

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19205001
 研究課題名（和文）巨大サイズクラスターの赤外分光による水の大規模水素結合ネットワーク構造の解明
 研究課題名（英文）Study on large-scaled hydrogen bond network structures of water by infrared spectroscopy of large-sized clusters
 研究代表者
 藤井 朱鳥 (FUJII ASUKA)
 東北大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：50218963

研究成果の概要（和文）：気相中で水分子が10～200個集まり形成される小集団（クラスター）の赤外スペクトル（可視光よりも波長の長い光の領域における吸収の様子）をクラスターの構成分子数（サイズ）を変えながら観測した。その結果、水分子間を結ぶ水素結合のネットワーク構造がサイズにより基本的な幾何構造を変えていく様子が、従来よりも遙かに大きなサイズ領域まで明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Infrared spectra of size-selected neutral and protonated water clusters have been observed in the size range of $n=10-200$. The spectra show structural development of the water hydrogen bond network of which size region has not been experimentally explored.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	21,000,000	6,300,000	27,300,000
2008年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2009年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
年度			
年度			
総計	35,000,000	10,500,000	45,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：水素結合・クラスター・水・赤外分光

1. 研究開始当初の背景

水の水素結合構造は化学、生化学から地球科学に及ぶ広い分野で強い関心が持たれているが、多形を含む氷結晶以外は直接的に構造決定を行う方法が無く、様々な議論が絶えない。有限個の水分子により形成される気相水クラスターは、凝集相の水のマイクロモデルとして、また水分子間のポテンシャルに関する精密情報を与える系として、レーザー分光、

理論計算、質量分析などによる数多くの研究がなされ、その水素結合構造解明が進んでいる。しかしながら実験により構造情報が得られているのは水分子10個以下の系に事実上限られ（プロトン付加水クラスター21量体 $H^+(H_2O)_{21}$ のみは例外的に赤外分光研究がある）、気相クラスターと凝集相との間には大きなギャップが存在した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、従来の主な研究対象であった一桁台サイズ（構成分子数）を大きく超える大サイズの水クラスターを対象に選び、サイズ選択赤外分光と密度汎関数法計算の連携により数十〜数百サイズの水クラスターにおける水素結合構造の解明を目指した。具体的には、中性の水クラスター(H_2O)_nに関してはサイズ $n=10\sim 50$ の領域について、もう一つの重要な系であるプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では $n=15\sim 200$ の領域に注目し、水素結合および自由 OH 伸縮振動バンドの観測を行う。バンドのサイズ依存性から、水素結合ネットワークの拡大に伴う分子間の幾何構造、水の配位数、表面・内部の分子数比の変化について知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 中性水クラスター

中性水クラスターはそのサイズ選別に困難があり、万能の方法は依然として存在しない。本研究では水素結合構造に変化を与えない発色団としてフェノール1分子を水クラスターに混入させ、赤外-紫外二重共鳴法のスキームをサイズ選別赤外分光のために利用した。しかし、発色団であるフェノールの電子遷移はクラスターサイズが10付近よりブロードになり、従来の赤外-紫外二重共鳴法で利用されている紫外波長の選択によるサイズ選別は不可能である。そこでブロードバンド励起による共鳴多光子イオン化と質量分析法を組み合わせることにより、 $0 < \Delta n < \sim 6$ のサイズ選択能を保ちつつ $n=10\sim 50$ の広いサイズ領域に渡る赤外分光を実現した。

(2) プロトン付加水クラスター

プロトン付加水クラスターに関しては、大サイズのクラスターに対応する重連型四重極質量分析装置を新たに開発し、赤外多光子解離分光法を適用した。クラスターソースには高圧ガスによる超音速ジェットを用い、電子衝撃によるイオン化により $n=200$ までの大サイズクラスターを生成させた。

(3) 密度汎関数法計算

サイズ選択された赤外スペクトルを解釈するために、B3LYP 密度汎関数による安定構造計算と赤外シミュレーションを行った。大サイズのクラスターは安定構造が極めて多く存在するため、その完全な探索は現状では困難である。またほぼ等しいエネルギーを持つ多数の異性体が同時にスペクトルに寄与することが予想されるので、小サイズクラスターにおける最安定構造の一意的決定とは異なり、大サイズクラスターでは構造の傾向を探ることが重要となる。そこで、今回は代表的な構造を化学的直観および過去の量子化

学/分子動力学計算から得て、それを基に構造最適化を行い、実測スペクトルの定性的解釈を行った。

4. 研究成果

(1) 中性水クラスターにおける水素結合ネットワーク構造の発展

図1にサイズ選択した中性 phenol-(H_2O)_n の自由 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを示す。

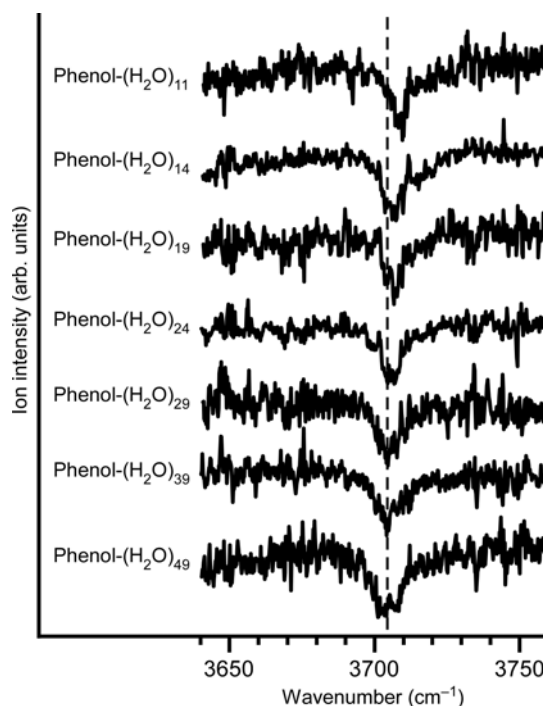


図1 フェノールを発色団として得た大サイズ(H_2O)_n の自由OH伸縮振動領域赤外スペクトル

phenol の水酸基が水素結合構造中では水1分子と同様の役割を果たし、結果として phenol-(H_2O)_n は (H_2O)_{n+1} と同等の水素結合ネットワーク構造を持つ。スペクトルから、自由 OH 振動数がサイズの増大と共に低波数シフトしていくことが分かる。この自由 OH 振動のシフトは、水素結合の増強により自由 OH 基の結合電子密度が部分的に水素結合へと吸引されるために生じるものである。小サイズの水クラスターは水素結合数を増やすために4員環構造を好むが、4員環構造は水素結合に歪みが大きく、一つ一つの水素結合は弱い。一方、水素結合ネットワークが5, 6員環を基本構造とするようになると、水素結合の歪みが取れ各水素結合の強度が増大する。観測された自由 OH 振動数の低下は、水素結合ネットワーク構造が4員環主体のものからサイズ増大につれて5, 6員環主体のものへと変化していく過程を捉えたものと解釈される。

(2) 中性水クラスターにおける4配位水素

結合サイトの観測

大サイズの水クラスターにおいては、クラスターに「内部」が生じ、水素供与と授与を2つずつ行う4配位水素結合サイトが存在する。4配位水素結合サイトは水素結合 OH伸縮振動領域に吸収を示すはずであるが、これまでその同定がクラスターにおいてなされたことは無かった。今回、phenol-(H₂O)₂₀の水素結合 OH伸縮振動領域を観測し、いくつかのクラスター構造を仮定してB3LYP計算を行って実測のスペクトルと比較した。その結果、いずれの構造においても4配位水素結合サイトが存在すると3300cm⁻¹付近に特徴的な水素結合バンドが現れることが示唆され、これは実測スペクトルのバンド構造をよく再現した。

(3) 大サイズプロトン付加水クラスターのOH伸縮振動の観測

プロトン付加水クラスターでは、サイズ1を完全に選別したスペクトルをn=15-200の範囲で観測することに成功した。これはサイズ選別された分子クラスターの赤外スペクトル測定としては最大サイズの達成である。

(4) プロトン付加水クラスターにおける内部構造の生成

プロトン付加水クラスターにおいては、プロトン付加サイトの水素結合構造に平面性が強い。そのため、中性水クラスターとは異なり、プロトン付加水クラスターの水素結合ネットワーク3次元構造の形成には中性クラスターと比べてより大きなサイズが必要となる。これまでにH⁺(H₂O)₂₁においてクラスター内部に4配位の水1分子を内包する籠構造が提案されてきたが、籠内部の水分子については明確な実験的証拠が存在していない。

今回の大サイズプロトン付加水クラスターのスペクトルにおいては、サイズ増大につれ、自由OH伸縮振動バンドの水素結合OH伸縮バンドに対する相対比が急速に低下することが観測された。自由OH振動は表面に位置する水分子からしか生じないので、その相対強度の減少は、クラスターに4配位分子からなる内部が生じていることを明瞭に示している。更にn=60について密度汎関数法によるシミュレーションを行い、実測スペクトルを再現するためには4配位水分子の存在が必須であることが明らかとなった。より大きなサイズであるn=200では、水素結合OH伸縮バンドの明瞭な低波数シフトが観測され、スペクトルの全体形状が液体の水に近いものから氷のそれへと変化していく傾向がみられた。このスペクトル変化は、過去の分子動力学計算で予測されているように、クラスター内部の4配位水分子が氷状の6員環結晶構造を形成し始めているためであると解釈された。

(5) 自由OH伸縮振動による大サイズプロトン付加水クラスターの表面構造の観測

中性水クラスターとは異なり、プロトン付加水クラスターの自由OH伸縮振動はサイズ増大と共に緩やかな高波数シフトを示した。これは余剰プロトンに起因する大きな低波数シフトが、サイズ増大と共に減少していく過程であるとみなせる。高波数シフトはn=100-200付近でほぼ一定値に達し、このサイズで余剰プロトンの影響がほぼ無視できることを示唆している。しかしこの収斂値は6員環構造の氷(Ih)の表面で観測される値よりも約5cm⁻¹ほど高く、クラスター表面は水素結合構造が乱れたアモルファス状であることが推測される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計22件)

(1) Kenta Shibasaki, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Seiji Tsuzuki, Magnitude and nature of interactions in benzene-X (X=ethylene, acetylene) in the gas phase: Significantly different CH/π interaction of acetylene as compared with those of ethylene and methane. J. Phys. Chem. A 査読有 111, 753-758 (2007).

(2) Ken-ichiro Suhara, Asuka Fujii, Kenta Mizuse, Naohiko Mikami, Jer-Lai Kuo, Compatibility between methanol and water in the three-dimensional cage formation of large-sized protonated methanol-water mixed clusters. J. Chem. Phys. 査読有 126, 194306-1-8 (2007).

(3) Yoshiyuki Matsuda, Masaki Hachiya, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Stimulated Raman spectroscopy combined with vacuum ultraviolet photoionization: Application to jet-cooled methanol clusters as a new vibrational spectroscopic method for size-selected species in the gas phase. Chem. Phys. Lett. 査読有 442, 217-219 (2007).

(4) Kenta Misuse, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Long range influence of an excess proton on the architecture of the hydrogen bond network in large-sized water clusters. J. Chem. Phys. 査読有 126, 231101-1-4 (2007).

(5) Izumi Yagi, Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Stepwise solvatochromism of ketyl anions in the gas phase: Photodetachment excitation spectroscopy of benzophenone and acetophenone radical anions microsolvated with methanol. J. Phys. Chem. A 査読有 111, 7646-7652 (2007).

(6) V. Lapere, B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton, Y. J. Picard, C. Jouvet, P. Carcabal, I. Nielsen, C. Dedonder-Lardeux, G. Gregoire, A. Fujii, Characterization of neutral fragments issued from

the photodissociation of protonated tryptophan
Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有 9, 5330-5334
(2007).

(7) V. Lapere, B. Lucas, M. Barat, J. A. Fayeton,
Y. J. Picard, C. Jouvret, P. Carcabal, I. Nielsen, C.
Dedonder-Lardeux, G. Gregoire, A. Fujii,
Comprehensive characterization of the
photodissociation pathways of protonated
tryptophan J. Chem. Phys. 査読有 127,
13413-1-11 (2007).

(8) Jer-Lai Kuo, Asuka Fujii, Naohiko Mikami,
Theoretical analyses of the morphological
development of the hydrogen bond network in
protonated methanol clusters. J. Phys. Chem. A
査読有 111, 9438-9445 (2007).

(9) Asuka Fujii, Kenta Shibasaki, Takaki Kazama,
Ryousuke Itaya, Naohiko Mikami, Seiji Tsuzuki
Experimental and theoretical determination of the
accurate interaction energies in
benzene-hahomethane; the unique nature of the
activated CH/ π interaction of haloalkanes. Phys.
Chem. Chem. Phys. 査読有 10, 2836-2843
(2008).

(10) Seiji Tsuzuki, Kazumasa Honda, Asuka
Fujii, Tadafumi Uchimar, Masuhiro Mikami,
CH/ π interactions in methane clusters with
polycyclic aromatic hydrocarbons. Phys. Chem.
Chem. Phys. 査読有 10, 2860-2865 (2008).

(11) Seiji Tsuzuki, Asuka Fujii, Nature and
physical origin of CH/ π interaction: significant
difference from conventional hydrogen bonds.
Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 2584-2594 (2008).

(12) Toshihiko Maeyama, Izumi Yagi, Asuka
Fujii, Naohiko Mikami, Photoelectron
spectroscopy of microsolvated benzophenone
radical anions to reveal the origin of
solvatochromic shifts in alcoholic media. Chem.
Phys. Lett. 査読有 457, 18-22 (2008).

(13) Daichi Sakai, Yoshiyuki Matsuda, Masaki
Hachiya, Mayumi Mori, Asuka Fujii, Naohiko
Mikami, Size-selected infrared predissociation
spectroscopy of neutral and cationic
formamide-water clusters: Stepwise growth of
hydrated structures and intracluster hydrogen
transfer induced by vacuum ultraviolet
photoionization. J. Phys. Chem. A 査読有 112,
6840-6849 (2008).

(14) Hayato Hasegawa, Kenta Mizuse, Masaki
Hachiya, Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami,
Asuka Fujii, Observation of an isolated
intermediate of the nucleophilic aromatic
substitution reaction by infrared spectroscopy.
Angew. Chem. Int. Ed. 査読有 47, 6008-6010
(2008).

(15) Masaki Hachiya, Yoshiyuki Matsuda,
Ken-ichiro Suhara, Naohiko Mikami, Asuka
Fujii, Infrared predissociation spectroscopy of
cluster cations of protic molecules, (NH₃)_n⁺,
n=2-4 and (CH₃OH)_n⁺, n=2,3. J. Chem. Phys.

査読有 129, 094306 (2008).

(16) Jer-Lai Kuo, Zhi-zhong Xie, Dan Bing,
Asuka Fujii, Toru Hamashima, Ken-ichiro Suhara,
Naohiko Mikami, Comprehensive analysis of the
hydrogen bond network morphology and OH
stretching vibrations in protonated
methanol-water mixed clusters,
H+(MeOH)₁(H₂O)_n (n=1-8). J. Phys. Chem. A
査読有 112, 10125-10133 (2008).

(17) Yoshiyuki Matsuda, Keisuke Ohta, Naohiko
Mikami, Asuka Fujii, Infrared spectroscopy for
acetone and its dimer based on photoionization
detection with tunable coherent
vacuum-ultraviolet light. Chem. Phys. Lett. 査読
有 471, 50-52 (2009).

(18) Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami,
Asuka Fujii, Vibrational spectroscopy of
size-selected neutral and cationic clusters
combined with vacuum-ultraviolet one-photon
ionization detection. Phys. Chem. Chem. Phys.
査読有 11, 1279-1290 (2009).

(19) Dan Ding, Jer-Lai Kuo, Ken-ichiro Suhara,
Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Proton switch
correlated with the morphological development of
the hydrogen-bond network in
H+(MeOH)_m(H₂O)₁ (m=1-9): A theoretical and
infrared spectroscopic study. J. Phys. Chem. A 査
読有 113, 2323-2332 (2009).

(20) Toshihiko Maeyama, Keiji Yoshida, Izumi
Yagi, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Interpreting
the physical background of empirical solvent
polarity via photodetachment spectroscopy of
microsolvated aromatic ketyl anions. J. Phys.
Chem. A 査読有 113, 10593-10602 (2009)

(21) Kenta Mizuse, Toru Hamashima, Asuka
Fujii, Infrared spectroscopy of
phenol-(H₂O)_n>10: Structural strains in
hydrogen bond networks in neutral water clusters.
J. Phys. Chem. A 査読有 113, 12134-12141
(2009).

(22) Keisuke Ohta, Yoshiyuki Matsuda,
Naohiko Mikami, Asuka Fujii, Intermolecular
proton-transfer in acetic acid clusters induced by
vacuum-ultraviolet photoionization. J. Chem.
Phys. 査読有 131, 18304 (2009)

[学会発表] (計 69 件)

(1) Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of
large-sized protonated water clusters. Asia
Science Forum, Sendai International Center, Sept.
11, 2007

(2) 蜂谷 正樹, 松田 欣之, 藤井 朱鳥, 三上
直彦 基本的な溶媒分子のクラスター正イオ
ンの赤外解離分光 第1回分子科学討論会、
仙台、東北大学、2007年9月17-20日

(3) 酒井大地, 松田欣之, 蜂谷正樹, 森麻由

美、藤井朱鳥、三上直彦 ホルムアミド-水クラスターの真空紫外光イオン化検出赤外解離分光 第1回分子科学討論会、仙台、東北大学、2007年9月17-20日

(4) 水瀬賢太、藤井朱鳥、三上直彦 巨大サイズプロトン付加水クラスター、 $H+(H_2O)_{15-100}$ 、の赤外分光～水の大規模水素結合ネットワークに対する余剰プロトンの影響～ 第1回分子科学討論会、仙台、東北大学、2007年9月17-20日

(5) 八木泉、前山俊彦、藤井朱鳥、三上直彦 芳香族ケチルアニオンの溶媒和発色機構に対する気相光電子脱離分光による検証 第1回分子科学討論会、仙台、東北大学、2007年9月17-20日

(6) 松田欣之 気相クラスターの真空紫外光イオン化検出による質量選別振動分光 平成19年度化学系学協会東北大会 物理化学コロキウム、山形、山形大学、2007年9月21日

(7) Asuka Fujii, Infrared Spectroscopy of Large-Sized Protonated Clusters: Morphological Development of Hydrogen Bond Network, Okazaki Conference “Molecular Science and Chemical Biology of Biomolecular Function”, Okazaki, Institute for Molecular Sciences, Nov. 9-11, 2007

(8) Kenta Mizuse, Hayato Hasegawa, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Infrared and electronic spectroscopy of nucleophilic substitution reaction intermediate cluster cations, Gordon Research Conference “Photoions, Photoionization, and Photodetachment”, Barga, Italy, Jan. 27 – Feb. 1, 2008

(9) 松田欣之、蜂谷正樹、太田圭亮、酒井大地、三上直彦、藤井朱鳥 プロトン性分子クラスターにおける真空紫外光イオン化誘起クラスター内プロトン移動 第24回化学反応討論会 北海道大学 2008年6月2-4日

(10) 藤井朱鳥 巨大サイズプロトン付加水クラスターの赤外分光 ～水素結合ネットワーク構造の段階的発展～ 原子衝突研究協会 第33回研究会 北海道大学 2008年8月6-8日

(11) Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation of nanoscaled hydrogen bond networks in protonated water clusters, G-COE/IREMC International Meeting “Molecular Science for Future Materials and Complex Phenomena”, Tohoku University Aug. 22, 2008

(12) Asuka Fujii, Infrared spectroscopic investigation of nanoscaled hydrogen bond networks in protonated water clusters, 物理化学コロキウム”Laser Chemistry & Nano

Materials’ 東北大学 2008年9月5-6日

(13) Asuka Fujii, Hydrogen bond structure of large-sized protonated water clusters Gordon Research Conference “Molecular and Ionic Clusters, Centre Paul Langevin, Aussois, France, Sept. 7-12, 2008

(14) 水瀬賢太、長谷川勇人、蜂谷正樹、松田欣之、三上直彦、藤井朱鳥 気相孤立系における芳香族求核置換反応中間体の赤外分光 第2回分子科学討論会 福岡国際会議場 2008年9月24-27日

(15) 前山俊彦、吉田啓二、藤井朱鳥、三上直彦 ミクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景～その1 第2回分子科学討論会 福岡国際会議場 2008年9月24-27日

(16) 水瀬賢太、三上直彦、藤井朱鳥 プロトン付加水クラスター $H+(H_2O)_n$ における大規模水素結合ネットワーク構造 第2回分子科学討論会 福岡国際会議場 2008年9月24-27日

(17) 太田圭亮、松田欣之、藤井朱鳥、三上直彦 酢酸の水素結合クラスター真空紫外光イオン化検出赤外解離分光 第2回分子科学討論会 福岡国際会議場 2008年9月24-27日

(18) Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of large-sized water networks in gas phase clusters, Symposium on Dynamics of Molecules and Clusters, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, July 3rd, 2009

(19) 濱島 徹、水瀬 賢太、藤井 朱鳥 大サイズ Phenol-(H₂O)_n (n<=50) の赤外分光 ～大サイズ水クラスターの水素結合ネットワーク構造～ 第3回分子科学討論会、名古屋大学東山キャンパス、平成21年9月21-24日

(20) 松田 欣之、山田 綾子、三上 直彦、藤井 朱鳥 アセトン-水クラスターの真空紫外光イオン化誘起プロトンマイグレーション 第3回分子科学討論会 名古屋大学東山キャンパス、平成21年9月21-24日

(21) Asuka Fujii, Infrared spectroscopy of size-selected large water clusters, Discussion meeting on spectroscopy and dynamics of molecules and clusters, Goa, India, Feb. 18-21, 2010.

(他 48 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.mikamilab.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 朱鳥 (Fuji Asuka)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：50218963

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

前山 俊彦 (Maeyama Toshihiko)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：20250673

松田 欣之 (Matsuda Yoshiyuki)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70400223