

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20750016  
 研究課題名 (和文) 赤外吸収分光によるナノサイズ巨大水和クラスターの水素結合ネットワークの研究  
 研究課題名 (英文) Study of hydrogen bond network of the nano-sized large hydrated clusters by infrared absorption spectroscopy  
 研究代表者  
 松本 剛昭 (MATSUMOTO YOSHITERU)  
 兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教  
 研究者番号：30360051

研究成果の概要 (和文)：赤外キャビティリングダウン分光法による OH、NH 伸縮振動の観測を通して、ピロール分子を溶質とした溶媒和クラスターの水素結合構造の解明を行った。水やメタノールによる溶媒和形成において、ピロールの NH 基と溶媒の O 原子との  $\sigma$  水素結合の他に、溶媒の OH 基とピロールの  $\pi$  電子との間の水素結合が重要な寄与をしていることがわかった。また同様の分光法を用いて、巨大アンモニアクラスターの構造解明を行い、100 から 1000 量体へとサイズ増加するのに伴い結晶類似水素結合を形成することがわかった。

研究成果の概要 (英文)：We investigated the hydrogen-bonded structures of the pyrrole solvated clusters through the observation of the OH and NH stretching vibrations by IR cavity ringdown spectroscopy. It was concluded that not only sigma H-bond between pyrrole NH and solvent O atom but also pi H-bond between solvent OH and pyrrole pi electron is important to understand the solvated structures. In addition, we studied the NH stretching vibrations of large ammonia clusters, and concluded that the cluster forms crystalline structure with increasing size.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：分子クラスター、赤外分光、水素結合、溶媒和

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 水和クラスターとは、1 個の溶質分子を複数の水分子で取り囲んだ分子集合体である。従来、分子分光学による水和クラスターの科学において、溶質・溶媒間相互作用、

水分子の水素結合構造、クラスターの電子状態動力学などを詳細に解析する場合、構成分子数は多くても数十個程度が限界とされていた。しかし、水和クラスターを「溶液、或いは固体の一部を切り取った微視的モデル」

と言う立場で捉えるならば、少なくとも 100 から 1000 個の水分子から作られるクラスターに溶質分子を 1 個埋め込んだものが、真の意味で水和クラスターと言うことが出来る。

(2) 大サイズ水クラスターの赤外分光が、近年活発に行われ始めている。

①Devlin らは低温クラスターセルにより生成された 2~40nm 粒径の水クラスターの赤外スペクトルを測定し、観測された OH 伸縮振動が、クラスターの結晶コア、準表面、最表面の 3 種類に分類されることを示した。(J. Phys. Chem. A 104, 1974 (2000).)

②Steinbach らは真空中に生成した水 1000 量体の赤外解離分光を行い、クラスター表面にある水分子の水素結合構造がアモルファス氷と類似であることを明らかにした。(J. Phys. Chem. A 108, 6165 (2004).)

(3) 水分子のみで形成される巨大クラスターに関しては、水素結合構造の解明を中心にして研究がなされているが、溶質分子を 1 個導入した巨大水和クラスターの水素結合ネットワークやダイナミクスは国内外問わず未踏領域である。

## 2. 研究の目的

(1) 水和クラスターを研究対象とする場合、水分子が溶質分子に及ぼす溶媒効果に興味を持たれる。クラスターサイズが小さい場合、溶質分子の電子・振動・回転状態が、主に第一溶媒和圏の分子によってどのような影響を受けるかという、溶質分子近傍の局所的な分子間相互作用の議論が中心となる。しかし、本研究で取り扱う巨大クラスターの場合、凝集系モデルとして研究することが本質的であることから、第一溶媒和圏の水分子のみならず、クラスター全体にわたる水分子の状態を考慮したマクロな視点で溶媒効果を議論する必要がある。

(2) 本研究課題では、凝集系で重要な性質の一つである相状態の変化に焦点を当てて、ナノサイズ巨大水和クラスターの溶媒効果を解明する方法論を提案する。これまでの巨大水クラスターの研究では、生成条件やサイズに応じて液体的、アモルファスの、結晶的な様々な構造を形成することが赤外分光や電子線回折により明らかにされている。水クラスターの相状態変化は、水素結合ネットワークや内部温度の変化を伴うので、凝集系的な水クラスターに埋め込まれた溶質分子は、相状態に応じて異なった振動、相互作用を及ぼされると期待される。そこで我々は、赤外吸収分光によりナノサイズ巨大水和クラスター内にある溶質分子の振動回転状態を観測し、その周波数シフトや吸収バンドの形状

変化から水クラスターの相状態変化が及ぼす溶媒効果を明らかにする。また逆のアプローチとして、水分子側の OH 伸縮振動を観測することにより、溶質分子の存在が水素結合ネットワークに及ぼす影響を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、ピロール溶媒和クラスターの水素結合構造の解明を行った。以下に、実験装置・方法、コンピュータシミュレーションによる解析方法について述べる。

(1) 溶媒和クラスター、巨大クラスターの生成は、真空中での超音速ジェット法により行った。ピロール及び溶媒分子の蒸気をヘリウムで希釈した試料混合ガスを調製し、これを電磁バルブ (オリフィス径 2mm、パーカーハネフィン社製) より真空中に噴出する。尚、バルブフランジには、吸収光路を長くするために  $0.1 \times 10 \text{mm}^2$  のスリットを切った SUS 板を装着した。また、ジェットでのよどみ圧を 3 気圧とした。クラスター生成のための真空チャンバーは、大量のガス噴出量に対応できるように、10 インチ油拡散ポンプとロータリーポンプの 2 つで排気を行った。典型的なチャンバーの真空度は、バルブ駆動の Off/On で  $3 \times 10^{-6} / 8 \times 10^{-5} \text{Torr}$  であった。

(2) クラスターの赤外分光は、キャビティリングダウン分光法により行った。3  $\mu\text{m}$  帯の波長可変赤外レーザーは、YAG レーザーの 2 倍波 (532nm) と YAG 励起色素レーザー (640~665nm) を同軸で非線形結晶 ( $\text{LiNbO}_3$ ) に導入する差周波混合の方法により得た。パルスノズルの下流 1cm の箇所に、2 枚の高反射率凹面鏡 (反射率 ~99.96% @ 2.8  $\mu\text{m}$ ) で長さ 60cm の光学キャビティをジェット流と垂直方向に形成する。このキャビティの一端から赤外レーザーを入射し、キャビティ内でレーザーパルス数千回往復させる。キャビティ出射側に設置した InAs 赤外検出器でキャビティからの赤外透過光を検知し、これをデジタルオシロスコープで捕捉した。ここで得られるリングダウン波形 (1 次の減衰関数  $\exp(-t/\tau)$ ) を GP-IB によりパソコンに転送し、フィッティングにより時定数  $\tau$  を算出後、これをレーザー波長の関数としてプロットすることにより赤外吸収スペクトルを得た。

(3) 観測された赤外スペクトルからクラスターの溶媒和構造を決定するために、GAUSSIAN03 プログラムによる量子化学計算を行った。計算レベルと基底関数の組合せは、B3LYP/6-311+G(d,p) 及び MP2/6-31+G(d,p) を用いた。まずクラスターの構造最適化を計算し、次に各々の構造での基準振動解析を行った。計算による振動数と実測の赤外スペクト

ルの比較と再現性の判断を行い、クラスター構造の決定を行った。

#### 4. 研究成果

(1) ピロール溶媒とクラスターの水素結合構造の研究

①ピロールは NH 基を持つ複素五員環芳香族であり、タンパク質やポルフィリン等の生体内分子を構成する最小要素であることから、生体内機能の解明を目的として光化学や分子間相互作用が多く研究されてきた。ピロールの分子構造は単純で、対称性も  $C_{2v}$  と高い。従って、気相クラスターの研究分野においては、溶媒とメカニズムや水素結合構造を解明する上で格好の研究対象となり得る。ところが、ピロールの電子励起状態が解離性であることから紫外レーザーを用いた簡便な分光法の適用が困難であるため、マイクロ波分光や高分解能赤外分光が数例報告されているのが現状である。そこで本研究では、赤外キャビティリングダウン分光法によりピロール溶媒とクラスターの NH、OH 伸縮振動を観測し、水素結合ネットワークの解明を行った。②図 1 に (a) 水、(b) メタノール、(c) エタノールを溶媒としたピロールとの 1:1 クラスターの赤外スペクトルを示す。ピロール単量体の NH 振動が  $3531\text{cm}^{-1}$  に観測されるのに対して、各々  $3448$ 、 $3414$ 、 $3408\text{cm}^{-1}$  に 1:1 クラス

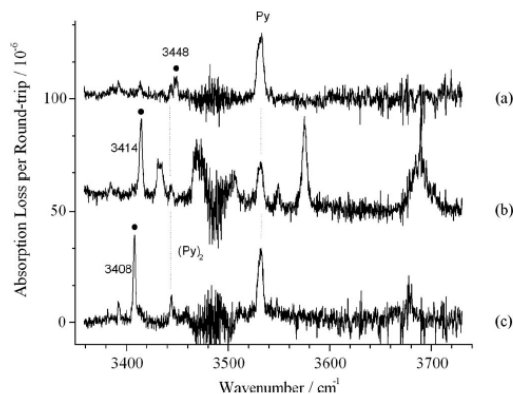


図 1. ピロール-溶媒 1:1 クラスターの赤外スペクトル

ターの NH 振動が観測された。単量体から  $\sim 100\text{cm}^{-1}$  だけ低波数シフトしていること、溶媒分子のプロトン親和力とシフト値が相関していることから、ピロールの NH 基と溶媒の O 原子との間で水素結合していることがわかった。

③図 2 (b) にピロールとメタノールの混合気体をジェット冷却して得られた赤外スペクトルを示す。メタノールクラスターの OH 振動 (図 2 (c)) との比較により、●で示した 5 本のバンドがピロール-メタノール 2 成分クラスターの振動バンドであることがわかった。図 2 (a) のスペクトルはメタノールを重水素置換したものであり、バンドの消失を比較することで●のバンドが NH、OH どちらの振

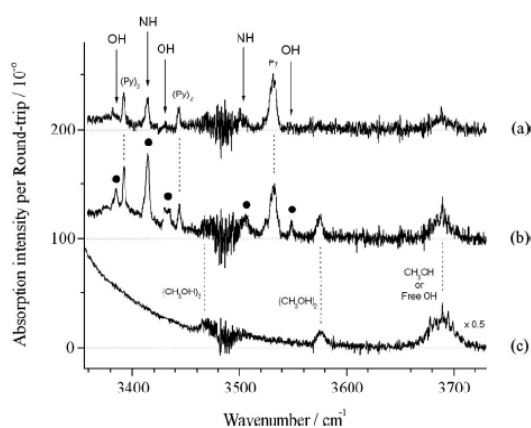


図 2. ピロール-メタノール 2 成分クラスターの赤外スペクトル

動であるかを帰属した。バンド強度の試料気体濃度依存性から、 $3549$ 、 $3432\text{cm}^{-1}$  のバンドをピロール-メタノール 1:2 クラスターに由来するバンドと帰属した。

④図 3 (a)-(c) に MP2/6-31+G(d,p) レベルで計算されたピロール-メタノール 1:2 クラスターの最適化構造を示す。水素結合の形態に応じて、それぞれ (a)  $\sigma$ - $\pi$  bridge、(b)  $\sigma$ - $\pi$  separate、(c)  $\sigma$ - $\sigma$  chain と呼ぶことにする。

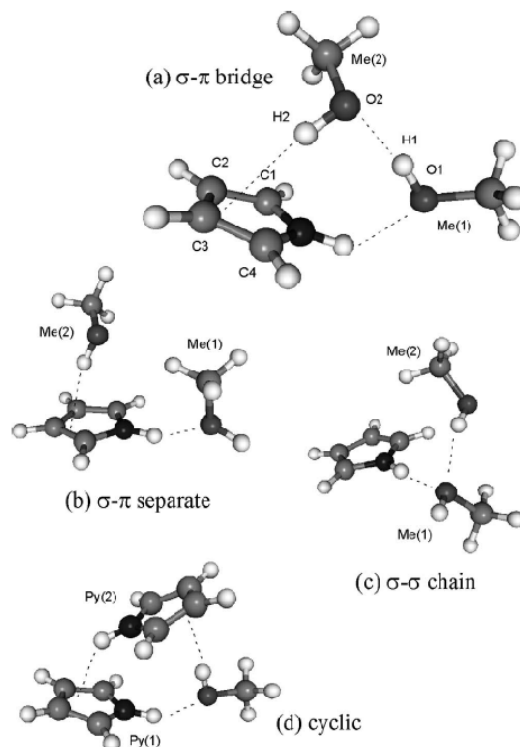


図 3. MP2 計算によるピロール-メタノール 1:2 クラスターの最適化構造

これら 3 つの構造異性体の結合エネルギーを計算すると、順に  $64$ 、 $54$ 、 $46\text{kJ/mol}$  が得られ、 $\sigma$ - $\pi$  bridge が最安定構造であることがわかった。 $\sigma$ - $\pi$  bridge 構造では、直鎖型水素結合で形成されているメタノール 2 量体が、ピロールの NH 基と  $\pi$  電子と 2 箇所水素結

合し、橋架け型のネットワーク構造を形成している。

⑤ピロール-メタノール 1:2 クラスターの構造を、実測の赤外スペクトルと計算による基準振動との比較により決定した。図 4(a)に実測の赤外スペクトル、図 4(b)-(d)に  $\sigma-\pi$  bridge、 $\sigma-\pi$  separate、 $\sigma-\sigma$  chain 構造での NH、OH 振動を示す。実測のスペクトルに観測される  $3432\text{cm}^{-1}$  の NH 振動、 $3549\text{cm}^{-1}$

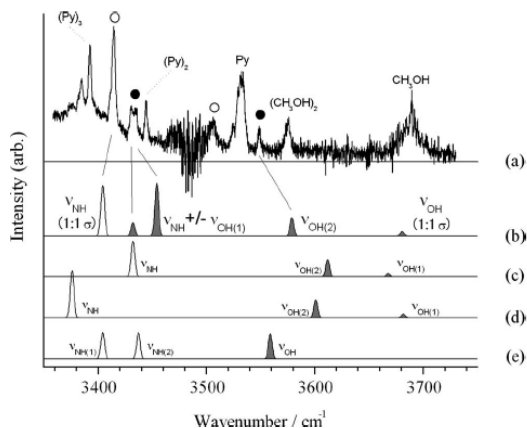


図 4. ピロール-メタノール 1:2 クラスターの赤外スペクトルの実測と計算の比較

の OH 振動は、 $\sigma-\pi$  bridge の基準振動により最も良く再現されていることがわかる。従って、水素結合エネルギーの強さと赤外スペクトルの一致とから、ピロール-メタノール 1:2 クラスターの水素結合構造が  $\sigma-\pi$  bridge であると結論した。また、基準振動解析から、 $3432\text{cm}^{-1}$  をピロールの NH 振動とメタノール (1) (図 3(a)参照) の OH 振動の線形結合、 $3549\text{cm}^{-1}$  をピロールの  $\pi$  電子と水素結合しているメタノール (2) の OH 振動と帰属した。

⑥①でも述べた様に、ピロール、或いはピロールを含むクラスターの構造を研究する手法は、マイクロ波や高分解能赤外による分光しか殆ど無いのが現状であった。更にこれらの分光法では、回転定数の見積りから構造決定するという特性上、良くて 1:1 クラスターまでのサイズが限界であった。一方、本研究で用いたキャビティリングダウン分光法はクラスターサイズを問わないものであり、③~⑤で示した様に 1:2 クラスターの水素結合構造を比較的容易に解明できたことは画期的だと考えている。本研究課題の最終目的である巨大水和 (溶媒和) クラスターの分光観測に向けて、その第一歩を踏み出した。

(2) 巨大アンモニアクラスターの結晶類似水素結合構造の解明

①アンモニアは言わずと知れた基本的な分子であり、水と並んで、水素結合ネットワークを研究する上でのプロトタイプである。気・液・固の相を問わず、振動分光や粒子線

散乱などによりその構造が研究されてきた。アンモニア分子の水素結合サイトは 4 つ (NH 基 3 つと非共有電子対) なので、直観的には 4 配位型水素結合によるネットワーク形成が

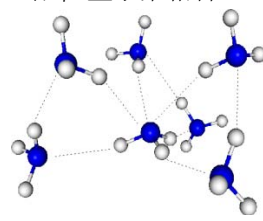


図 5. アンモニア結晶の 6 配位型水素結合

期待される。ところが固体結晶に着目すると、非共有電子対に 3 つの NH 基が配向する 6 配位型の水素結合構造 (図 5) が基本単位であることが X 線散乱実験により明らかにされている。

②近年、凝集系の微視的モデルとして、100 量体を超えるような巨大サイズクラスターが注目されている。気相分子から凝集系へ構成分子数のボトムアップを行うことにより、水素結合構造の変遷や、どの凝集系 (液体 or 固体) の構造へ収斂するかと言ったテーマで多くの研究が進められている。本研究では、100~700 量体の巨大アンモニアクラスターを対象として、サイズの増加に伴う水素結合形成が、結晶の様な配列構造と過冷却液体やアモルファス固体の様な乱雑構造のどちらに近づくのかを解明することを目的とした。③超音速ジェット中に生成した巨大アンモニアクラスターの NH 伸縮振動を赤外キャビティリングダウン分光法により観測した。図 6 に、ジェット冷却時の試料ガスよどみ圧を 1~3 気圧と変化させて測定した赤外スペクトルを示す。よどみ圧増加は、平均クラスターサイズの増大に相当する。(1 気圧で 100 量

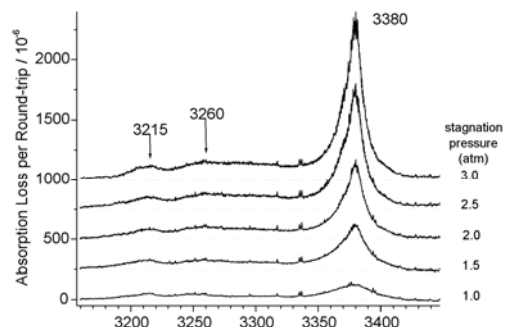


図 6. アンモニアクラスターの赤外スペクトル

体、3 気圧で 700 量体。サイズの決定法については省略。) スペクトルには  $3215$ 、 $3260$ 、 $3380\text{cm}^{-1}$  にバンドが観測され、固体アンモニアとの比較により、各々 NH 縮重変角の倍音 ( $2\nu_4$ )、NH 対称伸縮 ( $\nu_1$ )、NH 縮重伸縮 ( $\nu_3$ ) と帰属された。ここで  $\nu_3$  バンドに注目すると、クラスターサイズの増加に伴い、バンド幅の狭帯化 ( $38\text{cm}^{-1}$  @ 1 気圧  $\rightarrow$   $17\text{cm}^{-1}$  @ 3 気圧) が見られた。この狭帯化を解析するために、図 5 に示した結晶型水素結合を拡張させたモデルクラスターを構築して、それらの  $\nu_3$  振動の計算を行った。その結果を図 7 に示す。④モデルクラスターの  $\nu_3$  は 6 配位型、2 配位

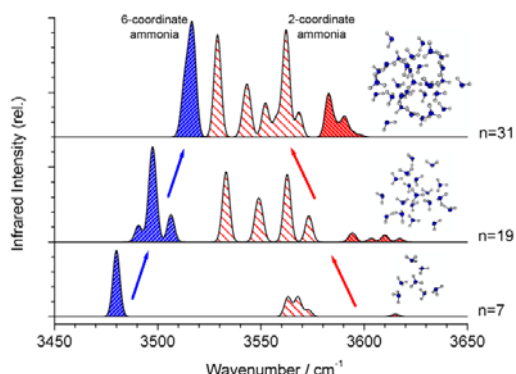


図7. 結晶モデルクラスターの $\nu_3$ 振動  
(B3LYP/6-31+G(d, p)で計算)

水素結合型、2配位ダンダリング型の3つに分類され、サイズ増加に伴い6配位型は高波数側に、2配位型は低波数側に振動数シフトする。この振る舞いは、全 $\nu_3$ 振動が一定周波数に収斂し、バンド幅が狭くなることを示しており、上述した実験結果を再現している。従って、アンモニアクラスターは巨大化の過程で、結晶に類似した水素結合構造を形成していくと結論した。

⑤100量体を超えるような大サイズクラスターの赤外分光を行う場合、従来までは光解離によるものが殆どであった。この方法は、クラスター表面の分子に対しては比較的高感度であるが、内部分子が光を吸収しても解離効率が悪い(周辺分子に解離を阻害されるため)、クラスター全体の分子振動をバランスよく観測しているわけではない。つまり、クラスター全体の水素結合構造を議論するには不十分な点が否めない。一方、我々が採用したキャビティリングダウン分光法は直接吸収法であるから、クラスターの内部、表面を問わず赤外観測することが可能であり、クラスター全体の構造について過不足なく議論できる。大サイズクラスターと凝集系の構造相関を研究する上で極めて有効な手段であり、同様研究分野において、国内外を問わずトップを走れるものと期待している。

#### 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2件)

- ① 松本剛昭、本間健二、Crystalline structures in large ammonia clusters studied by IR cavity ringdown spectroscopy and a density functional theory calculation、Chemical Physics Letters、査読有、490巻、2010、9-13
- ② 松本剛昭、本間健二、Hydrogen-bonded structures of pyrrole-solvent clusters: Infrared cavity ringdown spectroscopy and quantum chemical calculations、Journal of Chemical

Physics、査読有、130巻、2009、044316

[学会発表] (計6件)

- ① 松本剛昭、交差ジェット-赤外分光法による水素結合クラスターの構造揺らぎの研究、第3回分子科学討論会、2009年9月22日、名古屋大学
- ② 松本剛昭、Hydrogen-bonded structures of Pyrrole-solvent binary clusters studied by IR cavity ringdown spectroscopy、XVII International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research、2009年9月14日、フランス
- ③ 松本剛昭、Hydrogen-bonded structures of Pyrrole-NH<sub>3</sub> binary clusters studied by infrared cavity ringdown spectroscopy、第25回化学反応討論会、2009年6月1日、大宮ソニックシティ
- ④ 松本剛昭、クラスター温度制御に向けた交差ジェット-赤外分光装置の開発、第2回分子科学討論会、2008年9月26日、福岡国際会議場
- ⑤ 松本剛昭、Study of hydrogen bonded structures for pyrrole clusters by infrared cavity ringdown spectroscopy、The Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters、2008年9月7-12日、フランス
- ⑥ 松本剛昭、赤外吸収分光によるピロール溶媒和クラスターの水素結合構造の研究、第24回化学反応討論会、2008年6月2日、北海道大学

[図書] (計1件)

- ① 松本剛昭、他、講談社、分光測定入門シリーズ、4 可視・紫外分光、4.4 キャビティリングダウン分光法、2009、121-135

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 剛昭 (MATSUMOTO YOSHITERU)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：30360051

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：