

平成24年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価用〕

◆記入に当たっては、「平成24年度科学研究費助成事業（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成24年 4月25日現在

研究代表者 氏名	三上 直彦	所属研究機関・ 部局・職	東北大学・名誉教授
研究課題名	質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法の開拓による水和ネットワーク構造研究		
課題番号	16002006		
研究組織 (研究期間終了時)	<p>研究代表者 三上 直彦（東北大学・名誉教授）</p> <p>研究分担者 藤井 朱鳥（東北大学・大学院理学研究科・助教授） 前山 俊彦（東北大学・大学院理学研究科・助手） 松田 欣之（東北大学・大学院理学研究科・助手）</p>		

【補助金交付額】

年度	直接経費
平成16年度	87,200 千円
平成17年度	108,500 千円
平成18年度	32,900 千円
総計	228,600 千円

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

本研究期間中は、次の3項目を実践し、いずれも確固たる成果を獲得した。

[1] 質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法の開拓

高分解能質量分析法と非線形多重共鳴レーザー振動分光法を結合した新分光解析装置を開拓し、特定物質種を質量選別して分光計測し、量子化学計算解析を併用して、それらの結合構造を解析する手法を確立した。

[2] 水和現象における水素結合ネットワーク構造研究

上記の装置を活用して、サブナノからナノメートルサイズの水あるいは水和クラスターにおける水素結合ネットワーク構造の成長過程を初めて解明した。

[3] 未踏水素結合研究領域の開拓

同様にして、特異水素結合構造研究を開拓し、微弱結合力の特性解析や新奇結合構造の解明を行った。

期間終了後は、本研究の成果を基盤として、下記4課題を実践した。

●水素結合ネットワーク構造研究の深化

- ・ 200量体に至る大サイズのプロトン付加水クラスターの赤外分光計測に成功し、量子化学計算解析と併せて、それらの水素結合ネットワーク構造形態変遷を明らかにした。特に、液相、アモルファス相、結晶相に相当する水素結合ネットワーク形態が大サイズクラスター内部において発現することを初めて解明した。
- ・ 小、中規模サイズのプロトン付加水クラスターにおけるイオンコア形態変化の解析、22量体における特異構造の分光解析、各サイズ種における異性体分別に関する手法の有効性を実証する研究などを行った。
- ・ プロトン付加メタノールクラスター系のネットワーク構造の赤外分光計測、計算解析を進展させ、水クラスター系とは異なる水素結合形態を明らかにした。
- ・ プロトン付加した水・メタノール混合クラスター系の赤外分光計測と量子化学計算解析を展開し、プロトン転移と水素結合ネットワーク形態変化との相関を明らかにした。

●新奇水素結合構造研究の継続・発展

- ・ 様々なアルカン分子とベンゼンとの相互作用エネルギーを精密計測することに成功し、CH/ π 相互作用の大きさが分子の分極率との比例関係を実証して、分散力と水素結合力とのバランスに基づく結合力の特徴を明確にした。
- ・ ハロゲンを含む分子の CH/ π 相互作用のエネルギーをモデルクラスター系で測定し、高精度理論計算との対応から分散力が含ハロゲン系の CH/ π 相互作用増強の要因であることを解明した。

●新規分光計測法開拓の継続推進

- ・ VUV光イオン化検出赤外分光計測法を開発して、サイズ選別したカチオン種、およびその前駆体である中性種の新しい構造解析手法として提唱した。
- ・ 開発した VUV 光イオン化検出赤外分光法の有用性を示し、アンモニアカチオンの構造解析、メタノールや酢酸のクラスターカチオンの赤外分光研究を行なった。その結果、それらのクラスター正イオン種はすべてプロトン移動型構であることを実証した。
- ・ VUV 光イオン化検出赤外分光法と量子化学理論計算解析を用いて、イオン化ダイナミクス研究の新しい手法を開拓した。その手法では、分光計測した中性状態とイオン状態の安定構造を基盤とした反応経路計算を行い、カチオン状態における異性化反応経路を決定する。この方法により、アセトンの水和クラスターのイオン化過程において、水分子がアセトンカチオンの異性化反応の触媒となることを見出した。

●反応中間体構造研究の新展開

- ・ 開発したサイズ選別赤外分光法を駆使して、芳香族化合物の求核置換反応中間体とされている σ 型錯体を初めてとらえ、赤外分光解析から σ 錯体構造を実証することに成功した。
- ・ 微視的溶媒和反応による化学反応中間体構造変化を赤外分光で明らかにした。

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

○研究代表者の発表論文(2007-2012)全26報

1. Experimental and theoretical investigations of isomerization reactions of ionized acetone and its dimer, Y. Matsuda, K. Hori, S. Maeda, K. Hanaue, K. Ohta, K. Morokuma, N. Mikami, and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 712-719 (2012).
2. Solvation-induced σ -complex structure formation in the gas phase: A revisit to the infrared spectroscopy of $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$, K. Mizuse, Y. Suzuki, N. Mikami, and A. Fujii, *J. Phys. Chem.*, **A115**, 11156-11161(2011).
3. Experimental and theoretical investigations of the accurate CH/π interaction energies in benzene-alkane clusters: Correlation between interaction energy and polarizability, A. Fujii, H. Hayashi, J. W. Park, T. Kazama, N. Mikami, and S. Tsuzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14131-14141 (2011).
4. Infrared spectra and hydrogen bond network structures of large-sized protonated water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 20$ -200), K. Mizuse, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 10119-10122 (2010).
5. Catalytic action of a single water molecule in a proton-migration reaction, Y. Matsuda, A. Yamada, K. Hamashima, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4898-4901 (2010).
6. Infrared and electronic spectroscopy of benzene-ammonia cluster radical cations $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_{1,2}]^+$: Observation of isolated and microsolvated σ -complexes, K. Mizuse, H. Hasegawa, N. Mikami, and A. Fujii, *J. Phys. Chem.*, **A114**, 2323-2332 (2010).
7. Proton switch correlated with the morphological development of the hydrogen-bond network in $\text{H}^+(\text{MeOH})_m(\text{H}_2\text{O})_1$ ($m=1-9$): A theoretical and infrared spectroscopic study, D. Bing, J-L. Kuo, K. Suhara, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A113**, 2323-2332 (2009).
8. Vibrational spectroscopy of size-selected neutral and cationic clusters combined with vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection, Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1279-1290 (2009).
9. Infrared spectroscopy for acetone and its dimer based on photoionization detection with tunable coherent vacuum-ultraviolet light Y. Matsuda, K. Ohta, N. Mikami, and A. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **471**, 50-53 (2009).
10. Observation of an isolated intermediate of the nucleophilic aromatic substitution reaction by infrared spectroscopy, H. Hasegawa, K. Mizuse, M. Hachiya, Y. Matsuda, N. Mikami, and A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6008-6010 (2008).
11. 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, D. Sakai, Y. Matsuda, M. Hachiya, M. Mori, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A112**, 6840-6849 (2008).
12. Comprehensive analysis of the hydrogen bond network morphology and OH stretching vibrations in protonated methanol-water mixed clusters, $\text{H}^+(\text{MeOH})_1(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-8$), J-L. Kuo, Z-z. Xie, D. Bing, A. Fujii, T. Hamashima, K. Suhara, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A112**, 10125-10133 (2008).
13. Infrared predissociation spectroscopy of cluster cations of protic molecules, $(\text{NH}_3)_n^+$ $n=2-4$ and $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ $n=2,3$, M. Hachiya, Y. Matsuda, K. Suhara, N. Mikami, and A. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **129**, 094306 (2008).
14. Theoretical analyses of the morphological development of the hydrogen bond network in protonated methanol clusters, J-L. Kuo, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, **A111**, 9438-9445 (2007).
15. Long range influence of an excess proton on the architecture of the hydrogen bond network in large-sized water clusters, J-L. Kuo, A. Fujii, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **126**, 231101 (2007).
16. Magnitude and nature of interactions in benzene-X ($X=\text{ethylene}$ and acetylene) in the gas phase: Significant different CH/π interaction of acetylene as compared with those of ethylene and methane, K. Shibusaki, A. Fujii, N. Mikami, and S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem.*, **A111**, 753-758 (2007).

(他9報)

○国際会議招待講演(代表者および分担者合計19講演)

1. N. Mikami, "High-resolution infrared spectroscopic study on intra-cluster dynamics of hydrogen bonded systems", First Asian Spectroscopy Conference & Asian Biospectroscopy Conference (ASC2007), IISc Bangalore, Bangalore, India, Jan. 29-Feb. 2, 2007.
2. A. Fujii, "Infrared and electronic spectroscopy of nucleophilic substitution reaction intermediate cluster cations", Gordon Research Conference "Photoions, Photoionization, and Photodetachment" Barga, Italy Jan. 27 - Feb. 1, 2007.
3. A. 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.
4. A. Fujii, "Infrared spectroscopy of size-selected large water cluster", Discussion Meeting on Spectroscopy and Dynamics of Molecules and Clusters, Goa, India, February 18-21, 2010.
5. A. Fujii, "Infrared spectroscopy of size-selected large water clusters", Pacificchem 2010, Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2010.
6. A. Fujii, "Hydrogen bond networks of water probed by large-sized clusters in the gas phase", 19th International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research", Goettingen, Germany, Sept. 11-17, 2011.
7. A. Fujii, "Hydrogen bond networks of water probed by large-sized clusters in the gas phase", Workshop on exploring the structure and dynamics of water at interfaces, National Center for Theoretical Science, Tainan, Taiwan, July 16-17, 2011.
8. Y. Matsuda, "Infrared spectroscopic study on proton-transfer reactions in ionization processes of simple binary clusters" The 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok, Thailand, Sep.5-8, 2011.

(他11講演)

1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

特別推進研究の実施期間中に、「新規開拓した分光法を適用すれば、気相における化学反応中間体の結合構造を分光解析できること」を実証したが、それを基盤として以下の新規研究課題を展開することに至った。

○平成20年度～平成22年度科研費 基盤研究(C)（一般）直接経費＝3,900 千円

「気相における反応中間体イオンの新奇構造分光解析と光誘起反応制御」 課題番号(20550005)、

超音速分子線と各種イオン化法を用いて発生させた化学反応中間体イオン種について、質量選別赤外レーザー多重共鳴分光法および量子化学理論計算解析法を併用して、その新奇結合構造や非古典的結合状態を分光解析するとともに、それらの特異結合に関わる振動励起・電子励起による新しい反応経路光誘起制御手法を開拓する。

○平成23年度～平成25年度科研費 基盤研究(C)（一般）課題番号(23550005)直接経費＝4,100 千円

「気相分子クラスター反応中間体の光励起による反応経路解析・新奇反応制御法の開拓」

我々が開拓した極低温気相分子クラスターの質量選別赤外分光解析法は、巨大水和クラスターの水素結合構造解明に成功するなど、新奇構造解析の有力な研究手法として様々な対象に展開されている。その成功例の一つは、気相中の分子クラスターを前駆体とする化学反応中間体の特異結合構造を始めて解析したことである。その手法を更に展開して、特異な結合構造を持っている化学反応中間体を対象として、赤外から真空紫外光領域までの広範囲領域の光励起によって、反応生成物分岐閾値スペクトルを系統的に計測する。その観測で得られる反応障壁を量子化学計算に基づいて解析し、中間体を出発物質とする反応経路・反応機構解析法を確立するとともに、新規反応経路を誘起する光選択制御法を開拓する。

(4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

○水和ネットワーク形態成長過程の具体的描像の獲得

凝集相の「水」の物性では、静的構造のみならず動的側面が重要な役割を果たしているが、本研究の成果は、水1分子から液相の「水」や結晶相「氷」への成長過程を垣間見ることができ、凝集相の分子モデル構築に対する静的側面を知ることができた。

○微弱分子間相互作用の直接観測

従来の微弱分子間力に関する実験的研究は間接的な方法によるものが多かったが、本研究では媒体効果や熱的擾乱に妨害されない気相クラスター系を利用して直接的に分子間力の特性を観測した。これらの情報は、高精度量子化学計算解析に対する検証情報としての貴重な役割を果たしている。また、このような微弱相互作用特性の研究成果は、生体関連物質の高次構造解析のための基礎的分光情報として、生理活性機能発現機構解明などにおいて重要な役割が期待される。

○化学反応中間体における非安定結合構造形成過程

気相中の分子クラスターを前駆体とする化学反応中間体の特異結合構造を解析した結果は、反応機構解明に向けた理論化学研究分野への基本的構造情報を提供した。その結果、反応経路解析や遷移領域解明などに関する新たな取組みを促進している。

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

(1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

○水和構造、水素結合ネットワーク構造に関する解析結果は、分子科学領域の国内・国際的研究をリードした。米国 Science 誌に公表したプロトン水和クラスターの生成初期過程を分光解析した成果は、分子科学領域のみならず生命科学領域においても注目を集め、引用数は公表後の短期間に200を超えており、水和クラスター構造研究ブームの端緒となった。その後も、水和ネットワーク構造に関わる成果は国際的な注目を得ている。

（公表論文番号 1、6、12、15、18、20）

○サイズ選別赤外分光計測法開拓によって分子構造分光研究分野に広く利用され、標準的手法として確立した。本研究で開拓した手法は、分子クラスター構造解析の不可欠な方法として認知され、国内外の多くの分子科学研究グループによって同様の装置開発されている。

（公表論文番号 5、9、14、17）

○基本的化合物の微弱分子間力に関する精密分光情報を提供したので、高精度量子化学計算法の検証や精密計算解析など理論化学計算分野の発展に寄与した。

（公表論文番号 2、3、8、11、19）

○微弱水素結合や新奇水素結合構造に関わる基本情報を提供したので、有機化学分野における反応機構研究に新たな視点を与えた。

（公表論文番号 4、7、10、13、16）

2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況 (続き)

(2) 論文引用状況 (上位10報程度を記述してください。)

【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Infrared spectroscopic evidence for protonated water clusters forming nanoscale cages, Miyazaki M; Fujii A; Ebata T; et al. <i>Science</i> , 304 (5674), 1134-1137 (2004).	プロトン付加した水クラスターについて、 $n=4\sim 21$ までのサイズ選別した赤外分光計測に成功し、水素結合ネットワーク構造形成過程の特徴を初めて明らかにした。基本的物質の代表である水の凝集初期過程に関する実験情報として極めて重要な成果である。	213
2	Magnitude of CH/ π interaction in the gas phase: Experimental and theoretical determination of the accurate interaction energy in benzene-methane, Shibasaki K; Fujii A; Mikami N; et al., <i>J. Phys. Chem. A</i> 110 (13), 4397-4404 (2006).	気相ベンゼンの芳香環とメタン分子との間に生じる微弱な分子間結合エネルギーを初めて精密計測することに成功し、量子化学計算解析を併用して、微弱分子間相互作用の代表であるCH/ π 相互作用の特徴を詳細に解明した。	63
3	Origin of the attraction in aliphatic CH/ π interaction : Infrared spectroscopic and theoretical characterization of the gas phase clusters of aromatics with methane, Morita S; Fujii A; Mikami N; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 110 (36), 10583-10590 (2006).	メタンと一連の芳香族化合物類との気相クラスターについて赤外分光計測と量子化学計算を実践して、CH/ π 相互作用の引力要因の詳細解析を行った。その結果、この微弱分子間力は、分散力と微弱水素結合の特徴を合わせ持っていることを解明した。	35
4	A molecular cluster study on activated CH/ π interaction : Infrared spectroscopy of aromatic molecule-acetylene clusters, Fujii A; Morita S; Miyazaki M; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 108 (14), 2652-2658 (2004).	アセチレンと一連の芳香族化合物類との気相クラスターを対象として赤外分光解析を行って、活性CH基と π 電子間の引力相互作用の要因を究明した。その結果、この相互作用はvdW力のみならず π 型水素結合の特徴を有していることを明確にした。	31
5	Infrared spectroscopy of size-selected benzene-water cluster cations $[C_6H_6-(H_2O)_n]^+$ ($n=1-23$): Hydrogen bond network evolution and microscopic hydrophobicity, Miyazaki M; Fujii A; Ebata T; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 108 (48), 10656-10660 (2004).	ベンゼンと水多量体 ($n=1\sim 23$)とのクラスターカチオンのサイズ選別赤外分光解析を実践し、水クラスター部分の水素結合ネットワーク形成過程を解明するとともにイオン部分の転移過程を解明して、微視的な観点から疎水性相互作用の特徴を明らかにした。	27
6	Morphology of protonated methanol clusters: An infrared spectroscopic study of hydrogen bond networks of $H^+(CH_3OH)_n$ ($n=4-15$), Fujii A; Enomoto S; Miyazaki M; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 109 (1), 134-141 (2005).	プロトン付加メタノールクラスター $[H^+(CH_3OH)_n]$ ($n=4\sim 15$)のサイズ選別赤外分光解析を実践した。その結果、水とともに代表的な水素結合性物質であるメタノールの水素結合ネットワーク形態を解析し、水クラスターとは全く異なるクラスター形態の特徴・原因を解明した。	24
7	A direct experimental evidence for an aromatic C-H ... O hydrogen bond by fluorescence-detected infrared spectroscopy, Venkatesan V; Fujii A; Ebata T; et al., <i>Chem. Phys. Letters</i> , 394 (1-3), 45-48 (2004).	気相テトラフルオロベンゼンと水分子との結合体について赤外分光計測と計算化学解析を行って、芳香環CH基を水素供与体とする新奇微弱水素結合特性を解明した。その結果、この結合が溶媒などの媒体を介さずに形成し得ることがはじめて分光学的に実証された。	22
8	Binding energy of the benzene-water cluster cation: An Ar-mediated IR photodissociation study, Miyazaki M; Fujii a; Mikami N, <i>J. Phys. Chem., A</i> 108 (40), 8269-8272 (2004).	ベンゼン・水クラスターカチオンの結合エネルギーを精密計測するため、そのアルゴン付加体を対象として赤外分光解析を行った。その結果、水分子はベンゼンイオン側面に $CH\cdots O$ 型水素結合していること、その結合エネルギーは $3290\pm 120\text{cm}^{-1}$ であることを確定した。	18
9	Infrared spectroscopy of size-selected neutral clusters combined with vacuum-ultraviolet-photoionization mass spectrometry, Matsuda Y; Mori M; Hachiya M; et al., <i>Chem. Phys. Letters</i> , 422 (4-6), 378-381 (2006).	サイズ選別赤外分光計測法と真空紫外光イオン化法を組み合わせた新規分光手法を開拓した。この方法は基本的化合物の分光情報獲得をもたらし、また、イオンクラスターのみならず中性クラスターにも拡大できる長所を持っている。	15
10	Complete infrared spectroscopic characterization of phenol-borane-trimethylamine dihydrogen-bonded complex in the gas phase, Patwari G N; Fujii A; Mikami N, <i>J. Chem. Phys.</i> , 124 (24), 241103 (2006).	新奇水素結合の特性を解明する研究の一環として、フェノールとボラン化合物との気相における水素結合体の赤外分光解析を行い、2水素結合 ($H\cdots H$ 間水素結合) に起因する結合構造変化の新奇特徴を初めて詳細に解析した。	11

【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
11	Magnitude and nature of interactions in benzene-X (X=ethylene and acetylene) in the gas phase: Significantly different CH/ π interaction of acetylene as compared with those of ethylene and methane, Shibazaki K; Fujii A; Mikami N; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 111 (5), 753-758 (2007).	ベンゼンとエチレンおよびアセチレンとの気相分子間結合体の微弱分子間結合であるCH/ π 相互作用を解析した。その結果、アセチレンとの相互作用は、エチレンおよびメタンとの相互作用に比べて、 π 型水素結合の特徴が著しいことを見出した。基本的化合物間の微弱相互作用を精密分光解析した意義が大きい。	34
12	Long range influence of an excess proton on the architecture of the hydrogen bond network in large-sized water clusters, Mizuse K; Fujii A; Mikami N, <i>J. Chem. Phys.</i> , 126 (23), 231101 (2007).	プロトン付加した水クラスターについて、 $n=15\sim 100$ までのサイズ選別した赤外分光計測結果を提示し、プロトン非付加水クラスターの水素結合ネットワーク構造形態とは明らかに異なることを初めて明らかにして、余剰プロトンの遠距離相互作用の重要性を指摘した。	20
13	Experimental and theoretical determination of the accurate interaction energies in benzene-halomethane; the unique nature of the activated CH/ π interaction of haloalkanes, Fujii A; Shibazaki K; Kazama T; et al., <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 10 (19), 2836-2843 (2008).	ベンゼンと一連のハロメタン類との気相クラスターの赤外分光計測および量子化学計算解析を行って、活性C-H基と π 電子間の引力相互作用の要因を究明した。その結果、この相互作用はvdW力のみならず π 型水素結合の特徴を有していることを明確にした。	20
14	Vibrational spectroscopy of size-selected neutral and cationic clusters combined with vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection, Matsuda Y; Mikami N; Fujii A, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 11 (9), 1279-1290 (2009).	サイズ選別赤外分光計測法と真空紫外光イオン化法を組み合わせた新規分光手法の詳細である。イオンクラスターのみならず中性クラスターにも拡大できる長所を持っており、基本的化合物の広い分光情報獲得手法としての有効性を提示した。	15
15	Compatibility between methanol and water in the three-dimensional cage formation of large-sized protonated methanol-water mixed clusters, Suhara K; Fujii A; Mizuse K; et al, <i>J. Chem. Phys.</i> , 126 (19), 194306 (2007).	プロトン付加メタノールクラスター $[\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n]$ ($n=4\sim 15$)のサイズ選別赤外分光解析を実践した。その結果、水とともに代表的な水素結合性物質であるメタノールの水素結合ネットワーク形態を解析し、水クラスターとは全く異なるクラスター形態の特徴・原因を解明した。	12
16	Observation of an isolated intermediate of the nucleophilic aromatic substitution reaction by infrared spectroscopy, Hasegawa H; Mizuse K; Hachiya M; et al., <i>Angew. Chem. Intern. Ed.</i> , 47 (32), 6008-6010 (2008).	$(\text{C}_6\text{F}_6\cdot\text{NH}_3)$ vdW結合体の真空紫外光励起によって生成した $\text{C}_6\text{F}_5\text{-NH}_3^+$ の赤外分光解析を行い、芳香族化合物の求核置換反応の中間体として知られる σ 錯体であることを実験的にはじめて実証した。	11
17	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, Sakai D; Matsuda Y; Hachiya M; et al. <i>J. Phys. Chem., A</i> 112 (30), 6840-6849 (2008).	独自開発した真空紫外光イオン化赤外分光計測法を用いて、フォルムアミド・水クラスターの中性状態とカチオン状態とのクラスター構造の解析を行った。DFT計算解析を併用して、中性状態での環状構造形態の存在やイオン状態での水素原子移動反応の存在などを実証した。	8
18	Infrared spectra and hydrogen-bonded network structures of large protonated water clusters $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=20\text{-}200$), Mizuse K; Mikami N; Fujii A, <i>Angew. Chem. Intern. Ed.</i> , 49 (52), 10119-10122 (2010).	プロトン付加した水クラスターについて、 $n=20\sim 200$ までのサイズ選別赤外分光計測に成功し、水素結合ネットワーク構造形成過程の全体像を初めて明らかにした。特に、クラスターサイズとともに4配位結合サイトが増大し、凝集相類似の形態が発現することを実証した。	8
19	Theoretical analyses of the morphological development of the hydrogen bond network in protonated methanol clusters, Kuo J-L; Fujii A; Mikami N, <i>J. Phys. Chem., A</i> 111 (36), 9438-9445 (2007).	高精度DFT計算方法を駆使してプロトン付加したメタノールクラスターにおける水素結合ネットワーク形成過程や特徴的形態の解析を行った。その結果、実測の分光計測情報を解析する際に留意すべき複数異性体の共存、形態の自由エネルギー依存性などを解明した。	6
20	Comprehensive analyses of the hydrogen bond network morphology and OH stretching vibrations in protonated methanol-water mixed clusters, $\text{H}^+(\text{MeOH})_1(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\text{-}8$), Kuo J-L; Xie Z-Z; Bing D; et al., <i>J. Phys. Chem., A</i> 112 (41), 10125-10133 (2008).	プロトン付加メタノール水和クラスター $[\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_1\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($n=1\sim 8$)のサイズ選別赤外分光計測を行い、その結果とDFT計算法を用いた構造解析とに基づいて、水素結合ネットワーク形態と余剰プロトンの受容部位との相関について解析した。	5

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

(1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

本研究の主眼は、物質の基本構造に関する純粋基礎科学分野に属するものであり、直接的な社会還元を求めることに特段の努力を払ったわけではないので、本研究成果を実用化に供した事実や情報はない。したがって、以下のような内容が間接的な形で社会還元されることを願うものである。

- ① 本研究で開発・確立した研究手法は、現在、物質構造分光解析分野の基本手段として認知されており、量子化学計算手法と組み合わせた分子間構造の実験解析法として広く利用されるに至っている。
- ② 本研究の主要成果の一つであるCH/ π 相互作用などの微弱水素結合に関する精密計測結果は、現在急速に発展中の物質構造理論計算方法の貴重な検証情報として、計算化学分野の発展に少なからず貢献している。
- ③ 本研究に参画した若手研究者各位の爾後の発展状況、あるいは期間中に後期博士課程大学院生として研鑽を積んでいた諸氏の成長状況、などに表れているように、物理化学分野、分子科学領域で活躍する若手研究者を育成することに寄与した。
- ④ 本研究代表者は、所属機関を定年退職後も客員教授として教育業務に携わり、教員免許更新講習制度のための講義等を担当して、中学・高校教員の再教育プログラムに参画した。また、小中学校における自然科学教育の向上のために、理科教育支援活動（理科体験教室開設、出張授業等）を展開している。

3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

(2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況(助教やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。)

○研究分担者

①藤井朱鳥 准教授:本研究課題の一部を継承するとともに特定領域研究などに参画して、水クラスター構造解明、水和ネットワーク構造解析などの研究において著しい発展を遂げている。また、微弱分子間力に関する精密計測を推進し、高精度量子化学計算解析の共同研究を展開している

○平成19-21年度科研費 基盤研究(A)研究代表者

「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」35,000千円

○平成19-23年度科研費 特定領域研究「高次系分子科学」

「大サイズクラスターの赤外分光によるアミノ酸の大規模水和構造の研究」研究代表者 40,000千円

○平成22-24年度科研費 基盤研究(B)研究代表者

「大サイズクラスターを用いた水・アルコール混合系におけるマイクロ相分離の赤外分光研究」15,100千円

○平成20年度民間助成金 三菱財団自然科学研究助成金

「大サイズクラスターを用いた気液界面最表層構造の解明」7,000千円

②前山俊彦 助教:光電子分光計測装置を独自開発して、負イオンクラスター構造解析から溶媒和機構や余剰電子束縛機構などの研究などにおいて更なる発展を遂げている。

③松田 欣之 助教:本研究課題で開発した真空紫外光イオン化検出赤外分光法をさらに発展させ、アンモニアクラスターやアセトンクラスターなどの中性種、カチオン種など不安定種構造の分光解析などにおいて著しい発展を遂げている。

○平成20-22年度科学研究費補助金 若手研究(B)研究代表者

「真空紫外光イオン化検出振動分光法開拓による水素結合ネットワーク構造の研究」3,970千円

○平成23-25年度科研費 挑戦的萌芽研究 研究代表者

「水の水素結合ネットワークの微視的理解に向けた真空紫外光電場イオン化分光法の開拓」3,000千円

○2011年度住友財団基礎科学研究助成

「反応物と全生成物の状態解析による光反応ダイナミクスのレーザー分光研究」研究代表者 2,100千円

④石川春樹 助手:当初の研究分担者

平成17年4月 神戸大学大学院自然科学研究科・助教授へ転出

平成24年4月 北里大学理学部・教授

○平成21-23年度科研費 基盤研究(C)

「初期構造を規定したプロトン化ペプチドにおけるプロトン・水素原子移動反応の直接観測」3,800千円

○平成19年度科研費 特定領域研究「実在系の分子理論」公募研究 研究代表者

「過渡赤外分光法を用いた分子内電荷移動反応における微視的溶媒和効果の解明」1,900千円

○平成22年度一般学術研究助成 ひょうご科学技術協会 研究代表者 2,000千円

○倉田記念日立科学技術財団第39回倉田奨励金 研究代表者 1,000千円

○ポスドク

①土肥敦之(平成17年4月~平成18年3月) 平成18年4月 関西学院大学・博士研究員へ転出

②中嶋直樹(平成18年4月~平成19年3月) 平成19年4月 兵庫県立大学・博士研究員へ転出

○大学院生(研究期間中在籍していた博士課程後期課程修了者)

①川俣大志(平成16年3月修了) 平成16年4月 理化学研究所・特別研究員

平成18年4月 台湾原子分子研究所・博士研究員

平成22年4月 理化学研究所 基幹研究所・研究員、現在に至る。

②宮崎充彦(平成17年3月修了) 平成17年4月 東京工業大学統合研究院・助教、現在に至る。

③Eman El-Nasr(平成17年3月修了) 平成17年10月 エジプト国アスワン大学・講師、現在に至る。

④杉山益之(平成18年3月修了) 平成18年4月 日立製作所 中央研究所・研究員、現在に至る。

⑤村本泰彦(平成18年3月修了) 平成18年4月 (株)コガネイ 研究開発部、現在に至る。

⑥山田勇治(平成19年3月修了) 平成19年4月 神戸大学大学院自然科学研究科・博士研究員

平成21年4月 福岡大学理学部・助教、現在に至る。

⑦水瀬賢太(平成20年3月修了) 平成19年9月 第1回分子科学討論会優秀ポスター賞受賞

平成20年4月 自然科学研究機構分子科学研究所・助教、現在に至る。

平成22年9月 第4回分子科学討論会優秀講演賞受賞