

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：32607

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05762

研究課題名(和文) 気相分子クラスターの異性化直接観測による水素結合の構造揺らぎの分子論的研究

研究課題名(英文) Investigation on structural fluctuations of hydrogen bond structures based on the direct observation of isomerization of gas-phase molecular clusters

研究代表者

石川 春樹 (Ishikawa, Haruki)

北里大学・理学部・教授

研究者番号：80261551

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水の特異的性質の1つに水素結合によるネットワーク構造と、その構造揺らぎが挙げられる。本研究では、その水素結合構造の構造揺らぎに対する、分子クラスターからのボトムアップアプローチを行った。クラスターでは、構造揺らぎは異性化として観測される。そこで、フェノールカチオンを含む水素結合クラスターの赤外誘起異性化の直接観測を行った。その結果、環状の水素結合構造から鎖状への構造変化を観測するとともに、冷却により鎖状から環状の水素結合構造へ戻る異性化過程を明確に捕らえることに成功し、今後の発展が期待できる成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水は最もなじみがある液体であるが、他の液体と比べると特異な性質をもっている。その多くは水素結合に由来している。水素結合はネットワーク構造をとり、さらにその構造が熱運動で揺らいでいる。この構造揺らぎを本質的に理解するためには、分子1個1個のレベルでの挙動を明らかにすることが不可欠である。凝集系における構造揺らぎの理解まではまだ多くのステップがあるが、本研究は、その入り口となる分子クラスターにおける水素構造変化を明確に捕らえることに成功したという点で、意義があるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：One of unique properties of water is network structures due to hydrogen bonds and their structural fluctuations. In this study, we performed a bottom-up approach from a viewpoint of molecular clusters to structural fluctuations of the hydrogen bond networks. In clusters, structural fluctuations can be observed as isomerization of clusters. Thus, we tried to perform a direct observation of infrared-induced isomerizations of hydrogen-bonded clusters containing phenol cations. As a result, we succeeded in capturing the structural change from a cyclic hydrogen bond structure to a chain structure and reverse process of from a chain to a cyclic hydrogen bond structures by cooling process. This result can be expected for future development.

研究分野：クラスター化学

キーワード：水素結合 冷却イオントラップ 赤外誘起異性化 光解離分光 クラスター 構造揺らぎ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素結合は様々な化学反応や物性の決定など多くの場面で重要な役割を果たしていることは言うまでもない。水素結合の特徴の1つに室温程度の熱運動で容易に解離、再結合を繰り返す水素結合構造(ネットワーク)の揺らぎが挙げられる。水素結合を凝集系で研究することは直接的ではあるが、分子レベルの情報を得るためには、最先端の手法を用いる必要がある。分子レベルで水素結合を研究するもう1つの方法として、凝集系の基礎的モデルとみなされる気相分子クラスターからのアプローチがある。特に赤外分光の発展により、水素結合クラスターにおける溶媒和構造や、生体関連分子の安定配座構造の解明において多くの成果が上げられている。*Physical Chemistry Chemical Physics* 誌(2015年第17巻)で“Optical spectroscopy coupled with mass spectrometry methods”と題された質量分析と組み合わせた分光測定の特集が組まれており、現在も注目を集める研究分野である。このような背景から一歩進んでクラスター研究を凝集系の問題へフィードバックするために解決しなければならない問題が分子構造及び水和構造の温度依存性である。そこで最近では、水素結合構造の温度効果の研究が進められるようになり、東北大学の藤井准教授のグループ(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 22042.)や米国イエール大学のJohnson教授のグループ(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 26743.)など、赤外分光を用いた研究が報告されている。

我々は、気相フェノールカチオンの水和構造の温度効果に関する研究を推進している。フェノールカチオンに水分子が5個水素結合したクラスターの電子スペクトルの温度依存性の測定すなわち水和構造の温度依存性の観測に成功し(図1参照)、量子化学計算と合わせた考察から水和構造の温度依存性を明らかにした(*J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 8, 2541.)。このように温度制御した分子イオン、クラスターイオンの分光測定が可能な段階に到達し、熱平衡における水素結合構造の安定性、分布が議論できるようになった。そこで、次に求められるものは、凝集系における構造揺らぎへのアプローチである。

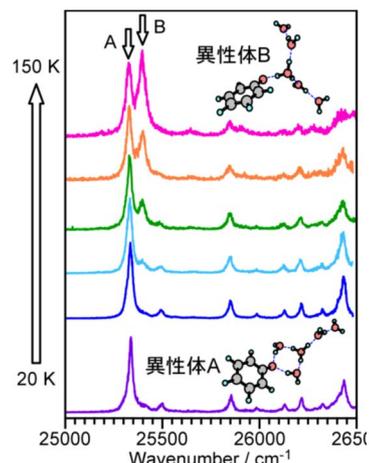


図1 水和フェノールカチオンの電子スペクトルの温度変化と異性体AおよびBの構造

2. 研究の目的

本研究で解明を目指す水素結合構造の温度揺らぎを微視的に眺めると、図2に示したような局所安定な構造間を行き来する過程とみなすことができる。この局所安定な構造はクラスターにおける異性体であり、その構造変化は異性化に対応すると考えられる。従って次のステップではこの異性化反応を観測することが不可欠である。そこで本研究では、水

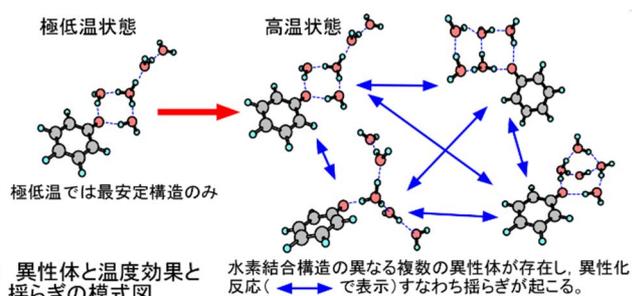


図2 異性体と温度効果と水素結合構造の異なる複数の異性体が存在し、異性化反応(←→)すなわち揺らぎが起こる。

素結合クラスターの構造に対する温度効果、構造揺らぎの分子論的解明のために、赤外励起による水素結合構造変化を直接観測することを計画した。本研究では、我々が以前から研究を進めていた水和フェノールカチオンを対象とし、その異性化反応の直接観測を目指した。この実験結果と量子化学計算の結果を比較することで、異性化過程の構造変化を明らかにし、構造揺らぎに対する従来よりも微視的で詳細な情報を得ることを本研究の目標とした。

3. 研究の方法

本研究では、赤外励起による構造変化の直接観測を目指した。図3に模式的に示したように、赤外振動励起により特定の異性体を振動励起し、緩和後の異性体分布を比較することで構造変化を直接捕らえることができる。本研究で行う実験では、イオントラップ内にイオンを保持できるので、赤外励起後のイオンの冷却における異性化過程を、時間を追って追跡することができる。本研究で対象とする水素結合したフェノールカチオンの利点は電子スペクトルの測定で異性体の識別が容易な点にある。本研究では、当初これまで我々が実験を行ってきた水和フェノールカチオンを対象として、実験を行っていたが、下の「4. 研究成果」で述べるように、異性化の効率が悪く、定量的に議論に困難を感じたため、より明確に観測可能と予想されたフェノール-メタノール水素結合クラスターカチオンを対象を変更して実験を行った。さらに、実験と並行して量子化学計算を行った。ここでは安定構造を求めるだけでなく、局所安定構造間の異性化障壁を調査した。

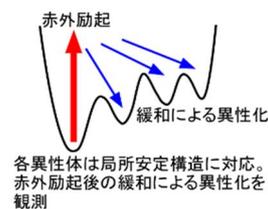


図3 構造変化(揺らぎ)の観測スキーム

4. 研究成果

(1) 水和フェノールカチオンの赤外誘起異性化過程の観測

本研究では、まず我々がすでに水素結合構造の温度依存性を観測している水和フェノールカチオン($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$)について観測を試みた(図1参照)。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ は、極低温では、図1の異性体Aのように環構造を含む水素結合構造をもつ異性体のみが存在している。ここで、赤外光を照射し、異性体Bのように鎖状の水素結合構造をもつ異性体への異性化の観測を行った。(a)に赤外光を照射したときと照射しないときの $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の紫外光解離スペクトルを示した。この赤外光照射による違いにより、構造変化を観測することができる。(a)の下段は差スペクトルを示している。(a)の図では、差が小さく、異性化が観測されたかどうかの判別がわかりにくい(図1参照)が、(b)のように、最も高いピーク(環状構造のバンド)で規格化すると、高波数側の鎖状構造のバンド強度が増大していることがわかった。これは、赤外照射による異性化が起きていることを示しており、異性化の観測に成功したと言える。しかしながら、定量的議論を行うには、異性化で生成した異性体の量が少なく、検討を行った。

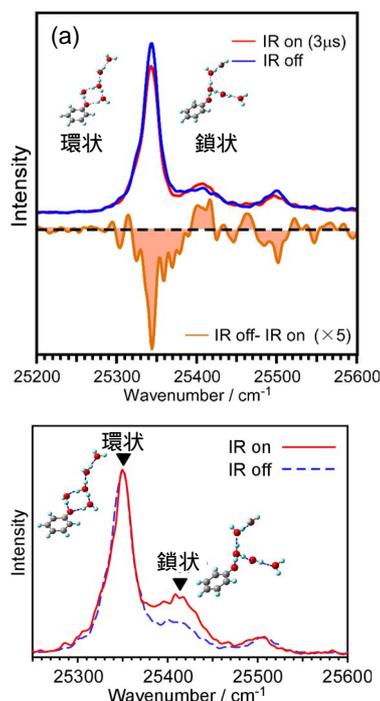


図4 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の赤外誘起異性化過程の観測.

(2) 水和フェノールカチオンの異性化過程の計算

$[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の赤外誘起異性化反応について、理論計算による検討を行った。GRRM法を用いて、環状構造から鎖状構造への反応経路探索を行った結果を図5に示した。2つの構造の間に複数の局所安定構造(EQ1-6)と遷移状態(TS1-5)が得られた。遷移状態の中で最も高いエネルギーをもつ構造はTS5である。Rt型構造とTS5とのエネルギー差は 1056 cm^{-1} であった。今回の赤外光のエネルギーは 3330 cm^{-1} であるので、観測された振動励起による異性化がエネルギー的に可能であることを確認した。

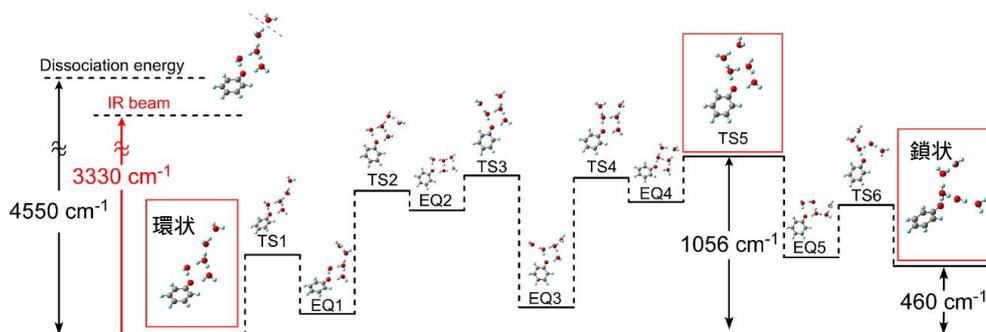


図5 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の異性化経路

(3) フェノール-メタノール水素結合クラスターカチオンにおける赤外誘起異性化過程の観測

水和フェノールカチオンに対して、実験条件の検討を行ったが、異性化生成物の検出効率が上がらなかったため、観測する系をフェノール-メタノール水素結合クラスターカチオン($[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$)に変更した。図1を見ると、150 Kにおいて、水和クラスターの半分は環状構造として存在している。これは、赤外励起しても異性化を起こさず、環状のまま異性化しないクラスターが多いことを示唆する。一方、 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ は、30 Kでは水和フェノールと同様に環状の水素結合構造をもつ異性体のみが存在するが、150 Kでは、水和フェノールカチオンの場合に比べると、鎖状構造の異性体が多く存在していることがわかった(図6参照)。このため、 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ では、赤外励起されたクラスターの多くが鎖状構造に異性化することが期待される。そこで、 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ について、赤外誘起異性化過程の観測を行った。

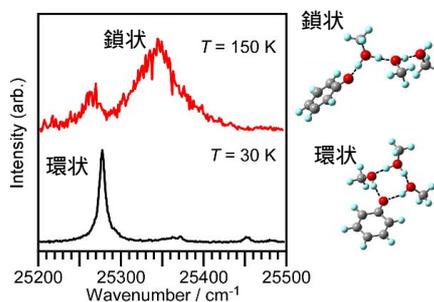


図6 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の紫外光解離スペクトルと異性体の安定構造

その結果を図7に示す。図の下側には赤外光を照射したときとしないときの紫外光解離スペ

クトルを示している。水和フェノールカチオンの場合と比べて、 25340 cm^{-1} 付近に新たな信号が現れていることが明確にわかる。差スペクトルを上にした。赤外誘起による環状構造の減少と鎖状構造の増加を明確に捕らえることに成功した。さらに、異性を誘起する赤外レーザー光と観測に用いる紫外レーザー光の遅延時間を変えることで、実時間で異性化過程を観測することができた。赤外光により生成した鎖状の異性体は、冷却トラップ内のヘリウムとの衝突により冷却される過程で、再び環状構造へ戻る過程が観測された。環状と鎖状の異性体間の相対強度の時間変化だけでなく、それに加えて、異性体の温度が下がる様子も観測された。

本研究の研究期間の後半で $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ に関する測定を行ったため、今後、観測を重ね信頼性を高める必要があるが、この結果は、水素結合構造の構造変化を捕らえたという点で意義のある成果が得られたものと考えている。

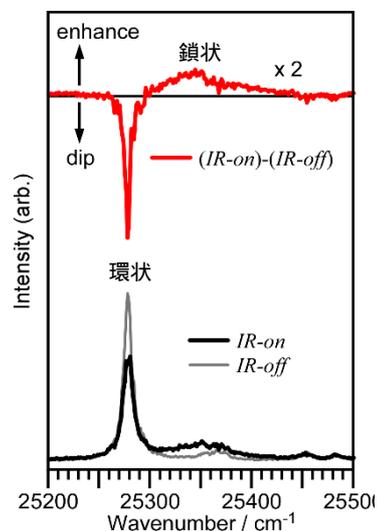


図 7 $[\text{PhOH}(\text{MeOH})_3]^+$ の赤外誘起異性化過程の観測

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishikawa Haruki	4. 巻 12
2. 論文標題 Temperature Effect on the Microscopic Hydrogen-Bond Networks Investigated from the Viewpoint of the Gas-Phase Molecular Cluster	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecular Science	6. 最初と最後の頁 A0101 ~ A0101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3175/molsci.12.A0101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ishikawa Haruki, Kurusu Itaru, Yagi Reona, Kato Ryota, Kasahara Yasutoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Quantitative Temperature Dependence of the Microscopic Hydration Structures Investigated by Ultraviolet Photodissociation Spectroscopy of Hydrated Phenol Cations	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 2541 ~ 2546
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.7b01165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 佐藤 光・加藤凌太・笠原康利・石川春樹
2. 発表標題 赤外励起による水和フェノールカチオンの水和構造変化の観測
3. 学会等名 第11回分子科学討論会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Haruki Ishikawa
2. 発表標題 Quantitative investigation on the temperature dependence of the microscopic hydration structure of the phenol cation
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤 光・加藤凌太・笠原康利・石川春樹
2. 発表標題 冷却イオントラップを用いた水和フェノールカチオンの赤外誘起異性化の観測
3. 学会等名 第18回分子分光研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikaru SATO, Ryota KATO, Yasutoshi KASAHARA, Haruki ISHIKAWA
2. 発表標題 Observation of IR-induced isomerization of cold hydrated phenol cation
3. 学会等名 第34回化学反応討論会(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Itaru KURUSU, Reona YAGI, Ryota KATO, Hikaru SATO, Masataka ORITO, Yasutoshi KASAHARA, Haruki ISHIKAWA
2. 発表標題 Temperature dependence of hydrogen-bonded structures of phenol cation investigated by UV photodissociation spectroscopy
3. 学会等名 The 73rd International Symposium on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hikaru Sato, Ryota Kato, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa
2. 発表標題 Observation of the IR-Induced Isomerization of Hydrated Phenol Cations Trapped in the Cold Ion Trap
3. 学会等名 73rd International Symposium on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 光・笠原康利・石川春樹
2. 発表標題 冷却イオントラップに捕捉した水和フェノールカチオンの赤外誘起水和構造変化
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石川春樹
2. 発表標題 気相分子クラスターイオンにおける微視的水素結合構造に対する温度効果
3. 学会等名 日本分光学会中国四国支部 広島地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hikaru SATO, Masayoshi Ozeki, Yasutoshi KASAHARA, Haruki ISHIKAWA
2. 発表標題 IR-induced change in the microscopic hydration structures of phenol cations trapped in the cold ion trap
3. 学会等名 Hikaru SATO, Masayoshi Ozeki, Yasutoshi KASAHARA, Haruki ISHIKAWA (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 折戸雅隆・鈴木圭汰・佐藤 光・笠原康利・石川春樹
2. 発表標題 フェノールカチオンの微視的水素結合構造に対する温度効果
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾関将義・折戸雅隆・佐藤 光・笠原 康利・石川春樹
2. 発表標題 赤外-紫外二重共鳴分光法を用いた水和フェノールカチオンの赤外分光
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruki ISHIKAWA
2. 発表標題 Temperature dependence on the microscopic hydrogen-bond network of hydrogen-bonded phenol cation clusters
3. 学会等名 WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考