

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：12611

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05368

研究課題名(和文) 溶媒再配向における溶媒分子間相互作用の役割 時間分解赤外分光による分子論的研究

研究課題名(英文) The role of intermolecular interaction in solvent reorientation dynamics ---A molecular scopic study utilizing time-resolved IR spectroscopy---

研究代表者

宮崎 充彦 (Miyazaki, Mitsuhiro)

お茶の水女子大学・基幹研究院・准教授

研究者番号：00378598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、光励起、化学反応に伴う溶媒ダイナミクスを個別分子の運動に基づき分子論的に理解することを目的としている。イオン化に誘起される溶媒分子移動反応について、気相水和クラスターを用いてサイズ依存性、内部エネルギー依存性の観点から研究を行った。その結果、水分子間の相互作用が溶媒運動に大きな影響を与えることを明らかとした。また、内部エネルギーの変化により、反応経路が複雑に分岐することも見出した。さらに、水素結合が保持されたより安定な構造の方が高エネルギーのイオン化で生成量を増やすといった、単純な熱力学的説明とは逆の結果が生じることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学反応では、反応物だけでなくそれを取り囲む溶媒分子の運動が反応機構、速度に大きな影響を与える。しかし、溶媒分子は大量に存在するため、一つ一つの溶媒分子の運動に基づいて溶媒運動の役割を研究することはできていない。

本研究では、溶媒分子間の水素結合相互作用が溶媒運動のメカニズムにどのように影響するか的一端が初めて明らかにされた。特に、溶媒分子間の水素結合強度が溶媒運動のエネルギー依存性を大きく左右することが明らかになった。これらの結果は、化学反応機構の分子論的理解の基礎を与えるほか、理論計算のベンチマークとしても重要な意味を持つであろう。

研究成果の概要(英文)：The aim of this work is to understand the solvation dynamics induced by photoexcitation and chemical reactions based on the motion of individual solvent molecules. Ionization-induced solvent migration reactions were studied from the viewpoint of size dependence and internal energy dependence using gas-phase hydrated clusters. It was found that the interaction between water molecules has a great impact on the solvent dynamics. Energy dependence of the IR spectra showed that the migration proceeds through complicated pathways depending on small changes in the internal energy and the hydrogen bonding structures found on the solvent migration pathways. Furthermore, product distribution that is contrary to the simple thermodynamic intuition was also found.

研究分野：物理化学

キーワード：時間分解赤外分光 溶媒和クラスター 溶媒ダイナミクス 分子動力学計算

1. 研究開始当初の背景

溶質分子近傍の溶媒運動は化学反応に大きな影響をおよぼすため、そのダイナミクスの研究は多く行われている。その目的は、個々の構成分子の挙動にまで遡って溶媒ダイナミクスの分子論的理解を得ることである。しかし、凝縮相において溶質周辺における溶媒分子の挙動を一分子、一分子、区別して構造変化やダイナミクスを追跡することは依然として困難である。

そのため、注目する溶媒分子を層状に取り巻く分子集団、いわゆる溶媒和圏の概念をもとに溶質+溶媒系の振る舞いが考察されてきた。このような集団近似は、ある分子集団を構成する全ての分子に同じ挙動を仮定せざるを得ないため、分子論的理解を得ることが難しい。理論的な観点から見れば、溶媒を連続体として扱う誘電体モデルに相当する。

これらの困難さから、凝縮相での研究では結果について統一的な解釈は得られていない。分子を個別に扱う MD シミュレーションでさえ、相互作用ポテンシャルの精度や統計の取り方に任意性が残るためその解釈が一致しない[ref]。特に、溶媒最表面における相互作用の取り扱いに大きな問題がある。

2. 研究の目的

溶媒分子間の相互作用が溶媒ダイナミクスにおよぼす影響を構成分子それぞれの運動に基づいて分子論的に理解するための基礎を得ることである。

そのために、本研究では超音速ジェット中に生成される気相溶媒和クラスターにおけるダイナミクスを利用した。超音速ジェット中に生成される気相溶媒和クラスターは、溶質分子に少数の溶媒分子が結合した分子集合体であり、質量分析法により構成する分子数を確定させ、分光学的手段により互いの配向を明確にできる。しかし、これまで分子クラスターについての研究は静的な構造研究が多く、分子運動を伴う場合にはその真価が発揮できていなかった。本研究では溶媒和ダイナミクスを気相溶媒和クラスターを利用して研究するための基礎技術の構築も目的とした。

3. 研究の方法

申請者は溶媒和クラスターのダイナミクスを実時間観測するために、図 1 に示したピコ秒時間分解赤外分光を用いて、光イオン化によって引き起こされる溶媒運動の実時間観測を行ってきた。ナノ秒紫外パルス $UV_{exc}(ns)$ を用いて水和クラスター ($A-(H_2O)_2$) を S_1 状態へ励起する。この遷移は非常にシャープで反応の始状態を完全に選択できる。ここから S_1 状態の寿命以内にピコ秒紫外パルス $UV_{ion}(ps)$ でクラスターをイオン化し、その際の余剰エネルギーを利用して溶媒分子の再配向を誘起する。誘起された再配向運動は、 $UV_{ion}(ps)$ から遅延時間をおいて導入するピコ秒赤外パルス $IR(ps)$ によってプローブする。振動遷移が生じると、熱エネルギーにより溶媒分子の蒸発が生じクラスターサイズが変化するため、最終的にクラスターを $UV_{ion}(ps)$ でイオン化した際のイオン量が減少する。従って、時間分解赤外スペクトルを親クラスターのイオン強度の減少として観測できる。時間分解赤外スペクトルの時間変化から、例えば $A-(H_2O)_2 \rightarrow (H_2O)-A^+-(H_2O)$ 構造への溶媒分子運動を追跡する。

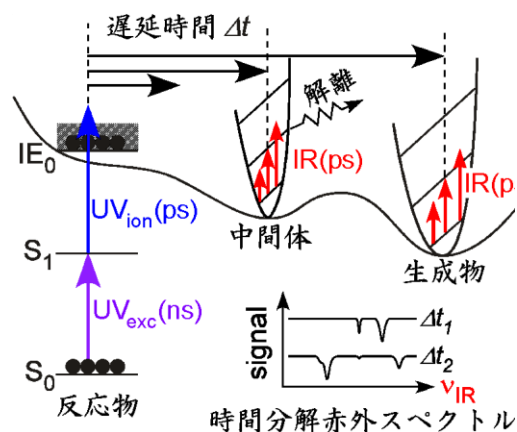


図 1 イオン化誘起溶媒再配向観測に対するピコ秒時間分解

4. 研究成果

(1) 4-アミノベンズニトリル - 二水和クラスターイオン ($4ABN^+-W_2$) の水和構造変化

図 2 に、 $4ABN^+-W_2$ の赤外スペクトルの余剰エネルギー依存性を示す。中性状態の赤外分光からこのクラスターでは CN 基の周りを水和する構造が安定であることがわかっている。図 2 のスペクトルはこの CN 基水和型の構造を光イオン化して得られたものである。余剰エネルギーが少ない場合には、 3400 cm^{-1} 付近にシャープな $\nu_{NH_2}^{HB}$ 吸収と、 3200 cm^{-1} 付近にブロードな $\nu_{NH_2}^{HB}$ 吸収が観測された。その吸収波数から、前者は中性状態と同じ CN 基水和型の構造 (構造 V) に帰属され、後者は NH_2 基の二つの H 原子が水分子と水素結合を形成しているイオン状態の最安定構造 (構造 I) に帰属される。このことから、 $4ABN^+-W_2$ では光イオン化の Franck-Condon (FC) 領域である CN 基水和型の構造から NH_2 基水和型の構造へ溶媒移動が起こることが分かった。

注目すべきは、これらのバンドのイオン化余剰エネルギー依存性である。イオン化余剰エネルギーを $182, 330, 834\text{ cm}^{-1}$ と上げたスペクトルでは、CN 基水和型の構造の $\nu_{NH_2}^{HB}$ 吸収が徐々に

消失し、代わって 3420 cm^{-1} 付近に NH_2 基の片方の H 原子だけが水素結合を形成した構造 II の自由 NH 伸縮振動 ν_{NH}^f が現れた。これは、余剰エネルギーが大きくなることで、若干不安定な構造 II が現れたと解釈できる。

さらに余剰エネルギーが大きく 1000 cm^{-1} を越えると、最安定の構造 I の吸収が主に観測されるようになる。この挙動は熱力学的には奇妙な振る舞いであり、ボルツマン分布から予想とは逆になっている。

これらの挙動を解釈するために、 $4\text{ABN}^+-\text{W}_2$ の様々な構造に値する量子化学計算を行い、ポテンシャルエネルギー曲面の概形を調べた。図 3 に曲面上の安定構造の分布とエネルギーを模式的に示した。

FC 領域は左下の構造に対応し、最安定水和構造 I (右上) から約 3800 cm^{-1} のエネルギー差がある。溶媒の移動経路は大きく二つに分けられ、二つの水分子が水素結合により結合した形で移動する経路 (青) と、分離して移動する経路 (赤、橙) があることが分かった。しかし、これらの分離型の経路はエネルギーが高く、解離エネルギーを超えることも分かった。そのため、水分子の移動経路としては可能性が低い。すなわち、水和構造の運動においては、水分子間の水素結合が基本的に保持されたまま運動が進むことが明らかとなった。第一溶媒和圏における溶媒の回転運動は、実際の凝縮相では起こり難いことを意味しており、溶媒運動の単純な模式図は改める必要がある。

(2) 質量分析閥イオン化検出赤外分光 (MATI-IR) 法の開発と $4\text{ABN}^+-\text{Ar}$ クラスタの溶媒移動

溶媒運動のエネルギー依存性を考えるうえで、振動準位特異的にダイナミクスを観測できることは、状態から状態への化学を実現するために大きな意味がある。

本研究では、イオン状態の単一振動準位からの溶媒和運動を観測する新たな手

段として、MATI-IR の立ち上げも行った。MATI-IR 分光法では、イオン化状態の振動準位直下に存在する Rydberg 状態からの信号を選択的に検出することで、イオン状態の振動状態の情報を得ることができる。本研究では、飛行時間質量分析装置の電極部分の改良とパルス高電場の工夫により、高分解 MATI 分光法を用いて分子クラスタのイオン状態の赤外スペクトルを振動準位ごとに測定することに成功した。

MATI-IR 分光法を無極性溶媒のモデルである $4\text{ABN}^+-\text{Ar}$ クラスタに適用し、Ar 原子の $\pi \rightarrow \text{NH}$ 移動が可能であることを初めて実証した。また、REMPI-IR 法と組み合わせることで、Ar 原子移動の閾値の上限を決定した。Ar 原子移動のエネルギー閾値が決定されるのは PhOH^+-Ar クラスタに次いで 2 例目である。今後 MATI-IR 分光法の感度改良は必要であるが、新たな振動準位選択的な分光法の開発は、溶媒運動の分子論的理解に大きな寄与を果たす。

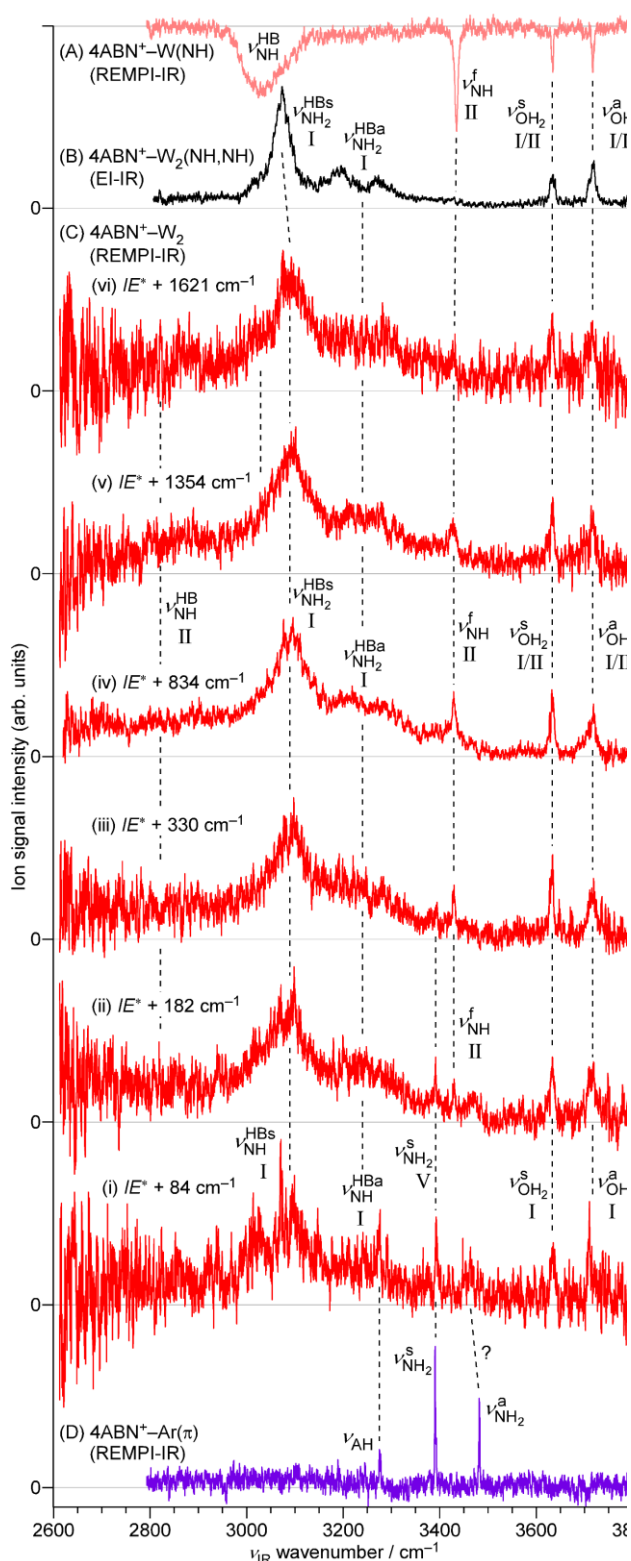


図 2 $4\text{ABN}^+-\text{W}_2$ の赤外スペクトルの余剰エネルギー

依存性

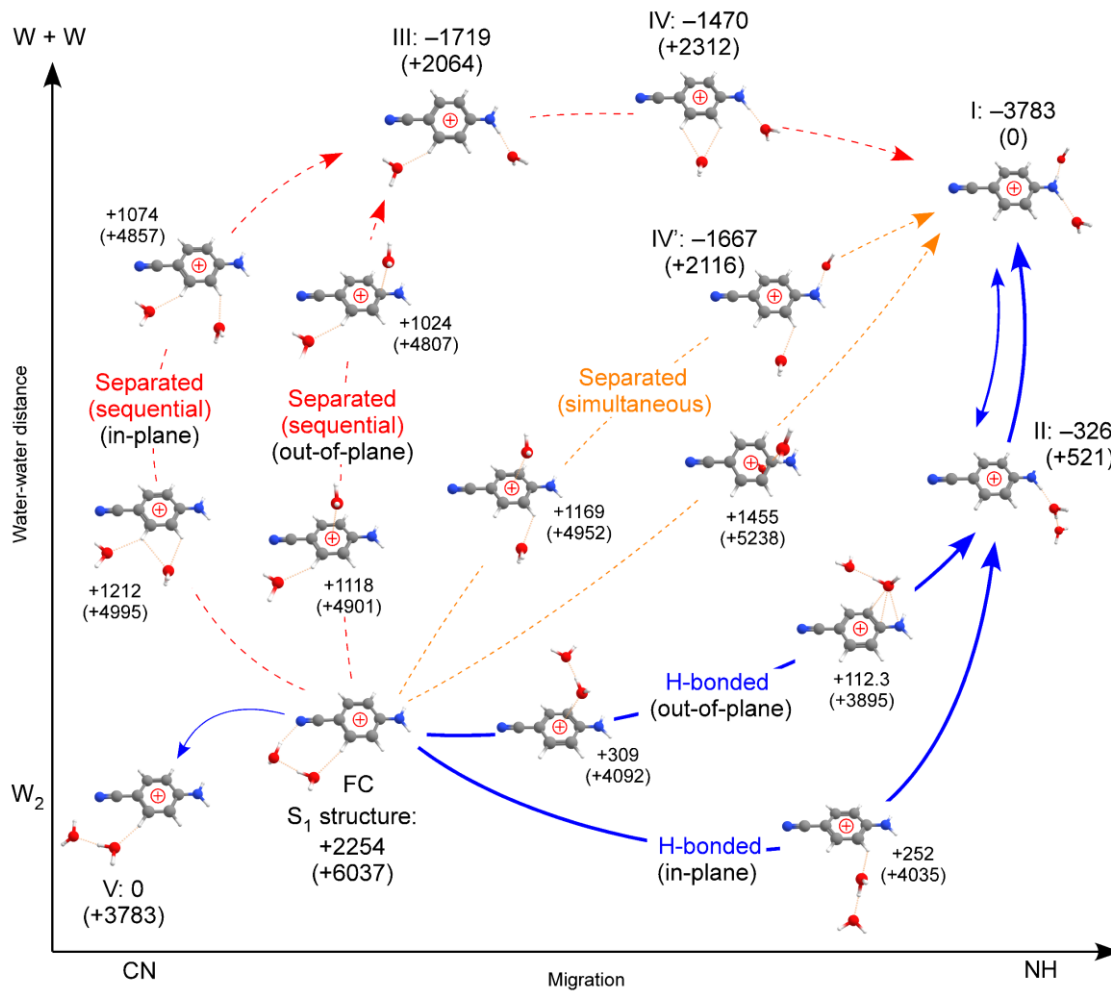


図3 4ABN⁺-W₂の水和構造変化に係わる構造とそのエネルギー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Matsuno Risako, Dopfer Otto, Fujii Masaaki, Miyazaki Mitsuhiro	4. 巻 -
2. 論文標題 Hydration rearrangement in the 4-aminobenzonitrile-(H ₂ O) ₂ cluster induced by photoionization: The effect of solvent-solvent interactions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202301128	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 Miyazaki Mitsuhiro, Sakata Yuri, Ono Megumi, Otsuka Remina, Ohara Ryuhei, Dopfer Otto, Fujii Masaaki	4. 巻 125
2. 論文標題 Isomer-Selective Spectroscopy and Dynamics of Phenol-Arn (n ≤ 5) Clusters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9969 ~ 9981
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.1c04815	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 該当する
1. 著者名 Miyazaki Mitsuhiro, Kamiya Tairiku, Wohlgemuth Matthias, Chatterjee Kuntal, Mitric Roland, Dopfer Otto, Fujii Masaaki	4. 巻 24
2. 論文標題 Real-time observation of photoionization-induced water migration dynamics in 4-methylformanilide-water by picosecond time-resolved infrared spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 73 ~ 85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP03327A	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 該当する
1. 著者名 Jouvet Christophe, Miyazaki Mitsuhiro, Fujii Masaaki	4. 巻 12
2. 論文標題 Revealing the role of excited state proton transfer (ESPT) in excited state hydrogen transfer (ESHT): systematic study in phenol-(NH ₃) _n clusters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3836 ~ 3856
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SC06877B	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 該当する

1. 著者名 Ishiuchi Shun-ichi, Kamizori Junko, Tsuji Norihiro, Sakai Makoto, Miyazaki Mitsuhiko, Dedonder Claude, Juvet Christophe, Fujii Masaaki	4. 巻 22
2. 論文標題 Excited state hydrogen transfer dynamics in phenol-(NH ₃) ₂ studied by picosecond UV-near IR-UV time-resolved spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5740 ~ 5748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp06369b	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 該当する

[学会発表] 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 湯汲 紫音、中島 梨々香、宮崎 充彦
2. 発表標題 MATI-IR分光法による4アミノベンゾニトリル-ArクラスターのAr原子移動反応の観測
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩田 健一郎、堤 拓朗、斉田 謙一郎、宮崎 充彦、武次 徹也
2. 発表標題 フェノール-アンモニアクラスターの励起状態プロトン共役電子移動ダイナミクスの解明
3. 学会等名 第23回理論科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松野 里早子、宮崎 充彦
2. 発表標題 光イオン化で誘起される4 アミノベンゾニトリル 水1:2クラスターの水分子マイグレーションの赤外分光による観測
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩田 健一郎、堤 拓朗、斉田 健一郎、宮崎 充彦、武次 徹也
2. 発表標題 On the fly MD法によるフェノール アンモニア系の励起状態反応ダイナミクス
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mitsuhiko Miyazaki, Haruki Ishikawa, and Masaaki Fujii
2. 発表標題 Real-time observation of twisted intramolecular charge transfer (TICT) and hydration dynamics in (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS)-water clusters by picosecond time-resolved IR spectroscopy
3. 学会等名 PACIFICHEM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩田 健一郎、堤 拓朗、和田 諒、斉田 健一郎、宮崎 充彦、武次 徹也
2. 発表標題 フェノール アンモニアクラスターの励起状態プロトン共役電子移動反応に関する理論的研究
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------