

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月12日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06028

研究課題名(和文) 時間・エネルギー極限分光の開発と溶媒再配向ダイナミクスへの分子論的アプローチ

研究課題名(英文) Development of a spectroscopy beyond the time-energy restriction and microscopic approach to solvation dynamics.

研究代表者

宮崎 充彦 (Miyazaki, Mitsuhiro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00378598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単独のレーザーでは実現困難なエネルギーと時間分解能の両立をナノ秒レーザーによる状態選択性とピコ秒レーザーによる時間分解能を組み合わせた新たな時間分解赤外分光法の開発と、その気相溶媒和クラスターの溶媒和ダイナミクスへの応用に成功した。

溶媒和構造変化ダイナミクスのメカニズムには溶質・溶媒相互作用ポテンシャルの形により、反発型と束縛型の大きく二種類に分けられることを明らかにした。両者とも振動エネルギー再分配が鍵となる役割を果たすが、そのエネルギーフローの方向が逆であることを明らかにした。さらに、両者は溶媒運動の速度に1000倍以上の差ができることもわかった。

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。

本研究で開発した時間・エネルギー極限分光法の開発と溶媒和クラスターへの適用は、一つ一つの溶媒分子の運動を区別して測定する手段を提供できる。この手法により得られる結果は、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。生体反応で重要であると予想されている特異的に強い相互作用を持つ溶媒分子の役割を理解するための基礎としても重要である。

研究成果の概要(英文)： In this work, a new time-resolved infrared spectroscopy that enables us to achieve picosecond time resolution and nanosecond energy resolution, utilizing pico- and nano-second lasers. This method was applied to solvated clusters in the gas phase to investigate solvation dynamics from individual molecular point of view.

It was clarified that mechanism of solvation dynamics is classified into two-cases; repulsive and attractive cases depending on the solute-solvent interaction potential. In both cases, intracuster vibrational energy redistribution (IVR) plays a key role. It is important, however, that the direction of the energy flow is opposite. It was also found that the solvation dynamics rate can change more than three-orders of magnitude for the two cases.

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 溶媒和ダイナミクス 分子分光

228

4-1 > 9

W/

26

W/

26

3? @

3 @ 1

W/

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

4) B

O 2

[c

W 2

0 b MG

ns UV-ps

UV-ps IR

2 b

KS

u 5 0

W 3(a)

& AA-H₂O

ns-ps-REMPI

KS 3

REMPI

6

(E) A

+ E

W KS

3(b)

7³ M

W

W 4

W KS

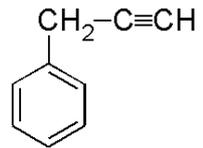
b 2 s

W KS

KS 7, 8

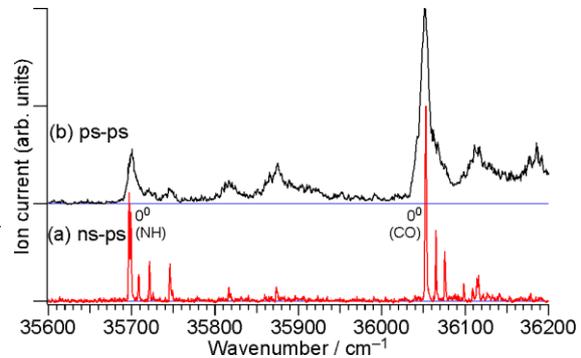
W KS

b 4) #



W 2 3-Q

Y -1-E



W 3 AA-H₂O b ns-ps-REMPI

ps-ps-REMPI

4mFA-H₂O(CO)

KS BCS

S₁ Δt = -3 ps

Δt = 1 ~ 3 ps

4mFA⁺b+ NH

NH S4b

Δt = 4 ps 3200 cm⁻¹

CO → NH

FA

AA b 2 s

6 u 1 5 9

MD 0 b

4-24

W/

8 4

6 S 4 b

5 k

6 b p 6

W/

3 F 4 8

5 GKS

OH

NH

5: 6

W/

& 5HI-H₂O

6 u 2 b KS

OH

NH

ImAc

4 b

W/

W/

W/

W/

W/

W/

7

W/

W/

W/

W/

W/

W/

W/

NH

OH

NH

OH

NH

OH

NH

6 G M

5 ns

OH

NH

OH

NH

OH

NH

OH

NH

OH

NH

2000 cm⁻¹

10 ps

5

4 C

648S430
)+0218C0bv0
 A 0/S6
 4i(680
 g-AC(E8b0
 60/S
 MXco066
 007e
 Svbf0S40
 6Su0S40M0
 05k0A
 & IVR0v~7VC040
 IOSu00Su00e
 c IVR0430
 v:MXc 5HI+-H2O 0bI0
 060e
 40Su04000
 0805k0
 IVR0M0u0
 400600
 060
 U0e IVR@6=0 AM0
 000S400Vd
 000000
 C30zm00S

RRKM #=1

FA⁺-H₂O

IVR @ 6=0 AM0

4-00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

00

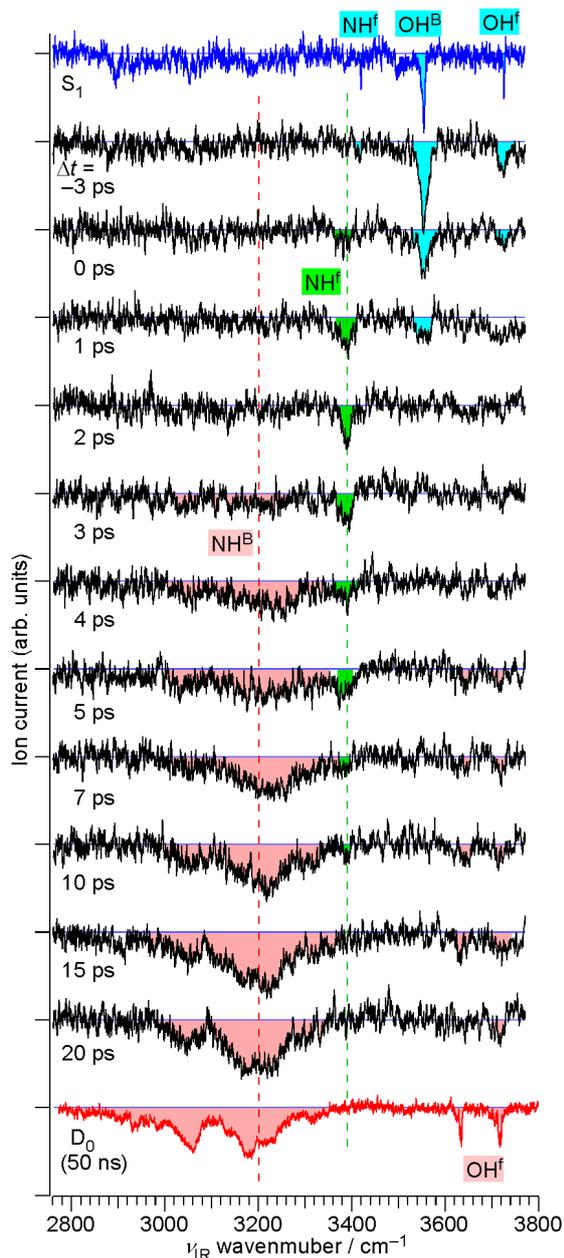
00

00

00

00

00



CT0A

CN CH

W 8 0KS0

W 4 4mFA+-H2O(CO)000

(0Ze0)

v 0

b0{

I - Py(0 60b

mC ? ~ \ ^ • \ †. I 0.

3 00=e

00e

00e

00e

00e

00e

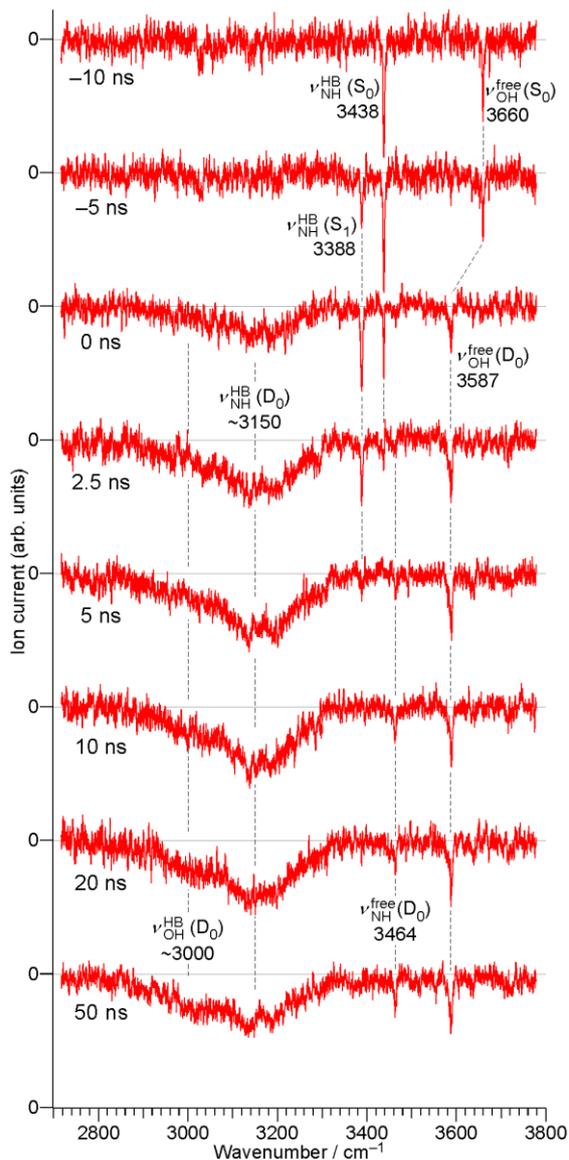
00e

00e

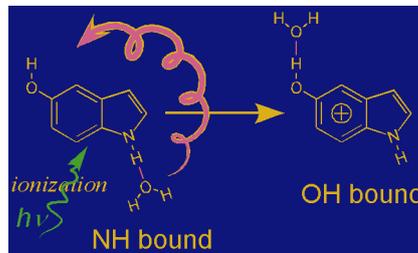
00e

00e

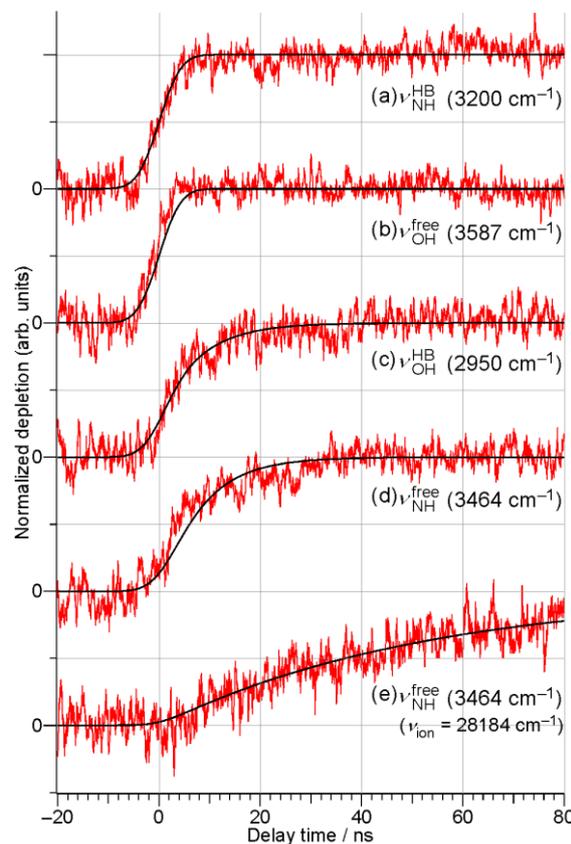
- 1) M. Miyazaki, A. Naito, T. Ikeda, J. Klyne, K. Sakota, H. Sekiya, O. Dopfer, and M. Fujii, "Real-time observation of the photoionization induced water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole-water cluster by time-resolved IR spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3079 (2018). 1w
- 2) M. Wohlgemuth, M. Miyazaki, K. Tsukada, M. Weiler, O. Dopfer, M. Fujii and R. Mitrić, "Deciphering environment effects in peptide bond solvation dynamics by experiment and theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22564 (2017). 1w
- 3) M. Miyazaki, Y. Sakata, M. Schütz, O. Dopfer, and M. Fujii, "Photoionization-induced π ↔ H site switching dynamics in phenol⁺-Rg (Rg = Ar, Kr) dimers probed by picosecond time-resolved infrared spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 24746 (2016). 1w
- 4) M. Miyazaki, Y. Sakata, M. Schütz, O. Dopfer, and M. Fujii, "Photoionization-induced water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole-water cluster by time-resolved IR spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, A0087 (2016). 1w



6 (a) $5\text{HI}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$

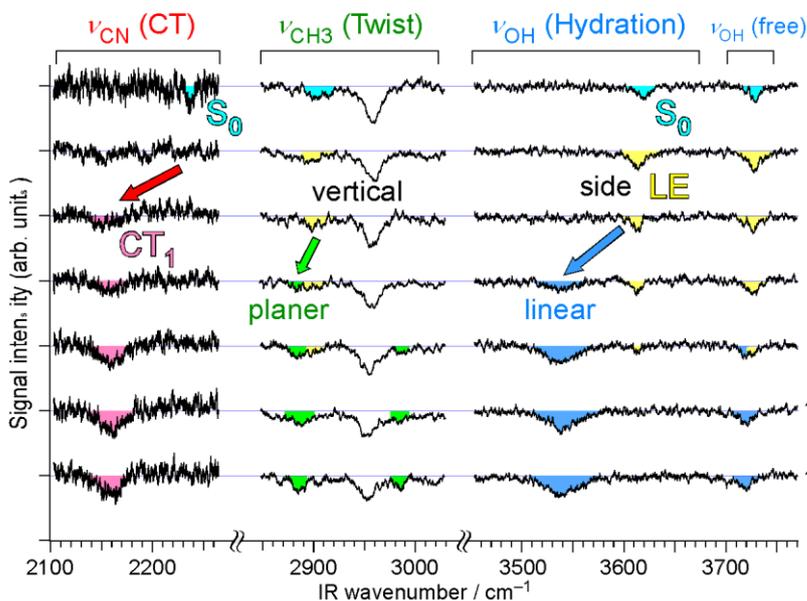


5 $5\text{HI}-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$

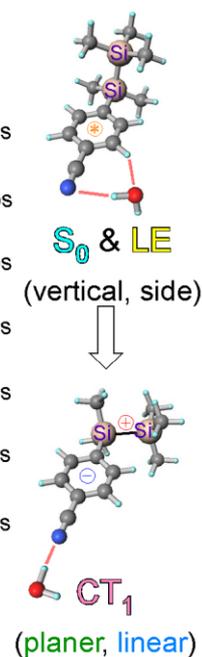


7 (a)-(d) $5\text{HI}^+-\text{H}_2\text{O}(\text{NH})$

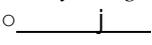
NH $\nu_{\text{ion}} = 30295 \text{ cm}^{-1}$ (330 nm)
 (e) NH $\nu_{\text{ion}} = 28184 \text{ cm}^{-1}$ (355 nm)



8 $\text{CPDS}-\text{H}_2\text{O}$



- 1) **(Invited)** M. Miyazaki, “Water migration dynamics in hydrated clusters -- Real-time observation by time-resolved IR spectroscopy --”, *International Symposium on Molecular Science - Physical Chemistry / Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry*, Mar. 18th (2019), Konan University, Kobe, Japan.
- 2) **(Hot topic presentation)** M. Miyazaki, A. Naito, T. Ikeda, H. Sekiya, J. Klyne, O. Dopfer, and M. Fujii, “Real-time observation of slow water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole–water cluster cation by time-resolved IR spectroscopy”, *Gordon Research Conferences: Molecular and Ionic Clusters 2018*, Feb. 26th (2018), Renaissance Tuscany, Il Ciocco, Italy.
- 3) M. Miyazaki, S. Matsuyama, H. Ishikawa, and M. Fujii, “Real-time observation of charge transfer dynamics in a (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane–water cluster by picosecond time-resolved IR spectroscopy”, *XVIII Time Resolved Vibrational Spectroscopy 2017*, Jun. 21st (2017), Churchill College, Cambridge, UK.
- 4) **(Invited)** M. Miyazaki, “Photoionization-induced water reorientation in the 5-hydroxyindole–water cluster –A challenge to real-time observation of slow dynamics–”, *The 20th East Asian Workshop on Chemical Dynamics*, Jun. 13rd (2016), National Sun Yat Sen University, Kaohsiung, Taiwan.
- 5) **(Invited)** M. Miyazaki, “Real-time observation of intramolecular charge transfer dynamics in the (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane–water cluster by picosecond time resolved IR spectroscopy”, *45th World Chemistry Congress (IUPAC 2015)*, Aug. 13rd (2015), BEXCO, Busan, Korea.

6)  α 10 G/Å **1A11** 2016° 9 v 13

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

<http://www.csd.res.titech.ac.jp/index.html>

<http://www.res.titech.ac.jp/news/research/>

4> 0)E

(1)2(*

2(18

8

8

8

8

8

□ 8□

(2)2* *

2(18

8