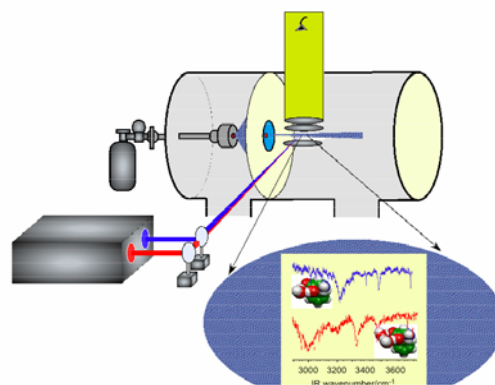


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-8. 分子クラスタの分光

概要（200字以内）

分子クラスタの構造決定に分光学的研究は欠かせない。波長可変レーザーと蛍光検出や質量選別イオン化法により、超音速分子線中の希薄な濃度の分子クラスタの分光が可能である。電子、振動、回転スペクトルの解析から分子クラスタの構造に関する分光定数が得られる。得られた分光定数と量子化学計算を併用することで、現在、中性のみならず電荷を持った比較的大きな分子クラスタの幾何構造が明らかにされつつある。



現状と最前線

分子クラスタは超音速分子線中の希薄な濃度でしか生成できないので、分子クラスタの赤外・可視・紫外分光は、輝度の高い波長可変レーザーと種々の高感度検出法を組み合わせで行われる。可視・紫外分光で主として用いられるものとして、レーザー誘起蛍光（LIF）法や共鳴多光子イオン化法が挙げられる。現在、分子クラスタの分光の主流は赤外分光と言っても過言ではない。分子種を選別しそれぞれの振動スペクトルを観測し、量子化学計算結果と対応させることによって分子クラスタの構造決定法が飛躍的に進歩している。赤外分光法としては、振動励起した分子クラスタをボロメーターで検出する方法や、可視・紫外レーザーと赤外レーザーを組み合わせた二重共鳴法、また電荷を持つクラスタでは、イオンの解離を利用した赤外レーザー多光子吸収解離法やメッセンジャー法が用いられる。赤外光源は、差周波法や光パラメトリック発生によりエネルギー分解能が高く（通常 0.1 cm^{-1} 程度）、かつ高輝度（1-5 mJ/pulse）のレーザー光源が主として使われている。以下に中性分子クラスタとイオンクラスタの赤外分光について説明する。

（1）二重共鳴振動分光法による中性分子クラスタの振動分光

赤外励起あるいは誘導ラマン過程での振動励起による基底状態ポピュレーション変化を、もう1台の紫外レーザー光でモニターする振動分光法である。ポピュレーションモニターには、レーザー誘起蛍光または共鳴イオン化法を用いる。この分光法の利点は、特定の分子種（異性体、クラスタサイズ）を選択して、それぞれの振動スペクトルを観測できることである。

(2) クラスターの解離を利用したイオンクラスター赤外分光

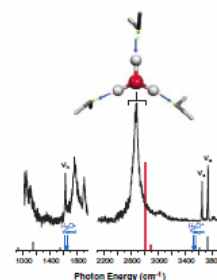
質量選別したイオンクラスターに赤外レーザー光で振動励起すると、赤外光エネルギーがクラスターの結合エネルギーより大きければ解離するか、さらに光子を吸収して多光子解離する。従って、解離によるイオンクラスターの減少か解離生成イオンをモニターしながら、赤外レーザー光を波長掃引すると赤外スペクトルが得られる。

中性分子やイオンクラスターを問わず、現在最も研究されている対象が水酸基やアミノ基を有する分子クラスターである。この理由としては、3ミクロン帯が赤外レーザー発生として比較的容易にできること、またこれらの伸縮振動が水素結合により大きくシフトし構造に敏感であることが挙げられる。なかでも水和クラスター、水分子クラスター、プロトン付加水分子クラスターの赤外分光が盛んに行われている。アミノ酸、ポリペプチド、核酸塩基を代表とした生体関連分子の水和クラスターでは、コンフォメーション特異的の反応や水和による双性イオン生成など、生体分子の基本的な性質が解明されつつある¹⁾。一方、プロトン付加水分子クラスターについては、質量スペクトル中の魔法数から示唆された $\text{H}[\text{H}_2\text{O}]_{21}^+$ カチオンが cage 構造であることが、東北大学のグループ²⁾と米国Yale大学のグループによる赤外スペクトルの観測から明らかにされ、Yale大学のグループはより広いサイズにわたってプロトン付加水和クラスターの赤外分光を行い、サイズによって Eigen 構造や Zundel 構造に構造が変化することをみいだした³⁾。このようなクラスターの研究で明らかにされた ion core 構造は溶液中においても確認されており、凝集相の構造解明に対するクラスター研究の重要性があらためて示された。

1) Ebata et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 4783 (2006)

2) Miyazaki et al. Science 304, 1134 (2004)

3) Headrick et al. Science 308, 1765 (2005)



将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

赤外分光を用いた生体分子およびその水和体の高次構造の研究。そのために、大きな生体分子を熱分解することなく超音速分子線中に生成できる手段の開発が必要不可欠である。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

内部温度を自由に变化できる分子クラスターの生成手段の開発とその振動分光。また、 1000 cm^{-1} の低波数領域まで波長可変な高出力赤外レーザー光源、あるいは非線形赤外発生結晶の開発。

キーワード

二重共鳴振動分光、水和クラスター、生体分子