

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	1-7-9. 分子クラスタの反応ダイナミクス

概要（200字以内）

分子クラスタの反応ダイナミクス研究は、気相化学と溶液化学を繋ぐ研究分野として位置づけられ、この10年間、溶液反応メカニズムの分子レベルでの解明に大きく貢献してきた。

今後は、生命現象に関わる、より複雑な反応過程を対象とするクラスタ反応の研究がますます進展すると同時に、ナノスケール分子系としてのクラスタ特有な反応ダイナミクスにも、実験・理論の両面から焦点が当てられるだろう。

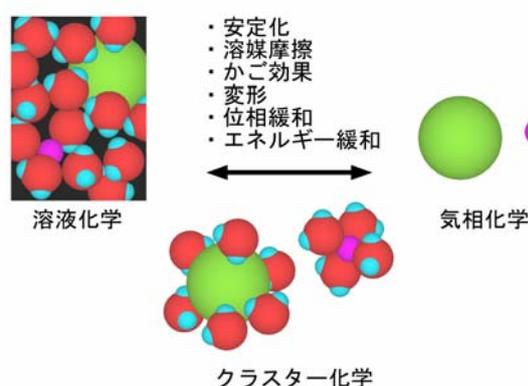


図1. クラスタ化学の位置づけ

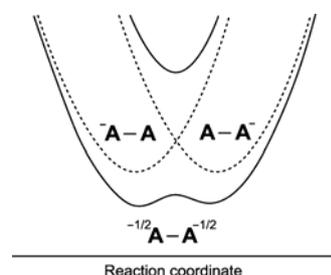
現状と最前線

分子クラスタは、凝縮相の一部を真空中に切り出したミクロスコピック系と見なせるが、孤立系であるために、気相分子を対象とする種々の実験手法を用いて、その構造やダイナミクスを追跡することが可能である。分子クラスタは、化学反応学の立場から見ると、溶液反応を気相反応動力学の精密さで調べ、その反応機構を分子レベルで解明するための格好のモデル系である。さらに、分子クラスタの最大の特性は「サイズ(集合数)」という、他の相(phase)には存在しないパラメータをもつことである。

このような観点から、分子クラスタの反応ダイナミクス研究の現状では、種々の溶液反応における溶媒効果(solvent effect)を分子レベルで理解することを目指した数多くの研究例がある[1]。それらの研究では、反応分子の周囲を少数個の溶媒分子が取り囲んだ「マイクロ溶媒和(microsolvation)クラスタ」を対象とし、分子1個のレベルで溶媒分子数(サイズ)を制御した条件下で  $S_N2$  反応の速度や光異性化速度に対する溶媒和の影響を調べることににより、溶媒の揺らぎなどの統計的な要因を取り除いた、溶質-溶媒間相互作用のみに起因する溶媒効果に関する情報が得られている。また、溶媒分子数を変化させた段階的な溶媒和(stepwise solvation)の影響を調べることににより、光解離フラグメントの再結合過程に対する「かご効果(Caging)」やプロトン移動・電子移動反応について顕著なサイズ依存性が見出されており、溶液反応における第一溶媒和圏の動力学的な役割が明らかにされつつある。

さらに最近では、生命現象に関する反応ダイナミクスの解明を目指して、生体分子を含むクラスター系を対象とする研究例も増えつつある。これらの研究で用いられる代表的な実験手法は、ピコ秒・フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ法と蛍光分光法・質量分析法・光電子分光法を組み合わせたレーザー分光法である。また、限られた個数の分子から構成された系を対象とすることから、実験と並行して非経験的な (*ab initio*) 量子力学計算や分子動力学計算による理論研究も活発である。しかし、実験・理論ともに、多くの研究例が簡単なモデル系を対象としていることもあり、溶液反応の实在系とより密接に結びついた研究の蓄積が今後の課題である。

上述の研究と対照して、分子クラスターに固有な反応ダイナミクスに関する研究にも焦点が当てられている。例えば、余剰電子を捕獲した分子クラスターに見られる、異なる電子状態をもち、エネルギーが近接した「電子構造異性体 (electronic isomers)」間のマイクロカノニカルな平衡条件下における異性化過程は、溶媒和による電荷の局在化と共鳴相互作用による電荷の非局在化が競合し、溶媒和構造の揺らぎによって電子移動が誘起される、謂わば Marcus 遷移状態がミクロスコピックに実現された系である (右図)。これらは、強い振電相互作用を伴う構造変化を起こす基本的かつ实在系として、ナノスケール分子系ダイナミクスの研究対象として注目されつつある。



[1] P.-Y. Cheng, J. S. Baskin and A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 150570 (2006).

#### 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

- 1) 反応分子の構造変化や遷移状態の構造をリアルタイムで捉え、反応を可視化する「構造ダイナミクス (structural dynamics)」の研究 (例えば、フェムト秒時間分解電子回折法のクラスター反応への適用など)
- 2) 種々の溶液反応種 (ラジカルイオン種など) ・ 生体関連分子を含むクラスター反応の系統的な研究
- 3) 強い振電相互作用を伴うクラスター反応ダイナミクスを取り扱う *ab initio* 分子動力学計算手法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 生命現象に関連した、より複雑なクラスター反応ダイナミクスの解明
- 2) 超大規模な *ab initio* 分子動力学計算手法の開発とクラスター反応への適用

#### キーワード

クラスター反応、ミクロ溶媒和、構造ダイナミクス、*ab initio* 分子動力学計算、電子構造異性体

(執筆者： 永田 敬 )