総説と解説

高分解能分子分光学の将来

Jon T. HOUGEN

Molecular Physics Division, National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, Maryland 20899, U.S.A.

(1994年11月30日受理)

The Future of High Resolution Molecular Spectroscopy

Jon T. HOUGEN

Molecular Physics Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899, U.S.A.

(Received November 30, 1994)

1. 序

分子分光学の色々な分野の最近の進歩についてまとめたレビュー記事は多数見られるので、今回は将来の発展について述べたいと思います。今回のような記事であると、勿論のことですが、個人的な意見や私流の一般化が多くなるのに対して、事実の記述は少なくなります。その上、この記事の言葉は、分かりにくいところを日本人に直してもらいましたが、やはり外国人用の日本語が残っています。少々変な日本語で済みませんが、日本人の悩みとアメリカ人の悩みを交換した例として ENJOY して下さい。

この高分解能分子分光学という分野には一定の性格があると言えます。「分子」分光学だから化学的な問題が中心で、物理学や生物学へは周辺の専門として寄与します。「高分解能」分光学だから測定精度は7~9桁に達して測定値はそのままでは32ビットの計算機ワードに入り切れませんが、しばしば役に立つ情報は最後の桁の中に見つかります。その結果として、紫外・可視・赤外の領域ではすぐに 10^{-2} cm^{-1} や 10^{-3} cm^{-1} (10^{-6} eV , 10^{-2} cal/mol) 程度の、マイクロ波の領域では $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ MHz}$ (10^{-10} eV , 10^{-6} cal/mol) 程度の細かい話になります。

この分野の道具を用いてどんなものが研究しやすいか

ということも、この分野の性格の一つです。高分解能分子分光学の場合は気相系が調べやすく、液体や固体の系、すなわち、日常生活で売買されている殆どの品物は直接には研究できません。それでも液体系あるいは固体系を構成している原子や分子の数個からなる小さな cluster を高分解能分光法で詳しく研究して、液体・固体の模型に必要なパラメータは得易いのです。高分解能分子分光学者の興味ある気相系として、星間空間、惑星大気、化学合成系、燃焼混合系、高温高圧水蒸気あるいはプラズマが挙げられます。ここでは、現在の科学研究資金援助政策を考慮して、これら興味ある系を応用に近い単語を用いて名付けたが、実際の応用ではどの系にも基本的な問題が含まれていることを以下に述べたいと思います。

化学物理学の中には、この分野と協力したり競争したりする相手分野があります。分光学的研究結果と *ab initio* 計算結果との間にはそんな関係があります。高分解能分光法での周波数測定と *dynamics* 法での時間測定の間にも同じような関係があります。現在少ない予算やボストの配分を討論するとき、協調より競争の方が強くなる傾向がありますので、分子分光学を応援する目的で、以下に高分解能分子分光学の特色を述べたいと思います。

この記事では主として化学の教育を受けた自分の研究

と経験に近いことを述べますが、それから遠いことにも触れたいと思います。したがって、関係するすべての参照論文は知りませんので、適当なものを探し出すことは大変面倒でまた危ない仕事ですから止めました。その代わりにその問題について私より詳しく知っている友人の名前を contact person としてできるだけ挙げます。

序を終える前に、私の日本との関係についても述べたいと思います。私は昭和53年7月、41才のときに初めて岡崎の分子科学研究所(分子研)を訪れ、9ヵ月間過ごしました。その後、昭和50年代の終わりまで毎年のように分子研に戻りましたが、共同研究の中心は次第に金沢大学(金大)へと移り、日本での基地は「三河」から「加賀」へと引っ越し、今では、NIST から金大へ通っています。この16年間に日本で多くの人に知り合いましたが、この記事の依頼主である小貫さんとは、珍しくアメリカのNISTで10年前に知り合いました。初めて岡崎を訪れた時以来、本当に沢山の日本の方に巡り会いましたが、私に民謡・長唄・演歌のような日本の音楽、日本海の刺身・浜松のうなぎ・岡崎の赤だし・納豆のような日本の料理などを紹介して下さいた多くの日本の皆様にお礼を述べたいと思います。

2. 星 間 化 学

一番大きな気相系は星間空間でしょう。勿論、高分解能分子分光学の立場から見ると星間空間での分光測定は「応用だけ」ですが、この応用は高分解能分子分光学の将来性のある3つの能力、すなわち、remote sensing能力、定性定量分析能力および詳細な識別能力を用いる大変よい例です。星間空間を観察する場合にはremote sensing能力が必須で、電磁放射を利用することしか出来ません。星間空間にある分子を同定したければ星間スペクトルを実験室で測定したものと比較することが必要です。間違った同定の可能性を小さくしたければ星間測定と実験室測定の間で精度の高い測定周波数の一致を確認すべきです。

今までに、約百個の星間分子が殆ど暗黒星雲の中や晩期星周辺部で見つけられました。そこにはよく解明されていないdust grainsも存在していて、可視光や紫外線は散乱されて通過できないので、測定できる波長領域はマイクロ波や赤外です。ダストによって光分解過程が抑えられますので、種々の分子を合成する化学反応が進行しています。反応を理解するために必要な温度分布や速度分布も分子発光・吸収線のDoppler shiftの測定や回転エネルギー準位への分布数の測定から得られます。例えばCH₃OHなどの分子メーザー放射やpumping機構

の解明も星間光化学の一部です。自分だけの意見かもしれませんが、分子分光学という分野がなかったなら、星間化学という新しい専門分野は生まれなかったでしょう。それでも、星間dust grainsの本質が未だ解明できない原因は、この固体微粒子に対しては高分解能分光法の詳細な識別能力を生かした研究ができないためです。

星間化学に関連して分子分光学を用いてやるべき研究として、これまで大きな成果を取ってきたマイクロ波及びミリ波分光測定のみならずの手法を用いて星間分子となる可能性がある不安定分子や負イオンのスペクトルを実験室で測定すること、および、鉄や他の金属化合物あるいは星間分子として数十年前には信じられなかったような複雑な有機化合物の測定・解析能力を改良することです。新しい方法を開発して、赤外の光源や検出器を改良できれば永久双極子モーメントを持たない星間分子も振動スペクトルにより観測できるようになります。このような分子の中にも星間化学に大きな影響を与えるものがある筈です。

日本人は星間分子分光学の分野で活発に研究しています。詳細をお知りになりたい読者のために、私が以前から知っている分子科学研究所の齊藤修二氏と野辺山宇宙電波観測所の川口建太郎氏のお二人の名前を挙げておきます。

3. 大 気 破 壊

もう一つの重要で高分解能分子分光学を応用できる気相系は地球大気です。これについて今一番興味のある二つの問題はglobal warmingと紫外線侵入です。この問題を解明するために現在提案されているモデルは流体力学、非平衡熱力学、化学反応などの方程式を含んでいて複雑で不完全なものであるし、測定は時間的にも地理学的にも足りません。また、以前に行われたように、ある特定の化合物を世界中いろいろな地点で長時間に渡って測定することもモデルの検査としては役に立たないようです。必要なのは、同じ地点・同じ時のすべての熱力学的パラメータや分子濃度の測定値です。この専門分野への高分解能分子分光学からの寄与は、やはり、その定性定量分析能力に基づいています。主に赤外測定になりますが、[O₃+ClO_x+SO_x+NO_x+C_xCl_yF_z+H₂O+太陽の紫外線]という系での数十以上の反応での中間体測定は一つの例です。

しかしながら、地球大気研究の場合は応用面だけではありません。Heat balanceの計算には地面から放射された赤外線が大気にどれだけ吸収されるかを精密に知る必要があります。これに関連して、地上大気圧力の下で

は吸収強度の大きな吸収線が重なっている「Q branch」には line mixing という現象が現れます。分子間の衝突は、通常は、スペクトル線幅を大きくするだけですが、この line mixing の場合は Q branch 中の遷移強度の移動をも引き起こします。放射過程にも state-to-state 移動確率にも衝突の影響が詳しく解っていないので、この現象の量子力学的な説明は未だ不完全です。これは放射と物質の相互作用に関する基本的な将来の問題と言えます。

大気の問題は全地球の問題ですから国際共同研究の場合が多いのですが、私の印象では、日本人は大気分光学分野では世界の舞台に主役としてはあまり登場していません。この分野の研究で活発な研究室の例として、パリ大学の J. M. Flaud のグループが挙げられます。

4. 化学反応

化学反応という主題は範囲が広いので、これに関連する中間体、錯体、および IVR という三つのことを別々に話します。さらに、ここからは視点を変えて述べて行きたいと思います。分子内の原子の平衡位置に依存する「分子構造」および原子の運動に依存する「エネルギー状態構造」について、詳細で extensive な信用できる情報を得るのにすぐれた方法として高分解能分子分光学を利用します。すぐれた方法とはいえ、残念ながら分光学的な方法だけでは、原子間隔に依存する一般的な多次元ポテンシャルは部分的にしか定められない場合が多いのです。

4.1 反応中間体

多原子分子中間体の分子構造は高分解能分子分光法により解明できるはずですが、比較的簡単な中間体でそれが出来ない場合もあります。エチル基 $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ はその例で、構造上の問題は C-CH_2 の部分が平面であるか否かです。現在の測定装置は、短寿命の反応中間体のスペクトル測定のためには検出感度が足りないことが度々ありますが、このエチル基の赤外スペクトルは実験ですでに得られています。渡れない関所は「理論的」なところですが、理論的な関所は、このラジカルの大振幅振動の内部回転・open shell の電子軌道角運動量・電子スピン・全体回転運動の間の相互作用を含む有効なハミルトニアンが未だ確立されていないことであると思います。

個人的な意見ですが、高分解能分子分光学の将来の仕事の一つは測定されたあるいはされそうな基本的な多原子ラジカル effective Hamiltonian をつくることです。つまり、ラジカルに現れる現象の物理的な効果を「理解」してから、その現象に適する座標系・近似・計算法など

を調べることです。複雑な場合が多いから、このような仕事は専門家の仕事であると考えます。

ここでエチル基の事情によく似た例として、一見簡単な CCH というラジカルを挙げておきます。このラジカルは4つのすばらしい研究室で測定されていましたが、そのスペクトルの解析はいまだに混沌としています。このラジカルでは、 $^2\Sigma$ 基底電子状態のすぐ上にある $^2\Pi$ 電子状態には Renner-Teller 効果が存在すること、さらにこの電子励起 $^2\Pi$ 状態と基底電子状態の励起 Π bending 振動状態との間に強い相互作用があることから Born-Oppenheimer breakdown を考慮した複雑なハミルトニアンが必要です。エチル基の場合と同様に、この場合も適当な effective Hamiltonian はまだつくられてはいません。

上に述べたような考え方に賛成でない人もいます。「すぐれた大型計算機を使えば直接に ab initio 法でそのような問題は解けるから effective Hamiltonian 法はもう役に立たない」と言います。しかしながら、複雑な多次元の量子力学的な問題の場合には、測定スペクトル線の帰属、すなわち、「遷移に関係する量子数など」を確実に同定するのに必要なだけの周波数精度は今でも10年経ってからも ab initio 法だけでは出せないと思います。

最近までのおよそ10年間で、多原子ラジカルを研究するグループの中で世界で一番成功を収めたのは廣田栄治先生の分子研のチームです。

4.2 錯体に起させた反応

超音速ジェットでは温度が数 K まで下がるので、弱い結合で結ばれた興味深い分子錯体ができます。Dynamics を研究する人がすぐに考えたことは、この分子錯体は衝突過程の真中の特別の oriented collision 状態であるということでした。錯体が二つの分子、例えば N_2O と HCl からつくられる場合を考えよう。この中の一つの分子、例えば N_2O に光を吸収させて解離を起こさせるとすると、イメージとしては、 N_2O という分子が O 原子を HCl へ鉄砲からのように発することにより $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ という反応が始まると考えるわけです。このモデルでは、 N_2O と HCl の錯体内の相対配置が分かりさえすれば、反応がどのような経路に沿って始まるかがわかることになります。

この比較的新しい専門分野は将来性があると考えます。高分解能分子分光学がこのような研究に与え得る寄与は反応出発点での錯体の平衡構造やその大振幅振動による歪みの解明です。技術が発展すれば、特定がよく解った状態へ励起をしたいという人も現れるはずですが、そ

うすると反応が激しくない出発点から始まるようにするでしょう。普通の光化学反応に似ているそのような場合には、錯体の励起状態の帰属の結果をも光化学者に渡さなければならないでしょう。

反応理論では反応過程の真中の transition state の構造は重要ですから、二つの reactants を含んでいる van der Waals 錯体、例えば $O_3-C_2H_4$ の構造がどの場合に、どの程度 transition state の構造に等しいかということはかなり面白い問題であると考えます。このような研究は始まったばかりであります。

錯体の平衡構造の研究は今迄殆どの場合がフーリエ変換マイクロ波分光装置で行われています。日本では遠藤泰樹氏と東京大学での彼のグループがそのような研究を活発に行っています。

4.3 IVR

光化学者の夢の一つは、複雑な合成反応を行わせるとき、分子内の切りたいと思う結合に光吸収によりエネルギーをつぎ込み、合成の道筋を支配出来るようにすることです。しかしながら、大抵の場合、多原子分子の一つの結合だけをレーザーで励起したとしても、分子が反応する前にそのエネルギーは選択した結合から分子の振動系のすべての自由度へと移動してしまいます。この bond specific photochemistry の夢を叶えさせなくする原因の一つであるこのようなエネルギー移動過程を Internal Vibrational energy Redistribution (IVR: 分子内振動エネルギー再分配) と呼びます。イメージとしては、励起された「discrete」状態からその周辺の quasi-continuous な「bath」状態へエネルギーが流れると考えられています。今までの IVR に関する大部分の測定は色々な緩和時間や quenching 時間などで、dynamics の研究を専門とする研究室で行われてきました。このような測定結果を詳細に説明する理論は未だ出来ていません。

これまで最も研究された統計的限界と言われる場合には、励起された discrete 状態、エネルギーが流れる bath の状態密度 (あるいは平均エネルギー間隔) および discrete 状態と bath 状態との間の平均相互作用の 3 つを考慮すべき重要な要素として理論を作り上げることができそうですが、純粋に統計的理論を用いるだけでは測定結果を説明出来ない場合が少なくありません。bath の状態密度を用いたとしても実際にはその状態間隔は一定ではなく、また、bath との相互作用についてもその平均値を用いるとしても実際にはすべての相互作用マトリックス要素は等しくはない事に問題があるのです。

分子内のエネルギー移動は一般的に光化学、光合成、

燃焼、細胞内酸化などにおいて重要な過程であるので、この研究は将来性のある専門分野であると思います。化学反応の立場から一番面白いのは状態密度が非常に大きくて状態間隔がエネルギーレベルの自然幅より小さいような領域ですが、そこでは連続スペクトルしか現れないので高分解能分子分光学は寄与できません。しかし、エネルギーがもっと低くて IVR がまさに起こり始めるようなエネルギー領域では、状態密度はもっと小さいから高分解能分子分光学的手法で研究する可能性があります。実際に、そのような測定が 5, 6 ヶ所で行われています。測定結果の報告によれば、1 本の強い遷移が現われるという予測に反して、10~30本の弱い遷移が現われています。この「line fractionation」という現象の解釈は、discrete 状態への一本の強い吸収線の強度が、discrete-bath 状態間の相互作用を通して、bath 状態へも配分されるというものです。従って、このような fractionated スペクトルを研究すれば bath 状態の性質も IVR 過程の要因となる相互作用についても解るようになることが期待できます。

IVR に関する分光学的研究にはチャレンジすることは沢山あります。振動量子数の v が高い状態に対する新しい考え方・取扱い方を探すべきです。Local mode formalism はその道程の一步ですが、chaos まで行かねばなりません。回転量子数の J が高くなれば Coriolis 効果が強くなりまた新しい取扱い方を探すことが必要になります。常温の IVR 過程の本質は振動だけで説明できるか、回転の Coriolis 効果も考慮する必要があるかが問題です。周波数の低い大振幅振動の内部回転モードなどは IVR の速度を100倍くらい増加させる大変大きな影響がありそうですが、定量的な説明は全然ありません。

一部の理論家是对応原理を適用しつつ古典力学の解析方法を上記の量子数の高い状態の問題に応用して試みます。量子力学的な解析よりも古典的な解析の方がやりやすく分かりやすいだろうとの期待がありますが、量子力学的な性質である波動性による tunneling や interference という現象は古典力学とはなじみにくいので期待通りゆくかどうかは未だ明らからないと思います。

IVR 過程は高分解能分光学の一部となりつつあるところなので、まだこの研究を行っているグループは少ないと思います。ここでは、活発に行っているチームとして、アメリカ Princeton 大学の G. Scoles と K. Lehmann の研究室の名前を挙げておきます。

5. 水の系

5.1 水 (気相)

水蒸気の赤外スペクトルを研究する必要はいまや全くないと考える人も多いかもしれませんが、高温高压水蒸気の応用分野を開発するために1万度という高い温度までの蒸気の性質を知ろうとしている人がいます。直接に測定しにくい条件下での熱力学的関数を分光学的定数から算出することが、度々行われていますが、水分子はquasi-linearという特別な場合なので、このような計算は出来ません。大雑把に言えば、以下のようになります。

エネルギーの低い状態では水分子はbentな分子として三つの振動自由度と三つの回転自由度を持っています。エネルギーが高くなると、直線状分子となり4つの振動自由度と二つの回転自由度を持つようになります。つまり、エネルギーが高くなるにつれて、一つの回転自由度が振動の自由度に移行してしまいます。このような状態では、勿論、Schrödinger方程式での振動・回転の分離が出来なくなります。具体的に言えば、慣性モーメントが最も小さいa軸の周りの回転に対応する量子数 K によるエネルギーの級数展開は集束しませんので、熱力学的関数を分光学的定数から算出するということは絶対に出来ないということです。もっと詳しく言えば、普通のエネルギー状態の K 依存性は $K^2 + \alpha K^4 + \beta K^6 + \dots$ で表せるが、水の場合は K が高くなるとエネルギーは大体 K^1 に比例するようになります。Time reversalという対称操作を考慮すると、 J_z のような奇数乗の角運動量成分はハミルトニアン関数に現れることは禁止されているので、分子分光学者は永年この問題が解決出来なくて困っています。

最近、フランスの理論家とロシアの理論家が「小さな喧嘩をするほど」異なった見解を学会で発表しました。物理的にどちらが良い方法であるかまだ分かりませんが、この二つの中のいずれかで良いということになれば、上に述べた理論上の問題の将来性はいささか失せてしまいます。いずれにしても、よりすぐれた方の方法をさらに改良したうえで、理論的結果と比較し得る高温の水のスペクトルを観測して帰属すべきでありましょう。

5.2 水 (液体)

高分解能分子分光学では液体そのままを研究することはできませんが、液体におけるclusterは詳しく研究できるはずで、その研究の結果から分子間の等方性および非等方性の力、clusterの解離エネルギー、大振幅運動のtunneling周波数などが得られ、液体の統計力学的

simulation計算に必要な入力定数の一部を与えます。詳細な情報が全く得られていない液体が多いので、将来性のある分野であると思います。

水の一番小さい錯体であるdimerは随分研究されています。平衡構造には、やはり化学者が長い間予想していた通りの一つの $O \cdots H-O$ 直線状水素結合が含まれていることがわかりましたが、その水素結合の解離エネルギーはまだ実験的に定められていません。ab initio計算によるとこの解離エネルギーには二つの異なった値が提案されています。Bending振動周波数よりやや大きいものと小さいものです。赤外吸収の感度がもう少し改良されて、bending振動吸収線幅が正確に測定できれば、解離エネルギーがbending振動周波数より大きい小さいかの識別が出来るはずで、

一方、tunneling運動について言えば、水素結合を切ったりつないだりする多次元のtunneling運動によって4個の陽子も4個の酸素上のlone pairも交代で水素結合に入ってきます。このtunneling運動はある程度研究されていますが、これは近似的には錯体内の化学反応過程であるので、より詳しく調べることが必要であると考えます。さらに、多次元的van der Waals運動並びに微小振動に依存する力場も、勿論、出来る限り正確に定めるべきでありましょう。そのためにH原子をD原子で置換した色々な同位体錯体も測定されていますが、定量的解析には到っておりません。

水 trimer の分光学的研究は始まったばかりですが、目指すところは明らかに見えています。Dimerとtrimerの精密に定められたpotential表面をab initio表面と細かい差まで見逃さずに比較すれば、3-body forcesは分子間potential関数にどのような寄与をするのかがわかるはずで、

5.3 Solvated イオン

$(H_2O)_n H^+$ あるいは $(H_2O)_n OH^-$ のような水溶液におけるイオンは質量spectroscopyで研究されていますが、その方法だと構造情報や内部再配置情報は得にくいのです。 $(H_2O)_n H^+$ の $n=2, 3, 4$ の錯体では低分解能振動スペクトルがありますが、その測定からも上記の情報は得にくいのです。この低分解能測定に用いたのと同じようなion trap法を使って高分解能スペクトルも観測してみましたが感度が足りないので解析できるようなものは取れませんでした。S/Nがあつて10倍くらい高くなればよいわけなので、遠からず $H_5O_2^+$ のきれいなスペクトルはどこかの研究室で観測されると思います。

化学の原理やab initio計算によると $H_5O_2^+$ の平衡構造は $H_2O \cdots H^+ \cdots OH_2$ で三つの大振幅振動が起きるはず

です。両方の $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+$ グループには酸素上の lone pair の交換によって NH_3 のような inversion があります。さらに、 $\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}$ 軸の周りに内部回転があります。この3次元 tunneling 問題のためにはかなり複雑なハミルトニアンが必要ですが、すでに別の分子のために作られたものがこの問題にも利用できるはずです。 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2$ の真中の H^+ を取り除けばこのイオンはヒドラジン (N_2H_4) のような形になります。後者の分子は安定なのでそのマイクロ波あるいは赤外スペクトルは取り易くて、10年も前にこの分子に対する effective Hamiltonian が作られ、次第に改良され、且つ、よく検証もされていますので、今は $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2$ の測定結果が出てくるのを待っているところだと思います。

もう一つの面白い問題を具体例を挙げて説明いたします。気相の NH_4Cl という分子の結合の仕方を考えると、ionic bonding ならば4つの N-H 距離はほぼ等しいのですが、covalent bonding ならば1個の H は Cl に近い所にあるはずです。マイクロ波吸収スペクトルの解析から定められた分子構造によれば NH_4Cl は covalent bonding の場合になります。一方、水溶液では NH_4^+ および Cl^- イオンとして存在していることから考えて、 $(\text{NH}_4\text{Cl}) (\text{H}_2\text{O})_n$ なる錯体でも n がある程度大きくなると NH_4Cl がイオン化すると思われますが、実際に n の値がどれだけになるとそのような事が起こるかという問題が現れます。 n が比較的小さい値から NH_4Cl のイオン化が起こるなら、このような問題も、近い将来、高分解能分光法を利用して詳しく調べることができます。

大振幅運動、量子力学的 tunneling、分子回転、群論等を考慮して N_2H_4 や H_5O_2^+ のような floppy な分子のための適当な effective Hamiltonian を作る研究をしている日本人として私の共同研究者の一人である金沢大学の大橋信喜美氏を挙げておきます。

6. 蛋白質の Docking

工業で利用される化学反応は度々高温で行われますが、生物では利用したい化学反応を体温のもとで行わせなければなりません。工業過程では効率が低い場合もありますが、生物では高効率で high specificity の反応が要求されます。生体内では、酵素などは常温で化学反応を行わせるために docking という原理を利用しているのです。イメージとしては二つの分子をそれぞれ船と波止場に対応させます。この場合、波止場に相当する分子は複雑な生体分子なので、波止場には特定の種類の「船」しか入って来れません。一度入れば特別な分子間力が働き、生物が行わせたい化学反応が起こり易くなります。

この現象のもう一つのイメージは英語で lock and key といいます。

このような反応過程は分子力学の立場からはあまり明らかではないと思いますが、これを詳しく分かってしようとしているのは薬品を作る会社です。問題は、先ず、どのような分子が治療したい病気に関係する最も重要な docking 過程に大きな影響を与えるか、次に、このような分子を効率良く合成するにはどうすればよいからです。最近、この二つの問題を ab initio 計算を利用して解いてみようとする人が製薬会社の中に増えてきて、このような問題を解くことが ab initio 法の一つの将来的方向になると考えられますが、やがては分子分光学からの寄与も要求されてくると思います。Docking のときに水素結合や内部回転の力によって生体分子には conformation 変化が多少起きます。しかし、十数個の原子からなる比較的小さい分子の水素結合や内部回転によるポテンシャル面を取り扱う場合には現在の ab initio 法の精度は少々不十分なので、大きな生体分子の計算には予想外の問題が現れる可能性があると思います。問題がありそのような場合には、小さな prototype のアミノ酸錯体などについて、ab initio 計算の結果と分光学的測定から得られた事実とを比較すればよいと思います。

7. Π 電子系での情報移動

有機化学では conjugated Π 系すなわち「 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 」のような一重結合と二重結合が交互に現れるような結合の系には特別な性質があって、 Π 電子は分子全体に拡がった軌道に乗って「情報」や「電荷」をある原子位置からかなり遠く離れた原子位置にまで伝えることができるという見方ができます。

芳香族炭化水素を例にとると、東北大学のチームの行った fluoro-toluene や cresol などの優れた研究は情報移動に関する分光学的研究の第一歩であります。メチル基 (probe group) の内部回転ポテンシャルが、 F 原子の置換位置「ortho, meta, para」にどのように依存するかが、さらに、電子状態にどのように依存するかということもこの研究グループによって詳しく調べられました。 F 原子とメチル基が離れている場合は F 原子の影響は空間を直接に伝わるのではなくて、 Π 電子系を介して伝わるのであると考えられています。

上記の情報移動過程に関する研究テーマは、装置の開発を行いつつこれからも続けるべきであると考えますが、もう少し先の将来を考えるならさらに細かい問題も研究しなければなりません。上に述べたような「置換原子はどこにあるか」というテーマに代わって、「多原子

置換基の『配置』は probe group のポテンシャルにどのような影響を与えるか」という生体分子にとって重要な情報移動過程も研究すべきであると思います。

高分解能分子分光学の寄与できる可能性を考えると、興味ある二つの基がそれぞれ大振幅振動を行っているときには、たとえそれらの間の配置の変化が起こらなくとも、それらの間の相互作用を研究することは充分意味のあることです。具体的な例として、かなり離れてはいるが π 電子系で結ばれている CH_3 -基と NH_2 -基を考えよう。 CH_3 基の内部回転ポテンシャルはどのように NH_2 基の反転運動に依存するかという問題を解くためには、高分解能スペクトルに現れるこの二つの運動の間の相互作用（摂動）の影響を詳しく調べるべきですが、このような現象を示す分子は大抵20~30個の原子から成る分子であるので、現在ある装置、ならびに理論的方法では不十分で、将来に残された研究テーマです。

8. 多原子金属クラスター

金属クラスターに関する高分解能分光研究は今まではほとんど報告されていませんが、この専門分野は将来性があると考えます。金属クラスター自体が面白いことは勿論ですが、その高分解能分光学的研究が実際に重要になるかどうかは、比較的小さなクラスターについて得られた知見が bulk 金属中の伝導電子に依存する性質を理解するためのヒントになるかどうかにかかっています。

三原子クラスター Na_3 の高分解能スペクトルは、現在研究中で、Jahn-Teller 効果や pseudorotation などのような複雑な現象を示しますが、ナトリウムは蒸発させやすく、 Na_3 は3電子システムとして取り扱えますので、比較的簡単な場合であると考えられます。数個の

d 電子を含み、蒸発させにくく、触媒過程に利用される遷移金属から成るクラスターを研究し始めるとき、このテーマに対する本当のチャレンジがスタートするといえるでしょう。

9. あとがき

人間は数万年前に火を発見しましたが、いまでも燃焼過程には不明の事があります。この例は私たちに高分解能分子分光学が現代科学の中に生き残る道を示してくれています。この分野の大発見であった量子分子論やアンモニアレーザーのようなことにはめったに出会いませんが、そのような事を期待しながらこの分野の特異性を生かしながら研究に取り組みばよいと思います。この高分解能分子分光学の特徴は精密測定、疑いの余地の殆どない量子力学的情報とこれに基づいた理解であるので、いままで述べてきましたように、結果を周辺分野に供給しなければなりません。ここ20年以上の間、高分解能分光学は世界の流行でなくなり、現在、専門家・基礎事実・基礎理論が少なくなってきて、Herzberg 先生の30~40年前の3冊の本の中にも専門研究雑誌の中にも書かれていないことを知りたくて困っている dynamics や ab initio の専門家から度々私のところに電話がかかります。特に、dynamics 研究で使われているレーザーは発展が目ざましく、dynamics の分野でも細かい回転状態の情報が興味を持たれるようになりました。とにかく、周辺分野のことなどお構いなしに誰の役にも立たないような研究を行うのではなく、新しい装置の組み合わせや手法を考え出して現在必要とされる分子情報を探すべきです。これから豊かな将来があることを期待しながら、私も自分の研究を続けたいと思います。