微視的溶媒和と気相クラスターの化学： 孤立分子と溶液との橋渡し

Microscopic Solvation and Gas-Phase Cluster Chemistry: Bridge the Gap between Isolated Molecules and Condensed Phase

富宅 喜代一

Kiyokazu Fuke

This paper reviews the spectroscopic research on the microscopic solvation of electron, alkali metal atoms, alkali-earth metal ions, alkali-like hypervalent radicals, and biological molecules in relation to widely-spread chemical and biological phenomena in solution. Motivation for this research is to understand how the properties of molecular clusters vary as a function of size, particularly the stepwise development of condensed phase attributes, thus allowing us to bridge the gap between isolated molecules and solution. These studies revealed the elemental processes of solvation phenomena. Alkali atom systems show how the solvated electron forms in small clusters and the role of solvents. Alkali-earth atom systems provide us the answer to the ultimate question how the solvent controls the oxidation modes of metal ions. In particular, the hypervalent radicals, which are the phantom species both in the gas and solution phases, behave like alkali atom and play the key role in many chemical reactions.

Keywords: solvated cluster, solvated electron, alkali atom, alkali earth atom, biological molecular ion

1. はじめに

1970 年後半まで気相クラスターの研究は、主に質量分析技術を用いた熱力学的諸量の研究に留まっていた。また「クラスター」で検索しても、金属錯体化学の情報しか出てこなかったことを記憶している。しかし、1980 年前後に波長可変レーザーが普及し、またパルス超音速冷却法¹や多光子イオン化法の導入と相俟って、分光学的視点での研究が大きく進展してきた。さらにレーザー蒸発法の導入を含めた新しいクラスター生成法が種々開発され²、周期表のほとんどの元素を含むクラスターの生成が可能になり、物質の中間相としての物性の究明と新規物質の探索の視点から研究が活発に行われるようになった。

筆者がクラスターの研究に接し始めたのは、1981 年に慶応義塾大学理工学部が創設された際、茅幸二先生に助手として呼んで頂いた時である。それまで大学院では長倉三郎先生のもとで気相有機分子の真空紫外分光、結晶の反射分光や二光子吸収分光の研究等を進め、その後金沢大学の伊藤道也教授の研究室では溶液のレーザー分光に携わった。ここでは高感度吸収分光法として注目され始めていた熱レンズ効果を用いて新たな過渡分光法を確立し³、一重項酸素の緩和や光化学反応へ応用した。このような研究経緯は、その後の孤立分子と凝集相の橋架けを目指したクラスター研究に密接に繋がった。茅先生が慶応大学に移られる際に

準備された実験装置は、波長可変レーザーと超音速ジェット分光装置であった。検出法として多光子イオン化法に注目され四重極質量フィルターを準備されたのは、その後のクラスターの研究の展開に非常に有効となった。当時はジェット冷却で生成したファンデルワールス錯体のケイ光分光の研究が盛んになりつつあり、国内でも活発な研究が始まっていた。しかしサイズを選別したクラスターの分光研究は国外でもまれで、特に溶媒効果に関連した研究は芳香族化合物と希ガス分子のクラスターの蛍光励起法による研究に限られていた⁴。我々は質量選別したクラスターの分光を始めるに当たって、水和水数の段階的な変化に伴うフェノール分子の水和構造の変化を二光子共鳴イオン化法による電子スペクトルの測定で調べた。この研究は現実的な極性分子の溶媒和の問題に分光手法を用いて立ち入ったクラスターの初めての研究と記憶している^{5,6}。また反応の溶媒効果を気相からアプローチするため、金沢大学伊藤研究室のセミナーで紹介された溶液中での 7-アザインドールのプロトン移動反応を想起し、ジェット中での二量体の反応を研究することにより、プロトン移動の振動モード依存性を見出すと共に水和水過程の検討を進めた⁷。

1989 年に分子科学研究所に転勤して約半年間は、この当時ようやく市民権を得たクラスターの研究が今後どのように展開していくのかを考える良い機会となり、近視眼的で

はあったが未開拓な領域について思いめぐらした。1983年の国際集会で Smalley の講演に刺激を受けて慶応大学で立ち上げた金属クラスターの研究は、応用も含め発展の可能性の高いものであった。しかし、1986年夏にゴードン会議で Smalley に再びお会いして、その足で研究室を訪問させて頂いた時の衝撃が記憶にあり、躊躇した。当時、Rice 大学ですでに大規模な飛行時間型光電子分光装置や反応解析用にイオンサイクロトロン共鳴質量分析装置が稼働し始め、また C₆₀ の詳細な分光研究も始めておられ、新たに分け入る余地がないように思えた。他方、レーザー蒸発法で生成する多様な金属原子やイオンの溶媒和クラスターは、基礎的ではあるが多くの化学現象の微視的解明を目指す上で重要な対象となると考えて、過去の文献を調べ直した。金属イオンの溶媒和クラスターの研究は1970年代に始まっており、主に熱イオン放出で生成したクラスターの熱力学量の測定が詳しく行われていた。しかし、分光手法を用いた研究は、Farrar らの Sr⁺ と NH₃ のクラスターの研究のみであった⁸。このような背景で、分子科学研究所では金属クラスターの研究はシリコンクラスターの研究に留め⁹、主にレーザー蒸発技術を生かした金属原子やイオンの溶媒和クラスターの研究を進めた。クラスターの研究は装置開発が基本となるが、幸い近藤保先生の薫陶を受けられた美齊津文典氏に加わって頂き、光解離分光装置を立ち上げた。この装置を用いて、溶媒和電子や金属イオンの酸化反応との関連で、アルカリ原子やアルカリ土類金属イオンの溶媒和クラスターの分光学的検討を進めた。またクラスター中の溶媒和電子の構造を調べるために光電子分光装置を製作し、アルカリ金属原子を含む負イオンクラスターの分光を進めた。当時、慶応大学におられた岩田末廣氏と橋本健朗氏も同時期に金属原子や金属イオンのクラスターの研究を開始されており、理論家と共同で研究を進めクラスターの新しい研究の流れにささやかながらも貢献できた。

1995年に神戸大学に移ってしばらくは分子研時代のテーマを完成させるため、金属イオンの溶媒和の実験を進めると共に、溶媒和の動力学的側面を探るためフェムト秒レーザー分光の研究を進めた。また1998年に新たに溶媒和研究の最重要課題である生体分子の水和過程に注目した研究を始めた。当時、すでに生体分子の質量分析に利用されていたエレクトロスプレーイオン源を新たに分光実験に導入するため、光解離分光装置を野々瀬真司氏の協力を得て開発した。研究支援制度の無い大学で装置開発を進める困難はあったが、生体関連分子やタンパク質イオンの紫外可視分光が可能となった。また溶媒和の特性である構造揺らぎをクラスターからアプローチするために、クラスターの課題として残されていた温度の特定と制御の問題に取り組んだ。このため多極子イオントラップ技術を導入し、温度可変光解離分光装置を製作した。石川春樹氏の協力で赤外分光実験も可能になり、ペプチドイオン等の溶媒和構造の検討を

進めた。しかし、多数のコンフォメーションを取りうる溶媒和クラスターの構造を的確に決めるのは、赤外分光を含めた従前の実験法だけでは理論計算の支援を得ても限界があることを改めて感じた。この限界を懸念しクラスターの構造の新しい分光手法として後述の気相イオンの NMR 分光法の開発を着想したのは分子科学研究所在任中であった。しかし NMR 検出原理を実験可能なものに仕上げるのに時間を要し、2007年に科学技術振興機構の支援を頂けるようになり具体的に実験に入った。超伝導磁石や NMR プロローブの設計から始め分子イオンの極低温冷却技術の開発を行い、現在、分光法の完成を目指して研究を進めている。

以下ではクラスターを用いた微視的溶媒和過程の研究について我々の研究を中心に結果を紹介させて頂き、今後のクラスター研究の展望についても少し触れたい。

2. 溶媒和電子の初期生成過程：電子・アルカリ金属原子の微視的溶媒和

溶媒和電子は古くから溶液中の最も基本的な化学種として非常に詳しく研究されてきている。しかし、これらの研究は主に溶液や固体中の非常に複雑な相互作用の環境で行われており、まだ電子の溶媒和構造についてすら統一的理解が得られていなかった^{10,11}。この溶媒和電子の性質を系の簡単なクラスター中で調べることにより、生成過程やミクロな溶媒和構造とダイナミクスがより詳細に解明できると期待される。この観点から、極性溶媒分子からなるクラスターに電子を付着させた負イオンクラスターやイオン化エネルギーの低いアルカリ原子等と溶媒分子との混合クラスターの生成過程と電子構造および電子緩和ダイナミクスの研究が進められてきた。ここでは、溶媒和負イオンクラスターの今までの研究について簡単に振り返り、次に筆者らが進めた溶媒和アルカリ原子クラスターの研究を紹介する。

2.1 溶媒和負イオンクラスター

溶媒和電子の微視的な構造と電子状態の理解を深めるため、水やアンモニアのクラスターに電子を付着した負イオンクラスターの生成方法が開発され、電子付着のしきいサイズが詳しく調べられている^{12,13}。またクラスター内での電子の存在状態と結合エネルギーの情報を得るために、光電子分光の研究が行われてきた。この実験ではサイズ選別した負イオンクラスターにレーザー光を照射して脱離する光電子の運動エネルギーを測定し、電子の結合エネルギーを求めている。この実験法では断熱的な電子親和力に較べより大きな垂直電子脱離エネルギー (VDE) が測定される。Bowen らは (NH₃)_n⁻ について n = 41–1100 で VDE を測定し、この値を誘電体球モデルを仮定して n^{-1/3} (クラスターを球形と仮定した半径 R の逆数) に対してプロットすることにより直線関係が得られることを示した¹⁴。この直線を n =

∞ に外挿して得られる VDE (∞) 値は 1.25 eV と求まり、液体中の溶媒和電子の光電子放出のしきい値 [1.45 eV¹⁵] とほぼ一致すると報告している。次に述べる水クラスターと比べ、VDE が連続的にバルク値に漸近する事実から、電子はクラスター内で液体中と同様に NH₃ 分子に取り囲まれて安定化していると結論した。

Bowen らは (H₂O)_n (n = 11–69) についても同様の測定を行い、良い直線関係を示す結果を得ている (Figure 1)。VDE 値のプロットから VDE (∞) 値を 3.3 eV と見積もり、水の光電子放出のしきい値の予測 (3.2 eV) と一致することを示した¹⁴。(H₂O)_n 内での余剰電子の存在状態は Quantum Path Integral 法を用いた理論計算で予測が試みられており、サイズが小さい場合は電子がクラスター表面に結合した表面状態として主に存在し、サイズが大きくなると水溶液中と同様のクラスター内部に局在化した内部状態に移行すると報告されていた¹⁶。(H₂O)_n の光電子スペクトルのさらに詳しい測定がその後 Neumark らにより行われており¹⁷, Figure 1 にその結果をまとめて示す。彼らはクラスターの生成法を工夫することにより、もう一種類の異性体を見出している。先に見出されていた異性体 I は比較的温度の高いクラスターに相当し、水の再配向を伴った電子付着により Bowen らと同様の高い VDE (3.3 eV) に収束する結果を得ている。新たに見出された異性体 II は VDE (∞) 値が 1.6 eV と見積もられ、比較的温度の低いクラスターに相当する再配向エネルギーの小さな準安定種と説明されている。これらの結果は、最近、トラップを用いてアニーリングした後、極低温に冷却した (H₂O)_n の光電子スペクトルの測定によって確認されている¹⁸。また最近、液体ジェット中の溶媒和電子の光電子分光により VDE (∞) 値 (3.4 ± 0.2 eV) が実測され、クラスターの結果とより精度の高い比較が可能になってきている^{19,20}。今後、さらに大きなクラスターの光吸収スペクトル等の研究を通じて負イオンクラスター中で

の電子の存在状態や溶媒和構造の情報を得ることにより、溶液中での溶媒和電子の理解がさらに深まると期待される。

2.2 溶媒和アルカリ金属原子クラスター

溶媒和電子の研究は、液体アンモニアにアルカリ金属を溶かした際に青色の溶液を生じる現象が見出されたのが契機となった (Wyle, 1864 年)。この現象はその後詳しく研究され、アルカリ金属原子が希薄溶液中で自発的にイオン化し、溶媒和金属イオンと同時に近赤外波長域に吸収を有する溶媒和電子が生成するためと理解されている。この現象を想起すると溶媒和電子の研究のクラスターからのもう一つのアプローチとして、中性金属原子を含む溶媒和とクラスターの研究が考えられる。バルクの現象から類推すると、小さいクラスターでは金属原子は溶媒分子と van der Waals または弱い共有結合的な相互作用をされると考えられる。しかし、金属原子のイオン化ポテンシャルが低く、またサイズの増加と共に溶媒クラスターの電子親和力が増すため、イオン対型の相互作用が優勢となる。さらに最終的にはバルクで見られる溶媒和金属イオンと溶媒和電子に分離した状態に移行すると予測される。このクラスターの研究は、溶媒和電子の生成と金属の溶解現象の素過程を段階的に捉えることができ、また対イオンの存在下での溶媒和電子の溶存状態を明らかにするという点で実験的に興味深い。また理論的にも、金属イオンと溶媒分子間の多体相互作用や非常に広がった軌道をもつ電子と溶媒との相互作用を正確に記述するという点で重要である。この観点から、ピックアップ法により生成した中性の Li²¹, Na²² や Cs 原子²³ を含む水やアンモニアのクラスターについて、光イオン化過程の研究が Hertel や我々のグループより行われた。

Figure 2a と 2b は、アルカリ原子の水とアンモニアクラスターについてそれぞれイオン化ポテンシャル (IP) の測定結果をまとめて示しており、前記の誘電体球モデルに基づいて IP を $n^{-1/3}$ に対してプロットした結果である。Figure 2a に示すようにアルカリ原子–水クラスターの IP は n の増加とともに減少するが、 $n \geq 4$ では一定値となる異常なサイズ依存性を示す。また $n = \infty$ の外挿値は Li, Na, と Cs でそれぞれ 3.12, 3.17, 3.10 eV と求められており、前述の水負イオンクラスターの VDE (∞) 値 (3.3 eV) や、バルクの水の光電子放出 (PET) の実測値 (3.4 ± 0.2 eV) と良く一致する^{19,20}。

一方、アルカリ原子–アンモニア系の IP は Figure 2b に示すように n の小さいところでは変動するが、サイズの増加と共に比較的単調に減少し液体アンモニアの PET 値 [1.45 eV¹⁵] と非常に近い値 (1.47 eV) に収束する^{21–23}。従って、水とアンモニアの両方の系でクラスターの IP の外挿値は、中心金属の種類に依らず溶媒の種類で決まるという興味ある傾向を示す。この IP のサイズ依存性とアルカリ金属原子のクラスター内での存在状態を検討するために、橋本氏と

Figure 1. Vertical electron binding energies of (H₂O)_n clusters (blue: ref. 14; red: ref. 17) as functions of $n^{-1/3}$. The light blue points mark the binding energies of interior and surface electrons in the liquid¹⁹.

Figure 2. Ionization potentials (IPs) of (a) $M(\text{H}_2\text{O})_n$ and (b) $M(\text{NH}_3)_n$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) plotted as a function of $n^{-1/3}$. IPs of the Li and Cs systems are cited from ref. 21. For comparison, IPs of Na clusters cited from ref. 22 are also plotted. The result of the least-squares fitting for $\text{Li}(\text{NH}_3)_n (n \geq 5)$ is also shown by the dotted line; the extrapolated value for $n \rightarrow \infty$ is 1.47 eV.

諸熊氏は *ab initio* MO 法を用いて $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^- (n \leq 6)^{24}$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n (n \leq 6)^{25}$ の幾何構造と電子構造の計算を行っている。Na-NH₃ 系では IP と直接関係する一電子占有軌道 (SOMO, Na 3s 軌道が主成分) は、 n の増加と共に大きく拡がり第二層の NH₃ 分子とも相互作用するため、IP は単調減少の傾向を示すと説明している。

このようにして溶媒和アルカリ金属原子の電子構造の理論的計算が詳しく行われてきているが、実験は IP の測定に限られていた。クラスター内での金属原子の溶存状態をさらに詳しく調べるために、我々は、 Li^- や Na^- イオンを含む水やアンモニアのクラスターの光電子分光の研究を行った^{21,26}。アルカリ金属原子は正の電子親和力を有するため、レーザー蒸発法と超音速自由噴流法を組み合わせることにより、金属原子を含む負イオンクラスターが容易に生成される。この負イオンクラスターと中性金属原子を含むクラスターの構造が類似している場合、光電子スペクトルの測定より終状態に相当する中性クラスターの基底状態と電子励起状態の情報が直接得られる。Figure 3 は $\text{Li}^-(\text{D}_2\text{O})_n (n =$

Figure 3. Photoelectron spectra of $\text{Li}^-(\text{D}_2\text{O})_n (n = 0-10)$, collected using a photodetachment energy of 3.50 eV (ref. 26). The spectra are normalized at the peak of $2\text{S}-1\text{S}$ transition.

1–10) の光電子スペクトルを電子結合エネルギーに対してプロットした結果を示している²⁶。(質量分離を容易にするため H_2O の代わりに D_2O を使用) Li^- イオンの 0.62 eV と 2.47 eV のピークは、それぞれ $\text{Li}^-(2\text{S}) - \text{Li}^-(1\text{S})$ と $\text{Li}^-(2\text{P}) - \text{Li}^-(1\text{S})$ 遷移に相当する。クラスターのスペクトルの大きな特色の一つは、 $n = 1-4$ の中性基底状態への遷移に相当する第一ピークが $\text{Li}^-(2\text{S}) - \text{Li}^-(1\text{S})$ 遷移に比べ低エネルギー側にシフトする点である。この結果は、 $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ が中性クラスターと同様に $\text{Li}-\text{O}$ 結合で安定化した類似の構造をもつことを示しており、また負イオン状態よりも中性基底状態の方がより強いイオン性の結合で水和され安定化が大きいことを示している。 $(\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_n [\text{M} = \text{Cl}, \text{Na}]$ 等の負イオンクラスターでは水分子は M^--H 結合で安定化し、中性状態では逆に $\text{M}-\text{O}$ 結合でクラスターを形成するため、光電子スペクトルは n の増加と共に高エネルギーシフトす

る²¹⁾。これらのクラスターの構造は *ab initio* 計算により検証されている²⁶⁾。二つ目の特色は、Li (²P) 由来の中性励起状態に相当する二番目のピークがサイズの増加と共に非常に大きく低エネルギーシフトし、 $n = 4$ では中性基底状態とのエネルギー差が 0.91 eV まで下がる点である。この変化は Figure 2 で見られるイオン化エネルギーの急激な減少と符合しており、 $n = 4$ で第一溶媒和殻が満たされることを示している。観測された励起エネルギーの大きな減少は溶媒和殻の閉殻に伴って中性原子がクラスター内で崩壊し、2s 価電子が Li⁺ の深い σ -ロン場から水分子に移動し水和電子様の浅い場に捕捉されるようになることを直接示している。この変化は SOMO 分布の理論計算により確認されている²⁶⁾。また Figure 3 に示す $n \geq 5$ の光電子スペクトルでは、中性の基底状態への第一ピークが高エネルギー側にシフトし始め、 $n = 10$ では $n = 4$ に比べ 0.2 eV 以上シフトする。このブルーシフトは、水分子が第二溶媒和圏に水素結合し始めると負イオン状態と中性状態の構造の差が大きくなることを示しており、クラスターの表面に電子が局在化し始めることを示唆している。この結果と関連して $n = 8$ の水和構造と SOMO 分布の *ab initio* 法による計算が橋本氏らにより行われており、最安定構造として 4 個の水分子が O 原子側から Li⁺ に配位し、この水分子に残りの 4 個の水分子が水素結合して第二水和殻を形成する構造が見出されている。電子はこの第二層の水分子に水素結合で捕捉され、クラスター表面に局在化した二中心のイオン対状態を形成すると報告している²⁷⁾。このイオン対生成の理論的予測は上記のスペクトルの高エネルギーシフトと符合している。また前記の水和アルカリ原子クラスター ($n \geq 4$) の IP が中心金属原子に依らず一定となる現象は、クラスター表面で局在化した電子がイオン化されるためと考えられる。この場合、電子は表面の数個に限られた水分子上に捕捉されるため結合エネルギーはサイズが大きくなっても変わらず、また金属イオンのクーロン場は間に入った水分子に遮蔽され種類に依存しなくなることが予測され、実測の IP の振る舞いと一致する。

M⁺(NH₃)_n (M = Li, Na) の光電子スペクトルにおいても、中性基底状態 (²S) への遷移に相当するピークが n の増加と共に低エネルギー側にシフトする傾向が見出されており、陰イオンクラスターよりも中性クラスターの方が溶媒和による安定化が大きいことが明らかになっている²¹⁾。また、中性励起状態 (²P) はサイズの増加と共に大きく安定化し、特に Li-NH₃ の系では基底状態とほとんど縮重するような大きな変化が観測された。このようなアルカリ原子の電子構造の大きな変化は、前記の理論計算で予測されている n の増加に伴う SOMO の拡がりや符号化しており²⁵⁾、最外殻の s 電子がクラスター内に非局在化し、金属原子が溶解する様子を示していると考えられる。前記の水の系と比べアンモニアの系の大きな相違は光電子スペクトルが $n \geq 10$ まで

徐々に低エネルギーシフトする点であり、IP がサイズの増加と共に一様に減少する事実とよく相関しており、その差異は以下のように定性的に理解される。水分子は強い水素結合ネットワークを形成し、クラスター内での自発的イオン化で放出された電子を数分子で安定化するため、わずかに 4 個のサイズで変化が飽和する。他方、アンモニア分子は負の電子親和力を有し¹²⁾ 分子間相互作用も非常に弱いため、イオン対状態を形成後も光電子スペクトルに見られるように電子の安定化にさらに多くの溶媒分子を要する。このため IP も一様に減少すると解釈される。上記のアルカリ原子のクラスター内での溶解過程は、その後、Na(NH₃)_n の吸収スペクトルの測定によっても確認された²⁸⁾。また、Na₂²⁹⁾ や Na₃³⁰⁾ を含むクラスターについても同様の研究を行い、金属原子二量体や三量体のクラスター内での溶解過程を実験と理論の両面から検討した。

以上のようにアルカリ原子を含む溶媒和クラスターの研究により溶媒和電子の生成初期過程が溶媒分子数をパラメーターとして解明されてきている。特に上記の光電子分光法による研究は「クラスター内での金属原子の溶解の現場」を観測した初めての例であり、第一層の溶媒分子の配位ですでに溶解が進み電子の溶媒和による安定化が始まるのが明らかになっている^{21,26,31,32)}。最近ではアルカリ原子を含むクラスターの IP は、アンモニアで 1500 分子³³⁾、水では 200 分子³⁴⁾ におよぶ大きなクラスターの測定が行われ、前記の負イオンクラスターの VDE (∞) 値との比較から、対イオンの影響が議論されている。このようにして 1990 年代初頭に始まったクラスターをモデルとした溶媒和電子の研究は現在でも活発に行われており、さらに最近の研究は文献 35, 36 を参照して頂きたい。特に水クラスター内での電子の溶媒和構造を含めた結合形態については、まだ今後の検討課題として残されている。

3. アルカリ土類金属イオンの溶媒和一酸化反応の微視的機構

上記の溶媒和電子の問題と密接に関連した金属イオンの酸化還元反応を含む溶媒和過程は、溶液化学の重要課題として古くから研究されてきており、また最近でも化学反応を含む溶媒和ダイナミックスの実験的および理論的研究が活発に進められている。これらの研究では、金属イオンの周りの溶媒和構造や金属イオン-溶媒分子間の動的相互作用に関するより精密な情報が必要とされている。クラスターを用いた研究では、気相金属イオンに溶媒分子を一個、二個、三個と段階的に配位させ、その構造と反応性を調べることができる。また、系が簡単なため *ab initio* MO 計算が直接適用でき、溶媒和の基本的な相互作用のより詳しい理解を得ることができる。このような観点から溶媒和金属イオンクラスターの研究はクラスター研究の当初から進められてきたが^{37, 38)} 初期の研究は高圧質量分析法³⁹⁾ や衝突

誘起解離法⁴⁰を用いた熱力学的諸量の測定に限られていた。しかし、クラスターの高濃度生成技術や分光技術が未開発で分光学的研究が困難であったため、溶媒和現象を微視的に解明していく上で重要な溶媒和金属イオンの電子構造や反応を含む緩和過程の情報が欠落していた。1990年代に入り分子線や質量分析技術の進歩と相俟って、溶媒和金属イオンクラスターの分光学的研究の展開が可能になりつつあった。筆者らはこのような背景のもとで、イオン源としてレーザー蒸発法を用いたピックアップ法を導入するとともに、新たに反射型飛行時間質量分析器を組み合わせた光解離分光装置を開発して分光学的研究を展開した。ここでは我々の研究を中心に溶媒和金属イオンの電子構造や酸化反応過程の研究について述べ、最近の分光研究の進展についても触れる。

3.1 溶媒和金属イオンクラスターの幾何構造と電子構造

近紫外や可視領域に吸収線を有する金属イオンを核とした溶媒和金属イオンクラスターの光解離分光により、金属イオンの電子構造と配位する溶媒分子の構造や電子移動等の段階的な変化を捉えることが期待される。Farrarらは電子移動を伴った金属イオンの溶媒和過程を調べるため、熱イオン放出により容易に生成されるSr⁺イオンと水やアンモニアとのクラスターの光解離分光の研究を進めていた⁸。我々はアルカリ土類金属の一価イオンで電子構造のより簡単なMg⁺とCa⁺イオンに注目し、溶媒和クラスターの幾何構造と電子構造の研究を進めた。これらのイオンに注目したもう一つの大きな理由は、気相では一価イオンの溶媒和クラスターが安定に生成でき、このイオンから出発してクラスター内での酸化還元反応の検討が可能となる点である。この節ではMg⁺とCa⁺の溶媒和構造と溶媒和に伴う電子構造の変化について紹介する。

Figure 4aにレーザー蒸発法で生成したMg⁺(H₂O)_nクラスターのTOFスペクトルを示す⁴¹。クラスターは、ノズル出口で水クラスターとの衝突反応により次のように生成される。

この反応の生成物はFigure 4bで詳しく示すように、 $n \leq 5$ と $n \geq 15$ では主生成物としてMg⁺(H₂O)_nが、 $6 \leq n \leq 14$ では脱水素反応の生成物[MgOH⁺(H₂O)_{n-1}]が見出された。この非常に特異的な生成物分布は多くの研究者の注目の的となり、その後の溶媒和金属イオンの分光学的研究の発展の引き金となった⁴²⁻⁴⁴。この生成物のswitching過程については、次節で述べる。

Mg⁺(H₂O)_n ($n \leq 5$) に解離光を照射すると次式のような反応が進み、水分子の蒸発過程(3)と同時に

Figure 4. Typical time-of-flight mass spectrum of the nascent cluster ions produced by laser vaporization (a) and the relative abundances of the Mg⁺(H₂O)_n and MgOH⁺(H₂O)_n ions estimated from the mass spectrum (b)⁴⁵.

クラスター内反応(4)が起こり、フラグメントイオンとして酸化物に相当するMgOH⁺(H₂O)_{n-1}も検出される。これらのフラグメントイオン信号の総和を励起波長に対してプロットすることによりMg⁺(H₂O)_nの光解離スペクトルを測定した。Figure 5はその結果を示しており⁴⁵、 $n = 1$ では、Mg⁺イオンの共鳴線付近の28300, 30500, と38500 cm⁻¹にそれぞれ²B₂(pπ_y), ²B₁(pπ_x)と²A₁(pσ)状態への遷移が観測される。また $n = 2$ では、吸収帯がさらにレッドシフトする。 $n = 3$ では、 $n = 2$ の高エネルギー側の吸収帯が大きくレッドシフトし、幅広い1本の吸収帯として観測される。また、 $n = 4$ と5では、配位水の増加にも拘わらず $n = 3$ と同様のスペクトルを与える。 $n = 1-5$ の実測のスペクトルは、非経験的計算による遷移強度と遷移エネルギーの計算により良く再現する^{45, 46}。Figure 6にMg⁺(H₂O)_nの理論計算により得られた最安定構造を示す⁴⁵。Mg⁺(H₂O)₃では、Mg⁺に約90°のO-Mg-O角で3つの水分子が等価に結合するC₃構造をとることが予測される。 $n = 4, 5$ では、4番目と5番目の水分子が $n = 3$ の水分子に水素結合で配位した(3+1)と(3+2)構造をとると予測された。実測スペクトルとの比較により、水分子数が5個以下のMg⁺(H₂O)_nでは、Mg⁺イオンはsp混成し、第一水和殻は3分子で閉殻

Figure 5. Photodissociation spectra of $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$). The intensities of the spectra are normalized at their peak positions⁴⁵. The arrow indicates the position of atomic transition.

Figure 6. Calculated most stable structures of $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$) optimized with the SCF/6-31G [SCF/6-31G*] method⁵⁶.

となると結論される。この構造では Mg^+ の3つの3p軌道と水分子の相互作用が等価になり、スペクトルは分裂の無い1本の吸収帯として観測されている。また、 $n=4, 5$ のスペクトルで見られるように、第二層の水分子と Mg^+ との相互作用は弱く、イオンの電子構造に大きな変化を与えないことがわかる。ここで明らかになった $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 4$) の水和構造は、その後赤外分光により確認されている⁴⁷。

Ca^+ イオンでは基底準位 (2S) と 2P 準位 (25300 cm^{-1}) の間に 2D 準位 (13700 cm^{-1}) が介在するため、 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の電子スペクトルのサイズ依存性は Figure 7 に示すように Mg^+ の場合と異なり、また後述のように励起状態の緩和過

Figure 7. Photodissociation spectra of $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ with $n=1$ to 6⁴⁸. These are obtained by plotting the total yield of the fragment ions as a function of photon energy. The intensities of the spectra are normalized at the peak positions. The arrow indicates the position of atomic transition.

程や光解離過程も大きく異なる⁴⁸。 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ 錯体は、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ と同様に C_{2v} 構造をとることが予測され⁴⁹、スペクトルは遷移エネルギーを除いて Mg^+ の系とよく対応する結果が得られた。 $n=2$ のスペクトルは $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figure 5) と異なり、 $^2E(p\pi)$ 状態への遷移が 20000 cm^{-1} 付近に非常に強く観測され、 $sd\sigma$ 混成により最安定構造 ($\text{O}-\text{Ca}^+-\text{O}$ 角が 180°) が D_{2d} 対称性になるという理論的予測⁴⁹が検証された。またサイズの大きなクラスターでは吸収帯が低エネルギー側に大きくシフトし、 $n \sim 6$ で 9000 cm^{-1} 付近に収束する傾向がみられ、第一水和殻が閉殻になる様子が実験的に確認された⁴⁸。 $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ について岩田氏らは *ab initio* 法を用いた構造計算を行い、第一水和殻が5~6個の水分子で閉殻になることを見出しており⁵⁰、上記のスペクトルの傾向と一致している。

上記の $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の大きなスペクトルシフトの理解を深めるために、水分子に比べイオン化ポテンシャルの低いアンモニア分子を溶媒分子として選び、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-4$) の光解離スペクトルを検討した⁵¹。 $n=1$ と $n=2$ の光励起では、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と同様に蒸発過程と水素原子の脱離した反応生成物 ($\text{MgNH}_2^+(\text{NH}_3)_m$) が主生成物として観測された。特に $n=1$ では NH_3^+ が生成物として検出され、 $\text{Mg}^+(^2P)$ 励

Figure 8. Photodissociation spectra of $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-4$)⁵¹. The intensities of the spectra are normalized at their peak positions. The bars in the spectra indicated the calculated transition energies and intensities for each size. Optimized geometries of three lowest-energy isomers for $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$ calculated at the MP2/6-3111G(d,p) level are also shown.

起状態に近接した電荷移動状態が存在することが明らかになった。これらの解離生成物をモニターして得られた光解離スペクトルを Figure 8 に示す。 $n = 1-3$ のスペクトルは $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の結果と酷似した結果が得られ、 $\text{Mg}^+(^2P)$ にアンモニアが N 原子から直接配位することにより励起状態が分裂してシフトする様子を示しており、図中で棒線で示すスペクトル強度の理論値とよく対応している。しかし、 $n = 4$ のスペクトルは $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と類似して 10000 cm^{-1} 付近に大きく低エネルギーシフトし、4 個目の NH_3 分子も Mg^+ イオンに直接配位することが明らかになった。このスペクトル変化を説明するために理論計算を行い、図中に示すように $n = 4$ の最安定構造として結合エネルギーのほぼ等しい 4 配位の C_{2v} (4a) と Td (4b) 構造の異性体を見出した。一方、 20000 cm^{-1} より高波数側にも吸収が観測され、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ で見られた (3 + 1) 構造 (4c) の異性体も少量ではあるが混在していることを示している。この溶媒和構造は、後に行われた IR 分光の測定により確認された⁵²。

Figure 8 で見られる $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ の $^2P-^2S$ 遷移の大きな低エネルギーシフトは Figure 7 に示す $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ でも見られ、 $\text{S}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n \leq 4$) についても観測されている⁵³。また前記の $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ や $\text{Li}^+(\text{NH}_3)_n$ の光電子スペクトルでも観測されており、溶質に依存しない共通の現象である。この $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ のスペクトル変化を説明するために、基底状態での Mg^+ イオン上の 3s 電子の動径分布を計算した。この結果、孤立イオンで $1.61 \text{ \AA}$ の半径が Figure 8 のスペクトルの最長波長のピークに相当する Td 構造 (4b) のクラスターでは $3.53 \text{ \AA}$ と求まり、N 原子で配位した NH_3 分子の水素原子の外側まで

3s 電子が広がっていることが明らかになった。この結果より、前記のアルカリ原子と同様に一価のアルカリ土類金属イオンも水やアンモニアのクラスター内で自発的にイオン化し、最外殻電子が金属イオンから溶媒分子の外側まで移動した一中心イオン対状態に移行するため、主に溶媒に配位した電子の吸収を反映した異常に低エネルギーシフトしたスペクトルを示すと結論した⁵¹。

以上のように、金属イオンの共鳴線をプローブとすることにより溶媒和構造の情報が得られ、また $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ も含め直接配位する溶媒分子の数が 5 個または 6 個以上になると、一価のアルカリ土類金属イオンは溶媒分子への電子の移動を伴って、二価の酸化状態の前駆体に相当する一中心イオン状態へと移行する傾向を示すことが明らかになった。

他方、金属イオンの溶媒和構造と相互作用のより精密な情報を得るために、高分解能分光が重要となる。(1:1) 錯体の回転準位を含めた分光測定は、最近、ジェット冷却した $\text{Mg}^+-\text{H}_2\text{O}$, Mg^+-CO_2 , $\text{V}^+-\text{H}_2\text{O}$, V^+-CO_2 や Mg^+-H_2 について詳しく研究されている⁵⁴。

3.2 溶媒和金属イオンの光解離過程と金属イオンの酸化反応のサイズ依存性

アルカリ土類金属元素は溶液中では二価イオンが最安定であるが、前節で示したように気相溶媒クラスター中では一価イオンが安定に生成される。この一価の溶媒和アルカリ土類金属イオンは酸化反応の中間体に相当する準安定状態であり、スペクトルのサイズ依存性で見られるように容易に一中心イオン対状態への移行の傾向を示す。また Mg^+ と $(\text{H}_2\text{O})_n$ の反応は Figure 4 のように MgOH^+ の生成を含む非常に特異的な反応生成物のサイズ依存性を示すことが明らかになった。これらの結果を統一的に理解するために、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の光解離反応および簡便な交差分子線法を用いた $\text{Mg}^+(\text{Ca}^+)$ と $(\text{H}_2\text{O})_n$ の衝突反応を検討した。

前記のように反射型 TOF 質量分析器を用いた光解離実験では、光吸収の情報と同時にフラグメントイオンの分岐比が測定でき、光解離過程の詳細について情報が得られる。 $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) の光解離では、前記のように水分子の蒸発過程 (3) と水素原子の脱離を伴ったクラスター内反応過程 (4) が競合して起こる。光解離反応のサイズ依存性の詳細な検討の結果、クラスター内での配位水の増加と共に蒸発過程が抑制され、 $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ が主生成物になることが明らかになった。

また Figure 4 ではノズル出口での $\text{Mg}^+(\text{Ca}^+)$ と $(\text{H}_2\text{O})_n$ との衝突反応の生成物の質量スペクトルを示したが、この条件では励起状態の金属イオンが反応に寄与している可能性がある。この問題を避けるため、簡便な交差分子線法により基底状態の金属イオンを選別して反応させた結果、Figure 4 と同じ生成物分布を示すことが実証された⁵⁵。これらの結果をもとにして $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{MOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ の結合エネルギー

Figure 9. Hydration and reaction energies of $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ in kcal/mol, with correction for the zero-point vibration energy. The dotted lines are the hydrogen elimination energies of $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. The arrows are the hydration energies of $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$.

ギーの理論計算を行い、Figure 9の結果を得た⁵⁶。この図で見られるように、 MgOH^+ の水和エネルギーは Mg^+ に比べ約1.6倍大きく、 $n \geq 5$ では $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ と $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の基底状態がエネルギー的に入れ替わり、 $\text{Mg}^+ + (\text{H}_2\text{O})_n$ 反応の生成物が入れ替わるしきいサイズと一致している。この結果は、 $n \leq 4$ のクラスターでは MgOH^+ を生成する水素原子脱離反応に光励起を必要とするが、 $n \geq 5$ では熱的に反応が進行することを示している⁵⁵。 $\text{Ca}^+ - \text{H}_2\text{O}$ 系においても同様の生成物のswitchingが見出されており、しきいサイズは計算結果と一致することが岩田氏らにより確認された⁵⁰。これらの結果は一価金属イオンが、水和水数の増加と共により安定な酸化数の高い水酸化物イオンに移行することを示している。

この反応のもう一つの特徴は、Figure 4のように $n = 15$ 付近で二番目の生成物のswitchingが観測される点であり、サイズの大きなクラスターでは MgOH^+ 生成反応が抑制され $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のみが観測される。前記の $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ でもswitchingが観測され、少し小さい $n = 13$ 付近で生成物が入れ替わりが起こる⁵⁵。この二番目の生成物交替は、これらのクラスターがサイズの増加に伴い大きなスペクトルシフトを示す点や水溶液中で Mg^{2+} が安定である事実より、水クラスター内で水素脱離反応が次第に抑制され、より酸化数の高い Mg^{2+} と電子が別々に水和した二中心のイオン対状態に移行することに起因すると結論した⁵⁵。このイオン対状態 $[\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]$ は金属イオンから水への電荷移動で生成するため、IPの小さい金属イオンほどサイズの小さいクラスターで生成することが予測される。実測の生成物交替サイズが Mg^+ と Ca^+ のIP（それぞれ15.0と12.9 eV）の傾向と一致する事実もまたイオン対状態の生成を示唆していると考えられる。最近、Beyerらはこの生成物のswitching機構を明らかにするために、FT-ICRセル内に $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を捕捉して O_2 や CO_2 との反応を調べ、 $n \geq 20$ では $(\text{H}_2\text{O})_n$ と類似の反応を観測しており、上記の我々の結論を支持している⁵⁷。

以上のようにして、溶媒和アルカリ土類金属イオンでは、サイズの小さいクラスター内で MgOH^+ イオンの生成を伴った酸化反応が容易に進行する。またサイズの大きなクラス

ターでは、第一章で述べた溶媒和アルカリ原子の場合と同様の周りの水和水への価電子の移動が起こり、バルク溶液中と同様に二価のイオン状態に移行することが明らかになった。この結果は溶媒分子数に依存して酸化モードの交替が観測された初めての結果であり、上記のクラスターが溶液中の金属イオンの酸化還元反応の格好のモデルとなることを示している。これまでの研究で金属イオンの酸化還元反応の微視的機構が明らかになってきたが、さらに重要なクラスター内での電子の溶媒和と水素脱離反応の抑制機構の関係の理解がまだ課題として残されている。脱離反応は Mg^+ イオンの水分子への挿入過程で進行すると予測され、上記の周りの水分子への電子の移動過程を含めると、競合する二つの過程のバランスで反応が進行すると推測される。この競合過程は溶媒和構造の揺らぎの影響を受けることが予測され、溶液中での酸化還元反応の動力学的機構と密接に関わると思われる。この課題を解決するために $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n > 15$)や $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n > 13$)等の吸収スペクトルや緩和過程等のさらなる分光学的検討が必要である。その結果、溶液内での酸化還元反応の中間体に相当するイオン対状態の発生過程を的確に捉えることができ、溶媒分子の揺らぎを含めた酸化反応ダイナミックスの微視的理解がより深まると考えられる。

4. 超原子価ラジカルの生成ダイナミックスと溶媒和

H_3O^+ や NH_4^+ ラジカル等の超原子価ラジカルはアルカリ原子と等電子構造を有し、水やアンモニア分子に水素原子が付着することにより生成する(H_3O^+ 、 NH_4^+ 核を3s電子が周回する電子構造に相当する)。また溶液中や生体分子中に広く存在する RH_2O^+ や RNH_3^+ イオンの電子再結合過程でも容易に生成する化学種である。このため溶液中での溶媒和電子やアルカリ原子の反応に密接に関連し、星間分子として、また固体表面の反応や生体分子イオンの反応等、非常に広範な反応の中間体として介在することが指摘されてきた⁵⁸。これらのラジカルの溶媒クラスター内での安定性と電子状態の情報は、ラジカルの溶液中での溶存状態や反応中間体としての役割を理解する上で重要となる^{59, 60}。特に NH_4 ラジカルは1981年にHertzbergにより分光学的に観測されて以来⁶¹、ラジカルの特性について実験および理論的な研究が進められてきた。中性化イオンビーム法により $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の安性が半定量的に検討され、サイズの増加と共により安定になることが指摘された⁶²。またナノ秒およびフェムト秒レーザーを用いたアンモニアクラスターの光イオン化過程で NH_4 が介在することが確認され、活発に研究が行われてきたが^{63, 64}、ラジカルの安定性を含めた特性についてまだ詳しい情報が得られていなかった。このラジカルは指向性の強い水素結合で溶媒和が進行し、前記のアルカリ原子の溶媒和との比較においても非常に興味深い。このような背景で、我々はアンモニアクラスターの光イオ

ン化で生成するラジカルの生成ダイナミクス、基底状態の寿命や励起状態の緩和過程をナノ秒およびフェムト秒レーザーポンプ-プローブ実験により調べた^{65,66}。他方、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ のイオン化ポテンシャル (IP) と吸収スペクトルを測定することにより、クラスター内でのラジカルの電子状態の溶媒効果を精査した⁶⁷⁻⁷⁰。またラジカルの反応中間体としての役割の理解を深めるため、メチルアミンについても、同様の検討を行った⁷¹⁻⁷⁴。ここでは紙面の都合で、 NH_4 に限って我々の研究を中心に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ラジカルの物理的、化学的性質と溶媒和の特徴を述べるとともに、 H_3O ラジカルの研究の現状についても触れる。

4.1 NH_4 ラジカルの生成ダイナミクスと寿命

アンモニアクラスターはイオン化過程が最も詳しく研究されている例の一つで、ナノ秒レーザーを用いた二光子イオン化過程で、主に $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ が生成し、サイズの小さい $(\text{NH}_3)_n^+$ も非常に弱いながら生成することが知られていた。またナノ秒ポンプ-プローブ実験により $(\text{NH}_3)_{n-2} \cdot \text{NH}_4$ が確認され、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ は次式の過程 (5) と過程 (6)、(7) で生成

すると美齊津氏らにより提案されていたが⁶³、イオン化の詳しい機構と $(\text{NH}_3)_{n-2} \cdot \text{NH}_4$ の生成ダイナミクスについては未解決であった。我々はこのラジカルの生成機構、電子構造と安定性及び電子緩和機構を明らかにするため、生成過程と特性や緩和過程を系統的に検討した。Figure 10 は 197 nm と 263 nm のフェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ-プローブ曲線を示す⁶⁵。 NH_4^+ イオンをモニターした場合は、Figure 10b に示すように励起関数に近い非常に速い減衰とその後の 13 ps の時定数の非常に遅い減衰が観測された。 $t = 0$ 付近の強いピークは主にアンモニア二量体の励起状態を介して過程 (5) により生成する NH_4^+ の時間変化に相当する。比率が低く立ち上がりが見えないが、この過程と並行して励起二量体の解離反応で生成する水素原子が隣の NH_3 と結合して過程 (6) により NH_4^+ が生成する (< 0.6 ps)。さらに時間が経過すると NH_4 が水素原子の解離により 13 ps の寿命で崩壊していくことが明らかになった。この実験結果のもう一つの大きな特徴は、Figure 10d で見られるように、 $(\text{NH}_3)_2^+$ の曲線にはアンモニア二量体の励起状態の失活に相当する早い減衰と重なって、同じ時定数の立ち上がり成分が観測される点である。この立ち上がりを示す化学種はナノ秒レーザーを用いたポンプ-プローブ実験でも観測され、プローブ光の波長と時間掃引により 3.79 eV の IP を有し、寿命が数百 ps の新しい反応中間体であると結論された。この実測の IP が理

Figure 10. Pump-probe curves of (a) NH_3^+ , (b) NH_4^+ , (c) NH_4^+NH_3 , and (d) $(\text{NH}_3)_2^+$ with a scan-step of 83 fs; pump and probe pulses at 197 and 263 nm, respectively⁶⁵.

論値⁷⁵と一致する事実から、中間体は励起状態のラジカル対 $(\text{NH}_4-\text{NH}_2)^*$ (基底状態のラジカル対は解離性) に帰属した。前記のナノ秒レーザーの光イオン化で検出される $(\text{NH}_3)_n^+$ はこの比較的寿命の長い中間体のイオン化で生成する⁶⁵。このラジカル対は、第一励起状態に励起された NH_3 の光解離で生成する水素原子が隣の NH_3 分子へ移動することにより生成する。この発見でアンモニアクラスターの光解離で水素原子移動が初めて観測され、ラジカル対が $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ や $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ の生成初期過程に中間体として介在していることが初めて明らかになった。このラジカル対はその後 Hertel のグループによっても確認され⁷⁶、長らく議論されてきた $(\text{NH}_3)_n$ の光イオン化過程の詳細が解明されてきている。この $(\text{NH}_4-\text{NH}_2)^*$ 生成を含めた $(\text{NH}_3)_n$ の光解離と光イオン化過程は Figure 11 のように表せる⁶⁵。

上記のように NH_4 ラジカルは 13 ps の寿命で $\text{NH}_3 + \text{H}$ に解離するが、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ 内では NH_3 分子の溶媒和により大きく安定化され、寿命は 1 μs 以上に長くなることが報告されていた⁶²。この安定化の機構を解明するため、ナノ秒レーザーを用いたポンプ-プローブ実験により定量的な寿命測定を行い、 $n = 1$ で 3 μs 、 $n = 2$ で 7 μs 、また $n \geq 3$ では 10 μs 以上に寿命が長くなることを見出した⁶⁵。この溶媒和によるラジカルの安定化機構は、後述のように NH_3 分子に比べ NH_4 の IP が非常に低く分極率が大きいため、 NH_4-NH_3 の結合エネルギーが NH_3 二量体に比べ大きくなる⁶⁷。この結果、 $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ の解離反応系で、生成系に比べ反応系の方がアンモニアの付着により大きく安定化され、解離が熱力学的に抑制されることによる。特に質量数の小

Figure 11. Kinetic model for excitation, ionization and fragmentation dynamics of $(\text{NH}_3)_n$.

さい水素原子の解離でトンネル効果が大きく寄与するため、サイズ依存性が顕著に表れることが明らかになった⁶⁵。

4.2 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ クラスターの電子構造、電子励起緩和過程と自発的イオン化

NH_4 ラジカルの溶液中での溶存状態の情報は反応中間体としての役割を理解する上で重要となる。ここではクラスター中でのラジカルの電子状態を検討するため、 $(\text{NH}_3)_n$ の光解離で生成する $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の IP の測定を行った⁶⁷。ジェット冷却で生成した $(\text{NH}_3)_n$ にノズル出口で ArF レーザー光 (193 nm) を照射して分子線中に生成した $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ に 10 mm 下流で波長可変レーザー光を交差させてイオン化し、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$ のイオン効率曲線の測定により IP を決定した。 NH_4 は寿命が非常に短くこの方法が適用できないため、先ず μs の寿命を有する ND_4 の IP を測定し (4.60 eV)、同位体シフトを補正して 4.63 eV と求めた。(この ND_4 のイオン化効率曲線は Chupka により詳しく解析され、Copper minimum の典型例として報告された⁷⁷)。

Figure 12 に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-35$) の IP の実測値を、液滴モデルを仮定して $n^{-1/3}$ に対してプロットした結果を示す⁶⁷。ここでは NH_4 ラジカルの特性を明らかにするために、サイズの小さいクラスターの IP とイオン状態での NH_4^+ の結合エネルギーの実測値を用いて、熱力学的サイクルにより NH_4 と NH_3 の段階的な結合エネルギー ($\Delta E_{n,n-1}$) を求めた。この結果、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n \leq 5$) の $\Delta E_{n,n-1}$ はアンモニア二量体の値 (0.12 eV) に比べ二倍以上大きく、クラスターは基底状態で弱いイオンの結合をすることが明らかになり、前記のサイズの増加に伴う NH_4 の安定化機構と一致することが分かった。Figure 12 に示すように、IP は小さなサイズでは溶媒数とともに大きく変化するが、 $n > 15$ ではほとんど直線的に減少し、 $n = \infty$ では溶液の光電子放出のしきい値に一致する 1.4 eV に収束する。このサイズの大きい領域での IP の変化は、比較のためにプロットした前出の $\text{Cs}(\text{NH}_3)_n$ と良い一致が見られ、Cs 原子と同様に NH_4 もサイズの

Figure 12. Ionization potentials of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n = 0-35$) plotted vs. $n^{-1/3}$. The results for $\text{Cs}(\text{NH}_3)_n$ are also plotted for comparison⁶⁷.

きなアンモニアクラスター内で自発的にイオン化すると考えられる。

この点をさらに検証するために、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-8$) の電子スペクトルを測定した^{69,70}。これらのクラスターの第一電子励起状態の失活速度は非常に速いため⁶⁶、二光子共鳴イオン化法は適用できない。このため分子線中に生成する $(\text{NH}_3)_n$ に光解離光 (193 nm) を照射して $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ を生成し、イオン化光を入射する直前に可視-近赤外励起光を照射して基底状態の濃度の減少を検出する depletion 法を用いて第一励起状態の分光測定を行った。Figure 13 は $n = 1$ にスペクトル強度を規格化した測定結果を示す。 NH_4 のリドベルグ型の基底状態 ($3s^2A_1$) と第一励起状態 ($3p^2F_2$) 間の遷移の 0-0 帯は 15062 cm^{-1} に観測される⁶¹。Figure

Figure 13. Absorption spectra of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-8$) in the energy region of $4500-16000\text{ cm}^{-1}$. The blue and red bars indicate the 0-0 bands of the S_1-S_0 transitions for free and $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$, respectively.

13aで見られるように NH_4NH_3 では $3p-3s$ 遷移は 11700 cm^{-1} に観測され、 15200 cm^{-1} には高励起状態への弱いピークが見出された。また解離光と励起光の遅延時間を $10\text{ }\mu\text{s}$ 以上長く設定して NH_3 分子の蒸発で冷却された NH_4NH_3 を測定すると振電帯が観測でき、 9305 cm^{-1} 帯を $0-0$ 遷移と帰属した。このようにして NH_3 分子の付加により約 6000 cm^{-1} の非常に大きな電子スペクトルのシフトが見出された。この変化は NH_4 の基底状態がリドベルグ型で前記のように NH_3 とイオン性の相互作用し、励起状態ではこの傾向がさらに強くなることを示している。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ では垂直遷移エネルギーは 9000 cm^{-1} と見積もられ、 $3p$ 型の遷移はさらに 2700 cm^{-1} 低エネルギー側にシフトする。この大きなシフトの結果は、2番目の NH_3 分子も NH_4 に直接結合していることを示している。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$ と $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$ では強いピークがさらに $\sim 6500\text{ cm}^{-1}$ と 5800 cm^{-1} にシフトし、 $n=4$ で吸収帯幅が突然シャープになる。後者のスペクトル変化は、 NH_4 の4個のH原子が NH_3 分子との水素結合で満たされ、第一溶媒和殻が飽和する様子を示している。Figure 13で見られるように、 $n \geq 5$ ではスペクトルが $n=4$ と変わらずシャープでピーク位置もほぼ一致している。このスペクトルのサイズ依存性は、前記の Hertel らにより報告されている $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の吸収スペクトルの結果や²⁸、また $\text{Li}^-(\text{NH}_3)_n$ や $\text{Na}^-(\text{NH}_3)_n$ の光電子スペクトルのサイズ依存性ともよく一致している²¹。これらの結果より、アルカリ原子と同様に NH_4 も $n=4$ のクラスター内で自発的にイオン化し、最外殻電子が周りの溶媒分子上に非局在化した一中心のイオン対状態を形成することを示していると考えられる。橋本氏らは $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ のSOMO分布の理論的計算を行い、この変化を検証している⁷⁸。

$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の特性をさらに詳しく調べるため、励起状態の緩和過程をフェムト秒レーザーを用いたポンプ-プローブ実験により検討した⁶⁶。Naと同様に NH_4 の第一励起状態への遷移($3p^2F_2-3s^2A_1$)は許容なため、輻射寿命はNa原子と同程度の 10^8 s^{-1} と予測される。 NH_4 は容易に解離し短寿命であるため、通常の方法では励起状態の緩和速度の測定は出来ない。ここでは最初の光解離光(193 nm)で生成した NH_4NH_3 を下流で 800 nm のフェムト秒パルス光で再解離し、生成する NH_4 のポンプ-プローブ測定を行う二段光解離実験でラジカルの励起状態の寿命を測定した。この結果、寿命は 50 ps 程度と見積もられ、非常に速く無輻射失活することが明らかになった。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ では 1.5 ps と求まり、報告されている NaNH_3 の結果(1.2 ns ⁷⁹)に比べ約3桁速く、また $n=2$ と $n=3$ では 660 fs と 250 fs とさらに早くなることが明らかになった。これらの結果を $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の文献値⁷⁹と比較してFigure 14に示す。前記の電子スペクトルの測定によりサイズの増加に伴う励起状態-基底状態間のエネルギー差の急激な減少が見出されており、エネルギーギャップ則で予測されるように無輻射過

Figure 14. Lifetimes of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-6$) (○) plotted as a function of cluster size. For comparison, the results for $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=0-8$) (●) in ref 80 are also plotted.

程による緩和が大きく促進される⁸⁰。特に $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では NH_4 が振動自由度を有し内部転換の終状態の状態密度が高いため、Naより無輻射速度が速くなっていると考えられる。これらの結果で興味深い点は、溶質の種類に関わらず $n \geq 5$ の無輻射寿命がほぼ 100 fs に収束する傾向を示す点である。また液体アンモニア中での溶媒和電子の励起状態の緩和過程の時定数が測定され、同程度の 200 fs と報告されている⁸¹。これらと結果と前記のIPや電子スペクトルの結果を考慮すると、前章で述べたアルカリ原子と同様に、 $n \geq 5$ では NH_4 はクラスター内ですでにイオン化しており、放出された電子は周りの溶媒分子上に非局在化した状態で捕捉されている。この NH_4^+ イオンに強く束縛された小さいクラスター特有の“溶媒和”電子が吸収過程や励起緩和過程に直接関わっていると結論される⁶⁶。サイズの十分大きなクラスターではカウンターイオンの影響が弱くなり、バルク溶液中の溶媒和電子の振る舞いに近づくことが予測される。

以上のようにして、この一連の研究で電子構造から予測されるように NH_4 はアルカリ原子と類似した性質を示すことが検証された。 NH_4 は孤立状態では水素原子の解離のため短寿命で、また少し大きなクラスター内では自発的にイオン化する過渡種である。IPが非常に低く環境により長寿命となるため、アミン基を含む種々の化学反応系や生体分子系で重要な中間体の役割を果たすことが明らかにされている^{59,60,82}。このラジカルの溶液内での存在状態は、上記の自発的なイオン化の傾向や溶媒和電子と同じ領域に吸収スペクトルを有する事実も含め、今後さらに検討することが望まれる。

4.3 H_3O ラジカルは観測可能か？

NH_4 ラジカルと同様に、 H_3O ラジカルは H_3O^+ イオンの前駆体として水の光イオン化や放射線照射過程に介在することが指摘されてきた。その存在の是非は水和電子の生成過程と密接に関連し非常に重要であるため、実験および理

論の両面から詳しく検討が進められてきている。中性化イオンビーム法により実験的に捕捉する試みも行われてきたが、実験結果の是非が議論されまだ最終的な結論は得られていない⁸³。このラジカルの捕捉の実験的困難さは、安定性の理論的予測から伺える。 H_3O^+ のH原子の解離座標に沿ったポテンシャルの理論計算は非常に詳しく調べられてきている⁸⁴。報告されているエネルギー障壁の高さは、0.2–0.3 eV程度で、ゼロ点振動エネルギーを差し引くと0.02 eV(H_3O^+)または0.06 eV(D_3O^+)程度と報告されている。解離エネルギー障壁がこの理論的予測に近い場合、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{D}_3\text{O}^+)$ の生成の際の余剰エネルギーの発生もあり実験的捕捉は不可能である。しかし、水クラスター内では $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ と同様な安定化が期待されるので、筆者らも NH_4^+ の検出と類似の方法でオキソニウムラジカルの検出を何度か試みたが失敗に終わっている⁷³。他方、最近Buckらのグループは $\text{HX}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n \sim 400$)の接触電荷移動状態(CTTS)を193 nmで光励起し、放出される水素原子の並進エネルギー分光を行うことにより H_3O^+ ラジカルの検出を試みている^{85, 86}。同じ条件で得られる $\text{HX} \cdot \text{Ar}_n$ の並進スペクトルとの比較や同位体効果の検討により、得られたスペクトル分布を H_3O^+ ラジカルの存在を仮定して説明しているが、まだ議論の余地が残っていると考えられる。特にこの実験で対象となっている大きな水クラスターでは、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$ の場合と同様に H_3O^+ が自発的にイオン化することが予測され、実測のスペクトルに H_3O^+ の特性がどれだけ反映されているかが大きな疑問として残る。これまで数十年にわたって研究された経緯から察するに、溶液中の実験では解決が困難であり、やはりクラスター中でのさらなる検討が望まれる。今後、質量選別した $n \leq 10$ 程度のクラスターについて $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の中性化イオンビーム実験や $\text{HX} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ から出発した水素原子の並進分光の実験等がこの問題の解決に魅力的な選択肢と思える。

5. 生体分子の溶媒和

上記のように、1990年代後半までに気相クラスターの構造と電子状態の研究が非常に活発に行われ、種々の中性およびイオンクラスターの分光情報の蓄積が進み、溶液化学との接点でも多くの新しい知見が得られてきた。他方、溶媒効果は生体分子の機能発現に重要な役割を果たしており、気相クラスターイオンからのアプローチが望まれる重要課題であるが、分光学的研究は限られていた。この問題を気相で取り組むには、新たにクラスター源の導入が必要となる。幸い1990年半ばにはFennらにより開発されたエレクトロスプレーイオン(ESI)源⁸⁷が溶液中の生体分子イオンを非破壊で真空中に取り出す方法として利用され始めていた。この方法は低質量数の分子イオン、クラスターからタンパク質イオン等まで、質量数に依存せずにイオン化できる特徴を有する。我々はこのイオン源を分光測定に利用

するため、初期の試作機では試料イオンの分析用質量フィルターと光解離生成物の質量フィルターの間に1 m長のイオンガイドを挟み込んだタンデム型の光解離分光装置を開発した。この装置を用いて、ヘモグロビンのヘム核に相当するヘミンの吸収分光と光解離過程の溶媒効果の検討⁸⁸およびヘム核の励起で誘起されるチトクロームcのイオン化過程の検討を行った⁸⁹。また生体分子の水和過程の基礎的情報を得るため、グリシン、トリプトファン等のアミノ酸、ジペプチドやヘミンに水分子を15個程度まで付加させたクラスターを生成し、段階的な水合エネルギーの測定を行った⁹⁰。

溶液反応や生体分子の反応の進行には揺らぎが重要な役割を果たしており、気相と凝集相の橋架けをより密接に進めるために、揺らぎの微視的機構についてクラスターからの取り組みが必要となる。この問題はクラスターの課題として以前から議論されてきたが、実験的には温度制御や揺動を含む分子構造の解析等の新しい実験技術を要する困難な問題であった。この問題の糸口を得るため、温度を制御した溶媒和生体分子イオンの分光法の開発を試みた。クラスターの研究において温度はしばしば問題となり、その推定法も種々提案されてきたが、実験的な温度の精密制御は困難視されていた。しかし、結合エネルギーの比較的大きい溶媒和クラスターイオンでは、結合エネルギー以下の衝突エネルギーで緩衝気体と衝突させ熱平衡の環境を作ることができ、温度の制御が可能となる。ここではGerlichにより導入された極低温に冷却可能な多極子イオントラップ⁹¹を試作し、ESI源を組み合わせた温度可変(20–300 K)の光解離分光装置を開発した(Figure 15)⁹²。ESIイオン源は連続的なイオン源であるため、分光測定で要求される安定な動作を得るのは比較的困難であったが、イオントラップの導入によりこの問題はかなり解消された。この装置の温

Figure 15. Schematic drawings of the experimental apparatus. The multipole ion trap consists of 22 stainless steel rods with a diameter of 1 mm and a length of 36 mm. The whole unit is housed in a copper box mounted on the second stage of a closed cycle cryocooler

度可変特性を調べるために、レーザー蒸発法で生成しトラップした $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の回転スペクトルを種々の温度で測定し、トラップしたイオンの温度が精度よく制御できることを検証した⁹³。

また生体分子の溶媒和構造とその揺らぎの機構の微視的理解の糸口を得るために、上記の装置を用いてタンパク質のビルディングブロックであるアミノ酸やペプチドの構造と温度効果の分光学的検討を行った。特に紫外領域に吸収をもつトリプトファン (Trp) にグリシン (Gly) やアラニン (Ala) 等が付加したプロトン化ジペプチド注目し、光解離スペクトルの測定により溶媒効果と温度効果を調べた。プロトン化したトリプトファン (TrpH^+) は 285 nm に第一励起状態への吸収があり、この吸収帯の励起に続いて起こる光解離過程は非常に詳しく研究されてきている^{82, 94}。主な光解離過程は、励起後、基底状態への緩和で生成する高振動励起状態からアンモニアの脱離が起こる。ここでは極低温で光解離を観測し、質量の小さな生成物が引き続いて生成する段階的な過程を検証した。光解離スペクトルは、これらの生成物の総和を種々の励起波長の関数としてプロットすることにより得た⁹²。Figure 16 は TrpH^+ の S_1-S_0 遷移の 0-0 帯の 21K でのスペクトルを示している。気相イオンの吸収帯は図中に棒線で示す中性分子の遷移 (34873 cm^{-1}) とほとんど変わらず、低温でもスペクトルが非常にブロード (235 cm^{-1}) なままで、励起状態で早い緩和が起こっていることを示唆している。このイオンに水分子が 2 分子以上ついたクラスターでは非常にシャープな振電バンドが観測されることが、スイスのグループにより見出されている⁹⁴。我々もこの点を検証するため、メタノール分子を用いた溶

媒効果の実験を行った。その結果、1 分子のメタノール付加では N 末端に水素結合することが赤外光解離スペクトルで確認されたが⁹²、ピークが少し高エネルギー側にシフトするだけでスペクトル幅はほとんど変化しない。しかし、2 分子のメタノールが付加すると突然約 20 cm^{-1} 間隔の振電バンドが現れる。上記の水クラスターの振動数との比較から、観測される低振動は $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 結合周りの分子内回転と帰属した。 TrpH^+ では観測している $\pi\pi^*$ 状態に解離性の $\pi\sigma^*$ 状態が近接し、この状態を経た早い緩和が起こるためスペクトルのブロードニングが起こると理解される。1:2 クラスターでは後述のように二番目の溶媒分子も N 末端に水素結合することが理論計算でも予測され、溶媒和に伴うスペクトル変化は、水素結合による $\pi\sigma^*$ 状態の不安定化でこの状態との相互作用が弱くなり、 $\pi\pi^*$ 状態の緩和が遅くなるため理解される⁹⁴。

Trp のスペクトルのプロトン効果は溶液中で詳しく研究されてきているが⁹⁵、気相では上記のようにプロトン化しても S_1-S_0 遷移の励起エネルギーは中性分子とほとんど変わらない。このプロトン効果をさらに詳しく調べるために、ジペプチドの吸収スペクトルの検討を行った。Figure 16b と 16c は、Trp の C 末端に Gly を付加したトリプトファングリシン (Trp-GlyH^+) と N 末端に Ala を付加した、アラニールトリプトファン (Ala-TrpH^+) のスペクトルを示している。Gly の系ではスペクトル幅が少し広がるが、位置はほとんど変化しない。一方、Ala の系では約 2000 cm^{-1} の大きなレッドシフトが見られ、プロトン効果がこの実験で初めて観測された。この変化を説明するために最適化構造の計算を行った。Figure 17 はその結果を示しており、 TrpH^+ と Trp-GlyH^+ では $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 結合の周りの構造的な制限で N 末端の NH_3^+ 基とインドール環との距離が離れるため、電子状

Figure 16. UV photodissociation spectra of (a) TrpH^+ at 21 K, (b) Trp-GlyH^+ at 21 K, and (c) Ala-TrpH^+ at 22 K. The bar in 15a indicates the band position of the 0-0 transition of neutral Trp.

Figure 17. Selected sets of optimized structures of (0a, 0b) TrpH^+ and (IIa-IIId) $\text{Ala-TrpH}^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$ at the B3LYP/6-31++G(d,p) level.

態に与えるプロトンの影響が小さいと考えられる。しかし、Alaの系ではTrpのN末端にAlaが付加しており、インドール環とAlaのNH₃⁺の距離が非常に近づく閉じた構造をとり得る。従って、実測の2000 cm⁻¹の大きなシフトはこの閉じた構造を反映していると結論され、赤外光解離スペクトルでもこの構造が確認された⁹²。

上記のプロトン化に伴う電子スペクトルの大きなシフトは、構造異性化を捉える敏感なプローブとなる。ここではAla-TrpH⁺を用いてジペプチドの温度変化に伴う構造異性化の検討を行った。Figure 18bは80Kでのスペクトルを示しており、22Kの結果(Figure 18a)と比較して温度の上昇に伴って吸収端が少し長波長にシフトし、35000 cm⁻¹付近に新たな強度の増加が観測される。この波長は先ほどのTrpH⁺のピークと一致しており、温度の上昇に伴ってN末端のプロトンとインドール環の相互作用の弱い開いた構造の異性体が増えることを示している。理論計算でも異性体としてこの構造が予想されており、80Kのスペクトルは閉じた構造から開いた構造へ構造異性化が起こることを示唆している⁹²。

溶液中では溶媒和によりポリペプチドの構造が大きく影響されることが知られている。この溶媒効果を微視的に捉えるために、Ala-TrpH⁺の電子スペクトルの溶媒効果を検

Figure 18. UV photodissociation spectra of (a) Ala-TrpH⁺ at 22 K, (b) Ala-TrpH⁺ at 80 K, and (c) Ala-TrpH⁺(CH₃OH)₂ at 22 K. The bar in 17a indicates the band position of the 0–0 transition of TrpH⁺.

討した。前記のようにAla-TrpH⁺の0–0帯はTrpH⁺に比べ非常に幅広く長波長にシフトし、数種の異性体が共存している様子が伺える(Figure 18a)。ここでは構造異性体の存在比に及ぼす溶媒和の影響を調べるために、メタノールクラスターの分光測定を試みた。Figure 18cに22 Kに冷却したAla-Trp H⁺(CH₃OH)₂の光解離スペクトルを示しており、2分子のメタノールの付加によりスペクトル分布が大きく変化する⁹⁶。TrpH⁺(CH₃OH)₂と同様にスペクトルがシャープになり、少なくとも4種類の異性体のピークが分離して観測された。またAla-TrpH⁺でみられるような低エネルギー側にピークを持つ吸収帯の強度が相対的に弱くなり、TrpH⁺の0–0遷移に近いエネルギーの所にスペクトル強度が集まる傾向を示している。このスペクトル変化を解釈するために、Ala-Trp H⁺(CH₃OH)₂の構造の計算を行った。Figure 19に計算で見出された安定構造の例を示しており、2分子のメタノールがAlaのN末端に水素結合したIIaが最安定となる。この構造ではプロトンが水素結合で囲まれインドール環との相互作用が弱まるため、TrpH⁺に非常に近いスペクトルを示すことが予測され、実測の変化とよく対応する。またIIbやIIcのようにメタノールの配位後もN末端のプロトンがインドール環に近接する構造も見出されており、Figure 18cの低エネルギー側の弱いピークに対応すると考えられる。今後、これらの吸収ピークをラベルした赤外分光測定により、さらに詳しい微視的溶媒和構造の検討が必要である。同様の実験をGly-TrpH⁺等についても行った結果、より顕著にIIa類似の構造が観測されることが分かってきており、溶媒和に伴って特定のコンフォーマーが安定

Figure 19. Selected sets of optimized structures of Ala-TrpH⁺ and Ala-TrpH⁺(CH₃OH)₂ at the B3LYP/6-31++G(d,p) level. Relative binding energies with zero point correction of Ala-TrpH⁺(CH₃OH)₂ are given under each structure.

化されることが明らかになってきている⁹⁶。

ここでは主に我々が進めてきた生体関連分子の構造に及ぼす温度効果や溶媒効果の研究例を簡単に述べたが、実験はまだ生体分子の溶媒和の研究の端緒を開いたばかりである。今後、さらにタンパク質イオンの構造と機能に関連したポリペプチドの構造の興味深い溶媒和の研究の展開が考えられる。またこの課題の重要性ゆえに国外でも活発な研究が現在も進められており、気相クラスターの立場からの研究と生命科学の現場での研究との接点が広がっていくと期待される。

6. クラスター研究の今後の展望

基礎、応用の両面で非常に発展し広がってきた気相クラスターの研究全体の今後の展望をまとめて述べるのはこの紙面では難しい。ここでは基礎研究、特に溶媒和の研究を中心に、今後の展開の可能性について筆者の私見で少し触れるとともに現在開発を進めている気相イオンの NMR 分光法について簡単に述べる。

前述のように気相クラスターの研究に分光法が導入されて三十年余りになり、溶媒和の研究も多様に発展してきた。この中で化学現象に密接に関連した電子やプロトンの溶媒和と移動過程は現在も活発に研究されている。このようなクラスター研究の成果は凝集相の研究者にも次第に注目されるようになってきている。今後、さらにバルクとの橋渡しの研究を展開するために、サイズの大きなクラスター内の電子やプロトンの溶媒和構造（動的・静的）の研究手法を開発し、さらに詳しく構造を特定する研究の進展が望まれる。

溶媒和と金属イオンの研究は、電子構造の最も簡単なアルカリイオンに始まり、アルカリ土類金属イオンや多くの遷移金属イオンの溶媒和へと発展してきている。しかし、まだ金属イオンの酸化還元反応の溶媒を含めた反応ダイナミックスに立ち入った研究はほとんどないように思える。この反応は前述の電子やプロトンの溶媒和とも密接に関連する溶液化学の最重要課題であり、反応の動的機構の微視的な理解を深めるためにクラスターからのさらなるアプローチが必要と思われる。金属イオンを含むクラスターは均一触媒反応の中間体の視点からも興味深い。触媒機能の知られている金属イン錯体をクラスター内にモデルとして取り込んで、反応機構とダイナミックスを調べることで、有機・無機化学の研究分野に機能発現の機構や新しい反応系の情報を発信することが望まれる。

生体分子の溶媒和へのクラスターからのアプローチはすでに始まっているが、今後もさらに発展すると思われる。気相の研究は生体環境から離れているが、ミクロの理解無くしてマクロは語れないという真理もあり、クラスターの研究による生体分子の微視的情報はバルクの研究が進めば進むほど重要性を増すと考えられる。特に最近の赤外分光

を含む気相分光技術の進歩により、かなり大きなポリペプチドまで分子レベルの構造の情報が得られるようになってきている。クラスターの温度制御技術も今後さらに進歩し、温度をパラメーターとした構造の研究を活性化させることにより、微視的な視点からの生体分子の構造異性化、水和部位の移動過程などの基礎的情報が得られ、生命科学の分野に発信することが期待される。またこのような研究の積み重ねにより、構造揺らぎへのアプローチが深化することが望まれる。

このようにして気相クラスターの未踏の研究対象は山積しており、今後も今まで以上に研究領域の広がりや発展が展望できる。クラスター研究の今までの進展の経緯を振り返ると、大きな飛躍はやはり新しいクラスターの生成と研究手法の開発によりもたらされてきた。今後の展開においても、新しい実験手法を創出する試みが今まで以上に重要になると思われる。筆者らは、その試みの一つとして気相イオンの核磁気共鳴分光法の開発を進めており、ここではその現状と今後の展開について少し述べる。紙面の都合で、詳細には至れないが不明な点は文献 97 を参照して頂きたい。

NMR 分光法は溶液や固体試料の構造解析法として大きく発展し、広汎な分野で利用されている。この方法は、熱平衡で発生する核スピン状態間の非常に小さいポピュレーション差を吸収・発光法により検出するため、検出感度は極めて低い。このため濃度の希薄な気相イオンへの適用は、現存の装置では不可能である。他方、気相イオンの質量分析法は検出感度が非常に高く、化学分析手段として多分野で利用され重要性は増している。しかし、この方法では質量の情報しか得られないため、種々のシミュレーション法を組み合わせた親イオンの構造推定法の利用が主流となっている。このような現状で、気相イオンの NMR 分光法の実現は、分子科学研究の新分野開拓に留まらず他分野への大きな波及が期待される。

NMR 分光法は Rabi らによる中性分子線を用いた Stern–Gerlach 型の実験が起源であり、Ramsey により大きく発展させられた^{98,99}。この方法では、楔型磁石で発生した強い傾斜磁場中に分子線を導入し、核磁気モーメントに働く磁気力を分子線と垂直方向の偏向として観測し NMR を検出した。彼らの方法は気相イオンには適用できないため、筆者は磁場中でイオンを捕捉するペニングタイプ型のイオントラップを利用して Stern–Gerlach 実験を行う新しい NMR 検出原理を提案し、開発を進めている⁹⁷。この方法ではイオン束を超高真空中に設置した NMR セルに長時間捕捉し、気相イオンの長い緩和時間を考慮して非常に弱い核磁気相互作用を検出できるように工夫している。またセルの上流にイオンサイクロトロンセルを並置することにより、NMR 検出の直前に同じイオンの質量選別とイオン濃度の蓄積が出来る利点がある。Figure 20 は開発中の気相イオンの NMR 分光装置の概略図を示す。試作機ではイオン源として、超

Figure 20. Experimental setup for the gas phase NMR spectrometer; the potential switch and the NMR cell. (b) Magnetic field distribution of the superconductive magnet.

音速ジェット冷却で速度を揃えた分子線の光イオン化法を用いている。超伝導磁石中にポテンシャルスイッチを組み合わせた光イオン化源とNMRセルを並置し、特にNMRセルは両端が図で示す高磁場と低磁場の平坦な磁場領域に正確に重なるように設置している。二つの平坦磁場の間は急峻な傾斜磁場となっており、NMRセルに導入されたイオン束はこの傾斜磁場と磁気モーメントの相互作用で磁場軸方向に加減速される。往復ともほぼ同じ経路を通過するため、このままでは磁気力は往復で打ち消し合いイオンの速度に変化がないため、イオン束はセル内を一定の周期で往復運動する。磁気共鳴の検出は分光用のコイルを上記の二つの均一磁場領域に設置し、往復運動に同期してコイル内を通過するイオン束にRF磁場を照射して核スピンを反転させて行う。共鳴条件を満たす核をもつイオンは行き帰りの傾斜磁場内で発生する磁気力が加算され、複数回の往復運動でイオン束は磁場軸方向にスピン状態を反映して空間的に広がる（核スピン分極）。このイオン束の分極は適当な往復回数後に下流側の捕捉電圧を下げて、検出器で飛行時間差として観測する。磁気共鳴スペクトルはRF磁場の周波数を変えてこの飛行時間差測定を繰り返し、プロットすることにより得る。磁気共鳴の測定感度を向上させるため、Rabiらは分子線の方向を揃える技術を確認したが、この方法では分子線軸方向に分極を生じるので、イオン束の減速と速度分布幅の先鋭化（イオンの並進温度の極低温冷却）の技術が課題となる。これまでにイオン束の速度の精密制御技術の開発を進めてきており、この技術を盛り込んだ新しいNMRセルの製作もすでに完了している。現在、このNMRセルを用いて上記の測定原理の検証を含め、気相イオンのNMR検出の実験を進めている。

以上のように気相NMR分光法はまだ誕生期にある。溶液NMR法の構造解析法としての大きな発展は、多次元分光の導入に依っている。この手法の気相NMR分光への導入は、上記のNMRセルが二か所に磁気共鳴領域を有することを考慮するとRFプローブの改良を含め種々の可能性を含んでおり、今後の創意工夫が望まれる。筆者の浅学で数年前にやっと知り得たが、素粒子の分野では単一粒子の

磁気共鳴の試みが三十年以上にわたって続けられており、一昨年に初めて単一プロトンの磁気共鳴が報告された¹⁰⁰。この方法はDehmeltの電子の実験方法を改良したもので¹⁰¹、素粒子の研究を目的として軽い粒子に特定して開発されてきており、分子イオンの構造解析には適用できない。しかし、この方法で使われている検出法（超伝導量子干渉素子）を我々の装置に組み込むことにより、単一分子イオンのNMR分光も視野に入ってくる。分子科学や生命科学において気相イオンの構造情報の重要性が今後益々増加することを鑑みると、クラスターの研究の一環としての気相イオンのNMR分光法の開発へのさらなる努力が必要と思われる。

上で述べたクラスターの研究を進めるに当たって茅幸二先生と岩田末廣氏にいろいろご指導頂きました。近藤保先生には研究の節目、節目で大変お世話になりました。また美齊津文典氏、橋本健朗氏、野々瀬真司氏、石川春樹氏、総合研究大学院大学と神戸大学の多くの学生諸君には研究を進めるに当たってご協力頂きました。改めて、ここに心から感謝の意を表します。

引用文献

- (1) Duncan, M. A.; Dietz, T. G.; Smalley, R. E. *Chem. Phys.* **1979**, *44*, 415–419.
- (2) Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D.E.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511–6512.
- (3) Fuke, K.; Ueda, M.; Itoh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1091–1096.
- (4) Amirav A.; Even, U.; Jortner, J. *Chem. Phys.* **1980**, *51*, 31–42.
- (5) Fuke K.; Kaya, K. *科学* **1982**, 649–651
- (6) Fuke, K.; Kaya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 97–101.
- (7) Fuke, K.; Kaya, K. *J. Phys. Chem.* **1989**, *89*, 614–621.
- (8) Shen, M. H.; Farrar, J. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4386–4389.
- (9) Fuke, K.; Tsukamoto, K.; Sanekata, M.; Misaizu, F. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7807–7811.
- (10) Hameka, H. F.; Robinson, G. W.; Marsden, J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *91*, 3150–3157.
- (11) Tuttle, Jr, T. R.; Golden, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5725–5736.
- (12) Kondow, T.; Nagata, T.; Kutitsu, K. *Z. Phys. D* **1986**, *12*, 291–292.
- (13) Harberland, H.; Schindler, H. G.; Wornop, D. R. *Ber. Bunsenges. Chem.* **1984**, *88*, 270–275.
- (14) Lee, G. H.; Arnold, S. T.; Eaton, J. G.; Sprkas, H. W.; Bowen, K. H.; Ludewigt, C. L.; Harberland, H. *Z. Phys. D* **1989**, *20*, 9–12.
- (15) Hasing, J. *Ann. Phys.* **1940**, *5*, 509–512.
- (16) Barnet, R. N.; Landman, U.; Makov, G.; Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6226–6238.
- (17) Verlet, J. R. R.; Bragg, A. E.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D. M. *Science* **2005**, *307*, 93–96.
- (18) Ma, L.; Majer, K.; Chiro, F.; Issendorff, B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144303-1–144303-6.
- (19) Siefertmann, K. R.; Liu, Y.; Lugovoy, E.; Link, O.; Faubel, M.; Buck, U.; Winter, B.; Abel, B. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 274–279.

- (20) Tang, Y.; Shen, H.; Sekiguchi, K.; Kurahashi, N.; Mizumo, T.; Suzuki, Y.; Suzuki, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3653–3655.
- (21) Takasu, R.; Misaizu, F.; Hashimoto, K.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3078–087.
- (22) Hertel, I. V.; Huglin, C.; Nitsch, C.; Schulz, C. P. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1767–1770.
- (23) Misaizu, F.; Tsukamoto, K.; Sanekata, M.; Fuke, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 241–246.
- (24) Hashimoto, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11436–11443.
- (25) Hashimoto, K.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *116*, 4151–4159.
- (26) Takasu, R.; Taguchi, T.; Hashimoto, K.; Fuke, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 481–487.
- (27) Hashimoto, K.; Kamimoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3560–570.
- (28) Brockhaus, P.; Hertel, I. V.; Schulz, C. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 393–401.
- (29) Takasu, R.; Hashimoto, K.; Okuda, R.; Fuke, K. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 349–354.
- (30) Takasu, R.; Ito, H.; Nishikawa, K.; Hashimoto, K.; Okuda, R.; Fuke, K. *J. El. Spectros. Relat. Phenom.* **2000**, *106*, 127–140.
- (31) Fuke, K.; Hashimoto, K.; Takasu, R., M. A. Duncan, ed. In *Advances in Metal and Semiconductor Clusters, Vol. 5, Metal Ion Solvation and Metal-ligand Interactions*; Elsevier: Netherlands, 2001; pp 1–37.
- (32) Oshima, Y.; Kajimoto, O.; Fuke, K. In *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 4 Catalysis of Electron Transfer, Heterogeneous and Gas-phase Systems*; Balzani, V., Ed.; Wiley-VCH, 2001; pp 775–804.
- (33) Steinbach, C.; Buck, U. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 130341-1–130341-6.
- (34) Forck, R. M.; Dauster, I.; Schieweck, Y.; Zeuch, T.; Buck, U.; Ončák, M.; Slaviček, P. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 221102-1–221102-4.
- (35) Young, R. M.; Neumark, D. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5553–5577.
- (36) Abel, B.; Buck, U.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 22–34.
- (37) Kebarle, P. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1977**, *28*, 445–476.
- (38) Keese, R. G.; Castleman, A. W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, *15*, 1011–1071.
- (39) Dzidic, I.; Kebarle, P. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1466–472.
- (40) Armentrout, P. B. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313–44.
- (41) Misaizu, F.; Sanekata, M.; Tsukamoto, K.; Fuke, K.; Iwata, S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8259–8264.
- (42) Fuke, K.; Hashimoto, K.; Iwata, S. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 431–523.
- (43) Farrar, J. M. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 593–640.
- (44) Beyer, M. K. *Mass Spectro. Rev.* **2007**, *26*, 517–541.
- (45) Misaizu, F.; Sanekata, M.; Fuke, K.; Iwata, S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1161–1170.
- (46) Watanabe, H.; Iwata, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 10078–10083.
- (47) Inokuchi, Y.; Ohshimo, K.; Misaizu, F.; Nishi, N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5034–5040.
- (48) Sanekata, M.; Misaizu, F.; Fuke, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9768–9778.
- (49) Bauschlicher, C. W.; Sodupe, M.; Partridge, H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4453–4463.
- (50) Watanabe, H.; Iwata, S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 487–496.
- (51) Yoshida, S.; Daigoku, K.; Okai, N.; Takahata, A.; Sabu, A.; Hashimoto, K.; Fuke, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8657–8669.
- (52) Ohashi, K.; Terabaru, K.; Inokuchi, Y.; Mune, Y.; Machinaga, H.; Nishi, N.; Sekiya, H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 264–270.
- (53) Donnelly, S. G.; Farrar, J. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5450–5459.
- (54) Duncan, M. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 69–93.
- (55) Sanekata, M.; Misaizu, F.; Fuke, K.; Iwata, S.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 747–754.
- (56) Watanabe, H.; Iwata, S.; Nakamura, H.; Hashimoto, K.; Misaizu, F.; Fuke, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 755–763.
- (57) Linde, C.; Akhgarnusch, A.; Siu, C.-K.; Beyer, M. K. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10174–10180.
- (58) Velasco, A. M.; Lavin, C.; Martin, I.; Melin, J.; Oritz, J. V. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024104-1–6.
- (59) Ishiuti, S.; Sakai, M.; Daigoku, K.; Hashimoto, K.; Fujii, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234304-1–8.
- (60) Turecek, F.; Syrtstad, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3353–3369.
- (61) Hertzberg, G. *Faraday Discussions Chem. Soc.* **1981**, *71*, 165–173.
- (62) Gellene, G. I.; Porter, R. F. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6680–6684.
- (63) Misaizu, F.; Houston, P. L.; Nishi, N.; Shinohara, H.; Kondow, T.; Kinoshita, M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 336–341.
- (64) Purnell, J.; Wei, S.; Buzza, S.A.; Castleman Jr., A.W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12530–12534.
- (65) Fuke, K.; Takasu, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3309–3318.
- (66) Okai, N.; Takahata, A.; Morita, M.; Nonose, S.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 727–733.
- (67) Fuke, K.; Takasu, R.; Misaizu, F. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 597–603.
- (68) Takasu, R.; Fuke, K.; Misaizu, F. *Surf. Rev. Lett.* **1996**, *3*, 353–357.
- (69) Nonose, S.; Taguchi, T.; Mizuma, K.; Fuke, K. *Eur. Phys. J. D*, **1999**, *9*, 309–311.
- (70) Nonose, S.; Taguchi, T.; Chen, F.; Iwata, S.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 5242–5248.
- (71) Okai, N.; Takahata, A.; Fuke, K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 442–447.
- (72) Yamada, Y.; Nishino, Y.; Fujihara, A.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 65–69.
- (73) Yamada, Y.; Fujihara, A.; Nishino, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2734–2744.
- (74) Yamada, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*,

- 8380–8391.
- (75) Kassab, E.; Evleth, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1653–1661.
- (76) Freudenberg, T.; Radloff, W.; Ritze, H. -H.; Stert, V.; Weyers, K.; Noack, F.; Hertel, I. V. *Z. Phys. D* **1996**, *36*, 349–364.
- (77) Smith, J. M.; Chupka, W. A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 589–596.
- (78) Daigoku, K.; Miura, N.; Hashimoto, K. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *346*, 81–88.
- (79) Schulz, C. P.; Scholz, A.; Hertel, I. V. In *Ultrafast Phenomena XI*; Elsasser, T., Fujimoto, F. G., Wiersma, D. A., et al., Eds.; Springer Verlag: New York, 1998; 623–630.
- (80) Freed, K. F.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6272–6291.
- (81) Lindner, J.; Unterreiner, A.; Vöhringer, P. *J. Chem Phys.* **2008**, *129*, 064514-1–8
- (82) Kang, H.; Jouvét, C.; Lardeux, C. D.; Martrenchard, S.; Grégoire, G.; Desfrancüois, C.; Schermann, J.-P.; Barat, M.; Fayette, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 394.
- (83) Gellene, G. L.; Porter, R. F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5570–5576.
- (84) Luo, M.; Jungen, M. *Chem. Phys.* **1999**, *241*, 297–303.
- (85) Ončák, M.; Slaviček, P.; Poterya, V.; Fárnfk, M.; Buck, U. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5344–5353.
- (86) Abel, B.; Buck, U.; Sobolewskic, A. L.; Domcked, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 22–34.
- (87) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64–71.
- (88) Nonose, S.; Tanaka, H.; Okai, N.; Shibakusa, T.; Fuke, K.; *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 619–626.
- (89) Nonose, S.; Tanaka, H.; Okai, N.; Shibakusa, T.; Fuke, K.; *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 335–338.
- (90) Nonose, S.; Iwaoka, S.; Mori, K.; Shibata, Y.; Fuke, K.; *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 315–319.
- (91) Gerlich, D. *Phys. Scripta* **1995**, *T59*, 256–263.
- (92) Fujihara, A.; Matsumoto, H.; Shibata, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1457–1463.
- (93) Ishikawa, H.; Nakano, T.; Eguchi, T.; Shibukawa, T.; Fuke, K. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 234–238.
- (94) Mercier, S. R.; Boyarkin, O. V.; Kamariotis, A.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Cascella, M.; Rothlisberger, U.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16938.
- (95) Szabo, A. G.; Rayner, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 554–563.
- (96) Fujihara, A.; Noguchi, N.; Yamada, Y.; Ishikawa, H.; Fuke, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8169–8175.
- (97) Fuke, K.; Tona, M.; Fujihara, A.; Ishikawa, H. *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 085106-1–8.
- (98) Rabi, I. I.; Millman, S.; Kusch, P.; Zacharias, J. R. *Phys. Rev.* **1939**, *55*, 526–535.
- (99) Ramsey, N. R. *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 695–699.
- (100) Ulmer S.; Rodegheri C. C.; Blaum, K.; Kracke, H.; Mooser, A.; Qunt, W.; Walz, J. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 253001-1–4.
- (101) Van Dyck Jr., R. S.; Schwinnberg, P. B.; Dehmelt, H.; *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 26–29.

(受理日 2013 年 7 月 17 日)

富宅 喜代一 (ふけ きよかず)

所属：神戸大学大学院理学研究科

専門分野：物理化学, クラスタ科学

連絡先：〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中 38 分子科学研究所 大島グループ

電子メール：fuke@kobe-u.ac.jp