

## 電子状態動力学研究部門

### 藤井正明(教授)

A-1) 専門領域：物理化学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 赤外 - 紫外二重共鳴分光法による分子・クラスターの構造とその動的挙動
- b) イオン化検出赤外分光法による孤立分子・クラスターの高振動状態の研究
- c) パルス電場イオン化光電子分光法による分子カチオンの振動分光
- d) 2波長分光法を用いる超解像レーザー蛍光顕微鏡の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナフトールの溶媒とクラスターは電子励起状態でプロトン移動活性となる事が知られているがクラスターの構造は  $S_0$ ,  $S_1$  共に確定しておらず、構造と反応性の関係は明瞭ではない。従来、赤外 - 紫外二重共鳴分光法の一つである IR Dip 分光法を 1 - ナフトール・水及び 1 - ナフトール・アンモニアクラスターに適用して基底状態  $S_0$  及び電子励起状態  $S_1$  での赤外スペクトルの観測を行い、振動スペクトル解析、及び ab initio MO 計算(東京都立大学・橋本健朗助教授との共同研究)との比較からクラスターの構造を明らかにしてきた。しかし、現有の超音速ジェット発生装置で観測できるクラスターは小さなものに限定されており、反応活性になる大きなクラスターの測定には試料源を分子線にし、かつ大きなマスまで測定できる TOF 型質量分析器が不可欠であった。そこで本年度は分子線源と TOF 質量分析器を有するクラスター分光装置を設計・製作し、現在装置の立ち上げ中である(科研費)。同時にプロトン移動反応に対する溶媒効果の系統的な理解をめざし、ナフトール・アルコールクラスターへの展開も試みている。さらに、溶媒の極性により光励起反応が大きく異なる系としてカルバゾール溶媒とクラスターにも着目し、同様の手段により構造決定を試みている。
- b) イオン化検出赤外分光法は独自に開発した高感度赤外分光法であり波長可変赤外レーザーで生じる振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化して検出する二重共鳴分光法である。赤外遷移をイオン検出すること及びバックグラウンドフリーであることから極めて高い検出感度を有し、試料濃度が希薄な超音速ジェット中で吸収係数が極めて小さな高次倍音を明瞭に観測できる。この方法により孤立極低温状態のフェノール分子の OH 高次倍音を測定し、線巾の変化からベンゼン環を有する大きな分子であっても分子内振動緩和は段階的に進む (doorway) 事を示してきた。さらにこの方法を 2 個の OH を有するベンゼン誘導体・カテコールに応用し、意図的に振動数が近接した振動準位を導入することに依る分子内振動緩和の変化を調べた。
- c) パルス電場イオン化光電子分光法 (PFI-ZEKE 法) は高励起リユードベリ状態を電場イオン化して検出する高分解能光電子分光法であり、カチオンの振動分光を行う優れた手段である。我々は中性リユードベリ状態を検出する特性に着目して装置の大幅な簡易化・汎用化を実現し、従来の光電子分光では困難な大きな分子カチオンの振動分光を行ってきた。本年は COE 客員教授 Klaus Müller-Dethlefs ヨーク大教授 (英国) と共に大振幅振動間の相互作用解明を意図し、*o*-cresol とその水素結合クラスターに本分光法を適用することに着手した。単量体に対する実験は既に得られており、クラスターについては ab initio MO 計算による中性及びカチオンでのクラスター構造の推定を含めて実施予定である。

d) 2台のレーザーを用いる分光法は回折限界を凌駕する空間分解能(超解像)に展開できる。即ち、1色のレーザーを集光した際に出来る像は回折限界で制限されているが、2つのレーザー光の重なり部分を取り出せば回折限界以下の空間分解能が得られるはずである。このアイデアを元に原理確認実験を行なっている。

B-1) 学術論文

**S. ISHUCHI and M. FUJII**, "Overtone Spectrum of Jet-cooled Phenol Studied by Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy," *Resonant Ionization Spectroscopy, 9th International*, American Institute of Physics, NY, pp. 137-142 (1998).

B-3) 総説、著書

**Y. ENDO and M. FUJII**, "Double Resonance (MODR, OODR) Spectroscopy," *Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination*, R. W. Field, E. Hirota, J. P. Maier and S. Tsuchiya, Eds., Blackwell Science, Chapter 2, pp.29-54 (1998).

藤井正明, 「レーザーによる高振動励起分子の観測と反応制御の可能性」, *レーザー研究* 27, 404-410 (1999).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「PFI-ZEKE 疑似光電子分光法」, フォトンファクトリー研究会「21世紀に向けての放射光原子分子科学研究」, 高エネルギー加速器研究機構 1999年1月.

**M. FUJII**, "Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations," 63rd Okazaki Conference on Laser Spectroscopy of Molecular Clusters —Structure and Dynamics, Institute for Molecular Science, March 1999.

**M. FUJII**, "Structure of Solvated Naphthol Clusters Studied by IR-UV Double Resonance Spectroscopy," Symposium on Molecular Clusters, Niederpöcking (Germany), March 1999.

藤井正明, 「分子振動の観測と分子切断」, 平成11年度分光学会シンポジウム, 東京医科大臨床講堂, 1999年6月.

B-5) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞受賞(1992).

山下太郎学術奨励賞受賞(1992).

分子科学奨励森野基金(1996).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会事務局.

B-7) 他大学での講義、客員

早稲田大学理工学総合研究センター, 客員研究員.

C) 研究活動の課題と展望

反応活性クラスターの研究で問題であった多量体クラスターの生成に関して、科研費により分子線源と高マスまで測定可能なリフレクトロン質量選別器を備えた真空装置を製作できることになった。現在真空装置のチェック、信号確認などを行っており、バルブ、スキマーなどを工夫することで反応活性クラスターが自在に生成できることを期待している。1998年11月より助手の酒井誠君、1999年4月よりIMS fellowとして佐伯盛久君が研究室に加わった。酒井君は時間分解振動分光、佐伯君はイオンクラスターと量子化学計算のバックボーンを有しており、時間分解や多量体クラスターなど従来の課題解決への強力な戦力になると期待している。