

## 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：

- 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
- 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
- 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
- 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

- 溶質・溶媒分子で構成される溶媒和クラスターは凝集相のミクロなモデルであり、その構造と反応性は凝集相での反応・緩和や溶媒効果を分子論的に理解する上で理想的な試料系である。同時に特に水素結合で形成される溶媒和クラスターは溶液と同じく光励起プロトン移動反応をを起こすが、反応活性にはクラスターサイズ依存性が有ることが知られている。しかし、このような反応活性な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。そこで本研究では赤外 - 紫外二重共鳴分光法の一つであるIR Dip分光法を主に水素結合で形成される反応活性な溶媒和クラスターに適用し、基底状態 $S_0$ 、電子励起状態 $S_1$ 、及びイオン化状態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。

昨年度、排気量の大きな分子線発生用真空槽に最大15 kVの高電圧加速電源、マスゲートといった大きなクラスターの検出に必要な装置開発・整備を行い、1-ナフトールについては26量体までの測定に成功した。さらに、アンモニアを溶媒として添加することで2量体形成が加速される効果を初めて見出し、生成エネルギーを元にこの解釈を行なった。フェノール、カルバゾール、7-アザインドールといった分子を核とする溶媒和クラスターも多量体を視野に入れ、多光子イオン化スペクトル、IR Dipスペクトルの測定を継続している。

重要な進展としては、ピコ秒赤外 - 紫外二重共鳴分光システムの開発である。波長可変ピコ秒赤外レーザーの発生方式として、チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm)と再生増幅器で励起したOPGレーザーのアイドラー光の倍波の差周波発生という新たな方式を導入し、従来の市販の物の10倍に達する100  $\mu$ J出力を3  $\mu$ m領域で実現した。この大出力によりピコ秒赤外レーザーを用いてナノ秒レーザーと同様のIR Dip分光法が適用可能となった。即ち、ピコ秒時間分解赤外スペクトルをクラスター内反応へ適用可能となった。これをフェノール・ $(\text{NH}_3)_3$ クラスターのOH基ラジカル開裂による水素原子移動反応に適用し、反応過程の実時間観測を試みた。この反応はパリ南大のC. Jouvetらのグループが提唱し、我々が独自に開発した紫外 - 赤外 - 紫外三重共鳴分光を適用して酸塩基対クラスターにもかかわらず中性ラジカル開裂が起きることを証明した系である。得られたスペクトルはナノ秒レーザーで測定した振動バンドが異なる立ち上がり時間を有することを示しており、2種類の分子種が存在することが明らかになった。ab initio MO計算の結果などを含め、この分子種を生じる $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ ラジカルの2種類の異性体と帰属、さらに準安定な異性体が選択的に生成し、最安定構造にさらに異性化しているメカニズムを明らかにした。準安定種の選択的生成は基底状態のクラスターの幾何構造による限定であり、反応初期構造の記憶

を残した効果と解釈した(メモリー効果)

- 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。2個のOHを有するベンゼン誘導体・カテコールに本分光法を適用し、高次倍音測定及び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。この分子の場合、一方のOH基は分子内水素結合により振動数がもう一方の自由なOH基より僅かに低下している。観測した線巾によると高振動状態での緩和も両者で大きく異なっており、分子内水素結合の有無が緩和速度に大きく影響を与えている事を明らかにした。これに関してHenrik Kjaergaard博士(University of Otago, NEW ZEALAND)と理論面に関して共同研究を行なった。
- 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 $S_1$ 電子励起に伴い面外バタフライ型大振幅振動に沿って分子変形することが知られている1,2,4,5-tetrafluorobenzeneに関して本分光法を適用し、イオン化により分子構造が平面型に戻ることを明らかにした。また、クラスターに関して九州大学大学院理学研究科の関谷博教授、迫田憲治君(D1)との共同研究、並びに水素結合クラスターに関して英国York大学K. Müller-Dethlefs教授との共同研究も行った。
- 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。これをミレニアムプロジェクト(革新的技術開発研究)としてオリンパス光学・池滝慶記主任研究員、千葉大学工学部・尾松孝茂助教授、慶應義塾大学理工学部・山元公寿助教授との学際共同チームにより推進し、このアイディアに基づく顕微分光実験装置を製作、原理検証と共に現在回折限界の3倍までの分解能達成に成功した。

#### B-1) 学術論文

**K. TAKAZAWA and M. FUJII**, "Butterfly Vibration of the Tetrafluorobenzene Cation Studied by Pulsed Field Ionization-ZEKE Photoelectron Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc.* **112**, 241 (2000).

**K. SAKOTA, N. YAMAMOTO, K. OHASHI, H. SEKIYA, M. SAEKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII**, "Electronic and Infrared Spectra of Jet-cooled 4-aminobenzonitrile- $H_2O$ . Change of  $NH_2$  from proton acceptor to proton donor by CN substitution," *Chem. Phys. Lett.* **341**, 70 (2001).

**M. SAKAI, K. DAIGOKU, S. ISHIUCHI, M. SAEKI, K. HASHIMOTO and M. FUJII**, "Structures of carbazole- $(H_2O)_n$  ( $n = 1-3$ ) clusters studied by IR dip spectroscopy and a quantum chemical calculation," *J. Phys. Chem. A* **105**, 8651 (2001).

**H. YOKOYAMA, H. WATANABE, T. OMI, S. ISHIUCHI and M. FUJII**, "Structure of Hydrogen-bonded Clusters of 7-Azaindole Studied by IR dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculation," *J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).

**S. ISHIUCHI, M. SAKAI, K. DAIGOKU, T. UEDA, T. YAMANAKA, K. HASHIMOTO and M. FUJII**, "Picosecond time-resolved infrared spectra of photo-excited phenol- $(NH_3)_3$  cluster," *Chem. Phys. Lett.* **347**, 87 (2001).

**M. SAEKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII**, “Structure of 1-Naphthol/Alcohol Clusters Studied by IR Dip Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **105**, 10045 (2001).

**S. KINOSHITA, H. KOJIMA, T. SUZUKI, T. ICHIMURA, K. YOSHIDA, M. SAKAI and M. FUJII**, “Pulsed Field Ionization Zero Kinetic Energy Photoelectron Study on Methylanisole Molecules in a Supersonic Jet,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4889 (2001).

#### B-4) 招待講演

藤井正明, 「レーザー二重共鳴法による気相分子・クラスターの高感度赤外分光計測」, レーザー学会年次大会招待講演, 東京国際フォーラム, 東京, 2001年1月.

藤井正明, 「赤外 - 紫外二重共鳴分光法とab initio分子軌道法計算による7 - アザインドールクラスターの構造化学」, 分子研ミニ研究会「光プロトン移動 7 - アザインドールを中心として」, 分子科学研究所, 岡崎, 2001年3月.

**S. ISHIUCHI and M. FUJII**, “Excited State Hydrogen Transfer in Phenol/ammonia Cluster Studied by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy,” IMS Mini-Symposium “Intracluster Photochemical Reaction—Proton Transfer VS Hydrogen Transfer,” IMS, Okazaki (Japan), 2001年5月.

**M. FUJII**, “PFI-ZEKE Spectroscopy of Meta-substituted Phenol Derivatives Aqueous Cluster—rotational isomer and large amplitude motions in cluster cation,” IMS Mini-Symposium “Photoionization,” IMS, Okazaki (Japan), 2001年5月.

**M. FUJII**, “Hydrogen Transfer Reaction in a Phenol/Ammonia Cluster Studied by UV-IR-UV Dip Spectroscopy,” 10<sup>th</sup> International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2001年5月.

**M. FUJII**, “Structure and Solvation of Doubly Hydrogen-Bonded Molecular Pair Studied by IR Dip Spectroscopy,” International Symposium of the Volkswagenstiftung on Isolated Molecules of Biological Interest, Schloss Mickelen, Düsseldorf (Germany), 2001年6月.

酒井 誠, 藤井正明, 「赤外 - 紫外レーザー二重共鳴分光法による反応活性クラスターの構造とピコ秒ダイナミクス」, 2001年秋期応用物理学会シンポジウム「化学反応と光波シンセシス」, 愛知工業大学, 愛知, 2001年9月.

**M. FUJII**, “Structure & Dynamics of Phenol/Naphthol Aqueous Cluster Studied by Laser Spectroscopy,” Okazaki COE Conference on Reaction in Aqueous Media, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2001年10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

分子科学研究会・事務局.

日本化学会東海支部幹事.

C) 研究活動の課題と展望

ピコ秒波長可変赤外 - 紫外レーザー分光システムの開発により、クラスターに関する時間分解赤外分光が可能となった。クラスターの時間分解赤外分光は世界初であり、我々だけが成功している方法である。国際的にも競争力の高い方法であり、現時点でクラスター内反応を起こす系をできるだけ多く試みてみたい。反応性の面でも多量体クラスターの測定は重要であり、高電圧加速など多量体クラスターの発生・検出、あるいは新規クラスター源の開発も同時に進行させる必要がある。新メンバーの参加を待ち望む次第である。