

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) 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。

大排気量の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30量体までの発生 / 検出に成功した。また、多量体クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを二重共鳴分光法により測定し、クラスター構造が水素結合だけではなく π 電子の静電相互作用によっても大きく影響を受けていることを示した。

昨年度開発に成功したピコ秒赤外 - 紫外二重共鳴分光システムによる反応活性クラスターのピコ秒赤外分光は、依然として我々の独壇場であり、同種の研究は報告されていない。この方法によりフェノール \cdot (NH_3)₃クラスターのOH基ラジカル開裂反応の実時間観測に成功して反応生成物の異性体の存在を実証しており、さらに大きなクラスターへの適用、異性体検証が進行中である。同時に、 $\pi\sigma^*$ 状態がこの反応のチャンネルになっているという理論モデルとの対応、検証を行なっている。さらに、この $\pi\sigma^*$ によるモデルはOH、NHを有する芳香族分子全般に適用できるため、パリ南大のC. Jouvetらのグループとの日仏共同研究により、フェノール以外の分子でのOHラジカル開裂・水素原子移動反応の有無を検証中である。

- 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。カテコール、アミノフェノールの倍音分光に関して、Henrik Kjaergaard博士(University of Otago, NEW ZEALAND)と理論面に関して共同研究を継続している。このイオン化検出赤外分光法に波長可変ピコ秒レーザーを組み合わせ、振動励起準位からのIVR過程を実時間測定可能なピコ秒時間分解イオン

化検出赤外分光法の開発に成功した。これを7-アザインドール2量体に適用し、NH伸縮振動準位から分子間振動を含むdoor way状態へのIVRが、CH伸縮を励起した場合に比べて1ピコ秒速く起きること、IVRが段階的に起きることを実時間測定により明瞭に示すことに成功した。

- 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。本年はフルオロフェノール水素結合クラスターに関して英国York大学K. Müller-Dethlefs教授と共同研究を行い、*cis, trans*-異性体で分子間振動が顕著に変化する事を見出した。
- 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、原理検証を行なった。現在回折限界の3倍、ナノスケールでの超解像分解能達成に成功した。

B-1) 学術論文

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**, 4889–4897 (2002).

H. G. KJAERGAARD, D. L. HOWARD, D. P. SCHOFIELD, T. W. ROBINSON, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "OH- and CH-Stretching Overtone Spectra of Catechol," *J. Phys. Chem. A* **106**, 258–266 (2002).

K. YOSIDA, K. SUZUKI, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, M. FUJII, C. E. H. DESSENT and K. MÜLLER-DETHLEFS, "The PFI-ZEKE Photoelectron Spectrum of *m*-fluorophenol and its Aqueous Complexes: Comparing Intermolecular Vibrations in Rotational Isomers," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2534–2538 (2002).

M. SAKAI, S. ISHIUCHI and M. FUJII, "Picosecond Time-Resolved Nonresonant Ionization Detected IR Spectroscopy on 7-Azaindole Dimer," *Eur. J. Phys. D* **20**, 399–402 (2002).

S. ISHIUCHI, K. DAIGOKU, M. SAEKI, M. SAKAI, K. HASHIMOTO and M. FUJII, "Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations I: Electronic Transitions," *J. Chem. Phys.* **117**, 7077–7082 (2002).

S. ISHIUCHI, K. DAIGOKU, M. SAEKI, M. SAKAI, K. HASHIMOTO and M. FUJII, "Hydrogen Transfer in Photo-Excited Phenol/Ammonia Clusters by UV-IR-UV Ion Dip Spectroscopy and Ab Initio MO Calculations II: Vibrational Transitions," *J. Chem. Phys.* **117**, 7083–7093 (2002).

B-4) 招待講演

M. FUJII, "Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on photochemically Reactive Clusters," Gordon Research Conference on Molecular Ionic Cluster, Ventura (U. S. A.), 2002年1月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” IMS Research Symposium “Current Status and Prospects of Dynamics of Photon, Electron and Heavy-Particle Collisions,” Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), 2002年7月.

酒井 誠、藤井正明,「レーザー多重共鳴分光法」,「光波シンセシス」研究会, 仙台国際センター, 仙台, 2002年2月.

藤井正明,「2波長ファーフィールド超解像顕微鏡」,分子スケールナノサイエンス研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2002年3月.

酒井 誠、石内俊一、上田 正、山中孝弥、藤井正明,「ピコ秒赤外 - 紫外2重共鳴分光法の開発と水素結合クラスターの時間分解赤外スペクトル」,日本化学会春季年会特別企画「フェムト秒ダイナミクスと量子制御」, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 2002年3月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” “Kobe International Symposium 2002: Molecular Structure and Dynamics,” Rokko Oriental Hotel, Kobe (Japan), 2002年10月.

M. FUJII, “Pico-second Time-Resolved IR Spectroscopy on Photochemically Reactive Clusters,” “Laser and Applications Research Theme Meeting,” Otago University, Dunedin (New Zealand), 2002年11月.

M. FUJII, “Ion Detected Molecular Vibration and its Dynamics,” Department and Laser and Applications Research Theme Seminar, Otago University, Dunedin (New Zealand), 2002年11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.

日本分光学会東海支部幹事.

科学技術動向調査員.

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したが、クラスターの時間分解赤外分光は世界初であり、1年経過した現在でも依然として我々だけが成功している方法である。この方法を気相に止まらず溶液内のクラスターに対しても展開しつつある。また、2波長蛍光Dip分光法と光学顕微鏡法を融合した2波長超解像顕微鏡も従来の方法の限界を突破する独創性の高い方法と自負している。平成15年4月から東京工業大学資源化学研究所に転任し分子研は併任となる。平成15年度は新任地への移行期であるが、常に独創性を念頭に分光とダイナミクスの独自の領域開拓を目指して邁進する。