

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) 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。

独自に開発したナノ秒・ピコ秒赤外 - 紫外二重共鳴分光システムによりフェノール反応活性クラスター、*p*-アザインドールクラスターの時間分解赤外分光に成功した。フェノール・ $(\text{NH}_3)_3$ クラスターのOH基ラジカル開裂反応については、 $\pi\sigma^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態のポテンシャル曲面交差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、及び反応に於けるクラスターの構造変化との対応、検証を行なった。さらに反応を起こすクラスターの異性体の有無及び吸収スペクトルに対応する情報を得るため、ホール・バーニング分光を行なった。この試料の場合、励起と生成物検出に2つのレーザー光が必要とされるため、ホール・バーン側合わせて4台のレーザーを同時に用いる4色ホールバーン分光法を開発して実行した。この結果、フェノール・アンモニア1:3クラスターには異性体は存在しないが、1:4クラスターには構造の異なる3種類の異性体が共存していることを明らかにした。それぞれの構造を決定するIR Dip分光は現在進行中である。これにより、従来の1:3クラスターは問題ないが、1:4クラスターに関しては異性体の共存を考慮して反応メカニズムの解析を行わなくてはならないことを明らかにした。

- 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。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、異性体毎の分子振動の差違が高次倍音に於て振動数の差が拡大し識別が容易になること、及び理論との対応により異性体の分子種が一義的に帰属できることを明らかにした。これにより、倍音分光が異性体の識別手段として優れた物であることを示すことに成功した。

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緩和過程を実時間で測定可

能なピコ秒時間分解イオン化検出赤外分光法の開発を昨年度より継続し、7-アザインドール2量体の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伸縮に比べて高速に起きること、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ている。さらに溶液中での振動冷却を検出する過渡蛍光検出赤外分光法を開発し、溶液中の7-アザインドール2量体の時間分解赤外スペクトルの測定に成功、振動冷却時間を実時間で測定することに成功した。両者の比較を含むIVRと振動冷却の総合的解釈を検討中である。

- c) 2 台のレーザーを用いる 2 波長蛍光ディップ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消光させれば回折限界以下のサイズに蛍光像は収縮する。この状態で試料を走査すれば回折限界を突破した超解像空間分解能が得られる。このアイデアをミレニアムプロジェクト(革新的技術開発研究)として推進して顕微分光実験装置を製作し、ナノスケールで回折限界の 3 倍の超解像分解能を達成し、この 2 波長分光法に基づくファーフールド超解像顕微鏡法の実証に成功した。

B-1) 学術論文

M. SAKAI, T. UEDA, T. YAMANAKA and M. FUJII, "Construction of a Picosecond Time-Resolved IR Dip Spectrometer for Hydrogen-Bond Clusters," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **76**, 509–514 (2003).

T. WATANABE, Y. IKETAKI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO, S. ISHIUCHI, M. SAKAI and M. FUJII, "Two-Color Far-Field Super-Resolution Microscope Using a Doughnut Beam," *Chem. Phys. Lett.* **371**, 634–639 (2003).

Y. IKETAKI, T. WATANABE, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO, M. FUJII and T. WATANABE, "Investigation of the Fluorescence Depletion Process in Condensed Phase," *Chem. Phys. Lett.* **372**, 773–778 (2003).

M. SHINOZAKI, M. SAKAI, S. YAMAGUCHI, T. FUJIOKA and M. FUJII, " S_1 - S_0 Electronic Spectrum of Jet-Cooled *m*-Aminophenol," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5044–5050 (2003).

K. DAIGOKU, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, M. FUJII and K. HASHIMOTO, "Photochemistry of Phenol-(NH₃)_n Clusters: Solvent Effect on a Radical Cleavage of an OH Bond in an Electronically Excited State and Intracuster Reactions in the Product NH₄(NH₃)_{n-1} ($n < 5$)," *J. Chem. Phys.* **119**, 5149–5157 (2003).

Y. IKETAKI, T. WATANABE, S. ISHIUCHI, M. SAKAI, T. OMATSU, K. YAMAMOTO and M. FUJII, "Predicted Spatial Resolution of Super-Resolving Fluorescence Microscopy Using Two-Color Fluorescence Dip Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.* **57**, 1312–1316 (2003).

B-4) 招待講演

藤井正明, 「2波長ピコ秒時間分解赤外分光法: 緩和ダイナミクスからナノ空間へ」, 日本化学会第83春季年会特別企画「分子系ナノダイナミクスの研究展開: 次世代ナノサイエンス・ナノテクへむけて」, 早稲田大学, 東京, 2003年3月.

藤井正明, 「2波長ピコ秒時間分解赤外分光法: 緩和ダイナミクスからナノ空間へ」, 化学反応討論会サテライト研究会「ナノ空間と励起状態の反応化学」, 東北大学理学部, 仙台, 2003年6月.

藤井正明, 「気相・溶液両面から見た7-アザインドール2量体の振動緩和」, 分子研研究会「単純系から複雑系にわたる凝集系振動緩和ダイナミクス研究の現状と展望」, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2003年6月.

藤井正明, 「光励起——共鳴多光子イオン化法を中心として——」, 日本真空協会6月研究例会「気体分子のソフトイオン化」, 機械振興会館, 東京, 2003年7月.

酒井 誠、藤井正明、「溶液・気相の両面から見た7-アザインドールダイマーの振動緩和過程」, 分子研研究会「生体関連分子の水素結合とダイナミクスの新展開」, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2003年7月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved infrared spectra of photochemically reactive clusters,” XX1st International Conference on Photochemistry, Nara-ken New Public Hall, Nara (Japan), 2003年7月.

M. FUJII, “Hydrogen Atom Transfer in Molecular System,” New Frontiers in Chemical Dynamics and Femtochemistry—An international symposium to mark the opening of the York Centre for Laser Spectroscopy and Photochemistry (YCLS), The University of York, York (U. K.), 2003年10月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved IR spectroscopy of solvated cluster in gas and solution,” Japan-Korea Joint Seminar on Frontiers of Advanced Molecular Science: Spectroscopy of Ultra-Resolution in Time, Space and Energy, RIKEN, Wako (Japan), 2003年11月.

M. FUJII, “Picosecond time-resolved IR spectroscopy on 7-azaindole dimer-Bridge from cluster to solution,” International Symposium on Functional Clusters and Cluster-Based Nano-Materials, Okazaki Conference Center, Okazaki, 2003年12月.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会進歩賞 (1992).

山下太郎学術奨励賞 (1992).

分子科学奨励森野基金 (1996).

B-7) 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-8) 他大学での講義、客員

産業技術総合研究所, 客員研究員.

科学技術動向センター, 専門調査員.

C) 研究活動の課題と展望

フェノール・アンモニアクラスタークラスターのナノ秒・ピコ秒UV-IR-UV分光により明らかとなった酸性OH基の中性ラジカル開裂は、理論面からも強力な推進があり、他のOH、NH基に対しても一般的に起こりうる可能性が示されている。OH、NH基が生体関連分子始め普遍的に存在する重要な官能基であるため、この新たな光化学反応チャンネルの一般性を検証することが極めて重要である。一方、このピコ秒時間分解赤外分光法の一環として過渡蛍光検出赤外分光法の開発に成功し、溶液内のダイマーと気相ダイマーの直接比較が可能となった。これは溶液での振動緩和を理解する上で新たな方法論と成り得るものであり、異動後も強く推進している。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であり、一切の機械的プローブ無しに3次元ナノ断層像の画像化が可能な唯一の方法と自負している。この方法の顕微分光への展開も重要であり、大学院生が参加してくることを楽しみにしている。常に独創性を念頭に置き、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。