

### 3-3 分子構造研究系

#### 分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授)\*)

A-1) 専門領域：分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 超高速赤外分光法の開発と短寿命励起分子の構造・ダイナミクスに関する研究
- b) 凝縮相中の振動エネルギーの緩和と流れに関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光励起によって生成した短寿命励起種の分子構造を探るには、現時点では過渡振動スペクトル(赤外・ラマン)が最も有効と考えられるが、超高速過渡赤外分光法、特に有機分子の構造情報を豊富に含む指紋領域のそれは、未だに十分には手法が確立していない。我々は数年前にピコ秒領域の過渡種の指紋領域(波数1700–900  $\text{cm}^{-1}$ )の赤外吸収測定に成功し、更に偏光を利用して感度を一桁程度向上する手法を開発した。以後この手法を用いて、光物理化学的な興味を持たれているいくつかの分子系について、ピコ秒指紋領域赤外スペクトルを測定し、励起分子の構造とダイナミクスについての情報を得ている。特に最近、4-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)とその関連化合物について、極性溶媒中で生成する分子内電荷移動(ICT)励起状態の構造に関して研究している。DMABNについては中垣良一教授(金沢大)の協力を得て同位体置換体の測定を行い、 $\text{Ph-NMe}_2$ 伸縮振動等のバンドを明確に帰属した。その結果から、DMABNがICT状態でベンゼノイド型とキノイド型の両方の電子構造の寄与を含むことを示した。これらの結果は、数十年間未解決の問題となっているICT状態の構造を議論するためのマイルストーンとなるものと考えている。
- b) 光励起後に分子に与えられたエネルギーが、どのような過程を経て系全体の熱平衡を回復していくのか、アンチストークスラマン散乱を用いた手法を開発して研究した。アンチストークスラマン散乱は振動励起状態に特異的な信号を与え、振動余剰エネルギーを持つ分子の挙動を探るのに最も強力な手法の一つである。我々はカロテノイドやトランススチルベンの $S_1$ 状態で、高い振動量子数を持つ励起分子が、光励起後極めて早い段階(サブピコ秒)で、振動量子数が0か1の状態にまで緩和することを、共鳴ラマン励起プロファイルの解析を用いる手法によって示した。この挙動は、広い範囲の分子に共通な性質である可能性があると考えている。また一方で、スチルベンについては励起後数ピコ秒にわたって励起エネルギーが少数のモードに局在していることがわかっており、これは我々の研究でも確認された。更に、ストークスとアンチストークスのラマン強度を定量的に比較した解析により、励起後すぐに振動エネルギーが分子外に放出されている可能性のあることを示した。これらの結果は、振動緩和に関する従来の考え方、即ち、溶液中では励起後極めて速く分子内で熱平衡が成立し、分子の外へのエネルギーの放出はもっと遅いという描像とは大きく異なるものである。

#### B-1) 学術論文

**H. OKAMOTO, T. NAKABAYASHI and M. TASUMI**, “Transient Vibrational Temperatures Estimated from Anti-Stokes and Stokes Raman Intensities and Vibrational Cooling of Electronically Excited *trans*-Stilbene in Solution,” *J. Raman Spectrosc.* **31**, 305 (2000).

**H. OKAMOTO**, “Picosecond Transient Infrared Spectrum of 4-(Dimethylamino)benzonitrile in the Fingerprint Region,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 4182 (2000).

**T. ISHIBASHI, H. OKAMOTO and H. HAMAGUCHI**, “Picosecond Transient Infrared Spectra and Structure of  $S_1$  Diphenylacetylene in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **325**, 212 (2000).

**H. OKAMOTO, H. INISHI, Y. NAKAMURA, S. KOHTANI and R. NAKAGAKI**, “Infrared and Raman Spectra of 4-(Dimethylamino)benzonitrile and Isotopomers in the Ground State and Vibrational Analysis,” *Chem. Phys.* **260**, 193 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. OKAMOTO**, “Picosecond transient infrared spectroscopy and excited molecular structures,” The 1st Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Taejon (Korea), February 2000.

**H. OKAMOTO**, “Ultrafast vibrational energy flow in solution revealed by picosecond anti-Stokes Raman spectroscopy,” 2000 International Chemical congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰(1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金(1999).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会トピックス小委員会委員(1993-96).

日本分光学会編集委員(1993-).

学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

#### B-7) 他大学での講義、客員

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「構造化学」, 1996年12月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1997年4月 - 9月.

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「分子集合体物性論」, 1999年6月 - 7月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1999年4月 - 9月.

東京大学教養学部, 「物性化学」, 2000年4月 - 9月.

C) 研究活動の課題と展望

上記の研究活動は、主として着任前の研究課題の継続である。これらについては、個別の問題にはまだ十分解決できていない点( ICT状態のDMABNの構造を現時点で完全に明らかにできていないこと、分子間の振動エネルギー移動を直接には観測できていないこと等)もあるものの、所期の目的を達することはできたと考えている。これらの研究活動には一旦区切りをつけ、この蓄積の上に、次年度から新しい研究の方向、即ち時間と空間の双方を分解した分子分光法を開発し、より直接的にミクロスコピック・メソスコピックな挙動を観測することを試みていきたい。その発展上には、例えば、上記の振動エネルギー移動の問題を解決する糸口が再び見えてくる可能性もあろう。

\* 2000年11月1日着任