

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) 超高速赤外分光法による分子内電荷移動励起種の構造・ダイナミクスに関する研究
- b) 近接場光学的手法による超高時間空間分解分光システムの構築

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。我々はピコ秒領域の指紋領域(波数1700-900 cm^{-1})の赤外吸収分光法を用いて、4-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)を典型例とする分子内電荷移動(ICT)励起状態に関して、構造とダイナミクスの研究を行った。またそれと密接な関わりを持つ局在励起(LE)状態および基底電子状態についても詳細に検討した。DMABNについては中垣良一教授(金沢大)、Klaas Zachariasse 博士(マックスプランク研究所)の協力を得て種々の同位体置換体の測定を行った。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、Ph - NM_2 結合は単結合的であることを示した。またLE状態についても赤外吸収スペクトルを測定し、他の研究グループによって以前に報告されていたスペクトルの誤りや、量子化学計算結果の問題点等が明らかとなった。またDMABNとベンゾニトリル部位の構造は同一で、電子供与性基が異なる4-ピロロベンゾニトリル(PBN)のICT状態についても測定を行った。PBNとDMABNのICT状態のスペクトルは、ベンゾニトリル部位の振動バンドについて共通性が高いことが明らかとなった。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上でのマイルストーンとなるものと考えている。
- b) 分子・分子集団におけるナノメートルスケールの空間的挙動と(超)高速ダイナミクスを探るための、近接場時間分解分光装置の製作を行った。近接場光学顕微鏡は光ファイバプローブを用いたシアーフォース制御方式の市販装置のパーツを購入して利用し、これにフェムト秒Ti:Sapphireレーザーおよび分光器、光学系等を追加した。現在装置の基本性能を知るためにテスト試料の測定を行っている。測定モードは近接場光による照射・集光が保証されるイルミネーション・コレクション(IC)モードを基本としているが、他のモードが可能なように改造することは容易である。空間分解能については、100 nmオーダーの空間分解能が近接場光学像により得られている。時間分解測定は、蛍光検出2光子吸収を用いた時間分解吸収相関法で行った。半導体(GaAs)結晶試料を用いて、200 fs程度の時間分解能で測定が可能であることを確認しており、また実際に50 ps程度の緩和を観測した。

B-1) 学術論文

H. OKAMOTO, H. INISHI, Y. NAKAMURA, S. KOHTANI and R. NAKAGAKI, "Picosecond infrared spectra of isotope-substituted 4-(dimethylamino)benzonnitriles and molecular structure of the charge-transfer singlet excited state," *J. Phys. Chem. A* **105**, 4182 (2001).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, "Picosecond infrared spectra (1700–900 cm^{-1}) and structures of intramolecular charge-transfer excited states: 4-(dimethylamino)benzonitrile and related compounds," The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki (Japan), May 2001.

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 (1993-1996).

日本分光学会編集委員 (1993-2001).

日本分光学会東海支部幹事 (2001-).

学会の組織委員

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

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Okazaki), Local Executive Committee (2001).

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.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 2001年4月-9月.

C) 研究活動の課題と展望

上記の研究活動の内 a) は、主として着任前の研究課題の継続である。これについては、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。この研究活動には本年度前半をもって一旦区切りをつけることとしたい。本年度からはこれまでの超高速分光の蓄積の上に、新しい研究の方向 b) 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プロジェクトを開始した。これについては、漸く基本装置の開発が開始できた段階であり、次年度からの課題は当然のことながら山積している。ここでその詳細を述べることはできないが、大きな研究の方向づけとしては例えば以下のような計画を持っている。装置の上では、現在開発中のものを発展させていくこと以外に、将来的にはプローブの絶対位置再現性を高めた装置等を開発し、現有の装置では直接的な観測が不可能な現象の観

測を行いたい。またファーフィールドの新たな利用法も視野に入れて行きたい。研究対象としては 構造の制御された分子集団におけるエネルギー・物質移動を直接的にとらえる試み等を行いたい。また液相の分子科学に顕微の考えを持ち込むことを計画している。

森田紀夫(助教授)

A-1) 専門領域：レーザー分光学、量子エレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップの研究:三重項準安定励起状態のヘリウム原子のポーズ・アインシュタイン凝縮の実現に向けて、よりいっそう多くのヘリウム原子をより低温で蓄積することを目的とした装置の設計・製作に全力を注いだ。また、レーザートラップ中により多くのヘリウム原子を捕獲する方法としてビーム断面強度分布がドーナツ型のレーザー光を用いることを提案しその計算機シミュレーションを行った結果、この方法が有効であることが予測された。これらの装置や方法による来年以降の成果が期待される。
- b) 液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光:液体ヘリウム中に置かれた原子やイオンは泡や氷球を作ってその中に納まっていると考えられるが、それらの原子やイオンのスペクトルを測定することによって泡や氷球の状態さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年は、液体ヘリウム中のユーロピウム原子のスペクトルのフォノンとロトンによるサイドバンドの観測を試み、現在までにフォノンサイドバンドが観測されている。ロトンサイドバンドについては未だ観測には至っていないが、さらにより低温における観測を引き続き試みている。また、前年に行った気相のカルシウムイオンとストロンチウムイオンのヘリウム原子との衝突における超微細構造間の遷移断面積を求める実験をさらにバリウムイオンについても行ない、このデータのイオン種の範囲を広げた。一方、これらのイオン(カルシウム、ストロンチウム、バリウム)と水素分子との衝突における超微細構造間の遷移断面積を求める実験も行い、衝突相手がヘリウム原子の場合とは全く異なる振る舞いを示すことも見出した。

B-1) 学術論文

- Y. MORIWAKI and N. MORITA, "Spectroscopic studies on Yb^+ ions in liquid helium," *Eur. Phys. J. D* **13**, 11 (2001).
- B. KETZER, T. VON EGIDY, F. J. HARTMANN, C. MAIERL, R. POHL, J. EADES, E. WIDMANN, T. YAMAZAKI, M. KUMAKURA, N. MORITA, R. S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. A. TORII, I. SUGAI and D. HORVATH, "Collisional quenching of metastable states of antiprotonic helium by hydrogen and deuterium molecules," *Eur. Phys. J. D* **13**, 305 (2001).

B-5) 受賞、表彰

- 森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会量子エレクトロニクス研究会幹事(1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、これまでの研究によって得られた多くの知識と経験を基にして、準安定ヘリウム原子気体におけるボーズ凝縮の実現を目指したい。液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光については、当面ロトンサイドバンドの観測に力を注ぎたい。

分子動力学研究部門

加藤 立久 (助教授)

A-1) 専門領域：凝集系の分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光
- b) 液晶系の振動ラマン分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光: 金属内包フルラーレンについて ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。特に一連のLa金属を内包して、炭素数の異なる金属内包フルラーレンについてその電子状態とスピンダイナミクスを明らかにした。
- b) 液晶系の振動ラマン分光: 液晶系について、入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し、液晶分子の配向状態を調べた。反強誘電性を示すMHPOBC液晶に続いて、電圧応答において「V字応答」をする一連の液晶の配向オーダーパラメータを調べ、特殊な電圧応答のダイナミクス機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

N. HAYASHI and T. KATO, "Investigations of orientational order for an antiferroelectric liquid crystal by polarized Raman scattering measurements," *Phys. Rev. E* **63**, 021706 (2001).

T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WAELCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKDAIRA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH, "Structure Determination of the La@C₈₂ Isomer," *J. Phys. Chem. B* **105**, 2971 (2001).

C. YAMAMOTO, T. HAYASHI, Y. OKAMOTO, S. OKUBO and T. KATO, "Direct resolution of C₇₆ enantiomers by HPLC using an amylose-based chiral stationary phase," *Chem. Commun.* 925 (2001).

N. HAYASHI, T. KATO, T. AOKI, T. ANDO, A. FUKUDA and S. S. SEOMUN, "Probable Langevin-Like Director Reorientation in an Interface-Induced Disordered SmC*-Like State of Liquid Crystals Characterized by Frustration between Ferro- and Antiferro-electricity," *Phys. Rev. Lett.* **87**, 015701 (2001).

S. OKUBO, T. KATO, M. INAKUMA and H. SHIOHARA, "Separation and Characterization of ESR-Active Lanthanum Endohedral Fullerenes," *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **11**, 285 (2001).

S. S. SEOMUN, J. K. VIJI, N. HAYASHI, T. KATO and A. FUKUDA, "Surface molecular alignment by in-plane anchoring in the cell showing the V-shaped switching," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 940 (2001).

T. IKOMA, Q. ZHANG, F. SAITO, K. AKIYAMA, S. TERO-KUBOTA and T. KATO, "Radicals in the Mechanochemical Dechlorination of Hazardous Organochlorine Using CaO Nanoparticles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **74**, 2303 (2001).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KATO, T. AKASAKA, K. TASHIRO and T. AIDA, "An Inclusion Complex of a Cyclic Dimmer of Metalloporphyrin with La@C₈₂," *Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters*, P. V. Kamat, D. M. Guldi and K. M. Kadish, Eds., The Electrochemical Society, Inc., **11**, 354-357 (2001).

S. OKUBO and T. KATO, "Spin Dynamics of Lanthanum Metallofullerenes," *The Proceedings of the International Symposium on Nanonetwork Materials, Fullerenes, Nanotubes, and Related Systems*, S. Saito *et al.*, Eds., AIP Conference Proceedings **590**, 469-472 (2001).

B-4) 招待講演

T. KATO, "Spectroscopic Study of Lanthanoid Metallofullerenes," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Washington DC (U. S. A.), March 2001.

T. KATO, "Electron Spin Resonance Measurements of Endo- Metallofullerenes," The 5th Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and Atomic Clusters, IWFA'2001, St. Petersburg (Russia), July 2001.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学部, 集中講義, 2001年10月22日.

東京都立大学理学部, 集中講義, 2001年12月20日-21日.

C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された *W*-バンド(95 GHz)パルスESR装置は、我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらした。今後多数の金属内包フラーレンがならび相互作用した連結磁石系への発展を目指す。液晶系の振動ラマン分光研究では、反強誘電液晶系に関する測定結果の蓄積ができ、また電圧に対し「V字応答」する特殊な液晶系のダイナミクスに分子科学論的な検討を加えていきたい。