

プロジェクト名(タイトル):

## 量子波束イメージングによるナノ超流動ダイナミクスの解明

利用者氏名:

○寺本高啓(1)、久間晋(1)、東俊行(1)

理研における所属研究室名:

(1)東原子分子物理研究室

## 1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

超流動は、非常に「奇妙な」性質(粘性ゼロの流れ等)を示す流体である。これはミクロな世界を支配する量子力学が巨視的スケールに発現した「巨視的量子現象」の一例であり、その発見以来超伝導と並んで自然科学の一分野を形成する量子物性の重要なテーマである。ヘリウム液滴はナノサイズの超流動ヘリウムであり、超流動の微視的発現機構にアプローチすることを可能にする。本研究ではヘリウム液滴に内包した分子をプローブとして、その微視的な回転運動に対する応答を実時間で追跡し超流動発現ダイナミクスに迫る。

近年の物性科学では「量子」概念が系の性質そのものを支配する「量子多体系」の研究が注目を集めている。近年のナノテクノロジー、レーザー光科学、極低温技術などの発展により、量子多体系への新たなアプローチが可能となった。本研究で対象とするヘリウム液滴はこのような中で誕生した温度 0.4 K のナノ超流動体である。巨視的量子現象である超流動の微視的起源(ナノスケールで如何に発現するか?)を研究する系として最適である。

本研究ではここで観測した周波数領域における超流動応答(GHz 相当)をさらに追求し、時間領域での詳細な応答(ナノ秒相当)を明らかにするために、超高速レーザーを用いた実時間での超流動応答を検出することを目指している。

このプロジェクトを遂行するため、申請者らのグループはパルスHe液滴分子線の開発および時間分解光イオン光電子運動量画像分光法を組み合わせた新しい実験手法の開発を進めている。その実験手法をテスト・評価する必要があるため、溶液の超高速分光でこれまでによく知られている分子をHe液滴に内包し、He液滴中での内包分子の動的振る舞いを明らかにすることを検討している。実験に用いるフェムト秒レーザーの波長による制約から、本研究ではIR144 分子という色素分子を対象に選定した。しかし、分子名のとおり 144 個の原子からなる巨大分子であり、そのイオ

ン化ポテンシャルが明らかではない。そのため本申請では、量子化学計算を用いて、イオン化ポテンシャルを理論的に予測し、実験に必要なスキームの準備に役立てることを目指した。

また、将来的な展望を鑑みて、ソルバトクロミックな応答を示す色素分子の量子化学計算を行い、超高速分光実験との比較を行った。

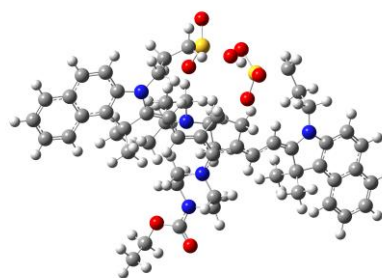
## 2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16を用いて、IR144 分子の構造最適化を行った。計算で用いた汎関数は B3LYP で、6-311G を基底関数として用いた。その構造を元に、+1 価イオンの single point energy を求め、0 価のエネルギーとの差分から垂直イオン化エネルギーを評価した。

エタノール溶液中の Phenol blue 分子の構造最適化および振動数計算を行った。計算で用いた汎関数は B3LYP であり基底関数は Aug-cc-pvdz を用いた。溶媒モデルは PCM である。

## 3. 結果

図に計算により得られた IR144 分子を示す。



B3LYP/6-311G のレベルで求めた IR144 分子のイオン化ポテンシャルは 5.98eV と見積もられた。

一方で紫外光電子分光装置(UV300 日本電子)を用いて粉末の IR144 分子のイオン化ポテンシャルの決定を試みた。

試料は電気伝導性がなく帯電などが放出される光電子の運動エネルギーに影響を及ぼす。結果的に運動エネルギーが0eVに近い電子を正確に計測することは困難であるため、複数回計測を行い、イオン化ポテンシャルのおよその値の範囲を推定した結果、4.7-6.5eV という値を得た。この値は理論計算で得た数値5.98eVを含む。より詳細なイオン化ポテンシャルの決定は気相中で本実験により求める予定である。

ソルバトクロミックな分子である Phenol blue のエタノール中での電子基底状態の構造最適化ならびに振動数計算を行った。溶媒であるエタノール分子と水素結合している可能性が高かったため、エタノール分子 1 個を露わにした溶媒モデルで計算を行った。超高速分光により観察されたインパルスラマン過程に由来する分子振動モードとの比較を行い、観察された振動モードの帰属を行なった。その結果、Phenol blue は光励起後に電子基底状態へと緩和する際に溶媒との水素結合を開裂して tautomerization することが観察された。そして電子基底状態への緩和とともに再び水素結合することを明らかにすることができた。

#### 4. まとめ

本研究では、巨大分子である IR144 分子の量子化学計算を行い、イオン化ポテンシャルの理論予測を行なった。粉末試料を用いた光電子分光計測からイオン化ポテンシャルのおよその値を評価し、理論計算と比較すると、実験結果の範囲内で一致することを明らかにした。

量子化学計算を行なうことにより、Phenol blue 分子の超高速応答ダイナクスを明らかにすることができた。

#### 5. 今後の計画・展望

巨大分子の量子化学計算を通じて実験結果との比較を行い、その結果の妥当性を評価できた。今後は He 液滴中の分子の構造などを量子化学計算により予測することを試みる。分光学的知見との比較を行なうことにより理論計算の精度を評価していく予定である。

#### 6. 利用がなかった場合の理由

2021 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

“Ultrafast Dynamics of a Solvatochromic Dye, Phenol Blue: Tautomerization and Coherent Wavepacket Oscillations” Chikashi Ota, Akifumi Matsumoto, Tsubasa Hidaka, Keita Sugihara, Takahiro Teramoto, and Yutaka Nagasawa, *J. Phys. Chem. B* 2021, 125, 10832–10842(2021).