

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。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。

本研究ではこれま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。

本年度は、テトラセン分子に着目した。テトラセン分子は 2 量体以上のクラスターで一重項分裂を示し、量子多体系の詳細を明らかにするのに適しているというのに加え、当グループのメンバーによりHe液滴中に内包した研究例が報告

されているためである。多体系の解明を行なう前段階として、実験として行った紫外サブ 8fs レーザーによる超高速分光との比較を行なうため、テトラヒドロフラン(THF)溶液中でのテトラセン分子の振電相互作用の詳細の解明を試みた。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 を用いて、THF 中のテトラセン分子の (TD)DFT 計算を行なった。計算で用いた汎関数は BMK で、Aug-cc-pvdz を基底関数として用いた。溶媒モデルは PCM である。

## 3. 結果

定常吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルについて、実験結果と量子化学計算の結果を合わせて図1に示す。吸収スペクトルの0-0遷移のピークの光子エネルギーに対して、実験と理論計算を比較すると、わずか 70meV の違いであった。また振動のプログレッションもよく再現できている。

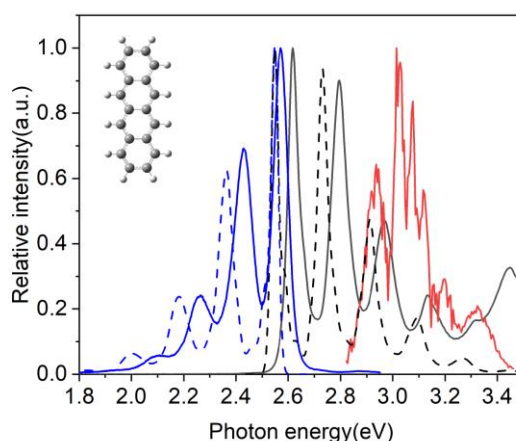


図1. THF 溶液中のテトラセンの定常吸収スペクトル (黒線) および蛍光スペクトル (青線)。TDDFT 計算による定常吸収スペクトル (黒破線) と蛍光スペクトル (青破線) のシミュレーション。レーザースペクトル(赤線)。すべてのスペクトルは規格化済み。テトラセンの分子構造を挿入図に示す。

遷移双極子は以下のようにテーラー展開して記述することができる

$$\mu(\mathbf{Q}) = \mu_0(\mathbf{Q}) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial}{\partial Q_k} \mu \right)_0 Q_k + \dots$$

一つ目の項まででの打ち切りはフランクコンドン近似 (FC) であり、2 つ目の項まででの打ち切りはヘルツベルグテラー近似 (HT) である。

図2はFC近似およびFCHT近似それぞれでシミュレーションした定常吸収スペクトルと共鳴ラマンスペクトルである。定常吸収スペクトルを見ると実験結果に比べて、振動のプログレッションをともに再現しており、遷移強度がどちらかの近似でわずかに違うのみである。一方で共鳴ラマンスペクトルを見ると、FC近似は全対称の振動モードのみが現れるのに対してFCHT近似では非全対称の振動モードもスペクトルに現れる。

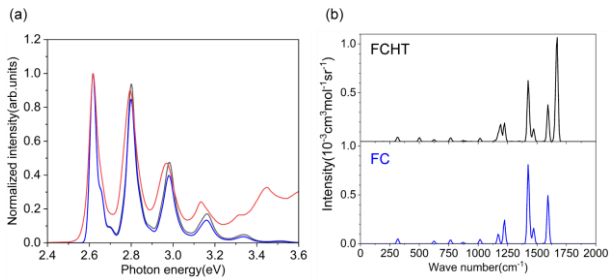


図2.(a) FC近似(青)とFCHT近似(黒)による定常吸収スペクトルのシミュレーションと実験結果(赤) (b) FC近似(青)とFCHT近似(黒)による共鳴ラマンスペクトルのシミュレーション。励起エネルギーは3.13eV。

図3は紫外サブ8fsレーザーを用いて観察したテトラセン分子の過渡吸収スペクトルをフーリエ変換したものである。これを見ると、全対称の振動モードに加えて、545、1156、1680 cm<sup>-1</sup>に振動ピークが現れる。これらは図2(b)のFCHT近似でのシミュレーションによる504、1192、1672 cm<sup>-1</sup>に対応するピークである。すなわち超短パルスレーザーを用いたテトラセン分子のインパルスラマン分光ではFC HT近似が妥当であるということが明らかとなった。

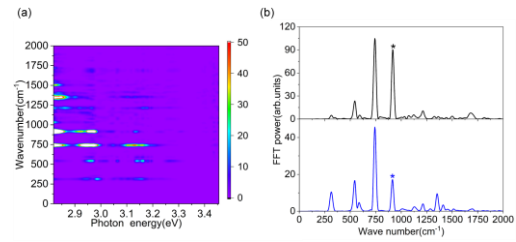


図3(a)  $\Delta A(\omega, t)$ のフーリエ変換スペクトル。(b) 光子のエネルギーが2.96 eV(黒)と3.13 eV(青)のときのFFTパワースペクトル。アスタリスクはTHF溶液の振動モード

#### 4. まとめ

Gaussian16を用いて、THF溶液中でのテトラセン分子の電子基底状態および第一電子励起状態における構造最適化並び振動数解析を行った。そしてそれらのデータを元に可視紫外スペクトルおよび共鳴ラマンスペクトルをシミュレーションした。紫外サブ8fsレーザーを用いた超高速分光との比較から、テトラセン分子においてFCHT近似が妥当であることが明らかとなった。

#### 5. 今後の計画・展望

中規模サイズの分子について精密な量子化学計算を行なうことに成功し、実験結果と比較して、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

2022 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. “Ultrafast Excited State Dynamics of Forward and Reverse trans-cis Photoisomerization of Red-Light-Absorbing Indigo Derivatives”, Yu Kihara, Shuntaro Tani, Yamato Higashi, Takahiro Teramoto, Yutaka Nagasawa, *Journal of Physical Chemistry B* 126,3539-3550 (2022)
2. “Revealing ultrafast vibronic dynamics of tetracene molecules with sub-8 fs UV impulsive Raman spectroscopy”, Takahiro Teramoto, Jun Liu, Juan Du, Takayoshi Kobayashi, *Physical Chemistry Chemical Physics* 24, 27783-27792 (2022)
3. “Fast Heavy-Ion-Induced Anion–Molecule Reactions on the Methanol Droplet Surface”, Takuya Majima, Yuki Mizunami, Takahiro Teramoto, Hidetsugu Tsuchida, Manabu Saito, *Journal of Physical Chemistry A* (2022)

【口頭発表】

- 1.”紫外サブ 8fs レーザーを用いたテトラセン分子の励起状態ダイナミクスの解明”, 寺本 高啓, Jun Liu, Juan Du, 小林 孝嘉 レーザー学会学術講演会第 43 回年次大会(2023)

【ポスター発表】

- 1.”Revealing the ultrafast dynamics in tetracene molecules with sub-10fs UV pulse laser” ,TERAMOTO, Takahiro, LIU, Jun, DU, Juan, KOBAYASHI, Takayoshi,37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2022)
- 2.”Toward the investigation of wave packet dynamics in He nanodroplets by velocity map imaging”, KUMA, Susumu, TERAMOTO, Takahiro, AZUMA, Toshiyuki, 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2022)
- 3.”ヘリウムナノ液滴に捕捉された分子の量子波束の観測:運動量画像観測装置の開発”,安達大貴, 大澤萌香, 奥村拓馬, 松本淳, 寺本高啓, 久間晋, 歸家令果, 東俊行, 原子衝突学会第 47 回年会(2022)
- 4.”紫外サブ 10fs パルスレーザーを用いたテトラセン分子の励起状態ダイナミクスの解明”,寺本 高啓, Jun Liu, Juan Du, 小林 孝嘉 ,第 16 回分子科学討論会(2022)