

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。

今回は、フェノールブルーを対象として研究を行なった。フェノールブルー(PhB)は、基底状態に比べ、励起状態の電気双極子モーメントが大きいいため、極性溶媒中で可視部吸収帯が長波長にシフトする正のソルバトクロミズムを示す。

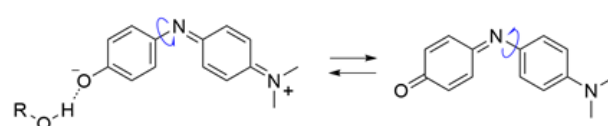


Fig. 1. The resonance molecular structure of Phenol blue (PhB).

メタノール(MeOH)溶液中では温度を下げると、吸収帯が長波長シフトするに伴い、等吸収点が出現するため、分子種が2系存在するのではないかと考えられている。また、プロトン NMR 測定により、非プロトン供与性溶媒中で PhB のジメチルアニリン(DMA)側は自由回転しているのに対し、ベンゾキノン(BzQ)側は固定されていることが示されている。これにより、Fig. 1 に示す共鳴構造式のうち、左側の zwitterion 型よりも電氣的に中性な右側のキノイド型の寄与が基底状態では強いことが判明している。ところが、MeOH 溶液中では BzQ 側のプロトン信号がブロード化することより、プロトン供与性溶媒中では BzQ 側もゆっくりと回転し、zwitterion 型の寄与が増大していると報告されている。また、PhB は無輻射失活が超高速で進行するため、無蛍光な色素でもある。PhB の可視吸収帯は電荷分離遷移に相当し、その無輻射失活過程は電荷再結合過程に相当するため、時間分解分光による研究が盛んに行われている。我々は、PhB について、その吸収帯の短波長側と長波長側の2つの励起波長で、フェムト秒時間分解過渡吸収(TA)スペクトル測定を行った。その結果、プロトン供与性溶媒中では吸収スペクトルについて不均一性が存在することが判明した。この不均一性は MeOH よりもエタノール(EtOH)溶液中で寿命が短くなることが判明した。上記詳細を明らかにするため、量子化学計算を行なった。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian16 を用いて、PhB 分子の(TD)DFT 計算を行なった。計算で用いた汎関数は B3LYP 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

PhB/EtOH 溶液の時間分解 TA スペクトル測定の結果、PhB の励起状態寿命は 500 fs 以下であり、超高速の無輻射失活過程により基底状態に戻ることが判明した。そのため、フェニル基の回転のような大きな構造緩和を伴わず、高波数の量子化された振動準位を介して無輻射失活(電荷再結合)が起こると考えられる。その際、生じた基底状態は振動的に高温な状態にあり、基底状態ブリーチ(GSB)の長波長側にホットバンドが現れる。溶媒熱浴への熱拡散によりこのホットバンドは数ピコ秒程度で消失するが、その際、PhB と EtOH 間の水素結合を切断し、低極性状態中にある PhB が生じ、その吸収帯が GSB の短波長側に現れる。この吸収帯の寿命は 30 ps 程度であり、最終的に水素結合が再生し、元の熱平衡状態が回復する。時間とともに GSB 極小の波長は長波長シフトしていき、EtOH 溶液の場合、Fig. 2b のように、50 ps ほど時間が経過すると同じ波長に収束する。これに対し、MeOH 溶液の場合、50 ps 経過した後でも GSB 極小の波長は一致しない(Fig. 2a)。これは、この時間のあいだ、励起波長に関する情報が系に保存されていることを示唆しており、吸収スペクトルに不均一広がりが存在する。なお、このような GSB 極小波長の不一致はアセトニトリル(Acn)やトルエン溶液では出現しないので、PhB と溶媒分子間の水素結合が関与していると考えられる。Fig. 2c のように、Acn 溶液の場合、極小波長は 5 ps 以内の超短時間領域で既に一致しており、不均一広がりは存在しない

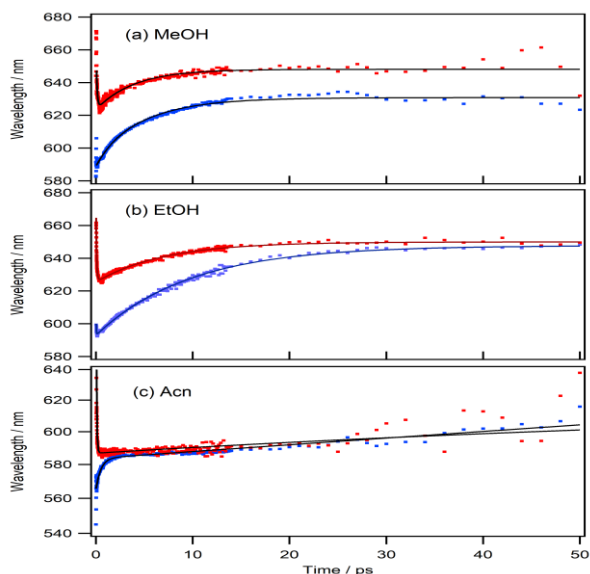


Fig. 2. Shifts of the minimum of the GSB with excitation at shorter (blue dots) and longer (red dots) wavelength side of the absorption band of PhB and their fitting curves (black solid curves) in (a) MeOH, (b) EtOH, and (c) Acn solutions.

。

DFT 計算の結果によると、複数の MeOH 分子が PhB と水素結合すると、エネルギー障壁が十分下がり、BzQ 部位の回転が可能となる。よって、複数の水素結合のうち一部が切断されても、その他の水素結合により PhB の構造が固定されることにより、不均一広がりが発生していると考えられる。EtOH の場合、PhB との水素結合が弱く、このような構造の固定は起こらない

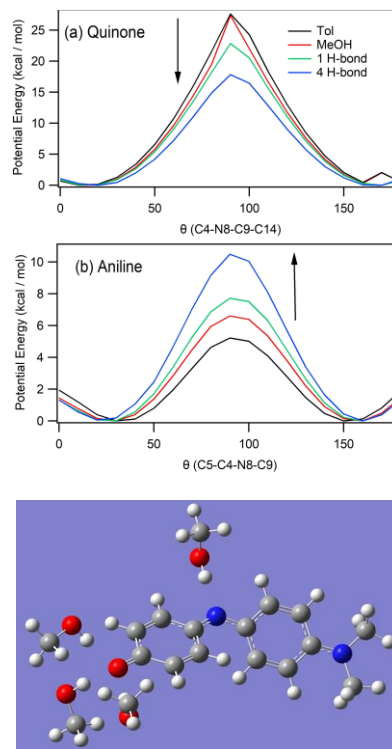


Fig.3 Relative potential energy surfaces for the rotation of (a) BzQ and (b) DMA moieties, i.e., dihedral angles C5-C4-N8-C9 and C4-N8-C9-C14, Optimize structure of PhB H-bonded to four MeOH molecules in MeOH solution.

4. まとめ

ソルバトクロミック分子である PhB の励起状態ダイナミクスを明らかにするため超高速分光を行った。その結果、メタノール溶媒においてのみ、他の溶媒と異なり、不均一性に由来する2つのピークを観察した。量子化学計算を行ったところ、水素結合により、キノン環の回転障壁の高さが低くなり不均一成分が生じるということが明らかになった。

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。

2023 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

1. “Spectral Heterogeneity of Phenol Blue in Protic Solvents Revealed by Ultrafast Nonradiative Decay Dynamics”, Tsubasa Hidaka, Taketomo Tanaka, Takayuki Murai, Takahiro Teramoto, and Yutaka Nagasawa, ChemPhotoChem, e202300163 (2023)

【会議の予稿集】

【口頭発表】

【ポスター発表】

1. “ヘリウムナノ液滴中の分子の回転波束の観測に向けた velocity-map imaging 装置の開発”, 安達 大貴, 寺本 高啓, 歸家 令果, 久間 晋, 東 俊行, 第 17 回分子科学討論会 (2023)

【その他(著書、プレスリリースなど)】