

課題名(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. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
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。

今回はインジゴ色素分子の光異性化反応についての超高速分光並びに量子化学計算を行った。インジゴ（藍）とは、ジーンズ等を青色に染めるのに使われて

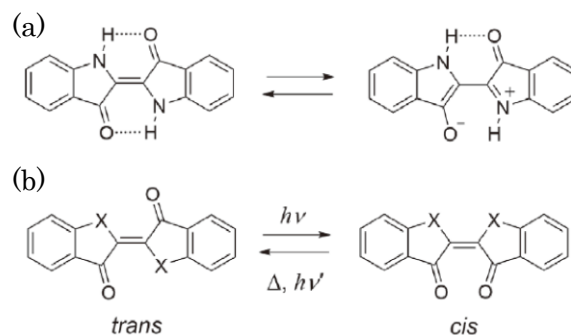


図1 (a) インジゴの分子構造と共鳴構造 (b) インジゴ置換体の光異性化反応 t-BOMI (x=N-CH₂COOC(CH₃)₃) DMI (x=N-CH₃)

いた植物由来の染料の名称である。インジゴの分子構造は C_{2h} 対称性のトランス型であり、2 対の NH 基と C=O 基が互いに向き合って隣接している。これらが電子供与基と吸引基として働き、Fig.1a のような共鳴構造式を描くことができ、中央の C=C 結合を介して「交差共役」した「H 型発色団」を形成する。そのため、このような小さな芳香族分子としては珍しい 600 nm 付近に極大のある長波長の吸収帯を有し、インジゴの青色の起源となっている。インジゴ類のトランス体は長波長の可視光を照射することにより、より短波長な光を吸収するシス体を生成する「負のフォトクロミズム」を示すことで、近年注目を集めている。

インジゴ類のトランス体は熱的に安定だが、シス体は不安定であり、暗所でも自然にトランス体への逆反応が起こる。つまり、インジゴ類の光異性化反応は、熱戻り反応が起こる T 型フォトクロミズムに分類される。とくに電子供与基を付けた DMI は、シス体の寿命が 10 秒以下と著しく短い。そのため、トランス→シスの異性化ダイナミクスなら時間分解分光で測定可能であるが、その逆は無理である。長波長の赤色光を吸収するインジゴ類としては、比較的大きな置換基をつけた N,N'-di(t-butyloxycarbonylmethyl)indigo (tBOMI) の合成が、2017 年に報告されている。この分子のトランス体とシス体はそれぞれ 620 nm と 560 nm 付近に吸収極大があり、シス体の寿命も 2.8 分と比較的長かった

ので、本研究では **tBOMI** のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った。

2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian 16 を用いて(TD)DFT 計算を行った。計算には、密度汎関数として PBE 関数を採用し基底関数として 6-311++G**基底系を用いて、アセトニトリルを溶媒として分極連続体モデルで計算した。また電荷分布を調べるために自然結合軌道を用いた。DMI 分子の S_0 と S_1 状態の円錐交差点におけるトポロジーを明らかにするために、CASSCF(8,10)/6-31G 計算を行った。

3. 結果

Fig. 2a に **tBOMI** アセトニトリル溶液のトランス体とシス体の励起状態過渡吸収スペクトルを重ねて示す。それぞれ 650 nm と 660 nm に S_1 状態由来の強い過渡吸収が現れている。これはインジゴ類に特徴的な過渡吸収帯である。なお、トランス体には 465 nm にも弱い吸収極大が現れているが、こちらはシス体には存在しない。さらに S_1 寿命を比べると、トランス体はおよそ 41 ps なのに、シス体は 730 fs と極端に短かった (Fig. 2b)。なお、シス体の過渡吸収測定の際には、HeNe レーザーによりトランス体を常に励起して、その約 75% をシス体に変換している。そのため、Fig. 2b のシス体の減衰には、残り 25% のトランス体による遅い減

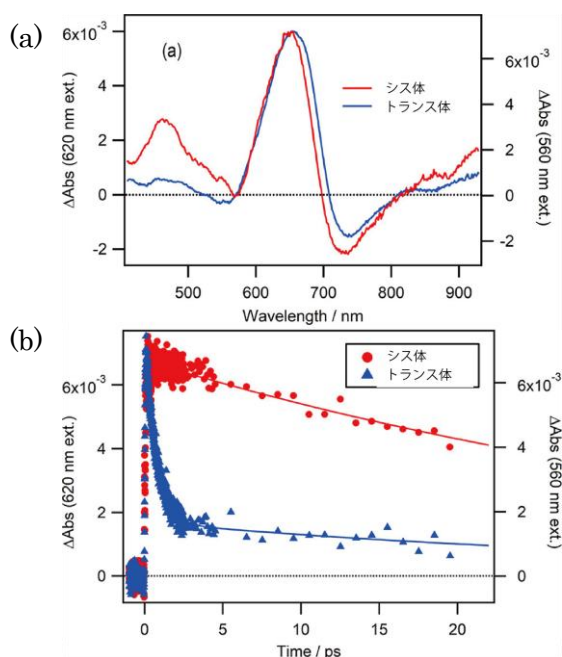


図 2 (a) Acn 中の trans-tBOMI と cis-tBOMI の過渡吸収スペクトルの重ね合わせ。(b) Acn 中の trans-(赤)と cis-tBOMI(青)の S_1 状態の減衰。

衰も混入している。**tBOMI** の異性化の量子収率は、トランス→シスが 0.06、シス→トランスが 0.6 と報告されており、シス→トランスの方が 10 倍大きい。シス体の場合、向かい合う C=O 基同士の静電反発により、分子が捻じれ、 S_1 状態が短寿命化し、量子収率も増大しているであろう。

DMI は分子構造が比較的単純なので、(TD)DFT 計算によって Fig. 3a に示すように中心 C=C 結合について、N-C=C-N の二面角(ϕ)に沿った S_0 と S_1 、 T_1 状態のそれぞれのポテンシャル曲線を得ている。これらを見ると、 S_0 よりも S_1 状態でエネルギー障壁が小さくなり、さらに T_1 状態では消失している。

トランス体の場合、 $S_0 \rightarrow S_1$ 励起で ϕ の値は $160^\circ \rightarrow 156^\circ$ と 4° しか変化しなかったのに対し、シス体では $16^\circ \rightarrow 39^\circ$ と 23° も変化した。電気双極子モーメントの大きさは、トランス体励起で 4.2 Debye $\rightarrow$ 5.2 Debye、シス体励起で 11 Debye $\rightarrow$ 14 Debye と、あまり大きく変化せず、電荷移動性はそれほどでもないことが判明した。

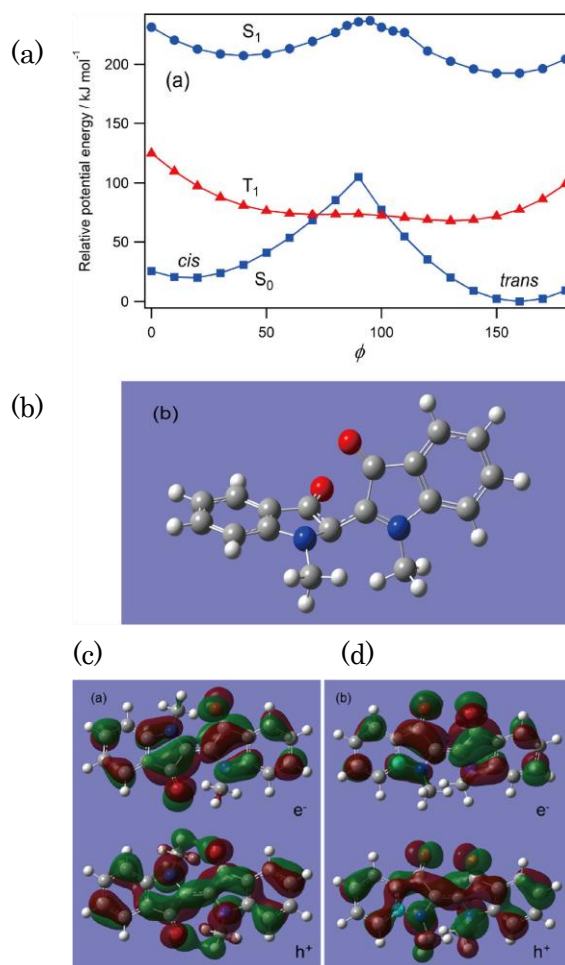


図 3(a) DFT 計算によるポテンシャルエネルギー曲線 N-C=C-N の二面角、 ϕ の関数。(b) S_0/S_1 項間交差での構造(c) トランス体(d)シス体の NTO 対

ただし、電子密度 (Fig.3c,d) を見てみると、 S_1 状態では中心C=C結合に節が入っており、捻じれやすくなっていることが伺える。なお、インジゴ類のトランス体は平面構造だと、対称中心のある C_{2h} という高い対称性となり、電気双極子モーメントを持たない（四重極子を持つ）。これがシス体に異性化すると、対称性が C_2 に低下し、電気双極子モーメントが出現する。

4. まとめ

分子構造を制御してトランス体の平面性を高めることができれば、光照射によって無極性の分子に突然大きな電気双極子モーメントが出現するという興味深い機能を持たせることが可能になるかもしれない。

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。

2024 年度 利用報告書

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

長澤 裕, 寺本 高啓 「インジゴ色素の光化学反応：光異性化とプロトン移動のダイナミクス」、 光化学
55, 17-24, 2024 年 4 月

【会議の予稿集】

【口頭発表】

【ポスター発表】

邨井 孝行, 清水 優輝, 石川 宙, 吉田 礼央奈, 松中 由有, 伊澤 有悟, 寺本 高啓, 小島 理沙, 長澤 裕、
「N,N'-ジアシルインジゴの光異性化に対する置換基効果」 第 18 回分子科学討論会 2024 年 9 月 京都

【その他(著書、プレスリリースなど)】