

令和元年6月18日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14434

研究課題名(和文)量子状態分布制御を用いた振動固有状態の高分解能実空間イメージング

研究課題名(英文)High-resolution and real-space imaging of the vibrational eigenstate by quantum state control

研究代表者

星野 翔麻 (Hoshino, Shoma)

東京工業大学・理学院・JSPS特別研究員

研究者番号：20783616

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族化合物の関与する分子間相互作用は様々な分野において重要であり、芳香族の最小単位であるベンゼンを構成要素とするファンデルワールスクラスターは有用なモデルとなる。水素分子は様々な分子の中でも単純な構造であり1)電子数が少ない、2)質量が小さいという二点の特異的な特徴を持つため、芳香環との相互作用は興味深い。本研究では、電子励起状態における高分解能分光測定をベースとして、イオンブレイクダウン分光法により、ベンゼン-水素クラスター $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1-3$)のイオン化しきい値および解離しきい値を測定することで結合エネルギーを決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ベンゼン-水素間の分子間相互作用を理解することは、炭素マテリアルを用いた水素吸蔵技術の開発を進める上での基盤であり、これまで多くの量子化学的計算例が報告されている。今回の成果は、初めて実験的に結合エネルギーを特定したものであり、計算化学の信頼性を評価する上で重要なreferenceを提供するものである。また、ベンゼンに結合する水素分子の数に対して、結合エネルギーが系統的に変化していくことも実験的に明らかにすることができた。この変化は、クラスター内での水素分子の配置と対応しており、分子間相互作用を定量的に評価する上でも重要である。

研究成果の概要(英文)：We measured ionization threshold and dissociation threshold of benzene-hydrogen van der Waals clusters $[Bz-(H_2)_n, n=1-3]$ using a two-color resonant laser ionization technique. The binding energies for $Bz-(H_2)_n \rightarrow Bz-(H_2)_{n-1} + H_2$ were determined from threshold values. The trend of the binding energies is well correlated with the reported structure of $Bz-(H_2)_n$.

研究分野：物理化学

キーワード：分子分光学 分子間相互作用 分子クラスター

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究課題では、分子の根本的実像である振動固有状態を可視化する手法を開拓することで、結合の解離限界近傍までの広いエネルギー領域での振動固有状態を観測し、解離や異性化等の分子ダイナミクスを定量的に評価することを目的とした。弱い分子間力で結合した分子クラスターはその構造変形が容易であるため、分子振動のコヒーレント分布制御において最適なベンチマークであると考えられる。具体的には大きな分極率異方性を持ち、高いラマン遷移確率を持つベンゼン環を含むクラスターを研究対象とした。解離限界近傍までの広い範囲で振動固有状態を観測するためには、ポテンシャルの深さ、つまりクラスターの結合エネルギーを明確にする必要がある。

2. 研究の目的

芳香族化合物の関与する分子間相互作用は様々な分野において重要であり、芳香族の最小単位であるベンゼンを構成要素とするファンデルワールスクラスターは有用なモデルとなる。水素分子は様々な分子の中でも単純な構造であり 1)電子数が少ない、2)質量が小さいという二点の特異的な特徴を持つため、芳香環との相互作用は興味深い。本研究では、電子励起状態における高分解能分光測定をベースとして、イオンブレイクダウン分光法により、ベンゼン-水素クラスター $Bz-(H_2)_n$ ($n=1-3$) のイオン化しきい値および解離しきい値を測定することで結合エネルギーを決定した。

3. 研究の方法

2台の色素レーザーからの出力光の第二次高調波 ω_1, ω_2 を用いて共鳴2波長レーザーイオン化を行い、 $Bz-(H_2)_n$ のイオン化しきい値および解離しきい値を測定した。励起光 ω_1 の波長を各クラスター種の $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 遷移に固定することで、特定のクラスター種のみを選択的に励起した。続いてイオン化光 ω_2 を掃引することでイオン化効率曲線およびフラグメントイオン生成曲線を得た。

各クラスター種はベンゼンを He/H₂ 混合ガスで希釈し、パルスバルブにより真空槽中に噴出することで生成した。上記の方法によりイオン化したクラスターを飛行時間型質量分析器によって質量選別し、生成イオン $Bz-(H_2)_n^+$ とフラグメントイオン $Bz-(H_2)_{n-1}^+$ を同時に観測した。

4. 研究成果

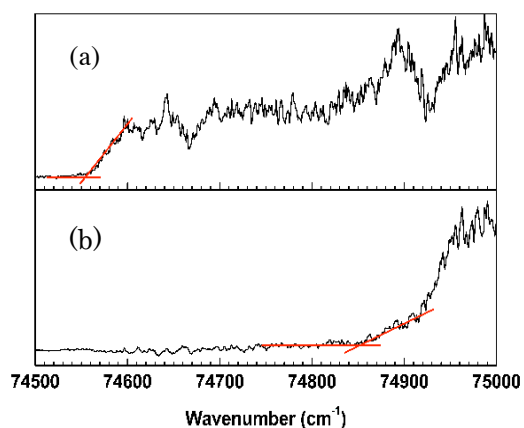


Fig.1 (a) Ionization efficiency spectrum, (b) Fragment ion appearance spectrum of $Bz-H_2$.

Fig.1 にベンゼン-水素クラスター $Bz-H_2$ の(a)イオン化効率曲線と(b)フラグメントイオン生成曲線を示す。イオン化効率曲線の立ち上がり前後をそれぞれ最小二乗法で直線フィットし、その交点をイオン化しきい値とした。同様にしてフラグメントイオン生成曲線から解離しきい値を決定した。ここで(b)のスペクトルではBz由来の Bz^+ イオンによるバックグラウンド、およびレーザー強度の補正を行った。

上記の方法で求めたイオン化しきい値および解離しきい値を用いて、Fig.2

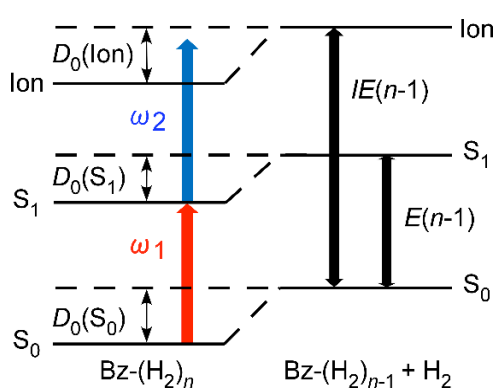


Fig.2 Energy correlation diagram in $Bz-(H_2)_n$ for binding energy determination.

に示すエネルギーサイクルから結合エネルギーを決定した。 $Bz-(H_2)_n$ におけるイオン化しきい値と解離しきい値の差がイオン化状態の結合エネルギー $D_0(Ion)$ である。また $Bz-(H_2)_n$ における解離しきい値と $Bz-(H_2)_{n-1}$ のイオン化エネルギー $IE(n-1)$ との差が基底状態の結合エネルギー $D_0(S_0)$ となる。第一励起状態の結合エネルギー $D_0(S_1)$ は、 $D_0(S_1) = E(n-1) + D_0(S_0) - \omega_1$ によって求められる。ここでの $E(n-1)$ は、 $Bz-(H_2)_{n-1}$ の $S_1 \leftarrow S_0$ 6_0^1 励起エネルギーである。以上より決定された $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1 - 3$) の結合エネルギーを Table.1 に示す。 $Bz-H_2$ と $Bz-(H_2)_2$ の結合エネルギー $D_0(S_0)$ はほぼ同程度である一方で、 $Bz-(H_2)_3$ の $D_0(S_0)$ は $Bz-H_2$ や $Bz-(H_2)_2$ と比較して 100 cm^{-1} 程度小さい。解離する水素の結合環境の違いが $Bz-(H_2)_n$ の結合エネルギーに反映していると考えられる (Fig.3)。

Table.1 Binding energies of $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1 - 3$).

binding energy [cm^{-1}]	$Bz-H_2$	$Bz-(H_2)_2$	$Bz-(H_2)_3$
$D_0(S_0)$	306 ± 11	323 ± 12	190 ± 60
$D_0(S_1)$	285 ± 11	303 ± 12	200 ± 60
$D_0(Ion)$	307 ± 13	312 ± 13	290 ± 60

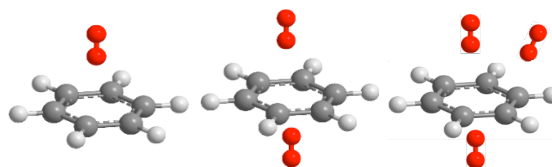


Fig.3 Structure of $Bz-(H_2)_n$ ($n = 1 - 3$).

ベンゼン-希ガスクラスター $Bz-Rg$ の結合エネルギーは分極率と線形的に相関することが知られている[H.Krause *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6278 (1993)]. これは $Bz-Rg$ の結合には誘起相互作用が主として寄与しているためである。一方、 $Bz-H_2$ の結合エネルギーは分極率から推定される値よりも 30% 程度大きい結果となった。これは $Bz-H_2$ には $Bz-Rg$ でみられる誘起相互作用に加えて、電気四重極子間の相互作用が働いていることに起因していると考えられる。

$Bz-H_2$ と $Bz-(H_2)_2$ の結合エネルギーは基底状態とイオン化状態でほぼ等しい。この結果は、イオン化状態がより安定になるという一般的なファンデルワールスクラスターのケースと対比的である。

ベンゼン-水素間の分子間相互作用を理解することは、炭素材料を用いた水素吸蔵技術の開発を進める上での基盤であり、これまで多くの量子化学的計算例が報告されている。今回の成果は、初めて実験的に結合エネルギーを特定したものであり、計算化学の信頼性を評価する上で重要な reference を提供するものである。また、ベンゼンに結合する水素分子の数に対して、結合エネルギーが系統的に変化していくこと

も実験的に明らかにすることができた。この変化は、クラスター内での水素分子の配置と対応しており、分子間相互作用を定量的に評価する上でも重要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 5 件)

- [1] Blackbody radiation induced absorption dynamics from the $E 0_g^+$ (3P_2) ion-pair state of I_2
Shoma Hoshino, Mitsunori Araki, and Koichi Tsukiyama
34th International Symposium on Free Radicals, B06 (Poster), Shonan Village Center, Hayama, Japan, 2017 年 8 月
- [2] Rydberg-Rydberg far infrared transition of NO
Kento Nishimura, Shoma Hoshino, and Koichi Tsukiyama
34th International Symposium on Free Radicals, A16 (Poster), Shonan Village Center, Hayama, Japan, 2017 年 8 月
- [3] BBR induced stimulated emission from high Rydberg states of NO
Kento Nishimura, Shoma Hoshino, Takahiro Oyama, and Koichi Tsukiyama
The 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 1P01 (Poster), 名古屋大学 東山キャンパス, 2017 年 6 月
- [4] 一酸化窒素分子の超励起 Rydberg 状態からの遠赤外誘導放射
安部 凜, 西村 健人, 星野 翔麻, 築山 光一
第 12 回 分子科学討論会, 1P006 (ポスター), 福岡国際会議場, 2018 年 9 月
- [5] 2 波長レーザーイオン化を用いたベンゼン—水素クラスターにおける結合エネルギーの決定
林 岐, 星野 翔麻, 水瀬 賢太, 大島 康裕
第 11 回 分子科学討論会, 1P001 (ポスター), 東北大学 川内北キャンパス, 2017 年 9 月

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

東京工業大学大島研究室 <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~ohshima/>

東京理科大学築山研究室 <https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：大島 康裕

ローマ字氏名：OHSHIMA Yasuhiro

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。