

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19550002
研究課題名（和文） 超低速分子線の生成と表面非弾性散乱への適用
研究課題名（英文） Production of ultracold molecular beams and application to inelastic surface scattering
研究代表者 山北 佳宏（YAMAKITA YOSHIHIRO）
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30272008

研究成果の概要：

本研究では基底状態で永久双極子モーメントを持つ極性分子と一般に大きな分極率をもつリユードベリ状態を対象として、分子冷却に関する技術開発および理論計算を行った。また、ベンゼン誘導体分子における低振動数モードのラマン強度の由来を明らかにし、炭素表面の一例としてカーボンナノリボン（グラフェンナノリボン）の振動状態を初めて系統的に明らかにした。これらの炭素ネットワークの基礎となる多環芳香族炭化水素や生体分子の衝突イオン化過程を電子分光で明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：(1) リユードベリ状態, (2) 低温分子, (3) ペニング電子分光, (4) 原子・分子物理
(5) シュタルク効果, (6) NBO, (7) PAH, (8) アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

本研究の中心課題は、気相の原子・分子の並進速度を冷却し空間に捕捉することである。中性分子の超低温状態を真空中で実現することは、超低温衝突や超低温化学の分野において興味深い課題である。原子については、最近の20年間でレーザー冷却、磁気光学トラップ(MOT)、蒸発冷却などのさまざまな手法が開発され、ボース-アインシュタイン凝縮(BEC)に代表される革新的な研究成果が報告された。超低温原子の研究はさらに、量子演算、原子レーザーやナノ微細加工と言った研究分野へ発展してきている。このような成功を超低温の分子で実現させようとするのは自然な流れであり、欧米ではしのぎを削った競争が展開されている。

2. 研究の目的

本研究は分子の並進速度と配向を高速にスイッチされる不均一電場で制御し、表面分析へ応用することを目的として進められた。分子の双極子モーメントあるいは分極率はシュタルク効果を与え、それが不均一電場における分子の空間ならびに配向の安定性に対応する。そのため、不均一電場を時間的に制御することができれば分子を空間で制御することができる。そこで、基底状態で永久双極子モーメントを持つ極性分子と一般に大きな分極率をもつリユードベリ状態を対象として研究を行った。

3. 研究の方法

分子の並進運動と配向を、空間的および時間的に最適化された不均一電場によって行った。時間的に制御するためには高速トランジスタスイッチを用い、電気ノイズを抑制するための技術開発を行った。分子制御の理論計算には、自作のシンプレクティック数値積分法を用いたトラジェクトリ計算プログラムを開発して用い、分子の振動電子状態は量子化学計算と自作のプログラムで処理した。装置開発と並行してラマン分光とペニング電子分光を行い、これらの理論計算をバックアップすることも行った。

4. 研究成果

(1) 分子制御

本研究では40 kVの高電圧を用いることで、100 MV/cmの強電場を矩形波として印可できる装置を製作することができた。この電源はトランジスタスイッチで制御され、スイッチングにおけるノイズを極めて低く抑えることに成功した。このことにより並進運動と配向制御が可能となった。He原子とH₂分子については、時間的に最適化された時間変動不均一電場を用いると、集団並進温度が100 mK以下に冷却できる可能性が示された。分

子を電場で制御することは、分子の双極子モーメントや分極率を理解することの重要性を認識させ、新しい気相衝突反応として小分子のみならず大きな系を開拓する重要性も考えられた。そこで、これらの観点から下記に示す成果を得ることができた。

(2) カーボンナノリボンの振動分散

低速分子の表面実験への展開を念頭に、グラフェンを切り出した構造を持つカーボンナノリボンの振動分散関係を構築した。カーボンナノリボンは、カーボンナノチューブを展開した構造に対応し、多環芳香族炭素と高い対応性を持っていることに特徴がある。本研究では分子分光の精度を持つ振動力場を利用し、種々の幅をもつカーボンナノリボンの振動特性をはじめて明らかにすることができた。この知見は、材料分析としての観点のみならず最も単純な系としての意義がある。

(3) ベンゼン誘導体の低振動数ラマンモード

ベンゼン環を有する分子は電気感受率が高く、大きな双極子モーメントや分極率を持つことは良く知られている。そこで、分極率の関係しているラマン活性に関して基礎研究を行ったところ、理論計算から興味深い結果が得られ分子の配向制御に資することが分かった。具体的には、ベンゼン環が置換されたチオアニソール誘導体を取り上げ、置換基が面外方向に存在する垂直構造においてのみ非全対称低振動数モードが大きなラマン強度を示すことを見出した。4位を置換基X=-NO₂, -CN, -H, -CH₃, -NH₂で置換した分子について、この由来について計算と実験から研究を行うことで、ラマン強度に寄与する軌道間相互作用を自然結合軌道(NBO)を用いて定量化することができた。

(4) π電子ネットワークとアミノ酸のペニング電子分光

多環芳香族炭化水素(PAH)とアミノ酸を気相に生成し、準安定励起原子He*(2³S)の衝突によるペニング電子分光とHe I紫外光電子分光を行った。PAHはHe*と面外方向で引力的な、面内方向では斥力的な相互作用を示すことが分かった。ピレン、クリセン、コロネンでは外形による特異性は見られない。また、最も小さなアミノ酸であるグリシンについて、コンフォーメーションの違いによる変化を明らかにした。その結果、アミノ酸では窒素原子と酸素原子の非結合性軌道が特徴的な挙動を示し、アミノ酸の立体構造のマーカーとなることを見出した。

(5) 今後の展望

本研究の目的は、リユードベリ状態にある分子の並進速度と配向の制御であった。分子の冷却技術は欧州の Meijer, Rempe らを中心として開発が進められてきており、ドップラー効果の影響を受けない超高分解能分光などへの応用が期待されている。これらの研究例と比較した場合、我々の研究の独創性は分子衝突反応に応用してゆけることにあると思われる。特に、我々のグループには世界最高の検出感度を有する磁気ボトル型ペニング電子分光装置を開発してきた実績があり、衝突イオン化反応における分子軌道のかかわりを広範に議論してきた。本研究課題で報告した PAH とアミノ酸のペニング電子分光はその一例である。また、低速な準安定希ガス励起原子と分子との衝突反応では、励起原子が分子に近づけないため、イオン化反応以外の反応も起こると考えられる。これらは通常ペニングイオン化反応と競争的な関係にあるが、低温衝突では顕著に見出される可能性がある。その一例としてメタノールと臭化シアンの研究例を報告した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- [1] Y. Yamakita, R. Yokoi, and K. Ohno, "Collision energy resolved mass and optical spectroscopy of dissociative excitations of CH₃OH and BrCN with He*(2³S)", submitted. (査読有)
- [2] Y. Yamakita and K. Ohno, "Collision-Energy-Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy of Glycine with He(2³S) Metastable Atoms: Conformational Isomers in Collisional Ionization", in press. (査読有)
- [3] Y. Yamakita and K. Ohno, "Phonon dispersions and vibronic coupling in carbon nanoribbons", *Journal of Physics Conference Series*, in press. (査読有)
- [4] Y. Yamakita, M. Yamauchi, and K. Ohno, "Penning ionization electron spectra of pyrene, chrysene, and coronene in collision with metastable He(2³S) atoms in the gas phase", *The Journal of Chemical Physics* **130**(2), 024306(1-13) (2009). (査読有)
- [5] Y. Yamakita, T. Okazaki, and K. Ohno,

"Conformation-specific Raman bands and electronic conjugation in substituted thioanisoles", *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(47), 12220-12227 (2008). (査読有)

- [6] M. Yamada, Y. Yamakita, and K. Ohno, "Phonon dispersions of hydrogenated and dehydrogenated carbon nanoribbons", *Physical Review B* **77**(5), 054302(1-13) (2008). *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* **17**(8) (2008)に採択. (査読有)
- [7] Y. Yamakita, R. Takahashi, K. Ohno, S. R. Procter, G. Maguire, and T. P. Softley, "Cooling effects in the Stark deceleration of Rydberg atoms/molecules with time-dependent electric fields", *Journal of Physics Conference Series* **80**, 012045(1-7) (2007). (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

- [1] 国内学会 (口頭発表)
岡崎智洋・○山北佳宏・大野公一
チオアニソール誘導体の低振動数ラマンバンド: 共鳴ラマン効果の検討
日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 27-30 日 (船橋), 3A4-09.
- [2] 国際シンポジウム (招待講演)
Y. Yamakita,
"Molecular vibrations of [n]oligoacenes and phonon dispersions of carbon nanoribbons",
The 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Perth, 24-28 November 2008 (Perth).
- [3] 国際シンポジウム (ポスター発表)
Y. Yamakita, M. Yamada, K. Ohno
"Raman and Electron Spectroscopy for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons towards Nanocarbons"
2008 Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan, 19-21 November 2008 (Sendai), P7.
- [4] 国内講演会 (依頼講演)
Y. Yamakita,
"Stark deceleration of Rydberg molecules in time-dependent electric fields: VUV/UV imaging spectroscopy and calculations in the phase space",
(独) 情報通信研究機構・低温分子講演会, 2008 年 9 月 30 日 (国分寺).

- [5] 国内学会 (ポスター発表)
○岡崎智洋・山北佳宏・大野公一
「チオアニソール誘導体の低振動数ラマンバンドにおける分子内回転と π 軌道の相互作用の効果」
第2回分子科学討論会, 2008年9月24-27日 (福岡), 1P124.
- [6] 国内学会 (口頭発表)
○山北佳宏・大野公一
「気相中の多環芳香族炭化水素の速度分解ペニング電子分光による立体ダイナミックスの研究」
第2回分子科学討論会, 2008年9月24-27日 (福岡), 4C09.
- [7] 国内研究会 (ポスター発表)
○岡崎智洋・山北佳宏・大野公一
「チオアニソール誘導体の分子内回転と低振動数モードのラマン強度に対する系統的考察」
川渡セミナー, 2008年6月20-21日 (宮城).
- [8] 国内講演会 (依頼講演)
○山北佳宏, 大野公一,
「多環芳香族炭化水素とナノ炭素構造の電子・振動状態」
早稲田大学大学院理工学研究科・大学院講演会, 2008年5月9日 (東京).
早稲田ウィークリー2008年5月8日号に紹介される.
- [9] 国内学会 (口頭講演)
○岡崎智洋・山北佳宏・大野公一
「チオアニソール誘導体の低振動数モードのラマン強度に対する置換基効果」
日本化学会第88春季年会, 2008年3月25-28日 (東京), 2A5-35.
- [10] 国際シンポジウム (招待講演)
Y. Yamakita,
“Controlling the Translation of Molecules in Electric Fields”,
The 12th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, 19-21 March 2008 (Seoul).
- [11] 国際シンポジウム (招待講演)
Y. Yamakita, R. Takahashi, K. Ohno, S. R. Procter, T. P. Softley, and F. Merkt,
“Controlling molecules via the Stark effect: UV/VUV imaging spectroscopy and calculations in the phase space”,
Asian CORE Symposium on Advanced Laser Spectroscopy, 24-26 September 2007 (Kobe).
- [12] 国内学会 (口頭発表)
○岡崎智洋・山北佳宏・大野公一,
「ベンゼン置換体の大振幅振動における超共役効果とラマン強度」
化学系学協会東北大会, 2007年9月21-23日 (山形).
- [13] 国内学会 (招待講演)
○山北佳宏, 高橋理沙子, 大野公一, S. R. Procter, T. P. Softley, F. Merkt,
「シュタルク効果を利用した分子の並進制御とその応用」
日本物理学会第62回年次大会, 22aRH-3, シンポジウム: 分子制御とその応用, 2007年9月21-24日 (札幌).
- [14] 国内学会 (ポスター発表)
○岡崎智洋・山北佳宏・大野公一,
「ベンゼン誘導体の低振動数モードのラマン強度と π - π 相互作用」
第1回分子科学討論会, 2007年9月17-20日 (仙台), 2P112.
- [15] 国内学会 (口頭講演)
○山北佳宏・山田恵美・大野公一
「カーボンナノリボンの振動分散の統一的解明」
第1回分子科学討論会, 2007年9月17-20日 (仙台), 4D07.
- [16] 国際シンポジウム (招待講演)
Y. Yamakita, R. Takahashi, N. Hori, K. Ohno, S. R. Procter, A. L. Goodgame, T. P. Softley, and F. Merkt,
“Controlling the translation of molecules in electric fields: prospects for infra-thermal chemistry”,
International Symposium on Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics, 18-19 May 2007 (Sendai).
- [図書] (計 0件)
- [産業財産権]
○出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)
- [その他]

- [1] 山北佳宏・岡崎智洋・大野公一,
「低振動数モードのラマン強度に関する
分子軌道論からの研究」岡崎国立共同研
究機構計算科学研究センター, センター
レポート **9**, 印刷中 (2009).
- [2] 山北佳宏・岡崎智洋・大野公一,
「低振動数モードのラマン強度に関する
分子軌道論からの研究」岡崎国立共同研
究機構計算科学研究センター, センター
レポート **8**, 29-30 (2008).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山北 佳宏 (YAMAKITA YOSIHIRO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号: 30272008

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし