

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340116

研究課題名(和文)フェムト秒極端紫外光源による生体モデル分子系におけるプロトン移動のダイナミクス

研究課題名(英文)Dynamics of proton-transfer in biomolecules investigated by femtosecond EUV pulses

研究代表者

関川 太郎 (sekikawa, taro)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90282607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：サリチリデンアニリンは光により色が変わる。励起状態プロトン移動により引き起こされる。プロトン移動の機構を研究するため、孤立状態のサリチリデンアニリンにおける励起状態プロトン移動を時間分解光電子分光法により研究した。紫外光源を用いて4つの誘導体について調べた結果、プロトン移動のポテンシャル面は、分子の捻れ角に強く依存することが分かった。さらに、EUV光を用いて1,3-ブタジエン分子の緩和ダイナミクスの研究も行い分子軌道により異なるダイナミクスを見出した。

研究成果の概要(英文)：Salicylideneaniline changes its color upon photoexcitation, which is caused by the excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). The mechanism of ESIPT was investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy. Four derivatives were probed by ultraviolet pulses. We found that the torsional angle of the molecule is another key coordinate of the potential surface of ESIPT. We also investigated the relaxation dynamics of 1,3-butadiene using EUV light.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

キーワード：高次高調波 時間遅延補償分光器 サリチリデンアニリン ブタジエン

1. 研究開始当初の背景

生体系の研究を行う際、複雑な生体試料そのものに取り組むより、まずは単純なモデル分子系の研究を行い、そこから得られる情報を一般化していくことは一つの研究方法である。本研究ではそのような観点から、生体内でのエネルギー伝達を担っていると考えられる水素結合中のプロトン移動のダイナミクスを明らかにするため、モデル分子としてサリチリデンアニリンに着目した。

サリチリデンアニリンは、光照射によりプロトン移動をおこし、色が変わる(フォトクロミズム)ため、光スイッチなどのデバイス候補としての光機能性分子として名高い。また、光エネルギー変換素子の候補としても研究されている。しかし、それらの機能を担うプロトン移動のダイナミクスは、フェムト秒レーザーの使用が一般的になり多くの研究がなされるに従い、励起状態の多次元ポテンシャル面の重要性が明らかになってきた。しかし、これまで溶液中のダイナミクスの研究が主であった。溶液中では、溶媒との相互作用が大きく影響を与えるため、プロトン移動の本質が隠されるためであろう。プロトン移動の本質を掴むためには、孤立分子のダイナミクスを研究することが有意義であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、孤立状態のサリチリデンアニリンにおける励起状態プロトン移動を時間分解光電子分光法により明らかにする。特に、励起エネルギーに依存したダイナミクスを観測することにより、励起状態ポテンシャルの多次元性を明らかにする。本研究の特徴は、

- (1) サリチリデンアニリン中のプロトン移動のダイナミクスの研究
- (2) 時間分解光電子分光において、申請者が開発したフェムト秒 EUV 光の使用を目指す

の2点である。

3. 研究の方法

(1) 時間分解光電子分光法

今回、プロトン移動(図1参照)の研究に時間分解光電子分光法を用いる。光電子分光法には、次のような特徴がある。イオン化過程は常に許容遷移なので、すべての電子準位を観測できる。光電子の角度分布からエネルギー準位のみならず運動量空間の情報を得られる。電子の検出効率も極めて高い。そのため、原子・分子系のみならず、固体の電子状態の解明の強力な武器となっている。

サリチリデンアニリンは、可視超短パルスレーザーを用いて、近年になっても未だ多くの研究が行われている。それは、プロトン移動に関する準位が多く、可視分光ではエネルギー準位をはっきりと分離できないため、明確な結論が得られないからである。極端紫外光による光電子分光は、光電子を観測することにより明確に分子内のエネルギー準位を分離して観測できる。そのため、プロトン移動に限らず、多くの光により誘起される現象の研究に適した方法である。

ギー準位をはっきりと分離できないため、明確な結論が得られないからである。極端紫外光による光電子分光は、光電子を観測することにより明確に分子内のエネルギー準位を分離して観測できる。そのため、プロトン移動に限らず、多くの光により誘起される現象の研究に適した方法である。

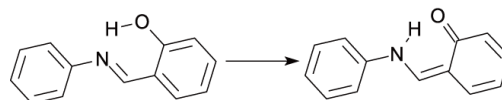


図1 サリチリデンアニリンの光異性化

400~350 nm の光によりエノール型を励起し、プロトン移動により形成されたケト型を、フェムト秒 EUV 光源をプローブ光として用いることにより、時間分解光電子分光を行う。光励起後におこるプロトン移動にともなう構造変化を敏感に検出することが可能となる。

(2) 光源

本研究では、2種類の光をプローブ光として用いた。一つは波長 400 nm の紫外光で二光子イオン化による光電子を観測する。もう一つは波長 42 nm の EUV 光である。紫外光による光電子分光は、空気中でレーザー光を取り扱うことができるので実験が容易である。紫外光をもちいた研究はカナダの National Research Council の Stolow 博士グループと共同で行った。

EUV 光は、我々が開発した高次高調波の単一次数を取り出すフェムト秒極端紫外光源を用いる。図2に光学配置図を示す。高調波は強力な基本波と複数の次数が同軸に伝搬するため次数を分光する光学系が必要である。これまで、金属・半導体の多層膜鏡が用いられてきたが、波長が固定であり、波長選択性が不完全であることが問題であった。申請者が開発した光源は、2枚回折格子を用いているため、パルス幅を伸ばすことなく完全に単一次数を選択でき、波長の変更も容易であるため非常に利用可能範囲が広いと考えている。集光径 50 ミクロン、パルス幅 47fs の高調波を 25~35eV の範囲で選択できた。1秒間あた

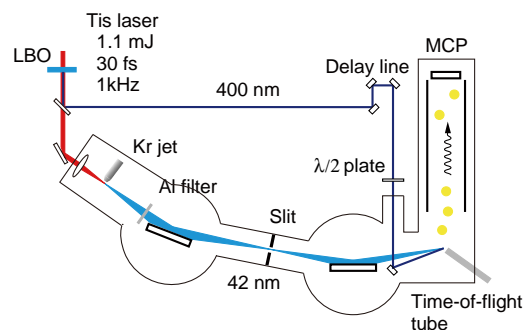


図2 EUV 光を用いた時間分解光電子分光の実験配置図

りの光量は分子科学研究所の放射光施設 UVSOR に匹敵する。

4. 研究成果

(1) 紫外光源を用いたサリチリデンアニリンにおける水素結合中プロトン移動のダイナミクス研究

4種類のサリチリデンアニリン誘導体(気相)(図3)に対して, 近紫外光をもちいた時間分解光電子分光により, プロトン移動のダイナミクスを研究した. 図4に示すように, 励起波長により, 緩和ダイナミクスが次のように変化することを見出した. すなわち, 励起波長が長いと, 40~70fsの寿命をもつ成分が顕著に観測されるが, 短いと1ps前後の寿命をもつ成分が顕著に観測される.

量子化学計算と比較することにより, 励起ポテンシャル面は, プロトンの位置のみならず, C6-Nの捻れ角に依存する. 捻れた分子ではプロトン移動に障壁があり, 短波長励起光は捻れた分子を主に励起する. そのため, 平面分子になるまでプロトン移動が起こらない. そのため, 励起波長が短い場合の1ps前後緩和時間は, 分子のねじれ運動の周期に相当する, などが分かる. プロトン移動の多次元性を実験的に示したといえる. 図5に研究の結果から考えられる励起状態でのポテンシャル面を示す. 水素結合中の水素原子の位置とC6-Nの周りの捻れ角の二つの座標がプロトン移動に影響を及ぼす重要なパラメータと考えている.

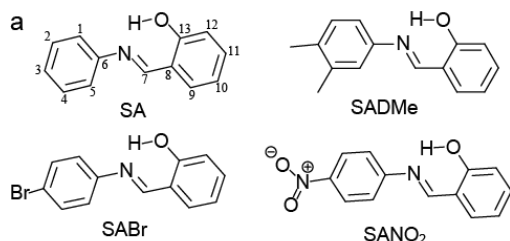


図3 サリチリデンアニリンとその誘導体

(2) 1,3-ブタジエン分子の時間分解光電子分光による超高速緩和ダイナミクスの研究
常温で固体であるサリチリデンアニリンに取りかかる前に, 気体で実験が比較的容易な1,3-ブタジエン分子の研究を行った. 1,3-ブタジエンは線形共役分子で, カロテノイドやロドプシンなどの生体分子を最も単純化した分子である.

図6にこれまでの研究より考えられている配位座標モデルを示す. 一般に 1^1B_u へ光子励起されると, 2^1A_g を経由して基底状態へ40fs程度で緩和すると言われている. 本研究では, 基底状態から 2^1A_g へ400nmの光で二光子励起した. 図2に示すような実験配置でのポンプ・プローブ法により, 1,3-ブタジエ

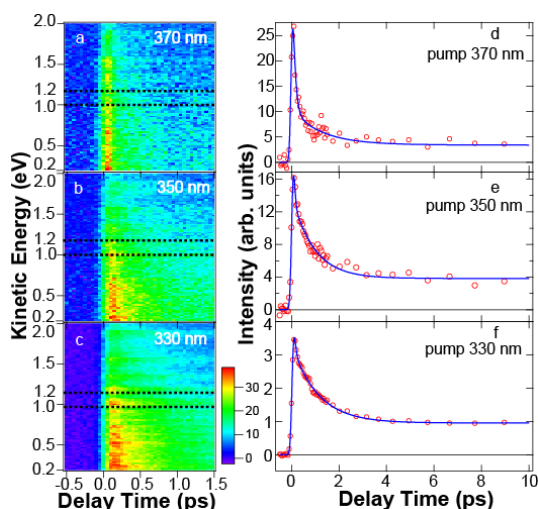


図4 SAにおける光電子スペクトログラム(励起波長 a) 370 nm, b) 350 nm, c) 330 nm) と1.0~1.2eVの光電子強度の時間依存性

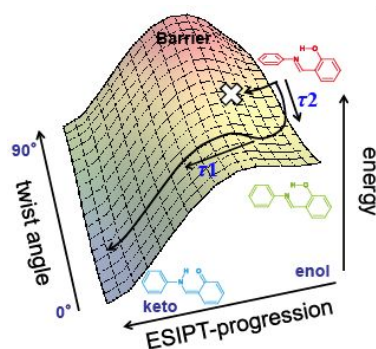


図5 励起状態のポテンシャル面の概念図

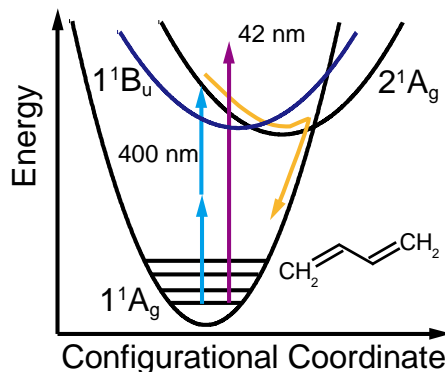


図6 1,3-ブタジエンの配位座標モデル

ンの励起状態からの基底状態への回復過程を観測した. LBO結晶を用いてチタンサファイアレーザーの第二高調波(400nm, 12 μJ/pulse)を発生し, 励起光として用いた. プロブ光にはクリプトンから発生した19次高調波(42.1nm)を, 時間補償分光器を用いて分離して用いた. 二つのパルスの偏光はマジック角をなす. 光電子スペクトルは時間飛行型光電子分光器で測定した. 本研究での励起光とプローブ光の相関幅(時間分解能)は

90 fs である。主に、励起光のパルス幅によると思われる、10 fs までは改善することができると考えている。

図 7 に励起後、-293, 40, 427 fs における光電子スペクトルを示す。図中の記号は分子軌道の性質をあらわし、 $\pi_{C=C^-}$ が最高被占軌道 (HOMO) である。これらの結果において以下の 2 点に注目した。励起後 40 fs では HOMO 電子は励起されているためスペクトル強度が下がり、その後 427 fs においてほぼ回復している。427 fs において、光電子スペクトルはほぼ回復しているが、15 eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道は、高束縛エネルギー側にシフトしたままである。

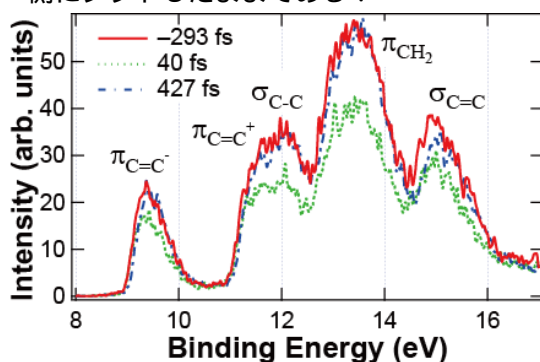


図 7 1,3-ブタジエンの時間分解光電子スペクトル

についてより詳細に見るため、HOMO におけるスペクトル強度の時間発展を解析した。回復時間に注目すると 70 fs となり、励起状態の寿命が 40 fs 以下という過去の報告例と大きな違いはない。については、北海道大学理学研究院の武次徹也教授らの量子化学計算によると、 2^1A_g への励起後、構造緩和し末端の水素原子と炭素原子の結合が大きく歪むことが予言されている。そのため、 1^1A_g へ緩和した後も、高い振動エネルギーをもち分子が歪んでいる間は、分子軌道エネルギーが励起前とは異なる可能性がある。427 fs 後も、15 eV 付近にピークをもつ $\sigma_{C=C}$ に由来する軌道が高束縛エネルギー側にシフトしているのは、その分子構造の歪みを反映しているものと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

- H. Igarashi, A. Makida, and T. Sekikawa,
 “Selection of an electron trajectory in high harmonic generation inside a short hollow fiber”, 査読有
Optics Express **21**, 20632-20640 (2013).
 DOI:10.1364/OE.21.020632
T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow,

- “Initial Processes of Proton Transfer in Salicylideneaniline Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy”, 査読有
Journal of Physical Chemistry A **117**, 2971-2979 (2013). DOI: 10.1021/jp4016036
T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow,
 “Initial process of proton transfer in salicylideneaniline studied by time-resolved photoelectron spectroscopy”, 査読有
EPJ Web of Conference **41**, 02031 (2013). DOI:10.1051/epjconf/20134102031.
 H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa,
 “Pulse Compression of Phase-matched High Harmonic Pulses from a Time-Delay Compensated Monochromator”, 査読有
EPJ Web of Conference **41**, 01004 (2013). DOI:10.1051/epjconf/20134101004.
 H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa,
 “Pulse compression of phase-matched high harmonic pulses from a time-delay compensated monochromator”, 査読有
Optics Express **20**, 3725-3732 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.20.003725>.

[学会発表](計 16 件)

- 関川太郎, 横田歩, 藤原丈久, 飯窪亮, 原 瀨祐, 武次徹也
 「高次高調波 XUV 光による超高速分光応用」
招待講演
 20pIII-1, レーザー学会学術講演会第 34 回年次大会 (北九州国際会議場, 2014 年 1 月 20 日).
関川太郎, 横田歩, 原瀨祐, 武次徹也
 「1,3-butadiene における励起状態の超高速緩和の観測」
招待講演
 17p-F7-4, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学, 2014/3/17)
T. Sekikawa, A. Makida, T. Fujiwara, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu
 “Ultrafast Relaxation Dynamics in 1,3-Butadiene Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy with High Harmonic Pulses”
 P9, 6th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Shanghai, January 13, 2014).
 T. Fujiwara, A. Makida, H. Igarashi, and T. Sekikawa
 “Real-time probing of photoisomerization of 1,3-butadiene by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses”
 P1.69 4th International Conference on Attosecond Physics (Institut Pasteur, Paris, July 9, 2013).
 A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and T. Sekikawa

“Ultrafast recovery of valence electrons in 1,3-butadiene probed by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses”
P1.74 4th International Conference on Attosecond Physics (Institut Paseur, Paris, July 9, 2013).

A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and T. Sekikawa

“Ultrafast restoration of valence electrons in 1,3-butadiene probed by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses”

CF/IE-1.3, The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference, (The ICM Centre of the New Munich Trade Fair Centre, Munich (Germany), May 12, 2013).

A. Makida, H. Igarashi, T. Fujiwara, and T. Sekikawa

“Ultrafast recovery of valence electrons in 1,3-butadiene probed by time-resolved photoelectron spectroscopy with high harmonic pulses”

QF2C.7, Conference on Lasers and Electro-Optics, (San Jose Convention Center, San Jose, June 14, 2013).

H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa

“Pulse Compression of Phase-matched High Harmonic Pulses from a Time-delay Compensated Monochromator”

THU.PIIL.3, 18th International Conference on Ultrafast Phenomena, (Lausanne (Switzerland), July 12, 2012).

T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow,

“Initial Processes of Proton Transfer in Salicylideneaniline Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy”

THU.PIIL.80, 18th International Conference on Ultrafast Phenomena, (Lausanne (Switzerland), July 12, 2012).

Taro Sekikawa

“Development of a single harmonic beam line and its application to time-resolved photoelectron spectroscopy”

5th AWCXR & ISSP International Workshop on Coherent Soft-X-ray Sciences (Kashiwa (Japan) June 28, 2012) **招待講演**

H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa

“Pulse compression of phase-matched high harmonic pulses from a time-delay compensated monochromator” ,
QTu2H.8 , Conference on Lasers and Electro-Optics, (San Jose Convention Center, San Jose, May 8, 2012).

H. Igarashi, A. Makida, M. Ito, and T. Sekikawa

“Pulse Compression of Phase-Matched High

Harmonic Pulses from a Time-Delay Compensated Monochromator”,
AT-O12, 1st Advanced Lasers and Photon Sources, (Pacifico Yokohama, Yokohama, April 26, 2012).

T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow

“Initial process of proton transfer in salicylideneaniline studied by time-resolved photoelectron spectroscopy”
Poster 83, The 3rd International Conference on Attosecond Physics, (Sapporo, July 8, 2011)

H. Igarashi, A. Makida, and T. Sekikawa,

“Enhancement of photon flux of a time-compensated monochromator by phase matching in a hollow fiber”

Poster 7, The 3rd International Conference on Attosecond Physics, (Sapporo, July 8, 2011)

A. Makida, M. Ito, Igarashi, and T. Sekikawa,

“Temporal optimization of the time-delay-compensated monochromator”,
Poster 41, The 3rd International Conference on Attosecond Physics, (Sapporo, July 8, 2011)

T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E. Boguslavskiy, and A. Stolow

“Initial Process of Proton Transfer in Salicylideneaniline Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy”

EG2.4, Conference on lasers and electro-optics-European quantum electronics conference, (The ICM Centre of the New Munich Trade Fair Centre, Munich (Germany) May 23, 2011)

[図書] (計 5 件)

H. Igarashi, A. Makida, and T. Sekikawa,

“Enhancement of photon flux of a time-compensated monochromator by phase matching in a hollow fiber”

Page53-56 “Multiphoton Processes and Attosecond Physics”, Springer Proceedings in Physics 125 edited by K. Yamanouchi and K. Midorikawa, Springer (2012).

DOI.10.1007/978-3-642-28948-4_9

A. Makida, M. Ito, Igarashi, and T. Sekikawa,

“Temporal Optimization of the Time-Delay-Compensated Monochromator”,
Page57-60 “Multiphoton Processes and Attosecond Physics”, Springer Proceedings in Physics 125 edited by K. Yamanouchi and K. Midorikawa, Springer (2012).

DOI 10.1007/978-3-642-28948-4_10

T. Sekikawa, O. Schalk, G. Wu, A. E.

Boguslavskiy, and A. Stolow

“Initial process of proton transfer in salicylideneaniline studied by time-resolved photoelectron spectroscopy”

Page313-316 “Multiphoton Processes and Attosecond Physics”, Springer Proceedings in Physics 125 edited by K. Yamanouchi and K. Midorikawa, Springer (2012).

DOI 10.1007/978-3-642-28948-4_52.

関川太郎

「先端固体レーザー」 社団法人レーザー
学会編 オーム社

ISBN978-4-4274-21124-9 (2011)

6.3節(page 189-192) ,7.4~7.6節(239-262).

M. Ito, Y. Kataoka, and T. Sekikawa,

“Spatio-temporal characterization of single-order
high harmonic pulses separated by pulse-front-tilt
compensator”

Page 24-26, “Ultrafast Phenomena XVII”,
Oxford university press (2011).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.facebook.com/SEKIKAWA.lab>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

関川 太郎 (SEKIKAWA, Taro)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：90282607

(2)研究協力者

伊藤 元彦 (ITO Motohiko)

北海道大学・大学院工学院・修士課程

五十嵐 裕紀 (IGARASHI Hironori)

北海道大学・大学院工学院・修士課程

横田 歩 (MAKIDA Ayumu)

北海道大学・大学院工学院・修士課程