

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13854

研究課題名(和文) 高次高調波スペクトロスコープで診る光化学反応ダイナミクス

研究課題名(英文) High harmonic spectroscopy of photochemical reaction

研究代表者

関川 太郎 (sekikawa, taro)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90282607

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、高次高調波分光(HHS)を共役分子など大きな分子における光化学反応ダイナミクスに適用し、アト秒もしくはフェムト秒の時間分解能で観測する手法を開発することである。HHSとは、光励起後の高次高調波の発生効率や空間分布の変化から高調波発生媒体の電子状態を探索する手法である。

本研究では、1,3-シクロヘキサジエンの光開環反応過程をHHSにより解明することを目指し、光励起後400fsに開環することを見いだした。これは、光電子分光の結果と一致する。

研究成果の概要(英文)：The aim of the project is the application of high harmonic spectroscopy (HHS) to observe photochemical reaction dynamics in large molecules, such as conjugated system and biomolecules, with femtosecond or attosecond temporal resolution. HHS is the approach to investigate the electronic states of the interacting media with the laser field by observing the high harmonic yield or spatial distribution of the high harmonic beam upon photoexcitation. In this project, the ring-opening dynamics of 1,3-cyclohexadiene was investigated by HHS. It was found that the ring opens after 400 fs upon photoexcitation. This finding is consistent with the observation by time-resolved photoelectron spectroscopy.

研究分野：量子エレクトロニクス

キーワード：高次高調波発生 光化学反応 三段階モデル

1. 研究開始当初の背景

21世紀に入り、High harmonic Spectroscopy(HHS)により、分子の電子状態と分子構造が盛んに議論されている(例えば、Wörner et al. Nature 466, 604 (2010)). 高次高調波発生は三段階モデル(トンネルイオン化、光電場による加速、電子の再結合)で説明される。電子のトンネルイオン化や再結合過程は、非線形媒質のイオン化エネルギーのみならず分子内の電荷分布にも依存する。そのため、高調波スペクトルに分子の電子状態の情報が含まれている。アト秒の時間分解能で、電子状態の変化を追跡する可能性が指摘されている。

分子内の電荷分布は、分子の解離や異性化などの光化学反応により劇的に変化する。そこで、申請者は、HHSにより光化学変化のダイナミクスを観測することを着想した。その背景として申請者は、高次高調波パルスを用いた時間分解光電子分光により共役分子の光化学反応ダイナミクスを研究してきた。高次高調波は光子エネルギーが高いため、分子構造の指紋となる深い分子軌道を観測することができる。紫外光を用いた場合と異なり、分子構造の変化を敏感に観測できることを示した。その成果は、知名度の高い雑誌に掲載された(J. Phys. Chem. Lett. 5, 1760 (2014); ibid 6, 2463 (2015)). しかし、一方で、光電子分光による観測では、最高被占有軌道(HOMO)の変化が相対的に小さく、有意義な情報を引き出せないことに申請者は疑問に感じていた。そこで、HOMOに敏感とされるHHSにより共役分子の光化学反応を観測し、時間分解光電子分光と比較することを着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、HHSを共役分子など大きな分子における光化学反応ダイナミクスに適用し、アト秒もしくはフェムト秒の時間分解能で観測する手法を開発することである。

3. 研究の方法

HHSには様々なスキームがあり得るが、申請者は図1のような、もっとも単純化した実験スキームを計画している。光化学反応を起こす分子からプローブ光を使って高次高調波発生する。励起光により光化学反応を起こすと、電子状態が変わるため、高調波のスペクトルが変化することが期待される。励起光とプローブ光間の遅延時間を変えながら、高次高調波スペクトルを観測することにより、反応ダイナミクスの情報を抽出する。

これまで、分子の巨視的な配列の観測、基底状態での分子振動の観測、二原子分子の光解

離の観測などに高次高調波分光が適用されてきた。しかし、解離だけでなく、新たな結合の生成を含むような数段階に渡る、より複雑な光化学反応の観測は行われていない。より複雑な光化学反応を起こす系として、環状分子である1,3-cyclohexadiene(CHD)に我々は着目した。CHDは、図2のように光が当たるとC-C単結合が切断し1,3,5-hexatriene(HT)に異性化する。単なる結合の切断のみならず、結合の組み替えと線形構造への異性化も起きる。開環反応は、ビタミンDの前駆体や、ジアルリエテンのフォトクロミズムの骨格をなしており、関心をもつ研究者は多い。我々は、昨年度、高次高調波パルスを用いた時間分解光電子分光により開環ダイナミクスを研究している。我々の光電子分光法は深い分子軌道を観測することが出来る。HOMOに敏感な高次高調波分光とは相補的な情報が得られる。

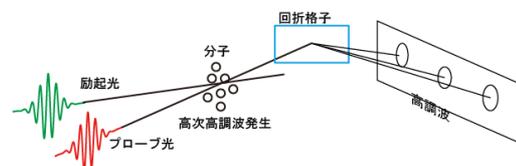


図1 実験配置図

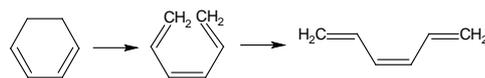


図2 シクロヘキサジエンの開環反応

4. 研究成果

図3中の赤点は、各遅延時間における19次高調波の強度を示す。灰色の実線は隣接する実験データ間の平均をとり平滑化した結果である。時間依存性の特徴として、遅延時間0付近で強度が落ちた後、1)80~400fs間で強度はほぼ戻るが強度が振動している。2)400fsと1100fsで強度が急激に下がる。3)400~1100fs間でも強度変調らしきものが観測された。

これらの振舞いを理解するために、図4に予想される同位体のイオン化エネルギーを計算した結果を示す。異性化することによりイオン化エネルギーが変わることがわかる。また、振動解析を行うため各遅延時間において短時間フーリエ変換を行い、その結果をスペクトログラムとして図5に示す。

異性化により、イオン化エネルギーが変わるとトンネルイオン化確率が変化する。三段階モデルにもとづくと、異性化の際、高調波強度が変わることが期待される。以上をもとに、実験結果から次のように開環・異性化ダイナミクスを考察することが出来る。遅延時間ゼロ付近は、ポンプとプローブ光の偏光が魔法角をなしているため、合成電場が楕円偏光になったため高調波の発生効

率が下がる。80 ~ 400fs 間では、平均強度はほぼ元に戻っているため、イオン化エネルギーが励起前と同じと判断される。そのため、80 fs 内に基底状態へ戻っていると考えられる。tZt-HT のイオン化エネルギーも近い値である。しかし、光励起により誘起される振動をスペクトログラムから読み取ると、CHD に対応するモードは観測されているが、tZt-HT の指紋と言うべき 330cm^{-1} にはモードが観測されていない。そのため、基底状態に戻っていると判断される。

400 fs 以後は、振動スペクトルが大きく変わる。強度が下がることと、振動スペクトルをみると開環してcZc-HT になったと考えられる。400 ~ 700 fs 間では、徐々に高調波強度が増すと同時に、

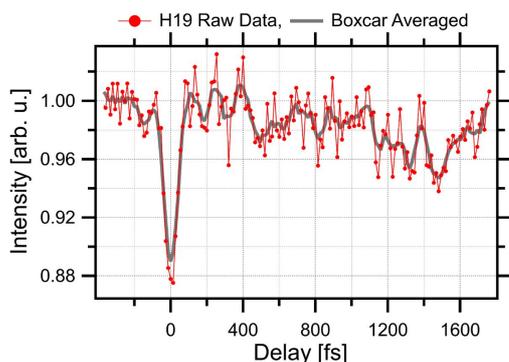


図3 19次高調波強度の時間依存性

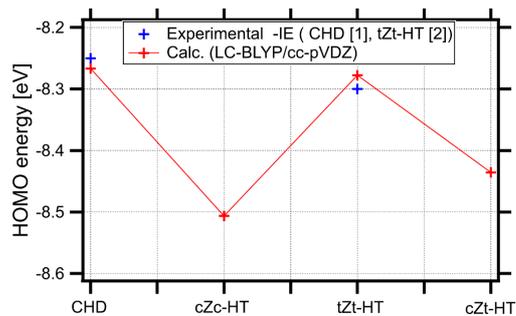


図4 シクロヘキサジエン異性体のHOMOエネルギー

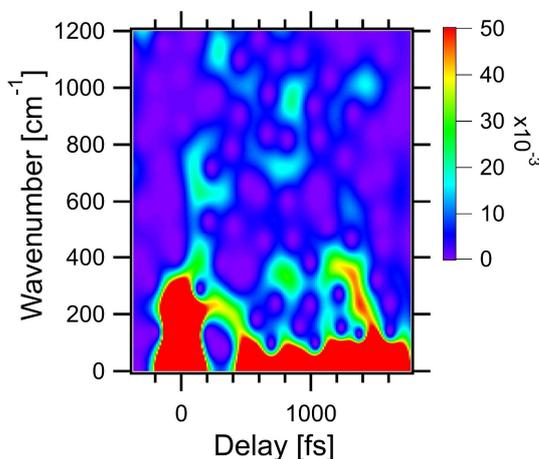


図5 高調波強度のスペクトログラム

tZt-HT をあらかず 330cm^{-1} のモードが 700fs で強く表れている。そのため、700fs で完全にtZt-HT に異性化している。1100fs 以降、強度が下がるとともに、振動スペクトルが連続的になることから、さらにcZt-HT へ構造変化していると考えられる。

本研究の特徴的な点は、1) 400 nm で Rydberg 状態へ励起した場合、開環が遅れることを示した。2) さらにその後の構造異性化の帰属まで、明確に行うことを可能にした点である。これまで、266nm 光をつかった一光子励起の場合、200fs 以内に開環する、という報告例ばかりであった。昨年(2016年)の我々の時間分解光電子分光で、400 nm 励起の場合、開環が遅れることを示した。本研究は、その結果を裏付ける結果である。さらに、イオン化エネルギーの変化のみならず、振動スペクトルを観測し、構造を帰属することにより、開環に引き続いて起こるシストランス異性化まで観測した。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件)

— T. Sekikawa and K. L. Ishikawa, “Ultrafast photonics: Tailoring extreme-ultraviolet light”, *Nature Photonics* **11**, 209-210 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2017.44.(査読有)

— (58) G. Wu, S. P. Neville, O. Schalk, T. Sekikawa, M. N. R. Ashfold, G. A. Worth, and A. Stolow, “Excited State Non-Adiabatic Dynamics of N-Methylpyrrole: A Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Quantum Dynamics Study”, *Journal of Chemical Physics*, **144**, 014309(12 pages) (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4938423> (査読有)

— R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T. Taketsugu, “Bond Selective Probe by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”, *Faraday Discussions* **194**, 147-160 (2016) DOI: 10.1039/C6FD00063K (査読有)

— A. J. Orr-Ewing, J. R. R. Verlet, T. J. Penfold, R. S. Minns, M. P. Minitti, T. I. Sølling, O. Schalk, M. Kowalewski, J. P. Marangos, M. A. Robb, A. S. Johnson, H. J. Wörner, D. V. Shalashilin, R. J. D. Miller, W. Domcke, K. Ueda, P. M. Weber, R. Cireasa, M. Vacher, G. M. Roberts, P. Decleva, F. Bencivenga, D. M. Neumark, O. Gessner, A. Stolow, P. K. Mishra, I. Polyak, K. K. Baeck, A. Kirrander, D. Dowek, Á. Jiménez-Galán, F. Martín, S.

Mukamel, T. Sekikawa, M. F. Gelin, D. Townsend, D. V. Makhov and S. P. Neville, "Electronic and non-adiabatic dynamics: general discussion", Faraday Discussions **194**, 209-257 (2016). DOI: 10.1039/C6FD90070D. (査読有)

[学会発表](計 18 件)

Y. Harada, E. Haraguchi, K. Kaneshima, and T. Sekikawa, "Circular Dichroism in High Harmonic Generation from Chiral Molecules" High-Intensity Lasers and High-Field Phenomena (March 28, 2018) (Hilton Strasbourg, Strasbourg, France).

原田要一, 原口英介, 芝 悠真, 金島圭佑, 関川太郎
「二色円偏光合成電場よるキラル分子からの円偏光高次高調波発生」
19a-B301-7, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会(早稲田大学 2018 年 3 月 19 日)

金島圭佑, 二ノ田有輝, 関川太郎
「時間分解高次高調波分光による超高速光開環反応の解明」
A1-3、レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会(京都市勧業館みやこめっせ 2018 年 1 月 24 日)

二ノ田有輝, 金島圭佑, 関川太郎
「時間分解高次高調波分光による 1,3-シクロヘキサジエンの超高速光開環反応の解明」
C 8、第 5 3 回応用物理学会北海道支部/第 1 4 回日本光学会北海道支部合同学術講演会(北海道大学学術交流会館、2018 年 1 月 6 日)

金島圭佑, 二ノ田有輝, 関川太郎
「高次高調波分光による超高速光異性化反応の観測」
5p-S45-9、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(福岡国際会議場、2017 年 9 月 5 日)

原田要一, 新田優輝, 金島圭佑, 関川太郎
「キラル分子からの円偏光高次高調波発生」
7a-PA4-5、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会(福岡国際会議場、2017 年 9 月 7 日)

T. Sekikawa, "Nonadiabatic Dynamics in Functional

Molecules Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy"
2nd International Symposium on Attosecond Science (August 26, 2017) (RIKEN, Wako)

Y. Ninota, K. Kaneshima, and T. Sekikawa, "Nonadiabatic Dynamics in Functional Molecules Studied by Time-resolved Photoelectron Spectroscopy"
2nd International Symposium on Attosecond Science (August 26, 2017) (RIKEN, Wako).

T. Tentaku, S. Satoh, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, T. Sekikawa, "Tailoring Relaxation Pathways in Conjugated Dienes Studied by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy",
The 13th Femtochemistry Conference (August 12-17, 2017) (Hotel Casa Magna Marriott Cancun Resort, Cancun(Mexico), August 14, 2017)

T. Tentaku, R. Atobe, K. Araki, S. Satoh, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, and T. Sekikawa, "Controlling the Relaxation Pathways by Substituent Effects in Conjugated Dienes",
EE-P.2 SUN, The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the European Quantum Electronics Conference (June 25-29)(ICM Centre of the New Munich Trade Fair Centre, Munich (Germany), June 25, 2017).

跡部龍之介, 天宅建晴, 関川太郎, 佐藤壮太, 原淵祐, 武次徹也, 赤木浩, 板倉隆二,
"Relaxation dynamics in conjugated diene systems studied by femtosecond time-resolved mass spectrometry"
「光・量子ビーム科学合同シンポジウム 2017」(大阪大学(吹田キャンパス) 2017 年 5 月 10 日)

Taro Sekikawa, "Photochemical reaction of functional molecules probed by time-resolved photoelectron spectroscopy",
The 8th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (8th AWCXR) (March 26-29) (The National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), March 28, 2017)

天宅建晴, 荒木孝太郎, 跡部龍之介, 佐藤壮太, 原淵祐, 武次徹也, 関川太郎
「置換基効果を利用した共役ジエン系の励起緩和経路の制御」
16a-311-5 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (パシフィコ横浜、2017 年 3 月 16 日)

跡部龍之介, 天宅建晴, 関川太郎, 佐藤壮太, 原淵祐, 武次徹也, 赤木浩, 板倉隆二,
「フェムト秒時間分解質量分析による共役ジエンの光励起緩和ダイナミクスの観測」

3P011 第 10 回分子科学討論会 (神戸フ
ァッションマート 2016 年 9 月 15 日)

天宅建晴, 跡部龍之介, 荒木孝太郎, 関川
太郎, 佐藤壮太, 原淵祐, 武次徹也, 赤木浩,
板倉隆二,

「高次高調波を用いた時間分解光電子分
光による共役系ジエンの置換基効果」

1A05 第 10 回分子科学討論会 (神戸フ
ァッションマート 2016 年 9 月 13 日)

Ryo Iikubo, Taro Sekikawa, Yu Harabuchi
and Tetsuya Taketsugu,
“Structural dynamics of photochemical
reactions probed by time-resolved
photoelectron spectroscopy using high
harmonic pulses“,
Paper 11049 (August 31), Ultrafast Imaging
of Photochemical Dynamics Faraday
Discussion (Royal Society of Edinburgh,
Edinburgh (UK), August 31-September 2,
2016).

R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T.
Taketsugu,
“Bond Selective Probe by Time-Resolved
Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening
Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”
UW4A.32 (July 20), 20th International
Conference on Ultrafast Phenomena (Santa
Fe Community Convention Center, Santa Fe
(USA), July 17-22, 2016)

R. Iikubo, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, and T.
Taketsugu,
“Bond Selective Probe by Time-Resolved
Photoelectron Spectroscopy: Ring-Opening
Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene”
FTu3N.4 (June 7), Conference on Lasers and
Electro-Optics (San Jose Convention Center,
San Jose (USA), June 6-10, 2016) Oral

〔その他〕

ホームページ等

<https://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

(4) 研究協力者

金島 圭佑 (KANESHIMA Keisuke)

二ノ田 優輝 (NINOTA Yuki)