

フーリエ変換型2次元過渡吸収分光システムの開発 —多波長多段階過程の観測—

(神戸大、畿央大) 安西宇宙・Neeraj. K. Joshi・冬木正紀・○和田昭英

Development of Fourier Transform Two Dimensional Transient Absorption Spectrometer: Observation of Multicolor Multistep Process

(Kobe Univ.*, Kio Univ.*) Hiroshi Anzai*, Neeraj K. Joshi*, Masanori Fuyuki**, ○Akihide Wada*

【序論】光化学反応の経路には、1光子励起だけでなく、1光子励起された準位や励起後に緩和した準位からのさらなる励起や脱励起といった多光子・多段階の反応経路も並行して存在する[1,2]。したがって、光化学反応を理解して制御するためには、こういった入り組んだ光反応経路のネットワークの全体像に関する知見が必要となる。光反応ネットワークの全体を俯瞰するためには、1光子励起だけでなくネットワークに関与する様々な励起波長を検出してその役割を明らかにしなければならない。そのためには、白色光のような光を用いて同時に多数の波長の光を試料に照射する必要がある。しかし、その場合には生じた反応に関与した波長の識別が問題になる。

我々は、これまでに白色光を励起光源として使い、それを掃引型ファブリー・ペロー干渉計に通して波長毎に異なる変調を掛けることで波長毎にマーキングを施し、白色光励起においても関与する波長を識別できるフーリエ変換型2次元発光励起スペクトル計を作製し、それが同時発生する複数のイベントを分離して観測できることやエネルギー移動を観測できることを示した[3]。作製したシステムの特徴の一つとして、励起光の変調に用いる干渉計としてファブリー・ペロー干渉計を直列につないだタンデム型ファブリー・ペロー干渉計を用いた点が挙げられる。干渉計をタンデムにすることで、励起光強度には2つの干渉計のビート成分を含むようになり、これは実効的なミラー間隔が正負の領域にまたがった範囲での掃引が可能であることを意味する。したがって、このシステムでは 100THz 以上の幅を持つ凝縮系の吸収バンドも変調することが可能となっている。

本研究では、この白色光励起2次元観測システムを過渡吸収測定システムへと改良・発展させた。さらに、作製したシステムを用いてアゾベンゼン誘導体の一種である sudan red 7B (SR7B、別名 oil violet、右図)の白色光励起による多色多段階の光異性化過程の観測に成功したので報告する。

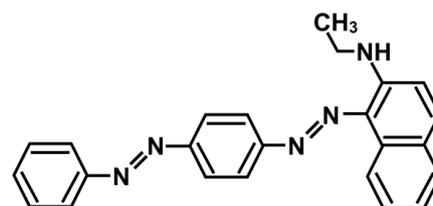


Fig.1. Sudan Red 7B

【システム構成・実験】 Fig.2 に作製したフーリエ変換型2次元過渡吸収システムの概要を示す。励起用の白色光源(本研究では Xe ランプ、朝日分光、MAX-302 型)からの光をレンズでコリメートした後、直列に配置した2つのファブリー・ペロー干渉計 (FP-1、FP-2) を通過させて、その透過光を試料に集光照射した。ここで FP-1 のミラー間隔 L_1 は固定してあり、FP-2 は片方の鏡をピエゾ駆動ステージ (Piezosystem jena 社、NV40/1-CLE) に固定して、最小で 10nm 間隔で移動させることができる。プローブ光源には白熱電球 (MINI-MAGLITE, 2AA) を用いて、各 L_2 において透過光強度スペクトルを分光器 (Ocean Photonics, USB-4000) により観測すること

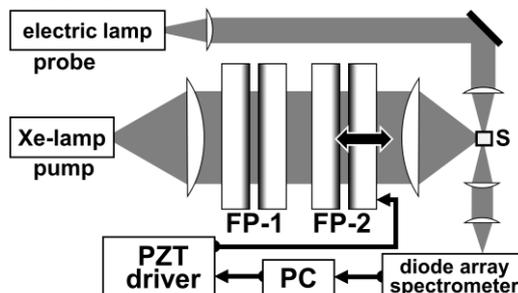


Fig. 2. Schematic diagram of Fourier transform two-dimensional transient absorption spectrometer (FT-2DTAS).

で過渡吸収の2次元インターフェログラムを得た。本研究では、 L_1 は $20\mu\text{m}$ に固定し、FP-2のミラー間隔 L_2 は $18\mu\text{m}$ から $22\mu\text{m}$ までを 30nm 間隔で掃引した。得られた2次元インターフェログラムにおいて、分光器の観測波長毎に2つの干渉計のミラー間隔の差 $\Delta L (= L_1 - L_2)$ に関してフーリエ変換を行うことで2次元過渡吸収スペクトルを得た。

作製したシステムの原理検証実験のための試料として、アゾベンゼン誘導体である SR7B のアセトン溶液 (0.1mM) を用いた。SR7B はアセトン溶液中で 540nm 付近の光励起により cis 体と考えられる異性体を生成し、その寿命は室温において約 0.6 秒と長い。その為、定常光照射下でも異性体による過渡吸収を観測することができる。

【結果と考察】 Fig.3 に作製したシステムで得られた SR7B の2次元過渡吸収スペクトルを示す。Fig.3(a)が振幅スペクトルで、Fig.3(b)が位相スペクトルである。横軸が分光器で観測している波長で、縦軸がフーリエ変換から得られる励起波長を表している。Fig.3(a)において、5本のピーク(領域 A~E)が観測されている。図よりピーク A とピーク B は波長 540nm 付近の光による励起により生じていることが分かる。また Fig.3(b)より、ピーク A と B は位相が約 180 度異なっていることが分かる。励起光として白色光の代わりに波長 532nm のレーザー光を用いた過渡スペクトルにおいては、 540nm 付近に過渡ブリーチングが観測され 640nm 付近に過渡吸収が観測された。以上の結果から、ピーク A は過渡ブリーチングで、それと位相が 180 度ずれたピーク B は異性体による過渡吸収の信号であると結論した。

ピーク C~E に関しては、Fig.3(b)よりピーク C とピーク E がピーク B と同じ位相を持つことから過渡吸収ピークであり、ピーク D はピーク A と同位相であることから過渡ブリーチングのピークであることが分かる。すなわち、 650nm の励起により過渡吸収(ピーク C)と過渡ブリーチング(ピーク D)が起きていることが分かる。SR7B は 650nm には吸収を示さないため、ピーク C、D は異性体に起因するピークであり、 540nm 励起によって生じた異性体が 650nm 励起によって元の状態に戻る逆光異性化反応によるものであると考えられる。このモデルの検証実験として、励起光として白色光の代わりに 650nm と 532nm の2色のレーザー光を照射した場合の吸収スペクトルから 532nm のみを照射した場合の吸収スペクトルを差し引いて得られる過渡スペクトルにおいては、 540nm 付近に過渡吸収が観測され 640nm 付近に過渡ブリーチングが観測された。すなわち、逆反応による異性体の減少による吸収の減少(ブリーチング、ピーク D)と元の基底状態の増加による吸収の増加(過渡吸収、ピーク C)が観測されたと結論した。この結果は、 540nm 励起による光反応に引き続いて生じる 650nm 励起による光反応という多色多段階の過程を2次元的に観測できたことを意味している。さらなる詳細については発表で述べる。

[1] M. Fuyuki, K. Furuta, A. Wada, *RSC Adv.*, **3**, 7313 (2013).

[2] K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Chem. Phys.*, **42**, 418(2013).

[3] H. Anzai, N. J. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Inst.*, **86**, 014101 (2015).

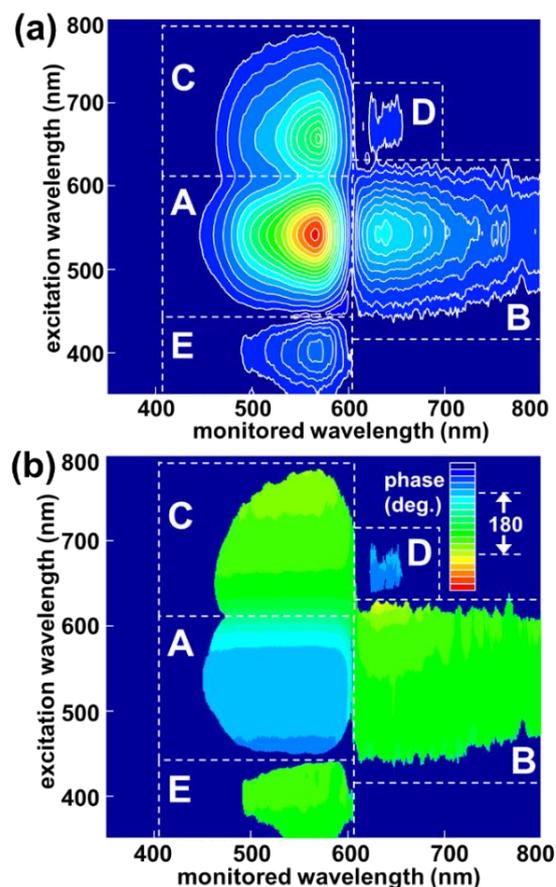


Fig. 3. 2D spectra of SR7B