

2P035

レーザー励起下における白色光励起二重共鳴 2次元過渡吸収スペクトルの測定
(神戸大院・理¹, 分子フォト²) ○山崎緑平¹, 和田昭英^{1,2}

Observation of double resonance 2D transient absorption spectrum under laser and white light irradiation

(Graduate School of Science, Kobe Univ.¹, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.²)

○Ryokuhei Yamazaki¹, Akihide Wada^{1,2}

【序論】従来の pump-probe 法による分光法では、単一の反応経路に注目して詳細を観測する手法が多いが、光反応全体では多色/多光子/多段階励起による多様な反応経路が存在し、それらが相互作用しながら最終的に生成物が生じている。よって光反応全体を理解して制御するためには、多様な反応経路の知見が得られる測定システムが必要である。そのために当研究室で開発されたフーリエ変換型 2次元励起スペクトル法(FT-2DFES) [1]及びフーリエ変換型 2次元過渡吸収スペクトル法(FT-2DTAS)[2]は、励起光に用いた可視領域全域に渡る白色光を Tandem 型の Fabry-Pérot interferometer (FPI)に通すことにより、励起白色光の各波長で起こる反応を区別して観測することが可能である。この手法では 1次元の測定では分離できないピークを観測できるだけでなく、白色光由来の複数の波長が関与する過程の観測も可能であり、実際に先行研究では FT-2DTAS を用いてアゾ色素の多色多段階の光異性化反応経路の探索に成功している[2]。しかし白色光励起のみでは励起強度が弱いため、検出感度が低く多段階の反応経路の特定にも困難が生じる場合が予想される。そこで本研究では多段階光励起の関与した反応経路の探索・特定を可能とするために、FT-2DTAS で用いる白色励起光に加えて新たな励起光としてレーザー光を導入したシステムを構築し、これら二つの励起光によって生じる過程を選択的に抽出できる二重共鳴 2次元過渡吸収スペクトルの測定を行った。

【試料】測定試料にはアゾ基を持つ芳香族化合物である Sudan Red 7B (N-ethyl-1-(4-phenylazo)phenyl azo-2-naphthylamine (SR7B), 図 1)のアセトン溶液 (0.1 mM) を用いた。先行研究より、Sudan Red 7B は二つのアゾ基を持つため複数の異性体が存在し、その中では両方のアゾ基とも trans 配置である立体配置 (TT 体) が最も安定である。また図 2 のエネルギーダイアグラムに示すように TT 体は 532 nm の光照射によって異性化反応を起こし、生じた異性体からは 650 nm の光照射で戻り反応が起こることが報告されている[2]。そのため、本研究では異性体を効率的に生成させるために、二重共鳴の片方の励起光として 532 nm のレーザー光を用いた。

【実験】測定に用いた装置概要を図 3 に示す。励起光源としては半導体レーザー (532 nm) 及び Tandem-FPI に通した Xe Lamp 白色光を用い、励起光によって生じた異性化反応は白色プローブ光 (白熱電球、

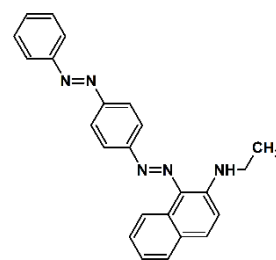


図 1. SR7B (TT 体)

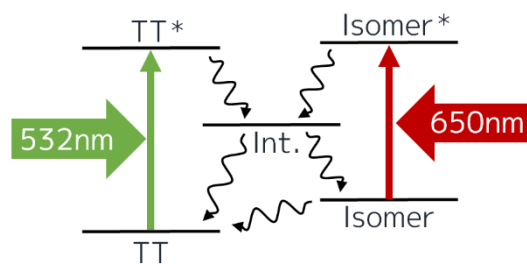


図 2. SR7B のエネルギーダイアグラム

Maglite AAA) の透過光強度変化により検出した。測定においては Tandem-FPI の片方の FPI のミラー間距離のみを掃引 (掃引ステップ: 30 nm) することで2つの FPI の透過光強度のビートが発生し、それによって励起白色光は波長毎に異なる周波数で強度変調される。掃引ステップ毎にプローブ光の透過光スペクトルを測定することで過渡吸収の2次元インターフェログラムが得られ、さらにプローブ波長毎にミラー間隔に関してフーリエ変換することで、励起白色光の各波長で起きた変化を分離した2次元過渡吸収スペクトルを得た。ミラー間距離掃引の各測定点ではシャッターを用いてレーザー光の ON と OFF の透過光スペクトルをそれぞれ測定し、それらのスペクトルを差し引くことでレーザー光と白色光の二つの光で生じる二重共鳴効果のみを選択的に抽出した。

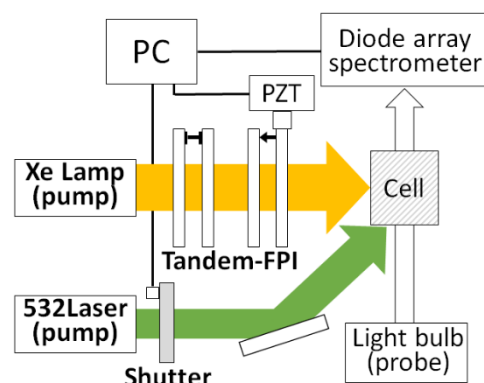


図 3. 装置概要

【結果と考察】 図 4 に SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトルの振幅および位相スペクトルを示す。ここでの振幅と位相は、それぞれ過渡吸収スペクトルのピーク高さに対応しており、位相は 180°で過渡吸収、0°でブリーチングを意味する。図の横軸はプローブ光の波長、縦軸が励起白色光の波長である。得られた振幅スペクトルではプローブ波長 560 nm、励起波長 565 nm にピークが観測された。このピークはレーザー光を OFF にしたままの測定では観測されなかったことから、二重共鳴によるピークであることを確認した。観測されたピークに対応する位相スペクトルの位相がほぼ 180°であることから、観測されたピークは過渡吸収に相当するピークである。また、ピークのプローブ波長は TT 体の吸収帯に対応しており、二重共鳴を経由した過程においてはトランス体の過渡吸収が起きていることを示唆している。観測されたピークは TT 体の吸収の飽和効果に起因する二重共鳴信号が強く現れ、それに異性体からの戻り反応による二重共鳴信号が重なっているためにブロードなピークになっていると考えられる。観測された信号の発生メカニズムの詳細については発表で述べる。本測定では二重共鳴信号に飽和効果に起因する信号が強く現れたために、本来の目的である多段階光励起過程の信号検出感度が下がっていた。現在、この問題の解決策として時間分解測定法やフローセルの利用を検討している。

【結果と考察】 図 4 に SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトルの振幅および位相スペクトルを示す。ここでの振幅と位相は、それぞれ過渡吸収スペクトルのピーク高さに対応しており、位相は 180°で過渡吸収、0°でブリーチングを意味する。図の横軸はプローブ光の波長、縦軸が励起白色光の波長である。得られた振幅スペクトルではプローブ波長 560 nm、励起波長 565 nm にピークが観測された。このピークはレーザー光を OFF にしたままの測定では観測されなかったことから、二重共鳴によるピークであることを確認した。観測されたピークに対応する位相スペクトルの位相がほぼ 180°であることから、観測されたピークは過渡吸収に相当するピークである。また、ピークのプローブ波長は TT 体の吸収帯に対応しており、二重共鳴を経由した過程においてはトランス体の過渡吸収が起きていることを示唆している。観測されたピークは TT 体の吸収の飽和効果に起因する二重共鳴信号が強く現れ、それに異性体からの戻り反応による二重共鳴信号が重なっているためにブロードなピークになっていると考えられる。観測された信号の発生メカニズムの詳細については発表で述べる。本測定では二重共鳴信号に飽和効果に起因する信号が強く現れたために、本来の目的である多段階光励起過程の信号検出感度が下がっていた。現在、この問題の解決策として時間分解測定法やフローセルの利用を検討している。

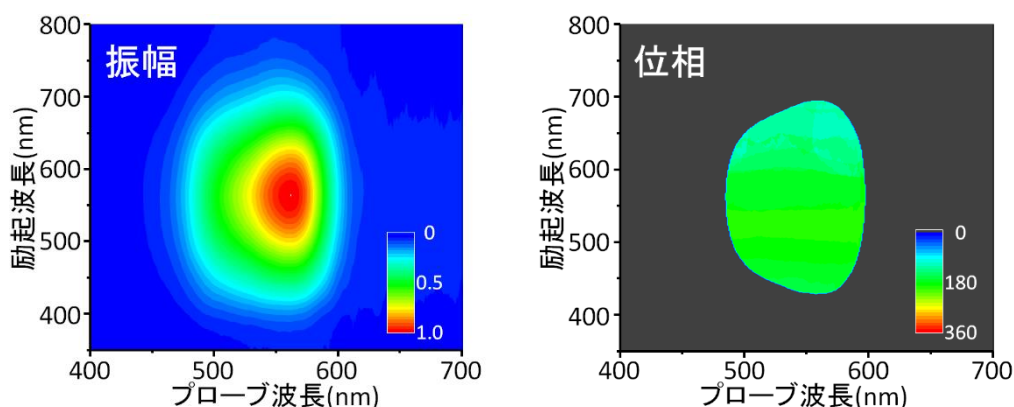


図 4. SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトル

[1] H. Anzai, N.K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 014101 (2015)

[2] 安西宇宙, N. K. Joshi, 冬木正徳, 和田昭英, 第9回分子科学討論会 (2015)