

## 2色レーザー励起光のON/OFFによるアゾベンゼン誘導体の異性化反応の時間応答の測定

<sup>1</sup>神戸大院・理

○荒井仁美<sup>1</sup>, 和田昭英<sup>1</sup>

### Time-resolved observation on isomerization of azobenzene derivatives by on/off switching of two color excitation laser

○Hitomi Arai<sup>1</sup>, Akihide Wada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kobe University, Japan

**【Abstract】** There are many pathways in photochemical reactions, and it is important to reveal the complicated reaction path network for detailed knowledge of the reactions. However, about molecules that have several isomers, it is difficult to observe each isomer selectively and determine their pathways and reaction rate of isomerization. In this work, we developed a system for time-resolved measurements of absorption spectral change by on/off switching of two color excitation laser. The combination of excitation laser lights generates some photostationary states, and we can observe temporal change between different states in the order of seconds. As a sample, we adopted SR7B that is one of azobenzene derivatives, because the SR7B has mainly four cis-trans isomers<sup>[1]</sup> due to the isomerization of two azo group included in the molecule. About SR7B, we succeeded in observing temporal changes of absorbance after the changes of photostationary states. We would identify pathway of each isomerization.

**【序】** 光化学反応には様々な反応経路が存在しており、反応を深く理解するには反応経路の全体像を知ることが重要である。そのためには時間分解測定が有効な手段の一つである。しかし、複数の異性体を持つ分子に関しては、特定の反応経路を選択的に観測して反応速度を決定するのは困難である。そこで本研究では2色の励起光のON/OFFの組み合わせを変えることで様々な光定常状態を形成させ、さらに励起光のON/OFF切り替えで生じる異なる光定常状態間の移り変わりによる吸収スペクトル変化を、時間を追って観測する装置を構築した。今回は試料としてSR7B (Fig. 1) を用いた。SR7Bはアゾ基を2つ持つため、4つのcis-trans異性体が存在する。SR7Bはどちらのアゾ基もtrans体のTT体[1文字目と2文字目がそれぞれナフチル基に遠いアゾ基と近いアゾ基の状態 (trans (T) または cis (C)) を表す] が熱的に最も安定であり、532nmの光照射によって光異性化が起こる。TT体は650nmの光照射では何も起こらないが、TC体やCC体といった他の異性体では光異性化が起こる<sup>[1]</sup>。このようにSR7Bには複数の異性体があるため様々な光定常状態や異性化反応の経路が存在しているので、SR7Bは反応経路の研究の試料に適した分子である。

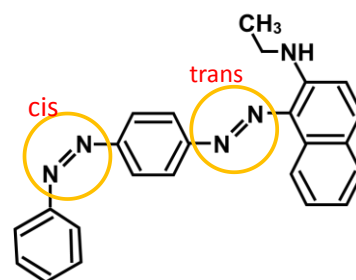


Fig.1. SR7B, CT type

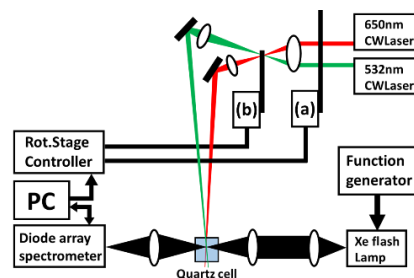


Fig.2. Experimental setup

**【方法】** 装置の概略をFig. 2に示す。励起光源には2色のCW Laser (波長532nm, 650nm) を用いており、2色のLaser光のON/OFFは2つのシャッターによって制御されている。Fig. 3の(a)のシャッターでLaserの組み合わせを決め、その後Fig. 3の(b)のシャッターでON/OFFを切り替えており、切り替えに要する時間は約15msecである。切り替えを行ったあとの透過光スペクトルの測定にはダイオードアレイ分光器 (Ocean Optics、USB400) を用いて50msecの積分時間ごとに測定し、遅延時間と  $\Delta$  Absorbance (励起光非照射時との吸光度の差) の2次元スペクトルを得た。probe光源にはXe flash lamp (浜松ホトニクス、L9455) を用いており、発光の繰り返し周波数は400Hzとした。試料にはSR7Bのジエチルエーテル溶液0.3mMを用いており、室温下で測定を行った。

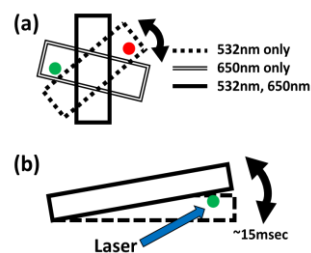


Fig.3. (a) Selective laser shutter  
(b) ON/OFF shutter

**【結果・考察】** 532nmのみを照射してON→OFFに切り替えた場合と532nm、650nmの両方を照射して2色を同時にON→OFFに切り替えた場合の2次元スペクトルをFig. 4に示す。またFig. 5は(a)525nm付近 (TT体とCT体の吸収波長付近) と(b)615nm付近 (TC体とCC体の吸収波長付近) での変化を切り出したものである。2次元スペクトルを見ると、525nm付近のブリーチングの戻り反応と、615nm付近の過渡吸収の戻り反応が対応していることが分かる。またFig. 5から532nmのみの1色励起と532nmと650nmの2色励起では  $\Delta$  Absの変化の挙動に違いがあることが確認できる。525nm付近では1色励起では1成分でゆっくりと反応が進む (Fig. 5(a) 黒線) のに対し、2色励起ではそれよりも速い速度で反応している成分が存在している (Fig. 5(a) 赤線)。また615nm付近では2色励起にすることで遅い成分が増えていることが分かる (Fig. 5(b) 赤線)。以上の観測された2次元スペクトルにおいて、最安定構造のTT体に比べて他の異性体であるCT体、TC体、CC体はエネルギーが高く<sup>[1]</sup> 室温での熱励起は無視できることから、525nm付近に観測されたブリーチングの変化は主に熱異性化によるTT体への戻り反応を反映していると考えられる。また600nm以上に吸収をもつのはTC体とCC体でありTT体やCT体は吸収を持たないことから、615nm付近に観測された過渡吸収変化は532nm励起によるTC体およびCC体の生成と熱異性化を反映していると考えられる。2色照射のON→OFFで観測された

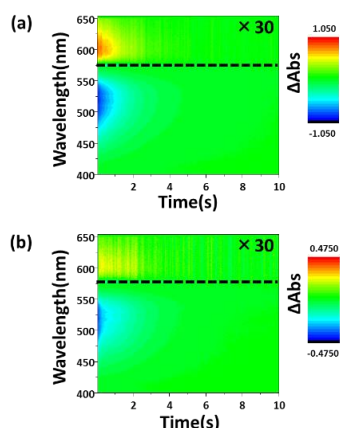


Fig.4. Two dimensional transient spectrum of SR7B.

- (a) 532nm only ON→OFF,
- (b) 532nm, 650nm ON→OFF

525nm付近の速い反応は、650nmの励起光を吸収できるものがTC体とCC体であることから、それらの異性体からTT体やCT体へと異性化していることを示唆している。観測された反応過程のより詳細な議論や励起光をOFF→ONにした場合についての結果・考察、また励起光強度依存性についての議論は発表で述べる。

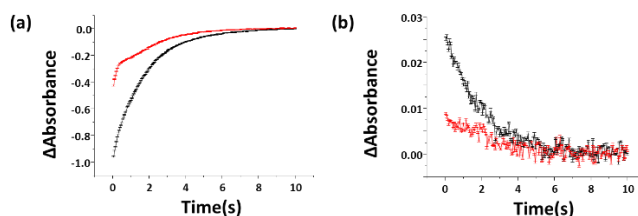


Fig.5. Temporal change of  $\Delta$  Absorbance

Monitored (a) around 525nm, (b) around 615nm

Black line for 532nm only, Red line for 532nm, 650nm

### 【参考文献】

[1] H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **332**, 364 (2017)