

1P021

## 白色光励起による時間分解 2次元過渡吸収分光法の開発および異性化反応の観測

神戸大院 ○山崎 緑平, 和田 昭英

### Development of time-resolved two-dimensional transient absorption spectrometer and observation of isomerization process

Graduate School of Science, Kobe Univ. ○Ryokuhei Yamazaki, Akihide Wada

**[Abstract]** In a photochemical reaction, multicolor multistep photoreaction pathways would exist in parallel to the one photon reaction pathway recognized as a main reaction pathway. For understanding these various reaction pathways, white light irradiation is effective because white light can induce various sequential photoreaction. In this point of view, we developed Fourier transform two-dimensional (2D) transient absorption spectrometer (FT-2DTAS), which uses white light covering entire visible wavelength region for pump and probe light. In this system, white pump light is passed through the Fabry-Pérot interferometer to modulate the white light at different frequency for each wavelength. By using this method, photoinduced events can be assigned to the wavelength of concerned light. In this study, flash lamps with pulse width of a few microseconds were introduced for FT-2DTAS as pump and probe white light to observe time-resolved 2D transient absorption spectrum. Using the improved system, we succeeded to measure microsecond time-resolved 2D transient spectra of isomerization of azobenzene derivatives.

**【序】**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介在しており、それらを理解し制御するには、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]やフーリエ変換型 2次元過渡吸収スペクトル法(FT-2DTAS)[2]では、白色励起光を 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周波数で区別して観測することが可能である。しかし先行研究では励起光及びプローブ光に連続光源を用いて光定常状態での過渡種を観測したため、ミリ秒以下の寿命を持つ過渡種や励起後の時間発展の観測が困難であるという課題点があった。そこで本研究では励起光とプローブ光に白色パルス光源としてフラッシュランプを用いることで、マイクロ秒オーダーの時間分解能を持つ 2次元過渡吸収分光法の開発を行った。

**【試料】**測定試料には、pH 指示薬として用いられるアゾ色素の Methyl red (4-Dimethylaminoazobenzene-2'-carboxylic Acid)のメタノール溶液 (0.3 mM) を用いた。Methyl red は分子内にカルボキシル基を持つことから、pH によってプロトンの有無が

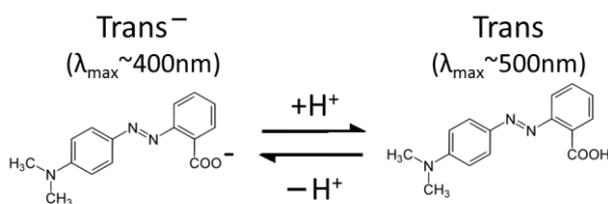


Fig. 1. Equilibrium of methyl red

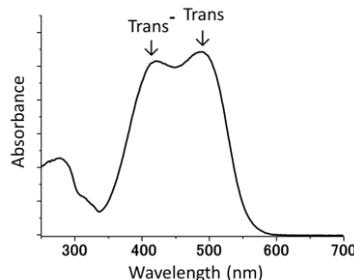


Fig. 2. Absorption spectrum of methyl red

変化し、短波長側に吸収を持つ  $\text{Trans}^-$ 、長波長側に吸収を持つ  $\text{Trans}$  が平衡状態にあることが知られている (Fig. 1, [3])。本研究では、Methyl red のメタノール溶液に水酸化ナトリウムを溶かすことでアルカリ条件に調整し、二種の分子の量比を調整した試料を測定に用いた (Fig. 2)。

【実験】測定に用いた装置概要を Fig. 3 に示す。励起光源とプローブ光源には数  $\mu\text{s}$  のパルス幅を持つ Xe flash Lamp (Hamamatsu, L9455 for probe, L7684 for pump) を用い、プローブ透過光強度の変化は 2 次元アレイ型の分光器 (ocean optics, Flame T) で紫外可視領域 (250-800nm) を同時計測した。励起光に対するプローブ光の遅延時間は delay generator (SRS, DG650) によって操作した。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。さらに励起光強度の変調に伴って生じる透過光強度のインターフェログラムをフーリエ変換することで、横軸がプローブ波長、縦軸が励起波長の 2 次元過渡吸収スペクトルを得た。

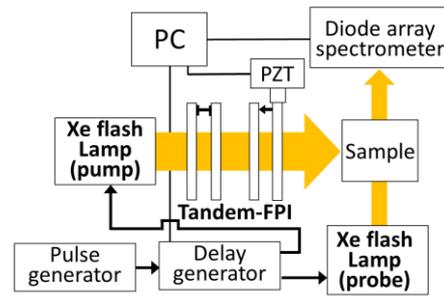


Fig. 3. Experimental setup

【結果と考察】Fig. 4 に Methyl red の時間分解 2 次元過渡吸収スペクトル (probe delay =  $4\mu\text{s}$ ,  $200\mu\text{s}$ ) 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や符号の正負に対応しており、位相は  $180^\circ$  で過渡吸収、 $0^\circ$  でブリーチングを意味する。ピーク A, B は、吸収波長が  $\text{Trans}$ ,  $\text{Trans}^-$  に対応しており、励起波長もそれぞれの吸収波長に対応していることから、2 つの平衡種を別個に励起して生じたブリーチングを示している。ピーク C は位相が過渡吸収であることから、トランス体の励起によって生じたシス体の吸収ピークを示していると考えられる [4]。また、励起後  $200\mu\text{s}$  では、ピーク A の強度が減衰し、代わりに新たなピーク D が生じていた。このピーク D は、 $500\text{nm}$  の光励起によって基底状態の平衡が崩れ、平衡状態に戻ろうとして  $\text{Trans}^-$  から  $\text{Trans}$  へと基底状態間での変換が起きたために、 $\text{Trans}^-$  のブリーチングの増加によって生じたピークと考えられる。今後アルカリ濃度を変えて測定することで、これらの反応の全体像を解明していく予定である。

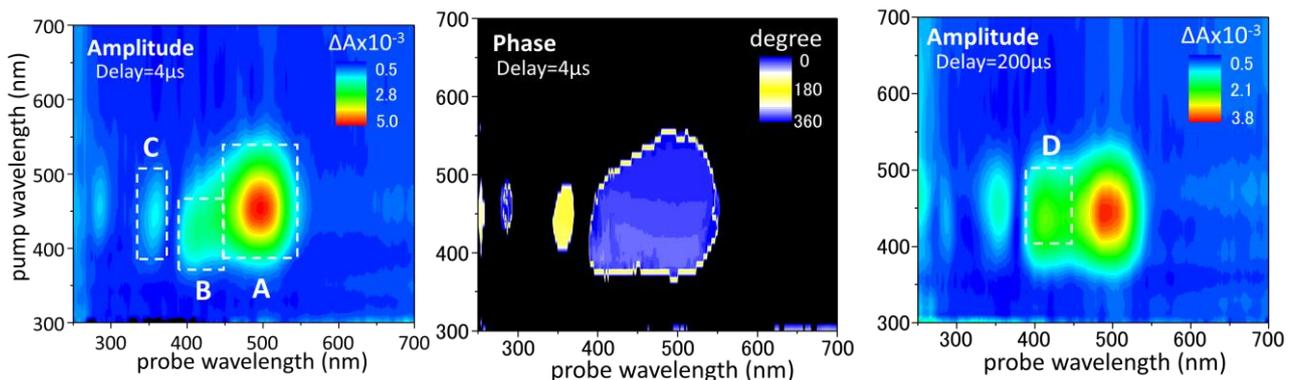


Fig. 4. 2D transient absorption spectrum of methyl red (probe delay =  $4\mu\text{s}$ ,  $200\mu\text{s}$ )

- [1] H. Anzai, NK. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 014101 (2015)
- [2] H. Anzai, NK. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A.* **332**, 364-370 (2017)
- [3] C.J. Drummond, F. Grieser, T.W. Healy, *J. chem. Soc., Faraday Trans.* **85**(3), 561-578. (1989)
- [4] S. Mukherjee, SC. Bera, *J. chem. Soc., Faraday Trans.* **94**(1), 67-71. (1998)