

1P023

多色レーザー励起による多色多段階光反応過程の 選択的観測と励起光強度依存性

¹神戸大院理

○岸 佑弥¹, 和田昭英¹

The selective observation of multicolor multistep reaction process by using multicolor excitation and the dependence on excitation light intensity

○Yuuya Kishi¹, Akihide Wada¹

¹ Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 For the study of photoreaction process, monochromatic pump-probe technique is one of effective methods to monitor and trace the reaction pathway. However, for the monochromatic method, it is difficult to observe a whole picture of photochemical reaction including multicolor and multistep reaction process. In this study, multicolor multistep photoreaction process of SR7B (one of azobenzene derivatives) induced by two color photoexcitation was observed by a home-built multicolor excitation two-dimensional spectrometer. By using this system, we succeeded to observe a multicolor and multistep reaction process as a cross-term signal. Characterization of the cross-term signal intensity based on excitation light intensity dependence will also be described in the presentation.

【序】従来の光反応の研究では、主に単色の光を励起光として用いたポンププローブ法で反応系の応答を観測してきた。しかし太陽光などの白色光によって実際に起こる光反応は多色多段階にわたるものもあり、単色光励起では反応の解析が困難であることもある。こうした多色多段階の反応を観測して理解することは反応経路全体を理解する上で重要な役割を果たす。先行研究^[1]では、Xeフラッシュランプから得られる白色光をファブリ・ペロー干渉計(FPI)に通すことで波長ごとに異なる周波数で変調をかけ、これを試料に照射することで励起波長ごとに過渡吸収を分離してprobe光と励起光からなる2次元過渡吸収スペクトルを観測することに成功した。しかし励起光の強度が弱く、多色多段階で起こる反応を変調和・差周波数を持つ交差項信号として直接観測することにはまだ成功していない。本研究では、白色光の代わりに2色のCWレーザーを用いて励起光強度の増大を図ることで多色多段階の反応を変調和・差周波数を持つ交差項として直接観測し、さらに交差項が持つ励起強度依存性などの特性を明らかにすることを目的とした。

【方法 (実験・理論)】測定システムの概要をFig. 1に示す。励起光には532nmと650nmのCWレーザー光を用いた。FPIは半透鏡が互いに平行になって向かい合った構造をしており、この干渉計の試料側の鏡をピエゾ素子(PZT)で30nmステップで掃引することで励起光の変調を行った。そして、白熱電球を光源とするprobe光によ

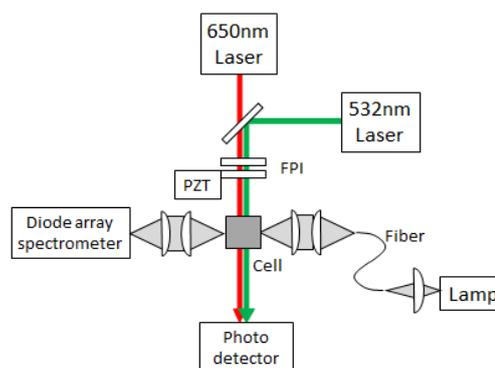


Fig.1. Measurement System

って得られる透過スペクトルをFPIのミラー間距離の関数として観測することで2次元インターフェログラムを得た。得られたインターフェログラムを各probe波長ごとにミラー間距離に対してフーリエ変換することで2次元過渡吸収スペクトル (probe波長 vs 励起周波数) を得た。各励起光の変調位相は試料を透過した励起光の強度変化から算出した。試料にはアゾベンゼン系の色素であるSR7B (Fig. 2) のアセトン溶液 (0.1mM) を用いた。SR7Bは2つのアゾ基を有するが、通常は両方のアゾ基がtrans配置を持つTT体 (1文字目が枠外のアゾ基の配置、2文字目がナフチル基側の赤破線枠内のアゾ基の配置を表す) として存在している。特にナフチル基側のアゾ基の配置 (trans/cis) によって分子の吸収波長が大きく変化することが分かっている^[1]。すなわち、Fig. 3のようにTT体やCT体は波長450~600nmの光を吸収してTC/CC体に異性化し、TC体やCC体は600~700nmの光を吸収して戻り反応が起こっていることが報告されている。

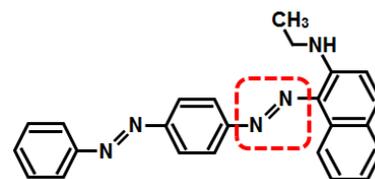


Fig.2. Molecular Structure of SR7B

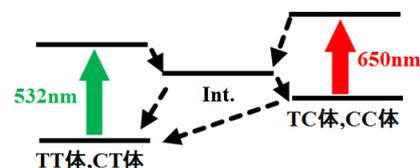


Fig.3. Photoreaction Network

【結果・考察】測定の結果得られた2次元過渡吸収スペクトルをFig. 4に示す。横軸はprobe光の波長、縦軸は励起光の周波数をあらわす。図より、励起周波数が550THz付近 (波長532nm) では2つの信号A、A'が観測され、その位相からそれぞれブリーチと過渡吸収であることが分かった。これはTT体が532nmの励起光によって光異性化を起こしTC体やCC体になったためにTT体の吸収の減少 (A) とTC体やCC体の吸収の増加 (A') が起きたことを示している。一方、励起周波数が450THz付近 (波長650nm) ではBとB'にそれぞれ過渡吸収とブリーチが観測された。これは532nmの励起光によって生成したTC体やCC体が650nmの励起光によってTT体に光異性化した戻り反応によって、TT体の吸収の増加 (B) とTC体やCC体の吸収の減少 (B') が起きていることを示している。さらに2色の励起光の変調差周波数・和周波数に対応する100THz、1000THz付近においてもそれぞれ信号C、C'が観測された。これは532nmの励起光と650nmの励起光の強度の積に対応する交差項信号であり、2色の励起光の両方が関与する2色2段階の反応を変調和周波・差周波数を用いた交差項として直接観測することに成功したことを示している。さらにこの交差項は650nm照射下で532nm励起光の強度を変化させることでFig. 5のような特徴的な変化を示すことを見出した。この挙動はFig. 3に示した5準位系モデルに基づいたレート方程式による解析の結果 (赤実線) とも挙動がよく一致した。

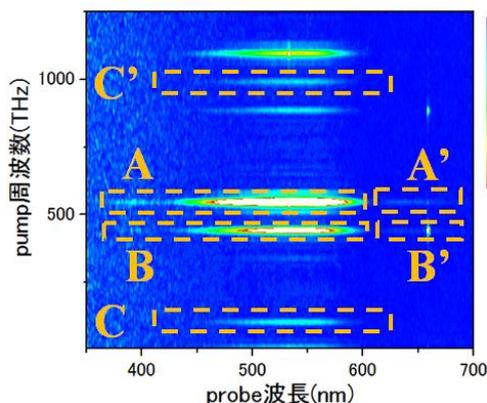


Fig.4. Two-dimensional Transient Absorption Spectrum

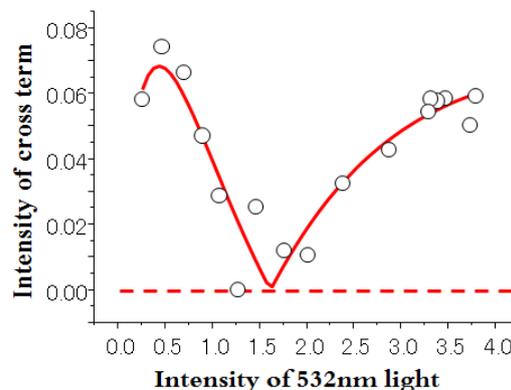


Fig.5. The Dependence of Cross Term on Excitation Light Intensity

【参考文献】

[1] H. Anzai, N.K.Joshi, M.Fuyuki, A.Wada. *J.Photochem.Photobiol.A: Chemistry* 332(2017) 364-370