光定常状態間遷移を用いた過渡吸収分光法の開発 およびアゾ系色素の異性化反応への応用

Development of transient absorption spectrometer using transition of photostationary states and application to isomerization of azo dyes

神戸大院・理[1]　荒井 仁美[1]，○和田 昭英[1]

Kobe Univ. [1] Hitomi Arai[1], ○Akihide Wada[1]

E-mail: aki.wada@koala.kobe-u.ac.jp

太陽電池や光合成反応は多色光励起による多段階反応が含まれており[1, 2]、多色光が連続的に照射されているために複数の反応経路を有した複雑な反応となる。これらの反応を理解し反応効率を上げるためには、反応経路のネットワーク全体を俯瞰することが重要である。一般的に反応経路探索・理解には、個々の素過程を調べるための強力なツールである超高速分光法が用いられる。しかし、従来の方法では反応経路の一部しか観測することができず、また光が当たり続ける反応や遅い反応を観測するには効率が悪い。そこで本研究では光定常状態間遷移を用いた過渡吸収分光法の開発を行った。異性体の場合、光定常状態では照射する光の波長や強度によって複数存在する異性体の比率が異なるので、照射光を切り替えることで光定常状態に依存した反応挙動の観測が期待できる。

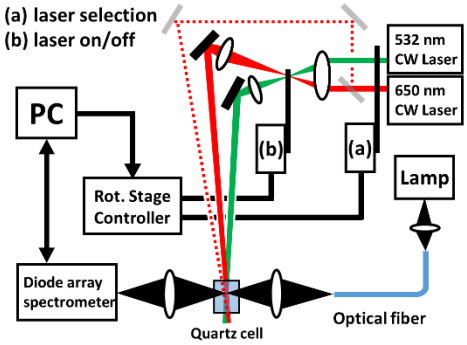


Fig. 1. Experimental setup

構築した装置の概要をFig. 1に示す。励起光には532 nmと650 nmの2色のCWレーザーを用い、プローブ光にはクリプトン電球から得られる白色光を用いた。光定常状態の生成とそれに続く別の光定常状態への遷移は、Fig. 1の(a)と(b)のシャッターによって励起レーザーの組み合わせを切り替えることで行った。励起光を切り替えた後の光定常状態間遷移の様子を、過渡吸収により時間分解能は50 msでモニターした。過渡吸収測定のためのプローブ光の検出にはダイオードアレイ分光器(Ocean Optics、USB400)を用いた。試料には4つのcis-trans異性体を持つSR7B(oil violet)のジエチルエーテル溶液を用い、室温で測定を行った。

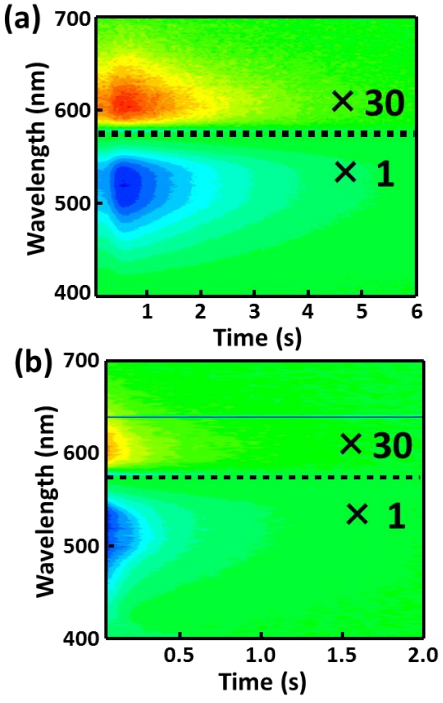


Fig. 2. Two dimensional ΔAbs spectra, (a) two color on → two color off, (b) two color on → 532 nm off

2色のLaserを照射し続けた状態から、(a) 2色同時にOFFにした場合と、(b) 532 nmのみをOFFにした場合のΔAbsの2次元スペクトルをそれぞれFig. 2(a)、(b)に示す((b)の650 nm付近の青い線は迷光)。図より、615nm付近に過渡吸収(赤)の減衰、525nm付近にブリーチ(青)の減衰が観測された。さらに、(a)の場合、ΔAbsの変化が単調でない特徴的な反応挙動が観測された。これは2色のLaser照射で生成された複数の異性体による複数の熱異性化反応の重ね合わせによるものと考えられる。(b)の場合、(a)とは異なった反応挙動が観測された。これはONのままの650 nmの光によって(a)で見られた熱異性化反応とは違う反応経路の反応が起こったことを示唆している。他の測定パターンや、予測された反応経路モデルについては発表で述べる。

[1] H. Dau and M. Haumann, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 273-295 (2008).

[2] S. Honda, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito,, *Chem. Commun.*, **46**, 6596-6598 (2010).

© 2019年 応用物理学会