

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13626

研究課題名(和文) フーリエ変換型 2次元多色多パルス相関法の開発：多段階・多光子過程光反応過程の解析

研究課題名(英文) Development of Fourier transform two dimensional multicolor multipulse correlation spectroscopy: analysis on multistep multiphoton reaction process

研究代表者

和田 昭英 (Wada, Akihide)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：20202418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近紫外領域(350nm)～可視領域～近赤外領域(1000nm)の広い波長領域を有する白色光パルスを励起光と検出光の両方に使うことで、これまでに無い超広領域 2次元時間分解過渡吸収スペクトル測定システムを構築した。作製したシステムにより、色素の混合溶液の発光励起スペクトルを各色素毎の励起スペクトルに分離することに成功したのに加えて、励起状態間でのエネルギー移動を検出できることも明らかにした。さらに、アゾベンゼン誘導体の光異性化反応を用いて作製したシステムの 2次元過渡吸収スペクトルへの有効性を検証した結果、2次元過渡吸収スペクトル上に多段階多光子の反応経路を複数観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, a wide range two-dimensional (2D) time-resolved transient spectrometer was developed on the basis of a Fourier transform 2D fluorescence excitation spectrometer (FT-2DFES). For the observation of transient absorption spectrum, the light sources for pump and probe were exchanged to the Xe flash lamp. In addition, excitation by laser pulse which is ON/OFF-modulated by a mechanical shutter was also introduced to the system for the cross-term selective measurements.

By using the developed system, we succeeded to observe the time-resolved 2D transient absorption spectrum ranged from 350 nm to 800 nm for excitation and from 250 nm to 800 nm for probe, and also to observe the 2D cross-term transient absorption spectrum. It was found from these spectra on azobenzene derivatives, SR7B, that at least two reaction pathways of sequential photoisomerization reactions exist in the photostationary state of SR7B under the white light irradiation.

研究分野：光化学

 キーワード：反応ネットワーク解析 反応経路解析 反応経路の鳥瞰図的観測 白色光励起 時間分解 2次元分光  
 フーリエ変換型 2次元分光 多段階多光子反応 過渡吸収分光

### 1. 研究開始当初の背景

溶液における光化学反応を理解して制御するためには、並行して同時進行する様々な励起・脱励起・緩和に関する知識が必要となる。例えば、1光子励起で進行する反応過程でさえも、実際には1光子励起された状態からの反応(図1(a))に加えて、図1(b)に示したように励起状態からのさらなる吸収で生じた高励起状態からの反応も並列して進行していくネットワークの様相を呈する。

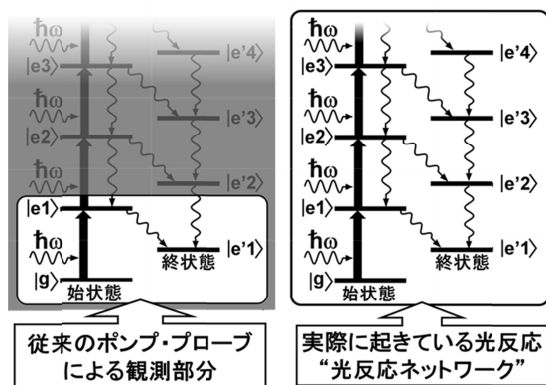


図1(a) 1光子反応

図1(b) 光反応ネットワークの概念図

そのような多段階の励起や脱励起・緩和が絡み合ったネットワーク的過程が光化学反応の真の姿であるとする、そのような姿を理解するのは1つの励起パルスを用いた従来のポンプ・プローブ法を用いた過渡吸収分光法ではほぼ不可能である。そこで申請者はこれまでに、2パルスの関与する過程(2パルス交差項)のみを選択的に抽出観測できる手法を開発し[1],それを過渡吸収や発光の2パルス相関法に適用してきた。その結果、溶液における光反応において、1光子過程に加えて2光子や3光子過程で並列して進行する反応経路を見出してきた[1,2]。しかし、2パルス相関法では2光子以上の過程が全て重畳して観測されてしまうといった欠点があり、光反応ネットワーク全体の理解にはかなりの困難を伴う。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、図2に示したように可視・紫外等に加えて白色光を含めた多色の複数の励起パルスを試料に照射することで多重共鳴を起こさせて、生成物の過渡吸収に関して各パルスの交差項信号を選択的かつ同時に観測する多波長多パルス相関法を開発することである。本手法により、1光子過程の信号に埋もれて観測が難しかった多パルスの交差項を二重共鳴効果を利用することで選択的に観測することが可能になり、これまで得られなかった光反応ネットワークの構造に関する知見を得ることが出来る。特にタンデム型ファブリー・ペロー干渉計を通した白色光を励起光として用いることで、近紫外領域から可視領域全般に渡った広い波長領域での変調が可能になる。その結果、近紫外～可視領域全体に渡っての過渡吸収のフー

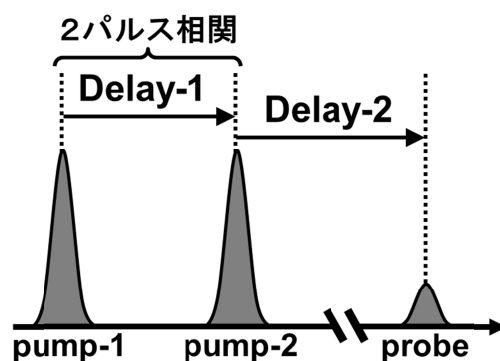


図2. 測定システムのパルス配列. pump-1: レーザパルス、pump-2 と probe は白色パルス

リエ変換2次元相関分光を可能にし、可視領域全体での相関スペクトルの2次元観測を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究で構築するフーリエ変換多色多パルス相関システムは、これまでに当研究室で作上げたフーリエ変換型2次元蛍光励起スペクトル計[3]を改良して構築する。過渡吸収スペクトルの測定を可能にする為に、ポンプ光とプローブ光をそれぞれ白色パルス光に変更し、さらに加えて励起パルス光を導入する。パルス光の光源としては、フェムト秒再生増幅器等のパルス光源を用いる。

作製したシステムの原理検証・性能評価には、近紫外領域から可視領域にかけた吸収により光異性化反応を起こすアゾベンゼン誘導体の反応をモニターすることで行う。

### 4. 研究成果

#### 4-1] 2次元過渡吸収スペクトルの測定

過渡吸収スペクトル測定のために、既存のシステムにプローブ光源として白熱電球を新たに導入した。性能評価のための試料としては、分子内にアゾ基を2つ有することで様々な異性体構造を示すSR7Bのアセトン溶液を用いた。ファブリー・ペロー干渉計の鏡間距離を移動させる毎にプローブ光の透過光強度スペクトルを分光器(Ocean Photonics, USB-4000)により観測して過渡吸収の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観測波長毎に鏡間距離に関してフーリエ変換を行うことで2次元過渡吸収スペクトルを得た。観測領域は励起に関しては350nm~800nm、観測領域も同様の350nm(860THz)~800nm(375THz)で、励起・観測共に近紫外～可視全域にわたる領域での観測に成功した。

得られた結果を図3に示す。図3(a),(b)はそれぞれ振幅スペクトルと位相スペクトルで、横軸が分光器で観測している波長、縦軸がフーリエ変換から得られる励起周波数を表している。Fig.3(a)において、5本のピーク(領域A~E)が観測されている。図よりピークAとピークBは波長560THz付近の光による励起により生じていることが分かる。またFig.3(b)より、ピークAとBは位相が約180度異なっていることが分かる。励起光として

白色光の代わりに波長532nmのレーザー光を用いた過渡スペクトルにおいては、560THz付近に過渡ブリーチングが観測され470THz付近に過渡吸収が観測された。以上の結果から、ピークAは過渡ブリーチングで、それと位相が180度ずれたピークBは異性体による過渡吸収の信号であることが判る。ピークC~Eに関しては、Fig.3(b)よりピークCとピークEがピークBと同じ位相を持つことから過渡吸収ピークであり、ピークDはピークAと同位相であることから過渡ブリーチングのピークで

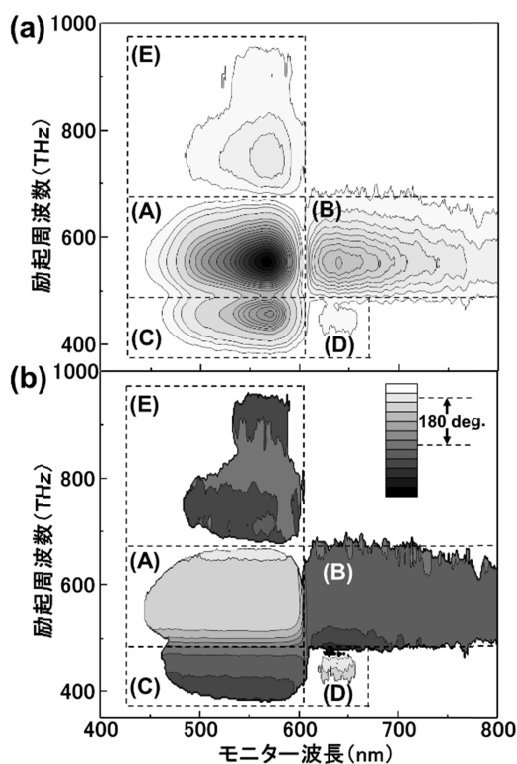


図3. SR7Bの2次元過渡吸収スペクトル。  
(a)振幅スペクトル、(b)位相スペクトル

あることが分かる。すなわち、470THzの励起により過渡吸収(ピークC)と過渡ブリーチング(ピークD)が起きていることが分かる。SR7Bは470THzには吸収を示さないで、ピークC、Dは異性体に起因するピークであり、560THz励起によって生じた異性体が470THz励起によって元の状態に戻る逆光異性化反応によるものである。この結果は、560THz励起による光反応に引き続いて生じる470THz励起による光反応という多色多段階の過程を2次元的に観測できたことを意味している[4]。

#### 4-2]二重共鳴効果の測定

先に示したように、2次元過渡吸収スペクトル上には1光子励起の信号と2色多段階励起の信号が重畳して観測される。多段階光励起の関与した交差項信号のみを抽出して反応経路の探索・特定を可能とするために、新たな励起光としてレーザー光(波長532nm)を導入し、励起レーザー光と励起白色光の両方によって生じる過程を選択的に抽出できる二重共鳴2次元過渡吸収分光シ

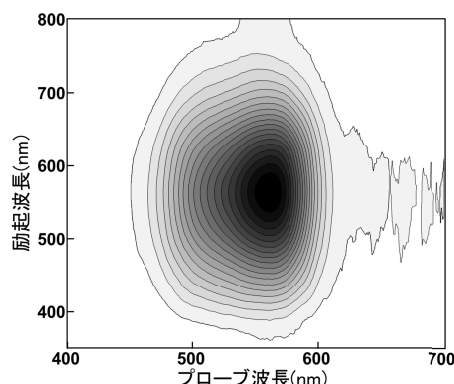


図4. SR7Bの二重共鳴2次元過渡吸収スペクトル

テムを構築した。

測定原理としては、励起レーザー光をシャッターによりON/OFFし、ON時の信号からOFF時の信号を差し引いた2次元インターフェログラムを観測することで、励起レーザー光と白色光の両方の関与した過渡吸収信号(交差項信号)を抽出した。試料としては、通常の過渡吸収スペクトルと比較するために先に述べたSR7Bを用いた。

得られた二重共鳴振幅スペクトルを図4に示す。観測されたピークは図に示した1つのみで位相スペクトルから過渡吸収であることが判った。また、励起レーザー光をOFFにした状態で測定したスペクトルには何も信号が観測されなかったことから、観測された図4のピークは励起レーザー光(532nm)と白色光の両方が関与した交差項信号である。観測されたピークは図3(a)に比べて幅広い励起波長を持ち、これが交差項信号の特徴になる。交差項信号は2つの励起過程が繋がった過程に起因し、そのうちの 하나가532nm光でありもう一つが白色光の図4のピークに相当する光である。すなわち、観測された過渡吸収は、532nmで励起された分子が白色光によってさらに励起されて生じたものであり、図3では1光子励起に起因する信号が強いため観測できなかったものである。このよう、外部から新たな励起レーザー光を導入したシステムにより、通常の過渡吸収システムでは観測の難しかった交差項を抽出することができることを明らかにした[5,6]。

#### 4-3]時間分解2次元過渡吸収分光

作製したシステムを使って時間分解測定を行うに当たって、フェムト秒パルスの再生増幅器を励起光源としてコヒーレント白色光を発生させたところ、得られた白色パルスの安定性が励起パルス・プローブパルス共に2次元スペクトルを得るためには不十分であった。そのため、次善の策として光源をXeフラッシュランプに交換することで、十分な安定性と十分な波長領域(励起領域: 350nm~800nm、観測領域: 250nm~800nm)を確保したシステムとした。時間分解能は1マイクロ秒程度である。

改良したシステムを用いて、代表的な酸塩基指示薬の一つであるメチルレッドの光異

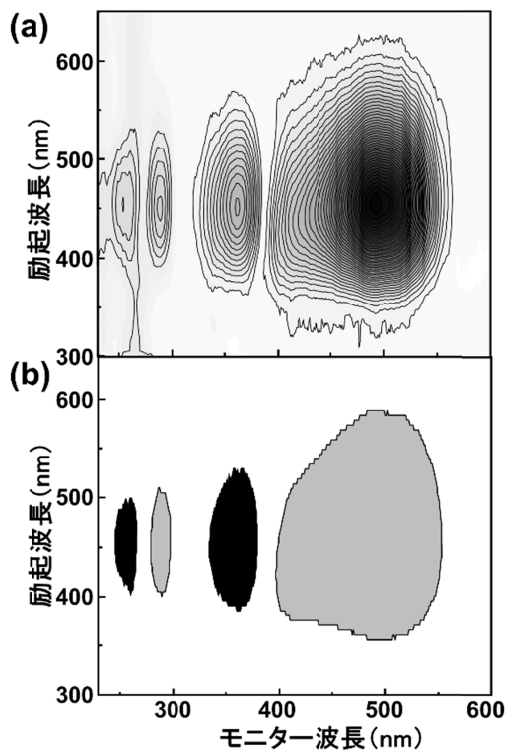


図5. Methyl red の時間分解2次元過渡吸収スペクトル. 遅延時間:4 マイクロ秒. (a)振幅スペクトル, (b)位相スペクトル

性化反応について検討した。遅延時間4マイクロ秒における結果を図5に示す。図5(a)の振幅スペクトルと(b)の位相スペクトルを比較することより、500nm付近と280nm付近に観測されているピークは過渡部リーチングであり、360nm付近と250nm付近に観測されて

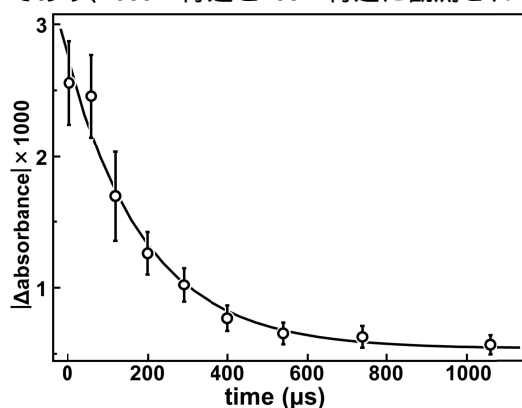


図6. Methyl red のピーク強度(450nm 励起, 500nm 観測)の時間変化

いるピークは異性体による過渡吸収である。また、異なる遅延時間における2次元スペクトルから、観測されたピークの時間変化が得られた。代表的な点として励起波長450nm、観測波長500nmにおける時間変化を図6に示す。その挙動は単一指数関数でよく再現でき、寿命は約200マイクロ秒程度である。また、観測波長410nm付近に400nm励起で生成する寿命の異なるピークが存在することも明らかにした。このピークを示す分子種については今後の検討課題である。[7,8]

<引用文献>

- 1]K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Appl. Spectrosc.*, 66, 1475-1479(2012)
- 2]K. Furuta, M. Fuyuki, A. Wada, *Chem. Phys.*, 418, 42-46 (2013)
- 3]H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Inst.*, 86, 01410-1-5(2015).
- 4]H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 332, 364-370(2017).
- 5]山崎緑平、和田昭英、第10回分子科学討論会(2016)
- 6]高木鉄也、山崎緑平、和田昭英、*分光研究*, 65, 164-166 (2016)
- 7]山崎緑平、和田昭英、日本化学会第97回春季年会(2017)
- 8]山崎緑平、和田昭英、第64回応用物理学会春季学術講演回(2017)

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

- H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, 332, 364-370(2017). (査読有)  
 高木鉄也、山崎緑平、和田昭英、*分光研究*, 65, 164-166 (2016). (査読有)

[学会発表](計8件)

- H. Anzai, N. K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, 31st Symp. Chem. Kinet. Dyn. (2015).  
 安西宇宙、N. K. Joshi、冬木正徳、和田昭英、2015年光化学討論会(2015).  
 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).  
 安西宇宙、N. K. Joshi、冬木正徳、和田昭英、第63回応用物理学会春季学術講演回(2016).  
 R. Yamazaki, A. Wada, 32nd Symp. Chem. Kinet. Dyn. (2016).  
 山崎緑平、和田昭英、第10回分子科学討論会(2016).  
 山崎緑平、和田昭英、日本化学会第97回春季年会(2017).  
 山崎緑平、和田昭英、第64回応用物理学会春季学術講演回(2017).

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

[その他]

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

和田昭英 (WADA, Akihide)

神戸大学 分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号: 20202418

(2)研究分担者  
無し

(3)連携研究者  
無し

(4)研究協力者  
無し