

超高速時間分解分光計測による

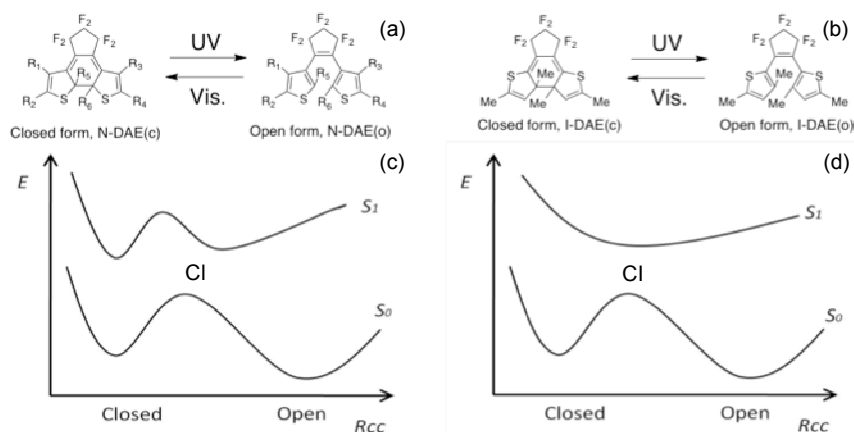
Invert 型ジアリールエテン誘導体の一光子反応ダイナミクス の 解明

(愛媛大・院理工¹, 阪大・院基礎工², 阪市大・院工³, 立教大・理⁴)○石橋千英¹, 朝日 剛¹, 早矢仕恬子², 梅里俊之², 片山哲郎², 宮坂 博²,
小島誠也³, 入江正浩⁴

【序】光照射により 6π 電子環開閉型のフォトクロミズムを示すジアリールエテン誘導体 (**DAE**) は、他のフォトクロミック化合物と比べて両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が高い。また、一般的に両異性体では吸収波長や分極率などの物性がそれぞれ異なり、光照射に伴ってこれらの諸物性が迅速に変化する。こうした特徴に着目して、**DAE** は、光メモリーや光スイッチなどのフォトニックデバイスへの応用が期待され、これまでに数多くの研究がなされている。一方、フォトクロミック反応は光励起によって反応を開始するため、反応の時間原点をフェムト秒といった高い精度で決定することができる特徴を持つ。したがって、時間分解分光測定により反応ダイナミクスの詳細を実時間で検出し、反応機構の直接的解明が可能な系といえる。

これまでに我々は、超高速時間分解分光法を用いて Scheme 1(a)に示す Normal 型ジアリールエテン誘導体 (**N-DAE**) における開環、閉環両反応ダイナミクスをそれぞれ測定してきた。まず閉環反応においては、数種類の置換基の異なる **N-DAE(o)**を測定した結果、どの系も 1 ps 程度と非常に迅速に結合生成が行われていることが明らかになった。一方、開環反応においては、10 種類程度の **N-DAE(c)**を測定した結果、1~50 ps の時間領域で結合開裂が起こることが明らかになった。理論計算からも **N-DAE** について数多くの研究がなされており、時間分解分光測定の結果と併せて、Scheme 1(c)のように開環・閉環反応のポテンシャル概念図が示されている。開環、閉環両反応において、分子は励起された後、Conical Intersection (CI) で分岐するため、両反応収率の合計は 1 になることが予見される。しかし、**N-DAE** においては、閉環体の励起状態の最安定点と反応点との間にわずかな活性化障壁が存在するために、反応収率の合計は 1 より小さくなる。実際に、**N-DAE** の多くは、両反応収率の合計が 1 より小さい。

一方、Scheme 1(b)に示す Invert 型ジアリールエテン誘導体 (**I-DAE**) においては、開環、閉環反応共に励起状態に活性化障壁はないことが予測され (Scheme 1(d))、開環、閉環反応の収



Scheme 1 (a)N-DAE と(b)I-DAE のフォトクロミック反応
(c)N-DAE と(d)I-DAE の開環・閉環反応のポテンシャル概念図

率の合計が1になると考えられる。実際に今回測定に使用した **I-DAE** では開環反応収率が約 0.60 と閉環反応収率が約 0.40 であり、反応収率の合計が1になる。そこで本研究は、励起状態におけるポテンシャルと反応挙動に関する実験的な知見を得るために、**I-DAE** を対象にフェムト秒パルスレーザーによる時間分解蛍光および過渡吸収測定を行い、反応挙動について研究を行った。

【結果】 Fig. 1(a)には、フェムト秒パルス励起 (Pump 400 nm & 150 fs fwhm) による **I-DAE(c)** のヘキサン溶液に対する過渡吸収スペクトルを示す。励起直後から 800 nm 付近に正の信号が立ち上がり、その信号の減衰とともに 590 nm 付近に新たな吸収帯が現れた。800 nm と 590 nm における時間変化を解析した結果、減衰と生成の時定数 (0.1 ps) は一致した。また 590 nm 付近の信号の減衰時間 (0.25 ps) と 420 nm 付近の負の信号の回復時間 (0.23 ps) がほぼ一致した。これらのことから、開環反応では中間状態 A を経由して迅速に進行していることが明らかになった。一方、**I-DAE(o)** のヘキサン溶液に対しては、フェムト秒パルス励起 (Pump 360 nm & 30 fs fwhm) による過渡吸収スペクトル測定を行った (Fig. 1(b))。閉環体の励起状態においても、励起直後から開環反応で 590 nm 付近に観測された中間状態 A の信号と類似した信号が観測された。その後、590 nm 付近の信号の減衰とともに 420 nm 付近に吸収帯が生成した。420 nm に観測された新たな吸収帯は、閉環体基底状態の吸収スペクトル形状とほぼ一致することから、励起後、数百フェムト秒以内に閉環体が生成することが明らかになった。

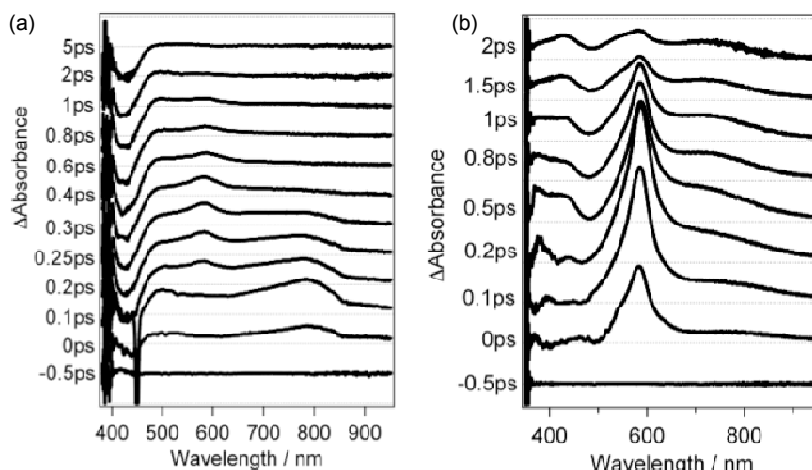


Fig.1 fs パルス励起による N-DAE/n-hexane 溶液の過渡吸収スペクトル (a: 400 nm (閉環体) 励起、b: 360 nm (閉環体) 励起)

上記の結果から、以下の3点が明らかになった。

①両反応において 590 nm 付近に吸収帯が観測されたことから、中間状態 A は両反応に共通の状態であり、この中間状態 A を経由して反応が進行すると考えられる。

②一般的に溶液系の反応では、反応分子は 300~400 フェムト秒に一回程度の割合で溶媒分子との衝突を繰り返すが、**I-DAE** では励起状態寿命が非常に短いため、どちらの反応においても励起状態で溶媒との衝突がほぼ起こらないと考えられる。

③二つの反応において中間状態 A の生成時間を比較すると、開環反応の方が高い。

これらのことから、溶媒と衝突する前に高速に中間状態 A に進むためのポテンシャルの勾配が反応収率の増減に大きな影響を与えていると考えられる。

発表では、**N-DAE** 系の反応ダイナミクスを含め、理論計算の結果と照らし合わせながら、ポテンシャル勾配と反応収率の相関について議論する予定である。