

3D15 超高速レーザー多光子吸収を利用したフォトクロミック反応制御

(阪大院基礎工、大阪市大院工、立教大理)

宮坂 博、石橋千英、小島誠也、入江正浩

1. はじめに

フォトクロミズムとは、異性体AとB間の変化(A→B及びB→A)のうち、少なくとも一方が光誘起異性化反応である可逆的過程を示す。両異性体の吸収波長、分極率、双極子モーメントなどの種々の物性はそれぞれ異なる。光照射によって素早くこれらの物性変化を伴うフォトクロミック反応は、光メモリーや光スイッチ、光アクチュエーターなどへの応用的観点からも多くの研究がなされている[1]。またフォトクロミック反応は、光照射という時間原点を持って進行するので、原理的に時間分解計測によって詳細な反応機構や周囲媒体との相互作用、またその時間発展に関する知見を取得することが可能であり、結合開裂や生成に関する基礎的な反応化学の観点からも重要な研究対象と考えられる[2]。我々は、ジアリールエテンやフルギド誘導体等の有機フォトクロミック分子系を対象に、ピコ秒、フェムト秒レーザー分光による反応ダイナミクスの測定や機構解明を行ってきた。本発表では、これら化合物の開環反応に対するレーザー誘起多光子反応を中心に紹介する。

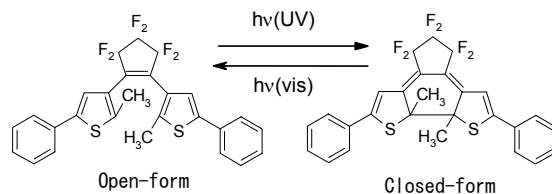


図1 代表的なジアリールエテン誘導体のフォトクロミック反応

2. 逐次二光子フォトクロミック反応

図1に示すジアリールエテン誘導体の閉環体(右側)は可視部に吸収を持ち、最低一重項電子励起状態(S_1)の寿命は10 ps、溶液等における開環反応収率は、1%程度と小さい。しかし、この分子をピコ秒532 nmレーザー(パルス幅15 ps、出力0.1~数 mJ mm^{-2})で励起すると、光強度の二乗に比例し、見目の反応収率は増加し、最大で90%以上の値が得られる[3]。一方、同程度の尖塔出力を持つフェムト秒レーザー(パルス幅150 fs、出力1-10 $\mu\text{J/mm}^2$)や同程度のパルスエネルギーを持つナノ秒レーザーを用いた場合には、このような収率の増大は観測されなかった。

反応挙動に対する詳細な励起光強度依存性やダイナミクスの測定の結果、開環反応の促進は S_1 状態からの光吸収で生成した高位電子励起状態(S_n)が大きな反応収率を持つことによることがわかった。二光子吸収過程は、一般に同時吸収過程と逐次吸収過程に大別できる。前者は、中間状態の存在の有無に関わらず起こる過程であり、単位時間・単位面積あたりの光強度の二乗に比例する。一方、後者の過程は最初の光子の吸収によって生成した実在する中間状態が、その寿命の間にもう一光子光吸収を行う過程である。この確率も光強度の二乗に依存するが、励起レーザーは基底状態の共鳴周波数であり、中間状態分子と基底状態分子との間で光吸収の競争が起こる。すなわち、光子数が十分に大きく基底状態分子の多くが中間状態(S_1 状態)に励起されていることが、効率良い中間体の光吸収のための重要な条件である。フェムト秒レーザーでは光子数の絶対量が少なく、ナノ秒レーザーではパルス幅に比べて中間体の寿命が短いため、逐次二光子吸収は効率的に起こらず、励起状態寿命と同程度のパルス幅を持ち光子数の大きいピコ秒レーザーが、このような過程を効果的に誘起できる。逐次二光子吸収による開環反応の効率は、系や励起光強度に依存するが、最も大きい場合には、図2に示すように反応増幅率(A_R) [(実際に反応した分子数) / {(励起体積に照射された光子数) × (一光子反応収率)}]は、2500倍以上の値を示した[4]。

3. 二光子反応の一般性と特異性

このような二光子開環反応は、溶液のみならず、結晶、ポリマー固体等における他の多くのジアリールエテン誘導体でも確認された [4-6]。化学結合の切断のためには一般にエネルギーが必要となる。したがって、高位電子励起状態が生成すれば、結合切断が容易に進行すると考えることもできる。そこで、532 nmの二光子吸収のエネルギーと同程度のエネルギーを持つ紫外光を用い反応挙動を比較した。その結果、250-300 nm付近の一光子吸収では反応促進は起こらず、可視光の一光子励起の場合とほぼ同じ反応収率を持つことがわかった(図3) [3,5]。

一般に光吸収には選択則が存在し、一光子吸収で遷移できる電子状態は二光子吸収で到達できる状態とは異なる。すなわち、この結果は同

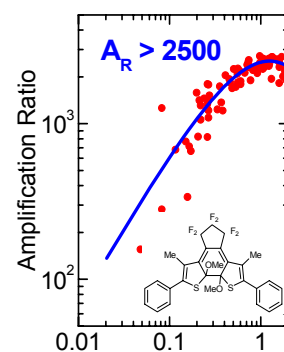


図2 二光子反応と一光子反応との比(反応増幅率)に対する励起光強度依存性

程度のエネルギーでも異なる電子状態が生成し反応に異なる役割を果たすことを示唆する[3]。

禁制遷移は分子の対称性の低下とともに、その度合いが低下する。したがって対称性の低い化合物では、一光子励起でも二光子許容の高位励起状態が生成し、反応収率の増大が期待できる。そこでジアリールエテンと同様の環開閉反応を行うが、対称性の低いフルギド誘導体を対象に可視光レーザー二光子反応と紫外一光子反応との比較を行った。その結果、フルギド誘導体でもピコ秒可視光レーザー二光子励起によって反応収率が大きく向上し、二光子反応の一般性が確認されたが、ジアリールエテンと異なり 266 nm 付近の一光子励起でも反応収率が増大した[7]。この結果は分子構造の対称性が反応スイッチングに重要な役割を果たすことを支持する。

4. 一波長可逆フォトクロミック反応

上記の逐次二光子吸収を用いても可逆的にフォトクロミック反応を進行させるためには、複数の異なる波長の光源が必要となる。しかし、フェムト秒 Cr: Forsterite レーザーを光源とするレーザー顕微鏡（中心波長：1280 nm、対物レンズ透過後のパルス幅 35 fs、出力 < nJ / pulse）を利用した場合、光強度を変化させることにより一波長で非共鳴三光子吸収による閉環反応（着色）及び非共鳴二光子開環反応（脱色）を可逆的に制御できることがわかった(図 4)[8]。高次多光子吸収はフォトクロミック反応に対する光源や光学系の簡略化にも寄与するとともに、レーザーの空間プロファイルを利用した微小領域のマスクレスパターン形成等への応用も可能である[8]。

5. 今後の展開

凝縮系における比較的大きな分子系は、高位電子励起状態に励起しても非常に高速(数 100 fs 以内)に最低励起状態に緩和する。そのため電子状態に依存した反応挙動が観測される場合は非常に少なく、このような二光子反応は一般の光化学反応としても興味深い。また計算機の進歩した現在でも、大きな分子系の高励起状態は電子状態計算の対象としては、まだ困難な領域に属する。ここに示した比較的是っきりとした実験結果は、計算化学の研究者にも重要な情報を与える。これらの実験結果を理論化学の立場から再現するための考察もなされおり、積極的に情報を交換し共同研究を進めている。

応用的には、フォトクロミック化合物を実際にメモリー等に利用するためには、(1) 異性体の熱的安定性、(2) 高い繰り返し耐久性、(3) 高速応答性、(4) 高感度、(5) 非破壊読み出しが可能、などの条件が要求される。光化学反応は有限の電子励起状態寿命の間に種々の過程と競争して進行する。したがって異性化反応速度の大きい系(高速応答性)は反応収率も大きく(高感度)、結果的に副反応を抑制できる(高耐久性)といった主要な条件を満足する。しかし一方、(4)の高感度と矛盾せずに光吸収を利用した(5)非破壊読み出しを行うことは不可能であり、反応の進行を抑制あるいは促進する何らかの外部条件(ゲート)の導入、あるいは電子励起を避けて屈折率変化を利用する読みだしや赤外光を利用する方法などが提案されてきた。ここに示した多光子反応はゲート機能の1つとも考えられ、波長、光強度等いくつかのパラメーターを系と独立に設定できること、また高速時間制御、空間制御も可能であり、応用への可能性も含め、結晶やポリマーフィルムなど固体系での反応についても研究を展開している[9]。

1. M. Irie, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1685.
2. N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1875.
3. H. Miyasaka, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 753; M. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14764.
4. Y. Ishiashi et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9 (2010) 172.
5. H. Miyasaka, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003) 40; K. Uchida et al., *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2128; Y. Ishibashi, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 2640.
6. Y. Ishibashi et al. *Chem. Phys. Lett.*, 437 (2007) 243; K. Tani et al., *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 11150; S.-I. Ryo et al. *J. Phys. Org. Chem.* 20 (2007) 953.
7. Y. Ishibashi, et al. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2730; *New J. Chem.*, 33 (2009) 1409.
8. K. Mori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 2621.
9. 石橋, 小畠, 横山, 入江, 宮坂, *レーザー研究*, 38 (2010) 90.

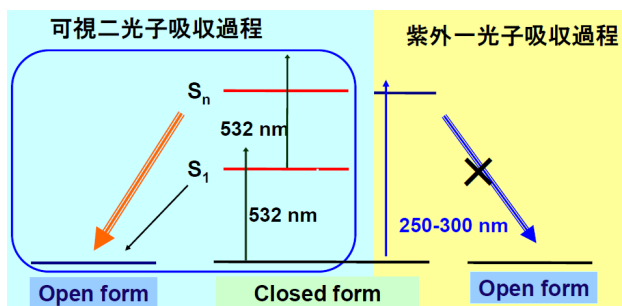


図3 紫外一光子反応と可視二光子反応の違い

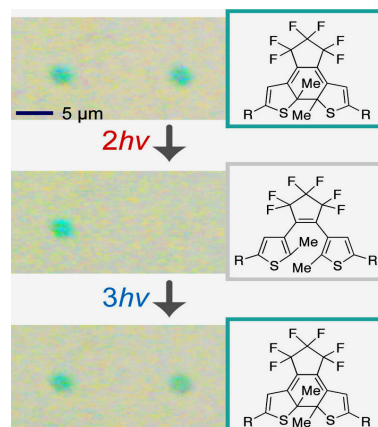


図4 近赤外フェムト秒レーザーを用いた非共鳴二光子、三光子吸収による一波長可逆フォトクロミック反応制御