

## 結晶系ジアリールエテン誘導体の フェムト秒過渡吸光度イメージング

(阪大院基礎工<sup>1</sup>・JST さきがけ<sup>2</sup>・大阪市大院工<sup>3</sup>)

○神野 央<sup>1</sup>・片山哲郎<sup>1,2</sup>・小島誠也<sup>3</sup>・宮坂 博<sup>1</sup>

## Femtosecond transient absorption imaging of diarylethene derivatives in crystalline phase.

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, JST/PRESTO<sup>2</sup>, Osaka City Univ.<sup>3</sup>)

JINNO, Akira<sup>1</sup>; KATAYAMA, Tetsuro<sup>1,2</sup>; KOBATAKE, Seiya<sup>3</sup>; MIYASAKA, Hiroshi<sup>1</sup>

【序】可逆的な光誘起異性化反応であるフォトクロミズムは、基礎的な光化学反応ダイナミクスの観点、またフォトニックデバイス等の応用的な観点からも広く研究がなされている。ジアリールエテン誘導体は、光誘起環開閉反応によるフォトクロミズムを示す化合物であり、高い熱的安定性や繰り返し耐久性などの優れた特性を有している。また、いくつかの誘導体では溶液中のみならず、結晶系でもフォトクロミズムを示すことが見出されている。特に結晶系では、極めて高い閉環反応収率、偏光による二色性の発現などの興味深い現象が見出されており[1]、結晶系を対象とした時間分解分光法による反応挙動の直接測定は、これらの興味深い現象の詳細な機構解明のためにも重要な知見を与える。本研究では、反応初期過程の解明を目的として、過渡吸光度に対する励起光強度依存性、及び励起光の偏光依存性の測定及び、分子環境の影響を知ることを目的とした CCD カメラを用いた、結晶系ジアリールエテン誘導体の過渡吸光度イメージの測定を行った。

【実験】過渡吸光度イメージの測定には、Fig.1 に示した自作の時間-空間顕微過渡吸収測定システムを使用した。光源にはフェムト秒 Ti:Sapphire レーザー (Solstice, Spectra physics, 1 kHz) を用いた。また励起光は OPA (OPA-800, Spectra physics) を用いて波長変換し、観測光は光学遅延台を通したのち、励起光と同軸の条件で顕微鏡 (Olympus IX71) へと

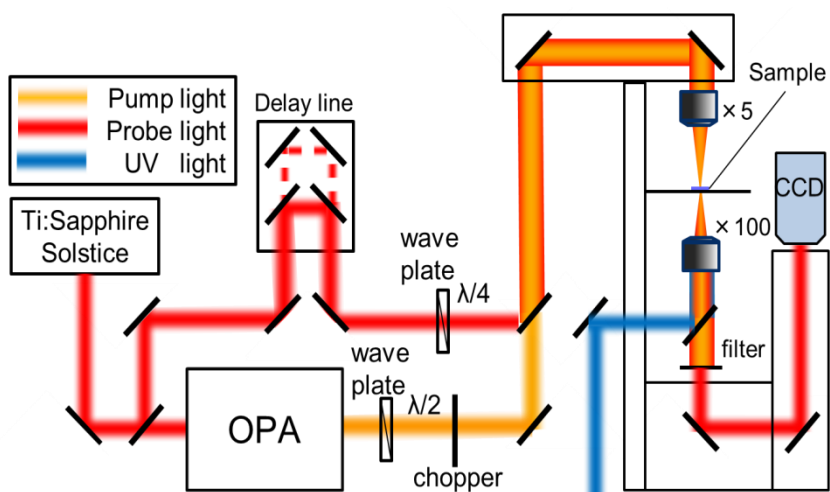


Fig.1 フェムト秒過渡吸光度測定装置のブロックダイアグラム

導いた。また光検出器として CCD カメラを用い、試料全体に励起光と観測光を照射すること

で一度に試料全体の過渡吸光度を測定することが可能である。時間分解能は過渡吸光度の信号の立ち上がりから約 200 fs、空間分解能は 1  $\mu\text{m}$  以下と見積もられた。また、光検出器として高速マルチチャンネル分光器、APD を用いることで過渡吸収スペクトル、過渡吸光度の励起光強度依存性、励起光強度依存性の測定も合わせて行った。

【結果と考察】測定サンプルには結晶系でもフォトクロミック反応を示すジアリールエテン誘導体 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene を用いた。Fig.2 にその構造とフォトクロミック反応を示す。

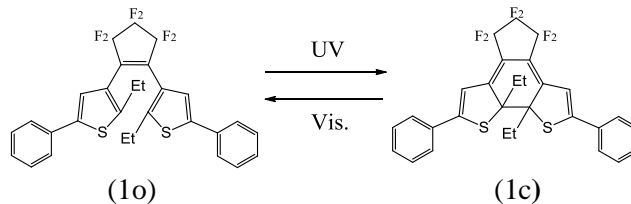


Fig.2. 1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene.

構築した顕微過渡吸収スペクトル測定装置を用い、励起光 590 nm によって単結晶中の 1c を励起し、観測光 800 nm で時間変化を観測した。また、観測光 800 nm では 1c の電子励起状態からの正の吸収が観測される。測定に用いたサンプルの透過像と取得した過渡吸光度によるイメージング画像を Fig.3 に示す。観測された過渡吸光度は  $10^{-3}$  スケールと非常に小さいものではあるが、透過像とおおむね一致した画像が得られており、結晶全体の信号の立ち上がりと減衰が観測されている。単結晶の部位によって励起状態の減衰時定数に違いは見られなかったが、結晶の周辺部の信号の立ち上がりの速度が結晶の中心部と比較して遅いということが分かった。(Fig.4 参照)

発表では過渡吸光度に対する励起光強度依存性及び、励起光の偏光依存性結晶の過渡吸収スペクトルと合わせて報告する予定である。

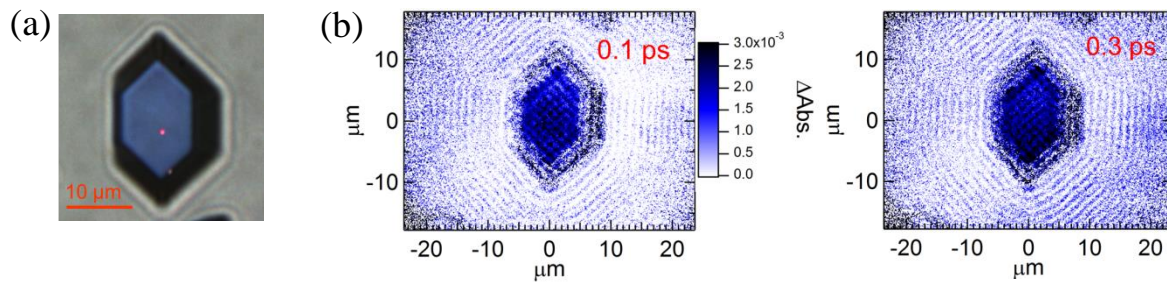


Fig.3. 測定サンプルの透過像(a)、遅延時間 0.1 ps、0.3 ps の過渡吸光度のイメージング(b)

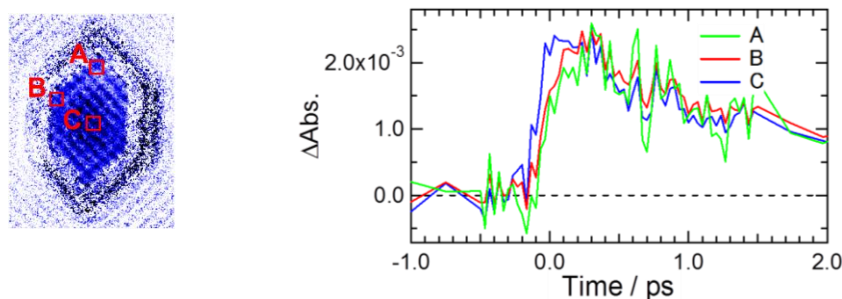


Fig.4. 過渡吸光度の時間変化

[1] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato *J. Am. Chem. Soc.*, 122(20), 4871-4876 (2000).