

2B16

ジアリールエテン誘導体の多光子開環反応ダイナミクス： フェムト秒多色励起光で探る高位励起状態の反応性

(阪大 院基礎工¹、大市大 院工²、奈良先端大³)

○五月女 光¹、宇根佳奈子¹、長坂龍洋¹、宮坂 博¹、小島誠也²、河合 壯³

Multiphoton-gated cycloreversion dynamics of diarylethene derivatives: chemical reactivity in higher excited states as investigated by femtosecond multicolor excitation pulses

(Osaka Univ.¹, Osaka City Univ.², Nara. Inst. Sci. Tech.³)

○Hikaru SOTOME¹, Kanako UNE¹, Tatsuhiro NAGASAKA¹, Hiroshi MIYASAKA¹,
Seiya KOBATAKE², Tsuyoshi KAWAI³

【序】ジアリールエテン (DAE) 誘導体は、Fig.1(a)に示すように閉環体と開環体の2種類の異性体間で 6π 電子系を基本とする可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック化合物であり、異性化に伴う分子物性の変化を利用した電導性や光学特性などの光スイッチング系への応用、また分子の構造変化に起因した巨視的な結晶形状の変化等の光メカニカル材料としても注目を集めている [1]。我々はこれまでに超短パルスレーザー励起の過渡吸収分光を用い、種々の DAE 誘導体の光反応ダイナミクスを測定し、一般的に DAE 誘導体では逐次2光子吸収で生成した高位励起状態において高効率な開環反応を示すこと、しかし2光子のエネルギーレベルと同程度の1光子励起ではこのような高効率開環反応は進行しないことを明らかにしてきた [2]。10~20原子以上からなる分子系では、一般的には、高位電子励起状態が生成しても内部変換により低励起状態に迅速に緩和するので、励起状態準位に依存した特異的応答を誘起することは困難であった。このような反応は光読み出しと光消去を両立する分子光メモリー等の応用的観点のみならず、電子励起分子の高次利用に対する基礎的課題としても興味深い。本研究ではこの1光子禁制の高位励起状態に特有の開環反応のダイナミクスを解明するために、2波長のフェムト秒レーザーを励起光として電子状態選択的に高位励起状態への遷移を誘起し、開環反応量とダイナミクスを測定した。

【実験】1光子開環反応収率の異なる3種類の DAE 誘導体について、高位励起状態より起こる開環反応の反応量を見積もるため、2つの励起光 pump1, pump2 間の時間差 Δt を掃引し、反応が十分に終了した 400 ps 後に観測光で閉環体のブリーチング信号を検出 (Fig. 1(b)) するとともに、pump1 と pump2 間の時間差 Δt を一定に保ち、pump1 と probe との遅延時間を掃引 (Fig. 1(c)) し高位励起状態における反応ダイナミクスを測定した。Ti:Sapphire レーザー励起パラメトリック増幅器の出力 (100 fs) を、pump1, pump2 として、それぞれ S_1 - S_0 遷移, S_n - S_1 遷移に共鳴する波長に調整した。

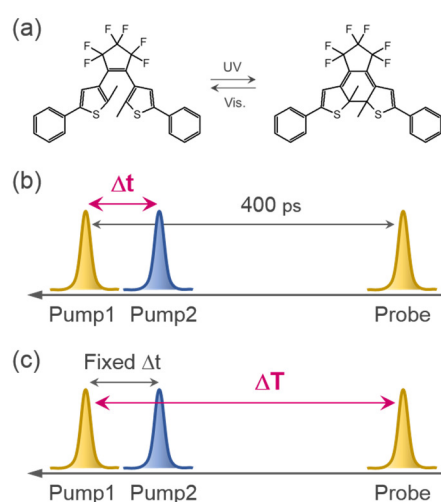


Fig. 1. (a) Photochromic reaction of a diarylethene derivative. (b) Pulse sequence of the reaction amount measurement using double excitation pulses. (c) Pulse sequence of pump-repump-probe measurement.

【結果と考察】 Fig. 2(a, b)に2つの励起光パルスの時間差に対する開環反応量を示す。縦軸の $\Delta\Delta\text{Abs}$ は pump1, pump2 の両方が照射されたときの閉環体のブリーチ信号であり、負に大きいほど反応量が多いことを示す。可視1光子開環反応収率が1%と小さいPT系では、pump2(830 nm)照射直後に負の値を示した。これは pump2 照射により反応量が増えていることを示す。この信号はその後12 psの S_1 状態の寿命で減衰することから、高効率な開環反応が S_1 状態から生成した高位励起状態で進行することを示す。一方、1光子反応収率が30%と大きい誘導体BTでは、励起直後にPTの場合とは逆に正の信号が現れた。この信号は2つの励起光間の時間差が開くにつれて減衰していく様子が確認できる。この時間発展は<100 fs, 2 ps, 25 psの時定数の3成分で再現できた。これらの時定数はそれぞれ、励起直後に生成する1B状態から対称性の異なる2A状態への内部転換、振動励起状態にある2A状態の振動緩和、2A状態の寿命の時定数に対応すると考えられる。この結果は、BTの場合 pump2 照射により高位励起状態へ再励起すると、反応収率は S_1 状態よりむしろ落ちることを意味している。誘導体DTAについても同様の測定から、PTのように1光子反応収率が低く、多光子反応収率が高いことが分かった。これらの結果および既に報告したピコ秒レーザーの結果を併せると、1光子反応収率が低い誘導体は多光子反応収率が高く、逆に1光子反応収率が高い誘導体は多光子反応収率が低いという負の相関があることが分かった。

次にこの高位励起状態における開環反応の時間スケールを見積もるため、pump2照射後のダイナミクスを測定した。Fig. 2(c)に pump1 と probe の遅延時間を掃引し測定したPTの過渡吸光度の時間変化を示す。どの Δt に対しても、400 fsの時定数の高速な減衰と12 psの減衰の2成分が観測された。このうち12 psの成分は pump2 照射直後の S_1 状態ポピュレーションが異なるためにみえる減衰であるが、400 fsの減衰の振幅は Δt が増加するにつれて小さくなっていくことから、この高速な減衰は S_1 状態を経由して生成する高位励起状態の減衰であると考えられる。講演では、この他の系の結果についても、併せて議論を行う。

【参考文献】 [1] M. Irie, et al., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174. [2] M. Murakami, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14764; 石橋、宮坂, *光化学*, **2014**, 43, 122

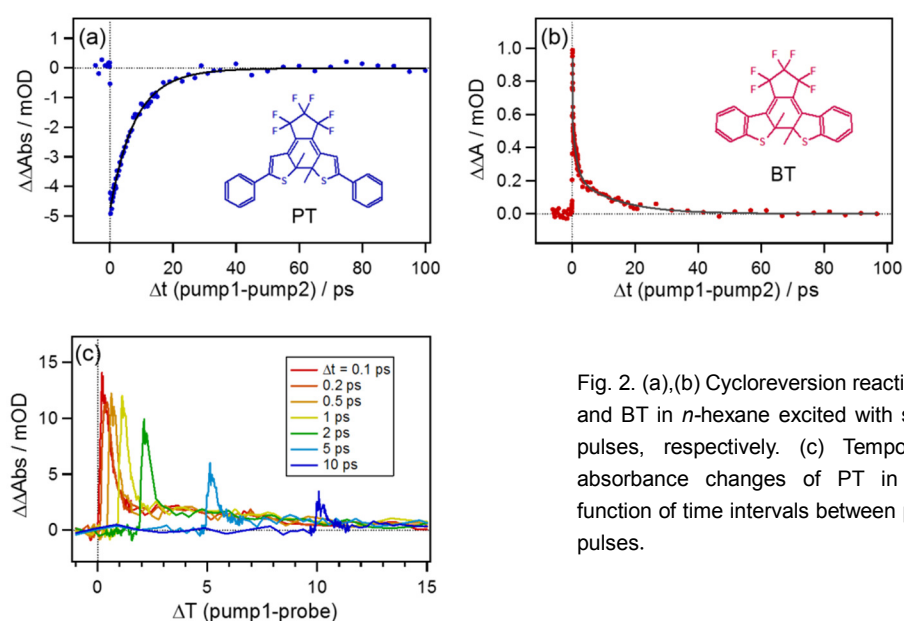


Fig. 2. (a),(b) Cycloreversion reaction amounts of PT and BT in *n*-hexane excited with sequential double pulses, respectively. (c) Temporal evolution of absorbance changes of PT in *n*-hexane as a function of time intervals between pump1 and probe pulses.