

## 振動コヒーレンスを利用したジアリールエテン誘導体の 多光子開環反応の制御

<sup>1</sup>阪大院基礎工, <sup>2</sup>阪市大院工

○五月女 光<sup>1</sup>, 立井佑果<sup>1</sup>, 小島誠也<sup>2</sup>, 宮坂 博<sup>1</sup>

### Control of Multiphoton-Gated Ring-Opening Reaction of a Diarylethene Using Vibrational Coherence

○Hikaru Sotome<sup>1</sup>, Yuka Tachii<sup>1</sup>, Seiya Kobatake<sup>2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka City University, Japan

**【Abstract】** Diarylethene derivatives are typical photochromic molecules undergoing a reversible photoisomerization reaction between the open- and closed-ring isomers. Due to the excellent properties such as thermal stability and fatigue resistance, these compounds have been attracting much attention from the viewpoints of application to various photofunctional materials and elucidation of elementary process of photochemical reactions. We have revealed that several derivatives with small cycloreversion (ring-opening) reaction yields undergo the efficient cycloreversion reaction in higher excited states attained by the stepwise and simultaneous two-photon absorption [1,2]. This reaction behavior depending on the mode of the excitation leads to high-order photofunctions in molecules and molecular assemblies. In order to attain more effective gated-functions, we have controlled the multiphoton cycloreversion reaction of a diarylethene derivative using two sequential excitation pulses, which is synchronized with the coherent nuclear wavepacket motion in the intermediate  $S_1$  state.

**【序】** ジアリールエテン誘導体は開環体と閉環体の2つの異性体間で可逆的な光異性化反応を示す。優れた光耐久性や両異性体の熱的安定性のため、一連の誘導体は光機能性材料の創成につながる応用的観点、また光化学反応における素過程解明に向けた基礎的観点から注目を集めている。これまで我々は1光子開環反応収率が小さな系に関して、逐次または同時2光子吸収により生成した高位励起状態から高効率な開環反応を起こすことを明らかにした[1,2]。この入射光強度に対して非線形な応答を示す反応挙動は分子・分子集合体において高次の光機能を実現するうえで重要である。本研究では、より効率的なゲート機能性を達成するとともに積極的に多光子反応を制御するために、逐次多光子反応において中間状態となる  $S_1$  状態に生成させたコヒーレントな核波束運動に同期させた2つの励起光パルスを用いて、ジアリールエテン誘導体の多光子開環反応の制御を行った。

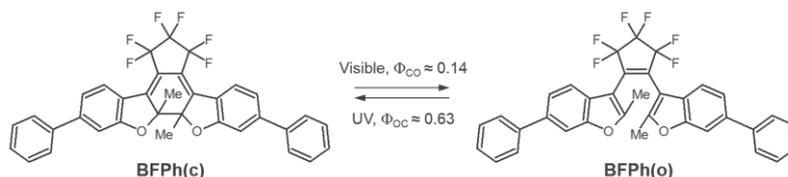


Figure 1. Chemical structure of BFPh.

**【実験】** Figure 1 に本研究で用いたジアリールエテン誘導体 (BFPh) を示す。閉環体から開環体に至る1光子開環反応の反応量子収率は0.14である。1光子開環反応が進行する  $S_1$  ポテンシャル上のダイナミクスを、過渡吸収分光法 (490 nm 励起) により

観測した。逐次2光子励起条件では、時間差 $\Delta T$ をつけた2つのフェムト秒励起光パルス(490 nm, 640 nm, それぞれ $S_1 \leftarrow S_0$ ,  $S_n \leftarrow S_1$ 遷移に共鳴)を照射し、反応が十分に完結した400 ps後に観測光パルス(490 nm)を用いてブリーチング信号として2光子開環反応量を検出した。

【結果・考察】Figure 2aに490 nm励起に伴うBFPh(c)の*n*-hexane溶液の過渡吸収スペクトルを示す。光励起直後に、460-600 nmに基底状態のブリーチング信号と、410 nm, 655 nm, 810 nmに極大をもつ励起状態吸収が現れた。このうち655 nmの吸収帯は200 fs以内に減衰し、580 nmに新たな吸収ピークが立ち上がる様子が確認できる。ピコ秒以降の時間領域では、これらの励起状態吸収は約12 psの時定数で減衰した。これらのスペクトルの時間発展から、励起直後に生成した1B状態から2A状態への内部転換が200 fs以内に起こり、続いて12 psの時定数で開環体が生成すると考えられる。これらの過渡吸光度変化のうち、Figure 2bに示すように640 nmにおける時間変化には、光励起により誘起された核波束運動を反映した振動成分(約90  $\text{cm}^{-1}$ )が観測された。この分子振動の位相に合わせて2つ目の励起光パルス(640 nm)を照射して得られた2光子開環反応量をFigure 2cに示す。 $\Delta T < 0$ の領域では反応量に変化はないが、 $\Delta T > 0$ の領域では反応量の増加が確認できる。興味深いことに、反応量がFigure 2bで見られた分子振動と同一の周波数で変調される様子が観測された。振動数計算の結果、対応する振動モード(88  $\text{cm}^{-1}$ )は2つのベンゾフラン環の逆旋的運動(Figure 2d)に対応しており、これらの結果は2段目の励起時の振動位相、核配置に依存して高位励起状態に遷移した際の反応収率が変調されることを意味している。

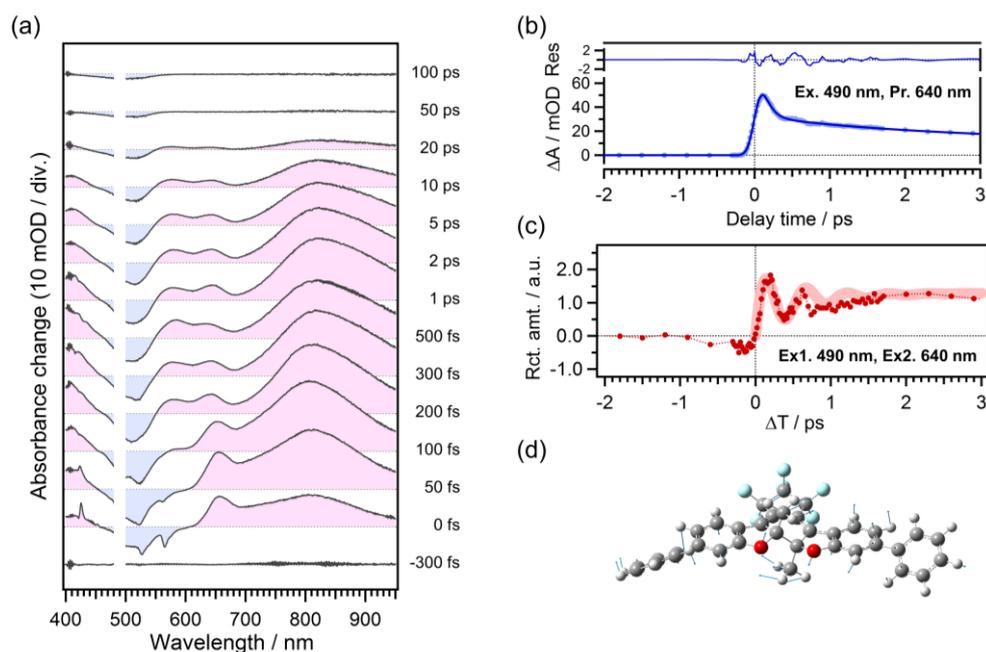


Figure 2. (a) Transient absorption spectra of BFPh(c) in *n*-hexane solution excited at 490 nm. (b) Time profile of transient absorbance changes monitored at 640 nm. (c) Two-photon cycloreversion reaction amount plotted as a function of time intervals between the two excitation pulses. (d) Calculated vibrational mode at 88  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 【参考文献】

- [1] M. Murakami et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14764 (2004).  
 [2] H. Sotome et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3272 (2017).