

レーザー多光子吸収によるフォトクロミック反応制御

(阪大院基工¹、九大院工²、極限セ) ○村上昌孝¹、宮坂 博¹、小畠誠也²、入江正浩²

フォトクロミック化合物は光励起により、分子量を一定に保ったまま、可逆的な構造変化を示す。Heterocyclic rings の開閉によりフォトクロミック反応を示すジアリールエテン誘導体は、数ピコ程度の速い反応速度を有し、かつ、高い熱的安定性と繰り返し耐久性を持つことから、高速な書き込み・消去が可能な大容量の新しい記録材料として注目されている。我々はこれまでに、種々のジアリールエテン系分子においてピコ秒パルスレーザー励起により開環反応収率が大幅に増大することを見出し、その反応機構の解明を行ってきた。その結果、反応促進過程にはレーザー照射により生成される高励起状態が大きく関与していることが分かった。[1, 2] これらは反応に対する光ゲート機能と考えられ、非破壊読みだしや光スイッチング等の応用的観点のみならず、高い励起状態を利用した光化学反応制御法として基礎的な見地からも興味深い。ここでは、ピコ秒、フェムト秒レーザーによる過渡吸収測定や開環反応の励起光強度依存性、そしてそれらの実験結果に基づいて行われたコンピューターシミュレーションなどを検討して得られた高励起状態の反応挙動と反応促進過程の詳細について述べる。また、他のフォトクロミック分子への適用や固相での反応性の検討など、反応促進過程の応用的な側面についても紹介する。

ジアリールエテン誘導体の一つである **1** は可視光照射により開環反応が進行し、定常光照射ではその反応収率は 1.3 % である。フェムト秒レーザー励起（半値幅 150 fs）により閉環体の過渡吸収測定を行ったところ、閉環体の励起状態は約 10 ps の寿命で基底状態へと失活した。この場合、開環反応収率は定常光照射時とほぼ一致した。一方、ピコ秒レーザー励起（半値幅 15 ps）の場合、励起状態の寿命は同等の値を有するが、生成される開環体の量は大幅に増大しており、開環反応変換率は 70 % 以上にまで達した。(Fig. 1. 白丸) この反応促進過程を詳細に検討するために

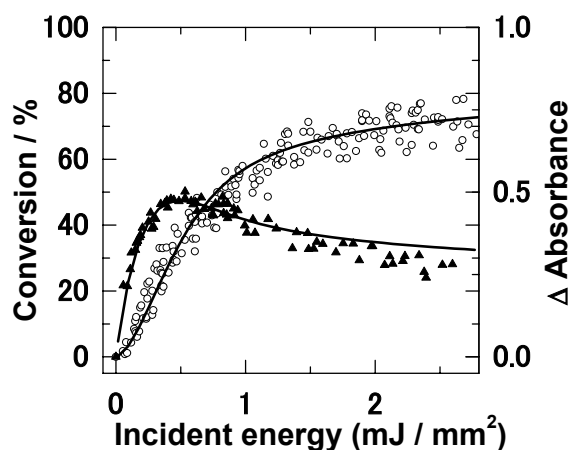
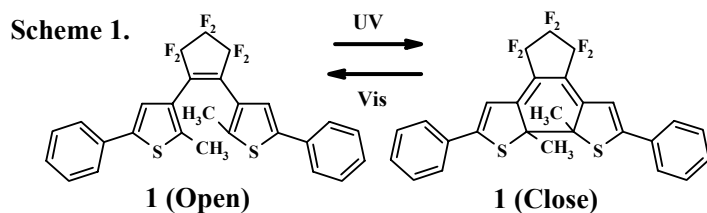
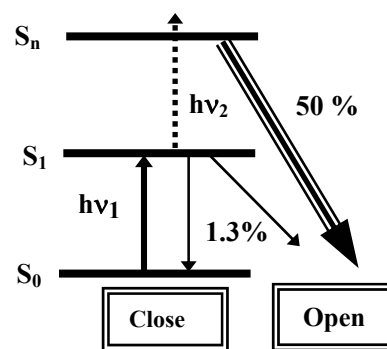


Fig. 1. ピコ秒パルス励起により得られた **1** (close) の過渡吸光度の励起高強度依存性。○開環体生成量、▲励起後 20 ps での励起状態分子の量。実線はシミュレーションの結果。



ピコ秒パルス励起における励起光強度依存性を測定したところ、Fig. 1.に示すように、白丸で表す開環体生成量は励起光強度が増加するにつれ非線形的に増大するのに対し、励起直後に生成される閉環体の励起状態分子の数は励起光強度の増加に伴い減少する事が確認された。このことは、系に非線形吸収の寄与が存在することを示唆している。これらの実験結果と反応ダイナミクスを詳細に検討した結果、フェムト秒パルス励起の場合は、定常光照射時と同様に、励起 S_1 状態から反応収率 1.3 % に従って反応が進行する。



Scheme 2.

一方、ピコ秒レーザー励起では S_1 状態分子が励起光を再吸収する事により逐次的二光子吸収が進行し、それにより生成される高励起状態 (S_n) が大きな開環反応収率を有することが明らかとなった (Scheme 2)。この逐次的二光子過程に基づいたシミュレーションを行ったところ、励起光強度依存性の実験結果を十分に再現することができ (Fig. 1. 実線)、またそのとき得られる高励起状態の反応収率は約 50 % となった。

高励起状態での反応性に関する知見は、フォトクロミック反応機構の解明に重要な役割を果たす。また、高効率な反応制御法としても用いることができ、定常光照射により反応が進行しない分子にも反応を誘起できることを確認している。

[Reference]

1. H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, G. Dominique, S. Nakamura, M. Irie *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 753.
2. H. Miyasaka, M. Murakami, T. Okada, Y. Nagata, S. Kobatake, M. Irie *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 371, 1-2, 40..