

# 4P093 レーザー多光子励起によるフォトクロミック反応ダイナミクス :フルギド類

(阪大院基工<sup>1</sup>・極限セ<sup>2</sup>・横国大院工<sup>3</sup>) 石橋千英<sup>1,2</sup>, 村上昌孝<sup>1</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>, 横山 泰<sup>3</sup>

フォトクロミック反応とは、構造異性体間の光異性化過程であり、2つの可逆的異性化反応のうち、少なくとも片方が光誘起によって進行する場合を示す。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・フルギド誘導体は、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、新規光メモリー用分子材料としても注目されている。近年、我々は定常状態で非常に小さな開環反応収率を有するジアリールエテン分子が、ピコ秒パルスレーザー励起(532 nm / 15 ps fwhm)によって、逐次2光子吸収過程を経由して生成する高励起状態から高収率で開環反応が進行すること、一方、二光子のエネルギーに対応した直接一光子励起では、このような開環反応促進過程は起こらない事を報告した[1, 2]。この結果は、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、電子状態の違いを利用した反応制御法として基礎的な見地からも興味深い。本研究では、フルギド分子を対象として、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の結果から、多光子フォトクロミック反応の一般性を検討すると共に、フォトクロミック開環反応ダイナミクスの研究を報告する。

フルギド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5%である (Scheme 1)[3]。フェムト秒レーザー励起 (150 fs fwhm) 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 < 1 ps と 10 ps の2成分で基底状態へと失活した。(Fig.1)。閉環体基底状態ブリーチ信号の回復の時間変化においても、同様に2成分の寿命で回復した。この結果から、1 ps 以内に開環反応が進行し、10 ps の時定数は基底状態の振動緩和過程に対応すると考えている。フェムト秒レーザー励起の条件において、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(15 ps fwhm)の場合、励起状態の減衰挙動は、フェムト秒レーザー励起で得られた寿命と成分比を用いて実験データを再現できた。しかし、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. 2. 黒丸)。この反応促進過程を詳細に検討するために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、黒丸で表す開環体生成量は励起光強度が増加するにつれて非線形的(約1.5次)に増大し、その後1次に近づいた。この理由として、光子数が増大するに

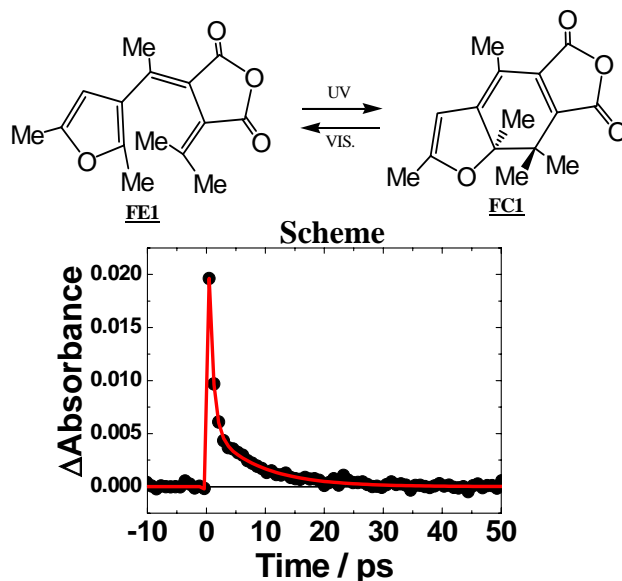


Fig. 1. フェムト秒パルス励起で得られた FC 1 の励起状態の時間変化

つれて、全ての基底状態分子が励起されることになり、見かけ上、一光子過程のようになるためである。一方で、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傾向が確認された。このことは、系に非線形吸収の寄与が存在することを示している。これらの実験結果、及び過渡吸収測定の結果から、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 5% に従って反応が進行する。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で生成される高励起状態 ( $S_n$  状態) を経由して反応する逐次二光子吸収過程で開環反応が進行することが確認された。(Scheme 2)。ジリアルエテン分子と同様に、フルギド分子においても、光子数の大きな光照射により開環反応が逐次 2 光子吸収過程で進行する。その結果、開環反応収率は、定常光状態での反応収率よりも増大した。このことから、両異性体が熱的に安定である環開閉タイプのフォトクロミック化合物において、多光子開環反応の一般性を確認できた。

ポスター発表では、様々なレーザーパルスを用い、高い励起状態における反応収率やその電子状態について、ジリアルエテンの結果と比較しながら、詳細に考察するだけでなく、種々のフルギド分子における反応ダイナミクスの結果や多光子吸収の反応の詳細を報告する。

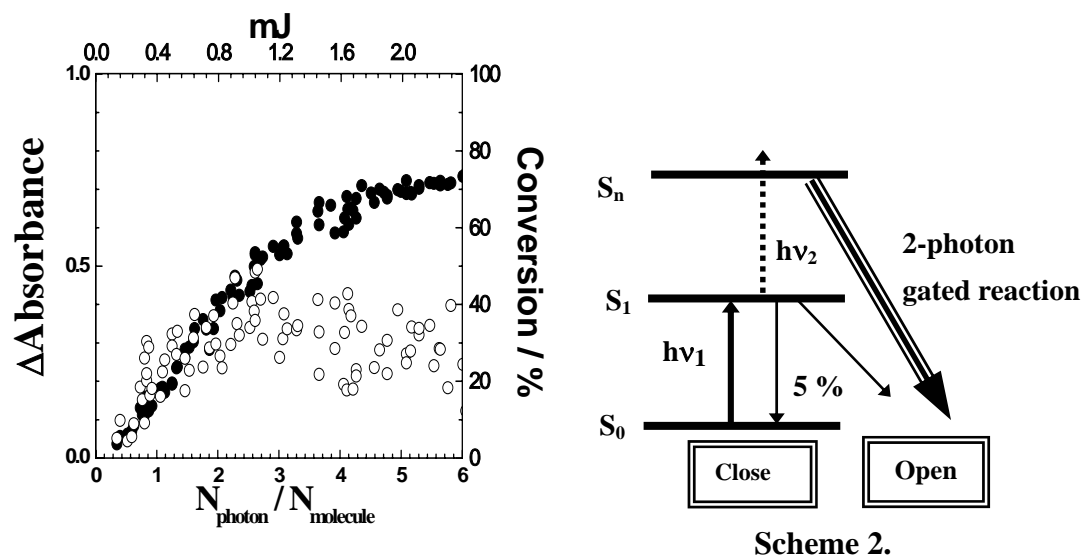


Fig. 2. ピコ秒パルス励起により得られた FC1 の過渡吸光度の励起高強度依存性。開環体生成量、励起後 20 ps での励起状態分子の量 ( $\times 7$ )

[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..
3. Y. Yokoyama, T. Iwai, N. Kera, I. Hitomi, Y. Kurita  
*Chem. Lett.* **1990**, 263-264