

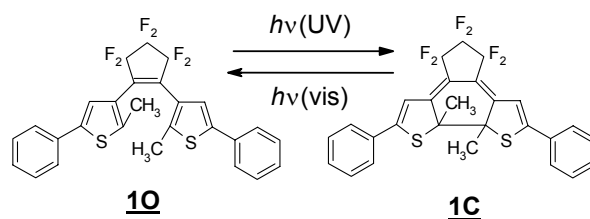
### 3A07

#### フルギド、ジアリールエテン誘導体のレーザー多光子フォトクロミック反応

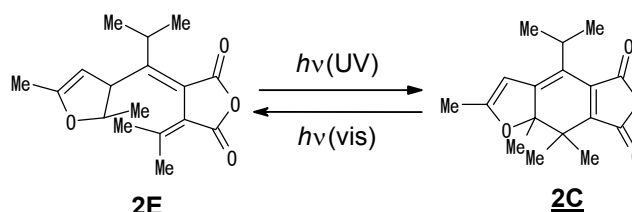
(阪大院基礎工・極限センター<sup>1</sup>・横国大院工<sup>2</sup>、阪市大院工<sup>3</sup>、九大院工<sup>4</sup>)

石橋千英<sup>1</sup>、○宮坂 博<sup>1</sup>、横山 泰<sup>2</sup>、小島誠也<sup>3</sup>、入江正浩<sup>4</sup>

【序】可逆的光誘起異性化反応であるフォトクロミック反応は、化学結合切断・生成の機構解明といった基礎的な反応ダイナミクスの観点から、またフォトニックデバイスなどへの応用的な面からも注目を集めている[1]。特に6 $\pi$ 電子系を持ち環開閉型のフォトクロミック反応を行うジアリールエテンやフルギド誘導体は、熱的に安定な両異性体間で数ピコ程度の高速度光反応を行うことから、新規光メモリー用分子材料としても注目を集めている。我々は、繰り返し耐久性の高いジアリールエテン誘導体(Scheme 1)がピコ秒パルスレーザー励起(532 nm、パルス幅 15 ps)により、逐次二光子吸収によって高位励起状態を生成した場合、非常に効率良く(1光子過程の50–100倍以上)開環反応(C $\rightarrow$ O)が進行することを見出した[2-4]。この効率の良い反応は、逐次二光子励起では進行するが、二光子励起(532 nm  $\times$  2)に相当するエネルギー(266 nm)で一光子励起した場合には進行しない。一方、Scheme 2 に示すフルギド誘導体でもピコ秒 532 nm レーザー多光子励起によって開環反応の促進が起こるが、266 nm 一光子励起でも効率良く開環反応が進行する。これらの結果は、多光子開環反応が分子の対称性に依存した基底状態からの光学励起の選択律に強く支配されており、特定の電子状態が生成した場合に選択的に反応が進行することを意味する。今回は、フルギド誘導体とジアリールエテン誘導体に対して、ピコ秒パルスによる二段励起を行い多光子反応過程の詳細なメカニズムの解明を行った。



Scheme 1



Scheme 2

【実験】研究室自作の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第2次高調波(532 nm、パルス幅 15 ps)を同じ出力に分け、一方に遅延時間を設けて試料に照射することで二段励起による過渡吸収スペクトル測定をおこなった。また、開環反応が完全に終了している遅延時間 200 ps における過渡吸収スペクトルから、開環体の生成量を見積もった。

【結果と考察】Fig. 1 には、ジアリールエテン **1C** (Scheme 1) / n-ヘキサン溶液系を、2つのピコ秒パルスで励起した場合の開環体反応量と2つの励起光パルスの時間間隔( $\Delta\tau$ )との関係を示した。実線は一つ目の励起パルスで生成する励起状態(S<sub>1</sub>)の寿命の間に、二つ目の励起パルスが照射され高位励起状態を生成し、開環反応が進行するとして計算した結果である。ジアリールエテン **1C** の実測の励起状態寿命(10 ps)を用いた場合、実験データをよく再現できた。この結果は、10 ps の時定数で減衰する **1C** の S<sub>1</sub> 状態寿命の間に、もう一光子再吸収する過程が効率の良い開環反応に大きな役割果たしている事を示す。

Fig. 2 にフルギド **2C** (Scheme 2) / n-ヘキサン溶液系に対する結果を示す。フルギド **2C** の励起状態( $S_1$ )の減衰には約 1 ps の励起状態寿命と約 8 ps の振動緩和過程の二成分が観測されているが、1 ps の励起状態の寿命を与えた場合、実験結果を再現した。すなわち、励起分子の無輻射失活によって生成した基底状態の振動未緩和のホット分子が 532 nm 光の吸収を行った場合に開環反応が効率よく起こるのではなく、フルギド **2C** においても、ジアリールエテン **1C** と同様に励起状態の再吸収（逐次 2 光子吸収）による高位電子励起状態の生成が開環反応促進に寄与していると考えられる。しかし、2 つのパルスがほぼ重なった状態である  $\tau = 0$  ps 付近ではジアリールエテン系では観測されないコヒーレントスパイク状の更なる開環反応の増大が観測された。この結果は、 $\tau = 0$  ps 付近では同時二光子吸収過程の寄与が大きく含まれることを示唆する。フルギド誘導体の同時二光子吸収断面積は一般的な通常の分子の 2 – 3 桁程度大きく [5]、また更に共鳴増強効果により大きな同時二光子吸収過程が進行していると考えられる。すなわち、フルギド **2C** は、ジアリールエテン **1C** と比較し  $S_1$  状態の寿命が短いため、 $S_1$  からの再吸収過程は不利ではあるが、同時二光子吸収過程を行うことによって効率の良い開環反応の促進が進行していると考えられる。

発表では、詳細な反応ダイナミクス、また光定常状態における異性体存在比の励起波長依存性の測定結果も含め、高い励起状態における反応性やその電子状態について、フルギド・ジアリールエテン誘導体の結果を比較しながら、詳細に考察する。

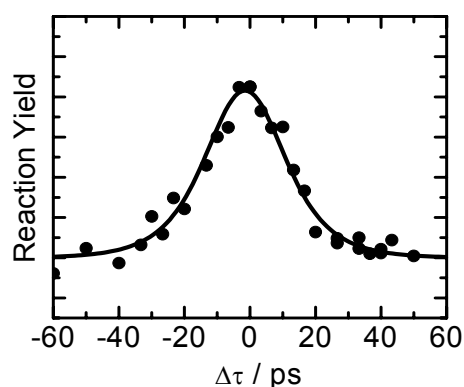


Fig. 1 ピコ秒パルスの二段励起によるジアリールエテン **1C** の開環体生成量の 2 パルス間遅延時間依存性

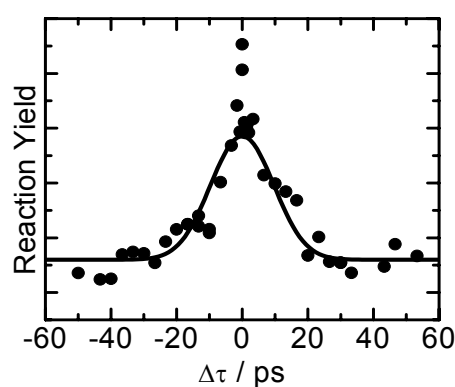


Fig.2 ピコ秒パルスの二段励起によるフルギド **2C** の開環体生成量の 2 パルス間遅延時間依存性

#### [References]

1. N. Tamai and H. Miyasaka, *Chem. Reviews*, 100 (2000) 1875.
2. H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001) 753.
3. H. Miyasaka, M. Murakami, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, S. Kobatake, and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003) 40.
4. M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004) 15211.
5. K. Uchida, A. Takata, S. Ryo, M. Saito, M. Murakami, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and M. Irie, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2128.
6. K. D. Belfield, Y. Liu, R. A. Negres, M. Fan, G. Pan, D. J. Hagan and F. E. Hernandez, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3663.