

高分子に分散された蛍光分子の単一分子光異性化反応 に対する理論

産業技術総合研究所、 ○ 関和彦、立矢正典

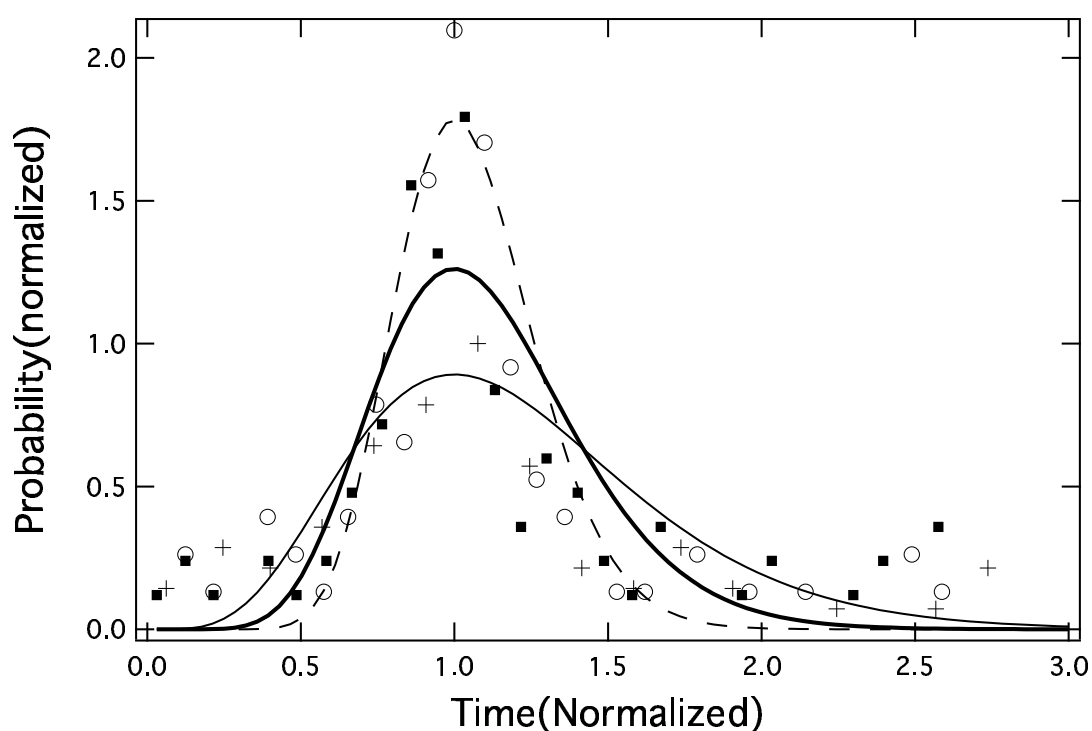
[序] 単一分子の光反応計測により、通常のアンサンブル計測では、得る事ができない新たな知見が得られる様になってきている。最近、光異性化反応を示すジアリールエテンを高分子フィルムに分子分散させ、紫外と可視光の連続光を両方照射すると、二つの状態間を遷移する事が観測されている。^{1,2} この実験では、単一分子分光を行う事により、光異性化を起こす分子のみに着目し、光異性化反応を起こす待ち時間分布が測定された。開環体のジアリールエテンに紫外の定常光を照射すると閉環体に遷移し、閉環体に可視光を照射すると開環体へ遷移する。この分子に、紫外と可視の定常光を両方照射すると、開環体と閉環体の間で二状態遷移を示す。遷移を起こす待ち時間分布は、通常のマルコフ過程であれば指数関数となるはずである。しかし、測定された待ち時間分布は、指数減衰とは大きく異なり、遷移が起こらない静かな時間が経過した後、遷移が観測された。

[理論結果] 私達は、この現象は分子の光異性化が高分子によって阻害され、複数回の光励起により光異性化が進行するために起こると考えた。溶液中と異なり、高分子に分散された分子の異性化は一挙に進行するのではなく、光励起されると局所的な安定構造をとり、さらに光励起されると別の局所構造へ変化しこのような変化が積み重なって最終的に異性化が完結すると考えられる。この機構によると、光異性化反応が N 回の光励起により進行するとすると、単位時間あたり光異性化反応が起こる分布（待ち時間分布）は、

$$p(t) = \frac{1}{\langle t \rangle} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \left(\frac{t}{\langle t \rangle} \right)^{N-1} \exp \left[N \left(1 - \frac{t}{\langle t \rangle} \right) \right], \quad (1)$$

となる。ここで、 $\langle t \rangle$ は光異性化反応を起こす平均時間である。高分子により、光異性化が阻害される事により、待ち時間分布は通常の数減衰とはならず、因子 $(t/\langle t \rangle)^{N-1}$ が付与される。この因子は、 N が大きい場合に遷移がなかなか起こらない事を表現している。

[考察：実験結果との比較] 下図は、 $p(t)/\langle t \rangle$ を $t/\langle t \rangle$ に対してプロットした結果である。実験データは下記文献2) の、488nm (100w/cm²) 及び 325nm で 0.027(■), 0.054(○), 0.27(+)
mW/cm² の光が照射されている場合の閉環反応の待ち時間分布である。細線、太線、点線はそれぞれ $N = 5, 10, 15$ の理論結果であり、光強度によらず、閉環反応は約 10 回の光励起による完結する事が分かる。また詳細は講演で示すが、複数回の光励起を伴ってはいるが、光異性化反応を起こす平均時間は、光励起光強度に反比例する事も実験結果と一致している。



- 1) Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*, 759.
- 2) Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Kawai, T.; Tamai, N.; Irie, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843.