

フルギド・ジアリールエテン誘導体の レーザー誘起多光子フォトクロミック反応の励起波長効果

(阪大院基工¹、横国大院工²、阪市大院工³、九大院工⁴)

○石橋千英¹、向井田真行¹、宮坂 博¹、横山 泰²、小島誠也³、入江正浩⁴

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。6 π 電子環開閉反応による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、我々はジアリールエテン誘導体に対して、レーザー誘起多光子吸収過程による開環反応収率の増大を見出した[1]。この過程は、一度励起された分子が最低励起状態の寿命の間に光子を再吸収し、高い反応性を有する高励起状態を経由して反応が進行することによる(逐次二光子吸収過程)。しかし、効率の良い開環反応は、532 nmの二光子励起では起こるが、二光子励起と同等のエネルギーを有する266 nmの一光子励起では、起きない。これは、多光子開環反応が、エネルギーの大きさではなく、分子の対称性に起因した基底状態からの光学遷移の選択律に依存していることが示唆された。本研究では、左右対称のジアリールエテン誘導体と比較して分子の対称性が低いフルギドや左右非対称なジアリールエテンを用いて、多光子開環反応過程の確認と分子の対称性と反応性の高い高位励起状態の相関について報告する。

フルギド誘導体の一つである **F1** は可視光照射により開環反応が進行し、定常可視光照射ではその反応収率は0.066である (Scheme 1)。ピコ秒・フェムト秒パルスレーザーによる時間分解分光測定の結果から、**F1(C)**の励起状態の寿命は、約1 psで、その後、基底状態の高振動準位からの振動緩和が約10 psで進行することが明らかになった。また、ピコ秒パルスレーザー(励起波長532 nm & パルス幅15 ps)による励起光強度依存性の結果から (Fig.1)、逐次二光子吸収過程が誘起された場合、開環反応が促進することを確認できた。開環反応促進に、関与する高位励起状態(S_n)の反応収率を見積もるために、Scheme 2 に示す反応スキームを考慮に入れた数値解析を行った。この際、必要な値として、532 nmでの最低励起状態(S_1)における分子吸光係数があり、この値をフェムト秒レーザー(励起波長480 nm & パルス幅150 fs)による **F1(C)**の532 nmにおける過渡吸光度の時間変化(Fig.1)から見積もった。赤線はパルス幅を考慮に入れたコンボリューションカーブである。532 nmでの過渡吸光度は、

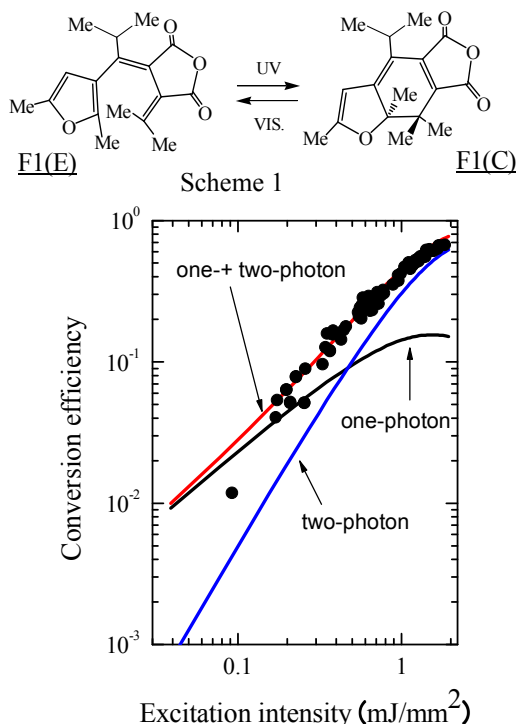


Fig.1. ピコ秒パルスによる **F1(C)**の
励起光強度依存性

装置の応答関数で正に立ち上がり、約 1 ps と 10 ps の二成分で減衰を示し、励起後 50 ps 以降では、開環反応に起因した負の一定成分となった。この結果から、532 nm での過渡吸光度の時間変化は、実線（黒線）で示すように励起状態の吸収の減衰成分と閉環体基底状態のブリーチ信号の回復成分の重ね合わせであることがわかった。従って、励起直後(0 ps)における過渡吸光度は、式 $\Delta A(0) = (\epsilon_{532}(S_1) - \epsilon_{532}(S_0)) \times C(0)$ で表される。励起直後の閉環体の濃度($C(0)$)と基底状態の分子吸光係数($\epsilon_{532}(S_0) = 2030 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)は、既知であるので、励起状態の分子吸光係数($\epsilon_{532}(S_1)$)は、 $4500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と求まった。この値を用いて、励起光強度依存性の結果を再現するように数値解析を行った結果、高位励起状態の反応収率($\Phi_0(S_n)$)は 45% となった(Fig.1 の赤線)。この結果から、ピコ秒パルスによる開環反応の促進には、段階的な二光子吸収過程により生成する高位励起状態が高い反応性を有するためであることが明らかになった。

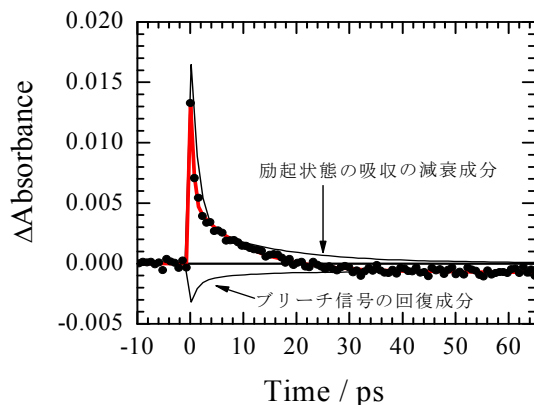
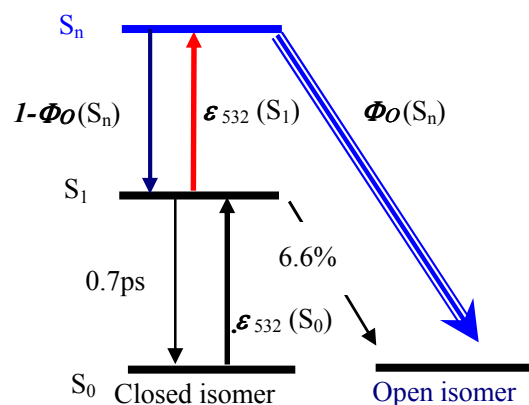


Fig. 2 532 nm における過渡吸光度の時間変化
実線はパルス幅を考慮に入れたコンボリューションカーブ。



Scheme 2

分子の対称性と反応性の高い高位励起状態の相関を得るために、励起波長 266 nm のナノ秒パルスレーザーを用いて、**F1(C)**を直接、高位励起状態へ励起した場合、開環反応収率が増大した。この結果をより詳細に解析するために、光定常状態における開環反応収率の励起波長依存性の測定を行った(Fig.3)。黒線は、**F1(C)**の基底状態の吸収スペクトルである。300 nm よりも長波長側では、開環反応収率は 0.066 以下となり、可視光照射条件下とほぼ一致した。一方、300 nm よりも短波長側では開環反応収率の増大 (0.15 - 0.35) が観測された。この理由として、本来、二光子許容の電子状態へ一光子では禁制であるが、フルギドは分子の対称性が低いために、反応性が高く二光子許容の電子状態へ遷移が、一光子でも可能となったと考えられる。

発表では、左右対称のジアリールエテン誘導体と左右非対称のジアリールエテン誘導体の結果と比較しながら、分子の対称性と高位励起状態の相関について報告する予定である。

[References]

1. H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001) 753.
2. M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004) 15211.

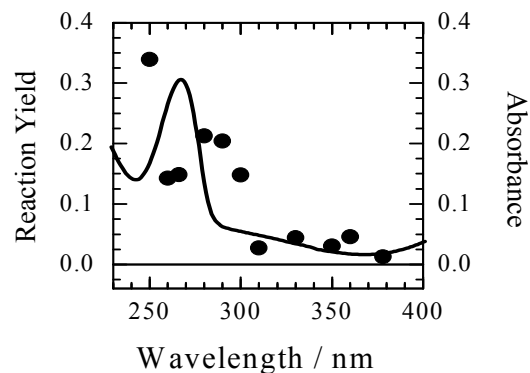


Fig.3 光定常状態から見積もった開環反応収率の励起波長依存性