

3P036

フェムト秒 2 段励起によるジアリールエテン誘導体の多光子開環反応ダイナミクス：2 発目の励起波長依存性

(阪大院基礎工¹, 大阪市立大², 奈良先端大³)

○長坂龍洋¹, 宇根佳奈子¹, 五月女 光¹, 宮坂 博¹, 小島誠也², 河合 壯³

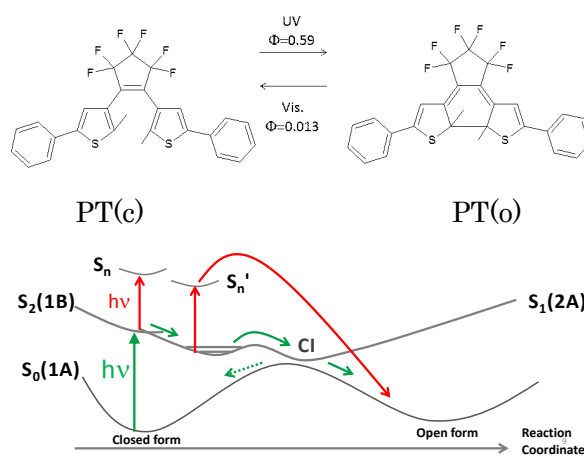
Multiphoton-gated cycloreversion reaction of diarylethene derivatives as revealed by femtosecond two-color and two-pulse excitation: Dependence of reaction yields on the wavelength of the second excitation pulse

(Osaka Univ.¹, Osaka City Univ.², Nara.Inst.Sci.Tech.³)

○Tatsuhiko Nagasaka¹, Kanako Une¹, Hikaru Sotome¹, Hiroshi Miyasaka¹,
Seiya Kobatake², Tsuyoshi Kawai³

【序】可逆的光誘起環開閉異性化反応を示すジアリールエテン誘導体は、熱的安定性や繰り返し耐久性に特に優れたフォトクロミック化合物である[1]。さらにジアリールエテン誘導体は、可視 1 光子励起では非常に小さい開環反応収率しか持たない系でも、パルスレーザーによる逐次 2 光子励起により高位励起状態が生成した場合、数倍から数十倍の収率で開環反応が進行することも見いだされており[2]、非破壊読み出しと光消去が可能な光メモリーなどの応用的観点、また Kasha 則を超える高位電子励起状態からの特異的な光反応開拓などの基礎的観点からも興味深い挙動を示す。本研究では、2 光子開環反応収率の大きいジアリールエテン誘導体を対象とし、高位励起状態からの高収率開環反応の機構解明を目的として、フェムト秒レーザー 2 段励起測定による開環反応ダイナミクス測定を行った。

【実験】Scheme 1 には、本研究で主に用いたジアリールエテン誘導体 PT の構造とフォトクロミック反応を示す。特異的反応性を示す高位励起状態への遷移の始・終状態に関する知見を得るために、可視励起光パルス (600 nm) で閉環体を励起し、生成した S_1 状態に対して遅延時間 Δt の後に 2 番目の励起光パルスを照射し (530~880 nm)、反応が終了した 400 ps において閉環体の減少量を吸光度変化として検出し反応量を得た。高位励起状態のダイナミクス検出のために、1 番目と 2 番目の励起光パルスによる時間変化をパルス照射間隔 Δt の関数として検出した。測定には Ti:Sapphire レーザー励起 OPA(fwhm 100 fs)あるいは NOPA(fwhm 15~25 fs)の出力を用いた。



Scheme.1 Cycloreversion reaction of a diarylethene derivative PT

【結果と考察】 高位励起状態への始状態である S_1 状態のダイナミクスについて述べる。Fig.1(a)にフェムト秒 600 nm パルス励起による PT(c)/*n*-hexane 溶液系の過渡吸収スペクトルを示す。この過渡吸収スペクトルの解析から、① 基底状態から 1B 状態に励起された後、200 fs で 2A 状態への内部転換が進行し、② $1B \rightleftharpoons 2A$ 状態の平衡状態が 2 ps 程度の定数で振動緩和による分子温度の低下に伴い、2A 状態の分布が増加し、③ 2A 状態が 12 ps の寿命で異性化と基底状態への失活を行うことが明らかになった。

次に 600 nm レーザー光 1 番目の励起光として、2 番目の励起光を 530~880 nm まで変化させて、PT(c)の 2 段励起による開環反応量を、1,2 番目の照射時間差 (Δt) の関数として測定した。Fig.1(a) には、その結果の一例を示す。2 番目のパルス波長を 530 nm とした場合には、 $\Delta t = 5$ ps 程度まで 2 番目のパルスにより開環反応量が増大した。この時定数は S_1 状態のダイナミクスで観測された振動緩和の時定数と一致しており、2A 状態の population の増加に対応すると考えられる。その後の 10 ps 程度の減衰は 2A 状態の寿命に対応する。これらの結果から、2A を始状態とする遷移により到達する高位励起状態が大きな反応収率を有することが判る。一方、第 2 パルスを 830 nm とした場合には、このような 2 ps の時定数の増大は見られなかった。2 番目の励起波長で到達する高位励起状態からの反応収率を見積もった結果、第 2 パルスが 500~650 nm 程度の場合には、高位励起状態からの開環反応収率は 50%以上あるが、680 nm より長波長では 1%以下であり効率の良い開環反応が進行しないことがわかった。これらの結果は、ある程度のエネルギーが必要な高い励起状態であるが、第 2 パルスを 530 nm の場合の $\Delta t = 5$ ps 程度までの結果が示すように、単にエネルギーが高いから反応性が高いというわけではなく、特異的な電子状態が高い反応収率に重要な役割を果たすことを示す。

講演では、定常光による反応収率の励起波長依存性なども紹介し、総合的に議論を行う。

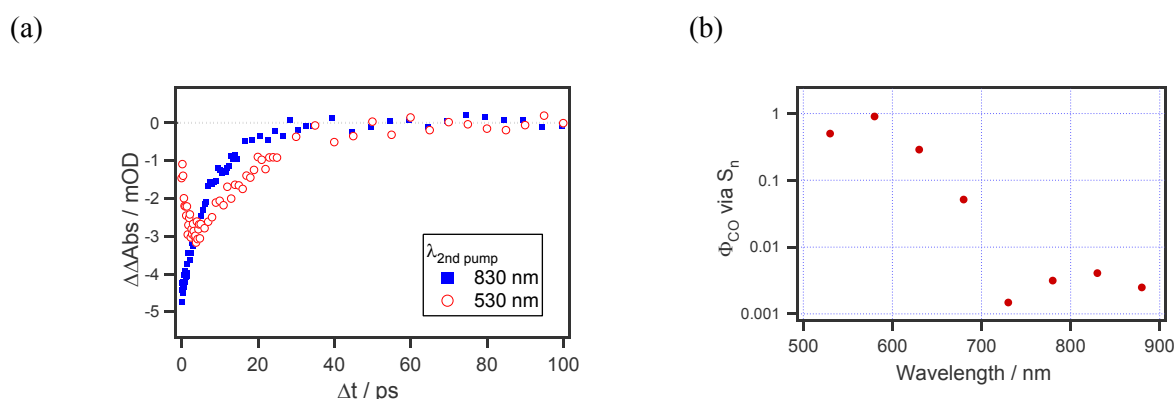


Figure.1(a) Cycloreversion reaction amount of PT(c) monitored as the $\Delta\Delta\text{Abs}$, under the double pulse excitation with 1st pulse (600 nm) and 2nd pulse (530 or 680 nm). X axis is given as the time interval between the two pump pulses. (b) Cycloreversion reaction yields via S_n state estimated from the $\Delta\Delta\text{Abs}$ signals.

[1] M. Irie et al, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 12174

[2] M. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14764; 宮坂、石橋、光化学, **2014**, 45, 122.