

ジアリールエテン誘導体の逐次2光子開環反応：中間状態の振動コヒーレンスの位相選択による反応収量の関係

¹阪大院基礎工, ²阪市大院工

○立井佑果¹, 五月女 光¹, 小島誠也², 宮坂 博¹

Relation between the stepwise two-photon cycloreversion reaction yield of a diarylethene derivative and the timing of the second excitation laser in the vibrational coherence

○Yuka Tachii¹, Hikaru Sotome¹, Seiya Kobatake², Hiroshi Miyasaka¹

¹ Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

² Department of Engineering, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Diarylethene (DAE) derivatives shows reversible photoisomerization between the open- and closed-ring isomers. Our recent studies have revealed that stepwise/simultaneous two-photon excitation enhance the cycloreversion reaction yield of several DAE derivatives, compared with the one-photon reaction. This result indicates that the higher excited state attained by two-photon excitation plays an important role in this efficient cycloreversion reaction. In addition, it was also elucidated that the two-photon reaction amount was controlled by selecting the phase of the molecular vibration in the intermediate state populated by first excitation. In the present study, we applied transient absorption dichroism measurements in order to explore the details of vibrational and electronic coherence in the intermediate state in this two-photon reaction.

【序】 ジアリールエテン誘導体は光照射により開環体と閉環体間で可逆的な異性化反応を示すフォトクロミック分子の1つである。これらは高い反応性・耐久性、固相でも反応するという優れた特性を持ち、調光材や光メモリといった光機能材料への応用展開が期待されている[1]。これまでの我々の研究により、1光子開環反応収率が小さな誘導体は、2光子励起により遷移した高位励起状態から効率的な開環反応収率を起こすことを見出した。2光子励起のエネルギーに相当する紫外1光子励起によっては同様の反応増強が見られないことから、1光子過程では到達しにくい高位励起状態が重要な役割を果たしていることが明らかとなった[2-5]。また近年では、1光子目の励起によって中間状態に振動コヒーレンスを誘起させた後、異なるタイミングで2つ目のパルス照射することにより、分子振動の位相に合わせて反応量に変調される様子が確認された。本研究では、この多光子反応における中間状態の電子、振動コヒーレンスの反応に対する影響を調べるために、電子状態間の遷移を選択的に検出できる過渡吸収二色性測定を行った。

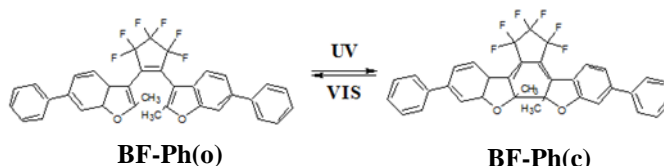


Figure 1. Photochromism reaction of **BF-Ph**

【実験】 Figure 1 に示す DAE 誘導体の閉環体、**BF-Ph(c)**の *n*-hexane 溶液を試料として用いた。過渡吸収二色性測定の励起光とプローブ光には、それぞれ2台の光パラメトリック増

幅器の出力(490 nm, 640 nm, 共に 100 fs)を用いた。励起光の偏光に対してプローブ光の偏光を 45 度にセットし、試料セルに照射した。試料透過後のプローブ光は偏光ビームスプリッタにより、励起光に対して平行な成分と垂直な成分に分割され、各々フォトダイオードにより同時検出した。得られた2通りの過渡吸光度 $A_{\perp}(t)$ 、 $A_{\parallel}(t)$ から式(1)で与えられる吸収の異方性 $r(t)$ を算出した。

$$r(t) = \frac{A_{\parallel}(t) - A_{\perp}(t)}{A_{\parallel}(t) + 2A_{\perp}(t)} \quad (1)$$

【結果・考察】 Figure 2 に各偏光配置で測定した過渡吸光度の時間変化を示す。過渡吸光度は2つの成分で減衰し、時定数はそれぞれ 100 fs と 12 ps であった。遅い成分の時定数 (12 ps) は S_1 状態の寿命に帰属される。励起後 1 ps 以内では過渡吸光度が時間に変調している様子が観測された。このことは中間状態である S_1 状態にコヒーレントな分子振動 (90 cm^{-1}) が誘起されたことを意味する。

Figure 3 に各吸光度変化から式(1)を用いて算出した吸収の異方性の時間変化を示す。 $r(t)$ は 100 fs と 40 ps の2成分で減衰し、40 ps の減衰は *n*-hexane 溶媒中における BF-Ph(c)の回転緩和に起因すると考えられる。一方、早い成分である 100 fs の減衰は励起後直ちに、電子状態が変化し遷移双極子モーメントの向きが迅速に変化していることを示す。理論計算による先行研究を踏まえると、この結果は励起直後に遷移する 1B 状態から対称性の異なる 2A 状態へ内部転換が起こっていることを実験的にとらえたものと言える。興味深いことに、異方性 $r(t)$ も時間に対して変調している様子が観測された。この変調の周期は過渡吸光度変化の変調周期 (440 fs) と同じであった。この結果はコヒーレント分子振動により電子状態も変調を受けており、BF-Ph(c)の逐次2光子開環反応では、中間状態における核配置だけでなく、電子状態の性質によっても高位励起状態に遷移後の反応収率が左右されると考えられる。講演では、分子が規則正しく配列する結晶状態の定常吸収の異方性についても議論する。

【参考文献】

- [1] M. Irie *et al.* *Chem. Rev.* **114**, 12174-12277 (2014)
- [2] H. Miyasaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 753-754 (2001)
- [3] H. Sotome *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3272-3276(2017)
- [4] H. Miyasaka, S. Ito and Y. Ishibashi, "Photon-Working Switches", (Springer, Tokyo, 2017), pp.225-235.
- [5] H. Sotome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17159-17167 (2017)

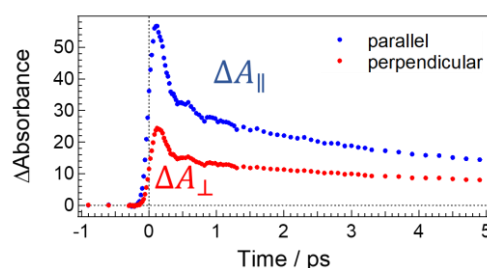


Figure 2. Time profile of transient absorbance change of BF-Ph(c) monitored at 640 nm excited at 490 nm.

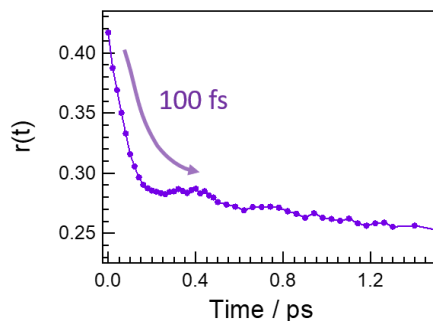


Figure 3. Anisotropy decay plotted as a function of delay times.