

レーザー多光子吸収で探る分子の新たな性質



研究ノート

宮坂 博*

Application of multiphoton absorption to the investigation
of new properties in photochromic molecules.

Key Words : Photochromism, multiphoton absorption, picosecond photolysis,
femtosecond photolysis

1. はじめに

光照射によって生成する電子励起状態分子は、生物系における視覚や光合成等、人工系では太陽電池や光触媒等多くの系において重要な役割を果たしている。また、電子励起状態分子の反応過程(光化学反応)は光照射という時間原点を持って進行するので、時間分解計測によって詳細な反応機構や周囲媒体との相互作用、またその時間発展に関する知見を得ることができる系も多く、基礎的な反応化学の観点からも重要な研究対象である。レーザー光源を含めた測定装置はこれらの研究に欠かせない手段であり、特にパルスレーザーの時間幅の短縮化と共に、光化学反応を高い時間分解能で“そっと”観測するだけでなく、通常光では起こらない非線形過程やコヒーレント状態に関する研究も、最近のテーマとしては重要になっている。ここでは、これらの中でレーザー多光子フォトクロミック反応について紹介させていただく。

2. フォトクロミズム

光照射により分子量を一定に保ったまま分子内で化学結合の組み替えがおこり、分子構造変化が起こる過程は、光誘起異性化反応と呼ばれる。異性体A

とBの間の変化($A \rightarrow B$ 及び $B \rightarrow A$)のうち、少なくとも一方が光照射によって進行する場合フォトクロミズムと呼ばれる。両異性体の吸収波長、分極率、双極子モーメントなどの種々の物性はそれぞれに異なる。光照射によって素早くこれらの物性変化を伴うフォトクロミック反応は、光メモリーや光スイッチなどへの応用的観点から、またパルスレーザーを用いた機構解明に関する基礎的な観点から多くの研究がなされてきた[1, 2]。

現在までに数多くのフォトクロミック分子系が開発されている。図1には代表的な数例を示した。これらの分子群の中でジアリールエテン誘導体は、近年、入江らによって開発された分子系であり、両異性体が熱的に安定、繰り返し耐久性にも優れ、両異性化反応が光照射でのみ進行するといった特徴を持つ[1]。我々はジアリールエテンやフルギド誘導体を対象に、ピコ秒、フェムト秒レーザー分光による反応ダイナミクスの測定や機構解明を行ってきた[2]。この間、これら化合物の開環反応(右側から左側への反応)が、ピコ秒レーザー多光子吸収により非常に大きく(著しい場合には定常光照射の1000倍程度)促進されることを見出した。[3]

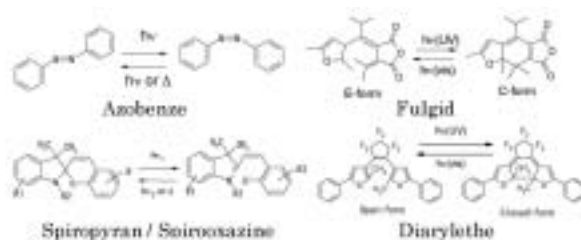


図1. 種々のフォトクロミック化合物の構造と反応

3. 多光子フォトクロミック反応

図1に示したジアリールエテン誘導体の閉環体



* Hiroshi MIYASAKA

1957年9月生

大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士後期課程修了(1985年)

現在、大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻 未来物質領域、教授、工学博士、物理化学、レーザー光化学

TEL: 06-8850-6241

FAX: 06-6850-6244

E-mail: miyasaka@chem.es.osaka-u.ac.jp

(右側)は可視部に吸収を持ち、最低一重項電子励起状態、 S_1 の寿命は10ps、溶液等における開環反応収率（電子励起状態を生成したときに開環反応を行う確率）は、1%程度と小さい。すなわち、非常に短時間のうちに、ほぼ全ての分子が基底状態に無輻射的に失活する。しかし、この分子をピコ秒532 nmレーザー（パルス幅 15ps、出力 0.1-数mJ/mm²）で励起すると、光強度の二乗に比例して反応収率は増加し最大で90%以上の値も得られた。一方、フェムト秒レーザーやナノ秒レーザーを用いた場合には、このような収率の増大は観測されなかった。用いたフェムト秒レーザーは、パルス幅150fs、出力 1-10 μ J/mm²程度であり、単位面積・単位時間あたりの出力は、ピコ秒レーザーと比較すると同程度から10倍程度大きい条件となっている。一般には、フェムト秒レーザー照射では、効率的に多光子吸収のような非線形現象が誘起されることが良く知られている。しかしこの系では単位面積・単位時間あたりの出力の小さいピコ秒レーザー励起の場合に特異的な挙動が観測された。一方、光子数はピコ秒レーザーと同程度であるがパルス幅は300倍ほど長いナノ秒レーザー照射でも、特異的な現象は観測されなかった。

反応挙動に対する詳細な励起光強度依存性やダイナミクスの測定の結果、図2に示すように S_1 状態からの光吸収で生成した高位電子励起状態（ S_n ）が高い反応収率を持つことにより、開環反応が促進することがわかった。二光子吸収過程は、一般に同時吸収過程と逐次吸収過程に大別できる。前者は、中間状態の存在の有無に関わらず起こる過程であり、単位時間・単位面積あたりの光強度の二乗に比例する。一方、後者の過程は最初の光子の吸収によって生成した実在する中間状態が、その寿命の間にもう一光子光吸収を行う過程である。この確率も光強度の二乗に依存するが、励起レーザーは基底状態の共鳴周波数なので、実際には中間状態分子と基底状態分子との間で光吸収の競争が起こる。すなわち、光子数が十分に大きく基底状態分子の多くが中間状態（この場合は S_1 状態）に励起されていることが、効率良い中間体の光吸収のための重要な条件である。フェムト秒レーザーでは光子数の絶対量が少なく、ナノ秒レーザーではパルス幅に比べて中間体の寿命が短いため、逐次二光子吸収は効率的に起こらず、

励起状態寿命と同程度のパルス幅を持ち光子数の大きいピコ秒レーザーのみがこのような過程を誘起できたと説明できる。[3]

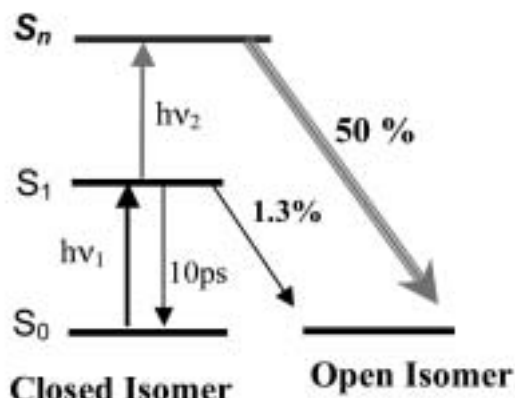


図2．多光子反応のスキーム

4．多光子反応の一般性と特異性

このような多光子開環反応は、他の多くのジアリールエテン誘導体においても確認された[4 , 5]。化学結合の切断のためには一般にエネルギーが必要となる。したがって、高位電子励起状態が生成すれば、結合切断が容易に進行すると考えることもできる。そこで、532nmの二光子のエネルギーを持つ266nm光を用いて反応挙動を比較した。この場合には、多光子吸収過程を防ぐためナノ秒レーザーあるいは定常光を用いている。その結果、266nmの一光子吸収過程では、532nmの二光子吸収過程で観測されたような反応促進は起こらず、可視光の一光子励起の場合とほぼ同じ反応収率しか示さないことがわかった。

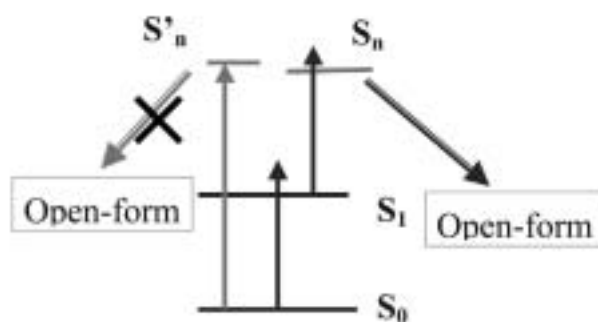


図3．一光子反応と二光子反応の違い

一般に光吸収には選択則が存在し、一光子吸収で遷移できる電子状態は二光子吸収で到達できる状態

とは異なる．すなわち，同程度のエネルギーでも異なる電子状態が反応に重要な役割を果たしていることが示唆された[3]．

光吸収における禁制遷移は，分子の対称性の低下とともに，ある程度遷移可能になる．したがって対称性の低い化合物では，一光子励起でも高位励起状態が生成した場合，反応収率の増大が期待できる．そこで，ジアリールエテンと同様の環開閉反応を行うが，対称性の低いフルギド誘導体を対象に可視光レーザー多光子反応と紫外一光子反応との比較を行った．その結果，フルギド誘導体でもピコ秒可視光レーザー二光子励起によって反応収率が大きく向上し多光子反応の一般性が確認できたが，ジアリールエテンと異なり266nm付近の一光子励起でも反応収率が向上した．この結果は電子状態の対称性が反応促進に重要な役割を果たすことを支持する[6]．

5．今後の展開

一般の光化学反応では，高位電子励起状態へ励起しても，最低励起状態への緩和が非常に高速（10-20原子程度以上の大きな分子では数百フェムト秒以内）に進行するため，電子状態に依存した反応挙動が観測される場合は非常に少ない．ここに示したような反応性の差異は稀なケースであり，一般の光化学反応としても興味深い．また計算機の進歩した現在でも分子の電子状態計算の対象としては，高励起状態はまだ困難な領域に属する．ここで示したような比較的是っきりとした実験結果は，計算化学の研究者にも重要な情報を与える．これらの実験結果を理論化学の立場から再現するためにいくつかの研究もなされおり，積極的に情報を交換して共同研究も進めている．

応用的には，フォトクロミック化合物を実際にメモリーのようなデバイスに利用するためには，(1)異性体の熱的安定性，(2)高い繰り返し耐久性，(3)高速応答性，(4)高感度，(5)非破壊読み出しが可能，などの条件が要求される．フォトクロミック反応は有限の電子励起状態寿命の間に発光過程や無輻射過程などの緩和過程と競争して進行する．したがって，異性化反応速度の大きい系（高速応答性）は反応収率も大きく（高感度），結果的に副反応を抑制できる（高耐久性）といった主要な条

件を満足する．しかし一方，(4)の高感度と矛盾せずに光吸収を利用した(5)非破壊読み出しを行うことは不可能であり，反応の進行を抑制あるいは促進する何らかの外部条件（ゲート）の導入，あるいは電子励起を避けて屈折率変化を利用する読みだしや赤外光を利用する方法などが提案されてきた．ここで示した多光子反応はゲート機能の1つとも考えられ，波長，光強度等いくつかのパラメーターを系と独立に設定できること，また高速制御も可能であり，応用への可能性も含め溶液のみならず，結晶やポリマーフィルムなど固体系での反応についても研究を展開している[5]．

6．おわりに

ここで述べた研究は，入江正浩先生（九大名誉教授，現 立教大教授），小畠誠也先生（大阪市大准助教授），横山 泰先生（横浜国大教授），中村振一郎博士（三菱化学計算化学研究所）のグループと我々の研究室のスタッフ，学生達との共同で行われている．これらの方々にここに深く謝意を表する．

- 1 . M. Irie, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1685.
- 2 . N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1875.
- 3 . H. Miyasaka, M. Murakami, A. Itaya, D. Guillaumont, S. Nakamura, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 753; M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14764.
- 4 . H. Miyasaka, M. Murakami, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 371 (2003) 40.
- 5 . K. Uchida, A. Takata, S. Ryo, M. Saito, M. Murakami, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, and M. Irie, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2128; Y. Ishibashi, K. Tani, H. Miyasaka, S. Kobatake, and M. Irie, *Chem. Phys. Lett.*, 437 (2007), 243; S.-I. Ryo, Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, and M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* (2007) in press.
- 6 . Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, Y. Yokoyama, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2730.