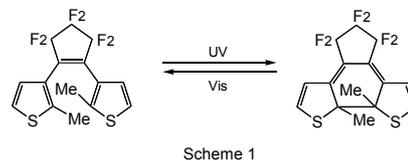


ピコ秒・フェムト秒時間分解分光法によるジアリールエテン類の フォトクロミック反応ダイナミクスの研究

(九大院理¹、北大電子研²、分子研³、九大院工⁴) ○岡部智絵¹、中林孝和²、井口佳哉³、
西信之³、深港豪⁴、河合壯⁴、入江正浩⁴、関谷博¹

【序】ジアリールエテン類は Scheme 1 に示すように光開環・閉環反応が生じるフォトクロミック化合物である。光反応によって生成した化合物は熱安定性をもち、高い繰り返し耐久性を有するため、次世代光メモリ等への応用が期待されている。ジアリールエテン類は



一般的に光閉環反応の量子収率は高く、開環反応の量子収率は相対的に低い。光開環・閉環反応量子収率は励起状態ダイナミクスと密接に関係しているが、ジアリールエテン類の励起状態ダイナミクスについて未解明な部分が多い。本研究では、ピコ秒・フェムト秒時間分解分光法を用いて、ジアリールエテン類の光開環・閉環反応ダイナミクスについて検討した。

【実験】ジアリールエテン類のピコ秒時間分解ラマンスペクトル（時間分解能；約 4 ps）の測定には、再生増幅されたチタンサファイアレーザーからの光を二台の OPA の励起光源として、その出力をポンプ光とプローブ光として使用した。光閉環反応は 1,2-bis (2,5-dimethyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene (DMTF) を、光開環反応は 1,2-bis (3,5-dimethyl-5-phenyl-2-thienyl) perfluorocyclopentene (DMPTF) を用いて測定した。

【結果】**DMTF の光閉環反応** DMTF の開環体を 310 nm のポンプ光を用いて光励起し、生成した閉環体の電子基底 (S_0) 状態のラマンスペクトルを 568 nm のプローブ光を用いて測定した。閉環体のラマンバンドは 4ps 以下で立ち上がり、約 10 ps の時定数で 20 cm^{-1} ほどブルーシフトする。この結果から、光閉環反応は 4 ps 以下で進行し、準安定状態として生成した振動励起状態にある S_0 状態の閉環体は、約 10 ps の時間領域で常温の熱平衡状態へ緩和することが明らかとなった。光閉環反応は 4ps 以下で進行するにも関わらず、開環体は強い蛍光を発する。開環体が強い蛍光を発する理由として以下の二つの理由が考えられる。一つは、開環体を第 n 電子励起 (S_n) 状態へ光励起した後に、 S_n 状態から 4ps 以下で光閉環反応が進行する経路の他に、 S_n 状態から第一電子励起 (S_1) 状態への速い内部転換が存在し、内部転換により生成した S_1 状態からは光閉環反応は生じないために、 S_1 状態から強い蛍光が観測されることが考えられる。もう一つは、開環体には閉環反応を起こさない回転異性体が存在し、開環体を光励起すると光閉環反応を起こす異性体と起こさない異性体の両方を励起するために、閉環反応を起こさない異性体から強い蛍光が観測されると考えられる。

DMPTF の光開環反応 DMPTF の閉環体を 480 nm のポンプ光を用いて光励起し、生成した開環体の S_0 状態の時間分解アンチストークスラマンスペクトルを 395 nm のプローブ光を用いて観測した。DMPTF の時間分解アンチストークスラマンスペクトルでは高波数領域にラマンバンドが強く観測され、ポンプ光とプローブ光の遅延時間が長くなるにつれてアンチストークスラマンバンドの強度は弱くなる。このことから、光開環直後に振動励起状態の S_0 状態が準安定状態として生成されることが分かった。 Fig.1 はポンプ光照射後 2 ps 及び 8.5 ps 後のアンチストークスラマンスペクトルであり、バンドの強度を 1599 cm^{-1} に規格化した。

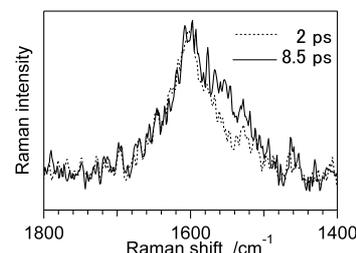


Fig.1 アセトニトリル中における DMPTF のアンチストークスラマンスペクトル

1545 cm^{-1} 、1599 cm^{-1} のラマンバンドは、それぞれチオフェン及びシクロペンテン部位の C=C 伸縮振動であり、これら二本のラマンバンドの相対強度はピコ秒の時間領域で変化していることが分かった。この結果は、数ピコ秒の時間領域では分子内振動緩和は終了しておらず、シクロペンテン部位の C=C 伸縮振動は開環反応においてプロモートモードまたはアクセプティングモード的な役割を果たしていることを示唆している。

現在、フェムト秒時間分解多光子イオン化システムを製作し、気相孤立状態におけるジアリールエテン類の超高速ダイナミクスの測定を試みている。