

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050006

研究課題名(和文) 超高速時間分解計測によるフォトクロミック反応ダイナミクスとメカニズムの解明

研究課題名(英文) Ultrafast Dynamics and Mechanisms of Photochromic Reactions.

研究代表者

宮坂 博 (MIYASAKA HIROSHI)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40182000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学、材料科学・有機工業化学

キーワード：フォトクロミズム・超高速分光・フェムト秒ダイナミクス・ジアリールエテン

1. 研究計画の概要

分子内振動のコヒーレンスや振動数の変化、その電子状態との相関を観測可能とする<30 フェムト秒時間分解分光装置を作成・応用し、主に環開閉型のフォトクロミック化合物を対象に光反応挙動を実時間で測定し、結合切断・生成にいたる分子内反応の詳細な機構解明を目的としている。また、レーザー多光子吸収過程を利用した高位励起状態の生成とその緩和、反応過程の解明を含め、反応制御、電子状態緩和過程の総合的解明を目指して展開している。

2. 研究の進捗状況

(1) 超高速時間分解分光計測によるフォトクロミック反応機構の解明：結合開裂・生成から電子状態緩和過程を総合的に解明するために、超高速時間分解分光計測を構築・応用し、ジアリールエテン誘導体のフォトクロミック反応に対する温度効果、溶媒(極性、粘性)効果の測定を行い、環開閉反応に対する円錐交差(CI)の役割を実験的に解明した。また、同旋的な分子振動を直接実時間測定し、この振動と反応収量の関係に関する知見を得た。

(2) 逐次二光子吸収による開環反応促進過程：環開閉反応によるフォトクロミック特性を示すジアリールエテンやフルギド誘導体では、段階的な二光子吸収過程で生成する高位励起(S_n)状態が、最低励起(S_1)状態よりも高い反応性を有するため、この二光子吸収を誘起できるピコ秒パルスレーザー照射条件下では開環反応が高効率に起きること

を明らかにした。可視一光子開環反応収率の小さい誘導体を対象に詳細に検討した結果、一光子反応と比較して光子数あたりの反応効率として、最大で2300倍もの反応の増幅が二光子吸収によって達成できる系を見出した。また一般的に、可視一光子開環反応収率と逐次二光子過程で生成する高位励起状態の反応収率には、負の相関(S_1 状態の収率が小さい系では、 S_n 状態の収率が大きい)が見出された。この結果は、光消去と光読み出しの両者を兼ね備えるフォトクロミック分子系の実現、また二光子吸収による反応制御に対して有効に作用する物性を示しており、理論的にも解明を目指す。

(3) 他の班員との共同研究としてHABI誘導体の超高速結合解離反応過程の直接測定、アゾベンゼンのレーザー誘起協同的異性化反応についての新規知見を得た。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由)

時間分解分光装置の作成、当初計画したフォトクロミック分子系の測定は、概ね計画通り進展すると共に、新規分子系への測定も展開し分子内振動に関する興味深い知見も得られている。また逐次二光子吸収による開環反応促進過程についても、2300以上の反応の増幅が可能な系が見出されると共に、最低電子励起状態と高位電子励起状態の反応収率の相関、また同時多光子反応などの知見等、当初予測しなかった現象も見出されている。

4. 今後の研究の推進方策

現在までの研究は、3に述べたように計画したものは順調に進展しており、理論研究者との共同研究も含めて、さらなる詳細の解明を目指して展開する。また超高速レーザー誘起により、予測していなかった空間分解に直接応用可能な高次同時多光子フォトリソミック反応など吸収興味深い現象も見出されている。これらの現象の解明と応用発展も含めて集中的に研究を推進し、これまでの研究を総括する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計21件)

Y. Ishibashi, M. Mukaida, M. Falkenström, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, "One- and Multi-photon Cycloreversion Reaction Dynamics of Diarylethene Derivative with Asymmetrical Structure, as Revealed by Ultrafast Laser Spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11[15] 2640-2648 (2009) (査読有)

H. Miyasaka, Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, "Ultrafast Photodissociation Dynamics of a Hexaarylbiimidazole Derivative with Pyrenyl Groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 131 [21] 7256-7263 (2009). (査読有)

K. Tani, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, "Dynamics of Cyclization, Cycloreversion, and Multiphoton Gated Reaction of a Photochromic Diarylethene Derivative in Crystalline Phase", *J. Phys. Chem. C*, 112 [30] 11150-11157, (2008) (査読有)

[学会発表](計60件)

H. Miyasaka, "Multiphoton Gated Photochromic Reaction In Diarylethene And Fulgide Derivatives", 24th International Conference on Photochemistry, July 19-24, 2009, Toledo, Spain

[図書](計2件)

宮坂 博, "反応すれば形が変わるナノの世界~細胞から結晶まで~", 増原 宏ら編 (共著) クバプロ (2009年2月), pp. 87-96.