



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | 超高速レーザー分光によるジアリールエテン誘導体の一光子及び多光子フォトクロミック反応の研究  |
| Author(s)    | 村上, 昌孝   |
| Citation     | 大阪大学, 2004, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/45042">https://hdl.handle.net/11094/45042</a>  |
| rights       |  |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | むら<br>村<br>上<br>喜<br>孝                               |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)   |
| 学位記番号      | 第 18834 号  |
| 学位授与年月日    | 平成16年3月25日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>基礎工学研究科化学系専攻                         |
| 学位論文名      | 超高速レーザー分光によるジアリールエテン誘導体の一光子及び多光子<br>フォトクロミック反応の研究    |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 宮坂 博<br>(副査)<br>教授 中戸 義禮 教授 戸部 義人 教授 伊藤 正 |

## 論文内容の要旨

光照射によって物質の色の変化する現象であるフォトクロミズムは、分子レベルでは光誘起の異性化反応に起因する。異性体間では吸収スペクトルのみならず分極率、双極子モーメント、酸化還元電位等の種々の物性が互いに異なる。すなわち、フォトクロミック分子系は光照射によって分子物性の変化を迅速に行うことが可能な系であり、この特性は光スイッチ、光メモリーなどのフォトニクスデバイスなどへの応用的な観点からも多くの興味を集めている。また電子励起状態において進行するフォトクロミック反応では、実際の化学結合の開裂や生成がフェムト秒からサブナノ秒の時間領域で進行する。光励起といった時間原点を持って進行する結合生成や開裂ダイナミクスに対して時間分解計測手法を応用して得られる知見は、単に光化学のみならず一般の化学反応過程の基礎的理解に対しても重要な詳細な情報を提供し得ると考えられる。

本研究では以上のような観点から、環開閉によりフォトクロミック反応を行うジアリールエテン分子誘導体を対象に、超短パルスレーザーを用いた時間分解分光測定を行い、その反応ダイナミクスを直接解明すると共に多光子吸収によって高位励起状態が生成した場合、効率の良いフォトクロミック反応が起こることを見出した。これらの結果を基に、フォトクロミック反応のダイナミクスとメカニズム、また電子状態選択的な反応制御法について研究を総括している。

まず1章では、フォトクロミズムの研究の歴史や本研究の位置づけを述べ、2章において本研究で開発した装置を含め測定法を述べた後、3章、4章において、フォトクロミック反応性の大きく異なる幾つかのジアリールエテン誘導体に対しピコ秒、フェムト秒の時間分解測定によって、①開環反応は基底状態への高速な無輻射失活と競争して10 psから30 psの時間領域において進行すること、②一方、閉環反応は数ピコ秒以内の超高速反応過程であることを述べている。また③開環反応収率の大きな系では、大振幅振動に帰属できるビート成分が励起状態の時間変化に観測されることを見出し、ダイナミクスの観点から結合開裂に対する分子運動のコヒーレンスの保持時間と開環反応性の相関を考察している。

更に開環反応においては、ピコ秒パルス照射により開環反応が大幅に(>50倍)に促進されることを見出し、レーザー光のパルス時間幅や励起光強度に依存した反応性の詳細な測定、またコンピューターシミュレーションによる定量的な解析を行い、この高効率の反応促進効果は、強い励起光強度条件において光吸収により生成した最低電子励起

状態 ( $S_1$ ) 分子が、更にもう一光子励起光を吸収し（逐次的二光子吸収）、大きな反応収率を有する高位電子励起状態を経由して閉環反応を行うとする機構によることを明らかにした。また、一光子で短波長励起した場合には効率の良い閉環反応は進行せず、同様のエネルギーに対応した可視光二光子励起の場合のみ効率の良い反応が進行することも見出し、単にエネルギーが多く注入されたために結合開裂が起こるのではなく、電子状態選択的に反応が進行することを明らかにした。

5章では、ジアリールエテン2、3、4量体の閉環反応ダイナミクスをピコ秒レーザー分光により測定し、閉環体の2種コンフォマー（P型とAP型）の内、閉環反応の起こらないP型励起状態から閉環反応性を持つAP型への励起エネルギー移動を直接的な測定によって明らかにし、このエネルギー移動過程が反応収量向上に大きく寄与することを示した。

最終章では、上記の結果を総括すると共に、多光子励起による電子状態選択反応制御法の応用的な利点についても言及している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、ジアリールエテン分子誘導体のフォトクロミック反応ダイナミクスの研究成果について述べたものである。超短パルスレーザーによる時間分解測定手法により、反応挙動と機構を直接解明するとともに、多光子吸収によって効率の良いフォトクロミック反応が起こることを見出している。これらの結果を総括し、フォトクロミック反応のダイナミクスとメカニズム、また電子状態選択的な反応制御法について述べている。

まずジアリールエテンのフォトクロミック反応に関し、閉環反応では基底状態への高速な無輻射失活過程が反応性を低下させる大きな要因として作用していること、更に、閉環反応速度定数自体も収量の低下とともに小さくなり、閉環体の  $S_1$  ポテンシャル上に存在する閉環体への反応エネルギー障壁も反応の進行を阻害することを実験的に示した。一方、閉環反応は、障壁を持たずに数ピコ秒以下で進行する超高速過程であることを明らかにしている。

また、閉環反応ではピコ秒パルス照射によって定常光照射の数10倍以上の反応促進が起こることを見出し、詳細な実験と解析を行い、強い光子場では逐次的な二光子吸収が効率的に進行し、大きな反応収率を有する高励起状態を経由して閉環反応を起こすことを明らかにした。更に、一光子吸収過程との比較を行い、高励起状態が示す大きな反応性はエネルギーの大きさではなく、電子状態の性質に強く依存することを示し、電子状態の選択により反応の制御が可能であることを示した。

ジアリールエテン多量体に対する励起状態ダイナミクスの検討により、閉環体の励起状態において非反応性のコンフォマーから反応可能な異性体への高効率な励起エネルギー移動が存在することを明らかにし、重合度の増加に伴い反応収量が増大することを定量的に解明した。

以上、本論文はジアリールエテン分子の一光子、多光子フォトクロミック反応ダイナミクスを明らかにし、反応性に寄与する電子状態の重要性を初めて指摘したものである。これらの結果はフォトクロミック反応の基礎的機構解明、分子設計に重要な知見を与えただけではなく、新たな反応制御法としても有用であり、学位論文として価値あるものと認められる。