The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超高速時間分解計測による有機フォトクロミック化合物の励起状態ダイナミクスの研究
Author(s)	石橋, 千英
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48855
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【82】

氏　　名	石　橋　千　英（いし　ばし　ゆき　ひで）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２２１２５　号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学　位　論　文　名	**超高速時間分解計測による有機フォトクロミック化合物の励起状態ダイナミクスの研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　宮坂　　博 （副査） 教　授　戸部　義人　　教　授　伊藤　　正　　教　授　松村　道雄 准教授　長澤　　裕

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は３種類の有機フォトクロミック化合物の励起状態ダイナミクスに関して超高速時間分解計測により得られた研究成果について述べたものである。特に、ジアリールエテン（DAE）、フルギド誘導体の一光子、多光子開環反応ダイナミクスを直接解明し、反応を支配する因子（電子励起状態、分子構造、反応に関与する分子運動）を中心に言及した。

以前の研究から分子の対称性の良い DAE では可視光二光子励起で高位励起状態を生成した場合には、効率の良い開環反応が進行するが、紫外一光子励起で同程度のエネルギーを持つ高位励起状態を生成した場合には、このような高効率開環反応が進行しないことが示されていた。本論文では、①分子の対称性の低い DAE やフルギド系を用いた場合にも、ピコ秒パルス光照射により開環反応収率が大幅に増大することを確認するとともに、②フルギド誘導体では紫外一光子励起で二光子励起と同程度のエネルギーを有する高位励起状態を生成した場合にも、開環反応が増大することを見出した。つまり、分子の対称性に起因した電子遷移に対する選択律によって基底状態からは遷移禁制の電子状態が反応促進に重要な役割を果たすことを示した。

媒体を固体系とした DAE に対して時間分解測定を展開し、反応機構を解明するとともに、溶液系と同様に可視二光子励起による効率の良い開環反応が固体系でも起こることを見出した。

10 種類程度の DAE の開環反応ダイナミクスを比較考察することにより、反応収率の増減に関わる分子構造（置換基）を明らかにした。更に剛直な芳香族基特有の反応の際の同旋的な分子運動を含む大振幅振動が開環反応速度や反応性の増大に重要な役割を果たすことが示唆されることを見出した。

結合様式が DAE と異なるヘキサアリールビイミダゾール（HABI）は 80 fs 以内に生成物であるラジカル対を生成することを見出した。この超高速な光開裂反応は、DAE やフルギド誘導体では観測されておらず、HABI 類特有の現象であることを示した。

以上、「分子構造」、「励起状態における分子運動」、「反応促進に関わる電子状態」の三つの観点から総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超短パルスレーザー時間分解測定手法により、フルギドやジアリールエテンなど環開閉型有機フォトクロミック分子系の反応ダイナミクスについて述べたものである。

まずフルギド類のフォトクロミック反応に関し、一光子反応が数 ps 以内に進行する超高速過程であることを実験的に直接示すとともに、高速開環反応と競争する無輻射失活過程が反応収率を実質的に決定することを明らかにしている。また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開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単なる励起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。更にジアリールエテン誘導体との反応挙動の比較を行い、これら 6π電子系の有機フォトクロミック分子系では、一般的に多光子吸収によって効率の良いフォトクロミック開環反応が進行することを見出した。この電子状態に依存した反応の選択性について、対称性の異なる種々のジアリールエテン誘導体を用いた詳細な研究を行い、主に禁制遷移の分子吸光係数、許容吸収帯の遷移強度、電子状態間の内部転換の速度の観点から考察を行い、反応選択性の高い分子設計への指針を提案している。また、ジアリールエテンの閉環体励起状態の減衰には分子内振動に帰属できるビート信号が観測されることを見出し、この信号の周波数が反応に強く関与する分子内大振幅振動に帰属できることを実験的に示すとともに、この振動成分が反応の前指数因子を増大させ、反応速度定数、反応収量の向上に大きく寄与することを示している。

以上、本論文はフルギドやジアリールエテン分子の一光子、多光子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や分子内振動を直接的に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。