

超短パルスレーザーによる凝縮相分子系の多重光子応答過程の研究

(阪大院基礎工) ○宮坂 博

Studies on Multiple-Photon Responses of Molecules in Condensed Phase by Ultrashort Pulsed Lasers

(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Hiroshi Miyasaka

Molecules in electronically excited states play important roles in light energy conversion, artificial and natural photosyntheses, and many photo-functional processes. Reactions of excited state molecules start by the light irradiation as a time origin and, accordingly, detailed dynamics and mechanism can be directly elucidated by time-resolved measurements in principle. Information obtained from these studies can lead to the acquisition of rational principles for the design of advanced systems and the progress of basic chemical reaction theories. From these viewpoints, we have developed time-resolved detection methods using ultrashort pulsed lasers and applied these to the elucidation of elementary photochemical reactions as well as mechanisms of photo-functions in molecular systems. On the basis of these results, we have explored new responses induced by multiphoton absorption and multiple excitation, many of which are beyond the restriction of “one-photon, one-response of one-molecule in the lowest excited state”. In this lecture, some of our results relating to above subjects will be introduced.

Keywords : Photochemistry; Ultrafast Phenomena; Time-resolved Detection; Multiple Excitation; Multiphoton Absorption

電子励起状態分子は、光エネルギー変換や人工および天然光合成など、多くの光機能発現過程において中心的かつ重要な役割を果たしている。電子励起状態分子の反応は光照射を時間原点として進行するため、その詳細なダイナミクスやメカニズムを時間分解測定により直接的に解明できる場合も多い。これらの測定から得られる知見は、より優れた光応答分子系の合理的設計指針の獲得、一般の反応のモデル系として基礎的な化学反応論の発展などにも寄与する。我々は上記の観点から、超短パルスレーザーを光源とする計測手法や装置を開発応用し、主に凝縮相分子系を対象に詳細な光反応のダイナミクス、メカニズムに関わる研究を展開するとともに、これらの知見に基づき、パルスレーザーを積極的に利用した多光子吸収、多重励起の手法を応用して、凝縮相における高位電子励起状態を中心とした新たな光応答・反応過程の開拓に関わる研究を行ってきた。ここでは、これらの研究結果のいくつかを紹介する。

1. 凝縮相における光化学反応・光機能発現過程の直接的解明

時間分解測定による研究の一例として、有機固体系の光電導初期過程の解明と応用に関する結果を示す。芳香族化合物を含む固体系には、ゲスト電子受容体分子Aと芳香族分子（あるいは基）Dの間の光誘起電荷分離によるイオン対生成と、続く芳香族分子間のカチオン状態の電荷シフトによるホッピング光電導を示すものが多い。この電導初期過程では光誘起電荷分離の後、イオン対の対内再結合と競争するカチオンの電荷シフト反応 ($A^+D^+DD \cdots \rightarrow A^+DD^+DD \cdots$) によりキャリアが生成する。この過程はクーロン引力に逆らう吸熱過程であるにもかかわらず、実際の系では高効率に進行する。我々は、この過程には電子移動反応に対する従来の速度のエネルギーギャップ依存性による制限を超える重要な因子が存在すると考え、同種 D 間の電荷シ

フト過程の選択的検出を可能とする手法として過渡吸収二色性検出を考案・応用し、フェムト秒からマイクロ秒に至るダイナミクスを測定した。その結果、電荷分離後100 fsから数psで進行するカチオンの非局在化過程により実効的な対間クーロン引力の軽減、電子移動反応の再配向エネルギーの低下が起こり、その後、数100 psから数 nsと高速に電荷シフトが可能となることが明らかとなった。さらにこれらの知見に基づき、芳香族高分子を用いて電荷シフトによる対間距離の増大とカチオン状態の捕捉が可能な不均一吸着系試料を作製し、定常光照射、室温においても8時間以上生存する電荷分離状態を実現した。これらの結果から、電子移動反応における従来のエネルギーギャップ依存性の制限を超える分子系の構築と機構を示すことができた。過渡二色性測定による同種分子間の特定電子状態移動過程の検出は我々の報告以降、国際的にも同種分子間の励起移動等の超高速直接検出に有効な手法として利用されている。

2. 多光子・多重励起によるイオン化とその応用

紫外レーザーによる2光子励起を用いて、凝縮系におけるイオン化レベルと同程度のエネルギーにある高位励起状態の反応挙動を詳細に決定し、液相におけるイオン化と再結合による励起状態の生成過程、溶媒和電子生成過程などのダイナミクスを明らかにした。これらの知見を基に、逐次2光子励起を用いて溶質分子の選択的な高位励起状態を生成し、イオン化直後の電子を超高速 (<100 fs) に捕捉することで、最低励起一重項状態より高エネルギーかつ数マイクロ秒以上の長寿命電荷分離状態が生成されることを示した。これにより、Zスキームとは異なる方法でも、高エネルギーかつ再結合の抑制された長寿命電荷分離状態が実現可能であることを実証した。

3. 多光子・多重励起による異性化反応と新規光機能への展開

フォトクロミック材料の典型例として知られる、光誘起 6π 電子系環開閉異性化反応を示すジアリールエテンやフルギド誘導体の光異性化反応の研究において、逐次2光子吸収により生成した高位励起状態から50から90%程度の高い収量で開環異性化が進行すること、一方、紫外1光子吸収ではこのような反応の増強は起こらないことを見出した。この2光子選択反応の機構解明のため、多くの誘導体の2光子反応挙動を測定するとともに、フェムト秒2波長2パルス励起による反応収率測定法を開発し適用した。その結果、高効率で反応が進行する高位電子励起状態も基本的には軌道対称性に基づきその反応挙動が理解できることを示した。また誘導放出を利用した反応の抑制も行い、高度な反応制御をも可能とした。更に非共鳴多光子吸収による異性化反応にも研究を展開し、禁制電子励起状態からの新たな反応経路を見出すとともに、近赤外 1.28 μm フェムト秒レーザー光による非共鳴1波長2光子及び3光子吸収を用いた環開閉の双方向反応制御を実現した。これらの研究結果はKasha則を超克する光応答の実現に対する基礎的指針としての意義に加え、閾値光応答機能分子系、非破壊的光読み出しと光消去可能な分子光メモリー材料、レーザー光強度分布を用いた1波長着脱色空間パターンニングなどの機能展開にも重要な視点を与えることができた。

これらの研究結果の一部は、以下の解説に示した。

- [1] H. Miyasaka, H. Sotome, S. Ito, in *Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates*, pp. 3-28, Eds. H. Miyasaka, K. Matsuda, J. Abe, Tsuyoshi Kawai, Springer (2020).
- [2] 宮坂 博, 五月女 光, *光化学*, 52 (2021), 46-53.