フェムト秒ダブルパルス励起によるジアリールエテンナノ粒子の 開環反応増大

(愛媛大院理工¹・阪市大院工²) ○松本 慎太郎¹・石橋 千英¹・北川 大地²・小畠 誠也²・朝日 剛¹

Amplification of ring-opening reaction in diarylethene nanoparticles by femtosecond double-pulse excitation. (¹Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, ²Graduate School of Engineering, Osaka City University) OMatsumoto Shintaro, ¹ Ishibashi Yukihide, ¹ Kitagawa Daichi, ² Kobatake Seiya, ² and Asahi Tsuyoshi, ¹

To clarify the mechanism of the amplified ring-opening reaction in diarylethene nanoparticles induced by nanosecond pulse laser excitation, [1] we examined fs double-pulse excitation effects on the ring-opening reaction for a diarylethene derivative (**PT**, Figure 1a). As shown Figure 1b, the reaction yield increased with the time interval of two fs pulses (each energy: $2.5~\mu J$) from 0 ps to 10 ps. The result supports that ultrafast heating of the nanoparticle via the nonradiative deactivation of the excited **PT** molecules (the lifetime of 3 ps) is important in the enhancement of the cycloreversion reaction yield by intense nanosecond pulse laser excitation.

Keywords: Femtosecond double-pulse excitation; Multi-photon and multi-molecule reaction; Diarylethene nanocolloids; Excited-state dynamics

我々は、ジアリールエテンナノ粒子をナノ秒パルスレーザー励起すると開環反応収率が励起光強度に対して非線形に増大することを報告し、その機構としてレーザー加熱と光反応の協同効果を提案してきた[11]。本研究では、この機構を確かめるため、ジアリールエテン誘導体(PT , Figure 1a)ナノ粒子コロイド(粒径 110 nm)を再沈殿法により作製し、フェムト秒ダブルパルス照射による光開環反応収率を調べた。

エネルギー2.5 μ J の 2 つのフェムト秒パルス (波長 400 nm, パルス幅 150 fs FWHM, 繰り返し周波数 1 kHz) の時間間隔を $0\sim50$ ps の範囲で変えながら 1 秒間照射したときの開環体変換率を Figure 1b に示す。時間間隔 0 ps での変換率は強度 5.0 μ J のシングルパルス励起の値と一致した。変換率は時間間隔 10 ps にかけて増大し、その後 50 ps まで一定値となった。この変換率増大が観測された時間スケールは、PT(c)の励起状態の寿命とよく一致した。このことから、1 つ目の励起パルスで生成した励起状態分子の無輻射失活によりナノ粒子中で局所加熱が起こり、その状態で 2 つ目の励起パルスによって開環反応の変換率増大が起こったためであると考えられる。以上の結果は、超高速レーザー加熱と光反応の協同効果の重要性を強く支持するものである。 [1]Y. Ishibashi et al, *Chem. Commun.* 2020, 56, 7088-7091.

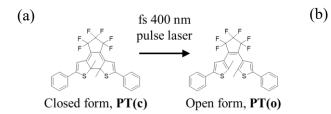
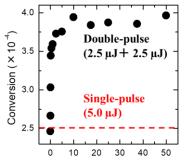


Figure 1. (a) Photochromism of diarylethene derivative, **PT**. (b) Correlation between the conversion and the time interval of two excitation pulses. Dot line represents the conversion under the single-pulse excitation at the pulse energy of $5.0 \mu J$.



Time interval of two excitation pulses / ps