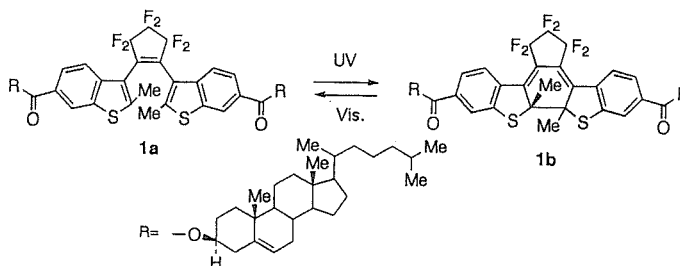


龍谷大理工
CREST・九大院工○内田欣吾・川居裕司
入江正浩

【目的】光により可逆的に異性化反応するジアリールエテンにコレステロール置換基を導入した。この誘導体を、液晶にドーブし、照射により相変化を誘起させることを試みた。

【実験および結果】ベンゾチオフェンをアリール基とするジアリールエテンの6, 6'-位にカルボン酸基を導入し、これにコレステロールを脱水縮合によりエステル結合を生成させて導入した。このようにして合成したジアリールエテン 1a のヘキサン溶液に紫外光を照射すると 1b に由来する紫色に着色し、可視光で元の無色の 1a を再生するフォトクロミズムを示した。この化合物を代表的なネマチック液晶である 4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl (K-15) に 2 wt% 導入すると、液晶はコレステリック相に特徴的なフィンガーパターンを示した。これに紫外光を照射すると、フィンガーパターンは壊れネマチック相になった。さらに可視光を照射すると元のコレステリック相を再生した。このサイクルを 50 回繰り返しても液晶相変化は、再現性良く観察された。



【文献】 1) K. Uchida, Y. Kawai, Y. Shimizu, V. Vill, M. Irie, *Chem. Lett.*, 2000, 654.

阪大院基礎工 ○宮坂 博、 京都工繊大 村上 昌孝、永田康史、板谷 明
九大院工 入江 正浩

【目的】フォトクロミック化合物を実際に光メモリーのようなデバイスに利用するためには、(1) 両異性体の熱的安定性、(2) 高い繰り返し耐久性、(3) 高速応答性、(4) 高感度、(5) 非破壊読み出しが可能、などの条件が要求される。フォトクロミック反応は、有限の励起状態寿命の間に種々の過程と競争して進行する。したがって本質的に異性化反応速度の大きい系（高速応答性）は、反応率も大きく（高感度）、結果的に副反応を抑制できる（高耐久性）といった主要な条件を満足する。一方 (4) の高感度性と矛盾せずに (5) の非破壊読み出しを行うためには、反応の進行を抑制あるいは促進する何らかの外部条件が必要となる。我々はパルスレーザーの高輝度性を利用し効果的に多光子吸収過程を起させた場合、定常光照射では 1% 程度と低い反応収量しか持たないジアリールエテンでも、効率良く（70%以上）開環反応を進行できることを示した。この結果は光非破壊読み出し法の一つとして利用できる可能性を持つと考えられる。今回は他のジアリールエテン誘導体に対して、多光子過程による反応促進過程を検討し一般性を確認した。

【方法】励起にはピコ秒レーザー（532nm、パルス幅 15ps、出力 0.5-2mJ/pulse）及びフェムト秒レーザー（540-610nm、パルス幅 150fs、出力 3-10μJ/pulse）を用い、過渡吸収分光法を用いダイナミクスを検討した。

【結果と考察】 BT は Fig.1 に示すフォトクロミック反応を行う。可視光照射による開環反応を検討した結果を述べる。Fig.2 は閉環体 BT をピコ秒 532 nm レーザー光で励起し、励起後 30 ps での過渡吸収スペクトルに与える励起光強度依存性を示したものである。513 nm での過渡吸収度は閉環体基底状態分子のブリーチング、また 713 nm は S_1 状態分子の吸収に対応する。励起光強度が弱い場合には、 S_1 状態の吸収は励起光強度の増加とともに増大するが、さらに励起光強度が増加すると減少を示す。一方、基底状態分子のブリーチングは励起光強度の増加に伴い、単調な増加を示しており、高い励起光強度での S_1 状態の減少は基底状態への失活によるものではないことがわかる。閉環反応が終了した励起後 120 ps での励起光強度依存性も検討した結果、 $S_0+h\nu \rightarrow S_1$ 、 $S_1+h\nu \rightarrow S_n \rightarrow$ 開環体といった多光子吸収過程が、開環反応に含まれることがわかった。以前報告したフェニルチオフェン環を持つジアリールエテンと同様に、このベンゾチオフェン環を持つ分子系でも多光子吸収による反応促進が観測された。他のジアリールエテン化合物においても、このような過程が観測されており、程度の差はあるもののジアリールエテン系の化合物では、このようなゲート機能を持つと考えられる。その他、開環反応やフェムト秒レーザーによる照射の結果を含め発表を行う。

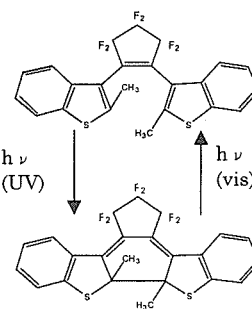


Fig.1 Photochromic reaction processes of BT.

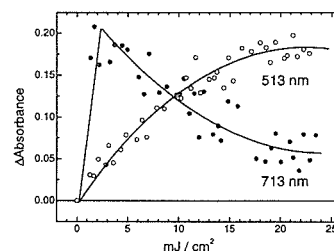


Fig.2 Excitation intensity effect of Δ Absorbance of BT in n-hexane, observed at 30 ps after the excitation with a picosecond 532 nm laser pulse.