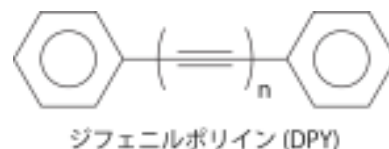


光検出光音響法を用いたジフェニルアセチレンの励起状態の探究

(東工大院・理工*、青学大・理工**) ○岡部 清貴*、鈴木 正**、磯崎 輔**、市村 禎二郎*

【緒言】

非線形光学物質は超高速光学応答性を示すことから、光学素子として光エレクトロニクスに用いられている。近年では、多光子吸収による光学素子が注目を集めている。そこで、多光子吸収強度を定量的かつエネルギー高分解能で観測する手法が求められている。ジフェニルポリイン(DPY)は D_{2h} 点群に属し、2光子吸収を示す分子の一つである。



光検出光音響(OPPAS)法は励起状態からの無放射失活による音響波を検出光のゆらぎとして観測する分光法である。本研究では、OPPAS法を用いて、DPYのうち最も基本的な分子であるジフェニルアセチレン(DPA; $n=1$)の2光子吸収スペクトルを測定し、1光子吸収遷移では禁制遷移となる励起状態の情報を得ることを目的とした。

【実験】

2光子吸収スペクトル測定には、励起光源として Nd^{3+} :YAG レーザーの3倍波(355nm)で励起した光パラメトリック発振(OPO)レーザーを用いた。励起光照射により生じた音響波は He-Ne レーザーを検出光として用いて検出した。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】

DPA のヘキサン溶液に 570 nm のレーザー光を照射したところ信号が得られた(図 1)。この OPAS 信号(U_{OPAS})のレーザー光強度依存性を調べたところ図 2 のような非線形の関係が得られた。OPAS 信号はレーザー光強度の 2 乗に比例することから、今回測定した信号は DPA の 2 光子吸収によって生じた励起状態によるものである。レーザー光の波長を掃引しながら OPAS 信号を観測することによって DPA の 2 光子吸収スペクトルの測定を行った(図 3)。17150 cm^{-1} と 17550 cm^{-1} に弱い吸収ピークが観測された。1 光子吸収スペクトル(図 4)との比較から、1 光子許容最低励起状態(1^1B_{1u} ; 33784 cm^{-1})と 2 光子許容最低励起状態(34300 cm^{-1})はエネルギー的に非常に近いことが分かった。

平田らはヘキサン溶液中の過渡吸収スペクトルを報告している^[1]。スペクトル変化から DPA は $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ という緩和過程を経ていることが明らかとなった。また、奥山らは超音速ジェット中で DPA の電子励起状態について報告している^[2]。DPA の 2 光子許容最低励起状態のエネルギーは 34960 cm^{-1} で、1 光子許容最低励起状態のエネルギー 35248 cm^{-1} よりも低いと報告している。これらの結果から DPA の 2 光子許容最低励起状態は 1 光子許容最低励起状態よりもエネルギー的に低い位置にあると考えられてきた。

しかし、今回我々の実験からヘキサン溶液中の DPA の 1 光子許容最低励起状態と 2 光子許容最低励起状態はほぼ等エネルギー的な位置に存在しているということが初めて明らかとなった。今回測定した 1 光子吸収スペクトルと 2 光子吸収スペクトルのエネルギー、および 2 光子吸収スペクトルの遷移強度について、過去に報告されている計算結果^[3]と比較したところほぼ一致することが分かった。このことから 17150 cm^{-1} のピークは 2 光子許容な 1^1B_{3g} 状態のオリジンバンド、

17550 cm^{-1} (0+800 cm^{-1})のピークは 1 光子吸収スペクトルにもあらわれるベンゼン環の伸縮振動と帰属した。また、20000 cm^{-1} 付近の強い吸収帯は $S_0(1^1A_g) \rightarrow 2^1A_g$ によるものと考えられる。

OPPAS 法を用いることによって液相中で DPA の S_1 状態への 2 光子遷移に起因するスペクトルを観測することに成功した。OPPAS 法は 2 光子吸収測定に極めて有用な手段であり、非常に遷移確率の低い状態を検出することができる高感度な分光法であることが明らかとなった。DPA の電子状態、及び、振動構造について詳細な帰属を行った結果を報告する。

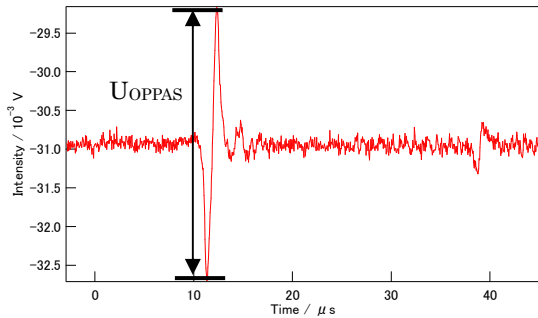


図 1. DPA の OPPAS 信号

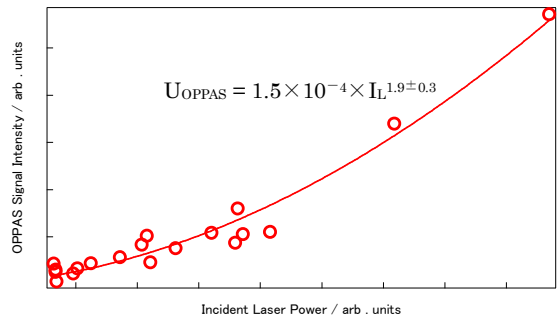


図 2. OPPAS 信号のレーザー光強度(I_L)依存性

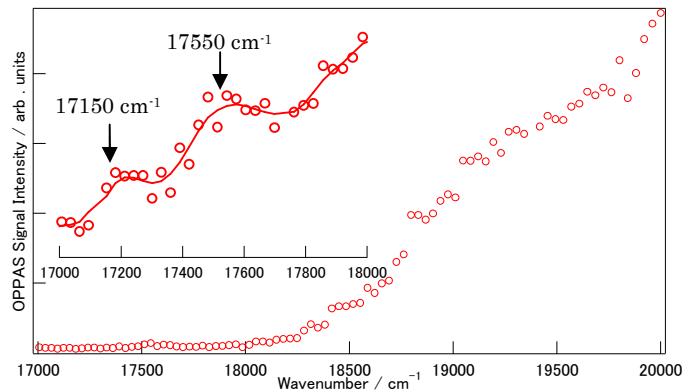


図 3. DPA の 2 光子吸収スペクトル

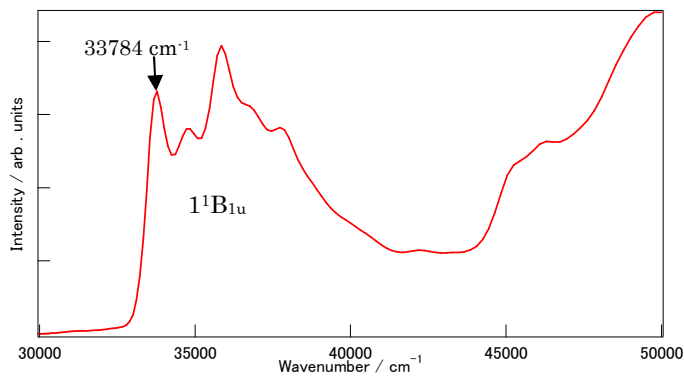


図 4. DPA の 1 光子吸収スペクトル

【参考文献】

- [1]. Yoshinori Hirata, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999,72,1647-1664
- [2]. K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito, and N. Mikami, J. Phys. Chem., 1984, 88 (9)
- [3]. Camilla Fenante, Uwe Kensy, and Bernhard Dick, J. Phys. Chem. 1993,97, 13457-13463