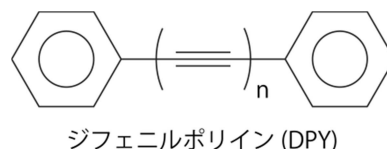


光検出光音響法を用いたジフェニルポリインの 二光子吸収スペクトルと電子状態

(青学大・理工) ○ 鈴木 正、磯崎 輔

E-mail: suzuki@chem.aoyama.ac.jp

【序】 一次元の共役 π 電子系を持つ基礎的な不飽和炭化水素であるポリインは、分子ワイヤーや非線形超高速応答光学材料として注目されているが、その反応性の高さから励起状態における知見が少ない。ジフェニルポリイン (DPY) は D_{2h} 点群に属する対称性の良い分子であり、その励起状態について多くの議論がされてきた [1–3]。しかし、DPY の励起状態からのケイ光量子収率は極めて小さいため、その励起状態についての知見は少なく、その電子状態について未だ議論が続いている。本研究では、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光検出光音響 (OPPAS) 法を用いて、ジフェニルアセチレン (DPA)、4-Cl-ジフェニルアセチレン (Cl-DPA)、ジフェニルブタジイン (DPB) の 2 光子吸収スペクトルを測定することに成功したので報告する。励起状態の情報を得るとともに遷移確率についても議論する。



【実験】 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光検出光音響 (OPPAS) 分光法を用いて、二光子吸収スペクトルを測定した。励起光源として $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの 3 倍波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。

【結果と考察】 DPA のヘキサン溶液に 580 nm のレーザー光を照射したところ、0.6 μs 後に音響信号が観測された (Fig. 1)。これは、励起レーザー光照射によって生成した励起 DPA 分子の無放射失活によって発生した音響波による OPPAS 信号である。次に OPPAS 信号強度 (U_{OPPAS}) のレーザー光強度依存性を調べた (Fig. 2)。OPPAS 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の緩和にともなう信号であると結論される。

次に、レーザー光の波長を掃引しながら OPPAS

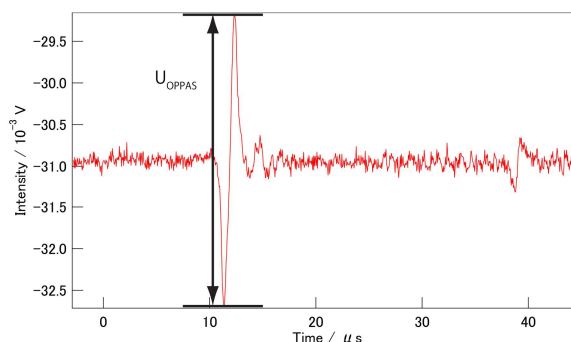


Fig. 1 OPPAS signal of DPA in hexane.

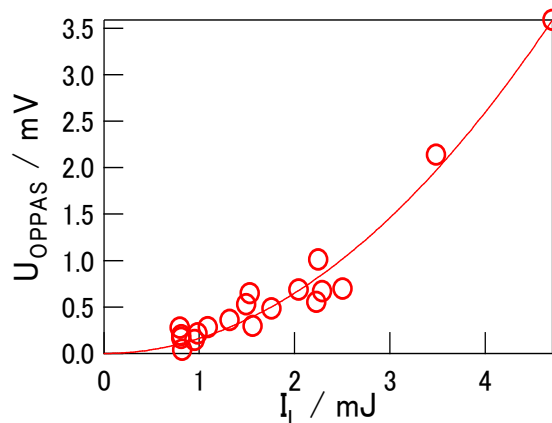


Fig. 2 Laser power dependence of OPPAS signal of DPA.

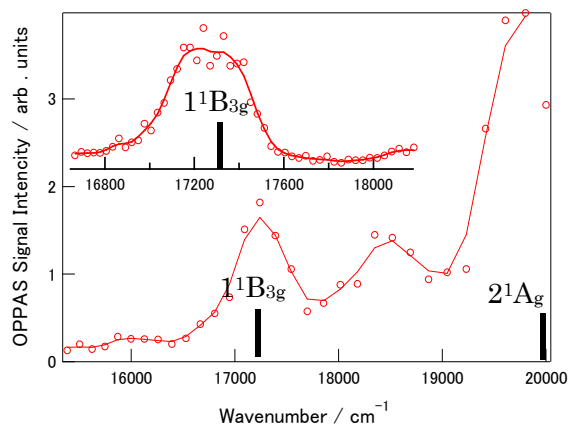


Fig. 3 Two photon absorption spectrum of DPA in hexane.

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 (Fig. 3)。17240 cm^{-1} および $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが観測された。吸収スペクトルとの比較から、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 (1^1B_{3g} ; 34480 cm^{-1}) は、エネルギー的に非常に近いことが明らかとなった。

平田は、超高速分光法を用いてDPAの過渡吸収スペクトルを報告している [2]。DPAは1光子遷移が許容な S_2 状態から、ダークな(1光子遷移で見えない)状態 S_1 を経て項間交差し、 T_1 状態へと変化すると考察した。このダークな状態こそが2光子許容な状態であり、1光子許容な状態よりも低いエネルギー位置に存在すると解釈された。また、奥山らは超音速ジェット中でDPAのLIFスペクトルを報告している [3]。DPAの2光子許容最低励起状態のエネルギーは 34960 cm^{-1} にあり、1光子許容最低励起状態のエネルギー (35248 cm^{-1}) よりも低い位置にあることを報告している。しかし、我々の実験結果から、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。また、今回測定した1光子遷移と2光子遷移エネルギー、および2光子遷移強度を量子化学計算の結果と比較したところ、報告値と良い一致を示すことが分かった。以上より、17240 cm^{-1} のピークは2光子許容遷移である 1^1B_{3g} 状態のオリジンバンドと帰属した。また、20000 cm^{-1} 付近の吸収帯は $2^1A_g \leftarrow S_0 (1^1A_g)$ によるものと結論した。

また、Cl-DPA および DPB についても同様にして2光子吸収スペクトルの測定および遷移強度の見積もりを行った。これらDPYの電子状態について議論する。

【参考文献】

- [1] Nagano, Y.; Ikoma, T.; Akiyama, K.; Kubota, S.T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14103.
- [2] Hirata, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1647.
- [3] Okuyama, K.; Hasegawa, T.; Ito, M.; Mikami, N. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1711.