

光検出光音響分光法を用いた高感度二光子吸収計測 (青山学院大・理工) ○磯崎 輔, 鈴木 正

Development of a highly sensitive two-photon absorption measurement system using optical-probing photoacoustic spectroscopy (Aoyama Gakuin University) Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

二光子吸収過程は光励起が起こる際の空間分解能が高く、強い二光子吸収を示す分子は三次元光メモリ、蛍光顕微鏡、光線力学療法、光制限素子などへの応用が期待されている。高効率二光子吸収材料の開発と機能解明の研究が広く行われているが、二光子吸収材料の構造機能相関は十分に解明されていない。二光子吸収測定には直接吸収法と蛍光法がよく用いられるが、それぞれ、検出感度が低い、低蛍光量子収率の分子には適用できないという問題がある。本研究では、光熱分光法のひとつである光検出光音響分光 (OPPAS) 法を用いて、高感度二光子吸収計測のための装置開発を試みた。これらの最近の成果について報告する。

Fig. 1 に OPPAS 法の実験装置図を示す。OPPAS 法は、励起状態からの無放射失活により発生した音響波を光によって検出する手法であり、検出感度が極めて高く、無蛍光性の分子にも適用可能な手法である。Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波励起の OPO レーザーを励起光源として用いた。レーザー光を集光して試料分子に照射することで音響波が発生する。音響波は試料溶液中を伝播し、OPO レーザーと平行に配置した He-Ne レーザーに到達すると、その光が屈折する。ピンホールを通過する He-Ne レーザー光強度を光電子増倍管で検出し、時間に対する光強度変化を測定した。信号の振幅強度 U_{OPPAS} を各励起波長に対してプロットし、二光子吸収スペクトルを得た。また、分極連続体モデルにより、溶媒和を考慮した量子化学計算 (PCM/TD-B3LYP) も行った。

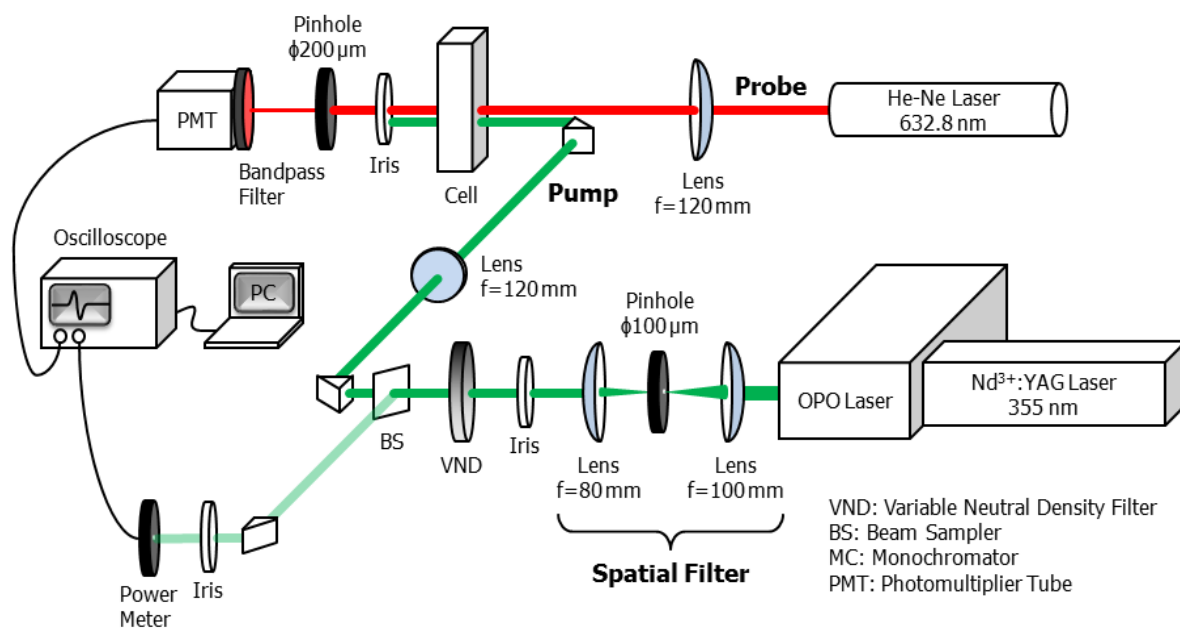


Fig. 1 Experimental setup for the OPPAS measurement.

(i) ジフェニルポリイン類

ジフェニルポリインは直鎖 π 共役系をもち、二光子吸収材料の構成要素として用いられる。その対称性の高さ (D_{2h} 点群) ゆえに分光学的興味から多くの研究が行われてきたが、二光子遷移許容な電子状態である *gerade* 状態については不明な点が多い。二光子吸収材料の開発において合理的な分子設計を行うためには、基本骨格となるジフェニルポリインの *gerade* 状態の電子構造の解明が必要である。ジフェニルアセチレン (DPA) のヘキサン溶液に 500 nm のレーザー光を照射したところ、OPPAS 信号が観測された (Fig. 2)。OPPAS 信号の振幅強度はレーザー光強

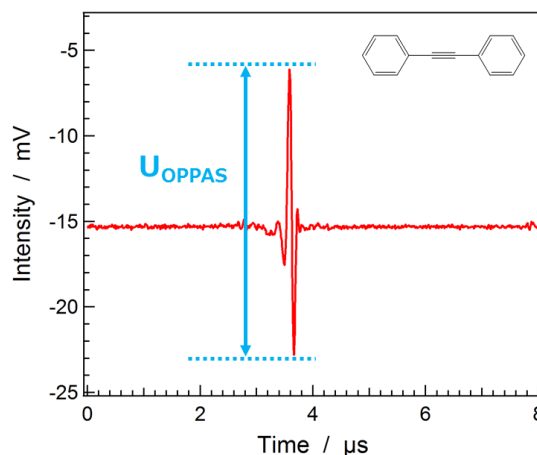


Fig. 2 Temporal profile of OPPAS signal for DPA in *n*-hexane excited at 500 nm. The prompt photoacoustic signal amplitude is defined as U_{OPPAS} .

度の二乗に比例した。すなわち、OPPAS 信号は二光子吸収過程に由来し、一光子禁制電子状態である *gerade* 状態への遷移を観測することに成功した。レーザー光の波長を掃引して、DPA とジフェニルブタジイン (DPB) の二光子吸収スペクトルの測定を行った。DPA, DPB いずれも極大吸収は 470 nm 付近に観測された。量子化学計算との比較から、この吸収は $^1A_g \leftarrow ^1A_g$ 遷移と帰属された。DPA, DPB の二光子許容最低励起状態は 1^1B_{3g} と帰属され、一光子許容最低励起状態 1^1B_{1u} よりもエネルギー的に高いことが明らかになった。また、OPPAS 信号強度から、DPB の二光子吸収断面積は DPA に比べ数十倍程度大きいことが明らかとなった。

(ii) 置換核酸塩基

光線力学療法 (PDT) は、光感受性物質の腫瘍組織への特異的な集積性と、光増感反応により生成した一重項酸素の強い細胞破壊効果を利用した治療法である。チオプリン系薬剤はプロドラッグとして広く利用されており、これらは代謝によりチオグアニンヌクレオチドを生成して、腫瘍細胞の DNA 内に取り込まれる。6-チオグアノシン (6-TGuo) を取り込んだ腫瘍細胞は、UVA (320-400 nm) 光照射によりアポトーシスを起こすことが知られている。この効果を PDT へ応用するためには、皮下組織への光の浸透性を考慮し、より長波長の光で多光子励起することが望ましい。6-TGuo 水溶液 (2.1 mM) に 600 nm のレーザー光を照射したところ、OPPAS 信号が観測された (Fig. 3)。6-TGuo は可視領域に吸収はなく、信号は多光子吸収に起因する。OPPAS 信号強度のレーザー光強度依存性を測定したところ、多光子吸収は 3 光子による過程であることがわかった。スペクトルを測定したところ、600 nm 付近に極大をもつブロードな吸収が観測された。

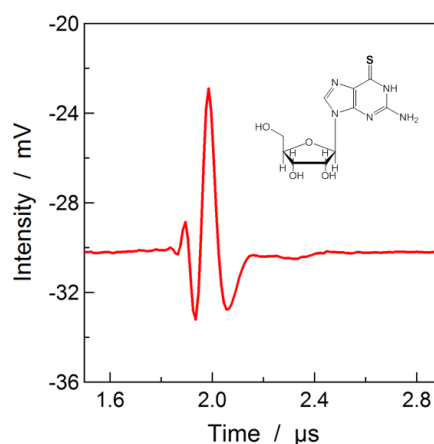


Fig. 3 Temporal profile of OPPAS signal for 2.1 mM 6-TGuo in water excited at 600 nm.