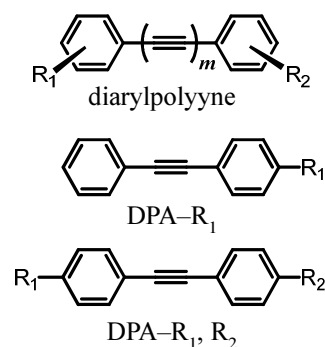


光検出光音響分光法を用いた
ジアリアルポリン類の高感度二光子吸収計測
(青山学院大理工) ○磯崎 輔, 木下 翔, 武内 亮, 鈴木 正

**Highly sensitive two-photon absorption measurement of diarylpolyynes
using optical-probing photoacoustic spectroscopy**

(Aoyama Gakuin Univ.) **Tasuku Isozaki, Sho Kinoshita, Ryo Takeuchi, Tadashi Suzuki**

【序】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、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。ジアリアルポリンは直鎖 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。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、基本骨格となるジアリアルポリンの二光子許容電子状態の解明が重要である。また、材料の光学特性の多様化という観点からは、置換基の種類により二光子吸収波長、二光子吸収断面積がどのように変化するかということも興味深い。これまでに、いくつかのジアリアルポリンについて、光



検出光音響 (OPPAS) 法を用いて二光子吸収スペクトルの測定を行ってきた。¹⁻⁴ その結果、

(i) 三重結合鎖の伸長に対して二光子吸収断面積が増大、(ii) 4 位に置換基を導入した場合、二光子吸収断面積が最も増大することが明らかとなった。本研究では、二光子吸収特性に対する置換基効果を明らかにすることを目的として、ジフェニルアセチレン (DPA) の 4 位もしくは 4,4' 位に置換基を導入したジアリアルアセチレン (DPA-R₁; DPA-R₁, R₂) を合成し、OPPAS 法により二光子吸収スペクトルを測定した。

【実験】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。試料分子の光吸収により生じた音響波を He-Ne レーザーを用いて検出した。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、熱のアクションスペクトルを得た。

【結果及び考察】可視光励起による DPA-R₁ の熱のアクションスペクトルを **Fig. 1** に示す。いくつかの波長において OPPAS 信号強度 U_{OPPAS} のレーザー光強度依存性を調べたところ、観測された信号は主に二光子吸収に由来することがわかった。いずれの分子も 237 nm (励起波長: 474 nm) 付近に吸収ピークが観測された。237 nm における信号強度は、置換基の種類によって大きく異なり、強い電子供与性、電子求引性の置換基を有する DPA-R₁ では信号強度が増大した (**Fig. 2**)。信号強度は二光子吸収断面積に比例するため、これらの分子では二光子吸収断面積が増大していると考えられる。

分子の始状態を g 、一光子許容の中間状態を k 、終状態を f とすると、換算プランク定数 \hbar 、光速 c 、屈折率 n 、離調エネルギー ΔE (一光子許容状態 k と二光子吸収における仮想準位とのエネルギー差)、遷移双極子モーメント M 、電子遷移前後の永久双極子モーメント差 $\Delta\mu$ 、緩

和定数 Γ を用いて、二光子吸収断面積は次の式で表される。⁵

$$\sigma_{gf}^{(2)} = \frac{4\pi^2}{5\hbar c^2 n^2} \left[\frac{|M_{gk}|^2 |M_{kf}|^2}{\Delta E^2} + 4|\Delta\mu_{gf}|^2 |M_{gf}|^2 \right] \frac{1}{\Gamma_{gf}}$$

中心反転対称性を持たない DPA-R₁ の場合、 $\Delta\mu_{gf}$ が値をもち、第二項が二光子吸収断面積の増大に寄与すると考えられる。 $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} を量子化学計算によって見積もった。観測された U_{OPPAs} の大小は $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} によってよく表され、強い電子供与性、電子求引性の置換基を有する DPA-R₁ では $|\Delta\mu_{gf}|^2 |M_{gf}|^2$ が大きな値となった。つまり、二光子吸収断面積の増大には $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} の寄与が支配的であることがわかった。このことは、基底、励起状態双方において、置換基の電子供与性、電子求引性を考慮することが重要であると明確に示している。発表では、4,4' 位に置換基を有する DPA-R₁, R₂ の二光子吸収特性についても議論する。

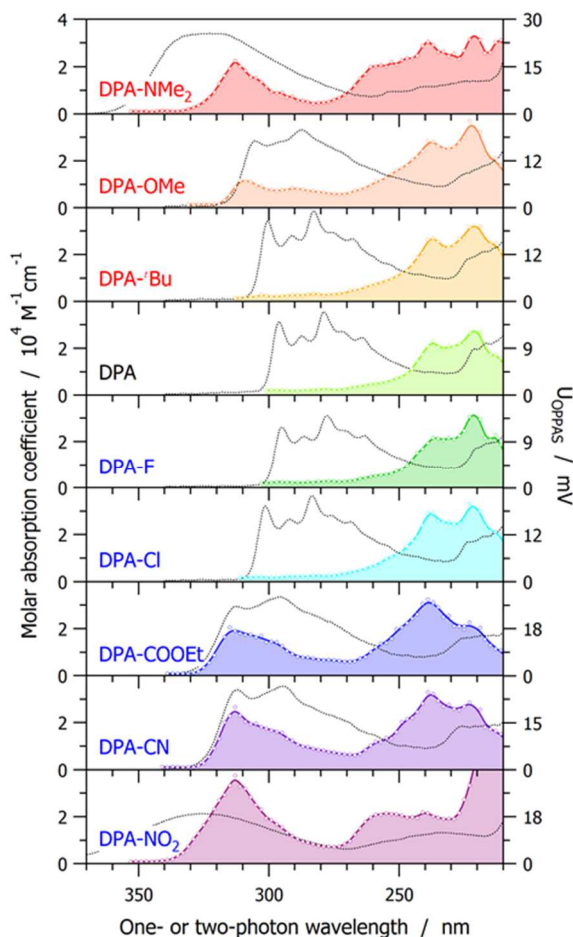


Fig. 1 One- and Two-photon absorption spectra of DPA-R₁ in methanol. Black broken lines and colored open circles denote the one- and two-photon absorption spectra, respectively. Wavelength for the two-photon absorption spectra is drawn by half of the excitation spectra. Two-photon absorption spectra are measured for 20-mM solutions, except for 10-mM DPA-NMe₂ and DPA-NO₂.

- [1] 磯崎 他, 光化学討論会 3A12, **2012**, 東京.
- [2] 磯崎 他, 光化学討論会 3P002, **2013**, 松山.
- [3] 磯崎 他, 光化学討論会 1A14, **2014**, 札幌.
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Int. J. Thermophys.*, **2012**, 33, 2046.
- [5] K. Kamada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 11469.

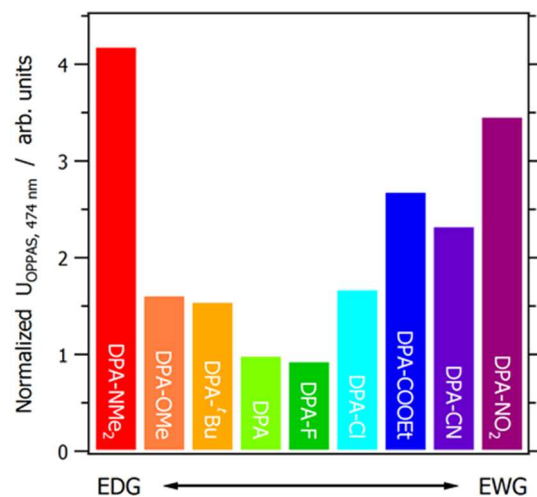


Fig. 2 Normalized OPPAS signal intensity at 474 nm for DPA-R₁. Substituted diarylacetylene with a strong electron donating or withdrawing group shows significant enhancement of the signal intensity.