

圧電素子を用いた光音響分光法 (PAS) による
室温溶液中分子の二光子吸収帯測定を試み

(宮崎医大医) 伊藤 隆夫、(コロラド大) トーマス・マグネラ、ジョゼフ・ミクル

二光子吸収帯測定には種々の方法があるが、このうち蛍光法は無発光性や微弱発光性分子には適応できず、溶媒や溶質からのパイパーラマンやハイパーレーリ光が強い場合や励起波長と発光波長が重なる場合にも用いることが難しい。光音響分光法では分子が無発光でも二光子吸収帯測定が一応可能である。圧電素子を用いた光音響分光法 (PAS) では、光と分子の相互作用の結果生ずる熱発生に伴う試料の圧変化を検知する。ここでは、圧電素子を用いた PAS を室温溶液中分子の二光子吸収帯測定に適用し、実際の測定例と測定条件や測定上の問題点などについて報告する。圧電素子を用いた PAS による分子の二光子吸収帯測定例は、蛍光法に比べ少なく、実際 Scirus で two-photon + photoacoustic と two-photon + fluorescence で調べてみると、前者はわずか 4 報であるが後者は 1247 報である。この理由の一つは最適測定条件を見出すのが容易でないからと推定される。

測定系は便宜上図 1 の配置にし、励起には ClXe エキシマレーザ励起色素レーザを用いた。セルは便宜上 1 cm 石英セルを用い、アルミ製セルホルダに石英セルを入れ、セルと圧電素子の間にインジウムの薄板を挿入しテフロン製ネジで固定した。圧電素子からの信号はプレアンプで増幅しデジタルオシロ上に表示させた。セルを通過したレーザー出力はパワーメータで計測した。二光子吸収測定には 5 ~ 10 Hz のパルス周波数で 128 又は 256 発のレーザーパルスで発生する過渡 PA 信号を積算した。励起パルス強度はほぼ同じであることを確認した。PA 信号の波形を ms 時間スケールで見た場合、振動しながら指数関数的に減衰する複雑な波形が観測される。この波形は試料からの波の他、その反射波やノイズなどから成る合成波で、このうちの第一波の極大と極小の差を試料からの PA 信号強度として解析した。試料中の微塵の影響と光音響信号の試料濃度、レーザー強度、焦点位置の依存性などに関し測定条件を検討した。

図 2 はベンゼンの ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ 遷移に対応するベンゼン純液体の二光子吸収スペクトルである。このスペクトルには振動構造が明瞭に出現し、既報のデータと一致している。また、ジフェニルブタジエン (DPB) のパーフルオロヘキサン (C_6F_{14}) 室温溶液中の二光子と一光子吸収帯も測定した。DPB はこの溶媒には溶けにくく、S/N 比は悪いが、 29200 cm^{-1} 付近に二光子吸収帯 (2 ^1A_g 状態) が出現し、 1 ^1B_u 状態の吸収極大より数 100 cm^{-1} エネルギー準位が低いことが分かった。

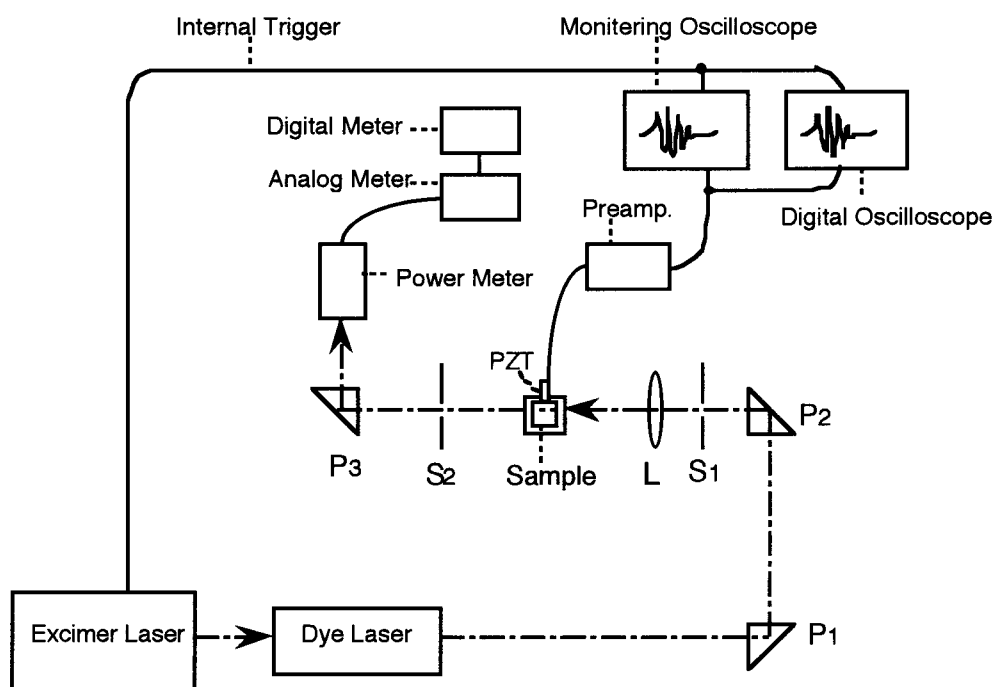


図 1 測定系

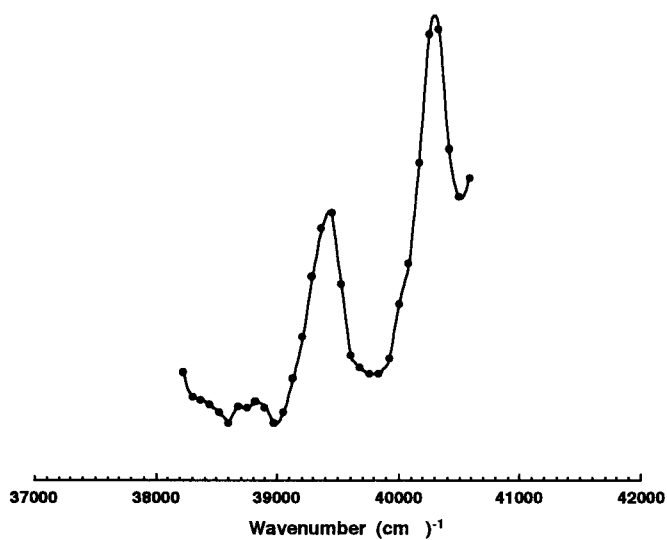


図 2 ベンゼン純液体の ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ 遷移の光音響法で測定した二光子吸収帯（部分）。