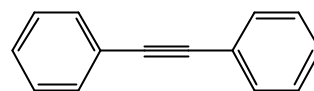


## 2P154

### 光検出光音響分光法によるジフェニルアセチレンの二光子吸収スペクトル測定

(東工大院理工) 原田 洋介、鈴木 正、市村 禎二郎

【緒言】ジフェニルアセチレン (DPA) は、アセチレン誘導体の中でもその対称性の高さから分光学的興味が古くから持たれている。最近では dendrimer や分子デバイスの構成単位として、注目を集めている。DPA は基底状態において  $D_{2h}$  点群に属し、比較的リジッドな分子構造を有しているが、励起状態においては基底状態と同様に最安定構造が  $D_{2h}$  である状態と、stilbene-like な構造をとるような状態の存在が実験的に報告されている。また、第二吸収帯近傍に *gerade* 状態の存在も理論計算から示唆されている。この一光子遷移では禁制である dark な状態の情報は、DPA の緩和過程を理解する上では不可欠であるが、実験的に捉えるのは困難であった。



Diphenylacetylene (DPA)

一光子吸収の場合、同じパリティ間の遷移は禁制であるが、二光子吸収であれば *gerade gerade* 遷移は許容となる。そのため、非共鳴の二光子吸収の遷移強度を観測できれば *gerade* 状態の実験的な評価が可能である。しかし、一般に非共鳴の二光子吸収の断面積は非常に小さいため、スペクトル測定にはパルスレーザーのような高強度の励起光源に加え、高感度の測定法が要求される。本研究で我々は、光検出光音響分光法 (Optical probing photoacoustic spectroscopy; OPPAS) を用いて溶液中における DPA の二光子吸収スペクトルを測定することを試みた。

【原理と実験装置】試料セルに励起パルスを入射することで生じた励起分子の無放射緩和により、疎密波 (光音響波) が発生する。励起領域近くに定常光を入射しておくと、この光音響波により定常光のゆらぎが起こる。そのため、定常光をピンホールを通して検出すると、観測される光強度は波状に時間変化する。この波の振幅 (OPPAS 信号強度) は励起分子により放出された熱量、すなわち励起分子の数に比例するので、励起パルスの波長における遷移強度を評価できる。

図 1 に OPPAS の実験装置図を示す。Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の OPO レーザーを励起光源とし、検出光として励起光と約 0.5 mm の間隔をもって He-Ne レーザーの CW 光 (633 nm) を平行に入射した。この検出光のゆらぎをピンホールを通して光電子増倍管で検出し、観測される検出光の光量の増減を OPPAS 信号とした。

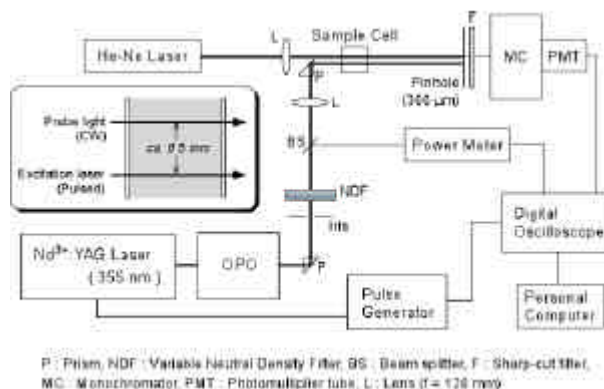


図 1 OPPAS 実験装置図

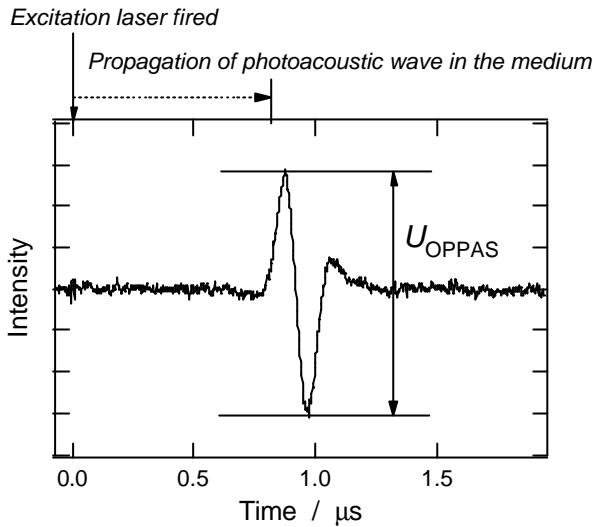


図2 535 nm 励起による DPA ヘキサン溶液の OPPAS 信号の時間変化。

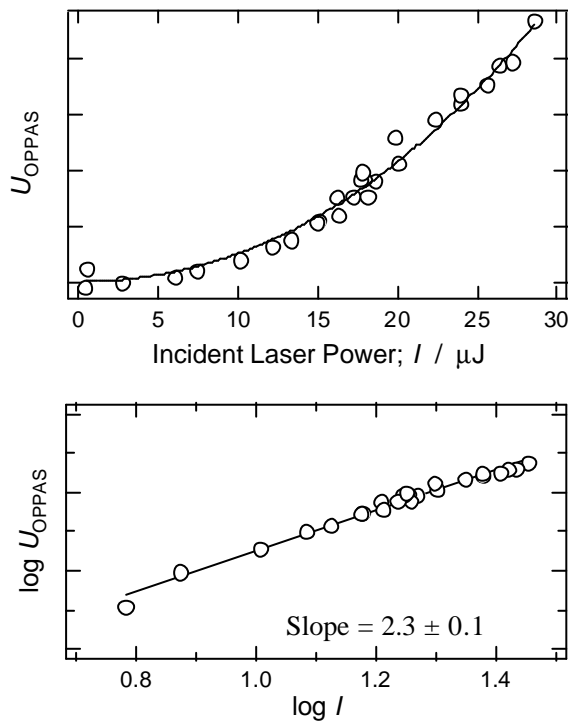


図3 535 nm 励起による DPA ヘキサン溶液の OPPAS 信号の励起光強度依存性。下はその log-log プロット。

【結果と考察】図2に DPA ヘキサン溶液の 535 nm 励起により観測された OPPAS 信号 ( $U_{\text{OPPAS}}$ )を示す。励起光照射後 0.8 – 1.2  $\mu\text{s}$  にわたって検出光のゆらぎが観測された。励起光照射と信号発生の時間差は、光音響波の溶媒中の伝播によるものである。本来 DPA はこの波長域に吸収帯はなく、多光子吸収による励起分子の生成により光音響波が発生したと考えられる。 $U_{\text{OPPAS}}$  の励起光強度依存性を測定したところ(図3)、2.3 次の依存性が観測された。

DPA の二光子吸収の遷移強度を定量的に評価するため、測定波長において吸収帯をもち、かつ熱変換効率  $\alpha$  が既知である試料をリファレンスとして同様の実験を行った。リファレンスの  $U_{\text{OPPAS}}$  は

$$U_{\text{OPPAS}} = KI\alpha_{\text{Ref}}(1 - 10^{-\text{OD}})$$

と表される。ここで、 $K$  は装置関数、 $I$  は励起光の強度、 $\text{OD}$  は励起波長におけるリファレンスの吸光度である。一方、DPA の  $U_{\text{OPPAS}}$  は

$$U_{\text{OPPAS}} = KI^2\alpha_{\text{DPA}}\eta^{(2)}$$

と表される。同実験条件下で DPA、リファレンスの測定を行い、比較することで、二光子吸収係数  $\eta^{(2)}$  を求めることができる。励起波長を掃引し、DPA の二光子吸収スペクトルの測定に成功した。講演では、二光子吸収による熱のアクションスペクトルを基に、DPA の *gerade* 状態についての考察を行う。