ナノスター型光捕集デンドリマーの超高速エネルギー移 動の時間・周波数2次元マッピング

石田明大,牧嶋良哲,岡田明^A,赤井一郎^A,鐘本勝一^A,唐沢力^A, 木村睦^{B,C},武田淳

橫浜国大院工,^A阪市大院理,^B信州大繊維,^CPRESTO

Time- and Frequency-Resolved 2D Mapping of Rapid Energy Transfer in Star-Shaped Light-Harvesting Dendrimers

A. Ishida, Y. Makishima, A. Okada^A, I. Akai^A, K. Kanemoto^A, T. Karasawa^A, M. Kimura^{B,C} and J. Takeda

Yokohama National Univ., ^AOsaka City Univ., ^B Shinshu Univ., ^C PRESTO, JST

Abstract

Rapid energy transfer from the periphery to the core in a light harvesting nanostar dendrimer (star-shaped stilbenoid phthalocyanine; SSS2-Pc) is studied by real-time pump-probe imaging spectroscopy. Using this method, we could successfully map the time-frequency two dimensional (2D) image of transient absorption of SSS2-Pc with an accumulation of 200 laser shots. The 2D image obtained clearly shows the rapid energy transfer mediated by low frequency vibrational modes such as the torsional motion of phenyl group.

1. はじめに

ナノスター型デンドリマーは側鎖から コアへと高効率でエネルギー伝達を行う 光捕集性有機分子であり、高効率光エネ ルギー変換システムなどへの応用が期待 されている。側鎖からコアへのエネルギ ー伝達をより高効率に行わせるためには、 その超高速エネルギー伝達の様子を直接 実時間で測定し、エネルギー伝達のメカ ニズムを明らかにすることが必要不可欠 である。

物質の超高速現象の測定にはポンプ・ プローブ分光法が最もよく用いられてい る。この分光法では、ポンプ光とプロー ブ光間の遅延時間を固定して分光器によ り時間分解吸収スペクトルを測定する。 測定試料の全時間分解吸収スペクトルを 得るためには、遅延時間を変えながら測 定を繰り返し行う必要があり、一連のデ ータ取得には膨大な時間を要していた。 測定中、繰り返し照射されるレーザ光に より試料の分解・劣化が生じるため、ナ ノスター型デンドリマーのような微量し か生成することができない生体系・有機 系先端試料の動的過程を観測することは、 従来のポンプ・プローブ分光法では困難 であった。

このことを解決する1つの方法として、 シングルショットフェムト秒分光法が考 案されている¹⁻³⁾。しかしながらこの手法 は、プローブ光にレーザ光を用いている ため、ある周波数の時間特性は1ショッ トのレーザで測定できるが、物性研究に とって重要なスペクトル情報は得られな

いという問題点を持つ。これら従来の分 光法の問題点を解決するために、我々は フェムト秒実時間イメージング分光法を 開発している。この方法では、自己位相 変調により発生するフェムト秒白色光を プローブ光、レーザの第2高調波をポン プ光とし、試料上でプローブ白色光とポ ンプ光を角度をつけて線状に集光するこ とによって両者に空間的に時間差をつけ る。そして試料通過後のプローブ白色光 を分光器スリット上に一次元に集光し、2 次元 CCD 検出器に取り込むことによっ て瞬時に周波数及び時間分解した全過渡 吸収スペクトルを測定するというもので ある。この分光法を用いることにより、 従来のポンプ・プローブ分光法に比べ 1/100 以下という非常に短い時間で測定 を行うことができるようになった⁴⁾。

我々はこの手法に、 プローブ白色光 を試料手前で2つに分け、一方を参照光 としてプローブ白色光と同時に CCD 検 出器に取り込み、過渡吸収スペクトルを 規格化するために用いる、 回転させた CaF2 基板によりフェムト秒白色光を発生 させることで熱効果を除去し白色光のふ らつきを軽減する、という大幅な改良を 施した。それにより、極めて少ない光パ ルス積算(~20ショット)でも過渡吸収 測定が可能になった 5。また、パルス発 生器と電磁シャッターを組み込むことに よって、サンプルに照射されるポンプパ ルスをできるだけ軽減できるようにした。 この結果、0.3 ml という極微量ナノスタ ー型光補集デンドリマーにおいても過渡 吸収スペクトルを得ることができるよう になった。



図1 イメージング分光法の概念図

2. 実験配置

図1にイメージング分光法の概念図を 示す。本実験には Ti:sapphire 再生増幅レ ーザシステム (中心波長 800 nm、繰り返 し1 kHz、パルス幅 100 fs)を使用した。 この基本波をポンプ光とプローブ光の2 つに分離した。ポンプ光には BBO 結晶を 用いて発生させた第2高調波(励起強度 ~ 1.5×10^{15} photons/cm²)を、プローブ光 には前述した方法で発生させた白色光を 用いた。このプローブ光をさらに2つに 分け一方を参照光とした。光学系の時間 分解能は、ポンプ光とプローブ光の角度 を~20°程度の小さな角度に保つこと により従来のポンプ・プローブ分光法と 同程度の~ 300 fs にすることができた⁶⁾。 1フレームあたりの測定範囲は波長~300 nm、遅延時間~6ps であり、得られたデ ータは、パソコン上でポンプ光強度の空 間的プロファイルの補正、群速度分散の 補正を行い正しい2次元マッピング画像

を作成した。

3. 実験結果と考察

試料として、ナノスター型光捕集デン ドリマーSSS2-Pc、部品分子 Zn-Pc、部品 分子 OPV2 を用いた。SSS2-Pc の分子構 造を図 2 に示す⁷⁾。溶媒は THF(テトラヒ ドロフラン)を用い、濃度はそれぞれ 2.5× 10^3 M、 1.2×10^3 M、 3.3×10^2 M とした。 SSS2-Pc および OPV2 は試料が 0.3 ml と 極微量であったため石英セルに入れ 1 フ レームあたり 200 ショットの光パルス積 算で測定を行った。Zn-Pc は石英フロー セルに入れ、循環させながら 500 ショッ トの光パルス積算で測定を行った。

図3に各々の定常吸収と得られた2次 元マッピング画像を示す。図3からは Zn-Pc(コアのみ)では過渡吸収に振動構造 が現れていないのに対し、SSS2-Pcでは OPV2 に類似した明確な振動構造が現れ ていることが分かる。

図4にSSS2-Pc、OPV2およびZn-Pcの 2次元マッピング画像から切り出した過 渡吸収の時間応答スペクトルを示す。



図2 SSS2-Pc の分子構造

SSS2-Pc で側鎖を選択励起した場合、 側鎖からコアへのエネルギー伝達の後、 コアの過渡吸収が起こるため、Zn-Pc(コ アのみ)を励起させた場合に比べ両者の 過渡吸収の立ち上がりに時間差が生じる。 図4のSSS2-PcとZn-Pcの過渡吸収スペ クトルの立ち上がり時間を比べることに より(破線参照)、側鎖からコアへのエネル ギー移動が~0.5 ps 以下という非常に速 い時間で起こっていることが分かった。

SSS2-Pc の過渡吸収に現れている振動 構造をより明確にするために、図 4 の SSS2-Pc、OPV2 の過渡吸収の時間応答ス ペクトルから振動成分を抜き出し、高速 フーリエ変換 (FFT)したものを図 5 に示



SSS2-Pc と OPV2 の振動成分は 1~3 THz(33~100 cm⁻¹)にわたっており、完全 に一致はしないものの振動構造が類似し ていることが分かる。また、phenyl-vinyl の振動数は S₁状態では 48 cm⁻¹(1.4 THz) であることが知られている^{8,9}。このこと から、SSS2 - Pc の過渡吸収に見られた振 動構造の一部は側鎖のねじれ振動に由来 していると考えられる。



図4 SSS2-Pc、Zn-Pc、OPV2の過渡吸収 の時間応答スペクトル



図 5 SSS2-Pc、OPV2 の過渡吸収に現れ た振動成分の FFT スペクトル

4. まとめ

今回、我々の開発した実時間イメージ ング分光法を用いることにより、200 シ ョットの光パルス積算、0.3 ml の極微量 においてナノスター型デンドリマーの超 高速エネルギー移動の測定に成功した。

ナノスター型デンドリマー(SSS2-Pc) において側鎖からコアへの超高速エネル ギー移動は~0.5 ps 以下という非常に短 い時間で起こっていることが分かった。 また、SSS2-Pc と OPV2 の過渡吸収に類 似した振動構造が観測されたことから、 側鎖からコアへのエネルギー移動には側 鎖のねじれ振動などの分子振動が大きく 関与していると考えられる。

5. 参考文献

1) L. Dhar, J. T. Fourkas and K. A. Nelson, *Opt. Lett.*, **19**, 643 (1994).

2) G. P. Wakeham and K. A. Nelson, *Opt. Lett.*, **25**, 505 (2000).

3) G. P. Wakeham, D. D. Chung and K. A. Nelson, *Thermochim. Acta*, **384**, 7 (2002).

4) N. Furukawa, C. E. Mair, V. D. Kleiman and J. Takeda, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4645 (2004).

5) Y. Makishida, N. Furukawa, A. Ishida, and J. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8986 (2006).

6) J. T. Fourkas, L. Dhar, K. A. Nelson and R. Trebino, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 155 (1995).

7) M.Kimura *et al.*, *Chem. Mater.*, **14**, 2711 (2002).

8) T. Suzuki *et al., J. Phys. Chem.*, **90**, 6431 (1986).

9) J. Giershner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **119**, 8596 (2002).