

# ナノスター型光捕集 dendrimer の超高速エネルギー移動の時間・周波数実時間イメージング

横浜国大院工, 阪市大院理<sup>A</sup>, 熊大衝撃セ<sup>B</sup>, 信州大繊維<sup>C</sup>  
石田明大, 山田愛, 岡田明<sup>A</sup>, 赤井一郎<sup>B</sup>, 鐘本勝一<sup>A</sup>, 唐沢力<sup>A</sup>,  
木村睦<sup>C</sup>, 武田淳

## Time-Frequency Two-Dimensional Imaging of Rapid Energy Transfer in Star-Shaped Light-Harvesting Dendrimers

*Yokohama National Univ., <sup>A</sup>Osaka City Univ., <sup>B</sup>Kumamoto Univ., <sup>C</sup>Shinshu Univ.*  
A. Ishida, A. Yamada, A. Okada<sup>A</sup>, I. Akai<sup>B</sup>, K. Kanemoto<sup>A</sup>, T. Karasawa<sup>A</sup>,  
M. Kimura<sup>C</sup>, J. Takeda

### Abstract

Rapid energy transfer dynamics in light-harvesting small dendrimers (star-shaped stilbenoid phthalocyanine: SSSn-Pc) having oligo (p-phenylenevinylene) peripheries was studied by real-time pump-probe imaging spectroscopy implemented on a single shot basis. Using this method, we could successfully map the time-frequency two-dimensional (2D) image of the transient absorption of SSSn-Pc ( $n=1,2$ ) within a very short accumulation of 1000 laser shots. Under the selective excitation of the peripheries, the transient absorption as well as the ground-state bleaching of the core is clearly observed with a fast rise time of 0.3~0.6 ps. This fast rise implies that the rapid energy transfer from the peripheries to the core takes place after the vibrational relaxation of the excited-state of the peripheries through the short-range interactions due to the overlap of wave functions between the excited-states of the peripheries and the core.

### 1. はじめに

ナノスター型 dendrimer (SSSn-Pc) は光捕集機能を有する側鎖からコア (Zn-Pc) へと高効率でエネルギー伝達を行う機能性有機分子であり[1, 2]、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。赤井らの研究により、ナノスター型 dendrimer のエネルギー伝達は、側鎖のフランク・コンドン状態とコアの励起状態間の波動関数の重なりによる短距離相互作用によって生じることが報告されている[2]。また、側鎖のねじれ振動がそのエネルギー伝達に重要な役割を果たしていることが示唆されているが[1-3]、そのメカニズムは完全には明らかにされていない。そこで本研究では、ナノスター型 dendrimer の光励起直後の電子状態、そこからの初期反応の動的過程を直接実時間で観測し、エネルギー伝達のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

ところで、ナノスター型 dendrimer のようなナノバイオ関連物質は、合成や抽出・精製のプロセスを通して極微量しか得られない場合が多く、なおかつ強い光パルス照射によって必ず劣化していく。このため、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を順次変えながら測定する従来のポンプ・プローブ分光法では、測定に膨大な時間がかかるため、その動的過程を観測することは困難であった。

我々は、このような従来の分光法の問題点を克服する方法として、分光器・2次元検出器・光学素子を巧みに組み合わせることにより、極微量のサンプル量で光化学反応の初期過程を瞬時に可視化できる1ショットベースの実時間ポンプ・プローブイメージング分光法を開発している[4, 5]。そして、この手法を用いて、わずか~1,000ショット(~1秒)の光照射で完全に劣化してしまうカロテノイド薄膜の光反応初期過

程を初めて観測することに成功した[6,7]。また、回転試料セルを用いてサンプルの局所的な熱や光劣化を除去することにより、~1 ml 程度の極微量ナノスター型光捕集 dendrimer 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[8]。

## 2. 実験

図1に実時間イメージング分光法概念図を示す。励起光源として 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2つのビームに分離した：一方は BBO 結晶を用いて第2高調波(励起波長 ~ 400 nm、励起強度  $\sim 3.0 \times 10^{15}$  photons/cm<sup>2</sup>)を発生させ、ポンプ光として用いた。他方は CaF<sub>2</sub> 基板に集光し自己位相変調によって白色光を発生させ、プローブ光として用いた。このプローブ白色光をサンプル手前でさらに2つに分け、一方を参照光として検出器に取り込み、過渡吸収スペクトルの規格化に用いた。光学系の時間分解能は、ポンプ光とプローブ白色光の角度を  $\sim 20^\circ$  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  $\sim 400$  fs にすることができた[9]。このイメージング分光法により、1 フレームあたり  $\sim 300$  ナノメートルのスペクトル範囲、 $\sim 6$  ピコ秒の時間範囲を同時マッピング可能である。得られた過渡吸収データは、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、正しい時間・周波数2次元マッピング画像にした。

図2に試料として用いたナノスター型光捕集 dendrimer-SSSn-Pc ( $n=1, 2$ )、コア分子 Zn-Pc、側鎖分子 OPV<sub>n</sub> ( $n=1, 2$ ) の分子構造を示す[10]。これらを THF (テトラヒドロフラン) 溶媒に  $\sim 10^{-4}$  M (dendrimer と側鎖分子)、 $\sim 10^{-3}$  M (Zn-Pc) の濃度で溶かしたものをサンプル溶液

とした。溶液を 1 mm 厚の円筒型石英セルに入れ(総量 ~ 1ml) それを回転させることで局所的な熱や光劣化の影響を取り除いた。また、十分な SN 比を確保するため、1 フレームあたり 1,000 ショット程度の光パルス積算を行った。

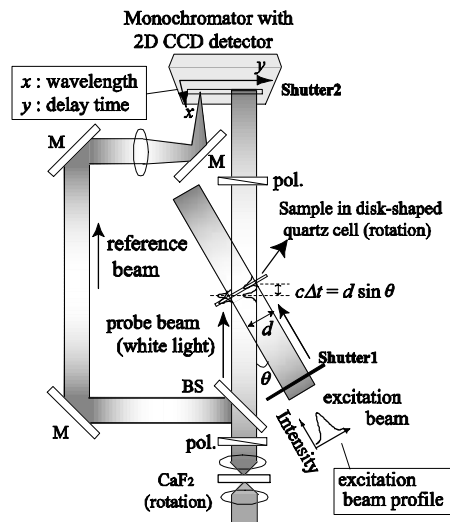


図1. 実時間イメージング分光法概念図

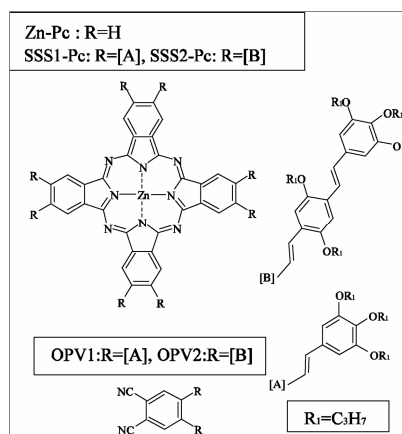


図2. SSS<sub>n</sub>-Pc、Zn-Pc、OPV<sub>n</sub> の構造式

## 3. 実験結果と考察

測定結果の一例として、図3に dendrimer-SSS2-Pc とそのコア分子 Zn-Pc、側鎖分子 OPV2 の定常吸収と過渡吸収変化の時間・周波数2次元マッピング画像を示す。また、図4に2次元マッピング画像から切り出した過渡吸収変化の時間発展スペクトルを示す。コア分子である Zn-Pc では、 $\sim 400$  nm の励起波長で Soret-band

の裾を光励起すると、時間分解能以下( $< 0.1$  ps)で立ち上がる過渡吸収(420~500 nm)及びQ-bandのブリーチング(650nm付近)が観測される。SSS2-Pcにおいて側鎖部分を選択励起すると、 $\sim 0.6$  psで立ち上がるコア部分の過渡吸収(500 nm~650 nm)及びQ-bandのブリーチング( $\sim 750$  nm付近)が見られる。このことから、SSS2-Pcにおいては、側鎖からコアへのエネルギー伝達は $\sim 0.6$  psの高速で生じているこ

とがわかる。

一方、側鎖分子であるOPV2では、450 nm付近に時間分解能以下で立ち上がるブリーチングが見られ、650~750 nmに明確な振動構造(図4矢印)を伴った $\sim 0.5$  psで立ち上がる過渡吸収が見られる。また、よく観察すると、SSS2-Pcのコア部分の過渡吸収の立ち上がりにもわずかながら同様の振動構造(図4矢印)を観測することができる。

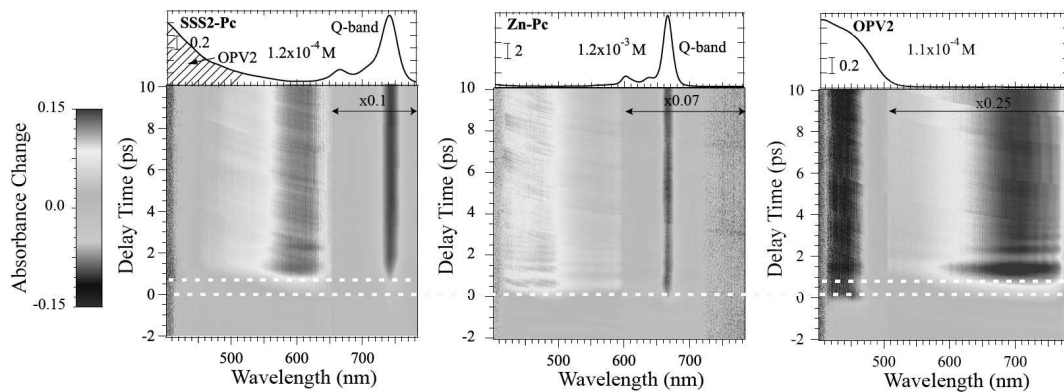


図3. SSS2-Pc、Zn-Pc、OPV2の過渡吸収変化の時間・周波数2次元マッピング画像

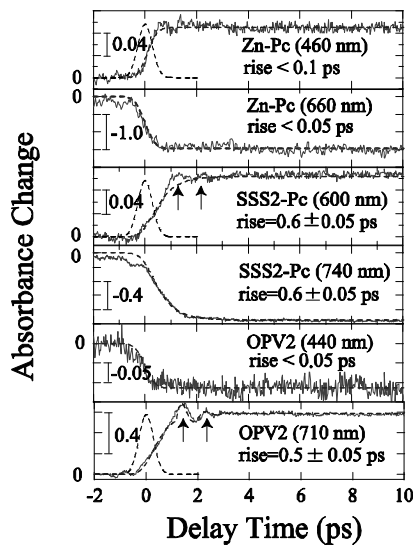


図4. SSS2-Pc、Zn-Pc、OPV2の過渡吸収変化の時間発展スペクトル

これまでに報告したものを含め[8]、SSS $n$ -Pc、Zn-Pc、OPV $n$ の過渡吸収変化の立ち上がり時間

	立ち上がり時間 (@過渡吸収)	立ち上がり時間 (@ブリーチング)
SSS2-Pc (コア部分)	$0.6 \pm 0.05$ ps (600 nm)	$0.6 \pm 0.05$ ps (740 nm)
SSS1-Pc (コア部分)	$0.3 \pm 0.05$ ps (600 nm)	$0.25 \pm 0.05$ ps (720 nm)
Zn-Pc (コア)	$< 0.1$ ps (470 nm)	$< 0.05$ ps (660 nm)
OPV2 (側鎖)	$0.5 \pm 0.05$ ps (710 nm)	$< 0.05$ ps (460 nm)
OPV1 (側鎖)	$0.3 \pm 0.05$ ps (615 nm)	測定できず

表1. SSS $n$ -Pc、Zn-Pc、OPV $n$ の過渡吸収変化の立ち上がり時間

をまとめたものを表1に示す。

表1より、SSS $n$ -Pc ( $n = 1, 2$ ) デンドリマーのコア部分のブリーチング及び過渡吸収には $0.3 \sim 0.6$  ps程度の立ち上がり時間があり、その

立ち上がり時間は、各々の側鎖(OPV $n$ ;  $n=1, 2$ )のみの場合の過渡吸収の立ち上がり時間と極めてよく一致していることがわかる。このことから、ナノスター型 dendrimer では、側鎖を光励起すると、(側鎖のフランク・コンドン状態から直接瞬時にエネルギー伝達が起こるのではなく)側鎖の励起状態からバンドの底付近まで振動緩和を経た後に、コア部分の励起状態の波動関数との重なりにより超高速エネルギー伝達が起こるものと考えられる(図5)。

また、図4のOPV2、SSS2-Pcの時間発展スペクトルに現れている振動の周期は、フィッティングにより $\sim 1$  ps ( $\sim 33$  cm $^{-1}$ )と見積もられた。phenyl-vinylのねじれ振動の振動数は $\sim 48$  cm $^{-1}$ (S $_1$ 状態)であることから[11,12]、過渡吸収に見られた振動構造は側鎖のねじれ振動に由来しているものと考えられる。

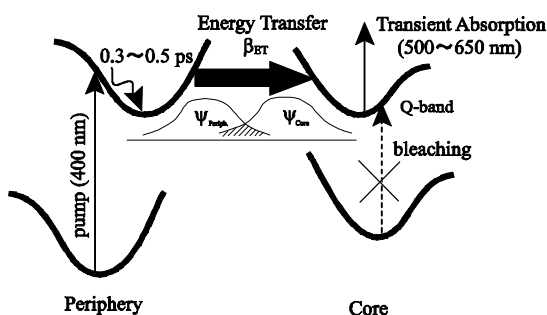


図5. エネルギー伝達のメカニズムの概略図

#### 4. 結論

我々の開発した実時間イメージング分光法と回転試料セルを用いることにより、1 フレームあたりわずか $\sim 1,000$  ショットのパルス積算で、極微量のナノスター型光捕集 dendrimer における超高速エネルギー移動の時間・周波数実時間イメージングの測定に成功した。側鎖からコアへのエネルギー伝達は $0.3 \sim 0.6$  ps という非常に短い時間で生じていることが分かった。また、

側鎖分子 OPV $n$  ( $n=1, 2$ ) の過渡吸収と dendrimer-SSS $n$ -Pc ( $n=1, 2$ ) のコア部分の過渡吸収・ブリーチングの立ち上がり時間が一致していること、側鎖のねじれ振動が過渡吸収に現れることから、このエネルギー伝達時間は、側鎖の励起状態の振動緩和を反映しているものと考えられる。

#### 5. 参考文献

- 1) Akai *et al.*, *J. Lumin.*, **119-120**, 283 (2006).
- 2) Akai *et al.*, *J. Lumin.*, **112**, 449 (2004).
- 3) W. Ortiz, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109** 11512 (2005)
- 4) N. Furukawa, C. E. Mair, V. D. Kleiman and J. Takeda, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4645 (2004).
- 5) Y. Makishima, N. Furukawa, A. Ishida, and J. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 8986 (2006).
- 6) J. Takeda, Y. Makishima and A. Ishida, *Ultrafast Phenomena XV*, (Springer Series in Chemical Physics **88**), 534 (2006).
- 7) 石田明大他、第 17 回光物性研究会論文集, pp.357-360 (2006).
- 8) A. Ishida *et al.*, *J. Lumin.*, accepted.
- 9) J. T. Fourkas, L. Dhar, K. A. Nelson and R. Trebino, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 155 (1995).
- 10) M. Kimura *et al.*, *Chem. Mater.*, **14**, 2711 (2002).
- 11) T. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6431 (1986).
- 12) J. Giershner *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **119**, 8596 (2002).