

# ナノスター型光捕集 dendrimer の超高速エネルギー移動 における側鎖依存性

横浜国大院工, 熊大衝撃セ<sup>A</sup>, 信州大繊維<sup>B</sup>, 横浜国大 IRC<sup>C</sup>  
山田愛, 永吉祐子, 赤井一郎<sup>A</sup>, 木村睦<sup>B</sup>, 片山郁文<sup>C</sup>, 武田淳

## Energy transfer dynamics in small dendrimers with different light-harvesting antennas studied by time-frequency two-dimensional imaging spectroscopy

Yokohama National Univ., <sup>A</sup>Kumamoto Univ., <sup>B</sup>Shinshu Univ.,

<sup>C</sup>Interdisciplinary Research Center, Yokohama National Univ.

A. Yamada, Y. Nagayoshi, I. Akai<sup>A</sup>, M. Kimura<sup>B</sup>, I. Katayama<sup>C</sup>, J. Takeda

### Abstract

Rapid energy transfer dynamics in light-harvesting small dendrimers (star-shaped stilbenoid phthalocyanine: SSSnPc- $m$ ,  $n, m=1, 2$ ) having different numbers of oligo (p-phenylenevinylene) peripheries was studied by real-time pump-probe imaging spectroscopy; the dendrimers having one light-harvesting periphery antenna for each aromatic ring (SSSnPc-1) are expected to maintain a planer structure, leading to good  $\pi$ -conjugation, while those having two periphery antennas for each aromatic ring (SSS2Pc-2) have a large steric hindrance between the periphery antennas. The transient absorption takes place with a rise time of  $\sim 0.5$  ps having clear oscillatory components of  $\sim 0.6$  THz, which might come from the torsional motion of the peripheries. Also, the energy transfer efficiency in SSS2Pc-1 is higher than that in SSS2Pc-2 because of smaller steric hindrance. These results show that the rapid and highly efficient energy transfer occurs from the periphery antennas to the core, and that the torsional vibration and  $\pi$ -conjugation play an important role for the energy transfer.

### 1. はじめに

ナノスター型 dendrimer-SSSnPc- $m$  ( $n, m=1, 2$ :  $n$ は光捕集アンテナ分子の長さ、 $m$ は1つの芳香環に結合しているアンテナの本数)はアンテナ(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。我々はこれまで、本研究室で開発した実時間イメージング分光法を用い[1,2]、ナノスター型 dendrimer (SSSnPc-2)の側鎖からコアへの超高速エネルギー伝達が0.25~0.5ピコ秒程度の高速で生じることを見出している

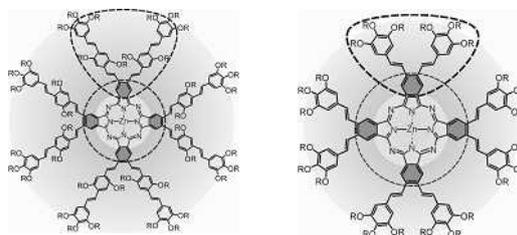


図1. dendrimer-SSSnPc- $m$ の構造式。細い破線がコアであり、太い破線が側鎖に当たる。

[3]。また、赤井、大野らの研究により、側鎖からコアへのエネルギー伝達は側鎖とコアの励起状態間の波動関数の重なり(短距離相互作用)によって生じ、側鎖・コア間の立体障害が大きくなると(共役性が低

下すると)エネルギー伝達効率が低下することが示唆されている[4,5]。そこで本研究では、SSSnPc-2の側鎖の本数を半分にした(したがって立体障害を減じた)SSSnPc-1試料を用意し、 dendrimer の分子構造の平面性(共役性)がエネルギー伝達に与える影響について調べることを目的とした。

## 2 実験方法

今回測定した試料は、ナノスター型光捕集性 dendrimer-SSSnPc- $m$  ( $n, m = 1, 2$ )、及びコア部品分子 Zn-Pc、側鎖部品分子 OPV $n$ - $m$  ( $n, m = 1, 2$ )である。一例として、 $m=2$ の時の dendrimer の分子構造を図1に示す[6]。構造図からわかるように、SSS1Pc-2(右)に比べ SSS2Pc-2(左)は、アンテナ部分の OR 基のため、圧倒的に立体障害が大きい。溶媒は THF(テトラヒドロフラン)を用い、濃度は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M とした。試料は 0.5 ml と極微量であるので、厚さ 1 mm の円筒石英セルに入れ、局所的な熱や光劣化の影響を避けるために回転試料台によって回転させながら測定を行った。

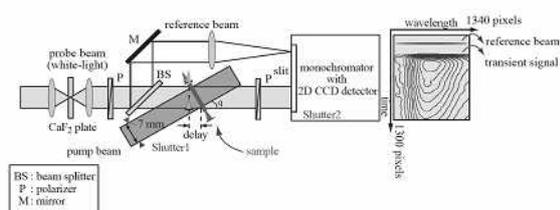


図 2. 時間・周波数実時間イメージング分光法の概略図

測定に用いた時間・周波数実時間イメージング分光法の概略を図2に示す。励起光には、Ti:sapphire 再生増幅レーザーシステム(中心波長 800 nm、繰り返し 1 kHz、パルス幅 100 fs)を用いた。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、側鎖を選択励起できる第 2 高調波( $\sim 400$ nm)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。そして試料を通過した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  $\sim 6$  ps、 $\sim 300$  nm の領域の過渡吸収変化の時間・周波数特性を測定することができる。S:N 比の良いデータを得るため 1 フレームあたり 1000 ショットの光パルス積算で測定を行った。

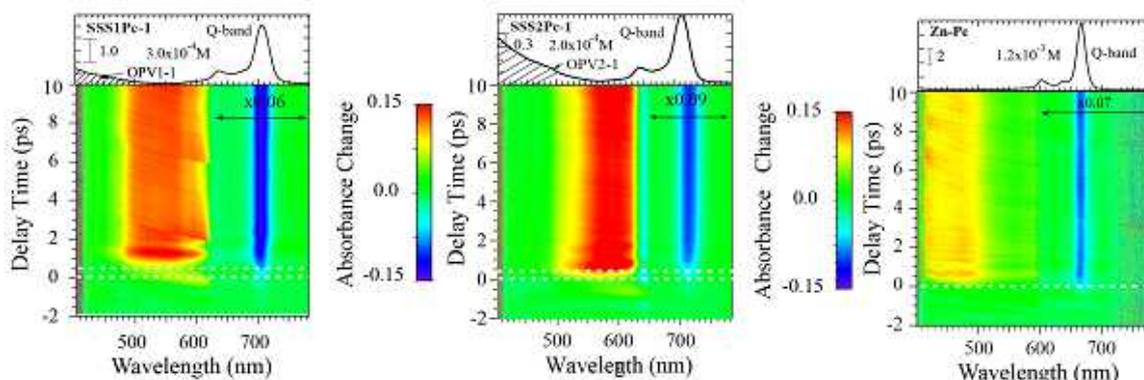


図 3 SSSnPc-1 と Zn-Pc の過渡吸収変化の時間・周波数 2 次元マッピング画像。上部にそれぞれの物質の定常吸収スペクトルも示した。

### 3. 実験結果と考察

図3にSSSnPc-1の定常吸収と得られた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。比較のため、コア部品分子であるZn-Pcのマッピング画像も示す。Zn-Pcに比べ、 dendリマーではコアの過渡吸収変化・Qバンドブリーチングの立ち上がりに明確な遅れが存在する（点線）。また、過渡吸収の立ち上がり付近にスパイク構造や振動構造を見ることができる。

このことを明確にするため、図4に2次元マッピング画像から切り出したSSSnPc-1とZn-Pcの吸収変化の時間応答スペクトルを示す。 dendリマーの側鎖を選択励起した場合、コアの吸収変化には $\sim 0.5$ ピコ秒の立ち上がりが観測される。この立ち上がり時間は、これまで観測されているSSSnPc-2の側鎖からコアへのエネルギー伝達速度と同程度である。一方、過渡吸収には、SSSnPc-2に比してより明確な $\sim 1$ ピコ秒程度の振動構造を伴うことがわかった。

赤井らの研究から、 dendリマーのエネルギー伝達効率は、SSS1Pc-2において $\beta_{ET}=0.51$ 、SSS2Pc-2において $\beta_{ET}=0.43$ であり、共役性が高く立体障害が少ないSSS1Pc-2の方がアンテナ分子の数が多いSSS2Pc-2に比べ高くなっていることが報告されている[4]。我々の測定結果から、1光子あたりの過渡吸収とブリーチング量を算出したものを表1に示す。表1よりSSS1Pc-*m*では側鎖の本数が多い方が1光子あたりの過渡吸収、ブリーチング量共に多いことが分かる。これはSSS1Pc-*m*はもともと立体障害が少ないため、アンテナの本数が多い方が単純にエネルギー伝達量が大きくなるからだと考えられる。

一方、SSS2Pc-*m*は、アンテナの本数が少ない方が過渡吸収、ブリーチング量共に大きくなる。これは、側鎖の本数を減らすことによって分子の立体障害が大幅に減少し（共役性が大幅に高まり）エネルギー伝達がしやすくなったためだと考えられる。

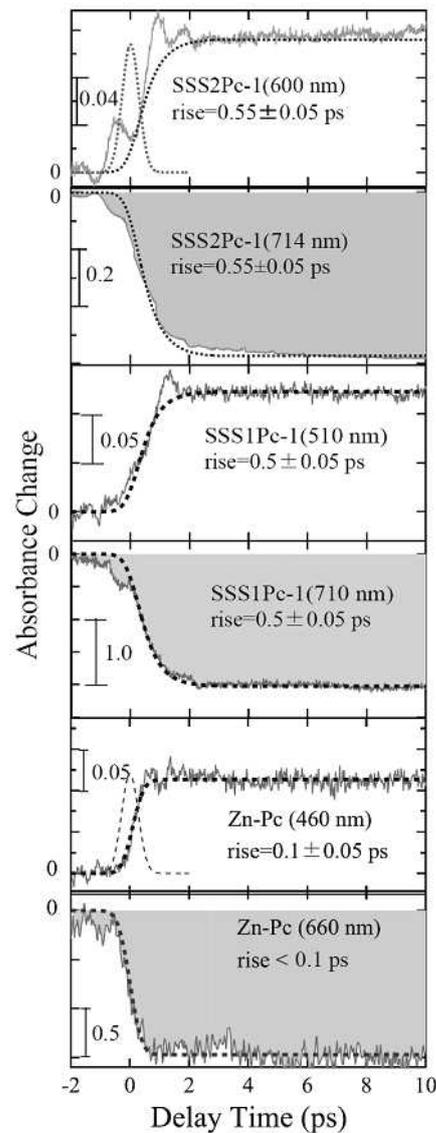


図4. SSSnPc-1とZn-Pcの2次元マッピング画像から切り出した過渡吸収変化の時間応答。薄い点線はレーザーパルスを示し、太い点線は立ち上がり時間のフィッティングである。

	過渡吸収 (%)	ブリーチング (%)
SSS1Pc-1	$4.05 \times 10^{-13}$ (600 nm)	$4.94 \times 10^{-12}$ (700 nm)
SSS1Pc-2	$5.52 \times 10^{-13}$ (600 nm)	$5.41 \times 10^{-12}$ (700 nm)
SSS2Pc-1	$6.49 \times 10^{-13}$ (600 nm)	$6.69 \times 10^{-12}$ (714 nm)
SSS2Pc-2	$5.18 \times 10^{-13}$ (600 nm)	$4.46 \times 10^{-12}$ (740 nm)

表 1. 600nm (過渡吸収) および Q-band (ブリーチング) における一光子あたりの吸収変化量

サンプル	立ち上がり時間 (過渡吸収)	立ち上がり時間 (ブリーチング)
SSS1Pc-2	$0.3 \pm 0.05$ ps	$0.25 \pm 0.05$ ps
SSS2Pc-2	$0.6 \pm 0.05$ ps	$0.6 \pm 0.05$ ps
SSS1Pc-1	$0.5 \pm 0.05$ ps	$0.5 \pm 0.05$ ps
SSS2Pc-1	$0.55 \pm 0.05$ ps	$0.55 \pm 0.05$ ps
OPV1-2	$0.3 \pm 0.05$ ps	
OPV2-2	$0.5 \pm 0.05$ ps	
OPV1-1	$0.5 \pm 0.05$ ps	
OPV2-1	$0.5 \pm 0.05$ ps	
Zn-Pc	$< 0.1$ ps	$< 0.05$ ps

表 2. 過渡吸収及びブリーチングの立ち上がり時間比較

これまでに測定していたものを含め[3]、SSS $n$ Pc- $m$  ( $n, m = 1, 2$ )、部品分子 Zn-Pc、OPV $n$ - $m$  ( $n, m = 1, 2$ )の立ち上がり時間をまとめたものを表 2 に示す。 dendrimer、側鎖部品分子 (OPV $n$ - $m$ ) の両方において、

~0.5 ps 程度の立ち上がりを観測することができる。側鎖部品分子の立ち上がり時間と dendrimer のコア部分の立ち上がり時間が対応していることから、エネルギー伝達速度は側鎖の内部緩和時間を反映していることが分かった。

以上のことから、ナノスター型 dendrimer-SSS $n$ Pc- $m$  では、側鎖を選択励起すると、側鎖の振動緩和過程を経た後、側鎖とコアの励起状態の波動関数が重なることでコアへの超高速エネルギー伝達が起こる。また、その伝達効率には側鎖の立体障害が大きく関わっていることがわかった。そして高効率のエネルギー伝達を生じさせるには、 dendrimer 分子の平面性 (共役性) とアンテナ (側鎖) の本数とのバランスを考える必要があることが分かった。

## 参考文献

- [1] N. Furukawa, C. E. Mair, V. D. Kleiman, J. Takeda, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4645.
- [2] Y. Makishima, N. Furukawa, A. Ishida, J. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 5986.
- [3] A. Ishida, et al., J. Lumin. **128**, (2008) 771
- [4] I. Akai et al., *New J Phys, Special Issue, accepted* (2008)
- [5] Y. Kodama, S. Ishii and K. Ohno, *Journal of Physics; Condens. Matter.* **19**, (2007) 365242 .
- [6] M. Kimura, et al., Chem. Mater. **14** (2002) 2711.
- [7] A.V. Nikolaitchik, O. Korth, M.A.J. Rodgers, J. Phys. Chem. A **103** (1999) 7587.