

光捕集性 dendrimer におけるエネルギー伝達の 時間・周波数実時間イメージング

横浜国大院工, 熊大衝撃セ^A, 信州大繊維^B, 横浜国大 IRC^C
佐竹開, 永吉祐子, 赤井一郎^A, 木村睦^B, 片山郁文^C, 武田淳

Energy transfer in light-harvesting dendrimers studied by time-frequency two-dimensional imaging spectroscopy

Yokohama National Univ., ^AKumamoto Univ., ^BShinshu Univ.,

K. Satake, Y. Nagayoshi, I. Akai^A, M. Kimura^B, I. Katayama, J. Takeda

Using time-frequency two-dimensional imaging spectroscopy, we measured the energy transfer efficiency from antennas to the core in light-harvesting dendrimers. With increasing the number and length of the periphery antennas, the energy transfer efficiency decreases, while the conversion efficiency per molecule increases because of the strong absorbance due to large number of the light-harvesting antennas. The energy transfer and the conversion efficiencies are also evaluated from the Q-band photoluminescence intensity and the decay times of the luminescence.

1. はじめに

光捕集性 dendrimer SSS n Pc- m (star-shaped stilbenoid phthalocyanine、 $n, m=1, 2$ 、 n : 側鎖の長さ、 m : 芳香環あたりの側鎖の本数) は光捕集機能を持ち、側鎖(アンテナ) からコアへと高効率でエネルギー伝達を行う有機分子である。図1 にその構造式を示す。これまでの研究から、エネルギー伝達は側鎖とコアの波動関数の重なりによるとされており、 $m=2$ の場合、側鎖分子の立体障害が大きく波動関数の重なりが小さくなるため、 $m=1$ の場合に比べ、エネルギー伝達効率が減少すると言われている [1,2]。しかし、エネルギー伝達効率に対する側鎖分子の長さや数の影響に関してはいまだに十分な知見が得られていない。

そこで本研究では、 $n, m=1, 2$ の4種類の dendrimer について、アンテナを励起した際のコアへのエネルギー伝達効率と1分子当

たりのエネルギー変換効率を、①時間・周波数実時間イメージングによる過渡吸収変化量、②コア分子のQ-band の発光強度、③その発光寿命からそれぞれ算出し比較することを行った。

2. 実験方法

4種類の光捕集性 dendrimer SSS n Pc- m ($n, m=1, 2$) をサンプルとして用いた。溶媒には

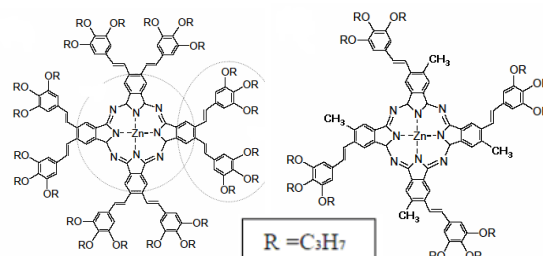


図1 光捕集性 dendrimer SSS n Pc- m の構造式 (左)SSS1Pc-2 ($n=1, m=2$)、(右)SSS2Pc-1 ($n=2, m=1$)。

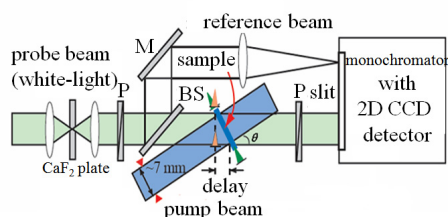


図2 時間・周波数実時間イメージングの概念図 [3]。

テトラヒドロフラン(THF)を用い、溶液の濃度を $10^{-4} \sim 10^{-6}$ (mol/l)とした。光源には、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130 fs、出力600 μ J)を用いた。

図2に過渡吸収測定に用いた時間・周波数実時間イメージング分光法の概念図を示す[3]。この方法では、適当な大きさ(~ 6 mm)に広げたポンプ光とプローブ光をサンプル上で角度を付けて1次元状に集光することにより、1フレーム当たり ~ 6 psの時間情報、 ~ 260 nmのスペクトル情報を一度に得ることができる。このため、計測時間を大幅に短縮でき、極微量しかない dendrimer サンプルにおいても、過渡吸収スペクトルを測定することが可能である。今回、特に分光器へ集光する光学系を見直すことにより、これまでの時間分解能(~ 400 fs)を ~ 200 fsへと大幅に改善することができた。ポンプ光にはBBO結晶により発生させた第2高調波(~ 400 nm)を用い、dendrimerの側鎖を選択的に励起した。また、プローブ光にはCaF₂により発生させた白色光を用いた。本実験では、S/N比を良くするために、積算時間を1フレーム当たり1000 ms(1000 shots)とした。

定常発光スペクトルの測定には液体窒素冷却式CCD付分光器を用い、発光寿命の測定には、ストリークカメラ(浜松ホトニクス製)を用いた。

3. 実験結果と考察

時間・周波数実時間イメージング測定の

一例として、図3にSSS2Pc-1における過渡吸収変化量の時間・周波数2次元マッピング及び定常吸収スペクトルを示す。

側鎖を選択的に励起すると、コア分子のQ-bandのブリーチング(700 nm \sim 730 nm)及び過渡吸収(500 nm \sim 630 nm)が観測される。ここで、Q-bandのブリーチングが観測させるのは、側鎖の励起状態からコアの励起状態への超高速エネルギー伝達が生じ、Q-bandに吸収飽和が生じたためだと思われる。図4に図3のマッピング画像から切り出した過渡吸収及びブリーチングの時間発展を示す。実線は光学応答関数を $A\{1 - \exp(-t/\tau)\}$ とし、装置応答関数をガウス型と仮定して、畳み込み積分を行った結果である(A : 定数、 t : 時間、 τ : 立ち上がり時間)。

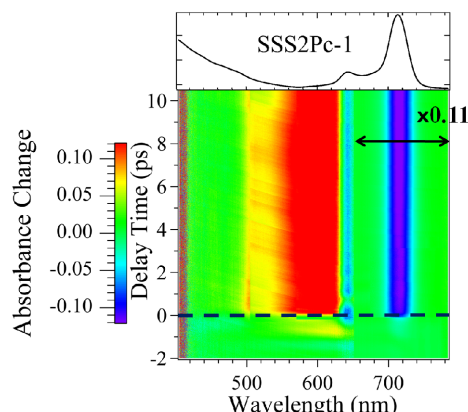


図3 SSS2Pc-1の時間・周波数2次元マッピング(下)、及びその定常吸収スペクトル(上)。

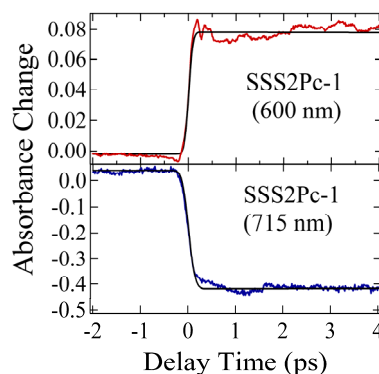


図4 SSS2Pc-1の過渡吸収(上、600 nm)及びブリーチング(下、715 nm)での吸収変化量の時間発展。

光学系の改善により、立ち上がり時間は、ブリーチング、過渡吸収共にパルス幅程度以下(<200 fs)であることがわかった。

ここで、SSSnPc-*m* において考えられるエネルギー伝達モデルを図5 に示す。図に示すように、側鎖を選択的に励起すると、パルス幅程度で側鎖の励起状態ができ、側鎖とコアの励起状態間の波動関数の重なりによりエネルギーがコアの励起状態へと伝達される。ここで、側鎖からコアへとエネルギーが伝達する効率をエネルギー伝達効率 β_{ET} 、コアの発光効率を η 、量子効率を $\gamma = \beta_{ET} \times \eta$ とする。

過渡吸収測定から1光子当たりのQ-bandの吸収変化量が分かるので、そこから、エネルギー伝達効率 β_{ET} を求めることができる。SSS1Pc-2 のエネルギー伝達効率 $\beta_{ET} = 0.51$ [2] はすでに見積もられているので、それを用いて、他のサンプルのエネルギー伝達効率 β_{ET} を求めた(表1)。

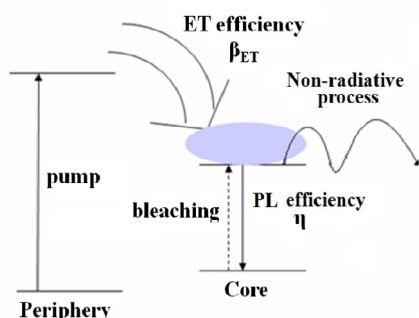


図5 光捕集性 dendrimer のエネルギー伝達モデル。

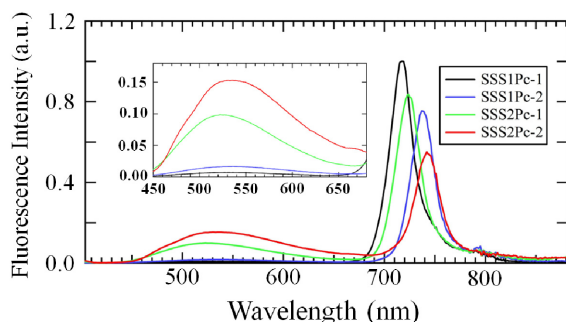


図6 光捕集性 dendrimer-SSSnPc-*m* の発光スペクトル。

次に、コアのQ-band の発光強度からエネルギー伝達効率 β_{ET} を求めることを試みた。図6 に側鎖を選択励起した際のSSSnPc-*m* の発光スペクトルを示す。図に示すように、可視域(500~650 nm)に側鎖による発光帯と、赤外域(700~800 nm)にコアによる発光帯の2つの発光帯が観測される。スペクトルは再吸収の補正をしてある。側鎖を励起しても、コアのQ-band が効率的に発光していること、すなわち側鎖からコアへエネルギー伝達が生じていることがわかる。

側鎖の吸収光子数に対するコアの発光強度と、すでに見積もられているSSS1Pc-2 の発光効率 $\eta_{SSS1Pc-2} = 0.20$ [2] を用いて、他のサンプルの発光効率 η を求めた。さらにコア分子単体(ZnPc)における発光効率 $\eta_{ZnPc} = 0.40$ [2] より $\beta_{ET} = \eta / \eta_{ZnPc}$ の関係を用いて他の dendrimer のエネルギー伝達効率 β_{ET} を求めた(表1)。

発光寿命測定の一例として、図7 にSSS2Pc-1 のコアの発光寿命を示す。横軸が時間、縦軸が発光強度である。

最小二乗法により、発光寿命を求めると2.32 ns であった。単体であるコア分子(ZnPc)の発光寿命が $\tau_R = 12.5$ ns [2] であることを用いると、各 dendrimer の発光効率 $\eta = \tau / \tau_R$ と表せられる。そこから各 dendrimer のエネルギー伝達効率 β_{ET} を算出した(表1)。

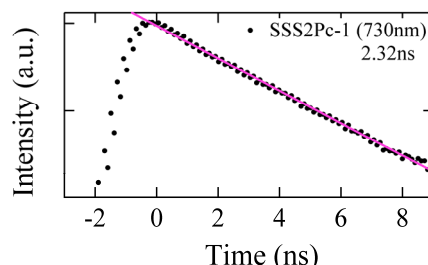


図7 SSS2Pc-1 のコアの発光スペクトル(730 nm)。直線は単一指数関数を仮定したフィッティングを表す。

表.1 光捕集性 dendrimer-SSSnPc-*m* のエネルギー伝達効率 β_{ET} 、量子効率 γ 、1 分子当たりのエネルギー変換効率 ξ

試料	エネルギー伝達効率(β_{ET})				量子効率(γ)	1分子当たりのエネルギー変換効率(ξ)
	吸収変化量より	発光スペクトルより	発光寿命より	文献値 [2]		
SSS1Pc-1	0.71	0.69	0.63	-	0.17	1.0
SSS1Pc-2	0.51 [2]	0.51 [2]	0.49	0.51 [2]	0.10	2.8
SSS2Pc-1	0.46	0.61	0.48	-	0.10	2.2
SSS2Pc-2	0.40	0.45	0.39	0.43 [2]	0.06	9.0

表1にこれまでに述べた手法で求めたエネルギー伝達効率 β_{ET} 、コア分子の発光の量子効率 γ 、1分子当たりのエネルギー変換効率 ξ を示す。ここで1分子当たりのエネルギー変換効率 ξ は、光捕集性 dendrimer-1分子に400 nm の光を照射した際、コアから放射される発光量で評価した。すなわち、量子収率とは異なり、側鎖が効率的に~400 nm の光エネルギーを集めれば発光強度も強くなるのでこの変換割合は大きくなる。なお、発光量は相対値として評価されるため、SSS1Pc-1 のエネルギー変換効率を1とした。

エネルギー伝達効率 β_{ET} はSSS1Pc-1 > SSS1Pc-2 \approx SSS2Pc-1 > SSS2Pc-2 と側鎖の長さや本数が増加するほど低下している。これは、側鎖の長さや本数が増加すると、立体障害により、 π 共役性が低下し、エネルギー伝達効率 β_{ET} が低下したためと考えられる [1,2]。これに対して、1分子当たりに換算したエネルギー変換効率 ξ は、SSS1Pc-1 < SSS1Pc-2 \approx SSS2Pc-1 < SSS2Pc-2 と側鎖の長さや本数が増加するほど、増加している。これは、側鎖の長さや本数の増加につれて、光捕集性が高まり400 nm の光を吸収し易くなるためであると考えられる。

4. まとめ

3種類の実験により、光捕集性 dendrimer-SSSnPc-*m* のエネルギー伝達効率及び1分子当たりのエネルギー変換効率を見積もった。エネルギー伝達効率は側鎖の長さや本数が増加するほど低下したが、1分子当たりのエネルギー変換効率は長さや本数が増加するほど増加することがわかった。これらの知見はより高効率の dendrimer を設計する上で重要である。

参考文献

- [1] Y. Kodama, S. Ishii and K. Ohno, J.Phys.: Condens. Matt., **19**, 365242 (2007)
- [2] I. Akai, *et al.*, New J Phys., **10**, 125024 (2008)
- [3] A. Ishida, *et al.*, J. Lumin., **128**, 771 (2008)
- [4] M. Kimura, *et al.*, Chem. Matt., **14**, 2711 (2002)
- [5] N. Furukawa, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **85**, 4645 (2004)