

## 液中レーザーアブレーションで作製した C<sub>60</sub> ナノコロイド のフェムト秒過渡吸収分光

(愛媛大院理工<sup>1</sup>、阪大院基礎工<sup>2</sup>) ○朝日 剛<sup>1</sup>、石橋千英<sup>1</sup>、有西未耶<sup>1</sup>、  
片山哲郎<sup>2</sup>、宮阪 博<sup>2</sup>

【はじめに】 ナノ粒子は、サイズに依存した電子・光物性や大きな表面・界面効果など、バルク固体とは異なる物性を示すことから、近年様々な分野で活発に研究されている。ここでは、フラーレン C<sub>60</sub> ナノ粒子の光励起状態緩和ダイナミクスについて報告する。C<sub>60</sub> は通常水に難溶であるが、ナノメートルサイズの微粒子として水中に安定に分散するという、興味深い性質をもつ。そのため、水に可溶性炭素材料として、環境負荷や毒性といった観点からも最近注目を集めている。例えば、細胞毒性の研究として光照射による singlet oxygen 発生が検討されている。しかしこれまでに、C<sub>60</sub> ナノ粒子水分散液の光励起エネルギー緩和初期過程に関する研究はほとんどなく、その詳細は明らかとなっていない。そこで本研究では、液中レーザーアブレーション法により有機溶媒や添加物フリーの C<sub>60</sub> ナノコロイドを作製し、フェムト秒過渡吸収分光測定を行った。

【実験】 C<sub>60</sub> ナノコロイドは、既に報告している液中レーザーアブレーション法により作製した[1,2]。水中に懸濁させた C<sub>60</sub> 微結晶粉末にナノ秒 YAG レーザーの第 2 高調波 532 nm を、強度 80 mJ/cm<sup>2</sup> の強度で 60 分間照射し、作製した。粒子の平均粒径は約 40 nm である。過渡吸収スペクトル測定には Ti: Sapphire レーザーを光源としたフェムト秒 NOPA/OPA レーザー分光システムを用いた。励起光は、NOPA により波長変換された 700 nm の第 2 高調波（中心波長 350 nm）を用いた。サンプル位置におけるパルス幅は約 50 fs FWHM である。一方、観測光であるフェムト秒白色光は、OPA により波長変換された 1200 nm の近赤外光を CaF<sub>2</sub> プレートに集光し発生させた。その結果、400~1000 nm と幅広い領域での観測が可能である。

【結果と考察】 図 1 に作製した C<sub>60</sub> ナノコロイド水溶液の吸収スペクトルを示す。400 nm から 500 nm にかけて固体状態特有のブロードな吸収バンドが観測され、スペクトル形状は蒸着膜のものとよく一致した。また、作製したコロイドは非常に安定で、1 か月以上たっても吸収スペクトルは全く変化しない。

図 2 にフェムト秒パルスレーザー励起（励起光強度 0.1 μJ/pulse）による過渡吸収スペクトルを、図 3 には波長 540 nm における吸光度

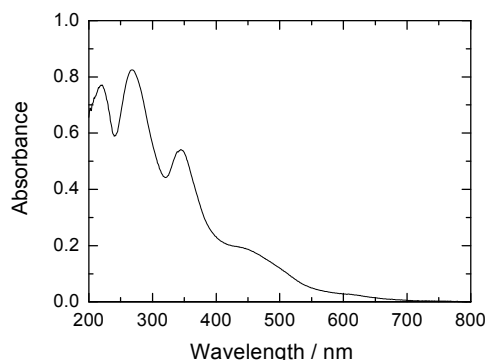


図 1 C<sub>60</sub> ナノコロイド水溶液の吸収スペクトル

の時間変化を示す。時間変化は、見かけ上 3 成分の過渡種の減衰で近似的に説明できると考えている。600 nm 付近にピークを持つブロードな吸収帯が、時定数 300 fs で減衰し、その後 540 nm と 750 nm にピークを持つ吸収スペクトルに変化した。後者の吸収は、薄膜の過渡吸収分光の実験で報告されている緩和した singlet - exciton のものとよく一致した[3]。この成分は 100 ps 程度の時間内に非指数関数的な減衰を示し、その減衰速度は励起光強度が高いほど速くなり、exciton - exciton 消滅が迅速に起こっていることが示唆された。一方、300 fs の速い緩和過程には顕著な励起光強度依存性は観測されなかった。励起波長が 350 nm と短波長であるため、励起直後に観測されたこの成分は、CT - exciton あるいは高い励起状態によるものと考えられる。

また、励起後 100 ps 以降に、寿命の長い成分が観測された。この成分は、hot ground state あるいは深い trapped state によるものと考えられる。しかしながら、750 nm にピークを持つ triplet state の特徴的な吸収は全く観測されず、ナノ粒子では singlet oxygen 生成の効率良い光増感反応は期待できない。発表では、励起光強度依存性の詳細および蛍光寿命観測の結果を併せて報告する予定で

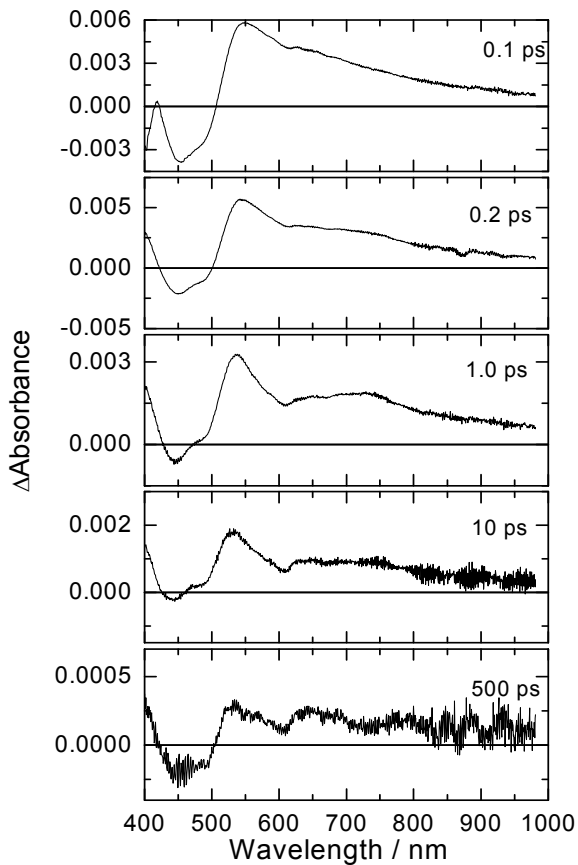


図 2 フェムト秒パルス励起 (350 nm 励起 & パルス幅 50 fs FWHM) による C<sub>60</sub> ナノコロイド水溶液の過渡吸収スペクトル

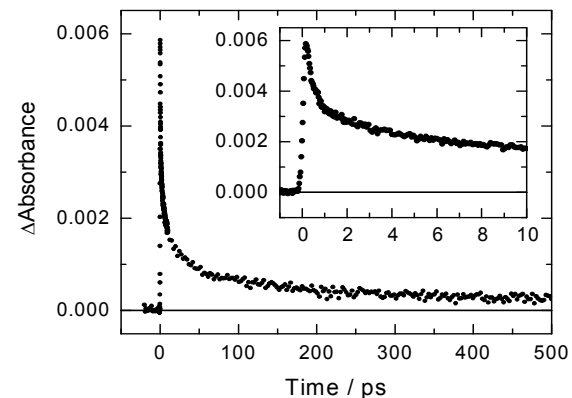


図 3 フェムト秒パルス励起による C<sub>60</sub> ナノコロイド水溶液における 540 nm の過渡吸光度の時間変化 (Inset: 10 ps までの拡大図)

ある。

#### 参考文献

- [1] T. Sugiyama, et al., J. Photochem. Photobio. A; Chem., 207, 7, (2009)
- [2] T. Asahi, T. Sugiyama, and H. Masuhara, Acc. Chem. Res. 41, 1790, (2008)
- [3] T. W. Ebbesen, et al., Europhys. Lett, 25, 503, (1994)