

$C_{60}$  ナノコロイドの励起状態ダイナミクス(愛媛大院・理工<sup>1</sup>, 阪大院・基礎工<sup>2</sup>)石橋千英<sup>1</sup>, 有西未耶<sup>1</sup>, 片山哲郎<sup>2</sup>, 宮坂博<sup>2</sup>, 朝日剛<sup>1</sup>Excited-state Dynamics of  $C_{60}$  Nanocolloids(Ehime Univ.<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>)Yukihide Ishibashi<sup>1</sup>, Miya Arinishi<sup>1</sup>, Tetsuro Katayama<sup>2</sup>, Hiroshi Miyasaka<sup>2</sup>,  
and Tsuyoshi Asahi<sup>1</sup>

## 【序】

ナノ粒子は、サイズに依存した電子・光物性や比表面積の増大による界面効果など、バルク固体とは異なる物性を示すことから、様々な分野で盛んに研究されている。代表的なナノ粒子として、金や銀などの金属ナノ粒子が挙げられるが、近年では、様々な光機能を有する有機ナノ粒子にも注目が集まっている。ここでは、代表的な有機ナノ粒子の一つであるフラーレン  $C_{60}$  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。 $C_{60}$  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は、水中に安定に分散する。そのため、水に可溶性炭素材料として、 $C_{60}$  は光線力学的療法やドラッグデリバリーなどの生医学への応用を含めた環境負荷や毒性といった観点から注目を集めている。しかし、これまでに、 $C_{60}$  ナノ粒子 ( $nC_{60}$ ) 水分散液の光励起エネルギー緩和初期過程に関する基礎的な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  $C_{60}$  ナノコロイドを作製し、フェムト秒過渡吸収分光測定と時間分解蛍光測定を行った。

## 【実験】

$nC_{60}$  コロイドは、水中に懸濁させた  $C_{60}$  微結晶粉末にナノ秒 YAG レーザーの第 2 高調波 532 nm を、100 mJ/cm<sup>2</sup> の強度で 60 分間照射 (液中レーザーアブレーション法) し、作製した。SEM 像観察と動的散乱測定より、作製した  $nC_{60}$  の平均粒径は約 50 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  $CaF_2$  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  $nC_{60}$  コロイド水溶液と  $C_{60}$  トルエン溶液の吸収スペクトルを示す。 $nC_{60}$  コロイド水溶液では、 $C_{60}$  トルエン溶液の特徴的な吸収帯 (可視域の禁制遷移と紫外域の許容遷移) に加えて、400 nm から 500 nm にかけて固体状態特有のブロードな吸収 (分子間 CT) 帯が観測され、スペクトル形状は蒸着膜のものとよく一致した。図 2 (a) にフェムト秒 350 nm パルスレーザー励起による  $nC_{60}$  コロイド水溶液の過渡吸収スペクトル、図 2 (b) に 540 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。この時間変

化は、見かけ上、4成分（400 fs(44.3%), 3.9 ps(30.4%), 32 ps(13.1%), 350 ps(12.2%)）の過渡種の減衰で近似的に説明できると考えている。励起直後に、540 nm 付近に正の極大と、480 nm 付近に負の吸収を持つスペクトルが観測された。このスペクトルは、分子間 CT 励起状態あるいは高位電子励起状態の吸収に由来する。励起後 1.0 ps までに、540 nm と 480 nm の吸収帯に加えて、700 nm 付近にブロードな吸収帯をもつスペクトルに時定数 400 fs で変化した。このスペクトル形状は、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。その後、最低 singlet exciton に由来する過渡信号は、スペクトル形状を保ちながら大部分が 3.9 ps と 32 ps の時定数で減衰し、励起後 200 ps 以降ではほぼベースラインに近づいた。ナノ秒時間において 750 nm 付近に励起三重項に由来する特徴的な吸収帯が観測されないことから、nC<sub>60</sub> において励起三重項への系間交差の収率が小さいことが明らかになった。

過渡吸収測定から、水中に分散した nC<sub>60</sub> の最低 singlet exciton の緩和時間は、10 ps オーダーで起こる。この時定数は、C<sub>60</sub> 蒸着膜（600 ps）やバルク結晶（350 ps）と比べて約 10 倍短い。速い減衰の要因として、exciton-exciton アニヒレーションが考えられる。しかし、singlet exciton の緩和時間には、励起光強度依存性がみられなかったことから、アニヒレーションによる消光効果が主な要因ではなく、他の迅速な消光反応が nC<sub>60</sub> コロイド水溶液中では起こっていることが示唆される。発表では、励起状態ダイナミクス of pH 依存性や添加物効果（界面活性剤や高分子など）の結果も併せて報告し、迅速な singlet-exciton の緩和過程とナノ粒子/水界面の関係を議論する。

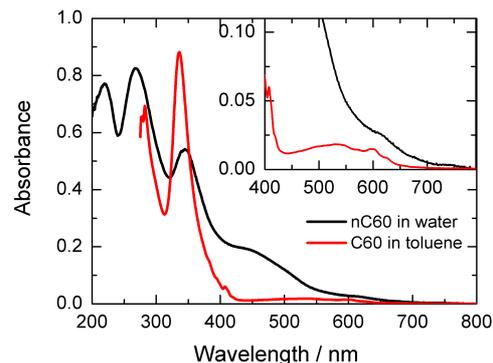


図1 nC<sub>60</sub> コロイド水溶液と C<sub>60</sub> トルエン溶液の吸収スペクトル

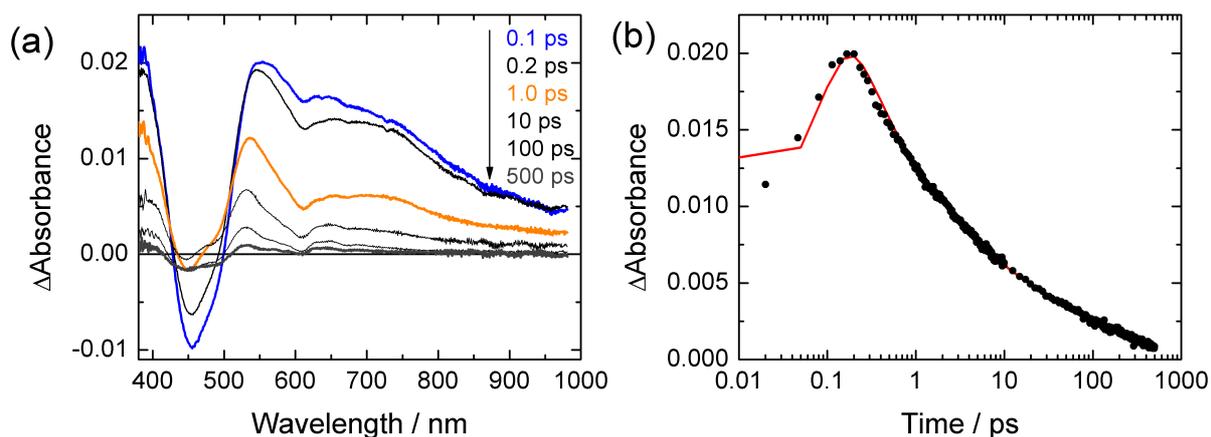


図2 (a)フェムト秒 350 nm パルスレーザー励起による nC<sub>60</sub> コロイド水溶液の過渡吸収スペクトルと(b)540 nm における過渡吸光度の時間変化