

3C10

銅フタロシアニンナノロッドの励起状態ダイナミクス

(愛媛大・院理工) ○石橋千英、木原 諒、川崎 遼、朝日 剛

Excited-state dynamics of copper phthalocyanine nanorods

(Ehime Univ.) ○Yukihide Ishibashi, Ryo Kihara, Ryo Kawasaki, and Tsuyoshi Asahi

【序】

近年、量子ドットやシリコンなどの半導体材料のみならず、有機化合物においてもナノスフェア、ナノロッド、ナノワイヤなどが種々の手法で作製され、その光物性がサイズや形状によって異なると考えられる。サイズや形状に依存したナノ材料の光物性を評価するには、単一ナノ粒子レベルでの計測が必要である。これまでに我々は単一ナノ粒子の励起状態ダイナミクスを明らかにするために、レーザー発振器のみを光源とし、観測波長可変のフェムト秒顕微過渡吸収分光装置の開発を行ってきた。特に観測光の後方散乱光を利用した場合、透過光測定と比較して20倍以上高い感度をもって測定が可能であることを示した[1]。実際にペリレンの単一ナノ結晶(平均粒径170 nm、サイズ分布100 - 500 nm)の測定から、サイズに依存してエキシマー形成の速度が異なることを見出した[1]。一方で、我々は液中レーザーアブレーション法によりフラーレンやフラボノイ類などの有機化合物のナノ粒子を作製できることも報告してきた。最近、この手法により銅フタロシアニン誘導体において幅40 nm×長さ350 nmのナノロッドを作製できることを見出した。そこで今回は、液中レーザーアブレーション法により作製したフッ素化銅フタロシアニンのナノロッドの励起状態緩和過程を、フェムト秒顕微過渡吸収測定により単一粒子レベルで調べ、その結果について報告する。

【実験】

図1に自作のフェムト秒顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラムを示す。光源

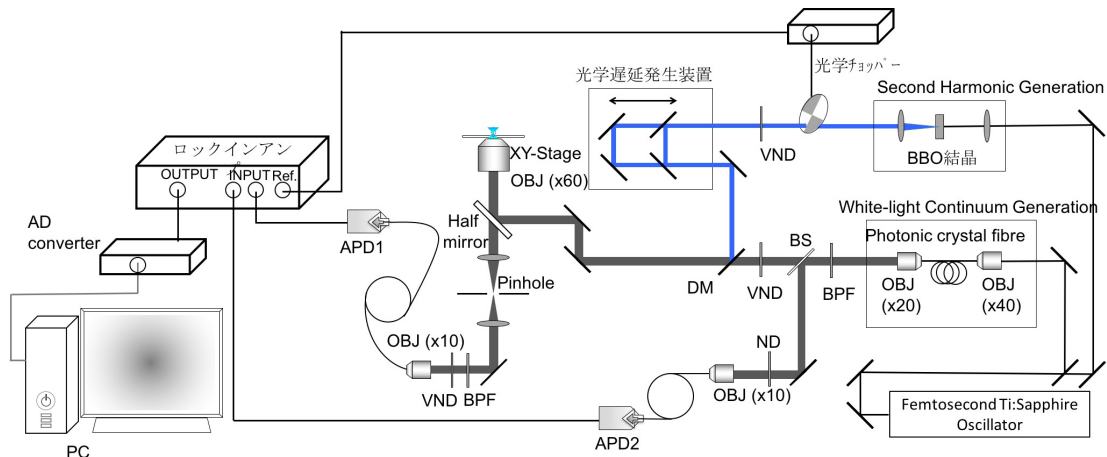


図1. 自作のフェムト秒顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラム。

のフェムト秒チタンサファイヤ発振器 (795 nm、0.9 W、80 MHz) の基本波を二つに分け、一つを BBO 結晶に集光することにより第二高調波 (397 nm) を発生させ、励起光として用いた。励起光は光学遅延発生装置を通った後、倒立型光学顕微鏡に導かれ、60 倍対物レンズ (NA 0.70) により試料に集光した。もう一方の基本波を長さ 80 cm のフォトニック結晶ファイバーに集光することでフェムト秒白色光を発生させ、これを観測光として用いた。バンドパスフィルター (幅 10 nm) により適切な観測波長に選択した観測光は、励起光と同軸で同じ 60 倍対物レンズによりサンプルに集光した。試料からの後方散乱光をアバランシェフォトダイオードとロックインアンプを組み合わせで検出した。

【結果と考察】

図 2 に液中レーザーアブレーション法により作製したフッ素化銅フタロシアニン (FCuPc) ナノロッドコロイドの吸収スペクトルと SEM 像を示す。吸収スペクトルから吸収ピークが 600 nm と 780 nm に観測され、 β 型銅フタロシアニンに帰属できる。SEM 像からは粒子の形状がロッド状になっており、幅はどれも 40 nm であるが、長さは 100 nm から 1 μm と幅広い分布をもつ。このナノロッドコロイドを 10 倍に希釈し、ガラス基板上にキャストした試料を作製し、孤立した状態の FCuPc ナノロッドの過渡吸収測定を行った。図 3 にフェムト秒 397 nm 励起 (1 mJ/pulse、350 fs fwhm) による観測波長 530 nm における過渡吸収信号の時間変化を示す。観測波長 530 nm は、励起状態の吸収信号を観測している[2]。4 つのナノロッドの時間変化は、どれも時間の経過とともに励起状態の吸収の減衰が観測され、励起状態の緩和時間は、粒子ごとに異なる結果となった。発表では、この緩和時間のばらつきについて詳細に検討する予定である。

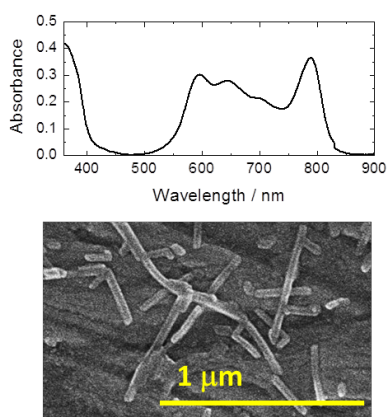


図 2. 作製した FCuPc ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルとその SEM 像

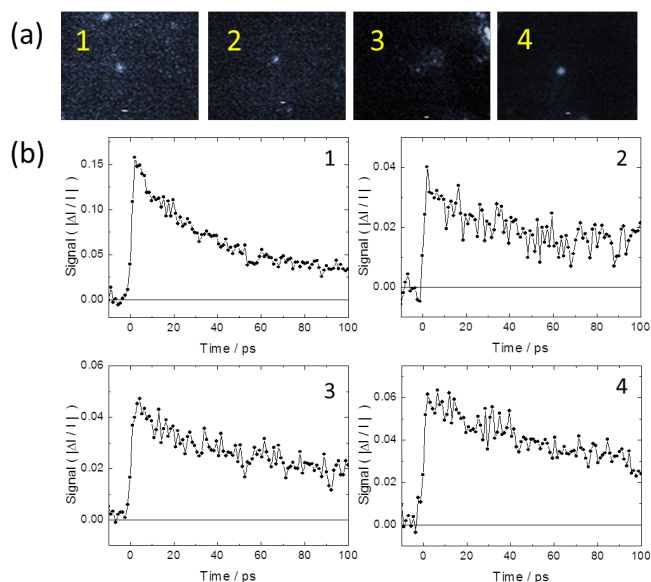


図 3. (a) 4 つの FCuPc ナノロッドの暗視野像。(b) 観測波長 530 nm における孤立した FCuPc ナノロッドの励起状態吸収の時間変化 (番号は暗視野像と対応)

[1] Y. Ishibashi, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016) pp 2951–2956.

[2] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi and H. Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **142** (2001) pp 197-207.