

半導体ナノロッド-ジアリールエテン誘導体ハイブリッド系の励起子ダイナミクスと発光制御

¹関西学院大理工, ²立教大理,

○柴山大樹¹, 上本健太¹, 木下賢¹, 碓井悠大¹, 片山哲郎¹, 森本正和²,
入江正弘², 玉井尚登¹

Exciton Dynamics and Luminescence Control of the Hybrid System of Semiconductor Nanorods with Diarylethene Derivatives

○Daiki Shibayama¹, Kenta Uemoto¹, Ken Kinoshita¹, Yuta Usui¹, Tetsuro Katayama¹,
Masakazu Morimoto², Masahiro Irie², Naoto Tamai¹

¹ Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan

² Department of Chemistry and Research Center for Smart Molecules,
Rikkyo University, Japan

【Abstract】 Semiconductor nanorods (NRs) have large absorption cross section as compared with quantum dots (QDs), which is suitable to increase the efficiency of light absorption. On the other hand, diarylethene derivatives (DAE) exhibit photochromic reactions having various applications such as super-resolution microscopy. In the previous study, a hybrid nanostructure (HN) of CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell QDs and DAE was constructed and luminescence switching of the system has been studied. However, semiconductor NRs have not been utilized for HNs until now. In the present study, we synthesized CdSe NRs by a colloidal synthetic method. Moreover, we constructed HNs of CdSe NRs - DAE with hydroxy group. It was found that luminescence of CdSe NRs was efficiently quenched by the closed isomer (DAEC) but not by the open isomer (DAEO). Exciton dynamics of these HNs and the mechanism of luminescence switching were examined by picosecond luminescence spectroscopy and femtosecond transient absorption spectroscopy.

【序】 半導体ナノロッド (NRs) は量子ドットに比べ吸収断面積が大きく光の吸収量が増加するだけでなく、長さ方向に量子閉じ込めの次元性が緩和しているという特徴を有している。さらに近年では可視光を照射することで水分解を起こし、水素を発生させる光触媒システムに NRs が用いられるなど注目を集めている。またジアリールエテン誘導体 (DAE) はフォトクロミック反応を示す典型的な化合物である。これまでに超解像利用を目指して DAE を CdSe/CdS/ZnS コア/シェル/シェル型量子ドットに吸着させた系の発光スイッチングは研究されているが、スイッチングの効率が悪いといった問題を抱えている[1]。さらに、DAE と NRs を組み合わせた研究は、これまで研究されていない。本研究では、NRs の特性を生かした光応答システムの構築と高効率なスイッチング効率を目指し、ヒドロキシ基含有 DAE をコロイド合成した CdSe NRs に吸着させ、ハイブリッド系の構築を行った。さらに、フォトクロミック反応に伴う発光および励起子ダイナミクスの変化を時間分解レーザー分光法により解析した。また発光スイッチングのメカニズム解明を試みた。

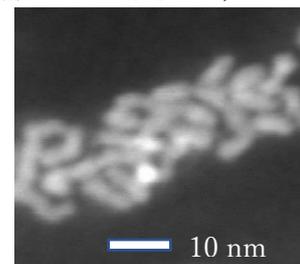


Fig. 1. STEM image of CdSe NRs.

【方法 (実験・理論)】 100°Cで脱気した Cd 前駆体 [trioctylphosphine oxide (TOPO), tetradecylphosphonic acid (TDPA), 酸化カドミウム] を 320°Cまで加熱し, TOP-Se を N₂ 雰囲気下でインジェクトし, 250°Cで成長させた. その後試料を室温まで急冷し, メタノールを貧溶媒として加え遠心分離を行った. その沈殿物を *n*-hexane 中に再度分散させ, CdSe NRs 分散液を得た[2, 3]. この分散液に *n*-hexane には難溶解性であるヒドロキシ基を置換基に持つ DAE を加えて攪拌することでハイブリッド系を構築した. ハイブリッド系の発光寿命は Ti:Sapphire レーザーを励起光源 ($\lambda_{ex} = 415 \text{ nm}$)としたピコ秒 single-photon timing 法によって測定した.

【結果・考察】 合成した CdSe NRs の走査型電子顕微鏡 (STEM) 像を Fig. 1 に示す. この合成によって長軸 $9.3 \pm 0.5 \text{ nm}$, 短軸 $3.9 \pm 0.4 \text{ nm}$ の NRs が得られた. 次に合成した CdSe NRs-DAE 系の吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示す. DAE の溶解度が極めて低い *n*-hexane 中で閉環体の吸収スペクトルが観測できたことから, DAE が CdSe NRs に吸着したと考えられる. また DAE の開環体 (DAEO) 状態では NRs の発光が殆ど消光されなかったが, 閉環体 (DAEC) 状態では消光が観測された. DAEC の吸収スペクトルと CdSe NRs の発光スペクトルが大きく重なっており, この消光メカニズムは CdSe NRs から DAE への Förster 型励起エネルギー移動であることを示唆している. 次に CdSe NRs-DAE 系をスイッチングさせた時の各発光の強度比を Fig. 3a に, CdSe/CdS/ZnS コア/シェル/シェル型量子ドットでスイッチングを行った時の各発光の強度変化[1]を Fig. 3b に示す. ここから DAE の開環・閉環反応が可逆的に起こっているため NRs の発光特性の光スイッチングが可能であること, また NRs の系においてより高効率なスイッチングが出来ていることが分かる. 続いて消光メカニズムを明らかにするために蛍光寿命測定を行った結果を Fig. 4 に示す. Poisson 統計を考慮した励起エネルギー移動の式[4]によりフィッティングを行った結果, CdSe NRs から DAEC へのエネルギー移動の時定数が約 770 ps と見積もられた. またこの時定数とフェルスターの式から CdSe NRs と DAE の距離を見積もったところ約 3 nm という結果が得られた. このことからこの系では Förster 型励起エネルギー移動が起こっていると考えられる.

【参考文献】

- [1] Diaz, S.A.; Gillanders, F.; Jares-Erillman, E. A.; Jovin, T.M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6036-6047.
 [2] Wang, W.; Banerjee, S.; Jia, S.; Steigerwald, M.L.; Herman, I.P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2573-2580.
 [3] Flanagan, J.C.; Shim, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20162-20168.
 [4] Tachiya, M. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 340-348.

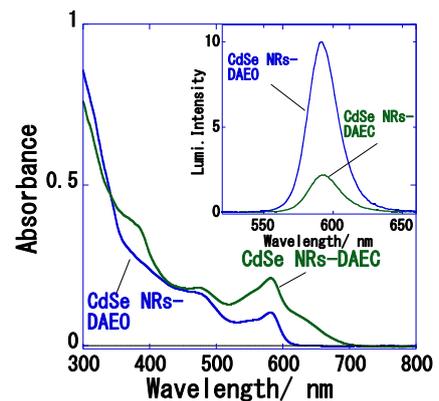


Fig. 2. Absorption and Luminescence spectra of CdSe NRs - DAEO (open isomer) and CdSe NRs - DAEC (closed isomer).

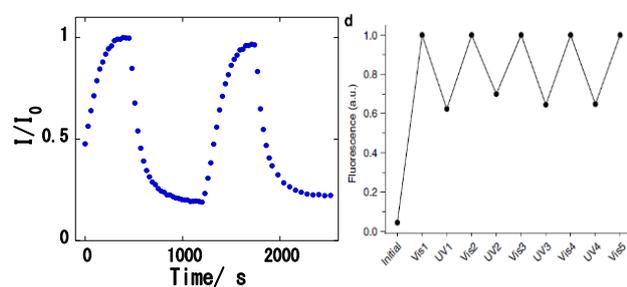


Fig. 3. (a) Repeatable switching of CdSe NRs-DAE (present study). (b) Repeatable switching of CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell QDs (reference 1).

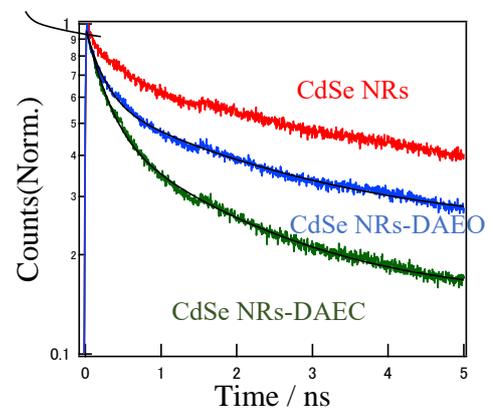


Fig. 4. Fluorescence lifetime spectrum of CdSe NRs-DAE.