

## 銅フタロシアニンの単一ナノロッドにおける 励起状態緩和過程のサイズ効果

愛媛大院理工

○石橋千英, 木原 諒, 川崎 遼, 朝日 剛

### Size Effect on Excited-state Relaxation of Single Copper Phthalocyanine Nanorods

○Yukihide Ishibashi, Ryo Kihara, Ryo Kawasaki, and Tsuyoshi Asahi  
*Department of Applied Chemistry, Ehime University, Japan*

**【Abstract】** We have prepared aqueous nanorods of copper phthalocyanine (CuPc) having the mean width of 40 nm and the mean length of 400 nm with a nanosecond laser ablation method, and investigated the excited-state relaxation time by the conventional transient absorption spectroscopy. Because the relaxation dynamics of excited states in nanoparticles will be affected by the size and shape, a single particle spectroscopy is necessary. In this study, we examined the excited-state relaxation dynamics of CuPc nanorods by using the home-build femtosecond pump-probe light-scattering microspectroscopy. As a result, the relaxation time of the excited state tend to be scattered from particle to particle.

#### 【序】

有機ナノ粒子は、粒子サイズや大きな比表面積を持つので、バルク結晶や溶液系とは異なる光エネルギー緩和過程を示すことが期待できる。有機ナノ粒子水分散液は、再沈殿法やレーザーアブレーション法により作製が可能であり、フローや攪拌といった溶液系と同様の測定手法を用いることができるので、励起状態緩和過程の計測が比較的容易に行える。しかし、ナノ粒子において励起状態の緩和過程は、サイズや形状に強く依存すると考えられ、単一粒子レベルでの計測が望ましい。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計測可能なフェムト秒顕微過渡吸収分光装置の開発を行い、粒径 20 nm の金ナノ粒子や平均粒径 200 nm のペリレンナノ結晶の計測に成功した [1]。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銅フタロシアニンのナノロッド (CuPc-NR、図 1) の励起状態緩和過程を、フェムト秒顕微過渡光散乱分光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。

#### 【方法 (実験)】

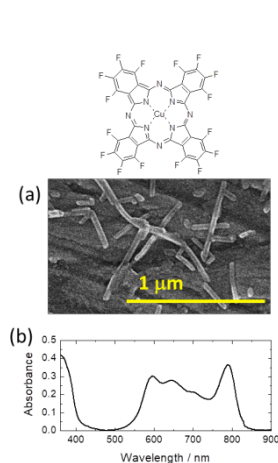
試料の CuPc-NR コロイドは、酢酸エチル中に懸濁させた CuPc 微粉末にナノ秒 532 nm レーザー (フルエンス:  $140 \text{ mJcm}^{-2}$ ) を 10 分間照射し、その後  $60^\circ\text{C}$  で 6 時間保温静置して作製した。作製した CuPc-NR を 100 倍希釈し、スピコート法により厚さ 0.5 mm の石英ガラス基板上に分散させたものを試料として用いた。フェムト秒顕微過渡吸収測定においては、光源のフェムト秒チタンサファイヤ発振器の基本波 (795 nm、1.0 W、80 MHz) を二つに分け、一つを BBO 結晶に集光す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 のフォトニッククリスタルファイバ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て検出した。

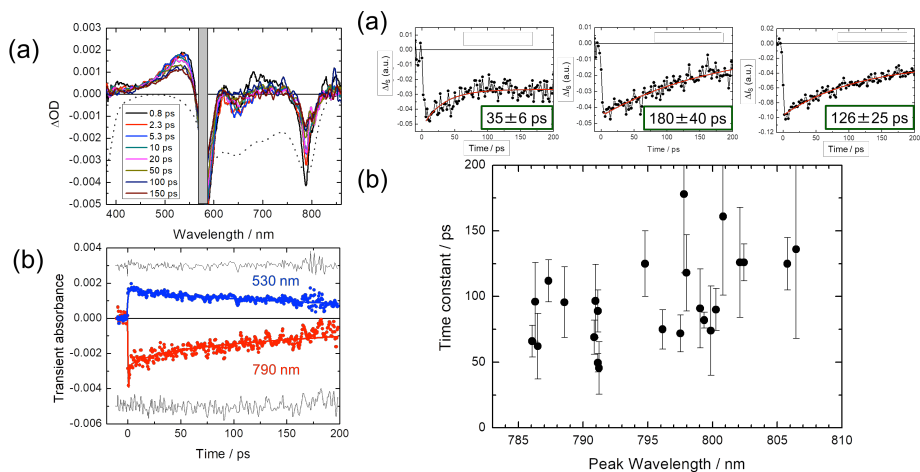
### 【結果・考察】

図1に液中レーザーアブレーション法により作製した CuPc-NR コロイドの吸収スペクトルと SEM 像を示す。CuPc-NR の吸収スペクトル形状からβ型結晶相に帰属でき、SEM 像から幅がどれも 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とがわかった。図2にフェムト秒 580 nm 励起（パルス幅：150 fs fwhm、励起光強度：20 μJcm<sup>-2</sup>）による CuPc-NR コロイドの過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に 530 nm 付近に励起状態の吸収と、600 nm、650 nm、780 nm に基底状態のブリーチ信号が観測され、時定数 25 ps と 300 ps の二成分で単調に減少した[2-4]。

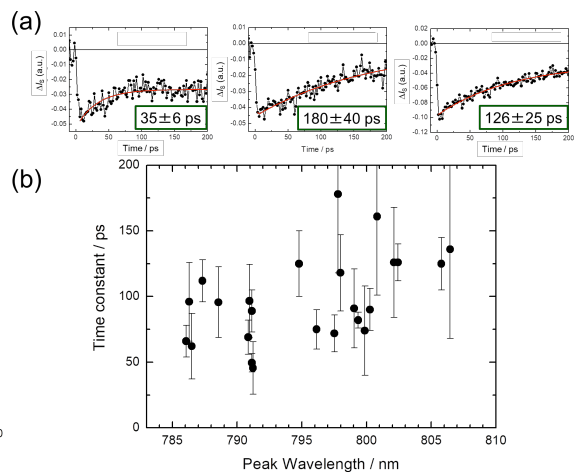
図3にフェムト秒 397 nm 励起（350 fs fwhm、励起光強度：200 μJcm<sup>-2</sup>）による単一 CuPc-NR の観測波長 530 nm における過渡吸収信号の時間変化を示す。3つのナノロッドの時間変化は、どれも時間の経過とともに励起状態の吸収の減衰が観測され、励起状態の緩和時間は、粒子ごとに異なる結果となった。そこで、単一 CuPc-NR の定常光散乱スペクトルを計測し、800 nm 付近の散乱ピーク波長に対して励起状態吸収の緩和時間をプロットした（図3）。長波長側に散乱ピークを示す CuPc-NR は励起状態の緩和時間が長くなる傾向にあった。粒子サイズが大きい方が、長波長側に散乱ピーク波長が現れることを考慮すると、励起状態の緩和時間がサイズに依存することを示唆している。しかし、高い光子密度励起条件において固体の CuPc では励起子-励起子消滅過程が数 10 ps の時間スケールで起こる[2-4]。そのため緩和時間が短い CuPc-NR では、消滅過程によってみかけ上、緩和時間が短くなった可能性もある。発表では、単一の CuPc-NR の励起状態緩和時間に対して、励起光強度依存性を調べた結果について発表する予定である。



**Fig 1.** (a) SEM image of Pc-NRs. (b) Steady-state absorption of the colloidal dispersion in EtAc.



**Fig. 2.** (a) Transient absorption spectra of CuPc-NRs in EtAc, excited with a fs 580-nm pulse (150 fs fwhm) at the fluence of 20 μJcm<sup>-2</sup>. (b) Time profiles of ΔA at 530 nm (blue) and 790 nm (red). Thin grey lines are residuals.



**Fig. 3.** (a) Time profiles of the transient signals of each single CuPc-NR, excited with a fs 397-nm pulse (350 fs fwhm) at the fluence of 200 μJcm<sup>-2</sup>. (b) Relation between time constants of the excited-state relaxation and peak wavelength of the light-scattering spectra around 800 nm.

### 【参考文献】

- [1] Y. Ishibashi, and T. Asahi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 2951 (2016)2956.
- [2] Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi and H. Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **142**, 197 (2001).
- [3] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, A. Persson, V. Sundström, S. Svanberg, *J. Phys. Chem.* **98**, 8118 (1994)
- [4] Y.-Z. Ma, K. Xiao, and R. W. Shaw, *J. Phys. Chem. C* **116**, 21588 (2012).