

高密度励起した銅フタロシアニンナノロッドの光熱変換ダイナミクス

愛媛大院理工

○木原諒, 石橋千英, 朝日剛

Photo-thermal conversion dynamics of copper phthalocyanine nanorods excited with intense short pulse laser

○Ryo Kihara, Yukihide Ishibashi, Tsuyoshi Asahi

*Department of Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, Japan***【Abstract】**

We found that intense nanosecond pulse laser excitation to β -phase fluorinated copper phthalocyanine nanoparticles dispersed in ethanol induced structural phase transition to α -phase. Here, we investigated photo-thermal conversion dynamics and phase transition mechanism by using femtosecond and nanosecond pump-probe measurements. From femtosecond pump-probe measurement, the electronically excited state relaxed to the ground state in 100 ps and its photo energy converted to heat, resulting in formation of hot F-CuPc nanoparticles. In the case of intense nanosecond laser pulse excitation, the hot nanoparticles were formed during nanosecond laser pulse and the temperature estimated to be 200°C. The structural phase transition from β - to α -phase was observed in 10 ns time scale.

【序】

貧溶媒中に分散した銅フタロシアニン微結晶に高強度パルスレーザーを照射すると微細化だけでなく、結晶相転移が起こることが報告されている[1]。最近、我々はフッ素化銅フタロシアニン(F-CuPc, Figure 1)のナノ粒子コロイドに高強度ナノ秒レーザーを照射すると熱的に安定な β 型から不安定な α 型へと結晶相転移することを見出した。今回、我々は β 型結晶相のF-CuPcナノ粒子コロイドを試料としてフェムト秒及びナノ秒ポンプ-プローブ測定を行い、ナノ粒子の光熱変換のダイナミクス及び結晶相転移のメカニズムについて調べた。

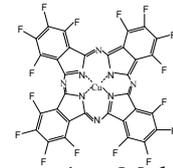


Figure 1. Molecular structure of F-CuPc

【実験】

濃度 6.3×10^{-3} wt% に調製した F-CuPc エタノール懸濁液に Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波(波長 532 nm、パルス幅 6 ns、繰り返し周波数 10 Hz、レーザーフルエンス 140 mJ/cm^2) を 5 分間照射し、ナノ粒子コロイドを作製した。その後コロイドを 60°C で 6 時間静置して β 型結晶相の F-CuPc ナノ粒子コロイドを作製し、試料とした。

ナノ秒過渡吸収分光測定ではポンプ光に上記と同様の Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波(レーザーフルエンス $30\text{-}200 \text{ mJ/cm}^2$) を使用した。一部のポンプ光で励起したローダミン 6G と LDS780 のメタノール混合溶液からの発光、またはパルス点灯 Xe ランプをプローブ光として使用した。レーザー光未照射のナノ粒子に対する測定を行うため、フローセル (2.1 mL/min) を使用した。

光熱変換過程のダイナミクスを調べるため、研究室所有のフェムト秒過渡吸収分光装置を用いた。ポンプ光にフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波(波長 400 nm、パルス幅 150 fs fwhm) を、プローブ光としてフェムト秒白色光 (380~850 nm) を用いた。

【結果・考察】

Figure 2に強度 200 mJ/cm^2 でナノ秒レーザーを1発照射したときのコロイドの吸収スペクトルを示す。照射後、F-CuPc ナノ粒子が β 型から α 型へと結晶相転移したことによるスペクトル形状の変化を観測した。

次にフェムト秒 400 nm パルス励起(強度 $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$)によるフェムト秒過渡吸収スペクトルを Figure 3 に示す。励起後 2 ps では、波長 530 nm に S_1 状態吸収による正の信号と波長 590 nm と 790 nm に基底状態のブリーチ信号が観測された。波長 530 nm の過渡吸光度の時間変化より、励起状態の緩和は時定数 70 ps であった。励起後 100 ps では波長 530 nm の過渡吸光度の減少と波長 680 nm と 750 nm の過渡吸光度の増大が観測された。励起後 1.5 ns では長寿命励起状態の吸収が残っていることがわかった。ここで、 100 ps の過渡吸収スペクトルが無輻射失活した基底状態のホットバンドと長寿命励起状態を差し引いた差過渡吸収スペクトルから基底状態のホットバンドの吸収スペクトルを得た。この得られたスペクトルを Figure 4 に示す温度差スペクトルと比較すると、励起波長 400 nm で強度 $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$ の励起条件ではナノ粒子が約 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 加熱されると見積られた。また、波長 750 nm の差過渡吸光度の時間変化からナノ粒子は時定数 400 ps で冷却されることがわかった。

強度 200 mJ/cm^2 でナノ秒レーザーを照射したときの過渡吸収スペクトルを Figure 5 に示す。励起直後の 0 ns ではホットバンドと同じ形状の過渡吸収を観測した。温度差スペクトルとの比較から励起波長 532 nm のナノ秒レーザーを強度 200 mJ/cm^2 で照射するとパルスピーク時点 0 ns でナノ粒子が 200°C 以上上昇すると見積もられた。 60 ns の過渡吸収は Figure 2 より得られた結晶相転移後の定常状態の差スペクトルの形状と一致した。よって、 β 相から α 相への結晶相転移は 60 ns で完了していることがわかった。また、 10 ns ではナノ粒子によって加熱された溶媒がナノバブルを形成したことによる散乱光の増大を観測した[2]。このナノバブルは 60 ns 以内に崩壊することがわかった。

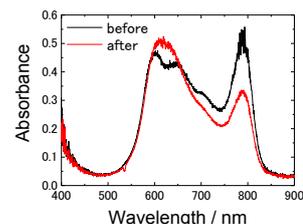


Figure 2. Absorption spectra of F-CuPc colloid before and after single laser pulse excitation at 200 mJ/cm^2

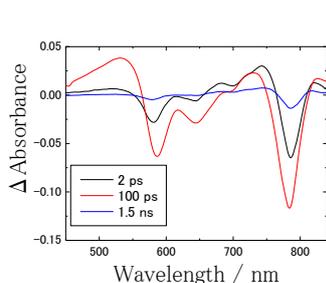


Figure 3. Transient absorption spectra at 2 ps , 100 ps and 1 ns after fs laser excitation at the laser fluence of $800 \text{ }\mu\text{J/cm}^2$

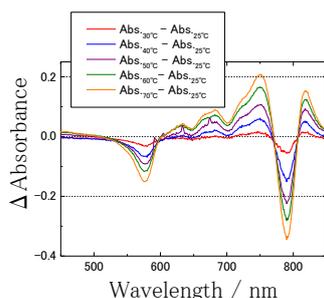


Figure 4. Temperature difference absorption spectra from $30 \text{ }^\circ\text{C}$ to $70 \text{ }^\circ\text{C}$ of F-CuPc nanoparticles colloid

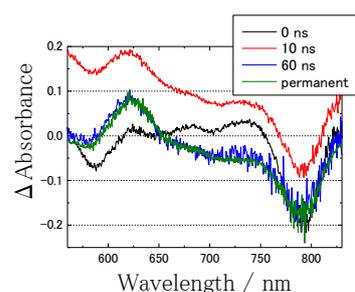


Figure 5. Transient absorption spectra and permanent spectrum after ns laser excitation at 200 mJ/cm^2

【参考文献】

- [1] Y. Tamaki *et al.* *Appl. Surf. Sci.* **168**, 85-88. (2000).
- [2] K. Setoura. *Langmuir*. **30**, 9504-9513. (2014)