

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月20日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340083

研究課題名（和文） 温度依存性に注目した光捕集性 dendrimer における超高速励起子伝達過程の解明

研究課題名（英文） A study of ultrafast excitonic transfer processes in light-harvesting dendrimers with focusing on their temperature dependence

研究代表者

赤井 一郎 (AKAI ICHIRO)

熊本大学・衝撃・極限環境研究センター・教授

研究者番号：20212392

研究成果の概要（和文）：本研究により、光捕集性 dendrimer 内においてデクスター型の励起子伝達が光アンテナからコア部へ超高速に起こること、また、その過程においてアンテナ部の柔らかい分子振動、特に、光アンテナ部を形成する芳香環ユニット間の共平面性を変化させる振動モードの振動数が極めて低く、室温における励起子伝達で十分に役割を果たすことが明らかになった。これらの成果は、同物質系の応用利用において物質設計の指針を与える物である。

研究成果の概要（英文）：In light-harvesting (LH) dendrimer systems, we have found that Dexter type exciton transfer processes take place from LH-antennas to the central core subunits in ultra-short time region. In the ultrafast processes, it is also clarified that soft-vibrational modes in the LH-antennas, which have very low frequencies, play important roles at room temperature for the highly efficient energy transfer in the LH-dendrimers. These results are important and novel guidelines for material designs targeting on practical applications of these related materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2012年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：光物性物理学

科研費の分科・細目：数物系科学、物性 I

キーワード：光物性、ナノ材料、高効率太陽光発電材料、フェムト秒分光、エネルギー伝達

1. 研究開始当初の背景

① 光捕集性 dendrimer の特徴

光捕集性 dendrimer は、光アンテナ系で捕集した光エネルギーを 100% 近い量子効率でエネルギーアクセプター分子に伝達させ、高効率な光エネルギー捕集変換材料として注目されている。学術的には、光捕集→励起子伝達→電荷分離の一連の過程をナノメ

トルサイズ以下の 1 分子内の近距離で起こることが特徴である。

② 励起子伝達過程の研究対象

太陽光エネルギー変換過程を光物性物理学的にとらえると、光アンテナ部から電荷分離中心までの励起子の伝達過程を研究課題の中心に位置付けることができる。これまで、空間を隔てた部位間の励起子の伝達過程は、

比較的遠距離(数 nm 以上)の伝達を説明するフェルスター機構と、原子サイズの近距離で波動関数が直接重なって伝播するデクスター機構に大別されてきた。

③ 柔らかい分子構造の役割

半導体系における励起子伝達では、散逸過程の増加に伴い、高温で伝達効率の低下が観測されるのに対し、デンドリマーでは全く反対の温度依存性が得られる。この結果は、デンドリマーが内包する柔らかい分子振動の熱励起が励起子伝達過程をサポートしていることを示唆している。

2. 研究の目的

光捕集性デンドリマーにおいて、励起子伝達過程を決定づける全てのパラメータの温度依存性を包括的に測定し、分子構造・分子振動の解析と第一原理に基づく分子動力学シミュレーションによる解析から、「ナノサイズ程度の距離を隔てたエネルギー伝達ドナー・アクセプター間のエネルギー伝達過程とその物理的機構」および、「柔らかい内部分子振動にともなうドナー・アクセプター間の相対的立体配置の動的変化と、エネルギー伝達における、それらの分子振動の役割」の解明を目的とする。

3. 研究の方法

① 光カーゲート法

光捕集性デンドリマーにおける超高速なエネルギー伝達ダイナミクス解明のため、UV光を用いてアンテナ選択励起が可能で、時間分解能 100fs の光カーゲート計測システム(図 1)を構築した。

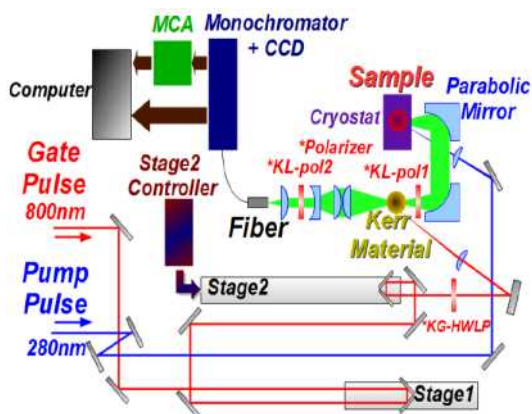


図 1 光カーゲート計測システム

② コヒーレントフォノン計測

励起子伝達で重要な役割を果たすアンテナ部の柔らかい(低振動数)分子振動を同定するために、図 2 に示したポンプ・プローブ法

法でコヒーレントフォノン信号の計測を行った。

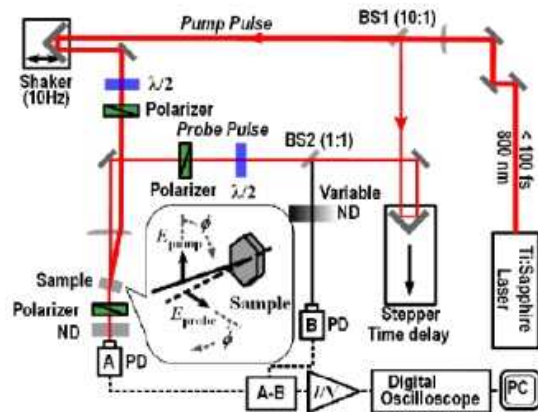


図 2 ポンプ・プローブ法によるコヒーレントフォノン信号計測システム

③ 吸収・発光スペクトルの温度依存性

アンテナ部の柔らかい分子振動は、4~300 K の温度変化で十分熱励起が可能で、それに伴う基礎光学スペクトルの温度変化を詳細に調べた。これにより励起子のエネルギー伝達において重要な物理的要素である電子格子(分子振動)相互作用の定量評価を行った。

④ 分子構造・分子振動モードの解析

デクスター励起子伝達では、ドナー・アクセプター部位の分子軌道の相対的立体配置が重要で、低振動数分子振動は、伝達過程に劇的な温度変化をもたらすことが期待できる。そのため、対象とする光アンテナ系について分子構造・分子振動の解析を進めた。

⑤ *ab initio* 分子動力学シミュレーション

状態遷移を可能とする *ab initio* 分子動力学シミュレーション法を開発し、分子振動による各分子軌道の時間発展と状態遷移にともなうエネルギー伝達過程のシミュレーションを行った。

4. 研究成果

① 光カーゲート法

図 1 に示した計測システムを構築し、エネルギー伝達のアクセプター発光の時間分解発光測定を試みた。その結果、高輝度なアクセプター発光の立ち上がりが 1 ps 以下の高速な立ち上がりを示していることが明らかになった。

しかし、エネルギー伝達効率の低い分子系では、アクセプター発光が弱く十分な検出感度が得られず、立ち上がり速度の解析までに至っていない。現在、検出器の高感度化、励起波長の最適化を行い、その実現を進めている。

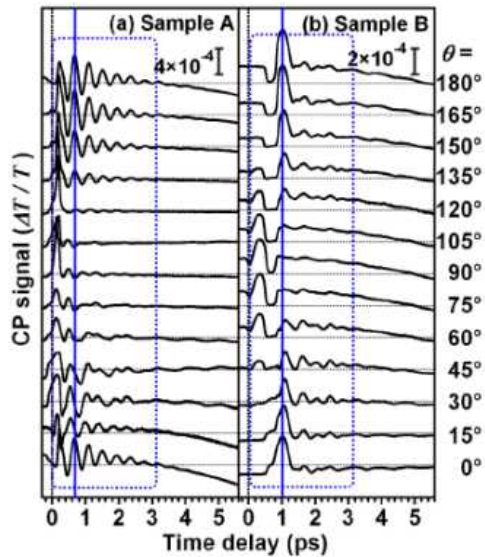


図3 コヒーレントフォノンの測定例

② コヒーレントフォノン計測

対象とする各種 dendrimer のアンテナ部について、系統的にコヒーレントフォノン計測を行った。対象としたアンテナ系分子は、trans-stilbene, 1,3,5-tri-phenylbenzene, 1,3-di-phenylbenzene である。測定結果の例を図3に示す。

試料はアンテナ系分子を異なる方法(溶媒蒸発法、融解再結晶化法)で結晶化させたものを用意した。図3に示した例では、複数の低振動数分子振動によるコヒーレントフォノン信号と、それらの結晶化法の違いによる振動モードのソフトニングやハードニングが顕著に明らかになった。また、図2に示した方法では、偏光依存性が観測可能で、振動モード振幅が顕著な偏光依存性を示すことが分かった。

④の成果との対応から、dendrimer系で励起子エネルギー伝達に寄与する、低振動分子振動モード、特に、アンテナ部の芳香環間が互いの共平面性を変化させるねじれ振動の周波数が同定できた。

③ 吸収・発光スペクトルの温度依存性

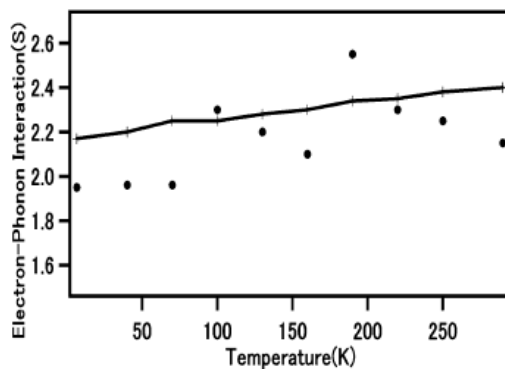


図4 電子格子相互作用強度の温度変化

対象とする各種 dendrimer のアンテナ部について、系統的にコヒーレントフォノン計測を行った。対象としたアンテナ系分子は、trans-stilbene, 1,3,5-tri-phenylbenzene, 1,3-di-phenylbenzene である。

trans-stilbene はアンテナ内で芳香環が π 共役性のビニル結合で連結していることから、電子格子相互作用は比較的小さいことが分かった。この特徴は、分振動緩和に先んじてデクスター型の励起子伝達を起しやすきことに対応することが分かった。また、この物質では、図4に示す様に、電子格子相互作用強度 S が温度と共に増加する奇異な振る舞いが見られた。現在、この温度変化とエネルギー伝達の温度依存性との関連性を検討している。

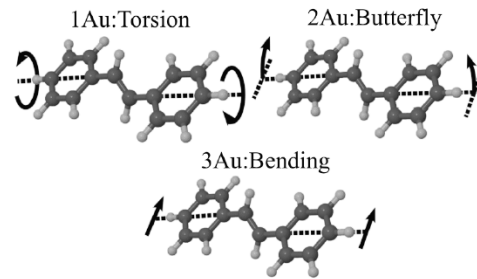


図5 低振動数振動モードの例

④ 分子構造・分子振動モードの解析

MOPAC を用いて各種光アンテナ部の低振動分子振動モードの解析を行った。その結果、全ての光アンテナにおいて、芳香環間の共平面性を変化させる(例を図5に示す)ねじれ振動、バタフライ振動、ベンディング振動が最も低振動数の振動モードとして出現することを明らかにした。

また、②の結果との対応を検討するために、各モードにおける分極率変化を求めラマンテンソルの大きさと方位依存性も定量評価を行った。これらの解析と実験で観測される偏光依存性との対応から、モードの同定を可能とした。

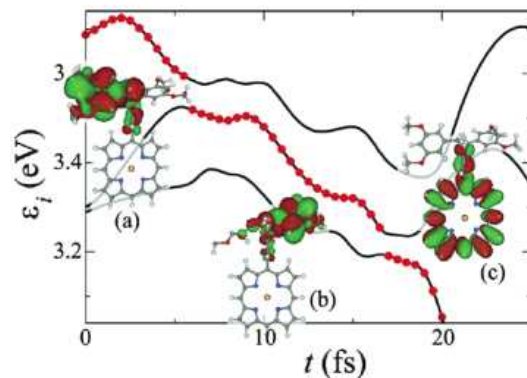


図6 分子動力学シミュレーション

⑤ ab initio分子動力学シミュレーション
状態遷移を可能とした ab initio 分子動力学シミュレーションより、デクスター励起子伝達がサブ 100fs 以下の超高速で起こりうることを明らかにした。図 6 (APL 2011 V98 113302) にその結果を示す。

⑥ 国内外における位置づけ

—デンドリマーの励起子伝達過程において、柔らかな分子振動の役割に注目した研究は、極めて特徴的で、物理学会、光物性研究会、2011 年にワシントン DC で開催されたデンドリマー国際シンポジウム(口頭発表 2 件)や、2012 年にオランダで開催された励起子国際会議で注目され、高く評価された。

⑦ 今後の展望

—シミュレーションにより、光捕集性デンドリマー内におけるデクスター型の励起子伝達はサブ 100fs で起こる可能性が示された。実験においては、100fs の時間分解能に留まっており、光源の改良・更新によるサブ 100fs 時間領域の観測が望まれる。

また、これらの分子は数 THz からサブ THz の大きな振幅を持つ分子振動を内包していることが明らかになった。今後、これらの物質の THz 発生・検出技術への展望が開けたと考える。

また得られた成果は、光捕集性デンドリマー系の応用利用において物質設計の指針を与える物であり、効率を改善した新規物質の発展が期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- ① K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, Wavelength modulated excitonic spectra of Cu₂O thin films sandwiched by MgO plates, *European Phys. J. B*, 査読有, **86**, 194 (6 pages) (2013).
- ② 鳥原慎吾, 中村洋平, 岩満一功, 吉崎雄亮, 藤井淳浩, 赤井一郎, 光捕集性アンテナ部品分子の光学スペクトル III, 第 23 回光物性研究会論文集, 査読無, **23**, 93-96 (2012).
- ③ 小西俊矢, 吉崎雄亮, 北野敬明, 河本泰佑, 岩満一功, 島本知茂, 藤井淳浩, 赤井一郎, Lz-gradient QW 中の高密度励起条件下における励起子拡散プロセス, 第 23 回光物性研究会論文集, 査読無, **23**, 145-148 (2012).
- ④ 吉崎雄亮, 山城耕平, 河本泰佑, 岩満一功, 島本知茂, 藤井淳浩, 赤井一郎, trans-stilbene 単結晶のコヒーレントフォノン II, 第 23 回光物性研究会論文集, 査読無, **23**, 221-224 (2012).

⑤ 岩満一功, 相原慎吾, 太田暁庸, 吉崎雄亮, 島本知茂, 藤井淳浩, 赤井一郎, MgO 基板に挟まれた Cu₂O 薄膜における励起子スペクトルの温度依存性, 第 23 回光物性研究会論文集, 査読無, **23**, 381-384 (2012).

⑥ I. Kazunori, S. Aihara, A. Ota, Y. Yoshizaki, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, Wavelength modulated absorption spectra of Cu₂O thin films sandwiched by MgO plates, *Physics Reports of Kumamoto University*, 査読無,

<http://reposit.lib.kumamoto-u.ac.jp/handle/2298/26166>, 14, 41-51, (2012).

⑦ S. Konishi, Y. Nagatomo, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, High Density Excitation Effects in Excitonic Diffusion Processes in Lz-Gradient Quantum Well, *phys. status solidi (c)*, 査読有, **9** 2509-2512, (2012).

⑧ K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, Wavelength modulated excitonic spectra in green series of Cu₂O thin films sandwiched by MgO plates, *phys. status solidi (c)*, 査読有, **9** 2489-2492, (2012).

⑨ K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, A wavelength modulation system for highly sensitive absorption spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, **83** 073101 (4 pages), (2012).

⑩ I. Akai, S. Inao, Y. Nagatomo, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, Unidirectional Exciton Diffusion in Lz-gradient Quantum Well, *Physics Procedia*, 査読有, **29** 1-5, (2012).

⑪ 長友悠介, 小西俊矢, 赤井一郎, 藤井淳浩, Lz-gradient QW における励起子伝播の顕微分光 II, 第 22 回光物性研究会論文集, 査読無, **22** 125-128, (2012).

⑫ 山城耕平, 吉崎雄亮, 島本知茂, 赤井一郎, 藤井淳浩, trans-stilbene 単結晶のコヒーレントフォノン, 第 22 回光物性研究会論文集, 査読無, **22** 313-316, (2012).

⑬ 大村訓史, 赤井一郎, 下條冬樹, IIB-98, 第一原理分子動力学法による光捕集性デンドリマー内のエネルギー伝達, 第 22 回光物性研究会論文集, 査読無, **22** 189-192, (2012).

⑭ 海江田真祐, 鳥原慎吾, 岩満一功, 赤井一郎, 藤井淳浩, 光捕集性アンテナ部品分子の光学スペクトル II, 第 22 回光物性研究会論文集, 査読無, **22** 193-196, (2012).

⑮ 岩満一功, 相原慎吾, 島本知茂, 藤井淳浩, 赤井一郎, IIB-114, MgO 基板に挟まれた Cu₂O 薄膜の波長変調吸収スペクトル, 第 22 回光物性研究会論文集, 査読無, **22** 453-456, (2012).

- ①⑥ K. Kanemoto, M. Yasui, T. Higuchi, D. Kosumi, I. Akai, T. Karasawa, H. Hashimoto, Spectroscopic investigation of excitons, photocarriers, and bias-induced carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene), *Phys. Rev. B*, 査読有, **83**, 205203 (7 pages) (2011).
- ①⑦ S. Ohmura, S. Koga, I. Akai, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, Atomistic mechanisms of rapid energy transport in light-harvesting molecules, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **98**, 113302 (3 pages) (2011).
- ①⑧ I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, M. Kimura, Rapid energy transfer process through pi*-conjugation network in meta-linked branching dendrimers, *phys. status. solidi (c)*, 査読有, **8**, 155-158 (2011).
- ①⑨ T. Shimamoto, K. Miyanari, A. Fujii, I. Akai, M. Kimura, Vibration analyses and rapid energy transfer in pi-conjugated dendrimers having oligo phenylenevinylene antennas, *phys. status. solidi (c)*, 査読有, **8**, 58-61 (2011).
- ②⑩ 稲生 繁、長友悠介、岩満一功、赤井一郎, Lz-gradient 量子井戸構造の顕微発光分光, 第 21 回光物性研究会論文集, 査読無, **21** 154-157, (2011).
- ②⑪ 藤井拓也、海江田真祐、岩満一功、鳥原慎吾、赤井一郎, 光捕集性アンテナ部品分子の光学スペクトル, 第 21 回光物性研究会論文集, 査読無, **21** 250-253, (2011).
- ②⑫ 小堀真美、岩満一功、山城耕平、島本知茂、赤井一郎, 光捕集性アンテナ部品分子のコヒーレントフォノン, 第 21 回光物性研究会論文集, 査読無, **21** 254-257, (2011).
- ②⑬ K. Kanemoto, A. Ogata, N. Inoue, T. Kusumoto, H. Hashimoto, I. Akai, T. Karasawa, Direct optical probing of negative carriers from an operating [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester diode, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **97**, 033307 (3 pages) (2010).
- ②⑭ I. Akai, K. Miyanari, T. Shimamoto, A. Fujii, M. Kimura, Dexter type energy transfer in meta-linked branching dendrimers, *Physics Reports of Kumamoto University*, 査読無, **13**, 333-340 (2010).
- ②⑮ T. Shimamoto, K. Miyanari, A. Fujii, I. Akai, M. Kimura, Length dependence of rapid energy transfer in pi-conjugated dendrimers having oligo phenylenevinylene antennas, *Physics Reports of Kumamoto University*, 査読無, **13**, 341-348 (2010).

[学会発表] (計 5 1 件)

- ① K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, 0-2, Excitonic Spectra of Cu₂₀ Thin Films Sandwiched by MgO Plates, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ② Y. Kim, T. Sueyoshi, K. Tsuchiya, I. Akai, 0-3, Characteristics of YBa₂Cu₃O_{7-x} Thin Film Prepared by Shock-Compacted YBa₂Cu₃O_{7-x} Bulk, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ③ S. Konishi, Y. Yoshizaki, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, P-11, Excitonic Diffusion Processes in Lz-Gradient Quantum Well under High Density Excitation, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ④ S. Aihara, A. Ota, Y. Yoshizaki, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, P-12, Thickness Dependence of Excitonic Spectra in Cu₂₀ Thin Films Sandwiched by MgO Substrates, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ⑤ Y. Yoshizaki, K. Yamashiro, T. Kawamoto, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, P-13, Coherent Phonons in trans-Stilbene Single Crystals, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ⑥ S. Torihara, Y. Nakamura, K. Iwamitsu, Y. Yoshizaki, A. Fujii, I. Akai, P-14, Optical Spectra of Light-Harvesting Antenna Component Molecules and Their Temperature Dependence, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF), 2012.11.1, 熊本大学(熊本).
- ⑦ S. Ichigozaki, N. Hatada, T. Iwasaki, Y. Yoshizaki, K. Iwamitsu, A. Fujii, I. Akai, P-16, Ultrafast Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy by an Optical Kerr Gate Method, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (ISAMMDoF),

2012. 11. 1, 熊本大学(熊本).

- ⑧ I. Akai, K. Yamashiro, Y. Yoshizaki, T. Shimamoto, K. Iwamitsu, A. Fujii, P002, Soft-vibrational modes in pi-conjugated antenna subunit molecules of light-harvesting dendrimers, 2012. 7. 4, Geoningen The Netherlands.
- ⑨ K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, P044, Wavelength modulated excitonic spectra of Cu₂O thin films sandwiched by MgO plates, 2012. 7. 4, Geoningen The Netherlands.
- ⑩ K. Iwamitsu, S. Aihara, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, 1C2-1, Wavelength modulated excitonic spectra in green series of Cu₂O thin films sandwiched by MgO plates, 2012. 6. 3, 奈良県新公会堂(奈良)
- ⑪ S. Konishi, Y. Nagatomo, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, I. Akai, 1P-23, High Density Excitation Effects in Excitonic Diffusion Processes in Lz-Gradient Quantum Well, 2012. 6. 3, 奈良県新公会堂(奈良)
- ⑫ I. Akai, T. Shimamoto, K. Yamashiro, M. Kobori, K. Iwamitsu, A. Fujii, I2. 1, Coherent Phonons in a pi-conjugated Antenna Subunit Molecule of Light-harvesting Dendrimers, The 7th International Dendrimer Symposium, 2011. 6. 30, Washington D.C USA.
- ⑬ S. Ohmura, I. Akai, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, G1. 4, Nonadiabatic Molecular-Dynamics Study of Electron Transport in Light-harvesting Dendrimers, The 7th International Dendrimer Symposium, 2011. 6. 30, Washington D.C USA.
- ⑭ I. Akai, S. Inao, Y. Nagatomo, K. Iwamitsu, T. Shimamoto, A. Fujii, TuP204, Unidirectional Exciton Diffusion in Lz-gradient Quantum Well, The 16th International Conference on Luminescence, 2011. 6. 27, Michigan USA.
- ⑮ K. Satake, I. Akai, M. Kimura, I. Katayama, J. Takeda, Dynamics and efficiency of energy transfer in light-harvesting p-conjugated small dendrimers, The 16th International Conference on Luminescence, 2011. 6. 27, Michigan USA.
- ⑯ I. Akai (invited), Soft vibrational modes and their importance in LH-dendrimers, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials -- Physics and Chemistry -- (ISASM), 2010. 11. 26, 熊本大学(熊本).

- ⑰ S. Ohmura, I. Akai, F. Shimojo, First-Principles Simulations of Electron Transport in Light-Harvesting Dendrimers, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials -- Physics and Chemistry -- (ISASM), 2010. 11. 26, 熊本大学(熊本).
- ⑱ I. Akai, K. Miyinari, T. Shimamoto, A. Fujii, 6001, Rapid energy transfer process through pi*-conjugation network in meta-linked branching dendrimers, The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, 2010. 7. 13, Brisbane Australia.
- ⑲ T. Shimamoto, K. Miyinari, A. Fujii, I. Akai, 6P09, Vibration analyses and rapid energy transfer in pi-conjugated dendrimers having oligo phenylene-vinylene antennas, The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, 2010. 7. 13, Brisbane Australia.
- ⑳ Y. Nagayoshi, K. Satake, I. Akai, M. Kimura, I. Katayama, and J. Takeda, 5P-067, Energy transfer efficiency from light-harvesting antennas to the core in pi-conjugated small dendrimers, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010. 7. 5, 京都国際会議場(京都).

他、国内学会 3 1 件は記載省略。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤井 一郎 (AKAI ICHIRO)

熊本大学 衝撃・極限環境研究センター・教授

研究者番号：20212392

(2) 研究分担者

藤井 淳浩 (FUJII ATSUHIRO)

熊本大学 衝撃・極限環境研究センター・名誉教授

研究者番号：30034375

下條 冬樹 (SIMOJO FUYUKI)

熊本大学・大学院・自然科学研究科・教授
研究者番号：60253027

島本 知茂 (SIMAMOTO TOMOSJIGE)

熊本大学 衝撃・極限環境研究センター・技術専門職員

研究者番号：70419638