

干渉分光を利用した不均一光機能性材料の分光研究

宮田 潔 志*

Spectroscopic Study of Inhomogeneous Photofunctional Materials Using Interferometry

Kiyoshi MIYATA*

Photofunctional materials express useful functions such as photoelectric conversion and photoreaction, originating from transient photo-excited states generated by light absorption. In many cases, molecules in different environments are heterogeneously distributed at the microscopic level, and this environmental heterogeneity should essentially be taken into account in functional analysis. One potential method to disentangle the inhomogeneity issue is to discriminate local environments by excitation wavelength. In this report, we developed spectroscopic methods to discuss the role of inhomogeneity in optical functions by applying wavelength-resolved spectroscopy to excitation light using interferometry.

1. 研究の背景および目的

光機能性材料は光吸収によって生じた過渡的な光励起状態を発端として、光電変換・光反応など有用な機能を発現する。従って光励起が生じた後のダイナミクスを理解する必要があり、pump-probe 分光をはじめとした超高速分光による電子励起状態の時間変化計測が適用されてきた。しかし、材料開発の複合化・複雑化にともなって、求められる情報も高度化してきている。特に有機分子を含んだ固体材料も開発されてきており、分子特有の自由度を活かした特異な電子物性・光物性も報告されている。超高速分光法が光機能発現の理解に至るまでの電子・構造ダイナミクスが検出できる水準に到達しつつある一方、これまでの測定系は単結晶などの良く規定された固体や、モデル分子の溶液などのシンプルな均一系に限定されている場合がほとんどであった。一方で、光機能性材料は、多くの場合、マイクロに見ると異なる環境にある分子が不均一に分布している。したがって本来はこの環境不均一性を考慮して機能の解析を行う必要がある。この環境不均一性の問題に取り組む一つの方策が、ローカルな環境に置かれた分子が電子遷移の共鳴波長が異なることを利用してサイト選択的な分子励起を行い、アクションスペクトルを計測する方法である。原理的には、分散型のモノクロメータなどを利用して励起波長を掃引しながら機能を測定するアクションスペクトルを得ることも可能だが、励起強度が著しく低下すること、データ取得に非常に長い時間がかかってしまうことなどから適用できる対象が大きく制限されるという課題を抱えている。本研究では、フーリエ変換を利用した干渉分光法を活用してこの問題を解決し、不均一光機能性材料の研究を展開するための方法論を確立することを目的とした。

2. 複屈折結晶を用いた紫外可視領域対応広帯域干渉計を利用した干渉分光

フーリエ変換分光法は分散型のスペクトル計測法と相補的な特徴を持ち、干渉計を用いて2光波間の光路差を変えながら信号強度を記録し、インターフェログラムを取得する。これをフーリエ変換するといった手順でスペクトルを得る手法であり、短時間で広い検出波長領域にわたり高い波長分解能でスペクトルを測定可能となる。フーリエ分光器は赤外領域においてFT-IRとして実用化されている一方で、紫外可視領域では精密な光路差制御が要求されるといった課題があった。近年、複屈折性結晶と偏光板を組み合わせた干渉計システム Translating-Wedge-based Identical pulses eNcoding System (TWINS) が報告された。TWINSは複

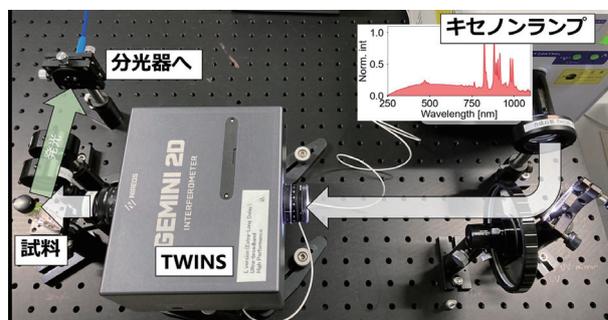


図1 試作した干渉計測型EEM計測システムの外観。

屈折性結晶と偏光板を用いて2光波光波の間に光路差を導入する光学系である[1]。従来の干渉計に比べてより精密かつ安定な光路差制御を可能としているため、紫外可視領域でもフーリエ変換分光法に利用できる。そこで、このTWINSを

2025年3月1日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院理学研究院化学部門

応用してハイスループットアクションスペクトル測定システムを構築し、様々な光化学機能研究に役立てることを目指して装置開発を行った。現在までに、発光スペクトルの励起波長依存性をまとめて二次元マップとして取得する励起-発光マップ (Excitation-Emission Matrix: EEM) 計測の装置の試作及び解析プログラムの構築に成功している (図1)。EEMは不均一な場で発光する分子の発光の不均一性を視覚的に表現できる解析法である。励起光源としてキセノンランプを用い、試料の発光は分光器付きCCD検出器により検出するシステムを試作した。一枚のEEMを取得するために要する時間は30-60分程度であり、従来の分散型のEEM測定と比較すると10倍以上の高速化に成功した。

3. 励起-発光マッピング計測による均一系に潜む不均一機能の計測

モデル系として、EEMを用いてアントラセン-クマリン153の混合メタノール溶液の発光特性の不均一性を検討した[2]。図2aに、取得したEEMを示す。420-500 nmの領域にアントラセン由来の発光が、500-650 nmにクマリン153由来の発光が検出された。興味深いことに、クマリン153由来の発光領域について励起スペクトルを得たところ、340-370 nmの波長領域で混合溶液の励起スペクトルの形状が純粋なクマリン153溶液やアントラセン溶液の発光励起スペクトルとは異なる形状が得られた (図2b)。これはアントラセンからクマリン153へのエネルギー移動が単純な拡散律速ではなく、溶液中に局所的な不均一性が生じていることを示唆する。そこで、励起スペクトルに異常が見られた波長領域に着目して時間分解発光測定を行った (図2cd)。クマリン153からの発光の時間変化に着目し、概ね7-8 nsの時定数で減衰する結果が得られた。しかし、特に350 nmではクマリンの発光強度の時間変化に単純な指数関数減衰ではない挙動が見られ、これはナノ秒の時間領域でアントラセン-クマリン153間のエネルギー移動が生じていることを示唆している。溶液中の分子の拡散の時間スケールよりもはるかに速い時定数でのエネルギー移動が生じているため、これは混合溶液中でアントラセンとクマリン153が相互作用しエネルギー移動を起こしやすい局所的な環境を一部形成していることを示唆している。溶液は一般的には均一系とみなされるが、今回EEMで隈なく励起-発光特性を調べることで埋もれた不均一性を見つけ出し、その特異性が現れる励起波長領域を特定できた点は本システムの有用性を明確に示すことができたと考えている。

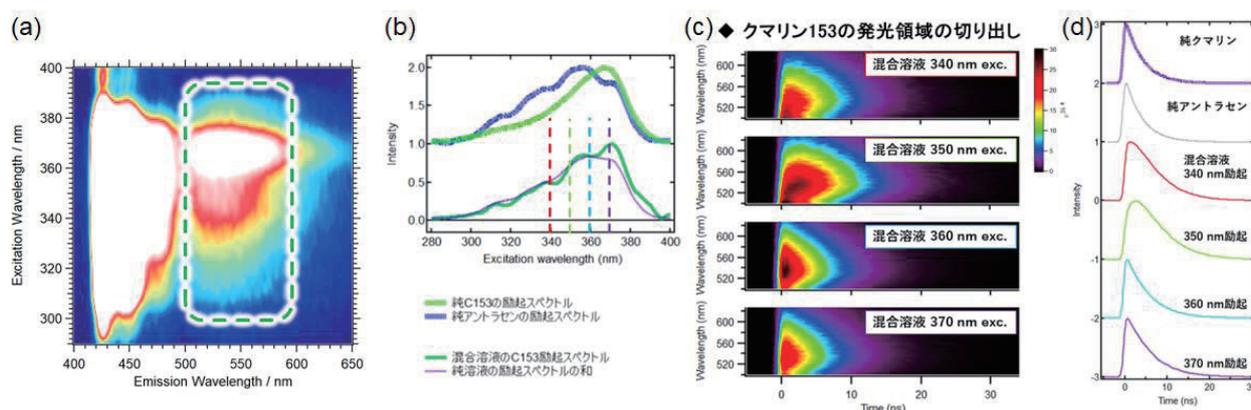


図2 (a) アントラセン-クマリン153混合溶液 (アントラセン0.097 mM, クマリン0.003 mM, メタノール溶液) で取得したEEM. 500-650 nmの領域 (緑破線部) にクマリン153由来の発光が計測されている. (b) クマリン153の発光領域の励起スペクトルの切り出し, (c,d) クマリン153の発光の時間分解発光分光の切り出し. (c) TRPLマッピング. (d) クマリン153の発光強度時間変化.

4. まとめと今後の展望

複屈折結晶を用いた紫外可視領域対応広帯域干渉計を用いて、不均一光機能を計測する新しい装置としてEEM計測システムを試作した。モデル系としてアントラセン-クマリン153混合メタノール溶液に適用したところ、通常の測定では見出せないエネルギー移動が起こりやすい不均一環境を有することがわかった。今後は固体の不均一光機能性材料への計測対象の拡張や、発光機能以外の機能にも計測対象を拡張する。

REFERENCES

- 1) D. Brida, G. Cerullo, *et al.*, *Optics Letters*, **37** (2012) 3027-3029.
- 2) 宮田潔志, 山本真太郎, 高木 丈, 江原 巧, 吉田龍矢, 小川知弘, 恩田 健, *光化学討論会2024*, (2024) 3B06.