

アップコンバージョンナノ粒子を局所励起源とした有機固体中励起エネルギー移動の超解像計測

(阪大院基礎工¹・大阪市大院工²・リール大³) ○蔭山 浩崇¹・伊都 将司¹・五月女 光¹・北川 大地²・小畠 誠也²・Bouchet, Aude³・Sliwa, Michel³・宮坂 博¹

Super-Resolved Measurement of Excitation Energy Transfer in Organic Solids by Using Upconversion Nanoparticles as Local Excitation Sources (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka City University*, ³*Graduate School of Engineering, Lille University*) ○Hiroataka Kageyama,¹ Syoji Ito,¹ Hikaru Sotome,¹ Daichi Kitagawa,² Seiya Kobatake,² Aude Bouchet,³ Michel Sliwa,³ Hiroshi Miyasaka¹

Excitation energy transfer (EET) is one of the important processes regulating the efficiency of photon-energy conversion in various mesoscopic functional systems. As such, the rate of the EET in many systems has been directly investigated by using time-resolved detection methods. Actual molecular aggregates, however, generally shows position-dependent EET rate and length because of the inhomogeneous nature in the intermolecular distance and rational orientation between neighboring molecules. Owing to the diffraction-limited resolution of optical detection, it is rather difficult to directly measure the spatial diffusion of the EET and correlate the results with the shape, internal molecular arrangement, and electronic state of molecular aggregates.

In the present study, we aimed to directly detect the distance and direction of EET in π -conjugated solids by using upconversion nanoparticles as an excitation source. Using localization technique with 2D gauss fitting, the excitation position in a conjugated solid and diffusion length of the excitation energy were directly determined with at a nanometer accuracy.

Keywords : *Excitation energy transfer; Upconversion nanoparticles*

励起エネルギー移動は、多くの光エネルギー変換系の効率を決定する重要な過程の一つであり、種々の分子系を対象とした時間分解測定から励起移動速度が報告されている。しかし現実の分子集合体においては、分子間距離や相対的配向が場所ごとに異なる場合も多く、励起移動距離をナノ空間で直接測定し、集合体形状や内部構造・電子状態との相関に関する情報を取得することは一般には困難な課題である。このような励起移動の空間スケールに関する詳細な知見は、高い効率を持つメゾスコピックシステムの合理的設計指針の構築にも重要な知見である。そこで本研究では、励起移動の始点と終点を高い (<10 nm) 空間分解能で測定可能な測定系の構築を目的とした。

集光レーザー光による励起スポットはせいぜい 200 nm 程度であり、数十 nm 程度以下と予想される励起移動の始点を決定するには分解能が不足している。そこで励起移動の始点をナノ精度で決定するために、アップコンバージョン発光を示すナノ粒子 (UC ナノ粒子) を局所励起源として用いた。UC ナノ粒子を共役化合物固体中に分散させ、近赤外光照射によって UC ナノ粒子のみを選択的に励起し、この UC ナノ粒子の発光スポットをローカリゼーション法で解析し励起位置をナノ精度で決定した。単一ナノ粒子の発光スペクトルより UC ナノ粒子から周囲の共役個体への励起移動を確認するとともに、発光スポットの解析から励起移動の空間的広がり进行评估した。