

N3 色素吸着 TiO<sub>2</sub>(110) 表面の

## 4 次ラマン応答と電子励起ダイナミクス

(神戸大・分子フォト<sup>1</sup>, シャープ<sup>2</sup>, 神戸大院・理<sup>3</sup>)○野本 知理<sup>1</sup>, 小出 直城<sup>3</sup>, 片山 博之<sup>3</sup>, 大西 洋<sup>2</sup>

## 【序】

安価な材料を使って製造を行える環境負荷の低い太陽電池として近年注目を集めている色素増感太陽電池では光照射の後に増感色素から担体への電子注入が起きることで太陽電池としての動作を開始し、対極から色素への電子の受け渡しとそれに伴う酸化還元反応、およびこれらの逆反応等の反応速度が主な効率を支配するが、これらはいずれも界面に吸着した増感色素分子の周りで起きる化学反応である。

4 次コヒーレントラマン分光法 (FRS, ref.1-5) は偶数次の非線形光学過程を用いることで界面選択性が得られる新しい振動分光法である。同様に界面の振動スペクトルが得られる他の手法と比較して、FRS は低波数振動が測定可能であり、また赤外光を使用しないため水のような赤外光を吸収する媒質に埋もれた界面でも使用可能であるといった特徴がある。

本研究では、代表的な増感色素である N3 色素 (図 1) をルチル型 TiO<sub>2</sub> 単結晶 (110) 表面に吸着させたモデル表面 (N3/TiO<sub>2</sub>) について 4 次コヒーレントラマン分光法による振動スペクトル測定を行うと共に、同時に得られた反射率・第 2 高調波の時間プロファイルから N3/TiO<sub>2</sub> における電子励起ダイナミクスを追跡した。

## 【実験】

測定では非同軸光パラメトリック増幅器 (TOPAS White, 1kHz, ~ 25fs, ~ 600nm) の出力光をビームスプリッタで分割し、励起光・プローブ光として用いた。4 次コヒーレントラマン分光法ではポンプ光照射により誘導ラマンポンプされた界面の振動コヒーレンスをプローブ光照射で発生した第 2 高調波 (SH) のビート信号として観測し、それぞれの結果をフーリエ変換して  $\chi^{(4)}$  スペクトルを得た。同時にプローブ光の反射光および SH 光を観測することで色素・TiO<sub>2</sub> の電子励起状態ダイナミクスも観測可能である。色素のプローブ光は p 偏光で入射した。

試料は超高真空下で清浄化したルチル型 TiO<sub>2</sub>(110)(1 × 1) 表面を、トリメチル酢酸 (TMA) 蒸気に曝露して (2 × 1) 被覆、保護した後 (TMA/TiO<sub>2</sub>)、空気中に取り出して N3 色素アセトニトリル溶液 (3.4mmol/L) に 1 分間浸漬、さらにアセトニトリルに浸漬して洗浄した後空気中に取り出して測定に使用した。色素の TiO<sub>2</sub> 表面への吸着は -COOH が解離して吸着しているものと考えられ、同様に作成した試料を STM で観測した場合、表面に単分子層以下の N3 分子が観測されたことが報告されている (Ref. 6)。

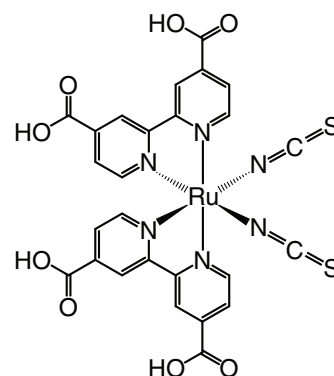


図 1 : N 3 色素の分子構造.

Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>

## 【結果と考察】

4次コヒーレントラマン分光法で得られた振動スペクトルを図2に示す。測定結果にはTMA/TiO<sub>2</sub>では見られなかったスペクトルの細かい構造が見られた。そこで $\chi^{(4)}$ スペクトルのスペクトルシミュレーションを行いN3色素粉末の赤外・ラマンスペクトルと比較したところ、得られた振動数の多くは赤外・ラマンスペクトルと一致した。これは4次コヒーレントラマン分光法が単分子層以下の吸着分子に対しても適用可能であることを示した結果であるといえる。

また、得られたスペクトルには148cm<sup>-1</sup>にN3吸着前には見られなかったバンドが観測された。この波数にはTiO<sub>2</sub>のラマン活性モードが存在することから、吸着色素近傍のTiO<sub>2</sub>の格子振動が色素の電子状態により共鳴増強された結果であると考えられることができる。

さらに、N3色素を吸着した場合の反射率・SH強度のプロファイルには、吸着前と異なる50fs程度の速い時定数と4ps程の時定数が新たに観測された。色素増感太陽電池のTiO<sub>2</sub>薄膜電極を用いた場合、N3色素は電子励起後の一重項状態から速やかにTiO<sub>2</sub>に電子注入が行われる過程と寿命数ピコ秒の三重項に緩和する過程が存在することが報告されていることから、今回測定された2つの時定数はルチル型TiO<sub>2</sub>(110)に吸着している場合のN3色素からの電子注入速度に対応している可能性が高い。

**【謝辞】** 本研究のラマンスペクトル測定に協力頂いた東京大学の岡島元、岩田耕一、濱口宏夫の各氏に感謝する。また、本研究はNEDOのプロジェクト研究の一環として行われている。

### 【References】

- [1] Chang, *et al.*, PRL, 78 (1997) 4649.
- [2] Watanabe *et al.*, CPL, 366 (2002) 606.
- [3] Fujiyoshi *et al.*, JPCB, 108 (2004) 10636.
- [4] Nomoto and Onishi, PCCP, 9 (2007) 5515.
- [5] Nomoto and Onishi, Appl. Spectrosc, 63 (2009) in press.
- [6] Ikeda *et al.*, J. Photochem. Photobiol. A 202 (2009) 185.

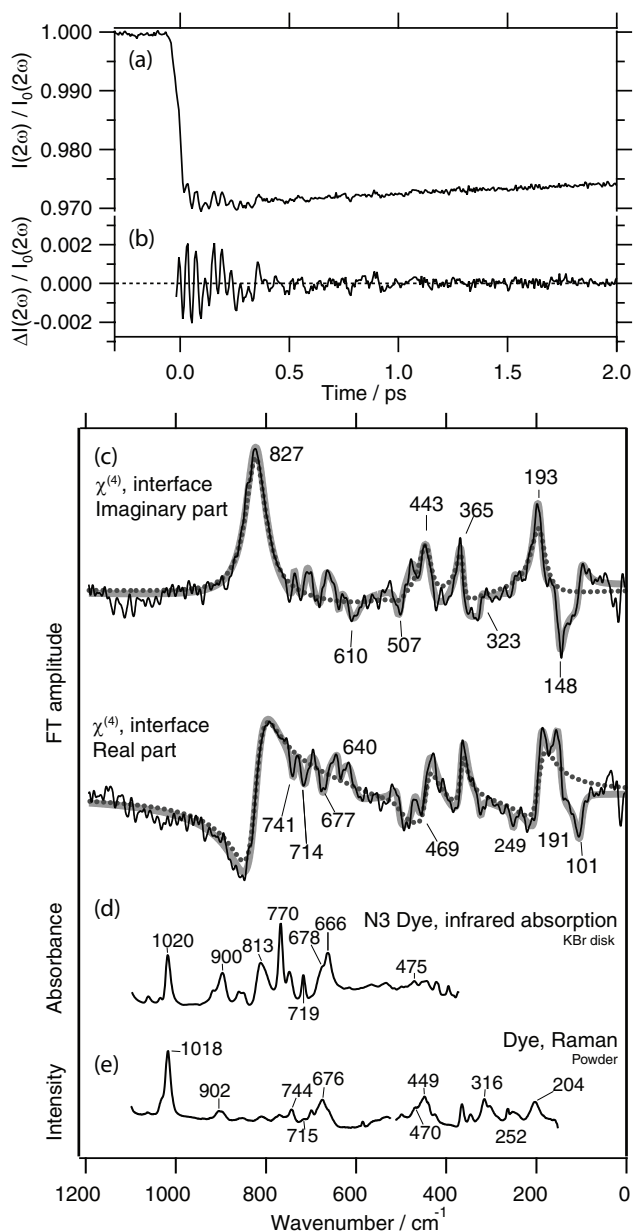


図2：(a) 得られた [110] 方位、p 偏光励起の SH 時間プロファイルとその (b) ビート成分、(c) フーリエ変換スペクトル、(d) N3 色素の赤外吸収スペクトル、および (e) N3 色素のラマンスペクトル (514.5 nm 励起)。黒実線は測定結果、灰色点線は TiO<sub>2</sub> の振動数のみを用いたスペクトルシミュレーション、灰色太線は色素吸着に伴うモードも含めでのスペクトルシミュレーション結果。