

3B01

Pentacene Thin Film Photoconductivity : Influence of the Electrode.

(Kyoto Univ., Inst. Chem. Res.) Richard Murdey and Naoki Sato

Introduction

We have measured the photoconductivity action spectra for pentacene films on sapphire as a function of film thickness, using either gold or aluminum electrodes. The aim was to examine the influence of the electrode metal on the photo-generation of mobile charge carriers in organic semiconductor films.

Experimental

The apparatus is shown schematically in Figure 1. Pentacene (TCI) was sublimed in vacuum three times and once under 30 Pa N₂ gas flow before use. Single crystal sapphire [0001] substrates (Shinkosha) were first annealed at 1000 °C in air to expose atomically flat terraces, after which metal electrodes spaced 0.1 mm apart were prepared by vacuum deposition through a metal mask. Gold electrodes were 100 nm thick, with a 5 nm titanium adhesion layer. Aluminum electrodes were 35 nm thick. The substrates were degassed at 150 °C under UHV before use. Leakage currents (dark or photoconductance) were below 10 fA. Pentacene films were prepared by stepwise thermal deposition from a resistively heated crucible to a maximum film thickness of 100 nm. The substrate temperature was kept at 30 °C, and the deposition rate was constant at 2.0 ± 0.3 nm min⁻¹. After each deposition step the photocurrent was evaluated for wavelengths from 400 nm – 1180 nm, using a Bunkokeiki SM-25 monochromatic light source and a Keithley 6487 picoammeter-sourcemeter. The incident photon flux was 10^{19} photons m⁻² and the applied bias was 10^5 V m⁻¹. Measurements were obtained at a repetition rate of approximately 0.1 Hz, with dark current subtraction performed for each data point.

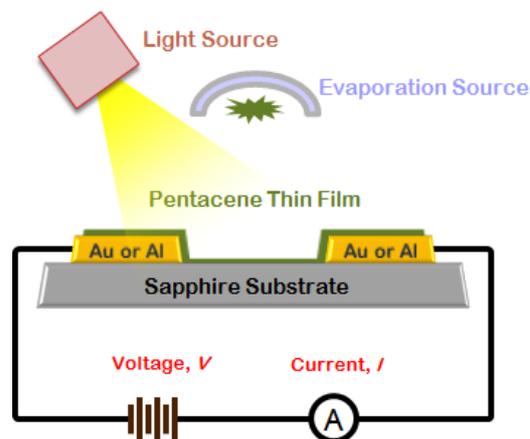


Figure 1. Diagram of the experimental apparatus for *in situ* photoconductance measurements.

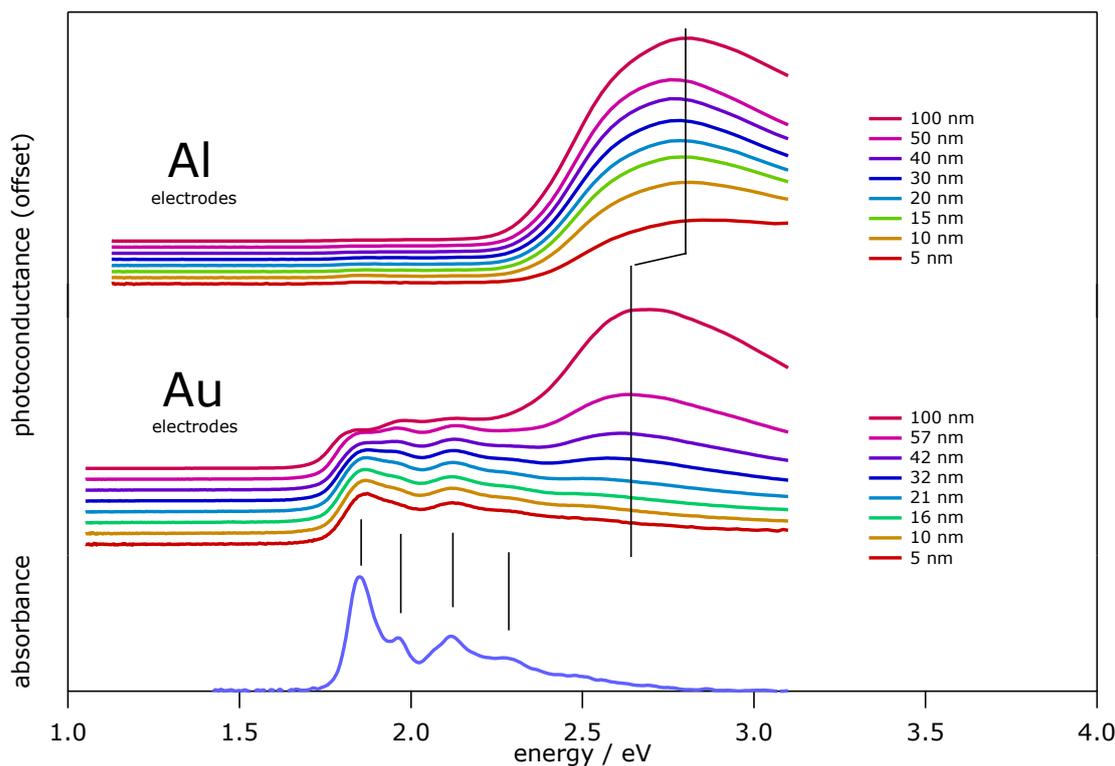


Figure 2. Photoconductance of pentacene films of the indicated thickness. The optical absorbance of an 8 nm pentacene film is shown for comparison. The reported photoconductances are normalized against the incident photon flux and film thickness.

Results and Discussion

The electrode metal influenced the dark conductivity of the film. The conductivity of the pentacene film with Au electrodes was $6 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$ for films less than 20 nm thick, falling at higher thicknesses. The conductivity with Al electrodes was below the measurement threshold of 10^{-9} S m^{-1} for all thicknesses measured. The photoconductivity is also dependent on the electrode metal, as shown in Figure 2. The broad peak at around 2.7 eV is attributed to intrinsic photo-generation by excitation of electrons across the transport energy gap¹. The cluster of peaks at lower energy correlates closely with the optical absorbance of the thin film and are assigned to a de-trapping mechanism where long lived triplet excitons excite trapped charges into mobile states. The de-trapping currents dominate for the thin pentacene films with Au electrodes, corresponding to the thicknesses where the dark conductivity is highest. The de-trapping photocurrent is an order of magnitude lower when Al electrodes were used, and the intrinsic photocurrents saturate only slightly at the lowest observed thicknesses. A 0.1 eV shift of the intrinsic photoconductivity peak to higher energy is also noted.

[1] D. V. Lang, X. Chi, T. Siegrist, A. M. Sergent and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086802 (2004).

有機モット FET における電場誘起超伝導

(分子科学研究所¹, 理化学研究所², JST さきがけ³, 東大院・工⁴)
 山本 浩史^{1,2,3}、中野 匡規²、須田 理行²、川崎 雅司^{2,4}、岩佐 義宏^{2,4}、加藤 礼三²

Field-induced superconductivity in an organic Mott-FET

(Institute for Molecular Science¹, RIKEN², JST-PRESTO³, Univ. Tokyo⁴)
 Hiroshi YAMAMOTO^{1,2,3}, Masaki NAKANO², Masayuki SUDA^{1,2}, Masashi KAWASAKI^{2,4},
 Yoshihiro IWASA^{2,4}, Reizo KATO²

【序】

近年様々なプロセス技術の発達によって、従来は実現困難とされてきた固体デバイスが次々と開発されてきているが、その一つに『相転移トランジスタ』が挙げられる。これは固体中の電子状態を静電界によるキャリア注入で転移させ、伝導性や磁性を制御するデバイスであり、実用的な観点のみならず物質科学における電子相の基礎学理追求においてもたいへん注目されるものである。我々は以前よりモット絶縁体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を使った相転移トランジスタに注目し、薄膜単結晶に対して基板上で電界をかけることによりモット絶縁体からアンダーソン絶縁体への電子相転移が誘起できることを報告してきた。モット絶縁体中ではキャリア間に強いクーロン反発が生じるために伝導性が失われているが、ここに少量の静電キャリアをドープすると、金属的なバンドが回復し、7桁以上も伝導度が向上することが分かっている。これまでは基板として主にシリコンを用いて実験を行ってきたが、この場合

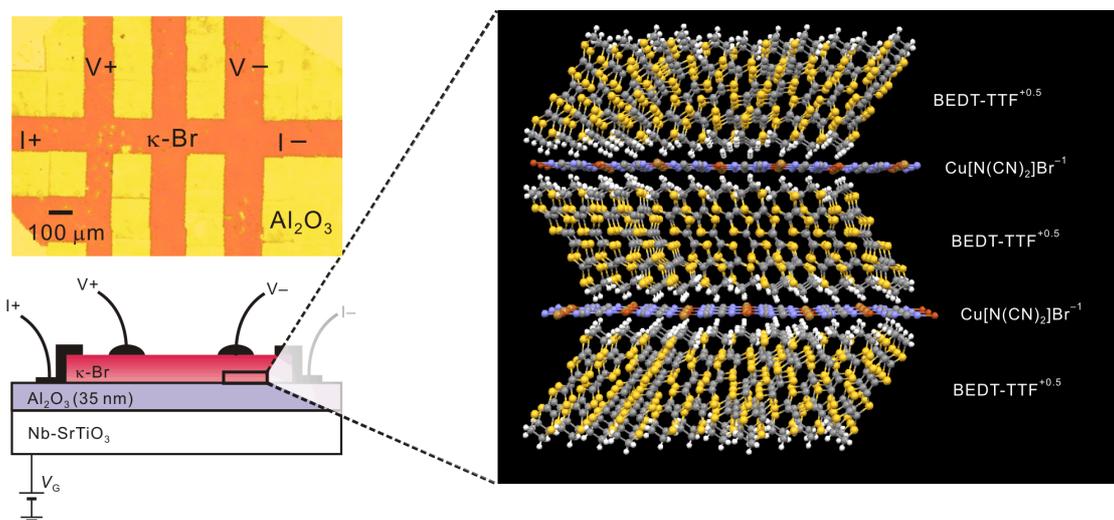


図1：デバイスの顕微鏡写真（左上）と断面構造（左下）および κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の結晶構造（右）

には熱収縮率の関係で有機結晶が低温において引っ張り歪みを強く受けてしまい、結果的に実効的なクーロン反発力（電子相関）が強すぎるということが分かっていた。そのため、バンドの状態密度は金属的になっているにも関わらず、金属や超伝導への転移は起きずにアンダーソン絶縁体への電子相転移が起きていると考えられる。そこで今回は基板をより熱収縮率の高い酸化物に代えることによって、より金属状態に近い状態に κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を誘導し、これに電界効果をかける実験を行ったので報告する。

【実験と考察】

図 1 に示すようなデバイスを作製したところ、抵抗値の温度変化は比較的小さく、系が絶縁相と超伝導相の混ざった相分離状態にあることが示唆された。部分的な超伝導は磁化率の測定結果からも確認され、予想通り有機結晶への引っ張り歪みがシリコン基板を用いた場合に比べて緩和されていると考えられる。この状態において低温でゲート電圧をかけていくと、負のゲート電圧（ホール注入）では3桁以上の抵抗上昇が、正のゲート電圧（電子注入）では抵抗の減少と弱い金属的な振る舞いが観測された（図 2）。さらにゲート電圧を上げて行くと、 $V_G > 7$ V の領域で抵抗が急に落ちる現象が観測されたが、これは超伝導領域がつながることによって生じるパーコレーション転移が起きたことによるものと考えられる。実際このゼロ抵抗領域では、図 2 挿入図にみられるような、ジョセフソン接合特有の IV 曲線が観測され、デバイス中で不均一な超伝導転移が起きていることが示唆される。パーコレーション転移の転移温度はドーピングが進むにつれて上昇し、伝導バンドの 10% 程度のドーピングを行ったところで飽和する傾向をみせた。このサンプルは n 型の極性を示したため、電子ドーピング側の振る舞いが見られたが、別のサンプルでは p 型の電場誘起超伝導も観測された。詳細については当日議論する。

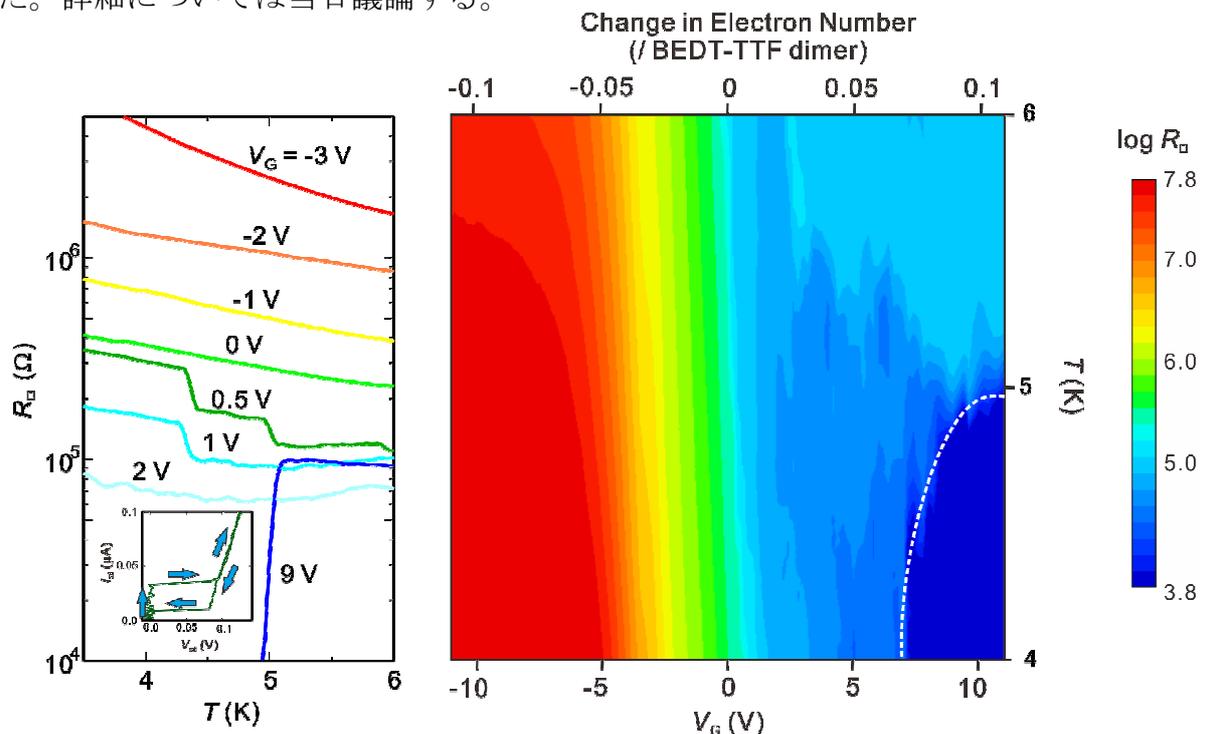


図 2：各ゲート電圧における抵抗の温度変化（左）と、抵抗値の等高線プロット（右）。

3B03

グラントカノニカルモンテカルロ法による金属有機構造体のメタン吸蔵量予測
(豊田中研¹) 向江友佐¹、吉田広頭¹、林秀光¹

Methane Storage of Metal-Organic Frameworks predicted from Grand Canonical Monte Carlo Simulation

(Toyota Central R&D Labs., Inc.)¹ Yusuke Mukae¹, Hiroaki Yoshida¹, Hidemitsu Hayashi¹
【序】

天然ガスを燃料とした自動車の普及拡大のための課題の一つとして貯蔵技術が挙げられる。現在、比較的普及しているのは圧縮天然ガス(CNG)自動車であるが、1 充填あたりの航続距離を伸ばすためにはより高密度な貯蔵技術が求められている。1990 年代後半から、比表面積の大きな金属有機構造体(MOF)が合成され、ガス吸蔵材として注目を集めてきた。近年、Li を MOF-5 に添加すると水素吸蔵量が、100 気圧で約 4 倍になることが計算で予測されている¹。本研究でもメタンの高密度吸蔵材としてMOF に注目し、表面や細孔構造とメタン吸蔵量との関係を明らかにするために、細孔構造の異なる 4 種のMOFおよびLiを添加したMOFのメタン吸蔵量をグラントカノニカルモンテカルロ(GCMC)法を用いて予測した。

【方法】

GCMC法の適用には、入力としてMOFの結晶構造データ、分子間相互作用を表現する力場が必要である。Liを添加したMOFの実構造データがないため、周期境界条件を適用した密度汎関数法(DFT)を用いて結晶構造を求めた。MOFの格子定数は固定し、原子位置は、ウルトラソフト擬ポテンシャルと平面波基底を用いて最適化した。交換相関汎関数としては、一般化勾配近似(GGA)されたものを用いた。メタンは剛体分子として扱い、分子間相互作用は、原子核間距離に関するモース型関数の和で表現し、関数に含まれるパラメータを量子力学計算で求めた分子間相互作用曲線を再現するように決定した。Dürenらはメタン分子を 1 個の相互作用点と考えるunited-atomモデルを用いてMOF-5 のメタン吸着等温線を高精度に再現した²が、このモデルでは、Liを添加したテレフタル酸とメタンとの相互作用の大きさがLiに対するメタンの向きによって異なるという本研究の計算結果を再現できない。そこで本研究ではメタン分子の 5 個の原子核全てを相互作用点とした。また、MOF骨格とメタンとの相互作用については、DFT法では分散力を考慮することができないため、MP2 法(基底関数: def2-TZVPP)を用いて求めた。MP2 法は高精度な計算手法のため、MOF骨格とメタンとの相互作用エネルギーを直接計算すると非効率である。そこで、Bader法により求めた電荷分布がDFT法により求めたMOF骨格の電荷分布とよく対応していることから、MOF骨格を亜鉛錯体とテレフタル酸に分解し、それぞれの部分構造とメタンとの相互作用を計算した。相互作用エネルギーには均衡補正(counterpoise correction、CP)による基底関数重なり誤差(basis-set superposition error、BSSE)の補正を行った。メタン間相互作用は、CCSD(T)法(基底関数: aug-cc-pVTZ)を用いて算出した。以上のようにして決定した結晶構造と力場を用いて、0.0001 気圧から 200 気圧までメタン分圧を変えながらMOFおよびLi添加MOF-5 に対して 10⁶ステップのGCMCシミュレーションをおこなった。その際、カットオフ半径は 12.5 Åとした。

【結果と考察】

はじめに、量子化学計算によって決定したパラメータの検証を行った。報告されている 4 つのMOF(MOF-5、MOF-177、MOF-200、MOF-205)に対して、メタン吸蔵量を予測した結果を図 1 に示

す。実験結果と計算値の一致は良好で、高压ほどメタン吸蔵量の比表面積依存性が小さくなることが分かった。

次に、同様の手法を用いて、Li 添加の効果調べた。図 2 にLiを添加したテレフタル酸とメタンおよびテレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー曲線を示す。Liを添加したテレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギーの大きさは、テレフタル酸とメタンとの相互作用の大きさの約 4 倍となる。

この理由を調べるために、テレフタル酸とメタン、およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用に対して、Suらの方法³でエネルギー分割解析を行った結果を図3に示す。添加したLiの電荷が+0.99であることを考慮すると、Liによるメタンとの相互作用の増大はLiが電荷を持つことによるメタンの分極エネルギーの増大が最も寄与していることが分かった。

密度汎関数法で求めたLi添加MOF-5の結晶構造と力場を入力データとして、300 KにおけるLi添加MOF-5のメタン吸蔵量を予測した結果を図4に示す。比較のため、圧縮天然ガス(CNG)およびMOF-5のメタン吸蔵量も載せている。Liを添加することでメタン吸蔵量が増大し、200気圧でCNGの約1.7倍のメタン吸蔵量となることが予測された。

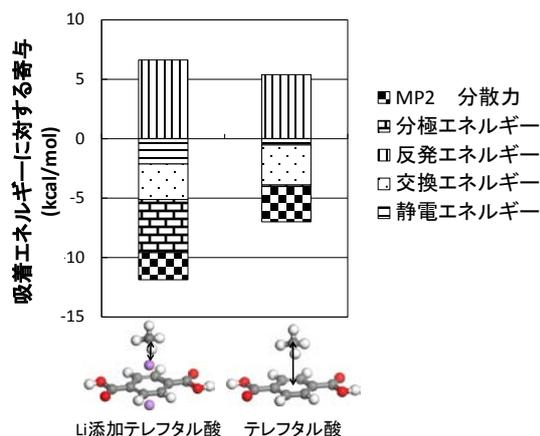


図3. テレフタル酸およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー分割解析

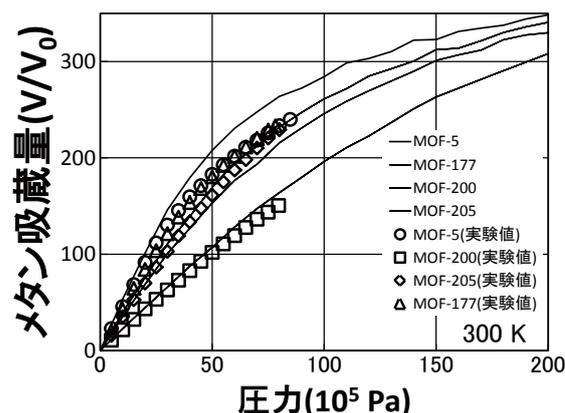


図1. 4つのMOFのメタン吸蔵量

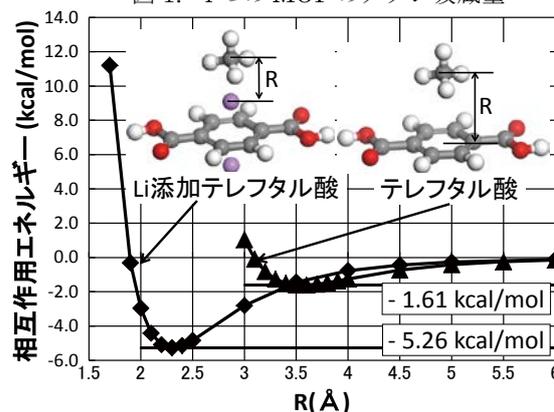


図2. テレフタル酸およびLi添加テレフタル酸とメタンとの相互作用エネルギー曲線

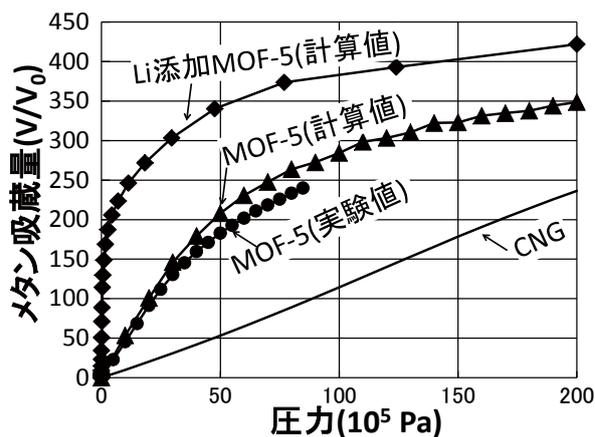


図4. Li添加MOF-5のメタン吸蔵量予測曲線

¹ Han, S.S., Goddard III, W., *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 8422-8423

² Düren, T., Sarkisov, L., Yaghi, O., Snurr, R., *Langmuir*, (2004) **20**, 2683-2689

³ Su, P., Li, H., *J. Chem. Phys.*, (2009) **131**, 014102

固体酸化物形燃料電池における
ヘテロ接合界面の化学的特性に関する電子状態計算
(東大院工¹,CREST²) 多田朋史^{1,2}、渡邊聡¹

First principles study on the chemical properties of Ni/YSZ interface
(Univ. of Tokyo¹, CREST²) Tomofumi Tada^{1,2} and Satoshi Watanabe¹

【序】燃料電池、太陽電池等に代表されるエネルギー変換デバイスは、今後ますます深刻化が懸念される地球規模のエネルギー問題を解決するための重要なデバイスとして様々な方面で研究が展開されている。中でも、固体酸化物を用いた燃料電池（SOFC）は、その特徴としてクリーンな発電と極めて高いエネルギー変換効率が期待できるエネルギー変換デバイスである。しかしながら、持続的かつ理想的なエネルギー変換効率の達成には至っておらず、原子スケールでのエネルギー変換過程と金属/酸化物ヘテロ接合界面の安定性の理解、そしてそれを基盤としたデバイス設計が急務とされている。これを可能にする上で、原子、分子、界面等に関するナノスケールでの微視的性質の理解が必須となり、それゆえこれまでに多くの電子状態計算が金属/酸化物ヘテロ接合界面をターゲットとしてなされてきた。しかし、SOFCにおけるヘテロ接合界面とは、1000度を超える高温において金属と酸化物が接する界面であり、その接合構造は本質的に複雑なものである。一方、電子状態計算では計算コスト等の制限により接合界面のモデルは大変整った界面に必然的に限定されてしまう。よって、界面構造に関する現実系と計算モデルとの大きな違いを如何に結びつけるか、ということが原子スケールの計算を行う上での解決しなければならない大きな課題の一つとなる。

本研究では、SOFCの開発においてよく用いられる酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア（以下、YSZ）と、ニッケル（Ni）とのヘテロ接合界面を計算対象とし、その界面の局所構造に依存した形で現れる化学的特性を明らかにすることで、より現実的なヘテロ接合界面モデルを構築する上で有効となるような新しい界面の定義を探索することを目的とする。（なお、実際の計算ではイットリウム添加量ゼロのYSZ、つまりジルコニア（ ZrO_2 ）を用いる）。

【方法】NiとYSZからなる界面は高い電気化学反応活性を示し、

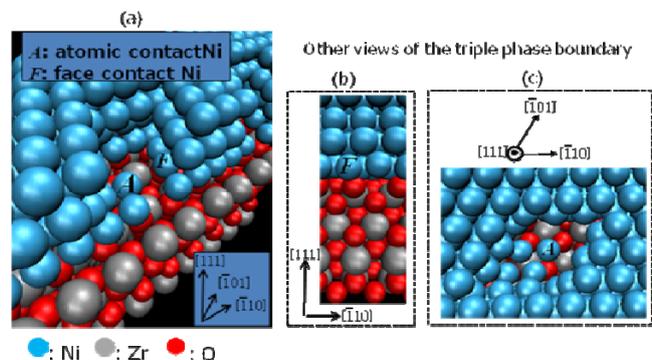


図1：点接触部と面接触部を含む、Ni/vacuum/ ZrO_2 三相界面モデル

それゆえ SOFC 燃料極としてよく用いられる。この反応場(界面)は金属(Ni)、固体電解質(YSZ)、気体(H₂)で構成されるがゆえに三相界面と呼ばれる複雑な接合界面である。この接合構造モデルの構築に際して、以下の二つのケースを考える。1：金属の高い熱膨張率・優れた展性を考えると金属と固体電解質の界面において金属原子の無秩序な配置が現れ、極端な場合には金属単原子と固体電解質表面との「単原子接触」が現れうるであろう。2：それとは対照的に金属表面と固体電解質表面との整合性のよい界面構造が保たれたまま三相界面が現れることも考えうる。以下、こちらの界面を「面接触」界面とする。よって、三相界面の電子状態を考える上で、計算モデルに単原子接触部と面接触部を含むものが望ましい。そこで、図 1 に示したモデル (金属(Ni)、固体電解質(ZrO₂)) を用い、第一原理計算により電子状態計算を行い、界面の化学的性質の違いを検討した。

【結果と考察】単原子接触/面接触反応場を化学・物理的観点から特徴づけるため、それぞれの反応場における Ni 原子の状態密度 (局所状態密度) を図 2 に示した。単原子接触 Ni の状態密度は明らか

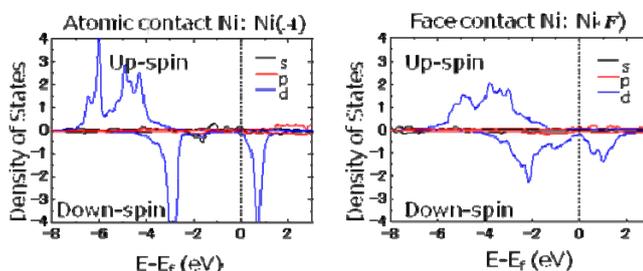


図 2: 点接触部における Ni の状態密度 (左) と面接触部における Ni の状態密度 (右)

なピーク構造を持っており、かつフェルミレベルにおける状態密度は大変小さい。一方、面接触 Ni の状態密度はピーク構造が緩和され単原子接触よりもブロードな状態密度分布となり、かつ単原子接触よりも大きな状態密度がフェルミレベルに現れている。この面接触 Ni の状態密度の特徴は反応・イオン移動等の外部摂動に対して柔軟に応答できる性質を「場」として持っていることに対応し、逆に単原子接触 Ni は外部摂動に対する応答の柔軟性が低い「場」と言える。つまり、面接触 Ni を含む反応場は化学的に「柔らかく」、単原子接触 Ni を含む反応場は化学的に「硬い」と定義出来ることになる (酸塩基概念の拡張)。実際、酸素引き抜き反応に対する「場」としての応答を計算した所、場としての化学的「硬さ」と「柔らかさ」で異なる様子を示すことが確認出来た[1]。

三相界面構造として単原子接触/面接触という両極端な接触構造がそれぞれ化学的「硬さ/柔らかさ」に一体一対応しており、三相界面ヘテロ接合構造として膨大なパターンを考えることなしに、化学的に「硬い/軟らかい」界面で起こりうる化学的素過程の詳細を明らかにすることで、反応場で展開されうる電気化学反応の全体像を効率よく理解・整理することが可能となるであろう。

[1] T. Tada and S. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **113**, 17780 (2009).

金属/樹脂界面の接着に関する分子論的研究
(九大先導研) 瀬本 貴之, 辻 雄太, 吉澤 一成

Molecular Understanding of the Adhesion Interaction between a Metal Surface and an
Epoxy Resin

(IMCE, Kushu-Univ.) Takayuki Semoto, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa

【序】接着剤を用いた材料の接合は様々な工業分野で利用されている不可欠な技術である。接着界面に関する多くの研究が行われている一方で、接着がどのような界面相互作用に起因するのかということは未だに議論の対象となっている。接着界面にはたらく相互作用として機械的結合、静電的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合などが提案されている[1]。この中で水素結合は金属表面での接着相互作用において重要な役割を果たすと報告されている[2-4]。本研究では、工業的に最も重要な金属材料の一つであるアルミニウムと、その接着に最もよく用いられる接着剤であるエポキシ樹脂との接着機構を分子間相互作用に着目し、理論的に解析を行った。アルミニウムは常温、空气中で容易に酸化され、表面にエントロピー的に安定な γ -アルミナ相を形成する。この γ -アルミナ相は空気中の水分子を速やかに吸着し、表面にヒドロキシル基の層を形成し、更に水分子を吸着して表面に水分子の層を形成するとされている。合成高分子の一種であるエポキシ樹脂は、分子内に多数のエーテル基やヒドロキシル基を持ち、これらはアルミナ表面のヒドロキシル基や水分子と水素結合を形成し得る。水素結合は、この系の接着で重要な役割を果たすと考えられる。本研究では量子化学計算を用いて、アルミナ表面/エポキシ樹脂界面における接着相互作用の解析を行った。量子化学計算では実験的に観測が困難な界面相互作用を原子レベルで解析することができ、接着相互作用を理解する上で非常に重要である。

【計算方法】アルミニウム表面として、ヒドロキシル基で被覆された γ -アルミナ(001)面を用い、水分子を吸着したモデルと吸着していないモデルを構築した。アルミナ表面とエポキシ樹脂のフラグメントからなる接着モデルの構造を、量子化学計算プログラムCASTEPを用いて最適化した。計算には密度汎関数法の一種であるGGA-PBE法を用い、系には周期境界条件を適用した。接着剤分子を最適構造の位置から表面に対して垂直方向に引き離していき、接着剤-表面間の距離に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットを最小二乗法によりポテンシャル曲線に近似した。ポテンシャル曲線の距離微分から力-距離曲線を求め、その最大値を最大接着力とした。アルミナ表面を覆うエポキシ樹脂の面密度と最大接着力との積より単位面積あたりの接着力、すなわち接着応力を求め接着強度を評価した。

【結果および考察】図1に示す接着モデルの最適化構造から、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とアルミニウム表面上に存在するヒドロキシル基とが接着界面に存在する水分子層を介し

て水素結合を形成していることが明らかとなった。水分子層を含まないモデルでは、エポキシ樹脂のヒドロキシル基がアルミナ表面のヒドロキシル基と直接水素結合を形成した。接着によるエネルギーの安定化は、水分子層を含むモデルで-16.0 kcal/mol、含まないモデルで-11.2 kcal/molであった。接着剤分子の接近により表面の水分子が再配列を起こすことで多くの水素結合が形成され、より安定な接着界面が形成されることが明らかとなった。計算により得られた接着力-距離曲線を図2に示す。最大接着力はそれぞれ0.53 nN及び0.52 nNであり、大きな差はみられなかった。接着界面に水分子層を含むことで、接着力のピークが長距離方向へとシフトした。これは、接着界面の解離による不安定化が、水分子の再配列によって緩和されるためであると考えられる。これらの結果から、被着材表面に吸着した水分子が接着機構や接着による安定化のエネルギー、接着力に重大な影響を与えると考えられる。このことは材料の接着において被着材表面の処理や水分子の取り扱いの重要性を理論的に示している。本研究で用いた方法論は様々な接着系に応用することが可能であり、接着強度を理論的に見積もる上で非常に有用である[5]。

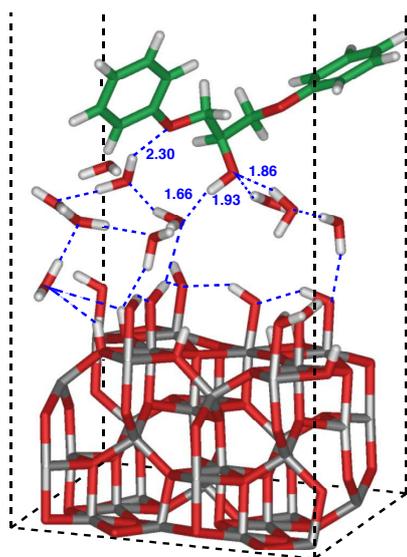


図 1. 接着モデルの最適化構造

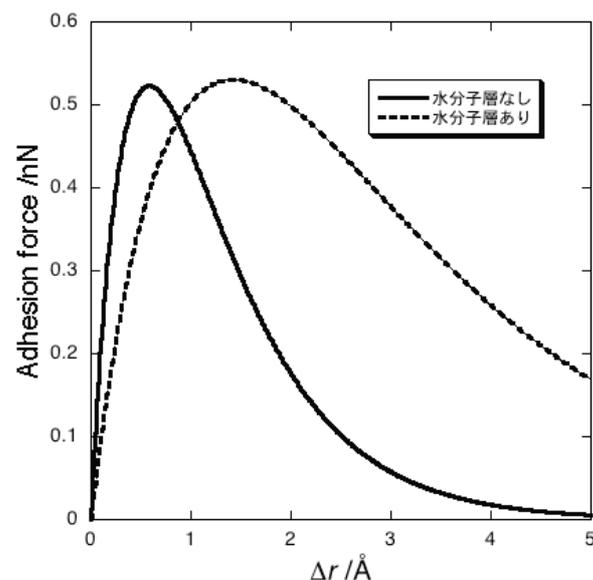


図 2. 接着力-距離曲線

【文献】

- [1] Kinloch, A. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2141.
- [2] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 *68*, 72 (2011).
- [3] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [4] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, *48*, 144 (2012).
- [5] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 672.

3B06

光触媒 BiVO_4 の表面ホールトラップサイトが関わる 電荷および格子ダイナミクス

(京大院理¹, 東理大理²) 相賀 則宏¹, ジア チンシン², 渡邊 一也¹,
工藤 昭彦², 松本 吉泰¹

Charge and Lattice Dynamics of Photocatalyst BiVO_4 Related to Hole Trapping Sites at Surface

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.¹, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²)
Norihiko Aiga¹, Jia Qingxin², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】 BiVO_4 は Fe^{3+} など犠牲試薬の存在下で水から酸素を生成する可視光応答型の光触媒である[1]。この反応機構を理解するためにはまず光触媒における電子・正孔対の分離の電荷ダイナミクスを明らかにする必要がある。特に表面の反応サイトへの電荷移動、また表面付近に電荷が生じることによる格子歪みなどのダイナミクスは反応性との観点からも興味深い。これらは未だ調べられていない。そこで本研究では、 BiVO_4 における電荷トラップ状態に関わる電荷や格子の挙動を解明することを目的として過渡吸収分光を行った。

【実験】尿素法で合成された BiVO_4 薄膜(石英基板上)を試料として、波長 400 nm 励起(パルス幅 170 fs)によって誘起される過渡吸収を測定した。プローブ波長には 800 nm のフェムト秒レーザーを水に集光して発生する白色光を用いた。測定は大気、メタノールまたは水(正孔捕捉剤)、 Fe^{3+} (電子捕捉剤)水溶液中の三種類の環境で行い過渡吸収の帰属を行った。

【結果と考察】大気中で測定した波長 600~700 nm における過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。励起後 4 ps でのスペクトルは長波長部において過渡吸収量が多いのに対し 40 ps 後のスペクトルでは短波長部の方が過渡吸収量が多いというスペクトル形状の変化が観測された。代表的な波長における BiVO_4 の過渡吸収の時間変化を図 2 に示す。測定した遅延時間 800 ps 以内ではどの波長においても過渡吸収の時間挙動に環境依存性は観測されなかった。一方、過渡吸収の立ち上がり部分には波長依存性が存在した。すなわち 700 nm より長波長側では立ち上がりの時定数が 0.18 ps の一成分だったのに対し、700 nm より短波長側ではそれに加えて 10~20 ps の立ち上がり成分も観測された。この遅い立ち上がり成分はプローブ波長が短くなるほどその寄与が大きくなり、またその時定数も長くなった。これらのことから、短波長側でのみ見られた遅い吸収立ち上がりは電荷トラップ準位への電荷輸送を反映していると考えられる。

観測された電荷の帰属を行うためマイクロ秒の時間領域で大気中、水(正孔捕捉剤)中、 Fe^{3+} (電子捕捉剤)水溶液中測定した過渡吸収の時間変化を図 3 に示す。電子捕捉剤である Fe^{3+} の存在下では反応に

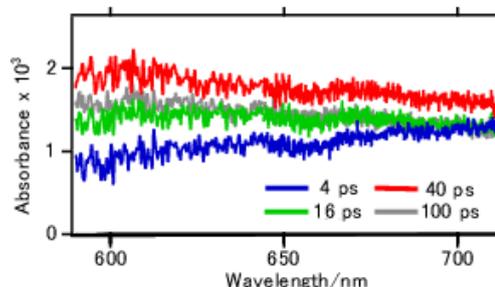


図 1. 大気中で測定した BiVO_4 の過渡吸収スペクトル

よって粒子表面付近の電子が消費されるため、再結合による正孔の減少速度が遅くなると考えられる。プローブ波長 633 nm においては Fe^{3+} が存在する場合にのみ過渡吸収の減衰が遅くなっているため 633 nm では正孔を観測していると考えられる。そこで 633 nm で観測した正孔が表面、あるいはバルクのどちらに由来するかが問題となる。プローブ波長 850 nm において同様の測定を行ったところ環境依存性は見られなかった。このことから 850 nm では表面に比べ環境による影響を受けにくいバルクに存在する電荷を観測していると考えられる。633 nm で観測した正孔がバルク由来だと仮定すると 850 nm 同様に環境依存性が見られないと考えられるため、633 nm において観測したのは粒子表面付近にトラップされた正孔であると考えられる。以上から 700 nm 以下のプローブ波長で観測された電荷トラップは粒子表面への正孔の移動過程であると考えられる。

さらに大気中で測定した励起後 3 ps 以内の過渡吸収の時間変化を図 4 に示す。表面正孔トラップ準位が関与する遷移のある波長領域においては図に示す通り、励起直後の過渡吸収の立ち上がり部分に振動成分が重畳していた。これは励起パルスによる電子遷移によって BiVO_4 表面のフォノンがコヒーレントに励起され、正孔の表面への移動に伴ってそこに局在したフォノンが観測されたものと考えられる。観測されたフォノンの振動数を BiVO_4 のバルクフォノンの振動数と比較すると、振動数 60 cm^{-1} 付近の主成分は Bi^{3+} と VO_4^{3-} の外部振動モードと帰属される。さらに低波数側にはバルクフォノンにない振動数成分も観測され、これは表面の正孔トラップサイト特有の格子振動由来であると考えられる。

【参考文献】

[1] H. Kato et al., *Chem. Lett.*, **33**, 1348 (2004)

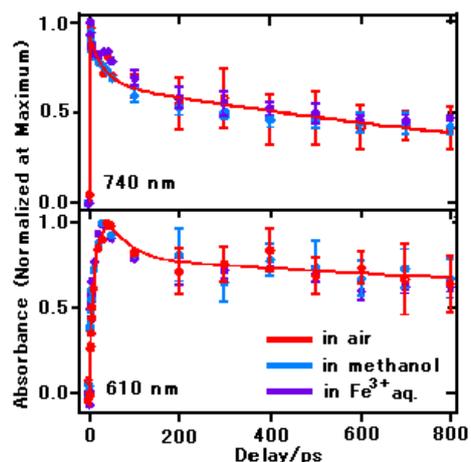


図 2. 740 nm(上)と 610 nm(下)における 800 ps までの過渡吸収

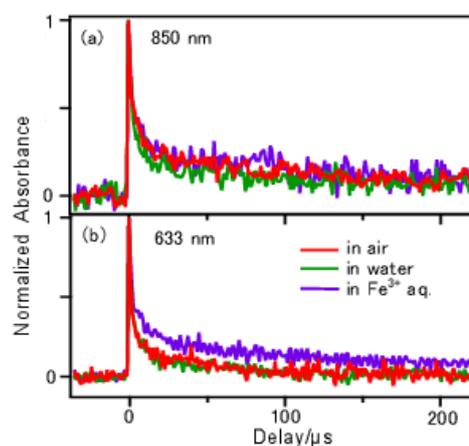


図 3. 850 nm(上)と 633 nm(下)におけるマイクロ秒領域の過渡吸収

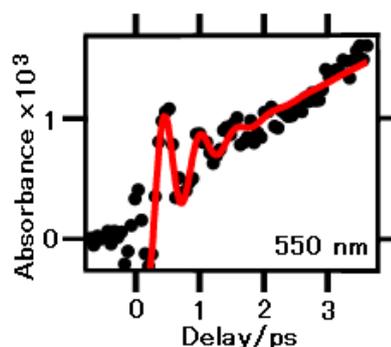


図 4. 550 nm における大気中で測定した励起光入射後 3 ps 以内の過渡吸収

3B07

色素増感太陽電池電極アナターゼ TiO₂ (101)/アセトニトリル界面における水分子の影響

(物材機構 WPI-MANA¹, JST-CREST²) 隅田 真人¹, 袖山 慶太郎^{1,2}, 館山 佳尚^{1,2}

Water contamination effect on liquid acetonitrile / TiO₂ anatase (101) interface for durable dye-sensitized solar cell

(NIMS WPI-MANA, JST-CREST) Masato Sumita, Keitaro Sodeyama, Yoshitaka Tateyama

【序論】色素増感太陽電池 (DSSC) は、安価な原材料から簡便な製造過程を経て作成され、低コスト太陽電池として実用化が期待されている。しかし、DSSC の実用化には効率性や耐久性の更なる向上が必要である。アナターゼ型二酸化チタン(TiO₂)とアセトニトリル(MeCN)などの非プロトン性電解質溶媒の組み合わせは DSSC に高効率をもたらす。水やアルコールなどのプロトン性溶媒と TiO₂ の組み合わせでは耐久性や効率性に問題がある事が報告されている。しかし、簡便な製造過程において MeCN 溶液への水分子の混入は避ける事が出来ない。本研究では、アナターゼナノ粒子で最も大面積を占める(101)面/MeCN 溶液界面に混入した水分子の影響を、第一原理密度汎関数法分子動力学計算を用いて調べた。

【計算】CPMD コードを用いた DFT Car-Parrinello 分子動力学計算を行った。計算では周期的境界条件を課しており、図1のような単位セルを用いた。k 点としては Γ 点のみを用い、交換相関汎関数には BLYP を用いた。Kohn-Sham 軌道には 70 Ry まで展開した平面波を用いた。Troullier-Martin 擬ポテンシャルを全ての原子に適用し、分子動力学については Nose thermostat を用いて 300K の NVT アンサンブルを取った。

アセトニトリル分子の数は、実験値の密度、約 0.78 g/cm³ になるように調整し、アセトニトリル分子間距離が実験値と対応する事を、動径分布関数により確認した。

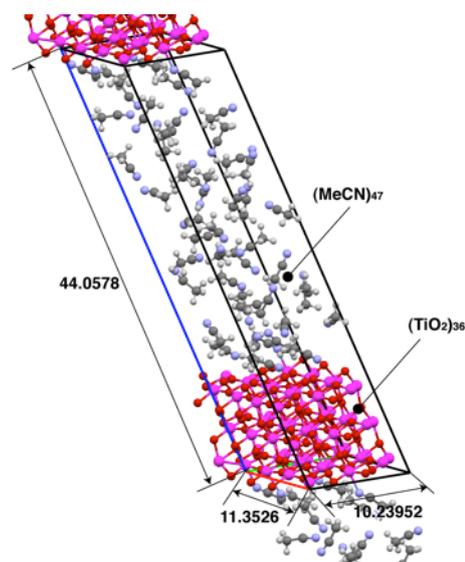


図1. アナターゼ TiO₂ (101)/液体アセトニトリル(MeCN)の単位セル. 数値の単位は Å. $\alpha=111.7^\circ$ のモノクリニックセル.

【結果】まず、TiO₂ フィルムが純粋 MeCN 溶液に浸された場合を考え、TiO₂/(MeCN)₄₇ の系について動力学計算を行い、平行状態の構造を調べた。この結果、MeCN の TiO₂ 表面に対する吸着率は 60%程度であり、吸着部位である五配位 Ti (Ti_{5C}) が 40%程残っている (図2)。この事から、MeCN 以外の分子が存在した場合、表面に吸着可能と思われる。そこで、水分子の混入を想定した。水分子混入の仕方として、TiO₂ フィルム

ムが MeCN 溶液に浸された後に水分子が混入した場合と、MeCN 溶液に浸す前に水分子が TiO_2 表面に吸着されている場合を想定した。この結果、図 3 に示すような三つの準安定状態を見つける事が出来た。状態 I は水分子が MeCN 溶液の中に存在する状態

で、水分子は MeCN 分子で覆われた TiO_2 (101)面に潜り込む事は出来ない。一方、先に水分子が TiO_2 表面に吸着している場合は、状態 III を経由した後、水分子の H が表面 O_{2c} と水素結合を形成した状態 II になり、表面から脱離しない。さらにサンプリング中のエネルギーのヒストグラムと平均値によると、状態 II はエネルギー的にも最も安定な構造である。Projected density of state (PDOS, 図 4)による解析では、II の構造では、水の $1b_1$ 軌道が TiO_2 価電子帯トップの直下にあり、 TiO_2 (101)面にホールが出来た場合、ホールを受け取りやすい。ホールを受け取った水分子はラジカル化し、表面に吸着している色素分子にダメージを与える可能性があるといえる。

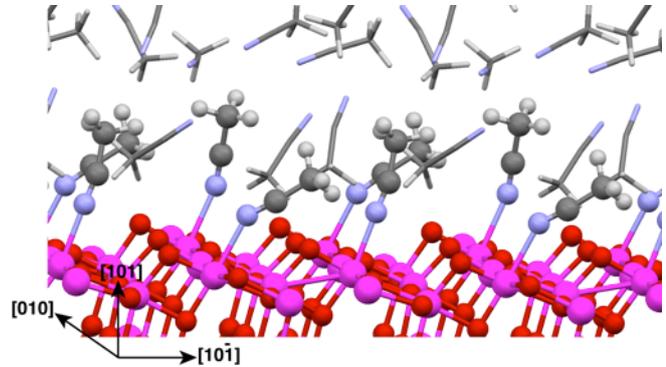


図 2. アナターゼ $\text{TiO}_2(101)/(\text{MeCN})_{47}$ 界面のスナップショット。活性部位となる Ti_{5c} が残っている。

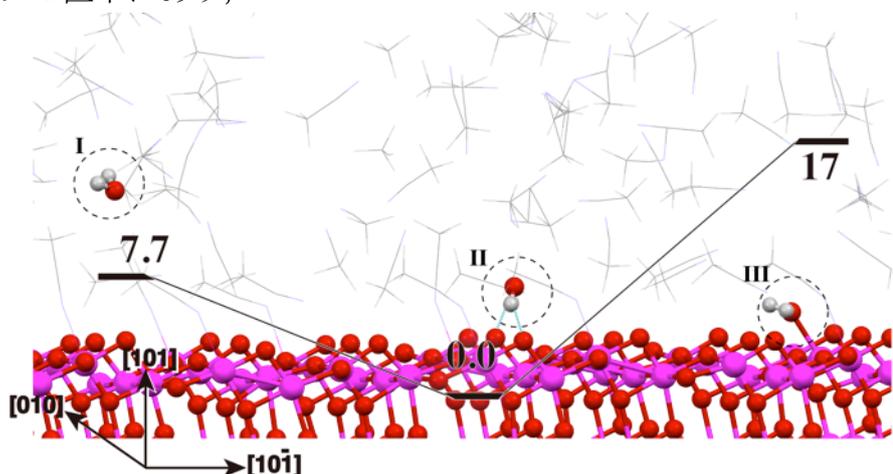


図 3. DFT 分子動力学計算によって見つかった三つの状態。数値は相対エネルギー (kcal mol^{-1})。I: H_2O が MeCN 溶液中にある状態。II: H_2O が表面の酸素原子と水素結合で吸着されている。III: H_2O が表面の Ti に配位している。

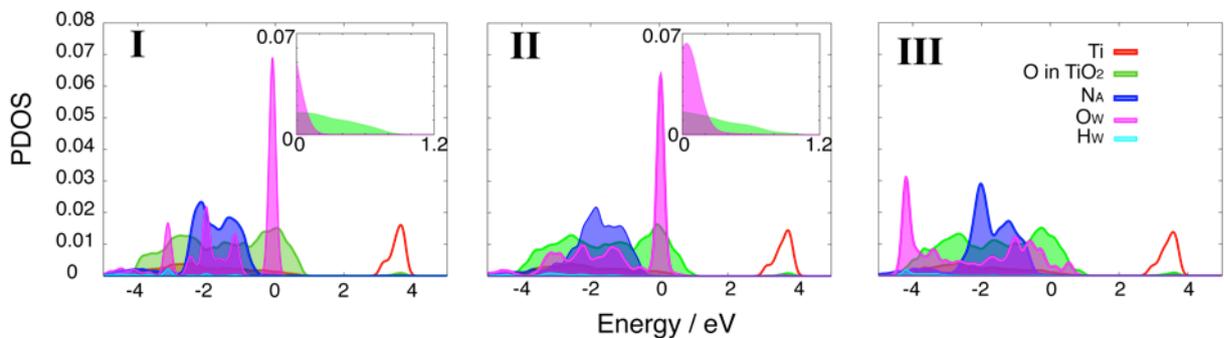


図 4. Projected density of states (PDOSs). 荷電子帯/占有軌道は色を塗ってある領域。伝導体/非占有軌道は白抜き領域。

[1] M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 19849.

フェムト秒赤外振動分光法による増感色素の光励起初期過程の追跡

(1 物材機構-MANA、2 物材機構-GREEN、3 北大院総合化学、4JST さきがけ)

○野口秀典^{1,2,3,4}、伊藤未希雄²・魚崎 浩平^{1,2,3}

Initial photo-excitation process of dye sensitizer studied by femtosecond vibrational spectroscopy

(1NIMS-WPI-MANA, 2NIMS-GREEN, 3Hokkaido Univ., 4JST PRESTO)

Hidenori Noguchi, Mikio Ito, and Kohei Uosaki

【はじめに】光エネルギー変換プロセスの真の理解には、規定された構造をもった固体表面で反応を行い、表面の構造や電子状態、さらには吸着分子の構造や配向を反応が実際に起きている「その場」（溶液中）で、高い空間（原子・分子レベル）・時間分解能で決定・追跡する必要がある。特に界面電子構造および電荷移動ダイナミクスに関する知見は、光エネルギー変換プロセスの高効率化に向けた設計指針を与える有用な情報となる。

色素増感型太陽電池（DSSC）は新しい、低コストの太陽電池として注目され、近年のエネルギー問題も背景にあり、現在盛んに研究が行われている。現在、色素増感太陽電池の色素として、ルテニウム錯体が多用されている。この錯体は、可視部に強い金属配位子電荷移動(MLCT)吸収帯を持ち、かつ光励起により長寿命の三重項励起状態を生成する。また、三重項励起状態の量子収率が1 であることから、これの最低励起一重項状態からの項間交差速度がきわめて速いことはよく知られている。このためルテニウム錯体を用いたDSSCでは、二酸化チタン（TiO₂）への電子注入は、励起一重項状態からではなく励起三重項状態から起こるといわれている。そこで本研究では、そこで本研究では、フェムト秒の時間分解能を有する、可視・紫外光ポンプ-赤外光プローブ時間分解過渡吸収分光システムを用い、光励起直後のTiO₂への電子注入過程および、吸着色素（N719（図1））の構造ダイナミクスを明らかにし、光エネルギーの緩和プロセスを明らかにすることを目的としている。

【実験】ポンプ - プローブ測定は、Ti:Sapphire レーザーの出力を再生増幅した光（790 nm、100 fs、1 kHz、2.5 mJ）をシードとする2台のOPA/OPG システムからのパルス光をそれぞれ、ポンプ光（波

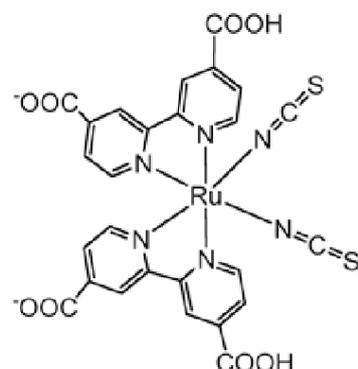


図1 N719 の分子構造

長：395 nm、540 nm)、プローブ光(中心波数：2100 cm^{-1})として用い、試料透過後のプローブ光は分光器を経て64x2素子のMCTアレイにより検出した。全ての測定は、室温、溶液中で行った。

【結果】 図2に540 nmでアセトニトリル溶液中のN719を励起し、色素のNCSの伸縮振動領域の過渡吸収スペクトルを示す。540 nm励起により、2103 cm^{-1} の吸収の減少(基底状態のポピュレーションの減少)および、2030 cm^{-1} と2070 cm^{-1} に新たな吸収(ホットバンド)が観測された。励起直後に非常に速いスペクトルの変化が1 ps以内に完了し、その後今回測定した50 psの範囲内では、スペクトルの形状は一定であった。最低励起一重項状態からの項間交差速度がきわめて速いことを考慮すると、今回観測された1 ps以内に完了するスペクトルの変化は、三重項励起状態から三重項基底状態への緩和に伴う色素の構造変化を追跡したものであり、三重項基底状態には二種類のNSC状態が存在することを示唆する結果であると考えている。

アセトニトリル溶液中でTiO₂基板上に吸着したN719色素を540 nmで励起後の色素のNCS伸縮振動領域の過渡吸収スペクトルを図3に示す。溶液中のN719と同様、励起直後の極めて短い時間領域(1 ps以内)で2103 cm^{-1} の吸収の減少および、2030 cm^{-1} と2070 cm^{-1} に新たな吸収が観測されたが、その後(1 ps~)励起色素から基板であるTiO₂の伝導帯への電子注入に伴う励起電子の吸収が全体のバックグラウンドの増加として観測された。以上の結果をもとに、増感色素の光励起初期過程について検討した結果を報告する。

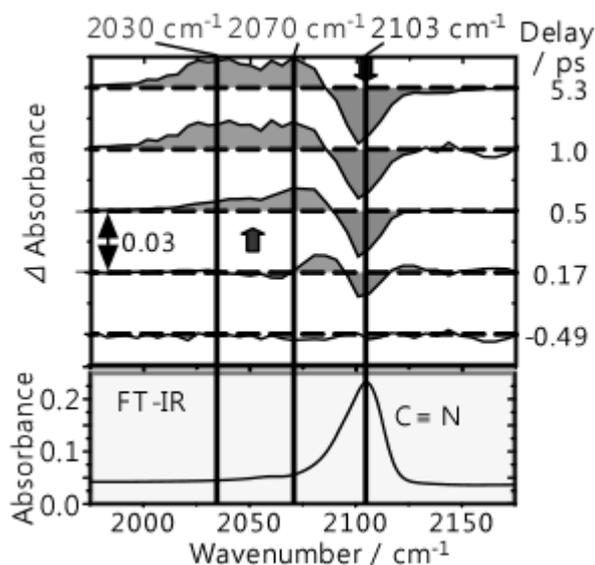


図2 540 nm励起後のN719色素のNSC伸縮振動領域のスペクトル変化

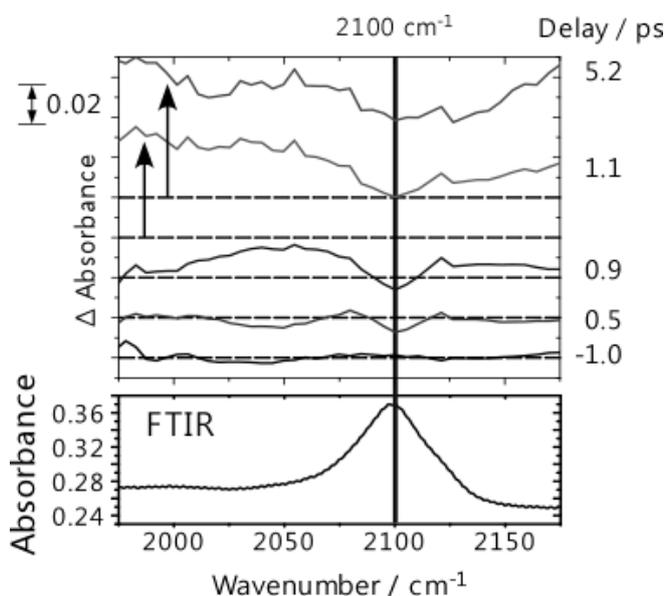


図3 540 nm励起後のTiO₂基板上に吸着したN719色素のNSC伸縮振動領域のスペクトル変化

有機薄膜半導体界面 (TFB/F8BT) における

電荷移動反応の分子配向依存性

(東大院工) 藤井 幹也, 山下 晃一

Packing effects in charge transfer reactions at organic donor-acceptor molecular heterojunctions (TFB/F8BT)

(The University of Tokyo) Mikiya Fujii, Koichi Yamashita

【序】

有機薄膜半導体は有機太陽電池や有機LED等に使用され、新しい機能性材料として注目されている。特に、有機薄膜太陽電池は、近年の温暖化ガス問題や化石燃料枯渇問題への対処策の一つとして注目されているが、光電エネルギー変換効率が11%程度と未だ十分でない。これまでも、高効率化を達成するために電子供与体と電子受容体の界面形状の μm スケールでの設計が研究されてきたが、十分な高効率化が実現されていないため、今後は、 nm スケール・分子スケールでの界面設計による高効率化が期待され、可能性が検討されている。

我々は、有機分子性結晶である有機薄膜半導体は、シリコン系や化合物系半導体とは異なり、構成分子や分子集合体の特性を強く反映すると考え、薄膜界面における電子供与分子 (Donor) と電子受容分子 (Acceptor) の複合系を分子科学の観点から扱った。特に、界面における分子配向を変化させることで、分子スケールの材料設計が光励起電荷移動反応による電荷・正孔対生成に与える影響の理解を目的とした。

【対象・方法】

電子供与分子である poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)diphenylenediamine) (TFB) の一量体、電子受容分子である poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) の一量体からなる複合分子系を界面のモデルとして解析を行った。安定構造は密度汎関数

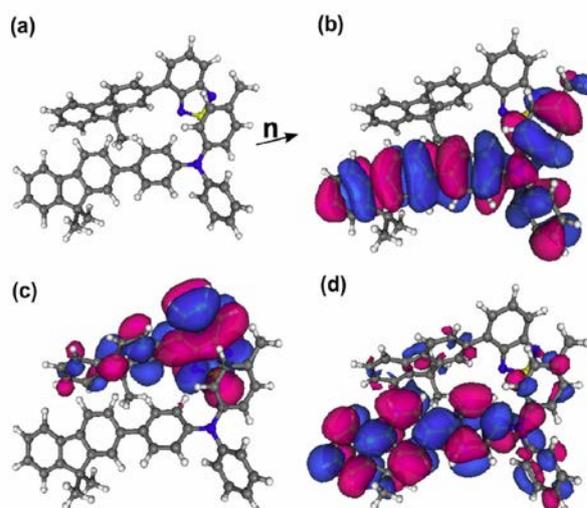


図1 (a)TFB(下)/F8BT(上)の安定構造. \mathbf{n} は TFB の慣性主軸. (b)HOMO, $-6.43[\text{eV}]$. (c)LUMO, $0.782[\text{eV}]$. (d)LUMO+2, $2.59[\text{eV}]$ [1]

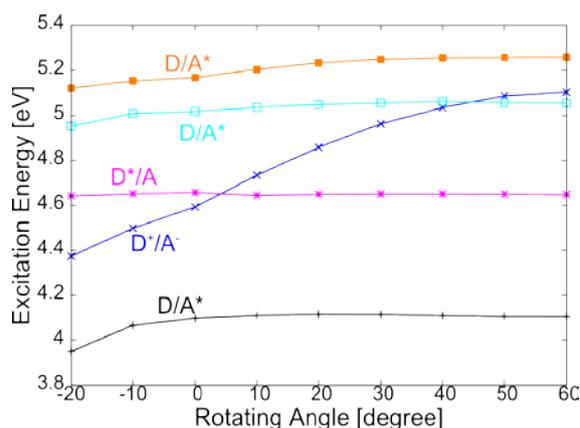


図2 励起エネルギーの配向依存性. 横軸は TFB の慣性主軸周りの回転角度[1].

法(b3lyp/631g*)を用いて算定した, この際, 原子間の弱い相互作用は半経験的に扱った. 次に電子励起状態を CIS 法(631g*)により算定した. 電荷移動反応については, 量子 Master 方程式を用いて Donor の電子励起状態(D*/A)からの緩和ダイナミクスを解析した. さらに, 電子供与分子 TFB を慣性主軸周りに回転させ, 電子供与分子と電子受容分子が界面で接触する配向を変化させた時の, 電子励起状態からの緩和ダイナミクスの変化を解析した.

【結果】

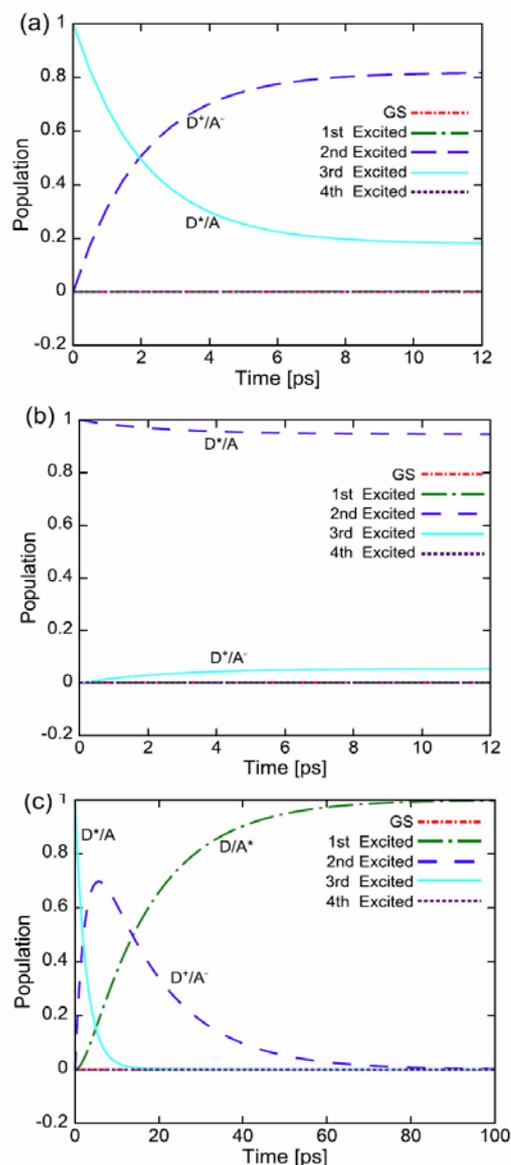
TFB/F8BT 複合系の安定構造を図 1(a)に示し, HOMO と LUMO を図 1(b)と(c)にそれぞれ示した. さらに, TFB(Donor)に局在する非占有軌道のうち最低エネルギーのもの(LUMO+2)を図 1(d)に示した. つまり本系における光電荷移動反応は TFB(Donor)に局在した HOMO から LUMO+2 に光遷移した電子が, F8BT(Acceptor)に局在した LUMO へ遷移するエネルギー緩和過程である.

図 2 には分子配向を変化させた際の励起エネルギーの変化を示した. 分子配向は TFB(Donor)を図 1(a)に \mathbf{n} で示した慣性主軸周りに回転させることで変化した. それぞれの励起状態は主配置により特徴づけた. 特に電荷移動状態(D⁺/A)の配向への強い依存が確認できる. これは TFB(Donor)に局在した正孔と F8BT(Acceptor)に局在した電荷間の相互作用, 励起子結合エネルギーが分子間配向に強く依存するためである.

次に, 各分子配向において量子 Master 方程式により電子励起状態(D*/A)から電荷移動状態(D⁺/A)への電荷移動反応を解析した. 図 3(a), (b), (c)がそれぞれ TFB(Donor)の回転角度が 0°, 10°, -10° の時の電荷移動反応である. 0° の際には効率良く電子励起状態(D*/A)から電荷移動状態(D⁺/A)へ遷移しているものの, 10° の際には電荷移動はほとんど起きていない. さらに, -10° の際には一旦は電荷移動状態(D⁺/A)へ遷移するものの, Acceptor の電子励起状態(D/A*)への逐次的な緩和が起きている. このように, 分子配向といった分子スケールの界面形状の違いにより電荷移動反応が定性的に異なることを見出した. 当日は分子配向変化による電荷移動反応の定性的変化の化学的起源の詳細も併せて報告する.

【参考文献】

[1] M. Fujii and K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 146-150 (2011)



TFB(Donor)を(a)0°, (b)10°, (c)-10° 回転させた時の電荷移動反応[1].