

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

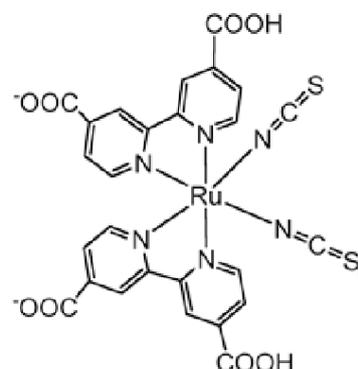


図1 N719 の分子構造

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。

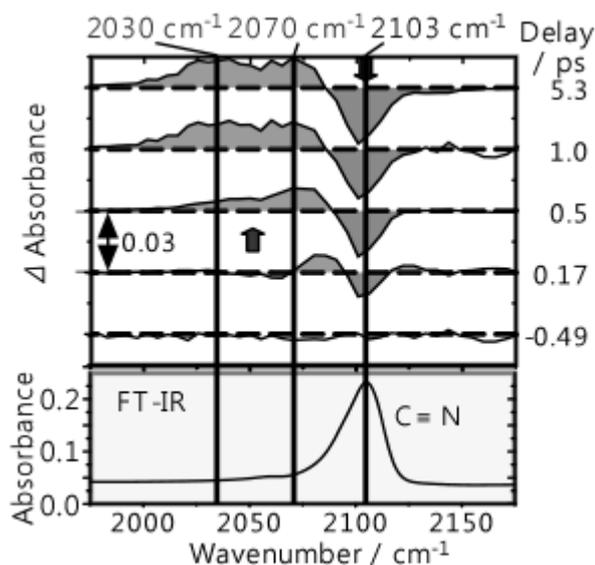


図2 540 nm励起後のN719色素のNSC伸縮振動領域のスペクトル変化

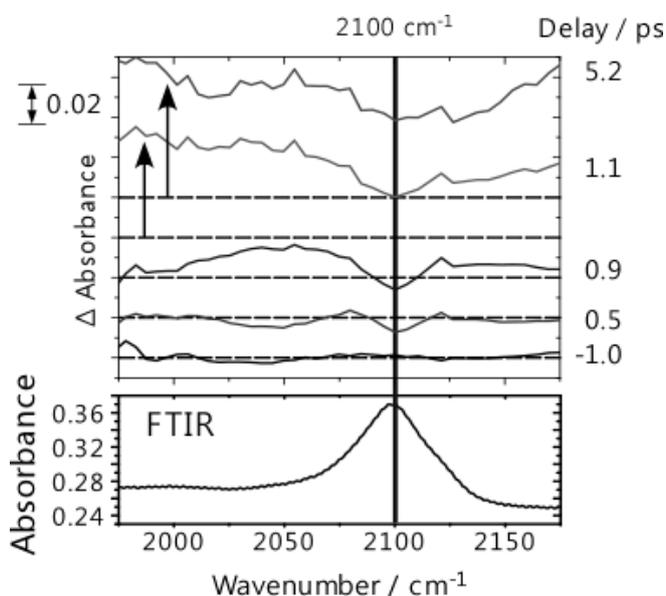


図3 540 nm励起後のTiO₂基板上に吸着したN719色素のNSC伸縮振動領域のスペクトル変化