

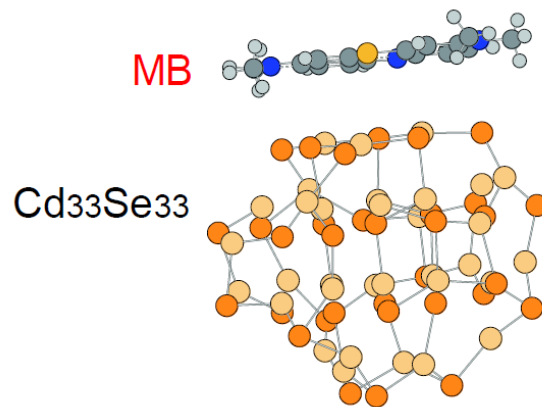
## 2C11 半導体量子ドット複合体におけるオージェ効果を活用した効率的電子移動

(京大院理<sup>1</sup>、ロチェスター大学<sup>2</sup>) 金賢得<sup>1</sup>、Prezhdo Oleg V.<sup>2</sup>

Auger-assisted Electron Transfer from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots  
(Kyoto University<sup>1</sup>, University of Rochester<sup>2</sup>) Kim Hyeon-Deuk<sup>1</sup>、Oleg V. Prezhdo<sup>2</sup>

We calculate a real-time electron transfer (ET) involving an Auger hole excitation. The hole excitation accompanies the ET from the quantum dot (QD) to the adsorbed methylene blue (MB) due to the Auger effect. Strong interaction between an electron and a hole stems from a quantum confinement effect of the carriers in the nanoscale QD.

The Auger-assisted ET mechanism is supported by direct time-domain *ab initio* simulation on a CdSe QD/MB complex. The simulation is performed using time-domain density functional theory combined with nonadiabatic molecular dynamics. The system comprises a Cd<sub>33</sub>Se<sub>33</sub> QD in contact with the MB molecule. Photo-excitation promotes an electron



from the QD HOMO to the QD LUMO, leaving a hole in the HOMO orbital. In traditional ET, nuclear vibrational motions accommodate the excess energy lost by the electron, as it moves from the donor to the acceptor species. In the current case, quantum confinement of the charge carriers in the QD enhances their Coulomb interaction, allowing effective electron-hole energy exchange of Auger-type, and opening up an alternative pathway for the energy flow. The energy lost by the electron is taken up by the hole, which is promoted from the HOMO to lower energy VB orbitals of the QD.

During ET, the electron energy decreases on a picosecond timescale, in agreement with the experimental data. At the initial stage the energy lost by the electron is gained exclusively by the hole, confirming the proposed Auger-assisted ET mechanism. The ET rate varies little along the donor-acceptor energy gap and reaches a plateau at the high energy gap. If the ET followed the Marcus theory, the rates would have changed by two orders for the high energy range. The *ab initio* results confirm that the Auger excitation of the hole eliminates the Marcus inverted region, suggesting efficient ET over wide energy range.

The maximum energy reached by the hole during the ET correlates with the energy

gap. The more energy the electron loses, the higher maximum energy the hole gains.

**【参考文献】**

- [1] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, submitted
- [2] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol.24, 363201 (2012) [Invited Review]
- [3] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *ACS Nano*, **6** 1239 (2012)
- [4] Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *Nano Lett.*, **11** 1845(2011)

## プラズモン増強ラマン散乱を用いた結合選択的単一分子イメージング

(放送大<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 総研大<sup>3</sup>) 安池 智一<sup>1</sup>, 信定 克幸<sup>2,3</sup>

Bond-selective single molecular imaging by plasmon-enhanced Raman scattering

(OUJ<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, GUAS<sup>3</sup>) T. Yasuike<sup>1</sup>, K. Nobusada<sup>2,3</sup>

**【序】** 金属ナノ粒子は一般に可視領域に著しく強い吸収を持ち、この吸収はバルク金属におけるプラズマ集団振動からの類推によって粒子内の局在プラズモン励起に起因すると考えられている。局在プラズモンの強い光応答特性は、表面増強ラマン (Surface-enhanced Raman scattering, SERS) 分光へ応用され、単一分子分光を可能にするなどその有用性に注目が集まっている [1]。構成原子数が数個から数十個であるような金属クラスターにおいても、プラズモンに対応する励起状態の存在が知られている [2]。この状態への遷移双極子モーメントは著しく大きく、和則の観点から粒子内のほとんどの電子がその励起に関与するとされている [3]。最近我々は、このような金属クラスターに吸着した分子のラマン散乱が、プラズモン励起によって増強されることを見だし、その機構が従来言われてきたプラズモン物質近傍の近接場による増強効果とは異なっている可能性を指摘してきた [4,5]。本研究では、Au<sub>8</sub> クラスターと Pyrazine (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) 分子の複合系において、プラズモン励起エネルギー近傍での近共鳴ラマンとしてのプラズモン増強ラマン効果について、(i) 近接場による電場増強、(ii) プラズモン励起による電子運動と分子振動の相関という2つの観点から増強機構の詳細な検討を行う。また、後者の増強機構から導かれる振動モードに依存したイメージング手法についても議論する。

**【プラズモン増強ラマン散乱と近接場】** 図1に示したのは、Pyrazine および Pyrazine-Au<sub>8</sub> クラスター複合系のラマンスペクトルである。図中の Pyr は Pyrazine 分子単独の、Pyr-Au<sub>8</sub>(fully-coupled) は複合系のスペクトルである。Pyr-Au<sub>8</sub>(fully-coupled) は Au<sub>8</sub> のプラズモン励起 (2.88eV) に近共鳴な条件で、全系の coupled-perturbed Kohn-Sham 方程式を解くことによって求めた。計算に用いた交換相関汎関数は PBE、基底関数は LanL2DZ である。Pyrazine の N 原子と Au<sub>8</sub> の末端間の距離 ( $d$ ) は 4.0 Å とした。プラズモン励起によって、全体として 10<sup>6</sup> 程度のスペクトル強度の増大が見られることが分かる。従来この増強は、プラズモン物質の近傍に生じる近接場による電場増強効果であると考えられてきた。近共鳴条件下で、プラズモン励起によって生じる近接場  $\vec{E}_{\text{NF}}$  は

$$\nabla \cdot \vec{E}_{\text{NF}} = 4\pi \frac{\rho_{\text{p}}(\mathbf{r})}{\delta E} \vec{\mu}_{\text{p}} \cdot \vec{E}_0$$

から求めることができる。ここで  $\rho_{\text{p}}(\mathbf{r})$  はプラ

ズモン励起に付随する遷移密度分布、 $\delta E$  はデチューニング、 $\vec{\mu}_{\text{p}}$  はプラズモン励起の遷移双極子モーメント、 $\vec{E}_0$  は入射電場である。具体的に計算してみると、 $d = 4.0 \text{ \AA}$  で近接場の電場強度は  $\sim 24.7|\vec{E}_0|$  となる。図1の Pyr-Au<sub>8</sub>(near field) は、このようにして求めた近接場を考慮した

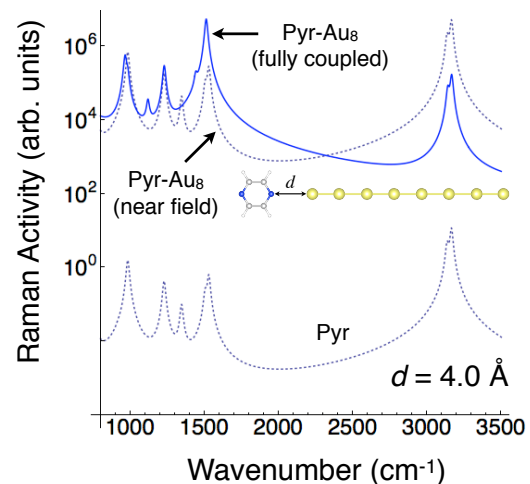


図1: Au<sub>8</sub> のプラズモン励起による Pyrazine のラマンスペクトルの変化

Pyrazine のラマンスペクトルであり、上記と同程度の増強を与えていることが分かる。しかしながら、Pyr-Au<sub>8</sub>(fully coupled)で見られる増強度のモード依存性については、電場増強の観点からこれを説明することはできない。

**【電子運動と分子振動の相関に基づく増強メカニズム：モード依存性】** 非弾性ラマン散乱の強度は周波数依存分極率の基準振動微分に比例し、これは例えば  $zz$  成分について以下のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial \alpha_{zz}(\omega)}{\partial Q_i} \sim \int \left( \Delta \rho_{Q^{(0)+\epsilon Q_i}(\mathbf{r})}^{\omega} - \Delta \rho_{Q^{(0)-\epsilon Q_i}(\mathbf{r})}^{\omega} \right) z d\mathbf{r}$$

右辺被積分関数の括弧内は平衡点から基準振動  $Q_i$  の方向に  $\pm \epsilon Q_i$  ずらした構造で求めた遷移密度の  $\omega$  成分の差であり、この差遷移密度分布によってラマン散乱の強度が決まる。遷移密度分布は電子運動の空間パターンを表すから、分子振動によるその変化分である差遷移密度は、分子振動と電子運動がどのように結合するかを表している。図2は  $1539 \text{ cm}^{-1}$  および  $3164 \text{ cm}^{-1}$  の基準振動に対応する差遷移密度分布であり、その振幅は図1に見られるそれぞれの増強度に応じたものになっている。このことから、プラズモン増強ラマン散乱は、電子運動と分子振動の直接的な結合によって起こっていると結論付けられる。

**【プラズモンクラスターによるイメージング】** 上記で見たようにラマン散乱の増強が電子運動と分子振動の結合によるものであれば、クラスターを探针に見立てることにより、振動モードごとに異なる像を与えるイメージング手法が原理的に可能となる。図3は、Au<sub>8</sub>クラスターをPyrazine分子面に垂直に配置して2次元的に掃引し、ラマン散乱の強度を図示したものである。図3aは図2上に示されたモードに対するものであり、この振動モードにおける原子の運動に対応してHCCHの領域で強い像が得られることが分かる。同様に、N原子が大きく動くモードを選べばN原子の場所を定めることができる。また、骨格のbreathing mode ( $981 \text{ cm}^{-1}$ )を使うことで、図3bに示したように分子の中心位置を正確に決めることも可能となる。

**【参考文献】** [1] Y. Fang, N.-H. Seong, D. D. Dlott, *Science* **321** (2008) 388. [2] C. Yannouleas, R. A. Broglia, *Phys. Rev. A* **44** (1991) 5793. [3] J. Yan, Z. Yuan, S. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 216602. [4] M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada, M. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.* **550** (2012) 52. [5] T. Yasuike, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 5424.

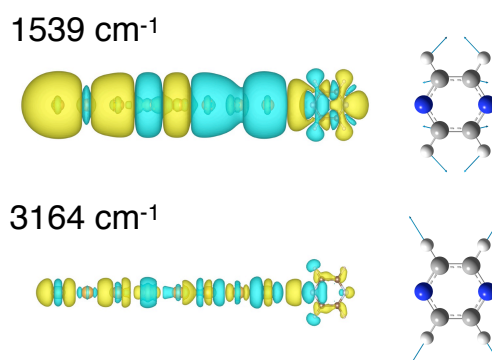


図2: 差遷移密度分布のモード依存性

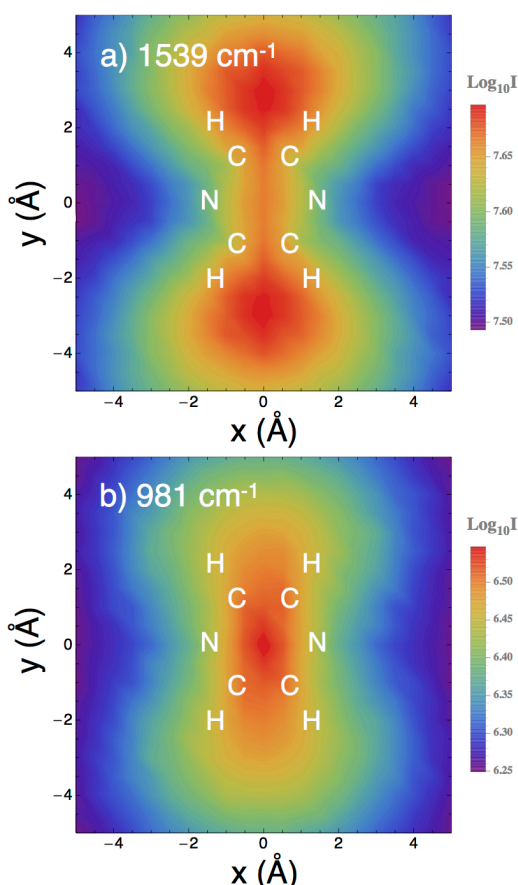


図3: クラスターを探针として得られる増強ラマンイメージ図

## SERRS法を用いた各種ミオグロビン誘導体の高感度識別

(関学大院理工) ○江頭優俊、鈴木利明、尾崎幸洋

The high-sensitive detection of various myoglobin derivatives by using surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS)

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Masatoshi Egashira, Toshiaki Suzuki,  
Yukihiro Ozaki

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) 法は、金属ナノ構造体近傍の増強電場を用いてラマン散乱を高感度に検出する手法であり、特に近年、生体分子への応用研究が多く試みられている。本研究ではミオグロビンというヘムタンパク質に着目した。この分子は構造内に1個のヘム分子を持ち、ヘム中心にある鉄原子が各種の配位子を結合させることによって2価及び3価の異なる酸化状態、または高スピン、低スピンといったスピン状態を変化させることが知られている。また、この分子は可視光領域に吸収を持ち、共鳴ラマン効果を用いた表面増強共鳴ラマン散乱(SERRS)も期待できる。本研究ではSERS法を用いて様々な状態のミオグロビン誘導体のSERRSスペクトルを測定し、その違いを調べた。

【実験】3価鉄の高スピン誘導体として0.2mMに調製したMb-H<sub>2</sub>O溶液と、この溶液に1000当量のNaFを加えることでMb-F溶液を準備した。また3価の低スピン誘導体としてMb-H<sub>2</sub>O溶液に50当量のイミダゾールとNaN<sub>3</sub>を加えMb-ImとMb-N<sub>3</sub>溶液を調製した。

銀ナノコロイド分散液の調製はLee-Meisel法(クエン酸還元法)を用いて行った[1]。また、銀ナノコロイド分散液、各種ミオグロビン誘導体水溶液、及び凝集剤として100 mMのNaCl水溶液を2:1:1の割合で混合した溶液に514 nmの励起光を照射してSERRSスペクトルを測定した。またpH依存性を調べるためMb-H<sub>2</sub>O水溶液を用いてpH2~12に調製した上記の混合溶液を用いてSERRSスペクトルを測定した。

【結果と考察】各種ミオグロビン誘導体の共鳴ラマン散乱 (RRS) スペクトルとSERRSスペクトルを図1に示す。RRSスペクトルにおいては、スピン状態を示すマーカーバンドは高スピン誘導体(赤)では1610 cm<sup>-1</sup>付近にバンドが観測され、低スピン誘導体(青)では1640 cm<sup>-1</sup>付近に高波数シフトすることが知られている[2]。しかし、SERRSスペクトルでは、このスピン状態を示すマ

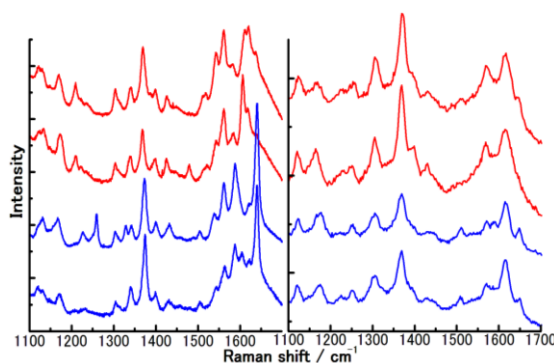


図1 各種ミオグロビン誘導体のRRSスペクトル(左)とSERRSスペクトル(右)



カーバンドは観測されなかった。一方で、高スピン誘導体のRRSスペクトルでは $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドがSERRSスペクトルでも似たような位置に強く現れており、スピン状態の変化によって強度が変化することが観測された。このことから、SERRSスペクトルではこれらのバンドをマーカーバンドとして扱うことができるという可能性が示唆された。

そこで、pHを2~12まで1刻みに変化させた時のRRSスペクトルとSERRSスペクトルを測定した(図2)。RRSスペクトルでは、pH8以上で $1640\text{ cm}^{-1}$ に低スピン誘導体のマーカーバンドが観測された。これはミオグロビンがpH8以上では低スピン誘導体であるMb(OH)で存在するが、pH8以下では高スピン誘導体であるMb(H<sub>2</sub>O)に変化するためと過去に報告されている[3]。またpHを3以下に下げた場合、高波数側に大きく変化が生じたが、これはpHを下げすぎてしまった故にミオグロビンが酸変性してしまったためと考えられる。SERRSスペクトルに注目すると、pH8以上のサンプルにおいてRRSスペクトルでは観測された $1640\text{ cm}^{-1}$ 付近の低スピン誘導体のマーカーバンドは観測することができなかった。一方、高スピン誘導体のSERRSスペクトルにおいて見られた $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドに注目すると、pHを下げるにつれてシグナル強度が強くなっている事が分かった。そこで、横軸をpHとして $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1620\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度比をプロットすると(図3)、これらの強度比がミオグロビンのスピン状態を反映して変化していることが分かった。これらの結果からSERRSスペクトルにおいては、 $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1620\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度比を用いることで、ミオグロビンのスピン状態を高感度に判別することが可能になることが分かった。

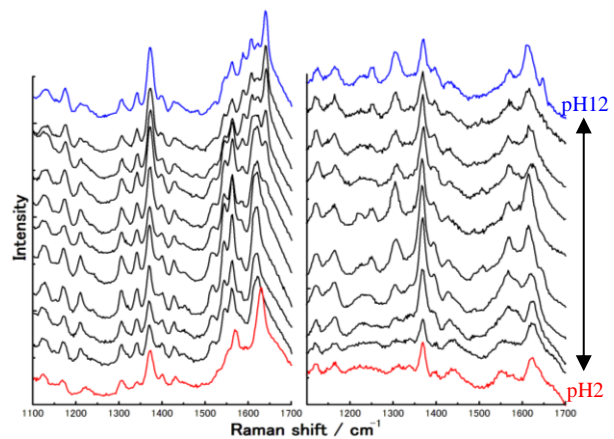


図2 ミオグロビンのpHを変化させた時のRRSスペクトル(左)とSERRSスペクトル(右)

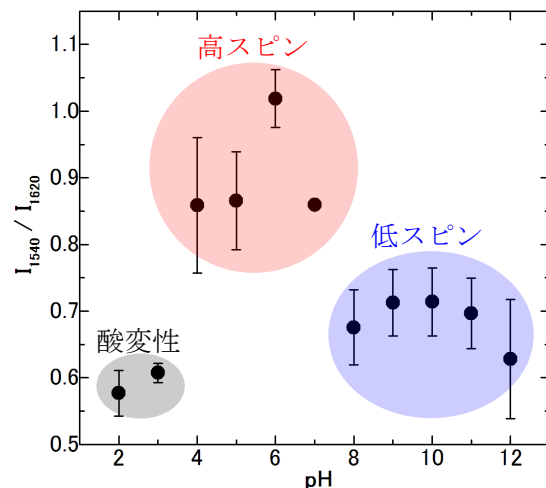


図3 SERRSスペクトルのpH変化における $1560\text{ cm}^{-1}$ と $1620\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度比プロット

[1]P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3391 (1982).

[2]T. Kitagawa, Y. Kyogoku, T. Iizuka and M. I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5169 (1975).

[3]T. Kitagawa, Y. Ozaki and Y. Kyogoku, *FEBS Lett.*, **G2**, 369 (1976.)

# 顕微動的光散乱法による濃厚系の粒径分布測定

(物性研究所) 廣井卓思、柴山充弘

## Particle size distribution analysis for dense system by dynamic light scattering microscope

(The Institute for Solid State Physics) Takashi Hiroi, Mitsuhiro Shibayama

### 【研究の目的】

高分子溶液やコロイド溶液の物性を考える上で、粒子の粒径分布は最も重要な情報の一つである。この分布を求める手法として最も広く知られている手法が、動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering, 以下 DLS) である。通常の DLS は、試験管中の溶液にレーザーを照射し、試料からの散乱光強度の時間相関の時間平均  $\langle I_s(0) I_s(\tau) \rangle_T =: g^{(2)}(\tau)$  を取得する (図 1)。溶液中の粒子が Brown 運動していることを反映して、この関数は指数函数的に減衰する。そして、この減衰の速さから、粒子の拡散係数  $D$  の分布を求めることができる。さらに、Stokes-Einstein の式を用いて拡散係数の分布を粒径  $R_h$  の分布に変換することができる。このように簡便に粒径分布を測定することができる DLS であるが、白濁系に応用できない、有色系に応用できない、空間分解能が低い、など様々な問題を抱えている。

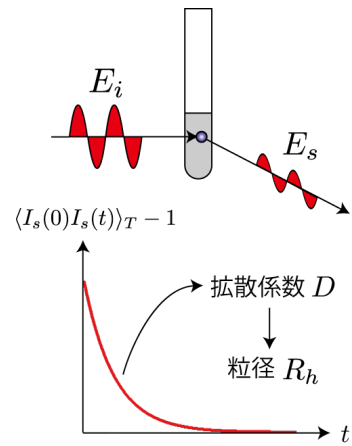


図 1. 一般的な DLS

本研究では、顕微鏡下で DLS を測定することでこれらの問題を一度に解決した。その際に、時間相関関数の初期振幅を利用して、サンプルからの Rayleigh 散乱光と裏面反射光を解析的に分離することに成功した。

### 【実験】

今回製作した装置を図 2 に示す。入射光は顕微鏡下の対物レンズで試料に照射し、そこから出てきた後方散乱光を同一の対物レンズで集光し、検出器 (アバランシェフォトダイオード (APD) とオートコリレーター) へ導いた。共焦点の光学系となるようにピンホールを設置し、多重散乱や裏面反射など、試料の焦点以外からの散乱光を可能な限り除去した。試料溶液は、ホールスライドガラスとカバーガラスで封入した。この光学配置により、従来の DLS の被照射体積 (一辺が約  $100 \mu\text{m}$ ) と比較して、格段に小さい被照射体積 (一辺が約  $1 \mu\text{m}$ ) を達成することに成功し、また光路長が短くなったことで強い吸収のある物質に対しても DLS を測定できるようになった。

試料としては、粒径が較正されているポリスチレンビーズを用いた。

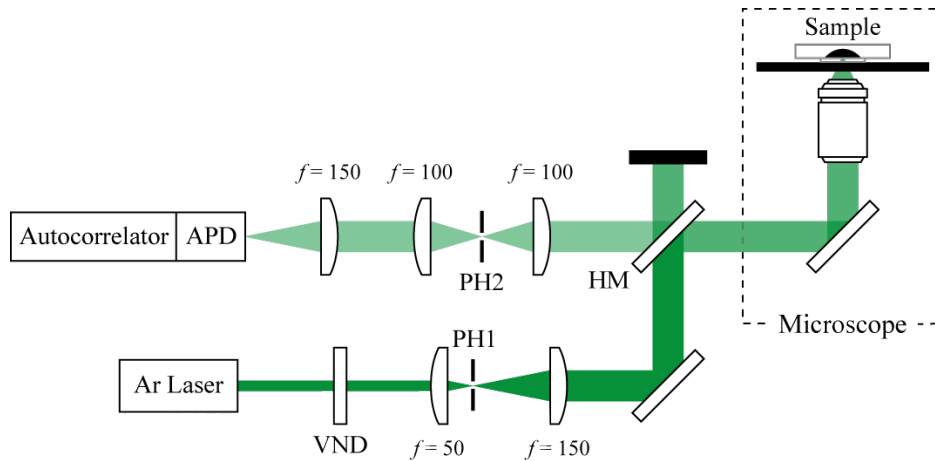


図 2. 顕微動的な光散乱の装置図

PH : ピンホール、VND : 可変減光フィルター、HM : ハーフミラー

### 【結果・考察】

直径 50 nm のポリスチレンビーズ (1 wt%) を顕微鏡下で DLS 測定した結果を図 3 に示した。測定する際の焦点の位置によって、指数関数の減衰から計算される見かけ上の拡散係数  $D_A$  が、初期振幅  $g^{(2)}(0) - 1$  と共に大きく変化することが分かった。これは、ピンホールで取り除ききれなかった、カバーガラスからの裏面反射がローカルオシレーターとなっていることに由来すると考えられる。この過程が正しいとした場合、初期振幅  $A$  は、 $D_A$  と以下のような関係式で結ばれる (部分ヘテロダイン法) :

$$D_A = \frac{1 - \sqrt{1 - A}}{A} D \quad (1)$$

ここで、 $D$  は実際の拡散係数を表す。図 3 の右上には、式(1)で表した関係が、任意に選んだ 10 点の測定結果で成り立つことを示した (傾きが  $D$  を表す)。当日は、本装置を濃厚溶液の測定に応用した例を報告する[1]。

[1] Takashi Hiroi and Mitsuhiro Shibayama, *Optics Express*, accepted.

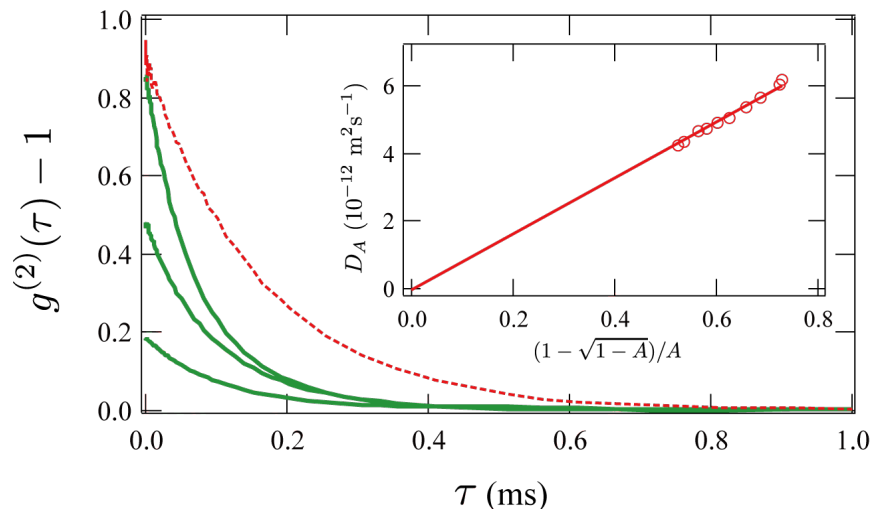


図 3. ポリスチレンビーズ (直径 50 nm) の測定結果  
 点線は通常の DLS での測定結果、実線は顕微 DLS での測定結果。  
 図の右上は式(1)でのフィッティング結果を示した。



キラルチオール置換反応により合成された銀三角形ナノプレートの

## 光学活性に関する研究

(中央大・理工) ○西田直樹, 小島康裕, 田中秀樹

### Chiral Ag triangular nanoplate synthesized by protectant-substitution reaction

(Chuo Univ.) ○Naoki Nishida, Yasuhiro Kojima and Hideki Tanaka

【序】不斉光学特性をもつ金属ナノ粒子は、分子単体とは異なる光学活性を発現することから注目されている。一方、銀三角形ナノプレートは一つの金属結晶面が大きく露出した形状を持っており、ナノプレートへの表面有機配位子の吸着に関して、球状粒子とは異なる効果が期待できる。以前、我々は銀三角形ナノプレートと光学活性分子の一つであるグルタチオンを組み合わせることによって、三角形ナノプレートに特有な2つの表面プラズモンバンドに対応する光学活性を見出した[1]。しかし、グルタチオンは1種類の鏡像異性体(L体)しかなく、鏡像関係を持つ単純な分子を用いて検証することが光学活性の発現機構を考える上でも望まれる。そこで本研究では、銀三角形ナノプレートを2種類のキラルペニシラミン(D-/L-Pen)と付加することにより、鏡像関係を持つ光学活性銀三角形ナノプレートの合成を試み、その不斉光学特性の評価を行った。

【実験】硝酸銀とポリビニルピロリドン(PVP)のエタノール溶液に、超高压水銀ランプによる紫外線照射を行うことによって、銀三角形ナノプレートを得た[2]。この溶液に、光学活性分子であるD-もしくはL-Penの水溶液を加え攪拌した。得られた生成物を走査透過型電子顕微鏡(STEM)観察、紫外可視吸収スペクトル、円偏光二色性

(CD) スペクトル測定、X線光電子分光(XPS)測定を行い評価した。

【結果と考察】図1にAg:D-Penの吸収スペクトル測定の結果を示す。350 nm付近に鋭い吸収ピークと400nm以降の波長にかけてブロードな吸収が得られた。これらの吸収は三角形ナノプレート特有のプラズモン吸収帯に由来する。これらからPen付加反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。さらに図1の挿入図にAg:D-PenのSTEM像を示す。STEM像を見ると、形状がほぼ正三角形の三角形ナノ結晶が見てとれる。この形状はPen付加反応前の、PVP保護三角形ナノプレートの形

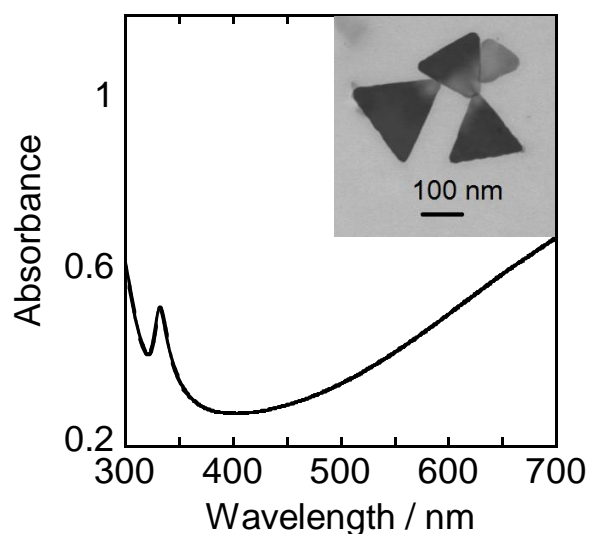


図1. Ag:D-Penの吸収スペクトルとSTEM像

状とほぼ同じである。この STEM 像より Pen 付加反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。

図 2 に Ag:D-Pen の CD スペクトルを示す。350 nm 付近と 400nm 以降の波長で、お互いに鏡像関係にあるコットン効果が見て取れる。この波長領域はナノプレートのプラズモンバンドによく一致している。このことから、不斉分子が付加したことによって誘起された不斉電流がナノプレート内に生じたと考えられる。また、鏡像関係を持つことから、ナノプレート表面に吸着している分子のキラリティに応じて誘発される不斉電流が反転し、プラズモン領域のコットン効果の反転が誘発されたと推定される。

図 3 に Ag:D-Pen の XPS スペクトルを示す。反応前の PVP 保護ナノプレートでは Ag 3d の結合エネルギーは 367.5 eV に見られているが[2]、今回の Ag:D-Pen の Ag 3d の結合エネルギーは 368.2 eV に見られた。この結合エネルギーは金属銀に対応することから、三角形ナノプレートの PVP が外れたことが考えられる。さらに、S 2p スペクトルでは、結合エネルギーが 162.1 eV に観測されている。この結合エネルギーは Pen 分子内の S-H 結合とは異なり、S-Ag 結合と一致している。このことから、Pen 分子の S-H 結合が切れ、S と Ag が結合していることが分かった。これらの XPS の結果から、三角形ナノプレートの PVP から Pen への置換反応がおきたと考えられる。

[1] N. Nishida, Y. Kojima, H. Tanaka, *Chem. Lett.*, 41 (2012) 926.

[2] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, 482 (2009) 291.

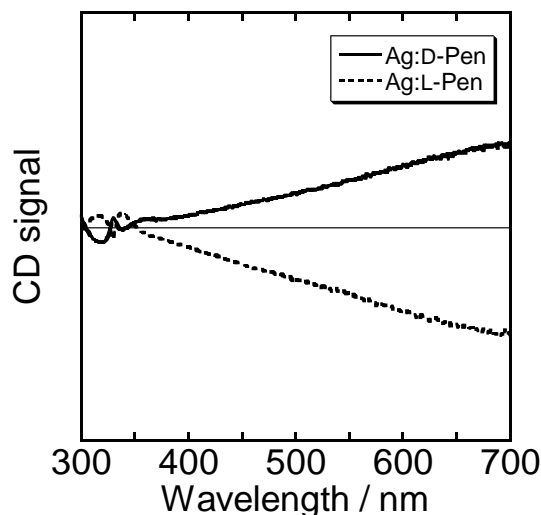


図 2. Ag:D-/L-Pen の CD スペクトル

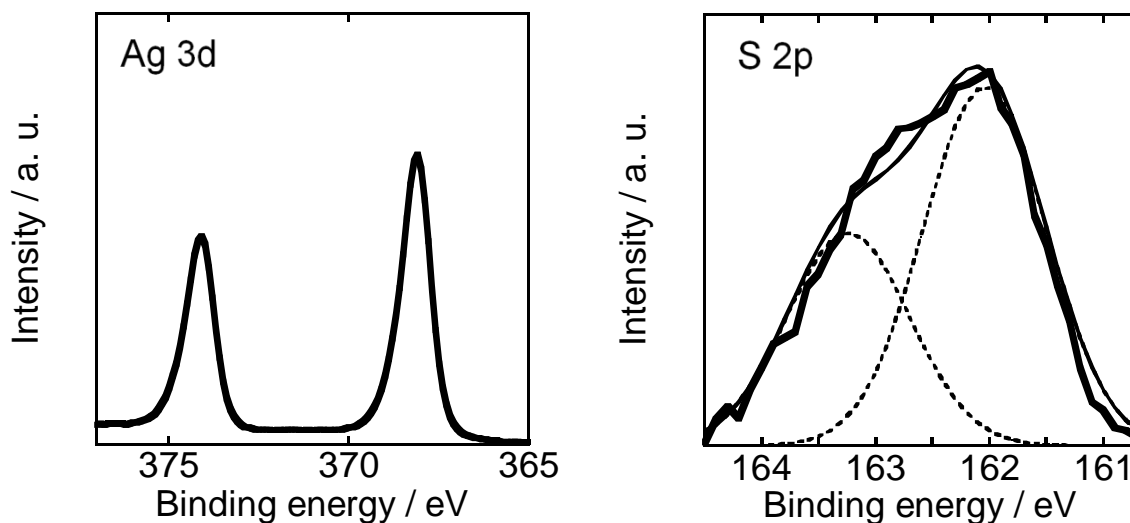


図 3. Ag:D-Pen の XPS スペクトル

## 4つのアントラセン環を有する分子ナノチューブ： 水溶化と分光学的性質

(東工大・資源研) ○萩原啓太, 吉沢道人, 穂田宗隆

### Molecular nanotubes containing four anthracene rings: water-solubilization and fluorescent properties

(Chem. Res. Lab., Tokyo Tech) ○Keita Hagiwara, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita

【背景】 これまでに、飽和炭化水素から成る大環状分子が数多く報告されている。例えば、シクロデキストリンは水溶性のホスト分子として機能し、種々のゲスト分子の内包が可能である。しかしながら、ホスト自体の発光性は無い。一方、近年では芳香環のみから成る大環状分子が盛んに研究され、それらは特異な発光性を有するが水溶性を示さ無いため、ホスト分子としての利用は限られている。我々はこれまでに4つのアントラセン環を *m*-フェニレンおよび *m*-ビフェニレン鎖によって連結した分子ナノチューブ **1** の合成に成功した<sup>[1]</sup>。ナノチューブ **1** は、X線結晶構造解析により芳香環で囲まれた1 nm サイズの内部空間を有すること、蛍光測定により溶液中でアントラセン環に由来する強い青色蛍光を発することが明らかとなった。本研究では、ナノチューブ **1** の機能開発を目指して、単段階反応での **1** の合成と外面に親水基（スルホネート基）の導入による水溶性ナノチューブの構築を目標とした（図1）。芳香環のみから成る **1** の周囲を親水基が覆うことで水溶性を向上させ、強い蛍光性を維持しながら内部空間を効率的に利用できると考えた。

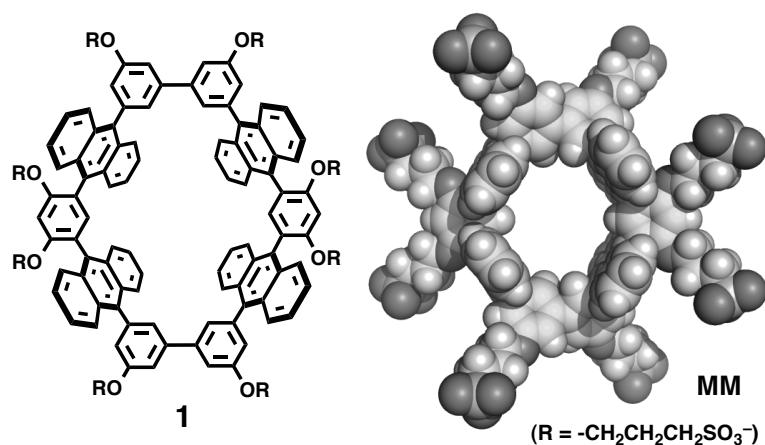


図1 分子ナノチューブ **1** の構造および計算による最適化構造

【実験・結果・考察】 まず、目的の分子ナノチューブ **1** の前駆体 **2** を鈴木-宮浦クロスカップリング反応により合成した。次に、外面官能基に保護基のメトキシメチル基を導入した。**2** の Ni(cod)<sub>2</sub> 触媒を用いたホモカップリング反応により分子チューブを合成して、最後に外面官能基を親水性のスルホネート基に変換することで、目的物 **1** の合成を達成した。分子ナ

ノチューブ **1** の構造は、NMR および ESI-TOF MS によって決定した。

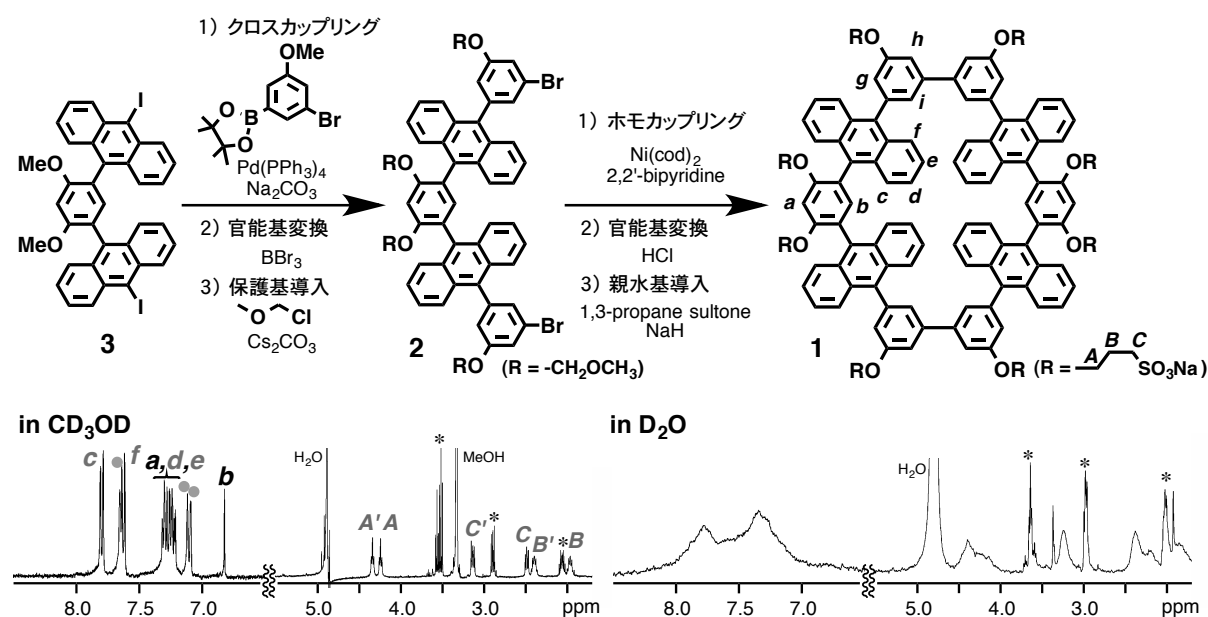


図2 水溶性チューブ **1** の合成とその  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz, r.t.)

$^1\text{H}$  NMR では、重メタノールにおいて **1** に由来するシグナルが芳香族および脂肪族領域にシャープに観測された。このチューブは外面に8つのイオン性基を持つため水に溶解し、重水中での  $^1\text{H}$  NMR では全体的にブロードなシグナルが得られた。また、**1** の紫外可視吸収スペクトルでは、水およびメタノール中でアントラセン環の  $\pi-\pi^*$  遷移に由来する吸収帯が 330-430 nm に観測された。一方、**1** の蛍光スペクトルではメタノール中で 432nm、水中で 437 nm に発光極大を有する発光帯が観測された。**1** の絶対量子収率は、メタノールおよび水中でそれぞれ 59%と 32%で、比較的強い発光性を示した。

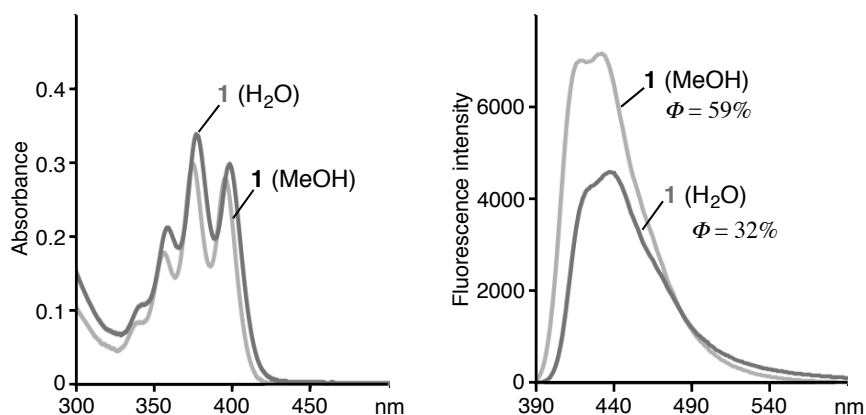


図3 水溶性チューブ **1** の UV-vis (10  $\mu\text{M}$ , r.t.) および蛍光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm, 10  $\mu\text{M}$ , r.t.)

以上のように本研究では、親水性基を導入した水溶性の分子ナノチューブの合成に成功し、水およびメタノール中で高い蛍光性能を有することを明らかにした。

【参考文献】 [1] K. Hagiwara, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7678.

## 配位高分子に被覆されたヨウ化銀ナノ粒子の合成と相挙動

(京大院理<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、九大 CMS<sup>3</sup>、阪府大院理<sup>4</sup>、京大 iCeMS<sup>5</sup>)

○山本 貴之<sup>1</sup>、小林 浩和<sup>1,2</sup>、山田 鉄兵<sup>3</sup>、久保田 佳基<sup>4</sup>、北川 宏<sup>1,2,5</sup>

### Synthesis and phase behavior of AgI nanoparticles covered with coordination polymer

(Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.<sup>1</sup>; JST-CREST<sup>2</sup>; CMS, Kyushu Univ.<sup>3</sup>;

Grad. Sch. of Sci., Osaka Pref. Univ.<sup>4</sup>; iCeMS, Kyoto Univ.<sup>5</sup>)

○Takayuki Yamamoto<sup>1</sup>, Hirokazu Kobayashi<sup>1,2</sup>, Teppei Yamada<sup>3</sup>,  
Yoshiki Kubota<sup>4</sup>, Hiroshi Kitagawa<sup>1,2,5</sup>

#### 【緒言】

近年、全固体電池の実現へ向けての研究が盛んに行われている。固体電解質に用いられるイオン伝導体として、ヨウ化銀 (AgI) は古くから精力的に研究がなされている。バルクのヨウ化銀は常温ではイオン伝導性に乏しいβ/γ相として安定に存在しているが、147 °C以上の高温ではα相に構造相転移し、 $1 \text{ S cm}^{-1}$ を超える非常に高い銀イオン伝導性を発現する (図1)。α相では副格子融解を起こした半融解状態にあり、ヨウ化物イオンの格子中を銀イオンが液体のように振る舞うことで高い銀イオン伝導性を示す。しかしながら、α相は147°C以上の高温でしか存在できず、実用化には大きな課題となっている。一般に

ナノメートルサイズの粒子ではナノサイズ効果によりバルクとは異なる相挙動を示すことが知られているが、近年、有機ポリマーを保護剤として用いてヨウ化銀を10 nm程度までナノサイズ化することでα相が室温安定化することがわかってきた<sup>(2)(3)</sup>。しかし、これまでに数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子の報告例はなく、この粒径範囲での相挙動は明らかになっていない。一方、金属イオンが有機配位子の架橋により形成される多孔性配位高分子 (MOF/PCP) は、規則的なナノ空間を有する多機能材料として盛んに研究が行われている。また、近年では MOF とナノ粒子それぞれの利点を積極的に利用し、複合材料を作製することで機能が向上することが見出されている。本研究では MOF で被覆することにより数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子を作製し、ナノサイズ化が物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

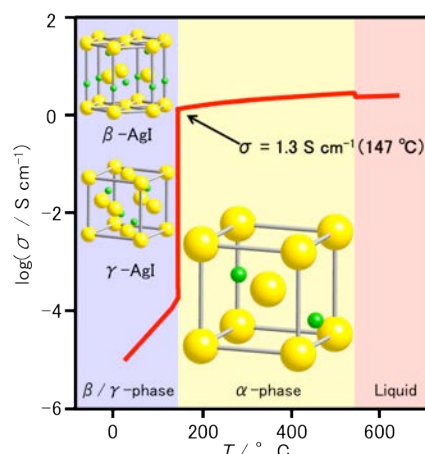


図1 バルクヨウ化銀の結晶構造とイオン伝導度<sup>(1)</sup>



## 【実験】

配位高分子としては、液相で容易に合成でき、安定性の高い  $\text{Zn}(\text{MeIm})_2$  (HMeIm = 2-methylimidazole) 配位高分子 (ZIF-8) を用いた。ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子は、液相中で硝酸銀、ポリビニルピロリドン、ヨウ化ナトリウムを混合した後、ZIF-8 の原料である硝酸亜鉛と2-メチルイミダゾールの溶液を順次加えることにより作製した。得られた粒子の形状、平均粒径および構造について調べ

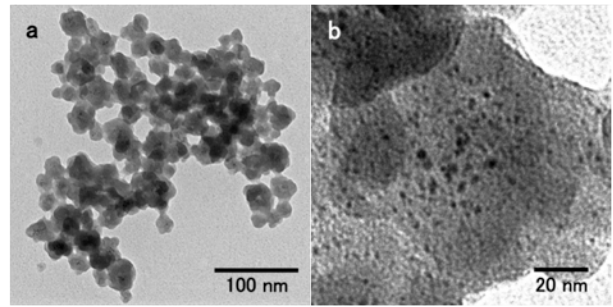


図2 ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子の TEM 写真 ((a)低倍率、(b)高倍率)

るため、粉末X線回折 (XRPD) 測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察およびエネルギー分散型X線分析 (EDX) を行った。また、示差走査熱量測定 (DSC) によりヨウ化銀ナノ粒子の相転移挙動を調べた。さらに、紫外可視吸収分光 (UV/Vis.) により分光学的性質について検討した。

## 【結果と考察】

XRPD パターンにおいて ZIF-8 とヨウ化銀に由来する回折ピークをそれぞれ観測した。リートベルト解析の結果から、ZIF-8 とヨウ化銀の結晶子サイズはそれぞれ 15 nm および 4 nm と見積もられた。低倍率での TEM 観察により、粒径数十 nm の像が見られた (図 2a)。一方、高倍率の像では平均粒径 3 nm の粒子が観測された (図 2b)。また、EDX で ZIF-8 とヨウ化銀の構成元素が確認できたことから、作製したサンプルは ZIF-8 に被覆された数ナノメートルの粒径を有するヨウ化銀ナノ粒子であることがわかった。DSC 曲線に 1 次相転移を示すピークが観測されなかったため、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子では相転移が抑制されている可能性が示唆された。また、UV/Vis.の結果から、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子では励起子吸収ピークがバルクのヨウ化銀に比べて大きくブルーシフトしていることが明らかになった (図 3)。この結果は、ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子がもつ電子状態がバルクのものとは大きく異なっていることを示している。

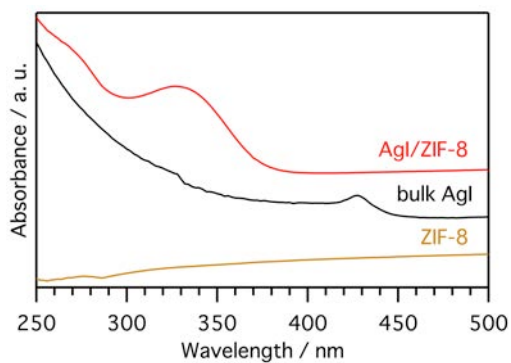


図3 ZIF-8 被覆ヨウ化銀ナノ粒子の UV/Vis.スペクトル

- (1) S. Hull, *Prog. Rep. Phys.*, **67**, 1233 (2004).
- (2) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato and M. Takata, *Nat. Mater.*, **8**, 476 (2009).
- (3) S. Yamasaki, T. Yamada, H. Kobayashi and H. Kitagawa, *Chem. Asian J.*, **8**, 73 (2013).

## 2C19

### Pd キューブと Ag ナノプリズム間の室温・水中での衝突による Pd-Ag 合金の迅速生成

(九大院・総理工<sup>1</sup>, 徳山高専<sup>2</sup>, 九大院・統合新領域<sup>3</sup>, 九大・先導研<sup>4</sup>) ○白石 千裕<sup>1</sup>, 御手洗 真人<sup>2</sup>, 中島 幸範<sup>1</sup>, 矢島 淳彦<sup>3</sup>, 竹村 晃一<sup>1</sup>, 宇都 慶子<sup>4</sup>, 服部 真史<sup>4</sup>, 辻 剛志<sup>4</sup>, 辻 正治<sup>4</sup>

### Rapid spontaneous alloying between Pd nanocubes and Ag nanoparticles in aqueous solution at ambient temperature

(Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, Tokuyama college of Technology<sup>2</sup>, Graduate School of Integrated Frontier Sciences, Kyushu Univ.<sup>3</sup>, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.<sup>4</sup>) ○Shiraishi Chihiro<sup>1</sup>, Mitarai Masahito<sup>2</sup>, Nakashima Yukinori<sup>1</sup>, Yajima Atsuhiko<sup>3</sup>, Takemura Koichi<sup>1</sup>, Uto Keiko<sup>4</sup>, Hattori Masashi<sup>4</sup>, Tsuji Takeshi<sup>4</sup>, Tsuji Masaharu<sup>4</sup>

#### 【研究背景・目的】

金属ナノ微粒子バルク状態とは異なる光学的、電気的、化学的特性などを有し、様々な分野での活発的な研究が行われている。貴金属ナノ微粒子の中でも、パラジウム(Pd)ナノ微粒子は水素吸蔵特性やダイオキシンの分解反応、自動車の排気ガス浄化用など環境触媒として近年注目されている。しかし、貴金属需要の増大に伴う価格高騰から、Pd含有量の少ない高活性なナノ微粒子触媒の開発が課題となっている。その解決策の一つに、二種類以上の金属原子を含むマルチメタリック（特に二種類の場合、バイメタリック）ナノ微粒子が挙げられる。単一金属ナノ触媒では達成できない特異な特性をもつ可能性があるためである。

本研究では、バイメタリックナノ微粒子の新規合成方法の開発研究を行い、キューブ状 Pd ナノ微粒子(Pd キューブ)に三角形の薄い板状の銀(Ag)ナノ微粒子(Ag プリズム)を室温・液相中で混合しただけで Pd-Ag 合金ナノ微粒子が短時間で生成することを見出した結果を報告する。

#### 【実験条件】

Pd キューブは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)溶液(保護剤)に  $H_2PdCl_4$ 、アスコルビン酸(還元剤)を溶解し、95°Cで加熱して作製した(図 1a)。Ag プリズムは  $AgNO_3$  溶液にクエン酸 Na、PVP(ポリビニルピロリドン)、 $NaBH_4$ 、 $H_2O_2$  を順に加え、室温で攪拌して作製した(図 1b)。どちらも遠心分離

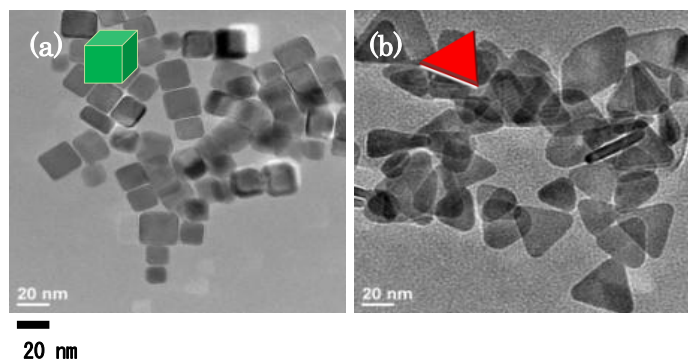


図 1. TEM 画像(a) Pd キューブ, (b) Ag プリズム

をせず、Pd:Ag=1:1 の比で、室温下で 10 分攪拌した。得られた微粒子の形状、サイズ、組成を透過型電子顕微鏡(TEM)、TEM-エネルギー分散型 X 線分光(TEM-EDS)、紫外可視分光器(UV-vis)で観察した。

## 【結果と考察】

図2aは混合後10分後のナノ微粒子を観察したTEM画像である。図1a,bとは異なり、Pd,Ag合金ナノキューブと球形のAgナノ微粒子が観察された。図2b-dはTEM-EDSの画像である。図2cはAg原子、図2dはPd原子をそれぞれマッピングしたものであり、それらを重ね合わせたのが図2bである。Pdキューブ由来の微粒子(図3aのB-E)の内部はPdとAgがそれぞれ均一に分布されていた。キューブ形状Pd-Ag微粒子に対し、組成比を調べたところ、最大でもAgが約22%であった。一方、球状微粒子(図3aのA)はAgの単独粒子であることが分かった。この結果は、合金化はAgプリズムからPdキューブへのみ進行することを示唆している。

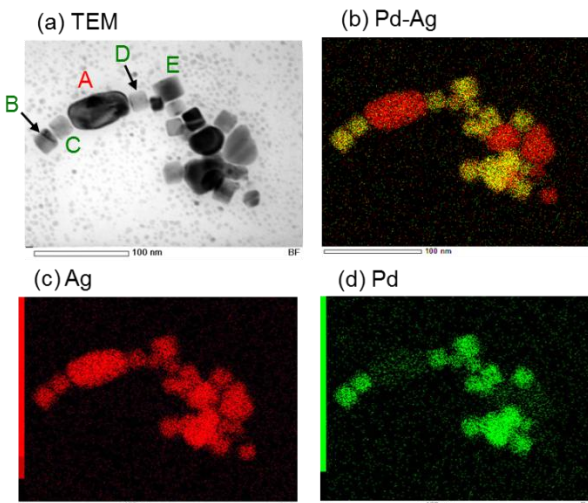


図 2. Pd-Ag 合金ナノ微粒子の (a)TEM 画像(b)-(d) TEM-EDS 画像

あることが分かった。この結果は、合金化はAgプリズムからPdキューブへのみ進行することを示唆している。

混合後の合金速度を調べるためにAgプリズム溶液にPdキューブをモル比1:1で混合した後のUV-visスペクトルの時間変化を図3に示す。Agプリズムは特徴的なスペクトルを有しているため、形状変化が起こると敏感にスペクトル変化が起こる。0秒はPdキューブを入れる直前である。Agプリズムバンドは秒単位で混合後強度が希釈により低下すると同時に、短波長シフトし、3秒後には球形微粒子由来のピークへと変化している。同時に添加後3秒後に300nm付近にPd-Ag合金ナノ微粒子由来とみられるピークが出現した。

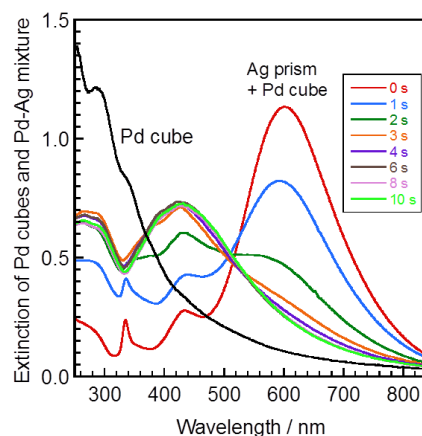
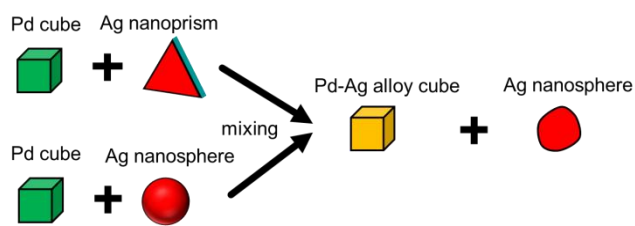


図 3. Agプリズム溶液にPdキューブ溶液をモル比1:1で混合した後のUV-visスペクトルの時間変化

これまで固相でAu@Cuなどのナノ微粒子が数十秒で自発的合金化を起こすことが知られている<sup>1)</sup>。本研究では、Pd-Ag系において二つの微粒子を室温・液相で混合しただけで数秒の時間スケールで自発的合金化によりPd-Ag合金キューブナノ微粒子が得られることを世界に先駆けて見出した<sup>2)</sup>。自発的合金化はAgプリズム以外に、球形Agナノ微粒子を用いた場合でも観測され、その場合のPd-Ag合金キューブのAg固溶度は約22%であった(スキーム1)。

Pdナノ微粒子表面へのAg原子の付着に伴う異相界面の形成は、Pd-Ag合金生成熱が負なので構造の不安定化をもたらす。この時、Pd微粒子の格子軟化によって原子の移動が容易となり、化学的自由エネルギー変化を駆動力として原子混合(合金化)が容易に起こると考えられる。



スキーム 1. Pd キューブと Ag ナノ微粒子の液相中自発的合金化による Pd-Ag 合金キューブの生成

1) 保田英洋, 森博太郎, 物性研究 69, 681(1998)  
 2) M. Tsuji, C. Shiraiishi, et al., *Chem. Commun.*, 印刷中, DOI: 10.1039/c3cc43136c (2013).

## 分子動力学法による遷移金属錯体が有するらせん誘起力の構造的要因の検証

(北里大 理<sup>1</sup>) 渡辺 豪<sup>1</sup>・吉田 純<sup>1</sup>・米田 茂隆<sup>1</sup>

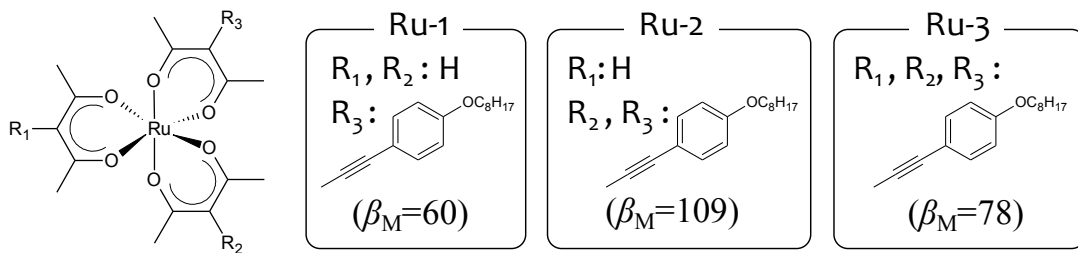
## Understanding the effect of molecular structure on helical twisting power of transition metal complex by molecular dynamics simulation

(Kitasato Univ.<sup>1</sup>) Go Watanabe<sup>1</sup>, Jun Yoshida, and Shigetaka Yoneda

## 【序論】

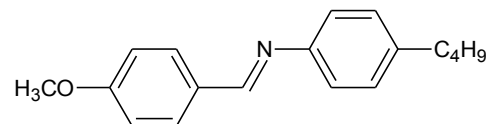
キラルな分子をアキラルなネマチック液晶へ添加すると、そのキラリティが系全体に誘起され、左巻き、或いは右巻きのらせん構造を有するコレステリック（キラルネマチック）液晶相が発現する。コレステリック液晶のらせん構造の向きや一周期のピッチ長はキラルドーパントの種類によって変わる。誘起コレステリック液晶の物性を予測可能なキラルドーパントの分子設計には、キラルドーパントの分子構造とマクロなキラリティの相関関係の解明が不可欠であるが、未だ詳細は明らかではない。

キラルドーパント 1 分子のらせん誘起力  $\beta_M$  は、らせん一周期のピッチ長  $p$  とドーパント濃度  $x$  を用いて、 $\beta_M = 1 / (p \cdot x)$  と表される。 $\beta_M$  値の正負はらせんが右巻きか左巻きであるかに対応している。多くのキラルドーパントと比較して大きな  $\beta_M$  値を持つ Ru 錯体について、置換基の種類や数によって系統的に  $\beta_M$  値が変わることが実験的に確かめられている (図 1)<sup>1,2</sup> が、その理論的な解釈はなされていない。そこで本研究では、分子動力学 (MD) 計算を用いて、ネマチック液晶中に Ru 錯体をドープした際に発現するコレステリック液晶のミクロスコピックな描像について考察した。

図 1. Ru 錯体の分子構造と  $\beta_M$  値

## 【研究概要】

MD 計算には汎用プログラム Gromacs4.5.5 を用いた。室温でネマチック相を取る MBBA 液晶 (図 2) 256 分子中に、図 1 に示した構造の Ru 錯体をそれぞれ 1 分子ドープした系において常温常圧下で MD シミュレーションを行い (図 3)、Ru 錯体の構造の違いが系全体の配向構造にもたらす影響を調べた。



相系列 Cr-(290K)-N-(318K)-I

図 2. MBBA 液晶の分子構造と相系列

比較対象として、MBBA 液晶分子のみの系についてもシミュレーションを行っている。

各系においてホスト液晶 MBBA のネマチック秩序パラメータを解析した (図 4)。Ru 錯体をドープした系と MBBA 分子の単成分系とで平衡状態 (最後の 20ns) における平均秩序パラメータを比較すると、Ru 錯体導入により明確な配向秩序の低下が引き起こされたことが確認された。

また、ドープした Ru 錯体の構造の違いによって、周囲の MBBA 液晶の配向構造に与える影響を考察する為に、配向相関関数を調べた (図 5)。距離  $r$  でフィッティングを行い、配向相関のべき指数を求めると、その大きさは『Ru-2 > Ru-3 > Ru-1』となった。これは実験で得られた  $\beta_M$  値の大小関係と一致している。つまり、Ru 錯体による誘起コレステリック液晶において、局所的な配向乱れの大きさは、マクロなキラリティの強さに依存することが確認できた。詳細な考察については当日報告する。

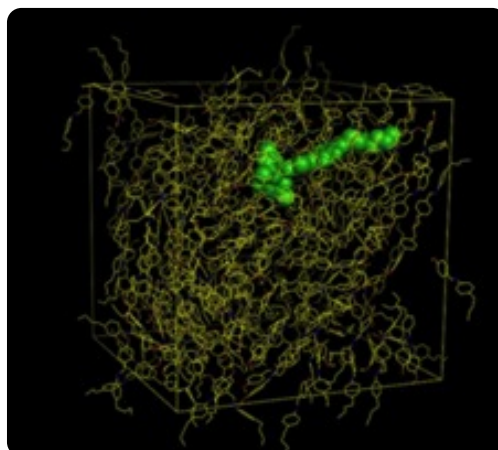


図 3. MD シミュレーションのスナップショット

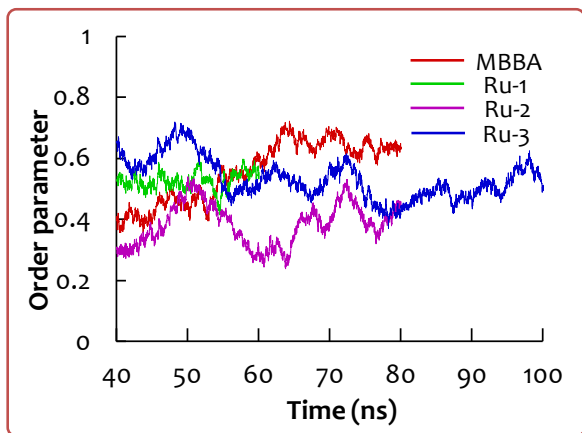


図 4. ネマチック秩序パラメータ (MBBA 分子) の時間変化

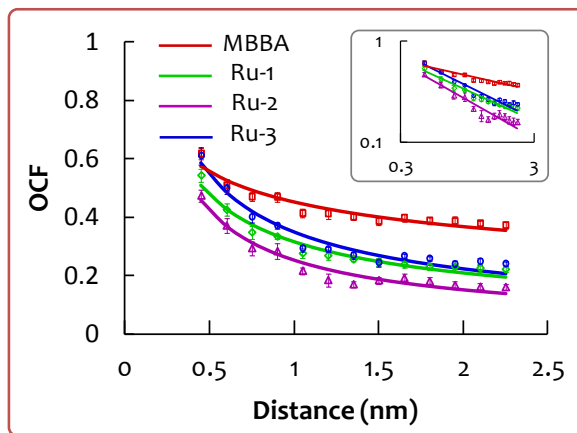


図 5. 平衡状態における配向相関関数

#### 【参考文献】

- 1) J. Yoshida, H. Sato, N. Hoshino, and A. Yamagishi, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9677 (2008).
- 2) J. Yoshida, G. Watanabe, K. Kakizawa, Y. Kawabata, and H. Yuge, *Inorg. Chem.* (submitted).



## High Performance dye sensitized solar cells based on multilayered structure of P90 and P25 titania nanoparticles

(Inst. Molecular Science, Graduate Univ. for Advanced Studies<sup>1</sup>, Josai Univ.<sup>2</sup>)

○Deepak Bashyal<sup>1</sup>, Masakazu Ito<sup>2</sup>, Koichiro Mitsuke<sup>2</sup>

### 1. Introduction

Since the pioneering work of Grätzel and coworkers in 1991, the dye sensitized solar cells (DSSCs) have attracted remarkable attention due to their promise for low-cost photovoltaics [1]. It has often been documented that one of the most critical elements in DSSCs is a compact thin film of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanoparticles on a conducting substrate [2]. The light harvesting efficiency of DSSCs depends crucially on the crystalline phase, particle size, and surface area of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Moreover, morphology and porosity of TiO<sub>2</sub> films have a direct influence on the efficiency. Herein, we systematically studied the multilayered TiO<sub>2</sub> electrodes made of P90 and P25 nanoparticles, commercially available from Tegsa Inc. Manipulating the structure of the TiO<sub>2</sub> films have led to an appreciable improvement in the DSSC performance.

### 2. Experiment

Anatase phase Titania powders of two types, AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 and VP TiO<sub>2</sub> P90 were provided from Japan Aerosil Inc. Fluoprine-doped SnO<sub>2</sub> glass (FTO, 15 Ω/square) and Pt paste (Pt catalyst T/SP) were purchased from Solaronix SA. Paste containing P25 and P90 was prepared by a bead-mill method from TiO<sub>2</sub> powder, citric acid, ethylene glycol, α-Terpineol, ethanol and distilled water. The P25 and P90 paste was opaque or semi-transparent, respectively. The TiO<sub>2</sub> paste was coated onto FTO substrates by doctor-blading method, and then sintered at 500 °C for 30 min. In order to ensure the good light reflection effect, coating the P90 paste as the bottom layer was followed by deposition of the P25 nanoparticles as the middle layer, and by that of the submicroparticles ~ 400 nm in diameter as the top layers. The mesoporous TiO<sub>2</sub> photoelectrodes were preheated at 120 °C for 30 min; after cooling down, the electrodes were washed with ethanol to remove the remaining small glass fragments. Afterwards, they were immersed in a 0.35 mM N-719 solution in acetonitrile and t-butyl alcohol for 24 h at room temperature to allow complete dye adsorption. After taking them out, the excess of dye molecules on the electrodes were washed away by acetonitrile for several times, and then the electrodes were dried with a hair dryer. A Surlyn film 25 μm thick was applied between the photoelectrode and a counter electrode (a platinum-sputtered FTO glass). The cell was sealed by heating at 125 °C. The electrolyte solution was composed of 0.1 M LiI, 0.05 M I<sub>2</sub>, 0.5 M 1-propyl-3-methylimidazolium iodide, 0.1 M GNCS, and 0.3 M 4-tert-butylpyridine in acetonitrile.

The active area of cells is 0.25 cm<sup>2</sup>. The photocurrent-voltage (I-V) characteristic curves were measured by Keithley 2420 under AM1.5G illumination. The morphology of TiO<sub>2</sub> film was observed by using a field emission scanning electron microscope (FESEM; JEOL Ltd, JSM-6700F).

### 3. Results and discussion

Large nanoparticles in a bottom region close to the FTO surface would bring about an unwanted back scattering of light and thus prevents the light from penetrating to dye molecules in a middle and top regions. To minimize light loss due to such a back scattering, smaller nanoparticles should be placed in the bottom region near the FTO surface. Layer of the larger particles were then loaded onto that of the smaller nanoparticles. The FESEM images of the top and cross sectional views of the layers of TiO<sub>2</sub> nanoparticles were shown in Figs. 1(a)–(d). It is apparent from these images that average particle size of P90 is smaller than that of P25.

With the same film thickness the photovoltaic performance of DSSCs is better for P90 than for P25. This is because smaller nanoparticles having higher specific surface area can adsorb greater amount of dye molecules leading to higher photocurrent and higher external quantum yield.

Therefore, the P90 TiO<sub>2</sub> layer in the bottom region absorbs more incident light and produce

higher photocurrent. And also there is negligible back scattering effect at the P90 film. The remaining light that have escaped from photoabsorption by dye molecules is transmitted to the upper layers without any loss owing to light scattering or reflection at the boundaries of the nanoparticles. This facilitates effective light absorption of dye molecules in the middle and top region. On the other hand, smaller particles size of P90 makes it easy to recapture the reflected or back scattering light from the top scattering layer [3]. The hierarchical structure of the three different type of TiO<sub>2</sub> made the best use of the incident light to realize high energy conversion efficiency.

We found that the DSSCs with high energy conversion efficiency can be achieved by stacking the smallest P90 particles at the bottom and the largest 400-nm particles at the top. The photovoltaic parameters of the DSSCs

fabricated in such a manner are summarized in Table 1. DSSCs with 400-nm particles at the top layer above P25 have shown the highest efficiency. In summary, setting smaller particle size P90 in the bottom layer followed by a bit larger nanoparticle P25, together with the top layer of light-reflection 400-nm particles, has turned out to be the best arrangement for achieving higher solar efficiency.

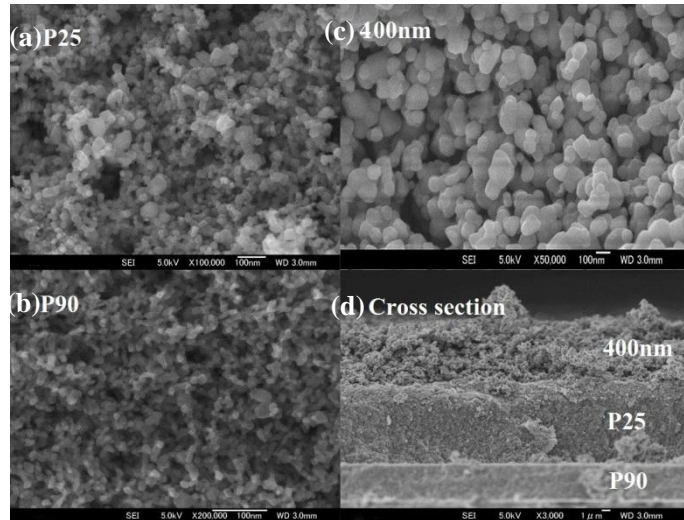


Figure 1. Images of FESEM. The top views of single-layered TiO<sub>2</sub> films prepared with (a) P25 and (b) P90 nanoparticles. (c) Top view of the light reflection layer made of 400-nm submicroparticles. (d) The cross sectional view of the triple-layered structure of TiO<sub>2</sub> piled on an FTO electrode.

Table 1. Summary of the results of photovoltaic measurements of DSSCs with multi-layered structures: P90 in the bottom, P25 in the middle, and 400-nm particles at the top as the light reflection layer (LRL).

TiO <sub>2</sub> Particles	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	Fill factor	Efficiency (%)
P90	11.8	0.74	0.72	6.40
P25	12.4	0.67	0.70	5.85
P90+P25	17.21	0.71	0.70	8.55
P90+400nm	18.32	0.73	0.71	9.50

## References

1. B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, **353** (1991) 737–740,.
2. S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte et al., "Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%," *Thin Solid Films*, **516** (2008) 4613–4619.
3. J. Ferber and J. Luther, "Computer simulations of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54** (1998) 265–275.