

3B01

## Significantly Enhanced Hydrogen-storage Capacity and Speed in Pd Nanocrystals Coating with $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate)

(Grad. Sch. Sci. of Kyoto Univ.<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, Grad. Sch. Sci. of Osaka Pref. Univ.<sup>3</sup>, HVEM of Kyushu Univ.<sup>4</sup>) ○ Guangqin LI<sup>1</sup>; Hirokazu KOBAYASHI<sup>1,2</sup>; Hiroshi KITAGAWA<sup>1,2</sup>; Yoshiki KUBOTA<sup>3</sup>; Shoichi TOH<sup>4</sup>; Tomokazu YAMAMOTO<sup>4</sup>; Syo MATSUMURA<sup>4</sup>

**[Introduction]** Efficient hydrogen storage methods are necessary in order to store the gas more safely, while obtaining a sufficient energy density for power generation from next generation devices such as fuel cells.

Palladium (Pd) nanocrystals<sup>1</sup> are one candidate as a hydrogen-storage material because of a high hydrogen-storage capacity, and the ability to form a stable hydride under ambient pressure and temperature. On the other hand, metal-organic frameworks (MOFs) are porous, organic–inorganic hybrid solids with zeolite-like structures and properties.

MOFs are promising materials for applications in gas storage<sup>2</sup>, catalyst<sup>3</sup> and separation<sup>4</sup>. However, MOFs adsorb an insignificant amount of hydrogen at room temperature. Due to their extraordinarily high surface area and well defined pore structure, MOFs can be used for the stabilization of metal nanoparticles with adjustable size. For example, HKUST-1<sup>5</sup> is composed of copper(II) as the metal ion and 1,3,5-benzenetricarboxylate

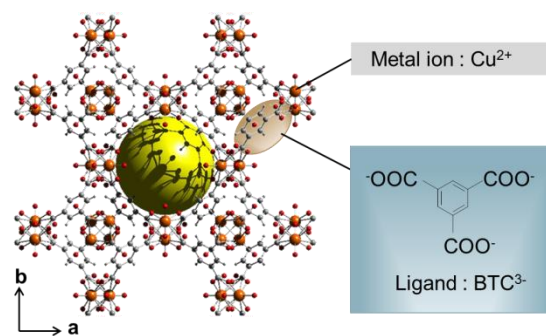


Fig.1 The structure of HKUST-1

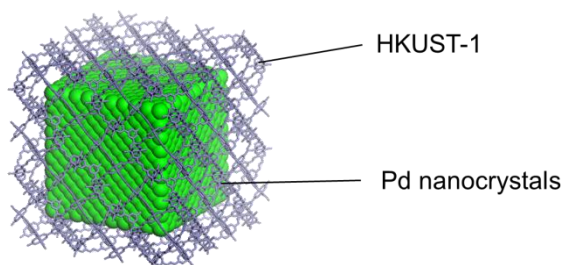


Fig.2 Pd@HKUST-1 coating material for hydrogen storage

as the ligand (structure shown in Figure 1). HKUST-1 can store large amount of hydrogen at 77 K. It is expected to be a coating material for hydrogen storage.

In this study, we have synthesized and characterized Pd nanocrystals coating with HKUST-1 (Pd@HKUST-1). The structure of

Pd@HKUST-1 was shown in Figure 2. Its hydrogen storage properties have been investigated. Pd@HKUST-1 shows high capacity and rapid speed of hydrogen-storage property.

**[Experiment]** Pd@HKUST-1 was synthesized by a liquid-phase method. At first, Pd nanocrystals were prepared by a reduction of  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  using ascorbic acid. The mixture of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and benzene 1,3,5-tricarboxylic acid in ethanol solution was stirred at ambient temperature in the presence of the obtained Pd nanocrystals.

**[Results and discussion]** The powder X-ray diffraction (XRD) pattern of Pd@HKUST-1 consisted of two kinds of Pd and HKUST-1 patterns (Fig. 3). Figure 4 shows TEM image of Pd@HKUST-1. From the TEM image, it was found that the nanofilms were observed around the surface of Pd nanocrystals with mean diameter of ca. 10 nm. STEM-EDS maps demonstrated that the nanofilms include Cu element derived from HKUST-1. The differences of hydrogen-storage properties between Pd and Pd@HKUST-1 have been investigated by hydrogen pressure composition isotherms (PCT). From the PCT result, Pd@HKUST-1 showed rapid and high-capacity hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with metal-organic framework.

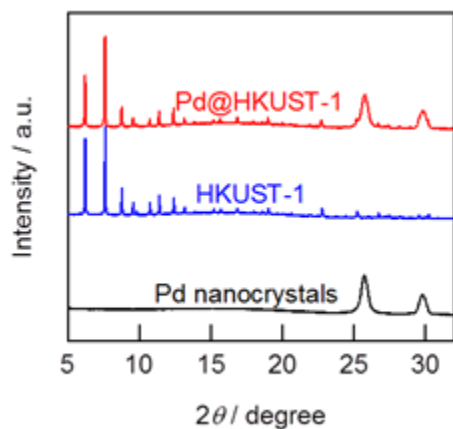


Fig. 3 XRPD patterns of samples

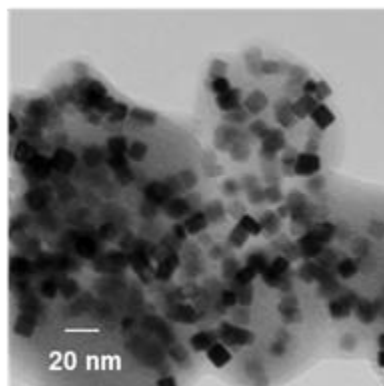


Fig. 4 TEM image of Pd@HKUST-1

Reference :

- (1) M. Yamauchi et al. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 3294.
- (2) L. J. Murray et al. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1294–1314.
- (3) J. Lee et al. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450–1459.
- (4) E. D. Bloch et al. *Science* 2012, 30, 1606–1610.
- (5) S. S. Y. Chui et al. *Science* 1999, 283, 1148–1150.

## 3B02

アルカン単分子層テンプレートによるパラジウムナノクラスターのサイズ形状制御

Size and shape control of Pd nano-cluster on template of n-alkane monolayer

(東京農工大<sup>1</sup>、千葉大<sup>2</sup>、KEK-PF<sup>3</sup>)

○遠藤 理<sup>1</sup>、中村 将志<sup>2</sup>、雨宮 健太<sup>3</sup> 尾崎 弘行<sup>1</sup>

**[序]** ナノドットやナノワイヤーなどの金属や半導体の低次元構造は、量子効果を研究する対象として興味深く、しばしば固体表面を利用して作成される。金(111)清浄表面は第一層の原子が一軸方向に圧縮された herringbone 再構成構造をとる。この表面にパラジウムを蒸着すると、herringbone の elbow 近辺に、幅約 5 nm で単原子層厚のクラスターが分散形成する[1]。一方金(111)再構成表面において、直鎖アルカンは長軸を表面に平行にしてラメラ状に凝集した単分子層を形成する。直鎖アルカン単分子層の上で金属ナノクラスターを形成し、クラスターのサイズや形状を制御することができれば、金表面と電子的な結合を持たないクラスターのナノスケールパターンニング法となる。本研究では  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  単分子層で被覆した金(111)再構成表面にパラジウムを蒸着し、超高真空中で走査トンネル顕微鏡観察(STM)を行った。

**[実験]** 大気中で水素アニールにより清浄化した Au(111)面を純  $n$ -ヘキサンで冷却し、 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  のヘキサン溶液に浸した後、純ヘキサンでリンスした。試料を真空槽へ移送し、420 K で 1 時間加熱後、室温で STM 観察を行った。 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  単分子層の生成を確認し、室温でパラジウムを蒸着した。蒸着量は時間で制御した。

**[結果と考察]** 図 1a に金(111)再構成表面に形成した  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  単分子層の STM 像を示す。分子長に対応する幅約 5 nm のラメラ構造が観察されており、長軸が表面に平行に吸着していることを示している。また、金表面の再構成構造は維持されており、herringbone パターンとラメラ軸の方向から、分子軸が金の原子列に平行に並んでいることが示唆される。図 1b-f に  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  単分子層上に蒸着したパラジウムの STM 像を示す。蒸着時間はそれぞれ 1、3、5、6、21 分である。図 1b に示した吸着の初期段階では herringbone の elbow 近辺にクラスターが成長している様子が見られ、elbow サイトの飽和と前後してラメラ直上への成長が始まる(図 1c)。蒸着量をさらに増大させると、ラメラに垂直な方向に長辺が揃った異方的な形状に成長する(図 1d)。また、丸で囲んだ一部のクラスター上に明るい箇所が存在することから、二層目の成長が始まっていると考えられる。さらに蒸着量の多い図 1e では、分子軸方向にクラスターが伸長し、二層目の量も増大している。最終的に図 1f ではほぼ表面が覆い尽くされ、異方的な成長をしていたクラスター同士が結合している。図 2a に初期吸着で得られた elbow 付近のクラスターの拡大 STM 像、図 2b にその断面図を示す。断面図から見積もったクラスターの幅は約 5 nm、高さは約 0.25 nm であり、この値は金属状態におけるパラジウム原子間距離 0.275 nm に近いことから、単原子層であることを示している。一方、ラメラ直上に分子長程度の長さ(約 5 nm)で幅約 1 nm のナノロッドが生成する場合があった(図 2c)。図 2d にナノロッド長軸、短軸方向の断面図を示す。ナノロッドの高さはおよそ 0.3 nm であり、クラスターよりも少し高く観測されている。ナノロッド長軸方向は分子軸方向に沿っており、分子の配列がパラジウムの成長に影響を与えていると考えられる。このことを考察するため、 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ —パラ

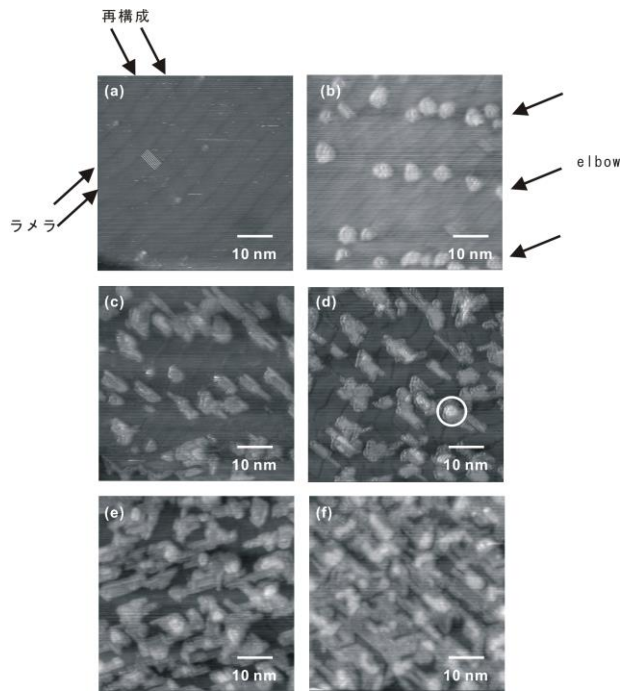


図 1.  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{Au}(111)$ 再構成表面に蒸着したパラジウムナノクラスターの STM 像 ( $55 \times 55 \text{ nm}^2$ )。 (a)蒸着前。  $V = -2.0 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ 。 (b) 蒸着時間 1 分。  $V = -1.0 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ 。 (c) 3 分。  $V = -1.75 \text{ V}$ ,  $I = 12 \text{ pA}$ 。 (d)5 分。  $V = -1.0 \text{ V}$ ,  $I = 15 \text{ pA}$ 。 (e) 6 分。  $V = -1.5 \text{ V}$ ,  $I = 15 \text{ pA}$ 。 (f) 21 分。  $V = -1.0 \text{ V}$ ,  $I = 15 \text{ pA}$ 。

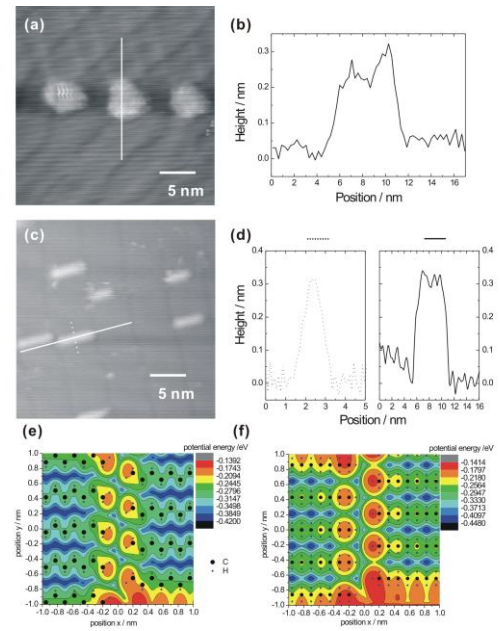


図 2.  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}/\text{Au}(111)$ 再構成表面に蒸着したパラジウムナノクラスターの拡大 STM 像 ( $28 \times 28 \text{ nm}^2$ ) (a) および断面図 (b)。  $V = -0.75 \text{ V}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ 。 (c) パラジウムナノロッドの STM 像 ( $28 \times 28 \text{ nm}^2$ )。 (d) 断面図。  $V = -1.75 \text{ V}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ 。 (e) および (f) パラジウム  $-n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  間ポテンシャル図。 flat-on 配向 (e) および edge-on 配向 (f)。

ジウム間のレナードジョーンズポテンシャルを計算した。ラメラ境界付近で単分子層表面上の各点において最安定となる高さにおけるエネルギーの値をプロットしたものが図 2e および f である。計算モデルではラメラ内の分子の炭素骨格面を基板に平行 (flat-on) (e) および垂直 (edge-on) (f) な配向に設定し、ラメラ間距離を  $4.8 \text{ nm}$ 、ラメラ内の分子間距離を  $0.464 \text{ (flat-on)}$  および  $0.426 \text{ (edge-on) nm}$  とした。レナードジョーンズパラメーターは  $\epsilon_{\text{Pd}} = 0.426 \text{ eV}$ ,  $\sigma_{\text{Pd}} = 0.252 \text{ nm}$  [2] および  $\epsilon_{\text{C}} = 0.0026 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_{\text{H}} = 0.0013 \text{ eV}$ ,  $\sigma_{\text{C}} = 0.402 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{\text{H}} = 0.222 \text{ nm}$  [3] を使い、 $\epsilon_{\text{Pd-C}} = (\epsilon_{\text{Pd}} \cdot \epsilon_{\text{C}})^{1/2}$ ,  $\sigma_{\text{Pd-C}} = (\sigma_{\text{Pd}} + \sigma_{\text{C}})/2$  などの関係から  $\epsilon_{\text{Pd-C}} = 0.0333 \text{ eV}$ ,  $\sigma_{\text{Pd-C}} = 0.327 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{Pd-H}} = 0.0235 \text{ eV}$ ,  $\sigma_{\text{Pd-H}} = 0.237 \text{ nm}$  と算出した。図 2e および f から、どちらの配向でもラメラ内のアルキル鎖間が最安定であり (青色で表示)、分子直上はこれよりも  $0.1 \text{ eV}$  程度不安定 (緑色で表示) であることが分かる。また、ラメラ間に  $0.2 \text{ eV}$  程度の障壁 (赤色で表示) が存在することから、ロッドが分子軸に平行に成長し、長さが分子長と同程度に制御されているものと考えられる。

## 【参考文献】

- [1] C. S. Casari, et al., Phys. Rev. B, 79(2009) 195402.
- [2] P. Brault et al., Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28(2004)43.
- [3] M. Freindorf et al., J Comput Chem 26(2005)1270.

### 3B03

炭素ナノ空間を利用した特異構造を有するナノセラミックの創製  
(千葉大院・融合<sup>1</sup>, 千葉大院・理<sup>2</sup>)○大山裕樹<sup>1</sup>, 加納博文<sup>2</sup>, 大場友則<sup>2</sup>  
Anomalous Structured Nanoceramics Fabrication in Carbon  
Nanospaces  
(Chiba Univ.) ○Y. Ohyama, H. Kanoh, and T. Ohba

#### 【緒言】

チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ ; BTO)は代表的な強誘電体の一つであり、積層セラミックコンデンサやサーミスタなどに用いられている。電子デバイスの小型化に応じて構成部品の一つであるコンデンサの小型化が求められており、そのため BTO を代表とする強誘電体のナノ粒子合成が重要課題となっている。Zhang らは水熱合成法により、BTO ナノ粒子の合成をおこない TEM 観察から 5 nm の BTO ナノ粒子を確認した。<sup>[1]</sup> Yury らも同様に水熱合成法により BTO ナノ粒子の合成をおこない、合成された BTO は X 線回折から 5–37 nm であることが報告された。<sup>[2]</sup> これら BTO ナノ粒子合成によって、革新的なナノデバイスの創製が可能になると期待されている。しかしながら、更なるサイズダウンも求められており、継続的な BTO ナノ粒子合成が必要不可欠の課題となっている。本研究では、炭素材料の有するナノ空間を反応場とした鋳型合成によって、ナノサイズ化を図るとともに、高機能性 BTO 材料の創製を目的とした。

#### 【実験】

活性炭素繊維(ACF)のナノ空間中で水熱合成を利用した BTO の合成をおこなった。 $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$ ,  $\text{Ba}(\text{OEt})_2$  のモル比が 1 : 2 となるようメタノール, 2-メトキシエタノールの混合溶媒(体積比 3 : 2)中に溶解させた。ここで  $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$  の濃度はそれぞれ 10, 50, 100, 200, 400 mM ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) に調整した。次に平均細孔径 1.3 nm の ACF のナノ空間中に水蒸気を 50 v/v% 導入し、上記調整溶液とともにオートクレーブ中で加熱(400 K, 24 h)し、BTO ナノ粒子の合成をおこなった(ナノ BTO)。冷却後回収された試料をエタノール, および蒸留水で洗浄後、乾燥させ X 線回折測定をおこなった( $\text{CuK}\alpha$ 線,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ , 40 kV, 40 mA)。比較のため上記と同条件で ACF を導入せずに BTO の水熱合成をおこなった(バルク BTO)。また、 $\text{BaCO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を原料とした固相法によって高結晶性の BTO を合成した(高結晶性 BTO)。これらの X 線回折ピークの半値幅から Scherrer の式( $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ )を用いて結晶子径を算出した。ここで  $D$  は結晶子径,  $K$  は Scherrer 定数(0.89),  $\beta$  は回折ピークの半値幅から装置由来の回折ピークの半値幅を差し引いたものである。

#### 【結果・考察】

Fig.1 にナノ BTO, バルク BTO, 高結晶性 BTO の X 線回折パターンを示した。比較のため ACF の X 線回折パターンも示した。高結晶性 BTO のピークは全て BTO 由来のものであり,  $2\theta = 31^\circ, 39^\circ, 44^\circ, 45^\circ$  にみられるピークは BTO の (101), (111), (002), (200) 面に由来するピークである。(002), (200)面のピークが分離していることから、高結晶性 BTO は高分極構造である正方晶構造であることが分かった。ナノ BTO の X 線回折パターン(Fig.1 a–d)は ACF の X 線回折パターンと同じ散乱角にピークがみられるとともに,  $2\theta = 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$  付近に BTO 由来のピークがみられた。低濃度の  $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{Pr})_4$  で合成したナノ BTO ほど BTO

由来のピークが低角側に現れており、格子間隔が増大したことを示唆している。また Scherrer の式から  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 100, 200 \text{ mM}$  で合成したナノ BTO の平均結晶子径は  $3 \text{ nm}$  であったのに対し、 $50 \text{ mM}, 10 \text{ mM}$  では平均結晶子径はそれぞれ  $2, 1 \text{ nm}$  となった。バルク BTO の平均結晶子径は  $4\text{--}8 \text{ nm}$  であり、ナノ BTO はバルク BTO と比較し、著しく小さな結晶子からなる BTO 粒子が創製されたことを示唆している。これらの結果から、ナノ BTO は ACF のナノ空間中で空間的束縛のために高濃度での結晶成長が抑えられたと考えられる。

Fig.2 に BTO の結晶子サイズに対する格子膨張率をプロットした。ここから結晶子サイズの減少に伴う格子間隔の増加が示唆された。これまでに、BTO は粒子径が減少すると正方晶から立方晶へと転移することが報告されており<sup>[3]</sup>、その際の相転移に伴う膨張率は  $0.5\%$  以下である。今回得られたバルク BTO は相転移による膨張よりも大きく膨張し、その膨張率は  $1\%$  であった。ナノ BTO は格子間隔がさらに膨張し、膨張率が  $5\%$  まで増加した。これはナノ空間場の影響によりナノ BTO の格子間隔が増大したためと考えられる。以上のことより、ACF のナノ空間を用いた BTO の鋳型合成により、ナノメートルレベルの微結晶の合成に成功し、バルクとは異なる膨張構造の BTO が合成された。今後、ナノ BTO の構造をより詳細に調べるとともに、その機能についても評価する予定である。

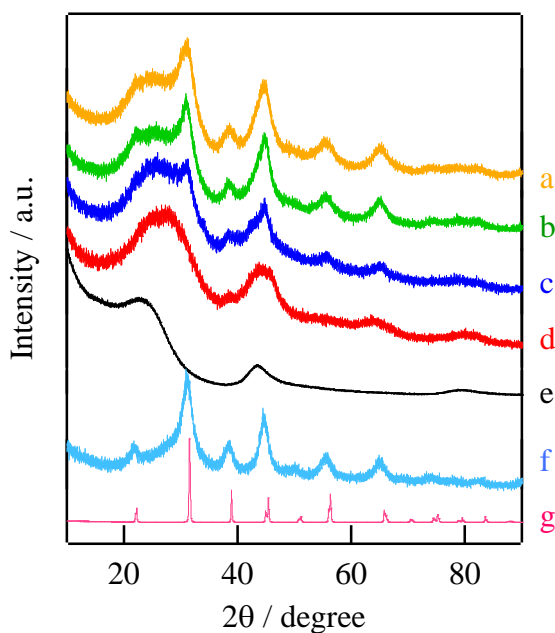


Fig.1 ナノ BTO(a–d)、ACF(e)、バルク BTO(f)、高結晶性 BTO(g)の X 線回折パターン。ここでナノ BTO 合成時の  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  濃度は  $200$  (a)、 $100$  (b)、 $50$  (c)、 $10 \text{ mM}$  (d)である。

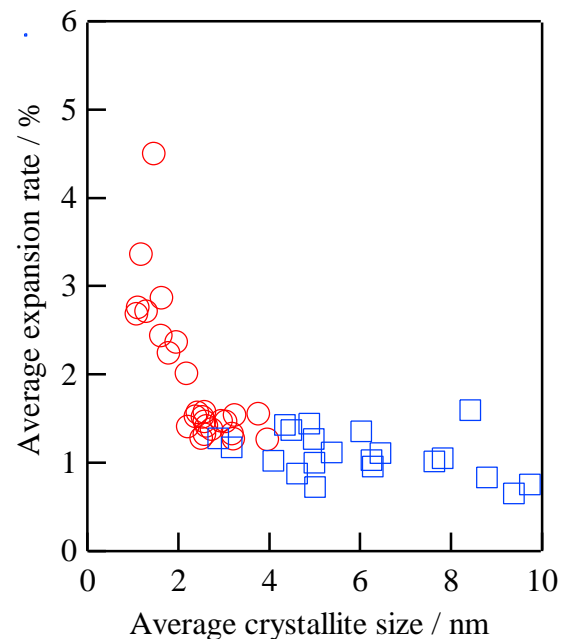


Fig.2 格子膨張率の結晶子径依存性。

○ : ナノ BTO, □ : バルク BTO。

【参考文献】

- [1] H. Zhang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, Y. Zhang, C. Sun and L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, *94*, 3220.
- [2] Y. V. Kolen'ko, K. A. Kovnir, I. S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto and M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7306.
- [3] H. W. Lee, S. Moon, C. H. Choi and D. K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, *95*, 2429.

## 金薄膜上に化学吸着させたクラウンエーテル金属イオン錯体の赤外分光

(広大院・理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) ○水内 喬裕<sup>1</sup>, 池田 俊明<sup>1</sup>, 灰野 岳晴<sup>1</sup>, Guo Hao<sup>2</sup>,  
木村 哲就<sup>2</sup>, 古谷 祐詞<sup>2</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>1</sup>

【序】クラウンエーテルは水溶液中においてイオンを選択的に包接し、相関移動触媒として用いられる機能性分子である。特にエーテル環のサイズに応じて特定のイオンを選択的に包接することが知られている。本研究では溶液中でのイオン包接錯体の構造を赤外分光で決定し、イオン選択性を分光学的に明らかにすることを目的とした。この実験を通常の混合溶液で直接赤外吸収により行くと、周囲の溶媒の強い吸収によってイオン包接錯体の吸収を観測することが困難である。また、一般にクラウンエーテルは有機溶媒に、一方、金属イオンは水に易溶であり、共通の溶媒を使用することが難しい。これらの困難を克服するために本実験では、まずクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着させ、そこに金属イオンを含む溶液を添加してイオン包接錯体を固定し、この錯体の赤外スペクトルを全反射型赤外分光(ATR法)により測定することにした。この方法の利点はクラウンエーテルを金薄膜上に化学吸着により固定しているため、クラウンエーテルが金薄膜上から外れることなく金属イオンの注入-洗浄を繰り返しながら、赤外スペクトルを定量的に測定することが可能なことである。これに加え、金薄膜による吸収増強効果によって金薄膜上のクラウンエーテル-イオン包接錯体の赤外スペクトルを効率よく測定することができる利点を持つ。

【実験】今回実験に用いたクラウンエーテル化合物図1に示す。

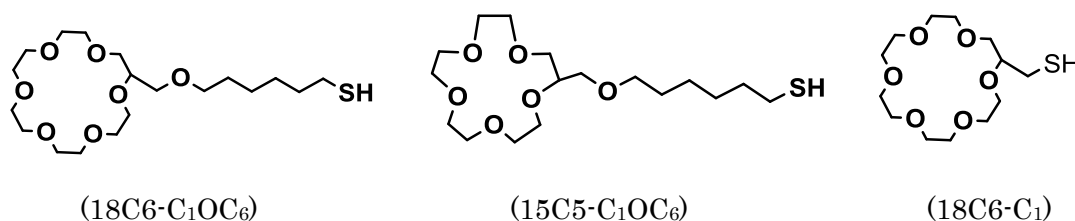


図1 測定に用いたクラウンエーテル化合物

図2に金薄膜の化学修飾のプロセスを示す。まず、真空蒸着装置を用いてシリコン基板上に7~10 nmの金薄膜を形成し、クラウンエーテル化合物(図1)を添加して金薄膜上に化学吸着させた。これに金属塩溶液を添加することでクラウンエーテルに金属イオンを包接させた。シリコン基板側から赤外光を導入し、ATR法で金薄膜上のイオン包接錯体の赤外スペクトルを得た。クラウンエーテルが金属イオンを包接する前をバックグラウンドとし、金属イオンを包接した後の差スペクトルを測定した。

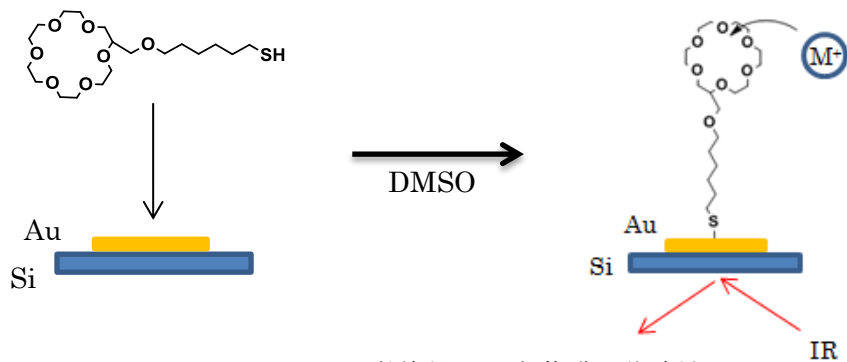


図2 クラウンエーテルで化学修飾した金薄膜の作成法

【結果・考察】

図3に  $M^+ \cdot 18C6-C_1OC_6$  ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ )の金属イオン濃度 100mM における測定結果を示す。この測定ではアルカリ金属の塩化物の水溶液を用いた。これらのスペクトルは、金属イオン包接前後での差スペクトルである。吸光度の変化はわずか0.001程度であるが、非常に高いS/N比で差が観測されているのがわかる。Li<sup>+</sup>のスペクトル(青)は他のアルカリ金属イオンのものより、強度変化が弱く18C6には包接されていないことが分かる。一方K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>のスペクトルには18C6のC-O伸縮振動に帰属される1100 cm<sup>-1</sup>付近に微分形のスペクトル変化が見られ、この結果によりイオンが18C6に包接されていることが分かる。またスペクトル変化が似ており、どの包接錯体も類似した構造をもつと考えられる。

図4に赤外差スペクトルの強度をイオン濃度に対してプロットした。Hillの式を用いて18C6-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-金属イオン包接錯体生成の平衡定数( $K_d$ )を得た。 $K_d$ 値はK<sup>+</sup>が最も小さく、18C6-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>のK<sup>+</sup>イオン包接の選択性が確認できた。同様の解析を15C5-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>と18C6-C<sub>1</sub>にも行い、アルキル鎖依存やクラウン環の大きさに対するイオン選択性についても議論する。

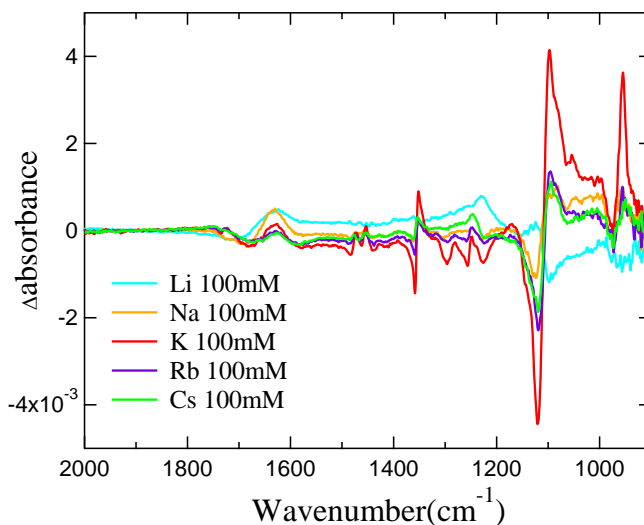


図3  $M^+ \cdot 18C6-C_1OC_6$  ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ )  
18C6-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>

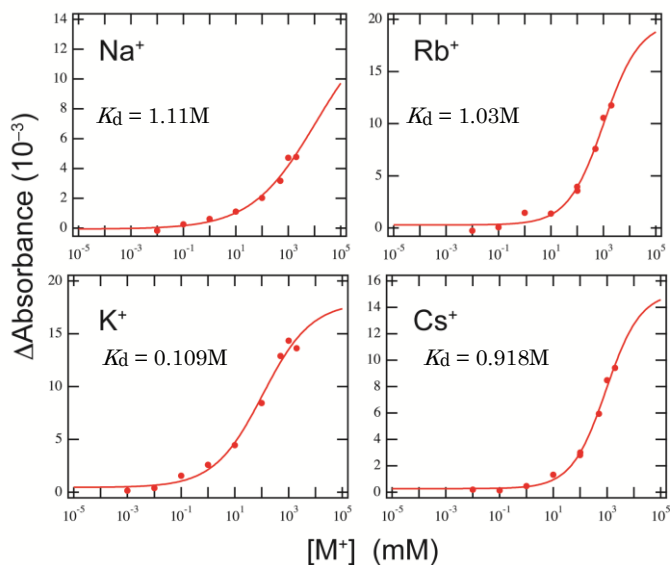


図4 18C6-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>-金属イオン錯体の赤外強度のイオン濃度依存性



### 3B05

## 消光反応を使った超微細酸素気泡の水中における溶存状態の研究 (筑波大学数理物質系) ○西村 賢宣、新井 達郎

A study of solvation behavior of oxygen nanobubbles in water by  
quenching reaction

(University of Tsukuba) ○Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai

【序】 超微細気泡と呼ばれる水溶液中に存在するナノメートルもしくはマイクロメートルスケールの気体の研究は、殺菌効果、高い洗浄力などの応用で注目を集めている[1]。一方、その基礎的な物性に関する研究は主として動的光散乱法を中心に行われており、別の実験手法によるアプローチが求められている。本研究ではエオシンY( $EY^{2-}$ )の励起三重項状態を酸素が消光する現象を過渡吸収によって観測し、その時定数から溶存酸素濃度の経時変化を調べた。その変化には3段階あり、さらに塩効果も観測されたことから、酸素の溶存状態と超微細気泡について検討した。

【実験】 超微細気泡発生装置(MA5S, アस्प製)を用いて酸素の気泡を発生させ、 $EY^{2-}$ を含む水溶液中に導入した。この試料の入ったセルは大気中に開放しており、過渡吸収測定装置を使って  $EY^{2-}$  の励起三重項状態 ( ${}^3EY^{2-*}$ ) の寿命を観測した。また、粒径測定(FDLS-3000, 大塚電子)により超微細気泡のサイズを決定した。さらに、塩効果を調べるために、3wt%のKClを含む水溶液でも測定を行った。

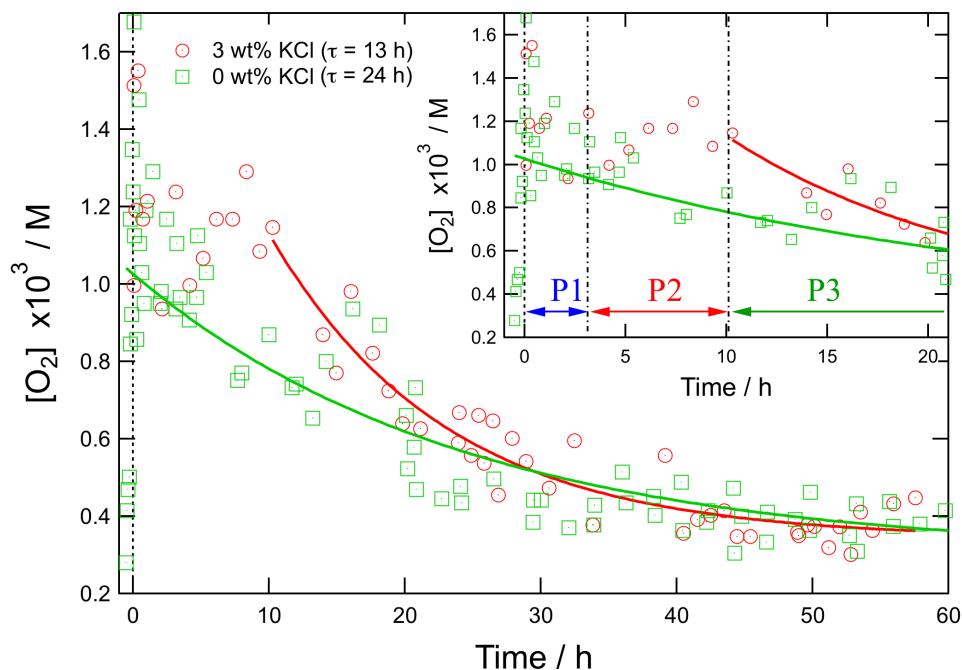


Fig. 1. KCl effect on changes in  $[O_2]$  as a function of elapsed time.

【結果】  $^3\text{EY}^{2-*}$  の酸素による消光速度定数から溶存酸素濃度を算出した(Fig. 1)。丸で示される 3wt% KCl を含む水溶液中では、開放直後の酸素濃度は酸素飽和濃度よりも高い値を示し、過飽和状態であることが示され、3時間程度で酸素飽和濃度に達した(P1)。その後、10時間位は酸素濃度の増減が観測されたが(P2)、それ以降は指数関数的な酸素濃度の減少が見られ(P3)、大気圧下での平衡濃度となった。このように 3wt% KCl 存在下では3段階(P1, P2, P3)の酸素濃度変化が観測されたが、KCl を含まない水溶液では P2 段階は観測されず、溶存酸素濃度変化には明確な塩効果が存在することが明らかとなった。同じようにして作成した試料のサイズを測定すると、500 nm を中心する粒径分布が得られた。

【考察】 酸素分子の水に対する溶解度は  $10^{-3}$  M 程度であり、酸素分子が単分子状態で溶解しているというよりは疎水性相互作用に似た酸素分子間の相互作用によって、水中では酸素クラスターを形成しているのではないかと考えられる。したがって、P1 に見られるような過飽和状態ではサイズの大きな酸素クラスターが存在していると推測され(Fig. 2)、その崩壊によって、より小さなクラスターを生じさせ、一部は大気中に放出され、一部は  $^3\text{EY}^{2-*}$  を消光していると考えられる。P2 では酸素濃度に周期的な変化が観測されたが、酸素クラスターが崩壊して大気中に放出される過程だけでは説明することができない。可能性の一つとしては酸素クラスターの崩壊だけではなく、融合も起こっているために、酸素濃度が一定値を取らないことが挙げられる。P3 では酸素濃度は指数関数的に減少し、最終的には大気圧平衡濃度に達する。この過程では大きなサイズの酸素クラスターは存在せず、ゆっくりと大気へ酸素が放出されていると考えられる。これは DLS 測定の結果とも一致しており、P3 に対応する経過時間では粒径分布が観測される強度は減少した。

KCl による塩効果については、未だにメカニズムについては検討中であるが、酸素クラスターは負の電荷を持っていると言う報告もあることから、酸素クラスターの安定性に関して KCl が影響を与えている可能性は高い。

[1] K. Ohgaki, N. Q. Khanh, Y. Joden, A. Tsuji, T. Nakagawa, *Chemical Engineering Science*, **65**, 1296 (2010).

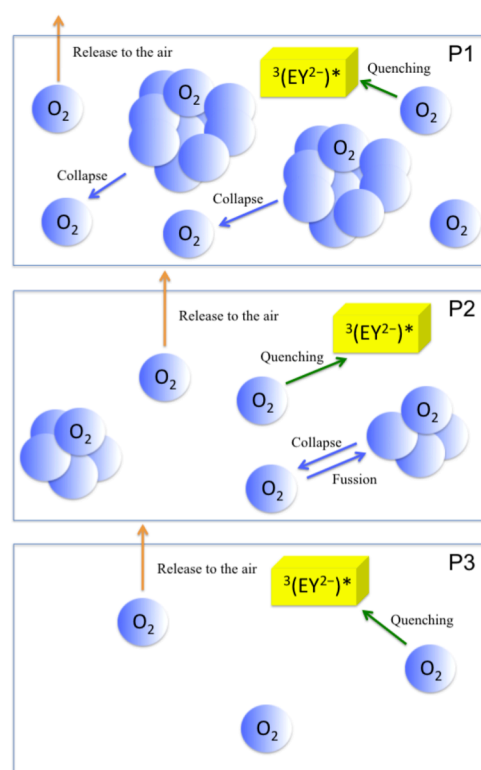


Fig. 2. Plausible explanation of P1, P2 and P3.

### 3B-07

## 水分解光触媒 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ のキャリアダイナミクスおよび触媒活性における助触媒効果

(京都大院・理<sup>1</sup>、東理大・理<sup>2</sup>) ○藪田光教<sup>1</sup>、高山大鑑<sup>2</sup>、渡邊一也<sup>1</sup>、工藤昭彦<sup>2</sup>、杉本敏樹<sup>1</sup>、松本吉泰<sup>1</sup>

### Effects of cocatalyst on carrier dynamics and photocatalytic activity of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ for water splitting

(Kyoto U.<sup>1</sup>, Tokyo U. of Science<sup>2</sup>) ○Mitsunori Yabuta<sup>1</sup>, Tomoaki Takayama<sup>2</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>, Akihiko Kudo<sup>2</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>1</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>1</sup>

【序】水素ガスは地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出しない燃料として有用であり、それを水の光分解から生成する光触媒は多大な注目を集めている。この反応機構の解明には光照射により生成したキャリアのダイナミクスの理解が重要であり、 $\text{TiO}_2$ やその他の光触媒のキャリアダイナミクスが、過渡吸収分光法により広く研究されている[1]。

光触媒活性は、しばしば助触媒の担持により大きく増強され、この活性増強は助触媒への励起電子の移動による電荷分離の促進と電荷再結合の抑制に起因すると考えられている。紫外光応答型水分解光触媒  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (以下 BLT) は、助触媒として  $\text{NiO}$  を担持することで活性が 1 桁以上増加し、助触媒の活性化処理を施すとさらに 1 桁以上増加する [2] (以下、助触媒なしの BLT を bare BLT、助触媒として  $\text{NiO}$  を担持したものを  $\text{NiO}/\text{BLT}$ 、活性化処理を施したものを  $\text{NiO}_x/\text{BLT}$  と表記)。この活性向上には、助触媒への電子移動効率が大きく寄与していると考えられるが、この電子ダイナミクスを実験的に明らかにした例はない。また、この触媒における水の酸化還元反応が進行する特性時間も不明である。

そこで本研究では、拡散反射過渡吸収分光法により、BLT のキャリアダイナミクスの助触媒担持依存性、および触媒を取り巻く化学環境依存性を調べた。すなわち、空気中でのキャリアダイナミクスの助触媒の有無に起因する相違から、助触媒への電子移動の時間領域を割り出し、活性化による触媒活性変化の要因を推定した。また、 $\text{NiO}_x/\text{BLT}$  の水中での測定結果を空気中と比較することで、水への電荷移動の特性時間も推定した。

【実験】ポンプ光としてフェムト秒  $\text{Ti:Sapphire}$  パルスレーザーの 3 倍波(266 nm)を用いた。プローブ光として CW レーザー光(400 nm, 633 nm)、ハロゲンランプ、およびパルスレーザー光(400 nm, 645 nm,  $2500\text{ cm}^{-1}$ , パルス幅 200 fs)を用いた。過渡吸収スペクトル及びその時間変化は、プローブ光のサンプルからの拡散反射光強度をポンプ光からの遅延時間の関数として測定することにより得た。

【結果と考察】 $2500\text{ cm}^{-1}$  の光をプローブとした空気中の BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持依存性を図 1(a)に示す。 $\text{NiO}/\text{BLT}$  の時間変化は bare BLT とほぼ変わらないのに対し、 $\text{NiO}_x/\text{BLT}$  は、500 fs 程度の時定数の減衰成分が顕著に増大した。 $\text{TiO}_2$  などの酸化物光触媒[3]と同様、BLT においても赤外領域の過渡吸収が主に BLT 伝導帯内の電子に帰属されると仮定すると、この減衰挙動の違いは、500 fs 程度の時定数で BLT から  $\text{NiO}_x$  へ電子が移動するのに対し、 $\text{NiO}$  へは電子

が効率的に移動しないことを示している。これは、助触媒の活性化により  $\text{NiO}_x$  が電子を蓄える役割を有効に果たし、その結果、反応効率を格段に向上させていることを示唆している。一方、図 1(b) に示すように、400 nm の光をプローブとした場合、上記の時間領域における助触媒担持依存性は見られなかった。これは、生成された電子は 400 nm に吸収を持たないことを意味する。

さらに、10 ms にわたる時間範囲での 400 nm プローブ過渡吸収時間変化の助触媒担持および環境依存性を調べたところ、図 2 のように大きな依存性が見られた。空気中における過渡吸収の減衰が助触媒担持により大幅に抑制されることは、400 nm の過渡吸収が正孔によるものであり、助触媒への電子移動により電荷再結合の効率が著しく低下したことを示している。また、 $\text{NiO}_x/\text{BLT}$  の過渡吸収時間変化の空気中と水中との差は、水の酸化還元反応の影響である。そこで、BLT と  $\text{NiO}_x$  との間の電子移動における迅速な平衡と、電子、および正孔のトラップ状態を考慮

したキャリアの速度論モデルにより図 2 のデータをフィットした。その結果、助触媒に移動した電子による水の還元が 0.2~1  $\mu\text{s}$  程度から顕著になり、これについて正孔による水の酸化が 10  $\mu\text{s}$  程度から顕著に起き、酸化・還元反応は量論的に進行するという結論を得た。

最後に 633 nm プローブにおいては、400 nm プローブにみられた助触媒担持依存性および環境依存性はほとんど観測されなかった。これは 633 nm での過渡吸収がバルク内に局在した電荷によるものであり、表面近傍の変調の影響を受けにくいためと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] A. Fujishima et al., Surf. Sci. Rep., **63**, 515 (2008).
- [2] Y. Miseki et al., Energy Environ. Sci., **2**, 306 (2009).
- [3] A. Yamakata, et al., Chem. Phys. Lett., **333**, 271 (2001).

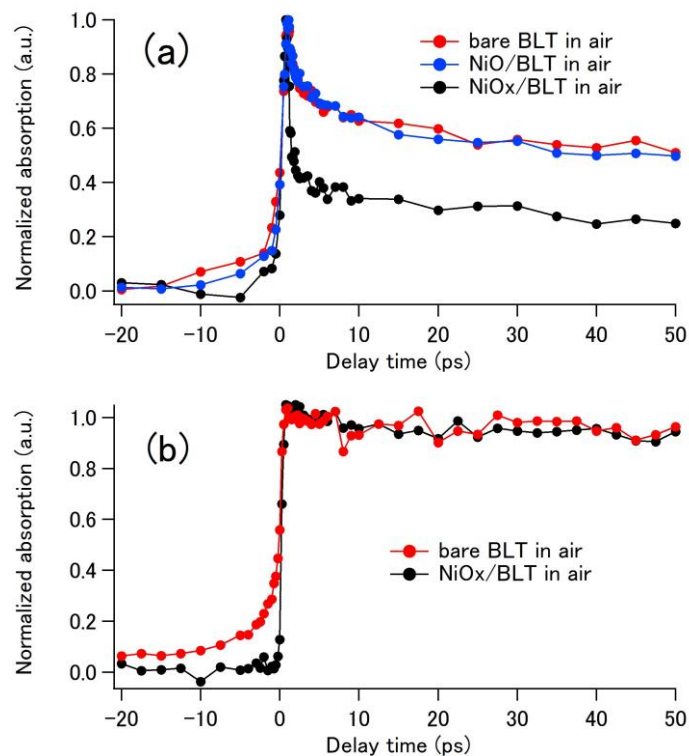


図 1 空気中の BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持依存性 (a) 2500cm<sup>-1</sup>プローブ (b) 400 nm プローブ

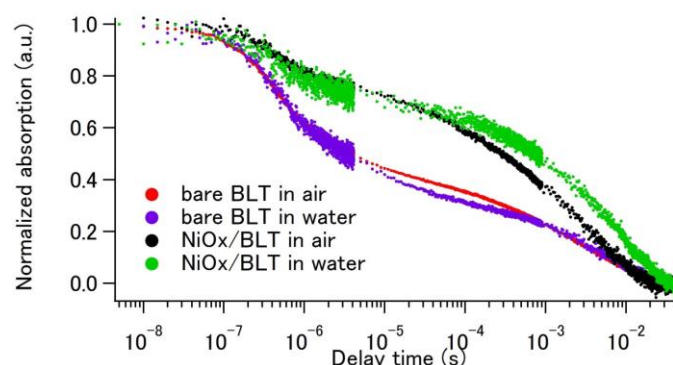


図 2 400 nm プローブ BLT 過渡吸収時間変化の助触媒担持・環境依存性

## 高分子膜中におけるペリレンジイミド誘導体のべき乗則ブリンクング:

On-time のべき乗則分布は正しいのか?

(静岡大院・理) ○三井 正明, 阿世知 駿

Power-law blinking of perylenediimide dyes in a polymer:

Is power-law blinking of on-time true?

(Shizuoka University) ○Masaaki Mitsui, Shun Azechi

**【序】** 蛍光の明滅 (ブリンクング) は, 単一分子を観測することによって見出された最も特徴的な現象の一つである。蛍光光子が観測される状態 (on 状態) の持続時間を on-time ( $t_{on}$ ), 観測されない状態 (off 状態) の持続時間を off-time ( $t_{off}$ ) と一般的に呼び, それらの統計分布を解析することでブリンクングの原因となっている励起状態過程に関する情報を得ることができる。これまでに高分子膜をはじめとする様々なマトリクス環境に置かれた有機色素の蛍光ブリンクングに関する研究が行われ, on-time と off-time がともにべき乗則分布となる過程が見出されてきた[1]。この過程は色素とマトリクス間の光誘起電荷移動 (CT) によるものと考えられており, べき乗則分布が生じるメカニズムについて現在も議論が続いている[2]。しかし, on-/off-time 分布が光子積算時間によってどのような影響を受けるかという基本的な問題について検証を行った研究は極めて少なく[3,4], 積算時間によっては複数の異なる励起状態過程の寄与が分布に混在する可能性が懸念される。そこで本研究では, 蛍光ブリンクングの研究が最も行われてきた色素系の一つであるペリレンジイミド (PDI) 誘導体を対象として, 高分子膜中におけるブリンクングの on-/off-time 分布の光子積算時間依存性について検討を行った。

**【実験】** PDI 誘導体 (図 1a) とポリメチルメタクリレート (PMMA, 図 1b) を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラスにスピコートし, PMMA 薄膜 (膜厚 50–100 nm) 中に PDI を極希薄に分散させた ( $\sim 0.2$  分子/ $\mu\text{m}^2$ )。測定は室温・真空条件下 ( $< 0.1$  Pa) で行い, 直線偏光の  $\text{Ar}^+$  レーザー光 (波長 488 nm) を油浸対物レンズ (100 $\times$ , NA=1.4) で回折限界まで集光し, 単一分子に照射し続け, その蛍光強度, 偏光度, 蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。

**【結果と考察】** 図 1c に 1 分子の off-time 分布の一例を示す。2 ms 付近を境として, 明らかに異なるに二つの分布, 単一指数分布  $\exp(-t_{off}/\tau_{off})$  とべき乗則分布  $t_{off}^{m_{off}}$  が観測された。多数の 1 分子データから得た off-time 分布では, これら二つの分布の共存がより明確に確認された。類似の PDI 誘導体に対するこれまでの研究との比較から[1], 早い時間領域 ( $t_{off} < 2$  ms) の単一指数分布を PDI 分子内の項間交差 (ISC) 過程, 長い時間領域 ( $t_{off} > 2$  ms) の

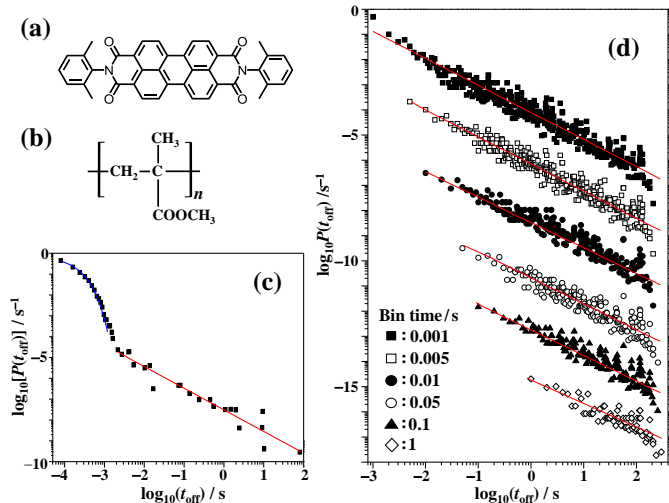


図 1 (a) PDI 誘導体および (b) PMMA の構造, (c) off-time の確率密度分布 (1 分子) (d) アンサンブル off-time 分布 (68 分子) の積算時間依存性

べき乗則分布を PDI と PMMA との間の CT 過程に帰属した。図 1d に 68 分子から得た off-time 分布の光子積算時間依存性を示す。積算時間が長くなるにつれて積算時間よりも短い off-time イベントが次第に消失していくが、分布そのものは積算時間に依存せず、べき乗則分布の指数  $m_{\text{off}}$  はほぼ一定のままであった。これは量子ドット系で報告されている off-time べき乗則分布の積算時間依存性の結果と一致する[3]。off-time 分布とは対照的に、on-time 分布は積算時間によって大きな変化を示した (図 2a)。80  $\mu\text{s}$  の積算時間で得られた on-time 分布は単一指数関数で再現され、この分布は ISC 過程に由来していることが分かる。1 ms の積算時間では分布は劇的に変化し、一見、べき乗則に従っているような分布が得られた。実際に既報 1b では、これと同程度の積算時間で得た (アンサンブルの) on-time 分布をべき乗則分布と判断して解析を行っている。しかしながら、この分布は  $t_{\text{on}} \leq 100 \text{ ms}$  の領域に ISC に基づくブリッキングの寄与を明らかに含んでおり、ISC と CT に由来するブリッキングの寄与が混在した分布となっている。そこで、ISC によるブリッキングの寄与が無視できる積算時間 100 ms で得られた on-time 分布に対して解析を行ったところ、分布のデータ点数は少ないが単一指数関数で分布が再現された。色素の光退色による測定時間の制約のため、解析を行うことが可能な積算時間 100 ms の on-time 分布をほとんどの単一分子に対して得ることはできなかった。そこで、図 2b に示すように 68 個の単一分子のデータから積算時間 100 ms の on-time 分布を得た。この分布に対し、べき乗則関数および拡張型指数関数  $\exp[-(t_{\text{off}}/\tau_{\text{off}})^n]$  を用いて回帰分析を行ったところ、後者の関数のほうがより分布を良く再現することが分かった。以上の結果は、ほとんどの単一分子の on-time は単一指数分布であるが、その時定数にある程度の不均一性が存在するため、アンサンブルの on-time 分布が拡張型指数分布になっていることを示唆している。この系の CT 過程に対するエネルギー的な考察や on-time 分布のレーザーパワー依存性ならびに既報 1b から、CT 反応は  $S_1$ ,  $T_1$  状態からではなく、 $T_1$  状態からの T-T 吸収によって生じる高励起三重項 ( $T_n$ ) 状態から起っていると考えられる。よって、CT 過程のみの寄与から成る on-time 分布 (図 2b) を解析することにより、 $T_n$  状態から長寿命電荷分離状態が生成する平均収率は  $5 \times 10^{-5}$  と見積もられた。

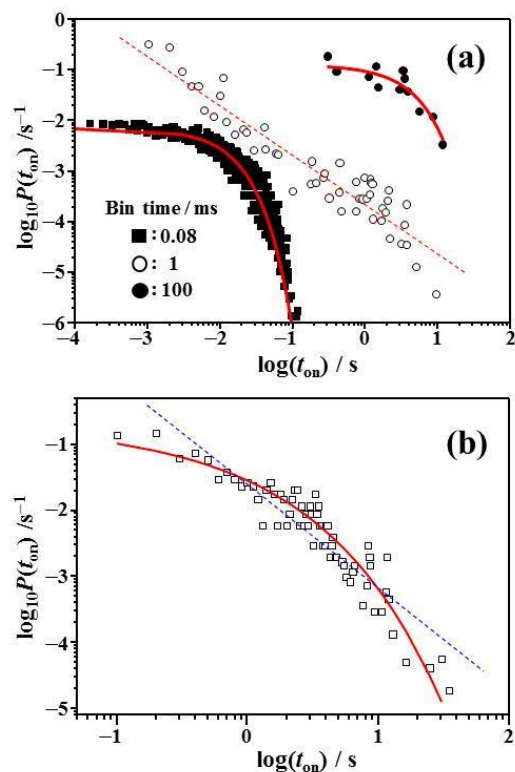


図 2 on-time の確率密度分布 (a) 1 分子 (実線：単一指数関数, 点線：べき乗則関数によるフィット), (b) 68 分子 (実線：拡張型指数関数, 点線：べき乗則関数によるフィット)

**【参考文献】** [1] (a) J. P. Hoogenboom *et al.*, *ChemPhysChem.* **8**, 823 (2007); (b) M. Hasse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1776 (2011). [2] W. Chen, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15782 (2012). [3] M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001). [4] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012).

4H-SiC{0001}エピタキシャルグラフェンの  
フェムト秒近赤外ポンプ-プローブ分光  
(関学大・理工) 重政 英史, 飛川 慶治郎, 久津間 保徳,  
大谷 昇, 金子 忠昭, ○玉井 尚登

Femtosecond Near-IR Pump-Probe Spectroscopy  
of Epitaxial Graphene on 4H-SiC{0001}

(Kwansei Gakuin Univ.) Hidefumi Shigemasa, Keijiro Tobikawa,  
Yasunori Kutsuma, Noboru Ohtani, Tadaaki Kaneko, ○Naoto Tamai

【序】SiC(0001)Si 面上に作製したエピタキシャルグラフェンは、グラフェン層と基板との間にバッファ層が存在する。このバッファ層はグラフェンの易動度に影響を及ぼす事が知られている。キャリア緩和過程におけるバッファ層の効果を理解することは、将来のグラフェンを基盤とするデバイス開発において必要不可欠である。一方、過渡吸収分光法はキャリア緩和過程を評価するのに有力な手段である。これまで、SiC 上のエピタキシャルグラフェンを光励起すると、キャリア-キャリア散乱によりホットキャリア $\tau_1$  (~30 fs) が生じ [1], ホットキャリア-フォノン散乱 $\tau_2$  (<0.2 ps), フォノン-フォノン散乱 $\tau_3$  (1.4~1.8 ps) を経て、キャリアが緩和すると考えられている [2]。本研究では、フェムト秒近赤外過渡吸収分光法によって、SiC(0001)Si 面と SiC(000-1)C 面上の 1 層グラフェンのキャリアダイナミクスを調べ、キャリア緩和におけるバッファ層の役割を評価したので報告する。

【実験】サンプルは 4H-SiC{0001}基板の熱分解法によって作製した。作製したグラフェンの層数は吸収分光を用いて、600~800 nm の平均吸光度から算出した [3]。また、共焦点顕微鏡を用いた空間分解ラマン分光 ( $\lambda_{ex} = 488$  nm), 及び各種顕微鏡 (AFM, SEM) により、グラフェン層の層数及び均一性を評価した。キャリア緩和過程の評価には、800 nm のフェムト秒パルスを励起光とし、近赤外領域のフェムト秒白色光をプローブ光とするフェムト秒過渡吸収分光法を用いた。

【結果と考察】本実験で作製した C 面試料のグラフェン層の平均吸光度は 0.0142 であり、吸収分光から 1 層であると見積もられた。Fig. 1(a)に C 面上グラフェンの空間分解ラマン分光結果を示す。ラマン 2D バンド半値全幅マッピング像から、単層グラフェンに類似した 2D バンド幅の狭いスペクトルを観測した。また、

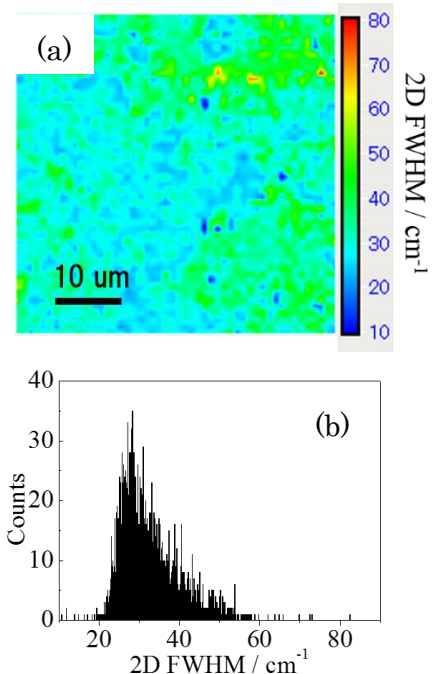


Fig. 1 4H-SiC(000-1)C 面上グラフェン(a)ラマン 2D FWHM マッピング像(b) 2D FWHM ヒストグラム

このようなスペクトル領域が大部分を占めていることが分かった (Fig. 1(b))。比較対象として作製した Si 面試料のグラフェン層の平均吸光度は 0.0172 であり、吸収分光から 1 層であると見積もられた。さらに、ラマン 2D バンド半値全幅マッピング像も、約 63% の領域で  $40 \text{ cm}^{-1}$  の値以下の値を示した。Si 面において 2D FWHM と層数との相関関係が報告されており、それからも Si 面試料のグラフェン層が 1 層であることを示唆している [4]。

C 面, Si 面 1 層グラフェンと市販の HOPG に対して、過渡吸収分光測定を行った。Fig. 2 に励起波長 800 nm を用いた C 面 1 層グラフェンの過渡吸収スペクトルを示す。正の吸収が見られ、これは励起光によって伝導体に励起した電子をプローブ光によって観測しているものと考えられる。Fig. 3 に観測波長 1200 nm における C 面, Si 面 1 層グラフェン及び HOPG の過渡吸収ダイナミクスを示す。C 面 1 層グラフェン, HOPG は 2 成分の指数関数 ( $\tau_2, \tau_3$ ) でそれぞれ解析できた。速い緩和成分の時定数  $\tau_2$  はそれぞれ 230 fs (72%), 420 fs (56%), 遅い緩和成分の時定数  $\tau_3$  はそれぞれ 2.07 ps (28%), 2.95 ps (44%) であった。速い緩和成分  $\tau_2$  は電子と光学フォノン間の結合によるもので、遅い緩和成分  $\tau_3$  はホットフォノン効果による励起光強度依存性がある [5]。C 面 1 層グラフェンでは基板とグラフェン層の間にバッファ層がないため、基板との相互作用が小さい。そのため、C 面 1 層グラフェンと HOPG のダイナミクスの違いはグラフェン層数による影響が大きく関わっていると考えられる。また、Si 面 1 層グラフェンでは超高速減衰が支配的であり、時定数は 60 fs であった。今回、C 面, Si 面グラフェンどちらも 1 層にも関わらず、ダイナミクスに大きな違いが現れた。これは、バッファ層による基板とグラフェンの強いカップリングが追加の緩和過程を生み出し、これがホットフォノン効果を減少させ、超高速減衰が支配的になる原因と考えられる。同様の試料の励起光強度依存性についても報告し、ホットフォノンとバッファ層の関係を明らかにする予定である。

#### 【参考文献】

- [1] M. Breusing, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 086809.
- [2] B. Gao et al., *Nano Lett.*, **11** (2011) 3184.
- [3] K. Grodecki et al., *Acta Physica Polonica A*, **116** (2009) 835.
- [4] Lee D.S. et al., *Nano Lett.*, **8** (2008) 4320.
- [5] L. Huang et al., *Surface Science*, **605** (2011) 1657.

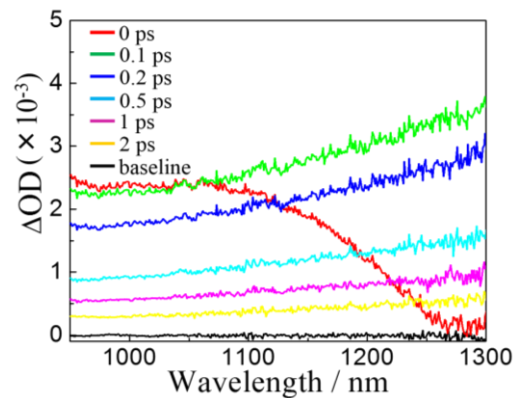


Fig. 2 励起波長 800 nm, 励起光強度  $1 \text{ mJcm}^{-2}$  での C 面 1 層グラフェンの過渡吸収スペクトル

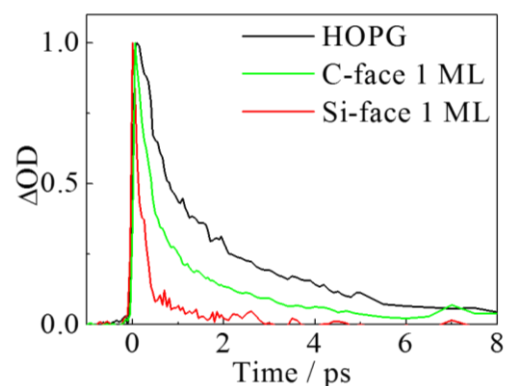


Fig. 3 C 面, Si 面と HOPG での比較。励起光強度  $1 \text{ mJcm}^{-2}$ , 観測波長 1200 nm での過渡吸収ダイナミクス



3B-10

## 広視野顕微過渡吸収測定手法によるP3HT-PCBM不均一 固体系の励起子拡散および電子移動反応の直接観測

(JST-PRESTO<sup>1</sup>, 阪大院・基礎工<sup>2</sup>) 片山 哲郎<sup>1,2</sup>, 神野 央<sup>1,2</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>

### **Visualization of the inhomogeneous exciton diffusion and electron transfer reaction for P3HT - PCBM solid film by means of wide field transient absorption microscopy measurement**

(JST-PRESTO<sup>1</sup>, Osaka University<sup>2</sup>) Katayama, Tetsuro<sup>1,2</sup>; Jinno Akira<sup>2</sup>,  
Miyasaka, Hiroshi<sup>2</sup>

【序】電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つ有機系太陽電池に対しては、近年、実用化の一つの壁といわれた 10 %を超える光電変換効率も報告されており、光エネルギー利用の観点からも大きな期待を集めている。しかし、これらのバルクヘテロ構造を持つ系は本質的に不均一性が存在しており、これらの系の機能発現機構の詳細を解明し、より有用な有機色素系太陽電池の開発に対する合理的設計指針の獲得のためには、空間、時間分解能を有する顕微過渡吸収分光手法によるダイナミクスの解明が有効と考えられる。そこで本研究では、数十 $\mu\text{m}$ 程度の励起スポットに対して空間的に広視野で過渡吸光度を観測する顕微測光装置を構築し、有機系薄膜太陽電池の参照系である Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) - [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 系に対して応用した。

【実験】光源には再生増幅された Ti:Sapphire レーザー(Solstice, Spectra Physics, 3.5 W, 1 kHz)を用いた。また励起光は OPA (OPA - 800, Spectra Physics)を用いて 590 nm へ波長変換した。観測光は基本波 800 nm を減光した後、励起光と同軸の条件で、顕微鏡(Olympus IX71)へと導いき、5 倍対物レンズで集光した後、100 倍対物レンズで並行化し、CCD カメラ(Pike-32B, Allied Vision Technologies)で光強度を測定した。検出器の前にはロングパスフィルターを設置し励起光を遮断した。光学遅延台や顕微鏡ステージの制御およびデータ収集には Labview( National Instruments )上の自作プログラムを使用した。試料の poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Mn=25000-35000, Mw/Mn < 2, 99.995 %) および (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM, 99.5 %)は Sigma-Aldrich,から購入した。P3HT、PCBM を 1:1 の比率(9 mg/ml, 9 mg/ml)でクロロベンゼンに溶かしガラス基板の上にキャスト法で作成した。

【結果と考察】構築した過渡吸収顕微鏡を用い、励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 800 nm で過渡吸光度の時間変化を測定した。

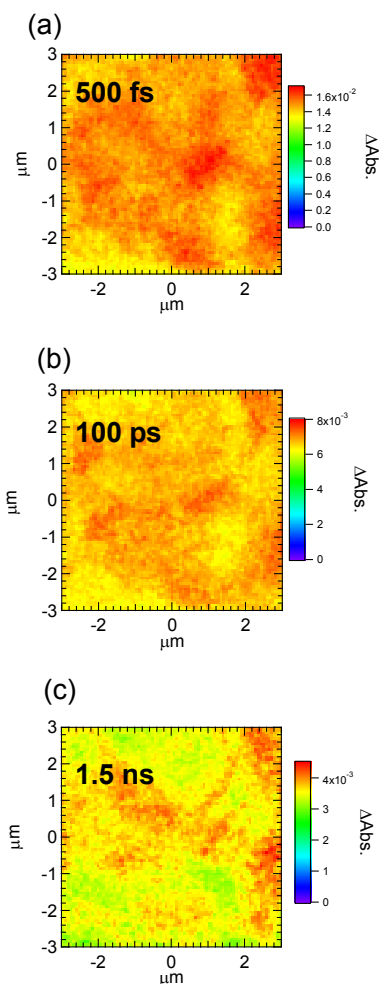
測定例として、キャスト法で作成した試料の励起後(a)500 fs、(b)100 ps、(c)1.5 ns の各観測時間における広視野過渡吸収イメージングの測定結果を図 1 に示す。

遅延時間 500 fs では励起一重項状態の吸収に起因される画像が得られた。空間的に一割程度の差異のある過渡吸光度の画像が得られたが、透過像においても同じ空間分布を持った透過光強度の差異があり、図 1(a)の過渡吸光度の空間的な差異は、試料の密度の違いによる基底状態の吸光度の差に起因すると考えられる。次に、励起後 100 ps の結果を図 1(b)に示す。

励起後 100 ps における 800 nm の観測波長領域では、電荷分離反応後の P3HT ポーラロンに対応する吸収も生じていると考えられる[1]。100 ps においては、500 fs の画像に比べると空間的な過渡吸光度の差異が 1 – 5 %程度とわずかであるが小さくなった。これは、比較的短い時間内に励起子が拡散し、励起子-励起子消滅が生じることにより、励起子密度の高い空間範囲の励起子が励起子密度の低い領域よりも迅速に減衰したことによると考えられる。

一方、励起後 1.5 ns では、励起後 500 fs および励起後 100 ps の信号と比較すると、空間分布が比較的異なる過渡吸光度画像となった。P3HT - PCBM 薄膜の電荷分離反応は 8 ps 程度、および P3HT の励起状態寿命は 330 ps 程度[1]である。そのため、励起後 1.5 ns では P3HT のポーラロンの吸収のみが信号として観測されていると考えられる。また、100 ps から 1.5 ns における信号強度の空間分布の変化は、電荷再結合によるものと考えられる。すなわち、100 ps と 1.5 ns における画像の違いは、P3HT ポーラロン濃度の電荷再結合による減少量が空間的に異なることを示している。これらの実験結果は、広視野の顕微過渡吸収測定手法を用いることで、空間的に不均一な励起子拡散過程、および電荷再結合過程を可視化可能であることを示している。

発表ではこの開発した広視野顕微過渡吸収測定装置を用いた P3HT-PCBM 系の励起光強度依存性から、電荷分離反応、電荷再結合反応の空間不均一性について詳細に議論する。



[1] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 6154

Fig.1 Wide field transient absorption imaging in P3HT – PCBM film (Exc. 590 nm, Mon. 800 nm).