有機色素-酸化チタン界面電荷移動の単一分子分光

(立教大学) 〇三井正明, 海野紹

Single-molecule spectroscopy of interfacial charge transfer between organic dyes and titanium oxide

(Rikkyo University) OMasaaki Mitsui, Aki Unno

【序】酸化チタン(TiO₂)表面に吸着した色素分子の光誘起電荷移動(半導体への電 子注入過程)は、色素増感太陽電池の光電変換のキープロセスであるとともに、局在 化した電子状態をもつ分子と非局在化した電子構造をもつ半導体との間で起こる電 荷移動反応として,基礎科学的にも強い関心がもたれている。これまでの研究から, この過程は単一の時定数(first-order kinetics)では記述できない、いわゆる"dispersive kinetics"を示すことが明らかにされてきたが、その原因については未だ十分に理解が 進んでいない[1]。近年、このような色素-半導体系の界面電荷移動(ICT)ダイナミク スにおける不均一性を、単一色素が示す蛍光ブリンキングを通じてより直接的に捉え る試みが行われるようになった[2]。しかしながら、蛍光ブリンキングにおける on/off イベントのデータ取得量やその解析手法が研究によって大きく異なっており, ICT に 基づく on-time, off-time 分布がどのようなモデル関数で再現されるかについて未だに 議論が続いている[3.4]。そこで本研究では、酸化チタン上に吸着した有機色素が示す 蛍光ブリンキングの on-time, off-time 分布に対して, 最近, Reid らによって提唱され た最尤推定法(MLE)と Kolomogorov-Smirnov(KS)検定を組み合わせたロバストな 統計解析法[3]を適用することで、分布を再現するモデル関数を決定し、その結果に基 づいて有機色素-酸化チタン系の ICT が示す dispersive kinetics について考察を行った。

【実験と解析】 蛍光色素には ATTO647N を, 色素を吸着させた酸化チタンには, 表面 構造がアナターゼ型の微粒子および焼結処理した多孔質膜(厚さ:ca.100 nm), さら に表面構造がルチル型およびブルッカイト型の微粒子を用いた。1 分子計測条件を満 たす極低密度(~0.1 分子/µm²)となるよう酸化チタンへの色素吸着量を調整した。単 一分子分光(SMS)測定では,任意の単一分子に回折限界まで集光したピコ秒パルス レーザー光(波長 634 nm,パルス幅 40 ps, 直線偏光)を照射し続け,蛍光強度・蛍 光寿命・蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。測定はすべて室温・真空(<10⁻² Pa)下で行った。蛍光強度の時間変化の解析では,ICT 過程の寄与により単位時間あ たりに観測される蛍光光子数が著しく減少するため,観測された蛍光強度の時間変化 に対して閾値を設定する方法は大きな不確かさを伴う。そこで,データ中のノイズ由 来ではない有意な強度レベルの変位点を統計的に判定し,人工的なトレース(図1中 の赤線)へと変換した。これに対して適切な閾値を設定し, on-time と off-time を求め た。得られた on-time, off-time に MLE を適用し, モデル関数 (power-law 関数, lognormal 関数など)のパラメーターを決定した。さらに累積度数分布 (CDF) から得ら れる統計量 D を用いた KS 検定を行い、分布を最もよく再現する関数を決定した。

【結果と考察】アナターゼ型 TiO₂の多孔質膜 に吸着させた ATTO 色素 1 分子の蛍光強度の時 間変化の典型例を図 1 に示す。観測したほぼす べての単一分子の蛍光強度の時間変化には、図 1 のような長い off-time を伴う ICT 由来のブリ ンキングが観測された。計 126 個の単一分子に 対して測定した蛍光強度の時間変化を解析し, それらを併せて得た on-time の度数分布, 確率 密度分布 (PDF) および CDF を図 2 に示す。 PDF, CDF ともに両対数プロットでほぼ直線的



図1 単一分子の蛍光強度の時間変化

な分布が得られ、分布がべき乗則関数に従っていることが示唆された。実際、べき乗 則関数(PDF: $P(t) = (m-1/t_{min})(t/t_{min})^{-m}$, CDF: $S(t) = 1-(t/t_{min})^{1-m}$)を仮定して得られた最 適なパラメーター($t_{min} = 0.1$ s, $m_{on} = 2.49$)を用いて、KS 検定を行いp値を求めたと ころ 0.61 と高い値が得られ、べき乗則関数が分布を最も良く再現する関数であるこ とが分かった。なお、最良の t_{min} が 0.1 s となったのは、それよりも短い時間領域に 色素の項間交差の寄与が混在しているためと推測される。on-time は電子注入過程と 関連しており、そのべき乗則分布の発現機構は、色素の周辺に存在する TiO₂ の局在ト ラップ準位への電子移動のエネルギー障壁が指数関数的に分布していると仮定する ことで説明される[1]。当日の発表では、off-time の解析結果とこれまでに検討してき た様々な系に対する結果も含め、ICT の dispersive kinetics の要因について議論する。



図2計126個のATTO647N単一分子のデータを併せて得られた on-time のa) 度数分布(総 イベント数10112), b) 確率密度分布(PDF), c) 累積度数分布(CDF)の両対数プロット

 McNeil, I.J.; Ashford, D.L.; Luo, H.; Fecko, C.J. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 15888.
(a) Wang, Y. M.; Wang X.F.; Lu, H.P. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1479., (b) Wu, X.Y.; Bell, T.D.M.; Teow, E.K.L. Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 7379.
Riley, E.A.; Hess, C.M.; Whitham, P.J.; Reid P.J. J. Chem. Phys. 2012, 136, 184508-1.
Wong, N.Z.; Ogata, A.F.; Wustholz, K.L. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 21075.