

単一分子分光による色素-酸化チタン界面電荷移動ダイナミクスの解明

(立教大院理) ○海野 紹・三井 正明

Elucidation of interfacial charge transfer dynamics between dyes and TiO₂ films using single-molecule spectroscopy.

(Rikkyo Univ.) ○UNNO, Aki; MITSUI, Masaaki

【序】有機色素と金属酸化物半導体間の界面電荷移動 (ICT) は、色素増感太陽電池や光触媒などの性能を決定づける重要な素過程である。その反応性は半導体表面構造や色素吸着形態など様々な因子に依存し、高い不均一性を伴うことがよく知られている。近年、このような ICT 過程における不均一性を理解するため、単一分子蛍光分光 (SMFS) を用いた研究が行われるようになり、ICT に基づく蛍光ブリンキングの on-time, off-time 分布がべき乗則関数に従うことが報告された¹⁾。べき乗則に従う分布の発現機構として、電荷トンネリングモデルや電荷拡散モデルなど様々なモデルが提唱されているが、on-time, off-time 分布を様々な条件下で取得し、それらに対してロバストな統計解析を行った研究例はほとんどなく、実験的な情報が不足しているのが現状である。そこで本研究では、結晶構造の異なる TiO₂ 微粒子 (アナターゼ、ルチル、ブルッカイト) に化学吸着させた Atto 色素の蛍光ブリンキングの on-time, off-time 分布に対して詳細な統計解析と考察を行うことで、ICT 過程に関する新たな知見を得ることに取り組んだ。

【実験】アナターゼ、ルチル、ブルッカイト型 TiO₂ (以下、A-, R-, B-TiO₂) 微粒子の分散溶液に、Atto647N 色素の極低濃度溶液を加えた混合溶液を、カバーガラス上にスピコートして試料基板を作製した。SMFS 測定では直線偏光のピコ秒パルスレーザー (波長 632 nm、繰返し 10 MHz、パルス幅 32 ps) を励起光に用い、蛍光イメージ中の任意の 1 分子に照射し続け、蛍光強度・蛍光スペクトル・蛍光寿命の時間変化を並列測定した。測定はすべて真空中 (< 10⁻² Pa) の室温下で行った。また、確率密度分布の解析においては、Atto 分子の項間交差による影響を考慮することで ICT 過程のみに基づく分布を抽出し、その分布に対してモデル関数によるフィッティングを行った

1) [a] Wang, Y.; H. P. Lu, H. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1479; [b] Wu, X.; Yeow, E. K. L. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7379; [c] Schirra, L. K. et al., *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 124702.
2) Chen, W-C.; Marcus, R. A.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15782.

【結果と考察】 A-TiO₂ 微粒子に吸着した Atto647N 単一分子の蛍光強度の時間変化を Fig.1 に示す。A-, R-, B-TiO₂ 全ての系において Fig.1 のようなスパイク型の短い on-time と数秒以上の長い off-time が主に観測された。ガラス表面上の Atto647N 色素は項間交差に基づく 0.1 ~ 30 ms 程度のタイムスケールの蛍光ブリンキングを示すことから、観測されたブリンキングは、色素と TiO₂ 粒子間の ICT 反応に基づくものと解釈される。Fig.2 に、A-, R-TiO₂ 粒子表面上の Atto647N に対して得られた on-time および

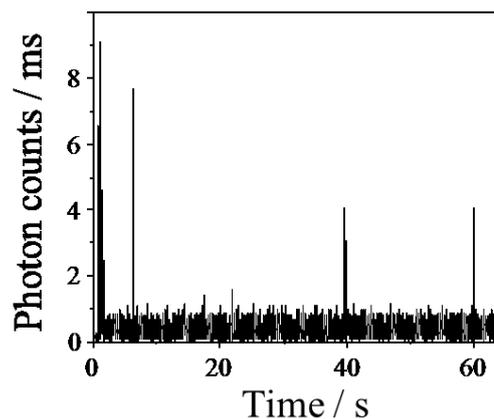


Fig.1 Fluorescence intensity time trace (bin time = 10 ms) of a single Atto647N molecule on an A-TiO₂ particle.

off-time の確率密度分布を示す。全ての分布はべき乗則関数 ($t_{\text{on/off}}^{-m_{\text{on/off}}}$) でよく再現され、得られたべき乗則指数 m の値は on-time のみ表面構造による違いが生じた。焼結した A-TiO₂ 膜や共吸着種を添加した系においても、 m_{off} は作製条件によらずほぼ一定、 m_{on} は作製条件によって値が変動するという類似した結果が得られている³⁾。よって、これらの結果と Chen らの電荷拡散モデルを考慮することにより²⁾、off-time 分布が TiO₂ 中の電子拡散に支配され、その拡散時間の分布は表面構造にほとんど依存していないことが分かった。一方、on-time 分布には表面構造依存性がみられ、 m_{on} の値がより大きい R-TiO₂ の方が A-TiO₂ よりも相対的に電子注入の反応性が高いことが示唆された。

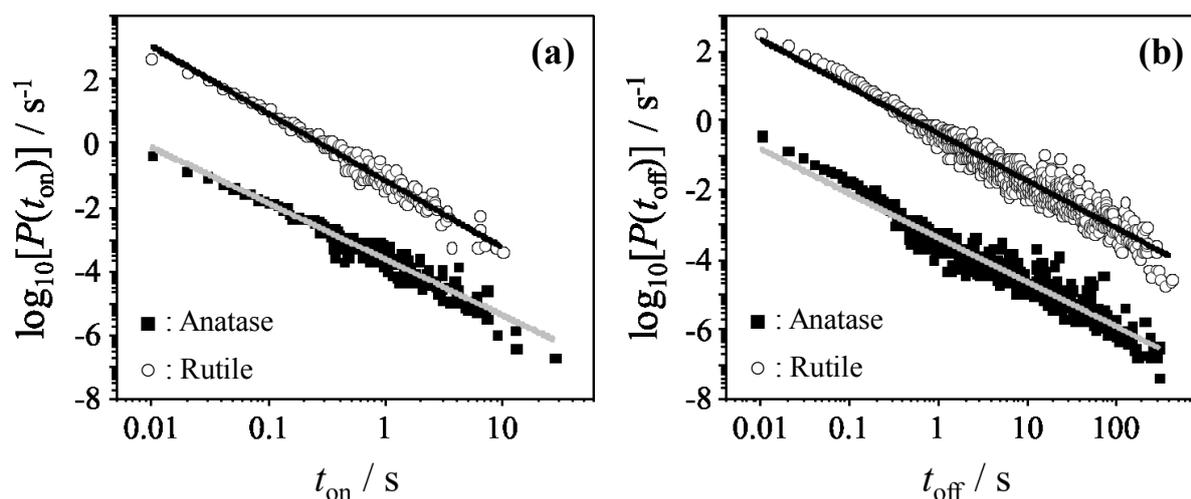


Fig.2 Weighted probability density distributions of (a) on-time and (b) off-time for Atto647N adsorbed on A-TiO₂ (50 molecules) and R-TiO₂ (65 molecules). The solid lines display the least-square fits to power-laws.