

2D13

酸化チタンとジシアノメチレン化合物が作る界面錯体の構造・電子状態・吸収スペクトル再考

(東大先端研¹・東大院工²) ○城野 亮太¹, 近藤 竜也², 中崎 城太郎¹, 瀬川 浩司^{1,2}

Structure, Electronic States and Optical Spectra of the TiO₂ and TCNQ Surface Complex
(The Univ. Tokyo) JONO, Ryota; KONDO, Tatsuya; NAKAZAKI, Jotaro; SEGAWA, Hiroshi

【序】

有機無機ハイブリッド材料の光化学は、太陽電池などの光電変換材料や光電子デバイスの構築に関連する重要な研究課題である。これまで演者らは、酸化チタンとジシアノメチレン化合物は求核付加反応によって界面錯体を形成し、その光照射によって生じる最低励起状態が電荷分離状態となっていることを報告してきた。^{[1],[2]}これまで太陽電池デバイスを意識した拡散反射スペクトルをもとに議論してきたが、強い吸収が密度汎関数計算によって説明できていないことや、吸収の立ち上がりが IPCE スペクトルと一致していないことなど解決すべき問題点が残っていた。本発表では新たに吸収スペクトルを測定し、理論計算との整合性について検討した結果、界面分子構造と吸収スペクトルに大きな相関が有ることがわかったので報告する。

【方法】

Ti 原子を 38 個含む Ti₃₈O₇₂(OH)₈ ナノクラスター **Ti38** の(101)面に、赤外吸収スペクトルから決定した界面錯体構造を再現するように TCNQ 分子を化学吸着させることで **Ti38-O-TCNQ** を作成した。アセトニトリル溶媒環境を IEFPCM 法により構築し、B3LYP/LANL2DZ レベルで構造最適化した。CAM-B3LYP/LANL2DZ レベルで時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による励起状態計算を行った。すべての計算は Gaussian09 を用いて行った。実験は、FTO ガラス基板上に酸化チタンペースト(Solaronix, T/SP)をスクリーン印刷し、500°Cで焼成することで厚さ約 5μm の酸化チタン層を作成した。この酸化チタン基板を TCNQ の濃度を変えたアセトニトリル溶液中に浸漬した後、アセトニトリルで洗浄し、酸化チタン層の上に 3-メトキシプロピオニトリルを滴下してカバーガラスを被せたものを測定用の基板とした。吸収スペクトルは、島津 UV-3600 に積分球を装着し、透過側に試料をおいて測定することにより、光散乱の影響を低減させた。

【結果と考察】

Figure 1 は Ti38-O-TCNQ の最適化構造である。HOMO は TCNQ 部分, LUMO は TiO₂ 部分に局在化しておりこれまでの計算結果と一致した。これまで報告してきたように、TCNQ のジシアノメチレン炭素に対して酸化チタン表面の酸素が求核付加反応するため分子軌道の混成が起こり、HOMO と LUMO の重なりが担保された。

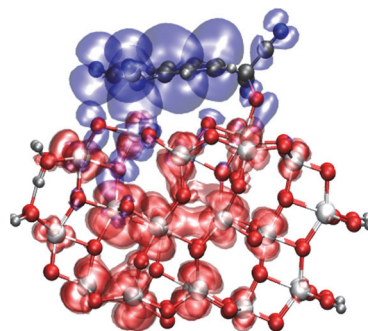


Figure 1 Optimized structure and its HOMO (blue) and LUMO (red) of the **Ti38-O-TCNQ**

一方で、もう一方のジシアノメチレン炭素は、求核付加反応によって酸化チタン表面酸素から電子を引き抜き負に帯電する。本研究で最適化した Ti38-O-TCNQ はこの負に帯電したジシアノメチレン炭素と酸化チタンの距離も短く、HOMO と酸化チタン伝導帯と大きく重なることがわかった。

Figure 2a はこの構造を元に TD-DFT により計算した吸収スペクトルである。HOMO と酸化チタン伝導帯の重なりを反映して、強い吸収スペクトルを再現した。この吸収スペクトルは 450 nm と 300 nm 付近に 2 つのピークを示し、Figure 2b に示した低濃度の TCNQ を用いた実験で観測された 550 nm と 400 nm の吸収に対応すると考えられる。一方で、高濃度の TCNQ を用いた実験では 550 nm のピークが増大し 400 nm のピークは減少した。Ti38-O-TCNQ に TCNQ 分子が物理吸着した構造について TD-DFT で計算した吸収スペクトルは長波長側の吸収が増大することを示しており、TCNQ 分子が積層している可能性を示している。当日は他の吸収の帰属についての考察についても報告する。

【参考文献】

- [1] R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1167–1170 (2011)
 [2] R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18584–18588 (2013).

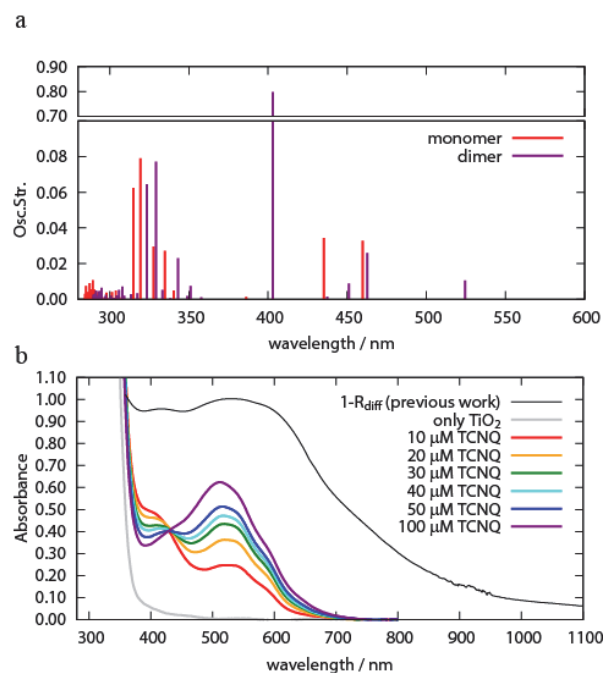


Figure 2
 (a) Calculated absorption spectra of the **Ti38-O-TCNQ** monomer and its dimer structure (b) experimentally observed spectra of TiO₂-TCNQ surface complex