

3E06

CdSe-Au ハイブリッドナノ構造体のフェムト秒状態選択励起による 電子移動ダイナミクス

(関西学院大院・理工) ○奥畑智貴, 片山哲郎, 玉井尚登

Electron Transfer Dynamics in CdSe-Au Hybrid Nanostructures with Femtosecond State Selective Excitation (Kwansei Gakuin Univ.)

○Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

【序】近年、コロイド合成した半導体ナノ粒子(NPs)から外部への電荷抽出に関する研究が盛んに行われてきた。半導体 NPs-アクセプター分子系では、NPs 内における強い電子-正孔相互作用によりマーカスの逆転領域が存在しない高効率電子移動反応が報告されている[1]。また、CdSe ナノプレート(NPLs)- MV^{2+} 系では、 MV^{2+} が吸着する CdSe NPLs の面の違いによって異なる電子移動速度が観測されることが明らかになった[2]。半導体 NPs に金属 NPs を接合したハイブリッドナノ構造体(HNs)においても効率的な電荷分離が見込まれるため、光エネルギー変換材料への応用に期待されている。しかし、半導体-金属 HNs における電子移動過程の詳細な解析は一部の構造体でしか報告されていない。当研究室では、CdSe ナノロッド(NRs)に Au NPs を接合した系において、CdSe NRs のバンド端状態、および高励起状態から Au NPs への電子移動を解析してきた[3]。また、PbS 量子ドット(QDs)-Au HNs における ps スケールの正孔移動と装置応答関数より速い超高速電子移動を解析した[4]。本研究では、CdSe QDs を用いて CdSe QD-Au HNs を合成し、この構造体における電子移動過程を状態選択励起下でフェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて解析したので報告する。

【実験】オレイルアミンを保護剤として CdSe QDs を合成した。合成した CdSe QDs に Au 前駆体溶液を 0.3 mL 滴下して 10 分間反応させたものを CdSe QD-Au HNs A、0.5 mL 滴下して 20 分間反応させたものを CdSe QD-Au HNs B とした。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて構造解析を行った。Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用い、フェムト秒過渡吸収測定を行った。状態選択励起は Ti:Sapphire レーザーの基本波を光パラメトリック増幅器(OPA)に導入し、任意の波長に変換したものを励起光として用いた。

【結果と考察】3次元量子閉じ込め系である CdSe QDs に Au NPs を接合した CdSe QD-Au HNs の TEM 像、および各サンプルの吸収スペクトルを図 1 に示す。CdSe QD-Au HNs B の TEM 像から、粒径(2.0 ± 0.4) nm の Au NPs が CdSe QDs に接合していた。また、CdSe

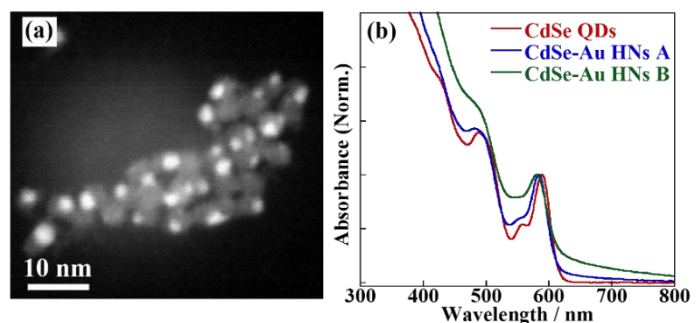


図 1: (a) CdSe QD-Au HN B の TEM 像、および (b) 各サンプルの吸収スペクトル

QD-Au HNs A においては、Au NPs の粒径は (1.2 ± 0.4) nm であった。CdSe QDs の吸収スペクトルには 589 nm にバンド端(1S)吸収が観測されるとともに、2S 吸収(555 nm)と 1P 吸収(495 nm)も明確に観測された。CdSe QD-Au HNs では、Au NPs の粒径が大きいほうが 1S 吸収がわずかに短波長シフトするとともに、吸収ピークのブロードニングが観測された。また、CdSe QD-Au HNs では CdSe QDs 由来のバンド端発光の顕著な消光が観測された。CdSe QDs のエネルギー準位と Au のフェルミ準位の関係より、CdSe QDs から Au NPs への電荷移動が起こっていると考えられる。

励起波長 400 nm における CdSe QDs と CdSe QD-Au HNs の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。各サンプルの過渡吸収スペクトルには 1S 吸収に対応する波長にブリーチピークが観測され、CdSe QD-Au HNs では CdSe QDs より早くブリーチが回復していた。これは CdSe QDs から Au NPs への電子移動に起因すると考えられる。次に、各サンプルの 1S ブリーチピークにおける過渡吸収ダイナミクス、および 1S ブリーチ収率を図 3 に示す。CdSe QD-Au HNs の 1S ブリーチダイナミクスには、電子移動に対応すると考えられる 1 ps 以内の

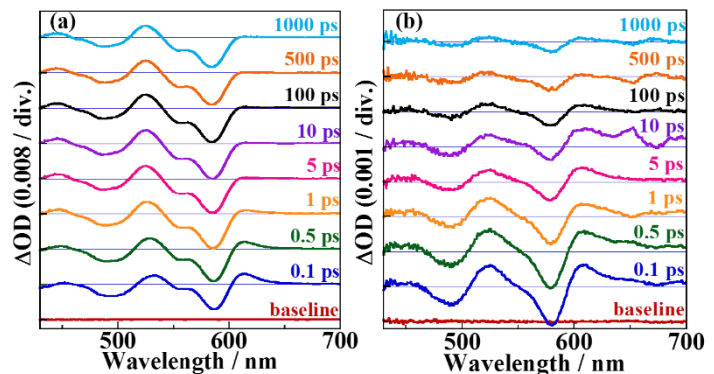


図 2: (a) CdSe QDs、および (b) CdSe QD-Au HNs B の過渡吸収スペクトル (λ_{Ex} : 400 nm)

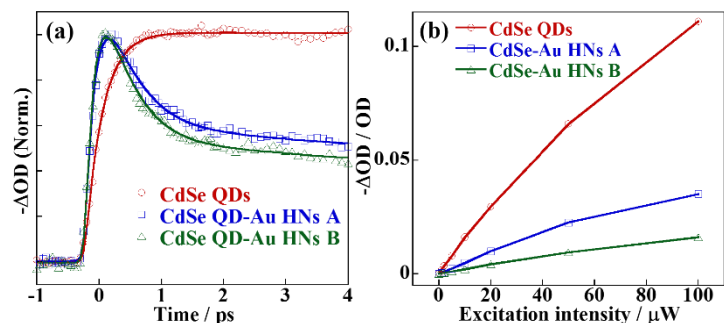


図 3: 励起波長 400 nm での (a) 各サンプルの 1S ブリーチにおける過渡吸収ダイナミクス、および (b) 1S ブリーチの収率

速い緩和成分が観測された。また、CdSe QDs では 1S ブリーチのライズ成分が 290 fs であったのに対し、CdSe QD-Au HNs では 150 fs 程度のライズが観測されるとともに、CdSe QD-Au HNs の 1S ブリーチの収率が低下していた(図 3(b))。これらの結果は、CdSe QDs の高励起状態から Au NPs へのホット電子移動が起こっていることを示唆している。

OPA を用いて 1S 状態を選択励起した場合、1S ブリーチは装置応答関数程度で立ち上がっており、この実験条件においてホット電子が生成していないことが確認された。しかし、CdSe QD-Au HNs の 1S ブリーチの収率は、ホット電子移動が起こらないにもかかわらず、CdSe QDs に比べて低下していた。これは、CdSe QDs のバンド端状態において、装置応答関数(~ 60 fs)よりも十分に早い時定数を持つ超高速電子移動が起こっていることを示唆している。2S 状態、および 1P 状態を選択励起した結果についても解析を行い、ホット電子移動の励起波長依存性を詳細に議論する予定である。

- [1] Zhu et al., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1263.
- [2] Okuhata et al., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, ASAP
- [3] Sagarzazu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2141
- [4] Okuhata et al., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 2113.