

半導体ナノ粒子-メチルビオローゲン系における ホット電子移動ダイナミクス

関西学院大院・理工

○奥畑 智貴, 野中 康平, 片山 哲郎, 王 莉, 玉井 尚登

Dynamics of Hot Electron Transfer in Semiconductor Nanoparticle-Methyl Viologen Systems

○Tomoki Okuhata, Kouhei Nonaka, Tetsuro Katayama, Li Wang, Naoto Tamai
Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University, Japan

【Abstract】 Recently, much attention has been paid for the efficient carrier extraction from colloidal semiconductor nanocrystals. According to the recent work, the novel and efficient electron transfer process, in which the Marcus inverted region does not exist, have been reported in semiconductor quantum dots (QDs)-acceptor molecule complexes. However, most of previous studies focused on the electron transfer from conduction band-edge state of semiconductor nanocrystals. In our previous studies on CdSe nanoplatelets (NPLs)-methyl viologen (MV^{2+}) systems, the hot electron transfer from CdSe NPLs to MV^{2+} did not occur, although the face-dependent electron transfer from the band-edge state of CdSe NPLs was observed. In the present study, we examined the hot electron transfer dynamics from CdSe QDs to MV^{2+} using femtosecond pump-probe spectroscopy with a state-selective excitation technique, and revealed the existence of the hot electron transfer from $1P_e$ state of CdSe QDs to MV^{2+} with ~30% efficiency.

【序】 近年, コロイド合成した半導体ナノ粒子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。半導体ナノ粒子-アクセプター分子系ではナノ粒子内における強い電子-正孔相互作用により, 有機分子系とは異なる高効率電子移動反応が報告されている[1]。しかし, これまでの研究は半導体ナノ粒子のバンド端状態からの電子移動過程に集中しており, 高励起状態からの電子移動(ホット電子移動)過程は未だ明らかになっていない。また, CdSe 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たが, ホット電子移動は観測されなかった[2]。今回, 我々はフェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて CdSe QDs から MV^{2+} への電子移動過程を解析した。また, 状態選択励起を行い, QD- MV^{2+} 系におけるホット電子移動を解析したので報告する。

【実験】 ミリスチン酸を保護剤として CdSe QDs を合成した[3]。合成した QDs のクロロホルム溶液に MV^{2+} を加えることで, CdSe QD- MV^{2+} 系を調製した。また, Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として使い, 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・考察】 合成した CdSe QDs と CdSe QD- MV^{2+} 系の吸収・発光スペクトルを図1に示す。CdSe QDsでは517 nm にバンド端遷移由来の吸収(1S 吸収)が観測されるととも

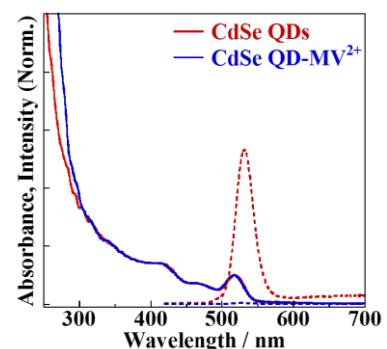


Fig. 1: Absorption (solid) and emission (dashed) spectra of CdSe QDs and CdSe QD- MV^{2+} complexes.

に、2S 吸収(470 nm)と 1P 吸収(410 nm)も明確に観測された。また、530 nm にピークを持つバンド端発光が観測された。これに MV^{2+} を加えることで、CdSe QDs から MV^{2+} への電子移動に起因するバンド端発光の顕著な消光と、短波長側(<300 nm)に MV^{2+} 由来の吸収の増加を観測した。

励起波長 400 nm における CdSe QDs と CdSe QD- MV^{2+} 系の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。どちらの過渡吸収スペクトルにも CdSe QDs のバンド端遷移に対応する波長にブリーチが観測され、CdSe QD- MV^{2+} 系ではバンド端ブリーチの速い減衰が観測された。CdSe QDs と CdSe QD- MV^{2+} 系のバンド端ブリーチダイナミクスと時間の初期におけるブリーチシグナル強度を図 3 に示す。CdSe QD- MV^{2+} 系では、CdSe QDs

のバンド端状態から MV^{2+} への電子移動に由来するバンド端ブリーチの速い減衰(~350 fs)が観測された。また、CdSe QD- MV^{2+} 系におけるバンド端ブリーチのライズ成分は 90 fs 程度であり、CdSe QDs(~130 fs)に比べて速くなっていた(図 3a)。今回用いた CdSe QDs では、励起波長 400 nm におけるバンド端ブリーチのライズ成分は、概ね $1P_e$ 状態からバンド端状態へのホット電子の緩和過程に対応しているため、QD- MV^{2+} 系の速いライズ成分は CdSe QDs の $1P_e$ 状態から MV^{2+} へのホット電子移動の存在を示唆している。ライズ成分の解析結果からホット電子移動の時定数と収率は~300 fs、および~30%と見積もられた。また、CdSe QD- MV^{2+} 系では時間の初期におけるバンド端ブリーチのシグナル強度は CdSe QDs に比べて 30%程度減少していた(図 3b)。これも CdSe QDs から MV^{2+} へのホット電子移動を示唆しており、シグナル強度から見積もられるホット電子移動の収率はライズ成分の解析結果と良い一致を示した。

次に、OPA を用いて CdSe QDs のバンド端状態を選択励起し、過渡吸収測定を行った。この実験条件では、ホット電子は生成しないため、バンド端ブリーチのライズ成分やシグナル強度の変化は観測されなかった。最近の我々の研究では、QDs より量子閉じ込めの次元性の低い CdSe NPL- MV^{2+} 系において、ホット電子移動が起こらないことが明らかになっており[2]、量子閉じ込めの次元性がホット電子移動ダイナミクスに大きく影響することが明らかになった。

【参考文献】

- [1] H. Zhu, Y. Yang, K. Hyeon-Deuk, M. Califano, N. Song, Y. Wang, W. Zhang, O. V. Prezhdo, T. Lian, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1263–1269.
 [2] T. Okuhata, N. Tamai, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 17052–17059.
 [3] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, Y. C. Cao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6712–6715.

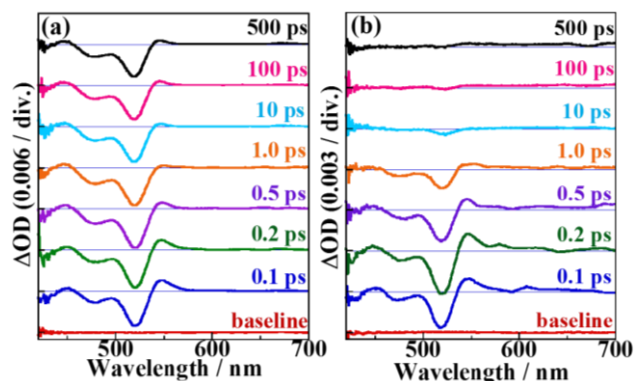


Fig.2: Transient absorption spectra of (a) CdSe QDs and (b) CdSe QD- MV^{2+} complexes (λ_{Ex} : 400 nm).

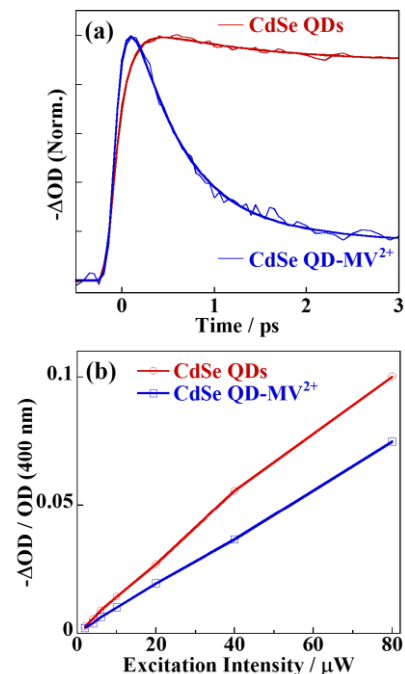


Fig. 3: (a) Transient absorption dynamics and (b) initial signal amplitudes at the band-edge bleach band of CdSe QDs and CdSe QD- MV^{2+} complexes.