

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05398

研究課題名(和文)1分子計測法を駆使したヘテロ界面電荷移動への包括的アプローチ

研究課題名(英文) Systematic investigation of heterogeneous interfacial charge transfer using single-molecule spectroscopy

研究代表者

三井 正明 (Mitsui, Masaaki)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：90333038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：単一分子分光を用いて、光電変換過程の舞台となる界面や膜中における色素の電荷移動ダイナミクスに関する研究を実施した。とりわけ、光誘起電荷移動に基づく蛍光プリンキングのon-timeおよびoff-time分布の光子積算時間性の評価とそれらの分布の最尤推定法(MLE)による最良パラメータ推定とそのKolomogorov-Smirnov(KS)検定を組み合わせたMLE-KS解析によるアプローチを確立し、高分子膜中や金属酸化半導体表面上に置かれた色素分子が示す蛍光プリンキングの解析に適用した。その結果、高分子膜中や酸化チタン半導体界面における色素の光誘起電荷移動ダイナミクスの全容を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Charge transfer dynamics under interfaces and film environments were investigated using single-molecule spectroscopy as follows:
1) Photoblinking of single perylenediimide dyes in a poly(methylmethacrylate) (PMMA) film was investigated. We examined the bin-time dependencies of the cumulative distribution functions (CDF) of the on-time and off-time durations. The dispersive kinetics of on-time were attributed to radical ion pair ISC in PMMA. A simulation study revealed that the off-time CDF included power-law kinetics of charge hopping in the polymer. 2) Using a scanning MLE-KS method for a photoblinking analysis revealed multiple competitive kinetic processes at the interfaces between an Atto647N dye and TiO₂. The injected electron from an excited dye to a trap state in TiO₂ migrates due to trap-to-trap hopping, which follows power law kinetics, while the subsequent charge recombination between the oxidized dye and the injected electron follows log-normal kinetics.

研究分野：物理化学

キーワード：単一分子分光 ヘテロ界面 電荷移動

1. 研究開始当初の背景

無機半導体、有機色素、電荷輸送材料(あるいは電解液)などの複数要素が接合したヘテロ界面における電荷の授受(ヘテロ界面電荷移動)は、多様なエネルギー変換デバイス、とりわけ色素増感太陽電池(DSC)の光電変換におけるキープロセスであり、その分子論的な理解は学術的・実用的側面の両面から重要である。これまでの研究から、ヘテロ界面における励起色素の半導体への電子注入(光酸化)やそれにより生成した色素カチオン(D⁺)の還元(色素再生)および注入電子とD⁺の電荷再結合といった一連の素過程は、数十フェムト秒から秒オーダーに及ぶ広範な時間スケールで起こることが示されており、様々な多接合ナノ構造をもつヘテロ界面は極めて不均一な反応場として広く認識されている。このような不均一な反応系に対しては、アンサンブル平均を排除することが可能な1分子計測による実験的アプローチが有効である。1分子計測では、反応速度定数の統計分布(静的不均一性)や反応速度の時間揺らぎ(動的不均一性)を評価したり、反応速度定数と他のパラメータとの相関を明らかにしたりすることができるといったアンサンブル測定にはない利点がある。よって、1分子計測アプローチは、界面電荷移動に対する新たな分子レベルの知見を与えるものと期待される。

2. 研究の目的

太陽電池をはじめとするエネルギー変換デバイスの光電変換過程に関する研究は、上述したように、従前より試料全体を評価するアンサンブル測定によって行われてきた。本研究では、DSCの光電変換の舞台である高分子膜中や金属酸化物半導体界面に着目し、そのような不均一反応場で起こる吸着色素の光酸化/還元サイクル(光誘起電荷移動)を、1分子計測法を駆使して精査する。これにより、界面電荷移動ダイナミクスにおける不均一性の効果も定量的に評価しながら、界面電荷移動を理解することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 単一分子蛍光分光測定: 試料を固定化したカバーガラス基板上的の任意の単一分子にピコ秒パルスレーザー光を照射し続け、室温・真空条件下にて蛍光強度・蛍光寿命・蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。(2) 蛍光プリンキング解析: 観測された蛍光強度の時間変化に対して強度レベル変化解析とヒストグラム法を適用して on-time および off-time を抽出し、それらの累積度数分布(C_{data})を求めた。べき乗則関数、対数正規関数、ワイブル関数など複数のモデル関数を仮定し、最尤推定(MLE)法からそれらのベストパラメータを決定して各関数の最適な累積分布関数(C_{fit})を求めた。得られたC_{data}とC_{fit}に対してKolmogorov-Smirnov(KS)検定を行い、各最適関数の有意水準(p

値)を求めた。このようなMLE-KS検定を実行する範囲($t_{\min} \leq t \leq t_{\max}$)を走査し、ある1つのモデル関数で再現される時間領域を特定した。

4. 研究成果

(1) 高分子膜中における色素の光誘起電荷移動: ペリレンジイミド(PDI)誘導体は非常に優れた吸収・発光特性と高い光安定性を持つため、単一分子分光の研究において頻繁に活用されている蛍光プローブである。この蛍光色素を用いた蛍光プリンキングの研究がこれまでに多数行われ、光誘起電荷移動に基づく蛍光プリンキングの on-time および off-time 分布がべき乗則に従うことが報告されてきた。本研究では、ポリメチルメタクリレート(PMMA)高分子薄膜中におけるPDI誘導体(図1)の蛍光プリンキングを通じて、PDI-PMMA間の光誘起電荷移動に関する研究を行った。

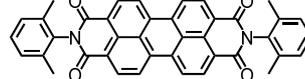


図1 PDI誘導体の構造

図2に68個の単一分子測定から得た on-time、off-time の補完累積分布関数(1-CDF)の光子積算時間依存性を示す。どちらの分布も積算時間によって形状が大きく変化していることが分かる。積算時間80 μsで得られた個々の単一分子の分布はすべて単一指関数で再現され、それらの時定数からこの積算時間における分布(off-time 分布では $t_{\text{off}} < 2$ ms の領域)はPDI分子内の項間交差(ISC)過程に帰属される。積算時間を長くしていくと分布の形状は徐々に変化していき、積算時間が1 msを超えるとそれ以降は分布形状がほとんど変化しなくなった。これは積算時間の増大とともに分布へのISC過程の寄与が減少し、代わりにPDI-PMMA間の電荷移動過程の寄与が増大していくためと解釈できる。そこでISCの寄与がほぼ完全に無視できる積算時間の分布に対してMLE-KS解析を行ったところ、on-time、off-time 分布ともにべき乗則関数ではまったく再現されず、on-time 分布はWeibull関数、off-time 分布は対数正規(log-normal)関数で最も良く再現されることが分かった。

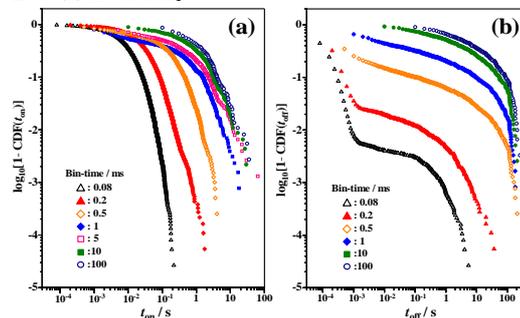


図2 68個の単一分子データから得られた(a) on-time と(b) off-time の補完累積分布関数(1-CDF)の光子積算時間依存性

本研究から初めて明らかになった真の on-time、off-time 分布をもとに、新たに構築したこの系の励起状態過程のスキームと on、off 状態の帰属をまとめたものを図 3 に示す。PDI の T-T 吸収帯のエネルギーと Rehm-Weller 式に基づく考察から、この系の電荷分離 (CS) 過程は S_1 および T_1 状態からは起こり得ず、 T_1 状態からの T-T 吸収によって生成する高励起三重項 (T_n) 状態から起こっていると推定される。このとき三重項電荷分離 (3CS) 状態が生成し、この状態は電荷再結合 (CR) を起こして再び T_1 状態へ戻るか、あるいは ISC を起こして一重項電荷分離 (1CS) 状態となる。今回、この 1CS 状態が長い off-time を与える off 状態に帰属した。この 1CS 状態からの CR 過程によって PDI の S_0 状態が再生する (すなわち、再び on 状態に戻る) よって、on-time の Weibull 分布は $^3CS \rightarrow ^1CS$ ISC 過程、off-time の対数正規分布は $^1CS \rightarrow S_0$ CR 過程のキネティクスを反映していると考えられる。on-time の Weibull 分布は短い on-time イベント優位に観測されていることを意味する。これは RIP-ISC 過程が、dispersive な $^3CS \rightarrow T_1$ CR 過程と競合しているため、遅いイベント (長い on-time) が観測されにくくなるためと推測される。一方、off-time の対数正規分布は、電子移動におけるエネルギー障壁のガウス分布を仮定する Albery モデルによって説明できる。個々の単一分子の off-time 分布も同様に対数正規関数で再現されたことから、CR 過程におけるエネルギー障壁のガウス分布は、主に色素の周辺環境 (高分子鎖) の熱揺らぎによって生じていると考えられる。

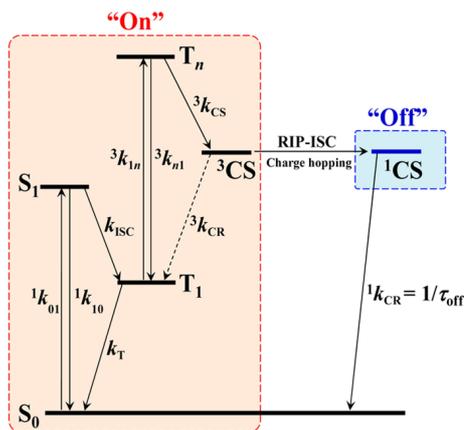


図 3 PDI-PMMA 系の励起状態スキーム

(2) TiO_2 界面における光誘起電荷移動：酸化チタン (TiO_2) 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) は、色素増感太陽電池や色素増感光触媒の光エネルギー変換のキーププロセスである。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 “dispersive kinetics” を示すことが知られているが、その起源については未だ議論が続いて

いる。近年、このような色素-半導体系の界面電荷移動 (ICT) における不均一性を、蛍光プリンキングを通じて解明する試みが行われ、on-time, off-time 分布がべき乗則関数に従うことが報告されている。本研究では、表面構造や形態の異なる様々な TiO_2 上に吸着させた ATTO647N 色素の ICT に基づく on-time, off-time 分布が、どのようなモデル関数で最もよく再現されるかを精査し、その結果に基づいて ICT の dispersive kinetics の起源について考察を行った。

色素-半導体系では ICT 過程により蛍光が顕著に消光されるため、光子積算時間を幅広く変化させ、分布の変化を調べることは困難になる。そこで、MLE-KS 検定を行う範囲 ($t_{min} \leq t \leq t_{max}$) を走査することで、ある 1 つのモデル関数で再現される範囲を特定した。図 4 にアナターゼ型 TiO_2 微粒子上に吸着させた 30 個の単一分子測定 (bin-time = 10 ms) から得られた on-time, off-time 分布を示す。MLE-KS 解析の結果、図 4 に示すように on-time 分布はべき乗則関数、off-time 分布は対数正規関数で再現されることが分かった。 t_{min} が bin-time と一致しないのは、短い時間領域に色素の ISC の寄与が混在するためであり、解析範囲を走査することの有効性を示している。

TiO_2 の伝導帯よりも低エネルギー領域には酸素欠陥に基づく電荷トラップ準位が存在する。色素からトラップ準位へ電子移動が起こるとき、電子移動のエネルギー障壁は指数関数的に分布していると仮定できる。このような場合、電子移動速度の分布がべき乗則に従うことが示されており、電子注入過程に関わる on-time がべき乗則分布となった今回の結果とよく対応する。一方、off-time はべき乗則分布であると長らく認識され、その起源は CR 速度の不均一性あるいは半導体中におけるランダムな電子拡散によって説明されてきた。しかしながら、1 つのモデル関数によって off-time 分布全体を再現することはできず、短い off-time の領域はべき乗則関数、長い off-time 領域は対数正規関数で再現されることが明らかとなった。このことは異なる

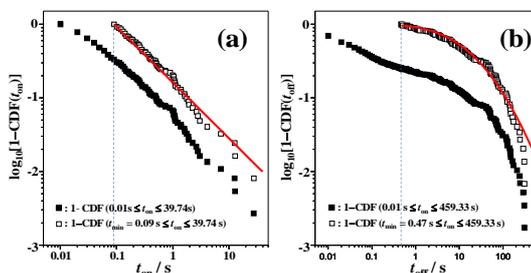


図 4 積算時間 10 ms で得られた (a) on-time と (b) off-time の補完累積分布関数 (■) と最適フィットが得られたときの補完累積分布関数 (□) およびそのフィット曲線 ($t_{min} = 0.09$ s)

平均値をもつ多数の対数正規分布データに対して、べき乗則分布の重みを付けて分布を構築するシミュレーションを行うことによっても示された。TiO₂ 中の電子拡散係数は 10⁻⁵~10⁻⁴ cm²/s であり、観測された off-time の時間領域において、電子は 0.1~100 μm 程度拡散できるはずである。実際、電子の拡散距離が増大すると予想される TiO₂ 焼結膜の場合では、対数正規関数で分布が再現される領域が減少し、べき乗則のような直線的な分布を示す領域が生じることが確認された。これまで電子拡散過程と CR 過程のどちらか一方だけを考慮した理論モデルで実験結果の解釈が行われてきたが、本結果は電子拡散と CR を運動させたモデルによって実験結果を解釈する必要性を示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

三井正明、研究室紹介「立教大学理学部化学科 光物理化学研究室(三井研究室)」、オレオサイエンス 第18巻第2号 29、30 (2018) 査読有

M. Akutsu, K. Koyasu, J. Atobe, K. Miyajima, M. Mitsui, H. Tsunoyama, A. Nakajima, “Geometric and Electronic Properties of Si-atom Doped Al Clusters: Robustness of Binary Superatoms Against Charging”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 20401–20411 (2017). 査読有

C. Harthcock, J. Zhang, W. Kong, M. Mitsui, Y. Ohshima, “Electronic Spectra and Excited-State Dynamics of Acridine and Its Hydrated Clusters”, *J. Chem. Phys.* 146, 134311 (2017). 査読有

M. Mitsui, A. Unno, K. Mori, “Methodology for Discriminating Between Competitive Photophysical Processes in Photoblinking: Application to the Fluorescence Blinking of Single Dye Molecules Adsorbed on TiO₂”, *Chem. Lett.* 46, 866–869 (2017). 査読有

M. Mitsui, H. Fukui, R. Takahashi, Y. Takakura, T. Mizukami, “Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy of Perylene Diimide Dyes in a γ -Cyclodextrin Film: Manifestation of Photoinduced H-Atom Transfer via Higher Triplet (n,π^*) Excited States”, *J. Phys. Chem. A* 121, 1577–1586 (2017). 査読有

M. Mitsui, K. Higashi, Y. Hirumi, K. Kobayashi, “Effects of Supramolecular Encapsulation on Photophysics and Photostability of a 9,10-Bis(arylethynyl) anthracene-Based Chromophore Revealed by Single-Molecule Fluorescence Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A* 120, 8317–8325 (2016).

査読有

Y. Takaki, Y. R. Ozawa, T. Kajitani, T. Fukushima, M. Mitsui, K. Kobayashi, “Synthesis and Self-assembly of Cyclic 2,7-Anthrylene Ethynylene 1,3-Phenylene Ethynylene Trimer with a Planar Conformation”, *Chem. Eur. J.* 22, 16760–16764 (2016). 査読有

M. Mitsui, A. Unno, S. Azechi, “Understanding Photoinduced Charge Transfer Dynamics of Single Perylenediimide Dyes in a Polymer Matrix by Bin-time Dependence of Their Fluorescence Blinking Statistics”, *J. Phys. Chem. C* 120, 15070–15081 (2016). 査読有

M. Mitsui, Y. Kawano, K. Mori, N. Wakabayashi, “Correlations Between Photovoltaic Characteristics, Adsorption Number, and Regeneration Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells Revealed by Scanning Photocurrent Microscopy”, *Langmuir* 31, 7158–7165 (2015). 査読有

[学会発表](計31件)

山中詩織、三井正明、“CsPbI₃ ナノ結晶の単一粒子および凝集体の発光挙動”、ナノ学会第15回大会、2017年5月10日~12日、北海道立道民活動センターかでの(札幌市)

中込湧士郎、井上翔太、小林健二、三井正明、“D- π -A 構造を有するスターバースト色素を用いた色素増感太陽電池”、2017年光化学討論会、2017年9月4日~6日、東北大学青葉山キャンパス(仙台市)

水上俊成、井上翔太、小林健二、三井正明、“D- π -A- π -D 型四重極子色素の単一分子分光：発光特性に対する環境とコンフォメーションの影響”、2017年光化学討論会、2017年9月4日~6日、東北大学青葉山キャンパス(仙台市)

斎藤祐太、三井正明、“有機無機ペロブスカイト太陽電池の光電流-発光顕微計測”、2017年光化学討論会、2017年9月4日~6日、東北大学青葉山キャンパス(仙台市)

高橋遼、小林令奈、森京介、三井正明、“MK-2 色素を用いた色素増感太陽電池のレーザー走査光電流-発光顕微計測”、2017年光化学討論会、2017年9月4日~6日、東北大学青葉山キャンパス(仙台市)

水上俊成、井上翔太、小林健二、三井正明、“単一分子分光による D- π -A- π -D 四重極子色素の発光特性に対する環境効果の解明”、第11回分子科学討論会、2017年9月15日~18日、東北大学川内北キャンパス(仙台市)

山中詩織、新堀佳紀、三井正明、“CsPbI₃ ナノ結晶凝集体の発光ブリッキングと光子アンチバンチング挙動”、第11回分子科学討論会、2017年9月15日~18日、東北大学川内北キャンパス(仙台市)

三井正明、水上俊成、井上翔太、小林健二、“1分子計測による多重極子色素の固体環境下での発光挙動の解明”、第36回固体・表面光化学討論会、2017年11月21、22日、滋賀県立大学(彦根市)

中込湧士郎、井上翔太、小林健二、三井正明、“(D- π)₅-Ph-A型色素を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価”、2016年光化学討論会、2016年9月6日~8日、東京大学駒場第一キャンパス(目黒区)

高倉泰、藤原寛、小林健二、三井正明、“一分子蛍光イメージングによる枝分かれ多重極子色素の発光サイトの可視化”、2016年光化学討論会、2016年9月6日~8日、東京大学駒場第一キャンパス(目黒区)

齋藤祐太、三井正明、“レーザー走査顕微分光によるCH₃NH₃PbI₃ペロブスカイト層における電荷キャリアダイナミクスの解明”、2016年光化学討論会、2016年9月6日~8日、東京大学駒場第一キャンパス(目黒区)

森京介、三井正明、“レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の吸着色素数および光電変換過程の空間分解分析”、2016年光化学討論会、2016年9月6日~8日、東京大学駒場第一キャンパス(目黒区)

水上俊成、高倉泰、井上翔太、小林健二、三井正明、“アンサンブル分光と単一分子分光によるD- π -A- π -D四重極子色素の発光挙動に対する固体環境効果の解明”、第10回分子科学討論会、2016年9月13日~15日、神戸ファッションマート(神戸市)

高倉泰、高橋良弥、三井正明、“固体膜中におけるペリレンジイミド誘導体1分子の励起状態ダイナミクス:MLE-KS検定を用いた蛍光プリンキングの統計解析”、第10回分子科学討論会、2016年9月13日~15日、神戸ファッションマート(神戸市)

森京介、三井正明、“レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の不均一性の解明”、第10回分子科学討論会、2016年9月13日~15日、神戸ファッションマート(神戸市)

中込湧士郎、井上翔太、小林健二、三井正明、“新規な(D- π)₅-Ph-A型色素を用いた色素増感太陽電池の作製と特性評価”、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月14日~16日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

齋藤祐太、三井正明、“CH₃NH₃PbI₃ペロブスカイト層の高空間分解能発光イメージング”、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月14日~16日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

森京介、三井正明、“レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の不均一性の解明”、第6回CSJ化学フェスタ2016、2016年11月14

日~16日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

三井正明、森京介、“光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の不均一性の解明”、第35回固体・表面光化学討論会、2016年11月21、22日室蘭工業大学(室蘭市)

水上俊成、高倉泰、井上翔太、小林健二、三井正明、“D- π -A- π -D四重極子色素の単一分子分光:発光特性に対する固体環境効果”、第35回固体・表面光化学討論会、室蘭工業大学(室蘭市)、2016年11月21、22日(優秀ポスター賞受賞)

⑲ 齋藤祐太、三井正明、“CH₃NH₃PbI₃を基盤としたヘテロ層構造の発光顕微分光”、第35回固体・表面光化学討論会、2016年11月21、22日、室蘭工業大学(室蘭市)(優秀ポスター賞受賞)

⑳ 中込湧士郎、井上翔太、小林健二、三井正明、“(D- π)₅-Ph-A構造を有する新規増感色素を用いた色素増感太陽電池”、第35回固体・表面光化学討論会、2016年11月21、22日、室蘭工業大学(室蘭市)

㉑ “Laser Microscopy Approach to Reveal Heterogeneous Photovoltaic Characteristics and Photoconversion Kinetics in Dye-sensitized Solar Cells” M. Mitsui, K. Mori, N. Wakabayashi, Y. Kawano, *EMN Meeting on Photovoltaics 2016*, January 18-21, Hong Kong, China (Invited talk)

㉒ 廣口瑛一、井上翔太、小林健二、三井正明、“(D- π)₅-A-COOH構造を有する π 電子系有機色素を用いた色素増感太陽電池の創製と特性評価”、第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月13日~15日、タワーホール船堀

㉓ 森京介、三井正明、“単一粒子顕微分光による有機金属ハライドペロブスカイトナノ粒子の光物性の解明”、第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月13日~15日、タワーホール船堀

㉔ 海野紹、三井正明、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”、第9回分子科学討論会2015、2015年9月16日~19日、東京工業大学大岡山キャンパス

㉕ 三井正明、海野紹、“有機色素-酸化チタン界面電荷移動の単一分子分光”、第9回分子科学討論会2015、2015年9月16日~19日、東京工業大学大岡山キャンパス

㉖ 高倉泰、藤原寛、小林健二、三井正明、“アジマス・ラジアル偏光を用いた枝分かれ多重極子発色団の発光サイトスイッチング挙動の解明”、第9回分子科学討論会2015、2015年9月16日~19日、東京工業大学大岡山キャンパス

㉗ 廣口瑛一、井上翔太、小林健二、三井正明、“スターバースト型(D- π)₅-A-COOH色素を用いた色素増感太陽電池の創製と特性評価”、2015年光化学討論会、2015年

9月9日～11日、大阪市立大学 杉本キャンパス

③⑩ 高倉 泰、藤原 寛、小林 健二、三井正明、
“枝分かれ多重極子発色団の単一分子蛍光
分光”、2015年光化学討論会、2015年9月
9日～11日、大阪市立大学 杉本キャン
パス

③⑪ 森 京介、三井 正明、“有機金属ハライド
ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子蛍光
顕微分光”、2015年光化学討論会、2015年
9月9日～11日、大阪市立大学 杉本キャン
パス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.rikkyo.ac.jp/web/MITSUI/Lab.HP/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三井 正明 (MITSUI, Masaaki)

立教大学・理学部・教授

研究者番号：90333038