

## フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した TiO<sub>2</sub>粉末での 超高速キャリア動力学の励起波長依存性

(東京大院・理<sup>1</sup>, 学習院大・理<sup>2</sup>) ○南 哲<sup>1</sup>, 高屋 智久<sup>1</sup>, 岩田 耕一<sup>2</sup>, 濱口 宏夫<sup>1</sup>

【序】二酸化チタンは光を照射することで触媒となる「光触媒」の中でも最も実用化されている物質である。光触媒では、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光の照射により価電子帯にあった電子が伝導帯に励起されると、価電子帯に空孔が、伝導帯に電子が生成され、それらのキャリアが酸化還元反応を起こす。物理化学の観点から光励起されたキャリアの動的挙動を明らかにする事は、触媒活性のメカニズムを明らかにする上で重要である。生成されたキャリアがどのような経路をたどり酸化還元反応を起こすのかは明らかにされていない。酸化チタンのような粉末に対しては、可視光領域の光を散乱してしまうため透過法による分光測定は困難であるが、透過率が高い近赤外光を用いれば透過光による測定が可能である。本研究では、キャリアの超高速ダイナミクスを知るため、当研究室で開発したフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計を用いて二酸化チタンの光励起ダイナミクスを追跡することを試みた。

【実験・装置】本研究の測定に用いたフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計のブロック図を図1に示した。まずモード同期 Ti:sapphire 発振器からの出力を Ti:sapphire 再生増幅器で増幅した (1 kHz, 800 nm)。増幅器の出力をビームスプリッタで二つに分けた後、一方を光パラメトリック増幅器 (OPA) に通し波長変換した 350 nm, 370 nm, あるいは 400 nm の光をポンプ光として用いた。もう一方の光はサファイア板に集光し、白色光 (900-1500 nm) を得た。その後白色光を二つに分け、一方を参照光として用いた。もう一方は、プローブ光として、光学遅延ステージを通した後に試料に集光した。分光器と検出器を一組ずつ用いた。試料を通ったプローブ光強度を測ると同時に参照光の強度も測る事で、白色光の揺らぎを補正し測定誤差を小さくした。二酸化チタンの試料としては P25 の粉末を CaF<sub>2</sub> 板上に担持したものをを用いた。

【結果・考察】図2に 10 ps 後の過渡吸収スペクトルを示した。近赤外領域に亘る幅広い吸収バンドは光励起された電子による吸収に帰属されている。

図3は過渡吸収が大きい 950 nm における吸光度変化を表したものである。最小二乗

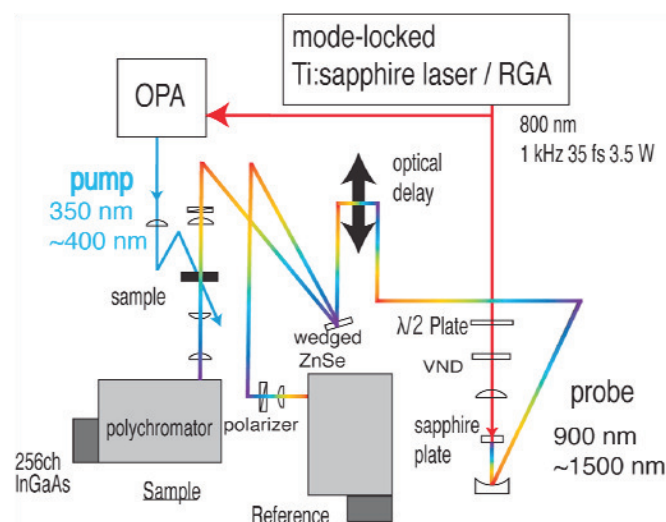


図1 装置のブロック図

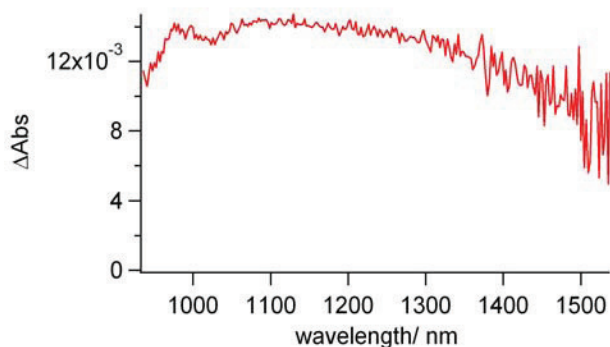


図2 10 ps 後の過渡吸収スペクトル

解析の結果、減衰の時定数は  $\tau=0.11 \pm 0.03$  ps であった。この速い減衰過程は、時定数  $\tau=0.16$  ps と報告されている励起電子のトラップ過程と考えられる過程である。<sup>[1]</sup> 図 4 に 350 nm, 370 nm, 400 nm の 3 波長で励起した際のプローブ波長 950 nm, 1200 nm, 1400 nm における 1 ps 以内の吸光度変化の時間依存性をそれぞれ示した。400 nm 励起の際には 950 nm と 1200 nm において、顕著な速い減衰過程を観測した。370 nm および 350 nm 励起の際には、950 nm では速い減衰過程が観測されなかったが、1200 nm と 1400 nm では観測された。今後 300 ps までの吸光度変化を測定していく予定である。

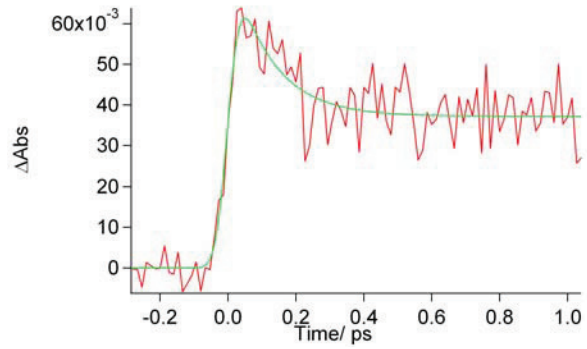


図 3 950 nm での吸収強度の時間依存性

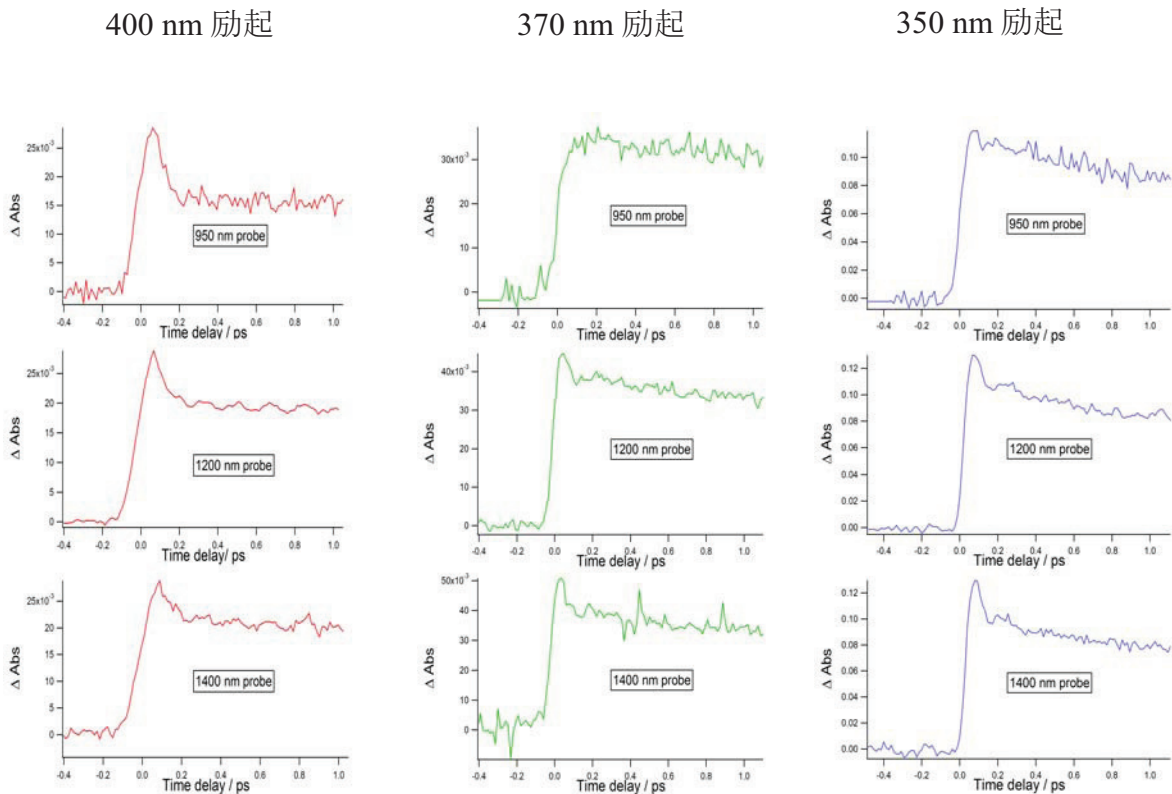


図 4 励起波長 400 nm, 370 nm, および 350 nm におけるプローブ光 950 nm, 1200 nm, および 1400 nm での吸光度変化の時間依存性

文献[1] K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 20233 (2004)