

4P078

## TiO<sub>2</sub> および Pt/TiO<sub>2</sub> の弱励起により生成する電荷担体の サブ 100 フェムト秒ダイナミクス

(東大院・理\*, 学習院大・理\*\*) ○高屋智久\*, 濱口宏夫\*, 岩田耕一\*\*

【序】二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は光触媒としての機能をもち、紫外光の照射により吸着分子を還元または酸化する。また、光触媒反応の収率は助触媒とよばれる物質の担持によって大きく影響される。その機構を明らかにするには、光によって生成する電荷担体 (電子、ホール) の動力学を追跡することが最も直接的な方法である。

われわれはフェムト秒時間分解近赤外分光を用いて、TiO<sub>2</sub> および白金助触媒を担持した TiO<sub>2</sub> (Pt/TiO<sub>2</sub>) 中に光生成した電荷担体の観測を行ってきた。その結果、両者の明らかな相違点として、Pt/TiO<sub>2</sub> では時定数 2 ps の減衰成分が TiO<sub>2</sub> で観測される減衰成分に加えて現れることを見出した。そこで、この成分を TiO<sub>2</sub> から Pt への電子の移動過程に帰属した。

しかしながら、装置の時間分解能の限界により、光励起から 200 fs 以内における電荷担体のダイナミクスを観測することはできていない。また、励起光の強度を弱めて電荷担体の密度を低下させたとき、電子の Pt への移動過程がどのような影響を受けるかは未解明である。そこで、本研究では TiO<sub>2</sub> および Pt/TiO<sub>2</sub> を弱励起することによる電荷担体の動力学を、サブ 100 fs の時間分解能で観測した。

【実験】ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒時間分解過渡吸収測定を行った。光源にはキャビティダンプ型モード同期チタンサファイア発振器 (Kapteyn-Murnane Laboratories, Cascade, パルス幅 20 fs, 出力 60 mW, 繰り返し周波数 2 MHz) を用いた。出力の約 80 % を BBO 結晶 (0.1 mm) に集光して第二高調波に変換し、励起光として試料に集光し照射した。また、残る約 20 % を十分に減光し、プローブ光として試料に集光した。試料を透過したプローブ光を PIN フォトダイオードで検出し、ロックイン増幅器 (エヌエフ回路設計ブロック, LI5640) を用いて過渡吸収のロックイン検出を行った。

試料として、光触媒に用いられる二酸化チタン微粒子 (Degussa P-25、平均 1 次粒径 20 nm) を CaF<sub>2</sub> 板上に展開して用いた。また、これに 1 wt% の Pt を担持させた試料を作製した。試料の平均厚さは 10 μm と見積もられた。

【結果と考察】波長 800 nm における TiO<sub>2</sub> および Pt/TiO<sub>2</sub> の過渡吸収を、遅延時間 -0.5 ps から 10 ps まで測定した。結果を図に示す。

<TiO<sub>2</sub>> TiO<sub>2</sub> の過渡吸収信号は遅延時間とともに減少し、その曲線は単一の指数関数でよく近似できた。減衰の時定数は最小二乗解析の結果から  $230 \pm 10$  ps と見積もられた。この値は、波長 950 nm で観測される、電子による吸収の減衰の時定数[1]とよく一致した。また、電子の吸収は波長 950 nm より短波長にわたって広がっている

ことが、以前に報告した過渡吸収スペクトル[1]から示唆されている。以上のことから、本実験で得られた吸収減衰曲線を光生成した電子によるものと帰属した。

励起光の密度を  $22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  から  $480 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  まで変化させ、過渡吸収の減衰曲線を記録した。試料の体積充填率を 50 % とすると、励起光密度が約  $60 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  のとき、1 個の粒子に照射される励起光の平均光子数が 1 となる。本研究では 1 粒子あたりの平均励起光子数を 0.4 から 8 まで変化させたことになるが、過渡吸収の減衰はすべて同一の時定数で説明された。したがって、本実験で観測された信号の減衰は電子の 1 次反応、すなわち電子のトラップ過程あるいは電子-ホール対のジェミネート再結合過程によるものであることが示唆された。また、生成した電子-ホール対どうしの衝突による消滅や拡散した電子とホールとの 2 次反動的な再結合過程は無視できると考えられる。

<Pt/TiO<sub>2</sub>> Pt/TiO<sub>2</sub> の過渡吸収の減衰は、TiO<sub>2</sub> の結果と大きく異なっていた (図)。Pt/TiO<sub>2</sub> の信号は立ち上がった後 TiO<sub>2</sub> に比べて速やかに減衰した。さらに、TiO<sub>2</sub> では見られなかった第二の減衰成分が遅延時間 0.2 ps から 2 ps にかけて観測された。これらの減衰成分を 2 つの指数関数を用いて最小二乗解析した結果、減衰の時定数は  $50 \pm 2 \text{ fs}$  および  $470 \pm 30 \text{ fs}$  と見積もられた。したがって、TiO<sub>2</sub> における電子のトラップ過程 (時定数 230 fs) とは一致しなかった。このことから、Pt の担持によって電子の TiO<sub>2</sub> 内部へのトラップ過程が影響を受け、あるいは阻害されていることが示唆された。

Pt/TiO<sub>2</sub> についても励起光の密度を  $22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  から  $480 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  まで変化させて測定を行ったが、2 つの減衰成分はそれぞれ同一の時定数で解析できた。すなわち、2 つの減衰成分はともに電子の 1 次反応過程であることが分かった。現時点では、これらの減衰成分が電子のどのような過程に帰属されるかは明らかにできていない。また、以前に観測された 2 ps の成分は、本研究では観測されなかった。以上の結果は、光生成した電荷担体の密度が大きくなると Pt への電子の移動ダイナミクスが変化する可能性を示している。

#### 【参考文献】

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

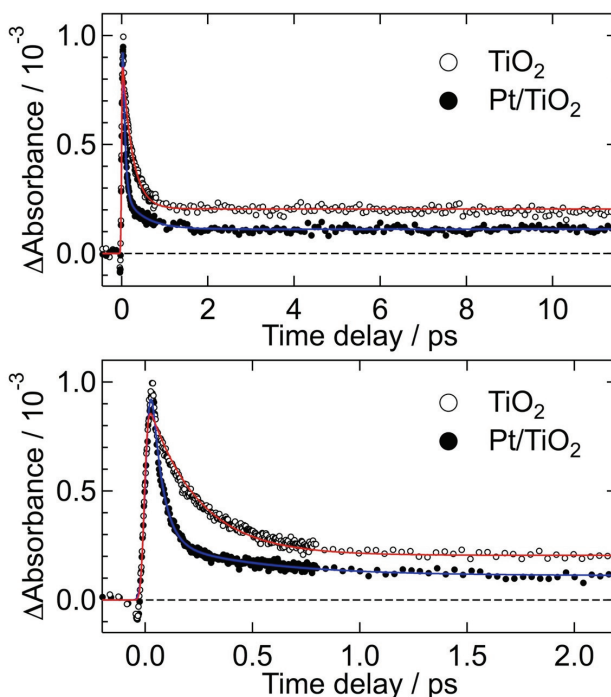


図 TiO<sub>2</sub> および Pt/TiO<sub>2</sub> の波長 800 nm における過渡吸収減衰曲線。励起光密度は  $480 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。