

## 4C10 近赤外分光法を用いた粉末試料のフェムト秒時間分解直接吸収測定 —TiO<sub>2</sub> および Pt/TiO<sub>2</sub> における電荷担体の動力学

(東大院理<sup>1</sup>・北大触媒セ<sup>2</sup>・広大院理<sup>3</sup>・神戸大理<sup>4</sup>)

○岩田耕一<sup>1</sup>, 高屋智久<sup>1</sup>, 濱口宏夫<sup>1</sup>, 山方 啓<sup>2</sup>, 石橋孝章<sup>3</sup>, 大西 洋<sup>4</sup>

**【序】** 二酸化チタンの微粒子に光を照射すると、内部で電子-正孔対が生成する。直径数十ナノメートルの微粒子中での電子-正孔対の生成とその後の両者の動力学を知ることは、興味深い研究課題である。また、これらの電荷担体が再結合せずに粒子表面に移動すると、他の分子を還元あるいは酸化する。電荷担体の動力学を明らかにすることは、その後続く一連の光触媒反応を解明する上での出発点を明確にするという意味を持つ。

二酸化チタン微粒子中での電荷担体の動力学を調べるための方法として、可視光や中赤外光を利用した時間分解分光法が有効に用いられてきた。しかし、粉体の試料では光散乱が強いために、可視域のプローブ光を用いた直接吸収測定は困難である。粉体の試料の時間分解測定を行う場合は、拡散反射法を用いることになる。ただし、拡散反射法を用いると試料での光の多重散乱による時間分解能の低下が避けられない。プローブ光として中赤外光を利用すると、透過法による分光測定が可能になる。しかし、中赤外光を用いた時間分解測定では、200 cm<sup>-1</sup>よりも広いスペクトル領域を持つ白色光を得ることや、マルチチャンネル検出器を利用することは、容易ではない。

われわれは、0.9 から 1.5 μm の波長領域で、粉体の二酸化チタン微粒子の時間分解近赤外分光測定を行った。近赤外のプローブ光を利用することで、直接吸収測定によるフェムト秒の時間分解能と 4000 cm<sup>-1</sup>以上に及ぶスペクトル領域を兼備した測定を実現した。

**【実験】** 時間分解スペクトルは、ポンプ-プローブ法を用いて測定した。ポンプ光には、チタンサファイア再生増幅器の 2 倍波 (390 nm, 1 kHz, 2.5 から 10 mW) を用いた。プローブ光には、自己位相変調で発生させた白色光の近赤外部を用いた。試料を透過した後のプローブ光を分光器で波長分散させ、InGaAs アレイ検出器 (256 チャンネル) で検出した。光カー効果の測定結果を基に群速度分散の補正をした。測定用の試料には、TIO-4 (触媒学会参照触媒, 粒径約 20 nm) を CaF<sub>2</sub> 基板上に担持したものを用いた。

**【時間分解近赤外スペクトル】** プローブ光に近赤外光を用いることで、透過法による時間分解スペクトルを測定することができた。結果を図 1 に示す。波長 900 から 1500 nm の測定領域全体で、試料の光励起に伴う吸収帯を観測した。定常的に電荷を注入した実験の結果などに基づいて、観測された信号は主として電子によるも

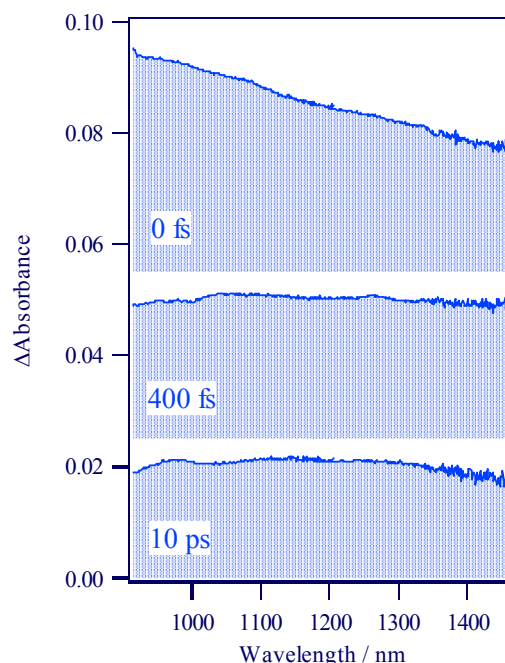


図 1 粉体の二酸化チタン微粒子(TIO4)の  
光照射時の時間分解近赤外スペクトル

のであると結論した。時刻 0 fs と 400 fs では、スペクトルの形状が変化する。これは、電子がトラップされる過程を反映していると考えられる。

**【電荷担体の動力学】** 生成した電子の減衰過程を調べるために、波長 1200 nm での信号強度の時間依存性をプロットした。結果を図 2 に示す。励起直後には、時定数 160 fs の 1 次の減衰過程が観測される(点線)。この速い過程の相対強度は、ポンプ光強度に影響されない。この減衰は、図 1 で観測されたトラップ過程によるスペクトル変化に対応すると思われる。光励起直後における信号強度の最大値は、励起光強度に比例した。非ジェミネータ的な電子-正孔再結合が測定的时间分解能である約 200 fs よりも速く起こることはないといえる。

数ピコ秒以降の時刻における減衰の様子は、ポンプ光強度を 2.5 mW から 10 mW まで変化させたときに大きく変化した(図 3)。しかし、2 次反応による減衰を仮定すると、測定された 3 種類の減衰曲線の全てが共通の速度定数で説明できる(図 3 の点線)。これは、この時間領域における減衰が、光照射によって生成した電子と正孔の非ジェミネータ的な再結合に起因することを示している。

**【Pt 担持の効果】** 二酸化チタン微粒子上に助触媒として白金を担持すると、触媒の活性が増大することが知られている。光照射によって生成した電子の動力学が白金の担持によってどのように変化するかを、時間分解近赤外分光法で測定した。数ピコ秒の時間領域では、白金を担持することによって電子の減衰が速くなる(図 2(b))。白金を担持しない試料で観測された 160 fs のトラップ過程が白金担持の試料においても存在すると仮定すると、白金担持の試料で測定された減衰曲線を説明するためには 2.3 ps の減衰成分が新たに必要となる。これは、二酸化チタン微粒子中で生成した電子が白金に移動する過程に対応していると考えている。二酸化チタンから白金への電子の移動は、電子と正孔の再結合を遅らせ、触媒活性を増大させると考えられている。今回の実験で観測することができた効率的な電子移動は、この考え方を支持する。

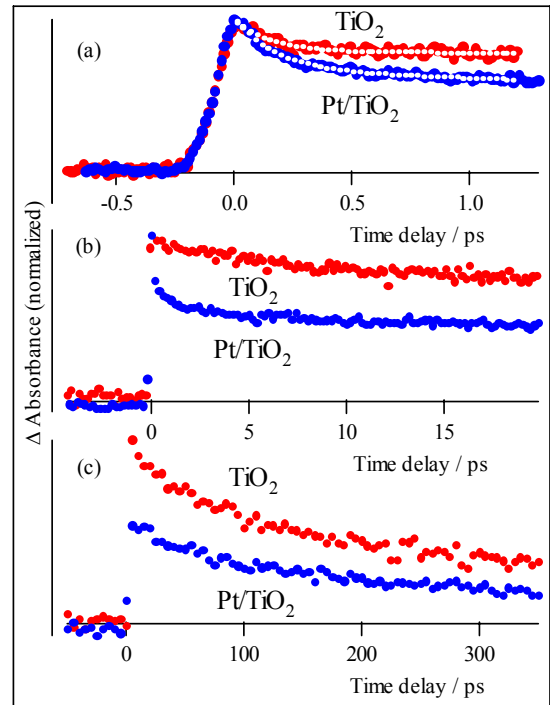


図 2 波長 1200 nm での吸収強度の時間依存性。励起光強度は 5 mW。

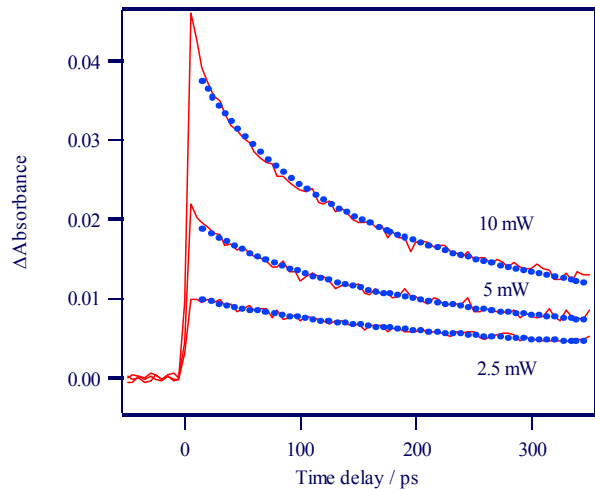


図 3 波長 950 nm で測定した減衰曲線のポンプ光強度依存性