



Title	フェムト秒拡散反射分光法の開発とその酸化チタン光触媒粉末への応用に関する研究
Author(s)	古部, 昭広
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155438
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

**フェムト秒拡散反射分光法の開発と
その酸化チタン光触媒粉末への応用に関する研究**

**Development of Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy
and its Application to TiO₂ Powder Catalysts**

1998年

古 部 昭 広

Akihiro FURUBE

目次

1 章	序論	-1-
1-1	緒言	-1-
1-2	光散乱体の時間分解吸収分光	-1-
1-2-1	時間分解分光	-1-
1-2-2	時間分解拡散反射分光	-2-
1-3	酸化チタン光触媒	-4-
1-3-1	基本的物性	-4-
1-3-2	応用例	-5-
1-3-3	研究の現状	-6-
1-4	本研究の目的と意義	-7-
1-5	本論文の構成	-7-
2 章	実験原理と測定装置	-11-
2-1	実験の原理	-11-
2-1-1	定常状態の測定	-11-
2-1-2	時間分解測定	-14-
2-2	フェムト秒拡散反射分光システムの開発	-16-
2-2-1	装置の製作	-16-
2-2-2	装置の特性	-20-
2-2-3	測定例	-24-
2-2-4	フェムト秒領域における測定の問題点	-25-
3 章	システムの時間分解特性の検討	-28-
3-1	緒言	-28-
3-2	試料	-28-
3-3	測定方法	-31-
3-4	光散乱体物質中光伝播のモデル	-34-
3-4-1	拡散反射光強度の時間変化の計算	-34-
3-4-2	過渡吸収の時間応答の計算	-35-
3-5	実験結果および解析	-36-
3-5-1	拡散反射光強度の時間変化の解析	-36-
3-5-2	過渡吸収の時間応答の解析	-44-
3-6	シミュレーションに基づく考察	-48-
3-6-1	過渡吸収量の線形性	-48-
3-6-2	過渡吸収の時間応答	-50-
3-7	散乱光の閉じ込め効果	-54-
3-8	結言	-56-
4 章	酸化チタン粉末における生成電荷緩和ダイナミクス	-58-
4-1	緒言	-58-
4-2	酸化チタンコロイド溶液と酸化チタン粉末の比較	-59-
4-2-1	試料	-59-
4-2-2	結果と考察	-61-
4-3	種々の酸化チタン粉末における電荷再結合過程の比較	-66-

4-3-1	日本触媒学会酸化チタン参照触媒粉末	-66-
4-3-2	結果と考察	-68-
4-3-2-1	生成電荷の性質	-68-
4-3-2-2	電子正孔再結合過程の解析	-74-
4-3-2-3	酸素吸着の効果	-76-
4-3-2-4	光触媒活性との相関	-77-
4-4	結言	-79-
5章	酸化チタンから表面吸着分子への電荷移動過程	-81-
5-1	緒言	-81-
5-2	メチルピオロゲンへの電子移動過程	-82-
5-2-1	実験	-82-
5-2-2	結果と考察	-82-
5-2-2-1	時間分解吸収スペクトルの解釈	-82-
5-2-2-2	電子移動速度の pH 依存性	-83-
5-2-2-3	超高速電子移動過程	-84-
5-3	チオシアン酸イオンへのホール移動過程	-88-
5-3-1	実験	-88-
5-3-2	結果と考察	-88-
5-3-2-1	時間分解吸収スペクトルの解釈	-88-
5-3-2-2	ホール移動速度の pH 依存性	-90-
5-3-2-3	超高速ホール移動過程	-90-
5-4	結言	-92-
6章	白金担持酸化チタンにおける電荷分離過程	-94-
6-1	緒言	-94-
6-2	実験	-95-
6-3	結果と考察	-96-
6-3-1	時間分解吸収スペクトルの解釈	-96-
6-3-2	白金担持量依存性による考察	-98-
6-3-3	励起波長依存性による考察	-99-
6-4	結言	-102-
7章	総括	-104-
	業績リスト	-106-
	謝辞	-108-

1 章 序論

1-1 緒言

21 世紀を目前にした現在、光を用いた科学技術が注目されてきている。光の利用法には大きく 2 つあると考えられる。1 つは情報伝達的手段としての利用で、既に大容量通信に光ファイバーが、高密度情報記録には CD や MO ディスクが実用化されている。また、光で情報処理を行う光コンピュータの開発も行われている。これらの技術は超短光パルス技術や光エレクトロニクスデバイスなどの発展にともない、今後、高速化・高密度化が進むだろう。一方、もう 1 つの光の利用法はエネルギー源としての利用である。現在は化石燃料や原子力に頼っているが、地球温暖化や環境問題もあり、将来的には太陽エネルギーの効率的な利用が重要になると考えられる。このため、植物の光合成に関する研究や太陽電池の高効率化を目指す研究が盛んに行われている。このような研究では、光と物質（分子や固体）の相互作用を理解することが先ず重要で、それを基にして新しい現象が発見され、新しい物質の開発が進み、さらにこれらを制御することによって新しい光機能を得ることができると考えられる。最近では、例えば光エネルギーで化学反応を促進あるいは誘起する材料として光触媒材料があり、大気中などの汚染物質の浄化に応用され、また新しい色素増感太陽電池の電極としても期待されている。このような光機能材料の光応答、特にその初期過程を理解することは、将来的な応用を考えても非常に重要である。本論文では、測定の困難さから開発が遅れていた、光散乱物質の超高速光応答を時間分解吸収スペクトル測定により調べる手法を開発し、そして、最近注目されている光触媒材料の酸化チタンにおける光吸収で生成する電荷の高速の緩和過程を調べた結果をまとめている。

1-2 光散乱体の時間分解吸収分光

1-2-1 時間分解分光

近年の短パルスレーザー技術の発展にともない、それを光源とした高時間分解能の分光法によって、様々な物質における非常に短い時間での光物理、光化学的過程が明らかになってきた。最近ではパルス幅 100 fs (fs はフェムト秒、 $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) 以下のレーザーを用いた研究も盛んに行われている。これらの方法で、光で誘起される動的な現象を高時間分解能で直接観測することにより、気相や溶液中の分子における電子励起状態の緩和過程（輻射、内部転換、項間交差）や光異性化、分子間におけ

る電子的あるいは振動エネルギーの移動過程、電子やプロトンの移動過程、固体における励起子の緩和過程、結晶格子の振動や歪みなど、非常に短い時間領域でおこる様々な現象の理解がなされてきた[1]。

短パルスレーザーを用いる分光手法の一つに紫外可視時間分解吸収分光法がある。これは、2つのパルスを用いるポンプ-プローブ法の一で、図 1-1の様に強いポンプパルス光で測定試料を励起した後、ある遅延時間においてプローブパルスを入射し、光励起状態の時間分解吸収スペクトル（過渡吸収スペクトル）を測定する方法である。スペクトルから励起状態の電子的な情報を得ることができ、遅延時間を少しずつ変えながら測定することで、その励起状態の時間変化をスペクトル変化から直接観測することができる。この手法では試料の光学的性質に測定方法が依存する。例えば、気相、溶液、結晶、フィルムなど光学的に透明な物質に対しては透過光を、屈折率や吸収係数が大きく表面の光沢がある物質に対しては正反射光を、不透明な光散乱体では多重散乱光をプローブとする。薄膜内の多重反射光をプローブとする場合もある。

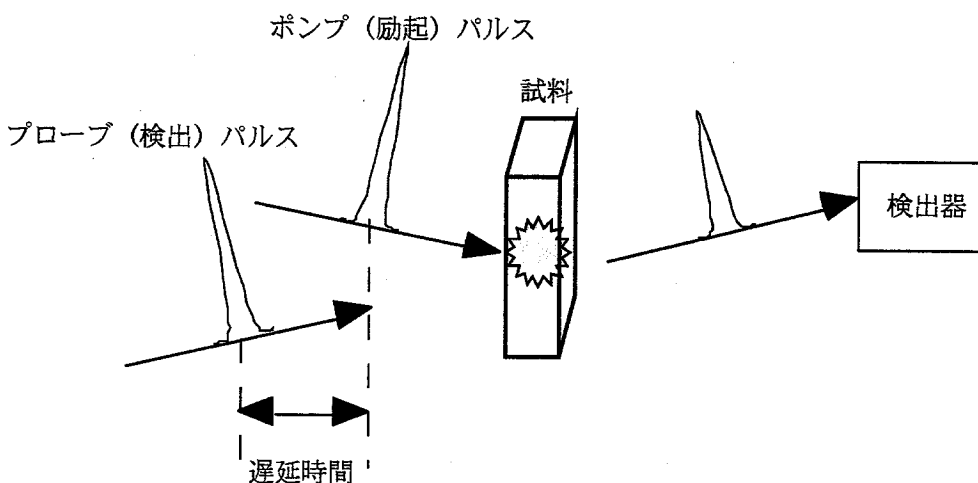


図 1-1 ポンプ-プローブ法の説明図

1-2-2 時間分解拡散反射分光

一般的に時間分解吸収分光では、実験解析が容易であるという理由から透明試料を対象にする場合が多い。透過型測定による紫外可視領域の過渡吸収スペクトル測定による研究例は非常に多い。しかし現実には存在する物質の多くは不透明な光散乱体である。無機・有機物の結晶やアモルファスの粉末、繊維、多孔質物質、懸濁液、生体等、光を散乱する試料にもその光との相互作用が興味深いものはたくさんある。

有機分子はその光応答特性、さらに構造制御による多様な性質の変換性から注目され、特に溶液中

での性質は非常に良く研究されている。この有機分子が結晶状態にあるときは、電気伝導の低次元性、異方的な光学応答、非線形光学応答等を示す物質が多く存在し、分子間の相互作用を反映した特性は興味深い。しかし有機結晶の分子間の結合は主に van der Waals 力によるため、結合力が一般的に弱く大きな単結晶の生成が困難であり、再結晶や蒸着で得られる試料は粉末や不透明膜であることが多い。またある種の金属や金属酸化物半導体の表面は光照射下で、化学反応の高い活性をもち自分自身は変化しない性質を持つ、つまり光触媒作用を持つ。後で詳しく述べるが、このような物質は我々の生活の中でも多く利用されている。このような物質の多くは粉末や多孔質物質である。

このような光散乱体の系は、学問的には、単にバルクや表面の問題としてでなく、今後の展開として最近注目されている複雑系の問題としても、また実用、応用の観点からも重要であると考えられる。しかしこのような物質の時間分解分光法による研究例は非常に少ない。光散乱体試料を反射あるいは透過してきた散乱光は、空間的に分散するため実験が困難であり、また試料内で様々な光路を通り、その光路長のばらつきから解析が困難になる。このような取り扱いの大きな困難さが研究の障壁の原因になっていると考えられる。

1981年にWilkinsonらは、ナノ秒(20 ns)のパルスレーザーを用い時間分解拡散反射分光法をはじめて提案、開発し、光散乱体試料の過渡吸収スペクトル測定を可能にした[2,3]。その後、1987年にIkeda, Masuhara, Yoshiharaらにより[4,5]、1993年にFukazawa, Masuharaらにより[6]、時間分解能数10ピコ秒の装置が開発された。Masuharaらは、ナノ、ピコ秒のレーザーを用いた時間分解拡散反射分光システムを開発し、白色パルス光をプローブ光に励起状態の吸収スペクトルを測定し、芳香族分子結晶、電荷移動錯体結晶、ゼオライトなどの有機・無機の微結晶粉末や、それらに吸着した分子、あるいは電気伝導性高分子粉末の光励起状態の振る舞いを明らかにしてきた[7,8,9]。しかし、フェムト秒のレーザーを用い時間分解能の向上をはかっても、光散乱体によって反射されたパルス光は光路長のばらつきから時間的に広がり、短パルス化がそのまま時間分解能の向上に反映されないと予想される。よってフェムト秒の拡散反射分光法では、パルス光の伝播を考慮した時間分解能の検討が必要と考えられる。

1-3 酸化チタン光触媒

ここでは本研究で取り上げた酸化チタンについて紹介するため、その基本的な物性、光触媒としての応用例、光触媒反応機構に関する研究の現状について述べる。

1-3-1 基本的物性

酸化チタンの結晶構造、バンド構造、電気的性質、欠陥など基本的な物性について記す。表 1-1に基本的な物性値を示した。酸化チタンの結晶構造には、正方晶系に属する高温型のルチル型、低温型のアナターゼ型、および斜方晶系のブルッカイト型の3種類ある。このうち正方晶系の2つが一般的に良く知られている。これら2つの結晶構造を図 1-2に示す。どちらもTiのまわりにOが6配位した8面体を基本にしており、ルチル型では正8面体に近い形、アナターゼ型ではそれが歪んだ形をとっている[10]。結合はイオン結合的であり、バンドギャップはルチル型が3.0 eV、アナターゼ型が3.2 eVである[11]。価電子帯の上端は酸素の2p軌道に、伝導帯の下端は主にTi⁴⁺の励起状態に由来していると報告されている[12]。また、吸収、発光の実験から、アナターゼ型酸化チタンでは、Tiの3d軌道に局在した伝導帯電子とOの2p軌道による正孔の相互作用によって、格子歪みを伴う自己束縛励起子が生成することが報告されている[13]。また一般的に酸化チタンは酸素欠陥が生じやすく、それがドナー準位としてはたらきn型の半導体となる。

表 1-1 ルチル型およびアナターゼ型酸化チタンの物性値

物性	ルチル型	アナターゼ型
結晶系	正方晶系	正方晶系
格子定数 a	4.58 Å	3.78 Å
格子定数 c	2.95 Å	9.49 Å
比重	4.2	3.9
屈折率	2.71	2.52
硬度 (旧モース)	6.0~7.0	5.5~6.0
誘電率	114	31
融点	1858 °C	高温でルチル型に転移
バンドギャップ	3.0 eV	3.2 eV

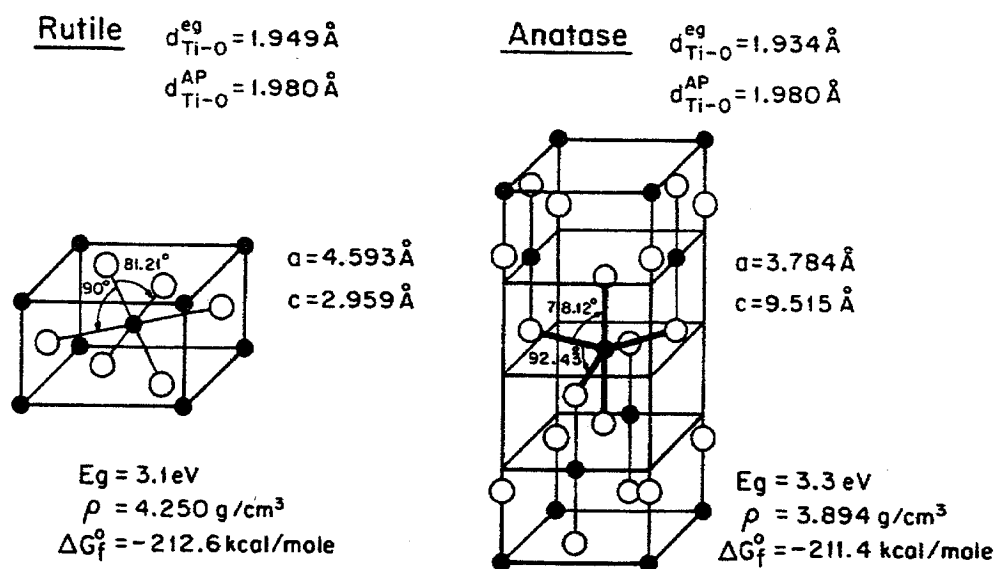


図 1-2 酸化チタンの結晶構造。左はルチル型、右はアナターゼ型。文献10より。

1-3-2 応用例

酸化チタンは安定で無害であり可視光を吸収しないことから、もともと白色塗料や化粧品に用いられていた。最近、その高い光触媒作用が注目され盛んに応用されてきている。光触媒とは、光を吸収することにより、自らは変化せずに、化学反応を誘起・促進させる物質で、酸化チタンの場合は、バンドギャップ励起（紫外光）で生成する電子・正孔の表面分子への移動による酸化還元が化学反応を引き起こすと考えられている。この光触媒反応により、細菌やウイルスの酸化分解、脂肪酸や蛋白質などの分解ができ、これを利用して、抗菌、大気・水の浄化、汚染物質の分解など環境浄化への応用が活発に行われている。具体的には、抗菌タイル（図 1-3）、衛生陶器、抗菌肌着、空気清浄機、脱臭機、防汚建築資材、セルフクリーニング照明などが製品として開発され、実際に我々の生活の中で用いられている[14]。

また、表面吸着色素を励起することで誘起される、酸化チタンへの電子移動過程を利用した、新しい色素増感太陽電池としての応用も期待されている[15]。

手術室



図 1-3 手術室で壁面に使われている抗菌タイル（写真右側）。院内感染の防止に役立つ。

1-3-3 研究の現状

酸化チタンの光触媒反応の機構解明を目指し様々な研究が活発に行われている。その手法としては、反応生成物分析、光電流測定[16]、電子スピン共鳴[17,18,19]、化学発光プローブ[20]、時間分解発光・吸収測定、電子顕微鏡・原子間力顕微鏡観察[21]、赤外分光[22]などがある[23,24,25]。これらを用いた研究によって、酸化チタンの表面状態、分子の吸着状態、反応初期生成物、反応過程が徐々に分かってきている[26]。酸化チタン表面には環境に依存し酸素欠陥や水酸基が存在し、これらが吸着サイトや電荷移動のチャンネルとして働くと予想されている。そして光励起で生成する電子・正孔は非常に短い時間で欠陥ヘトラップされ再結合過程と競争的に、表面分子へ移動していく。また、化学反応の初期段階では、OH ラジカル、過酸化水素、スーパーオキシドイオン ($O_2^{\cdot-}$) が生成し、化学結合の切断に関与すると考えられている。

しかし、現在でも不明な点は多く、光触媒反応の活性の向上や反応制御を可能にするほど、詳細で体系的な機構の理解にはまだまだ至っていない。光触媒反応全体を理解するには、先ず反応が始まる以前の現象、即ち、電荷の生成とバルク中や表面への拡散過程、トラップ過程、反応の妨げになる電荷再結合過程を理解し、そしてその後に続く電荷移動過程の機構を知ることが重要になる。しかしこれにはフェムト秒からピコ秒の高い時間分解能が必要で、そのような時間分解能を持つのは短パルスレーザーを用いた時間分解分光しかない。最近になってレーザー技術が進歩し十分な時間分解能を持つ研究が可能になってきた。今後、この手法による研究成果が期待される。

1-4 本研究の目的と意義

本研究では、第一にこれまでピコ秒領域（ ~ 10 ps）までの測定が可能であった時間分解拡散反射分光法を、フェムト秒領域にまで広げることを目指す。フェムト秒レーザーを用いた時間分解拡散反射分光システムを開発し、その時間分解能を検討する。レーザーのパルス幅が100 fsの場合、空間的なパルス幅は光速（ 3.0×10^8 m/s）から計算して30 μ mであり、一般的な粉末試料の粒径オーダーになる。この時多重散乱により入射パルスが時間的に広がることは容易に予想できる。従ってパルスの試料内での伝播と時間広がり十分に考慮し時間分解能の検討を行う。多重散乱は試料の光学的性質（散乱係数、吸収係数）に依存し、そのため時間分解特性も試料に依存すると考えられる。試料の励起光に対する吸収係数が大きいときには、励起光の時間広がり抑えられ時間分解能の低下は少ないと期待できる。また散乱係数が大きい時には、入射光は試料内部に入りにくくなるが内部まで到達した光は表面に返りにくくなり、この時の時間分解能への影響の予想は難しい。このような試料の光学定数とシステムの時間分解能の関係を明らかにすることを目的とする。

第二にフェムト秒拡散反射分光システムにより、最近注目されている酸化チタン光触媒粉末における、紫外光励起で生成する電荷のフェムトからナノ秒の緩和過程を明らかにすることを目的とする。特に、光触媒反応の初期過程において基本的な要素である、酸化チタン内における電子正孔再結合過程と、表面吸着分子への電荷移動過程に着目した。透過型過渡吸収分光による酸化チタンコロイド溶液の研究例は比較的多く存在するが、上で述べたように手法の問題から粉末試料の研究例はほとんどなく、フェムト秒からピコ秒領域の過渡吸収のスペクトルデータは全くない。実際の光触媒反応の実験で用いられているのはコロイドではなく粉末試料であるため、本研究の実験データは非常に重要なものになると考えられる。

1-5 本論文の構成

本論文の構成を以下に記す。

1章 序論

光散乱体の高速分光の意義と現状の時間分解能について述べた。本研究で測定対象に取り上げた酸化チタン光触媒について紹介した。

2章 実験原理と測定装置

拡散反射分光法の原理を、定常状態測定と時間分解測定について説明する。

次に、再生増幅器付きフェムト秒モードロックチタンサファイアレーザーを用い製作した、時間分解拡散反射分光システムの構成、特性、測定例を示す。そして、フェムト秒領域の測定の問題点について述べる。

3章 システムの時間分解特性の検討

製作したフェムト秒拡散反射分光システムの時間分解特性を実験とシミュレーションによって検討する。高分子粉末試料からの拡散反射光の時間広がりをも光カーゲート法により直接測定した。そして、同じ高分子粉末に有機分子を添加した試料の過渡吸収の立ち上がり応答を測定した。

実験結果の解析として、定常状態の拡散反射理論 (Kubelka-Munk 理論) に時間発展を導入し、試料中の散乱光の伝播を扱うモデルを立て、コンピューターシミュレーションを行った。このモデルの有用性を示したのち、シミュレーションにより過渡吸収の立ち上がり、および減衰時間応答を計算し、この分光システムの時間分解特性について検討する。一般的によく知られている光拡散理論との比較も行う。

4章 酸化チタン粉末における生成電荷緩和ダイナミクス

フェムト秒拡散反射分光システムにより酸化チタン光触媒粉末の過渡吸収スペクトル測定を行った。特に電荷再結合過程について調べた。

透過型の過渡吸収分光によって酸化チタンコロイド溶液の研究は多く行われている。コロイドを沈殿させることによって得た粉末試料の測定を行い、コロイド溶液の結果と比較し議論する。

実際に触媒反応の研究に用いられ、その物理的性質や光触媒活性が十分に調べられている数種類の参照触媒粉末を試料とし、光励起で生成する電荷の緩和過程を、酸化チタン粒子の結晶構造、粒径、表面環境条件の依存性として議論する。また、光触媒活性との関連性を検討する。

5章 酸化チタンから表面吸着分子への電荷移動過程

酸化還元電位が酸化チタンの伝導帯および価電子帯レベルに近いメチルピオロゲン (MV^{2+})、チオシアン酸イオン (SCN^-) を用い、酸化チタンから有機分子への電子移動とホール移動過程のダイナミクスを調べた。特に、水溶液の pH 依存性とフェムト秒からピコ秒の時間で起こる超高速の電荷移動過程について議論する。

6 章 白金担持酸化チタンにおける電荷分離過程

白金担持により酸化チタンの光触媒活性は高くなることが知られ、その光励起直後の初期過程の解明は今後の触媒設計に重要である。その鍵となる過程は、酸化チタン白金間における電荷分離と予想されている。この過程を高時間分解能の測定によって初めて直接的に観測し、そのダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした。

7 章 総括

本論文における研究の成果をまとめ、その意義と今後の展望を述べる。

参考文献

- 1 (a) *Ultrast Phenomena*, vols. IV - X (Springer, Verlag Berlin Heidelberg). (b) M. Chergui, (eds.), *Femtochemistry* (World Science, Singapore, 1996). (c) John D. Simon (eds.), *Ultrast Dynamics of Chemical Systems* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994). (d) 化学総説, No.24, ナノピコ秒の化学 (学会出版センター 1979).
- 2 F. Wilkinson and R. W. Kessler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77 (1981) 309.
- 3 R. W. Kessler, G. Krabichler, S. Uhl, D. Oelkrug, W. P. Hagan, J. Hyslop, and F. Wilkinson, *Opt. Acta*, 30 (1983) 1099.
- 4 N. Ikeda, K. Imagi, H. Masuhara, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* 140 (1987) 281.
- 5 N. Ikeda, M. Koshioka, H. Masuhara, and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1988) 452.
- 6 N. Fukazawa, K. Yoshioka, H. Fukumura, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993) 6753.
- 7 M. Koshioka, N. Ikeda, A. Itaya, and H. Masuhara, *Chem. Lett.*, (1992) 1165.
- 8 (a) S. Yamamoto, H. Mizuma, A. Nitta, N. Fukazawa, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 215 (1993) 323. (b) N. Fukazawa, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 461. (c) N. Fukazawa, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.* 222 (1994) 123.
- 9 (a) S. Hashimoto, N. Fukazawa, H. Fukumura, and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994) 493. (b) S. Takatani, H. Fukumura, H. Masuhara, and S. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3365.
- 10 A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, and M. Causa, *Phys. Review B*, 47 (1993) 11717.
- 11 H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, and F. Levy, *Solid State Commun.*, 92 (1994) 267.
- 12 N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, *Phys. Review B*, 15 (1977) 3229.
- 13 (a) H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, and G. Burri, *Solid State Commun.*, 87 (1993) 847. (b) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, 75 (1993) 2042. (c) H. Tang, F. Levy, H. Berger, and P.E. Schmid, *Phys. Review B*, 52 (1995) 7771.
- 14 藤嶋昭、橋本和仁、渡辺俊也、*光クリン革命* (シーエムシー, 1997).

-
- 15 G. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
 - 16 G. Schlichthorl, S. Y. Huang, J. Sprague, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 8141.
 - 17 M. Grela, M. Coronel, and A. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, 100 (1996) 16940.
 - 18 P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, A. Wahab, and H. Durr, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 7127.
 - 19 D. M. Martino, H. van Willigen, and M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* 101, (1997) 8914.
 - 20 K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 2117.
 - 21 B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, and S. Sato, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3349.
 - 22 N. Duffy, K. Dobson, K. Gordon, B. Robinson, and A. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, 266 (1997) 451.
 - 23 Y. Nakato, H. Akanuma, Y. Magari, S. Yae, J.-I. Shimizu, and H. Mori, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 4934.
 - 24 第 15-17 回 固体表面光化学討論会講演要旨集 (1996-1998).
 - 25 光化学討論会講演要旨集 (1997-1998).
 - 26 (a) P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 267. (b) M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341. (c) A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49. (d) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69. (e) A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735.

2章 実験原理と測定装置

2-1 実験の原理

本節では拡散反射分光法の原理を、定常状態と時間分解の吸収スペクトル測定に分けて説明する。

2-1-1 定常状態の測定

拡散反射光とは、粉末、懸濁液等の光多重散乱体試料に入射した光が試料内部で複雑に反射、屈折、透過（試料が光を吸収する場合は吸収も）を繰り返した後、再び試料表面から返ってくる光である。

光散乱現象を扱う理論には、単一球形粒子散乱の理論として Mie-Debye 理論がある。この場合、光の散乱現象は、波動方程式に適当な境界条件を与え、特定の粒子形状に対する解析解を求める手法がとられる。しかし、今考えているような光多重散乱試料における複雑な散乱現象にこの方法を取り入れ、個々の粒子の散乱過程の足し合わせとして扱うことはほとんど不可能である[1]。このような多重散乱現象を扱う方法のひとつとして光子の伝播が拡散方程式に従うとして近似し取り扱う手法もあり[2,3,4]、最近例えば生体を対象とし散乱体内の像を得ることを目指すなど、この理論に基づいた研究も多くなされている[5]。一方、分光分析の測定には、古くから Kubelka-Munk 理論と呼ばれる定常光に対する光の放射エネルギー束の伝播を一次元的に扱う現象論的理論が適用されてきた [6,7,8]。この理論に対しては、理論的実験的検証が十分になされており、また、吸収スペクトルの解析という観点から非常に扱いやすく、これまで得られてきた分光学的実験結果と直接比較できるため、本研究でもこの理論を基本として実験結果の解析を行なった。

Kubelka-Munk 理論では光の伝播を一次元的に扱う。しかし、実際には、光の伝播は三次元的現象である。ここでは、まずどのように三次元的現象を一次元モデルに組み込むかを説明する。図 2-1 のように光を散乱、吸収する光散乱体（微粒子など）が、均一でたらのめの方角をもって詰まった厚さ l の $y z$ 方向には無限に広いと考えられる光多重散乱体層を考える。

この中に表面に平行で微小な厚さ dx を持つ層を考える。 x 軸方向に進む放射束（単位面積を単位時間当たりには通過する光のエネルギー）を P とし、放射束 P_0 が微小面積 ds から入射した場合を考える。 θ 方向の光路は、

$$d\xi = \frac{dx}{\cos \theta} \quad (2-1)$$

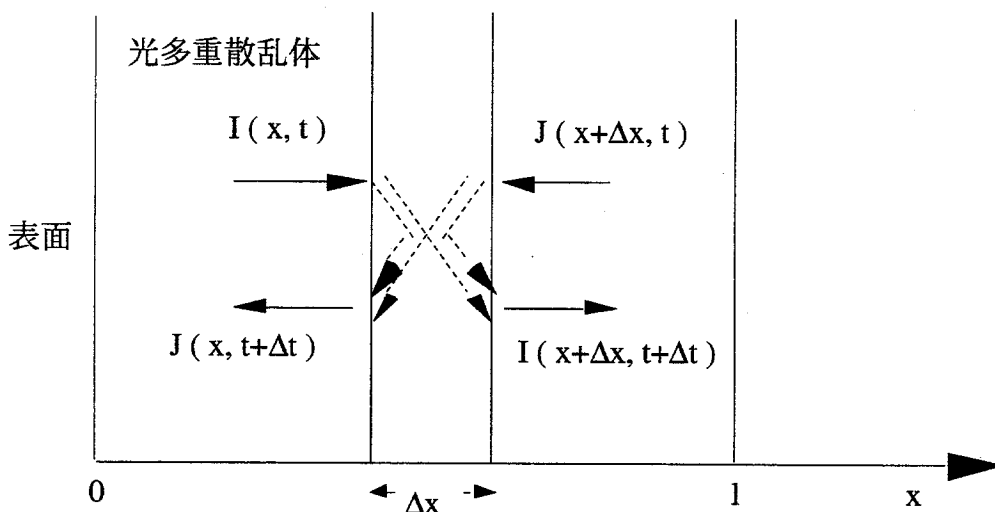


図 2-1 厚さ l 、 yz 方向には無限に広い均一な光多重散乱体試料。試料内に試料表面に平行な厚さ Δx の層を考える。 I 、 J はそれぞれ x 軸について正、負の方向に進む光の放射束を表す。

となる。今、 dx 層に入射する放射束 P の角分布を $\partial P / \partial \theta$ とすると、 θ 方向の相対強度は、

$$\frac{1}{P_0} \frac{\partial P}{\partial \theta} d\theta \quad (2-2)$$

である。ここで $\partial \theta$ は傘状微小立体角を考えている。また ds が Lambert の余弦法則が成り立つような完全拡散面（微小面の法線方向の放射強度を I_n 、 θ 方向の単位立体角当たりの放射強度を I_θ とする時、 $I_\theta = I_n \cos \theta$ が成り立つ。）であるとき、

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = 2 P_0 \sin \theta \cos \theta \quad (2-3)$$

が成り立ち、 dx 内での平均光路長は、

$$\overline{d\xi} = dx \int_0^{\theta/2} \frac{1}{P_0 \cos \theta} \frac{\partial p}{\partial \theta} d\theta = dx \int_0^{\theta/2} 2 \sin \theta d\theta = 2dx \quad (2-4)$$

となる。つまり完全拡散光の平均光路は幾何学的な層の厚さの2倍であるという簡単な結果が得られる。常にこの関係は成り立たつかは分からないので、ここではある定数 ω を用いて、

$$\overline{d\xi} = \omega dx \quad (2-5)$$

と表す。希薄な散乱体に対しては ω が試料の深さに依存するという考え方もある[9]。

光多重散乱体試料の単位長さあたりの吸収係数を k 、散乱係数を s とし、図 2-1のように x 軸の正の方向に進む放射束を I 、負の方向に進む放射束を J とすると次の微分方程式が成り立つ。

$$\frac{dI(x)}{dx} = -(K + S)I(x) + SJ(x) \quad (2-6 a)$$

$$\frac{dJ(x)}{dx} = (K + S)J(x) - SI(x) \quad (2-6 b)$$

但し、 $K = \omega k$ 、 $S = \omega s$ とした。 $(J/I)_{x=0} = R$ 、 $(J/I)_{x=l} = R_g$ とすると、

$$\ln \frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R - a + \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})} = 2Sl\sqrt{a^2 - 1} \quad (2-7)$$

という関係が導かれる。ただし、 $a = (S + K)/S$ である。 $l \rightarrow \infty$ 、即ち試料の厚さが十分大きい場合には、 $R_g = 0$ であり、このときには、 $R = R_\infty$ とおき、 K/S について解くと、

$$\frac{K}{S} = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2-8)$$

となる。この式の右辺は、Kubelka-Munk 関数と呼ばれる。試料の散乱係数が波長に依存しない場合は Kubelka-Munk 関数が示すスペクトルは、試料の吸収スペクトルを与える。一般に粒径が波長オーダーより大きく（ミー散乱領域）、強い吸収がない場合には散乱係数は波長に依存しないと考えられる。真空あるいは空気と物質界面における垂直入射に対する光の反射率は、

$$r = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (2-9)$$

で与えられる。ここで、 n は複素屈折率の実部、 κ は虚部である。強い吸収がある場合その共鳴波長付近では、図 2-2 のように n は大きく変化する[10]。また吸収係数 $\alpha = 2 \omega \kappa / c$ の関係がある。この時反射率 r が変化し、つまり散乱係数 S が変化し、 K/S の値が実際の吸収スペクトルの形状から歪んだものになることが予想される。よって、強い吸収を持つ試料の Kubelka-Munk 関数の解釈には注意が必要である。また、実際の測定では、絶対拡散反射率の測定は困難であるため測定領域で $K=0$ 、 $R=1$ と考えられる比較参照試料に対する相対拡散反射率を測定する。

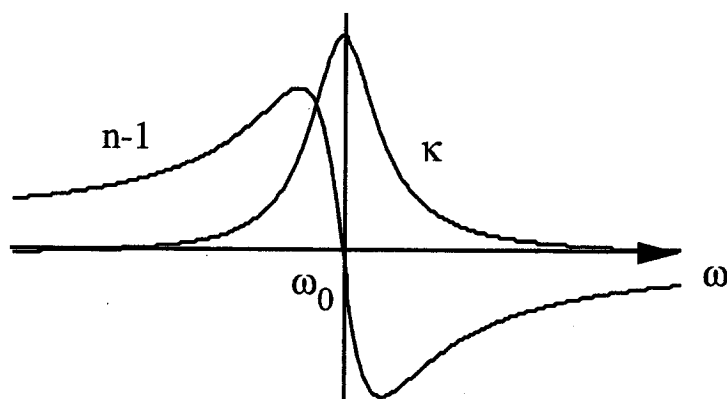


図 2-2 屈折率の実部と虚部の ω 依存性 (ω_0 は共鳴角振動数。)

2-1-2 時間分解測定

時間分解拡散反射分光法は、拡散反射分光法にポンプ-プローブ分光法を導入した手法で、光多重散乱体試料内に励起光照射により生成した励起状態による吸収（過渡吸収）を、プローブ光の遅延時間の関数として測定することによって、励起状態の緩和過程を調べることができる。

試料内で拡散されながら吸収される励起光により励起状態が生成するので、励起状態濃度分布は試料深さ方向に不均一となる。そのため、濃度分布が一様である基底状態の吸収のように扱えない。即ち、Kubelka-Munk 関数を適用することができない。このような場合の過渡吸収量を近似的に求める方法が Wilkinson らによって提案され、[11,12] 実験的にもその妥当性が確かめられ一般に用いられている。彼らは励起パルスが吸収されることにより生成する過渡種の濃度分布を求め、そこにプローブパルスが入射した場合の吸収量を検討した。プローブパルスが、励起パルスと重なって、あるいは励起パルスより先に試料に入射する場合は想定していない。

試料が十分厚いとき定常光入射に対する試料内での拡散光の強度分布は解析的に求められ、

$$I(x) = I_0 \exp(-bSx) \quad (2-10 a)$$

$$J(x) = RI_0 \exp(-bSx) \quad (2-10 b)$$

となる。ここで、 I_0 は、入射光強度を表し、 b は次式で与えられる。

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R} - R \right) = \frac{(K^2 + 2KS)^{1/2}}{S} \quad (2-11)$$

式(2-10 a,b)はパルス光照射の場合の時間積分した拡散光の強度分布をも表すので、励起パルス光を吸収したことによって、励起直後に生じる過渡種の濃度分布は次式のように求められる。

$$C_t(x) = K[I(x) + J(x)] = I_0 K(1 + R) \exp(-bSx) \quad (2-12)$$

ここにプローブ光が入射した場合、過渡種によるプローブ光に対する吸収係数 $k_t(x)$ は、過渡種のプローブ波長でのモル吸光係数 ε_t として、

$$\begin{aligned} k_t(x) &= 2.303 \times \varepsilon_t C_t(x) \\ &= 2.303 \times \varepsilon_t K[I(x) + J(x)] \\ &= 2.303 \times \varepsilon_t I_0 K(1 + R) \exp(-bSx) \end{aligned} \quad (2-13)$$

と表される。この時の拡散反射率 R と過渡種が存在しないときの拡散反射率 R_0 との間には、

$$(R_0 - R) / R_0 = a \varepsilon_t I_0 \quad (a: \text{比例定数}) \quad (2-14)$$

という線形関係が、左辺の値が0.1以下の時満たされると報告されている。

時間分解拡散反射分光法では、(2-14)の左辺から%absorptionという次式

$$\% \text{absorption} = \frac{R_0 - R}{R_0} \times 100 \quad (2-15)$$

を定義し、この式を用いて過渡吸収量を評価する。

2-2 フェムト秒拡散反射分光システムの開発

本節では製作したフェムト秒拡散反射分光システム[13]の光学系及びシステムの特性について述べる。

2-2-1 装置の製作

過渡吸収測定の光学系を図 2-3に示す。光源は、増幅器付きフェムト秒チタンサファイアレーザーを用いている。Ar⁺イオンレーザー (Innova310, Coherent 社、出力 8W) 励起のフェムト秒自己モードロックチタンサファイアレーザー (Mira900 Basic, Coherent 社、波長 780 nm、出力 400 mW、繰り返し 760 MHz) を、ナノ秒 YAG レーザー (Surelight I, Continuum 社、波長 532 nm (第 2 高調波)、出力 77 mJ/Pulse、繰り返し 10 Hz) 励起のチタンサファイア再生増幅器 (TR70, Continuum 社) により増幅する。パルス幅は半値幅で約 170 fs である。増幅後の出力は基本波 (780 nm) で 3 ~ 4 mJ/pulse、BBO 結晶により発生させた第 2 高調波 (390 nm) で約 0.4 mJ/pulse である。また、BBO 結晶をもう一つ組み合わせ、基本波と第 2 高調波の和周波から第 3 高調波 (260 nm) を得ることもできる。

通常は第 2 高調波を励起光として試料に照射スポット径 1~2mm で照射する。基本波を、光学ディレイラインを通した後、1 cm セル内の水に集光し白色光を発生させプローブ光とする。白色光発生メカニズムは非常に複雑であるが、光パラメトリック増幅・発振、自己位相変調効果、誘導ラマン散乱等が複雑に絡み合っている[14]。得られる白色光の波長帯域は 400 nm から 1 μ m 以上と可視域より十分広く(図 2-4)、パルス幅は約 350 fs である。これを、試料の表面にレンズで集光し、その拡散反射光を直径 50 mm、焦点距離 70 mm のレンズで集め、マルチチャンネルフォトダイオードアレイと組み合わせた分光器 1 (IMUC7000CR, 大塚電子) に導きスペクトルを検出する。また白色光の一部を、分光器 2 (分光器 1 と同じ) で検出し、パルスごとの白色光強度およびスペクトルのふらつきをコンピューター処理により補正する。試料に励起光を照射しない状態での拡散反射光強度を R_0 、照射した時を R として、過渡吸収量を式(2-15)より計算する。通常の測定では数 100 パルスを積算する。また試料が蛍光を発する場合、あらかじめ蛍光強度を測定し R から引き算することによって補正を行う。

白色プローブ光がレンズやフィルター等の屈折率分散媒質を透過する時、波長による透過時間のずれが生じる。これによって過渡吸収測定の際に励起パルスとの遅延時間に波長依存性が生じる。励起直後にブロードでかつ非常に速く減衰する過渡吸収スペクトルを示す、アナターゼ型酸化チタン粉末の過渡吸収ピーク時間のプローブ波長依存性を図 2-5 にプロットした。400 nm と 800 nm では 3.5 ps

の時間差があることが分かる。従って、観測される過渡吸収スペクトルは波長ごとに遅延時間が異なっていることになる。過渡吸収量の時間変化が少ない遅い遅延時間ではこの効果は無視できるが遅延時間原点付近では顕著に影響する。一般的にフェムト、ピコ秒領域の白色プローブ光を用いた過渡吸収測定では、白色光の試料への到達時間の波長分散の補正が必要になる。本研究で示す過渡吸収スペクトルは光カーゲート法で得た白色光の分散データ[15]、あるいは図 2-5のデータを用いてこの効果を補正している。また、実験における遅延時間の原点は後述するシミュレーションの結果（3章6節）から判断して、吸収量が最大値の約60%になる時間とした。

本研究では、拡散反射法との比較等のため透過型の過渡吸収測定も行った。その場合は試料の透過光を分光器1に導き、過渡吸収量は、

$$\text{Absorbance} = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2-16)$$

で評価した。但し I_0 は励起していないとき、 I は励起したときの透過光強度である。

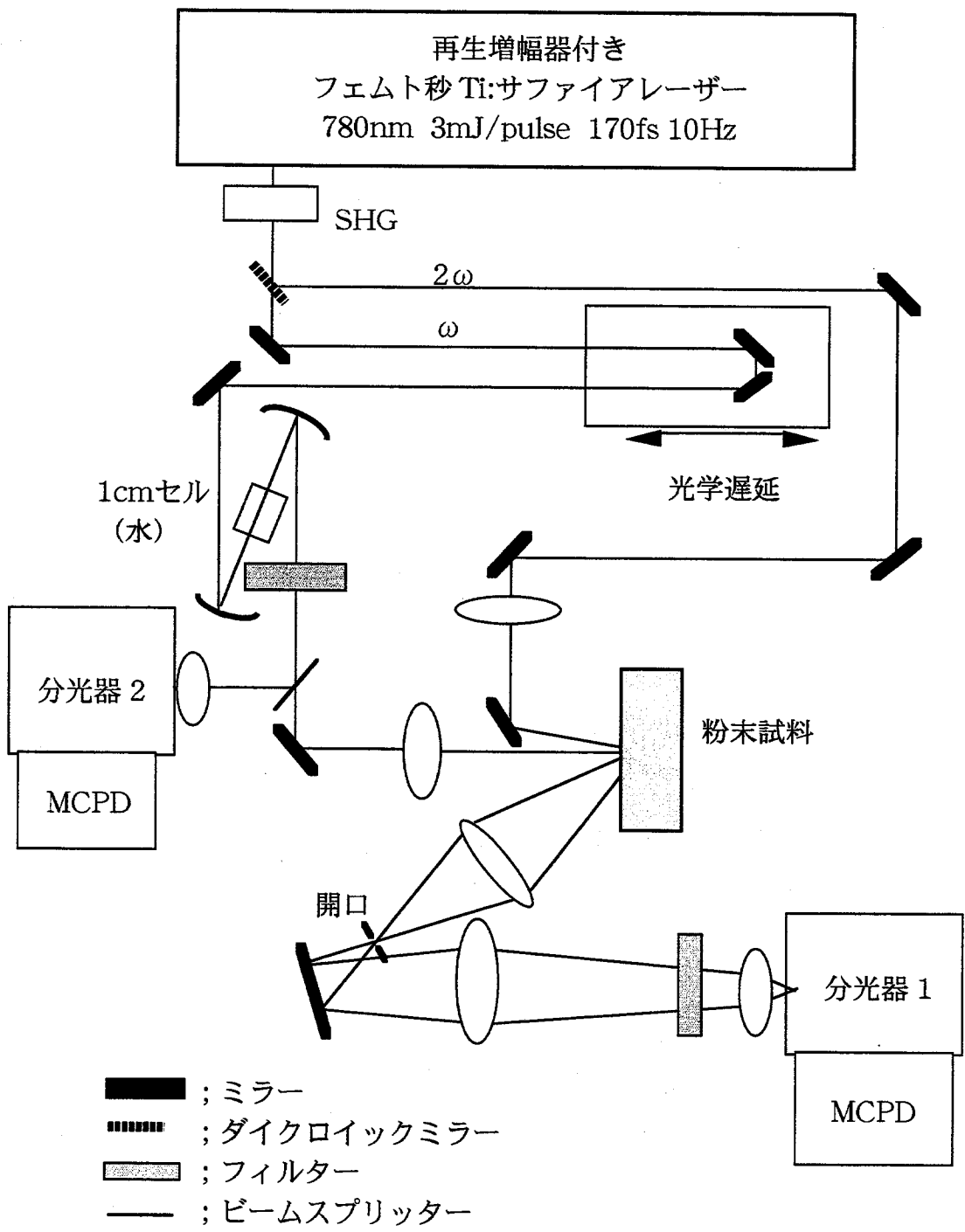


図 2-3 フェムト秒拡散反射分光システムのブロックダイアグラム

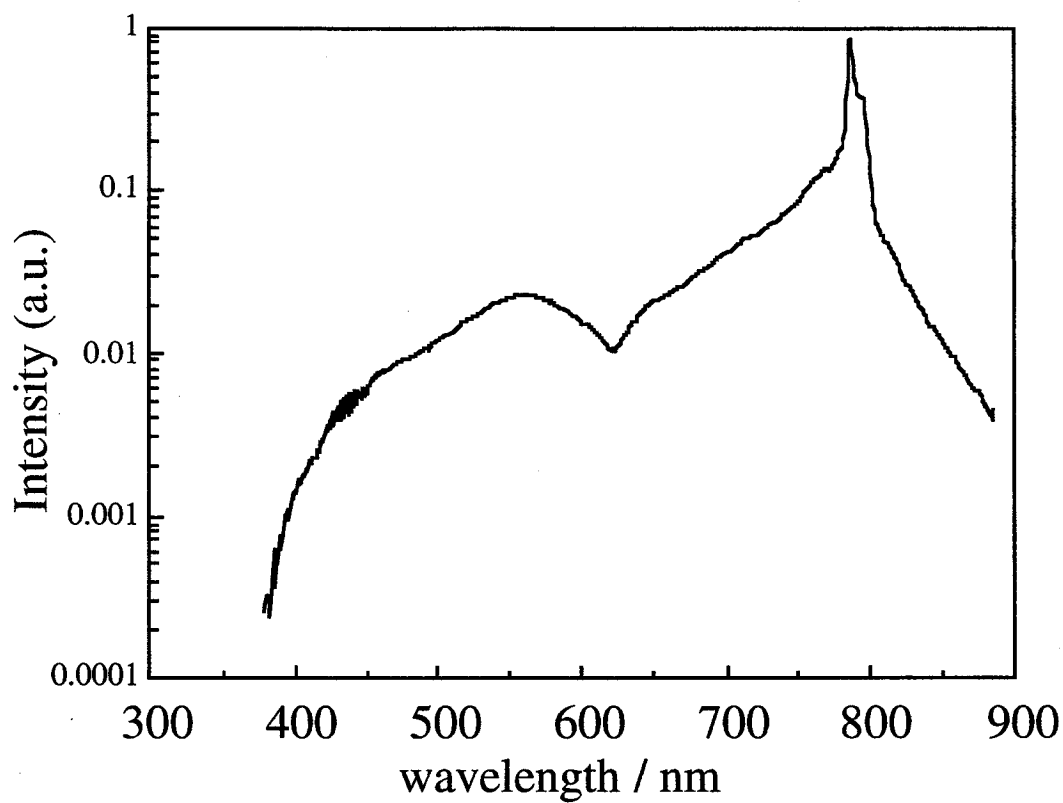


図 2-4 フェムト秒白色プローブパルススペクトル

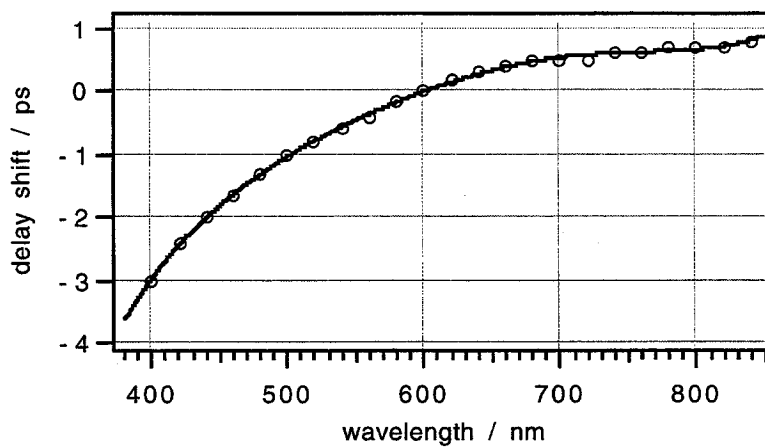


図 2-5 過渡吸収の立ち上がりのプローブ波長依存性。試料は酸化チタン粉末（アナターゼ型）

2-2-2 装置の特性

本システムの特性を有機分子を添加した高分子粉末の測定結果を挙げて示す。

(1) 試料

ペリレン分子を添加した PMMA (poly(methyl methacrylate)) 粉末 (平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) を試料に用いた。ペリレンは励起波長での基底状態の吸収係数、及び $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収の分子吸光係数が比較的大きく、励起状態の寿命もナノ秒オーダーと十分長く測定が行いやすいと考えられる。エタノール、アセトンの 1 : 1 混合溶媒 10 ml にペリレンを約 $10^{-3}\ \text{mol/l}$ 溶かし、PMMA 粉末を 300 mg を入れ、約二日間攪拌した。その後、ヘキサンで粒子表面を洗い、真空中で約 12 時間乾燥させた。

(2) 基底状態の吸収スペクトルの測定

過渡吸収測定の実験を行う際には、励起パルスの波長 (今の場合 390 nm) における吸収がどのようなエネルギー状態への遷移に対応するか予め知る必要がある。そのためには基底状態の吸収スペクトルを測定しなければならない。粉末試料の吸収スペクトルは前述の Kubelka-Munk 関数で評価する。本研究では蛍光分光光度計 (F-4500、日立) を用い、同期スペクトルモード (入射光、検出光の波長を同期させる。) で拡散反射光強度を測定した。参照試料に対する相対強度から拡散反射率 R を求め、式 (2-8) より K/S を計算した。通常、粉末試料は厚さ 2 mm の石英セルに入れる。光学系の配置は図 2-6 に示すようになっており、入射および検出角はほぼ 45 度で、セル表面からの正反射光を避けるためセルを少し傾けている。また入射スポットの大きさは約 $2\ \text{mm} \times 7\ \text{mm}$ でその中心部分からの拡散反射光を検出する。

図 2-7 に試料の Kubelka-Munk 関数 (実線) を示す。無添加の PMMA 粉末を参照試料とした。PMMA 粒子の粒径は $20\ \mu\text{m}$ と波長より十分大きく、また PMMA の屈折率も可視域でほとんど一定である。またペリレンの濃度から吸収係数は比較的小さい。よって、散乱係数 S はここでは波長に依存しないと考えられる。図中の点線はペリレンのアセトン、エタノールの 1 : 1 混合溶液の吸収スペクトルである。両スペクトルはほとんど一致しており、Kubelka-Munk 関数は試料の吸収スペクトルを与えていることが分かる。

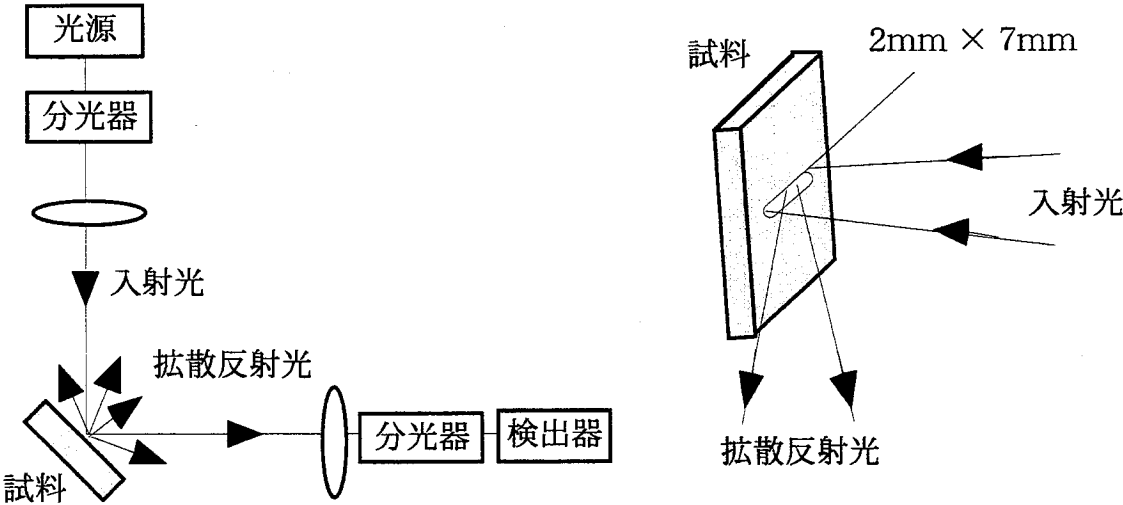


図 2-6 Kubelka-Munk 関数測定的光学系

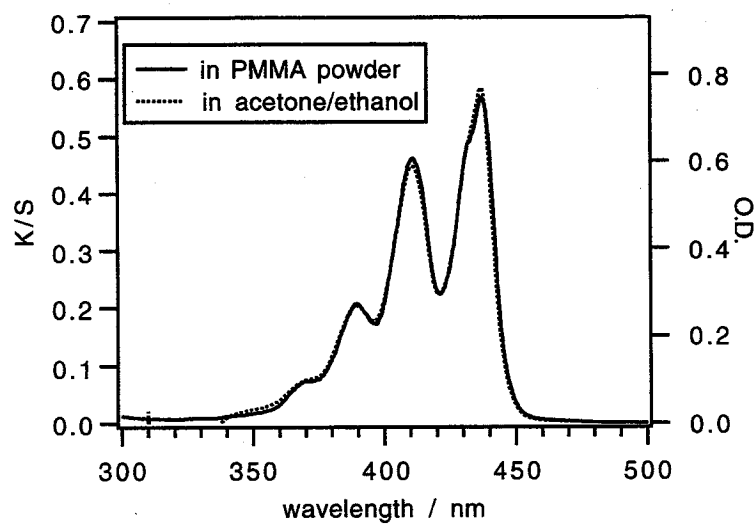


図 2-7 PMMA 粉末(平均粒径 20 μ m)に添加したペリレンの Kubelka-Munk 関数、及び、ペリレンのアセトン、エタノールの 1 : 1 混合溶液の吸収スペクトル

(3) スペクトル精度

図 2-8に本過渡吸収スペクトル測定システムのベースラインを示す。積算回数は300回である。波長420～750 nmの範囲で%absorptionの標準偏差は0.18 %であり、十分高精度な過渡吸収スペクトルが得られている。

(4) シグナルの線形性

%absorptionは10 %程度までの範囲では、励起光強度すなわち過渡種の濃度、および過渡種の吸収断面積に比例することがWilkinsonらによって示されている[12]。つまり%absorptionの値は小さいほど正しいスペクトル、正しい時間変化が得られることになる。しかし、そのために励起光強度を小さくするとS/N比の問題で正確な信号が得られなくなる。従って、実際実験を行う上では%absorptionの線形性が成り立つ範囲で大きい信号強度を取ることが望まれる。ここでは%absorptionの線形性について議論する。図 2-9にいくつかの励起光強度で測定した、PMMA粉末に添加したペリレンの過渡吸収スペクトルを示す。遅延時間は約100 psである。図中の点線はPMMAフィルムに添加したペリレンの透過型測定による過渡吸収スペクトルで正しいペリレンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収であるとみなせる。%absorptionの値が小さいときは正しいスペクトルが得られているが、ピークが20 %を越えるスペクトルは明らかにつぶれた形状を示していることが分かる。また、図 2-10にいくつかの波長での%absorptionの励起光強度依存性を示した。十数%まで励起光強度に対し線形性があることが分かる。従って、本システムでの過渡吸収測定は、%absorptionの値が数%～十数%の間で行うことが要求される。

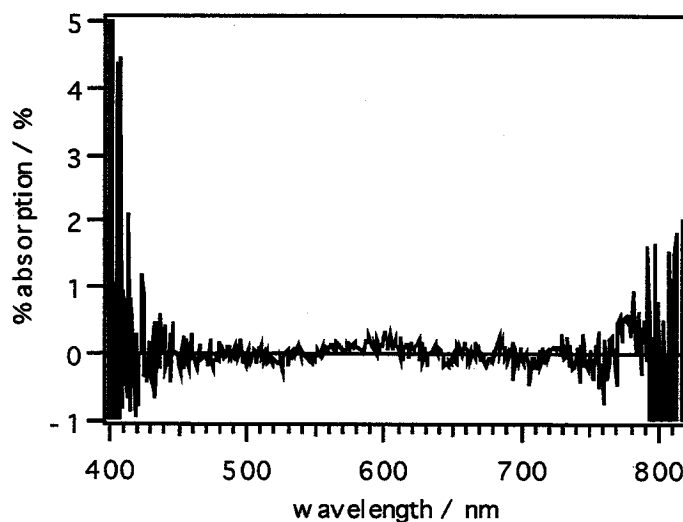


図 2-8 過渡吸収スペクトル測定システムのベースライン

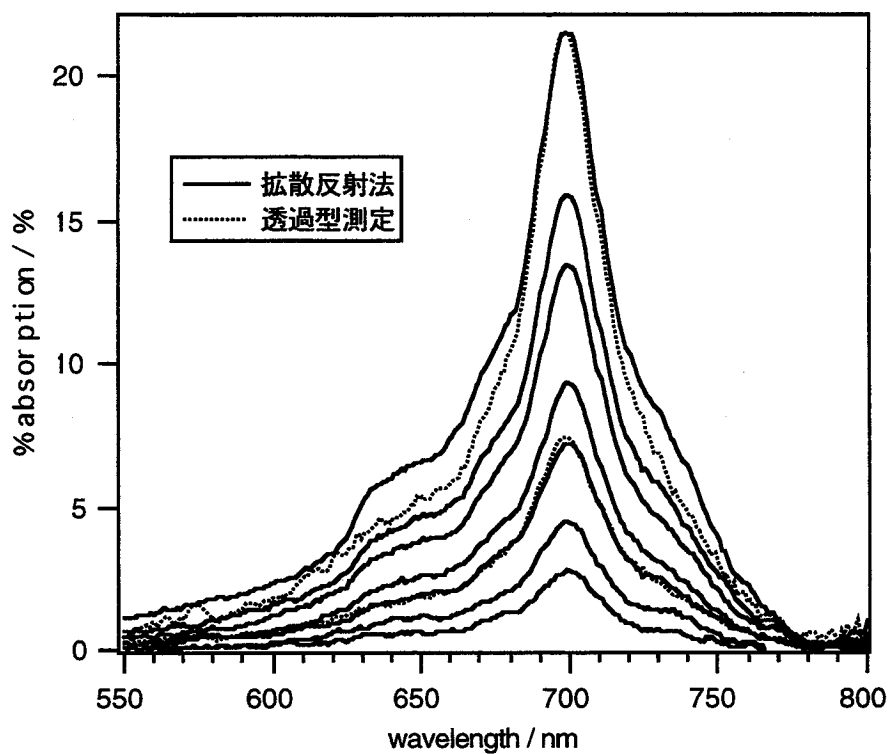


図 2-9 実線はフェムト秒拡散反射システムにより測定した、PMMA 粉末に添加したペリレンの過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性。点線は PMMA フィルムに添加したペリレンの透過型測定による過渡吸収スペクトル。

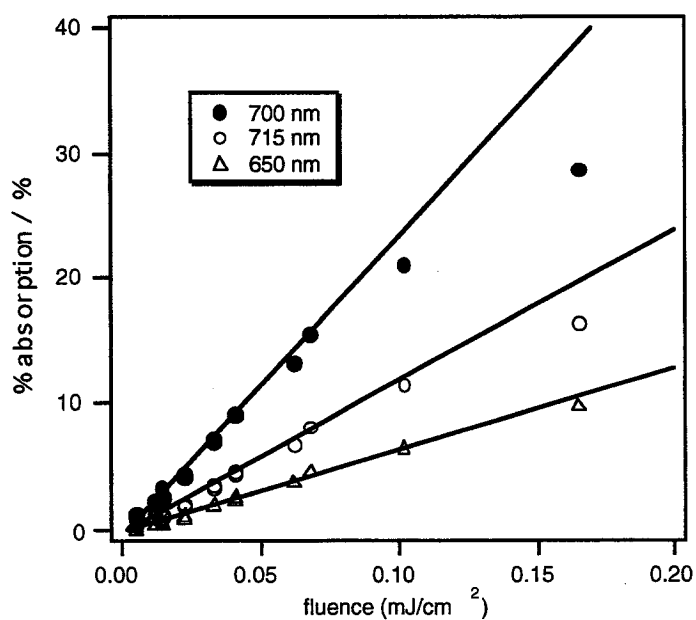


図 2-10 PMMA 粉末に添加したペリレンの過渡吸収量の励起光強度依存性

2-2-3 測定例

ここで本システムによって測定した代表的な芳香族有機結晶粉末の過渡吸収スペクトルをいくつか示す。有機結晶は分子間力が弱いため大きな結晶を得ることが困難であるが、再結晶などによって粉末状の試料を得ることは容易である。有機結晶の光励起状態の基本的な緩和過程である、項間交差、エキシマー形成、励起状態間相互作用による失活過程が観測できた。ここで観測されたスペクトルは、一般的な透過型分光法で得られるスペクトルに匹敵する高い精度をもち、電子状態とそのダイナミクスの詳細な議論を行うことが出来た。

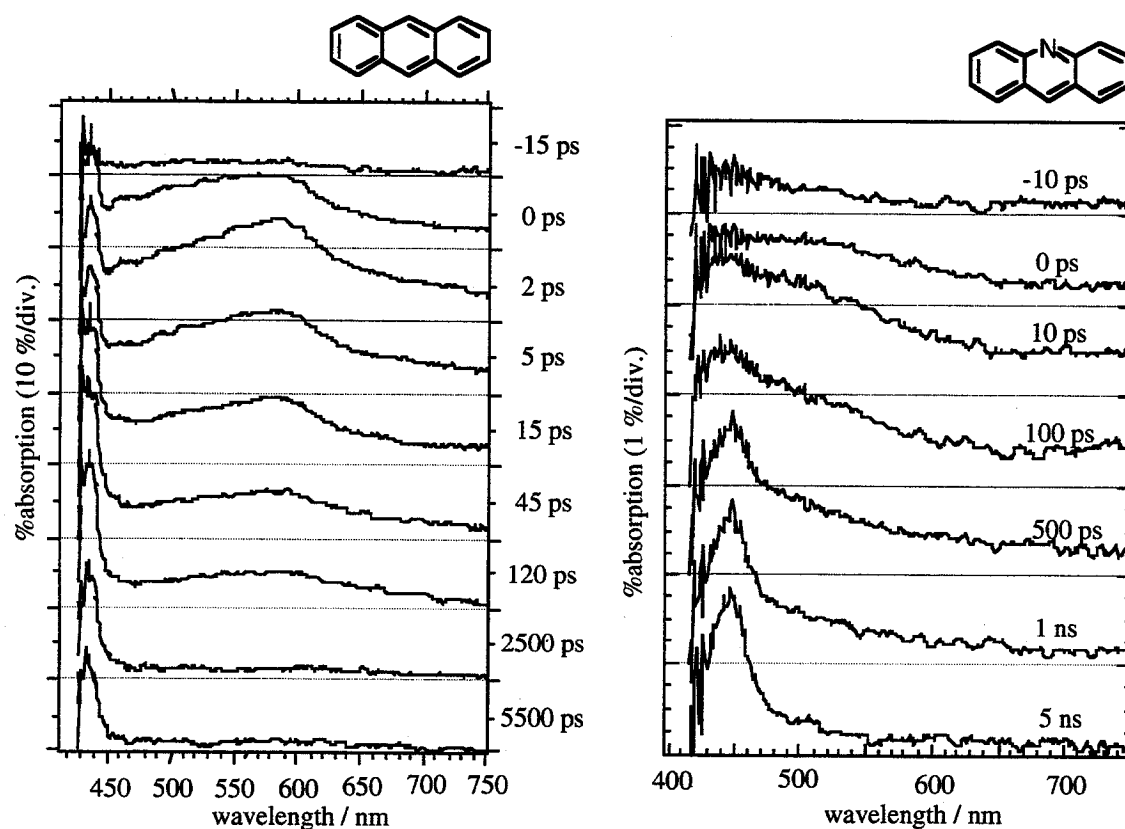


図 2-11 左: アントラセン結晶粉末の過渡吸収スペクトル。グラフ右の時間は励起後の遅延時間。 $S_1 \rightarrow S_0$ 消失過程による $S_n \leftarrow S_1$ 吸収 (ピーク 600 nm) の減衰にともなって、 $T_n \leftarrow T_1$ 吸収 (430 nm) が立ち上がっている[16]。右: 励起直後に観測される吸収バンドはエキシマー状態に帰属した。時定数 1 ns の項間交差過程により三重項状態が生成している[17]。

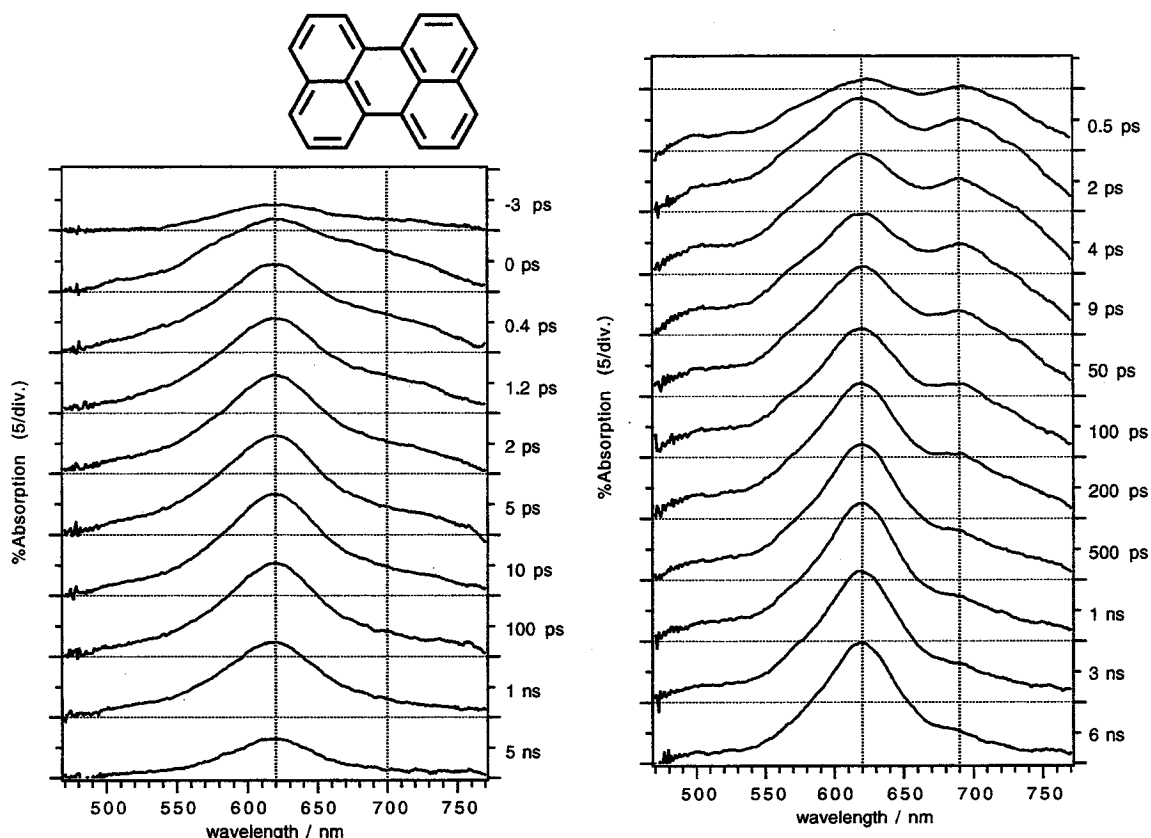


図 2-12 295 K (左) および 77 K (右) で測定した、ペリレン結晶粉末の過渡吸収スペクトル。700 nm のピークの減衰とともに 620 nm のピークが立ち上がっている。モノマー的な励起状態から、エキシマー的な励起状態への緩和過程に対応すると考えられる[18]。

2-2-4 フェムト秒領域における測定の問題点

上で本システムが高い精度で過渡吸収スペクトルを測定できることを示した。ここでは時間分解特性について触れる。図 2-13 に本システムで測定した PMMA 粉末に添加したペリレンの過渡吸収の立ち上がり、及び同じレーザーシステムを用いた透過型時間分解吸収測定によるフィルムに添加したペリレンの過渡吸収の立ち上がりを示す。PMMA 中のペリレンの $S_0 \leftarrow S_1$ 吸収の立ち上がりとは全く同じ応答を示す試料を、同じレーザーシステムを用いて測定しているにもかかわらず、実験結果は大きく異なっている。透過型測定では立ち上がり時間は 1 ps 以下でレーザーのパルス幅程度であるが、拡散反射法ではマイナス数 10 ps からゆっくりと立ち上がっており、時間分解能が低下していることが分かる。したがって時間分解特性については十分に検討する必要がある。またこれは光の多重散乱現象が原因となるので、粉末試料の粒径や励起波長の吸収係数に大きく依存すると考えられる。次章におい

てこのシステムの時間分解特性の検討を詳細に行う。

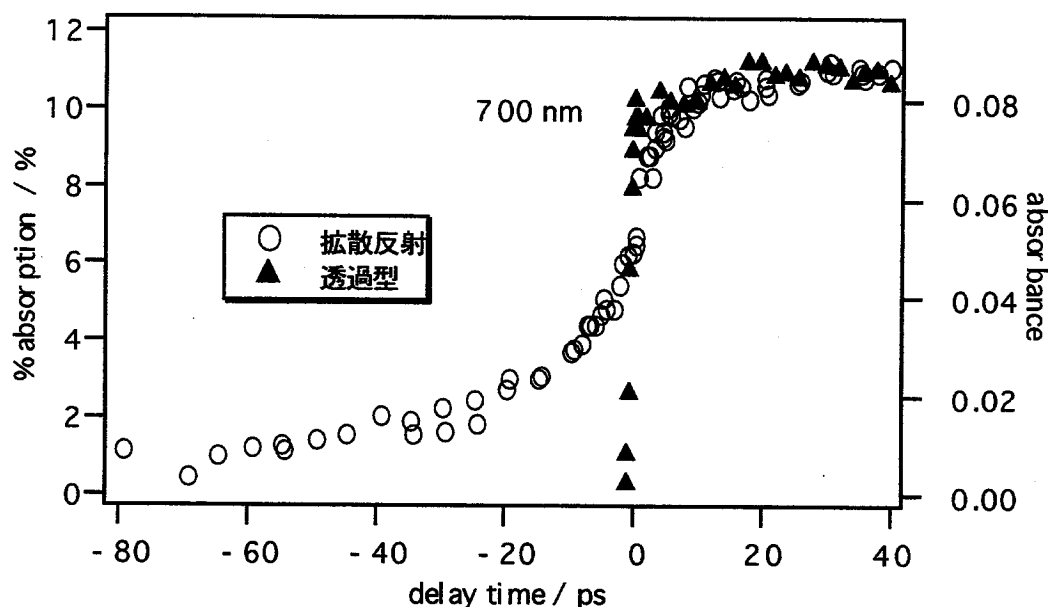


図 2-13 PMMA 粉末（拡散反射型）、及びフィルム（透過型測定）に添加したペリレンの過渡吸収の立ち上がり

参考文献

- 1 岩井俊昭、岡本卓、朝倉利光、応用物理、第63巻、第1号（1994）14.
- 2 A. Ishimaru, J. Opt. Soc. Am., 68 (1978) 1045.
- 3 A. D. Kim and A. Ishimaru, Appl. Opt., 37 (1998) 5313.
- 4 Ashley J. Welch, Martin J. C. Van Gemert (eds.), Optical-Thermal Response of Laser-Irradiated Tissue (Plenum Press, New York, 1995).
- 5 岡田英司, M. Fireman, M. Chweiger, S. R. Arridge, and D. T. Delpy, 光学, 25 (1995) 33.
- 6 (a) P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am., 38 (1948) 448. (b) P. Kubelka and F. Munk, Zeitschr. f. Techn. Physik, 12 (1931) 593.
- 7 (a) G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy* (Springer Verlag, New York, 1969). (b) W. Wm. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy* (Wiley, New York, 1966).
- 8 W. E. Vargas and G. A. Niklasson, Appl. Opt., 36 (1997) 5580.
- 9 P. Latimer and S. J. Noh, Appl. Opt., 26 (1987) 514.
- 10 櫛田孝司, 光物理学 (共立出版, 1992).
- 11 R. Kessler and F. Wilkinson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77 (1981) 309.

-
- 12 R. W. Kessler, G. Krabichler, S. Uhl, D. Oelkrug, W. P. Hagan, J. Hyslop, and F. Wilkinson, *Optica Acta*, 30 (1983) 1099.
 - 13 T. Asahi, A. Furube, H. Fukumura, M. Ichikawa, and H. Masuhara, *Review of Scientific Instruments*, 69 (1998) 361.
 - 14 R. R. Alfano, (eds.), *The Supercontinuum Laser Source* (Springer-Verlag, New York).
 - 15 渡辺一也、大阪大学博士学位論文 (1996).
 - 16 古部昭広、朝日剛、増原宏、分子構造総合討論会要旨集 (1996) 101.
 - 17 T. Asahi, A. Furube and H. Masuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 1277.
 - 18 古部昭広、朝日剛、増原宏、分子構造総合討論会要旨集 (1996) 408.

3章 システムの時間分解特性の検討

3-1 緒言

本章では、時間分解拡散反射分光をピコ秒あるいは、それ以下の時間領域で行なう際の時間分解特性の検討を目的とする。この為には、まず拡散反射光の時間的広がり測定して、拡散反射現象の機構について考察することが有効である[1]。光の散乱は粉末粒子と空気の界面で起こる反射、屈折に起因すると考えられるので、散乱は粒子の大きさに強く依存すると考えられる。一方吸収は、粒子中の吸光分子の濃度に関係する。そこで、種々の平均粒径の高分子試料とそれに色素を添加したものを試料とし、拡散反射光強度の時間変化を光カーゲート法により測定した。さらに、同じ高分子粉末に有機分子を添加した試料の過渡吸収の時間応答を測定した。

定量的な解析と考察を行うため、定常光に対する拡散反射の理論として知られる Kubelka-Munk 理論を基に、試料中の散乱光の伝播の時間発展を導入した時間依存の Kubelka-Munk モデルを立て、コンピューターシミュレーションを行った。この結果はカーゲートと過渡吸収の2つの実験結果をよく再現し、モデルの妥当性が示された。シミュレーションによって、様々な光学定数、過渡特性に対する過渡吸収の時間応答を計算し、この分光システムの時間分解特性について検討する[2]。

3-2 試料

光散乱体試料には PMMA 粉末を用いた。PMMA には、可視域で透明である、光学的に等方的である、色素を添加できるという特徴がある。拡散反射光強度の時間変化に対する吸収の効果について調べるため可視域に強い吸収を持つローダミン 640 を添加したもの、また過渡吸収の時間応答について調べるために 390 nm で励起できる有機分子として 9-フェニルアントラセン、ペリレンを添加した PMMA 粉末を用いた。以下試料について説明する。

(1) PMMA 粉末

PMMA 粉末の体積平均粒径は 1, 5, 20, 60 μm (以上総研化学(株))、100 μm (清水化成工業(株))である。以下単に平均粒径と呼ぶ。また、図 3-1に示すように粒子は球形である。PMMA の屈折率は可視域でほぼ一定で約 1.5 である[3]。粉末の粒径分布はそれぞれの試料について、平均粒径を d_{av} としたとき標準偏差はおよそ 0.5 d_{av} である。粒径分布の一例を図 3-2に示す。

(2) ローダミン 640 を添加した PMMA 粉末

作成方法:エタノールとアセトンの混合溶媒(1:1)に、ローダミン 640 を約 10^{-4} mol/l, 10^{-3} mol/l 溶かした 10ml の溶液にそれぞれ PMMA 粉末(平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) 300mg を入れ、約 1 2 時間攪拌した。その後、蒸留水で粒子表面を洗い、真空中で約 1 2 時間乾燥させた。

これらの試料の Kubelka-Munk 関数を図 3-3に示す。濃度を変えても吸収スペクトルはほぼ一致しており、これらの濃度範囲ではローダミン 640 の会合は起こっていないと考えられる。

(3) 9-フェニルアントラセン、およびペリレンを添加した PMMA 粉末

作成方法:エタノール、アセトンの混合溶媒(1:1) 10 ml に 9-フェニルアントラセン、およびペリレンをそれぞれ約 10^{-3} mol/l 溶かし、それぞれ PMMA 粉末(平均粒径 $20\ \mu\text{m}$) を 300 mg を入れ、約二日間攪拌した。その後、ヘキサンで粒子表面を洗い、真空中で約 1 2 時間乾燥させた。

これらの試料の Kubelka-Munk 関数を図 3-4に示す。過渡吸収測定 of 励起波長は 390 nm である。

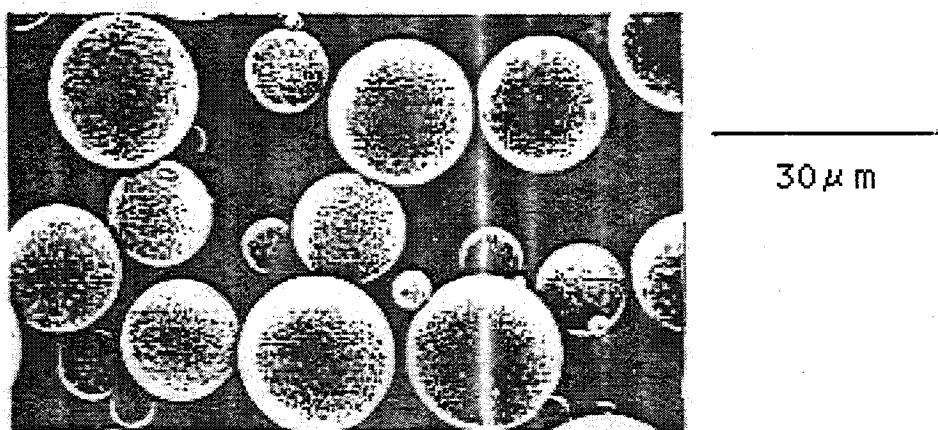


図 3-1 平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末の顕微鏡写真

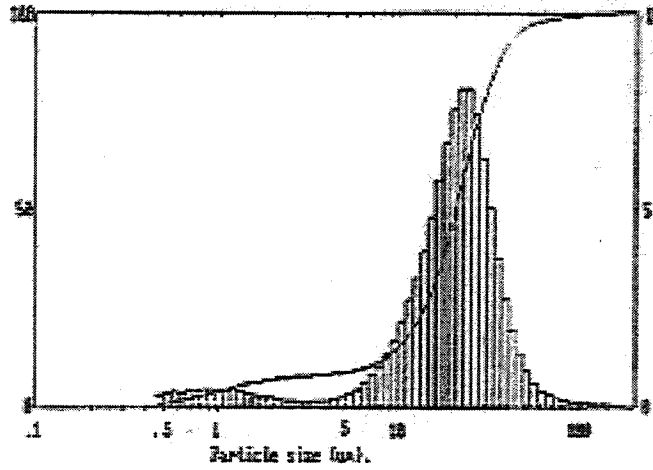


図 3-2 平均粒径 20 μm の PMMA 粉末の粒径分布。ヒストグラムは相対個数（右軸）、曲線はヒストグラムの積分（左軸）を表す。

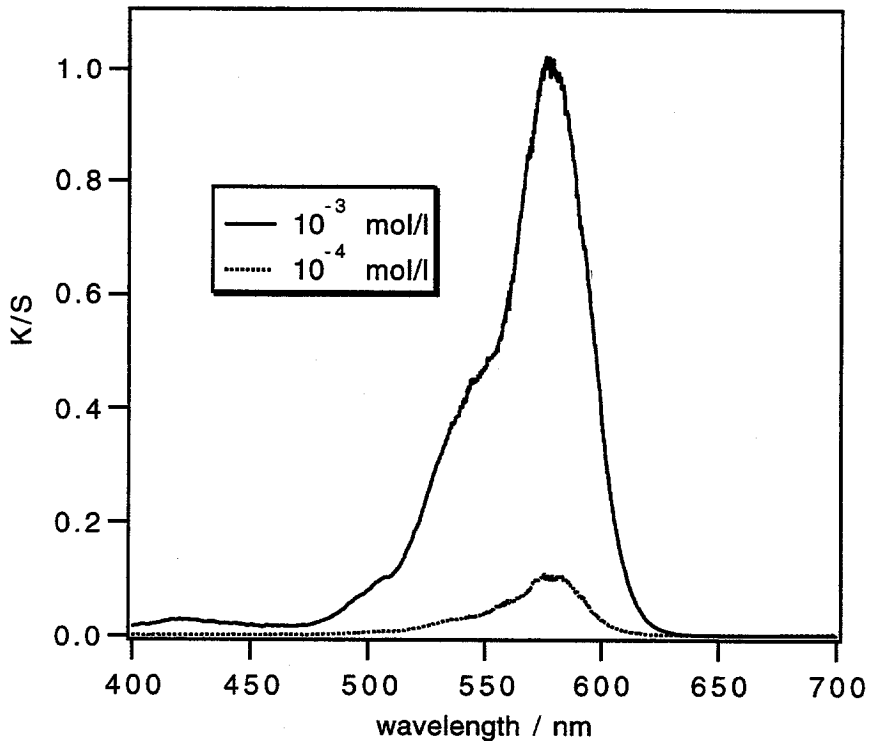


図 3-3 ローダミン 640 を添加した PMMA 粉末の Kubelka-Munk 関数

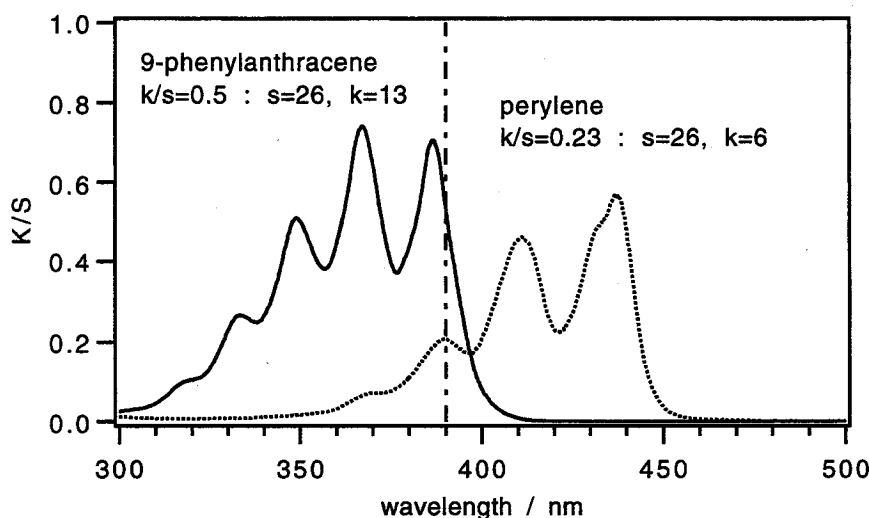


図 3-4 ペリレン、および9-フェニルアントラセンを添加した PMMA 粉末（平均粒径 20 μm ）の Kubelka-Munk 関数。 k は吸収係数、 s は散乱係数。 $s = 26 \text{ cm}^{-1}$ は後述の時間依存の Kubelka-Munk モデルによるフィッティングで求められた。

3-3 測定方法

光カーゲート法により拡散反射光強度の時間変化を測定した。光カーゲート法の原理を簡単に説明する[4]。図 3-5のようにシグナルパルス（ここでは拡散反射光）とポンプ光を偏光子を通したのち偏光方向が 45° をなすようにカー媒質を通過させる。この時カー効果により媒質中のポンプパルスと重なる部分で複屈折が誘起され、そこを通るシグナル光の偏光は直線偏光から楕円偏光に変化する。カー媒質透過後の偏光子でシグナル光の元の偏光方向に直交する成分を切り出す。2つのパルスの時間差を少しずつ変えることによってシグナルパルスの強度の時間変化を得ることができる。

光カーゲート測定の光学系を図 3-6に示す。増幅器付きフェムト秒チタンサファイアレーザー (fwhm = 170 fs) の基本波（波長 780 nm）をハーフミラーを通したのち、1 cm セル中の水に集光し白色光を発生させた。白色光パルス幅は 350 fs である。この白色光を試料の表面に照射し、その拡散反射光をカーゲートに導いた。カーシグナルは高感度分光検出器 PMA10（浜松ホトニクス社）で測定した。白色光のスポットサイズは約 0.5 mm、約 8 mm の 2 通りについて測定を行った。試料表面の広い部分をモニターした場合、カーゲートに入射する拡散反射光に光路長差が生じる。これによる測定の時間応答の低下を避けるため、試料表面の入射光照射位置中心に対する結像面に開口を置き、入射光のスポットを中心に半径約 1 mm 内の部分のみモニターした。ハーフミラーで反射した基本波

を、光学ディレイを通したのち光カーゲートのポンプ光として用いた。カー媒質には四塩化炭素 (CCl_4) を用い光路長 2 mm セルに入れた。カーセルにおいてポンプ光のビーム径は約 3 mm、拡散反射光のビーム径は、2~3 mm とした。

この測定系の時間応答関数を決めるために、図 3-6の光学系における試料の位置に、厚さの十分薄い光散乱体として磨りガラスを置き、反射光強度の時間変化を測定した結果を図 3-7に示す。時間軸のゼロは、波長 530 nm の散乱光のピーク位置としている。図のように波長によって時間のずれが生じるのは、レンズ等の屈折率分散物質中を白色光が通る際の通過時間分散のためである。散乱光強度の時間変化は、ピーク時間に対して対称的でほぼガウス関数でフィットでき、多重散乱による時間広がりは無視できることが確かめられる。図 3-7の結果が各波長での測定システムの時間分解能を与えるものと考えられる。信号強度の時間変化の半値全幅を時間分解能とすると、本測定システムの時間分解能は、約 800 fs (550 nm) となる。波長に依存する時間分解能は、散乱光を集光するレンズの色収差による空間分解能の差、及び色収差と群速度分散による白色光と基本波のカーセルにおける時間的空間的な重なるの差によると考えられる。

過渡吸収測定システムは第 2 章で説明している。

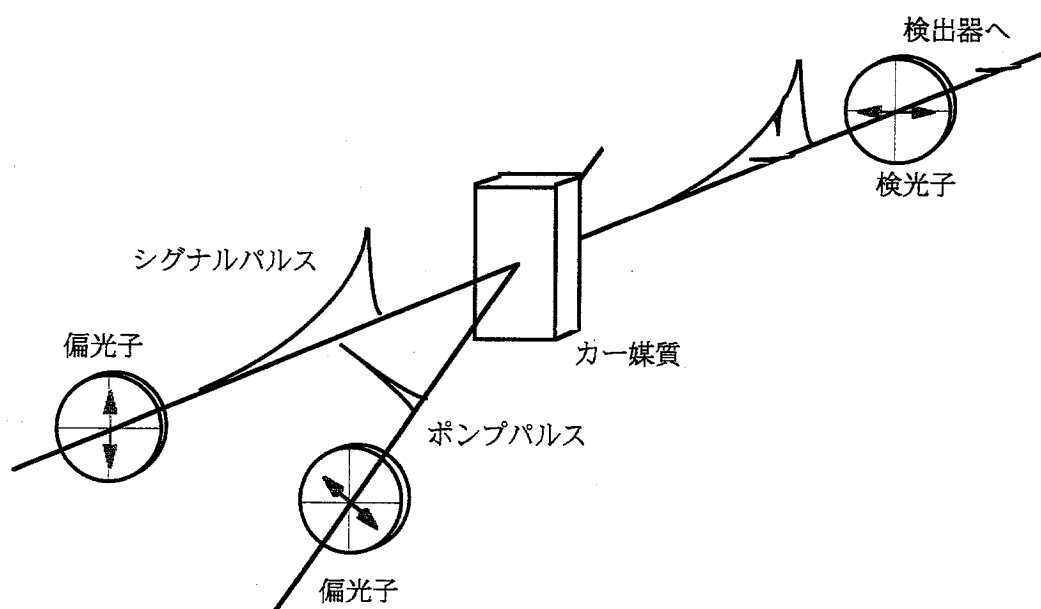


図 3-5 光カーゲート測定の実験原理図

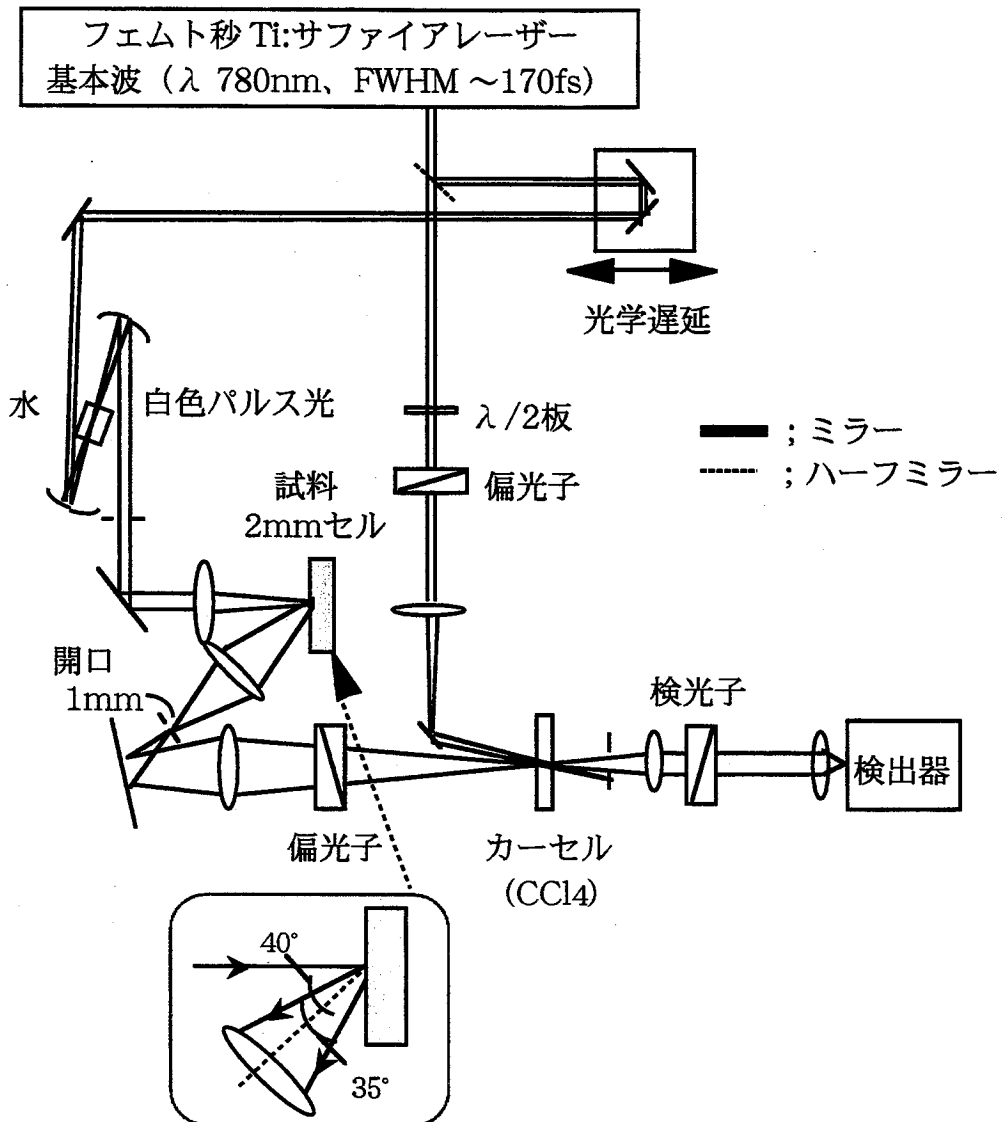


図 3-6 光カーゲート法による拡散反射光強度の時間変化の測定光学系

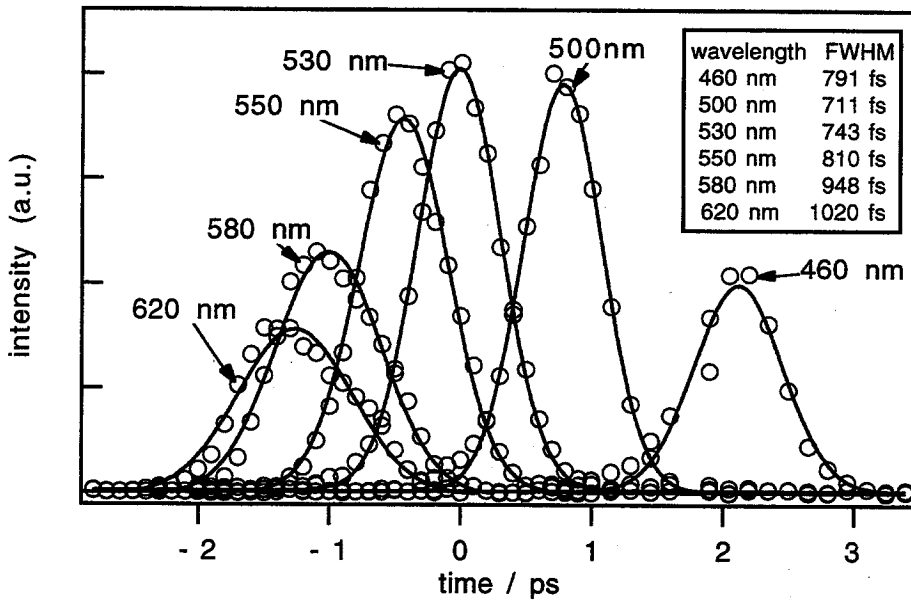


図 3-7 光カーゲート法の時間応答関数。磨りガラスからの反射光を測定した。

3-4 光散乱体物質中光伝播のモデル

Kubelka-Munk 理論に時間発展を導入した、光散乱体物質中の光伝播を扱う時間依存の Kubelka-Munk モデルを立て、コンピューターシミュレーションを行う。拡散反射光強度の時間変化、および、モデルを発展させ過渡吸収の時間応答の計算を行った。ここではこのモデルについて説明する。

3-4-1 拡散反射光強度の時間変化の計算

2章の式(2-6 a)、(2-6 b)は、差分方程式にすると。

$$\Delta I(x) = -(K + S)I(x)\Delta x + SJ(x)\Delta x \quad (3-1 a)$$

$$\Delta J(x) = (K + S)J(x)\Delta x - SI(x)\Delta x \quad (3-1 b)$$

と書ける。散乱光の試料中での平均速度 c は、

$$c = c_0/n \quad (3-2)$$

と表される。ここで c_0 は真空中の光速、 n は試料中の平均屈折率である。光が厚さ Δx の層を通過する際の平均距離は $\omega \Delta x$ であったので、この層における光の平均滞在時間 Δt は、

$$\Delta t = \omega \Delta x / c \quad (3-3)$$

となる。この Δx 、 Δt を用いて式 (3-1a) (3-1b) は、時間に依存した式として次式に書き直せる。ここで Δx の層からの戻り光も入射光に対して Δt だけ遅れると仮定した。同様の取扱いは粉末試料からの蛍光減衰の解析で提案されている[5]。

$$I(x + \Delta x, t + \Delta t) = \{1 - (K + S)\Delta x\}I(x, t) + S \Delta x J(x + \Delta x, t) \quad (3-4a)$$

$$J(x, t + \Delta t) = \{1 - (K + S)\Delta x\}J(x + \Delta x, t) + S \Delta x I(x, t) \quad (3-4b)$$

境界条件として、 $I(0, t)$ を与え、(3-4a)、(3-4b)式を用いて繰り返し計算を行ない、試料表面からの拡散反射光強度 $J(0, t)$ を計算する。

また試料の厚さは、実験で用いたセルの厚さと同じ (2 mm) にし、試料の裏側に到達した光は、すべてセル外部に散逸するとした。

3-4-2 過渡吸収の時間応答の計算

拡散反射光強度時間変化のシミュレーションを進展させ、過渡吸収のシミュレーションを行った。ここでは、励起光、及び励起光に対して遅延時間 D をもって入射したプローブ光の二つのパルスの試料中での伝播を同時に計算する。試料中の深さ x 、時間 t において時間 Δt 経過する間に励起光吸収によって増加する過渡種の濃度は、

$$k_{\text{pump}}[I_{\text{pump}}(x, t) + J_{\text{pump}}(x, t)]\Delta t \quad [\text{mol} / \text{cm}^3] \quad (3-5)$$

となる。 I_{pump} 、 J_{pump} の単位は光子数を mol で表し、 $[\text{mol} / \text{cm}^2 \text{ s}]$ とする。過渡種のプローブ波長でのモル吸光係数 $\varepsilon_{\text{probe}} [\text{M}^{-1} \text{ cm}]$ 、過渡種の寿命を τ とするとプローブ光に対する吸収係数 $k_{\text{probe}}(x, t)$ の時間変化に対して次の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} k_{\text{probe}}(x, t + \Delta t) &= k_{\text{probe}}(x, t)(1 - \Delta t / \tau) \\ &+ 2.303 \times 10^3 \varepsilon_{\text{probe}} k[I_{\text{pump}}(x, t) + J_{\text{pump}}(x, t)]\Delta t \end{aligned} \quad (3-6)$$

但しここで、 $k_{\text{probe}}(x, t)$ の初期値はプローブ波長での基底状態の吸収に相当し、通常吸収がない場合を考えるので、 $k_{\text{probe}}(x, t=t_{\text{initial}}) = 0$ とする。 $k_{\text{probe}}(x, t)$ の計算とパルスの伝播の計算を同時に行い、この時のプローブ光の拡散反射光の積分値から%absorption(D)を計算する。つまり、

$$\% \text{absorption(D)} = \left(1 - \frac{\int J_{\text{probe}}(0, t) dt}{\int J_{\text{probe}}^0(0, t) dt} \right) \times 100 \quad (3-7)$$

となる。ここで、 J_{probe}^0 は、励起しないときの拡散反射光強度である。計算における積分区間は、プローブ光が試料に入射する直前の時間から、試料を励起しない時のプローブ光の99.9%が試料外に散逸する時間までとした。

3-5 実験結果および解析

3-5-1 拡散反射光強度の時間変化の解析

(1) 粉末の平均粒径依存性

白色パルス光を平均粒径1、2、20、60、100 μm のPMMA粉末試料に照射した際の、拡散反射光強度の時間変化を図3-8に示す。波長550 nmでプロットしている。また入射光のスポットサイズは約8 mmである。各試料について入射光強度、フィルターの透過率等の条件が異なるので、この図で縦軸の信号強度は規格化しているが、拡散反射光のピーク強度は粒径が小さい時ほど大きくなっていた。時間変化は数ピコ秒から数10ピコ秒時間まで裾を引いた波形を示している。このように拡散反射光のパルス幅が広がるのは、同時に試料に入射した光でも試料中を散乱を受けながら伝播する間に空間的に広がり、試料から出てくるときには様々な光路長の光の集まりとなるためと説明できる。粒径が大きい試料ほど時間広がりは大きくなっているが、これは粒径が大きい時には粉末試料の単位体積当たりの空気とPMMAの境界面面積が小さく、即ち光の散乱確率が小さくなり多くの光が粉末試料の内部まで到達し反射されるためと説明できる。

平均粒径20 μm のPMMA粉末試料における波長依存性を図3-9に示す。波長依存性はほとんどないことが分かる。これは、波長より大きい粒径の粒子に対しては、散乱係数に波長依存性がなく、ま

た、PMMA の群屈折率も波長に依存しないためと考えられる。他の平均粒径の試料についても波長依存性は観測されなかった。

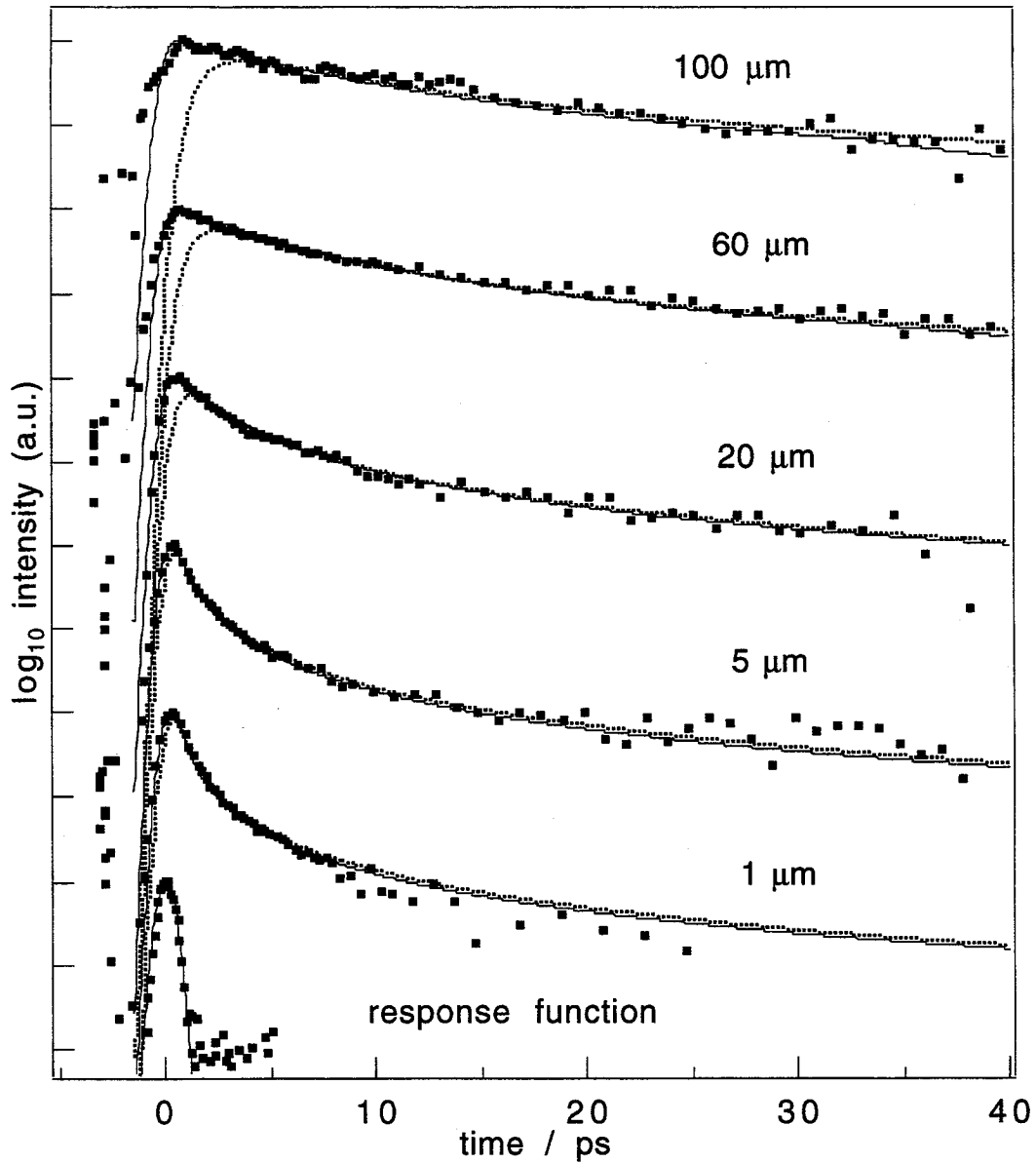


図 3-8 拡散反射光強度の時間変化の粒径依存性。平均粒径を図中に記している。観測波長は 550 nm。実線および点線は、それぞれ時間依存の Kubelka-Munk モデルおよび光拡散理論による計算結果。

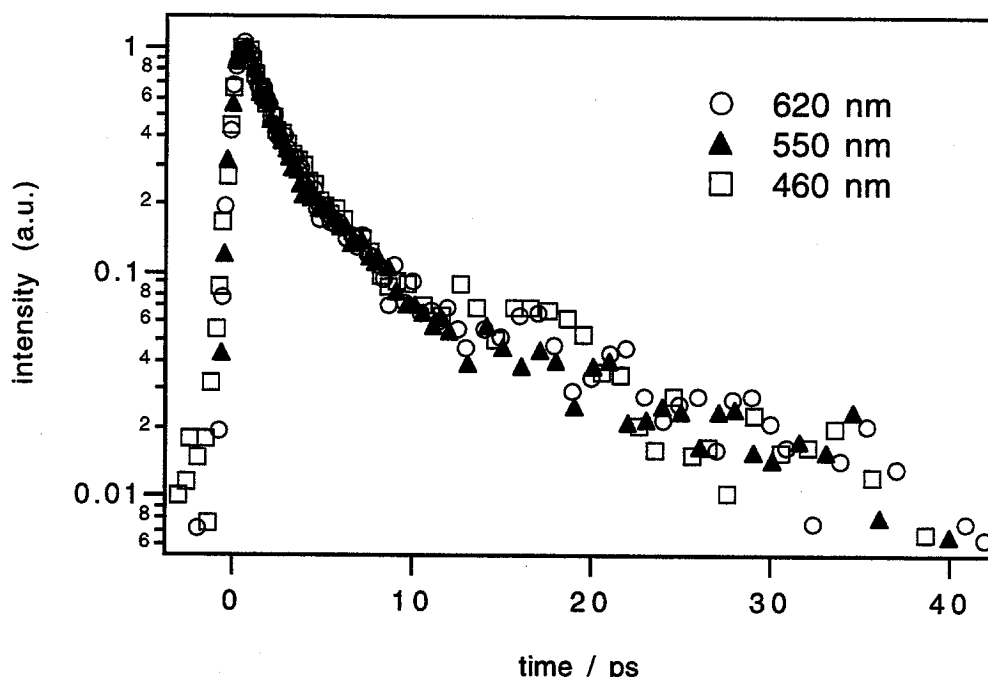


図 3-9 拡散反射光強度の時間変化の波長依存性。試料は平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末。

時間依存の Kubelka-Munk モデルによるシミュレーションで実験結果の解析を行う前に、実験条件がシミュレーションに適合しているか検討する。時間分解拡散反射分光法による過渡吸収測定の際には、試料表面の面積当たりのプローブ光強度を高くするため、白色プローブ光をレンズで集光して照射する。この時は粉末内での拡散光は照射面に平行な面内で中心対象の強度分布を持つ。しかし、一次元モデルで解析を行うので、実験条件を面内で一様な強度分布になるよう、つまり照射スポットを大きくすることを考える。図 3-10に、白色光の試料表面の照射スポット径を出来るだけ大きくした場合（約 8 mm ）と一点に絞った場合（ 0.5 mm ）の拡散反射光強度の時間変化を示す。試料は平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末である。小さい照射スポットの方が信号強度の減衰が速くなっている。遅い時間に試料表面からでてくる光ほど試料表面で空間的にも広がるため、モニターしている領域（直径 1 mm ）から光が散逸し減衰が速く見えると説明できる。スポット径を 8 mm にした場合でも遅い時間では照射スポットの端の影響を受け減衰は速くなるだろう。しかし、光が照射スポットの端から中心までの距離 4 mm を伝播する時間は真空中では 13 ps であり、実際は屈折率と散乱の効果加わるのでその数倍はかかると予想される。従って観測時間範囲（ $<40\text{ ps}$ ）では一次元モデルからの逸脱は小さいと考えた。

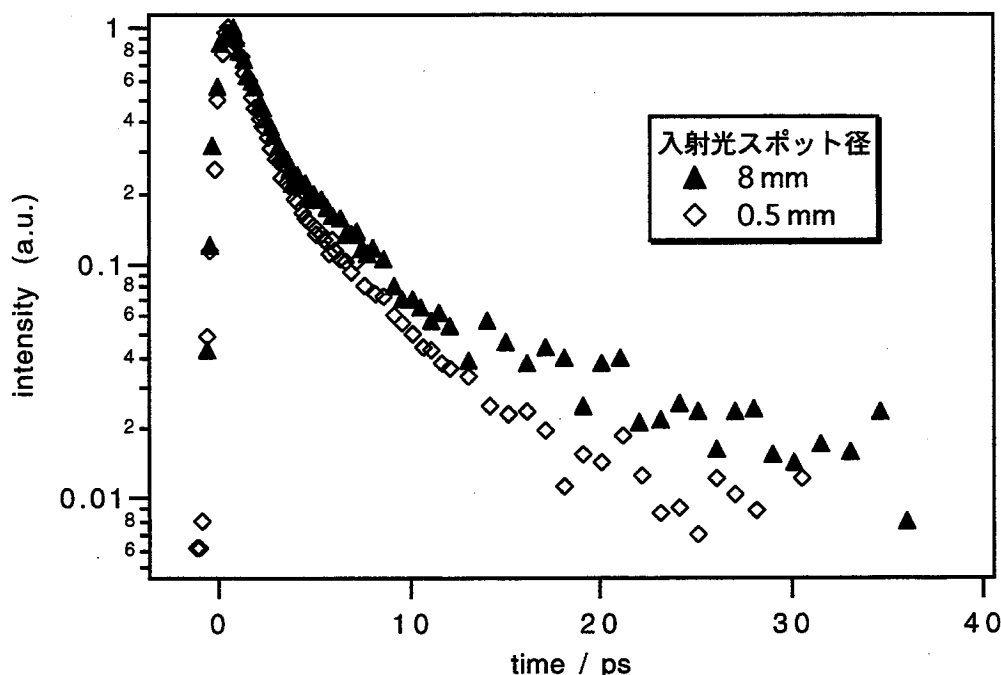


図 3-10 拡散反射光強度の時間変化の入射光スポットサイズ依存性試料は、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末。

また、通常 Kubelka-Munk モデルでは拡散光は I と J それぞれに対して一様な角度分布を持つ、つまり $\omega = 2$ を考える。実験では平行光をほぼ垂直に入射させているので、入射直後はこの条件を満たしていないと思われる。しかし今、測定の時間分解能 $800\ \text{fs}$ の時間内に光は PMMA 粒子の表面を数回から 10 回以上通過しており、反射屈折により角度分布はかなりランダムになっていると予想できる。よって、 $\omega = 2$ の仮定は妥当だと考えた。

さらに、 $J(0, t)$ を正確に評価するためには試料からの拡散反射光をすべて観測しなければならないが、これは実験的に困難で、実際はある立体角しか観測していない。定常光の測定では、拡散反射光強度の角度分布は一様であると確かめられている [6,7]。時間分解した場合も観測角に依存しないことを確かめるために、図 3-6 の光学系において試料（平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ ）の向きを図 3-11 のように変えて測定した。図 3-12 に測定結果（観測波長 $550\ \text{nm}$ ）を示す。遅い時間では垂直入射の場合とよく一致した減衰を示している。早い時間での不一致は装置関数の違いによると考えられる。つまり、結像面に対して試料表面のなす角が大きくなっているため、装置関数の時間幅は広がり、またガウス関数形を示していない。これは後述のシミュレーションでよく説明できた。よって、拡散反射光の波形は観測角によらないと考えてよい。

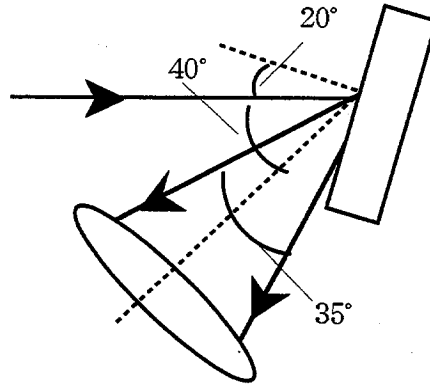


図 3-11 拡散反射光強度時間変化の観測角依存性の実験における試料配置

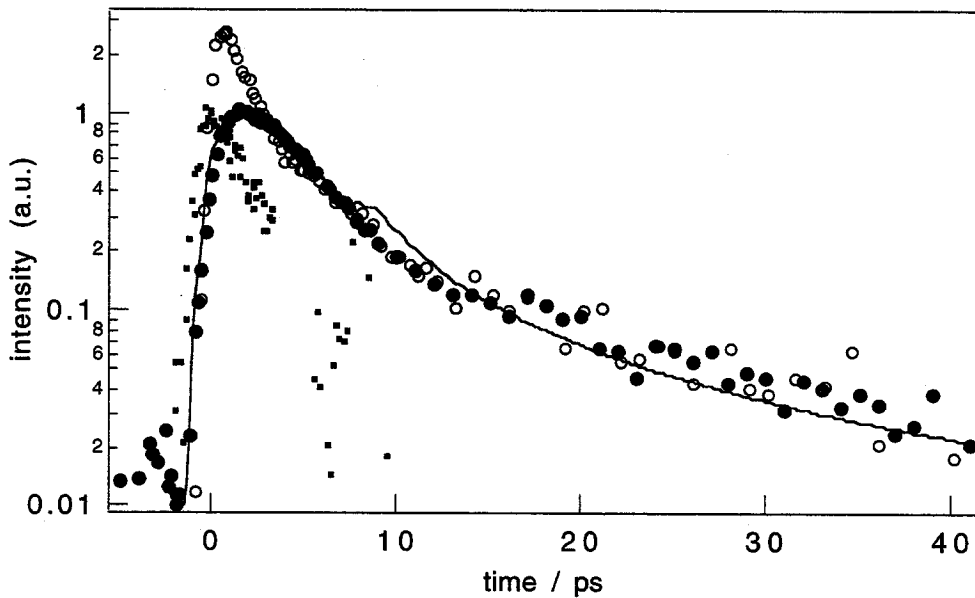


図 3-12 拡散反射光強度の時間変化の入射角度依存性（○；垂直入射、●；20° 入射）、及びシミュレーション結果。装置関数（■）をコンボリューションしている。試料は平均粒径 20 μm の PMMA 粉末。

以上のように実験条件がモデルに適合することを確認した上で、シミュレーションによって実験結果の解析と考察を行う。図 3-8 中の実線は時間依存の Kubelka-Munk モデルによるシミュレーション結果である。 $I(0, t)$ として図 3-7 で示した装置関数（ガウス関数）を与えた。一般には、散乱係数 s 、吸収係数 k 、平均屈折率 n_{av} 、薄い層内 (Δx) での平均光路長を表す ω の 4 つが計算のパラメーターになるが、今、観測波長で吸収はないので $k=0$ 、上で述べたように $\omega=2$ 、また、 $n_{av}=\rho n_{\text{PMMA}}+(1-\rho)n_0$ (ρ は PMMA の充填率。 n_{PMMA} 、 n_0 はそれぞれ PMMA、空気の屈折率で $n_{\text{PMMA}}=1.5$ 、 $n_0=1$)

とし、 s のみをフィッティングパラメーターとした。シミュレーション結果は実験結果を非常によく再現している。それぞれの試料の散乱係数 s は、平均粒径、1、2、20、60、100 μm の試料に対してそれぞれ、130、90、26、10、7 cm^{-1} と求められた。

散乱係数の物理的意味を考える。試料の粒径分布から単位体積当たりの境界面の面積、比表面積 σ

$$\sigma = \frac{\sum_i n_i \cdot 4\pi(d_i/2)^2}{\sum_i n_i (4\pi/3)(d_i/2)^3 \cdot (1/\rho)} \quad (3-8)$$

を求め（ n_i は粒径 d_i の粒子の数。 ρ は試料の充填率。）、図 3-13に散乱係数を比表面積に対してプロットした。ほぼ比例関係が成り立っている。これは拡散反射現象はそれぞれの粒子によるミー散乱の重ね合わせと考えるよりも、空気と粉末粒子の境界面の反射、屈折に起因すると理解することが妥当であること表している。平均粒径 100 μm の試料については直線から外れているが、散乱係数が小さいため、入射直後の表面付近で散乱光の角度分布が十分に均一になっていないためと考えられる。また、ここで示したような比例関係は、Kortüm らによる色ガラスの粉碎粉末を用いた定常光の実験でも得られている[8]。表 3-1にフィッティングパラメーター及び比表面積をまとめた。

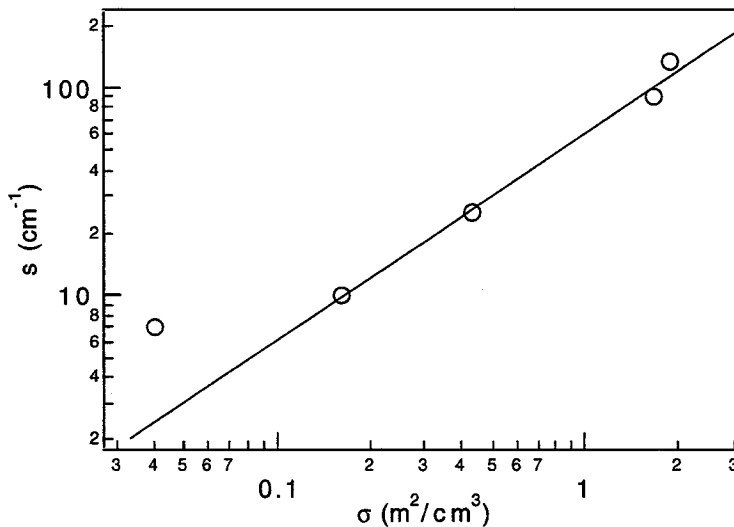


図 3-13 PMMA 粉末の散乱係数と比表面積の関係（左から平均粒径 100、60、20、5、1 μm ）

表 3-1 フィッティングパラメーター及び比表面積

平均粒径(μm)	n_{av}	s (cm^{-1})	μ'_s (cm^{-1})	比表面積 (m^2/cm^3)
1	1.1	130	~ 130	1.84
5	1.2	90	~ 90	1.65
20	1.3	26	22	0.422
60	1.3	10	9	0.161
100	1.3	7	6	0.0391

(2) 光拡散理論との比較

ここまで時間依存の Kubelka-Munk 関数によって拡散反射光の波形を解析した。シミュレーション結果は実験結果とよく一致し、このモデルは拡散反射現象をよく説明していると考えられる。ここで、光多重散乱の扱いでよく用いられている光拡散理論による解析を行い、両理論の比較を行う。

まず光拡散理論について説明する[9,10,11]。この理論では下のように光の伝播を光密度 $\phi(r, t)$ が拡散方程式に従うとして取り扱う。

$$\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \phi(r, t) - D \nabla^2 \phi(r, t) + \mu_a \phi(r, t) = S(r, t) \quad (3-9)$$

ただし、 D は拡散係数で

$$D = \frac{1}{3(\mu_a + \mu'_s)} \quad (3-10)$$

で与えられる。 $S(r, t)$ は拡散光生成項、 c は平均光速、 μ_a は吸収係数、 μ_s は散乱係数である。 g は単一散乱過程の非等方性を表すパラメーターで散乱角の cosine の平均で定義される。前方散乱の時は $g = 1$ であり、等方散乱の時は $g = 0$ となる。また、

$$\mu'_s = (1 - g)\mu_s \quad (3-11)$$

とおく。平面短パルスが厚さ半無限の均一散乱媒質に入射したとき、反射光の時間変化 $R(t)$ は、全入射光がはじめに深さ $(\mu_s')^{-1}$ で散乱され拡散光に変換されるという境界条件を用いて解くことができ、

$$R(t) = (4\pi Dc)^{-1/2} (\mu_s')^{-1} t^{-3/2} \exp\left[-\frac{(\mu_s')^{-2}}{4Dct}\right] \exp(-\mu_a ct) \quad (3-12)$$

となる。この式で μ_s' をパラメーターとしてフィッティングした結果が図 3-8 中の点線である。ここで境界条件を考慮してフィッティング範囲は $(c\mu_s')^{-1}$ 以降の時間としている。 μ_s' が 70 cm^{-1} より大きいときには計算結果はほとんど変化しなかった。また、それ以下の時もフィッティング範囲の取り方によって μ_s' の値は変化した。求められたパラメーターを表 3-1 に示す。しかしここに示す μ_s' の値の信頼性は低い。つまり光拡散理論においては、境界条件の問題によって粉末のような強い散乱体の早い時間における解析は困難と考えられる。さらに境界条件の問題を解決したとしても、光拡散理論の前提として散乱媒体中のある一点における光波の伝播方向は等方的としているので、入射直後の境界面付近の光の伝播を表すことは不可能と考えられる[11]。Kubelka-Munk 理論では I と J の 2 成分を用い、また境界条件も単純であるため、より現実の多重散乱過程を良く表すことができたと考えられる。

(3) 吸収の効果

図 3-14 に、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の PMMA にローダミン 640 を添加した試料の波長 580 nm における拡散反射光強度の時間変化を示す。ここでは、入射スポット径は約 0.5 mm である。シミュレーションは一次元モデルであるため、ここで得られた実験結果に対してフィッティングによる定量的な考察はできない。ここでは定性的な議論に留めるが、今後入射スポットサイズを大きくした実験を行いたい。 580 nm は、図 3-3 の Kubelka-Munk 関数で示す通り吸収スペクトルのピークである。吸収のある場合には、拡散反射光の減衰が速くなっていることが分かる。また、ローダミン 640 の濃度が大きいほどその減衰は速くなる。図中の実線と破線はモデルによるシミュレーションであり、パラメーターは吸収がない場合の平均屈折率と散乱係数、そして Kubelka-Munk 関数より計算される吸収係数を用いている。実験と計算条件の不適合のため計算結果は減衰が遅くなるが、それぞれの減衰の相対的な傾向をよく表している。

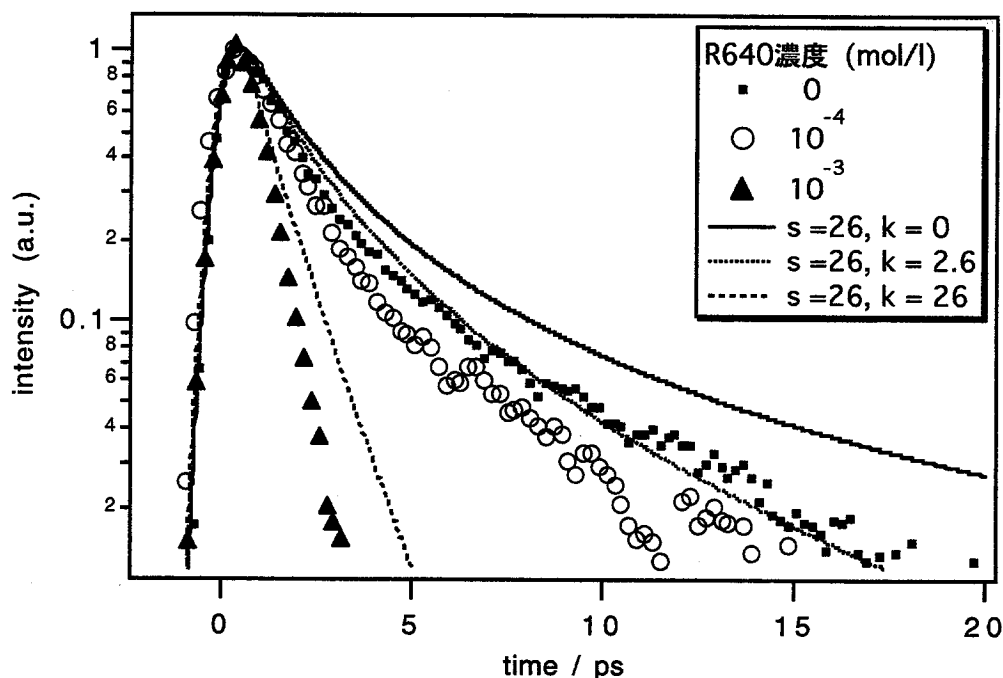


図 3-14 拡散反射光強度の時間変化に対する吸収の効果（試料；ローダミン 640 を添加した平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末。図中の濃度は試料作成時の母液の濃度。）

3-5-2 過渡吸収の時間応答の解析

9-フェニルアントラセン、ペリレンを添加した平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末の過渡吸収の時間応答の測定と、シミュレーションによる解析を行う。9-フェニルアントラセン、ペリレンとも励起一重項状態の寿命はピコ秒の時間オーダーでは十分長いと見なせるが、図 3-4 の基底状態の吸収スペクトルから分かるように、励起波長のエネルギーはペリレンでは最低励起一重項状態の高い振動状態への遷移に対応し、振動余剰エネルギーの緩和過程がスペクトル変化として観測されることが期待される。一方 9-フェニルアントラセンはステップ関数的な応答を与えられと考える。

(1) 9-フェニルアントラセンの過渡吸収の応答

図 3-15、図 3-16 に、9-フェニルアントラセンを添加した平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の PMMA 粉末の過渡吸収スペクトルとスペクトルのピーク波長での過渡吸収時間変化を示す。プローブ光の入射スポット径は約 $8\ \text{mm}$ である。観測されたスペクトルは溶液中の実験結果との類似性から $S_n \leftarrow S_1$ 吸収と帰属でき、測定時間範囲でスペクトル形状の変化は見られない。%absorption の時間変化は負の遅延時間から数 $10\ \text{ps}$ かけてゆっくりと立ち上がっている。この原因は、プローブ光が励起光より先に入射した

場合でも、励起光が入射する時にはまだプローブ光の一部が散乱を受けながら試料中にとどまっているためである。この成分の吸収が負の遅延時間の立ち上がりの原因になる。またこれは先に示した拡散反射光の時間広がりをよく反映した形を示している。

図 3-16中の実線は上で説明したモデルによるシミュレーション結果である。パラメーターは散乱係数については拡散反射光強度の時間変化に対するフィッティングから決定した $s = 26 \text{ cm}^{-1}$ (平均粒径 $20 \text{ }\mu\text{m}$)、励起波長の吸収係数については、実測の Kubelka-Munk 関数 K/S の値より $k = 13 \text{ cm}^{-1}$ とした。シミュレーション結果は、負の遅延時間で実験値より大きくなる傾向があるが、実験結果をほぼよく説明しており、モデルが有用であることが示された。

(2) ペリレンの過渡吸収の応答

図 3-17、図 3-18に、ペリレンを添加した平均粒径 $20 \text{ }\mu\text{m}$ の PMMA 粉末の過渡吸収スペクトル、時間変化を示す。時間経過と共にスペクトルは徐々にシャープになりピークは短波長シフトしている。時間変化で見ると、励起直後から数 10 ps の時間範囲でピーク波長の吸収量は増加していることが分かる。これは、最低励起一重項状態 S_1 における振動余剰エネルギーの冷却過程に対応したものと考えられる。つまり励起直後にはペリレン分子は S_1 の高い振動励起状態にあるが、まわりの PMMA マトリックスに振動エネルギーを与え S_1 の低い振動励起状態に緩和する過程が観測されていると考えられる。図 3-18中の太い実線はシミュレーション結果であり、寿命 15 ps の成分と一定成分の和により実験結果を良く再現できた。散乱係数は拡散反射光強度の時間変化に対するフィッティングから決定した $s = 26 \text{ cm}^{-1}$ 、励起波長での吸収係数は、実測の Kubelka-Munk 関数 K/S の値より $k = 6 \text{ cm}^{-1}$ としている。図 3-19はペリレンを添加した PMMA フィルムの透過型測定による過渡吸収の時間変化であり、実線は指数関数によるフィッティング結果である。拡散反射法と同様のピーク波長の立ち上がりが観測され、立ち上がりの時定数もほぼ一致している。

以上よりフェムト秒拡散反射システムによりこのような高分子に有機分子を添加した様な系、つまり励起波長での吸収係数が比較的小さいと言える試料では 10 ps 程度の過渡状態の時間変化に追従可能であり、またシミュレーションによる解析が有効であることが示された。

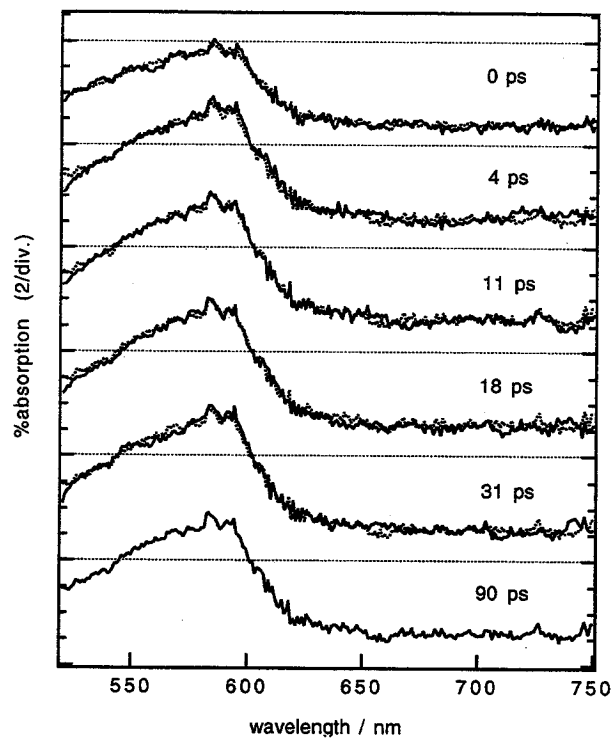


図 3-15 PMMA 粉末に添加した9-フェニルアントラセンの過渡吸収スペクトル。点線は規格化した励起後90 psのスペクトル。

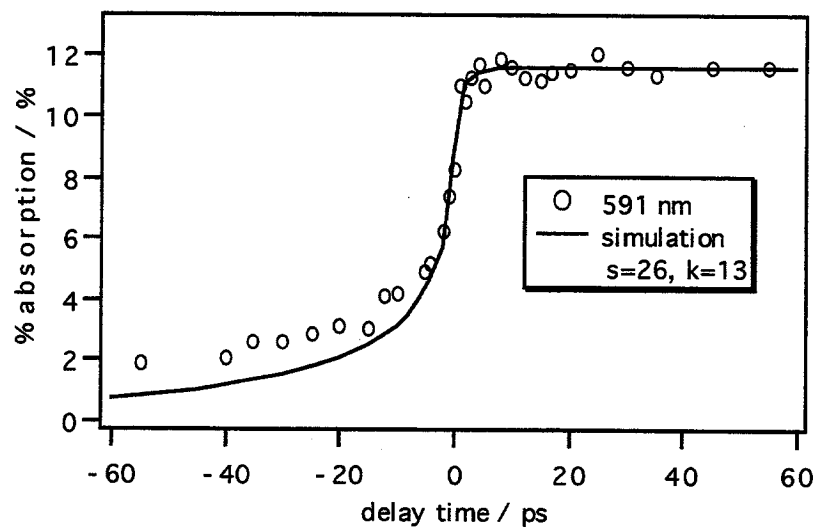


図 3-16 PMMA 粉末に添加した9-フェニルアントラセンの過渡吸収の時間変化。実線はシミュレーションによるフィッティング結果。

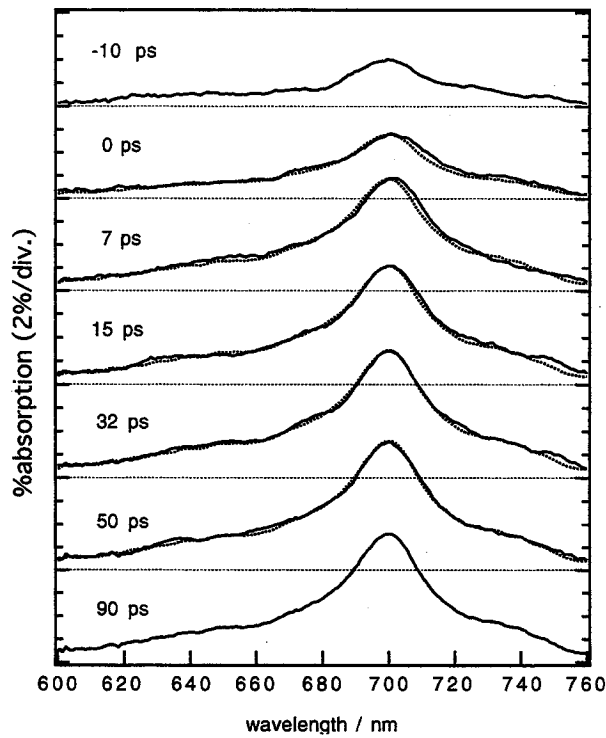


図 3-17 PMMA 粉末に添加したペリレンの過渡吸収スペクトル。点線は規格化した励起後 90 ps のスペクトル。

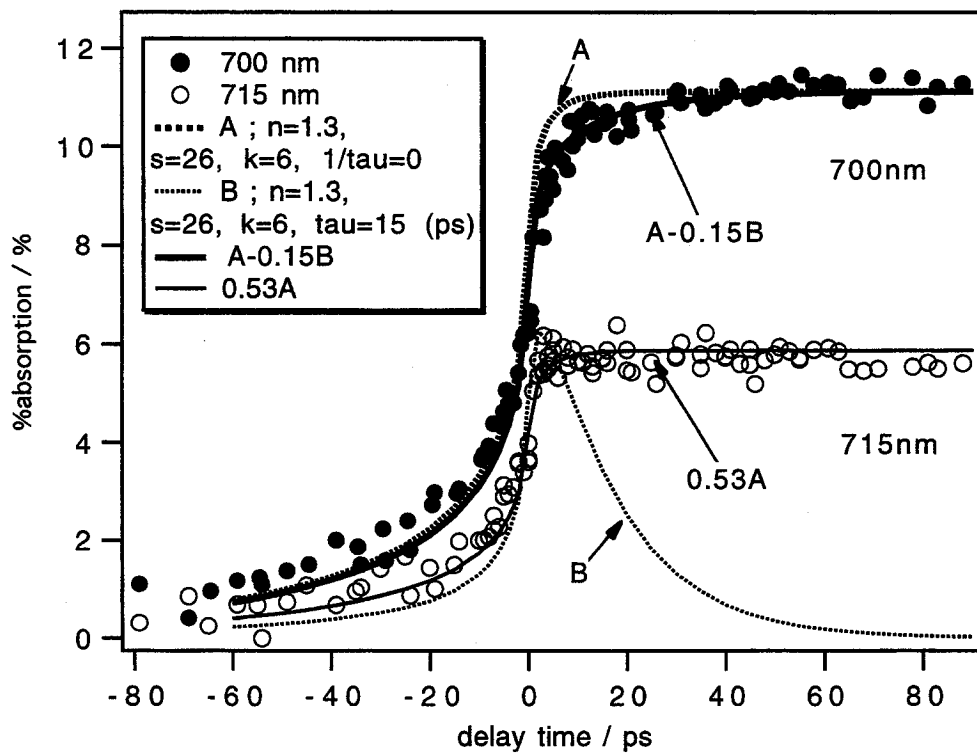


図 3-18 PMMA 粉末に添加したペリレンの過渡吸収の時間変化。A, B は計算結果。(n; 平均屈折率。s; 散乱係数。k; 吸収係数。tau; 励起状態の寿命。) 曲線はシミュレーション結果。

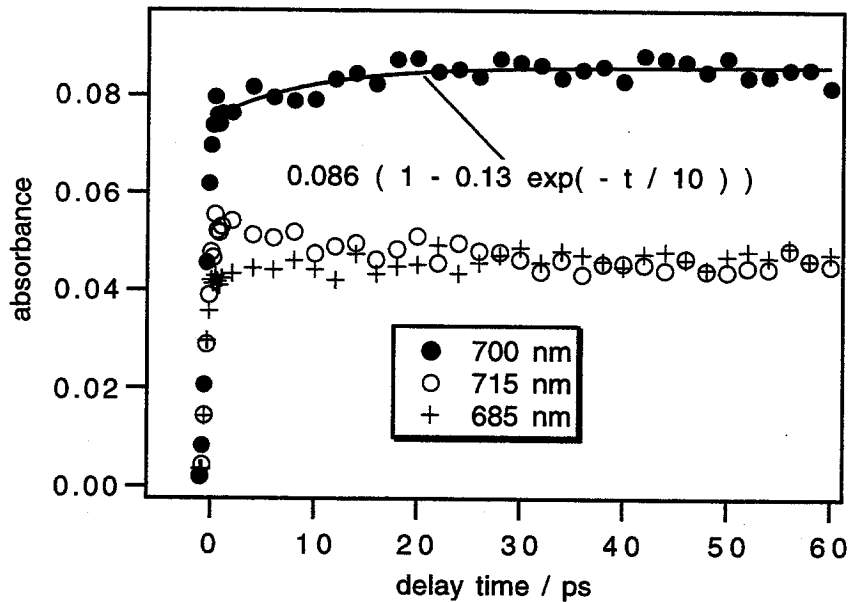


図 3-19 ペリレンを添加した PMMA フィルムの過渡吸収の時間変化。実線は指数関数によるフィッティング結果。

3-6 シミュレーションに基づく考察

過渡吸収のシミュレーション結果は、実測値と比べて負の遅延時間で小さくなっているという問題点はあるが、このシミュレーションは、粉末試料中における現実の光多重散乱現象をよく再現していると考えられる。上での実験条件は、散乱係数や励起波長での吸収係数が比較的小さく、励起状態の寿命は長く、またプローブ波長での基底状態の吸収はない条件であった。実際の測定では、試料により光学定数や過渡応答は大きく変化する。様々なパラメーターの値に対する過渡吸収の線形性および時間応答をシミュレーションによって考察する。

3-6-1 過渡吸収量の線形性

先ずシミュレーションによって過渡吸収量 (%absorption) の線形性について検討する。これについては Wilkinson らは近似的に計算した解析解によって議論しているが、定常的に生成した過渡種に対する拡散反射率の計算であって、パルスの伝播は考慮していない。時間依存の Kubelka-Munk モデルに基づくシミュレーションでは、励起パルスとプローブパルスが重なっている時間や負の遅延時間

について計算することも可能であるが、この様な考察はフェムト、ピコ秒の測定に対しては非常に重要と考えられる。図 3-20にいくつかのパラメーターに対する遅延時間 40 ps の%absorption の線形性を計算した結果を示す。横軸 E は励起光強度、過渡種のモル吸光係数に比例する量である。散乱係数は励起波長とプローブ波長で同じとしている。散乱係数にはほとんど依存せず、基底状態の吸収係数が大きいときに、%absorption の値が十数%まで線形性があることが分かる。しかし、基底状態の吸収係数が 1 cm^{-1} の時には5%程度までしか線形性がない。従って、実験においては基底状態の吸収係数が小さいと考えられる試料の場合はスペクトル形状の励起光強度依存性を測定するなどし、予め線形性について検討する必要があるといえる。しかし有機、無機固体の通常の吸収係数は数 10 cm^{-1} 以上あるのでこの様な試料に対しては問題ないと考えられる。また、%absorption の線形性の遅延時間依存性を図 3-21に示す。遅延時間 0 ps でも10%程度まで線形性があることが分かる。また負の遅延時間では線形性が悪いことが分かる。これよりプローブ光の試料内部に長く留まっていた成分、つまり試料奥深くまで伝播して出てきた成分の寄与が%absorption の線形性を低下させていると予想できる。

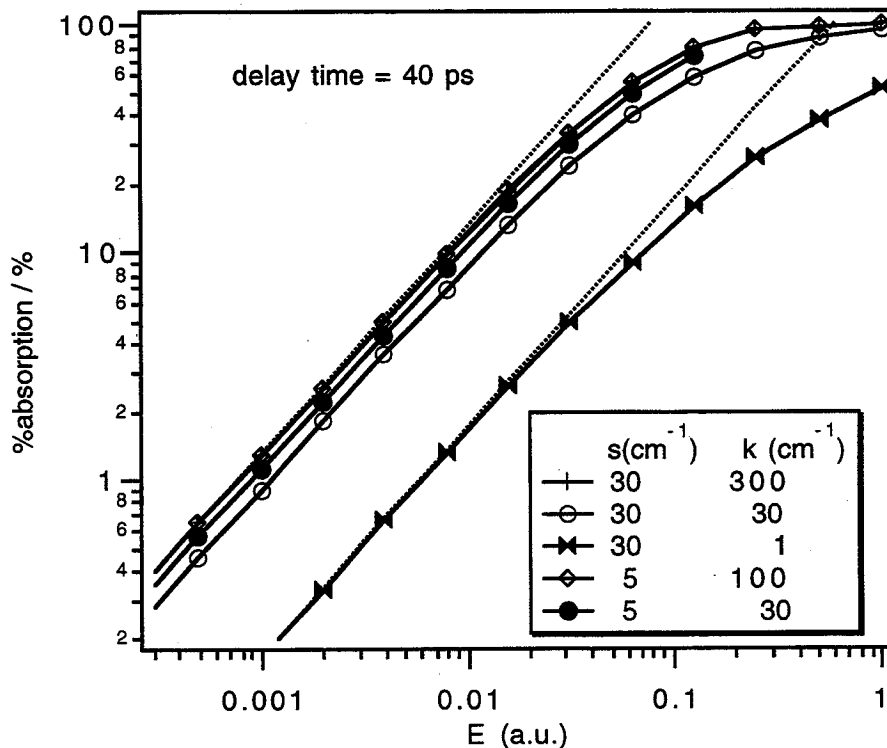


図 3-20 %absorption の線形性の計算結果。s; 散乱係数。k; 励起波長における基底状態の吸収係数。E は励起光強度、過渡種のモル吸光係数に比例する量。

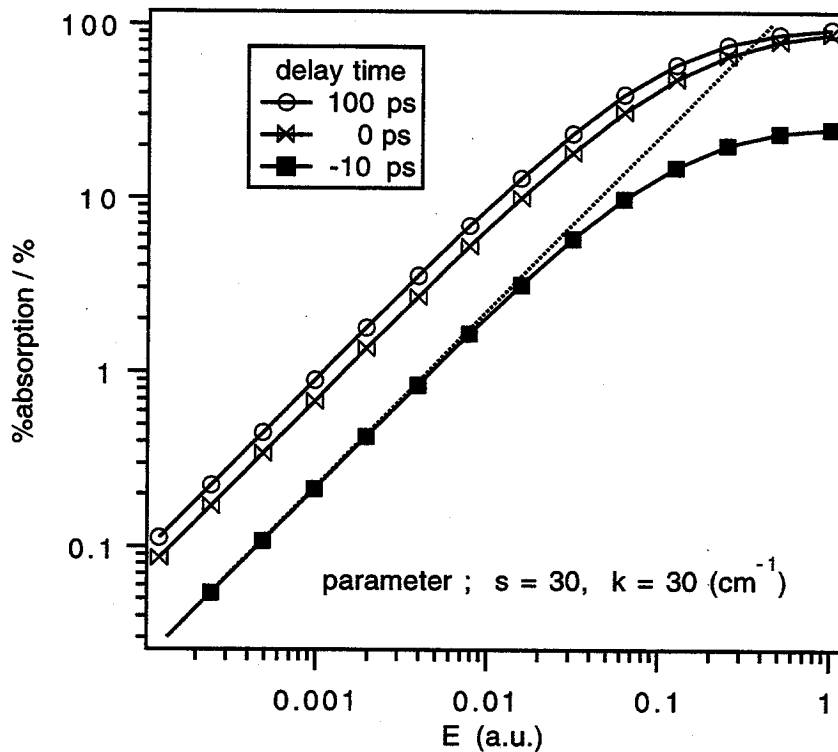


図 3-21 %absorption の線形性の遅延時間依存性。パラメーターは図 3-20に同じ。

3-6-2 過渡吸収の時間応答

(1) 立ち上がり応答

図 3-22にいくつかのパラメーターに対する%absorptionの立ち上がりを計算した結果を示す。基底状態の吸収係数の増加にともなって過渡吸収の立ち上がりが速くなっている。これは、基底状態の吸収係数が大きい場合には、吸収により励起パルスの伝播が抑えられ、また励起状態の空間的分布が表面付近に局在し、試料内部で伝播するプローブ光が吸収を受けないためと考えられる。基底状態の吸収係数がある程度大きい時には、散乱係数に変化しても過渡吸収の立ち上がりの速さは余り変化しない。またその形状は拡散反射光強度の時間変化の形状をよく反映し、散乱係数が大きくなるほど、0 ps直前の立ち上がりは速いが、負の大きい遅延時間から%absorptionが立ち上がっている。これは、試料の比較的深いところまで達した光は、長い時間試料内で散乱を受け続けるためであると考えられる。以上より、基底状態の吸収係数が大きい時には、立ち上がり応答が速くなるといえる。

また、遅延時間 0 ps の吸収量は、光学定数にほとんど依存せず、正の遅延時間で立ち上がりきった値の約 60%であることが分かる。実験的に遅延時間の原点を正確に求めるのは困難なので、2章で述べたように、本論文における実験の遅延時間原点はこの計算結果を参考にして決めている。

(2) 短寿命の励起状態に対する減衰応答

励起状態に寿命 $\tau = 3$ ps を与えたときの%absorptionの時間変化を計算した。この結果を図 3-23 に示す。吸収係数が比較的大きい場合には、3 ps の寿命の過渡種の寿命が%absorptionの時間変化にほとんど誤差なく再現される。この様な場合には、数ピコ秒の寿命の過渡種のダイナミクスの測定が可能であると言える。一方、吸収係数が小さい時は、3 ps の過渡種の寿命に%absorptionの時間変化が追従できていない。また特に吸収係数が大きいときは、図 3-24に示すように1 ps 以下の寿命にも追従可能である。実験的にも図 3-25に示すように時定数1 ps 以下の減衰を観測することに成功し、本システムの時間分解能はフェムト秒オーダーに達することが示された。

計算の上では励起波長での吸収係数が大きい方が時間分解能は向上するという結果が得られた。しかし、吸収係数が非常に大きい場合には、光のしみこみ深さ（吸収係数の逆数）が一つの粒子の大きさ以下となる。例えば、吸収係数が 10^6 cm^{-1} の時は、しみこみ深さは10 nmになる。このような時は励起光の伝播に対しては拡散光として取り扱うことは適当でないと考えられる。プローブ光に対しては入射直後の光は拡散光に変換されていないが、吸収への寄与は光路長の長い成分、つまり拡散光の寄与が大きいのでこの問題の影響は少ないと考えられる。しかし、励起状態濃度の分布を正確にモデルで扱うことはできないので、%absorptionの線形性に対しては実験的な確認が今後必要と考えられる。

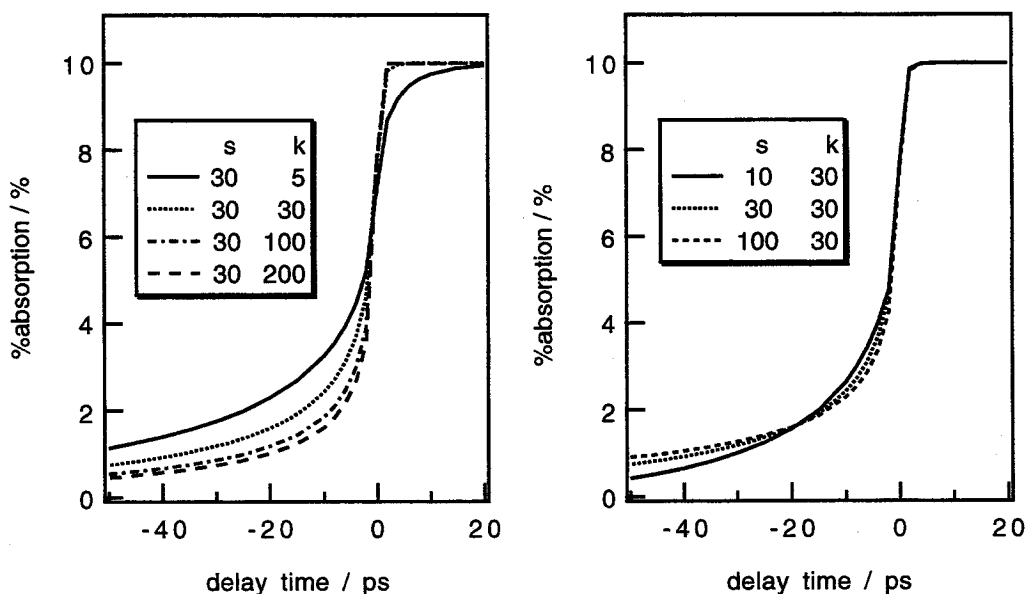


図 3-22 %absorption の立ち上がりの計算結果。パラメーターは図 3-20に同じ。

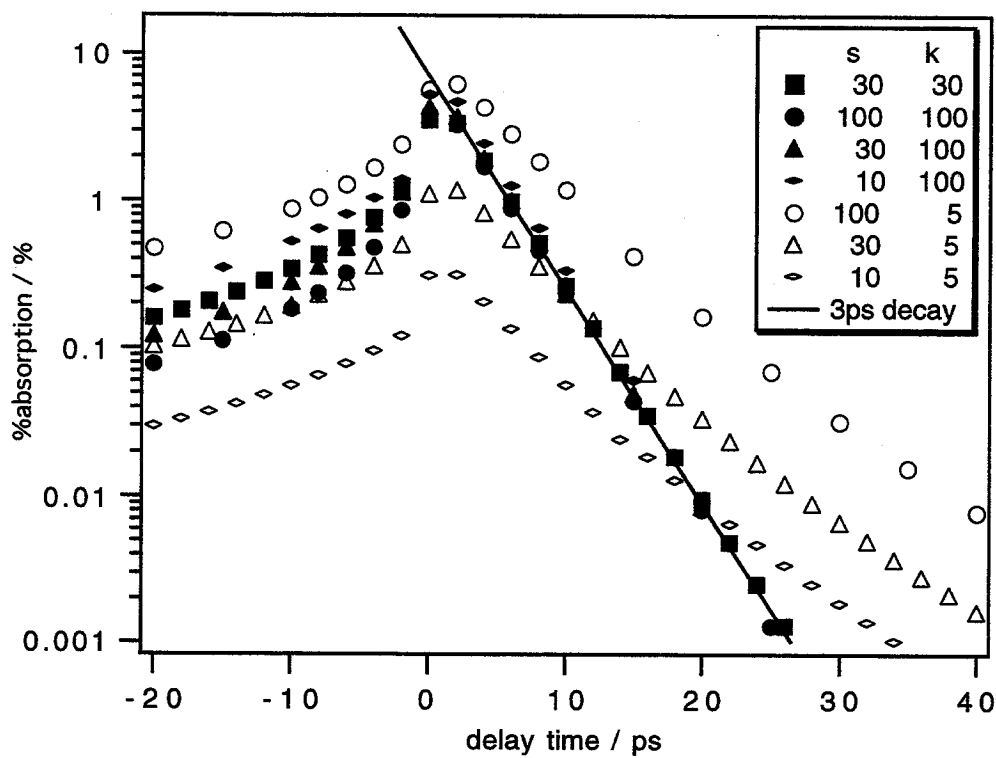


図 3-23 寿命 3 ps の過渡応答に対する%absorptionの時間変化の計算結果。

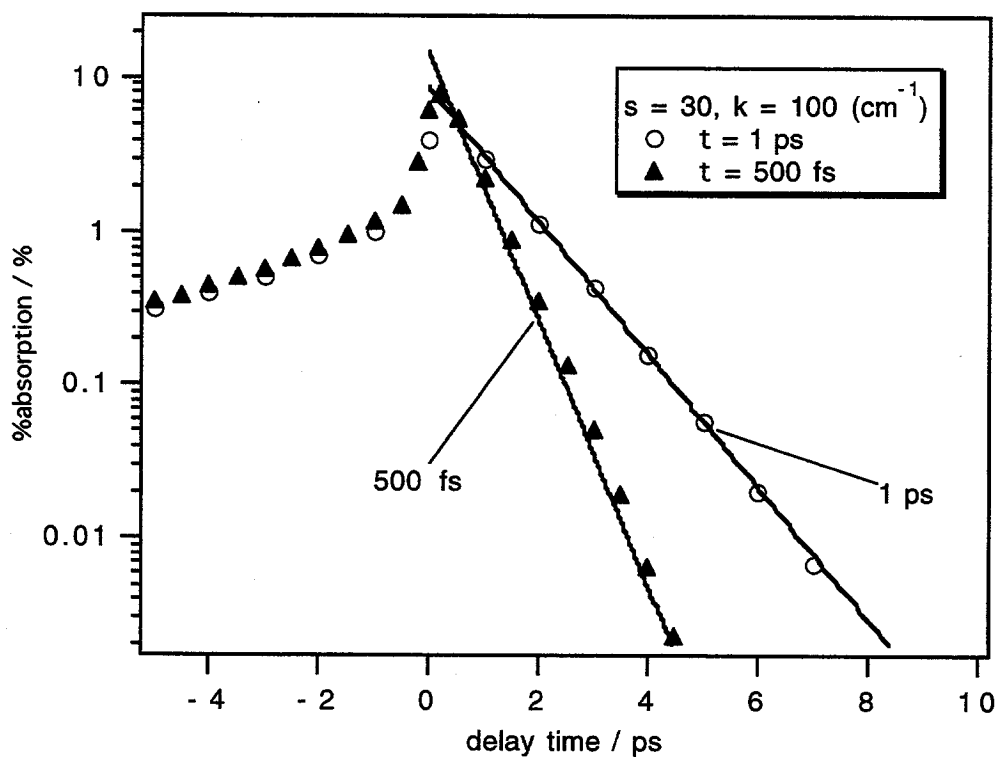


図 3-24 寿命 1 ps および 500 fs の過渡種の減衰に対する%absorptionの時間変化の計算結果。

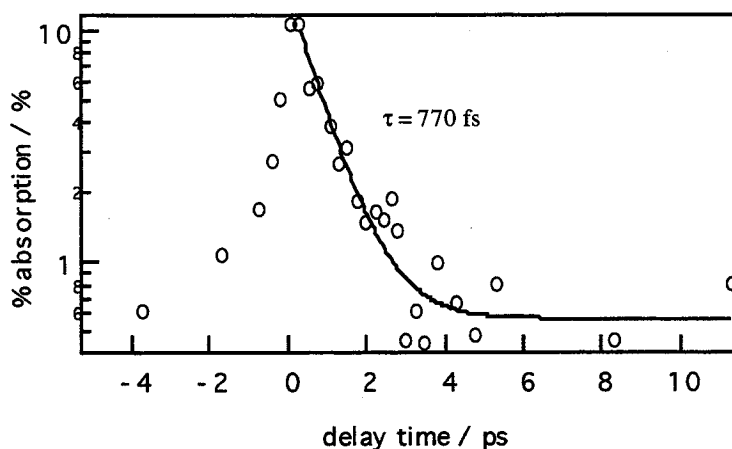


図 3-25 実験的に観測した時定数 1 ps 以下の減衰。試料は白金担持酸化チタン粉末（担持量 0.2 wt%）、励起波長 780 nm、過渡吸収の波長 420 nm。シグナルの解釈は 6 章で述べている。

（3）基底状態の吸収のブリーチ

時間分解拡散反射分光法では基底状態の吸収がある波長では、拡散反射光強度は低下し、吸収が強い場合にはほとんどゼロになってしまい、透過型の過渡吸収測定と比べると基底状態のブリーチ（吸収の減少、負の過渡吸収として観測される。）の測定は困難である。これは、基底状態の吸収によりプローブ光の有効光路長が短くなるためである。透過型の測定では試料厚が小さいことに対応する。しかし拡散反射法でもプローブ波長での基底状態の吸収係数が小さいときには、原理的にブリーチの測定は可能と考えられる。3章4節で説明した過渡吸収のシミュレーションに励起光吸収による基底状態の分子数の減少も考慮したシミュレーションを行った。励起状態の吸光係数はゼロとしている。図 3-26に示すように、負の%absorption が得られている。プローブ波長の吸収を励起波長と同じにしたときは%absorption はほとんどゼロであった。この様にプローブ波長での吸収係数が比較的小さい場合にはブリーチの測定が可能であることが示された。しかし、ブリーチのスペクトル形状は透過型の測定とは異なり、基底状態の吸収スペクトルと同じ形にはならないのでその解釈には注意が必要である。

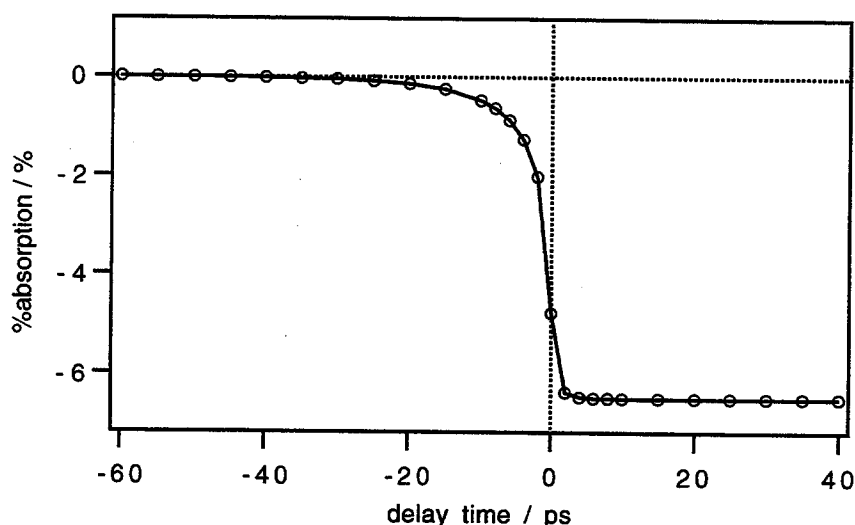


図 3-26 基底状態の分子数の減少を考慮した過渡吸収の時間応答のシミュレーション。パラメーター；散乱係数 $s = 30 \text{ cm}^{-1}$ 、基底状態の分子の励起波長での吸収係数 $k = 30 \text{ cm}^{-1}$ 、モル吸光係数 $\varepsilon = 10000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 、プローブ波長でのモル吸光係数 $\varepsilon = 1000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 。

3-7 散乱光の閉じ込め効果

時間依存の Kubelka-Munk モデルによるシミュレーションは、拡散反射光の時間広がりとの測定結果と、過渡吸収の時間応答の実験結果をほぼよく再現した。これよりこのモデルは拡散反射を扱う妥当なモデルであると考えた。しかし過渡吸収の時間応答のシミュレーションにおいては、負の遅延時間で計算値は実験値よりも値が小さくなるという問題点があった。時間分解拡散反射分光システムの時間分解能の検討という観点ではこの影響は小さいと考えたが、光の多重散乱現象の解析という観点ではさらに検討する余地があると考えられる。ここでは、モデルのパラメーターについて考察を加える。

実験的にパラメーターを決める方法として、拡散反射率の試料厚さ依存性を測定することによって $S (= \omega s)$ を求めることができる。式 (2-6a)、(2-6b) から有限の厚さ d の試料の拡散反射率 r は

$$r = Sd / (1 + Sd) \quad (3-13)$$

の関係を満たすことが導かれる[12]。2枚のスライドガラス間の距離を変え粉末試料の厚さを変え相対拡散反射率を測定した結果を図 3-27示す。図中の実線は上式でのフィッティング結果である。この結果、平均粒径 5、20 μm の試料に対して S はそれぞれ 583、154 cm^{-1} と求められた。この値と上述の拡散反射光の波形に対するフィッティングで得られた散乱係数 s を用いると、 ω はほぼ 6 と計算される。 $\omega = 6$ を用いても拡散反射光の波形のシミュレーション結果は変化しなかった。そして、図 3-16 に示した過渡吸収の時間応答に粒径 5 μm の試料に対する実験結果もあわせ $\omega = 2, 6$ を用いシミュレーションした結果を図 3-28に示す。 $\omega = 6$ によるシミュレーションは実験結果を非常によく再現している。つまり $\omega = 6$ を用いることによって、全ての実験結果をよく説明することができた。

これらの計算結果と大きな ω の意味は次のように考えることができる。計算において ω を大きくすると厚さ Δx の層の散乱確率は大きくなるが光の滞在時間 Δt も大きくなる。結果的に ω を大きくすることは粉末試料の見かけの厚さを大きくすることと等しくなる。 ω が大きいときには試料の裏面からの光の漏れが小さくなり光の試料内での滞在時間が長くなる。この時、拡散反射光の波形に対しては数 10 ps 間ではこの影響は現れない。しかし、過渡吸収の時間変化の計算においては、長い光路長成分の影響は大きいので、特に負の遅延時間で吸収量が大きくなる。そして ω が大きいことは微小な厚さの層に光を閉じ込める効果があることを表す。具体的な機構は分からないが粉末のような強い散乱体における多重散乱現象に対し何か新しい知見を示唆していると考えられる。類似した現象として、Alfano らが提案するスネークフォトン[13,14]、Shimizu らが報告している拡散光の速度の低下[15]、Wiersma らの散乱光のアンダーソン局在[16]がある。

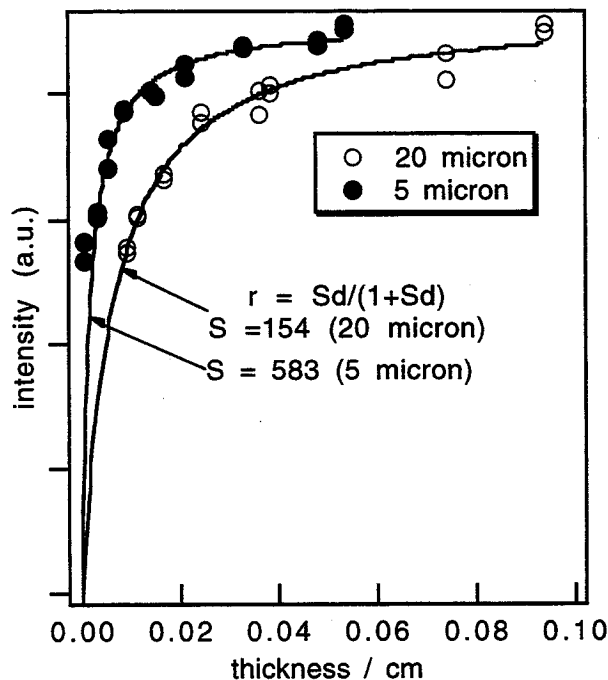


図 3-27 拡散反射光強度の試料厚さ依存性。試料は平均粒径 5、20 μm の PMMA 粉末。

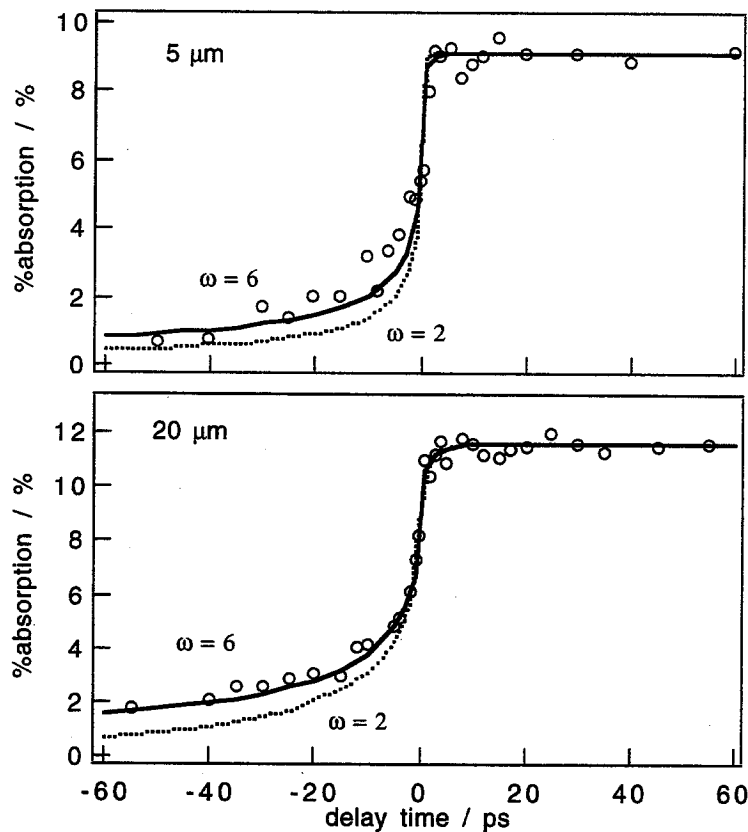


図 3-28 過渡吸収の時間応答の実験結果とシミュレーション結果。試料は9-フェニルアントラセンをドープしたPMMA粉末（平均粒径5、20 μm ）。計算のパラメータは平均粒径5、20 μm の試料に対しそれぞれ、 $s = 130, 26 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ と $k = 30, 6 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 。 ω の値2と6に対し計算した。

3-8 結言

以上より本フェムト秒時間分解拡散反射分光システムの時間分解特性は、試料の散乱係数にはあまり依存せず、主に基底状態の吸収係数に依存し、吸収係数が高いときに時間分解特性が向上することが分かった。特に通常の有機、無機固体では時間分解能は数ピコ秒からフェムト秒オーダー秒にまで達することが分かった。この時間分解拡散反射分光システムは、一般的な透過型の高時間分解能の過渡吸収分光システムに匹敵する高いスペクトル精度、高時間分解能をもつ装置であることを証明した。また、試料の透明性を必要とせず、様々な試料の測定が行える点ではより優れている。

今後更に時間分解能を向上させる方法としては、多重散乱の効果を減少させるため、粉末試料を薄

くする、あるいは拡散反射光に時間ゲートをかけて時間の早い部分のみ取り出すという手段も考えられる。しかし、どちらもプローブ光の光路長を減少させるため、過渡吸収量も減少し測定としては困難になると予想される。またこの時はシグナルの線形性についても検討しなければならない。しかし、基底状態、励起状態の吸光係数が大きい試料に対しては時間分解能の更なる向上は期待できる。今後の課題の一つと考えられる。

参考文献

- 1 (a) S. L. Jacques, IEEE Trans. Biomed. Eng., 36 (1989) 1155. (b) G. Zaccanti, P. Bruscaglioni, A. Ismaelli, L. Carraresi, M. Gurioli, and Q. Wei, Appl. Opt., 31 (1992) 2141. (c) R. Cubeddu, M. Musolino, A. Pifferi, P. Taroni, and G. Valentini, IEEE J. Quantum Electron., 30 (1994) 2421. (d) J. Carlsson, P. Hellentin, L. Malmqvist, A. Persson, W. Persson, and C-G. Wahlström, Appl. Opt., 34 (1995) 1528.
- 2 T. Asahi, A. Furube, H. Fukumura, M. Ichikawa, and H. Masuhara, Review of Scientific Instruments, 69 (1998) 361.
- 3 J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook (third edition)* (Wiley Interscience, New York).
- 4 I. Santa, P. Foggi, R. Righini, and J. H. Williams, J. Phys. Chem. 98 (1994) 7692.
- 5 U. Mammel, M. Brun, and D. Oelkrug, Fresenius J. Anal. Chem., 344 (1992) 147.
- 6 W. Wm. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, chapter 3 (Wiley, New York, 1966).
- 7 G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, chapter 2 (Springer Verlag, New York, 1969).
- 8 G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, chapter 5 (Springer Verlag, New York, 1969).
- 9 A. Ishimaru, J. Opt. Soc. Am., 68 (1978) 1045.
- 10 M. S. Patterson, B. Chance, and B. C. Wilson, Appl. Opt., 28 (1989) 2331.
- 11 A. D. Kim and A. Ishimaru, Appl. Opt., 37 (1998) 5313.
- 12 G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, chapter 4 (Springer Verlag, New York, 1969).
- 13 K. M. Yoo, B. B. Das, and R. R. Alfano, Opt. Lett., 17 (1992) 958.
- 14 F. Liu, K. M. Yoo, B. B. Das, and R. R. Alfano, Opt. Lett., 19 (1994) 740.
- 15 K. Shimizu and A. Ishimaru, Optics Letters, 5 (1980) 205.
- 16 D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, Nature, 390 (1997) 671.

4章 酸化チタン粉末における生成電荷緩和ダイナミクス

4-1 緒言

酸化チタンは高活性、高安定性の光触媒として注目されており、そのメカニズムに関して盛んに研究が行われている[1,2]。酸化チタンの光触媒反応では、光励起により生成した電荷の表面における分子への移動過程（酸化還元反応）によって化学反応が誘起される。しかし、電荷生成から電荷移動反応に至るまでには、図 4-1に示すように欠陥などへのトラップ、バルクから表面への移動、電子・正孔再結合過程等の過程がある。このような早い時間で起こる初期過程の機構や時間スケールに関する知見はあとに続く光触媒反応やその収率を決定する因子を知る手がかりになる。

本章では、酸化チタン粉末において光吸収によって生成した電荷の酸化チタン粒子内における緩和過程、特に、トラップサイトにトラップされた後再結合する過程をフェムト秒拡散反射分光によって調べた。表面電荷移動過程については次章で述べる。

酸化チタンコロイド溶液の過渡吸収スペクトル測定の報告例は比較的多く、光励起により生成した電荷のトラップ状態やトラップ時間、電荷再結合速度などが調べられている[3,4,5]。しかし、コロイド溶液の実験では、酸化チタン粒子の環境は水中であり、コロイドは酸性状態でしか安定に存在しない、中性やアルカリ状態ではポリビニルアルコールを安定剤として加えておりその影響は否定できない。一方、粉末状態では、酸化チタン粒子は凝集しているが、真空や空気中、アルカリ水溶液でも測定が行える。ここでは先ず溶液からコロイドを沈殿することによって得た酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトル測定を行った。この結果を、これまで報告されているコロイド溶液の結果と比較し共通点や相違点を議論する。

次に物理的特性、光触媒活性がよく知られている数種類の酸化チタン触媒粉末を試料とし、それらの光励起状態の緩和ダイナミクスを比較した。酸化チタンの光触媒活性は、酸化チタン粒子の結晶構造、粒径、欠陥や不純物といった物理的性質に依存することが知られる[6]。これは光吸収によって生成した電荷の性質や挙動が異なるためと考えられる。従って、物理的特性や光触媒活性がよく知られた試料の励起直後の生成電荷のダイナミクスを調べることは非常に重要であり、それにより触媒活性を左右する因子を知ることができると期待される。しかしこれまでそのような研究はほとんどない。それは、光触媒反応の実験は多くの場合粉末試料を用いているが、これまで粉末試料の高時間分解吸収分光を行う手段がなかったためと考えられ、フェムト秒拡散反射分光法は非常に貴重な知見を与えると期待できる。日本触媒学会より参照試料として指定されている酸化チタン光触媒粉末 JRC-TiO-1~5 を試料に用い、真空中および空気中で過渡吸収スペクトル測定を行い、結晶構造、粒径の観点から

議論し、最後に光触媒活性との相関を検討する。

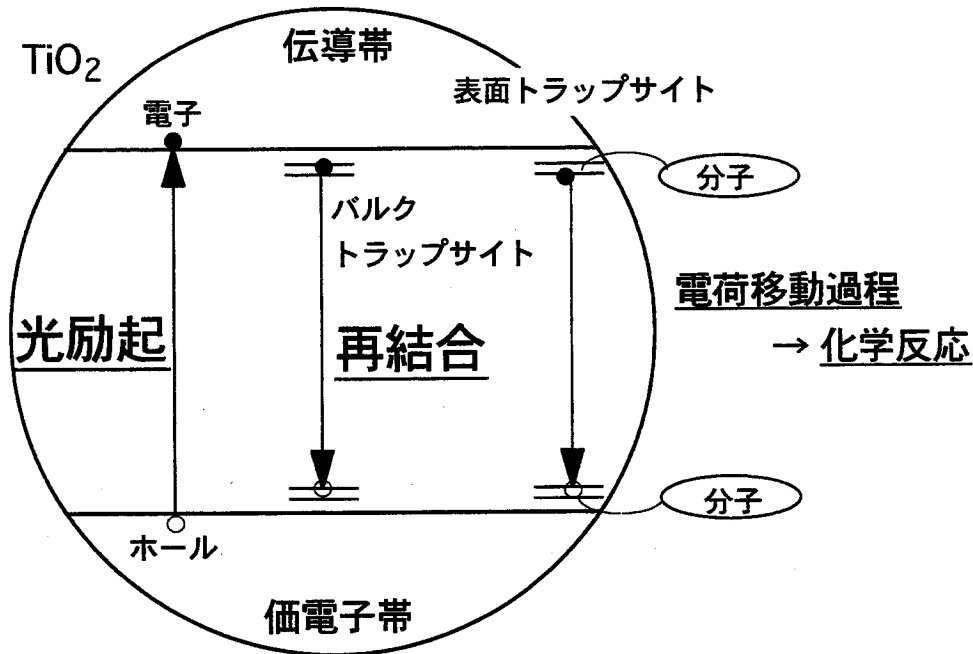


図 4-1 酸化チタン粒子における光励起で生成する電荷の緩和初期過程

4-2 酸化チタンコロイド溶液と酸化チタン粉末の比較

4-2-1 試料

(1) 酸化チタンコロイド溶液

酸化チタンのコロイド溶液を文献[7]の方法に従い titaniumisopropoxide $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ を加水分解することによって得た。但しアルゴン雰囲気下ではなく空気下で行った。酸化チタンコロイドの粒径は約 8 nm、結晶構造は主にアナターゼ型と報告されている。

コロイド溶液の基底状態の吸収スペクトルを図 4-2に示す。600 nm 以下の波長で吸光度が増加しているのは散乱による損失の影響と考えられる。吸収端は 390 nm 付近にあり、アナターゼ型酸化チタンのバンドギャップ (3.2 eV) と一致する。

(2) 酸化チタン粉末

酸化チタン粉末は上のコロイド溶液に NaOH 水溶液を加えアルカリ性にすることによって凝集沈殿した TiO_2 を乾燥させて得た。図 4-3に Kubelka-Munk 関数を示す。

酸化チタン粒子の表面環境条件を変えるため、真空中、空气中、水中における測定を行った。真空中の試料は、厚さ 2 mm の石英セルにいれ、真空ラインを用いて $\sim 10^{-5}$ torr 程度の真空中、約 170 °C で約 8 時間加熱処理した。空气中の試料は上述の沈殿乾燥したものである。水中の試料の水にはイオン交換水を用いた。pH は約 10 であった。またイオン交換水に酸化チタン粉末を加え (濃度; 150 g/l)、図 4-4のようにサンプル管中で攪拌子により攪拌し、懸濁状態の測定も行った。この様な試料に対しても測定が行えることは大きな利点である。水溶液の pH は塩酸、水酸化ナトリウムを滴下することにより調整した。pH は高精度の pH 試験紙 (TOYO) で測定した。

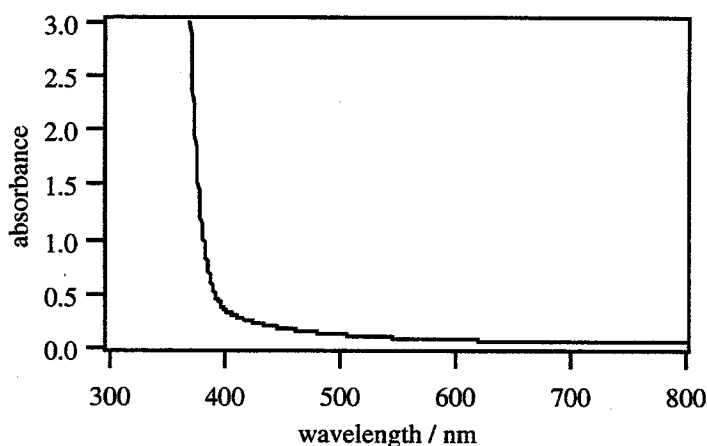


図 4-2 酸化チタンコロイド溶液の基底状態の吸収スペクトル

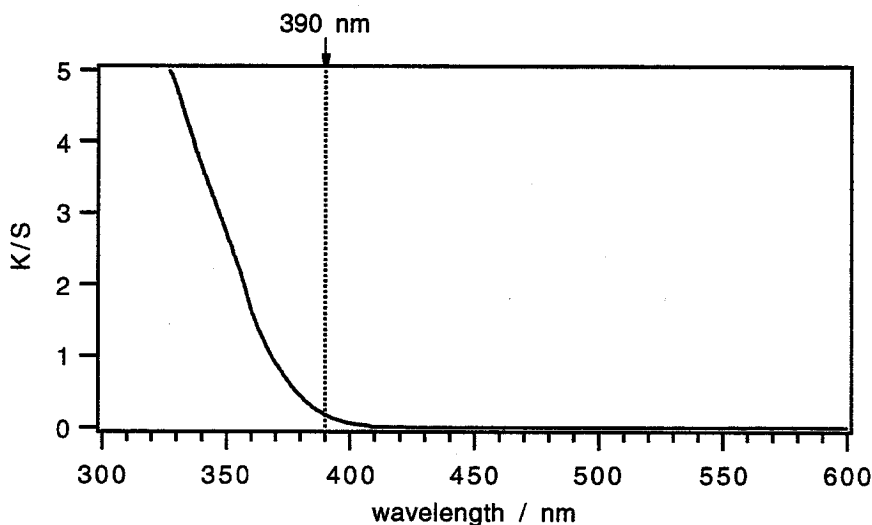


図 4-3 酸化チタン粉末の Kubelka-Munk 関数。390 nm は過渡吸収測定の励起波長。

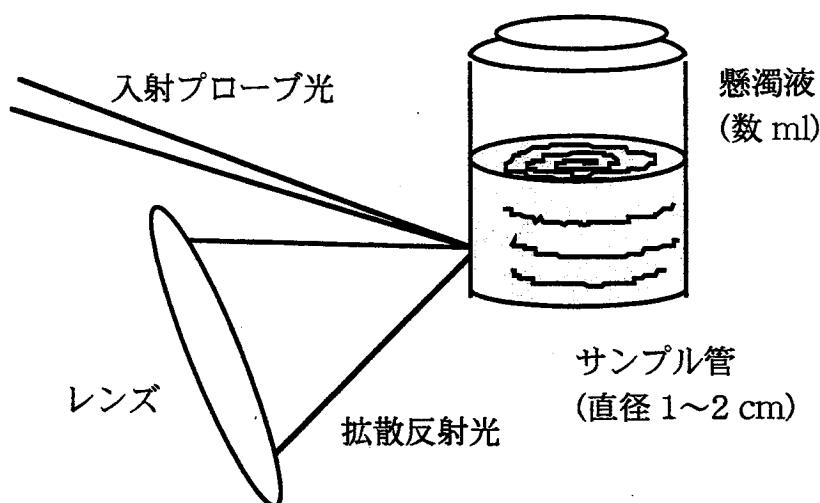


図 4-4 水中での酸化チタンの過渡吸収測定方法

4-2-2 結果と考察

(1) 酸化チタンコロイド溶液

透過型の過渡吸収測定によって得られた、酸化チタンコロイド溶液の過渡吸収スペクトルと時間変化を図 4-5に示す。励起光強度は約 4.5 mJ/cm^2 である。励起直後に見られる $500\text{--}600 \text{ nm}$ 付近にピークを持つ吸収バンドが数 100 fs の時定数で減衰し、その後長波長にピークを持ち数 10 ps 以上の寿命を持つ吸収が見られる。Grätzel らはピコ秒およびナノ秒のコロイド酸化チタンの過渡吸収測定で励起後 20 ps で 600 nm にピークを持ち、その後 100 ns までに 500 nm 付近までピークシフトするスペクトルを観測するとともに、電子常磁性共鳴 (EPR) の実験から、これを欠陥に起因する Ti^{4+} サイトにトラップされた電子、つまり Ti^{3+} 種と帰属している[3,8]。また、Bowman らはフェムト秒の一波長 (620 nm) プローブの過渡吸収測定によって観測された立ち上がりから、粒径約 2 nm の酸化チタンコロイドにおける伝導電子のトラップ時間は約 200 fs と見積もっている。またここでの結果と同様に数 100 fs の速い減衰と長寿命成分を観測している。彼らはスペクトルの測定を行っていないので、過渡種の帰属は行っておらず速い減衰成分を単に浅いトラップ電子としている[4]。ここで観測された速い減衰は装置の時間分解能程度と非常に速く減衰過程についての詳細な議論は行えないが、スペクトル形状から少なくとも遅い成分とは異なるトラップ状態によるものと分かる。アナターゼ型酸化チタンでは自己束縛励起子が生成することが報告されている[9]。一つの解釈としてこの速い成分は自己束

縛励起子の再結合過程に対応すると考えることもできるが、現在のところ断定はできない。長寿命成分はこれまでの報告例からおそらく Ti^{3+} 種に対応すると考えられる。

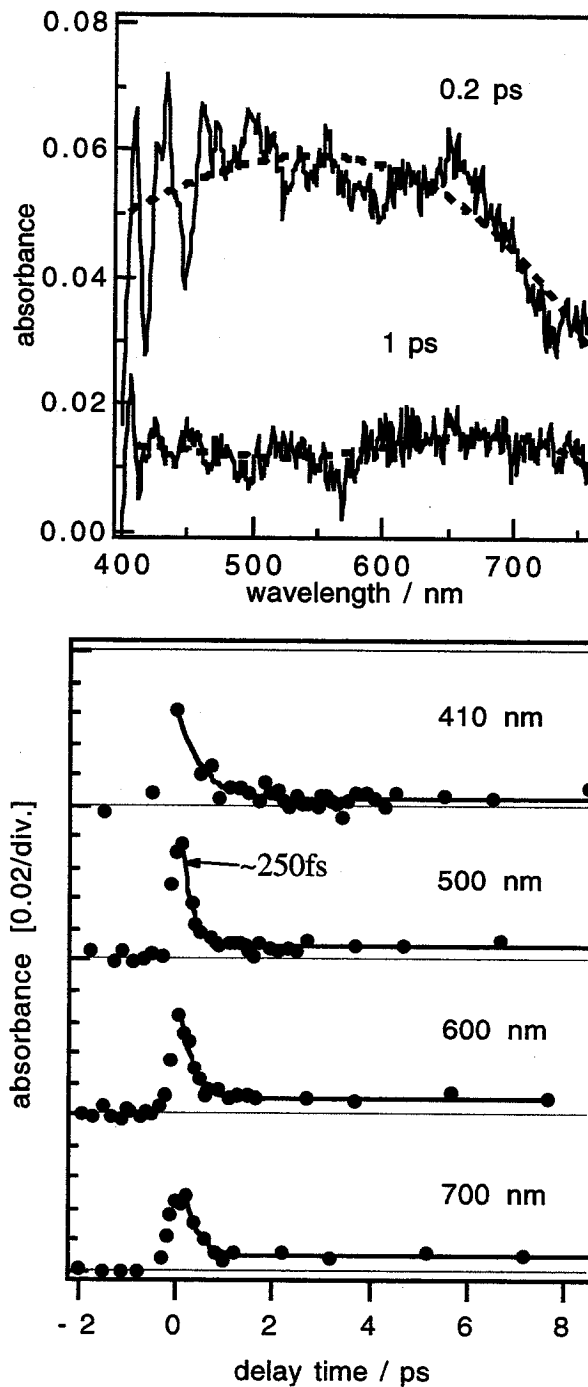


図 4-5 酸化チタンコロイド溶液の過渡吸収スペクトル（上）と時間変化（下）

(2) 粉末試料

真空中の酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトル（図 4-6）と時間変化（図 4-7）を示す。励起光強度は約 2 mJ/cm^2 である。励起直後は 500-600 nm にピークを持つブロードな吸収スペクトルが観測され、これは数ピコ秒以内で非常に速く減衰している。長寿命成分は 600 nm 付近にピークを持つブロードなスペクトルであり、観測時間範囲 6 ns の間でわずかにしか減衰していない。

この結果は酸化チタンコロイド溶液の結果と定性的によく一致している。速い減衰成分の減衰が遅く観測され、また遅い成分と比べて相対的に吸収量が小さいのは時間分解能の低下によると考えられる。表面環境状態の違いの効果や粒子の凝集効果も考えられるが、あとで示すように空气中、水中の測定結果と比べて真空中の結果は大きな差はなかった。よって、表面環境の影響は少ないと考えられる。状態のコロイド溶液の実験でしばしば議論される溶媒への電子放出は無視できることが分かる。また、凝集によって粒子間の界面にトラップサイトが生じることも考えられるが、これはフェムト秒の時間領域では関係しないと予想でき、ピコ、ナノ秒で観測されているスペクトルは報告されているコロイド溶液のスペクトルと類似している。従って、ここで観測された粉末酸化チタンの結果は、コロイド溶液の結果と同様の現象を示していると結論できる。コロイド溶液の結果と合わせて考えて、遅い減衰成分は Ti^{3+} 種で、速い成分はおそらくより動きやすく再結合しやすい浅いトラップ状態にある電子（ホールや電子正孔対の可能性もある）に対応すると考えられる。また粉末試料に対する過渡吸収スペクトルの議論では、これまで得られているコロイド試料の議論を用い比較できることが分かる。

空气中、水中（pH=10）の酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトルと時間変化を、それぞれ図 4-8、図 4-9に示す。真空中の結果と比較しスペクトルは速い成分、遅い成分ともブロードになっている。空气中と水中の結果に差はほとんど見られない。真空中との差は水や酸素の吸着の影響で、空气中でも水分子が高密度に吸着しているのではないかと考えられる。

図 4-10に攪拌しながら異なる pH で測定した結果を示す。スペクトル形状の差を比べるため、それぞれの遅延時間でスペクトルをピークで規格化している。攪拌しているのは次章の電子移動の実験条件と揃えているためである。酸性条件のスペクトルは長波長で吸収量が小さくなっていることが分かる。水素イオンの表面吸着の影響と考えられる。

以上のように、粉末試料の結果はコロイド溶液の結果と大きな差はないが、試料の表面環境条件によりスペクトル形状は微妙に変化することが示された。透過型測定と比べて拡散反射型測定では時間分解能は少し低下していたが、透過型よりも低い励起光強度で高精度のスペクトルが得られていることは注目に値する。これは、粉末試料では高い試料密度と、多重散乱による長い光路長が得られるためと考えられる。酸化チタンの過渡吸収スペクトルは非常にブロードで特徴的な構造がないため、高

精度のスペクトルが得られることは非常に有力である。次節において種々の酸化チタン光触媒粉末について比較を行う。

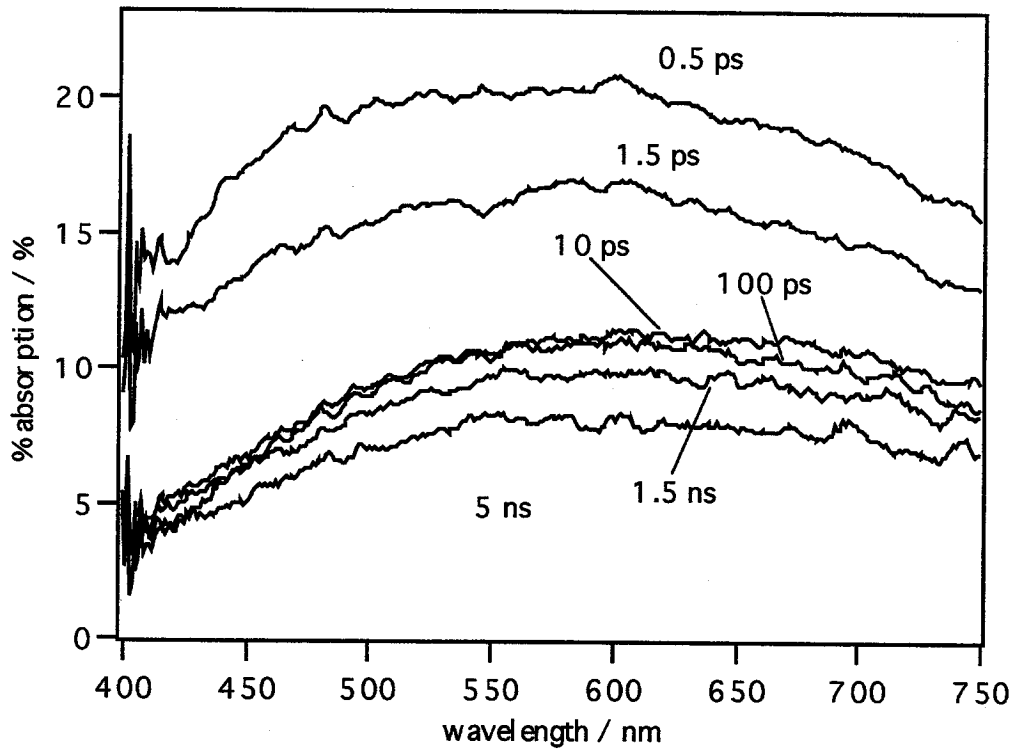


図 4-6 真空中の酸化チタン微結晶粉末の過渡吸収スペクトル

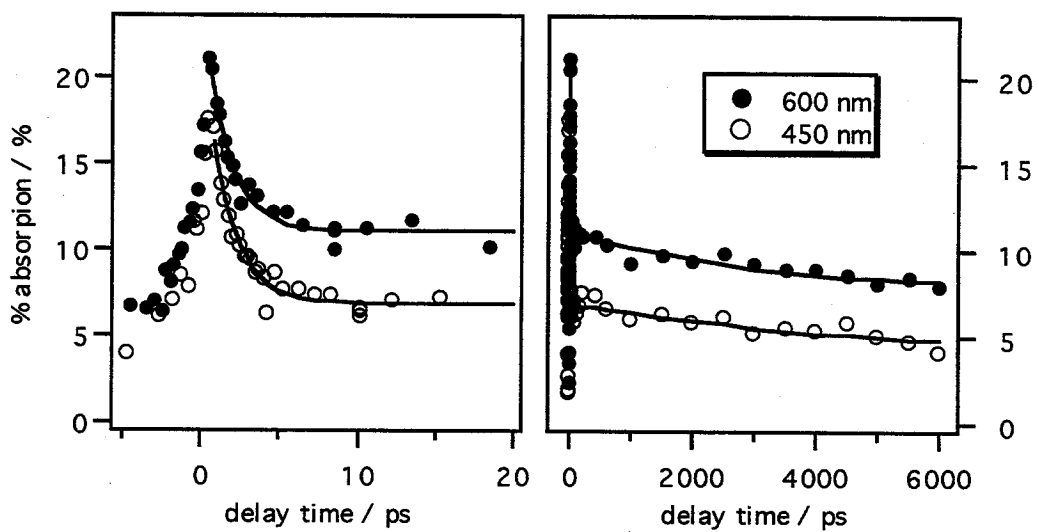


図 4-7 真空中の酸化チタン微結晶粉末の過渡吸収の時間変化

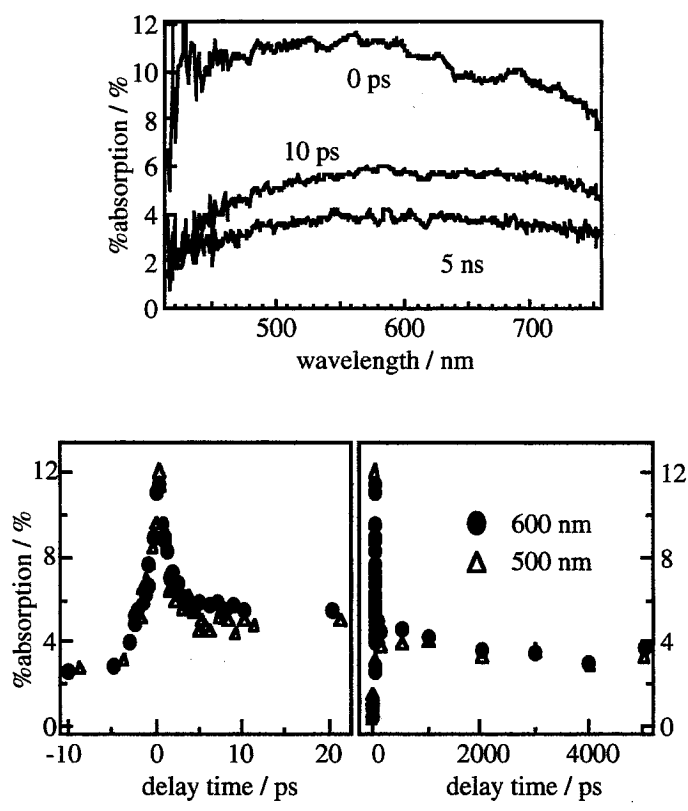


図 4-8 空気中の酸化チタン微結晶粉末の過渡吸収スペクトルと時間変化

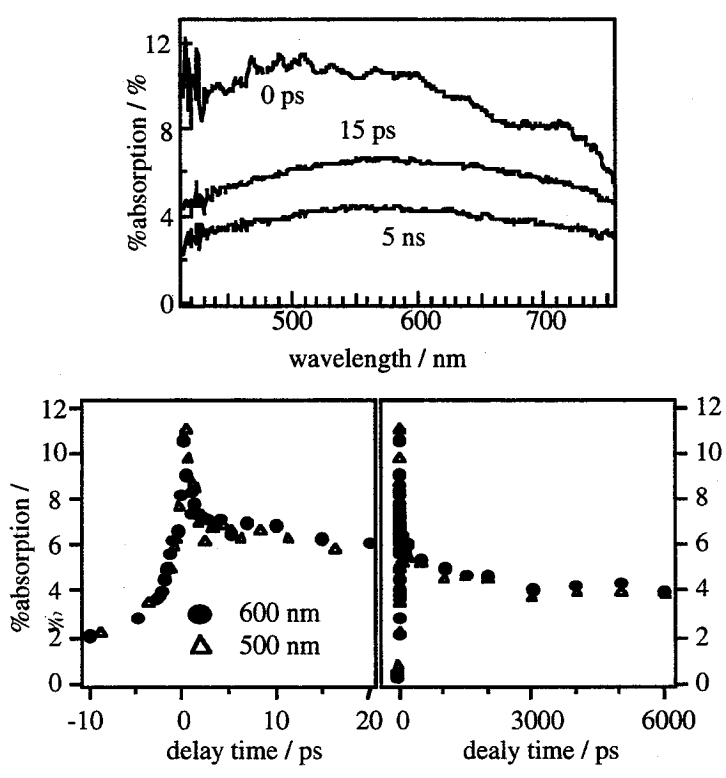


図 4-9 水中の酸化チタン微結晶粉末の過渡吸収スペクトルと時間変化

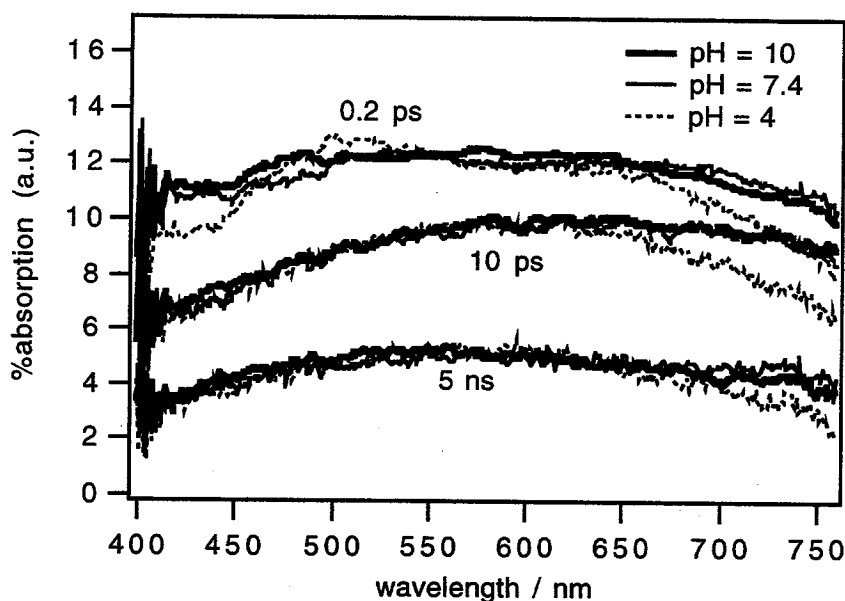


図 4-10 水中の酸化チタン微結晶粉末の過渡吸収スペクトルの pH 依存性（攪拌状態で測定）

4-3 種々の酸化チタン粉末における電荷再結合過程の比較

4-3-1 日本触媒学会酸化チタン参照触媒粉末

参照酸化チタン粉末（JRC-TiO-1～5）は日本触媒学会から入手できる。この試料の基本的な物理的特性を表 4-1に示す[10]。今後それぞれの試料を TiO-1、2、・・・と呼ぶ。結晶構造に関しては TiO-1 と 2 はアナターゼ型結晶、TiO-3 と 5 はルチル型結晶である。TiO-4 は、P-25 としても知られ、活性が高いことで有名である。アナターゼ型を 70-80%、ルチル型を 30-20% 含むことが知られている。粒径は TiO-1、3、4 は数 10 nm オーダーと小さく、TiO-2、5 は数 100 nm と比較的大きい。

過渡吸収スペクトル測定の前処理として、厚さ 2 mm の石英セルに入れた粉末試料を真空ラインを用い加熱処理等を行った。まずセル内に酸素を導入し 4 時間加熱処理（450 °C）を行い、その後 1×10^{-5} torr に減圧し 1 時間熱処理（200 °C）を行った。

これらの試料の基底状態の吸収スペクトル（Kubelka-Munk 関数）を図 4-11に示す。アナターゼ結晶の TiO-1 と 2 は、バンドギャップが大きいためルチル型の TiO-3 と 5 より吸収端が短波長にある。また粒径が大きい方が散乱係数が小さいため Kubelka-Munk 関数の値は大きくなっている。TiO-4 は吸収端はアナターゼ、ルチル型の試料の中間に位置している。

真空中で過渡吸収スペクトルを測定した試料を開封し1日以上クリーンルームに放置したものを空気中の試料とした。空気中での基底状態の吸収スペクトルは真空中のものとはほぼ一致した。

また、比較のためルチル型酸化チタン単結晶試料（厚さ1 mm）の過渡吸収スペクトルを透過型システムにより測定したが、ここでも粉末試料と同様の前処理を行った。

表 4-1 参照酸化チタン粉末（JRC-TIO-1～5）の基本的な物理的特性

触媒	結晶構造	純度 (%)	粒径 (nm)	比表面積 (m ² /g)
JRC-TIO-1	アナターゼ	95 ^{*1}	~数 10 ^{*2}	73
JRC-TIO-2	アナターゼ	98.5	400	16
JRC-TIO-3	ルチル	99.7	30-50	51
JRC-TIO-4 (P-25)	アナターゼ (70%) ルチル (30%)	99.5	21	49
JRC-TIO-5	ルチル	99.9	640	3

*1 不純物として SO₃ を 3.64 % 含む。 *2 比表面積から推定。

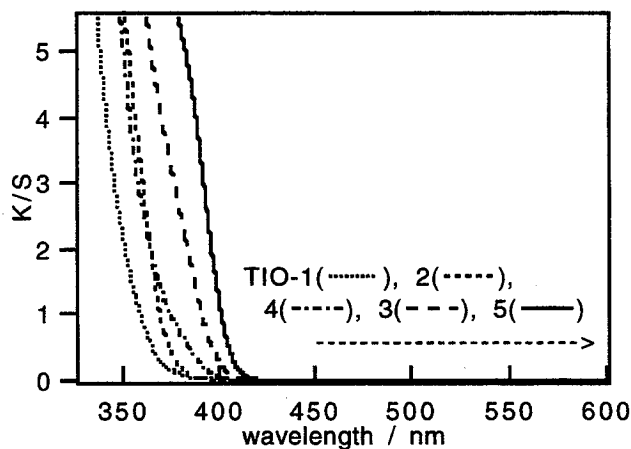


図 4-11 参照酸化チタン粉末（JRC-TIO-1～5）の Kubelka-Munk 関数

4-3-2 結果と考察

4-3-2-1 生成電荷の性質

(1) 過渡吸収スペクトルの帰属

真空中、空気中の過渡吸収スペクトル、および、過渡吸収量の時間変化をそれぞれ図 4-12、図 4-13 に示す。また、真空中の時間変化の励起光強度依存性を図 4-14に示す。(励起光強度の比は2:1である。)可視域全体を覆う非常にブロードなスペクトルが観測されており、試料ごとにスペクトル形状や減衰が異なっていることが分かる。

まず観測されたスペクトルの帰属を考える。前節で述べたように酸化チタンのコロイド溶液に関しては過渡吸収スペクトルの報告例が比較的多くある。また、一般的な合成法で作られるコロイド溶液では酸化チタンの結晶構造は主にアナターゼ型であると報告されている。透過型分光による酸化チタンコロイド溶液の過渡吸収測定においては、光吸収によって伝導帯に遷移した電子は数 100 fs 以内にトラップされると報告されている[4]。その結果 Ti^{3+} 種が生成し波長 600 nm にピークを持つブロードなスペクトルを与える[3]。また、ナノ秒からマイクロ秒の実験においてはトラップホールが 430 nm 付近に吸収を与え、トラップ電子が 650 nm に吸収を与えると報告されている[11]。即ち、アナターゼ型の酸化チタンコロイドにおいては、伝導電子のトラップ過程は非常に速く、数 100 fs 以降に観測される過渡吸収スペクトルはトラップ電子に帰属されている。また比較のために測定したルチル型の酸化チタン単結晶では、700 nm 付近にピークを持ち観測時間範囲で形状が変化しないスペクトルが観測されている(図 4-15)。スペクトル形状が変化しないことは、観測されている過渡種の電子的な状態が変化していないことを意味する。アナターゼとの比較から考えて、ナノ秒の時間では、生成した電荷は既にトラップされているとみなせるので、ルチル型酸化チタンでは装置の時間分解能 400 fs 以内で生成電子のトラップ過程が起こっていると結論できる。つまりアナターゼ、ルチル両結晶構造の酸化チタンにおいて、トラップ過程は 100 fs の時間オーダーで起こる。拡散反射分光法の時間分解能は 1 ps 程度であるので、粉末試料において観測された過渡吸収スペクトルはトラップされた電荷であり、数ピコ秒以降についてはコロイドと同様のトラップ電子、即ち Ti^{3+} 種によると考えられる。

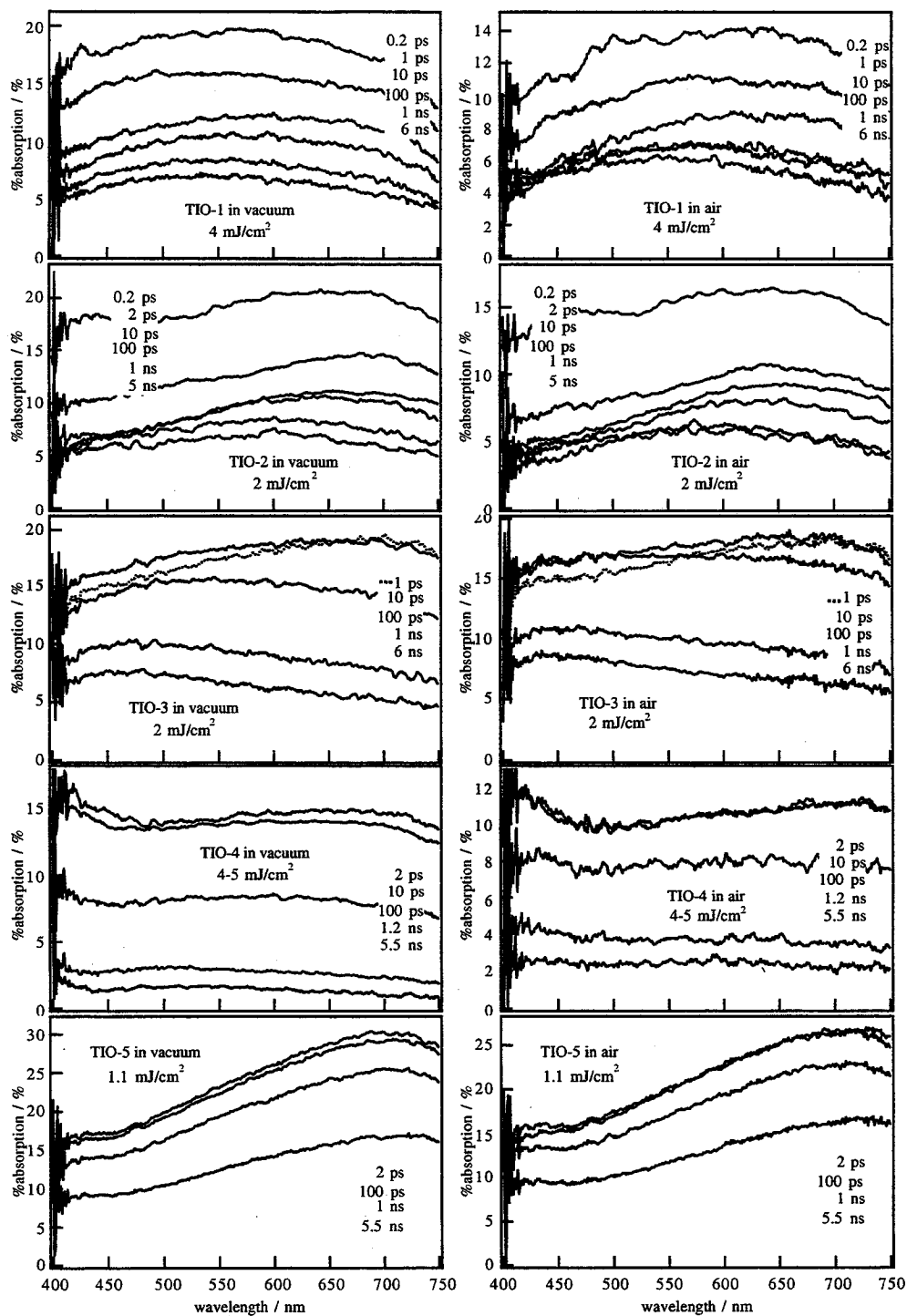


図 4-12 参照酸化チタン粉末 (JRC-TiO-1~5) の真空中 (左側) および空气中 (右側) の過渡吸収スペクトル。試料名、励起光強度、遅延時間を各グラフ中に記している。

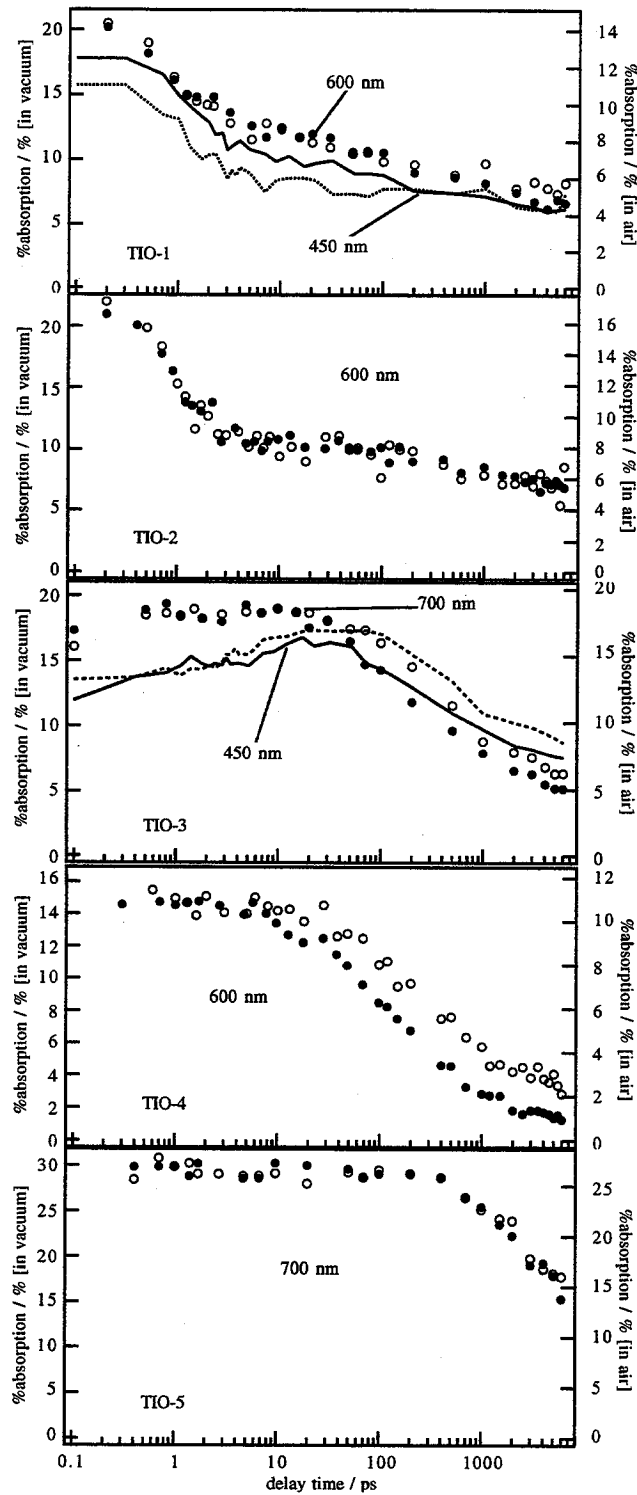


図 4-13 参照酸化チタン粉末 (JRC-TiO-1~5) の真空中 (●) および空気中 (○) の過渡吸収の時間変化。試料名、励起光強度、遅延時間を各グラフ中に記している。

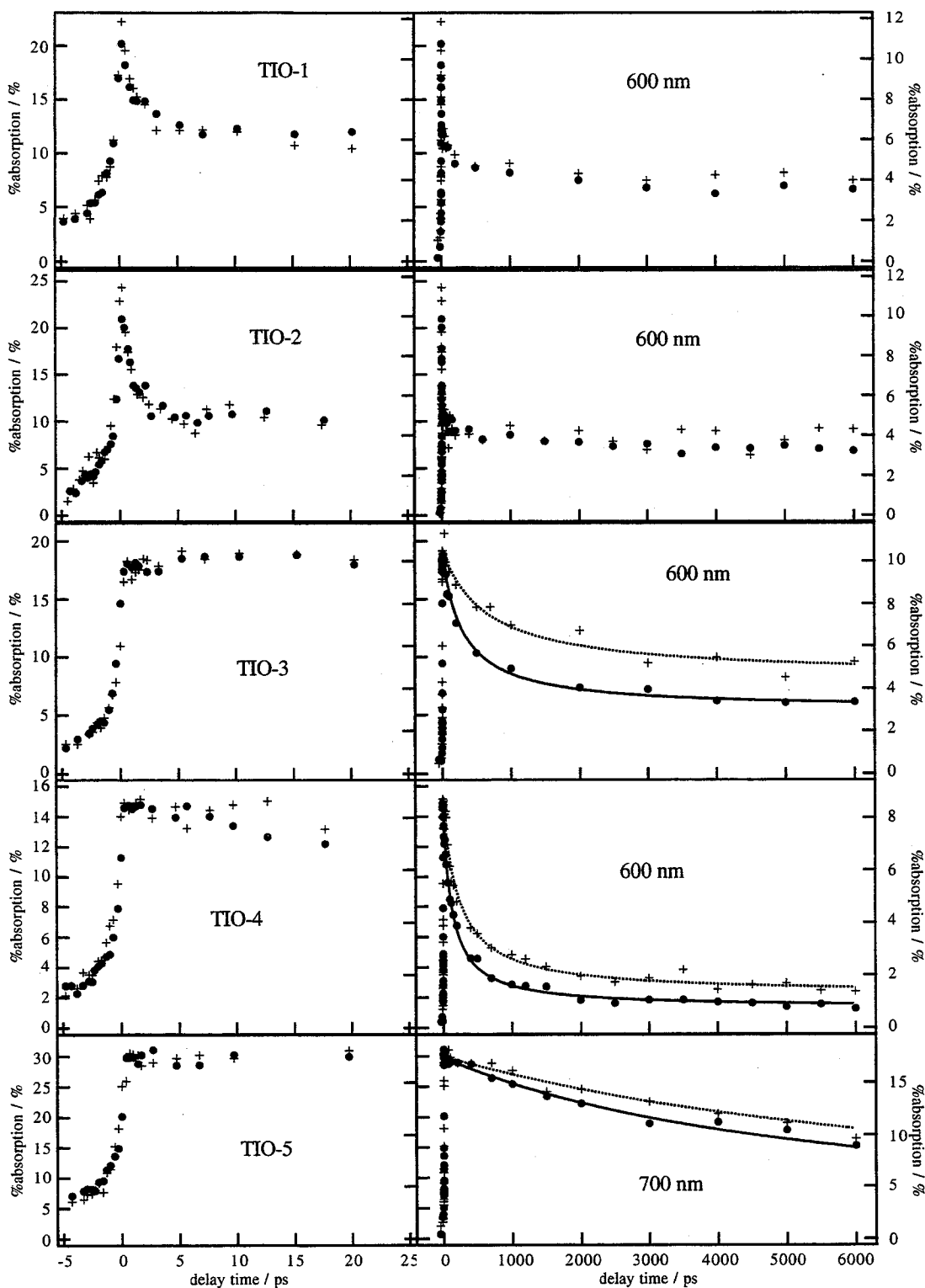


図 4-14 真空中の参照酸化チタン粉末 (JRC-TiO-1~5) の過渡吸収時間変化の励起光強度依存性。

● ; 図 4-12、図 4-13中と同じ励起光強度。+ ; それぞれ●の 1/2 の励起光強度。

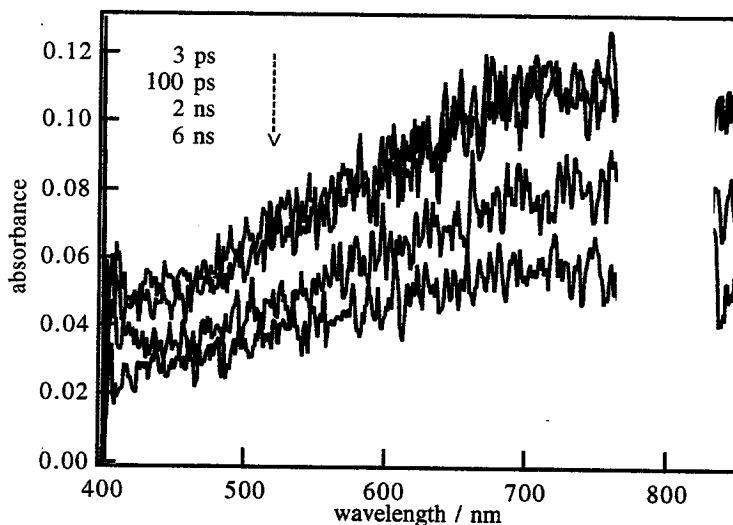


図 4-15 透過型過渡吸収測定による酸化チタン単結晶（ルチル型）の過渡吸収スペクトル

(2) 結晶構造依存性

観測された過渡吸収スペクトルを試料の結晶構造で分類し、生成電荷の性質と緩和過程について議論する。まずアナターゼ結晶である TIO-1 と 2、続いてルチル結晶である TIO-3 と 5、最後に混合試料である TIO-4 について議論する。

TIO-1 と 2 は両試料とも励起直後に時定数 1 ps 程度の速い減衰を示し、その後の減衰は非常に遅い。コロイドを沈殿することによって得た粉末試料も同様の減衰を示したことから、このような減衰過程はアナターゼ型酸化チタンに特徴的なものと考えられる。また、Kubelka-Munk 関数から、励起波長はバンドギャップエネルギーとほとんど一致し、不純物準位の励起の影響が予想されるが、観測された減衰挙動はコロイド溶液の 310 nm 励起の報告に類似することから、本実験条件はバンドギャップ励起の効果を主に観測していると考えられる。励起光強度依存性をみると、ナノ秒領域の遅い減衰はほとんど励起光強度に依存していない。一方速い減衰は、遅延時間 10 ps 付近で規格化して比べると、励起光強度が強いときの方が相対的に吸収量が小さくなっている。一般的に装置の時間分解能以下の非常に速い減衰があるとき、観測される減衰は装置の分解能よりは速くならず吸収量が小さくなる。従って、ここでは高い励起光強度でより速くなる時間分解能（ ~ 1 ps）以下の減衰、つまりトラップ過程ではなく 2 次的な（あるいはより高次の）電子正孔再結合過程が観測されていると考えられる。前節で考察したように、速い減衰成分は浅いトラップ準位の動きやすい電荷、遅い成分は深い準位の動きにくい電子、おそらく Ti^{3+} 種に対応すると考えられる。また、スペクトルのピークは時間経過と共に徐々に短波長にシフトしているが、これはエネルギー的に少しずつ異なるトラップサイトが粒子内に多数存在し、その中においてトラップ電子の分布が安定な分布に緩和している過程を反映し

ていると考えられる。

粉末粒子の平均粒径はTIO-1は数10 nmで、TIO-2は400 nmである。両試料を比較するとTIO-1の方がTIO-2よりもスペクトルのピークは短波長に位置する。詳細に関しては後で議論するが、TIO-1では真空中と空気中でスペクトルと減衰挙動が変化したことから、少なくとも表面やその近傍の電荷が観測されていると言える。TIO-2では表面環境条件の変化により、実験結果に差があらわれなかったが、これは相対的に表面に対するバルクの比が大きいためと考えられる。従ってスペクトルの違いは、表面付近とバルクのトラップ電子の状態の差によると考えられる。

TIO-3と5はルチル型結晶からなる。TIO-5は700 nm付近にピークを持ちスペクトル形状の時間変化がなく単結晶試料に似た結果を示している。単結晶よりもスペクトルがブロードになっているのは結晶構造の乱れに起因する Ti^{4+} サイトの原子レベルでの状態の不均一性によるものと考えられる。また真空と空気中の結果が一致したことから、観測されているトラップ電子はバルク中のものが支配的であると言える。この様に700 nmにピークを持つスペクトルはルチル型酸化チタンのバルク中のトラップ電子に特徴的なものと思われる。一方、TIO-3では、励起直後ピークは700 nm付近にあるが数10 psの時間で徐々に短波長にシフトしている。これは、励起直後には単結晶中のトラップ電子に近いものが観測され、単結晶にはない状態、バルク中のより深いトラップか表面やその近傍に起因するトラップ準位へ緩和する過程を反映していると考えられる。真空中、空気中の減衰が変化していることを考えると、表面付近の電荷が観測されていると言える。従って、スペクトルの短波長シフトはトラップ電子のバルクから表面への移動過程に対応したものと解釈できる。

TIO-4はアナターゼ型(70-80%)、ルチル型(20-30%)の両方を含む粉末である。粉末内の一つの粒子が両結晶のドメインを含むのか、一方の結晶からなるのかは未だ明らかにされていない[12,13,14]。アナターゼ型を多く含むにもかかわらず、過渡吸収スペクトル測定の結果は同じアナターゼ型であるTIO-1や2とは異なり、つまり1 ps程度の速い減衰が観測されておらず、むしろルチル型であるTIO-3や5に似た減衰を示している。これはアナターゼ型よりもルチル型結晶の領域に存在するトラップ電荷が主に観測されていることを表す。ルチル型の方がアナターゼ型よりもバンドギャップが小さく、伝導帯レベルの酸化還元電位も低いので、両結晶が一粒子内に混在していれば、時間分解能以内にアナターゼ領域に生成した電子がルチル領域に移動することも考えられる。しかし、390 nmの励起波長においてはルチル結晶の方が吸収係数が大きいので、はじめからルチル領域が選択的に励起されていることも考えられる。そこでアナターゼの吸収係数が大きくなる波長260 nmでの励起による実験も行った。その結果を図4-16に示す。励起直後のスペクトルは700 nm付近にピークを持ち数10 ピコ秒の時間オーダーで減衰している。アナターゼ型に特徴的な速い減衰はなく、初期電荷密度の増加によって390 nm励起の時に観測された電子正孔再結合が速くなったと解釈でき、ルチル領域への電荷移動の考えを支持する。

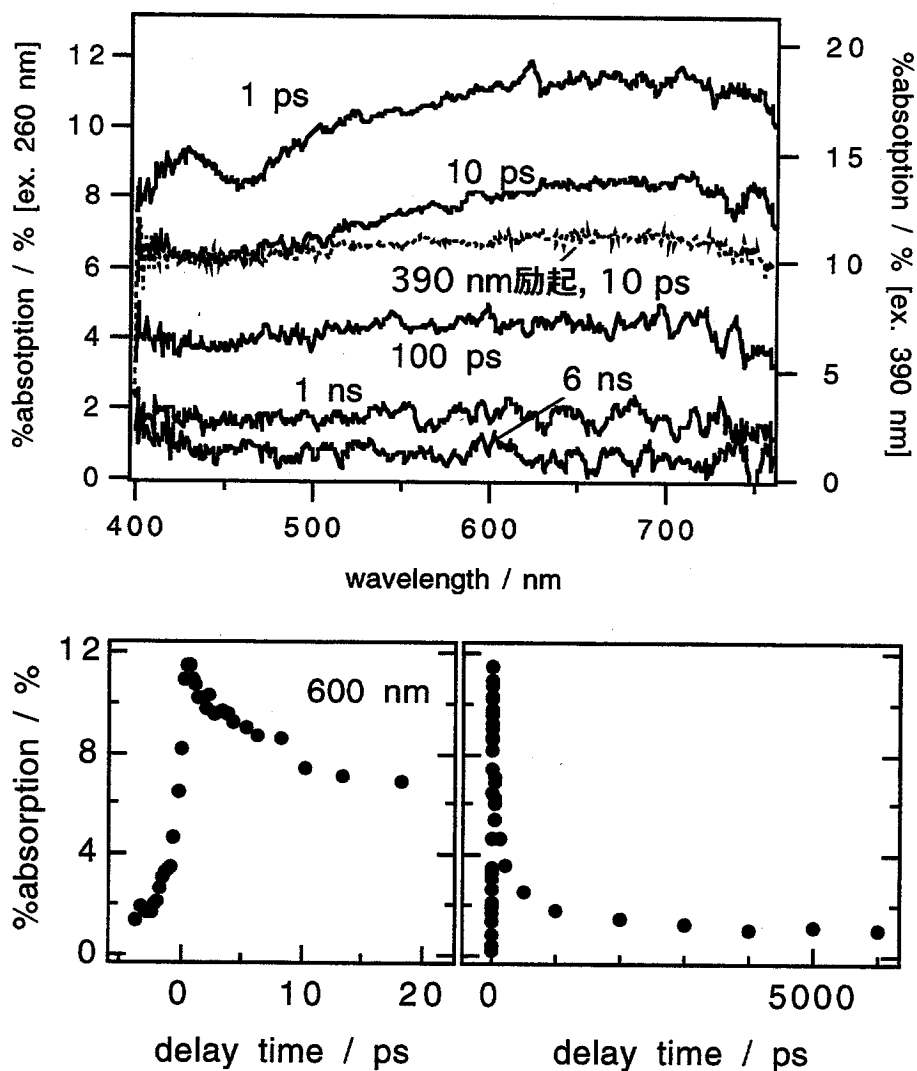


図 4-16 励起波長 260 nm での JRC-TiO-4 の過渡吸収スペクトル（上）と時間変化（下）。比較のため 390 nm 励起の遅延時間 10 ps のスペクトルも示す（点線）。

4-3-2-2 電子正孔再結合過程の解析

励起光強度依存性の実験から観測された過渡吸収の再結合過程は2次的な電子正孔再結合過程であることが示された。ここでは減衰を定量的に解析し、試料ごとの2次の再結合速度の比較を試みる。TiO-1 と 2 で観測された2つの減衰成分は一方は時間分解能よりも速いと考えられ、もう一方は非常に遅く観測範囲 (< 6 ns) であまり減衰していないため、解析は困難と考えられる。したがって、ここでは扱わないことにする。

一般的に電子正孔再結合過程は

$$\frac{d}{dt}[e^-] = -k_r[e^-][h^+] \quad (4-1)$$

のような反応速度式で近似的によく表される。 $[e^-]$ 、 $[h^+]$ はそれぞれ電子、正孔の濃度である。この解は $[e_0^-]$ を初期電子濃度とし、 $[e^-] = [h^+]$ を用いて、

$$[e^-](t) = \frac{[e_0^-]}{k_r [e_0^-] t + 1} \quad (4-2)$$

と解ける。実験結果においては長い寿命成分が観測されているので、これを一定成分とし、また%absorptionは電子濃度に比例するので比例係数を α として、

$$\% \text{absorption} = \frac{\alpha [e_0^-]}{k_r [e_0^-] t + 1} + \text{const.} \quad (4-3)$$

によって解析を行う。 α は生成するトラップ電子の吸光係数、およびプローブ光の有効光路長つまり粉末の散乱係数に依存する。今観測されているトラップ電荷は主に Ti^{3+} であると考えているので、トラップ電子の吸収係数については試料ごとの差は小さいと考えられる。また散乱係数は、3章で述べたように粉末粒子の粒径に依存する。今それぞれの試料の平均一次粒径はTIO-3、4、5について約40、20、600 nmであるが、波長以下の細かい構造では光は散乱されないで、一次粒径よりも二次粒径が重要と考えられる。しかし二次粒径に関しては今知ることが出来ないで、ここではそれぞれの試料であまり変わらないと仮定し、 α を一定($=1$)とおいて解析する。それぞれの試料に対し2つの励起光強度で k_r が一定になるようにシフィッティングを行った。計算結果は図4-14中の実線および点線であり、実験結果をよく再現できている。得られた解析パラメーターを表4-2に示す。

α を一定としたので細かい議論は困難であるが、少なくともTIO-5の k_r は他の2つより一桁ぐらい小さいと結論できる。TIO-3、4では試料の表面環境を変えた実験から表面付近の電荷が観測されていると考えた。実際、表面付近では結晶構造の乱れに起因し欠陥は多いと考えられる。これにより、表面付近では実効的には電荷密度が大きくなり速い再結合が観測されることが考えられる。また、再結合を促進する原因として、表面付近の多数の欠陥の中に電子と正孔が衝突しやすい欠陥が存在することもあると考えられる。

表 4-2 2次の反応速度式による解析のパラメーター

	励起光強度 (mJ/cm ²)	α	k_r ($\times 10^{-5}$)	$[e^-_0]$	const.
TiO-3	2.0	1	25	13.5	5.48
	1.0	1	25	5.99	4.51
TiO-4	4.5	1	60	13.3	1.30
	2.3	1	60	7.30	1.26
TiO-5	1.1	1	0.6	29.7	0
	0.6	1	0.6	17.5	0

4-3-2-3 酸素吸着の効果

真空中、空気中と試料の表面環境を変えた実験で、スペクトル形状や減衰挙動に差が見られたことから、TiO-1、3、4で観測される電荷を表面あるいは表面付近に存在するものと帰属した。ここでは、空気中で観測された、真空中よりも遅い減衰について、そのメカニズムを考察する。

空気中では、水分子や酸素分子が表面に吸着していると考えられる。この効果はAnpoらによって、蛍光消光の実験に基づき検討されている[15]。図 4-17に示すように、酸化チタン表面に吸着した酸素分子は、酸化チタン内の伝導帯の下にある不純物準位の電子を引きつけ、電気二重層を形成させる。これにより酸化チタンの表面付近の伝導帯、価電子帯のバンドは電位が負に上昇し、バンドの曲がりが大きくなる。この時光励起により酸化チタン内に生成する電子は表面に近づきにくくなり、一方、正孔は表面に容易に移動し、空間的に電子と正孔の分離状態が生成し電子正孔再結合は抑えられる。このメカニズムは過渡吸収測定で観測された空気中でより遅い減衰をよく説明する。もし酸化チタン最表面に存在する電荷が観測されているとすると、このような電荷は表面吸着分子にトラップされ減衰は速くなるはずである。少なくとも遅い減衰が観測されることはない。従って酸化チタン最表面から少し内部に入ったバンドが曲がっている領域付近のトラップ電子が主に観測されていると結論できる。

上で過渡吸収スペクトルの粒径依存性と時間的な短波長シフトから、短波長領域の吸収は表面あるいは表面近傍の電荷に由来すると説明した。TiO-1と4の空気中のスペクトルは真空中と比べピークが長波長にある(図 4-18)。これはトラップ電子がバンドの曲がりのため表面に近づけないことを意味し、スペクトル的にも電荷分離の考えを裏付ける。

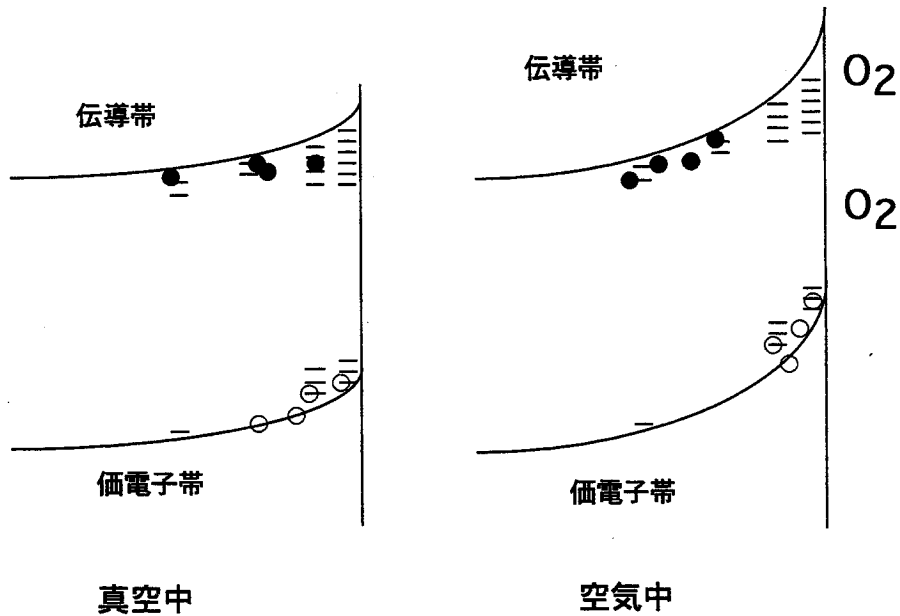


図 4-17 酸化チタン表面付近におけるバンドの曲がり。酸素吸着により電気二重層が形成され、バンドの曲がりは大くなる。

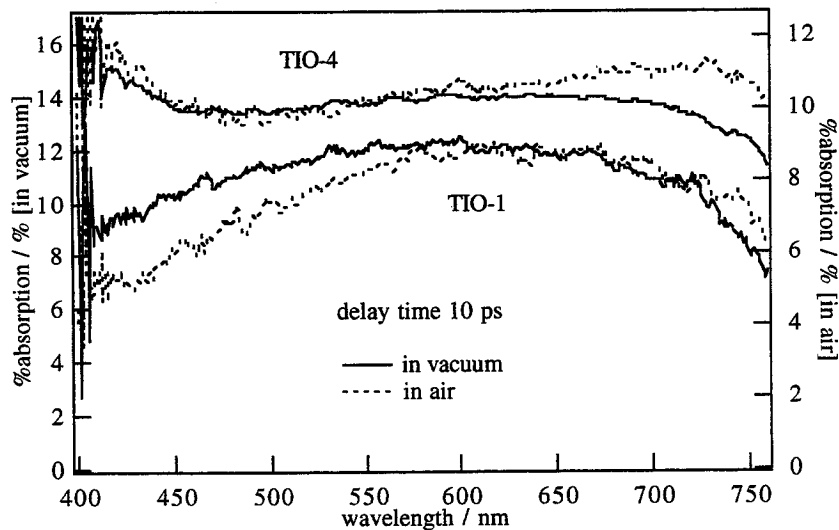


図 4-18 TIO-1 と 4 の励起後 10 ps の真空中、空気中のスペクトルスペクトルの比較

4-3-2-4 光触媒活性との相関

一般に、光励起で生成した電荷が粒子表面付近に存在し、再結合が起こりにくく長寿命であり、表面分子への電荷移動速度が大きいとき、光触媒活性は高くなると予想される。ここではそれぞれの試料の光触媒活性と、得られた過渡吸収の実験結果の相関を考える。

TIO-4 は他の試料と比べ多くの触媒反応で高い活性を示している。また、TIO-1～5 の触媒活性を

調べた報告例の一つとして、1-オクタノールの紫外光 (350 nm) 照射の元での酸化分解反応の活性(アルデヒドの時間当たりの生成量で評価)は $\text{TIO-4} > 3 > 1 > 5 > 2$ と示されている[6]。この反応では酸化チタンから電子を受け取ることで生成するスーパーオキシドイオン ($\text{O}_2^{\cdot-}$) が酸化反応を開始させると考えられている。また、この電子移動過程はナノ秒の時間範囲ではほとんど起こらないと考えられている[11]。従って、ナノ秒の時間で再結合せずに残っている電子が多く、かつそれらが表面に存在することが高活性につながると考えられる。ここで触媒反応活性の実験の励起光は定常光であり、過渡吸収の実験条件と比べると時間当たりの照射される光エネルギーは数桁以上小さいことに気を付ける必要がある。つまり、二次的な再結合の速度は励起光強度に比例するので、TIO-3、4、5で観測されているナノ秒オーダーの減衰は光触媒反応活性の実験下では非常に遅くなる。過渡吸収の実験結果を見ると触媒活性とよい相関があることが分かる。つまり、真空と空气中で異なる結果を示し、励起直後に非常に速い (~ 1 ps) 減衰を示さない試料の活性が高くなっている。前者は生成電荷が粒子表面付近に存在することを表し、後者は生成した電荷がすぐに消滅しないことを表す。これらは触媒反応に寄与できる電荷が多く存在することを表している。

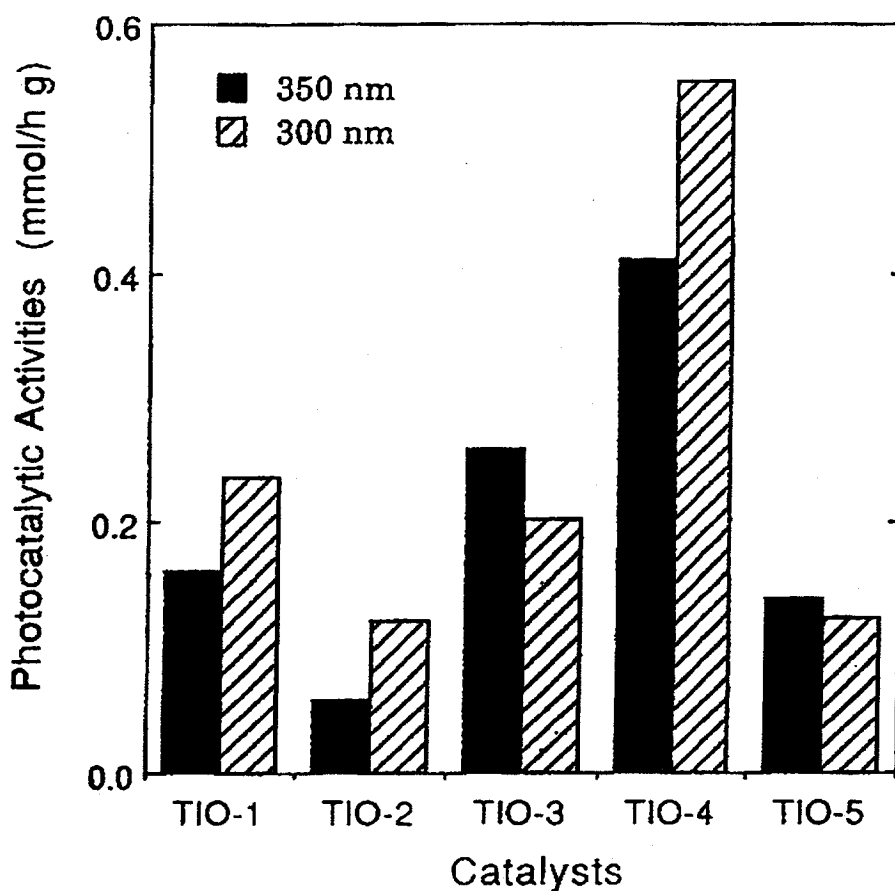


図 4-19 1-オクタノールの紫外光 (300, 350 nm) 照射下での酸化分解反応の活性。縦軸は時間当たりの1-オクタナル(アルデヒド)の生成量。文献[6]より。

4-4 結言

酸化チタンコロイド溶液の透過型過渡吸収スペクトル測定の結果と、それを沈殿させることによって得た粉末試料のフェムト秒拡散反射分光法による結果を比べた。これによって拡散反射法でも透過型に匹敵する時間分解能と高いスペクトル精度で過渡吸収スペクトルの議論ができることが示された。

物理的特性および光触媒活性が良く知られた酸化チタン参照光触媒粉末において、光吸収により生成する電荷の緩和過程は、酸化チタン粒子の結晶構造、粒径に強く依存することを明らかにした。アナターゼ型結晶では励起直後のピコ秒以下の速い電荷再結合が特徴的であり、ルチル型結晶では対照的に数 10 ps までほとんど減衰を示さなかった。混合結晶では、アナターゼ領域からルチル領域への速い電子移動過程が示唆された。電子正孔再結合過程の励起光強度依存性の解析、および酸素吸着によるバンドの曲がりの考察から、酸化チタンの表面付近ではバルクよりもトラップ電荷が多く存在し、トラップ電子は最表面よりも内部に存在するという描像が得られた。また、触媒活性との関連性の検討から、電荷移動過程に寄与できる電荷の量が多いことが高活性に重要であることが示された。

参考文献

- 1 (a) P. V. Kamat, Chem. Rev., 93 (1993) 267. (b) M. A. Fox and M. T. Dulay, Chem. Rev., 93 (1993) 341. (c) A. Hagfeldt and M. Grätzel, Chem. Rev., 95 (1995) 49. (d) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, Chem. Rev., 95 (1995) 69. (e) A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr. Chem. Rev., 95 (1995) 735.
- 2 A. Mills and S. L. Hunte, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108 (1998) 1.
- 3 (a) N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, and E. J. Pelizzetti, Phys. Chem., 99 (1995) 16655. (b) G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone, and D. K. Sharma, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 8054.
- 4 (a) D. P. Colombo, Jr., K. A. Roussel, J. Saeh, D. E. Skinner, J. J. Cavaleri, and R. M. Bowman, Chem. Phys. Lett., 232 (1995) 207. (b) D. E. Skinner, D. P. Colombo, Jr., J. J. Cavaleri, and R. M. Bowman, J. Phys. Chem., 99 (1995) 7853.
- 5 (a) P. V. Kamat and M. A. Fox, Chem. Phys. Lett., 102 (1983) 379. (b) K. R. Gopidas, M. Bohorquez, and P. V. Kamat, J. Phys. Chem., 94 (1990) 6435.
- 6 H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M. A. Fox, and M. Anpo, J. Catalysis, 158 (1996) 97.
- 7 B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson, and M. Grätzel, J. Phys. Chem. 94 (1990) 8720.
- 8 (a) R. F. Howe and M. Grätzel, J. Phys. Chem., 89 (1985) 4495. (b) R. F. Howe and M. Grätzel, J. Phys. Chem., 91 (1987) 3906.
- 9 (a) H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, and G. Burri, Solid State Commun., 87 (1993) 847. (b) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, J. Appl. Phys., 75 (1993) 2042. (c) H. Tang,

-
- F. Levy, H. Berger, and P.E. Schmid, Phys. Review B, 52 (1995) 7771.
- 10 Y. Murakami, Preparation Catalysts III (Catalysis Society of Japan: Tokyo, 1983) P. 775.
- 11 (a) D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, and R. Menning, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 4265. (b) D. Bahnemann, A. Henglein, A. Lillie, and L. Spanhel, J. Phys. Chem., 88 (1984) 709. (c) D. Bahnemann, A. Henglein, and L. Spanhel, Faraday Discuss. Chem. Soc. 78 (1984) 151.
- 12 *Data book of standard catalysts of the Catalysis Society of Japan*, (Catalysis Society of Japan: Tokyo, 1986).
- 13 R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178.
- 14 A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, and M. R. Prairie, J. Solid State Chem., 115 (1995) 236.
- 15 M. Anpo, K. Chiba, M. Tomonari, S. Coluccia, M. Che, and M. A. Fox, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 543.

5章 酸化チタンから表面吸着分子への電荷移動過程

5-1 緒言

酸化チタン表面における酸化チタンから表面分子への電荷移動過程は、光触媒反応の第一段階であり、あとに続く化学反応を誘起するという意味で非常に重要である。光吸収により酸化チタン内に生成した電荷は粒子内における電荷再結合過程と競争的に表面の分子に移動する。従って、光触媒反応は電荷移動速度が大きいほど高収率で起こる。電荷移動過程を直接観測しその機構を知ることは、高活性光触媒の創製にもつながり重要である。

前章では酸化チタン内における生成電荷の緩和過程について検討した。本章では酸化チタンから表面分子への電荷移動過程について調べた結果をまとめた。電荷移動過程には伝導帯の電子の移動過程と、価電子帯のホールの移動過程がある。これらの過程を調べるため、酸化還元電位が酸化チタンの伝導帯および価電子帯のレベルに近いメチルビオロゲン (MV^{2+}) およびチオシアン酸イオン (SCN^-) を電子およびホール受容分子として選び、電荷移動過程についてしらべた。酸化チタンとこれらの分子の間の電荷移動過程はコロイド溶液や粉末試料に対して、特に pH 依存性についてよく調べられているが、フェムト秒からピコ秒領域におけるスペクトル情報は報告されておらず、新しい知見が期待される。

また、前章まで酸化チタンで観測された過渡吸収スペクトルは主に Ti^{3+} 種によると考えてきた。電荷移動過程にともない競争的に起こる電子正孔再結合過程は影響を受けると期待される。酸化チタンから電子移動が起こればトラップ電子の減衰は速く、ホールの減衰は遅く観測される。ホール移動が起これば逆に観測される。これにより、酸化チタンの過渡吸収スペクトルの帰属の裏付けや新たな吸収バンドの発見が期待できる。

5-2 メチルビオロゲンへの電子移動過程

5-2-1 実験

酸化チタンは、4章1節の酸化チタンコロイド溶液から得た粉末試料を用いた。イオン交換水中に酸化チタン粉末を加え (150 g/l) マグネットスターラーを用い攪拌しながら懸濁状態で測定した。これは、繰り返しパルスごとに試料の励起位置を変え、試料の劣化の影響を避けるためである。塩酸および水酸化ナトリウム水溶液によって pH の調整を行った。

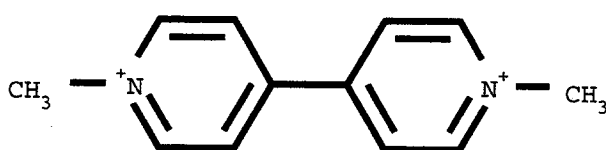
図 5-1 メチルビオロゲン (MV²⁺) の構造式

図 5-1に電子受容分子として用いたメチルビオロゲン (MV²⁺) の構造式を示す。特級試薬 (東京化成) をエタノールを溶媒として数回再結晶し精製した。MV²⁺は励起波長 (390 nm) においては吸収はなく、電子を1個受け取りモノカチオンになると(式 5-1)、602 nm にピークを持つ吸収 (モル吸光係数 11000 M⁻¹cm⁻¹[1,2])を示す。



5-2-2 結果と考察

5-2-2-1 時間分解吸収スペクトルの解釈

図 5-2の実線は、メチルビオロゲン水溶液(0.75 mol/l)中酸化チタンの過渡吸収スペクトルである。点線はメチルビオロゲンを含まない酸化チタン懸濁液の結果である。水溶液の pH は約 10 である。メチルビオロゲン水溶液中では 600 nm 付近にピークを持つメチルビオロゲンモノカチオン (MV⁺) の吸収の立ち上がりがナノ秒領域で観測されている。

MV⁺の生成過程として、酸化チタンからの電子移動過程以外に、水の多光子励起で生成する水和電子がMV²⁺に捕捉される過程も考えられる。しかし、水和電子の吸収バンド (ピーク 720 nm、モル吸光係数 $\epsilon_{700\text{nm}} = 18500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)[3]は観測されておらず、また酸化チタンの代わりに励起光を吸収し

ない酸化マグネシウム (MgO) を用いた実験では MV^+ の生成は観測されなかった。よって、水からの水和電子の生成は否定できる。 MV^{2+} がないときにも水和電子の吸収が見られないことから、酸化チタンからの電子放出も否定される。よって、 MV^+ の生成過程は酸化チタンからの電子移動過程によると結論できる。

立ち上がりの時定数は約 2 ns であるが、これは低濃度 (0.1 mol/l) の MV^{2+} 水溶液でもほとんど変化しなかった (図 5-3)。拡散律速反応の場合、電子移動速度は溶液の濃度に比例するので、ここでは MV^{2+} は酸化チタン表面に吸着していると考えられ、また収量の差も小さいことから吸着サイトはこれらの濃度でほぼ飽和していると考えられる。

MV^+ の生成に対応し酸化チタン内のトラップ電子の吸収は速く減衰することが、またホールによる吸収が観測されていれば逆に遅く減衰することが予想されるが、 MV^+ の吸収バンドと重なっていない 450 nm や長波長の 750 nm においてそのような変化は見られない。この理由として一つは吸収係数の違いが挙げられる。コロイド溶液の実験において報告されている酸化チタンのトラップ電子の吸収係数は $1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり [4]、 MV^+ の 1/10 以下である。またトラップサイトの不均一性により、観測されているトラップ電子のごく一部のトラップ電子のみが移動し得るためとも考えられる。

また、光触媒活性が高いことで知られる酸化チタン参照触媒粉末 JRC-TiO-4 でも、同様の測定を行ったが MV^{2+} の生成は観測されなかった。表面状態の違いによる吸着サイトや吸着量の違いが影響しているのではないかと考えている。あるいは、 JRC-TiO-4 はアナターゼ型とルチル型の混合結晶であったので、もし表面がルチル層で覆われていると、ルチルの方が伝導帯のエネルギーレベルが低いため、電子移動過程が起らないという理由も考えられる。

5-2-2-2 電子移動速度の pH 依存性

水溶液の pH を変えて測定した過渡吸収スペクトル (図 5-4) と時間変化 (図 5-5) を示す。メチルピオロゲンの濃度は 0.75 mol/l である。pH が高いほど励起後 5 ns のメチルピオロゲンモノカチオンの吸収量は大きく、立ち上がりも速くなっており、電子移動速度が大きくなっていることが分かる。酸化チタン電極の電位測定の実験から伝導帯のエネルギーレベルは pH に対し、 $E_{CB} = -0.11 - 0.059(\text{pH})$ (V vs. NHE) の関係があることが報告されている。またメチルピオロゲンの酸化還元電位は酸化チタンの伝導帯のバンド端付近に存在し (-440 mV vs. NHE)、pH に依存しない [5,6]。従って、高い pH では酸化チタンの伝導帯と、それとともにトラップ準位の電位は負に大きくなる。従って、光吸収により伝導帯に励起されトラップされた電子はメチルピオロゲン分子に移動しやすくなり電子移動速度が大きくなったと説明できる。ここで観測された酸化チタンからメチルピオロゲンへ

の pH に依存するナノ秒の電子移動過程は、Grätzel らのマイクロ秒領域のコロイド溶液に対する過渡吸収の実験結果と定性的に良く一致する[5,6]。

5-2-2-3 超高速電子移動過程

図 5-4 の励起後 10 ps のスペクトルから分かるように、早い時間領域では pH にほとんど依存せず MV^+ の生成が見られる。これはナノ秒の時間領域のふるまいと非常に対照的である。図 5-6 に pH=4 における MV^{2+} 水溶液中、および水中の早い時間における過渡吸収の時間変化を示した。波長 600 nm の吸収量が励起直後から大きくなっており、酸化チタンの速い減衰成分からの電子移動が示唆され、この時の電子移動速度は約 $10^{12} s^{-1}$ と非常に速い。酸化チタンの速い減衰成分は浅いトラップ電子であるためエネルギーレベルが高く、電子移動が起こりやすいのではないかと考えられる。波長 450 nm では励起直後の吸収量が大きい。これは電子がメチルピオロゲンに移動したため再結合できなくなったホールの寄与であるという可能性も考えられる。

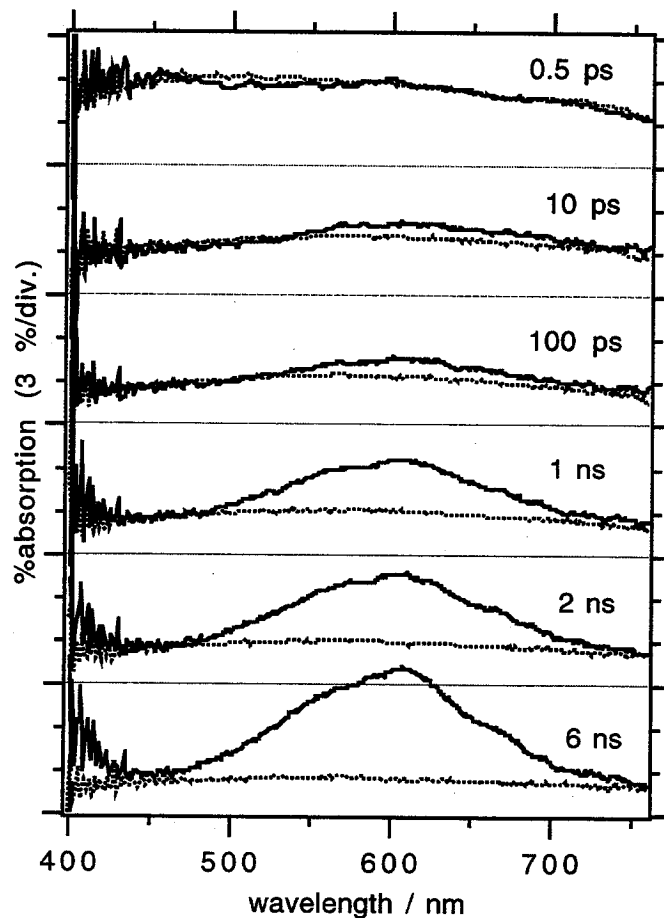


図 5-2 メチルピオロゲン水溶液(0.75 mol/l, pH=10)中の酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトル(実線)。点線は pH=10 の水中の結果

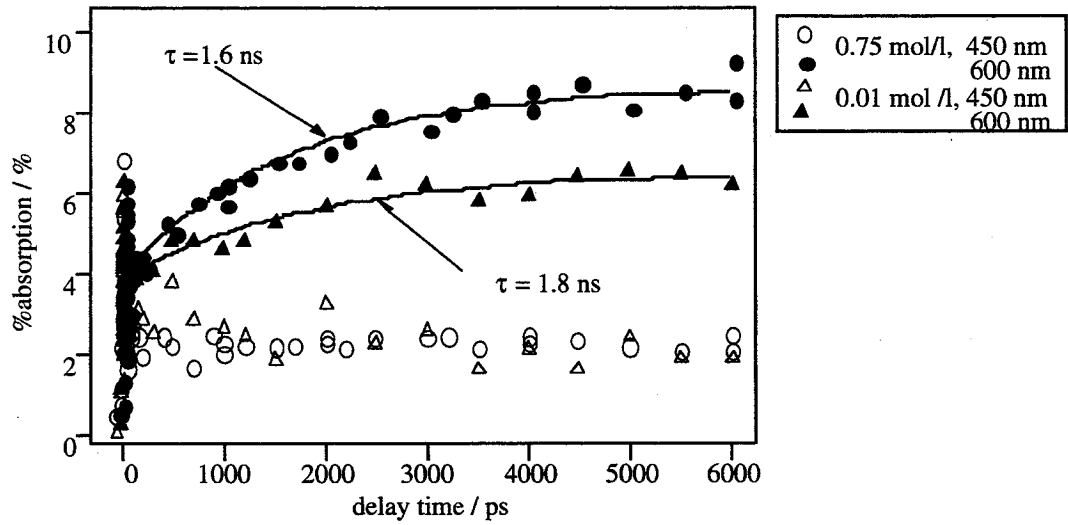


図 5-3 メチルビオロゲン水溶液(0.75, 0.01 mol/l, pH=10)中酸化チタン粉末の過渡吸収時間変化

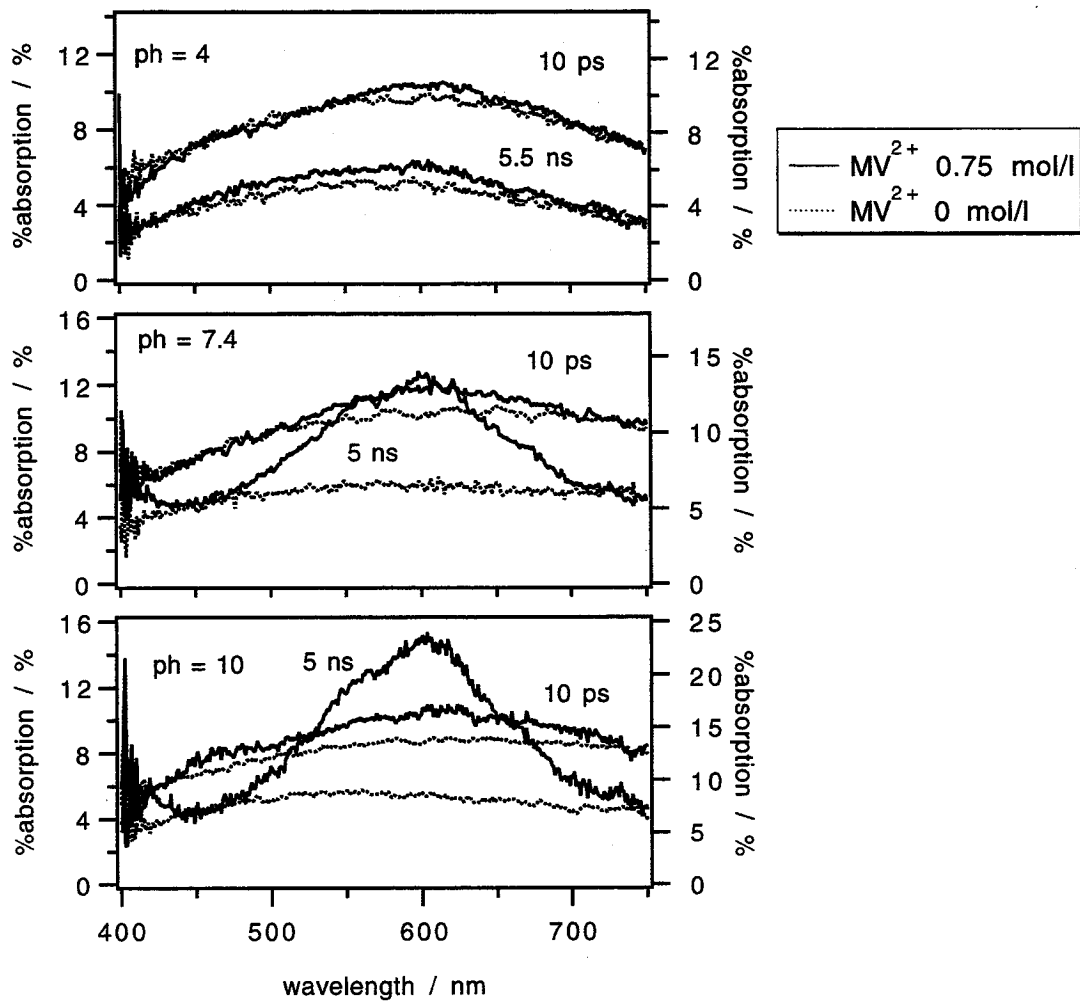


図 5-4 メチルビオロゲン水溶液中酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトルのpH依存性(左軸; MV^{2+} 0.75 mol/l、右軸; 0 mol/l)

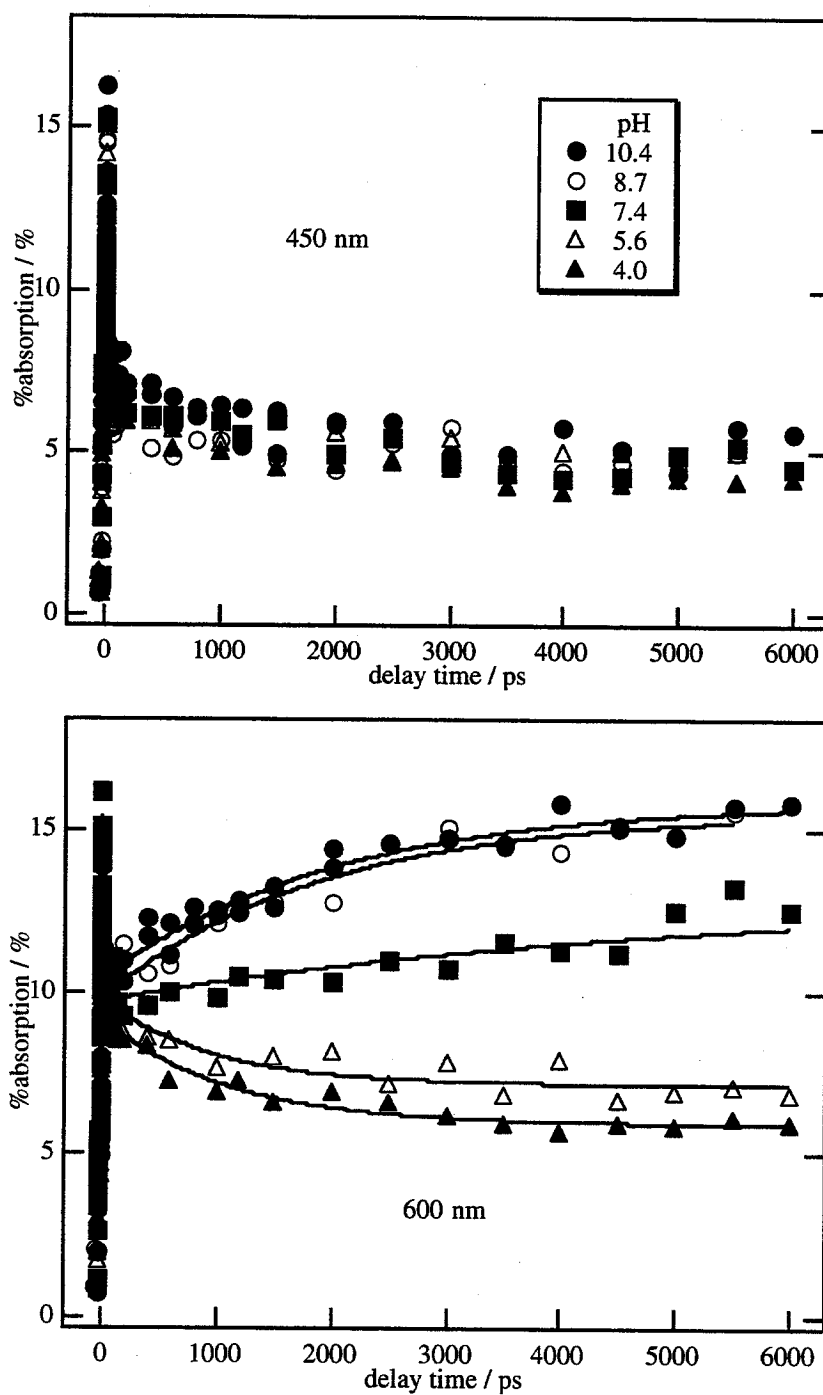


図 5-5 メチルビオロゲン水溶液中酸化チタン粉末の過渡吸収時間変化の pH 依存性

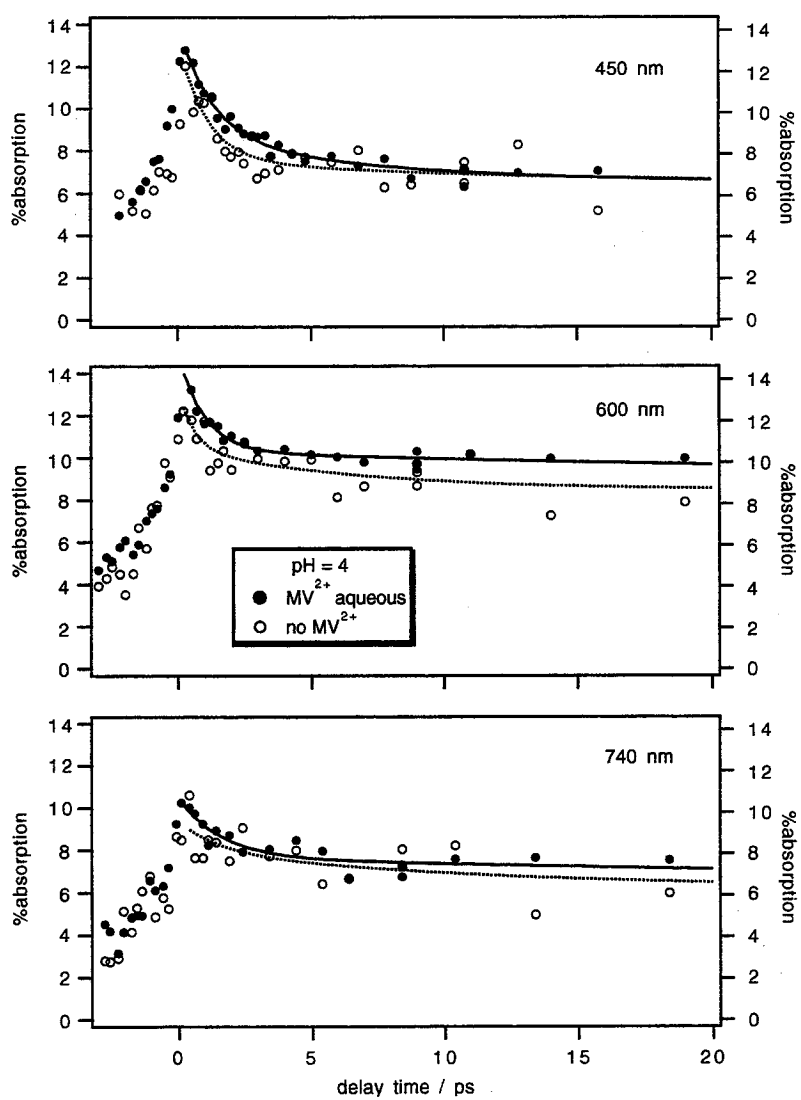


図 5-6 pH=4での早い時間におけるメチルビオロゲン水溶液中（左軸）および水中（右軸）の酸化チタン粉末の過渡吸収時間変化

5-3 チオシアン酸イオンへのホール移動過程

5-3-1 実験

ホール捕捉分子として知られる、チオシアン酸イオン (SCN^-) への電荷移動過程を KSCN (ナカライテスク、特級) 水溶液中に高活性酸化チタン触媒粉末である JRC-TIO-4 を加え、過渡吸収スペクトルを測定により調べた。

SCN^- がホールを一個受け取ったときは、式 (5-2) のように、 SCN ラジカルが生成するがこれは可視域に吸収を示さない。式 (5-3) のように SCN ラジカルが SCN^- と二量体を作ると波長 480 nm にピークを持つ吸収バンドが現れる[7,8]。



チオシアン酸カリウム (KSCN) をイオン交換水に濃度 1 mol/l で溶解させた。これに酸化チタン粉末を加え (50 g/l) サンプル管中でマグネットスターラーにより攪拌しながら懸濁状態にした。この時報告されている吸着定数から考えて[9,10]、 SCN^- イオンは高密度で酸化チタン粉末表面に吸着していると考えられる。

5-3-2 結果と考察

5-3-2-1 時間分解吸収スペクトルの解釈

pH=1 および 6 において測定した過渡吸収スペクトルを図 5-7 に示す。pH の調製のみ行い水中で測定したのち、KSCN を加え同じ実験条件で再び測定した。両条件とも波長 480nm にピークを持つ吸収の立ち上がりが観測されており、 SCN ダイマーアニオンの生成、つまり酸化チタンからのホール移動過程が観測されていることを表している。ホール移動ではまずモノアニオンが生成するが、これは可視域に吸収を与えない。今、酸化チタン表面における、 SCN^- イオンの吸着密度は高いのでイオンは近接して存在しダイマー生成は速いと考えられる。従って、ダイマーアニオンの吸収の立ち上がり速度は、ホール移動速度に対応する。酸性条件の方が立ち上がり速度、生成量とも大きい、これに関しては後で詳細に議論する。

ダイマーアニオンの吸収が重ならない長波長領域は、酸化チタンのトラップ電子の吸収によると帰

属している。ホール移動が起こったときは、酸化チタン内での再結合過程が抑えられ、減衰が遅くなると期待されたが、ここでは有為な変化は見られていない。生成した電荷の絶対量に対してホール移動に関与した電荷の量が小さいためと考えられる。トラップ電子 (Ti^{3+} 種) のモル吸光係数は約 $1200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と報告されており、ダイマーアニオンの値 ($7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) の $1/6$ 程度と小さい[7, 8]。

また、 $\text{pH}=1$ におけるスペクトルをよく見ると、数ピコ秒の時間オーダーではピークが 480nm に比べ少し長波長にあり、スペクトル形状もブロードである。これはダイマーを形成する二分子の相互配置が安定化する過程に対応すると考えている。

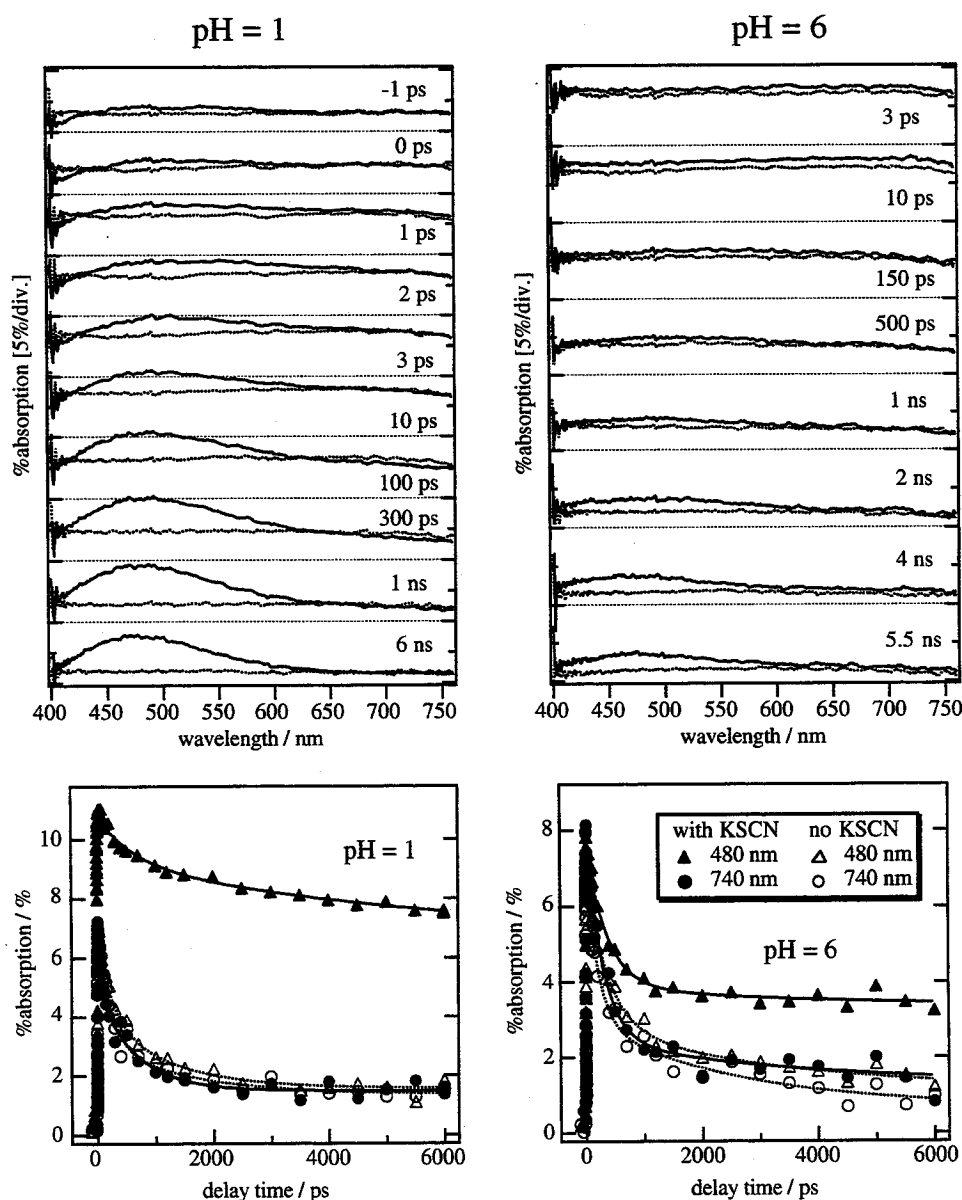


図 5-7 チオシアン酸カリウム (KSCN) 水溶液 (濃度 1 mol/l , $\text{pH}=1, 6$) 中の酸化チタン触媒粉末 (JRC-TiO-4) の過渡吸収スペクトル (実線。点線は KSCN を含まない場合。) と時間変化。

5-3-2-2 ホール移動速度の pH 依存性

ホール移動により酸化チタンに由来する吸収の減衰に変化が見られなかった。従って、KSCN を加えたときの時間変化から KSCN を加えていないときの時間変化を引くとダイマーアニオンの生成曲線が得られる。pH=2 と 4 に対しても測定した結果を含めてこれを図 5-8 に示す。一成分の指数関数で良く解析できている。また、ダイマーアニオンの減衰は観測されていないが、これは Fox らがマイクロ秒領域の実験で減衰を観測していることと一致する[11]。

ホール移動速度は水溶液の pH に敏感に依存し、pH = 1~6 で時定数は 190~1500 ps と一桁近く変化している。前節で述べたように酸化チタンの伝導帯のバンドレベルは pH に依存し変化するが、価電子帯のレベルも同様に変化する。pH が小さくなると電位は正に大きくなる。この時酸化チタン内のホールの電位は、SCN⁻の酸化還元電位に対しより大きくなりホール移動が起こりやすくなる。またこの電位の変化は、酸化チタン表面への H⁺の吸着により酸化チタン表面付近のバンドの曲がりが大きくなるためと考えられる。実際、図 5-9 に示すように SCN⁻を含まない酸化チタン懸濁液において長波長の過渡吸収の減衰は pH が小さい時に若干遅く、つまり再結合が遅くなっており、バンドの曲がりが大きくなっていることを支持する。

5-3-2-3 超高速ホール移動過程

またホール移動速度の速い pH=1 の時の励起直後の早い時間に着目する。図 5-7 の 1 ps 付近のスペクトルおよび図 5-10 の過渡吸収の時間変化を見ると、KSCN を加えた試料では、スペクトルは 480 nm 付近のピークが既に観測され、より短波長領域では吸収量が小さくなっている。これは、時間分解能程度の速いホール移動が起こっていることを示す。また短波長領域に酸化チタンのホールに起因する吸収が存在することも表す。速いホール移動を誘起することから、SCN⁻と強く電子的に相互作用できる酸化チタン表面に存在するホールと考えられる。ホール移動に少なくとも 2 つのチャンネルがあることが示された。

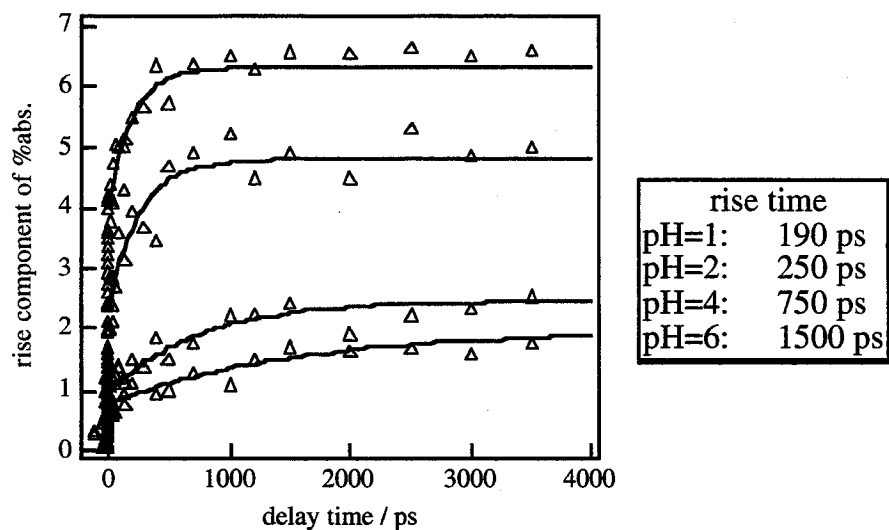


図 5-8 SCN ダイマーアニオンの生成曲線。実線は指数関数によるフィッティング。

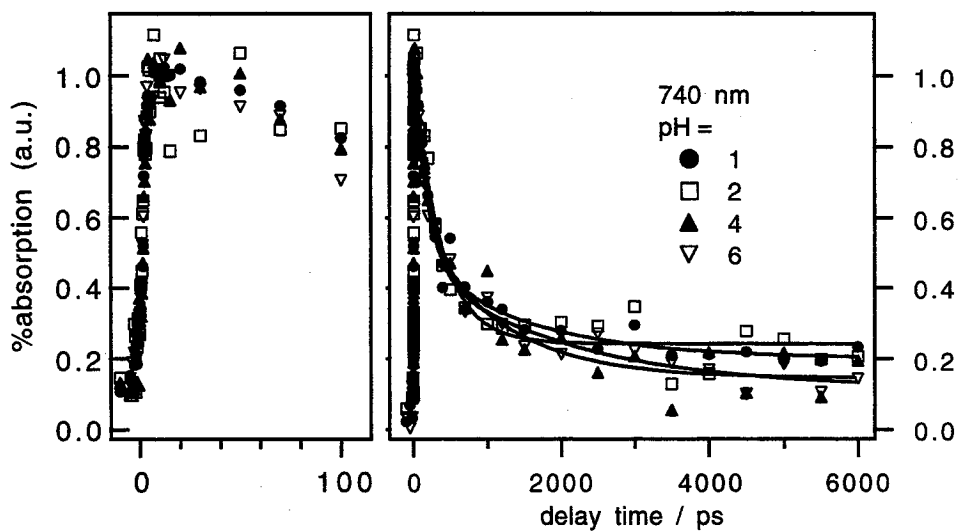


図 5-9 酸化チタン懸濁液の過渡吸収減衰の pH 依存性

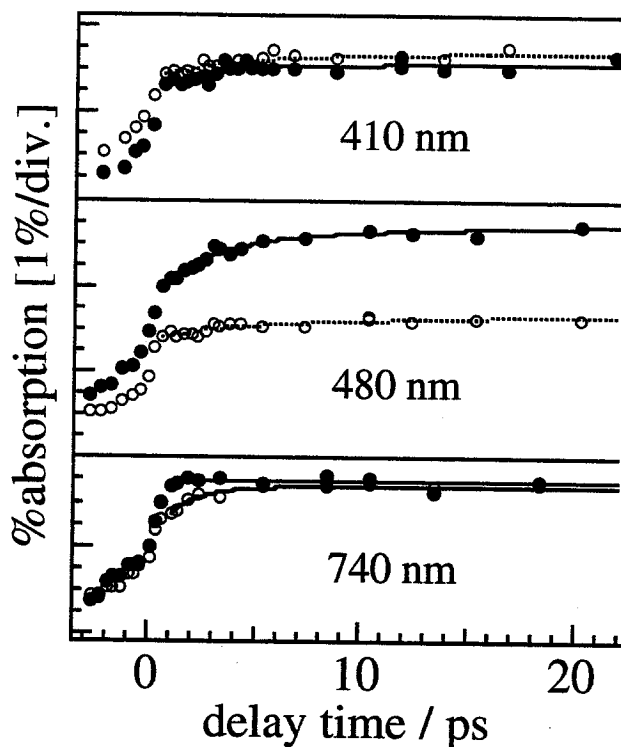


図 5-10 チオシアン酸カリウム水溶液中の酸化チタン触媒粉末 (JRC-TiO-4) の励起直後の過渡吸収時間変化。(●; KSCN 濃度 1 mol/l, ○; 0 mol/l)

5-4 結言

コロイド溶液を沈殿することにより得た酸化チタン粉末からメチルピオロゲン (MV^{2+}) への電子移動過程と酸化チタン参照触媒 JRC-TiO-4 からチオシアン酸イオン (SCN^-) へのホール移動過程を過渡吸収スペクトル測定により調べた。ナノ秒領域における電荷移動過程の pH 依存性はバルクのバンドレベルの上下から良く説明できた。一方、時間分解能以内 (約 1 ps 以下) で起こる速い電荷移動過程は、電子移動については pH にあまり依存せず、ホール移動については pH = 1 の強酸性の条件でのみ観測された。詳細な機構は現在のところ分からないが、深いサイトにトラップされる前の非緩和な状態や、表面に局在し吸着分子と強く相互作用する状態からの電荷移動が観測されていると考えている。酸化チタン表面に化学吸着した分子を励起することによる高速の (～数 100 fs) 電子移動過程については最近のいくつか報告されているが[12]、光励起された酸化チタンからの高速電荷移動の例はほとんどなく興味深い。またこの様な過程は酸化チタンのバルクや表面の物性にも強く依存すると考えられるので、今後拡散反射分光法により幅広い系で研究が進み、その機構が明らかになることが期待さ

れる。

参考文献

- 1 E. M. Kosower and J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5524.
- 2 P. A. Trudinger, *Anal. Biochem.* 36 (1970) 222.
- 3 D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky, and V. I. Rupasov, *Chem. Phys.* 77 (1983) 131.
- 4 U. Kölle, J. Moser, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2253.
- 5 D. Duonghong, J. Ramsden, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2977.
- 6 M. Grätzel and A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2964.
- 7 L. Dogliotti and E. Hayon, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1800.
- 8 J. H. Baxendale and D. A. Stott, *Proc. Chem. Soc.*, 699 (1967).
- 9 D. P. Colombo, Jr., and R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 18445.
- 10 P. V. Kamat, *Langmuir*, 1 (1985) 608.
- 11 R. B. Draper and M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 4628.
- 12 (a) J. M. Rehn, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, and M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9577. (b) B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Storck, and F. Willig, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16463. (c) N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel and J. Z. Zhang, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 9342.

6章 白金担持酸化チタンにおける電荷分離過程

6-1 緒言

酸化チタンは高い触媒活性を持つが、粒子表面に白金微粒子を担持するとさらに高活性を示すことが知られている[1,2,3]。酸化チタンはn型の半導体なので白金との境界面ではショットキー障壁が形成していると考えられる。光吸収により生成した電子が障壁を越え白金へ移動すると、ホールとの電荷分離状態が生成し、電子正孔再結合過程が抑えられる。このとき、表面分子へ移動できる電荷の量が増え、触媒活性が向上するというメカニズムが提案されている。これまで、白金担持酸化チタン電極の光伝導度測定において、観測された伝導度の低下は電子の白金へのトラップによると結論されている[4]。また、ナノ・マイクロ秒の白金担持コロイド酸化チタン溶液の過渡吸収スペクトル測定においては、担持していない試料と異なるスペクトルをトラップ電子の減少とホールの増加による効果と結論されている[5,6]。しかし、電子が白金への移動する過程を直接観測した研究例はない。本章では、フェムト秒拡散反射分光法により、白金担持酸化チタン粉末試料において光励起で酸化チタン内に生成した電子が白金へ移動する過程を観測し、その時間スケールに関する知見を得ることを目的とする。白金担持量依存性および励起波長依存性の実験を行った。

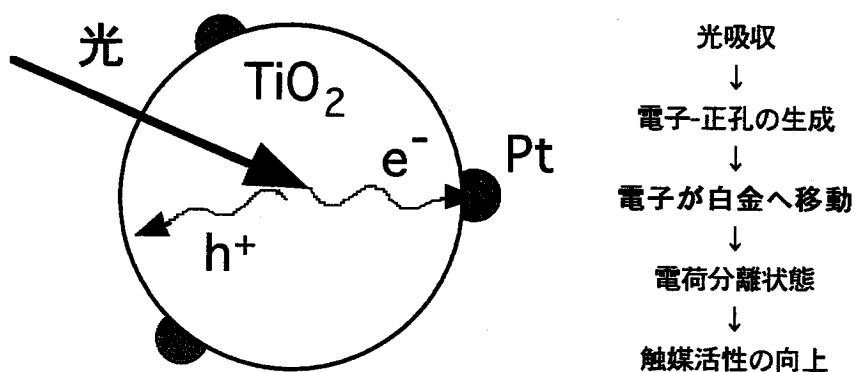


図 6-1 白金担持酸化チタンにおける電荷分離過程の概念図

6-2 実験

試料は、活性が高いことで知られる標準酸化チタン JRC-TIO-4 に白金を担持したものを用了。酸化チタン (JRC-TIO-4, 0.5 g) に塩化白金酸 (H_2PtCl_6) 水溶液 (50 ml) 中で白金を含浸担持する。100℃で乾燥後、450℃で乾燥空气中で5時間焼成する。厚さ 2 mm の石英セルに試料をいれ、真空ラインを利用して、試料を 200℃で排気1時間、450℃酸素処理2時間、200℃排気1時間、200℃水素処理2時間、200℃排気1時間を行った。担持量は0.2, 1.0, 2.0 wt%の4通りに調製した。比較のための非担持試料の前処理を記す。酸化チタン (JRC-TIO-4) を 100℃で乾燥後、450℃で乾燥空气中5時間焼成した。真空ラインを利用して、試料を 200℃で排気1時間、450℃酸素処理2時間、200℃排気1時間を行った。過渡吸収測定は、処理したセルを開け1日以上空气中に放置した後行った。

試料の基底状態の吸収スペクトル、Kubelka-Munk 関数を図 6-2に示す。酸化チタンの吸収と共に、可視域全体に広がる白金の吸収が観測されている。また白金の吸収は長波長ほど小さくなっている。これは白金コロイド溶液の吸収スペクトルとほぼ一致する[7]。

通常の励起波長 390 nm の実験に加え、酸化チタンを主に励起するためレーザーの3倍波の 260 nm、白金のみ励起するためにレーザーの基本波の 780 nm で励起する実験も行った。

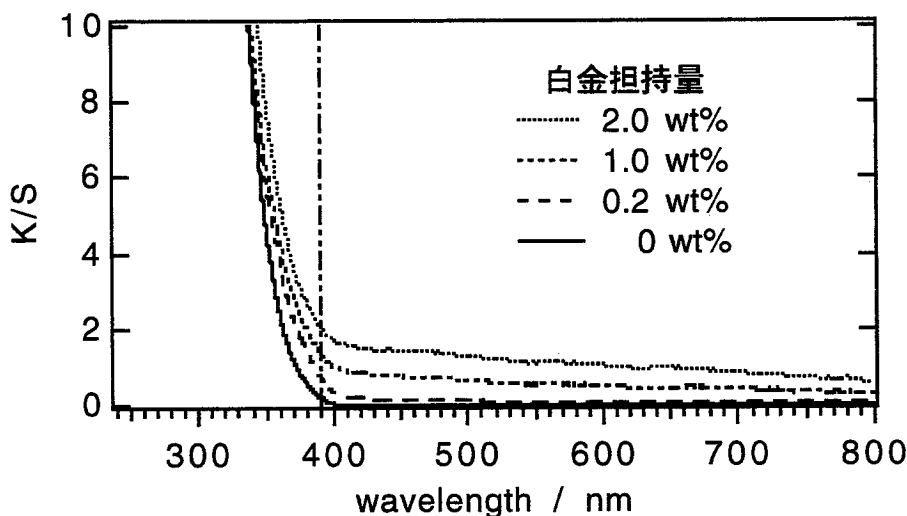


図 6-2 白金担持酸化チタン粉末の Kubelka-Munk 関数

6-3 結果と考察

6-3-1 時間分解吸収スペクトルの解釈

白金を担持していない酸化チタンと、白金担持量 0.2 wt% の酸化チタンの過渡吸収スペクトル (図 6-3) と時間変化 (図 6-4) を示す。励起波長は 390 nm、励起光強度は約 3 mJ/cm^2 である。実験の目的は酸化チタン内に生成した電荷の緩和過程を調べることであるが、この励起波長では白金も励起光を吸収することに注意する必要がある。担持していない試料については 4 章で議論し、観測された過渡吸収スペクトルをトラップ電荷、主に Ti^{4+} サイトにトラップされた Ti^{3+} 種と帰属した。真空中、空気中と酸化チタンの表面環境を変えて測定した結果から、トラップ電荷が表面近傍に存在することも述べた。白金担持酸化チタンでは、担持していない試料と比較して右上がりスペクトル形状を示し、680 nm 付近にピークをもつ。数ピコ秒までの時間で速い減衰を示している。

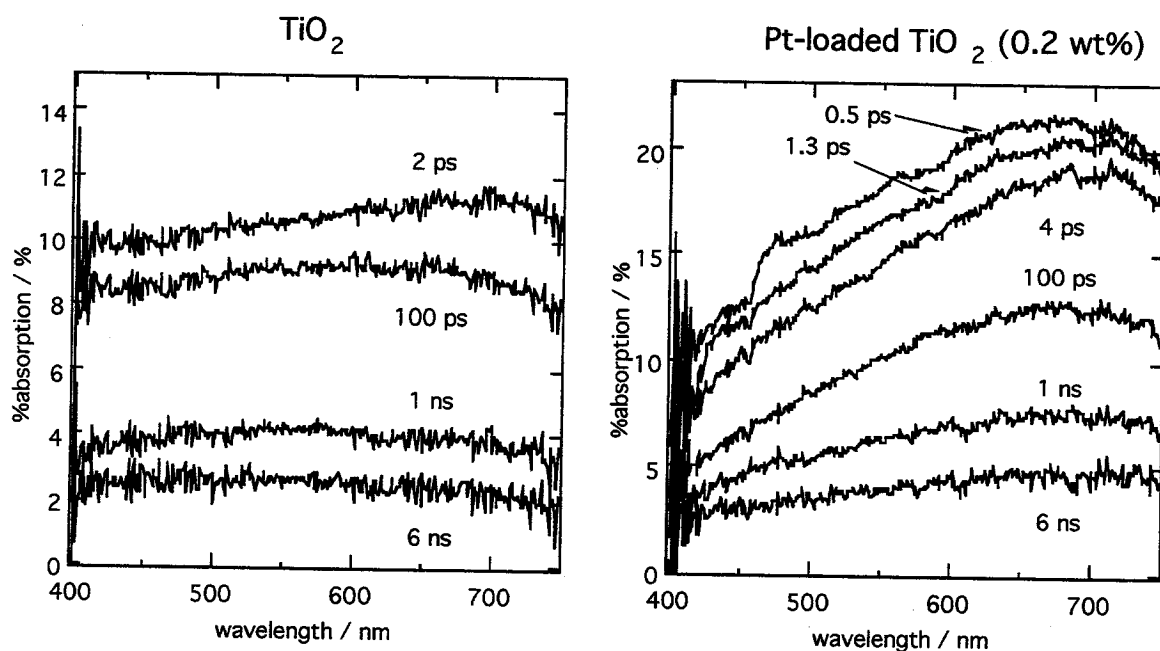


図 6-3 白金非担持および担持酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトル

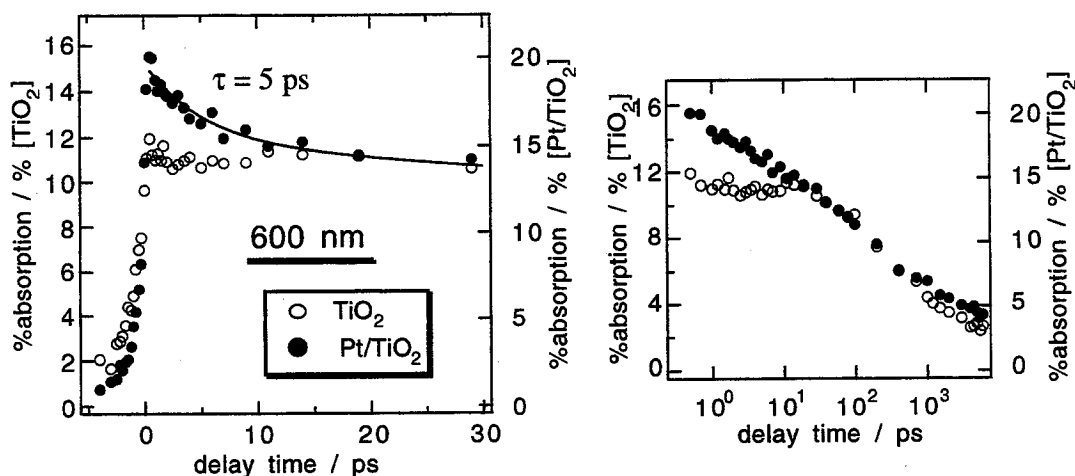


図 6-4 白金非担持 (○) および担持 (●) 酸化チタン粉末の過渡吸収の時間変化

まず担持試料と非担持試料のスペクトルの違いについて考察する。どの遅延時間で比べても白金担持試料のスペクトルは非担持試料に比べて、相対的に長波長の吸収が大きくなっている。また白金担持試料の基底状態の吸収スペクトルは長波長で吸収が小さくなっている。一般的に時間分解拡散反射法においては基底状態の吸収は、その波長での観測される過渡吸収量を減少させる。これは定性的には次のように説明される。拡散反射光は様々な光路長の光の集まりであるが、基底状態の吸収がある場合には光路長の長い成分の寄与が小さくなる。この時プローブ光の有効光路長が小さくなり過渡吸収量が減る。定量的な議論は散乱係数を決定しないとできないが、全ての遅延時間で同様のスペクトル変化が観測されていることから、これは見かけのものであり本質的には同じ過渡種（主に Ti^{3+} ）が観測されていると予想できる。また、過渡吸収量は白金担持試料の方が大きくなっているが、これは散乱係数の違いによると考えている。試料調製によって粉末の二次粒径が変化することは十分起こり得る。二次粒径が大きくなると散乱係数は小さくなり有効光路長の増加から過渡吸収量は大きくなる。

波長 600 nm での時間変化は、担持した試料では約 5 ps の減衰成分を示している。この新たな減衰成分も遅い時間と同じ酸化チタンのトラップ電子によるものであれば、トラップ電子の減衰過程が観測されていることになる。トラップ電子の減衰過程としては、ホールとの再結合過程と白金への電子移動過程が考えられる。しかし、5 ps の減衰時定数は励起光強度に依存していないことから（図 6-5）、再結合過程は否定される。ナノ秒の時間で観測されている遅い減衰は、再結合が抑えられているためと説明でき、白金への電子移動過程、つまり電子正孔の分離過程を支持する。しかし先に述べたように、今の測定条件下（390 nm 励起）では、白金も励起されているため白金由来の過渡吸収が重なって観測されている可能性もある。一般的に金属の吸収断面積は半導体のそれよりも圧倒的に大きい。従って、これより白金担持試料で観測される速い減衰成分が、酸化チタンのトラップ電子による吸収であるかどうか、白金担持量依存性、励起波長依存性の実験結果から考察を進めていく。

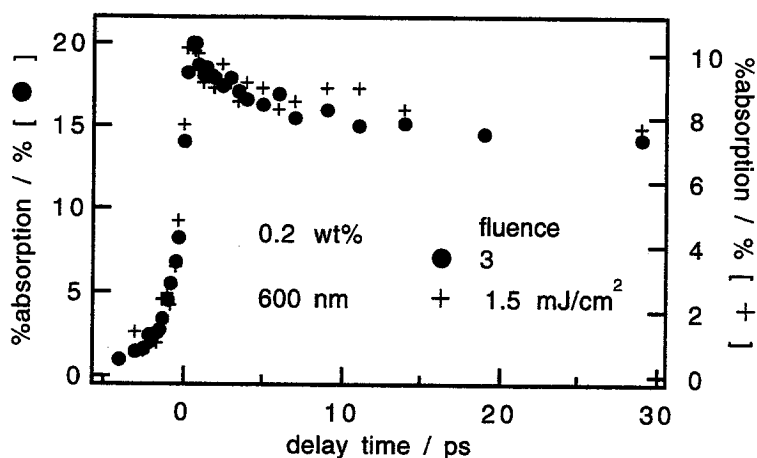


図 6-5 白金担持酸化チタン粉末過渡吸収時間変化の励起光強度依存性。

6-3-2 白金担持量依存性による考察

図 6-6、図 6-7に示すように、より高い担持量 1.0、2.0 wt% の試料でも、0.2 wt% の試料と同様に右上がりのスペクトルと励起直後に速い減衰が観測されている。波長 600 nm の時間変化をみると、担持量が大きいきほど、減衰が速く、また長寿命成分と比較して減衰成分が大きくなっている。これは白金微粒子の被覆率が大きくなりトラップ電子から白金までの平均距離が短くなったためと説明でき、白金への電子移動過程を支持する。

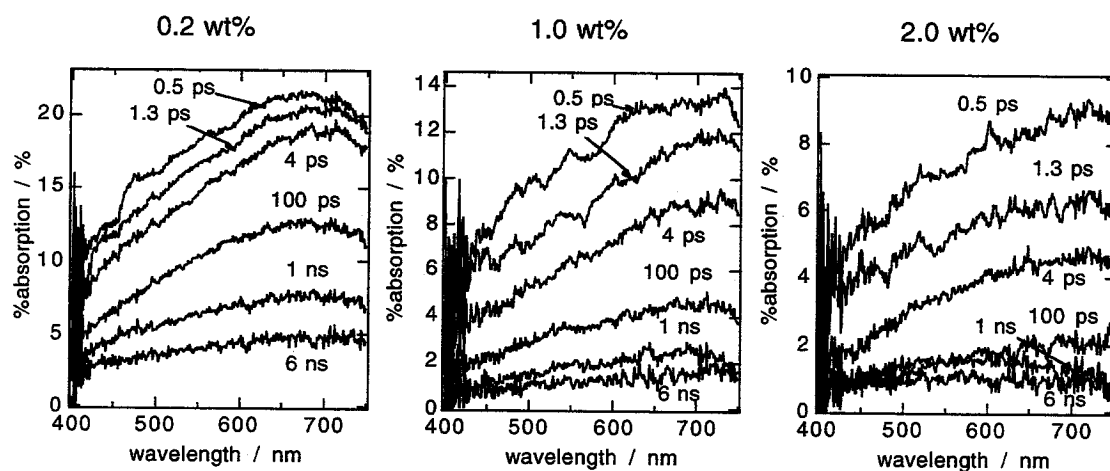


図 6-6 白金担持酸化チタン粉末の過渡吸収スペクトルの白金担持量依存性。左から担持量は 0.2, 1.0, 2.0 wt%

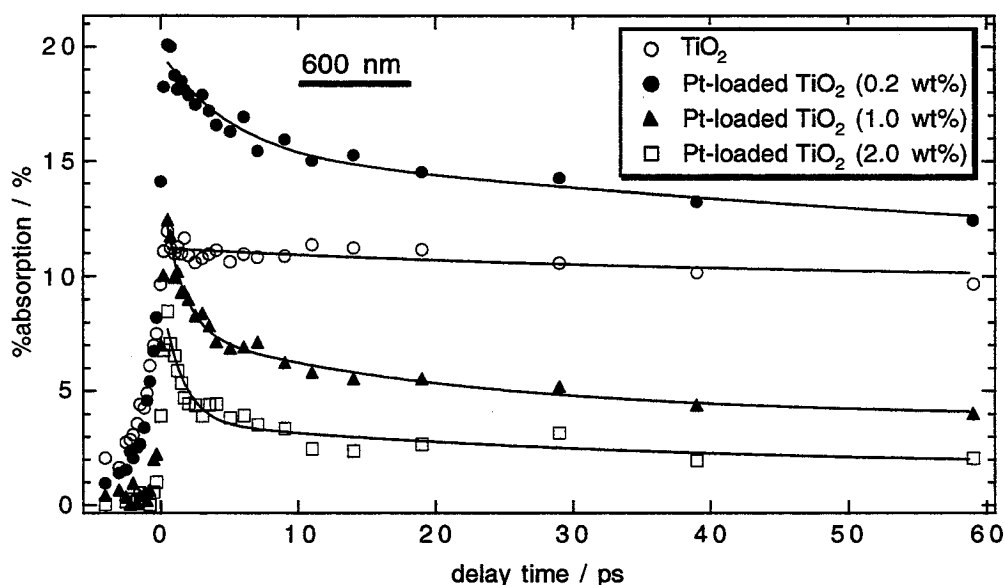


図 6-7 白金担持酸化チタン粉末の過渡吸収時間変化の白金担持量依存性。

6-3-3 励起波長依存性による考察

(1) 780 nm 励起による過渡吸収測定

上で述べたように、励起波長 390 nm では白金も光励起されるので、白金由来の過渡吸収が観測される可能性もある。そこで、レーザーの基本波、780 nm で白金のみを励起し、過渡吸収スペクトルを測定した。励起光強度は約 6 mJ/cm^2 とした。結果を図 6-8、図 6-9 に示す。担持量が 0.2 wt% の時は 430 nm 付近にピークを持つ吸収が観測され、1 ps 以内で非常に速く減衰している。また担持量が大きくなると長波長にピークを持つブロードな吸収が観測され、減衰の時定数は 1~2 ps 程度である。金属においては光エネルギーは数 100 fs で電子の熱エネルギー（非フェルミ分布の電子ガスが生成）に変換され、数ピコ秒で電子-格子相互作用で格子振動へ分配されると考えられている[8,9]。よって、ここではおそらく白金において発生した、電子あるいは格子の熱の冷却過程が観測されていると考えられる。短波長の吸収バンドは担持量が小さいときに見られ減衰（この場合冷却）が速いので小さい白金粒子、長波長のバンドは逆に大きな粒子によるという可能性も考えられる。

熱に起因するスペクトルが観測されているなら、励起波長にはあまり依存しないと考えられる。390 nm 励起の実験で観測された速い減衰成分はスペクトル、時間変化とも 780 nm 励起の実験で観測されたものと異なっている。従って、780 nm 励起の実験では白金に由来する過渡吸収の寄与は無視することができ、酸化チタンのトラップ電子の吸収が観測されていると説明できる。

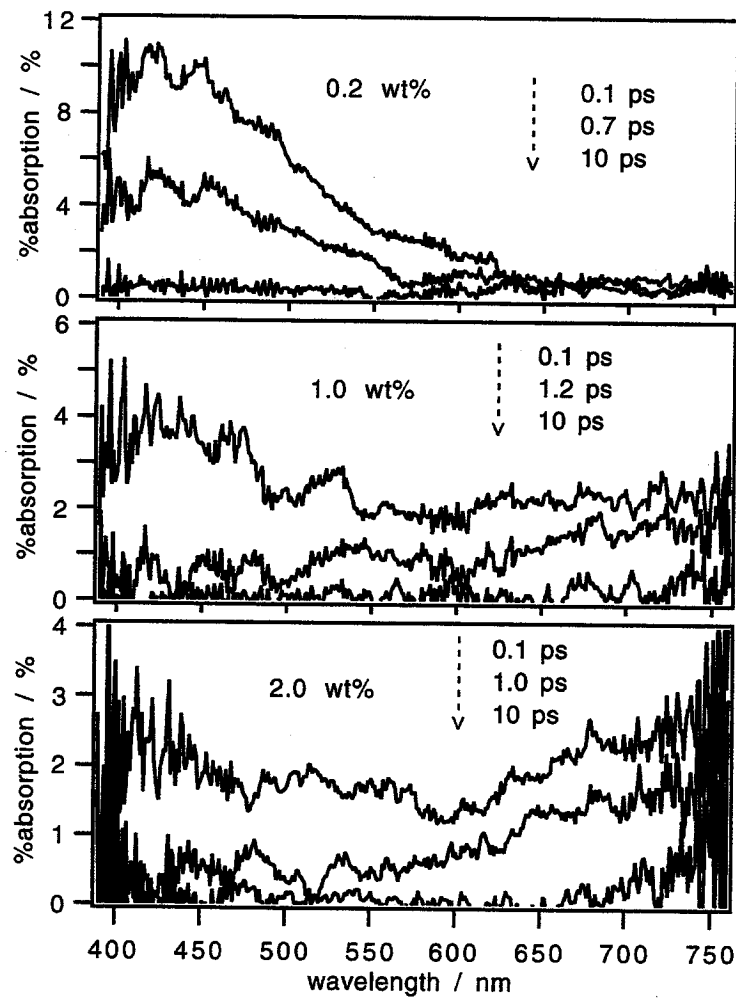


図 6-8 波長 780 nm 励起による白金担持酸化チタンの過渡吸収スペクトル

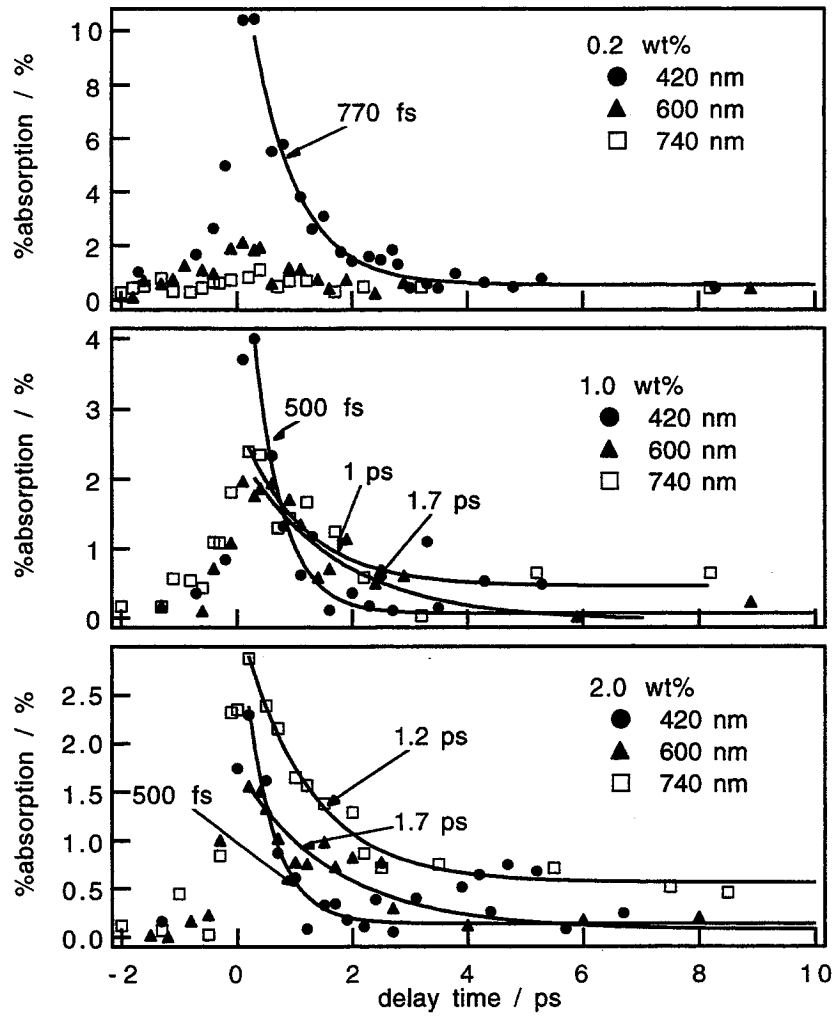


図 6-9 波長 780 nm 励起による白金担持酸化チタンの過渡吸収の時間変化

(2) 260 nm 励起による過渡吸収測定

励起波長 260 nm での同様の測定を行った。励起光強度は約 3.5 mJ/cm^2 である。260 nm 励起では酸化チタンの吸収係数は 390 nm 励起の時よりはるかに大きくなり、相対的に酸化チタンが多く励起されると考えられる。過渡吸収の波長 600 nm での時間変化を図 6-10 に示す。非担持の試料の減衰は 390 nm 励起の時と比べ速くなっているが、これは励起波長での吸収係数が大きくなった結果、生成する電荷密度が増加し再結合過程が速くなったためである。高担持量試料ほど速い減衰が観測されており、390 nm 励起の実験と同様の議論で、白金への電子移動過程を支持する。

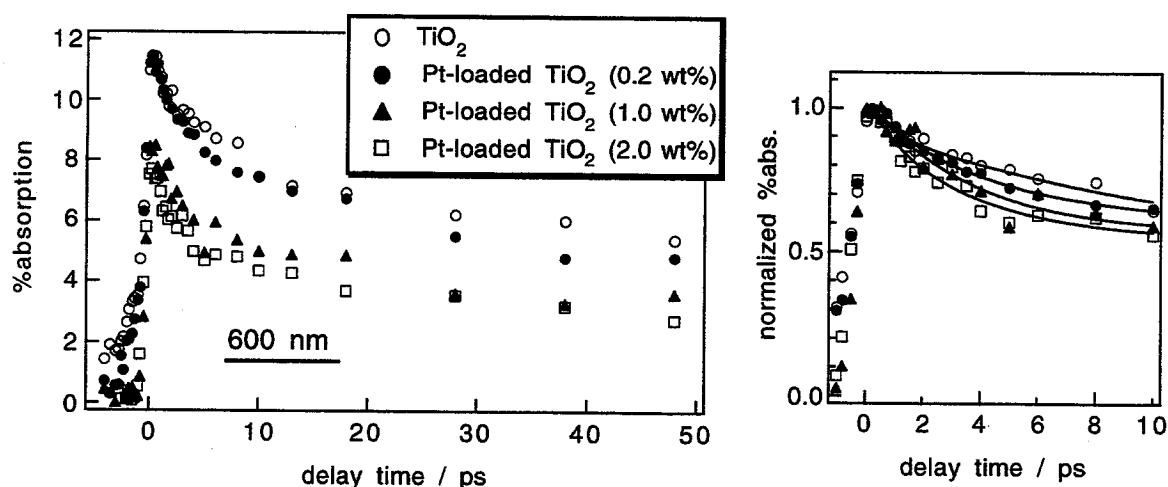


図 6-10 波長 780 nm 励起による白金担持酸化チタンの過渡吸収の時間変化。右は励起直後の過渡吸収量で規格化したグラフ

6-4 結言

白金担持酸化チタンにおける電子正孔の分離過程を直接観測し、その電荷分離時間を知る目的で、フェムト秒拡散反射分光法による過渡吸収スペクトル測定を行った。

波長 390 nm 励起の実験において、酸化チタンのトラップ電子と考えられる吸収のピコ秒オーダーの減衰過程を観測した。以下のような実験結果と考察からこの減衰が酸化チタンのトラップ電子の白金への移動過程と結論した。

1) ピコ秒の減衰の時定数に励起光強度依存性がなかった。これは減衰が電子正孔再結合過程でないことを表す。

2) 高い白金担持量でより速い減衰が観測された。これは、生成したトラップ電子から白金粒子までの平均距離の減少により説明でき、電子移動過程を支持する。

3) 780 nm 励起の過渡吸収測定では可視域全体を覆うスペクトルは観測されなかった。これは白金を直接励起することによる効果が無視できることを意味する。

4) 260 nm 励起の過渡吸収測定でも高い白金担持量で速い減衰が観測された。これは2)と同様の結論を導く。

ピコ秒のオーダーで電荷分離状態が生成することは、ピコ秒以降で起こる酸化還元反応に対し、白金担持が有効であることを意味し、これまで様々な光触媒反応系で観測された反応の高効率化を良く説明する。白金微粒子が電子を受け取ったことを直接示す実験的事実がないため間接的ではあるが、酸化チタン中の電子の白金への移動過程を観測している可能性は高いと考えている。今後、白金から電子を受け取る有機分子を加えた実験などを行い更に検討を加えたい。

参考文献

- 1 日本化学会編、季刊化学総説 No.23、光が関わる触媒化学、(学会出版センター、1994)。
- 2 S. Sato and J. M. White, Chem. Phys. Lett., 72 (1980) 83.
- 3 B. Otani, K. Iwai, S. Nishimoto, and S. Sato, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3349.
- 4 J. Disdier, J. Herrmann, and P. Pichat, J. Chem. Soc., Faraday Tras. I, 79 (1983) 651.
- 5 D. Bahnemann, A. Henglein, A. Lilie, and L. Spanhel, J. Phys. Chem., 88 (1984) 709.
- 6 D. Bahnemann, A. Henglein, and L. Spanhel, Faraday Discuss. Chem. Soc. 78 (1984) 151.
- 7 N. Toshima, Y. Yamaji, T. Teranishi, and T. Yonezawa, Z. Naturforsch. 50 a (1995) 283.
- 8 T. S. Ahmadi, S. L. Logunov, and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem., 100 (1996) 8053.
- 9 S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, and R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 3713.

7章 総括

本章では本論文における研究の成果をまとめ、その意義と今後の展望を述べる。

本論文では、測定の困難さから開発が遅れていた、光散乱体物質の超高速光物理・光化学過程を可視・紫外吸収スペクトル測定により調べる手法を開発し、そして、最近注目されている光触媒材料の酸化チタン粉末における、光励起で生成する電荷の高速緩和過程を調べた結果についてまとめた。

以下各章で得られた研究成果をまとめる。

2章では、時間分解拡散反射分光法の測定解析法を説明し、再生増幅器付きフェムト秒チタンサファイアレーザーを用い製作したフェムト秒拡散反射分光システムの構成と性能を示した。時間分解吸収スペクトルの観測波長範囲、シグナルの精度、線形性を議論し、非常に質の高いスペクトルが得られることを示した。時間応答に関しては、光多重散乱の効果からレーザーのパルス幅レベルの時間分解能が得られないという問題点があることを示した。

3章では、製作したフェムト秒拡散反射分光システムの時間分解特性を、実験とシミュレーションによって詳細に検討した。拡散反射光の時間広がりや過渡吸収の立ち上がり応答を測定した。時間依存の Kubelka-Munk モデルを立て、実験結果の解析、および試料の様々な光学定数、過渡特性に対する過渡吸収時間応答のシミュレーションを行った。その結果、試料の励起波長における吸収係数が大きいとき、すなわち通常の有機、無機固体粉末に対しては、フェムト秒オーダーの過渡変化に追従可能であることを示した。

4章では、フェムト秒拡散反射分光システムにより、実際に触媒反応の研究に用いられ、その物理的性質や光触媒活性が十分に調べられている日本触媒学会指定の酸化チタン触媒粉末の過渡吸収スペクトル測定を行った。紫外光吸収で生成する電子・正孔のトラップ、トラップ準位間での緩和、および電荷再結合のダイナミクスに関する知見を得ることが出来た。時間分解測定によって初めて、電荷のフェムトからナノ秒の振る舞いを、酸化チタン粒子の結晶構造、粒径、表面環境の依存性として明らかにした。また、従来考えられていたいくつかの機構を直接実証することが出来た。光触媒活性のデータと比較し、表面電荷移動過程に寄与できる電荷の量が多いことが、高い光触媒活性に重要であるという相関を得た。

5章では、酸化チタンから表面に吸着した有機分子への電子移動過程とホール移動過程のダイナミクスを調べた。これまで、光励起された酸化チタンからの高速の電荷移動過程の報告例はほとんどな

かったが、本研究ではピコ秒以下で起こる電子移動とホール移動を観測することが出来た。ナノ秒領域で観測された電荷移動速度のpH依存性はバルクのバンドレベルの変化から良く説明できたが、時間分解能以内（約1 ps以下）で起こる速い電荷移動過程のpH依存性は特異的であった。深くトラップされる前の非緩和なトラップ状態や、表面に局在し吸着分子と強く相互作用する状態が関与していると考察した。

6章では、白金微粒子を表面に担持した酸化チタン粉末における生成電荷の緩和過程を調べた。白金担持により酸化チタンの光触媒活性は高くなることが知られ、その光励起直後の初期過程は興味深い。担持量依存性、励起波長依存性の詳細な実験から、観測された数ピコ秒の減衰を酸化チタンから白金への電子移動過程によるものと結論した。ピコ秒のオーダーで電子正孔の電荷分離状態が生成することは、ピコ秒以降で起こる酸化還元反応に対し、白金担持が有効であることを意味し、これまで様々な光触媒反応系で観測された反応の高効率化を良く説明する。

本研究で開発した、粉末試料などの光散乱体を対象にするフェムト秒拡散反射分光法は、一般的に用いられているコロイド溶液やフィルム試料などの透明試料を対象にする透過型の時間分解吸収分光法に匹敵する有効な手法であることを示した。これまでピコ秒領域（～10 ps）までの測定が可能であった時間分解拡散反射分光法は、フェムト秒領域にまで広がり分光法として大きく進歩した。高時間分解能の吸収分光測定の対象は大きく広がったと考えている。また今後のこの手法の発展として、拡散反射光に時間ゲートをかけることによる高時間分解能化、シミュレーションを用いることによる不均一散乱体試料への測定対象の拡張が期待される。

本システムの応用として、最近注目されている酸化チタン光触媒粉末における、紫外光励起で生成する電荷のフェムトからナノ秒の緩和過程を調べ、光触媒反応の初期過程において基本的な要素である、電子正孔再結合過程と、表面吸着分子への電荷移動過程を、試料の物理的特性および表面環境の依存性として議論することが出来た。拡散反射分光法は試料の透明性を要求しないので粉末、懸濁液、多孔質物質等、様々な系に適応可能であり、結晶性や表面の改質、ドーピングや表面修飾の効果を直接観測評価でき、今後酸化チタン光触媒の高機能化に大きく貢献すると考えられる。

今後フェムト秒領域の時間分解拡散反射分光法により、本論文でとり上げた酸化チタンのような環境・エネルギー問題の解決に貢献する光触媒材料、植物における光合成反応中心、高速光デバイスなどを光散乱体そのままの状態、すはわち光機能を発揮する条件で測定し、光励起状態の時間的な発展を直接高時間分解能で観測することより、未知のメカニズムの解明や新しい高速光機能の発見、あるいはその高機能化が達成されることを期待する。

業績リスト

学位論文に直接関係する原著論文

1. Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube, and Hiroshi Masuhara, "Direct measurement of picosecond interfacial electron transfer from photoexcited TiO_2 powder to an adsorbed molecule in the opaque suspension," *Chemical Physics Letters*, 275 (1997) 234.
2. Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo, "Femtosecond diffuse reflectance spectroscopy on some standard TiO_2 powder catalysts," *Chemistry Letters*, 1997 (1997) 735.
3. Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube, Hiroshi Fukumura, Musubu Ichikawa, and Hiroshi Masuhara, "Development of a femtosecond diffuse reflectance spectroscopic system, evaluation of its temporal resolution, and applications to organic powder systems," *Review of Scientific Instruments*, 69 (1998) 361.
4. Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo, "Charge carrier dynamics of standard TiO_2 catalysts revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B* (Submitted).
5. Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, and Hiroshi Masuhara, "Propagation of a femtosecond white-light continuum pulse in polymer latex powder revealed by an optical Kerr gate and a pump-probe technique" *Applied Optics* (Submitted).

関連原著論文

1. Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube and Hiroshi Masuhara, "Excited state dynamics in microcrystalline acridine by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy," *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 71 (1998) 1277.

国際会議発表

1. Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo, "A Femtosecond diffuse reflectance spectroscopic study on charge carrier dynamics of TiO_2 powder catalysts," The International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Nara (August 1997).
2. Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo "Charge carrier dynamics of TiO_2 powder catalysts by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy," 17th IUPAC Symposium on Photochemistry, Barcelona (July 1998).

謝辞

本研究は、1994年4月から5年間に渡り大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において増原 宏 教授の御指導のもとに行われたものであり、その間たくさんの方々に御協力を頂きました。ここに謹んで感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 増原 宏 先生に心から感謝致します。

本学工学研究科教授 中島 信一 先生、本学産業科学研究所教授 岩崎 裕 先生、本学工学研究科教授 樹下 行三 先生、本学工学研究科助教授 谷田 純 先生には、論文作成にあたり詳しく御検討いただき、貴重な御教示を賜りました。ここに深く感謝いたします。

日々の研究生活において細かい御指導、御助言を頂きました本学工学研究科助手 朝日 剛 先生に深く感謝いたします。

大阪府立大学工学部応用化学科教授の安保 正一 先生、同助教授の山下 弘巳 先生には、種々の酸化チタン試料を御提供頂き、また多くの有益な御教示を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

東北大学大学院理学研究科教授の福村 裕史 先生、北海道大学電子科学研究所教授の笹木 敬司 先生には、本学在任時に研究生活において多くの貴重な御助言を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

良き先輩として多くの御助言や励ましを頂きました深澤 憲正 博士、藤原 久志 博士、坪井 泰之 博士、市川 結 博士、古谷 浩志 博士、渡辺 一也 博士、堀田 純一 博士に深く感謝いたします。

研究のみならず様々な面で御世話になりました増原研究グループの皆様に深く感謝申し上げます。特に秘書の笹部 昌子 様、博士後期課程の畑中 耕治 様、吉川 裕之 様、細川 陽一郎 様、藤原 英樹 様（現北海道大学電子科学研究所）には長きに渡り御世話になりました。心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員としてご支援を賜りました。謹んで感謝いたします。

最後に、いつも暖かく見守ってくれた家族に感謝します。

1998年12月

古部 昭広