

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	<a href="https://doi.org/10.11501/3155438">https://doi.org/10.11501/3155438</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	ふる べ あき ひろ 古 部 昭 広
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 4 6 8 6 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	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
論文審査委員	(主査) 教授 増原 宏  (副査) 教授 中島 信一 教授 岩崎 裕 教授 樹下 行三 助教 谷田 純

### 論 文 内 容 の 要 旨

近年、フェムト秒パルスレーザーを用いた高時間分解可視・紫外吸収分光法によって、非常に短い時間領域における光物理・光化学過程が明らかになってきた。しかし、粉末などの光多重散乱体試料を対象とする時間分解拡散反射分光法では、解析上の困難などから、これまでその時間分解能は数10ピコ秒にとどまっていた。本研究では、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他に先駆けて製作するとともに、そ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、新しい高時間分解分光法として完成させている。さらに、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の光触媒反応初期過程を明らかにしている。

第1章では、本研究の背景、目的、意義について述べている。

第2章では、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、時間分解拡散反射分光システムの構成、特性、測定例を示し、ピコ秒からフェムト秒の時間領域の測定上の問題点を提示している。

第3章では、本システムの時間分解特性の検討を行っている。高分子粉末試料からの拡散反射光の時間広がり、有機分子を添加した高分子粉末の時間分解吸収の立ち上がり応答を実時間で測定している。また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提案し、コンピューターシミュレーションにより実験結果を解析している。加えてこのモデルの有用性を示すとともに、製作した分光システムの時間分解特性について検討を行い、時間分解能はフェムト秒オーダーに達することを示している。

第4章では、酸化チタン粉末における紫外パルス光照射で生成する電荷の超高速緩和ダイナミクスを調べている。実際の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、生成電荷の緩和過程を、酸化チタン粒子の結晶構造、粒径、表面環境の関数として明らかにしている。また光触媒活性との相関を示すことに成功している。

第5章では、酸化チタンから吸着有機分子への電子移動とホール移動過程について調べている。特に、電荷移動速度のpH依存性とフェムト秒からピコ秒の時間領域で起こる超高速の電荷移動過程について考察している。

第6章では、白金担持酸化チタンにおける電荷分離過程を測定し、酸化チタン中の電子が数ピコ秒で白金へ移動する過程を初めて明らかにしている。

7章において、本研究を総括し今後の展望を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

有機・無機の光機能物質系における、光励起状態のエネルギー緩和過程を知ることは、光機能発現機構の解明、新しい機能物質の創製やその高機能化に必要不可欠である。時間分解拡散反射分光法は、粉末や懸濁液などの光散乱体物質を対象にした時間分解分光法であるが、これまでこの手法の時間分解能は数10ピコ秒程度であった。このような背景のもと、本論文は、フェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解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ついてまとめている。それぞれの成果を以下に要約する。

フェムト秒のパルスレーザーシステムを用いた装置を他に先駆けて開発し、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、線形性を議論するとともに、非常に質の高いスペクトルが得られることを示している。また試料内での光多重散乱効果が時間分解能に及ぼす影響を、パルスの広がりやの直接測定と散乱光の試料内での伝播のシミュレーションから詳細に検討している。この結果により、試料の励起波長での吸収係数が大きいときには時間分解能が数100フェムト秒に達することを実証し、この手法がコロイド溶液やフィルムなどの透明試料を対象にする透過型の一般的な時間分解吸収分光法に匹敵することを示している。

このシステムの応用として、実際の使用条件に近い状態での酸化チタン光触媒粉末の光触媒反応初期過程を調べている。酸化チタンは光触媒材料として、環境浄化や太陽電池への応用に期待されており、光励起直後の電荷の振る舞いを知ることは重要である。紫外パルス光吸収で生成する電子・正孔のトラップ、トラップ準位間の緩和、電荷再結合、表面吸着分子・担持金属への移動の各過程のフェムト秒からナノ秒のダイナミクスに関する知見を、初めて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ている。また、従来考えられていたいくつかの機構を直接的に測定することに成功している。

以上のように、本論文では従来法では測定・解析が困難である光散乱体における超高速の光物理・光化学過程をフェムト秒オーダーの時間分解能で追跡する測定システムを初めて開発し、実際に用いられる酸化チタン光触媒粉末に応用することによって、その光触媒反応初期過程を明らかにしている。本論文で得られた知見は、応用物理学、特に半導体粉末のレーザー科学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。