

(様式第9 別紙2：公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 玉 城 喜 章

2. 養成カリキュラム名： ナノ微粒子光化学デバイスの反応初期過程に関する研究

3. 養成カリキュラムの達成状況

初年度の中心課題であるフェムト秒近赤外過渡吸収分光技術の習得は予定以上の達成度であり、下期から取り組んでいる無機ナノ微粒子の反応初期過程についての研究も順調に進んでいる。また、平成16年度下期からの研究予定である新規ナノ微粒子作製法について試験的な実験をおこない、ナノ微粒子の結晶構造に関して有用な知見がえられている。

初年度予定の課題の具体的な達成状況を述べる。フェロー自身が過渡吸収分光装置の製作、制御プログラムの作成を行った。光吸収の観測波長領域を当初計画の近赤外領域から赤外光領域にまで広げている。観測波長を広げることで、ナノ微粒子光化学デバイスの中の電子と正孔の挙動をより詳細に調べることが可能にしている。製作した装置を用い光触媒や可視光応答色素増感太陽電池として注目されている酸化チタンナノ微粒子の反応初期過程について研究をおこない、光生成した正孔が反応サイトに到達するまでの過程を明らかにした。この知見は、本事業で製作した高い時間分解能と広い観測波長領域をもつ分光装置により初めて示されたものである。

4. 成果

ナノ微粒子を用いた光反応システムは、新しい光化学デバイスの中核技術として注目されており、光触媒や、新規太陽電池としての応用もすすめられている。新しい機能を発現させること、また反応の効率をさらに高めるには、その反応機構の詳細な解明を基盤としたデバイス開発が必要がある。本養成カリキュラムでは、超高速レーザー分光法を用いた反応解析技術の確立と、その知見をもとにした新しい光反応デバイスの提案をおこなう。以下に平成15年度の成果をまとめる。

4-1 フェムト秒近赤外過渡吸収分光装置の製作

動いている物体のこま撮り写真を撮ると、目視観察では気づかなかった細かな動きや、こま送りの時間から動く速さなどがわかる。理科の教科書には、動物の動きや、ボールの自由落下などのこま撮り写真が掲載されている。最先端の科学研究にもこま撮り撮影の考え方が活かされている。例えば化学反応により液体の色が秒単位で変わる様子は目視観察できるが、その中の一つの分子に注目すると、結合の生成や開列、電子や陽子の移動などがナノ秒(10億分の1秒)からフェムト秒(1000兆分の1秒)の極めて短い時間に起こっている。これらの超高速現象を観察する方法の一つが過渡吸収分光法である。この方法では、光パルスで化学反応を誘起した後、反応

進行過程にある物質の光吸収量を測定する。吸収する光の波長と吸収量の時間変化から、結合の生成・開裂や電子移動などの機構が議論できる。

これまでの養成期間で、200フェムト秒の時間分解能で、約1000分の1の光吸収量変化を観測できる、過渡吸収システムを製作した。この感度で計測できる分子の数を概算すると、分子が一層だけ並んだ単分子膜の光吸収が測定できる。また、過渡吸収観測光を広い波長領域で変化させる技術を習得し、波長500 nmから4500 nmまでの測定が可能である。本システムは他のフェムト秒吸収分光装置に比べ、広い観測波長領域を実現しているため、多くの試料に適用でき、さまざまな状態の分析が可能となっている。

高純度、高性能、高精度な材料、デバイス、プロセスの開発のためには、それを分析・評価するための高度な計測技術が必要になる。そのため、検出感度の向上と共にエネルギー、時間、空間の高分解能化が図られてきた。本カリキュラムで製作したフェムト秒近赤外過渡吸収分光装置は高い時間分解能と感度、および観測波長の広いダイナミックレンジを併せ持つものである。今後、原子・分子レベルの超高速過程に基づいた製品・プロセスの設計が、性能・精度向上につながると考えられる。本装置はそのような要請に十分応える性能を持っているので、産業の現場へ普及することが期待できる。

#### 4 - 2 無機ナノ微粒子の反応初期過程に関する研究: TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子膜中に光生成した電子および正孔の挙動

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に紫外線が当たると、反応活性の高い電子と正孔が生じる。この電子と正孔が化学反応の引き金になり、滅菌、表面クリーニング、環境汚染物分解、空気浄化、防曇などの実生活で役に立つ効果が得られる。反応の前段階には、電子と正孔の生成、拡散、格子欠陥・表面への捕捉などの高速な現象が起こる。また、反応の効率を下げてしまう電子と正孔の再結合も高速過程である。再結合をさげ反応効率を上げるためには、電子と正孔を空間的に遠ざける必要がある。電子は負の電荷、正孔は正の電荷を持っているので、電子と正孔が離れた状態は電荷分離状態と呼ばれる。本研究では、TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子において起こる高速過程をフェムト秒近赤外過渡吸収分光法で追跡し、電荷分離について詳しく調べた。

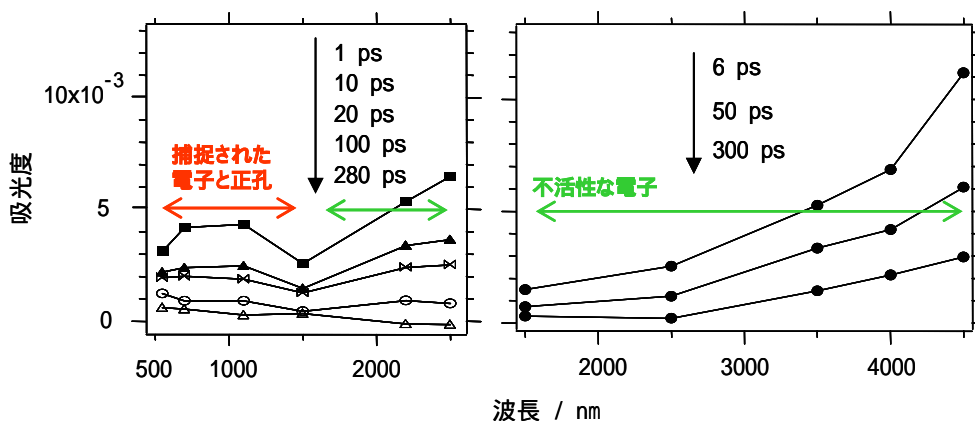


図1 TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子膜の時間分解可視 - 赤外吸収スペクトル。横軸は光の波長、縦軸の吸光度は光の吸収量を表す指標である。反応誘起から吸収観測までの時間を図中に示す。

製作したフェムト秒近赤外過渡吸収分光装置を用いて、固体中に光生成した電子および正孔の光吸収スペクトルを測定することができる。TiO<sub>2</sub>ナノ微粒子膜の時間分解光吸収スペクトルを図1に示す。光パルスによる反応誘起から時間を追ってスペクトルが測定されている。ナノ秒時間分解の過渡吸収もあわせておこない、それとの比較から、図1の光吸収の起源は二種に大別される。一つは粒子表面または格子欠陥に捕捉された電子および正孔（赤矢印の領域）、他は粒子内部に存在する自由電子（緑矢印）である。全波長域での吸光度の減少は、電子と正孔が再結合し、消滅していくようすを表している。

電子と正孔が化学反応に寄与するためには、図2に示すように、粒子内に均一に生成した電子と正孔が再結合せずに、反応サイトである粒子表面へ達しなければならない。正孔が粒子表面に達すると、内部に残った自由電子との間に電荷分離状態が形成される。吸収スペクトルの時間変化を解析した結果、電荷分離時間は約500 psと見積もることができた。

本養成事業において製作した分光装置を用いてTiO<sub>2</sub>ナノ微粒子において起こる反応初期過程を調べた結果、電荷分離に要する時間を見積もることができた。電荷分離が起こる詳細な機構はまだ明らかでないが、本研究で得られた知見は、光触媒反応の効率向上を目指す研究一般に示唆を与えるものである。この結果を2003年11月に開催された光化学討論会、2003年3月の日本化学会年会で学会発表し、Proceedings of The International Nanophotonics Symposium Handaiにおいて論文発表した。

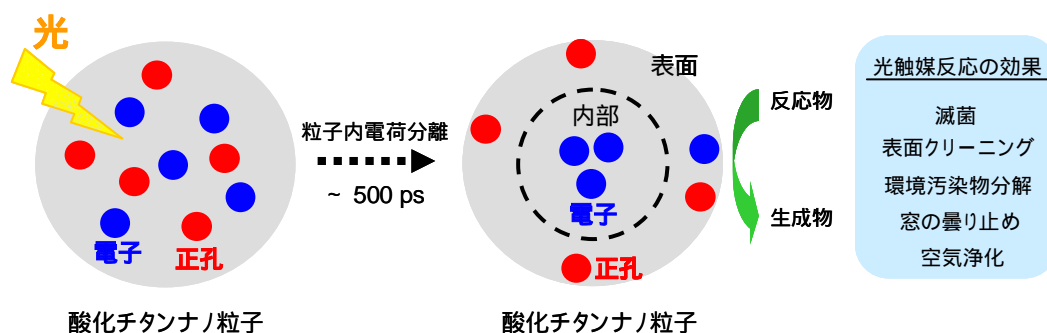


図2 酸化チタンナノ粒子の光化学初期過程。酸化チタンナノ粒子に光が当たると、反応活性の高い電子と正孔が生じる。この電子と正孔が化学反応の引き金になり、滅菌、空気浄化などの効果が得られる。本研究の成果から、正孔は500 ps程度の時間をかけて反応サイトである粒子表面に達する、と考えられる。

## 5. 成果の対外的発表等

### (1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。）

Toshitada Yoshihara, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Miki Murai, Yoshiaki Tamaki, Kohjiro Hara, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya, “Quantitative Estimation of the Efficiency of Electron Injection from Excited Sensitizer Dye into Nanocrystalline ZnO Film,” *J. Phys. Chem. B*, 108(2004)2643.

Toshitada Yoshihara, Ryuzi Katoh, Akihiro Furube, Yoshiaki Tamaki, Miki Murai, Kohjiro Hara, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya, “Identifications of reactive species in photoexcited nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films by wide-wavelength-range (400-2500 nm) transient absorption spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, 108(2004)3817.

Akihiro Furube, Ryuzi Katoh, Toshitada Yoshihara, Yoshiaki Tamaki, Miki Murai, Kohjiro Hara, Shigeo Murata, Hironori Arakawa, and M. Tachiya, "Time-resolved spectroscopy and microscopy on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and ZnO films," *Proceedings of The International Nanophotonics Symposium Handai*, in press.

( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。 )

吉原利忠、加藤隆二、古部昭広、原浩二郎、玉城喜章、村井美紀、村田重夫、荒川裕則、立矢正典、" 可視 - 近赤外過渡吸収法による酸化チタンナノ微粒子膜中の電子と正孔の吸収スペクトルの帰属と反応過程の追跡 " 第 22 回固体・表面光化学討論会、2003 年 12 月 5 日 ~ 6 日、鹿児島大学

玉城喜章、吉原利忠、古部昭広、加藤隆二、村井美紀、原浩二郎、村田重夫、荒川裕則、立矢正典、" TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子膜のフェムト秒紫外ポンプ・近赤外プローブ過渡吸収分光：自由電子のバンド内遷移スペクトルの観測 " 日本化学会第 84 春季年会、2004 年 3 月 26 日 ~ 29 日、関西学院大学

( 3 ) 特許等の出願件数

無し