

1P145

時間分解第二高調波発生法による二酸化チタン粉末表面過渡信号の検出 (神戸大・理, JST-CREST) ○野本 知理, 大西 洋

[序]

偶数次の非線形分光法である第二高調波発生法や電子和周波発生法は、多くの場合界面のみで許容となる。これらの手法は固体・液体に埋もれた界面にも適用可能であることから、界面の電子状態に関する情報を得る手法としての活用が期待されている。二酸化チタン表面の電子状態は光触媒反応や色素増感太陽電池など、さまざまな化学反応で大きな役割を果たす。光触媒反応に用いられる TiO_2 は多くの場合粉末であることから、粉末表面の励起状態ダイナミクスの時間分解観測が可能になれば光触媒反応に実際に関与している表面の光励起キャリア自身を観測することも可能になると期待される。そこで、粉末表面の励起状態ダイナミクスの観測可能性を探るために、今回は TiO_2 粉末の時間分解第二高調波発生を行った。本研究では粉末を石英基板に平坦に敷き詰めて測定を行うことで、60 フェムト秒の時間分解能で時間分解第二高調波発生を行うことに成功した。

[実験]

測定では、Ti:Sapphire レーザー・再生増幅器出力 (805nm, 1kHz, 110fs) と非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) の出力 (580nm, 25fs) の和周波 (337nm) を励起光として TiO_2 のバンドギャップ励起を行った。プローブ光には NOPA 出力自身を用い、第二高調波 (SH, 290nm) を検出した (図 1)。

測定試料は、ルチル型二酸化チタン粉末 (和光, 一次粒径 200nm 程度) にメタノール中で紫外光照射を行い、表面を還元したものを作成して使用した。作成した二酸化チタン粉末は合成石英基板 (0.2mm 厚) に担持した後、石英基板側からポンプ・プローブ光を入射して測定を行った。ここで発生した第二高調波のうち、石英基板により平坦化されたルチル粉末表面から反射方向に出力された SHG 成分のみを空間的・波長的に分離して光電子増倍管で検出した。二酸化チタン粉末は紫外域に強い吸収を持つため、多重反射の

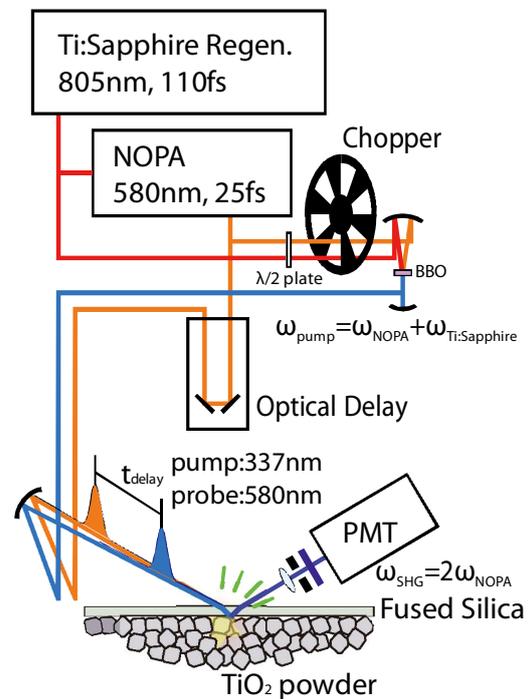


図 1 : 実験装置・測定配置の概要. 337nm の励起光でバンドギャップ励起された TiO_2 粉末に 580nm のプローブ光を照射して発生した第二高調波のみを空間的・波長的に分離して検出する。

結果全方向に放出される SHG 光は空間的に取り除くことができ、基板～粉末界面層の信号を検出することができた。時間分解能は 60fs 程度となった。比較のために、トリメチル酢酸 (TMA) を吸着させたルチル型二酸化チタン単結晶面(110)、[001]方位の測定も行った。

[結果と考察]

測定されたに酸化チタン粉末の時間分解第二高調波発生測定 (TRSHG) 結果は図 2、TMA 被覆 TiO₂ 単結晶(110)面の TRSHG 結果は図 3 のようになった。粉末、単結晶基板共に、励起後 SH 強度は減少した。ここで、粉末については励起光強度の減少と共に SH 強度減少の時定数が長くなったが、TMA 被覆 TiO₂ 単結晶については、今回の測定の励起光強度では SH 強度減少の時定数に変化は見られなかった。

これまでに、TMA 被覆 TiO₂ 単結晶(110)面については電子状態和周波分光法の時間分解測定が行われており、今回観測された粉末の結果とよく似た励起光強度依存性が観測されている[1]。従って今回観測された粉末における強度依存性も本質的には同様の原因によるものである可能性が高い。

励起後の SH 強度減少、励起光強度依存性の原因としては、紫外光励起に伴う励起電子や正孔の濃度が直接 $\chi^{(2)}$ に及ぼす影響だけでなく、光励起による励起電子・空孔が二酸化チタン表面のバンド構造に影響して表面の電場誘起 SHG の強度変化が起きている可能性も考えられる。これらの可能性を基に、TiO₂ 表面で発生する SH 光の時間変化について議論する。

References

[1] 関口健太郎, 山口祥一, 大西洋, 田原太平, 分子構造総合討論会 2006, 静岡, 4P134.

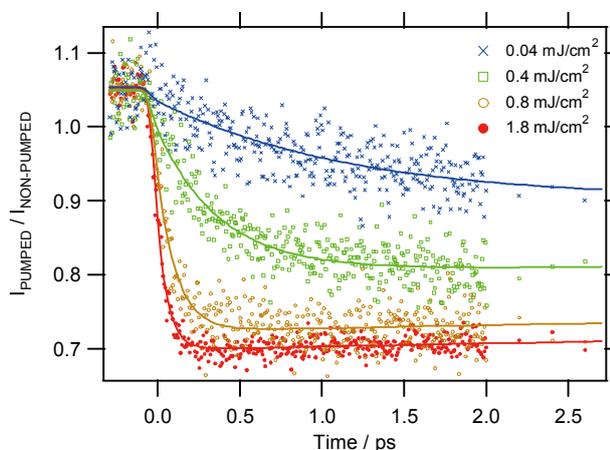


図 2 : TiO₂ 粉末の TRSHG 測定結果. マークが測定点、実線は Fitting 結果. 励起後の SHG 強度減少の時定数に顕著な励起光強度依存性が見られた.

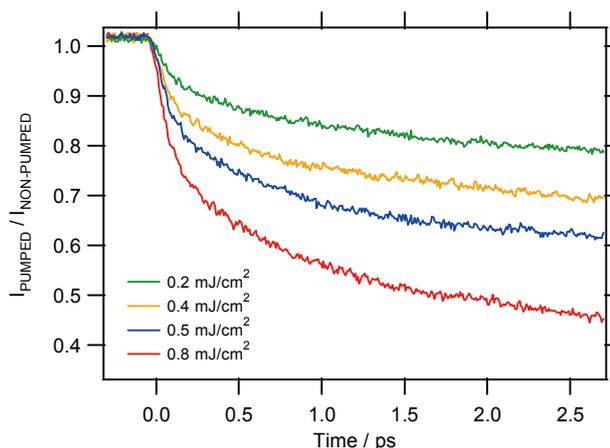


図 3 : トリメチル酢酸を被覆した TiO₂(110)面 ([001]方位,入射・検出共に p 偏光) の TRSHG 測定結果. 今回の強度範囲で励起光強度依存性はない.