

## ピコ秒時間分解 SFG 法による酸化物単結晶表面上の反応ダイナミクス

(東工大総理工<sup>1</sup>、東工大理工<sup>2</sup>、東工大理<sup>3</sup>)

○恩田健<sup>1</sup>、清水実<sup>2</sup>、池之内俊<sup>3</sup>

**[序]** 酸化物は化学的に安定で自然界に普遍的に存在するのみならず、近年では工業的にも光触媒、透明電極、高温超伝導、巨大磁気抵抗など新しい機能が次々に見出され金属や半導体に比べてもその重要度が増している。その一方でこのような酸化物の表面、界面で起こるダイナミクスは触媒反応や電子デバイスの動作において鍵となる過程であるにもかかわらず、複雑な構造や物性、サンプル処理の難しさ等から余り研究されていない。我々はこれまで特に分子が吸着した酸化物表面に着目し、超短パルスレーザーを用いた各種時間分解分光法により酸化物表面における反応ダイナミクスを明らかにしてきた[1-6]。本研究ではさらに実用の面で重要となる大気中におけるダイナミクス測定を、解析の容易な規定された表面で行うことを目指し、ピコ秒時間分解振動和周波発生(TR-VSFG)分光装置の開発を行った。この装置を用いて手始めに有機物の分解や超親水性など多くの光機能性を有する二酸化チタン[7]の単結晶表面( $\text{TiO}_2(110)$ )上に大気中で吸着した分子のダイナミクスをその場観察することを試みた。

**[実験]** VSFG 測定に必要な波長可変中赤外パルス ( $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) は、狭帯域のチタンサファイア再生増幅器の出力(中心周波数 800 nm, 線幅  $10\text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅 3 ps、繰り返し 1kHz)から光パラメトリック増幅及び差周波発生により得た。この赤外パルスと 800 nm のパルスをサンプル上に照射し SF 光を発生させた[8]。この手法はブロードバンドフェムト秒中赤外光源を使った SFG 法に比べて感度が高いのが特徴である。また時間分解測定では励起光として 800 nm の第二高調波 400 nm を使い、試料の発光による迷光を避けるため赤外光に変調を掛けた位相敏感検出を行った。試料は研磨済みのルチル  $\text{TiO}_2(110)$  (図 1)をそのまま使い、大気中、室温で測定を行った。

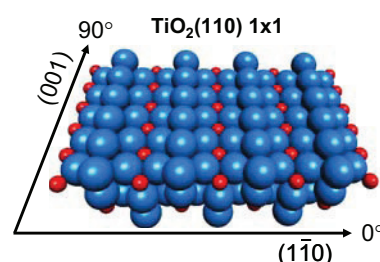


図 1. ルチル  $\text{TiO}_2(110)$  表面

**[結果・考察]** 図 2 には  $1000\text{ cm}^{-1}$ - $4000\text{ cm}^{-1}$  の範囲の VSFG スペクトルを示した。ここにはいくつかの特徴的なピークが観測されているが、まず  $2700\text{ cm}^{-1}$ - $3700\text{ cm}^{-1}$  の範囲に着目する。一般的な炭化水素系の単分子膜スペクトルとの比較から  $2700\text{ cm}^{-1}$ - $2900\text{ cm}^{-1}$  のブロードなピークは大気中で付着した様々な炭化水素の  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  伸縮振動であると考えられる。一方、液体の水界面のスペクトル等との比較から  $3100\text{ cm}^{-1}$ - $3700\text{ cm}^{-1}$  のピークは吸着水の OH 伸縮振動と帰属される。これらのピークは二酸化チタン上への紫外光照射により有機物の分解、超親水性が起これば大きく変化することが予想される。そこで、紫外連続光 (254nm) を 15 分間照射し、その後のスペクトルの経時変化を測定した(図 3)。その結果、紫外光照射直後では  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  伸縮振動のピークが大きく減少し、OH 伸縮のピークは上昇した。またこのスペクトル変化は 30 分度経過してもほとんど変わらず、16 時間経過した後にほぼ照射前のスペクトルに戻っていた。これは有機物の分解及び超親水性によって起こる変化と良く一致しており、今回用いた試料においてもこれらの光触媒反応が起きていることを示している。このような変化は二酸化チタンナノ粒子においてはすでに観測されてい

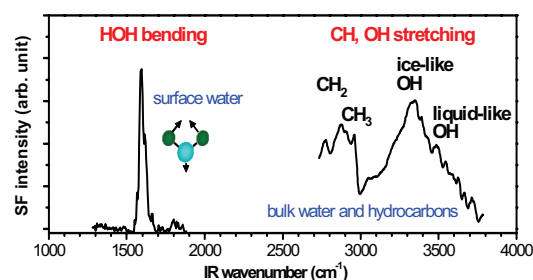


図 2. 大気中で測定した  $\text{TiO}_2(110)$  表面の VSFG スペクトル

る[9, 10]が、単結晶表面上において観測したのは本研究が初めてである。

次に  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近のピークについて考察した。超高真空中、 $135\text{ K}$  の条件下で行われた HREELS 振動分光の結果[11]では、吸着水分子の変角振動が表面第1層で  $1605\text{ cm}^{-1}$  に、2層目以降の多分子層吸着で  $1660\text{ cm}^{-1}$  に観測されている。これは第1層の水分子が表面とより強い相互作用をし、2層目以降の水分子とはほとんど水素結合をしていないためである。今回 VSFG により測定されたピークは  $1600\text{ cm}^{-1}$  にあるため表面第1層の水分子が大気中

で初めて観測されたと考えられる。また  $\text{TiO}_2(110)$  表面は面内異方性を持つことからこのピークの面内異方性を測定したところ(001)及び(1-10)方向に対して約45度の方向で最も強くなることが判明した(図4a)。これは第1層水分子が強く配向していることを示している。実際に第一原理計算においても吸着水分子は水素原子を二酸化チタンの酸素列の方に向けている状態が安定とされており[6]、今回の結果と矛盾しない。ただし、赤外光のみの共鳴ではこの面内異方性や単分子層にも関わらず強い SFG 信号は説明出来ない。そこで和周波光の波長と同じ領域の SHG スペクトル( $690\text{ nm}$ - $740\text{ nm}$ )を測定したところブロードながら共鳴と面内異方性が観測された。この共鳴( $\sim 1.7\text{ eV}$ )の起源は、エネルギーがバンドギャップ( $3.1\text{ eV}$ )に比べてかなり小さいことから欠陥準位と考えられる。また面内異方性があることから水分子と表面欠陥準位との複合的な電子状態があることも予想される。すなわち欠陥準位による SFG 増強効果が単分子層水分子が観測された原因だと思われる。

さらに、紫外光照射下における実時間のダイナミクスを明らかにするために、 $400\text{ nm}$  の励起光を用い、このピークの時間分解測定を行った(図4b)。その結果、ピークは励起直後に大きく減少し、その後1ナノ秒かけて元に戻ることが判明した。また過渡スペクトルの測定ではピークシフトは観測されなかった。このことからこの減少は面内配向した水分子が表面に現れた電子又は正孔によってその配向を乱されたものと考えられ、その回復に1ナノ程度の時間が必要であることを示している。現在はさらに二酸化チタンの他の面及び他の酸化物表面上における VSFG 測定及び時間分解測定に取り組んでいる。

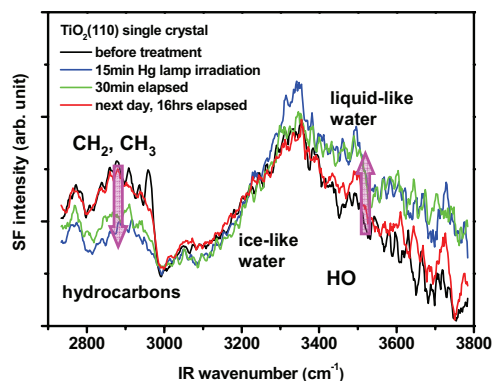


図3. 紫外光照射によるスペクトル変化

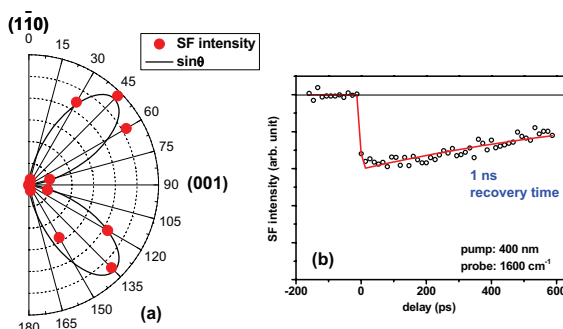


図4.  $1600\text{ cm}^{-1}$  ピークの面内異方性(a)と  $400\text{ nm}$  励起後の強度変化の時間プロファイル(b)

- [1] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11391 (2003).
- [2] K. Onda, K. Tanabe, H. Noguchi, et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11456 (2001).
- [3] A. Bandara, J. Kubota, K. Onda, et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5951 (1998).
- [4] K. Onda, B. Li, J. Zhao, et al. *Science*, **308**, 1154 (2005).
- [5] B. Li, J. Zhao, K. Onda, et al. *Science*, **311**, 1436 (2006).
- [6] J. Zhao, B. Li, K. Onda, et al. *Chem. Rev.* **106**, 4402 (2006).
- [7] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515 (2008).
- [8] K. Onda, M. Nakagawa, T. Asakai, et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3855 (2002).
- [9] C. Wang, H. Groenzin, and M. J. Shultz, *Langmuir*, **19**, 7330 (2003).
- [10] K. Uosaki, T. Yano, and S. Nihonnyanagi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19086 (2004).
- [11] M.A. Henderson, *Surf. Sci.* **335**, 151 (1996).