

TiO₂ 電子状態の異方性緩和の動力学

(学習院大理) ○菅野智子, 高屋智久, 岩田耕一

【序】

光触媒として知られている TiO₂ は、色素増感太陽電池から自動車のドアミラーまで広い範囲で利用されている。しかし、TiO₂ に光を照射したときに生成するキャリアの基本的性質、特にそれらの動力学に関しては、未知の部分が多い。本研究では、フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いて、TiO₂ のキャリア（電子）による電子吸収の異方性とその緩和を観測した。その結果をもとにして、キャリアの緩和過程に関する新たな知見を得ることを目指した。

【実験】

蒸留水に懸濁した TiO₂ 粉末(JRC-TIO-11) を超音波処理し、TiO₂ を分散させた。この懸濁液を CaF₂ 板上に滴下し、水分を除いたものを分光測定に用いた。

TiO₂ の時間分解近赤外スペクトルを、図 1 に示すような装置により測定した¹⁾。チタンサファイア再生増幅器から得た 800 nm のパルス光の一部をサファイア板に集光し、自己位相変調により近赤外光を含む白色光に

変換した。この白色光をプローブ光として用いた。

ポンプ光には再生増幅器の出力を OPA によって 370 nm の紫外光に変換したパルス光（水平偏光）を用いた。プローブ光は試料を透過した後、偏光ビームスプリッターに入射する。ここで水平偏光の光が透過され、垂直方向の光が反射される。それらの光を別々の InGaAs フォトダイオードアレイで検出した。

試料透過後の励起時、非励起時のプローブ光強度をそれぞれ $I_{pump\ on}$, $I_{pump\ off}$ とするとき、吸光度変化 ΔA を、

$$\Delta A = \log \left(\frac{I_{pump\ off}}{I_{pump\ on}} \right)$$

によって算出した。ポンプ光とプローブ光の偏光方向が平行なときの吸光度変化を ΔA_{\parallel} 、垂直なときの吸光度変化を ΔA_{\perp} としたときの吸収異方性 r を、

$$r = \frac{\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp}}$$

により算出した。

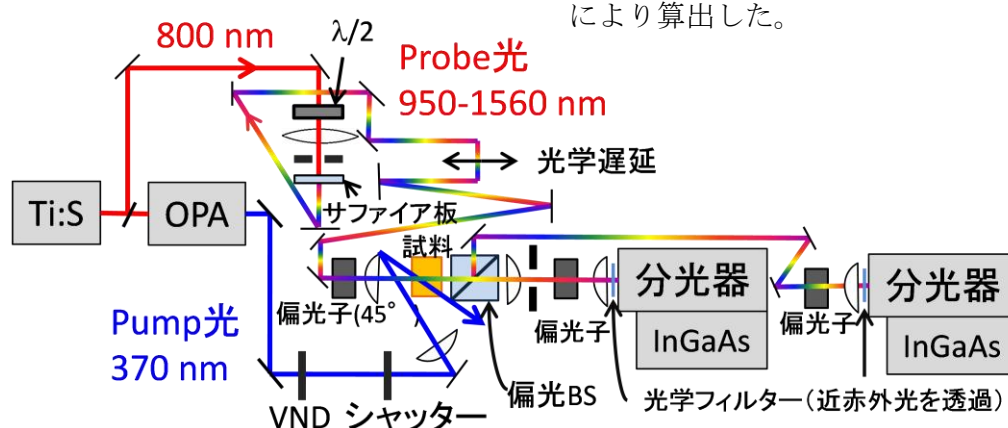


図 1: 実験装置のブロック図

【結果と考察】

フェムト秒時間分解近赤外吸収の偏光測定の結果により、各遅延時間におけるTiO₂の吸収異方性を算出した。その結果を図2および図3に示す。時刻0におけるTiO₂の吸収異方性スペクトルでは、吸収異方性が1050 nmよりも長波長のすべての領域において約0.1であった(図2)。遅延時間が増加するに従って吸収異方性は一様に減少する。1000 nm, 1200 nm, および1400 nmにおける吸収異方性の減衰曲線は、単一指数関数によりよく近似することができた(図3)。減衰の時定数は約50 fsとなった。これらの結果は、TiO₂の光照射によって生成したキャリアが時刻0において近赤外領域(950 から1600 nm)に吸収異方性を持ち、その吸収異方性が数十フェムト秒で緩和することを示唆している。ただし、吸収異方性の値および減衰の時定数には、測定ごとに大きなばらつきがみられた。本測定は試料の作成条件(均一さ、2次粒子径)に影響される可能性があると考えており、より再現性の高い測定のための光学系および試料条件を検討している。

今回観測されたTiO₂における近赤外吸収異方性およびその緩和過程の詳細は、TiO₂の電子状態およびTiO₂中でのキャリアの生成・緩和機構を解明するための重要な知見となるであろう。

【参考文献】

1) T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, *J. Chem. Phys. Lett.* **399**(2004) 210-214.

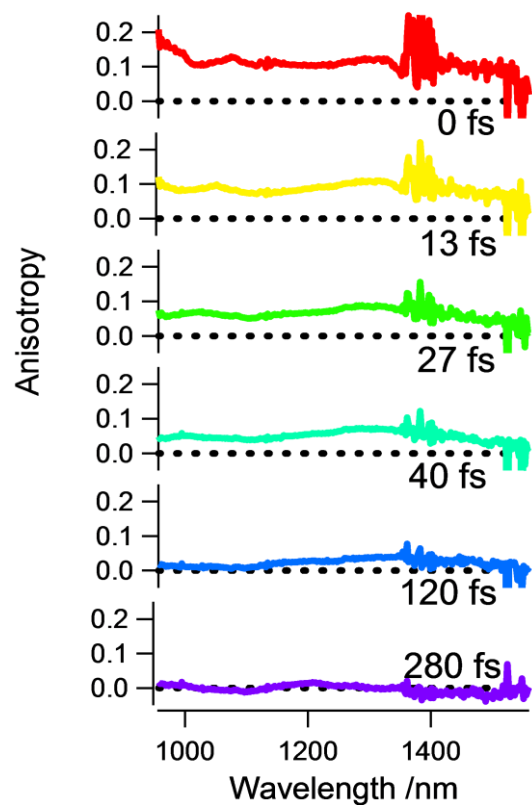


図2: 典型的なTiO₂の吸収異方性スペクトル

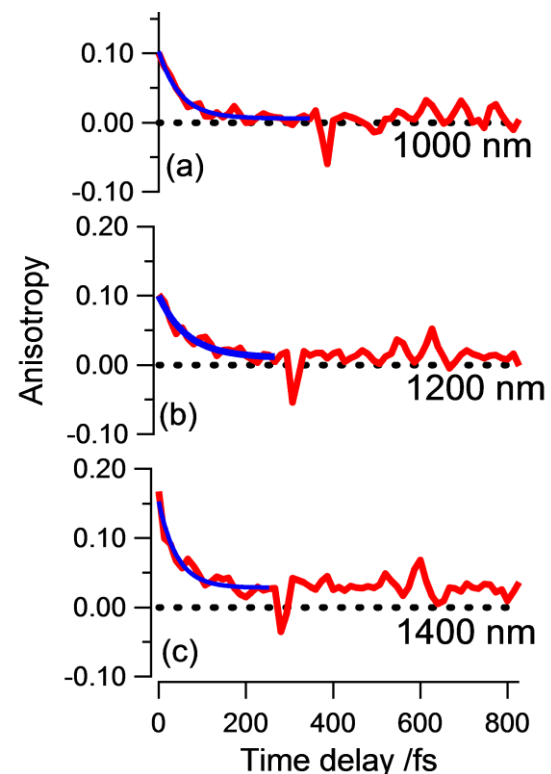


図3: 典型的なTiO₂の(a)1000 nm, (b)1200 nm, (c)1400 nmにおける吸収異方性減衰