

近赤外領域でのフェムト秒時間分解直線二色性測定で観測する

二酸化チタン光キャリアの異方性緩和の動力学

- 単結晶と粉末触媒の比較

(学習院大理) 菅野智子、高屋智久、岩田耕一

Absorption Anisotropy and Its Relaxation of TiO₂ PhotocARRIER Studied with Femtosecond Time-resolved Near-IR Spectroscopy -Comparison of Single Crystal and Powder Photocatalysts (Gakushuin Univ.) Tomoko Sugano, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】光触媒反応は、光照射によって光触媒内部に電子 - 正孔対が生成することで開始する。光触媒中での電子 - 正孔対の生成とその後の両者の動力学を知ることは、興味深い研究課題である。また、これらのキャリアが再結合せずに表面へ移動すると他の分子を酸化あるいは還元する。これらのキャリアの動力学を明らかにすることは、その後に続く一連の光触媒反応の出発点を解明する点で大きな意味を持つ。

我々はこれまでに3種類の異なる結晶形を持つ二酸化チタン粉末のフェムト秒時間分解近赤外吸収異方性スペクトルの測定を行ってきた。アナターズ型、ルチル型、それらの混在した試料(JRC-TIO-1, 6, 11)の測定を行ったところ、アナターズ型光触媒の電子からは吸収異方性が観測されず、ルチル型光触媒とアナターズ・ルチル混合型光触媒の電子からは吸収異方性が観測されることを見出した。それぞれの吸収異方性の減衰は単一指数関数で近似でき、時定数はルチル型光触媒が百ピコ秒程度、アナターズ・ルチル型混合光触媒が数十フェムト秒であった¹⁾。

本研究では、吸収異方性の緩和機構の詳細を検討するため、ルチル型単結晶の吸収異方性を時間分解測定し、粉末触媒の結果と比較した。

【実験】時間分解スペクトルはポンプ - プロ-

ブ法で測定した²⁾。チタンサファイア再生増幅器により得られたパルス光(800 nm, 1 kHz, 40 fs, 3 W)を2つに分け、一方をポンプ光、もう一方をプローブ光に変換した。ポンプ光には、光パラメトリック増幅により得られた370 nmの紫外光を用いた。プローブ光には、自己位相変調で発生させた白色光の近赤外領域を用いた。試料を透過した光を分光器で波長分散させ、InGaAs アレイ検出器(256 チャンネル)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、

$$\Delta A = \log_{10} \left(\frac{I_{pump\ off}}{I_{pump\ on}} \right)$$

によって算出した。 $\lambda/2$ 板により試料前でプローブ光の偏光方向を変え、偏光測定を行った。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。

試料にはルチル型二酸化チタン単結晶を用い、その(110)面に光を照射した。ポンプ光の偏光方向に対して結晶の[001]軸のなす角を変え、吸収異方性の角度依存性を測定した。

【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より、各波長と遅延時間における電子の吸収異方性とその角度依存性を算出した。その結果を図1および図2に示す。

ルチル型二酸化チタン単結晶中と粉末触媒中における波長 1300 nm での電子の吸収異方性の時間変化を比較した。ポンプ光の偏光に対して結晶の[001]軸のなす角が 0° のとき、吸収異方性は時刻 0 で 0.15 付近を示す(図1)。同様に 90° のときは -0.20 付近を示す。さらにそれらの吸収異方性は 800 ps 経過しても減衰しなかった。ルチル型粉末触媒は時刻 0 で 0.10 の吸収異方性を示し、その異方性は約数百ピコ秒で減衰する。本実験で得られた結果は単結晶と粉末触媒の電子の吸収異方性の挙動に明らかな違いがあることを示している。

吸収異方性スペクトルの角度依存性においては、ポンプ光の偏光と結晶の[001]軸のなす角が 0° の場合は吸収異方性が正の値を示し、角度が 90° に近づくにつれて吸収異方性は負の値へ変化した(図2)。結晶の角度による吸収異方性の違いは、結晶中のキャリア(電子)が[001]軸方向に分極しやすいことを示唆している。また短波長側と長波長側で異方性の値が異なることより、二酸化チタン中の電子が複数の電子状態を持つことが考えられる。単結晶では長波長側(1400 nm 付近)に異方性の極大が見られ、粉末触媒では短波長側(1000 nm 付近)に極大が見られた。以上の事柄より、単結晶と粉末触媒では電子状態の性質が異なることが示唆される。粉末触媒の1次粒子間の相互作用がキャリア動力学に影響を及ぼし、光触媒作用の効率に作用していると考えている。

【参考文献】

- 1) 菅野智子、高屋智久、岩田耕一、日本化学会第92春季年会、3A3-39 (2012).
- 2) T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, Chem. Phys. Lett. 399 (2004) 210-214.

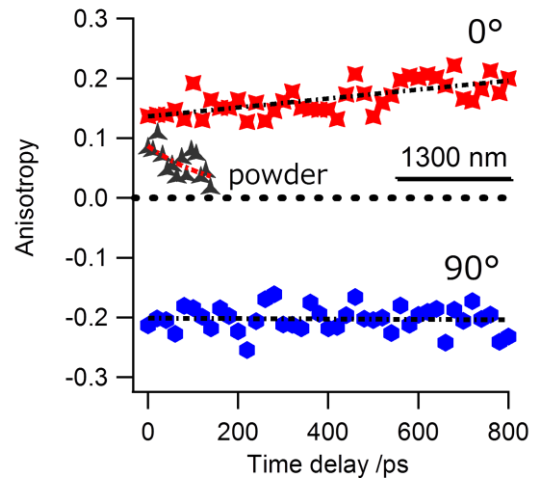


図1：波長 1300 nm で測定したルチル型二酸化チタン単結晶(110)と粉末触媒における吸収異方性の時間変化. プロット(赤)は結晶の[001]軸がポンプ光の偏光に対して 0° のとき. プロット(青)は 90° のとき. プロット(黒)はルチル型粉末触媒を示す. 点線はそれぞれの結果を単一指数関数で近似した曲線を示す.

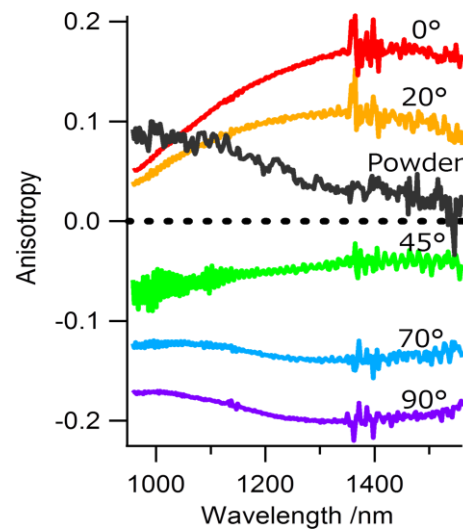


図2：時刻 120 ps におけるルチル型二酸化チタン単結晶(110)の吸収異方性スペクトルの角度依存性とルチル型光触媒の吸収異方性スペクトル(黒線).ポンプ光の偏光に対する[001]軸の角度を数字で示す. 1400 nm 付近は空気中の水蒸気の影響で雑音が大きくなっている.