

## 2P060

### 波長可変ピコ秒レーザーを用いたハイパーラマン顕微分光装置の開発と

#### 二酸化チタンへの応用

(筑波大・理工<sup>1</sup>, 東大院・理<sup>2</sup>, 筑波大・数理<sup>3</sup>) ○山田慶春<sup>1</sup>, 平松光太郎, 加納英明<sup>3</sup>

#### Development of hyper-Raman spectroscopic system using a tunable picosecond laser source and its application to TiO<sub>2</sub>

(School of science and engineering, University of Tsukuba<sup>1</sup>, School of science, University of Tokyo<sup>2</sup>, Institute of applied physics, University of Tsukuba<sup>3</sup>)

○Yoshiharu Yamada<sup>1</sup>, Kotaro Hiramatsu<sup>2</sup>, Hideaki Kano<sup>3</sup>

#### [序]

近年、二酸化チタンは様々な分野で注目を浴び研究が進められている。二酸化チタンの親水性や光触媒効果を用いた商品も現在数多く開発されている。

二酸化チタンの光触媒効果には紫外光を照射する必要があるため、可視光でも光触媒効果を示す二酸化チタンの研究も盛んに行われている。特に、二酸化チタンに分子やイオンを吸着・ドープすることで機能性を拡張する手法がよく用いられている。従って、二酸化チタンとその吸着分子との相互作用を選択的に検出・解析することは大変重要となる。

二酸化チタンと吸着分子との相互作用を研究する方法として、分光学的アプローチの一つにハイパーラマン(hyper-Raman:HR)分光法がある。この手法では、二酸化チタンに吸着した分子のみが選択的に検出できる信号が得られている[1]。このことから、HR 分光法が二酸化チタン表面の評価や表面科学における研究手法の一つになることが期待される。本研究では、新規にハイパーラマン顕微分光システムを立ち上げ、二酸化チタン粒子と吸着分子との相互作用についての研究を行った。

#### [実験]

図1に装置図を示す。光源にはパルス幅 6 ps, 繰返し周波数 76 MHz, 中心波長 690-990 nm (連続可変), 試料位置でのパルスエネルギー 1.5 nJ, 尖頭出力 240 W となる、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの第二調波の光パラメトリック発振器(OPO)を用いた。

光源からの光は対物レンズ(Nikon, Fluor 40x NA 0.9)を用いて試料に照射され、試料からの HR 散乱の後方散乱成分を同じ対物レンズにより集めた。ダイクロイックミラーにより HR 散乱は分光器へ導かれ、CCD カメラにより検出した。

装置の検証のため、既報[2]に基づきβカロテンの測定を行った。図2にβカロテン微結晶の結果を示す(露光時間 5 分)。

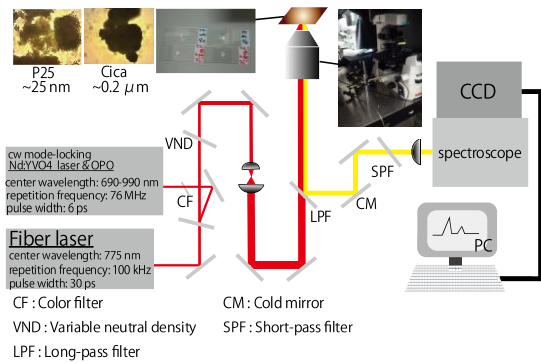


図 1: 実験装置

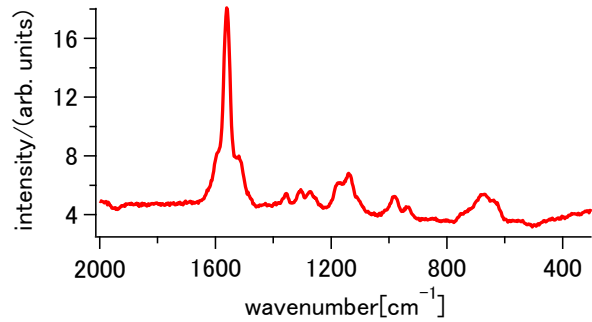


図 2:  $\beta$ カロテン微結晶の HR スペクトル

### [結果・考察]

図 3 にアナターゼ型二酸化チタン微粒子を計測した結果を示す。二酸化チタンのフォノン由来の信号( $844\text{ cm}^{-1}$ )を観測することができた(露光時間 5 分)。

次に、アナターゼ型二酸化チタンと溶媒分子を混合した試料を作った。作製方法は、二酸化チタンを溶媒分子に含浸させ、スライドガラスに垂らし、自然乾燥させてからカバーガラスを被せた。吸着させる溶媒分子として toluene、 $\alpha$ -pinene(-)、 $\beta$ -pinene(-)を選んだ。

図 4 に結果を示す(露光時間 5 分)。二酸化チタンのフォノン由来の信号( $844\text{ cm}^{-1}$ )に加え、溶媒分子を吸着させた試料では  $1200 - 1600\text{ cm}^{-1}$  間に吸着分子由来と考えられるバンドが得られた。これらのバンドは、溶媒分子の違いによらず類似のスペクトル形状を与えた。これらのバンド位置は既報[3]と類似しており、レーザー照射により溶媒分子が反応した結果をプローブしている可能性がある。

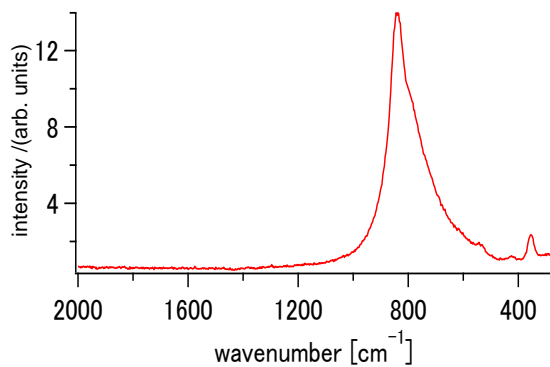


図 3: アナターゼ型二酸化チタンのハイパーラマンスペクトル

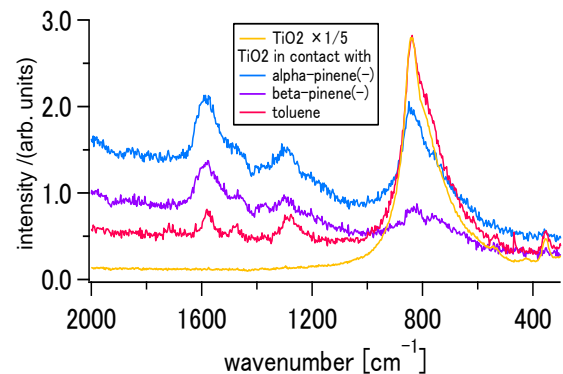


図 4: 溶媒分子を吸着させた二酸化チタンのハイパーラマンスペクトル

[1] K. Matsuzaki *et al.*, *Langmuir*, 29, 2471-2475, 2013

[2] R. Rintaro *et al.*, *Optics Letters*, 31, 320-322, 2006

[3] K. Ikeda *et al.*, *Chemical Physics Letters*, 438, 109-112, 2007