

3B04 水、メタノールが吸着した TiO₂(110)表面 sub-10 fs 時間分解二光子光電子分光

(ピッツバーグ大物理) ○恩田 健, Bin Li, Hrvoje Petek

近年、二酸化チタン(TiO₂)の光触媒反応を利用した応用が盛んに行われている。それらには汚染物質の分解、超親水性ミラー、セルフクリーニング壁、湿式太陽電池など環境に配慮した製品が多いためこれからも盛んに利用されるようになると思われる。その基本的な光触媒反応のメカニズムは、バンドギャップ(3 eV)を越える紫外光の照射により電子とホールの分離が起こり、それぞれが欠陥サイトなどの準安定状態に補足された後、表面に吸着した分子と酸化還元反応を起すと言われている。その効率は分離した電荷が再結合を起すまでのダイナミクスに大きく依存すると考えられ、電荷分離直後のダイナミクスを知ることは効率の良い反応を探る上で重要である。しかしながらその過程は非常に速く、直接観測するためには 100 fs 以下の時間領域での分光を行う必要がある。そこで本研究では新たに 10 fs 以下の時間分解能を持つ時間分解二光子光電子(TR-2PP)分光装置を開発し、さらにサンプルとして超高真空中で清浄化した表面に、特に応用面で重要な水、メタノールを吸着させたものを用いて測定を行った。

図 1 (a)には TiO₂ のエネルギーダイアグラムを示した。ここで荷電子帯の電子を 2 光子励起し、仕事関数(ϕ)を超えて放出された電子をエネルギー分解することにより初期及び励起状態の状態密度を反映した二光子光電子(2PP)スペクトルを得ることができる。エネルギーの読みはフェルミ準位(E_F)をゼロとした。さらに 2 光子の間に時間差をおくことにより中間状態のダイナミクスを観測することが可能となる。励起光源としては自作のチタンサファイアレーザー(8 fs)の 2 倍波(3.05 eV, 13 fs)を用いた。時間分解測定は 2 パルスと同軸で入れる干渉 2 光子相関(I2PC)法を用いた。その結果をシミュレーションすることにより 2 フェムト秒程度の時間分解能で寿命測定が可能となった。またピエゾ素子を用いた遅延ステージにより 2 パルス間の位相は 100 アト秒以下の精度でコントロールしている。サンプルはルチル型の TiO₂(110)単結晶を用い、超高真空中ではほぼ完全な(110)-(1x1)表面を調整した後、アニーリングにより酸素欠陥サイトを作成した。測定時のサンプル温度は 100 K である。

図 1 (b)は 2PP スペクトルの一例である。太い実線は裸の表面、細い実線は 1 分子層(1 ML)水が吸着した表面を p 偏光で測定したもの、点線は同じ表面を s 偏光で測定したものである。中間状態 2.4 eV 付近に大きく偏光に依存するピークが存在するのがわかる。バルクからの光電子放出はこのような大きな偏光依存性は示さないことから、これは分子由来のピークであると考えられる。

これまでの我々の研究からこの励起状態は欠陥サイトに生成した水酸基とそのごく近傍の水分子が、基盤を介して相互作用している構造に帰属できることが分かった [1,2]。また新たにメタノール吸着表面においてもほぼ同じエネルギーのところに同様なピークが観測され、同様なモデルにより説明できることが判明した。

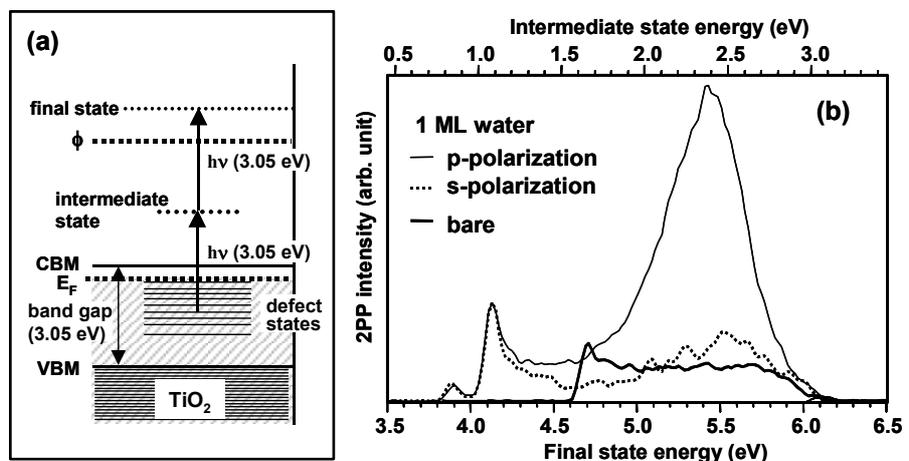


図 1 (a) TiO₂ のエネルギーダイアグラム (b) 水が 1 層吸着した TiO₂(110) 表面の 2PP スペクトル

この励起状態のダイナミクスを明らかにするために TR-2PP 測定を行った。図2は裸の表面とメタノールが 1.1 ML, 1.7 ML 吸着した表面の結果を示した。左側の図は、縦軸に励起状態のエネルギー、横軸に遅延時間を取った等高線図の形で示したものである。点線はピーク位置(尾根)を示している。一方、右側のグラフはそれぞれのエネルギーにおける時間プロファイルを示した。ここで AC はレーザーパルスの自己相関関数を示す。この結果をみると、まず裸の表面においては緩和のプロファイルが AC とほぼ一致する。このことは、このエネルギー(フェルミ準位より 2.3 eV 上)における hot electron の寿命が非常に短い(< 2 fs) ということを示している。

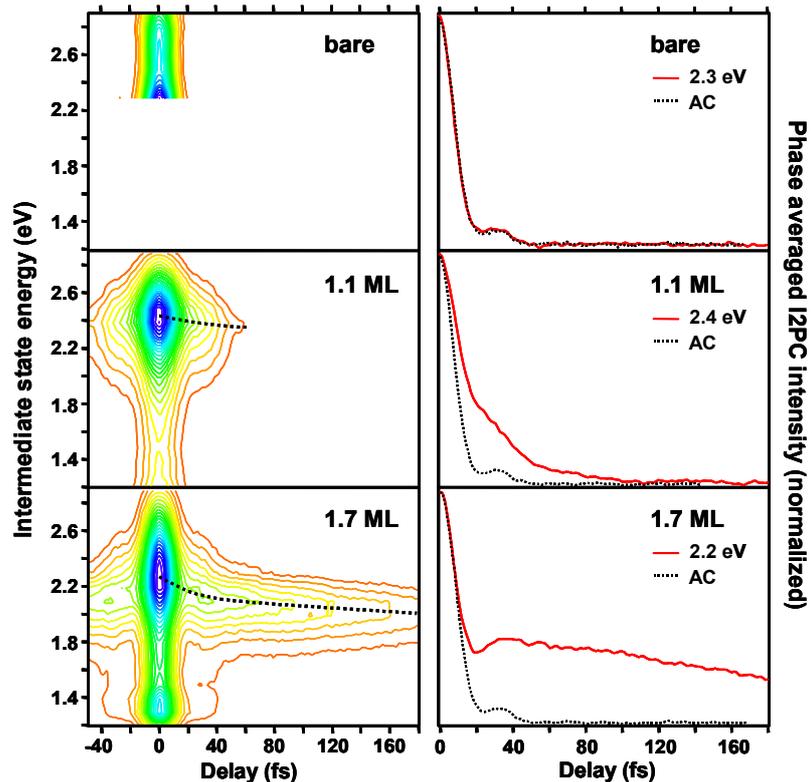


図2 裸およびメタノールが 1.1 ML, 1.7 ML 吸着した $\text{TiO}_2(110)$ 表面における TR-2PP スペクトル(左)、各エネルギーにおける時間プロファイル(右)

次に 1.1 ML のメタノールを吸着させると、寿命が 30 fs 程度まで伸び、またピーク位置が時間とともに低エネルギーシフトしていることがわかる。さらにメタノールを吸着させ 1.7 ML になると寿命は著しくのび 700 fs を越える。またピーク位置の変化も 30 fs 程度の速い緩和と 200 fs 以上の遅い緩和の 2 成分存在しているように見える。またここには示していないが 2 ML 以上ではピコ秒を超える緩和寿命が観測された。これらの結果を説明するために以下のようなモデルを考えた。まず表面第 1 層及び第 2 層の吸着構造は図3のようになっていると考えられる。光励起により固体から表面水酸基への電荷移動が起こると、表面水酸基側がやや負の電荷を帯び(- δ)、近傍の Ti イオンが正の電荷を帯びる(+ δ)。その状態が、メトキシとして化学吸着している第 1 層のメタノールにより安定化され、緩和寿命が 30 fs 程度にのびる。さらに、弱く結合している第 2 層のメタノールは 200 fs 以上の時間をかけて配向緩和し、同様に安定化に寄与する。

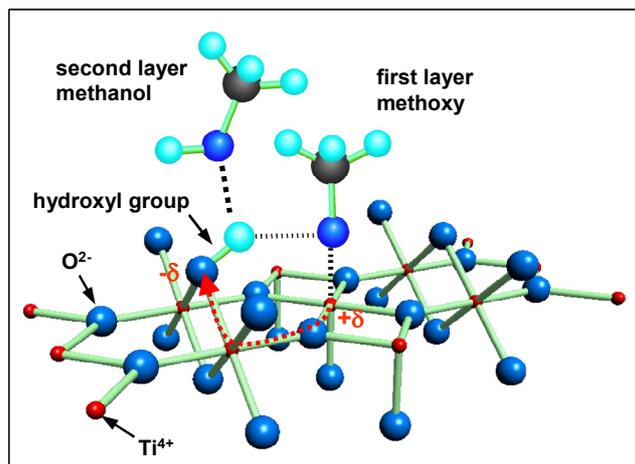


図3 メタノール吸着 $\text{TiO}_2(110)$ 表面の構造

[1] K. Onda, B. Li, and H. Petek, *Phys. Rev. B*, (in press).

[2] K. Onda, B. Li, and H. Petek, (submitted for publication).