

フェムト秒時間分解近赤外分光による水環境下での TiO₂ 微粒子の光励起ダイナミクス

(東大院理) 中野晋也、瀧口宏夫、岩田耕一

【序】 二酸化チタン(TiO₂)にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長 400nm 以下の光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起されて、価電子帯には正孔(ホール)ができる。このように、電氣的に中性だった TiO₂ 微粒子の中に電子と正孔が生成され、これらキャリアーがそれぞれ微粒子表面に移動して還元反応、酸化反応を起こす。しかし生成したキャリアーには寿命があり、電子と正孔との再結合や粒子表面での反応などにより、その数密度は時間とともに減衰していく。光励起で生成したキャリアーの寿命が長ければ長いほど、光触媒としての活性が高いことが期待される。本研究では、水中における TiO₂ の近赤外領域の光による時間分解吸収測定を行うことによって、気相よりもはるかに粒子周囲の分子密度が高い環境で、光触媒反応の初期過程においてキャリアーがどのような挙動の変化を示すか、を観測することを試みた。

【実験】 TiO₂ 粒子は可視領域の光を強く散乱し透過率が小さい。従って、透過法による分光測定が難しい。しかし、近赤外領域では透過率が大きく透過法による分光測定が可能となる。

時間分解スペクトルの測定には、当研究室で開発されたフェムト秒時間分解近赤外分光計を使用した。¹ 再生増幅器により増幅されたモードロック Ti:sapphire レーザーの出力(790 nm, 1 kHz)を二つに分ける。一方の光は非線形光学結晶に通して第二高調波(395 nm)を発生させ、試料を励起するポンプ光とした。もう一方の光はサファイア板に集光させて白色光を発生させ、これをプローブ光とした。分光器と検出器は2組用いた。一方で試料を通過してきたプローブ光の強度を測ると同時に、もう一方で試料を通過していない参照光の強度を測定し、時間揺らぎによる測定誤差を補正した。検出器には InGaAs のアレイ検出器(256 チャンネル)を用いて 800 nm ~1600 nm の光を検出した。また群速度分散による時間原点のずれを補正するために、OKE(光学的カー効果)測定を行っ

た。実験に使用した二酸化チタン粉末は Degussa P-25 (粒径 20 ~ 30 nm, アナターゼ型:ルチル型=8:2) である。CaF₂ 基板上に担持した TiO₂ 粉末を空气中及び、蒸留水中で光励起した時の時間分解近赤外スペクトルを測定し、両者を比較した。

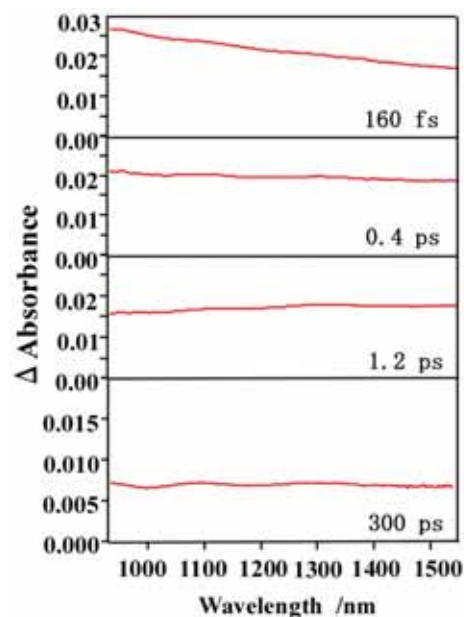


図 1. TiO₂ のみの時間分解近赤外吸収スペクトル

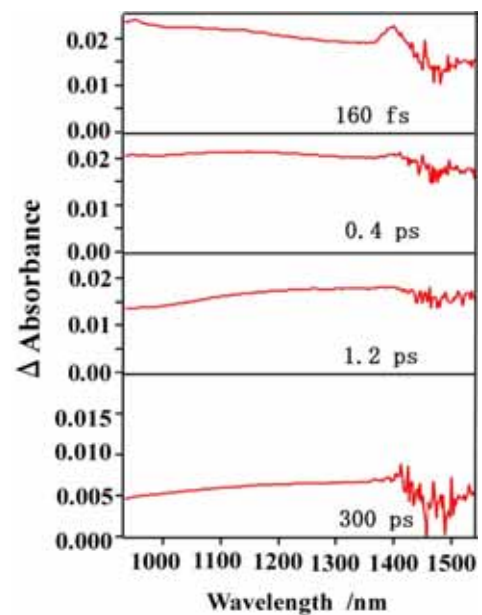


図 2. 水中における CaF₂ 板上の TiO₂ の時間分解近赤外吸収スペクトル

【結果と考察】既に報告したように、空気中における二酸化チタンのフェムト秒時間分解近赤外スペクトルでは、950 ~ 1000 nm 付近の波長領域において 160 fs の減衰成分と、励起後 350 ps までに 900 ~ 1500 nm の領域全体にわたって減衰する成分が観測された(図 1)。¹ 励起後 1 ps までの減衰は 1 次の減衰過程であり、キャリアの粒子表面へのトラップ過程を反映するものと考えている。そして励起後 350 ps までの減衰は 2 次の減衰過程であり、拡散した電子と正孔の再結合に由来する。

図 2 に水環境下におかれた TiO₂ 粉末の時間分解近赤外吸収スペクトルを示す。空気中と水中での時間分解近赤外スペクトルは互によく似ている。(水中での測定では水の振動倍音による妨害のため 1500 nm 付近でスペクトルが乱れている。) 励起後 1ps までの吸光度変化の時間依存性(935 ~ 1000 nm)と 350ps までの吸光度変化の時間依存性(1200 nm)を図 3、図 4 にそれぞれ示す。励起光強度はいずれも 43 mJ/cm² である。図 3 における二つの減衰曲線について 1 次の指数関数減衰曲線をモデル関数にして最小二乗解析を行い、時定数を算出した。その結果、空気中での測定で $\tau = 0.32 \pm 0.01$ ps、水中での測定で $\tau = 0.28 \pm 0.01$ ps という時定数を得た。両者の間に大きな時定数の変化は見られなかった。図 4 における二つの減衰曲線については、二次反応の減衰曲線をモデル関数にして最小二乗解析を行って、その速度定数 k を算出した。その結果、空気中では $k = 0.7 \pm 0.1$ 、水中では $k = 0.62 \pm 0.08$ という結果を得た。ここでも両者の間に顕著な違いは見出されなかった。

現段階では、空気中での TiO₂ の光励起で生成した電子の寿命と、水環境下での TiO₂ の光励起で生成した電子の減衰の動力学的間には大きな違いはない。ただし、空気中での測定時に試料表面に他の有機物や水分子が吸着していて、それらが厳密な比較を妨げている可能性がある。現在、粒子に吸着する余分な有機物や水分子を取り除いた状態での分光測定ができるように、TiO₂ 粉末を担持した CaF₂ 板を高温で加熱できる、真空試料セルを使用した測定を試みている。

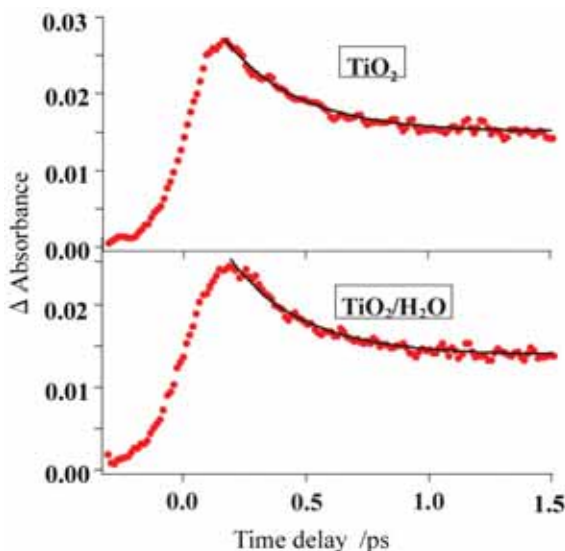


図 3 . 励起後 1ps までの吸光度変化の時間依存性 (935 ~ 1000 nm)

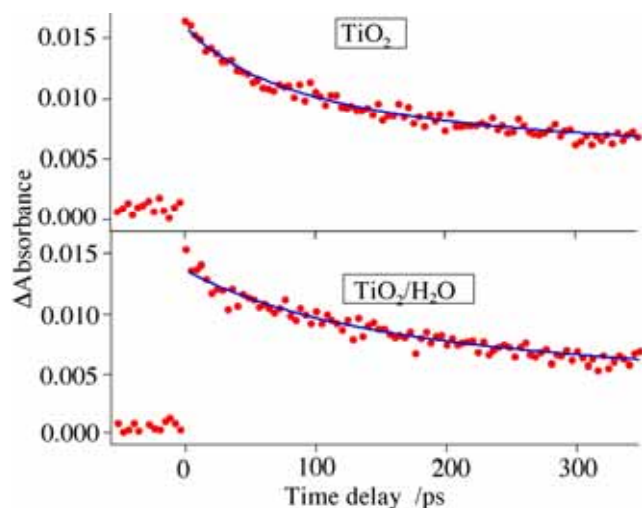


図 4 . 励起後 350ps までの吸光度変化の時間依存性 (1200 nm)

[1] K.Iwata, T.Takaya, H.Hamaguchi, A.Yamakata, T.Ishibashi, H.Onishi, and H.Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20233-20239 (2004).