

フェムト秒時間分解近赤外分光によるイオン液体中の TiO₂微粒子の光励起ダイナミクス

(東大院理) ○中野晋也、濱口宏夫、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、電気的に中性だった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、水中やイオン液体中におけるTiO₂の時間分解吸収測定を近赤外領域の光を用いて行うことによって、粒子表面の分子環境が光触媒反応の初期過程におけるキャリアの減衰動力学にどのような影響を及ぼすか、を観測することを試みた。

【実験】TiO₂粒子は可視光を強く散乱するので、可視領域における透過率が小さい。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900 nm -1500 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

まず、CaF₂基板上に担持したTiO₂粉末を 300°Cで焼成後、真空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た。次に、蒸留水中での測定、イオン液体 (bmim[PF₆]) 中での測定を行い、それぞれの時間分解近赤外スペクトルを真空中での測定の結果と比較した。

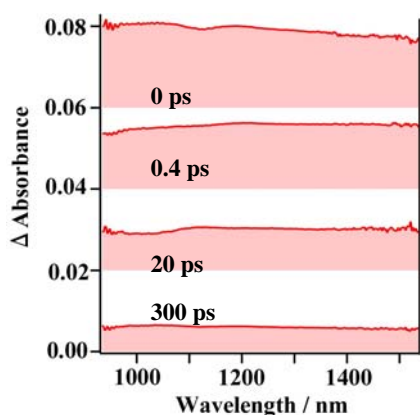


図 1. 真空中のTiO₂の時間分解近赤外吸収スペクトル、励起後 0, 0.4, 20, 300 ps

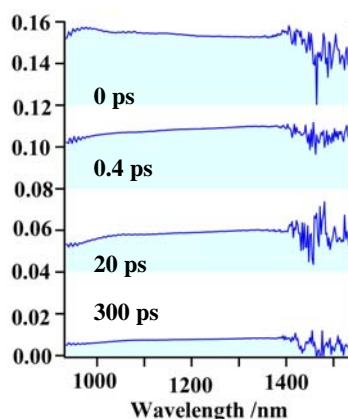


図 2. 水中のTiO₂の時間分解近赤外吸収スペクトル、励起後 0, 0.4, 20, 300 ps

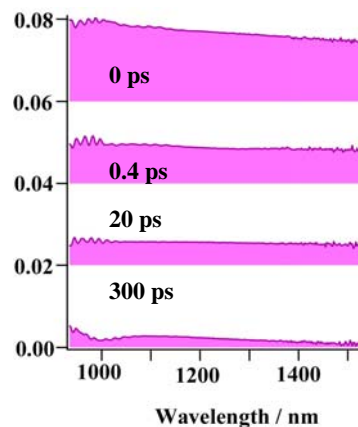


図 3. bmim[PF₆]中のTiO₂の時間分解近赤外吸収スペクトル、励起後 0, 0.4, 20, 300 ps

【結果と考察】真空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、構造のないブロードな過渡吸収帯が得られ、950-1000 nm付近の波長領域において顕著に見られる励起後 1 ps 以内の速い減衰成分と、900-1500 nmの領域全体にわたって見られる励起後 350 ps までに減衰する成分が観測された。これは既に報告した、空気中でのフェムト秒時間分解近赤外スペクトルの測定の結果と一致している(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、と考えられる。

図 2、図 3 にそれぞれ水中でのTiO₂粉末、bmim[PF₆]中でのTiO₂粉末の時間分解近赤外吸収スペクトルを示す。真空中と水中での時間分解近赤外スペクトルは互いによく似ている。(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)を図 4 に示す。励起光強度はいずれも 57 mJ/cm² である。図 4 における三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、真空中での測定で $\tau = 0.20 \pm 0.04$ ps、水中での測定で $\tau = 0.22 \pm 0.03$ ps、bmim[PF₆]中での測定で $\tau = 0.14 \pm 0.03$ ps という時定数を得た。真空中と水中では 1 ps 以内の減衰動力学に大きな違いは見られない。TiO₂粒子周囲に

密に存在する水分子は光生成する励起電子の動力学に大きな影響を与えない。一方、bmim[PF₆]中での電子の減衰は他の二つに比べ、大幅に加速されていることがわかる。bmim[PF₆]に代表されるイオン液体は、カチオンとアニオンのみから形成されるにも関わらず常温で液体の物質である。TiO₂粒子の表面に存在する数多くのイオンが、励起生成された電子あるいは正孔と相互作用し、その寿命に影響を与えられられる。アナターゼ結晶中の電子の拡散係数とTiO₂の粒径、及びTiO₂の誘電率から見積られるオンサーガー距離を用いても、得られた動力学の変化は説明できない。

励起後 350 ps までの電子と正孔の再結合過程においては真空中、水中、及びイオン液体中での電子の動力学に顕著な違いは見られなかった。

以上の実験結果から、イオン液体中のTiO₂粒子は周囲のイオンからのクーロン相互作用を受ける特殊な環境に置かれていることが分かった。

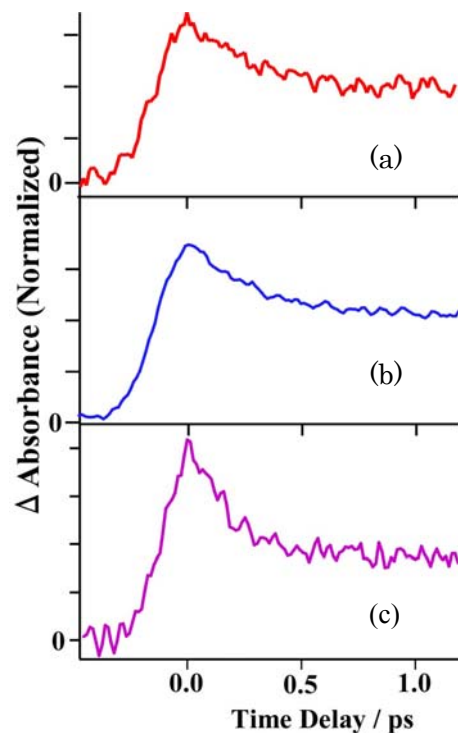


図 4. 励起後 1ps までの吸光度変化の時間依存性(935-1000 nm)、(a)真空中、(b)水中、(c)bmim[PF₆]中

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