

TiO₂ (110) 表面のキャリアダイナミクス(理化学研究所 田原分子分光研究室^(a)、神戸大学理学部^(b))○関口健太郎^(a)、山口祥一^(a)、大西洋^(b)、田原太平^(a)

【はじめに】最近我々はマルチプレックス和周波分光法を用いて、界面にある色素分子の精度のよい電子スペクトル(ESFG スペクトル)が得られる事を報告した。¹ 続いてこの方法を時間分解測定に拡張し、空気/水界面における色素の過渡電子スペクトル(TR-ESFG スペクトル)をフェムト秒の時間分解能で得る事に成功した。² この方法は気/液界面のみならず、液/液界面、固/液界面、などの各種界面での高速ダイナミクスの検出に適用することが可能であり、バルクには見られない界面特有な過程を研究していくための強力な手法である。今回我々は光触媒作用を示すことで知られるルチル型 TiO₂ (110) 表面について、大気下でバンドギャップ励起した後の過渡電子スペクトル測定を試みた。TiO₂ 表面の超高速キャリア(電子・正孔)ダイナミクスについては、これまでに TiO₂(001)/電解質溶液の界面を対象として過渡回折格子法を用いた研究³ やピコ秒時間分解 SHG (第二高調波発生)法を用いた研究⁴ が報告されているが、フェムト秒マルチプレックス和周波分光法には前者にはない $\chi^{(2)}$ に由来する界面選択性があり、また後者にはない時間分解能および高感度スペクトル測定という利点がある。これらを活かしてバンドギャップ吸収帯の過渡スペクトル観測が実現出来れば、表面領域でのキャリアダイナミクスについて新しい情報を得る事が出来る。実際に今回の測定では 320 - 400 nm の波長領域に現れた和周波信号を検出する事で、光生成キャリアによる TR-ESFG スペクトルを得る事に成功した。スペクトルから切り出した信号の時間変化は、数 ps の時間スケールで特徴的な減衰を示していた。励起光強度を変えて TR-ESFG 測定を行った結果、減衰速度が励起光強度の増大に伴って速くなる事を見出した。これは TiO₂ 表面では初めて観測された現象である。

【実験】サンプル生成の手順は以下の3段階である。(1)ルチル型単結晶(110)板をアルゴンイオンビームでエッチングして不純物を除去する。(2)超高真空中の加熱結晶化により清浄表面を作成する。(3)その後表面をトリメチル酢酸イオン(TMA)単分子膜で保護する。TMA 膜はレーザー光照射によって分解する可能性があるが、以下に述べる測定においては信号強度、スペクトル波形の再現性を確認している。図1に TR-ESFG 法の実験装置の概略を示す。バンドギャップ励起を起こすポンプ光(ω_p , 266 nm, $0.22 \sim 24 \mu\text{J cm}^{-2}$) を照射した後、プローブ光となる2つのパルス ω_1 (800 nm, $8 \mu\text{J}$) と ω_2 (540-1200 nm, $10 \mu\text{J}$) を照射して、生じる和周波光($\omega_1 + \omega_2$) を CCD カメラでマルチチャネル検出した。ポンプ光とプローブ光の遅延時間を制御し、各点における和周波($\omega_1 + \omega_2$) のスペクトルを標準試料(水晶板) のスペクトルで規格化して TR-ESFG スペクトルを得た。

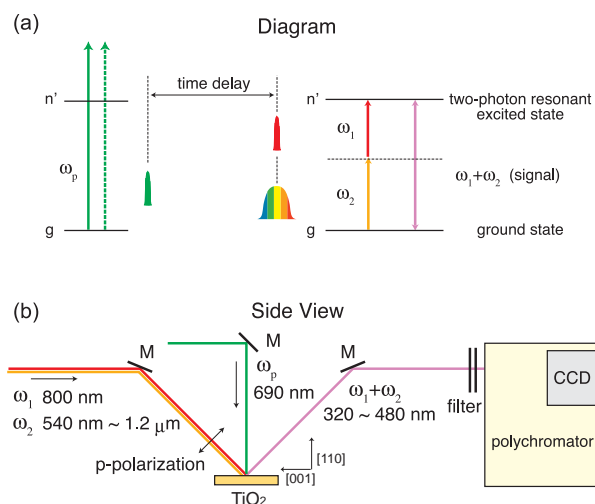


図1 TR-ESFG 実験装置図。(a) エネルギーダイアグラム。 ω_2 に白色光を用いたマルチプレックス検出を行う。(b) サンプル周辺の配置(簡単のためレンズ、アパチャ等を一部省略している)。光学系は全て反射面内に配置されている。 ω_1, ω_2 光については p 偏光、 ω_p 光の偏光は[001]方向である。

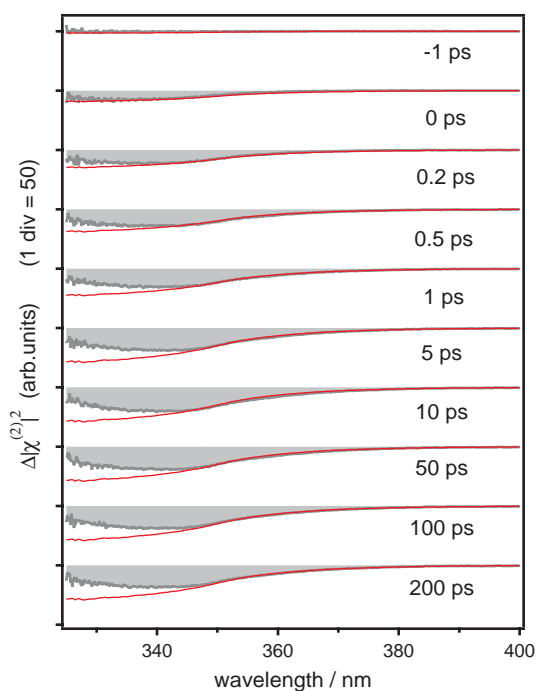


図2 TiO₂(110) 表面の TR-ESFG スペクトル。ポンプ光強度は 5.5 μJ cm⁻²。正の定常 ESFG 信号を差し引いたもの ($\Delta|\chi^{(2)}|^2$) を図示している。灰色の領域は負の信号が観測されたことを表す。符号を変えてスケールした定常 ESFG スペクトルの形を赤い線で示した。

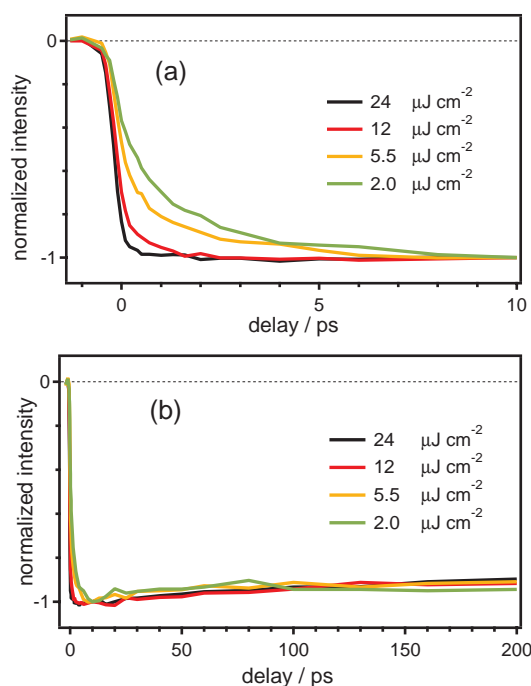


図3 TR-ESFG 信号の時間変化とそのポンプ光強度依存性。TR-ESFG スペクトルの 340 nm ± 5 nm におけるデータ点を平均したものを図示した。減衰曲線は各々の遅延時間 10 ps における値で規格化している。(a) ,(b) にそれぞれ遅延時間 10 ps, 200 ps までのデータを示した。

【結果と考察】得られた TR-ESFG スペクトルを図2に示す。信号の符号は波長の全領域で負であるが、350 nm よりも短波長領域では波形が定常 ESFG スペクトルの形と異なっており、 $\chi^{(2)}$ に対する伝導帯の電子の寄与を示唆している。一方 350 nm よりも長波長の領域においては TR-ESFG スペクトルの波形は定常 ESFG スペクトルの波形と同形であって、価電子帯の電子(または正孔)が主として寄与していると考えられる。遅延時間に対して TR-ESFG の信号強度をプロットしたものが図3である。時間変化はどの波長領域でも同じ特徴を持っていたので、図には 340 nm ± 5 nm のデータを示している。図3(a)から和周波信号変化には光励起と同時に変化する成分だけでなく、その後、有限の時定数をもって変化していく成分がある事が分かる。このように和周波の信号が光キャリア生成後に減衰する現象は、3.5 ps の時間分解能を持つ時間分解 SHG 法を適用した TiO₂(001)/電解質溶液の界面でも報告されており、⁴ポンプ光で生成した正孔の表面領域への拡散過程が基本的な要因であると考えられている。同じく図3(a)からポンプ光強度の増加と共に信号の減衰が速くなっていく現象が見取れるが、これは TiO₂(110)表面で、キャリアの密度に依存した複雑な拡散過程が存在する事を示唆している。図3(b)には 200 ps までの時間変化を図示した。10 ps 以降の信号は 200 ps までほぼ一定値を取っていてポンプ光強度依存性は殆どない。これはキャリアの再結合過程が 200 ps よりも十分に遅い過程であることを意味している。TR-ESFG 測定と同じ実験条件で過渡反射分光も行った。得られた $\chi^{(1)}$ (複素屈折率) 由来の信号変化と TR-ESFG で得られた $\chi^{(2)}$ 由来の信号変化について比較検討し、TiO₂ 表面に特有のキャリアダイナミクスについて議論する。

【参考文献】(1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19079.

(2) 関口健太郎、山口祥一、田原太平 分子構造総合討論会 **2005**, 3A01.

(3) Morishita, T.; Hibara, A.; Sawada, T.; Tsuyumoto, I. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5984.

(4) Lantz, J.M.; Corn, R.M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9387.