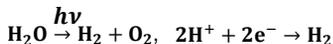




二酸化チタン表面の基底・励起電子状態観測

INTRODUCTION

二酸化チタンは光触媒であり水からエネルギー源である水素を生成する



しかし、反応効率は低い

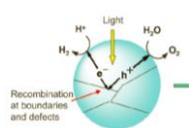
- 光吸収
- 励起された電子とホールの寿命 が重要
- キャリアの分子への移動

本研究の目的

水素吸着表面の励起電子状態を直接観測することで構造異性体間の違いを明らかにし、高効率光触媒の指針とする

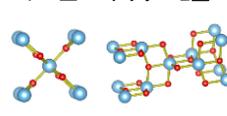
A. Kudo *et al.*, Chem. Soc. Rev., 38, 253-278 (2009)

光触媒反応の模式図

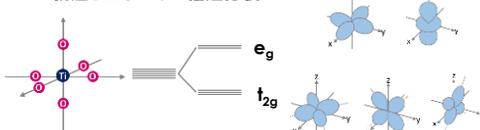


ルチル型

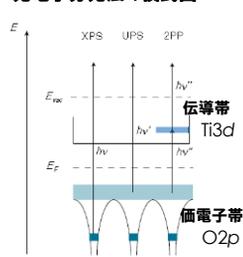
アナターゼ型



Ti3d軌道とエネルギー縮退分裂



TiO2の電子状態と光電子分光法の模式図



Study1 ルチル型二酸化チタン(101)表面

UPS

下向きのバンドベンディング

E_F 下0.8 eVにギャップ中準位

- 水素吸着により余剰電子が供与

2PPE

E_F 上2.8 eVに共鳴準位

共鳴準位に分散なし

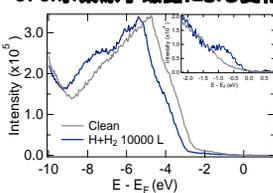
明瞭な偏光依存性

- ギャップ中準位を始状態とした共鳴準位を伝導帯中に観測

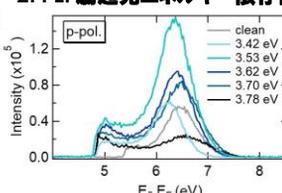
双極子遷移の選択則を考慮すると($\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$)

観測された遷移は $d_{z^2} \rightarrow p_x + p_y$

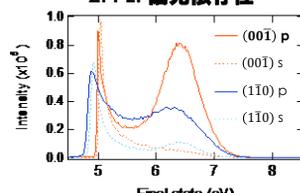
UPS:水素原子曝露による変化



2PPE: 励起光エネルギー依存性



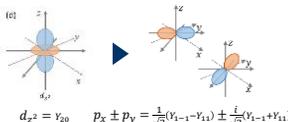
2PPE: 偏光依存性



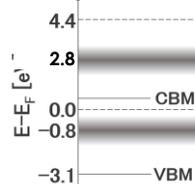
偏光依存性を考慮した遷移

$$W \propto |\langle \psi_m | P | \psi_i \rangle|^2$$

P: 双極子モーメント ($Y_{1m}; m = 0, \pm 1$)



観測された準位



Study2 アナターゼ型二酸化チタン(101)表面

UPS

下向きのバンドベンディング

ギャップ中準位は観測されず

- 水素吸着により双極子遷移禁制の準位を形成 ($d_{x^2-y^2}$ or d_{xy})

ルチル型では余剰電子は d_{z^2} を形成

2PPE

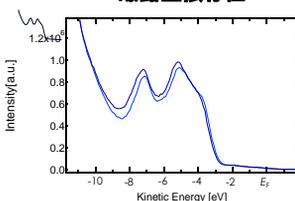
E_F 上0.3~0.8 eVに新たな準位を形成

共鳴なし(ルチル型では共鳴準位)

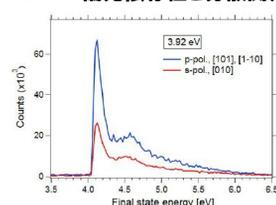
ルチル型とは異なり伝導帯中に分散をもつ準位を観測

Γ 点から極小がシフトしている

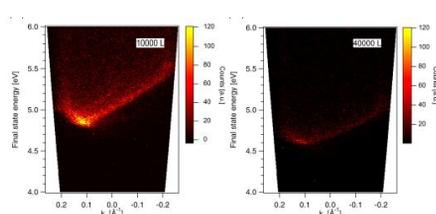
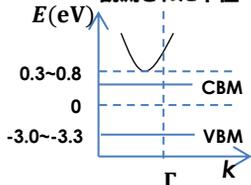
UPS: 曝露量依存性



2PPE: 偏光依存性と分散関係



観測された準位



Conclusion

ルチル型とアナターゼ型で異なる基底・励起電子状態が観測された

励起電子の空間的にルチル型では局在し、

アナターゼ型では広がっていると考えられる

Γ 点から極小がずれていることから、アナターゼ型では水素吸着により

励起電子とホールの再結合が抑制されると考えられる

今後の展開

- 励起状態の時間分解測定
- SFGの同時計測
- 円二色性の測定

ルチル型(左)とアナターゼ型(右)の水素吸着励起電子状態のイメージ

