

フェムト秒ポンプ-プローブ拡散反射吸収分光法による 半導体光励起初期過程の追跡

野口秀典・大谷文章*・魚崎浩平

北海道大学大学院理学研究科 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目
*北海道大学触媒化学研究センター ☎ 060-0811 北海道札幌市北区北 11 条西 10 丁目

(1998 年 10 月 5 日受理)

Direct Observation of Initial Processes in Photoexcited Semiconductor by Femtosecond Pump-Probe Diffuse Reflectance Absorption Spectroscopy

Hidenori NOGUCHI, Bunsho OHTANI* and Kohei UOSAKI

Graduate School of Science, Hokkaido University, N 10 W 8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810

*Catalysis Research Center, Hokkaido University, N 11 W 10 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0811

(Received October 5, 1998)

Photoirradiation onto semiconducting materials with light of energy greater than their band gap induces creation of pairs of photoexcited electron and positive hole. They react with the species adsorbed on the surface to give redox reactions, otherwise undergo mutual recombination without substantial chemical reactions. Such redox reactions, i.e., heterogeneous electron (or positive hole) transfer triggered by light, at solid/liquid or solid/gas interfaces are called "photoelectrochemical" or "photocatalytic" reactions, and of great importance from both fundamental and applied standpoints. However, mechanism and/or dynamics of such reactions has been poorly understood, because of difficulties of spectroscopic measurement due to heterogeneity of the reaction systems including interfaces, as well as to the rate of electron transfer much faster than the detection limit of conventional time-resolving techniques. Recent progress in laser technology enabled us to measure directly the dynamics of heterogeneous electron transfer with the time resolution even faster than hundred femtosecond. In this article, we show principles of femtosecond pump-probe reflectance absorption spectroscopy and review examples of studies using this promising technique.

1. はじめに

半導体電極による光電気化学反応や、半導体粉末による光触媒反応は基礎、応用いずれの立場からも重要であり、多くの研究者の注目を集めている¹⁻³⁾。これまでに、光エネルギー変換や有機合成、あるいは有害・有毒物質の除去などのさまざまな応用が提案され、これらの反応系でどのような化学反応が進行するかという知見が集積されてきた。しかし、高効率な光電気化学・光触媒反応のための半導体の材料設計の指針や、光誘起電子(正孔)移動のダイナミクスについてはまだほとんど明らかにさ

れていない。後者については、これらの界面電子移動の素過程がサブピコからピコ秒の非常に速い時間領域で進行するため^{4, 5)}、直接観測するのが困難であったことがおもな理由である。しかし、近年急速に発展を遂げたレーザ技術により、ナノ秒からピコ秒へ、さらにはフェムト秒へと極短時間のレーザパルス光が得られるようになり、従来は計測が不可能であった多くの超高速現象を直接観測することが可能となってきた。

本稿では、超高速現象を追跡する一手法として利用されつつあるフェムト秒ポンプ-プローブ拡散反射吸収分光法について説明するとともに、半導体超微粒子の光励起初期過程のダイナミクスを検討した例を中心として、本手法を適用して界面電子移動反応を追跡した研究を紹介

E-mail: noguchi@pcl.sci.hokudai.ac.jp

介する。

2. 超高速時間分解吸収分光法

時間分解吸収分光法は、過渡的に生成する反応中間状態の経時変化を直接追跡する手法である。そのため、反応のメカニズムやダイナミクスを研究する上で重要な情報をあたえてくれる⁹⁾。

得られる時間分解能はレーザ光の短パルス化の技術とともに向上し、現在では原子や分子の運動の時間スケールであるフェムト秒台の時間分解能が得られるようになった。同時に光の波長も自由に選べるようになり、測定法も多様化している⁹⁾。ここでは、著者らが現在行っているフェムト秒ポンプ-プローブ拡散反射吸収分光法について簡単に述べる。

2.1 ポンプ-プローブ法

ポンプ-プローブ法とは、ステップモーターなどで駆動される可変遅延光路により、励起光（ポンプ光）に対する検索光（プローブ光）の遅延時間を少しずつ変化させ、ポンプ光によって励起されて生成あるいは消滅した試料の吸光度または反射率の変化をプローブ光の強度変化として測定する手法である。つまり時間分解は、固定光学光路と可変光学光路の光路長の差を変化させることによって行う（Fig. 1）。たとえば、ポンプ光とプローブ光との間に1ピコ秒の時間差を発生させるためには、両者の間に0.3 mmの光路長差を設けてやればよい。この

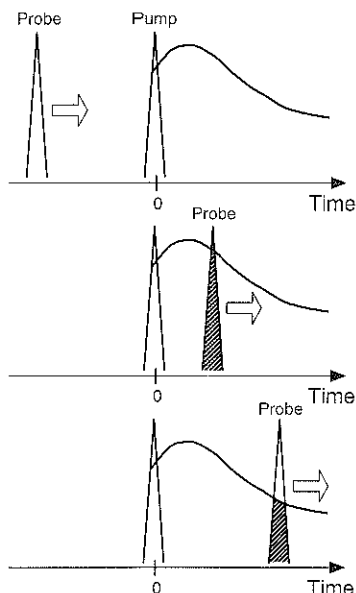


Fig. 1 Correlation between pump and probe pulse timing to measure transient absorption.

手法の特徴のひとつは、時間分解能が検出器の応答速度によって影響されないことで、レーザパルスのくり返し周期以下の応答速度であればどのような検出器でも用いることができる。しかも、検出器のもつ応答速度の波長依存性も全体の時間分解能には関係しない。

Fig. 2に著者らの研究室に導入されているフェムト秒ポンプ-プローブ過渡吸収分光システムの概略を示す。光源は、再生増幅されたモードロックチタンサファイアレーザ（パルス幅：100フェムト秒、波長：790 nm、繰り返し周波数：1 kHz、パルスあたりの強度：1 mJ）をシードとする2台の波長可変固体レーザからのパルス光をポンプ光、プローブ光として用いている。現在使用できる波長は紫外（300 nm）から中赤外（10 μm ）と広い範囲にわたっており、外部コンピューター制御により簡単に波長を選択することができる。

ポンプ-プローブ測定 of 光学系を組む際にはポンプ光の光路に遅延光路を設けるのが一般的である。これは、検出器に導入されるプローブ光の光路の変化による検出器への入射位置の変動、すなわち検出信号強度の変動をさけるためである。また、フェムト秒のパルス光はナノ

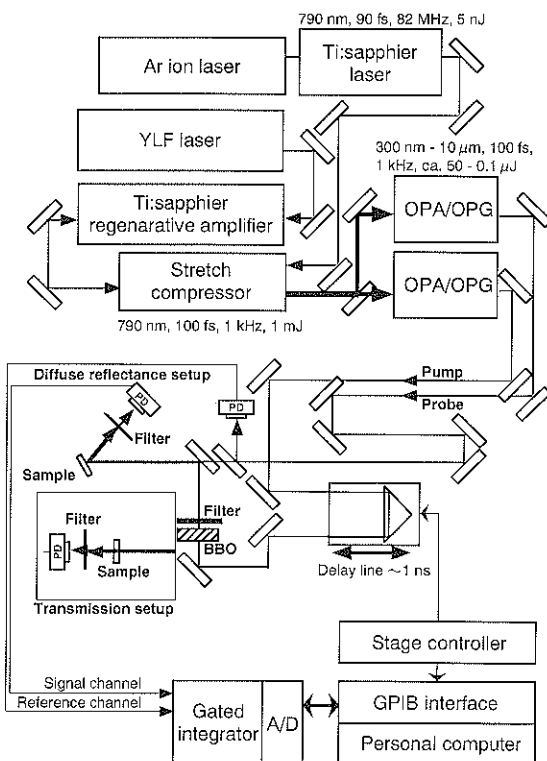


Fig. 2 A schematic diagram of the femtosecond pump-probe diffuse reflectance laser spectroscopy system.

秒やピコ秒のパルス光と異なり、光学部品の群速度分散^{7, 8)} (光学材料の屈折率の波長依存性により光学材料を透過する速度が異なる) による時間軸の確かさが損なわれる場合があるので注意が必要である。さらに、尖頭値の高いレーザを使用するため決して安価ではない光学部品のダメージや誤ってレーザ光を目に入れないようにといった安全面での注意も心がける必要がある。著者らが用いている装置では、プローブ光の検出にはおもにフォトダイオードを用い、1パルスごとの強度をゲイテッドインテグレーターにとりこんでデジタル信号に変換後、コンピューターへ転送、積算している。また、試料に入射する前のプローブ光もしくはポンプ光の一部もパルスごとに測定し、所定の強度範囲 ($\pm 2 \sim 5\%$ 程度) にあるパルスについてのみデータの積算を行うように設定している。これは、プローブ光の吸収強度については、レーザパルスの強度が変化しても補正できるが、ポンプ光強度が変化すると光励起される現象そのものが変化してしまい、それを補正することができないという理由による。

レーザはそれぞれ固有の発振波長を持っているため、これまでポンプ光、プローブ光の波長選択にはある程度の制約があった。しかし、フェムト秒のパルス光を吸収のない透明材料 (石英板、水など) に集光させると、自己位相変調⁹⁾ されたコヒーレントな白色光 (Self Phase Modulation: SPM 光) が発生する。この SPM 光をプローブ光に用いることにより、広い波長範囲 (400 nm ~ 900 nm) での過渡吸収変化をマルチチャンネル検出器を用いて簡単に測定することができる。また、最近では市販の波長可変レーザの出現により紫外から近中赤外領域の光を簡単に利用できるようになり、得られる情報量は格段に向上した。

2.2 拡散反射過渡吸収分光法

通常の拡散反射分光法にパルスレーザを導入した拡散反射過渡吸収分光法は、1981年にWilkinsonらにより初めて報告され⁹⁾、光学的に不透明な光散乱体でもその励起状態や反応中間体の吸収を測定できることが示された。その後1987年に、Masuharaらはピコ秒レーザを導入し、ピコ秒 SPM 光を用いて過渡吸収スペクトルを測定することに成功している¹⁰⁾。現在では時間分解能はフェムト秒の領域にまで向上している。

拡散反射過渡吸収分光法の光学系は Fig. 2 に示すように、試料の散乱光をモニターする以外は、従来の透過型レーザフラッシュフォトリスとまったく同じである。拡散反射光の強度を R 、ポンプ光非照射時の反射光強度を R_0 とし、各遅延時間に対して $(R_0 - R)/R_0$ をプロットすることで過渡吸収曲線が得られる。この $(R_0 - R)/$

R_0 は吸光度に対応し、これに 100 をかけて %absorption として表示することもある⁹⁾。

3. 半導体超微粒子における光励起初期過程

半導体のバンドギャップよりも大きなエネルギーをもつ光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、価電子帯には正孔が生成する。これらがそれぞれ還元反応と酸化反応を起こすと光電気化学・光触媒反応が進行するが、電子-正孔が再結合すれば実質的な化学反応は起こらない。したがって、励起電子-正孔がどのような運命をたどるかを知ることは、光電気化学あるいは光触媒反応の効率や機構を考えるうえで非常に重要である。

粒径が数ないし数十 nm の範囲の半導体超微粒子は、量子サイズ効果の発現により¹¹⁾、バルク半導体とは異なる光物理的特性をもつ。また、粒径が光の波長より小さいため、粒子を溶媒に分散させると光学的に透明なコロイドを形成する。したがって、通常の光化学実験で使用されている透過法が適用できるので、パルスレーザを使用して反応の初期過程を実時間で追跡する研究が行われてきた¹²⁾。また、光学的に不透明な粉末あるいはその懸濁液については、拡散反射分光法を適用した研究が報告されている^{13~21)}。

3.1 光生成キャリアの半導体表面捕捉過程

光照射された半導体超微粒子内で生成した励起電子は、微粒子表面でいったん捕捉され、その後表面に存在する吸着化学種と反応すると考えられている。この表面捕捉電子は可視から近赤外領域に幅広い吸収として観測される^{22~24)}。例えば TiO_2 コロイド (粒径: 2 nm) では、光励起電子はアセトニトリル溶液中で 180 ± 10 フェムト秒¹⁹⁾ で捕捉され、30 ピコ秒以内にそのほぼ半分が再結合によって消滅することが知られている。また CdS コロイド (粒径: 3 nm) では、光励起電子は 100 フェムト秒以内に捕捉され、励起光強度が強い場合には 10 ピコ秒以内に再結合によって消失し、励起光強度が弱い場合には 50 ピコ秒の時定数で消失すると報告されている^{25~27)}。

近年、Bowman らによって半導体超微粒子のサイズと捕捉電子のダイナミクスとの関係を調べた興味深い実験結果が報告されている¹⁸⁾。粒径 3.2 nm と 6.2 nm の ZnO コロイドを 310 nm パルス光で励起し、620 nm でプローブした捕捉電子に由来する過渡吸収曲線を Fig. 3 に示す。この観測時間領域では、電子の捕捉、およびそれに引き続いて起こる正孔との再結合過程はともに一次反応と近似でき、この曲線の解析から、吸収の立ち上がり、すなわち電子の捕捉は粒径 3.2 nm では 70 ± 20 フェムト秒、粒径 6.2 nm では時間分解能限界の 30 フェムト秒以

内で起こっているという結果が得られた。このことは ZnO の粒径が大きくなるにつれ電子の捕捉速度が速くなることを示している。単純に粒子の中心から表面へのキャリアの到達時間を考えると、粒径が大きいほど到達時間は遅くなると考えられ、実験結果と矛盾する。また、粒径が小さいほど電子の波動関数は粒子表面まで広がって表面電子密度が高くなり、電子捕捉速度が増加するという量子力学的観点から見ても、この実験結果はうまく

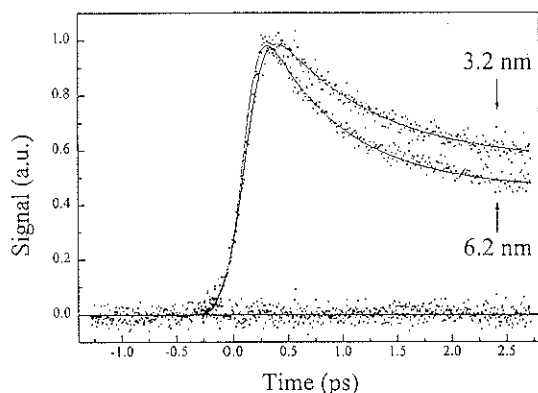


Fig. 3 Pump-probe absorption data, $\lambda_{\text{pump}}=310$ nm and $\lambda_{\text{probe}}=620$ nm, for the trapping dynamics in 3.2 and 6.2 nm diameter ZnO clusters.

説明することができない。光励起電子は粒子表面だけでなく粒子内部でも捕捉されることが EPR 測定の結果からわかっている²⁴⁾。したがって、粒子表面と粒子内部の 2 つの領域での励起電子の捕捉を考えて、粒径が大きくなるほど表面原子と内部原子の比が大きくなる、すなわち粒子内部の捕捉単位密度の増加が、電子捕捉速度の増加を引き起こしているのではないかと考えられている。

ZnO コロイドは作成後時間をおくと、ZnO コロイドの吸収端が長波長側へシフトし、これが粒径の増大に由来することが知られている^{28, 29)}。これを利用して、ZnO コロイドの粒径の変化に伴う過渡吸収減衰曲線の変化を測定したのが Fig. 4 (a) である。図中の時間は測定開始からの経過時間である。測定開始から一連の測定終了 (82 分後) までの間に ZnO コロイドの粒径は 2.4 nm から 2.8 nm へと変化した。また、試料作成から数週間経過した ZnO コロイド (Aged) の粒径は 8.3 nm であった。粒径が大きくなるにつれ 50 ピコ秒以内に減衰する速い成分が初期に観測されている。Fig. 4 (b) は各過渡吸収減衰曲線のポンプ照射後 450 フェムト秒と 150 ピコ秒でのシグナル強度を時間の経過、すなわち ZnO 粒子の粒径の増加に対してプロットしたものである。励起後 450 フェムト秒のシグナル強度が時間とともに増大したのに対し、励起後 150 ピコ秒では時間が経過してもシグ

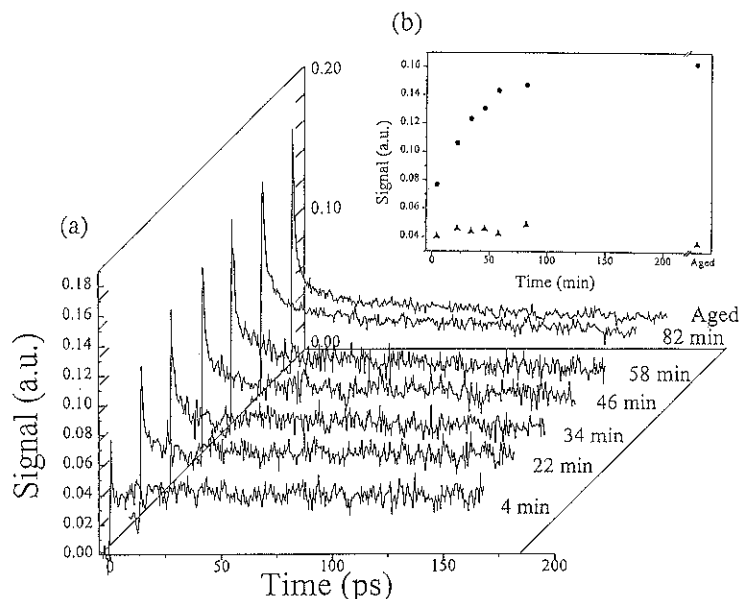


Fig. 4 (a) Pump-probe absorption data, $\lambda_{\text{pump}}=310$ nm and $\lambda_{\text{probe}}=620$ nm, for the electron-hole recombination in ZnO colloid after sonicating at -25°C for 15 min, as a function of reaction time. (b) Amplitudes of peak signal (pump-probe delay of 450 fs) and long time signal (pump-probe delay of 150 ps) for each scan displayed.

ナル強度はほぼ一定の値を示した。粒径の増加に伴い粒子内部の捕捉準位密度が増加することを考慮すれば、速い再結合は ZnO 粒子内部で捕捉された電子の再結合に、遅い成分は粒子の表面で捕捉された電子の再結合に対応するものと考えられる。

実際には、半導体光触媒はコロイドではなく粉末または懸濁液の形で用いられることが多い。したがって半導体光触媒反応のダイナミクスを考える上では、粉末あるいは懸濁液系での測定がより重要である。しかし、これらは光学的に不透明で光を散乱するため、従来の透過法ではなく、拡散反射分光法が有力な測定手段となる。

Masuhara らは、電子アクセプターとしてメチルピオロゲン (MV^{2+}) の入った TiO_2 (粒径 100 nm) 懸濁液にフェムト秒拡散反射分光法を適用し、半導体/溶液界面での電子移動ダイナミクスの検討を行った¹⁶⁾。Fig. 5 は MV^{2+} 添加/無添加系において TiO_2 懸濁液を 390 nm で励起した後、各遅延時間で観測された過渡吸収スペクトルである。プローブ光には SPM 光を用いている。 MV^{2+} を含まない系では、ポンプ光照射後 0.5 ピコ秒に 500 nm に極大を持った捕捉電子による幅広い吸収が観測され、吸収極大が 600 nm へとシフトしながら数ピコ秒の速い成分と数ナノ秒のゆっくりとした 2 成分で減衰した。先に Bowman らも、 TiO_2 懸濁液の測定を行い、ポンプ光

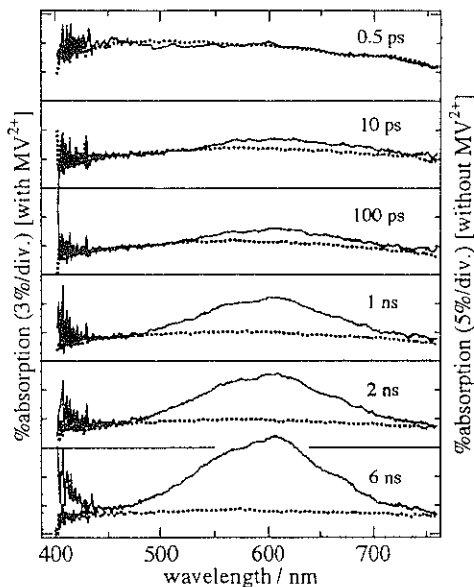


Fig. 5 Transient absorption spectra of the optically scattering TiO_2 powder (1.5 g/10 ml) dispersed in water of pH 10 without MV^{2+} (dotted lines) and with MV^{2+} (solid lines, $MV^{2+}=0.7$ mol/l). Excitation wavelength is 390 nm.

照射後 1 ピコ秒以内の速い吸収の立ち上がりと、それに続く数ピコ秒および数ナノ秒の 2 成分の減衰を観測している¹⁷⁾。しかし、Bowman らは測定装置の都合上、プローブ光の波長は 620 nm に限られており、吸収スペクトルのシフトは観測していない。Masuhara らが示した吸収スペクトルのシフトは、表面捕捉電子に少なくとも 2 種類の異なったエネルギー状態と再結合ダイナミクスを持つものが存在することを示唆している。

一方 MV^{2+} を含む系では、ポンプ光照射 10 ピコ秒後 605 nm に新たな吸収が出現した。これは、光励起された TiO_2 から電子を一個受け取って還元された MV^{+} による吸収である。このことから、 TiO_2 の価電子帯から MV^{2+} への電子移動は少なくとも 10 ピコ秒以内で進行することがわかった。 TiO_2 超微粒子から MV^{2+} への電子移動はこれまでに数多くの研究グループによって報告されているが^{30, 31)}、いずれもコロイド系の測定であり懸濁液系での報告はこれがはじめてである。

3.2 半導体光触媒活性と再結合初期過程

半導体/溶液界面での電子移動反応速度、および半導体内に生成した電子-正孔の寿命は半導体光触媒反応の効率に大きく作用すると考えられる。著者らは、フェムト秒拡散反射分光法を種々の触媒活性をもつ TiO_2 粉末

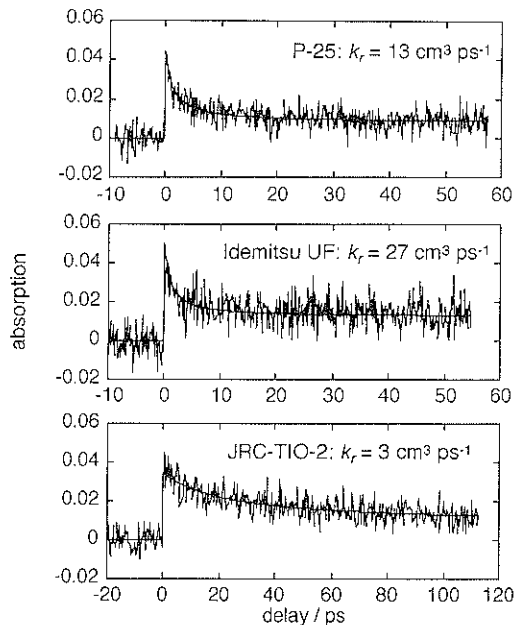


Fig. 6 Representative decay profiles of TiO_2 suspension induced by 310 nm pump. Results of P-25 (upper), Idemitsu UF (amorphous; middle), and JRC-TIO-2 (lower) were shown. Solid lines indicate the fitting with a second-order rate equation.

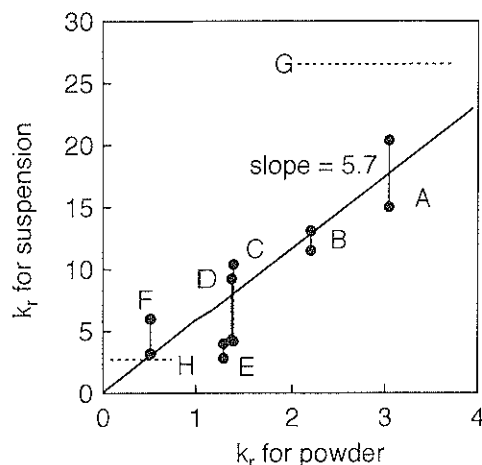


Fig. 7 Relation between k_t values ($\text{cm}^3\text{ps}^{-1}$) obtained in the powder and suspension system. A: HyCOM(0), B: P-25, C: homemade, D: HyCOM(973), E: P-25/Pt, F: HyCOM(973)/Pt, G: Idemitsu UF, and H: JRC-TIO-2. Dotted line shows k_t for suspension of sample without powder measurements.

および懸濁液に適用し、 TiO_2 の光触媒活性と電子-正孔の再結合初期過程との関係を検討した¹⁹⁾。

Fig. 6は、それぞれ光触媒活性が異なる3種類の TiO_2 の懸濁液を310 nmで励起し620 nmでプローブした場合の過渡吸収減衰曲線である。試料としていずれの TiO_2 を用いた場合でも、ポンプ光照射によりきわめて速い(<1ピコ秒)吸収の立ち上がりが認められた。これは TiO_2 にトラップされた励起電子によるものと考えられる¹⁷⁾。この吸収の減衰曲線は、比較的短い寿命と長い寿命の2成分の和とみることができた。ポンプ光の強度に依存する前者の速い減衰は、いずれの TiO_2 と測定条件についても二次反応速度定数(k_t)を用いて再現できた¹⁷⁾。この減衰は、電子と正孔の再結合を反映していると思われる。 k_t を粉末と水懸濁液で比較すると、Fig. 7に示すような比例関係が認められたことから、いずれの系でも観測している現象は同一であると判断できる。 k_t の絶対値が異なるのは、2つの実験系で反射強度の測定の光学条件によって、基準とする反射率(R_0)が異なるためと考えられる。また酸素の影響は実質的には認められなかったが、これは観測している時間領域においては酸素分子への電子移動が進行しないためと考えた。

k_t は TiO_2 の種類に大きく依存し、光触媒活性、すなわち光励起によって生じた電子-正孔の利用効率が高いものほど小さかった (Table 1)。たとえば、ほとんど光触媒活性を示さないアモルファスの TiO_2 (Idemitsu UF)²²⁾の k_t は著しく大きく、P-25, HyCOM³³⁾と活性が向

Table 1 Kinetic parameters obtained from time profiles of several TiO_2 samples measured in air.^a

TiO_2	$k_t(\text{s})/\text{cm}^3\text{ps}^{-1}$	%BL(s)	$k_t(\text{p})/\text{cm}^3\text{ps}^{-1}$	%BL(p)
P-25	12-13	18-21	2.2	20
P-25/Pt	3	7	1.3	0
home made ^b	4-10	27-45	1.4	33
HyCOM(0) ^c	15-20	24	3.0	21
HyCOM(973) ^d	4-9	27-36	1.3	16
HyCOM(973)/Pt	3-6	19	0.51	0
Idemitsu UF	27	25	— ^e	— ^e
JRC-TIO-2	3	14	— ^e	— ^e

^aCharacters s and p in parentheses refer to suspension and powder, respectively. ^bAnatase. ^cAs prepared. ^dHyCOM(0) was calcined in air at 973 K in air. ^eNot measured.

上するにつれて k_t は小さくなった。また、光触媒活性の向上がしばしば認められる白金の担持により k_t が減少したことから、白金などの担持金属は電子-正孔の再結合過程にも影響をおよぼすものと考えられる。

Masuharaらも2種類の触媒活性の異なる TiO_2 粉末の測定を行っており、触媒活性の高い粉末の方が再結合過程が遅いという結果を報告している¹⁵⁾。

4. 色素増感光電極反応

半導体表面に色素分子を修飾することにより半導体電極の応答を色素の吸収領域まで広げることができる。これは色素増感と呼ばれ、色素が光を吸収して励起された電子が半導体に注入される。この色素/半導体界面における電子移動過程は、均一系に比べて不明な点が多い。

色素増感系のうちで、 TiO_2 超微粒子薄膜上にカルボキシル基を有するRu錯体分子を吸着固定したものを電極として用いる系はGrätzelセルと呼ばれ、高効率な色素増感型太陽電池として機能する³⁴⁾。高変換効率をもたらす因子のひとつとして考えられるのが、吸着色素の励起単位から半導体の伝導帯への電子の電子注入効率である。したがって半導体への電子注入速度を求めることによって高変換効率のメカニズムを明らかにできると期待される。一般に、色素の励起準位と半導体のアクセプター準位のように電子交換相互作用が強い系では、界面電子移動における活性化エネルギー障壁がなくなるといわれており^{4,3)}、電子移動反応は非常に速いことが想像される。現在、この電子注入速度を超高速分光法を用いて求める試みがさかに行われている³⁵⁻⁴³⁾。

現時点で最も高い光電変換効率が報告されている Ru^{II} (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)₂(NCS)₂分子(N3色素)を吸着させたN3/ TiO_2 系では、電子注入速度は150フェムト秒(時間分解能限界)以内と非常に速い値が報告

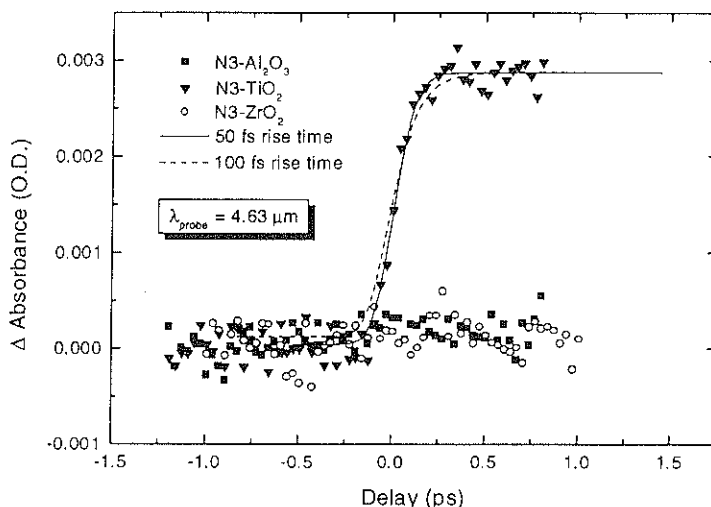


Fig. 8 Time resolved infrared absorption data for probe wavelength of 4.63 μm following photoexcitation by 400 nm, 100 fs pulses. The rise time indicate an injection time ~ 50 fs.

されている³⁵⁾。その他に、クマリン 343 分子/ TiO_2 系³⁶⁾では、 180 ± 50 フェムト秒、ペリレン誘導体/ TiO_2 系³⁷⁾では 190 フェムト秒以内、またシアニン/ TiO_2 系³⁸⁾では 100 フェムト秒以内という実験結果が次々に報告されている。これらの測定はいずれも吸着色素分子を直接励起することによって形成される色素の中間状態あるいは表面捕捉電子をモニターすることで半導体への電子注入速度を求めている。また、近中赤外域の超短パルス光をプローブ光とすることで、半導体内部の自由電子、捕捉電子、あるいは吸着分子の振動モードを直接モニターすることが可能になる。現在、そのほとんどは均一系を対象とした研究であり、不均一系へ適用した研究は少ない^{39)~43)}。Fig. 8 は TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 超微粒子薄膜上にそれぞれ N 3 色素を吸着させ、400 nm で励起し、4.63 μm でプローブした際に観測された過渡吸収曲線である⁴²⁾。N 3/ TiO_2 系でのみ、注入電子に起因すると思われる 50 フェムト秒以内での吸収の立ち上がりが観測され、N 3/ Al_2O_3 および N 3/ ZrO_2 系では吸収は観測されていない。これは Al_2O_3 および ZrO_2 の伝導帯下端のエネルギー位置が色素の励起準位よりも高エネルギー側に位置しているため、励起電子の注入が起こらないことを示している。また、プローブ波長を 6.6 μm にすると N 3/ TiO_2 系では吸収の立ち上がりに引き続き 50 フェムト秒以内の吸収の減衰が新たに観測された。現在のところ、この速い減衰をもたらす物理的要因は明確にされていないが、おそらく注入された電子の伝導帯内での緩和もしくはエネルギーギャップ内に存在する欠陥・表面準位への捕捉では

ないかと考えられている。

5. おわりに

以上半導体粒子の光励起初期過程のダイナミクスをフェムト秒レーザーを用いて検討した最近の研究例をいくつか紹介した。フェムト秒パルス光、いわゆる超短パルス光を用いた測定法は我々にピコからサブピコ秒のオーダーの超高速現象をリアルタイムで追跡することを可能にしてくれた。不均一系、特に固/液界面への適用はまだ始まった段階であるが、今後急速に発展し、様々な界面電子移動反応の時定数およびメカニズムの解明が期待される。

文 献

- 1) 日本化学会編：“季刊化学総説—光が関わる触媒化学” (学会出版センター, 1994).
- 2) 本多健一：表面科学 **16**, 165 (1995).
- 3) “Heterogeneous Photocatalysis”, ed. by M. Schiavello (John Wiley and Sons, New York, 1997).
- 4) R.J.D. Miller, G.L. McLendon, A.J. Nozik, W. Schmickler and F. Willing: “Surface Electron Transfer Processes” (VCH Publisher, USA, 1995).
- 5) J.M. Lanzafame, S. Palese, D. Wang and R.J.D. Miller: J. Phys. Chem. **98**, 11020 (1994).
- 6) 日本化学会編：“第 4 版 実験化学講座 7 (分光 II)” (丸善, 1992).
- 7) J. Herrmann and B. Wilhelmi: “超短パルスレーザー” 小林孝嘉訳 (共立出版, 1991).

- 8) レーザー技術総合研究所編: “ビジュアル レーザーの科学” (丸善, 1997).
- 9) R.E. Kessler and F. Wilkinson: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **77**, 309 (1981).
- 10) N. Ikeda, K. Imagi and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **140**, 281 (1987).
- 11) L.E. Brus: J. Chem. Phys. **79**, 5566 (1983).
- 12) P.V. Kamat: Chem. Rev. **93**, 267 (1993).
- 13) R.B. Draper and M.A. Fox: J. Phys. Chem. **94**, 4628 (1990).
- 14) B. Ohtani, R.M. Bowman, D.P. Colombo, Jr., H. Kominami, H. Noguchi and K. Uosaki: Chem. Lett. 579, (1998).
- 15) A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita and M. Anpo: Chem. Lett. 735 (1997).
- 16) T. Asahi, A. Furube and H. Masuhara: Chem. Phys. Lett. **275**, 234 (1997).
- 17) D.P. Colombo, Jr., K.A. Roussel, J. Saeh, D.E. Skinner, J. J. Cavaleri and R.M. Bowman: Chem. Phys. Lett. **232**, 207 (1995).
- 18) J.J. Cavaleri, D.E. Skinner, D.P. Colombo, Jr. and R.M. Bowman: J. Chem. Phys. **103**, 5378 (1995).
- 19) D.E. Skinner, D.P. Colombo, Jr., J.J. Cavaleri and R.M. Bowman: J. Phys. Chem. **99**, 7853 (1995).
- 20) D.P. Colombo, Jr. and R.M. Bowman: J. Phys. Chem. **99**, 1175 (1995).
- 21) J.J. Cavaleri, D.P. Colombo, Jr. and R.M. Bowman: J. Phys. Chem. B **102**, 1341 (1998).
- 22) G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone and D. K. Sharma: J. Am. Chem. Soc. **107**, 8054 (1985).
- 23) N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov and E. Pelizzetti: J. Phys. Chem. **99**, 16655 (1995).
- 24) R.F. Howe and M. Grätzel: J. Phys. Chem. **91**, 3906 (1987).
- 25) J.Z. Zhang, R.H. O’Neil and T.W. Roberti: J. Phys. Chem. **98**, 3859 (1994).
- 26) J.Z. Zhang, R.H. O’Neil, T.W. Roberti, J.L. McGowen and J.E. Evans: Chem. Phys. Lett. **218**, 479 (1994).
- 27) J.Z. Zhang, R.H. O’Neil and T.W. Roberti: Appl. Phys. Lett. **64**, 198 (1994).
- 28) A.J. Hoffman, H. Yee, G. Mills and M.R. Hoffmann: J. Phys. Chem. **96**, 5540 (1992).
- 29) P.V. Kamat and B. Patrick: J. Phys. Chem. **96**, 6829 (1992).
- 30) Y. Nosaka and M.A. Fox: J. Phys. Chem. **92**, 1893 (1988).
- 31) D. Duonghong, J. Ramsden and M. Grätzel: J. Am. Chem. Soc. **104**, 2977 (1982).
- 32) B. Ohtani, Y. Ogawa and S. Nishimoto: J. Phys. Chem. B **101**, 3746 (1997).
- 33) H. Kominami, J. Kato, M. Kohno, Y. Kera and B. Ohtani: Chem. Lett. 1051 (1996).
- 34) A. Hagfeldt and M. Grätzel: Chem. Rev. **95**, 49 (1995).
- 35) Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug and J.R. Durrant: J. Phys. Chem. **100**, 20056 (1996).
- 36) J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser and M. Grätzel: J. Phys. Chem. **100**, 9577 (1996).
- 37) B. Burfeindt, T. Hannappel, W. Strock and F. Willing: J. Phys. Chem. **100**, 16463 (1996).
- 38) N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel and J.Z. Zhang: J. Phys. Chem. B **101**, 9342 (1997).
- 39) M. Hilgendorff and V. Sundström: Chem. Phys. Lett. **287**, 709 (1998).
- 40) T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Strock and F. Willig: J. Phys. Chem. B **101**, 6799 (1997).
- 41) T.A. Heimer and E.J. Heilweil: J. Phys. Chem. B **101**, 10990 (1997).
- 42) R.J. Ellingson, J.B. Asbury, S. Ferrere, H.N. Ghosh, J.R. Sprague, T. Lian and A. J. Nozik: J. Phys. Chem. B **102**, 6455 (1998).
- 43) H.N. Ghosh, J.B. Asbury and T. Lian: J. Phys. Chem. B **102**, 6482 (1998).