

4 章 今後の応用展望

7. 光触媒とテラヘルツ技術

7. 1 はじめに

光触媒は光を利用して、建物外壁やテントの防汚、自動車ミラーの防曇、空気清浄など多方面に実用化されている最新の技術である。はじめに、その歴史を簡単に振り返ってみよう。

1839 年、ベクレルが電解質溶液中の 2 つの電極の片方に光を照射すると起電力が生じることを発見した。その原理が明確になるには、20 世紀半ばのショックレーらによるゲルマニウムを用いた半導体の研究まで待たねばならなかった。ショックレーらの研究結果を受けて、ゲリッシャーはゲルマニウムを電極として電解質溶液に入れ、その光照射効果を調べた。その後、1969 年に、本多、藤嶋らが、電極として酸化チタン単結晶を用いると、紫外線を照射しても水中で電極が溶解することなく、電流が流れることを見出した。これは、光で水を分解できることを示した先駆的な研究であった。

微粒子状の酸化チタンは、紫外線吸収、透明性、化学的安定性、吸着性などの優れた機能を有しているため、少量ではあるが食品、医薬品、化粧品など様々な分野でなくてはならない材料として、現在、広くわれわれの身近なところで利用されている。酸化チタンがはじめて利用されたのは 20 世紀になってからで、当初は磁器の色彩を良くする添加剤として用いられた。その後、塗料用の顔料として使用されるようになったが、酸化チタンを単独で顔料として用いた塗料は外気や日光にさらされると劣化してチョークの粉のようになる（チョークキング）。このように、光による劣化反応を防ぐための努力が長年続けられてきた。このような酸化チタンの光反応特性を有害物質の分解に積極的に応用し始められたのは、1990 年代になってからである。光触媒の反応性が高いアナターゼ型酸化チタンはバンドギャップが 3.2eV と比較的大きいので、紫外光のみを吸収し、身の回りにある可視光を余り利用できない。そこで最近では、可視光域が利用できる光触媒の開発の研究がさかんに行われている。可視光よりさらに長波長の赤外光あるいはミリ波を用いるとどのような効果が期待できるであろうか？ 本章では、このようなテラヘルツ技術が光触媒分野で今後どのように実用に供される可能性があるか、また光触媒作用に応用した場合にどのような利点があるかを概説する。

7. 2 光触媒の原理

光触媒とテラヘルツ技術との関連について述べる前に、まず光触媒の原理について簡

単に説明しよう。図 1 に示すように、半導体が光を吸収すると、伝導帯に電子が、一方価電子帯には正孔が生じる。電子が伝導帯を移動し、半導体表面に吸着した分子に移ると分子は還元され、一方、正孔が価電子帯を移動し、分子から電子を受け取ると分子は酸化される。物質や分子の結合をつかさどるのは電子なので、電子の授受で化学反応が生じる。このように、光のエネルギーを利用して、半導体表面で、酸化と還元反応を生じさせる作用を光触媒作用 (photocatalysis)、そして、そのような作用を生じさせる材料を光触媒 (Photocatalyst) と呼ぶ。

光触媒となるための必要条件は、価電子帯上端のエネルギー準位が酸化される物質の酸化電位より下にあり、伝導帯下端のエネルギー準位が還元される物質の還元電位より上にあることである。このことを考えると、半導体のバンドギャップエネルギー (価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギー差) が約 1 eV 以上である必要がある。しかし、エネルギー的に酸化還元が可能であっても、必ずしも反応が起きるとは限らない。反応が進行するためにはエネルギー障壁を超えなければならない。反応に必要なエネルギー障壁を活性化エネルギーと呼ぶが、その活性化エネルギーを低下させるのが触媒の働きである。反応物が、触媒に吸着すると、反応物中の化学結合が弱められ、切れやすくなることが触媒作用の原理である。光触媒として用いるには、表面での反応特性や半導体自体が分解しないことなどの条件を満たさねばならないので、光触媒として実用性のある半導体の種類は限られる。現在、実用的に使われている光触媒は、二酸化チタン (TiO_2) のみである。それは TiO_2 が、物質として安定であり、かつ安全性が高いことに加えて、すでに顔料として多量に、そして安価で生産されている事による。二酸化チタン光触媒は、多くの場合、大気下で用いられるので、伝導帯電子が大気中の酸素分子を還元するという還元反応が起こる。その結果、スーパーオキシドラジカルや過酸化水素といった活性酸素種が発生する。一方、価電子帯正孔は、多くの場合、表面に吸着した有機化合物を直接酸化するという酸化反応に関与する。さらに空気中の酸素分子による連鎖反応で有機化合物の分解が進み、最終的には二酸化炭素 (CO_2) になる¹⁾。また、二酸化チタン薄膜表面は光吸収により超親水性になるという特質がある。この超親水性と有機物の分解作用との相乗効果で屋外建造物の外壁に付着した汚れが雨水により、効率良く落ちる。このような防汚のほかに、悪臭物質の分解や抗菌作用も示すことが知られており、空気清浄機などに応用され、市販されている。その他に、テント、紙、布、アルミ建材、タイル、ガラス、ミラーなどへも応用され実用化が進んでいる¹⁾。まだ実用化には至っていないが、原理的には、太陽の光エネルギーを利用して、光触媒で水を分解し、酸素と水素に分けることが可能である。そのような光触媒を開発できれば、化石エネルギーの枯渇や地球温暖化防止にむけての二酸化炭素排出量の規制といった深刻な環境問題を同時に解決できるのではないかと期待されている。

7.3 酸化チタン光触媒への電磁波照射効果

光触媒として、現在、酸化チタン以外の物質、あるいは酸化チタンに種々の元素を含

有させた物質が検討されており、それらについては、6節で述べる。この節では、現在光触媒として実用的に用いられている酸化チタンについて、異なる波長領域の電磁波の照射効果について述べる。

酸化チタン光触媒のルチル型結晶について、 $0.1\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ の波長の光での複素屈折率の変化を図2²⁾に示す。ルチル型酸化チタンのバンドギャップエネルギーは $3.0\ \text{eV}$ なので、それに相当する波長 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下の紫外光で吸収係数が急激に上昇する。図2からわかるように、酸化チタンは $10\ \mu\text{m}$ 以上の波長領域の遠赤外光を吸収する。遠赤外光からさらに長波長の $3\ \text{THz}$ ($100\ \text{cm}^{-1}$)領域までは、誘電分散が測定されている^{3), 4)}。図3に、光触媒として実用に使われることの多いアナターゼ型結晶の遠赤外光における誘電関数を示す。赤外活性のモードは c 軸に並行な電場で1個、垂直な電場では2個ある³⁾。ルチル型結晶の場合もこの領域に同様の誘電分散がある⁴⁾。さらに低エネルギーの電磁波である、 $4.5\ \text{GHz}\sim 30\ \text{Hz}$ では誘電分散が無いとされている⁵⁾。従って、純粋の酸化チタン結晶では、遠赤外光より波長の長い光や電波で吸収は無い。

酸化チタン粉末にマイクロ波 ($2.45\ \text{GHz}$, $300\ \text{W}$) を15分間照射すると、温度が 60°C まで上昇するという報告がある。これはマイクロ波が酸化チタンに吸収されるのではなくて、酸化チタン表面に吸着している物理吸着水に、マイクロ波が吸収されて、加熱されるからだと考えられる⁶⁾。酸化チタンは、空気中の水分子を吸着するため、その表面は数分子層からなる物理吸着水層で覆われていることが、核磁気共鳴 (NMR) 分光法⁷⁾やその他の分光法で知られている。光触媒系で、解明が必要とされているこのような表面吸着水の状態の研究には、水の状態を観測するのに特徴があるテラヘルツ光は有効であると考えられる。

7.4 テラヘルツ技術による光触媒研究

テラヘルツ時間領域分光法では、単純な透過測定で複素屈折率が求まるので、液体分子の物性値の解析に有用である。水のスペクトルの測定と解析は Keiding らによって精力的に進められている⁸⁾。テラヘルツ電磁波のスペクトルは通常 $1\ \text{cm}^{-1}$ から $100\ \text{cm}^{-1}$ 程度のミリ波・サブミリ波に広がっている。この波数領域は高分子等の集団的な低振動モードや分子間の振動モードが現れる帯域に相当するので、生体高分子の振動モードの観測に適用され、注目を集めている。これまで、DNA や種々のたんぱく質の吸収測定が行われている。DNA については結合状態が、ハイブリッド状態と、変性状態で、吸収係数と屈折率が明確に異なることが示されている⁹⁾。

テラヘルツ時間領域分光法の高い時間分解能を利用した例では、固体材料 (Te, PbTe, CdTe) 内のキャリア移動で発生したテラヘルツ波を観測し、キャリアダイナミクスを解析した報告がある。微小ギャップ半導体の縦光学フォノン振動を観測し、バイアス電圧をかけたダイオード (InP p-i-n) 中の自由キャリアーと格子の運動を時間軸上で観

測し、そのフーリエ変換スペクトルから、格子振動とその減衰、フリーキャリアの運動や格子による散乱を時間軸上で目に見える形で観測している¹⁰⁾⁻¹²⁾。光触媒反応は、半導体表面に吸着した分子が光吸収で価電子帯に生じた正孔で酸化されることを基本とする反応であるが、そのダイナミクスについて、すなわちどの程度の強度で分子が固体表面に吸着する必要があるか、また固体表面にすでに吸着している水分子層がどのような役割を果たしているかなど、まだ明確になっていない点が多々ある。また、懸濁系において酸化チタンの凝集形態がどのようなものであるかなども明確になっていない。テラヘルツ時間領域分光法を用いれば、このような問題を解明する情報が得られる可能性がある。

上述したように純粋な酸化チタン結晶はマイクロ波を吸収しないが、酸化チタンの内部に自由キャリアがあれば、マイクロ波は吸収される。酸化チタンは半導体なので、光を照射すると自由キャリアの密度が増加する。その結果、図 4 に示すように、励起直後の酸化チタンでは、自由キャリア吸収が観測される。この吸収は、吸光度が波長の 1.7 乗に比例して、長波長になるほど大きくなるという特徴がある¹³⁾。この自由キャリアの吸収は、38.3 GHz の電磁波でも観測され、パルスレーザー光で半導体光触媒を励起することで生成したキャリアの測定に使われている¹⁴⁾。キャリアがマイクロ波を吸収するため、パルス光で半導体光触媒を励起して、生じた不対電子を、マイクロ波吸収を検出原理とする電子スピン共鳴 (ESR) 分光法で研究することは難しい。ただし、定常光照射下でマイクロ波パルスを用いた ESR 測定は可能である¹⁵⁾。光触媒とは少し異なるが、色素増感型太陽電池で用いられる TiO₂ 多孔膜中に、励起色素から入れたキャリアによるテラヘルツ帯の導電率分散が最近測定されたが、得られた分散はドルーデモデルでは解析できないことがわかった¹⁶⁾。したがって、光触媒反応のダイナミクスの観測を、テラヘルツ帯で試みるにはかなりの困難を伴うと考えられる。

イメージングはテラヘルツパルス波の応用でもっとも注目を集めている領域である。X 線に比べて光のエネルギーははるかに低い (約 100 万分の 1) ので、安全で非破壊的な検査ができる。また波長領域が異なるので X 線とは異なる情報が得られる。テラヘルツビームの収束点に置いた被測定物を光軸に垂直な面内で 2 次元的に移動させて、画素毎の信号を記憶させておき、屈折率差により生じるテラヘルツパルス波のピークの時間差、あるいは、吸収率差により生じるテラヘルツパルス波の強度差を用いる。このような方法で、IC 内部、皮膚組織、Si ウエハーなどのキャリア密度の差によるイメージングや、半導体 n-GaAs の不純物濃度と移動度の不均一性のイメージングが測定されている¹⁷⁾⁻¹⁸⁾。酸化チタンはミラーやタイルなど薄膜で用いることが多く、またドーピングによる可視光化が進められていることから、テラヘルツのイメージング技術を薄膜中のドーパントや表面の不均一性の評価に使える可能性がある。

イメージングの手法には走査型イメージングとリアルタイムイメージングがあるが、いずれも空間分解が回折限界で決まり、テラヘルツ波の波長に相当するサブミリ程度の分解に限られていた。テラヘルツのイメージングに STM の手法を持ち込むことにより、この限界を超えた高い空間分解能が達成できるようになってきた。すなわち尖った金属針の先端部分にテラヘルツ電場が集中することを利用するもので、Kernsting らは 150 nm の空間分解を達成している¹⁹⁾。この技術が更に洗練されて 10 nm の壁を破り、ナノスケールの分解まで達すれば、テラヘルツ分光における酸化チタンの物性評価が非常に有力なものとなる。

7. 5 光触媒作用への電磁波照射効果

先に述べたように、触媒とは、化合物の原子間結合の組換えを伴う、化学反応を手助けするものである。そして、その化学反応は原子間結合の切断、あるいは少なくとも酸化還元に必要なエネルギーを供給する事によりはじめて生じる。テラヘルツ波あるいは遠赤外光の電磁波としてのエネルギーは、室温の熱エネルギー (0.026 eV) より低く、化学反応で変化する化学結合エネルギー (>1 eV) に比べ各段に小さい。したがって、テラヘルツ光単独で光触媒反応を生じさせるのは不可能である。光触媒反応が電磁波で生じるという情報がインターネット上に流れているが、上記の光触媒作用の原理を正しく理解していれば、電磁波で生じたという反応は電磁波吸収により発生した熱によって生じた反応以外には考えられない。

このように、テラヘルツ波で光触媒反応を生じさせることは不可能だが、テラヘルツ光を可視紫外光と併用して照射すれば、光触媒作用の新しい応用分野が開ける可能性はある。テラヘルツ光を併用した場合の光触媒作用への影響を調べた報告はまだないが、マイクロ波についてはすでに研究結果が報告されている。テラヘルツ光はマイクロ波より少し波長が短いだけなので、類似の効果を与えると推測される。そこでマイクロ波の効果についての研究の実例を少し詳しく以下に紹介し、これらの報告を基に、今後テラヘルツの分光技術が光触媒研究にどのように利用できるか、その可能性を探ってみたいと思う。

実験には図 5 に示すような装置を使用する。周波数 2.45 GHz、強度 300 W のマイクロ波を照射しながら、水銀ランプで波長 360 nm を中心とする強度 0.3 mW/cm² あるいは 2 mW/cm² の紫外線を酸化チタン粉末を懸濁した水溶液系に照射する。懸濁液に種々の有機物を溶解し、有機物分子の光触媒分解へのマイクロ波の併用効果を調べる。しかし、このとき水がマイクロ波を吸収して溶液の温度が上昇するという問題が生じる。温度上昇が光触作用に影響を及ぼす可能性があるので、溶液を外部から加熱して、熱による影響を調べたり、マイクロ波を照射するときに寒剤（図 5 では、マイクロ波を吸収しない

ドライアイスとヘキサン溶液を用いている)を用いて強制的に溶液温度を室温まで冷却したりして、マイクロ波だけの効果を調べることを試みている⁶⁾。

カチオン系の色素であるローダミン B については、マイクロ波照射を併用すると紫外光単独での照射に比べて光触媒分解は著しく速くなるが、加熱と紫外線照射だけではそのような促進効果は見られなかった。一方、マイクロ波の照射で溶液内に発生した熱を寒剤で冷却して取り除いた場合には、マイクロ波を併用しても、光触媒分解の初期段階では紫外線単独照射の場合に比べて差はみられないが、長時間経過すると、マイクロ波を併用した方が分解が速く進むことがわかった。これは、分解途中で生成する中間体の分解に、マイクロ波の併用効果が顕著に現れる事を示している²⁰⁾。

TiO₂ による光触媒分解に対するマイクロ波の併用効果を多数の有機汚染物質について検討した結果、紫外線単独照射下での分解効率が低い有機汚染物質ほどマイクロ波の併用効果が高いことがわかった。すなわち、マイクロ波を併用照射しても、すべての物質で分解が促進されるというわけではなく、カチオン性物質が反応物である場合や、紫外光強度が弱い場合や、酸素濃度が低い場合など、光触媒分解効率を下げる要因があるときにマイクロ波を併用すると光触媒活性が向上すると考えられている⁶⁾。

カルボキシル基のようなアニオン基は、酸化チタン表面に強く吸着することが知られているが、マイクロ波を照射すると脱着する。その結果、例えば安息香酸のような分子の光触媒分解では図 6 のように、マイクロ波を併用すると、紫外線単独照射した場合とは異なる分解反応経路をとると報告されている。マイクロ波照射は分子の永久双極子の回転運動を誘起するエネルギーに対応するので、マイクロ波を照射すると、図 7 に示すように、電場の変化に伴い、分子がゆすぶられる。特に双極子の大きい安息香酸のような分子に対しては、吸着した分子が酸化チタン表面から脱着する程大きな作用を及ぼすと考えられる。

光触媒としてよく用いられる酸化チタン微粒子の直径は 20~30 nm 程度であるが、水に懸濁すると凝集して 400 nm を中心とする単分散の凝集粒子を形成する。この懸濁液を外部から加熱すると 300~1500 nm に凝集径が分布するが、マイクロ波を照射して内部加熱すると凝集径は 300 nm~8 μm にまで多分散化する。すなわち、外部加熱する場合とマイクロ波で加熱する場合とでは凝集形態が異なる⁶⁾。マイクロ波を照射すると酸化チタン自体の表面が影響を受け、一様に加熱されるのではなく、図 7 c) のように”ホットスポット“が生じると考えられる。そのため表面の環境が場所により不均一になり、粒子間に引力が生じることが凝集を起こす原因であると思われる。

以上、マイクロ波について光触媒系への適用例を概説したが、その効果をまとめると、

- 1) 紫外線との併用照射により光触媒分解活性を向上させることができる。
- 2) 酸化チタン表面が影響を受け、外部加熱とは異なる凝集粒子を形成する。

3) 分子の回転運動に影響を及ぼすため、光触媒反応の経路を変えることができる。

となる。ではマイクロ波より少し波長が短いテラヘルツ光について同等の効果が期待できるであろうか。1)の紫外線との併用照射の分解活性への効果は波長領域にもよるであろうが興味深いものがある。しかし、これについては実験結果を待たねばならない。次に2)のような効果は強度の弱いテラヘルツ光では余り期待できないと考えられる。

3)については、マイクロ波と同様に、紫外線照射下で光触媒反応系にテラヘルツ光あるいは遠赤外光を照射すると、原子間結合距離や結合角を選択的に励起することができ、反応を制御できる可能性があると考えられる。今後、光触媒系への活発な適用と研究成果を期待したい。

7. 6 可視光を用いる光触媒

可視光は電磁波の周波数にすると百テラヘルツのオーダーになるが、2節の原理の項で述べたように、光触媒は基本的には光エネルギーで誘起された化学反応なので、反応を起こす事ができる電磁波の波長は約1マイクロメートル以下、即ち振動数で300 THz以上の「光」が必要であると考えられる。この節では、現在注目されている光触媒の励起波長の長波長化について見てみよう。前節で述べたように、酸化チタン光触媒は防汚、脱臭、抗菌、防曇機能が実用化されている。屋外では太陽光を、そして室内では蛍光灯の光を用いて光触媒反応を効率よく生じさせることができれば、環境浄化という観点からは、理想的である。しかし、酸化チタンのバンドギャップエネルギーは3.0-3.2 eVで、比較的大きいため、自然光に含まれるごく一部の紫外線エネルギーのみしか利用できていないことが、現在、問題となっている。そこで、酸化チタンの吸収波長を低エネルギー側まで広げる試み、あるいは、酸化チタン以外のバンドギャップの小さい半導体の開発研究が活発におこなわれている。

酸化チタンの伝導帯は酸素を還元できる電位に余裕はないが、酸化チタンの価電子帯の方は種々の物質を酸化するのに余りある電位を有し、酸化力が強い。また、酸化チタンの価電子帯は主として酸素の2p軌道から成る。そこで、酸化チタンのO原子をF, N, C, S, Pなどの原子で置換したときの、酸化チタンの電子エネルギー状態の変化を、第一原理計算で調べた結果、これらの原子のうちN原子で置換すると、価電子帯を上引き上げるため、バンドギャップが狭まり、吸収波長が長波長にシフトすると予測できた^{2, 2)}。我々の研究では、窒素を多く含有する有機化合物を酸化チタン粉末に含浸させ、焼成すると、窒素ドープ酸化チタンを効率良く作成できることがわかった。図8にその吸収スペクトルを示すが、吸収波長が600nm付近まで延びていることがわかる。窒素原子の状態をXPSで調べると、Nは酸化チタン結晶のOの位置に入る場合の他に、結晶格子間に入る場合にも、同様の可視吸収スペクトルを示すことが分かった。しかし、実際に光触媒として有効なのは前者の方で、後者の場合には吸収は生じるが光触媒活性には寄与しないことが分かった。^{2, 3)}

窒素以外にも、TiO₂のO原子と置換して可視応答を示す原子として、硫黄原子が報告

されている。また、 O^{2-} を S^{2-} で置換するのではなく、 Ti^{4+} を S^{4+} で置換する様式の硫黄ドープ酸化チタンも作成されている。この作成過程では炭素原子が酸化チタンの中に入る可能性があり、また、炭素ドープした場合にも可視光応答を示す酸化チタンが作成されることが報告されている。さらに、これらの原子をドープすると、実質的には酸素原子が酸化チタン結晶から抜けるので、そのような格子欠陥が可視光活性の原因だとする説がある。しかし、既存の光触媒と比較した場合、可視光活性は酸素欠陥のない窒素ドープしたアナターゼ型酸化チタンの方が高く、また、窒素をドープしたアナターゼ型酸化チタンより金属微粒子を担持したルチル型酸化チタンの方が高いとされている²⁴⁾。

Cr^{3+} イオンなどの遷移金属イオンは酸化チタンのバンドギャップ内に電子準位を持つので、酸化チタン結晶中に均一にドープすると可視領域に光吸収が生じることが知られている。しかし、電子・正孔対の再結合が増加するので、酸化チタンの光触媒酸化活性が大幅に低下するため、可視光を吸収はするが反応活性の方は低下する。そこで、3価の Cr^{3+} と、5価で安定な Sb^{5+} と Ta^{5+} を共にドーピングすると、電荷がTiの4価と等しくなり再結合中心の形成が抑えられ、420 nm より長波長の可視光で酸化活性を示す光触媒を作成できる²⁵⁾。

水を太陽光で分解できれば、環境負荷の少ない水素エネルギーを産生できるので、可視光応答光触媒による水の分解を目指した研究が進展している。現在、可視光で水を水素と酸素に効率の良く分解できる触媒は報告されていない。しかし、日本国内では、可視光による水の光触媒分解の研究が活発に進展し、さまざまな物質が探索されている。光触媒物質として、可視光で水を完全分解するために必要とされる要件として、次のようなことが考えられる。²⁶⁾ 伝導帯は d^0 または d^{10} 配置を持つ金属イオンの空軌道からなるが、価電子帯は金属酸化物では酸素の2p軌道からなる。酸素の2p軌道のエネルギーは水の酸化に必要な最低電位（約1.23V）よりかなり大きく、酸化力に余裕がある。そこで、バンドギャップを狭めて、可視光を吸収できるようにするには、酸素に代わる元素を導入する必要がある。しかし、水の酸化は4電子反応なので、触媒作用が必要となる。方法としては、

- ① 上で述べたように、 TiO_2 のような紫外光で水分解活性がある半導体に他の元素をドープすることにより価電子帯の上に正孔が出来るエネルギー準位を作る、
- ② 酸素以外の元素を用いて価電子帯を形成させる、
- ③ 固溶体を用いてエネルギーバンド構造を制御する、

などである。例えば、 $TaON$ では、酸化反応については、可視光(>420nm)で水の酸化による酸素発生量子収率が34%と報告されている²⁷⁾。この新しい光触媒はエネルギーバンド的には水を還元できる伝導帯エネルギーを有している。この他に、Ti、Ge、Gaなどの種々の窒化物が可視光応答性光触媒として報告されている。

【参考文献】

- 1) 野坂芳雄、野坂篤子:入門光触媒, 東京図書 (2004)
- 2) M. W. Ribarsky: Handbook of Optical Constants of Solids, E. D. Palik, ed. p.798 (1985).
- 3) R. J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger: *Phys.Rev.B*, **55**, 7014 (1997).
- 4) W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman and L. E. Howarth: *Phys.Rev.*125, 1710 (1962).
- 5) S. Ikegami: *J.Phys.Soc.Jpn*, **18**,1203 (1963).
- 6) 堀越智, 日高久雄:色材, 75, 180(2002).
- 7) A. Y. Nosaka, T. Fujiwara, H. Yagi, H. Akutsu and Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B*, **108** 9121(2004).
- 8) C. Ronne, P. O. Astrand and S. R. Keiding: *Phys.Rev.Lett.* **82**, 2888 (1999).
- 9) M. Brucherseifer, M. Nagel, P. Haring Boliver, H. Kurz, A. Bosserhoff and R. Buttner: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4049 (2000).
- 10) T. Dekorsky, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 738 (1995).
- 11) M. R. Fukasawa, H. Abe, S. Matsuura, K. Sakai and S. Nakashima, *J. Appl. Phys.* **83**, 2473 (1998).
- 12) A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M.C.Nuss and W. H. Knox: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5140 (1999).
- 13) S. H. Szczepankiewicz, A. J. Colussi and M. R. Hoffmann: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9842 (2000).
- 14) S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi and M. R. Hoffmann: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 3315 (1994).
- 15) Y. Nosaka, Y. Nakaoka, K. Ushida and A. Kira: *Chem. Lett*, 661 (1997).
- 16) C. A. Schmuttenmaer, M. C. Beard and G. M. Turner: Ultrafast Phenomena XIII, R. D. Miller, ed. p.409 Springer (2003).
- 17) M. Herrmann, K. Sakai, M. Tani, and R. Fukasawa: *Proc. 8th. Int. Conf. Terahertz Electronics* (Darmstadt), p185 (2000).
- 18) D. M. Mittleman, J. Cunningham and M. C. Nuss: *Appl. Phys. Lett.* **71**, 16 (1997).
- 19) H.-T. Chen and R. Kersting, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3009 (2003).
- 20) S. Horikoshi, H. Hidaka and N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1357 (2002).
- 21) S. Horikoshi, F. Hojo, H. Hidaka and N. Serpone: *Environ. Sci. Technol.* **38**,

2198 (2004).

22) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001)

23) Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, and A.Y. Nosaka; *Sci. Tech. Adv. Mater.* **6**, 143 (2005).

24) 齋藤明子、松田良太郎、石崎有義、会報光触媒, **10**, 26 (2003).

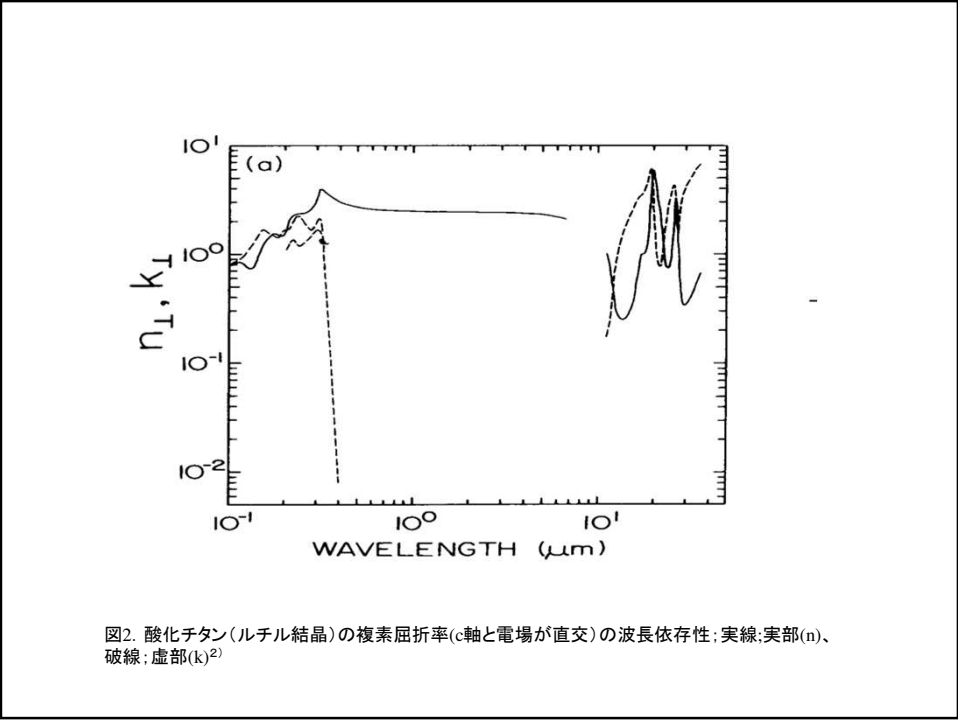
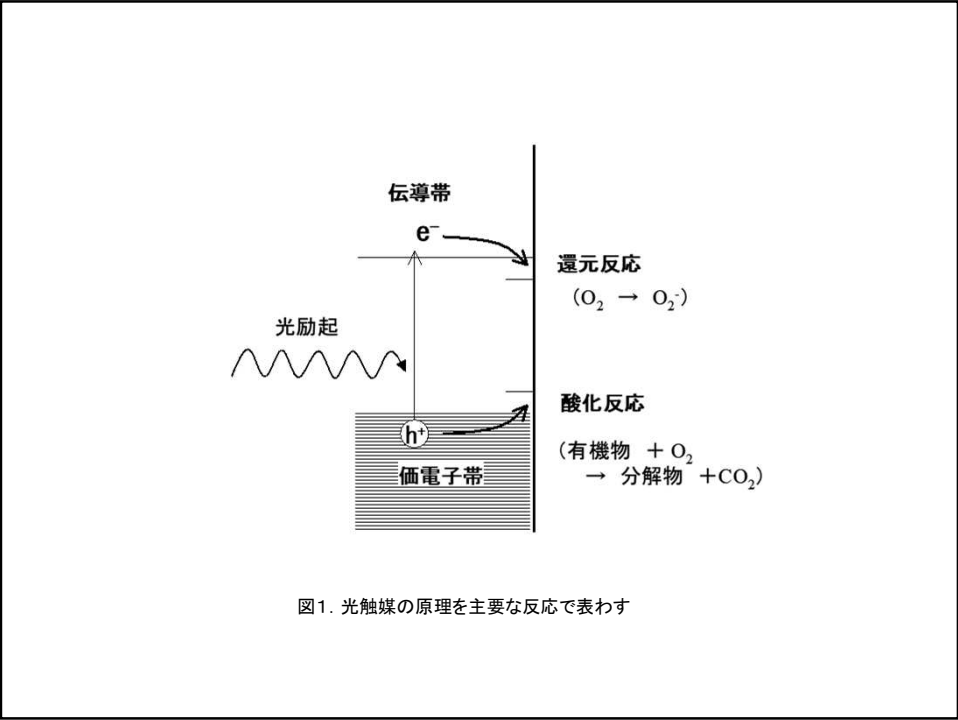
25) A. Kudo, H. Kato, and I. Tsuji, *Chem. Lett.* **33**, 1534 (2004).

26) A. Kudo, *Catal. Surv. Asia*, **7**, 31 (2003).

27) 原 亨和、堂免一成、「図解 光触媒のすべて」工業調査会、p286、(2003).

<野坂芳雄>

<野坂篤子>



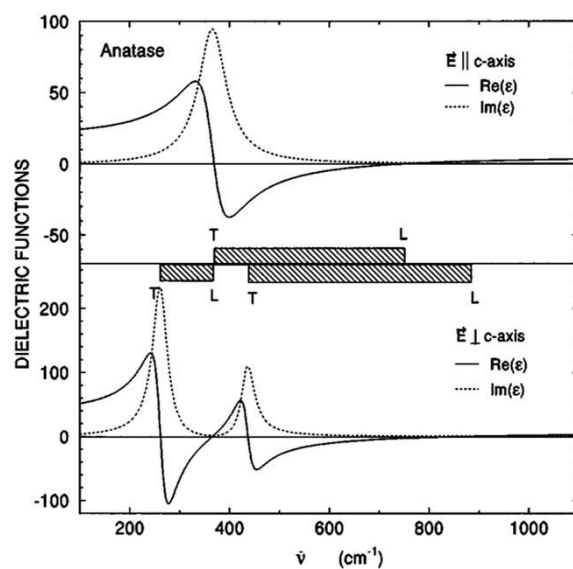


図3. 酸化チタン(アナターゼ)の遠赤外誘電関数。影をつけたバーはTO-LO分裂をあらわす³⁾

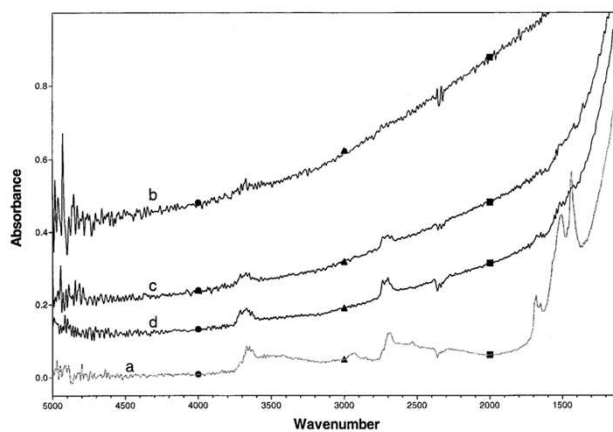
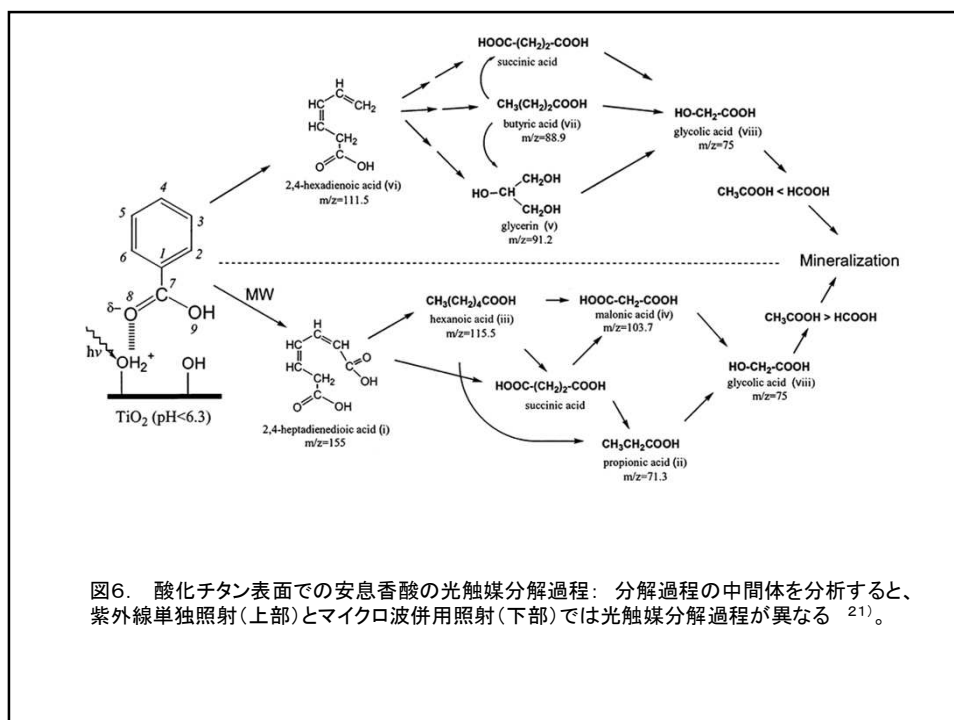
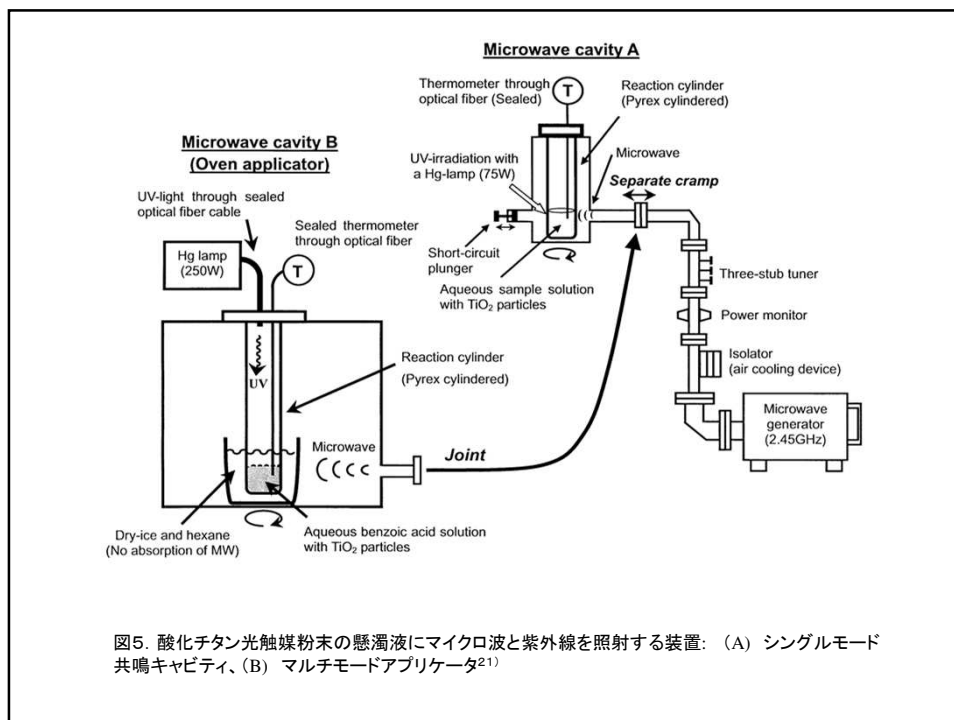


図4. 酸化チタン光触媒粉末の赤外吸収スペクトル。(a) UV光照射前、および 照射終了後 (b) 30秒、(c) 10分、(d) 20分の吸収スペクトル¹³⁾



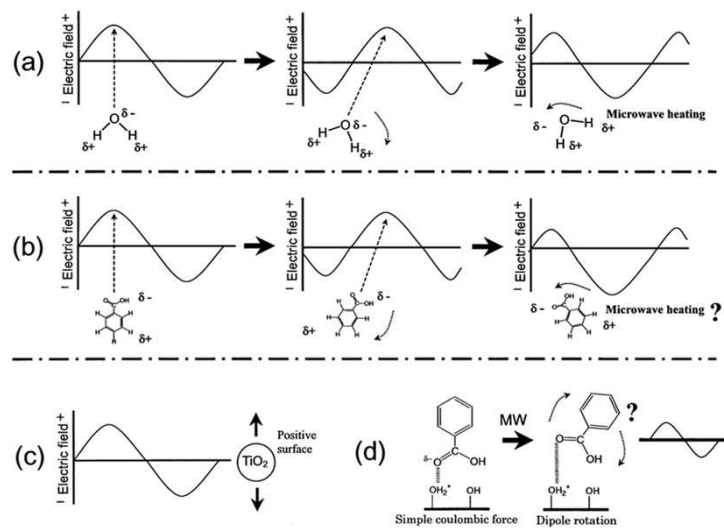


図7. マイクロ波電場による (a) 水分子 および (b) 安息香酸分子の回転、(c) TiO_2 微粒子への電場の影響、(d) TiO_2 表面に吸着した安息香酸へのマイクロ波の影響、を表わす模式図 ²¹⁾

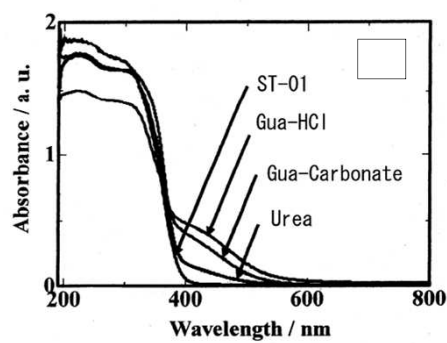


図8. 塩酸グアニジン (Gua-HCl)、炭酸グアニジン (Gua-Carbonate)、尿素 (Urea) を酸化チタン (ST-01)に含浸し、焼成して作成した、窒素ドープ酸化チタンの吸収スペクトル。 ^{2x)}