

半導体超微粒子の物性と光電子移動

野 坂 芳 雄

長岡技術科学大学 〒940-21 長岡市上富岡町 1603-1

(1994年10月6日受理)

Properties of Ultrasmall Semiconductor Particles and
Photo-Induced Electron Transfer

Yoshio NOSAKA

Nagaoka University of Technology
1603-1 Kamitomioka
Nagaoka 940-21

(Received October 6, 1994)

この解説では、後に光触媒に関する解説が続くことを念頭において、半導体超微粒子の基礎物性と表面電子移動の速度論的な解説が述べられている。1章の導入の後、2章では、今まで文献で見かける半導体超微粒子の種類と、最近報告された、粒径分布が非常にせまいCdS超微粒子の作製法について紹介した。3章では、半導体超微粒子の物性として、量子サイズ効果と呼ばれる電子状態のサイズ依存性の現れる理由について、CdSを例に吸収スペクトルの関連で詳しく説明した。X線回折では、積層欠陥のあるウルツ鉱型結晶は閃亜鉛鉱型類似のパターンを示すこと、また、超微粒子の表面構造の緩和によりピークにシフトが生じることを紹介した。4章では、光を吸収した半導体超微粒子に生じた電子や正孔の行方について、その反応速度など最近の報告を解説した。その中で、電子移動速度のエネルギー依存性について、および表面分子の吸着量依存性について特に解説した。

1. はじめに

超微粒子は、その種々の特徴から、新しい機能性材料の素材として注目されている¹⁾。光触媒として用いられる半導体粉末を超微粒子にした場合、その電子状態にも変化が見られるという特徴がある。その結果、3次非線形光学材料²⁾としても有望視されている。本特集では、光触媒を活発に研究されている諸先生方の解説が掲載されており、また、光触媒としての半導体超微粒子に関し、筆者の拙文^{3,4)}もすでにあるので、本稿では半導体超微粒子の電子状態と物性についてわかりやすく解説することを試みる。また、光触媒の基本ともいえるべき、光誘起電子移動について簡単に解説を加える。

2. 半導体超微粒子の種類と作成法

かなり多くの半導体物質について、超微粒子の作成が

報告されている。半導体の超微粒子で最も報告が多いのは、CdSであり、そのほかの硫化物としては、ZnS、In₂S₃、PbS、Cu₂S、MoS₂、WS₂、Sb₂S₃、Bi₂S₃、ZnCdS₂、また、金属カルコゲナイドとしてCdSe、In₂Se₃、WSe₂、HgSe、PbSe、CdTeが知られている。酸化物としてはTiO₂のほかに、ZnO、WO₃、CdO、In₂O₃、Ag₂O、MnO₂、Cu₂O、Fe₂O₃、V₂O₅、SnO₂が知られている。硫化物と酸化物以外の半導体超微粒子として、GaAs、Si、Se、Cd₂P₃、Zn₂P₃、InPが、また、写真化学に関連してAgBr超微粒子も興味をもたれている。詳しくは、総説⁴⁻⁹⁾を参照されたい。

金属ヨウ化物は層状化合物半導体となり、その超微粒子についての報告もある。PbI₂、HgI₂、BiI₃などの半導体超微粒子について多くの研究がなされた^{10,11)}。最近では、超微粒子を混合して新しい光化学的性質を見出す研究もなされている^{4,8)}。CdS/TiO₂、CdS/AgI、Ag₂S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/

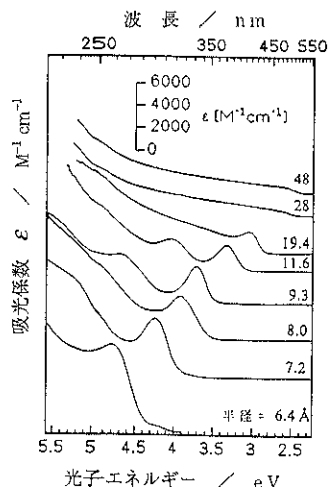


図1 種々の粒径をもつCdS超微粒子の紫外可視吸収スペクトル¹⁵⁾。縦軸の吸収係数はCd原子のモル濃度を基準に表わしてある

ZnSe, CdS/HgS, さらには, CdS/HgS/CdS の三層構造の超微粒子¹²⁾も報告されている。

超微粒子の作成方法については, チオール添加法¹³⁾や, 逆ミセル法のほか多くの報告がなされてきた⁴⁾が, つぎの二つの方法が完成されたもののように思える。ひとつは, Bawendiら¹⁴⁾によるアルキル金属化合物とトリメチルシリルセレンなどとの合成反応をもちいるCdSeなどの合成で, もうひとつは, Wellerら¹⁵⁾による, チオグリセリンを用いた溶液中での反応である。いずれも, 生成物を安定に取り出した後, 粒径分離を行う。以前は, 粒径を揃えるためにカラムクロマトグラフィーにより分離する方法がとられていたが, 最近の, この二つの報告では, 溶媒を変化させ, 部分的に沈殿させることにより粒径を選別している。その結果, 数%の粒径分布をもち, 室温でも半導体超微粒子の第二吸収帯のピークが図1のようにはっきりと測定できるようになった。

3. 半導体超微粒子の物性

3.1 半導体超微粒子の電子状態(量子サイズ効果)

半導体超微粒子の半径が励起子の有効ボーア半径 R_B^* より小さいときその電子状態がバルクと異なるのは1982年にEfrosら¹⁶⁾により指摘された。その後, これは量子サイズ効果と呼ばれている。ここで有効ボーア半径とは, ボーア半径 $0.529\text{\AA}$ に比誘電率 ϵ を掛けて, 後ほどでてくる有効質量 m^* で割った値をもつ。この量子サイズ効果を理解するには二つの見方がある。ひとつは, 分子が大きくなるという見方で, もうひとつは, 電子の伝導する半導体固体が小さくなったとする考えである。前

者は, 化学者向きで, 後者は物理的見方である。

前者の, 分子が大きくなるという化学者向きの見方では, 分子軌道法の基礎のところで議論される共役電子系の電子状態と対応づけられる。すなわち, エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエンなどのように, 原子数が多くなると電子の入っていない上の軌道のエネルギーが低下し, 電子の詰まっている下の軌道のエネルギーが上昇する。その結果, 分子が大きくなるほど電子励起のエネルギーが少なくてすむようになり, 長波長の光を吸収する。これは, 逆の方向であるが, 量子サイズ効果と類似の現象である。

無限の長さの共役があれば, 電子の取りうるエネルギーが連続になり, 金属と似た性質になる。しかし, 半導体では, 金属と異なり自由に電子が流れない。原子軌道の結晶中の周期性を基に, そのエネルギーが表現されるが, 多くの場合, 広いエネルギー幅にわたってバンドを形成している。そこでは, 固体を構成している原子の個性が隠され, 電子は有効質量で表わされる。有効質量とは, 固体中をどの程度に電子が動きやすいかということ, 電子の質量変化に換算したと見なすことができる。後者の量子サイズ効果の記述では, そのようなバンドができている状態から考察する。固体の電子状態については, 最近では, 化学者向けの読みやすい書物¹⁷⁾もあるので, バンドの理論に関してはそれが参照になると思われる。

半導体のエネルギーバンドには, 電子の詰まった価電子帯と, 電子がほとんど詰まっていない伝導帯がある。伝導帯の電子については上記のような電子の有効質量が用いられるが, 価電子帯については, 電子の抜けた正孔が, それぞれの半導体に特有の有効質量をもって半導体内部を動きまわると考える。そのようなバンド理論の見方を基にすれば, 超微粒子化した半導体の電子状態は, 電子の動きまわられる空間が減少したとして記述できる。すなわち, 量子力学の教科書で初めて出てくる, 箱の中の粒子の問題に置き換えられる。箱の中の粒子は箱の大きさで運動が規制される。運動量をde Broglieの関係式で波長に換算したとき, その波長の半分の長さが箱の大きさより長くなるような, 小さな運動量は取りえない。そのようにして, 伝導帯電子と価電子帯正孔のとりうる最低のエネルギーがそれぞれ上昇し, 光励起に必要なエネルギーが粒径の減少とともに増加する。結果として, 図1の吸収スペクトルのシフトとして量子サイズ効果は明確に現れる。

いずれの計算方法をとるにしても, 実際の励起子吸収のエネルギーは, 伝導帯電子と価電子帯正孔の間のクーロン引力を考慮して, 計算される。クーロン引力 E_c は

$$E_c = -1.8 \quad e^2 / \epsilon R \quad (1)$$

で与えられる。定数1.8は、球の中での正孔-電子対の距離に関し平均を取ったことに対応させるところからでてくる¹⁸⁾。

ここで、比誘電率 ϵ はバルクの値が用いられる。粒子の外と内の比誘電率の違いが大きい場合には、粒子表面における光の電場の局所的な増加が、たとえばCdSで数十倍程度、予測される¹⁹⁾。これを、先に述べた励起子の閉じ込めに対応するものとして、誘電閉じ込めと呼ぶこともある¹⁹⁾。しかし、これは、光の波長の10分の1か

ら1倍程度の大きさの、超微粒子より大きな粒子に見られるもので、SERS(表面増強ラマン散乱)の原理と類似的、非量子論的な効果である。

3.2 CdS 超微粒子のエネルギー状態

半導体超微粒子で最もよく研究されているCdSについて、量子サイズ効果を具体的に説明する。仮想的な2原子分子Cd-Sのもつ電子エネルギーは、CdとSの軌道の重なりから図2のようにになる。Cd原子の5s軌道とS原子の3p軌道で結合ができる。同時に、Cd原子の5pを含めて、反結合性軌道も生じる。結合が3次元的に広がると、結合性、反結合性の軌道は、それぞれ、影響し

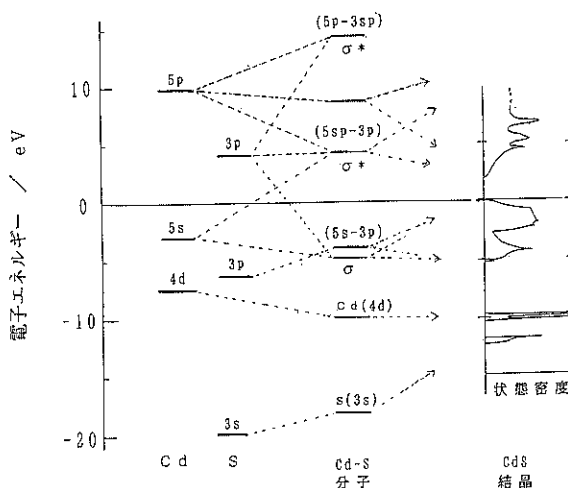


図2 Cd原子とS原子からCd-S分子の形成とそのエネルギー準位、および閃亜鉛鉱型CdS結晶の状態密度。分子はGaussian92(STO-3G)で計算し、結晶はZungerとFreemanの計算²⁰⁾による。ゼロ以下のエネルギー状態はすべて電子で満たされている

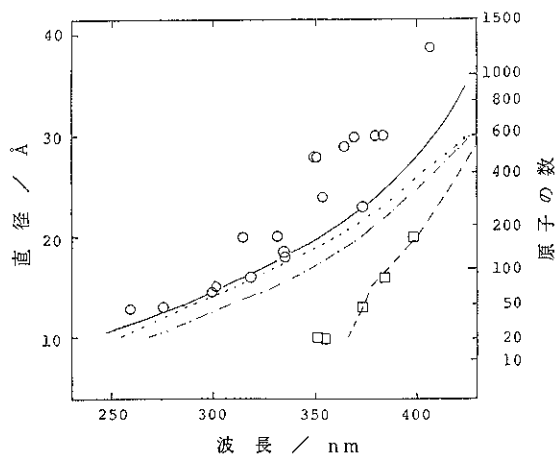


図3 粒径と吸収ピークの関係を示す。右の縦軸は、粒径から計算したCdとS原子の合計の数。○, □: 実験値²³⁾。実線: 有限深さ井戸モデルによる励起エネルギー計算¹⁸⁾。破線: ウルツ鉱型結晶で擬ポテンシャル法計算²²⁾。一点鎖線: 閃亜鉛鉱型結晶構造で微粒子化収縮がある場合の擬ポテンシャル法計算²²⁾。点線: 強結合近似による計算²¹⁾

あって幅をもちはじめ、最終的にはバンドを作る。固体では、図の右端に示すような状態密度をとる²⁰⁾。半導体超微粒子の電子状態はそのようなバンドができ始めたところに位置する。

CdS 超微粒子について、この分子軌道論的な詳しいエネルギー計算は、強結合近似によるもの²¹⁾と、擬ポテンシャル法²²⁾を用いる方法が報告されている。後者では、結晶構造の違いと、超微粒子化による格子定数の減少を考慮にいたれた計算を行っている。図3に、いくつかの計算結果をプロットした。○で示したのは、最低励起エネルギーの実験値を図1や他の文献から集め²³⁾、その粒子直径に対しプロットしたものである。ウルツ鉱型結晶構造の擬ポテンシャル法、および、強結合近似の結果はよく実験値を再現している。□で示したのは、フェニル基でキャップしたCdSの実験値²⁴⁾であるが、計算では閃亜鉛型で格子の収縮を考慮した結果と一致している。

箱の中の粒子のモデルでは、粒子の中と外のポテンシャルエネルギーの差を考慮にいれれば、図4のようになる¹⁸⁾。ここでは、ポテンシャルの深さとしてバルクCdSの伝導帯下端の真空に対するエネルギー差(3.6 eV)を用いている。粒径が小さくなると、電子の最低エネルギー準位(1s)が上昇し、伝導帯下端から離れ、さらに、準位の間隔も離れることがわかる。価電子帯の正孔については、この図で上下を反対にして同様のことがいえる。すなわち、粒径の減少とともに正孔のエネルギーは価電子帯上端から離れる。このような、電子と正孔の両方の運動エネルギーの上昇により、結果的にバンド間励起に必要なエネルギーが上昇する。このモデルで計算したエネルギーシフト量にクーロンエネルギー E_c と半導体バルクのバンドギャップエネルギーを加えたものが、図3の実線で示されている。最近の論文で、有限深さ井戸モデルと実験値の不一致が述べられている¹⁵⁾が、電子と正孔の有効質量を強結合近似で用いられたものと同じ値を用いれば、われわれの計算結果は図3のように一致する。

多くの報告では、量子サイズ効果の値として、ポテンシャル井戸の深さを無限大とした1s状態のシフト値

$$\Delta E = \hbar^2 / 8m^* R^2 \quad (2)$$

が用いられている。ところが、無限深さ井戸では、図4の矢印で示すように、2倍ほど大きく見積もりすぎであるので注意が必要である。有限深さポテンシャル井戸モデルでは、エネルギーシフトが簡単な式で表わせないもので、しかたなく(2)式が用いられるものと考えられるが、筆者らはどのような半導体でも粒径依存性が計算できる近似式を提唱している¹⁸⁾。しかし、最近の論文でも

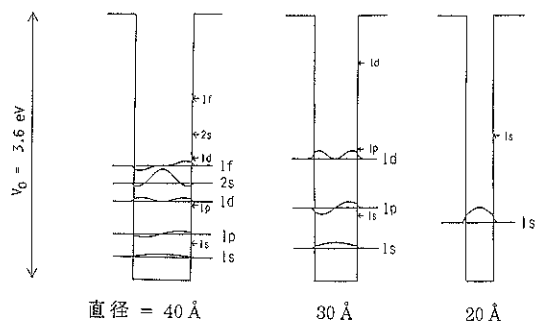


図4 有限深さポテンシャル井戸の計算¹⁸⁾による、有効質量 $0.19 m_e$ の電子のとりエネルギー準位状態をいくつかの直径について表わした。矢印で示したエネルギー準位は、無限深さポテンシャルでのエネルギー準位

(2)式を用いて吸収シフトから TiO_2 超微粒子の粒径を計算している²⁵⁾が、疑問が多い。 TiO_2 結晶の有効質量は大きく、有限深さ井戸を用いたわれわれの計算では、量子サイズシフトはクーロンエネルギーで相殺され、ほとんど生じない。

3.3 光学特性と X 線回折

半導体超微粒子の吸収スペクトルは、さきに述べたように、電子状態のサイズ効果のためシフトする。図1に示すCdSでは、モル吸光係数の尺度が入っているが、振動子強度は粒径の3乗に逆比例して増加することがわかった。このことは、粒子1個あたりの振動子強度が粒径によらず一定であることを意味し、萱沼²⁶⁾による理論計算の結果が正しいことが確認された。

蛍光スペクトルも吸収ピークと同様、超微粒子ではシフトする。バルク半導体の蛍光ピークは吸収波長よりかなり長波長に現れる場合が多い。これは、バンド間にいろいろな準位があるためである。超微粒子では、そのような準位ができ難く、吸収端の波長にのみシャープなピークとして発光が現れるものができる^{14,15)}。

半導体超微粒子は、高い3次非線形光学特性をもつことが理論的予想から期待されている^{27,28)}が、その予想値のばらつきが大きいことから、非線形性に疑問をもつ意見もある²⁹⁾。非線形性が粒径減少により増加するという報告もあるが、筆者らの $\chi^{(3)}$ の測定³⁰⁾や第3高調波発生の実験³¹⁾では、バンドフィリング以外の特別の非線形性は見出せなかった。励起状態の緩和の解析などの詳しい検討が今後の問題として残っていると思われる。

X線回折による、半導体超微粒子の観察で、粒径による回折角のシフトから、CdS粒子は粒径20Å以下で格子定数の収縮がある²⁴⁾とされてきた。しかし、X線回折のシミュレーションからは収縮を考える必要のないことが示された¹⁴⁾。すなわち、1000個の原子からなるCdSe超

微粒子のX線回折のシミュレーションの結果、表面の構造が理論計算どおりに緩和³²⁾すると、回折角は格子定数を変えなくてもシフトすることが示された。さらに、ウルツ鉱型微結晶の(002)方向にいくつかの積層欠陥があると閃亜鉛鉱型結晶が混合したように見え、また、微結晶は完全な球ではなく(002)方向に長いことも示された¹⁴⁾。

4. 光誘起電子移動

4.1 CdS 超微粒子の電子移動

光が吸収されて生じた伝導帯電子と価電子帯正孔がどのような運命を辿るかは、光触媒反応の機構を知るうえで重要である。一般には、図5に示すように、電子・正孔とも表面で一度捕捉され、その後分子を酸化・還元すると考えられる。超微粒子半導体は光散乱がないことから種々の分光学的手段を用いて、それらの動力学が研究されている。

溶質分子がない場合、CdS超微粒子に生じた電子はエネルギーの低い捕捉部位(e_{ad})には30psで電荷移動することが再結合発光の観察から示された³³⁾。その後の、過渡吸収の測定から、溶液界面に電子は100fs以内で捕捉されることがわかっている³⁴⁾。吸光量が多い場合、捕捉電子は10ps以内に再結合で消失し、弱い光の場合には、寿命50psで消失する。捕捉電子の寿命は、光の強度のみでなく、表面の電子状態や周りの環境に大きく依存する³⁴⁾。正孔も電子と同じ速い捕捉で表面にS-ラジカルを生じさせる^{35,36)}。

半導体超微粒子の溶液での反応においては、当初から、溶液中のビオロゲン分子への電子移動反応が盛んに研究されてきた^{8,37,38)}。筆者らは、この光誘起電子移動の量子収率 Φ について詳しく調べた^{39,40)}。 Φ の光量依

存性を、再結合と電子移動反応との競争反応で解析した。レーザーパルスの幅を変化させて測定した量子収率の光量依存性から、励起電子は3ps以内に捕捉されることを示した⁴⁰⁾。これは、さきに述べた、電子捕捉の速さ(100fs以内)に対応するものと考えられる。

過渡ラマン分光法による測定から、ビオロゲンが還元されるのは光吸収後20psから5nsの間とされてきた⁴¹⁾が、18ps以内に電子移動が生じているという報告³⁶⁾もある。電子移動の量子収率からすれば、再結合の時間(10~50ps)がおおよそ電子移動の時間と考えられる。

4.2 TiO₂ 超微粒子

光照射されたTiO₂超微粒子については、電子の捕捉が水溶液で20ps以内に起こり、捕捉正孔は250nsで生じると報告されている⁴²⁾。

溶質分子への光誘起電子移動の速度論的解析については、10年以上前の、Grätzelら⁴⁴⁾のTiO₂コロイドの研究があり、彼の総説⁷⁾にも後に引用されている。日本でも最近の総説でその結論が再録されている⁴³⁾ので、ここで問題点を説明したい。Grätzelらは、ポリビニルアルコールで安定化したTiO₂コロイドにレーザーパルスを照射し、10 μ sのオーダーで生成する還元型メチルビオロゲンの生成速度を測定した。そのpH依存性を、伝導帯準位のシフトによるものとして、Tafel型の電子移動エネルギー則が見られると報告した。Hengleinら⁴⁵⁾は、それに対し、低いpHではTiO₂表面は正に荷電しており、電子移動が見られない。また、ポリマーがない場合、メチルビオロゲンの増加に対応して伝導度の減少が見られ、OH⁻が酸化されていると考えられる。これらの理由から、ビオロゲンの遅い還元は保護ポリマーが酸化されてできたラジカルによる還元であり、OH⁻が多いとその反応も早くなるのがpH依存性の原因であるとしている。この反論がGrätzelのはじめの論文の直後に投稿されながら、2年後に掲載されたことは、Grätzelらがこれらに対する明確な答が得られなかった⁴⁶⁾ことを意味するものと解釈できる。彼らは、強いレーザーパルスを用いているが、われわれの実験^{40,47)}では、弱いパルスを用いれば、彼らの観測している遅い立ち上がりのほかに、パルス直後の早い立ち上がりが観測された。その変化量は、溶液中のビオロゲン濃度とLangmuir型の式で関連づけられる⁴⁷⁾。このことは、遅い反応のほかに吸着分子への電子移動が別にあることを示している。

4.3 電子移動の基質濃度依存性

先に述べたように、表面電子移動の量子収率 Φ の光量依存性を再結合反応と電子移動反応の競争反応として解析できたが、Grabnerら⁴⁸⁾は表面吸着分子の欠乏によっても光量依存性が解析できるとの反論をなした。彼

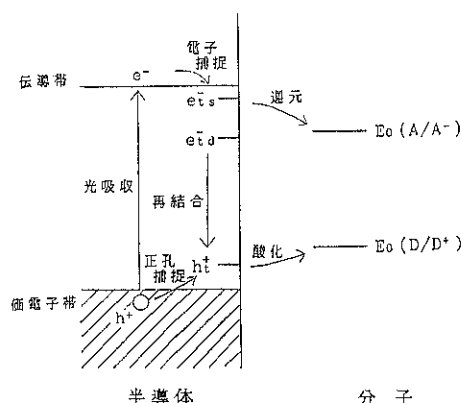


図5 半導体と分子のエネルギー位置関係と光の吸収により生じた電子と正孔の変遷を示す

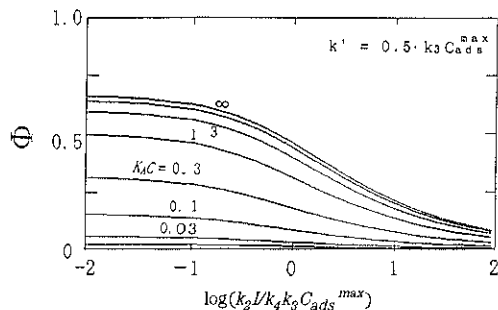


図6 表面吸着分子が欠乏したときの、電子移動量子収率 Φ の光量 (I) 依存性を溶液中の分子濃度 (C) の変化として表わす

らは、実験で TiO_2 を用いており、吸着様式が CdS と必ずしも同じでないと思われる。光強度一定の実験では、ピオロゲン濃度 (C) の依存性を測定すると、電子移動収率は Langmuir 型の依存性を表わすと報告されている⁸⁾。

$$\Phi = \Phi_{\max} KC / (1 + KC) \quad (3)$$

われわれのデータもそのような解釈ができた^{11,47)}。そこで、ピオロゲン濃度と光強度を同時に変化させた場合についての実験を行い、吸着分子の欠乏がある場合の、光強度依存性を解析した⁴⁹⁾。この、修正再結合モデルでは、電子の消失は、再結合 (k_2)、電子移動、とそれ以外の減衰 k' の三つで表わされ、そのうち、電子移動は、表面速度定数 k_3 と吸着量 C_{ads} の積で表わされるであろう。吸着量は、溶液濃度 C と平衡にあり、Langmuir の吸着関係

$$C_{\text{ads}} = C_{\text{ads}}^{\max} K_A C / (1 + K_A C) \quad (4)$$

があるとする、 Φ と光強度 I との関係は図6のようになる。(3)式に対応する、 $1/\Phi$ と $1/C$ のプロットは直線ではなく湾曲することがわかった⁴⁹⁾。

4.4 超微粒子化の効果

前に述べた半導体超微粒子の電子状態の特徴を基に光誘起反応を考える場合、その粒径が小さくなることによる影響としてまず考えられるのは、エネルギー準位のシフトの効果であろう。量子サイズ効果による伝導帯電子のエネルギー準位のシフトに基づき、還元力が増大する。したがって、普通の粒子では還元できない分子が、超微粒子化によって還元できる。しかし、電子移動の反応速度については、超微粒子化で速くなるとは一概に言えない。理想的な半導体では、ドナー準位の下にバンドギャップがあるため、過剰のエネルギー差がさらに大きくなれば、いわゆる電子移動の逆転領域になり、理論的には速度が低下する。最近の報告⁵⁰⁾では、半導体と吸着

分子との相互作用が強く、電子移動理論よりも Tafel 解析が用いられている。また、つぎのような考察もなり立つと考えられる。

半導体の粒径が小さくなれば、光で生じた電子・正孔対は、すばやく表面に達する。量子サイズ効果が見られるということは、半導体中の伝導帯電子の波動関数が表面で有限の値をもつことを意味する。無限深さ井戸ポテンシャルを用いた場合、電子の波動関数は表面で消えるが、有限深さ井戸モデルでは粒径に依存する値をもち、表面電子密度を計算することができる。当然、表面密度が高ければ吸着分子への電子移動反応も速くなると考えられるが、実験値との比較でも、そのような関連が得られている¹⁸⁾。

光で誘起された電子・正孔対が同じ粒子内に生じるので、粒子が小さくなれば再結合反応の速さも増加する。表面の電子移動反応は再結合反応と競合するから、表面電子移動速度と再結合速度の粒径依存性によっては、粒径を小さくすれば電子移動効率が低下することもありうる。その効果を確かめるため、粒子内の電子数と正孔数を引数とする2次元の梯子段反応モデルを考え数値計算した⁵¹⁾。その結果、電荷移動反応速度に大きな粒径依存性がない場合、粒径の減少に伴う反応率の低下はありうるということがわかった。いくつかの、実験例が見出されている⁴⁾。

5. おわりに

半導体超微粒子は、そのものを光触媒あるいは光学材料として用いるだけでなく、液体に接した固体の表面の性質を研究する材料としても多くの特徴をもっており、この分野の今後の発展が期待できる。

文 献

- 1) 加藤昭夫, 荒井弘通: “超微粒子—その化学と機能” (朝倉書店, 1993), あるいは日本材料科学会編: “超微粒子と材料” (裳華房, 1993)。
- 2) 野坂芳雄: “一億人の化学” 19 (日本化学会編, 大日本図書, 1994) 5 章。
- 3) 野坂芳雄: 季刊化学総説 23 (日本化学会編, 学会出版センター, 1994) p. 62。
- 4) 野坂芳雄: 触媒 36, 507 (1994)。
- 5) L. E. Brus: Appl. Phys. A, 52, 465 (1991)。
- 6) A. Henglein: Chem. Rev. 89, 1861 (1989)。
- 7) M. Grätzel: “Photocatalysis” (ed. by N. Serpone and E. Pelizzetti, John Wiley, 1989), Chap. 5。
- 8) P. V. Kamat: Chem. Rev. 93, 267 (1993)。
- 9) H. Weller: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32, 41 (1993), and Adv. Mater. 5, 88 (1993)。
- 10) M. W. Peterson and A. J. Nozik: “Photochemistry

- and Photovoltaics of Layered Semiconductors" (ed. by A. Aruchamy, Kluwer Academic Publ. Amsterdam, 1992) p. 297.
- 11) Y. Nosaka, T. Fukuyama, M. Horiuchi and N. Fujii : Israel J. Chem. **33**, 71 (1993).
 - 12) A. Mews, A. Eychemueller, M. Giersig, D. Schooss and H. Weller : J. Phys. Chem. **98**, 934 (1994).
 - 13) Y. Nosaka, K. Yamaguchi, H. Miyama and H. Hayashi : Chem. Lett. 605 (1988).
 - 14) C. B. Murray, D. J. Norris and M.G. Bawendi : J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
 - 15) T. Vossmeier, L. Kastsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychemueller and H. Weller : J. Phys. Chem. **98**, 7665 (1994).
 - 16) A.I. L. Efros and A. L. Efros : Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
 - 17) D. Hoffmann : "Solids and Surfaces" (VCH Publ., New York, 1988). "固体と表面の理論化学" 小林, 海津, 櫻 訳 (丸善, 1993) および, P. A. Cox : "The Electronic Structure and Chemistry of Solid" (Oxford Univ. Press, Oxford, 1987), "固体の電子構造と化学" 魚崎ほか訳 (技報堂, 1989).
 - 18) Y. Nosaka : J. Phys. Chem. **95**, 5054 (1991).
 - 19) Y. Wang : J. Phys. Chem. **95**, 1119 (1991).
 - 20) A. Zunger and A. J. Freeman : Phys. Rev. B **17**, 4850 (1978).
 - 21) P. E. Lippens and M. Lannoo : Phys. Rev. B **39**, 10935 (1989), Mater. Sci. Eng. B **9**, 485 (1991).
 - 22) M. V. Rama Krishna and R. A. Friesner : J. Chem. Phys. **95**, 8309 (1991).
 - 23) Y. Nosaka, H. Shigeno and T. Ikeuchi : J. Phys. Chem. in press.
 - 24) Y. Wang and N. Herron : Phys. Rev. B **42**, 7253 (1990).
 - 25) E. Jodelevich and I. Willner : J. Phys. Chem. **98**, 7628 (1994).
 - 26) Y. Kayanuma : Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
 - 27) 小林孝嘉 : 分光研究 **40**, 63 (1991).
 - 28) T. Takagawara : Phys. Rev. B **39**, 10206 (1989).
 - 29) D. Ricard, F. Hache and M.C. Klein : Opt. Commun. **86**, 531 (1991).
 - 30) Y. Nosaka, K. Tanaka and N. Fujii : Appl. Phys. Lett. **62**, 1863 (1993).
 - 31) Y. Nosaka, K. Tanaka and N. Fujii : J. Appl. Polym. Sci. **47**, 1773 (1993).
 - 32) Y. R. Wang and C. B. Duke : Phys. Rev. B **37**, 5417 (1988).
 - 33) M. O'Neil, J. Marohn and G. McLendon : Chem. Phys. Lett. 168, 208 (1990), and J. Phys. Chem. **94**, 4356 (1990).
 - 34) J. Z. Zhang, R. H. O'Neil and T. W. Roberti : J. Phys. Chem. **98**, 3859 (1994) and J. Z. Zhang, R. H. O'Neil, T. W. Roberti, J.L. McGowen and J. E. Evans : Chem. Phys. Lett. **218**, 479 (1994).
 - 35) T. Rajh, O. I. Micic, D. Lawless and N. Serpone : J. Phys. Chem. **96**, 4633 (1992).
 - 36) P. V. Kamat, T. W. Ebbesen and N. M. Dimitrijevic : Chem. Phys. Lett. **157**, 384 (1989).
 - 37) 野坂芳雄 : 光化学 **14**, 74 (1990).
 - 38) 野坂芳雄 : 日本写真学会誌 **54**, 588 (1991).
 - 39) Y. Nosaka and M. A. Fox : J. Phys. Chem. **90**, 6521 (1986).
 - 40) Y. Nosaka and M. A. Fox : J. Phys. Chem. **92**, 1893 (1988).
 - 41) R. Rossetti and L.E. Brus : J. Phys. Chem. **90**, 558 (1986).
 - 42) G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone and D. K. Sharma : J. Am. Chem. Soc. **107**, 8054 (1985).
 - 43) 中林誠一郎, 吉良 爽 : 季刊化学総説 **23**, 52 (1994).
 - 44) M. Grätzel and A. J. Frank : J. Phys. Chem. **86**, 2964 (1982) and D. Duonghong, J. Ramsden and M. Grätzel : J. Am. Chem. Soc. **104**, 2977 (1982).
 - 45) D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie and L. Spanhel : J. Phys. Chem. **88**, 709 (1984).
 - 46) J. Moser and M. Graetzel : J. Am. Chem. Soc. **105**, 6547 (1983).
 - 47) Y. Nosaka and M. A. Fox : Langmuir **3**, 1147 (1987).
 - 48) G. Grabner and R. M. Quint : Langmuir **7**, 1091 (1991).
 - 49) Y. Nosaka and Y. Nakaoka : Langmuir, in press.
 - 50) H. Matsumoto, H. Uchida, T. Matsunaga, K. Tanaka, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama : J. Phys. Chem. **98**, 11549 (1994).
 - 51) Y. Nosaka, N. Ohta and H. Miyama : J. Phys. Chem. **94**, 3752 (1990).