

目 次

まえがき i

I. 気相系の光化学

1. 気相光化学反応の基礎 小尾欣 3
 1. 気相光化学過程の特徴 3
 2. 低圧低温気相の極限—超音速ジェット 3
 3. 光吸収と励起状態の緩和 5
 - 3.1 光吸収 5
 - 3.2 光励起状態の緩和 6
 4. 状態選択した励起状態の光化学 7
 5. 光分解生成物の並進速度 10
 - 文献 12
2. 状態選択的電子励起緩和とマイクロ分子環境の効果 田中富士雄, 平山 鋭 13
 1. 超音速ジェットを用いた実験法 13
 - 1.1 超音速ジェット(自由噴流)の発生法 13
 - 1.2 レーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトルと蛍光分散スペクトル 14
 - 1.3 吸収スペクトル 15
 - 1.4 多光子イオン化スペクトル 16
 - 1.5 蛍光寿命測定 16
 2. 孤立分子および van der Waals 錯合体の項間交差 17
 3. van der Waals 結合の光解離 18
 4. van der Waals 錯合体の構造異性体 18
 5. 輻射寿命とクラスターサイズ 19
 6. Partially Cooled State からの緩和 19
 - 文献 20
3. 希ガス固体中の孤立分子系の光化学 中田宗隆 22
 1. 孤立分子系の研究方法 22
 2. 低温希ガスマトリックス単離法の実験原理 23
 3. 応用例 23
 - 3.1 二酸化窒素を含む孤立分子系の光反応 23
 - 3.2 オゾンを含む孤立分子系の光反応 27
 - 3.3 一酸化窒素の関与した孤立分子系の光反応 27
 4. 今後の展望 28
 - 文献 28
4. 孤立分子系の光解離ダイナミクス 本間健二 30
 1. 光解離初期生成物 30
 - 1.1 オゾンの長波長の吸収による光解離 30
 - 1.2 メタンの真空紫外光分解 31
 2. 生成物のエネルギー分配・ベクトル相関 32
 - 2.1 N₂O の光解離 32
 3. モード選択的光解離 34
 - 3.1 HOD の光解離 35
 - 3.2 HNCO の光解離 35
 - 文献 37

5. クラスター分子系の光化学	田中申明, 花崎一郎	38	
1. クラスターにおけるかご効果	38	2.2 電子励起原子と分子との反応	42
2. クラスター内反応	39	文献	42
2.1 ホット原子と分子との反応	39		
6. 大気圏の光化学——その現状と課題	鷺田申明	45	
1. 成層圏の光化学	46	2.1 対流圏オゾン	52
1.1 振動励起分子の反応	46	2.2 対流圏化学に関わるいくつかの光化学的	研究
1.2 オゾン破壊に関する新しい連鎖反応	47		54
1.3 不均一反応	50	2.3 対流圏化学における安定同位体比——メタ	ン中の ^{13}C および D
1.4 成層圏オゾンの酸素同位体(重オゾン問	題)	51	文献
2. 対流圏の光化学	52		58
II. 溶液系の光化学			
7. 溶液光化学反応の基礎	岡田 正	65	
1. 溶液中の吸収スペクトル, 蛍光スペクトル	66	3. 反応速度	68
2. 溶媒和	67	文献	70
8. 励起錯体のダイナミックス——イオン種の生成と減衰過程	濱之上熊男	72	
1. 2,5-ジメチルヘキサ-2,4-ジエンあるいは	アミンから最低励起一重項9,10-ジハロ	アントラセンへの電子移動	72
2. トルエンあるいはエタノール中における	トリエチルアミンから最低励起三重項ア	ントラキノン類への電子移動	73
3. アセトニトリル中におけるトリエチルア	ミンから第2および最低励起三重項アン	トラキノン類への電子移動	74
	4. 基底状態錯体(アントラキノン類-2,5-ジ	メチルヘキサ-2,4-ジエン)の直接励起に	よって生成する励起一重項電荷移動錯体
	あるいは一重項イオン対の減衰過程		75
	文献		76
9. 金属錯体系の光化学過程	大野 健	77	
1. 光遷移	77	2.3 電荷移動励起状態からの発光	80
2. 発光スペクトル, 収量と寿命	78	3. 光反応と反応収量	80
2.1 d-d 励起状態からの発光	78	文献	81
2.2 配位子の励起状態からの発光	79		
10. 三重項励起錯体経由の水素原子移動と電子移動反応	関 春夫	83	
1. はじめに	83	らベンゾフェノンへの水素原子移動反応	84
2. 三重項励起錯体経由の反応	84	2.2 三重項ナフトールからベンゾフェノンへ	
2.1 三重項2-ナフチルアンモニウムイオンか			

- の水素原子移動とプロトン誘起水素原子移動反応 86
- 2.3 三重項メトキシナフタレンからベンゾフェノンへのプロトン誘起電子移動反応 87
- 2.4 三重項状態における分子内水素原子移動反応とプロトン誘起電子移動反応 89
- 2.5 三重項ヒドロキシナフチルアンモニウムイオンからベンゾフェノンへの水素原子移動 90
- 2.6 三重項励起錯体経由の水素原子移動とプロトン誘起電子移動反応の熱力学的挙動 91
- 2.7 *N,N*-ジアルキルアミン-BP系の三重項状態における水素結合誘起電子移動反応 91
- 2.8 化学反応を伴わない三重項励起錯体の失活過程 92
3. まとめ 92
- 文献 93

11. 励起錯体およびラジカルイオン種を経由する有機光化学反応の制御

-水野一彦...95
1. 励起錯体を経由する光化学反応—不斉光反応の可能性 95
2. ラジカルイオンを経由する光反応の高効率化 97
3. 中性ラジカルの発生とその合成化学的利用 98
- 文献 100

12. 光化学スピンドYNAMIX—電子スピンの観測と操作による

光化学反応の研究村井久雄...102

1. 磁場効果 103
2. 磁気共鳴条件下におけるマイクロ波効果 104
- 2.1 蛍光検出 ESR 法 (FDMR/fluorescence detected magnetic resonance) 105
- 2.2 過渡吸収検出磁気共鳴法 (ADM/absorption detected magnetic resonance) 105
- 2.3 光電導検出磁気共鳴法 (PCDMR/photo-conductivity detected magnetic resonance) 107
- 2.4 SNP 検出 (CIDNP 検出 ESR) 108
- 2.5 スピントラップ法 (PYESR/product yield detected ESR) 108
- 文献 108

13. ポルフィリン錯体系の光化学星野幹雄...109

1. 金属ポルフィリン錯体の励起状態 109
2. 金属ポルフィリンの軸配位子光解離 110
- 2.1 *N*-塩基配位金属ポルフィリン錯体の光反応 112
- 2.2 アルキルポルフィリン錯体の光反応 112
- 2.3 ポルフィリン酸素錯体の光反応 112
- 2.4 金属ポルフィリンの一酸化窒素および一酸化炭素錯体の光反応 113
- 2.5 陰イオンを配位した金属ポルフィリンの光反応 113
3. ピコ秒、フェムト秒光分解法を用いた研究 114
- 文献 114

14. 光合成反応中心の初期過程とそのモデル化大須賀篤弘...117

1. アンテナとそのモデル化 117
2. 光合成反応中心とそのモデル化 119
- 文献 122

15. DNA を切断する光機能分子 齋藤 烈...123
1. 光 DNA 切断の特徴 124
 2. 無差別に DNA を切断する光 DNA 切断分子 124
 3. チミン(T)特異的 DNA 切断 125
 4. 光フェントン試薬 126
 5. 光 DNA アルキル化反応 127
 6. 光電子移動による DNA 切断 129
- 文献 132
16. 化学発光・生物発光の分子過程 平野 誉, 大橋 守...134
1. 励起分子の生成メカニズム 134
 - 1.1 歪み分子の熱分解反応 135
 - 1.2 電子移動による励起分子の生成 136
 - 1.3 CIEEL 機構による発光 136
 2. 生物発光と超分子化学 138
 - 2.1 ホタルの生物発光 138
 - 2.2 オワンクラゲのエネルギー移動型生物発光 140
 - 2.3 その他の発光生物 141
- 文献 141
17. 光反応ダイナミクスとフリーラジカル化学 手老省三...143
1. 接触ラジカル対と溶媒和ラジカル対における S-T 混合 143
 - の符号 148
 2. フリーラジカルによる励起分子の消光反応とスピン分極 147
 3. 光反応中間体ラジカル対の交換相互作用
 4. 光合成初期過程で生成するラジカル対 149
- 文献 150

III. 表面・界面の光化学

18. 表面・界面光化学反応の基礎 安保正一, 松岡雅也...155
1. シリカなどの不活性表面における吸着分子の光化学 156
 - 1.1 シリカ表面に吸着した分子の光物理・光化学過程 156
 - 1.2 シリカやアルミナ表面に吸着したピレン分子の光物理化学過程 157
 - 1.3 シリカやアルミナなどの絶縁物表面に吸着したカルボニル化合物の光化学過程 158
 2. 金属表面上における吸着分子の光化学 159
 3. 酸化物半導体表面および配位不飽和サイトを有する金属酸化物上での光化学 161
 - 3.1 酸化物半導体表面上における光化学過程 161
 - 3.2 配位不飽和なサイトを有する金属酸化物上における光化学過程 162
- 文献 165
19. 金属表面の光化学過程のダイナミクス—吸着分子の解離と脱離 福谷克之, 村田好正...166
1. 光励起脱離のモデル 166
 - 3.1 吸着量の低い場合—分子の解離 169
 - 3.2 吸着量が高い場合—分子の脱離 169
 2. 一酸化窒素分子の電子状態と金属表面への吸着 167
 3. 光励起過程 169
- 文献 171

- 20. ゼオライト細孔内の光化学過程と光触媒反応** ……………山下弘巳, 安保正一…172
1. ゼオライト細孔内での吸着分子の光化学過程の制御 173
 - 1.1 ゼオライトの種類による反応の制御 173
 - 1.2 イオン交換金属カチオン種による反応の制御 174
 - 1.3 その他の応用と特徴 177
 2. ゼオライト細孔内での光触媒の設計と光触媒反応 178
 - 2.1 超微粒子半導体触媒 178
 - 2.2 固定化酸化物触媒 178
 - 2.3 金属イオン触媒 179
 - 2.4 その他の触媒系 181
- 文献 181
- 21. 層状無機有機ナノ材料の光機能と光化学過程** ……………小川 誠, 黒田一幸…183
1. 層状無機有機ナノ材料の合成 184
 2. 層状物質層間の分光学的検討 184
 - 2.1 ルテニウムトリスビピリジン錯体の発光 184
 - 2.2 芳香族炭化水素をゲストとした研究 185
 - 2.3 その他の色素 186
 3. 層状物質層間の光化学過程 187
 - 3.1 オレフィンの光化学反応 187
 - 3.2 スピロピラン, アゾベンゼンのフォトクロミズム 188
 - 3.3 光化学ホールバーニング 188
 - 3.4 光誘起電子移動反応 189
 - 3.5 非線形光学効果 191
- 文献 194
- 22. ゾル-ゲル過程における芳香族分子の光物理化学過程** ……………藤井恒男…196
1. 代表的な研究例 196
 2. ゾル-ゲル過程における芳香族分子の相互作用と光物理化学過程 197
 - 2.1 ゾル-ゲル過程における化学種と蛍光スペクトル変化 197
 - 2.2 ゲル中における光誘起配座変化 198
 - 2.3 ゲル-ゾル反応溶液自身の変化と色素の分子構造変化 198
 - 2.4 プロトン移動反応による蛍光のフォトクロミズム的挙動と金属種の影響 199
- 文献 199
- 23. 絶対不斉合成——結晶格子によって制御された特異な固相反応**
……………宮仕 勉, 福島孝典, 鈴木孝紀…201
1. 絶対不斉合成の原理 201
 2. 分子間での光環化付加反応 203
 3. 光照射による単分子反応 204
 4. 2成分結晶の光反応 206
- 文献 207
- 24. ピコ秒拡散反射レーザーフォトリシスによる有機多結晶粉末の光化学過程** ……………深澤憲正, 木田佳己, 福村裕史, 増原 宏…208
1. 拡散反射レーザーフォトリシスシステム 209
 2. 基本的な分子性結晶における項間交差過程 209
 3. 電荷移動錯体結晶の光物理過程 211
 4. 色素分子結晶の光熱過程 212
 - 4.1 色素の拡散反射レーザーフォトリシスの問題点 212
 - 4.2 熱励起スペクトルのシミュレーション 213
- 文献 213

25. 高分子の光化学過程と光応答材料開発山本雅英...215

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1. 高分子固体中における光化学反応の特徴
215 | 2.1 フォトリフラクティブ材料 223 |
| 1.1 固相光反応を支配する諸因子 215 | 2.2 フォトクロミック分子を用いた光メモリー材料 225 |
| 1.2 光物理的過程を支配するトラップ 216 | 2.3 フォトクロミック高分子液晶 226 |
| 1.3 固相光反応を支配する分子運動と自由体積 219 | 2.4 PHB 材料 228 |
| 2. 光応答材料開発の現状 223 | 文献 229 |

26. LB 多層膜の光化学過程とダイナミクス山崎 巖, 太田信廣...231

- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1. 分子配列システムにおける連鎖型光化学プロセス 231 | 3. 分子配列システムにおける電子移動とその電場効果 235 |
| 2. 連鎖型励起エネルギー移動 231 | 3.1 電子移動速度の距離依存性 236 |
| 2.1 蛍光生成減衰曲線 232 | 3.2 電子移動の外部電場効果 236 |
| 2.2 蛍光偏光解消 233 | 文献 238 |
| 2.3 非平衡励起エネルギー移動機構 234 | |

27. 光触媒を利用した環境浄化の実用化藤嶋 昭...239

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1. 光触媒反応の基礎過程 239 | 3.2 表面改質型では 243 |
| 1.1 光触媒反応の基本 239 | 4. 補法を必要とする場合—ハイブリッド系 244 |
| 1.2 反応を分類すると 240 | 4.1 殺菌における抗菌金属の併用 244 |
| 2. TiO ₂ の担持が不可欠 241 | 4.2 消臭における吸着剤の併用 245 |
| 2.1 表面担持法のいろいろ 241 | 5. 実用化が始まった分野 245 |
| 2.2 紙や布の場合の固定法 241 | 5.1 材料別に分類すると 245 |
| 2.3 ペンキなどの場合 242 | 5.2 目的別に分類すると 246 |
| 2.4 担持体の評価 242 | 6. 実際の適用例 246 |
| 3. 負荷と光量で決まる適用領域 243 | 文献 247 |
| 3.1 分解型では 243 | |

28. 光プロセスの反応機構と半導体素子製造への応用川崎昌博, 千賀岳人...248

- | | |
|--------------------------------|--------------|
| 1. 光励起 248 | 3. エッチング 254 |
| 2. 金属デポジション, エピタキシー, ドーピング 251 | 4. まとめ 254 |
| | 文献 255 |

ABSTRACT : Fundamentals and Advances in Photochemistry261

索引271

著者紹介257