



## 目 次

はしがき ..... 富永 健... i

### I 無機光化学反応

1 無機光化学反応の基礎.....	渡辺 正, 本多 健.....	1
1 無機光化学の領域 .....		1
2 光の吸収 .....		3
2.1 光と電磁波.....		3
2.2 吸光係数と吸収断面積.....		4
2.3 振動子強度.....		4
2.4 選択律.....		4
2.5 無機化合物の光吸収スペクトル例.....		5
3 光化学一次過程 .....		7
3.1 素過程.....		7
3.2 速度と寿命.....		8
3.3 量子収率と効率.....		9
3.4 無機化合物の発光.....		10
3.5 エネルギー移動.....		11
4 光励起と酸化還元特性 .....		11
文 献 .....		13
2 気相における光化学反応 .....	鷺田 伸明, 秋元 肇.....	14
1 簡単な分子の気相光化学反応素過程 .....		14
1.1 酸素分子.....		14
1.2 二酸化炭素.....		17
1.3 オゾン.....		18
1.4 二酸化窒素.....		19
1.5 一酸化二窒素.....		20
1.6 二酸化硫黄.....		21
1.7 水.....		21
1.8 亜硝酸.....		22
1.9 ホルムアルデヒド.....		23
2 成層圏大気における光化学反応.....		24
2.1 成層圏におけるオゾン生成.....		25
2.2 成層圏における自然オゾン消滅.....		26
2.3 クロロフルオロカーボンの成層圏オゾンへの影響.....		27
3 対流圏大気における光化学反応.....		28
3.1 自然大気中の光化学反応.....		29
3.2 光化学大気汚染.....		31
3.3 SO <sub>2</sub> の光酸化反応.....		33
文 献 .....		35
3 溶液における光化学反応		
A 遷移金属錯体の光化学反応 .....	米田 速水, 水町 邦彦.....	39
1 Cr(III) 錯体の光置換反応 .....		39
1.1 特 徴.....		39
1.2 Adamson の規則.....		40
1.3 反応活性な励起状態.....		40

2	Co(III) の光置換反応	41
2.1	特徴	41
2.2	「稜線上の移動」機構	42
2.3	Co(III) 錯体の励起状態	43
3	光置換反応の理論の発展	44
3.1	Zink の $\alpha/\pi$ 結合理論	44
3.2	VC 理論の誕生とその意義	44
4	VC 理論と実験による検証	45
4.1	結合指標の見積り	45
4.2	光置換反応の立体化学 軸配位子の置換活性化 46/面内配位	46

	子の置換活性化(その1) 48/ $^4B_2$ からの面内配位子の置換活性化 49/ $d^6$ 系錯体の光置換反応の立体化学 49/ $A-[Cr(en)_3]^{3+}$ の光アコ化 51	
5	光反応に及ぼす溶媒効果	51
6	$[Ru^I(bpy)_3]^{2+}$ の光化学反応	52
7	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ の化学反応を伴う光化学	56
7.1	置換反応	56
7.2	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$ の光ラセミ化反応	57
文 献		58

## B 有機金属錯体の光化学反応 ..... 尾中 証 60

1	有機金属錯体の光化学反応の理論—— 有機金属錯体の励起状態と反応性	60
2	金属カルボニル錯体の光化学反応	62
2.1	$[M(CO)_n]$ 型錯体の置換反応 62/ $[M(CO)_6]$ 型錯体の置換反応 62/ $[M(CO)_5]$ 型錯体の置換反応 63/ $[M(CO)_4]$ 型錯体の置換反応 64	62
2.2	$[7^6-(arene)M(CO)_3]$ 型錯体の光化学反応	64
2.3	$[CpM(CO)_n]$ 型錯体の光化学反応	64
2.4	置換金属カルボニル錯体の光化学反応	65
3	金属-金属結合を持つ金属カルボニル錯体の光化学反応	67
3.1	$M_2(CO)_n$ 型錯体の光化学反応	67
3.2	$[CpM(CO)_n]_2$ 型錯体の光化学反応	68
3.3	$M_2(CO)_nL$ 型錯体の光化学反応	70
3.4	多重金属-金属結合を持つ錯体の光化	

	学反応	71
3.5	クラスター化合物の光化学反応	71
3.6	IV族金属-遷移金属結合を持つ錯体の光化学反応	72
4	光化学反応を利用した新しい有機金属錯体の合成	73
5	トピックス	74
5.1	水素およびエネルギー貯蔵システムとしての $[IrCl(H)_2(PPh_3)_3]$ の光化学反応	74
5.2	光照射下での金属カルボニル錯体の触媒作用 金属カルボニルを利用した水の光分解 75/ 金属カルボニル錯体を利用したオレフィンの異性化, 水素添加, ヒドロシリル化 75	75
文 献		75

## 4 固相における光化学反応

### A 光励起による現象 ..... 井口 洋夫 78

1	光励起された固体中の電子	78
1.1	金属と光	80
1.2	半導体, 絶縁体と光 ルミネッセンス 82/光伝導 82/光	81

	電子放射 82/光起電力 83	
2	光による吸着気体の脱着	84
3	電荷移動	84
4	光化学反応	85

<b>B 固相光化学反応</b> .....	富永 健	87
1 固相での光反応 .....		88
1.1 光による置換反応 .....		88
1.2 光による異性化反応 .....		88
1.3 電荷移動反応 (光還元反応) .....		89
2 低温マトリックス中での光反応 .....		92
2.1 低温光重合 .....		92
2.2 低温マトリックス中での光化学反応 .....		94
文 献 .....		95

## II 光エネルギーの変換

<b>1 半導体電極</b> .....	藤島 昭	97
1 太陽エネルギーとさまざまな変換法 .....		97
1.1 太陽エネルギーの大きさ .....		97
1.2 いろいろな変換法 .....		98
1.3 半導体電極を用いる変換 .....		98
2 半導体電極の基本特性 .....		99
2.1 半導体/溶液界面への光照射 .....		99
2.2 電気分解と電池 .....		100
2.3 光増感電解 .....		101
3 半導体電極を用いる電気化学光電池 の分類 .....		101
3.1 光合成型光電池(水の光分解) .....		102
3.2 再生型光電池 .....		102
3.3 ハイブリッド光電池 .....		103
4 化学エネルギーへの変換 .....		104
4.1 水から水素を .....		104
4.2 光n型半導体アノードを用いて 104/光p型カソードを用いて		106
4.2 新しい合成反応 .....		107
ハロゲンの生成 107/有機物の反応		107
5 電気エネルギーへの変換 .....		107
5.1 半導体の溶解と抑制 .....		108
5.2 n型半導体を光アノードとして .....		109
5.3 p型半導体を光アノードとして .....		109
6 効率よく太陽エネルギーを変換する ために .....		110
6.1 表面の化学修飾やコーティング .....		111
6.2 層状半導体 .....		113
6.3 混晶半導体 .....		114
文 献 .....		114
<b>2 光触媒</b> .....	坂田 忠良	118
1 光触媒と光電気化学 .....		118
2 太陽エネルギー変換と光触媒反応 .....		118
3 人工光合成と光触媒反応 .....		119
4 水の分解 .....		120
4.1 色素の光触媒効果と水の分解 .....		121
4.2 半導体光触媒による水の分解 .....		123
4.3 光触媒による水と有機資源からの水 素発生 .....		124
5 炭酸ガスの還元 .....		126
6 窒素固定 .....		127
7 光コルベ反応 .....		129
8 その他の反応 .....		130
9 光触媒反応の有機合成への応用 .....		130
10 今後の課題と展望 .....		132
文 献 .....		133
<b>3 金属錯体光電子伝達系・光合成モデル</b> .....	小林 宏	136
1 金属錯体の励起状態 .....		138
2 金属錯体における励起エネルギー移 動 .....		144
3 励起金属錯体における電子移動 .....		146
4 光電子伝達系とそのモデル .....		149
文 献 .....		156

## Ⅲ 光プロセスの利用

1	光と無機材料 .....	161
A	無機感光材料 .....	羽田 宏, 田中 俊夫... 161
1	感光材料概説 .....	161
1.1	感光材料とは .....	161
1.2	感光材料を構成する物質 .....	161
1.3	感光物質の要件 .....	162
1.4	新しい感光材料への要求 .....	162
2	ハロゲン化銀感光材料 .....	164
2.1	ハロゲン化銀感光材料の概要と研究 の意義 .....	164
2.2	ハロゲン化銀による光の吸収 .....	164
2.3	電子と正孔の発生, 移動, トラップ, および再結合 .....	165
2.4	格子間銀イオンの存在と挙動 .....	166
2.5	写真感光の固体光化学反応 .....	167
	Mitchell の感光理論 167/Moisar, Malinowski, および Hamilton ら の考え 168	
3	無機感光材料各論 .....	169
3.1	無機感光材料の概要と分類 .....	169
3.2	元素感光材料 .....	169
	金属感光材料——光加熱凝集 169/	
	半金属・非金属感光材料——光誘起 相転移 169	
3.3	ハロゲン化物感光材料 .....	171
	ハロゲン化鉛——光分解 171/付加 着色したハロゲン化アルカリ——色 中心光変換 172	
3.4	酸化物・カルコゲン化物感光材料 .....	173
	光電気化学感光材料——光電極酸化 還元 173/三硫化二ヒ素 $As_2S_3$ —— 光酸化還元, 光可溶化 174	
3.5	カルボン酸金属塩感光材料——光分 解, 光不均化 .....	174
3.6	金属錯体感光材料 .....	175
	コバルト(Ⅲ)錯体——光酸化還元 175/クロム(Ⅵ)錯体——光酸化還 元 176/鉄(Ⅲ)錯体——光酸化還 元 176/モリブデン(Ⅳ)錯体—— 光配位子交換 177	
	文 献 .....	177
B	光電変換材料——電子写真感光材料を中心に .....	小門 宏, 清水 勇... 180
1	結晶質光電導体——酸化亜鉛と硫化 カドミウム .....	182
1.1	比表面積の効果 .....	182
1.2	粒子間のキャリアー輸送 .....	183
1.3	結着剤との相互作用 .....	184
1.4	酸化亜鉛における化学増感と色素増 感 .....	184
1.5	硫化カドミウムの配向性スパッター 膜 .....	186
2	アモルファス光電導体(1)——セレン とセレン化ヒ素 .....	186
2.1	蒸着条件と光電導性 .....	187
2.2	光キャリアーの生成 .....	187
2.3	キャリアーの輸送 .....	188
2.4	その他 .....	189
3	アモルファス光電導体(2)——水素 化シリコン .....	189
3.1	作製法 .....	190
3.2	導電率 .....	191
3.3	光電導性と電子写真への応用 .....	192
	文 献 .....	193

<b>C 蛍光材料</b> .....塩谷 繁雄... 195	
1 発光機構..... 195	2 主要な蛍光材料..... 201
1.1 局在型..... 195	2.1 蛍光灯用蛍光体..... 201
分類 196/スペクトルの形状 196/ 発光効率 197/希土類蛍光体 198	2.2 テレビ用蛍光体..... 202
1.2 非局在型..... 200	2.3 蛍光表示管用蛍光体..... 203
	文 献..... 204
<b>D 感光ガラス材料——感光ガラスならびにフォトクロミックガラス</b> .....作花 濟夫... 207	
1 感光ガラス..... 207	2 フォトクロミックガラス..... 210
1.1 透有感光ガラス..... 207	2.1 フォトクロミックガラスの生成..... 210
1.2 感光オパールガラス..... 208	2.2 フォトクロミック特性..... 211
1.3 ポリクロマティックガラス (全色感 光ガラス)..... 209	2.3 熱暗化フォトクロミックガラス..... 215
	文 献..... 215
<b>2 レーザーと無機物質</b> .....豊田浩一, 田代英夫, 岩井荘八, 大山俊之... 217	
1 エキシマーレーザー..... 217	ナブル CO <sub>2</sub> レーザー 222
1.1 希ガスエキシマーレーザー (RGE レーザー)..... 217	2.2 光励起分子レーザー..... 223
1.2 希ガスハロゲンエキシマーレーザー (RGH レーザー)..... 218	3 半導体レーザーの材料, 構造および製法..... 225
1.3 レーザー混合ガス..... 218	3.1 半導体材料..... 225
1.4 ポンピング装置..... 219	3.2 半導体レーザーの構造..... 226
2 CO <sub>2</sub> および光励起レーザー..... 220	3.3 半導体レーザーの製法..... 227
2.1 CO <sub>2</sub> レーザー..... 220	4 レーザーによる無機光化学反応..... 228
高出力 CO <sub>2</sub> レーザー 220/チュー	文 献..... 231