綜説と解説

励起水銀原子の消光と光増感反応

森 雄 次*

(昭和39年7月8日受理)

Quenching of the Mercury Atoms and Mercury Photosensitization

Yuji MORI

(Tokyo Institute of Technology)
(O-okayama 1, Meguro-ku, Tokyo)

1. 励起水銀原子の消光と光増感反応

水銀の蒸気の水銀共鳴線 $2537 \text{ \AA}$ の光をあてると、水銀原子は共鳴線を吸収して励起状態 6^3P_1 に励起される。この励起水銀原子は何も起らないときは平均寿命約 10^{-7} sec で、 $2537 \text{ \AA}$ の光を蛍光として放出して基底状態 $1S_0$ にもどる。このとき、他に分子が存在すると、その影響で蛍光が弱くなる。

この励起水銀原子の消光は、実験が容易であつたため、かなり以前から研究されてきた問題である^{1,2)}。

また励起水銀原子の消光の際、分子が分解する等の反応が起ることがあり、光増感反応とよばれ、これもすでに非常に数多くの研究が行なわれてきた²⁾。

しかしながら、消光反応の詳細、光増感反応の最初の段階についてはいまだに完全には解明されずに残されている。たとえば消光反応の速さ、消光断面積の値は分子によつて大きく変化するがその原因についても充分と思われる説明はされていないように見える。

水銀の消光反応が数多くの研究がありながら、判りにくいことの原因は、いくつもの反応が同時に起こることが考えられることにある。消光反応として可能と考えられるものに次の4つがある。第1はエネルギー移動である。これは分子の励起エネルギーが、 6^3P_1 の励起エネルギーより低い場合に起る。第2は分子の解離である。これは上のエネルギー移動の結果とも考えられる場合も

あるが、水素分子が水銀光増感により水素原子になるときなどは、エネルギー移動の起るような準位が水素分子にはないので第1の反応とははっきり区別できる。第3は分子の振動を励起し、水銀原子は 6^3P_1 より約 0.218 e.V. エネルギーの低い 6^3P_0 の状態になる反応が考えられ、いくつかの分子の場合に 6^3P_0 が生成することが知られている。第4は、 6^3P_1 の励起エネルギーを、分子の振動、回転、併進運動等のエネルギーに変えて、水銀原子は $1S_0$ の基底状態にもどる反応である。さらに光増感反応の場合には第3の反応で生じた 6^3P_0 の原子が反応に関係することが考えられる。このような点についてようやく最近になって、見通しのつけられるような実験がいくつかの例について報告されている。

2. 消光断面積

分子による消光反応の起こりやすさの程度は衝突論の考え方から衝突断面積として示される。すなわち、消光反応の速さを消光の起こる分子と励起水銀原子 6^3P_1 の有効衝突数で表わし、それより分子運動論的に衝突断面積を求める。

測定は 6^3P_1 からの $2537 \text{ \AA}$ の蛍光強度の消光物質に対する圧力依存性から求められたのが大部分である^{3,4)}。消光物質の存在するときの蛍光強度を消光物質のない時の蛍光強度で割つた値 Q と平均寿命 τ の間に行なわれる衝突回数 τZ_0 の間には普通の実験条件の範囲内では近似的に Stern-Volmer 型の関係が成り立ち

$$\tau Z_0 = k(1/Q - 1)$$

で表わされる。ただしこれは τZ が小さい (< 0.2) と

* 東京工業大学 (東京都目黒区大岡山 1)。

1) A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky: Resonance Radiation and Excited Atoms. The McMillan Company, New York, 1934.

2) K. J. Laidler: The Chemical Kinetics of Excited States. Clarendon Press, Oxford, England, 1955.

3) M.W. Zemansky: *Phys. Rev.*, **36**, 919 (1930).

4) B. de B. Darwent: *J. Chem. Phys.*, **18**, 1532 (1950).

きに成り立つもので、大きくなると、共鳴線の再吸収等による imprisonment が問題になり、この関係からはずれてくる³⁾。 k は装置 (容器) 等によつて定る定数である。この τZ から衝突論により (20°C のとき)

$$\sigma_Q^2 = 3.0 \times 10^{-4} \mu^{-\frac{1}{2}} (\tau Z_0 / P)$$

の式によつて消光断面積 σ_Q^2 (cm²) が求められる。ここで μ は分子と水銀の衝突のときの reduced mass, P は圧力 (mmHg) である。

Table 1

消光物質	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	消光物質	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
H ₂	8.6, 8.9	C ₂ H ₅ SH	29
D ₂	8.4	CF ₄	—
N ₂	0.19	CF ₃ H	0.005
CO	4.07	CH ₃ NH ₂	33.5
NO	24.7	(CH ₃) ₂ NH	36
H ₂ O	1.00	(CH ₃) ₃ N	32
D ₂ O	0.46	C ₂ H ₂	23
NH ₃	3.04	C ₂ H ₄	26
ND ₃	1.09	C ₂ H ₆	0.11
H ₂ S	23	H ₂	
PH ₃	26.2		1.1
PD ₃	29.5	C ₃ H ₆	31
CO ₂	2.48	C ₃ H ₈	1.3
COS	>2.48	1-ブテン	33.5
CS ₂	35	2-ブテン	39
CH ₄	0.06	n-ブタン	3.0
CH ₃ Cl	24	iso-ブタン	4.9
CH ₃ Br	28	n-ペンタン	8.6
CH ₃ I	41	iso-ペンタン	12.0
CH ₃ OH	8	neo-ペンタン	1.5
(CH ₃) ₂ O	7	C ₆ H ₆	60
(CH ₃) ₂ S	34.5		
C ₂ H ₅ OH	29		

Table 2

消光物質	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	消光物質	($\sigma^2(\text{\AA}^2)$)
Hg	22	NO	0.6
CO	0.08	C ₂ H ₄	0.4
N ₂	—	N ₂ O	1.5
O ₂	0.2	H ₂ O	0.006
H ₂	0.08	CO ₂	0.0035
C ₂ H ₆	0.05		

このようにして得られた消光断面積の値を Table 1 に示す。ただしこれらの値は Hg*6(³P₁) についての消光断面積であつて、消光の行なわれたあとの水銀原子、分子の状態について区別がないため、前述の消光反応の

どれがどの程度で起こっているか等については何も示されていない。ごく僅かの物質について Hg*6(³P₀) の生成が、³P₀ からの吸収の強度の測定によって Hg*6(³P₀) の濃度を調べる方法⁵⁾ 螢光強度の圧力に対しての変化の異常性⁶⁾ 消光物質が存在するときの 2537 Å の残光⁷⁾ Hg*6(³P₁) が消光により Hg*6(³P₀) になり、それが金属表面に衝突して、電子を放出する現象を用いる方法⁸⁾ 等により調べられているがそれらの測定結果は、方法によりかなりまちまちで、一致しない例がいくつかある。最もよく調べられているのは N₂ についてであつて、消光反応の大部分は Hg*6(³P₀) の生成であると考えられている。基底状態の Hg(¹S₀) への消光は、ごく僅かで、上の ³P₀ への場合の 1/10 以下とされている^{7,9)}。その他、H₂O, CO が消光反応において ³P₀ を生成することが知られているが、その割合についてはあまりよく判っていない。H₂, C₂H₆ については結果がまちまちなようであるが、その割合は小さいものとするのが妥当と思われる^{8,9)}。その他の化合物のうち、特に飽和炭化水素 (CH₄ を除く) では Hg*6(³P₀) の生成は僅かであると見なされている¹⁰⁾。いずれにしても Hg*6(³P₀) への消光断面積はあまり大きい値をとらないものと見るのが妥当と思われる。

この Hg*6(³P₀) が光を放出して基底状態 Hg(¹S₀) にもどることは選択則により禁止されていて、ごく小さな確率でしかおこり得ない。(平均寿命 4×10^{-4} sec)。したがってそのエネルギーは大部分衝突によって失われることになる。この消光反応の断面積についていくつかの研究があり、2537 Å の残光⁷⁾、³P₀ からより高い励起状態 7(³S₁) への吸収 (4046 Å) 等により調べられている⁹⁾。金属表面からの電子の放出による方法も Hg*6(³P₀) の検出には用いられるが、定量的にはいろいろ複雑な問題があつて応用は困難なようである。

最近の研究で、閃光光源を用いて測定を行なった研究が報告されている⁹⁾。これは水銀の蒸気と窒素分子の共

- 5) R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc.*, **A 106**, 679 (1924); E. Gaviola: *Phil. Mag.*, **6**, 1154, 1167 (1928); H. Klum and P. Pringsheim: *Z. Physik.*, **52**, 610 (1928); G. H. Kimbell and D. J. Le Roy: *Can. J. Chem.*, **38**, 1714 (1960).
- 6) J. R. Bates: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3825 (1930).
- 7) E. W. Samson: *Phys. Rev.*, **40**, 940 (1932).
- 8) J. H. Couliette: *Phys. Rev.*, **32**, 636 (1928); B. de B. Darwent and F. G. Hertubise: *J. Chem. Phys.*, **20**, 1684 (1952).
- 9) A. B. Callear and R. G. W. Norrish: *Proc. Roy. Soc.*, (London), **A 266**, 299 (1962).
- 10) Laidler は分子について物理消光, 化学消光を区別して考へている。

存する系を閃光光源で励起して窒素分子との衝突により生じた $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ の減少を見る方法で行なっているが、水銀の共鳴線に対する吸収強度が極端に強すぎて、局部的に高い励起水銀の濃度分布ができるのをさけるために、 N_2 または不活性気体をかなり高い圧力に入れ（不活性気体は励起水銀原子に対してほとんど消光作用を示さない）pressure broadening を起こさせ、また連続光源により励起する等によりほぼ一様な励起水銀の濃度を得ている。このようにして窒素の圧力変化、他の消光分子を系に加える等して、そのときの $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ による吸収強度の時間変化から消光の速さを求めている。得られた結果を表 2 に示す。大体 $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ の場合と平行関係にあるのが見られるが、 N_2O , CO_2 , H_2O 等ではかなり異った傾向を示しているが、この原因についてははっきりしていない。

3. 消光断面積と分子構造

Table 1 に示された値から大体次のようなことがいえるようである。

第 1 は分解、エネルギー移動が可能なような励起状態（励起エネルギーが $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ より低い）を持たない分子では σ^2 の値は小さい。これは $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ の励起エネルギーがかなり大きい。特別強い相互作用がない限り、 $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ のポテンシャル曲面との交わり (crossing) が考えられないことからうなづける。

第 2 は、水素分子 (H_2 , D_2) が 2 原子分子としては、その励起エネルギーの大きさ、イオン化ポテンシャルの値等から考えたとき、かなり大きい値を示すことである。原子に分かれる反応を考えても、これと飽和炭化水素の場合を比較すると、水素の場合がずっと大きい。

第 3 は飽和炭化水素の場合で、不飽和のときに比較して非常に小さい。また $\sigma(=\sqrt{\sigma^2})$ が、 C_8 以上で炭素の数と直線関係にある⁴⁾。 C_2 以下では曲っているがこれは $-\text{CH}_3$ 基が CH_2 基より消光の能率が悪いと見られる。

不飽和炭化水素の場合には一般に上と比較して大きくなっている。ただ F 原子が入ったものは小さくなっているのが特徴的である。このような二重結合系では、その最近三重項状態のエネルギーが $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ より低いと見られている。

つぎに $-\ddot{\text{O}}-$, や $-\ddot{\text{N}}-$ を含む化合物では、 H_2O , NH_3 では割合小さな消光断面積を持っているが、H の代りに $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ 等が入ると急に大きくなり単に分子が大きくなったことから考えられる以上の変化を見

せる。この変化は、一応イオン化ポテンシャルかあるいは励起エネルギーの低下と考えられる。 $-\text{S}-$ を持つ化合物ではもともと相当な大きさの消光断面積を持つ (H_2S で $23 \text{ \AA}^2$)。この場合も上の H_2O , NH_3 の場合と同様な傾向を示す。また NH_3 , H_2O については、分子中の水素を重水素に置換すると、すなわち ND_3 , D_2O になると、 σ^2 の値は数分の一に減少する。しかし PH_3 と PD_3 では逆にわずかではあるが PD_3 の方が大きい。これは H_2O , NH_3 , PH_3 等の消光反応には $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ への消光があるためと見られている。

4. 消光の機構

窒素分子の励起エネルギーは $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_0)$ への励起エネルギーよりも高いから

(ただし、 N_2^* は電子的に励起された状態を示す)。は当然起こりえない。このことは CO , H_2 についても同様であるが、 H_2 の解離エネルギーは約 4.4 e.V. (103 kcal) であって、 $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ のエネルギー 4.86 e.V. (112 kcal) は十分な値である。このようなことから Laidler²⁾ は消光反応を、物理的消光と化学的消光とに分けて考えている。しかしこの区別もうるさくいえば、エチレン $\text{H} \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H}$ のような場合はその消光がほとんどエチレンの励起分子の生成であるので Laidler のいう化学消光の意味がややはっきりしなくなる¹⁰⁾。そこで消光の機構と断面積との関係を論ずる場合には次のように考えるのも便利であろう。

その第 1 は N_2 の場合のように $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ のエネルギーでは分子を励起することも解離させることも不可能な場合、第 2 は励起するにはエネルギーが不足であるが、分解が可能である場合、第 3 は分子を励起することが可能な場合である。

第 1 の N_2 の場合は当然可能な反応は、 $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ または $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ への消光の 2 つだけである。その他の反応は全く起こらない。この点 CO も同様であるが、励起水銀原子に対する作用は大分異なっている。 $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ に対する消光断面積は N_2 が $0.19 \text{ \AA}^2$, CO が $4.07 \text{ \AA}^2$ であるが、 N_2 の場合には $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ への消光は $^3\text{P}_1$ から $^3\text{P}_0$ からも非常におそく、水銀と窒素の系の温度を上げると $2537 \text{ \AA}$ の蛍光がほとんど完全に回復する⁹⁾。しかし CO の場合は $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ への消光がかなりの程度で起こり、 $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ の濃度は CO による消光があるため N_2 の場合ほど高くならない。 CO は N_2 とくらべて、

振動数(伸縮)は 2170 cm^{-1} で N_2 の 2360 cm^{-1} より小さく、双極子能率を持っている。水銀の $6(^3\text{P}_1)$ と $6(^3\text{P}_0)$ のエネルギー差は約 1760 cm^{-1} なので

は N_2 に比較して速いと思われる。さらに、双極子能率を持っているので、振動が励起するときの遷移モーメントと、 $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ から $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ への遷移の4重極モーメントとの相互作用—双極子—4重極相互作用—が考えられ、これも上の反応を速くするものと考えられる¹¹⁾。また CO の消光断面積が大きいことの原因として CO が N_2 より化学的に反応性が大きいことも考えられる。 CO は、 H , O , Cl 等の原子と反応するが N_2 はしないとされている。 $\text{Hg}^* (^3\text{P})$ は丁度 O 原子と同様に biradical としての性質を持つとみられるから、 CO とかなり強い化学的な相互作用をするであろう。よって、 $6(^3\text{P})$ のポテンシャル曲面から $6(^1\text{S}_0)$ へポテンシャル曲面への“inter-system crossing”により $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ への消光が可能となる。これは $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ の CO の消光断面積が N_2 より大きいことの理由と思われる。

H_2 の場合は、消光断面積が 8 Å^2 と割合大きな値を持っている。また D_2 も H_2 の場合とあまり異ならない値を持っている。このことから、 $\text{Hg}' 6(^3\text{P}_0)$ への消光はあまり大きな部分は占めていないものと思われる。励起エネルギーは $^3\Sigma_u^+$ へのものと見られる 9.2 e.V. ¹²⁾ が最低であるので消光の過程の大部分は 2 H の原子への解離と $\text{Hg}(^1\text{S}_0)$ への“physical quenching”が残される。

水素分子の水銀光増感による水素原子への解離につい

Fig. 1

矢印は反応径路を示す。図の右側 $\text{Hg } 6(^3\text{P})$ の曲面については $^3\Pi$ が $^3\Sigma^+$ よりエネルギーが低いかも知れない。

ては、Laidler^{2,13)} が、半経験的な VB 法を用い、ポテンシャル曲面の立場から議論をしている。Laidler の結果を要約すれば Fig. 1 のようになる。このポテンシャル曲面は $\text{Hg}\cdots\text{H}-\text{H}$ が直線上にあるとして求めたもので、説明の都合上図の右側は H_2 が平衡位置にあって $\text{Hg}-\text{H}_2$ 間の距離を変えたとき、左半分は HgH が大体平衡位置にあって $\text{HgH}\cdots\text{H}$ の距離を変えたときが示されている。この図では、スピン-軌道相互作用による準位の分裂は問題の性質上あまり関係がないので除いてある。また $\text{Hg}^* 6(^3\text{P})$ につながる曲面の $^3\Pi$ と $^3\Sigma$ のエネルギーが Laidler の場合とは逆になっている。さらに $^1\Sigma$ のエネルギーも Laidler の場合と異なっているが、これ等の点については、はっきりしないが、今の説明にはあまり重要ではない。

この図で矢印を用いて示してあるように、 H_2 に $\text{Hg}^* (^3\text{P})$ が近づくと、 $^3\Sigma(^3\Pi)$ の曲面にそってエネルギーが次第に低くなり、 $(\text{HgH}_2)^*(^3\Sigma)$ ができる。(Laidler の論文では $^3\Pi \rightarrow ^3\Sigma$ となる)。それから $\text{HgH}\cdots\text{H}(^3\Sigma)$ をへて $\text{HgH}+\text{H}$ となり、 $\text{Hg}+2\text{ H}$ ができる。これは丁度反応性の強い遊離基 $\cdot\text{R}$ によって H_2 から水素を引き抜く反応

によく似ている。このような反応では H_2 と $\cdot\text{R}$ が衝突しても必ずしも反応して H と HR にはならず、そのため透過係数が定義されている。透過係数 K は場合によって 1 に比較してかなり小さくなることがあり、このことから上の $\text{Hg}^* (^3\text{P})$ の場合でも反応が起こらずもともどるものが相当あると考えられる。すると

が起こりそうと思われるが、 H_2 の振動数は $4,400\text{ cm}^{-1}$ 附近でエネルギーが大きすぎてまず起こり得ない。またこのとき $\text{Hg}(^1\text{S}_0) + \text{H}_2$ にもどることも考えられる。一般にはいつも直線の配置で衝突するわけではないのでこの反応は起こり得ると思われるが、そのとき $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ のエネルギーは大体運動のエネルギーに変化するものと想像されている。ただし H_2 の分解の量子収率ははっきりしないのでその割合はつかめないが、あまり重要ではないであろう。

この H_2 の場合とよく似た反応をすると思われる CH_4 , C_2H_6 の場合には、消光断面積が非常に小さい。結合エネルギー、イオン化電圧、励起エネルギー、分子の大きさ等から考えてこの原因は説明しにくい。この点につい

11) 森: 昭和 37 年 4 月, 日本化学会。

12) A. Kuppermann and L. M. Raff: *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 30 (1963)。

13) K. J. Laidler: *J. Chem. Phys.*, **10**, 43 (1942)。

ての Gunning ら¹⁴⁾の考察を後に述べる。

H₂O のときも水素と似たことが考えられる。H₂O の H+OH への解離エネルギーは 119.8 kcal であつて Hg* 6(³P₁) の 112 kcal では不足である。よつて分解は

のような機構が考えられるが、消光断面積は H₂ の 8 Å² の程度あるのに反して 1 Å² と小さい。

H₂ の Hg* 6(³P₁) による分解のときは、

の反応の ΔH は -18.9 kcal である。しかし、H₂O の場合

の ΔH は -0.9 kcal とごく僅かである。このことが H₂O の場合消光断面積の小さい理由の一つに考えられる。

H₂O の O 原子にある lone-pair のイオン化ポテンシャルは 12.6 e.V. でこのことから、かなり安定な complex を励起水銀原子との間につくるものとされている。

そしてその Hg⁻(OH₂)⁺ の一部分は、分解等で失われる。

このときに第3の分子の衝突が必要だという説もある。

H₂O は Hg* 6(³P₁) を Hg' 6(³P₀) にすることが知られているが、この機構も complex の生成に関係がある。いま水銀と水との系のポテンシャル曲面の具合を Fig. 2

Fig. 2

- 14) H. E. Gunning and O. P. Strausz: *Advances in Photochemistry*, p. 209, Interscience Publishers, New York, 1963; Y. Rousseau, O. P. Strausz and H. E. Gunning: *J. Chem. Phys.*, **39**, 962 (1963).

に示すようなものとする。Hg* 6(³P₁) は水分子に近づき complex を形成し、この complex はある時間存在する。その間に Hg* 6(³P₁) の曲面から Hg' 6(³P₀) の曲面へのスピン軌道相互作用のエネルギーの振動への緩和が起こり、その状態で complex が Hg' 6(³P₀) と H₂O に分かれて、消光が行なわれる。この緩和を起こすハミルトニアンは分子と水銀原子を結ぶ軸についての円筒形の電場をこわすようなものが有効である。振動数との関係から見ると変角の 1595 cm⁻¹ のものが一番適当であるが、これは全対称な変角振動であるので Hg-O の軸に対して分子が斜になったような配置のときに有効である。

水の光増成分解の量子収率からみると (0.1 以下)、多くは “physical quenching” であると思われる。また分解の大部分は

であろうと見られている。一方水銀の同位体を用いた実験で水銀の同位体が HgO 中に濃くなることから

がある程度起こっているとみられているが¹⁵⁾、まだこれについてはいろいろと問題があるようである。

二重結合を持つ化合物 (不飽和炭化水素) は、励起エネルギーが Hg* 6(³P₁) より一般に低く、消光断面積が大きい。Hg* 6(³P₁) は 3 重項であるからこの消光の機構は 3 重項-3 重項間のエネルギー移動とされる¹⁶⁾。Hg* 6(³P₁) はスピン-軌道相互作用のおかげで基底状態との間に光の放出、吸収による遷移が可能であるので、分子の 2537 Å における光の吸収が強ければ、光の放出・吸収が同期して行なわれる。双極子-双極子の相互作用による 3 重項-1 重項間のエネルギー移動も可能とも考えられるが、これはいろいろの理由からあまり重要ではないと考えられる。上の 3 重項-3 重項のエネルギー移動の速さは Hg* 6(³P₁)・M(1 重項) の状態 (Ψ_I) と Hg(¹S₀)・M*(3 重項) の状態 (Ψ_{II}) との相互作用

$$\int \Psi_{\text{I}}^* H \Psi_{\text{II}} d\tau$$

で定まるが、この積分は重なり積分の高次の項を無視すると、交換積分 *K*

- 15) H. E. Gunning: *Can. J. Chem.*, **36**, 89 (1958); *J. Chim. Phys.*, (Dec. 1962).
16) cis-ブテンが trans-ブテンに水銀光増感反応で異性化する。これは励起 3 重項状態に励起されて反応するとされている。R. B. Cundall, F. J. Fletcher and D. G. Milne: *J. Chem. Phys.*, **39**, 3536 (1963).

$$K = \iint s(1) \varphi_b(2) H \varphi_a(1) p(2) d\tau_1 d\tau_2$$

になる。ここで s, p は水銀原子の $6s, 6p$ 軌道, φ_a, φ_b は分子の軌道で M^* は φ_a の軌道から φ_b の軌道に 1 個電子が励起された状態とする。さらにこの積分は Mulliken 近似により重なり積分 S と平均のイオン化ポテンシャル $\bar{I}_p$ で

$$K = S^2 \bar{I}_p$$

と表わされる。 $\bar{I}_p$ は大体 10 e.V. 位となるから、有効な衝突の時間を 10^{-13} sec 位と仮定すると、その間にエネルギー移動が行なわれるためには K としてはせいぜい 0.01 e.V. あればよく、 S としては 0.03 ぐらいとなる。この S の値からみると、水銀と分子間の衝突半径は数 $\text{\AA}$ の程度となり、 $20 \sim 30 \text{ \AA}^2$ の衝突断面積を有することが理解される。常温における気体分子の平均の運動エネルギーは kT として 0.02 e.V. 以上であるから、交換反応のエネルギーが 0.02 e.V. の程度の衝突は十分行なわれているわけである。このことから、上の消光断面積が、気体運動論の衝突断面積程度か、それよりもやや大きいぐらいとなることが知られる。

以上の簡単な考察で消光断面積の値は一応説明できるように見えるが、完全とはいえない。たとえば C_2F_4 の断面積は $8 \text{ \AA}^2$ で小さい。また交換積分は二重結合の π 電子と水銀の電子の交換であるから二重結合系の長さが長い方が速いように思われるが、ブタジエン ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) と 2-ブテン ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) を比較すると前者が $36 \text{ \AA}^2$ 、後者は $39 \text{ \AA}^2$ でこの考えとは逆の傾向を示す。 $-\text{CH}_3$ 基は二重結合に直接つながっているの、トンネル効果の場合のように電子の交換の橋渡しをする役目もするとは思われるが、直接の場合ほど有効とは考えられない。結局今のところこのようなことの理由としては、単純なエネルギー移動とみられるような場合でも水銀原子と分子間に励起状態で complex が生成することが必要であって、complex の平均寿命が長いものがよく消光をすると考えより仕方がない。 C_2F_4 の場合は第 1 にはこの分子のイオン化ポテンシャルが高くなってそのため、 $\text{C}_2\text{F}_4^+\text{Hg}^-$ の complex が作りにくくなる。またその complex があまり安定でない。一方 C_2F_4 の 3 重項への励起エネルギーも高くなっているのではないとも思われる。このときにはエネルギー移動が行なわれるためには、 C_2F_4 の分子は 2 つの CF_2 平面がねじれる必要があり、以上のようなことが重なり合って消光断面積が小さいと説明される。 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ と $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ の関係は、 I_p とし

ては大きな差がなく主としてその差は complex の寿命と解される。すなわち、complex が形成されたとき分子と水銀原子の相対運動のエネルギーを他の形、たとえば分子の振動のエネルギー、等に変化させてやらない限りまたすぐにその complex は水銀と分子に分かれてしまう。そのとき、 $-\text{CH}_3$ 基が相対運動のエネルギーを他の形に変えるのに有効に作用し complex の寿命をのばしているとの考え方である。このようにして一応説明は可能であるが、不飽和炭化水素の場合その変化の仕方がいろいろで、すべてについて満足のいくような説明はつけない。

NO の消光断面積は $24.7 \text{ \AA}^2$ で大体不飽和炭化水素の場合と同程度である。このことは NO の最低励起状態へのエネルギー移動として考えられている。しかしながらすでに述べたように水銀の消光には分子の化学的性質が強く影響する。殊に NO の場合、不対電子が 1 個あって励起水銀原子との反応性が強いので検討が必要と考えられる¹⁷⁾。

O_2 の場合は

のエネルギーは約 118 kcal であって $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ のエネルギーでは不足である。 O_2 の水銀光増感反応では O_3 (オゾン) と僅かの HgO が生成する。しかし光源に Hg の同位体 ^{202}Hg のみを用いたランプを使って、反応を行なわせても ^{202}Hg は HgO 中に特別に濃縮されず、

の反応はほとんどないと¹⁸⁾されている。

O_2 の励起状態には $\text{Hg}^* 6(^3\text{P}_1)$ で励起可能な、 $^1\Delta_u, ^1\Sigma_g^+, ^3\Delta_u, ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_u^+$ がある。このうち、 $^1\Delta_u, ^1\Sigma_g^+$ はあまり低すぎて、問題にならないので $^3\Delta_u, ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_u^+$ が問題になるが、基底状態が $^3\Sigma_u^+$ であることから考えると、 $^1\Sigma_u^-$ が最も可能性が大きいと^{19,20)}されている。結局 O_2 による消光は

であり、オゾンの生成は

- 17) NO は水銀光増感反応で HgO を生ずる。しかしその機構は、はっきりしていない。W.A. Noyes, Jr.: *I. Am. Chem. Soc.*, **53**, 514 (1931).
- 18) R. Pertel and H.E. Gurming: *Can. J. Chem.*, **37**, 35 (1959).
- 19) E.K. Gill and K.J. Laidler: *Can. J. Chem.*, **36**, 79 (1958).
- 20) D.H. Volman, E.K. Gill and K.J. Laidler: *J. Chem. Phys.*, **30**, 589 (1959).

とされている。しかしながら、 O_3 の生成の量子収率は 0.03 から 0.14 と低く、すべての消光反応は O_2^* の生成であるとは考えられない。かなりの

があるものと考えられる。

以上に示したように水銀の消光は大筋としては判っているが、細い点になるといろいろと問題が多い。そのうち特に飽和炭化水素は消光断面積が小さく、理由についてもまだはっきりした説明はされていない。一方水銀光増感反応の研究においては飽和炭化水素は最もよく研究されているものの一つであって、初期過程としては C-H 結合の切断であることははっきりしている。このことと消光断面積の関係をどう結びつけるか、この点についての最近の研究にふれてみることにする。

5. 飽和炭化水素の消光

飽和炭化水素の消光断面積 (σ^2) について知られている事実は $\sigma(=\epsilon\sqrt{\sigma^2})$ が加成的である⁴⁾ ことである。すなわち、分子を形成している $-\text{CH}_3$ 基 1 個について σ として、 $0.15 \sim 0.30 \text{ \AA}$, $>\text{CH}_2$ 基 1 個について $1.0 \text{ \AA}$, $>\text{CH}$ 基 1 個について $1.3 \text{ \AA}$ として加え合わせたもの ($=\sigma$) の 2 乗が実験値とよく合うのである。このことは反応が、C-H 結合の切断であって C-C 結合のそれでないことと考え合わせて、分子中の $-\text{CH}_3$ 等の基がそれぞれ固有の消光作用を持っていると想像させる。一方 N_2O と飽和炭化水素の混合気体の水銀光増感反応において、 N_2O の分解によって生ずる N_2 の量は、 N_2O による $\text{Hg}^* 6(3\text{P}_1)$ の消光と飽和炭化水素による $\text{Hg}^* 6(3\text{P}_1)$ の消光が競い合っているとして説明できること、またその割合から求めた N_2O と飽和炭化水素の消光断面積の比は、それまでに求められている消光断面積の比と一致する²¹⁾ ことが報告されている。さらに $\text{Hg}' 6(3\text{P}_0)$ への消光はこのときには問題にならないものとされている。今までにいろいろ実験された結果、多くの飽和炭化水素化合物の水銀光増感反応では、最初の C-H 結合の切断は 1 に近い量子収率で起こることも知られている。

Gunning らは上の N_2O との混合気体を用いる方法によりプロパン ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) の D 置換体の消光断

Table 3

消 光 物 質	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	
	実 測 値	計 算 値
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.2	—
$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$	0.17	0.15
$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CD}_3$	1.0	0.99
$\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CD}_3$	0.09	0.08

面積を求めた²²⁾。その結果を Table 3 に示す。また消光反応は励起水銀原子が近づいたとき水素原子が移動をする速さによって定まるとして速度論的に同位体効果を計算し、 $-\text{CD}_3$, $>\text{CD}_2$, $>\text{CD}$ の σ を求めた。そのようにして計算された D 置換体の消光断面積を表の右側に示した。以上のようなことから分子内のそれぞれの基はおのおの独立に消光に関係し、また上の計算から消光はそのまま炭素-水素間の結合の切断と結びつくように思われる。しかし、別に光増感反応を行なって²³⁾、最初に生成する遊離基を調べたところ、 $-\text{CH}_3$ 基で C-H 結合が切れたものが約 42% であって上の消光断面積からの予想とは大きく差が生じる。

この原因を彼らは次のように考えている。初めに $\text{Hg}^* 6(3\text{P}_1)$ とプロパンの間に complex を生成する。この過程は C-H 結合が少しのびることによって行なわれる。つぎにできた complex は、変化して 2 つの水素原子にまたがったような形をとる。この形から水素原子はなれて反応が終る。図で示すと、

21) R. J. Cretanovic, W. E. Falconer and K. R. Jennings: *J. Chem. Phys.*, **35**, 1225 (1961).

22) Y. Rousseau and H. E. Gunning: *Can. J. Chem.*, **41**, 465 (1963).

23) Y. Rousseau, G. N. C. Woodall and H. E. Grenning: *J. Chem. Phys.*, **37**, 2722 (1962).

で、H の切れる割合は $-\text{CH}_3$ で 52%, $>\text{CH}_2$ で 58% と考えた。そして消光は初めの過程で行なわれ、出来た complex はもとには戻らないものとした。また同様な考え方で n-ブタンの場合についても消光断面積と反応の関係について説明を試みている。 CH_4 が消光断面積の小さい点については

の complex が 4 角形であってできにくいとしている。これは化学的に 4 員環の化合物が不安定であるということからの推論である。

しかしながら、いくつかの疑問が残る。その第 1 は complex の生成は Hg^* の接近であるが、H の移動がなぜ必要か、また H が移動すれば C-H の結合がそのまま切れるのではないかという点である。第 2 は $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}$ の消失の速さが $-\text{CH}_3$ に比してずっと速いことの理由が説明されていない。第 3 は

の complex が不安定なことの理由、すなわち M^+Hg^- のような形の complex であればこの点についての化学的な類推は理由としては弱くなる。以上のような点が今後の問題であろう。

このように励起水銀原子の消光の問題は、簡単にはすでに判ったようにも思われるが、その過程について正確に判っているものはほとんどないといえる。ここで水銀光増感反応の研究において消光の過程が直接結果に影響を与えていると思われる。 NH_3 と ND_3 の光増感分解²⁴⁾について触れてみよう。 NH_3 は ND_3 に比して 1 mmHg 以下の低圧では約 30 倍以上分解の速度が速い。また 5 mmHg 以上の圧力では NH_3 は ND_3 にくらべて 10 倍以上の速さで分解する。圧力が高いときには消光はほとんど完全に行なわれているのでこの差は消光のとき、分解する NH_3 と ND_3 の割合と考えられる。一方低圧では分解の速さは消光の速さと消光において分解する確率との積となる。すると大体 NH_3 と ND_3 の消光断面積の比は 3:1 となり実験値と一致する。このように消光した分子が分解するときの確率、すなわち量子収率が H と D で 10 倍も異なるのは、消光の過程として、興味のある点である。

以上述べて来たように励起水銀原子の消光は、現在判っていることといえば、消光反応の可能な大筋といった所で、それ以上細かい点については未解決な部分が多い。また我々が消光反応を正確に知ろうとすれば、どうしても分子の電子状態、殊に励起状態の知識が必要となるが、これについても我々が興味を持つような分子については知見が少ない。今後未解決の点、特に消光反応の区別とそれの分子による変化、炭化水素の消光反応の問題等の解明には実験方法の進歩とともに、理論的な研究、分子の電子状態の研究も必要となるであろう。

24) 森・田中・門井：日本化学雑誌，投稿中。