

光化学の基礎法則

市川 禎 治

§ 1. 光化学の諸法則及びそれ等の相互的關係。

Grotthus-Draper の光の吸収に関する法則 (Absorption Law of Grotthus-Draper.)

1820 年 Grotthus により、更に 1845 年に至りて Draper によつてより正確になされたる法則であつて、Draper の言葉を借れば「一つの物質が光によりて化学變化を起す際には其處に必ずある定つた波長の吸収がある。光の吸収なしには光化学反應は起らない、而して反應速度は光の強さに比例する。」と云ふのであつて、換言すれば反應系に吸収されたるある定つた波長の光のみが化学反應を起し得ると云ふのである。この法則は吾人に光の吸収が光化学反應に第一義的に必要であることを教ふるのである。然らば吾々が當然次に到達すべきは、光化学反應の化学力學は如何なる法則の下に支配されるやてふ問題である。即化学變化と吸収されたる光のエネルギーとの量的關係如何てふ問題である。

吾々は普通の化学反應は質量作用の法則に支配され、これより容易に反應速度を計算し得ることを知つて居る。光化学反應に於ても果して然るか、或は又恰も電気化学に於ける Faraday の法則の如きに支配されるや、これ等の問題を解決すべく從來非常に多くの努力が試みられ、即ち反應系の濃度、作用光線 (Active Ray) の波長及び強度の反應速度に及ぼす影響等に関して幾多の實驗が繰返されたのである。今それ等の内の二三を挙げれば已に 1857 年 Bunsen 及び Roscoe はその研

究水素と鹽素との光化学結合に於て Lambert 及び Beer の光の吸収に関する法則を光化学に適用し以て鹽素の濃度と反應速度との間の關係を見次で光化学活性度(Photochemical Activity)は作用光線の波長に逆比例することを發見して居る。かくの如き研究は實に 1900 年代に入りても盛んに行はれ、例へば Chapman 及び Burgess の研究、Mellor の研究等枚舉に遑なき程であるが然も尙光化学一般に亘る一定不變の法則を發見するに至らなかつたのである。

然るに 1901 年 Planck によりて量子論提唱せられ、1905 年 Einstein によりて、光電効果の上に量子論の適用を見次で Stark は 1908 年に至りて二つの論文を發表し、その内に明かに後の Einstein の光化学當量説(Photochemical Equivalent Law)の概念を蓄含し、尙特に注意すべきは光化学に於ては、光による最初の反應(Primary Reaction)と第二次的の反應とを區別するの要あることを説いて居ることである。Einstein は 1912 年より 1916 年に亘りて當量説に関する重要な研究を發表し、量子論を光化学反應に適用するの必要な事を明かにしたのである。

茲處に於て光化学も亦量子論の傘下に統轄せられ、Warburg, Bodenstein, Weigert その他諸學者のこの新しき立場よりする多くの研究續出するに及びて一大進歩を成し遂げたのである。

§ 2. Einstein の當量説及び Warburg の研究.

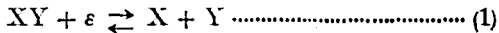
上述の如く Stark-Einstein の法則は光化学の進歩發達の上に一大貢獻をもたらしめたものであるが而も尙この法則は事實上實在の反應に適用するに當りて多くの疑義を有し、今日未だに種々論義が重ねられつゝあるのである。

Einstein が當量説を誘導するに當りて考へし光による最初の反應は 1912 年に發表せるものと、1916 年に發表せるものとの間には注目すべ

き変化がある。1912年に發表せるものは所謂熱力學的誘導とも云ふべきものであつて、當量説を實際反應に適用するにあたりて、多くの物議をかもせる主因を爲せるものである。これに反し1916年に發表せるものは當量説の適用範圍に於て稍々明確なる概念を學者に與へたのである。

{A} 1912年に發表せられたる熱力學的誘導、_i (以下{A}誘導と記す)

この誘導に際して考へられたる反應系は



即ち XY なる瓦斯分子が平均各々振動數 ν なる光のエネルギー ε を吸収してその必然的結果として X と Y とに解離し逆に新たに光によりて生成されたる X+Y は元の XY に比して根本的に不安定であつて、それ自ら純熱反應によりて XY に歸り、その際振動數 ν なる光のエネルギー ε を放出すると考へるのである。即ちこの反應は完全なる一つの可逆反應である。

XY が分解する速度は

$$-\frac{dX}{dt} = \Lambda \rho \{XY\}$$

で與へらる。こゝに ρ は振動數 ν なる放射密度である。 Λ は反應系の溫度 T に關係ある項である。又 X+Y が元の XY に復する反應速度は

$$+\frac{dX}{dt} = \Lambda' \{X\} \{Y\}$$

こゝに Λ' は ρ に無關係にして T にのみ關係ある項である。平衡狀態に於ては、これ等二つの反應速度は相等しい事及びエントロピーの變化は平衡狀態に於て零である事の條件を用ひて

—(紹介)—

(84)

(市川 禎治) 光化学の基礎法則

$$\rho = \frac{A'\alpha}{A} e^{-\frac{N_e}{RT_s}} \dots\dots\dots (2)$$

なる関係を誘導して居る。こゝに α は一つの恒数又 T_s は放射の温度であつて、系の温度 T とは異つて居るのである。 ρ は T_s に適應すると考へられて居る。かゝる平衡状態は理論的にこれを想像し得るのみであつて、實在にはあり得ないことは勿論である。Einstein はかゝる平衡を超熱力學的平衡(Ausser-gewöhnliche thermodynamische Gleichgewicht)と各づけて居る。(2)式と Planck 放射密度の式

$$\mu_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$$

とを比較して直ちに次の關係

$$\epsilon = h\nu \dots\dots\dots (3)$$

が得られるのである。一モルに就ては $N\epsilon = Nh\nu$ となる。この關係は即ち當量説に他ならぬ。即ち言葉でこれをあらはせは「光化学反應に於ては一分子が一量子の光のエネルギーを吸収し反應に入り消失する」といふことになる。

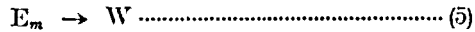
(B) 1916年に發表せられたる誘導。(以下[B]誘導と名づく)

こゝに於ては、光による最初の反應として、前述(A)の場合の如き分解を考ふることなく、Bohr の分子及び原子の構造論に従ひて分子は光のエネルギー一量子を吸収して、その平常状態(Normal State) E_n より高きエネルギーの状態(よく Bohr's State といはれる) E_m に達すると考へて居る。即ち



なる反應(ある見方よりすれば一つの化学反應と考へてもよい)を以て光による最初の反應と爲したのである。而して E_m は $h\nu$ なるエネ

ルギーを放出して E_m に歸るが同時に亦次の如き反應がより速かに可能なりと假定して居る。



即ち茲處に於ても Einstein は光を吸収したる分子は概ね反應に與ると考へたのである。然し乍ら嚴格に考ふれば、(4)の道程が光による最初の反應であつて(5)の反應は明かに第二次的である。この當量説を實在の反應に適用する時にその實際的價值を定めるものは(5)の反應の可能的割合如何に在るのである。然しかゝる最後生成物よりする實際的價值如何は吾々がこの當量説を最も忠實に解釋——即ち[A]に従ひて光による最初の反應と第二次的の反應とを截然と區別し、當量説は第一次反應にのみ適用さるゝものとす——する時、當量説の眞價值に何等の影響を與ふるものではない。唯[A]誘導に在りては光による第一反應と全反應とが單一同一である事は從來屢々反應の最後生成物の量と反應系に吸収されたる光のエネルギーの量とよりして當量説の實際價值を計算し直ちにそれを以て眞價值を論ぜんとするの誤謬を招致せる主因を爲せるものである。私はこの際從來發表せられたる幾多の光化學反應と當量説との關係を概觀して見たいと思ふのであるが、先づ Warburg の研究を紹介することの有意義なるを信ず。彼は反應系が1グラムカロリーの光のエネルギーを吸収する時當量説に従ひ當然光の吸収に與り従つて反應消失すべきモル數を p とすれば

$$p = \frac{1}{N/h\nu} = \frac{\lambda}{28470} \text{ mols } (\lambda : \mu\mu) \dots\dots\dots (6)$$

なる關係が成立すべきである。然るに實在の反應に在りては事實この理論の要求する數字通りになるものは極めて希である。Warburg

は系に吸収されたる光のエネルギー 1 グラムカロリー毎に事實反應消失せるモル數を ϕ としこれに實光化學當量 (Effective Photochemical Equivalent) と名づけた。これに對し p を理論光化學當量 (Fundamental Photochemical Equivalent) と名づけた。而して

$$\frac{\phi}{p} = \alpha$$

なる關係ある α は量子生成率 (Quantum Efficiency) であつて、當量說の實際價值を定める尺度である。Warburg も Einstein と同様に光によつて起る第一次反應は矢張り分解なりと考へ、多くのかゝる簡單なる反應系に就て研究したのである。即ち彼によれば、分子に吸収されたる量子がその分子の分解を起すに充分なる値の時と然らざる場合とを考へ前者の如き場合には其處に特殊の故障のなき限り必然的に分子の分解が起ると考へた。Einstein の當量說をあてはめて、その價值を論ぜんとせば前者の如き反應を撰ぶべきであるとして居る。この彼の考への正否は暫く措き、上述 α を以て實際價值を決定する尺度と爲すことは實在の反應を定量的に檢する上に極めて便利である。

§ 3. 實在の反應と Einstein の法則

既述の如く Einstein の法則は實在の反應に適用する時に多くの場合失敗に終ることは事實である。即ち Warburg の α の値が法則の要求通り 1 になることは稀である。複雑なる反應系にありてはかゝる場合到底これを説明し得られないが簡單なる反應系に在りては屢々反應の機作が合理的に説明せられ光による第一次反應と第二次反應とが區別せられて α が 1 より異なる價をとるべきことがよく證明せらるゝ場合がある。即ち第一次反應に於て當量說を證明し得るのである。今かゝる實驗をあぐれば第一表の如くである。

Reaction.	Author and Date.	Quantum Efficiency, i.e. α
Gaseous.		
HBr decomposition.	Warburg, 1916.	2.08 for 209 $\mu\mu$ 2.01 253 "
HI decomposition.	Warburg, 1918.	1.97 207 " 2.08 253 " 2.06 283 "
$O_2 \rightarrow O_3$	Warburg, 1912-21	3.1 29 " 1.7 253 "
Cl_2O decomposition, $Br_2 + C_6H_6$	Bowen, 1923. Pusch, 1918. Noddack, 1921.	2.1-2.5 for 460 $\mu\mu$ About 1 for 470 $\mu\mu$
$O_3 \rightarrow O_2(Cl_2)$	Bonhoeffer, 1923,	About 2 molecules of O_3 for 420 $\mu\mu$
Liquid.		
Uranyl formate decomposition (in H_2O)	Hatt, 1918.	0.4 for 420 $\mu\mu$
Uranyl oxalate decomposition (in H_2O)	Büchi, 1924, Büchi, 1924.	0.7 420 " 1.07 420 "
ClO_2 decomposition (in CCl_4).	Boll, 1813-14.	50 molecules of $H_2C_2O_4$ for 254 $\mu\mu$
Cl_2O decomposition (in CCl_4)	Bowen, 1923,	0.74-0.92 for 445 $\mu\mu$
Hydrolysis of $CH_3C(COOH)_2$	do.	0.83-1.02 for 445 $\mu\mu$
Hydrolysis of $CH_3Br \cdot COOH$	Rudberg, 1924.	1 at 254 $\mu\mu$
$Fe^{++} + I_2$ (in H_2O).	do.	0.32-0.35 at 254 $\mu\mu$
$O_2 + 2CBrCl_3$ in CCl_4 sensitized by Br_2	Rideal and Williams, 1925. Grüss, 1923.	1 for 579 $\mu\mu$ 1 molecule of O_2 for 420 $\mu\mu$
Solid		
AgBr decomposition.	Eggert and Noddack, 1923.	0.75-1.08.
O-nitrobenzaldehyde O-nitrosobenzoic acid.	Bowen, Hartley, Scott and Watts 1924.	About 1 for violet light.
Sensitized Solid. AgCl decomposition [Ag]	Weigert, 1921.	1 for 436

(88)

(市川 貞治) 光化学の基礎法則

上述の反應は何れも簡単にしておく Einstein の法則にあてはまるものである。然るに Einstein が [A] の誘導に考へし如き簡單なる反應であり乍ら作用光線の波長、光を吸収する物質の濃度及び温度等の反應速度に及ぼす影響に於て尚 Einstein の法則の要求する處と遠き隔りを示すものが尠くない。これ等に就ては後に論じて見たいと思ふ。

§ 4. Einstein の法則の有効範圍。

私はこれより, Allmand に従ひて, Einstein の法則の有効範圍を理論的に求めて見度い。已に述べし如く, [B] 誘導に在りては光による第一次反應として Bohr's State の生成一種類のみが考へられ居るが實在の反應に於ては唯單に Bohr's State の生成に止らず多くの他の反應例へば解離、イオン化等も亦可能である。故に吾々は一には第一次反應として [B] 誘導の場合より廣き意味を包含せる爲に、二には屢々疑義を引起せる點を明かにする爲に、主として [A] 誘導に就きてその有効範圍を検べて見たいのである。

ここに再び (1) 式をあぐれば

$$\rho_{Ts} = \frac{A'\alpha}{A} e^{-\frac{N_e}{RT_s}}$$

本式に於て ρ_{Ts} と T_s とは反應系の温度 T に無關係に結びつけられ、Einstein のとりし條件の下では $\frac{A'}{A}\alpha$ 及び e は T に無關係でなければならぬ。 A 及び A' は T の函数なる故に

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} = \frac{1}{A'} \frac{dA'}{dT} \dots\dots\dots (7)$$

が成立しなければならぬ。この關係は實在の反應に於ては事實に合しないものである。何となれば A' は普通の反應速度恒數なる故にその温度率は光化學反應速度恒數のそれよりも大なるべきを寧ろ當

然とするからである。尙 Einstein の誘導に於て Ne は明かに光化学反應に於ける全エネルギー變化である事は疑をいれぬ。而して第一反應と全反應とは單一同一なる故に Ne は一モルに就ての活性化の熱量である。

今 q を以て $XY \rightarrow X+Y$ なる反應の活性化の熱量とし、 q' を以て $X+Y \rightarrow XY$ のそれとすれば、吾々は一般的に

$$Q = q - q'$$

を得る。然るに今の場合 $Q = q$, $q' = 0$ となる。何となれば $X+Y$ は元の XY に對して根本的に不安定なる故それ自ら XY に歸るからである。 ϵ は T に無關係なる故に vant Hoff の式を積分して次の關係式が得らる。但し實在の反應を考へ $T_s = T$ とする。

$$\ln K_T = -\frac{Q}{RT} + \ln C$$

$$\ln k = -\frac{q}{RT} + \ln c$$

$$\ln k' = -\frac{q'}{RT} + \ln c'$$

こゝに $k = A\rho_T$, $k' = A'$, $K = \frac{k}{k'}$, c 及び c' は積分恒數である。 $q' = 0$ なる故 $k' = c'$, 即ち A' は T に無關係といふことになる。 A' が T に無關係とすれば (7) 式より當然 A も亦 T に無關係となる。Tolman は 1923 年光化学反應に於ける溫度率を理論的に求めて

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{\bar{\epsilon} - \bar{\epsilon}}{kT^2}$$

なる結果に達して居る。こゝに k_v は前の A と同一のものである。 $\bar{\epsilon}$ は總ての分子の平均エネルギー、 $\bar{\epsilon}$ は光の量子を吸収し得る状態に在る分子の平均エネルギーである。上述 A が T に無關係なること

(20)

(市川 貞治) 光化学の基礎法則

は即ち $\frac{d \ln k_v}{dT} = 0$ 従つて $\epsilon = \epsilon$ となり總ての分子は正に光化学反應に與へるべく同一の状態に置かれてあることを意味するのである。更に換言せば光化学反應に於ては分子は豫め活性化さるゝ必要がないことを示すものである。

以上の理論的考察を綜合して見れば Einstein の法則は

- 1) 總ての分子は一樣に反應に興り得る能力を有する事。
- 2) ある一定の放射密度の下では光を吸収したる分子は T に無關係なる反應力 (Reactivity) を有す。
- 3) 各分子に吸収さるゝ光の量子の大きさは總て同一であつて T に無關係である。
- 4) 光の吸収によりて生じたる新しき系は元の系に對して根本的に不安定であつて、それ自ら T に無關係に舊に復すべきものとす。

の四條件を滿すものでなければならぬ。Einstein の [B] の誘導に於ける第一次反應はよく上述の四條件を滿すものである。故に Stern 及び Volmer は第一次反應として必ず Bohr's State の生成を考へて居る。然し乍ら己に述べし如く、實在の反應に於ては光による第一反應は事實上分子の解離と解すべきものもある。尙相當廣き範圍の波長が作用光線として有効である點、其他波長と反應系の溫度との關係、波長と反應速度との關係等、實在の反應は相當複雑であつて、吾々をして光によつて興奮化せられたる新しき系は決して單一のものに非ることを想像せしむるに充分である。次に私は上述の諸點に就て簡單なる考察を加へてこの稿を終りたいと思ふのである。

溫度の影響に就ては既述の如く Tolman の理論的研究がある。今光を吸収する分子の量子状態 (Quantum State) を Z_1 , Z_2 及び Z_3 とし、 Z_1 は最低、 Z_3 は活性化される状態とする。而して通常の状態に於ては

吸収分子は Z_1 と Z_2 との混合によりなつて居て温度を高める時は Z_2 状態の分子数は Z_1 のそれに比して漸次増加するものとす。多くの實在の光化学反応は温度を高めることによりて反応速度は増加することは従來の研究の教ふる處であるが上述の如く量子状態を三段に分つことによりて次の如く説明することが出来る。今温度率が正である爲には次の二つの道程が可能である。

1) 光を吸収したる總ての分子は反應に與るが光を吸収する能あるものは Z_2 の状態にあるもののみとする。然る時は温度の上昇は光を吸収する Z_2 状態の分子数の増加を來すが故に結局反應速度を増す事になる。然しこの時は同時に吸収さるゝ光の量子の数も同じ割合に増加するが故にこの場合は反應速度の増加は全く吸収されたるエネルギーの量の増加によるものである。

2) 第二の場合は Z_1 及び Z_2 状態共に光を吸収するが Z_2 状態に在るものが吸収したる時にのみ反應が起ると爲すものである。かゝる際は温度を高めることによりて吸収さるゝ全エネルギーには變りなりも、 Z_2 分子数の増加は反應速度の増加を來すことは明かである。

これ等二つの道程の内¹⁾は最もよく事實と一致するものである。即ちある定つた波長を用ひて光化学反應速度を検する時 Warburg の α が温度の上昇と共に漸次増加することを説明するに充分である。何となれば今反應系に於て N' 個の分子が各々 $h\nu$ なる量子を吸収し、その内 n 個が化学變化に與つたとすれば明かに

$$\alpha = \frac{n}{N'}$$

となる。 n は Z_2 分子の増加と共に増加し、 Z_2 分子は温度の上昇と共に

(92)

(市川 禎治) 光化学の基礎法則

に増加す。従つて α は温度の上昇と共に増加すべきは當然である。かくの如く豫めある程度に活性化されたる分子が更に光によりて活性化されて化学反応を起すと考へられる場合に於ては單に光による活性化の道程のみをとるも、尙一見當量説は成立せざる如く思はれるのである。これは全く法則を單に反應生成物と吸収せられたるエネルギーの量とよりして考察せる爲であつて、吾々はかかる場合法則の適用は勿論 $Z + h\nu \rightarrow Z_1$ の反應に爲すべきであつて、 Z_1 分子の光の吸収は反應に何等の影響なきことを注意すべきである。已に述べし如く Warburg は分子に吸収された量子がその分子の分解を起すに充分なる値を有する時は其處に必然的に光化学反應が起ると考へて居るが最近螢光現象の研究は必ずしも然らざるを教ふるのである。即ち分子はその吸収せるエネルギーの一部を再び螢光として放射し必ずしも常にそのエネルギーを分解に費消しないのである。故に反應系に於て光を吸収せる分子が必然的に反應に入りこむことを前提として當量説を論ずることは早計である。尙私は本問題に關聯して

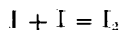
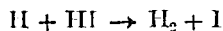
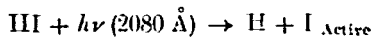
Weigert²⁾ が光化学研究に就きて與へたる注意即ち「光化学反應のエネルギー試験を爲さんには先づその光化学反應速度が温度に無關係にして、唯吸収されたるエネルギーのみに關係するが如き条件を見出すを要す。然らざれば無益である」と云つて居るが當量説の適用は最も嚴格でなければならぬことを教ふるものである。

次に波長と反應速度との關係であるが、反應速度が作用光線の波長に逆比例することは多くの光化学反應に於て見る處である。この事實も見かけ上當量説と合致しないのである。これを一般的に説明することは頗る困難であるが最近分子の吸収スペクトルの研究及種々の原子の構造の判明するに従ひある一部の光化学反應に對しては極め

て興味ある説明を爲し得るに至つた。即ち近時分子のスペクトルの内で直接分子の解離に關聯して考へらるべき短波長の連續的吸収スペクトルがあることが判り、これより光學的に種々の分子の解離熱が求められるに至つたのである。

かくして $\text{Cl}_2^{3)}$, $\text{Br}_2^{3)}$, $\text{I}_2^{4)}$ 及び H_2 等の解離熱が計算せられて居る。即ち上述の諸分子は明かに光によりて直ちに解離することを知るのである。故に光化学反應に於て、光による第一次反應として分子の解離を考ふることは決して不都合ではない。唯この場合吸収されたるエネルギー $h\nu$ は唯單に分子の解離に使用さるゝ許りではなく、生成さるゝ原子の活性化及び運動のエネルギーとしても使用さるゝのである。 $h\nu$ が大きければ大きい程出て來た原子の運動エネルギーは大となるのであつて、即ち連續的吸収の存在する所以である。かゝる場合には運動エネルギーの大なる程第二次反應に於て反應能力大である事は勿論であつて、波長の反應速度に及ぼす影響もある程度迄理解出来るのである。

かゝる光學的研究は光化学の機作決定に關して實に重大なる貢獻を爲すものである。即ち B. Lewis⁵⁾ は本年發表せる沃化水素の光化学分解に關する研究に於て HI 分子は $2080 \text{ \AA}$ の光を吸収して $2 \cdot 10^{-10}$ 秒以内に活性沃素原子と常態水素原子とに分解し、剩餘のエネルギーは兩原子の運動エネルギーとして使用さるゝことを發見し、反應機構として Stern 及び Volmer に反對して次の如く結論して居る。



今便宜の爲以上述べし如き光による第一反應と見るべきものを

—(紹介)—

(94)

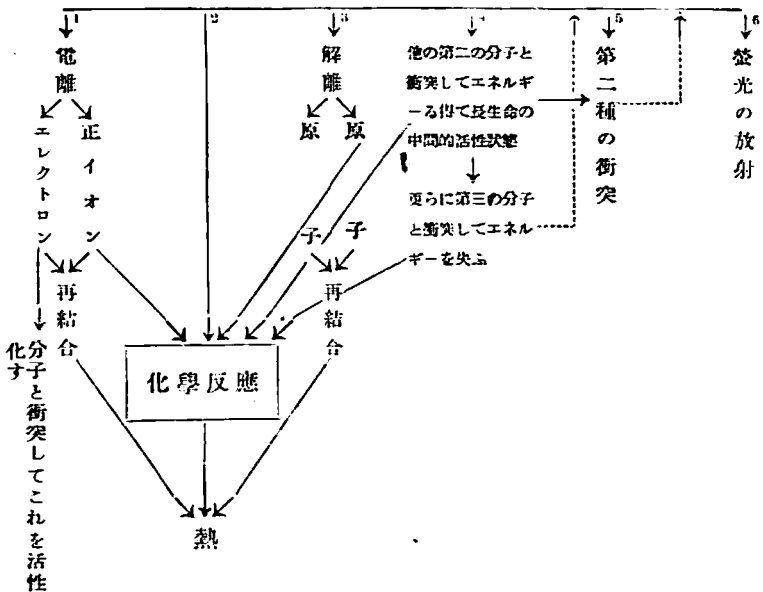
(市川 貞治) 光化学の基礎法則

Noddack⁶⁾ に従ひて分類圖示すれば第一圖の如くである。

第一 圖

光のエネルギー $h\nu$ の吸収

短生命の活性状態



これを要するに Einstein の法則はこれを光による第一反應に適用すべきものであつて第一次反應と第二次的反應とは嚴格に區別さるべきである。光による第一次反應と雖も第一圖の示す如く決して單一同一にあらざれば法則の適用には細心の注意を拂ふべきである。

Einstein の法則が世上の誤解を招きしは全くその熱力學的誘導に於て $Nh\nu = Q$ (分解熱) と置きし爲であつて然らざることは已に論ぜし通りである。されど一分子が一量子を吸収することによつて光化学

反應が生ずるてふ概念に至りては毫も失はるゝものではない。

Allmand は熱力學的誘導に先ちて、1916年に發表せし今一つの論文が出でたならば當量説は恐らくは大なる誤解を招かずに終んだかも知れないと云つて居るが全くその通りであらう。兎に角、Einstein の當量説が發表せられてより、光化学が一大進歩發展を爲し遂げた點に於て、この法則が學界に貢獻した功績は實に偉大なるものである。

本紹介は主として Allmand (Photochemical Reactions in Liquids and Gases, A General Discussion held by The Faraday Society, October, 1925 page 1) によりそれに最近の研究をつけ加へたものである。Allmand よりとれるものに就きては一々文献を再録することを省略した。

文 献

- 1) Padua, E. g., Line Rend., 25 (11), 215 (1916)
- 2) Weigert, "Photochemical Reactions in Liquid and Gases" Faraday Society
p. 515
- 3) Kuhn, Z. Physik, 39, 77 (1926)
- 4) Dymond, Z. Physik, 34, 553 (1925)
- 5) Lewis, J. Phys. Chem., 33 (1928)
- 6) Noddack, Geigeru. Scheel "Handbuch der Physik" Bd. XXIII
Quanten S. 620 (1926)