溶液内の螢光の消失〔II〕

松山秀雄*

〔I〕緒　　言
〔II〕第二種衝突の理論
〔III〕重合の理論
〔IV〕中間反應の理論
A) 分子電解の理論
Baur の消光機構
B) 電子轉移の理論
a) Frank 及 Levi の見解
b) Weber 等の消光機構
c) Weiss の消光機構
d) Rollefson の實驗及論議
〔V〕結　　語

〔I〕緒　　言

前回**は溶液内の螢光消失を主として實驗的方面より觀察したのであるが,本號では主として理論的立場よりこれを述べて見ようと思ふ. 既に前回述べた如く,溶液内の螢光消失現象は濃度消光と異物質添加による消光の二つに大別される. これら二種の消光に對する理論的説明も,既述の實驗結果より當然異なるべきことが豫想せられる. 併し乍ら濃度消光は溶液内の螢光消失の特別な場合で,吾々が最も關心をもつ眞の意味の螢光消失は異物質を添加した場合の消光である. 又この異物質添加による消光の場合は,後に述べる如く溶液内の光化學增感反應と或る種の密接な關係にあり,且つ光化學反應に於ける抑制現象を究める際に直接の手懸かりを與へるものと考へられるから,以下の記述に於ても異物質添加の場合に充分重點を置いて述べて見ようと思ふ.

扨て,溶液内の螢光消失に對する理論を說明する前に,一應螢光の機構に對する概念を述べるのが順序と思ふ. 一般に螢光現象は光吸收及び發光の二つに分けられる. 今螢光を發する物質が光を吸收する場合,その一分子又は一原子は唯一光量子 $h\nu$ (h: Plank の恒數, ν: 光の振動數)を取り入れる. このため核外電子の一つがより高い量子軌道に上げられ,電子の全エネルギーが E_1 より E_2 になつたとすると,$h\nu$ は (E_2-E_1) に等しい. 此の際若し何等かの妨害がなければ,この飛躍せる電子は再び前の低い量子軌道に戻つて,最初取入れたと同一のエネルギー $h\nu$ を放出する. 即ち投射せる光と同一波長の光が螢光として出される. 之は螢光現象の最も簡單なる場合で,共鳴螢光と呼ばれ,壓力小なる氣體に於てのみ見られる. 併し溶液内に於ける有機物質の螢光現象に於ても,その機構は之と大體に於て同樣に考へられる.

斯く光吸收により正規狀態の分子が勵起狀態に轉じた場合,この勵起分子は直ちに正規狀態に戻ることなく,暫時勵起狀態のまま生存してゐる. Kerr 電池による直接の測定結果によれば,この勵起分子の平均生命は溶液内では大體 10^{-8} 秒程度である.[1]

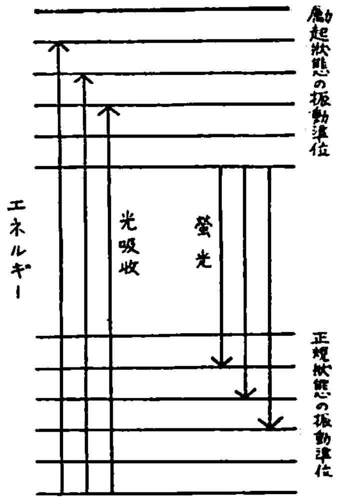
今之を分光學的に觀察するに,共鳴螢光の場合發光する蒸氣の壓力が小であると,單色勵起光に對して單色發光即ち線スペクトルが現はれるが,蒸氣の壓力が大となるにつれ發光スペ

* 京都帝國大學理學部化學教室.

** 前紹介,即ち溶液内の螢光の消失〔I〕〔本誌, 13, 25 (昭14)〕に引續き本紹介を出す豫定なりしところ,或る事情により相當遲れたことを茲に御詫びする.

クトルの線が擴がる．更に螢光物質が液體又は溶解狀態で存在する場合は，單色勵起光に對して廣い螢光帶が生ずる．この原因は液體狀態に於ては分子が相互に非常に接近して存在するためで，吸收した光のエネルギーは分子内の原子核の振動，分子廻轉，分子の熱運動等に一部消費される．從つて多くの電子は光を發すること無くより低い量子軌道に移る．併しこの新らしい軌道上の電子は尙ほ勵起狀態にあつて，從つて之より正規狀態に戾る際に輻射する光の波長は前述のエネルギー消費を考慮して，明らかに最初の勵起光の波長より大である．その他吸收されたエネルギーが分割拂ひの如く螢光として出される場合もある．

然るに螢光帶スペクトルの總ての性質，螢光收量，エネルギー分布及び減偏 (depolarisation) は總ての物質に於て勵起光の波長に無關係である．卽ち勵起狀態に結合せる振動エネルギーは電子が低いエネルギー準位に戾る前に總て失はれる．之を略圖的に示せば第一圖の如くである．例へば uranine の如き通常の螢光物質に於て，勵起光に異なる吸收帶の光を用ひても，螢光收量及びエネルギー分布が不變であることから，この際螢光は總て唯一つのエネルギー準位から生じ，從つて不必要な電子及び振動のエネルギーは脫落することが分る．併しより複雜な物質，例へば濃硫酸中の cevadine では吸收光の波長の異なるにつれ，螢光帶の位置を全然異にする．



第一圖

扨て $h\nu_1$ 丈の光吸收により勵起された原子又は分子が，發光に際して $h\nu_2$ 丈のエネルギーを光として出したと考へると，$h(\nu_1-\nu_2)$ 丈のエネルギーは熱運動に失はれ，その際の螢光收量は ν_2/ν_1 で表はされる．併しこの勵起分子がその平均生命の間に他の非勵起分子又は原子と衝突すれば，所謂第二種の衝突によつて勵起エネルギーが熱運動のエネルギーに變る．J. Franck 等[2)]は，Hg 及び Na 蒸氣の共鳴螢光が異なる氣體の添加によつて消失する現象を，この第二種の衝突を用ひて說明に成功してゐる．F. Perrin 及び S. J. Wawilow は，溶液内に於ける異物質添加による消光もその原因は第二種の衝突であるとしてゐる．

〔II〕第二種衝突の理論

溶液内の螢光消失現象を第二種の衝突で說明する Wawilow[3)4)] 及び共同者は次の如き假定を設けてゐる．卽ち溶媒分子は螢光物質の勵起分子と彈性的に衝突する．換言すれば斯かる衝突に際しては勵起エネルギーは分子の運動エネルギーに移行せず，從つて之により螢光は消失しない．併し螢光物質或は添加せる異物質の非勵起分子が勵起せる螢光分子と衝突すれば，必ず勵起エネルギーが移行し從つて螢光消失が起るものと考へる．

扨て，衝突がない場合の自然發光は次の如く表はされる．

$$I=\frac{dn}{dt}=-\frac{1}{\tau_0}n$$

茲に n は時間 t に於ける勵起分子の數，I は發光の强度，τ_0 は勵起狀態にある分子の自然半

均生命である. 然るに燐光の減衰の速度は次式で與へられる.

$$I=I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \qquad \left(I_0=\frac{n_0}{\tau_0}\right) \tag{1}$$

茲に I_0 は勵起光を止めた瞬間の光の強度, I は t 時間後の強度である.

(i) 濃度消光の場合

一般に螢光の消失は τ_0 が小さくなる事によつて表はされる. 今相繼いで起る消光的衝突間の平均時間を $\bar{t}$ で表はすと, 之は主として溶液の粘度 (η) 及び濃度 (c) により決定せられるであらう. 依つて次式を假定する.

$$\bar{t}=k\frac{\eta}{c} \tag{2}$$

茲に k は比例常數である. この場合の發光の減衰は, (1)の代りに次式で與へられる.

$$I=I_0 e^{-t\left(\frac{1}{\tau_0}+\frac{1}{\bar{t}}\right)}=I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{3}$$

茲に $e^{-\frac{t}{\bar{t}}}$ は t 時間中に消光衝突が一度も起らないと云ふ確率で, τ は衝突の存在により短縮された自然生命である. 從つて(2)及び(3)より次の關係式が得られる.

$$\tau=\frac{\tau_0\cdot\bar{t}}{\tau_0+\bar{t}}=\frac{k\frac{\eta}{c}\cdot\tau_0}{k\frac{\eta}{c}+\tau_0} \tag{4}$$

次に時間 0 から ∞ 迄, 從つて光の强さ (I) から光の總量 (L) (輻射された全エネルギー) 迄, (4)式を積分すれば,

$$L=\frac{I_0\tau_0\cdot k\frac{\eta}{c}}{k\frac{\eta}{c}+\tau_0} \tag{5}$$

然るに溶液の粘度が增大すれば衝突の確率は減少し, 從つて光の全量は增加する. 夫故非常に大なる粘度に對して得られる光の全量は $L_0=I_0\tau_0$ で與へられる. 併しこの場合濃度 c は無限に小であることが必要である. 斯くて任意の濃度及び粘度に對する L は L_0 に對して次の如き關係にある.

$$\frac{1}{L}=\frac{1}{L_0}+\frac{\tau_0\cdot c}{kL_0\eta} \tag{6}$$

上式に於て L と η, 又 $\frac{1}{L}$ と c は直線的關係にある. この關係は實際 uranyl 鹽のルミネッセンスで實驗的に得られてゐる.[5]

次に(6)式の k の物理的意味を考へる. 今勵起分子が勵起狀態にある間に占める溶媒の體積を ω とすると, ω は

$$\omega=\gamma\pi 6D\tau_0\sigma \tag{7}$$

で與へられる. 茲に D は擴散係數, σ は分子の半徑, γ は 1 に近似の數である. 而して $\bar{t}$ は

$$\bar{t}=\frac{\tau_0}{\omega Nc} \tag{8}$$

で與へられる. 茲に c は溶媒 1cc. に溶解せる物質の gr 數, N は溶解物質 1gr 中の分子數である. 從つて

$$\bar{t}=\frac{1}{\gamma 6\pi D\sigma Nc} \tag{9}$$

となる. 之を(6)式に代入すれば

$$\frac{L_0}{L}=1+\gamma 6\pi D\tau_0\sigma Nc \tag{10}$$

が得られる.

(ii) 異物質添加による消光の場合

(10)式に於ける D, σ 及び Nc は螢光物質のみに關するものであるが, 濃度消光が殆ど起らない様な螢光物質の濃度では, 上記 Nc は消光物質の濃度に等しく置くべきで, 分子半徑 σ 及び擴散係數 D の代りに螢光物質及び消光物質のそれらの平均, 即ち $(\sigma_1+\sigma_2)/2$ 及び $(D_1+D_2)/2$ を採用すべきである. 今擴散係數に $D=kT/(6\pi\sigma_1\eta)$ (茲に k はボルツマンの恒數, T は絶對温度)を用ひると, 結局この場合の螢光消失に對しては次式が得られる.

$$\frac{L_0}{L}=1+\frac{\tau_0 NckT}{3\eta}\cdot a \tag{11}$$

但し

$$a=2+\frac{\sigma_1}{\sigma_2}+\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \tag{11a}$$

實際消光物質の濃度が小なる場合, L_0/L が消光物質の濃度 c 又は T/η と直線關係にあることが實驗的に屢々見出されてゐる. 又 Wawilow はこの式を用ひ, uranine の場合の τ_0 は $5.2\cdot10^{-9}$ 秒と計算してゐる. 之は Gaviola[1] が燐光計を用ひて求めた $5.0\cdot10^{-9}$ 秒と非常に良く一致してゐる.

併し乍ら消光物質の濃度が更に大になると, 以上得た如き直線關係及び平均生命の一致が一般に得られない. 錢に(7)式に於て ω を分子の運動球 (kinetic sphere) に等しいと置いたが, 消光物質の濃度が大なる場合この假定は正しくない. 氣體の螢光の場合の見解によれば, 勵起分子の所謂作用球 (sphere of action) は一般に運動球より大である. 即ち勵起エネルギーが飛行のエネルギーに移る際に, 作用分子は必ずしも直接衝突する必要はなく, 唯或る一定距離に接近する丈で充分である. この見解を溶液の螢光の場合に摘用すると, ω は Frank 及 Wawilow[4] により次式で與へられる.

$$\omega=\frac{4}{3}\pi(\sigma_1+\sigma_2)^3\left[\frac{(\gamma+\sigma_2)^3}{(\sigma_1+\sigma_2)^3}-1\right] \tag{12}$$

茲に γ は作用球の半徑, σ_1 及び σ_2 は夫々分子の運動半徑である.

今この作用球の中に勵起時間中に存在する消光物質は總て消光的に作用し, この球外の異物質は消光作用が無いと假定すると, t 及び t+dt 時間中の發光に對する全確率は

$$e^{-\omega Nc}e^{-t\left(\frac{1}{\bar{t}}+\frac{1}{\tau_0}\right)}dt \tag{13}$$

で與へられる. 之より光の總和は次式で計算される.

$$L = I_0 e^{-\omega Nc} \frac{\tau_0 \bar{t}}{\bar{t} + \tau_0} \tag{14}$$

然るに前述の如く $L_0 = I_0 \tau_0$ であるから

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc}\left(1 + \frac{\tau_0}{\bar{t}}\right) \tag{15}$$

が得られる. 今(9)式の σ に $\sigma = (\gamma + \sigma_2)/2$ と置けば結局次式を得る.

$$\frac{L_0}{L} = e^{\omega Nc}\left[1 + \frac{\tau_0 NckTz\,(\sigma_1 + \sigma_2)^2}{3\eta\sigma_1\sigma_2}\right] \tag{16}$$

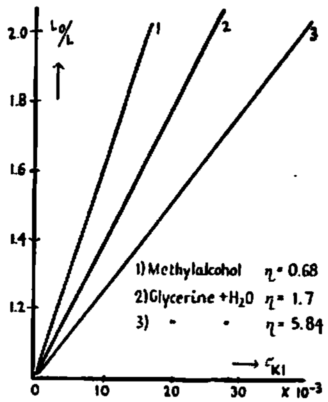
但し $z = (\gamma + \sigma_1)/(\sigma_1 + \sigma_2)$ である.

若し消光物質の濃度 Nc が小ならば上式は近似的に次式を與へる.

$$\frac{L_0}{L} \approx 1 + \frac{\tau_0 NckTz\,(\sigma_1 + \sigma_2)}{3\eta\sigma_1\sigma_2} + \omega Nc \tag{16a}$$

即ち消光物質の濃度が小で, 作用球と運動球に大差が無ければ $L/_0L$ は濃度 c と直線關係をなす(第二圖參照). 從つて(16)式は消光物質の濃度の大小に拘らず成立する筈である.

斯くて Frank 及 Wawilow の見解によれば, 消光の分子運動學に二つの型式がある. 即ち (i) 消光分子が螢光分子の作用球内に存在し, この時に光吸收が起る場合, (ii) 消光分子及び螢光分子が螢光分子の勵起時間中相互に擴散する場合で, 前者は靜的 (statical) 後者は擴散的 (diffusional) の消光である. 今之を(16)式と對照するに, 大なる濃度に於てのみ作用する弱い消光物質, 從つて靜的に作用する消光物質は, (16)式の唯最初の項のみによつて與へられる濃度影響を示す筈である. 之に對し強い消光物質の場合は(16)式の第二項が必要で, 液體の粘度が關與する.



第二圖　種々の溶媒内の KI による rhodamine B の消光

この靜的消光及び擴散消光の區別は, 螢光の偏光が消光現象によつて如何に變化するかを調べることによつて可能である. 之によれば染料の螢光に對して強い消光物質が完全に擴散によつて作用することが分る. 併しこの場合 L_0/L と $1/\eta$ は正しい直線關係を示さない. 之に對し Franck 及 Wawilow は作用球が粘度と共に增大し, 最大は運動球の約二倍に達するが, 更に粘度が增大すると作用球は徐々に減少すると結論してゐる. Svesnikov[6] はこの場合摘用すべき Smoluchowski の擴散式に訂正を施してゐるが, 尙ほ L_0/L と $1/\eta$ の實驗曲線を理論的に完全に說明することは困難である.

以上述べた Wawilow の理論は螢光消失現象を說明するに大いに役立つものであるが, 同時に尙ほ多くの缺點を有してゐる. 先づ最初に疑問とすることは, 消光物質の個々の擧動が顧慮されてゐない. 例へばハロゲンイオンは化學的並びに物理的性質に於て非常に似てゐるに拘らず, 螢光消失に於ける擧動は非常に異なつてゐる. 實際上述の消光理論式には分子又はイオンの半徑, 擴散係數の項が含まれてゐるが, これらの値は事實上餘り差異がないから, 之

のみに依つて夫々の消光能の差異を説明することは出來ない. 次に疑問とすることは多くの物質が概して螢光を消失する能力を有たないことである. この事實は第二種衝突の理論と實驗の極端なる矛盾である. 又消光作用の小なる物質の場合は衝突がすべて消光的に作用しないことを意味してゐる. 即ち平均生命の時間内に勵起分子の作用球内に到達した消光分子の總てが勵起エネルギーを飛行エネルギーに變えることは出來ない. この點は又溶液内二分子反應に於ても見られる類似の疑問である. 併し螢光消失の際は, 溫度影響が例へば 10°C の增加で數%に過ぎないことから, "活性化" の因子を殆ど考へる必要がない樣に見える.

次に留意されることは溶媒分子の衝突である. 實際螢光物質の勵起分子は非常に屢々溶媒分子と衝突するに拘らず, これ等は螢光消失を招來しない. この螢光物質に對する溶媒分子の不感性に對しては次の如き說明が可能である. 即ち螢光物質に於ける電子飛躍は最外部の量子軌道では起らず, 衝突によつて作用を受けることから充分保護されてゐる, 比較的低い量子軌道で起ると考へる (稀土類の螢光) か, 或は外部の影響に對して特に守護された位置にある, 分子内部の活潑な原子又は原子團の電子が飛躍するものと考へる (有機化合物の螢光). 而してこの何れかの場合が存在しない樣な螢光物質に於ては, 勵起エネルギーが大部分の衝突によつて飛行エネルギーに變化するため螢光を出し得ないものと考へる.

併し乍ら, この假定が若し正しいとすれば, 消光的に作用する分子又はイオンとの衝突によつても螢光の消失を來たさない筈である. 故に衝突によつて勵起エネルギーが直接飛行エネルギーに移ると考へることは不可能と思はれる. 一方氣體の螢光の場合に, 分子の廻轉及び振動のエネルギーは衝突によつて容易に分子の飛行エネルギーに移るが, 電子の勵起エネルギーは直接に飛行エネルギーに移らないと考へられてゐる. 之に就ては更に後章 ([IV](B)) で述べようと思ふ.

[III] 重合の理論

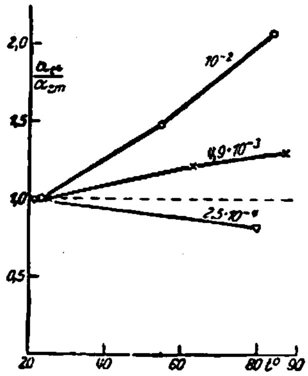
以上述べた第二種衝突の理論は濃度消光の起つてゐない樣な溶液に對してよく當嵌まる. この濃度消光に對する說明は現在主として重合說が有力である. 併し F. Perrin は濃度消光が屢々非常に小なる濃度 (10^{-4}mol/l.) に於ても見出されることより, この場合非常に大なる作用半徑を有する共鳴によるエネルギー轉移があるものと假定してゐる. 即ち同一螢光物質の勵起分子と非勵起分子が第二種衝突をする場合, 兩分子のエネルギー準位が等しいためにエネルギーの移行は共鳴によつて容易に起る. その結果これら二分子の得るエネルギーは, その分子を勵起して螢光を發せしめるには不充分であると考へる. 然るに Stokes の法則により發光帶と吸收帶は相互に非常にずれて, 兩者が殆ど重ならないのであるから, この共鳴によるエネルギー轉移の說明は不適當と考へられる.

之に對し Lewshin[7] 及び Banow[8] により主張せられる重合說は多くの實驗事實によつて支持される. 螢光物質が相當大なる濃度の場合, これら螢光分子は分子集團を造る. 今之を假りに重合又は會合してゐるものと考へる. 而してかゝる重合物は全然螢光能を有しないものであると假定すると, 濃度消光の場合がよく說明される. この事は, 螢光物質溶液に有機の消光物質を加へた場合吸收スペクトルに變化を見ないが, 螢光物質の濃度の增大と共に吸收スペクトルが特色ある變化を示すことによつても想像される. 即ち濃度消光に於ける臨界濃度以上では光吸收に Beer の法則が摘用されず, 吸光係數は減少する.[9] 從つてこの臨界濃度より

物理化学の進歩 Vol. 16n No. 2 (1942)

上述の如く分子の重合が始まるものと考へられる.

この説を更に強固ならしめるものは螢光に對する温度の影響である. 螢光物質の稀薄溶液に於ては温度上昇によつて螢光收量が減少する. 卽ち低温度に於てはより明るい螢光が見られる. 之は温度の上昇によつて勵起螢光分子の脫活が, 第二種衝突の時間的增加により大となる爲である. 併し濃度消光の旣に起つてゐる樣な濃厚溶液に於ける温度影響は之と丁度正反對で, 温度上昇と共に螢光强度が著しく增加する. 第三圖は fluorescein 水溶液に對する温度影響を示す. 縱軸の $\frac{a_{t0}}{a_{zm}}$ は實驗温度 (t^0) 及び室温 (zm) に於ける螢光收量の比, 橫軸は實驗温度で圖中の數字は fluorescein の濃度である. 此の圖で見る如く, 一般に螢光物質の濃度が大なる程この傾向が著しい. 之は温度上昇によつて熱運動が盛んとなり, 螢光物質の重合度が減少し, 螢光能を有する單一分子の數が增加するものとして說明される.



第三圖

通常溶液の粘度を增加すると螢光强度も增大する. 之は溶液の粘性が粒子の運動を妨げ, 從つて勵起螢光分子との衝突數が減少することに原因する. 然るに濃度消光に於ては粘度の影響は殆ど見られない. 之は分子重合によつてのみ說明せられる處である. 特に分子間に殆ど衝突が起らないと考へられる蔗糖溶液の如き固溶體に於ても, 例へばアルコホル溶液に於けると同程度の濃度消光の見られることは重合說を有力に支持するものである.

以上で重合說が濃度消光に對して妥當であることが了解せられるが, かゝる濃厚溶液に於ける分子集團の形態に就ては未だ充分明かでない. 通常濃度消光の定量的測定は, 純結晶狀態では螢光を出さない染料の溶液に殆ど限られてゐる. 從つて濃度增加による螢光の減少は, 分散度の大なる狀態から結晶狀態への連續的變化によるものと解せられる. 併し乍ら結晶狀態では常に螢光能が無くなるとは限らない. 例へば anthracene のベンゼン溶液の濃度消光の曲線は通常の螢光染料と全然同樣で, 螢光收量の減少は大體 10^{-3}mol/l. から始まるのであるが, anthracene の濃度が增大して遂に結晶狀態になると再び螢光を發する. 而して螢光の弱い濃厚溶液の螢光スペクトルは稀薄溶液のそれと同一であり, 吸收スペクトルも殆ど變化なく, Beer の法則からの違背も著しくない. 然るに熔融せる純粹 anthracene は螢光を出し得ない. 之より察するに, 若し濃度增加による anthracene の螢光の減少が分子會合の結果であるならば, 溶液及び熔融狀態に於ける分子相互の會合の樣式は, 結晶核生成に於て起る會合樣式と根本的に異なる筈である. この anthracene 溶液を照射すれば dianthracene の方に熱平衡が移動されることが知られてゐるから, この場合の濃度消光の原因も恐らく anthracene 分子が結合して dianthracene を造るためで, 之によつて螢光收量が減ずるものと考へられる.[10)]

此の重合說は以上述べた濃度消光の場合のみならず, 或る場合には電解質による螢光消失をも立派に說明する. 例へば $4\cdot10^{-4}$g/cc の fluorescein 溶液に K_2SO_4 なる電解質を加へた場合の螢光强度は, 温度上昇と共に增大するのである. 從つて之は單に第二種衝突の理論で說明することは出來ない. 何故なら, 第二種衝突による通常の螢光消失では温度と共に螢光が減ずるからである. Banow[8) 11)] は之を電解質の所謂鹽析 (salting out) によつて說明した. 卽

ち電解質は溶媒の一部を奪ひ，ためにその溶媒に對する螢光物質の溶解度が減少し，從つて螢光物質の濃度の增大を來たし，之によつて螢光物質分子の重合をより一層容易ならしめ，二次的の濃度消光を生ぜしめる．併しこの鹽析作用は溫度上昇によつて減少するから，この場合の消光は高溫なる程減ずる結果となる．

かゝる消光の原因となる電解質は，例へば KBr, K_2SO_4, KCl 等で，通常これらは弱い乍らも消光能を有するものである．而して前回（第一表）に述べた如くこれら電解質の陰イオンの水加度は I^- イオンに比して大である．從つて螢光物質の濃度の小なる場合には第二種衝突による弱い消光が現はれ，この際イオンの水加度の大なるもの程消光度は小であるが，之と反對に，若し螢光物質の濃度が臨界濃度に極く近いか又はそれ以上の場合は，鹽析作用によりイオンの水加度の大なる程消光度も大となる．

〔IV〕 中間反應の理論

前章〔III〕に述べた濃度消光の問題も吾々には興味ある問題であるが，光化學反應及び熱反應に對する抑制作用の見地から，更に一般的な螢光消失卽ち異物質添加による螢光消失に對して吾々はより多くの關心を有つてゐる．この後者の場合も分子運動學的には既に Frank 及 Wawilow に依つて第二種衝突の理論により殆ど說明されたのであるが，併し衝突によつて勵起エネルギーが如何樣にして運動エネルギーに變化するかは尙ほ殘された問題である．既に若干の研究者に依つてこの螢光消失の機構が種々考へられてゐるが，遺憾乍ら未だ完全に之を理解し得る迄に到つて居ない．以下之に關する Baur, Frank 及 Levi, Schneider, Weiss, Rollefson の所說を順を追うて述べる．

扨て，通常の螢光現象は次の二段の物理的變化によつて起る．

$$F + Nh\nu \rightarrow F^* \qquad (17)$$

$$F^* \rightarrow F + Nh\nu_1 \qquad (18)$$

玆に F, F* は夫々螢光物質の非勵起分子及び勵起分子である．併し消光物質 (J) が存在する場合には，勵起螢光分子は次の如き二段の連鎖反應によつて脫活されることが考へられよう．

$$F^* + J \rightarrow C + D \qquad (19)$$

$$C + D \rightarrow F + J \qquad (20)$$

卽ち勵起螢光分子と消光物質とより極めて不安定な中間生成物 (C, D) が出來，これらが直ちに再び反應して非勵起螢光分子を生ずる．從つてこれ等の化學反應の實熱量は (18) 式に於ける $h\nu_1$ に等しいと考へられる．併しこの場合何等かの物質 (E) があつて，之がこれらの中間生成物と化學變化を惹起し，或る安定物質を造ることが起り得る．卽ち

$$C + E \rightarrow G + H \qquad (21)$$

若し此の反應が比較的速かに起るならば，(20) の反應は部分的に或は全く消失することゝなつて消光物質 (J) は完全に再生されない．この妨害的役割を演ずるものに螢光物質の溶液中に溶存せる空氣中の酸素がある．從つて螢光消失の實驗ではかゝる溶存酸素を除去した溶液に就て行ふべきことが分る．

以上の中間反應の形式は以下述べる如く種々異なる形で螢光消失機構の說明に利用せられる．

A) 分子電解の理論 (Baur の消光機構)

Baur[12] によれば，光を吸收して活性化された分子は先づ分極される．此の分子の狀態は丁度通常の電池に比較せられ，活性化分子が分子電解を行ふと考へる．而して高い量子軌道に飛躍せる電子は陰極を，又正荷電の分子殘基は陽極を構成する．之は次の如く表はせる．

$$S\begin{cases}\oplus\\ \ominus\end{cases}$$

玆に S は光活性の螢光物質である．斯くの如き狀態にある S なる物質は溶液中に存在する物質又は溶媒に電解的に作用する．例へば eosin は光吸收によつて H_2O を次の如く分解し得る．

$$\text{eosin}\begin{cases}\oplus+OH^-\rightarrow\frac{1}{4}O_2+\frac{1}{2}H_2O\\ \ominus+H^+\rightarrow\frac{1}{2}H_2\end{cases}\qquad(22)$$

實際の場合水の電解が中絶される理由は，光分解により生成した物質が二次的にこの分極を妨害する所謂復極劑として作用するからである．

併しこの溶液に容易に酸化或は還元される物質を添加すると增感光化學反應を生ずる．例へば陽極の復極劑として葡萄糖，グリセリン，ベンジヂン，フエニルヒドラヂン等を用ひ，eosin 溶液を照射するとアゾ染料，建染染料が容易に還元される．この變化は次の如くである．

$$\text{eosin}\begin{cases}\oplus+\text{フエニルヒドラヂン}\rightarrow\text{酸化}\\ \ominus+\text{アゾ染料}\rightarrow\text{還元}\end{cases}\qquad(23)$$

斯くの如き變化卽ち增感酸化還元變化に於て，增感劑である eosin は何等化學變化を起すことなく光のエネルギーを化學エネルギーに變ぜしめる．

併しこの場合陽極性及び陰極性の復極劑が同一物質なることも可能である．例へば Fe イオンによる復極は次の如くである．

$$S\begin{cases}\oplus+Fe^{++}\rightarrow Fe^{+++}\\ \ominus+Fe^{+++}\rightarrow Fe^{++}\end{cases}\qquad(24)$$

若しこの場合 S なる物質の化學變化が問題であると Fe^{++} イオンは減感劑であるが，S なる物質が螢光能を有する場合は Fe^{++} イオンは消光物質である．從つて異物質添加による螢光消失に於て勵起エネルギーが第二種衝突によつて熱に移行する變化は，上述の如き化學的中間反應換言すれば可逆的酸化還元變化によつて起るものと解せられる．從つてこの說によれば，容易に且つ可逆的に酸化又は還元し得るものならば，如何樣の化合物でも消光物質となり得る譯である．

實際多くの消光物質がかゝる性質を有すること，而かも多くの場合消光物質の消光能と酸化還元電位の間に簡單な關係が存在することは前回(29頁)旣に述べたところである．[13] 併し一見酸化され難いと考へられる物質で屢々消光能を有する場合が存在する．例へばフエノールエーテルは可逆的に酸化され難いと考へられる物質であるが，之は容易に酸化されるフエノールと屢々同程度の消光能を有する．[14] 併しかゝる化合物に於ても可逆的酸化が起り得るのであつて，唯最初に生成した酸化物が非常に短い生命を有し，直ちに不可逆的に酸化せられるか又

は素早く可逆的に還元されることが可能である.

殆ど總ての消光物質が容易に酸化されると云ふ事實は Baur の理論を支持するものであるが, 多くの場合光分解と電氣分解の間に充分な平行性が存在することもこの理論の妥當性を更に强固ならしめるものである. 殊に此の平行性は異物質添加の場合の光分解及び電氣分解の抑制作用に於て判然としてゐる. 例へば uranyl formiat の光分解を抑制する物質が又同程度に uranyl 鹽の電解還元に作用し, 又この光分解の抑制に於ける抑制物質の半値濃度 Hw.K. (前回29頁參照)は, 螢光消失に於ける消光物質としての Hw.K. とその値が大體等しく, 而かもこれらの類似現象の抑制は定量的に異物質による螢光消失の際の消光式によつて總て表はされる. 以上の如き類似性を Baur は螢光消失に對する分子電解説の有力な支持としてゐる.

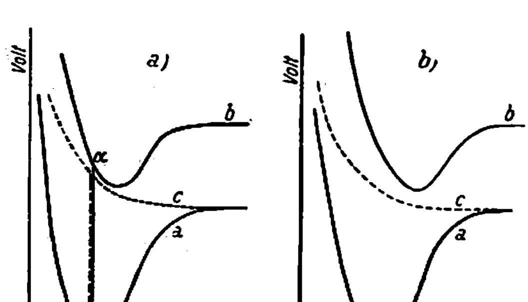
B) 電子轉移の理論

a) Frank 及 Levi の見解

溶液内の螢光現象は氣相系の螢光現象と非常に良く似てゐるから, 氣相系で得た結果は溶液系の螢光現象の説明に充分利用せられる. 曩に述べた如く勵起螢光分子が溶媒による第二種の衝突に對して鈍感であることは, 電子轉移が原子內部或は遮蔽された原子團の內部で起るものとして良く説明されるのであるが, この説明は尙ほ不充分である. 特に之は異物質による著しい消光を説明し難いのである.

Frank 及 Levi[15] によれば之は次の如く考へられる. 最初勵起された分子の勵起エネルギーは消光物質に共鳴に似た移行をなすか, 或は衝突相手の化學反應又は解離となつて現はれる. 此の二樣の見解は何等矛盾せず寧ろ同一の基礎を有することは, 氣體の螢光の際に知られてゐる處である. 即ち廻轉及び振動のエネルギーは衝突によつて比較的容易に交換せられ且つこれ等は飛行運動の自由度にも移行する. 之に對し電子系の勵起エネルギーは, 自らの分子或は衝突相手の電子勵起エネルギーに再び利用せられる場合にのみ容易に放出される. 而して通常の溫度に於ては, 電子勵起エネルギー全部が熱運動の自由度に移行することは事實上無いと考へられる. この理由は, 之を行ふために非常に大なるエネルギー交換をなす衝突が必要であるからである. 今若し電子系が事實上等しいエネルギーを有する他の狀態に移行して, 玆に取り入れたエネルギーが解離の仕事に等しいかそれ以上である場合には元の勵起分子の解離を起すことが考へられる.

次に氣相に於ける二原子分子の解離をポテンシヤル曲線によつて說明して見よう. 第四圖に於て, 曲線 a は正規狀態の核距離の函數として分子のポテンシヤルエネルギーを表はしたもの, 曲線 c は反撥曲線, 曲線 b は勵起分子のエネルギー曲線である. a 曲線で振動する分子が光を吸收すると b 曲線で振動する. 併し分子の原子核が例へば圖に示す α の位置に存在する時, 等しい大さの電子エネルギーが唯極く僅か核距離を變ずることによつて得られる(點線及び實線). 從つてこの場合



第四圖

僅かのエネルギーが衝突によつて與へられる事によつて b から c への移行が起る. この變化は電子系に影響するのみで, 衝突によつても重い核はポテンシヤルエネルギーを保持し, 唯極く小さい運動エネルギーを得るに過ぎない. この b から c への移行は勿論分子の解離を意味する. 斯くて a) の圖に於けるポテンシヤル曲線の相對的位置に於ては, 勵起エネルギーが解離の仕事となり從つて螢光の消失が衝突により容易に起ることゝなる. 之に反して第四圖 b) では b, c の兩曲線は遠距離にあつて, b から c への移行は唯大なるエネルギー交換をなす衝突によつてのみ起るから, かゝる場合螢光は消光物質の衝突に對して非常に鈍感となる. 但しこの場合衝突分子の接近することによるポテンシヤル曲線の歪みは考慮されてゐないが, それを考慮しても別に以上の原理に變化がないことは實驗的にも確かめられてゐる.[16]

以上述べた簡單な場合は勵起分子の分解のみならず, 衝突分子の解離する場合, 並びに原子又は原子團が勵起分子及び衝突分子間で交換される場合に擴張される. これ等の場合は總て, 衝突によつて電子系が之と殆ど等しいエネルギーの他の狀態に移行し, その際原子又は原子團のポテンシヤルエネルギーのみが變化して, 相對的運動エネルギーが變化しないと云ふ樣な場合に容易に起る. 換言すれば斯かる場合に螢光消失が著しく起る. 斯くの如く化學反應によつて勵起エネルギーが熱に變化する可能性は, 衝突相手が原子を多く有する程, 又その安定度が小である程大となるであらう. 實際非常に強く着色せる物質や容易に酸化される化合物が螢光を強く消失することを, Frank 及 Levi は以上述べた處によつて說明してゐる. 又溶液内に於て, 勵起螢光分子が溶媒と絕えず衝突してゐるにも拘らず螢光を出す原因は, 衝突相手が何等かの變化をなすに必要なエネルギーより小なる勵起エネルギーを螢光分子(例へば染料)が有するものとして說明される.

b) Weber 等の消光機構

(i) Schneider の所說

Baur の理論によればハロゲンイオンの螢光消失は次に示す酸化還元の環によつて表はされる.

$$S\begin{cases}\oplus + X^- \rightarrow X \\ \ominus + X \rightarrow X^-\end{cases} \tag{25}$$

之によればハロゲンイオン (X^-) は先づ中性ハロゲン (X) に酸化され, 之が再びイオンに還元され, かくて螢光物質 (S) の勵起エネルギーが熱に變化する. 此の說明に於てハロゲンイオンの酸化還元電位は消光能と明らかに關係付けられるが, 溶液の酸性度と關係付けられない缺點がある. 今一つの疑問は, この場合果して中性ハロゲンが中間生成物として得られるか何らかと言ふことである.

Frank 及 Levi の既述の見解によれば, 液相及び氣相の螢光に際して電子勵起エネルギーは第二種衝突によつて再び電子勵起エネルギーに轉換せられ, 之によつて或る場合には化學反應が起り又他の場合にはこの勵起エネルギーが一つの衝突分子から他の衝突分子へと次々に移行する. 併し螢光消失の場合は實際上化學反應が起ることが遙かに多い. 例へば蓚酸イオンによる uranyl 溶液の螢光消失の如きはそれで, この場合の螢光消失と蓚酸イオンの分解は全く平行的に起る.

次に, Frank 及 Levi の見解をハロゲンイオンによる螢光消失に摘用した場合に就て述べ

る. ハロゲンイオンは可視光及び長波長の紫外線では勵起され得ない. 併しこのイオンの吸收領域は紫外部にあるから, ハロゲンイオンよりの電子の分離は紫外線によつてのみ起る. 此の場合の光化學變化は Frank 及 Haber[18] によれば次の如くである.

$$I^-HOH+h\nu=I+H+OH^- \qquad (26)$$

併し螢光實驗で用ひる可視光によつて勵起された分子は以上の反應に必要なエネルギーを與へ得ない. 又この場合原子狀の負イオンの電子勵起狀態を考へることはエネルギー的に不可能である. 依つて Schneider[19] はこの場合の反應を次の如く假定した.

$$I^-HOH+Q=IH+OH^- \qquad (27)$$

茲に Q は第二種衝突の存在せぬ場合螢光として出さる可きエネルギー量である. 此の式を Frank 及 Haber の式と比較する場合, (26)式の $h\nu$ は Q より HI の解離の仕事即ち 2.9 e Volt 丈大である.

然るに KI を消光物質として行ふ螢光消失實驗に於ては, 溶液中に屢々沃度の遊離することが見られる. 而かもこの際, 豫め溶液中より溶存酸素を追出して置くと, 依然として螢光消失が起つてゐるのに沃度の生成が少しも認められない. 之は明かに螢光消失に於て前述の如き化學反應が中間的に起つてゐることを暗示するものである. 夫故に (27) 式の如き機構で生じた不解離の沃化水素は二次的に解離するか, 或は溶存する酸素により酸化されて沃度を析出するものと考へられる.

以上の如き考察によれば, 螢光消失は一種の增感光酸化と見做され, その際の增感劑の役割は螢光物質が演ずる. 而してかゝる光酸化の量子收量が實際小であることは, 螢光が事實上完全に消失する如き消光物質の濃度に於ても, 吸收光のエネルギーの極く一部分が消光物質の繼續的に起る化學變化に利用せられると考へることによつて理解せられる. 卽ち KI による螢光消失に於て, 上述の如く中間的に生成せられた HI は大部分再び沃度イオンに還元せられ, 唯その一部分が例へば溶存酸素によつて酸化せられるからである.

(ii) Weber の機構

以上の Schneider の說明は更に Weber[20] によつて次の如く補足改良せられる. 前にも述べた如く Schneider は, ハロゲンイオンより遊離ハロゲンの生成が, 通常の可視勵起光によつてはエネルギー的に不可能であると考へて, HI の生成を假定したのであるが, Weber は之に代つて, 螢光消失に際して螢光物質の還元生成物が不安定な中間生成物として生ずると假定した. 卽ち水加せるハロゲンイオン (X^-HOH) と螢光物質の勵起分子と衝突すると螢光物質の還元生成物, ハロゲン原子及び水酸イオンを生ずる如き反應が起る. 此の反應の活性化エネルギーは投射光より得なければならぬが, このエネルギーは可視光或は長波長の紫外線で充分與へられる. この假定によれば, 螢光物質と KI を含む溶液を照射した場合の沃度生成の量子收量が, 使用する螢光物質の種類によつて變ることが良く說明される.

更にこの場合螢光消失に對して水素イオン濃度が影響することを考慮すると, 結局ハロゲンイオンによる螢光消失に對して次の如き中間反應形式が與へられる.

1. $S+Nh\nu \rightarrow S^*$ $\qquad k_1$
2. $S^* \rightarrow$ 螢光 $+S$ $\qquad k_2$
3. $S^*+X^-HOH \rightarrow SH+X+OH^-$ $\qquad k_3$

4. $S^*+X^-HOH+H^+ \rightarrow SH+X+H_2O$　　k_4

5. $SH+X+OH^- \rightarrow S+X^-HOH$

6. $SH+X+H_2O \rightarrow S+X^-HOH+H^+$

7. $2SH+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2S+H_2O$

玆に S 及び S^* は夫々正規狀態及び勵起狀態の螢光物質，X^-HOH は水加せるハロゲンイオン，SH は螢光物質の還元生成物である．(4)の反應式はハロゲンイオンによる螢光消失が水素イオン濃度の増大するにつれて著しくなることを示す．即ち酸性溶液に於ては，Debye-Hückel の理論によつて負電荷のハロゲンイオンの周圍に正電荷の水素イオン群が形成されるから，ハロゲンイオンが螢光分子と衝突して放出される遊離電子は，大なる確率を以てこのイオン群の水素イオンによつて捕へられる．從つて水素イオン濃度の大なる場合，勵起エネルギーの放出に一つの新らしい反應路が得られ，之によつて螢光强度が減少するものと考へられる．

(7)の反應は溶液中に酸素が溶存してゐる場合にのみ起る．此の反應が起ると，反應5及び6は抑制されるため遊離ハロゲンが析出する．從つてこの場合增感光酸化即ち消光物質の繼續する化學變化が起ることになる．併し多くの螢光物質(例へば酸性溶液に於ける quinine sulphate）の還元生成物は溶存酸素によつて殆ど酸化されない．夫故かゝる螢光物質に就ての螢光消失の際には遊離ハロゲンの析出が見られない．又消光物質として KBr や KCl を用ふる場合には臭素や鹽素の析出が全く認められない．此等の場合は見掛上中間反應5が非常に大なる反應速度を以て進行するためであると考へられる．

(iii) 消光式の誘導

上に掲げた Weber の反應形式が果して正しいか何うかは，之より實驗的に既知の消光式が導かれるや否やを調べれば良い.[21] 今溶液内に酸素が存在しない場合を考へると，中間反應として1から6までが起る．此の際勵起光の强度が一定であると，S 及び X^-HOH の既定の濃度では S^* の濃度も一定である．從つて次式が得られる．

$$\frac{d[S^*]}{dt}=0=k_1[S]-k_2[S^*]-k_3[S^*][X^-HOH]-k_4[S^*][X^-HOH][H^+]$$

從つて
$$[S^*]=\frac{k_1[S]}{k_2+k_3[X^-HOH]+k_4[X^-HOH][H^+]} \qquad (28)$$

而して螢光强度 (ϕ) は螢光物質の勵起分子の濃度に比例する．即ち $\phi=K[S^*]$ で，玆に K は螢光收量を表はす．ハロゲンイオンが存在しない場合，從つて $[X^-HOH]=0$ ならば (28) 式より

$$\phi_0=K(k_1/k_2)[S]$$

之に對しハロゲンイオン及び水素イオンを考へる場合には

$$\phi=K\frac{k_1[S]}{k_2+k_3[X^-HOH]+k_4[X^-HOH][H^+]}$$

此の兩式より次の消光式が得られる．

$$\frac{\phi}{\phi_0}=\frac{1}{1+(k_3/k_2)[X^-HOH]+(k_4/k_2)[X^-HOH][H^+]} \qquad (29)$$

若し溶液が強酸性であれば，3の反應速度は4の反應速度に對して無視出來る．從つてこの場合上と同様にして次式を得る．

$$\frac{\phi}{\phi_0}=\frac{1}{1+(k_4/k_2)[X^-HOH][H^+]} \tag{30}$$

此の式に於て若し水素イオン濃度が一定ならば，$k_4/k_2[H^+]=\beta$ と置けるから，結局，既に實驗的に多くの研究者によつて見出された消光式が得られる．卽ち

$$\frac{\phi}{\phi_0}=\frac{1}{1+\beta[X^-HOH]} \tag{31}$$

此の β の値を (i) 水溶液に於ける quinine bisulphate 及び (ii) 1.0規定の硫酸溶液に於ける quinine sulphate に就て示せば第一表の如くである．

第一表

C モル/立	β KI		β KSCN	β KBr	β KCl
	quinine bisulphate	1.0 規定の H_2SO_4 に於ける quinine sulphate			
0.0025	215.2	186.4	120.8	92.0	71.6
0.0050	225.4	192.8	136.5	104.8	73.6
0.010	257.1	211.0	174.7	117.8	82.5
0.015	284.2	—	—	126.5	—
0.020	—	231.4	167.4	125.7	93.7
0.025	341.0	210.0	164.1	126.6	93.3
0.050	480.0	—	—	—	—

此の表より，β の値は中性溶液 (quinine bisulphate) では消光物質の濃度 (C) が增加するにつれて著しく增加することが見られる．然るに酸性溶液では β の値は殆ど一定であつて，唯消光物質の濃度の增加と共に僅かに增大する．此の事實は次の如くして理解せられる．卽ち反應式4は消光過程を唯近似的に表はしてゐるに過ぎず，從つてこの反應速度は實際上水素イオン濃度のみに關係するものでなく，イオン群の生成の數に支配せられる．Debye-Hückel 理論によれば，此のイオン群の生成は濃度の增すにつれて增加するものであるから，從つて上表の如く β の値が增加するものと考へられる．

(iv) 消光物質の酸化還元電位

酸性溶液に於ける螢光消失に良く當嵌まる消光式 (30) は，又消光物質の酸化還元電位と螢光消失との關係を求める際にも役立つ.[21] 此の(30)式の速度恒數 k_4 は酸化還元電位と次の如く關係付けられる．

$$E_0-E=(RT/nF)\ln K \qquad 但し \qquad K=(k_4/x_4) \tag{32}$$

茲に K は反應4の平衡恒數，x_4 は右から左の方向への（ハロゲンの逆に生成される）反應速度，E_0 或は E は夫々 S* 及び X^-HOH の酸化還元電位である．扨て反應4に於て反應物質 X^-HOH を之と酸化還元電位を異にするが化學的に類似の化合物によつて置き換える場合，O. Dimroth[22] によれば次の關係が當嵌まる．

$$\frac{k_4}{k_4'}=\left(\frac{K}{K'}\right)^m \quad \text{或は} \quad \frac{x_4}{x_4'}=\left(\frac{K}{K'}\right)^{1-m} \tag{33}$$

茲に K′, k_4' 及び x_4' は新らしい反應物質との反應に對する平衡恒數及び速度恒數で，m は $0<m<1$ なる條件を滿足する恒數である． 今 E′ を新反應物質の酸化還元電位とすれば，(32) 及び (33) 式より次式が得られる．

$$\frac{k_4}{k_4'}=\frac{e^{m(E_0-E)nF/RT}}{e^{m(E_0-E')nF/RT}}$$

之より　$\ln(k_4/k_4')=E'-E$　(34)

然るに半値濃度即ち Hw.K. ($\phi_0=100$, $\phi=50$) に於ては (30) 式より

$$(k_4/k_2)[X^-HOH]_{\frac{1}{2}}[H^+]=1$$

或は　$k_4=k_2/[X^-HOH]_{\frac{1}{2}}[H^+]$

となる．茲に $[\quad]_{\frac{1}{2}}$ は Hw.K. を表はす．夫故之を (34) 式と結付けると

$$\ln([\quad]'_{\frac{1}{2}}/[\quad]_{\frac{1}{2}})=E'-E$$

或は　$2.303\log([\quad]'_{\frac{1}{2}}/[\quad]_{\frac{1}{2}})=E'-E$　(35)

茲に E, E′ は消光物質の標準酸化還元電位である．

此の (35) 式を用ひると，螢光消失に際して得られる Hw.K. から消光物質の標準電位の差が計算せられる．此の計算を 1.0 規定の H_2SO_4 に於ける quinine sulphate の螢光の消失に就て行つた結果は第二表の如くである．

第 二 表

消光物質	E′—E (Volt)	
	螢光消失から計算せる値	電位差計による測定値
KCl | KBr	0.34	0.32
KCl | KSCN	0.57	0.63
KCl | KI	0.79	0.78
KBr | KI	0.45	0.46

此の表より分る如く計算値は電位差計による測定値と非常に良く一致してゐる． 但し消光物質の一つが KSCN である場合計算値が若干小なる値を示すことは，SCN^- イオンの化學的舉動がハロゲンイオンと完全に等しくないことから推量出來ることである． 尚ほ第二表と同一の電位が，水溶液に於ける quinine bisulphate の螢光の消失に就て得られる Hw.K. からも算出されるから，(35) 式がこれ等の場合嚴密に當嵌まることが分る（前回第七圖參照）． 併し乍ら場合によつては Hw.K. の比の對數が標準電位の差と單に比例することも見出されてゐる (esculine の螢光の場合)．

c) Weiss の消光機構

Weiss[23)24)25)] は Weber と殆ど時を同じうして Fe^{++} イオン等による螢光消失の理論を提出してゐるが，その與ふる中間反應による消光機構は Weber によつて與へられたハロゲンイオンによる反應機構と原理的に同一である．併し最後の理論に到達する迄の道程及びその所説に

於て興味あるものがあるから之を次に述べる.

Weber のハロゲンイオンの消光機構に於ては，溶液中に溶存せる酸素のために遊離ハロゲンが析出することが彼の理論に對する大なる實驗的支持となつた如く，次に述べる實驗的事實は Weiss により見出され自らの理論に役立つたのである.

Methylene blue, thionine, cresyl blue 等の螢光染料を Fe^{++} イオンの存在に於て，通常の螢光消失實驗に用ひられる様な強度の小な光で照らしても，肉眼で認められる様な變化は全然起らない. 然るに，例へば炭素のアーク燈（約 1500 Watt）の强度大なる光で照らすと，溶液から酸素は豫め追ひ出されてゐるに拘らず，その溶液は褪色し而かも Fe^{+++} イオンが檢出される. 若しこの場合溶液の pH を約 7 以上にして Fe^{+++} イオンを鹽基性鹽類として沈澱せしめると，この溶液の褪色は永續する. 併し pH が小で Fe^{+++} イオンが依然として溶液に存在してゐる如き狀態に於て照射光を中斷すると，この溶液の元の色が速かに囘復する.

一方 Fe^{++} イオンの光化學變化の初期過程は Weiss によれば次の如くである.

$$Fe^{++}HOH+h\nu \rightarrow Fe^{+++}+OH^{-}+H\,(2H=H_2) \qquad (36)$$

之は水溶液に於ける Fe^{++} イオンが近紫外線で照射された場合であるが，上述の光照射に對しては，Fe^{++} イオンの水和エネルギー及びその染料と之に最も緩く結合せる水素原子との結合エネルギーが勵起染料のエネルギーに加はることによつて，次に示す反應が起り，光を切つた場合はこの逆反應が起るであらうと考へられる.

$$Fe^{++}HOH+D^{*} \rightarrow Fe^{+++}+OH^{-}+DH \qquad (37)$$

茲に D は着色せる染料，DH はその leuco-form である.

從つて Fe^{++} イオンによる通常の螢光消失に對しては，次の如き中間反應が存在すると Weiss により假定された.

1. $D+h\nu \rightarrow D^{*}$　k_1
2. $D^{*} \rightarrow D+h\nu$ (螢光)　k_2
3. $D^{*}+Fe^{2+} \rightarrow D^{-}+Fe^{3+}$　k_3
4. $D^{-}+H^{+} \rightleftarrows DH$
5. $2DH \rightleftarrows DH_2+D$
6. $D^{-}+Fe^{3+} \rightarrow D+Fe^{2+}$　k_4
7. $DH^{-}+Fe^{3+} \rightarrow DH+Fe^{2+}$　k_5

反應 3 は還元による螢光消失を示すのであるが，この消光過程は單なる電子轉移變化で，その點多くの溶液反應に於けると同様である. 勵起された螢光分子は電子飛躍によつて空虚な電子準位を有するが，この空虚準位に相應するエネルギー準位に電子を有する他の分子又はイオンが勵起分子に衝突すると螢光が消失される. 從つてこの電子轉移變化は非斷熱變化による $(D^{*}Fe^{2+})$ と $(D^{-}Fe^{3+})$ 間の量子力學的共鳴現象と考へられる.

斯くて D^{-} イオンが生成されると直ちに 4 の反應により遊離基 DH (semiquinone) が生じ，更に之より 5 によつて DH_2 なる leuco base が生ずる. これら D の還元生成物は 6, 7 の如き逆反應によつて再び Fe^{++} イオンが生成されるが，これらも單なる電子轉移變化である.

勿論この Fe^{++} イオンに對する消光變化はハロゲンイオン等の場合にも擴張せられ，この

反應形式中 1, 2 及び 3 より，義に Weber によつて導かれたと同様の消光式が導かれる．從つて今 $\bar{c}$ を螢光强度が元の半分になる時の消光物質の濃度卽ち Hw.K. とすると，次の關係が得られる．

$$\bar{c}=\frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{k_3}$$

茲に τ は消光物質の存在せぬ場合の勵起螢光分子の平均生命で，$\tau=1/k_2$ なる關係がある．

扨てハロゲンイオンの消光の場合を考へると，この時の消光條件は

$$E_D+Nh\nu \geqslant E_{Hal.}+X$$

で與へられる.[24] 茲に E_D は非勵起狀態にある螢光物質 D の電子親和力，$E_{Hal.}$ はハロゲン原子の電子親和力，$Nh\nu$ は螢光物質 1 モルに對する勵起エネルギー，X は電子轉移に際する反應物質のポテンシャルエネルギーの差である．

之よりハロゲンイオンの反應速度恒數 k_3 は Gurney[26] によつて近似的に次式で與へられる．

$$k_3 \sim \text{prop. } e^{\frac{E_D+Nh\nu-E_{Hal.}-X}{RT}}$$

從つて

$$\bar{c}_{Hal.}\sim\frac{1}{\tau}e^{\frac{E_{Hal.}+X-E_D-Nh\nu}{RT}} \qquad (38)$$

卽ちハロゲンイオンの半値濃度 Hw.K. は，勵起エネルギー ($Nh\nu$) が增加するにつれ，又ハロゲンの電子親和力 ($E_{Hal.}$) が減少するにつれて指數函數的に減少する．夫故に約 2.5 e. Volt ($\lambda\sim 490\mathrm{m}\mu$) の勵起エネルギーを要する fluorescein の場合は，約 3.6 e. Volt ($\lambda\sim 330\mathrm{m}\mu$) の勵起エネルギーを要する quinine sulphate の場合より，遙かに大なる消光物質の濃度が必要であることが分る（前回29頁第一表參照）．又ハロゲンの電子親和力も I (71 Cal) < Br (80 Cal) < Cl (88 Cal) の順であるから，既知の實驗結果が容易に說明される． 更にハロゲンの電氣化學的ポテンシャルを ε^0_{Hal} とすると，$E_{Hal.}$ は之に比例するから (38) 式より次式が導かれる．

$$\log\ \bar{c}_{Hal.}\sim \text{prop. } \varepsilon^0_{Hal.}$$

此の關係は Weber 等の實驗結果と一致する[17][21]（前回第七圖參照）．

以上述べたことから結局次の二つの結論が得られる．(i) 溶液內で螢光を消失し得る物質は電子を放出し易い物質，換言すれば容易に酸化され易い物質のみに限られる．(ii) 溶液內で螢光を出す物質は總て電子を取り込む能力を有する物質，卽ち還元され易い物質である．

d) Rollefson の實驗及び論議

(i) 溶液內二分子反應との類似

以上述べた中間反應の理論では，光活性化分子と消光物質イオンの衝突により不安定な中間化合物が二種生成され（(19)式參照），これ等が再び反應して元の螢光分子と消光物質が再生されると假定したが，この場合丁度一般溶液內の二分子反應を論ずる際假定せられた樣な，中間複合物が唯一個出來ると考へても差支へない譯である． 從つて若し消光過程がイオン間の

溶液内二分子反應と類似の現象であるならば，この消光能は溶液内のイオン强度によつて，恰も通常のイオン反應の如く影響される筈である．次にこれに關する Rollefson 及 Stoughton[37] の最近の研究を述べる．

扨て，イオン反應の速度恒數とイオン强度の間に次の關係式がある

$$\log k = \log k_0 + 0.5\ \Delta Z^2 \mu^{1/2} \tag{39}$$

茲に k, k_0 は夫々イオン强度 μ 及び $\mu=0$ に對する速度恒數で，ΔZ^2 は中間複合物の電荷の自乗値と反應分子の電荷の自乗値の總和との差である．それ故螢光消失の過程に對し例へば次の如き三つの場合を考へると，夫々の場合に對する ΔZ^2 の値は右端に示す如くである．

1. $M^{-*} + X^- \rightleftarrows MX^{--} \rightarrow M^- + X^-$ 　　$\Delta Z^2 = 2$
2. $M^* + X^- \rightleftarrows MX^- \rightarrow M + X^-$ 　　$\Delta Z^2 = 0$
3. $M^{+*} + X^- \rightleftarrows MX \rightarrow M^+ + X^-$ 　　$\Delta Z^2 = -2$

茲に M は螢光物質，X^- は消光イオンを示す．Rollefson によれば，溶液内に存在する螢光分子の種類卽ち荷電狀態を水素イオン濃度の調節によつて一定にすることが出來る．例へば fluorescein の場合に0.001モルの $HClO_4$ 溶液では中性の M^0 のみが存在し，0.001モルの KOH 溶液では M^{--} イオンのみが存在する．

斯くて水素イオン濃度及びイオン强度を一定にした場合の螢光强度 I_0 と，同樣の狀態で消光物質を添加しその濃度 (c) を種々變化した場合の螢光强度 I を測定すると，既知の消光式：$I/I_0 = 1/(1+kc)$*より消光恒數 k の値が求められる．例へば消光物質 KI による fluorescein の螢光消失に對して，k のイオン强度による影響を調べた結果は第三表の如くである．

第 三 表

μ	I/I_0	k	C_{KI}
	0.001 M KOH 溶液		
0.031	0.745	11.4	0.03
.051	.732	12.2	.03
.101	.705	14.0	.03
.201	.550	16.4	.05
.301	.544	16.8	.05
	0.001 M $HClO_4$ 溶液		
0.031	0.635	19.2	0.03
.041	.558	19.8	.04
.051	.638	18.8	.03
.091	.483	21.4	.05
.101	.500	20.0	.05
.201	.513	19.0	.05

卽ちこの場合 KOH 溶液では k の値は豫期せらるゝ如くイオン强度の增加と共に大となつてゐるが，$HClO_4$ 溶液では k 値は μ の變化によつても大體一定してゐる．又通常のイオン反應の場合の如く $(2/\Delta Z^2)\log k$ を $\sqrt{\mu}$ に對して圖示すると，イオン反應に於ける第一次中

性鹽作用[30]で見らるゝ如き曲線*が得られる. これと同樣な結果は quinine sulphate, acridone 等の螢光物質及びハロゲン, Ag イオン等の消光物質に就ても得られる.

以上によつて消光過程が比較的簡單な二分子反應であると考へると, 消光恒數 k は $k=Se^{-Q/RT}$ と書き表はされる. 即ち衝突數に比例する因子 S と活性化エネルギー Q に關する部分に分けられる. Rollefson は先づ消光恒數の粘度變化による影響[23]を調べたところ, 粘度 (η) の增加につれて一般に k の値は減少し, 少く共定性的にこの種の反應速度が溶媒の粘度に逆比例することを確めた. 例へば fluorescein に KI を添加した場合の實驗結果を示すと第四表の如くである.

第四表

グリセリンの容積%	η	I_0/I	k
0	0.0089	18.2	22
16	.0146	12.7	14.6
25	.0201	9.8	11.0
50	.0060	4.52	4.4
100	5.0	1.24	0.3

實際 Ölander[31] によれば, 衝突數從つて反應速度は粘度に逆比例すべきものであると考へられ, 又 Eyring[32] によれば液體內の擴散速度從つて二分子反應の速度は, 溶質と溶媒分子の相對的大さに關して若干の修正を加ふれば, 之は粘度に逆比例すべきものであるとの結論に達する.

次に消光恒數 k に對する溫度の影響[23]であるが, 溫度變化は (i) 當然溶液の粘度を變化する. 之に就ては既に述べた. その他 (ii) 活性化分子と消光分子の衝突數が變化し, (iii) 若し消光過程に活性化エネルギーが必要ならば, 溫度上昇は活性化分子の數を增す筈である. 又 (iv) 消光恒數に對するイオン强度の影響も變るであらう. 今茲で (ii), (iii) の場合のみを考へる. 例へば fluorescein に就て得られた溫度影響は第五表に示す如くである.

第五表

t, °C	η	I_0/I	k
0	0.018	1.34	6.8
10	.013	1.44	8.8
25	.0089	1.52	10.4
40	.0066	1.62	12.4
55	.0051	1.66	13.2
70	.0041	1.72	14.4

この表に見る如く溫度の上昇は必然的に粘度の減少を伴ひ, 溫度の影響を定量的に見ることが出來ない. 併しこの結果を第四表と併せ考察するに, 茲に見る k の變化の全部が, 溫度に

* 實際は(39)式より之は直線となるべきであるが, 實驗せるイオン强度では Debye-Hückel の極限律が嚴密に適用されない爲曲線となる.

よる粘度の變化に少く共定性的に歸せられる. 尙ほその他の同様な實驗結果より, 消光過程には活性化エネルギーが殆ど必要でないことが判然と言ひ得られる.

(ii) 共鳴轉移と電子轉移

錏に Frank 及 Levi[15] は氣相系との類似性より, 溶液内の螢光消失に於ても共鳴に似た轉移が起るものと考へた. 併し乍ら, Hg により增感された Na の螢光や Hg の螢光の種々の氣體による消失に於ては, 消光物質と螢光分子に於けるエネルギー準位の差の等大性と消光能との關係が强調されてゐる. 然らば溶液の場合にも氣相系に於けるかゝる關係が存在するであらうか. 之に就ては前回〔VIII〕消光物質の光吸收の項に於ても若干觸れたのであるが, 次に述べる Rollefson[20] の所說によつてこの疑問は更に氷解する.

消光物質に使用されるイオンの大部分に就ては夫々のエネルギー準位は殆ど知られてゐない. 併し I^- イオンの如き消光物質に對しては, 可視の螢光が近紫外により勵起されたものなるに拘らず, I^- イオンの光吸收に關係するエネルギー準位はこれより非常に分離し, 吸收帶は 2500Å の單波長の側に存在する: 而して I^-, Br^-, Cl^- のハロゲンイオンを比較すると, 可視に最も近い領域に吸收を有するもの程消光能は大である. 然るに NO_3^- イオンは吸收の極大が 3000Å にあり, 第二の吸收領域は 2600Å で始るに拘らず, この消光能はハロゲンイオンより小である. 又蓚酸イオン, 醋酸イオンも紫外線の吸收位置より見て, Br^-, Cl^- イオンより優れた消光物質と考へられるが, これらの消光能は實際 Cl^- イオンより惡い.

以上の場合は消光物質と螢光物質分子のエネルギー差が完全に一致して居ない場合であるが, 螢光物質の螢光スペクトルと同一領域に吸收を有する稀土類陽イオンの消光能も, 第六表に見らるゝ如く I^- イオンの消光能に比し非常に小で, かゝる影響は眞の消光に因るよりも, 寧ろ消光イオンが螢光を吸收するためであると考へられる.

第 六 表

消光物質	M	(染料濃度=10^{-4} M)			
		Quinine sulphate	Anthracene sulphonic acid	Acridone sulphonic acid	Fluoresein in H^+
La $(NO_3)_3$	0.1	0	0	0	?
$Er_2(SO_4)_3$	~0.2	±	0	0	0
Sm $(NO_3)_3$	~0.2	0	?	+	?
Didymium Sulfate $(Pr, Nd)_2-(SO_4)_3$	~0.1	?	?	+	?
Ga $(NO_3)_3$	~0.1	0	0	0	0
$MnSO_4$	~1.0	?	0	?	?

0=影響認められず. ?=外見上僅少の影響. +=影響明確なるも小.

以上の結果より, 螢光を出す分子と同じ丈のエネルギー差を有する電子狀態の存在のみでは, 或る物質が消光物質たり得る條件としては不十分であることが分る.

次に陰イオンにより消光される種々な螢光物質, 例へば quinine sulphate, sodium fluoresceinate, uranyl 鹽類等に就き消光能の大小を調べると, 大體次の如き順列が得られる.

$$I^- > CNS^- > Br^- > Cl^- > C_2O_4^{=} > C_2H_3O_2^- > SO_4^{=} > NO_3^- > F^-$$

然るに Weber[33] は sodium naphthionate に對しハロゲン化物が殆ど影響しないに拘らず,

NO_3^- イオンはこれに對し良き消光物質であることを見た(前回〔IV〕第一表參照)．Rollefson はこれに着目し種々な物質に就て實驗した結果，螢光物質が夫々特性的な消光物質を有する如き二つの部類に分けられることを見出した．即ち第七表の如くである．

第七表

第一類	消光物質：	I^-, Br^-, Cl^-, CNS^-, $S_2O_3^=$, $SO_3^=$ 等
	螢光物質：	acridone, α- and β-anthracene sulphonic acid, quinine sulphate, fluorescein, eosin, rhodamine β, rhodamine 6g.
第二類	消光物質：	IO_3^-, BrO_3^-, NO_3^-, $S_4O_6^=$ 等
	螢光物質：	anthranilic acid, sodium sulfanilate, sodium naphthionate, α-naphthol, 1,4-naphthol sulphonic acid.
兩類共通の消光物質：		Ag^+, Cu^{++}.

之は陰イオンの消光物質に對して得られたもので，陽イオン例へば Ag^+, Cu^{++}, Fe^{++} イオンはこの何れの部類に屬する螢光をも消光する．この二部類何れも水素イオン濃度によつて螢光强度及び消光度が變化するが，これは前述の如く溶液内に於ける荷電の變化により分子種を變ずるためと考へられる．

以上述べたところを要約するに，1) 螢光分子から取除かれるべきエネルギー量だけ分離せるエネルギー準位を有するイオンが消光物質として役立たない，又 2) 同一光で勵起されスペクトルの同一領域で螢光を出す物質が二つの部類に分けられ，夫々の部類に特性的な一群の消光物質が屬する．この二つの理由より，溶液内に於ては何等かの他の因子を考慮せざる限り，單なる共鳴轉移理論は不適當であると考へられる．

扨て，既に〔IV〕B) c) に於て述べた如く，消光過程に於ては電子が消光物質より活性化分子に移行し，之によつて螢光消失が起るのであらうと Weiss は考へ，且つその際 (DA) と (D^-A^+)〔玆に D は染料分子，A は消光分子〕で示される如き二つの形態間に共鳴がある場合に限り電子轉移が起るものと假定した．併し Weiss の假定せる共鳴現象は，染料分子と消光分子が衝突した際に起る何等かの他の現象と區別することは實際困難である．たゞ電子が實際上移行する場合，即ち染料分子の酸化或は還元が起る場合には螢光消失の起り得ることが考へられる．

この電子轉移理論の立場よりすれば，上記螢光物質の二部類の區別は次の如く判然とする．即ち第七表に於て，第一類に屬する螢光物質は消光に際して電子の附加を必要とするものであり，第二類の螢光物質は電子の除去を必要とするものである．尚ほ第一類に屬する消光物質はこれらの酸化還元の對の還元型であり，第二類に屬するものはその酸化型であると言ふ事實は，以上の見解を裏書するものである．併し乍ら，これら消光物質の酸化力又は還元力と消光能との間には何等一般的な關係が無い樣である．例へばハロゲン化物に對しては消光能と還元力に對し夫々 $I^- > CNS^- > Br^- > Cl^-$ の順列が存する樣であるが，之に反し蓚酸イオンはハロゲンにより容易に酸化され，從つてハロゲン化物より良き還元劑であるに拘らず，實際この消光能はハロゲン化物より惡いのである．

次に陽イオンの消光物質による螢光消失に於ても電子轉移が起り得ると考へられる．即ち第一類の光活性化分子は Ag 又は Cu をより高い既知の酸化狀態にまで酸化するに十分なエ

ネルギーを有する. 之に對し Ag 及び Cu イオンは夫々又良き酸化劑であるから, 第二類の螢光物質から電子を奪ふことも出來るであらう.

之を要するに, 現在行はれてゐる諸般の消光理論を以てしても, 上記の實驗結果を十分說明することは困難であつて, 例へば或る任意の螢光物質に對して如何なる型式の消光物質が必要であるか, 又その際の消光能は如何程であるかに對して, 現在の電子轉移理論は何ら豫測的解答を與へるものでないことが分る.

〔V〕結　　語

以上本紹介で述べ來たつた溶液內の螢光消失の三理論, 即ち第二種の衝突の理論, 重合の理論, 並びに中間反應の理論によつて, 前回述べた螢光消失の種々の實驗結果が相當明快に說明せられた. 即ち濃度消光は重合の理論により, 又吾々の最も關心を有する異物質による消光は第二種の衝突及び之を前提とする中間反應の理論により一應良く說明されたのである. 又中間反應の理論によつて溶液內の螢光消失と光化學增感反應の間に密接な關係があることも明かにせられた.

之を要するに, 異物質による消光の場合, 螢光消失の分子運動學に就ては相當明かになつたが, 消光機構或は消光過程の本性に關しては未だ知るところが少い. 唯消光の本質的過程である勵起螢光物質と消光物質との間の素子反應には, 必然的に電子轉移を伴ふものであると考へることが現在最も妥當の樣である. 即ち多くの消光物質が多分に酸化性或は還元性を有することは事實であるが, これら總べての場合に當て嵌め得べき, それら酸化力又は還元力と消光能との一般的相關關係は, 未だ實驗的にも理論的にも求められてゐない.

Rollefson の言を借りれば, 溶液內の螢光消失過程と一般溶液內の二分子反應との類似性より, 螢光消失現象に含まれた理論的な難問は又絕對反應速度を計算する場合に遭遇するものと同一である. 斯くて, 一般溶液內二分子反應に於て未解決の問題が解明された曉には, 溶液內の螢光消失現象に未だ殘されてゐる本質的な疑問も漸次氷解するであらう.

終りに臨み本紹介の不備を遺憾とすると共に, 次に記載の引用文獻及び綜說 34), 35), 36) によつて之を補はれんことを切望する.

文　　獻

1) Gaviola, E., *Z. Physik*, **42**, 853, 862 (1927); Szymanowski, *ibid.*, **95**, 440 (1935).

2) Franck, J. u. Jordan, P., *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, S. 216, Julius Springer Verlag, Berlin* (1926).

3) Wawilow, S. J., *Z. Physik*, **50**, 52 (1928).

4) Wawilow, S. J. u. Franck, J. M., *Z. Physik*, **69**, 100 (1931).

5) Wawilow, S. J. u. Lewschin, W. L., *Z. Physik*, **48**, 397 (1928).

6) Svesnikov, B., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **3**, 257 (1935); **4**, 453 (1936); **7**, 755 (1937).

7) Lewschin, W. L., *Z. Physik*, **72**, 368, 382 (1931).

8) Banow, A. W., *Z. physik. Chem.* 〔*A*〕, **163**, 172 (1933).

9) Lewschin, W. L., *Z. Physik*, **43**, 230 (1927).

10) Pringsheim, P., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 28 (1939).

11) Banow, A. W., *Z. Physik*, **58**, 811 (1928).

12) Baur, E., *Z. physik. Chem.* 〔*B*〕, **16**, 465 (1932).

13) 松山, 本誌(紹介) **13**, 25 (昭14).

14) Eisenbrand, J., *Z. physik. Chem.* [*B*], **22**, 145 (1933).

15) Franck, J. u. Levi, H., *Z. physik. Chem.* [*B*], **27**, 409 (1934).

16) Heil, O., *Z. Physik*, **74**, 18 (1932).

17) Müller, R. H. & Jette, E., *Proc. Roy. Soc.* [*A*], **121**, 294, 299, 313 (1928).

18) Frank, J. u. Haber, F., *Ber. Berl. Akad.*, 250 (1931).

19) Schneider, E., *Z. physik. Chem.* [*B*], **28**, 311 (1935).

20) Weber, K., *Z. Elektrochem.*, **36** 26 (1930).

21) Weber, K., *Z. physik. Chem.* [*B*], **30**, 69 (1935).

22) Dimroth, O., *Z. angew. Chem.*, **46**, 571 (1933).

23) Weiss, J., *Naturwiss.*, **23**, 610 (1935).

24) Weiss, J. u. Fischgold, H., *Z. physik. Chem.* [*B*], **32**, 135 (1936).

25) Weiss, J., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 48 (1939).

26) Gurney, R. W., *Proc. Roy. Soc.*, **134**, 137 (1931).

27) Rollefson, G. K. & Stoughton, R. W., *J. Am. Chem., Soc.*, **61**, 2634 (1939).

28) Rollefson, G. K. & Stoughton, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2264 (1940).

29) Rollefson, G. K. & Stoughton, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1517 (1941).

30) 松山, 本誌(紹介), 9, 73 (昭10).

31) Ölander, *Z. physik. Chem.* [*A*], **144**, 118 (1929).

32) Eyring, *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).

33) Weber, K., *Z. physik. Chem.* [*B*], **15**, 18 (1931).

34) Weber, K., *Inhibitorwirkungen, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart* (1938).

35) The Faraday Society, *A General Discussion. "Luminescence"* (1938).

36) Hirschlaff, E., *Fluorescence and Phosphorescence, Methuen & Co., London* (1938).