

(近森誠一郎) 興奮水銀原子 (Angeregte Quecksilberatome)
による水素分子の活性化に就て

(51)

興奮水銀原子 (Angeregte Quecksilberatome) による水素分子の活性化に就て

近森誠一郎遺稿

電子と原子との衝突の際の状態観察から、電子の衝突前の運動エネルギーが原子に量子飛躍 (Quantensprung) をさすに必要なエネルギーの量に等しきか、或はそれよりも大なる時は衝突した電子は其の運動のエネルギーを原子の興奮エネルギー (Anregungsenergie) と變ずる事がわかる。斯の如き電子と原子との衝突を第一種の衝突となづける。1921年 Klein 及 Rossland ⁽¹⁾ は電子と興奮されたる原子との衝突の際は、前述の場合と反対に運動の緩慢なる電子は原子の興奮エネルギーを取りその運動速度を増加することを見た。而して之を第二種の衝突と名づけた。其の際興奮されたる原子は輻射線を出し低い程度に興奮された状態になるか、或は全然通常状態に移る事を指摘した。この事より更に Frank ⁽²⁾ は興奮されたる原子(又は分子)が他の原子(又は分子)と衝突する場合を研究した。此の際は前者は後者に其量子エネルギーを與へ、自分は光を出さずに低い量子状態に移り、其量子エネルギーは衝突した原子(又は分子)の自由度に従ひ分たる。若し興奮されたる原子(又は分子)が一方の原子(又は分子)に比し充分大なる時は衝突した原子(又は分子)にその分子又は原子内の電子に量子飛躍を起さしめる。更に大なる時は化學反應中に消費さるべきエネルギーまでも與へる事を示した。(Zeits. f. Phys., Bd9, 1922). 第一の場合は系の壓力の増加する時螢光(共鳴螢光)の消へる事により、第二の場合は Curio ⁽³⁾ によりて示されし如く一種の瓦斯の螢光から他種の瓦斯の螢光に變ずる事により、(Zeits. f. Phys., 10, 1922). 第三の場合は光化學反應中に於けるセンシタ

(52) (近森誠一郎) 興奮水銀原子 (Angeregte Quecksilberatome)
による水素分子の活性化に就て

イザーの存在する事より其の可能を想像する事を得。

光化学反応に於て、センシタイザーが光を吸収し其のエネルギーを他の物質に與へる事は寫眞の例に於ても明なる事であるが、これは全く Klein 及び Rosland により他の物理的過程を経て説明されたる現象と連結される事は面白い事である。

此の事より更に敏感化されたる光化学反応 (sensibilisierten photochemische Reaktion) に於ける簡單なる場合として、水素の興奮化を見る事が出来る。此の瓦斯を他の化学反応を起さない、且つ $3200\text{\AA}$ より小なる消長の光を吸収する他の瓦斯と混じ、其の混合瓦斯に光を當てる時水素の興奮化を起すべきである。然して水素自身が $1200\text{\AA}$ より少なる波長でなければ吸収しない事は大変都合である。此等の事を基礎として 1922 年 Cario 及 Frank⁽⁴⁾ はセンシタイザーとして Hg 蒸汽を水素と混じ水銀線 $2536.5\text{\AA}$ の光を以て實驗を行ひ興奮化されたる水素を得た。

Cario 及 Frank は此くして得たる興奮されたる水素を以て酸化銅並に酸化タングステンを室温にて還元した。尙其後 Dickinson⁽⁵⁾ は斯くして興奮化したる水素が酸素と 45° にて反應する事を確め (Proc. Nat. Acad. Sci. 1924. 10) W. A. Noyes⁽⁶⁾ は水銀の沸騰點近くにて窒素と水素との混合瓦斯中に水銀蒸氣の存在にて、水銀燈の光を當て、アンモニアの少量を得た。又 Marshall 及 Taylor⁽⁷⁾ は此くして得たる水素とエチレン、一酸化炭素、二酸化窒素及二酸化炭素との反應を見、尙今迄行はれたる實驗と比較のため酸素との反應及窒素との反應を見たるが、上記中二酸化炭素及窒素は反應せざりし事を述べてをる。 (J. of Phys. Chem. 1925)

上述の人々の實驗中 Frank は壓力 0.2 m. m. 以下にて行ひ Dickinson 0.18 m. m. にて行ひたるに反し Taylor は殆んど常壓に近い壓力にて行

つてゐる。尙 Frank は水素の分壓の非常に小なる時は水銀原子の興奮化されたるものが水素分子に衝突する事により興奮化する機會が非常に少いため反應速度は殆んど 0 にして、……興奮状態の生命が二つの衝突間の時間よりも短いためである、……壓力の増加と共に段々増加し共鳴螢光の消へる即ち興奮エネルギーを衝突した分子に與へる。壓力 0.15 m. m. 迄最初は早く後は緩く上つて來る事を述べてゐる。Taylor の行ひたる實驗の反應速度は他の實驗に比し 100 倍乃至 40,000 倍の速さである。其の理由は未だに判明されないが興奮化する光の強さにより非常の相違のある事は想像に難くない。されば此の研究に於て光の強さと反應速度との關係の定量的決定を行ふ事により説明さるゝ事と思はる。此の生成量のよい事は光化學に於て鹽化水素の生成の時に於ける如く連鎖機構 (chain mechanism) の起る結果と想像さる。

尙 Frank は 1849 Å の線を以て興奮化したが石英容器並に長き空氣層を通り光は既に非常に弱められて居るためか何等變化は認められなかつた由である。

余は此の實驗は光源とセンシタイザーとに更に種々の物質を選ぶ事により異りたる幾多の反應並に今迄行はれたる反應の速度を増す事等を成し得る事と信ず。尙此の事實を接觸觸媒 (contact catalysis) の場合と比較する時は種々面白い關係の存する事は Taylor により既に述べられたる所なるがこれも此種の然も異りたる幾多の實驗の出来る事により更に明にさるゝ事と思ふのである。

文献

- (1) Klein and Rosland, Zeitsch. f. Physik, 4, 46, (1921).
- (2) Frank, Zeitschr. f. Physik, 9, (1922).

