

## 液体イオウにおける光誘起重重合化とその緩和

坂口佳史\*・田村剛三郎\*\*

\*広島大学大学院生物圏科学研究科

\*\*広島大学総合科学部

### Photo-induced Polymerization and the Relaxation in Liquid Sulfur

Yoshifumi SAKAGUCHI\* and Kozaburo TAMURA\*\*

\*Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 724, Japan

\*\*Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 724, Japan

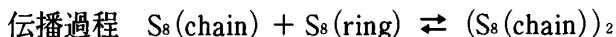
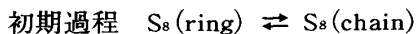
**Abstract** : In order to study dynamical properties of the polymerization transition in liquid sulfur we have measured the transient absorption spectra after illuminating pulsed laser below and above the polymerization temperature,  $T_p$ . For the measurement we have developed a specially designed optical cell made of quartz. The thickness of liquid specimen contained in the cell was less than  $1 \mu\text{m}$ , which enabled us to measure the change of optical absorption spectra accompanying the polymerization. We have found that the photo-induced polymerization occurs below  $T_p$ . When the relaxation to the thermal equilibrium state occurs after stopping the illumination there appear two different relaxation processes, that is, the fast and slow ones. The fast one is observed just after stopping the illumination of pulsed laser and the relaxation time is about 30 seconds. The slow one follows the fast one and the relaxation time is of the order of one or ten minutes. On the basis of these findings we propose a possible idea that the fast relaxation process corresponds to the relaxation from a polymeric chain to a charge-transfer complex and the slow one the relaxation from the charge-transfer complex to the most stable ring molecules.

キーワード：液体イオウ、重合化、光誘起吸収スペクトル、緩和時間、電荷移動錯体

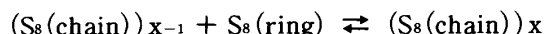
#### I. はじめに

液体イオウは、温度を上昇させると、 $159.4^\circ\text{C}$ で八員環の分子性液体から鎖状高分子と八員環の混合状態へと重合転移を起こす [1]。転移により、色は黄色から赤色に変わり、粘性は3桁程増大 [2] する。このとき、鎖の長さは $10^5$ 原子もの長さになるが、鎖の割合は数パーセント程度である [3]。転移後さらに温度を上げていくと、鎖の数は増大し、一本あたりの鎖の長さは短くなる。そのため粘性は約 $180^\circ\text{C}$ で極大となり、この温度を境に再び粘性は小さくなる。このような転移温

度を境とした大きな変化は他の物性にも現れており、密度 [4, 5, 6, 7] や比熱 [8, 9] は転移温度のまわりでλ型の転移現象を示すことが知られている。光反射率 [10] や光吸収係数 [11] の測定からも、転移に際して電子状態に大きな変化のあることが報告されている。この重合化がどのようにして起こっていくかという素過程の問題に関しては、Tobolsky と Eisenberg [12] による、化学反応論的立場にたった理論がある。彼らは重合化を次のような二つの過程に分けて考えた。



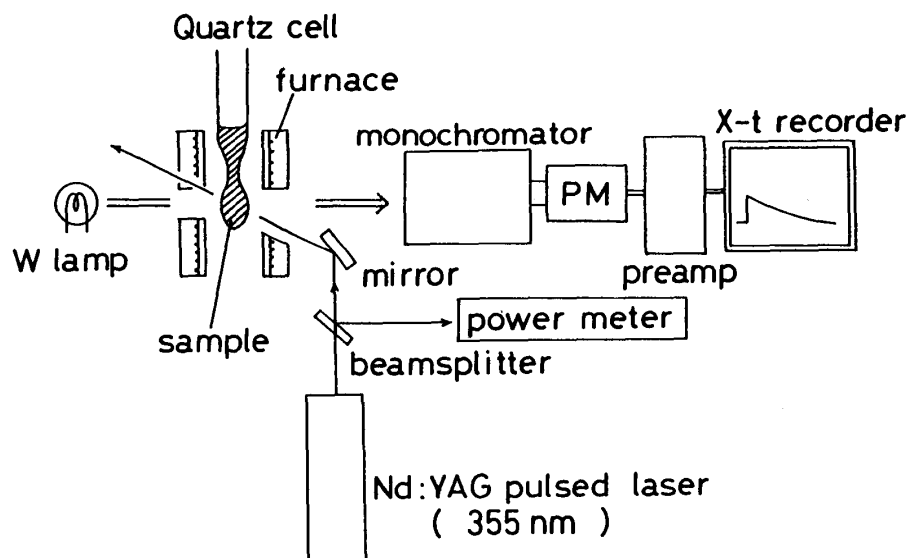
.....



すなわち、重合化の初期過程として、まず、八員環が開裂し、両端に不対電子をもった八原子の短い鎖が生成され、続く伝播過程で、生成された鎖が八員環を攻撃し、次々と連鎖反動的に長くなる。このモデルは粘性の温度変化を定量的に説明し、その後も、液体イオウの重合化に関係した論文の中で、有用なモデルとしてたびたび用いられてきた。しかしながら、これらはいくつまでも一つのモデルであり、重合化の素過程を実験的に明らかにした例は皆無に等しい。特に、重合化が起こるためにはまず八員環が開裂することが必要だと予想されるが、八員環開裂に至るまでの電子の励起過程から重合化の素過程を調べようとした試みはこれまでのところ、実験的にも理論的にも全くなかった。本研究は、液体イオウにレーザーを照射し、価電子帯最上部の孤立電子対 (lone pair electrons) を伝導帯に励起し、その後の過渡吸収スペクトルを測定することによって、(I)液体イオウのレーザー照射による重合化の可能性を探る、(II)重合化が起こった場合、その緩和過程から重合化のダイナミクスに関する知見を得る、ことを目的として行われたものである。

## II. 実験方法

測定装置のブロックダイヤグラムを第1図に示す。励起光源としては、Nd:YAGパルスレーザー [Spectra Physics 社製、Quanta-Ray GCR-16] の第3高調波 355nm (パルス幅 5-6nsec.) を用いた。

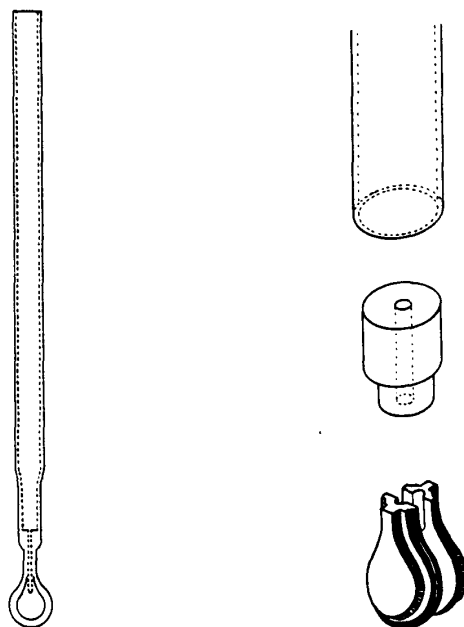


第1図 測定装置のブロックダイヤグラム。

これはエネルギーに換算して3.49eVであり、液体イオウの光学ギャップ [11] より大きいエネルギーの光である。液体イオウの価電子帯の最上部を占めるのは、S-S結合に参与していない孤立電子対であり、レーザー光の照射によって孤立電子対が、伝導帯の最下部を占めるS-S結合の反結合軌道に励起される。この励起レーザー光はビームスプリッターで透過光と反射光の強度が1:1になるよう分けられ、一方は試料の励起用に、もう一方はレーザー光強度測定用に用いられる。レーザー光強度の測定に際しては、単発のレーザーパルスでも測定可能なパワーメーター [OPHIR OPTRONICS社製、NOVA (パワーメーターディスプレイ)、PE25 (パワーメーターヘッド)] を用いた。

レーザー照射による試料の変化をみるためのプローブ光源としてはタングステンランプ (30W) を用い、この光が試料を通った後の透過光を、分光器 (日本分光社製 CT-25GD) で分光した後、光電子増倍管 (浜松ホトニクス社製 R374) で受光する。目的に応じ、特定の波長に分光器を固定してその波長における透過光強度の時間変化を測定する場合と、分光器を動かし、波長を変化させながら吸収スペクトルを測定する場合の二種類の測定を行った。波長を固定して透過光強度の時間変化を調べるときは、光電子増倍管で検出した透過光強度の信号を X-t レコーダーに出力した。これは後に結果のところ述べるように、緩和時間が分から秒のオーダーであったことによる。

液体イオウが八員環から鎖状高分子に変化したかどうかを調べるためには、重合化した際に光吸収スペクトルの変化を観測することが可能な試料厚みにしておくことが必要である。Hosokawa ら [11] による光吸収係数の測定結果によれば、重合転移によって最も顕しい変化が現れるのは高吸収領域の吸収係数であって、この領域の変化を調べるためには液体の試料厚みを数  $\mu\text{m}$  以下にしなければならない。このことがこの実験において最も重要かつ困難な点であるが、我々は独自に液体試料を  $1 \mu\text{m}$  に安定に保持する新たな石英製光学セルを開発し、自作することによって、重合化に関する重要な結果を得ることができた。第2図にセルの構成図を、写真1にセルの写真を示す。こ



第2図 石英ガラス製光学セル。(a)前面から見た全体図、(b)構成図。杓文字型をした石英板二枚と、図のような石英棒のまん中をくり抜いてつくった石英管、および通常の石英管からなる。二枚の石英板の間に試料の入る薄い隙間をつくる。上の石英管の内側が試料だめとなる。

のセルは、杓文字型に削った石英板二枚の間に試料の入る隙間をつくり、二枚の石英板のまわりを



写真1 石英ガラス製光学セルの試料部。

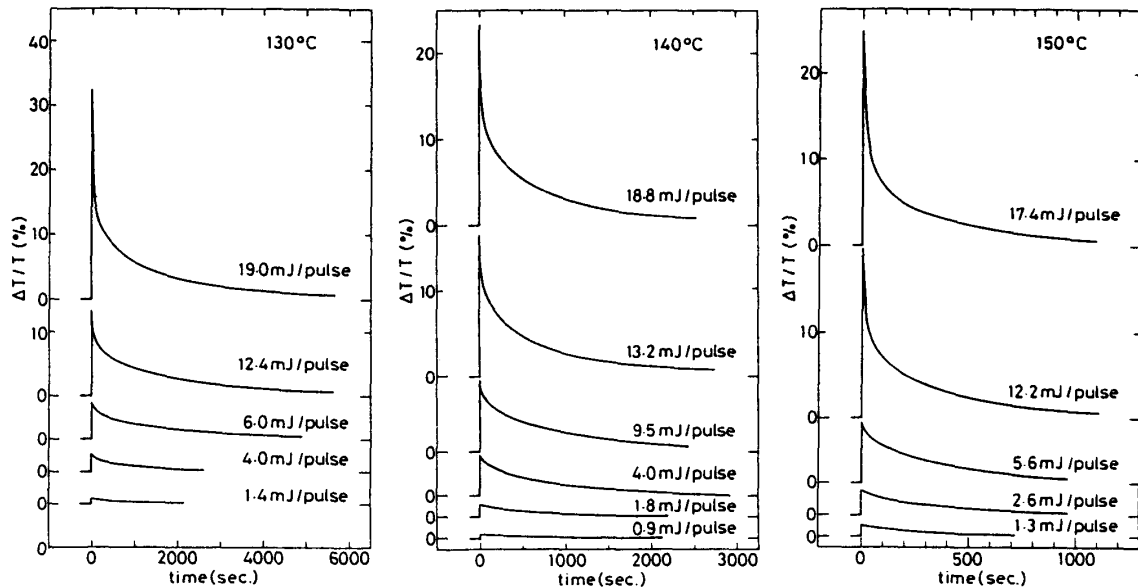
バーナーで溶着して作ったものである。写真のセルの測定部の試料厚みは  $1.0\mu\text{m}$  で、 $\pm 0.1\mu\text{m}$  の精度の平行度を持つ。通常結晶イオウは黄色であるが、写真からもわかるように、この場合試料が極めて薄いために透明になっている。

セルの測定部の外側（側面）にはクロメル-アルメル熱電対をアルミナセメントで固めて密着させた。試料温度を上げるためには、内径30mm外径37mmのアルミナ管に直径1.0mmのカンタル線を巻いた電気炉を用いた。温度制御の精度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である。ただし、これは測定が数時間に及ぶ場合であって、測定が数分で終る場合は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 程度に収まる。炉の中心部には、プローブ光導入用の穴と、プローブ光とりだし用とレーザー光照射用を兼ねた穴を設けた。また、レーザーのビーム径は6.5mmであるが、プローブ光の通る部分が全てレーザーの当たる部分になるよう、中心の直径1~1.5mmの部分だけを残してアルミナセメントでセルを覆い、この中心部を通った透過光だけが検出されるようにした。

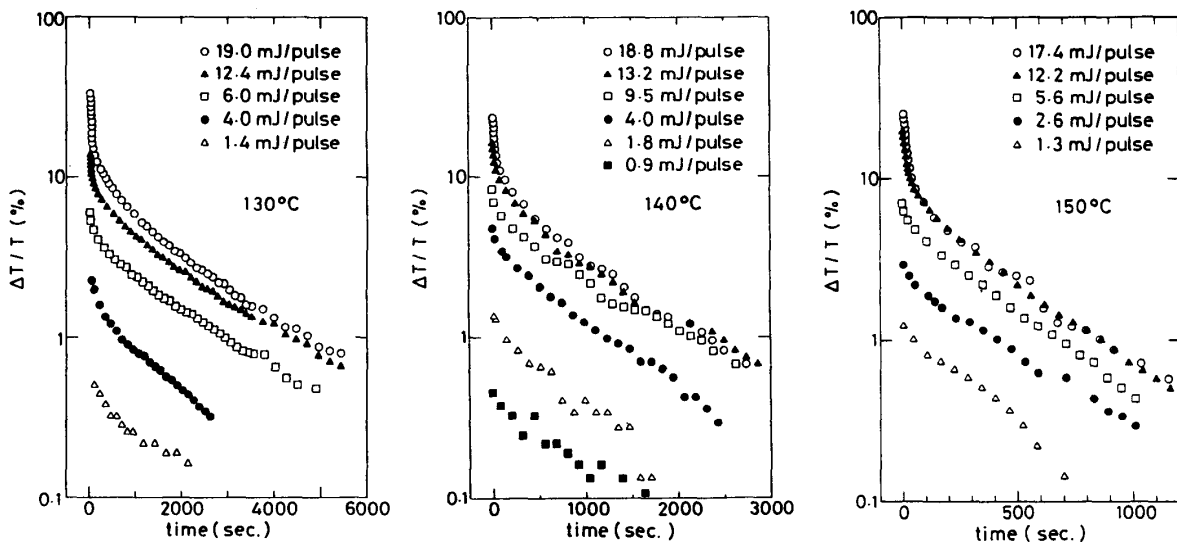
### Ⅲ. 結果および考察

#### (Ⅲ-1) 重合転移温度 $T_p$ 以下における光誘起現象

第3図に重合転移温度、 $T_p$ 、以下 ( $130^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ) の液体イオウに単発のレーザーパルス照射したことによって生ずる光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を表す。ここで、 $T$ は熱平衡状態における透過率、 $\Delta T$ はレーザー照射によって減少した透過率の値を示す。測定に用いた透過光の波長は390nm ( $3.18\text{eV}$ ) である。この波長は、Hosokawaら [11] によれば、重合転移に伴って透過率に大きな変化が現われる波長である。レーザーパルスの強度は図の曲線の右側に示してある。130°Cの場合、強度  $1.4\text{mJ/pulse}$  の弱いレーザーパルスの照射によって、明瞭な光誘起変化が観測



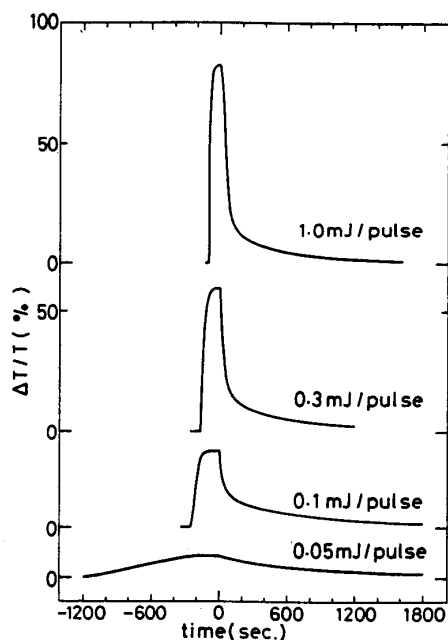
第3図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化(測定波長390nm)。(a)130℃、(b)140℃、(c)150℃、図(a)、(b)、(c)の横軸の目盛が異なっている点に注意。



第4図 重合転移温度以下でシングルパルス照射後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を対数プロットしたもの。(a)130℃、(b)140℃、(c)150℃。

されるのに注目されたい。レーザー光強度を大きくすると、 $\Delta T/T$ の変化は増加するが、緩和時間は変化しない。注目すべきことに、10mJ/pulseより強いレーザーパルス照射すると、新たに短い緩和時間をもった過渡吸収が現れる。これらのデータの対数プロットを第4図に示す。レーザー光強度が大きくなると、短い緩和時間と長い緩和時間をもった二種類の緩和過程が存在するのがわかる。短い緩和時間と長い緩和時間の値は、それぞれ30-60秒および7-40分である。

この  $T_p$  以下の液体イオウで観測される光誘起現象の起源を理解するために、まずこの現象が、

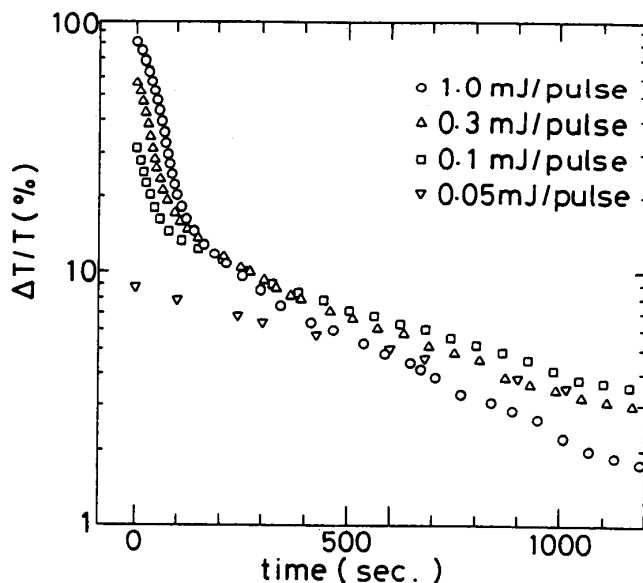


第5図 繰返しパルス照射し始めてから照射を止めて緩和していくまでの光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化 (試料温度130℃、測定波長390nm)。

横軸の時間0は、ここでレーザー光照射を止めたことを示す。

レーザー加熱によって液体試料の温度が  $T_p$  以上に上がって生じたものなのかどうかを検討することは非常に重要である。このために我々は、極めて微弱なレーザーパルスを繰り返し照射した効果を調べる実験を行った。第5図に、10Hzで繰り返しレーザーパルスを照射した際の照射中および照射後の $\Delta T/T$ の時間変化を示す。

0.05, 0.1, 0.3, 1.0 mJ/pulseの四つの異なる強度のレーザー光を照射したときの曲線が得られた。この強度は第3図のレーザー光強度と比べ極めて微弱で、その大きさは、単発のレーザーパルスを照射したときに二段階の緩和が観測されるようになるレーザー光強度 10 mJ/pulseの1/10か



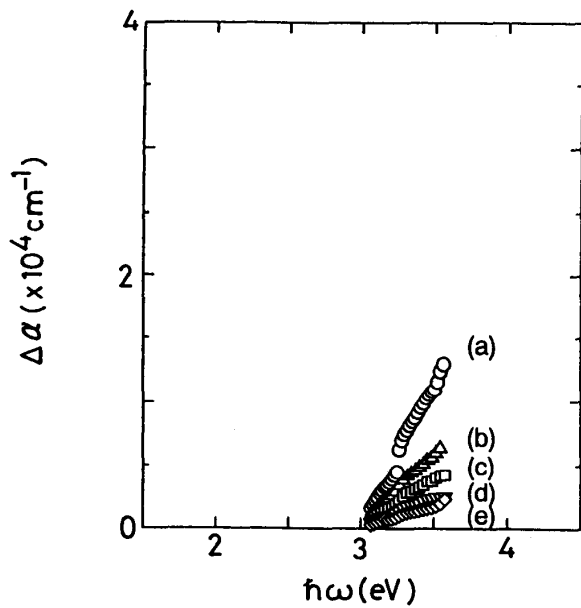
第6図 繰返しパルス照射を止めた後の $\Delta T/T$ の時間変化の対数プロット。

ら 1/200 である点を強調しておく。0.05mJ/pulse のレーザーパルスを繰り返し照射すると、 $\Delta T/T$  は時間と共に徐々に増加し、照射開始後約15分で飽和する。照射を止めると、 $\Delta T/T$  は指数関数的に減少する。レーザー光強度を大きくすると $\Delta T/T$  の飽和値も大きくなり、飽和値に達するまでの時間は短くなる。0.1mJ/pulse 以上のレーザーパルスを照射し、飽和値に達した後、照射を止めると、弱いレーザーパルスを照射した際に観測されるゆっくりした緩和が観測されると同時に、短い緩和時間で緩和する新しい吸収が現れる。このような速い緩和過程はレーザーパルスの強度を大きくすると明瞭になる。照射後の $\Delta T/T$  の対数プロットを第6図に示す。速い緩和と遅い緩和を表す二つの直線が交差している様子をはっきりとわかる。緩和時間の値は、それぞれ、60秒と10~20分である。これは、第3図と第4図のデータから得られた値とほぼ同じである。ここで、照射したレーザーパルスの光子エネルギーが全て、試料の加熱に使われたと仮定すると、試料温度がどのくらい上昇するかを、レーザーの侵入長、液体イオウの比熱および密度の温度変化を考慮して見積もった。その結果、液体イオウ試料の温度上昇は、強度 0.1mJ/pulse のレーザーパルスを照射した場合で 1℃、0.7mJ/pulse のとき 7℃であると見積もることができる。液体イオウ試料は非常に薄く、試料と石英セルの熱的接触が良いことを考えると、試料に発生した熱は 0.1 秒の時間間隔の間に容易に石英セルに逃げるのが期待される。さらに、石英の熱容量はイオウ試料の熱容量と比べて圧倒的に大きい。それゆえ、試料の熱は蓄積されず、たとえすべての光子エネルギーが熱エネルギーに変わったとしても、繰り返しレーザーパルス照射中の液体試料の温度上昇は無視できるほど小さいと考えられる。実際、我々は、レーザーパルスを繰り返し照射している間、石英セルの温度を測定した。レーザーパルスは数分間照射したが、この間セルに密着させた熱電対で温度を測定したところ、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$  の範囲内で温度制御されていた。この微弱なレーザーパルスの繰り返し照射実験の結果は、このレーザー照射によって引き起こされた現象が、単に試料温度が  $T_p$  以上にまで上がったために起こったものではなく、光の効果であることを裏付けるものである。

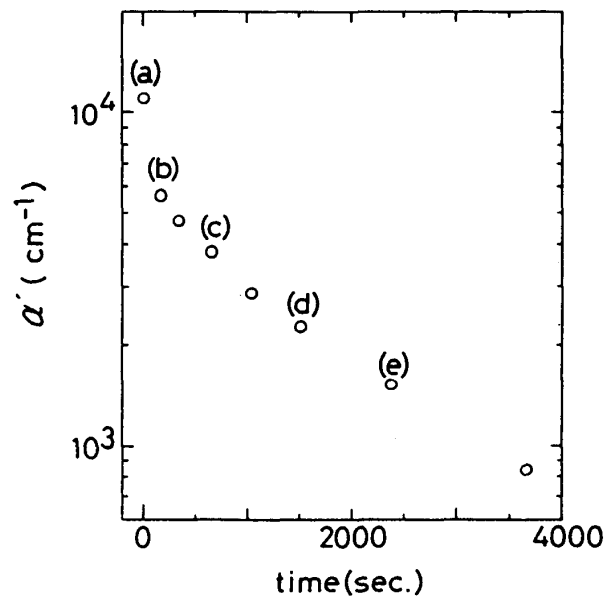
これらの結果に基づいて、我々は  $T_p$  以下の液体イオウにおいて観測される光誘起現象の特徴を以下のようにまとめることができる。第一に、この現象は試料がレーザー加熱によって、 $T_p$  まで、又は  $T_p$  以上に温度が上昇した結果起こったのではない。八員環イオウ分子の被占有軌道の最大エネルギー状態にある孤立電子対の光励起によって、何らかの八員環分子の構造不安定性が誘起されたという可能性がある。第二に、異なる緩和時間をもつ二種類の生成物、すなわち、レーザー照射によって生成された短寿命および長寿命の生成物がある。強い単発のレーザーパルスまたは弱いレーザーパルスを繰り返し照射することによって $\Delta T/T$  の値がおおよそ10%を越えると、速い緩和過程が観測されるようになる。すなわち、長寿命生成物は弱いレーザーパルスを繰り返し照射することによって次第に蓄積され、その濃度がある臨界値を越えたとき短寿命生成物が作られるように見える。照射を止めた後、短寿命生成物が熱平衡状態に戻るとき、長寿命生成物は $\Delta T/T$  が10%に相当する臨界濃度で現れ始める。

### (Ⅲ-2) 速い緩和

これら二つの緩和が液体イオウの構造上のどのような変化に対応しているかを明らかにするため、レーザー照射後の光吸収スペクトルの測定を行った。第7図に、試料温度 130℃ で強度 15.4 mJ/pulse の単発のレーザーパルスを照射した後の光誘起差吸収スペクトル $\Delta\alpha$ の時間変化を示す。ここで $\Delta\alpha$ は、レーザー照射後の光誘起吸収スペクトル $\alpha'$ から試料温度 130℃の熱平衡状態での吸収スペクトル $\alpha$ を差し引いて得られた、レーザー照射によるスペクトルの増加分である。 $\Delta\alpha$ をとることによって、レーザー照射によって新たに生成された成分のみのスペクトルをみることがで

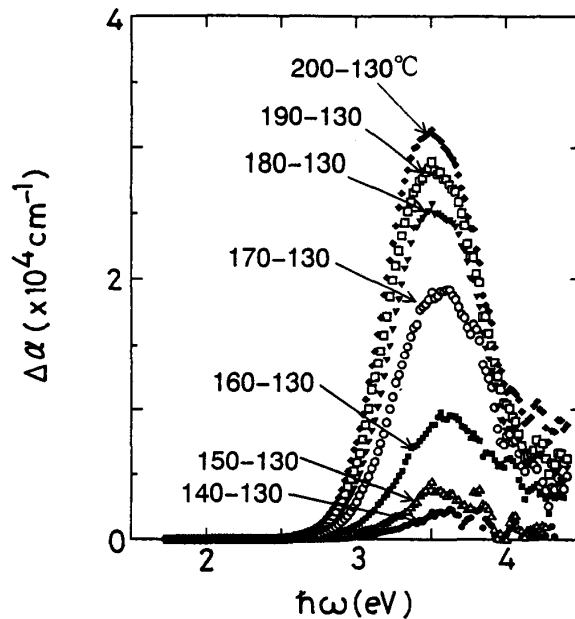


第7図 試料温度130°Cで強度 15.4mJ/pulse のシングルパルス照射後の吸収係数の増加分 $\Delta\alpha$ を光エネルギーに対してプロットしたもの。



第8図 第7図のスペクトルの3.5eVにおける光誘起吸収係数の値 $\alpha'$ の時間変化。

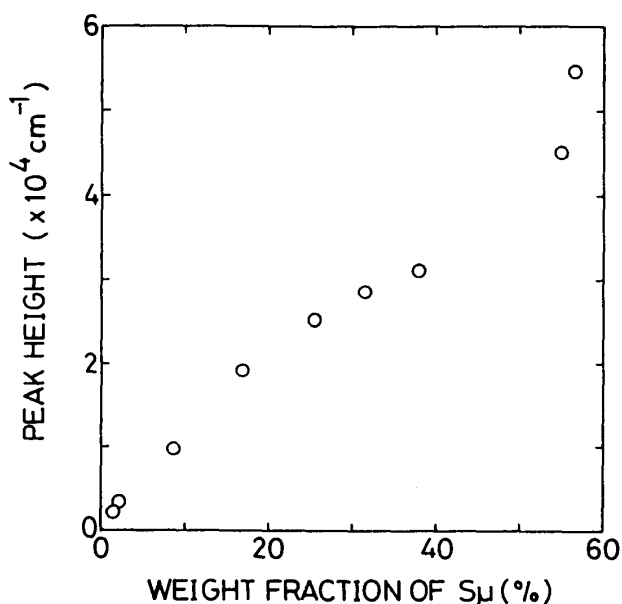
きる。 $\alpha'$ を計算する際、レーザー光の侵入長をレーザー光強度が試料侵入前の1/e倍になるところまでとし、この侵入長まで試料の変化が一様に起こり、それ以外は変化しないと計算を行った。光吸収スペクトルは、分光器を320nmから長波長側へ、5nm/sec.の速度で走査して測定した。



第9図 温度上昇による吸収係数の130°Cにおける値からの増加分 $\Delta\alpha$ をエネルギーに対してプロットしたもの(第4図と比較するため、縦軸のスケールを第7図と同じにしてある)。

第8図中のスペクトル(a), (b), (c), (d)が、どの時刻のスペクトルに対応するかをわかりやすくする





第10図 第7図のスペクトルのピークの高さと鎖の重量パーセント濃度の相関関係。

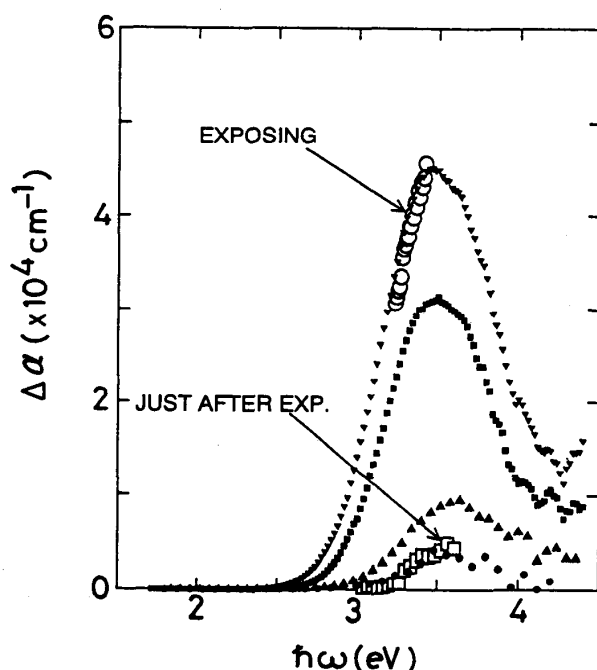
鎖状のイオウ ( $S\mu$ ) の重量パーセント濃度は、液体イオウを急冷し、二硫化炭素溶液に溶けないイオウの濃度を測定することによって求めた[3]。

ため、各々のスペクトルの  $3.5\text{eV}$  における光誘起吸収係数  $\alpha'$  の時間変化を第8図にプロットした。この図から、スペクトル(a)は速い緩和におけるスペクトル、それ以外は遅い緩和におけるスペクトルに対応していることがわかる。

第9図に、 $200^\circ\text{C}$  までの温度上昇による差吸収スペクトル  $\Delta\alpha$  の変化を示す。ここで  $\Delta\alpha$  は、ある温度の吸収スペクトルから  $130^\circ\text{C}$  の吸収スペクトルを差し引いたものである。 $\Delta\alpha$  を求めるために、文献[11]の液体イオウの光吸収スペクトル  $\alpha$  を用いた。このように  $\Delta\alpha$  をとると、重合転移後の八員環と鎖状高分子の混合状態のスペクトルから八員環のスペクトル成分が差し引かれ、重合化によるスペクトル変化を明瞭に観測することができる。 $T_p$  直後の  $160^\circ\text{C}$  においては、 $3.6\text{eV}$  を極大とする明瞭なピークが観測される。転移後、ピークは、温度上昇と共に急速に大きくなる。重合化に伴って観測されるこのようなピークの成長は鎖状高分子の生成を示唆する。実際、ピークの高さと鎖の重量パーセント濃度[3]の相関を示す第10図をみてわかるように、両者には強い相関(相関係数0.99)があることから、ピークの増大は温度上昇による鎖状高分子の増加を示すと考えられる。

レーザー光照射後の速い緩和のスペクトル第7図(a)と温度上昇によって重合化した  $160^\circ\text{C}$  のスペクトル第9図とを比べると、スペクトルの立ち上がりの様子とピークの大きさは、ほぼ同じである。このことは、速い緩和において鎖状高分子が生成されていることを示唆するものである。

第11図に、 $130^\circ\text{C}$  で強度  $1.0\text{mJ/pulse}$  の微弱なレーザーパルスを繰り返し照射したときの、照射中(○) および照射直後(□) の差スペクトルを示す。ここに示した差スペクトルは、第7図と同様、レーザー照射によって変化した吸収係数の増加分  $\Delta\alpha$  である。照射中の差スペクトルにおいて、 $3.46$  から  $4.52\text{eV}$  範囲のエネルギー領域は、レーザー光がセルに当たった反射光の影響を受け、測定できていない。また、この図には比較のため、温度上昇によるスペクトル変化を黒の記号(▼、■、▲、●)でプロットした。図から明らかなように、レーザー照射中のスペクトルは温度上昇によって生じた  $250^\circ\text{C}$  のスペクトル変化にほぼ対応する。このことは、微弱なレーザー光の繰り返し照射



第11図 130°Cにおいて1.0mJ/pulseのレーザーパルスを繰り返し照射した際の、照射中(○)と照射直後(5~20秒)(□)の光誘起差吸収スペクトル $\Delta\alpha$ 。図には、比較のため、130°Cから温度を上げたときの差吸収スペクトル $\Delta\alpha$  [250°C(▼)、200°C(■)、160°C(▲)、150°C(●)]も載せてある。250°Cのデータは文献[11]を用いて、第6図と同様の計算をして求めた。それ以外の温度のデータは第6図のものと同じ。

によって、250°Cにおける鎖状高分子の重量パーセント濃度(約50%)にまで、鎖状高分子が生成されていることを示す。照射直後のスペクトルは、150°Cのスペクトル(●)と形状と大きさが非常によく一致していることに注意されたい。(後記; その後の実験で照射中の差スペクトル(○)には、3.5eV付近に明瞭な極大の現れることが明らかになった。)

### (Ⅲ-3) 遅い緩和

光誘起吸収スペクトルの測定の結果、 $T_p$ 以下の液体イオウにおいて観測される緩和が二段階で、それぞれ、鎖状高分子から何らかの長寿命生成物へ、長寿命生成物から八員環への緩和であることが明らかになった。 $\Delta T/T$ の時間変化についての実験から導き出される結論は、光照射によって八員環が開裂し、長寿命生成物がまず生成され、さらにこの長寿命生成物の濃度が照射時間に伴い増加し、臨界濃度を越えると、短寿命生成物すなわち鎖状高分子が生成するということである。鎖状高分子は、照射を止めると、最終的には最も安定な八員環に再び戻るのであるが、鎖状高分子から八員環への緩和過程で長寿命生成物が中間状態として現れることに特に注目すべきである。したがって、この長寿命生成物は、鎖状高分子が次第に短くなり、最も安定な八員環に戻っていく途中、何らかの理由で速やかに八員環分子に戻ることを妨げられた短い鎖分子からなるものと考えられるのが自然であろう。ここで、長寿命生成物の候補として考えられる最も確からしいものは、WiewirowskiとTouro [13]が提唱した電荷移動錯体である。これは、イオウの八原子鎖とこれを取り囲む八員環からなる錯体であり、次の二点を矛盾なく説明するために考え出されたものである。

(I)  $T_p$ 以下の温度から液体イオウを急冷したとき、八員環分子を容易に溶かす二硫化炭素溶液

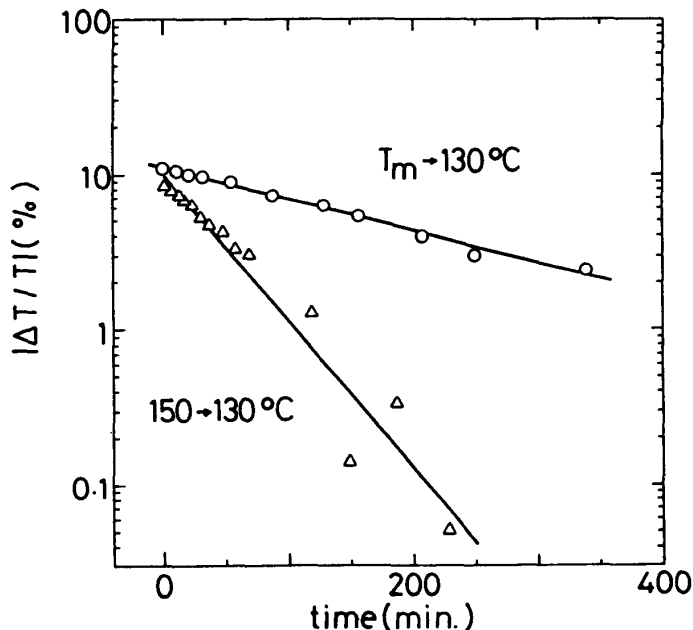
に全く溶けないイオウが存在することが実験的に確認されており [14]、 $T_p$  以下においても短い鎖が存在すると考えられる。

(II) Tobolsky と Eisenberg のモデルによれば、短い鎖ができれば、その鎖の端に不対電子が残り、これが八員環を攻撃して重合連鎖反応が進むはずであるが、実際には  $T_p$  以下では重合化していない。また、ESR [15] や帯磁率 [16] の測定結果も  $T_p$  以下における不対電子の不在を示唆する。

短い鎖は、イオウ原子一個に対する  $\sigma$ -S-S 結合の割合が比較的小さいので、 $\pi$  軌道の電子密度が高く、電子供与体として振舞うことができる。これに対し、八員環は、イオウ原子一個に対する  $\sigma$ -S-S 結合の割合が 1 であり、この系の中で電子受容体として振舞うことができる。Wiewirowski と Touro は、短い鎖が電子供与体、八員環が電子受容体となって結び付いた電荷移動錯体を考え、鎖の端に残るはずの電子が鎖と八員環の間で非局在化し、さらに、非局在化した二個の電子が八員環の S-S 結合に混成した d 軌道を通して対を作ると考えた。このような電荷移動錯体が  $T_p$  以下で形成されていれば、 $T_p$  以下において鎖が存在しても連鎖反応が起きないことや、不対電子の不在を示唆する ESR や帯磁率の測定結果を矛盾なく説明することができる。

Wiewirowski ら [17] は、このような  $T_p$  以下の鎖の存在によって凝固点降下が起こると考え、加熱時間に対する凝固点降下の変化を測定し、八員環から電荷移動錯体が生成されるとき緩和時間を求めている。

我々は、この実験を参考にして、加熱時間に対する  $\Delta T/T$  の時間変化を測定し、さらに、これとは逆に、 $T_p$  以下の範囲内で冷却した場合の  $\Delta T/T$  の時間変化を測定した。第12図に、イオウを



第12図 イオウを加熱し、融かして130℃まで昇温し、130℃に保ち続けた際の $\Delta T/T$ の時間変化(○)と150℃から130℃に降温し、130℃に保ち続けた場合の $\Delta T/T$ の時間変化(△)。

昇温したほうは、 $\Delta T/T$  が負の値になるので、絶対値でプロットした。(測定波長390nm)

融かして130℃まで昇温し、130℃に保った場合の $\Delta T/T$ の時間変化(○)、ならびに、 $T_p$  以下の150℃から130℃に降温し、130℃に保った場合の $\Delta T/T$ の時間変化(△)を示す。昇温して130℃に保った場合、透過光強度が熱平衡の値に達するまでには長い時間を要し、緩和時間は約200分であった。この緩和時間は Wiewirowski らが求めた緩和時間と一致する。このことは、我々がここで観測し

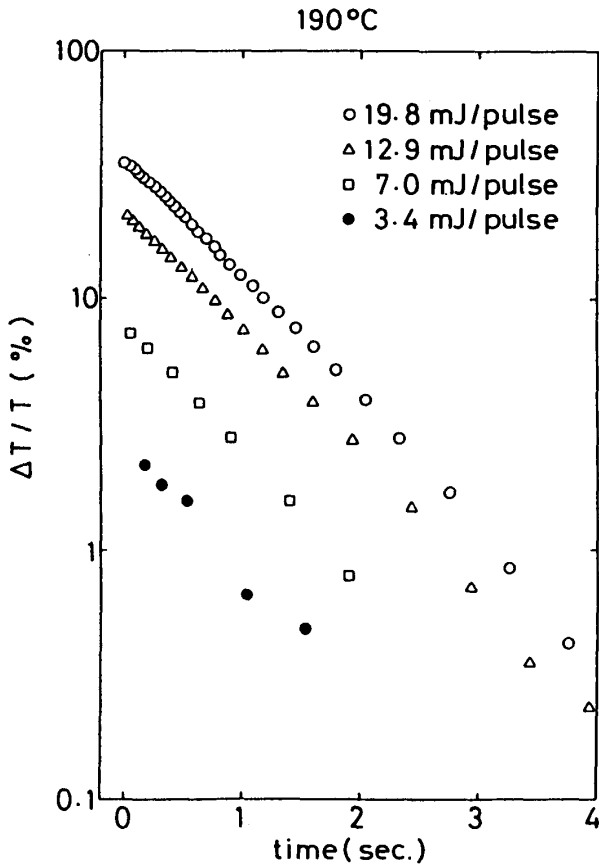
た緩和過程が電荷移動錯体生成過程であることを示唆する。これに対し、150℃から130℃に降温し、130℃に保った場合、緩和時間は45分であり、昇温時の約1/4の値であった。降温時の緩和は、昇温時において電荷移動錯体が生成されるのとは逆に、過剰に生成された電荷移動錯体が八員環に戻る過程と考えられる。昇温時の緩和時間より降温時の緩和時間のほうが短いことは、八員環から電荷移動錯体を生成するのに比べ、電荷移動錯体から八員環に戻るのが容易であることを示す。注目すべきことに、この45分という緩和時間は、第4図で示した130℃でレーザーパルス照射した場合の遅い緩和の緩和時間とほぼ一致する。したがって、レーザーパルス照射した場合の遅い緩和は電荷移動錯体から八員環に戻る過程に相当すると考えられる。

このような電荷移動錯体の生成を示唆する凝固点降下の現象は、光照射によっても起こることが知られている。この現象の発見は、古く19世紀末にまで遡るが、この頃に、液体イオウに対する光の効果を実験した重要な論文がいくつか報告されている。その中で最も先駆的なものは、Lallemand [18] (1870年) による実験である。彼は、二硫化炭素溶液にイオウを飽和状態にまで溶かし、これをガラス管に入れ、真空封じしたものに太陽光を集光してあて、二硫化炭素溶液に溶けない黄色い染みができることを発見した。そして、プリズムを用いたスペクトル分析から、八員環以外のイオウが生成していることを見いだした。これと同時期に、Berthelot [19] (1870年) は、Lallemandの実験と同じことを液体イオウに対して行い、太陽光を照射することによってイオウの凝固点下がること、固化した後は、溶けないイオウが表面を覆うことを発見している。Wigand [20] (1909年) は、Berthelotの実験を発展させ、この現象が太陽光だけでなくマグネシウム光やアーク灯等の光を用いた場合でも起こり、特に紫外、紫、青の光でよく起こることを見いだした。このような照射光の波長による違いは、光によって生じた現象であることを示す一つの大きな根拠となる。また、彼は八員環分子からなる液体イオウを一つの溶媒と考え、これに溶けない成分のイオウが生じて凝固点降下が起こったという観点から、液体イオウにアーク灯を2時間15分照射し、凝固点降下を測定することによって、光照射による、溶けるイオウと溶けないイオウの間の平衡定数の変化を求めた。その結果、118℃で光を照射した場合、平衡定数は暗い条件下で行った場合に比べ、10%増大することを示した。彼はここで生じる凝固点降下が、熱によるものでなく、光によって起こった現象であると主張する。その理由として、光照射中、温度計の表示が一定に保たれていたことをあげている。この実験において彼は、液体イオウ試料中の温度を一定、かつ均一に保ち、光照射の効率を上げるため、特殊な攪拌機を開発している。この実験から算出された溶けないイオウの構成原子の数は8個であり、我々の考える電荷移動錯体における短い鎖の構成原子の数と一致する。

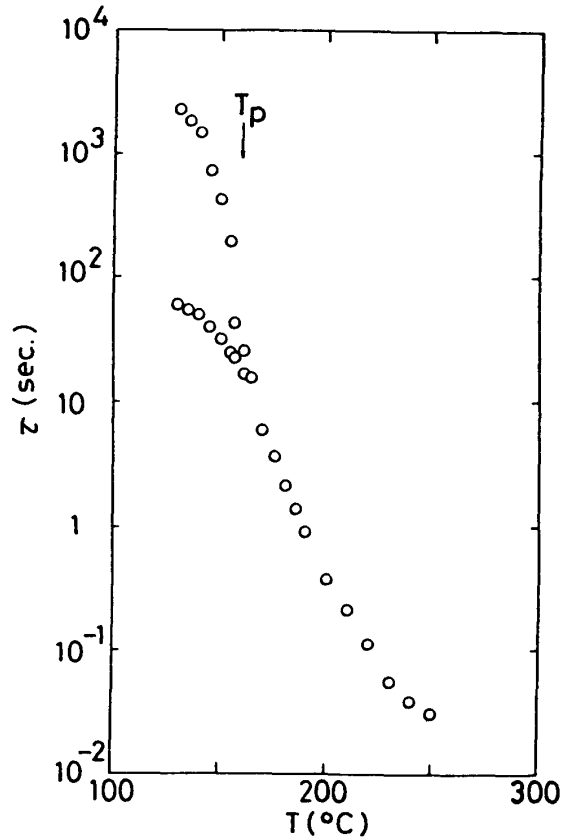
また、電荷移動錯体が生成すると、スペクトルに新しい吸収バンドができることが予想されるが、電荷移動錯体が生成されていると考えられる  $T_p$  以下の差吸収スペクトル (第7図) では、小さいながらも3.5から3.6 eVに極大値をもつピークが観測される。レーザー照射をした場合も、これと同様のピークが第7図の遅い緩和の差吸収スペクトル(b)-(e)、第11図の照射後の差吸収スペクトルにおいて観測される。特に、第11図の照射後の差吸収スペクトルは150℃の差吸収スペクトルとよい一致を示す。差吸収スペクトルにおけるこのようなピークは、遅い緩和における電荷移動錯体の存在を示唆するものと考えられる。

#### (Ⅲ-4) 緩和時間の温度変化

$T_p$  以下では、鎖状高分子から電荷移動錯体への緩和に相当する速い緩和、電荷移動錯体から八員環への緩和に相当する遅い緩和の二つの緩和が観測されるが、 $T_p$  以上の温度でレーザーを照射した場合、レーザー光強度を大きくしても緩和は一つしか観測されない。第13図に190℃でレーザー



第13図 重合転移温度以上の190°Cでレーザーを照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化。



第14図 緩和時間の温度変化。

を照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化を示す。緩和時間はレーザー光強度の大きさによらずほぼ一定で、約0.9秒である。この値は130°Cの遅い緩和の緩和時間と比べ、3桁小さい。

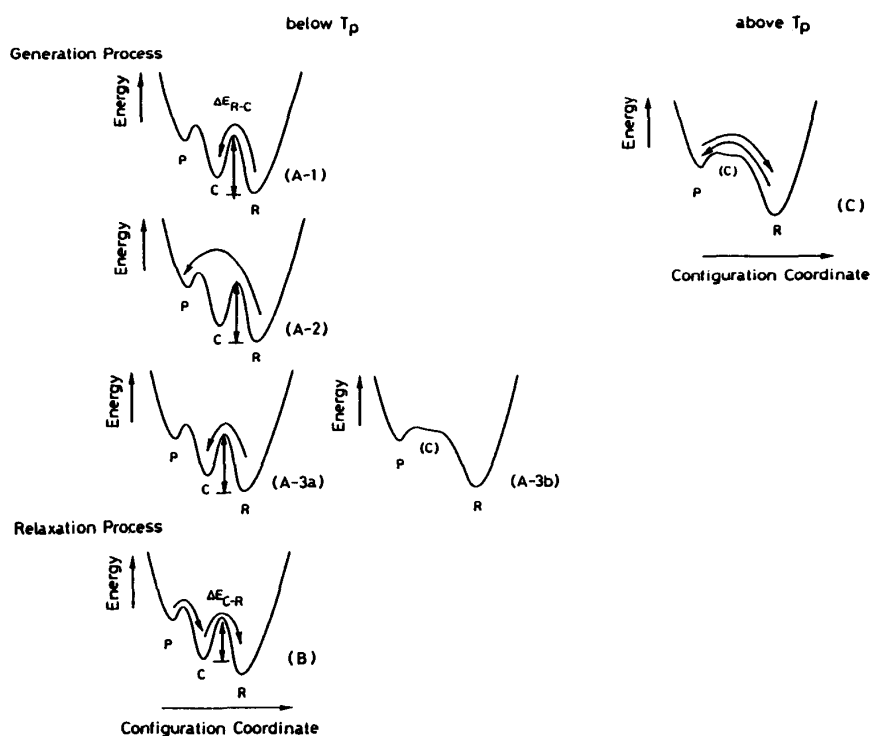
第14図に緩和時間の温度変化を示す。 $T_p$ 以下では緩和が2種類、 $T_p$ 以上では1種類であることに着目されたい。 $T_p$ 以下の遅い緩和に着目した場合、 $T_p$ を境にして、緩和時間が約1桁、急激に減少する。これに対し、速い緩和に着目すると、ほぼ連続的に変化する。

遅い緩和の緩和時間の $T_p$ を境とした急激な減少は、現象論的にいえば、 $T_p$ においてエネルギー障壁が急速に失われたことを示す。第15図にポテンシャルエネルギー曲面（自由エネルギー曲線）の模式図を示す。 $T_p$ 以下においては、第15図(A-1)のように、八員環分子-電荷移動錯体、電荷移動錯体-鎖状高分子間にそれぞれエネルギー障壁が存在する。温度を上昇させ、八員環から電荷移動錯体をつくる場合、熱的に八員環分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁 $\Delta E_{RC}$ をこえる(A-1)。温度を130°Cに上げたとき平衡に達するまでの200分という長い緩和時間は、このエネルギー障壁が高いことを示す。我々は温度を変えて同様の実験を行い、このエネルギー障壁 $\Delta E_{RC}$ を求めたが、その結果、TobolskyとEisenberg [12]が粘性の測定結果から算出したS-S結合の切断エネルギー32.8kcal/moleとほぼ一致していた。一方、150°Cから130°Cに降温した場合、緩和時間は約45分であり、温度を上昇させた場合と比べ短い、これは、電荷移動錯体から八員環に戻るときのエネルギー障壁 $\Delta E_{CR}$ のほうが $\Delta E_{RC}$ より小さいことを示唆する(B)。

レーザー光を照射した場合は、光子エネルギーを吸収することによってエネルギー障壁を越える。

レーザー光が微弱な場合は、八員環分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁を越え、電荷移動錯体が生成される。光の強度が強い場合は、八員環分子が一齐に開裂、多量の短い鎖が生成し、電荷移動錯体のエネルギー極小値に落ち込むことなく、鎖状高分子にまで変化する(A-2)。一方、微弱なレーザーパルスを繰り返し照射した場合は、照射するごとに電荷移動錯体濃度が増え(A-3a)、約10%の臨界濃度に達することにより、錯体が不安定化するという新しい状況が起こる。この結果、第15図(A-3b)のようにエネルギー曲線が変化し、鎖状高分子に速やかに変化すると考えられる。

一度このようにして鎖状高分子が生成された後、レーザー光を照射するのを止めると、エネルギー曲線は再び第15図(A-3a)のようになる。照射を止めた直後は、まず、30秒程度の緩和時間で鎖状



第15図 重合転移に伴うポテンシャルエネルギー曲面（自由エネルギー曲線）の変化。R：八員環、C：電荷移動錯体、P：鎖状高分子。

$\Delta E_{R-C}$ ：八員環から電荷移動錯体へ変化するときのエネルギー障壁。

$\Delta E_{C-R}$ ：電荷移動錯体から八員環に戻るときのエネルギー障壁。

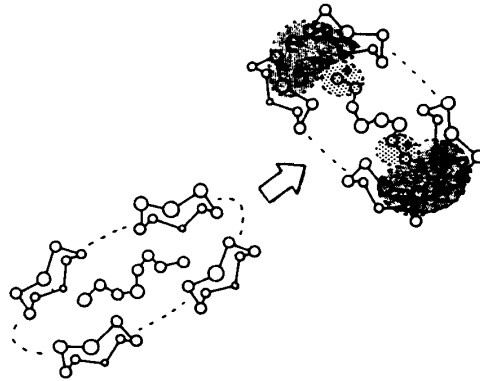
(A-1)  $T_p$  以下で熱的に、または弱い光によって八員環から電荷移動錯体を生成する場合。

(A-2)  $T_p$  以下で強いレーザー光を照射し、八員環から鎖状高分子を生成する場合。

高分子-電荷移動錯体間のエネルギー障壁を越え、続いて、数十分から数分の緩和時間で電荷移動錯体-八員環間のエネルギー障壁を越える(B)。

$T_p$  以上になると、レーザー光照射後の緩和が一つになることが示唆するように、エネルギー障壁は一つになる。このとき、エネルギー曲線は、 $T_p$  以下でレーザーパルスを繰り返し照射したとき同様、第15図(C)のようになると考えられる。すなわち、温度が  $T_p$  まで上がり、電荷移動錯体濃度がある飽和濃度に達することにより、電荷移動錯体が不安定化した状態が熱平衡状態として実現されている。

電荷移動錯体がある濃度に達し、錯体が不安定化する要因については、錯体間距離が近付いたこ



第16図 電荷移動錯体間相互作用として考えられるもの。電荷移動錯体内では、八原子鎖の端に残るはずであった二個の電子が八原子鎖と八員環の間で非局在化し、対を形成している。各々の錯体は分極しており、錯体同士が近付くと、錯体間の分極相互作用により、錯体が不安定になる。

とによって、電荷移動錯体間相互作用が働いたことによると考えられる。第16図に電荷移動錯体間相互作用の一例を示す。電荷移動錯体は図のように分極している。このため、外部から電荷移動錯体が近付いて錯体同士に静電相互作用が働いた場合、錯体内部の構成分子間の結合が弱まり、錯体が崩壊する可能性がある。Schenk and Thümmeler [14] によれば、重合化直前の電荷移動錯体濃度は9.5%であるが、電荷移動錯体濃度がこの値になったとき、錯体間相互作用が働く距離まで錯体同士が近付くと考えられる。

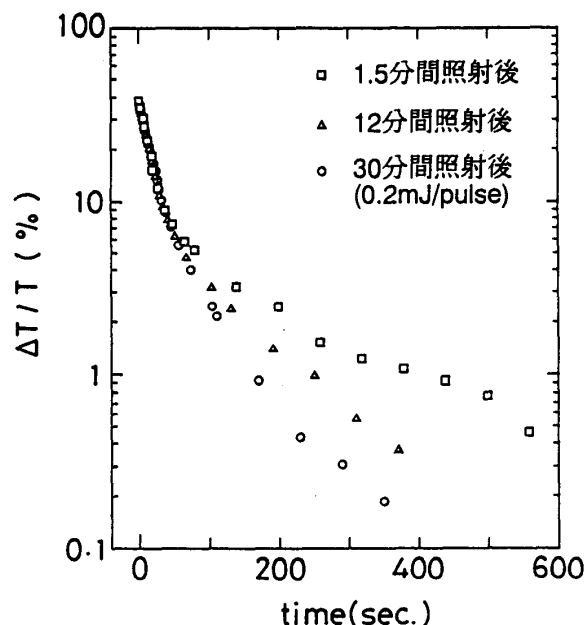
### (Ⅲ-5) レーザーパルスを繰返し照射した場合に観測される特異な現象

$\Delta T/T$  の時間変化を詳細に調べると、レーザーパルスを単発で照射した場合と、繰返し照射した場合で違いがあることが明らかになった。

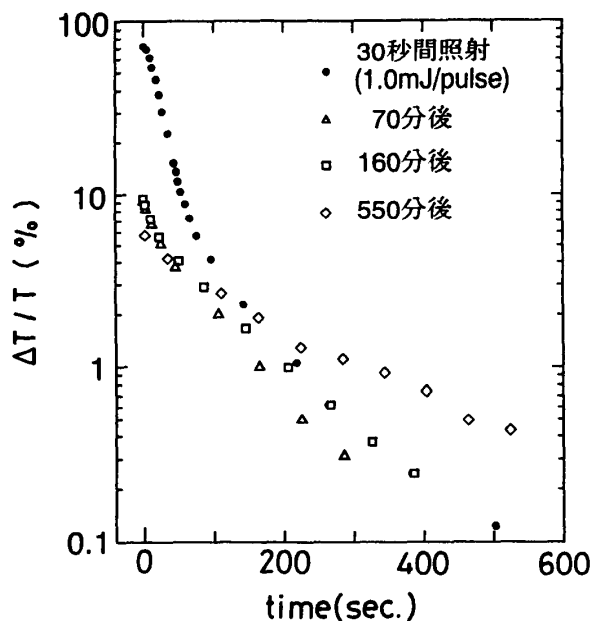
微弱なレーザーパルス 0.05, 0.1, 0.3, 1.0 mJ/pulse を繰返し照射した場合の  $\Delta T/T$  の時間変化、第6図を再び御覧いただきたい。遅い緩和に着目すると、その緩和時間は照射光強度が大きいほど緩和時間が短くなっていくことがわかる。これに対し、第4図の単発のレーザーパルスを照射した場合は、照射光強度を変えても緩和時間はほぼ同じである。

また、第17図に、試料温度 155 °C で繰返しパルス 0.2 mJ/pulse を照射した後の  $\Delta T/T$  の時間変化の照射時間依存性を示す。強度 0.2 mJ/pulse のレーザーパルスでは二段階の緩和が観測されるが、1.5分程度の照射時間では、遅い緩和の緩和時間は短くならない。しかしながら、照射時間を12分、30分と長くしていくと、照射時間の増加に伴い緩和時間が短くなる。

さらに、第18図に、1.0 mJ/pulse のレーザーパルスを30秒間繰り返して照射した後の  $\Delta T/T$  の時間変化、ならびに、これによって遅い緩和の緩和時間が短くなった後、時間をおいて 5 mJ/pulse の単発のレーザーパルスを照射した後の  $\Delta T/T$  の時間変化を示す。遅い緩和の緩和時間の変化に着目されたい。1.0 mJ/pulse のレーザーパルスを30秒繰り返して照射した時刻から70分後に 5 mJ/pulse の単発のレーザーパルスを照射した場合、緩和時間は、1.0 mJ/pulse のレーザーパルスを30秒間繰り返して照射した直後の緩和時間とほぼ同じであり、短くなったままで特に変化はない。ところが、160分後、550分後と時間が経過していくにつれ、レーザーパルス照射後の緩和時間は次第に長くなり、元の緩和時間に戻っていく。緩和時間の時間変化を調べるために、ここでは 5 mJ/pulse の単発のレーザーパルスを用いたが、微弱なレーザーパルスを短時間照射しても、同様



第17図 試料温度155°Cで繰返しパルス 0.2mJ/pulse を照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化の照射時間依存性 (測定波長390nm)。



第18図 試料温度155°Cで繰返しパルス 1.0mJ/pulse を照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化と緩和後にシングルパルス (約5mJ/pulse) を照射した後の光誘起透過率 $\Delta T/T$ の時間変化の時間に伴う変化 (測定波長390nm)。図中の「70分後,160分後,550分後」と記した時間は、繰返しパルス 1.0mJ/pulse を照射してから何分後にシングルパルスを照射したかを表す。

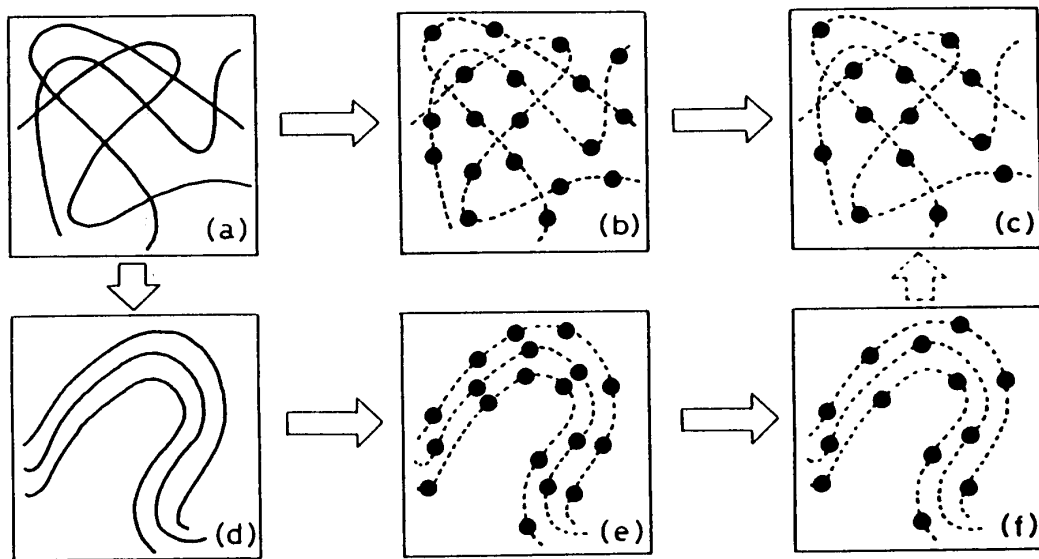
の振舞が観測される。

以上のようにレーザーパルスを繰返し照射した場合、遅い緩和の緩和時間はレーザー光の照射光強度、照射時間、照射後の時間経過に依存する。この現象は、例えば一つの考え方として、第19図のようなモデルを用いて説明することができる。

まず、レーザーパルスを繰返し照射することによって、鎖状高分子が生成される (第19図(a))。この状態でレーザー照射を止め、八員環に緩和した場合(c)は、レーザー照射前と同じ状態になる。ところが、高分子生成後も繰返し照射すると、鎖間でS-S結合のスイッチングを行いながら、鎖のもつれが解消され、鎖が整然と並ぶ(d)。もつれが解消される度合は、照射光強度、照射時間に依っている。レーザー照射を止め、電荷移動錯体へ緩和するとき、もつれが解消された場合は、電荷移動錯体 (●) 同士の距離が近くなる ((e)。)。その結果、電荷移動錯体間の相互作用がより有効に働き、速やかに八員環へと緩和するようになる。緩和後(f)、八員環、電荷移動錯体の数はレーザー照射前(c)と同じになるが、電荷移動錯体は、整然と並んだ鎖の跡に残る。この状態で再度レーザーを照射し、電荷移動錯体を生成した場合、鎖の跡に生成したものについては、(e)から(f)への緩和と同様、速やかに八員環へと緩和する。時間の経過に伴って緩和時間が元に戻るの、拡散によって電荷移動錯体の配置が繰返し照射前の配置(b)に戻るためと考えられる。

このように、レーザーパルスを繰返し照射した場合に観測される特異な振舞は、①液体イオウにおける高分子が、鎖間のイオウ原子間で結合をスイッチさせ、高分子のもつれを緩和することが可能な量子論的な高分子であること、②遅い緩和すなわち電荷移動錯体から八員環分子への緩和が、





第19図 繰返しパルスを照射した場合の緩和現象を説明する一つのモデル。

- (a) シングルパルスまたは繰返し回数の少ない繰返しパルスを照射し、鎖状高分子が生成した状態  
 (b) (a)の鎖状高分子が緩和した後、●は残った電荷移動錯体を表す。  
 (c) (b)からさらに緩和した後。  
 (d) 繰返しパルスを長時間照射し、鎖状高分子のもつれが解消された状態。  
 (e) (d)の鎖状高分子が緩和した後。  
 (f) (e)からさらに緩和した後。

電荷移動錯体同士の近接相互作用によって起こっていること、の可能性を考えることができる点で注目すべき現象である。

### (Ⅲ-6) 高輝度のレーザーパルスを照射した場合に観測される特異な現象

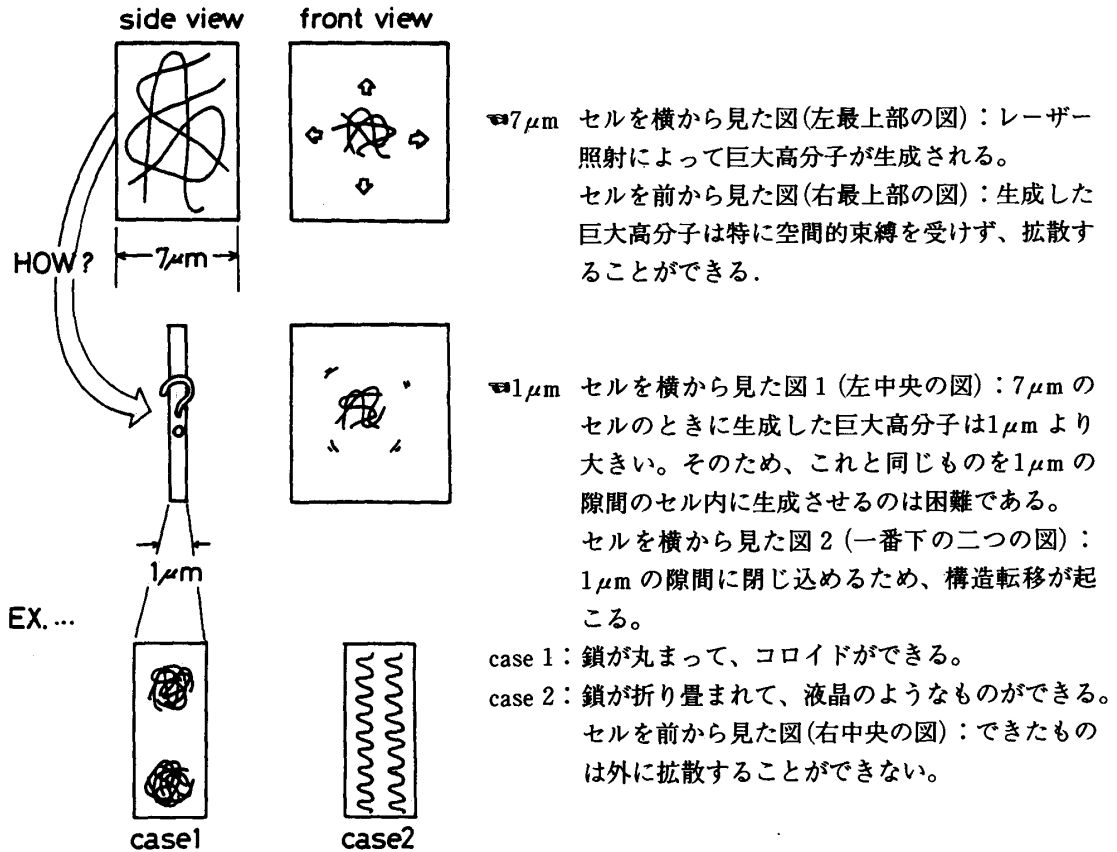
写真2に130℃、試料厚み1μmの液体イオウに20-35mJ/pulseの高輝度のレーザーパルスを照射した直後の様子を示す。これはビデオカメラで撮影したもの的一部分である。三角形の内側がレーザー光を照射した部分であり、レーザー照射によって、液体イオウには、筋のようなものができて白く濁る変化と、虹色を呈する変化が観測される。レーザー光の強度や照射時間にもよるが、この虹色は長い場合で数分残る。また、単発のレーザーパルスを照射した場合でも同じ変化が観測される。ただし、単発のレーザーパルス照射の場合には、繰返し照射し続けた場合と比べると変化が小さく、消失時間も速い。単発の10-20mJ/pulseのレーザーパルスや、0.1-1.0mJ/pulseの弱い強度の繰返しレーザーパルスではこのような変化は観測されなかった。また、試料温度を上げていくと、虹色が消失するまでの時間は短くなり、 $T_p$ を境に虹色の変化が観測されなくなる。白濁する変化は重合転移温度以上でも観測される。

レーザー光の当たる部分を三角形にしたのは、もし、この現象が熱的な原因で起こったのであれば、レーザー照射中または照射後、熱伝導によって三角形の境界部分にぼやけが生じると考えたからである。我々の観測結果では、境界は照射中も照射後もはっきりと残っていた。消失するときも、境界部分のぼやけは生じず、三角形内が急速に透明になった。

我々は、He-Neレーザーを用い、その透過光をスクリーンに映し、強いレーザー光によってどの



写真2 試料温度 130 °C で 30 mJ/pulse のレーザーを照射した後の変化。



第20図 20~35mJ/pulse のレーザーを照射した際に起こる変化についての一つの考え方。

ような変化が現れるかを観察した。その結果、白濁ができるような強いパルスレーザーを照射すると、He-Neレーザー光が散乱され、スクリーンの像が、すりガラスを通して見たときと同じく、霧状の細かな点が大きく広がったパターンに変化するのを観測することができた。このことは、白濁、虹色への変化が光散乱によって見えた現象であり、可視域にできた吸収バンドや発光によるものではないことを示す。

試料厚みを  $7\mu\text{m}$  にして、 $T_p$  以下で  $20\text{--}35\text{mJ/p}$  のレーザーパルス照射した場合は、透明から黄色への変化が観測された。この色の変化は、試料温度を  $T_p$  以上に上げた場合も観測されるので、鎖状高分子の生成を示すものと考えられる。 $T_p$  以下で試料温度を上げていくと、着色した黄色が消失するまでの時間は短くなる。 $T_p$  以上に温度を上げると、試料の色は黄色に変わるが、レーザー照射によるそれ以上の変化は観測されなかった。また、レーザー照射を止め、黄色から元の透明に戻るとき、試料厚みが  $1\mu\text{m}$  の場合と異なり、三角形の境界は外へ広がり、着色部分の拡散が観測された。

この興味深い現象は、例えば、第20図のような構造変化が起こったと考えると、うまく説明することができる。まず、高輝度のレーザーパルス照射し、孤立電子対を高密度励起させることによって、八員環が一斉に開裂する。ここで生成した多量の八原子鎖は重合連鎖反応によってつながり、巨大高分子を形成する。セルの厚さが  $7\mu\text{m}$  のときは、特に空間的な束縛を受けることなく巨大高分子が三次元的に成長することが可能であるが、セルの厚さが  $1\mu\text{m}$  にまで薄くなると、空間的な束縛を受け、三次元的成長が阻まれるようになる。このため、充填率の低い、二面角が同符号で続く螺旋状につながった鎖から、充填率が高くなるよう、二面角の符号並びに乱れまたは新しい規則が生じた鎖、例えば、コロイド（ヘリックス-コイル転移）や鎖が折り畳まれてできた液晶のようなもの（液体-液晶転移）に状態が変化したものと考えられ、空間的な束縛によって誘起された一種の相転移が起こった可能性がある。

液体イオウにおいてコロイドが生成される可能性のあることは、Zanini と Tauc [21] によって指摘されている。彼らは、液体イオウの温度を上げ、 $T_p$  付近で光散乱に異常が現れることを見だし、これを八員環分子と鎖状高分子の濃度揺らぎによって生じた  $1\mu\text{m}$  オーダーのコロイドによるものと考えた。高輝度のレーザー光を照射することによって、肉眼で光散乱が観察できる程度の大きなコロイドができる可能性も大いに考えられる。（後記；白濁した三角形の部分顕微鏡で観察したところ、コロイド状の巨大分子が生成されており、それらが平行に並んでいるという興味深い事実が明らかになった。）

#### IV. おわりに

以上のように、液体イオウの重合化のダイナミクスについて、過渡吸収スペクトル、緩和時間を調べることにより、

- (I) 液体イオウが  $T_p$  以下でもレーザー光を照射することによって重合化すること
- (II)  $T_p$  以下で生成した鎖状高分子が元の八員環に戻るとき、いったん電荷移動錯体が生成されてもとの八員環に戻ること

が明らかになった。また、繰返し照射や高輝度レーザー光照射をした場合に生ずる新たな現象を見出した。照射するレーザーパルスの強度を微弱な  $0.05\text{mJ/pulse}$  から強力な  $30\text{mJ/pulse}$  まで変えて測定した結果、レーザー光強度による試料の変化の違いも明らかになった。表1に、これらをまとめたものを示す。

表1. 重合転移温度以下において、液体イオウがレーザー照射によって受ける変化のレーザー光強度依存性

レーザー光強度	<0.07mJ/pulse	0.07~10mJ/pulse	10~20mJ/pulse	20mJ/pulse<
シングルパルス	電荷移動錯体が生成		鎖状高分子が生成	試料厚み1 $\mu$ mでは光散乱現象が生じる(巨大高分子の生成か?)
繰返しパルス	電荷移動錯体が生成	鎖状高分子が生成		

今後は、レーザー光の波長を変えて光誘起重合化が起こるかどうかを調べ、この変化が本当に孤立電子対の励起によって起こっているものであるのかどうかを確かめる必要がある。また、電荷移動錯体の実在性を含め、重合化における構造変化の過程についても、他の測定方法を用いて検証していく必要がある。特に、ラマン散乱の測定が有効ではないかと思われる。

## 謝 辞

渡部三雄、星野公三両教授には理論的側面から有益な議論をしていただいた。日本分光の中村敏樹氏からは測光法に関する貴重な助言をいただいた。写真撮影にあたっては、内海和彦教授、前河正昭氏の協力を得た。また、久田誠司氏には、実験遂行上多大な協力をしていただいた。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 液体イオウの重合化を含め、イオウの諸物性をまとめたものとして、次のようなものがある。  
 (a) Meyer B (1976) : Elemental Sulfur. Chem. Rev., 76, 367-388.  
 (b) Meyer B Ed. (1965) : "Elemental Sulfur, Chemistry and Physics". Interscience, New York, N.Y.
- [2] Bacon R and Fanelli R, (1943) : The Viscosity of Sulfur. J. Am. Chem. Soc., 65, 639-648.
- [3] Koh J C and Klement W , Jr. (1970) : Polymer Content of Sulfur Quenched Rapidly from the Melt. J. Phys. Chem., 74, 4280.
- [4] Kellas M (1918) : The Determination of the Molecular Complexity of Liquid Sulphur. J. Chem. Soc., 113, 903-922.
- [5] Fehér F and Hellwig (1958) : Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels (Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität). Z. Anorg. Allgem. Chem, 294, 63-70.
- [6] Sauer E and Borst B (1967) : Lambda Transition Liquid Sulfur. Science, 158, 1567-1569.

- [7] Patel H and Borst B (1971) : First-Order Lambda Transition in Liquid Sulfur. *J. Chem. Phys.*, 54, 822-823.
- [8] Fehér F and Hellwig (1958) : Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels (Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme). *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 294, 71-80.
- [9] West E D (1959) : The Heat Capacity of Sulfur from 25 to 450°, the Heats and Temperatures of Transition and Fusion. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 29-37.
- [10] Tamura K and Hensel F (1983) : OPTICAL PROPERTIES OF FLUID SULFUR UP TO SUPER-CRITICAL CONDITIONS. *J. Non-Cryst. Solids.*, 59, 1079-1082.
- [11] Hosokawa S, Matsuoka T and Tamura K (1994) : Optical absorption spectra of liquid sulfur over a wide absorption range. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 6(28), 5273-5282.
- [12] Tobolsky A V and Eisenberg A (a) (1959) : Equilibrium Polymerization of Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 780-782.; (b) (1960) : A General Treatment of Equilibrium Polymerization. *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 289-293.
- [13] Wiewirowski T K and Touro F J (1966) : Molten Sulfur Chemistry. I. Chemical Equilibria in Pure Liquid Sulfur. *J. Phys. Chem.*, 70, 3528-3531.
- [14] Schenk P W and Thümmler U (1959) :  $S_{\pi}$  und die Schwefelschmelze. *Z. Elektrochem.*, 63, 1002-1005.
- [15] Gardner D M and Fraenkel G K (1956) : Paramagnetic Resonance of Liquid Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3279-3288.
- [16] Poulis J A, Massen C H and Leeden P (1962) : Magnetic Susceptibility of Liquid Sulphur. *Trans. Faraday. Soc.*, 58, 474.
- [17] Wiewirowski T K, Parthasarathy A and Slaten B L (1968) : Molten Sulfur Chemistry. V. Kinetics of Chemical Equilibration in Pure Liquid Sulfur. *J. Phys. Chem.*, 72, 1890-1892.
- [18] Lallemand A (1870) : Sur la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble sous l'influence de la lumière. *Compt. rend.*, 70, 182-183.
- [19] Berthelot M (a) (1870) : Recherches thermiques sur les états du soufre. *Compt. rend.*, 70, 941-944.; (b) (1872) : RECHERCHES THERMIQUES SUR LE SOUFRE. *Ann. Chim. Phys.*, 26, 462-469.
- [20] Wigand A (a) (1909) : Statik des flüssigen Schwefels im Dunkeln und unter dem Einfluss des Lichtes. *Z. Phys. Chem.*, 65, 442-457.; (b) (1909) : Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. *Ann. Phys.*, 29, 1-64 の中の特に、II. Die Wirkung des Lichtes auf das Gleichgewicht im flüssigen Schwefel 32-38. の部分。
- [21] Zanini M and Tauc J. (1976) : Anomalous light scattering in liquid sulfur at the polymerization transition. *Appl. Opt.*, 15, 3149-3154.