

研究 綜 報

化学反応の微細機構*

佐々木 申二

化学変化は原子の再編成を以て特徴とする。従つて化学反応速度論が従来、再編成される原子、分子の動きの跡を追ふ事に殆ど終始して来たことは當然である。併し、今はより廣くして対象の領域を充實し、より深くして微細の機構に互る如き反応速度論の新體系を必要とする。

化学反応の構成素材として、反応空間の場、物質微粒子及び、エネルギーの三つがある。一つの化学反応は之等三素材の空間的分布の時間的変化によつて完全に記述される。而して反応空間の場としては、真空内の熱輻射及び巨視的電、磁場又は分子的(氣、液、固相界面の)電、磁場が考へられる。物質粒子としては中性又は荷電せる原子又は一定空間配置にある原子群がある、一つの種類に屬する粒子は多くの變數(諸種の内部エネルギー、飛行エネルギー、核間距離、方位、飛行方向)で特徴付けられた各状態の間に分配せられ且つ空間的な濃度分布をなす。エネルギーは反応空間に瀰漫する熱輻射、反応粒子と之を圍繞する粒子(氣、液、固相)及び電子の有するもの、更に容器壁を通して系外より加へる光及び高エネルギーの電子、素粒子がある。電子、光子、(物質粒子は已述)はエネルギー、進行方向、方位又は偏光を變數とする状態に分配せられ且つ空間的な濃度分布をなす。場、粒子、及びエネルギーの状態は多少とも随意的變化を附する事ができる。

三素材の相互作用によつて化学反応が生起する、反應の經過は多くの素過程より成る。即ち、粒子の相及界面内運動と二相間の移動、粒子の再編成一粒子の會合衝突、分子(活性錯體を含む)内轉位及び新生粒子の離散一、之等に前後、並行して起るエネルギーの吸収、分子内移動變換及び發散が是れである。

一般に化学反応は、粒子再編成の見地から見れば、分解、置換等5種の基礎的素反應の組合せである。而して各素反應は一般に上述の多種なる素過程より成立してゐる。各素過程の生起確率は之を支配するもの2つあり、(1)場、粒子、電子、光子、の状態變數中のスカラー量(2)互に交渉する二者のベクトル變數間の角(この影響を吾々は特に「方位效果」と呼稱す)。今、物質粒子、電子、光子の状態への分配と濃度分布が已知とすれば之と生起確率とを合せて素過程生起の總頻度を得。斯の如き諸素過程を組合せて一素反應の速度を知り、斯の如き諸素反應を組合せて一化学反應の速度を知り得。又之によつて初めて反應の全機構が極微に

* 本誌、第18巻、紹介53頁、佐々木「化学反應の分子論的研究實驗」参照

互つて闡明せられたと云へる。以上が速度論新體系の骨子である。

上記 (1) (2) は反應の極めて根本的な微細機構の研究であるが、實地測定の困難又は不可能を豫想して理論的にも全然考慮されて居らぬ場合もある。故に吾々が速度論の新體系に沿つて研究するに當つては、先づ實驗方法、裝置、及び計測器の改善と創案、並びに他分野からの導入によつて、實驗的困難を克服し時に極端なる實驗條件を具現し單純化された實驗狀況下に多種の狀態變數の影響を測定する必要がある。既に擧げ得た業績の主なるものを列擧すれば次の如し。

單分子分解する五酸化窒素の低壓に於ける從來の測定は已に大なる誤差を伴ふ 10^{-3} 耗に止つて居つたのを 10^{-5} 耗の極低壓に擴張し、茲に Perrin の「分子相互の衝突なき狀態」を實質的に實現して測定したのであるが、此の狀態に於いて分子は 100 度に於いてさへも殆ど完全な安定を示した。この事實は Perrin が單分子反應速度が壓力零に於いても同一であるといふ外挿結果と全然矛盾するものであり Perrin-Lewis の反應の輻射說に對して最後にして最も直接有效なる反證を提供すると同時に、之に代つて活性化エネルギーの源として新しく器壁エネルギーの接收說を再提議せしめる。こゝに於いて固體表面と氣體分子間のエネルギー交換率を定義する Knudsen の適應係數 (accommodation coefficient) の概念を速度論に移入するの必要を生じた。然るにこの概念を用ひた推論と上述の測定結果との矛盾するを認め、之に基きて定義の妥當範圍を明示し之に代つて精緻なる新定義を下した。この事は低壓熱反應論に重要な意義を有する。他方、分子の飛行エネルギーとの適應係數を分離測定することは Knudsen 其の他が企てゝ未だ満足なる結果を得ざりしものであるが、吾々は分子線を用ひて初めて満足なる測定結果を得、兩者の不等なることを定量的に指示し以つて新定義の正しきことを更に實證した。

光化學の基礎理論たる Franck の光分解說並に安定なる勵起分子の強磁場による分解說に關し、そのいづれもが電子的エネルギーが振動エネルギーに變換する單一素過程なることを分子線を用ひて初めて完全に確證した。

置換反應 ($I_2 + Na = NaI + I$) 生起の確率を兩粒子の相對速度の函數として測定するため、一定方向にして且つ一定速度なるナトリウム原子を選び出した。そして之に就いて先づ Maxwell の速度分布則及び Tait の衝突確率と飛行速度との關係理論式を同時に實證した。二粒子間の衝突半徑は反應速度論に於ける基礎的量であり、從來氣體の粘度等より算出した氣體論的値がそのまゝ利用せられて居る。然るに衝突半徑は、衝突によつて交換されるものによつて、例へば之を運動量とするか、又はエネルギーとするか等によつて、その大きさを異にするものである。従つて化學反應の生起すべき衝突半徑も亦特殊の値を有つことが豫想される。そこで吾々はカリウム原子線を用ひ、之が 10^{-3} 耗程度の壓に保たれたアルゴン、水素、窒素、酸素の氣相中で衝突分散によつて受ける強度減少を測定したが、その結果、衝突半徑はいづれも氣

體論的値に比して約倍加されて居り、この倍加率は原子線の斷面積及び測定用タングステン線の直径の減少と共に増大する事實を認めた。これ等の事實は衝突過程の波動力學的理論を實證するものである。カリウム原子と鹽素分子とは烈しく化合するものであるが、上述の測定法による結果は之れ又氣體論的値の2・2倍を與ふるのみで、その特殊性を示さぬ。故に反應速度はその激烈さにも拘らず、運動量交換の衝突の頻度を上限値とするものであり、その値2・2はPolanyi等の「高稀釋焰」を用ふる極めて間接的な方法ではあるが衝突半径の實驗値2・6に近いので、反應は實際この上限値の速度で進行するものと、推論できる。

水素分子の電子衝擊による分解に當つて、分子軸と電子方向なる二つのベクトル間の角と分解確率との關係、即ち方位効果を研究した。先づ二つの原子を生ずる分解について量子力學的計算を行つた結果は、兩ベクトルが直角なる時、分解確率は最小にして之より傾くにつれて増加し、平行なる時は直角の場合の値の約19倍に達する。原子、陽子、及び電子各1箇を生ずる分解についての實測は頗る困難であつたが、その結果は已述の計算の場合の方位効果と殆ど全く一致する。

最近質量スペクトルのイオン顯微鏡なるものを創案し從來觀測不可能なりし固體表面現象の研究を始めてゐる。この新裝置は電子顯微鏡に於いて靜電レンズを用ひ更に、鏡軸に直角に磁場を作用せしめ、電子の代りにイオンを用ふるものである。得られる像は、光學スペクトルに於いて細隙の代りに光源の實像を用ひたるものに比すべく、例へば太陽コロナ中の各種の元素の分布が之によつて知られる如く、顯微鏡陽極面上の各種の元素の分布が擴大された別々の像となつて得られる。このイオン顯微鏡は固體表面殊に觸媒の研究に新しい分野を拓くものと信する。

京都帝國大學理學部化學教室

無機化學研究室

(昭和19年2月17日)

斯の如くこの天體だけに從來使用されて居つたヘリオグラフは、吾々の質量スペクトル顯微鏡の原理から容易に誘導することが出来る。唯だイオンを光子に置き換へるだけでよい。實驗室の物體でも被檢表面上の原子自身の放射する光子を使へば吾々の所謂「光スペクトル顯微鏡」によつて質量スペクトル顯微鏡と同様に表面の元素分布を任意の擴大率で知る事ができ、且又、その操作は著しく簡單になる。最近行つたこの研究については本年六月の帝國學士院記事を参照されたい。

(昭和19年7月12日校正に當つて附記す)

参 考 文 献

I 反應速度論の新體系

- (1) 化學反應の微細機構, 化學綜報第5輯 (昭和18)
- (2) 反應速度論, 岩波物理學化學講座 (昭和7)

II 物質粒子の運動, 衝突, 再編成

- (3) Die Geschwindigkeitsverteilung in einem Atomstrahl und die freie Weglänge als Funktion der Geschwindigkeit, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 14, 166 (昭和13), 福田共著
- (4) Eine unmittelbare Bestimmung des Wirkungsradius der stark schwingenden Moleküle mit Hilfe der Molekularstrahlmethode, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 11, 413, (昭和10), 西堀共著
日化 58, 14 (昭和12), 西堀
- (5) 分子線による化學的研究 (I) 互に化合すべき物質粒子間の作用半径の直接測定 ($\text{Na} + \text{Cl}_2$), 日化 57, 1277 (昭和11), 西堀, 内田共著
- (6) 同 (I) 同, ($\text{Na} + \text{O}_2$), 日化 57, 1284 (昭和11), 近藤, 西堀, 小寺共著
- (7) 同 (II) 同, ($\text{Na} + \text{I}_2$), 日化 57, 1291 (昭和12), 西堀
- (8) On the Measurement of the Effective Collision Radii of the Potassium Atom in Various Gases, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 17, 70 (昭和16), 小寺共著
- (9) Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Wasserstoffatomen primär entstehenden Wasserstoffgases (I), *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 12, 39 (昭和11), 馬淵共著, 日化 63, 574 (昭和17)
- (10) 同 (II), 同, 16, 223 (昭和15) 馬淵共著: 日化 63, 710 (昭和17)
- (11) Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Ethylalkohol photochemisch primär gebildeten molekularen Wasserstoffs, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 16, 401 (昭和15) 馬淵共著: 日化 63, 943 (昭和17)
- (21) カリウム原子の界面運動
- (22) 水銀原子の界面運動
- (25) 分解生成物の離散

III エネルギーの吸収, 發散, 移動

- (12) 分子線による化學的研究 (IV) 二原子分子の一次的光分解を分子線にて證明, 日化, 58, 4 (昭和12), 西堀
- (13) On the Photochemical Reaction of Hydrogen with Iodine, 近重博士記念論文集 299 (昭和5) 中村共著
- (14) 沃素の紫外線螢光に對する沃素の影響について, 日化 63, 1733 (昭和17) 馬淵
- (15) 化學反應と表面, 日化 61, 1101 (昭和15); 57, 527 (昭和11), 60, 490 (昭和14) 吉田共著
- (16) 電子衝撃によるアンモニアの分解 (I, II), 日化 63, 1491, 1496 (昭和17), 太田共著
- (17) 氣體を吸着せる表面に低速度電子を衝撃せる時に生ずるイオンの研究 (I, II), 日化 64, 986 (昭和18), 太田
- (18) 内部エネルギーと飛行エネルギーの適應係数の分離測定, 日化 59, 783 (昭和13), 宅共著
- (19) 同, 60, 490 (昭和14), 三谷共著
- (2) 器壁エネルギー-接收説

IV 場, 界面

- (20) 勵起分子の磁場に於ける分解, 日化 59, 783 (昭和13), 養祖共著
- (21) 極低壓に於ける化學反應 (I, II), 五酸化窒素の白金表面に於ける分解, 日化 61, 812, 818 (昭和15), 平木共著
- (22) 同 (III-VI), 低温に於ける一酸化窒素と酸素の表面反應, 日化 61, 827, 835, 937, 1005, 1155,

Catalytic Action of thin Films of Mercury on the Reaktion between Nitric Oxide and Oxygen at Low Temperatures and Low Pressures, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 16, 303 (昭和15), 平木共著

- (23) 熱白金線に対する極低壓酸素の舉動, 日化, 61, 419 (昭和15), 平木共著
- (17) 表面の電子衝撃
- (15) 化学反応と表面
- (27) アルカリ原子の表面イオン化
- (24) 無極環状放電による化学的研究 (I—VIII), 日化, 60, 1161, 1170, 61, 17, 257, 265, 359, 569, 657 (昭和15), 大原共著

V 粒子状態の影響

- (3) 飛行速度と衝突確率
- (4) 勵起酸素分子と水銀原子との衝突半径

VI 方位效果

- (25) Molecular Orientation and the Probability of Dissociation of Molecules by Electron Impact, *Nature*, 136, 260; *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 11, 138, 413 (昭和10); 17, 75 (昭和16), 中尾共著
分子化学過程に於ける方位效果 (I—VIII), 日化, 64, 271, 278, 388, 394, 575, 580 等, (昭和18), 中尾共著

VII 實驗方法裝置計器

- (26) Die Ionisation der Molekularstrahlen durch Elektronenstoss und die massenspektrographische Untersuchung der entstehenden Ionen, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 12, 39 (昭和12); 日化 58, 22 (昭和12), 西堀共著
- (27) Chemical Studies by Means of Molecular Beams (VII—VIII). A Method of Measuring the Intensity of Potassium Atomic Beams with an Incandescent Tungsten Surface (I—II), *Bull. Chem. Soc. Japan*, 14, 114, 141 (昭和14), 小寺
- (28) ビラージュの理論的實驗的研究 (I—IV), 日化, 63, 383, 391, 520, 527, 吉田
- (29) 流管法 (I—III), 日化, 63, 530, 536, 543 (昭和17), 吉田
- (30) オルト・パラ水素分析器に就いて, 日化, 63, 582 (昭和17), 馬淵
- (31) Ueber ein Ionenmikroskop, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 17, 36 (昭和16); 三谷共著
Ueber ein Ionenmikroskop mit magnetischem Querfeld, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 19, 156 (昭和18), 三谷共著