

## 理學博士佐々木申二の「化學反應の微細機構に關する研究」 に對する授賞審査要旨

化學反應速度論の研究は、從來殆ど原子分子の再編成を直接に追跡する事に終始し、従つて其機構としては、之を分解置換等の基礎的素反應の組合せとして觀察して來たものが多いが、一步を進めて微細に亘り、其機構を明にする速度論の新體系が必要である。化學反應を起すものは、中性又は帶電してゐる諸原子、或は其等の一定配置に成る原子群であつて、其各は多くの變數で定まる種々の状態の間に、一定の法則で分配せられる。反應が起る爲には、外から作用するエネルギーが主要關係を有し、其は力場によるものもあり、又複雑な方向性を有する運動的のものもある。一つの化學的素反應と云はれるものも、其經過は多くの素過程より成るのであつて、例へば、先づ素粒子の衝突會合、次に活性錯體其他分子内の轉位、次に新生素粒子の離散等の過程が在り、之と前後或は並行して、エネルギーの吸収、移動、變換、發散が行はれる。

素過程の一々に就きて其の頻度を知れば之を組合せて一の素反應の速度を知り、更に之を組合せて化學反應の速度を定めさへすれば、反應の全機構を微細に亘り闡明することを得て、速度論の新體系を得る事に成る。物質粒子、電子、光子の諸状態に就て個數分配の法則已知の場合には、素過程の頻度は各個に就ての生起確率を定むれば知れる。此生起確率は、(一) 状態を定める變數中のスカラー量と(二) 互に交渉するヴェクトル變

數間の角とに左右せられ、後者は佐々木君の「方位効果」と稱するものである。

佐々木君は上記の如き系統的な反應微細機構を研究し、特に實驗測定に關する幾多の困難を排除し、重要な結果を得たのである。實驗方法の改良、其裝置及測定器の新案等は一々之を挙げ得ぬが、極低壓の實驗測定に就いては全く先人未到の業績を得て、之に依て實驗條件を單純にし、従つて結論が正確となつた譯である。次には其業績中主要なもの二三を例として記す。

單分子反應としては、五酸化窒素の分解が多くの學者により研究せられた。従來の測定は、水銀柱千分一耗までの範圍に止まつたが、佐々木君は十萬分一耗の極低壓まで正確に實驗し得た。而して斯る低壓では五酸化窒素は安定なる事を認めた。若し會てペラン、リュキスの唱へし様に、此分解が輻射の吸収に因り行はれるものならば、極低壓にても變化か進行すべきである。故に上記の實驗により所謂輻射説を完全に否定した譯である。然らば此單分子反應は器壁との衝突に因り其賦活エネルギーを得るものとせねばならぬ。器壁に於て其熱を採り得る關係に就ては、適應係數なる量を考へねばならぬが、佐々木君はこの係數が自由度につき異なるものとして新なる廣義の定義を下した。而して分子線の實驗に依り實際飛行エネルギーと、分子の内部エネルギーとにつき、別々の適應係數を有する事を確證した。

二分子反應の素過程としては、分子相互の衝突に於ける有効半徑が問題である。反應論の計算には、多く古典的氣體論による衝突半徑を用ひて居るが、波動力學に據れば其は變じ得るものであつて、運動量の交換か、

エネルギーの交換かといふ事で、別の値となり得る。佐々木君は、カリウム原子線を用ひ、之が千分一耗程度壓のアルゴン、水素、窒素、酸素の氣相中にて衝突分散の爲に受ける強度の減少を實測し、衝突半径は氣體論的の値に比し約倍加されて居る事を確めた。尙實驗條件による結果の影響等も波動力學の理論と一致した。カリウムと鹽素分子とに就ても同様の結果を得、此兩者の反應は非常に激烈なるも、其反應速度は運動量交換衝突の頻度を上限値とする事を明にし、前にボラニイ等の高度稀釋燐に就ての結果が凡そ妥當なる事を示した。

水素分子の電子衝擊に於ける方位効果、即ち分子軸と電子方向との間の角と分解の確率との關係に就ても佐々木君は、理論と實驗と兩方面に亘つて研究した。水素分子が分解して原子陽子及電子を生ずる場合に就て、困難に打克つて測定を行つたが、其結果は凡そ理論的計算と一致した。

光化學に就ては、其基礎理論たるフランクの光分解説及安定勵起分子の強磁場に於ける分解説に關して、分子線を用ひて研究した。何れの場合も分子内の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事を示したのは、此説に對する最初の完全なる確證である。

其他原子線を用ひてマックスウエル速度分配律及びテイトの衝突確率と速度との關係理論式を實證したのは巧妙な結果といふべく、又電子顯微鏡に創意を加へてイオン顯微鏡なるものを作り、恰も質量スペクトルの如く各種イオンの分布を擴大して認知し得る様にしたのは、將來固體觸媒の研究等に新分野を拓き得るものである。

之を要するに佐々木君の研究は、分子原子の變化に於ける機構を各素過程に就て微細に探究せんとするものであつて、卓越せる實驗的技能を以て其目的を達し、多數の基礎的方面に於て正確なる業績を擧げたるは、反應速度論の進歩に重要な貢獻と稱すべきである。

佐々木君の反應の微細機構の研究に關する發表演論文を凡そ其内容によりて分類して次に列記する。

一、反應速度論の新體系

- (一) 化學反應の微細機構 學研化學綜報 第五輯 (昭十八)  
 (二) 反應速度論 岩波物理學化學講座 (昭七)

二、物質粒子の運動衝突再編成

- (三) Die Geschwindigkeitsverteilung in einem Atomstrahl und die freie Weglänge als Funktion der Geschwindigkeit, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 14, 166 (昭 13) 福田共著。  
 (四) Eine unmittelbare Bestimmung des Wirkungsradius der stark schwingenden Moleküle mit Hilfe der Molekularstrahlmethode, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11, 413 (昭 10) 西堀共著。  
 (五) 分子線による化學的研究 (一) 互に化合すべき物質粒子間の作用半径の直接測定 (Na+Cl<sub>2</sub>) 日化五十七 一二七七 (昭十一) 西堀、内田共著。  
 (六) 同 (H) 同 (Na+O<sub>2</sub>) 日化五十七 一二八四 (昭十一) 近藤、西堀、小寺共著。  
 (七) 同 (H) 同 (Na+I<sub>2</sub>) 日化五十七 一二八一 (昭十二) 西堀共著。  
 (八) On the Measurement of the effective Collision Radii of the Potassium Atom in Various Gases, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 17, 70 (昭 16) 小寺共著。

(九) Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Wasserstoffatomen primär entstehenden Wasserstoffgases (I), Proc. Imp. Acad. Tokyo, 12, 30 (昭 11) 馬淵共著 日化 63 574 (昭 17)。

(十) 同 (II) 同誌六一、二二三 (昭十五) 馬淵共著 日化六三、七一〇 (昭十七)。

(十一) Die Para-Ortho-Zusammensetzung des aus Ethylalkohol photochemisch primär gebildeten molekularen Wasserstoffs. Proc. Imp. Acad. Tokyo, 16, 401 (昭 15) 馬淵共著 日化 63 743 (昭 17)。

### 三、エネルギーの吸収、發散、移動

(十二) 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 日化五八、四 (昭十二) 西堀共著。

(十三) On the Photochemical Reaction of Hydrogen with Iodine 近重博士記念論文集 299 (昭 5) 中村共著。

(十四) 沃素の紫外線螢光に對する沃素の影響について 日化六三、一七三三 (昭十七) 馬淵共著。

(十五) 化學反應と表面 日化六一、一一〇一 (和十五)、五七、五二七 (昭十一)、六〇、四九〇 (和十四) 吉田共著。

(十六) 電子衝擊によるアンモニアの分解 (I, II) 日化六三、一四九一、一四九六 (昭十四) 太田共著。

(十七) 氣體を吸着せる表面に低速度電子を衝擊せる時に生ずるイオンの研究 (I, II) 日化六四、九八六 (昭十八) 太田共著。

(十八) 内部エネルギーと飛行エネルギーの適應係數の分離測定 日化五九、七八三 (昭十三) 宅共著。

(十九) 同 同誌六〇、四九〇 (昭十四) 三谷共著。

### 四、力場、界面

(二十) 勵起分子の磁場に於ける分解 日化五九、七八三 (昭十三) 養祖共著。

(二十一) 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 日化六一、八一三、八一八 (昭十五)

平木共著。

(二十二) 同 (III—VII) 低温に於ける一酸化窒素と酸素の表面反應 日化六一、八二七、八三五、九三七、一〇〇五、一一五五

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

(二十三) 熱白金線に對する極低壓酸素の舉動 日化六一、四一九 (昭十五) 平木共著。

(二十四) 無極環狀放電による化學的研究 (I—VIII) 日化六〇、一一六一、一一七〇、六一、一七、二五七、二六五、三五九、五六九、六五七 (昭十五) 大原共著。

## 五、方位效果

(二十五) Molecular Orientation and the Probability of Dissociation of Molecules by Electron Impact, Nature, 136, 260; Proc. Imp. Acad. Tokyo. (I-III), 11, 138, 413 (昭 10); 17, 75 (昭 16); 中尾共著。

分子化學過程に於ける方位效果 (I—VIII) 日化六四、二七一、二七八、三八八、三九四、五七五、五八〇等 (昭 十八) 中尾共著。

## 六、實驗方法、裝置、計器

(二十六) Die Ionisation der Molekularstrahlen durch Elektronenstrom und die massenspektrographische Untersuchung der entstehenden Ionen, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 12, 39 (昭 12); 日化 58, 22 (昭 12) 西畑共著。

(二十七) 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 14) 小寺共著。

(二十八) ヒラニキーシの理論的實驗的研究 (I—IV) 日化六三、三八三、三九一、五二〇、五二七 吉田共著。

- (二十九) 流管法 (I—III) 日化六三、五三〇、五三六、五四三 (昭十七) 吉田共著。
- (三十) オルト・ハラ水素分析器に就いて 日化六三、五八二 (昭十七) 馬淵共著。
- (三十一) Ueber ein Ionennmikroskop, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 17, 36 (昭 16) 三谷共著。
- Ueber ein Ionennmikroskop mit magnetische Querfeld, Proc. Imp. Acad. Tokyo, 19, 156 (昭 18) 三谷共著。