

## 理学博士森野米三君の「気体電子回折及びマイクロ波分光による分子構造の研究」に対する授賞審査要旨

分子構造を決定することは、化学研究の出発点であるが、これに用いられる有効な方法は、回折を利用する方法と、吸収スペクトルを利用する方法とである。森野米三君は前者としては気体分子による電子線の回折現象を使い、後者としては主としてマイクロ波吸収スペクトルを使つて、気体分子の精密構造を決定し、分子構造を規定している分子内ポテンシャルについて広範な研究を行なつている。

すなわち、電子線回折においてはセクターを利用した回折装置を完成し、あらゆる注意を払つてその精度を向上すると共に、結果の統計的解析方法を確立した。かくして従来の精度  $H_0.02\text{\AA}$  を  $H_0.002\text{\AA}$  にまで高めた。この精度においては分子の熱振動の影響があらわれるため、この見地から原子間隔の物理的内容を再検討したが、その成果の一つとして明らかとなつたことは、これまでの原子間隔の測定値が、電子線回折と吸収スペクトルとで一致しなかつたのは、観測手段によつて熱振動に対する平均の採り方が異なつていたからで、この点を補正すると、両者の結果は完全に一致することを示した ( $CS_2$ )。また従来、電子線回折では原子間距離のみが観測の対象とされていたが、熱振動の平均振幅もセクター装置によつて測定できることを明らかにし、平均振幅の理論的取扱ひ法を提案し ( $CO_2$ ,  $CF_2=CF_2$ ,  $CH_2=CF_2$ )、平均振幅が分子内ポテンシャル (調和項) を決定するのに重要な根拠を与えるものであることを示した ( $CCl_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $SiCl_4$ )。

なお、国外においても、ノルウェーの S. Gyvin らは森野君の理論に従つて平均振幅の計算を行ない、米国 L. S. Bartell, K. Hedberg らは上述の考えに同調して電子線回折の結果の解析を行なうなど、この考えに対しては国際的に多くの共鳴者を得ている。

さらにこの振動論的考察は電子線回折で見出されていた直線形分子の縮み効果——分子内の遠い原子間の距離が、その間に含まれた原子対の距離の和より小さく観測される現象——を説明することができ ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ) 二硫化炭素について理論の予測値を実験的に確かめた。縮み効果の説明は直線形分子に關するスペクトルと電子線回折との従来の矛盾を解決したものであつた。

マイクロ波分光においての一つの困難であつた「慣性欠損」も原理的には縮み効果と同一の考え方で説明が与えられた。平面形分子の主慣性能率は、もし原子が厳密に平面内の定点に固定されているならば、その二つの主慣性能率の和が残りの一つの主慣性能率と等しくならねばならないが、分子が微小振動によつて平面からずれるならば、上記の差は零とならないことを分子振動理論によつて明らかにし、その考えが慣性欠損を定量的に説明できることを多数の分子について示した。この結果は分子の平面性を定義する最も合理的な方法を提案したもので、同時に慣性能率を精密に求める方法がこれによつてはじめて確立された。

さらに分子の熱振動と関連して、振動の励起状態におけるマイクロ波スペクトルを測定し、振動が励起されることによつて起こる慣性能率の増加を求め、これによつて平衡状態にある分子の原子間距離を決定することに成功した。同時に分子内ポテンシャルの非調和項（三次係数のすべてと四次係数の主なもの）を決定した。この研究は二酸化イ

オウ  $\text{SO}_2$  において最も完全な形に遂行され、三原子分子において、マイクロ波分光のみで平衡原子間距離を決定した最初の例を与えた。

従来、電子線回折とマイクロ波分光はそれぞれの立場において別個に考察されてきたが、森野君は分子内ポテンシャルの見地より両者を統一的立場から解釈することに成功している。すなわち、ポテンシャル函数の調和項は、振動スペクトルの波数の他に、上記の平均振幅、赤外振動回転スペクトルによるコリオリ定数、マイクロ波スペクトルによる遠心力歪、および型二重項定数などを利用して検討し、非調和項は上記のマイクロ波分光の他に、赤外倍振動及び結合振動の非調和係数などを利用して決定している。このような分子内ポテンシャルに関する知識を集大成した結論として、比較的簡単でしかも高次項をも表わしうる一般的な函数形を提案し、検討している。

これを要するに、森野君の研究は、電子線回折、マイクロ波分光、その他の数多くの現象を、分子構造の精密決定という一つの目標の下に総合し、特に分子の熱振動を中心として、分子構造を動的な見地から統一的に体系化することに成功したものである。この業績は国外でも高く評価され、国際会議における特別講演を数回にわたつて行なつてゐる。

#### 論 文 目 録

##### (A) 気体電子線回折に関するもの

- 1) Y. Morino: On the mean square amplitudes of thermal vibrations in  $\text{CO}_2$  molecule. J. Chem. Phys., 18, 395 (1950).
- 2) Y. Morino, K. Kuchitsu, and T. Shimanouchi: The mean amplitudes of thermal vibrations in polyatomic

- molecules. I.  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  and  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ . *J. Chem. Phys.*, **20**, 726 (1952).
- 3) Y. Morino, K. Kuchitsu, A. Takahashi, and K. Maeda: The mean amplitudes of thermal vibrations in polyatomic molecules. II. An approximate method for calculating mean square amplitudes. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1927 (1953).
  - 4) Y. Morino and E. Hirota: The mean amplitudes of thermal vibrations in polyatomic molecules. III. The generalized mean amplitudes. *J. Chem. Phys.*, **23**, 737 (1955).
  - 5) Y. Morino, Y. Nakamura, and T. Iijima: Mean square amplitudes and force constants of tetrahedral molecules. I. Carbon tetrachloride and germanium tetrachloride. *J. Chem. Phys.*, **32**, 643 (1960).
  - 6) Y. Morino, Y. Murata, T. Itoh, and J. Nakamura: Mean square amplitudes and force constants of silicon tetrachloride and sulfur dichloride. *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Supplement B-II, 37 (1962).
  - 7) Y. Morino and S. J. Cyvin: Vibrational mean-square amplitude matrices. XIII. Remarks on computing mean-square amplitude matrices. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 483 (1961).
  - 8) Y. Morino and T. Iijima: Accurate determination of interatomic distances of carbon disulfide. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1661 (1962).
  - 9) Y. Morino and T. Iijima: The effect of molecular vibration upon interatomic distances of carbon disulfide. *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Supplement B-II, 27 (1962).
  - 10) Y. Morino and T. Iijima: The distribution function of internal displacement coordinates in linear  $\text{XY}_2$  molecules. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 412 (1963).
  - 11) K. Kuchitsu, T. Iijima, and Y. Morino: Physical significance of an harmonic potential constants for triatomic molecules. Proceedings of the International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, C-308 (1962).

- 12) Y. Morino, K. Kuchitsu, and T. Oka: Internuclear distance parameters. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1108 (1962).
- 13) Y. Morino, J. Nakanura, and P. W. Moore: Shrinkage effect by thermal vibrations in linear-skeleton molecules. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1050 (1962).
- 14) Y. Morino, S. J. Cyvin, K. Kuchitsu, and T. Iijima: Shrinkage effect for nonlinear conformations. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1109 (1962).
- 15) 気体電子線回折法による塩化アセチル塩素置換体の分子構造の研究 I 塩化アセチルの分子構造 森野、朽津、岩崎、荒川、高橋、日化、七五、六四七(一九五四)
- 16) 同上 II 塩化タクロルアセチルの分子構造 森野、朽津、杉浦、日化、七五、七二二(一九五四)
- 17) Y. Morino and M. Iwasaki: The estimation of the hindering potential barrier of hexachloroethane by electron diffraction investigation. *J. Chem. Phys.*, **17**, 216 (1949).
- 18) Y. Morino and K. Kuchitsu: Electron diffraction study on the rotational isomerism in *n*-propyl chloride. *J. Chem. Phys.*, **28**, 175 (1958).
- 19) Y. Morino and E. Hirota: Molecular structure and internal rotation of hexachloroethane, hexachloro-disilane, and trichloromethyl-trichlorosilane. *J. Chem. Phys.*, **28**, 185 (1958).
- 20) Y. Morino, T. Iijima, and Y. Murata: An electron diffraction investigation on the molecular structure of hydrazine. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 46 (1960).
- 21) パンチカード統計機による気体電子回折の計算 森野、朽津、X線、八、三七(一九五四)
- 22) デイジタル電子計算機による気体電子線回折の計算 森野、朽津、飯島、村田、日化、八三、三〇三(一九六二)
- 23) 気体電子回折法による分子構造の研究 (第一報) 四塩化炭素およびクロロホルムの分子構造 (第二報) ブロモホルムの分子構造 森野、木村、長谷川、日化、六七、九三(一九四六)

- 24) 同上(第三報) 炭素—沃素原子間隔について 森野、木村、長谷川 日化、六七、一一六(一九四六)
- 25) 同上(第四報) 塩化メチレン、臭化メチレンおよび沃化メチレンの分子構造 森野、木村 日化、六七、一一六(一九四六)
- 26) 同上(第五報) 三クロールブロムメタンの分子構造(第六報) 六クロルエタンの分子構造 森野、木村、日化、六八、七七(一九四七)
- 27) 同上(第七報) 一、一—ニクロルエタンおよび一、一—ニブロムエタンの分子構造について 森野、木村、山羽 日化、七〇、四四九(一九四九)
- (B) イネトロ波分光に関するもの
- 1) T. Oka and Y. Morino: Calculation of inertia defect. I. General formulation. *J. Mol. Spectroscopy*, **6**, 472 (1961).
  - 2) T. Oka and Y. Morino: Calculation of inertia defect. II. Application to nonlinear symmetric molecules. *J. Mol. Spectroscopy*, **8**, 9 (1962).
  - 3) T. Oka and Y. Morino: Inertia defect. III. Inertia defect and planarity of four-atomic molecules. *J. Mol. Spectroscopy*, **11**, 349 (1963).
  - 4) Y. Morino, T. Oka, Y. Kikuchi, C. Matsumura, and S. Saito: Microwave spectra of molecules in the excited vibrational states. Proceedings of the International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, C-312 (1962).
  - 5) Y. Morino and E. Hirota: The centrifugal distortion and the I-type doubling constants in linear XYZ-type molecules. The determination of force field by these constants. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 423 (1958).
  - 6) E. Hirota, T. Oka, and Y. Morino: Microwave spectrum, structure, dipole moment and quadrupole

- coupling constant of propargyl chloride. *J. Chem. Phys.*, **29**, 444 (1958).
- 7) Y. Kikuchi, E. Hirota, and Y. Morino: Second-order quadrupole effect in the microwave spectrum of propargyl bromide. *J. Chem. Phys.*, **31**, 1139 (1959).
  - 8) E. Hirota and Y. Morino: Microwave spectrum of propargyl halides. I. Molecular structure, dipole moment and quadrupole coupling constant of propargyl chloride. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 341 (1961).
  - 9) Y. Kikuchi, E. Hirota, and Y. Morino: Microwave spectrum of propargyl halides. II. Molecular structure and second-order Quadrupole effect of propargyl bromide. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 348 (1961).
  - 10) E. Hirota and Y. Morino: Microwave spectrum of Malononitrile,  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ . I. The molecular structure in the ground vibrational state. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 158 (1960).
  - 11) E. Hirota and Y. Morino: On the molecular structure of malononitrile. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 705 (1960).
  - 12) K. Wada, Y. Kikuchi, C. Matsumura, E. Hirota, and Y. Morino: Microwave spectrum and molecular structure of monochloroacetonitrile,  $\text{CH}_2\text{ClCN}$ . *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 337 (1961).
  - 13) C. Matsumura, E. Hirota, T. Oka, and Y. Morino: Microwave spectrum of acetonitrile- $d_3$ . *J. Mol. Spectroscopy*, **9**, 366 (1962).
  - 14) T. Oka and Y. Morino: Microwave spectrum of formaldehyde. III. Vibration-rotation interaction. *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 1235 (1962).
  - 15) T. Oka and Y. Morino: Analysis of the microwave spectrum of hydrogen selenide. *J. Mol. Spectroscopy*, **8**, 300 (1962).