

原子衝突研究協会誌 2006年第3巻第4号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会の新しいロゴマーク；
詳細は、今月号「ロゴ、ついにデビュー」参照

原子衝突研究協会 2006年7月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第3巻 第4号

目次

シリーズ；原子衝突実験の歩み ー独断と偏見で選んだ10大(?)実験ー	
第4回 化学反応の微細構造に関する研究（市川行和）	... 3
理化学研究所シンポジウム『共鳴・配向による分子反応の量子デザイン』報告 （河内宣之）	... 6
2006年度第1回運営委員会報告（庶務）	... 7
原子衝突研究協会第31回研究会のお知らせ（行事委員会）	... 8
第33回総会開催のお知らせ（庶務）	... 9
第7回若手奨励賞受賞者決定のお知らせ（庶務）	... 9
原子衝突若手の会 第27回秋の学校 開催のお知らせ（中野祐司）	... 10
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ（庶務）	... 10
ロゴ、ついにデビュー（河内宣之，小泉哲夫）	... 11
「しょうとつ」原稿募集（編集委員会）	... 11
今月のユーザー名とパスワード	... 11

シリーズ 原子衝突実験の歩み

—独断と偏見で選んだ10大(?) 実験—

第4回 「化学反応の微細構造に関する研究」

市川 行和

yukitikawa@nifty.com

平成18年6月6日原稿受付

§1. はじめに

気相中の化学反応は原子衝突の一種である。化学反応を原子衝突として微細に観察し、その機構を理解しようと考えた化学者が戦前の京都大学にいた。そのことを目的として分子線の実験を行った佐々木申二である [1]。今回は彼の研究を紹介する。佐々木申二は終戦直前の1944年に学士院賞をもらったが、そのときの受賞題目が表題に掲げた「化学反応の微細構造に関する研究」である。

今回は原論文も参照するが主として佐々木による解説 [2] に基づいて本稿を執筆する。これは彼が学士院賞受賞の際に京都大学で行った講演である。原子衝突の研究をする理由、その原理などが、一般向けに大変分かりやすく書かれている。文章は古風であるが内容は決して古くない。若い人やその教育に当たる先生方には是非読んでもらいたい。幸い現在では web で見るができる。

§2. 分子線の実験

ここでは反応の起こりやすいアルカリとハロゲンの反応



を原子衝突として調べる。そのためにはまずカリウム原子のビーム(分子線)を作る必要がある。これは、カリウムを炉で熱して小穴から噴出させれば得られる。このビームを Cl_2 を詰めた箱に入射し一定距離走らせてその強度の減衰を測る。すなわち、本シリーズ第3回で紹介したビーム透過法を用いて断面積を決める。このようにして求まるのは全散乱断面積であるが、上記の反応は起こりやすいので衝突のほとんどは反応(1)であろうと考えた。ビーム透過法を適用するにはビーム強度を定量的に知る必要がある。幸いにして、アルカリ原子は熱した金属に当たると容易にイオン化することが知られていた。そこで熱したタングステン線にカリウムビームを当てて出来たイオンを電流として測定すれば強度が分かる。ビーム透過法の良いところは、強度の絶対値を知る必要はなく、どれだけ減衰したかの割合(相対値)が分かればよいことである。

実験で得られた断面積の値を次の表に示す。

表1. カリウムとの衝突断面積(単位は 10^{-16} cm^2)

Ar	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂
452	191	468	460	573

比較のために反応が起こらないと考えられる水素、窒素、酸素、アルゴンについても結果を示してあ

る. 実は論文 [1] には塩素との衝突についてはデータが与えられていないが, ここでは解説 [2] に掲載されている表からデータをもってきた. また, 佐々木は実験値として衝突半径を与えているが, 分かりやすいように断面積に直してここには示してある. さらに, 原論文では前方散乱に対する補正がなされているが, ここではそれは無視した.

§ 3. 結果の解釈

結果を見ると, 反応が起こって断面積が大きくなると予想された塩素についても, 他の原子分子と同程度の値しか得られなかった. 佐々木はこのことについて事実を述べるだけで, 特に何も考察していない.

さて現在の知識に基づいてこの結果をどのように解釈したらよいのだろうか. 筆者はこの方面についてはあまり詳しくないので, 正しい答えを与える自信はないが, とりあえず次のように考えてみた. まず実験の信頼度を確かめるために最も単純な系である $K + Ar$ をとりあげてみよう. この系については当時すでに他にも実験があり, 似たような結果が得られていると論文 [1] にも述べられている. 1959年に Rothe と Bernstein [3] は多数の原子分子と K (および Cs) についてビーム透過法の実験を行った. その際, 測定の基準として $K + Ar$ をとりあげ, それとの比で他のデータを与えている. $K + Ar$ については断面積の絶対値を理論的, 実験的に求めている. 理論は, ファンデルワールス力を仮定して, 半古典論を適用した. 結果は $461 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ で, 佐々木の実験値と良く一致している. ただし, どういうわけか, Rothe と Bernstein の実験値はそれよりかなり大きい.

ところで反応 (1) の断面積は現在では分かっている. たとえば, Levine と Bernstein の教科書 [4] ではその値は $154 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ で表1の値よりかなり小さい. そこで考えられることは, $K + Cl_2$ でも衝突の大部分は弾性散乱で, 反応はそれに比べて少ないので, 全散乱断面積には現れてこない. これでよいのかどうか, 是非専門の方のご意見を伺いたい. [5]

§ 4. 電子衝突の実験

佐々木は電子衝突の実験も行っている [6, 7]. 水素分子に電子ビームを当てて解離性イオン化



を起こす. このとき原子イオン (H^+) はどの方向に飛び出すだろうか. (なお, 以下方向はすべて入射電子ビームの方向に相対的に測る.) 気体中の水素分子は勝手な方向を向いている. そこで, H^+ の飛び出す方向も等方的ではないかと一見考えられる. 佐々木は, 今でいうところの交差ビーム法に相当する実験を行いこのことを調べた. 図1はその結果である. このときの電子のエネルギーは 105 eV であった. 図からわかるように, H^+ の飛び出す方向は等方的ではなく, 電子ビームの方向へ出てくるものが多い. この研究は, 解離性イオン化の際に生成されるイオンの方向分布に興味を持ち, 実際に測った実験としてはおそらく世界ではじめてのものであろう. なお, H^+ の飛び出す際の運動エネルギーは測っていない.

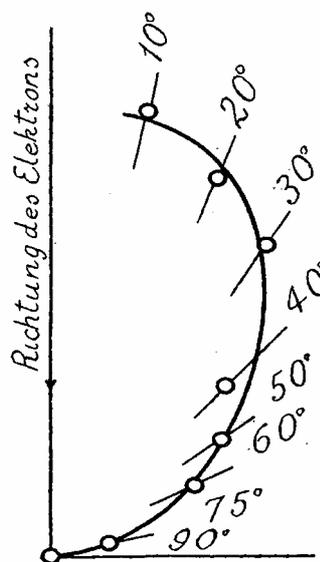


図1. 水素分子に電子が衝突して放出される水素原子イオンの方向分布. 原点から白丸までの距離がイオンの強度を表す. ここでは電子ビームの方向は $-Z$ 軸となっているが Z 軸でも同じ. (文献 [7] より)

この結果を佐々木は次のように解釈した。分子の解離は瞬間的に行われるので、衝突の際に分子軸が向いていた方向に H^+ は飛び出してくる。 H^+ の飛び出してくる方向に違いがあるということは、(2)の過程が起こる確率が分子の向きによって異なることを示す。すなわち、電子が分子軸に平行な方向から当たるほうが、垂直に当たるよりも解離性イオン化を起こしやすいということである。佐々木は文献 [2] の中でこう述べている：「水素分子を分解しようと思うと成るべく分子軸に近い方から電子攻撃をした方がよい。直角の方から攻撃すると如何にも分解し易い様に思われますが実際はそうではないのであります。例えば城を一つ落とすにしても色々攻め入る方角によって難易がありますように、水素の分子一つを分解致しますにも適当な方向から電子を打ち込むと非常に楽であると云うことが是で分ります。」(仮名遣いはあらためた)

この実験からほぼ30年後、Dunn と Kieffer [8] はまったく同様の実験を行った。彼らは佐々木の結果を再現したのみでなく、 H^+ の方向分布が入射電子のエネルギーにより変化することを見出した。またその分布は、分子のはじめと終わりの電子状態の対称性で決まることを明らかにした。

解離によって放出されるイオンの方向が衝突の際の分子の向きに関する情報をもっていることは、現在ではさまざまなかたちで利用されている。佐々木の実験はその出発点に当たるもので、きわめて貴重である。なお本シリーズの前回で紹介した、Ramsauer による初めての微分断面積測定は1932年であった。佐々木の実験は1935年で、ほぼ同時期である。その意味でも佐々木の実験は画期的なことであった。

参考文献

- [1] N. Sasaki and K. Kodera, Proc. Imp. Acad. Japan **17**, 70 (1941).
[2] 佐々木申二, 物理化学の進歩 **18**, 53 (1944).

http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/bukka/member/yosuke/rpcjpn/rpcjpn_redit.htm

- [3] E. W. Rothe and R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. **31**, 1619 (1959).
[4] R. D. Levine and R. B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics (Oxford Univ. Press, 1974) p. 72.
[5] 査読者のおひとりから、この解釈で良いのではというコメントを頂いた。
[6] N. Sasaki and T. Nakao, Proc. Imp. Acad. Japan **11**, 138 (1935).
[7] N. Sasaki and T. Nakao, Proc. Imp. Acad. Japan **17**, 75 (1941).
[8] G. H. Dunn and L. J. Kieffer, Phys. Rev. **132**, 2109 (1963).