

綜合講演

化学反應の分子論的研究實驗

佐々木 申二

學界の金鷄勳章たる帝國學士院賞の本十九年度の榮ある受賞者である京都帝國大學教授佐々木申二博士が昨年六月京大化學研究所講演會にて講演されたものにて、その卓越せる極めて専門的な「化學反應の微細機構に関する研究」(受賞研究題目、前掲報文(本誌18巻原報71頁)参照)が解り易く説明されてゐる。

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 原子核物理學の實驗法 | 5. 分子の衝突、分子直徑の測定 |
| 2. 一化學者の理想 | 6. 光化學の基礎理論の實驗的検討 |
| 3. 原子、分子の直進の路を觀る | 7. 分解生成物の飛散方向方位效果 |
| 4. 原子の飛行速度の分布とその測定 | 8. イオン顯微鏡 |

1. 原子核物理學の實驗法

大變分りにくい様な題を掲げましたがどう云ふことを意味するかと云ふことは只今から申上げますことでお分りになると思ひます。只今湯川所員のお話のありました(本誌17巻, 153頁掲載)原子核物理學の持つて居ります研究の實驗法と致しまして皆さんも能く御存知のウィルソンのエキスパンションチェンバー、霧箱と云ふ装置がありまして、かう云ふ装置に於きましては一つの素粒子が飛んで行くと、其の跡を吾々は見ることが出來、又寫眞にすることが出來ます。又一つの微粒子が他の微粒子に當りまして其の核と反應致します。さうしてそこから色々な反應生成物が發生する様な場合には、一點から出發致しましていろんな方向に幾つかの粒子が飛んで行きますが、其の跡も寫眞に撮ることが出來ます。さうしてその實體寫眞を撮りますと、粒子の飛散した方向のお互の角が分りますし、それから又其の跡の延びて居ります長さも分ります。さう云ふことから微粒子がどちらの方角から衝突し來つてどちらの方角に向つてどれだけのエネルギー或は運動量を以て生成粒子が飛び去つたかと云ふ様な微細なことを知ることが出来るのであります。

2. 一化學者の理想

一化學者と云ふのは私のことでございまして、私は化學者として、出来ることならば化學反應をかう云ふ風にして極く微細に互つて觀察して見たいといふ事をかう云ふ物理學や化學の本を読む様になつて以來始終、私の夢と申しますか、理想として來たのであります。即ち氣相中に化學反應が起る場合に致しましても、或ひは固體の表面に於きまして觸媒的に反應が起る場合に致しましてもかう云ふ風に細かく觀たいのであります。この様な實驗の仕方をば私は表題の如く分子論的研究實驗と云ふのでございまして、それでは今日迄に此理想が果してどこまで實現出來たかと云ふことはお恥しい事ながら大きな聲では申上げられませぬが、少しはそれに近づくことが出來たのではないかと思ひます。これからそれに就て申上げます。

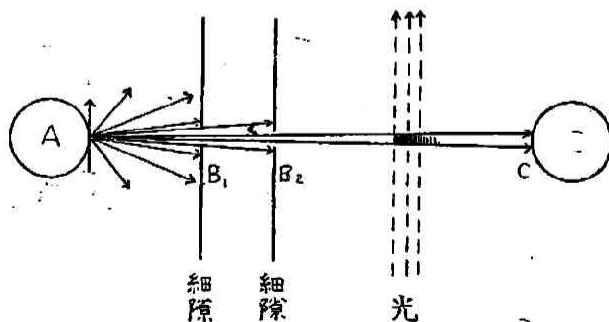
3. 原子分子の直進の路を観る

吾々化学者の取扱ひますものは湯川さんのお話になつた様なあい云ふ極微細な素粒子よりも格段に大きなものでありまして、分子とか原子とか云ふものであります。是は空間を自由に飛び廻つて居ると申して居りますが、其の跡を辿ることは非常に困難であります。其の理由の一つと致しましては原子核物理学に於て現れます原子核、素粒子等は先程もお話になりました様に50萬ヴォルト或ひは數100萬ヴォルト、1億ヴォルトと云ふ様な大きなエネルギーを持つてゐるのであります。吾々の取扱ひます分子はこの點非常に貧弱でありまして其エネルギーは僅か十分の一ヴォルト、温度を高く上げましても1ヴォルト平均位しかございません。高速度のアルファ粒子等が今先に申しました霧箱の空氣の中を通りますと澤山の空氣の分子をイオン化致します。そしてこの生じたイオンを中心としまして空氣中に含まれて居ります水蒸氣が凝縮致しましてアルファ粒子の歩いた跡が見えるやうになるのであります。が僅か、一つのイオンを造りますのにも少くとも數十ヴォルト乃至數百ヴォルトと云ふエネルギーが要ります。さうして見ますと吾々の取扱ひます分子或は原子はたつた一つの空氣の分子をさへイオン化することが出来ないでありますから、到底先程申しました様な方法を以て飛んで行つた跡を見る事が出来ないことは明らかであります。

もう一つ、分子、原子と云ふのは非常に大きな、と申しましても大體一センチメートルの一億分の一位のものでありますけれども、之でも素粒子に對しましては非常に大きいのでございまして、此の空氣の中を通りますとあちらこちらでその分子と衝突致しまして迂餘曲折した實に複雑な行路を辿つてをることが想像されます。

かう云ふ二つの理由がありますために原子や分子が進んで行く有様を原子核物理学の方法に依つて観ることが出来ないであります。そこでこの目的を達するためには吾々は違つた方法を採用する必要が茲に出て参ります。

それには先づ第一に原子の進行に對して障礙になるところの空氣の分子を取去つてしまふことであります。即ち眞空の中を飛ばして見たらよいではないかと云ふことが考へられますが、先づ一氣壓の一億分の一程度の氣壓になる様に減壓致しますと、この眞空の中に於きましては理論的計算によりますと原子、分子は數メートル乃至數十メートルの間他の粒子と衝突せずに進んで行くことが出来ます。かう云ふ方法を以て原子分子の飛行状況を觀ようと致しましたのは今から約三十餘年前、千九百十一年にフランスの學者ジュノワイヤでありまして、其の方法は第一圖に書いてあります。



第一圖

圖面全體が眞空になつて居ります。それから A の中に例へばナトリウムとか沃素とかさう云ふものを入れて適當に熱して氣化し、その蒸氣壓を極く低壓に保つて置きます。そう致しますと A の口からナトリウム原子或は沃素分子が眞空に向つて出て参ります。其の前に細隙 B を置きます。さうしますと A から出た原子は若し原子が光線の様に A の出口の前方の半球に向つて直線的に飛び出すものと假定しますと細隙に依つて制限されて、B の右方に於きましては殆ど平行に眞つ直に進んで参る筈であります。かう云ふ風に一定の方向に束になつて進んで居ります粒子の流れを、原子の場合では原子線、分子の場合では分子線と申します、丁度光線と同じ様なものであります。扱ナトリウム原子は果して圖で示した方へ飛んで來て居るかどうか、之を確かめます爲には、例へば眞空の中に液態空氣で冷しました冷たいガラス面 C を原子線の路と思はれる點に置いて外側から觀察致します。そうしますとナトリウムの場合では原子線が當つてゐると思はれる所に最初仄かに空色の薄い斑點が現はれてきます。細隙の形が例へば圓であれば斑點は圓であります。時間が経ちますと段々それが濃くなり遂には銀白色の非常に綺麗な金屬光澤を示すやうになります。この實驗でナトリウムが兎にも角にも唯やつて來て居ると云ふことははつきり判ります。そして丁度幾何學的に見て直進したと思はれる所にナトリウムの斑點が生じますからナトリウムは眞實に直進して居ると云ふことが想像出来るのであります。併し想像ではなく更に進んで、實際ナトリウムは途中横路を通つて來てゐるのでなく眞直に來て居るのであると云ふことをはつきり觀ることが出来ます。ナトリウム原子線の場合には御存知のやうに D 線と申します黄色い光線を含んだ光を之に當てますとナトリウム原子線の幾つかの原子は D 光子を吸ひまして又吐き出します。即ち茲に螢光の現象が起りますので原子線の通つてゐる筋途が黄色に光つて見えます。光束の幅が廣い場合には相當長い間眞直に黄色く光つた所が見えます。又沃素の分子線でありますと、五千オングストロームより長い波長の光を當てますと線がかつた黄色い光でその跡が見えて参ります。斯様に致しまして實際眼に觀ることが出来るのでありますから原子や分子は事實眞直に進んでゐると云ふことはこれで疑ふ餘地はなくなつたのであります。次に第一圖に於きまして A が源であり C 點にナトリウムが現はれて來るのでありますから途中は當然左から右に進んで居るに違ひがございませぬ。併し果して實際に右に向つて進んで居るのかどうか其れを直接眼で觀ようと思へば觀ることが出来ます。それはどうするかと云ひますと先に申しましたナトリウム原子の螢光現象であります光を吸ひまして又吐き出すまでには時間が要るのであります。先程中間子の平均壽命が百萬分の一秒と申されましたが、ナトリウム或は沃素の分子が光を吸つて吐き出すまでの時間は大體その又百分の一程であります。一方粒子の走つて居ります速さは毎秒數百メートルでありますから光を吸ふ點と吐き出す點とのすれを勘定して見ますと之は非常に小さいのであります。それ故實際觀ましても、このすれは分りませぬが、若し百萬分の一秒位で吐き出すのでありますと一耗位のすれが出来ることになります。丁度カドミウムの原子ではさう云ふことが期待出来るのでありまして此場合紫外線ではありますが、その光子を吸ひましたカドミウム原子は平均二耗半位走つて來てそれを吐き出します。それでありますから光束の左側の縁は何の變化も見えませぬが光束の右側の縁を見ますと約二耗半だけ擴つて光つて見えます、即ちカドミウムの原子は左から右に向つて走つてゐると云ふことがこれで確かに云へるのであります。此のカドミウムの原子線は私は實驗したことはございませぬが本に書いてあることからかう云ふ事を豫想したのであり

ます。以上述べましたところから真空の裡では原子は直進豫定點に實際來てゐること、それから其の途中直線上を眞直に走つて居ること、更に又それはあちらからこちらへ流れてゐるといふ向きのこと、これらのことが一切直接眼を以て觀察することに依つて確められたのであります。

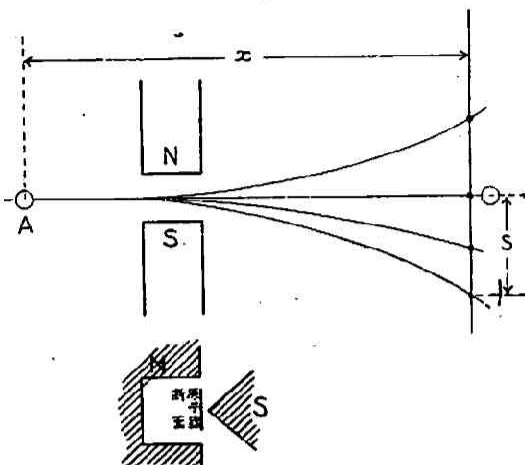
茲で原子線の檢出法について少し申し上げます。ナトリウムの場合の様に液態空氣で冷したものの上にこれを附着して見ても宜しいのでございますし、さう云ふことの出来ないものでありますと、例へば化學的に反應させて見ることも出來ます。原子狀水素即ち普通の水素の半分に割れたものの原子線はモリブデンの酸化物を塗つた表面に當つて青い斑點を作ります。先程も申しました様に一原子の飛行のエネルギーは僅か十分の一ボルト位の非常に貧弱なものであります。それでも殆ど彈丸に等しい速さで走つて居りますから相當鋭敏な天秤の様なものを置きましてその皿に原子線を突き當らせますと其の天秤が少し動きます。それに依つて原子線の強さを定量的に計ることも出來ます。又電氣的にも測定出來ますがそれは後程申し上げます。

4. 原子の飛行速度の分布とその測定

今先に申しました原子の走る方向を観る方法のことではありますが話を非常に簡単にしますために原子は悉く毎秒五百米なり千米の一定速度で走つて居り、そして光を吸つてから再び吐き出す迄に皆等しく百萬分の一秒を要すると云ふ風に簡単に假定いたしました。が實際は光を吸ひました原子分子の中には直ぐ之を吐き出すものもありますし長い間かかつて吐き出すものもあります。それは丁度放射性物質が分解する時に従ふあの法則と同じ形の法則に依つて吐き出すのであります。それは至つて簡単な法則でありますからそのまゝにして置きまして、もう一つの方を考へます。即ち原子線となつて走つて行きます原子は決して同じ速さを以て走つて居るのでございせんので非常に速いものもあり或は非常に遅いものもございます。一體どう云ふ風にそれは分布されてゐるか、即ち原子の速度分布と云ふ問題が吾々の興味を唆るのでございます。今この觀點から第一圖の光束の右縁の螢光が縁から遠ざかるにつれてどんなにぼやけるかを考へて見ますと、原子線中に速いものが澤山ある場合には右側へ遠くまで螢光が擴つて參ります。遅いものが澤山ある場合には右縁から唯少しの間だけ螢光が認められるに過ぎません。今光の強さの分布を精密に計りましたら、その結果から速さの分布を勘定して出すことが出来る筈であります。これはさう私が考へるだけで實際にやつた人もありませんし私自身もやらうと云ふ考へはございせん。何故かと云ふと光の強さを測ることは相當に困難なことでありますから。併し話の都合上原理的には出来るといふ事を申したのであります。しかし一方吾々は別の方法を以つて速度分布を測ることが出来るのでございます。その原理は第二圖を以て示して置きました。(第二圖)

今射撃的のを置きまして、A點からの中心Oに向つて小銃射撃をするものと致します。さうしますと重力が下の方に向つて働いて居りますので彈丸は眞つ直に狙つた所に行かずに幾分下つて參ります。彈丸が速ければ下り方が少い、遅ければ餘計に下ります。非常に上手な射手が何發も撃ちまして、後でO點の下にバラ撒かれて居る彈痕の分布を測りますと彈丸の速度の分布が分ります。即ちこれによつて火藥の裝入量の差異、或は時間的に色々變化して居ります火藥の爆發力の差異や其の他の誤差を含む初速に風速等の影響も多少は混じた場合

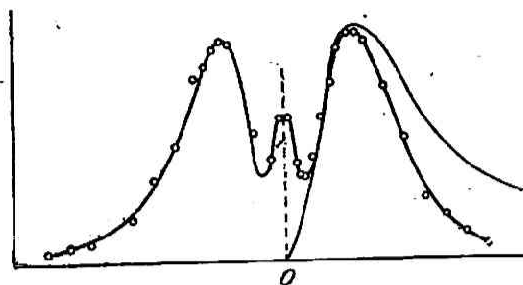
の速度分布が分ります。原子の速度分布の測定にもさう云ふ原理を使ふのでありますが、先程申しました様に原子分子は平均殆んど砲弾と同じ位、普通の小銃弾よりもつと速い速さで飛んで居ります。之について重力に起因する原子弾道の偏差を計算して見ます。原子は大體毎秒千米の速さで走つて居ると致しまして、二分の一耗下りる爲には何米走らなければならぬか、と云ふことを勘定いたしますと約十米と云ふ答を得るのであります。この偏差を測る爲には十米もある装置全體を眞空にしてをく必要がありますし、又實際眞空と云ひましても本當の眞空ではなく澤山の分子がまだ残つて



第二圖

居りますから原子線中の原子は残留分子に會へばその方向を變ずるのであります。そこで吾々は地球の重力よりもつと強いものを働かしたらよいのだといふことが考へられます。そこで使ひます方法は、一般には應用出来ませぬが、特殊な場合としてナトリウムの原子線でありまうといふ方法があります。ナトリウム原子は原子構造論に依りますと、非常に小さい南北の兩極を具へた一つの磁石であります、随つて不均一な磁場に入りますと片一方に引かれて参ります。それで圖の様にナトリウムの原子線 A O を眞空の中に作りまして第二圖左下の様な恰好に片一方は尖つて居り片一方は凹んで居るやうな南北兩極の間を通らせます。すると非常に強い不均齊な磁場がありますために小磁針の原子が側方に引張られて参ります。その引張る力は地球の重力の百倍以上にもすることが出来ます。此の場合面白いのは、其のことは詳しく申上げませぬが、磁場内にありますナトリウム原子のうち半分だけは下の方に向つて重力の何倍かの力が働く、他の半分の原子には同じ力が上の方に向つて働くと云ふことであります。随つて一本の原子線はかう云ふ磁場を通りますと大雑把に申しまして二本に分れます。併し詳しく云へば其の分れ方は速度が違へば随つて違ふのであります。速い原子は餘りずれて來ませぬ、遅い原子はうんとずれて來て廣く分れます。随つて第二圖に於きましてナトリウムの原子が O 點からずれて來てゐる數を適當な方法で測定いたしますとそれで速度分布測定の目的を達することが出来ます。ずれた方に非常に澤山來て居れば遅いのが非常に多かつた、又中心の方へ澤山殘つて居れば速いのが多かつたと云ふことが分ります。而も磁場を通る距離や磁場から測定點迄の距離、それに磁場の不均一度が判つて居ります場合には、原位置から一定距離だけずれて來ましたナトリウムの原子は毎秒何米の速さであるかと云ふことも計算することが出来ます。ナトリウム原子の飛んで來る數を測定するためには、百分の一耗位の細いタングステンの針金を熱して置きまして、ナトリウム原子が之に當りますと陽イオンになつて飛び出しますので、これを鋭敏な電位計で電氣的に測ることが出来ます。そしてタングステン線を O 點から順次動かしつつ測定を行つてナトリウム原子の分布を測ります。その結果はどうかと云ひますと非常に速いのも少い非常に遅いのも少い、中間の速さを持つて居るものが一番多いと云ふ風になります。

この結果を圖示すると(第三圖)細い實線の曲線の如くなります。原位置O點からの、偏差が零のところは速度無限大に相當し偏差が増すにつれて速度が減少します。その極大の山に相當する速度の分子の割合が一番多いのです。今から八十年程前、イギリスの偉い學者でありますが御存知のマックスウェルと云ふ人が全く理論的に氣體分子の速度分布を計算して居ります。其の結果



第三圖

が正しいとして之を基として色々な結論が導かれますが、其の結論は實驗的結果と皆一致して居ります。かうしてマックスウェルの分布則の正しいことが間接的に證明されて居つたのであります。併し之れを直接に實驗する事は相當に實驗方法が發達し精密になつて來て初めて出来ることでありまして、事實最近に至りまして初めてマックスウェルの速度分布則が今述べた様な方法に依りまして、完全に實驗されたのであります。此の實驗的證明は實は私が測定して居ります間にアメリカ人がお先にやつてしまひました。

5. 分子の衝突、分子直徑の測定

それで今度は次に參り分子原子の衝突と云ふ問題を申し上げたいと思ひます。原子が眞空中で眞直に進んで居りますときその空間に少しガスを入れたらどうなるか。さうなると原子は途中でガス分子と衝突致しまして、最初強かつた原子線が前進と共に段々弱つて參ります。吾々が驟雨に會つて軒下に雨宿りしてゐる時に、こちら側の軒下から向側の軒下まで走つて行く事に就いてよく議論したことを思ひ出します、ゆつくり歩いて行けばすぶ濡れになることは分つて居ります、それでは速く走つたらどうか、勿論雨に濡れるのが段々減るのでありますが、決して零にはならぬので、走れば走る程今度は雨の方から進んで突き當つて來る様に見えます。實際は濡れ方はある一定の値に向つて漸減するものであります。それと全く同じことがやはり原子線の場合にも申されます、原子線の中遅く走つてゐる原子はあちらこちらからやつて來るガス分子と衝突して落伍しますが、速く走つてゐる原子は速い程落伍するものが少くやはり或る一定の落伍率までは減少することが出來ます、随つて測定點迄生き残つて來る原子は割合速いものが多いと云ふことになるのであります。其の詳しい事はガスを通過して來た原子線について前述の方法で速度分布を測ればよいのであります。今から六十年程前にテートと云ふ人が原子の速さとそれがガス分子と衝突する確率との間の關係を理論的に研究しました、其の結果は相當に複雑な式で表はされて居りますが、それは果して正しいかどうかと云ふ事でありまして、之はマックスウェルの説が出て後二十年程の事でございますから、當時それを一々の速さの原子に就いて測定すると云ふことは到底出來なかつたのであります、それを今申しましたやうな方法で測つて見たのであります。さうしますと理論と實際とは非常によく一致しましてテートの理論式を實驗的に證明することが出來たのであります。

其の測定結果を第三圖に擧げてあります。原點にナトリウムの原子線がガスを通過して眞直に來て居ります。磁場が働きますと、原子線はその兩側に分れて參ります。其の分れて來た原子の分布を細いタングステンの熱線を動かし乍ら電位計で測つて參ります。そして測定

値を縦軸の方向に取り、小円で現はしてあります、それからマックスウェルの分布則曲線(細線)を基にとり途中で衝突落伍したものをテートの式で勘定して差引いたのが圖中の太い曲線でありまして、之は測定値の小圓と非常によく一致して居ります。此の圖では速いのが中心に近く遅い程兩側に離れて参ります。御覽の通り遅いのは非常に減つて参りますし速いのは餘り減つて参りませぬ。茲に序でながら申上げて置きます。圖の中心即ち磁場の影響を受けない所に小さい山が出来て居ります。是はナトリウム原子が二つ寄つて出来ました Na_2 と云ふ分子であります。普通金屬の蒸氣は單原子であると云はれて居りますが、實際相當澤山 Na_2 と云ふ分子が存在して居ります。この分子は最早小さい磁石ではないので、磁場によつて引かれることなく中心に止つてゐるのであります。

これまで申しましたのは遅い速いに依つて衝突を受ける確率が違ふといふことでありますがそれは相手のきまつた二つの種類の粒子に就て申したことでございます。若し衝突する相手の粒子の種類がいろいろ變つて参りますとその粒子の大きさがやはり衝突の確率に影響して参ります。テートの出しました式の中には一つの原子と——或は分子でもよいのですが——相手の粒子との中心距離即ち半徑の和が這入つて居りますが、先程申しました實驗即ちガスの中を通らせまして原子線の弱り方を測定する實驗の測定値に依りまして此の値を計算することが出来ます。こう云ふ方法で色々の氣體に就いて測定いたしました結果だけを第一表に擧げて置きました。測定は非常に困難な實驗でございます。この實驗にはカリウムの原子線を用ひ衝突の相手として、水素、窒素、酸素、アルゴン、それから鹽素を採りました。單位は 10^{-8} 極、茲に比較の爲に從來採用されて居つた値を出して置きました。是は氣體運動論や或は氣體狀態式等から出しましたものであります。これで御覽になりますと能く分りますやうに、吾々の様な方法で測りました値の方がずつと大きいので大體 2.2 倍になつて居ります。

第一表 カリウム原子と微粒子との衝突半徑

	H_2	N_2	O_2	A	Cl_2	
原 子 線	7.79	12.2	12.1	12.0	13.5	$\times 10^{-8}\text{cm}$
氣 體 論	5.0	5.5	5.4	5.4	6.1	$\times 10^{-8}\text{cm}$

何故かう大きくなるかと云ふことでありますが、是は量子力學と云ひますか、波動力學と云ふ方がよいのかも知れませんが、物質の波動性の影響が茲に現れて居りますので、吾々が成べく、細い原子線を使ひ、それを測りますタングステンの針金を細くすればする程、この値は大きくなり或る一定の値に近寄つて参ります。それから一つ茲に注意して戴き度いのは鹽素であります。カリウム原子は水素や酸素等と反應しないこともございせんが、アルゴンとは全然反應致しません。然るに此の鹽素とは非常に猛烈に反應するのであります。ドイツの或る學者は非常に間接的な方法ではございますが、其の方法に依りまして、先の表に擧げた從來の氣體論的距離の數倍に當る遠い所から反應が起ると云ふことを結論して居ります。吾々が直接に測りました値を見ますと、稍々それに近い結果が得られて居ります。併し衝突半徑の増大が反應の烈しいカリウムと鹽素とに限られて居らずに一般的であることに注意しなければなりません。吾々がかう云ふ測定を始めたのも實はかゝる猛烈な反應は恐らく特に遠い所から起るものではなからうかと思つたのでやつたのでありますがさう云ふ特異性は出

て参りませんでした。一概に衝突半径と申しますが、其の衝突の種類に依つて半径は何も一定して居る必要はございませぬ。運動量の交換をする爲の衝突、或はエネルギーの交換をする爲の衝突、或は化學反應を起す爲の衝突等それぞれの場合に依つて其の過程の起るべき距離は違つても少しも差支ないのであります。運動量の僅かの交換によつて衝突粒子相互の飛行方向が極く小さい變化を受ける様な衝突に於きましても、カリウムと鹽素の様な熾烈な反應は其の度毎に必ず起つてゐると云ふ重要な結論をこの實驗から引き出す事が出来るのであります。

6. 光化學の基礎理論の實驗的検討

アインシュタインに依りますと分子にしても原子にしてもそれが光子の一個を吸収しますとそれに依つて初めて或る化學反應なり或は物理的過程なりがその粒子内に起つて参ります。之をアインシュタインの光化學的當量の法則と申します。例へば沃素の分子 I_2 は二個の原子からなつて居ります。此の分子が光を吸つた時どう云ふ風になるかと云ふことに就きましてはその當時獨逸に居り今は米國に移つた フランクと云ふ人が有名な説を出しました。それに依りますと、眞空の中で全く孤獨な沃素分子がある波長より短い光の光子一個を吸ひますともう外の力を何も藉ることなしにその分子は分解して二つの沃素原子はお互に非常に大きい速さで離れて行くと云ふことが巧みに説明されて居ります。さうして爾來この理論に矛盾する様な實驗的事實は今迄の處何も見つかつて居りませぬが、併し是の直接實驗的な證明と云ふものはないのでございます。で若し沃素分子の光化學的分解が事實光子を吸つてから他の分子や原子に突き當つたり、或は壁に突き當つて初めて起るのでなく、光子を吸つただけで充分であるとするならば沃素の分子線を作りまして其の進路の一部分を光で照しましたならば其の中適當な短い光を吸つて分解し列外に離れますから、分子線の強さが弱つて来る筈であります。實際この強さの減少が起れば分子は途中で衝突光を受けて居りませぬから本當にフランクの云ふ通りであると云ふことになります。それで實際測つて見ました所が確に強さが減つて参ります。そして先程申しました敏感な天秤で何パーセント減つたと云ふ事が測れます。それから一方光の強さや沃素の分子線の密度や光の吸収率光から毎秒どれだけの分子が光を吸つて分解してゐるか云ふ事が計算出來ます。その計算結果と實測値とが一致しますので先程申しましたアインシュタインの光化學當量の法則が茲でも成立してゐると云ふことが分ります。

先程申しました通り分解が起ります爲には五千オングストロームより短い光を當てなければなりません。それより長い光を吸ひますと、先程申しました様に、螢光として之を吐き出します。即ち吸うて其の儘吐き出します。それで、分解は起らぬのであります。今硝子管に封入した沃素蒸氣を螢光で輝かして置きながら數萬ガウスといふ非常に強い磁場に入れてみると今迄輝いて居つた螢光が忽ち消えてしまふのであります。この面白い現象については、色々學者に依つて議論されましたが、結局是はさう云ふ非常に強い磁場の中に於きましては、普通なら光を吐き出して丁度分解をしない分子が磁場の爲に光を出すことなく、そのエネルギーに依つて獨りでに分解するのであるといふフランクの説に落付いたのであります。果してその云ふ通り獨りでに分解するものであるかどうかを確める爲には分子線を使ふのが最も安全であります。そこで吾々は衝突現象のない分子線の螢光が磁場によつても亦同様に

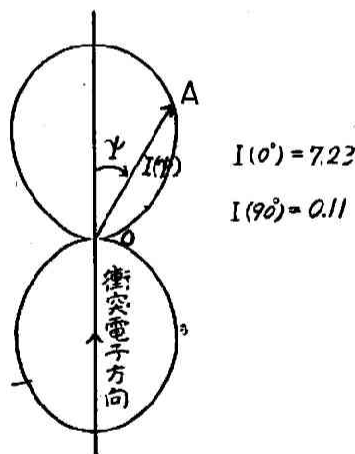
消滅することを確認してプランクの説を實證したのであります。

7. 分解生成物の飛散方向、方位效果

今こゝに二つの原子からなる分子を一つ置いたと考へ、それに向つてある方向から光子を衝突させて見る、その時光子はどんな確率で吸はれるだらうか、又その確率は光子の来る方向によつて異なるであらうか。又光子を吸つた分子の分解はどう云ふ風に起るだらうかと云ふ様な極微細な反應の諸相を知る事を先程申しました様に私の念願として居ります。尚、光の進む方向だけではなくに平面に偏光した光を當てますと、恐らく其の偏光面の中に二つの分子が分解して飛び出すのだらうと云ふ事も想像して居ります。併し是はまだ實驗的に證明する迄には至つて居りませぬ。吾々は光の代りに電子を使い、沃素分子の代りに、水素分子を使ひました即ち電子を以つて水素分子を衝突致しますと分解が起ります。その分解にもいろいろ種類がありまして、二つの原子になることもあり又一つの原子と一つの陽子と一つの電子とに分れることもあります。吾々はこの後の反應について研究致しました。

この場合に電子は原子線の様に細い束として一定方向に眞空内を直進させます。そしてその途上極く限られた空間の部分で水素の分子と衝突して之を陽子その他に分解させます。そしてそこから四方に飛び出す陽子の數をフアラデーの籠を使い極めて鋭敏な電位計で種々の方向について測定致します。其の測定の結果を、圖に示しますと第四圖の如くなります。

電子線の道筋は圖の通りで水素との衝突の起る箇所がO點であります。そこから一つの方向に向つて飛び出して来る陽子數に比例した長さをOAとしてあります。澤山来ればOAは長いのであります。いろんな方向の測定値を記入致しますとAの軌跡は二枚の團扇を柄の付根の所で上下継ぎ合せた様な形になります。本當は空間的に飛び出しますから電子線の方を軸にして廻した瓢箪の形になる譯であります。是から見ますと衝突電子の進む線上に澤山の分解物がやつて来る。そしてそれに直角の方向には殆んど来ない、といふ様な實測の結果を得たのであります。原子核の實驗に於きまして原子核の衝突の起つた一つの點から新生の核が直線的に飛び出て居る、あの個々の粒子の寫眞から見ますと如何にも觀測結果がぼんやりとして居りまし



第四圖

て一つの確率曲面としてしか認識することが出来ません。併しもう少し分解の過程を詳しく考察して見るとこの圖の意味がずつと判然として参るのであります。電子の衝撃を受ける場所に於きましては水素の分子はあらゆる方向を何の制限もなく採り得る、即ち完全なる無秩序の状態にあると考へられます。それ故若し陽子も總ての方向に均しく飛び出すものとすれば第四圖は球面となる筈であります。それにも拘らず實際瓢箪型になるのは何故でせうか。水素の分子は原子が二つ集つて出来て居ります。之に向つて或る方向から電子が衝突して来て分子の中の結合電子の状態に瞬間的に變化を起させますと二つの原子（今は原子と陽子とになつてゐる）の間では今までの引力が忽ち斥力となつて作用する事になり、二原子を連れ

る線即ち分子軸が衝突を受けた瞬間に横はつて居つた直線上に速かに飛び離れるのであります。併し実際には分子は全體として直線運動をして居り尚且つ、分子軸に直角な軸の周りに廻轉して居りますが、さう云ふことを勘定に入れても、陽子と原子とは衝突を受けた其の瞬間の分子軸の方向を殆ど全く正確に飛び續けて行くのであります。随つて例へばある一つの方角へ陽子が飛來したと云ふことはとりも直さず、分解した水素分子は電子の衝撃を受けた瞬間にはその分子軸がその方向をとつて居たと云ふことであります。ある方向に陽子が澤山來ると云ふことはその方向に分子軸を横へてゐる分子が分解され易いことを物語るのであります。之を換言致しますと水素分子の分解の確率は分子軸と衝撃電子の方向との成す角の函數であり第四圖はこの函數を極座標で表示したものであります。尚このことを平易に申しますならば即ち水素分子を分解しようと思ふ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はれますが實際はそうではないのであります。例へば城を一つ落すにしても色々攻め入る方角によつて難易がありますやうに、水素の分子一つを分解致しますにも適當な方向から電子を打ち込むと非常に樂であると云ふことが是で分ります。吾々は斯様な現象を「方位效果」と呼んで居ります。

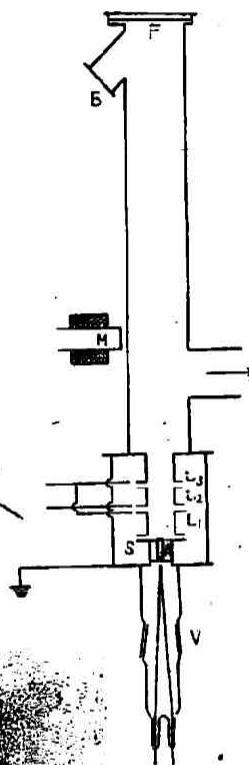
水素分子は分子の中で最も簡單なものですから電子衝撃に依る分解を理論的に計算することも出來ます。電子によつて二つの原子に分れる場合を量子力學的に計算致しました結果は、第四圖と殆ど同じ様になります。

8. イオン顯微鏡

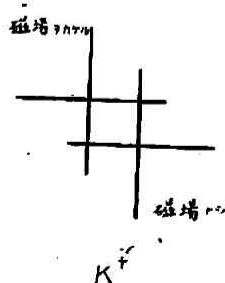
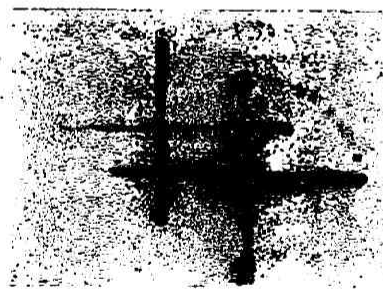
最後にイオン顯微鏡と云ふ新裝置に就いて申し上げます。吾々が氣體或は液體を使つて化學反應を起させる場合には、どう致しましても容れ物を必要と致します。従つて容れ物即ち固體の表面が化學反應には必ず介入して參り屢々化學反應に對して複雑な影響を及すのであります。それ故、私は今迄申上げました通り成るべくさう云ふ固體の表面を避けまして條件を簡單にして研究して來たのであります。併し一方から考へますと固體の表面は必ずしも化學反應に對して常に不都合な複雑性を與へるだけであるとはいへませぬ。皆さんの御存知のやうに、接觸觸媒反應に於きましては態々固體の表面を與へまして、反應を促進させるのであります。現在では化學工業は殆ど全く觸媒化學工業であると言つても差支へない位、觸媒が重要視されて居ります。それで吾々は其の固體の表面に於てどういふ風に反應が起つて居るか云ふことを知りたいのであります。それも分子論的に知りたいのであります。即ち其の固體の表面を形づくつてゐる物質、それから其の上に吸着された物質、それから吸着されたものゝ間で何か反應が起つて新しく出來た物質、さう云ふものが其の固體の表面を顯微鏡的に見た時にどう云ふ位置的關係にあるか知りたい、例へば茲に結晶があつて吸着は全面に互つて居るが反應は或る所に限られて居るとか或は吸着は或る所に特に著しく起つてゐる等、それから觸媒自身に於きましては色々複雑したものがございます。其の中促進劑として加へた物質は、前のものに對して一體どう云ふ位置をとつてゐるか、その促進劑の在る近所には、吸着が起つて居るかどうか、又反應が起るかどうかと云ふことを顯微鏡的に見たいのであります。此の目的を達する爲には、そこに色々の方法もございますでせうが、私はイオン顯微鏡と云ふものを作つて見たいと考へまして、只今研究の途中でございます。その原理はどうかと云ひますと、被檢體の表面にありますあらゆる物質を適當な方法でイオンに變へ、そして此

の表面から取り出します、そして取り出したイオンに対して、只今非常に興味のある中心になつて居ります電子顕微鏡に使はれます、一種のレンズ、静電レンズと申しますが、之をイオンに適用しまして擴大像を結ばせます。さう云ふ風にしてみました像は、例へて申しますと丁度原色版のやうなものでありまして種々の單色がすれすれに印刷されて一つの纏つた畫面を現出してゐるやうなものであります。其の中黄色がどう云ふ風に分布してゐるか、赤色がどう云ふ風に分布して居るかと言ふことが、ちよつと見ては、はつきり分らぬのでありますが、それを黄赤等構成要素の單色に分けますならば黄色は、どこが濃くてどこが淡いといふことが初めて分ります。イオン像に於きましては、この一つの單色に相當するものが單一物質のイオンでありまして、數種の單一イオン像が重なつて一つの纏つた映像になつて居るのでありますから、適當な方法に依つて之を分けて見る必要があります。それには磁場を與へるのがよいのであります。

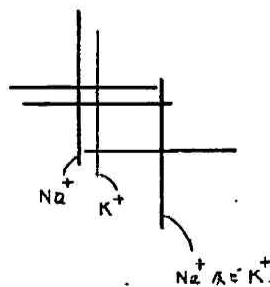
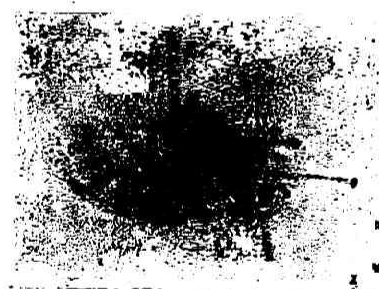
圖は非常に簡單ではありますが吾々のやつて居りますイオン顕微鏡の縦斷面の略圖であります。Aに今検鏡しようと思ふ面(陽極)があります。Lが静電レンズであります。Aから放出されましたイオンはLの静電レンズに依つてFなる螢光板上に像を結びます。Bは覗き孔であります。倍率は約十であります。先程申しましたやうなイオンの重疊を分離するために簡單であります。假に圖の様な電磁石Mを附けます。陽極面Aは約二耗直徑の圓い鐵の表面であります。其の真ん中に十文字を書いて置きます。そこから適當な方法でカリウムのイオンを出さして螢光板上の十字のイオン像を寫真に撮ります。磁場をかけますとその十字がずれて参ります。(第六圖a)。



第五圖



第六圖a



第六圖b

次にナトリウムとカリウムの兩イオンが同時に出る様にしてをみます。この時はやはり一箇の十字の像になつて居ります。それに磁場をかけますとナトリウムの方が餘計にすれカリウムの方がすれ方が少いので二箇の十字になります(第六圖b)。若し假にナトリウムを横の線だけに塗つて置き、カリウムを縦の線だけに塗つて置いたとしますと磁場によつて十文字は分れてナトリウムの横線とカリウムの縦線になります。かう云ふ風に致しましてカリウムとナトリウムの分布を別々に知ることが出来るのであります。此の結果は唯原理が實際上實現出来ると云ふことを明らかにしただけでございます。今後は倍率を高くし、又イオン像の分解率を上げましてずつと離れた所に夫々のイオン像が分れて出て来るやうにする必要があります。それから如何にして此の表面の物質をうまくイオン化するかと云ふことが残された重要な問題であります。かう云ふ装置に依りまして固體の表面の新しい研究方法が出来ましたならば特に之を觸媒表面の研究に應用してその事情をもつと明らかにしたいと思つて居る次第であります。