

分子エネルギーの交換

志 田 正 二

内 容

緒 論	音響學的研究	分光學的研究
一分子反應	再結合反應	總 論

緒 論

一般化學反應に於いて、分子の衝突に於けるエネルギー交換の問題の重要性については言を俟たないであらう。例へば反應を起す分子或は反應により生じた分子は何れも多くの場合多量のエネルギーを包含してゐる。これらの分子はある特定の場合(光との相互關係)を除いては一般に衝突により活性化され或は脱活性化される。かゝる活性分子は主として活性化エネルギーを振動のエネルギーとして有し、是等が脱活性化される時は多くは相互の飛行エネルギーとして失ふ。従つて少くとも化學反應に關する限り、この振動と飛行のエネルギー交換が最も重要である。之に關聯して廻轉と飛行の交換を研究することも又興味があらう。前者に關しては最近音響學的にも研究されてゐるがこれは低振動状態の分子のみを對象とする故實際の化學反應の過程にそのまゝ應用しうるや否は疑問であるが、この交換現象に種々新しい知識を興へるものであることは明かである。之に反し直接化學反應に起る現象よりこの問題を取り扱ふことは、對象が高振動分子である故に我々にとつては特に興味あるものと言はなければならない。本紹介に於いては最近の新しい研究を通じて是等のエネルギー交換を種々の方法、立場から比較、検討して見ようと思ふ。尙この問題については既に二三の人^{1) 2) 5)}により綜合的に論ぜられてゐる故それらをも参照せられたい。

音響學的研究

既に田村氏²⁾により詳細に紹介されてゐるから、こゝでは單に重要な結果とその後の新研究

第 一 表

附 加 瓦 斯	基 本 瓦 斯 (20°C)		
	Cl ₂	N ₂ O	CO ₂
な し	34000	5600	47000
N ₂	43000	—	—
A	32000	—	47000
He	900	1700	1700
D ₂	—	440	—
IL ₂	780	630	480
CO	230	3600	—
CH ₄	190	840	2400
HCl	120	—	130
NH ₃	—	450	—
H ₂ O	—	60	—
CO ₂	—	5000	—

についてのみ述べる。

音響學的研究 (音響分散) に於いて取り扱はれるエネルギー交換は飛行二振動である。而してこの振動エネルギーは一般に最低一振動量子である。

1) 衝突の有効率

音響分散より得られた“分子が一振動量子を失ふまでに必要な衝突数”を第一表に掲ぐ。(Eucken 及び Becker²¹⁰⁾。此の衝突数は衝突の有効率の逆数である。

N₂O の一振動量子を失ふまでに要する衝突数に及ぼす温度の影響を第二表に示す。

第 二 表

附 加 瓦 斯	温 度 (°C)				
	-60	-30	+20	+100	+195
な し	19000	9600	5500	3300	1400
He	—	2500	1600	—	—
D ₂	—	550	440	—	180
H ₂	—	750	650	460	290
H ₂ O	—	—	60	—	10
CO	—	—	3600	—	—
CH ₄	—	—	840	—	—
NH ₃	—	—	450	—	—

2) 有効率に關係した因子

第一表に見る如く一般的な規則性は存在しないが、附加瓦斯分子間の有効率の相違を説明する諸因子が提出されてゐる。

a) 化學的“反應性”(reactivity)

反應性なる語の解釋はいろいろあるが、兎も角“化學的に反應しやすい様な衝突分子の間にはエネルギー交換が容易である”(Eucken 及び Becker⁹⁾。例：Cl₂に於ける N₂と CO。この兩者は物理的性質は極めて類似するにも拘らず有効率に大差がある。條件を變へると Cl₂は CO と phosgene を作つて反應するが、N₂とは反應しない。Franck 及び Eucken⁹⁾は、このエネルギー交換の際には兩衝突分子の電子系の攪亂の爲、恰も化學反應の前兆の如き相互作用が起るものとして説明した。この考へは電子による H₂又は N₂の振動の勵起に對して考へられた機構の應用である。この“反應性”の解釋は又ポテンシアル曲面の立場からもなされてゐる (Eyring, Gerschinowitz 及び Sun, 後述)。此の因子はエネルギー交換に一般に最も重要なものの一つである。

b) 雙極子能率

O₂に對する CO と N₂との効率の差を説明するため、之を CO の雙極子能率によると假定した (Knudsen 及び Kneser⁷⁾。此の假定はこの場合には都合がよいが一般には當てはまらない。理論的にも反對があり (Sickman 及び Rice⁸⁾)。最近の次の實驗から見ても疑はしい。

a), b) の因子に關聯した實驗が最近 Metter⁹⁾により中間報告されてゐる。この結果を第三表に示す。基本瓦斯は CO₂で附加瓦斯は大體他の條件が等しいものが選ばれてゐる。最後の行の衝突数は前と同じ意味を有する。CO₂, N₂は何れも雙極子能率を持たないのに N₂

第三表

附加瓦斯	雙極子能率	可能な反應	實熱量	衝突數
H ₂ O	1.7×10^{-19}	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	0	60
CO	0.1×10^{-19}	$\text{CO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$	0	230
NO	0.11×10^{-19}	$\text{CO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}_2$	-55	260
N ₂	0	$\text{CO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2\text{O}$	-85	1200
CO ₂	0	$\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$	-136	51330

の方が40倍も有効である。衝突の效率は實熱量と共に減少することが示された。これは正に a) の因子を確めるものである。

c) 分子の大きさ

He は a) の因子を全然もたないにも拘らずかなり有効である。之は分子の大きさが小さく、他の分子に比して相手の内部深く侵入し得る爲であると假定されてゐる (Eucken)。併し他の研究方法に於いては He は一般に分子瓦斯に比し效率が小さいのと對比さるべきである。

d) 衝突繼續時間

基本瓦斯の分子の振動週期が衝突繼續時間に略々一致する時エネルギーの交換は最も容易に行はれると假定する (Eucken 及び Jaacks¹⁰⁾)。この假定は I₂ の螢光の研究に於いて Rössler¹¹⁾ により應用されてゐる。(分光學的研究の項参照)

e) その他の因子

Richards¹²⁾ 等は嘗て ethylene とのエネルギー交換に於いて、H₂ は ethylene 自身よりも10倍有效なることを認めたが、最近¹³⁾ (1937) 同様に ethylene に對する H₂ と D₂ との效率を比較し、D₂ は H₂ より $\frac{1}{8}$ も小さい (ethylene の 1.27 倍) ことを見出した。Oldenberg¹⁴⁾ 流の簡単な力學——衝突分子の質量が等しい時エネルギー交換は最大である——ではこの大きな差を説明出来ないとし又 Franck 及び Eucken の假説では勿論理解出来ない。何となれば H₂ と D₂ とは實際上同一の電子構造を有してゐる。残るのは質量の差に關する因子であるが、之には衝突繼續時間 ($\sqrt{\text{有效質量}}$ に比例する) の差と、H₂ の著しく小さい慣性能率が考へられるが今の所何れとも決定出来ない。Hinshelwood¹⁵⁾ は最近 (1937) 一分子反應に於いて、ethylene に對する H₂ と D₂ を比較し、質量の因子がこの差を説明するに足る程擴大されて效率に影響を及ぼし得ることを示してゐる。(後述)

3) 音響分散と廻轉エネルギー

音の分散に於いては廻轉エネルギーは瞬間的に熱平衡に達するものであつて、現在使用されてゐる振動數の音では廻轉による分散は認められない。Richards¹²⁾ ¹⁶⁾ ¹⁷⁾ は嘗て純粋な H₂ 中で音の分散が起るのを認め、之は廻轉エネルギーが熱平衡状態に達するのに時間的遅れがあるものとして報告したが最近之を撤回した。従つて少くとも音の分散の方法からは、廻轉エネルギーは衝突に對して振動エネルギー程の持續性を有しない、換言すれば衝突に於ける廻轉二飛行のエネルギー交換の效率は1に近いものと考へて良い。

分光學的研究

光を發起する分子の振動、廻轉状態は直接帶スペクトルとして現はれ、各々の帶及び帶線の強度の分布から、振動、廻轉エネルギーに關する勵起分子の分布を知ることが出来る。従つて

之に他の瓦斯を混入したり、壓力を變ずることにより、この勵起分子の振動、廻轉に對する衝突の影響 (エネルギー交換) を研究することが出来る。

1) 螢光移行現象

この現象については 既に一部田村氏²⁾ により紹介されてゐるから、こゝでは從來特に詳細に研究されて來た I_2 の螢光について述べて見よう。この現象に於けるエネルギー交換は飛行エネルギー $\rightarrow$ 振動及び廻轉エネルギーの形式である。

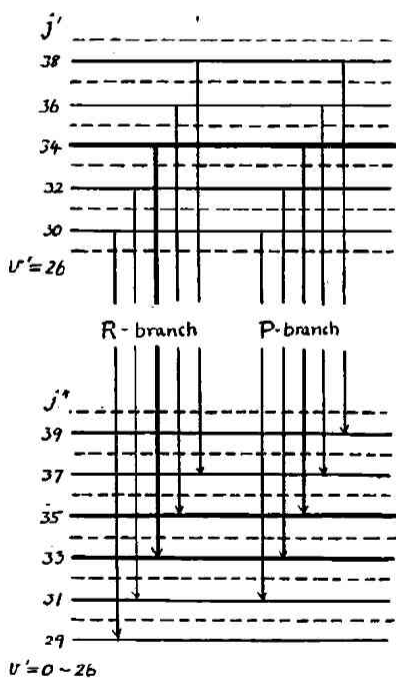
扨て、 I_2 蒸氣に Hg の線の單色光線を照射すれば螢光を發することは、古くから Wood¹⁾ により研究されてゐる。これは波數にして殆ど等間隔に並んだ27箇のせまい doublet よりなる。第一の線は勵起 Hg 線と同じ波長にあり、最後のものは遠赤外に及ぶ。この系列は次の如く説明されてゐる。

I_2 蒸氣は單色光線 (5461Å) を吸収して $v'=26, j'=34$ なる勵起状態に達する。この状態にある I_2 分子は他から衝突を受けぬ限り、この v', j' の level から任意の v'' へ落ちる。Hg 線と一致する線は $26 \rightarrow 0$ であり次の線は $26 \rightarrow 1$ 、以下同様である。しかし廻轉の量子數 $j' \rightarrow j''$ なる變化は任意でなく $j' - j'' = \pm 1$ の選擇律¹³⁾ により各々の $v' \rightarrow v''$ に對して二つの轉移 (P 及び Q 枝) が行はれる。之が即ち doublet となる。斯の如く單色光線による螢光では初状態が唯一つであるからそのスペクトルは一般の吸収スペクトルに比して甚だ簡單である。

今、之に少量の He 等稀瓦斯を添加するとスペクトルは急に複雑となる。各 doublet は帶となり、その左右にも新しい帶が出現する。之は I_2^* 分子と He との第二種の衝突により、 I_2^* のエネルギー状態に變化を受け、發起の初状態が最早 $v'=26, j'=34$ のみでなく、種々の v', j' が出來たことを意味する。この關係を第一圖に示す。之をスペクトルについて見れば $v'=26$ の帶が最も強く、 $v'=25, 27$ はこれより弱く、 $v'=24, 28$ は甚だ弱い。他の v' より出發する帶は現はれない。換言すれば、大部分の I_2^* は v' を變へず、一部は ± 1 を、少部分のみ ± 2 を増減す。衝突により j' も又變化を受ける。この j' の變化について興味あることは、觀測されたスペクトルが j' の偶數から出發した線のみを含み奇數値からの線は缺除してゐることである。即ち元の j' が34である故衝突により j' は ± 2 宛の變化のみ受けることである。 I_2 の如き對稱的な分子の廻轉状態は j' の増減に従つて交互に對稱 (symmetric)、逆對稱 (antisymmetric) な固有函數¹⁴⁾ を有して居り、その間の轉移は衝突の場合にも又禁ぜられるものとして説明されてゐる。第一圖の奇數 j' の level は逆對稱、點線で示し、偶數 j' は對稱、實線で示す。

移行現象に於けるエネルギー交換

I_2 について最初の定量的研究は Eliaschewitch²⁰⁾ によつてなされ、 I_2^* 分子と N_2 及び H_2



第一圖

との衝突に於けるエネルギー遷移の効率を求めた。この結果エネルギー遷移を惹起する衝突数
が、氣體動力學的な分子の斷面積より計算される値よりも H_2 では25倍、 N_2 では130倍も大
きいことを見出した。瓦斯の混入により螢光消去 (quenching) の現象が起るが、今の問題に直
接の關係はない。この場合は電子的エネルギー→飛行エネルギーである。

その後、Rössler¹¹⁾ は同様な方法で更に正確に He より Xe に到る稀瓦斯の影響を調べ原子

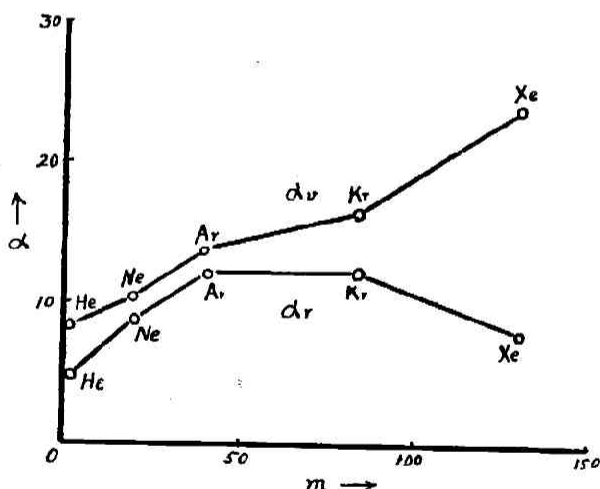
第 四 表

	a_v	a_r
He	8.3	4.8
Ne	10.5	8.7
Ar	13.8	11.8
Kr	16.6	12.5
Xe	24.0	8.1

量と効率の關係を求めた。その結果は第四表に示す。

a_v , a_r は夫々、 I_2^* の振動エネルギー、廻轉エネルギーの遷移の確率を表はす。之は一衝突に對する絶対値である。この數値は絶対値としては50%に達する誤差を含むが、相対値としてはかなり正確なものである。この結果も又 Eliaschewitch と同様有效斷面積は I_2 の平均生命を 10^{-8} 秒として計算される氣體動力學より

の値より大である。而して I_2 分子の直徑に對して、分子が勵起状態にあること、及び分子が強く振動($v'=26$)してゐることを考慮に入れても尙數倍大である。この一つの解釋は $\tau=10^{-8}$ sec. とする不確實さであり、もし然らずとせば二分子の距離が $10\sim 20\text{\AA}$ にて既に強い力が働くものと假定せねばならない。併し今の處、前者の解釋を正しいとすべきであらう。¹¹⁾ 又 a_v と a_r を比較して大體同じ程度の大さであることが判る。



第 二 圖

a_v , a_r と瓦斯の原子量との關係を第二圖に示す。 a_r に極大値が現はれるのは興味があるが現在説明困難である。 a_v が質量と共に増加する傾向あるのは、Eucken 等の音響的研究(第一表参照)、Volmer 等の一分子反應の研究(第五表参照)と全く反對である。又その絶対値に於いては、特に前者と著しく異なる。この確率の大きなことは Franck 及び Eucken の假定より説明し得る。即ち I_2^* 分子は $v'=26$ といふ強い振動をなして居り、このエネルギーは解離エネルギーの半ばにも達する。かくの如き分子の振動系は他の原子の電子系によつて、無振動分子よりも遙かに容易に攪亂を受けると想像される。又 a_v と質量との關係は次の如く説明される。振動エネルギーと飛行のエネルギーとの交換に於いては、その効率他他の條件を一定とすれば、

衝突継続時間 D と振動週期 T とが或比をなす時(例へば略々等しい時)に最も大であると假定する. この比が小さい間は効率 D と共に増すであらう. 併し之が或値に達すれば反対に減少し始める. つまり一度受けたエネルギーは再び元の衝突原子に戻される. 然るに D は衝突粒子の相対速度従つて又 $\sqrt{\mu}$ に比例する. 茲に $\mu = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_1}$. I_2 は質量大にして比較的大きな T を持つと考へられる故, 衝突原子の質量が大きな時に, 恐らく Ne より更に重い原子にて初めて α_v の極大が現れ, 之に反して前述の Cl_2, N_2O では I_2 に比し大なる T を持つ故この極大は質量の小さな側に現はれ, 一見反対の傾向を示すとして説明されてゐる. この假定の証明として, I_2 の場合は α_v を D で除し, N_2O の場合はそれに D を乗じて得られる値は, 何れも原子量に大體無関係な大さとなることを舉げてゐる.

2) 異常廻轉

分子が電子的勵起を受ける場合, 同時に振動をも與へられる事がある. これは正規状態と勵起状態に於ける核の平衡位置が異なるためであつて, 正規状態が無振動であつても, 高振動の勵起状態を生ずる. これは Franck-Condon の原理から考へて寧ろ一般的なことである. 之に反し分子に熱平衡以上の強い廻轉を與へる如き現象は一般に乏しく, 従つて分光學上一つの帯に於ける廻轉線 (rotational lines) の強度分布の模様と, 廻轉エネルギーの熱平衡的分布を假定して理論的に得る強度分布とを比較して發光分子(即ち光源)の溫度を評價することは從來屢々行はれてゐる. この強度分布を支配する最も重要な因子は各種の廻轉エネルギー E を有する分子の數であつて, この分布は次式で表はされる.¹⁰⁾

$$N_E = \frac{N_0 g_E e^{-\frac{E}{RT}}}{\sum g_E e^{-\frac{E}{RT}}}$$

g_E は統計力學的重量であつて, この場合 $2j+1$ である. j は廻轉の量子數, N_0 は分子の總數. この式より決定される溫度は吸収スペクトル, 及び熱によつて勵起された發光スペクトル等ではかなり實際の溫度に近い値を與へる. 併しこの所謂廻轉溫度 (rotational temperature) が實際の溫度と著しく相違する場合がある. かくの如き廻轉状態は特に異常廻轉¹¹⁾ (abnormal rotation) と呼ばれてゐる. 例へば C_2H_2 中の放電より發する C_2 及び CH 帶, 水蒸氣放電管内の OII 帶¹²⁾ 等は之であつて, 常溫にあるにも拘らず著しい高溫に相當する帶構造を有する. かくの如き強い廻轉状態の發生機構として今日次の二つの場合が提出されてゐる. (i) 多原子分子の電子的勵起と分解とが同時に起り, 強い反撥型のポテンシャル傾斜により之が分解生成物たる二原子分子に廻轉エネルギーとして與へられる場合(例: H_2O, C_2H_2). この機構は二原子分子が同様な分解の際異常な飛行エネルギーを分解によつて生じた原子に與へるのと似てゐる. (ii) 二原子分子が電子的勵起を受けると同時に得た過剰の振動エネルギーの一部が他の分子との衝突により之を同一分子の廻轉エネルギーに變ずる場合(例: HgH, H_2).

この異常廻轉を利用して, 廻轉エネルギーの衝突に對する持続性 (persistence), 振動エネルギーとの關係等, エネルギー交換に興味ある問題を論ずることが出来る.

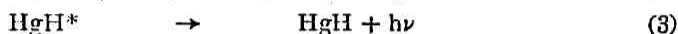
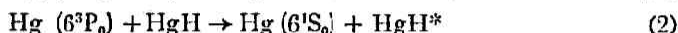
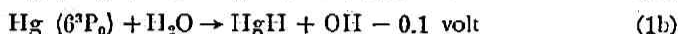
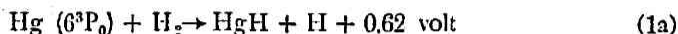
a) HgH の發光

Gaviola 及び Wood¹³⁾ は次の二種の混合物に Hg 2537 共鳴線を照射して HgH の發光スペクトル (${}^2\Pi_{1/2} \leftarrow {}^2\Sigma$) を得た.

$$(A) \text{ 約 } \frac{1}{1000} \text{ mm. Hg 蒸氣} + \text{約 } \frac{1}{1000} \text{ mm. H}_2 + \text{數mm. N}_2$$

(B) 約 $\frac{1}{1000}$ mm, Hg 蒸気 + 数 mm, H₂O 蒸気.

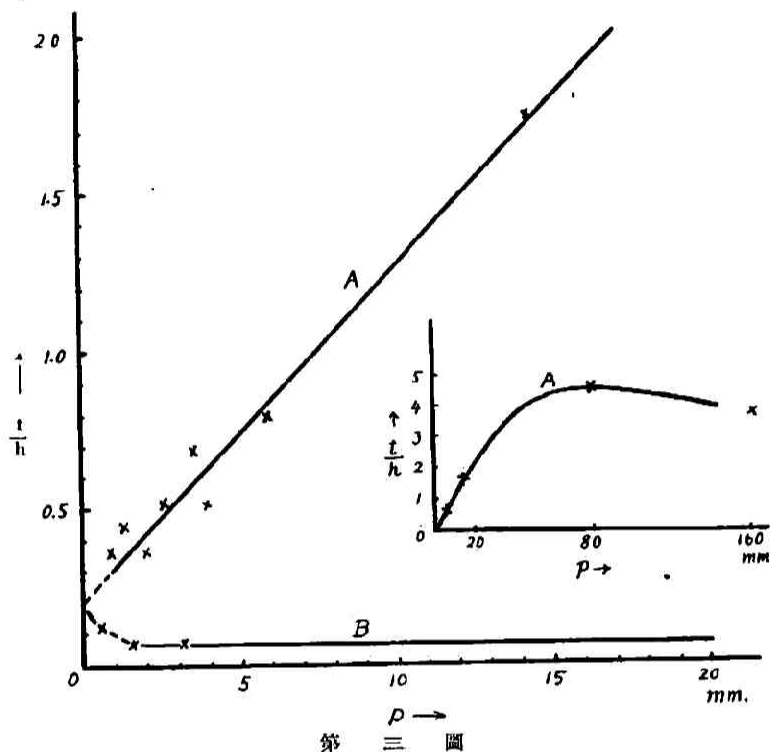
(H₂O 及び N₂ は何れも Hg (6³P₁) → Hg (6³P₀) に有効であるから (A), (B) の何れの条件下でも高濃度の Hg (6³P₀) が存在する.) 而して (A) の場合は HgH のスペクトルは著しく異常廻轉を示すが (B) の場合は正常廻轉に近い帯構造をもつことを認めた. その後 Beutler 及び Rabinowitsch²⁴⁾ は (A) では 3000°K, (B) では 300°K の廻轉に相當すること, 及び H₂O 蒸気の壓力變化が強度分布に無關係であるといふ實驗結果から, HgH の螢光について次の如き機構を提出した.



而して (A), (B) の廻轉の相違は (1a), (1b) の發熱量の差によつて説明した. 併し然りとせば, Hg (6³P₀) の濃度は N₂ の 10⁻⁵ の程度である故, HgH* は 光を出す以前に何千回と N₂ に衝突する筈である. 彼等はこのことより, HgH* の異常廻轉は著しい持続性を有するものと結論した. 然るに廻轉の持続性は一般に乏しいものと考へられてゐる故 (音の分散, I₂ の螢光, 理論的考察), Oldenberg²¹⁾ はかくの如き大きな持続性を假定せずとも, 古典力學的な一般法則から説明しうることを提議した. 彼の立脚點は “二つの物體の衝突に於いては, 兩者の質量が相等しい時, 運動のエネルギーは最も容易に交換される” といふ周知の事實にある. 即ち HgH の廻轉エネルギーは最も軽い H 原子の運動に偏在する故, N₂ 分子との衝突に於いては N₂ のどの自由度にも多量のエネルギーを與へることは不可能であるが, 之に反して同一分子内で振動エネルギーを廻轉エネルギーに変ずることが出来る. 然るに H₂O は軽い H 原子を含んで居る故, HgH との衝突に於いて振動, 廻轉の何れのエネルギーをも奪ひ得る. Franck-Condon の原理が (2) の如き第二種の衝突による勵起にも應用されるものとすれば (2) に於いて高振動の HgH* 分子を生じ, 之がその生命期間中に N₂ 又は H₂O と衝突し, 前者では振動が廻轉に移り, 後者ではどちらをも失ふ. 之が (A), (B) の差を説明する. 併し又次の可能性も存在する. 即ち (2) の勵起過程では Hg が共存し, N₂ と同じく振動を廻轉に変ずる筈である. この時は (A), (B) 何れに於いても最初に生ずる廻轉エネルギーは同一である. この Oldenberg の推論は Rieke によつて實驗的に確められた.

Rieke²⁵⁾ の研究. 強度分布の測定は $^2\Pi_{1/2} (v'=0) \rightarrow \sum (v'=0)$ の轉移より生ずる帯 (4017 Å) について求めた. 此の結果を第三圖に示す. (A) の場合には (0.9~160 mm N₂) 曲線 A で表し (B) の場合は (0.7~17 mm H₂O) 曲線 B で表す. 茲に h は帯頭附近 (廻轉量子數小なるもの) の強度の和, t は帯の尾の部分 (廻轉量子數大なるもの) のそれを表し, $\frac{t}{h}$ が大體異常廻轉の度合を代表するものとした. 圖の如く N₂ の壓力が強度分布に著しい影響を與へる, 即ち 0.9~80 mm までは直線的に増加し, 80~160 mm ではやゝ減少する. (B) は H₂O が低壓の時は壓力に關係するが數 mm 以上は無關係である. 併し H₂O = 3.2 mm の實驗的に得た強度分布 ($\frac{t}{h} = 0.05$) と Boltzmann 分布を假定して 300°K について得た値 (10⁻¹¹) とを比較して, H₂O の時も異常廻轉をなしてゐることを確め, 寧ろ 3000°K の分布とよく一致すると述べてゐる. この結果は從來のと著しく異なる.

扱て、螢光の出現の機構に関する限り前述の Beutler 及び Rabinowisch の反応式はどの實



第 三 圖

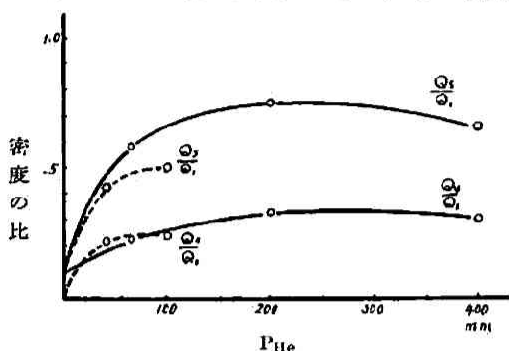
験とも一致する。併し異常廻轉の發生機構には種々の難點がある。Rieke によれば彼の實驗結果は次の如く説明される。(i) HgH^* の過剰の振動エネルギーが N_2 との衝突によつて廻轉エネルギーに變ずるものならば、高廻轉分子の数は N_2 の壓力と共に増すであらう。之れに反し H_2O との衝突によつては影響が少いであらう。(ii) 低壓に於いて、(A), (B) 何れも異常廻轉を示すのは (i) の外に HgH の電子的勵起の際にその振動の一部が廻轉エネルギーに變ずることを示す。B 曲線が最初 H_2O の壓力と共に減ずるのは之に基く。

以上の二つの過程が同時に存在するものとすれば HgH の異常廻轉をよく説明出来る。従つて廻轉エネルギーの著しい持続性を假定するを要しない。この HgH の研究では、 I_2 の場合の如く定量的な概念は得られないが Oldenberg 流の説明と關聯して興味あるものであらう。

b) H_2 の異常廻轉

Richardson²⁶⁾ は H_2 放電管中に數 mm の He を加へると H_2 の多線スペクトル中の三重線系列(分子スペクトルの一部をなす)が、規則性を以て變化するのを初めて見出し、高振動の線が弱くなり、同時に (0-0) 帯の高廻轉線が強まるのを認めた。この現象は後に Roy²⁷⁾ により確認され、又 Oldenberg²¹⁾ はこの異常廻轉が前述の HgH に於けると同じ過程で出現するものであらうと豫想した。最近 (1937), N. D. Smith²⁸⁾ はこれに關し新しい研究を報告し、Oldenberg の豫想を確めてゐる。この立場から考へれば高廻轉のエネルギーは過剰の振動エネルギーに由來するものであるから、高振動線の異常廻轉は少い筈である。先づ常溫に於ける純 H_2 中の放電では、廻轉構造は大體 Maxwell-Boltzmann の法則に従ふことを實驗的に證明し、

更に之に He を種々の 壓力で加へた時の 強度分布の變化を常溫及び液體空氣の溫度で觀測した。



第四圖

He は H_2 の振動を殆んど 0 まで減退すること等を見出した。

是等の結果を $HgH-N_2$ 系に比較するに、 H_2 の異常廻轉は HgH のそれに比し著しく弱い。之は H_2-He 系では前者と異り、何れの質量も略ぼ等しく、 H_2 の振動及び廻轉は He によつて容易に飛行エネルギーとして取り去られるとして理解出来る。併しこの時も又、 H_2 分子内の過剰の振動エネルギーが He との衝突によつて一部を廻轉エネルギーに変ずるといふ機構は、上記の實驗結果と正に一致するものである。200 mm 以上で再び減少するのは、かくして生じた異常廻轉が再び He との衝突によつて失はれるからである。400 mm に於ける Q_4/Q_1 の値より見れば、この壓力に於いてすら高廻轉が残つてをり、一見廻轉エネルギーの持続性を示す様であるが、これは Q_1 の露出過度より來る實驗誤差の爲、 Q_4/Q_1 は上限値を示すに過ぎないであらう。

N. D. Smith²⁸⁾ は又、同じく H_2 の放電 (H_2 : 0.6 mm) に於ける連続スペクトル ($^3\Sigma_g^- \rightarrow ^3\Sigma_u^-$) の強度の分布に及ぼす He, Ne の影響を調べ、壓力 200 mm の時スペクトルの強度の極大は $2500\text{\AA}$ から $3300\text{\AA}$ へ移動することを見た。之は He 等が H_2 の勵起分子の振動状態を減じ、轉移の大部分が最低振動状態から出發してゐることを示す。

c) OH の異常廻轉

水蒸氣放電に於いて發起する OH 帯は異常廻轉を示すが、之に He を添加すると廻轉は正常の状態に戻ることは Oldenberg²⁹⁾ により發見せられた。この場合は前の HgH , H_2 と異り、異常廻轉は分解の瞬間に決定せられ、 OH^* の生命期間内に He が衝突すればこの過剰の廻轉エネルギーは持続性を示さず直ちに消散してしまふ。He より質量の遙かに大きい Ar を加へても同じ効果がある。之は Oldenberg 流の考へ方からすれば不可解である。

3) 振動エネルギーの持続性

振動エネルギーの遷移に關しては、 I_2 ($v'=26$) では持続性を示さないこと ($\alpha_v=1$) を述べたが、この際 I_2 の振動エネルギーが非常に大きく (0.64 e.v.) 解離エネルギーの半にも達することや、一振動量子の大きさが非常に小さいことに注意すべきである。

Beutler²⁹⁾ は H_2 放電管 (H_2 , 0.02 mm) 中に Ar (0.3 mm) を加へて $^1\Sigma_g^+$, $v'=10 \rightarrow ^1\Sigma_g^+$, $v''=1 \sim 14$ なる轉移による新しい線を見出した。Ar の $1066.4\text{\AA}$ のエネルギーを吸収して此の勵起状態に達するには $v''=2$ (1.00 e.v.) の状態から出發することを要する。この $v''=2$ なる分子は熱平衡にては極く稀にしか存在しないこと (約 10^{-10} mm) は理論的に計算される。然

た。この結果は第四圖に示す。 Q_1 , Q_4 , Q_5 は夫々 (0-0) 帯の Q-枝 (branch) の第1, 4, 5廻轉線を表はし、 Q_4/Q_1 , Q_5/Q_1 は Photometer より得られた乾板の密度の比であつて、この比が大體強度の比を示すものとした。圖にて實線は常溫、點線は液體空氣の溫度に於ける値を表はす。異常廻轉は He の壓力 200 mm 附近に極大があり、それ以上は徐々に減ずる。又 (3-3) 及び (2-2) 帯では異常廻轉が起つて居ないこと、200 mm の

るに實際観測されたスペクトル線の強度を得るためには 10^{-6} mm の濃度を要すると評價される。従つて之が熱平衡に原因するものでないことは明かである。この實驗條件では、 $v''=2$ の分子はそのスペクトルより見られる如く發光過程の終状態としては生成されたものが主である。従つてこれが次の勵起に到るまでの時間に持耐へるを要する。今勵起の頻度に對して適當な値を假定して、この振動分子が多數の衝突にも持続しうるものと考へてゐる。

又最近 Rieke²⁰⁾ は $\text{Hg} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ の混合物を照射する光の強さと、 HgH の異常廻轉から、 HgH (HgH^* でなく) と N_2 との衝突では振動エネルギー ($v=1$) の交換が極めて遅いこと即ち低振動の持続性が著しいと解釋される如き實驗結果を得て居る。これらの結果は同じく低振動分子を扱ふ音の分散の示す所と相似してゐる。

之に反し Kondratjew²¹⁾ 等は NO_2 の放電に於いて、 Ar が NO_2 の一振動量子を奪ふ確率は1であると結論してゐる。此の場合は上の數例と異り、一量子の大きさが H_2 に比し小さい (0.126 e.v.) ことに注意すべきである。

以上の如く分光學的方法では他の方法の如くには系統的な研究が行はれてゐない。この方法では殆んど勵起分子のみを取り扱つてゐることに注意すべきである。一般の化學反應で取扱ふのは殆んど全部は電子的には正規状態の分子である。この意味に於いて、この方法の結果が直ちに正規分子にも應用されるかといふ疑問を生ずるが、今の處運動のエネルギーの交換に關する限り、又衝突の相手が稀瓦斯原子である限り、之は大して大きな因子ではないやうである。

之に反し、この方法は廻轉エネルギーに對しては獨占的な鋭敏さを持つてをり、他のどの方法も此の點に明確な智識を與へないのに比し特徴とすべきであらう。

一分子反應の活性化²²⁾

一分子反應に於ける反應分子の活性化は、二分子間の衝突によつて起る。而してこの瓦斯中に於ける活性分子と普通の分子との間の平衡は、二分子的な活性化、脱活性化によつて維持せられ、且つその割合は Maxwell-Boltzmann のエネルギー分布則によつて決定せられる。かくして生じた活性分子はその生命期間後には偶發的に分解する。併しこの期間が二衝突の時間に比し大であれば、大部分の活性分子は衝突により再び脱活せられ、小部分のみ實際に分解し反應は一次的となる。然るに低壓に於いて、活性化より分解に到るまでの時間が二衝突間の時間と同程度となれば、反應によつて平衡より去る分子の數は活性分子の定常濃度を低下し、従つて速度常數の減少をもたらす。かくの如き壓力と速度常數の關係から衝突に於ける活性化 (又は脱活性化) の確率を求めることが出来る。

a) H_2 の特異性

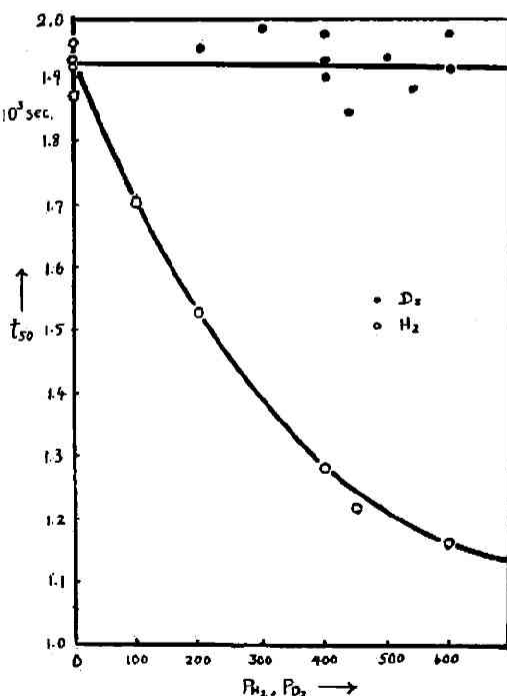
反應物質中に他の不關氣體を混入することによりこの低下せる速度常數を増加せしめることが出来る。例へば Hinshelwood 一派の研究によれば、propionic aldehyde, dimethyl ether, diethyl ether, methyl-propyl ether 等の一分子分解反應に於いて過剰に混入せる H_2 は反應物質の低壓にてすら、よくその速度常數を高壓の値に維持する特異な能力を有してゐる。これは H_2 が反應分子自身と同様な活性化確率を有することを意味する。然るに He は H_2 の $\frac{1}{20}$ 、 N_2 その他稀瓦斯はこの場合殆んど效力がない。

この H_2 の作用が瓦斯中に於ける Maxwell-Boltzmann の分布を維持することにあるは明かであるが、その特異性に關しては種々の説明がなされてゐる。例へば H_2 の質量が小、従つ

て衝突数が他の分子に比して大であること (N_2 の約4倍), He との相違に對しては自由度を多数にもつこと (He の 約2倍) 等が先づ考へられるが, 是だけでは説明出來ない. Zener³⁹⁾ は量子力學的立場から, H_2 は He の如く飛行のエネルギーの變化によるよりも更に容易に少數の廻轉量子數の變化として多量のエネルギーを交換しうることゝ歸してゐる. 又 Oldenberg²¹⁾ は質量の相違から次の如く説明してゐる. 斯の如き有機物の分子はいづれも多數の H 原子を含んでをり, 活性化エネルギーは大部分是等の H 原子の振動のエネルギーとして保たれてゐる. かゝる軽い原子の振動は重い分子との衝突では比較的失はれず, H_2 との衝突で初めてエネルギーを交換する. 質量からのみ出發するこの計算によれば, H_2 は He より10倍の能力を期待し得るといふ. 最近 Eyring, Gershinowitz 及び Sun⁴⁰⁾ は, この H_2 の能力を相手分子と比較的容易に活性複合物を作りうるといふ反應性によつて定性的に説明してゐる. 又 azomethane,³⁰⁾ N_2O_5 ,³⁵⁾ NO_2Cl ³⁶⁾ 等の分解に於いては, 分解生成物が反應分子と同様な活性化確率を有し, 従つてこの場合には反應の進行による速度常數の低下を起さない. 又 N_2O の完全分解に於いて Volmer³⁷⁾ 等ははこの影響を取扱つてゐる.

b) H_2 と D_2 との比較

音の分散に於ける ethylene との エネルギー交換では H_2 は D_2 より8倍も有効であることは既に述べた (Richards). Hinshelwood¹⁵⁾ は之に關聯して diethyl ether の分解に對する H_2



第五圖

と D_2 との効果を比較した. この實驗結果の一例を第五圖に示す. 温度は $525^\circ C$, ether の壓力は 50 mm である. P_{H_2} 及び P_{D_2} は夫々附加した H_2 又は D_2 の壓力を示す. t_{50} は 50% の壓力變化を示すまでの時間である. 是より明らかなる如く, 400mm の H_2 は 高壓の ether を用ひた時の値まで反應速度を増加するが, D_2 は殆んど影響が認められない. この結果は H_2 と D_2 との化學的な力の相違では勿論説明出來ない, 又質量の相違に基く衝突數 (1.4倍) や零點エネルギーの差 (約2倍) でも説明出來ない. Hinshelwood は質量の差に基いた次の因子を重要視すべきことを説いてゐる.

衝突に於けるエネルギー遷移は衝突繼續時間がその平均値よりかなり大きい時のみ起ると假定する. 換言すれば遷移に好都合な條件は兩方又は一方の振動がある位相に達するまで待たねばならぬ. 而して之に到

達するまでの時間は一般には衝突繼續時間より大きい. 今 t を適當な位相に達するまでの時間, θ を衝突繼續時間の平均値とすれば, 衝突繼續時間が t より大になる確率は $e^{-t/\theta}$ で表はされ, t が $a\theta$ に増加すればこの確率は $e^{-(1-a)t/\theta}$ の比で減少する. $1/\theta$ が大きい時は一定の a に

對して確率の變化の割合は非常に大となる。この t と質量との關係は一般には甚だ複雑であると考へられるが、例へば簡単に質量の平方根に比例するものとし、又 $1/0=5$ なる比を與へると、 H_2 と D_2 の質量の小さい差が上の實驗結果を充分説明しうる程の大きな差にまで擴大されると云ふ。

c) 活性化確率

各種の附加瓦斯の效果に關しては、Volmer³⁷⁾⁻³⁹⁾等の N_2O , Schumacher 等の F_2O ⁴⁰⁾ 及び F_2O_2 ⁴¹⁾, Sickman 及び Rice⁴²⁾ の azomethane について系統的な研究がなされてゐる。

Hinshelwood, Lindemann の一分子反應の理論に従へば低壓に於ける速度常數と壓力との關係は次式で表はされる。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_\infty} + \frac{B}{P} \quad (1)$$

K は壓力 P に於ける速度常數、 K_∞ 及び B は常數であつて K_∞ は充分高壓に於ける速度常數の値である。是等は實驗的に得られる。更に附加瓦斯を混入した場合は

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{K_\infty} + \frac{B}{a'p_1 + p} \quad (2)$$

で表はさる。茲に p 及び p_1 は夫々反應瓦斯の壓力、附加瓦斯の壓力を表はす。 K_1 は瓦斯を混入した時の速度常數、 a' は同壓の純瓦斯を $a'=1$ とした時の附加瓦斯の活性化確率である。

實驗より各種の P に於ける純瓦斯の K を測定し、 $\left(\frac{1}{K} : \frac{1}{P}\right)$ 曲線の直線部について (1) より K_∞, B を計算し之を混合瓦斯の式 (2) に代入して a' を求め得る。又 K_1 が P なる壓力の純瓦斯の場合の K に等しくなる様な p_1 の値を實驗的に求め (1), (2) より $\frac{1}{K}$ を消去して

$$a' = \frac{P-p}{p_1} \quad (3)$$

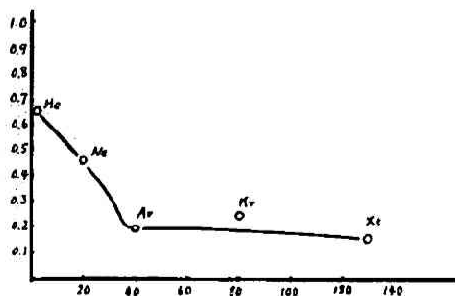
(3) に代入しても a' を求められる。この a' を衝突數で除せば一衝突に對する活性化確率 α を得る。この α は純瓦斯 $\alpha=1$ に比較した相對値である。 a' と α とは次の關係にある。

$$\alpha = a' [2M/(M+M_0)]^{1/2} [2\sigma_0/(\sigma+\sigma_0)]^2 \quad (4)$$

茲に $M, M_0; \sigma, \sigma_0$ は夫々混入瓦斯及び分解瓦斯の分子量及び氣體動力學的直徑であつて何れも相對値で良い。

i) N_2O の分解: Volmer³⁷⁾⁻³⁹⁾等は純 N_2O 及び之に Ne, Ar, Kr, Xe その他の瓦斯を混入したものゝ種々の全壓 p に於ける K の値を測定し、之より得る $\left(\frac{1}{K} : \frac{1}{p}\right)$ 曲線は適當な壓力範圍では直線をなし (1), (2) があてはまることを確め、又 α を求めて第五表の値を得た。稀瓦斯の原子量と α との關係を第六圖に示す。明に原子量の増加と共に減少する。第五表の如く他の瓦斯の一分子反應についてはこの關係が一定せず比較に困難であるが、 I_2 の螢光の場合(第二圖)とは正反對である。これに就いては既に述べた。

活性化確率の絕對値は次の如くにして求めらる。活性化エネルギーに相當した以上のエネルギーをもつ衝突では、その度に活性化される



第六圖

ものとすれば、1秒間に1 c.c. 中に活性化される分子数は次式で與へられる。

$$Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 n^2 e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT} \right)^{S-1} \frac{1}{(S-1)!} \quad (5)$$

ここに $E=52500$ cal, $S=3$, $T=938^\circ$, N_2O の壓力を 1080 mm と取れば $Z=3.3 \times 10^{18}$ となる。茲に S は自由度の数である。一方実際に活性化される数は K が K_∞ の丁度半分になる時の値から求められる。1080 mm では活性化された分子の中実際にはその半分が反応してゐる、即ち $K = \frac{K_\infty}{2} = 0.0475$ 、この K から実際に活性化された数は $Z' = 1.76 \times 10^{18}$ と計算される。 Z と Z' を比較して α_{N_2O} の絶対値として $\frac{1}{19.9}$ を得る。併し Volmer は後に、(3) は E を少しでも超えた分子は全部活性分子として取扱ふものであるが、かゝる分子は長生命の爲必ずしも反応に興らぬといふ考へから此の計算を棄て、Polanyi 及び Wigner の理論を應用して α の絶対値は1に近いと改訂した。併し(3)の計算で Volmer は $S=3$ と取つたが、 S を更に少くとれば活性化確率は大きな値が得られる。 N_2O の如き直線三原子分子では振動の自由度は全部で4であるが、その内一自由度のみが反応に關與するものとすれば、 α は1に近い値になることに注意すべきである。

ii) azomethane の分解

Sickman 及び Rice⁽⁹⁾ は大體 (i) と同様にして、 H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 , CO , D_2 , He 等を混入した時の活性化確率を求め第五表の結果を得た。

iii) F_2O 及び F_2O_2 の分解

F_2O : Koblitz 及び Schumacher⁽¹⁰⁾ は $250 \sim 260^\circ C$ で $F_2O \rightarrow F_2 + \frac{1}{2} O_2$ なる反應の分解速度を測定し

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} = \frac{2dp}{dt} K_1 [F_2O]^2 + K_2 [F_2O][O_2] + K_3 [F_2O][SiF_4] + K_4 [F_2O][Z]$$

なる二次式で表はされる一分子反應であることを確めた。 SiF_4 は F_2 と壁の反應で生ずる。 Z は混入瓦斯。この式から活性 F_2O の平均生命が短く、分解速度が分子の活性速度に制約されることが判る。かくの如く一分子反應の速度式が二次式で正しく表はされる例は是迄見出されてゐなかつたものである。 O_2 , N_2 , F_2 , SiF_4 , He , A について α を求め第五表の結果を得た。活性 F_2O 分子は平均生命短く全部分解するものと假定すれば、分解速度は活性化速度に等しい故 (5) より ($S=3$) 計算される。之を實驗的に得た分解速度と比較すれば大體一致する。従つて F_2O の分解反應では各衝突毎に飛行二振動のエネルギー交換が起り、且一且活性化した分子は全部分解するものと結論出来る。

F_2O_2 : Schumacher 及び Frisch⁽¹¹⁾ は最近 (1937) F_2O_2 の分解を $-60^\circ \sim -25^\circ C$, 2.5 mm ~ 400 mm で測定し、この反應も又一分子反應なることを確め、又各種の混入瓦斯 O_2 , N_2 , F_2 , CO_2 , A , He 等の影響を研究し、それらの活性化確率 α を比較した(第五表)。又 K_∞ の實驗値と(5)式を用ひて、活性化確率の絶対値は1に近い値をとることを結論してゐる。

iv) ethane の分解

Sachsse⁽¹²⁾ は 583° , 613° , $637^\circ C$ で ethane の分解を測定し、5 ~ 500 mm の壓力範圍で $\left(\frac{1}{K} : \frac{1}{P} \right)$ 曲線が直線をなし、次式で表はされることを示した。

$$583^\circ: \frac{K_\infty}{K} = 1 + \frac{38.5}{p}, \quad 613^\circ: \frac{K_\infty}{K} = 1 + \frac{35}{p}, \quad 637^\circ: \frac{K_\infty}{K} = 1 + \frac{32.3}{p}$$

此の結果は $P_{\frac{1}{2}}$ (K が K_∞ の半分になる壓力) が温度と共に減少すること換言すれば活性化確率が増加することを意味する. 又 K_∞ の實驗値から活性化確率を求め $\alpha = 10^{-2.54}$ なる値を得た. これは必ずしも衝突毎にエネルギー交換が行はれず, 約 300 回に一回の割合にしか起らないことを示す. 前の温度効果も又之を傍證するものであると結論してゐる.

第 五 表
一分子分解反應に於ける活性化確率 (α)

N ₂ O		azomethane		F ₂ O		F ₂ O ₂	
N ₂ O	1	azomethane	1	F ₂ O	1	F ₂ O ₂	1
H ₂ O	1.50	H ₂ O	0.46	O ₂	1.13	O ₂	1.2
CO ₂	1.32	CO ₂	0.25	N ₂	1.01	N ₂	0.21
N ₂	0.24	N ₂	0.21	F ₂	1.13	F ₂	0.33
O ₂	0.23	CH ₄	0.20	SiF ₄	0.88	CO ₂	0.45
He	0.66	CO	0.13	He	0.40	He	0.07
Ne	0.47	D ₂	0.37	A	0.52	A	0.4
A	0.20	He	0.07				
Kr	(0.18)						
Xe	0.16						

d) 總 説

i) 衝突の有効率 α の絶対値は, (5) 式の計算に必要な“反應動力學的に有效”な自由度の數 S によつて支配される故不確實性を有し, 各研究により實驗結果には可成りの差 ($\alpha=1\sim 100$) があるが, 各方面から考へて多くの場合 $\alpha \sim 1$ と考へるが適當であらう.

ii) α の比較値に關しては次の一般的傾向が見出される. a) 附加瓦斯の α は基本瓦斯より小であるが, 大きくても同じ程度であつて, 是より著しく大になることはない. b) 各瓦斯については大體同じ程度であつて, 基本瓦斯の α より $\frac{1}{10}$ 以上小なるものは稀である. c) 原子瓦斯は分子瓦斯より α は小である. これにはかなり例外が多い.

iii) 以上の結果の個々の説明は非常に多種多様になされてゐるが何れも充分でない. 例へば azomethane に對する D₂ (0.37) と He (0.07) との差は D₂ の場合は振動二振動が可能であり, 振動二飛行よりも容易であるとも考へられるが, 他の基本瓦斯 (F₂O, N₂O) では He はかなり大きい値を示してゐる. 又軽い原子を含む分子 (CH₄ は球對稱的であるから除いて) は α が大きいとする人もあるが, 之は H₂O の α の説明にのみ都合がよい. CO と N₂ の α が近いことは管の分散の結果と相反する. 之は研究方法の相違に歸すべきであらう. 各種の基本瓦斯に對して規則性がないことより見て, 活性化確率は一方のみでなく衝突の兩分子に關係したものである.

再 結 合 反 應

原子の再結合に於いて, 第三分子(又は壁)の介在を要するは言を俟たない. 即ち反應により生ずるエネルギーを取り去つて之を安定化せしむるを要する. この時光を放出して安定化する確率は非常に小さく今の所問題とするに足らぬ. 又廻轉エネルギーは多く分解には與らない. 従

つて今問題となるのは出来た原子対 (又は不安定分子) の振動エネルギーであつて、之を取り去る第三分子の効率, 作用である。この點に於いて一分子反應動力學に於ける脱活性化と全く類似した関係にある。

I) 再結合速度と第三體の効率

再結合速度に関する古い研究は既に Kassel²⁹⁾ の著に詳しく論ぜられてゐるから最近の實驗についてのみ述べる。

a) H原子の再結合速度

最近 Smallwood⁴⁴⁾ は放電に依つて生ずる H の再結合速度を壓力減少より求めた。第三體としての H と H₂ との能率を比較し前者 ($k_H = 1.7 \times 10^{16} \text{ cc}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) は50倍も有效なることを見出した。

Farkas 及び Sachsse⁴⁵⁾ は Hg 蒸氣と H₂ の混合物に Hg の 共鳴線を照射して生ずる H 原子の定常濃度を、H₂ のオルソーパラ轉移により測定し、之より第三體として H₂ が存在する場合の速度常數 $k_{H_2} = 3.4 \times 10^{16} \text{ cc}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た。

Amdur⁴⁶⁾ は放電によつて生ずる H 及び D の濃度を Pt 再結合觸媒測熱計により測定し、第三體が原子なる時 $k_H = 2.05 \times 10^{16}$, $k_D = 1.5 \times 10^{16}$ を得た。又 H₂ が第三體なる時と比較し前者が第三體として有效なることを見出した。

之に反し Steiner⁴⁷⁾ は H₂ が H より少くとも10倍有效なりとしてゐたが、現在 H がより有效なことは通説である。

b) ハロゲン原子の再結合

Br の再結合速度は $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ の反應に關聯して古くから計算されてゐるが、最近 Br₂ の光吸收係數の變化による方法、Budde 效果 (photo-expansion) を用ふる方法も行はれてゐる。

i) Hilferding 及び Steiner⁴⁸⁾ は HBr の光化學的生成反應に於いて、第三體として種々の附加瓦斯の存在に於ける Br の再結合速度を測定し、速度常數 k を求め次表の結果を得た。

第 六 表

Br 原子の再結合速度 (Hilferding & Steiner)

	H ₂	He	A	N ₂	Br ₂	HBr	HCl	CO
$k \times 10^{16}$	1.25	0.47	0.11	0.82	2.6	2.1	4.7	6.3

此の値より衝突の有効率を求め、a) 氣體運動論的に計算される三重衝突は全部再結合に有效である、b) 各種の第三體の効率の相違はエネルギー交換の起る二分子が相互にそのポテンシャル場を擾亂することに原因があるものとした。

ii) Rabinowitsch⁵¹⁾, Lehman⁴⁹⁾, Wood⁵⁰⁾ 等は照射した Br₂ 又は I₂ の吸收係數の減少からその解離度を測定し、之より再結合速度を求めた。此の結果を第七表に示す。X は混入瓦斯。濃度の單位は 1cc. 中の分子數で表はした。($k \times 10^{25}$)

第 七 表

ハロゲン原子再結合速度 (Rabinowitsch)

X	He	A	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
H	—	—	5~9	—	—	—	—	—
Br	0.76	1.3	2.2	2.5	3.2	3.6	5.4	—
I	1.8	3.8	4.0	6.6	10.5	12	18	100

この速度常数の値は従来の“一気圧では 1000 回の二重衝突の中一回が三重衝突である”といふ常識から見れば全體に過大な値である。この結果より計算して、三重衝突の有効率 α を決定し (i) N_2 , O_2 , CH_4 , 及び CO_2 に對しては $\alpha=1$ (ii) He , H_2 , A では $\alpha \gtrsim \frac{1}{10}$ なることを見出してゐる。又再結合速度に統計重量的因子が關係ないこと及び $(A'+X)+A''$ の型の衝突が $(A'+A'')+X$ よりも恐らく大きな役割をなしてゐることを示した。

iii) 最近 (1937) W. Smith, Ritchie 及び Ludlam⁵⁰⁾ は Br_2 の Budde 効果 (Br_2 に光を照射した瞬間にその再結合熱のために起る壓力増加) を應用して三重衝突の効率を求めた。之と他との方法で得た結果を第八表に比較する。($N_2=1$ とす)。

第 八 表

方 法	Br_2	CO_2	O_2	N_2	A	H_2	
吸収の減少	—	2.16	1.28	1.00	0.52	0.85	(Rabinowitsch)
HBr 合成	—	(1.387)	1.38	1.00	0.64	0.51	(Ritchie) ⁵⁰⁾
Budde 効果	1.25	1.13	1.12	1.00	0.63	0.75	

表に見る如く相対値は方法の如何を問はず大體一致した値を示してゐる。

II) 總 説

a) 實驗結果の總括

i) Iilferding 及び Steiner の結果より見れば、附加瓦斯は基本瓦斯に比し、分子安定化の效率は一般に同じ程度であるか又は之より小である。この點一分子反應の活性化確率の結果と一致する。

ii) 過剰エネルギーを單に飛行エネルギー (單原子分子)、又は飛行と廻轉エネルギーとして取り去る分子 (N_2 , H_2) は、振動のエネルギーとしても取り得る分子に比し效率が悪い。一般に自由度の多い程有效である。

iii) α の絶対値は一般に 1 または之に近い。一分子反應、分光學的方法の結果と一致するが、音の分散とは異なる。

b) 再結合速度の理論的計算

i) H 原子の再結合速度

Eyring, Gershinowitz 及び Sun⁵²⁾ は $H+H+H=H_2+H$ なる再結合の反應速度を全く理論的に計算した。Eyring 等の轉移狀態の方法⁵³⁾ に依れば、一つの反應の速度常數 K_1 は一般に次式で表はされる。

$$K_1 = x (F_n'/F_n) (kT/h)^{E_0/RT} \quad (6)$$

ここに F_n' 及び F_n は夫々活性複合分子、及び正規分子の分配函數である。 x はポテンシャル障壁 E_0 を一旦越えれば再び元に戻らないことの確率である。これを三重衝突に依る再結合反應に應用し、三原子が直線的に並んだ時のポテンシャル曲面 (後述) を用ひて反應速度常數 K_3 として次式を得た。

$$K_3 = \frac{g_n' I_n}{g_n I_n} \frac{8\pi^2 I^* kT (\sigma^* h^2)^{-1} \Pi_{i=1}^3 \{1 - \exp\{-h\nu_i (kT)^{-1}\}\}^{-1} (2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}} h^{-3} H \bar{v}}{(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} h^{-3}} \quad (7)$$

茲に H は確率積分、 I^* , σ^* , $\bar{v} = (kT/2\pi m^*)^{\frac{1}{2}}$ 及び ν_i は夫々活性複合分子の慣性能率、對

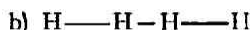
稱数, 障壁を横切る時の平均速度, 及び振動数である. 又 $g_{\text{aib}}/g_{\text{uib}} = \frac{1}{4}$ である. i_{aib} は核の自轉に對する, g_{aib} は電子状態に對する統計的权重である. (7) 式に數値を入れて計算すれば, H を第三體とする再結合速度常數が得られる.

$$k_{\text{H}} = 3.1 \times 10^{16} \text{ cc.}^2 \text{ mol.}^{-2} \text{ sec.}^{-1}$$

此の理論的計算の結果は Amdur の 2×10^{16} , Steiner の 1×10^{16} と相當よく一致してゐる.

ii) H_2 と H の効率の比較⁵⁹⁾

三原子が一直線上に並んだ構造を持つ時のみに就いて考へれば, この効率の比較は



この二つの衝突の確率を比較する問題になる. [b]では反應後中央より切斷して二つの分子が出来る.]これには三つの因子が考へられる. 第一に四原子が同一線上に來る確率が三原子の場合より少いのは明かである. この因子は $\frac{1}{2}$ とされてゐる. 第二に b) の場合二つの H が H_2 の兩側に來ることを要する. この確率は a) の $\frac{1}{3}$ である. この二つだけを考へれば, H_2 は H より $\frac{1}{6}$ も效率が小さいことになる. この比は Amdur の實驗と一致する. 第三には二つの H が H_2 に接近するに活性化エネルギーを要することである. この因子は現在評價困難であるが, 前二者は定性的ではあるがよく實驗値を説明するは興味がある.

c) 振動エネルギーの消散

再結合反應で原子對が出來た瞬間は最大限の振動エネルギーをもつた分子と考へられるが, 同時に介在する第三分子によつて必ずしもその全部が一度に失はれるものではないであらう. 例へば前述の如く I_2 の螢光の場合他の分子との衝突により v' は ± 1 の變化が最も確率が大であり, 三つ以上の振動量子を失ふことは殆どない. これから類推すれば Br_2 等の場合も最初の安定化では最小限に必要なエネルギーのみが飛行エネルギーとして失はれる. 更に逐次の衝突で振動は失はれて行くが次第に持続性を強め最低量子は多數(100 回の程度)の衝突にも持ち耐へるに到ると想像される.

d) 他の方法との比較

上述の實驗結果によれば不安定分子が少くとも一量子の振動を失つて安定する現象では, 三分子の氣體動力學的衝突毎に起るものとして差支へない. 一分子反應及び I_2 の螢光の場合と一致するが普響分散の結果 ($10^{-2} \sim 10^{-4}$) とは異なる. 之は強振動分子が容易に外來の分子により内部の場を攪亂されるためと説明される (Eucken 及び Franck). 又一分子反應と比較する場合は, 一般に再結合反應では基本瓦斯が最も簡単な二原子分子であることに注意しなければならない.

總 論

I) エネルギー交換の確率

以上各種の研究方法からの實驗的, 理論的研究の結果から, この確率に種々の因子が影響することが見られる. 最も確らしい因子について述べよう.

a) 振動の強弱

各研究方法で取扱ふ振動の強弱によつて配列すれば, 再結合反應及び一分子反應(臨界値),

I_2 の螢光移行の現象(解離エネルギーの75%), 音響分散(最低振動量子)となる。又エネルギー交換の確率も之に従つて減少する。低速度電子が、その質量小なるにも拘らずよく相手の電子系を攪亂して原子核を振動せしむる (H_2 及び N_2) といふ Harries 及び Ramien⁵⁹ の實驗的事實を擴張して、Franck 及び Eucken⁶⁰ は分子同志にも又この考へが應用されるものと假定した。即ち衝突に於ける電子系の攪亂が飛行二振動の交換では第一次的なものであつて、その他の因子は第二次的なものであると考へた。この考へによれば強振動の分子は他から容易に攪亂を受ける如き電子系を有する。従つて分子のポテンシャル曲線の最外部(強振動)では外來の他分子により最も強く影響される。この假定は上記の確率の相違を最もよく説明するものである。

b) 交換さるべきエネルギー量子の大きさ

この因子でも又上記の差を説明しうる。例へば音響分散の場合取扱ふ第一振動量子は最も大きく(Cl_2 , CO_2 では $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$, 即ち $1.7\sim 2.0\text{ Kcal.}$), I_2 では ν' が大になるに従つて一振動量子の大きさは次第に減じ、この時移動する一量子の大きさは非常に小さく 250 cal 位である。更に再結合反應に到れば移動するエネルギーは臨界値附近であつて或は臨界値以上の非量子化(連續)エネルギーであらう。この時は最早振動の形態を取らない。或は殆ど連續に近い程小さい量子が多數に遷移するであらう。これらの場合には $\alpha\sim 1$ となる。一般的にいつてエネルギー遷移は(廻轉も)遷移さるべきエネルギー量子が kT より餘り大きくない時は確率が小さい。(Oldenberg)⁶¹。

又同量のエネルギーが飛行エネルギーに變ずる時は大きい一量子としてより、小さい數量子として失ふ方が確率は大である (Zener)。

以上のエネルギー量子の大きさもよく實驗的事實と一致する。

c) 化學的反應性

少くとも音響分散に關する限り、衝突分子間の化學的反應性が大なるもの程交換の確率は大である。之は Eucken 及び Becker⁶² その他の實驗で實證されてゐる。

一分子反應に於ける H_2 の特異性も之にて説明することが出来る(複合分子の生成)。又この反應性(reactivity 或は affinity)はポテンシャル曲面では等高線の曲率變化の割合と定義さるべきであるとされてゐる (Gershinowitz)⁶³。

d) エネルギーの種類

音の分散と他の場合を比較するに、この前者では飛行二振動の交換を測定するのみであつて、振動量子が失はれる以前に他の分子に遷移するかどうか、又起るとすればその頻度に就いては何も示さない。然るに後者の場合では脱活性化といふことは振動量子が少くとも一つの衝突で失ふことである。この場合には振動→飛行又は廻轉の外に直接の振動→振動が起つてゐる可能性がある。Patat 及び Bartholomé⁶⁴ はこの直接遷移をもつて兩者の差を説明しうるものとし、反應動力學の問題では之が一つの重要な役割をなすものと結論してゐる。この振動の直接遷移には二つの因子が關係する。即ち兩分子の間の結合力が強い程、即ち互に深く接する程、又兩分子の固有振動の間の共鳴が良くなる程容易であらう。しかし果してこの場合電子エネルギーの様に振動エネルギーも又共鳴をなすものであるかには議論の餘地がある。

廻轉エネルギーは多くの見地から、持続性を缺くとしてよい。以上の他の多くの因子は各所で論じた故省略する。

II) エネルギー交換に於ける共鳴現象

電子的に勵起された原子と他の原子との間に電子的エネルギーが遷移する現象(第二種の衝

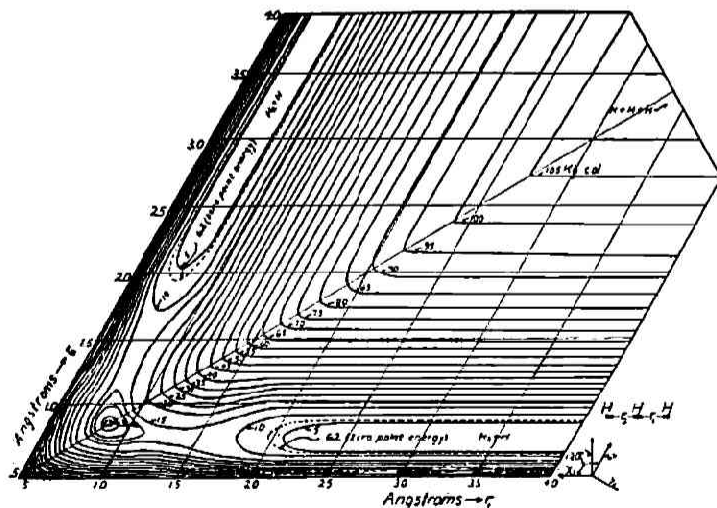
突)⁵⁸

に於いては共鳴が最も重大な因子である。又原子間のみならず A^* のエネルギーの一部が共鳴により相手分子の振動エネルギーに移ることも知られてゐる。例へば $Hg(6^3P_1)$ は N_2 , CO , H_2O にそのエネルギーの一部を與へて $Hg(6^3P_0)$ となる ($HgII$ の螢光参照)。この時のエネルギー交換の作用面積は氣體運動論的な値の夫々 30, 60, 100 倍とされ分子の振動量子が $Hg(6^3P_1) - Hg(6^3P_0)$ に近いもの程容易に移ることが知られてゐる。之を分子の振動二振動にも擴張し得るであらうか。今日これを直接確證すべきものはない。しかし少くとも三重衝突 $Br + Br + Br_2$ による原子の再結合では $(Br)_2$ なる原子對は最小量子を失はんとし Br_2 は最低且つ最大振動量子を得んとするのであるから、この場合にエネルギー共鳴が起るとは思へない。それ故この點から Br_2 の他に對する優越性を説明することは出来ない。

又 Zener⁵⁹ は量子力學的計算より、振動エネルギーは完全な共鳴に於いても遷移が困難であるといふ。例へば第一振動量子を有する N_2 が無振動の N_2 に振動を移す確率は 4×10^{-5} と計算してゐる。

Patat 等の説は管の分散と再結合反應及び一分子反應に於ける基本瓦斯自身の効率を一見うまく説明する如く見えるが、上述の如く種々の難點があるやうである。

Steiner⁶⁰ は二原子分子を第三體とする再結合反應の効率が高いのを共鳴によるものと説明してゐるが、Rabinowitch⁷¹ に従へば斯くの如き場合に量子力學的共鳴を應用することは無意義であつて、この共鳴はその相互作用の時間中に繰返し兩者の間を往復出来る様な同じ大さのエネルギーをもつた二つの量子状態の間にもみ可能であつて振動エネルギーの遷移には起り得ないとされてゐる。

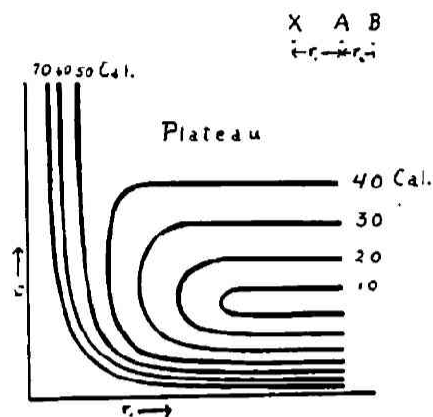


第七圖

III) ポテンシャル曲面による説明

Eyring 及び Polanyi⁶⁴ 等により簡単な化學反應 (例: $H + H_2 = H_2 + H$) の経過を衝突分子間の距離の函數としたその系のポテンシャル曲面により表はすことに成功して以來、エネルギー交換にも擴張されるやうになつた。原子が三つ同一直線上に来る時の曲面は第七圖に示

す。これを構成するに要する数値は分光學的に得られる。この曲面を用ひて Eyring, Gershinowitz 及び Sun⁽⁵²⁾ は轉移狀態法により再結合速度を求め、又第三體の効率はこの系の等高線を強く曲げるもの程大であつて、エネルギー交換に關する限り反應性なる語はこの曲率變化の度合と

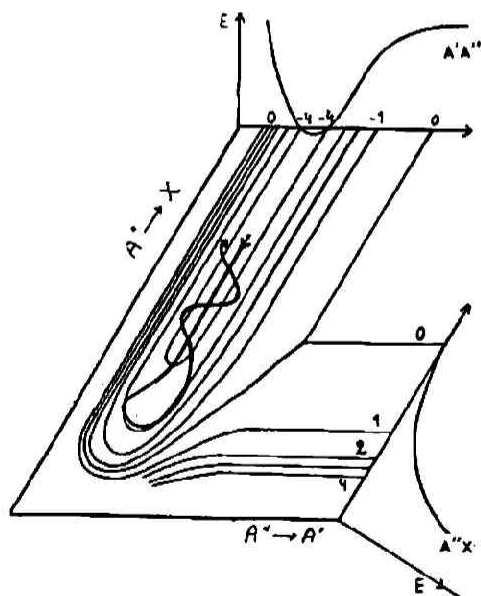


第八圖

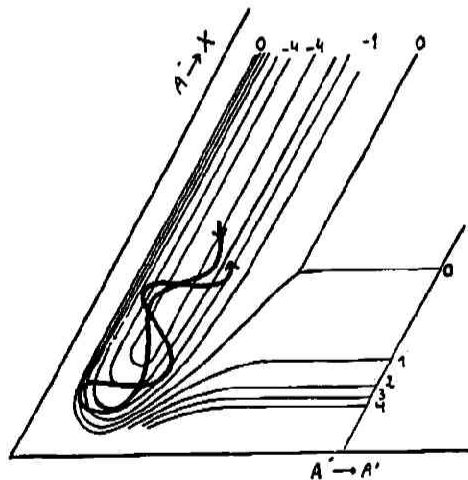
定義さるべきであるとした。⁽⁵⁶⁾ 第八圖は第三體を稀瓦斯原子 (X) とした 場合の曲面であつて第七圖と比較して低振動状態にある分子とのエネルギー交換で稀瓦斯が比較的有效であることが定性的に説明出来る。即ち谷の低い部分では第七圖の如く反應しうるものゝ間でも反撥的なポテンシャル傾斜をなしてゐる故反應性が現はれず稀瓦斯原子の場合と大差がないが、之に反し分子が高振動状態にある場合は互の吸引力が著しくなり曲面の性質は低振動の時と異り、原子價力をもつ原子は單に van der Waals 力しか持たない He に比し交換の效率は大となると考へられる。Gershinowitz⁽⁵⁴⁾ は更に最も簡単な曲面

についてその上を運動する質點 (系の状態を決定する) の力學について論じてゐるが省略する。(本誌第11卷226頁参照)

次に各々の場合に於けるエネルギー交換を圖示する。(Rabinowitsch)⁽⁶¹⁾



第九圖



第十圖

(i) 分子の振動の勵起: 無振動分子が他の不關原子の衝突によりて振動のエネルギーを得る過程は第九圖で示される。A'A'' は分子の Morse 曲線、A''X は A' と X の反撥曲線であつて曲面は簡單にこの和として與へられるものとした。又 van der Waals 吸引力はこの場合無視した。既に振動してゐる分子が更に活性化される場合は第十圖で示す。この圖では A' の電子

- 13) Richards, W. T., *ibid.*, 4, 561 (1936).
- 14) Oldenberg, O., *Phys. Rev.*, 37, 194 (1931).
- 15) Mitchell, J. W. and Hinshelwood, C. N., *Proc. Roy. Soc.*, [A] 162, 357 (1937).
- 16) Richards, W. T., *J. Chem. Phys.*, 1, 863 (1933).
- 17) Wood, R. W., *Physical Optics*, 3rd. edition, p. 623 (1934).
- 18) Lenz, W., *Phys. Z.*, 21, 691 (1920).
- 19) Spomer, H., *Molekülspektren*, II (1936).
- 20) Eliaschewitch, M., *Phys. Z. Sowjet.*, 1, 510 (1932).
- 21) Oldenberg, O., *Phys. Rev.*, 37, 1550 (1931); 46, 210 (1934).
- 22) Oldenberg, O., *J. Chem. Phys.*, 3, 272 (1935); 志田, 本誌, 11, 331.
- 23) Gaviola, E. and Wood, R. W., *Phil. Mag.*, [7] 6, 1191 (1928).
- 24) Beutler, H. and Rabinowitsch, E., *Z. Phys. Chem.*, [B] 8, 231, 403 (1930).
- 25) Rieke, E. E., *J. Chem. Phys.*, 4, 513 (1936).
- 26) Richardson, O. W., *Proc. Roy. Soc.*, [A] 111, 720 (1926).
- 27) Roy, A. S., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 19, 441 (1933).
- 28) Smith, N. D., *Phys. Rev.*, 49, 345 (1936); 52, 728 (1937).
- 29) Beutler, H., *Z. Phys. Chem.*, [B] 27, 287 (1934).
- 30) Rieke, E. E., *J. Chem. Phys.*, 4, 513 (1936).
- 31) Kondratjewa, E. and Kondratjew, V., *Acta Physicochim.*, 3, 1 (1935).
- 32) Patat, F., *Z. Elektrochem.*, 42, 85, 276 (1936); Hinshelwood, C. N., *Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems* (1933); Kassel, L. S., *The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions* (1932).
- 33) Zener, C., *Phys. Rev.*, 37, 277, 556 (1931).
- 34) Ramsperger, H. C., *J. Chem. Phys.*, 34, 669 (1930).
- 35) Schumacher, H. J. and Sprenger, *Z. Phys. Chem.*, [B] 12, 115 (1931).
- 36) Schumacher, H. J. and Sprenger, *Proc. Nat. Acad. Washington*, [B] 16, 129 (1930).
- 37) Volmer, M. and Briske, H., *Z. Phys. Chem.*, [B] 25, 81 (1934).
- 38) Volmer, H. and Froehlich, H., *ibid.*, [B] 19, 85 (1932).
- 39) Volmer, H. and Bogdan, M., *ibid.*, [B] 21, 271 (1933).
- 40) Koblitz, W. and Schmacher, H.-J., *ibid.*, [B] 25, 283 (1934).
- 41) Frisch, P. and Schumacher, H.-J., *ibid.*, [B] 37, 18 (1937).
- 42) Sickman, D. V. and Rice, O. K., *J. Chem. Phys.*, 4, 608 (1936).
- 43) Sachsse, H., *Z. Phys. Chem.*, [B] 31, 87 (1936).
- 44) Smallwood, H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1985 (1929); 59, 1592 (1934); 本誌, 8, 抄 58.
- 45) Farkas, L. and Sachsse, H., *Z. Phys. Chem.*, [B] 27, 111 (1934).
- 46) Amdur, I. and Robinson, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1395 (1933); 57, 588, 856 (1935); 本誌, 9, 抄 74.
- 47) Steiner, W., *Trans. Farad. Soc.*, 31, 623 (1935).
- 48) Hilferding, K. and Steiner, W., *Z. Phys. Chem.*, [B] 30, 399 (1935).
- 49) Rabinowitsch, E. and Lehman, H. L., *Trans. Farad. Soc.*, 31, 689 (1935).
- 50) Rabinowitsch, E. and Wood, W. C., *ibid.*, 32, 907 (1936); *J. Chem. Phys.*, 4, 497 (1936); 本誌, 10, 抄 306.
- 51) Rabinowitsch, E., *Trans. Farad. Soc.*, 33, 233 (1937); 本誌, 11, 抄 227.
- 52) Eyring, H., Gershinowitz, H. and Sun, C. E., *J. Chem. Phys.*, 3, 786 (1935).
- 53) Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, 3, 107 (1935); 守谷, 本誌, 10, 309.
- 54) Eyring, H. and Polanyi, M., *Z. Phys. Chem.*, [B] 12, 279 (1931).
- 55) Harries, W., *Z. Phys.*, 42, 26 (1927); Ramien, H., *ibid.*, 70, 353 (1931).
- 56) Gershinowitz, H., *J. Chem. Phys.*, 5, 54 (1937); 本誌, 11, 抄 226.
- 57) Patat, F. and Bartholomé, E., *Z. Phys. Chem.*, [B] 32, 396 (1936).
- 58) Willey, E. J. B., *Collisions of the Second Kind* (1937); 北川, 本誌, 9, 311.
- 59) Smith, W., Ritchie, M. and Laddam, E. B., *Proc. Roy. Soc.*, [A] 146, 828 (1934); *J. Chem. Soc.*, (1937) 857, 1686.
- 60) Rice, O. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4567 (1932).
- 61) Steiner, W. and Wicke, F. W., *Z. Phys. Chem.*, Bodenstein-Band, 1931, 817; Steiner, W., *Z. Phys. Chem.*, [B] 15, 249 (1932);