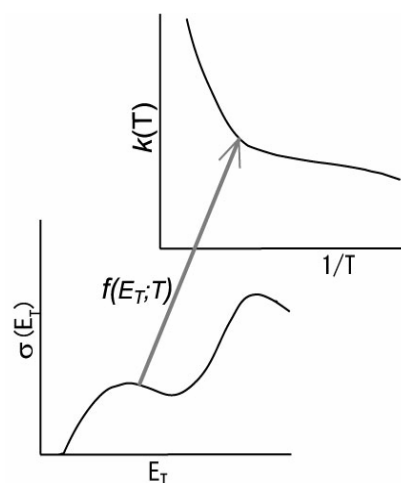


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-1. 化学反応速度論と反応動力学

概要（200字以内）

物質の化学変化の速度・メカニズムを研究する化学反応論には2つの立場がある。化学量論的な変化を解析する反応速度論と分子レベルから結合の組み替え＝化学反応を詳細に解析する反応動力学である。反応動力学で明らかになる反応断面積 $\sigma(E_T)$ は、右図に示すように分子のエネルギー分布関数 $f(E_T;T)$ を介して反応速度定数 $k(T)$ に総合化される。反応速度論は燃焼反応・大気反応などを解析するために極めて重要であるが、速度定数の温度依存性の実態を理解し、広い条件で応用に供される速度定数を得る上で反応動力学との共同が重要である。



現状と最前線

化学反応速度論は大気化学・燃焼反応など実在系の複雑な反応を理解する上でなくてはならない。このような実在系では多くの素反応の複合反応として物質の生成・消滅が起こっている。従って、大気化学・燃焼などにおける物質の変化を理解するためには、反応機構を構築しその反応機構に現れる素反応の反応速度定数 $k(T)$ を知ることが不可欠である。このような応用に用いるために非常に多くの素反応について反応速度定数の大きさとその温度依存性に関するデータが蓄積されている。しかし、解析には必要であるが信頼性のある速度データが得られていない反応も多い。また、実在系の条件は、温度・圧力など非常に幅が広いので、広い条件範囲に対応した反応速度定数が必要になる。化学反応速度定数は分光学的データと異なり、理論的・非経験的に決定することが難しく、測定によるかいろいろな形の遷移状態理論によって決定せざるを得ないのが実情である。

一方、化学反応動力学の観点からは、化学反応は原子・分子の衝突による化学結合の組み替えと考えられる。その効率を表す基本的な量は反応断面積で $\sigma(E_T)$ で、衝突エネルギーの関数であるだけでなく、反応原子・分子の内部状態に依存する。 $k(T)$ と $\sigma(E_T)$ の間には

$$k(T) = \int_0^{\infty} v \sigma(E_T) f(E_T; T) dE_T$$

の関係があるので、反応断面積が広いエネルギー範囲で決定されれば、反応断面積を任意の温度における反応速度定数に変換することも可能である。しかし、反応断面積の測定、あるいは

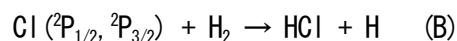
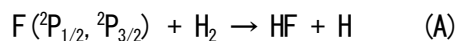
理論計算は容易ではないので反応断面積のデータベースを構築することは現実的ではない。

反応動力学が化学反応速度論との関係で果たすことのできる役割は

- (1) 速度定数の温度依存性（例えば非アレニウス型）の実態を明らかにする
 - (2) 遷移状態理論で速度定数を得る上で必要な遷移状態の構造などの情報を与える
 - (3) 電子励起状態の関与する非断熱的反応について、その反応断面積を与える
- などが考えられる。

例えば、反応のしきいエネルギー近くのエネルギーの衝突で、反応の遷移状態に共鳴状態が存在し、共鳴状態を経るトンネル効果などで反応断面積が極大を示すことが報告されている。このような共鳴効果は通常の温度における反応速度定数にはほとんど影響しないと思われるが、極低温反応などでは重要になるであろう。

また、電子励起状態の中でもスピン-軌道励起状態は励起エネルギーは小さいが、非常に劇的な反応性の変化を示すことがある。以下のハロゲン原子の反応では、反応(A)では励起状態



はほとんど反応しないが、反応(B)では励起状態が高い反応性を持つことが見いだされている。このようなスピン-軌道励起状態は励起エネルギーが小さいため通常の温度でボルツマン分布しており、その正確な反応速度定数は複合反応系のモデリングには重要な役割を果たすと思われる。

参考文献

「はじめての化学反応論」土屋莊次著（岩波書店）

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

大気化学・燃焼反応など実在系反応でキーとなる素反応について、反応断面積のエネルギー依存性（励起関数）が決定されること。

エネルギーの低い電子励起状態について、励起関数が決定されること。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

遷移状態理論を超える経験的、あるいは非経験的な速度定数を与える理論が開発されること。

キーワード

反応断面積、反応速度定数

(執筆者： 本間 健二)