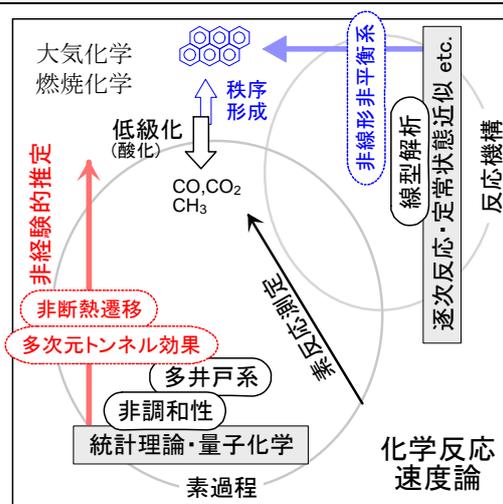


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	2-3-11. 化学反応速度論の新しい展開

概要（200字以内）

化学反応速度論は最近 10~20 年間に着実に進歩し、量子化学計算との定量的な比較も早くから行われてきた。その結果は非断熱遷移などの問題を明らかにし、その定式化と体系化が、非経験的な速度定数予測の応用分野での必要性からも望まれる。一方で反応機構の理解・解析の手法は典型例と線型系の応用に留まっており、燃焼からのグラファイト構造炭素の生成など秩序構造の形成に関わる非線形な非平衡系への発展が期待される。



現状と最前線

化学反応速度論はその 120 余年の歴史の中で、最近 30~40 年間に目覚ましい成長を遂げ、ここから、ほぼ時を同じくして、衝突速度や分子の内部状態を選択・選別することにより、化学反応の動力学を明らかにする研究領域が「反応ダイナミクス」として分化した。その結果、化学反応速度論は、熱平衡内部エネルギー分布における分子の反応速度定数や反応機構を対象とする研究分野であると位置付けられるようになり、大気化学や燃焼化学のような特定の応用を意識した分野を除いては、急速にサイエンスとして魅力が色あせ、研究の動機と魅力を失ったかのように思われる。

このような意味で、最先端科学としてのインパクトを欠き、大気化学などの応用分野以外では表舞台に立つことは少なくなったが、その一方で、最近 10~20 年の間に、化学反応速度論は着実な進歩を遂げている。多くの素反応過程の速度定数を律する「遷移状態」はごく最近まで仮説的なモデルでしかなかったが、計算機と量子化学計算手法の進歩の結果、定量的な議論な耐えるものになりつつある。応用面での要求から、速度定数・分岐率などの測定値の精度が重視される研究領域であることもあり、測定値と理論計算の定量的な比較は、早くから行われて来た。その結果として、コンセプトとしての新規性があるものは少ないが、多くの要因・要素が抽出されてきた。ゆるい（ルーズな）結合を持つ遷移状態の振動の非調和性、束縛回転子、多次元トンネル効果、ポテンシャル面の非断熱性など列挙にはいとまがない。その詳細は

総説 [1] に譲るが、特に反応経路中に複数の井戸の存在する反応の単分子反応理論による取扱いなどについては、多くの議論と理論的な手法の提案がなされて来た。実験手法の進歩にも多くの進展が見られるが、それでも実験的な観測が困難な反応については、近年は量子化学計算からアプローチする手法も多く見られるようになって来ている。このような手法が実用的なレベルに達するためには、上述のような問題うち、十分な理解と定式化がされていない問題（非断熱遷移・多次元トンネル効果など）の解決とともに、その理論的な取扱いに関する体系的・包括的な整理が、例えばソフトウェアのような形で実現されることが望まれる。

上述のような素反応の理論的な取扱いとともに、化学反応速度論のもう一つの重要な側面は、複数の、場合によっては数百から数万という数の、素反応過程から構成される反応機構に関する理解と、解析の方法論である。反応機構を素反応に分解することは出発点ではあるが、その本質的理解にはほど遠い。このような方法論のうち、化学反応速度論の初期に確立した複合反応系（逐次反応・定常状態などの典型）と、特異な振動反応系（振動燃焼や Belousov-Zhabotinsky 反応）に関しては十分な理解がなされている。また、数学的には連立微分方程式の問題に帰着され、局所的な線型近似も可能であることから、主成分分析・固有値解析などの手法も数値的なツールとして使われるようになって来ているが、体系的な方法論は殆ど未発達である言っても過言ではない。化学反応速度論の応用分野における対象の多くが、大気中あるいは燃焼における、炭化水素などの退化分解 (degradation) であったために、明確に意識されるようになったのは比較的最近であるが、興味深い問題は、燃焼からのグラファイト構造を持つすすの生成・カーボンナノチューブの合成などで見られる秩序構造の形成と、非線形領域の非平衡熱力学との関連であろう。現時点では、このような試みが Belousov-Zhabotinsky 反応などの延長線上にあるのか、さらに一般化・体系化された理解につながるのかは、明瞭ではないが、今後の詳細な議論と理論的取扱いが待たれる分野であることは間違いない。

[1] N. J. B. Green, ed., "Unimolecular Kinetics, Part 1. The Reaction Step," Comprehensive Chemical Kinetics Volume 39, Elsevier, Amsterdam (2003).

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
非断熱遷移・多次元トンネル効果の反応論の体系化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
非線形非平衡系の秩序形成の化学反応速度論

キーワード

単分子反応論、非断熱遷移、多次元トンネル効果、秩序構造形成、非線形非平衡系

(執筆: 三好 明)