



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	遷移状態法に関する注意
Author(s)	進藤, 益男
Citation	北海道大學工學部彙報, 1, 14-23
Issue Date	1948-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40436
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_14-23.pdf



遷移状態法に関する注意

進 藤 益 男

要約：化学反応速度論に於ける遷移状態法の表式に關し二、三の注意を述べた。

Some Remarks on the Transition State Method

Shindō Masuo

Abstract

It is stated some remarks on the formulation of the transition state method in the theory of the absolute reaction velocity. The contents are as follows: 1. Introduction. 2. A generalization of Wigner's formulation. 3. The relation between the first and second standpoint. 4. The reaction system in regular assemblies. 5. Transition surface.

目 次

§1. 緒 論	14
§2. Wigner の式の一般化	16
§3. 立場 (I) と立場 (II) との間の關係	17
§4. 規則集團をなす反應系	19
§5. 遷 移 面	21

§1. 緒 論

原子間ポテンシャルを知れてゐるとしても此から反應速度を計算することは、量子力學によつて完全に遂行することは、數學的に困難であつて、現在のところ遷移状態法が用ひられてゐる。之は爆發反應等を除き全反應系が殆ど均一温度で反應が進行してゐると認められる場合に熱平衡に對する統計力學を適用するものである。

本稿に於て其の方法の表式に關し二、三の注意を述べてみたい。統計力學に於ける Boltzmann の立場及 Gibbs の立場に對應し 2 種の表式が可能であるが、最初に反應素子系の位相空間を前提とする表式が Eyring, Wigner 等によつて與へられたが其の結果は次の如くである。

(立場 I) 次式で示される反應を考察する。

$$\nu_H m_H + \nu_K m_K + \cdots + \nu_L m_L \rightarrow \nu_{F1} m_{F1} + \cdots + \nu_{FV} m_{FV} \quad (1)$$

ν は正整数, m は化學種を示す. 又 (1) に對する反應素子系の自由度を n とする. 一組の反應素子形 δ は a_1 原子が n_1 個 $\cdots$ a_g 原子が n_g 個等より成るものとすれば

$$n \leq \sum_{i=1}^g 3n_i \quad (2)$$

δ の (1) の左邊で示される状態及右邊で示される状態を各々始原状態及生成状態と呼び δ_I 及 δ_F で表はすことにする. 化學種 m_j の個数を N_j , 正方向の絶対反應速度を $\bar{v}$, 同じく反應速度常數を $\bar{k}$ とすれば, $\bar{v}$ は次の如く表はされる.

$$\bar{v} = \bar{k} \prod_{j=1}^l (N_j)^{\nu_{Ij}} / \nu_{Ij}! \quad (3)$$

$$\bar{k} = \kappa_S \frac{\int_S e^{-\frac{H}{kT}} v_S d\bar{s}}{\int_{R_I} e^{-\frac{H}{kT}} d\tau} \quad (4)^1$$

H は反應素子系に對する Hamilton 函数であり反應系中の他の化學種からの影響は平均的場として考慮に入れる. T は反應系の温度, S は遷移面であり, 反應素子系に對する $2n$ 次元の位相空間は S に依つて始原状態に對應する R_I と生成状態に對應する R_f とに分たれる.

S を如何にとるかは個々の反應に就て定める. κ_S は S に對應して評價さるべき通過係數であり $\kappa_S \leq 1$ である. $ds, d\tau$ は S 及 R の素片, v_S は S 面にある代表點の S の法線方向 (R_f への方向を正の方向とする) の速度成分であり S 面上の積分は v_S の正なる部分に就て行ふ. 特に S を構造空間の面とする場合は, 座標系 $q_1, \cdots, q_n$ を ($p_1, \cdots, p_n$ は其れに共扼な運動量) 適當に選び, S が $q_1 = 0$ で表はされ, 少くとも S の近傍で²⁾

$$H = \frac{p_1^2}{2\mu_1} + H^*(q_1, q_2, \cdots, q_n, p_2, p_3, \cdots, p_n)$$

となる様にすれば $v_S = \frac{p_1}{\mu_1}$ となる. μ_1 は一般に $q_1, \cdots, q_n$ の函数となる. 此の場合は (4) は,

$$\bar{k} = \kappa_S \frac{kT}{h} \frac{f_S}{f_{R_I}} \quad (5)^3$$

$$\text{但し } f_S = \frac{1}{gh^{n-1}} \int_S e^{-\frac{1}{kT} H^*(q_1, q_2, \cdots, q_n, p_2, \cdots, p_n)} dp_2 \cdots dp_n dq_2 \cdots dq_n$$

$$f_{R_I} = \frac{1}{gh^n} \int_{R_I} e^{-\frac{H}{kT}} d\tau$$

1) Wigner: J. Chem. phys. 5 (1937), 720.

2) §5. 參照.

3) 例へば Eyring: J. Chem. phys. 3 (1935), 875.

h は Planck 常數, g は反應素子系中に同種の原子がある場合, 其の置換の數である. f_S, f_{R_I} は S 及 R_I に對する狀態和に他ならない.

素反應が他の化學種による平均的場のもとで行はれるといふ近似が成立しない場合は立場 I を去り立場 II へ移らなければならない.

其は反應系全體の位相空間を前提とする立場である.

§ 2. Wigner の式の一般化

全反應系 C は α_i なる原子が N_i 個 $\cdots \alpha_j$ なる原子が, N_j 個等より成るものとし (自由度を N とすれば $N \leq \sum_{i=1}^j 3N_i$) C 全體の Hamilton 函數 H は知れてゐるものとする. もし時刻 t_0 に於て C の統計的狀態 (可能な力學的狀態に對する統計的分布) が指定されたならば, 古典的にせよ或は量子力學的にせよ, とにかく運動方程式によつて t_0 以後に於ける C の狀態は決定出来る筈であるが, かかる取扱を遂行することは現在のところ困難である.

(4) を導入した場合と同様 C に對し溫度 T が指定され得るものとし, 又可能な力學的狀態に對する統計的分布を正準統計集團ともし形と假定する. t_0 に於ける C の狀態を次の如く表はす.

$$C_N \{ N_H \cdots N_H N_{F1} \cdots N_{FV} N_{C1} \cdots N_{Cr}, T \} \cdots \cdots (6)$$

但し N_j は化學種 m_j の個數で, 化學種 m_{C1} の個數は不變とする. m_{C1} は觸媒, 容器の表面を構成してゐる化學種である. (6) なる狀態から

$$C_N \{ (N_H - \nu_H), \cdots (N_H - \nu_H), (N_{F1} + \nu_{F1}) \cdots (N_{FV} + \nu_{FV}), N_{C1} \cdots N_{Cr}, T \} \cdots \cdots (7)$$

で表はされる狀態へ單位時間に遷移する頻度を評價すれば, 其は (1) なる反應の t_0 に於ける絶對速度 v に他ならない, 立場 (I) に於て反應素子系 δ の $2n$ 次元の位相空間 R に S を設定したと同様に全反應系 C の $2N$ 次元の位相空間 V へ遷移面 U を設定し, 其の表面へ法線を立て C の力學的狀態を示す代表點が其の負の側から正の側へ移つた場合 C の狀態は (6) から (7) へ移つたものと認めることにする. そうすれば (4) 式の導入と平行に次式を得る.

$$v = \kappa_U \frac{\int_U e^{-\frac{H}{kT}} v_U dU}{\int_{V_0} e^{-\frac{H}{kT}} dV} \cdots \cdots (8)$$

κ_U, v_U は立場 (I) の κ_S, v_S に對應するものである.

V_0 は (6) なる狀態と認められる, 力學的狀態の占める V の部分領域である. U は連続した一枚の面ではない. 其は (6) から (7) への遷移は各化學種の個數の變化が指定されてゐるだけであるから, 今遷移面として一枚の

$$U_0(q_1 \cdots q_n p_1 \cdots p_n) = 0$$

を取つたとすれば、座標及運動量を適當に置換した $\prod_{i=1}^g N_i C_{n_i}$ 個の U_m も同様に遷移面を構成するとせねばならぬからである。ここに U_0 は假に原子の固別性を認めた場合、或る特定の反應素子系 δ_0 が移行することによつて (6) から (7) へ遷移することに對應するものであり、 $\prod_{i=1}^g N_i C_{n_i}$ は可能なすべての δ_m を選り出す個数である。 U を構造空間の面とする場合は (4) より (5) を得たと同様 (8) より次式を得る。

$$\bar{v} = \kappa_U \frac{kT}{h} \frac{F_U}{F_{U_0}} \dots\dots\dots (9)^4$$

$$\text{但し } F_U = \frac{\int_U e^{-\frac{H^*}{kT}} dU}{G h^{N-1}}, \quad F_{U_0} = \frac{\int_{U_0} e^{-\frac{H}{kT}} dV}{G h^N}$$

である。 G は C に於ける同種原子間の置換の數である。堀内教授による (9) 式は (5) 式の一般化に當るが、ここでは其よりもひろい。 (4) 式の一般化にあたる (8) 式を導入したわけである。

特定の δ_0 に對應する U_0 に關する位相積分を $\int_{U_0} e^{-\frac{H^*}{kT}} dU_0$ で示せば

$$F_U = \frac{\int_{U_0} e^{-\frac{H^*}{kT}} dU_0}{h^{N-1} \prod_{i=1}^g N_i!} \prod_{i=1}^g N_i C_{n_i} = \frac{\int_{U_0} e^{-\frac{H^*}{kT}} dU_0}{h^{N-1} \prod_{i=1}^g (N_i - n_i)! n_i! \prod_{j=g+1}^f N_j!} \dots\dots\dots (10)$$

(10) による F_U の表現では移行すべき δ_0 に屬してゐる原子と、そうでない原子とは區別出来るといふ様な形になつてゐる。但し積分領域は U より U_0 に變つてゐる。 (8) に對しても分母子を G で除し分子に對して同様な注意を述べることが出来る。

§ 3. 立場 (I) と立場 (II) の間の關係

立場 (II) の表式を立場 (I) の表式と同じ形にすることは勿論可能である。其の爲に一、二の注意を豫め述べて置く。

平衡系に於て化學種 α の化學ポテンシャルを μ_α 、 α の個數を N_α 、全體系 C の狀態和を $F(C)$ 、 C に α が加はつた系を $C + \alpha$ で示すことにすれば $N_\alpha \gg 1$ なる事に注意し

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &= \frac{\partial}{\partial N_\alpha} (-kT \ln F) = \frac{-kT \{ \ln F(C + \alpha) - \ln F(C) \}}{(N_\alpha + 1) - N_\alpha} \\ &= -kT \ln \frac{F(C + \alpha)}{F(C)} \equiv -kT \ln p_\alpha \equiv kT \ln \lambda_\alpha \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

$$\text{但し } p_\alpha \equiv \frac{1}{\lambda_\alpha} \equiv \frac{F(C + \alpha)}{F(C)}$$

λ_α は α の絶對活動量或は温度のみによる因數を除き逃散能に他ならない。次に單分子層を成す

4) Hirota and Horiuti: Sci. pap. I.P.C.R. '34 (1938), 1174.

吸着に対する Fowler の統計理論を参照する。其の結果は、吸着點に α が存在する確率を θ_α 、如何なる分子も存在しない確率を θ_0 とすれば、吸着分子間の相互作用を無視すれば

$$\frac{\theta_\alpha}{\theta_0} = \lambda_\alpha a_\alpha = \frac{a_\alpha}{p_\alpha} \quad (12)$$

$$\text{但し} \quad \frac{1}{p_\alpha} = \lambda_\alpha = \frac{N_{\alpha,g}}{Q_\alpha} = \frac{(p)_\alpha}{kT} \frac{h^3}{(2\pi m_\alpha kT)^{3/2} j_{\alpha,0}(T)}$$

$$a_\alpha = e^{\frac{x_\alpha}{kT}} j_{\alpha,s}(T)$$

$N_{\alpha,g}$ は氣相に於ける α の單位體積内の個數、 Q_α は同じく狀態和、 $(p)_\alpha$ は分壓、 $j_{\alpha,0}(T)$ 、 $j_{\alpha,s}(T)$ は各々氣相及吸着狀態に於ける内部自由度による狀態和、 x は蒸發に要する最小エネルギーである⁵⁾。吸着分子間の相互作用が無視出来ない場合でも、吸着分子を 1 種類に限定すれば、近似的に、(12) 式に於て a_α を

$$a_\alpha = e^{\frac{x + \theta_{\alpha w}}{kT}} j_{\alpha,s}(T) \quad (13)$$

とすれば、(12) 式はやつぱり成立することが知れてゐる⁶⁾。 w は或る吸着點の廻りの吸着點全部に吸着分子が存在する場合、其と中心に吸着されてゐる分子との相互作用を示す。相互作用の影響が近似的に θw の形で入つて来るわけであるが、此は合金の秩序無秩序問題に對する Bragg 及 Williams⁷⁾ の近似法に對應する。さて s なる場所に α の重心が存在する狀態に對應する狀態和を $F(C, s_{(\alpha)})$ 、 s に如何なる化學種も存在しない狀態に對應する狀態和を $F(C, s_{(0)})$ 等と記すれば、一般に

$$\theta_{s(\alpha)} = \frac{F(C, s_{(\alpha)})}{F(C)} \quad , \quad \theta_{s(0)} = \frac{F(C, s_{(0)})}{F(C)} \quad (14)$$

$$\frac{\theta_{s(\alpha)}}{\theta_{s(0)}} = \frac{F(C, s_{(\alpha)})}{F(C, s_{(0)})} \quad (15)$$

ここに $\theta_{s(\alpha)}$ は s に α の重心が存在する確率であり $\theta_{s(0)}$ は如何なる化學種も存在しない確率である。(15) 式は形式的に (12) と同じ形にすることが出来る。即堀内教授に従ひ $a_{s(\alpha)}$ なる量を定義すれば

$$a_{s(\alpha)} \equiv \frac{F(C, s_{(\alpha)})}{F(C, s_{(0)})} p_\alpha \equiv \frac{F(C + \alpha, s_{(\alpha)})}{F(C, s_{(0)})} \quad (16)$$

$$\frac{\theta_{s(\alpha)}}{\theta_{s(0)}} = \frac{a_{s(\alpha)}}{p_\alpha} \quad (17)$$

5) Fowler: Proc. Camb. phil. Soc. **31** (1935), 260.

或は Fowler and Guggenheim: Statistical Thermodynamics p. 426.

6) Fowler: Proc. Camb. phil. Soc. **32** (1936), 144.

或は Fowler and Guggenheim: Statistical Thermodynamics p. 430.

7) Bragg and Williams: Proc. Roy. Soc. A. **144** (1934). 699; **151** (1935), 540.

さて $\frac{\theta_{s(a)}}{\theta_{s(0)}}$ を計算するのに $a_{s(a)}$, p_a を定義より計算し, (17) 式を使ふくらいならば始めから (15) 式によつた方が簡単である. 多数の化学種が関與する場合でも, 相互作用の影響を 1 種類の化学種の場合から類推し, (13) 式と同じ様な形で, 無条件に近似すること等にすれば, (17) の表現も有効である.

ここで本項最初に述べた問題に歸る. C より δ_I を取除いた反應系を $C-\delta_I$ と記し, C より F_{V_0} を作つた如く $C-\delta_I$ より F_{V_0} を作り F_{V_0} で (9) 式の分母, 子を除すれば

$$\bar{v} = \kappa_U \frac{kT}{h} \frac{p_{\delta^*}}{p_{\delta_I}} = \kappa_U \frac{kT}{h} \frac{a_{s(\delta^*)}}{p_{\delta_I}} \frac{\theta_{s(0)}}{\theta_{s(\delta^*)}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

δ^* は遷移面に存在する δ を示す⁸⁾. もし s なる同等なる位置が Y 個あるものとすれば,

$$\frac{1}{\theta_{s(\delta^*)}} = Y \quad \dots\dots\dots (19)$$

λ_{δ_I} は $\lambda_{m_{IJ}}$ の積となるが, 氣體と同じ形にする爲に次の如く Q_i を定義すれば (21) 式を得る.

$$\frac{1}{p_{m_{IJ}}} \equiv \lambda_{m_{IJ}} \equiv \frac{N_{m_{IJ}}}{Q_{m_{IJ}}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\bar{v} = \kappa_U \frac{kT}{h} \frac{p_{\delta^*}}{\prod_{j=1}^l \frac{(Q_{m_{IJ}})^{\nu_{IJ}}}{\nu_{IJ}!}} \frac{\prod_{j=1}^l (N_{IJ})^{\nu_{IJ}}}{\nu_{IJ}!} = \kappa_U \frac{kT}{h} Y \theta_{s(0)} \frac{a_{s(\delta^*)}}{\prod_{j=1}^l \frac{(Q_{m_{IJ}})^{\nu_{IJ}}}{\nu_{IJ}!}} \frac{\prod_{j=1}^l (N_{IJ})^{\nu_{IJ}}}{\nu_{IJ}!} \quad \dots\dots (21)$$

(21) は形式的に立場 (I) よりのもと同じ形である.

しかし $a_{s(\delta^*)}$ 等を定義より正確に出して (21) より $\bar{v}$ を計算するくらいならば始から § 2. の表式によつた方が簡単である. $a_{s(\delta^*)}$ 等に (13) 式に對應する様な近似を行ふ場合にのみ (21) の表現は有効であるが, 其では立場 (I) へ逆もどりしてしまふことになる.

§ 4. 規則集團をなす反應系

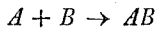
前項の終りに注意した様に, 立場 (II) を實際に力あらしめる爲には (8) 又は (9) によつて計算を進めることが希ましいのであるが, 此の計畫を實行することは甚だ困難である. ところで例へば, 觸媒表面の Y 個の部分で反應が起る様な場合は, 反應素子系に影響を及ぼす觸媒構成の化学種は數個より成り, 其等の間の距離は大體一定で, 一つの小範圍をなしてゐると見做し得る. U_0 が大體に於て Y 個に分れてゐると見做し得るのである. 液相内に於ても各化学種は眞く無秩序にあるのではなく, 或る化学種に着目した場合, 其を中心とする他の化学種の分布は統計的に相當規則だつてゐる等のことを考慮すれば, 液相に對しても適當な模型化によつて前の様な着眼が爲され得よう. 一般に反應素子系の一部或は全部と其れに影響を及ぼす主なる化学種を一括すれば一つの小範圍を形

8) (18) 式の p_a 等に對しては詳細には C の (6) なる状態に於けるものなることを標識すべきであるが, 簡單の爲省略してある.

成し、始原状態に於ては其等の化学種間の距離は大體一定であり、遷移状態に於ても其の小範圍の外側の各化学種の位置は大體始原状態と同じであると假定し得るならば、かかる反應系を平衡系の場合と平行に規則集團 (regular assemblies)⁹⁾ をなす反應系と名付けよう。

Bragg 及 Williams に次で Bethe¹⁰⁾ は合金の秩序無秩序問題を取扱ひ一つの近似法を導入したが、此は他の規則集團、例へば吸着¹¹⁾、融解¹²⁾ 等の熱力學的性質に對する統計理論に適用せられ相當な成功を収めてゐる。Bethe の近似法を規則集團をなす反應系に適用出来るかも知れない。

液相内に於ける



なる反應を考へて見よう。但し簡單の爲液相は A 及 B なる 2 種の化学種のみより成り、 AB はすぐ沈澱してしまつて反應に影響を與へないものとする。小範圍 D を適當の大きさに採り X 線解析の結果などを参照し各化学種の存在する平均位置を假定し、反應する A, B が存在する位置を $0, 1$, 他の位置を $2 \cdots Z$ と番號をつける。 $0, 1$ の化学種に對しては D の外側の影響は無視し得るものとする。(9) 式の F_{r0} は D 内に化学種が存在しない場合の狀態和を F_0 とすれば Bethe 近似を行ひ次の如く表はされる。

$$F_{r0} = F_0 \sum_{nn'} e^{-\frac{W}{kT}} \zeta_{2A}^{n_2} \cdots \zeta_{ZA}^{n_Z} \zeta_{2B}^{n'_2} \cdots \zeta_{ZB}^{n'_Z} \xi_A^{n_0+n_1+\cdots+n_Z} \xi_B^{n'_0+\cdots+n'_Z} \equiv F_0 P \quad (22)$$

n_A は m なる位置に A がある場合は 1, そうでなければ 0, n'_m は m なる位置に B がある場合は 1, そうでなければ 0,

$$n_m + n'_m \leq 1$$

である。 ξ_A, ξ_B は (16), (17) にあらはれた $as(A)/\rho_A$ に似た量であるが、此の場合媒界變數と考へる。 W は D 内の粒子のみによるポテンシャルエネルギーである。 ζ 等は D の外部の D 内粒子に對する影響を示す ($2 \sim Z$ の中に同等のものがあれば ζ の數は減る)。 P を

$$P = \sum_{nn'} e^{-\frac{W}{kT}} \xi_A^{n_0+n_1} \xi_B^{n'_0+n'_1} x_{2A}^{n_2} \cdots x_{ZA}^{n_Z} y_{2B}^{n'_2} \cdots y_{ZB}^{n'_Z} \quad (23)$$

$$\text{但し} \quad x_{2A} \equiv \zeta_{2A} \xi_A, \quad y_{2B} \equiv \zeta_{2B} \xi_B$$

等で表はし、各位置に於ける存在確率を等しいと置いて次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \theta_A &= \frac{1}{2} \xi_A \frac{\partial \ln P}{\partial \xi_A} = x_{2A} \frac{\partial \ln P}{\partial x_{2A}} = \cdots = x_{ZA} \frac{\partial \ln P}{\partial x_{ZA}} \\ \theta_B &= \frac{1}{2} \xi_B \frac{\partial \ln P}{\partial \xi_B} = y_{2B} \frac{\partial \ln P}{\partial y_{2B}} = \cdots = y_{ZB} \frac{\partial \ln P}{\partial y_{ZB}} \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

9) Fowler and Guggenheim: Statistical Thermodynamics p. 245.

10) Bethe: Proc. Roy. Soc. A 150 (1935), 552.

11) Peierls: Proc. Camb. phil. Soc. 32 (1936), 471. に始まる。

12) Lennard-Jones & Devonshire: Proc. Roy. Soc. A 170 (1939), 464. に始まる。

θ_A は A の存在する確率である。液相の場合 A, B の濃度、其の濃度に於けるモル體積等より θ_A θ_B を推定すれば $\xi_A x_{1A} \cdots x_{ZA} \xi_B y_B \cdots y_{ZB}$ 等が定まる。さて $\zeta_{mA} = e^{-\frac{V_{mA}}{kT}}$ とすれば V_{mA} は m なる位置の近傍の A に對する D の外側粒子によつて及ぼされるポテンシャルエネルギーと見做し得る。平均に 0 及 1 なる位置に存在する A 及 B に對し力場を考へ、(16), (17) に於ける如き $a_{s(A+B)}$, 等を推定する。同様に遷移状態の (AB^*) に對し $a_{s(AB^*)}$ を推定する。次に W の内 0 及 1 なる位置の A 及 B の關係する項を $W_{A,B}$ とし

$$e^{-\frac{W_{A,B}}{kT}} \xi_A \xi_B = \frac{a_{s(A+B)}}{p_A p_B} \quad \dots\dots\dots (25)$$

より $(p_A p_B)$ を推定し、(23) に於て Σ の内 $(n_0 = 1, n'_1 = 1)$ 及 $(n_1 = 1, n'_0 = 1)$ なるもののみを取り $e^{-\frac{W_{A,B}}{kT}} \xi_A \xi_B$ のかわりに $a_{s(AB^*)}/p_A p_B$ と置き二者の和を P^* とする。0 及 1 なる位置が反應系の領域から選ばれる數を Y とすれば

$$F_U = Y F_0 P^* \quad \dots\dots\dots (26)$$

(22) と (26) より (9) を作ると F_0 は消へる。此の様にして v を推定し得るかも知れない。

§5. 遷 移 面

遷移状態法では遷移面を適當に定めて出發するが、其の定め方及其の面に對する通過係數 κ が評價出來ないのが同方法の最大の缺陷であらう。始原状態を (6) の如く與へても (6) と (7) との境界は U を與へてはじめて定まつてくるのである¹³⁾。Wigner は 2 個の沃度原子が他分子と衝突することによつて安定化する反應を取扱い、其の際 ϵ_0 を 2 個の沃度原子によるエネルギーとする時、沃度原子と他分子との位相空間に於て $\epsilon_0 = 0$ を遷移面とした。以下遷移面を構造空間の面とする場合のみを取扱ふ。

Eyring はポテンシャルエネルギー面の鞍點を與へる點を含み、又反應徑路が其を横切ると考へられる様な面を構造空間に張り之を遷移面とした。(5) 式の f_s を出來得る限り小とし、從つて又 κ_s を出來る限り 1 に近づけようとするのである。堀内教授は f_s を最小ならしむるといふ條件で遷移面を定義することにしてゐる¹⁴⁾。此を最も簡單な二原子分子の解離に就て考へて見る。二原子の相對座標を r 、Morse 函數型の極大値のないポテンシャルを $V(r)$ 、遷移面を $r = \text{Const}$ と表はされると假定し f_s が極値となる様 Const を定めて見る。次の $f(r)$ を極値とする問題となる。

$$f(r) = 4\pi r^2 e^{-\frac{V(r)}{kT}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

13) 實は κ_U さへ確實に評價出來るならば遷移面はどの様にとつてもよいのであつて、 κ_U を確かに定め得る様遷移面を定めるべきであるとも言へる。

14) Horiuchi: Bull. Chem. Soc. Jap. 13 (1938), 210.

$$f(r) = 4\pi r e^{-\frac{V(r)}{kT}} \left(2 - \frac{r}{kT} \frac{dV}{dr} \right) \dots\dots\dots (28)$$

$$\frac{1}{kT} \frac{dV}{dr} = \frac{2}{r} \quad (\text{但し } r = r_1, r_2 \text{ 等})^{15)} \dots\dots\dots (29)$$

r_1, r_2 等の内最小のものを r_1 とすれば r_1 は $V(r)$ を極小にする二原子の平衡距離よりは大きく、 $f(r)$ は $r = r_1$ で極値を取るが極大である。 $f(r)$ は $r = 0$ で 0 であり $f(r)$ は $0 < r < r_1$ で正であるからである。実際 $r \rightarrow 0$ にすることによつて $f_s \rightarrow 0$ となり遷移面なるものを設定して反応速度を計算することの任意性が示されてゐる。以上の考察を一般的に爲してみよう。質量 m_i の原子の座標を x_i, y_i, z_i で示し座標の總数を n とする。

$$\sqrt{m_i} x_i = X_1, \quad \sqrt{m_i} y_i = X_2 \dots\dots\dots \equiv X_n \dots\dots\dots (30)$$

によつて X_i を定義し X_i を直角座標とする n 次元ユークリット空間 (X) を取る。 (X) に直交曲線座標 $q_1 \dots q_n$ を導入し遷移面が

$$q_1(X_1 \dots X_n) = 0 \dots\dots\dots (31)$$

で表はされる様にすれば、 (X) の線素 ds に對し

$$ds^2 = \sum_{i=1}^n dX_i^2 = m_1 dx_1^2 + \dots + m_j dx_j^2 + \dots = \sum_{i=1}^n \mu_i dq_i^2 \dots\dots\dots (32)$$

$$\text{但し} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial X_1}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial X_2}{\partial q_i} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial X_n}{\partial q_i} \right)^2$$

運動エネルギーを T , q_i に共扼な運動量を p_i とすれば

$$T = \frac{1}{2} \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \mu_i \left(\frac{dq_i}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{\mu_i} \dots\dots\dots (33)$$

従つて (5) 式の f_s は

$$f_s = \frac{1}{gh^{n-1}} \int_S \prod_{i=2}^n \sqrt{2\pi\mu_i kT} e^{-\frac{V}{kT}} dq_2 \dots dq_n = \frac{(2\pi kT)^{n-1}}{gh^{n-1}} \int_S e^{-\frac{V}{kT}} ds_2 \dots ds_n \dots\dots\dots (34)$$

但し V はポテンシャルエネルギー、 ds_i は (X) 空間の線素であり dq_i に對應する。 f_s を最小ならしむる様 s 面を決定したいのである。 q_1 の變分 δq_1 に對し $e^{-\frac{V}{kT}}$ は $\left(e^{-\frac{V}{kT}} - \frac{1}{kT} e^{-\frac{V}{kT}} \frac{\partial V}{\partial s_1} ds_1 \right)$ となり、 ds_i は $\left(1 - \frac{ds_1}{R_i} \right)$ 倍される。但し R_i は ds_i なる $q_1 = 0$ 上の曲線に對應する曲率半径であり、其の曲線の主法線が $q_1 = 0$ 面の法線方向と一致するか反對なるかに従ひ正又は負とする。 f_s を停留ならしむる條件 $\delta f_s = 0$ は次の如くなる。

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial V}{\partial s_1} + \sum_{i=2}^n \frac{1}{R_i} = 0 \dots\dots\dots (35)$$

15) $V(r)$ によつては (29) を満足する r_1 等が無い場合もあらうが今は一歩ゆづつて $f(r)$ が極値を持つとしてみる。

$ds_2 \sim ds_n$ は直交してゐるのだから $\sum_{i=2}^n \frac{1}{R_i}$ は $q_1 = 0$ なる面の主曲半徑の和としてもよろしい。(35) を本節最初の問題に適用すれば (29) 式を直に認め得る. $q_1(X_1 \cdots X_n) = 0$ の主曲率半徑は三次元のユークリット空間の曲面論と平行に E を第一種の基礎量, D を第二種の基礎量とすれば次の方程式の根となる.

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{R} E_{11} - D_{11} & \frac{1}{R} E_{12} - D_{12} & \cdots & \frac{1}{R} E_{1,n-1} - D_{1,n-1} \\ \vdots & & & \\ \frac{1}{R} E_{n-1,1} - D_{n-1,1} & \cdots & \cdots & \frac{1}{R} E_{n-1,n-1} - D_{n-1,n-1} \end{vmatrix} = 0 \quad \cdots \cdots (36)$$

$q_1(X_1 \cdots X_n) = 0$ を $X_n = \varphi(X_1 \cdots X_{n-1})$ と書けば

$$E_{ii} = 1 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X_i} \right)^2, \quad E_{ij} = \frac{\partial \varphi}{\partial X_i} \frac{\partial \varphi}{\partial X_j}, \quad D_{ij} = (-1)^{n+1} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial X_i \partial X_j} / \sqrt{1 + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial X_i} \right)^2}$$

等となる. (36) を参照し (35) を解くことは此の力學系の運動方程式を解く以上難かしい. しかも (35) 式は境界條件を與へない限り解は不定であるが, 解かうとしてもそこに任意的なものが入つてくる. 又 (35) なる條件は (29) から判る様に必ずしも最小を與へないのである.

終りに κ の解釋に就て一言する. 反應系は平衡系でないから其に平衡系に對する統計力學を用ひるのは甚だ無理であり, 筆者は Eyring 等の解釋と異なり κ は反應系の平衡系からのずれを表はしてゐると解釋したい. 従つて κ は氣體の輸送現象に對する Enskog 的取扱が反應系に對しても展開出来る様になつた場合明らかになるであらう.

終りに臨み本研究を指導された岡本教授に謝意を表はす. (昭和 22 年 3 月 1 日)