

## 8. 遷移状態理論の基本仮定

– 遷移状態理論式導出過程の理解 –

詳説 物理化学Monographシリーズ

「7. 化学反応速度理論の徹底的理解」発刊(2001年)と同時に絶版としておりましたが、読者の皆様からの御要望にお応えして2004年に復刊したものです。

---

## 遷移状態理論の基本仮定

—遷移状態理論式導出過程の理解—

---

### §0 はじめに

化学反応速度の統計理論として、「遷移状態理論」(Transition State Theory; TST)は絶対不可欠である。遷移状態理論は、化学反応論の専門書だけでなく、物理化学のほとんどの教科書にその解説が記されており、統計論的反応速度論の代名詞ともいえる理論である。しかし、その理論式の導出において設定される仮定とその物理的意味および導出過程の論理展開が成書によって異なるため(異なるように見えるため、という方が適切かもしれない)、理論の理解が不正確になるということが起こりうる。また、同理論は単分子反応理論として最も進んだ形である RRKM 理論の基礎となる理論であるが<sup>1</sup>、遷移状態理論の理解が不完全であると、RRKM 理論の理解も当然不完全になる。つまり、遷移状態理論における“つまずき”が、統計論的速度論の理解全体を不完全なものにしてしまう可能性がある。また、遷移状態理論における重要なキーワードは「不回頭点」および「準平衡仮説」である。これらの言葉は多くの成書の中で

準平衡仮説にもとづいて、



という反応の不回頭点にある遷移状態  $X^\ddagger$  の半分が正方向に進行し生成物  $B$  となる。

という風に使われている。しかし、この文章だけでは、なぜ半分の  $X^\ddagger$  が  $B$  になっていくのか？  $X^\ddagger$  が不回頭点(遷移状態)にあるのに  $X^\ddagger$  の半分が正方向に向かうという意味は？そもそも準平衡仮説とは何か？さらに、不回頭ということと準平衡仮説との関係は？などなど、さまざまな疑問があふれ出てきてしまう<sup>2</sup>。本書は、遷移状態理論の基本的概念の中身を深く吟味し、遷移状態理論式の導出過程を理解するために書かれた monograph である。

### §1 基本仮定の物理的意味

遷移状態理論式導出における重要な仮定は以下のものである。

1. 遷移状態から生成物の方向へ進行した分子が二度と反応物側に戻ってくることはない[遷移状態を「不回頭点」(a point of no return)とする]。逆に、遷移状態から始原系<sup>3</sup>に戻った分子が再び遷移状態を越えて生成系に戻ることがない。

---

<sup>1</sup> RRKM速度定数(=ミクロカノニカル速度定数)  $k(E)$  の Boltzmann 分布での期待値が遷移状態理論速度定数(=カノニカル速度定数)  $k(T)$  であるという意味では、RRKM理論が遷移状態理論の基礎であるという見方もできる。ただし、遷移状態(あるいは遷移領域)の概念は、RRKM理論の重要な基本概念の1つである。

<sup>2</sup> あくまで、筆者が経験した戸惑いです。

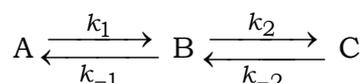
<sup>3</sup> 通常、反応式の左辺(反応物側)の意味で「反応系」という言葉を使うが、反応式全体を「反応系」と呼ぶ場合もあるので、本書では混乱を避けるために、必要に応じて「始原系」という言葉を使う。

- 遷移状態の反応座標に沿う運動を古典的1次元並進運動として扱い、他の座標に沿う運動と分離することができる。
- 反応分子と生成分子の間に平衡が成立していなくても、遷移状態の濃度は(始原系との)平衡論で計算することができる[これを「準平衡仮説」(quasi-equilibrium hypothesis)と呼ぶ]。この第3の仮定は第1の仮定と密接に関係しており、完全に独立な仮定ではない。

A → C という反応が途中 B という状態を経て進行する反応、つまり次のような逐次反応<sup>1</sup>過程



を考える(A → B も B → C も素反応<sup>2</sup>)。詳細釣り合いの原理(principle of detailed balance)により、いかなる反応過程にも逆過程が存在し、最終的( $t = \infty$ )には全系が平衡状態に至る。そこで、上記の反応に含まれるすべての過程を考慮して反応式を次の形に書き、



全系が平衡に達した状況を考える<sup>3</sup>。全系が平衡状態にあるとき、B の濃度は

$$[B]_e = \frac{k_1[A]_e + k_{-2}[C]_e}{k_{-1} + k_2} \quad (1)$$

で与えられる(添字 e は平衡状態を意味する)。したがって、

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]_e - k_{-1}[B]_e \quad (2)-1$$

$$= k_1[A]_e - k_{-1} \frac{k_1[A]_e + k_{-2}[C]_e}{k_{-1} + k_2} \quad (2)-2$$

$$= \frac{k_1 k_{-1}[A]_e + k_1 k_2[A]_e - k_1 k_{-1}[A]_e - k_{-1} k_{-2}[C]_e}{k_{-1} + k_2} \quad (2)-3$$

$$= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]_e - \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [C]_e \quad (2)-4$$

となる。最終式の第1項は単位時間、単位体積あたりの正方向反応 A → C の回数(正方向への反応速度  $R_f$  に対応し、第2項は逆方向 C → A の反応速度( $R_b$ )に対応している(f は forward, b は backward の意)<sup>4</sup>。当然ながら、平衡状態では  $d[A]/dt = R_f - R_b = 0$  となるから  $R_f = R_b$

<sup>1</sup> 連続反応とも呼ばれる。

<sup>2</sup> 素反応でなければ、反応次数は不明である。素反応であれば、量論係数が反応次数となる。

<sup>3</sup> AとBの間だけではなく、AからCまで全範囲の平衡状態である。

<sup>4</sup>  $R_f$  および  $R_b$  の次元は(体積)<sup>-1</sup>(時間)<sup>-1</sup>であるが、単位は物質の濃度の単位に依存する。たとえば、物質の濃度をモル濃度(単位: mol dm<sup>-3</sup>)で表すと、 $R_f$ の単位は mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>となるが、物質の濃度を数密度(単位: cm<sup>-3</sup>)で表すと、 $R_f$ の単位は cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>となる。時間の単位も任意であり、s(秒)以外に分(m)や時間(h)を用いてもよい。

が成り立つ。

上記の議論で重要なことは、全系平衡のときの正方向への反応速度  $R_f$  [式(2)-4の第1項]が  $k_{-2}$  や  $[C]$  には依存せず(つまり生成系からの逆反応の存在には影響されず), A の濃度  $[A]_e$  を用いて

$$R_f = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]_e \quad (\text{平衡系}) \quad (3)$$

により表されるという点である。

式(1)が平衡時の  $[A]_e$  と  $[B]_e$  の関係

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (4)$$

と異なるように見えるが,  $[B]_e$  と  $[C]_e$  の関係

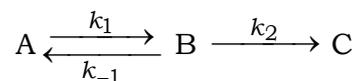
$$[C]_e = \frac{k_2}{k_{-2}} [B]_e \quad (5)$$

を式(1)に代入すると,

$$[B]_e = \frac{k_1 [A]_e + k_{-2} [C]_e}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 [A]_e + k_2 [B]_e}{k_{-1} + k_2} \quad (6)$$

となり, 式(4)が得られるので, 式(1)は式(4)の関係を満たしている。

次に, 同じ反応が平衡から離れた組成にあり, 全体として正方向に向かう反応速度が逆方向の反応速度よりも大きい状況  $R_f > R_b$  (非平衡状態)を考える。たとえば, A だけが存在する初期状態から反応が開始した直後を想定するとよい。この状況では  $[C]$  が非常に小さく, C から生成物へ向かう逆反応は無視することができる。あるいは, もともと  $k_{-2}$  が非常に遅い反応を考えてもよいので, 以下では  $k_{-2} \approx 0$  という条件で考える。したがって, 反応式は



の形になる。詳細釣り合いの原理によって, 世の中のすべての反応は可逆反応であるから(厳密に  $k_{-2} = 0$  ということはありえない), 逆過程がない反応は存在しないが,  $k_{-2} \approx 0$  という状況の場合は上記のように書いても構わない。

A, B それぞれに対する反応速度式を初期条件  $[A]_{t=0} = [A]_0$ ,  $[B]_{t=0} = 0$  の下で解くと, 次のような解析解が得られる<sup>1</sup>。

$$[A] = \frac{[A]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [(\lambda_2 - k_1) \exp(-\lambda_1 t) - (\lambda_1 - k_1) \exp(-\lambda_2 t)] \quad (7)$$

<sup>1</sup> 文献6, p.17に記されている議論において  $[B]_{t=0} = 0$  とすればよい。

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)] \quad (8)$$

ここで、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ はそれぞれ

$$\lambda_1 = \frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{k_1 k_2}{[(k_1 + k_{-1} + k_2)/2]^2}} \right) \quad (9)$$

$$\lambda_2 = \frac{k_1 + k_{-1} + k_2}{2} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{k_1 k_2}{[(k_1 + k_{-1} + k_2)/2]^2}} \right) \quad (10)$$

であり、 $\lambda_1$ と $\lambda_2$ の間には常に $0 < \lambda_1 < \lambda_2$ の関係がある。 $k_{-1}$ が $k_1$ と $k_2$ のどちらか一方より非常に大きい場合には

$$\frac{k_1 k_2}{[(k_1 + k_{-1} + k_2)/2]^2} \ll 1 \quad (11)$$

となるので、平方根部分を展開して得られる

$$\sqrt{1 - \frac{k_1 k_2}{[(k_1 + k_{-1} + k_2)/2]^2}} \cong 1 - \frac{1}{2} \frac{k_1 k_2}{[(k_1 + k_{-1} + k_2)/2]^2} \quad (12)-1$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2} = 1 - \frac{2k_1 k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2} \quad (12)-2$$

を用いて、 $\lambda_1$ と $\lambda_2$ を

$$\lambda_1 \approx \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2} \quad (13)$$

$$\lambda_2 \approx k_1 + k_{-1} + k_2 \quad (14)$$

と近似することができる。ここで、 $\lambda_1 \ll \lambda_2$ であるから、 $\exp(-\lambda_2 t)$ は時間領域 $1/\lambda_2 < t$ で $\exp(-\lambda_1 t)$ よりもはるかに小さい。また、 $\lambda_1 - k_1 \ll \lambda_2 - k_1$ であるから、[A]の時間依存性[式(7)]が $\exp(-\lambda_1 t)$ で表されることになる。ただし、 $\lambda_1 - k_1 \ll \lambda_2 - k_1 < 0$ となるほど $k_1$ が大きいと、[A]の時間依存性が $\exp(-\lambda_1 t)$ だけで表されなくなるので、 $k_1 \ll k_{-1}$ という条件が必要となる。したがって、速度定数に $k_1 \ll k_{-1}$ の大小関係がある場合には、[A]、[B]はそれぞれ

$$[A] \cong \frac{(k_{-1} + k_2)[A]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \exp(-\lambda_1 t) \quad (15)$$

$$[B] \cong \frac{k_1[A]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \exp(-\lambda_1 t) \quad (16)$$

で表され、これより

$$\frac{[B]}{[A]} \cong \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \ll 1 \quad (17)$$

が得られる。実は、式(17)は B に対して定常状態近似 ( $d[B]/dt = 0$ ) を適用して得られる

$$[B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (18)$$

と同じものである。つまり、 $k_1 \ll k_{-1}$  という条件が満足されれば、[B] に対して定常状態近似が適用でき、B の濃度は上式で表される値に低く維持されたままほとんど時間に依存しない。もちろん、まったく時間に依存しないのではなく、[A] の時間依存性(これも非常に小さいが)と同程度には変化する。

今考えている非平衡時の反応速度  $R_f$  [言い換えると、正方向への単位時間、単位体積あたりの反応の回数]は

$$R_f = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]_{ss} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (\text{非平衡系}) \quad (19)$$

となる。この非平衡時の正方向の反応速度は、平衡に至った状態での正方向への反応速度[式(3)]とまったく同じ形になっている。これは、平衡状態での議論をもとにすれば当然の結果であるともいえる。なぜなら、全系平衡が成立している場合でも、正方向への反応速度  $R_f$  には、生成物の濃度 [C] および C から始原系に向かう反応速度定数  $k_{-2}$  は含まれていないのであるから、 $k_{-2} = 0$  とおいた形になっている非平衡系の反応式においても、正方向への反応速度の表現は平衡系と同じになるからである。さらに言い換えると、[A] の大きさが同じであれば、平衡時でも非平衡時でも正方向への反応速度  $R_f$  は同じということになる。

ここで注意すべき点は、[A]が同じ大きさであれば非平衡時と平衡時の正方向反応速度が等しくなるが、非平衡時の[B]と平衡時の[B]が同じ大きさになるわけではないことである。ある化学反応が一組の [A], [B] の同じ値に対して非平衡にも平衡にもなりうることはありえない(当然!)。では、同じ大きさの [A] に対して非平衡時の [B] と平衡時の [B] はどの程度異なるのであろうか。非平衡時の [B] は  $k_1 \ll k_{-1}$  および  $k_{-2} \approx 0$  という条件で、式(18)により

$$[B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (20)$$

で与えられることは先に示した。この式を変形すると

$$\frac{[B]_{ss}}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \left( \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right) = \frac{k_1}{k_{-1}} \left( 1 - \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \right) = K_{AB} \left( 1 - \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \right) \quad (21)$$

となる(ここで、 $K_{AB}$  は A と B の間の平衡定数)。一方、平衡時には

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = K_{AB} \quad (22)$$

が成立しているから、式(21), (22)より(今は  $[A] = [A]_e$  で考えている)

$$[B]_{ss} = [B]_e \left( 1 - \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \right) < [B]_e \quad (23)$$

が得られる。つまり、 $k_2$ が有限の値である限り、非平衡時の[B] (つまり  $[B]_{ss}$ ) は常に平衡時の[B] (つまり  $[B]_e$ ) より小さく、 $k_2$ が大きいほど  $[B]_{ss}$  と  $[B]_e$  の差は大きくなる。このことは、 $k_2$ によって B が C に変化するため、B の濃度を[A]と  $K_{AB}$  で決まる平衡濃度  $[B]_e$  に維持できなくなる ( $[B]_e$  より低くなってしまう) と考えれば自然なことである。それでも、 $k_1 \ll k_{-1}$  および  $k_{-2} \approx 0$  という条件下であれば、反応全体としての正方向への反応速度  $R_f$  は、平衡時、非平衡時を問わず  $k_1 k_2 [A] / (k_{-1} + k_2)$  で与えられるのである[式(3)および式(19)]。これまでの議論をまとめると表1のようになる。

では、速度定数に対する2つの条件

$$\text{(条件1)} \quad k_{-2} \approx 0$$

$$\text{(条件2)} \quad k_1 \ll k_{-1}$$

は物理的にどういうことを意味しているのでしょうか。(以下では、速度定数という“マクロ”な物理量の間を関係を“ミクロ”に解釈してみることにする。)

(条件1) → 一旦生成した C が再び B に戻ってこない(生成物から B への不帰)。

(条件2) → B から A に至ったものが再び B になる確率がきわめて小さい ( $k_1$  が  $k_{-1}$  に比べて無視できるという意味もあるから、B から A になったものは再び B に戻らないと表現してもよい。つまり、反応物から B への不帰)。

表1. 逐次反応系の非平衡時と平衡時の比較

|               | 非平衡時  | 平衡時   |
|---------------|---|---|
| 反応式           | $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  | $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C$ |
| 正方向反応速度 $R_f$ | $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$  | $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]_e$                                      |
| [B]           | $[B]_{ss} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$<br>$= K_{AB} [A] \left( 1 - \frac{k_2}{k_{-1} + k_2} \right)$ | $[B]_e = \frac{k_1}{k_{-1}} [A]_e$<br>$= K_{AB} [A]_e$                    |
| 条件            | (条件1) $k_{-2} \approx 0$<br>(条件2) $k_1 \ll k_{-1}$  |   |

つまり、これら2つの条件を反応途中の分子の運動として表現すると、分子 B が、遷移状態理論の基本仮定1として述べた不帰点上の分子と同様の挙動をする条件を与えていることになる。また、上記の2つの条件を満たしている非平衡系の正方向への反応速度  $R_f$  は、濃度が同じ  $[A]$  をもつ平衡系の正方向への反応速度  $R_f$  と等しいということがわかっているから[式(3)および式(19)], (条件1)と(条件2)を満足している非平衡系において、反応物 A の濃度が  $[A]$  のときの正方向への反応速度を知りたいければ、A の濃度が  $[A]$  に等しい全系平衡時での正方向への反応速度を計算すればよいことになる<sup>1</sup>。

ここまでの議論を、ミクロな描像、つまりポテンシャル曲面上の分子(あるいは位相空間内の代表点)の動きと結びつけて考えてみよう。(条件1)および(条件2)は、一旦、B から A または C に行った分子が再び B に戻ってこないことを意味しているから、A から C に向けて進む trajectory(軌跡)の圧倒的大多数は図1に示した1, 2のようなものであり2, 3や4のような逆戻りの挙動を示すことはほとんどない[(条件1)は trajectory 3がほとんどないこと、(条件2)は trajectory 4がほとんどないことを意味している]。詳細釣り合いの原理を適用して、trajectory 1, 2の逆向き、つまり C 領域から出発して A 領域に至る反応性の trajectory 6, 7を書き込めば平衡系ができあがる。図1の1, 2, 6, 7は反応性 trajectory である。これに対して、5は生成物に至る前に始原系に戻ってくる非反応性 trajectory である。図1は、平衡系において、

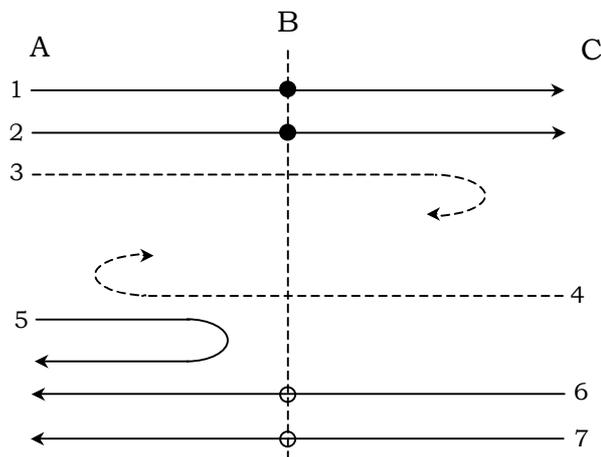


図1. 平衡系におけるtrajectory

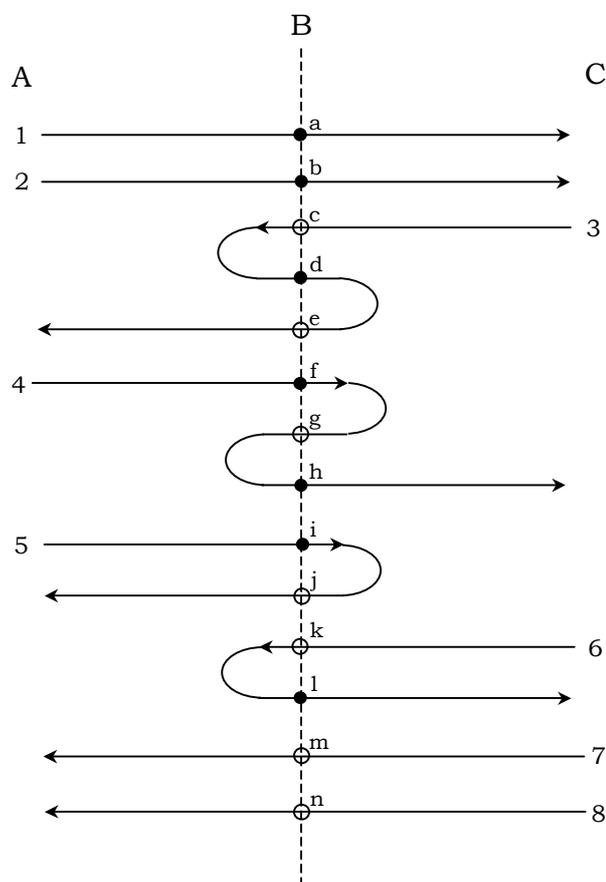


図2. 平衡系における8本のtrajectory

(文献10) K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 3rd ed., Harper & Row, New York (1987), Figure 49を参考に作成。

<sup>1</sup> このように、非平衡系の正方向反応速度を全系平衡を利用して計算できることが「準平衡仮説」という名称の由来である。すでに注意を記したが、「全系が平衡である状況を利用して」であって「AとB間の平衡を仮定する」のではない。) )

<sup>2</sup> 図1以下、本書に用いているtrajectory図は文献10のFig. 4.9 (p.117)や文献13のFig. 1(p.4685)を参考にして描いたものである。

正逆両方向の反応性 trajectory がそれぞれ2つである場合を示している(正方向：1と2，逆方向：6と7)。つまり，正方向  $R_f =$  逆方向  $R_b = 2$  というバランスが保たれて平衡が成立している。図では，正方向に進行する B が●で表され，逆方向に進行する B が○で示されている。

ここで，この平衡状態から分子 A の状態(分布)を同じに保ったまま，突然，生成系 C を取り除いた状況を作ると，trajectory 6と7がなくなり系は非平衡状態になる。しかし，正方向に向かう B(●)の数は平衡時と同じ2つのままで増減はない。言い換えると，非平衡系になっても，反応物 A と正方向に向かう B との間には全系平衡時状況が維持されていることになる。これが，先に述べた，非平衡系の正方向の反応速度が平衡系を使って計算できることに対応している。

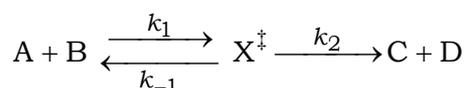
では，(条件1)と(条件2)がいずれも成立しなくなり，B から C に行ったあと再び B に戻ったり，B から A に行ったあと再び B に戻ったりする確率が高くなると全体の trajectory はどうなるであろうか。具体的には，同じ反応系に対して温度を上昇させた状況を想定したことになる。(条件1)と(条件2)が， $A \rightarrow B$  および  $C \rightarrow B$  の吸熱性が大きい(つまり，B のエネルギーが A, C よりもかなり高い)ことの反映であれば，温度上昇による反応速度増大の程度は， $A \rightarrow B$  ( $k_1$ ) と  $C \rightarrow B$  ( $k_{-2}$ ) の方が  $B \rightarrow A$  ( $k_{-1}$ ) と  $B \rightarrow C$  ( $k_2$ ) よりもかなり大きくなる。その結果，(条件1)と(条件2)が満たされているときほとんど起こらない図1の3や4のような逆戻り挙動が，温度上昇によって増えることになる。その様子を描いたものが図2である。図2には，詳細釣り合いの原理に従って，互いに逆過程にある trajectory がすべて示されている(1と7，2と8，3と4，5と6が互いに逆過程)。正方向の反応性 trajectory は1, 2, 4，逆方向の反応性 trajectory は3, 7, 8である(trajectory 5, 6は反応が完結していない)。つまり， $R_f = R_b = 3$  として平衡が成立している。正方向に向かう B は7点の●(a, b, d, f, h, i, l)で示されている。平衡系であるから，当然ながら逆方向に向かう B の個数(流束)も7点あり(c, e, g, j, k, m, n の○印)，全系の濃度が一定に保たれている。ここで，先の例と同様に突然生成系 C を除去して非平衡系にしたとすると，生成系から出発している4本の trajectory 3, 6, 7, 8が消える。このとき，trajectory 7, 8の消滅にともなって○印の m と n も消えるが，これらは逆方向に向かう B であり，正方向に向かう B(つまり●)の個数に影響を与えない。しかし，trajectory 3の消滅は，○印である c と e の消滅だけでなく，正方向に進行した●印の d も除去することになる。同様に，trajectory 6も○印1個(k)と同時に●印を1個(l)除去する。この結果，新しくできた非平衡状態での正方向に向かう B(●)の個数は平衡時の7個から5個(a, b, f, h, i)に減少する。つまり，平衡時において生成物と正方向に向かう B の間に成立していた関係が，非平衡になったことによって崩れてしまったのである。このような場合には  $R_f$  が変化してしまうので，平衡状態を利用して非平衡時の流束計算を行うことはできない。言い換えると，平衡時に逆方向(反応物方向)へ進行する B(つまり○)の trajectory がすべて始原系に直接結びつく点 m, n のような trajectory になっていない場合には，平衡系で正方向に進行する B の個数と平衡系から生成系を除去してできる非平衡系の正方向に進行する B の個数に必ず変化(減少)が生じる。これは，逆方向に進行する B のうち，直接反応物に結びつかないもの(図2では c と k)がある場合に必ず生じることである。

以上のことから，B が不帰分子である場合に限り，非平衡時の正方向流束(反応速度)を，

同じ濃度[A]をもつ全系平衡状態を利用して計算できることがわかる。これが、「準平衡仮説」である。平衡系における物理量は統計熱力学的な“道具”を利用して計算することができるので、非平衡系を直接扱うよりも平衡系として扱えるメリットは非常に大きい。遷移状態理論の基本仮定3で、準平衡仮説について、“この第3の仮定は、第1の仮定の適用により派生するもので、完全に独立な仮定ではない”と述べたのは、準平衡仮説は不帰点が存在して初めて成り立つ仮定という意味である。数学的な表現をすれば、「不帰点が存在すること」は「準平衡仮説が成り立つ」ための十分条件である。

## §2 遷移状態理論式の導出

さて、いよいよ遷移状態  $X^\ddagger$  を含む系に対してこれまでの議論を適用しよう(といっても、反応式としては、これまでの説明における  $B$  を遷移状態  $X^\ddagger$  に置き換えるだけである)。反応系としては、先の例のように1次反応でも構わないが、より一般性をもたせて2分子反応を考えることにする。

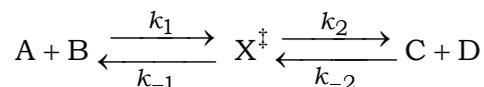


ここでは、 $A + B \rightarrow C + D$  という素反応について次式

$$R_f = k[A][B] \quad (24)$$

で定義される2分子反応速度定数  $k$  を得ることが目的であるから、反応全体としての正方向の反応速度  $R_f$  を  $[A][B]$  を用いて表現できれば(その係数として)  $k$  を得ることができる。

これまでに見たように、非平衡系の正方向反応速度  $R_f$  は、( $X^\ddagger$  が不帰点分子であれば)同じ始原系濃度をもつ平衡系の正方向反応速度に等しい。平衡系の方が物理量の評価の面で非平衡系よりもはるかに容易であるので、まず、全系が平衡にある状況を想定して進めることにする。そこで、 $A, B, X^\ddagger, C, D$  の濃度が  $[A], [B], [X^\ddagger], [C], [D]$  で平衡になっている次の系を考える(平衡系を考えるが、表記が煩雑になるのを避けて添字  $e$  は省略する)。



平衡状態であるから、すべての分子の単位時間あたりに単位体積あたりの個数について、

$$\begin{aligned} & \text{右方向に進行する } A, B = \text{右方向に進行する } X^\ddagger = \text{生成する } C, D \\ & = \text{左方向に進行する } C, D = \text{左方向に進行する } X^\ddagger = \text{生成する } A, B \end{aligned}$$

という関係が成立している。遷移状態  $X^\ddagger$  に注目すると、全系平衡時に正方向に進行している  $X^\ddagger$  の濃度  $[X_f^\ddagger]$  と、左方向に進行している  $X^\ddagger$  の濃度  $[X_b^\ddagger]$  は等しいので、

$$[X_f^\ddagger] = [X_b^\ddagger] \quad (25)$$

が成立する。当然、

$$[X^\ddagger] = [X_f^\ddagger] + [X_b^\ddagger] \quad (26)$$

であるから、正方向に進行する遷移状態の濃度 $[X_f^\ddagger]$ は全遷移状態濃度 $[X^\ddagger]$ の半分となり、次式が成立する。

$$[X_f^\ddagger] = \frac{[X^\ddagger]}{2} \quad (27)$$

(ここでは近似としてではなく)完全な全系平衡状態を扱っているから、平衡濃度 $[X^\ddagger]$ は始原系 $A + B$ と遷移状態 $X^\ddagger$ の間の平衡定数から計算できる。この平衡定数を $K^\ddagger$ と書けば

$$K^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \quad (28)$$

となり、 $[X^\ddagger]$ が

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A][B] \quad (29)$$

与えられる。これを式(27)に代入して、正方向に進行する遷移状態の濃度 $[X_f^\ddagger]$ として

$$[X_f^\ddagger] = \frac{1}{2} K^\ddagger [A][B] \quad (30)$$

を得る。正方向に進行するこの濃度の遷移状態が反応座標上(1次元)において単位時間あたり生成物側に進む回数が反応速度 $R_f$ である。

ここで、反応座標上の遷移状態(領域)を規定する長さを $\delta$ とすると( $\delta$ の大きさは任意<sup>1)</sup>、反応座標(1次元)に沿う単位長さあたりの遷移状態の濃度<sup>2)</sup>は

$$\frac{[X_f^\ddagger]}{\delta} \quad (31)$$

である。これに、 $X_f^\ddagger$ が正方向に進む平均速度 $\bar{v}_f$ をかければ、 $X_f^\ddagger$ の単位時間あたり単位体積あたりの数、つまり反応系全体の正方向反応速度 $R_f$ を計算することができるから

$$R_f = \frac{[X_f^\ddagger]}{\delta} \bar{v}_f \quad (32)$$

となる。ここでの取り扱いを身近な例にたとえると、橋の上を走っている車の通過台数を計算することに相当する。たとえば、橋の長さを $\delta$ (単位: m)、橋の上にいる車の台数を $N$ (単位: 台)、車の一方方向への平均速度を $\bar{v}_f$ (単位: m s<sup>-1</sup>)とすれば、単位時間に橋を渡る車の台数は

$$\frac{N}{\delta} \bar{v}_f \text{ (台} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (33)$$

<sup>1</sup> 任意としても問題がないことはあとでわかる。

<sup>2</sup> 濃度の単位は単位体積あたりの分子の数(あるいは物質質量)であればなんでもよい。多くの場合、モル濃度で表すならば mol dm<sup>-3</sup>、数密度であれば molecules cm<sup>-3</sup> (moleculesを付けず、cm<sup>-3</sup>だけでもよい)が用いられるが、体積の単位に m<sup>3</sup> を用いてもよい。

で表される。このとき、橋の長さが $\delta$ の半分になっても、 $1/3$ になっても、単位時間に橋を通過する車の数は平均速度 $\bar{v}_f$ が同じであれば変わらない。なぜなら、 $N$ は $\delta$ に比例するので、橋の単位長さあたりの車の台数 $N/\delta$ が橋の長さ $\delta$ に依存しないからである<sup>1</sup>。

式(32)に、先に得た遷移状態の濃度 $[X_f^\ddagger]$ (式(30))

$$[X_f^\ddagger] = \frac{1}{2} K^\ddagger [A][B] \quad (34)$$

を代入すると

$$R_f = \frac{1}{2} \frac{\bar{v}_f}{\delta} K^\ddagger [A][B] \quad (35)$$

となり、 $R_f = k[A][B]$  [式(24)]であるから、2分子反応速度定数  $k$  が

$$k = \frac{1}{2} \frac{\bar{v}_f}{\delta} K^\ddagger \quad (36)$$

により与えられることになる。次に行うべき作業は $\bar{v}_f$ と $K^\ddagger$ を分子に関する因子で表すことである。

まず、 $\bar{v}_f$ を計算しよう。 $\bar{v}_f$ は反応座標上を正方向に進行する遷移状態の平均速度であるから、1次元空間でのMaxwell-Boltzmann速度分布関数

$$f(v) = \left( \frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{1/2} \exp(-\mu v^2 / 2RT) \quad (37)$$

を用いて計算することができる。ここで、 $\mu$ は反応座標上で並進運動をする物体としての遷移状態分子の換算質量である<sup>2</sup>。式(37)にある速度 $v$ は正負いずれの値もとるが、 $\bar{v}_f$ は $v > 0$ に対応する速度なので

$$\bar{v}_f = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \frac{\left( \frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{1/2} \left( \frac{RT}{\mu} \right)}{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (38)$$

により与えられる。ここで、積分公式

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^2) dx = \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{2a^{(n+1)/2}} \quad (39)$$

を、 $n=1$ 、 $a = \mu/(2RT)$ として利用した[ $\Gamma(n)$ は引数 $n$ のガンマ関数]。なお、 $\Gamma(n) = (n-1)!$ であるから、 $\Gamma(1) = 0! = 1$ である。したがって、速度定数 $k$ は

$$k = \frac{1}{2} \left( \frac{2RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} K^\ddagger = \left( \frac{RT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} K^\ddagger \quad (40)$$

<sup>1</sup> したがって、 $R_f$ を評価するのに、 $\delta$ の具体的な大きさを気にする必要はない。

<sup>2</sup>  $\delta$ 同様に、この $\mu$ の質量としての物理的意味や大きさを気にする必要はない。

となる。次に、平衡定数  $K^\ddagger$  は分子分配関数を用いて

$$K^\ddagger = \frac{q_{\text{tot}}^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-E^*/RT) \quad (41)$$

と書くことができる。ここで、 $q_{\text{tot}}^\ddagger$  は遷移状態の全自由度の分子分配関数、 $q_A$ 、 $q_B$  は反応物 A、B の分子分配関数である。また、 $E^*$  は遷移状態と始原系のエネルギー差、つまり反応のしきいエネルギーである。この  $K^\ddagger$  を式(40)に代入して、

$$k = \left( \frac{RT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{q_{\text{tot}}^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-E^*/RT) \quad (42)$$

を得る。

§1で述べた遷移状態理論の基本仮定2に従えば、反応座標に沿う運動(古典的1次元並進運動)は他の座標方向の運動と分離することができるから、 $q_{\text{tot}}^\ddagger$  を1次元並進分配関数  $q_{\text{trans}}^\ddagger$  とその他の運動[ $3N - 1$  個の自由度：内訳は3個の並進、3個の回転(線形分子なら2個)、 $3N - 7$  個の振動(線形分子なら  $3N - 6$  個)]の分配関数  $q^\ddagger$  の積で表すことが可能となり

$$q_{\text{tot}}^\ddagger = q_{\text{trans}}^\ddagger q^\ddagger \quad (43)$$

と書くと、

$$k = \left( \frac{RT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{q_{\text{trans}}^\ddagger q^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-E^*/RT) \quad (44)$$

となる。長さ  $\delta$  の空間の1次元並進運動分配関数  $q_{\text{trans}}^\ddagger$  は、

$$q_{\text{trans}}^\ddagger = \frac{(2\pi\mu RT)^{1/2}}{h} \delta \quad (45)$$

であるから、これを式(44)に代入して

$$k = \left( \frac{RT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(2\pi\mu RT)^{1/2}}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-E^*/RT) \quad (46)-1$$

$$= \frac{RT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-E^*/RT) \quad (46)-2$$

を得る( $\delta$  も  $\mu$  も消えた!)。これが、遷移状態理論式である。

### §3 不帰帰仮定と遷移状態理論反応速度

§1で、不帰帰仮定が成立しないときには準平衡仮説も成立しないことを確認した。ここでは、不帰帰仮定が満足されていない状況(つまり、準平衡仮説も適用できない状況)にもかかわらず遷移状態理論を適用してしまうとどのような不都合が生じるのかを見ることにする。不

回帰点を見出すことがあらゆる化学反応に対して可能というわけではないので<sup>1</sup>, ここでの議論は遷移状態理論の一種の限界(言い換えると理論がもたらす誤差)を評価することにもなる。

前節で見たように, 遷移状態理論は, 1つの反応分子対が生成系に至って反応が完結したことを見届けながら反応の回数を数えるということとはせず, 遷移状態という1地点だけを監視し, そこを正方向に通過していく分子数をカウントして反応速度を決める方法である[式(32)]。その際, 最も重要な作業は正方向に進行する遷移状態分子の濃度  $[X_f^\ddagger]$  を評価することであるが, 前節では, 平衡系の議論にもとづいて,  $[X_f^\ddagger]$  が遷移状態にある分子濃度  $[X^\ddagger]$  の半分であること[式(27)]にもとづいて理論式を導出した。平衡系では正方向と逆方向の遷移状態での流束のバランスがとれているから, 半分の遷移状態が正方向に進むと考えるのは不自然なことではないが, 以下で式(27)の  $[X_f^\ddagger] = [X^\ddagger]/2$  が成立する条件を確認しておこう。

まず, 遷移状態が完璧な不帰点である場合から考える(図3)。図3は平衡系の6本の trajectory を示したものである。詳細釣り合いの原理に従って, お互いに逆過程の関係にある trajectory をすべて書いてある。反応性 trajectory は正方向が3本, 逆方向も3本でバランスがとれ平衡状態となっている。遷移状態においても, 正方向に向かうものが3個(図中●印), 逆方向に向かうものが3個で正確にバランスがとれており, 全系の濃度が一定に維持されている。この場合, 遷移状態にあ

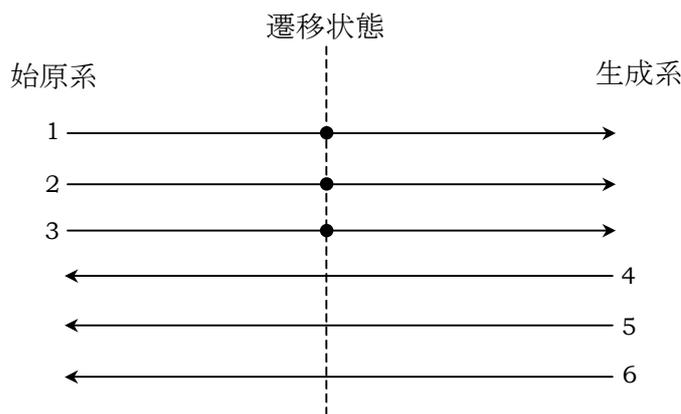


図3. 完璧不帰平衡系における6本のtrajectory

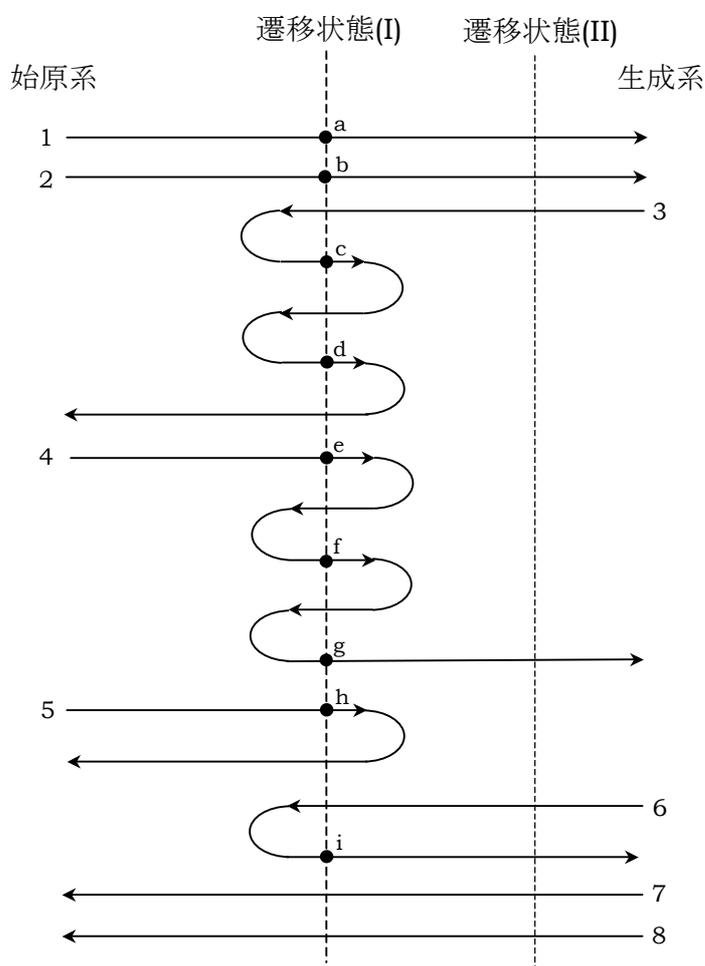


図4. 不帰仮定不成立の平衡系における8本のtrajectory

(文献10) K. J. Laidler, Chemical Kinetics, 3rd ed., Harper & Row, New York (1987), Figure 49を参考に作成。

<sup>1</sup> 我々は遷移状態が不帰点になっているかどうかを直接確かめることはできないから, 現実には不帰点とはなっていない遷移状態を使って速度定数を計算しているかもしれない。

る分子(6個)の半数(3個)が正方向の反応性 trajectory の数と同じだけあり、式(27)  $[X_f^\ddagger] = [X^\ddagger]/2$  を前提とする遷移状態理論は正しい速度定数を与える。

これに対して、不帰帰仮定が成立していない場合(図4)ではどうなるであろうか。ここでも詳細釣り合いの原理に従って、互いに逆過程の関係にある trajectory をすべて示してある(1と7, 2と8, 3と4, 5と6が互いに逆向き)。反応性 trajectory は正反応について3本(1, 2, 4), 逆反応についても3本(3, 7, 8)であり、反応性の trajectory の本数は図3の場合に等しい。また、正方向に進行する遷移状態(I)は9個(a ~ i の●印)、逆方向も9個あるから、個数のバランスが取れており、平衡が成立していることに矛盾しない。しかし、遷移状態理論は正方向に向かう遷移状態の数(●印の数)をカウントして正方向の反応速度を評価するから、実際に起こった反応(正方向反応)は3回であるにもかかわらず、遷移状態理論は9回と数えてしてしまう(速度定数が3倍過大評価される!)。つまり、不帰帰仮定が成立しない状態で遷移状態理論を適用してしまうと、式(27)  $[X_f^\ddagger] = [X^\ddagger]/2$  を使って生成系に至った分子数(つまり正方向反応速度)を正しく評価することができなくなるのである。これは、遷移状態理論が、完結した反応を1回1回見届けて反応速度を評価していないことからくる当然の結果である。

以上のことから、たとえ1本の trajectory でも遷移状態の複数回の通過(multiple crossing)が起きると、遷移状態理論は反応速度を過大評価することがわかる。つまり、「不帰帰仮定」が成立することは、準平衡仮説を成立させると同時に、遷移状態理論が正確な速度定数を与えるための必須条件なのである。

上記の議論から、不帰帰点としての遷移状態の位置を反応座標上のどこにとるべきかという判断が重要であることがわかる。もし、図4において遷移状態(II)の位置を採用したとすると、この遷移状態(II)を通過する multiple crossing は1つ(trajectory 6のみ)になり、遷移状態理論により得られる反応速度は真の反応速度と比較して約30%程度大きくなるだけである<sup>1</sup>。通常、遷移状態は反応座標に沿うポテンシャル上の鞍点にとられることが多いが、鞍点の不帰帰点に相当するとは限らない。むしろ、実際には、遷移状態理論で求める反応速度が極小になるような位置を反応座標上で探すことによって最適の位置が決まることになる。このような遷移状態理論計算を変分型遷移状態理論(variational transition state theory<sup>2</sup>; VTST)と呼び、遷移状態を、ポテンシャルエネルギー極大の位置ではなく遷移状態がとりうる状態の数が最小となる位置にとる。

反応性 trajectory の数が同じ平衡状態でも、図3と図4は遷移状態理論にとって意味が異なることがわかった。準平衡仮説<sup>3</sup>が適用できるのは図3の場合である。多くの成書では、 $k_2$ にも条件( $k_2 \ll k_{-1}$ )を課し、始原系と遷移状態間があたかも平衡であるように近似して(このような扱いを擬平衡<sup>4</sup>という)理論式の導出を行うことが多い。次節では種々の成書での解説を比較する。

<sup>1</sup> 30%の過大評価も小さい誤差ではないが、3倍の過大評価よりははるかによい。

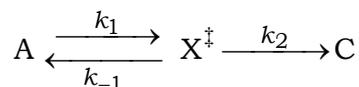
<sup>2</sup> variable transition state theoryという表現もあるが、variational transition state theoryの方が使用例が多い。

<sup>3</sup> 準平衡の英訳はquasi-equilibriumである。quasiには「類似、準じる」という意味がある。

<sup>4</sup> 擬平衡の英訳はpseudo-equilibriumである。pseudoには「見せかけの、偽りの」という意味がある。

#### §4 成書における解説例<sup>1</sup>

反応式の書き方は書物によって異なるが、基本的には



型の反応式にもとづいて解説が記述される。以下にその数例を示す<sup>2</sup>。

・文献1(p.192)

初めの反応物質は活性錯合体と常に平衡にあり，後者は一定の速度で分解するとする。(本文)  
これはここに展開する理論の基本的前提の一つである。すなわち反応は活性錯合体の平衡濃度を認めうる程度には乱さないと仮定するのである。(脚注)

・文献2(p.59)

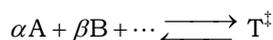
化学反応の内部エネルギー障壁に対応して要求されるエネルギーと立体配座をもつ分子が“正常な”非励起分子種と“仮想”平衡にあると考えればよいと提案するものである。

・文献3(p.387)

活性錯合体の濃度の計算は，それが反応物と平衡にあるとするときわめて簡単になる。この平衡は熱力学または統計力学の方法で取り扱うことができる。しかしこの活性錯合体は鞍部であってポテンシャルエネルギーの極小にあるのではないから安定な平衡の状態ではない。

・文献6

活性錯合体は，化学反応の途上，始原系と熱平衡を保っている。(p.104)  
仮定により，次の平衡が成り立っているとする。(p.106)



・文献11(p.290)

遷移状態理論を導くのに遷移状態にある分子種と反応種との間の準平衡を仮定するのが慣習的になっている。

以上の解説は， $k_2$ によって系全体が生成系(C)方向へ向かっているとしても，Aと $X^\ddagger$ との間に平衡(擬平衡)を仮定<sup>3</sup>することにより計算に必要な物理量を得ることが可能になるという展開である。つまり，式(23)に対して $k_2 \ll k_{-1}$ という条件を追加することによって $[B]_{ss} \approx [B]_e$ を成立させ，平衡論から計算できる $[B]_e$ を近似的に $[B]_{ss}$ として利用する方法である。その結果，非平衡系の反応速度  $R_f$  が

$$R_f = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]_{ss} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (47)-1$$

<sup>1</sup> 反応式に関係する記号などは意味をそこなわない範囲で変更したので，原文と異なる文字になっているものもある。

<sup>2</sup> 引用文中のアンダーラインは解説のポイントを明確にするために筆者が書き入れたものである。

<sup>3</sup> 全系の平衡ではなく，始原系と遷移状態の平衡を仮定する形であるから，準平衡仮説ではなく擬平衡を利用している点に注意する。

$$\approx \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [A] = K^\ddagger k_2 [A] \quad (47)-2$$

と近似でき、素反応速度定数  $k$  が

$$k \approx K^\ddagger k_2 \quad (48)$$

で与えられることになる。この方法も平衡を利用しているので本書の§2の展開に似ているように見えるかもしれないが、系に課している条件や想定している平衡の範囲が異なっている。その相違点をまとめたものが表2である。

式(48)以降の展開は、本書で示した導出過程とほぼ同じである。 $k_2$ は反応式にあるように、遷移状態が生成系に進む1次反応速度定数であり、遷移状態が反応座標上(1次元)に設けた遷移状態領域長さ  $\delta$  を平均速度  $\bar{v}_f$  で通り過ぎる平通過時間  $\delta/\bar{v}_f$  の逆数に相当するから、

$$k \approx K^\ddagger \frac{\bar{v}_f}{\delta} \quad (49)$$

が得られ、これより  $k$  を得るという展開になる。ここで、式(49)が式(36)の2倍の大きさになっているが、平均速度の意味の違いを考慮すれば2倍の差は解消する。式(49)の  $\bar{v}_f$  が遷移状態全体のうち正方向に進行している平均速度を表しているのに対し、式(36)の  $\bar{v}_f$  は正方向に進行している遷移状態自身の平均速度を表しているのである。それぞれを書き下すと、

$$\bar{v}_f = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \frac{\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{1/2} \left(\frac{RT}{\mu}\right)}{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \quad (50)$$

$$\bar{v}_f = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_{-\infty}^\infty f(v) dv} = \frac{\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{1/2} \left(\frac{RT}{\mu}\right)}{1} = \left(\frac{RT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \bar{v}_f \quad (51)$$

となる。分母の積分の下限値が相違が式(49)と式(36)の見かけの2倍の違いを相殺し、結果的

表2. 準平衡仮説と擬平衡型の相違点

| 方法    | 条件  | 平衡状態の範囲             | 正方向反応速度                                  |
|-------|---|---------------------|--|
| 準平衡仮説 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>k_{-2} \approx 0</math></li> <li>• <math>k_1 \ll k_{-1}</math></li> </ul>  | 全系                  | $R_f = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$ |
| 擬平衡型  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>k_{-2} \approx 0</math></li> <li>• <math>k_1 \ll k_{-1}</math></li> <li>• <math>k_2 \ll k_{-1}</math></li> </ul> | AとX <sup>‡</sup> の間 | $R_f = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$       |

に式(46)と同じ速度定数が得られる。このタイプの導出法<sup>1</sup>は文献1, 3, 5, 6および10に記されている<sup>2</sup>。

文献7は“絶対反応速度論批判”という章(第2章)を設けて遷移状態理論を批判しているが、同書の「全体として反応が起こっている以上、反応物質と活性錯合体の間にも平衡は成立しないのである」(p.81)や「遷移状態を平衡状態と見なしたり、反応が進行しているにもかかわらず、近似的にせよ反応平衡を仮定することは、物理的論理構成に根本的矛盾をもち込むことになり、とうてい容認できないものである」(p.155)という批判は $[B]_{ss} \approx [B]_e$ 型の導出法に対する批判と解釈できる。理論の創始者でもあり確立者でもある Eyring 自身が著書(文献1)の中で、「初めの反応物質は活性錯合体と常に平衡にあり、後者は一定の速度で分解する」と述べているため、現在でも多くの教科書が始原系と遷移状態の間の平衡を仮定して理論式の導出を行う展開を記していることが、上記のような批判を生む要因になっている。しかし、本書に示したように、遷移状態理論式の導出において、始原系と遷移状態の平衡を仮定することは必須ではないから上記の批判は正当とはいえない<sup>3</sup>。また、大きな $k_2$ によって速く反応が進行すると、分子内での熱平衡(エネルギー緩和)が反応に追い付かなくなり、系のエネルギー分布が温度  $T$  の Boltzmann 分布からずれてくるために見積もられる速度定数の誤差が大きくなるという問題が生じるが、これは、準平衡仮説を現実系に適用する際の注意点であり、準平衡仮説が仮説(理論)として不備な点ではない。

本書で紹介した導出法とは別に、位相空間論にもとづく“動力学的”導出法(例：文献11)によれば、全系平衡や始原系-遷移状態間平衡の議論が一切不要となり、「不回帰仮定」だけで理論式を導出できるが<sup>4</sup>、本書で示したような“速度論的”導出法においても非平衡系に対して強引に(あるいは近似的に)平衡を仮定する必要はないのである。

RRKM 理論式を学習する際に遭遇した下記の種々の表現<sup>5</sup>から遷移状態の半分が反応系に向かうことを理解することは(筆者には)難解であったが、準平衡仮説を理解したあとであれば容易に理解できる(のではなかろうか)。

・文献4a(p.70), 文献4b(p.45)

At equilibrium the concentration of forward-crossing complexes is half the total concentration of complexes, ...

・文献6(p.141)

反応速度は、錯合体の半数だけが  $A^* \rightarrow P$  方向に通過していくことから...<sup>6</sup>

<sup>1</sup> B. H. Mahan, *J. Chem. Edu.*, **51**, 709 (1974) (文献14)はこの導出法を“Short derivation”と呼んでいる。

<sup>2</sup> 文献10は複数の導出法を紹介しているが、同書p.97のDerivation2がこれに該当する。

<sup>3</sup> 準平衡仮説はその言葉のイメージから、始原系と遷移状態の間に近似的に平衡を仮定する方法のように解釈されがちであるが、正しくは、全系が平衡に至った状態で計算できる物理量を非平衡系に利用する方法であるから誤解しないようにする必要がある。

<sup>4</sup> 動力学的な速度論と統計論的速度論の関係を解説し、準平衡仮説にもとづかない遷移状態理論(および RRKM 理論)の解説については、拙書「化学反応速度理論の徹底的理解」(漁火書店)参照。URL を下記に示す。

[http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref07\\_reaction.pdf](http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref07_reaction.pdf)

<sup>5</sup> 引用文中のアンダーラインは解説のポイントを明確にするために筆者が書き入れたものである。

<sup>6</sup>  $A^*$  は活性化した(エネルギーリッチな)分子Aであり遷移状態ではない。 $A^*$  が遷移状態を経て生成物Pに向かう。

・文献8(p.53)

$ABC^\ddagger$  が反応生成物へ向かう確率と  $ABC^*$  へ戻る確率が等しいとすれば, ...<sup>1</sup>

・文献9(p.52)

$A^\ddagger$  の半分が反応すると考えると...<sup>2</sup>

本書で述べた準平衡仮説や不回帰仮定の意味や前提が記されている例<sup>3</sup>を以下に示す。

・文献4a(p.104), 文献4b(p.73)

The assumption is made in the RRKM theory, as in the CTST, that the concentration of forward-crossing transition states is the same in the steady state as it would be at total equilibrium where no net reaction was occurring.

・文献2(pp.61 ~ 62)

遷移状態における重要な仮定は、平衡から遠い組成、例えば、逆反応  $B \rightarrow A$  が無視できて、 $(A^\ddagger) \ll (B^\ddagger)$  の場合においても、 $A^\ddagger$  の濃度はあたかも  $(B^\ddagger) = (A^\ddagger)$  の場合と同じであるということである。さらに、このことは、 $A^*$  になる  $(B^\ddagger)$  がすべて  $A$  に失活し、 $(A^\ddagger)$  生成の正味の速度に対する寄与は無視しうるという意味を含んでいる。このことはまったくうなずけるものと思われる<sup>4</sup>。

・文献5(p.49)

活性錯合体系論は反応物と生成物が平衡にない場合 ( $A + B \rightarrow C + D$ ) も、活性錯合体と反応体は平衡にあるという仮説を立てる。この仮説では概念的には平衡状態から突然  $C + D$  を除去しても反応速度は変わらない。除去する前はおのおの平衡にあり、 $X_{AB}^\ddagger$  は  $C + D$  に進行していたわけである。逆の ( $C + D \rightarrow A + B$ ) の反応が突然停止するが、二つの流れは互いに独立で、 $X_{AB}^\ddagger$  は  $X_{CD}^\ddagger$  および  $C + D$  に影響されないと仮定することに対応する。

・文献10

(p.92)

At complete equilibrium in the system, the reaction rates in the two directions are the same, and it follows that  $[X_l^\ddagger]$  and  $[X_r^\ddagger]$  are equal to one another. Also, at complete equilibrium, the activated complexes are at equilibrium with both reactants and products. We therefore may write

$$[X_l^\ddagger] + [X_r^\ddagger] = [X^\ddagger] = K_c^\ddagger [A][B]$$

where  $[X^\ddagger]$  is the total concentration of activated complexes ...

(p.95 ~ 96)

It is to be emphasized that when one uses an equilibrium expression such as that in Eq. (4.41), the concentration  $[X^\ddagger]$  is the concentration when the reactants and products are at equilibrium. If product molecules are absent the concentration is half of this, as previously discussed; then the complexes are all  $X_l^\ddagger$  complexes (see Fig. 4.5)<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>  $ABC^\ddagger$  は遷移状態、 $ABC^*$  は活性化した(エネルギーリッチな)分子ABCである。

<sup>2</sup>  $A^\ddagger$  は遷移状態にある分子である。

<sup>3</sup> 引用文中のアンダーラインは解説のポイントを明確にするために筆者が書き入れたものである。

<sup>4</sup>  $A^\ddagger$  と  $B^\ddagger$  はそれぞれ本書の  $X_f^\ddagger$  と  $X_b^\ddagger$  に対応している。

<sup>5</sup>  $X_l^\ddagger$  は本書の  $X_f^\ddagger$  と、 $X_r^\ddagger$  は本書の  $X_b^\ddagger$  と同じ意味である。

補足：Eq. (4.41)は次式で与えられている。

$$\frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-E_0/RT} \quad (4.41)$$

・文献11(p.291)

反応物が生成物と平衡にある系では二つの遷移状態が存在する。すなわち、反応物から生成物へと動いているものと生成物から反応物へと反対方向に動いているものである。これらの濃度を  $N_f^\ddagger$  と  $N_b^\ddagger$  とする。ここで、 $f$  と  $b$  はそれぞれ正方向と逆方向を示す。平衡では正方向の速度は逆方向の速度と同じでなくてはならない。それゆえ、反応物へ向かう遷移状態の濃度と生成物に向かうものとは同じで、次式が成立する。

$$N_f^\ddagger + N_b^\ddagger = N^\ddagger = K^\ddagger[A][B]$$

いま、すべての生成物が突然平衡から外されたとする。すなわち、

$$N_b^\ddagger = 0$$

とすると、正反応の速度は逆反応の速度とは関係なく同じなので、正方向に動いている遷移状態の濃度は完全に平衡にあるときと同じはずである。それで次式が成立する

$$N_f^\ddagger = K^\ddagger[A][B]/2$$

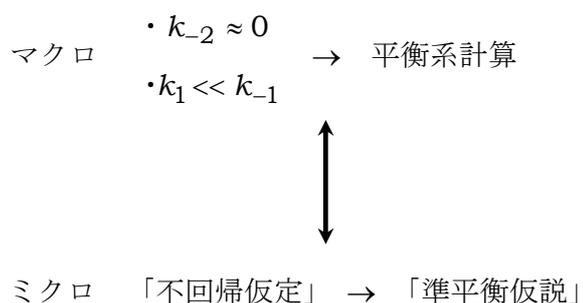
これが遷移状態理論の“準平衡仮説”である。

## 文献

1. 長谷川繁夫, 平井西夫, 後藤春雄 訳「絶対反応速度論(上)」(吉岡書店, 1985) [原著: S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (McGraw-Hill, New York, 1941)]
2. 櫻井英樹, 笛野高之, 吉良満夫 訳「熱力学と速度論の実際」(廣川書店, 1971) [原著: S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics* (John Wiley & Sons, New York, 1968)]
3. 藤代亮一 訳「物理化学(上)」(東京化学同人, 1976) [原著: W. J. Moore, *Physical Chemistry* 4th ed. (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972)]
- 4a. P. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions* (John Wiley & Sons, London, 1971)
- 4b. K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, New York, 1996) (文献4a の第2版)
5. 廣田鋼蔵, 荒井弘道, 土屋莊次, 大勝靖一, 浅羽哲朗「反応速度」(共立出版, 1974)
6. 笛野高之「化学反応論」(朝倉書店, 1978)
7. 山本 悟「新しい反応速度論の試み」(昭和堂, 1979)
8. 日本化学会編「化学総説 No.26 レーザーと化学反応」(学会出版センター, 1980) 第3章 土屋莊次「分子ダイナミクスとしての化学反応序論」
9. 土屋莊次「レーザ化学: 分子の反応ダイナミクス入門」(学会出版センター, 1984)
10. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd. ed. (Harper & Row, New York, 1987)
11. 佐藤 伸訳「化学動力学」(東京化学同人, 1995) [原著: J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* (Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1989)]
12. K. J. Laidler, A. Tweedale, *Adv. Chem. Phys.*, **21**, 113 (1971)
13. J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4684 (1973)
14. B. H. Mahan, *J. Chem. Edu.*, 51, 709 (1974)

## あとがき

反応速度定数といういわばマクロな物理量から、個々の分子の **trajectory** というミクロな挙動を定量的に評価することはできません。しかし、反応速度定数はミクロな分子の平均的な挙動が反映されたものですから、速度定数の大小関係から **trajectory** の平均的な特徴をある程度述べることができると考えました。つまり、§1の議論は、マクロな速度論にもとづく議論によって得られた、非平衡系を平衡系で計算するための条件( $k_{-2} \approx 0$ ,  $k_1 \ll k_{-1}$ )を、ミクロな位相空間での代表点の(ポテンシャル上の分子の)動きに対する条件として焼き直すかどうかを定性的に示したものです。



本書は、特定の書物を批判し、修正を迫るような目的で書かれたものではなく、もし、「不回帰仮定」や「準平衡仮説」を理解しにくいと感じる人がいるとすれば、こういう解釈を試みてはどうでしょうか、という提案を示すものです。

---

遷移状態理論の基本仮定

---

1999年 10月 22日 初版第1刷  
1999年 10月 30日 第2版第4刷  
2004年 9月 29日 第3版第1刷(復刻)  
2021年 12月 26日 第4版第11刷

---

著者 山崎 勝義  
発行 漁火書店

検印 

---

印刷 ブルーコピー  
製本 ホッチキス

---