

# 原子はどうして山を登るのか

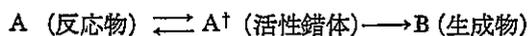
—金属学と反応速度論—

東京大学 生産技術研究所 境 健三・明智 清明

## 1. はじめに

「反応の速さ」について、高校の化学Ⅱの教科書<sup>1)</sup>では図1が用いられ、次のように記述されている。

「反応物Aから生成物Bが生成する反応において、その中間にエネルギーの高い不安定な状態の中間体、すなわち活性錯体  $A^\ddagger$  が生じる。



反応物Aと活性錯体  $A^\ddagger$ の間には化学平衡が成立していると考え、またBの生成する反応速度は  $A^\ddagger$ の濃度に比例する。Aから  $A^\ddagger$ を生じる反応は吸熱反応であって、Aと  $A^\ddagger$ のエネルギー差を活性化エネルギーという。」

反応がおこるためには活性化エネルギーの山を越えなければならないので、活性化エネルギーの山の高さが反応速度を決めるという考え方は、最近のどの高校の教科書にも表現をかえて書かれている。これほどまで広く受け入れられている考え方であるが、本当に原子は山を登るのだろうか。金属学と関連の深い反応速度論をもう1度見なおして、再構築への試みをのべるのが本稿の目的である。

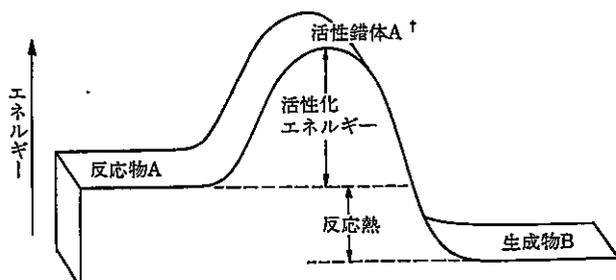
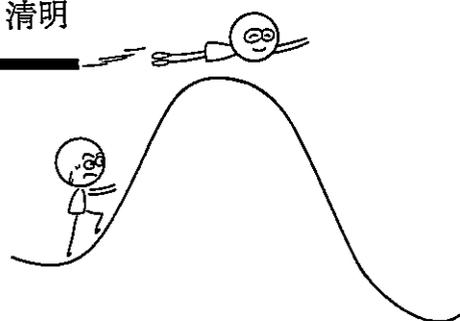


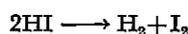
図1 高校の教科書における反応機構の説明図



## 2. 温度と反応速度—アレニウスの式—

一般に温度をあげると反応が速くなる。それに対し、温度をあげると原子が活発に運動し、それに応じて衝突する回数がふえるので反応が速くなるのだろうと考えてすましてしまうことが多いのではないだろうか。

しかし具体的に見るとそんな簡単なことではすまないことがわかる<sup>2)</sup>。



この反応において、温度を  $500^\circ\text{C}$  ( $773\text{K}$ ) から  $510^\circ\text{C}$  ( $783\text{K}$ ) に10度あげると、この2分子反応の速度は44%増加する。気体分子運動論によると、分子の衝突回数は  $\sqrt{T}$  ( $T$ は絶対温度) に比例し、この10度の温度上昇では次式に示したように0.6%しか増加しない。

$$\frac{T_2 \text{での衝突回数}}{T_1 \text{での衝突回数}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{783}{773}\right)^{\frac{1}{2}} = 1.006$$

したがって反応分子の衝突回数の増加で、温度による反応速度の増大を説明することはできない。

あたり前のように思っていたことの説明は意外にむずかしいのである。この問をときほぐしていくのが反応速度論の歴史でもある。

解明の第1歩は、まずその現象を定量的に把握することから始まる。1889年に、アレニウスは「酸によるショ糖の転化反応速度について」と題する論文<sup>3)</sup>を公表し、その中で反応速度のいちじるしい温度依存性に注目して、いわゆる比速度定数  $k$  が経験的に次式で与えられる

ことを示した。

$$k = A \exp(-E/kT) \quad (1)$$

$k$  はボルツマン定数である。

当時「硫酸の存在下で硫酸第一鉄におよぼす塩素酸カリウムの作用」については

$$k_1 = k_{10} \times (1.093)^{t-10}; t \text{ はセツ氏目盛の温度}$$

「酢酸エチルに対する苛性ソーダの作用」については

$$(7.5+k)(62.5-t) = 521.4$$

「ヨウ化メチルに対するエチルアルコールの作用」については

$$k_2 = 0.001671 \times 10^{0.0524t}$$

というように、各実験ごとに比速度定数の温度依存性を示す実験式が提唱されていた。アレニウスは自分の提出した式が上記のどの反応においても、その反応だけのために考え出された個別の実験式よりも実験結果とよく合うことを示している。

現在ではほとんどすべての化学反応とさらに半導体の導電率のようなある種の物理的過程の比速度定数の温度依存性を、このアレニウスの式(1)で表わせることが一般に認められている。

次の問題は、このアレニウスの式のもつ物理的意味をどのように理解するかである。

アレニウス自身は「活性なシヨ糖」の存在を仮定し、さらに「不活性なシヨ糖」との間に平衡が成立すると仮定し、ファント・ホッフの平衡式と関連づけて(1)式を導出している<sup>3)</sup>。化学反応する分子は特別な活性状態にあって、平均的分子よりもエネルギーを多くもっていると考えると都合がよいとアレニウスは提案したのである。

その後活性分子という概念は、気体分子運動論を駆使した衝突論を基礎として、反応速度論の骨格を占めることになる。そして(1)式中の  $E$  は、活性化するために吸収すべきエネルギー量で、活性化エネルギーの山の高さにあたり、 $A$  は分子の衝突する回数と考えられるようになった。

### 3. 活性化エネルギーの山と反応速度

活性分子説は、順調に進歩して確固とした地歩を築いたわけではなかった。その過程をたち入って見てみよう。

活性分子の存在を仮定するだけでなく、活性化された分子群が実際にどういった機構によってどれだけの数存在しつづけるのかといった問題を検討し始めると、新しい実験結果が出るにしたがって、極度の混乱におち入る

のである。衝突論によれば、反応速度は分子間の衝突頻度に比例するから、単分子反応といえども2次反応として観測されなければならない。ところが単分子反応即1次反応が存在する確証が得られたのである。たとえば五酸化二窒素の分解が、疑いようもなく1次単分子反応であること、すなわち反応速度が

$$-dC/dt = kC, k = A \exp(-E/kT); C \text{ は濃度}$$

の形で示されることが、1921年ダニエルズとジョンストンによって示された。またしばしば観測される異常に大きい  $A$  因子が当時の衝突論では説明できなかった。

当時の指導的研究者であったトールマンは、1925年、活性化機構としてその頃までに提案されていた次の4つの説をあげ、細かく検討した<sup>3)</sup>。

- ① 十分な運動エネルギーをもった他の分子との衝突によって活性化される (通常の衝突説)。
- ② 活性化状態にある他の分子と衝突することによって活性化エネルギーが移され、その結果として分子が活性化される (第2種の衝突説)。
- ③ 反応速度の温度係数 (活性化エネルギー) から算出される振動数の単色光を吸収して活性化される (化学反応に対する単純輻射説)。
- ④ 2種以上の振動数の輻射との相互作用によって活性化される (化学反応に対する改良輻射説)。

(③、④の機構は当時はなばなく展開されていた前期量子論の影響を強く受けたものである)

その結論として、どの説も「すべての典型的な化学反応に対して同一の活性化機構」とするには十分でないトールマンはのべている。

さらに1926年、トールマンは彼の著書『統計力学』の第3章「反応速度論」のしめくくりの言葉として「もちろん、活性化による反応の進行というアレニウスの仮説を保持するため、上記のような仮説を導入する必要はないのかも知れない。むしろ活性分子説が悪いのだと強調する道もある。これらの問題は将来の化学にとって最も大切な問題である」と書いている。この言葉は、活性分子説をアレニウスの提唱以後1920年代にいたるまで概観し、冷静な理論の整理があつてはじめて出てきたものであり、1920年代前半の反応速度論をめぐる深刻な学問状況を端的に物語っている。危機的な中で1つの広範な理論から大黒柱を抜き去って建造物をはじめから建て直さなければならないという大胆な提言がなされたのである。

しかし当時は、活性分子の概念・活性化エネルギーの

山に対して疑問は生まれながらも、それを捨てさるなければならぬという論理も十分ではなかったのである。

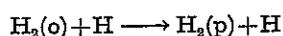
その後の反応速度論の展開は、衝突論が改良され、活性分子の存在をよりいっそう確かなものと信ずる方向で上記の学問的危機を打開する過程をたどったのである。

まずリンデマンが活性分子の寿命すなわち分子の活性化とその破壊との間によこたわる時間差を考えることによって、単分子反応の1次性に根拠を与え<sup>9)</sup>、ヒンシェルウッドは分子内に多数の基準振動を考えることによって、 $A$ 因子の大きさを説明した<sup>10)</sup>。ライスとランパージャーはそれらをまとめて現在の単分子反応理論の基礎を作り出した<sup>11)</sup>。

反応速度論の大混乱は一応こうしてぐり抜けたが、それでもまだ活性化エネルギーの山は1つの仮説であって、反応がおこるためにはそれが存在しなければならないという必然的な根拠には乏しかった。心ある人の胸にはなお大きな不安が残っているのをどうすることもできなかったのである。

ところが1926年、シュレーディンガーによって量子力学が創設されると事態は一変することになる。

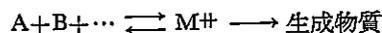
シュレーディンガーは新しい力学を水素原子の構造解明のために使用し、翌1927年にはハイトラーとロンドンが2個の水素原子に、そしてその翌1928年にはロンドンが3個の水素原子の一般的取り扱いを行なった<sup>12)</sup>。反応方程式で書けば次のようになる。



これはオルト水素からパラ水素の生成を表わす。この反応において、反応の前と後の状態はエネルギー（ハミルトニアン<sup>13)</sup>の固有値）が極小の状態であり、したがって相対的な安定性をもつことが示された。逆にいえばエネルギー極小の状態にあって相対的に安定な状態にある反応前の分子に反応をおこさせるためには、相対的に安定なエネルギー極小の状態を脱出させる必要があること、つまり活性化エネルギーの山を原子が登らなければならないことが示されたことみなされたのである。

しかし後でのべるように、実際に反応をおこしている状態に量子力学を適用する方法としては不十分な点が多く、これは早とちりだったのである。

ロンドンの理論をもっと一般的な化学反応にも適用できるように発展させたのがポラニとアイリングであり、その理論は現在、絶対反応速度論として体系化されている。それでは、反応物質A、Bなどの関与する過程を次のように考えている。



すなわち活性分子のかわりに活性錯体 $\text{M}^\ddagger$ が活性化エネルギーの山の頂上にできるものと仮定されているのである。

その後いろいろな試みはあるにしても、活性化エネルギーの山の計算の仕方をいろいろ工夫するといった種類のもが多く基本的な考え方に変化はない。冒頭に示した高校の教科書の記述は、この考え方を簡単にのべたものである。

#### 4. 原子はどうして山を登るのか

それではなぜ活性化エネルギーの山を考えるとうまくいかないのかを検討してみよう。

化学反応において大切なのは原子・分子の運動ではなく何よりも電子の運動である。量子力学の出現により、原子の内部構造・内部運動の中でも化学反応に本質的な役割をもつ電子の運動を把握できるようになった。そして活性化エネルギーの山が単なる仮定ではなく、実在のものであるという確証を与えたかに思えた。ところがその量子力学によって、活性化エネルギーの山を考えずに反応速度論を再構築しなければならないという理論的根拠を与えられるのである。

人間の認識はまず物事を静的にとらえようとする。量子力学の適用も静的な扱いから始まるのである。

絶対反応速度論では固有値方程式

$$\text{H}\psi = E\psi$$

を解いて、固有値を核間の距離の関数として固有値の面<sup>(注)</sup>を計算する。固有値方程式は系が定常状態にあって、時間的に変化せず、系のエネルギーが確定値をもつ場合のみ適用できるのである。古典的粒子としてふるまう原子がこの固有値の面を登ることになっている。これは量子力学を用いて電子の静的な状態をとらえようとしたもので、反応がおこっているような動的な状態への量子力学の適用としては不十分なものである。

反応が進んでいるような時間的に変化している状態は、量子力学では固有関数の重ね合せであらわされ、どの固有状態にいるかは定まらないのでエネルギーが不確定となる。不確定だから何も言えないかということ、そうではない。エネルギーの不確定の幅 $\Delta E$ とその状態の存

(注) アイリングはこの固有値面をポテンシャル面とよんだ。しかし固有値は系全体のエネルギーを表わしており、ハミルトニアンを構成するいわゆるポテンシャルとはまったく異なるので注意を要する。

続時間  $\Delta t$  との間  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$  ( $\hbar$  はプランク定数  $\hbar = h/2\pi$ ) なる関係が成立している。この関係は時間・エネルギーの不確定性関係と一般によばれている。

エネルギーが不確定であってもその不確定の幅が十分小さければ、近似的に固有値でその状態のエネルギーを表わしてもよいではないかとも考えられる。そこで不確定の幅を概算してみよう。たとえば拡散の場合に「活性化状態」(格子点から格子点へ飛んでいる時間)は長目に見積っても  $10^{-13} \sim 10^{-14}$  秒である。よって  $\Delta E \sim \hbar/\Delta t \sim 0.01 \sim 0.1$  eV となり、いわゆる活性化エネルギーと同程度の値となってしまう。無視することは到底できないのである。

非平衡から平衡へ向かって変化している遷移状態にある非定常状態では、エネルギーが不確定であるというきわめて量子力学特有な現象を理論の骨格に組み入れなければ、反応速度論に量子力学を正しく適用したことにはならないのである。

原子が活性化エネルギーの山を越えると考えてしまうと、反応速度論の理論体系として本質的な欠陥をほかにもつことになる。その中で重要な3点を次に示す。

- ① まず原子が古典的粒子として山を登るのなら、向こうの谷についてから反転して元にもどってこないという理由は何もない。古典力学では粒子の運動は可逆である。「もどってこないものとする」と不可逆性を仮定しているだけである。
- ② さらに反応の時間的変化を与える指標を欠いている。絶対反応速度論では、反応速度は固有値方程式を解いた「ポテンシャル面」の山頂にある活性錯合体の濃度と山頂を通過する頻度との積で与えられる。ところが活性錯合体の濃度は反応物との平衡を仮定して計算されるので時間の概念は入ってこないし、山頂を通過する頻度は、古典的粒子の並進運動の平均速度で与えられているので反応が進む方向への速度を表わさない。
- ③ また非平衡状態から平衡状態へいたる反応過程を記述するのに平衡仮定がなされている点は理論として特に本質的な欠陥といわざるを得ない。アレニウスが活性分子と不活性分子との間に平衡を仮定し、ファン・ホッフの平衡式を速度論に組み入れたことはすでにのべた。アイリングの絶対反応速度論においても反応物質と活性錯合体との間に平衡を仮定している。両者の平衡仮定に本質的な差異はない。平衡状態はいわゆる閉鎖系について考えられるもの

で、活性分子(活性錯合体)がたえず反応して失われている系では無理な仮定である。

活性化エネルギーの山といった場合、固有値による「ポテンシャル面」の山と、もう1つまったく性質の異なる山が用いられることがある。自由エネルギーの山がそれである。

山を考える前に自由エネルギーとは何かという検討をする必要があるだろう。まず自由エネルギーは熱力学関数の1つであって、熱力学が適用できる状態すなわち莫大な数の粒子を含む系が平衡状態にあるときはじめて定義できる関数なのである。それに対し量子力学を適用する場合には、微粒子を対象とし、座標系として1つの慣性系をえらべば、ポテンシャルなどを考えることができる。自由エネルギーとポテンシャルとは概念を適用できる対象がまったく異なるのである。にもかかわらず「ポテンシャルエネルギー」の曲線を「振動項」を考慮して「修正」として「自由エネルギーの曲線」となるというふうに安易に書かれている論文を見ることがある<sup>9)</sup>。重大な誤りである。

さらに自由エネルギーという名前でよんでいるので、熱エネルギー、内部エネルギー、化学エネルギーなどという修飾語のついたエネルギーと同類のものと思ひ込みやすい。しかし熱力学の基本法則によって孤立系では、変化の前と後とでエネルギーは保存されるが自由エネルギーは減少する。「必ず保存されるもの」と「必ず減少するもの」とを同じようなものと見なしてはならない。エネルギー・エントロピー・温度といった基本的な概念の詳細については適当な参考書<sup>9)</sup>を参照されたい。

それでは「自由エネルギーの山」が存在すると考えるとなぜ都合が悪いか検討してみよう。図2のように1つの孤立系の中に部分系を考える。この部分系と外部系とは等しい温度  $T$  にあるとする。いま外部系から部分系に熱量  $dQ$  が移ったとすると、外部系のエントロピー  $S_e$  は

$$dS_e = -dQ/T \quad (2)$$

だけ変化する。部分系のエントロピー変化を  $dS_i$  とすると、熱力学の第2法則(エントロピーの増大則)より、

$$dS_{\text{total}} = dS_i + dS_e \geq 0. \quad (3)$$

また熱力学の第1法則(エネルギーの保存則)より、部分系では一定圧力の条件で

$$dE_i = dQ - p dV. \quad (4)$$

(2), (3), (4)より

$$dS_{\text{total}} = dS_i - (dE_i + p dV)/T \geq 0$$

よって  $T dS_{\text{total}} = -d(E_i - pV - TS_i) \geq 0$

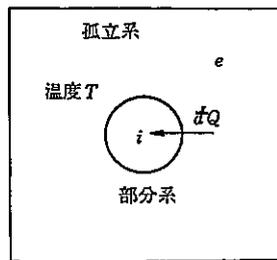


図2 孤立系の中の部分系

$$= -dG_i \geq 0 \quad \text{あるいは} \quad dG_i \leq 0$$

故に考えている部分系での自由エネルギーの減少は、一定温度・一定圧力の場合の孤立系でのエントロピーの増大則と対応していることがわかる。したがって熱力学を承認する立場に立つかぎり、自由エネルギーの増大はどんな部分系をとったとしても絶対におこらない。「自由エネルギーの山」を反応の進行の方向に考えることは、熱力学を否定することを意味するのである。

### 5. 不確定性関係 $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ と反応速度論

「活性化エネルギーの山」を考えずに反応速度論を構築する場合の大黒柱を定式化しよう。この作業にとりくんだのが山本悟氏の『新しい反応速度論の試み』<sup>9)</sup>である。

従来どおりの活性化エネルギーの山とにらめっこしてみよう。ここで従来と少し視点をかえて、原子が山の頂上である活性化状態にいる時間と谷にいる時間とをくらべてみる。どう考えても谷にいる時間のほうが圧倒的に長い。したがって原子が谷にいる時間を評価できないと、反応の時間的変化は記述できないのではないかということになる。ここが発想の出発点である。ただし固有値方程式の解の作る面の極小の位置に原子がいると考えたのでは、前にのべたように変化している状態を考えただけにはならない。発想の転換が必要である。

原子が一定の安定状態にいるのなら、これは、原子がポテンシャル(注)の谷にいると考えてもいいだろう。ポテンシャルによって原子が拘束されていると、系のエネルギーは量子化されて準位があらわれる。そのどれかの準位に系のエネルギーが定まっているとすると系は定常状態であり変化しない。どの準位にも系のエネルギーが定まらない場合もある。反応速度論で関心があるのはもちろん後者である。系のエネルギーが定まらない場合、エネルギーの不確定の幅  $\Delta E$  とその状態の存続時間  $\Delta t$  と

の間に前述のように不確定性関係  $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$  が成立する。この関係の教えるところは、エネルギーの不確定の幅  $\Delta E$  が大きくなると、その状態の存続時間  $\Delta t$  は短くなるということである。したがってこの  $\Delta t$  は一定の安定状態の寿命あるいはポテンシャルの谷にいる寿命と考えることができる。すなわち反応物質の安定性を  $\Delta t$  で評価することができそうである。

以上から非平衡・非定常の状態に系があるとき、エネルギーの不確定の幅  $\Delta E$  を評価できれば、その状態の寿命は求まる。そして変化は、寿命が短くて不安定な状態から寿命の長い安定な状態へおこると考えられる。この考え方が新しい反応速度論の基本であり、活性化エネルギーの山の概念の代わりに、不確定性関係が速度論の大黒柱となるのである。

### 6. アレニウスの式の導出

経験則を説明できることは、新しい試みが理論として確立するための第一関門である。本稿でも「活性化エネルギーの山」を考えずに経験則であるアレニウスの式を導出してみよう。

系が外界と何も相互作用していなければ、系は定常状態にあり、未来永劫状態は変化しない。相互作用によって非定常状態が作られる。相互作用にはいろいろな種類のものが考えられる。温度による相互作用によって非定常状態が生じる場合がアレニウスの式に定式化されている熱活性による反応である。したがって温度をあげることによる反応の進行を、温度上昇によってエネルギーの不確定の幅が増し、不確定性関係によりその状態にとどまっている寿命が短くなるということによって説明していこうというのがここでの狙いである。

これには温度によって生じるエネルギーの不確定の幅を計算できればよい。

$E_1$  と  $E_2$  との2つのエネルギーの重ね合せて表わすことができれば、その状態のエネルギーの不確定の幅は  $|E_1 - E_2|$  である。重ね合わさっているエネルギーが2つではなく非常に多い場合には、エネルギーの平均値  $\langle E_n \rangle$  からのゆらぎの大きさ  $\Gamma$  をエネルギーの分布から計算すれば、エネルギーの不確定の幅となる。よって不確定の幅  $\Delta E$  は次式のようにゆらぎ幅  $\Gamma$  で計算される。

$$(\Gamma)^2 \equiv \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle = \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2 \quad (5)$$

ここで温度によって生じるエネルギーのゆらぎを考えているのであるから、反応物質は温度  $T$  の熱溜と温度平衡にあると考えられる。したがって系は密度行列  $w_n$  に

(注) このポテンシャルはハミルトニアン固有値とは異なり、ハミルトニアンの一部である。

よって記述することができ<sup>2)</sup>, 平均エネルギー  $\langle E_n \rangle$  は次式で表わされる。

$$\langle E_n \rangle = \sum w_n E_n, \quad w_n = C \exp(-E_n/kT) \quad (6)$$

(C は規格化定数)

多くの量子力学の計算で用いられているように, 第1近似として  $E_n$  は

$$E_n = (n+1/2)h\nu \quad (h\nu \text{ はエネルギー準位の間隔}) \quad (7)$$

で与えられる。

計算を実行すると

$$\langle E_n \rangle = h\nu/2 + h\nu/\{\exp(h\nu/kT) - 1\} \quad (8)$$

$$\langle E_n^2 \rangle = (h\nu)^2 \{\exp(2h\nu/kT) + 6 \exp(h\nu/kT) + 1\} / [2\{\exp(h\nu/kT) - 1\}]^2 \quad (9)$$

(8), (9)を(5)に代入すると

$$\begin{aligned} \langle \Gamma \rangle^2 &= (h\nu)^2 \exp(h\nu/kT) / \{\exp(h\nu/kT) - 1\}^2 \\ &= (h\nu) \frac{h\nu}{\{\exp(h\nu/kT) - 1\}} + \frac{(h\nu)^2}{\{\exp(h\nu/kT) - 1\}^2} \\ &= (h\nu)\langle E' \rangle + \langle E' \rangle^2 \end{aligned} \quad (10)$$

ただし  $\langle E' \rangle = h\nu/\{\exp(h\nu/kT) - 1\}$  で, (8)式において零点エネルギーを無視したときの平均エネルギーである。

アインシュタインは1905年, 黒体放射におけるプランクの分布則から光の粒子性を証明するために空洞エネルギーのゆらぎを計算した。それは図3のように大きな空洞  $V$  の中に小さな別室  $v$  をおき, この空洞が温度  $T$  で熱的つりあい状態にあるときに, 小室中のエネルギーのゆらぎを計算し, 光の粒子性を導き出したきわめて有名な論文である<sup>3)</sup>。アインシュタインによるとプランクの分布則から計算される空洞のエネルギーのゆらぎは次式で与えられる。

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E_s^2 \rangle - \langle E_s \rangle^2 = h\nu \langle E \rangle + \{c^3/(8\pi\nu^3 v d\nu)\} \langle E \rangle^2 \quad (c \text{ は光速})$$

$h\nu \langle E \rangle$  は粒子が多数集まったときに示すゆらぎであり,  $\{c^3/(8\pi\nu^3 v d\nu)\} \langle E \rangle^2$  は光が波動であるとするとき出てくるゆらぎである。アインシュタインはこのゆらぎの性質から, 光が粒子性と波動性とを同時に持つ特別な存在であることを示したのである。

アインシュタインの考察と同様の考察が(10)式にもあてはまる。すなわち  $(h\nu)\langle E' \rangle$  は粒子性を表わし,  $\langle E' \rangle^2$  は波動性を表わすゆらぎである。このようにゆらぎが粒子性と波動性をもつということは, 考えている系が粒子と波動の2重性をもつことを示している。したがって計算された  $\Gamma$  は量子的ゆらぎである。

(10)式から平方根を求めると

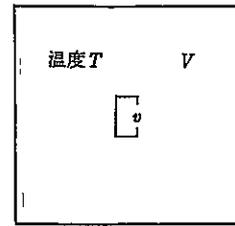


図3 別室をしつらえた空洞

$$\Gamma = h\nu / \{\exp(h\nu/2kT) - \exp(-h\nu/2kT)\} \quad (11)$$

となり, 対応する寿命は不確定性関係  $\Gamma \cdot \tau \approx \hbar$  から

$$\tau = \{\exp(h\nu/2kT) - \exp(-h\nu/2kT)\} / 2\pi\nu \quad (12)$$

となる。

温度によるエネルギーのゆらぎ幅  $\Gamma$  とそれに対応する寿命が計算できた。比速度定数  $k$  は,  $\tau = 1/k$  であるから, (12)式を  $\tau$  に代入すると次式で与えられる。

$$k = 2\pi\nu / \{\exp(h\nu/2kT) - \exp(-h\nu/2kT)\}$$

化学反応では多くの場合  $h\nu \gg kT$  が成り立つので

$$k = 2\pi\nu \exp(-h\nu/2kT) \quad (13)$$

となり, アレニウスの式と同じ型である。

(1)式と(13)式との対応から次のようになる。

$$A = 2\pi\nu, \quad E = h\nu/2$$

$A$  は期待どおり振動数の次元をもち,  $E$  はあらわには温度に依存しないエネルギーとなっている。  $h\nu$  は(7)式からわかるように量子化されたエネルギー準位の間隔である。エネルギー準位の間隔は, 粒子が束縛されている状態を反映しており, 結合状態で決まることになる。

以上のように1889年に定式化されてから100年近く経験則として使われてきたアレニウスの式を理論的に導出できた。この導出の過程では「活性化エネルギーの山」を考える必要はなかった。ポテンシャルは考えたがポテンシャルの山を越えることは考える必要がなかった。さらに反応物とそれが変化する先である活性分子や活性錯合体との不自然な平衡仮定もしなかった。不可逆性も説明できるし, 時間的変化をあらわに示す指標も入っている。新しい理論への第1関門は突破したのである。

すでに拡散や金属の融解・沸騰, 合金の析出速度などに適用され, 理論的結果と実験データとを比較したところ, まず満足すべき成果が得られている。

さらに金属・合金の結合・構造・物性と結びつけることができれば, 金属学を大きく発展させることも可能と思われる。それだけの可能性と魅力を秘めているのである。読者の批判的かつ建設的などりくみを期待したい。

## 7. おわりに

表面上の複雑さの中はひそむ自然の法則性の探求は,

あまりにも身近かでありふれた現象をもう1度深く考えて、なぜだろうと考え直すところから始まるのではあるまいか。「温度をあげるとなぜ反応が速くなるのか？」そんな一見あたり前と思われる問から自然の糸をたぐっていった答が反応速度論なのだと思う。また、そうした問が金属学を発展させる鍵をも握っているのである。

#### 文 献

- 1) 伊勢村, 松浦編: 新訂化学II, 啓林館 (1979), p. 125
- 2) E. L. キング: 化学反応はいかに進むか, 化学同人 (1965), p. 47

- 3) 日本化学会編: 「化学の原典」(5) 反応速度論, (6) 化学反応論, 学生出版センター, (1975)
- 4) C. Zener: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Ed. by W. Shockley, John Wiley & Sons Inc., (1952), p. 289
- 5) 山本悟, 田辺晃生: エネルギー・エントロピー・温度, 昭和堂 (1981)
- 6) 山本悟: 新しい反応速度論の試み, 昭和堂 (1979)
- 7) ランダウ, リフシツ: 統計物理学第3版(上), 岩波書店, (1980), p. 23
- 8) 朝永振一郎: 量子力学I, みすず書房, (1952), p. 41

#### 編集雑記

●ヒモつきは、ほんとに面白くない。企業や軍関係の仕事だから書けないし、書いてもくれるな、と言う。私にしゃべるくらいだから秘密でもなんでもないのだろうに。活字で残ることを考えるとそうもいかないのか。具体的に社名や部品名がポンポンで。私はまた理解不足で話の脈を追うのがせいっぱい。

「日本の〇〇産業といっても底が浅いもんですね。ウン千万、円もする〇〇〇を実際に使う段になって不具合が見つかる。提携先でも気がつかなかったことだった。一流企業中研の設備のそろったところでも原因究明がうまくゆかず、われわれの所にもち込まれ解析してさしあげたらなんとか解決の糸口がつかめた。やってみればコロンプスの卵だったが。」素材を提供している〇〇社は超一流の技術力を誇る会社なのに、グラム単位の材料ではまだ二流なのか、ともおっしゃった。

以上、なにを言ってるのかわかりますか。つくづく技術雑誌はヘンな存在だと思う。おかげで私はいつも欲求不満状態。かんじんのことは書けず、書かず。読むほうも、そんなことは期待してなく、周辺をかぎまわって本質に近づこうとしているだけ。結局、企業のPRの一翼をにない、そして教育効果だけしか価値がないのか、とも悲観してしまふ。まあ、ここいらへんのことには大問題なので、いずれ頭の中を整理して書きたい。

●それと関連して、「金属」はこんな読まれ方もされている、という一例。

「仕事を家にもちかえてやるときなんて、しんきくさくてね。それでちょっと「金属」の最近号に手をのばして開いたところから読み始めてしまうんだ。なんか仕事に関係あるものはないかなという気持ちでね。短いから目を通しているうちに結局1~2時間かけてしまう。これではならじ、とまた書類づくりにもどるんだが、おたくの雑誌は字づらの第一印象がひどく堅そうなのに結構おもしろいことが書いてあるのにおどろく。

寝どこで読めるのがいちばんありがたいね」

図書室で読む雑誌、必要箇所だけコピーされ回覧で読まれる雑誌から個人の家にもちかえられる雑誌になれば販売部数もふえ、稿料支払いの遅延も解消し(現在4カ月遅れ)、いいことづくめなのだ。

●油断は禁物。ひとところにくらべてミスがぐっと少なくなったと、みずから満足し、ひとにも話していた矢先、大きなぬかりがみつかった。12月号「イオンブレーティング工具のひみつ」写真6と写真7が入れかわって入っていた。自戒。

●同じく訂正。小宮信太郎氏「中国の鋳物場にて」11月号 p. 68に

「30万 kW 発電用タービンのシャフトは新日鉄室蘭から輸入したのだが、4本不良で両者検証中で、日本のメーカーはなかなかクレームを受けぬと言っている。(日本だって不良はあらね。それにしてもクレームを受けぬとは不遜かな。でも現象を見なければどちらとも言えないが。)」

とあるアンダーライン部について新日鉄室蘭・技術管理部小原充氏から電話で「ウチではシャフト類は一切つくってません」と訂正を求められた。

内容証明つきの抗議文でなくてよかったよ、ホントに。

●あやうく、まったく逆のことをパスさせてしまうところだった。「A金属は無害、B金属は公害問題で騒がれているとされている。A-B合金はBが入っているので米国でモンダイにされているが、日本のは純Aにしてあるのでモンダイはない」というところをAとBとを入れちがえて原稿にも書いてあるし、校了まぎわになっても、少しひっかかる気持はあったが、なんとなく読みすごしていた。ふと思いたって(たぶんトイレにたついでに)その道の人に電話を入れてみたところ逆であることがわかった。とんでもない大ごとだったのだ! 気をひきしめてやらねば、とこれもまた自戒。ヤレヤレ

●「高級鋼を使いこなす」連載スタートは4月号からと訂正。前号の次号予告で2月号からとってしまったもの。