

分子振動を互いに弱く非線型の相互作用をしあう調和振動子集団とみなせば、(準)基準振動のエネルギー  $\epsilon_i = \frac{1}{2} P_i^2 + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2$  は時間によって変化し、その変化の度合は各分子によって異なる。このような分子内エネルギー移動は  $k_E$  に大きな影響を与える。近年、理論的にも実験的にも、ますます重要視されるようになってきた。RRK と Slater 理論の議論においては、M. Šolc<sup>1)</sup> の論文を上げなければならない。彼は RRK 理論の比解離速度定数  $k_E$  の物理的解釈に疑問を投げかけると共に、エネルギー移動を考慮に入れて RRK と Slater 理論の修正を試みた。しかしながら、彼は(準)基準振動のエネルギー  $\epsilon_i$  の不連続な時間変化を仮定しており、それは非現実的であるので、さらにエネルギー移動を正しく考慮に入れた理論が必要であるように思える。

RRKM 理論は遷移状態の理論を取り入れており、これによって高圧極限式の A-因子の異常値を説明することができる。この理論には、活性分子と活性錯合体は統計的平衡状態にあるかどうか、の困難な問題があるが、その方向にそっての理論的な試みが必要である。

1) M. Šolc, Mol. Phys., 11, 579 (1966); 12, 101 (1967);

Z. Physik. Chem. (Leipzig), 234, 185 (1967).

## 10. 固体表面上での化学反応に関するノート

北大触媒研究所 中 村 孝

固体表面上での反応の理論は同時に固体触媒の理論でもある。以下に、この種の反応に関して從来あまり注目されていないひとつの問題を指摘したいと思う。

固体の表面に分子が吸着するとき、その格子構造とか格子振動とかは影響を受けないと仮定することがある。このように“rigid”を固体(吸着媒)を inert adsorbent と呼ぶこともあるようである。吸着相の熱力学的性質を統計力学的に計算する際、このモデルでは、固体は単に吸着分子に吸着ポテンシャルを与えるだけの存在として考えればよい(たとえば文献 1 参照)。從来の固体表面上反応の速度の計算も、もっぱら同様なモデルを用いているといってよいだろう。そこでは、吸着種と完全に rigid を固体と

中村 孝

の間の相互作用に基くポテンシャル曲面(曲線)をベースとして速度が論ぜられる<sup>2)</sup>。

近年、格子振動、特に表面振動の理論の発展に伴って、吸着種と格子振動とのカップリングが論ぜられるようになった。平衡の問題としては、吸着相の熱力学的性質に対するこのカップリングの影響などが計算されている<sup>3)</sup>。kineticalな問題としては、固体表面を叩く気体分子と格子振動との間のエネルギー交換の計算に関するおびただしい数の研究が近々15年ほどの間に発表されている<sup>4)</sup>。そこでは、主として単原子分子に関して反射、吸着(Sticking)、脱着などの確率が算出される。単原子分子の吸着および脱着は、表面反応の中でもっとも素朴なものであるが、その計算結果から学ぶところは少なくないと思われる。

そこで、あるクラスの表面反応の速度は固体の格子振動とのエネルギー交換によって強く支配されると考えられる。これに関連して注目すべきは、物性論の方での固体内の不純物原子の拡散速度の諸理論である。それらには、化学反応論における遷移状態法あるいはSlater理論の拡張とみなされるべきものがあり<sup>5)</sup>、また不可逆過程の統計力学の応用問題として論じられているものがあるが<sup>6)</sup>、いずれにせよ拡散原子と固体格子振動との相互作用が取扱われている。

これら拡散現象理論に範を取って、表面反応の取扱いを考える。特に、表面と接触した分子の振動緩和を論ずる。計算の詳細は別の報告にゆずるが、Montroll-Shuler理論<sup>7)</sup>に現われる形の緩和方程式から出発して、化学反応のBrown運動理論<sup>8)</sup>の式を導くことができる。

## 文 献

- 1) T. L. Hill, "Introduction to Statistical Thermodynamics" (1960), 第7章
- 2) たとえば、S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "Theory of Rate Processes" (1941), 第7章
- 3) H. Moesta, "Chemisorption und Ionisation" (1968), 1. 3節に引用されている文献など。

以下、4)~8)に引用すべき文献の数はあまりに多いので、それぞれのグループにおけるもっとも古い出発点のものをあげる。

## 固体表面上での化学反応に関するノート

- 4) N. B. Cabrera, Discussion Faraday Soc. 28, 16 (1959); R. W. Zwanzig, J. Chem. Phys. 32, 1173 (1960).
- 5) G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids 3, 121 (1957).
- 6) I. Prigogine and T. A. Bak, J. Chem. Phys. 31, 1368 (1959); S. A. Rice, J. Chem. Phys. 32, 1068 (1960).
- 7) E. W. Montroll and K. E. Shuler, J. Chem. Phys. 26, 454 (1957).
- 8) H. A. Kramers, Physica 7, 284 (1940).

## 11. Mechano-chemical Conversion

九大 理 清 水 博

生体の運動器管はATPなどの“高エネルギー結合”に貯えられた化学的エネルギーを利用して、高度の秩序をもった巨視的運動を発現する。この際、化学的エネルギー→力学的エネルギーの転換がどのような分子的機構によっておきるかは古くから謎とされているが、化学反応機構の molecular dynamics との関連においてとらえるのが最も有意義である。

生体運動の本質を考えるには、分子レベルにおける研究が最もすすんだ、筋収縮運動について考察することが有利であろう。筋収縮の原因是、巨視的には、筋構成蛋白質である多数のミオシンおよびアクチンと呼ばれる二種類の纖維の間に発生する相対的なすべり運動であることが知られている。このうち、ミオシン分子はATP分解の潜在的酵素活性をもち、そのATPとの反応性をもつ部位がアクチンと接触したときにのみ、酵素活性が顕在的に出現する。そのとき、おそらくミオシン分子上で反応が進行すると同時に、ミオシン纖維からアクチンに向って突出した部分に運動が発生して、アクチンを“ひっかき”両纖維間の相対的位置のズレをひきおこすものと想像される。この“ひっかき運動”は筋収縮の間、繰り返してなされるので、これを要素運動と呼ぶ。問題は要素運動の本質とは何かということになる。