



Schuster らは、 α - β -不飽和ケトンの $n-\pi^*$ 励起三重項状態などのスピン密度について計算した結果、三重項状態では、上図中央に示す 1, 2 位置は異符号のスピン密度、1, 3 間は同符号となることより、1, 2 間の結合が生じうることを指摘した。

これより分子内反応においてはスピン密度の符号までふくめた量が化学反応性の尺度となる可能性が指摘しうる。

- 1) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu J. Chem. Phys., 20, 722 (1952);
K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, J. Chem. Phys., 22,
1433 (1954)
- 2) R. F. Bader, R. A. Gangi, J. Am. Chem. Soc., 93, 1831 (1971)
- 3) D. T. Schuster, G. R. Underwood, T. P. Knudsen, J. Am. Chem. Soc.,
93, 4304 (1971)

8. 化学反応における分子軌道の不安定性

京大 理 福 留 秀 雄

化学反応における電子状態を SCF LCAO MO 近似で取扱うと、HMO 近似のような電子間相互作用を無視した線型近似では生じなかった現象が生ずる。SCF 近似においては通常の対称性の要求を満たす Closed Shell の電子配置は多くの反応において核配置の変化がある極限をこえると不安定になる。この不安定性は Triplet 状態の電

子，空孔対のクーロン引力エネルギーおよび交換エネルギーの和が空・充満軌道のエネルギー gap をこえるような核配置において生じる。分子軌道の不安定性が生ずる反応として，水素分子の解離反応，エチレンの内部回転，水素 2 分子の交換反応，2 分子エチレンの 2+2 型 Cycloaddition 反応等の例が挙げられる。一般に反応において空軌道と充満軌道が交わるかあるいは gap が漸近的に 0 になるような場合には必ず不安定性が生ずる。不安定性が生じた時，通常の対称性の要求を満たす closed shell の電子配置は基底状態の近似として不適当になるが SCF 方程式を非制限 SCF 方程式に拡張すると通常の解の不安定領域においてより低エネルギーの解が出現する。この解はスピン密度波型で対称性の要求をこわしているが，このスピン密度波状態は反応の radical 性を表わすものと解釈出来る。こうして化学反応における radical 状態の出現は近似的な意味での Mott 型の電子の相変化として記述される。この立場から非対称 2 原子分子の解離反応を解析すると 2 電子の電気陰性度の差が大になるにつれてスピン密度波状態は出現しにくくなり，その差がある極限を越えるとスピン密度波状態は出現しなくなる。このことは radical 反応から ionic 反応への反応型の移行に対応している。

9. 単 分 子 反 応 の 理 論

京大 理 野 村 昌 市 郎

単分子反応の代表的な理論，すなわち RRK，RRKM および Slater 理論と，それらの進歩について報告した。単分子反応の理論は，反応の 1 次速度定数 k_{uni} をいかに求めるか，を問題にしており，それは強衝突の仮定に立つ限り，

$$k_{\text{uni}} = \int_0^{\infty} \frac{\omega k_E}{\omega + k_E} f(E) dE$$

で与えられる。ここで ω は 1 分子当たりの平均有効衝突頻度， k_E はエネルギー E における比解離速度定数， $f(E)$ は内部自由度の熱平衡分布関数である。上記の各理論は，それぞれ k_E の評価を異にしている。