

13. 化学反応における記憶効果

九 大 理 矢 野 雅 文

化学反応速度は従来研究されてきたように内部自由度の関数である。内部自由度の関数が時間的に変化しない、即ち系が温度、圧力、及び化学物質の組成だけで決定される場合は反応速度は一定であるとみなせる。しかしながらこの反応速度が意味をもたない場合がしばしば存在する。例えば化学レーザー、衝撃波管内の反応、生体中の酵素反応等がそれである。化学レーザーの発振には振動準位の Population が逆転することが必要条件であるから振動準位の Population が反応の進行中速やかに平衡状態に緩和するようではレーザー発振は起きないのである。このような系では分子の内部状態まで考慮しなければならない。即ち反応速度が一定であるというのは反応速度が内部自由度の緩和に比べて充分遅い場合にのみいえることである。今反応している系の密度行列を $\rho(t)$ とするとその運動方程式は

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i\Gamma\rho(t) - i[\mathcal{H}, \rho(t)]$$

Γ は緩和行列 $\mathcal{H}$ は系の Hamiltonian である。

で定義出来るものとする。その時の密度行列は

$$\rho(t) = Z^{-1} \exp(-\beta\mathcal{H}_0 + \beta \sum_n \sum_i \epsilon_n^i \xi_n^i)$$

であると仮定する。ここに ϵ_n^i , ξ_n^i は化学物質 n の内部状態が i であるもののエネルギー及び化学平衡からの number density である。すると $\xi_n^i(t)$ に対して次の式が成立する。

$$\dot{\xi}_n^i(t) = - \int_0^t \Phi_n^i(s) \xi_n^i(t-s) ds.$$

ここに $\Phi_n^i(t)$ は

$$\Phi_n^i(t) = -2r_n^i \delta(t) + \langle J_n^i(t) J_n^i(0) \rangle$$

矢野雅文

となる。 r_n^i は化学平衡への減衰係数で第2項は内部自由度が平衡に戻る相関々数である。 $\Phi_n^i(t)$ の Laplace 変換をとると

$$L(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_n^i(t) \exp(-\omega t) dt$$

となるから

$$L(\omega) = r + C(\omega)$$

とおける。これでわかるように内部自由度の寄与が無視出来ない場合は化学反応の記憶効果が生じる。化学平衡からずっと離れた系でおきる化学反応は平衡近傍のそれとは違うことが予想出来る。これは本来非平衡状態である生体中の酵素反応等でみられる特異的な現象、即ち反応の一方方向だけの促進といったものと結びつけて考えると興味深い。

14. (CH)₈ 異性体の相互変換——有機化学的方法

東大 理、 岩 村 秀

有機化学的手法は、構造論・反応論的に興味あるモデル化合物を殆んど任意に合成できることで特徴づけられる。(CH)₈炭化水素の化学は、20種あまり可能な異性体の大半が過去10年間に既知となったばかりであるが、これらは熱および光の作用で極めて特徴的な相互変換をすることが判って来た。この変換は、結合電子の組み替えのみを伴う一番単純な化学反応の一つであり、理論的研究の対象としても興味深い。ここでは著者らが直接関与した ①光および熱の作用によるシクロオクタテトラエンからセミブルバレンへの変換と ②セミブルバレンの Cope 転位を問題としたい。

シクロオクタテトラエン(I)に低温で紫外線照射すると、セミブルバレン(II)が得られる。この反応はアセトンの光増感作用を受けるが、室温で容易にIIを与えることが知られているような異性体を中間体としない。そのほかいくつかの判定試験を経て、この反応は二重結合の一つがtransとなったIを経過する機構を持つことが明らかとなった。

こうしてできたIIは、構造から予想されるよりも単純なプロトン nmr スペクトルを