

目 次

まえがき	妹尾 学... i
1 巨視的にみた非平衡状態	妹尾 学 ... 1
1 不可逆性	2
2 安定性	3
3 秩序性	5
文 献	9
2 分子振動の緩和過程	佐藤幸紀 ... 11
1 はじめに	12
2 振動エネルギー移動の速さの測定	12
2.1 衝撃波法	12
2.2 超音波法	13
2.3 レーザー励起法	14
2.3.1 レーザー励起けい光法	14
2.3.2 赤外二重共鳴	16
2.3.3 光-音効果	17
2.3.4 H ₂ 分子の誘導ラマン励起	18
2.4 その他の分光学的な方法	19
2.5 重粒子線実験	20
3 振動エネルギーの非平衡分布	21
3.1 二原子分子の振動緩和	21
3.2 二原子分子混合気体のエネルギー緩和	25
3.3 非調和性の効果	26
4 振動エネルギー移動の速さ	28
4.1 T-V 緩和時間の温度依存性	28
4.2 近共鳴 V-V 過程と遠距離相互作用	31
4.3 二原子分子間の V-V 過程	36
4.4 分子内 V-V 過程	37
4.5 振動-回転結合	39
5 おわりに	43
文 献	44
3 分子の回転緩和過程	清水忠雄 ... 49
1 時間領域の測定と周波数領域の測定	50
2 分光学的測定に現われる緩和の効果	51
2.1 二準位分子と放射場との相互作用	51
2.2 相互作用の幾何学的表示	53
2.3 緩和の効果	53
2.4 不均一な分子系の応答	55
2.5 Lamb くぼみ	56
2.6 分子間衝突による緩和の機構	57
3 スペクトル線の衝突幅	60
3.1 マイクロ波遷移の幅	61
3.2 マイクロ波遷移における Lamb くぼみの観測	62
3.3 赤外遷移のスペクトル幅	62
4 二重共鳴分光法	64
4.1 マイクロ波-マイクロ波二重共鳴	65
4.2 禁制遷移における緩和の観測	67
4.3 赤外-マイクロ波二重共鳴	68
NH ₃ /CH ₃ Cl/H ₂ CO	
5 ダイナミックな分光学的手段による緩和の観測	70

5.1	マイクロ波過渡現象	72	6	おわりに	75
5.2	赤外過渡現象	73	文	献	75
5.3	赤外-マイクロ波二重共鳴における過渡現象	74			
4 電子的励起分子の分子内緩和過程田中 郁三, 小尾 欣一 77					
1	はじめに	78	4.4	項間交差	88
2	光の放出	79	4.5	前期解離など	91
3	無放射遷移—実験的証明	80	4.6	分子内可逆過程と不可逆過程	94
3.1	S ₂ 励起による S ₁ からのけい光	80	5	種々の分子による具体例	95
3.2	希薄気体ベンゼンのけい光量子収率	81	5.1	ベンゼン	95
4	無放射遷移—理論的とり扱い	82	5.2	ベンゾフェノン	98
4.1	波動関数とスペクトルの形	83	5.3	ベンジル系遊離基	100
4.2	励起状態の時間的变化	84	5.4	二酸化窒素	101
4.3	内部変換	85	文	献	104
5 電子的励起分子の分子間緩和過程又賀 昇 107					
1	はじめに	108	6.1	電荷移動錯体の S ₁ 状態および exciplex の吸収スペクトルと電子構造	121
2	溶媒中における励起分子の電子状態	111	6.2	励起電荷移動錯体系および exciplex 系における溶媒の配向緩和過程と時間分割スペクトル	123
3	けい光スペクトルの溶媒効果の実例—Dual fluorescence を示す系の問題	115	6.3	Exciplex および励起電荷移動錯体のイオン解離と項間交差	125
4	配向緩和と時間分割けい光スペクトル	118	7	分子間励起移動および電子移動反応による緩和過程	129
5	溶質分子のレーザー発振と配向緩和の競争過程	119	8	おわりに	132
6	励起電荷移動錯体系における緩和過程	121	文	献	132
6 化学反応における非平衡状態土屋 荘次, 倉谷 健治 135					
1	反応速度のミクロな表現	136	力学		149
2	化学反応による励起分子の生成	138	5	分子集団の化学反応速度	153
2.1	赤外線化学発光	140	5.1	二原子分子の解離-再結合反応	154
2.1.1	緩和を補正する方法	142	5.1.1	塩 素	154
2.1.2	時間分解スペクトルの測定	142	5.1.2	臭 素	154
2.1.3	無衝突状態を実現する方法	144	5.1.3	理 論	156
2.1.4	化学レーザー	144	5.2	多原子分子の単分子分解反応	158
2.2	振動回転状態を指定した反応速度	145	5.3	四中心反応	159
3	振動回転励起分子の化学反応	147	文	献	161
4	ポテンシャルエネルギー曲面上の動				

7 素反応の機構と遷移状態	安盛 岩雄, 小野 嘉夫	165
1 はじめに		166
2 素反応速度と遷移状態		166
2.1 活性化エネルギー		166
2.2 反応性衝突による遷移		168
2.3 代表点のトラジェクトリー		169
2.4 遷移状態理論		170
3 量子論的アプローチ		171
3.1 代表点の屈曲路透過		171
3.2 反応性散乱理論		172
3.3 代表点波束の運動		172
4 交差分子線による実験的アプローチ		173
4.1 交差分子線による反応		173
4.2 生成物の散乱角度分布と衝突錯合体の寿命		174
4.2.1 瞬時衝突反応		174
(a) 反跳機構		174
(b) 剝奪機構		175
4.2.2 長寿命錯合体反応		176
4.2.3 接触型反応		176
4.3 反応エネルギーの分配		176
4.3.1 並進エネルギー		176
4.3.2 回転エネルギー		177
4.3.3 振動エネルギー		177
4.4 衝突錯合体のモデル		177
4.4.1 統計的錯合体モデル		177
4.4.2 電子ジャンプモデル		178
5 水素原子分子反応 $H+H_2 \rightarrow H_2+H$		178
5.1 反応ポテンシャルエネルギー曲面		178
5.2 遷移状態理論による速度定数の評価		179
5.3 代表点のトラジェクトリーとモンテカルロ法		180
5.4 分子線による実験		182
5.5 量子力学的理論との比較		183
6 $F+H_2 \rightarrow HF+H$ 反応		183
6.1 $F+H_2 \rightarrow HF+H$ 反応の実験的知見		184
6.1.1 反応速度定数		184
6.1.2 化学レーザーによる知見		184
6.1.3 赤外線化学発光による研究		184
6.1.4 交差分子線による研究		185
6.2 ポテンシャルエネルギー曲面の純理論的計算		185
6.3 半経験的方法によるポテンシャル曲面の計算		186
6.4 トラジェクトリー計算による反応特性の解析		186
6.4.1 反応断面積		186
6.4.2 生成物におけるエネルギー分配		187
6.4.3 速度定数 k_v		187
6.5 今後の問題		188
7 おわりに		189
文 献		189
8 分子のブラウン運動と緩和現象	矢野 雅文, 清水 博	193
1 緩和と統計力学		194
1.1 自然の階層構造		194
1.2 自然現象としての化学反応		194
1.3 位相空間		196
1.4 部分系と局所平衡		197
2 確率過程としての化学反応		199
2.1 離散的な場合		199
2.2 連続的な場合		201
2.3 一次元酔歩の問題		202
2.4 拡散模型による反応速度の計算		—
Kramers の理論		203
3 線形応答理論		209
3.1 不可逆過程の熱力学		209
3.2 化学反応の不可逆過程		211
3.3 密度行列		212
3.4 揺動散逸定理		214
3.5 気相反応への応用		217
4 局所平衡の破れ		221
文 献		224
9 純物質のガラス状態——その熱力学的研究	関 集 三, 菅 宏	225
1 はじめに		226
2 ガラス, ガラス状態および非晶固体		227
3 ガラス状態の発見とその熱力学的研究		229

4 筆者らの研究の立場	231	8 ガラス性液晶	248
5 ガラス状態の作成とその研究手段	232	9 高分子固体のガラス状態	250
6 ガラス性液体	236	10 おわりに	253
7 ガラス性結晶	242	文 献	254
ABSTRACTS		257	