原著論文では, 座標 X, Y を次のように定義している[1](図参照)。

$$X = (\mu_{\mathrm{I,HBr}}/\mu_{\mathrm{HBr}})^{1/2}[R_{\mathrm{I}} - R_{\mathrm{cm}}(\mathrm{HBr})] \qquad (1)$$

$$Y = R_{\mathrm{H-Br}} \qquad (2)$$

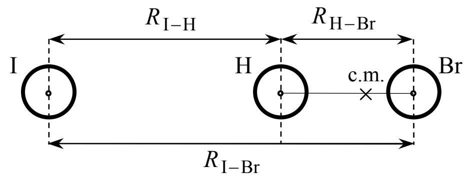

図. I⋯HBr系の座標 (c.m.は重心)

本書の反応物A + BCに対応するのはI + HBrであり(A = I, B = H, C = Br), 上記の座標 X の中の R_{I} は I と Br の距離 $R_{\mathrm{I-Br}}$ を指すから, X, Y を本書の記述に合わせて, r_{AB}, r_{BC} および式(6.15)の定義式を用いて表すと,

$$X = \left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2}\left[r_{\mathrm{AB}} + \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\right)r_{\mathrm{BC}}\right] \tag{3}$$

$$Y = r_{\mathrm{BC}} \tag{4}$$

と書き換えることができる。なお, μ_{BC} は原子 B と C の換算質量である。式(3)の先頭の因子 $(m/\mu_{\mathrm{BC}})^{1/2}$ は,

$$\left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}\cdot\frac{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}}\right]^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})^2}{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} \tag{5}$$

である。本書の式(6.15)の定義式から,

$$\sin\theta = (1-\cos^2\theta)^{1/2} = \left[1 - \frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}}{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{B}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} \tag{6}$$

が得られるから,

$$\frac{\alpha}{\sin\theta} = \left[\frac{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{B}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\cdot\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}{m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})}\right]^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})^2}{m_{\mathrm{B}}m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} \tag{7}$$

となるが, 式(5)と式(7)が等しいことより,

$$\left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2} = \frac{\alpha}{\sin\theta} \tag{8}$$

が成り立つ。また, 本書の式(6.15)の定義式から,

$$\frac{\cos\theta}{\alpha} = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}m_{\mathrm{C}}}{(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\cdot\frac{m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})}{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{C}}^2}{(m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}})^2}\right]^{1/2} = \frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}}+m_{\mathrm{C}}} \tag{9}$$

[1] 原著論文と本書の座標 x, y の定義が異なっており, 同じ文字を用いると混乱するので, 原著論文の座標 x, y を X, Y で表す。

が得られ，式(9)は式(3)の[ ]中のr_{BC}の係数に等しい。したがって，式(8)と式(9)を用いて式(3)を表すと，

$$X = \frac{\alpha}{\sin\theta}(r_{\mathrm{AB}} + \alpha^{-1} r_{\mathrm{BC}} \cos\theta) \tag{10}$$

となるが，式(10)の右辺の( )の中は本書の座標xと同じものであるから，原著論文の座標Xと本書の座標xの間には

$$X = \frac{\alpha}{\sin\theta} x \tag{11}$$

の関係が成り立つ。一方，本書の座標yは式(6.14)より

$$y = \alpha^{-1} r_{\mathrm{BC}} \sin\theta \tag{12}$$

であるから，これを式(4)と比較すると，

$$Y = \frac{\alpha}{\sin\theta} y \tag{13}$$

となる。式(11)および式(13)より，原著論文の座標X, Yはいずれも本書の座標x, yに$\alpha/\sin\theta$をかけたものであることがわかる。$\alpha/\sin\theta$は式(8)で表されるから，座標(X, Y)と(x, y)の関係をまとめると次のようになる。

$$X = \left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2} x \tag{14}$$

$$Y = \left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2} y \tag{15}$$

本書で定義した座標x, yによると，運動エネルギーは式(6.13)の形

$$T = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} m\dot{y}^2 \tag{16}$$

で表されるが，これを，式(14), (15)を用いて原著論文の座標X, Yで表すと，

$$T = \frac{1}{2} m\left(\frac{\mu_{\mathrm{BC}}}{m}\right)\dot{X}^2 + \frac{1}{2} m\left(\frac{\mu_{\mathrm{BC}}}{m}\right)\dot{Y}^2 \tag{17-1}$$

$$= \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{BC}}\dot{X}^2 + \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{BC}}\dot{Y}^2 \tag{17-2}$$

となるから，原著論文では代表点の質量をμ_{BC}としていることがわかる。

本書 p. 119の例題6.2の問題文および答を次のように書き換える。

例題 6.2　Br + HI 反応の skew 角を求める　　I⋯H⋯Br の $r_{\mathrm{I-H}}$，$r_{\mathrm{H-Br}}$ と質量補正座標との関係式および式(6.15)に m_{I}，m_{H}，m_{Br} を代入して, skew 角と質量補正係数を求めよ．(Br の原子量を 79 として答えよ．)

skew 角 θ は

$$\theta = \cos^{-1}\left[\frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{C}}}{(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}})(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} \tag{18)-1}$$

$$= \cos^{-1}\left[\frac{(127)(79)}{(127+1)(1+79)}\right]^{1/2} = \cos^{-1}(0.9898) = 8.2° \tag{18)-2}$$

である。また，座標 X は次式(式(3))

$$X = \left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2}\left[r_{\mathrm{AB}} + \left(\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}}\right) r_{\mathrm{BC}}\right] \tag{19}$$

で表されるから，具体的な数値を代入すると，式(5)より

$$\left(\frac{m}{\mu_{\mathrm{BC}}}\right)^{1/2} = \left[\frac{m_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})^2}{m_{\mathrm{B}} m_{\mathrm{C}}(m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}})}\right]^{1/2} = \left[\frac{(127)(1+79)^2}{(1)(79)(127+1+79)}\right]^{1/2} = 7.050 \tag{20}$$

であり，また,

$$\frac{m_{\mathrm{C}}}{m_{\mathrm{B}} + m_{\mathrm{C}}} = \frac{79}{1+79} = 0.988 \tag{21}$$

であるから,

$$X = 7.05(r_{\mathrm{AB}} + 0.988 r_{\mathrm{BC}}) \approx 7.05(r_{\mathrm{AB}} + r_{\mathrm{BC}}) = 7.05 r_{\mathrm{AC}} \tag{22}$$

が得られる。A, B, C を原子の名称を用いて表すと，原著論文の座標 X, Y は

$$X = 7.05(r_{\mathrm{I-H}} + 0.988 r_{\mathrm{H-Br}}) \approx 7.05(r_{\mathrm{I-H}} + r_{\mathrm{H-Br}}) = 7.05 r_{\mathrm{I-Br}} \tag{23}$$

$$Y = r_{\mathrm{H-Br}} \tag{24}$$

となる。

また，本書 p.119の図6–7の説明文を次のように改める。

図 6–7　I + HBr → HI + Br の反応の LEPS ポテンシャルエネルギー曲面．‡ 記号は，遷移状態の位置を示す．[S. E. Bradforth, et al., *J. Chem. Phys.* **92**, 7205 (1990)]