

7. 化学反応速度理論の徹底的理解

－ 微視的可逆性から遷移状態理論まで －

化学反応速度理論の徹底的理解

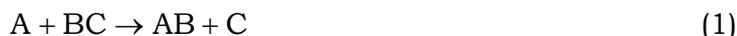
—微視的可逆性から遷移状態理論まで—

§0 はじめに

微視的可逆性(microscopic reversibility)と詳細釣り合い(detailed balance)は化学反応速度論(chemical kinetics)および化学反応動力学(reaction dynamics¹)における重要なキーワードである。しかし、これらの基礎事項の理解を目指して“格闘”する際に有効な“武器”(成書)を初学者が入手するのは容易ではない²。同時に、RRKM理論(ミクロカノニカル速度定数)や遷移状態理論(カノニカル速度定数)など、いわゆる統計論的反応速度論の重要式を導出するルートが複数存在するために、各理論の基本原則や理論相互の関係を把握し、さらには、統計論的アプローチと動力的アプローチそれぞれの反応論全体における位置付けを体系的に理解する(などという)ことは、初学者にとって“棘の道”を歩むが如く³ではなかろうか。このような状況に対して、棘を1つ1つ取り除くと同時に、化学反応速度理論の徹底的理解のための“高速道路網”を整備することを目的として書かれたのがこの monograph である。

§1 微視的可逆性⁴

原子+分子型の化学反応



において、反応前後での系の全エネルギーが保存され、反応に関与する分子のすべての運動自由度(相対並進, 回転, 振動)のエネルギーだけでなく生成分子の散乱方向まで規定する状況を考える。つまり、始原系⁵については、A と BC の相対並進運動および BC の内部自由度(振動, 回転)が特定のエネルギー(準位)にあり、生成系については、AB と C の相対並進運動および AB の内部自由度(振動, 回転)が特定のエネルギー(準位)にあることに加えて、A と BC の相対速度ベクトルに対する AB と C の相対速度ベクトルの向き Ω も規定するものとする⁶。化学反応式としては、



¹ kinetics は通常の英和辞典では「動力学」と訳されているが、化学反応の分野では「速度論=kinetics」であり、「動力学=dynamics」である。

² 荒々しい言葉が並んでしまいましたが、基礎事項や体系の理解は自分との闘いでもあると思います。

³ 学生時代の筆者自身の実感です。

⁴ 本節の解説は文献12, 24, 25を基本にしている。微視的可逆性は1924年に R. C. Tolman によって定式化された。初めて成書に登場するのは、R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford (1938); Dover, New York (1979)である。(Clarendon Press は Oxford University Press と同じ組織であるが、著名な学術書には Clarendon Press の名義が使用されることが多い。)

⁵ 反応式の左辺は「反応系」と呼ばれることが多いが、反応系という言葉は右辺も含めた系全体を示すことがあるので、本書では反応式の左辺を「始原系」、右辺を「生成系」と呼ぶ。(反応式の右辺から左辺に反応が進行するときは、右辺が始原系、左辺が生成系となる。)

⁶ 2つのベクトルの相対的な向き Ω を指定するために角度が2つ必要である。

と表すことができ¹, 始原系分子の衝突, 生成系分子の散乱はいずれも重心系で考えるので, 生成物の AB と C の相対速度ベクトルの向きは, 図1に示すように C の飛跳方向と考えればよい². また, 系全体のエネルギー関係は図2のようになる。ここで, E_t は始原系の A と BC(i) の相対並進エネルギーである ($E_t = (\mu u^2)/2$, μ は A と BC の換算質量, u は A と BC の相対速さ)。図2から明らかのように, 全エネルギー E は, 生成系, 始原系の各種エネルギーと次式の関係にある。

$$\begin{aligned} E &= E_t + E_i \\ &= E_{t'} + E_{i'} + \Delta E_0 \end{aligned} \quad (3)$$

エネルギー E に寄与する運動のうち, 内部自由度(振動, 回転)は, それぞれ量子化された離散準位の 1 準位³を占めている。このとき, 1 組の振動回転準位がとりうる状態の数は, それぞれのエネルギー準位の縮重度(振動は g_v , 回転は g_J)の積 $g_v \times g_J$ である。一方, 並進運動は実際上そのエネルギー値 E_t を離散的な変数として扱うことはできないので連続変数とみなすことにする⁴。したがって, エネルギー E_t に対応する並進運動を指定するためには, E_t 付近での微小エネルギー幅 $E_t \sim E_t + dE_t$ を考える必要がある。この場合, 並進運動の縮重度(に相当するもの)としてエネルギー幅 dE_t に含まれている状態の数を知る必要があるが, 古典的運動としての並進運動の状態数をカウントするには位相空間を利用するとよい⁵。

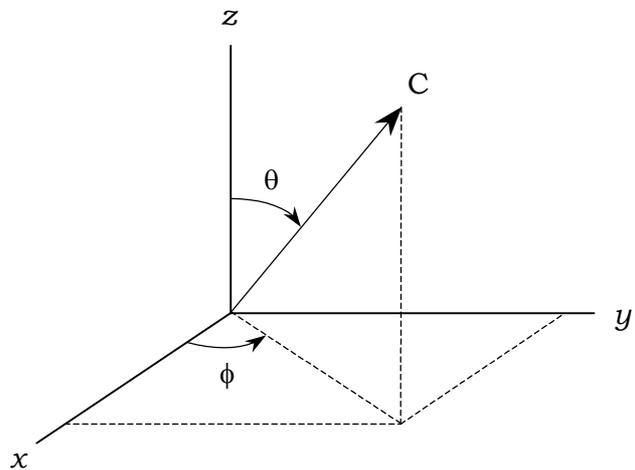


図1. $A + BC(i) \rightarrow AB(i') + C$ 反応の生成物 C が重心系で飛跳する方向 Ω を定義する θ および ϕ . 系の重心は原点にあり, 反応系の相対速度ベクトルは, たとえば, z 軸に沿うと考えればよい。

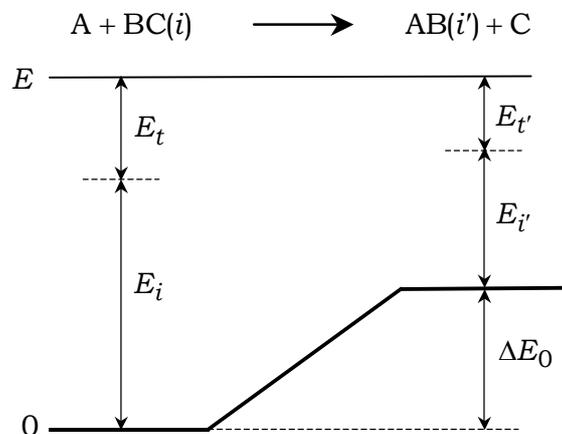


図2. $A + BC(i) \rightarrow AB(i') + C$ 反応のエネルギー関係。

¹ ()内の i は内部自由度(internal degree of freedom)を表している。

² AB の速度を \mathbf{u}_{AB} , C の速度を \mathbf{u}_C とすると AB と C の相対速度(=AB に対する C の相対速度)は $\mathbf{u}_C - \mathbf{u}_{AB}$ であり, 重心系では AB が C と逆方向に飛跳するので, 重心系での AB と C の相対速度ベクトルの方向は C の飛跳方向と一致する。なお, 本書では, 振動運動あるいは振動量子数を ν で表すので, 速さを表す文字として u を用いる(速度はベクトルであるが速さはスカラーであり, 本書の u は速さを表している)。

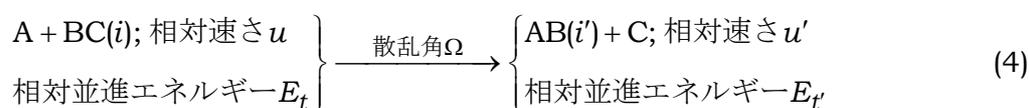
³ 1 “状態”ではなく, 1 “準位”であることに注意する。エネルギーで指定されるのは状態ではなく準位であり, 縮重度が1ではない場合には, 1 準位上に複数の状態がある。

⁴ 並進エネルギーを1つ1つ離散的準位として区別して検出することは, 現在のいかなる技術でも不可能である。

⁵ 並進運動に限らず(回転運動でも振動運動でも)1つの運動状態は $2s$ 次元(座標と運動量がそれぞれ s 個)の位相空間

図3は始原系および生成系の並進運動位相空間の概念図である。図中左側の灰色に色付けされた領域は、始原系の特定の相対並進エネルギー幅 $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応し、図中右側の灰色領域は、生成系の特定の相対並進エネルギー幅 $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応している(つまり、始原系および生成系に示した灰色領域がそれぞれ dE_t および $dE_{t'}$ の領域を表している)。灰色領域の中にある小さい区画が $E_t \sim E_t + dE_t$ (始原系) および $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ (生成系) の幅に含まれている単一の相対並進運動“状態”である。図3の始原系に16区画(つまり16状態)、生成系に20区画(=20状態)をひとまとめにして描かれている灰色領域は、始原系の $E_t \sim E_t + dE_t$ という並進エネルギー幅の中に16個の状態が、一方、生成系の $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ という並進エネルギー幅には20個の状態が含まれていることを意味している。

ところで、状態から状態への化学反応



は、ある特定のエネルギー状態(運動状態)にある $A + BC$ が別のエネルギー状態(運動状態)にある $AB + C$ に移行することであり、 $A + BC$ の運動を記述する位相空間内の「 $A + BC(i); E_t$ 」に対応する1つの(黒い)区画から散乱角 Ω で $AB + C$ の位相空間内の「 $AB(i') + C; E_{t'}$ 」に対応する1つの黒い区画への“遷移”と見ることができる。図3に示された矢印は区画同士を結ぶ遷移¹を表している。

化学反応も衝突散乱過程であるから運動方程式によって記述されるが、古典力学(Newton

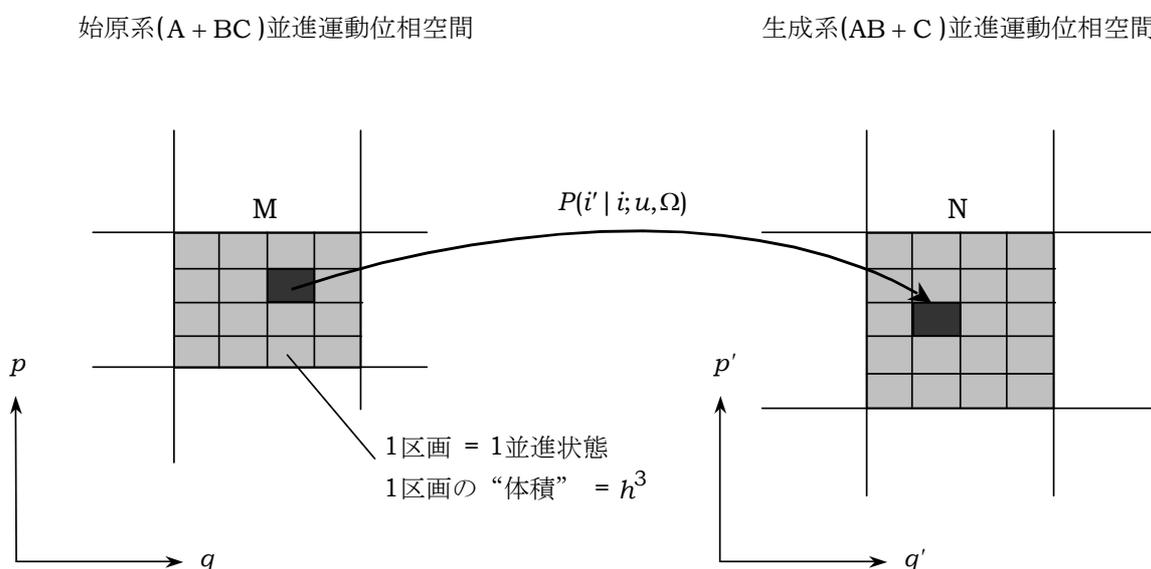


図3. $A + BC(i) \rightarrow AB(i') + C$ 反応の並進運動位相空間の概念図。

間内で体積 h^3 を占めることから (h は Planck 定数)、状態数を計算することができる。たとえば、3次元並進運動の場合、1つの運動状態は位相空間内で h^3 の体積を占めている(文献8(第4章)、文献9(2章)参照)。

¹ 図3の中にすべての遷移を記すと $16 \times 20 = 320$ 本の矢印になる。

の運動方程式)でも量子力学(Schrödinger 方程式)でも、運動方程式は時間反転($t \rightarrow -t$)に対して不変である¹。このことは、反応(4)に対して時間を反転した過程



も反応(4)と同じ確率で起こることを意味している。つまり、図3中に矢印で示した遷移と逆方向の遷移も同じ確率で起こる。今、単位時間あたりに1つの遷移が起こる確率を $P(i' | i; u, \Omega)$ と書くことにすると²、正・逆方向の反応が起こる(単位時間あたりの)確率は等しいから、

$$P(i' | i; u, \Omega) = P(i | i'; u', \Omega) \quad (6)$$

が成立する。ここで、以下の点に注意する必要がある。

- 1) 縮重度を考慮すべき内部自由度として振動運動と回転運動を例として挙げたが、当然ながら、電子状態(電子の運動)にも縮重度がある。たとえば、 $^3\Pi$ 電子状態はスピンの縮重度が3、軌道の縮重度が2であるから、電子状態の縮重度(全状態数)は $2 \times 3 = 6$ である³。
- 2) 後述するように、角運動量がある場合、時間反転に関して式(6)が成立しないので、ここまでの議論は角運動量がない系を対象としている。

また、式(6)が、エネルギー配分と散乱角を指定した正反応全体と逆反応全体の速度が等しいということ述べているわけではない点に注意する必要がある。図3に示した矢印は単一「状態」間の遷移を表しているが、エネルギーを指定することは「状態」(黒色区画)の選択ではなく、「準位」(灰色領域)を指定することであり、1つの準位に含まれる状態の数が始原系と生成系で異なれば、正方向と逆方向の反応速度は異なる(つまり、始原系と生成系それぞれの縮重度が鍵を握る)。したがって、反応速度を考えるためには、1区画から1区画への遷移確率ではなく、 $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する(灰色)領域から $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する(灰色)領域への遷移確率を評価する必要がある。

ここで、反応系の相対並進エネルギー $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する領域を M と名付け、その中に区画が g_t 個あるとして、それぞれを $(M_1, M_2, \dots, M_{g_t})$ と呼ぶことにする⁴。一方、生成系に対しては、 $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する領域を N と名付け、その中の $g_{t'}$ 個の区画1つ1つ

¹ 本書付録1参照。

² 「単位時間あたりの確率」という表現がわかりにくいかもしれない。確率という言葉からは、その値が0~1の間の無次元量であると思いがちであるが、 $P(i' | i; u, \Omega)$ は0~1の間の数でもなく無次元量でもない。相対運動エネルギー E_t をもつ A と $BC(i)$ を準備し、遷移してなくなった瞬間に再び新しい A と $BC(i)$ を準備するという作業を一定時間繰り返し、相対運動エネルギー $E_{t'}$ をもつ $AB(i')$ と C の Ω 方向への散乱の回数を計測すれば、遷移回数 ÷ 測定時間 から $P(i' | i; u, \Omega)$ が得られる(次元: time^{-1})。たとえば、発光に対する Einstein の A 係数(これも次元: time^{-1})を発光の遷移“確率”と呼ぶのに似ている(A 係数も0~1の間の数ではない)。同様に、1次反応速度定数も単位時間あたりの反応確率である。

³ スピンや軌道の縮重度は、通常、多重度と呼ばれる。スピン-軌道相互作用が大きい場合、 $^3\Pi$ から $^3\Pi_2, ^3\Pi_1, ^3\Pi_0$ の3状態が生成するが、これらの3状態はすべて2重縮重であるから、全体として6状態であることはスピン-軌道相互作用を考慮しない場合と同じである(状態の総数は相互作用とは無関係である)。

⁴ 言い換えれば、領域 M の並進運動の縮重度が g_t である。

を $(N_1, N_2, \dots, N_{g_t})$ と呼ぶ。 M にある1つの区画から N 内の1つの区画へ単位時間あたり遷移する確率が式(6)の左辺にある $P[\equiv P(i' | i; u, \Omega)]$ である¹。相対並進エネルギー幅 $(dE_t$ および $dE_{t'})$ は微小であり、散乱角も Ω に限定しているから、領域 M 内の1小区画と領域 N 内の1小区画の間の遷移確率は区画によらず同じと考えてよい。したがって、 M に含まれる k 番目の区画 (M_k) から領域 N への遷移にもとづく M_k の濃度²の経時変化は、

$$-\frac{d[M_k]}{dt} = g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' | i; u, \Omega) \cdot [M_k] \quad (7)$$

で表される。ここで、 $g_{i'}$ は生成系(領域 N)の内部自由度の縮重度である($g_{t'} \cdot g_{i'}$ が領域 N の全運動自由度の状態数である³)。統計力学の基本原理解である等重率の仮定⁴にしたがって、同じエネルギーをもつ状態はすべて等確率で出現するから、領域 M の1つの区画にある系の濃度は領域 M にある系の濃度を領域 M の縮重度で割れば得られる。

$$[M_k] = \frac{[M]}{g_t} \quad (8)$$

したがって、

$$-\frac{d[M]}{dt} = g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' | i; u, \Omega) \cdot [M] \quad (9)$$

が得られる。始原系の $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する領域から生成系の $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する領域への遷移確率を $P(M \rightarrow N)$ と書けば、 $P(M \rightarrow N)$ は区画を結ぶ遷移確率 $P(i' | i; u, \Omega)$ を用いて

$$P(M \rightarrow N) = g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' | i; u, \Omega) \quad (10)$$

により表される(式(10)は反応速度式(9)の1次反応速度定数(次元： time^{-1})に相当している)。

さてここで、化学反応を衝突散乱過程としてとらえてみよう。物質 j の濃度(数密度)を n_j 、衝突領域の体積を V 、反応断面積を $\sigma(i' | i; u, \Omega)$ とすると⁵、反応(4)が単位時間あたりに進行する回数、つまり単位時間あたりに Ω の方向に生成する C の個数 $(dN_{C(\Omega)}/dt)$ は次式で与えられる(図4参照)⁶。

$$\frac{dN_{C(\Omega)}}{dt} = u \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) \cdot n_A \cdot n_{BC(i)} \cdot V d\Omega \quad (11)$$

¹ この遷移確率は1次反応速度定数(次元： time^{-1})に対応する。

² M_k で表される状態にある A と $BC(i)$ の対の濃度である。

³ ここでは角運動量がない場合を扱っているので、縮重度 $g_{i'}$ に電子のスピンや軌道、あるいは分子回転の縮重度は含まれていない。

⁴ 「等先験確率の原理」とも呼ばれる。同じエネルギーをもつ状態だけからなる集まりをマイクロカノニカル・アンサンブル(マイクロカノニカル集合、小正準集団、定エネルギー集団)と呼ぶ。

⁵ この反応断面積は、相対速さ u で衝突した A と $BC(i)$ が反応して $AB(i')$ と C になり、 C が散乱角 Ω の方向に飛跳する“状態 (i, u) から状態 (i', u') への”化学反応の断面積を表している

⁶ たとえば、交差分子線装置で原子 A と1つの振動回転状態を選択した $BC(i)$ を一定の相対並進エネルギー E_t で衝突させ、生成物については相対並進エネルギー $E_{t'}$ をもつ $AB(i')$ と C を検出するような実験を想定するとよい。2つの分子線の交差領域の体積が V である。

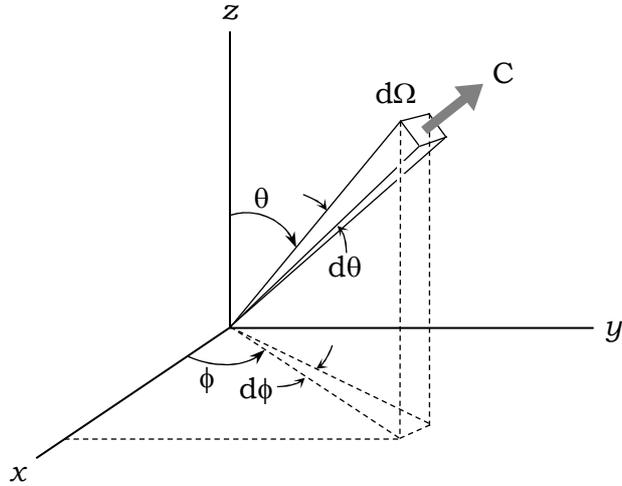


図4. $A + BC(uJ) \rightarrow AB(v'J) + C$ 反応の生成物Cが重心系で飛跳する方向 Ω を定義する θ および ϕ と微小立体角 $d\Omega$

今、体積 V の中に相対速さ u で衝突する A と $BC(i)$ が常時1対しか存在しない状況を作り¹、相対並進エネルギー E_{tr} で生成する $AB(i')$ と C の対が生成する回数を一定時間計測すれば、体積 V 中での単位時間あたりの反応確率を知ることができる。その回数を式(11)により計算するには、 A と $BC(i)$ それぞれの数密度が衝突領域(体積 V)の中に常に1個、つまり $n_A = n_{BC(i)} = 1/V$ (個・volume⁻¹)と設定すればよい²。これらを式(11)の右辺に代入すると、

$$\frac{dN_{C(\Omega)}}{dt} = \frac{u}{V} \sigma(i' | i; u, \Omega) d\Omega \quad (12)$$

が得られる。この(単位時間あたりの)反応確率は、式(10)の反応確率 $P(M \rightarrow N)$ と同じものであるから、

$$g_{tr} \cdot g_{i'} \cdot P(i' | i; u, \Omega) = \frac{u}{V} \sigma(i' | i; u, \Omega) d\Omega \quad (13)$$

が成立する³。これより正方向の遷移確率として

$$P(i' | i; u, \Omega) = \frac{u \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) d\Omega}{g_{tr} \cdot g_{i'} \cdot V} \quad (14)$$

を得る。次に、右辺の並進運動の縮重度 g_{tr} および内部自由度の縮重度 $g_{i'}$ の具体的な形について考えてみよう(反応断面積 $\sigma(i' | i; u, \Omega)$ は化学反応に強く依存するので一般式は示せない)。

¹ (連続噴出型)交差分子線装置において、 A と $BC(i)$ の分子線中の数密度を適当に調整することを想定すればよい。

² このように設定すると、衝突が起こるまでは体積 V の中に A と $BC(i)$ が1対だけあり、衝突して分子が散乱した瞬間に次の A と $BC(i)$ の1対が体積 V の中に準備されるという状況を作り出すことができる。

³ 厳密には、散乱の際のエネルギー保存を明示するために、右辺は $(u/V) \sigma(i' | i; u, \Omega) \cdot \delta(E_{ini} - E_{fin}) dE_{fin} d\Omega$

($\delta(E_{ini} - E_{fin})$ は Dirac の δ 関数)と記すべきであるが、エネルギー保存を前提に議論しているので

$\delta(E_{ini} - E_{fin}) dE_{fin}$ は略す。なお、 E_{ini} は始原系の全エネルギーであり、 E_{fin} は生成系の全エネルギーである。

内部自由度のエネルギー準位は離散的であるから縮重度 g_i は容易に知ることができるが¹, 連続変数(つまり古典的運動)として扱っている並進エネルギーの縮重度 g_t が運動量や並進エネルギーとどのように関係しているかわかりにくい。そこで, g_t を表す具体的な式を導くことにする。

微小立体角 $d\Omega$ 中に2エネルギー幅 $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ 内の並進運動が占める位相空間内の体積³を求め, それを h^s (s は運動の次元数)で割ればその体積に含まれる並進運動の状態数が得られる。現在考えている並進運動は3次元($s = 3$)での運動であるから, $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ の幅に含まれる状態の数 $g_{t'}$ は,

$$g_{t'} = \frac{1}{h^3} \iiint \iiint \int_{\Omega \sim \Omega + d\Omega}^{E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}} dp'_x dp'_y dp'_z dx' dy' dz' \quad (15)$$

で与えられる。この式の積分部分は, 相対並進エネルギーが $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ の幅, 散乱角が $\Omega \sim \Omega + d\Omega$ の幅の範囲に対応する生成物位相空間内の体積(6次元空間の“体積”)に対応している(図3の右側の灰色領域)。式(15)の積分を具体的に計算することは一見難しそうに見えるが, 化学反応に関与する2つの化学種間の相互作用以外の相互作用⁴を無視し, 外場がない状況を考えると, 運動量が座標に依存しないので運動量空間($p'_x - p'_y - p'_z$)に関する積分と座標($x - y - z$)に関する積分を分離することができる。

$$g_{t'} = \frac{1}{h^3} \iiint \int_{\Omega \sim \Omega + d\Omega}^{E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}} dp'_x dp'_y dp'_z \iiint dx' dy' dz' \quad (16)$$

座標に関する積分は衝突領域の体積 V を与えるから, 残る運動量空間に関する積分について考える。生成系の相対並進エネルギー $E_{t'}$ は運動量を用いて次のように書けるから

$$E_{t'} = \frac{p'^2}{2\mu'} = \frac{1}{2\mu'} (p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2) \quad (17)$$

エネルギー $E_{t'}$ の3次元並進運動は運動量空間($p'_x - p'_y - p'_z$ 空間)において半径 p' の球として描くことができる(図5参照)⁵。 $E_{t'}$ に対応する運動量 p' と $E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する運動量 $p' + dp'$ が作る2つの球にはさまれた球殻のうち, 立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ に相当する部分の体積が必要としている体積である。半径 p' の球面上の立体角 $d\Omega$ に相当する部分の面積は $p'^2 d\Omega$ であり, これに球殻の厚み dp' をかけた $p'^2 dp' d\Omega$ が式(16)の運動量に関する積分値となる⁶。したがって, 並進運動の縮重度 $g_{t'}$ として次式を得る⁷。

¹ たとえば, 2重縮重振動が準位 ν にあるときの縮重度は $\nu + 1$, 3重縮重振動が準位 ν にあるときは $(\nu + 1)(\nu + 2)/2$ である。さらに一般的に n 重縮重振動が準位 ν にあるときの縮重度は $(\nu + n - 1)!/\nu!(n - 1)!$ である。

² この微小立体角は天頂角が $\theta \sim \theta + d\theta$, 回転角が $\phi \sim \phi + d\phi$ の範囲の立体角である(図4)。

³ 体積といっても, m^3 という単位の体積ではなく, 座標と運動量それぞれ s 次元でできあがる $2s$ 次元位相空間の(超曲面の)体積である。 $2s$ 次元位相空間の体積は $(\text{energy} \cdot \text{time}^{-1})^s$ の次元をもつ。

⁴ 多体相互作用または第3体相互作用と呼ばれる。

⁵ p' は運動量の大きさであるからスカラー量(正値)であるが, その成分 p'_x, p'_y, p'_z は方向をもつから正・負の値をとる。

⁶ 直交座標の体積要素 $dp'_x dp'_y dp'_z$ を極座標表示した $p'^2 \sin\theta dp' d\theta d\phi$ と同じである。

⁷ 並進運動の縮重度と Maxwell-Boltzmann 分布(並進速度分布)の関係については本書付録2参照。

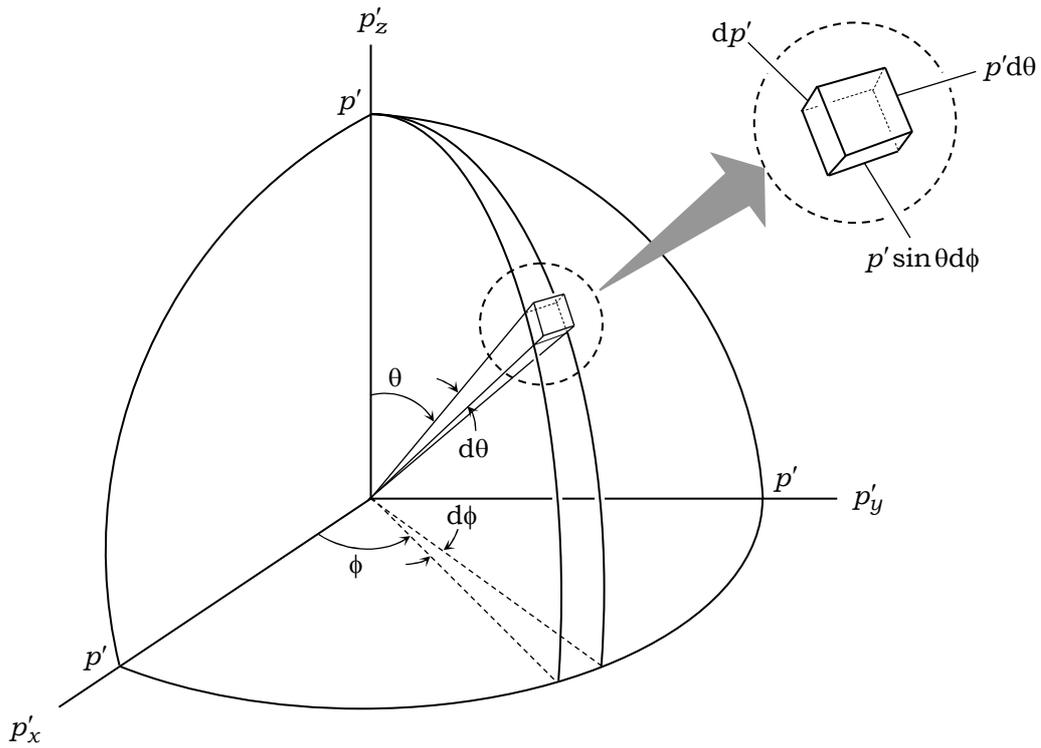


図5. 運動量空間 ($p'_x - p'_y - p'_z$ 空間)において立体角 $d\Omega$ の範囲に運動量 $p' \sim p' + dp'$ が占める体積.

$$g_{t'} = \frac{V \cdot p'^2 dp' \sin \theta d\theta d\phi}{h^3} = \frac{V \cdot p'^2 dp' d\Omega}{h^3} \quad (18)$$

これを式(14)に代入すると,

$$P(i' | i; u, \Omega) = \frac{h^3 \cdot u \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) d\Omega}{g_{i'} \cdot V^2 \cdot p'^2 dp' d\Omega} \quad (19)-1$$

$$= \frac{h^3 \cdot u \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega)}{g_{i'} \cdot V^2 \cdot p'^2 dp'} \quad (19)-2$$

が得られる。逆反応については,

$$P(i | i'; u', \Omega) = \frac{h^3 \cdot u' \cdot \sigma(i | i'; u', \Omega)}{g_i \cdot V^2 \cdot p^2 dp} \quad (20)$$

となり, 式(6)より, 式(19)-2と式(20)が等しいので,

$$\frac{h^3 \cdot u \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega)}{g_{i'} \cdot V^2 \cdot p'^2 dp'} = \frac{h^3 \cdot u' \cdot \sigma(i | i'; u', \Omega)}{g_i \cdot V^2 \cdot p^2 dp} \quad (21)$$

として辺々整理すると,

$$g_i \cdot u \cdot p^2 dp \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) = g_{i'} \cdot u' \cdot p'^2 dp' \cdot \sigma(i | i'; u', \Omega) \quad (22)$$

が成立する。ここで, $E_t = p^2/(2\mu)$ および $p = \mu u$ より,

$$dE_t = \frac{p}{\mu} dp = u dp \quad (23)$$

であるから,

$$p^2 \cdot g_i \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) dE_t = p'^2 \cdot g_{i'} \cdot \sigma(i | i'; u', \Omega) dE_{t'} \quad (24)$$

が得られる。今, 振動回転運動は1組の特定のエネルギー準位に固定されているから, 式(3)より,

$$dE = dE_t = dE_{t'} \quad (25)$$

となり¹, 最終的に次式を得る。

$$p^2 \cdot g_i \cdot \sigma(i' | i; u, \Omega) = p'^2 \cdot g_{i'} \cdot \sigma(i | i'; u', \Omega) \quad (26)$$

これが**微視的可逆性**を表す式である。

多くの成書に式(26)の形の式が微視的可逆性の式として記されているが, 先に述べたように, 式(26)は回転運動(角運動量)を考慮しておらず, 一般的な場合に対応する式となっていない。回転運動の縮重度は角運動量ベクトルが空間固定軸に対して異なる向きをとりうる数であるが², 時間反転によって回転方向が逆転すると, 角運動量ベクトルの空間固定軸への射影成分(m_J)の符号が逆転($m_J \rightarrow -m_J$)するため, $(J, m_J) \rightarrow (J', m_{J'})$ という遷移の時間反転は $(J, m_J) \leftarrow (J', m_{J'})$ ではなく, $(J, -m_J) \leftarrow (J', -m_{J'})$ という遷移となる。したがって, 内部自由度として振動と回転を考慮し, 振動状態を ν , 回転状態を J および m_J で表すと,

$$P(\nu' J' m_{J'} | \nu J m_J; u, \Omega) \neq P(\nu J m_J | \nu' J' m_{J'}; u', \Omega) \quad (27)$$

および

$$P(\nu' J' m_{J'} | \nu J m_J; u, \Omega) = P(\nu J - m_J | \nu' J' - m_{J'}; u', \Omega) \quad (28)$$

となる(つまり, 式(6)が成立しない)。回転運動がない場合には, 式(6)にもとづいて式(19), (20)から式(26)が得られたが, 回転運動が存在すると, 式(6)ではなく式(28)が成立するから, 式(26)に代わって

$$p^2 \cdot g_\nu \cdot g_J \cdot \sigma(\nu' J' m_{J'} | \nu J m_J; u, \Omega) = p'^2 \cdot g_{\nu'} \cdot g_{J'} \cdot \sigma(\nu J - m_J | \nu' J' - m_{J'}; u', \Omega) \quad (29)$$

が成立する。しかし, 外場(固定軸)がない状況で, 特定の m_J (あるいは $m_{J'}$) を選別して断面積を測定することはできないので式(29)は現実的な物理量の関係式ではない。外場がない状況では, 異なる m_J (あるいは $m_{J'}$) をもつ状態はエネルギー的に縮重しているが, 異なる m_J

¹ エネルギーに対して考えている幅はすべて並進運動由来のものである。

² 角運動量 J の固定軸への射影成分 m_J は $m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ の $2J+1$ 個をとりうる。

は異なる配向での衝突に対応するから、並進運動のように縮重した状態がすべて同じ反応断面積をもつとは限らない。この状況では、式(7)のように、単一の状態間の遷移確率を遷移先の縮重度分だけたし合わせる(縮重度倍する)ことができなくなる。しかし、式(28)により1つの正方向の遷移と同じ遷移確率をもつ逆方向の遷移が必ず存在することが保証されるから、正・逆方向の縮重している状態間の遷移確率の総和は等しい

$$\sum_{m_J, m_{J'}} P(v'J'm_{J'} | vJm_J; u, \Omega) = \sum_{m_J, m_{J'}} P(vJm_J | v'J'm_{J'}; u', \Omega) \quad (30)$$

という関係が得られる。式(19)-2に回転・振動運動を考慮して、 $m_J, m_{J'}$ ついて和をとると

$$\sum_{m_J, m_{J'}} P(v'J'm_{J'} | vJm_J; u, \Omega) = \frac{h^3 \cdot u}{g_{v'} \cdot V^2 \cdot p'^2 dp'} \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(v'J'm_{J'} | vJm_J; u, \Omega) \quad (31)$$

となり、同様に、逆反応については、

$$\sum_{m_J, m_{J'}} P(vJm_J | v'J'm_{J'}; u', \Omega) = \frac{h^3 \cdot u'}{g_v \cdot V^2 \cdot p^2 dp} \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(vJm_J | v'J'm_{J'}; u', \Omega) \quad (32)$$

を得る。式(30)より式(31)と式(32)が等しいから、式(22)に代わって

$$\begin{aligned} g_v \cdot u \cdot p^2 dp \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(v'J'm_{J'} | vJm_J; u, \Omega) \\ = g_{v'} \cdot u' \cdot p'^2 dp' \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(vJm_J | v'J'm_{J'}; u', \Omega) \end{aligned} \quad (33)$$

が成立する。ここで、正方向の平均反応断面積¹を

$$\bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) \equiv \frac{1}{g_J} \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(v'J'm_{J'} | vJm_J; u, \Omega) \quad (34)$$

により定義し、同様に、逆方向の平均反応断面積を

$$\bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \equiv \frac{1}{g_{J'}} \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(vJm_J | v'J'm_{J'}; u', \Omega) \quad (35)$$

と定義すると(式(34), (35)の右辺の和を全反応断面積と呼ぶ)、式(33)は

$$g_v \cdot g_J \cdot u \cdot p^2 dp \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) = g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot u' \cdot p'^2 dp' \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (36)$$

となり、式(23)および式(25)より

$$u dp = u' dp' \quad (37)$$

¹ 文献24, 25は平均断面積(average cross section)と呼び、文献12は総(括)断面積(overall cross section)と呼んでいる。

が成り立つから、回転運動まで考慮した微視的可逆性の式として

$$p^2 \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) = p'^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (38)$$

を得る¹(ここで、 $g_{vJ} \equiv g_v \cdot g_J$ および $g_{v'J'} \equiv g_{v'} \cdot g_{J'}$ と書き換えた)。なお、外場が存在する場合は、角運動量の縮重が解けるので式(29)を用いる必要がある。

式(38)は、文献1(化学総説 No.26 「レーザと化学反応」 第3章)や文献2(土屋莊次「レーザ化学」 第1章)に書かれている式である。また、式(38)の p を u で置き換えると ($p = \mu u$),

$$(\mu u)^2 \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) = (\mu' u')^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (39)$$

となり、文献3(Steinfeld, Francisco, and Hase 「化学動力学」 6章2節)に書かれている式となる。さらに、運動量 p と波数(ベクトルの大きさ) k の関係(=Einstein-de Broglie の式)

$$p = \hbar k \quad (k = 2\pi/\lambda) \quad (40)$$

を式(38)に適用すると²,

$$k^2 \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) = k'^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (41)$$

が得られ、これは、文献4(Levine and Bernstein 「Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity」 4章4節)に書かれている式と同じものである。最後に、 $p = (2\mu E_t)^{1/2}$ を用いると、

$$(\mu E_t) \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) = (\mu' E_{t'}) \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (42)$$

となるが、これは文献5(Bernstein 「Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques」 2章3節)で示されている式に等しい。なお、ここで紹介した文献はすべて式(26)の形で示しており平均反応断面積については言及していないが、回転運動の時間反転の特性を反映している式(27), (28), (30)は微視的可逆性の理解においてきわめて重要である³。

反応速度定数は反応断面積と相対速さの積であるから、正反応について

$$k(v'J' | vJ; u, \Omega) = u \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u, \Omega) \quad (43)$$

となり、逆反応については

$$k(vJ | v'J'; u', \Omega) = u' \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (44)$$

となる。これらを式(36)に適用すると、

$$g_v \cdot g_J \cdot p^2 dp \cdot k(v'J' | vJ; u, \Omega) = g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot p'^2 dp' \cdot k(vJ | v'J'; u', \Omega) \quad (45)$$

¹ ここまでの議論においては始原系を原子+分子 (vJ) として扱ったが、このような系に限って考える必要はない。分子 (v_1J_1) + 分子 (v_2J_2) と考え、その2分子の回転振動準位の縮重度を $g_{vJ} = g_{v_1J_1} \cdot g_{v_2J_2}$ とすれば、同じ形式で式を展開することができる。

² 反応速度定数 k と波数 k を混同しないように注意してほしい。

³ テキストの記述において、厳密さを犠牲にしてわかりやすさを優先することが必要なこともあるが、厳密さを欠きすぎると真の理解に到達するのにかえって大きな障壁を作ってしまうことがある(と思います)。

が得られる。これを变形した

$$\frac{k(v'J' | vJ; u, \Omega)}{k(vJ | v'J'; u', \Omega)} = \frac{g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot p'^2 dp'}{g_v \cdot g_J \cdot p^2 dp} \quad (46)$$

に生成系の並進運動の縮重度の式(18)

$$g_{t'} = \frac{V \cdot p'^2 dp' d\Omega}{h^3} \quad (47)$$

および始原系の並進運動の縮重度

$$g_t = \frac{V \cdot p^2 dp d\Omega}{h^3} \quad (48)$$

を適用すると,

$$\boxed{\frac{k(v'J' | vJ; u, \Omega)}{k(vJ | v'J'; u', \Omega)} = \frac{g_{t'} g_{J'} g_{v'}}{g_t g_J g_v}} \quad (49)$$

が得られる。これより、全エネルギー一定での正方向と逆方向の反応速度定数の比は生成系と始原系の状態数の比に等しいことがわかる。

式(49), つまり式(46)の右辺の具体的な物理量が見えるようにするために, $p^2 = 2\mu E_t$ の両辺を3/2乗した $p^3 = (2\mu)^{3/2} E_t^{3/2}$ より得られる

$$p^2 dp = \frac{(2\mu)^{3/2}}{2} E_t^{1/2} dE_t \quad (50)$$

を式(46)に代入する。その結果

$$\frac{k(v'J' | vJ; u, \Omega)}{k(vJ | v'J'; u', \Omega)} = \frac{g_{v'J'} \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{3/2} \left(\frac{E_{t'}}{E_t}\right)^{1/2} dE_{t'}}{g_{vJ} dE_t} \quad (51)$$

となるが, これに $dE_t = dE_{t'}$ (式(25))を適用して

$$\frac{k(v'J' | vJ; u, \Omega)}{k(vJ | v'J'; u', \Omega)} = \frac{g_{v'J'} \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{3/2} \left(\frac{E_{t'}}{E_t}\right)^{1/2}}{g_{vJ}} \quad (52)$$

を得る。全エネルギー一定条件での反応において, 始原系の相対並進エネルギーがほとんどそのまま生成系の相対並進エネルギーになる場合, $E_t \approx E_{t'}$ であるから, 式(52)より, 正・逆反応の速度定数の比は相対並進エネルギーにはほとんど依存しないことがわかる。逆に, 始原系の相対並進エネルギーの大部分が生成系の内部自由度(振動, 回転)エネルギーに変換される場合は $E_{t'} \approx 0$ であるから, 式(52)の比が非常に小さくなり, ($\mu \approx \mu'$ であれば)逆反応が正反応よりもはるかに速くなる。

§2 微視的可逆性から詳細釣り合いへ¹

これから、運動自由度ごとのエネルギー指定を順次取り払って、詳細釣り合いを導いていく。並進運動は衝突によってそのエネルギーが容易に変化(緩和)しやすいので、振動・回転運動は特定の準位(νJ および $\nu' J'$)が指定されているが、並進運動だけは温度 T で記述される平衡状態になっている場合を考える(実験的にもこのような状況を実現することが可能である)。式(43)で与えられる正方向の反応速度定数²

$$k(\nu' J' | \nu J; u, \Omega) = u \cdot \bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u, \Omega) \quad (53)$$

について、相対並進速さの分布が Maxwell-Boltzmann $f(u, T)$

$$f(u, T) du = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} u^2 e^{-\mu u^2 / 2RT} du \quad (54)$$

であるとすると³、速さ (u) と方向 (Ω) で平均化した速度定数は

$$k(\nu' J' | \nu J; T) = \int_0^\infty u \cdot \bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u) f(u, T) du \quad (55)$$

で与えられる。式(54)を式(55)に代入すると、正反応について

$$k(\nu' J' | \nu J; T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^3 \cdot \bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u) e^{-\mu u^2 / 2RT} du \quad (56)$$

が得られ、逆反応についても同様にして、

$$k(\nu J | \nu' J'; T) = 4\pi \left(\frac{\mu'}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(\nu J | \nu' J'; u') e^{-\mu' u'^2 / 2RT} du' \quad (57)$$

が得られる。式(37)より得られる

$$\mu u du = \mu' u' du' \quad (58)$$

と微視的可逆性の式(39)を方向 (Ω) で平均化した式

$$(\mu u)^2 \cdot g_{\nu J} \cdot \bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u) = (\mu' u')^2 \cdot g_{\nu' J'} \cdot \bar{\sigma}(\nu J | \nu' J'; u') \quad (59)$$

を辺々かけ合わせた

$$(\mu u)^3 \cdot g_{\nu J} \cdot \bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u) du = (\mu' u')^3 \cdot g_{\nu' J'} \cdot \bar{\sigma}(\nu J | \nu' J'; u') du' \quad (60)$$

を式(56)に適用すると、

¹ 本節の解説は文献2(第1章)を基本にしている。

² テキストによっては、この反応速度定数を相対速さ u と全反応断面積 $\Sigma \sigma(\nu' J' m_{J'} | \nu J m_J; u)$ の積で定義する場合もあるが、その定義で進めると、以下の式変形に内部自由度に関する縮重度があらわには見えなくなるので、本書では相対速度 u と平均反応断面積 $\bar{\sigma}(\nu' J' | \nu J; u)$ の積による定義を採用する。

³ Maxwell-Boltzmann 分布を仮定した時点で Ω について等方的であるとしたことになる。その結果、反応速度定数は Ω に依存しないことになり、Maxwell-Boltzmann 分布式にある $4\pi u^2 du$ は3次元の速さ空間の微小体積要素 $du_x du_y du_z = u^2 \sin \theta d\theta d\phi du$ を θ, ϕ で積分したものであり、方位に関する等方性を反映している。

$$k(v'J' | vJ; T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^3 \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u') e^{-\mu u'^2/2RT} du' \quad (61)-1$$

$$= 4\pi \left(\frac{\mu'}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u') e^{-\mu u'^2/2RT} du' \quad (61)-2$$

と変形できる。エネルギー保存の式(3)

$$E = E_t + E_i = E_{t'} + E_{i'} + \Delta E_0 \quad (62)$$

に $E_t = \mu u^2/2$, $E_i = E_{vJ}$, $E_{t'} = \mu' u'^2/2$, $E_{i'} = E_{v'J'}$ を代入すると,

$$\frac{\mu u^2}{2} = \frac{\mu' u'^2}{2} + E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0 \quad (63)$$

となるから, 式(63)を式(61)-2に代入して,

$$k(v'J' | vJ; T) = 4\pi \left(\frac{\mu'}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u') e^{-\mu' u'^2/2RT} e^{-(E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0)/RT} du' \quad (64)-1$$

$$= \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} e^{-(E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0)/RT} \cdot \underbrace{4\pi \left(\frac{\mu'}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ | v'J'; u') e^{-\mu' u'^2/2RT} du'}_{(64)-2} \quad (64)-2$$

を得る。アンダーライン部は式(57)そのものであるから,

$$k(v'J' | vJ; T) = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} e^{-(E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0)/RT} \cdot k(vJ | v'J'; T) \quad (65)$$

したがって,

$$\frac{k(v'J' | vJ; T)}{k(vJ | v'J'; T)} = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} e^{-(E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0)/RT} \quad (66)$$

となる。ここで, 回転振動エネルギーを含めた始原系と生成系のエネルギー差を ΔE_1 とすると,

$$\Delta E_1 \equiv E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0 \quad (67)$$

と書けるから, 最終的に, 並進運動だけが温度 T で表される熱平衡にあるときの“状態から状態への”速度定数の比が次式で与えられる。

$$\frac{k(v'J' | vJ; T)}{k(vJ | v'J'; T)} = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (68)$$

ここで, 3次元相対並進運動の単位体積あたりの分配関数が

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} \quad (69)$$

であることを利用すると、式(68)は

$$\frac{k(v'J' | \nu J; T)}{k(\nu J | \nu' J'; T)} = \frac{Q_t' g_{J'} g_{\nu'}}{Q_t g_J g_\nu} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (70)$$

の形に表すことができる(なお、 $g_{\nu J} = g_\nu \cdot g_J$ である)¹。これが、並進運動だけが熱平衡になった状況での詳細釣り合いを表す式である²(式(68)を詳細釣り合いを表す式としている成書もある)³。ここで、並進運動を熱平衡化する前の式(49)と熱平衡化後の式(70)を比較すると、相対並進エネルギーを指定した式(49)に含まれていた並進運動の縮重度が、Boltzmann 分布を考慮したことによって分配関数に置き換わり、並進運動以外のエネルギー差の Boltzmann 因子($e^{-\Delta E_1/RT}$)が現れたことがわかる。

次に、並進運動だけでなく回転運動も温度 T での熱平衡状態になっているとすると、振動状態のみが指定された速度定数 $k(v' | \nu; T)$ となる。これは速度定数 $k(v'J' | \nu J; T)$ を始原系の回転準位 J についてはその分布で平均し、生成系の J' については和をとれば計算できる⁴。始原系の回転エネルギーが Boltzmann 分布しているとするから、 $k(v'J' | \nu J; T)$ の期待値を求めると、

$$k(v' | \nu; T) = \sum_J \sum_{J'} \frac{g_{J'} \cdot e^{-E_{J'}/RT}}{Q_r} k(v'J' | \nu J; T) \quad (71-1)$$

$$= \sum_J \left[\frac{g_J \cdot e^{-E_J/RT}}{Q_r} \sum_{J'} k(v'J' | \nu J; T) \right] \quad (71-2)$$

$$= \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[g_J \cdot e^{-E_J/RT} \sum_{J'} k(v'J' | \nu J; T) \right] \quad (71-3)$$

となる。また、逆反応については、

¹ 本節のはじめに、反応速度定数の定義について(脚注で)述べたように、反応速度定数を相対速さと全反応断面積の積と定義すると、内部自由度の縮重度が反応断面積の中(つまり、反応速度定数の中)に隠れてしまうので、詳細釣り合いの式に現れなくなる。もちろん、それでもまったく問題はないが、現在の展開のように、自由度ごとに熱平衡化していくことによる正・逆反応速度定数の比の変化を見るには都合が悪い。

² 並進運動に関してカノニカルな正・逆反応速度定数の比ということもできる。

³ 微視的可逆性は化学反応の正方向と逆方向の断面積の間の関係を示すものであり、詳細釣り合いは平衡状態での正方向と逆方向の速度定数の間の関係を示すものである。別の表現をすると、詳細釣り合いは微視的可逆性がマクロな平衡として現れたものである。なお、用語としては分野によって異なる場合もあり、核物理の分野では微視的可逆性のことを「reciprocity theorem(相反定理)」と呼ぶ。

⁴ 逆反応を考えるとときはそれぞれの立場が逆転する。

$$k(v|v';T) = \frac{1}{Q_r} \sum_{J'} \left[g_{J'} \cdot e^{-E_{J'}/RT} \sum_J k(vJ|v'J';T) \right] \quad (72)$$

である。式(71)-3に式(70)から得られる $k(v'J'|vJ;T)$ を代入すると、

$$k(v'|v;T) = \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[g_{v'} \cdot e^{-E_J/RT} \sum_{J'} \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{g_{J'} \cdot g_{v'}}{g_{v'} \cdot g_v} e^{-\Delta E_1/RT} \cdot k(vJ|v'J';T) \right] \quad (73)-1$$

$$= \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{1}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} \sum_J \left[e^{-E_J/RT} \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-\Delta E_1/RT} \cdot k(vJ|v'J';T) \right] \quad (73)-2$$

式(67)の ΔE_1 の中身を分解して書くと、

$$\Delta E_1 = E_{v'} + E_{J'} - E_v - E_J + \Delta E_0 \quad (74)$$

であるから、

$$k(v'|v;T) = \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{1}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} \sum_J \left[e^{-E_J/RT} \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-(E_{v'}+E_{J'}-E_v-E_J+\Delta E_0)/RT} \cdot k(vJ|v'J';T) \right] \quad (75)-1$$

$$= \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{1}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} \sum_J \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-(E_{v'}+E_{J'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \cdot k(vJ|v'J';T) \quad (75)-2$$

$$= \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{1}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} e^{-(E_{v'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \sum_{J'} \left[g_{J'} \cdot e^{-E_{J'}/RT} \sum_J k(vJ|v'J';T) \right] \quad (75)-3$$

となる。アンダーライン部は、式(72)より $Q_r k(v|v';T)$ と書けるから、

$$\frac{k(v'|v;T)}{k(v|v';T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} e^{-(E_{v'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \quad (76)$$

が得られる。ここで、振動エネルギーを含めた始原系と生成系のエネルギー差を ΔE_2 として、

$$\Delta E_2 \equiv E_{v'} - E_v + \Delta E_0 \quad (77)$$

と表せば、最終的に

$$\frac{k(v'|v;T)}{k(v|v';T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{g_{v'}}{g_v} e^{-\Delta E_2/RT} \quad (78)$$

に到達する¹。式(70)と式(78)を比較すると、(並進運動の熱平衡化によって式(49)が式(70)に

¹ 並進と回転運動が熱平衡である状況での詳細釣り合いを表す式であり、並進と回転運動に関してカノニカルな正・逆反応速度定数の比ということもできる。

変換されたように)回転エネルギーを指定した式(70)に含まれていた回転運動の縮重度 g_J と $g_{J'}$ が, Boltzmann 分布を考慮したことによってそれぞれ分配関数 Q_r と $Q_{r'}$ に置き換わり, 回転運動以外のエネルギー差の Boltzmann 因子($e^{-\Delta E_2/RT}$)が現れたことがわかる。

さらに振動運動も温度 T での熱平衡にあるときには, 回転運動の熱平衡を考慮したときと同様に, 始原系の振動運動(ν)についてはその分布で平均化し, 生成系(ν')に関してはすべての振動準位に関する和をとって,

$$k(T) = \sum_{\nu} \left[\frac{g_{\nu} \cdot e^{-E_{\nu}/RT}}{Q_{\nu}} \sum_{\nu'} k(\nu' | \nu; T) \right] \quad (79)-1$$

$$= \frac{1}{Q_{\nu}} \sum_{\nu} \left[g_{\nu} \cdot e^{-E_{\nu}/RT} \sum_{\nu'} k(\nu' | \nu; T) \right] \quad (79)-2$$

を計算すればよい。逆反応に対しては,

$$k'(T) = \frac{1}{Q_{\nu'}} \sum_{\nu'} \left[g_{\nu'} \cdot e^{-E_{\nu'}/RT} \sum_{\nu} k(\nu | \nu'; T) \right] \quad (80)$$

と書ける。式(79)-2右辺の $k(\nu' | \nu; T)$ に式(78)から得られる $k(\nu | \nu'; T)$ を代入して,

$$k(T) = \frac{1}{Q_{\nu}} \sum_{\nu} \left[g_{\nu} \cdot e^{-E_{\nu}/RT} \sum_{\nu'} \frac{Q_{\nu'}}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{g_{\nu'}}{g_{\nu}} e^{-\Delta E_2/RT} \cdot k(\nu | \nu'; T) \right] \quad (81)-1$$

$$= \frac{Q_t}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{1}{Q_{\nu}} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} g_{\nu'} \cdot e^{-E_{\nu'}/RT} e^{-(E_{\nu} - E_{\nu'} + \Delta E_0)/RT} \cdot k(\nu | \nu'; T) \quad (81)-1$$

$$= \frac{Q_t}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{1}{Q_{\nu}} e^{-\Delta E_0/RT} \sum_{\nu'} \left[g_{\nu'} \cdot e^{-E_{\nu'}/RT} \sum_{\nu} k(\nu | \nu'; T) \right] \quad (81)-3$$

アンダーライン部は, 式(80)より $Q_{\nu'} \cdot k'(T)$ であるから,

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_t}{Q_t} \frac{Q_r}{Q_r} \frac{Q_{\nu'}}{Q_{\nu}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (82)$$

が得られ, これがすべての運動自由度が温度 T の平衡状態にある場合の正・逆反応速度定数の比を与える式, 言い換えれば, 正・逆反応のカノニカル反応速度定数の比である¹。始原系

¹ 「カノニカル」という言葉は, 英和辞典に「規範的な, 標準的な」「正典の, 正典と認められた」「教会法にもとづく」という訳しか示されておらず, 日本語の意味をとりにくい言葉である。統計力学では「カノニカル集団」は, 個数 N , 体積 V , 温度 T が同じ系の集まりを意味することから, 本書での意味は「温度 T が規定された状況」と解釈してよい。また, 後述の「マイクロカノニカル」は統計力学では, 個数 N , 体積 V , エネルギー E が同じ系の集まりを意味するので, 「エネルギー E が規定された状況」と考えてよい。

について

$$Q_{\text{react}} \equiv Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \quad (83)$$

生成系について

$$Q_{\text{prod}} \equiv Q_{t'} \cdot Q_{r'} \cdot Q_{v'} \quad (84)$$

と表すと,

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (85)$$

が得られる。これは、化学反応



の平衡定数を与える式であり、すべての運動自由度が温度 T での平衡状態にあるとき成立する式にほかならない。

式(49), (70), (78), (82)を順に並べると次のようになる(振動回転運動の縮重度は $g_{\omega J} = g_J \cdot g_v$ と分離して表記する)。

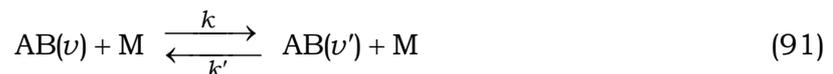
$$\text{式(49): 全エネルギー一定} \quad \frac{k(\nu'J' | \nu J; E_t)}{k(\nu J | \nu'J'; E_{t'})} = \frac{g_{t'} g_{J'} g_{v'}}{g_t g_J g_v} \quad (87)$$

$$\text{式(70): 並進運動熱平衡} \quad \frac{k(\nu'J' | \nu J; T)}{k(\nu J | \nu'J'; T)} = \frac{Q_{t'} g_{J'} g_{v'}}{Q_t g_J g_v} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (88)$$

$$\text{式(78): 並進・回転運動熱平衡} \quad \frac{k(\nu' | \nu; T)}{k(\nu | \nu'; T)} = \frac{Q_{t'} Q_{r'} g_{v'}}{Q_t Q_r g_v} e^{-\Delta E_2/RT} \quad (89)$$

$$\text{式(82): 並進・回転・振動運動熱平衡} \quad \frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{t'} Q_{r'} Q_{v'}}{Q_t Q_r Q_v} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (90)$$

と書くことができ、熱平衡化された運動自由度の縮重度が順次分配関数に置き換わり、最終的に生成系と始原系のエネルギー差の Boltzmann 因子($e^{-\Delta E_0/RT}$)が現れている(図2参照)。式(89)を、(化学反応ではなく)振動緩和過程に適用すると、分子 AB の M との衝突による振動緩和



において、換算質量に変化はないから $Q_t = Q_{t'}$ 、また、考えている振動が無縮重振動であれば $g_v = g_{v'} = 1$ 、さらに、振動準位ごとに回転分配関数に差がない(回転エネルギー構造が同じ) $Q_r = Q_{r'}$ と仮定すれば、2振動準位のエネルギー差が ΔE のとき、式(91)は

$$\frac{k(\nu' | \nu; T)}{k(\nu | \nu'; T)} = e^{-\Delta E/RT} \quad (92)$$

と変形することができ、振動緩和過程の正・逆方向の反応速度定数の比が2振動準位のエネルギー差だけで決まることになる。

§3 ミクロカノニカル速度定数とカノニカル速度定数¹

ここまでは正・逆反応速度定数の比に注目してきたが、反応速度定数そのものはどのように表されるであろうか。振動回転に関しては状態が規定され、並進運動は熱平衡にあるという現実的な状況について考えてみることにする(並進運動だけは温度 T で決まるいろいろな速度(相対並進エネルギー)をもつような状況、つまり“部分的”状態選択実験を想定してみるとよい)。並進運動だけが熱平衡にある反応速度定数は式(55)

$$k(v'J' | vJ; T) = \int_0^{\infty} u \cdot \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u) f(u, T) du \quad (93)$$

で与えられた。相対並進速度分布に Maxwell-Boltzmann 分布を仮定すると

$$k(v'J' | vJ; T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 \bar{\sigma}(v'J' | vJ; u) \cdot e^{-\mu u^2/2RT} du \quad (94)$$

の形になる。 $E_t = (\mu u^2)/2$ の関係から積分変数を E_t に変換すると ($E_t = (\mu u^2)/2$ を両辺2乗した $E_t^2 = (\mu^2 u^4)/4$ より得られる $u^3 du = (2E_t dE_t)/\mu^2$ を式(94)に代入すればよい)、式(94)は

$$k(v'J' | vJ; T) = \frac{1}{RT} \left(\frac{8}{\pi\mu RT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} E_t \bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (95)$$

となり、これが、並進運動だけが温度 T で熱平衡にあるときの、“状態から状態への”反応速度定数を与える式である²。当然ながら、この式にもとづいて $k(v'J' | vJ; T)$ を計算するためには、反応断面積 $\bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t)$ を E_t の関数として与える必要がある。

ここで、式(95)を別の形に変形してみることにする。

$$k(v'J' | vJ; T) = \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{E_t}{(RT)^2} \bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (96)$$

このように変形すると、積分の前に出た因子は温度 T での平均相対速さ $\langle u \rangle$ になっている³。ここで、式(93)が

$$k(v'J' | vJ; T) = \langle u \cdot \sigma \rangle \quad (97)$$

という意味であることに対応させて、式(96)を

¹ 本節の解説は文献4(第4章4節)を基本にしている。

² 変数の変換に対応させて $\bar{\sigma}(v'J' | vJ; u)$ を $\bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t)$ と書き換えた。

³ $\langle \quad \rangle$ は分布で平均をとる(=期待値を計算する)ことを意味する。

$$k(\nu'J' | \nu J; T) = \langle u \rangle \langle \sigma \rangle \quad (98)$$

とみなし、式(96)の積分部分が温度 T での状態から状態への反応断面積の平均値(観測値)であると考えてはならない。 σ が E_t つまり u に依存している以上、 $u\sigma$ の平均値は u の平均値と σ の平均値の積にはならないのであり、式(98)のように分離することは原理的には不可能である(式(96)の積分部分を、便宜上、反応断面積と呼ぶ場合もあるが、ここで述べたように、厳密には積分部分を $\langle \sigma \rangle$ と書くことはできない)。反応断面積 $\sigma(\nu'J' | \nu J; E_t)$ が E_t に依存しないと仮定して反応断面積を式(96)の積分の外に出すと、積分部分は

$$\int_0^{\infty} \frac{E_t}{(RT)^2} e^{-E_t/RT} dE_t \quad (99)$$

となる。この積分は

$$\int_0^{\infty} \frac{E_t}{(RT)^2} e^{-E_t/RT} dE_t = \frac{1}{(RT)^2} \int_0^{\infty} E_t e^{-E_t/RT} dE_t = \frac{(RT)^2}{(RT)^2} = 1 \quad (100)$$

となるから、式(98)のように分離することは反応断面積が E_t (すなわち u) に依存していないとすることと同じ意味であり、きわめて粗い近似である。

式(95)をもう1つ別の形に変形してみることにする。

$$k(\nu'J' | \nu J; T) = \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (101)$$

積分の外に出た因子は、3次元相対並進運動(単位体積あたり)の分配関数(式(69))の逆数に対応しているから、

$$k(\nu'J' | \nu J; T) = \frac{1}{Q_t} \int_0^{\infty} \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (102)$$

と書くことができる。この形から、一気に ν , J の Boltzmann 分布での熱平衡化と ν' , J' についての和を計算すればカノニカル反応速度定数 $k(T)$ が得られるはずである。回転振動準位の縮重度 $g_{\nu J} \equiv g_{\nu} \cdot g_J$ および分配関数 $Q_{\nu r} \equiv Q_{\nu} \cdot Q_r$ を用いて、

$$k(T) = \sum_{\nu} \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} \cdot e^{-E_{\nu J}/RT}}{Q_{\nu r}} \sum_{\nu'} \sum_{J'} k(\nu'J' | \nu J; T) \right] \quad (103)-1$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{\nu r}} \sum_{\nu} \sum_J \left[g_{\nu J} \cdot e^{-E_{\nu J}/RT} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \int_0^{\infty} \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \right] \quad (103)-2$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{\nu r}} \sum_{\nu} \sum_J \left[g_{\nu J} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \int_0^{\infty} \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \cdot e^{-E/RT} dE_t \right] \quad (103)-3$$

積分と和の順番を入れ替えて(積分の和を和の積分にする),

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_\nu \sum_J \left[\frac{8\pi\mu}{h^3} g_{\nu J} E_t \sum_{\nu'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE_t \quad (104)$$

ここで、式(40)で示した波数ベクトル(の大きさ) \mathbf{k} を導入すると¹,

$$E_t = E - E_{\nu J} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\nu J}^2}{2\mu} = \frac{h^2 \mathbf{k}_{\nu J}^2}{8\pi^2 \mu} \quad (105)$$

の関係から²,

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_\nu \sum_J \left[\frac{8\pi\mu}{h^3} g_{\nu J} \frac{h^2 \mathbf{k}_{\nu J}^2}{8\pi^2 \mu} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE \quad (106)-1$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_\nu \sum_J \left[g_{\nu J} \frac{\mathbf{k}_{\nu J}^2}{\pi h} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE \quad (106)-2$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left\{ \sum_\nu \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} \mathbf{k}_{\nu J}^2}{\pi} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE \quad (106)-3$$

となる。ここで、始原系のエネルギー(E_ν, E_J, E_t)だけを指定した(つまり、生成系の ν', J' に関して合計した) “state-to-all” の反応断面積

$$\sigma(\nu J; E_t) \equiv \sum_{\nu'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(\nu'J' | \nu J; E_t) \quad (107)$$

を定義すると、

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left[\sum_\nu \sum_J \frac{g_{\nu J} \mathbf{k}_{\nu J}^2}{\pi} \cdot \sigma(\nu J; E_t) \right] e^{-E/RT} dE \quad (108)$$

と書ける。式(108)の[]で囲まれた部分は無次元量であり、現段階ではその物理的意味はまったく不明であるが、この部分を

$$N(E) \equiv \sum_\nu \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} \mathbf{k}_{\nu J}^2}{\pi} \cdot \sigma(\nu J; E_t) \right] \quad (109)$$

¹ 波数ベクトルで表すことが絶対に必要なわけではなく、引き続き式変形において式の中に多くの定数を残さずスッキリ表すための工夫である。

² 波数ベクトルの大きさ \mathbf{k} に νJ という添字が付いているが、 $\mathbf{k}_{\nu J} \equiv [2\mu(E - E_{\nu J})]^{1/2}/\hbar = (2\mu E_t)^{1/2}/\hbar$ であるから、内部自由度の波数ベクトルではなく相対並進エネルギーの波数である。 \mathbf{k} が ν, J に依存することを強調するために添字 νJ を付けているだけである。また、ここでも $dE = dE_t$ である。

と定義し、始原系の全分配関数を $Q(\equiv Q_t \cdot Q_{vr})$ と書くと、最終的に

$$k(T) = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} \frac{1}{h} N(E) e^{-E/RT} dE \quad (110)$$

が得られる。これが、全運動自由度が温度 T の熱平衡状態にあるときの反応速度定数(つまりカノニカル反応速度定数)である。ここで、 $k(T)$ の次元(単位)をチェックしておく、 $[Q_t] = (\text{volume}^{-1})$, $[Q_{vJ}] = (-)$, $[h] = (\text{energy} \cdot \text{time})$, $[N(E)] = (-)$, $[dE] = (\text{energy})$ であるから、 $[k(T)] = (\text{volume} \cdot \text{time}^{-1})$ となり、確かに2分子反応速度定数の次元をもっていることがわかる。

ここで、 $N(E)$ の性質を見ておこう。式(109)に式(107)を代入して中身をあらわに記すと、

$$N(E) = \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \sigma(vJ; E_t) \right] \quad (111-1)$$

$$= \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t) \right] \quad (111-2)$$

$$= \sum_v \sum_J \sum_{v'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \bar{\sigma}(v'J' | vJ; E_t) \right] \quad (111-3)$$

となり、これに(波数ベクトルを使って記した)微視的可逆性の式(41)を適用すると、

$$N(E) = \sum_v \sum_J \sum_{v'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{v'J'} k_{v'J'}^2}{\pi} \bar{\sigma}(vJ | v'J'; E_{t'}) \right] \quad (112-1)$$

$$= \sum_{v'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{v'J'} k_{v'J'}^2}{\pi} \sigma(v'J'; E_{t'}) \right] \quad (112-2)$$

となる。式(111)は正方向、式(112)は逆方向に対する $N(E)$ と見ることができるから、 $N(E)$ という量は正反応と逆反応いずれに対しても同じ値であることがわかる。ただし、正・逆反応に対する $N(E)$ が等しいからといって、反応速度定数が等しいわけではない ($k(T) \neq k'(T)$)。式(110)に現れた分配関数は始原系に関するもの (Q_{react}) であるから、逆反応に対する分配関数は Q_{prod} となる。これらは当然異なるから、 $N(E)$ の等価性によって $k(T)$ と $k'(T)$ を与える式(110)における積分が等しくなっても分配関数の違いは残る。つまり、 $k(T)$ と $k'(T)$ の比として、

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} \quad (113)$$

が得られる。この式の分配関数は全系共通のエネルギーゼロ位にもとづいて計算した分配関

数となっているので、分子それぞれの最低エネルギー準位を基準にして計算した(慣用)分配関数を使えば¹,

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (114)$$

という形になり式(82)と完全に一致する。

ところで、式(110)を少し書き換えると、

$$k(T) = \int_0^{\infty} \frac{g(E) \cdot e^{-E/RT}}{Q} \left(\frac{N(E)}{hg(E)} \right) dE \quad (115)$$

となる。同式で Q は始原系の全分配関数

$$Q = \int_0^{\infty} g(E) \cdot e^{-E/RT} dE \quad (116)$$

であり ($g(E)$ は全エネルギー E での始原系の状態密度²)、式(115)の中の

$$\frac{g(E) \cdot e^{-E/RT}}{Q} dE \quad (117)$$

の部分は、始原系が $E \sim E + dE$ の幅内のエネルギー状態にある確率を表している³。したがって、式(115)は $N(E)/(hg(E))$ という物理量を Boltzmann 分布で平均した結果、カノニカル反応速度定数が得られることを意味している。このことから、次の物理量

$$k(E) = \frac{N(E)}{hg(E)} \quad (118)$$

を マイクロカノニカル速度定数と呼ぶことができる。つまり、全エネルギーとして E をもつ1つの状態の反応速度定数である。今考えている2分子反応の場合、始原系のエネルギー E における状態密度 $g(E)$ は ($\text{energy}^{-1} \cdot \text{volume}^{-1}$) という単位をもっているから、 $k(E)$ は ($\text{volume} \cdot \text{time}^{-1}$)、つまり2分子反応速度定数の次元をもつことがわかる。

式(118)から

$$k(E)g(E) = \frac{N(E)}{h} \quad (119)$$

という関係が得られるが、これは単位時間に単位エネルギーあたり進行する反応の回数 ($\text{energy}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}$)、つまりエネルギーに関する“微分”反応速度に相当している。この微分反応速度定数を $n(E)$ で表すと⁴、全エネルギーが $E \sim E + dE$ の幅にあり単位時間あたり反

¹ エネルギーの基準(ゼロ位)の取り方と分配関数表記の関係については、文献8(7章)、文献9(6章4節)を参照。

² Q の単位は volume^{-1} 、 $g(E)$ の単位は $\text{energy}^{-1} \cdot \text{volume}^{-1}$ である。

³ $g(E)dE$ は $E \sim E + dE$ の幅の中の単位体積あたりの状態数である。

⁴ 文献23は微分反応速度定数を $Y(E)$ で表し「Yield」と呼んでいる。

応する回数(time⁻¹)が

$$n(E)dE = k(E)g(E)dE = \frac{N(E)}{h}dE \quad (120)$$

で表現され、 $n(E) = N(E)/h$ の関係と $N(E)$ の定義(式(109))から

$$n(E) = \sum_{\nu} \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} k_{\nu J}^2}{\pi h} \cdot \sigma(\nu J; E_t) \right] \quad (121)$$

が得られる¹。

以上の展開から、ミクロカノニカル速度定数 $k(E)$ (式(118))やカノニカル速度定数 $k(T)$ (式(110))を計算によって得ようとする、 $N(E)$ あるいはそれを得るための $\sigma(\nu J; E_t)$ が必要になることがわかる。このように、 $\sigma(\nu J; E_t) \rightarrow N(E) (\rightarrow n(E)) \rightarrow k(E) \rightarrow k(T)$ というルートで $k(E)$ や $k(T)$ を計算する道筋を **動力学的ルート(dynamical route)** と呼ぶ²。このルートでは、当然ながら、正確な $\sigma(\nu J; E_t)$ がわかっているならば、厳密に正確な $k(E)$ や $k(T)$ を得ることができる。 その意味で動力学的ルートはきわめて優秀なものであるが、残念ながら、近似的な関数 $\sigma(\nu J; E_t)$ を用いて得られる $k(E)$ や $k(T)$ は大きな欠陥を含むことが多い³。しかも、現時点では $N(E)$ の物理的な意味は不明である⁴。

式(110)を使いやすくするためにさらに変形を続ける。 $f = N(E)$, $g = -RTe^{-E/RT}$ (つまり $g' = e^{-E/RT}$) として、部分積分

$$\int f \cdot g' dE = f \cdot g - \int f' \cdot g dE \quad (122)$$

を行うと、

$$k(T) = \frac{1}{hQ} \int_0^{\infty} N(E) e^{-E/RT} dE \quad (123)-1$$

$$= -\frac{RT}{hQ} \left\{ \left[N(E) e^{-E/RT} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{dN(E)}{dE} e^{-E/RT} dE \right\} \quad (123)-2$$

ここで、 $E \rightarrow 0$ のとき $N(E) \rightarrow 0$ (反応しない)であり、 $E \rightarrow \infty$ のとき $e^{-E/RT} \rightarrow 0$ であるから、[]の部分はゼロとなり、

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} \int_0^{\infty} \frac{dN(E)}{dE} e^{-E/RT} dE \quad (124)$$

¹ この式は、文献11の式(4.16)と同じものである。同書の脚注には「導き方の詳細は、R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2138 (1966)」と書かれているが、原著論文は結構難解である。

² 衝突速度理論とも呼ばれる。

³ その意味で、動力学的ルートは“両刃の剣”である。

⁴ 物理的な意味は次節で明らかにする。なお、 $N(E)$ は「累積反応係数」(cumulative reaction coefficient)とも呼ばれる。

が得られる。ここで、 $N(E)$ の微分が現れたので式(110)よりもかえって使いにくくなったように思われるかもしれないが、実際の計算では式(124)の方が使いやすいことは以下の例でわかるであろう。

具体例として中心線型の反応断面積から $k(T)$ の計算を行ってみる。中心線型とは、相対並進運動エネルギーのうち、反応分子の中心(重心)を結ぶ軸方向の成分だけが反応のエネルギーしきい値 E^* を越えるのに有効であるとするモデルであり、反応性剛体球モデルとも呼ばれる。このモデルでは、反応断面積は初期振動回転状態には依存せず、次式のように相対並進エネルギーだけに依存すると仮定する。

$$\sigma(\nu J; E_t) = \pi d^2 \left(1 - \frac{E^*}{E_t} \right) \quad (E_t \geq E^*) \quad (125)$$

図6に示したように、反応断面積 $\sigma(\nu J; E_t)$ は相対並進エネルギー E_t の増加にともなって増加するが、その増加率は徐々に低下し、 $\sigma(\nu J; E_t)$ の大きさは衝突断面積 πd^2 に向けて漸近する(d は2分子それぞれの半径の和)。

まず、式(125)を式(109)に代入して(式(105)により $k_{\nu J}^2 = 8\pi^2 \mu E_t / h^2$ を利用),

$$N(E) = \sum_{\nu} \sum_J \frac{g_{\nu J}}{\pi} \frac{8\pi^2 \mu E_t}{h^2} \pi d^2 \left(1 - \frac{E^*}{E_t} \right) \quad (126-1)$$

$$= \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^2} \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*) \quad (126-2)$$

を得る。ここで、 $dE = dE_t$ (式(25))であるから、

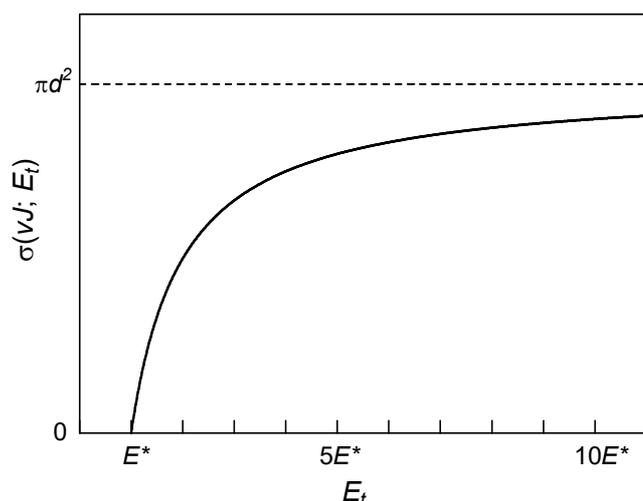


図6. 反応断面積の相対並進エネルギー依存性(その1).
中心線型反応断面積(反応性剛体球モデル).

¹ 円とみなした断面積の半径であるが、衝突直径と呼ばれる。

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(E)}{dE_t} = \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^2} \sum_v \sum_J g_{vJ} \quad (127)$$

であり、式(127)を式(124)に代入し、反応が進行する条件 $E_t \geq E^*$ を適用すると、

$$k(T) = \frac{RT}{Q} \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \sum_v \sum_J g_{vJ} e^{-E/RT} dE_t \quad (128)-1$$

$$= \frac{RT}{Q} \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} e^{-E_t/RT} \left(\sum_v \sum_J g_{vJ} e^{-E_{vJ}/RT} \right) dE_t \quad (128)-2$$

が得られる。()内の和が振動回転運動に関する分配関数 Q_{vr} であること、および $Q = Q_t \cdot Q_{vr}$ を考慮すると、

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} e^{-E_t/RT} dE_t \quad (129)-1$$

$$= RT \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^3} (-RT) \left[e^{-E_t/RT} \right]_{E^*}^{\infty} \quad (129)-2$$

$$= \pi d^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp(-E^*/RT) \quad (129)-3$$

となる。この結果は、いわゆる単純衝突理論式として知られるものとまったく同じものであり、いわゆる Arrhenius 型の経験式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ における前指数因子 A が $\pi d^2 \langle u \rangle$ に相当することを意味している。しかし、実験的に得られる前指数因子は、 $\pi d^2 \langle u \rangle$ で予想される値と数値も異なることがある。その主な原因は、

- (i) $\sigma(uJ; E_t)$ が分子相互の衝突の方向に依存しないと仮定した(立体因子の無視)
- (ii) $\sigma(uJ; E_t)$ が E_t だけに依存するとした

ことであり、近似的にはほぼ適当と思える反応断面積(式(125))でも、正しい結果を導くことができないことがわかる。ただし、ここで注意すべきことは、現実の反応を式(129)-3によって説明できないことは、断面積を与える式(125)の不完全さが原因であり、式(110)や式(124)に欠陥があるからではないという点である(式(110), (124)は厳密に正しい)。

直前の例では、式(125)で表される中心線型の反応断面積の式を適用したが、もう1つ別の例で考えてみる。反応断面積の相対並進エネルギーに対する依存性が次式で表されるとしよう¹。

$$\sigma(uJ; E_t) = C \frac{(E_t - E^*)^{1/2}}{E_t} \quad (C: \text{定数}, E_t \geq E^*) \quad (130)$$

¹ M. Menzinger and R. Wolfgang, *Angew. Chem. internat. Edit.*, **8**, 438 (1969) (文献28)には反応断面積 $\sigma(E_t)$ のいろいろな相対並進エネルギー E_t 依存性から得られるカノニカル反応速度定数 $k(T)$ の結果がまとめられており、ここで示す関数はその一例である。

図7はこの反応断面積の E_t 依存性を表したものである。先の例と同様に、式(130)を式(109)に代入し、 $E_t = E - E_{\nu J}$ を用いて変形すると、

$$N(E) = \sum_{\nu} \sum_J \frac{g_{\nu J}}{\pi} \frac{8\pi^2 \mu E_t}{h^2} C \frac{(E_t - E^*)^{1/2}}{E_t} \quad (131)-1$$

$$= \frac{8\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{1/2} \quad (131)-2$$

となる。ここでも特定の ν, J に対して $dE = dE_t$ であるから、

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(E)}{dE_t} = \frac{4\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{-1/2} \quad (132)$$

が得られる。式(132)を式(124)に代入し、反応が進行する条件 $E_t > E^*$ を考慮して、

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} \int_{E^*}^{\infty} \frac{4\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{-1/2} e^{-E/RT} dE_t \quad (133)-1$$

$$= \frac{RT}{Q} \frac{4\pi\mu C}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \frac{e^{-E_t/RT}}{(E_t - E^*)^{1/2}} \left(\sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} e^{-E_{\nu J}/RT} \right) dE_t \quad (133)-2$$

を得る。()内の和が回転振動の分配関数 Q_{vr} であること、および $Q = Q_t \cdot Q_{vr}$ を考慮すると、

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \frac{e^{-E_t/RT}}{(E_t - E^*)^{1/2}} dE_t \quad (134)$$

ここで $x = E_t - E^*$ と置換すると、

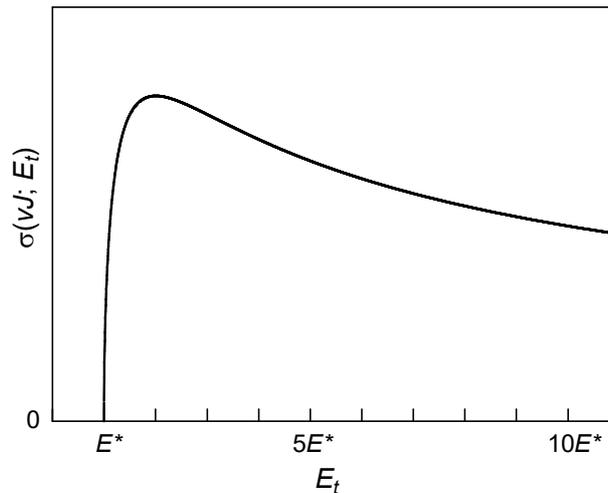


図7. 反応断面積の相対並進エネルギー依存性(その2).

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} e^{-E^*/RT} \int_0^\infty \frac{e^{-x/RT}}{x^{1/2}} dx \quad (135)$$

となり、積分公式

$$\int_0^\infty \frac{e^{-ax}}{x^{1/2}} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad (136)$$

より、

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} (\pi RT)^{1/2} e^{-E^*/RT} \quad (137)-1$$

$$= RT \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \frac{4\pi\mu C}{h^3} (\pi RT)^{1/2} e^{-E^*/RT} \quad (137)-2$$

$$= \left(\frac{2}{\mu}\right)^{1/2} C \exp(-E^*/RT) \quad (137)-3$$

$$= A \exp(-E^*/RT) \quad (A \equiv (2/\mu)^{1/2} C = \text{定数}) \quad (137)-4$$

を得る。 $A \equiv (2/\mu)^{1/2} C$ は温度に依存しない定数であるから、式(137)-4は前指数因子部分が温度に依存しないとする Arrhenius 式($k(T) = Ae^{-E^*/RT}$)とまったく同じ形となっている。これより、反応速度定数の温度依存性が厳密に Arrhenius 型になるのは、反応断面積の相対並進運動エネルギー依存性が式(130)で表される特別な場合であることがわかる。

§4 統計論的ルートと RRKM 速度定数および遷移状態理論¹

前節では、ミクロカノニカル反応速度定数 $k(E)$ (式(118))およびカノニカル反応速度定数 $k(T)$ (式(110)または式(124))を導出した。これらの式は任意の化学反応に対して厳密に成立するが、実際に計算をしようとする、正確な反応断面積 $\sigma(\omega J; E_t)$ あるいは $N(E)$ の関数形が必要となることはすでに述べたとおりである。しかし現実には、ほとんどの反応について正確な $\sigma(\omega J; E_t)$ や $N(E)$ を知ることは困難である。 $\sigma(\omega J; E_t)$ について、たとえ近似的に相当と思えるものでも、それにより得られる $k(T)$ が現実に観測される結果とかけ離れたものになることは、前節後半に示した反応性剛体球モデルの例からもわかる。そこで、本節では、**統計論的ルート(statistical route)**と呼ばれる別の方法で(これもやはり近似ではあるが)、 $N(E)$ を得る方法を考えることにする。

統計論的ルートでは、以下の2つの仮定を設ける。

<仮定1：不帰還仮定>

反応進行途中において反応系がひとたびある配置に到達したとき、必ず反応が進行して生成物になるという特定の空間(原子)配置が存在するものと仮定する。この配置を不帰還配置(configuration of no return)と呼ぶ。ポテンシャル上の点を意味する場合には、不帰還点

¹ 本節の解説は文献4(第4章4節および第7章2節5項)および文献11(4章3, 4節)を基本にしている。

(point of no return¹)とも呼ばれるが、単一の配置である必要はなく、領域(つまり不帰還領域)であっても構わない。この不帰還配置にある状態を遷移状態と呼ぶことにする。遷移状態は必ずしもポテンシャルの鞍点に対応するとは限らないが、多くの場合、ポテンシャルの鞍点と考えて差し支えない(図8)。ポテンシャルに障壁がない場合は、遠心力ポテンシャルを考慮した有効ポテンシャルの極大地点がとられる。

<仮定2：統計論的仮定(等先験確率原理)>

系が特定の全エネルギー E をもつとき、遷移状態にある分子の反応座標²に沿う1次元の並進運動と内部運動(振動, 回転)自由度とに分配する方法(状態)がすべて等確率である(つまりミクロカノニカルである)とする。実際に遷移状態に分配するエネルギーは全エネルギー E から反応のしきいエネルギー E^* を差し引いた $E - E^*$ である。

上記2つの仮定の導入によって、反応速度の評価において必要な作業は、動力的ルートで要求されたような正確な反応断面積に関する情報を得ることではなく、単位時間内に不帰還配置を生成系側に通過して行く系の数(いわばフラックス³)をカウントするという(シンプルな)作業に置き換えられることになる。以下では具体的にカウント方法を考える。

図8から明らかのように、エネルギー保存

$$E = E^* + E_t^\ddagger + E_{vJ}^\ddagger \quad (138)$$

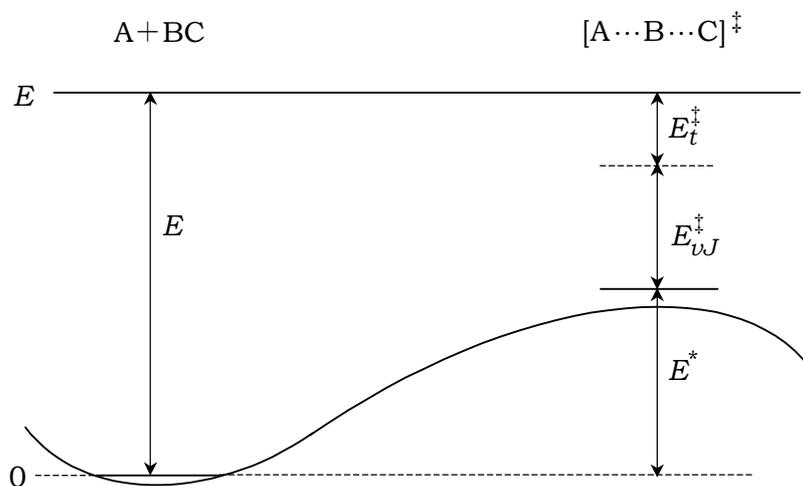


図8. 始原系および遷移状態のエネルギー関係.

- 1 「CHEMISTRY」という男性ツインボーカルユニットが「Point of No Return」(2001年)という曲を歌っていたことが偶然とは思えない。
- 2 ポテンシャルエネルギー曲面上において、反応系分子が遷移状態に至り、さらに先に進んで(= 分子が構造を変えて)生成系分子を生じることに対応する(曲面上の)1次元の経路を反応座標と呼ぶ。
- 3 フラックス(flux)の厳密な定義は、単位時間あたり、単位面積あたりの通過数である。ここでは、単位時間あたりの通過数(通過レート)の意味である。

が成立している¹。ここで、 E_t^\ddagger は反応座標に沿う(遷移状態での)1次元の並進運動エネルギー²、 E_{ω}^\ddagger は、遷移状態分子の内部(振動, 回転)エネルギーである。最初に、すべての遷移状態の中で1次元並進運動エネルギーが $E_t^\ddagger \sim E_t^\ddagger + dE_t^\ddagger$ の幅にある分子(状態)が単位時間内に遷移状態を通過する回数を計算してみることにする³。反応座標に沿う運動は1次元並進運動であるから、単位時間内に遷移状態を始原系から生成系に向けて通過する状態の個数(通過レート)は、

$$(\text{反応座標に沿う遷移状態での単位長さあたりの状態数}) \times (\text{速度}) \quad (139)$$

で与えられる⁴。

一般に、1次元運動の単位長さあたりの状態数は、次のように計算することができる。1次元空間内の位置(座標)が $q \sim q + dq$ であると同時に、運動量が $p \sim p + dp$ の幅にある状態の数は

$$\frac{dpdq}{h} \quad (140)$$

で与えられる(h は1次元運動の1状態が位相空間で占める“体積”)。したがって、単位長さあたりの状態数は、

$$\frac{dp}{h} \quad (141)$$

となり、速さが $u (= p/m)$ であるから、単位時間内の通過数(通過レート)は

$$\frac{u dp}{h} = \frac{p dp}{mh} = \frac{dE_t}{h} \quad (142)$$

で与えられる(ここで、 $E_t = p^2/2m$ から得られる $dE_t = pdp/m$ の関係を用いた)。式(142)をそのまま遷移状態に適用すれば、遷移状態での通過レートが次式で与えられる。

$$\frac{u^\ddagger dp^\ddagger}{h} = \frac{p^\ddagger dp^\ddagger}{hm^\ddagger} = \frac{dE_t^\ddagger}{h} \quad (143)$$

ここで出てきた m^\ddagger は、反応座標方向に沿う並進運動に対して仮想的に設定した質量である⁵。ここでの結果の非常に重要な点は、遷移状態を単位時間に通過する回数が E_t^\ddagger にはよらず、注目している幅 dE_t^\ddagger だけに依存するという点である。速さ u^\ddagger は E_t^\ddagger につれて増加し、 E_t^\ddagger が大きくなれば通過レートが大きくなると予想できるので、通過レートが E_t^\ddagger に依存しないことを示している式(143)が不可解に感じられるかもしれない。確かに、速度 u^\ddagger は $(E_t^\ddagger)^{1/2}$ に比例して増加するが、運動量の幅 dp^\ddagger はエネルギー幅 dE_t^\ddagger が同じであれば、 $dp^\ddagger = (m^\ddagger/2E_t^\ddagger)^{1/2} dE_t^\ddagger$ の関係により $(E_t^\ddagger)^{1/2}$ に逆比例する、したがって、レートを与える $u^\ddagger dp^\ddagger$ は (E_t^\ddagger) への依存性が相

¹ 図は始原系、遷移状態ともに、それらの零点エネルギーを考慮して書かれている。

² 3次元ではなく1次元であることに注意。反応座標に沿って正方向か逆方向かのいずれかであるから1次元である。

³ つまり、特定の E_t^\ddagger での通過レートを考える。

⁴ <仮定1>により、遷移状態に至った系は必ず生成系に向かうことを保証しているので、数密度と速度だけわかればよい。通過レートの次元は $(\text{length}^{-1}) \times (\text{length} \cdot \text{time}^{-1}) = (\text{time}^{-1})$ である。

⁵ 反応分子 A と BC の換算質量ではなく、ポテンシャル曲面上を運動する質点の質量である。わかりにくい量であるが、これ以降出てこないなので気にしなくてよい。

殺されるため) E_t^\ddagger には依存しないという結果になるのである¹。つまり、高速走行では車間が広くなり、低速走行では車間が狭くなる結果、いずれの場合も一定時間内の車両通過台数が同じという状況に似ている。

式(143)は特定の E_t^\ddagger (と同時に特定の1組の振動回転状態)についての通過レートであるが、本来の目的は、全エネルギー E という条件が満たされている場合の(つまりマイクロカノニカルな)通過レートを得ることであるから、全エネルギー E 内で遷移状態がとりうるすべての振動回転状態について通過レートをたし合わせる必要がある²。〈仮定2〉によって、これらの可能な状態は等確率で現れるとしたから、単純に(等しい重みで)可能な状態の数だけたし合わせればよい。したがって、

$$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE_t^\ddagger}{h} = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE}{h} \quad (144)$$

が必要な通過レートである(ここで、1つの与えられた E_{vJ}^\ddagger について、 $dE_t^\ddagger = dE$ であることを用いた)。式(144)の和は、 E_{vJ}^\ddagger が $0 \sim E - E^*$ の範囲内でとりうるすべての個数(状態の数)について和をとることを意味している。式(144)は通過レート(time^{-1})の次元をもち、物理的には、全エネルギーが $E \sim E + dE$ の幅にあるとき、単位時間あたり進行する反応の回数を示している。つまり、式(120)で与えられた $n(E)dE$ とまったく同じものであるから、

$$n(E)dE = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE}{h} \quad (145)$$

と書くことができる。これより、

$$n(E) = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{1}{h} = \frac{1}{h} \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1 \quad (146)$$

が成立する。右辺の和は、遷移状態での振動回転運動³(つまり E_{vJ}^\ddagger が $0 \sim E - E^*$ の範囲内でとりうるすべての場合の数(組み合わせ数)であり、これを $N^\ddagger(E - E^*)$ と書けば、

$$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1 = N^\ddagger(E - E^*) \quad (147)$$

であるから、微分反応速度定数 $n(E)$ は、

¹ 特定の E_t^\ddagger を想定して通過レートを計算したが、その大きさが E_t^\ddagger によらないことが判明した。

² 通過レートが E_t^\ddagger に依存しないとわかったので、 E_t^\ddagger を実現する方法の数が重要になる。したがって、1つの E_t^\ddagger についてエネルギー $E - E^* - E_t^\ddagger$ (E_t^\ddagger は $0 \sim E - E^*$ をとる)を振動と回転に分配する方法の数を考えればよい。

³ 振動運動に関しては、不帰点において実数の振動数をもつ振動だけをカウントする。反応座標に沿う運動は虚数の振動数(=負の力の定数)をもっている。

$$n(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{h} \quad (148)$$

と表される。式(120)より $n(E) = N(E)/h$ であるから、

$$N(E) = N^\ddagger(E - E^*) \quad (149)$$

が成立する¹。これで、式(109)で定義した時点でははっきりしていなかった無次元量 $N(E)$ の物理的な意味が(ついに)明らかになった。つまり、 $N(E)$ とは、遷移状態にある分子が $0 \sim (E - E^*)$ の範囲内で内部運動(振動, 回転)自由度としてとりうるすべての状態の(組み合わせの)数²である。 $N(E)$ を導入した時点(式(109))では、遷移状態で内部運動自由度がとりうる状態数が $N(E)$ に対応するというようなことは思いも付かなかったが³、式(149)によってそれが示されたのである(正確に表現すると、本節の<仮定1>で定義した不帰配置(遷移状態)を見つかることができれば、反応断面積で表現される式(109)の値は遷移状態での内部運動自由度の数に等しくなる、といえる)。

前節で、式(111), (112)により正反応に対する $N(E)$ と逆反応に対する $N(E)$ が等しいことを示したが、途中通過しなければならない遷移状態の状態数は全エネルギーを E に限定された正・逆両反応にとって、反応経路上の共通部分の状態数であるから、等しくなるのは当然の結果であるともいえる。なお、反応が起こる条件は $E > E^*$ であるから、

$$N(E) = \begin{cases} 0 & (E \leq E^*) \\ N^\ddagger(E - E^*) & (E > E^*) \end{cases} \quad (150)$$

である⁴。 $N(E)$ が得られたので、ミクロカノニカル反応速度定数 $k(E)$ の式(118)に代入して、

$$k(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{hg(E)} \quad (151)$$

が得られる(この式は、式(118)とほとんど同じ形であるが、式(118)よりもはるかに“使える”式である)。これが、統計論的ルートにより得られたミクロカノニカル反応速度定数、つまり **RRKM 速度定数** である⁵。単位エネルギーあたりの反応レートである $n(E)$ をエネルギー E での始原系の状態密度(単位エネルギーあたりの状態数 $g(E)$)で割ったものが $k(E)$ であるから(式(118)参照)、 $k(E)$ は、エネルギー E をもつ始原系の単一状態の反応速度定数ということになる。また、式(150)より $k(E \leq E^*) = 0$ である。

¹ 見かけ上非常に単純な式であるが、この式のもつ意義は非常に大きい。

² 反応座標に沿う(振動)運動を除いてカウントする。

³ 動力学的ルートにおいて定義された $N(E)$ の式を見て、状態の数と関係していると気付く人がいるだろうか。

⁴ 反応のしきい値を越えると反応確率が0から1に階段状に変化するの古典論的な扱いである。

⁵ RRKM は理論を構築した4人の研究者 **Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus** の頭文字である。

RRKM 理論はもともと単分子解離反応における励起過程から解離過程までの全体を扱う反応理論であるが、その解離過程の議論において遷移状態を設定し、統計論的ルートにより速度定数を評価する点は、上述の議論と同じであり、単分子反応に限らず統計論的ルートによるミクロカノニカル反応速度定数のことを RRKM 速度定数と呼ぶことが多い。単分子反応の場合には、 $g(E)$ の次元が (energy^{-1}) であり、 $k(E)$ の次元は (time^{-1}) となる。また、2分子反応の場合には、 $g(E)$ の次元が $(\text{energy}^{-1} \cdot \text{volume}^{-1})$ となり¹、 $k(E)$ は $(\text{volume} \cdot \text{time}^{-1})$ という2分子反応速度定数の次元をもつことになる。

ミクロカノニカル反応速度定数からカノニカル反応速度定数を計算するためには、式(110)を使いやすくした式(124)に式(150)を代入した式

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} \int_{E^*}^{\infty} \frac{dN^{\ddagger}(E - E^*)}{dE} e^{-E/RT} dE \quad (152)$$

を用いればよい。ここで、 $E' = E - E^*$ とおけば $dE' = dE$ であり、

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} \frac{dN^{\ddagger}(E')}{dE'} e^{-E'/RT} dE' \quad (153)$$

となる。 $dN^{\ddagger}(E')/dE'$ は状態数和をその変数で微分したものであるから、遷移状態の内部状態の状態密度に対応しており、系が遷移状態において $E' \sim E' + dE'$ の幅内でとりうる状態の数を $g^{\ddagger}(E')dE'$ と書けば、

$$\frac{dN^{\ddagger}(E')}{dE'} = g^{\ddagger}(E') \quad (154)$$

となる。別の書き方をすれば、

$$N^{\ddagger}(E - E^*) = \int_0^{E - E^*} g^{\ddagger}(E') dE' \quad (155)$$

である。したがって、式(153), (154)より

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} g^{\ddagger}(E') e^{-E'/RT} dE' \quad (156)$$

が得られ、この式の積分は遷移状態の内部状態に関する分配関数に対応するから、これを Q_{vr}^{\ddagger} と書くと、

$$k(T) = \frac{RT}{h} \frac{Q_{vr}^{\ddagger}}{Q} e^{-E^*/RT} \quad (157)$$

となり、統計論的ルートにより得られたカノニカル反応速度定数、つまり遷移状態理論

¹ 相対並進運動の状態密度が単位体積あたりで与えられる。

(Transition State Theory; TST)式が得られる。

以上の議論により、反応断面積 $\sigma(\omega J; E_t)$ という動力学的な情報を一切必要とせず、統計論的ルートによって $N(E)$ (つまり $n(E)$) が得られ、それにもとづいてミクロカノニカル速度定数 (RRKM 速度定数) $k(E)$ およびカノニカル速度定数(遷移状態理論式) $k(T)$ が得られることがわかった。統計論的ルートは<仮定1, 2>にもとづいているという意味で、常に近似ではあるが、遷移状態近辺のポテンシャルエネルギーの情報(エネルギー値 E^* および内部状態エネルギー準位構造)がある程度正確に得られていれば、反応速度定数をかなり正確に予想することが可能である。このことが、現在、統計論的ルートが反応速度定数の予測に広く利用されている理由となっている。

これまでのミクロカノニカルおよびカノニカル反応速度定数に関する議論の中で設けた仮定を再確認しておくことにする。

<仮定1：不帰還仮定>

不帰還仮定は、 E が E^* よりも非常に大きくない場合にはよい近似である。 E の増加とともに遷移状態の再交差¹(recrossing)が起きやすくなり近似の程度は低下する。

<仮定2：統計論的仮定>

この仮定は仮定1とともに、統計論的ルートの重要な基盤の1つであるが、 $E - E^*$ のエネルギーを遷移状態の1次元並進運動エネルギー E_t^\ddagger と内部状態エネルギー $E_{\omega J}^\ddagger$ に分配する方法がすべてがかたよりなく等確率をもつという保証はどこにもない。この仮定は、遷移状態においてどのようにエネルギーが分配されるかに関する情報がまったくない状況において、遷移状態に対して設定する仮定を最も少なくしようとした結果にすぎない²。したがって、エネルギー分配が非等確率のまま進行する状況では、理論的な予想が実測からずれることになる。

<仮定3：始原系の熱平衡仮定>

この仮定は、これまであらわには記述していなかった。式(157)のもとになった式(110)や式(124)を見ると、始原系の状態分布が温度 T における Boltzmann 分布にあることを前提としていることがわかる(具体的には、式(95)で並進運動の Boltzmann 分布が、式(103)で振動回転運動の Boltzmann 分布が組み込まれている)。この仮定は、化学反応によって失われた状態をエネルギー移動過程によって再生(供給)する速度が反応速度よりも大きいときには成立するが、反応が非常に速い場合やエネルギー移動過程が遅いために再生が追いつかない場合は、始原系が温度 T で記述される平衡状態を維持できないために成立しなくなる。

多くの成書において、遷移状態理論の導出の際に「始原系と遷移状態との熱的な平衡の成

¹ 遷移状態を生成系に向けて2回以上通過する道筋が存在すると、遷移状態理論は速度定数を過大に見積もってしまう。

² 起こりうるすべての事象に対して等確率を仮定することは、情報理論の表現を借りれば、特定の事象の起こりやすさに関して完全無知であるということを宣言したに等しい(つまりエントロピー最大の確率分布をとることに等しい)。

立」が仮定されるが、この仮定が本節で示した3つの仮定には含まれていない点は重要である。遷移状態での(未知の)エネルギー分配方法に対する「始原系と遷移状態との熱的な平衡状態」(カノニカル分布)という仮定¹は、上記<仮定2>の「可能な状態をすべて等確率」(ミクロカノニカル分布)という仮定²よりも強い要請³であり、遷移状態に対する描像や認識を誤らせる要因になりやすい。事実、過去において、「始原系と遷移状態との熱的な平衡」という仮定が批判や誤解および混乱を招いたことがある(文献6)。熱的な平衡(カノニカル分布)も統計論的な取り扱いにより得られるが、ミクロカノニカルの取り扱いに束縛条件⁴が追加されて成り立つ分布である。

<仮定2>の仮定が成立しない場合を **non-RRKM** 挙動と呼び⁵、たとえば、異なる振動モードの励起状態が、同じエネルギーをもつにもかかわらず異なる反応速度を示す、というような現象が起こりうることになる。**non-RRKM** 挙動は理論的な扱いを複雑にするが、実験事実としてはむしろ興味深いものである⁶。

§5 RRK 速度定数

前節で、統計論的ルートにより RRKM 速度定数

$$k(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{hg(E)} \quad (158)$$

を得た。化学反応論の教科書では、通常、RRKM 理論の解説の前に RRK 理論が解説されている⁷。歴史的経緯から見ると、RRK 理論は単分子反応理論である Lindemann-Hinshelwood 理論の改良版として登場し、その後の RRKM 理論への橋渡しの役割という位置付けができるが、単分子反応に対して、式(158)中に現れる $N^\ddagger(E - E^*)$ や $g(E)$ を推定するための1つのモデルというとらえ方もできる。RRK 理論には、Rice と Ramsperger による古典版と Kassel による量子版があるが、ここでは古典版の方を示しておく⁸。

単分子反応を対象として、反応分子が s 個の調和振動子(振動数 $\nu_i (i = 1, 2, 3, \dots, s)$)をもつと仮定する。この分子が振動エネルギー E をもつときの(古典的)状態密度 $g(E)$ は

¹ カノニカル分布は周囲とエネルギーのやりとりをする閉鎖系(closed system)の状態分布である。

² ミクロカノニカル分布は周囲とエネルギーをやりとりしない孤立系(isolated system)の状態分布である。

³ ミクロカノニカル分布を実現する(束縛)条件は「系がとりうる状態はすべて同じ確率をもつ」のみであるが、カノニカル分布には、それに加えて「系のエネルギーが(熱浴の)温度で決まる平均値をもつ」という条件が加わる。

⁴ 注目している系 A とエネルギーをやりとりする内部自由度 s (たとえば、基準振動の数)をもつ周囲 X があり、 s が非常に大きくなると($s \gg \infty$)、系 A がエネルギー E_i をもつ準位 i にある確率 p_i は、 $f_i = E_i/E$ が小さい範囲($f_i \ll 1$)で $p_i \propto \exp(-af_i)$ となる(a は s に依存する係数)。この分布がカノニカル分布(Boltzmann 分布)である。 s が大きな周囲 X を熱浴と呼ばれ、熱浴の温度によって系 A の温度およびエネルギーの平均値が決まる。つまり、「熱的な平衡」には2つの条件($s \gg 1$, $f_i \ll 1$)が必要である。本節の取扱いでは、遷移状態の記述に、温度や平衡は現れていない(ただし、始原系は温度 T での熱平衡状態(Boltzmann 分布)にある)。

⁵ **non-RRKM** 挙動は、位相空間にある等エネルギー状態間の遷移速度が反応速度よりも遅いために、等エネルギー状態がすべて等確率で存在できなくなる(=ミクロカノニカルといえない)ことを反映している。(文献2, 4・4節および文献3, 11・11節参照)

⁶ むしろ、化学反応動力学の実験的研究の多くは、**non-RRKM** 挙動を見出したり、**non-RRKM** 挙動を積極的に利用して化学反応の制御を行うことを目標としている。

⁷ RRK は理論を構築した3名の研究者 **Rice-Ramsperger-Kassel** の頭文字である。

⁸ 古典版、量子版の比較については、文献3(11章5節)に詳しい。

$$g(E) = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s hv_i} \quad (159)$$

で与えられる¹。この状態密度式を区間 $0 \sim E$ で積分すると状態数 $G(E)$ が得られるから(ここでこれまでの議論で使用してきた $N(E)$ との混乱が起きないように $G(E)$ を用いる。また、手順として、式(160)を先に求めてから E で微分して式(159)を出してもよい),

$$G(E) = \frac{E^s}{s! \prod_{i=1}^s hv_i} \quad (160)$$

遷移状態では、振動モードの1つ ν_0 が反応座標方向に沿う(1次元)並進運動に使われているから、遷移状態がもつ振動モード(振動子)は $s-1$ 個であり、遷移状態でも振動数が変わらないと仮定すると(これまた大胆な仮定である)、遷移状態での状態和は式(160)を遷移状態に適用して

$$N^\ddagger(E - E^*) = \frac{(E - E^*)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} hv_i} \quad (E > E^*) \quad (161)$$

と書くことができる。式(159), (161)を式(158)に代入して,

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{(E - E^*)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} hv_i} \frac{(s-1)! h \nu_0 \prod_{i=1}^{s-1} hv_i}{E^{s-1}} \quad (162)$$

となるから、これを整理して,

$$k(E) = \nu_0 \left(\frac{E - E^*}{E} \right)^{s-1} = \nu_0 \left(1 - \frac{E^*}{E} \right)^{s-1} \quad (163)$$

を得る。これが **RRK 速度定数** である(正確には古典版 RRK 速度定数)。状態数や状態密度の具体的な計算方法については、Holbrook, Pilling, and Robertson 「Unimolecular Reactions」(文献7)に詳しい解説がある。

式(161)で得られた $N^\ddagger(E - E^*)$ つまり $N(E)$ を式(110)に入れて $k(T)$ を計算してみる。反応が進行する条件は $E > E^*$ であるから,

¹ 文献3, 付録2(p.503)参照。

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{1}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} \int_{E^*}^{\infty} (E - E^*)^{s-1} e^{-E/RT} dE \quad (164)$$

$x = E - E^*$ で置換して,

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{1}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x/RT} dx \quad (165)$$

$\alpha = s-1$, $a = 1/RT$ とおき, 積分公式

$$\int_0^{\infty} x^{\alpha} e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{a^{\alpha+1}} \quad (\alpha > -1, a > 0) \quad (166)$$

を利用すると,

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{\Gamma(s)(RT)^s}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \quad (167)$$

ここで, ガンマ関数に対する公式 $\Gamma(n) = (n-1)!$ より,

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \quad (168)$$

今, Q としては振動分配関数だけを考えればよいから,

$$Q = Q_v = \prod_{i=1}^s \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/RT}} \right) \quad (169)$$

を代入して,

$$k(T) = \prod_{i=1}^s \left(1 - e^{-h\nu_i/RT} \right) \frac{1}{h} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \quad (170)$$

ここで $h\nu \ll RT$ (古典極限) を仮定すると,

$$k(T) \cong \frac{\prod_{i=1}^s h\nu_i}{(RT)^s} \frac{1}{h} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} = \nu_0 \cdot e^{-E^*/RT} \quad (171)$$

となり, RRK 理論における高圧極限式と知られている式が得られる¹。この式はまた, 遷移

¹ この式に従うと, Arrhenius 式の前指数因子が分子振動の振動数程度 ($10^{13} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$) という予想になるが, 実際には, これより数桁も大きい前指数因子が観測されたことで RRK 理論の欠陥が明らかになり, その後, RRKM 理論へと発展することになった。

状態理論式(式(157))において、反応で解離する結合の振動数を ν_0 とし、始原系と遷移状態とで構造に変化がないとしたときの結果と一致する。

§6 実験的活性化エネルギーと反応のしきいエネルギー

実験的(Arrhenius)活性化エネルギーは次式で与えられる。

$$E_a = -R \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)} \left(= RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \right) \quad (172)$$

これに式(110)を代入すると、

$$E_a = \frac{\int_0^\infty E n(E) e^{-E/RT} dE}{\int_0^\infty n(E) e^{-E/RT} dE} - \left(-R \frac{d \ln Q}{d(1/T)} \right) \quad (173)$$

が得られる。ここで、

$$\frac{d \ln f(x)}{dx} = \frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx} \quad (174)$$

を利用した ($x = 1/T$)。右辺第2項は始原系の平均エネルギー $\langle E \rangle$ を表している¹。一方、右辺第1項は、(規格化されてはいないが) $n(E)e^{-E/RT}$ という分布関数でエネルギーを平均したものになっている。 $n(E)dE$ は全エネルギーが $E \sim E + dE$ の幅にあるときの反応レート、 $e^{-E/RT}$ は全エネルギー E の状態の出現確率であるから、右辺第1項は、反応を起こした始原系分子の平均エネルギー $\langle E^* \rangle$ といえることができる。したがって、実験的活性化エネルギー E_a は

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \quad (175)$$

つまり、始原系の中で反応を起こした分子の平均エネルギーと始原系全体の平均エネルギーの差に対応していることになる²。

遷移状態理論式(式(157))より、

$$\ln k(T) = \ln \frac{R}{h} + \ln T - \frac{E^*}{RT} + \ln Q_{\ddagger} - \ln Q \quad (176)$$

となり、これを式(172)に代入すると、

$$E_a = RT + E^* + \langle E_{\omega J}^{\ddagger} \rangle - \langle E \rangle \quad (177-1)$$

$$= RT + E^* + \langle E_{\omega J}^{\ddagger} \rangle - \langle E_{\omega J} \rangle - \frac{3}{2} RT \quad (177-2)$$

$$= E^* - \frac{1}{2} RT + \langle E_{\omega J}^{\ddagger} \rangle - \langle E_{\omega J} \rangle \quad (177-3)$$

¹ 分配関数の対数を $1/T$ (または T) で微分して $-R$ (または RT^2) をかけるとエネルギーになる。

² この解釈を「Tolman の解釈」という。

となり、実験的活性化エネルギーと反応のしきいエネルギーは同じではないことがわかる。多くの反応および実験条件で、 $E^* \gg RT/2$, $\langle E_{\omega J}^\ddagger \rangle - \langle E_{\omega J} \rangle$ となるので、実際上 $E_a \approx E^*$ であることが多いが、厳密には $E_a = E^*$ ではない。($E_a = E^*$ が成立するのは、反応断面積が式(130)の形で表され、反応速度定数 $k(T)$ が Arrhenius 式で正しく表現できる特別な場合である。)

付録1. 時間反転 Hamiltonian の固有関数

古典論(Newton 力学)での運動方程式は,

$$F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (178)$$

であるが, この方程式において時間を逆転, つまり $t \rightarrow -t$ という置き換えを行うと, $dt \rightarrow -dt$ であり,

$$m \frac{d^2 x}{(-dt)^2} = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (179)$$

となるから, 運動方程式は不変である。したがって, 座標の時間変化としての運動と時間を逆転した逆向きの運動は等確率であることになる。量子力学での運動方程式は Schrödinger 方程式であり, その時間依存型の式は次の形をしている。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi(x, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \varphi(x, t) \quad (180)$$

方程式(180)の解は

$$\varphi(x, t) = \phi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (181)$$

となる。 $\phi(x)$ は時間に依存しない(定常状態)Schrödinger 方程式の解である。式(180)の両辺の t を $-t$ に変えると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi(x, -t) = -i\hbar \frac{d}{dt} \varphi(x, -t) \quad (182)$$

となり, この式の両辺の複素共役をとると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi^*(x, -t) = i\hbar \frac{d}{dt} \varphi^*(x, -t) \quad (183)$$

が得られる。つまり, 関数

$$\varphi^*(x, -t) = \phi^*(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (184)$$

も $\varphi(x, t) = \phi(x) e^{-iEt/\hbar}$ と同じように Schrödinger 方程式を満たすことがわかる。時刻 t に観測される物理的状態は固有関数の大きさの2乗で表されるから, 式(181)の関数の場合,

$$|\varphi(x, t)|^2 = \phi^*(x) e^{iEt/\hbar} \cdot \phi(x) e^{-iEt/\hbar} = \phi^*(x) \phi(x) = |\phi(x)|^2 \quad (185)$$

また, 式(184)の場合,

$$|\varphi^*(x, -t)|^2 = \phi(x) e^{iEt/\hbar} \cdot \phi^*(x) e^{-iEt/\hbar} = \phi(x) \phi^*(x) = |\phi(x)|^2 \quad (186)$$

となることから, 時間の方向(つまり速度や運動量の向き)が互いに逆向きの運動(現象)が同じ確率で起こることが示される。これが微視的可逆性の理論基盤となっている。

付録2. 並進運動の縮重度(式(18))と Maxwell-Boltzmann 分布の関係

式(54)の Maxwell-Boltzmann 分布式を並進エネルギーの分布として表した

$$f(E_t, T)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t^{1/2} e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (187)$$

と, 式(18)の形で与えられる, 体積 V 中で $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅をもつ並進運動状態数(縮重度)

$$\frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (188)$$

の関係を見ておこう。ここでは, 式(188)を V で割って単位体積あたりの状態数

$$\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (189)$$

にもとづいて式展開する。式(189)を $E_t = p^2/(2\mu)$ を用いて E_t の関数として表すと,

$$\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} dE_t \quad (190)$$

となる。この単位体積あたりの状態数は, (単位体積あたりの並進運動状態密度) $\times dE_t = g(E_t)dE_t$ に等しいから,

$$g(E_t)dE_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} dE_t \quad (191)$$

と書ける。全分子数 N のうち並進運動エネルギーが $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅にある分子数を $dN(E_t)$ とすると,

$$\frac{dN(E_t)}{N} = \frac{g(E_t)e^{-E_t/RT} dE_t}{Q_t} \quad (192)$$

の関係が成り立つが, 式(192)は式(187)と同じものであるから,

$$f(E_t, T)dE_t = \frac{g(E_t)e^{-E_t/RT}}{Q_t} dE_t \quad (193)$$

となる。なお, Q_t は次式で定義される単位体積あたりの並進運動の分配関数である。

$$Q_t = \int_0^{\infty} g(E_t)e^{-E_t/RT} dE_t \quad (194)$$

式(194)に式(191)を代入すると,

$$Q_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} E_t^{1/2} e^{-E_t/RT} dE_t \quad (195)$$

となり, $\alpha = 1/2$, $a = 1/RT$ とおいて積分公式

$$\int_0^{\infty} x^{\alpha} e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{a^{\alpha+1}} \quad (\alpha > -1, a > 0) \quad (196)$$

を利用すると、なじみ深い

$$Q_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (RT)^{3/2} = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} \quad (197)$$

が得られる(式(69)と同じ)。式(191)と式(197)を式(192)の右辺に代入すれば、式(187)が得られる。

念のために、速度分布関数である式(54)からエネルギー分布関数である式(187)への書き換えを確認しておこう。 $E_t = (\mu u^2)/2$ を両辺3乗した $E_t^{3/2} = (\mu/2)^{3/2} u^3$ の全微分

$$\frac{3}{2} E_t^{1/2} dE_t = 3 \left(\frac{\mu}{2} \right)^{3/2} u^2 du \quad (198)$$

から得られる

$$u^2 du = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\mu} \right)^{3/2} E_t^{1/2} dE_t \quad (199)$$

を式(54)に代入すると、

$$f(u, T) du = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} u^2 e^{-\mu u^2/2RT} du \quad (200)-1$$

$$= 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{2}{\mu} \right)^{3/2} E_t^{1/2} e^{-E_t/RT} dE_t \quad (200)-2$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t^{1/2} e^{-E_t/RT} dE_t \quad (200)-3$$

$$= f(E_t, T) dE_t \quad (200)-4$$

となり、式(187)が得られる。

速度分布関数 $f(u, T)$ とエネルギー分布関数 $f(E_t, T)$ について注意すべき点は、速度分布が最大値(ピーク)をとる速度 u_m に対応するエネルギー $(\mu u_m^2)/2$ がエネルギー分布関数の最大値(ピーク) E_{tm} に対応していないということである。 $f(u, T)$ が最大値をとる u は、式(54)の u に依存する部分

$$u^2 e^{-\mu u^2/2RT} \quad (201)$$

が最大値となる u であるから、式(201)を微分したものをゼロに等しくおいた

$$2ue^{-\mu u^2/2RT} - u^3 \frac{\mu}{RT} e^{-\mu u^2/2RT} = 0 \quad (202)$$

を変形して、

$$2 - u^2 \frac{\mu}{RT} = 0 \quad (203)$$

つまり、

$$u_m = \left(\frac{2RT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (204)$$

となる。この速度の並進エネルギーは

$$\frac{1}{2} \mu u_m^2 = RT \quad (205)$$

である。一方、 $f(E_t, T)$ が最大になる E_t は、式(187)の E_t に依存する部分

$$E_t^{1/2} e^{-(E_t/RT)} \quad (206)$$

が最大になる E_t であるから、式(206)を微分してゼロに等しくおいた

$$\frac{1}{2} E_t^{-1/2} e^{-(E_t/RT)} - \frac{1}{RT} E_t^{1/2} e^{-(E_t/RT)} = 0 \quad (207)$$

を変形して、

$$E_t = \frac{RT}{2} \quad (208)$$

を得る。以上より、

$$\frac{1}{2} \mu u_m^2 = RT \neq \frac{RT}{2} = E_{tm} \quad (209)$$

となる。 $(\mu u_m^2)/2$ と E_{tm} の不一致は、 u と E_t が相互に1次関数の関係にない(=非線形関係である)ことが原因である。

付録3. 微分散乱(衝突)断面積と微分反応断面積

原子や分子の衝突(散乱)¹を考えよう。はじめに、微分散乱断面積は静止標的粒子(B)1個を想定して定義する(図9)。入射粒子(A)の数密度を n_A (m^{-3})、線速度を v (m s^{-1}) とすると²、粒子 A の流束³は $n_A v$ ($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) となる⁴。標的粒子 B と衝突して散乱した分子 A が散乱中心から立体角 $d\Omega$ ($= \sin\theta d\theta d\phi$) の範囲⁵に単位時間あたり散乱する個数⁶を $dN(\Omega)$ (s^{-1}) とすると $dN(\Omega)$ は $n_A v$ と $d\Omega$ に比例するから

$$dN(\Omega) \propto n_A v d\Omega \quad (210)$$

と書ける。ここで、比例定数を $q(\Omega)$ と書くと

$$dN(\Omega) = q(\Omega) n_A v d\Omega \quad (211)$$

となる⁷($d\theta$ と $d\phi$ が同じであっても、 θ と ϕ によって比例定数は異なる可能性があるから $q(\Omega)$ と書く。 $dN(\Omega)$ を $dN(\theta, \phi)$ 、 $q(\Omega)$ を $q(\theta, \phi)$ と書いてもよい)。粒子 A と B の全衝突断面積が σ (m^2) であるとする⁸と、単位時間に面積 σ に入射した粒子 A の個数 $\sigma n_A v$ (s^{-1}) が単位時間あたりの全散乱粒子数⁸であるから

$$\sigma n_A v = \int dN(\Omega) = \int q(\Omega) n_A v d\Omega = n_A v \int q(\Omega) d\Omega \quad (212)$$

が成立し⁹,

$$\sigma = \int q(\Omega) d\Omega \quad (213)$$

が得られる。式(213)より

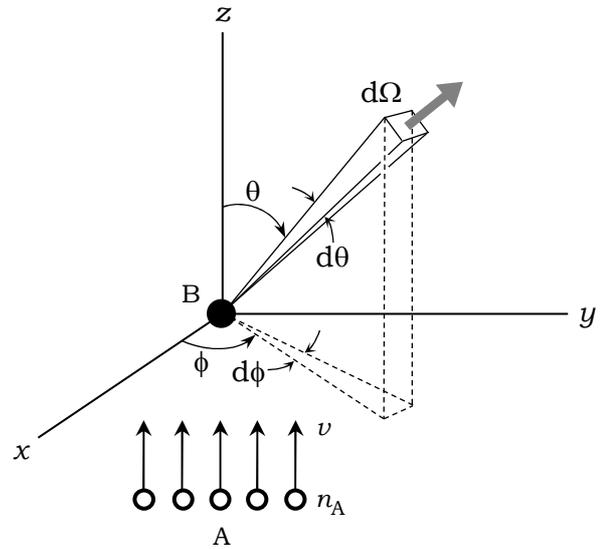


図9. 入射粒子Aの標的粒子B 1個による散乱。

1 「衝突」したあと「散乱」するという表現に違和感を感じないかもしれないが、科学用語としては衝突と散乱は同じ意味である。「衝突」は主に化学分野で、「散乱」は主に物理分野で用いられる傾向が強い。本書中では「衝突により散乱される」という文言は(理解を容易にする目的で)使用する。
 2 ここではすべての粒子の速度が揃っている(同一である)とする。標的粒子 B が静止しているとしたが、標的粒子が運動している場合でも相対速度が一定値の v であれば、以下の議論はまったく同様になる。
 3 flux の日本語訳である。
 4 物理量を表す文字自体に単位が含まれているから単位を併記するのは、厳密には不適切であるが、それぞれの物理量の次元を明確にする意味で単位を併記する。
 5 θ が $\theta \sim \theta + d\theta$ 、 ϕ が $\phi \sim \phi + d\phi$ の幅にある空間の範囲である。
 6 標的 B が1個しかないから、衝突が起こるとなくなってしまうと思うかもしれないが、衝突が起こったら直ちに標的 B を1個準備することを一定時間 (Δt) 続けて立体角 $d\Omega$ 内に散乱された個数を測定し、その個数を Δt で割れば $dN(\Omega)$ が得られる。
 7 この段階で「 $q(\Omega)$ が面積の次元をもつので(微分)断面積である」と解説している成書もあるが、比例定数があるまま特定の物理量に対応するとは限らないので、この時点で $q(\Omega)$ が微分断面積であると理解する必要はない。
 8 散乱方向を限定しない全球立体角 (4π) への散乱数である。
 9 実際の計算は2つの角度 θ と ϕ について (θ は $0 \sim \pi$ 、 ϕ は $0 \sim 2\pi$) 積分する。

$$q(\Omega) = \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (214)$$

と書くことができる。したがって、面積 (m^2) の次元をもつ比例定数 $q(\Omega)$ は散乱方向を $d\Omega$ に限定した微分散乱断面積(微分衝突断面積)である。“微分”という名称の根拠は式(214)の形を見れば理解しやすい¹。 $q(\Omega)$ の次元は面積であるが、より厳密には(面積)/(立体角) = m^2/sr という次元(単位)である²。式(211)と式(214)から、

$$dN(\Omega) = \frac{d\sigma}{d\Omega} n_A v d\Omega \quad (215)$$

と書くことができるが、右辺の $d\Omega$ を消去して

$$dN(\Omega) = d\sigma \cdot n_A v \quad (216)$$

と書くべきではない。式(216)の $d\sigma$ 、つまり、

$$d\sigma = \frac{dN(\Omega)}{n_A v} = q(\Omega) d\Omega \quad (217)$$

を微分散乱断面積と定義している成書もあるが、このように定義すると $d\Omega$ の大きさを指定しなければ微分散乱断面積の値を確定できなくなるので定義としては不適切である。式(215)の $d\Omega$ を消去するのではなく、式(215)の両辺を $d\Omega$ で割って、

$$\frac{dN(\Omega)}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} n_A v = q(\Omega) n_A v \quad (218)$$

とすれば、単位立体角あたりの散乱強度 ($\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$) というわかりやすい物理量になる。

標的粒子が複数ある場合、粒子 B の数密度を n_B (m^{-3})、衝突領域の体積を V (m^3) とすると、標的粒子1個の場合の式(211)を $n_B V$ 倍すればよく、単位時間あたり立体角 $d\Omega$ に散乱される粒子 A の個数は

$$dN(\Omega) = q(\Omega) v n_A n_B V d\Omega \quad (219)$$

で表される。この場合も、式(215)と式(218)のように

$$dN(\Omega) = \frac{d\sigma}{d\Omega} v n_A n_B V d\Omega \quad (220)$$

と

$$\frac{dN(\Omega)}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} v n_A n_B V \quad (221)$$

と書くことができる。

¹ 名称に微分という言葉が入っているが、 Ω (つまり θ と ϕ)の関数としての σ を実験で決定したあとで σ を Ω で微分して $q(\Omega)$ を得るわけではない。 θ と ϕ で決まる散乱角の方向に検出器を置いて散乱粒子数を観測する測定により $q(\Omega) = d\sigma/d\Omega$ が得られるのである。

² sr は steradian の略で立体角の SI 単位である。なお、平面角の単位はよく知られた rad (radian の略)である。sr も rad も次元は無次元である。

微分散乱断面積は2粒子の衝突パラメータ b と散乱角(偏向角) θ で表すことができる。散乱中心から $d\Omega (= \sin\theta d\theta d\phi)$ の範囲への散乱は衝突パラメータが $b \sim b + db$ の範囲の円環の円環に沿う角度が $\phi \sim \phi + d\phi$ の範囲での衝突に対応するから、式(213)は

$$\sigma = \int q(\Omega) d\Omega = \int b db d\phi \quad (222)$$

と書くことができる。式(222)の変数をすべて明記すると

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta q(\theta, \phi) \sin\theta = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{b_{\max}} b db \quad (223)$$

となるが、散乱が軸対称(散乱角 θ が ϕ によらない)であれば ϕ に関する積分は両辺に 2π を与えるだけであるから、

$$\int_0^{\pi} q(\theta) \sin\theta d\theta = \int_0^{b_{\max}} b db \quad (224)$$

となる。被積分関数を抜き出した

$$q(\theta) \sin\theta d\theta = b db \quad (225)$$

より、

$$q(\theta) = \frac{b}{\sin\theta \left| \frac{d\theta}{db} \right|} \quad (226)$$

が得られる(観測できる散乱角(偏向角)は正値であるから、分母には絶対値が付けてある)。式(226)は衝突パラメータ b および散乱角 θ と微分散乱断面積 $q(\theta)$ の関係を表す重要な式である。

次に化学反応 $A + B \rightarrow C + D$ を考える。この場合も、まず反応分子 B が1個だけある状況を想定する²。散乱中心から立体角 $d\Omega$ の領域に単位時間あたり散乱する生成物 C の個数を $dN_C(\Omega)$ (s^{-1}) とすると

$$dN_C(\Omega) = q_r(\Omega) n_A \nu d\Omega \quad (227)$$

と書ける。全反応断面積を σ_r と記すと、単位時間に σ_r に入射した粒子 A の個数 $\sigma_r n_A \nu$ (s^{-1}) が単位時間あたりの生成物 C の全散乱数であるから

$$\sigma_r n_A \nu = \int dN_C(\Omega) = \int q_r(\Omega) n_A \nu d\Omega = n_A \nu \int q_r(\Omega) d\Omega \quad (228)$$

が成立し、

$$\sigma_r = \int q_r(\Omega) d\Omega \quad (229)$$

が得られる。式(229)より

¹ 入射粒子の散乱前の速度ベクトルと散乱後の速度ベクトルのなす角度。

² 微分散面積を定義する際の基本は、標的粒子1個の状況を考えることである。

$$q_r(\Omega) = \frac{d\sigma_r}{d\Omega} \quad (230)$$

と書くことができ、 $q_r(\Omega)$ が微分反応断面積である。前述の散乱の場合と同様に、式(220)あるいは式(221)のようにも書くこともできる。

化学反応の場合、分子 A の速度を完全に単一に揃えていても¹、生成物 C(と D)の速度は一定にはならず必ず分布が生じる。そこで、分子 C について $v_C \sim v_C + dv_C$ の範囲の速度をもつものだけを抽出したとすると²、生成物 C の速度まで限定した断面積を得ることになり、式(219), (220), (221)に対応する表記は

$$d^2N(v_C, \Omega) = q_r(v_C, \Omega) v n_A n_B V dv_C d\Omega \quad (231)$$

$$d^2N(v_C, \Omega) = \frac{d^2\sigma_r}{d\Omega dv_C} v n_A n_B V dv_C d\Omega \quad (232)$$

$$\frac{d^2N(v_C, \Omega)}{dv_C d\Omega} = \frac{d^2\sigma_r}{dv_C d\Omega} v n_A n_B V \quad (233)$$

となる。成書によりさまざまな表記があるが、式(231) ~ (233)のいずれかで書かれていることが多い(式(231) ~ (233)の表記はすべて等価である)。さらに、生成物 D の速度も $v_D \sim v_D + dv_D$ の範囲に限定すると、

$$d^3N(v_C, v_D, \Omega) = q_r(v_C, v_D, \Omega) v n_A n_B V dv_C dv_D d\Omega \quad (234)$$

$$d^3N(v_C, v_D, \Omega) = \frac{d^3\sigma_r}{dv_C dv_D d\Omega} v n_A n_B V dv_C dv_D d\Omega \quad (235)$$

$$\frac{d^3N(v_C, v_D, \Omega)}{dv_C dv_D d\Omega} = \frac{d^3\sigma_r}{dv_C dv_D d\Omega} v n_A n_B V \quad (236)$$

となる。言い換えると、散乱を特徴づける物理量³のうち、範囲を限定された物理量に関する断面積が微分断面積といえる。逆に、式(234)を v_D で積分すると式(231)になり、同様に式(235)は式(232)に、式(236)は式(233)になる。

¹ 分子 A と B を交差分子線として衝突させるとき、すべての分子 A と B の相対速度を一定に維持した場合(相対速度は v)も同様の式展開になる。

² 散乱立体角は $d\Omega$ であるとする。

³ 連続変数としての物理量が該当する。

付録4. 3次元並進運動の縮重度(式(18))の別導出法

§1では、3次元並進運動の縮重度 g_t を、位相空間での半径 p' の球殻の体積にもとづいて算出したが、異なる観点からの導出を紹介する(以下では、「'」記号を省略する)。単位体積あたりの並進運動の分配関数は式(194)

$$Q_t = \int_0^\infty g(E_t) e^{-E_t/RT} dE_t \quad (237)$$

で表される ($g(E_t)$ は単位体積あたりの状態密度)。統計熱力学でおなじみの $\beta = 1/(RT)$ を用いると、

$$Q_t = \int_0^\infty g(E_t) e^{-\beta E_t} dE_t \quad (238)$$

と書ける。式(238)は Laplace 変換の式

$$F(p) = \int_0^\infty f(t) e^{-pt} dt \quad (239)$$

と完全に同型である。関数 $f(t)$ は Laplace 逆変換

$$f(t) = L^{-1}[F(p)] \quad (240)$$

により得られるから、状態密度 $g(E_t)$ を得るには、式(239)と式(240)の関係を式(238)に適用して)分配関数 Q_t を Laplace 逆変換すればよいことになる。式(69)

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{1}{\beta^{3/2}} \right) \quad (241)$$

で与えられる Q_t を Laplace 逆変換

$$L^{-1} \left[\frac{1}{p^n} \right] = \frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)} \quad (242)$$

すると ($p \leftrightarrow \beta$, $t \leftrightarrow E_t$, $n = 3/2$ と対応させて)、

$$g(E_t) = L^{-1}[Q_t] = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} L^{-1} \left[\left(\frac{1}{\beta^{3/2}} \right) \right] = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} \frac{E_t^{1/2}}{\Gamma(3/2)} \quad (243)$$

が得られるが、 $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ であるから、

$$g(E_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} \quad (244)$$

となる。並進運動エネルギーで表した状態密度 $g(E_t)$ と運動量で表した状態密度 $g(p)$ の間には

$$g(E_t) dE_t = g(p) dp \quad (245)$$

の関係があるから¹、

¹ $g(E_t) = g(p)$ ではないことに注意 ($g(E_t)$ と $g(p)$ は単位も異なる)。

$$g(E_t)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} dE_t \quad (246)$$

に式(50)から得られる

$$E_t^{1/2} dE_t = \frac{2}{(2\mu)^{3/2}} p^2 dp \quad (247)$$

を代入すれば,

$$g(E_t)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{(2\mu)^{3/2}} p^2 dp = \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp = g(p)dp \quad (248)$$

となり,

$$g(p)dp = \frac{4\pi}{h^3} p^2 dp \quad (249)$$

が得られる。式(249)は運動量の方向を限定しない全方位での状態密度であるが、方向を特定の立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ に限定すると、 $d\Omega$ の全球立体角(4π)に対する割合は $\sin\theta d\theta d\phi/4\pi$ であるから、これを式(249)にかけて、

$$\frac{4\pi}{h^3} \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi} p^2 dp = \frac{p^2 dp \sin\theta d\theta d\phi}{h^3} \quad (250)$$

を得る。式(250)は単位体積あたりの状態数であるから、体積 V をかけた

$$\frac{V \cdot p^2 dp \sin\theta d\theta d\phi}{h^3} = \frac{V \cdot p^2 dp d\Omega}{h^3} \quad (251)$$

が体積 V 中で運動量が $p \sim p + dp$ の範囲にある状態数となり、式(18)が得られる。

文献

1. 日本化学会編 化学総説 No.26 “レーザと化学反応”，学会出版センター (1980年)， 第3章， 土屋莊次 “分子ダイナミクスとしての化学反応序論”
2. 土屋莊次 編 “レーザ化学”， 学会出版センター (1984年)
3. 佐藤 伸 訳 “化学動力学”， 東京化学同人 (1995年) (原著：J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall, Upper Saddle River (1989) 第2版が1999年に出版されている)
4. R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York (1987) (文献11の第2版に相当)
5. R. B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, Oxford University Press, New York (1982)
6. 山本 悟 “新しい反応速度論の試み”， 昭和堂 (1979年)
7. K. A. Holbrook, M. J. Pilling, and S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, 2nd ed., Wiley, Chichester (1996) (初版：R. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, London (1972))
8. 瀬川富士雄 訳 “理工学のための統計力学入門”， ブレイン図書出版 (1975年) (原著：D. Rapp, *Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1972))
9. 中川一朗 他訳 “分子統計熱力学入門”， 東京化学同人 (1974年) (原著：J. H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, John-Wiley and Sons, New York (1971))
10. 藤代亮一 訳 “物理化学(上)”， 第4版， 東京化学同人 (1974年) (原著：W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1972))
11. 井上鋒朋 訳 “分子衝突と化学反応”， 東京大学出版会 (1976年) (原著：R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York (1974) 文献4, 23の初版に相当)
12. H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost 編, *Physical Chemistry, An Advanced Treatise* シリーズ第6A 巻[†], *Kinetics of Gas Reactions*, Academic Press, New York (1974) 第6章 J. C. Polanyi and J. L. Schreiber, *The Dynamics of Bimolecular Reactions*.
13. 長谷川繁夫 他訳 “絶対反応速度論”， 吉岡書店 (1964年) (原著：S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941))
14. P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw Hill, New York (2001)

[†] この巻の著者は、第1章：W. Jost, 第2章：C.F. Curtiss, 第3章：H. Eyring and S. H. Lin, 第4章：E. E. Nikitin, 第5章：J.P. Toennies, 第6章：J.C. Polanyi and J. L. Schreiber という錚々たるメンバーである。

15. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper and Row, New York (1987)
16. K. J. Laidler, J. C. Polanyi, *Progr. React. Kinetics*, **3**, 1 (1965)
17. K. J. Laidler, A. Tweedale, *Adv. Chem. Phys.*, **21**, 113 (1971)
18. T. Fueno, *The Transition State*, Kodansha, Tokyo (1999)
19. T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York (1996)
20. J. H. Beynon, J. R. Gilbert, *Application of Transition State Theory to Unimolecular Reactions: An introduction*, John Wiley and Sons, Chichester (1984)
21. 笛野高之 “化学反応論”, 朝倉書店 (1975年)
22. 土屋莊次 “はじめての化学反応論”, 岩波書店 (2003年)
23. 鈴木俊法, 染田清彦 訳 “分子反応動力学”, シュプリンガー・ジャパン (2009年) (原著 : R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge (2005) 文献11の第3版に相当)
24. A. R. Hochstim 編, *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, Academic Press, New York (1969), 第8章 J. Ross, J. C. Light, and K. E. Shuler, *Rate Coefficients, Reaction Cross Section, and Microscopic Reversibility* (文献12は同書を参考に行している)
25. N. E. Henriksen and F. Y. Hansen, *Theories of Molecular Reaction Dynamics: The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*, Oxford University Press, Oxford (2008)
26. W. Forst, *Unimolecular Reactions*, Cambridge University Press, Cambridge (2003)
27. M. J. Pilling and P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford (1995)

はしがき

本来「まえがき」として記すべきことがあまりに長くなってしまったので、本 monograph を著すに至った動機を含め、化学反応速度理論の解説について思い付くことを(独断と偏見が多々含まれていることはお許しいただくとして)この「はしがき」に記したい。

「微視的可逆性(microscopic reversibility)」と「詳細釣り合い(detailed balance)」という“格調高い”言葉は、物理化学の教科書として名高いムーアの「物理化学(上)」(文献10)第9章(p.348)にも記述があり、「詳細釣り合いの原理は、個々の分子過程の規模で適用される微視的可逆性の原理が大規模な系に現れた結果である」と書かれている。しかし、この一文だけで、これらの言葉の意味を理解することは到底不可能であり、そのまま打開策が見出せないまま学部時代を過ごすという経験は案外多いのではないかと思われる(少なくとも筆者は学生時代そうであった)。もちろん、ムーアの教科書は、かつて物理化学を学ぶ化学系学生必携の本であっただけのことはあって¹、これらのキーワードが明記されている(しかもゴシック体で)という意味では、珍しい(かつ、たいした)学部学生用教科書である。何とか理解を深めようと、化学反応論関連の専門書に手を伸ばすことになるが、あらわな式さえ与えられていないことも多く、高く厚い障壁に行く手を阻まれることになる。

たとえば、Levine and Bernstein「分子衝突と化学反応」(文献11)は、化学反応ダイナミクスに関する(日本語で読める)名著といえる成書であり、その中に何度か微視的可逆性という言葉が現れるものの、肝心の式は示されておらず、同書の付録6Bの脚注に「 $k_i^2 \sigma(i \rightarrow f)$ は明らかに $k_f^2 \sigma(f \rightarrow i)$ と同じで、予想通りの結果になる」とあるだけで、なかなか理解にたどり着けない。また、あらわな式が与えられている和書である²、化学総説 No.26「レーザと化学反応」(文献1)第3章、p.45において、微視的可逆性を表す(美しい)式

$$p^2 g S(\ln | ij; u) = p'^2 g' S(ij | \ln; u') \quad [1]$$

に出会うも、この式自身に対する解説はなく、なぜ運動量の2乗が現れるのか、といった疑問を同書だけで理解することは難しい³。前述の文献11の改訂版である、Levine and Bernstein「Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity」(文献4)では、文献11の第4章3、4節に対応する部分が大幅に書き換えられ、文献4の第4章4節「From microscopic dynamics to macroscopic kinetics」(p.173~)の中に「detailed balance」(詳細釣り合い)という項(4.4.3)が設けられており、微視的可逆性の式が

$$g_i k^2 \sigma_R(v_j \rightarrow v_j') = g_j k'^2 \sigma_R(v_j' \rightarrow v_j) \quad [2]$$

と出てくるものの、やはり式に関する説明はなく、それどころか、「詳細釣り合いの式を微視的可逆性の式から導くことは熱心な読者のために残しておく」とあり、“そりゃないよ”と落

¹ かつては、ほとんどの大学において、化学系学科の物理化学の教科書はムーアが定番であったが、最近、この教科書を使う大学が激減しているようである。(ムーアの教科書はマクロ→ミクロという展開であるが、最近はミクロ→マクロの展開の方が好まれているらしい。)Walter J. Moore氏は、2001年12月20日逝去された(享年83歳)。哀悼の意を表します。

² もっとも、そう日本語にこだわる必要もないのだが。

³ 筆者は1980年(大学4年生)の夏、和歌山県西牟婁郡白浜町での研究室合宿において、文献1の第3章の説明係を担当し、この式と格闘した。(「漁火書店」の名称は、合宿の夜眺めた白浜沖のイカ釣り船の漁火に由来している。)

胆することになる¹。

微視的可逆性から詳細釣り合いを導く過程は、土屋莊次 編「レーザ化学」(文献2)の1章2節に示されているが、出発点である微視的可逆性そのものに関する解説はなく、引き続き式変形で詳細釣り合いの式に到達しても、“砂上の楼閣”感が漂うことになる。比較的最近刊行された Steinfeld, Francisco, and Hase の「化学動力学」(文献3)は、化学反応ダイナミクスについて最も詳細に書かれた(日本語で読める)の成書の1つであり、その6章2節に微視的可逆性の式が

$$(\mu\nu)^2 g_{\Gamma} I_R(\Gamma \rightarrow \Gamma'; \nu\theta\phi) = (\mu'\nu')^2 g_{\Gamma'} I_R(\Gamma' \rightarrow \Gamma; \nu'\theta\phi) \quad [3]$$

と与えられているが、詳細は原著(文献12)を見るよう指示されており、結局、原著に戻らなければこの式の背景を理解することができない²。その原著は文献24を参考にして書かれたものであるが、文献12が本書の式(34)を **overall cross section** と呼んでいるのに対して、文献24は **average cross section** と呼んでおり、このような不一致は混乱のもとである。また、文献12は、本書の式(11)あるいは式(56), (57)に相当する式に素性がよくわからない **total cross section S** を導入し³、その後、Sを本書の式(38)の σ と同じものとして扱うなど⁴、混乱しやすい部分があるので注意を要する。文献24では、本書の式(68)に相当する式に内部自由度の縮重度が現れていないが⁵、これは、本書の式(55)に相当する反応速度定数の中の反応断面積として平均反応断面積ではなく全反応断面積としている⁶からであり矛盾はない。しかし、引き続き内部自由度の熱平衡化(平均化)を行うところで、**Boltzmann** 分布式にあらわに縮重度を記しているために⁷、その後の式をフォローしにくい状態になっている。文献25はこの点にふれ、反応速度定数の定義に平均反応断面積を使えば縮重度があらわに現れ、全反応断面積を使うと縮重度が式上には見えなくなることを的確に指摘している。

次に、遷移状態理論式の導出の解説の状況を見てみよう。反応速度定数を解説している成書で遷移状態理論を扱っていないものはないといっても過言ではない⁸。遷移状態理論の導出法にはさまざまなものがあるが、多くの本が「始原系と活性錯合体との熱平衡」を前提(仮定)として解説している。この仮定にもとづく導出法は、遷移状態理論の創始者 **H. Eyring** がその著書「絶対反応速度論」(文献13)の中で示したものであり、初学者にとって最も理解しやすい展開ではあるが、過去においてこの「平衡成立と活性錯合体の存在」が批判の対象となり、大きな誤解と混乱を招く要因になったという観点から見てあまり好ましい導出法とはいえない⁹(事実、この熱平衡成立や錯合体の实在仮定は遷移状態理論にとって必須ではない)。

¹ こういう重要なことは、読者のために残すのではなく、読者のために記してほしい。

² 原著(文献12)はすでに絶版であり、しかも、微視的可逆性の導出解説は正味1ページしかない。文献24では約3ページ、文献25では約6ページを使って書かれている。

³ σ および $\bar{\sigma}$ とは別に **total cross section** としてSを導入しているが、Sと σ および $\bar{\sigma}$ の関係が明記されていない。

⁴ 文献12, p.398, 式(1.22)および p.400の k_r/k_f を与える式番号のない式。

⁵ 文献24, p.312, 式(97)。

⁶ 文献24, p.310, 式(89)。

⁷ 文献24, p.313, 式(100)および式(101)。

⁸ 遷移状態理論を扱っていない本は化学反応論の本ではない、という言い過ぎである。

⁹ 「本当はこの熱平衡仮定は不要で、しかも、活性錯合体というものが実在する必要もないのですが...」, と言いながら講義を進めるのは、真実を伝えていないような響きがあって結構辛い。

遷移状態理論(カノニカル速度定数)にいきなり入るのではなく、ミクロカノニカル反応速度定数(RRKM 速度定数)を先に導出し、その Boltzmann 分布平均からカノニカル反応速度定数としての遷移状態理論式を導くという展開による解説も多い。この場合、RRKM 速度定数の導出において、「全エネルギー E をもつ始原系と遷移状態の平衡」を仮定することによって遷移状態の濃度を見積もることが行われるために、

遷移状態理論の導出においては始原系と遷移状態との熱平衡が仮定されていないように見えても、その元になる RRKM 速度定数の導出過程で平衡が仮定されている限り、やはり平衡仮定が前提になっているのではないか？

という疑問が生じることになる。RRKM 速度定数の導出におけるこの問題は、単分子反応理論のバイブルとも呼ばれる、Robinson and Holbrook 「Unimolecular Reactions」(初版)およびその改訂版である Holbrook, Pilling, and Robertson 「Unimolecular Reactions」(文献7)がこの導出法を採用しているために、その後の多くの教科書が影響を受けたことが原因であろうと推測する。そもそも、この「Unimolecular Reactions」流の導出過程が混乱を招きやすいのは、



(A^* はエネルギー E をもつ分子 A , A^\ddagger は遷移状態)という過程の前半部分に $k_a(E)$, 後半に k^\ddagger という速度定数を割り当て¹, A^\ddagger に対して定常状態近似を適用する点であるが、ここで、問題点を明確にするために、「Unimolecular Reactions」流の導出過程を復習しておくことにする。 A^\ddagger に対する定常状態近似により

$$k_a(E) = k^\ddagger \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{\text{steady}} \quad [5]$$

が与えられるが、この式に現れた $[A^\ddagger]$ は普通の意味の A^\ddagger の濃度ではなく、“正(右)方向に進行する” A^\ddagger の濃度であるとされる²。式[5]に対して「正方向に進行している遷移状態の数は平衡濃度の半分である³」($[A^\ddagger] = [A^\ddagger]_{\text{eq}}/2$)という説明とともに、

$$k_a(E) = \frac{1}{2} k^\ddagger \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{\text{eq}} \quad [6]$$

が導かれ、式中の k^\ddagger が、遷移状態領域の幅 δ の1次元箱中で、反応座標に沿う1次元並進運動エネルギー χ で自由運動する質量 μ の分子の通過レート $(2\chi/\mu\delta^2)^{1/2}$ (time^{-1})に置き換えてられて次式に至る。

$$k_a(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\chi}{\mu\delta^2} \right)^{1/2} \left(\frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \right)_{\text{eq}} \quad [7]$$

¹ 割り当てられる記号は成書によって異なる。

² この“Maxwellの悪魔”のような話は初学者を悩ませる要因の1つである。

³ この“半分”も初学者を悩ませる要因の1つである。

このあと、右辺の平衡濃度比(つまり平衡定数)の統計論的評価を経て RRKM 速度定数($k_a(E)$)の定式化が行われる、という展開である。

上記の導出過程において「正方向に進行する遷移状態の濃度」も難解であるが、それに加えて、遷移状態 A^\ddagger が A^* と平衡かつ定常濃度状態であるとしているにもかかわらず、定常状態近似の式[5]に $A^* \rightarrow A^\ddagger$ に対応する正方向の速度定数しか現れないことは速度論的に理解しがたいものである(A^\ddagger が A^* と平衡(あるいは擬平衡)になっているのであれば、 $A^* \leftarrow A^\ddagger$ の過程も[5]に現れるはずである)。この混乱は式[4]に対する速度定数の割り当て方の不備により生じたものである。そもそも、評価したい RRKM 速度定数は、 A^* が A^\ddagger になる速度定数ではなく、エネルギー E をもつ分子 A (つまり A^*) が生成物になる(つまり式[4]の overall な)速度定数であるはずである。したがって、 $A^* \rightarrow A^\ddagger$ に割り当てられた速度定数 $k_a(E)$ を評価できたとしても RRKM 速度定数を得たことにはならない。さらに、上記の導出法は A^* と A^\ddagger の間に擬平衡¹を仮定しているから、律速段階は後段の $A^\ddagger \rightarrow \text{Products}$ の方であり、 $A^* \rightarrow A^\ddagger$ 過程の速度定数をもって $A^* \rightarrow \text{Products}$ の反応速度とすることはできない。では、上記の矛盾点をどう修正すればいいのであろうか。

$A^* \rightarrow \text{Products}$ という overall な過程に対して速度定数 $k_a(E)$ を定義すると、反応速度式は

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = \frac{d[\text{Products}]}{dt} = k_a(E)[A^*] \quad [8]$$

となる。次に、後段の過程 $A^\ddagger \rightarrow \text{Products}$ の速度定数を k^\ddagger とすると、Products の生成速度は次式のように表すこともできる。

$$\frac{d[\text{Products}]}{dt} = k^\ddagger[A^\ddagger] \quad [9]$$

式[8]と[9]はいずれも Products の生成速度を表しているから、

$$k_a(E)[A^*] = k^\ddagger[A^\ddagger] \quad [10]$$

つまり、式[5]によく似た

$$k_a(E) = k^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \quad [11]$$

が成立する。“よく似た”と表現したのは、この式の $[A^\ddagger]$ には、“正方向に進行する”という条件が付いていないことを強調するためである²。ここで、同式右辺の濃度比部分を平衡仮定により評価することになるが、式[7]の導出において述べたように k^\ddagger は幅 δ の1次元箱の中での自由並進運動³の議論にもとづいて導かれたものであるから、正方向だけに運動している分子を対象にしているわけではない。したがって、 k^\ddagger は、正逆両方向への運動に対応するレート $(2\chi/\mu\delta^2)^{1/2}$ ではなく、その半分(=正方向だけ)の $(1/2)(2\chi/\mu\delta^2)^{1/2}$ と等しくなるべきである。

¹ 文献21の pp.17~18参照。

² 式[10]に至る過程では(式[5]や[6]と違って)定常状態近似が使われていないことに注意してほしい。

³ つまり、1次元箱中での Schrödinger 方程式の定常解。

したがって、最終的に式[7]と同じ形の

$$k_a(E) = \frac{1}{2} \left(\frac{2\chi}{\mu\delta^2} \right)^{1/2} \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \quad [12]$$

が得られる。 A^* と A^\ddagger の(擬)平衡仮定は許すとしても、式[8]～[12]は式[5]～[7]よりも無理のない素直な導出プロセスといえる(と思うは筆者だけであろうか)。式[8]～[12]のように解説している成書は比較的最近出版された文献14と22のみである。繰り返しになるが、重要ポイントは、式[10]が定常状態近似にもとづくのではなく式[8]および[9]から導かれるということである。

上記の導出法は、遷移状態にある分子の半分が生成物に進行するという議論にもとづくものであるが、初学者はこのタイプの展開と多くの本でしばしば登場する「遷移状態に至れば100%反応すると仮定する」という“不回帰仮定”との矛盾に突き当たって悩むことになる。つまり、

遷移状態の半分が生成系に向かうという解説がある一方で、不回帰点(領域)が存在するという「不回帰仮定」によってはじめて生成系に向かう分子数をカウントすることが可能になるという解説もある。一体どちらの立場に立てばいいのだろう。

という疑問である。文献15は「不回帰仮定」を詳説した上で2つの導出法を紹介しているが、いずれも始原系と遷移状態の平衡を仮定するものである。また、文献3の第10章2節では、不回帰仮定を前提としつつ始原系と遷移状態の平衡を利用しようとして、「準平衡仮説」という第3の仮定が示されている。この仮説では、まず始原系から生成系までの全系の平衡状態を考えておいて突然生成系を取り去ったときに右向きに進んでいる分子数は遷移状態を生成系に向けて進行している分子数に等しいという論法をとる。この仮説は、もともと、Polanyi や Laidler が文献16,17などで提案していたものであるが、文献3(第10章3節, p.296)にある次の文章

「反応物と生成物のあいだに平衡が成立していないときにも、反応物と遷移状態を生成物の方へ通過して行くトラジェクトリーとのあいだに熱平衡が保たれることになる。」¹

はあまりにも哲学的で難解であり、 $[A^\ddagger] = [A^\ddagger]_{\text{eq}}/2$ を理解することは容易ではない。思うに、この準平衡仮説というのは平衡仮定型の導出法から不回帰仮定型の導出法への移行期におけるつなぎ役の仮説であったのではないだろうか。文献7の他に、文献1, 文献2(第3章1節), 文献14(第7章4節)などは平衡仮定+半分反応型のRRKM速度定数導出法となっている。文献3は第10章3節で2つ目の導出法として「動力的導出」を示し、準平衡仮説が実際には不要であることを示している。

本 monograph で示したような「不回帰仮定」と「統計論的仮定(等先験確率原理)」にもとづいてマイクロカノニカルまたはカノニカル速度定数を導出している成書は、上述した文献

¹ 言い方を変えると、遷移状態を正方向と逆方向に通過する系は互いに無関係で、ある反応において生成系の全部または一部を突然取り除いても、正方向に通過する数に何ら影響が生じない、という意味である。このことより、生成物がまったくない場合の正方向速度を、完全平衡時の正方向速度から見積もることができることになる(というのだが、それにしても難解である)。

3(第10章3節および第10章7節), 文献19(第6章), 文献20(第3章), 文献23(第6章)である。ただし, 文献20は反応座標に沿う遷移状態での単位長さあたりの状態数の計算において, 1次元並進エネルギーの定常解を用いているために, “遷移状態のうちの半分が生成系に向かう”型の導出となっている。また, 文献18(第4章2節)は式表現が他と少し異なるものの, 不帰併仮定にもとづいた位相空間理論によりカノニカル反応速度定数の導出を示している。

ここで挙げた導出法の分類は, いろいろな成書の非難をするためでは(決して)ないことを御理解いただきたい。さまざまな本に示された導出過程における基本的なポリシーを明確にしておくことは, 初学者がそこからエッセンスを吸収しようとするときに役立つと思われるからという理由のみである。(筆者自身が, 多くの成書間の相違点を整理して理解するのに苦労した経験にもとづいて, このような分類が有益であると考えた結果です。)

不帰併仮定と統計論的仮定による導出法だけであれば, 先に例を挙げた多くの成書によって理解することが可能であるが, これらの仮定にもとづく統計論的反応論と反応断面積を中心に議論を進める(断面積万能主義の)動力的反応論の相互関係や位置付けを理解することは難しい。というのは, 通常の教科書の解説では, 広範囲の座標に対する正確なポテンシャル曲面が得られ, その曲面上でのトラジェクトリー計算ができなければ, 結局のところ衝突速度理論(動力的ルート)で正確な速度定数が得られない, という計算技術的な問題点を理由に動力的ルートの解説に終止符が打たれ, それにとって代わるものとして統計論的速度論(統計論的ルート)が登場するという展開が多く, 動力学論と統計論の議論に連続性が見出しにくいからである。

この点に対して突破口を開いてくれるのが, 文献4(第4章4節)と11(第4章3, 4節)において **Levine and Bernstein** が示した $N(E)$ という無次元量である。本書でも, 彼らの展開にならって, 動力的ルートと統計論的ルートの間を $N(E)$ により架橋した。ただ, (本質的な問題ではないが)彼らが $k(E)$ という文字を(他の成書と違って)マイクロカノニカル速度定数に対してではなく微分反応速度定数に対して用いたことが他の成書との対応を難しくしていることは残念なことである¹。しかも, 彼らは微分反応速度定数からカノニカル速度定数を導出して議論をほぼ完了しており, ミクロカノニカル(RRKM)速度定数が登場するのははるか後方のまったく別の章という構成になっている(文献4では第7章2節5項, 文献11では付録6B)。本書の§3および§4はほぼ文献4および11の展開に沿ったものであるが, 上記の点に配慮し, カノニカルとマイクロカノニカル, および動力的アプローチと統計論的アプローチの関係を常に意識して読み進められるように書いた(つもりである)。

¹ 第3版に相当する文献23は, 微分反応速度定数に「Yield」という名称を与えて $Y(E)$ と表し, RRKM 速度定数を $k(E)$ で表記している。

あとがき

微視的可逆性と詳細釣り合いを通じてミクロカノニカルとカノニカル速度定数の導出やそれらの相互関係を理解しやすいようにまとめてみたつもりです。通常の化学反応論の教科書では、衝突速度理論(動力学的ルート)と統計論的速度論(統計論的ルート)の直接的な関係がつかみにくいことが多く、単純衝突理論の失敗例(実験値との大きな不一致)から、衝突速度理論は現在主流である統計論的速度論に劣る過去の産物である、と誤解してしまうことがあります¹、各理論間の優劣の評価よりも、理論相互の関係および化学反応論という体系における各理論のアプローチや位置付けを明確に理解することが重要である、という意識で記述しました。実際に状態数をカウントする際にはエネルギーの保存だけでなく角運動量の保存を考慮した状態数の数え上げが必要となりますが、本 **monograph** の目的に直接かかわらないと判断し、その点には触れませんでした。必要があれば文献2(3.2.3)、文献19(7.4.1)などを参照してください。

この **monograph** によって、反応速度定数および反応断面積、厳密に正しい動力学的反応速度論、そして素晴らしい近似法である統計論的速度論、という“豪華キャストが演じる化学反応論という舞台”を^{かんのう}堪能していただければ本書の目的は達成されたといえます。

Levine and Bernstein の言葉を借りれば、まさに、“A fundamental understanding of chemical kinetics cannot be achieved without an understanding of the underlying molecular dynamics.” であると思います(文献11, 原著 p.114, 和訳本 p.134)²。

謝辞

原稿をお読みいただき、貴重な御助言をくださった梅本宏信氏、小口達夫氏に感謝申し上げます。

¹ 少なくとも筆者は学生時代にそう理解していました。

² 残念ながら、この言葉は改訂版では削除されてしまいました。

化学反応速度理論の徹底的理解

2001年 11月 15日	初版第1刷
2001年 11月 17日	初版第4刷
2001年 11月 18日	第2版第2刷
2001年 11月 30日	第3版第8刷
2003年 2月 2日	第4版第8刷
2005年 2月 20日	第5版第7刷
2009年 5月 31日	第6版第4刷
2017年 8月 20日	第7版第16刷
2023年 1月 8日	第8版第8刷
2023年 8月 20日	第9版第2刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
