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 –

詳説 物理化学Monographシリーズ

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 dynamics[1])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，各理論の基本原理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学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(いばら)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

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \rightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{C} \tag{1}$$

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[6]。化学反応式としては，

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC}(i) \rightarrow \mathrm{AB}(i') + \mathrm{C} \tag{2}$$

---

[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] 筆者が学生時代に抱いた感想です。

[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文献29である。

[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場合は，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。

と表すことができる[1]。始原系分子の衝突，生成系分子の散乱[2]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[3]。また，系全体のエネルギー関係は図2のようになる。E_t は始原系の A と BC(i) の

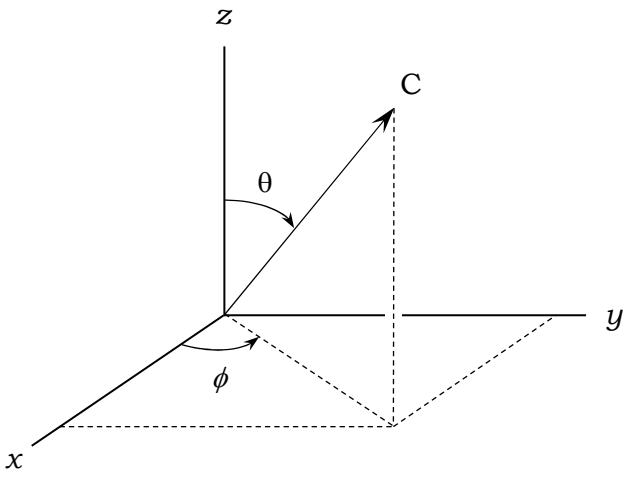

図1. A + BC(i) → AB(i') + C 反応の生成物Cが重心系で飛跳する方向 Ω を定義する θ および ϕ . 系の重心は原点にあり，反応系の相対速度ベクトルは，たとえば，z 軸に沿うと考えればよい.

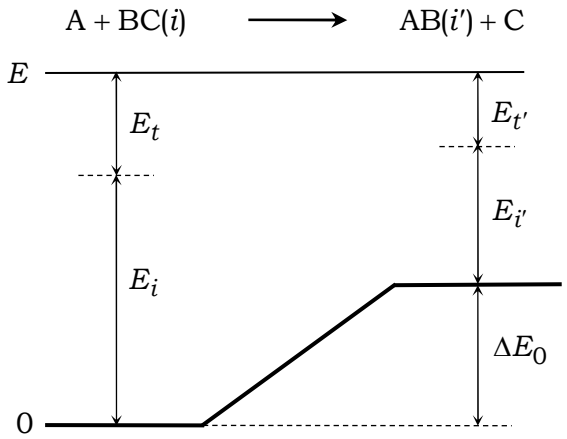

図2. A + BC(i) → AB(i') + C 反応のエネルギー関係

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

[2] 科学用語としては，「衝突」と「散乱」は同じ意味であるが，「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。本書では(日常生活での用法に近く)「衝突」はぶつかるまでのイメージとして，「散乱」はぶつかったあとのイメージとして用いる。

[3] AB の速度を $\boldsymbol{u}_{AB}$, C の速度を $\boldsymbol{u}_C$ とすると AB と C の相対速度(=AB に対する C の相対速度)は $\boldsymbol{u}_C - \boldsymbol{u}_{AB}$ 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(向きではなく)方向は C の飛跳方向と一致する。なお，本書では，振動量子数を v で，速さは u または v で表す。

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から明らかなように，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。

$$E = E_t + E_i = E_{t'} + E_{i'} + \Delta E_0 \tag{3}$$

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[1]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ができないので連続変数とみなす[2]。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$E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$を考える必要がある。並進運動の縮重度(に相当するもの)としてエネルギー幅$\mathrm{d}E_t$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[3]。

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$E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$に対応し，図中右側の灰色

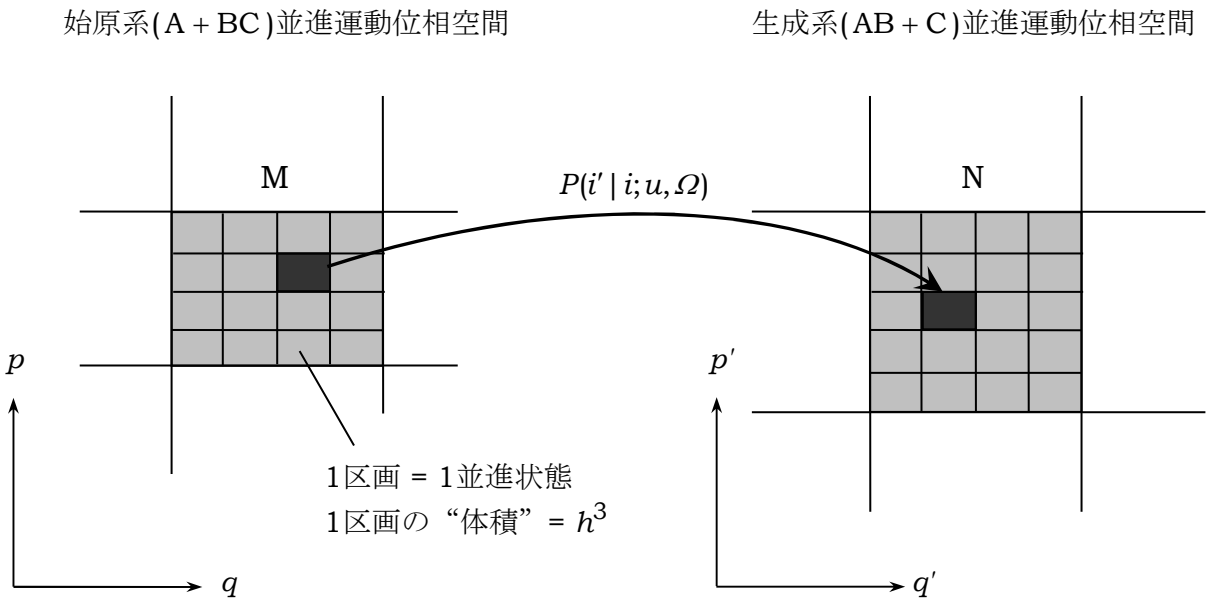

図3. A + BC(i) → AB(i') + C反応の並進運動位相空間の概念図.

[1] 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。

[2] 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。

[3] 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)の位相空間内で体積h^s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)。

領域は，生成系の特定の相対並進エネルギー幅 $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ 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 $\mathrm{d}E_t$ および $\mathrm{d}E_{t'}$ の領域を表している)。灰色領域の中にある小さい区画が $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ (始原系)および $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ (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 $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ 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 $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ 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。

状態から状態への化学反応

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{A} + \mathrm{BC}(i);\ \text{相対速さ}\ u \\ \text{相対並進エネルギー}\ E_t\end{array}\right\} \xrightarrow{\text{散乱角}\ \Omega} \left\{\begin{array}{l}\mathrm{AB}(i') + \mathrm{C};\ \text{相対速さ}\ u' \\ \text{相対並進エネルギー}\ E_{t'}\end{array}\right. \tag{4}$$

は，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に示された矢印は黒い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 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($t \to -t$)に対して不変である[2]。このことは，反応(4)に対して時間を反転した過程

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{A} + \mathrm{BC}(i);\ \text{相対速さ}\ u \\ \text{相対並進エネルギー}\ E_t\end{array}\right\} \xleftarrow{\text{散乱角}\ \Omega} \left\{\begin{array}{l}\mathrm{AB}(i') + \mathrm{C};\ \text{相対速さ}\ u' \\ \text{相対並進エネルギー}\ E_{t'}\end{array}\right. \tag{5}$$

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向きの遷移は同じ確率で起こる。今, 単位時間あたりに1つの遷移が起こる確率を $P(i' \mid i; u, \Omega)$ と書くと[3]，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，

$$P(i' \mid i; u, \Omega) = P(i \mid i'; u', \Omega) \tag{6}$$

が成立する[4]。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に挙げたが，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，電子状態 $^3\Pi$ はスピンの

---

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

[2] **付録1**参照。

[3] 「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，$P(i' \mid i; u, \Omega)$ 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, 遷移してい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 $P(i' \mid i; u, \Omega)$ が得られる(単位： time^{-1})。たとえば，発光に対する Einstein の A 係数(これも単位： 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。

[4] 表記の規則として，( ) 内の右に始状態，左に終状態を記す。

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$2\times3=6$である[1]。

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を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状態の数(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，$E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$に対応する(灰色)領域から$E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$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。

反応系の相対並進エネルギー$E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$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$(\mathrm{M}_1, \mathrm{M}_2, \ldots, \mathrm{M}_{g_t})$と呼ぶことにする[2]。一方，生成系に対しては，$E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$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つを$(\mathrm{N}_1, \mathrm{N}_2, \ldots, \mathrm{N}_{g_{t'}})$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$P[\equiv P(i' \mid i; u, \Omega)]$である[3]。相対並進エネルギー幅($\mathrm{d}E_t$および$\mathrm{d}E_{t'}$)は微小であり，散乱角も$\Omega$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(数密度)[4]の経時変化は，

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}_k]}{\mathrm{d}t} = g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' \mid i; u, \Omega) \cdot [\mathrm{M}_k] \tag{7}$$

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[5])。統計力学の基本原理である等重率の仮定[6]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。

$$[\mathrm{M}_k] = \frac{[\mathrm{M}]}{g_t} \tag{8}$$

したがって，

---

[1] 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(相互作用があっても状態の総数は変わらない)。

[2] 言い換えれば，領域 M の並進運動の縮重度がg_tである。

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

[4] M_kで表される状態にある A と BC(i) の対の濃度(数密度)(単位： volume^{-1})である。

[5] 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。

[6] 「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ミクロカノニカル・アンサンブル(ミ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。

$$-\frac{\mathrm{d[M]}}{\mathrm{d}t} = \underline{g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' \mid i; u, \Omega)} \cdot [\mathrm{M}] \tag{9}$$

が得られる。式(9)のアンダーライン部は，始原系の $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ に対応する領域から生成系の $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ に対応する領域への単位時間あたりの遷移確率に相当しており，これを $P(\mathrm{M} \to \mathrm{N})$ で表す。

$$P(\mathrm{M} \to \mathrm{N}) = g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' \mid i; u, \Omega) \tag{10}$$

式(10)は反応速度式(9)の1次反応速度定数(単位： time^{-1})に相当する。

次に，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 $\sigma(i' \mid i; u, \Omega)$ とすると[1]，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($\mathrm{d}N_{\mathrm{C}(\Omega)}/\mathrm{d}t$)は次式で与えられる(図4)[2]。

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{C}(\Omega)}}{\mathrm{d}t} = u \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega) \cdot n_{\mathrm{A}} \cdot n_{\mathrm{BC}(i)} \cdot V \, \mathrm{d}\Omega \tag{11}$$

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[3]，相対並進エネルギー $E_{t'}$ 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

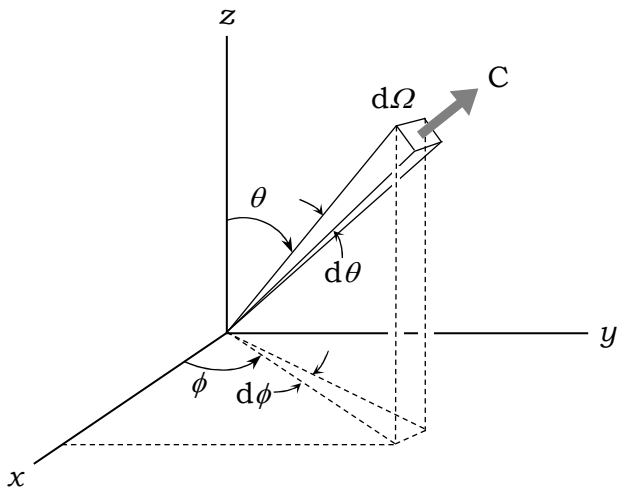

図4．A + BC(vJ) → AB($v'J'$) + C 反応の生成物Cが重心系で飛跳する方向 Ω を定義する θ および ϕ と微小立体角 $\mathrm{d}\Omega$．

[1] 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。なお，それぞれの物理量の MKS 系での単位は $u : \mathrm{m\,s^{-1}}$，$\sigma : \mathrm{m^2}$，$n_j : \mathrm{m^{-3}}$，$V : \mathrm{m^3}$，$\mathrm{d}\Omega :$ – である。

[2] 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別した 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。

[3] (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。

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，$n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{BC}(i)} = 1/V$ (個$\cdot \mathrm{volume}^{-1}$)に設定すればよい[1]。これらを式(11)の右辺に代入すると，

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{C}(\Omega)}}{\mathrm{d}t} = \frac{u}{V}\sigma(i' \mid i; u, \Omega)\mathrm{d}\Omega \tag{12}$$

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 $P(\mathrm{M} \to \mathrm{N})$ と同じものであるから，

$$g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot P(i' \mid i; u, \Omega) = \frac{u}{V}\sigma(i' \mid i; u, \Omega)\mathrm{d}\Omega \tag{13}$$

が成立する[2]。これより正方向の遷移確率として

$$P(i' \mid i; u, \Omega) = \frac{u \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega)\mathrm{d}\Omega}{g_{t'} \cdot g_{i'} \cdot V} \tag{14}$$

を得る。次に，右辺の並進運動の縮重度 $g_{t'}$ および内部自由度の縮重度 $g_{i'}$ の具体的な形を考えよう(反応断面積 $\sigma(i' \mid i; u, \Omega)$ は化学反応に強く依存するので一般式は示せない)。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[3]，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 $\mathrm{d}\Omega$ 中に[4]エネルギー幅 $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ 内の並進運動が占める位相空間内での体積[5]を求め，それを h^s (h は Planck 定数，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，$E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ の幅に含まれる状態の数 $g_{t'}$ は，

$$g_{t'} = \frac{1}{h^3}\iiint\iiint_{\substack{E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'} \\ \Omega \sim \Omega + \mathrm{d}\Omega}} \mathrm{d}p'_x \mathrm{d}p'_y \mathrm{d}p'_z \mathrm{d}x' \mathrm{d}y' \mathrm{d}z' \tag{15}$$

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 $E_{t'} \sim E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ の幅，散乱角が $\Omega \sim \Omega + \mathrm{d}\Omega$ 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のが一見難しそうであるが，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[6]が無視できて，外場がない状況では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

---

[1] 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。

[2] 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 $(u/V)\sigma(i' \mid i; u, \Omega) \cdot \delta(E_{\mathrm{ini}} - E_{\mathrm{fin}})\mathrm{d}E_{\mathrm{fin}}\mathrm{d}\Omega$ ($\delta(E_{\mathrm{ini}} - E_{\mathrm{fin}})$ 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 $\delta(E_{\mathrm{ini}} - E_{\mathrm{fin}})\mathrm{d}E_{\mathrm{fin}}$ 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。

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

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

[5] 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 $(\mathrm{energy} \cdot \mathrm{time})^s$ の単位をもつ。$\mathrm{energy} \cdot \mathrm{time}$ は Planck 定数の次元である。

[6] 多体相互作用または第3体相互作用と呼ばれる。

$(x-y-z)$に関する積分を分離することができる。

$$g_{t'} = \frac{1}{h^3}\iiint_{\substack{E_{t'}\sim E_{t'}+\mathrm{d}E_{t'} \\ \Omega\sim\Omega+\mathrm{d}\Omega}} \mathrm{d}p'_x\mathrm{d}p'_y\mathrm{d}p'_z \iiint \mathrm{d}x'\mathrm{d}y'\mathrm{d}z' \tag{16}$$

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，

$$E_{t'} = \frac{p'^2}{2\mu'} = \frac{1}{2\mu'}(p'^2_x + p'^2_y + p'^2_z) \tag{17}$$

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)[1]。 $E_{t'}$ に対応する運動量 p' と $E_{t'} + \mathrm{d}E_{t'}$ に対応する運動量 $p' + \mathrm{d}p'$ が作る2つの球にはさまれた球殻のうち，立体角 $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ 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 $\mathrm{d}\Omega$ に相当する部分の面積は $p'^2\mathrm{d}\Omega$ であり，これに球殻の厚み $\mathrm{d}p'$ をかけた $p'^2\mathrm{d}p'\mathrm{d}\Omega$ が式(16)の運動量に関する積分値となる[2]。し

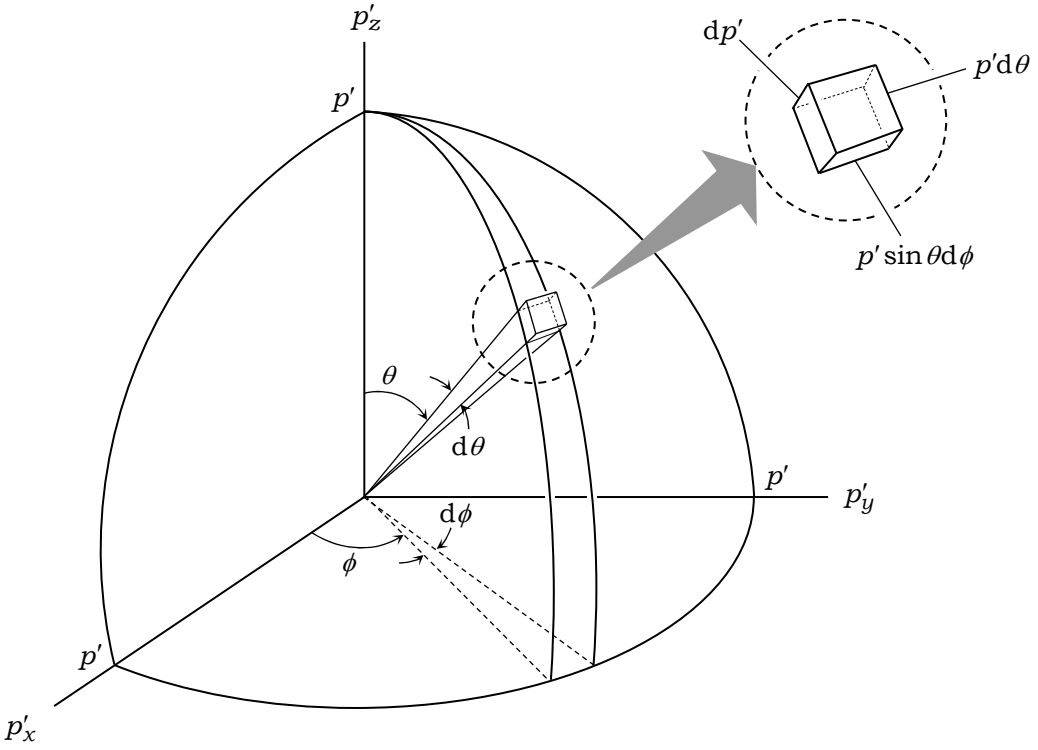

図5. 運動量空間 $(p'_x - p'_y - p'_z$空間) において立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の範囲に運動量 $p' \sim p' + \mathrm{d}p'$ が占める体積.

[1] 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 は方向をもつので正・負の値をとる。

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

たがって，並進運動の縮重度$g_{t'}$として次式を得る[1]。

$$g_{t'} = \frac{V \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi}{h^3} = \frac{V \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \mathrm{d}\Omega}{h^3} \tag{18}$$

これを式(14)に代入すると，

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

$$= \frac{h^3 \cdot u \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega)}{g_{i'} \cdot V^2 \cdot p'^2 \mathrm{d}p'} \tag{19}-2$$

が得られる。逆反応については，

$$P(i \mid i'; u', \Omega) = \frac{h^3 \cdot u' \cdot \sigma(i \mid i'; u', \Omega)}{g_i \cdot V^2 \cdot p^2 \mathrm{d}p} \tag{20}$$

となり，式(6)より，式(19)-2と式(20)が等しいので，

$$\frac{h^3 \cdot u \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega)}{g_{i'} \cdot V^2 \cdot p'^2 \mathrm{d}p'} = \frac{h^3 \cdot u' \cdot \sigma(i \mid i'; u', \Omega)}{g_i \cdot V^2 \cdot p^2 \mathrm{d}p} \tag{21}$$

の辺々を整理すると，

$$g_i \cdot u \cdot p^2 \mathrm{d}p \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega) = g_{i'} \cdot u' \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \cdot \sigma(i \mid i'; u', \Omega) \tag{22}$$

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

$$\mathrm{d}E_t = \frac{p}{\mu}\mathrm{d}p = u\mathrm{d}p \tag{23}$$

であるから，

$$p^2 \cdot g_i \cdot \sigma(i' \mid i; u, \Omega)\mathrm{d}E_t = p'^2 \cdot g_{i'} \cdot \sigma(i \mid i'; u', \Omega)\mathrm{d}E_{t'} \tag{24}$$

が得られる。今，内部自由度は特定のエネルギー準位に固定されているから，式(3)より，

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}E_t = \mathrm{d}E_{t'} \tag{25}$$

となり[2]，最終的に得られる

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

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

[1] 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**付録2**参照。
[2] 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である。

に，式(26)は回転運動(角運動量)を考慮しておらず，一般的な式になっていない。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[1]，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$(m_J \to -m_J)$するため，$(J,m_J) \to (J',m_{J'})$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v，回転状態をJおよびm_Jで表すと，

$$P(v'J'm_{J'} \mid vJm_J;u,\Omega) \neq P(vJm_J \mid v'J'm_{J'};u',\Omega) \tag{27}$$

および

$$P(v'J'm_{J'} \mid vJm_J;u,\Omega) = P(vJ-m_J \mid v'J'-m_{J'};u',\Omega) \tag{28}$$

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

$$p^2 \cdot g_v \cdot g_J \cdot \sigma(v'J'm_{J'} \mid vJm_J;u,\Omega) = p'^2 \cdot g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot \sigma(vJ-m_J \mid v'J'-m_{J'};u',\Omega) \tag{29}$$

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

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

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

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

となり，同様に，逆反応については

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

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

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

$$g_v \cdot u \cdot p^2 \mathrm{d}p \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(v'J'm_{J'} \mid vJm_J; u, \Omega) = g_{v'} \cdot u' \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \sum_{m_J, m_{J'}} \sigma(vJm_J \mid v'J'm_{J'}; u', \Omega) \tag{33}$$

が成立する。ここで，正方向の平均反応断面積[1]を

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

により定義し，同様に，逆方向の平均反応断面積を

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

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

$$g_v \cdot g_J \cdot u \cdot p^2 \mathrm{d}p \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; u, \Omega) = g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot u' \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \cdot \bar{\sigma}(vJ \mid v'J'; u', \Omega) \tag{36}$$

となり，式(23)および式(25)より

$$u\mathrm{d}p = u'\mathrm{d}p' \tag{37}$$

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

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

を得る[2]($g_{vJ} \equiv g_v \cdot g_J$ および $g_{v'J'} \equiv g_{v'} \cdot g_{J'}$ である)。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(第3章)および文献2(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($p = \mu u$)，

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

となり，文献3(第6章2節)に書かれている形になる。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)

$$p = \hbar \mathrm{k} \quad (\mathrm{k} = 2\pi/\lambda) \tag{40}$$

---

[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。

[2] 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分子の振動回転準位の縮重度を $g_{vJ} = g_{v_1J_1} \cdot g_{v_2J_2}$ とすれば，同じ形式で式を展開することができる。

を式(38)に適用すると[1],

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

が得られ，これは，文献4(第4章4節)に書かれている式である。最後に，$p = (2\mu E_t)^{1/2}$ を用いると，

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

となる。これは文献5(第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，平均反応断面積(式(34))に言及していないが，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。

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

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

となり，逆反応については

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

となる。これらを式(36)に適用すると，

$$g_v \cdot g_J \cdot p^2 \mathrm{d}p \cdot k(v'J' \mid vJ;u,\Omega) = g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \cdot k(vJ \mid v'J';u',\Omega) \tag{45}$$

が得られる。これを変形した

$$\frac{k(v'J' \mid vJ;u,\Omega)}{k(vJ \mid v'J';u',\Omega)} = \frac{g_{v'} \cdot g_{J'} \cdot p'^2 \mathrm{d}p'}{g_v \cdot g_J \cdot p^2 \mathrm{d}p} \tag{46}$$

に生成系の並進運動の縮重度である式(18)

$$g_{t'} = \frac{V \cdot p'^2 \mathrm{d}p' \mathrm{d}\Omega}{h^3} \tag{47}$$

および始原系の並進運動の縮重度

$$g_t = \frac{V \cdot p^2 \mathrm{d}p \mathrm{d}\Omega}{h^3} \tag{48}$$

を適用すると，

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

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。

[1] 反応速度定数 k と波数 k を混同しないように注意してください。

式(49)，つまり，式(46)右辺の具体的な物理量が見えやすくするために，$p^2 = 2\mu E_t$ 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

$$p^2 \mathrm{d}p = \sqrt{2}\mu^{3/2} E_t^{1/2} \mathrm{d}E_t \tag{50}$$

を式(46)に代入する。その結果

$$\frac{k(v'J' \mid vJ; u, \Omega)}{k(vJ \mid v'J'; u', \Omega)} = \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \left(\frac{E_{t'}}{E_t} \right)^{1/2} \frac{\mathrm{d}E_{t'}}{\mathrm{d}E_t} \tag{51}$$

となるが，これに $\mathrm{d}E_t = \mathrm{d}E_{t'}$ (式(25))を適用して

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

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($E_t \approx E_{t'}$)，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($E_{t'} \approx 0$)は，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。この結果は，同じエネルギーであれば，並進運動の状態数が振動・回転運動の状態数より桁違いに大きいので，並進運動エネルギーが大きくなる方向に進行しやすいという予想と一致する。

§2 微視的可逆性から詳細釣り合いへ[1]

本節では，運動自由度ごとのエネルギー指定を順次取り払って，詳細釣り合いの式を導く。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(vJ および $v'J'$)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は可能である)。式(43)で与えられる正方向の反応速度定数[2]

$$k(v'J' \mid vJ; u, \Omega) = u \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; u, \Omega) \tag{53}$$

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

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

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

---

[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 $\Sigma\sigma(v'J' m_{J'} \mid vJ\, m_J; u)$ 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 $\bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; u)$ の積による定義を採用する。

[3] Maxwell–Boltzmann 分布を適用した時点で Ω について等方的，つまり，反応速度定数が Ω に依存しないと仮定したことになる。Maxwell–Boltzmann 分布式にある $4\pi u^2 \mathrm{d}u$ は3次元の速さ空間の微小体積要素

$$k(v'J' \mid vJ;T) = \int_0^\infty u \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;u) f(u,T) \mathrm{d}u \tag{55}$$

で与えられる。式(54)を式(55)に代入すると，正反応について

$$k(v'J' \mid vJ;T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^3 \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;u) \mathrm{e}^{-\mu u^2/2RT} \mathrm{d}u \tag{56}$$

が得られ，逆反応についても同様にして，

$$k(vJ \mid v'J';T) = 4\pi \left(\frac{\mu'}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ \mid v'J';u') \mathrm{e}^{-\mu u'^2/2RT} \mathrm{d}u' \tag{57}$$

が得られる。式(37)より得られる

$$\mu u \mathrm{d}u = \mu' u' \mathrm{d}u' \tag{58}$$

と微視的可逆性の式(39)を方向(Ω)で平均化した式

$$(\mu u)^2 \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;u) = (\mu' u')^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ \mid v'J';u') \tag{59}$$

を辺々かけ合わせた

$$(\mu u)^3 \cdot g_{vJ} \cdot \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;u) \mathrm{d}u = (\mu' u')^3 \cdot g_{v'J'} \cdot \bar{\sigma}(vJ \mid v'J';u') \mathrm{d}u' \tag{60}$$

を式(56)に適用すると，

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

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

と変形できる[1]。エネルギー保存の式(3)

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

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，

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

となるから，式(63)を式(61)-2の指数部に代入して，

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

$\mathrm{d}u_x \mathrm{d}u_y \mathrm{d}u_z = u^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}u$ を θ, ϕ で積分した結果であり，方位に関する等方性を反映している。

[1] 右辺係数部の変形の意図がわかりづらいですが，少しあとで理解できると思います。

$$= \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{3/2} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \mathrm{e}^{-(E_{v'J'}-E_{vJ}+\Delta E_0)/RT} \cdot \underline{4\pi\left(\frac{\mu'}{2\pi RT}\right)^{3/2} \int_0^\infty u'^3 \cdot \bar{\sigma}(vJ \mid v'J'; u')\mathrm{e}^{-\mu' u'^2/2RT}\mathrm{d}u'} \qquad (64)\text{-}2$$

を得る。アンダーライン部は式(57)そのものであるから，

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

となり，

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

が得られる。振動回転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，

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

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[1]”速度定数の比が次式で与えられる。

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

3次元相対並進運動の単位体積あたりの分配関数が

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

であることを利用すると，式(68)を

$$\boxed{\frac{k(v'J' \mid vJ; T)}{k(vJ \mid v'J'; T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{g_{J'}}{g_J}\frac{g_{v'}}{g_v} \mathrm{e}^{-\Delta E_1/RT}} \qquad (70)$$

の形に表すことができる($g_{vJ} = g_v \cdot g_J$)[2]。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[3](式(68)を詳細釣り合いを表す式としている成書もある)[4]。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

[1] 英語訳は“state-to-state”である。

[2] 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。

[3] 言い換えると，並進運動に関してカノニカルな正・逆反応速度定数の比である。

[4] 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。

定した式(49)に含まれていた並進運動の縮重度(g_tと$g_{t'}$)が，Boltzmann 分布を考慮したことによって分配関数(Q_tと$Q_{t'}$)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$k(v'|v;T)$となる。これは速度定数$k(v'J'|vJ;T)$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[1]。始原系の回転エネルギーが Boltzmann 分布しているとするから，$k(v'J'|vJ;T)$の期待値を求めると，

$$k(v'|v;T)=\sum_J\sum_{J'}\frac{g_J\cdot e^{-E_J/RT}}{Q_r}k(v'J'|vJ;T) \tag{71}\text{-}1$$

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

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

となる。また，逆反応については，

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

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，

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

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

となる。式(67)のΔE_1の中身を分解して書くと，

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

であるから，式(74)を式(73)に代入すると，

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

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

[1] 逆反応を考えるときはそれぞれの立場が逆転する。

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

という形になる。アンダーライン部は，式(72)より $Q_{r'}k(v\mid v';T)$ と書けるから，

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

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，

$$\Delta E_2 \equiv E_{v'} - E_v + \Delta E_0 \tag{77}$$

と表せば，最終的に

$$\boxed{\frac{k(v'\mid v;T)}{k(v\mid v';T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{Q_{r'}}{Q_r}\frac{g_{v'}}{g_v}\mathrm{e}^{-\Delta E_2/RT}} \tag{78}$$

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($\mathrm{e}^{-\Delta E_2/RT}$)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 (v) についてはその分布で平均化し，生成系 (v') に関してはすべての振動準位に関する和をとって，

$$k(T) = \sum_{v}\left[\frac{g_v\cdot\mathrm{e}^{-E_v/RT}}{Q_v}\sum_{v'}k(v'\mid v;T)\right] \tag{79)-1}$$

$$= \frac{1}{Q_v}\sum_{v}\left[g_v\cdot\mathrm{e}^{-E_v/RT}\sum_{v'}k(v'\mid v;T)\right] \tag{79)-2}$$

を計算すればよい。逆反応に対しては，

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

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

$$k(T) = \frac{1}{Q_v}\sum_{v}\left[\cancel{g_v}\cdot\mathrm{e}^{-E_v/RT}\sum_{v'}\frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{Q_{r'}}{Q_r}\frac{g_{v'}}{\cancel{g_v}}\mathrm{e}^{-\Delta E_2/RT}\cdot k(v\mid v';T)\right] \tag{81)-1}$$

[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である。

$$= \frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{Q_{r'}}{Q_r}\frac{1}{Q_v}\sum_{v}\sum_{v'} g_{v'}\cdot \cancel{\mathrm{e}^{-E_{v'}/RT}}\,\mathrm{e}^{-(E_{v'}-\cancel{E_v}+\Delta E_0)/RT}\cdot k(v\mid v';T) \qquad (81)\text{-}1$$

$$= \frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{Q_{r'}}{Q_r}\frac{1}{Q_v}\mathrm{e}^{-\Delta E_0/RT}\underline{\sum_{v'}\left[g_{v'}\cdot \mathrm{e}^{-E_{v'}/RT}\sum_{v} k(v\mid v';T)\right]} \qquad (81)\text{-}3$$

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

$$\boxed{\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t}\frac{Q_{r'}}{Q_r}\frac{Q_{v'}}{Q_v}\mathrm{e}^{-\Delta E_0/RT}} \qquad (82)$$

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]。始原系について

$$Q_{\mathrm{react}} \equiv Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \qquad (83)$$

生成系について

$$Q_{\mathrm{prod}} \equiv Q_{t'} \cdot Q_{r'} \cdot Q_{v'} \qquad (84)$$

と表すと，

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

が得られる。これは，化学反応(素反応)

$$\mathrm{A} + \mathrm{BC} \underset{k'(T)}{\overset{k(T)}{\rightleftarrows}} \mathrm{AB} + \mathrm{C} \qquad (86)$$

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である。

式(49)，(70)，(78)，(82)をまとめると次のようになる(振動回転運動の縮重度は $g_{vJ} = g_J \cdot g_v$ と分離して表記する)。

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

[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，日本語として解釈しにくい言葉である。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「ミクロカノニカル」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。

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

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

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

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($\mathrm{e}^{-\Delta E_0/RT}$)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

$$\mathrm{AB}(v)+\mathrm{M}\underset{k(v\mid v';T)}{\overset{k(v'\mid v;T)}{\rightleftarrows}}\mathrm{AB}(v')+\mathrm{M} \tag{91}$$

において，また，振動が無縮重振動であり($g_v=g_{v'}=1$)，振動準位ごとの回転分配関数に差がなければ(回転エネルギー構造が同じで$Q_r=Q_{r'}$)，両辺の換算質量が等しい($Q_t=Q_{t'}$)ので，振動準位vとv'のエネルギー差がΔEのとき，式(91)について

$$\frac{k(v'\mid v;T)}{k(v\mid v';T)}=\mathrm{e}^{-\Delta E/RT} \tag{92}$$

が成り立ち，振動緩和過程の正・逆方向の反応速度定数の比が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”状態選別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)

$$k(v'J'\mid vJ;T)=\int_0^\infty u\cdot\bar{\sigma}(v'J'\mid vJ;u)f(u,T)\mathrm{d}u \tag{93}$$

で与えられた。相対並進速度分布に Maxwell–Boltzmann 分布を仮定すると式(56)

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

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$E_t^2=\mu^2u^4/4$を全微分して得られる$u^3\mathrm{d}u=2E_t\mathrm{d}E_t/\mu^2$を式(94)に代入すればよい)，式(94)

[1] 本節の解説は文献4(第4章4節)を基本にしている。

は

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

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[1]。当然ながら，この式にもとづいて $k(v'J' \mid vJ;T)$ を計算するためには，反応断面積 $\bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t)$ 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。

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

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[2]。式(93)が

$$k(v'J' \mid vJ;T) = \langle u\cdot\sigma \rangle \tag{97}$$

という形であることに対応させて，式(96)を

$$k(v'J' \mid vJ;T) = \langle u \rangle\langle \sigma \rangle \tag{98}$$

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から，式(98)のように分離することは原理的に不可能である(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，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 $\sigma(v'J' \mid vJ;E_t)$ 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

$$\int_0^\infty \frac{E_t}{(RT)^2} \mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{99}$$

となる。この積分は

$$\int_0^\infty \frac{E_t}{(RT)^2} \mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t = \frac{1}{(RT)^2}\int_0^\infty E_t \mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t = \frac{(RT)^2}{(RT)^2} = 1 \tag{100}$$

となる。したがって，式(98)の形に分離することは反応断面積が E_t (すなわち u)に依存しないことを意味しており，粗い近似である。

式(95)をもう1つ別の形に変形してみよう。

---

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

[2] 〈 〉は分布で平均をとる(＝期待値を計算する)ことを意味する。

$$k(v'J' \mid vJ;T) = \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \cdot \mathrm{e}^{-E_t/RT} \mathrm{d}E_t \tag{101}$$

積分の外に出た因子は，3次元相対並進運動の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，

$$k(v'J' \mid vJ;T) = \frac{1}{Q_t} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \cdot \mathrm{e}^{-E_t/RT} \mathrm{d}E_t \tag{102}$$

と書ける。この形から，一気に v, J の Boltzmann 分布での熱平衡化と v' , 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。振動回転準位の縮重度 $g_{vJ} \equiv g_v \cdot g_J$ および分配関数 $Q_{vr} \equiv Q_v \cdot Q_r$ を用いて，

$$k(T) = \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} \cdot \mathrm{e}^{-E_{vJ}/RT}}{Q_{vr}} \sum_{v'} \sum_{J'} k(v'J' \mid vJ;T) \right] \tag{103}-1$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \sum_v \sum_J \left[g_{vJ} \cdot \mathrm{e}^{-E_{vJ}/RT} \sum_{v'} \sum_{J'} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \cdot \mathrm{e}^{-E_t/RT} \mathrm{d}E_t \right] \tag{103}-2$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \sum_v \sum_J \left[g_{vJ} \sum_{v'} \sum_{J'} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \cdot \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E_t \right] \tag{103}-3$$

積分と和の順番を入れ替えると(積分の和を和の積分にする)，

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_v \sum_J \left[\frac{8\pi\mu}{h^3} g_{vJ} E_t \sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \right] \right\} \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E_t \tag{104}$$

となる。式(40)で示した波数ベクトル(の大きさ)k を導入すると[1]，

$$E_t = E - E_{vJ} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \mathrm{k}_{vJ}^2}{2\mu} = \frac{h^2 \mathrm{k}_{vJ}^2}{8\pi^2 \mu} \tag{105}$$

の関係から[2]，

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_v \sum_J \left[\frac{8\pi\mu}{h^3} g_{vJ} \frac{h^2 \mathrm{k}_{vJ}^2}{8\pi^2 \mu} \sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t) \right] \right\} \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E \tag{106}-1$$

---

[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，引き続く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 k に vJ という添字が付いているが，$\mathrm{k}_{vJ} \equiv [2\mu(E - E_{vJ})]^{1/2}/\hbar = (2\mu E_t)^{1/2}/\hbar$ 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。k が v, J に依存することを強調するために添字 vJ を付けているだけである。また，ここでも $\mathrm{d}E = \mathrm{d}E_t$ である。

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_v \sum_J \left[g_{vJ} \frac{\mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi h} \sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; E_t) \right] \right\} \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E \qquad (106)\text{-}2$$

$$= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left\{ \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} \mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi} \underline{\sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; E_t)} \right] \right\} \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E \qquad (106)\text{-}3$$

を得る。アンダーライン部を，始原系のエネルギー(E_v, E_J, E_t)を指定し，生成系のv'，J'に関して合計した“state-to-all”の反応断面積

$$\sigma(vJ; E_t) \equiv \sum_{v'} \sum_{J'} \bar{\sigma}(v'J' \mid vJ; E_t) \qquad (107)$$

として定義すると，式(106)は

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left[\sum_v \sum_J \frac{g_{vJ} \mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi} \cdot \sigma(vJ; E_t) \right] \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E \qquad (108)$$

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だが，この部分を

$$N(E) \equiv \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} \mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi} \cdot \sigma(vJ; E_t) \right] \qquad (109)$$

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

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

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(**カノニカル反応速度定数**)である。$k(T)$の単位をチェックしておくと，$[Q_t]$ = (volume^{-1})，$[Q_{vJ}]$ = (–)，$[h]$ = (energy·time)，$[N(E)]$ = (–)，[dE] = (energy)であるから，$[k(T)]$ = (volume·time^{-1})となり，確かに2分子反応速度定数の単位をもっている。

$N(E)$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，

$$N(E) = \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} \mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi} \sigma(v'J; E_t) \right] \qquad (111)\text{-}1$$

$$= \sum_{v}\sum_{J}\left[\frac{g_{vJ}\mathrm{k}_{vJ}^{2}}{\pi}\sum_{v'}\sum_{J'}\bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t)\right] \qquad (111)\text{-}2$$

$$= \sum_{v}\sum_{J}\sum_{v'}\sum_{J'}\left[\frac{g_{vJ}\mathrm{k}_{vJ}^{2}}{\pi}\bar{\sigma}(v'J' \mid vJ;E_t)\right] \qquad (111)\text{-}3$$

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，

$$N(E) = \sum_{v}\sum_{J}\sum_{v'}\sum_{J'}\left[\frac{g_{v'J'}\mathrm{k}_{v'J'}^{2}}{\pi}\bar{\sigma}(vJ \mid v'J';E_{t'})\right] \qquad (112)\text{-}1$$

$$= \sum_{v'}\sum_{J'}\left[\frac{g_{v'J'}\mathrm{k}_{v'J'}^{2}}{\pi}\sigma(v'J';E_{t'})\right] \qquad (112)\text{-}2$$

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。ただし，正・逆反応に対する $N(E)$ が等しいからといって，正・逆の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，

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\mathrm{prod}}}{Q_{\mathrm{react}}} \qquad (113)$$

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]，

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

となり式(82)と完全に一致する(§2と§3はいずれも式(55)を出発点として式展開しているので，結論が一致するのは当然である)。

ところで，式(110)を少し書き換えると，

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

となる。同式で Q は始原系の全分配関数

[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。

$$Q = \int_0^\infty g(E) \cdot \mathrm{e}^{-E/RT} \mathrm{d}E \tag{116}$$

であり，$g(E)$ は全エネルギーE での始原系の単位体積あたりの状態密度[1]である。式(115)の中の

$$\frac{g(E) \cdot \mathrm{e}^{-E/RT}}{Q} \mathrm{d}E \tag{117}$$

の部分は，始原系が $E \sim E + \mathrm{d}E$ の幅内のエネルギー状態にある確率を表している[2]。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

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

を**ミ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 $g(E)$の単位は $\mathrm{energy}^{-1} \cdot \mathrm{volume}^{-1}$ であるから，$k(E)$ は $\mathrm{volume} \cdot \mathrm{time}^{-1}$，つまり，2分子反応速度定数の単位をもつ。

式(118)から

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

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 $(\mathrm{energy}^{-1} \cdot \mathrm{time}^{-1})$，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[3]，式(119)にエネルギー幅 $\mathrm{d}E$ をかけた

$$n(E)\mathrm{d}E = k(E)g(E)\mathrm{d}E = \frac{N(E)}{h}\mathrm{d}E \tag{120}$$

は，全エネルギーが $E \sim E + \mathrm{d}E$ の幅にあり，単位時間あたりに反応する回数を表す。$n(E) = N(E)/h$ と $N(E)$ の定義(式(109))から

$$n(E) = \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} \mathrm{k}_{vJ}^2}{\pi h} \cdot \sigma(vJ; E_t) \right] \tag{121}$$

が得られる[4]。

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

---

[1] Q の単位は volume^{-1}，$g(E)$ の単位は $\mathrm{energy}^{-1} \cdot \mathrm{volume}^{-1}$ である。

[2] $g(E)\mathrm{d}E$ は $E \sim E + \mathrm{d}E$ の幅の中の単位体積あたりの状態数である。

[3] 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。

[4] 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。

(110))を計算によって得ようとすると，$N(E)$ あるいはそれを得るための $\sigma(vJ;E_t)$ が必要になることがわかる。このように，$\sigma(vJ;E_t)\rightarrow N(E)\ (=hn(E))\rightarrow k(E)\rightarrow k(T)$ 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[1]。このルートでは，正確な $\sigma(vJ;E_t)$ がわかっていれば，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 $\sigma(vJ;E_t)$ 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[2]。しかも，現時点では $N(E)$ の物理的な意味は不明である[3]。

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

$$\int f\cdot g'\,\mathrm{d}E = f\cdot g-\int f'\cdot g\,\mathrm{d}E \tag{122}$$

を行うと，

$$k(T)=\frac{1}{hQ}\int_0^\infty N(E)\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E \tag{123}\text{-}1$$

$$=-\frac{RT}{hQ}\left\{\Big[\,N(E)\mathrm{e}^{-E/RT}\,\Big]_0^\infty-\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E\right\} \tag{123}\text{-}2$$

となる。$E\rightarrow 0$ のとき $N(E)\rightarrow 0$ (反応しない)であり，$E\rightarrow\infty$ のとき $\mathrm{e}^{-E/RT}\rightarrow 0$ であるから，[　]の部分はゼロになり，

$$\boxed{k(T)=\frac{RT}{hQ}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E} \tag{124}$$

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見えるが，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を用いて $k(T)$ 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。

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

---

[1] 衝突速度理論とも呼ばれる。

[2] その意味で，動力学的ルートは“両刃の剣”である。

[3] 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。

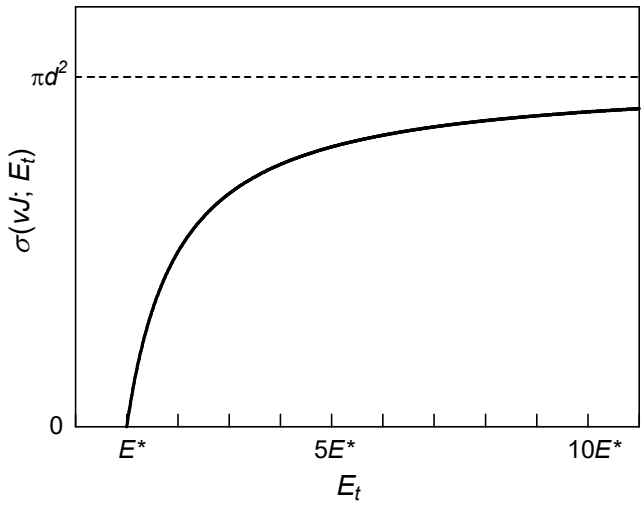

図6. 反応断面積の相対並進エネルギー依存性(その1).
中心線型反応断面積(反応性剛体球モデル).

図6に示したように，反応断面積$\sigma(vJ;E_t)$はE^*で立ち上がり，E_tの増加にともなって増加するが，増加率は徐々に低下し，$\sigma(vJ;E_t)$の大きさは衝突断面積πd^2に漸近する(dは2分子それぞれの半径の和[1])。

まず，式(125)を式(109)に代入して(式(105)により$\mathrm{k}_{vJ}^2 = 8\pi^2\mu E_t/h^2$を利用),

$$N(E) = \sum_v \sum_J \frac{g_{vJ}}{\pi} \frac{8\pi^2\mu E_t}{h^2} \pi d^2 \left(1 - \frac{E^*}{E_t}\right) \tag{126}\text{-}1$$

$$= \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^2} \sum_v \sum_J g_{vJ}(E_t - E^*) \tag{126}\text{-}2$$

を得る。また，$\mathrm{d}E = \mathrm{d}E_t$(式(25))より，

$$\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E_t} = \frac{8\pi^2\mu d^2}{h^2} \sum_v \sum_J g_{vJ} \tag{127}$$

である。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，

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

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

[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。

が得られる($E = E_t + E_{vj}$)。( )内が振動・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，

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

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

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

となる。この結果は，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，Arrhenius型の経験式$k = A\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT}$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桁も異なることがある。その主な原因は，

(i) $\sigma(vJ;E_t)$が分子相互の衝突の方向に依存しないと仮定している
(ii) $\sigma(vJ;E_t)$がE_tだけに依存するとしている

ことであり，もっともらしく見える反応断面積(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つ別の例を考えてみる。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]。

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

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。前例と同様に，式(130)を式(109)に代入し，$E_t = E - E_{vJ}$を用いて変形すると，

$$N(E) = \sum_v\sum_J \frac{g_{vJ}}{\pi}\frac{8\pi^2\mu E_t}{h^2}C\frac{(E_t - E^*)^{1/2}}{E_t} \tag{131}-1$$

$$= \frac{8\pi\mu}{h^2}C\sum_v\sum_J g_{vJ}(E_t - E^*)^{1/2} \tag{131}-2$$

となる。ここでも特定のv, Jに対して$\mathrm{d}E = \mathrm{d}E_t$であるから，

[1] 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$k(T)$がまとめられており，ここで示す関数はその一例である。

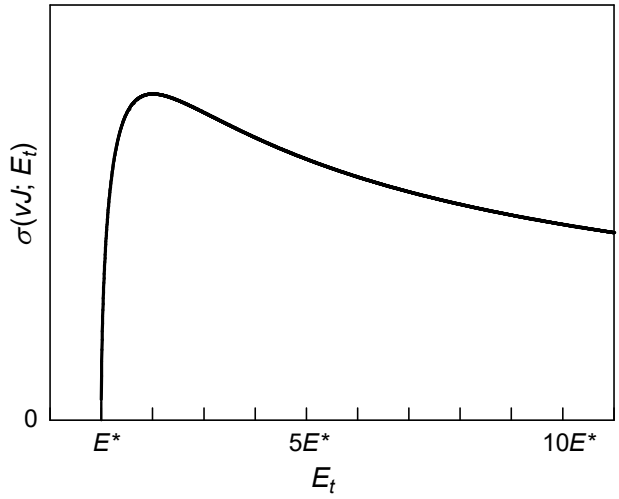

図7. 反応断面積の相対並進エネルギー依存性(その2).

$$\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}=\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E_t}=\frac{4\pi\mu}{h^2}C\sum_v\sum_J g_{vJ}(E_t-E^*)^{-1/2} \tag{132}$$

が得られる。式(132)を式(124)に代入し，反応が進行する条件 $E_t > E^*$ を適用して，

$$k(T)=\frac{RT}{hQ}\int_{E^*}^{\infty}\frac{4\pi\mu}{h^2}C\sum_v\sum_J g_{vJ}(E_t-E^*)^{-1/2}\,\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E_t \tag{133}\text{-}1$$

$$=\frac{RT}{Q}\frac{4\pi\mu C}{h^3}\int_{E^*}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{-E_t/RT}}{(E_t-E^*)^{1/2}}\left(\sum_v\sum_J g_{vJ}\mathrm{e}^{-E_{vJ}/RT}\right)\mathrm{d}E_t \tag{133}\text{-}2$$

を得る。(　)内が振動・回転の分配関数 Q_{vr} であること，および $Q=Q_t\cdot Q_{vr}$ を考慮すると，

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

ここで $x=E_t-E^*$ と置換すると，

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

となり，積分公式

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

より，

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

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

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

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

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($k(T) = A\mathrm{e}^{-E_\mathrm{a}/RT}$)とまったく同じ形である。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図7(式(130))で表される特別な場合であるといえる。

§4 統計論的ルートと RRKM 速度定数および遷移状態理論式[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と，正確な反応断面積 $\sigma(vJ;E_t)$ 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。現実には，ほとんどの反応について正確な $\sigma(vJ;E_t)$ や $N(E)$ を知ることは困難である。$\sigma(vJ;E_t)$ について，たとえ近似的に適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：不回帰仮定＞

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。この配置を不回帰配置(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，不回帰点(point of no return[2])とも呼ばれるが，単一の配置である必要はなく，領域(つまり不回帰領域)であっても構わない。この不回帰配置にある状態を**遷移状態**と呼ぶ。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。

---

[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。

[2] 「CHEMISTRY」という男性ツインボーカルユニットが「Point of No Return」(2001年)という曲を発表したことが偶然とは思えない。

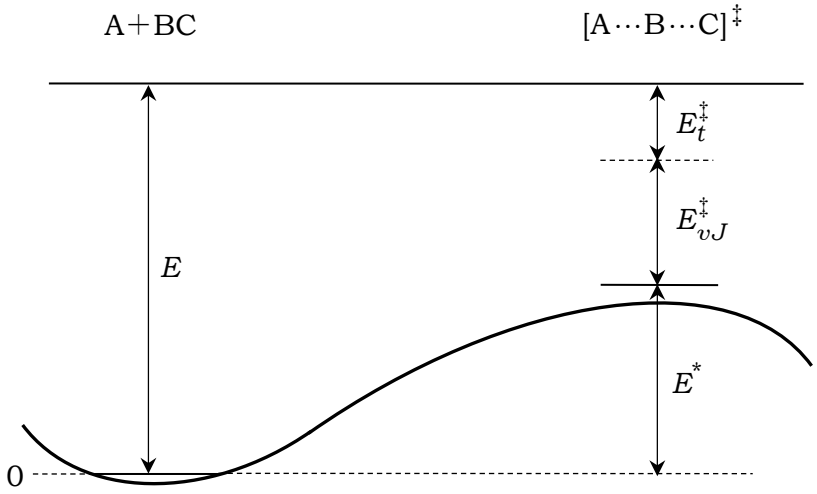

図8. 始原系および遷移状態のエネルギー関係.

＜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[1]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(つまり，ミクロカノニカル)であるとする。遷移状態で3種の運動に分配でき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，動力学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，単位時間内に不回帰配置を生成系側に通過して行く系の数(フラックス[2])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。以下で具体的にカウント方法を考えよう。

図8から明らかなように，エネルギー保存

$$E = E^* + E_t^‡ + E_{vJ}^‡ \tag{138}$$

が成立する[3]。$E_t^‡$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[4]，$E_{vJ}^‡$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，(しばらく，振動・回転運動は忘れて[5])遷移状態の中で1次元並進運動エネルギーが$E_t^‡ \sim E_t^‡ + \mathrm{d}E_t^‡$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する。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)

[1] 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。

[2] 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。

[3] 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。

[4] 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。

[5] もちろん，あとで考えるが，まず，特定の1次元並進運動エネルギー$E_t^‡$での通過レートを考える。

は,

(遷移状態での反応座標に沿う1次元並進運動の単位長さあたりの状態数)×(速度)　　(139)

で与えられる[1]。

一般に，1次元並進運動の単位長さあたりの状態数は，次のように計算できる。1次元空間内の位置(座標)が $q \sim q + \mathrm{d}q$ であると同時に，運動量が $p \sim p + \mathrm{d}p$ の幅にある状態の数は

$$\frac{\mathrm{d}p\,\mathrm{d}q}{h} \tag{140}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}p}{h} \tag{141}$$

である。速さが $u(= p/m)$ であるから，単位時間内に遷移状態を通過する状態の数(通過レート)は

$$\frac{u\,\mathrm{d}p}{h} = \frac{p\mathrm{d}p}{mh} = \frac{\mathrm{d}E_t}{h} \tag{142}$$

で与えられる($E_t = p^2/2m$ から得られる $\mathrm{d}E_t = p\mathrm{d}p/m$ の関係を用いた)。式(142)をそのまま遷移状態に適用すると，遷移状態での通過レートが次式で表される。

$$\frac{u^{\ddagger}\mathrm{d}p^{\ddagger}}{h} = \frac{p^{\ddagger}\mathrm{d}p^{\ddagger}}{hm^{\ddagger}} = \frac{\mathrm{d}E_t^{\ddagger}}{h} \tag{143}$$

式中の $m^{\ddagger}$ 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[2]。式(143)は，単位時間内に遷移状態を通過する状態の数は $E_t^{\ddagger}$ にはよらず，注目している幅 $\mathrm{d}E_t^{\ddagger}$ だけに依存するという重要な結論を示している。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考えられるので，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)が不可解に思えるかもしれない。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 $\mathrm{d}p^{\ddagger}$ はエネルギー幅 $\mathrm{d}E_t^{\ddagger}$ が同じであれば，$\mathrm{d}p^{\ddagger} = (m^{\ddagger}/2E^{\ddagger})^{1/2}\mathrm{d}E^{\ddagger}$ 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 $u^{\ddagger}\mathrm{d}p^{\ddagger}$ は($E_t^{\ddagger}$ への依存性が相殺されるため) $E_t^{\ddagger}$ には依存しないという結果になるのである。これは，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での車両通過台数が同じという状況に似ている。

以上，1次元並進運動のみに注目し，$E_t^{\ddagger}$ が $0 \sim E - E^*$ の範囲のどんな値でも通過レートは同じという結論を得たが，ここから，(しばらく忘れておいた)振動・回転運動について考える。式(138)により $E_{vJ}^{\ddagger} = E - E^* - E_t^{\ddagger}$ が成り立つので $E_t^{\ddagger}$ と $E_{vJ}^{\ddagger}$ は独立ではなく，$E_t^{\ddagger}$ が変われば

---

[1] ＜仮定1＞により，遷移状態に至った系が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。通過レートの単位は $(\mathrm{length}^{-1})\times(\mathrm{length}\cdot\mathrm{time}^{-1}) = (\mathrm{time}^{-1})$ である。

[2] 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ので気にしなくてよい。

$E_{vJ}^{\ddagger}$ も変わる[1]。$E_t^{\ddagger}$ が変わっても1次元並進運動由来の通過レートは変わらないが，特定の $E_t^{\ddagger}$ に対応する $E_{vJ}^{\ddagger}$ をもつ振動・回転運動は複数存在し，それらの状態の“生じやすさ”は $E_{vJ}^{\ddagger}$ の大きさに依存する[2]。したがって，特定の $E_{vJ}^{\ddagger}$ での通過レートを得るには，$\mathrm{d}E_t^{\ddagger}/h$ に振動・回転状態の生じやすさを重みとしてかけなければならない。しかし，振動・回転状態の生じやすさ，たとえば，$E_{vJ}^{\ddagger}=10$ に対して $(E_v^{\ddagger}, E_J^{\ddagger}) = (7, 3)$ と $(4, 6)$ のいずれが生じやすいか，を判断するのは容易ではない。そこで，いよいよ＜仮定2＞の登場である。＜仮定2＞は，エネルギー $E-E^*$ を $E_t^{\ddagger}$，$E_v^{\ddagger}$，$E_J^{\ddagger}$ に分配する方法がすべて等確率であることを保証するので，$E_{vJ}^{\ddagger}$ での振動・回転状態の生じやすさに優劣はなく，遷移状態が $E_{vJ}^{\ddagger}$ で振動・回転運動がとりうる状態の数 $P(E_{vJ}^{\ddagger})$ を重みとして $\mathrm{d}E_t^{\ddagger}/h$ にかければよい。したがって，

$$P(E_{vJ}^{\ddagger})\frac{\mathrm{d}E_t^{\ddagger}}{h} = P(E_{vJ}^{\ddagger})\frac{\mathrm{d}E}{h} \tag{144}$$

が特定の $E_{vJ}^{\ddagger}$ での通過レートとなる(特定の $E_{vJ}^{\ddagger}$ について $\mathrm{d}E_t^{\ddagger} = \mathrm{d}E$ であることを用いた)。最終目標は，全エネルギー E での全通過レート，言い換えると，$E_{vJ}^{\ddagger}$ が $0 \sim E-E^*$ の範囲内でとりうるすべての通過レートの和であるから，式(144)を $E_{vJ}^{\ddagger}: 0 \sim E-E^*$ の範囲でたし合わせた

$$\sum_{E_{vJ}^{\ddagger}=0}^{E-E^*} P(E_{vJ}^{\ddagger})\frac{\mathrm{d}E}{h} \tag{145}$$

が目標とする通過レートである。式(145)は time^{-1} の単位をもち，物理的には，全エネルギーが $E \sim E+\mathrm{d}E$ の幅にあるとき，単位時間あたりに進行する反応の回数を表している。つまり，式(120)の $n(E)\mathrm{d}E$ と同じものであるから，

$$n(E)\mathrm{d}E = \sum_{E_{vJ}^{\ddagger}=0}^{E-E^*} P(E_{vJ}^{\ddagger})\frac{\mathrm{d}E}{h} \tag{146}$$

と書くことができる。これより，

$$n(E) = \frac{1}{h}\sum_{E_{vJ}^{\ddagger}=0}^{E-E^*} P(E_{vJ}^{\ddagger}) \tag{147}$$

が成立する。右辺の和は，遷移状態での振動・回転運動[3]が $0 \sim E-E^*$ の範囲内でとりうるすべての場合の数(組み合わせの数)であり，これを $N^{\ddagger}(E-E^*)$ と書いて，

---

[1] $E_t^{\ddagger}$ が $0 \sim E-E^*$ の範囲で変化するとき，$E_{vJ}^{\ddagger}$ は $E-E^* \sim 0$ の範囲で $E_t^{\ddagger}$ に連動して変化する。

[2] $E_{vJ}^{\ddagger}$ が大きいほど $E_{vJ}^{\ddagger}$ を $E_v^{\ddagger}$ と $E_J^{\ddagger}$ に振り分ける方法の数が多くなるので，$E_{vJ}^{\ddagger}$ が大きいほど振動・回転運動のとりうる状態の数が多くなる。

[3] 振動運動に関しては，不回帰点において実数の振動数をもつ振動だけを対象とする。反応座標に沿う運動は虚数の振動数(＝負の力の定数)をもつ。

$$\sum_{E_{vJ}^{\ddagger}=0}^{E-E^*} P(E_{vJ}^{\ddagger}) = N^{\ddagger}(E-E^*) \tag{148}$$

とすれば，微分反応速度定数$n(E)$が

$$n(E) = \frac{N^{\ddagger}(E-E^*)}{h} \tag{149}$$

と表される。式(120)より$n(E) = N(E)/h$であるから，

$$\boxed{N(E) = N^{\ddagger}(E-E^*)} \tag{150}$$

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，$N(E)$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(150)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＞で定義した不回帰配置(遷移状態)を見つけることができれば，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総数に等しくなる，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。なお，反応が起こる条件は$E > E^*$であるから，

$$N(E) = \begin{cases} 0 & (E \le E^*) \\ N^{\ddagger}(E-E^*) & (E > E^*) \end{cases} \tag{151}$$

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，

$$\boxed{k(E) = \frac{N^{\ddagger}(E-E^*)}{hg(E)}} \tag{152}$$

を得る(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

[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は古典論的な扱いである。

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[1]。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))，$k(E)$ 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の平均値[2]である。また，式(151)より $k(E \le E^*) = 0$ である。

> $N^{\ddagger}(E-E^*)$ を遷移状態にある分子がとりうる内部自由度の状態総数と記したが，特に，単分子反応の場合，系が有する回転エネルギーは障壁を越えるためのエネルギーとして有効ではないので，始原系と遷移状態のエネルギーから差し引かれ，
>
> $$k(E) = \frac{N^{\ddagger}(E-E^*-E_{\mathrm{r}}^{\ddagger})}{hg(E-E_{\mathrm{r}})} \tag{153}$$
>
> と書かれる($E_{\mathrm{r}}^{\ddagger}$ と E_{r} はそれぞれ，遷移状態と始原系分子の全回転エネルギー)。反応を通じて全角運動量は保存されるので，始原系と遷移状態の全角運動量は同じであるが，始原系と遷移状態の構造が異なる(＝慣性モーメントが異なる)ので $E_{\mathrm{r}}^{\ddagger} \neq E_{\mathrm{r}}$ となる。単分子反応の場合，始原系分子よりも遷移状態の結合長が長い場合が多い(＝慣性モーメントが大きい)ので $E_{\mathrm{r}}^{\ddagger} < E_{\mathrm{r}}$ となる。この $E_{\mathrm{r}}^{\ddagger}$ と E_{r} の差に相当するエネルギーは遷移状態の振動自由度に分配される。なお，内部回転は回転ではあるが，$N^{\ddagger}$ に含まれる内部自由度として扱われることが多い。$N^{\ddagger}$ に含まれる内部自由度の判別基準は「遷移状態でエネルギーが再分配(randomization)される自由度」であり，通常，反応座標以外の振動自由度が該当する。$N^{\ddagger}$ にカウントされない反応座標に沿う振動運動は生成系の相対並進運動に相関するが，同じく $N^{\ddagger}$ にカウントされない回転運動と合わせて，生成系の“外部エネルギー”(external energy)と呼ばれる(振動エネルギーは内部エネルギーである)。

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，$g(E)$ の単位が energy^{-1} であり，$k(E)$ の単位は time^{-1} となる。また，2分子反応の場合には，$g(E)$ の単位が $\mathrm{energy}^{-1} \cdot \mathrm{volume}^{-1}$ となり[3]，$k(E)$ は $\mathrm{volume} \cdot \mathrm{time}^{-1}$ という2分子反応速度定数の単位をもつ。

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(151)を代入した式

$$k(T) = \frac{RT}{hQ}\int_{E^*}^{\infty} \frac{\mathrm{d}N^{\ddagger}(E-E^*)}{\mathrm{d}E} \mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E \tag{154}$$

を用いればよい。ここで，$E' = E - E^*$ とおけば $\mathrm{d}E' = \mathrm{d}E$ であるから，

$$k(T) = \frac{RT}{hQ}\mathrm{e}^{-E^*/RT}\int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}N^{\ddagger}(E')}{\mathrm{d}E'} \mathrm{e}^{-E'/RT}\mathrm{d}E' \tag{155}$$

---

[1] RRKM は理論を構築した4人の研究者 **R**ice-**R**amsperger-**K**assel-**M**arcus の頭文字である。

[2] $g(E)$ 個の状態がすべて同じ速度定数をもつとは限らず，$g(E)$ 個の状態の速度定数の平均値が $k(E)$ である。

[3] 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。

となる。$\mathrm{d}N^{\ddagger}(E')/\mathrm{d}E'$ は総内部状態数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 $E' \sim E' + \mathrm{d}E'$ の幅内でとりうる状態の数を $g^{\ddagger}(E')\mathrm{d}E'$ と書けば，

$$\frac{\mathrm{d}N^{\ddagger}(E')}{\mathrm{d}E'} = g^{\ddagger}(E') \tag{156}$$

となる。別の書き方をすれば，

$$N^{\ddagger}(E - E^*) = \int_0^{E-E^*} g^{\ddagger}(E')\mathrm{d}E' \tag{157}$$

である。したがって，式(155), (156)より

$$k(T) = \frac{RT}{hQ}\mathrm{e}^{-E^*/RT}\int_0^{\infty} g^{\ddagger}(E')\mathrm{e}^{-E'/RT}\mathrm{d}E' \tag{158}$$

が得られ，積分部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 $Q_{vr}^{\ddagger}$ と書けば，

$$k(T) = \frac{RT}{h}\frac{Q_{vr}^{\ddagger}}{Q}\mathrm{e}^{-E^*/RT} \tag{159}$$

となり，統計論的ルートによるカノニカル反応速度定数，つまり**遷移状態理論**(Transition State Theory; TST)**式**が得られる。

以上の議論により，反応断面積 $\sigma(v_J; E_t)$ 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である。

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。

＜仮定1：不回帰仮定＞

不回帰仮定は，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。

[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。

＜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 $E_{vJ}^\ddagger$ に分配する方法がすべて等確率をもつという保証はない[1]。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するための方策にすぎない[2]。仮に等先験確率が成り立つ場合でも，内部状態へのエネルギー分配が不完全[3]なまま反応が進行すれば，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(159)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付かない場合は，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[4]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[5]よりも強い要請[6]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[7]が追加されて成り立

---

[1] とはいえ，統計力学はこの等先験確率の原理によって成り立っている。

[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)。

[3] たとえば，分子内振動エネルギー再分配(IVR; Intramolecular vibrational redistribution)が不完全なケースとして， XY_2 型の van der Waals 錯体(X = He, Ne, Ar; Y_2 = I_2 , Cl_2)の Y_2 の振動励起後の $X + Y_2$ への解離速度の実測値が RRKM 理論による計算値よりも3桁程度遅いことが知られている。

[4] 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。

[5] 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。

[6] 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。

[7] 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($s >> \infty$)，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($f_i << 1$)で $p_i \propto \exp(-\alpha f_i)$ となる(α 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 は熱浴と呼ばれ，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

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[1], 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。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[2]。

§5 RRK 速度定数

前節で，統計論的ルートにより RRKM 速度定数

$$k(E) = \frac{N^{\ddagger}(E - E^{*})}{hg(E)} \tag{160}$$

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[3]。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 理論への橋渡し的役割という位置付けができるが，単分子反応に対して，式(160)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す[4]。

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 $\nu_i (i = 1,2,3,\ldots,s)$)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

$$g(E) = \frac{E^{s-1}}{(s-1)!\prod_{i=1}^{s} h\nu_i} \tag{161}$$

で与えられる[5]。この状態密度式を区間 $0 \sim E$ で積分すると総状態数 $G(E)$ が得られる。

$$G(E) = \frac{E^{s}}{s!\prod_{i=1}^{s} h\nu_i} \tag{162}$$

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 $G(E)$ を用いる。また，手順として，式(162)を先に求めてから E で微分して式(161)を出してもよい。遷移状態では，振動

り，「熱的な平衡」には2つの条件($s \gg 1$, $f_v \ll 1$)が必要である(文献30(付録2)参照)。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)。

[1] 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)

[2] 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。

[3] RRK は理論を構築した3名の研究者 **R**ice-**R**amsperger-**K**assel の頭文字である。

[4] 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。

[5] 文献3，付録2(p.503)参照。

モードの1つν_o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が)，s を$s-1$に置き換えた式(162)を遷移状態に適用して，遷移状態での総状態数を

$$N^{\ddagger}(E-E^*)=\frac{(E-E^*)^{s-1}}{(s-1)!\prod_{i=1}^{s}h\nu_i}\quad (E>E^*) \tag{163}$$

と書くことができる。式(161), (163)を式(160)に代入すると，

$$k(E)=\frac{1}{h}\frac{(E-E^*)^{s-1}}{(s-1)!\prod_{i=1}^{s}h\nu_i}\frac{(s-1)!h\nu_o\prod_{i=1}^{s}h\nu_i}{E^{s-1}} \tag{164}$$

となるから，これを整理して，

$$\boxed{k(E)=\nu_o\left(\frac{E-E^*}{E}\right)^{s-1}=\nu_o\left(1-\frac{E^*}{E}\right)^{s-1}} \tag{165}$$

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，文献7に詳しい解説がある。

式(163)で得られた$N^{\ddagger}(E-E^*)$つまり$N(E)$を式(110)に代入して$k(T)$を計算してみる。反応が進行する条件は$E>E^*$であるから，

$$k(T)=\frac{1}{hQ}\frac{1}{(s-1)!\prod_{i=1}^{s-1}h\nu_i}\int_{E^*}^{\infty}(E-E^*)^{s-1}e^{-E/RT}dE \tag{166}$$

$x=E-E^*$で置換して，

$$k(T)=\frac{1}{hQ}\frac{1}{(s-1)!\prod_{i=1}^{s-1}h\nu_i}e^{-E^*/RT}\int_0^{\infty}x^{s-1}e^{-x/RT}dx \tag{167}$$

$a=s-1$， $b=1/RT$ とおき，積分公式

$$\int_0^{\infty}x^a e^{-bx}\,dx=\frac{\Gamma(a+1)}{b^{a+1}}\quad (a>-1,b>0) \tag{168}$$

を利用すると，

$$k(T) = \frac{1}{hQ} \frac{\Gamma(s)(RT)^s}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \tag{169}$$

となる。ガンマ関数の公式 $\Gamma(n) = (n-1)!$ を適用した

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

の Q として振動分配関数だけを考えればよいから,

$$Q = Q_v = \prod_{i=1}^{s} \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/RT}} \right) \tag{171}$$

を代入して

$$k(T) = \frac{1}{h} \prod_{i=1}^{s} (1 - e^{-h\nu_i/RT}) \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \tag{172}$$

を得る。 $h\nu << RT$ (古典極限)を仮定すると,

$$k(T) \cong \frac{1}{h} \frac{\prod_{i=1}^{s} h\nu_i}{(RT)^s} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} = \nu_o \cdot e^{-E^*/RT} \tag{173}$$

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，遷移状態理論式(式(159))において，反応で解離する結合の振動数を ν_o 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。

$$E_a = -R \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)} \left(= RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \right) \tag{174}$$

これに式(110)を代入すると,

[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} ~ 10^{14} 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。

$$E_{\mathrm{a}} = \frac{\int_0^\infty E\,n(E)\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E}{\int_0^\infty n(E)\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}E} - \left(-R\frac{\mathrm{d}\ln Q}{\mathrm{d}(1/\mathrm{T})}\right) \tag{175}$$

が得られる($n(E) = N(E)/h$ を適用)。ここでは,

$$\frac{\mathrm{d}\ln f(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{1}{f(x)}\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} \tag{176}$$

を利用した($x = 1/T$)。式(175)の右辺第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)$n(E)\mathrm{e}^{-E/RT}$ 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。 $n(E)\mathrm{d}E$ は全エネルギーが $E \sim E + \mathrm{d}E$ の幅にあるときの反応速度(120)，$\mathrm{e}^{-E/RT}$ 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$\langle E^*\rangle$である。したがって，実験的活性化エネルギーE_{a} は

$$E_{\mathrm{a}} = \langle E^*\rangle - \langle E\rangle \tag{177}$$

で表され，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[2]。

遷移状態理論式(式(159))より，

$$\ln k(T) = \ln\frac{R}{h} + \ln T - \frac{E^*}{RT} + \ln Q^{\ddagger}_{vr} - \ln Q \tag{178}$$

となり，これを式(174)に代入すると，

$$E_a = RT + E^* + \langle E^{\ddagger}_{vJ}\rangle - \langle E\rangle \tag{179}\text{-}1$$

$$= RT + E^* + \langle E^{\ddagger}_{vJ}\rangle - (\langle E_{vJ}\rangle + \langle E^{\ddagger}_{t}\rangle) \tag{179}\text{-}2$$

$$= RT + E^* + \langle E^{\ddagger}_{vJ}\rangle - \left(\langle E_{vJ}\rangle + \frac{3}{2}RT\right) \tag{179}\text{-}2$$

$$= E^* - \frac{1}{2}RT + \langle E^{\ddagger}_{vJ}\rangle - \langle E_{vJ}\rangle \tag{179}\text{-}3$$

となり，実験的活性化エネルギーE_{a} と反応のしきいエネルギーE^*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，$E^* >> RT/2$，$\langle E^{\ddagger}_{vJ}\rangle - \langle E_{vJ}\rangle$ となるので，実際上 $E_{\mathrm{a}} \approx E^*$ であることが多いが，厳密には $E_{\mathrm{a}} = E^*$ ではない。($E_{\mathrm{a}} = E^*$ 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 式の形になる特別な場合である。)

[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。

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,

$$F = ma = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} \tag{180}$$

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

$$m\frac{\mathrm{d}^2x}{(-\mathrm{d}t)^2} = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} \tag{181}$$

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。

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

方程式(182)の解は

$$\psi(x,t) = \phi(x)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{183}$$

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(182)の両辺の tを$-t$に変えると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]\psi(x,-t) = -i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x,-t) \tag{184}$$

となり，この式の両辺の複素共役をとると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]\psi^*(x,-t) = i\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi^*(x,-t) \tag{185}$$

が得られ，式(185)は式(182)と同形である。つまり，関数

$$\psi^*(x,-t) = \phi^*(x)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} \tag{186}$$

も $\psi(x,t) = \phi(x)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar}$ と同じように Schrödinger 方程式を満たす。時刻 t での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(183)の関数の場合は,

$$|\psi(x,t)|^2 = \phi^*(x)\mathrm{e}^{iEt/\hbar}\cdot\phi(x)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} = \phi^*(x)\phi(x) = |\phi(x)|^2 \tag{187}$$

また，式(186)の場合は,

$$|\psi^*(x,-t)|^2 = \phi(x)\mathrm{e}^{iEt/\hbar}\cdot\phi^*(x)\mathrm{e}^{-iEt/\hbar} = \phi(x)\phi^*(x) = |\phi(x)|^2 \tag{188}$$

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と結論できる。これが微視的可逆性の理論基盤である。

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 分布式を並進運動エネルギーの分布として表した

$$f(E_t,T)\mathrm{d}E_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{RT}\right)^{3/2} E_t^{1/2}\mathrm{e}^{-(E_t/RT)}\mathrm{d}E_t \tag{189}$$

と(式(54)から式(189)の導出は後述)，体積 V 中で $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ の幅内の並進運動状態数(縮重度)

$$\frac{V\cdot 4\pi p^2\mathrm{d}p}{h^3} \tag{190}$$

の関係を見ておこう(式(190)は方向(立体角)を指定しない状態数であり，g_t (式(18)) を全球の立体角について積分した結果，$\mathrm{d}\Omega$ が 4π に置き換わっている)。ここでは，式(190)を V で割って単位体積あたりの状態数

$$\frac{4\pi p^2\mathrm{d}p}{h^3} \tag{191}$$

として式展開する。式(189)は並進運動エネルギーが $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ の幅内にある分子の割合であり，式(191)は単位体積あたりの $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ の幅内の並進運動状態数である。

式(191)に式(50)を代入して変数を p から E_t に変えると，

$$\frac{4\pi p^2\mathrm{d}p}{h^3} = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2}\mathrm{d}E_t \tag{192}$$

となる。この $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ の幅内の単位体積あたりの並進運動状態数は，(単位体積あたりの並進運動状態密度)×$\mathrm{d}E_t \equiv g(E_t)\mathrm{d}E_t$ に等しいから，

$$g(E_t)\mathrm{d}E_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2}\mathrm{d}E_t \tag{193}$$

と書ける。全分子数 N のうち並進運動エネルギーが $E_t \sim E_t + \mathrm{d}E_t$ の幅内にある分子数を $\mathrm{d}N(E_t)$ とすると，全分子に占める割合は

$$\frac{\mathrm{d}N(E_t)}{N} = \frac{g(E_t)\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t}{Q_t} \tag{194}$$

で表される。Q_t は次式で定義される単位体積あたりの並進分配関数

$$Q_t = \int_0^\infty g(E_t)\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{195}$$

である。式(194)は式(189)と同じものであるから，

$$f(E_t,T)\mathrm{d}E_t = \frac{g(E_t)\mathrm{e}^{-E_t/RT}}{Q_t}\mathrm{d}E_t \tag{196}$$

が成り立つ。式(195)に式(193)を代入すると，

$$Q_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3}\int_0^\infty E_t^{1/2}\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{197}$$

となり，$a=1/2$，$b=1/(RT)$ とおいて積分公式

$$\int_0^\infty x^a\mathrm{e}^{-bx}\,\mathrm{d}x = \frac{\Gamma(a+1)}{b^{a+1}} \quad (a>-1, b>0) \tag{198}$$

を利用すると，統計熱力学でおなじみの3次元(相対)並進分配関数

$$Q_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3}\frac{\sqrt{\pi}}{2}(RT)^{3/2} = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} \tag{199}$$

が得られる(式(69)と同じ)。当然ながら，式(193)と式(199)を式(194)の右辺に代入すれば，式(189)が得られる。

念のため，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(189)への書き換えを確認しておこう。$p^2=(\mu u)^2$ と $\mathrm{d}p=\mu\mathrm{d}u$ から得られる

$$p^2\mathrm{d}p = \mu^3u^2\mathrm{d}u \tag{200}$$

を式(50)に代入して得られる

$$u^2\mathrm{d}u = \frac{\sqrt{2}}{\mu^{3/2}}E_t^{1/2}\mathrm{d}E_t \tag{201}$$

を式(54)に代入すると，

$$f(u,T)\mathrm{d}u = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{3/2}\left(\frac{\sqrt{2}}{\mu^{3/2}}\right)E_t^{1/2}\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{202}\text{-1}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{RT}\right)^{3/2}E_t^{1/2}\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{202}\text{-2}$$

$$= f(E_t,T)\mathrm{d}E_t \tag{202}\text{-3}$$

となり，式(189)が得られる(式(54)の $f(u,T)$ に $u=(2E_t/\mu)^{1/2}$ を代入しても $f(E_t,T)$ は得られない点に注意[1])。

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 $(\mu u_\mathrm{m}^2)/2$ がエネルギー分布関数の最大値(ピーク) E_tm には対応しない点である。$f(u,T)$ が最大値をとる u は，式(54)の u に依存する部分

$$u^2\mathrm{e}^{-\mu u^2/2RT} \tag{203}$$

が最大値をとる u であるから，式(203)を微分したものをゼロに等しくおいた

$$2u\mathrm{e}^{-\mu u^2/2RT} - u^3\frac{\mu}{RT}\mathrm{e}^{-\mu u^2/2RT} = 0 \tag{204}$$

---

[1] $f(u,T)$ と $f(E_t,T)$ は単位が異なるので $f(u,T)\neq f(E_t,T)$ であるが，$f(u,T)\mathrm{d}u = f(E_t,T)\mathrm{d}E_t$ である。

を変形して，

$$2 - u_{\mathrm{m}}^2 \frac{\mu}{RT} = 0 \tag{205}$$

つまり，

$$u_{\mathrm{m}} = \left(\frac{2RT}{\mu} \right)^{1/2} \tag{206}$$

となる。この速度での並進エネルギーは

$$\frac{1}{2} \mu u_{\mathrm{m}}^2 = RT \tag{207}$$

である。一方，$f(E_t, T)$ が最大になる E_t は，式(189)の E_t に依存する部分

$$E_t^{1/2} \mathrm{e}^{-(E_t/RT)} \tag{208}$$

が最大になる E_t であるから，式(208)を微分してゼロに等しくおいた

$$\frac{1}{2} E_t^{-1/2} \mathrm{e}^{-(E_t/RT)} - \frac{1}{RT} E_t^{1/2} \mathrm{e}^{-(E_t/RT)} = 0 \tag{209}$$

を変形して，

$$E_{t\mathrm{m}} = \frac{RT}{2} \tag{210}$$

を得る。以上より，

$$\frac{1}{2} \mu u_{\mathrm{m}}^2 = RT \neq \frac{RT}{2} = E_{t\mathrm{m}} \tag{211}$$

となる。$(\mu u_{\mathrm{m}}^2)/2$ と $E_{t\mathrm{m}}$ 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)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 $(\mathrm{m\,s}^{-1})$とすると[1]，粒子 A の流束[2]は$n_{\mathrm{A}}v$ $(\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1})$となる[3]。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$\mathrm{d}\Omega$ $(=\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi)$の範囲[4]に単位時間あたりに散乱する個数[5]を$\mathrm{d}N(\Omega)$ (s^{-1})とすると$\mathrm{d}N(\Omega)$は$n_{\mathrm{A}}v$と$\mathrm{d}\Omega$に比例するから

$$\mathrm{d}N(\Omega) \propto n_{\mathrm{A}} v\,\mathrm{d}\Omega \tag{212}$$

と書ける。ここで，比例定数を$q(\Omega)$と書くと

$$\mathrm{d}N(\Omega) = q(\Omega) n_{\mathrm{A}} v\,\mathrm{d}\Omega \tag{213}$$

となる[6]($\mathrm{d}N(\Omega)$を$\mathrm{d}N(\theta,\phi)$，$q(\Omega)$を$q(\theta,\phi)$と書いてもよい)。粒子 A と B の全散乱断面積がσ (m^2)であるとすると，単位時間に面積σに入射した粒子 A の個数$\sigma n_{\mathrm{A}} v$ (s^{-1})が単位時間あたりの全散乱粒子数[7]であるから

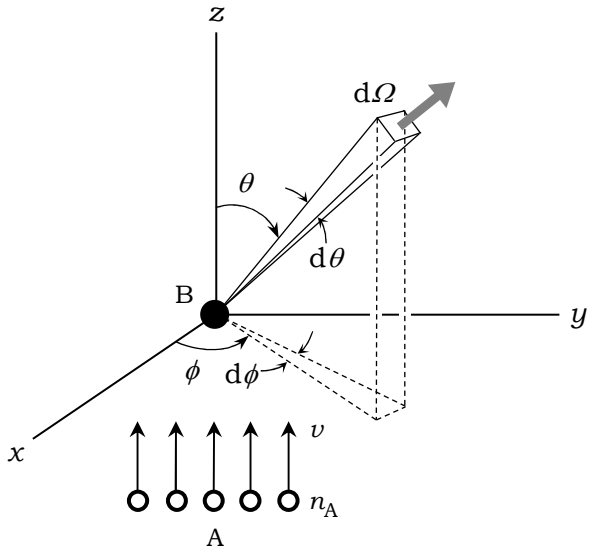

図9. 入射粒子Aの標的粒子B 1個による散乱.

[1] 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。

[2] flux(フラックス)の日本語訳である。

[3] 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。

[4] θ が $\theta \sim \theta+\mathrm{d}\theta$，$\phi$ が $\phi \sim \phi+\mathrm{d}\phi$ の幅にある空間の範囲である。たとえば，検出面(面積 S)の法線が散乱中心を向いた検出器が散乱中心から r の距離に置かれている場合，$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}S/r^2$ である。

[5] 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 $\mathrm{d}\Omega$ 内に散乱された個数を測定し，その個数を Δt で割れば$\mathrm{d}N(\Omega)$が得られる。

[6] この段階で「$q(\Omega)$が面積の単位をもつので(微分)断面積である」と解説している成書もあるが，比例定数がその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。

[7] 散乱方向を限定しない全球立体角(4π)への散乱数である。

$$\sigma n_{\mathrm{A}} v = \int \mathrm{d}N(\Omega) = \int q(\Omega) n_{\mathrm{A}} v \, \mathrm{d}\Omega = n_{\mathrm{A}} v \int q(\Omega) \mathrm{d}\Omega \tag{214}$$

が成立し[1],

$$\sigma = \int q(\Omega) \mathrm{d}\Omega \tag{215}$$

が得られる。式(215)より

$$\boxed{q(\Omega) = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}} \tag{216}$$

と書ける。したがって，面積(m^2)の単位をもつ比例定数$q(\Omega)$は散乱方向を$\mathrm{d}\Omega$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(216)を見れば理解しやすい。$q(\Omega)$の単位は面積であるが，より厳密には(面積)(立体角)$^{-1}$ = $\mathrm{m}^2\ \mathrm{sr}^{-1}$という単位である[2]。式(213)と式(216)から，

$$\mathrm{d}N(\Omega) = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} n_{\mathrm{A}} v \, \mathrm{d}\Omega \tag{217}$$

と書くことができるが，右辺の$\mathrm{d}\Omega$を消去して

$$\mathrm{d}N(\Omega) = \mathrm{d}\sigma \cdot n_{\mathrm{A}} v \tag{218}$$

と書くべきではない。式(218)の$\mathrm{d}\sigma$，つまり，

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{\mathrm{d}N(\Omega)}{n_{\mathrm{A}} v} = q(\Omega) \mathrm{d}\Omega \tag{219}$$

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，微分断面積の大きさが$\mathrm{d}\Omega$に依存することになるので定義として不適切である。式(217)の$\mathrm{d}\Omega$を消去せず，式(217)の両辺を$\mathrm{d}\Omega$で割って，

$$\frac{\mathrm{d}N(\Omega)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} n_{\mathrm{A}} v = q(\Omega) n_{\mathrm{A}} v \tag{220}$$

とすれば，単位立体角あたりの散乱個数($\mathrm{d}N(\Omega)/\mathrm{d}\Omega$: $\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{sr}^{-1}$)と入射 flux($n_{\mathrm{A}} v$: $\mathrm{m}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$)をつなぐ微分断面積($q(\Omega)$: $\mathrm{m}^2\ \mathrm{sr}^{-1}$)というわかりやすい物理量になる[3]。

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(213)を$n_{\mathrm{B}} V$倍すればよく，単位時間あたり立体角$\mathrm{d}\Omega$に散乱される粒子 A の個数は

$$\mathrm{d}N(\Omega) = q(\Omega) v n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} V \mathrm{d}\Omega \tag{221}$$

---

[1] 2つの角度θとϕについて(θは0 ~ π, ϕは0 ~ 2πで)積分する。

[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。

[3] 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を実験で測定したあとσをΩで微分して$q(\Omega)$を得るわけではない。flux が$n_{\mathrm{A}} v$の入射粒子を準備し，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の$\mathrm{d}N(\Omega)/\mathrm{d}\Omega$を測定すれば$q(\Omega) = \mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$が得られる。

で表される。この場合も，式(217)と式(220)のように

$$\mathrm{d}N(\Omega) = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} v n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} V \mathrm{d}\Omega \tag{222}$$

および

$$\frac{\mathrm{d}N(\Omega)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} v n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} V \tag{223}$$

と書くことができる。

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[1]) θ で表すことができる。散乱中心から $\mathrm{d}\Omega$ $(= \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi)$ の範囲への散乱は衝突パラメータが $b \sim b + \mathrm{d}b$ の範囲の円環の円環に沿う角度が $\phi \sim \phi + \mathrm{d}\phi$ の範囲での衝突に対応するから，式(215)は

$$\sigma = \int q(\Omega)\, \mathrm{d}\Omega = \int b \,\mathrm{d}b \,\mathrm{d}\phi \tag{224}$$

と書ける。式(224)の変数をすべて明記すると

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\theta\, q(\theta,\phi) \sin\theta = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{b_{\max}} b \,\mathrm{d}b \tag{225}$$

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，

$$\int_0^{\pi} q(\theta) \sin\theta \mathrm{d}\theta = \int_0^{b_{\max}} b \,\mathrm{d}b \tag{226}$$

となる。被積分関数を抜き出した

$$q(\theta) \sin\theta \mathrm{d}\theta = b \,\mathrm{d}b \tag{227}$$

より，

$$q(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}\theta} \right| = \frac{b}{\sin\theta \left| \dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}b} \right|} \tag{228}$$

が得られる(観測できる散乱角(偏向角)は正値であるから，分母に絶対値が付けてある)。式(228)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[2]。

次に化学反応 $\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C} + \mathrm{D}$ 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

---

[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] 現在の技術では，実験的に衝突パラメータを指定して散乱を観測することはできないので，$\mathrm{d}\theta/\mathrm{d}b$ の実測値から $q(\theta)$ を決定するわけではない。粒子間の相互作用ポテンシャルを仮定し，散乱角 θ の b 依存性から予想される $q(\theta)$ と実測の $q(\theta)$ を比較して相互作用の詳細を明らかにする研究が行われている。(最もシンプルなケースとして)半径 a の動かない剛体球に質点が衝突する場合，$b = a\cos(\theta/2)$ であるから，$q(\theta) = a^2/4$ となり，微分散乱断面積が θ に依存せず，入射粒子は等方的に散乱される。この場合，全散乱断面積は $\int q(\theta)\mathrm{d}\Omega = \pi a^2$ となり，剛体球の断面積に等しい。

想定する[1]。散乱中心から立体角 $\mathrm{d}\Omega$ の領域に単位時間あたり散乱する生成物 C の個数を $\mathrm{d}N_\mathrm{C}(\Omega)$ (s^{-1}) とすると，

$$\mathrm{d}N_\mathrm{C}(\Omega) = q_\mathrm{r}(\Omega) n_\mathrm{A} v \,\mathrm{d}\Omega \tag{229}$$

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 $\sigma_\mathrm{r} n_\mathrm{A} v$ (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

$$\sigma_\mathrm{r} n_\mathrm{A} v = \int \mathrm{d}N_\mathrm{C}(\Omega) = \int q_\mathrm{r}(\Omega) n_\mathrm{A} v \,\mathrm{d}\Omega = n_\mathrm{A} v \int q_\mathrm{r}(\Omega) \mathrm{d}\Omega \tag{230}$$

が成立し，

$$\sigma_\mathrm{r} = \int q_\mathrm{r}(\Omega) \mathrm{d}\Omega \tag{231}$$

が得られる。式(231)より

$$q_\mathrm{r}(\Omega) = \frac{\mathrm{d}\sigma_\mathrm{r}}{\mathrm{d}\Omega} \tag{232}$$

と書くことができ，$q_\mathrm{r}(\Omega)$ が**微分反応断面積**である。前述の散乱の場合と同様に，式(222)あるいは式(223)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[2]，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 $v_\mathrm{C} \sim v_\mathrm{C} + \mathrm{d}v_\mathrm{C}$ の範囲の速度をもつものだけを検出したとすると[3]，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(221), (222), (223)に対応する表記は

$$\mathrm{d}^2 N(v_\mathrm{C}, \Omega) = q_\mathrm{r}(v_\mathrm{C}, \Omega) v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \,\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}\Omega \tag{233}$$

$$\mathrm{d}^2 N(v_\mathrm{C}, \Omega) = \frac{\mathrm{d}^2 \sigma_\mathrm{r}}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}v_\mathrm{C}} v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \,\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}\Omega \tag{234}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 N(v_\mathrm{C}, \Omega)}{\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}^2 \sigma_\mathrm{r}}{\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}\Omega} v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \tag{235}$$

となる。成書によりさまざまな表記があるが，式(233) ~ (235)のいずれかで書かれていることが多い(式(233) ~ (235)の表記はすべて等価である)。さらに，生成物 D の速度も $v_\mathrm{D} \sim v_\mathrm{D} + \mathrm{d}v_\mathrm{D}$ の範囲に限定すると，

$$\mathrm{d}^3 N(v_\mathrm{C}, v_\mathrm{D}, \Omega) = q_\mathrm{r}(v_\mathrm{C}, v_\mathrm{D}, \Omega) v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \,\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}v_\mathrm{D} \mathrm{d}\Omega \tag{236}$$

$$\mathrm{d}^3 N(v_\mathrm{C}, v_\mathrm{D}, \Omega) = \frac{\mathrm{d}^3 \sigma_\mathrm{r}}{\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}v_\mathrm{D} \mathrm{d}\Omega} v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \,\mathrm{d}v_\mathrm{C} \mathrm{d}v_\mathrm{D} \mathrm{d}\Omega \tag{237}$$

---

[1] 微分断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。

[2] 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。

[3] 散乱立体角は $\mathrm{d}\Omega$ であるとする。

$$\frac{\mathrm{d}^3 N(v_\mathrm{C}, v_\mathrm{D}, \Omega)}{\mathrm{d}v_\mathrm{C}\mathrm{d}v_\mathrm{D}\mathrm{d}\Omega} = \frac{\mathrm{d}^3 \sigma_\mathrm{r}}{\mathrm{d}v_\mathrm{C}\mathrm{d}v_\mathrm{D}\mathrm{d}\Omega} v n_\mathrm{A} n_\mathrm{B} V \tag{238}$$

となる。言い換えると，散乱を特徴づける物理量[1]のうち，範囲を限定された物理量に関する微分断面積になる。逆に，式(236)をv_Dで積分すると式(233)になり，同様に式(237)は式(234)に，式(238)は式(235)になる。

[1] 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記す(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(195)

$$Q_t = \int_0^\infty g(E_t)\mathrm{e}^{-E_t/RT}\mathrm{d}E_t \tag{239}$$

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，

$$Q_t = \int_0^\infty g(E_t)\mathrm{e}^{-\beta E_t}\mathrm{d}E_t \tag{240}$$

と書ける。式(240)は Laplace 変換の式

$$F(\mathrm{s}) = \int_0^\infty f(t)\mathrm{e}^{-st}\mathrm{d}t \tag{241}$$

と完全に同型である。関数 $f(t)$ は逆 Laplace 変換

$$f(t) = L^{-1}[F(\mathrm{s})] \tag{242}$$

により得られるから，式(240)から状態密度 $g(E_t)$ を得るには，(式(241)と式(242)の関係を式(240)に適用して)分配関数 Q_t を逆 Laplace 変換すればよい。 $F(\mathrm{s}) = C/s^n$ (C は定数)の逆 Laplace 変換は

$$L^{-1}\left[\frac{C}{s^n}\right] = C\frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)} \qquad (C\text{は定数}) \tag{243}$$

であるから，式(240)から得られる

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3}\left(\frac{1}{\beta^{3/2}}\right) \tag{244}$$

を $s \leftrightarrow \beta$, $t \leftrightarrow E_t$, $n = 3/2$ という対応で逆 Laplace 変換すると，

$$g(E_t) = L^{-1}[Q_t] = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3}\frac{E_t^{1/2}}{\Gamma(3/2)} \tag{245}$$

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

$$g(E_t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3}E_t^{1/2} = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3}E_t^{1/2} \tag{246}$$

となり，式(246)は式(193)の中の $g(E_t)$ に一致している。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

$$g(E_t)\mathrm{d}E_t = g(p)\mathrm{d}p \tag{247}$$

の関係があるから[1],

$$g(E_t)\mathrm{d}E_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2}\mathrm{d}E_t \tag{248}$$

に式(50)から得られる

$$E_t^{1/2}\mathrm{d}E_t = \frac{1}{\sqrt{2}\mu^{3/2}} p^2\mathrm{d}p \tag{249}$$

を代入すれば,

$$g(E_t)\mathrm{d}E_t = \frac{4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3}\frac{1}{\sqrt{2}\mu^{3/2}} p^2\mathrm{d}p = \frac{4\pi}{h^3} p^2\mathrm{d}p = g(p)\mathrm{d}p \tag{250}$$

となり,

$$g(p)\mathrm{d}p = \frac{4\pi}{h^3} p^2\mathrm{d}p \tag{251}$$

が得られる。式(251)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 $\mathrm{d}\Omega = \sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ に限定すると， $\mathrm{d}\Omega$ の全球立体角 (4π) に対する割合は $\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi/4\pi$ であるから，これを式(251)にかけて,

$$\frac{\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}{4\pi}\frac{4\pi}{h^3} p^2\mathrm{d}p = \frac{p^2\mathrm{d}p\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}{h^3} \tag{252}$$

を得る。式(252)は単位体積あたりの状態数であるから，体積 V をかけた

$$\frac{V\cdot p^2\mathrm{d}p\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}{h^3} = \frac{V\cdot p^2\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega}{h^3} \tag{253}$$

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

[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)。

付録5. 式(145) ~ (148)の第9版以前の記述について

§4で示した，遷移状態において振動・回転運動がエネルギー0 ~ $E-E^*$ の範囲でとりうる総状態数の計算式(145) ~ (148)について，第9版と第10版以降の対応を表1に示します。式の比較から，第9版では第10版以降に記した $P(E^{\ddagger}_{vJ})$ を1と記していたように見えますが，$P(E^{\ddagger}_{vJ})=1$ としていたわけではありません。また，第9版と第10版以降の一方が正しく他方が誤っているということでもありません。式や文字の物理的な意味が少し異なるために，表記が異なって見える理由を本付録に記します。

第9版以前の記述では，＜仮定2＞の等先験確率原理によって，$E^{\ddagger}_{vJ}$ を $E^{\ddagger}_{v}$ と $E^{\ddagger}_{J}$ に割り振る方法(状態)すべてが等確率になることから，振動･回転運動がとりうる状態を数え上げる際に，すべて同じ重みでカウントすることを「1」という一般項で表しました(状態ごとに重みが0.6だったり0.8だったりするのではなく，どの状態も“1つ”として数えるという意味)。これは，文献4, 11, 23(第6章)の表記と同じで，たとえば，文献23には1次元並進運動由来の通過レートの和(式(6.3))が

$$\sum_{\substack{\text{internal}\\ \text{states}}} \mathrm{d}r^{+} = \sum_{\substack{\text{internal}\\ \text{states}}} \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{T}}}{h} = \sum_{\substack{\text{internal}\\ \text{states}}} \frac{\mathrm{d}E}{h} = \frac{\mathrm{d}E}{h} \sum_{\substack{\text{internal}\\ \text{states}}} 1 = \frac{\mathrm{d}E}{h} N^{\ddagger}(E-E_0) \qquad (254)$$

と書かれています($\mathrm{d}r^{+}$ は1次元並進運動由来の通過レート。$\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{T}}$ および E_0 は，それぞれ本書の $\mathrm{d}E_t$ および E^* に該当)。和記号に添記されている「internal states」は振動回転状態すべてについて数え上げるという意味であり，どの状態も「1」という重みでたし合わせるので一般項(計算式)を「1」と書いています。本書も第9版以前で式(254)と同じ意味の式を記していましたが，変数の領域(下限，上限)を明示する方が式の意味を理解しやすいと考えて，

表1. 第9版と第10版以降の式の対応

式	第9版	式	第10版以降
(144)	$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{\mathrm{d}E_t^*}{h} = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{\mathrm{d}E}{h}$	(145)	$\sum_{E^{\ddagger}_{vJ}=0}^{E-E^*} P(E^{\ddagger}_{vJ}) \frac{\mathrm{d}E}{h}$
(145)	$n(E)\mathrm{d}E = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{\mathrm{d}E}{h}$	(146)	$n(E)\mathrm{d}E = \sum_{E^{\ddagger}_{vJ}=0}^{E-E^*} P(E^{\ddagger}_{vJ}) \frac{\mathrm{d}E}{h}$
(146)	$n(E) = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{1}{h} = \frac{1}{h} \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1$	(147)	$n(E) = \frac{1}{h} \sum_{E^{\ddagger}_{vJ}=0}^{E-E^*} P(E^{\ddagger}_{vJ})$
(147)	$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1 = N^{\ddagger}(E-E^*)$	(148)	$\sum_{E^{\ddagger}_{vJ}=0}^{E-E^*} P(E^{\ddagger}_{vJ}) = N^{\ddagger}(E-E^*)$

$$\frac{1}{h}\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*}1 \tag{255}$$

と記しました。しかし，式(255)では一般項の中に変数が見えないため，何についてどう和をとるのかがかえってわかりにくくなりました(むしろ，変数の範囲を示していない式(254)の方が和の意味を理解しやすい(かもしれない))。$E_{vJ}^{\ddagger}$ が0から $E-E^*$ の値をとるときとりうるすべての振動回転状態の数をカウントするという操作と式(255)を連結できれば混乱は生じないと思いますが，式(255)だけを見ると，どういう風に何の和を計算すればよいかがわかりにくいと判断したことが第10版以降で表記を変更した理由です。第10版以降では，$E_{vJ}^{\ddagger}$ の値ごとにとりうる振動回転状態の数を $P(E_{vJ}^{\ddagger})$ で表し，これを一般項として記し，変数 $E_{vJ}^{\ddagger}$ が0から $E-E^*$ の値をとるとき，$E_{vJ}^{\ddagger}$ ごとに決まる $P(E_{vJ}^{\ddagger})$ をすべてたし合わせると $N^{\ddagger}(E-E^*)$ になるという展開で式(144) ~ (148)の形に変更しました。

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 Moore 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，これらの用語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生時代を過ごすという経験は案外多いのではないかと思う(少なくとも筆者は学生時代そうであった)。とはいえ，Moore 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，素晴らしい)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[2]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，化学反応動力学に関する(日本語で読める[3])名著中の名著であり，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「$k_i^2\sigma(i \to f)$ は明らかに $k_f^2\sigma(f \to i)$ 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，化学総説 No.26「レーザと化学反応」(文献1)第3章，p.45で，微視的可逆性を表す(美しい)式

$$p^2 gS(ln \mid ij;u) = p'^2 g'S(ij \mid ln;u') \qquad [1]$$

に出会うも，この式自身に関する解説はなく，なぜ運動量の2乗が現れるのか，といった疑問を解決することは難しい[4]。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，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

$$g_i k^2 \sigma_R(vj \to v'j') = g_j k'^2 \sigma_R(v'j' \to vj) \qquad [2]$$

が出てくるものの，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

---

[1] かつては, 国内の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 Moore が定番であったが, Walter J. Moore 氏が2001年12月20日逝去(享年83歳)したため第4版を最後に改訂不可能な状態となった(Moore 氏に哀悼の意を表します)。それでも，以降20年以上にわたり出版が続けられたが，2025年8月現在，上・下巻とも絶版(品切れ・重版未定)となっている。

[2] 壁が厚いとトンネル効果も期待できない。

[3] もっとも，そう日本語にこだわる必要もないのだが。

[4] 筆者は1980年(大学4年生)の夏，和歌山県西牟婁(にしむろ)郡白浜町(しらはまぐん)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美しい漁火に由来している。)

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，土屋荘次 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，引き続く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。その後刊行された Steinfeld, Francisco, and Hase の「化学動力学」(文献3)は，化学反応ダイナミッ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，その第6章2節に微視的可逆性の式が

$$(\mu v)^2 g_\Gamma I_R(\Gamma \to \Gamma'; v\,\theta\,\phi) = (\mu' v')^2 g_{\Gamma'} I_R(\Gamma' \to \Gamma; v'\,\theta\,\phi) \qquad [3]$$

と記されているが，詳細は原著図書(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24が average cross section と呼んでいる本書の式(34)を文献12は overall cross section と呼んでおり，混乱の種は尽きない。)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(34)の $\bar{\sigma}$ と同じものとして扱うなど[4]，混乱しやすいので注意を要する。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[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に平均反応断面積ではなく全反応断面積を用いた[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たために[7]，その後の式が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中に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について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」が批判の的になり(文献6)，大きな誤解と混乱を招く要因になったという点で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実在仮定は遷移状態理論にとって必須ではな

---

[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，というのは言い過ぎである。

[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

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。この「Unimolecular Reactions」流の導出過程が混乱を招きやすいのは，

$$\mathrm{A}^{*} \xrightarrow{k_a(E)} \mathrm{A}^{\ddagger} \xrightarrow{k^{\ddagger}} \mathrm{Products} \qquad [4]$$

というように(A^{*}はエネルギーEをもつ分子 A，$\mathrm{A}^{\ddagger}$は遷移状態)，前段に$k_a(E)$，後段に$k^{\ddagger}$という速度定数を割り当て[1]，$\mathrm{A}^{\ddagger}$に対して定常状態近似を適用する点であるが，まず，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こう。$\mathrm{A}^{\ddagger}$に対する定常状態近似により

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

が与えられるが，この式に現れた$[\overrightarrow{\mathrm{A}^{\ddagger}}]$は普通の意味の$\mathrm{A}^{\ddagger}$の濃度ではなく，“正(右)方向に進行する” $\mathrm{A}^{\ddagger}$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]」($[\overrightarrow{\mathrm{A}^{\ddagger}}] = [\mathrm{A}^{\ddagger}]_{\mathrm{eq}}/2$)という説明とともに，

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

が導かれ，式中の$k^{\ddagger}$が，幅δの遷移状態(領域)の1次元箱の中で，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。

ながら熱平衡にもとづいて講義すると，真実を伝えていない感覚に陥りソワソワしてしまう。

[1] 割り当てられる記号は成書によって異なる。k_aのaは activation(活性化)のaであろう。

[2] この“Maxwell の悪魔”のような話が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。

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

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 $\mathrm{A}^\ddagger$ 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 $\mathrm{A}^* \rightarrow \mathrm{A}^\ddagger$ 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($\mathrm{A}^\ddagger$ が A^* と平衡(あるいは擬平衡)になっているのであれば，$\mathrm{A}^* \leftarrow \mathrm{A}^\ddagger$ 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と考えられる。そもそも，評価したい RRKM 速度定数は，A^* が $\mathrm{A}^\ddagger$ 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，$\mathrm{A}^* \rightarrow \mathrm{A}^\ddagger$ 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 $\mathrm{A}^\ddagger$ の間に擬平衡[1]を仮定しているから，律速段階は後段の $\mathrm{A}^\ddagger \rightarrow$ Products の方であり，$\mathrm{A}^* \rightarrow \mathrm{A}^\ddagger$ 過程の速度定数をもって $\mathrm{A}^* \rightarrow$ 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よいであろうか。

$\mathrm{A}^* \rightarrow$ 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，A^* と $\mathrm{A}^\ddagger$ の間に擬平衡が成り立っているとき，反応速度式は

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}^*]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Products}]}{\mathrm{d}t} = k_a(E)[\mathrm{A}^*] \qquad [8]$$

となる。次に，後段 $\mathrm{A}^\ddagger \rightarrow$ Products の速度定数を $k^\ddagger$ とすると，Products の生成速度は次式で表すこともできる。

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Products}]}{\mathrm{d}t} = k^\ddagger[\mathrm{A}^\ddagger] \qquad [9]$$

式[8]と[9]はいずれも Products の生成速度を表しているから，

$$k_a(E)[\mathrm{A}^*] = k^\ddagger[\mathrm{A}^\ddagger] \qquad [10]$$

つまり，式[5]によく似た

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

が成立する。“よく似た”と表現したのは，この式の $[\mathrm{A}^\ddagger]$ には，“正方向に進行する”という条件を付けていないからである[2]。次に，式[11]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るものであるから，正方向だけに運動している分子を対象にして

[1] 文献21, pp.17~18参照。
[2] 式[10]に至る過程では(式[5]や[6]と違って)定常状態近似は使われていない。
[3] つまり，1次元箱中での Schrödinger 方程式の定常解。

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。したがって，最終的に式[7]と同じ形の

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

が得られる。A^{*} と $\mathrm{A}^{\ddagger}$ の(擬)平衡仮定は許すとしても，式[8] ~ [12]は式[5] ~ [7]よりも比較的無理のない導出プロセスと思える。式[8] ~ [12]のように解説している成書は文献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するための，「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，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，$[\overrightarrow{\mathrm{A}^{\ddagger}}] = [\mathrm{A}^{\ddagger}]_{\mathrm{eq}}/2$ 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「動力学的導出」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「不回帰仮定」と「統計論的仮定(等先験確率原理)」にもとづいてミ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

[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)。

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，不回帰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次第です。)

不回帰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)動力学的反応論と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(動力学的ルート)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学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つながりを見出しにくいからである。

この動力学的ルートと統計論的ルートの隔絶感を破ってくれるのが，Levine と Bernstein が文献4(第4章4節)，文献11(第4章3，4節)，文献23(第6章)で示した $N(E)$ という無次元量である。本書でも，彼らの展開にならって，動力学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)文献4と11では，$k(E)$ という文字が(他の成書と違って)ミクロカノニカル(RRKM)速度定数ではなく微分反応速度定数 $(N(E)/h)$ を表す記号として用いられたために，他の成書との対応がとりづらくなっているのは残念である[1]。しかも，文献4と11で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，ミクロカノニカル速度定数が登場するのははるか後方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4，11，23の展開に沿ったものであるが，上記の点に配慮し，カノニカルとミクロカノニカル，および動力学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] 文献23では，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。

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, 土屋荘次“分子ダイナミックスとしての化学反応序論”
2. 土屋荘次 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, 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, 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, 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, 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, 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, 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, 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)
15. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper and Row, New York (1987)
16. K. J. Laidler, J. C. Polanyi, *Progr. Reac. Kinetics* **3**, 1 (1965)

[†] 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。

17. K. J. Laidler, A. Tweedale, *Adv. Chem. Phys.* **21**, 113 (1971)

18. T. Fueno, *The Transition State*, Kodansha, Tokyo (1999)

19. T. Baer, 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. 土屋荘次“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, K. E. Shuler, *Rate Coefficients, Reaction Cross Section, and Microscopic Reversibility* (文献12は同書を参考にしている)

25. N. E. Henriksen, 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, P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford (1995)

28. M. Menzinger, R. Wolfgang, *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 438 (1969)

29. R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford (1938); Dover, New York (1979)

30. 山﨑勝義“統計理論による prior 分布の導出”，漁火書店
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref05_precess.pdf

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ました。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が[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思います。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は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)，文献26(第8章)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”を堪能(かんのう)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, 日本語訳本 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 氏に感謝申しあげます。

[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，この言葉は改訂の際に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
2025年 10月 26日　第10版第2刷

著者 山﨑 勝義
発行 漁火書店
検印 山﨑

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス