30. 統計理論による prior 分布の導出

詳説 物理化学Monographシリーズ

統計理論による prior 分布の導出

§0 はじめに

光解離や化学反応で生成する分子の振動や回転の自由度へのエネルギー配分のされ方は，解離や反応の動力学的特性に依存する。(無衝突環境での)光解離や化学反応では，余剰エネルギーが生成分子の運動自由度(並進，回転，振動)に配分されるが，配分方法によらず(全)エネルギーは同じであるから，配分方法の集団はミクロカノニカル集団である。したがって，動力学的な歪み[1]がない限り，すべての配分方法が等しい確率をもつと考えることができる[2]。このような統計論的エネルギー配分の結果得られるエネルギー分布を「prior 分布」と呼ぶ[3]。生成分子のエネルギー分布の測定結果から，反応過程における動力学的な歪みの有無を判定する surprisal(サプライザル)解析を行うには prior 分布が必須であるが，prior 分布式の導出を丁寧に記したテキストは少ない[4]。また，統計熱力学でなじみ深い Boltzmann 分布も統計理論の産物であるが，prior 分布も Boltzmann 分布も「等先験確率の原理」を基盤としているので，(初学者は)prior 分布と Boltzmann 分布の相違や相互の関係に戸惑うことが多い[5]。本書は，光解離や化学反応で生成する2原子分子の prior 分布式の導出および prior 分布と Boltzmann 分布の関係(相違点)の理解を目指して著した Monograph である。

§1 Prior 分布式導出の原理

エネルギーE をもつ多原子分子 ABX(A と B は原子，X は原子または原子団)から，2原子分子 AB が解離(ABX $\rightarrow$ AB + X)する場合について，AB の振動回転エネルギー(E_{vj})，X の内部エネルギー(E_{X})，および AB と X の相対並進エネルギー(E_{T})を図1のように設定する。各エネルギー間の関係を式で表すと，

$$E = E_{vj} + E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}} \tag{1}$$

$$E_{\mathrm{X}} = E_{\mathrm{V}} + E_{\mathrm{R}} \tag{2}$$

$$E_{vj} = E_{v} + E_{j} \tag{3}$$

---

[1] 選択的なエネルギー分布や特異的なエネルギー移動を指す。たとえば，生成分子の振動準位占有数が反転分布している(低い振動準位よりも高い振動準位の方が占有数が多い)場合など，エネルギー分配の偏りに対応する。

[2] 言い換えると，同じ(全)エネルギーでエントロピーを最大にする方法である。

[3] 「統計分布」(statistical distribution)とも呼ばれる。英語の prior は「前の」という意味の形容詞であるから，観測や実験をするより「前の」予想される結果，という意味で使われる。prior distribution には「事前分布」という日本語訳があるが，物理化学分野では日本語訳はほとんど用いられない。正確には，「prior 分布＝統計論的に予想されるエネルギー分布」ではなく，運動量と角運動量の保存を考慮していない統計論的エネルギー分布が prior 分布である。角運動量の保存を考慮した分布は phase space theory (PST) distribution(位相空間理論分布)と呼ばれる。PST については**付録3**を参照。

[4] 文献1b や1c などに prior 分布を表す式は書かれているが，詳しい導出はほとんど記されていない(初学者が容易にフォローできるように書かれていない，という方がよいかもしれない)。

[5] 筆者は学生時代に，(恥ずかしながら)prior 分布と Boltzmann 分布の関係を理解できなかった。

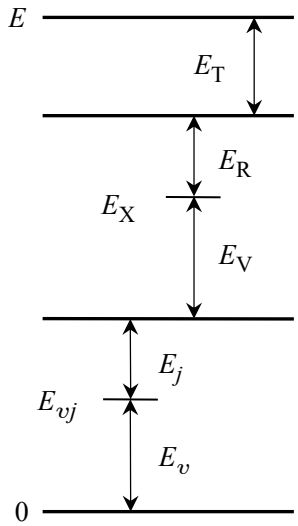


図1. エネルギー関係図

となる。各文字の定義と階層関係を以下に示す。

$$
\text{全エネルギー}E\begin{cases}\text{ABとXの相対並進エネルギー}E_T\\ \text{Xの内部エネルギー}E_X\begin{cases}\text{Xの回転エネルギー}E_R\\ \text{Xの振動エネルギー}E_V\end{cases}\\ \text{ABの振動回転エネルギー}E_{vj}\begin{cases}\text{ABの回転エネルギー}E_j\\ \text{ABの振動エネルギー}E_v\end{cases}\end{cases}
$$

AB と X からなる系が次の状態

(i) AB の振動準位：v

(ii) AB の回転準位：j

(iii) X の内部エネルギー：E_X,

(iv) AB(v,j)と X の相対並進エネルギー：E_T

にある確率は，系の総数[1]を N とすると，

$$\frac{N(E_v,E_j,E_X,E_T)}{N} \tag{4}$$

により表される。$N(E_v,E_j,E_X,E_T)$ は上記の(i) ~ (iv)の状態にある系の数であるが，エネル

[1] AB と X の対の総数を意味する。

ギーE をもつ系がとりうる個々の量子状態がすべて等確率で出現しうるとすると，式(4)は，とりうる状態の数の比

$$\frac{n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T})}{n(E)} \tag{5}$$

で表すことができる。$n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T})$ は系が上記(i) ~ (iv)に含まれる状態の数であり，$n(E)$ はエネルギーE で系がとりうる状態の数である[1]。(i) ~ (iv)それぞれのエネルギーでの縮重度を順番に $g_v, g_j, g_\mathrm{X}, g_\mathrm{T}$ とすると，$n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T})$ は

$$n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T}) = g_v(E_v)g_j(E_j)g_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})g_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \tag{6}$$

により表される。E_T の準位間隔は非常に狭いので連続量として扱うべきであり，E_X についても近似的に連続量として扱うと，それぞれ，状態密度を用いて，

$$g_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) = \rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{7}$$

$$g_\mathrm{X}(E_\mathrm{X}) = \rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})\mathrm{d}E_\mathrm{X} \tag{8}$$

と表すことができる。$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$および$\rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})$はそれぞれ，AB と X の相対並進エネルギーおよび X の内部(振動，回転)エネルギーの状態密度である[2]。エネルギーを連続量として扱うので，状態の数をカウントするためにそれぞれのエネルギー幅がかけてある[3]。式(7)と式(8)を式(6)に代入すると，

$$n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T}) = g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{X}\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{9}$$

となる。ここで忘れてはならないのが，全エネルギーE が一定という条件(制約)である。言い換えると，式(9)は $E_v, E_j, E_\mathrm{X}, E_\mathrm{T}$ が

$$E = E_v + E_j + E_\mathrm{X} + E_\mathrm{T} \tag{10}$$

を満たさなければ値をもたない。この条件を式(9)に盛り込むには，Dirac のδ関数を用いて，

$$n(E_v,E_j,E_\mathrm{X},E_\mathrm{T}) = g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\delta(E - E_v - E_j - E_\mathrm{X} - E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{X}\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{11}$$

と書けばよい[4]。2原子分子 AB の振動・回転エネルギー準位は離散的に扱うのが適切であるから[5]，

$$g_v(E_v) = 1 \tag{12}$$

---

[1] 位相空間においてエネルギー0 ~ E に対応する“体積”内の累積状態数**ではなく**，エネルギーE に対応する“表面”(＝超曲面)上の状態の数である。

[2] 状態密度の単位は J^{-1} であるが，並進運動の状態密度 $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$ は体積に依存するので，通常は，体積で割った(規格化した)単位体積あたりの状態密度($\mathrm{J}^{-1}\,\mathrm{m}^{-3}$)として扱う。

[3] $\rho_i(E_i)\mathrm{d}E_i$ は自由度 i のエネルギーが $E_i \sim E_i + \mathrm{d}E_i$ の幅の中にある状態の数である。

[4] 個々のエネルギーが自由勝手な値をもつとエネルギー保存が成り立たなく事態を Dirac のδ関数が回避してくれる。

[5] 特に，回転状態分布を議論する際は回転準位を離散的に扱うべきである。レーザ誘起蛍光(LIF; laser-induced fluorescence)法や共鳴多光子イオン化(REMPI; Resonance enhanced multiphoton ionization)法などにより回転準位ごとの占有数を決定することが可能である。

$$g_j(E_j) = 2j+1 \tag{13}$$

であるが，準位 υ や j に関する和を計算する際，積分に変えて計算する方が容易な場合は，近似的に E_υ, E_j を連続量として扱い，式(9)の縮重度 $g_\upsilon(E_\upsilon), g_j(E_j)$ を $\rho_\upsilon(E_\upsilon), \rho_j(E_j)$ に置き換える。状態密度 ρ は準位密度 σ と縮重度 g の積

$$\rho = \sigma g \tag{14}$$

であるから，振動については，

$$\rho_\upsilon(E_\upsilon) = \sigma_\upsilon g_\upsilon = \frac{1}{h\nu} \times 1 = \frac{1}{h\nu} \tag{15}$$

回転については，

$$\rho_j(E_j) = \sigma_j g_j = \frac{1}{B(2j+1)} \times (2j+1) = \frac{1}{B} \tag{16}$$

となる[1]。

式(15)および式(16)の中身を詳しく見ておこう。AB を調和振動子(HO; harmonic oscillator)として近似すると，振動エネルギーは，

$$E(\upsilon) = h\nu\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) \tag{17}$$

により表される(h は Planck 定数，ν は振動子の(固有)振動数，υ は振動量子数)。エネルギーの基準を準位 $\upsilon = 0$ にとり，

$$E_\upsilon = E(\upsilon) - E(0) \tag{18}$$

と定義すると，

$$E_\upsilon = h\nu\upsilon \tag{19}$$

と表せるから，準位密度(単位エネルギーあたりの準位数) σ_υ は

$$\sigma_\upsilon \equiv \frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}E_\upsilon} = \frac{1}{h\nu} \tag{20}$$

である。準位密度に縮重度 g_υ をかけると状態密度 $\rho_\upsilon(E_\upsilon)$ が得られるので(式(14))，

$$\rho_\upsilon(E_\upsilon) = \sigma_\upsilon g_\upsilon = \frac{1}{h\nu} \tag{21}$$

[1] 回転エネルギーを連続量とみなすと状態密度がエネルギーによらず一定になることは，1つの準位 j を構成している $2j+1$ 個の状態を，準位 j のエネルギーを中心にして，回転定数 B に等しいエネルギー間隔で上下に均等に配置した状況を考えれば理解しやすい。準位 j と $j+1$ の間に，準位 j から j 個，準位 $j+1$ から $j+1$ 個の計 $2j+1$ 個の状態が配置されるから，準位 j と $j+1$ の間のエネルギーが $2j+2$ 等分される。準位 j と $j+1$ のエネルギー間隔は $B(2j+2)$ であるから，配置された状態のエネルギー間隔がすべて B となり，エネルギー B につき1つの状態が存在するので状態密度が $1/B$ となる。たとえば，準位 $j=3$ と4の間に状態を配置すると，$j=3$ からの3状態と $j=4$ から4状態の計7状態が2準位間に配置され，2準位間が8等分される。準位 $j=3$ と4のエネルギー間隔は $20B - 12B = 8B$ であるから，状態間のエネルギー間隔が B となる。回転準位を1つ1つ分離して観測している状況の場合は，回転エネルギーを連続量とみなすのは不適切である。

となる(2原子分子の振動の縮重度は1)。したがって，AB の振動エネルギーの状態密度は，HO 近似のもとでは，振動エネルギー E_v によらず一定である[1]。

AB の回転エネルギーについては，AB を剛体回転子(RR; rigid rotor)として近似すると，回転エネルギーは

$$E_j = Bj(j+1) \tag{22}$$

で表され(B は回転定数[2]，j は回転量子数)，回転エネルギーの準位密度は，

$$\sigma_j \equiv \frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}E_j} = \frac{1}{B(2j+1)} \tag{23}$$

であるから，状態密度 $\rho_j(E_j)$ は

$$\rho_j(E_j) = \sigma_j g_j = \frac{1}{B(2j+1)}(2j+1) = \frac{1}{B} \tag{24}$$

となる。したがって，回転エネルギーの状態密度も，RR 近似のもとでは回転エネルギー E_j によらず一定である[3]。

式(11)の個々のエネルギー(準位)に関する総和は

$$\sum_{v,j}\iint g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\delta(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{X}}-E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \tag{25}$$

の形になる[4]。(E_{X} と E_{T} のいずれでもよいが，ここでは)E_{X} による積分を行うと，δ関数の性質により[5]，

$$\sum_{v,j}\int g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \equiv \rho(E) \tag{26}$$

が得られるから[6]，両辺を$\rho(E)$で割れば，

---

[1] 縮重振動の状態密度は振動(準位)エネルギーに依存するが，2原子分子の振動は無縮重振動1つだけである。

[2] エネルギーの次元をもつ回転定数である。

[3] 回転について剛体回転子(RR)，振動について調和振動子(HO)で近似する取り扱いを RRHO 近似と呼び，エネルギーが大きいほどよい近似となる。

[4] E_v，E_j が連続量であるとする場合は，

$$\iiint\rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\delta(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{X}}-E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}$$

となる。

[5] Dirac のデルタ関数には

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(z)\delta(z-a)\mathrm{d}z = f(a)$$

という性質(Dirac のデルタ関数の引数の値が0となる変数の値が代入された被積分関数を与える)がある。なお，$f(z)$ と $f(a)$ の単位は同じであるから，δ関数の単位は z の逆数である。

[6] $\rho(E)$ は E_v，E_j，E_{X}，E_{T} それぞれを固定せず，4つのエネルギーの和が $E(=E_v+E_j+E_{\mathrm{X}}+E_{\mathrm{T}})$ という条件を満たしつつ系全体がとりうる状態密度である。E が固定値(定数)であるから $\rho(E)$ は定数である。なお，離散的なエネルギーについては和をとり，連続量とみなせるエネルギーについては積分している。$\rho(E)$ には状態密度がエネルギーよりも1つ多く含まれるので，$\rho(E)$ の単位は $\mathrm{J}^{-1}\,\mathrm{m}^{-3}$ である。単位 m^{-3} は相対並進エネルギーの状態密度 $\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$ が単位体積，単位エネルギーあたりの数($\mathrm{J}^{-1}\,\mathrm{m}^{-3}$)で表されることに由来している。

$$\frac{\sum_{v,j}\int g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}{\rho(E)}=1 \tag{27}$$

つまり，

$$\sum_{v,j}\int\left[\frac{g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})}{\rho(E)}\right]\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}=1 \tag{28}$$

となる($\rho(E)$は定数)。変数の全領域で集積すると1に規格化されている関数は分布関数[1]であるから，式(28)の[　]の中が，系のエネルギーについて E_v, E_j, (E_{X}), E_{T} を指定[2]した場合の分布関数である。分布関数にあたる[　]内を $f(E_v,E_j,(E_{\mathrm{X}}),E_{\mathrm{T}})$ と書くと[3]，

$$f(E_v,E_j,(E_{\mathrm{X}}),E_{\mathrm{T}})=\frac{g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})}{\rho(E)} \tag{29}$$

となる。現実には，E_v, E_j, (E_{X}), E_{T}(エネルギー4種！)を指定した分布関数が必要になることは(まず)なく，たとえば，E_v と E_j を指定した分布関数 $f(E_v,E_j)$ が必要な場合は，式(29)を E_{T} について積分した

$$f(E_v,E_j)=\frac{g_v(E_v)g_j(E_j)\int\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}{\rho(E)} \tag{30}$$

を計算すればよい。さらに，E_v のみを指定した分布関数 $f(E_v)$が必要であれば，式(30)の j について和をとり，

$$f(E_v)\equiv\sum_j f(E_v,E_j)=\frac{g_v(E_v)\sum_j\int g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}{\rho(E)} \tag{31}$$

を計算すればよい。式(30)や式(31)にたくさん和や積分があるので，複雑で膨大な計算を行うように感じられるかもしれないが，たとえば，$f(E_v)$の場合，$f(E_v)$の正確な式(右辺全体の関数形)を得る必要はなく，式(31)の右辺分子に比例する関数

$$h(E_v)\propto g_v(E_v)\sum_j\int g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \tag{32}$$

を計算し，$h(E_v)$を v について和をとった値で $h(E_v)$自身を割れば(言い換えれば，規格化すれば)，

$$f(E_v)=\frac{h(E_v)}{\sum_v h(E_v)} \tag{33}$$

---

[1] 確率密度関数ともいう。

[2] E_{X} は E_v，E_j，E_{T} を指定すると $E_{\mathrm{X}}=E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}}$ により自動的に決まる。

[3] $f(E_v,E_j,(E_{\mathrm{X}}),E_{\mathrm{T}})$ の単位は J^{-1} である。

となり，目的とする分布関数 $f(E_v)$が得られる。したがって，集中すべきは式(32)右辺の計算であり，計算途中に現れる定数は無視して，最後に規格化すればよい。

式(30), (31)で分子 AB の振動と回転のエネルギーを離散的に扱った場合の分布関数を示したが，エネルギーを連続量として扱うと，式(26)は

$$\iiint \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} = \rho(E) \tag{34}$$

となるから，式(29)は

$$f(E_v,E_j,(E_{\mathrm{X}}),E_{\mathrm{T}}) = \frac{\rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})}{\rho(E)} \tag{35}$$

と書ける。したがって，式(30)は

$$f(E_v,E_j) = \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\frac{\int \rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}{\rho(E)} \tag{36}$$

となり，さらに，式(31)は

$$f(E_v) = \rho_v(E_v)\frac{\iint \rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_j\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}}{\rho(E)} \tag{37}$$

という形になる。また，$f(E_{\mathrm{T}})$ は

$$f(E_{\mathrm{T}}) = \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\frac{\iint \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j}{\rho(E)} \tag{38}$$

である。式(37)の $f(E_v)$ の単位は J^{-1} であり，分布関数を $f(E_v)$ 対 E_v のプロットとして表すと，面積 $f(E_v)\mathrm{d}E_v$ (無次元)が $E_v \sim E_v+\mathrm{d}E_v$ の幅内の分布確率に対応する。なお，式(31)の $f(E_v)$ は無次元であり，分布関数としての $f(E_v)$ 対 v のプロットは(エネルギーを離散的に扱うので)ヒストグラム状になり，$f(E_v)$ 自身が準位 v の分布確率を表す。

以上の議論にもとづいて，特定のエネルギーに関する分布関数(prior 分布)を得る作業を(端的に)表現すると，縮重度と状態密度の積にエネルギー関係を含めた

$$g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\delta(E-E_v-E_j-E_{\mathrm{X}}-E_{\mathrm{T}}) \tag{39}$$

を集積(和や積分)すること，といえる。エネルギー関係を表すδ関数が現れることは自明であり，式が冗長になるので，本書では，δ関数を記さない式

$$g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}) \tag{40}$$

を「状態密度の基本形」と呼ぶ[1]。和や積分を実行するたびに縮重度や状態密度の数が減るので，注目する自由度の縮重度あるいは状態密度が残った状態になるまで和・積分を実行すればよい。ただし，(全エネルギーの保存のみでなく)各自由度のエネルギー間にも関係があり，個々のエネルギーが独立ではない場合があるので注意する必要がある。たとえば，X の内部エネルギーE_{X} は X の振動エネルギーE_{V} と回転エネルギーE_{R} の和

[1] 「状態密度の基本形」という表現は専門用語として認められているものではなく，本書の中だけの用語である。

$$E_{\mathrm{X}} = E_{\mathrm{V}} + E_{\mathrm{R}} \tag{41}$$

で与えられるが，E_{V} と E_{R} は常に式(41)を満たさなければならない(エネルギー間の関係は制約であるから，式(11)と同様に Dirac のδ関数が必要になる)。1つの E_{X} の値を与える E_{V} と E_{R} の組み合わせ方法[1]は複数あるから，X の内部エネルギーE_{X} の状態密度を知るには，そのすべての組み合わせの数をカウントする必要がある[2](この，組み合わせ数のカウント作業は E_{X} 特有のものでなく，1つのエネルギーが複数のエネルギーの和で与えられるとき，常に行うべき作業である)。次節で，そのカウント方法について考えよう。

§2 分子 X の内部エネルギーの状態密度 $\rho(E_{\mathrm{V}},E_{\mathrm{R}})$

X の振動エネルギーE_{V} と回転エネルギーE_{R} からなる E_{X} の状態密度$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})$から考えよう。状態密度の基本形の積分は

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto \iint \rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}})\mathrm{d}E_{\mathrm{V}}\mathrm{d}E_{\mathrm{R}} \tag{42}$$

となるが，エネルギー関係(式(41))を考慮すると，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto \iint \rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}})\delta(E_{\mathrm{X}} - E_{\mathrm{V}} - R_{\mathrm{R}})\mathrm{d}E_{\mathrm{V}}\mathrm{d}E_{\mathrm{R}} \tag{43}$$

と書ける。(E_{V} と E_{R} のいずれでもよいが)E_{R} で積分すると，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto \int_0^{E_{\mathrm{X}}} \rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{X}} - E_{\mathrm{V}})\mathrm{d}E_{\mathrm{V}} \tag{44}$$

の形になる[3]。これにより，積分変数は1つ(E_{V})になり，その変域は $0 \sim E_{\mathrm{X}}$ (0から式(41)の左辺のエネルギーまで。積分範囲については§8参照)である。

式(44)右辺は数学的には convolution integral(畳み込み積分)と呼ばれ，一般形は

$$f(x) = \int_0^x g(y)h(x-y)\mathrm{d}y \tag{45}$$

であり，式(44)に対応させると次のように解釈できる。変数が $0 \sim x$ の範囲をとる2つの関数 g と h の積の総計を，「2つの変数の和が常に x である」という制約のもとで計算する(変数は連続値)。関数 g の変数が y であるとき，関数 h の変数は $x-y$ になるから，2つの関数の積の値は $g(y)h(x-y)$ である。y は1点だけではなく，$0 \sim x$ の範囲を動くから(それに連動して，関数 h の変数 $x-y$ は $x \sim 0$ を動く)，$y = 0 \sim x$ でのすべての $g(y)h(x-y)$ の値をたし合わせるのが右辺の積分であり，その結果が $f(x)$ である。Convolution integral は信号理論にも応用されており，時刻 y

[1] 言い換えると，1つの E_{X} を E_{V} と E_{R} に割り振る方法の数である。

[2] z を与える変数が1つ($z = x$)であれば，1つの z の値を与える x は1つしかないが，変数が2つ($z = x + y$)の場合は，1つの z の値を与える(x, y)の組み合わせが複数存在するから，その組み合わせの数をカウントする必要がある。(数値が0以上の整数であるとして) $z = x$ のとき $z = 2$ を与える解 x は $x = 2$ ただ1つであるが，$z = x + y$ である場合，$z = 2$ を与える解 (x, y) には $(2,0)$，$(1,1)$，$(0,2)$ の3つがある。この解の数(3つ)が，2という大きさの $z(= x + y)$ がもつ“状態の数”に相当する。

[3] 状態密度の積の積分 $\int \rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{X}} - E_{\mathrm{V}})\mathrm{d}E_{\mathrm{V}}$ (単位：$(\mathrm{J}^{-1})(\mathrm{J}^{-1})(\mathrm{J})$)により状態密度 (J^{-1}) が得られる。一般的に表現すると，ある大きさのエネルギー ε が2つのエネルギーの和 $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ により与えられる場合，エネルギー ε での状態密度は $\rho(\varepsilon_1)\rho(\varepsilon_2)$ ＝ $\rho(\varepsilon_1)\rho(\varepsilon - \varepsilon_1)$ を $\varepsilon_1 : 0 \sim \varepsilon$ により積分すれば得られる，といえる。

で強度 $g(y)$ の信号が，その後の時刻 $x(>y)$ に h という関数をかけた強度に変化するとき，信号 $g(y)$ の時刻 x での強度は $g(y)h(x-y)$ になる。時刻 x での信号強度は1つの y だけではなく，x より前のすべての $y\,(0<y<x)$ での信号による寄与の総和であるから，$g(y)h(x-y)$ の y を $0\sim x$ の範囲で動かして集積することにより，時刻 x での信号強度 $f(x)$ が得られる。信号理論の分野では g を入力信号，h をインパルス応答[1]，f を出力信号と呼ぶ。また，Fourier 変換や Laplace 変換などの各種変換も convolution integral である。左辺の $f(x)$ を $(g*h)(x)$ と書くことが多い。また，次の交換則

$$f(x)=\int_0^x g(y)h(x-y)\mathrm{d}y=\int_0^x g(x-y)h(y)\mathrm{d}y=\int_0^x h(y)g(x-y)\mathrm{d}y \tag{46}$$

が成り立つので，2つの関数の変数および順番は入れ替えることができる。

式(44)の積分を計算するにはρ_{V} とρ_{R} の具体的な関数形が必要である(式(44)の積分の間，E_{X} は定数扱い)。$\rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})$と$\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}})$はそれぞれ，

$$\boxed{\rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\propto E_{\mathrm{V}}^{s-1}} \qquad (s\geq 1) \tag{47}$$

および

$$\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}})\propto\begin{cases}1 & (\mathrm{X}:\text{線形分子})\\ E_{\mathrm{R}}^{1/2}=(E_{\mathrm{X}}-E_{\mathrm{V}})^{1/2} & (\mathrm{X}:\text{非線形分子})\end{cases} \tag{48}$$

で与えられる(**付録1**参照)。なお，式(47)の s は X の振動自由度の数($s\geq 1$)である(n 原子分子であれば，$s=3n-5$ (線形分子)および$s=3n-6$ (非線形分子))。これで，$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})$を計算する準備が整ったので，実際に式(44)を積分してみよう。

X が線形分子の場合，式(44)は

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\propto\int_0^{E_{\mathrm{X}}} E_{\mathrm{V}}^{s-1}\mathrm{d}E_{\mathrm{V}} \tag{49}$$

となり，

$$x=\frac{E_{\mathrm{V}}}{E_{\mathrm{X}}} \tag{50}$$

により変数変換すると，$E_{\mathrm{V}}=0\sim E_{\mathrm{X}}$ に $x=0\sim 1$ が対応するから，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\propto E_{\mathrm{X}}^{s}\int_0^1 x^{s-1}\mathrm{d}x=\frac{1}{s}E_{\mathrm{X}}^{s}\propto E_{\mathrm{X}}^{s} \tag{51}$$

[1] 測定系にインパルス信号(理想的には時間幅が無限小で強度が無限大(Dirac のデルタ関数形)の信号)を入力したときの系の出力信号である。

を得る[1]。実は，式(51)の定積分は計算しなくてもよい[2](最終的に状態密度を積分して規格化し，分布関数を作ればよいから比例関係だけがわかればよい)。

次に，X が非線形分子の場合，式(44)は

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto \int_0^{E_{\mathrm{X}}} E_{\mathrm{V}}^{s-1} \cdot (E_{\mathrm{X}} - E_{\mathrm{V}})^{1/2} \mathrm{d}E_{\mathrm{V}} \tag{52}$$

となり，ここでも，式(50)の変数変換により，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto E_{\mathrm{X}}^{s+1/2} \int_0^1 x^{s-1}(1-x)^{1/2} \mathrm{d}x \propto E_{\mathrm{X}}^{s+1/2} \tag{53}$$

が得られる(定積分の結果は数値になるだけであるから計算不要[3])。以上，式(44)の積分により得られた$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})$についてまとめると，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \propto \begin{cases} E_{\mathrm{X}}^{s} & (\mathrm{X}:\text{線形分子}) \\ E_{\mathrm{X}}^{s+1/2} & (\mathrm{X}:\text{非線形分子}) \end{cases} \qquad (s \geq 1) \tag{54}$$

となる。

§3 生成分子 AB の振動回転エネルギーprior 分布 $p°(f_v, g_R)$

本節では，AB の振動エネルギーが E_v，回転エネルギーが E_j であるときの prior 分布の導出を行う。$E_{vj} = E_v + E_j$ を指定(固定)するから[4]，エネルギー関係は

$$\underbrace{E - E_{vj}}_{\text{固定}} = \underbrace{E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}}}_{\text{割り振り}} \tag{55}$$

となり，1つの固定したエネルギー $E - E_{vj}$ を E_{X} と E_{T} に割り振る形になる。また，E_v と E_j が固定されたことにより，$g_v(E_v)$と $g_j(E_j)$は定数となり，状態密度の基本形(式(40))の積分の外に出せるから，

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v(E_v) g_j(E_j) \iint \rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}) \mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \tag{56}$$

となる[5]。式(55)により，E_{T} を E_{X} で(あるいは，E_{X} を E_{T} で)表すことができ，変数を1つ減らすことができるので[6]，式(56)右辺の$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$を E_{X}(あるいは E_{T})で積分することが可能

---

[1] 変数変換しなくても簡単に積分できるが，今後，類似の変数変換を繰り返すので，前振りの意味で変数変換した。

[2] 定積分の前の部分が重要である。

[3] 参考までに，定積分の結果は$\Gamma(3/2)\cdot\Gamma(s)/\Gamma(s+3/2)$ となる。

[4] E_{vj} と書いた場合は，E_v と E_j それぞれを特定の値に固定している。

[5] $\rho(E_i)$ のように，ρ に添字がついていない場合は(　)内のエネルギーを指定した場合の系全体の状態密度であり，$\rho_i(E_i)$ のように添字がついている場合は(　)内のエネルギー自身の状態密度を意味する。

[6] エネルギー関係にもとづいてδ関数を書いてから積分する操作と同じである。

になる(積分範囲は0からエネルギー関係(式(55))の左辺の値まで($0 \sim E - E_{vj}$))。ここでは，E_T を E_X で表して[1]，

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v(E_v) g_j(E_j) \int_0^{E-E_{vj}} \rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X}) \rho_\mathrm{T}(E - E_{vj} - E_\mathrm{X}) \mathrm{d}E_\mathrm{X} \tag{57}$$

を得る(積分範囲については§8参照)。式(57)を計算するには，$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$の具体的な関数形が必要であるが，$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$は**付録1**より，

$$\boxed{\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}} \tag{58}$$

で与えられるから，

$$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) = \rho_\mathrm{T}(E - E_{vj} - E_\mathrm{X}) = (E - E_{vj} - E_\mathrm{X})^{1/2} \tag{59}$$

となる。以上で，式(57)の被積分関数をすべて変数 E_X で表すことができたので積分しよう。

式(57)に$\rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X})$ (式(54))および$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$ (式(59))を代入するが，X が線形分子の場合と非線形分子の場合をまとめて次の形に表す。

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v(E_v) g_j(E_j) \int_0^{E-E_{vj}} E_\mathrm{X}^m \cdot (E - E_{vj} - E_\mathrm{X})^{1/2} \mathrm{d}E_\mathrm{X} \tag{60}$$

ただし，

$$m = \begin{cases} s & (\mathrm{X}: \text{線形分子}) \\ s + 1/2 & (\mathrm{X}: \text{非線形分子}) \end{cases} \tag{61}$$

である。式(56)からずっと残してきた $g_v(E_v)g_j(E_j)$は，式(12)と式(13)より

$$g_v(E_v) g_j(E_j) = 2j + 1 \tag{62}$$

であるから，式(60)は

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1) \int_0^{E-E_{vj}} E_\mathrm{X}^m \cdot (E - E_{vj} - E_\mathrm{X})^{1/2} \mathrm{d}E_\mathrm{X} \tag{63}$$

となる。変数変換

$$y = \frac{E_\mathrm{X}}{E - E_{vj}} \tag{64}$$

により，E_X から y に変換する(式(63)の積分にとっては，E も E_{vj} も定数なので，変数変換といっても，変数 E_X を定数 $E - E_{vj}$ で割っただけである)。E_{vj} が固定されているから E_X の変

[1] E_X を E_T で表すこともできるから($E_\mathrm{X} = E - E_{vj} - E_T$)， E_T による積分に変換しても構わない。その場合も，E_T の変域は $0 \sim E - E_{vj}$ であり，積分の結果は同じになる。

域 $0 \sim E - E_{vj}$ には $y = 0 \sim 1$ が対応し，

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1)(E - E_{vj})^{m+3/2} \int_0^1 y^m (1-y)^{1/2} \mathrm{d}y \tag{65)-1}$$

$$\propto (2j+1)(E - E_{vj})^{m+3/2} \tag{65)-2}$$

$$= (2j+1)(E - E_v - E_j)^{m+3/2} \tag{65)-3}$$

を得る。式(65)-3を $E^{m+3/2}$ (定数)で割って変形すると，

$$\frac{1}{E^{m+3/2}}(2j+1)(E - E_v - E_j)^{m+3/2} = (2j+1)\left(1 - \frac{E_v}{E}\right)^{m+3/2}\left(1 - \frac{E_j}{E - E_v}\right)^{m+3/2} \tag{66}$$

となるから，全エネルギーに対する AB の振動エネルギーの割合

$$f_v = \frac{E_v}{E} \tag{67}$$

と

$$g_{\mathrm{R}} = \frac{E_j}{E - E_v} \tag{68}$$

を定義し[1]，AB の振動回転エネルギーの prior 分布として

$$p^{\circ}(f_v, g_{\mathrm{R}}) \propto (2j+1)(1-f_v)^{m+3/2}(1-g_{\mathrm{R}})^{m+3/2} \tag{69}$$

が得られる(m は式(61))。

AB が振動回転エネルギーE_{vj}をもつ場合の prior 分布が得られたので，本節の目的は達成できたが，分布関数としてちゃんと規格化された形を見ておきたいので，式(69)を規格化しよう(実用上，規格化は必要ないが，式の構造を理解する上で規格化は有益である)。式(69)は指数が複雑に見えるので，

$$n = m + \frac{3}{2} \tag{70}$$

とおき，式(69)を

$$(2j+1)(1-f_v)^n(1-g_{\mathrm{R}})^n \tag{71}$$

と書く。式(71)を規格化するための定数は v, j による総和

$$\sum_{v,j}(2j+1)(1-f_v)^n(1-g_{\mathrm{R}})^n \tag{72}$$

で得られるが，ここでは，計算を容易にするために，振動・回転エネルギーを連続量として

[1] g_{R} の R が X の回転と同じ文字なのでまぎらわしいが，多くのテキストで g_{R} と書かれているので，本書でも同じ表記を採用する。

扱い，積分に置き換える。式(72)の和は，式(60)を v と j について和をとることに対応しており，$g_v(E_v)g_j(E_j)$の v,j に関する和を積分に置き換えると，

$$\sum_{v,j}(2j+1)=\sum_{v,j}g_v(E_v)g_j(E_j)\approx\iint g_v(E_v)g_j(E_j)\mathrm{d}v\mathrm{d}j \tag{73-1}$$

$$=\iint\rho_v(E_v)\frac{1}{\sigma_v}\rho_j(E_j)\frac{1}{\sigma_j}\mathrm{d}v\mathrm{d}j \tag{73-2}$$

$$=\iint\rho_v(E_v)\frac{\mathrm{d}E_v}{\mathrm{d}v}\rho_j(E_j)\frac{\mathrm{d}E_j}{\mathrm{d}j}\mathrm{d}v\mathrm{d}j \tag{73-3}$$

$$=\iint\rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j \tag{73-4}$$

$$=\frac{1}{h\nu B}\iint\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j \tag{73-4}$$

となる(式(15), (16), (20), (23)を参照)。したがって，和を積分に置き換えると，式(72)の $(2j+1)$ は見かけ上なくなり，E_v と E_j に関する積分，つまり，f_v と g_R に関する積分を行えばよいことになる。その際，積分を

$$\int_0^1(1-f_v)^n\mathrm{d}f_v\int_0^1(1-g_\mathrm{R})^n\mathrm{d}g_\mathrm{R} \tag{74}$$

としがちであるが[1]，g_R の中に E_v つまり，f_v が含まれているので(式(68))，f_v と g_R について独立に積分できない点に注意しなければならない。そこで，g_R に含まれる振動エネルギー依存項と回転エネルギー依存項をあらわに示し，回転と振動について順次積分する(g_R による積分の間はf_v を定数扱いする[2])。

$$g_\mathrm{R}=\frac{E_j}{E-E_v}=\frac{(E_j/E)}{[(E-E_v)/E]}=\frac{f_j}{1-f_v} \tag{75}$$

と表すと(ただし，f_j は次式

$$f_j=\frac{E_j}{E} \tag{76}$$

で定義)，式(74)の変数全域での積分は，

$$\int_0^1\mathrm{d}f_v\int_0^{1-f_v}\mathrm{d}f_j(1-f_v)^n(1-g_\mathrm{R})^n=\int_0^1\mathrm{d}f_v(1-f_v)^n\int_0^{1-f_v}\left(1-\frac{f_j}{1-f_v}\right)^n\mathrm{d}f_j \tag{77}$$

の形になる。まず，(うしろの) f_j による積分は[3]，g_R(式(75))が変数変換に都合がよく，

---

[1] こうしがちなのは筆者だけかもしれない。

[2] 言い換えると，g_R による積分の間は f_v はパラメータとする。

[3] Mathematica®を使えば，一気に2重積分の結果を得ることができるが，ここでは，順次積分する。

$$\int_0^{1-f_v}\left(1-\frac{f_j}{1-f_v}\right)^n \mathrm{d}f_j = (1-f_v)\int_0^1 (1-g_\mathrm{R})^n \,\mathrm{d}g_\mathrm{R} \tag{78}\text{-}1$$

$$= \frac{1}{(n+1)}(1-f_v) \tag{78}\text{-}2$$

と計算できる。式(78)を式(77)に代入して f_v による積分を行うと，

$$\frac{1}{(n+1)}\int_0^1 (1-f_v)^{n+1}\mathrm{d}f_v = \frac{1}{(n+1)(n+2)} \tag{79}$$

となるから，式(79)で式(71)を割れば，規格化された prior 分布関数

$$p^\circ(f_v, g_\mathrm{R}) = (n+1)(n+2)\cdot(2j+1)(1-f_v)^n (1-g_\mathrm{R})^n \tag{80}$$

が得られる。なお， $n = m + 3/2$ であるから(式(70))，

$$p^\circ(f_v, g_\mathrm{R}) = (m+5/2)(m+7/2)\cdot(2j+1)(1-f_v)^{m+3/2}(1-g_\mathrm{R})^{m+3/2} \tag{81}$$

である。

分布関数 $p^\circ(f_v, g_\mathrm{R}) \propto \rho(E_v, E_j)$ を $f_j \propto E_j$ で積分すると， $p^\circ(f_v) \propto \rho(E_v)$ が得られるから[1]，f_j による積分(式(78))につづいて f_v による積分(式(79))の被積分関数 $(1-f_v)^{n+1} \propto (E-E_v)^{n+1}$ に $p^\circ(f_v) \propto \rho(E_v)$ が比例する。したがって，AB が振動エネルギー E_v をもつ状態密度 $\rho(v)$ は

$$\rho(E_v) \propto (E-E_v)^{n+1} = (E-E_v)^{m+5/2} \tag{82}$$

であり，prior 分布は

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{n+1} = (1-f_v)^{m+5/2} \tag{83}$$

となる[2]。

X が**線形分子**($m = s$)の場合，式(69)より，

$$\boxed{p^\circ(f_v, g_\mathrm{R}) \propto (2j+1)(1-f_v)^{s+3/2}(1-g_\mathrm{R})^{s+3/2}} \quad \text{(X：線形分子)} \tag{84}$$

であり，規格化すれば，式(81)より，

$$p^\circ(f_v, g_\mathrm{R}) = (s+5/2)(s+7/2)\cdot(2j+1)(1-f_v)^{s+3/2}\left(1-g_\mathrm{R}\right)^{s+3/2} \tag{85}$$

となる。

[1] 2変数の分布関数をいずれか一方の変数について積分すると，他方の変数に関する分布関数が得られる。

[2] §4で計算する $\rho(E_v)$ および $p^\circ(f_v)$ を事前に得てしまったが，§4では，状態密度の基本形からきちんと導出する。

X が**非線形分子**($m = s + 1/2$)の場合は,

$$p^{\circ}(f_{v,}g_{\mathrm{R}}) \propto (2j+1)(1-f_v)^{s+2}(1-g_{\mathrm{R}})^{s+2} \qquad \text{(X：非線形分子)} \qquad (86)$$

となり，規格化すると,

$$p^{\circ}(f_{v,}g_{\mathrm{R}}) = (s+3)(s+4)\cdot(2j+1)(1-f_v)^{s+2}(1-g_{\mathrm{R}})^{s+2} \qquad (87)$$

が得られる。回転エネルギーを連続量として扱う場合は，式(84) ~ (87)の右辺の $2j+1$ を削除すればよい[1]。

§4 生成分子 AB の振動エネルギーの prior 分布 $p^{\circ}(f_V)$

本節では，分子 AB の振動エネルギーE_v の prior 分布を計算する。前節で示したように，本節が目的とする状態密度と分布関数は，すでに，式(82)と式(83)で得られている。しかし，それでは，状態密度の基本形(式(39))から開始する計算過程の詳細を把握しにくいので，(正攻法で)E_v の prior 分布を計算しよう。E_v の prior 分布を計算するには E_v を固定して考えるから，$E = E_v + E_j + E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}}$ より，エネルギー関係が

$$E - E_v = E_j + E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}} \qquad (88)$$

と表せる。状態密度の基本形の和・積分は

$$\rho(E_v) \propto g_v(E_v)\sum_j \iint g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \qquad (89)$$

となるが，1つの固定したエネルギー(左辺)を3つのエネルギー(E_j, E_{X}, E_{T})に振り分ける形になっているので，積分変数を1つに絞ることができない。そこで，エネルギーの割り振り方を二段階に分ける。まず，式(88)右辺の3つのエネルギーのうちの2つのエネルギーに割り振る方法の数を計算し[2]，次に，割り振り方の数の計算を終えた2つのエネルギーと残る1つのエネルギーの間で割り振る方法の数を計算する。ここでは，一段階目に E_{X} と E_{T} を選択してエネルギーの割り振り方をカウントし，二段階目で E_j と $(E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}})$ の間の割り振り方をカウントすることにする。この“二段階カウント法”を言い換えると次のようになる。一段階目では，E_j を固定値扱いして式(88)の左辺に組み込み，$E_{vj} = E_v + E_j$ を固定値としてエネルギー関係を表すと,

$$\underbrace{E - E_{vj}}_{\text{固定}} = \underbrace{E_{\mathrm{X}} + E_{\mathrm{T}}}_{\text{割り振り}} \qquad (90)$$

となるから，1つの固定したエネルギー $E - E_{vj}$ を E_{X} と E_{T} に割り振る形になる。これで，E_{T} を E_{X} で(あるいは，E_{X} を E_{T} で)表すことができるから，状態密度の基本形の中の

[1] 回転状態分布を扱う場合は，回転エネルギーを離散量として扱うべきである。
[2] 3つのエネルギーのうちどの2つを選んでもよい。

$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$を E_{X} で積分することができる。一段階目の積分が完了したら，次は，E_j と $(E_{\mathrm{X}}+E_{\mathrm{T}})$ の間でのエネルギーの割り振り方をカウントする。二段階目は E_j が変数に戻るので，エネルギー関係は，

$$\underbrace{E-E_v}_{\text{固定}}=\underbrace{E_j+(E_{\mathrm{X}}+E_{\mathrm{T}})}_{\text{割り振り}} \tag{91}$$

にもとづいて，1つの $E-E_v$ を E_j と $E_{\mathrm{X}}+E_{\mathrm{T}}$ に割り振る方法の数のカウント(積分)となる。

一段階目のエネルギーの割り振りから考えると，状態密度の基本形の和・積分は式(89)から次式

$$\rho(E_v)=g_v(E_v)\sum_j g_j(E_j)\left[\int\int\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}\right] \tag{92}$$

になるが，一段階目の式(90)のエネルギー関係は式(55)と同じであり，式(92)の[　]内の積分は式(56)の積分と同じである。積分の結果は式(65)-3の $(2j+1)$ を除いた部分で与えられるのでそのまま利用すればよい。したがって，式(92)は

$$\rho(E_v)\propto g_v(E_v)\sum_j g_j(E_j)\cdot(E-E_v-E_j)^n \tag{93}$$

と書ける($n=m+3/2$)。回転エネルギーを連続量と見て，j による和を積分に置き換えると，式(93)は(式(73)で見たように)

$$\rho(E_v)\propto\int_0^{E-E_v}(E-E_v-E_j)^n\,\mathrm{d}E_j \tag{94}$$

となり($g_v(E_v)=1$)，E_j の積分範囲は0から式(91)の左辺まで(E_j：$0\sim E-E_v$)である(積分範囲については§8参照)。ただし，式(61)と式(70)より，

$$n=\begin{cases}s+3/2 & (\mathrm{X}:\text{線形分子})\\ s+2 & (\mathrm{X}:\text{非線形分子})\end{cases} \tag{95}$$

である。式(94)は変数変換(式(68))

$$g_{\mathrm{R}}=\frac{E_j}{E-E_v} \tag{96}$$

により

$$\rho(E_v)\propto(E-E_v)^{n+1}\int_0^1(1-g_{\mathrm{R}})^n\,\mathrm{d}g_{\mathrm{R}}\propto(E-E_v)^{n+1} \tag{97}$$

となるので，全エネルギーに対する AB の振動エネルギーの割合

$$f_v=\frac{E_v}{E} \tag{98}$$

を導入(変数変換)して，AB の振動エネルギーに関する prior 分布

$$p^{\circ}(f_v) \propto (1-f_v)^{n+1} \tag{99}$$

が得られる。規格化された分布関数として表すには，式(99)の右辺の和で規格化して，

$$p^{\circ}(f_v) = \frac{(1-f_v)^{n+1}}{\sum_{v=0}^{v_{\max}} (1-f_v)^{n+1}} \tag{100}$$

とすればよい(実験で観測したエネルギー分布との比較など，実用上は式(100)の形を用いればよい。式(100)は式(33)の具体例である)。f_v を連続変数として規格化すると，式(99)の右辺を積分して得られる

$$\int_0^1 (1-f_v)^{n+1} \mathrm{d}f_v = \frac{1}{n+2} \tag{101}$$

で式(99)を割って，

$$p^{\circ}(f_v) = (n+2)(1-f_v)^{n+1} \tag{102}$$

となる。

X が**線形分子**($n = s + 3/2$)の場合，式(99)より，

$$\boxed{p^{\circ}(f_v) \propto (1-f_v)^{s+5/2}} \quad \text{(X：線形分子)} \tag{103}$$

であり，規格化すると，式(102)より，

$$p^{\circ}(f_v) = (s+7/2)(1-f_v)^{s+5/2} \tag{104}$$

となる[1]。

X が**非線形分子**($n = s + 2$)の場合は，

$$\boxed{p^{\circ}(f_v) \propto (1-f_v)^{s+3}} \quad \text{(X：非線形分子)} \tag{105}$$

であり，規格化すると，

$$p^{\circ}(f_v) = (s+4)(1-f_v)^{s+3} \tag{106}$$

となる[2]。以上で，AB が振動エネルギー(の割合) $f_v (= E_v/E)$ をもつ場合の prior 分布が得られた。式(97)と式(99)はそれぞれ，§3で得た式(82)と式(83)に一致している。本節で順次行っ

[1] 文献11は規格化定数を，誤って $(s+7/2)^{-1}$ と記している。
[2] 文献11は規格化定数を，誤って $(s+4)^{-1}$ と記している。

た計算を1つの式にまとめると，

$$\rho(E_v) \propto g_v(E_v) \iiint \rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\delta(E - E_v - E_j - E_{\mathrm{X}} - E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}}\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_j \quad (107)\text{-}1$$

$$= g_v(E_v) \int_0^{E-E_v} \rho_j(E_j) \int_0^{E-E_v-E_j} \rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{T}}(E - E_v - E_j - E_{\mathrm{X}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}}\mathrm{d}E_j \quad (107)\text{-}2$$

$$= g_v(E_v) \int_0^{E-E_v} \rho_j(E_j)\rho_{\mathrm{XT}}(E - E_v - E_j)\mathrm{d}E_j \quad (107)\text{-}3$$

となるが，この形で表記すると，積分計算自体だけでなく積分範囲の設定がかなり難解に感じられる[1]。

§5 生成分子の相対並進エネルギーprior 分布 $p°(f_{\mathrm{T}})$

AB の内部エネルギーではなく，AB と X の相対並進エネルギーE_{T}に関する prior 分布はどうなるであろうか。E_{T}が指定(固定)されるので，エネルギー関係は

$$E - E_{\mathrm{T}} = E_v + E_j + E_{\mathrm{X}} \quad (108)$$

となり，今回も3つのエネルギーへの割り振りの形になっているので，前節で適用した二段階で積分する方法を適用する。3つの変数のうちどの2つを選択してもよいが，ここでは，一段階目に選択する2つのエネルギーをE_vとE_jとする。したがって，エネルギー関係は

$$\underbrace{E - E_{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{X}}}_{\text{固定}} = \underbrace{E_v + E_j}_{\text{割り振り}} \quad (109)$$

となり，状態密度の基本形の和・積分は

$$\rho(E_{\mathrm{T}}) \propto \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}) \sum_{v,j} \int g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \quad (110)\text{-}1$$

$$\propto \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}) \int \rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}}) \left(\sum_{v,j} g_v(E_v)g_j(E_j) \right) \mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \quad (110)\text{-}2$$

という形になるが，本節の計算で注意すべきは，E_v も E_j も固定値ではない点である。したがって，AB の1つの(固定した)内部エネルギーE_{AB}について，エネルギー関係

$$\underbrace{E_{\mathrm{AB}}}_{\text{固定}} = \underbrace{E_v + E_j}_{\text{割り振り}} \quad (111)$$

を満たすE_vとE_jが複数あり，E_{AB}をE_vとE_jに割り振る方法の数に相当する「エネルギーE_{AB}をもつ AB の状態の数[2]」が式(110)-2の( )に対応している。離散的なエネルギーとして

---

[1] 筆者の感想(体験)です。

[2] 「エネルギーE_{vj}をもつ AB」は，1つ(= 1準位)の振動回転エネルギーE_{vj}をもつ AB であるが，「エネルギーE_{AB}をもつ AB」は，$E_{\mathrm{AB}} = E_v + E_j$を満たす$E_v$と$E_j$のすべての組み合わせ方に対応する AB であるから，

$g_v(E_v)g_j(E_j)$の和を計算するのは難しいが，連続量とみなして積分に置き換える式(73)を利用すると，式(110)-2の( )は定数を除いて，

$$\sum_{v,j} g_v(E_v)g_j(E_j) \to \rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) = \iint \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\mathrm{d}E_v\mathrm{dE}_j \tag{112}$$

と置き換えられる。ただし，$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})$を新たに計算する必要はない。式(112)の右辺と X に関する式(42)は，1分子の内部エネルギーに関する積分という意味でまったく同じ形であるから，X について計算した結果(式(54))をそのまま適用すればよい。AB は2原子分子($s=1$)であるから，

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto E_{\mathrm{AB}} \tag{113}$$

となる。

式(113)が式(54)から容易に得られたが，$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})$ の中身について考察しておこう。分子 AB について，ある(1つの)値の内部エネルギー E_{AB} での状態密度を計算するには，E_{AB} を E_v と E_j に割り振る方法の数をカウントすればよく(式(111))，AB のみに関する状態密度の基本形の積分は，振動・回転エネルギーを連続量とみなした場合，

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto \iint \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j \tag{114}$$

となる。エネルギー関係(式(111))より，

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto \iint \rho_v(E_v)\rho_j(E_j)\delta(E_{\mathrm{AB}} - E_v - E_j)\mathrm{d}E_v\mathrm{d}E_j \tag{115}$$

と書けるから，E_v で積分すると，被積分関数が E_j だけで表され[1]，

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto \int_0^{E_{\mathrm{AB}}} \rho_v(E_{\mathrm{AB}} - E_j)\rho_j(E_j)\mathrm{d}E_j \tag{116}$$

となる。積分範囲は $E_j : 0 \sim E_{\mathrm{AB}}$ である[2](積分範囲については§8参照)。式(21)より

$$\rho_v(E_v) = \rho_v(E_{\mathrm{AB}} - E_j) = \frac{1}{h\nu} \propto E_v^0 = 1 \tag{117}$$

であり，また，式(24)より，

$$\rho_j(E_j) = \frac{1}{B} \propto E_j^0 = 1 \tag{118}$$

であるから，それぞれを式(116)に代入して，

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto \int_0^{E_{\mathrm{AB}}} \mathrm{d}E_j = E_{\mathrm{AB}} \tag{119}$$

を得る。式(119)は(当然ながら)式(113)に一致する。分子 AB について，1つの振動回転準位 (v,j) を指定した場合，その1準位の状態密度 $\rho_v(E_v)\rho_j(E_j) = 1/(h\nu B)$ はエネルギーに依存しないが(式(21), (24))，エネルギー E_{AB} をもつ分子 AB の状態密度 $\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})$ は E_{AB} である[3]。

「エネルギー E_{vj} をもつ AB」と「エネルギー E_{AB} をもつ AB」の違いに注意する必要がある。

[1] $E_j = E_{\mathrm{AB}} - E_v$ により，積分変数を E_v にしてもよい

[2] 状態密度の積の1変数積分の結果は状態密度である。

[3] E_{AB} を E_v と E_j へ割り振る方法の数は和($E_v + E_j$)が大きいほど増えるから，ある意味，当然の結果である。

二段階目のエネルギー関係は

$$\underbrace{E-E_{\mathrm{T}}}_{\text{固定}}=\underbrace{E_{\mathrm{AB}}+E_{\mathrm{X}}}_{\text{割り振り}} \tag{120}$$

であるから，状態密度の基本形の積分は

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\iint\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\mathrm{d}E_{\mathrm{AB}}\mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \tag{121-1}$$

$$\propto\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\iint E_{\mathrm{AB}}\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\mathrm{d}E_{\mathrm{AB}}\mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \tag{121-2}$$

となる。式(120)より， $E_{\mathrm{AB}}=E-E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{X}}$ であり，積分範囲は $E_{\mathrm{X}}:0\sim E-E_{\mathrm{T}}$ となるから(積分範囲については§8参照),

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\int_0^{E-E_{\mathrm{T}}}(E-E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{X}})\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \tag{122}$$

を得る[1]。 $\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})$ は，式(54)より，

$$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})\propto E_{\mathrm{X}}^{m} \tag{123}$$

ただし，

$$m=\begin{cases}s & (\mathrm{X}:\text{線形分子})\\ s+1/2 & (\mathrm{X}:\text{非線形分子})\end{cases} \tag{124}$$

であり，$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$は式(58)より，

$$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2} \tag{125}$$

であるから，式(123)と式(125)を式(122)に代入して，

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}\int_0^{E-E_T}(E-E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{X}})E_{\mathrm{X}}^{m}\mathrm{d}E_{\mathrm{X}} \tag{126}$$

を得る。式(126)は変数変換

$$t=\frac{E_{\mathrm{X}}}{E-E_{\mathrm{T}}} \tag{127}$$

により

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}(E-E_{\mathrm{T}})^{m+2}\int_0^1(1-t)t^{m}\mathrm{d}t\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}(E-E_{\mathrm{T}})^{m+2} \tag{128}$$

---

[1] $E_{\mathrm{X}}=E-E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{AB}}$ により積分変数を E_{AB} としてもよい(後述)。

となり，さらに，

$$f_{\mathrm{T}} = \frac{E_{\mathrm{T}}}{E} \tag{129}$$

を定義して，

$$p°(f_{\mathrm{T}}) \propto f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{m+2} \tag{130}$$

を得る[1]。これを規格化すると，

$$p°(f_{\mathrm{T}}) = \frac{\Gamma(m+9/2)}{\Gamma(3/2)\cdot\Gamma(m+3)} f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{m+2} \tag{131}$$

が得られる[2]。

上記の式展開では $E - E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{AB}} + E_{\mathrm{X}}$ の関係から式(121)の E_{AB} を E_{X} で表し，E_{X} による積分(式(126))としたが，E_{X} を E_{AB} で表せば($E_{\mathrm{X}} = E - E_{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{AB}}$)，式(121)-2が

$$\rho(E_{\mathrm{T}}) \propto E_{\mathrm{T}}^{1/2} \int_0^{E-E_T} E_{\mathrm{AB}} \cdot (E - E_{\mathrm{T}} - E_{\mathrm{AB}})^m \,\mathrm{d}E_{\mathrm{AB}} \tag{132}$$

となる(積分範囲については**付録8**参照)。式(132)を

$$t' = \frac{E_{\mathrm{AB}}}{E - E_{\mathrm{T}}} \tag{133}$$

により変数変換した

$$\rho(E_{\mathrm{T}}) \propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}(E - E_{\mathrm{T}})^{m+2} \int_0^1 t'(1-t')^m \,\mathrm{d}t' \tag{134}$$

の定積分の被積分関数の形は式(128)の被積分関数とは異なるが(積分値は同じ)，同じ分布(式(130))が得られる。

なお，ガンマ(Gamma)関数は，正の整数 n について，

$$\Gamma(n+1) = n! \tag{135}$$

であり，半整数については

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \tag{136}$$

である。また，

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}+n\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi} \tag{137}$$

および

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}-n\right) = \frac{(-2)^n}{(2n-1)!!}\sqrt{\pi} \tag{138}$$

---

[1] 初版第3刷以前の記述で，$p°(E_{\mathrm{T}})$ の式に誤りがありました((誤) $f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{m+1}$ → (正) $f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{m+2}$)。お詫びして訂正します。

[2] 必要な積分は Mathematica®が一瞬でやってくれる。

が成り立つ。2重階乗は

$$n!!=\begin{cases} n(n-2)(n-4)\cdots 3\cdot 1 & (n:\text{奇数}) \\ n(n-2)(n-4)\cdots 4\cdot 2 & (n:\text{偶数}) \end{cases} \tag{139}$$

および,

$$(2n)!!=2^n\cdot n!,\quad (2n-1)!!=\frac{(2n)!}{2^n\cdot n!},\quad 0!!=(-1)!!=1 \tag{140}$$

である。

X が**線形分子**($m=s$)の場合，式(130)より，

$$\boxed{p°(f_{\mathrm{T}})\propto f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{s+2}} \quad \text{(X：線形分子)} \tag{141}$$

が得られ，規格化すると

$$p°(f_{\mathrm{T}})=\frac{\Gamma(s+9/2)}{\Gamma(3/2)\cdot\Gamma(s+3)}f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{s+2} \tag{142}$$

となる。

X が**非線形分子**($m=s+1/2$)の場合は,

$$\boxed{p°(f_{\mathrm{T}})\propto f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{s+5/2}} \quad \text{(X：非線形分子)} \tag{143}$$

であり，規格化すると

$$p°(f_{\mathrm{T}})=\frac{\Gamma(s+5)}{\Gamma(3/2)\cdot\Gamma(s+7/2)}f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})^{s+5/2} \tag{144}$$

となる。

§6 X = 原子の場合の生成分子 AB の各種 prior 分布

前節までは，系 ABX の X が原子団(≠原子)の場合を扱ったが，X が原子の場合を考えてみよう。多くのテキストが A＋BX → AB＋X 反応での AB の振動，回転，および AB と X の相対並進エネルギーの prior 分布にふれているが，導出過程はそれほど詳しく書かれていない。本節では，文献1b, 1c, 6に記されている[1]，A＋BX → AB＋X (X = 原子)反応に関する次の3つの式を導く。

$$p°(f_v,g_{\mathrm{R}})=\frac{15}{4}(1-f_v)^{1/2}(1-g_{\mathrm{R}})^{1/2} \tag{145}$$

[1] これらの文献も導出過程を詳細には記していない。

$$p°(f_v)=\frac{5}{2}(1-f_v)^{3/2} \tag{146}$$

$$p°(f_{\mathrm{T}})=\frac{15}{4}f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}}) \tag{147}$$

最初に式(145)を導出しよう。X が原子であるから内部自由度がないので， $E_{\mathrm{X}}=0$ であり，$\rho_{\mathrm{X}}(E_{\mathrm{X}})$がない。エネルギー関係は

$$E-E_v-E_j=E_{\mathrm{T}} \tag{148}$$

である。AB のエネルギーが特定の振動回転エネルギー E_v+E_j で指定されているから E_{T} も固定される(割り振りなし)。すべてのエネルギーが固定値になり，特定のエネルギーを複数の組み合わせで作り出す関係にある変数が存在しないので，状態密度の基本形は，

$$\rho(E_v,E_j)\propto g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto 1\cdot(2j+1)(E-E_v-E_j)^{1/2} \tag{149}$$

となる(式(12), (13), (58)参照)。これを変形して，

$$\rho(E_v,E_j)\propto(2j+1)(E-E_v-E_j)^{1/2} \tag{150}\text{-1}$$

$$=(2j+1)(E-E_v)^{1/2}\left(1-\frac{E_j}{E-E_v}\right)^{1/2} \tag{150}\text{-2}$$

$$=(2j+1)E^{1/2}\left(1-\frac{E_v}{E}\right)^{1/2}\left(1-\frac{E_j}{E-E_v}\right)^{1/2} \tag{150}\text{-3}$$

を得る。式(67)

$$f_v=\frac{E_v}{E} \tag{151}$$

および式(68)の定義(変数変換)

$$g_{\mathrm{R}}=\frac{E_j}{E-E_v} \tag{152}$$

により，式(150)から，

$$p°(f_v,g_{\mathrm{R}})\propto(2j+1)(1-f_v)^{1/2}(1-g_{\mathrm{R}})^{1/2} \tag{153}$$

が得られる。規格化については式(80)が適用できるので，式(80)に $n=1/2$ を代入すると

$$p°(f_v,g_{\mathrm{R}})=\frac{15}{4}(2j+1)(1-f_v)^{1/2}(1-g_{\mathrm{R}})^{1/2} \tag{154}$$

となるが，AB の回転エネルギーを連続量として扱うと，式(145)

$$p°(f_v, g_R) = \frac{15}{4}(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2} \qquad \text{(X：原子)} \qquad (155)$$

になる。

(注意)

AB の振動回転エネルギーを指定するから，§3のケースと同じであり，X が原子であれば振動子がないので，式(84)に $s=0$ を代入すればよいと考えてしまいがちであるが，式(84)に至るまでに使用した式(47)や式(54)に $s \geq 1$ という条件があるので，式(84)に $s=0$ を代入することはできない(別の観点でいうと， $s=0$ では式(51)の積分が発散してしまう)。

2つ目の式(146)

$$p°(f_v) = \frac{5}{2}(1-f_v)^{3/2} \qquad (156)$$

は，実は，すでに得ている。式(69)の $p°(f_v, g_R)$ を，とりうる回転状態について積分した結果(式(83))が $p°(f_v)$ であったから，式(153)を g_R について積分したのち，f_v で積分する際の被積分関数 $(1-f_v)^{3/2}$ に $p°(f_v)$ が比例する。したがって，

$$p°(f_v) \propto (1-f_v)^{3/2} \qquad (157)$$

が得られる(あっけない)。結果を得るだけならこれでよいが，導出の logic を理解するために横着をせず，状態密度の計算をきちんとやっておこう。X が原子であるから $E_X = 0$ であり，エネルギー関係が

$$\underbrace{E - E_v}_{\text{固定}} = \underbrace{E_j + E_T}_{\text{割り振り}} \qquad (158)$$

となるから，エネルギー $E - E_v$ を E_j と E_T に割り振る方法の数をカウントすればよい。したがって，状態密度の基本式は

$$\rho(E_v) \propto g_v(E_v) \sum_j \int g_j(E_j)\rho_T(E_T)\mathrm{d}E_T \qquad (159)$$

であるが，E_T は常に連続変数として扱うから，E_j も連続変数として扱うと，式(159)は

$$\rho(E_v) \propto g_v(E_v) \iint \rho_j(E_j)\rho_T(E_T)\mathrm{d}E_j\mathrm{d}E_T \qquad (160)\text{-}1$$

$$= g_v(E_v) \int \rho_j(E - E_v - E_T)\rho_T(E_T)\mathrm{d}E_T \qquad (160)\text{-}2$$

となる。$g_v(E_v)$ と $\rho_j(E - E_v - E_T)$ は定数であるから(式(12), (16))，E_T を変数として変域 $0 \sim E - E_v$ で積分すればよく(積分範囲については§8参照),

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \propto \int_0^{E-E_v} E_{\mathrm{T}}^{1/2}\mathrm{d}E_{\mathrm{T}} \propto (E-E_v)^{3/2} \tag{161}$$

より式(157)が得られる。式(157)を積分すると(f_v だけによる積分なので簡単)，規格化定数

$$\int_0^1 (1-f_v)^{3/2}\mathrm{d}f_v = \frac{2}{5} \tag{162}$$

が得られるから，式(157)を 2/5 で割れば,

$$\boxed{p°(f_v) = \frac{5}{2}(1-f_v)^{3/2}} \qquad (\mathrm{X}：原子) \tag{163}$$

となる(式(163)は最も頻繁にテキストで見かける prior 分布式である)。

3つ目の式(147)についても $E_{\mathrm{X}} = 0$ であるから，エネルギー関係は

$$E - E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{AB}} \tag{164}$$

となる。エネルギーの割り振り方のカウントは不要で，状態密度の基本形は

$$\rho(E_{\mathrm{T}}) \propto \rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \tag{165}$$

である。分子 AB がエネルギーE_{AB} でもつ状態密度は E_{AB} であるから(式(113)),

$$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \propto E_{\mathrm{AB}} = E - E_{\mathrm{T}} \tag{166}$$

となり， $\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}}) \propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}$ (式(58))より，

$$\rho(E_{\mathrm{T}}) \propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}(E - E_{\mathrm{T}}) \tag{167}$$

が得られ(ナント，簡単！)，式(167)から，$f_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{T}}/E$ により，

$$p°(f_{\mathrm{T}}) \propto f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}}) \tag{168}$$

となるので，規格化すると(これも f_{T} だけによる積分なので簡単),

$$\int_0^1 f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})\mathrm{d}f_{\mathrm{T}} = \int_0^1 (f_{\mathrm{T}}^{1/2} - f_{\mathrm{T}}^{3/2})\mathrm{d}f_{\mathrm{T}} = \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{2}{5}\right) = \frac{4}{15} \tag{169}$$

が得られ，式(168)を 4/15 で割れば，分布関数

$$\boxed{p°(f_{\mathrm{T}}) = \frac{15}{4} f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}})} \qquad (\mathrm{X}：原子) \tag{170}$$

になる。本節以前に導出した prior 分布式を表1にまとめる。なお，規格化定数は記さず，比例する関数部分のみを記す。

表1. ABX → AB(f_v , g_R) + X 過程での分子 AB の内部状態および相対並進エネルギーの prior 分布式※

X	$p°(f_v, g_R)$	$p°(f_v)$	$p°(f_T)$
原子	$(2j+1)(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2}$	$(1-f_v)^{3/2}$	$f_T^{1/2}(1-f_T)$
線形分子	$(2j+1)(1-f_v)^{s+3/2}(1-g_R)^{s+3/2}$	$(1-f_v)^{s+5/2}$	$f_T^{1/2}(1-f_T)^{s+2}$
非線形分子	$(2j+1)(1-f_v)^{s+2}(1-g_R)^{s+2}$	$(1-f_v)^{s+3}$	$f_T^{1/2}(1-f_T)^{s+5/2}$

※ s は分子 X の振動自由度の数($s \geq 1$)

§7 生成物が3分子以上の場合の Prior 分布

3分子以上の生成系についても prior 分布を計算することができる。例として，ABXY → AB + X + Y 型および AB + nX 型(X と Y は原子)の反応について考えてみよう。

▶ AB + X + Y の AB の振動回転エネルギーprior 分布($p°(f_v,g_R)$)

エネルギー関係は

$$E - E_v - E_j = E_T \tag{171}$$

であり， $E_v + E_j$ を指定すると，E_T も確定するから，状態密度(の積)の積分は生じない。したがって，状態密度の基本形は

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v(E_v) g_j(E_j) \rho_T(E_T) \propto 1 \cdot (2j+1) \rho_T(E_T) \tag{172}$$

となる。3分子の相対並進エネルギーE_T と状態密度$\rho_T(E_T)$には

$$\rho_T(E_T) \propto E_T^2 \tag{173}$$

の関係があるので(**付録1**参照),

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1)(E - E_v - E_j)^2 \tag{174}\text{-}1$$

$$\propto (2j+1)(E - E_v)^2 \left(1 - \frac{E_j}{E - E_v}\right)^2 \tag{174}\text{-}2$$

より,

$$p°(f_v, g_R) \propto (2j+1)(1-f_v)^2(1-g_R)^2 \tag{175}$$

を得る。

▶ AB + X + Y の AB の振動エネルギーprior 分布($p°(f_v)$)

エネルギー関係は

$$\underbrace{E-E_v}_{\text{固定}}=\underbrace{E_j+E_\mathrm{T}}_{\text{割り振り}} \tag{176}$$

であり，$E-E_v$ の値を E_j と E_T に割り振る方法の数をカウントする必要があるから，状態密度の基本形の和・積分を変形すると

$$\rho(E_v)\propto g_v(E_v)\sum_j\int g_j(E_j)\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{177}\text{-1}$$

$$\approx g_v(E_v)\iint \rho_j(E_j)\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_j\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{177}\text{-2}$$

$$\propto\int_0^{E-E_v}\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{177}\text{-3}$$

となる。3分子の相対並進エネルギーの状態密度は $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\propto E_\mathrm{T}^2$ (式(173))で与えられているから，

$$\rho(E_v)\propto\int_0^{E-E_v}E_\mathrm{T}^2\mathrm{d}E_\mathrm{T}\propto(E-E_v)^3 \tag{178}$$

より，

$$p°(f_v)\propto(1-f_v)^3 \tag{179}$$

を得る。

▶ AB + *n*X の AB の振動エネルギーprior 分布($p°(f_v)$)

エネルギー関係は AB + X + Y と同じ(式(176))

$$E-E_v=E_j+E_\mathrm{T} \tag{180}$$

であるから，$\rho(E_v)$も式(177)と同じになる。

$$\rho(E_v)\propto\int_0^{E-E_v}\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\mathrm{d}E_\mathrm{T} \tag{181}$$

$n+1$分子系であるから，

$$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\propto E_\mathrm{T}^{(3n/2)-1} \tag{182}$$

となる(**付録1**参照)。したがって，

$$\rho(E_v)\propto\int_0^{E-E_v}E_\mathrm{T}^{(3n/2)-1}\mathrm{d}E_\mathrm{T}\propto(E-E_v)^{3n/2} \tag{183}\text{-1}$$

より，

$$p°(f_v) \propto (1-f_v)^{3n/2} \tag{184}$$

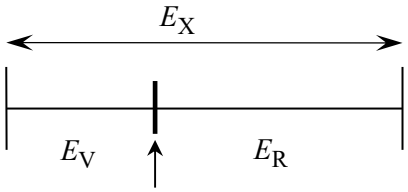
を得る。以上の例に限らず，さまざまな系やエネルギーに関する prior 分布も同じ原理で得ることができる。

§8 Prior 分布導出式の構造

Prior 分布式を導出する際，積分がたくさん登場するので複雑に見えるだけでなく，それぞれの積分の上限・下限の設定が難しく感じられることがある[1]。本節では，それぞれの積分の意味を理解しやすくするために，積分変数と積分範囲を図式化する。

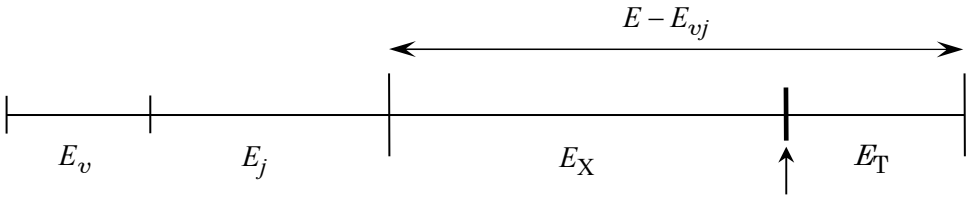
▶ 式(44)

式(44)の積分の変数と積分範囲を図示すると，以下のようになる。



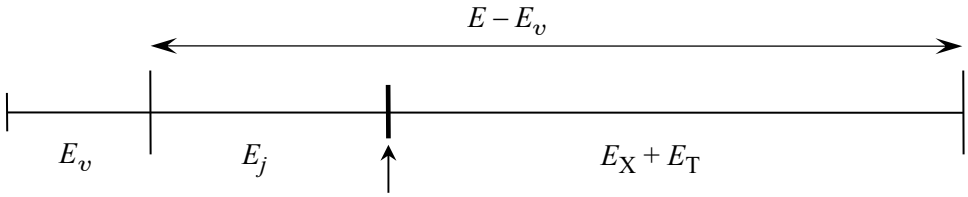
記号の意味は，長い縦の線分に囲まれた(上部の矢印で示されている)範囲が積分範囲である。上部に書かれた物理量(上図では E_X)を構成する2つの物理量(上図では E_V と E_R)がそれぞれの領域の下部に書かれている。上向き矢印で示されている太い縦の線分が積分範囲の端から端までスライドすることによって積分が行われる。したがって，E_V(または E_R)を変数とする積分では“スライドバー”が動く範囲は $0 \sim E_X$ である。以下に，いくつかの積分に対応する図を示す。

▶ 式(57)

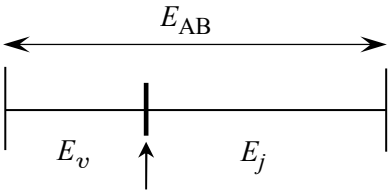


[1] 筆者の感想です。

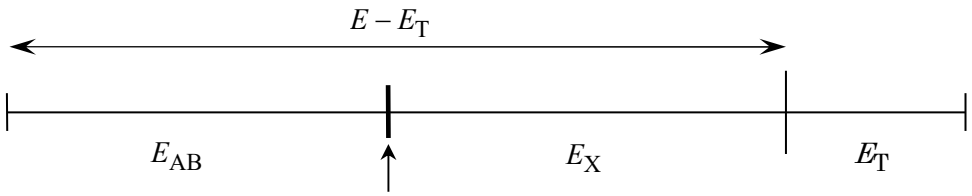
▶ 式(94)



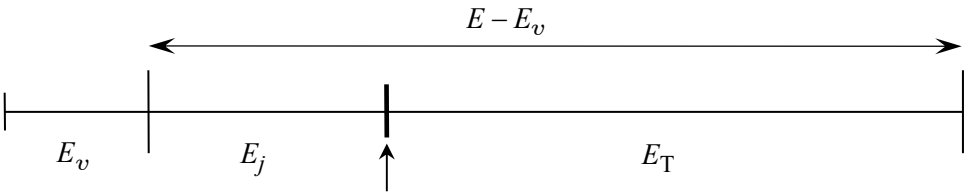
▶ 式(116)



▶ 式(122), (132)



▶ 式(161), (177), (178), (183)



積分の必要がない場合は区切り線だけでスライドバーがない。

▶ 式(149), (172)

▶ 式(165)

付録1．並進，回転，振動エネルギーの状態密度

状態密度の計算にはいろいろな方法があるが，本付録では，Laplace 変換を利用する方法を示す[1]。関数 $f(t)$ の Laplace 変換は

$$g(p) \equiv L[f(t)] = \int_0^\infty f(t)\mathrm{e}^{-pt}\mathrm{d}t \tag{185}$$

により定義される(積分する際，p は定数)[2]。また， $g(p)$ を逆変換すれば $f(t)$ が得られる。

$$f(t) = L^{-1}[g(p)] \tag{186}$$

Laplace 変換の式は古典的分配関数($\rho(E)$ はエネルギー状態密度，T は温度)

$$q(T) = \int_0^\infty \rho(E)\mathrm{e}^{-E/kT}\mathrm{d}E \tag{187}$$

を $\beta = 1/(kT)$ により書き換えた形

$$q(\beta) = \int_0^\infty \rho(E)\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}E \tag{188}$$

と同じであるから，<u>分配関数は状態密度の Laplace 変換</u>であり，

$$t \leftrightarrow E,\ p \leftrightarrow \beta,\ f(t) \leftrightarrow \rho(E),\ g(p) \leftrightarrow q(\beta) \tag{189}$$

という対応関係がある。したがって，状態密度 $\rho(E)$ を得るには，分配関数 $q(\beta)$ を Laplace 逆変換すればよい。つまり，

$$\rho(E) = L^{-1}[q(\beta)] \tag{190}$$

である。

2分子間の3次元相対並進エネルギーの(単位体積あたりの)分配関数は,

$$q_\mathrm{T}(\beta) = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3}(kT)^{3/2} = C_\mathrm{T}\frac{1}{\beta^{3/2}} \tag{191}$$

であるから(μ は2分子の換算質量)， $q_\mathrm{T}(\beta)$ を逆変換して

$$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) = L^{-1}[q_\mathrm{T}(\beta)] = C_\mathrm{T}L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{3/2}}\right] = C_\mathrm{T}\frac{E_\mathrm{T}^{1/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2C_\mathrm{T}}{\sqrt{\pi}}E_\mathrm{T}^{1/2} \tag{192}$$

より

$$\boxed{\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}} \tag{193}$$

---

[1] 文献5, 8にも解説が記されている。

[2] Laplace 変換は積分変換の1つであり，数学では e^{-pt} の部分を核関数(Kernel function)と呼ぶ。核関数が e^{ipt} (i は虚数)の場合が Fourier 変換， t^{p-1} の場合が Mellin 変換である。

が得られる(式(58))[1]。なお，式(192)で，次の逆変換を利用した。

$$L^{-1}\left[\frac{1}{p^n}\right]=\frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)} \tag{194}$$

なお，2分子間の相対座標は1つ(3次元[2])であるから，分配関数が $\beta^{-3/2}$ に比例するので，$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}$ となるが，3分子間の相対座標は6次元であるから[3]，分配関数が β^{-3} に比例し，$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{2}$ となる。さらに，$n+1$ 分子間の場合，相対座標は $3n$ 次元で，分配関数が $\beta^{-(3n/2)}$ に比例するので，$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{(3n/2)-1}$ となる。

回転エネルギーの分配関数については，分子の形状ごとに以下の2種がある。

(線形分子)　　$$q_{\mathrm{R}_1}(\beta)=\frac{kT}{\sigma B}=C_{\mathrm{R}_1}\frac{1}{\beta} \tag{195}$$

(非線形分子)　　$$q_{\mathrm{R}_2}(\beta)=\frac{(kT)^{3/2}}{\sigma}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}=\frac{1}{\sigma}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}\frac{1}{\beta^{3/2}}=C_{\mathrm{R}_2}\frac{1}{\beta^{3/2}} \tag{196}$$

ここで，σ は対称数である。A, B, C はエネルギー単位の回転定数であり，それぞれ，

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I_i}\qquad (i=A, B, C) \tag{197}$$

に対応し，I_i は分子の慣性主軸 i の慣性モーメント[4]である。回転の場合も状態密度を得るには，分配関数の逆変換を利用すればよい。線形分子の場合，

$$\rho_{\mathrm{R}_1}(E_{\mathrm{R}})=L^{-1}[q_{\mathrm{R}_1}(\beta)]=C_{\mathrm{R}_1}L^{-1}\left[\frac{1}{\beta}\right]=C_{\mathrm{R}_1}\frac{E_{\mathrm{R}}^{0}}{\Gamma(1)}=C_{\mathrm{R}_1} \tag{198}$$

なので，状態密度は E_{R} に依存しない。非線形の場合，

$$\rho_{\mathrm{R}_2}(E_{\mathrm{R}})=L^{-1}[q_{\mathrm{R}_2}(\beta)]=C_{\mathrm{R}_2}L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{3/2}}\right]=C_{\mathrm{R}_2}\frac{E_{\mathrm{R}}^{1/2}}{\Gamma(3/2)}=\frac{2C_{\mathrm{R}_2}}{\sqrt{\pi}}E_{\mathrm{R}}^{1/2} \tag{199}$$

となるから，

$$\rho_{\mathrm{R}_2}(E_{\mathrm{R}})\propto E_{\mathrm{R}}^{1/2} \tag{200}$$

を得る。したがって，$\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}})$ についてまとめると，

---

[1] 6次元 (x,y,z,p_x,p_y,p_z) 位相量空間でのエネルギー $E\sim E+\mathrm{d}E$ に相当する球殻中に含まれる状態の数を計算するよりもはるかに容易である。

[2] 次元は運動自由度と同じ意味である。

[3] 相対座標の次元については，文献13，付録1を参照。

[4] 慣性モーメントの昇順($I_A<I_{\mathrm{B}}<I_C$)に A, B, C を割りあてるので，回転定数の大小関係は $A>B>C$ となる。

$$\rho_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}) \propto \begin{cases} 1 & (\mathrm{X}:\text{線形分子}) \\ E_{\mathrm{R}}^{1/2} & (\mathrm{X}:\text{非線形分子}) \end{cases} \tag{201}$$

となる(式(48))。

並進と回転のエネルギー状態密度は次式1本にまとめることができる(重要かつ便利)。

$$E^{(m-2)/2} \tag{202}$$

m は運動自由度(次元)の数である。たとえば，並進でも回転でも $m = 1, 2, 3$ それぞれについて，$\rho(E) \propto E^{-1/2}, E^{0}, E^{1/2}$ となる。

最後に，振動エネルギーの状態密度について考えよう。振動数が ν_i である1つの調和振動子の状態密度は，式(21)で示したように $1/(h\nu_i)$ である。分配関数 $q_i(\beta)$ は

$$q_i(\beta) = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/kT}} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu_i}} \tag{203}$$

であるが，高温近似($h\nu_i << kT$ ，つまり， $\beta h\nu_i << 1$)を適用すると，

$$1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu_i} = 1-\left[1-\beta h\nu_i+\frac{1}{2}(\beta h\nu_i)^2-\cdots\right] \approx \beta h\nu_i \tag{204}$$

より，

$$q_i(\beta) \approx \frac{1}{\beta h\nu_i} \tag{205}$$

と表せる。s 個の調和振動子について考えると，全体の分配関数 $q_{\mathrm{V}}(\beta)$ は

$$q_{\mathrm{V}}(\beta) = \prod_{i=1}^{s} q_i(\beta) = \prod_{i=1}^{s}\left(\frac{1}{\beta h\nu_i}\right) = \prod_{i=1}^{s}\left(\frac{1}{h\nu_i}\right)\frac{1}{\beta^s} = C_{\mathrm{V}}\frac{1}{\beta^s} \tag{206}$$

となる。$q_{\mathrm{V}}(\beta)$ を逆変換すれば，s 個の調和振動子のエネルギー状態密度 $\rho_{\mathrm{V}}(E)$ として

$$\rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}}) = L^{-1}[q_{\mathrm{V}}(\beta)] = C_{\mathrm{V}}L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^s}\right] = C_{\mathrm{V}}\frac{E_{\mathrm{V}}^{s-1}}{\Gamma(s)} \tag{207}$$

が得られる。したがって，

$$\rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}}) \propto E_{\mathrm{V}}^{s-1} \qquad (s \geq 1) \tag{208}$$

となる(式(47))[1]。s 個の調和振動子のエネルギーE_V での状態密度は化学反応の議論でもよく使うので，定数部分も含めて表すと，

$$\rho_\mathrm{V}(E_\mathrm{V}) = \frac{E_\mathrm{V}^{s-1}}{(s-1)!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i} \tag{209}$$

となる[2](なお，$\Gamma(s)=(s-1)!$を適用した)。

本書では直接扱っていないが，s 個の調和振動子がエネルギー$0\sim E_\mathrm{V}$ の範囲でもつ総状態数[3] $N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})$ は状態密度 $\rho_\mathrm{V}(E)$ と

$$N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V}) = \int_0^{E_\mathrm{V}} \rho_\mathrm{V}(E'_\mathrm{V})\mathrm{d}E'_\mathrm{V} \tag{210}$$

の関係にあるから，式(209)と式(210)より，

$$N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V}) = \int_0^{E_\mathrm{V}} \frac{E'^{s-1}_\mathrm{V}}{(s-1)!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i}\,\mathrm{d}E'_\mathrm{V} \tag{211-1}$$

$$= \frac{1}{(s-1)!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i}\int_0^{E_\mathrm{V}} E'^{s-1}_\mathrm{V}\mathrm{d}E'_\mathrm{V} = \frac{E_\mathrm{V}^{s}}{s!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i} \tag{211-2}$$

となり，

$$N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V}) = \frac{E_\mathrm{V}^{s}}{s!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i} \tag{212}$$

が得られる[4]。なお，$N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})$ は次式の Laplace 逆変換を用いても得られる[5]。

---

[1] s 個の振動子の座標と運動量からなる$2s$ 次元位相空間でのエネルギー $E\sim E+\mathrm{d}E$ に相当する楕円殻に含まれる状態の数を計算するよりもはるかに簡単である。

[2] 導出に高温近似を適用しているので，エネルギーが大きいときにはよい近似であるが，エネルギーが低くエネルギー準位の離散性を無視できない場合は直接状態数をカウントする必要がある。状態数のカウント方法(Whitten–Rabinovitch 法，Beyer–Swinehart 法など)については，文献3 ~ 5, 7に詳細な解説がある。

[3] 総状態数を英語で sum of states と表現することがあるので，「状態和」と訳しているテキストがあるが，状態和は，分配関数の意味で用いられることがあるので，状態和と呼ばれない方がよい。なお，総状態数の表記 $N(x)$ の引数にはとりうるエネルギーの最大値 x しか書かれていないが，$0\sim x$ のエネルギー内に含まれる総状態数(無次元)を意味する。一方，状態密度の表記 $\rho(y)$ はエネルギーy での状態密度(J^{-1})であり，$\rho(y)\mathrm{d}y$ は $y\sim y+\mathrm{d}y$ のエネルギー幅の状態数(無次元)を意味する。

[4] 逆に，総状態数 $N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})$ を E_V で微分すれば，状態密度 $\rho_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})$ が得られる($\rho_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})=\mathrm{d}N_\mathrm{V}(E_\mathrm{V})/\mathrm{d}E_\mathrm{V}$)。

[5] 状態密度が得られていれば，わざわざ Laplace 逆変換を利用する必要はないが，先に総状態数を得て，その微分から状態密度を計算してもよい。

$$L^{-1}\left[\frac{F(p)}{p}\right]=\int_0^\infty f(t)\mathrm{d}t \tag{213}$$

を s 個の調和振動子系に適用すると，式(213)の右辺は

$$\int_0^\infty \rho_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})\mathrm{d}E_{\mathrm{V}} \tag{214}$$

つまり， $N_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})$ そのものである。したがって， $F(p)/p$ に対応する $q_{\mathrm{V}}(\beta)/\beta$ を逆変換すれば，

$$L^{-1}\left[\frac{q_{\mathrm{V}}(\beta)}{\beta}\right]=L^{-1}\left[\frac{1}{\beta}\prod_{i=1}^{s}\left(\frac{1}{\beta h\nu_i}\right)\right]=L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{s+1}}\right]\left(\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i}\right)=\frac{E_{\mathrm{V}}^s}{\Gamma(s+1)}\left(\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i}\right) \tag{215}$$

が得られ， $\Gamma(s+1)=s!$ を適用して， s 個の調和振動子がエネルギー $0\sim E_{\mathrm{V}}$ の範囲でもつ総状態数として(式(212)と同じ)

$$N_{\mathrm{V}}(E_{\mathrm{V}})=\frac{E_{\mathrm{V}}^s}{s!}\prod_{i=1}^{s}\frac{1}{h\nu_i} \tag{216}$$

を得る。

付録2. Prior 分布と Boltzmann 分布の関係

たとえば，A＋BCD → AB + CD 反応で生成する AB の振動エネルギーの prior 分布 $p°(f_v)$ は式(104)に $s=1$ を代入した

$$p°(f_v) = (9/2)(1-f_v)^{7/2} \tag{217}$$

により表され，$p°(f_v)$ vs. f_v をプロットすると図2のようになる。図2(a)は，エネルギーの増加に対して分布が指数関数的に減少する Boltzmann 分布に酷似している(ように見える)。しかし，片対数プロットすると大きく湾曲するから(図2(b))，明らかに Boltzmann 分布とは異なる(Boltzmann 分布はエネルギー全域で片対数プロットが直線になる)。ただ，片対数プロットの曲がり(Boltzmann 分布的挙動からのずれ)の程度は AB の(振動)エネルギーの大きさによって異なり，f_v が小さい領域は比較的直線に近く，f_v が大きい領域で曲がりが大きい。

2つの分布の相違は，それぞれの分布のモデルの相違に由来するはずであるから，prior 分布と Boltzmann 分布のモデルを明確にしておこう。

- prior 分布：生成系(AB + CD)が一定のエネルギーでとりうるすべての状態が等確率で出現するとした場合の分子 AB のエネルギー分布
- Boltzmann 分布：分子 AB が，巨大な熱容量をもつ熱浴(温度 T)と熱平衡状態にあるときの

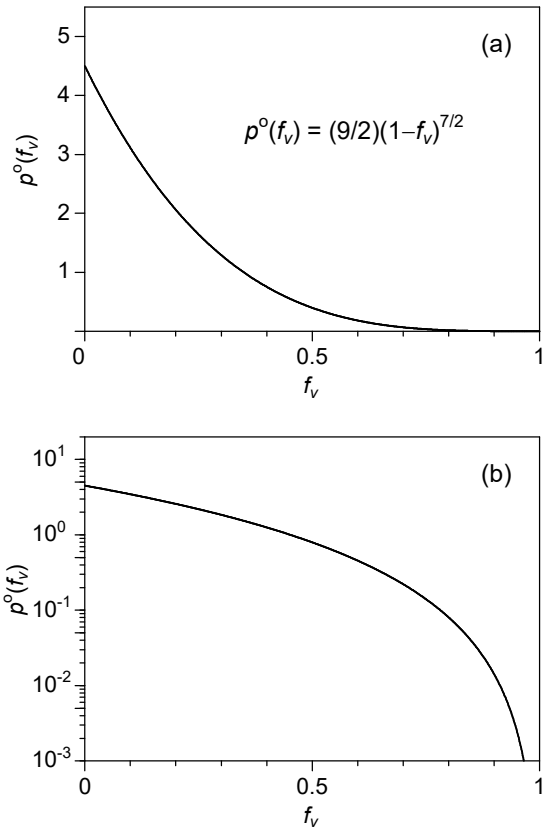


図2. A + BCD → AB + CD 反応で生成する AB の振動エネルギーの prior 分布. (b)は(a)の片対数プロット.

AB のエネルギー分布

2つのモデルの決定的な相違は「注目している系(分子 AB)とエネルギーを交換する相手の熱容量の大きさの相違」である。Prior 分布を考えた ABCD 系では，AB がエネルギー交換する相手は2原子分子 CD であり，“熱浴”と呼べるほど十分な熱容量をもっていない。AB がもつエネルギーが非常に小さい場合(f_v <<1)は，AB に比べて CD のエネルギーが非常に大きく，“熱浴”に似た役割を(どうにか)果たすことができるが，AB のエネルギーが大きくなると(全エネルギー一定であるから)CD がもつエネルギーが小さくなるため，熱浴としての役割を果たせなくなり，図2(b)が f_v の大きい領域で Boltzmann 的挙動からずれると解釈できる。また，状態密度の観点からは，f_v が増加すると2分子間の相対並進エネルギーE_T と CD の内部エネルギーE_X が減少し，その結果，$\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}$ および $\rho_\mathrm{X}(E_\mathrm{X}) \propto E_\mathrm{X}^{s} = E_\mathrm{X}$ が減少するために $p°(f_v)$ が(Boltzmann 分布よりも早く)減少すると理解できる。上記の議論で重要な点は，prior 分布と Boltzmann 分布が相容れない別世界の分布関数ではなく，注目している系(分子 AB)がエネルギーを交換する相手の(運動)自由度が大きくなれば，prior 分布が Boltzmann 分布に漸近する点である[1]。

次に，prior 分布が Boltzmann 分布的挙動を示す条件を振動エネルギーを例に考えてみよう。系を ABX として AB が振動エネルギーを交換する相手 X の熱容量を大きくするには，X の構成原子数を多くすればよい。構成原子数が多いほど X の振動自由度の数 s は大きくなる(s >>1)。また，AB の振動エネルギーが全エネルギーに対して小さいほど(f_v <<1)，X が“熱浴”としての機能を果たしやすい(s が大きければ，f_v が小さくなりやすいともいえる)。X が線形分子であれば[2]，AB の振動エネルギーの prior 分布は次式で与えられる(式(104))。

$$p°(f_v) = (s + 7/2)(1 - f_v)^{s+5/2} \tag{218}$$

式(218)の f_v 依存項の対数を変形すると，

$$\ln(1 - f_v)^{s+5/2} = (s + 5/2)\ln(1 - f_v) = (s + 5/2)\left(-f_v - \frac{1}{2}f_v^2 - \frac{1}{3}f_v^3 - \cdots\right) \tag{219}$$

となる。f_v <<1 の場合を考えて，f_v^2 より高次の項を無視して

$$(s + 5/2)\left(-f_v - \frac{1}{2}f_v^2 - \frac{1}{3}f_v^3 - \cdots\right) \approx -(s + 5/2)f_v \tag{220}$$

を得る。式(219)と式(220)から得られる

$$\ln(1 - f_v)^{s+5/2} \approx -(s + 5/2)f_v \tag{221}$$

より，

$$(1 - f_v)^{s+5/2} \approx \mathrm{e}^{-(s+5/2)f_v} \tag{222}$$

---

[1] 実際，図2(b)の f_v が小さいところではプロットが直線的で，Boltzmann 分布的な挙動を見せている。

[2] 巨大な線形分子はややイメージしにくいが，ABCD 系の CD が大きくなったケースを考えているので了解いただきたい。

が成り立つから，式(222)を式(218)に代入すると，

$$p°(f_v) \approx (s+7/2)\mathrm{e}^{-(s+5/2)f_v} \tag{223}$$

が得られる。f_v の定義(式(67))

$$f_v = \frac{E_v}{E} \tag{224}$$

を式(223)に代入すると，

$$p°(E_v) \approx (s+7/2)\mathrm{e}^{-(s+5/2)(E_v/E)} \tag{225}$$

となり，(ナント！)prior 分布 $p°(E_v)$ が，振動エネルギーE_v の増大にともなって指数関数的に減少する Boltzmann 分布的挙動を示す[1]。AB とエネルギーを交換する X の温度が T であるとして，

$$p°(E_v) \propto \mathrm{e}^{-(s+5/2)(E_v/E)} = \mathrm{e}^{-E_v/kT} \tag{226}$$

の形で表すと，

$$kT = \frac{E}{s+5/2} \tag{227}$$

が成り立つ。言い換えると，prior 分布と Boltzmann 分布が(ほぼ)同じ分布になるのは，T と E と s の間に式(227)の関係が成り立つ場合である。具体的に，prior 分布(式(218))の s 依存性を描いたものが図3である。s の増大とともに，f_v の小さい領域の分布確率が増加し，片対数プロットの勾配が直線，つまり，Boltzmann 分布に近くなる様子を確認することができる。X が非線形分子の場合は，prior 分布式(106)の f_v <<1 条件での近似式は

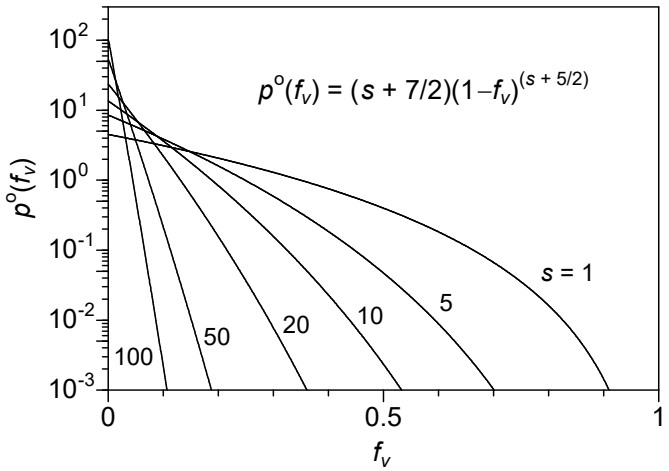


図3. ABX → AB + X で生成する AB の振動エネルギーprior 分布の s 依存性.

[1] Prior 分布と Boltzmann 分布がつながった！

$$p°(f_v) \approx (s+4)\mathrm{e}^{-(s+3)f_v} \tag{228}$$

であり，式(227)にあたる式は

$$kT = \frac{E}{s+3} \tag{229}$$

となる。

相対並進エネルギーの prior 分布も，s の増大によって Boltzmann 分布[1]に近づくことを確認してみよう。前述の議論に合わせて X が線形分子の場合を想定すると，式(141)

$$p°(f_\mathrm{T}) \propto f_\mathrm{T}^{1/2}(1-f_\mathrm{T})^{s+2} \tag{230}$$

にもとづいて考えればよい[2]。$s >> 1$ により $f_\mathrm{T} << 1$ となると，

$$\ln(1-f_\mathrm{T})^{s+2} = (s+2)\ln(1-f_\mathrm{T}) = (s+2)\left(-f_\mathrm{T} - \frac{1}{2}f_\mathrm{T}^2 - \frac{1}{3}f_\mathrm{T}^3 - \cdots\right) \approx -(s+2)f_\mathrm{T} \tag{231}$$

であるから，

$$p°(f_\mathrm{T}) \propto f_\mathrm{T}^{1/2}\mathrm{e}^{-(s+2)f_\mathrm{T}} \tag{232}$$

が得られ，エネルギーによる表現に書き換えると，

$$p°(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}\mathrm{e}^{-(s+2)(E_\mathrm{T}/E)} \tag{233}$$

という形になる。指数関数部を式(226)同様に書き換えると，

$$p°(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}\mathrm{e}^{-E_\mathrm{T}/kT} \tag{234}$$

となり，

$$kT = \frac{E}{s+2} \tag{235}$$

が成り立つ。Maxwell–Boltzmann 分布をエネルギーを用いて表記すると，

$$f(E_\mathrm{T},T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E_\mathrm{T}^{1/2}\mathrm{e}^{-E_\mathrm{T}/kT} \propto E_\mathrm{T}^{1/2}\mathrm{e}^{-E_\mathrm{T}/kT} \tag{236}$$

であるから，$s >> 1$ および $f_\mathrm{T} << 1$ 条件での prior 分布が Maxwell–Boltzmann 分布と同じ E_T 依存性をもつことがわかる。

---

[1] 速度分布としては Maxwell–Boltzmann 分布とも呼ばれる。

[2] 初版第3刷以前の記述で $p°(f_\mathrm{T})$ を式が誤っておりました((誤) $f_\mathrm{T}^{1/2}(1-f_\mathrm{T})^{s+1}$ → (正) $f_\mathrm{T}^{1/2}(1-f_\mathrm{T})^{s+2}$)。お詫びして訂正します。

付録3. 運動量と角運動量の保存を考慮する統計理論による生成分子のエネルギー分布[1]

統計論的なアプローチによる生成分子エネルギー分布(の理論)には prior 分布以外にさまざまなものがある。Prior 分布も含めた代表的な取扱い3種の特徴を表2に示す。

・Prior distribution
・Phase space theory (PST; 位相空間理論) distribution[2]
・Orbiting transition state phase space theory (OTS/PST) distribution[3]

表2. 反応生成分子のエネルギー統計的分布理論の比較(○：考慮する，×：考慮しない)

	Prior	PST	OTS/PST
粒子数保存	○	○	○
エネルギー保存	○	○	○
運動量保存	×	○	○
角運動量保存	×	○	○
遠心障壁	×	×	○
相互作用ポテンシャル	×	×	$-C_n/r^n$

上記3種の理論の特徴および理論相互の関係を以下に記す。

・理論としての精度はpriorよりもPSTの方が高いが，PSTよりもOTS/PSTの精度が高いわけではない[4]。Prior とPST は無限遠に離れた生成分子のエネルギー準位構造にもとづいてエネルギー分配を考えるので[5]，分子個々の振動・回転準位まで扱える。一方，OTS/PSTは生成分子としてのエネルギー構造が確定していない遠心障壁上(＝遷移状態上)でのエネルギー分配を考えるので[6]，生成分子個々の振動・回転状態を扱うことはできず[7]，計算対象は相対並進エネルギー分布や2分子全体の回転エネルギー分布に限定される。

---

[1] 本付録は文献5，第9章を参考にして書かれている。

[2] 名称の日本語訳がシンプルな「位相空間理論」であり，角運動量の保存を強調した名称ではないので，prior 分布との決定的な相違点が角運動量の保存であることに気付きにくい。筆者は学生時代に「物理量の状態数や状態密度を位相空間にもとづいて考えることはごく一般的な方法であるから，位相空間理論という名称はシンプルすぎて角運動量の保存を考慮しているという特徴に気付けない。角運動量保存の考慮が大きな特徴なのだから，それを強調した名称(たとえば，角運動量保存位相空間理論)にしてほしかった」と思った(しかし，角運動量保存位相空間理論という名称は安易すぎるかもしれない)。

[3] 反応座標に沿ってポテンシャルが単調に増加するのみで明確な障壁がない(あるいは障壁が低い)反応について遠心障壁の極大位置を遷移状態として扱う理論。詳細は文献5，第8章参照。

[4] 多くのテキストで prior → PST → OTS/PST の順に解説が書かれており，考慮する因子が増えるので，この順に精度や近似が高くなると考えがちであるが，PST と OTS/PST は対象と目的が異なる理論であり，両者の間に優劣の関係はない。

[5] 無限遠に離れているから，個々の分子のエネルギー準位構造が明確である。

[6] 遠心障壁上で確定したエネルギー分布は障壁を越えて生成系に至る間も変わらないとする。

[7] 遠心障壁上では，いずれ生成する2つの分子が1つの塊として軌道運動しており，振動・回転準位をもつ2つの独立した分子という描像は成り立たない。したがって，量子数 v_1, v_2 ,j_1, j_2 も存在しない。

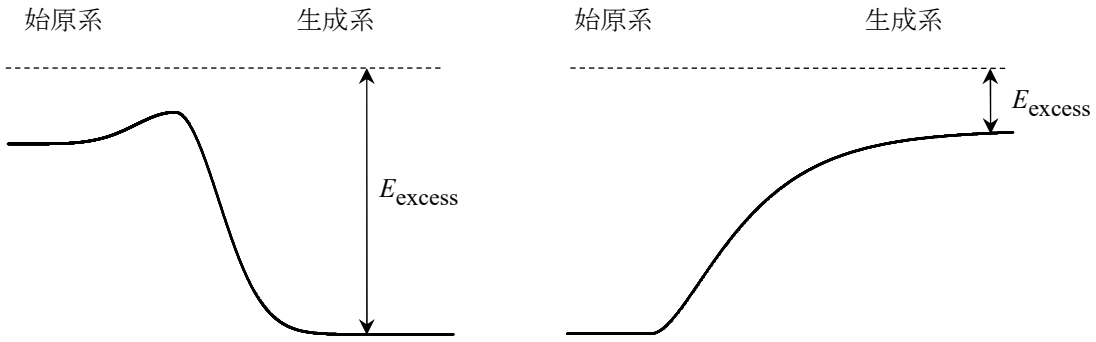


図4. 反応ポテンシャル曲線. (a)逆反応の障壁が高い反応系，(b)逆反応の障壁がない(あるいは低い)反応系. 破線は系の全エネルギー.

・逆反応(始原系 ← 生成系)の障壁が高い反応系(図4(a))，言い換えると，高発熱の反応でのエネルギー分配は生成系に向けて下るポテンシャル曲線上での運動に支配されるので，priorあるいはPSTを適用する(特に，系の全角運動量が小さい場合はpriorよりもPSTの方が精度が高い)。
・逆反応の障壁がない(あるいは低い)吸熱反応系(図4(b))でのエネルギー分配は主に遠心障壁により支配されるのでOTS/PSTを適用する。

上記以外にも，始原系と生成系を接続する振動回転透熱ポテンシャル曲線にもとづいて分布を計算する Statistical adiabatic channel model (SACM)や振動モード間のエネルギー移動に制限を課す Separate statistical ensemble (SSE) distribution, Variational RRKM distribution with exit channel coupling (VRRKM/ECC)などの理論がある。本付録では角運動量の保存が主題であるから PST を取り扱う(OTS/PST, SACM, SSE, VRRKM/ECC については文献3を参照されたい)。

付録3-1. 運動量と角運動量の保存による運動自由度の減少

はじめに，運動量や角運動量の保存を考慮とは具体的にどういうことを指すのか明確にしておこう。たとえば，2粒子間の相互作用が中心力[1]であれば，2粒子の衝突・散乱は，単一平面内で進行する。したがって，始原系の2分子が衝突後，生成した2分子が散乱する場合，分子間相互作用が中心力であれば，相対並進運動の自由度は(3次元ではなく)2次元になる。この並進運動自由度の減少は，2分子に外力がはたらかなければ運動量が保存されることにもとづいている[2]。また，2分子にトルクがはたらかなければ全角運動量も保存される。通常の実験条件では，反応系に外力やトルクははたらかないので，運動量と角運動量の保存は特殊な条件ではなく，むしろ衝突・散乱の際に自然に成立している条件である。その意味で，運動量と角運動量の保存を考慮しない prior 分布による取扱いは粗い近似といえる。

[1] 粒子間の相互作用ポテンシャルが粒子間距離のみの関数である場合を指す。
[2] 保存量の数だけ系の運動自由度に制約が生じる。

エネルギーE の並進運動(運動自由度n)の状態密度$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$は$E^{(n-2)/2}$に比例する[1]。通常，並進運動の自由度は$n=3$として扱うが，運動量の保存を考慮すると$n=2$となり，並進運動の状態密度は$E^0=\mathrm{const}$となる。また，角運動量の保存を考慮すると，始原系が全角運動量 $\boldsymbol{J}$ をもつならば，遷移状態を経て生成系に至るまで全角運動量 $\boldsymbol{J}$ は保存される。これは系の回転運動に課される制約であり，角運動量の自由度が1つ減ることを意味する[2]。ただ，角運動量には分子1つ1つの回転角運動量 $\boldsymbol{j}$ と2分子の重心まわりの軌道角運動量$\boldsymbol{\ell}$の2つの形があるので[3]，1つの $\boldsymbol{J}$ に対応する複数の$(\boldsymbol{\ell}, \boldsymbol{j})$の組み合わせを考える必要がある。始原系(単分子の場合も含む)の全角運動量 J が大きい条件($J\to\infty$極限)での解離では，角運動量保存による生成系での回転自由度への制限は緩く(1つの回転準位 j の縮重度が$2j+1$のまま)，この状況を prior 分布極限と呼ぶ。一方，始原系が低温であると($J\to 0$極限)，角運動量保存により生成系の回転自由度が1つ減少する(1つの j の縮重度が$2j+1$ではなくなる[4])。$J=0$の極限でなくても，超音速自由噴流中の分子のように冷却された始原系の場合，角運動量の保存は無視できない。

運動量と角運動量の保存を考慮することによる運動自由度への影響を具体的に見てみよう。§6で扱った$\mathrm{ABX}\to\mathrm{AB}+\mathrm{X}$型反応(X：原子)の相対並進エネルギーの prior 分布は

$$p^{\circ}(E_{\mathrm{T}})\propto f_{\mathrm{T}}^{1/2}(1-f_{\mathrm{T}}) \qquad \text{(prior)} \tag{237}$$

である(式(170))。エネルギー関係は

$$E-E_{\mathrm{T}}=E_{\mathrm{AB}} \tag{238}$$

であり(式(164))，状態密度の基本形は

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}}) \tag{239}$$

である(式(165))。Prior 分布では$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})=\rho_v(E_v)\rho_j(E_j)$の$\rho_v(E_v)$と$\rho_j(E_j)$がいずれも定数扱いできることから(2原子分子では振動も回転も自由度2なので$E^{(n-2)/2}=E^0$)，$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})=E_{\mathrm{AB}}$を得たが(式(119))，角運動量保存により回転の自由度が1になると，$\rho_j(E_j)\propto E_j^{-1/2}$より

$$\rho(E_{\mathrm{AB}})\propto\int_0^{E_{\mathrm{AB}}}\rho_j(E_j)\mathrm{d}E_j\propto\int_0^{E_{\mathrm{AB}}}E_j^{-1/2}\mathrm{d}E_j\propto E_{\mathrm{AB}}^{1/2} \tag{240}$$

となる。また，式(239)の$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$について，prior 分布では相対並進運動の自由度3にもとづいて$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^{1/2}$としたが，運動量保存により自由度が2に減ると，$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{T}}^0=\mathrm{const}$となる。したがって，

$$\rho(E_{\mathrm{T}})\propto E_{\mathrm{AB}}^{1/2}=(E-E_{\mathrm{T}})^{1/2} \tag{241}$$

---

[1] 自由度nの回転エネルギーの状態密度も$E^{(n-2)/2}$に比例する(**付録1**参照)。

[2] 制約が特定の運動自由度のエネルギーE_i (準位)の生じやすさは，位相空間内での

[3] IUPAC は文字ℓおよび$\boldsymbol{\ell}$の使用を認めていないが，lと$\boldsymbol{l}$は数字の1に似ており，混乱を招きやすいので，本書ではℓおよび$\boldsymbol{\ell}$を用いる。

[4] なぜそうなるのか，が本付録の中心テーマである。

より

$$p^{\circ}(E_{\mathrm{T}}) \propto (1-f_{\mathrm{T}})^{1/2} \tag{242}$$

が得られる。運動量と角運動量の保存を考慮した結果，prior 分布(式(237))が式(242)の形に変わった。Prior 分布の中の $f_{\mathrm{T}}^{1/2}$ と $(1-f_{\mathrm{T}})$ はそれぞれ$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$と$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})$に由来するが，運動量保存により相対並進運動の自由度が1つ減ったために$\rho_{\mathrm{T}}(E_{\mathrm{T}})$の E_{T} 依存性の指数が1/2減って0になり，角運動量保存により AB の回転運動の自由度が1減ったために$\rho_{\mathrm{AB}}(E_{\mathrm{AB}})$の E_{AB} 依存性の指数が1から1/2に減っている。上記の比較は自由度のみに注目した粗い取扱いであるが，保存量を考慮することにより運動自由度が変化(減少)し，統計的分布が変化することがわかる[1]。次節では，角運動量の保存を考慮する phase space theory による取扱いを定式化し，prior 分布との相違点を明確にする。

付録3-2. Phase space theory (PST)

角運動量 $\boldsymbol{J}$ をもつ分子 M が解離し，相対並進エネルギーが E_{T} である分子 P_1(振動エネルギーE_{v1}, 回転エネルギーE_{j1})と分子 P_2(振動エネルギーE_{v2}, 回転エネルギーE_{j2})が生成する過程

$$\mathrm{M}(E,J) \longrightarrow \mathrm{P}_1(E_{v1},E_{j1}) + \mathrm{P}_2(E_{v2},E_{j2}) \tag{243}$$

を考える(系の全エネルギーは E(一定))。PST の条件(表2)に従って，M の角運動量は系の全角運動量 $\boldsymbol{J}$ として保存される。一方，生成系の角運動量にはそれぞれの分子の角運動量 $\boldsymbol{j}_1, \boldsymbol{j}_2$ に加えて2分子の重心まわりの軌道角運動量 $\boldsymbol{\ell}$ の3種がある。生成系の全角運動量は3種の角運動量の(ベクトル)合成で得られるから，

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2 + \boldsymbol{\ell} \tag{244}$$

であるが，具体的に合成を考える際には，まず，$\boldsymbol{j}_1$と$\boldsymbol{j}_2$の合成により $\boldsymbol{j}$ が形成され，

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{j}_1 + \boldsymbol{j}_2 \tag{245}$$

次に，$\boldsymbol{j}$ と $\boldsymbol{\ell}$ との合成により $\boldsymbol{J}$ が形成される

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{j} + \boldsymbol{\ell} \tag{246}$$

と考えればよい[2]。

本付録での目的は，系のエネルギーE および全角運動量 J が一定という条件で生成系の統計的エネルギー分布，たとえば，$\mathrm{P}_1(E_{v1})$ と $\mathrm{P}_2(E_{v2})$ の相対並進エネルギー分布 $p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(v_1,v_2,E_{\mathrm{T}}\,|\,E,J)$ や P_1と P_2の振動回転分布 $p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(v_1,j_1,v_2,j_2,E_{\mathrm{T}}\,|\,E,J)$ を得ることであるが[3]，指定する物理量(量子状態)の数が多いと取扱いがとても複雑になるので，以下では，生

---

[1] エネルギー保存だけを考慮する場合は，位相空間内の $E\mathrm{d}E$ にあたる体積(正確には多次元の超体積)内に含まれるすべての状態が実現可能であると考えるが，新たな保存量(制約)が加わると，超体積 $E\mathrm{d}E$ 内に実現不可能な状態が生じ，とりうる状態の数が減少する。

[2] 本付録では角運動量 $\boldsymbol{J}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{\ell}$ の量子数を J, j, ℓ，大きさを$|\boldsymbol{J}|, |\boldsymbol{j}|, |\boldsymbol{\ell}|$と書く。

[3] 表記 $p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(x\,|\,y)$ は y が一定という条件での x の PST 分布を表す。

成系の P_2を原子とする。これにより，反応式は

$$M(E,J) \longrightarrow P_1(E_v,E_j) + P_2(\text{原子}) \tag{247}$$

となる。PST で始原系から生成系に引き継がれる物理量は全エネルギーE と全運動量 p と全角運動量 J であり，生成系でのエネルギー分配は生成系の(並進運動も含めた)エネルギー準位構造により決まるので[1]，M はどんな系(単分子でも多分子系)でもよい[2]。Prior 分布での状態密度の基本形は $g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_X(E_X)\rho_T(E_T)$ (式(40))であるが，反応式(247)は原子が生成するケース(§6)にあたるから $\rho_X(E_X)$ がなくなり，

$$g_v(E_v)g_j(E_j)\rho_T(E_T) \tag{248}$$

となる。系以外の分子による衝突などの外力がなければ，振動と回転の相互作用は小さく，多くの場合，それぞれ独立な運動とみなせる[3]。したがって，全角運動量の保存という条件は生成系の振動分布にはほとんど影響を与えないので $g_v(E_v)$は prior 分布と同じ扱いでよい。生成分子 P_1が2原子分子(線形分子)の場合，prior 分布 の $g_j(E_j)$は常に $2j+1$ であるが(式(13))，これは，P_1の回転運動が P_2の存在とは関係がなく独立と考えるからである。PST では，P_1と P_2の分子間相互作用は考えないが，P_1と P_2によって軌道角運動量$\boldsymbol{\ell}$が生じ，式(246)により形成される全角運動量 $\boldsymbol{J}$ が反応全体を通じて保存されるから，P_1の回転は独立な運動ではなくなる[4]。したがって，prior 分布のように単純に $g_j(E_j)=2j+1$ とすることはできず，生成系の統計論的なエネルギー分布を導出するには，<u>$\boldsymbol{J}$ が保存される条件下での $g_j(E_j)$</u>が必要となる。PST による取扱いを始める前に，定式化を進める“作戦”を明確にしておこう。

作戦1. 分子 P_1の角運動量 j と生成系の軌道角運動量 ℓ の一組 (j,ℓ) から生じる(複数の)J のうち，特定の J の生じやすさを計算する。

作戦2. 作戦1の特定の J (固定)を形成しうる (j,ℓ) の組(j は固定)の個数をカウントし，J を保存した条件での分子 P_1の回転準位 j の生じやすさを評価する[5]。

はじめに，反応式(247)の生成系の回転状態の数をカウントする。反応式(247)の場合，$\boldsymbol{j}_2=\boldsymbol{0}$ となるから，式(245)より $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{j}_1$ となるが[6]，式(246)の形は変わらない。分子と原子の間にも軌道角運動量$\boldsymbol{\ell}$は存在し，その縮重度(空間量子化による実験室座標の Z 軸方向の射影成分 m_ℓ の数)は $2\ell+1$ である[7]。また，生成分子 P_1の回転準位 j の縮重度は分子の構造に依存し，これを $g(j)$ で表すと，

---

[1] 言い換えると，始原系の「エネルギーと運動量と角運動量」<u>以外</u>の“記憶”はすべて失われる。

[2] エネルギーE と角運動量 J をもつ遷移状態でもよい。

[3] 分子内での振動と回転の相互作用として，対称こまの縮重振動による振動角運動量と分子回転の角運動量の相互作用(Coriolis 相互作用)がある。

[4] ある物理量を含む式が1本成り立つと，その物理量に1つの制約が課されることになり自由度が減る。

[5] 作戦の内容が少しわかりにくいかもしれませんが，読み進むにつれて徐々に理解が進むと思います。

[6] 全角運動量には電子の角運動量も含まれ，原子には L-S coupling の結果生じる $\boldsymbol{J}(=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S})$ がある。分子にも，たとえば2原子分子の場合，$\boldsymbol{\Omega}(=\boldsymbol{\Lambda}+\boldsymbol{\Sigma})$ があるが，ここでは無視する。

[7] 1つの ℓ について空間固定座標の Z 軸への射影成分 $m_\ell=\ell,\ell-1,\cdots,-\ell+1,-\ell$ が $2\ell+1$ 個ある。

$$\text{(線形)} \qquad g(j)=\begin{cases} 2j+1 & (\Lambda=0) \\ 2(2j+1) & (\Lambda\neq 0) \end{cases} \tag{249}$$

$$\text{(対称こま)} \qquad g(j)=\begin{cases} 2j+1 & (K=0) \\ 2(2j+1) & (K\neq 0) \end{cases} \tag{250}$$

$$\text{(非対称こま)} \qquad g(j)=2j+1 \tag{251}$$

$$\text{(球こま)} \qquad g(j)=(2j+1)^2 \tag{252}$$

となる[1]。したがって，生成系の一組の (j,ℓ) に含まれる状態の総数は

$$(2\ell+1)g(j) \tag{253}$$

である。以上で生成系の回転運動の状態数が得られたように見えるが，一組の (j,ℓ) から生じる J は1つの値とは限らない点に注意しなければならない。

角運動量の合成は三角条件でのベクトル和[2]であるから，式(245)および式(246)について，それぞれ，

$$|j_1-j_2|\le j\le j_1+j_2 \tag{254}$$

$$|j-\ell|\le J\le j+\ell \tag{255}$$

が成り立つ[3]。一組の (j,ℓ) から式(255)を満たす J が生じるが，$|j-\ell|$ から $j+\ell$ までの J に含まれている状態の総数は，和の公式により

$$\sum_{J=|j-\ell|}^{j+\ell}(2J+1)=(2j+1)(2\ell+1) \tag{256}$$

となる(注意：式(256)およびその根拠である式(255)は，1つの角運動量ベクトル $\boldsymbol{j}$ と1つの軌道角運動量ベクトル $\boldsymbol{\ell}$ の合成を表しており，角運動量 $\boldsymbol{j}$ をもつ分子の構造[4]には関係しない)。1つの J には $2J+1$ 個(空間量子化による M_J の個数)の状態があるから[5]，一組の (j,ℓ) から生じた複数の J の中の，特定の J の比率(＝特定の J が生じる確率)は

$$P(J)=\frac{2J+1}{(2j+1)(2\ell+1)} \tag{257}$$

---

[1] 線形の $\Lambda\neq 0$ にある因子2は $\pm|\Lambda|$ の縮重による。対称こまの $K\neq 0$ の因子2は $\pm|K|$ の縮重による。線形分子も対称こまの一種であり，線形分子にとっての K が Λ であると考えてよい。球こまの $(2j+1)^2$ は，j に関する縮重度(実験室座標の Z 軸への射影成分の個数) $2j+1$ と K に関する縮重度(分子固定座標の z 軸への射影成分の個数) $2j+1$ の積である。回転準位の縮重度については拙書(文献14)を参照。

[2] $\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ の3つの角運動量ベクトル $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ はすべて量子化されており，大きさはそれぞれ $|\boldsymbol{a}|=\hbar\sqrt{a(a+1)}$，$|\boldsymbol{b}|=\hbar\sqrt{b(b+1)}$，$|\boldsymbol{c}|=\hbar\sqrt{c(c+1)}$ であるから，3つのベクトルは一直線上にはなく三角形を形成する。$|\boldsymbol{a}|\approx\hbar a$，$|\boldsymbol{b}|\approx\hbar b$，$|\boldsymbol{c}|\approx\hbar c$ と近似して一直線上で合成を示す場合もあるが，厳密には正しくない。

[3] 合成される2つの角運動量量子数の「和から差の絶対値まで」の量子数が生じる。

[4] 線形，対称こま，非対称こま，球こまなどの構造を指す。

[5] 1つの J について空間固定座標の Z 軸への射影成分 $M_J=J,J-1,\cdots,-J+1,-J$ が $2J+1$ 個ある。

となる。たとえば，$j=3$ と $\ell=1$ からは $J=4,3,2$ が生じ，$(2j+1)(2\ell+1)\ =\ 7\times3\ =\ 21$ であるから，$P(J=4)=9/21$，$P(J=3)=7/21$，$P(J=2)=5/21$ である。

分子の構造を考慮した一組の (j,ℓ) に含まれる状態の総数 $(2\ell+1)g(j)$ (式(253))のうち，注目する特定の J を構成する(＝特定の J に相関する)状態の数は，$(2\ell+1)g(j)$ にその J が生じる確率 $P(J)$ をかけた数であるから，

$$(2\ell+1)g(j)P(J)=(2\ell+1)g(j)\frac{2J+1}{(2j+1)(2\ell+1)}=(2J+1)\frac{g(j)}{2j+1} \tag{258}$$

となる。式(258)の具体的な数値として，生成分子 P_1 が線形($\Lambda=0$)あるいは球対称こまの場合には，それぞれ

$$\text{(線形(}\Lambda=0\text{))}\qquad (2J+1)\frac{g(j)}{2j+1}=(2J+1)\frac{2j+1}{2j+1}=2J+1 \tag{259}$$

$$\text{(球こま)}\qquad (2J+1)\frac{g(j)}{2j+1}=(2J+1)\frac{(2j+1)^2}{2j+1}=(2J+1)(2j+1) \tag{260}$$

となり，これらが，P_1 の構造別の一組の (j,ℓ) から特定の J の生じやすさであり，(逆に J の側から見ると)特定の J を構成する一組の (j,ℓ) 由来の状態の数である。たとえば，$J=3$ の場合，線形分子($\Lambda=0$)では，一組の (j,ℓ) 由来の状態数は j によらず $7(=2J+1)$ 個であるが，球こま分子の場合，一組の (j,ℓ) 由来の状態数は $(2J+1)(2j+1)$ であり，$(j+1,\ell)$ 由来の状態数は $(2J+1)[2(j+1)+1]\ =\ (2J+1)(2j+3)$ となるから，j が1増える(減る)と J を構成する状態数は $2(2J+1)$ 増加(減少)する。“作戦1”に該当するここまでの展開の概念図を図5に示す。

次に，“作戦2”にとりかかろう。“作戦1”で，一組の (j,ℓ) (j と ℓ をある値に固定)に含まれる全状態数(式(253))のうち特定の J を構成する状態の数(式(258))が明かになったが，統計分布として知りたいのは，全角運動量を特定の J に固定した状況での(注目する)特定の j

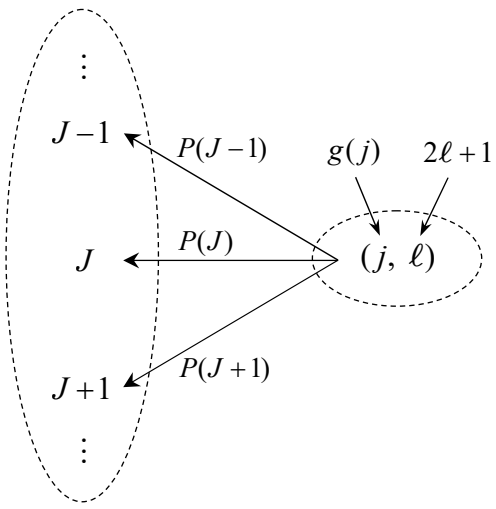


図5.“作戦1” $(j,\ell)\rightarrow J$ の概念図

の生じやすさである。注目する j をもつ (j,ℓ) で異なる ℓ をもつものがあれば，その j の生じやすさは ℓ の個数分増大する(ℓ の個数倍になる)から，式(258)の j について J を形成しうる ℓ の個数をカウントする必要がある(いよいよ，全角運動量 J が保存される状況で1つの j に含まれる状態数を評価する)。全角運動量が特定の J で，反応式(247)の分子 P_1が回転準位 j にあるとき許容される ℓ を知るには，J, j, ℓ 間の関係式が必要であるが，それには式(255)が使える。“作戦1”では，式(255)を一組の (j,ℓ) から生じる J (の値)を与える式として利用したが，J と j を固定すれば，可能な ℓ (の個数)を与える式として利用できる。式(255)には次の3つの関係が含まれている。

$$|j-\ell| \le J \xrightarrow{j \ge \ell} j-\ell \le J \longrightarrow \ell \ge j-J \tag{261}$$

$$|j-\ell| \le J \xrightarrow{j \le \ell} -j+\ell \le J \longrightarrow \ell \le j+J \tag{262}$$

$$J \le j+\ell \longrightarrow \ell \ge -j+J \tag{263}$$

式(261) ~ (263)に対応する領域を描いたものが図6(の3辺[1]で囲まれた領域)であり，特定の全

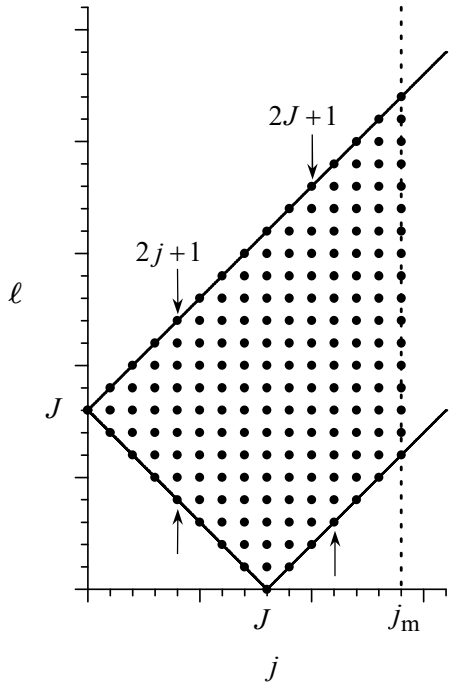


図6. 全角運動量 $\boldsymbol{J}(=\boldsymbol{j}+\boldsymbol{\ell})$ を形成する (j,ℓ) の組み合わせ.
((j,ℓ) に対応. j_m はエネルギー保存により決まる j の上限値.)

[1] 3辺の式は $\ell=|j\pm J|$ または $j=|\ell\pm J|$ で表される。

角運動量(図6では$J=8$)を形成しうる(j,ℓ)の組が図中の格子点(●)で表されている[1]。全角運動量Jよりも大きいj(および，Jよりも大きいℓ)があることが，一見，不自然に感じられるが，ベクトル和であるから，$\boldsymbol{\ell}$と$\boldsymbol{j}$が“逆向き”であれば指定された特定のJを形成することができる。なお，分子 P_1の回転エネルギーは，系全体のエネルギーE から P_1の振動エネルギーを除いた$E-E_v$を超えることはできない。したがって，分子 P_1が回転定数 B の線形分子であれば，jの上限値は

$$j_{\mathrm{m}} \approx \sqrt{j_{\mathrm{m}}(j_{\mathrm{m}}+1)} = \sqrt{\frac{E-E_v}{B}} \tag{264}$$

となり，図6の右端の点線の位置を与える。

生成分子 P_1の注目する運動自由度へのエネルギー分布を知るには，当該のエネルギー準位が連続的であれば状態密度を積分し，準位が離散的な場合は[2]，状態の数を直接カウントする(式(73))。特定のJについて許容な(j,ℓ)の組が図6の格子点で表されるから，分子 P_1の1つのjに含まれる状態の数は図6の横軸jに該当する格子点の個数(言い換えると，1つのjでの可能なℓの個数)に比例する。式(258)を可能なℓの個数分集めた

$$\sum_{\ell}(2J+1)\frac{g(j)}{2j+1} = (2J+1)\frac{g(j)}{2j+1}\sum_{\ell}1 \tag{265}$$

が，全角運動量Jのもとで回転準位jにある生成分子 P_1の生成しやすさを与える。式(265)の和の値(= ℓの個数[3])を図6から読み取り，$d(j)$で表すと，

$$\boxed{d(j)=\begin{cases} 2j+1 & (j \le J) \\ 2J+1 & (J \le j) \end{cases}} \tag{266}$$

となる。$d(j)$は1つのjに含まれる状態の数であるから，準位jの縮重度と呼んでもよいが，あくまで全角運動量が一定という条件付きの“実効的縮重度”である。式(266)は，prior 分布と PST 分布の相違を明確に表している。Prior 分布では線形分子($\Lambda=0$)の1つのjの縮重度は常に$2j+1$であるが(式(13))，PST 分布では必ずしも$2j+1$**ではない**。$j \le J$での PST 分布の縮重度は prior 分布の$2j+1$と一致する。しかし，$J \le j$では，PST での準位jの縮重度は$2j+1$ではなく$2J+1$(一定)である[4]。結果として，全角運動量Jが大きいときは[5]，prior 分布

---

[1] 図6は一組の(j,ℓ)からどういうJが形成されるかではなく，1つの(特定の)Jを形成する(j,ℓ)の組を表している。

[2] 言い換えると，実験的に量子準位を選別して観測できる場合に該当する。

[3] $\sum_{\ell}1$は「ℓで和をとる」と読めるが，「1つのjについて許されるℓの個数」と同意である。

[4] 準位jの縮重度がjとともに増加しなくなるのは，全角運動量Jの保存を考慮したことによる回転運動の自由度の減少の反映である。

[5] 全角運動量Jの大小は始原系の初期状態で決まるが，環境温度が高くてもJが大きいとは限らない。たとえば，高温の気体中にある分子を状態選別的に低い回転準位Jに光励起して解離が進行する場合，系の全角運動量Jは小さい。逆に，超音速自由噴流により冷却された分子でも，高い回転準位Jに励起されて解離するならば，全角運動量Jは大きい。

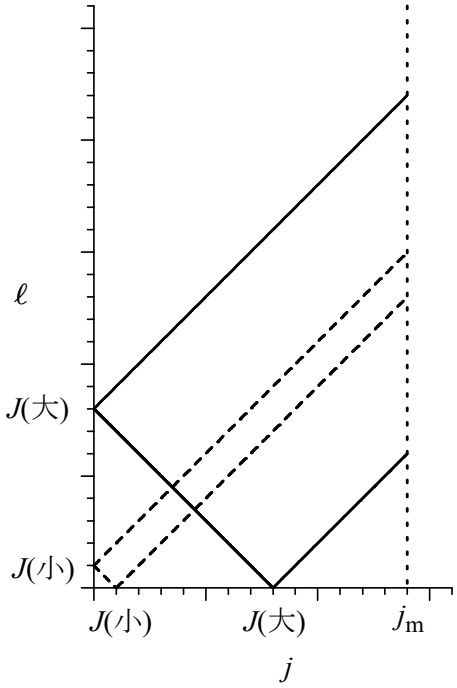


図7. 全角運動量 $\boldsymbol{J}(=\boldsymbol{j}+\boldsymbol{\ell})$ を形成する (j,ℓ) の組み合わせ.
(大きい J の場合と小さい J の場合の比較)

と PST 分布による分子 P_1の回転エネルギー分布は似た分布になるが，J が小さいとき，PST 分布は prior 分布と異なる分布になる。J の大小による許容な (j,ℓ) の相違を示したのが図7である(J が大きい場合が実線，J が小さい場合が破線)。J が大きいとき，j の縮重度が $2j+1$ である j の範囲($j \le J$)は広いが，J が小さくなるとほぼすべての j の縮重度が $2J+1$(一定)となり j に依存しない[1]。この $J \le j$ での prior 分布と PST 分布の相違は角運動量保存という条件の有無に由来する相違であり，特に，J が小さいとき差が大きい。

$d(j)$ を式(258)にかけたものが(全角運動量 J を保存するときの)準位 j の生成しやすさを与えるから，具体例として，式(259)と式(260)から，

$$\text{(線形}(\Lambda=0)\text{)} \quad (2J+1)\frac{g(j)}{2j+1}d(j)=\begin{cases}(2J+1)(2j+1) & (j \le J)\\ (2J+1)(2J+1)=(2J+1)^2 & (J \le j)\end{cases} \tag{267}$$

$$\text{(球こま)} \quad (2J+1)\frac{g(j)}{2j+1}d(j)=\begin{cases}(2J+1)(2j+1)(2j+1)=(2J+1)(2j+1)^2 & (j \le J)\\ (2J+1)(2j+1)(2J+1)=(2J+1)^2(2j+1) & (J \le j)\end{cases} \tag{268}$$

が得られる。文献3は式(265), つまり，式(267)や式(268)を rotational degeneracy と呼び(確かに，式(267)や式(268)が1つの j に含まれる状態の数(縮重度)である)， $\Phi(j\,|\,J)$ と表記している。前

[1] $J=0$ の場合， $J=0 \le j$ であるから $d(j)=2J+1=1$ となり，すべての準位 j の縮重度が1となる。

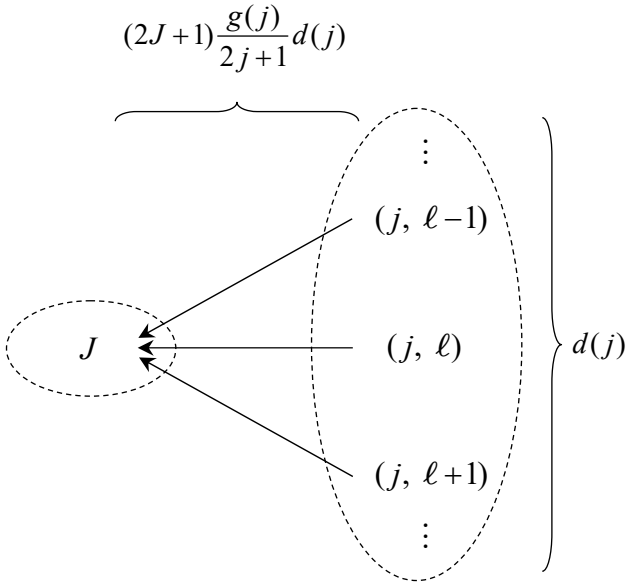


図8.“作戦2” $(j,\{\ell\})\to J$ の概念図

述したように，低温条件では $J\le j$ の領域が広くなるので，低温ほど prior 分布よりも PST 分布の方が精度が高い。なお，式(267)と式(268)のいずれにも $2J+1$ という因子が含まれているが，特定の J にある始原系の解離を扱う場合は $2J+1$ は無視してよい。しかし，始原系で回転エネルギーが熱分布しているような場合は，J の分布により平均する必要がある。以上の“作戦2”に該当する展開の概念図を図8に示す。

解離反応

$$\mathrm{M}(E,J)\longrightarrow \mathrm{P_1}(\text{線形}(\Lambda=0))+\mathrm{P_2}(\text{原子}) \tag{269}$$

について，全角運動量 J で生成する生成系のエネルギー分布を PST にもとづいて考えよう[1]。エネルギー関係は

$$E=E_v+E_j+E_\mathrm{T}\qquad (J=\text{一定}) \tag{270}$$

であり，状態密度の基本形は[2]

$$\rho_v(E_v)\Phi(j\,|\,J)\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \tag{271}$$

である。分子 $\mathrm{P_1}$が多原子分子であることを想定して振動エネルギーを連続量として扱う。PST では相対並進運動を自由度2として扱うので $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})\propto E^0=\text{const}$ である。

分子 $\mathrm{P_1}$が振動エネルギー E_v，回転準位 j で $\mathrm{P_1}$と $\mathrm{P_2}$の相対並進エネルギーが E_T である PST 分布は

[1] 生成系 $\mathrm{P_1}, \mathrm{P_2}$ がいずれも分子である場合については後述。

[2] 離散準位として扱っている運動自由度があるので，すべてが状態密度ではないが，本書の慣習により状態密度の基本形と呼ぶ。また，prior 分布での $g_j(E_j)=2j+1$ が PST の $\Phi(j\,|\,J)$ に置き換わっている。

$$p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(E_v, j, E_\mathrm{T} \mid E, J) \propto \begin{cases} (2J+1)(2j+1)\rho_v(E_v) & (j \le J) \\ (2J+1)^2 \rho_v(E_v) & (J \le j) \end{cases} \tag{272}$$

となる(式(267)参照)。エネルギー分布を知るだけであれば関数を規格化する必要はないが，j について規格化する必要がある場合は，図6の $0 \le j \le j_\mathrm{m}$ の範囲の格子点の個数をカウントすればよい。ある解離反応 $\mathrm{ABX} \rightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{X}$ (X：原子)の親分子 ABX の回転準位が J であるとき[1]，2原子分子 AB の振動準位 v 上の回転準位 j の占有数について prior 分布と PST 分布の概形は以下のようになる[2]。

・prior 分布(式(153))

$g_\mathrm{R} << 1$ の場合，$j = 0$ から $2j+1$ に従って増加するが，j の増加にともなって相対並進エネルギー E_T が減少する結果 $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \propto E_\mathrm{T}^{1/2}$ が減少するので占有数が緩やかに減少し，$j = j_\mathrm{m}$ で0になる。

・PST 分布(式(272))

$j < J$ の範囲では $2j+1$ に従って増加し，$j \approx J$ で増加が止まり，$J < j$ の範囲で一定値を示すが，$j = j_\mathrm{m}$ で急激に0になる[3]。Prior 分布と違って緩やかに減少しないのは，PST では $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) \propto E^0 = \mathrm{const}$ であるから，j の増加にともなって E_T が減少しても状態密度 $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})$ が減少しないからである。大きい J から解離する場合は，$j < J$ の範囲が広くなり，PST 分布が $2j+1$ に従って増加する範囲が広くなるので，($j = j_\mathrm{m}$ に向かう減少の挙動以外の点で)PST と prior は似た分布になる。

生成分子 P_1 の回転準位 j の PST 分布については，エネルギー関係が

$$\underbrace{E - E_j}_{\text{固定}} = \underbrace{E_v + E_\mathrm{T}}_{\text{割り振り}} \tag{273}$$

となるので,

$$p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(j \mid E, J) \propto \begin{cases} (2J+1)(2j+1)\int_0^{E-E_j} \rho_v(E_v)\mathrm{d}E_v & (j \le J) \\ (2J+1)^2 \int_0^{E-E_j} \rho_v(E_v)\mathrm{d}E_v & (J \le j) \end{cases} \tag{274}$$

が得られる。$\rho_v(E_v)$ の積分は分子 P_1 の振動状態が $E_v = 0 \sim E - E_j$ の間でとりうる状態の総数である。

最後に，分子 P_1 の振動エネルギーの PST 分布は，エネルギー関係が

$$\underbrace{E - E_v}_{\text{固定}} = \underbrace{E_j + E_\mathrm{T}}_{\text{割り振り}} \tag{275}$$

---

[1] レーザを用いて ABX を電子励起状態の単一回転準位 J に励起し，解離により生成した AB の回転準位をレーザにより検出して AB の回転分布を観測することが可能である。また，ABX を励起する波長を変えれば，AB の回転分布の初期励起準位 J 依存性も観測できる。

[2] 文献3, Figure 9.6(p. 336)および文献15参照。

[3] この急激な減少は truncation と呼ばれる。$j_\mathrm{m} < j$ はエネルギー的に生成不可である。

となり，j を離散的に扱う場合は和をとって，

$$p^{\circ}_{\mathrm{PST}}(E_v \mid E,J) \propto \begin{cases} (2J+1)\rho_v(E_v)\sum_{j=0}^{j_{\mathrm{m}}}(2j+1) & (j \le J) \\ (2J+1)^2\rho_v(E_v)\sum_{j=0}^{j_{\mathrm{m}}}1 & (J \le j) \end{cases} \tag{276}$$

となる。

以上，生成系の1つ(P_2)が原子というシンプルな系(式(247))を扱ったが，より一般的な反応式(243)の生成系 P_1, P_2がいずれも分子である場合($j_1 \neq 0$，$j_2 \neq 0$)について考えてみよう。生成系の1つが原子の場合は角運動量の合成(式(245))および量子数の関係(式(254))は不要であったが，$j_1 \neq 0$，$j_2 \neq 0$ の場合は角運動量の合成を式(245)と式(246)の2段階で行い，量子数の関係としては式(254)と式(255)を考慮する必要がある。ここでも，具体的な取り扱いを始める前に“作戦”を明確にしておこう。

作戦1. 分子 P_1の角運動量 j_1と分子 P_2の角運動量 j_2の一組 (j_1, j_2) から生じる(複数の) j のうち，特定の j の生じやすさを計算する。

作戦2. 一組の (j, ℓ) から形成される J に含まれる状態の数を作戦1の結果にもとづいて計算し，J が保存される条件での分子 $\mathrm{P}_1, \mathrm{P}_2$の回転準位 (j_1, j_2) の生じやすさを評価する。

・作戦1($j_1, j_2 \to j$)

回転準位 j_1と j_2の分子構造に依存する縮重度が $g(j_1)$と $g(j_2)$であるとすると(具体的な形は式(249)～(252))，一組の (j_1, j_2) に含まれる状態の総数は

$$g(j_1)g(j_2) \tag{277}$$

である。また，一組の (j_1, j_2) から生じる j に含まれている状態の総数は，式(254)より，

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \tag{278}$$

であるから(式(256)と同様に，式(254)は1つの角運動量ベクトル $\boldsymbol{j}_1$と1つの角運動量ベクトル $\boldsymbol{j}_2$の合成を表しており，それぞれの角運動量をもつ分子の構造には関係しない)，一組の (j_1, j_2) から生じる複数の j の中の，特定の j の比率は

$$P(j) = \frac{2j+1}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \tag{279}$$

となる。したがって，分子の構造を考慮した一組の (j_1, j_2) に含まれる状態の総数 $g(j_1)g(j_2)$ のうち，特定の j を構成する状態の数は

$$g(j_1)g(j_2)P(j) = \frac{2j+1}{(2j_1+1)(2j_2+1)}g(j_1)g(j_2) \tag{280}$$

により表される。

・作戦2($j, \ell \to J$)

“作戦2”の角運動量の合成は，生成系の1つ(P_2)が原子の場合の合成と同じ形(式(246))である。量子数の関係は式(255)であるから，一組の (j, ℓ) から生じる複数の J の中の，特定の J の比率は式(257)

$$P(J) = \frac{2J+1}{(2j+1)(2\ell+1)} \tag{281}$$

で表される。軌道角運動量の縮重度は(分子の構造に関係なく) $2\ell+1$ であるから，1つのℓに含まれる状態の数を考慮した特定の J を構成する状態の数は

$$(2\ell+1)P(J) = \frac{2J+1}{2j+1} \tag{282}$$

となる。1つの j を構成する分子の構造由来の状態の数が式(280)で与えられるから，分子の構造を考慮した状態の数を算出するために，式(282)に式(280)をかけて，

$$(2\ell+1)P(J)\cdot g(j_1)g(j_2)P(j) = \left(\frac{2J+1}{2j+1}\right)\left(\frac{2j+1}{(2j_1+1)(2j_2+1)}\right)g(j_1)g(j_2) \tag{283}\text{-1}$$

$$= (2J+1)\frac{g(j_1)g(j_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \tag{283}\text{-2}$$

を得る。式(283)により，分子 P_1, P_2の一組の (j_1, j_2) から特定の J の生じやすさ，言い換えると，特定の J を構成する一組の (j_1, j_2) 由来の状態の数が得られたように見えるが，<u>特定の j</u>を介した J と (j_1, j_2) の関係である点に注意しなければならない。P_2が原子の場合には，j により P_2自身の回転準位を特定できるので，1つの j に含まれる状態の数(= ℓの個数)をカウントすれば，「全角運動量を J に固定した状況での特定の j の生じやすさ」を計算することができた。しかし，P_1と P_2が分子の場合は，特定の (j_1, j_2) から生じる<u>複数の j</u>が ℓ と結合して特定の J を形成するから，式(265)のように，1つの j に含まれる状態の数をカウントするだけでは不十分であり，ℓ と結合して注目している J を形成するすべての j についてもカウントしなければならない(P_1と P_2が分子の場合の“作戦”の概念図を図9に示す[1])。したがって，式(283)について，j と ℓ について和をとると，

$$\sum_j \sum_\ell (2J+1)\frac{g(j_1)g(j_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)} = (2J+1)\frac{g(j_1)g(j_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)}\sum_j\sum_\ell 1 \tag{284}$$

となるから，全角運動量 J に固定した状況で，分子 P_1, P_2の回転準位 (j_1, j_2) の生じやすさを与える式として次式

[1] 図8でいうと，$(j, \{\ell\})$ の組だけでなく，$(j', \{\ell\})$ という異なる j も J の構成員となりうるので，J につながる $(\{j\}, \{\ell\})$ の個数をカウントする必要がある。

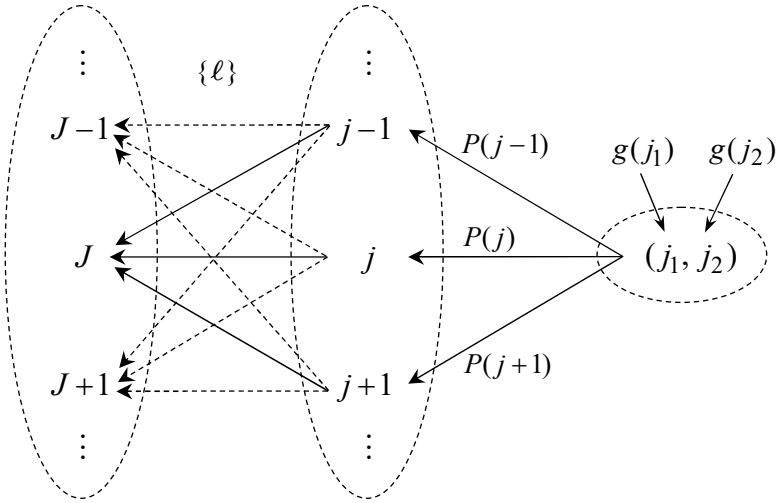


図9. P_1, P_2 が分子の場合の“作戦”概念図

$$(2J+1)\frac{g(j_1)g(j_2)}{(2j_1+1)(2j_2+1)}\sum_j\sum_\ell 1 \tag{285}$$

を得る。式末尾の j と ℓ による和は，j と ℓ の個数をカウントすることを意味するが，具体的には，J, j, ℓ 間の関係を表す図6の j-ℓ 平面で，式(254)を満たす j の範囲にある格子点の数をカウントすればよい[1]。文献3は，式(283)を全角運動量 J のもとでの準位 (j_1, j_2) の縮重度の意味で rotational degeneracy と呼び，$\Phi(j_1, j_2 | J)$ と表記している。なお，式(285)は P_1(分子)＋P_2(原子)の場合にも適用できる。P_2 が原子であれば，$j_1 = j$，$j_2 = 0$ であるから $g(j_2) = 2j_2 + 1 = 1$ となり[2]，j による和も不要なので式(285)は式(265)に等しくなる。具体的な生成系に式(285)を適用すると，

P_1(球こま) + P_2(線形($\Lambda = 0$))　　$\Phi(j_1, j_2 | J) = (2J+1)(2j_1+1)\sum_j\sum_\ell 1$ (286)

P_1(球こま) + P_2(球こま)　　$\Phi(j_1, j_2 | J) = (2J+1)(2j_1+1)(2j_2+1)\sum_j\sum_\ell 1$ (287)

が得られる。なお，j_1, j_2 の上限値はエネルギー保存

$$E = E_\upsilon + E_{j_1 j_2} + E_{\mathrm{T}} \qquad (J = \text{一定}) \tag{288}$$

[1] 回転エネルギーを連続量として考える(準古典的取扱い)場合には j-ℓ 平面での該当範囲の面積を計算すればよい。面積計算は近似計算であるが，通常，誤差は小さく，計算の容易さの点でメリットが大きい。

[2] ここでは，原子の L-S coupling により生じる角運動量 J は無視する。

および回転エネルギー

$$E_{j_1 j_2} = B_1 j_1^2 + B_2 j_2^2 \tag{289}$$

より，

$$B_1 j_1^2 + B_2 j_2^2 = E - E_v - E_\mathrm{T} \le E - E_v \tag{290}$$

により決まる。生成分子のエネルギー分布を計算するには，式(271)の $\Phi(j\,|\,J)$ を $\Phi(j_1, j_2\,|\,J)$ に置き換えて，

$$\rho_v(E_v)\Phi(j_1, j_2\,|\,J)\underbrace{\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T})}_{\text{const}} \propto \rho_v(E_v)\Phi(j_1, j_2\,|\,J) \tag{291}$$

を状態密度の基本形とし[1]，注目する運動自由度以外のエネルギーについて積分(あるいは和)を行う。

[1] PST では運動量保存を考慮するので並進運動自由度の数が2になり， $\rho_\mathrm{T}(E_\mathrm{T}) = \text{const}$ となる。

文献

1a. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1974. (日本語版：井上鋒朋 訳「分子衝突と化学反応」東京大学出版会，1976年)

1b. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, New York, 1987.

1c. R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005. (日本語版：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)

2. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall College Div., Upper Saddle River, US, 1989. (第2版が1999年に出版されている) (日本語版：佐藤 伸 訳「化学動力学」東京化学同人，1995年)

3. T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, 1996.

4. K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, 2nd ed., Wiley and Sons, Chichester, UK, 1996.

5. W. Forst, Unimolecular Reactions, Cambridge, Cambridge, UK, 2003.

6. R. B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Technique*, Oxford University Press, New York, 1982.

7. 近藤 保 編(小谷正博，幸田清一郎，染田清彦 著)「大学院講義 物理化学」東京化学同人，1997年

8. 幸田清一郎 編(幸田清一郎，越 光男，染田清彦，森田明弘 執筆)「大学院講義 物理化学」(第2版)『第 II 巻 反応速度論とダイナミクス』 東京化学同人，2011年

9. 土屋荘次「はじめての化学反応論」岩波書店，2003年

10. D. J. Bogan, D. W. Setser, HF Infrared Chemiluminescence: Energy Disposal and the Role of the Radical Fragment in the Abstraction of Hydrogen from Polyatomic Molecules by F Atoms, *J. Chem. Phys.* **64**, 586–602, 1976. (DOI: 10.1063/1.432249)

11. E. Zamir, R. D. Levine, Distribution of HX Vibrational States in Four-Center Elimination Reactions: A Surprisal Analysis and Synthesis, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 237–242, 1979. (DOI: 10.1016/0009-2614(79)85154-4)

12. 日本化学会 編「化学総説 No. 26 レーザーと化学反応」学会出版センター，1980年

13. 山﨑勝義「Born–Oppenheimer 近似と断熱近似」漁火書店 https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref23_B-O.pdf

14. 山﨑勝義「線形分子と非線形分子の統一的理解」漁火書店 https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref32_Di_Poly.pdf

15. M. Hunter, S. A. Reid, D. C. Robie, H. Reisler, The Monoenergetic Unimolecular Reaction of Expansion cooled NO_2: NO Product State Distributions at Excess Energies 0–3000 cm^{-1}, *J. Chem. Phys.* **99**, 1093–1108, 1993. (DOI: 10.1063/1.465408)

あとがき

筆者は学生時代(1980年)に，文献12, p. 57の「統計理論 –サプライザル解析–」という節で prior 分布にはじめて出会った。サプライザル(surprisal)という奇抜な名称に惹かれ，自分もサプライザル解析とやらをやってみようと意気込んだものの，まず準備すべき prior 分布の作り方どころか意味もわからず，たちまち頓挫した。統計論的予想と書かれた prior 分布の図は，エネルギーの増加とともに単調減少しており[1]，「統計」という言葉から Boltzmann 分布しか連想できない自分には，prior 分布と Boltzmann 分布の相違を理解することは(恥ずかしながら)できなかった。その後も，Prior 分布と Boltzmann 分布の相違や相互の関係を理解できず迷ったが，思い返せば，その要因は反応速度論と反応動力学の視点の違いを認識できなかったことが原因であるように思う。反応速度論での主役である遷移状態理論や RRKM 理論も統計理論であるが，これらの理論は温度 T での化学反応の速さを理論的に再現(説明)するための道具であり，盤石な熱浴(温度 T)の存在を大前提としているからカノニカルな世界に浸っている。一方，反応動力学の注目ポイントは，(余剰)エネルギーの生成物への分配であるから[2]，カノニカルにおいて温度 T を絶対的な条件たらしめている熱浴の機能が低下[3]したミクロカノニカルな世界が広がっている[4]。あるいは，別の見方をすると，反応速度は反応の比較的早い段階で，遷移状態がとりうる状態数(つまり，遷移状態の構造)によって支配されるが，生成物へのエネルギー分配は反応終盤のポテンシャル曲面の形状に支配される。したがって，反応速度と生成物エネルギー分配は直接関連するものではなく，RRKM 理論が実測の速度定数を完璧に再現しても，生成物のエネルギー分配が非統計的になることは多い。

本 Monograph により，十分な機能を果たす熱浴と機能低下した熱浴が連続的につながり，その結果として，カノニカルとミクロカノニカルとがつながることで，統計理論の根幹理解にかかる霧が晴れる爽快さを読者に感じていただけるならば望外の喜びである。

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 氏に感謝申しあげます。

[1] Boltzmann 分布にしか見えなかった。

[2] 研究の主題はエネルギー分配の歪み(選択的なエネルギー分布や特異的なエネルギー移動)を観測し，その機構を解明することである。

[3] 熱浴の機能低下はその熱容量の低下により起こる。

[4] テキストの世界でも分離があり，反応速度論を扱う文献3～5には状態数や状態密度の計算方法などが非常に詳しく書かれているが，サプライザル解析は登場しない。一方，反応動力学を扱っている文献1, 2, 6では Boltzmann 分布よりも prior 分布からのずれを議論するサプライザル解析が取り扱われている。(本書第3版第2刷以前に，文献3に prior 分布が登場しないと書きましたが，同書第9章で扱われています。お詫びして訂正します。)

統計理論による prior 分布の導出

2023年　1月 29日　初版第1刷
2023年　2月　5日　初版第3刷
2024年　2月　4日　第2版第5刷
2025年　9月 21日　第3版第4刷
2025年　11月 16日　第4版第8刷
2025年　11月 23日　第5版第3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