
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

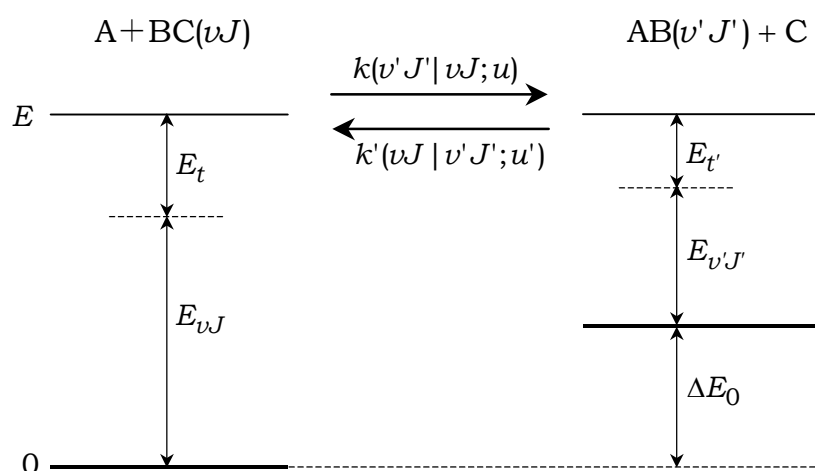
「微視的可逆性(microscopic reversibility)」と「詳細釣り合い(detailed balance)の原理」は化学反応速度論(kinetics)および化学反応動力学(dynamics)における重要なキーワードである。しかし、現状では、初学者がそれらと格闘するための有効な"武器"(成書)を容易に入手できる状況にはないように思われる。同時に、RRKM理論(ミクロカノニカル速度定数)や遷移状態理論(カノニカル速度定数)などの、いわゆる統計論的反応速度論における重要式を導出するルートが複数存在するために、各理論の基本原則や理論相互の関係を把握し、さらには、統計論的アプローチと動力的アプローチそれぞれの反応論全体における位置付けを体系的に理解する(など)ということ、初学者にとって"棘の道"を歩むのに等しいのではなかろうか。このような状況に対して、棘を1つ1つ取り去ると同時に、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¹

原子+分子型の化学反応



において、反応前後で系の全エネルギーが保存され、関係する分子の運動自由度ごとのエネルギーが始原系および生成系いずれについても規定されている反応を考えることにする。つまり、始原系については、A と BC の相対並進運動、BC の振動および回転運動状態が特定の



¹ 本節の解説は文献12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。始めて成書に登場するのは、R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, London, UK (1938)である。

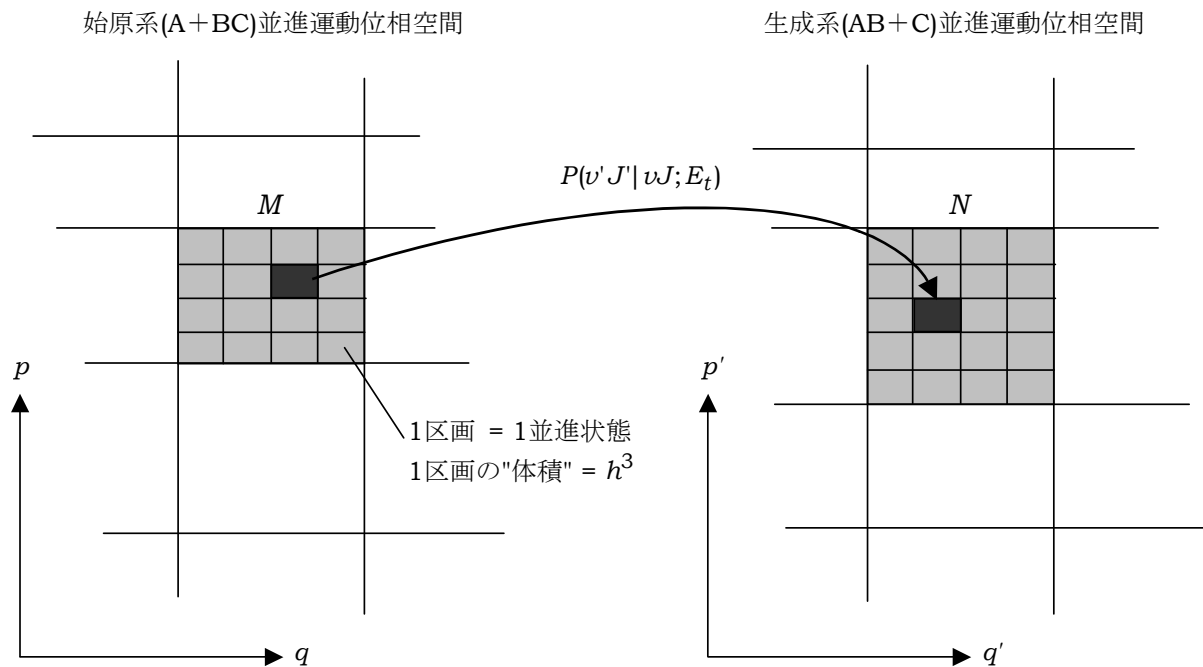
エネルギー(準位)にあり、生成系についても、ABとCの相対並進運動、ABの振動および回転運動が特定のエネルギー(準位)にあるという場合を想定する。反応式として書けば、



となり、エネルギー関係を示すと図のようになる。ここで、 E_t は始原系のAとBC(νJ)の相対並進運動エネルギーである($E_t = (\mu u^2)/2$, u はAとBCの相対速度, μ はAとBCの換算質量)。また、速度定数 $k(\nu' J' | \nu J; E_t)$ は、相対並進運動エネルギー E_t で衝突したAとBC(νJ)が反応してAB($\nu' J'$)とCになる、"状態(ν, J, E_t)から状態(ν', J', E_t')への"化学反応の速度定数を表している。図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。

$$E = E_t + E_{\nu J} = E_t' + E_{\nu' J'} + \Delta E_0 \quad (3)$$

エネルギー E に寄与する運動のうち、振動と回転運動は、それぞれ量子化された離散準位の(ν と J で指定されるエネルギー $E_{\nu J} = E_\nu + E_J$ をもつ)1準位を占めている¹。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の積 $g_\nu \times g_J = g_{\nu J}$ である。一方、並進運動は実際上そのエネルギー値 E_t を離散的な変数として扱うことはできず、連続変数とみなす必要がある²。従って、エネルギー E_t に対応する並進運動を1つ指定するためには、 E_t 付近での微小エネルギー幅 dE_t (つまり $E_t \sim E_t + dE_t$)を考える必要がある。この場合、並進運動の縮重度(に相当するもの)は、エネルギー幅 dE_t に含まれている状態の数であるが、このような(古典的運動としての)並進運動の状態の数をカウント



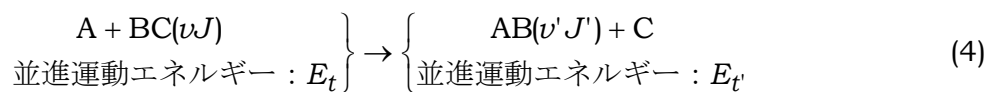
¹ "状態"ではなく、"準位"であることに注意する。エネルギーで指定されるのは状態ではなく準位であり、縮重度が1ではない場合には、1準位上に複数の状態がある。

² 並進運動エネルギーを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。

するには、位相空間を用いて考えるとわかりやすい¹。

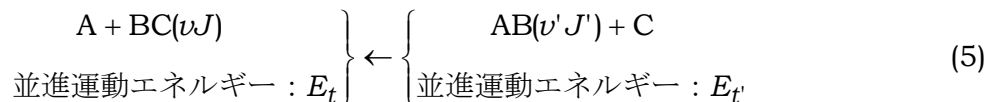
図は始原系および生成系の並進運動位相空間の概念図である。図中左側の灰色に色付けされた領域は、始原系の特定の並進運動エネルギー幅 $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応し、図中右側の灰色領域は、生成系の特定の並進運動エネルギー幅 $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応している(エネルギーに幅を考えているために、それぞれ位相空間内の面と対応している)。灰色領域の中に描かれている黒色の小区画が $E_t \sim E_t + dE_t$ (始原系)および $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ (生成系)の幅に含まれている単一の並進運動"状態"である。たとえば、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書かれている領域は、始原系の $E_t \sim E_t + dE_t$ という並進運動エネルギーの中には16個の状態が、一方、生成系の $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ という並進運動エネルギー幅には、20個の状態が含まれていることを意味している。

ところで、状態から状態への化学反応



は、ある特定のエネルギー状態(運動状態)にある $A + BC$ が別のエネルギー状態(運動状態)にある $AB + C$ に移行することであり、 $A + BC$ の運動を記述する位相空間内の単一状態 ($A + BC(\nu J) [E_t]$)に対応する小区画から $AB + C$ の位相空間内の単一状態 ($AB(\nu' J') + C [E_{t'}]$)に対応する小区画への"遷移"ということもできる。図中に示された1区画同士を結ぶ矢印がこの遷移を表している。

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($t \rightarrow -t$)に対して不変である。このことは、反応(4)に対して時間を反転した過程



も反応(4)と同じ確率で起こることを意味している²。つまり、図中に矢印で示した遷移と逆向きの遷移も同じ確率で起こることになる。今、単位時間あたりに反応(4)が起こる確率³を $P(\nu' J' | \nu J; E_t)$ と書くことにすると、正・逆方向の反応が起こる(単位時間あたりの)確率が等しいのであるから、

$$P(\nu' J' | \nu J; E_t) = P(\nu J | \nu' J'; E_{t'}) \quad (6)$$

が成立する。ここで、式(6)がエネルギーの配分方法を指定した反応において正方向(式(4))と

¹ 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)

² 本書付録 A 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。確率と言うと、その値が $0 \sim 1$ の間の無次元量であると思いがちであるが、 $P(\nu' J' | \nu J; E_t)$ は $0 \sim 1$ 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 $BC(\nu J)$ を準備し、遷移してなくなった瞬間に再び新しい A と $BC(\nu J)$ を準備するという作業を一定時間繰り返し、何回の遷移が相対運動エネルギー E_t をもつ $AB(\nu' J)$ と C になったかを計測すれば、遷移回数 ÷ 測定時間から $P(\nu' J' | \nu J; E_t)$ が得られる(次元は time^{-1})。たとえば、発光に対する Einstein の A 係数(これも次元: time^{-1})を発光の遷移"確率"と呼ぶのに似ている(A 係数も $0 \sim 1$ の間の数ではない)。

逆方向(式(5))の反応速度が等しいということ述べているわけではないということに注意しなければならない。図中の矢印や式(6)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」(黒色小区画)の選択ではなく、「準位」(灰色領域)を指定することであって、1つの準位中に複数の状態があり、そ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ってくることになる(つまり、始原系と生成系の縮重度が鍵を握っている)。従って、反応速度を考えるためには、1最小区画から1最小区画の遷移確率ではなく、 $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する(灰色)領域から $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する(灰色)領域への遷移確率を評価する必要がある。

ここで、反応系の並進運動エネルギー $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する(灰色)領域を M と名付け、その中に小区画が g_M 個あるとして、それぞれを $(M_1, M_2, \dots, M_{g_M})$ と呼ぶことにする。一方、生成系に対しては、 $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する(灰色)領域を N と名付け、その中の g_N 個の小区画1つ1つを $(N_1, N_2, \dots, N_{g_N})$ と呼ぶ。 M にある1つの小区画から N に含まれる1つの小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 $P[\equiv P(v'J' | vJ; E_t)]$ であるから、 M に含まれる i 番目の小区画 (M_i) から(灰色)領域 N への遷移にもとづく M_i の経時変化は次のように表される¹。

$$-\frac{d[M_i]}{dt} = g_N P[M_i] \quad (7)$$

また、

$$\sum_{i=1}^{g_M} [M_i] = [M] \quad (8)$$

より、

$$-\frac{d[M]}{dt} = g_N P[M] \quad (9)$$

となり、始原系の $E_t \sim E_t + dE_t$ に対応する(灰色)領域から生成系の $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ に対応する(灰色)領域への遷移確率を $P(M \rightarrow N)$ と書くとき、 $P(M \rightarrow N)$ は、小区間を結ぶ遷移確率を用いて

$$P(M \rightarrow N) = g_N P(v'J' | vJ; E_t) \quad (10)$$

により表されることがわかる。すでに述べたように、式(10)の右辺にある g_N は $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ のエネルギー幅の中にある(生成系の)並進運動状態の数であり、以下でこれを計算する。

今、並進運動エネルギーを連続変数(つまり古典的運動)として扱っているから、位相空間内で、エネルギー $E_{t'} \sim E_{t'} + dE_{t'}$ をもつ並進運動が占める体積²を求め、それを h^s (s は運動の次元数)で割ればその体積に含まれる並進運動の状態数がわかる。現在考えている並進運動は

¹ この遷移確率は1次反応速度定数(s^{-1})に対応する。

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

3次元($s = 3$)での運動であるから、 $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅に含まれる状態の数を g_N とすると、

$$g_N = \frac{1}{h^3} \int_{E_t}^{E_t + dE_t} \dots \int dp'_x dp'_y dp'_z dx' dy' dz' \quad (11)$$

が成立する。この式の積分部分が $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅に対応する位相空間内の体積(6次元空間の"体積")に対応している(図中の灰色領域)。式(11)の積分を具体的に計算することは、一見難しそうに思われるが、右辺の積分が E_t と $E_t + dE_t$ で決まる位相空間内の2つの面によってはさまれた部分の(殻状の)体積であると考えれば簡単に計算することができる。

3次元空間での生成系の並進運動エネルギー E_t は運動量を用いて次のように書ける。

$$E_t = \frac{p'^2}{2\mu'} = \frac{1}{2\mu'}(p'^2_x + p'^2_y + p'^2_z) \quad (12)$$

つまり、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。 E_t に対応する運動量 p' と、 $E_t + dE_t$ に対応する運動量 $p' + dp'$ が作る2つの球にはさまれた球殻の体積が現在必要な体積であり、その大きさは $4\pi p'^2 dp'$ である。この値は、式(11)の運動量($dp'_x dp'_y dp'_z$)に関する積分値に相当し、座標($dx' dy' dz'$)に関する積分は実空間の体積 V を与えるから、次式が成立する。

$$g_N = \frac{V \cdot 4\pi p'^2 dp'}{h^3} \quad (13)$$

これで、(やっと)並進運動の縮重度が得られた。振動・回転運動は、準位(エネルギー)が1組指定されると、 $g_{v'J'} (= g_{v'} \times g_{J'})$ の縮重度をもつことはすでに述べた。従って、全エネルギー E を、並進運動に $E_t \sim E_t + dE_t$ 、振動回転運動に $E_{v'J'}$ として(1組の)配分を行った場合の状態の数(縮重度)はこれらの積

$$g_{v'J'} \frac{V 4\pi p'^2 dp'}{h^3} \quad (14)$$

で与えられる。これを、式(10)の g_N に代入し、振動回転運動まで考慮した反応(4)の遷移確率(単位時間あたりの反応確率、つまり反応速度定数)として

$$P(M \rightarrow N) = g_{v'J'} \frac{V 4\pi p'^2 dp'}{h^3} P(v'J' | vJ; E_t) \quad (15)$$

が得られる。

さてここで、化学反応を衝突散乱過程としてとらえてみることにする。物質 i の濃度(数密度)を n_i 、衝突領域の体積を V とすると、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生成する $AB(v'J')$ の個数($dN_{AB}(v', J')/dt$)は次式で与えられる¹(この $AB(v'J')$ は、 C との相対並進運動エネルギーが E_t であるものだけに限定されている)。

¹たとえば、交差分子線装置で原子 A と1つの振動回転状態を選択した $BC(vJ)$ を一定の相対並進運動エネルギー E_t で衝突させ、生成物については相対並進運動エネルギー E_t をもつ $AB(v'J)$ 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。

$$\frac{dN_{AB(v'J')}}{dt} = k(v'J' | \nu J; E_t) \cdot n_A \cdot n_{BC(\nu J)} \cdot V \quad (16)$$

反応速度定数は相対速度と反応断面積の積で書くことができるから、

$$k(v'J' | \nu J; E_t) = u \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) \quad (17)$$

従って、式(16)は

$$\frac{dN_{AB(v'J')}}{dt} = u \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) \cdot n_A \cdot n_{BC(\nu J)} \cdot V \quad (18)$$

と書ける。

今、体積 V の中に相対並進運動エネルギー E_t で衝突する A と $BC(\nu J)$ が常時1対しか存在しない状況を作り¹、一定時間観測を続けて、相対運動エネルギー E_t をもって生成する $AB(v'J')$ と C の対が生成する回数を計測すれば、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(18)により計算するには、 A と $BC(\nu J)$ それぞれの数密度が衝突領域(体積 V)の中に常に1個、つまり $n_A = n_{BC(\nu J)} = 1/V$ (個・volume⁻¹)と設定すればよい²。これらを式(18)の右辺に代入すると、

$$\frac{u}{V} \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) \quad (19)$$

が得られる。この確率は、式(15)の反応確率と同じものであるから、

$$g_{v'J'} \frac{V 4\pi p'^2 dp'}{h^3} P(v'J' | \nu J; E_t) = \frac{u}{V} \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) \quad (20)$$

が成立し、これを変形して

$$P(v'J' | \nu J; E_t) = \frac{u}{V} \cdot \frac{h^3}{g_{v'J'} V 4\pi p'^2 dp'} \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) \quad (21)$$

を得る。逆反応に対しても同様の議論により、

$$P(\nu J | v'J'; E_t) = \frac{u'}{V} \cdot \frac{h^3}{g_{\nu J} V 4\pi p^2 dp} \cdot \sigma'(\nu J | v'J'; E_t) \quad (22)$$

となるから、式(6)より

$$\frac{u}{V} \cdot \frac{h^3}{V g_{v'J'} 4\pi p'^2 dp'} \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) = \frac{u'}{V} \cdot \frac{h^3}{V g_{\nu J} 4\pi p^2 dp} \cdot \sigma'(\nu J | v'J'; E_t) \quad (23)$$

が成立する。辺々整理して

$$u \cdot p^2 dp \cdot g_{\nu J} \cdot \sigma(v'J' | \nu J; E_t) = u' \cdot p'^2 dp' \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(\nu J | v'J'; E_t) \quad (24)$$

¹ CW 交差分子線装置において、 A と $BC(\nu J)$ の分子線中の濃度を適当に調整したと考えればよい。

² このように設定すると、衝突が起こるまでは体積 V の中に A と $BC(\nu J)$ 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 $BC(\nu J)$ 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。

を得る¹。ここで、 $E_t = p^2/(2\mu)$ および $p = \mu u$ より、

$$dE_t = \frac{p}{\mu} dp = u dp \quad (25)$$

であるから、

$$p^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v'J' | vJ; u) dE_t = p'^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(vJ | v'J'; u') dE_t' \quad (26)$$

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

$$dE = dE_t = dE_t' \quad (27)$$

となり²、最終的に次式を得る。

$$p^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v'J' | vJ; u) = p'^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(vJ | v'J'; u') \quad (28)$$

これが「**微視的可逆性**」を表す式である。この式は、化学総説 No.26 「レーザと化学反応」(文献1)第3章や土屋莊次 編「レーザ化学」(文献2)第1章に書かれているものとまったく同じ式である³。速度 u は $E_t = (\mu u^2)/2$ でエネルギー E_t に結びついているので、式(28)中の u を E_t と書いてもよい。また、式(28)の p を u で置き換えると ($p = \mu u$),

$$(\mu u)^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v'J' | vJ; u) = (\mu' u')^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(vJ | v'J'; u') \quad (29)$$

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

$$p = \hbar k \quad (k = 2\pi/\lambda) \quad (30)$$

を式(28)に適用すると⁴,

$$k^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v'J' | vJ; u) = k'^2 \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(vJ | v'J'; u') \quad (31)$$

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

$$(\mu E_t) \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v'J' | vJ; u) = (\mu' E_t') \cdot g_{v'J'} \cdot \sigma'(vJ | v'J'; u') \quad (32)$$

となるが、これは Bernstein 「Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques」(文献5)2章3節で示されている式に等しい。

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

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のものである。

³ 本書で用いている文字と異なる場合があるが、式の意味は同じである。

⁴ 反応速度定数 k と波数 k を混同しないように注意してほしい。

これまでの議論では、反応性衝突に対して各種エネルギーの大きさだけを指定し、衝突前後の相対速度ベクトル相互の配向¹までは規定していなかった。式(13)に現れた 4π という因子がそのことを反映している(全球の立体角は 4π である)。反応前後の相対速度ベクトル相互の配向関係を偏向角 θ と方位角 ϕ で表すと、入射および飛跳方向の立体角 $d\Omega$ は、

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \quad (33)$$

で表され、

$$g_N = \frac{p^2 dp' d\Omega}{h^3} = \frac{p^2 \sin\theta dp' d\theta d\phi}{h^3} \quad (34)$$

となる。この式にもとづけば、式(28)に対応するものとして、

$$p^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v' J' \Omega | vJ; u) d\Omega = p^2 \cdot g_{v' J'} \cdot \sigma'(vJ \Omega | v' J'; u') d\Omega \quad (35)$$

が得られ、結局

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

となる。ここでの $\sigma(v' J' \Omega | vJ; u)$ は、分子の衝突前後の相対的な飛跳方向(θ, ϕ)までも規定した微分反応断面積とすることができる。微分ということを強調するならば、

$$\sigma(v' J' \Omega | vJ; u) = \frac{d\sigma(v' J' | vJ; u)}{d\Omega} = \frac{d^2\sigma(v' J' | vJ; u)}{\sin\theta d\theta d\phi} \quad (37)$$

である。通常、 ϕ に関しては等確率に衝突が起こるので、 ϕ についてはその積分値 2π で置き換えて、

$$d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta \quad (38)$$

とすれば、式(34)の代わりに

$$g_N = \frac{p^2 dp' d\omega}{h^3} = \frac{2\pi p^2 \sin\theta dp' d\theta}{h^3} \quad (39)$$

が得られ、最終的に

$$p^2 \cdot g_{vJ} \cdot \sigma(v' J' \omega | vJ; u) = p^2 \cdot g_{v' J'} \cdot \sigma'(vJ \omega | v' J'; u') \quad (40)$$

となる。このとき、式(37)に対応するものは

$$\sigma(v' J' \omega | vJ; u) = \frac{d\sigma(v' J' | vJ; u)}{d\omega} = \frac{d\sigma(v' J' | vJ; u)}{2\pi \sin\theta d\theta} \quad (41)$$

である。

§2 微視的可逆性から詳細釣り合いの原理へ²

前節で導出した微視的可逆性(式(28))から出発して詳細釣り合いの原理を導くことにする。

¹ 反応分子が飛来した方向と生成分子が飛跳していく方向の相対的な向きの意味。

² 本節の解説は文献2(第1章)を基本にしている。

式(28)を反応断面積の比の形で書くと

$$\frac{\sigma(v'J'|vJ;u)}{\sigma'(vJ|v'J';u')} = \frac{\sigma(v'J'|vJ;E_t)}{\sigma'(vJ|v'J';E_t')} = \frac{p'^2 g_{v'J'}}{p^2 g_{vJ}} \quad (42)$$

となる。ここで、 $p^2 = 2\mu E_t$ を用いると、式(42)は

$$\frac{\sigma(v'J'|vJ;E_t)}{\sigma'(vJ|v'J';E_t')} = \frac{g_{v'J'} \mu' E_t'}{g_{vJ} \mu E_t} \quad (43)$$

と書ける。反応速度定数の比の形にするために、両辺に u/u' 、つまり

$$\frac{u}{u'} = \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{E_t'}{E_t}\right)^{1/2} \quad (44)$$

を掛けると($u = (2E_t/\mu)^{1/2}$ を利用した),

$$\frac{k(v'J'|vJ;E_t)}{k'(vJ|v'J';E_t')} = \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{3/2} \left(\frac{E_t'}{E_t}\right)^{1/2} \quad (45)$$

が得られ、これが、正方向と逆方向の、"状態から状態への"反応速度定数の比を与える式である。特に、原子+2原子分子の反応の場合には、 $g_{vJ} = g_v \cdot g_J = 1 \times (2J+1) = 2J+1$ である。

次に、(いよいよ詳細釣り合いの原理へ向けて)運動自由度ごとのエネルギー指定を順次取り払っていく。並進運動は衝突によってそのエネルギーが非常に変化(緩和)しやすいので、(振動回転運動は特定の1準位に規定されているが)並進運動だけが温度 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は実現できる)。このとき、速度分布は3次元並進運動の Maxwell-Boltzmann 分布 $f(u, T)$ に従い、次式で与えられる。

$$f(u, T)du = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-(\mu u^2/2RT)} u^2 du \quad (46)$$

右辺に含まれている $4\pi u^2 du$ は、3次元の速度空間の微小体積要素 $du_x du_y du_z = u^2 \sin\theta d\theta d\phi du$ を θ, ϕ で積分したものである。並進運動だけが温度 T で記述できる状態にあるときの速度定数は、式(17)を並進速度に関する分布で平均したものであるから、次式で与えられる。

$$k(v'J'|vJ;T) = \int_0^\infty u \sigma(v'J'|vJ;u) f(u, T) du \quad (47)-1$$

$$= \int_0^\infty k(v'J'|vJ;u) f(u, T) du \quad (47)-2$$

$E_t = (\mu u^2)/2$ に従って式(46)の変数を u から E_t に変えると、

$$f(E_t, T)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t^{1/2} \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (48)$$

と書けるから¹, 式(47)-2を E_t での積分に変換して, 式(45)を変形して得られる $k(\nu' J' | \nu J; E_t)$ を代入すると,

$$\begin{aligned} & k(\nu' J' | \nu J; T) \\ &= \int_0^\infty \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \left(\frac{E_t'}{E_t} \right)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t^{1/2} \cdot e^{-(E_t/RT)} \cdot k'(\nu J | \nu' J'; E_t') dE_t \\ &= \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t'^{1/2} \cdot e^{-(E_t/RT)} \cdot k'(\nu J | \nu' J'; E_t') dE_t \end{aligned} \quad (49)$$

が得られる。式(3)より

$$E_t = E_t' + E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0 \quad (50)$$

であるから, 式(49)をさらに変形して,

$$\begin{aligned} & k(\nu' J' | \nu J; T) \\ &= \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t'^{1/2} \cdot e^{-E_t'/RT} \cdot e^{-(E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0)/RT} \cdot k'(\nu J | \nu' J'; E_t') dE_t' \\ &= \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-(E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0)/RT} \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t'^{1/2} e^{-E_t'/RT} \cdot k'(\nu J | \nu' J'; E_t') dE_t' \end{aligned} \quad (51)$$

右辺の積分中のアンダーライン部は $f(E_t', T)$ に等しく(式(48)参照), また, $dE_t = dE_t'$ (式(27)) の関係より,

$$k(\nu' J' | \nu J; T) = \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-(E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0)/RT} \int_0^\infty f(E_t', T) k'(\nu J | \nu' J'; E_t') dE_t' \quad (52)$$

となる。この式の右辺の積分は, $k'(\nu J | \nu' J'; T)$ そのものであるから(式(47)-2参照),

$$k(\nu' J' | \nu J; T) = \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-(E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0)/RT} \cdot k'(\nu J | \nu' J'; T) \quad (53)$$

従って,

$$\frac{k(\nu' J' | \nu J; T)}{k'(\nu J | \nu' J'; T)} = \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-(E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0)/RT} \quad (54)$$

となり, 回転振動エネルギーを含めた始原系と生成系のエネルギー差を ΔE_1 と書けば,

$$\Delta E_1 = E_{\nu' J'} - E_{\nu J} + \Delta E_0 \quad (55)$$

¹ Maxwell-Boltzmann 分布式と $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅中の並進運動状態の数(縮重度)の関係については付録 B 参照。

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

$$\frac{k(v'J' | vJ; T)}{k'(vJ | v'J'; T)} = \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (56)$$

これが、「**詳細釣り合いの原理**」を表す式である¹。ここで、3次元並進運動の単位体積あたりの分配関数は

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} \quad (57)$$

であるから、

$$\frac{k(v'J' | vJ; T)}{k'(vJ | v'J'; T)} = \frac{Q_t}{Q_t} \frac{g_{v'J'}}{g_{vJ}} e^{-(E_{v'J'} - E_{vJ} + \Delta E_0)/RT} \quad (58)$$

と書くこともできる。さらに変形を進めて、

$$\frac{k(v'J' | vJ; T)}{k'(vJ | v'J'; T)} = \left(\frac{Q_t}{Q_t} \frac{Q_{v'r'}}{Q_{vr}} e^{-\Delta E_0/RT} \right) \frac{g_{v'J'} e^{-E_{v'J'}/RT}}{Q_{v'r'}} \frac{Q_{vr}}{g_{vJ} e^{-E_{vJ}/RT}} \quad (59)-1$$

$$= K(T) P_{AB}(v', J') \frac{1}{P_{BC}(v, J)} \quad (59)-2$$

$$= \frac{[AB]_e [C]_e P_{AB}(v', J')}{[A]_e [BC]_e P_{BC}(v, J)} \quad (59)-3$$

$$= \frac{[AB(v', J')][C]_e}{[A]_e [BC(v, J)]} \quad (59)-4$$

ここで、 $P_i(v, J)$ は、Boltzmann 分布(平衡状態)において分子 i がその振動回転準位 (v, J) にある確率であり、 $[i(v, J)] = [i]_e P(v, J)$ である。従って、

$$k(v'J' | vJ; T) [A]_e [BC(v, J)] = k'(vJ | v'J'; T) [AB(v', J')][C]_e \quad (60)$$

つまり、正反応と逆反応の(速度定数ではなく)反応速度が等しい、という詳細釣り合いの原理を示す式となっている²。

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³。始原系の回転エネルギー分布が Boltzmann 分布をしているとするから、 $k(v'J' | vJ; T)$ の Boltzmann 分布での平均値を求めると、

¹ 並進運動に関してカノニカルな正・逆反応速度定数の比ということもできる。

² Q_{vr} は振動回転の分配関数である。

³ 逆反応を考えると、それぞれの立場が逆転する。

$$\begin{aligned}
k(v'|v;T) &= \sum_J \sum_{J'} \frac{g_J \cdot e^{-E_J/RT}}{Q_r} k(v'J'|vJ;T) \\
&= \sum_J \left[\frac{g_J \cdot e^{-E_J/RT}}{Q_r} \sum_{J'} k(v'J'|vJ;T) \right] \\
&= \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[g_J \cdot e^{-E_J/RT} \sum_{J'} k(v'J'|vJ;T) \right] \tag{61}
\end{aligned}$$

となる。当然ながら、逆反応については、

$$k'(v|v';T) = \frac{1}{Q_{r'}} \sum_{J'} \left[g_{J'} \cdot e^{-E_{J'}/RT} \sum_J k'(vJ|v'J';T) \right] \tag{62}$$

である。式(61)の右辺に式(56)を変形して得られる $k(v'J'|vJ;T)$ を代入すると、 $g_{vJ} = g_v g_J$ であるから、

$$\begin{aligned}
k(v'|v;T) &= \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[g_J \cdot e^{-E_J/RT} \sum_{J'} \left(\frac{g_{v'J'}}{g_v g_J} \right) \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} e^{-\Delta E_1/RT} \cdot k'(vJ|v'J';T) \right] \\
&= \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[e^{-E_J/RT} \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-\Delta E_1/RT} \cdot k'(vJ|v'J';T) \right] \tag{63}
\end{aligned}$$

式(55)の ΔE_1 の中身を分解して書くと、

$$\Delta E_1 = E_{v'} + E_{J'} - E_v - E_J + \Delta E_0 \tag{64}$$

であるから、

$$\begin{aligned}
k(v'|v;T) &= \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{1}{Q_r} \sum_J \left[e^{-E_J/RT} \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-(E_{v'}+E_{J'}-E_v-E_J+\Delta E_0)/RT} \cdot k'(vJ|v'J';T) \right] \\
&= \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{1}{Q_r} \sum_J \sum_{J'} g_{J'} \cdot e^{-(E_{v'}+E_{J'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \cdot k'(vJ|v'J';T) \\
&= \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{1}{Q_r} \left\{ \sum_{J'} \left[g_{J'} \cdot e^{-E_{J'}/RT} \sum_J k'(vJ|v'J';T) \right] \right\} \cdot e^{-(E_{v'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \tag{65}
\end{aligned}$$

となる。{ } で囲まれた和の部分は、式(62)より $Q_{r'} k'(v|v';T)$ と書けるから、

$$\frac{k(v'|v;T)}{k'(v|v';T)} = \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} e^{-(E_{v'}-E_v+\Delta E_0)/RT} \tag{66}$$

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 とすれば、

$$\Delta E_2 = E_{v'} - E_v + \Delta E_0 \quad (67)$$

であり、最終的に

$$\frac{k(v'|v;T)}{k'(v|v';T)} = \frac{g_{v'}}{g_v} \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} e^{-\Delta E_2/RT} \quad (68)$$

となる¹。

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、

$$\begin{aligned} k(T) &= \sum_v \left[\frac{g_v \cdot e^{-E_v/RT}}{Q_v} \sum_{v'} k(v'|v;T) \right] \\ &= \frac{1}{Q_v} \sum_v \left[g_v \cdot e^{-E_v/RT} \sum_{v'} k(v'|v;T) \right] \end{aligned} \quad (69)$$

を計算すればよい。右辺の $k(v'|v;T)$ に式(68)から得られる $k(v'|v;T)$ を代入して、

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{1}{Q_v} \sum_v \left[g_v \cdot e^{-E_v/RT} \sum_{v'} \left(\frac{g_{v'}}{g_v} \right) \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} e^{-\Delta E_2/RT} \cdot k'(v|v';T) \right] \\ &= \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} \frac{1}{Q_v} \sum_v \sum_{v'} g_{v'} \cdot e^{-E_{v'}/RT} e^{-(E_{v'} - E_v + \Delta E_0)/RT} \cdot k'(v|v';T) \\ &= \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} \frac{1}{Q_v} \left\{ \sum_{v'} \left[g_{v'} \cdot e^{-E_{v'}/RT} \sum_v k'(v|v';T) \right] \right\} \cdot e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned} \quad (70)$$

{ } で囲まれた部分は $Q_{v'} k'(T)$ であるから、

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Q_{r'}}{Q_r} \frac{Q_{v'}}{Q_v} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (71)$$

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、言い換えると、正・逆反応のカノニカル反応速度定数の比である。ここで、右辺に換算質量の比の3/2乗が現れているが、これは、並進運動の分配関数の比に対応している。3

¹ 並進と回転運動に関してカノニカルな正・逆反応速度定数の比ということもできる。

次元並進運動の単位体積あたりの分配関数は次式

$$Q_t = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} \quad (72)$$

で与えられ、 Q_t の右辺の物理量の中で、始原系と生成系で異なるのは、換算質量だけであるから、

$$\frac{Q_{t'}}{Q_t} = \left(\frac{\mu'}{\mu}\right)^{3/2} \quad (73)$$

とおける。これを式(71)に代入すると、

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{t'} Q_{r'} Q_{v'}}{Q_t Q_r Q_v} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (74)$$

つまり、

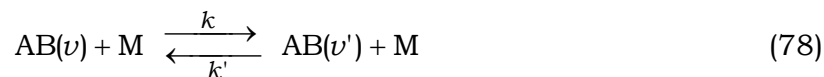
$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (75)$$

が得られる。これは、平衡定数を与える式であり、すべての運動自由度が温度 T での平衡状態にあるとき成立する式にほかならない。式(73)を用いると、式(56),(68)は、それぞれ

$$\frac{k(\nu' J' | \nu J; T)}{k'(\nu J | \nu' J'; T)} = \frac{Q_{t'}}{Q_t} \frac{g_{\nu' J'}}{g_{\nu J}} e^{-\Delta E_1/RT} \quad (76)$$

$$\frac{k(\nu' | \nu; T)}{k'(\nu | \nu'; T)} = \frac{Q_{t'} Q_{r'}}{Q_t Q_r} \frac{g_{\nu'}}{g_{\nu}} e^{-\Delta E_2/RT} \quad (77)$$

と書くことができ、熱平衡になった運動自由度の縮重度が分配関数に置き換わることがわかる。式(77)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 による振動緩和



において、換算質量に変化はないから $Q_t = Q_{t'}$ 、また、考えている振動が無縮重振動であれば $g_{\nu} = g_{\nu'} = 1$ 、さらに近似として、振動準位ごとに回転分配関数に差がない(回転エネルギー構造が同じ)とすれば、2振動準位のエネルギー差が ΔE のとき、式(77)は

$$\frac{k(\nu' | \nu; T)}{k'(\nu | \nu'; T)} = e^{-\Delta E/RT} \quad (79)$$

と変形でき、振動緩和過程の正方向と逆方向の反応速度定数が2振動準位のエネルギー差だけで決まることになる。

§3 ミクロカノニカル速度定数とカノニカル速度定数¹

ここまでは正・逆反応速度定数の比に注目してきたが、反応速度定数そのものはどのように表されるであろうか。振動回転に関しては状態が規定され、並進運動は熱平衡にあるという現実的な状況について考えてみることにする(並進運動だけは温度 T で決まるいろいろな速度(エネルギー)をもつような、いわば"部分的"状態選択実験を想定してみるとよい)。 $k(v'J'|\nu J;T)$ を与える式は、式(47)-1

$$k(v'J'|\nu J;T) = \int_0^{\infty} u \sigma(v'J'|\nu J;u) f(u,T) du \quad (80)$$

である。同式に並進速度分布(式(46))を代入すると、

$$k(v'J'|\nu J;T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^3 \sigma(v'J'|\nu J;u) \cdot e^{-(\mu u^2/2RT)} du \quad (81)$$

が得られるが、これを実際に計算するためには、 u の関数としての微分反応断面積 $\sigma(v'J'|\nu J;u)$ が必要である。 $E_t = (\mu u^2)/2$ の関係から、積分変数を E_t に変換すると、式(81)は

$$k(v'J'|\nu J;T) = \frac{1}{RT} \left(\frac{8}{\pi\mu RT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} E_t \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (82)$$

と書け、これが、並進運動だけが温度 T の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。当然ながら、この式にもとづいて $k(v'J'|\nu J;T)$ を計算するためには、微分反応断面積 $\sigma(v'J'|\nu J;E_t)$ を E_t の関数として与える必要がある。

ここで、式(82)を別の形に変形してみることにする。

$$k(v'J'|\nu J;T) = \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{E_t}{(RT)^2} \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (83)$$

このように変形すると、積分の前に出た因子は温度 T での平均相対速度 $\langle u \rangle$ になっている²。ここで、式(80)が

$$k(v'J'|\nu J;T) = \langle u \cdot \sigma \rangle \quad (84)$$

という意味であることに対応させて、式(83)を

$$k(v'J'|\nu J;T) = \langle u \rangle \langle \sigma \rangle \quad (85)$$

とみなし、式(83)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

¹ 本節の解説は文献4(第4章4節)を基本にしている。

² $\langle \rangle$ は分布で平均をとることを意味する。

σ の平均値の積にはならないのであり、式(85)のように分離することは不可能なのである¹。
式(82)をもう一つ別の形に変形してみることにする。

$$k(v'J'|\nu J;T) = \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (86)$$

積分の外に出た因子は、3次元相対並進運動(単位体積あたり)の分配関数の逆数に対応しているから(式(72)参照),

$$k(v'J'|\nu J;T) = \frac{1}{Q_t} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (87)$$

と書くことができる。この形から、一気に ν, J の分布での平均化と $v'J'$ 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。回転振動準位の縮重度 $g_{\nu J} \equiv g_\nu g_J$ および分配関数 $Q_{\nu r} \equiv Q_\nu Q_r$ を用いて,

$$\begin{aligned} k(T) &= \sum_\nu \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} \cdot e^{-E_{\nu J}/RT}}{Q_{\nu r}} \sum_{v'} \sum_{J'} k(v'J'|\nu J;T) \right] \\ &= \frac{1}{Q_t Q_{\nu r}} \sum_\nu \sum_J \left[g_{\nu J} \cdot e^{-E_{\nu J}/RT} \sum_{v'} \sum_{J'} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \right] \\ &= \frac{1}{Q_t Q_{\nu r}} \sum_\nu \sum_J \left[g_{\nu J} \sum_{v'} \sum_{J'} \int_0^\infty \frac{8\pi\mu}{h^3} E_t \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \cdot e^{-E/RT} dE_t \right] \end{aligned} \quad (88)$$

積分と和の順番を入れ替えて(積分の和を和の積分にする),

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{\nu r}} \int_0^\infty \left\{ \sum_\nu \sum_J \left[\frac{8\pi\mu}{h^3} g_{\nu J} E_t \sum_{v'} \sum_{J'} \sigma(v'J'|\nu J;E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE_t \quad (89)$$

ここで、式(30)で示した波数ベクトル(の大きさ) \mathbf{k} を導入すると,

$$E_t = E - E_{\nu J} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\nu J}^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\nu J}^2}{8\pi^2 \mu} \quad (90)$$

の関係から²,

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

¹ 式(83)の積分部分を"平均反応断面積"と呼ぶ場合もあるが、ここで述べたように、厳密には積分部分を $\langle \sigma \rangle$ と書くことはできない。

² 波数 \mathbf{k} は $\mathbf{k} = [2\mu(E - E_{\nu J})]^{1/2}/\hbar$ で与えられる。 \mathbf{k} が ν, J に依存することを強調するために、これ以降の \mathbf{k} には添字 νJ を付ける。また、ここでも $dE = dE_t$ である。

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \left\{ \sum_v \sum_J \left[g_{vJ} \frac{k_{vJ}^2}{\pi h} \sum_{v'} \sum_{J'} \sigma(v'J' | vJ; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE \\
&= \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left\{ \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \sum_{v'} \sum_{J'} \sigma(v'J' | vJ; E_t) \right] \right\} e^{-E/RT} dE \quad (91)
\end{aligned}$$

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

$$\sigma(vJ; E_t) \equiv \sum_{v'} \sum_{J'} \sigma(v'J' | vJ; E_t) \quad (92)$$

を定義すると、

$$k(T) = \frac{1}{Q_t Q_{vr}} \int_0^\infty \frac{1}{h} \left[\sum_v \sum_J \frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \cdot \sigma(vJ; E_t) \right] e^{-E/RT} dE \quad (93)$$

と書ける。式(93)の[]で囲まれた部分は無次元量であり、現段階ではその物理的意味はまったく不明であるが、この部分を

$$N(E) \equiv \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \cdot \sigma(vJ; E_t) \right] \quad (94)$$

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

$$k(T) = \frac{1}{Q} \int_0^\infty \frac{1}{h} N(E) e^{-E/RT} dE \quad (95)$$

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

ここで、 $N(E)$ の性質を見ておこう。式(94)を変形して(式(92)を代入する)、

$$N(E) = \sum_v \sum_J \left[\frac{g_{vJ} k_{vJ}^2}{\pi} \sigma(vJ; E_t) \right] \quad (96)-1$$

$$= \sum_{\nu} \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} k_{\nu J}^2}{\pi} \sum_{\nu'} \sum_{J'} \sigma(\nu' J' | \nu J; E_t) \right] \quad (96)-2$$

$$= \sum_{\nu} \sum_J \sum_{\nu'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{\nu J} k_{\nu J}^2}{\pi} \sigma(\nu' J' | \nu J; E_t) \right] \quad (96)-3$$

これに、微視的可逆性の式(31)を代入すると¹,

$$\begin{aligned} N(E) &= \sum_{\nu} \sum_J \sum_{\nu'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{\nu' J'} k_{\nu' J'}^2}{\pi} \sigma(\nu J | \nu' J'; E_t) \right] \\ &= \sum_{\nu'} \sum_{J'} \left[\frac{g_{\nu' J'} k_{\nu' J'}^2}{\pi} \sigma(\nu' J'; E_t) \right] \end{aligned} \quad (97)$$

となる。式(96)-1は正反応，式(97)は逆反応に対する $N(E)$ ということができるから， $N(E)$ という量は正反応と逆反応いずれに対しても同じ値であることがわかる。ただし，正逆反応に対する $N(E)$ が等しいからといって，反応速度定数が等しいわけではない ($k(T) \neq k'(T)$)。式(95)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(95)における積分が等しくなっても，分配関数の違いは残る。つまり， $k(T)$ と $k'(T)$ の比として，

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} \quad (98)$$

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²,

$$\frac{k(T)}{k'(T)} = \frac{Q_{\text{prod}}}{Q_{\text{react}}} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (99)$$

という形となり，式(75)と完全に一致する。

ところで，式(95)を少し書き換えると，

$$k(T) = \int_0^{\infty} \frac{g(E) \cdot e^{-E/RT}}{Q} \left(\frac{N(E)}{hg(E)} \right) dE \quad (100)$$

となる。同式で Q は始原系の分配関数

$$Q = \int_0^{\infty} g(E) \cdot e^{-E/RT} dE \quad (101)$$

¹ $\sigma(\nu' J' | \nu J; u)$ を $\sigma(\nu' J' | \nu J; E_t)$ と書いても構わないので，ここでは後者の書き方を採用した。

² 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)が参考になる。

であり ($g(E)$ は全エネルギー E での始原系の状態密度), 式(100)の中の

$$\frac{g(E) \cdot e^{-E/RT}}{Q} dE \quad (102)$$

の部分は, 始原系が $E \sim E + dE$ の幅内のエネルギー状態にある確率を表している¹。従って, 式(100)は $N(E)/(hg(E))$ という物理量を Boltzmann 分布で平均した結果, カノニカル反応速度定数が得られることを意味している。このことから, 次の物理量

$$k(E) = \frac{N(E)}{hg(E)} \quad (103)$$

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, 全エネルギーとして E をもつ1つの状態の反応速度定数である。今考えている2分子反応の場合, 始原系のエネルギー E における状態密度は ($\text{energy}^{-1} \cdot \text{volume}^{-1}$) という単位をもっているから, $k(E)$ は ($\text{volume} \cdot \text{time}^{-1}$), つまり2分子反応速度定数の次元をもつことがわかる。

式(95)中に現れた関数 $N(E)/h$ と $k(E)$ との間には, 式(103)からわかるように,

$$k(E)g(E) = \frac{N(E)}{h} \quad (104)$$

という関係があるが, これは, 単位時間に単位エネルギーあたり進行する反応の回数 ($\text{energy}^{-1} \cdot \text{time}^{-1}$), つまりエネルギーに関する"微分"反応速度という物理的意味をもっている。以降, この微分反応速度を $n(E)$ で表すことにする²。従って,

$$n(E)dE = k(E)g(E)dE = \frac{N(E)}{h} dE \quad (105)$$

は, 全エネルギーが $E \sim E + dE$ の幅にあつて単位時間あたり反応する回数 (time^{-1}) という意味をもち, $n(E) = N(E)/h$ の関係と式(94)から

$$n(E) = \sum_{\nu} \sum_J \left[\frac{g_{\nu J} k_{\nu J}^2}{\pi h} \cdot \sigma(\nu J; E_t) \right] \quad (106)$$

が得られる³。

このように見てくると, ミクロカノニカル速度定数 $k(E)$ (式(103)) やカノニカル速度定数 $k(T)$ (式(95)) を計算によって得ようとする, $N(E)$ あるいはそれを得るための $\sigma(\nu J; E_t)$ が必要になることがわかる。このように, $\sigma(\nu J; E_t) \rightarrow N(E) \rightarrow k(E)$ あるいは $k(T)$, によって $k(E)$ や $k(T)$ を計算する道筋を「**動力的ルート**」と呼ぶ⁴。このルートでは, 当然ながら, 正確な $\sigma(\nu J; E_t)$ がわかっているならば, 厳密に正確な $k(E)$ や $k(T)$ を得ることができる。 その意味で動力学

¹ $g(E)dE$ は $E \sim E + dE$ の幅の中の状態数である。

² 文献23では, 微分反応速度定数を $Y(E)$ で表し「Yield」と呼んでいる。

³ この式は, 文献11の式(4.16)と同じものであり, 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。

⁴ 衝突速度理論とも呼ばれる。

的ルートはきわめて優秀なものであるが、残念ながら、近似的な関数 $\sigma(\nu J; E_t)$ を用いて得られる $k(E)$ や $k(T)$ は、大きな欠陥を含むことが多い。(その意味で「動力学的ルート」は"両刃の剣"である。しかも、現時点では $N(E)$ の物理的な意味は不明である¹(次節で明らかにする。))

式(95)を使いやすくするためにさらに変形を続ける。 $f = N(E)$, $g = -RTe^{-E/RT}$ (つまり $g' = e^{-E/RT}$) として、部分積分

$$\int f \cdot g' dE = f \cdot g - \int f' \cdot g dE \quad (107)$$

を行うと、

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{1}{hQ} \int_0^{\infty} N(E) e^{-E/RT} dE \\ &= -\frac{RT}{hQ} \left\{ \left[N(E) e^{-E/RT} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{dN(E)}{dE} e^{-E/RT} dE \right\} \end{aligned} \quad (108)$$

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

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} \int_0^{\infty} \frac{dN(E)}{dE} e^{-E/RT} dE \quad (109)$$

が得られる。ここで、 $N(E)$ の微分形が現れたので、式(95)よりもかえって使いにくくなったように思われるかもしれないが、実際の計算では式(109)の方が使いやすいことは以下の例でわかるであろう。

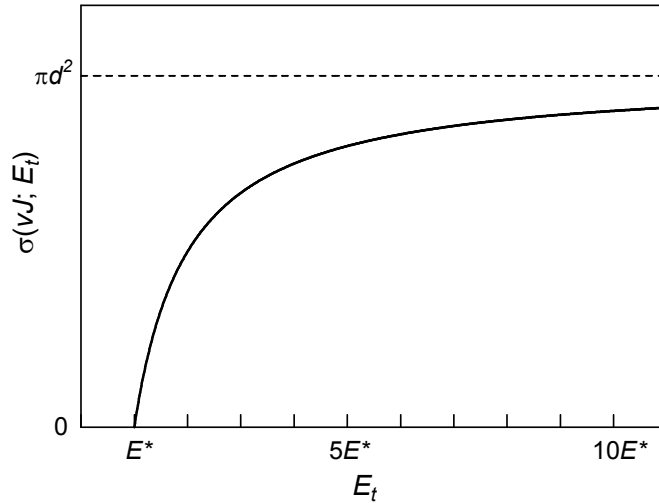
具体例として中心線型の反応断面積から $k(T)$ を計算してみることにする。中心線型とは、相対並進運動エネルギーのうち、反応分子の中心(重心)を結ぶ軸方向の成分だけが反応のエネルギーしきい値 E^* を越えるのに有効である、とするモデルであり、反応性剛体球モデルとも呼ばれる。このモデルでは、反応断面積は初期振動回転状態には依存せず、次式のように初期相対並進運動エネルギーだけに依存すると仮定する。

$$\sigma(\nu J; E_t) = \pi d^2 \left(1 - \frac{E^*}{E_t} \right) \quad (E_t \geq E^*) \quad (110)$$

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

まず、式(110)を式(94)に代入して(式(90)も参照)、

¹ $N(E)$ は「累積反応係数」とも呼ばれる。



$$\begin{aligned}
 N(E) &= \sum_{\nu} \sum_J \frac{g_{\nu J}}{\pi} \frac{8\pi^2 \mu E_t}{h^2} \pi d^2 \left(1 - \frac{E^*}{E_t}\right) \\
 &= \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^2} \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)
 \end{aligned} \tag{111}$$

を得る。ここで、 $dE = dE_t$ であるから(式(27)),

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(E)}{dE_t} = \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^2} \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} \tag{112}$$

であり、式(112)を式(109)に代入し、反応が進行する条件 $E_t \geq E^*$ を適用すると、

$$k(T) = \frac{RT}{Q} \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} e^{-E/RT} dE_t \tag{113}$$

$$= \frac{RT}{Q} \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} e^{-E_t/RT} \left(\sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} e^{-E_{\nu J}/RT} \right) dE_t \tag{114}$$

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

$$\begin{aligned}
 k(T) &= \frac{RT}{Q_t} \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} e^{-E_t/RT} dE_t \\
 &= RT \frac{h^3}{(2\pi \mu RT)^{3/2}} \frac{8\pi^2 \mu d^2}{h^3} (-RT) \left[e^{-E_t/RT} \right]_{E^*}^{\infty}
 \end{aligned}$$

$$= \pi d^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \exp(-E^*/RT) \quad (115)$$

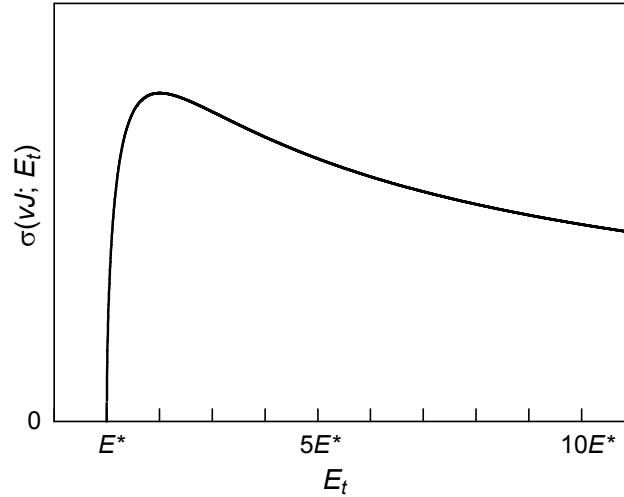
となる。この結果は、いわゆる単純衝突理論式として知られるものとまったく同じものであり、いわゆる Arrhenius 型の経験式 $k = Ae^{-E_a/RT}$ における前指数因子 A が $\pi d^2 \langle u \rangle$ に相当することを意味している。しかし、実験的に得られる前指数因子は、 $\pi d^2 \langle u \rangle$ で予想される値と数桁も異なることがある。その主な原因は、

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

ことであり、近似的にはほぼ適当と思える反応断面積(式(110))でも、正しい結果を導くことができないことがわかる。つまり、現実の反応を式(115)によって説明できないことは、断面積を与える式(110)が原因なのであって、式(95)や式(109)に欠陥があるからではないのである(式(95),(109)は厳密に正しい)。

直前の例では、式(110)で表される中心線型の反応断面積の式を適用したが、もう一つ別の例で考えてみる。反応断面積の相対並進運動エネルギーに対する依存性が次式で表されよう。

$$\sigma(\nu J; E_t) = C \frac{(E_t - E^*)^{1/2}}{E_t} \quad (C: \text{定数}, E_t \geq E^*) \quad (116)$$



図はこの反応断面積の E_t 依存性を表したものである。先の例と同様に、式(116)を式(94)に代入し、 $E_t = E - E_{\nu J}$ を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} N(E) &= \sum_{\nu} \sum_J \frac{g_{\nu J}}{\pi} \frac{8\pi^2 \mu E_t}{h^2} C \frac{(E_t - E^*)^{1/2}}{E_t} \\ &= \frac{8\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{1/2} \end{aligned} \quad (117)$$

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

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{dN(E)}{dE_t} = \frac{4\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{-1/2} \quad (118)$$

が得られる。式(118)を式(109)に代入し、反応が進行する条件 $E_t > E^*$ を考慮して、

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{RT}{hQ} \int_{E^*}^{\infty} \frac{4\pi\mu}{h^2} C \sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} (E_t - E^*)^{-1/2} e^{-E/RT} dE_t \\ &= \frac{RT}{Q} \frac{4\pi\mu C}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \frac{e^{-E_t/RT}}{(E_t - E^*)^{1/2}} \left(\sum_{\nu} \sum_J g_{\nu J} e^{-E_{\nu J}/RT} \right) dE_t \end{aligned} \quad (119)$$

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

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} \int_{E^*}^{\infty} \frac{e^{-E_t/RT}}{(E_t - E^*)^{1/2}} dE_t \quad (120)$$

ここで、 $x = E_t - E^*$ と置換すると、

$$k(T) = \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x/RT}}{x^{1/2}} dx \quad (121)$$

となり、積分公式

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-ax}}{x^{1/2}} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \quad (122)$$

より、

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{RT}{Q_t} \frac{4\pi\mu C}{h^3} (\pi RT)^{1/2} e^{-E^*/RT} \\ &= RT \frac{h^3}{(2\pi\mu RT)^{3/2}} \frac{4\pi\mu C}{h^3} (\pi RT)^{1/2} e^{-E^*/RT} \\ &= \left(\frac{2}{\mu} \right)^{1/2} C \exp(-E^*/RT) \\ &= A \exp(-E^*/RT) \quad (A \equiv (2/\mu)^{1/2} C = \text{定数}) \end{aligned} \quad (123)$$

となる。ここで、 $A \equiv (2/\mu)^{1/2} C$ は温度に依存しない定数であるから、式(123)は前指数因子部分が温度に依存しないとする Arrhenius 式($k(T) = Ae^{-E^*/RT}$)とまったく同じ形となっている。これより、反応速度定数の温度依存性が厳密に Arrhenius 型になるのは、反応断面積の相対並進運動エネルギー依存性が式(116)に従うという特別な場合であることがわかる。

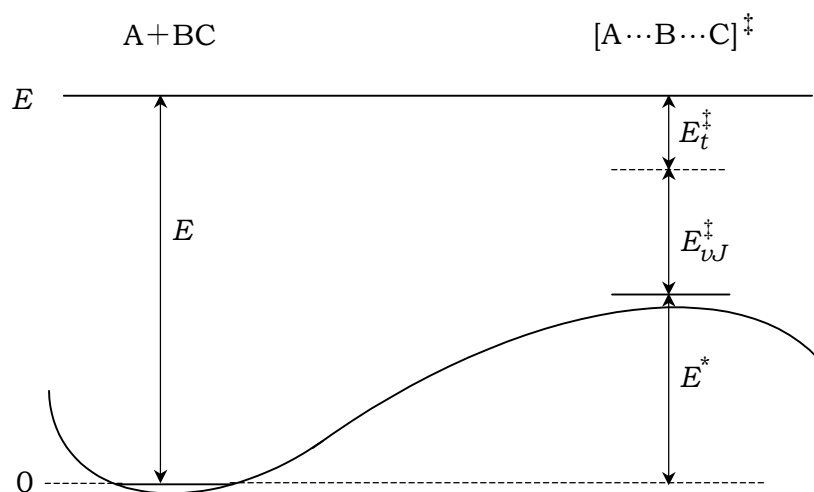
§4 統計論的ルートと RRKM 速度定数および遷移状態理論¹

前節では、ミクロカノニカル反応速度定数 $k(E)$ (式(103)) およびカノニカル反応速度定数 $k(T)$ (式(95)または式(109)) 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き、正確な反応断面積 $\sigma(\nu J; E_t)$ あるいは $N(E)$ の関数形が必要となることはすでに述べたとおりである。しかし現実には、ほとんどの反応について正確な $\sigma(\nu J; E_t)$ や $N(E)$ を知ることは困難である。 $\sigma(\nu J; E_t)$ について、たとえ近似的に相当と思えるものでも、それにより得られる $k(T)$ が現実に観測される結果とかけ離れたものになることは、前節後半に示した反応性剛体球モデルの例からもわかる。そこで、本節では「**統計論的ルート**」と呼ばれる別の方法で(これもやはり近似的ではあるが)、 $N(E)$ 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つを仮定する。

< 仮定1：不帰還仮定 >

反応進行途中において始原系がひとたびある配置に到達したとき、必ず反応が進行して生成物になるという特定の空間(原子)配置が存在するものと仮定する。この配置を**不帰還配置**(configuration of no return)と呼ぶ。ポテンシャル上の点を意味する場合には、**不帰還点**(point of no return²)とも呼ばれるが、単一の配置である必要はなく、領域(つまり不帰還領域)であっても構わない。この不帰還配置にある状態を**遷移状態**と呼ぶことにする。遷移状態は必ずしもポテンシャルの鞍点に対応するとは限らないが、多くの場合、ポテンシャルの鞍点と考えて差し支えない。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」というユニットが「Point of No Return」という曲(2001年6月オリコン1位)を歌っていたことが偶然とは思えない。

< 仮定2：統計論的仮定(等先験確率原理) >

系がある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)がすべて等確率である(つまりミクロカノニカルである)とする。実際に遷移状態に分配しう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、単位時間内に不帰配置を生成系側に通過して行く系の数(いわばフラックス)をカウントするという(シンプルな)作業に置き換えられることになる。以下では具体的にカウント方法を考えていく。

図から明らかのように、エネルギー保存

$$E = E^* + E_t^\ddagger + E_{\omega J}^\ddagger \quad (124)$$

が成立している²。ここで、 E_t^\ddagger は反応座標に沿う1次元の並進運動エネルギー、 $E_{\omega J}^\ddagger$ は、遷移状態分子の内部(振動回転)エネルギーである。最初に、すべての遷移状態の中で1次元並進運動エネルギーが $E_t^\ddagger \sim E_t^\ddagger + dE_t^\ddagger$ の幅にある分子(状態)が単位時間内に遷移状態を通過する回数を計算してみることにする。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 = フラックス)は、

$$(\text{反応座標に沿う遷移状態での単位長さあたりの状態数}) \times (\text{速度}) \quad (125)$$

で与えられる³。

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

$$\frac{dpdq}{h} \quad (126)$$

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

$$\frac{dp}{h} \quad (127)$$

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

$$\frac{u dp}{h} \quad (128)$$

で与えられる。これを遷移状態に適用すれば、遷移状態での通過レートが次式で与えられる。

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 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。

³ < 仮定1 > により、遷移状態に至った系は必ず生成系に向かうことを保証しているため、数密度と速度だけわかればよい。通過レートの次元は $(\text{length}^{-1}) \times (\text{length} \cdot \text{time}^{-1}) = (\text{time}^{-1})$ である。

$$\frac{u^\ddagger dp^\ddagger}{h} = \frac{p^\ddagger dp^\ddagger}{hm^\ddagger} = \frac{dE_t^\ddagger}{h} \quad (129)$$

ここで、 $p^\ddagger = m^\ddagger u^\ddagger$ および $dE^\ddagger = p^\ddagger dp^\ddagger / m^\ddagger$ の関係を使った。ここで出てきた m^\ddagger は、反応座標方向に沿う並進運動に対して仮想的に設定した質量である¹。ここでの結果の重要な点は、遷移状態を単位時間に通過する回数が E_t^\ddagger にはよらず、注目している幅 dE_t^\ddagger だけに依存するという点である。速度 u^\ddagger は E_t^\ddagger につれて増加するので、 E_t^\ddagger が大きくなれば通過レートが大きくなるという感覚的な解釈と式(129)が一見矛盾しているように感じられるかもしれない。確かに、 u^\ddagger は $(E_t^\ddagger)^{1/2}$ に比例して増加するが、運動量の幅 dp^\ddagger はエネルギー幅 dE_t^\ddagger が同じであれば、 $dp^\ddagger = (m^\ddagger/2E_t^\ddagger)^{1/2} dE_t^\ddagger$ の関係により $(E_t^\ddagger)^{1/2}$ に逆比例する、従って、レートの決め手となる $u^\ddagger dp^\ddagger$ は (E_t^\ddagger) への依存性が相殺されて E_t^\ddagger には依存しないという結果になるのである。つまり、渋滞のない道路で高速の車が時折通過して行く状況と、渋滞している道路で多くの車がゆっくりとしか進んでいない状況とで、一定時間内の車両通過台数が同じという場合に似ている。

式(129)は特定の E_t^\ddagger (と同時に特定の1組の振動回転状態)についての通過レートであるが、本来の目的は、全エネルギー E という条件が満たされている場合の(つまりミクロカノニカルな)通過レートを得ることであるから、全エネルギー E 内でとりうるすべての振動回転状態について通過レートを足し合わせる必要がある²。<仮定2>によって、これらの可能な状態は等確率で現れるとしたから、単純に(等しい重みで)可能な状態の数だけ足し合わせればよい。従って、

$$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE_t^\ddagger}{h} = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE}{h} \quad (130)$$

が必要な通過レートということになる(ここで、1つの与えられた E_{vJ}^\ddagger について、 $dE_t^\ddagger = dE$ であることを用いた)。式(130)の和は、 E_{vJ}^\ddagger が $0 \sim E - E^*$ の範囲内でとりうるすべての個数(状態の数)について和をとることを意味している。式(130)は通過レート (time^{-1}) の次元をもち、物理的には、全エネルギーが $E \sim E + dE$ の幅にあるとき、単位時間あたり進行する反応の回数を示している。つまり、式(105)で与えられた $n(E)dE$ とまったく同じものであるから、

$$n(E)dE = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{dE}{h} \quad (131)$$

と書くことができる。従って、

$$n(E) = \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} \frac{1}{h} = \frac{1}{h} \sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1 \quad (132)$$

が成立する。右辺の和は、遷移状態での振動回転運動³(つまり E_{vJ}^\ddagger) が $0 \sim E - E^*$ の範囲内で

¹ わかりにくい量であるが、これ以降出てこないで気にならなくてよい。

² 通過レートが E_t^\ddagger に依存しないとわかったので、振動回転状態の数を考えればよいことになる。

³ 振動運動に関しては、不帰点において実数の振動数をもつ振動だけをカウントする。反応座標に沿う運動は虚

とりうるすべての場合の数(組み合わせ数)であり, これを $N^\ddagger(E - E^*)$ と書けば,

$$\sum_{E_{vJ}=0}^{E-E^*} 1 = N^\ddagger(E - E^*) \quad (133)$$

であるから, 微分反応速度 $n(E)$ は,

$$n(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{h} \quad (134)$$

と表される。式(105)から, $n(E) = N(E)/h$ であるから,

$$N(E) = N^\ddagger(E - E^*) \quad (135)$$

が成立する¹。これで, 式(94)で定義した時点でははっきりしていなかった無次元量 $N(E)$ の物理的な意味が(ついに)明らかになった。つまり, $N(E)$ とは, 遷移状態にある分子が $0 \sim (E - E^*)$ の範囲内で内部運動(振動回転)自由度としてとりうるすべての状態の(組み合わせの)数²である。 $N(E)$ を導入した時点(式(94))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(135)によってそれが示されたのである。

前節で, 式(96),(97)により正反応に対する $N(E)$ と逆反応に対する $N(E)$ が等しいことを示したが, 途中通過しなければならない遷移状態の状態数は全エネルギーを E に限定された正・逆両反応にとって, 反応経路上の共通部分の状態数であるから, 等しくなるのは当然の結果であるともいえる。なお, 反応が起こる条件は $E > E^*$ であるから,

$$N(E) = \begin{cases} 0 & (E \leq E^*) \\ N^\ddagger(E - E^*) & (E > E^*) \end{cases} \quad (136)$$

である。 $N(E)$ 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(103)に代入して,

$$k(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{hg(E)} \quad (137)$$

が得られる(この式は, 式(103)とほとんど同じ形であるが, 式(103)よりもはるかに"使える"式である)。これが, 統計論的ルートにより得られたミクロカノニカル反応速度定数, つまり **RRKM 速度定数** である。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

数の振動数(=負の力の定数)をもっている。

¹ 見かけ上非常に単純な式であるが, この式のもつ意義は非常に大きい。

² 反応座標に沿う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考え付く人がいるだろうか。

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(105)参照), $k(E)$ は, エネルギー E をもつ始原系の単一状態の反応速度定数ということになる。また, 式(136)より $k(E \leq E^*) = 0$ 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¹。単分子反応の場合には, $g(E)$ の次元が (energy^{-1}) であり, $k(E)$ の次元は (time^{-1}) となる。また, 2分子反応の場合には, $g(E)$ の次元が $(\text{energy}^{-1} \cdot \text{volume}^{-1})$ となり², $k(E)$ は $(\text{volume} \cdot \text{time}^{-1})$ という2分子反応速度定数の次元をもつことになる。

ミクロカノニカル反応速度定数からカノニカル反応速度定数を計算するためには, 式(95)を使いやすくした式(109)に式(136)を代入した式

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} \int_{E^*}^{\infty} \frac{dN^{\ddagger}(E - E^*)}{dE} e^{-E/RT} dE \quad (138)$$

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

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} \frac{dN^{\ddagger}(E')}{dE'} e^{-E'/RT} dE' \quad (139)$$

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

$$\frac{dN^{\ddagger}(E')}{dE'} = g^{\ddagger}(E') \quad (140)$$

となる。別の書き方をすれば,

$$N^{\ddagger}(E - E^*) = \int_0^{E - E^*} g^{\ddagger}(E') dE' \quad (141)$$

である。従って, 式(139), (140)より

$$k(T) = \frac{RT}{hQ} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} g^{\ddagger}(E') e^{-E'/RT} dE' \quad (142)$$

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

¹ RRKM は理論を構築した4人の研究者 **Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus** の頭文字である。

² 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。

$$k(T) = \frac{RT}{h} \frac{Q_{vr}^\ddagger}{Q} e^{-E^*/RT} \quad (143)$$

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

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

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

<仮定1：不帰還仮定>

不帰還配置は， 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(recrossing)が起きやすくなり近似の程度は低下する。

<仮定2：統計論的仮定>

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

<仮定3：始原系の熱平衡仮定>

この仮定は，これまであらわには記述していなかった。式(143)のもとになった式(95)や式(109)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(82)で並進運動の Boltzmann 分布が，式(88)で振動回転運動の Boltzmann 分布が組み込まれている)。この仮定は，化学反応によって失われた状態をエネルギー移動過程によって再生(供給)する速度が反応速度よりも大きいときには成立するが，反応が非常に速い場合やエネルギー移動過程が遅いために再生が追いつかない場合

¹ 情報理論の表現を借りれば，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，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)。

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「始原系と遷移状態との熱的な平衡の成立」が遷移状態理論の導出における仮定として述べられることがあるが、このような仮定が上記の3つの仮定の中に含まれていないことに注意しておくことは重要である。遷移状態での(未知の)エネルギー分配方法に対して「始原系と遷移状態との熱的な平衡状態」を仮定することは、上記<仮定2>の「可能な状態をすべて等確率におく¹」ことよりも限定的な要請であり、遷移状態に対する描像や認識を誤らせる要因になることが多い。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、誤解、および混乱を招いたこともある(文献6)。

<仮定2>の仮定が成立しない場合を **non-RRKM** 挙動と呼び²、たとえば、異なる振動モードの励起状態が、同じエネルギーをもつにもかかわらず異なる反応速度を示す、というような現象が起こりうることになる。**non-RRKM** 挙動は理論的な扱いを複雑にするが、実験事実としてはむしろ興味深いものである³。

§5 RRK 速度定数

前節で、統計論的ルートにより RRKM 速度定数

$$k(E) = \frac{N^\ddagger(E - E^*)}{hg(E)} \quad (144)$$

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⁴。歴史的経緯から見ると、RRK 理論は単分子反応理論である Lindemann-Hinshelwood 理論の改良版として登場し、その後の RRKM 理論への橋渡しの役割という位置付けができるが、単分子反応に対して、式(144)中に現れる $N^\ddagger(E - E^*)$ や $g(E)$ を推定するための1つのモデルというとらえ方もできる。RRK 理論には、Rice と Ramsperger による古典版と Kassel による量子版があるが、ここでは古典版の方を示しておく⁵。

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

$$g(E) = \frac{E^{s-1}}{s (s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (145)$$

で与えられる⁶。この状態密度式を区間 $0 \sim E$ で積分すると状態数 $G(E)$ が得られるから(ここでこれまでの議論で使用してきた $N(E)$ との混乱が起きないように $G(E)$ を用いる。また、手順として、式(146)を先に求めてから E で微分して式(145)を出してもよい)。

¹ つまり、完全無知ということ。

² **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)

³ むしろ、多くの実験的研究が、仮定不成立時の特異的挙動を求めて行われているといっても過言ではない。

⁴ RRK は理論を構築した3名の研究者 **Rice-Ramsperger-Kassel** の頭文字である。

⁵ 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。

⁶ 文献3, 付録2(p.503)参照。

$$G(E) = \frac{E^s}{s! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (146)$$

遷移状態では、振動モードの1つ ν_0 が反応座標方向に沿う(1次元)並進運動に使われているから、遷移状態がもつ振動モード(振動子)は $s-1$ 個であり、遷移状態でも振動数が変わらないと仮定すると(これまた大胆な仮定である)、遷移状態での状態和は式(146)を遷移状態に適用して

$$N^\ddagger(E - E^*) = \frac{(E - E^*)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} \quad (E > E^*) \quad (147)$$

と書くことができる。式(145),(147)を式(144)に代入して、

$$k(E) = \frac{1}{h} \frac{(E - E^*)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} \frac{(s-1)! h\nu_0 \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i}{E^{s-1}} \quad (148)$$

となるから、これを整理して、

$$k(E) = \nu_0 \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (149)$$

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

式(147)で得られた $N^\ddagger(E - E^*)$ つまり $N(E)$ を式(95)に入れて $k(T)$ を計算してみる。反応が進行する条件は $E > E^*$ であるから、

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{1}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} \int_{E^*}^{\infty} (E - E^*)^{s-1} e^{-E/RT} dE \quad (150)$$

$x = E - E^*$ で置換して、

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{1}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} h\nu_i} e^{-E^*/RT} \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x/RT} dx \quad (151)$$

$\alpha = s-1$, $a = 1/RT$ とおき、積分公式

$$\int_0^{\infty} x^\alpha e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{a^{\alpha+1}} \quad (\alpha > -1, a > 0) \quad (152)$$

を利用すると,

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{\Gamma(s)(RT)^s}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} hv_i} e^{-E^*/RT} \quad (153)$$

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

$$k(T) = \frac{1}{Qh} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} hv_i} e^{-E^*/RT} \quad (154)$$

今, Q としては振動分配関数だけを考えればよいから,

$$Q = Q_v = \prod_{i=1}^s \left(\frac{1}{1 - e^{-hv_i/RT}} \right) \quad (155)$$

を代入して,

$$k(T) = \prod_{i=1}^s (1 - e^{-hv_i/RT}) \frac{1}{h} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} hv_i} e^{-E^*/RT} \quad (156)$$

ここで $hv \ll RT$ (古典極限) を仮定すると,

$$k(T) \cong \frac{\prod_{i=1}^s hv_i}{(RT)^s} \frac{1}{h} \frac{(RT)^s}{\prod_{i=1}^{s-1} hv_i} e^{-E^*/RT} = \nu_0 \cdot e^{-E^*/RT} \quad (157)$$

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

§6 実験的活性化エネルギーと反応のしきいエネルギー

実験的(Arrhenius)活性化エネルギーは次式で与えられる。

$$E_a = -R \frac{d \ln k(T)}{d(1/T)} \left(= RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \right) \quad (158)$$

これに式(95)を代入すると,

$$\frac{d \ln f(x)}{dx} = \frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx} \quad (159)$$

の関係を利用して,

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

$$E_a = \frac{\int_0^{\infty} E n(E) e^{-E/RT} dE}{\int_0^{\infty} n(E) e^{-E/RT} dE} - \left(-R \frac{d \ln Q}{d(1/T)} \right) \quad (160)$$

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

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \quad (161)$$

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

遷移状態理論式(式(143))より、

$$\ln k(T) = \ln \frac{R}{h} + \ln T - \frac{E^*}{RT} + \ln Q_{vr}^{\ddagger} - \ln Q \quad (162)$$

となり、これを式(158)に代入すると、

$$\begin{aligned} E_a &= RT + E^* + \langle E_{vJ}^{\ddagger} \rangle - \langle E \rangle \\ &= RT + E^* + \langle E_{vJ}^{\ddagger} \rangle - \langle E_{vJ} \rangle - \frac{3}{2} RT \\ &= E^* - \frac{1}{2} RT + \langle E_{vJ}^{\ddagger} \rangle - \langle E_{vJ} \rangle \end{aligned} \quad (163)$$

となり、実験的活性化エネルギーと反応のしきいエネルギーは同じではないことがわかる。多くの反応および実験条件で、 $E^* \gg RT/2$ 、 $\langle E_{vJ}^{\ddagger} \rangle - \langle E_{vJ} \rangle$ となるので、実際上 $E_a \approx E^*$ であることが多いが、厳密には $E_a = E^*$ ではない。 $(E_a = E^*$ が成立するのは、反応断面積が式(116)の形で表され、反応速度定数 $k(T)$ が Arrhenius 式で正しく表現できる特別な場合である。)

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)を掛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 A

古典論(Newton 力学)での運動方程式は,

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{A1})$$

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

$$m \frac{d^2x}{(-dt)^2} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{A2})$$

となるから, 運動方程式は不変である。つまり, 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。原子分子の世界での運動方程式は Schrödinger 方程式であり, その時間依存型の式は次の形をしている。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi(x, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \varphi(x, t) \quad (\text{A3})$$

方程式(A3)の解は

$$\varphi(x, t) = \phi(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A4})$$

となる。ここで, $\phi(x)$ は時間に依存しない(定常状態)Schrödinger 方程式の解である。式(A3)の両辺の t を $-t$ に変えると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi(x, -t) = -i\hbar \frac{d}{dt} \varphi(x, -t) \quad (\text{A5})$$

となり, この式の両辺の複素共役をとると,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \varphi^*(x, -t) = i\hbar \frac{d}{dt} \varphi^*(x, -t) \quad (\text{A6})$$

が得られる。つまり, 関数

$$\varphi^*(x, -t) = \phi^*(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A7})$$

も $\varphi(x, t) = \phi(x) e^{-iEt/\hbar}$ とまったく同じように Schrödinger 方程式を満たすことがわかる。時刻 t に観測される物理的状態は, 固有関数の大きさの2乗で表されるから, 式(A4)の関数の場合,

$$|\varphi(x, t)|^2 = \phi^*(x) e^{iEt/\hbar} \cdot \phi(x) e^{-iEt/\hbar} = \phi^*(x) \phi(x) = |\phi(x)|^2 \quad (\text{A8})$$

また, 式(A7)の場合,

$$|\varphi^*(x, -t)|^2 = \phi(x) e^{iEt/\hbar} \cdot \phi^*(x) e^{-iEt/\hbar} = \phi(x) \phi^*(x) = |\phi(x)|^2 \quad (\text{A9})$$

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

付録 B

式(48)で与えられている Maxwell-Boltzmann 分布式

$$f(E_t, T)dE_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{RT} \right)^{3/2} E_t^{1/2} \cdot e^{-(E_t/RT)} dE_t \quad (\text{B1})$$

と、式(13)の形で与えられる、体積 V 中で $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅をもつ並進運動状態数(縮重度)

$$\frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (\text{B2})$$

の関係を見ておこう¹。

式(B2)を $E_t = p^2/(2\mu)$ を用いて E_t の関数として表すと、

$$\frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{V \cdot 4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} dE_t \quad (\text{B3})$$

となる。この状態数は、(並進運動状態密度) $\times dE_t \equiv g(E_t)dE_t$ に等しいものであるから、

$$g(E_t)dE_t = \frac{V \cdot 4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} E_t^{1/2} dE_t \quad (\text{B4})$$

と書ける。温度 T の条件下で体積 V の中にある全分子数を N 、それらのうち並進運動エネルギーが $E_t \sim E_t + dE_t$ の幅にある分子数を $dN(E_t)$ とすると、

$$\frac{dN(E_t)}{N} = \frac{g(E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t}{Q_t} = f(E_t, T)dE_t \quad (\text{B5})$$

の関係が成立する。なお、 Q_t は次式で定義される並進運動の分配関数である。

$$Q_t = \int_0^{\infty} g(E_t) \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (\text{B6})$$

式(B6)に式(B4)を代入すると、

$$Q_t = \frac{V \cdot 4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} E_t^{1/2} \cdot e^{-E_t/RT} dE_t \quad (\text{B7})$$

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

$$\int_0^{\infty} x^\alpha e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{a^{\alpha+1}} \quad (\alpha > -1, a > 0) \quad (\text{B8})$$

を利用すると、なじみ深い

$$Q_t = \frac{V \cdot 4\sqrt{2}\pi\mu^{3/2}}{h^3} \frac{\sqrt{\pi}}{2} (RT)^{3/2} = \frac{(2\pi\mu RT)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{B9})$$

が得られる。式(B4)と式(B9)を式(B5)の中辺に代入すれば、式(B1)が得られる。

¹ 式(B2)を V で割って単位体積あたりの話として展開してもよい。

参考文献

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 "分子ダイナミクスとしての化学反応序論"(土屋莊次 執筆)
2. 土屋莊次 編「レーザ化学」(学会出版センター, 1984年)
3. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall (1989). 佐藤 伸 訳「化学動力学」(東京化学同人, 1995年)
4. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford (1987). (文献11の第2版に相当)
5. R. B. Bernstein, *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, Oxford (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 (1996). 初版 : R. J. Robinson, K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley (1972).
8. D. Rapp(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)
9. J. H. Knox(中川一朗 他訳)「分子統計熱力学入門」(東京化学同人, 1974年)
10. W. J. Moore(藤代亮一 訳)「物理化学(上)」第4版(東京化学同人, 1974年)
11. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford (1974). 井上 鋒朋 訳「分子衝突と化学反応」(東京大学出版会, 1976年)
12. H. Eyring, D. Henderson, and W. Jost 編「Physical Chemistry, An Advanced Treatise」シリーズ第6A 巻[†]「Kinetics of Gas Reactions」(Academic Press, 1974年) 第6章 J. C. Polanyi and J. L. Schreiber「The Dynamics of Bimolecular Reactions」)
13. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill (1941). 長谷川繁夫 他訳「絶対反応速度論」(吉岡書店, 1964年)
14. P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw Hill (2001).
15. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd Ed., Harper & Row (1987).
16. K. J. Laidler, J. C. Polanyi, *Progr. React. Kinetics*, **3**, 1 (1965).
17. K. J. Laidler, A. Tweedale, *Adv. Chem. Phys.*, **21**, 113 (1971).
18. T. Fueno, *The Transition State*, Kodansha (1999).
19. T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford (1996).
20. J. H. Beynon, J. R. Gilbert, *Application of Transition State Theory to Unimolecular Reactions: An introduction*, Wiley (1984).
21. 笹野高之「化学反応論」(朝倉書店, 1975年)
22. 土屋莊次「はじめての化学反応論」(岩波書店, 2003年)

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

23. R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press (2005).
(文献11の第3版に相当)

はしがき

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

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

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

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

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

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

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

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

² もっとも、そう日本語にこだわる必要もないのだが。

³ 筆者は1980年(学部4年)の夏、和歌山県西牟婁郡白浜町での研究室合宿において、文献1の3章の説明係を担当し、この式と格闘した。

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

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

と与えられているが、詳細は原著(文献12)を見るように指示されており、結局、原著(絶版)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¹。

一方、反応速度定数の解説に関して、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²。遷移状態理論の導出法には様々なものがあるが、多くの本が「始原系と活性錯合体との熱平衡」を前提(仮定)として解説している。この仮定にもとづく導出法は、遷移状態理論の創始者 H. Eyring がその著書「絶対反応速度論」(文献13)の中で示したものであり、初学者にとって最も理解しやすい展開ではあるが、過去においてこの「平衡成立と活性錯合体の存在」が批判の対象となり、大きな誤解と混乱を招く要因になったという観点から見て、あまり好ましい導出法とはいえない³(事実、この熱平衡成立や錯合体の存在仮定は遷移状態理論にとって必須ではない)。

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 & Holbrook 「Unimolecular Reactions」(初版)およびその改訂版である Holbrook, Pilling, Robertson 「Unimolecular Reactions」(文献7)がこの導出法を採用しているために、その後の多くの教科書が影響を受けたことが原因であろうと推測する。そもそも、この「Unimolecular Reactions」流の導出過程が混乱を招きやすいのは、



(A^* はエネルギー E をもつ分子 A , A^\ddagger は遷移状態)という過程の前半部分に $k_a(E)$, 後半に k^\ddagger と

¹ しかも、原著(文献12)において、微視的可逆性の導出解説は正味1ページしかない。

² 遷移状態理論を扱っていない本は化学反応論の本ではない、という言い過ぎである。

³ 「本当はこの熱平衡仮定は不要で、しかも、活性錯合体というものが実在する必要もないのですが...」, と言いながら講義を進めるのは、真実を伝えていないような響きがあって結構辛い。

いう速度定数を割り当て¹, A^\ddagger に対して定常状態近似を適用する点であるが, ここで, 問題点を見出すために, 「Unimolecular Reactions」流の導出過程を復習しておくことにする。 A^\ddagger に対する定常状態近似により

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

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

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

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

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

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

上記の導出過程において「正方向に進行する遷移状態の濃度」も難解であるが, それに加えて, 遷移状態 A^\ddagger が A^* と平衡かつ定常濃度状態であるとしているにもかかわらず, 定常状態近似の式[5]に $A^* \rightarrow A^\ddagger$ に対応する正方向の速度定数しか現れないことは速度論的に理解しがたいものである (A^\ddagger が A^* と平衡(あるいは擬平衡)になっているのであれば, $A^* \leftarrow A^\ddagger$ の過程も[5]に現れるはずである)。この混乱は, 式[4]に対する速度定数の割り当て方の不備により生じたものである。そもそも, 評価したい RRKM 速度定数は, A^* が A^\ddagger になる速度定数ではなく, エネルギー E をもつ分子 A (つまり A^*) が生成物になる(つまり式[4]の overall な)速度定数であるはずである。従って, $A^* \rightarrow A^\ddagger$ に割り当てられた速度定数 $k_a(E)$ を評価できたとしても RRKM 速度定数を得たことにはならない。さらに, 上記の導出法は, A^* と A^\ddagger の間に擬平衡³を仮定しているから, 律速段階は後段の $A^\ddagger \rightarrow \text{Products}$ の方であり, $A^* \rightarrow A^\ddagger$ 過程の速度定数をもって $A^* \rightarrow \text{Products}$ の反応速度とすることはできない。では, 上記の矛盾点をどう修正すればいいのであろうか。

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

¹ 割り当てられる記号は成書によって異なる。

² これが初学者を悩ませる最大の要因である。

³ 文献21の pp.17-18参照。

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

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

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

式[8]と[9]はいずれも Products の生成速度を表しているから、

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

つまり、式[5]によく似た

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

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

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

が得られることになる。ここでも、 A^* と A^\ddagger の(擬)平衡仮定を許すとしても、式[8]~[12]は式[5]~[7]よりも無理のない素直な導出プロセスといえる(と思うは筆者だけであろうか)。式[8]~[12]のように解説している成書は比較的最近出版された文献14と22のみである。繰り返すことになるが、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"不帰還仮定"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、不帰還点(領域)が存在するという「不帰還仮定」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「不帰還仮定」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

¹ 式[10]に至る過程では(式[5]や[6]と違って)定常状態近似が使われていないことに注意してほしい。

² つまり、1次元箱中での Schrödinger 方程式の定常解。

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

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

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

本 monograph で示したような「不回帰仮定」と「統計論的仮定(等先験確率原理)」にもとづいて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。様々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、このような分類は有益であると考えた結果です。)

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)動力的反応論の相互関係や位置付けを理解することは難しい。というのは、通常の教科書の解説では、広範囲の座標に対する正確なポテンシャル曲面が得られ、その曲面上でのトラジェクトリー計算ができなければ、結局のところ動力的ルート(衝突速度理論)で正確な速度定数が得られない、という計算技術的な問題点を理由に動力的ルートの解説に終止符が打たれ、それにとって代わるものとして統計論的速度論(ルート)が登場するという展開が多く、動力学論と統計論の議論に連続性が見出しにくいからである。

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)。

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

¹ 第3版に相当する文献23では、微分反応断面積を $Y(E)$ で表して"Yield"という名称を与え、RRKM 速度定数を $k(E)$ で表記している。

最後に

微視的可逆性と詳細釣り合いの原理を初めとして、ミクロカノニカルとカノニカル速度定数の導出やそれらの相互関係を理解しやすいようにまとめてみたつもりです。通常の化学反応論の教科書では、衝突速度理論(動力的ルート)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(理論としての不備)を学ぶことで、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、という(誤った)認識に至ることがありますが(少なくとも筆者は学生時代にそう理解していました)、各理論の特徴や優劣の評価よりも、理論相互の関係および化学反応論という一体系における各理論の役割や位置付けを明確に理解することが重要である、という意識で記述しました。実際に状態数をカウントする際には、エネルギーの保存だけでなく、角運動量の保存を考慮した状態数の数え上げが必要となりますが、本 monograph の目的の本質に関わることでないと判断し、その点には触れませんでした。必要があれば、文献2(3.2.3)、文献19(7.4.1)などを参照して下さい。

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 と 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."だと思います(文献11; 原著 p.114, 和訳本 p.134)。

原稿を慎重にお読みいただき、貴重な御助言をいただいた梅本宏信 博士、小口達夫 博士に深く感謝いたします。

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
(2010年12月19日 typo修正)

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
