

30. 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、配分方法の集団はマイクロカノニカル集団である。したがって、動力的な歪み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、2 原子分子が生成する反応に関する prior 分布式の導出および Boltzmann 分布との関係(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 の相対並進運動エネルギー(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、

$$E = E_{vj} + E_X + E_T \quad (1)$$

$$E_X = E_V + E_R \quad (2)$$

$$E_{vj} = E_v + E_j \quad (3)$$

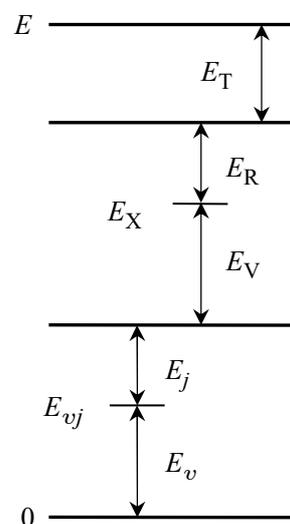


図1. エネルギー関係図

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。

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。

となる。各文字の定義と階層関係を以下に示す。

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

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 の相対並進運動エネルギー : E_T

にある確率は、系の総数¹を N とすると、

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

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

$$\frac{n(v, j, E_X, E_T)}{n(E)} \quad (5)$$

で表すことができる²。 $n(E_v, E_j, E_X, E_T)$ 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総数である。(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_X, g_T とすると、 $n(E_v, E_j, E_X, E_T)$ は

$$n(E_v, E_j, E_X, E_T) = g_v g_j g_X g_T \quad (6)$$

で表される。 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、

$$g_T = \rho_T(E_T) dE_T \quad (7)$$

$$g_X = \rho_X(E_X) dE_X \quad (8)$$

¹ AB と X の対の総数を意味する。

² $\frac{N(E_v, E_j, E_X, E_T)}{N} = \frac{n(E_v, E_j, E_X, E_T)}{n(E)}$ は、形の上で Boltzmann 分布 $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{q(T)}$ に似ている。

と表すことができる。 $\rho_T(E_T)$ および $\rho_X(E_X)$ はそれぞれ、AB と X の相対並進運動エネルギーおよび X の内部(振動, 回転)エネルギーの状態密度である¹。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。式(7)と式(8)を式(6)に代入すると、

$$n(E_v, E_j) dn(E_X, E_T) = g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T \quad (9)$$

となる。 $dn(E_X, E_T)$ は、X の内部(振動, 回転)エネルギーおよび AB と X の相対並進運動エネルギーがそれぞれ、 $E_X \sim E_X + dE_X$ および $E_T \sim E_T + dE_T$ の幅の中にある状態の数である。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²,

$$g_v = 1 \quad (10)$$

$$g_j = 2j + 1 \quad (11)$$

であるが、準位 v 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_v, E_j を連続量として扱い、式(9)の縮重度(g_v, g_j)を状態密度($\rho_v(E_v), \rho_j(E_j)$)に置き換える。状態密度 ρ は準位密度 σ と縮重度 g の積

$$\rho = \sigma g \quad (12)$$

であるから、振動については、

$$\rho_v(E_v) = \sigma_v g_v = \frac{1}{h\nu} \times 1 = \frac{1}{h\nu} \quad (13)$$

回転については、

$$\rho_j(E_j) = \sigma_j g_j = \frac{1}{B(2j+1)} \times (2j+1) = \frac{1}{B} \quad (14)$$

となる³。

式(13)および式(14)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、

¹ 状態密度の単位は J^{-1} であるが、並進運動の状態密度は体積に依存するので、通常は、体積で割った単位体積あたりの状態密度($J^{-1} m^{-3}$)として扱う。

² 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(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。

³ 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のは、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想定しているからである。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。したがって、回転準位を1つ1つ分離して観測している状況の場合、回転エネルギーを連続量とみなすのは不適切である。

$$E(v) = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

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

$$E_v = E(v) - E(0) \quad (16)$$

と定義すると,

$$E_v = hvv \quad (17)$$

と表せる。準位密度(単位エネルギーあたりの準位数) σ_v は

$$\sigma_v \equiv \frac{dv}{dE_v} = \frac{1}{hv} \quad (18)$$

であり, 準位密度に縮重度 g_v をかけると状態密度 $\rho_v(E_v)$ が得られるが(式(12)), 2原子分子の振動の縮重度は1であるから,

$$\rho_v(E_v) = \sigma_v g_v = \frac{1}{hv} \quad (19)$$

となる。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

$$E_j = Bj(j+1) \quad (20)$$

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,

$$\sigma_j \equiv \frac{dj}{dE_j} = \frac{1}{B(2j+1)} \quad (21)$$

であるから, 状態密度 $\rho_j(E_j)$ は

$$\rho_j(E_j) = \sigma_j g_j = \frac{1}{B(2j+1)} (2j+1) = \frac{1}{B} \quad (22)$$

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。

AB が振動エネルギー E_v , 回転エネルギー E_j , X の内部エネルギーが E_X , AB と X の相対並進運動エネルギーが E_T である系の状態数は, 式(9)の個々のエネルギー(準位)に関する総和で与えられ, 右辺は

$$\sum_{v,j} \int \int g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T = n(E) \quad (23)$$

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。

と表されるから(E は系の全エネルギー)¹,

$$\frac{\sum_{v,j} \iint g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T}{n(E)} = 1 \quad (24)$$

つまり,

$$\sum_{v,j} \iint \left[\frac{g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T)}{n(E)} \right] dE_X dE_T = 1 \quad (25)$$

となる($n(E)$ 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²であるから、式(25)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 $f(E_v, E_j, E_X, E_T)$ と書くと³,

$$f(E_v, E_j, E_X, E_T) = \frac{g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T)}{n(E)} \quad (26)$$

となり、式(26)に式(23)を代入すると、

$$f(E_v, E_j, E_X, E_T) = \frac{g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T)}{\sum_{v,j} \iint g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T} \quad (27)$$

が得られる。現実には、 E_v, E_j, E_X, E_T (エネルギー4つ!)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 (つまり、 $E_{vj} = E_v + E_j$)を指定した分布関数 $f(E_v, E_j)$ が必要な場合は、式(27)を E_X, E_T について積分した

$$f(E_v, E_j) = \frac{g_v g_j \iint \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T}{\sum_{v,j} \iint g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T} \quad (28)$$

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(28)の j について和をとり、

$$f(E_v) \equiv \sum_j f(E_v, E_j) = \frac{g_v \sum_j \iint g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_j dE_X dE_T}{\sum_{v,j} \iint g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T} \quad (29)$$

¹ $n(E)$ は $E = E_v + E_j + E_X + E_T$ の条件で系全体がとりうる状態の総数である。言い換えると、 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 という条件を満たしつつ系がとりうる状態の総数をカウントした結果が $n(E)$ である。 E が固定値(定数)であるから $n(E)$ 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。

² 確率密度関数ともいう。

³ $f(E_v, E_j, E_X, E_T)$ の単位は $J^{-2} m^{-3}$ であり、 m^{-3} は相対並進運動エネルギーの状態密度を単位体積あたり、単位エネルギーあたりの数($J^{-1} m^{-3}$)で表すことに由来している。

を計算すればよい。式(28)や式(29)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(関数形)を得る必要はなく、式(29)の右辺分子に比例する関数

$$h(E_v) \propto g_v \sum_j \int \int g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T \quad (30)$$

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)、

$$f(E_v) = \frac{h(E_v)}{\sum_v h(E_v)} \quad (31)$$

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(30)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。

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、エネルギー関係に従って、縮重度と状態密度の積

$$g_v g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) \quad (32)$$

を集積(和と積分)すること、といえる(本書では、式(32)を「状態密度の基本形」と呼ぶ¹⁾。積分のたびに変数が減る(分布関数の単位 J^n の n が減る)ので、知りたい prior 分布に該当するエネルギーだけが残った状態になるまで積分を実行すればよいが、実際にはそう単純ではない。その理由は、系の全エネルギー E が固定されているので、個々のエネルギーが独立ではないからである²⁾。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

$$E_X = E_V + E_R \quad (33)$$

で与えられるが、 E_V と E_R は常に式(33)を満たさなければならない。1つの E_X の値を与える E_V と E_R の組み合わせ方法は複数あるから、 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⁴⁾(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。

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。

²⁾ 個々のエネルギーが勝手に $0 \sim E$ のエネルギーをとることはできない(エネルギー保存が成り立たなくなる)。

³⁾ 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。

⁴⁾ 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。

§2 分子 X の内部エネルギーの状態密度 $\rho(E_V, E_R)$

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 $\rho_X(E_X)$ から考えよう。上述したエネルギー関係式(33)から、状態密度 $\rho_X(E_X)$ は

$$\rho_X(E_X) \propto \iint \rho_V(E_V) \rho_R(E_R) dE_V dE_R \quad (34)$$

と表されるが、 E_V と E_R は独立ではないので、 E_V による積分と E_R による積分をバラバラには計算できない(式(34)の右辺の積分の結果は状態密度ではなく状態の数になるように見えるが、 E_V と E_R が独立でないため、実質1変数での積分になるので状態密度の次元になる)。 E_X の1つの値(固定値)に対して、式(33)を満たす E_V と E_R は1組だけではないので、 E_V が $0 \sim E_X$ の範囲の値をとると、それに連動して E_R が $E_X \sim 0$ で変化することにより生じる状態の数をカウントする必要がある。式(33)により、 E_R は E_V を用いて(あるいは、 E_R を用いて E_V を)表すことができるから(ここでは、 E_R を E_V で表す $E_R = E_X - E_V$ を採用する)、

$$\rho_R(E_R) = \rho_R(E_X - E_V) \quad (35)$$

と書ける。これにより、式(34)の積分変数が1つ(E_V)になり、その変域は $0 \sim E_X$ (0から式(33)の左辺のエネルギーまで。積分範囲については§8参照)であるから、式(34)は次式

$$\rho_X(E_X) \propto \int_0^{E_X} \rho_V(E_V) \rho_R(E_X - E_V) dE_V \quad (36)$$

の形になる¹。

式(36)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が(式(36)の積分の間、 E_X は定数扱い)、 $\rho_V(E_V)$ と $\rho_R(E_R)$ はそれぞれ、

$$\rho_V(E_V) \propto E_V^{s-1} \quad (s \geq 1) \quad (37)$$

および

$$\rho_R(E_R) \propto \begin{cases} 1 & (\text{X: 線形分子}) \\ E_R^{1/2} = (E_X - E_V)^{1/2} & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (38)$$

で与えられる(付録1参照)。なお、式(37)の s は X の振動自由度の数である(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、 $\rho_X(E_X)$ を計算する準備が整ったので、実際に式(36)を積分してみよう。

X が線形分子の場合、式(36)は

¹ 状態密度の積の積分 $\int \rho_V(E_V) \rho_R(E_X - E_V) dE_V$ (単位: $(\text{J}^{-1})(\text{J}^{-1})(\text{J})$)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。

$$\rho_X(E_X) \propto \int_0^{E_X} E_V^{s-1} dE_V \quad (39)$$

となり、

$$x = \frac{E_V}{E_X} \quad (40)$$

により変数変換すると、 $E_V = 0 \sim E_X$ に $x = 0 \sim 1$ が対応するから、

$$\rho_X(E_X) \propto E_X^s \int_0^1 x^{s-1} dx = \frac{1}{s} E_X^s \propto E_X^s \quad (41)$$

を得る¹。実は、式(41)の定積分は計算しなくてもよい(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(36)は

$$\rho_X(E_X) \propto \int_0^{E_X} E_V^{s-1} (E_X - E_V)^{1/2} dE_V \quad (42)$$

となり、ここでも、式(40)の変数変換により、

$$\rho_X(E_X) \propto E_X^{s+1/2} \int_0^1 x^{s-1} (1-x)^{1/2} dx \propto E_X^{s+1/2} \quad (43)$$

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²)。以上、式(36)の積分により得られた $\rho_X(E_X)$ についてまとめると、

$$\rho_X(E_X) \propto \begin{cases} E_X^s & (\text{X: 線形分子}) \\ E_X^{s+1/2} & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (s \geq 1) \quad (44)$$

となる。

§3 生成分子 AB の振動回転エネルギーprior 分布 $\rho^o(f_v, g_R)$

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³、エネルギー関係は

$$E - E_{vj} = E_X + E_T \quad (45)$$

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 と g_j は定数となり、状態密度の基本形(式(32))の積分の外に出

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 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。

³ 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。

せるから,

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v g_j \iint \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T \quad (46)$$

となる¹。式(45)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, 式(46)右辺の $\rho_X(E_X) \rho_T(E_T)$ を E_X (あるいは E_T で)積分することが可能になる(積分範囲は0からエネルギー関係(式(45))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²,

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v g_j \int_0^{E-E_{vj}} \rho_X(E_X) \rho_T(E - E_{vj} - E_X) dE_X \quad (47)$$

を得る(積分範囲については§8参照)。式(47)を計算するには, $\rho_T(E_T)$ の具体的な関数形が必要であるが, $\rho_T(E_T)$ は付録1より,

$$\rho_T(E_T) \propto E_T^{1/2} \quad (48)$$

与えられるから,

$$\rho_T(E_T) = \rho_T(E - E_{vj} - E_X) = (E - E_{vj} - E_X)^{1/2} \quad (49)$$

となる。以上で, 式(47)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(47)に $\rho_X(E_X)$ (式(44))および $\rho_T(E_T)$ (式(49))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。

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v g_j \int_0^{E-E_{vj}} E_X^m (E - E_{vj} - E_X)^{1/2} dE_X \quad (50)$$

ただし,

$$m = \begin{cases} s & (\text{X: 線形分子}) \\ s+1/2 & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (51)$$

である。式(46)からずっと残してきた $g_v g_j$ は, 式(10)と式(11)より

$$g_v g_j = 2j + 1 \quad (52)$$

であるから, 式(50)は

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j + 1) \int_0^{E-E_{vj}} E_X^m (E - E_{vj} - E_X)^{1/2} dE_X \quad (53)$$

¹ $\rho(E_i)$ 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。

² E_X を E_T で表すこともできるから($E_X = E - E_{vj} - E_T$), 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。

となる。変数変換

$$y = \frac{E_X}{E - E_{vj}} \quad (54)$$

により、 E_X から y に変換する(式(53)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、

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1)(E - E_{vj})^{m+3/2} \int_0^1 y^m (1-y)^{1/2} dy \quad (55-1)$$

$$\propto (2j+1)(E - E_{vj})^{m+3/2} \quad (55-2)$$

$$= (2j+1)(E - E_v - E_j)^{m+3/2} \quad (55-3)$$

を得る。式(55-3)を E (定数)で割って変形すると、

$$\frac{1}{E} (2j+1)(E - E_v - E_j)^{m+3/2} = (2j+1) \left(1 - \frac{E_v}{E}\right)^{m+3/2} \left(1 - \frac{E_j}{E - E_v}\right)^{m+3/2} \quad (56)$$

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

$$f_v = \frac{E_v}{E} \quad (57)$$

と

$$g_R = \frac{E_j}{E - E_v} \quad (58)$$

を定義し¹、AB の振動回転エネルギーの prior 分布として

$$p^\circ(f_v, g_R) \propto (2j+1)(1-f_v)^{m+3/2}(1-g_R)^{m+3/2} \quad (59)$$

が得られる(m は式(51))。

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(59)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(59)は指数が複雑に見えるので、

$$n = m + \frac{3}{2} \quad (60)$$

とおき、式(59)を

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。

$$(2j+1)(1-f_v)^n(1-g_R)^n \quad (61)$$

と書く。式(61)を規格化するための定数は v, j による総和

$$\sum_{v,j} (2j+1)(1-f_v)^n(1-g_R)^n \quad (62)$$

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扱い、積分に置き換える。式(62)の和は、式(50)を v と j について和をとることに対応しており、 $g_v g_j$ の v, j に関する和を積分に置き換えると、

$$\sum_{v,j} (2j+1) = \sum_{v,j} g_v g_j \approx \iint g_v g_j dv dj \quad (63)-1$$

$$= \iint \rho_v(E_v) \frac{1}{\sigma_v} \rho_j(E_j) \frac{1}{\sigma_j} dv dj \quad (63)-2$$

$$= \iint \rho_v(E_v) \frac{dE_v}{dv} \rho_j(E_j) \frac{dE_j}{dj} dv dj \quad (63)-3$$

$$= \iint \rho_v(E_v) \rho_j(E_j) dE_v dE_j \quad (63)-4$$

$$= \frac{1}{h\nu B} \iint dE_v dE_j \quad (63)-4$$

となる(式(13), (14), (18), (21)を参照)。したがって、和を積分に置き換えると、式(62)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

$$\int_0^1 (1-f_v)^n df_v \int_0^1 (1-g_R)^n dg_R \quad (64)$$

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(58))、 f_v と g_R について2つの独立な積分として計算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)。

$$g_R = \frac{E_j}{E - E_v} = \frac{(E_j/E)}{[(E - E_v)/E]} = \frac{f_j}{1 - f_v} \quad (65)$$

と表すと(ただし、 f_j は次式で定義)、

$$f_j = \frac{E_j}{E} \quad (66)$$

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。

式(64)の変数全域での積分は,

$$\int_0^1 df_v \int_0^{1-f_v} df_j (1-f_v)^n (1-g_R)^n = \int_0^1 df_v (1-f_v)^n \int_0^{1-f_v} \left(1 - \frac{f_j}{1-f_v}\right)^n df_j \quad (67)$$

の形になる。まず, (うしろの) f_j による積分は¹, g_R (式(65))が変数変換に都合がよく,

$$\int_0^{1-f_v} \left(1 - \frac{f_j}{1-f_v}\right)^n df_j = (1-f_v) \int_0^1 (1-g_R)^n dg_R \quad (68)-1$$

$$= \frac{1}{(n+1)} (1-f_v) \quad (68)-2$$

と計算できる。式(68)を式(67)に代入して f_v による積分を行うと,

$$\frac{1}{(n+1)} \int_0^1 (1-f_v)^{n+1} df_v = \frac{1}{(n+1)(n+2)} \quad (69)$$

となるから, 式(69)で式(61)を割れば, 規格化された prior 分布関数

$$p^\circ(f_v, g_R) = (n+1)(n+2) \cdot (2j+1) (1-f_v)^n (1-g_R)^n \quad (70)$$

が得られる。なお, $n = m + 3/2$ であるから(式(60)),

$$p^\circ(f_v, g_R) = (m+5/2)(m+7/2) \cdot (2j+1) (1-f_v)^{m+3/2} (1-g_R)^{m+3/2} \quad (71)$$

である。

分布関数 $p^\circ(f_v, g_R) \propto \rho(E_v, E_j)$ 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, f_j による積分(式(68))につづいて f_v による積分(式(69))を行う際の被積分関数 $(1-f_v)^{n+1} \propto (E-E_v)^{n+1}$ 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

$$\rho(E_v) \propto (E-E_v)^{n+1} = (E-E_v)^{m+5/2} \quad (72)$$

であり, prior 分布は

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{n+1} = (1-f_v)^{m+5/2} \quad (73)$$

となる²。

X が線形分子 ($m = s$) の場合, 式(59)より,

$$p^\circ(f_v, g_R) \propto (2j+1) (1-f_v)^{s+3/2} (1-g_R)^{s+3/2} \quad (X : \text{線形分子}) \quad (74)$$

¹ 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。

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。

であり、規格化すれば、式(71)より、

$$p^\circ(f_v, g_R) = (s+5/2)(s+7/2) \cdot (2j+1)(1-f_v)^{s+3/2} (1-g_R)^{s+3/2} \quad (75)$$

となる。

X が非線形分子 ($m = s+1/2$) の場合は、

$$p^\circ(f_v, g_R) \propto (2j+1)(1-f_v)^{s+2} (1-g_R)^{s+2} \quad (X : \text{非線形分子}) \quad (76)$$

となり、規格化すると、

$$p^\circ(f_v, g_R) = (s+3)(s+4) \cdot (2j+1)(1-f_v)^{s+2} (1-g_R)^{s+2} \quad (77)$$

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(74) ~ (77)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(72)と式(73)で得られている。しかし、それでは、状態密度の基本形(式(32))から開始する計算過程の詳細を把握することができないので、(正攻法で) E_v の prior 分布を計算する手順を考えよう。 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、 $E = E_v + E_j + E_X + E_T$ より、エネルギー関係が

$$E - E_v = E_j + E_X + E_T \quad (78)$$

と表せ、状態密度の基本形は

$$\rho(E_v) \propto g_v \sum_j \iint g_j \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T \quad (79)$$

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(78)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 $(E_X + E_T)$ 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(78)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、

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。

$$E - E_{vj} = E_X + E_T \quad (80)$$

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 $\rho_X(E_X)\rho_T(E_T)$ 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 $(E_X + E_T)$ 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、

$$E - E_v = E_j + (E_X + E_T) \quad (81)$$

にもとづいて、1つの $E - E_v$ を E_j と $E_X + E_T$ 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、状態密度の基本形は式(79)から次式

$$\rho(E_v) = g_v \sum_j g_j \left[\iint \rho_X(E_X) \rho_T(E_T) dE_X dE_T \right] \quad (82)$$

になるが、一段階目の式(80)のエネルギー関係は式(45)と同じであり、式(82)の[]内の $\rho_X(E_X)\rho_T(E_T)$ に関する積分の結果は、式(55)-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(82)は

$$\rho(E_v) \propto g_v \sum_j g_j (E - E_v - E_j)^n \quad (83)$$

と書ける¹。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(83)は(式(63)で見たように)

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} (E - E_v - E_j)^n dE_j \quad (84)$$

となり($g_v = 1$)、 E_j の積分範囲は0から式(81)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(51)と式(60)より、

$$n = \begin{cases} s+3/2 & (\text{X: 線形分子}) \\ s+2 & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (85)$$

である。式(84)は変数変換(式(58))

$$g_R = \frac{E_j}{E - E_v} \quad (86)$$

により

$$\rho(E_v) \propto (E - E_v)^{n+1} \int_0^1 (1 - g_R)^n dg_R \propto (E - E_v)^{n+1} \quad (87)$$

¹ $n = m + 3/2$ である。

となるが、全エネルギーに対する AB の振動エネルギーの割合

$$f_v = \frac{E_v}{E} \quad (88)$$

を導入(変数変換)すると、AB の振動エネルギーに関する prior 分布

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{n+1} \quad (89)$$

が得られる。規格化された分布関数として表すには、式(89)の右辺の和で規格化して、

$$p^\circ(f_v) = \frac{(1-f_v)^{n+1}}{\sum_{v=0}^{v_{\max}} (1-f_v)^{n+1}} \quad (90)$$

とすればよいが(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(90)の形を用いればよい。式(90)は式(31)の具体例である), f_v を連続変数として規格化するには、式(89)の右辺を積分して得られる

$$\int_0^1 (1-f_v)^{n+1} df_v = \frac{1}{n+2} \quad (91)$$

で式(89)を割って、

$$p^\circ(f_v) = (n+2)(1-f_v)^{n+1} \quad (92)$$

を得る。

X が線形分子($n = s + 3/2$)の場合、式(89)より、

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{s+5/2} \quad (\text{X : 線形分子}) \quad (93)$$

であり、規格化すると、式(92)より、

$$p^\circ(f_v) = (s+7/2)(1-f_v)^{s+5/2} \quad (94)$$

となる¹。

X が非線形分子($n = s + 2$)の場合は、

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{s+3} \quad (\text{X : 非線形分子}) \quad (95)$$

であり、規格化すると、

$$p^\circ(f_v) = (s+4)(1-f_v)^{s+3} \quad (96)$$

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

となる¹。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(87)と式(92)はそれぞれ、§3で得た式(72)と式(73)に一致している。本節で順次行った計算を1つの式にまとめると、

$$\rho(E_v) \propto g_v \int_0^{E-E_v} \rho_j(E_j) \int_0^{E-E_{vj}} \left[\int_0^{E_X} \rho_V(E_V) \rho_R(E_R) dE_V \right] \rho_T(E_T) dE_j dE_X \quad (97)$$

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²。

§5 生成分子の相対並進運動エネルギー-prior 分布 $\rho^\circ(f_T)$

AB の内部エネルギーではなく、AB と X の相対並進運動エネルギー 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

$$E - E_T = E_v + E_j + E_X \quad (98)$$

となり、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

$$E - E_T - E_X = E_v + E_j \quad (99)$$

となり、状態密度の基本形は

$$\rho(E_T) \propto \rho_T(E_T) \sum_{v,j} g_v g_j \rho_X(E_X) dE_X \quad (100)-1$$

$$\propto \rho_T(E_T) \int \rho_X(E_X) \left[\sum_{v,j} g_v g_j \right] dE_X \quad (100)-2$$

という形になるが、本節の計算で注意すべきは、前節までと違って、 E_v も E_j も固定値ではないという点である。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

$$E_{AB} = E_v + E_j \quad (101)$$

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³」が式(100)-2の [] に対応している。離散的なエネルギーとして $g_v g_j$ 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(63)を利用すると、式(100)-2の [] は定数を除いて、

¹ 文献11は規格化定数を、誤って $(s+4)^{-1}$ と記している。

² 筆者の感想(体験)です。

³ 「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、 $E_{AB} = E_v + E_j$ 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、「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。

$$\sum_{v,j} g_v g_j \rightarrow \rho_{AB}(E_{AB}) = \iint \rho_v(E_v) \rho_j(E_j) dE_v dE_j \quad (102)$$

と置き換えられる。ただし、 $\rho_{AB}(E_{AB})$ を新たに計算する必要はない。式(102)の右辺と X に関する式(34)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(44))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、

$$\rho_{AB}(E_{AB}) \propto E_{AB} \quad (103)$$

となる。

式(103)が式(44)から容易に得られたが、 $\rho_{AB}(E_{AB})$ 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、AB のみに関する状態密度の基本形は、振動・回転エネルギーを連続量とみなした場合、

$$\rho_{AB}(E_{AB}) = \iint \rho_v(E_v) \rho_j(E_j) dE_v dE_j \quad (104)$$

となる。エネルギー関係(式(101))より、 $E_v = E_{AB} - E_j$ となるから、被積分関数を E_j だけで表すことができる。積分範囲は $E_j: 0 \sim E_{AB}$ であるから¹、式(104)は

$$\rho_{AB}(E_{AB}) = \int_0^{E_{AB}} \rho_v(E_{AB} - E_j) \rho_j(E_j) dE_j \quad (105)$$

になる(積分範囲については§8参照。 $E_j = E_{AB} - E_v$ により、積分変数を E_v にしてもよい)、式(19)より

$$\rho_v(E_v) = \rho_v(E_{AB} - E_j) = \frac{1}{h\nu} \propto E_v^0 = 1 \quad (106)$$

であり、また、式(22)より、

$$\rho_j(E_j) = \frac{1}{B} \propto E_j^0 = 1 \quad (107)$$

であるから、それぞれを式(105)に代入して、

$$\rho_{AB}(E_{AB}) \propto \int_0^{E_{AB}} dE_v = E_{AB} \quad (108)$$

を得る。式(108)は(当然ながら)式(103)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(52))、エネルギー E_{AB} をもつ分子 AB の状態密度 $\rho_{AB}(E_{AB})$ は E_{AB} である²。

二段階目のエネルギー関係は

$$E - E_T = E_{AB} + E_X \quad (109)$$

であるから、状態密度の基本形は

¹ 状態密度の積の1辺数積分の結果は状態密度である。

² 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。

$$\rho(E_T) \propto \rho_T(E_T) \iint \rho_{AB}(E_{AB}) \rho_X(E_X) dE_{AB} dE_X \quad (110-1)$$

$$\propto \rho_T(E_T) \iint E_{AB} \rho_X(E_X) dE_{AB} dE_X \quad (110-2)$$

となる。式(109)より, $E_{AB} = E - E_T - E_X$ であり, 積分範囲は $E_X: 0 \sim E - E_T$ となるから(積分範囲については§8参照),

$$\rho(E_T) \propto \rho_T(E_T) \int_0^{E-E_T} (E - E_T - E_X) \rho_X(E_X) dE_X \quad (111)$$

を得る($E_X = E - E_T - E_{AB}$ により, 積分変数を E_{AB} としてもよい(後述))。 $\rho_X(E_X)$ は, 式(44)より,

$$\rho_X(E_X) = E_X^m \quad (112)$$

ただし,

$$m = \begin{cases} s & (\text{X: 線形分子}) \\ s+1/2 & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (113)$$

であり, $\rho_T(E_T)$ は式(48)より,

$$\rho_T(E_T) = E_T^{1/2} \quad (114)$$

であるから, 式(112)と式(114)を式(111)に代入して,

$$\rho(E_T) \propto E_T^{1/2} \int_0^{E-E_T} (E - E_T - E_X) E_X^m dE_X \quad (115)$$

を得る。式(115)は変数変換

$$t = \frac{E_X}{E - E_T} \quad (116)$$

により

$$\rho(E_T) \propto E_T^{1/2} (E - E_T)^{m+2} \int_0^1 (1-t)t^m dt \propto E_T^{1/2} (E - E_T)^{m+2} \quad (117)$$

となり, さらに,

$$f_T = \frac{E_T}{E} \quad (118)$$

を定義して,

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2} (1-f_T)^{m+2} \quad (119)$$

を得る¹。これを規格化すると、

$$p^\circ(f_T) = \frac{\Gamma(m+9/2)}{\Gamma(3/2) \cdot \Gamma(m+3)} f_T^{1/2} (1-f_T)^{m+2} \quad (120)$$

が得られる²。

上記の式展開では $E - E_T = E_{AB} + E_X$ の関係から E_{AB} を E_X で表し、 E_X による積分(式(115))としたが、 E_X を E_{AB} で表せば ($E_X = E - E_T - E_{AB}$)、式(110)-2が

$$\rho(E_T) \propto E_T^{1/2} \int_0^{E-E_T} E_{AB} (E - E_T - E_{AB})^m dE_X \quad (121)$$

となる。式(121)を式(116)により変数変換した

$$\rho(E_T) \propto E_T^{1/2} (E - E_T)^{m+2} \int_0^1 (1-t)^m dt \quad (122)$$

の定積分の被積分関数の形は式(117)の被積分関数とは異なるが、積分値は同じになるので、最終的に同じ分布(式(119))が得られる。

X が線形分子 ($m = s$) の場合、式(119)より、

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2} (1-f_T)^{s+2} \quad (\text{X : 線形分子}) \quad (123)$$

が得られ、規格化すると

$$p^\circ(f_T) = \frac{\Gamma(s+9/2)}{\Gamma(3/2) \cdot \Gamma(s+3)} f_T^{1/2} (1-f_T)^{s+2} \quad (124)$$

となる³。

X が非線形分子 ($m = s + 1/2$) の場合は、

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2} (1-f_T)^{s+5/2} \quad (\text{X : 非線形分子}) \quad (125)$$

であり、規格化すると

$$p^\circ(f_T) = \frac{\Gamma(s+5)}{\Gamma(3/2) \cdot \Gamma(s+7/2)} f_T^{1/2} (1-f_T)^{s+5/2} \quad (126)$$

¹ 初版第3刷以前の記述で、 $p^\circ(E_T)$ の式に誤りがありました(誤) $f_T^{1/2} (1-f_T)^{m+1} \rightarrow$ (正) $f_T^{1/2} (1-f_T)^{m+2}$ 。お詫びして訂正いたします。

² 必要な積分は Mathematica® が一瞬でやってくれる。

³ $n!! = \begin{cases} n(n-2)(n-4)\cdots 3 \cdot 1 & (n: \text{奇数}) \\ n(n-2)(n-4)\cdots 4 \cdot 2 & (n: \text{偶数}) \end{cases}$ および、 $(2n)!! = 2^n \cdot n!$, $(2n-1)!! = (2n)! / (2^n \cdot n!)$, $0!! = (-1)!! = 1$ である。

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 $A+BX \rightarrow AB+X$ 反応での AB の振動、回転、および AB と X の相対並進運動エネルギーの 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、 $A+BX \rightarrow AB+X$ (X = 原子)反応に関する次の3つの式を導く。

$$p^\circ(f_v, g_R) = \frac{15}{4}(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2} \quad (127)$$

$$p^\circ(f_v) = \frac{5}{2}(1-f_v)^{3/2} \quad (128)$$

$$p^\circ(f_T) = \frac{15}{4}f_T^{1/2}(1-f_T) \quad (129)$$

最初に式(127)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、 $E_X = 0$ であり、 $\rho_X(E_X)$ がない。エネルギー関係は

$$E - E_v - E_j = E_T \quad (130)$$

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。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返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、

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v g_j \rho_T(E_T) \propto 1 \cdot (2j+1)(E - E_v - E_j)^{1/2} \quad (131)$$

となるから(式(48), (106), (107)参照), これを変形して,

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1)(E - E_v - E_j)^{1/2} \quad (132)-1$$

$$= (2j+1)(E - E_v)^{1/2} \left(1 - \frac{E_j}{E - E_v}\right)^{1/2} \quad (132)-2$$

$$= (2j+1)E \left(1 - \frac{E_v}{E}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{E_j}{E - E_v}\right)^{1/2} \quad (132)-3$$

を得る。式(57)

$$f_v = \frac{E_v}{E} \quad (133)$$

¹ これらの文献も導出過程を詳細には記していない。

および式(58)の定義(変数変換)

$$g_R = \frac{E_j}{E - E_v} \quad (134)$$

により, 式(132)から,

$$p^\circ(f_v, g_R) \propto (2j+1)(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2} \quad (135)$$

が得られる。規格化については式(70)が適用できるので, 式(70)に $n=1/2$ を代入すると

$$p^\circ(f_v, g_R) = \frac{15}{4}(2j+1)(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2} \quad (136)$$

となるが, AB の回転エネルギーを連続量として扱うと, 式(127)

$$p^\circ(f_v, g_R) = \frac{15}{4}(1-f_v)^{1/2}(1-g_R)^{1/2} \quad (\text{X : 原子}) \quad (137)$$

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(74)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(74)に至るまでに使用した式(37)や式(44)に $s \geq 1$ という条件があるので, 式(74)に $s=0$ を代入する方法は使えない(別の観点でいうと, $s=0$ では式(41)の積分が収束しない)。

2つ目の式(128)

$$p^\circ(f_v) = \frac{5}{2}(1-f_v)^{3/2} \quad (138)$$

は, 実は, すでに得ている。式(61)の形の $p^\circ(f_v, g_R)$ について, とりうる回転状態について積分した結果(式(73))が $p^\circ(f_v)$ であったから, 式(135)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 $p^\circ(f_v)$ が比例する。したがって,

$$p^\circ(f_v) \propto (1-f_v)^{3/2} \quad (139)$$

が得られる(あつけない)。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

$$E - E_v = E_j + E_T \quad (140)$$

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

$$\rho(E_v) \propto g_v \sum_j \int g_j \rho_T(E_T) dE_T \quad (141)$$

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(141)は

$$\rho(E_v) \propto g_v \iint \rho_j(E_j) \rho_T(E_T) dE_j dE_T \quad (142)$$

となる。 g_v と $\rho_j(E_j)$ は定数であるから、 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),

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} \rho_T(E_T) dE_T \quad (143-1)$$

$$\propto \int_0^{E-E_v} E_T^{1/2} dE_T \quad (143-2)$$

$$\propto (E - E_v)^{3/2} \quad (143-3)$$

$$\propto (1 - f_v)^{3/2} \quad (143-4)$$

より式(139)が得られる。規格化定数は、式(143-4)を積分すれば得られ(f_v だけによる積分なので簡単),

$$\int_0^1 (1 - f_v)^{3/2} df_v = \frac{2}{5} \quad (144)$$

となるから、式(139)を $2/5$ で割って、

$$\boxed{p^\circ(f_v) = \frac{5}{2} (1 - f_v)^{3/2}} \quad (\text{X : 原子}) \quad (145)$$

を得る(式(145)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(129)についても $E_X = 0$ であるから、エネルギー関係は

$$E - E_T = E_{AB} \quad (146)$$

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

$$\rho(E_T) \propto \rho_T(E_T) \rho_{AB}(E_{AB}) \quad (147)$$

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(103)),

$$\rho_{AB}(E_{AB}) \propto E_{AB} = E - E_T \quad (148)$$

となり、 $\rho_T(E_T) = E_T^{1/2}$ より、

$$\rho(E_T) \propto E_T^{1/2} (E - E_T) \quad (149)$$

表1. $ABX \rightarrow AB(f_v, g_R) + X$ 過程での分子 AB の内部状態および相対並進運動エネルギーの prior 分布式[※]

X	$p^\circ(f_v, g_R)$	$p^\circ(f_v)$	$p^\circ(f_T)$
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

が得られ(ナント, 簡単!), 式(149)から, $f_T = E_T/E$ により,

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2}(1-f_T) \quad (150)$$

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),

$$\int_0^1 f_T^{1/2}(1-f_T)df_T = \int_0^1 (f_T^{1/2} - f_T^{3/2})df_T = \left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{2}{5}\right) = \frac{4}{15} \quad (151)$$

が得られ, 式(150)を $4/15$ で割れば, 分布関数

$$p^\circ(f_T) = \frac{15}{4} f_T^{1/2}(1-f_T) \quad (X: \text{原子}) \quad (152)$$

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。

§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, $ABXY \rightarrow AB + X + Y$ 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($p^\circ(f_v, g_R)$)

エネルギー関係は

$$E - E_v - E_j = E_T \quad (153)$$

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

$$\rho(E_v, E_j) \propto g_v g_j \rho_T(E_T) \propto 1 \cdot (2j+1) \rho_T(E_T) \quad (154)$$

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

$$\rho_T(E_T) \propto E_T^2 \quad (155)$$

の関係があるので(付録1参照),

$$\rho(E_v, E_j) \propto (2j+1)(E-E_v-E_j)^2 \quad (156-1)$$

$$\propto (2j+1)(E-E_v)^2 \left(1 - \frac{E_j}{E-E_v}\right)^2 \quad (156-2)$$

より,

$$p^\circ(f_v, g_R) \propto (2j+1)(1-f_v)^2(1-g_R)^2 \quad (157)$$

を得る。

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

エネルギー関係は

$$E - E_v = E_j + E_T \quad (158)$$

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, 状態密度の基本形を変形すると

$$\rho(E_v) \propto g_v \sum_j \int g_j \rho_T(E_T) dE_T \quad (159-1)$$

$$\approx g_v \iint \rho_j(E_j) \rho_T(E_T) dE_j dE_T \quad (159-2)$$

$$\propto \int_0^{E-E_v} \rho_T(E_T) dE_T \quad (159-3)$$

となる。3分子の相対並進運動エネルギーの状態密度は式(155)で与えられており, 式(158)から $E_T = E - E_v - E_j$ となるから,

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} (E - E_v - E_j)^2 dE_j \quad (160-1)$$

$$= (E - E_v)^3 \int_0^1 (1 - g_R)^2 dg_R \quad (160-2)$$

$$\propto (E - E_v)^3 \quad (160-3)$$

より,

$$p^\circ(f_v) \propto (1 - f_v)^3 \quad (161)$$

を得る。

▶ AB + nX の AB の振動運動エネルギー-prior 分布($\rho^\circ(f_v)$)

エネルギー関係は AB + X + Y と同じ(式(158))

$$E - E_v = E_j + E_T \quad (162)$$

であるから、 $\rho(E_v)$ も式(159)と同じになる。

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} \rho_T(E_T) \quad (163)$$

n+1分子系であるから、

$$\rho_T(E_T) \propto E_T^{(3n/2)-1} \quad (164)$$

となる(付録1参照)。したがって、

$$\rho(E_v) \propto \int_0^{E-E_v} (E - E_v - E_j)^{(3n/2)-1} dE_j \quad (165)-1$$

$$\propto (E - E_v)^{(3n/2)} \int_0^1 (1 - g_R)^{(3n/2)-1} dg_R \quad (165)-2$$

$$\propto (E - E_v)^{(3n/2)} \quad (165)-3$$

より、

$$\rho^\circ(f_v) \propto (1 - f_v)^{(3n/2)} \quad (166)$$

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。

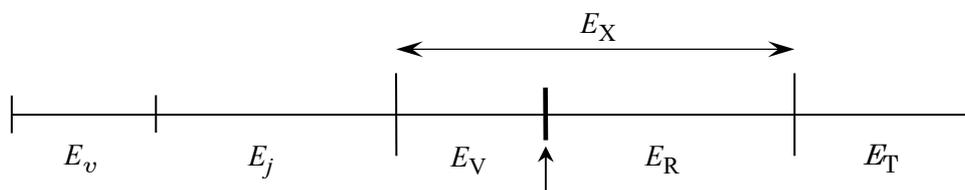
§8 Prior 分布導出式の構造

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。

¹ 筆者の感想です。

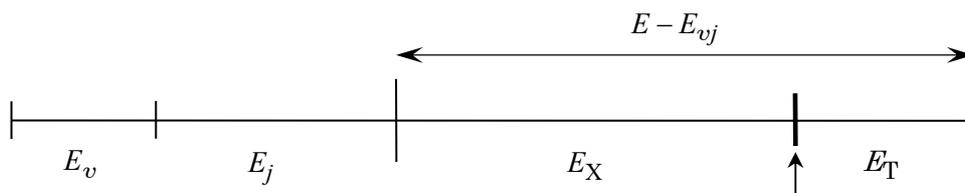
▶ 式(36)

式(36)の積分の変数と積分範囲を図示すると、以下ようになる。

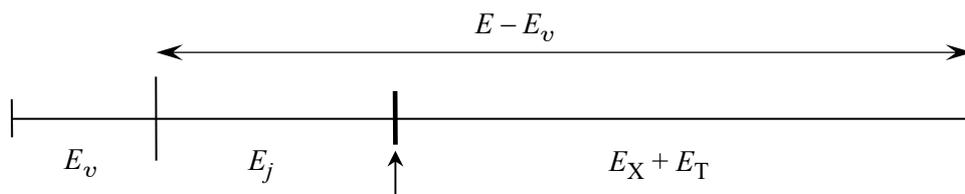


記号の意味は、長い縦の線分に囲まれた(上部の矢印で示されている)範囲が積分範囲である。上部に書かれた物理量(上図では E_X)を構成する2つの物理量(上図では E_V と E_R)がそれぞれの領域の下部に書かれている。上向き矢印で示されている太い縦の線分が積分範囲の端から端までスライドすることによって積分が行われる。したがって、 E_V (または E_R)を変数とする積分では“スライドバー”が動く範囲は $0 \sim E_X$ である。以下に、いくつかの積分に対応する図を示す。

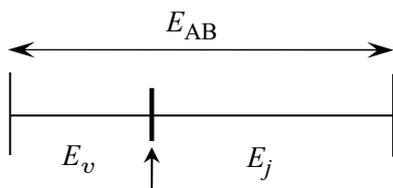
▶ 式(47)



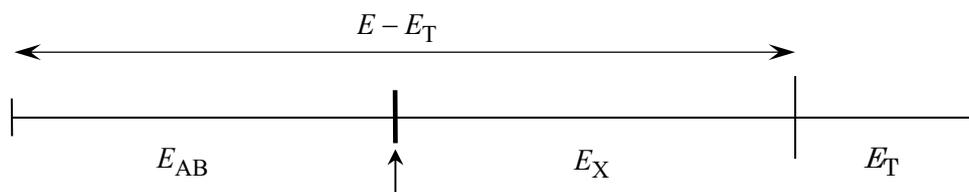
▶ 式(84)



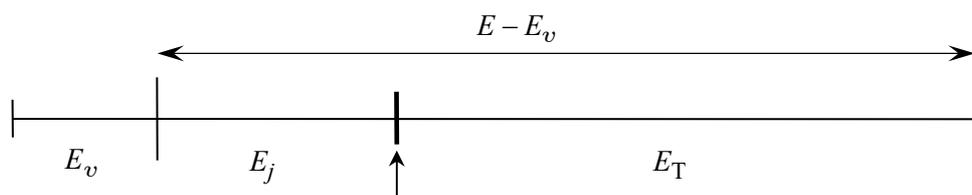
▶ 式(105)



▶ 式(110), (111)

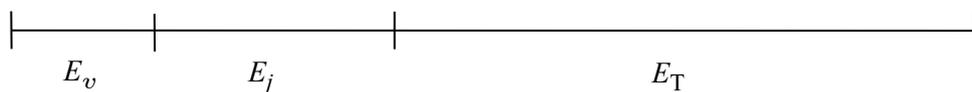


▶ 式(143), (159), (160), (165)

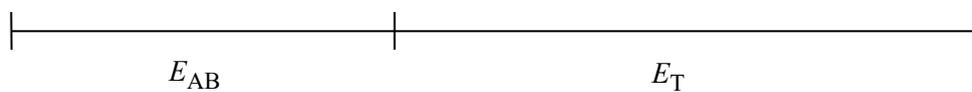


積分の必要がない場合は区切り線だけでスライドバーがない。

▶ 式(131), (154)



▶ 式(147)



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

$$g(p) \equiv L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-pt} dt \quad (167)$$

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。

$$f(t) = L^{-1}[g(p)] \quad (168)$$

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)

$$q(T) = \int_0^{\infty} \rho(E)e^{-E/kT} dE \quad (169)$$

を $\beta=1/(kT)$ により書き換えた形

$$q(\beta) = \int_0^{\infty} \rho(E)e^{-\beta E} dE \quad (170)$$

と同じであるから, 分配関数は状態密度の Laplace 変換であり,

$$t \leftrightarrow E, \quad p \leftrightarrow \beta, \quad f(t) \leftrightarrow \rho(E), \quad g(p) \leftrightarrow q(\beta) \quad (171)$$

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,

$$\rho(E) = L^{-1}[q(\beta)] \quad (172)$$

である。

3次元(相対)並進運動エネルギーの(単位体積あたりの)分配関数は,

$$q_T(\beta) = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} = \frac{(2\pi\mu)^{3/2}}{h^3} (kT)^{3/2} = C_T \frac{1}{\beta^{3/2}} \quad (173)$$

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

$$\rho_T(E_T) = L^{-1}[q_T(\beta)] = C_T L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{3/2}}\right] = C_T \frac{E_T^{1/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2C_T}{\sqrt{\pi}} E_T^{1/2} \quad (174)$$

より

$$\rho_T(E_T) \propto E_T^{1/2} \quad (175)$$

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^{s-1} の場合が Mellin 変換である。

が得られる(式(48))¹。なお、式(174)で、次の逆変換を利用した。

$$L^{-1}\left[\frac{1}{p^n}\right] = \frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)} \quad (176)$$

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

$$\text{(線形分子)} \quad q_{\text{R}_1}(\beta) = \frac{kT}{\sigma B} = C_{\text{R}_1} \frac{1}{\beta} \quad (177)$$

$$\text{(非線形分子)} \quad q_{\text{R}_2}(\beta) = \frac{(kT)^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2} \frac{1}{\beta^{3/2}} = C_{\text{R}_2} \frac{1}{\beta^{3/2}} \quad (178)$$

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、

$$\frac{h}{8\pi^2 I_i} \quad (i = A, B, C) \quad (179)$$

に対応し、 I_i は分子の慣性主軸 i の慣性モーメント³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、

$$\rho_{\text{R}_1}(E_{\text{R}}) = L^{-1}[q_{\text{R}_1}(\beta)] = C_{\text{R}_1} L^{-1}\left[\frac{1}{\beta}\right] = C_{\text{R}_1} \frac{E_{\text{R}}^0}{\Gamma(1)} = C_{\text{R}_1} \quad (180)$$

なので、状態密度は E_{R} に依存しない。非線形の場合、

$$\rho_{\text{R}_2}(E_{\text{R}}) = L^{-1}[q_{\text{R}_2}(\beta)] = C_{\text{R}_2} L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{3/2}}\right] = C_{\text{R}_2} \frac{E_{\text{R}}^{1/2}}{\Gamma(3/2)} = \frac{2C_{\text{R}_2}}{\sqrt{\pi}} E_{\text{R}}^{1/2} \quad (181)$$

となるから、

$$\rho_{\text{R}_2}(E_{\text{R}}) \propto E_{\text{R}}^{1/2} \quad (182)$$

を得る。したがって、 $\rho_{\text{R}}(E_{\text{R}})$ 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 $E \sim E + dE$ 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 相対座標の次元については、拙書「Born–Oppenheimer 近似と断熱近似」付録1を参照。URL は下記。
https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref23_B-O.pdf

³ 慣性モーメントの昇順 ($I_A < I_B < I_C$) に A, B, C を割りあてるから、回転定数の大小関係は $A > B > C$ となる。

$$\rho_R(E_R) \propto \begin{cases} 1 & (\text{X: 線形分子}) \\ E_R^{1/2} & (\text{X: 非線形分子}) \end{cases} \quad (183)$$

となる(式(38))。

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(19)で示したように $1/(h\nu_i)$ である。分配関数 $q_i(\beta)$ は

$$q_i(\beta) = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu_i}} \quad (184)$$

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

$$1 - e^{-\beta h\nu_i} = 1 - \left[1 - \beta h\nu_i + \frac{1}{2}(\beta h\nu_i)^2 - \dots \right] \approx \beta h\nu_i \quad (185)$$

より、

$$q_i(\beta) \approx \frac{1}{\beta h\nu_i} \quad (186)$$

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 $q_V(\beta)$ は

$$q_V(\beta) = \prod_{i=1}^s q_i(\beta) = \prod_{i=1}^s \left(\frac{1}{\beta h\nu_i} \right) = \prod_{i=1}^s \left(\frac{1}{h\nu_i} \right) \frac{1}{\beta^s} = C_V \frac{1}{\beta^s} \quad (187)$$

となる。 $q_V(\beta)$ 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 $\rho_V(E)$ として

$$\rho_V(E_V) = L^{-1}[q_V(\beta)] = C_V L^{-1} \left[\frac{1}{\beta^s} \right] = C_V \frac{E_V^{s-1}}{\Gamma(s)} \quad (188)$$

が得られる。したがって、

$$\rho_V(E_V) \propto E_V^{s-1} \quad (s \geq 1) \quad (189)$$

となる(式(37))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、

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 $E \sim E + dE$ 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。

$$\rho_V(E_V) = \frac{E_V^{s-1}}{(s-1)!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} \quad (190)$$

となる¹(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 $0 \sim E_V$ の範囲でもつ総状態数² $G_V(E_V)$ は状態密度 $\rho_V(E)$ と

$$G_V(E_V) = \int_0^{E_V} \rho_V(E'_V) dE'_V \quad (191)$$

の関係にあるから、式(190)と式(191)より、

$$G_V(E_V) = \int_0^{E_V} \frac{E_V'^{s-1}}{(s-1)!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} dE'_V \quad (192)-1$$

$$= \frac{1}{(s-1)!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} \int_0^{E_V} E_V'^{s-1} dE'_V = \frac{E_V^s}{s!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} \quad (192)-2$$

となり、

$$G_V(E_V) = \frac{E_V^s}{s!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} \quad (193)$$

が得られる³。なお、 $G_V(E_V)$ は次式の Laplace 逆変換を用いても得られる⁴。

$$L^{-1} \left[\frac{F(p)}{p} \right] = \int_0^\infty f(t) dt \quad (194)$$

を s 個の調和振動子系に適用すると、式(194)の右辺は

$$\int_0^\infty \rho_V(E_V) dE_V \quad (195)$$

¹ 導出に高温近似を適用しているの、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-Swinchart 法など) については、文献3~5, 7に詳細な解説がある。

² 総状態数を「状態和」と呼ぶテキストもあるが、状態和は通常、分配関数の意味で用いられるので、状態和と呼ばない方がよい。

³ 逆に、総状態数 $G_V(E_V)$ を E_V で微分すれば、状態密度 $\rho_V(E_V)$ が得られる ($\rho_V(E_V) = dG_V(E_V)/dE_V$)。

⁴ 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。

つまり、 $G_V(E_V)$ そのものである。したがって、 $F(p)/p$ に対応する $q_V(\beta)/\beta$ を逆変換すれば、

$$L^{-1}\left[\frac{q_V(\beta)}{\beta}\right] = L^{-1}\left[\prod_{i=1}^s\left(\frac{1}{\beta h\nu_i}\right)\right] = L^{-1}\left[\frac{1}{\beta^{s+1}}\right]\left(\prod_{i=1}^s\frac{1}{h\nu_i}\right) = \frac{E_V^s}{\Gamma(s+1)}\left(\prod_{i=1}^s\frac{1}{h\nu_i}\right) \quad (196)$$

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 $0 \sim E_V$ の範囲でもつ総状態数として(式(193)と同じ)

$$G_V(E_V) = \frac{E_V^s}{s!} \prod_{i=1}^s \frac{1}{h\nu_i} \quad (197)$$

を得る。

付録2. Prior 分布と Boltzmann 分布の関係

たとえば, $A + BCD \rightarrow AB + CD$ 反応で生成する AB の振動エネルギーの prior 分布 $p^\circ(f_v)$ は式(94)に $s=1$ を代入した

$$p^\circ(f_v) = (9/2)(1-f_v)^{7/2} \quad (198)$$

により表され, $p^\circ(f_v)$ 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

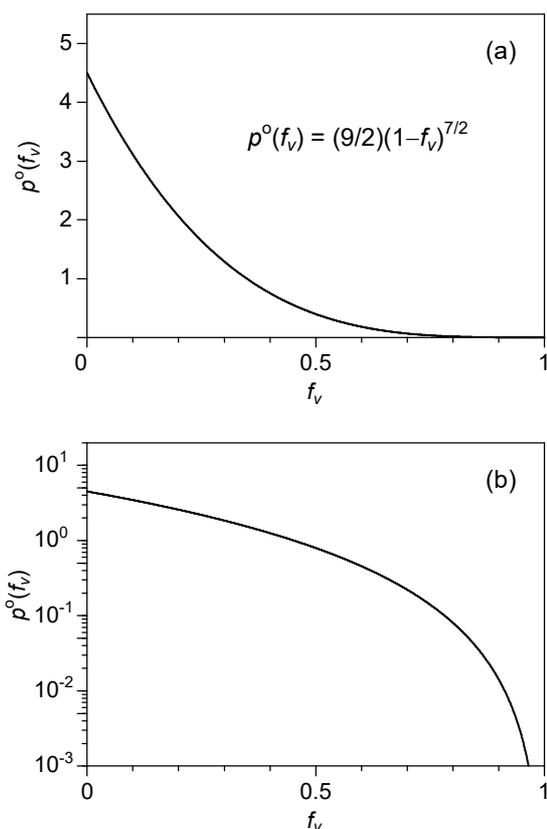


図2. $A + BCD \rightarrow AB + CD$ 反応で生成する AB の振動エネルギーの prior 分布. (b)は(a)の片対数プロット.

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 的挙動からずれるのである。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 ($s \gg 1$)。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 ($f_v \ll 1$)、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(94))。

$$p^\circ(f_v) = (s + 7/2)(1 - f_v)^{s+5/2} \quad (199)$$

式(199)の f_v 依存項の対数を変形すると、

$$\ln(1 - f_v)^{s+5/2} = (s + 5/2)\ln(1 - f_v) = (s + 5/2)\left(-f_v - \frac{1}{2}f_v^2 - \frac{1}{3}f_v^3 - \dots\right) \quad (200)$$

となる。 $f_v \ll 1$ の場合を考えて、 f_v^2 より高次の項を無視して

$$(s + 5/2)\left(-f_v - \frac{1}{2}f_v^2 - \frac{1}{3}f_v^3 - \dots\right) \approx -(s + 5/2)f_v \quad (201)$$

を得る。式(200)と式(201)から得られる

$$\ln(1 - f_v)^{s+5/2} \approx -(s + 5/2)f_v \quad (202)$$

より、

$$(1 - f_v)^{s+5/2} \approx e^{-(s+5/2)f_v} \quad (203)$$

が成り立つから、式(203)を式(199)に代入すると、

$$p^\circ(f_v) \approx (s + 7/2)e^{-(s+5/2)f_v} \quad (204)$$

が得られる。 f_v の定義(式(57))

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だが、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。

$$f_v = \frac{E_v}{E} \quad (205)$$

を式(204)に代入すると、

$$p^\circ(E_v) \approx (s + 7/2)e^{-(s+5/2)(E_v/E)} \quad (206)$$

となり、(ナント!)prior 分布 $p^\circ(E_v)$ 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、

$$p^\circ(E_v) \propto e^{-(s+5/2)(E_v/E)} = e^{-E_v/kT} \quad (207)$$

の形で表すと、

$$kT = \frac{E}{s + 5/2} \quad (208)$$

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(208)の関係が成り立つ場合である。具体的に、prior 分布(式(199))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 分布式は式(96)

$$p^\circ(f_v) \approx (s + 4)e^{-(s+3)f_v} \quad (209)$$

であり、式(208)にあたる式は

$$kT = \frac{E}{s + 3} \quad (210)$$

となる。

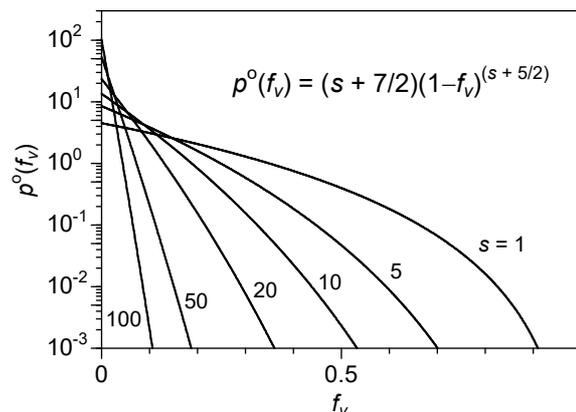


図3. $ABX \rightarrow AB + X$ で生成する AB の振動エネルギー prior 分布の s 依存性。

¹ Prior 分布と Boltzmann 分布がつながった！

相対並進運動エネルギーの 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(123)

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2} (1-f_T)^{s+2} \quad (211)$$

にもとづいて考えればよい²。 $s \gg 1$ により $f_T \ll 1$ となると、

$$\ln(1-f_T)^{s+2} = (s+2)\ln(1-f_T) = (s+2)\left(-f_T - \frac{1}{2}f_T^2 - \frac{1}{3}f_T^3 - \dots\right) \approx -(s+2)f_T \quad (212)$$

であるから、

$$p^\circ(f_T) \propto f_T^{1/2} e^{-(s+2)f_T} \quad (213)$$

が得られ、エネルギーによる表現に書き換えると、

$$p^\circ(E_T) \propto E_T^{1/2} e^{-(s+2)(E_T/E)} \quad (214)$$

という形になる。指数関数部を式(207)同様に書き換えると、

$$p^\circ(E_T) \propto E_T^{1/2} e^{-E_T/kT} \quad (215)$$

となる。Maxwell-Boltzmann 分布をエネルギーを用いて表記すると、

$$f(E_T, T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E_T^{1/2} e^{-E_T/kT} \propto E_T^{1/2} e^{-E_T/kT} \quad (216)$$

であるから、 $s \gg 1$ および $f_T \ll 1$ 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 $p^\circ(f_T)$ を式が誤っておりました(誤) $f_T^{1/2}(1-f_T)^{s+1} \rightarrow$ (正) $f_T^{1/2}(1-f_T)^{s+2}$ 。お詫びして訂正します。

文献

- 1a. R. D. Levine and 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 and 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, and 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 and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, (1996)
4. K.A. Holbrook, M. J. Pilling, and 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」(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. 土屋莊次「はじめての化学反応論」岩波書店 (2003年)
10. D. J. Bogan and 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).
11. E. Zamir and 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).
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)

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、熱浴(温度 T)の存在を盤石なる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した結果として、マイクロカノニカルな世界が広がっている⁴。

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、カノニカルとマイ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 氏に感謝申し上げます。

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、prior 分布は登場しない。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 分布が重要な役割を担っている。

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
2024年	2月 11日	第3版第1刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
