

## ■連載講座/SERIAL LECTURE■

—燃焼の反応機構と反応素過程 II/Reaction Mechanism of Combustion and Elementary Processes II—

## 燃焼の反応機構と反応素過程 — (2) 反応速度定数

## Reaction Mechanism of Combustion and Elementary Processes — (2) Reaction Rate Constants

三好 明\*

MIYOSHI, Akira\*

広島大学大学院工学研究科 〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1  
Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527, Japan

**Abstract** : After the interpretation of the kinetic mechanism of hydrogen-oxygen combustion in the early twentieth century, the elementary reaction kinetics has been considered to be one of the essential issues in the science and technology of combustion. Recent developments in the quantum chemical methodology and computational technology have provided powerful tools for the construction and improvement the reaction mechanisms of combustion. However, the underlying theories of the reaction rate constants have not been well understood nor documented, especially in the sense that they are essentially based on the molecular statistical thermodynamics. In this article, the key points in the reaction kinetics will be described with a focus on the theoretical evaluation of the rate constants. The rate law of the gas-phase elementary reaction is briefly introduced and then the statistical theory of the rate constant, transition state theory, will be described. The molecular statistical thermodynamics will be discussed as it plays a central role in the actual evaluation of the rate constants. The theory of unimolecular reactions will be also introduced.

**Key Words** : Reaction kinetics, Rate law, Transition state theory, Molecular statistical thermodynamics, Unimolecular reaction

## 1. はじめに

20世紀前半の酸素-水素 ( $H_2-O_2$ ) 燃焼の連鎖反応の解明 [1], すなわち, 爆発半島や第二限界のような奇妙な現象が原子・分子レベルの素過程を明らかにすることによって説明できるという発見は, 後の科学技術の発展に大きな影響を与えた. 化学反応の速度則, 速度定数の統計理論である遷移状態理論, そして速度定数の圧力依存性に関する理論の基礎はこの時代に確立している. このように基本的に熱平衡状態を前提とした化学反応を扱うのが反応速度論 (reaction kinetics) である. 20世紀の後半には, さらに原子や分子の電子・振動・回転状態を識別した反応動力学 (reaction dynamics) へと発展した. 特に孤立状態に近い気相反応の速度論や動力学は, 量子化学の発展においても重要な検証対象とされている.

燃焼で詳細化学反応と呼ばれる反応機構は, 複合反応の

挙動および, 基本的に熱平衡状態の速度定数の評価を扱う反応速度論 (reaction kinetics)\*\* の応用分野である.  $H_2-O_2$  連鎖反応系の成功は, 素過程の解明がマクロな現象の精密なモデリングを可能にした好例であり, 多くの他の分野にも影響を与えた. 燃焼研究でも, 素過程が数千・数万に及んでも詳細反応に立脚しようとするのは, 原理的にはそこに真の姿がありうるからである. 現実には, 詳細反応機構といっても, 多くの推定や仮定を含む「モデル」である場合も多いが, それを改善することに意義があるのは, 真の姿に近づこうとしているからである. 近年の量子化学と計算機技術の発展は, このような推定や経験則に基づいた反応機構を大きく進展させようとしている. 一方で, 反応速度定数や熱力学関数の推定に不可欠な, 理論の骨格は統計熱力学であるということは, 必ずしも十分に認識されていない.

連載2回目の今回は, 量子化学計算による反応機構と素過程の速度定数の推定に不可欠な知識や手法の概要を解説しようと思う. 反応速度論の基礎を解説した比較的入手しやすい, 入門レベルの教科書を Reference に挙げておいた [2-6]. 基本的な反応速度論であれば, 物理化学の教科書

\* Corresponding author. E-mail: akiramys@hiroshima-u.ac.jp

\*\*reaction kinetics は「反応動力学」と直訳できなくはないが, 「反応動力学」は意味が異なる reaction dynamics の訳語として定着してしまっている.

[7-9]にも解説されている。多くの場合、「速度則」または「速度論」と題する章は速度則と、これに従う化学反応による濃度の変化に関する微分方程式の解き方と解の様子を解説したものであり、複数の反応が逐次的・併発的に起こる場合の解も示されている。反応速度定数の量子化学計算による推定に用いられる理論は「遷移状態理論」や「単分子反応」などの章にある。より専門的な取り扱いや議論は単分子反応論の専門書[10-13]を参照されたい。単分子反応は化学反応の中の特殊な各論に過ぎないと思われがちであるが、理論の体系は遷移状態理論や分子内回転など、化学反応の統計理論に必要な要素をすべて包含している。

速度則は多くの教科書で解説されているので、今回は、その後の議論に不可欠な部分のみを示すことにした。代わりに、多くの入門書では記述が薄い、速度定数の統計理論に重きを置きたいと思う。

## 2. 反応速度則

### 2.1. 素過程と速度測

気相の化学種 A, B, … から X, Y, … が生成する反応素過程  $mA + nB + \dots \rightarrow iX + jY + \dots$  の反応速度  $r$  は次式で表される。

$$r = -\frac{1}{m} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[B]}{dt} = K = \frac{1}{i} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{j} \frac{d[Y]}{dt} = K = k[A]^m[B]^nL \quad (1)$$

ここで [A], [B], … は A, B, … の濃度であり,  $k$  は反応速度定数 (係数) である。「定数」と呼ぶ場合も、濃度に依存しない定数であるという意味であって、通常、温度に依存し、圧力に依存する場合もある。量論係数  $m, n, \dots$  はほとんど 1 か 2 であるが、あえて一般的に表記した。通常、素過程の量論係数は (1) 式が正しく反応速度を表現するように書く。特に Chemkin [14,15]などのソフトウェアの反応機構の入力では  $2A \rightarrow B$  と  $A \rightarrow 0.5B$  では、速度定数  $k$  の単位も反応速度  $r$  の濃度 [A] に対する依存性も全く異なる。燃焼反応機構では濃度の単位に  $\text{mol cm}^{-3}$  を用いることが比較的多いが  $\text{mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) や  $\text{mol m}^{-3}$ ,  $\text{molecules cm}^{-3}$  であることも珍しくない。時間の単位は s であることが多いが min や hr などとも使われる。2 次反応の速度定数は  $[\text{濃度}]^{-1}[\text{時間}]^{-1}$  の次元を持つが、1 次反応では  $[\text{時間}]^{-1}$ , 3 次反応では  $[\text{濃度}]^{-2}[\text{時間}]^{-1}$  の次元を持つ。

上で用いた「化学種」という用語は原子や分子、あるいはイオンなどの総称として用いられる。温度一定の理想気体では、濃度と分圧は 1 対 1 に対応するので、速度則を分圧で定義することも可能であるが、伝統的に濃度で定義される。次節で示すように、熱力学の平衡定数は、分圧もしくは事実上分圧の単位を持つ無次元量で定義されるため、逆反応速度定数の計算などでは単位の換算に注意を要する。

反応速度定数  $k$  の温度依存性はアレニウス式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

で表現できることが多いが、広い温度範囲で近似のよい表現として修正アレニウス式

$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

もよく用いられる。 $R$  はモル気体定数、 $T$  は熱力学温度 (絶対温度) である。 $A$  は前指数因子または頻度因子、 $E_a$  は活性化エネルギーと呼ばれる。パラメータ  $b$  は明確な物理的意味をもたず、 $T^b$  は通常、無次元とみなされる。

### 2.2. 平衡定数・ギブズエネルギー変化と逆反応

反応  $mA + nB + \dots \rightleftharpoons iX + jY + \dots$  の熱力学における平衡定数  $K$  は次式で定義される。

$$K = \frac{(p_X/p^\circ)^i (p_Y/p^\circ)^j L}{(p_A/p^\circ)^m (p_B/p^\circ)^n L} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

$p_A, p_B, \dots$  は A, B, … の分圧である。 $p^\circ$  は標準圧力であり伝統的には 1 atm であるが IUPAC では 1 bar と定義されている。したがって熱力学平衡定数は分圧に atm もしくは bar を用いた圧平衡定数と同じ値をとるが単位は持たない。 $\Delta G^\circ$  はこの反応の標準ギブズエネルギー変化であり、次式で計算される。

$$\Delta G^\circ = [iG_X^\circ + jG_Y^\circ + K] - [mG_A^\circ + nG_B^\circ + K] \quad (5)$$

$G_A^\circ, G_B^\circ, \dots$  は A, B, … の標準ギブズエネルギー (標準圧力  $p^\circ$  におけるギブズエネルギー) である。正反応の速度定数  $k_f$  と逆反応の速度定数  $k_r$  は化学平衡と矛盾しないために、次の関係を満たさなければならない。

$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[X]^i [Y]^j L}{[A]^m [B]^n L} \quad (6)$$

上でも述べた通り、反応速度定数は伝統的に濃度を用いて定義されるため、この比は濃度平衡定数  $K_c$  になる。熱力学平衡定数  $K$  から計算する場合は、状態方程式を用いて適切に換算しなければならない。

### 2.3. 反応速度の圧力依存性

比較的小さな分子の分解反応、あるいはその逆過程である再結合反応\*の速度定数は圧力に依存することが多い。例えば  $\text{CH}_3$  ラジカルと  $\text{O}_2$  の再結合反応  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$  の二次速度定数は図 1 の実線 ( $k_{\text{Troe}}$ ) のような圧力依存性を示す。低圧の速度定数は圧力に比例する。低圧極限において  $[\text{CH}_3]$ ,  $[\text{O}_2]$  および全ての気体の濃度  $[\text{M}]$  に反

\* 伝統的に再結合 (recombination) と呼ばれる。結合が切れてできた、ラジカルや原子が元に戻るというニュアンスだと思われるが、元に戻る場合だけを指すわけではない。

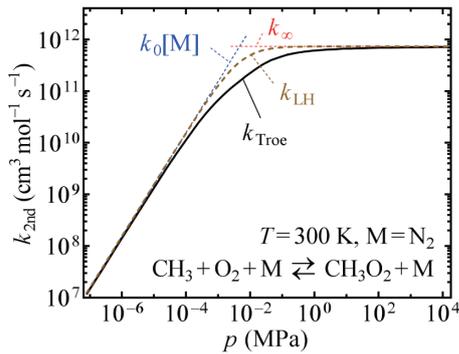


図1 CH<sub>3</sub> ラジカルと O<sub>2</sub> の再結合反応速度定数の圧力依存性.

反応速度が依存すると考えた三次速度定数  $k_0$  を低圧極限速度定数 (low-pressure limiting rate constant) と呼ぶ。一方、高圧で二次速度定数は圧力に依存しなくなり、その極限值  $k_\infty$  が高圧極限速度定数 (high-pressure limiting rate constant) である。中間の領域は漸下領域 (fall-off region) と呼ばれる。Lindemann-Hinshelwood (LH) 機構では A と B の再結合反応は、高いエネルギーを持つ AB\* の生成 (R1) とこれが他の分子/原子 (第三体) M との衝突でエネルギーを失い AB となる過程 (R2) を経由して進行すると考える。



導出は省略するが AB\* の濃度に定常状態近似を用いると次の形の速度定数が得られる。

$$k_{LH} = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_0 [M] + k_\infty} \quad (7)$$

$[M] \rightarrow 0$  (低圧極限) において  $k_{LH} \rightarrow k_0 [M]$ ,  $[M] \rightarrow \infty$  (高圧極限) において  $k_{LH} \rightarrow k_\infty$  となることがわかる。図1の2つの直線 ( $k_0 [M]$  と  $k_\infty$ ) の交点の  $[M]$ , すなわち  $k_0 [M] = k_\infty$  となる  $[M]$  は漸下領域を代表する第三体濃度であり、対応する圧力は漸下圧 (fall-off pressure) と呼ばれる。この圧力では  $k_{LH} = k_\infty / 2$  となる。LH 機構は圧力依存性を定性的に説明するが (図1の  $k_{LH}$ ), 実測値を定量的に再現することは困難であるため、補正因子  $F$  をかけた Troe の式が用いられる。

$$k_{Troe} = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_0 [M] + k_\infty} F \quad (8)$$

補正因子  $F$  は換算圧力,  $k_0 [M] / k_\infty$ , の関数である。 $F$  の式はここでは省略する。

このように圧力に依存する反応は反応速度論では  $A + B + M \rightarrow AB + M$  のように表記する。ただし Chemkin などの入力では反応次数を明確にするため便宜的に、高圧極限を与える場合  $A + B = AB$ , 低圧極限を与える場合は  $A + B + M = AB + M$ , Troe 式などで漸下領域の速度定数を与える場合は  $A + B (+M) = AB (+M)$  と書かなければならない。

### 3. 遷移状態理論

反応速度定数を与える最も基本的な理論が遷移状態理論 (TST, transition state theory) である。量子化学計算に基づいて反応速度定数を計算する際に用いられる。絶対反応速度論あるいは活性錯合体系論と呼ばれることもある。反応速度定数の統計理論の一つであり、温度で平均エネルギーが規定されるカノニカル集合の統計理論に立脚している。反応  $A + B \rightarrow X + Y$  が遷移状態 (活性錯合体)  $TS^\ddagger$  を経由して進行する場合の反応速度定数  $k$  は次式で与えられる。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (9)$$

$k_B$  はボルツマン定数 ( $= R/N_A$ ,  $N_A$  はアボガドロ定数),  $h$  はプランク定数,  $Q_A, Q_B, Q^\ddagger$  は順に反応物 A, B および遷移状態  $TS^\ddagger$  の分配関数である。 $E_0$  は反応の閾エネルギーであり、遷移状態と反応物の最低エネルギー準位間のエネルギー差である。量子化学計算によって  $E_0$  を推定する場合は計算されたポテンシャルエネルギーに零点振動エネルギー補正を施す。最後の指数関数 (ボルツマン因子) は  $\exp(-\epsilon_0/k_B T)$  と書かれることも多い。不慣れな場合、困惑するかもしれないが1粒子 (分子/原子) あたりのエネルギー  $\epsilon$  を使うか1モルあたりのエネルギー  $E$  を使うかの違いに過ぎない。ここでは  $\epsilon$  と  $E$  で書き分けるが、必ずしも一般的ではない。アレニウス式と比較すると  $E_0$  が活性化エネルギーに対応することは容易に想像できるが、分配関数の比も  $k_B T/h$  も温度に依存するので同じものではない。

残る主要な問題は分配関数の比  $Q^\ddagger/Q_A Q_B$  の計算である (A の単分子反応であればもちろん分母は  $Q_A$  のみになる)。分配関数は温度の関数であり、温度  $T$  において実効的に寄与する分子の状態数である。定義は次の単純な式で与えられる。

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (10)$$

ここで  $g_i$  および  $\epsilon_i$  は分子の量子状態  $i$  の多重度とエネルギーである。エネルギーは分子の最低エネルギー準位 (すなわち  $E_0$  の計算に用いた準位) を起点に計算する。ほとんどの場合、すべての量子状態を直接考慮して (10) 式から分配関数を計算することは現実的ではない。通常は分子の電子・並進・振動・回転運動が独立であると仮定して導かれる次式から分配関数を評価する。

$$Q = q_{elec} q_{trans}^0 q_{vib} q_{rot} \quad (11)$$

ここで  $q_{elec}, q_{vib}, q_{rot}$  は電子、振動、回転分配関数であり、 $q_{trans}^0$  は単位体積あたりの並進分配関数である。このため (11) 式は体積の逆数の次元をもち、二分子反応の速度定数 (9) は  $[\text{体積}][\text{時間}]^{-1}$  の次元を持つ。すなわち SI 基本単位系で計算すると  $\text{m}^3 (\text{molecule}^{-1}) \text{s}^{-1}$  の単位をもつことにな

る. 伝統的に用いられる速度定数の単位とは異なるので, 必ず換算が必要である.

個々の分配関数の計算は次章に述べるが, その前に熱力学関数を用いた遷移状態理論の式を示しておこう.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (12)$$

ここで  $\Delta G^\ddagger$  は活性化ギブズエネルギーであり, 反応物と遷移状態のギブズエネルギー差である. この式は (9) 式と全く等価であるので, どちらを用いても構わない. ただし, 量子化学計算プログラムなどが, 形式的に調和振動子近似を用いて出力する熱力学関数を使えばよい, という意味ではない. また平衡定数の節で述べたように, (12) 式の指数関数部分は無次元化された平衡定数に相当し, 事実上, 標準圧力を 1 とした圧力の単位を持つ. これを考慮して適切に換算しなければならない.

この記事では以後, 分配関数を使った計算について解説する. 量子化学計算プログラム (Gaussian [16] または MOLPRO [17]) の出力から速度定数, 熱力学データなどを計算する GPOP [18] の処理についても補足する.

## 4. 分子統計熱力学

反応速度定数はもちろん, 熱力学データの正確な評価は, 統計熱力学の理解に強く依存している. 原子と分子の電子状態エネルギーの推定は量子化学の問題であるが, 分子内の原子核の運動のエネルギー準位は分子分光学および分子統計熱力学の問題である. 残念ながら反応速度論の教科書で統計熱力学を十分に解説したものは少ないため, 物理化学の教科書もしくは専門書[19–22]を参照されたい.

### 4.1. 電子分配関数

燃焼にかかわる温度 (常温 ~ 数千 K) で寄与する原子・分子の電子状態のエネルギーは個別に扱う方が賢明であるので, 分配関数の定義式をそのまま使って評価する.

$$q_{\text{elec}} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (13)$$

寄与の小さいエネルギーの高い状態は考慮しなくてよい. 例えば, 水素原子の電子が L 殻に励起された励起状態は 5000 K においても分配関数に  $10^{-9}$  未満の寄与しかないので通常は考慮しない. 考慮すべき電子励起状態は, 原子と対称性の高い分子のスピンの軌道相互作用によるものと, 一部の原子価励起状態に限られている. C/H/O/N 系の原子と二原子分子の主要なものを表 1 に示した. 通常量子化学計算ではスピンの軌道相互作用のない状態のエネルギーが得られるため, 右端の列 (non-SO 基準) のエネルギーを用いて電子分配関数を計算する. 実験値の基底状態エネルギーを用いる場合は右から 2 番目の列 (基底状態基準) のエネルギーを用いる. また高精度コンパウンド法の中には

表 1 原子と二原子分子のエネルギー準位と多重度[23,24].

原子/分子	電子状態	多重度 g	エネルギー (cm <sup>-1</sup> )	
			基底状態基準	non-SO 基準*
H	<sup>2</sup> S	2	0	
C	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1	0	-29.6
	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3	16.4	-13.2
	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5	43.4	13.8
N	<sup>4</sup> S <sup>o</sup>	4	0	
O	<sup>3</sup> P <sub>2</sub>	5	0	-78.0
	<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	3	158.3	80.3
	<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	1	227.0	149.0
CH	<sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	2	0	-14.0
	<sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	2	28.0	14.0
NH	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	3	0	
OH	<sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	2	0	-69.6
	<sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	2	139.2	69.6
NO	<sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	2	0	-61.6
	<sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	2	123.2	61.6
O <sub>2</sub>	<sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	3	0	

\* スピン-軌道相互作用を無視したエネルギー (量子化学計算で得られるエネルギー) を基準にしたエネルギー.

Gaussian Theory (G4, G2 など) のように原子に対してのみ実験値を基にしたスピンの軌道エネルギー分裂の補正を加えるものがある. この場合には原子に対しては基底状態基準のエネルギーを用いて計算するべきである. 分子については補正されないの non-SO 基準を用いる. 表 1 の H 原子や N 原子の場合もそうであるが, 励起状態のエネルギーが十分に高い場合は, 分配関数には次式のように基底電子状態の多重度  $g_{\text{elec}}$  のみが残る.

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{elec}} \quad (14)$$

不対電子を 1 つ持つラジカルでは電子スピン多重度が 2 (二重項) であり, 安定な閉殻分子では 1 (一重項) である. 多くの比較的大きな分子では, この電子スピン多重度のみを考慮すればよい.

安定な化合物でも, 酸素分子 O<sub>2</sub> の基底状態は例外的に三重項であり多重度は 3 である. 量子化学計算ソフトウェアやその GUI では電子数が偶数の場合の既定値は一重項なので, 初心者は高い確率で酸素分子を一重項で計算してしまう. 基底状態のみを表 1 に示したものは, 同様な注意が必要な原子や二原子分子である.

### 4.2. 並進分配関数

原子・分子の 3 次元並進運動の単位体積あたりの分配関数は次式で与えられる.

$$q_{\text{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (15)$$

$m$  は原子または分子の質量である. 上で述べたように反応

速度定数の計算では、ここで使う単位が濃度の単位を決定していることに注意されたい。

### 4.3. 回転分配関数

直線分子は分子軸に垂直な 2 つの軸の回りに回転できるので 2 次元回転子である。分配関数は次式で近似される。

$$q_{\text{rot}}^{2\text{D}} = \frac{1}{\sigma} \frac{k_{\text{B}}T}{B} \quad (16)$$

ここで  $B$  はエネルギーの次元を持つ回転定数であり、 $\sigma$  は回転対称数である。180° 回転して同じ構造になる等核二原子分子 ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  など) や二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ), アセチレン ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) では  $\sigma=2$  であり、非対称分子では 1 となる。

非直線分子 (3 次元回転子) の回転分配関数は次式で近似される。

$$q_{\text{rot}}^{3\text{D}} = \frac{n_{\text{iso}} \sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{k_{\text{B}}T}{A} \frac{k_{\text{B}}T}{B} \frac{k_{\text{B}}T}{C} \right)^{1/2} \quad (17)$$

回転対称数  $\sigma$  は分子を回転して得られる同じ構造の数として計算される。例えばメタンでは 12, エチレンでは 4, アンモニアでは 3 である。 $n_{\text{iso}}$  は光学異性体の数であり、 $A, B, C$  は 3 つの回転定数である。

上のいずれの回転分配関数も剛体回転子近似と古典近似によって得られる。 $\sigma$  も  $n_{\text{iso}}$  も分子の対称性に依存する数であるため、Gaussian のように構造の対称性を明示的に指定しない量子化学計算プログラムを使う場合、分子構造の入力時点で適切な対称性を持つようにしておくことが望ましい。例えば水分子  $\text{H}_2\text{O}$  に 2 つの結合長がわずかに異なる構造を与えると、結果の構造は 2 回回転対称 ( $\text{C}_{2v}$ ) と判断されず、平面对称 ( $\text{C}_s$ ) と判断されることがある。このとき (17) 式の  $\sigma$  は 2 ではなく 1 になってしまう。二酸化炭素  $\text{CO}_2$  をわずかに曲がった構造で入力した場合は直線分子と認識されない可能性がある。この時は直線分子であるにも関わらず (17) 式が使われてしまう。したがって Gaussian の出力する熱力学関数を使う場合は出力中の対称性をよく確認しなければならない。正しくない場合は手で熱力学関数を修正するか、計算をやりなおすことになる。GPOP ではデフォルトの修正情報ファイル (.mod) にコメントアウトされた形で Gaussian が認識している対称性の回転対称数と異性体数が書かれている。入力構造が適切である場合は、ここで何もしなくてよいが、そうでない場合はコメントを外して修正する。

また、Gaussian は光学異性体を自動的に熱力学関数には取り込まない。もし L 体を計算している場合は L 体のみの熱力学関数が出力され、L+D が均等に混合したラセミ体の混合エントロピーの補正を行わない。これは生体分子などにおいては、合理的な処理であるが、燃焼では異性体が存在しても均等に存在し反応すると考えるのが通常である。したがって鏡像異性体が存在する場合は Gaussian の出力するエントロピーは混合エントロピーの分 ( $R \ln 2$ ) だけ補正し

なければならない。

### 4.4. 振動分配関数

$n_{\text{atom}}$  個の原子で構成される分子は 3 次元空間で  $3n_{\text{atom}}$  の運動自由度を持つ。分子全体の並進自由度が 3, 回転自由度が直線分子で 2, 非直線分子で 3 であるので、振動自由度 (振動子の数)  $n_{\text{v}}$  は次式で与えられる。

$$n_{\text{v}} (\text{直線分子}) = 3n_{\text{atom}} - 5 \quad (18)$$

$$n_{\text{v}} (\text{非直線分子}) = 3n_{\text{atom}} - 6 \quad (19)$$

ここでは慣例に従い「振動」と呼ぶが、分子内の原子の相対位置の変化の総称であり、内部運動と呼ぶこともある。相対位置が固定された並進と回転は外部運動と呼ばれる。分子の振動分配関数は  $n_{\text{v}}$  個のすべての内部運動モードの分配関数の積で表される。

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{n_{\text{v}}} q_{\text{int},i} \quad (20)$$

ここですべての内部運動が独立であると仮定しているが、これは多くの場合、よい近似である。分子振動には調和振動子 (harmonic oscillator) で近似できるものが多く、分配関数は振動周波数  $\nu$  から次式を用いて計算される。

$$q_{\text{int}}^{\text{HO}} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}\right) \right]^{-1} \quad (21)$$

Gaussian や GPOP では、デフォルトではすべての分子内運動を調和振動子として取り扱う。遷移状態の分配関数の計算では、反応座標方向の虚数の振動数を持つ分子内運動は除く。Gaussian の熱力学関数計算では虚数の振動はいくつあっても常に除去される。GPOP は遷移状態フラグが真であれば最も絶対値の大きな虚数振動、虚数振動がない場合は最も値の小さい実数の振動数が除かれる。虚数振動の数が遷移状態フラグと矛盾する場合には警告が表示される。

### 4.5. 分子内回転

炭化水素燃焼の素過程の計算において、おそらく最も注意を要する分子内運動が分子内回転である。炭化水素や酸化中間体の分子内回転は比較的容易に起こる。その時間スケールが反応と同程度かそれ以上である場合は、異性化反応として取り扱う。反応より十分に速い場合は同じ分子の一部として熱平衡状態にあると考える。燃焼の典型的な温度範囲で議論すると、二重結合回りの回転の多くは前者であるが、単結合回りの回転は後者であることが多い。ここで議論するのは主に後者の場合の分配関数の評価である。

分子内回転は以下のような問題を示唆する。(a) 「ねじれ振動」には調和振動子近似が適用できない可能性がある。(b) 結合軸回りの回転による回転配座異性体を考慮する必要がある。詳細な議論は既報[25–27]に譲り、ここでは要点を述べておく。

もし分子内回転の障壁が十分に低く, 自由に回転できるとみなせる場合, 一次元自由回転子の分配関数を用いることができる.

$$q_{\text{int}}^{\text{FR}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{k_{\text{B}}T}{B} \right)^{1/2} \quad (22)$$

ここで  $B$  は一次元回転子の回転定数である. 逆に分子内回転の障壁が十分高く, ねじれ振動が調和振動子とみなせる場合は, 調和振動子の分配関数を用いればよい. このような場合でも光学異性体でない配座異性体が存在し, 熱平衡にあると考えられる場合は, 適切な和をとらなければならない.

$$q = \sum_{i=1}^{n_{\text{rc}}} q_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (23)$$

ここで  $n_{\text{rc}}$  は回転配座異性体 (rotational conformer) の数であり,  $q_i$  と  $\varepsilon_i$  はそれぞれの異性体の分配関数と基底状態のエネルギーである. ここでいう分配関数はねじれ振動の分配関数のみとは限らない. たとえば配座異性体は異なる外部回転の回転定数を持つことも多い. しかし, 炭素数の大きな分子は容易に数十・数百の配座異性体を持ちうるので, このような場合は回転配座異性体分布分配関数を用いることも現実的な方法である.

$$q = q_0 q_{\text{RCD}} \quad (24)$$

ここで  $q_0$  は最も安定な配座異性体の分配関数であり, 回転配座異性体分布 (rotational conformer distribution) 分配関数  $q_{\text{RCD}}$  は次式で計算される.

$$q_{\text{RCD}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{rc}}} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (25)$$

この場合の多重度  $g_i$  は, たとえば, 以下の例に示す  $n$ -ブタンの gauche 体 (光学活性) では 2 になる.

障壁の高さがいずれの極限でも近似できない場合は, Pitzer-Gwinn 近似[28]が用いられる. 回転角  $\theta$  に対するポテンシャルエネルギーが高さ  $V_0$  の  $n$  回回転対称関数

$$V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\theta) \quad (26)$$

で与えられる束縛回転子 (hindered rotor) の分配関数は次の Pitzer-Gwinn 式で近似できる.

$$q_{\text{int}}^{\text{PG}} = q_{\text{cl}}^{\text{HR}} \frac{q^{\text{HO}}}{q_{\text{cl}}^{\text{HO}}} \quad (27)$$

ここで  $q_{\text{cl}}^{\text{HR}}$  は束縛回転子の古典分配関数,  $q^{\text{HO}}$  および  $q_{\text{cl}}^{\text{HO}}$  は調和振動子の分配関数および古典分配関数である.  $q_{\text{cl}}^{\text{HR}}$  は次式で与えられる.

$$q_{\text{cl}}^{\text{HR}} = q^{\text{FR}} \exp\left(-\frac{V_0}{2k_{\text{B}}T}\right) I_0\left(\frac{V_0}{2k_{\text{B}}T}\right) \quad (28)$$

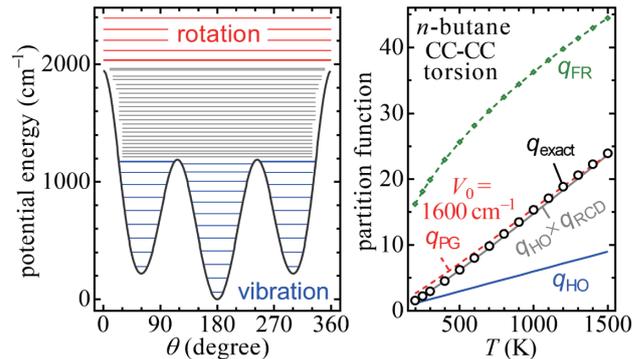


図2 (左)  $n$ -ブタンの CC-CC ねじれ振動のポテンシャルエネルギーとエネルギー準位. (右) 正確な分配関数 ( $q_{\text{exact}}$ ) と近似値の比較.  $q_{\text{HO}}$  は最安定 anti 体のみの調和振動分配関数,  $q_{\text{FR}}$  は自由回転子近似,  $q_{\text{PG}}$  は 3 回回転対称近似で障壁を  $1600 \text{ cm}^{-1}$  と仮定した場合の Pitzer-Gwinn 近似,  $q_{\text{HO}} \times q_{\text{RCD}}$  は  $q_{\text{HO}}$  に配座異性体分布分配関数をかけたもの.

$q^{\text{FR}}$  は一次元自由回転子の分配関数であり  $I_0$  は 0 次の修正ベッセル関数である. (27) 式中の調和振動子の分配関数は (21) 式で与えられ, 調和振動子の古典分配関数  $q_{\text{cl}}^{\text{HO}}$  は次式で与えられる.

$$q_{\text{cl}}^{\text{HO}} = \frac{k_{\text{B}}T}{hv} \quad (29)$$

(28) 式中の  $q^{\text{FR}}$  は (22) 式で計算できるが, 回転対称数  $\sigma$  は必ずしも (26) 式の  $n$  と一致しない. たとえば  $-\text{CH}_3$  基の回転では  $n=3$  かつ  $\sigma=3$  であるが,  $-\text{CH}_2\text{X}$  基 ( $\text{X}$  は H 以外の原子や置換基) の回転が実質的に (26) 式の対称ポテンシャルで近似できる場合は  $n=3$  であっても  $\sigma=1$  である. 回転子の対称性から  $n$  が明確であるとき, 回転定数  $B$ , 障壁の高さ  $V_0$ , ポテンシャル底部の振動周波数  $\nu$  のうち, 2 つが既知であれば, 残りの一つは次式を用いて推定することもできる.

$$n^2 B V_0 = (h\nu)^2 \quad (30)$$

一次元相対回転の回転定数  $B$  は幾何構造から, Pitzer の方法[29]によって計算することができる.

具体的な例を見てみよう. たとえば  $n$ -ブタンの C2 (末端から 2 番目の炭素) と C3 の結合はねじる (回転) ことができる. 回転角 (CCCC 二面体角) に対してポテンシャルエネルギーを示したのが図 2 の左図である. 180 の最低エネルギーの構造が anti 体であり, 60 および 300 付近の極小エネルギー構造が gauche 体である. 量子化学計算の通常構造最適化では初期構造に応じてどちらかの構造が得られ, 振動解析ではねじれ振動の振動数が得られる. 配座異性体間の異性化は速く, 常温でも異性体を分離することは困難であり, 通常の燃焼で扱う温度では熱平衡にあると考えてよい. この分子内運動の分配関数を正確に計算するためには量子状態のエネルギーを BEx1D [30]などを用いて計

算し、定義式(10)から計算すればよい。図2左のポテンシャルエネルギー曲線の上にかかれた水平な線は量子状態のエネルギーである。個々の配座異性体のエネルギー底部(およそ  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下の領域)のエネルギー準位はほぼ等間隔に存在し、調和振動的であるが、高いエネルギーでは一次元回転子に近づいていく。これを用いて計算された分配関数は図2右図の  $q_{\text{exact}}$  である。自由回転分配関数  $q_{\text{FR}}$  は明らかに過大評価であり、最も安定な anti 体のみを考慮した調和振動子分配関数は過小評価になっている。しかし、ここで gauche 体の寄与を配座異性体分布分配関数  $q_{\text{RCD}}$  を通して取り込むことで厳密な計算をほぼ再現できることがわかる。Pitzer-Gwinn 近似を障壁の高さ  $1600\text{ cm}^{-1}$  (平均的な障壁)の3回回転対称ポテンシャルを仮定して用いてもほぼ満足な結果が得られる(上述のように  $n=3, \sigma=1$ ) が、「平均」障壁高の決定には任意性がある。結論として、この例では配座異性体を適切に取り込むことは不可欠であるが、個々の異性体のねじれ振動は調和振動子でよく近似できている。一般に、おおむね数百  $\text{cm}^{-1}$  以上の障壁を持つ分子内回転は配座異性体を適切に考慮すれば「非調和性」の問題は小さい。

他の例を見てみよう。図3は *n*-プロピルラジカルの末端のラジカル中心の  $-\text{CH}_2$  の分子内回転のポテンシャルエネルギー(左)と分配関数(右)を示したものである。回転角  $\theta$  は  $\text{CH}_2$  面に対する垂線とエチル基の  $\text{CC}$  結合のなす二面角である。 $-\text{CH}_2$  はほぼ平面構造をとるが傘の反転を伴いながら回転する。このためポテンシャルエネルギーは6つの極小と極大をもち、0 および  $180^\circ$  の極小は非常に浅くなっている。図3のエネルギー準位は振動量子数 ( $\nu$ ) と回転量子数 ( $j$ ) とともに示してある。低エネルギーでは振動量子数がよい量子数であるが、エネルギーの上昇とともに回転量子数がよい量子数に変化していくことがわかる。分配関数は  $300\text{ K}$  の点を除けば自由回転子の方が調和振動子よりもよい近似を与えているが、束縛回転子の取り扱いが必要であることがわかる。

およそ障壁の高さが数十  $\text{cm}^{-1}$  以下では、自由回転子の近似が妥当になると予想される。代表的な例はトルエンのメチル基の回転である。炭化水素の酸化反応中では「非調和性」と呼ばれる問題の多くは分子内回転であるが、このほかにシクロペンタン環の擬回転もしくは ring puckering と呼ばれる運動[31]や、引き抜き反応のゆるい (loose) 遷移状態に見られる変角振動[25,32]などもある。

$\text{C}_4$  程度の鎖状炭化水素の酸化中間体でも  $50$  以上の回転配座異性体が存在[26]するため、より大きな鎖状炭化水素を対象にする場合には回転配座異性体の問題は無視できない。

#### 4.6. 反応経路の多重度

1960年代に議論されたこの問題は、分子の対称性と光学異性体を正確に理解しないことに由来する誤解も交えて最終に時間を要した。結論は1978年の2編の論文[33,34]で

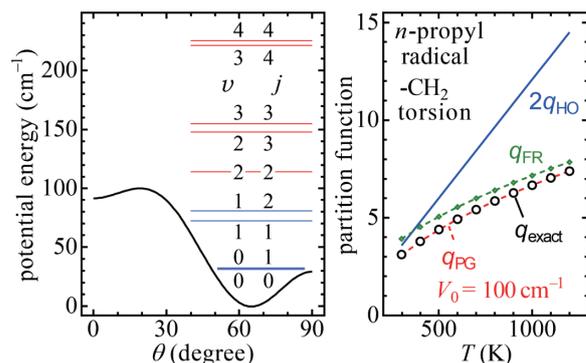


図3 *n*-プロピル ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) ラジカルのラジカル中心の末端  $-\text{CH}_2$  基の回転。(左)ポテンシャルエネルギーとエネルギー準位。(右)正確な分配関数 ( $q_{\text{exact}}$ ) と近似値の比較。  $2q_{\text{HO}}$  は最安定配座のみの調和振動分配関数(鏡像異性体を考慮して2倍している)、 $q_{\text{FR}}$  は自由回転子近似、 $q_{\text{PG}}$  は6回回転対称近似 ( $n=6$ ) で障壁を  $100\text{ cm}^{-1}$  と仮定した場合の Pitzer-Gwinn 近似 ( $\sigma=2$ )。

得られており Gilbert と Smith の教科書[13]に記載されている。端的に表現すれば、分子の回転対称数と光学異性体の数を正確に把握して計算を行えば特別な処理は必要ない。回転対称数を無視して「反応経路の多重度」を正しく考察しても、全く同じ結論が得られる。今日、ときおり見られる誤りは、断片的な知識に従って、回転対称数を数えた上でさらに「反応経路の多重度」をカウントしてしまう、という誤りである。疑問が生じたら対称性を正確に入力した Gaussian の出力を使って GPOD で計算してみることをお勧めする。

## 5. トンネル効果

電子はもちろん原子核の運動も量子力学に従う。上述の分配関数のうち並進と回転の分配関数は古典近似を用いているが、振動運動などの内部運動の分配関数は量子力学により計算されたエネルギー準位から計算しなければならない。さらに反応速度定数の評価においては、もう一つの量子論的な効果—トンネル効果—を考慮しなければならない。軽い粒子は障壁以下のエネルギーを持っている場合でも量子論に従えば、ある確率で壁を「透過」することができる(このため「トンネル効果」と呼ばれる)。この効果が顕著に現れるのは主に水素原子の移動を伴う反応である。

遷移状態における反応座標方向の虚数の振動数を  $\nu^\ddagger$  とすると、トンネル効果の Winger 補正と Shavitt 補正[35]の係数は順に以下の式(30)、(31)で与えられる。

$$\frac{k_{\text{qm}}}{k_{\text{cl}}} = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \quad (31)$$

$$\frac{k_{\text{qm}}}{k_{\text{cl}}} = 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^\ddagger}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \left( 1 + \frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon_0} \right) \quad (32)$$

これらの補正係数を遷移状態理論の式に乗ずる。ε<sub>0</sub> は反応の閾エネルギーである。現在では、エネルギー ε における透過係数 T(ε) から次式の数値積分[36]によって補正係数を求めることが多い。

$$\frac{k_{qm}}{k_{cl}} = \frac{\int_0^\infty T(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_0}^\infty \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon} = \frac{\exp(\varepsilon_0/k_B T)}{k_B T} \int_0^\infty T(\varepsilon) \exp(-\varepsilon/k_B T) d\varepsilon \quad (33)$$

透過係数が解析的に得られること、ポテンシャルエネルギー関数が、反応熱・閾エネルギー・遷移状態の虚数の振動数の3つのパラメータから一意に決定されることから、非対称 Eckart ポテンシャル[37]がよく使われる。

## 6. 単分子反応と再結合反応の理論

### 6.1. RRKM 理論

上で述べたように、単分子分解反応とその逆反応(再結合反応)および単分子異性化反応の速度定数には、しばしば圧力依存性が見られる。このような反応速度定数に関する理論が単分子反応論である。正反応と逆反応の速度定数の比は、第三体濃度 [M] に依存しない平衡定数であるため、単分子分解反応と再結合反応は全く同じ第三体濃度依存性を示す(ルシャトリエの法則で示される平衡組成の「圧力依存性」は、第三体など希釈気体を加えずに全圧が変化した場合の議論であり、混同してはならない)。現在でもよく用いられる単分子反応の統計理論が RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理論である。初期にはエネルギー移動過程については簡単な数値積分を用いることも多かったが、今日ではマスター方程式 (ME) の数値解を求める方法が主流であり、これを RRKM/ME 計算と呼ぶ。

ここではまず、速度定数の圧力依存性が、温度や分子の大きさが変化したときにどのように変化するかを見ておこう。図4は、図1で見た CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + M → CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + M の圧力依存性の温度による変化を示している。この再結合反応には大きな障壁は存在しないので、高圧極限速度定数は温度の上昇により、わずかに上昇する。一方、低圧極限では第三体衝突による脱励起が律速であり、低温ほど速度定数は大きい。結果として温度上昇により漸下領域は高圧側にシフトする。たとえばこの反応は圧力 1 MPa 付近で 300 K ではほぼ高圧極限であるが、800 K では高圧極限として扱うことは困難である。同種の反応 (R + O<sub>2</sub>) を異なる大きさの分子について比較したものが図5である。この温度 (600 K) では 1 MPa (≒10 気圧) 程度の圧力で R = CH<sub>3</sub> については漸下領域であるが、これより大きな R についてはほぼ、高圧極限であると考えてよい。一般に、類似の反応であっても小さな分子の反応の場合に限って圧力依存性を考慮し、大きな分子については高圧極限の速度定数を与えている反応機構は多い。大きな分子では実際に圧力依存性が観

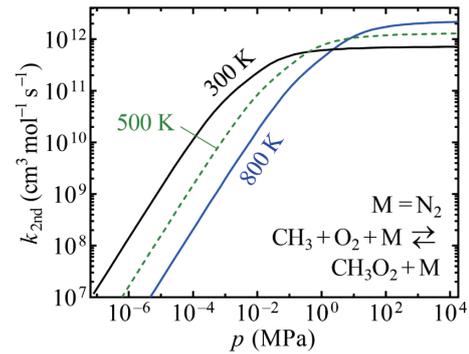


図4 CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> 速度定数の漸下圧力の温度による変化。

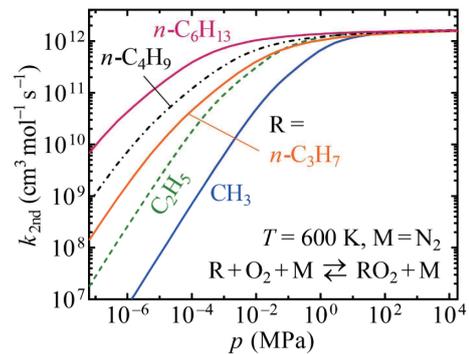


図5 アルキルラジカル (R) と O<sub>2</sub> の漸下曲線の分子の大きさによる変化。

測されないことが多いためである。ただし、必ずしも十分に検証された結果ではなく、実測が困難な高温領域では、圧力依存性を示す可能性も高い。

RRKM 理論ではエネルギー ε における分子反応速度定数 k(ε) は次式で与えられる。

$$k(\varepsilon) = \frac{W^\ddagger(\varepsilon^\ddagger)}{h\rho(\varepsilon)} \quad (34)$$

ε<sup>‡</sup> は遷移状態におけるエネルギーであり、反応の閾エネルギーを ε<sub>0</sub> とすると ε<sup>‡</sup> = ε - ε<sub>0</sub> である。ρ(ε) はエネルギー ε における分子の状態密度、W<sup>‡</sup>(ε<sup>‡</sup>) はエネルギー ε<sup>‡</sup> における遷移状態の状態和 (基底状態からの状態密度の積分値) である。ある圧力における反応速度定数は、k(ε) に定常状態のエネルギー分布 g(ε) をかけて積分したものととして得られる。高圧の極限では分子内エネルギー移動は十分に速く、エネルギー分布はボルツマン分布、F(ε)、となる。このときの反応速度定数 (高圧極限速度定数) は遷移状態理論から得られるものと完全に一致する。RRKM/ME 計算の主要な関心は衝突を繰り返しながら解離する分子の定常状態におけるエネルギー分布 g(ε) を求める問題である。図6に RO<sub>2</sub> の分解反応の漸下領域における分布を模式的に示した。閾エネルギーよりも高いエネルギーにある分子は、反応により消失するため漸下領域では高エネルギーの分子の分布が低下する。このために分解速度は高圧極限の場合より小

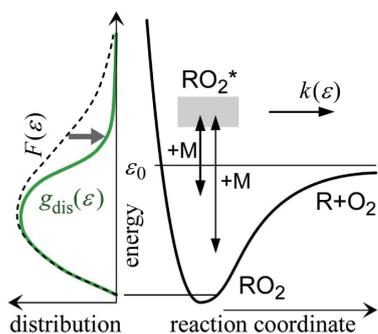


図 6 (右)  $\text{RO}_2$  の分解反応のエネルギー模式図. (左)  $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R} + \text{O}_2$  の漸下領域の定常状態エネルギー分布  $g_{\text{dis}}(\varepsilon)$  と  $\text{RO}_2$  のボルツマン分布  $F(\varepsilon)$  の比較.

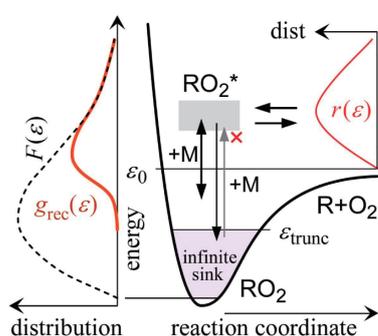


図 7 (右)  $\text{R} + \text{O}_2$  の再結合反応の模式図. (左) 反応  $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$  の漸下領域の定常状態エネルギー分布  $g_{\text{rec}}(\varepsilon)$  と  $\text{RO}_2$  のボルツマン分布  $F(\varepsilon)$  の比較.

さくなる. 同様に図 7 には逆反応の漸下領域のエネルギー分布を示した. 数学的な取扱は省略するが, 分子のエネルギー領域を有限の領域に分割すると, 解離反応の速度定数を求める問題は行列の固有値を求める問題に帰着され, 再結合反応 (化学活性化反応) の速度定数を求める問題は線形連立方程式の解を求める問題に帰着される[13,38].

## 6.2. 変分型遷移状態理論

異性化反応などでは, 反応座標上に明確な障壁が存在するために, 高圧極限の速度定数は通常の遷移状態理論によって計算することができる. しかしながら多くの単純な結合開裂反応の反応座標上には明瞭なエネルギー障壁は存在しないため, 変分型遷移状態理論 (VTST) を用いなければならない. 一般に遷移状態は自由エネルギーのボトルネックであり, エネルギーだけでなく自由エネルギーの最大値を求めることになる. この場合の遷移状態の位置は温度もしくはエネルギーの関数になる. 計算手法の詳細は省略するが, 最も速度定数が小さくなるような遷移状態の位置を決定する問題である.

単純な結合開裂反応は, 速度定数を量子化学計算から求める, 最も初歩的な問題であろうと誤解されることが多いが, これは全くあたらない. 圧力依存性を RRKM/ME 計算で検討しなければならず, 遷移状態はみつからないので変

分型遷移状態理論を用いなければならない. さらにそれ以前に, もう一つの問題がある. 通常の安定な分子 (閉殻一重項) が 2 つのラジカル (開殻二重項) になる反応経路は一重項のポテンシャル上にある. これは開殻一重項状態であるため, 通常の量子化学計算の手法で一重項を指定してもポテンシャルエネルギーを正しく計算することはできない. 詳細は専門書に譲るが, MCSCF (CASSCF) 法などを基にした多参照の CI もしくは摂動計算が必要である. スピン非制限波動関数を用いた DFT 計算である程度の定性的な議論が可能である場合もある.

## 7. おわりに

今回はあえて, 気相化学反応の専門的なことにも触れることにした. ある種の反応の速度定数は, 比較的容易に量子化学計算から推定できる. しかし反応の種類によっては, かなりの専門的な知識を必要とする場合もある. その見通しをつけるためには, どのような課題があるのか, 一通りのことを網羅すべきだと考えたためである.

引用する教科書はできるだけ, 現時点でも入手可能なものを選択した. ただし, 良書と思われる教科書は絶版でもあえて引用しておいた.

## References

1. B. Lewis and G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, 3rd Ed., Academic Press, Orlando, 1987.
2. 真船文隆・廣川 淳, *反応速度論*, 裳華房 (2017).
3. K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd Ed., Harper Collins, New York, 1987. (Reprinted by Prentice Hall, London, 1997.)
4. M. J. Pilling and P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford, Oxford, 1995.
5. P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, McGraw-Hill, New York, 2001. (Reprinted by Dover, Mineola, 2006).
6. J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998; J. I. Steinfeld・J. S. Francisco・W. L. Hase 著, 佐藤伸 訳, *化学動力学*, 東京化学同人, 1995 (初版邦訳).
7. P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, 11th Ed., Oxford, Oxford, 2018; P. Atkins・J. de Paula, 中野元裕・上田 貴洋・奥村 光隆・北河 康隆 訳, *アトキンス物理化学 (上/下) 第 10 版*, 2017
8. D. W. Ball, *Physical Chemistry*, 2nd Ed., Books Cole, 2014; D. W. Ball 著, 田中 一義・阿竹 徹 監訳, *ボール物理化学*, 第 2 版, (上/下), 2015/2016.
9. 寺嶋 正秀・馬場 正昭・松本 吉泰 著, *現代物理化学*, 化学同人, 2015.

10. K. Holbrook, M. J. Pilling and S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
11. W. Forst, *Unimolecular Reactions: A Concise Introduction*, Cambridge, Cambridge, 2003.
12. W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York, 1973
13. R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell, 1990.
14. CHEMKIN-PRO 19.0, ANSYS, Inc.: San Diego, 2018.
15. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Sandia Report, SAND89-8009B•UC-706 (1995).
16. M. J. Frisch et al., *Gaussian 16*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
17. MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner et al.
18. A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m8, available from the author. <http://akrmys.com/gpop/>.
19. J. H. Knox, *Molecular Thermodynamics*, Wiley-international, London, 1971; J. H. Knox 著, 中川 一朗・新妻 成哉・菊地 公一・村田 重夫・小西 史郎 訳, *分子統計熱力学入門*, 東京化学同人, 1994.
20. D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, Sausalito, California (1999).
21. 高塚 和夫, 田中 秀樹, *分子熱統計力学: 化学平衡から反応速度まで*, 東京大学出版会 (2014).
22. P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 3rd Ed., Oxford Univ. Press (2015).
23. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (version 5.5.2), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [Sat Mar 03 2018]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
24. K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979. 本書のすべてのデータは NIST Chemistry WebBook <https://webbook.nist.gov/> に収録されている.
25. T. Seta, M. Nakajima and A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A*, 110, 5081–5090 (2006).
26. A. Miyoshi, *Int. J. Chem. Kinet.*, 42, 273–288 (2010).
27. A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A.*, 115, 3301–3325 (2011).
28. K. S. Pitzer and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* 10, 428–440 (1942).
29. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 14, 239–243 (1946).
30. A. Miyoshi, BEx1D software, rev. 2012.03.12, available from the author. See <http://akrmys.com/bex1d/>.
31. G. Katzer and A. F. Sax, *J. Chem. Phys.* 117, 8219–8228, (2002); A. F. Sax, *Chem. Phys.* 349, 9–31 (2008).
32. M. Nakajima, A. Matsugi and A. Miyoshi, *J. Phys. Chem. A*, 113, 8963–8970 (2009).
33. E. Pollak and P. Pechukas, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2984–2991 (1978).
34. D. R. Coulson, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2992–2996 (1978).
35. I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* 31, 1359–1367 (1959).
36. B. C. Garrett and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* 83, 2921–2926 (1979).
37. C. Eckart, *Phys. Rev.* 35, 1303–1309, 1930.
38. A. Miyoshi, *Int. J. Chem. Kinet.*, 44, 59–74 (2012).