

博士論文
3 原子系化学反応の量子動力学
ミューオニュウムを含む系の反応

津田 健一郎
総合研究大学院大学
数物科学研究科 機能分子科学専攻

謝辞

本研究をまとめるにあたり、私はまず最初に中村宏樹教授に心から感謝します。4年の間、本研究を進めるために幾度となく議論をしていただくとともに、数多くの御教示をいただきました。またそれとともに、研究者のとるべき態度や研究の厳しさを教えていただきました。中村教授の叱咤激励がなければここまで来れなかったかもしれません。また最後の最後まで心配かけ通しであったことを心からおわびします。

本研究を進める上で、高田彰二博士、森林健悟博士に大変にお世話になりました。私が4年前に本研究を始めた当初は、高田博士の原子-二原子分子散乱計算の研究を手伝わせていただき本研究を押し進めるきっかけを与えていただきました。また散乱理論等の輪講や化学反応理論一般についての議論をしていただき、大いに啓発されました。森林博士は本研究の重要な部分を占める全角運動量の一般化を行われ、私はその理論とプログラムコードを使って本研究を押し進めることができました。彼との議論が研究を進める力の一つになりました。

私の所属する中村グループの方々にも大変お世話になりました。染田清彦博士には、グループセミナーなどで私の様々な質問にも丁寧に答えていただき、また厳しい質問で大変に鍛えていただきました。朱超源博士には、主に数学等の質問によく答えていただきました。道広勇司氏には、ワークステーション等の管理や使用において尽力していただきました。樋山みやび氏にはお互いの研究について議論し、自分の研究に深みを加えることができました。また、岩井正博博士には、分子研入所からわずか数カ月の間で間でしたが同じ居室に席をおかせていただき、私の質問や説明を熱心に聞いていただき、大変感激しました。坂野斉氏（山梨大学）には、お互いの研究についての議論をしていただいただけでなく、幾つかの悩みも聞いていただきました。中村グループでのセミナーは、それまでに私の知らなかった動力学理論を知るだけでなく、自分自身の力のなさや未熟さが身にしみ、大変に勉強になりました。

私が、中村教授にご指導願うようになったきっかけを与えていただいた田中啓教授（電気通信大学）と北海道大学の修士課程での研究を指導いただき、総合研究大学院大学入学のために御尽力いただいた佐々木不可止教授（北海道大学）と野呂武司助教授（北海道大学）には大変感謝しています。これらの方々の御教示があったからこそ、分子研で研究を行うことができたと思います。また、北海道大学在学中にお世話いただいた山口兆教授（大阪大学）には、何度となく研究室に来ていただき、研究の進み具合などを熱心に聞いていただきました。

また、理論研究系の岩田末広教授、谷村吉隆助教授には様々な励ましの言葉をいただき、大変心強く感じました。

最後になりましたが、長きにわたって物心両面から支えてくれた西宮の両親と家族に感謝します。

目 次

1. 序 論 2
2. 超球座標法と3原子系化学反応の取扱い 7
2-1 超球座標系と反応の記述 7
2.1.1 A P H座標系とハミルトニアン	
2.1.2 Delves座標系とハミルトニアン	
2.1.3 座標変換	
2-2 3原子系化学反応の量子力学の理論的取扱い 12
2.2.1 固有関数展開法	
2.2.2 緊密結合方程式と散乱行列	
2.2.3 反応断面積と反応速度定数	
2.2.4 C C P A近似とC S近似	
3. 計算方法 16
3-1 Discrete Variable Representation (D V R) 法 (J = 0 の場合) ...	16
3-2 表面固有関数 (J ≠ 0 の場合) の求め方 19
3-3 緊密結合方程式とR行列伝搬法 21
4. ミューオニュウムを含む3原子系化学反応の動力学 23
4-1 理論計算と実験の現状 23
4.1.1 ミューオニュウムとは	
4.1.2 実験の現状	
4.1.3 理論計算の現状	
4-2 $\text{Mu} + \text{H}_2$ 及び $\text{Mu} + \text{D}_2$ 27
4.2.1 $\text{Mu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MuH} + \text{H}$	
4.2.2 $\text{Mu} + \text{D}_2 \rightarrow \text{MuD} + \text{D}$	
4.2.3 同位体効果	
4-3 $\text{Mu} + \text{HD} \rightarrow \text{MuH} + \text{D}, \text{MuD} + \text{H}$ 35
4-4 Mu 移行反応 37
4-5 $\text{Mu} + \text{HBr} \rightarrow \text{MuH} + \text{Br}$ 39
5. まとめ 40
文献及び図表 42

1. 序論

化学反応を理論的に扱おうとする試みは、これまでに多くの研究者によって為されてきた。一口に化学反応と言っても、その種類は気相反応と液相反応の様な相の違いから、系に含まれる原子の数の大小の違いなど非常に広範囲に渡っている。そのような中でも気相中における原子と2原子分子の間の反応は、化学反応の中でも最も基本を成すものであり、量子論あるいは古典論を用いて多くの理論研究が為されてきた。この反応系を理論的に扱うためには、大きく分けて以下の2つのことを行う必要がある。(1) ボルン-オッペンハイマー近似に基づいた電子状態論により、ポテンシャルエネルギー関数 (Potential Energy Surface: PES) を得る事。(2) PES 上で3つの原子がどのような振る舞い (反応の動力学) をするのかを古典力学や量子力学を用いて調べる。

これら2つの理論研究の進展が原子-2原子分子反応の理解を進めている。それではこの内、原子-2原子分子間の反応の動力学において着目されることはどういった事であろうか。主なものをあげると、

- (1) 実験結果との比較及び実験では不可能な反応の動力学の詳細に関する知見を得る。
- (2) 物理的な考察に基づいて構築された理論の評価。
- (3) 各原子の質量あるいは質量比が、反応に及ぼす影響。
- (4) 量子力学的効果 (トンネル現象、非断熱遷移、干渉効果、共鳴現象など) が、反応にどれほど効いているのか。
- (5) 電子状態論から得られたポテンシャル関数が正しい記述であるかどうかを確かめる、
などである。

歴史的には、1930年代以降、ポテンシャルエネルギー曲面上で古典的運動方程式を解けば、古典論の枠内での動力学特性が理解されることが認識されるようになった。それにより、ポテンシャル曲面の特性の違いや質量などの変化によって動力学の特性が、どう変化するかといった動力学それ自身に対する理解と、反応前後での2原子分子の振動-回転分布がそれぞれの系でどうなっているかといった、各反応系に特徴的な現象の理解が進められた。[1] しかし、これらの研究では反応に大きく影響するであろう量子効果が含まれていないため、次の段階として量子論的な取扱いへと流れが移っていった。1970年代に入り、ようやく直線形の反応を厳密な量子論で扱うことが行われるようになった。[2, 3] そして1976年には、Schatz と Kupperman によって厳密な3次元の量子力学計算が $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 反応に対して行われた。[4] あら

はじめ断っておくが、本論文中における『厳密』という言葉の意味は、動力学についての定式化を行う上で近似を用いていないという意味である。したがって、動力学計算に用いられるポテンシャルエネルギー曲面の精度は別の問題であり、実際の数値計算においては数値計算上の近似を用いている。この厳密計算の先駆的工作が行われた頃から、3次元の量子力学計算の近似理論の開発が盛んに行われるようになった。この背景には、この頃はまだ $H + H_2$ 以外の系についての厳密な3次元の量子力学計算が行える状況にはなかったため物理的考察から変数の数を減じて計算を可能とする理論があれば、それを用いて量子効果を含めた形での動力学の理解が進むであろうと期待されたことがある。その代表的なものに瞬間近似 (Reactive Infinite Order Sudden Approximation: RIOSA) と断熱近似 (Adiabatic Bend Approximation) がある。[5, 6, 7] この2つの近似は、反応における振動遷移と回転遷移の機構の違いに密接に関係している。化学反応は本質的に粒子の組み替えを伴う振動的な非断熱遷移であり、この振動遷移は PES 上でのいわゆる動力学に支配されている。一方、回転遷移は角運動量の保存や座標変換といったいわゆる運動学に支配されている。この2つの近似はどちらも原子-2原子分子反応の振動遷移を扱う近似理論であるが、その近似方法が大きく異なる。瞬間近似は、3原子のそれぞれの配置について、並進方向の座標に関する2原子分子の配向を固定する事によって次元を減じるもので、動力学はそれぞれの固定された配向毎に解かれる。一方断熱近似は、最初に衝突原子からの影響による2原子分子の束縛回転状態を振動と並進の座標を固定して解き、次いで逆にそれぞれの束縛状態に関して並進方向と振動方向の次元を考えた問題に帰着させる方法である。特に、瞬間近似は質量比が軽-重-軽の場合、断熱近似は重-軽-重の場合に比較的良く成り立つことが知られており、個々の反応の理解を進める上で非常に有用であった。近年になって、動力学理論の進展と共に電子計算機能力のめざましい発展によって、 $H + H_2$ 反応以外の系に対しても厳密な3次元の量子力学計算が行われるようになった。それは、 $D + H_2, He + H_2^+, Cl + H_2, F + H_2, Li + HF$ などである。[8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] 軽原子を含む系では、自由度の数を減らした計算が4原子系でも実施される様になってきた。[19, 20] 重粒子を2個以上含む系は、扱うべき状態数が格段に増えるため計算の規模が非常に大きくなり、それが計算を行う上での壁となっているが、最近では重-軽-重の質量比を持つ反応の典型例である $O + HCl$ 反応の厳密な3次元量子力学計算も実行に移されている。近年のこのような状況によって実験との詳細な比較検討が行える様になり、電子状態計算、動力学計算、実験の3方向からのアプローチとそれらの間の緊密な連携がますます盛んになり、化学反応素過程の研究は新たな段階を迎えている。

ところで、化学反応の量子動力学を研究する理論的手法には大別して次の2つの

考え方がある。

(1) 時間に依らないシュレディンガー方程式に基づく定常状態の方法。

(2) 時間依存のシュレディンガー方程式を解く方法。

(2) では、核の運動を波束で表現して、そのポテンシャルエネルギー曲面上での運動を時間的に追跡する。時間に関する 1 階の微分方程式 (発展方程式) であるので、空間を細かくメッシュ状に切って波束の時間変化を調べればよい。数値計算は (1) に比べてずっと容易である。しかし、波束を取り扱うという性質上、動力学的詳細を研究するには不向きである。(1) は、反応系の内部状態に関する多チャンネル散乱問題を定常的問題として解き、最も基本的物理量である散乱行列を求め、それから反応確率、反応断面積、反応速度定数等を順次求める手法である。最も精度の高いしかももっとも情報量の多い計算であるが、多次元固有値問題等大掛かりな計算を必要とする。多チャンネル散乱問題の解き方に連立微分方程式 (緊密結合方程式) を解く方法と変分原理に基づく方法がある。また、用いる座標系に応じて超球座標法、Jacobi 座標法、反応座標法等がある。近年、多次元固有値問題の解法、緊密結合方程式の解法及び超球座標系の開発において顕著な進歩が見られ定常状態法による量子動力学的研究は大きな前進を遂げた。これら最近の進捗については、レビュー [21] を参照するとよい。

本研究では、ミューオンニュウム (μ) を含む反応系 ($\mu + H_2, \mu + D_2, \mu + HD, \mu + DH, \mu + HBr$) を時間に依存しない定常状態の方法で超球座標法を用いて量子力学的に厳密に研究する。 μ とはレプトン系に属する素粒子であるミューオン (μ^+) に電子 1 個が束縛されて水素様原子を構成したものである。ミューオンの質量は陽子の質量の約 9 分の 1 であるので、 μ は水素原子の大変軽い同位元素と見なす事ができ、その軽さから化学反応における各種の量子効果や同位体効果が期待される。ミューオンは異種の原子・分子を作るので色々な分野で注目されている。[22]

本研究では、ボルン-オッペンハイマー近似 (BO 近似) に基づいた電子状態論から得られたポテンシャルエネルギー曲面を用いたが、 μ がかなり軽いので、BO 近似が成り立っているのかどうかという事については別途に調べる必要がある。反応動力学的計算の大筋は次の通りである。反応系の大きさを表す超球半径 ρ 毎に残りの座標 (超球角) に関する 2 次元固有値問題を解き、その上で ρ 方向の多チャンネル散乱問題を緊密結合方程式の数値解を求める事によって解く。その際、全角運動量 J が 0 でない場合にはコリオリ相互作用も正しく取り入れる。超球座標系 [23, 24, 25] とは、主にロシアの原子核物理学者によって開発された座標系で、系全体の大きさを表す超球半径 ρ 以外はすべて角度座標になっている。それら超球角は 3 原子系の

配向や系の形を表現する。反応とは粒子組み替えを伴う散乱過程であり、組み替えチャンネル毎に Jacobi 座標が異なる為大変やっかいであるが、超球座標系は色々な組み替えチャンネルを統一的に扱う事ができ大変強力である。上述の方法によって、3原子系の6自由度問題を量子力学的に厳密に扱う事ができる。これを可能にする具体的計算コードは中村研究室で開発されてきた。[26, 27, 28] これらの手法を用いて Mu を含む上記反応系を研究しようとした動機と目的は以下の通りである。

まず、 $Mu + H_2$, $Mu + D_2$ 及び $Mu + HBr$ (H 移行) の反応については Fleming 等による反応速度定数測定の実験 (初期状態の熱平衡分布で平均された速度定数) がなされている。[29, 30] しかし、対応する理論的評価は簡単な古典軌道計算 [31]、遷移状態理論 [31, 32, 33] に基づく計算及び CS (Centrifugal Sudden) 近似 [34] という量子力学的近似計算が存在するだけである。それも、 $Mu + H_2$ と $Mu + D_2$ についてだけである。($Mu + D_2$ については遷移状態理論によるもののみ)。エキゾチックな反応であるが、上述した通り Mu は水素原子の大変軽い同位体と考えられ、その動力学自身にも多くの興味を持たれる。上記の反応系に加えて $MuHD$ 系をも取扱い軽原子移行反応の興味ある例とみられる Mu 移行反応 $HMu + D \leftrightarrow H + MuD$ の量子動力学をも調べた。そしてそれらの結果から、同位体効果 (反応速度定数あるいは断面積の大小と活性化エネルギーの大小) を反応の吸熱性とゼロ点エネルギーの差でかなりの部分を説明した。また一般に回転励起は反応の進行を阻害すると考えられていたが、回転励起が反応を促進する事例がある事を示した。

なお、本論文の構成は次の通りである。第2章では本研究において用いる2種類の超球座標系 (APH 系と Delves 系) [11, 23, 24, 25] を説明し、それらで表されたハミルトニアン陽な表示を与える。また、これら座標間の変換についても述べる。第2章後半では、固有関数展開法による緊密結合方程式の導出と、それから求められる散乱行列、反応確率、反応断面積及び近似理論としての CS (Centrifugal Sudden) 近似 [35, 36] と CCPA (Constant Centrifugal Potential Approximation) 近似 [26, 27, 28] を説明する。後者は低エネルギー領域で有効な方法として中村研究室で開発されてきたものである。以上の手法に基づいた具体的数値計算法を第3章で説明する。2次元固有値問題を解くのに用いる DVR (Discrete Variable Representation) 法 [37, 38] は、Light 及びその共同研究者によって開発された手法である。計算コードは我々自身で書き上げた。コリオリ相互作用を取り入れた表面固有関数の計算法は我々自身で開発したものである。第4章では、まず Mu を含む化学反応の実験的及び理論的研究の現状を概観してから、本研究で得られた結果を述べる。実験及び他の近似計算との比較と同時に、各反応の量子動力学機構について議論する。 $Mu + H_2$ 及び $Mu + D_2$ については一部結果を既に Chem. Phys. Lett. [39] に発表している。最後に、

第5章で本研究のまとめと残された問題について議論する。

2. 超球座標系と3原子系化学反応の取扱い

2-1 超球座標系と反応の記述

2.1.1 A P H座標系とハミルトニアン

3原子系の反応を記述する方法の一つに、ヤコビ座標を用いる方法がある。しかしこの方法は、3原子(A,B,C)からなる3種類の組み合わせ(組み替えチャンネル)(A+BC, B+CA, C+AB)をそれぞれ別々の座標の組で記述するため、それらすべての組み替えチャンネルを統一的に扱う事が難しい。その点において超球座標系は、系の大きさ、3原子の配向、系の形を表す3種類の変数によって表され、同じ座標系を用いてヤコビ座標で記述したときの3種類の組み合わせを記述できる。特に無限大となる座標は系の大きさを表す超球半径 ρ 一つで、他は全て角度座標であるので、粒子組み替えを記述するのに威力を発揮する。この事は、反応の動力学を研究する上で非常に有用な点である。

本研究では、2種類の超球座標系を採用した。一つは、反応領域において有効なAPH(Adiabatically adjusting principal axis hyperspherical)座標系[11]であり、もう一つは、漸近領域において有効なDelves座標系[23, 24, 25]である。本章ではこれら座標系とそれで表現したハミルトニアンの表式及び座標変換について説明する。

APH座標系は、慣性主軸の方向に z 軸をおくことを基本としている。そしてこの座標系は6つの変数から成り立つ。すなわち、それは3つの超球座標(ρ, θ, ϕ)と3つのオイラー角(α, β, γ)である。超球座標系は分子固定座標であり、この3つのオイラー角によって空間固定座標に変換される。A P H座標系を定義する前に、3原子系をヤコビ座標($R_\tau, r_\tau, \Theta_\tau$)で記述してみよう。3原子のある配向に対してヤコビ座標は、 \mathbf{X} を各原子の空間固定系での座標系としたとき、

$$\mathbf{R}_\tau = \mathbf{X}_\tau - \frac{m_{\tau+1}\mathbf{X}_{\tau+1} + m_{\tau+2}\mathbf{X}_{\tau+2}}{m_{\tau+1} + m_{\tau+2}} \quad (1)$$

$$\mathbf{r}_\tau = \mathbf{X}_{\tau+2} - \mathbf{X}_{\tau+1} \quad (2)$$

と書ける。 $\tau, \tau+1, \tau+2$ は、A,B,Cの順序で入れ替わる。 Θ_τ は、 \mathbf{R}_τ と \mathbf{r}_τ のなす角を表す。さらにこれを質量加重座標系に変換する;

$$\mathbf{S}_\tau = d_\tau \mathbf{R}_\tau, \quad \mathbf{s}_\tau = d_\tau^{-1} \mathbf{r}_\tau, \quad (3)$$

但し、

$$d_\tau = \left[\frac{m_\tau}{\mu} \left(1 - \frac{m_\tau}{M} \right) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

$$\mu = \left[\frac{m_A m_B m_C}{M} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (6)$$

で、 m_A, m_B, m_C は原子の質量である。次に、これらを用いて APH 座標系を定義しよう。APH 座標系では 3 つのチャンネルは等価に扱われるので、次のような kinematic rotation を施す。

$$\begin{pmatrix} Q \\ q \end{pmatrix} = \mathbf{T}(\chi_\tau) \begin{pmatrix} S_\tau \\ s_\tau \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\mathbf{T}(\chi_\tau) = \begin{pmatrix} \cos(\chi_\tau)\mathbf{1} & \sin(\chi_\tau)\mathbf{1} \\ -\sin(\chi_\tau)\mathbf{1} & \cos(\chi_\tau)\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (8)$$

ここで、 $\mathbf{1}$ は、3 行 3 列の単位行列である。 χ_τ は、 Q の絶対値が最大になるように取られる。また、分子固定座標の y 軸は 3 原子系の面の垂直方向にとられ、 x, z 軸はその面内にあり慣性モーメントについて言えば $I_x > I_z$ となるようにとられている。これらを用いて APH 座標は次のように定義される。

$$\rho = (Q^2 + q^2)^{1/2}, \quad (9)$$

$$\eta = \tan^{-1}(q/Q), \quad (10)$$

$$\theta = \pi/2 - 2\eta, \quad (11)$$

$$\phi_\tau = \pi/2 - \chi_\tau. \quad (12)$$

APH 座標系における 3 原子系のハミルトニアンは、

$$H(\rho, \theta, \phi_\tau, \alpha, \beta, \gamma) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + H_0(\theta, \phi_\tau : \rho) + H_J(\theta, \phi_\tau, \alpha, \beta, \gamma : \rho) \quad (13)$$

$$H_0(\theta, \phi : \rho) = -\frac{2\hbar^2}{\mu\rho^2} \left[\frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin 2\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(\theta, \phi_\tau, \rho) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} H_J(\theta, \phi_\tau, \alpha, \beta, \gamma : \rho) = & \frac{\hbar^2(A(\theta) + B(\theta))}{2\mu\rho^2} J(J+1) \\ & + \frac{1}{\mu\rho^2} \left[C(\theta) - \frac{A(\theta) + B(\theta)}{2} \right] J_z^2 \\ & + \frac{A(\theta) - B(\theta)}{4\mu\rho^2} (J_+^2 + J_-^2) + \frac{\hbar}{\mu\rho^2} D(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi_\tau} (J_- - J_+) \end{aligned} \quad (15)$$

但し、

$$A(\theta) = \frac{1}{1 + \sin \theta}, \quad (16)$$

$$B(\theta) = \frac{1}{2 \sin^2 \theta}, \quad (17)$$

$$C(\theta) = \frac{1}{1 - \sin \theta}, \quad (18)$$

$$D(\theta) = \frac{\cos \theta}{\sin^2 \theta} \quad (19)$$

である。また J_{\pm} は、 $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ である。 J_x と J_y は、 J の x 方向と y 方向の成分である。

2.1.2 Delves 座標系とハミルトニアン

Delves 座標は、質量加重変換された Jacobi 座標系から得られる。その定義は、

$$\rho = (S_{\tau}^2 + s_{\tau}^2)^{1/2}, \quad \theta_{D\tau} = \tan^{-1}(s_{\tau}/S_{\tau}), \quad (20)$$

である。もう一つの変数 $\Theta_{D\tau}$ は、Jacobi 座標系と同じである。

この時、Delves 座標系におけるハミルトニアンは、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\Delta^2}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \theta_{D\tau}, \Theta_{\tau}) \quad (21)$$

ここで、

$$\Delta^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 2\theta_{D\tau}} \frac{\partial}{\partial \theta_{D\tau}} \sin^2 2\theta_{D\tau} \frac{\partial}{\partial \theta_{D\tau}} + \frac{L_{\tau}^2}{\cos^2 \theta_{D\tau}} + \frac{J_{\tau}^2}{\sin^2 \theta_{D\tau}} \quad (22)$$

J_{τ} と L_{τ} は、回転子の角運動量と軌道角運動量であり、 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\tau} + \mathbf{L}_{\tau}$ (\mathbf{J} は、全角運動量) である。

2.1.3 座標変換

それぞれの座標系において使われる全波動関数を以下に示す。APH 座標系においては、空間反転の対称性を満たす波動関数を導入する。このとき APH 座標系の n

番目の全波動関数は

$$\Psi^{Jpn} = 4 \sum_{i\Omega} \rho^{-5/2} \psi_{i\Omega}^{Jpn}(\rho) \Phi_{i\Omega}^{Jp}(\theta, \phi : \rho_\xi) \hat{D}_{\Omega M}^{Jp}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (23)$$

ここで、 p はパリティ、 Ω は全角運動量 J の z 成分である。また、 $\Phi_{i\Omega}^{Jp}(\theta, \phi : \rho_\xi)$ は ξ 番目の ρ において求めた基底関数、 $\psi_{i\Omega}^{Jpn}$ はその展開係数、 $\hat{D}_{\Omega M}^{Jp}$ は Wigner の回転行列である。一方、Delves 座標における、分子固定系表示の全波動関数は

$$\Psi^{JM\tau_i\nu_j i l_i} = 2 \sum_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f} \frac{\Gamma_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f}^{J\tau_i \nu_j i l_i}(\rho)}{\rho^{5/2}} \frac{\gamma_{\nu_f j_f}(\theta_{D\tau_f} : \rho_\xi)}{\sin(2\theta_{D\tau_f})} \hat{P}_{j_f \Omega_f}(\Theta_f) \hat{D}_{\Omega_f M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (24)$$

$$\hat{P}_{j\Omega}(\Theta) = (2\pi)^{-1/2} Y_{j\Omega}(\Theta, 0) \quad (25)$$

である。ここで、 $\gamma_{\nu_f j_f}(\theta_{D\tau_f} : \rho)$ は、 θ_D についての振動の波動関数である。また ρ_ξ は、 ρ 方向をいくつかのセクターに区切った時の ξ 番目のセクター内の ρ の代表点である。

境界上 (すなわち座標変換を行う ρ) での APH 座標と Delves 座標の全波動関数の接続の条件は、波動関数自身とその 1 階微分をなめらかにつなぐ事であるから、上で示した全波動関数の表式を使って次のように書くことができる。

$$\Gamma_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f}^{Jn}(\rho) = \sum_{i\Omega} U_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f, i\Omega}^J \psi_{i\Omega}^{Jpn}(\rho) \quad (26)$$

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \Gamma_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f}^{Jn} = \sum_{i\Omega} U_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f, i\Omega}^J \frac{\partial}{\partial \rho} \psi_{i\Omega}^{Jpn}(\rho) \quad (27)$$

ここで U は、

$$U_{\tau_f \nu_f j_f \Omega_f, i\Omega}^J = 2 \int_0^{\pi/2} d\theta_{D\tau_f} \sin(2\theta_{D\tau_f}) \gamma_f(\theta_{Df} : \rho_\xi) \times \int_{-1}^1 d \cos \Theta_{\tau_f} \hat{P}_f(\Theta_{\tau_f}) \Phi_{i\Omega}^{Jp}(\theta, \phi : \rho_\xi) d_{\Omega \Omega_f}^{Jp}(\rho) \quad (28)$$

$$d_{\Omega \Omega_f}^{Jp}(\beta) = [2(1 + \delta_{\Omega 0})]^{-1/2} \times [d_{\Omega \Omega_f}^J(\beta) + (-1)^{J+\Omega+p} d_{-\Omega \Omega_f}^J(\beta)] \quad (29)$$

である。このように境界上で上式のように $\theta_{D\tau_f}$ と Θ_f についての 2 重積分を実行す

る必要がある。実際の数値計算においては、境界の ρ で、 n 番目の APH 座標系の波動関数とそれに対応する Delves 座標系の波動関数とをそれぞれ求め、次いでその重なり積分 U^J を計算する。これを用いて、後ほど説明する \mathbf{R} 行列を APH 座標表示から Delves 座標表示に変換することによって座標変換を行っている。

2-2 3 原子系化学反応の量子力学の理論的取扱い

2.2.1 固有関数展開法

(13) 式に示した APH 座標系のハミルトニアンを簡便のために、 $H = \rho^{5/2} H^{APH} \rho^{-5/2}$ (H^{APH} は (13) 式のハミルトニアン) と変換すると、変換後の APH 座標系のハミルトニアンとそれに対応するシュレディンガー方程式は、次のように書くことができる。

$$H(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + H_0(\theta, \phi; \rho) + H_J(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \quad (30)$$

$$H\Psi^{JMpi}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = E\Psi^{JMpi}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) \quad (31)$$

全波動関数を表面ハミルトニアン $H_0 + H_J$ の固有関数 ψ_n^{Jp} で展開すると、

$$\Psi^{JMpi}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) = \sum_n F_n^{Jpi}(\rho) \psi_n^{Jp}(\rho, \theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma) \quad (32)$$

となる。 p はバリティ、 n は表面固有関数の番号を表し、 F_n^{Jp} は展開係数で波動関数の動径部分である。 n 番目の表面固有関数は、

$$(H_0 + H_J)\psi_n^{Jp}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) = U_n^{Jp}(\rho)\psi_n^{Jp}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) \quad (33)$$

を解く事によって求められる。これと、全波動関数の展開式 ((32) 式) をもとのシュレディンガー方程式に代入すると、次の緊密結合方程式が得られる：

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 F_n^{Jp}}{d\rho^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U_n^{Jp}(\rho) + \langle \psi_n^{Jp} | \psi_n^{Jp''} \rangle] F_n^{Jp}(\rho) \\ &= - \sum_{m \neq n} [2 \langle \psi_n^{Jp} | \psi_m^{Jp} \rangle \frac{d}{d\rho} + \langle \psi_n^{Jp} | \psi_m^{Jp''} \rangle] F_m^{Jp} \end{aligned} \quad (34)$$

2.2.2 緊密結合方程式と散乱行列

上記の緊密結合方程式中の ψ_n^{Jp} は ρ の関数であるが、この ρ をいくつかのセクションに区切り、各セクションにおいて、変数 ρ をある ρ の値($\rho(I)$)で代表させると、 ψ_n^{Jp} は ρ について定数となり、 $\psi_n^{Jp'} \equiv \frac{\partial \psi_n^{Jp}}{\partial \rho} = 0$ 、 $\psi_n^{Jp''} \equiv \frac{\partial^2 \psi_n^{Jp}}{\partial \rho^2} = 0$ となるので(34)式の $\langle \psi_n^{Jp} | \psi_m^{Jp'} \rangle$ 等は消えて、各セクションでの緊密結合方程式は、単一微分方程式になり

$$\frac{d^2 F_n^{(I)}(\rho)}{d\rho^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} [U_n^{Jp}(\rho(I)) - E] F_n^{(I)}(\rho) \quad (35)$$

と書くことができる。これを、各セクション毎に解き、各セクションの境界で連続かつ、なめらかにつなぎ、漸近境界条件を課して散乱行列を得ている。その漸近境界条件とは、 $\rho \rightarrow \infty$ で、

$$\Psi_n^{Jp}(\rho) \rightarrow k_n^{-1/2} \delta_{ni} \exp(-i(k_n \rho - \frac{l}{2}\pi)) - S_{ni}^{Jp} \exp(i(k_n \rho - \frac{l}{2}\pi)) \quad (36)$$

である。 i は初期チャネルの番号を表している。 S_{ni}^{Jp} が散乱行列の成分で、これが状態間の遷移確率の情報を与えてくれる。

2.2.3 反応断面積と反応速度定数

緊密結合方程式を解くことによって得られた散乱行列より、反応確率 P が与えられる。

$$P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^J = \frac{1}{2j_i + 1} \sum_{l_i} \sum_{l_f} |S_{v_i j_i l_i}^{v_f j_f l_f}|^2 = \frac{1}{2j_i + 1} \sum_{\Omega_i} \sum_{\Omega_f} |S_{v_i j_i \Omega_i}^{v_f j_f \Omega_f}|^2 \quad (37)$$

さらにそれに対応する積分断面積と反応速度定数が定義される。

$$\sigma_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda} = \frac{\pi}{k_{v_i j_i}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^J \quad (38)$$

$$k_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda} = \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi \mu_i}} \frac{1}{(\kappa T)^2} \int_0^{\infty} dE_{tr} E_{tr} \exp(-\beta E_{tr}) \sigma_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda} \quad (39)$$

ここで、 $k_{v_i j_i} = \sqrt{2\mu_i(E - \varepsilon_{v_i j_i})}/\hbar$ 、 E_{tr} は相対運動のエネルギー、 l_λ は λ 配置での軌道角運動量子数、 $\varepsilon_{v_i j_i}$ は反応前の2原子分子の初期内部エネルギー、 κ はボルツマン定数、 T は温度、 $\beta = (\kappa T)^{-1}$ 、 μ_i は3原子の初期配置での換算質量である。本論

文中で出てくる熱反応速度定数とは終状態について和をとった初期状態毎の反応速度定数を使って、初期状態が熱平衡状態にあるものとして初期状態についてボルツマン平均をとったものである。

2.2.4 CCPA 近似 [7, 26, 28] と CS 近似 [35, 36]

これまでに述べてきた計算をそのまま実行する事は、計算量という観点に立つと非常に手がかかるものである。緊密結合方程式を解いて得られる散乱行列（及び反応確率等）はそれぞれの全角運動量 J についての物理量である。反応の動力学を知る上で重要である反応断面積や反応速度定数は J の和を取った量であるので、十分に収束するまで J を考えなくてはならない。この J は、10 数個で必要な収束が得られる場合もあるが、扱う系や考えているエネルギーの範囲によっては数 10 から数 100 個も必要になる。こういった計算を正直にすべての J について行うことはあまり実際的ではない。このような要請から、数個の J について厳密な計算を行い、他の J については厳密計算の結果を用いて近似を行うという方法が展開されている。その中の一つが、Constant Centrifugal Potential Approximation (CCPA) 近似と呼ばれ近似法である。この近似は、反応における遷移がポテンシャルリッジ付近の空間的に限られた領域で起こっているという物理的な考察に基づいている。また、全角運動量 J の z 成分 Ω についても、 $\Omega = 0$ の結果から、 $\Omega > 1$ の場合を近似する方法がある。これは、CS (Centrifugal Sudden) 近似と言われる近似である。Schatz の CS 近似 [35, 36] では分子固定座標の Z 軸を分子面に垂直な方向にとっており、私が用いた APH 座標系とは異なる。APH 座標系では分子固定座標の Z 軸を \vec{R}_r の方向に取っている。 $\Omega = 0$ が主に反応に効いているような低エネルギー領域では、有効な近似であるが、0 でない Ω が効いてくるようなエネルギー領域では注意深く用いる必要がある。どちらの近似もいわゆるエネルギーシフト近似と呼ばれる近似である。それでは次に CCPA 近似を説明しよう。

CCPA 近似を説明する前に、分子固定ヤコビ座標系 $(R_\lambda, r_\lambda, \Theta_\lambda)$ におけるシュレディンガー方程式を導入しておこう。ここで R_λ は並進運動方向の質量加重されたヤコビ座標、 r_λ は振動方向の質量加重されたヤコビ座標、 Θ_λ は \vec{R}_λ と \vec{r}_λ の間の角を表す。 $(\lambda = i, j)$

$$[H_{JAC}^{J=0} + \frac{\hbar^2}{2\mu R_\lambda^2}(J(J+1) - 2\Omega_\lambda^2) - E]\Psi_{J,\Omega_\lambda}^\lambda = - \sum_{\omega=\pm 1} H_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda+\omega}^{J\lambda} \Psi_{J,\Omega_\lambda+\omega}^\lambda \quad (40)$$

ここで $H_{JAC}^{J=0}$ は、全ハミルトニアン H の J に依存しない部分である。また、 Ω_λ は \vec{J}_λ と \vec{J}

の z 軸方向の成分である。

$$H_{JAC}^{J=0} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda \right) + \frac{\vec{j}_\lambda^2}{2\mu r_\lambda^2} + \frac{\vec{j}_\lambda^2}{2\mu R_\lambda^2} + V(R_\lambda, r_\lambda, \Theta_\lambda) \quad (41)$$

$H_{\Omega_\lambda, \Omega_{\lambda\pm 1}}^{J\lambda}$ は、コリオリ結合を示している:

$$H_{\Omega_\lambda, \Omega_{\lambda\pm 1}}^{J\lambda} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R_\lambda^2} \sqrt{J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda \pm 1)} j_\lambda^\pm \quad (42)$$

j_λ^\pm は、 \vec{j}_λ の昇降、下降演算子である。最初に、初期回転量子数 $j_i = 0$ の場合を考えてみよう。前述した物理的考察から、ハミルトニアン中の中心力ポテンシャル ($\hbar^2 J(J+1)/R^2$) 項を R のある代表点 R^\dagger の値で定数に置き換えると、 $j_i = 0$ の時 Ω_λ も 0 となるので、 $J > 0$ の反応確率は、

$$P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^J(E_{tr}) \simeq P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^{J=0}(E_{tr} - B^\dagger J(J+1)) \quad (43)$$

$$B^\dagger = \frac{\hbar^2}{2\mu R^{\dagger 2}} \quad (44)$$

と近似される。 $J = 0$ についてのこの近似は、瞬間近似や断熱近似だけでなく厳密な 3 次元計算においても実行性を大いに発揮している。

$j_i \geq 1$ の場合を次に考えよう。 $j_i = 0$ の場合と異なり、 $J \neq 1$ では Ω_i の 0 以外の成分が存在するので上記のようには論ずることができない。 Ω_i は J の値によって、

$$\Omega_i = \begin{cases} -j_i, -j_i + 1, \dots, j_i - 1, j_i & (J > j_i) \\ -J, -J + 1, \dots, J - 1, J & (J \leq j_i) \end{cases} \quad (45)$$

となる。このように J と j_i の値の大小により Ω_i の値は異なる依存性を示す。今、一般の j_i に対して CCPA 近似が適用できるようにするために、 Ω_i の値が J に依存している $J \leq j_i$ の場合は厳密に計算する事とし、 Ω_i の値が j_i に依存している $J > j_i$ の場合に、 $J = j_i$ での厳密計算の結果を用いた CCPA 近似を適用する事が現実的である。それではもう一度分子固定ヤコビ座標系 [4, 7] におけるシュレディンガー方程式 ((40) 式) に戻ろう。コリオリ結合項を外したシュレディンガー方程式は、

$$\begin{aligned}
& [H_{JAC}^{J=0} + \frac{\hbar^2}{2\mu R_i^2}(J(J+1) - 2\Omega_i^2) - E]\Psi_{J_i, \Omega_i}^{(i)} \\
= & \{H_{JAC}^{J=0} + \frac{\hbar^2}{2\mu R_i^2}(j_i(j_i+1) - 2\Omega_i^2) - [E - \frac{\hbar^2}{2\mu R_i^2}(J(J+1) - j_i(j_i+1))]\}\Psi_{J_i, \Omega_i}^{(i)} \\
& \equiv \{H_{JAC}^{J=j_i} - [E - \frac{\hbar^2}{2\mu R_i^2}(J(J+1) - j_i(j_i+1))]\}\Psi_{J_i, \Omega_i}^{(i)} = 0 \quad (46)
\end{aligned}$$

と書き換えることができる。\$J > j_i\$ の場合、\$\Omega_i\$ は \$J\$ に依存しないので CCPA 近似を次式のように一般化して書くことができる。

$$\begin{aligned}
& S_{J>j_i, v_i j_i \Omega_i}^{v_f j_f \Omega_f}(E_{tr}) \simeq S_{J>j_i, v_i j_i \Omega_i}^{v_f j_f \Omega_f, CCPA}(E_{tr}) \\
& \equiv S_{J=j_i, v_i j_i \Omega_i}^{v_f j_f \Omega_f}(E_{tr} - B^\dagger J(J+1) + B^\dagger j_i(j_i+1))
\end{aligned} \quad (47)$$

従って、

$$\begin{aligned}
& P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^{J>j_i}(E_{tr}) \simeq P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^{J>j_i, CCPA}(E_{tr}) \\
& \equiv P_{v_f j_f \lambda' \leftarrow v_i j_i \lambda}^{J=j_i}(E_{tr} - B^\dagger J(J+1) + B^\dagger j_i(j_i+1))
\end{aligned} \quad (48)$$

但し、

$$B^\dagger = \frac{\hbar^2}{2\mu R^{\dagger 2}} \quad (49)$$

である。この近似は散乱行列に対してよりも \$\Omega_i\$ についての和と平均をとっている反応確率に対して実施した方が精度が良いと思われる。

3. 計算方法

3-1 Discrete Variable Representation (DVR) 法 ($J = 0$ の場合)

上述した表面固有関数は、超球座標の2つの角度座標の2次元固有値問題を解くことによって得られる。この2次元固有値問題は一般に規模が大きく、電子状態問題で登場するような、対角項に大きな値があり非対角項はそれに比べれば非常に小さいといったハミルトニアン行列ではないため、通常の方法（例えば固有関数展開法等）での計算はかなり時間もかかりやっかいである。さらにやっかいなことに、我々が必要とする2次元固有値は下から数10から100程度で、電子状態問題のように下から数個求めれば十分であるような問題に比べて、はるかに大変である。そのような状況の中で我々は、DVR(Discrete Variable Representation) 法 [37, 38] と呼ばれる固有値問題の数値計算法を採用した。この方法ではハミルトニアン行列を作る際に、運動エネルギー項に運動量表示が、ポテンシャル項には座標表示が用いられる。基底関数として運動エネルギー項の固有関数を選び波動関数を展開する。ここまでは通常の方法と同じであるが通常であればポテンシャル項を基底関数で挟み込んだ項の多次元積分を実行しなければならない。これがかなり大変な部分である。これを回避するために運動エネルギー項を座標表示に変換する。座標表示のポテンシャル項は対角的であり、その値は連続変数を離散化したそれぞれの場所での値を取る。このようにすると数値積分は必要なく、計算時間が大いに節約される。次に DVR 法の一般論を述べよう。DVR 法の精度は Gauss 求積法に基づいている。

$$I = \int_a^b f(X)\omega(X)dX \quad (50)$$

という積分を数値的に求める場合に、可能な限り少ない標本点を用いて我々が要求する程度の精度で計算が実行されることが大いに望まれる。ここで、 $\omega(X)$ は積分の重みである。Gauss 求積法によると、 n 個の標本点を使って、 $2n-1$ 次以下の多項式の積分について厳密な意味での正しい積分値を得る事ができることが判っている。すなわち、標本点の数が決まっているとすると、Gauss 求積法はその制限の中での最良近似であると言える（もちろん特異点を含む場合等は除く）。 n 次の直交多項式系 P_n を選び、 n 個の標本点として n 次多項式のゼロ点 X_α を使って被積分関数 $f(X)$ を Lagrange の補間により近似し、得られた近似関数をもとの積分式に代入

すると Gauss の積分公式が得られる。

$$I_n = \sum_{\alpha=1}^n \omega_{\alpha} f(X_{\alpha}) \quad (51)$$

$$\omega_{\alpha} = \mu_n / [\mu_{n-1} P_{n-1}(X_{\alpha}) P'_n(X_{\alpha})] \quad (52)$$

ここで μ_n は P_n の X^n の係数である。以下で説明する DVR 法は、運動量表示のハミルトニアンを座標表示のハミルトニアンに変換する点が重要であるが、その変換を行う変換行列 U に関する有用な定理がある。

(1) $U_{\alpha i} \equiv P_{i-1}(X_{\alpha}) \sqrt{\omega_{\alpha}}$ は直交行列である。

(2) $X_{ij} = \langle P_{i-1} | P_{j-1} \rangle$ を対角化すれば、その固有値が Gauss 求積点（標本点）であり、その対角行列が直交行列 U である。

これらの証明はここでは記さないが、簡単である。特に 2 番目の定理は実際に Gauss 求積点や重み、FBR-DVR 変換行列 U を計算する場合に威力を発揮する。FBR というのは従来の方法で、後に述べることとする。

それでは次に DVR 法の具体的中身を説明しよう。まず、1 次元問題について説明する。1 次元の固有値問題

$$\hat{H} \Psi = (\hat{T} + V) \Psi = E \Psi \quad (53)$$

を有限個の直交多項式を基底関数にして解いてみよう。ここで \hat{T} と $V(X)$ はそれぞれハミルトニアンの運動エネルギー項とポテンシャル項である。ポテンシャル項は 1 次元変数 X のみの関数とする。従来の方法では最初に運動エネルギー項の固有関数となるような基底関数系を選び、次いでハミルトニアン行列を見積り、そして最後にそれを対角化する。当然ハミルトニアン行列を得るためには数値積分が必要であるが、DVR 法ではそれが不必要なことに注目してほしい。後のためにここで二つの表現を定義しておこう。それは FBR(Finite Basis Representation) と先ほどから述べている DVR(Discrete Variable Representation) である。FBR とは、従来のようにハミルトニアンの運動エネルギー項とポテンシャル項のどちらも基底関数で挟み込んで積分し、ハミルトニアン行列を得る方法を使った場合の表現である。それでは、FBR の基底関数系として $\phi_i(X)$ を用いることにしよう。FBR のハミルトニアン行列は、

$$(H^{FBR})_{ij} \equiv \int \phi_i H \phi_j dX \quad (54)$$

である。 ϕ_i を運動エネルギー演算子 \hat{T} の固有関数にとる FBR での運動エネルギー

項は、

$$(\hat{T}^{FBR})_{ij} = \langle \phi_i | \hat{T} | \phi_j \rangle = \varepsilon \delta_{ij} \quad (55)$$

である。一方、FBRにおけるポテンシャル項は、

$$(V^{FBR})_{ij} = \langle \phi_i | V | \phi_j \rangle \quad (56)$$

であるが、この積分を n 点の Gauss 求積法で行うと、

$$\simeq \sum_{\alpha} \phi_i(X_{\alpha}) V(X_{\alpha}) \phi_j(X_{\alpha}) \omega_{\alpha} = \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha i} V(X_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} U_{\beta j} \quad (57)$$

ここで $U_{\alpha i} = \phi_i(X_{\alpha}) \sqrt{\omega_{\alpha}}$ である。これは先ほど定義した変換行列で、この U で変換される表示を DVR 表示と呼ぶことにすると、

$$(V^{DVR}) = U V^{FBR} U^t = V(X_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \quad (58)$$

となる。添え字 t は行列の転置を意味する。このように、DVR でのポテンシャル項は対角的である。FBR の運動エネルギー項も

$$(\hat{T}^{DVR}) = U \hat{T}^{FBR} U^t \quad (59)$$

と変換される。よって、DVR でのハミルトニアン行列は、

$$(\hat{H}^{DVR}) = \hat{T}^{DVR} + V^{DVR} \quad (60)$$

となる。最終的にはこれを対角化すれば固有値が得られる。

次に 2 次元の固有値問題を解く場合を考えよう。この場合には 2 つの自由度毎の FBR 基底関数の直積をとることにし、FBR-DVR 変換行列も直積型をとることにすると 1 次元での議論を容易に拡張できる。説明のために 2 次元ハミルトニアンの形を次のようなものと仮定する。

$$\hat{H} = \hat{T} + V(x, y) = F_1(y) \hat{D}_1(x) + F_2(x) \hat{D}_2(y) + V(x, y) \quad (61)$$

ここで F は微分演算子を含まない項、 \hat{D} は微分演算子を含む項をそれぞれ表す。まず基底関数として $\phi_i(x)$ と $\chi_j(y)$ をとり、その直積 $\phi_i(x) \times \chi_j(y)$ をとる。その場合には、変換行列 U も、それぞれの 1 次元の自由度の変換行列の直積となる。FBR の運動エネルギー項は、

$$\begin{aligned} T_{ij,kl}^{FBR} = & \langle j | F_1(y) | l \rangle \langle i | \hat{D}_1(x) | i \rangle \delta_{i,k} \\ & + \langle i | F_2(x) | k \rangle \langle j | \hat{D}_2(y) | j \rangle \delta_{j,l} \end{aligned} \quad (62)$$

である。これに FBR-DVR 変換を施しポテンシャル項を加えると次のような DVR のハミルトニアン行列が得られる。

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta,\gamma\eta}^{\text{DVR}} = & F_1(y_\beta)\delta_{\beta,\eta} \langle \alpha | \hat{D}_1(x) | \gamma \rangle \\ & + F_2(x_\alpha)\delta_{\alpha,\gamma} \langle \beta | \hat{D}_2(y) | \eta \rangle + V(x_\alpha, y_\beta)\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\eta} \end{aligned} \quad (63)$$

これで変換されたのであとは対角化すればよいのであるが、実際の計算ではかなり大きな行列となり対角化が行えない。そこで、行列が疎行列である事に着目して次の様な方法でハミルトニアン行列を小さくする。実際に必要となる解は下から百数十個程度なのでその事を利用する。まず、一方の変数を固定して、もう一つの変数について数百程度の行列を対角化し、得られたエネルギー固有値が不必要に高いものを捨てる。残りの一次元解を用いて二次元問題を解く。我々は、既に示したハミルトニアン中の全角運動量 J を 0 と置いた場合の二次元固有値問題の数値解法にこの方法を用いた。この方法は我々の計算において、固有値と固有関数を我々の要請する精度で求めるのに耐え得る方法であった。

3-2 表面固有関数 ($J \neq 0$ 場合) の求め方 [28]

この節では、 $J \geq 1$ の場合の散乱行列の厳密計算の方法を論じる。前述したように CCPA を用いた場合であっても $J \leq j_i$ の場合の厳密計算は必要である。表面固有関数 ψ_n^{Jp} は、

$$\psi_n^{Jp}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma; \rho) = \sum_{r,\Omega} C_{r\Omega}^{Jpn}(\rho) \Phi_r^\Omega(\theta, \phi; \rho) \tilde{D}_{\Omega M}^{Jp}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (64)$$

と展開される。ここで $C_{r\Omega}^{Jpn}$ は展開係数であり、

$$\tilde{D}_{\Omega M}^{Jp}(\alpha, \beta, \gamma) = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}} \{ D_{\Omega M}^J(\alpha, \beta, \gamma) + (-1)^{J+p+\Omega} D_{-\Omega M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \}, \quad (65)$$

である。 $D_{\Omega M}^J$ はウイグナーの回転行列である。基底関数 $\Phi_r^\Omega(\theta, \phi; \rho)$ は、次のように取ることとする。

$$\Phi_r^\Omega = \begin{cases} \phi_r^{\Omega_0=0} & \text{for } \Omega = 0, \\ \phi_r^{\Omega_0=1} & \text{for } \Omega \geq 1, \end{cases} \quad (66)$$

ここで $\phi_r^{\Omega_0}$ は次の固有値問題の固有関数である。

$$H_{\Omega_0}(\theta, \phi; \rho) \phi_r^{\Omega_0} \equiv [H_0 + \frac{\hbar^2}{\mu\rho^2} C(\theta) \Omega_0^2] \phi_r^{\Omega_0} = W_r^{\Omega_0}(\rho) \phi_r^{\Omega_0}, \quad (67)$$

ここで、 H_0 はハミルトニアンの中で全角運動量 J に依存しない部分である。 Ω_0 は、分子固定系 APH 座標においての J の z 成分である。基底関数を作るために我々がこのハミルトニアンを採用した理由を以下に述べよう。 $\theta = \pi/2$ (共線形の配置に対応)での $C(\theta)$ の特異性のため、 $\theta = \pi/2$ で 0 でない有限な大きさを持つ関数 $\{\phi_r^{\Omega_0=0}\}$ は基底関数として十分とはいいがたい。特異性を考慮し、 $\Omega \geq 1$ に対する波動関数の適切な振る舞いを得るために、我々は、(67) 式における H_{Ω_0} の第 2 項を導入する。基底関数 $\{\phi_r^{\Omega_0=1}\}$ は $\theta = \pi/2$ で 0 に収束するので、 $\Omega_0 \geq 2$ の基底関数は必要ない。 $B(\theta)$ 及び $D(\theta)$ の $\theta = 0$ (三角形の配置をとる) での特異性は本計算では何らの問題も引き起こさない。 H_{Ω_0} の固有関数 $\{\phi_r^{\Omega_0}\}$ は既に述べた DVR 法で計算を行った。各 ρ での全ハミルトニアンの固有値と固有関数は、次のような行列を対角化することによって得られる。

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_r^\Omega \tilde{D}_{\Omega M}^{Jp} | H_0 + H_J | \Phi_s^{\Omega'} \tilde{D}_{\Omega' M}^{Jp} \rangle = W_r^{\Omega_0}(\rho) \delta_{\Omega \Omega'} \delta_{rs} \\
& + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \langle \Phi_r^\Omega | A(\theta) + B(\theta) | \Phi_s^{\Omega'} \rangle J(J+1) \delta_{\Omega \Omega'} \\
& + \frac{\hbar^2}{\mu\rho^2} \langle \Phi_r^\Omega | C(\theta) - \frac{A(\theta) + B(\theta)}{2} | \Phi_s^{\Omega'} \rangle \Omega^2 \delta_{\Omega \Omega'} \\
& - \frac{\hbar^2}{\mu\rho^2} \langle \Phi_r^\Omega | C(\theta) | \Phi_s^{\Omega'} \rangle \Omega_0^2 \delta_{\Omega \Omega'} \\
& + \frac{1}{4\mu\rho^2} \langle \Phi_r^\Omega | A(\theta) - B(\theta) | \Phi_s^{\Omega'} \rangle \langle \tilde{D}_{\Omega M}^{Jp} | J_+^2 + J_-^2 | \tilde{D}_{\Omega' M}^{Jp} \rangle \\
& + \frac{\hbar}{\mu\rho^2} \langle \Phi_r^\Omega | D(\theta) \frac{\partial}{\partial \phi} | \Phi_s^{\Omega'} \rangle \langle \tilde{D}_{\Omega M}^{Jp} | J_- - J_+ | \tilde{D}_{\Omega' M}^{Jp} \rangle = 0.
\end{aligned} \tag{68}$$

Ω_0 は次のような値をとる。

$$\Omega_0 = \begin{cases} 0 & \text{for } \Omega = 0, \\ 1 & \text{for } \Omega \geq 1. \end{cases} \tag{69}$$

$D_{\Omega M}^J$ は、

$$J_\pm D_{\Omega M}^J = \hbar \sqrt{(J \pm \Omega + 1)(J \mp \Omega)} D_{\Omega \pm 1 M}^J. \tag{70}$$

を満足する。

次節で緊密結合方程式とそれを R 行列伝搬法と diabatic-by-sector 法を用いて解く方法を説明するが、その際に必要とされる隣同士のセクター間の表面固有関数の重なり行列 $Q_{mn}^{Jp(k)}$ は、次のように求められる：

$$\begin{aligned}
Q_{mn}^{Jp(k)} & \equiv \langle \psi_m^{Jp(k-1)}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma : \rho_{k-1}) | \psi_n^{Jp(k)}(\theta, \phi, \alpha, \beta, \gamma : \rho_k) \rangle \\
& = \sum_{r,s,\Omega} C_{r\Omega}^{Jpm}(\rho_{k-1}) C_{s\Omega}^{Jpn}(\rho_k) q_{rs}^{\Omega(k)}
\end{aligned} \tag{71}$$

但し、

$$q_{rs}^{\Omega(k)} = \langle \Phi_r^{\Omega(k-1)}(\theta, \phi : \rho_{k-1}) | \Phi_s^{\Omega(k)}(\theta, \phi : \rho_k) \rangle \quad (72)$$

で ρ_k は k 番目のセクターでの ρ の値を表す。

3-3 緊密結合方程式と R 行列伝搬法

緊密結合方程式を解くために、R-行列伝搬法が用いられる [40, 41]。R 行列は、波動関数とその 1 階微分との比をとったもので、数値計算を行う上で発散の困難を伴わない安定した量である。これを説明する前に、diabatic – by – sector 法を説明しよう。今考えている超球半径の全範囲を適当な小さな間隔にわけることから始める。I 番目のセクターでの全波動関数を

$$\Psi^{i,I}(\rho, \Omega) = \sum_n F_n^{iI} \phi_n^I(\Omega_H : \rho_I) \quad (73)$$

というように近似する。式中の Ω_H は超球座標における超球半径以外の角度変数をまとめて表す。そのそれぞれのセクター内で断熱ポテンシャル $U_{s,n}(\rho)$ が一定であるという近似をすると、緊密結合方程式は次の単一微分方程式になる；

$$\frac{d^2 F_n^{iI}(\rho)}{d\rho^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} [U_{s,n}(\rho_I) - E] F_n^{iI}(\rho) \quad (74)$$

この方程式はあらわに積分することができ、各 ρ の位置で、閉じたチャンネルについて指数関数型、開いたチャンネルについて三角関数型の解が得られる。すると、 ρ の始端から終端まで伝搬することができる。この伝搬を行う上で大切なのは、隣同士の波動関数とその微分を境界で連続的に接続することである。その条件は、

$$\Psi^{iI}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) = \Psi^{iI+1}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H), \quad (75)$$

$$\frac{d}{d\rho} \Psi^{iI}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) = \frac{d}{d\rho} \Psi^{iI+1}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) \quad (76)$$

となる。これを書き直すと

$$F^I(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) = Q(I; I+1) F^{I+1}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) \quad (77)$$

$$F^{I'}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) = Q(I; I+1) F^{I+1'}(\rho_{I,I+1}, \Omega_H) \quad (78)$$

となる。ここで $\rho_{I,I+1}$ は I 番目と I + 1 番目の境界上での ρ を、Q は前節で説明し

た重なり行列である。 I 番目のセクターで $F^I(\rho_{I,I+I})$ とその微分を使って I 番目の R 行列が定義される。ここではあらわには説明しないが、次のセクターでの R 行列は、 I 番目のセクターでの重なり行列、断熱ポテンシャル及び R 行列から得られる。この伝搬は漸近領域まで行われ、APH 座標から漸近領域で有効な Delves 座標への座標変換を行う。実際には、前述した APH 座標と Delves 座標の間の座標変換行列によって、Delves 座標系での R 行列に変換し、Jacobi 座標での漸近境界条件を課して散乱行列を得ている。[11]

4. ミューオニュウムを含む3原子系化学反応の動力学

4-1 理論計算と実験の現状

4.1.1 ミューオニュウムとは [22, 29]

ミューオニュウム (Mu) とは、レプトン系に属する素粒子である正電荷を持つミューオン (μ^+) に電子1個が束縛された水素原子の一種の同位体である。ミューオン自身はパイオン (π^+ 中間子) から生成され、大体 4MeV の運動エネルギーを有している。Fleming 等の実験 [29, 30] はカナダバンクーバーにある TRIUMF 加速器で作られ、 μ^+ を用いている。この加速器からの μ^+ は不活性な熱浴気体の入った反応チェンバーに導かれて、そこでエネルギーを失い、電子を捕獲して熱分布したミューオニュウム (Mu) が生成される。 μ^+ は $2.2\mu s$ の半減期で陽電子を放出して崩壊するので Mu も同じ寿命を持っている。 Mu は水素原子の約 9 分の 1 の質量しか持たないので化学反応過程における量子効果を調べるのに良いプローブではないかと考えられている。水素原子の通常同位体 (H, D, T) と比較した Mu の性質を Table1 にまとめておく。

Table1 ミューオニュウムと水素、重水素、三重水素との性質の比較 (文献 [22])

同位体	質量/ m_H	イオン化ポテンシャル (eV)	ボーア半径/ $a_0(H)$
Mu	0.1131	13.541	1.0043
H	1	13.598	1
D	1.998	13.602	0.9998
T	2.993	13.603	0.9996

4.1.2 実験の現状

反応チェンバーの中に反応分子をいれておくと Mu はそれと化学反応を引き起こす。この速度は弱い磁場中でのミューオン・スピンの才差運動による共鳴 (μSR - ミューオニュウムスピン回転) を測定する事によって求められる。Fleming 等は上述した通り、バンクーバーの TRIUMF 加速器からの μ^+ を使い、不活性熱浴気体として N_2 を用いて熱分布した Mu を得、更に反応分子を加える事によって、熱反応速度定数を測定した。彼らが行った反応系は、 $Mu+H_2, Mu+D_2, Mu+F_2, Mu+Cl_2, Mu+Br_2, Mu+$

$HCl, Mu + HBr, Mu + HI$ (いずれも H 移行反応) 及び $Mu + C_2H_4, Mu + CH_3$ 等である。量子効果が最も顕著に出ると期待される Mu 移行反応 $AMu + B \leftrightarrow A + MuB$ については MuA 等の反応分子を十分な量作る事が不可能であるので、残念ながら現状では実施できない。

$Mu + H_2, Mu + D_2$ と $H + H_2$ 及び $H + D_2$ との速度定数及び活性化エネルギーの比較を Table2 に示す。また、 $Mu + HX (X = Cl, Br, I)$ と $H + HX$ の比較を Table3 に示す。 $Mu + H_2, Mu + D_2, Mu + HBr$ については本研究で詳細な計算を試みたので、その比較については後述する。

Table 2

各反応の比較 (T=745K)(文献 [22], $Mu + HD$, DH と $H + MuH$ は本計算の結果)

反応	始源系と生成系との ゼロ点エネルギー差	活性化エネルギー	速度定数	k_0
$H+H_2$	0	35.6 ± 2.1	40×10^{-14}	3.0×10^{-12}
$H+D_2$	4.2	39.3 ± 1.3	14.4×10^{-14}	1.3×10^{-12}
$Mu+H_2$	31.8	55.6 ± 0.8	3.3×10^{-14}	7.7×10^{-13}
$Mu+D_2$	38.5	61.5 ± 1.7	1.0×10^{-14}	3.2×10^{-13}
$Mu+HD$	34.4	57.4	0.85×10^{-14}	
$Mu+DH$	33.0	59.7	0.84×10^{-14}	
$H+MuH$	0	51.3	6.2×10^{-14}	

$Mu + HD$ 反応と $Mu + DH$ 反応の比較 (T=300K)(本計算の結果)

反応	活性化エネルギー	速度定数
$Mu+HD$	31.7	0.12×10^{-17}
$Mu+DH$	36.2	0.41×10^{-18}

但し、ゼロ点エネルギーと活性化エネルギーの単位は kJ/mol

速度定数の単位は、 $cm^3 molecules^{-1} s^{-1}$

$$k(\text{速度定数}) = k_0 \exp(-E_a/k_B T)$$

E_a は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数。

Table 3

 Mu と H の HCl , HBr , HI との反応の比較 (文献 [22])

	HCl	HBr	HI
$k_{298}(Mu)(10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1})$	<0.0003	1.9 ± 0.06	8.0 ± 0.3
$k_{298}(H)(10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.005	0.60 ± 0.01	1.8 ± 0.1
$k_{Mu}/k_H(298K)$	<0.06	3.2	4.4
活性化エネルギー (Mu)(kJ/mol)	—	1.1	1.5
活性化エネルギー (H)(kJ/mol)	14.6 ± 0.2	3.3 ± 0.6	3.0 ± 1.1

Table 4

回転・振動エネルギーの比較

(v_i, j_i)	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(0,3)	(1,0)
H_2	0.270	0.285	0.314	0.357	0.786
MuH	0.591	0.661	0.797	0.994	1.657
D_2	0.190	0.197	0.212	0.234	0.561
MuD	0.575	0.641	0.771	0.959	1.617
HD	0.234	0.245	0.267	0.299	0.684

但し、 v_i, j_i は、振動、回転の量子数。各値の単位は eV 。

4.1.3 理論計算の現状

Mu は、軽い為量子力学的に扱い易いという意味で共線形反応のモデル計算 [32] がよく行われた。しかし、現実的な 3 次元系の計算は意外な程数少ない。 $Mu + H_2$ についてさえ、前述した通り Blais 等による簡単な古典軌道計算 [31] と Truhlar 等による変分遷移状態理論に基づく計算 [33] 及び Schatz による量子力学的緊密結合方程式を近似的に解く CS 近似計算 [34] があるだけである。CS 近似については、2.2.4 で説明した通りである。

変分遷移状態理論の計算では透過係数に対するトンネル補正を一応考慮している。 $Mu + D_2$ については、CS 近似計算も無く変分遷移状態理論の計算が行われているだけである。3 次元の量子力学的に厳密な計算は本研究によるものが唯一である。序論においても述べたが、ここでいうところの『厳密』とは量子力学に基づいた定式化においてなんらの近似も用いていないという意味である。今回行った計算においては、計算の収束性を確かめるために、表面固有関数を求める段階で、用いる基底関数の個数をかえてみて、それぞれの状態の固有値が小数点以下何桁で収束しているのかということを 2 種類行った。その結果、小数点以下 5 桁で収束していれば、緊密結合方程式を解いて得られる反応確率が小数点以下 3 桁まで収束していることが確かめられた。反応確率がこの程度収束していれば、反応速度定数には影響がない。

4-2 $Mu + H_2$ 及び $Mu + D_2$

4.2.1 $Mu + H_2 \rightarrow MuH + H$

前節で述べた通り、この反応は Fleming 等によって 473 – 873K の温度範囲で μSR (ミュオンスピン回転) を用いて実験的に研究され、熱反応速度定数が求められている (図 2 参照)。現在までに実施された理論計算は、1.共線形の量子力学厳密計算、2.古典軌道計算、3.トンネル補正を入れた変分遷移状態理論に基づく計算、4. CS 近似に基づく 3 次元の量子力学的近似計算の 4 通りである。

動力学計算には、Lie, Siegbahn, Truhlar, Horowitz[42, 43] らの H_3 系についてのポテンシャルエネルギー関数を用いた。このポテンシャル関数は、 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 反応や $D + H_2 \rightarrow DH + H$ 反応に良い成果をあげている。

(1) 断熱ポテンシャル曲線

図 1 に $J = 0$ の場合の、超球半径 ρ の関数としての断熱ポテンシャル曲面のエネルギーを示す。 U_n^J は (33) 式を各 ρ 毎に解くことによって得られる。図中のエネルギーは始源系のチャンネルにおいての PES の底から計った値である。図の右端はそれぞれ漸近領域での反応分子 H_2 と生成分子 MuH の振動-回転状態に対応している。 ρ

が $4.5a_0$ 付近より小さいところで多くの疑似交差がみられる。

(2) 反応速度定数

我々の厳密計算の反応速度定数に関する結果を実験及び他の計算の結果とともに図2に示す。実験結果は菱形の印で表されていて、縦線と横線でそれぞれ温度と速度定数についての実験誤差を示している。ここに示す反応速度定数は初期回転状態の熱平衡分布について平均をとった熱反応速度定数である。初期回転状態については $j_i = 8$ まで考慮されている。 $T \lesssim 1000 K$ ではこれで十分である。主な寄与 (74–99%) は $j_i = 0 \sim 3$ からくる。振動状態について $v_f = 0$ のみを考えている。まず最初に我々の計算結果を Fleming らの実験結果と比較しよう。我々の結果は $T \gtrsim 576 K$ で実験と誤差 5% 以下で大変良い一致を示している。しかし $T \lesssim 576 K$ では $T = 473 K$ を除いて、実験との誤差が 25% 以上に達している。この温度での実験結果に何らかの問題点がある可能性があるが、理由ははっきりしない。非断熱結合の効果はこの様な低温では大きくないと思われる。次に他の近似計算と我々の結果を比較しよう。これまでになされた理論計算のうちで量子力学的に扱った唯一の例は Schatz による CS 近似計算である。 $T = 1000 K$ では CS 近似の結果と我々の結果の差は 20% に達し、更に高温で増大する傾向を示している。これは CS 近似が高エネルギー（今の場合衝突エネルギーにして大体で $0.6 eV$ 以上）で悪くなる為である。衝突エネルギーに対する反応断面積の変化を示した図 3a, 3b を見てみよう。初期回転量子数 j_i が 0 の場合では $E_{coll} \approx 0.68 eV$ で、 $j_i = 3$ では $E_{coll} \approx 0.60 eV$ で CS 近似の結果と我々の厳密計算の結果に大きな差がある。初期回転量子数毎の反応速度定数に対して、これらの衝突エネルギー付近の寄与が大きいのので反応断面積においての両者の大きい差が反応速度定数にはねかえっている。また、初期回転量子数毎の反応速度定数についての CS 近似の結果と我々の結果との大小関係は、熱反応速度定数には直接反映しているとは限らない。それは、温度によって初期回転状態の熱分布が異なるからである。例えば $T = 1000 K$ の場合、 $j_i = 2, 3, 4$ からの寄与が 60% 以上あり、そのために CS 近似の熱反応速度定数よりも我々が求めた結果の方が大きくなっている。 $600 K \gtrsim T \gtrsim 400 K$ の低温領域では CS 近似が僅かではあるが我々の結果より大きい。低エネルギーに進む方が、CS 近似の結果と量子力学的厳密計算の結果との対応は高エネルギー領域での対応に比べて良くなるはずである。この差が生ずる理由は計算誤差に伴うものかと思われるが、明確ではない。古典軌道計算の結果は、我々の結果の約 2 倍で大きすぎる。遷移状態理論 (VTST) の結果は高温 ($T \approx 650 K$) で良い結果を与えているが、低温 ($T \approx 300 K$) では小さすぎる ($1/3$ 以下)。これはトンネル補正が不十分である為と考えられる。我々の結果の活性化エネルギーは $64.5 kJ/mol (15.45 kcal/mol)$

で実験値 55.6kJ/mol (13.29kcal/mol) と良く符合している。

CCPA の結果は図 1 には示していないが、後述する通り同近似が反応断面積に関して $E_{\text{tot}} \lesssim 0.97\text{eV}$ で良い結果を与えているので、反応速度定数は本温度範囲では厳密な結果と非常に良い一致を示す。

(3) 反応断面積

終回転状態について和をとった反応断面積の計算結果を j_i 毎に図 3a, b に示す。Schatz の CS 近似の結果は、初期回転量子数が 0 の場合、衝突エネルギー $E_{\text{coll}} (= E_{\text{total}} - 0.27\text{eV})$ が $\sim 0.6\text{eV}$ 以上で我々の厳密計算の結果から大きくはずれ、近似が良くない事が判る。CCPA 近似による計算は本研究での計算結果であるが衝突エネルギーが 0.7eV 付近まで大丈夫である。詳細については次小節で示す。

全エネルギーが増加する事は、初期回転状態が励起され反応を促進するという効果をもたらすだけでなく、最終回転状態 (j_f) の分布において、断面積の大きさが最大となる j_f がそれと共に増加するという結果をもたらしている。図 3a, b に示した反応断面積の結果を終回転状態毎に分けたものを図 4a, b に示す。図の曲線がなめらかでない箇所があるが、これはエネルギーの刻みが粗いためである。図には初期回転量子数が 0 と 3 の場合を示した。エネルギーが増加するに従って、 $j_f = 0$ から順に断面積の急激な増加がみられる。 $j_f = 0$ の断面積は $E_{\text{coll}} = 0.8\text{eV}$ 付近で最大に達し、そこから急激に減少する。それに代わって $j_f = 1$ の断面積が急激に増加し、 $E_{\text{coll}} = 1.02\text{eV}$ 付近で最大に達し、そこから急激に減少する。またさらに、それに代わって急激に増加するのは $j_f = 2$ の断面積である。このように全エネルギーが増えたとともに、初期回転量子数毎の反応断面積に寄与する最終回転量子数は一つずつ増える傾向にある。このような傾向のため、ちょうど j_f の断面積が急激に減少し $j_f + 1$ の断面積が増加しているエネルギー領域では、 j_f の断面積の急激な減少分を $j_f + 1$ の断面積の増加分がカバーしきれない状況が起こり、図 3a に示したように衝突エネルギーが 0.80eV 付近で $j_i = 0$ の反応断面積がフラットな振る舞いをみせる。 $j_i = 3$ の場合にも衝突エネルギーが 0.7eV 付近で $j_f = 0$ の反応断面積の減少がみられるが、 $j_f = 1$ の反応断面積が $j_i = 0, 1$ の場合よりも少し大きいことと $j_f = 0$ の反応断面積の減少が $j_i = 0, 1$ の場合よりもやや緩やかなために、終回転状態について和を取った反応断面積には顕著な曲がりが見えてこない。

(4) CCPA 近似

この近似は前述した通り $J \leq j_i$ の計算を全て厳密に行い $J > j_i$ の反応確率を $J = j_i$ の結果から近似的に評価するものである。 $J \leq j_i$ では、すべての Ω_i 成分につ

いて厳密計算を実行するのがCS近似と大きく異なる点である。遷移状態が直線形であるので、低エネルギーでは $\Omega_i \neq 0$ の成分はほとんど寄与しないが、高エネルギーになると無視できない寄与をする様になるので、CS近似の様にこの成分についての近似を行う時には十分注意する必要がある。 (j_i, Ω_i, j_f) 毎の反応確率の衝突エネルギー依存性を図5a,b,cに示す。低エネルギーでは $\Omega_i \neq 0$ の成分は $\Omega_i = 0$ の成分の10数分の1程度の大きさで、寄与が大変小さいが、高エネルギーへ向かうにしたがってその寄与が無視できなくなる事がよくわかる。CCPA近似も、比較的低エネルギーではよい記述であるが、高エネルギーでは良くない。低エネルギーではエネルギーに対する反応確率の振る舞いは単調増加であり、CCPA近似のようなエネルギーシフト近似を行っても良い結果を与えるが、高エネルギー領域でエネルギーに対する反応確率に振動構造が現れると、エネルギーシフトを行った場合、その影響を大きく受けてしまい、精度が悪くなってしまう。

(5) 初期回転励起の効果

全反応断面積 $\sigma(v_i=0, j_i \rightarrow v_f, \sum j_f)$ の j_i -依存性を種々の全エネルギー(E_{tot})に対して図6に示す。 E_{tot} 毎に断面積が最大になる $j_i(j_i^{max})$ が存在し、この j_i^{max} は、 E_{tot} の増加とともに大きくなっている。 $E_{tot} < 1.04\text{eV}$ では $j_i = 0 \sim 2$ がほとんど同じ最大寄与を与えているが、 $E_{tot} > 1.04\text{eV}$ では次の各エネルギー毎に j_i^{max} が一つずつ増えている。: 1.04, 1.06, 1.17, 1.31 及び 1.51eV。図6に示されている全エネルギーのうち、 $E_{tot} = 0.87, 0.97(\text{eV})$ の線は初期回転量子数が増えると反応断面積が単調に減少している。これは、この程度の全エネルギーでは回転励起のエネルギーが増えると並進運動のエネルギーが極端に少なくなり、反応がおこりにくくなる為である。つまり全エネルギーが決まっている時、全エネルギーが小さいと始源系の二原子分子の回転励起は反応の進行を阻害している。しかし全エネルギーが増加すると共に並進運動にエネルギーを使うよりも回転エネルギーとして内部に貯える方が反応が有効に進むことを図6は示している。この事は低エネルギーでは共線形の反応が起こりやすいがエネルギーの増加とともに非共線形反応も有効に起こるようになることと一致している。また、 $H + H_2$ 等の対称系に比べて遷移状態が少し生成系に移動する(いわゆる *late barrier*) 為、内部励起が反応促進に有利に効く事も寄与していると思われる。 $H + H_2$ 反応系では、2原子分子の回転励起は反応の進行を阻害している。[48] しかし、全エネルギー及び初期回転がかなり高くなった場合については調べられていない。したがって、一般に回転励起は反応の進行を阻害するという事が言われているが、ここであげた、回転励起が反応の進行を促進するという事例が $Mu + H_2$ 反応に特有な事例であるのかどうかという事ははっきりしな

い。むしろ、上述の条件をみたす系であればエネルギー及び j_i が高い時にこのような事が起こり得るのではないかとと思われる。

(6) 最終回転状態分布

反応断面積 $\sigma(v_i = 0, j_i \rightarrow v_f = 0, j_f)$ の j_f -分布を種々の全エネルギー (E_{tot}) 毎に色々な j_i について図 7a, b, c に示す。図中の数字は $j_i = 1$ の所の断面積の大きい方から順番に対応するグラフの j_i を示している。低エネルギー ($\leq 1.10\text{eV}$) では、 $j_f = 0$ に常にピークがあるが、エネルギー増加とともにピークは大きい j_f に移行している。この変化は j_i が小さい程相対的に大きい。比較の為 $H + H_2$ の場合の結果を示してある。 $H + H_2(j_i = 0)$ の場合の j_f 分布はずっと広いが、これは Mu が軽く従って運動量が小さいこと及び MuH の回転励起エネルギーが大きく、高い回転励起をおこしえない事による。

4.2.2 $Mu + D_2 \rightarrow MuD + D$

(1) 断熱ポテンシャル曲線

図 8 に断熱ポテンシャル曲線図を示す。 $Mu + H_2$ 系のそれに比べると各状態間のエネルギー差が詰まっていることがわかる。また、曲線全体が少し ρ の大きい方向へずれている。これらは、 H 原子と D 原子の大きさの比から生ずるものである。

(2) 反応速度定数

$Mu + H_2$ の場合と同じく図 2 に $Mu + D_2$ の反応速度定数を示した。この系は、Schatz らの CS 近似の計算例もなく我々の厳密計算が初めての量子力学的計算である。高温領域で実験と大変良い一致を見せている。特に $T \geq 704\text{K}$ では、誤差が 5% 以下である。その一方で、 $T \simeq 600\text{K}$ の近傍では実験値が我々の厳密計算の結果より 2 倍程大きい。これまでの計算に比べると量子効果が最も正確に入っているのであるが、今一つこの原因は判らない。この系については、Truhlar らの VTST 計算にトンネル補正を加えた結果を比較したが、 600K 付近で我々より 2 倍以上小さく、トンネル補正の不十分さを示している。活性化エネルギーは、 17.12kcal/mol で実験の 14.73kcal/mol と良い一致が見られている。 $Mu + H_2$ よりも活性化エネルギーが大きいのは、基本的に遷移状態でのゼロ点エネルギーの差によるものである

(3) 反応断面積

初期回転量子数毎の反応断面積の計算結果を図 9a, b, c, d に示す。断面積の曲線が折れ線のようにになっているが、これはエネルギー刻みが粗いため物理的な問題で

はない。 $j_i = 0$ の場合に特徴的なのは、衝突エネルギーが 0.8eV 付近で平坦になっているという事である。状態から状態へ ($v_i = 0, j_i = 0 \rightarrow v_f = 0, j_f$) の反応断面積を図 9e に示した。衝突エネルギーが 0.8eV 付近で $j_f = 0$ の反応断面積が減少し始めているが非常に緩やかな減少である。このエネルギー近傍で $j_f = 0$ 以外に状態間の断面積が大きいのは $j_f = 1$ である。 $j_f = 1$ の断面積の曲線は、衝突エネルギーが 0.85eV 付近でそれまでの緩やかな増加傾向から比較的急激に増加する。したがって $j_i = 0$ での終回転状態について和を取った反応断面積に平坦な部分が現れるのは、衝突エネルギーが 0.8eV 付近での $j_f = 0$ の断面積の減少を、 $j_f = 1$ の断面積の増加が緩やかなため、カバーしきれていないためである。 $j_i = 3$ の場合にも衝突エネルギーが 0.75eV 付近で断面積の曲線がやや平坦な部分がみられる。しかし、これは $j_i = 0$ の結果に比べれば、大変小さい。 $j_f = 0$ の反応断面積が大変緩やかではあるが増加するため、顕著な曲がりは見れない。同じような現象が $Mu + H_2$ 反応でも見られたが、平坦さの度合いは $Mu + D_2$ の方がずっと大きい。終回転状態について和を取った反応断面積に平坦な部分が現れるのは、ちょうど j_f の断面積の減少と $j_f + 1$ の断面積の増加が同時に起こっているエネルギー領域である。 $Mu + H_2$ 反応と $Mu + D_2$ 反応では、平坦さの大きさとその原因に違いがあった。つきつめると状態から状態への反応断面積のエネルギーに対する振る舞いに少し違いがある。それは、状態間の反応断面積の増減が $Mu + H_2$ 反応では急激で $Mu + D_2$ 反応では比較的緩やかであるということである。言い換えると、エネルギーの増加に対して、ある終回転量子状態が j_f の和を取った反応断面積に寄与するエネルギー範囲が $Mu + D_2$ の場合の方がいくぶん広い。

(4)CCPA 近似

厳密計算と CCPA 近似の反応断面積の計算結果を j_i 毎に、図 9a, b, c, d に示した。初期回転量子数が 0 の場合では衝突エネルギーが 0.78eV 付近まで、3 の場合は 0.65eV 付近まで厳密計算の結果と比べて、比較的よく一致している。我々にとって興味ある温度範囲では、この程度の低エネルギー領域での断面積が求まっていれば十分である。この系について、CCPA 近似から求めた反応速度定数も信頼できる。

(5) 初期回転励起の効果

全反応断面積 $\sigma(v_i = 0, j_i \rightarrow v_f = 0, \sum j_f)$ の j_i 依存性を図 10 に示す。 $Mu + H_2$ 反応で見られた、 E_{tot} 毎に断面積が最大になる j_i が存在しているという特徴はこの系でも見られた。反応断面積の大きさは、全体的に $Mu + H_2$ 系よりも小さい。これは、反応速度定数の節でも述べたが、Table 2 を見ると解るように、基本的には遷移状態で

のゼロ点エネルギーの差が大きい事と、始源系と生成系とのゼロ点エネルギー差が $Mu + D_2$ 系の方が大きく、反応の吸熱性がより強いためである。また、回転エネルギーが H_2 よりも小さいので、同じ E_{tot} では、 $Mu + H_2$ 系よりも j_i^{max} が大きくなっている。

(6) 最終回転状態分布

反応断面積 $\sigma(v_i = 0, j_i \rightarrow v_f = 0, j_f)$ の j_f -分布をいくつかの全エネルギー (E_{tot}) 毎に、そのエネルギーで取り得る初期回転状態に対し図 11a, b に示した。比較的低エネルギーでは、 $j_f = 0$ でどの初期回転状態からの遷移も最大をとるが、エネルギーが増加すると大きな j_f へと最大が移行する。この傾向は $Mu + H_2$ と同じである。また特徴的なことは、反応断面積の大きい方からの初期回転量子数のならばが、エネルギーの大小で入れ替わってしまっていることである。即ちある程度全エネルギーが大きくなると並進運動にエネルギーを分配するよりも二原子分子の回転エネルギーとしてエネルギーをためておく方が反応が促進されるということである。

4.2.3 同位体効果

Table 2 (24 頁参照) に $H + H_2, H + D_2, Mu + H_2, Mu + D_2$ 反応系の活性化エネルギーと反応速度定数の値 [29] を示した。また、図 A に各反応系のエネルギー相関図を示した。図 A 中に始源系と生成系とのエネルギー差と始源系と遷移状態とのエネルギー差が示されているが、その値には始源系、生成系での 2 原子分子のゼロ点エネルギーと遷移状態でのゼロ点エネルギーが考慮されている。さて、ここで考えたい、 H 原子をその同位体に置き換えた時に生ずる効果（同位体効果）の中にはいくつかある。その中で大きいものは、反応経路中の energetics の違いとトンネル効果の違いである。もう少し詳しく述べると、前者は反応の吸熱性（反応によっては中熱性、発熱性）の大きさの違いと遷移状態における各同位体置換反応間の相対的な高低の違い（ゼロ点エネルギーを考慮したもの）を指し示している。次に後者について述べる。反応において吸熱性があると、少なくともその吸熱性分のエネルギーがないと反応は全く起こらない。図 A を見ると解るように Mu を含む反応では吸熱性が高い。このような系で反応を起こすためには、大きな吸熱性を越えるだけの高いエネルギーが必要となる。しかし、ある温度での運動エネルギーの熱分布を考えると、そのような高い運動エネルギーというのは熱分布の裾の方に位置していて分布が少なく、遷移状態の山を越えるのが大変なので、トンネル現象が反応の進行に非常に効果的である。これら二つの効果は、 Mu を使うことによって、非常に大きくあらわれている。まず、 $H + H_2, Mu + H_2$ 反応を比較してみよう。まず両反応における遷移状態の高低について考えよう。 $T = 745 K$ での活性化エネルギー

の差が 20kJ/mol (4.8kcal/mol) ある。これには Mu 原子が H 原子よりも約 $1/9$ も軽いという事実が大きく影響している。つまり遷移状態でのゼロ点振動のエネルギーが $\text{Mu} + \text{H}_2$ 反応の方が大きく、その効果がここに現れている。もう少し言うと、遷移状態の高低（もちろんゼロ点エネルギーを考慮したもの）が活性化エネルギーの大きさに効いているのである。このようにゼロ点振動のエネルギー差が動力学に大きく影響している要因であることの一つである事が理解される。次に反応の吸熱性の効果について考えよう。図 A を見ると解るように、 $\text{H} + \text{H}_2$ 反応は中性反応であるが、一方 $\text{Mu} + \text{H}_2$ 反応は 31.8kJ/mol (7.607kcal/mol) の吸熱性をもつ反応である。 $\text{H} + \text{H}_2$ 反応は遷移状態の山を越えるために必要なエネルギーよりも小さくてもトンネル効果によって反応が進むが、 $\text{Mu} + \text{H}_2$ 反応の方は、少なくとも吸熱分のエネルギーがなければ反応は全く進まない。したがって上で述べたような理由から、Mu を含む反応ではトンネル効果が非常に効果的である。反応速度定数の中の前置因子を見ると、 $T = 745\text{K}$ で 3.9 倍程度 $\text{H} + \text{H}_2$ の方が大きい。これは、 $\text{H} + \text{H}_2$ 反応が中性反応なのである温度での熱分布が大きい、低い運動エネルギーであってもトンネルする事ができるという事と、衝突エネルギーが同じであるとすれば開いているチャンネルの数が $\text{Mu} + \text{H}_2$ よりも多いという事に起因している。質量が軽いという特徴が、反応系の動力学に大きく影響している事例の一つである。

次に $\text{H} + \text{D}_2$ 反応と $\text{Mu} + \text{D}_2$ 反応を比較してみよう。活性化エネルギーの違いは 22kJ/mol (5.3kcal/mol) 程度である。上で述べた H_2 が関わる反応よりも少し活性化エネルギーの差が大きい。この系もやはり、H 原子と Mu 原子の大きな質量比のために遷移状態でのゼロ点振動のエネルギーの違いが活性化エネルギーの大きさに大きく影響している。一方、反応の吸熱性の効果を見ると、どちらの反応も吸熱性を持っているが、 $\text{H} + \text{D}_2$ 反応では反応系と生成系のゼロ点エネルギー差が 1kcal/mol 程度でありほぼ熱的に中性な反応であるのに対して、 $\text{Mu} + \text{D}_2$ 反応では 9.2kcal/mol で図 A 上の 4 つの反応の中では最も吸熱性が高い。言い換えれば、 $\text{Mu} + \text{D}_2$ 反応では、反応を起こすのに最低必要となる運動エネルギーが 4 つの反応の中で最も大きい。したがって、ある温度での運動エネルギーの熱分布は小さく、 $\text{Mu} + \text{D}_2$ 反応でのトンネル現象が大変効果的である。反応速度定数の前置因子は、 $T = 745\text{K}$ で 4.1 倍程度 $\text{H} + \text{D}_2$ の方が大きい。これは、 $\text{H} + \text{H}_2$ と $\text{Mu} + \text{H}_2$ の比較の場合と同じ理由であり、吸熱性の効果が大きく現れている。

最後に $\text{Mu} + \text{H}_2$ と $\text{Mu} + \text{D}_2$ を比較してみよう。この 2 つの反応間での違いは、始源系でのゼロ点エネルギー差と遷移状態でのゼロ点エネルギー差があることである。特に上で述べた比較と異なるのは始源系でのゼロ点エネルギー差が 7.53kJ/mol (1.80kcal/mol) 程度あるということである。本研究において私が行った計算での両反応間

の活性化エネルギーの差は 6.99kJ/mol (1.67kcal/mol) で $Mu + D_2$ 反応の方が活性化エネルギーが大きい。もちろん活性化エネルギーの差が生ずる理由には、遷移状態での MuH_2 と MuD_2 のゼロ点エネルギー差と両反応における始源系のエネルギー的高低の両方がある。しかし、上の比較に比べてみれば、特にこれらの比較では定性的には、始源系でのゼロ点エネルギー差が活性化エネルギー差に大きく効いていることが特徴的であることがわかる。両反応については前述したように、反応断面積の初期回転量子数に対する振る舞いや最終回転量子数に対する振る舞いには大体同じ傾向がある。しかし、同じ全エネルギーでの反応断面積の大きさがかなり異なるという点は、Table2 の値を見てもわかるようにここで述べた活性化エネルギーの違いに対応している。結局、この二つの反応の間には始源系でのゼロ点エネルギー差が最も反応系の違いに影響を及ぼしていると言える。但し、これらの事柄は $H + H_2$ と $H + D_2$ を比較することによっても得られると考えられる。 Mu を使ったことであらたに出てくる特徴は、前指数因子の比が $H + H_2$ と $H + D_2$ では 0.433 倍で、 $Mu + H_2$ と $Mu + D_2$ では 0.416 倍であるという違いが出てくることである。即ち、 H_2 を D_2 に置換すると前者の組よりも後者の組の方に置換の影響が大きく出るのである。これは、吸熱性の差が $H + H_2$ と $H + D_2$ の間の吸熱性の差よりも大きいためである。

4-3 $Mu + HD \rightarrow MuH + D, MuD + H$

(1) 断熱ポテンシャル曲線

図 12 に断熱ポテンシャル曲線を示す。各状態のエネルギー的広がりには $Mu + H_2$ 系と $Mu + D_2$ 系の間である。 $\rho = 4.5a_0$ 以下で準位交差が顕著に見られる。

(2) 反応速度定数

$Mu + HD \rightarrow MuH + D$ 反応と $Mu + DH \rightarrow MuD + H$ 反応の反応速度定数を図 13 に示した。ここに示す反応速度定数は初期回転状態の熱平衡分布について平均をとった熱反応速度定数である。初期回転量子数は 8 まで取り入れた。 $T \leq 1000\text{K}$ を考えるのであればこれで十分である。660K 付近より高温では両者の速度定数は 1.2 倍以内であるが、低温領域へすすむにしたがって速度定数の大きさに差が見られるようになり、200K 付近では 2.9 倍程度、 $Mu + HD \rightarrow MuH + D$ 反応の速度定数の方が大きい。これは次のように考えられる。 $T = 1000\text{K}$ で、反応速度定数に対する寄与が $j_i = 1, 2, 3, 4$ それぞれはほぼ 20% 程度であるのに対して、 $T = 200\text{K}$ では、 $j_i = 0$ の寄与が 30%、 $j_i = 1$ の寄与が 46% である。熱分布の平均を取る前に計算された初期回転量子数毎の反応速度定数は、H 移行反応の方が $j_i = 0, 1, 2$ で大きくそれが低温領域で影響しているためである。本計算から得られた両反応の活性化エネルギーを

Table2 に示した。その大きさを比べると、 $T = 745K$ で $0.54kcal/mol$ 、 $T = 300K$ で $1.08kcal/mol$ だけ D 移行反応の方が大きい。すなわち低温領域へ進むにしたがって H 移行反応の活性化エネルギーの方がより下がる。低温でのトンネル効果は H 移行反応の方がよく効いていると言える。図14dに両反応の $j_i = 0$ の低エネルギーでの反応断面積 $\sigma(v_i = 0, j_i = 0 \rightarrow v_f = 0, \Sigma_{j_f})$ を示す。 $E_{coll} = 0.57eV$ 付近よりも低エネルギーでは最大10倍程 H 移行反応の断面積が大きい。このことは上で述べた低温でのトンネル効果が H 移行反応の方が D 移行反応よりも効いていることと対応している。

(3) 反応断面積

図14a, b, cに両反応の反応断面積を j_i 毎に示した。 $j_i = 0$ では衝突エネルギーが $0.75eV$ より小さい領域で両者の反応断面積の大きさの差は、3%以内である。それよりも大きなエネルギーでは急激に差が開き、 $0.82eV$ より大きい衝突エネルギーでは D 移行反応の反応断面積の方が大きい。この傾向は $j_i = 5$ までみられるが、 $j_i = 6, 7, 8$ になると逆に H 移行反応の方が反応断面積が大きくなっている。しかし、これも高エネルギーになると逆転する。これは原子と二原子分子の相対運動の速さと二原子分子の回転運動の速さとの競争で説明される。相対運動の速さに比べて回転運動が十分ゆっくりであれば、遷移状態で $MuDH$ と $MuHD$ のどちらがより好ましい配向であるのかという問題に帰着する。一方、回転運動の速さが相対運動の速さに比べて十分に速い場合は、次の小節で述べるように、 DH 分子の重心から、より外側で運動している H 原子と衝突しやすいと言える。定性的にはこのような説明で理解される。図14b, cには、両反応の $j_i = 3, 6$ の断面積の比較がしてある。 HD の回転周期は、 $j_i = 3$ の時 $5.1 \times 10^{-10}(sec)$ 、 $j_i = 6$ の時 $2.8 \times 10^{-10}(sec^{-1})$ 程度である。今考えている衝突エネルギーの範囲では、回転運動の速さがおおよそ $3.0 \times 10^{-10}(sec)$ 程度の所で、相対運動の速さと回転運動の速さの競争関係が変わる。おそらく、 $H + HD$, $H + DH$ 反応でも同じ事が起こると期待されるが、 Mu と H が同じ並進エネルギーを持って運動すれば、その質量の大きな差が原因となり並進運動の速度に差があるので、どの j_i で H 移行反応の断面積の大きさと D 移行反応の断面積の大きさが逆転するかといったことは、 Mu の反応とは異なってくるはずである。ここで述べた結果は、我々が既に行った $Cl + HD$, DH 反応での反応断面積や反応確率が示す傾向と大変よく似ている。[27]

(4) 初期回転励起の効果

H 移行反応と D 移行反応の初期回転量子数依存性をそれぞれ図15, 16に示した。これをみると、これまでに論じてきた $Mu + H_2$ 系や $Mu + D_2$ 系の初期回転依存性における j_i^{max} よりもずっと j_i^{max} が小さいという特徴がある。また、 j_i が小さいとこ

るでは H 原子の移行よりも D 原子の移行のほうが同じ全エネルギーでの反応断面積がやや大きい。一方、 j_i が大きいところではそれとは逆の傾向を示している。これは、H 原子移行の方が DH の回転励起によって反応が促進されるためであると考えられる。DH 分子はその重心のまわりを D 原子と H 原子が回転しているのであるが、DH 分子が衝突原子との相対的な並進運動よりも速く回転運動をしていれば、Mu 原子はより外側を回っている H 原子と衝突する確率が高くなる。一般にエネルギーが低いときには遷移状態での分子配向（直線形）が効いて、初期回転量子数が小さい方が反応が起こりやすいが、エネルギーが増えると分子配向が非共線形でも反応が起こるようになり、内部エネルギーとしてエネルギーを蓄えた方が反応を進める上で得になる。特に late barrier の吸熱反応ではこのことがよく成り立つ。上で述べた j_i^{max} についての特徴のうち、D 移行反応については以下のように考えられる。つまり、 $Mu + H_2$ や $Mu + D_2$ 反応と異なりこの反応系は Mu 原子が D 原子と衝突するのか H 原子と衝突するのかが大きな問題となる。もし、始源系の二原子分子の回転運動が原子-二原子分子間の相対運動に比べて十分速いと上で述べた理由から D 移行よりも H 移行反応が促進される。したがって、D 移行はあまり DH 分子の初期回転量子数があまり大きくない方が好ましいと考えられる。

(5) 最終回転状態分布

H 移行反応と D 移行反応の最終回転状態分布をそれぞれ図 17a, b, 図 18a, b に示した。断面積の大きさに少し違いがあるが、示す傾向はどちらも $Mu + H_2$, $Mu + D_2$ と似ている。

4-4 Mu 移行反応

Mu 原子の移行反応について、 $H + MuH$, $H + MuD$, $D + MuH$ 反応の計算を行った。図 19 に $Mu + H_2$ 反応と $H + MuH$ 反応の速度定数を示した。低温でどちらも大きく曲がり、トンネル現象が起こりやすいことがわかる。もちろん $Mu + H_2$, $Mu + D_2$, $H + MuH$ のどの反応でもトンネル現象が起こっていることはわかるが、Mu 移行反応は特に目だっている。 $H + MuH$ 反応は熱中性反応で、 $Mu + H_2$ は吸熱反応である。図 20 の初期回転状態依存性は特徴的で、これまでに論じてきた反応には見られない振る舞いをしている。これは、反応の断面積が衝突エネルギーの関数として単調増加していないからである。その事を示すために、初期回転状態毎の反応断面積のエネルギー依存性を図 21a, b に示した。エネルギーの高い所で断面積の振る舞いが単調増加でなくなっていることがわかり、これが、先ほどの初期回転状態依存性を特徴づけている。軽原子移行では、全断面積がエネルギーの関数として振動しようと

いう大変興味ある結果を示している。全角運動量 (J) 毎に分けた反応断面積もそれぞれの J で振動している。図 B に直線形反応を扱った場合のポテンシャルエネルギー等高線図を示した。 β は skew 角と呼ばれる。 $H + H_2$ 反応では $\beta = 66.6(\text{deg})$ で大変広く、反応物領域から生成物領域へと進み易いが、 $H + MuH$ 反応では $\beta = 28.9(\text{deg})$ とかなり狭くなり、反応物領域から生成物領域へ進もうとすると、ポテンシャルの両壁に何度もぶつかり、その後に生成物領域へ向かうこととなる。即ち、重い原子の間で軽い原子が何度も行き来しているのである。これが、その振動の原因であると思われる。このように、対称的で重-軽-重の質量比を持った反応の例としては、近年 $Cl + HCl$ が理論的に扱われている。この反応において特徴的なことは、反応確率が全エネルギーの関数として振動するということである。しかし、反応断面積に変換するとその振動が消えてしまう。これは、 $H + MuH$ 反応に比べると、反応断面積に寄与する全角運動量 J が多いこと (100 以上) と到達可能な終回転量子状態が多いので、それらを重ね合わせてしまうと振動が消えてしまうためであると思われる。[44, 45]

図 22 に $H + MuH$ 反応の終回転分布を示した。同じ全エネルギーの時の $Mu + H_2$ 反応よりも、 j_f^{max} が 1 つ増加している。重-軽-重の反応なので $j_i \sim j_f$ であろうと予測されるが、この結果も大雑把にはほぼそのようである。これは始及び終チャンネルでの非弾性回転励起があまり起こらない為であると考えられる。

次に $H + MuD$ 反応と $D + MuH$ 反応についての結果を述べる。初期回転依存性を図 23, 24 に示したが、大変特徴的であって、ピークの位置が 2 カ所あり、 $H + MuD$ 反応では、 $j_i = 2$ に小さな山がある場合と $j_i = 3$ に最大のピークがある場合がある。一方、 $D + MuH$ 反応では、 $j_i = 1$ に小さな山があり、 $j_i = 4$ に最大のピークがある。最大のピークの位置が両反応で異なるのは、 MuH と MuD の回転エネルギーの大きさの差 (回転励起のしやすさ) で説明される。小さな山は図 23, 24 に示した全エネルギーの中で比較的低いものに対応している。全エネルギーが増加すると共に j_i^{max} が大きな方へと移っていく傾向は、この 2 つの系でもこれまでに示した他の系と同じである。しかし、断面積の大きさがそれらに比べて大きいため、 j_i^{max} の移行の様子が大きめに出てしまっている。そのために、 $j_i = 1$ や $j_i = 2$ などに小さな山ができています。図には示さなかったが、この 2 つの系は断面積が衝突エネルギーに対して振動する。このために j_i^{max} の振る舞いが一様でない。 $Mu + H_2$ や $Mu + D_2$ 反応の初期回転分布にみられる j_i^{max} の振る舞いと少し異なるのは、これらの理由からである。また、断面積が大きい理由としては、 MuH 分子あるいは MuD 分子の重心がずっと H 原子あるいは D 原子の方にあるので、 DH 分子と Mu の反応の機構を考えたのと同じように、ずっと外側にある Mu が衝突しやすいという事と、 $H + MuH$

反応の考察で述べたように *skew* 角が小さいという事が挙げられる。

最終回転状態分布については図 25a, b, 26a, b に示したが、同じ全エネルギーの時の $Mu + HD, DH$ 反応の時よりも j_i^{max} が 2 増加している。衝突エネルギーを同じにして比べないと確かではないが、おそらく HD 分子と MuH, MuD 分子の回転エネルギーの大きさの違いに由来していると思われる。

4-5 $Mu + HBr \rightarrow MuH + Br$

この反応系については、Fleming らの実験があり、最近 Trhular 等の新しいポテンシャル関数 [46] が作られ、古典軌道計算 [47] がおこなわれている。今回、私が初めて厳密な量子計算を試みている。結果は現在、検討中である。

5. まとめ

原子-2原子分子反応の量子動力学をミュ-オニウムを含む系に対して行った。同位体効果（反応速度定数あるいは断面積の大小と活性化エネルギーの大小）を吸熱性とゼロ点エネルギーの差でかなり説明できた。また、初期回転量子状態の効果や最終回転量子状態の分布を、様々な反応系について、広範囲わたって調べた。反応動力学においても、ミュ-オニウムそれ自身に興味のある者にとっても大変に意味の深い、様々な新しい知見が得られた。それらを以下にまとめると、

(1) $Mu + H_2$ 反応と $Mu + D_2$ 反応については、実験の反応速度定数を全領域にわたって比較的よく再現した。特に高温領域では、CS 近似よりも良い結果を得た。CS 近似の限界をはっきりと示したことになる。また古典軌道法や、遷移状態理論にトンネル補正を加えた計算結果と比べたが、それらの計算は量子効果を含んでいなかったり量子効果の扱いが不十分で、量子論的扱いが重要であることが再認識された。

(2) $Mu + H_2, Mu + D_2$ 反応に対して、CCPA 近似を適用したが、比較的低エネルギーで使える事が判った。この事実は、これまでに行われてきた他の系に関する研究の示唆するところと一致する。室温領域での反応速度定数の評価には有効である。また、 $J \leq j_i$ での $\Omega_i \neq 0$ の寄与をきちんと調べる事の重要性を示した。

(3) 個々の反応系に対して、初期回転状態依存性と終回転状態分布を広い範囲にわたって調べた。 $Mu + H_2, Mu + D_2$ 反応では、エネルギーが増すにつれて初期回転の効果は j_i が増える方向に進む。一方、終回転状態の分布は Mu の軽さのため回転励起するためのエネルギーが余分に必要となる。例えば、 $H + H_2$ と $Mu + H_2$ を比較すると、初期回転の分布は $H + H_2$ の方がはるかに広がっている。今回は比較できなかったが、 $H + D_2, Mu + D_2$ 反応の場合にも同じことがいえるであろう。これは、 Mu が含まれたことの大きな影響である。

(4) $Mu + H_2$ と $Mu + D_2$ 反応の基本的違いは、始源系、生成系でのゼロ点エネルギーの差異である。初期回転依存性や終回転分布の傾向については、両者に目立った違いは見られなかったが、反応断面積の大きさが $Mu + H_2$ 反応の方がやや大きい。これは、上で述べたゼロ点エネルギーの違いに由来している。

(5) $Mu + HD$ 系の H 移行反応と D 移行反応については、初期回転依存性が $Mu + H_2$ 系や $Mu + D_2$ 系に比べて、 j_i の小さな方へとずれていて、エネルギーの変化に対して j_i の増加が遅いという、面白い現象が見えた。

(6) Mu 移行反応について特徴的な結果が得られた。それは、エネルギーの関数として反応断面積が振動するということである。本論文中には $Mu + HMu$ 反応の

断面積についてのみ述べたが、 $H + \text{MuD}$, $D + \text{MuH}$ 反応でもその特徴が現れた。

(7) 従来、一般に概して回転励起は反応を促進しないと考えられていた [48] が、回転励起が反応を促進する事例があることが示された。

今後に残した課題を最後にあげておく。第一に、さらにエネルギーが高くなった場合に効いてくる可能性のあるベリ－位相の影響を考慮した計算を行うことである。[49, 50, 51] $H + H_2$ の例 [49] では、全エネルギーが 1.2eV 付近で断面積の大きさが少し変わる。 $\text{Mu} + H_2$ では $H + H_2$ よりも低いエネルギーで効いてくると予想される。しかし、ここで考えた温度範囲ではまず大丈夫であろう。また、初期回転励起効果等々の定性的事実は変わらないであろう。第二に、初期回転依存性のように、その特徴がミューオニウムが含まれているために起こるのかどうかという事がはっきりしない事例がある。したがってそれをはっきりさせるために、 $H + H_2$, $H + D_2$, $H + HD$ の厳密計算結果を得て比較検討する必要がある。これは、反応動力学の問題として大変興味深い事である。第三に、Br をはじめとするハロゲンを含む系についての研究も進めて行かねばならない。

References

- [1] R. D. Levine and R. B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity(Oxford UP,Oxford,1987).
- [2] D. G. Truhlar and A. Kupperman, J.Chem.Phys. **52**,3841(1970).
- [3] M. Brrayaer, in Theory of Chemical Reaction Dynamics vol.3 p91 (CRC,US,1985).
- [4] G. C. Schatz and A. Kupperman, J.Chem.Phys. **65**,4642(1976);ibid.4668.
- [5] J. M. Bowman, Adv.Chem.Phys. **61**,115(1985).
- [6] J. M. Bowman and A. F. Wagner, In The Theory of Chemical Reaction Dynamics,edited by D. C. Clary, (Reidel Dordrecht,1986;p47).
- [7] A. Ohsaki and H. Nakamura, Phys.Rep. **187**,1(1990).
- [8] F. Webster and J. C. Light, J.Chem.Phys. **85**,4744(1986).
- [9] K. Haug, D. W. Schwenke, Y. Shima, D. G. Truhlar, Y. Zhang, J. Z. H. Zhang, D. J. Khouri, J.Phys,Chem.**90**,6757(1986).
- [10] A. Kupperman and P. G. Hipes, J.Chem.Phys. **84**,5962(1986).
- [11] R. T. Pack and G. A. Parker, J.Chem.Phys. **87**,3888(1987).
- [12] J. Z. H. Zhang, Shih-I. Chu and W. H. Miller, J.Chem.Phys. **88**,6233(1988).
- [13] G. C. Schatz, Chem.Phys.Lett. **150**,92(1988).
- [14] J. Z. H. Zhang and W. H. Miller, J.Chem.Phys. **91**,1528(1989).
- [15] J. M. Launay and M LeDourneuf, Chem.Phys.Lett. **163**,178(1989).
- [16] J. M. Launay and M LeDourneuf, Chem.Phys.Lett. **169**,473(1990).
- [17] J. M. Launay and S. B. Padkjaer, Chem.Phys.Lett. **181**,95(1991).
- [18] B. Lepetit and J. M. Launay, J.Chem.Phys. **95**,5159(1991).

- [19] D. C. Clary, (a)J.Chem.Phys. **95**,7298(1991); (b)ibid, **96**,3656(1992); (c)Chem.Phys.Lett. **192**,34(1992).
- [20] (a)J. M. Bowman and D. Wang, J.Chem.Phys. **96**,7852(1992);(b)D. Wang and J. M. Bowman, J.Chem.Phys. **96**,8906(1992); (c)ibid, **98**,6235(1993).
- [21] Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol2A,2B ,edited by J. M. Bowman (JAI,1993).
- [22] 'Muonic Atoms and Molecules' edited by L. A. Schaller and C. Petitjean (Birkhauser Verlag, Berlin, 1993).
- [23] A. Kupperman, in Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol2B, p117 (JAI,1993).
- [24] L. M. Delves, Nucl.Phys. **9**,39(1959).
- [25] Yu. Smirnov and K. V. Shitokova, Sov.J.Part.Nucl. **8**,344(1977).
- [26] S. Takada, A. Ohsaki and H. Nakamura, J.Chem.Phys. **96**,339(1992).
- [27] S. Takada, K. Tsuda, A. Ohsaki and H. Nakamura, in Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol2A, p243 (JAI,1993)
- [28] K. Moribayashi, S. Takada and H. Nakamura, J. Chem. Phys. **100**,4284(1994).
- [29] S. Baer, D. Fleming, D. Arseneau, M. Senba and A. Gonzalez, "Kinetic Isotope Effects in Gas-Phase Muonium Reactions" in ACS Symposium Series No.502 ed. by J. A. Kayer (American Chemical Society , 1992),p.111.
- [30] I. D. Reid, D. M. Garner, L. Y. Lee, M. Senba, D. J. Arseneau and D. G. Fleming, J. Chem. Phys. **86**,5578(1987).
- [31] N. C. Blais, D. G. Truhlar and B. C. Garrett, J. Chem. Phys. **78**,2363(1983).
- [32] D. K. Bondi, D. C. Clary, J. N. L. Connor, B. C. Garrett and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **76**,4986(1982).
- [33] B. C. Garrett and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **81**,309(1984).
- [34] G. C. Schatz, J. Chem. Phys. **83**,3441(1985).

- [35] G. C. Schatz, Chem.Phys.Lett. **94**,183(1983).
- [36] G. C. Schatz, Chem.Phys.Lett. **108**,532(1984).
- [37] J. C. Light, R. B. Walker, J. Chem. Phys. **65**,4272(1976).
- [38] J. C. Light, I. P. Hamilton and J. V. Lill, J. Chem. Phys. **82**,1400(1985).
- [39] K. Tsuda, K. Moribayashi and H. Nakamura, Chem.Phys.Lett. (in press).
- [40] J. C. Light and R. B. Walker, J.Chem.Phys. **65**,4272(1976).
- [41] E. B. Stechel, R. B. Walker and J. C. Light, J.Chem.Phys. **69**,3518(1978).
- [42] Siegbahn and B. Liu, J. Chem. Phys. **68**,2457(1978).
- [43] D. G. Truhlar and C. J. Horowitz, J. Chem. Phys. **68**,2466(1978).
- [44] G. C. Schatz, D. Sokolovski and J. N. L. Connor, in Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, Vol2B, p1 (JAI,1994)
- [45] G. C. Schatz, D. Sokolovski and J. N. L. Connor, Can. J. Chem. **72**,903(1994).
- [46] G. C. Lynch, D. G. Truhlar, F. B. Brown and J.-g. Zhao, Hyperfine Interactions (in press)
- [47] G. C. Lynch, D. G. Truhlar, F. B. Brown and J.-g. Zhao, 'Supercomputer Institute Research Report' in University of Minnesota (1994).
- [48] N. Sathyamurthy, Chem. Rev. **83**,601(1983).
- [49] Y-S. M. Wu, A. Kuppermann and B. Lepetit, Chem. Phys. Lett. **186**,319(1991).
- [50] Y-S. M. Wu and A. Kuppermann, Chem. Phys. Lett. **201**,178(1993).
- [51] A. Kuppermann and Y-S. M. Wu, Chem. Phys. Lett. **205**,577(1993).

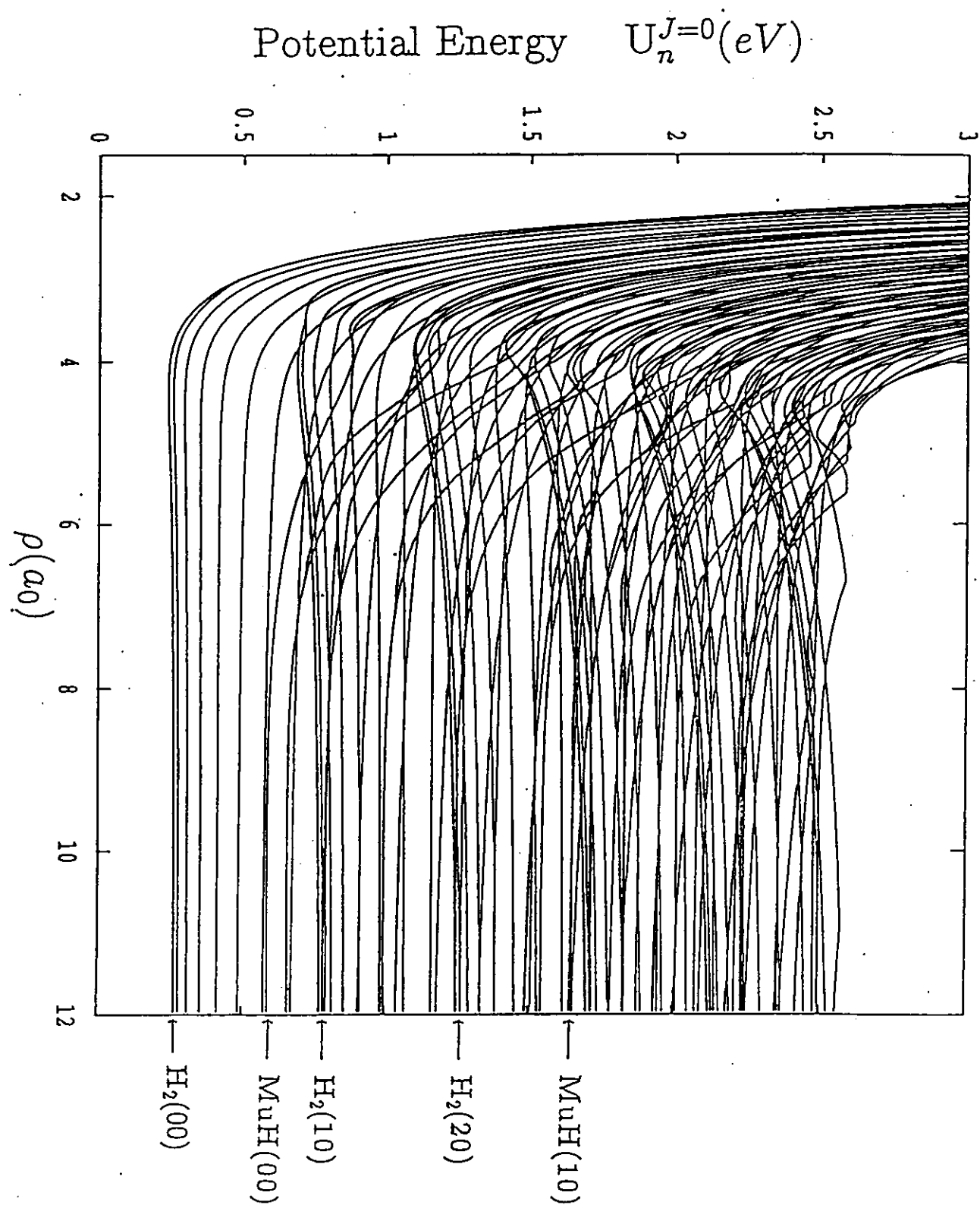


図1 $\text{Mu} + \text{H}_2$ 反応の超球半径 ρ に対する断熱ポテンシャル曲線 ($J = 0$ の場合)
括弧内の数字は左から振動と回転の量子数を表す。

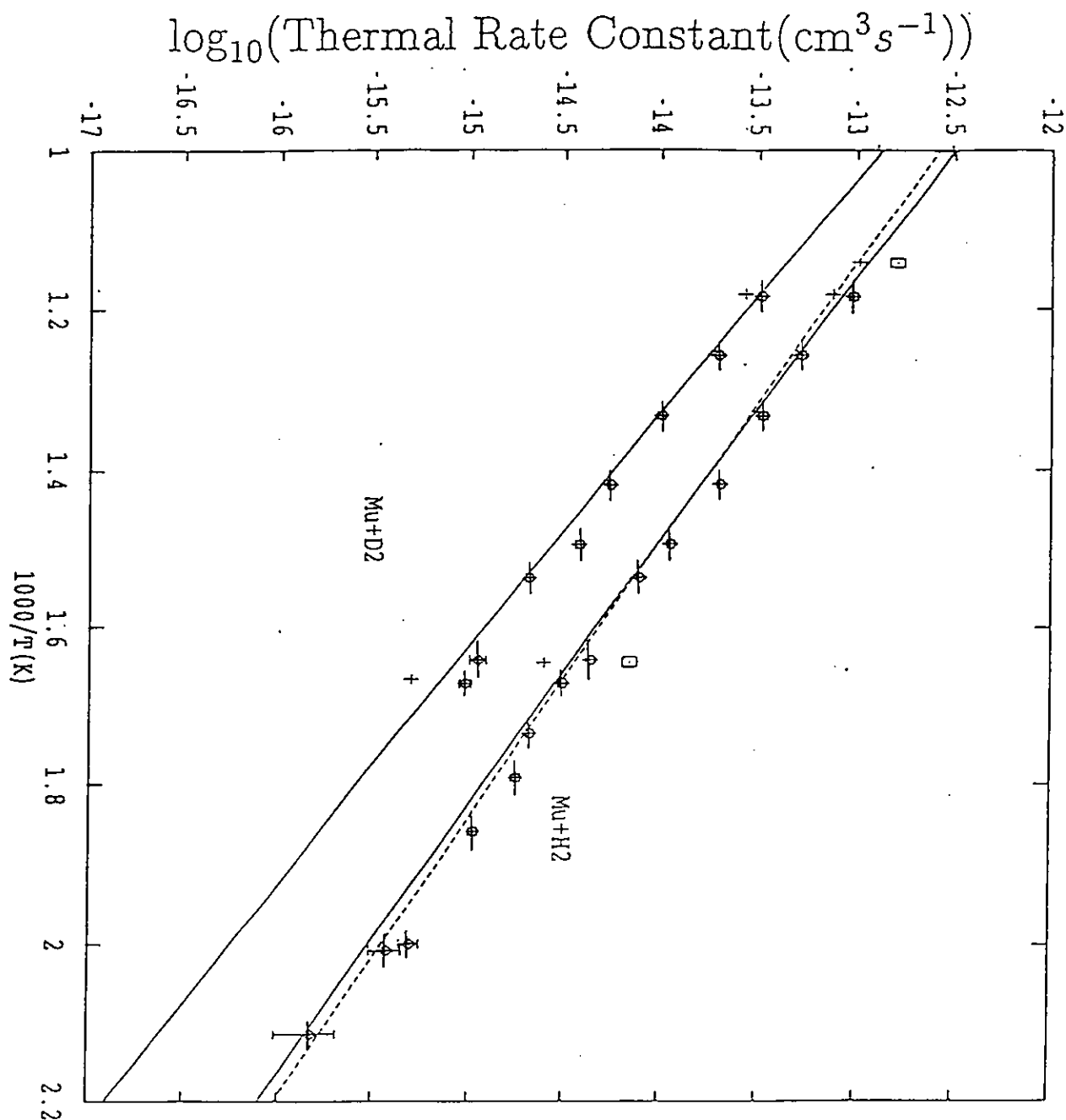


図 2

Mu + H₂とMu + D₂反応の熱平均反応速度定数

—— : 本計算結果

----- : CS 近似

◇ : Fleming等の実験結果

(実験誤差は水平、垂直方向のerror barで表している)

⊕ : VTST+トンネル補正

□ : 準古典軌道計算

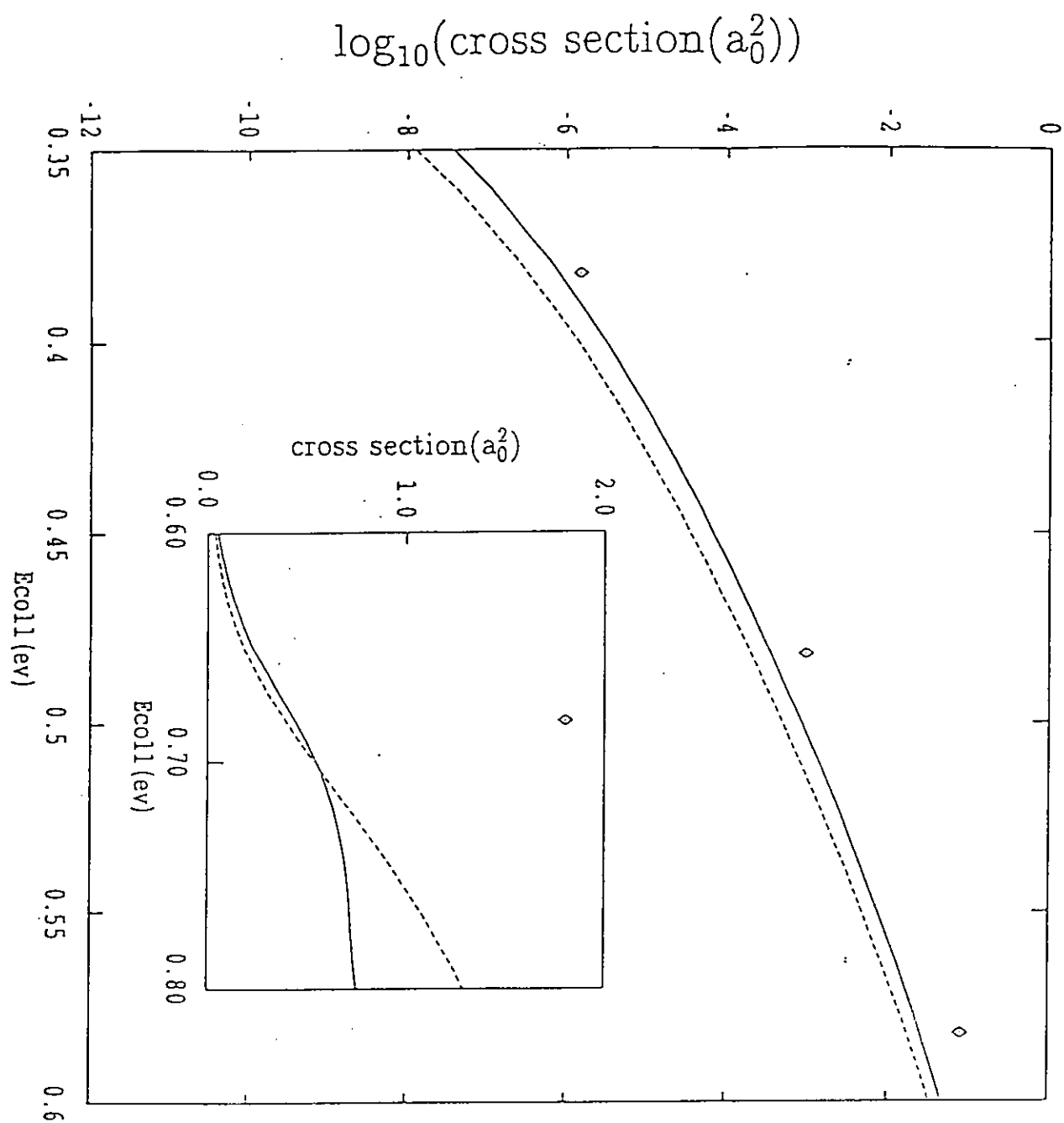


図 3 a $Mu + H_2(v_i=0, j_i) \rightarrow MuH(v_f=0, \Sigma j_f) + H$ の衝突エネルギー
に対する反応断面積 a) $j_i=0$

— : 本計算の厳密結果

- - - : CCPA 近似

◇ : CS 近似

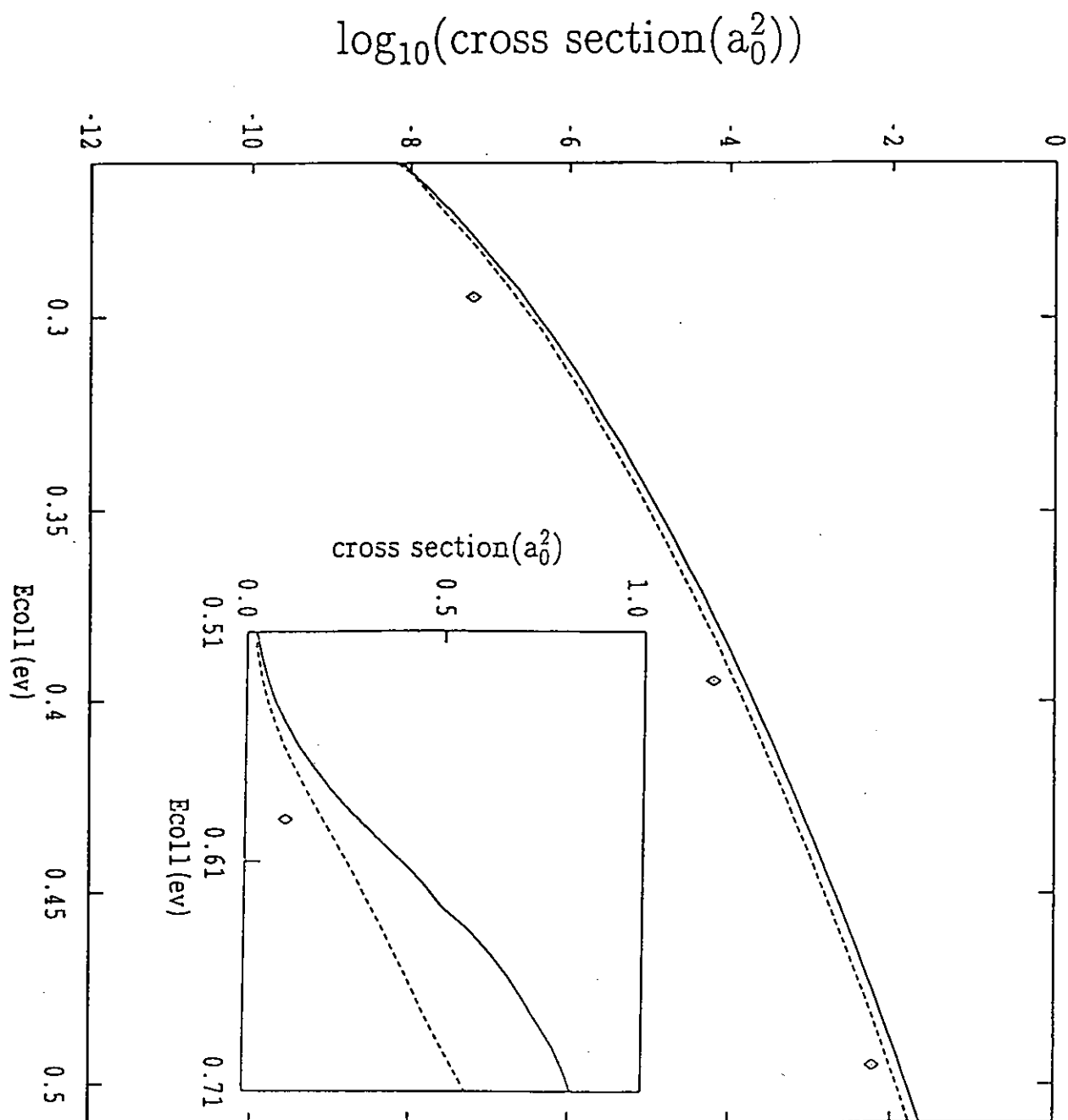


図 3 b $\text{Mu} + \text{H}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{MuH}(v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ の衝突エネルギー
に対する反応断面積 b) $j_1=3$

- : 本計算の厳密結果
- - - : CCPA 近似
- ◇ : CS 近似

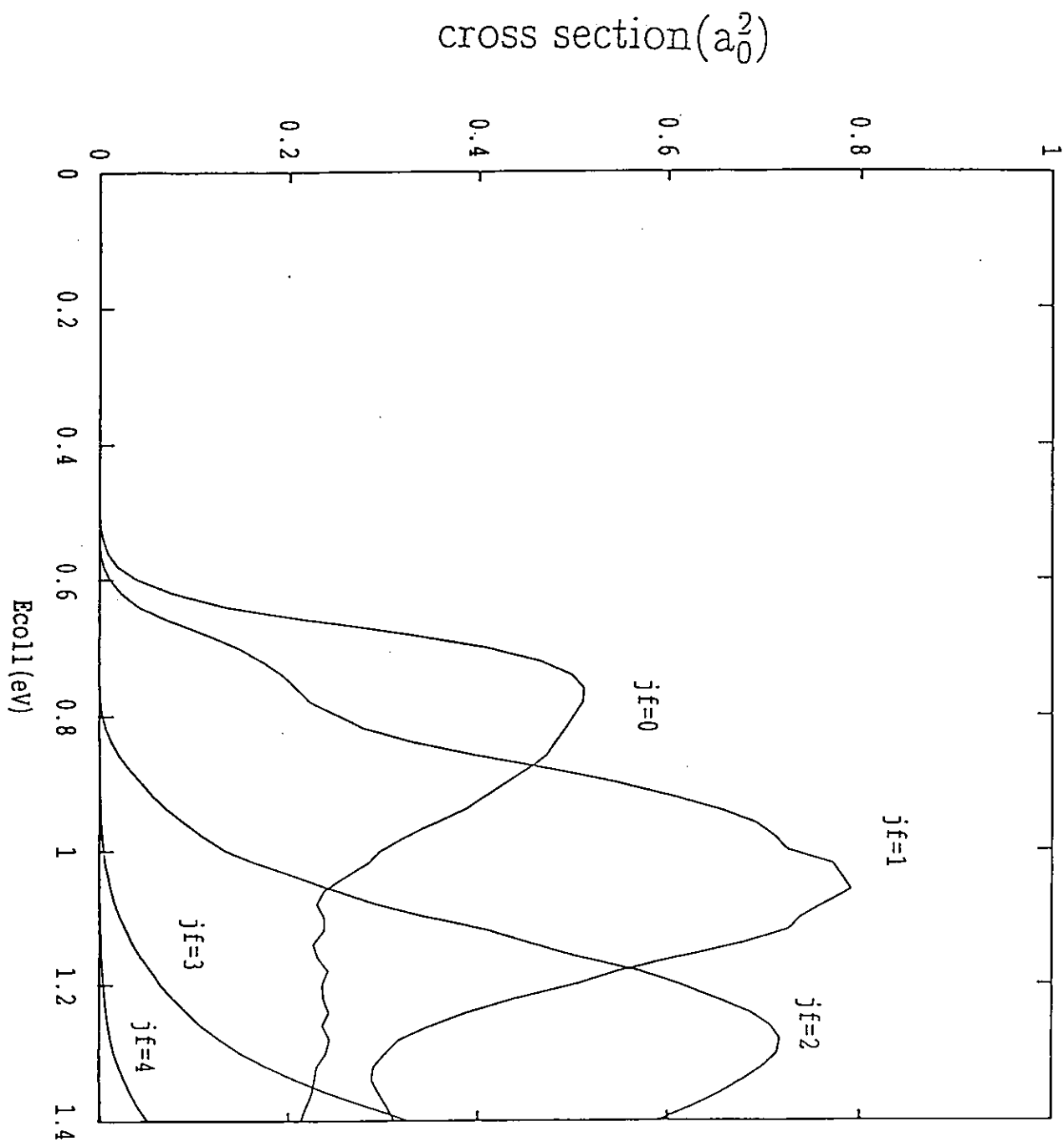


図 4 a $\text{Mu} + \text{H}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{MuH} + \text{H}(v_f=0, j_f)$ の衝突エネルギー
 に対する反応断面積 a) $j_1=0$

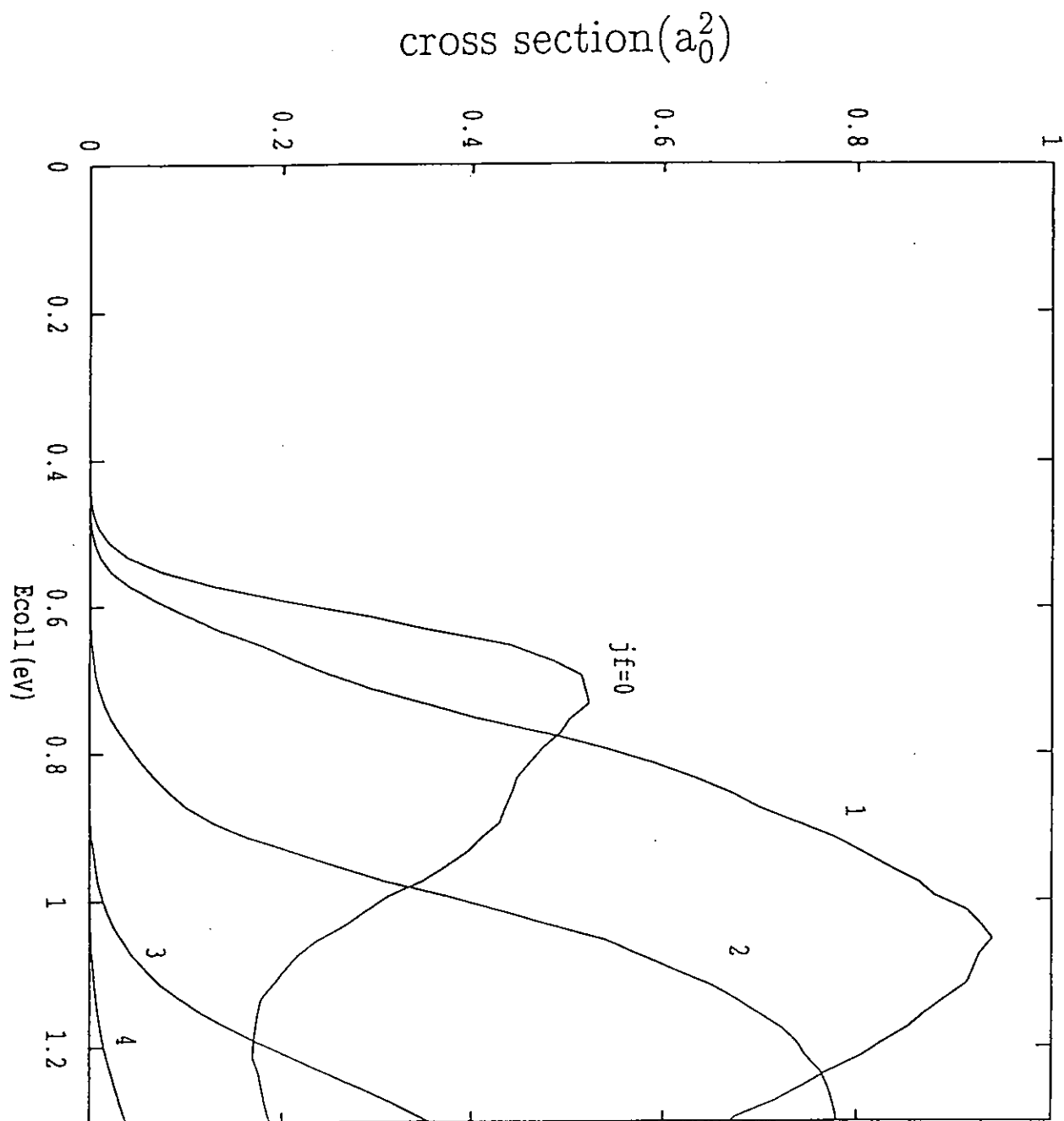


図 4 b $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH} + \text{H}(v_f=0, j_f)$ の衝突エネルギー
に対する反応断面積 b) $j_i=3$

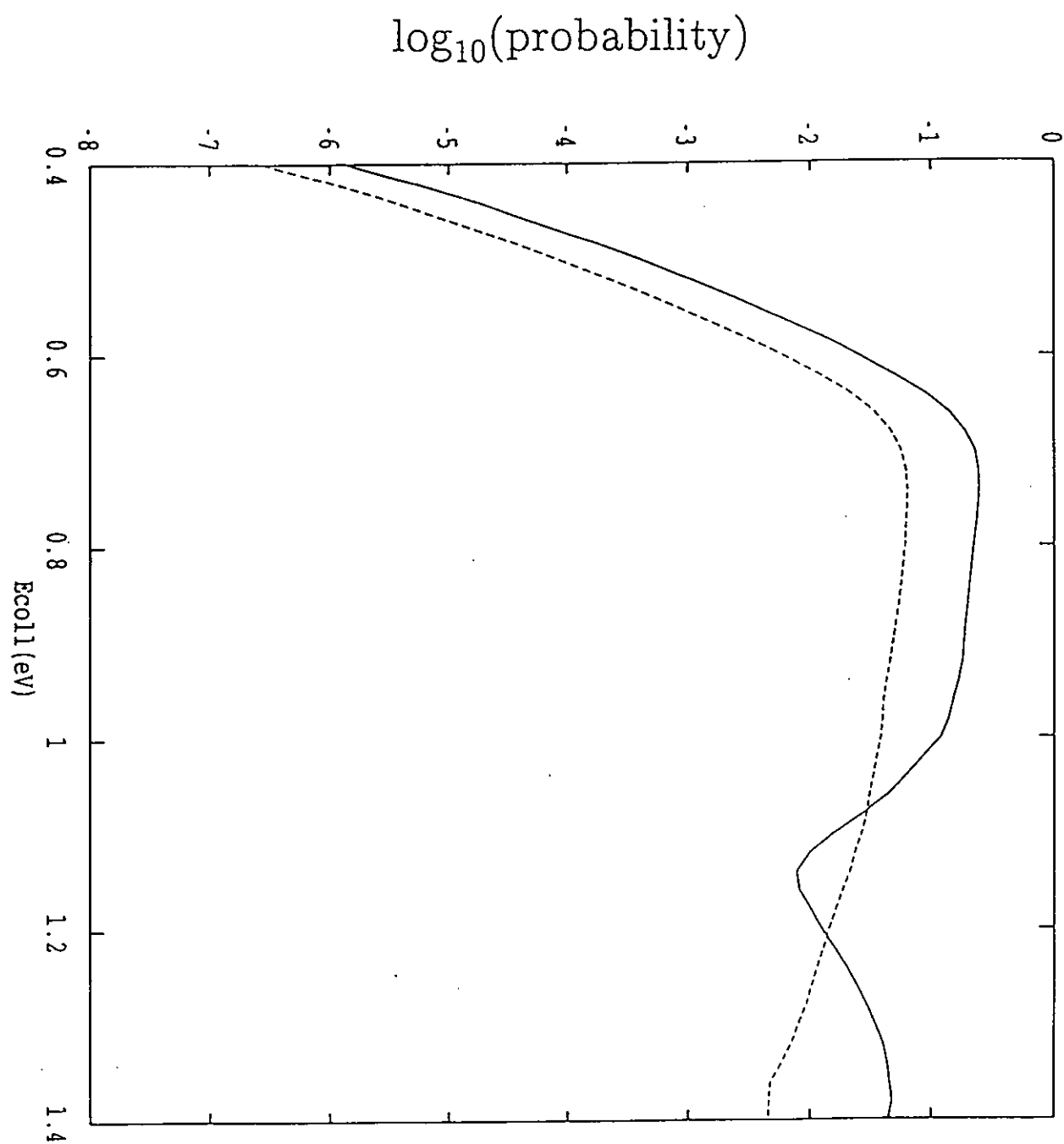


図 5 a $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i, \Omega_i) \rightarrow \text{MuH} + \text{H}(v_f=0, j_f)$ の衝突エネルギー
に対する反応確率 a) $J=j_i=1, j_f=0$

— : $|\Omega_i| = 0$
 - - - : $|\Omega_i| = 1$

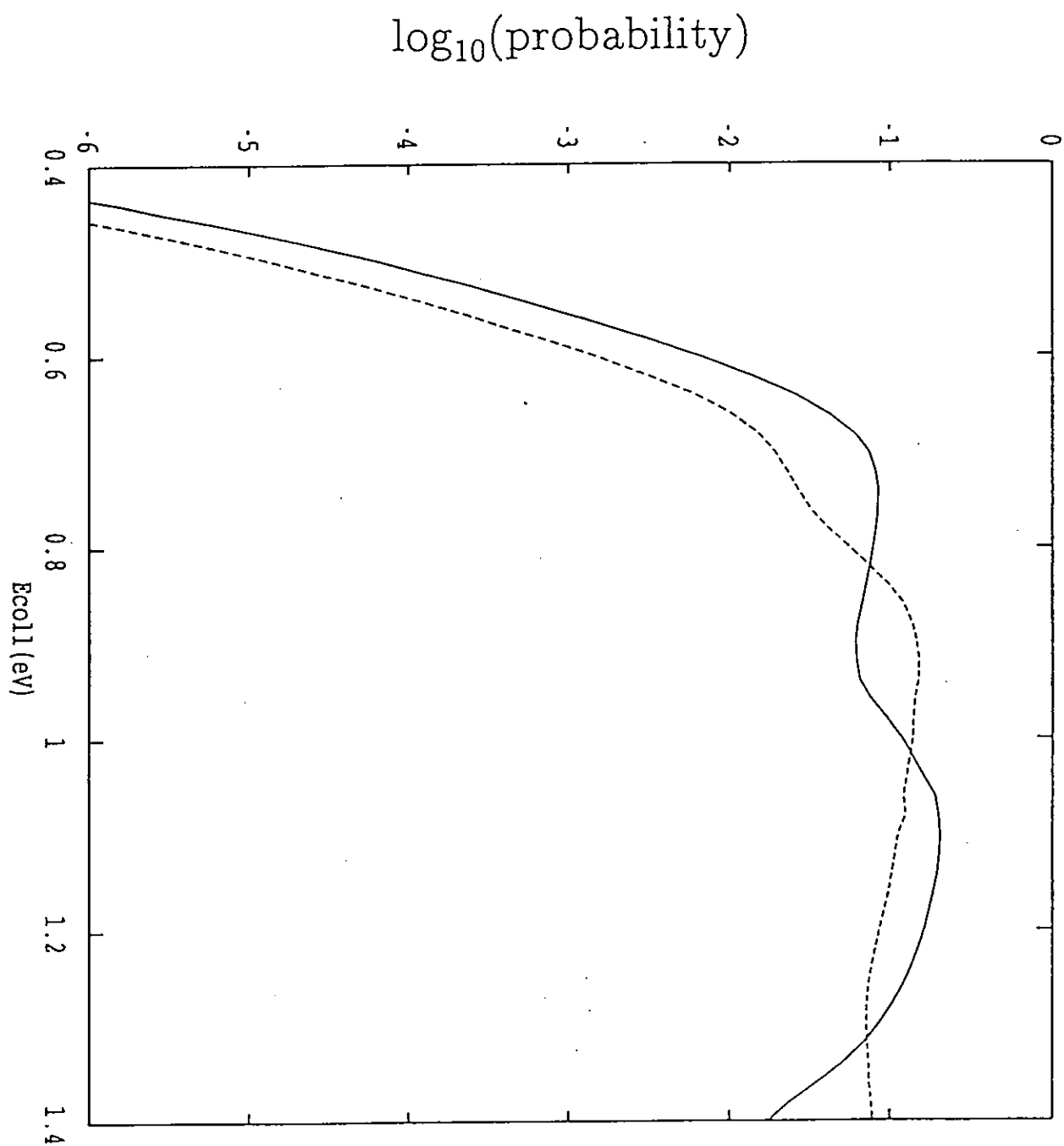


図 5 b $\text{Mu} + \text{H}_2(v_1=0, j_1, \Omega_1) \rightarrow \text{MuH} + \text{H}(v_f=0, j_f)$ の衝突エネルギー
に対する反応確率 b) $J=j_1=1, j_f=1$

— : $|\Omega_1|=0$

- - - : $|\Omega_1|=1$

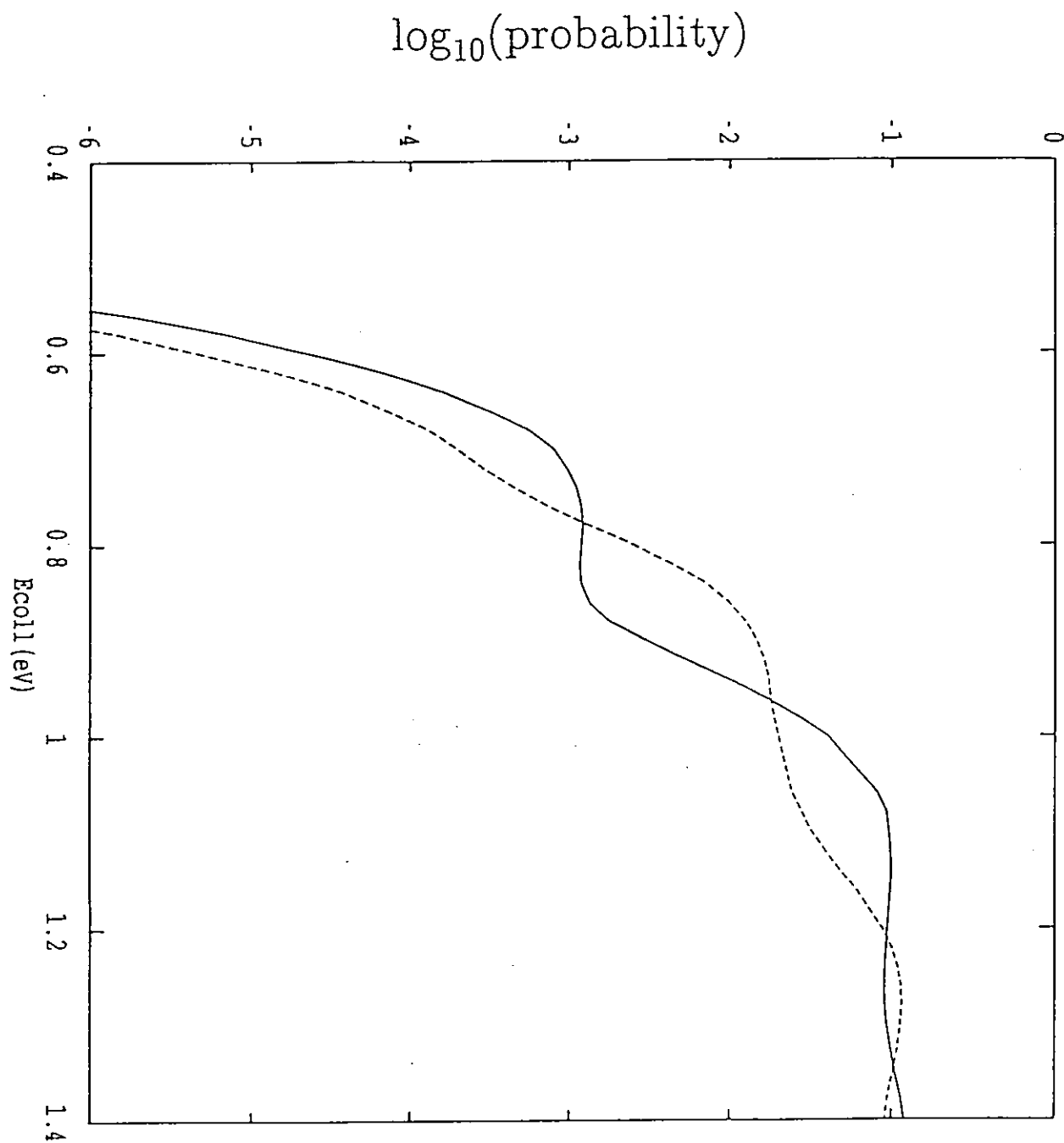


図 5 c $M u + H_2(v_1=0, j_1, \Omega_1) \rightarrow M u H + H(v_f=0, j_f)$ の衝突エネルギー
に対する反応確率 b) $J=j_1=1, j_f=2$

— : $|\Omega_1| = 0$
 ---- : $|\Omega_1| = 1$

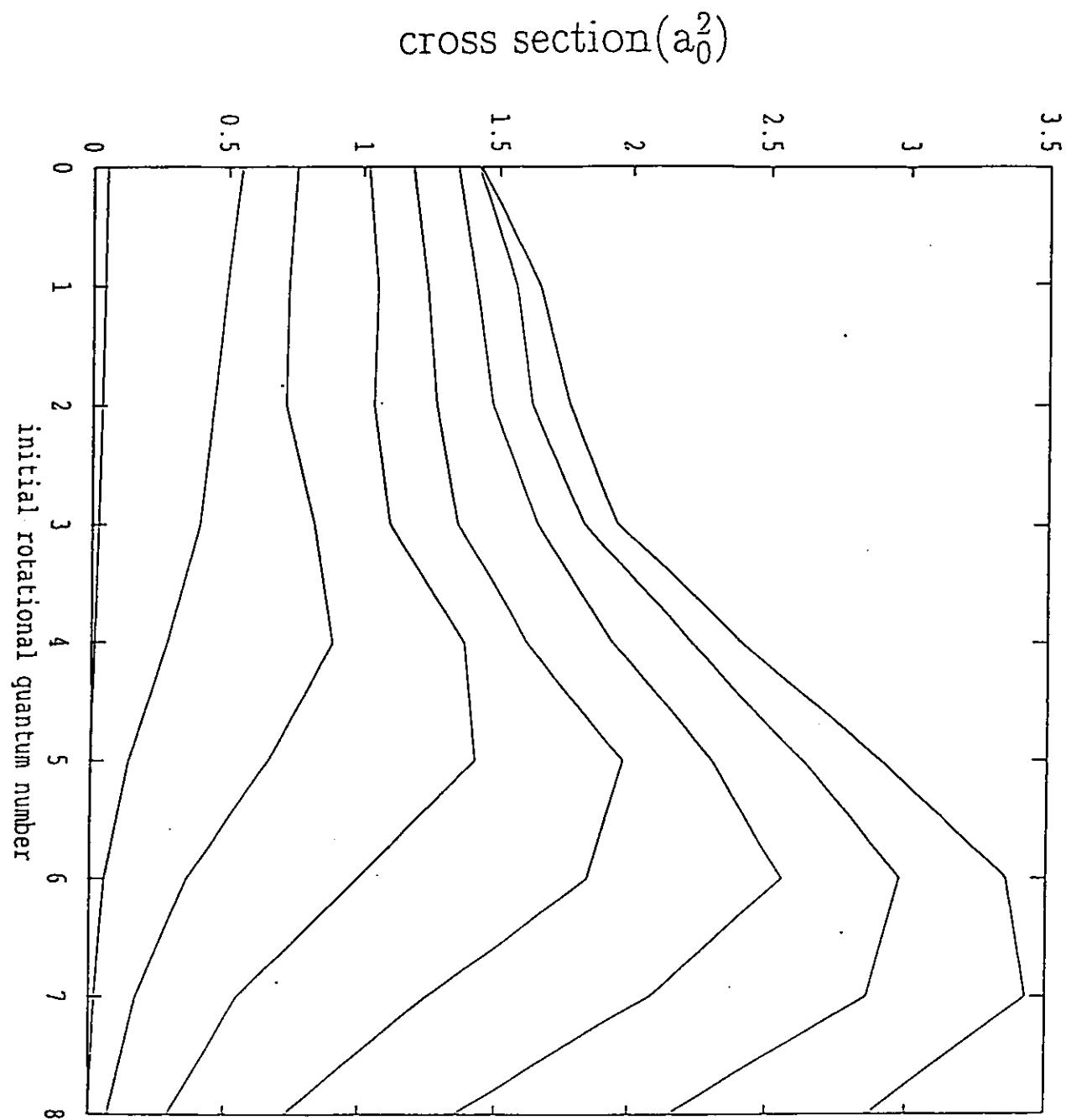


図6 $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH}(v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ の全エネルギー毎の
初期回転量子状態依存性
(上から、 $E=1.57, 1.47, 1.37, 1.27, 1.17, 1.07, 0.97, 0.87(\text{eV})$)

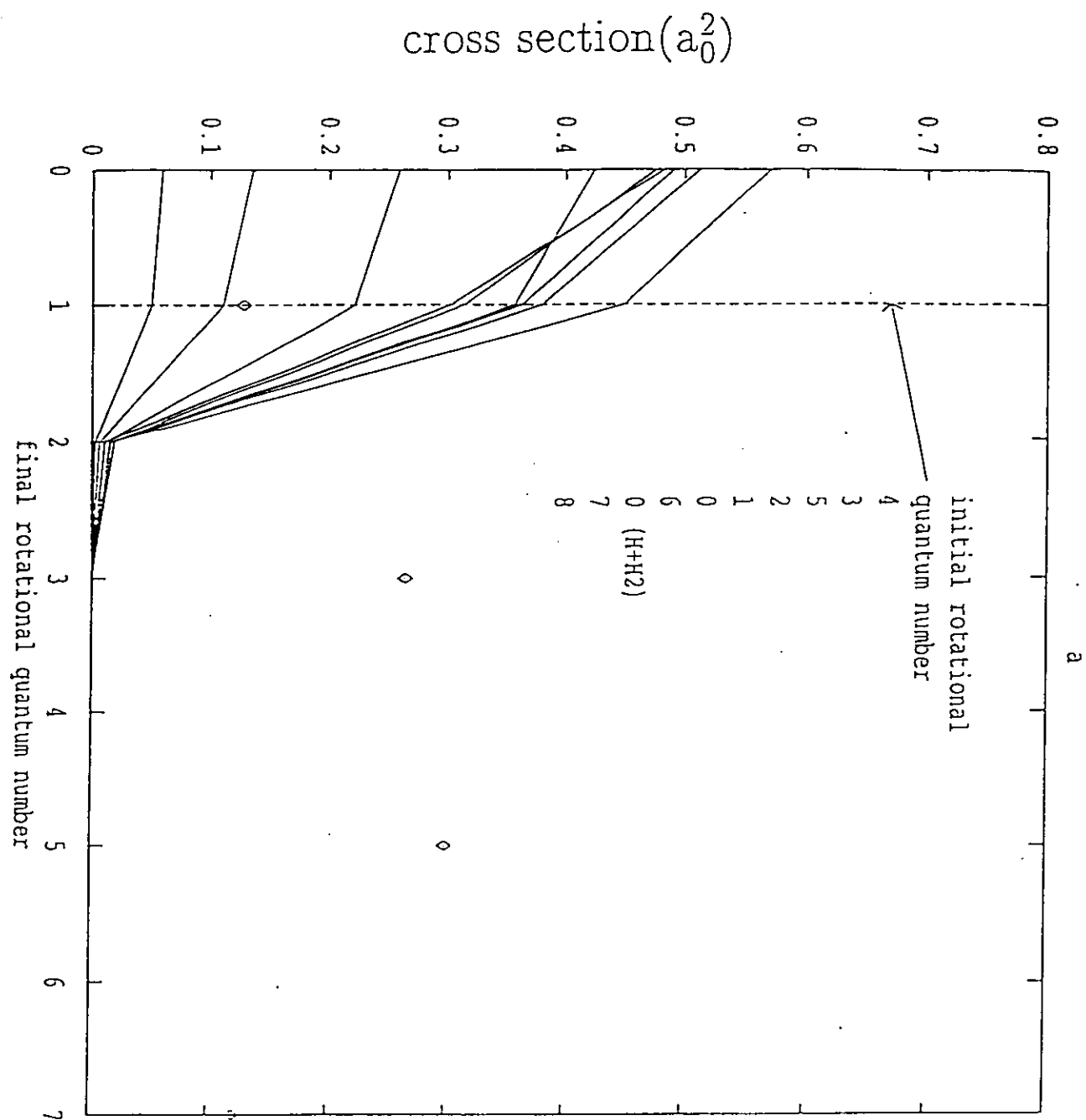


図 7 a $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH}(v_f=0, j_f) + \text{H}$ の終回転状態分布

a) $E_{\text{tot}} = 1.1 \text{ (eV)}$

(各線は初期回転量子数毎に描かれている。)

◇は $\text{H} + \text{H}_2(v_i=j_i=0)$ の終回転状態分布を描いている。

終回転量子数が 1 での、各線と◇に対応する初期回転量子数が
図中に示されている。)

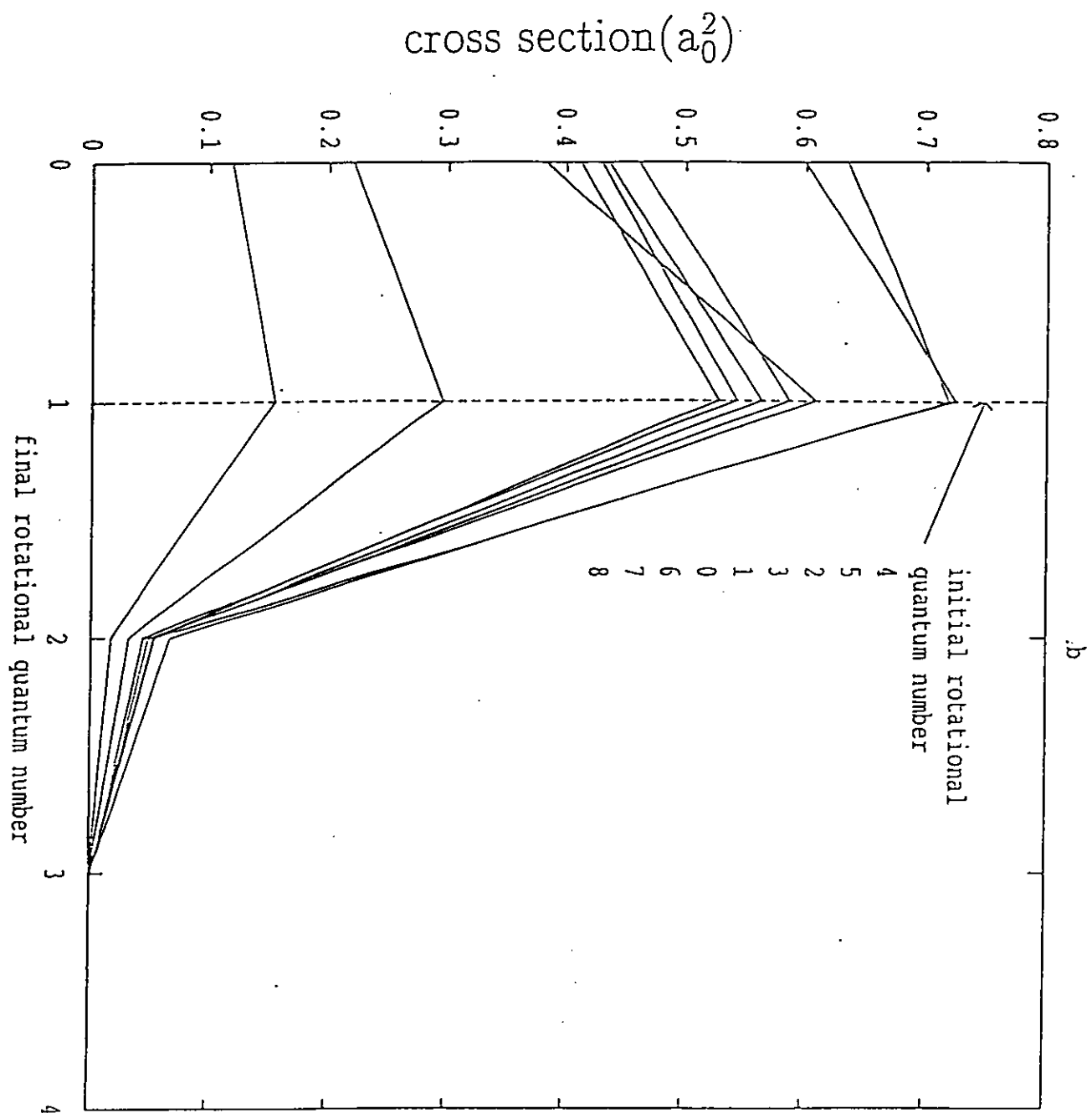


図 7 b $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH}(v_f=0, j_f) + \text{H}$ の終回転状態分布
b) $E_{\text{tot}} = 1.17(\text{eV})$

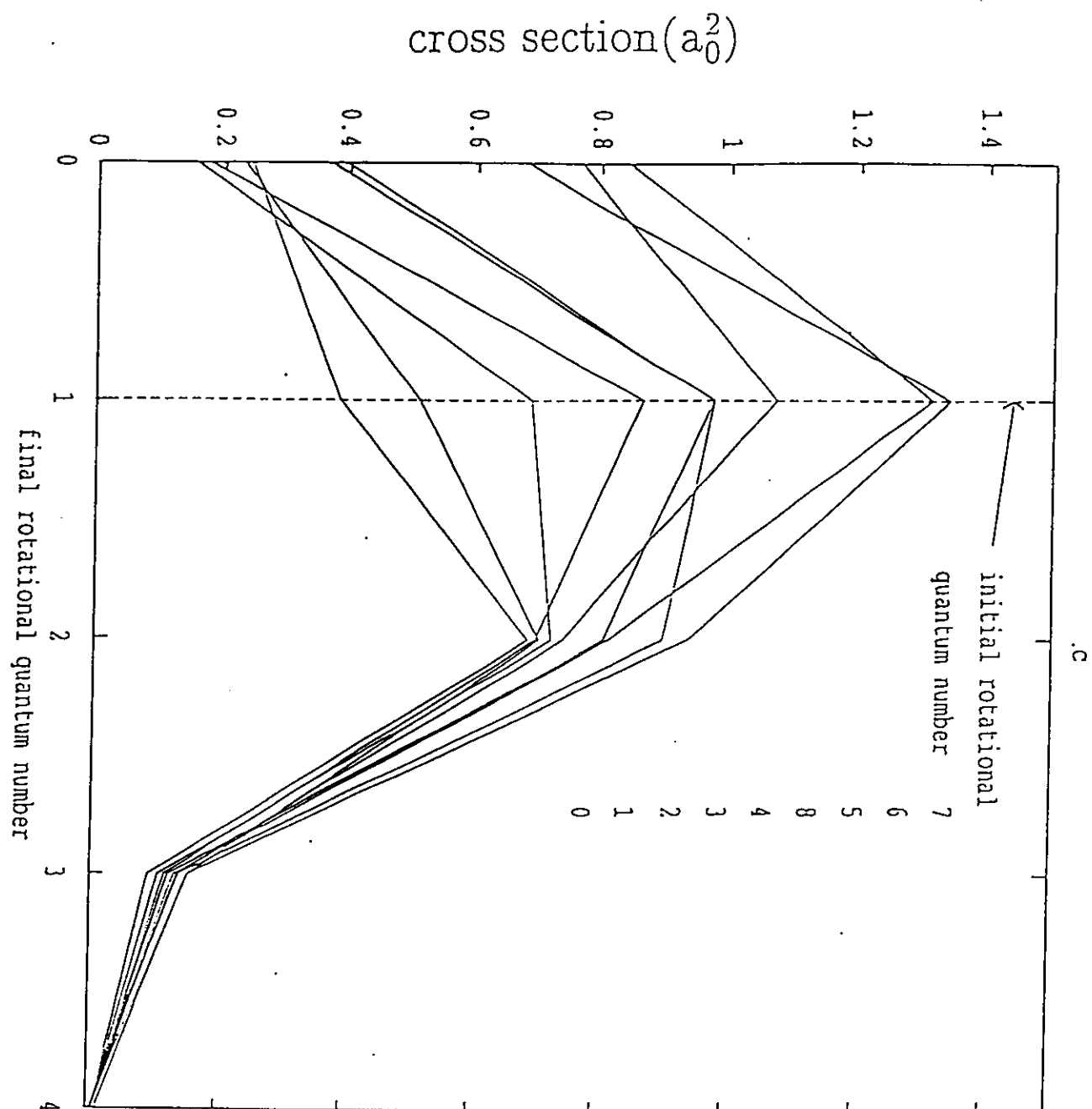


図 7 c $\text{Mu} + \text{H}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH}(v_f=0, j_f) + \text{H}$ の終回転状態分布
c) $E_{\text{tot}} = 1.51(\text{eV})$

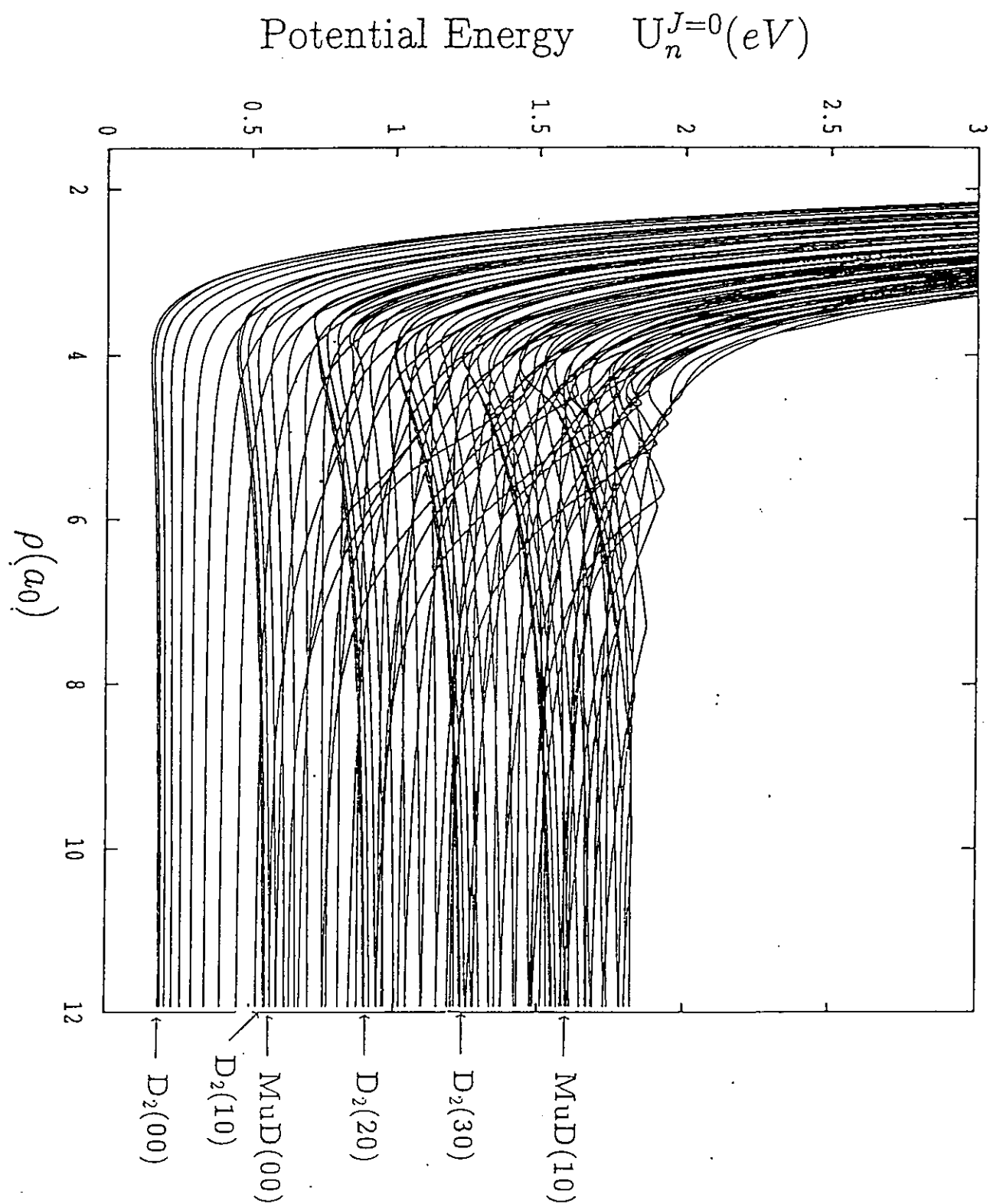


図 8 $\text{Mu} + \text{D}_2$ 反応の超球半径 ρ に対するポテンシャル曲線 ($J = 0$ の場合)
括弧内の数字は左から振動と回転の量子数を表す。

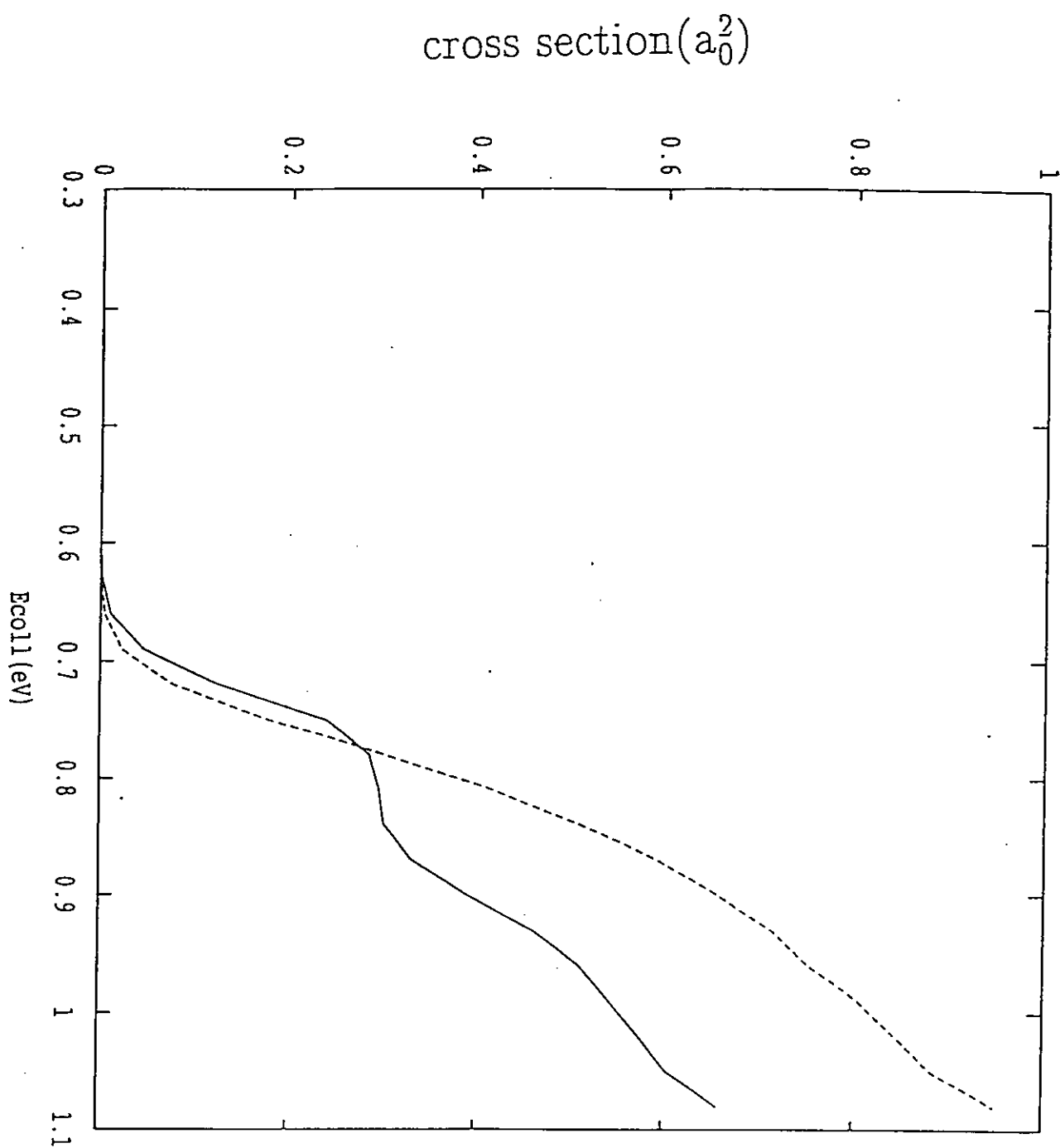


図 9 a $\text{Mu} + \text{D}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, \Sigma j_f) + \text{D}$ 反応の厳密計算結果と CCPA 近似の比較

— : 本計算の厳密結果

---- : CCPA 近似

a) $j_1=0$

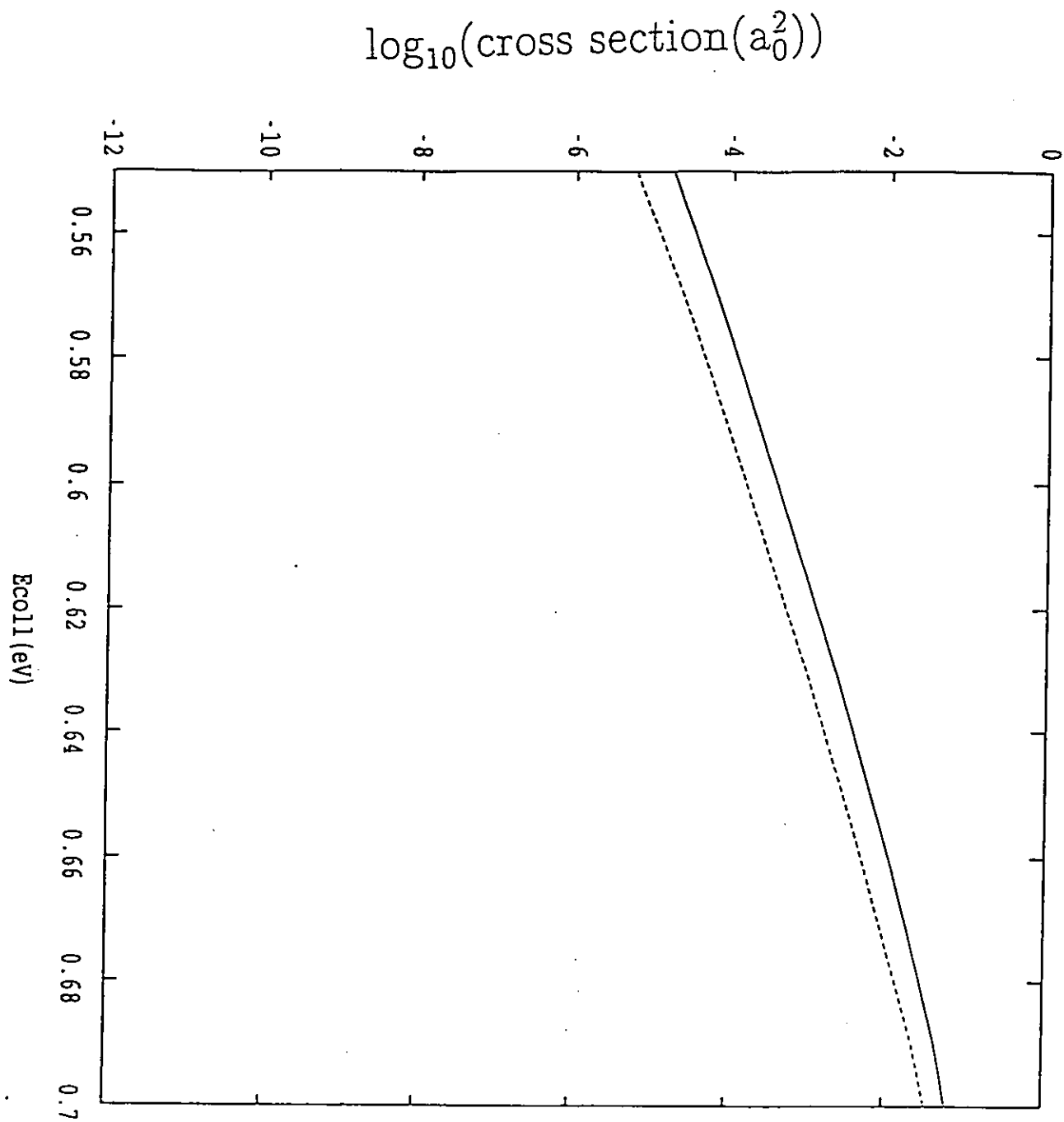


図9 b $M u + D_2(v_i=0, j_i) \rightarrow M u D(v_f=0, \Sigma j_f) + D$ 反応の厳密計算結果と CCPA近似の比較 (対数表示)

— : 本計算の厳密結果

- - - : CCPA近似

b) $j_i=0$

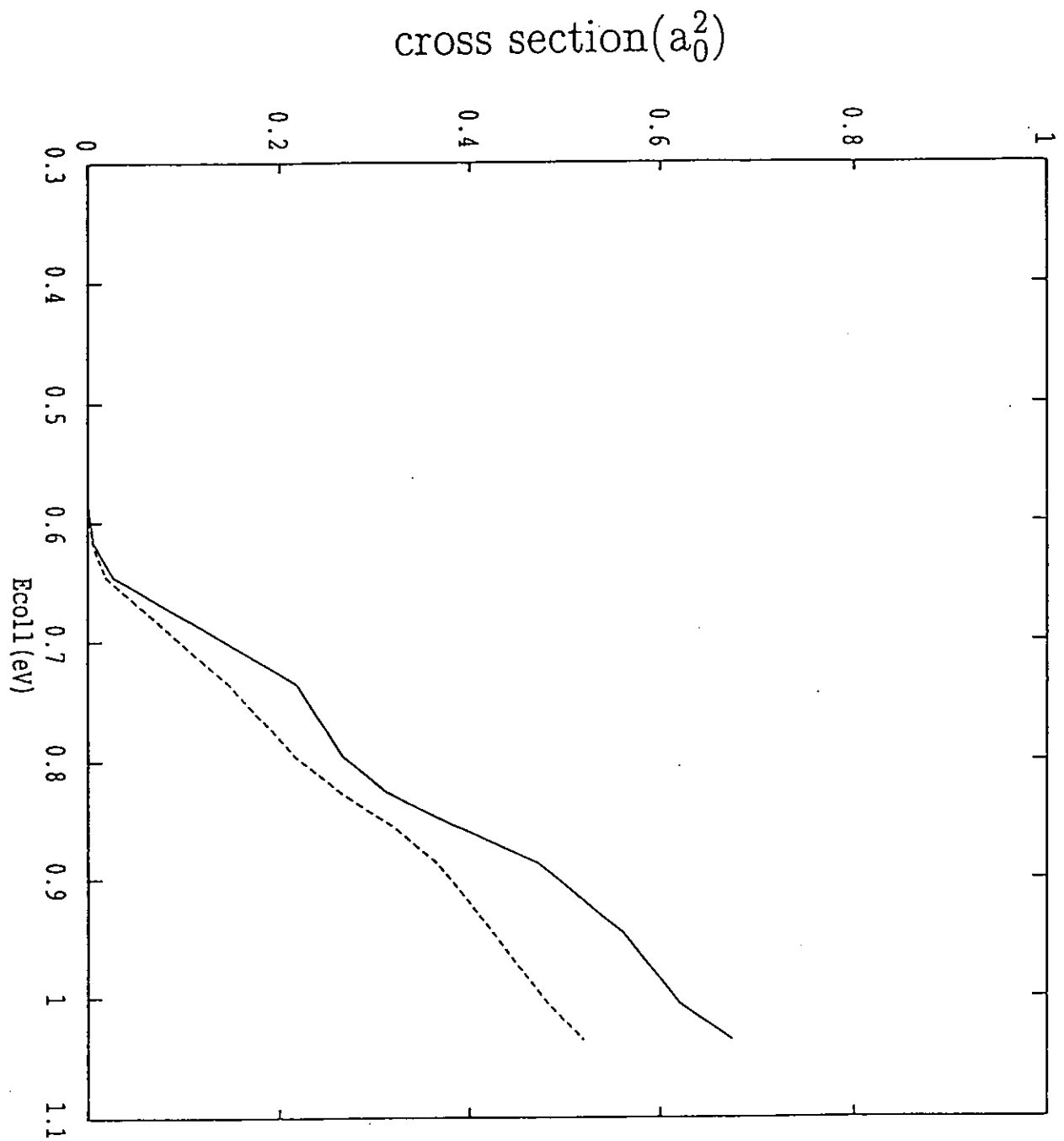


図9 c $\text{Mu} + \text{D}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, \sum j_f) + \text{D}$ 反応の厳密計算結果とCCPA近似の比較

— : 本計算の厳密結果

- - - : CCPA近似

c) $j_i=3$

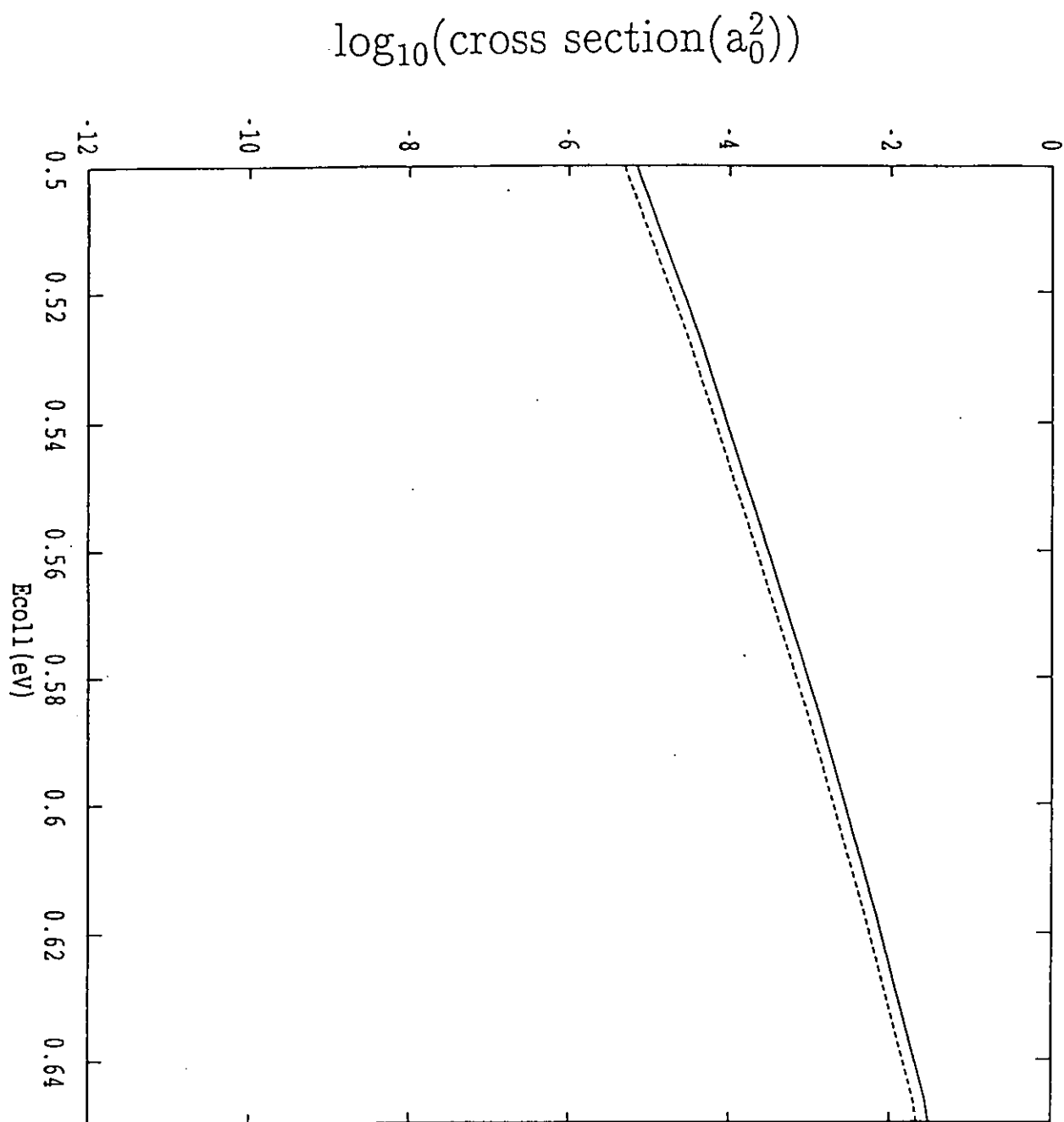


図 9 d $\text{Mu} + \text{D}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{Mu D}(v_f=0, \Sigma j_f) + \text{D}$ 反応の厳密計算結果と CCPA 近似の比較 (対数表示)

— : 本計算の厳密結果

---- : CCPA 近似

d) $j_1=3$

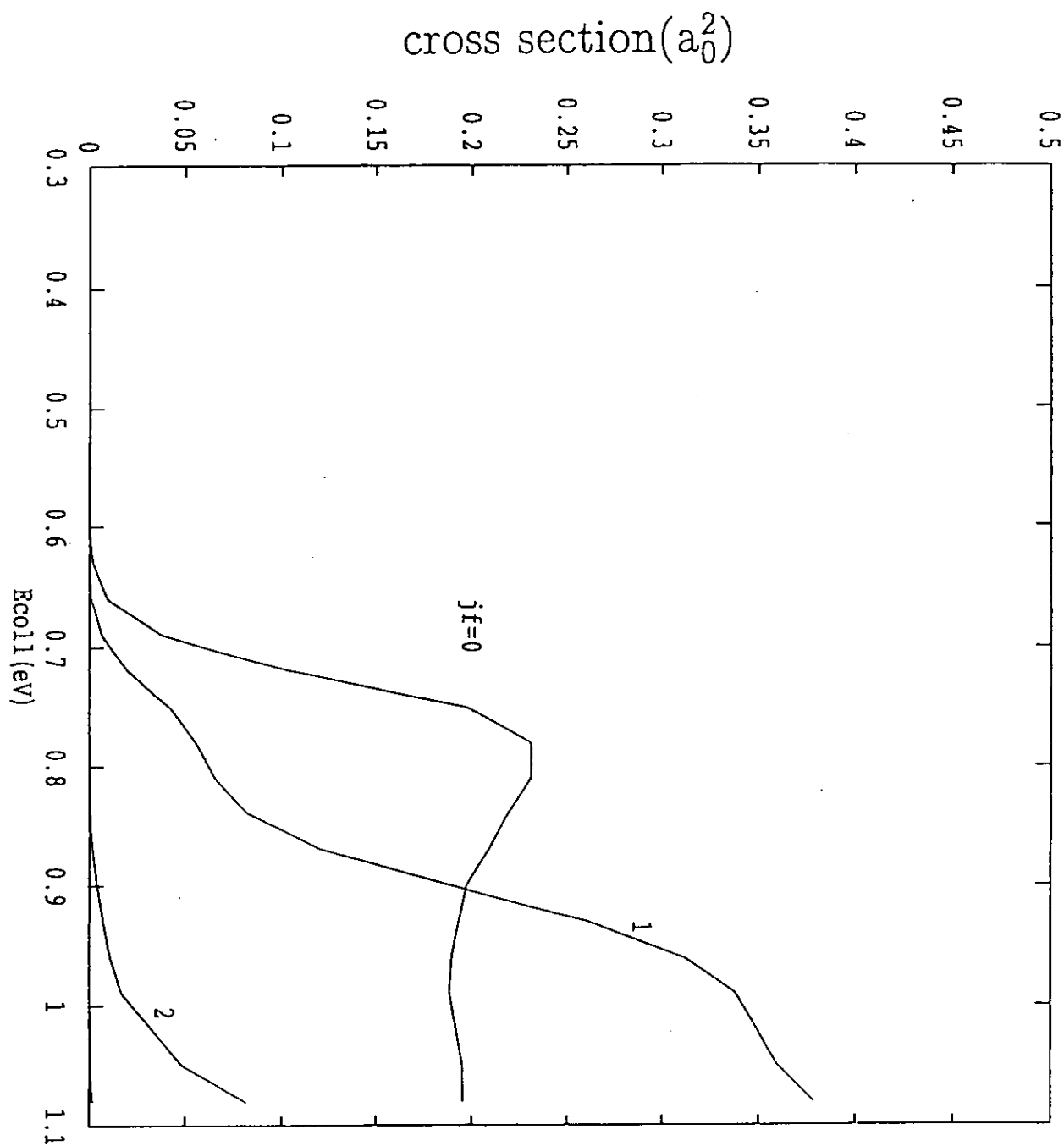


図 9 e $\text{Mu} + \text{D}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, j_f) + \text{D}$ 反応の各 j_f 毎の
厳密計算結果

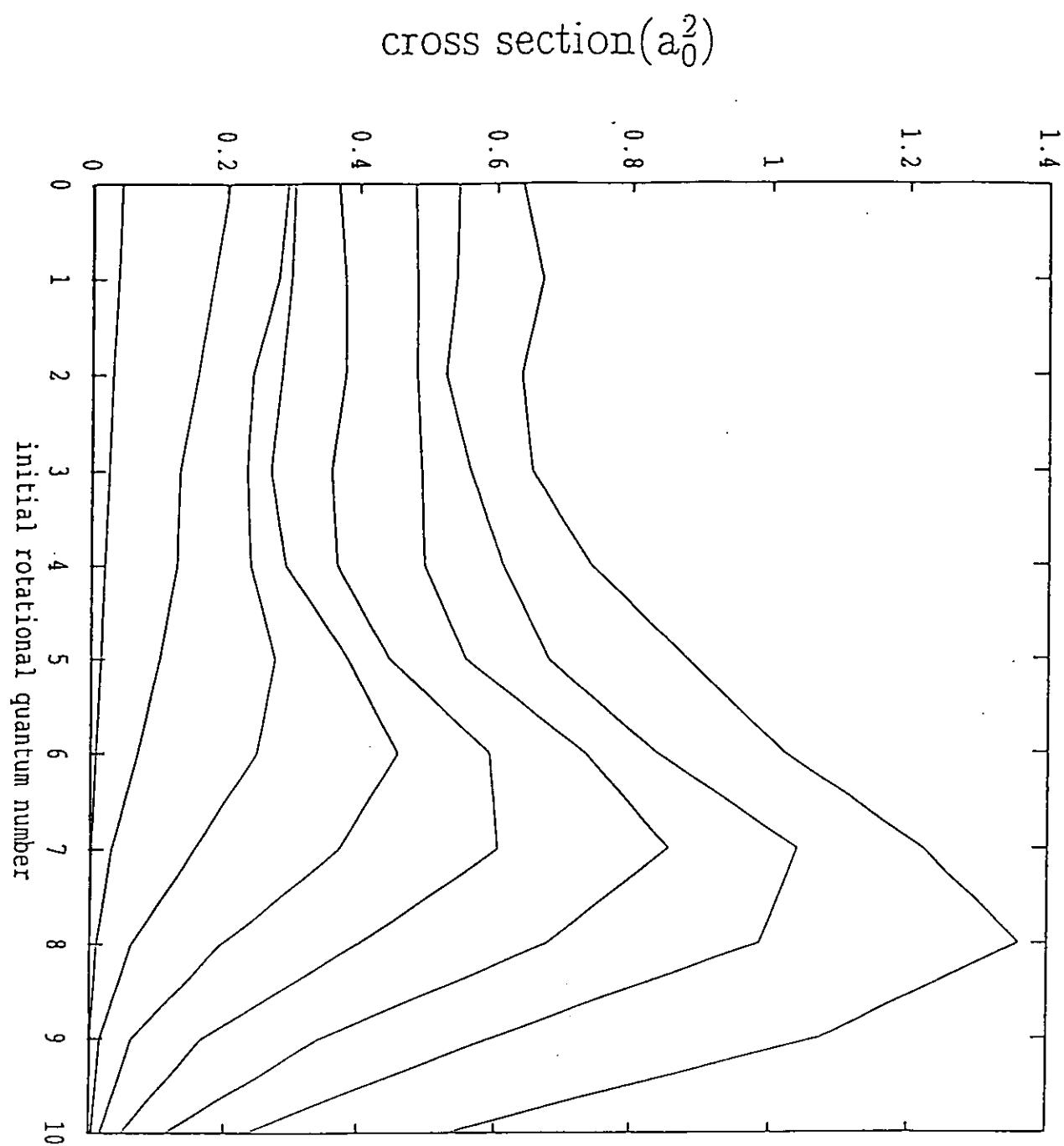


図 1 0 $\text{Mu} + \text{D}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, \Sigma, j_f) + \text{D}$ の全エネルギー毎の
初期回転量子状態依存性
(上から $E=1.46, 1.37, 1.32, 1.27, 1.22, 1.17, 1.12, 1.07(\text{eV})$)

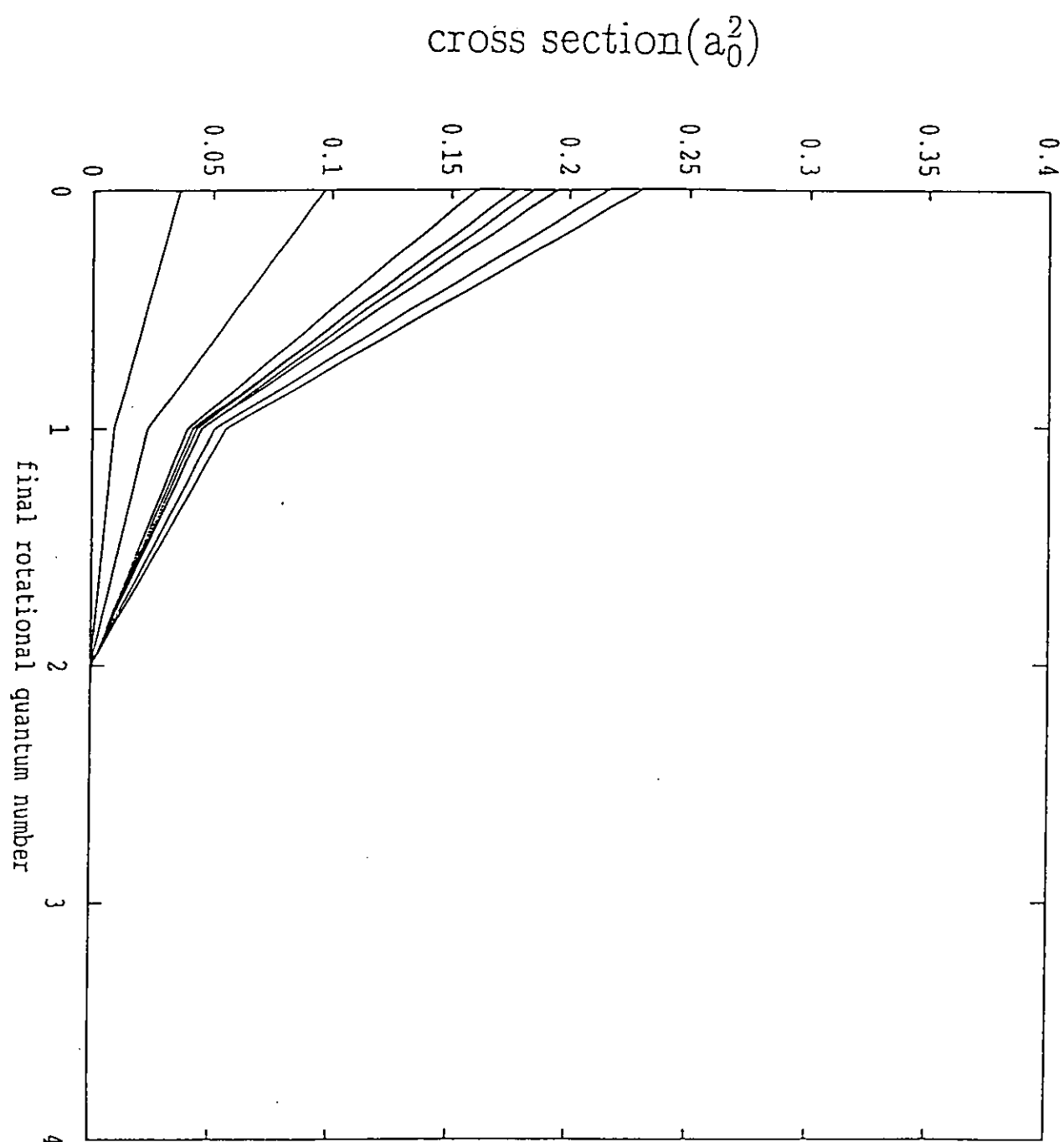


図 1.1 a $\text{Mu} + \text{D}_2(v_1=0, j_1) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, j_f) + \text{D}$ の終回転状態分布
 a) $E_{\text{tot}}=0.96 \text{ (eV)}$ ($j_f=0$ で上から $j_1=0, 1, 5, 2, 3, 4, 6, 7, 8$)

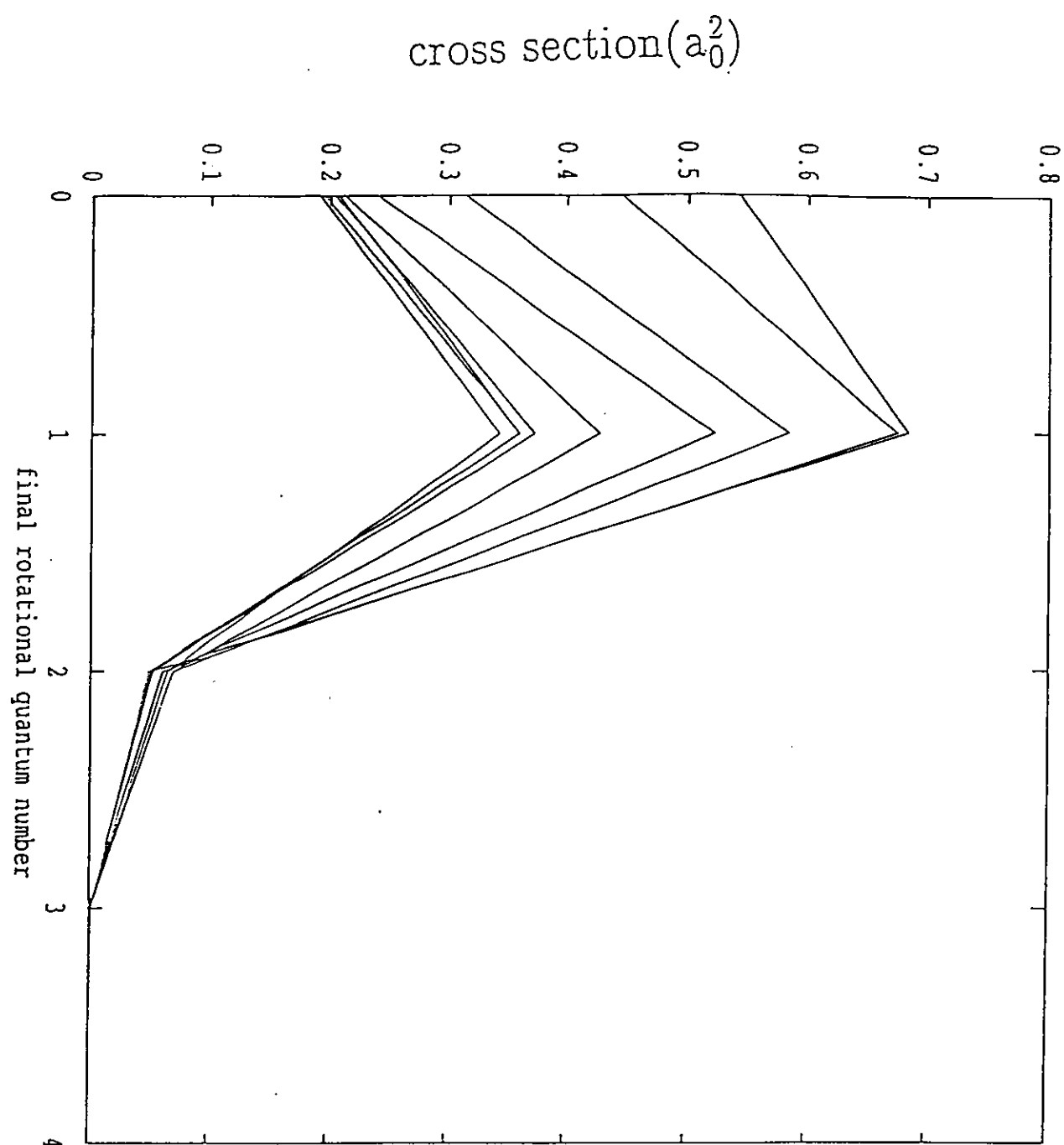


図 1 1 b $\text{Mu} + \text{D}_2(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, j_f) + \text{D}$ の終回転状態分布
 b) $E_{\text{tot}}=1.24(\text{eV})$ ($j_f=1$ で上から $j_i=8, 7, 6, 5, 4, 3, 1, 0, 2$)

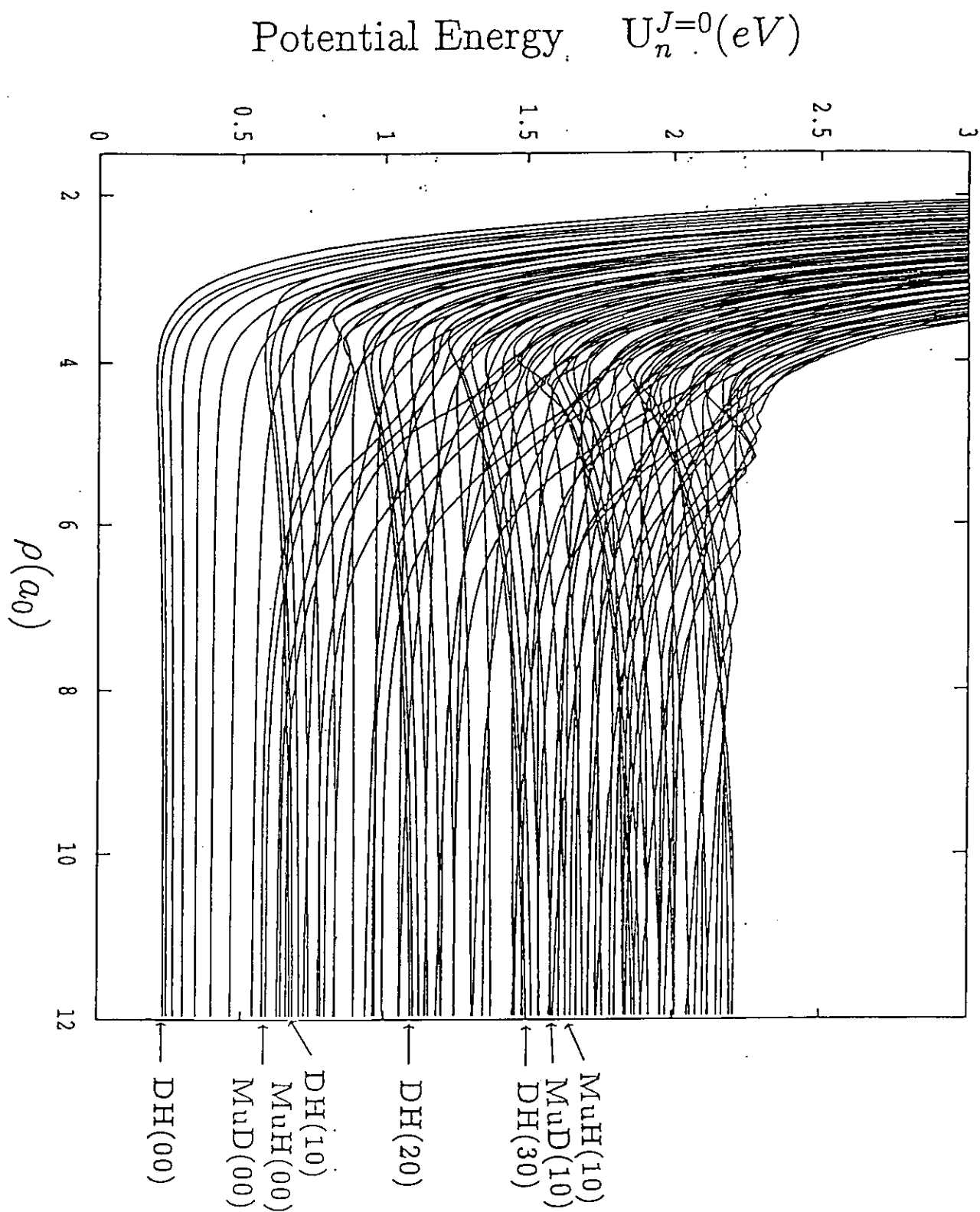


図 1 2 $\text{Mu} + \text{HD} (\text{DH})$ 反応の超球半径 ρ に対する
 断熱ポテンシャル曲線 ($J = 0$ の場合)
 括弧内の数字は左から振動と回転の量子数を表す。

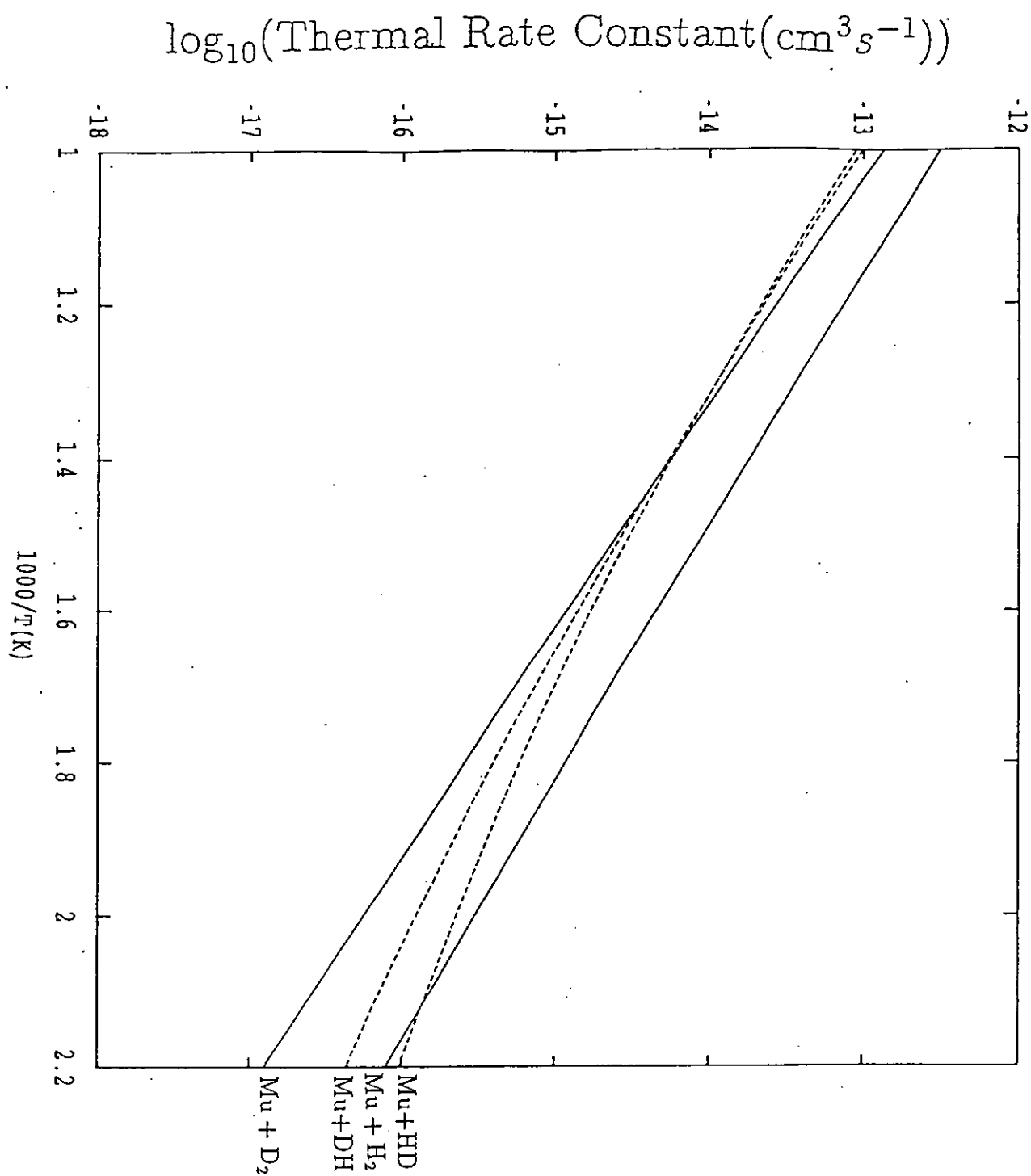


図 1 3 $\text{Mu} + \text{HD} \rightarrow \text{MuH} + \text{D}$ 反応と $\text{Mu} + \text{DH} \rightarrow \text{MuD} + \text{H}$ 反応の
熱平均反応速度定数

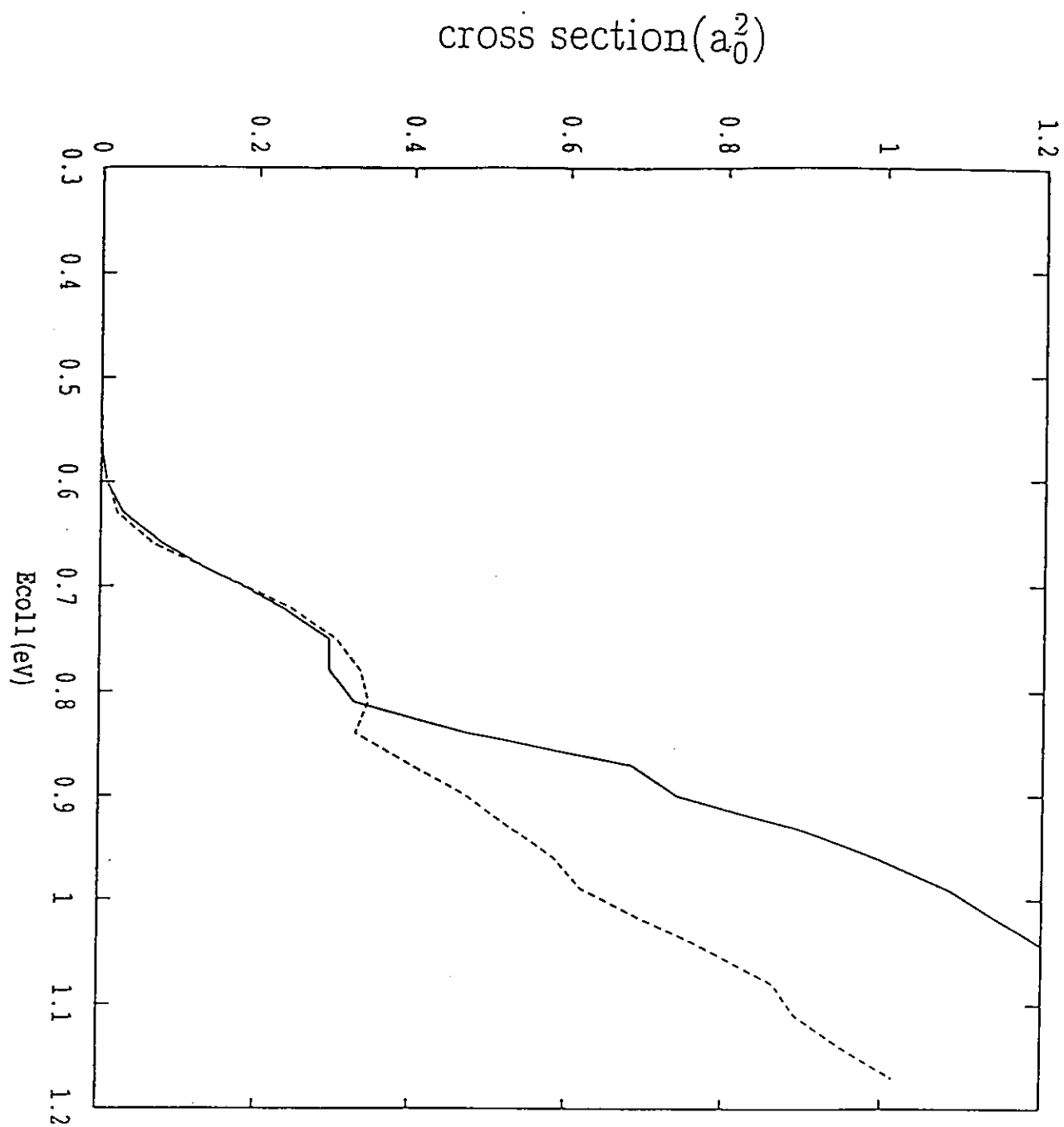


図 1 4 a $Mu + HD(v_i=0, j_i) \rightarrow MuH(v_f=0, \Sigma j_f) + D$ 反応と
 $Mu + DH(v_i=0, j_i) \rightarrow MuD(v_f=0, \Sigma j_f) + H$ 反応の反応断面積
 — : D 移行反応
 - - - : H 移行反応
 a) $j_i=0$

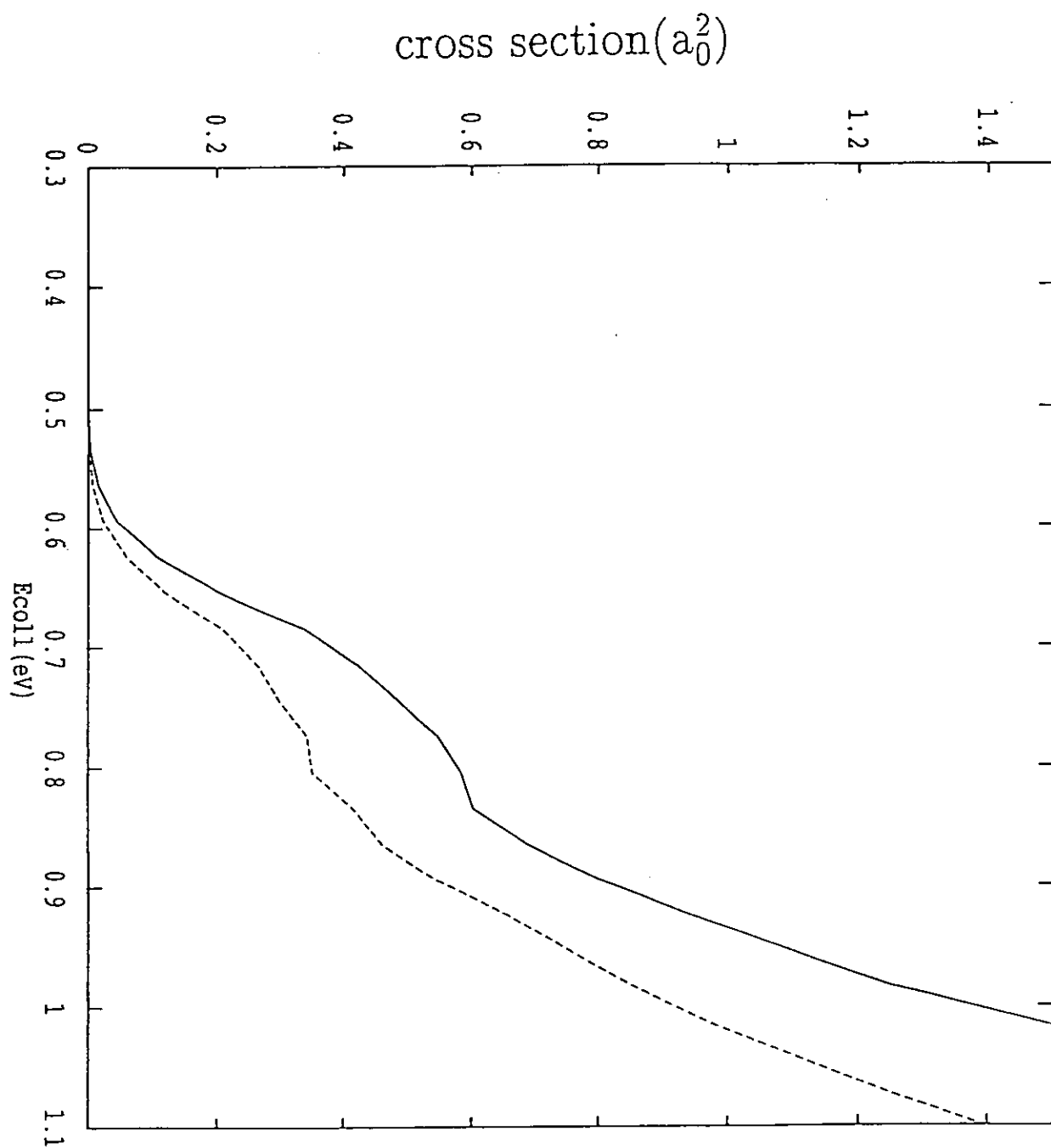


図 1 4 b $M u + H D (v_i=0, j_i) \rightarrow M u H (v_f=0, \Sigma j_f) + D$ 反応と
 $M u + D H (v_i=0, j_i) \rightarrow M u D (v_f=0, \Sigma j_f) + H$ 反応の反応断面積
 ——— : D 移行反応
 - - - - - : H 移行反応
 b) $j_i=3$

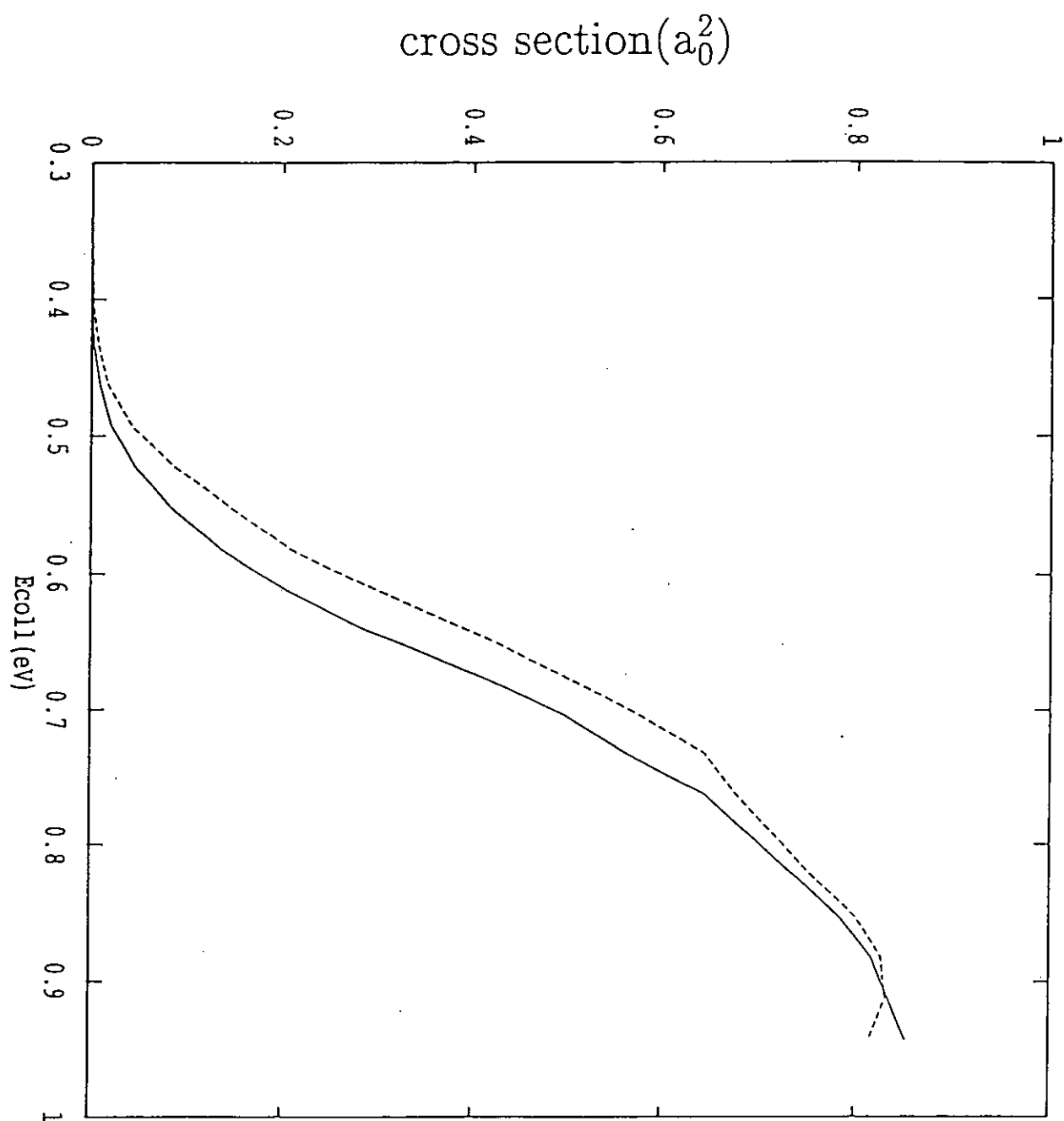


図 1 4 c $M u + H D (v_i=0, j_i) \rightarrow M u H (v_f=0, \Sigma j_f) + D$ 反応と
 $M u + D H (v_i=0, j_i) \rightarrow M u D (v_f=0, \Sigma j_f) + H$ 反応の反応断面積
 — : D 移行反応
 - - - : H 移行反応
 c) $j_i=6$

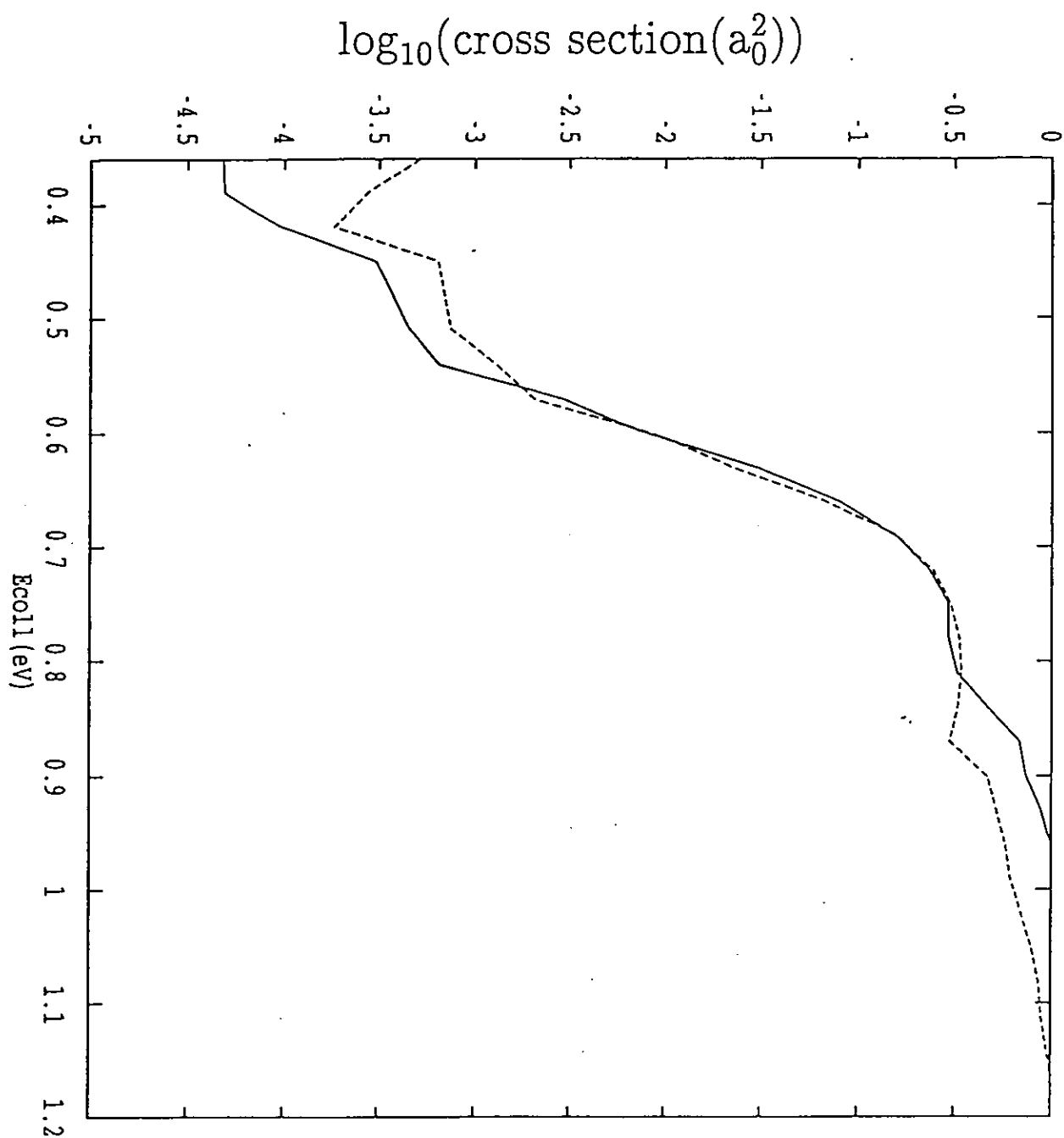


図 1 4 d $M u + H D (v_i=0, j_i) \rightarrow M u H (v_f=0, \Sigma j_f) + D$ 反応と
 $M u + D H (v_i=0, j_i) \rightarrow M u D (v_f=0, \Sigma j_f) + H$ 反応
 の反応断面積 (対数表示)

— : D 移行反応

- - - : H 移行反応

d) $j_i=0$

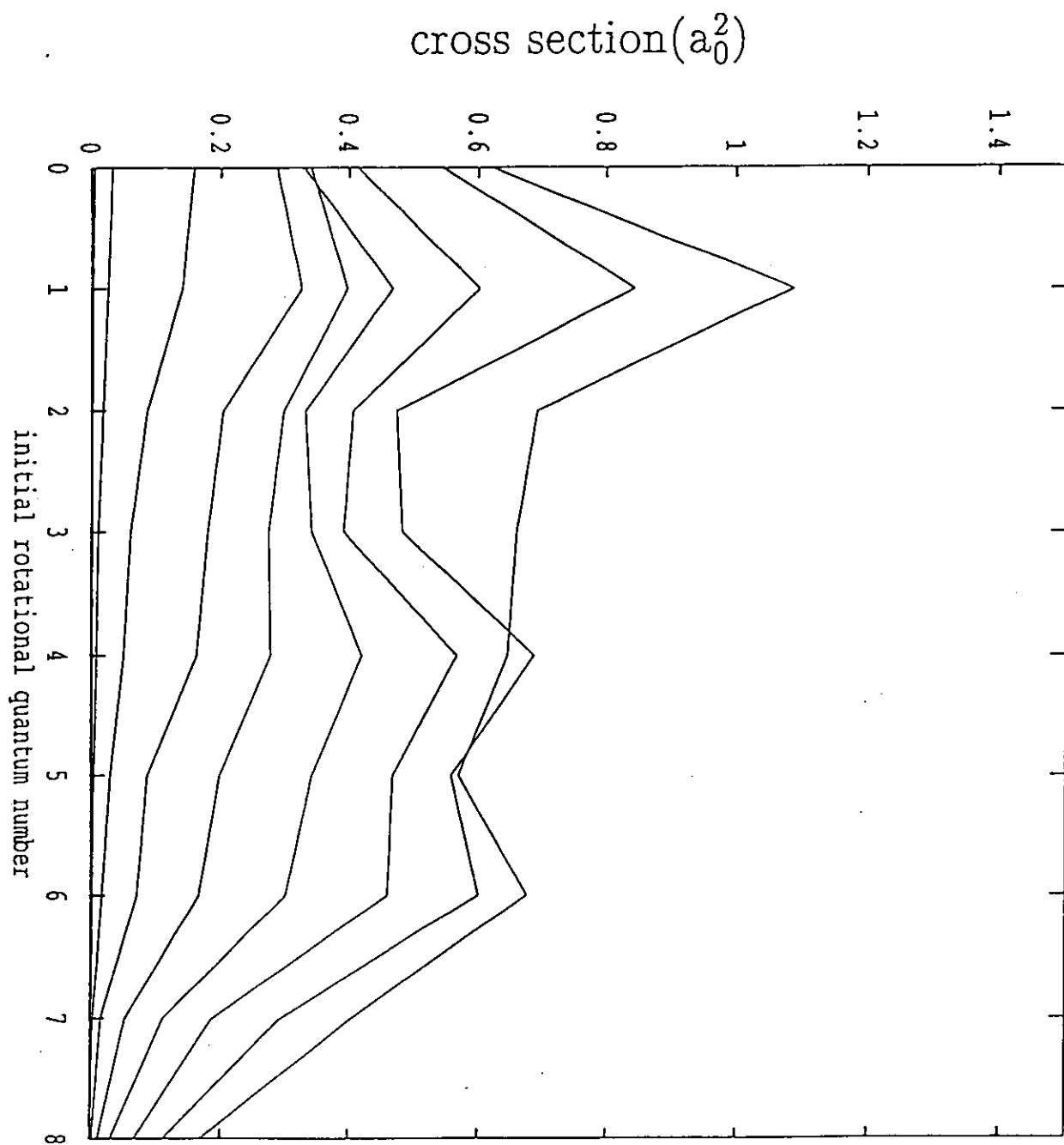


図 1 5 $\text{Mu} + \text{HD} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH} (v_f=0, \Sigma j_f) + \text{D}$ 反応の

初期回転量子状態依存性

($j_i=1$ で上から $E_{\text{tot}}=1.22, 1.17, 1.12, 1.07, 1.02, 0.97, 0.92, 0.87(\text{eV})$)

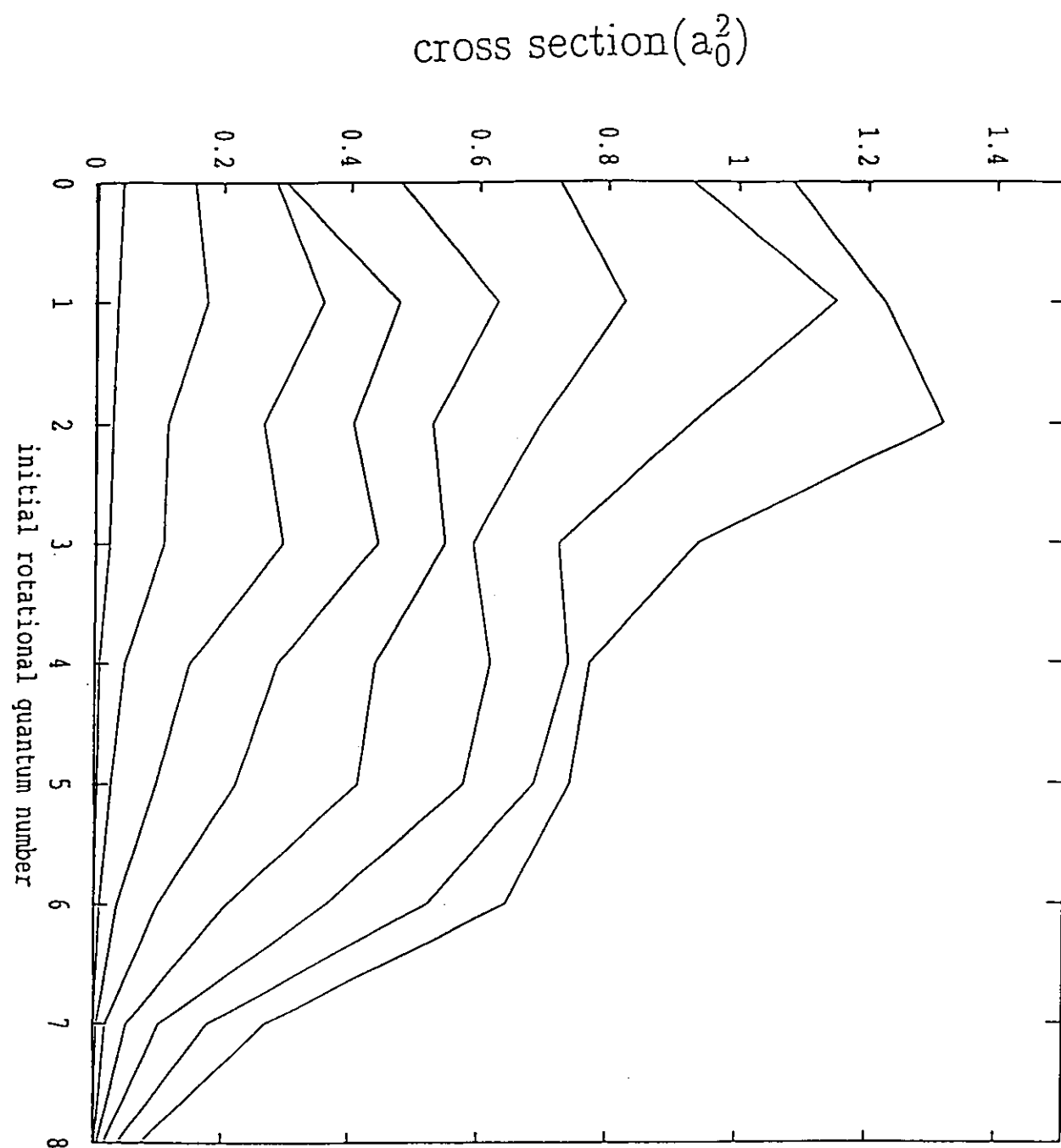


図 1 6 $\text{Mu} + \text{DH}(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ 反応の
初期回転量子状態依存性
($j_i=1$ で上から $E_{\text{tot}}=1.22, 1.17, 1.12, 1.07, 1.02, 0.97, 0.92, 0.87(\text{eV})$)

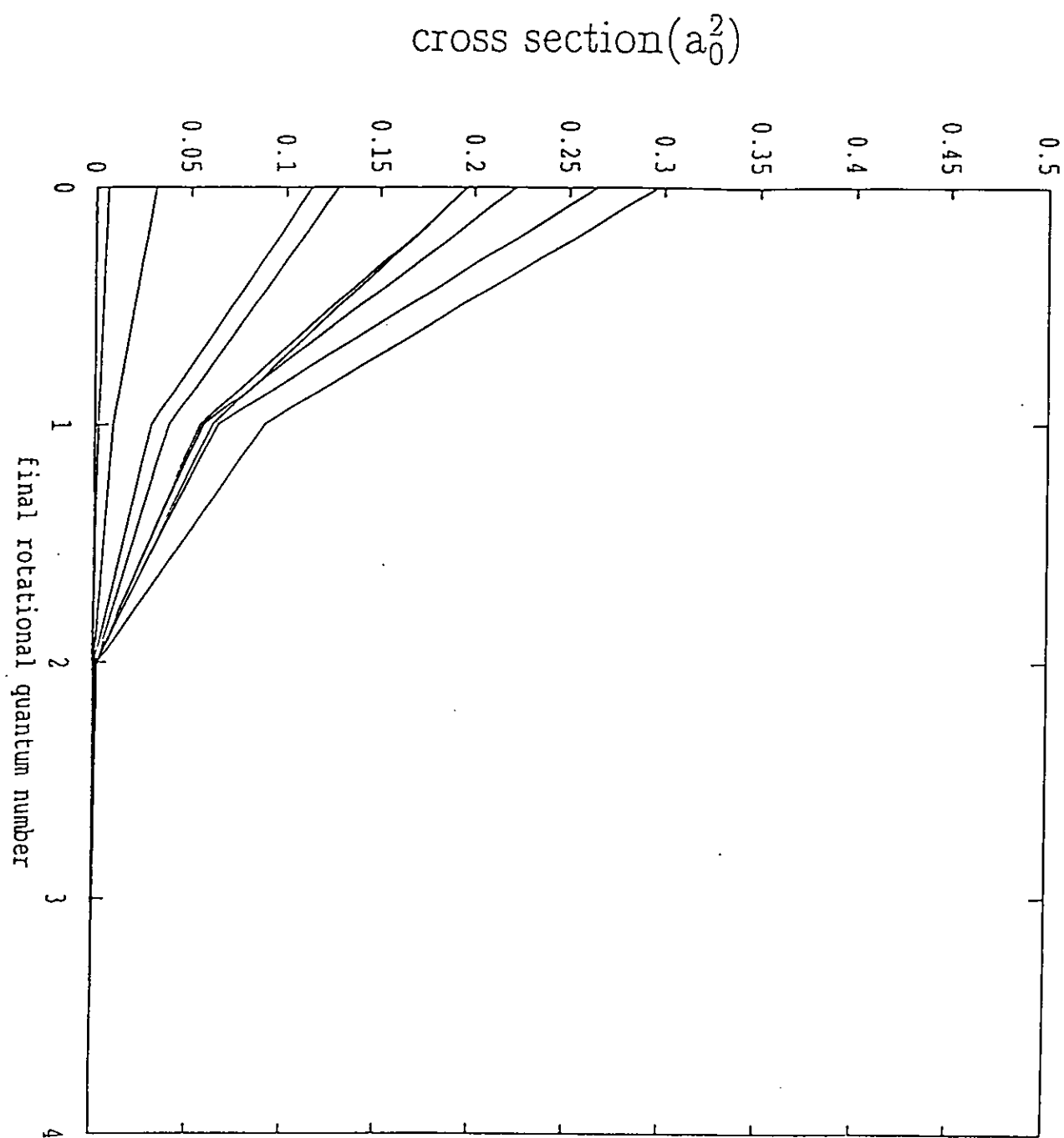


図 1 7 a $\text{Mu} + \text{HD} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH} (v_f=0, j_f) + \text{D}$ 反応の終回転量子状態分布
 a) $E_{\text{tot}}=1.01(\text{eV})$
 ($j_f=0$ で上から $j_i=1, 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$)

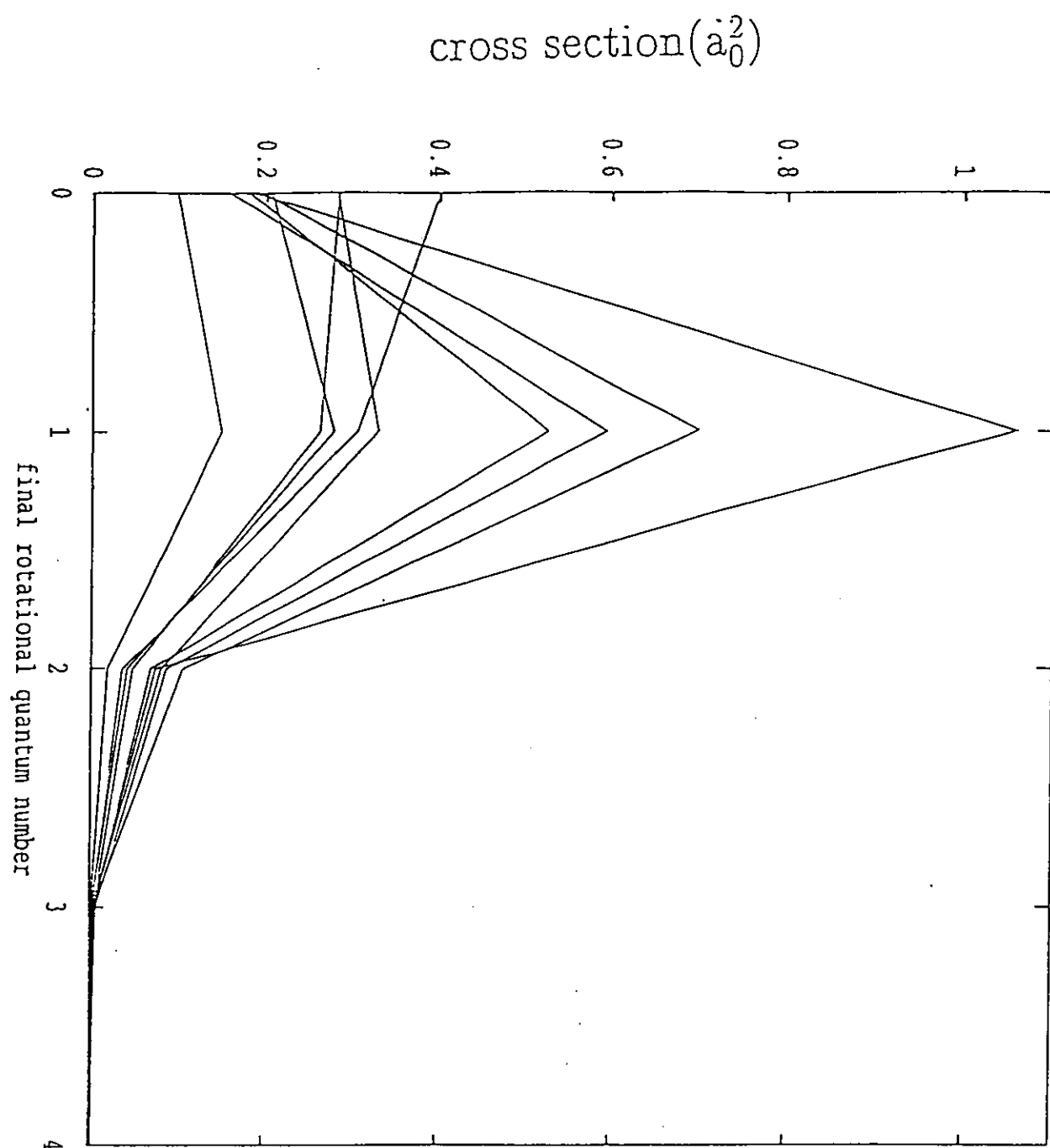


図 1 7 b $\text{Mu} + \text{HD} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuH} (v_f=0, j_f) + \text{D}$ 反応の終回転量子状態分布
 b) $E_{\text{tot}}=1.28(\text{eV})$
 ($j_f=1$ で上から $j_i=1, 2, 3, 0, 4, 6, 7, 5, 8$)

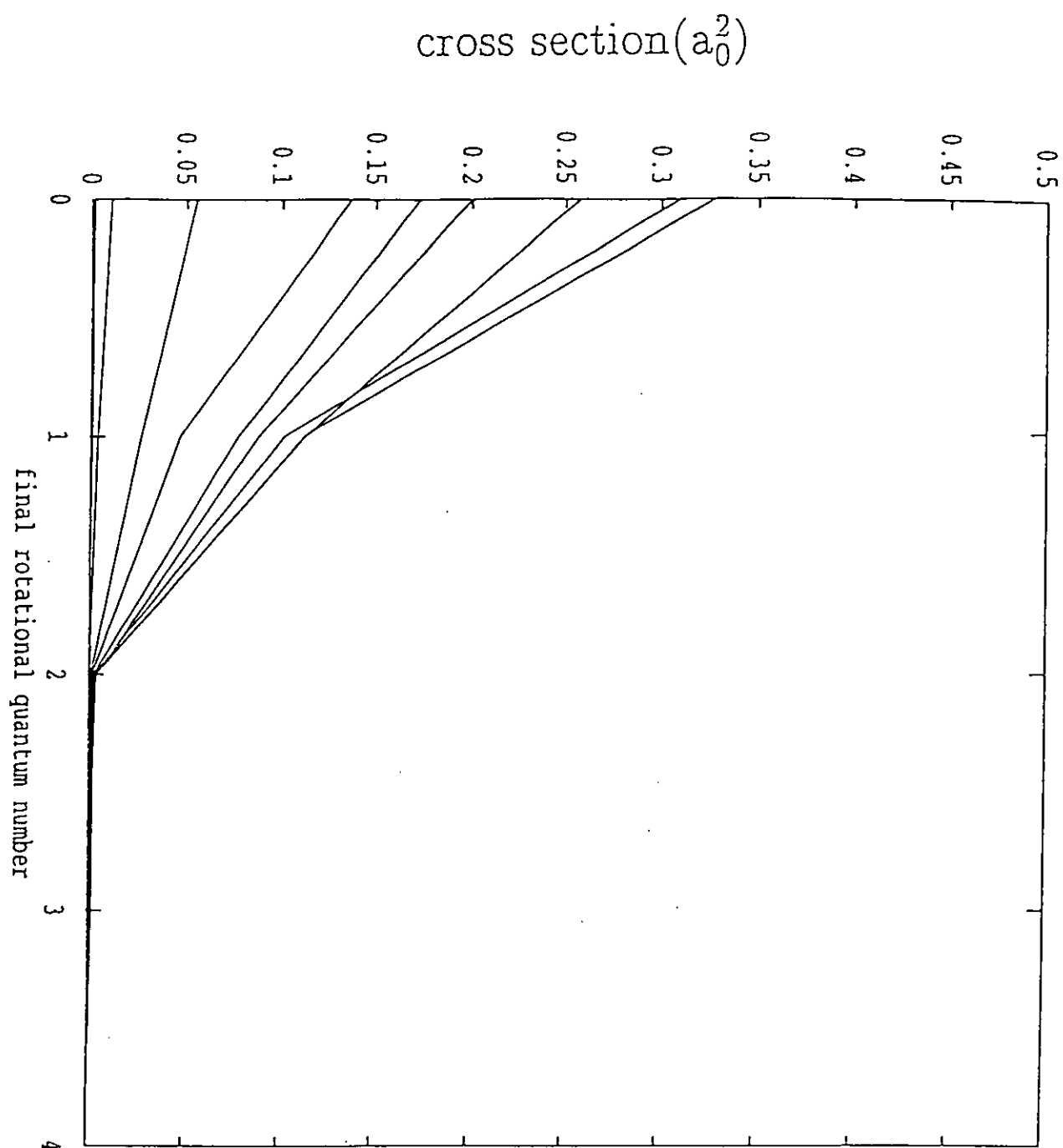


図 1 8 a $\text{Mu} + \text{DH}(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, j_f) + \text{H}$ 反応の終回転量子状態分布
 a) $E_{\text{tot}}=1.01(\text{eV})$
 ($j_f=0$ で上から $j_i=1, 3, 2, 0, 4, 5, 6, 7, 8$)

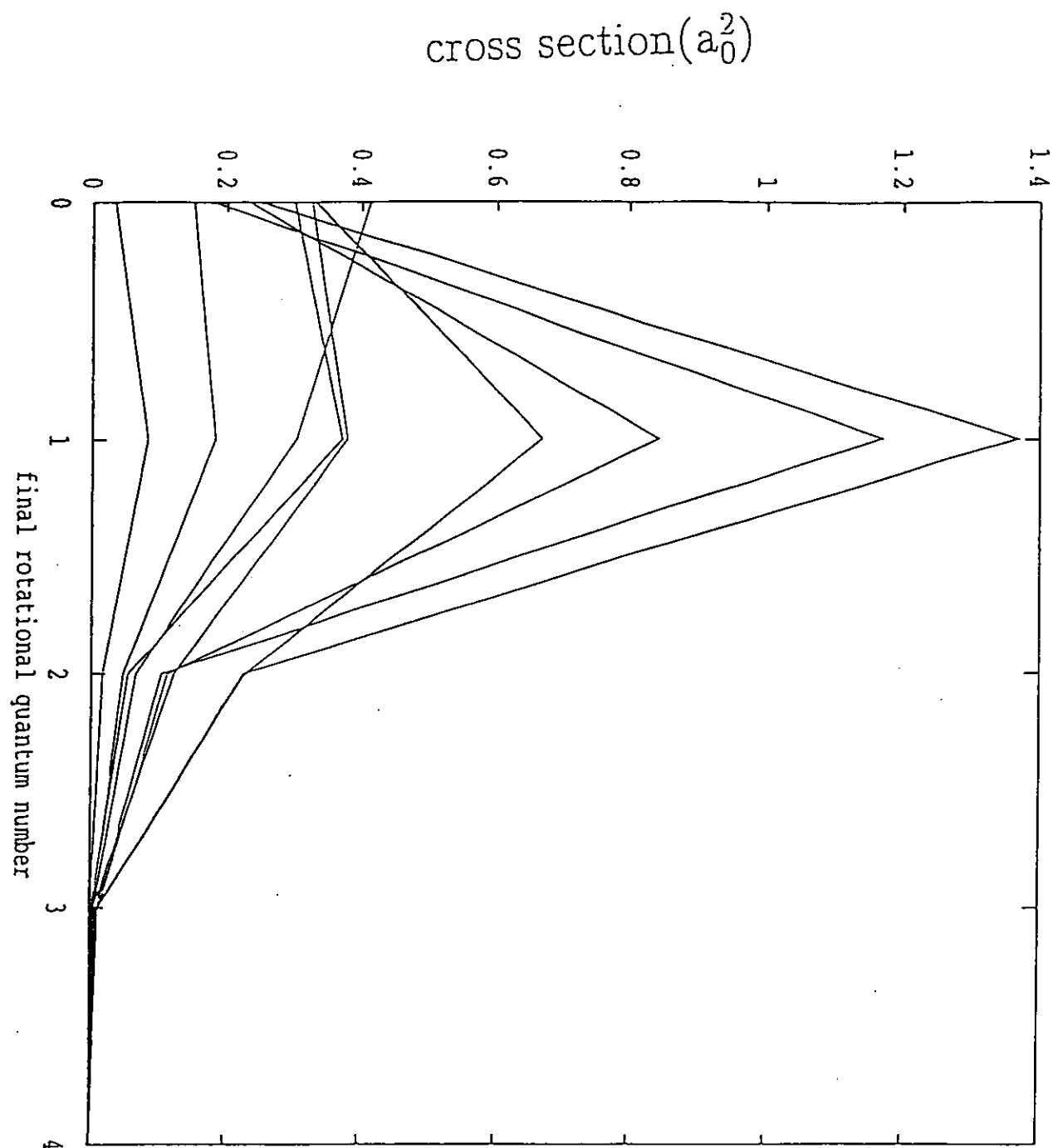


図 1 8 b $\text{Mu} + \text{DH}(v_i=0, j_i) \rightarrow \text{MuD}(v_f=0, j_f) + \text{H}$ 反応の終回転量子状態分布
 b) $E_{\text{tot}}=1.28(\text{eV})$
 ($j_f=1$ で上から $j_i=2, 1, 0, 3, 4, 6, 5, 7, 8$)

$\log_{10}(\text{Thermal Rate Constant}(\text{cm}^3\text{s}^{-1}))$

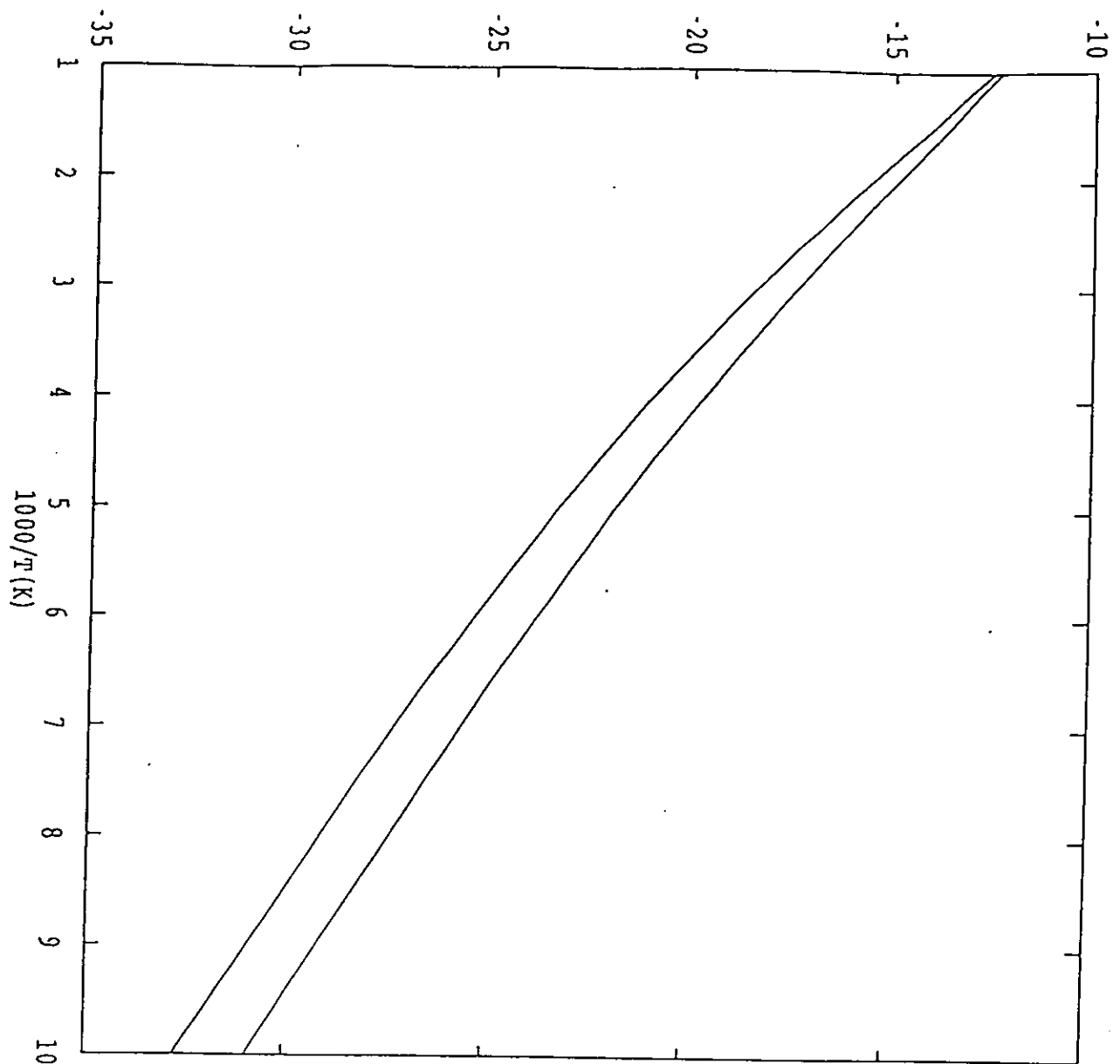


図 1 9 $\text{H} + \text{MuH} \rightarrow \text{HMu} + \text{H}$ 反応と $\text{Mu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MuH} + \text{H}$ 反応の
熱平均反応速度定数
(上から Mu 移行反応、H 移行反応)

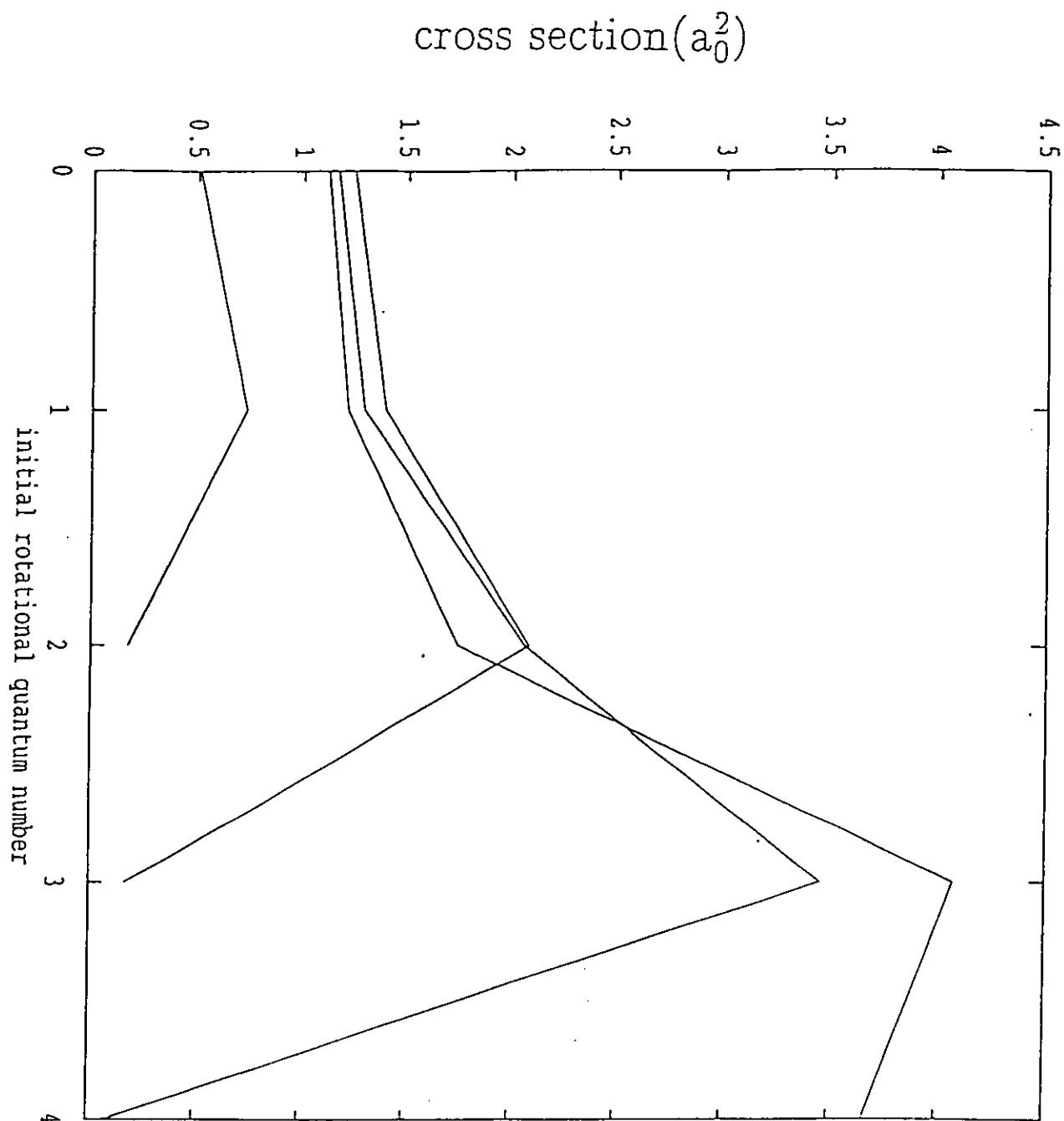


図 2 0 $\text{H} + \text{MuH} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ 反応の
 初期回転量子状態依存性
 (上から $E_{tot}=1.47, 1.27, 1.07, 0.87$ (eV))

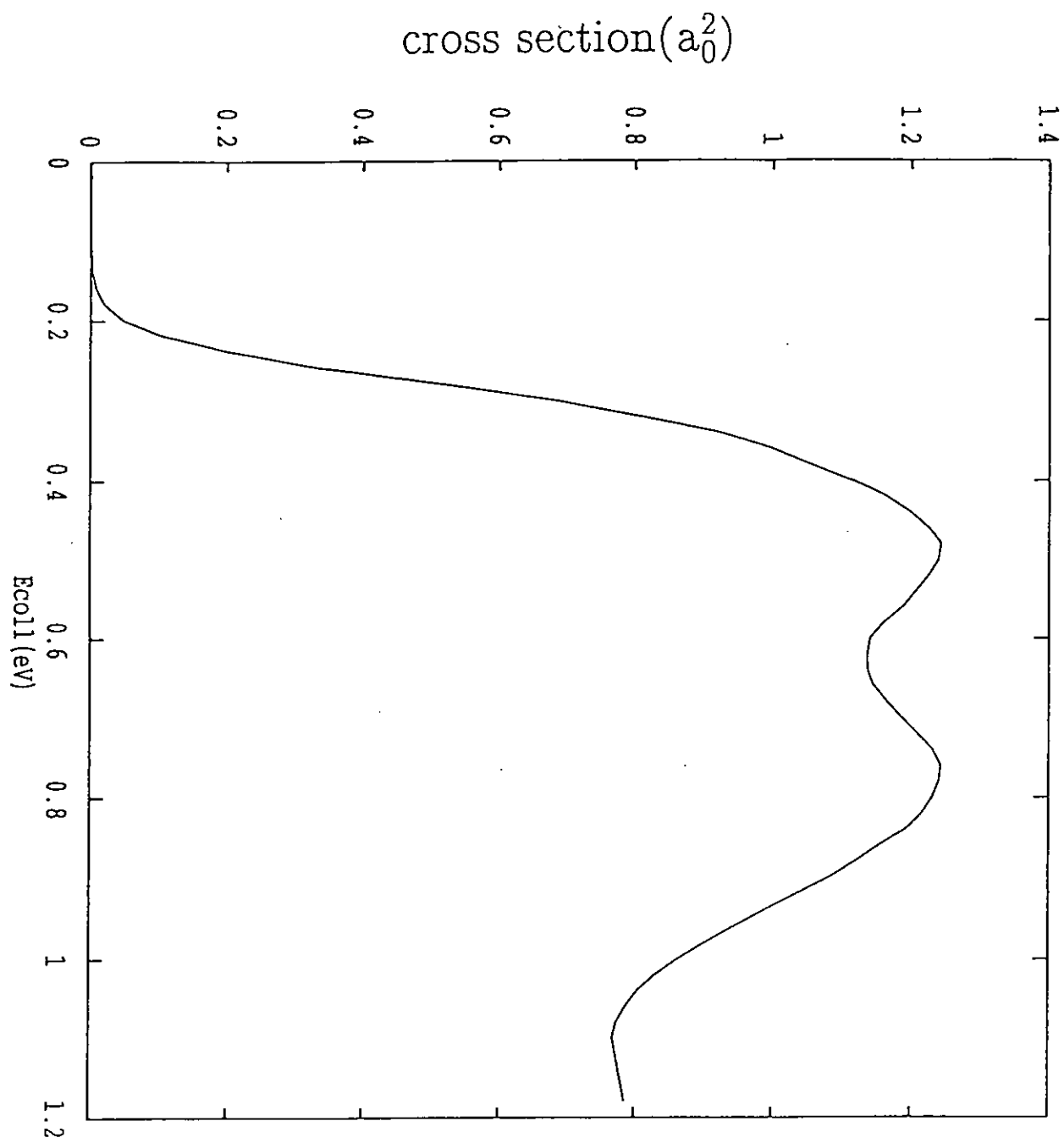
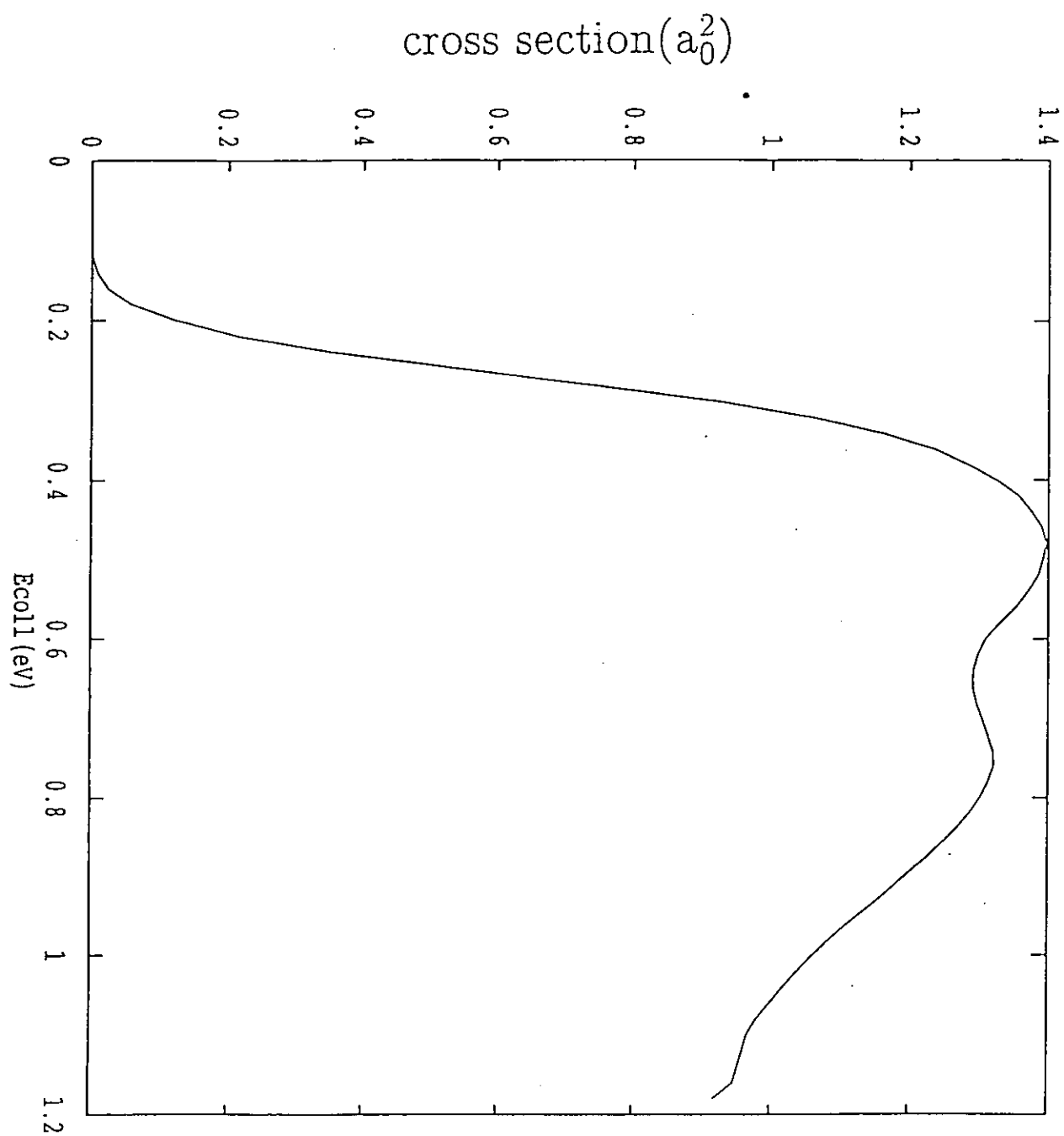
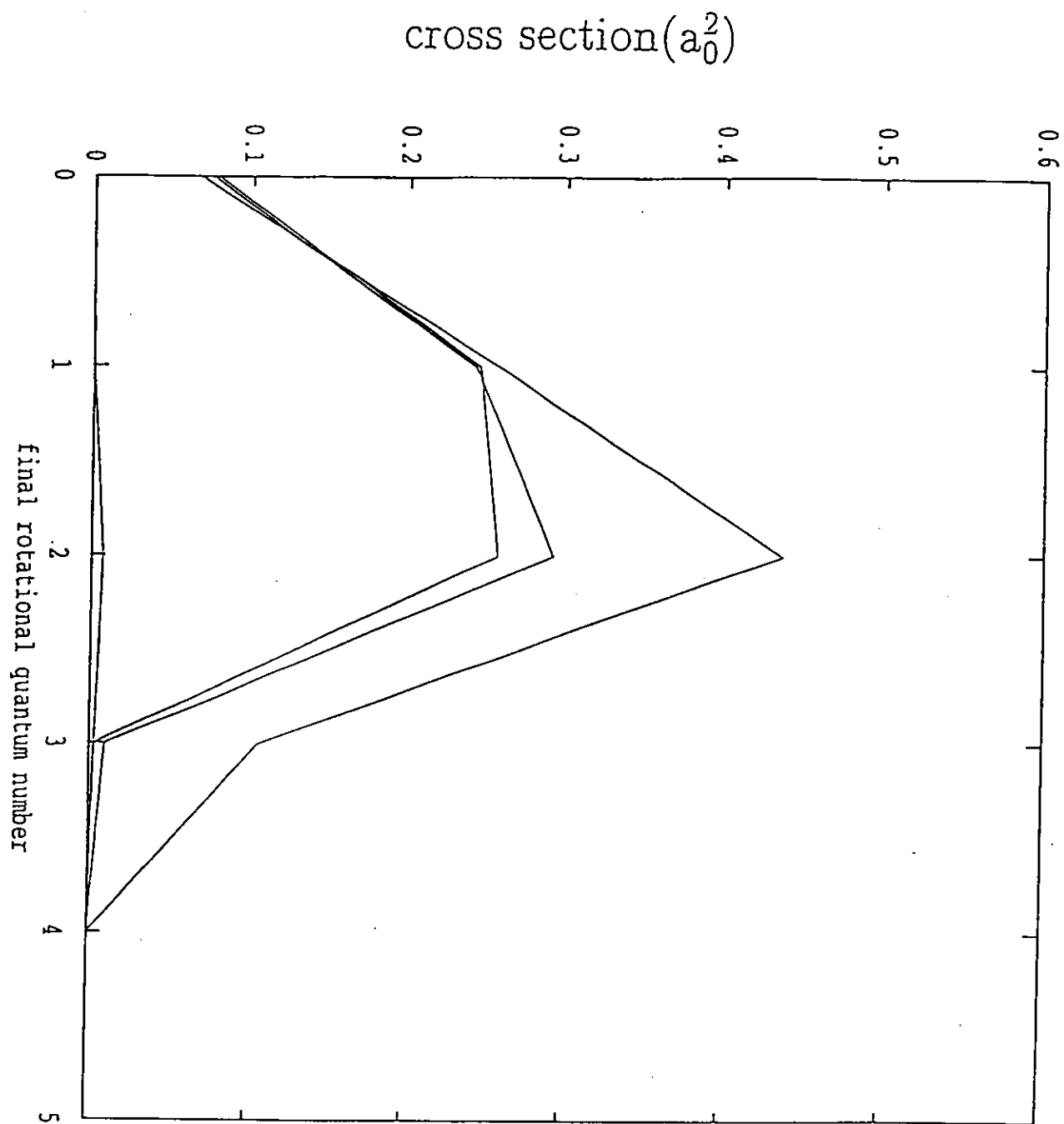


図 2 1 a $\text{H} + \text{MuH} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ 反応の反応断面積
a) $j_i=0$



21b $\text{H} + \text{MuH} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, \Sigma j_f) + \text{H}$ 反応の反応断面積
 b) $j_i=1$



22 $\text{H} + \text{MuH} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, j_f) + \text{H}$ 反応の
 終回転量子状態分布
 $E_{\text{tot}}=1.17(\text{eV})$
 ($j_f=2$ で上から $j_i=2, 1, 0, 3$)

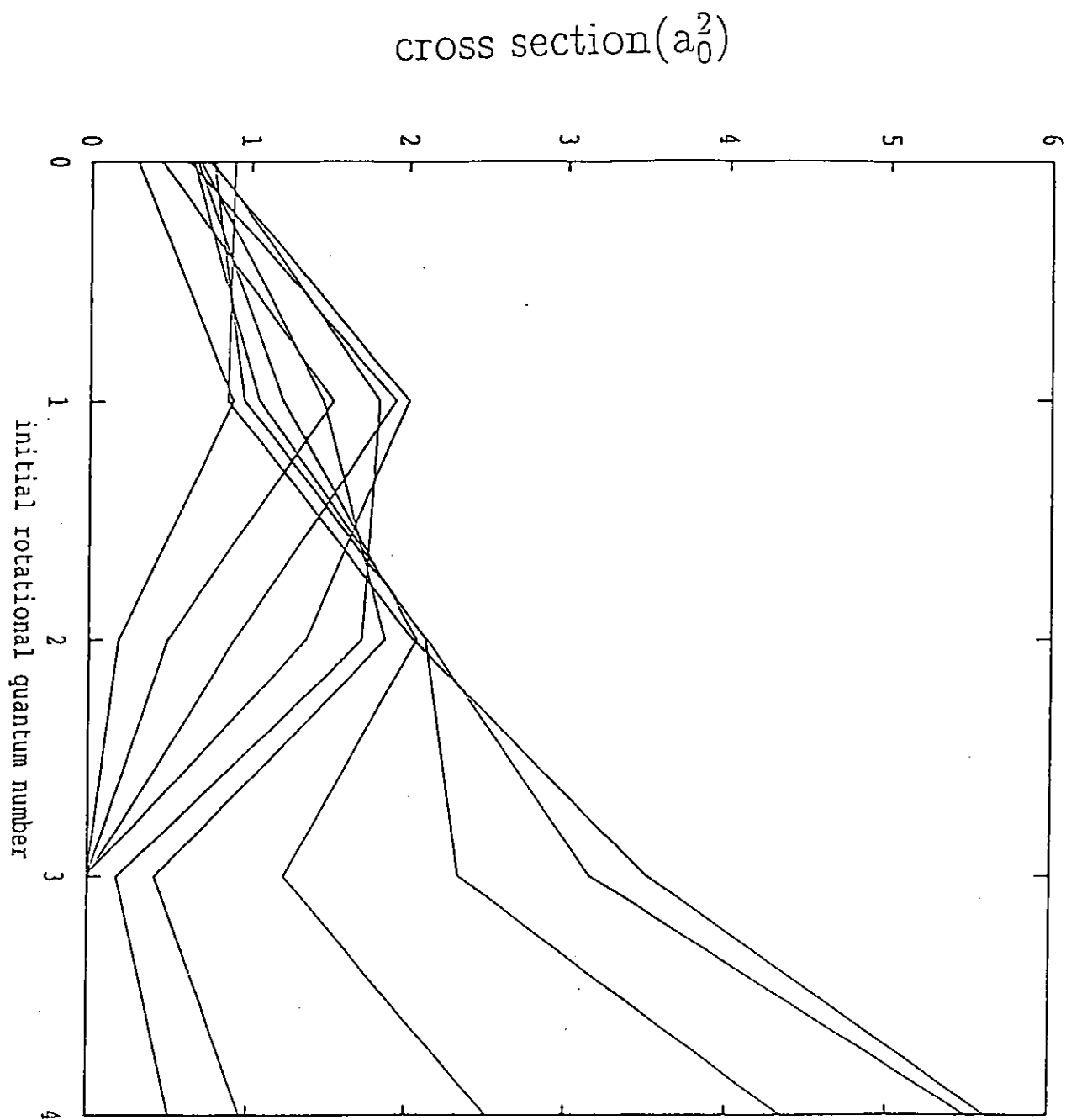


図 2 3 $D + MuH (v_i=0, j_i) \rightarrow DMu (v_i=0, \Sigma j_f) + H$ 反応の

初期回転量子状態依存性

($j_i=4$ で上から $E_{tot}=1.30, 1.22, 1.17, 1.12, 1.07, 1.02$)

($j_i=2$ で下から $E_{tot}=0.82, 0.87, 0.92, 0.97, 1.02, 1.07, 1.30, 1.12, 1.17, 1.22$)

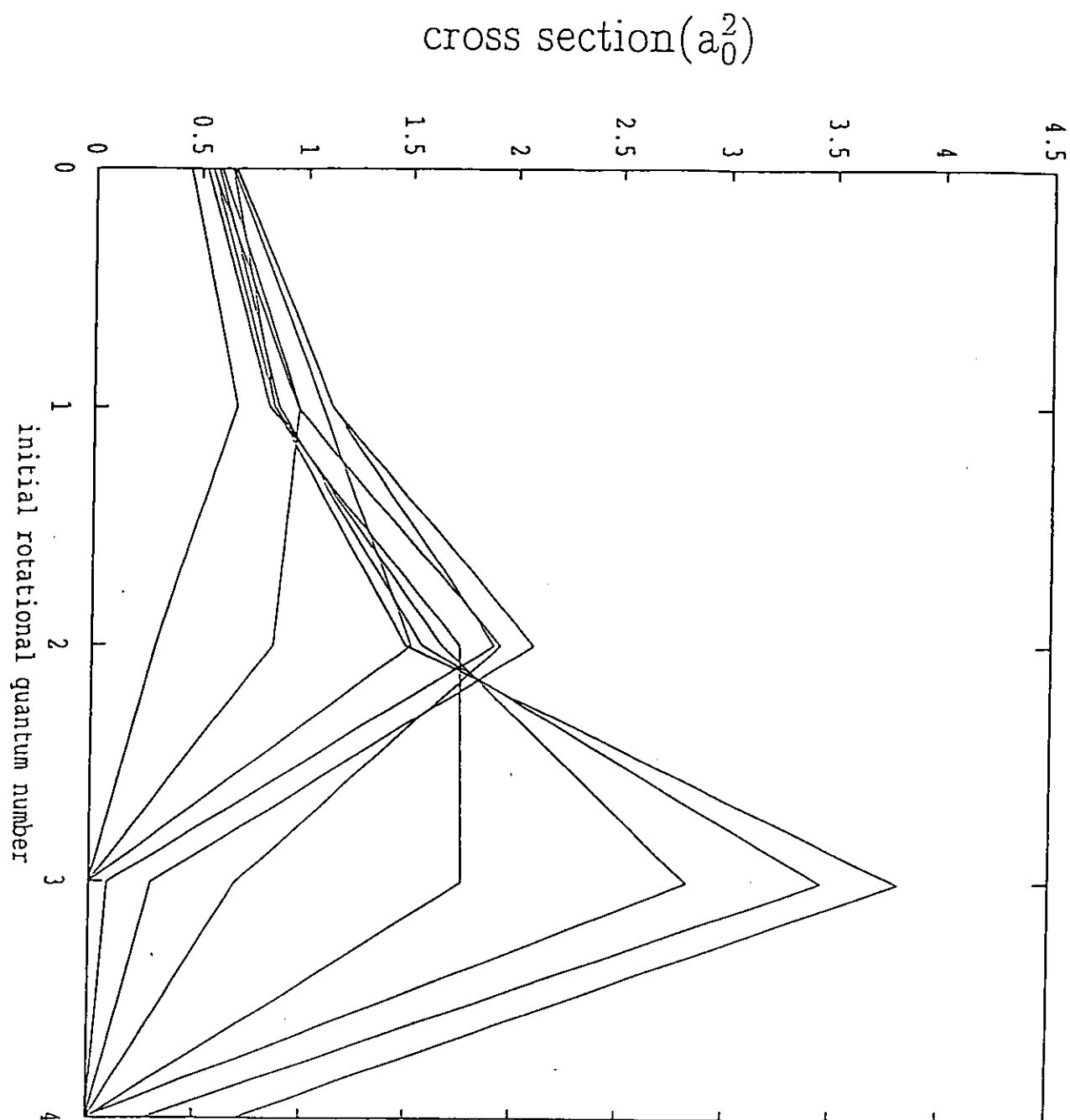


図 2 4 $\text{H} + \text{MuD} (v_1=0, j_1) \rightarrow \text{HMu} (v_1=0, \sum j_f) + \text{D}$ 反応の
初期回転量子状態依存性

($j_1=3$ で上から $E_{\text{rot}}=1.30, 1.22, 1.17, 1.12, 1.07, 1.02, 0.97$)

($j_1=2$ で下から $E_{\text{rot}}=0.82, 0.87, 1.30, 0.92, 1.22, 1.17, 1.12, 0.97, 1.07, 1.02$)

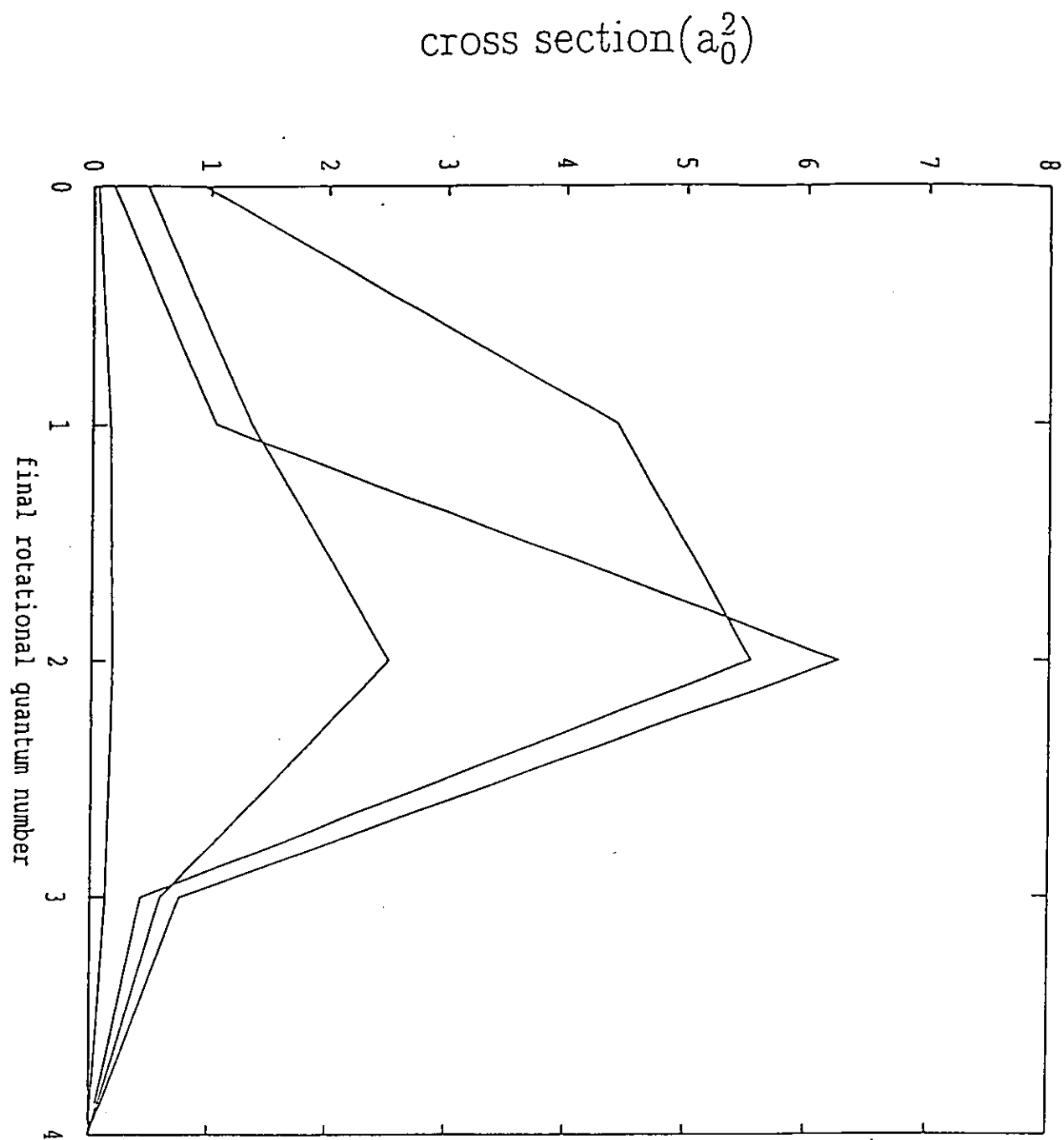


図 2 5 a $D + MuH (v_i=0, j_i) \rightarrow DMu (v_f=0, j_f) + H$ 反応の終回転状態分布
 a) $E_{tot}=1.01(eV)$
 ($j_f=2$ で上から $j_i=2, 1, 0, 3$)

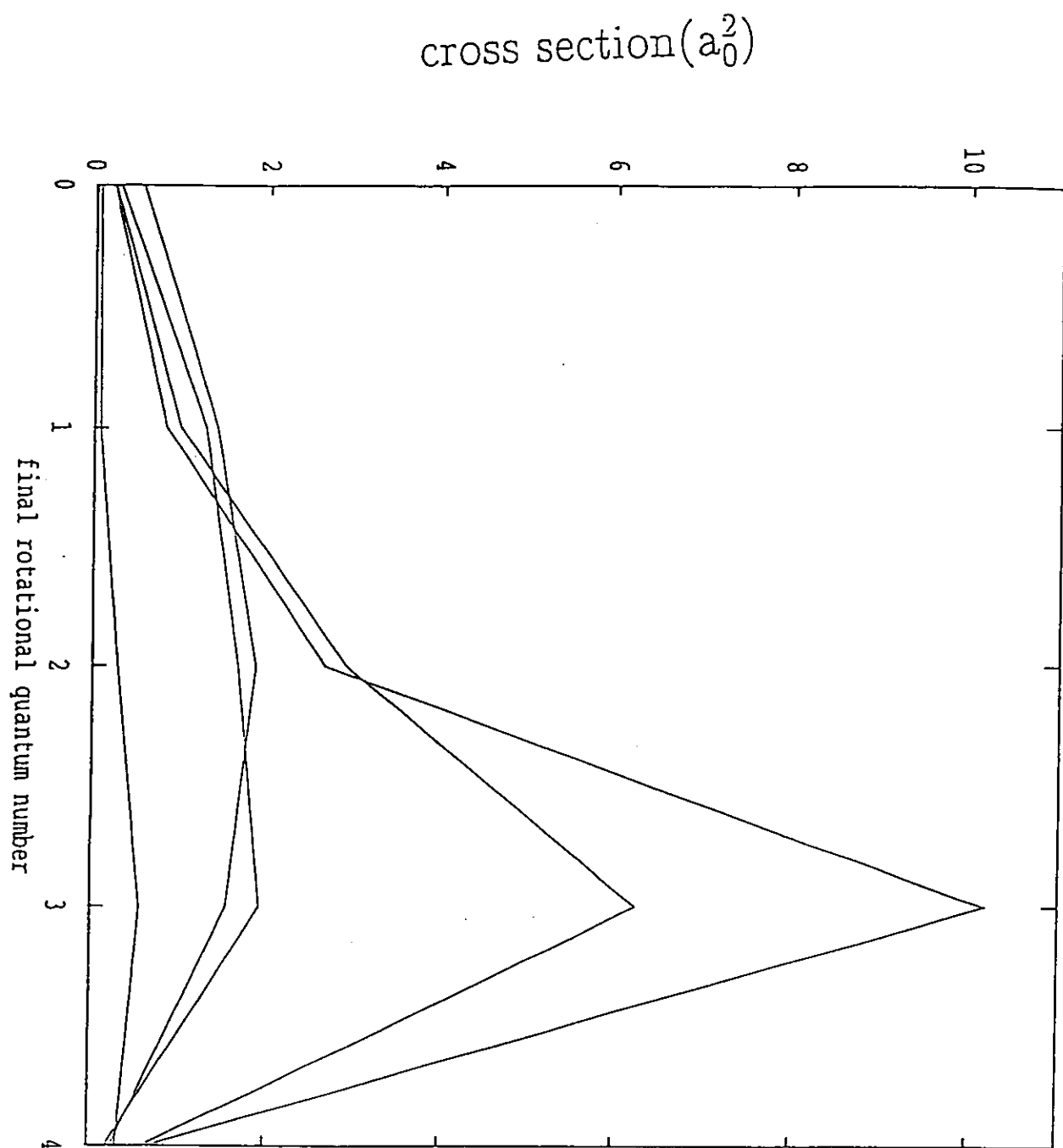


図 2 5 b $D + MuH (v_i=0, j_i) \rightarrow DMu (v_f=0, j_f) + H$ 反応の終回転状態分布
 b) $E_{tot}=1.28(eV)$
 ($j_f=3$ で上から $j_i=3, 2, 0, 1, 4$)

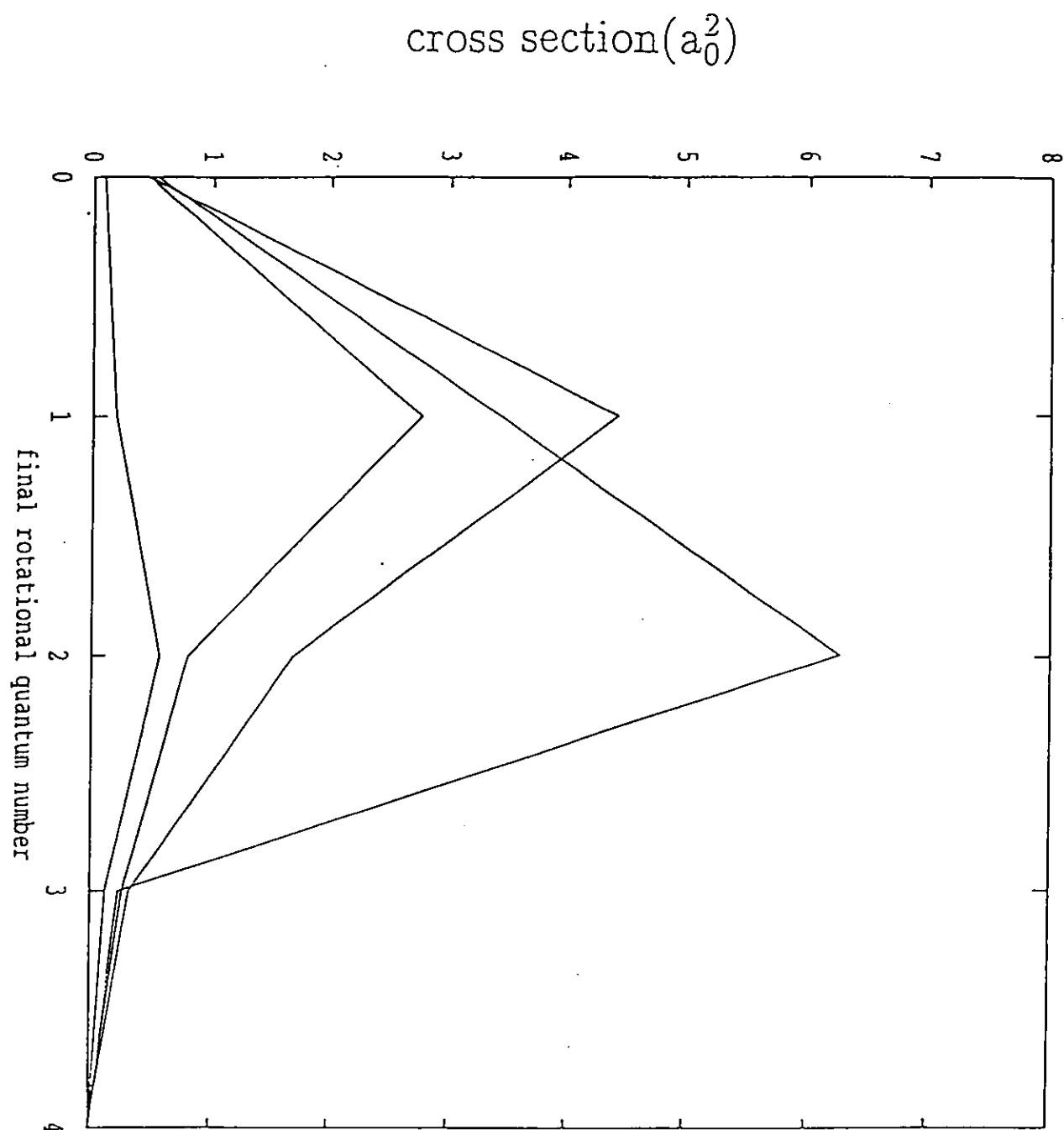


図 2.6 a $\text{H} + \text{MuD} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, j_f) + \text{D}$ 反応の終回転状態分布
 a) $E_{\text{tot}}=1.01(\text{eV})$
 ($j_f=2$ で上から $j_i=2, 1, 3, 0$)

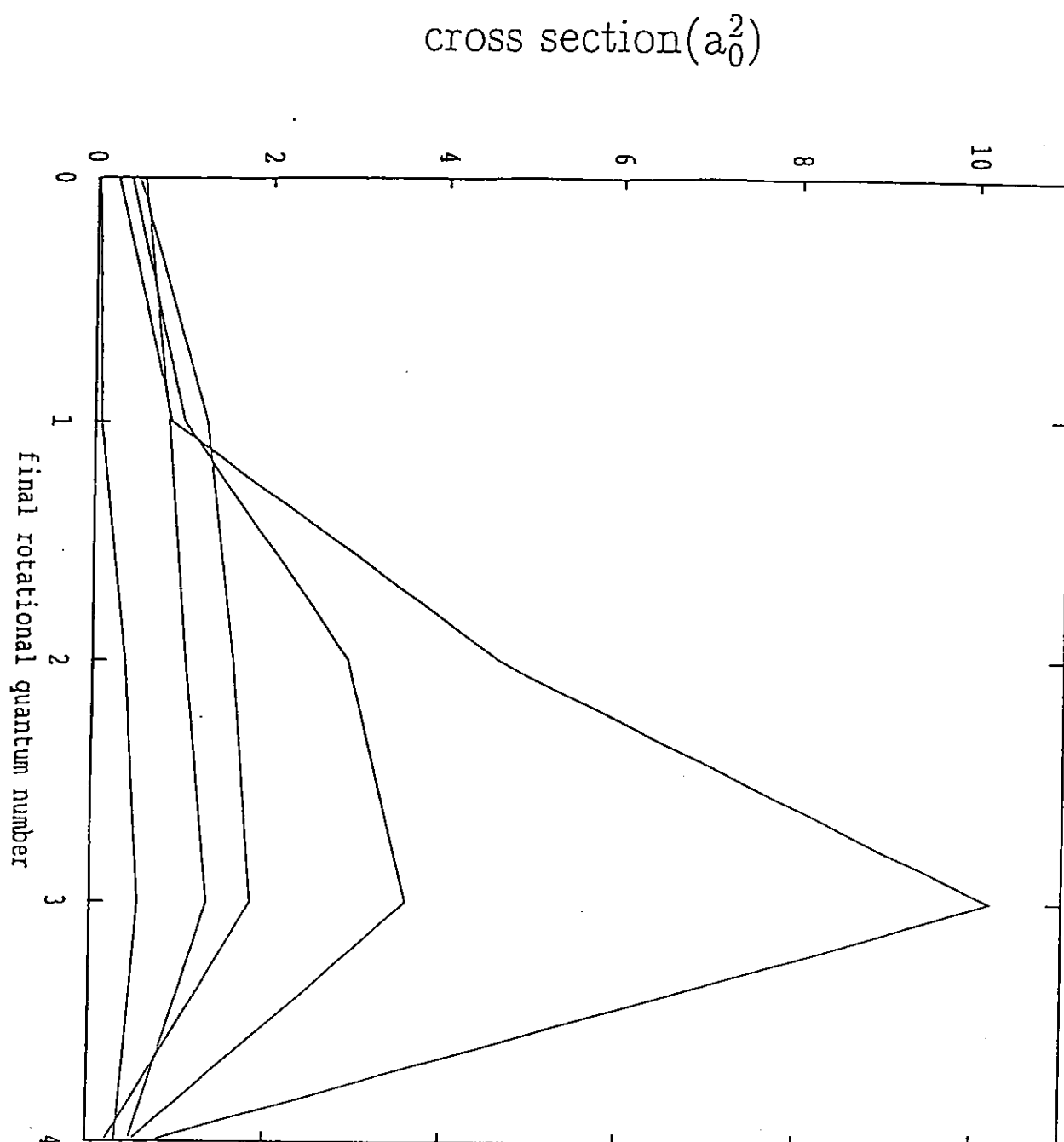
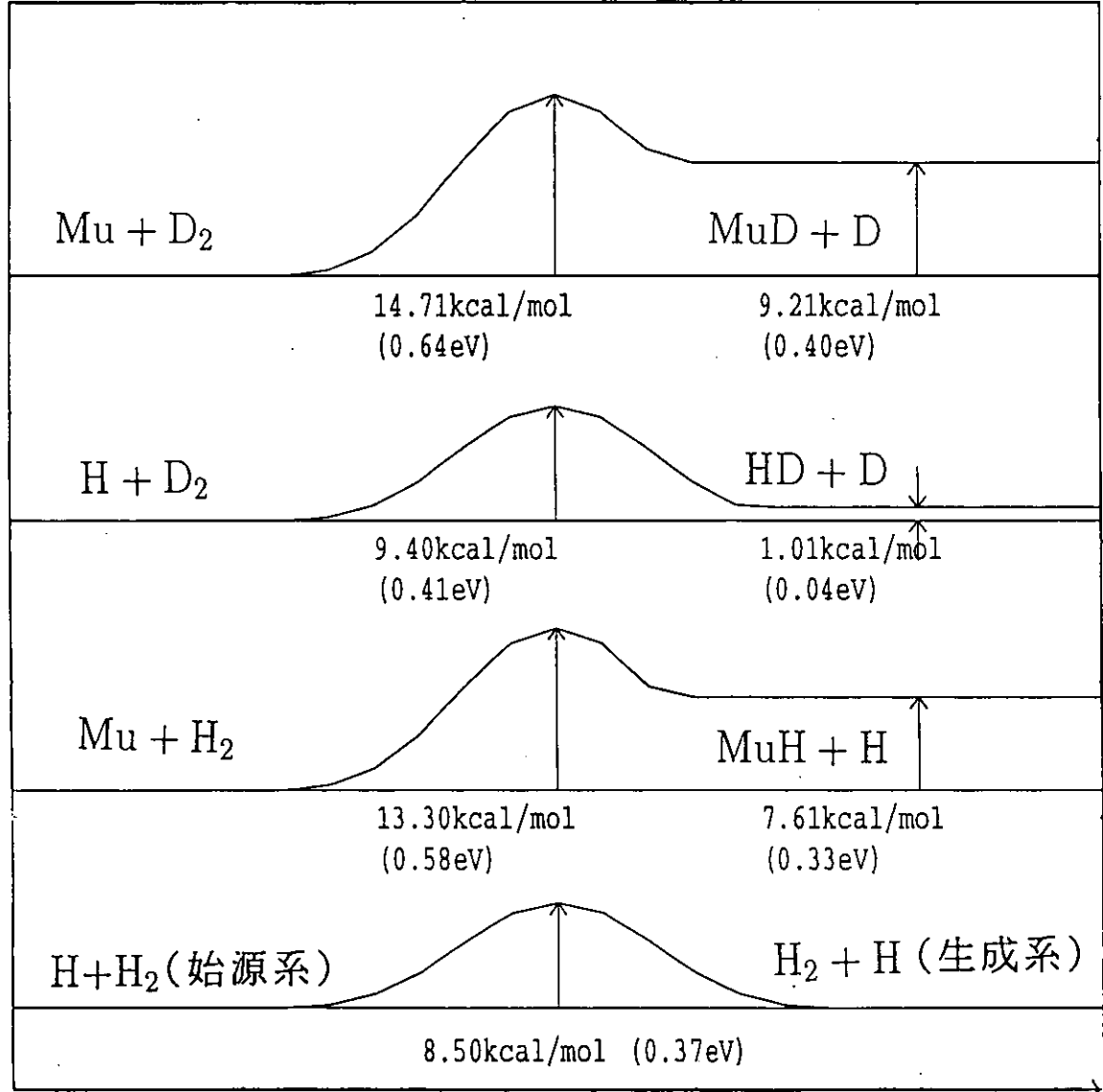


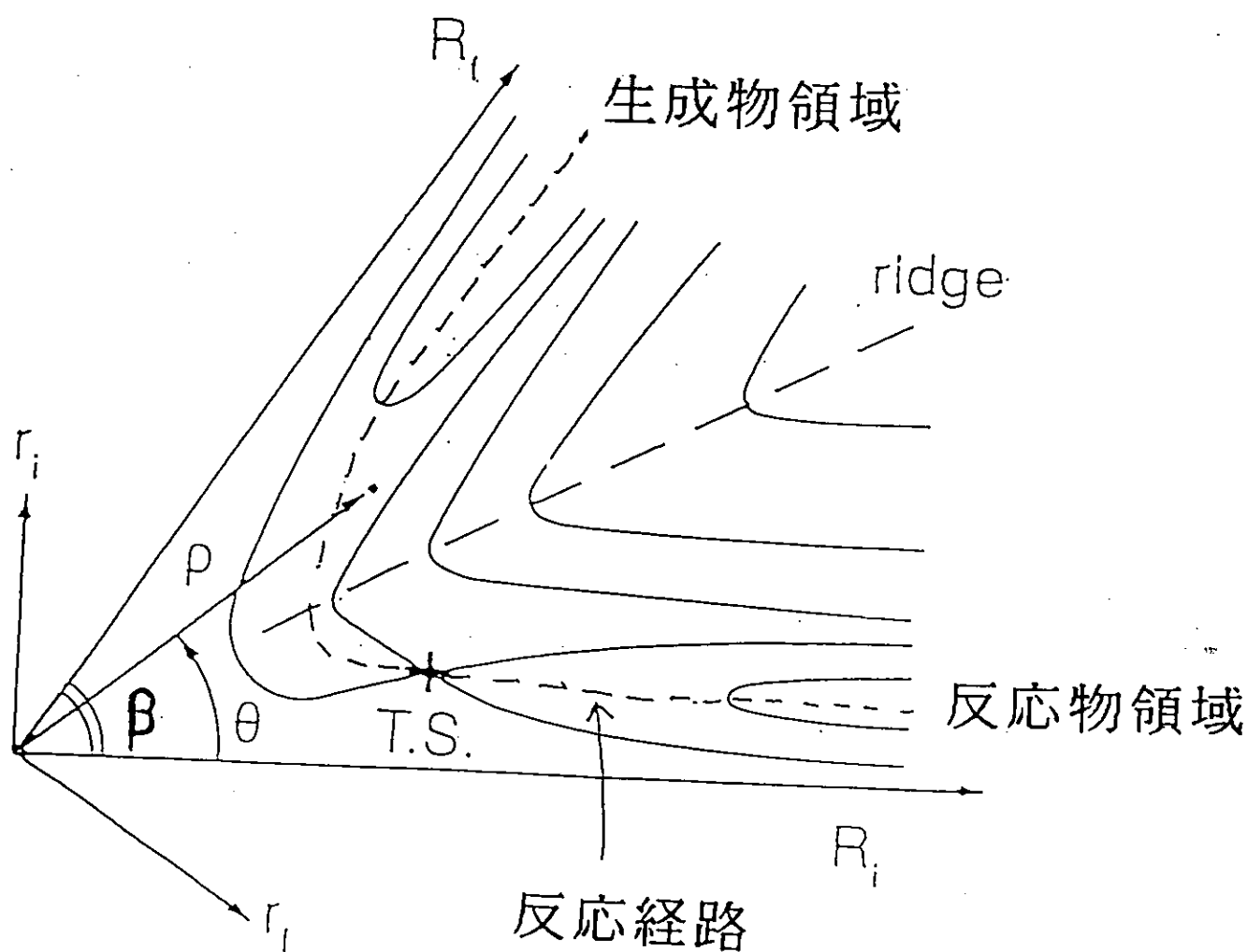
図 2 6 b $\text{H} + \text{MuD} (v_i=0, j_i) \rightarrow \text{HMu} (v_f=0, j_f) + \text{D}$ 反応の終回転状態分布
 b) $E_{\text{tot}}=1.28(\text{eV})$
 ($j_f=3$ で上から $j_i=3, 2, 1, 0, 4$)



反応座標

図B

ポテンシャルエネルギー等高線図



直線形($A+BC \rightarrow AB+C$)の超球座標 (ρ, θ)

$$\beta = \tan^{-1} \left[\frac{m_B(m_A + m_B + m_C)}{m_A m_C} \right]^{1/2}$$

(m_A, m_B, m_C : A, B, C の質量)