

氏名 津 田 健一郎

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第124号

学位授与の日付 平成7年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主査教授 花 崎 一 郎

教授 中 村 宏 樹

助教授 鈴 木 俊 法

助教授 谷 村 吉 隆

教授 市 川 行 和

（宇宙科学研究所）

序)

化学反応の動力学をいわゆる古典軌道法で扱うのは簡単で数多くの計算が行われており、それなりの成果をおさめてはいる。しかし、これを量子力学的に正しく取り扱う事によって古典力学の限界を明らかにし、干渉効果やトンネル効果などの量子力学的効果が化学反応にどのような影響を与えているのかを知る事は、化学反応、特に軽い原子を含む反応をさらに深く理解するために不可欠な事である。本研究では、ミューオニュウムを含む3原子系の化学反応に着目し、超球座標を用いてその量子動力学を解明した。3原子系の化学反応の理論的研究は、この数年の間に、計算手法の進展と大型計算機の能力の著しい向上によって、大いに進歩した。すなわち、化学反応動力学を量子論に基づいて厳密に議論する事が可能になってきた。この進歩によって、次の3つの大きな効果が期待される：

(1) 量子効果が化学反応に及ぼす影響の厳密な解明。(2) 理論と実験の詳細な比較とともに実験ではつかみにくい状態間遷移の動力学に正確な理解。これによって、反応動力学理論、量子化学計算、分子線実験の緊密な連携が可能となり化学反応動力学の真の理解が一層進展する。(3) 古典軌道計算や量子論に基づいた様々な近似理論の検証。

本研究では、量子力学的厳密計算の手法を開発し、それを用いてミューオニュウム(Mu)を含む原子移行反応( $\text{Mu} + \text{H}_2$ ,  $\text{Mu} + \text{D}_2$ ,  $\text{Mu} + \text{HD}$ ,  $\text{Mu} + \text{HBr}$ 等)のダイナミクスを調べた。ミューオニュウムは、水素原子の約9分の1の質量を持つ水素原子の一種の同位体であり、同位体置換効果が大いに期待される反応系である。Mu入射の反応については Flemingらの実験により反応速度が求められているが、厳密な量子散乱計算は例がなく、それが待たれていた。本研究においてこれが初めて実行された。本研究の目的は大きく分けて次の2つである。第一は、CS近似やCCPA近似(エネルギーシフトの近似)など、これまでに行われたいくつかの近似計算の妥当性を検証する事。第二は、これらの反応の動力学を詳細に検討する事である。今回行った厳密計算から得られた反応速度定数と反応断面積を、他の近似計算の結果や実験と比較した。また、各反応における、終回転状態分布や反応断面積の初期回転状態依存性等、反応動力学の詳細を解明した。更に、将来の実験を期待して、量子効果の大きいMu移行反応の動力学をも解明した。

計算方法)

本研究では、我々の研究グループで開発した、任意の全角運動量Jに対して量子力学的厳密計算を実行しうる手法及びコードを用いた。座標系には、2種類の超球座標を用いた。一つは反応領域で有効なAPH座標で、もう一つは漸近領域で有効なDeives座標である。最終的な散乱行列は、ヤコビ座標の枠組みで求めた。超球半径 $\rho$ 毎に解かれる2次元の固有値問題は、DVR法を用いて計算した。また、散乱行列を求めるための緊密結合方程式は、diabatic-by-sector法に基づいたR行列伝搬法によって解いた。ポテンシャルエネルギー関数は、Liu, Siegbahn, Truhlar, Horowitz、による関数を用いた。

結果と考察)

(1) 反応速度定数と反応断面積の評価—各種近似及び実験との比較

$\text{Mu} + \text{H}_2$ 反応では、厳密計算から得た反応速度定数が、576 K付近より高温では、実験と約5%の差でよく一致した。この一致は、CS近似と実験結果の一致よりも良い。こ

これは、CS近似が、高エネルギー領域で悪くなる事が原因である。比較的低温領域で、CS近似の方が厳密計算の結果よりも若干実験値に近くなっているが、これは偶然と思われる。古典軌道計算の結果は、厳密計算の結果より2倍程度大きい。また、遷移状態理論計算にトンネル効果の補正を加えた結果(VTST計算)は、高温領域で厳密計算の結果と比較的よく一致するが、低温領域では小さすぎる(1/3以下)。反応断面積について、厳密計算とCS近似の結果を比較した結果、衝突エネルギーが0.6eV付近より大きい所では、CS近似は全く良くない事が分かった。Mu+D<sub>2</sub>反応では、厳密計算の反応速度定数は実験値とよく一致した。VTST計算と厳密計算の結果を比べると、低温領域でVTST計算の結果は小さすぎる。Mu+HBr→MuH+Brについては速度定数の実験しかないが、これとの比較検討を行った。

## (2) CCPA近似の妥当性

CCPA近似とは、 $J > j_i$  (初期回転量子数) の反応確立を  $J = j_i$  の反応確立を用いて近似する方法である。比較的lowエネルギー領域では、CCPA近似は悪くないが、 $J = j_i$  の反応確立のエネルギーが、振動構造を示すエネルギー領域に入ると、この近似はうまく働かなくなる事を示した。

## (3) 初期回転励起の効果

全断面積の初期回転量子数 ( $j_i$ ) 依存性を解析した。全エネルギー毎に、断面積が最大となる  $j_i$  が存在し、全エネルギーが大きくなるに従って、その  $j_i$  も大きいものへ移っていく、という特徴があらわれた。

## (4) 終回転状態の分布

$j_i$  毎に、全断面積の終回転量子数 ( $j_f$ ) の分布を調べた。比較的lowエネルギー領域では、どの  $j_i$  に対しても  $j_f = 0$  で全断面積が最大になっているが、全エネルギーが上がるに従って、より大きな  $j_f$  で最大を示すようになる。この特徴は、 $j_i$  が小さい方が顕著にあらわれている。

## (5) 同位体効果及び Mu移行反応の動力学

H移行とD移行の違いを、 $Mu+HD \rightarrow MuH+D$  と  $Mu+DH \rightarrow MuD+H$  という反応系を例に調べた。D移行の方が、同じエネルギーでの断面積が少し大きく、D移行の方がDH分子の回転励起で反応が促進されている。また、Mu移行反応 ( $MuH+D \leftrightarrow H+MuD$ ) の動力学を解析した。

## まとめ)

反応速度定数は、本研究の厳密計算の結果とFlemingらの実験結果がよい一致をみせた。CCPA近似は、lowエネルギー領域では有効である事が確認された。高エネルギー領域で初期回転励起が反応を進める上で重要であることが分かった。同位体効果やMu移行反応の量子力学を解明した。古典軌道法や各種近似の限界を示した。

## 審査結果の要旨

本論文は、 $H + H_2$ のような最も簡単かつ典型的な化学反応素過程において、原子のひとつをミューオニウム ( $Mu$ )におきかえた反応、すなわち、 $Mu + H_2 \rightarrow MuH + H$ ,  $Mu + D_2 \rightarrow MuD + D$ ,  $Mu + HD \rightarrow MuH + D$  (または、 $\rightarrow MuD + H$ )、および  $H + MuH \rightarrow MuH + H$ ,  $H + MuD \rightarrow MuH + D$ ,  $D + MuH \rightarrow MuH + D$  などについて、詳細な動力学理論計算をおこなった結果を述べたものである。本研究の特徴は第一に、動力的とりあつかいの厳密さにある。従来は角運動量のとりあつかいの困難さのため、各種の近似モデルが提案され、実際に数値計算がおこなわれてきた。本研究では、超球座標系を採用することによって、上記のようないろいろの反応系あるいは複数の反応チャンネルの存在する系を単一の座標系で表せるようにし、これを用いて動力学を厳密にかきあらわしたモデルが用いられた。この定式化はすでに完成しているものを用いており、本研究の内容ではないが、本研究ではこのモデルを上記のような系に適用して従来行われている各種の近似モデルの良否を評価することに成功している。第2に、上記の系では、ミューオニウムという、質量が水素原子の約  $1/9$  の“原子”を用いることによって、トンネル効果、0点エネルギーの効果、また並進運動速度の違いなど、顕著な同位体効果が期待される。本研究では上記の各反応系について詳細な理論計算を行い、反応速度定数、反応断面積をもとめ、とくに、反応系の初期回転分布にたいする反応断面積の依存性や生成系の回転分布を衝突エネルギーの関数として求め、これらの結果についてミューオニウムの質量数が小さいことによる効果、および、通常質量数では明瞭にあらわれない角運動量にたいする依存性を見だし、詳細な議論を行っている。また、反応速度定数の温度依存性など実験的に得られている結果と本研究の計算結果がよく一致することも示されている。このように、本論文は、ミューオニウムという新しい同位体を基本的な素反応過程に持ち込むことによって、さまざまな新しい知見を得ており、この結果は化学反応の動力学の研究に新たな知見と将来の見通しを与える可能性があること、また動力的に厳密なモデルを実際に適用することによって各種の近似計算のアプリオリな評価を可能にしたことから、学位の授与に相当する十分な内容をもっていると判断される。なお、本論文に関する口述試験は平成7年1月6日に実施された。約3時間にわたって、論文に書かれている研究結果の発表、およびその内容について、詳細にわたり質疑応答が行われた。さらに、一般的な基礎知識についても口頭試問をおこなった。その結果、発表者はその研究内容およびその基礎となる理論的取扱いについて十分な知識と理解をもち、審査員の詳細にわたる質問に適切に答えた。一般的な基礎知識にも欠けるところはないと判断された。尚、本論文は日本語で書かれているが、併せて提出された英文要旨にも問題はなかった。

また、平成7年1月31日に実施された公開発表会においても、すぐれた発表をおこない、かつ質問に適切に答えた。以上の点から、口述試験および公開発表は合格と判定された。