

## Mu + F<sub>2</sub>, FMu + F 反応の理論研究

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○田中友和 , 高柳敏幸

ミュオニウム(Mu)は水素原子(H)の原子核である陽子を正の電荷をもったミューオン( $\mu^+$ )に置き換えた水素の同位体である。 $\mu^+$ は自然界には宇宙線の中に微量含まれている。人工的には、加速器による核の衝突から正の電荷をもったパイオン( $\pi^+$ )を生成し、それが崩壊した結果できる  $\mu^+$ に電子が1つ捕まることで Mu が生成する。Mu の質量は H のおよそ 1/9 倍と非常に軽い。Mu は 2.2  $\mu$ s の有限な寿命をもつが、化学反応を研究するには十分な寿命である。Mu が関わる反応には大きな量子効果が期待されるため、様々な分子との反応が研究されてきた。

フッ素分子(F<sub>2</sub>)と Mu の反応は 1989 年に Fleming らのグループによって反応速度が測定された<sup>[1]</sup>。彼らの測定した反応速度のアレニウスプロットは直線から著しくずれており、トンネル効果が反応速度に大きな影響を与えていることを実験的に示した。H(Mu)FF 系のポテンシャルエネルギー計算の歴史は古く 1973 年に Schaefer らのグループが初めて計算を行った<sup>[2]</sup>。その後も様々なグループがこの系についてのポテンシャルエネルギー計算を行ってきた。しかし、この 3 原子系の全領域をカバーしたグローバルかつ高精度なポテンシャルエネルギー曲面は存在しなかった。全領域をカバーしたポテンシャルエネルギー曲面であれば F の間を Mu が行き来する F + MuF  $\rightarrow$  FMu + F 反応についても反応ダイナミクスを計算することができる。H や Mu のような軽い原子が重い原子間を行き来する反応は heavy-light-heavy 系と呼ばれている。この系は、ゼロ点振動効果やトンネル効果などの量子効果が非常に大きいことが期待される。

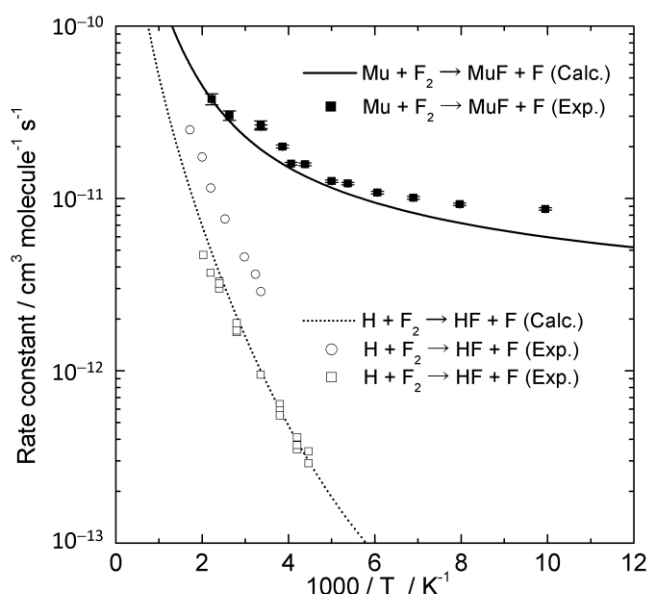


Fig. 1 Mu(H) + F<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Mu(H)F + F 反応のアレニウスプロット

そこで私たちは、H(Mu)FF 系の全領域をカバーする高精度なポテンシャルエネルギー曲面を作成し、それを用いた量子動力学計算を行った。ポテンシャルエネルギーは Davidson 補正を加えた MRCI(Multi-Reference Configuration Interaction)/aug-cc-pVQZ レベルで計算し、およそ 24000 点の計算点をスプライン補間することによりグローバルなポテンシャル曲面を作成した。量子動力学計算には Skouteris らの作成した量子反応散乱計算プログラム<sup>[3]</sup>と、量子波束法を使用した。

量子反応散乱計算から  $F_2$  と  $Mu(H)$  の反応速度について計算し、実験値と比較したものが Fig. 1 である。計算から求めた  $Mu$  の反応速度定数は実験値とほぼ一致しており、十分な精度で計算ができたといえる。また、 $Mu$  のアレニウスプロットは室温(300 K)程度でも傾きが変化しており、トンネル効果による反応への影響が室温程度でも顕著にみられることがわかった。

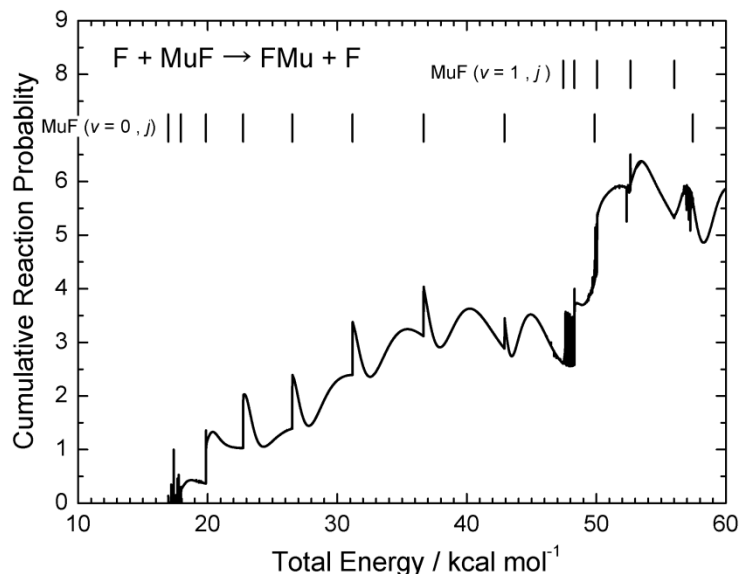


Fig. 2  $F + MuF \rightarrow FMu + F$  反応の累積反応確率  
縦線は  $MuF(v,j)$  の振動回転準位

Fig. 3 は初期波束をポテンシャル井戸上に置き波束計算を行った結果から求めた共鳴状態の状態密度スペクトルと、 $F + FMu(v,j) \rightarrow FMu(v = all, j = all) + F$  反応の振動回転準位ごとに分けた反応確率を比べたものである。このグラフをみると、共鳴状態スペクトルと反応確率のピークのエネルギーがほぼ一致している。この結果から、反応確率にみられたピークは反応前後にある共鳴状態によるものであることがわかる。

反応前後にある van der Waals 力や水素結合によるポテンシャル井戸での共鳴状態が、反応確率にピークとして表れて反応に影響を与えることは以前の研究でも示唆されていた。しかし、Fig. 3 のように反応確率がほぼ 100 % まで促進されるような例は以前にはなく、極めて興味深い。このことは、共鳴が低温での反応速度に大きな影響を与える可能性があることを示している。

#### Reference

- [1] A.C Gonzalez et al. *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6164.
- [2] S.V. O'Neil et al. *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1126.
- [3] D. Skouteris, J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, *Comp. Phys. Comm.* **133** (2000) 128.

$F + MuF \rightarrow FMu + F$  反応の量子反応散乱計算の結果が Fig. 2 である。Fig. 2 をみると反応確率にいくつかのピークが表れていることがわかる。このピークは  $MuF$  の振動回転準位に相当するエネルギーに表れている。この  $Mu$  交換反応では反応の前後に水素結合性によるポテンシャルの井戸が存在していることから、反応の前後にあるポテンシャルの井戸による共鳴状態がこのピークの原因ではないかと考え、量子波束計算で詳細な解析を行った。

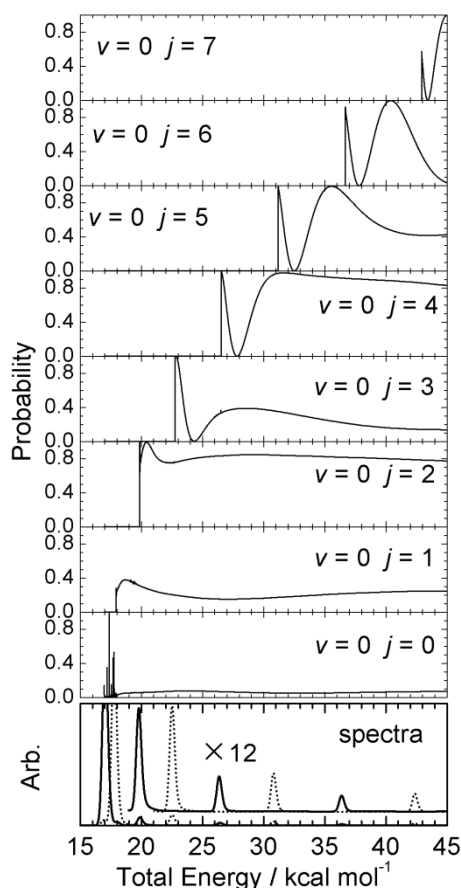


Fig. 3 共鳴状態スペクトルと  $F + MuF(v,j) \rightarrow FMu(v = all, j = all) + F$  反応確率