

## 熱外中性子散乱断面積の評価と分子振動状態の解析

(東北大院理) ○保木邦仁、田名部誠一、河野裕彦、藤村勇一

【序】熱外中性子散乱による分子構造・化学反応ダイナミクスに関する研究が盛んになってきた。熱外中性子のエネルギーは  $0.1\text{eV}$  から  $100\text{eV}$  程度であり、化学結合エネルギーと同程度かそれ以上である。また、中性子は主に原子核と相互作用するが、電子との直接的な相互作用はない。特に、中性子は他の原子核と比較してプロトンと相互作用しやすい（散乱断面積は約  $100\text{fm}^2$  程度）。従って、中性子散乱はプロトンと選択的に相互作用する点において光や電子散乱とは異なる観測手段と言える。日本では大強度陽子加速器（J-PARC）の建設がはじまり、高強度中性子ビームを用いた実験が本格的に始動する。

熱外中性子散乱による分子構造の観測が有力な手法となる場合として、分子内プロトンの位置特定や、プロトン移動の解析が挙げられる [1]。X線や電子線によって水素原子の位置を特定するのは一般に困難であり、高温・高圧実験のように試料の量に制限のある場合には NMR を用いた核配置の測定も難しいからである。水素は科学において最も基本的な元素であり、中性子散乱の研究成果は、惑星内部に存在する氷の状態や生体分子の機能発現などに関して新たな知見を与えると予想されている。

また、プロトンの量子力学的な動力学は科学の様々な分野において重要な役割を果たすことが知られている。中性子散乱は、分子中の核に局所的な撃力を与える最も直接的な手法であり、これにより誘起される分子核波束ダイナミクスに関する研究は大変興味深い。特に、Dreismann らの研究グループは水-重水混合液中の中性子散乱実験を行い、断面積比が重水素の濃度に依存し、その変化幅は約 2 倍もあることを発見した [2]。この結果を中性子散乱における従来の理論に基づいて説明するのは困難であり、この効果は振動状態の量子力学的な短寿命の相関に起因すると考えられている。

【目的と理論】本研究では、振動核波束ダイナミクスの計算を行うことによって中性子散乱断面積を求める方法を開発し、分子内ポテンシャルが散乱断面積に与える影響の解析を目指す。入射中性子エネルギー  $E$  が分子の振動エネルギー  $\hbar\omega$  と比較して高いとき、分子結合を無視して原子核（プロトン）を自由粒子として考えることができる（図 1a）。一方、 $E$  が  $\hbar\omega$  と比較して低いとき、振動運動を無視して分子全体を剛体として考えることができる（図 1b）。しかし、 $E$  が  $\hbar\omega$  と同程度の場合は（図 1c）、分子の振動を考慮した取り扱いが必要である。

全ハミルトニアン  $H_{\text{total}}$  は分子ハミルトニアン  $H_{\text{M}}$ 、中性子の運動エネルギー  $T_n$  およびプロトンと中性子との相互作用を記述するポテンシャル  $V$  の和で表される。

$$H_{\text{total}} = H_{\text{M}} + T_n + V \quad (1a)$$

$$V = 4\pi\hbar^2 a \delta(r_n - r_H) / m_n \quad (1b)$$

ここで、 $r_n$  は中性子の座標、 $r_H$  はプロトンの座

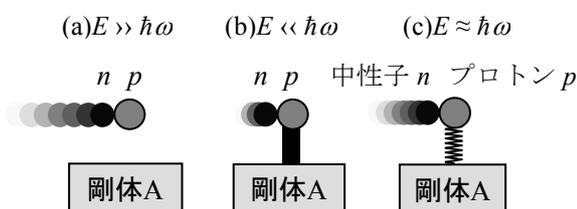


図 1: 入射中性子エネルギー  $E$  による H-A 型分子の振る舞い。(a) 自由プロトンと中性子の弾性散乱。(b) 剛体 A と強く結合したプロトンと中性子の弾性散乱。(c) 非弾性散乱。

標,  $m_n$ は中性子の質量である. また, 中性子とプロトンとの散乱長 $a$ は中性子の入射波よりも十分短いので ( $a \approx 12.8$  fm), 相互作用ポテンシャル $V$ をデルタ関数で近似する. 次に, H-A型のモデル分子を考える. Hを中性子の標的, 分子の他の部分を剛体Aとして取り扱う.  $H_M$ を分子重心座標 $R$ と相対座標 $r$ で表す.

$$H_M = T_{CM} + T_{rel} + V_{mol}(\mathbf{r}) \quad (1c)$$

但し,  $T_{CM}$ は分子の並進運動エネルギー,  $T_{rel}$ は相対運動エネルギー,  $V_{mol}(\mathbf{r})$ は結合エネルギーである. 部分微分散乱断面積 $d^2\sigma/d\Omega dE'$ は1次のボルン近似の下で以下のように書かれる.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{2a^2}{\pi\hbar} \frac{k'}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dt C_{\Delta k}(-t) e^{-\frac{(\Delta_{CM}^2 + \Delta_E^2)t^2}{4\hbar^2} - \frac{i}{\hbar}(E-E'-\hbar^2\Delta k^2/2M)t} \quad (2a)$$

$$C_{\Delta k}(t) = \sum_{\ell} P_{\ell}(T) \langle \ell | e^{i(m_A/M)\Delta k \cdot r(t)} e^{-i(m_A/M)\Delta k \cdot r} | \ell \rangle \quad (2b)$$

ここで,  $\mathbf{k}$ と $E$ は各々入射中性子の波数と運動エネルギー,  $\mathbf{k}'$ と $E'$ は各々散乱中性子の波数と運動エネルギー,  $\hbar\Delta k = \hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k}$ は運動量移行である. また,  $m_A$ は分子中の剛体Aの質量,  $M$ は分子質量,  $|\ell\rangle$ は分子の相対座標系での振動状態,  $P_{\ell}(T)$ は振動状態の熱分布を表す.  $\Delta_E$ は入射中性子のエネルギー幅,  $\Delta_{CM} = 2\sqrt{k_B T (\hbar^2 \Delta k^2 / 2M)}$ は分子並進運動の熱分布に由来するエネルギー幅,  $T$ は温度である.

【結果と考察】水中のプロトンの中性子散乱を考える.  $V_{mol}(\mathbf{r})$ は3次元調和ポテンシャルとした.

$$V_{mol}(\mathbf{r}) = \frac{\mu}{2} (\omega_x^2 r_x^2 + \omega_y^2 r_y^2 + \omega_z^2 r_z^2) \quad (3)$$

ここで,  $\mu$ はプロトンと剛体Aの換算質量である. 散乱断面積 $\sigma$ の入射中性子エネルギー $E$ 依存性を図2に示す. 分子振動の角周波数の5つの組み合わせ ( $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ ) に対して計算を行ない, 得られた結果を水の中性子散乱実験と比較した. 結果は, 図1aと図1bに対応する弾性散乱極限での $\sigma$ の値を再現し, 散乱断面積の $E$ 依存性を定性的に説明する.  $\omega_x = \omega_y = \omega_z$ の単一振動数モデルよりも図2bの非単一振動数モデルの結果が水中のプロトンに対する $\sigma$ の実験結果を再現した [3].

[1] G. J. Kearley, F. Fillaux, M.-H. Baron, S. Bennington, and J. Tomkinson, *Science* **264**, 1285 (1994)

[2] C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, T. Abdul Redah, R. M. F. Streffer, and J. Mayers, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2839 (1997)

[3] S. Tanabe, K. Hoki, H. Kono, and Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.* **437**, 267 (2007)

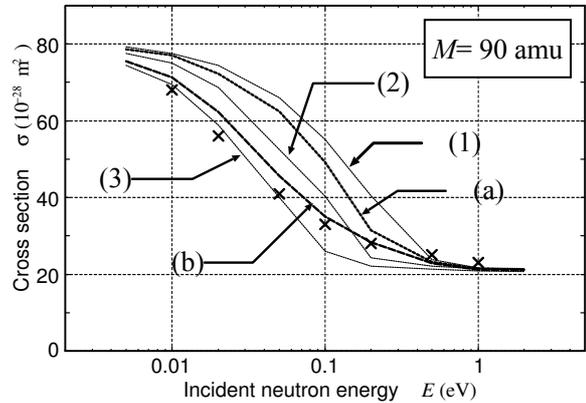


図2 散乱断面積の入射中性子エネルギー依存性

(1)  $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 4000\text{cm}^{-1}$

(2)  $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 2000\text{cm}^{-1}$

(3)  $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 1000\text{cm}^{-1}$

(a)  $\omega_x = \omega_y = 2000\text{cm}^{-1}, \omega_z = 4000\text{cm}^{-1}$

(b)  $\omega_x = \omega_y = 2000\text{cm}^{-1}, \omega_z = 1000\text{cm}^{-1}$

× 水の実験値