

熱外中性子散乱に分子振動が与える影響

(東北大理¹, 宮崎大工²) ○保木邦仁¹, 梅木健太¹, 五十嵐明則², 河野裕彦¹, 藤村勇一¹

【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 0.1eV から 100eV 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 fm² 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では 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る。

【目的と理論】本研究では, 分子内振動が中性子の散乱断面積に与える影響の解析を目指す。全ハミルトニアン H_{total} は分子ハミルトニアン H_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。

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

$$V = 2\pi\hbar^2 b \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_H) / m_n \quad (1b)$$

ここで, \mathbf{r}_n は中性子の座標, \mathbf{r}_H はプロトンの座標, 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 b は中性子の入射波よりも十分短いので ($b \approx 25$ 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 を中性子の標的プロトン, 分子の他の部分を剛体 A として取り扱う。また, H_M を分子重心座標 R と相対座標 \mathbf{r} で表す。

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

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, $V_{\text{mol}}(\mathbf{r})$ 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表される.

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = b^2 \frac{k'}{k} \sum_{nl} M_{nl}(E', \theta) \delta(E - E' + \varepsilon_{00} - \varepsilon_{nl} - \hbar^2 \Delta k^2 / 2M) \quad (2a)$$

$$M_{nl} = (2l+1) \left| \int R_{nl}^*(r) j_l(xr) R_{00}(r) r^2 dr \right|^2 \quad (2b)$$

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, $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k}$ は運動量移行, n, l はそれぞれ分子の振動量子数, 回転の方位量子数であり, ε_{nl} は相対座標系での分子エネルギーを表す. また, $R_n(r)$ は分子の動径波動関数, $j_l(r)$ は球ベッセル関数である.

【結果と考察】 図 1 に式 (2) により得られた散乱断面積の入射エネルギー依存性を示す. この断面積は, 入射エネルギー E の増加に伴い減少する. E が小さい極限での値 0.45 と, 大きい極限での値 0.25 は, 弾性散乱モデルにおける値と一致することが示された [3]. また, この断面積が変化するエネルギーは, 分子の回転・振動エネルギーにより決定されることも示された.

図 2 に, 式 (2) から得られた結果と実験結果の比較を示す. 散乱角 θ が 70 度付近で, 断面積比が実験結果と定性的に一致する. しかし, この角度が小さい領域では一致していない. この原因の一つとして, 実験では散乱体の分子が 300K の液相であることが上げられる. この実験結果を解析するためには, 分子集合として散乱体を取り扱う必要があると考えられる.

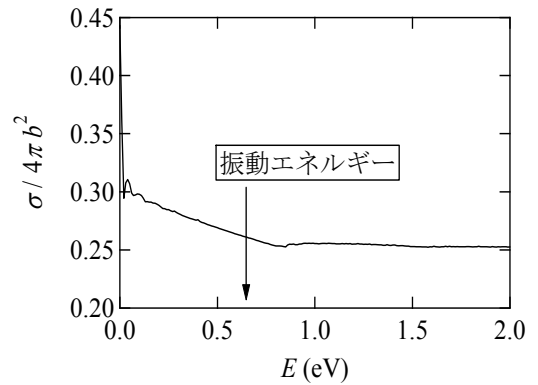
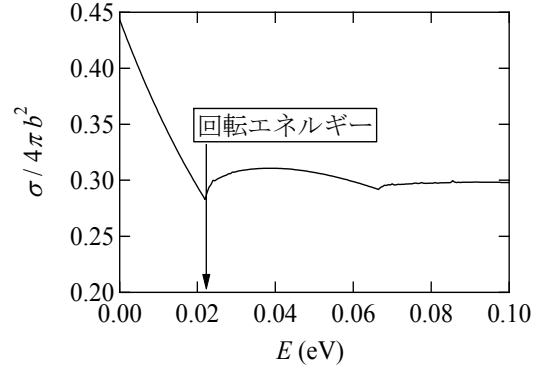


図 1 : 中性子-水素分子の散乱断面積の入射エネルギー依存性. 上下それぞれ同じ計算条件だが, 横軸の範囲が異なる. また, 図中の矢印は, 基底状態から振動・回転励起に必要なエネルギーを示す.

[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)

[4] C. A. Chatzidimitriou-Dreismann, T. Abdul Redah, and M. Krzystyniak, *Phys. Rev. B* **72**, 054123 (2005)

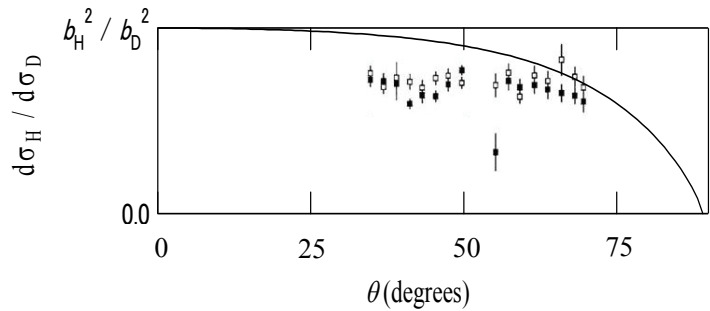


図 2 : 中性子散乱の実験結果 [4] (黒点) と計算結果 (実線). 散乱体は軽水素分子 H_2 と重水素分子 D_2 の 1 : 1 混合溶液であり, 縦軸は H と D の断面積比を表す.