

Br-Mu-Br における量子的振動結合の理論研究

(埼玉大院理工) ○本田 知大, 佐藤 和宇眞, 吉川 武宏, 高柳 敏幸

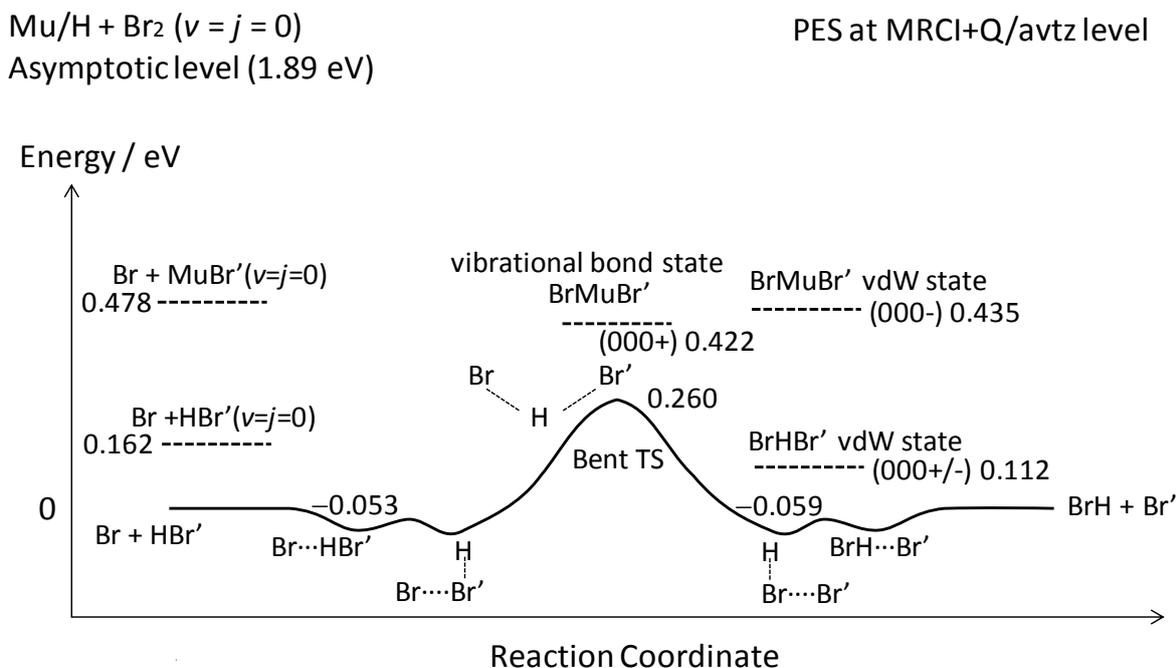
Theoretical study of vibrational bonding in Br-Mu-Br

(Saitama Univ.) ○Tomohiro Honda, Kazuma Sato,
Takehiro Yoshikawa, Toshiyuki Takayanagi

ミュオニウム(Mu)は、水素原子(H)の同位体のひとつである。Mu は H の原子核である陽子を、正の電荷を持つミュオン(μ^+)に置き換えた構造をしている。 μ^+ は自然界では宇宙線の中に微量含まれているほか、加速器を用いた核の衝突によって人工的に生成することもできる。 μ^+ が電子を1つ捉えると Mu となり、その電子構造は H と同じであるとみなせる。Mu の質量は H のおよそ 1/9 しかなく、Mu の関わる反応には大きな量子効果が期待される。

Br-Mu-Br は、Mu と臭素分子(Br_2)との反応で生成することが予測されており[1]、最近では Fleming らの実験によってその存在が示唆された[2]。この反応のように、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 (HLH) 反応と呼ばれている。HLH 反応はゼロ点振動効果やトンネル効果などの量子効果が特に大きいことが期待される。

Fig. 1 は、Br の間を H (Mu) が行き来する $\text{Br} + \text{HBr}' \rightarrow \text{BrH} + \text{Br}'$ 反応についてのエネルギーダイアグラムである。

Fig. 1 Mu/H + Br₂ 反応のエネルギーダイアグラム

この H (Mu) 交換反応は反応物と生成物が同じであるため、ダイアグラムは反応の遷移状態を中心として左右対称になっている。反応の前後には van der Waals 力によるポテンシャル井戸があり、安定構造または共鳴状態の存在が予想される。

その一方で Fig. 1 は、それとは異なる状態の Br-Mu-Br の存在も示唆している。Fig. 1 の破線はゼロ点振動エネルギーを加味したエネルギー準位である。Br-Mu-Br の系では、遷移状態のエネルギー準位が反応系のそれよりも低くなっている。すると安定構造ではなく遷移状態構造付近で存在確率が大きくなる現象が起こる。このとき、軽量の原子が重原子の間を振動するように行き来し、重原子を結びつけるかのような働きをすることから、この現象は量子的振動結合”vibrational bonding” と呼ばれる。

Br-Mu-Br が van der Waals 力による安定状態として存在するのか、量子的振動結合による分子として存在するのかは、エネルギーダイアグラムからは判断することができない。そこで、分子の振舞いを量子的かつ熱的に捉えられる経路積分分子動力学 (PIMD) 計算を行った。PIMD 計算は、環状に繋いだ複数の古典粒子 (ビーズ) の集まりとして核を表現することで、核の量子性を考慮することのできる手法である。H や Mu のような軽量原子を含む系では核の量子効果が重要となるため、PIMD 計算が有効である。

Fig. 2 は Br-H-Br と Br-Mu-Br について温度を 50 K として PIMD 計算を行い、2 つの臭素原子を通るように x 軸を定義し、その中点に原点を置いた場合の H (Mu) の分布を示している。Mu は H よりも大きく揺らいでおり、2 つの臭素原子の間にも分布していることが分かる。このことは量子的振動結合による Br-Mu-Br 分子の存在を示唆している。

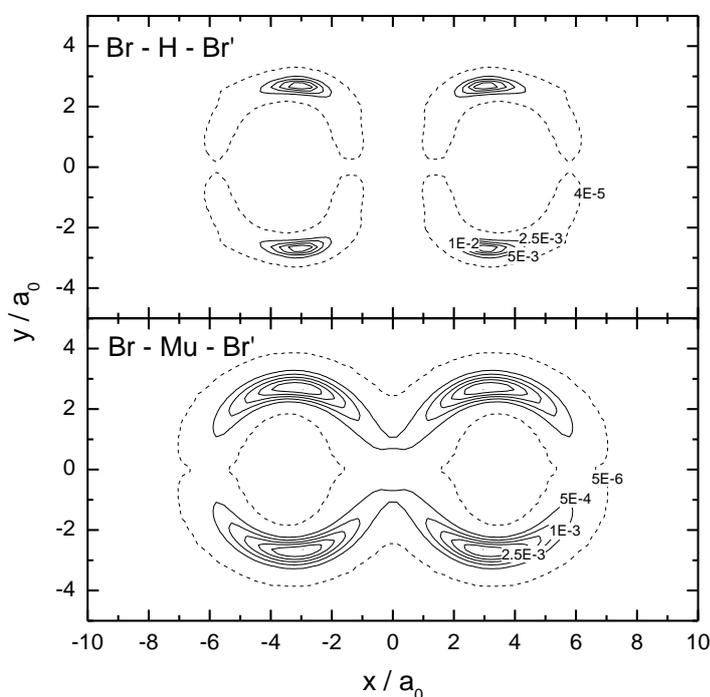


Fig. 2 Br-H-Br / Br-Mu-Br における H / Mu の分布

[1] D. C. Clary, J. N. L. Connor, J. Phys.Chem. 88 (1984) 2758

[2] D. G. Fleming, S. P. Cottrell, I. McKenzie and R. M. Macrae, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 10953