

## Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と Rb<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : 重水素誘起相転移

**電子雲・陽子雲** 量子力学で水素原子の波動関数を導くとき、電子と陽子は重心の周りを運動するとしてシュレーディンガー方程式を立てる。その式の中で電子と陽子は形式的に同等の役割を担っている。電子が重心の右にあれば陽子は左にあるだけである。従って 1s, 2s, 2p 等々の波動関数というとき、それは電子の空間的広がりを意味すると同時にプロトンの空間的広がりをも意味する。現実には 1s 「電子」の波動関数等々と言う。それはもちろん電子に比べて陽子が 1830 倍も重いからである。両者は重心の周りを回るのはあるが、陽子は静止し、電子がその周りを回ると表現して不都合は生じない。しかし、詳しく見ればバルマー系列等の分光学的遷移が起こる毎に陽子の空間分布も伸び縮みし、小さいながら s 対称から p 対称へ等々と変化するはずである。これを陽子雲と呼んでも良いであろう。また、水素核の代わりに重水素核を置くと、「電子」遷移のエネルギーは変化する。電子遷移とはいうものの、核運動も参加しているのである。エネルギー準位は換算質量できまる。

水素原子における陽子雲の広がりはボーア半径 (0.0529 nm) の 1830 分の 1 すなわち 0.00003 nm 程度であって、非常に小さい。固体では孤立原子のように厳密な話にはできないが、それでも原子核が空間的に広がっていると考えねばならない。その広がりを次のように見積もることができる。水素原子が調和振動子として  $1000 \text{ cm}^{-1}$  の波数で振動すると仮定する。基底状態の波動関数はガウスの誤差関数である。この波動関数による変位の二乗平均 (ゼロ点振幅) を水素原子核の分布幅と見なすと、次の値が得られる。

$$\begin{aligned}\sqrt{\langle(\Delta x)^2\rangle} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} \\ &= 0.013 \text{ nm}\end{aligned}$$

ここで  $\omega$  は振動数、 $m$  は陽子の質量である。O-H 間距離は 0.1 nm くらいであるから振幅は結合距離の 1/10 程度である。

陽子の分布に広がりを考える場合と分布の中心に静止した陽子を置く場合とを比較すると、分子間相互作用の点では大差がない。その理由は、分子間相互作用は陽子雲の広がりよりかなり離れた位置にある分子が相互に持つエネルギーで決まるからである。つまり鋭い点として存在する水素核とゼロ点振幅分

の幅でガウス分布した水素核では、遠くから見ると同じように見える。上の式で水素を重水素に置き換えると質量は 2 倍、振動数は  $\sqrt{2}$  分の 1 になる。従って分布の幅は  $\sqrt{2}$  分の 1 になるにすぎない。以上のように分子間相互作用に対する重水素置換の直接的な効果は非常に小さい。

**トンネル効果** ある種の水素結合では酸素・酸素間の中心に対称心がある。この対称心は無秩序性にもとづく平均としての対称性のこともあるし、個々の水素結合が真に対称的である場合もある。氷 I<sub>h</sub> の水素結合のように長い水素結合 (0.275 nm くらい) では水素原子は中心から偏ったところにあり、どちらの酸素に偏るかに関して無秩序状態にある。二つの安定位置の間の距離は 0.07 nm くらいである。またマレイン酸水素イオンでは短い分子内水素結合 (0.244 nm) があって、これは真に対称的である (この場合は鏡映面がある)。これは水素キレートである。これらの中ではどうなるか。北海道大学理学部市川さんによると 0.250 nm くらいのきわどい長さをもつ水素結合もかなりの数で知られている。そのような水素結合では、対称心の右左のエネルギー極小位置は 0.02 ~ 0.03 nm くらい隔たっているにすぎない (市川瑞彦, *Ferroelectrics*, **168**, 177 (1994))。最近の中性子回折でも ( $0.034 \pm 0.003$ ) nm という距離が出されている (Melzer et al., *Acta Cryst.* **C52**, 1061 (1996))。ここできりに片方の安定位置に上記の 0.013 nm に広がった陽子雲があると想像するとその広がりは 0.03 nm に比べて無視できるくらい小さいとは言えない。このようなときには陽子雲の広がりは大きい効果をもたらす。化学結合で電子雲の広がりが結合軌道と反結合軌道を作り出すように、陽子雲の広がりによってエネルギーの低い状態と高い状態ができる。この状況を、こちらの波動関数がポテンシャル障壁の向こう側までひろがっていると考えると、トンネル効果によるエネルギー分裂と呼んでいる。トンネル効果の大きさは粒子の質量とポテンシャル障壁の大きさ (高さ) と厚さに強く依存する。

さて Fig. 1 に Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と Rb<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の熱容量を示す。また Fig. 2 は 80 K 付近を拡大したものである。Rb<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の曲線は全温度量域でなめらかな関数であるが Rb<sub>3</sub>D(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> では 78 K にピークがある。これは重水素置換によって相転移が生じることを示している。セレン酸塩については以前に本レポートで紹介した。このような相転移を上記に述

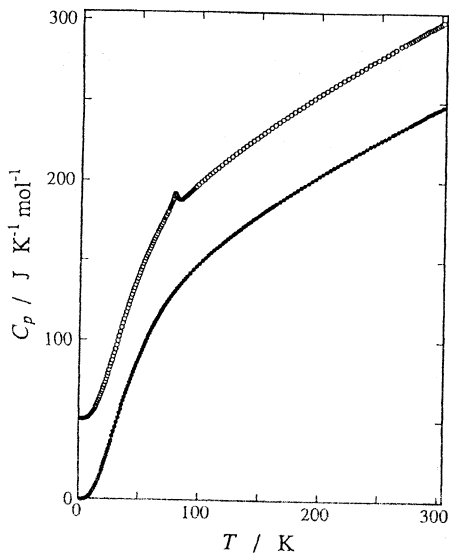


Fig. 1 Molar heat capacities of tri-rubidium hydrogen disulphate (filled circles) and tri-rubidium deuterium disulphate (open circles). The curve for the latter is shifted upwards by 50 units.

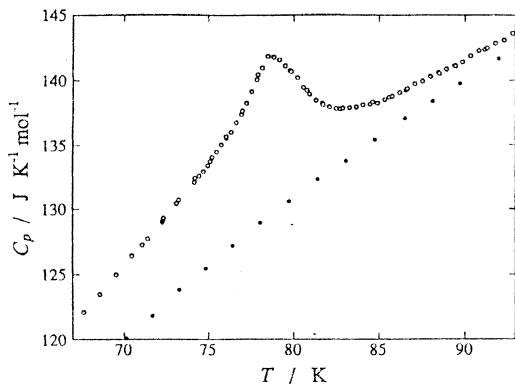


Fig. 2 Molar heat capacities of tri-rubidium hydrogen disulphate (filled circles) and tri-rubidium deuterium disulphate (open circles) showing the transition region of the latter.

べたモデルでどのように理解できるであろうか。相転移は、多数の水素結合が相互作用して全体としての自由エネルギーが最小となる状態が実現するという原理に従って、起こったり起こらなかったりする。ゼロケルビンの状態を考えると、トンネル分裂で生じた「結合軌道」の安定化を放棄しても、それより大きい安定化が隣接水素結合の相互作用で得られるなら相転移するだろう。逆にトンネル分裂の安定化が大きければ相転移は起こらないであろう。上に述べ

たように水素の波動関数のほうが重水素に比べ少し余計に広がっているから、そのトンネル分裂も大きいはずである。その結果として水素塩はゼロケルビンまで高対称を保ち、重水素塩は対称心を失って転移すると考えられる。この問題のパウリ行列による定式化は Moritomo *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, **99**, 55 (1995) に与えられている。本号の別項に紹介するセシウム化合物では水素塩、重水素塩ともに相転移をする。なお極低温における熱容量は Fig. 3 に示す

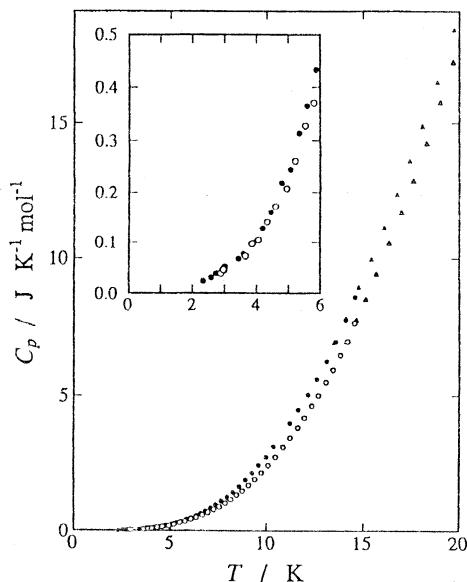


Fig. 3 Molar heat capacities of tri-rubidium hydrogen disulphate (filled marks) and tri-rubidium deuterium disulphate (open marks) at low temperatures. The circles and triangles are data obtained with different calorimeters.

ように、重水素塩より水素塩のほうが大きい。これは重水素塩にないエネルギー準位が水素塩にはあることを示している。それはトンネル分裂を反映するのであろう。

**幾何学的同位体効果** 市川さんによると水素結合の酸素・酸素距離が重水素置換によって増大する場合がある。この現象（幾何学的同位体効果）自体はトンネル分裂によるエネルギー低下高を増大させる効果が水素塩において大きいことに起因するのかもしれない。しかし重水素置換によって核の質量のみならずポテンシャルエネルギーも変化するとすれば、相転移に対するその効果を考える必要があるだろう。

本稿の研究は北海道大学大学院理学研究科市川瑞彦博士と共同で行った。

(深井真理, 松尾隆祐)