

陽子トンネル運動による遠赤外吸収 スペクトルとショットキー熱容量

粒子の運動はすべて量子力学で記述されるのが原理原則で、確かに化学結合をはじめとして電子の関係する現象はそのとおりになっている。しかし、原子の運動は大抵古典的な描象で理解されるものである。ほとんどすべての秩序無秩序転移や、誘電率・核磁気共鳴などの方法で検出される分子運動は量子論的な形式で書けるだろうが、内容は古典的である。その理由は2つある。第一に原子は電子より千倍も一万倍も重いので、その性質は電子よりテニスボールに似ている。第二に(ここではこのほうが本質的なのだが)物質中で原子や分子相互に作用する力は、ファンデルワールス力といえども大変強く、原子分子をがっちりと押さえこんでしまう。それで原子分子は量子論的に自由な振舞いができないのである。いわばがっちりとした「たが」をはめられている。この「たが」を緩めたのが液体ヘリウムで、ヘリウム原子は電子より7000倍も重いのであるが、分子間力が例外的に弱いために超流動などの奇妙な量子論的性質が現れる。もしわれわれの世界で量子効果がまともに現れると大変なことになって、生命などとてもないということになるだろう。もっともファンデルワールス力も量子論の帰結ではあるが。

さて表題の化合物5 ブロモ9 ヒドロキシフェナレノン(5-bromo-9-hydroxyphenanthrene)は量子効果がまともに現れるときの状況を垣間見せてくれる物質である。以前に熱学レポート15(1994年)と16で紹介したとおり、この分子結晶は分子内水素を持ち、それを重水素置換すると20 Kと34 Kで相転移を経て対称性の異なる別の結晶相に移る。重水素置換しない化合物では、室温から極低温(2 Kまで測定した)まで同じ相である。この相転移は次のように理解される。5 ブロモ9 ヒドロキシフェナレノンの分子内水素結合は対称的である。そしてそのO...O距離は0.249 nmと比較的短い。対称的水素結合を持つ分子が孤立していると、プロトン(またはデューテロン)はどちらかの酸素に近い位置を優先的にえらぶ必然性がない。水素結合が極端に短くて、O...O間の真中に安定位

置があれば話は簡単であるが、2極小ポテンシャルの場合にはどっちつかずの状態となる。これを解決するのがトンネル効果であって、そのおかげで、対称状態と反対称状態が固有状態として作られる。もし2極小の間のバリアーが大きければプロトンはどちらかの極小位置にいつまでも居続ける。これは古典的な無秩序状態である。さて結晶の中では、一つの水素結合の周りにたくさんの隣接分子がある。プロトンにとって隣りの水素結合の状態は気がかりである。その様子はたてつけの良くないマンションの生活にたとえられる。高温では、いわば騒がしい環境のもとでは隣家の動きはあまり気にならないが、温度が下り辺りが静まると隣家の様子が伝わってくる。そこでどの水素結合も隣家との関係がもっとも好いように落ち着こうとする。これが相転移である。ところが空間的に2極小のどちらかに落ち着くとは、不確定性関係から考えて、運動量の大きい状態(そのエネルギーも大きい)をとることである。つまり隣との関係をよく保つのにある程度の犠牲を払わなければならない。そんなことはご免だと隣との関係に無頓着なのがプロトン系、あまりストレスもなしに善隣関係を保つのが重水素置換体である。このように隣接水素結合間相互作用と局在化自己エネルギーの大小関係によってゼロケルビンでの構造がきまり、それに2準位によるエントロピーを加えた自由エネルギーによって有限温度の性質が決まる。

水素体では相転移が生じないことからトンネル分裂が大きいことが推測され、熱容量の解析を解析して 64 cm^{-1} という値がえられた。このようなトンネル準位は実際に明確な固有状態として各水素結合に付随するのだろうか?もしそうなら、トンネル準位の間に分光学的遷移が観測されるはずである。これを目指して測定した遠赤外吸収スペクトルがFig.1に与えられている。一見して、水素体のスペクトルの 83 cm^{-1} に非常に強い吸収が生じることがわかる。これに対応する吸収は重水素体には生じない。また、

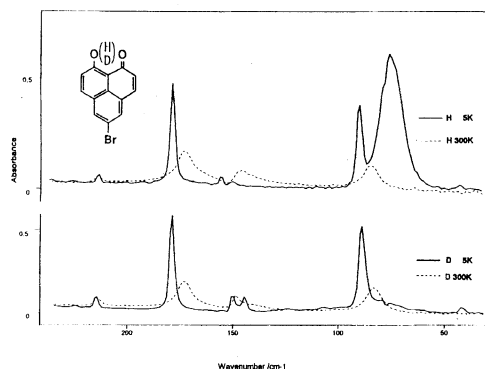


Fig.1 Infrared absorption spectra of crystalline 5-bromo-9-hydroxyphenalene and 5-bromo-9-deuteroxyphenalene at 5 and 300 K showing a strong absorption at 83 cm^{-1} in the low temperature spectrum of the hydrogenous species.

水素体でも低温のスペクトルにだけ明瞭に現れる。また温度上昇に伴って(消失するまでの狭い温度範囲だけが)ピーク振動数が上昇するという奇妙な温度依存性がある。これらの特徴は格子振動や分子内振動の性質とははっきりと相違している。このピークをトンネル状態間の遷移と帰属した。その理由はまず第一に水素体にだけ現れることである。このあたりの振動数では重水素置換によって振動子の実効質量はほとんど変化しないので、ふつうの振動遷移については重水素体のスペクトルにもほとんど同じ振動数に吸収が現れるであろう。実際 90 cm^{-1} や 180 cm^{-1} のピークはそうになっている。したがって 83 cm^{-1} のピークは異質なのである。また強度の温度依存性については、基底状態からの遷移だけが吸収強度に寄与することを考えると、温度上昇にともなって強度が急に減少することも理解される。調和振動子では等間隔にエネルギー準位があるので、励起状態から次の励起状態への遷移も同じ振動数にある。したがって、温度上昇に伴って強度はあまり減らない。(理想的にはボゾン因子だけ強度が増す。実際には線幅が増大し、強度が減少するがこれは非調和性のためである。)

トンネル分裂として熱測定から 64 cm^{-1} と出

たのだが、 83 cm^{-1} のほうが正しいであろう。それは、熱データの解析に数多くの振動自由度から来る熱容量を推算しなければならなかったからである。

プロトントンネル準位が明瞭な固有状態として固体中でも測定されとなると、いろんな面白い疑問が湧いてくる。水素体で相転移が生じないからにはトンネル分裂の半分(42 cm^{-1})より水素結合間安定化エネルギーは小さいはずである。そもそも相転移がないのであるから、水素結合間安定化エネルギーがどれほどであるかわからないのであるが、仮に重水素誘起相転移の転移エンタルピー 225 J mol^{-1} を使うとすれば、これは 19 cm^{-1} であって、確かに、あるべき大小関係を満たしている。また、極低温でもトンネル遷移のピーク幅は振動遷移に比べて大変大きいし、温度上昇に伴ってさらに増大する。ピーク振動数も昇温に伴って増大する、などなど奇妙な性質がある。隣接サイトで量子的に揺らぐプロトンの運動は幅に寄与するのだろうか。

これまで磷酸二水素カリウムの強誘電体相転移でトンネル準位がある、ないの議論が盛んにされた。現在は「ない」と考えられている。プロモフェナレノンでは分子内水素結合という点と、転移温度が低い(KD_2PO_4 の転移温度の $1/6$ である)ことが効いてトンネル準位がはっきりと測定されたのだろう。冒頭に述べたように、原子分子の運動が主役となる現象では量子効果が表にでることはあまりないのだが、この物質はそのような珍しい場合である。同位体誘起相転移を起こす他の物質でもトンネル準位が見えるかもしれない。

この研究は東邦大学理学部持田智行博士、東京大学総合文化研究科菅原正教授、泉州明博士との共同研究として行った。また本学技官大浜光央氏はスペクトルの解析に努力された。これらの方々との有益なディスカッションに感謝します。

(松尾隆佑)

参考文献

- T. Matsuo, K. Kohno, A. Inaba, T. Mochida, A. Izuoka and T. Sugawara *J. Chem. Phys.*, **108**, 9809-9816(1998).