

ヨードヒドロキシフェナレノンにおける分子内プロトントンネル効果の遠赤外吸収スペクトルと熱容量

普通われわれは、原子核を電荷をもった質点と考え、電子はその周りを取りまく電子雲であると考えている。しかし真に点状に核が存在すると、不確定性関係からその運動エネルギーは無限大となる。実際はゼロ点振動としてある広がりをもっており、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和が最小になるような分布をしている。ゼロ点運動による核の広がり重い核ほど小さい。しかしもっとも軽い水素でも通常は点電荷として納得されている。

以上は調和振動子の場合であって、双極小型ポテンシャルの場合には奇妙なことが起こる。結晶中で原子の感じるポテンシャルが双極小型であるならば、それは無秩序構造であって、それに相当するエントロピー $R \ln 2$ をもっている。このような結晶は低温で秩序相転移をするが、相転移温度より高い温度において原子は2種類の運動をする。すなわち、一方の極小から他方の極小に飛び移る無秩序な運動と、一つの安定位置の周りの微小振動である。相転移温度より十分低い温度では、一方の極小の周りの微小振動のみが残る。つぎにポテンシャル壁が小さい場合を考える。何をもって単極小と双極小の境目とするか？それは一方の極小の周りに振動すると考えたとき、そのゼロ点振幅の範囲にもう一つの極小がどの程度含まれるかということで、ほとんど含まれなければ古典的無秩序、全く重なれば調和振動子である。中間的な場合にトンネル効果という奇妙なことが生じる。双極小ポテンシャルの対称性から考えて、原子はどちらかの極小にいるということはできない。どちらにも等しく存在する。古典的無秩序の場合にも原子は二つの谷に等しく存在するのだが、それは結晶全体にわたっての平均として対称性を意味する。

さて左右に同じ割合で存在する状態は左右対称な波動関数で表わされが、対称関数と反対称関数の2つが可能である。これら2つの状態はすこしだけエネルギーが異なる。その差をトンネル分裂という。ポテンシャル障壁の小さい極

限では、対称状態は調和振動子の基底状態となり、反対称状態は第一励起状態となる。逆に障壁の大きい極限では対称関数と反対称関数の和で表わされる状態が一方の谷に局在する状態であり、差がもう一方の谷に局在する状態を表わす。

このようなトンネル準位の存在は Fig. 1 および Fig. 2 に示す5ヨード9-ヒドロキシフェナレノンとその重水素置換体の遠赤外吸収スペクトルに明瞭に現れている。この分子に対称的分子内水素結合があり、Fig. 1 (水素化物)において波数 68cm^{-1} に極めて強い吸収が生じるが、これは対称状態から反対称状態への遷移によるものである。Fig. 2 (重水素化物)にはそ

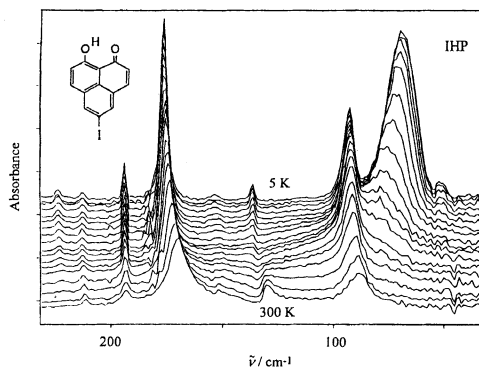


Fig. 1. Far infrared absorption spectra of 5-iodo-9-hydroxyphenalenone at temperatures between 5 and 300K.

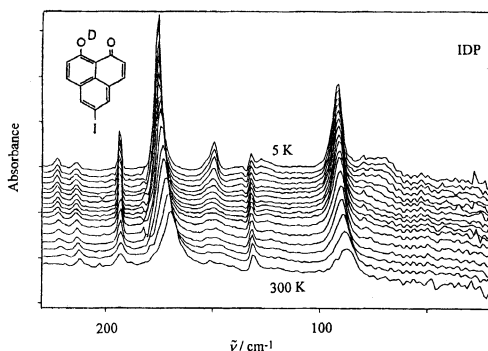


Fig. 2. Far infrared absorption spectra of 5-iodo-9-deuteroxyphenalenone at temperatures between 5 and 300K.

れに対応する吸収は見られない。他のピークは水素化物、重水素化物どちらにも見られるので、分子内あるいは分子間振動による吸収である。ところで、重水素置換すると質量が2倍になるのでその振動数は1.414分の1になると考えられるかもしれないが、トンネル分裂は桁違いに小さくなるのである。重水素置換体の熱容量にはFig. 3に示すように37 Kに小さいピークがあり、相転移の存在を示している。そのエントロピー変化は $5.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。

Fig. 4に類似の臭素誘導体とヨウ素誘導体のトンネル遷移を比較した。トンネル準位はヨウ素誘導体の 68cm^{-1} に対して臭素誘導体では 83cm^{-1} である。いずれも振動遷移に比べて強度が大きく、また線幅が広い。これらの特徴はトンネル遷移に共通するものである。

原子の空間分布が本当に対称的に広がっているか？この点に関しては回転のトンネル運動をするアンモニウムイオンについて、中性子回折によって肯定的な結果が得られつつある。本稿で述べた研究は東邦大学理学部持田智之博士ならびに東京大学総合文化研究科菅原正教授と協同で行ったものであることを記し、感謝します。

(松尾隆祐)

発表

T. Matsuo, S. Baluja, Y. Koike, M. Ohama, T. Mochida and T. Sugawara. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 2-26 (2001).

T. Matsuo, K. Kohno, M. Ohama, T. Mochida, A. Izuoka and T. Sugawara, *Europhys. Lett.*, **47**, 36 (1999).

松尾 他, 日本物理学会秋季大会, 徳島 (2001).

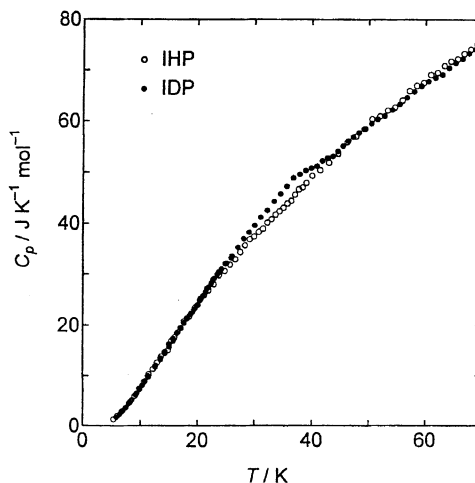


Fig. 3. Low temperature heat capacity of 5-iodo-9-hydroxyphenalenone and 5-iodo-9-deuteroxyphenalenone.

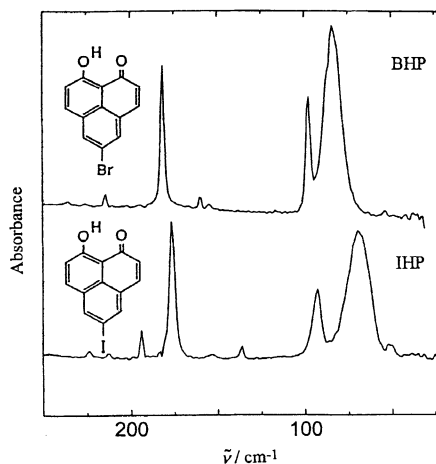


Fig. 4. Far infrared absorption spectra of 5-iodo-9-hydroxyphenalenone and 5-bromo-9-hydroxyphenalenone at 5 K.

Heat Capacity and Far-Infrared Spectra of Iodohydroxyphenalenone: Intramolecular Proton Tunneling

Relation between classical disorder of atomic positions and quantum tunneling states of a particle in a double minimum potential is discussed and compared with calorimetric and spectroscopic experiments. Far infrared spectrum of 5-iodo-9-hydroxyphenalenone has been recorded and a strong absorption occurring at 68cm^{-1} assigned to the proton tunneling transition. For 5-iodo-9-deuteroxyphenalenone, this absorption peak is missing. A phase change has been found at 37 K for 5-iodo-9-deuteroxyphenalenone in the heat capacity measurement while no phase change occurs in the hydrogenous crystal.

(by T. Matsuo)