

解 説

陽子雲 - 水素原子核の波動性と結晶の物性 -

松尾隆祐

(受取日：2004年4月3日，受理日：2004年5月31日)

Proton Cloud - The Wave Nature of Proton and Its Consequences in the Properties of Crystals -

Takasuke Matsuo

(Received April 3, 2004; Accepted May 31, 2004)

This paper reviews structure and properties of crystals related to quantum mechanics of nuclear motion. The basic quantum theory of the harmonic oscillator and free rotor formed by atoms in molecules is briefly reviewed. It is extended to include tunnel states as explicit indication of the wave-like property of the nucleus. The term *proton cloud* is introduced to describe the delocalized proton. Deuteration-induced phase transitions in bromohydroxyphenalenone is presented as evidence for the quantum nature of the nuclear motion. Direct observation of the tunnel level by far infrared spectroscopy is described along with the potential energy curve for the proton derived from the spectroscopic data.

Isotope-dependent properties are further reviewed for deuteration induced phase transitions in tri-alkali hydrogen disulfates and similar diselenates studied by calorimetry and neutron diffraction. Neutron diffraction at low temperature shows a delocalized proton in ground state of these crystals. In chromous acid an even stronger isotope effect occurs and has been discussed in terms of the crystal structure of this particular compound. Rotational tunneling of ammonium ions and its consequences in the phase behavior and structure are then discussed for diammonium hexachloroplatinate and isomorphous cubic crystals. Neutron diffraction combined with the low temperature heat capacity has revealed that the hydrogen nuclei in these crystals are delocalized in tori of 0.8 angstrom in diameter which surround tetrahedrally the nitrogen atom at the center of the ammonium ion. Finally, the relation of the wave-like properties of nuclear motion to chemical reaction and proton polarizability is discussed.

1. はじめに

電子が一つの定常量子状態にあるとき，その状態は空間的に広がった波動関数で表される。それを電子雲と呼ぶことがある。波動関数の広がりはポテンシャルエネルギーと運動エ

ネルギーの和を極小化するという一般的な原理からでてくることである。¹⁾ 電子に限らず，プロトンも空間的に広がった波動関数で表されるとすれば，それは陽子雲と呼ぶのが妥当であろう。あらゆる粒子は，粒子であると同時に波動でもあるので，陽子も原理的には波動として振舞う。したがって

「陽子雲」はごく普通の描像にちがいない。しかし、実際には、われわれは普通、原子核を点電荷とみなし、電子が電子雲としてその周りに分布すると考えている。化学や物性物理の問題をそのような描像にもとづいて理解してもあまり大きい破綻は生じない。

水素結合に関係する問題で、強誘電体リン酸2水素カリウム KH_2PO_4 などの性質が重水素置換によって顕著に変化することが1930年代に見出されて以来、水素核を、電子をつなぎとめておくための質点と考えるだけではすまない場合があることがわかってきた。核の運動の量子力学的側面を考えなければならぬのである。この問題の事例としてゼロ次元水素結合結晶 $\text{M}_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ の重水素誘起相転移に関するノート²⁾を本誌に掲載していただいた。それ以降に幾つかの結果が得られたので、ここに報告する。

2. 波動関数の広がり

量子効果は三つの段階に分けて考えることができる。第一にエネルギー準位の量子化は量子効果のもっとも基本的な側面であって、熱測定の分野ではアインシュタインやデバイの熱容量理論がその帰結である。また、分子振動による赤外線吸収やラマン散乱も量子準位の存在を反映する。次に波動関数が空間的に広がっていることから生じる量子効果があり、これが本稿の主題である。エネルギー準位と波動関数の広がりには固有値と固有関数の関係であり、同じものの二つの側面であるが、われわれが出会う実験ではこれまでエネルギー固有値がもたらす問題となり、固有関数は表に現われないのが普通の状況であった。ボルン・オッペンハイマー近似では、核を固定して電子の方程式を解き、その後で核の方程式を解く。ここでは核の波動関数の広がりについて考える。第三段階すなわち多粒子系の対称性はもっとも難しく、今後の問題としたい。

調和振動子の波動関数

一次元調和振動子の固有関数は、振動子の変位 x の関数としてガウス関数とエルミート多項式の積で与えられる。ゼロ次のエルミート多項式は定数であるから、ゼロ点振動状態の波動関数(式(1))はガウス関数に比例し、波動関数の広がりにはガウス関数の幅によって与えられる。³⁾ この幅は振動子の力定数が大きいほど小さく、また質量が大きいほど小さい。

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} \exp \left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right) \quad (1)$$

波動関数の二乗が粒子の存在確率を与えることを考慮して、式(1)の二乗がピーク値の半分になる x の値が、存在確率の半値半幅を与える。プロトンの質量 $m = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ と標準的 OH 伸縮振動波数 3000 cm^{-1} (角速度 $\omega = 5.65 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$) から半値半幅を計算すると 8.8 pm が得られる。こ

の幅はゼロ点振動状態にあるプロトンの不確定性幅である。全幅にすると化学結合長の10%くらいのゼロ点振幅をもつことになる。プロトン以外の原子では質量と力定数がともにこれらの値から変わるが、同位体では力定数は同じである。また一重化学結合はどれも同じ程度の力定数を持つと考えれば、調和振動子のゼロ点半値幅は原子量の平方根に反比例して小さくなる。分子内原子はこの程度にばやけた存在なのである。この幅はX線結晶学におけるデバイ・ウォラー因子の低温極限に相当する。デバイ・ウォラー因子は高温近似では温度に比例するが、低温では一定値に漸近する。デバイ・ウォラー因子に似た働き(大きい散乱角において強度を減少させる)をする因子として原子形状因子がある。原子形状因子と原子核のゼロ点振動の重畳積としてX線に対する散乱関数の低温極限が与えられる。

ガウス分布する原子と古典的な荷電質点描像はかなり違うように見えるが、実際はあまり違わない。それは古典論と量子論による帰結の違いは、デルタ関数による平均とかなりシャープなガウス分布による平均の差であって、これは大抵小さいからである。以上の事柄は、量子論では厳密には剛体という概念が存在しないことと同じである。剛体回転の量子力学があるが、それは分子内座標について平均を取った結果を慣性モーメント成分とする剛体の回転である。

調和振動子の対極に理想気体分子がある。理想気体中で分子は巨視的な大きさの空間を自由に動く。並進波動関数は、境界条件によって多少違うが、いずれにしても空間的に広がった形をしている。また、分子の回転についても回転角に対してポテンシャルエネルギーは一定である。分子の方向に関して安定方向はなく、存在確率は角度に関して一様である。したがって各原子の存在確率分布は重心の回りに一様な同心球殻をなす。球殻の厚みは調和振動子の半値幅で与えられる。自由粒子と調和振動子という両極端の間にほどほどに局在した波動関数を考えることができる。トンネル状態とはそのような局在と非局在の中間にある状態である。

3. トンネル状態

トンネル効果は古典力学の中に対応物のない概念である。原子核はトンネル効果によってアルファ崩壊する。⁴⁾ また p 型と n 型半導体の接合領域を通して電子がトンネル効果によって移動する。これが、接合部に現われる負性抵抗の原因であり、エサキダイオードとして知られている。⁵⁾ 超伝導電子が絶縁酸化膜中をトンネルすることは Giaever⁶⁾ によって見出された。化学反応においても、たとえばアルミニウムの酸化反応は、酸化皮膜中を電子がトンネルすることによって進行すると考えられている。⁷⁾ 化学反応の反応速度の温度依存性が低温においてアレニウス則からはずれて、一定値に漸近することがよく見られるが、これもトンネル効果が支配

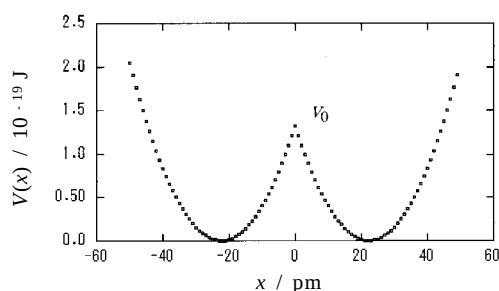


Fig.1 The double minimum potential for a proton (deuteron) on a symmetric hydrogen bond.¹⁰⁾ The energy and length scales are adjusted to reproduce spectroscopic data.

的になるとして理解される。^{8,9)} これらはすべて、ポテンシャル壁によってエネルギーの高い状態に閉じ込められた核子や電子がポテンシャル壁を透過してポテンシャルエネルギーの低い側に出てゆく現象である。粒子はポテンシャル壁を超えるだけのエネルギーを持たないので、古典力学では外に出られない。しかし、量子論では波動関数の広がりのために、外に出る確率がある。粒子の波動関数はポテンシャル壁のなかで位置座標に対して指数関数的に減少するが、振幅が事実上ゼロになる前にポテンシャルエネルギーの低い領域に達すれば、粒子はトンネル効果によって流れ出ることになる。ポテンシャル障壁の中では運動エネルギーは負である。一般的にトンネル効果は運動エネルギーが負となる領域がある状態ということができる。これに対して、古典論では運動エネルギーは粒子の運動量 p と質量 m によって $p^2/2m$ で与えられるから、常に正の量である。定常状態におけるトンネル効果（コヒーレントなトンネル効果）

定常状態におけるトンネル効果は時間依存トンネル効果と違ってトンネル効果という表現があまりぴったりにない。しかし波動関数の広がりから生じる帰結であることは時間依存トンネル効果と同じである。Fig.1 に示す対称2極小ポテンシャルを考える。¹⁰⁾ このポテンシャルは空間的に固定された他の粒子（たとえば結晶を作る原子・分子）との相互作用でできあがっていると看做する。運動する粒子が重く、障壁が高く厚いならば、粒子は、左側の極小にいるとき右側の極小の存在を感じないであろう。右側の極小にいるときも同様である。二つの谷それぞれに調和振動子の準位が連なり、対称性からそれらは同じエネルギーにある。このような粒子が1モルあればゼロ点エントロピー $R \ln 2$ を持つ。もし波動関数が広がって反対側のポテンシャル極小の領域まである程度の値を持つとどうなるか。一般的なシュレーディンガー方程式の固有値問題を解くことになる。古典的に表現すれば粒子が二

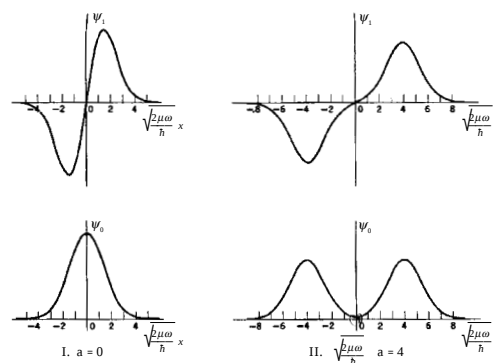


Fig.2 The eigenfunctions of a harmonic oscillator (left) and a double harmonic oscillator.¹¹⁾

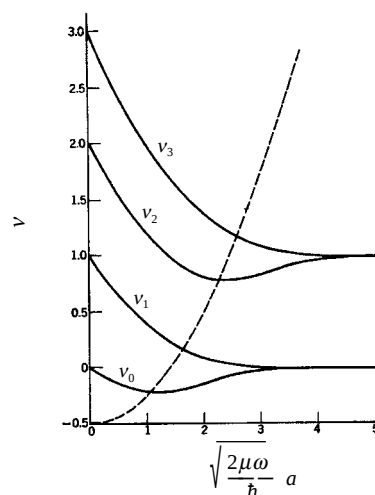


Fig.3 The eigenvalues of the energy of a tunneling particle on a double minimum potential as a function of the potential barrier.¹¹⁾

つの谷を行き来するが、量子描像ではコヒーレントなトンネル準位が得られる。Fig.1 のポテンシャルは原点において滑らかでないことがすこし不自然であるが、本質的な問題ではない。その点において波動関数が滑らかにつながるという条件によって固有値が決められる。固有関数と固有値はFig.2, 3 のように得られている。¹¹⁾ Fig.2 中、左側二つの曲線は通常の調和振動子の固有関数であり、右側が2極小ポテンシャルの固有関数である。この図からわかるとおり、コヒーレントなトンネル状態とは左右の谷に波動関数が等しく大きい振幅をもつ固有状態である。またFig.3 において、横軸の原点は単一調和振動子にあたり、エネルギー準位は等間隔に並んでいる。横軸の大きい極限は二つの調和振動子が離れて存在する状態に相当する。

上のような記述に従えばコヒーレントなトンネル状態は、ポテンシャル関数に含まれるパラメーターの変化にしたがって、独立な二つの状態から単一調和振動子の固有状態へと連続的に移行する間に現われるものである。従って、はじめに述べたアルファ崩壊や低温化学反応におけるトンネル現象と相違して、定常トンネル効果は他の量子状態と質的に違ったエネルギー準位をもたらすというわけではない。しかし、Fig.3において2極小間距離の大きい領域では、もっとも低いエネルギーにある二つの準位が対をなし、その上の準位はかなり離れた高いエネルギーにある。このようなペアは調和振動子の等間隔準位から大きくはずれるものであり、とくに最低準位のペアは熱的性質に大きい効果をもっている。

分子内座標の関係したトンネル運動では、アンモニア分子の反転運動が知られている。¹²⁾ NH₃は三角錐形分子であるが、頂点にある窒素原子が、三つの水素原子の作る3角形の中心を通り抜けて反対側に頂点を作る構造も同じエネルギーをもつ。途中の平面構造は不安定であるが、ポテンシャル障壁が低いので、窒素原子は完全に局在化してはいない。分子の質量中心を固定して考えると水素三原子の作る平面三角形と窒素原子が相対的にトンネル変位する。トンネル準位はマイクロ波領域に強い吸収として現われる。波動関数の対称性から電気双極子遷移が許容となるからである。気体分子はくると回転する（回転準位のほうがトンネル準位よりエネルギーが高い）のであるが、3回対称軸の周りにだけ角運動量を持つ分子は、そのトンネル座標が空間的に常に同じ方向に向くので、定まった方向の外部振動電場によってトンネル準位が励起される。

4. 固体におけるトンネル準位と同位体効果

水素結合性固体におけるトンネル状態はアンモニアなど気体分子におけるトンネルとほとんど無関係に考察されてきた。リン酸2水素カリウムKH₂PO₄は123 Kにキュリー温度を持つ強誘電体であるが、重水素置換によって220 Kへとキュリー温度が上昇する。この変化は、塩化アンモニウムNH₄Clの秩序無秩序転移が重水素置換によって234 Kから241 Kへとわずかに変化するのと比べてたいへん大きい変化である。これらの転移において、高温相と低温相は水素原子の位置だけが本質的に相違するだけである。したがって水素原子の動きが主要な転移機構であるからと言って大きい重水素置換効果があるとはいえないのである。1957年にBlinicとHadziはトンネル効果が大きい同位体効果を説明するという可能性を指摘した。¹³⁾ トンネル準位は粒子質量に依存し、その依存性は調和振動子における $m^{-1/2}$ よりはるかに強いものである。Fig.3に示す最低エネルギー準位間分裂は次式で与えられる。¹⁴⁾ ただしバリエーションが大きい領域の式である。

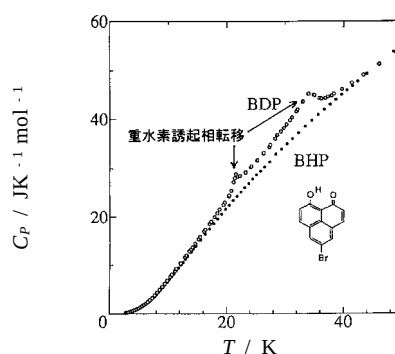


Fig.4 The heat capacity curves of bromohydroxyphenalenone and its deuterated analogue.²²⁾

$$\Delta E = 2\hbar\omega \sqrt{\frac{2V_0}{\hbar\omega\pi}} \exp\left(-\frac{2V_0}{\hbar\omega}\right) \quad (2)$$

この式において、質量 m が2倍になると ω がそれに応じて小さくなり、 V_0 の値によっては指数関数因子に従ってエネルギー分裂は幾何にも変化する。エネルギー準位がほとんど縮重する系と大きく分裂する系では、自由エネルギーの温度依存性に大きい違いが生じ、それが転移温度の差をもたらす可能性があるのである。誘電体分野は伝統的に古典論の世界であったので、量子効果が主役を演じるとする考え方は大きい関心を集め、KH₂PO₄やその他の水素結合強誘電体にトンネル準位を見出そうとする研究が盛んに行われた。理論面でも、プロトントンネル系と磁場中のイジングスピン系が等価であることがわかり、物性理論の研究者も関心を寄せた。^{15-17a)} しかし、トンネル準位を見出そうとする試みは成功せず、現在ではKH₂PO₄とそのグループの化合物について、トンネル準位があるとしても氷条件を破る少数の局所状態（高木状態）にのみあるかも知れないと考えられている。^{17b)} しかし、最近中性子コンプトン散乱という方法でプロトンの運動量の分布が決定できるようになり、そのフーリエ変換によって実空間における分布を計算すると、プロトンはトンネル状態にあると見える結果が得られて、KDPのトンネル像が完全に否定されたのではないという状態が続いている。¹⁸⁾

5. ヒドロキシフェナレノン誘導体の分子内水素結合におけるプロトントンネル準位

5-プロモ9-ヒドロキシフェナレノン（構造式はFig.4参照）の低温物性が、分子内水素結合の重水素置換に対して、著しい同位体依存性を持つことが持田らによって発見され、誘電率測定、構造解析や熱容量測定が行われた。¹⁹⁻²²⁾ また孤立分子の高分解能分光学的研究によって、トンネル準位が導かれた。²³⁾ Fig.4に熱容量²²⁾の低温部分を拡大して示す。水素結

合上にプロトンを持つ結晶は室温相が極低温まで安定であるが、重水素置換結晶は34 Kと20 Kに相転移を持ち、その転移エントロピーは約 $6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。また60 Kにおいて水素化物の熱容量は重水素化物より大きい。熱容量データを調和振動子と2準位ショットキー熱容量の理論曲線に従って解析すると、プロトン系固有の準位として 64 cm^{-1} が得られた。この準位は、格子振動と分子振動の多数の自由度から来る大きい背景熱容量にたいして、小さい2準位ショットキー熱容量を付け加えるだけであるから、エネルギー準位の唯一解を決めることは容易でなく、工夫が必要であった。その方法は多少一般性があるので、ここで簡単に述べる。^{22,24)} 振動熱容量をデバイズ式とアインシュタイン式で表し、それぞれの特性温度を未知パラメーターとする。それにショットキー項を加えて全体の熱容量を実験値に対して最適化する。これらの最適特性温度は一般に実験データの組を変えれば変化するが、仮定した熱容量関数が真によい実験式であれば、最適パラメーターはフィッティングに用いるデータの温度範囲に依存しないはずである。それでデータ範囲を系統的に変えて最適値を決めることにより、もっとも変化の少ない最適特性温度を与えるショットキー準位として得られた値が 64 cm^{-1} であった。Fig.4に与えた水素化物の熱容量曲線は極めて滑らかな温度依存性をもっている。このように目立った特徴のない曲線から意味のあるパラメーターを導き出せると思うには、この解析法にかなりの確信が必要であるが、それは上に述べたように、ある温度領域 (50 ~ 100 K) において水素化物の熱容量が重水素化物より大きいということから来ている。分子量は275.11に対してわずか1だけの差であるが、重水素化物の方が大きい。振動子系では質量の大きい方の固有振動数が低く、その熱容量は大きいことが確実に言えるが、実験結果はその反対を示している。水素化物には調和振動的でないエネルギー準位があることがこれで明らかである。

5.1 トンネル準位の分光学的測定

トンネル準位は分光学的に検出できるであろうか。Fig.2に見られるように、基底状態は対称波動関数、励起状態は反対称波動関数を持っている。したがって、アンモニアの反転トンネルと同じく電気双極子遷移が許容されるから、赤外スペクトルに吸収がありうる。Fig.5に5 Kから300 Kにおける遠赤外吸収スペクトルを示す。²⁵⁾ 上側は水素化物、下側は重水素化物のスペクトルである。水素化物のスペクトルには低温において 83 cm^{-1} に強い吸収があり、重水素化物のスペクトルには対応する吸収がない。水素化物の吸収は低温においてきわめて強いが、温度上昇とともに急激に弱くなる。または波数は温度上昇とともに高エネルギーに移行する。このピークが重水素化物のスペクトルに現われないことと、特異な温度依存性から、このピークを、熱容量解析によって導かれた準位 (すなわちプロトンのトンネル準位) に帰属する。

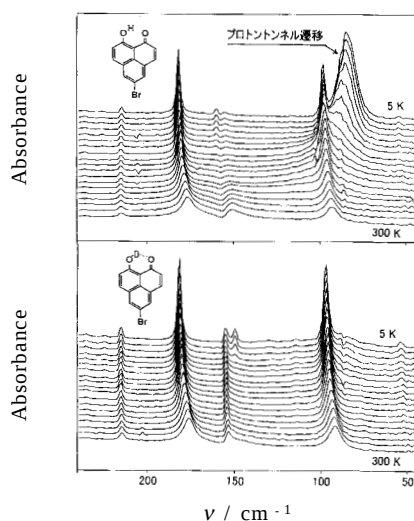


Fig.5 Far Infrared Spectra of bromohydroxyphenalenone and its deuterated analogue.²⁵⁾

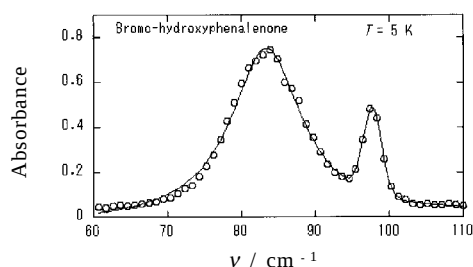


Fig.6 Best-fit Gaussian functions of the tunneling and vibrational spectra of bromohydroxyphenalenone at 5 K.²⁶⁾

64 cm^{-1} と 83 cm^{-1} との差は解析に含まれる誤差と考える。

トンネル準位の吸収曲線は振動遷移のピークと重なっているため、ガウス関数またはローレンツ関数を用いて分離し、ピークの温度依存性を詳しく調べた。²⁶⁾ Fig.6に5 Kにおけるデータのフィット結果を示す。 83 cm^{-1} のピークがトンネル遷移、 98 cm^{-1} が振動遷移である。ただし振動遷移のモード帰属はまだできていない。こうして決めたピークの波数と半値半幅をFig.7, 8に示す。どちらの図にもトンネル遷移と振動遷移を示した。トンネル遷移は中心波数、線幅ともに激しく温度変化するが、振動遷移は弱く温度依存するのみである。これらの図において理論曲線もプロットした。トンネル遷移は波数、線幅ともに低温において一定値に近づき、高温においても飽和の傾向を示す。他方、振動遷移については、全体に温度依存性は僅少であるが、低温で一定値となり、高

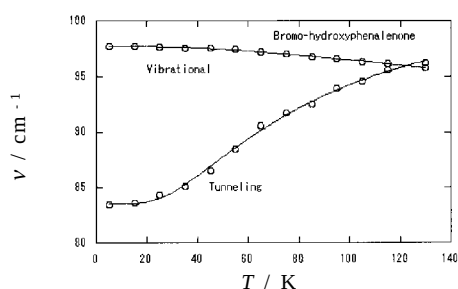


Fig.7 Temperature dependence of the wavenumbers of the tunneling and vibrational spectra of bromohydroxyphenalene.²⁶⁾

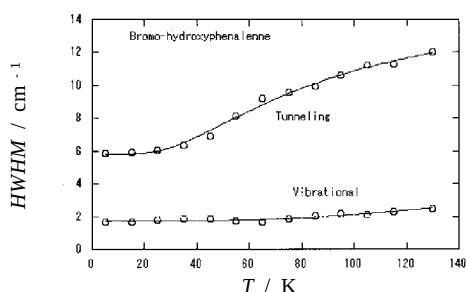


Fig.8 Temperature dependence of the half-width at half maximum of the tunneling and vibration spectra of bromohydroxyphenalene.²⁶⁾

温では温度依存性が増加する。これらを表する関数はトンネル遷移についてはショットキー系の内部エネルギー、振動遷移については調和振動子系の内部エネルギーである。後者はアインシュタインモデルで表す。それぞれ3パラメーターの実験式である。

$$\nu_{\text{Sch}}(T) = b_1 + \frac{b_2 \exp(-b_3/T)}{1 + \exp(-b_3/T)} \quad (3)$$

$$\nu_{\text{HO}}(T) = b_1 + \frac{b_2 \exp(-b_3/T)}{1 - \exp(-b_3/T)} \quad (4)$$

$$\text{HWHM}_{\text{Sch}}(T) = c_1 + \frac{c_2 \exp(-c_3/T)}{1 + \exp(-c_3/T)} \quad (5)$$

$$\text{HWHM}_{\text{HO}}(T) = c_1 + \frac{c_2 \exp(-c_3/T)}{1 - \exp(-c_3/T)} \quad (6)$$

これらの式において添字1, 2, 3はそれぞれ定数項, 温度依存項の強度, 特性温度を表す。またSch, HOはショットキーと調和振動子の意味である。フィッティングの結果を

Tabel 1 トンネル遷移と振動遷移のスペクトル形状パラメーターの温度依存性

	パラメーター	トンネル遷移 式(3), (5)	振動遷移 式(4), (6)
中心波数	b_1 / cm^{-1}	83.5	97.7
	b_2 / cm^{-1}	43.1	- 6.0
	b_3 / K	110.7	174.8
半値半幅	c_1 / cm^{-1}	5.8	
	c_2 / cm^{-1}	21.6	
	c_3 / K	118.8	

Table 1に与える。振動遷移の線幅については温度依存性を表現する式を決められなかった。その理由は本来の線幅が非常に小さく、分光器の分解能が線幅を決める要因であったからである。

トンネル遷移のパラメーター b_1 はゼロKにおけるトンネル分裂を表す。 b_3 はトンネル分裂の温度依存性の特性温度である。その値110.7 Kは77 cm^{-1} に相当する。また半値半幅の温度依存性を表す特性温度 c_3 は118.8 Kであり、これは83 cm^{-1} に相当する。式(3)と式(5)が2単位系の式であることと、実験から得られた特性温度がトンネル分裂そのものとはほぼ同じであることから、ピーク中心のエネルギーと線幅には、ともに定数項と温度依存項があり、後者は励起準位のポピュレーションによって決まると解される。式(2)で見たように、トンネル分裂の大きさは、ある程度ポテンシャル障壁が大きいならば、障壁が小さいほど大きく、障壁の高さの指数関数にほぼ反比例して減少する。したがって実験結果は実効的ポテンシャル障壁に分子内で決まる部分と分子間相互作用で決まる部分があり、後者について励起分子は隣接分子のポテンシャル障壁に負の寄与をすることを示す。またゼロKにおける線幅はFig.6からわかるとおり非常に大きく、もちろん分光器の分解能をはるかに超えるものである。しかも、低温において、ほぼ一定の値をとる領域がある。中心波数と線幅が低温において一定値を取ることは熱力学第三法則の一つの表れである。しかし線幅の低温極限が大きいことは簡単に説明が付かない。すべての熱運動が鎮まったあとに、大きい線幅が残ることは謎である。赤外スペクトルにおいてパウダー平均によって幅がでるメカニズムが可能であろうか？遷移双極子間の相互作用によって異方的シフトが幅を与えるかもしれないので、今後考察したい。なおトンネル準位がこのように大きいエネルギーをもって、強い吸収帯としてスペクトルに現われることはこれまで知られなかった。しかし、この化合物が唯一の例ではなく、ヨードヒドロキシフェナレノンでは67 cm^{-1} にトンネル遷移が生じる。^{19,27)}

5.2 トンネル準位の量子力学的解析

トンネル分裂 83 cm^{-1} を与えるポテンシャル関数を次に導く。トンネル分裂を与える式(2)には二つの未知パラメーター V_0 と ω が含まれる。ここで ω はもともとの (すなわちトンネル効果のない) 調和振動子の角振動数である。 V_0 はポテンシャル障壁の高さであり、二つ放物線の交差点として決まる。そこで解析の手順として、 ω を仮定し、トンネル分裂の実験値に合う V_0 を決めることにする。その結果としてポテンシャル極小間の距離が決まる。 ω はトンネル効果のない系の O-H 伸縮の典型的波数 3000 cm^{-1} から $\omega = 5.65 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$ とする。式(2)を用いてポテンシャル障壁 $V_0 = 1.327 \times 10^{-19} \text{ J}$ が得られる。具体的な関数は次式のとおりである。

$$\frac{V(x)}{10^{-22} \text{ J}} = 2.670 \left(\frac{x}{\text{pm}} - 22.3 \right)^2 \quad (7)$$

すなわち、二極小の間の距離は $22.3 \times 2 = 44.6 \text{ pm}$ ($0.446 \text{ \AA}$) であるとする結果が得られた。Fig.1 はこのようにして描いたものである。波動関数の極大はポテンシャル極小とほぼ同じ位置あると考えてよいであろう。構造解析と比較することができ、野田らの解析結果とほぼ対応することがわかる。また、電子状態と核状態とともに波動関数で表現する量子力学計算で、重水素誘起相転移が起こるのは、極小間の距離が $0.3 \sim 0.5 \text{ \AA}$ であるという結果が得られている。^{28,29)}

6. 酸性二硫酸 (セレン酸) トリアルカリ塩の
重水素誘起相転移

この化合物群は $M_3H(D)(XO_4)_2$ の化学式を持つ結晶である。M は K, Rb, Cs である。 NH_4 も類似の結晶を形成する。また X は S あるいは Se である。水素結合は二つの硫酸イオンまたはセレン酸イオンを結びつけ、全体として3価の陰イオンをなす。アルカリ金属3個によって電気的中性が保たれる。この化合物は市川、野田らによって結晶構造解析が行われ、対称的水素結合を含む構造として大略が理解されている。^{30,31)} しかし、詳しくは対称性が破れると解釈される点もあって、完全に理解されたわけではない。また強い X 線散漫散乱が見られるという。重水素誘起相転移は誘電率測定で発見された。^{32,33)} 中性子非弾性散乱³⁴⁾ 赤外分光³⁵⁾ 核磁気共鳴³⁶⁻³⁸⁾ でも研究されている。熱測定の観点から非常に興味深いのは、水素化合物が常温以下 2 K に至るまで同じ結晶相であるに対して、重水素化合物は $70 \sim 100 \text{ K}$ という高い温度に相転移を有することである。³⁹⁻⁴¹⁾ Fig.9 に深井らの測定による熱容量をプロットした。典型的なラムダ型ピークが見られる。このように幅の広い転移熱容量を背景熱容量 (格子振動、分子振動による) から分離するには、ショットキー熱容量についてフェネルン誘導体の場合に述べたのとはまた別の工夫を要する。

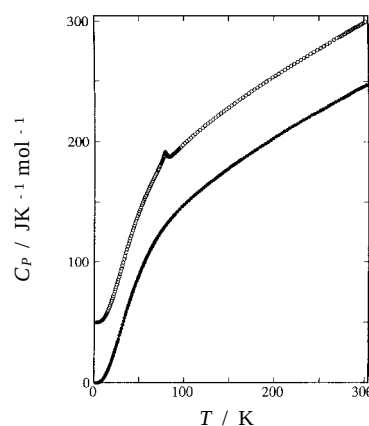


Fig.9 The heat capacities of $Rb_3H(D)(SeO_4)_2$. M. Fukai, Ph. D thesis, Osaka University and refs.39-41).

相転移の効果を取り入れた熱容量解析

ここでの問題は相転移の異常熱容量が理論上極低温から寄与するので、転移領域をはっきりと定義できないことである。したがって「転移の影響のない温度領域の熱容量をもちいて振動熱容量の最適値を決める」という手順が現実的でなくなる。この問題は以前から指摘されていたが、過剰熱容量は、転移温度から遠ざかるにつれて急激に減少するので、転移領域が実質上定義できるとして熱容量が解析されてきた。また低温展開などの方法で異常部分の温度依存性そのものを考察することが行われてきた。しかし二硫酸重水素トリルビジウム $Rb_3D(SO_4)_2$ の相転移は非常にブロードであり、また振動熱容量が顕著に温度依存する領域に起こるので、分離がとくに難題である。そこで、両者の分離のために拡張した最適化法を考案した。⁴¹⁾ その要点は振動熱容量をデバイとアインシュタインの理論式で表現し、また転移がイジングモデルで表されるとして、その低温部分を分子場近似で表現する。振動部分は幾つかのデバイ温度とアインシュタイン温度を未知パラメーターとして含む。またイジング部分では転移温度が未知パラメーターである。転移点以下の温度ではこれらの和が目的関数であり、高温側では振動部分のみが目的関数である。このような目的関数を用いることによって、転移領域を含む熱容量データ全体にたいして最適パラメーターを決めることができる。熱容量ピークの近くでは平均場近似がよくないので、フィッティングに用いるデータはピークから隔たった低温領域に限らねばならない。しかし「転移の影響のない温度領域」を仮定しないですむ。この方法はイジングモデルを用いる点が制約であるが、低温近似を使うことに留意し、またイジング項の重みも未知パラメーターに加えるなどの拡張によって広い範囲の物質に適用できる。またイジングモデルとして解析することから、全転移エントロピーを始めから仮定

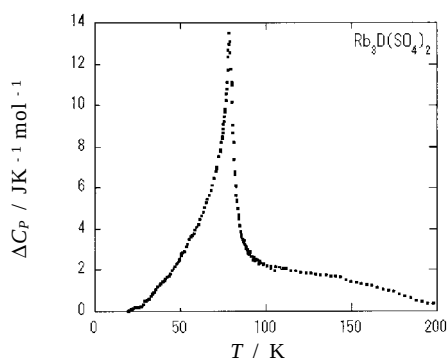


Fig.10 The excess heat capacity of transition of $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$.⁴¹⁾

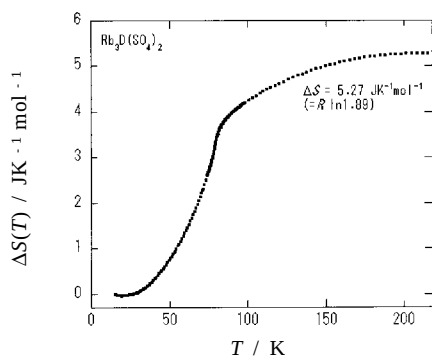


Fig.11 The excess entropy of transition of $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$.⁴¹⁾

しているように思われるが、そうではない。なぜなら、ピークの低温部分のみがフィットに使われ、転移の主要部分は独立した実験データとして扱われるからである。

この解析法で決定した $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ の異常熱容量をFig.10に示す。⁴¹⁾ またエントロピー変化をFig.11に示す。このように分離して得られた異常部分は熱容量全体図で見るよりはるかに鋭いピークをなす。またこの重水素誘起相転移が古典的秩序無秩序系（エントロピー = $R \ln 2$ ）として理解できることがわかる。従来、このように幅広い相転移のベースラインの決定には、ある程度の任意性を許さざるを得なかったが、ここに述べた方法は最適化の基準が明瞭であるという利点がある。

$\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ が秩序無秩序相転移をするにたいして $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ が低温まで同じ構造であるのはフェナレノン誘導体と同じ状況である。中性子による粉末結晶構造解析が行われており、4 KにおいてFig.12のような結果が報告されている。⁴²⁾ 原著者らはこの結果を古典的な乱れた構造と解し、二つの構造の重ね合わせであると述べているが、この総説の観点では、プロトンの波動関数が広がっていると解される。

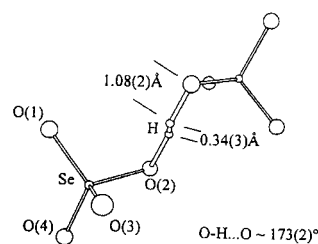


Fig.12 The structure of the hydrogen bond in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.⁴²⁾

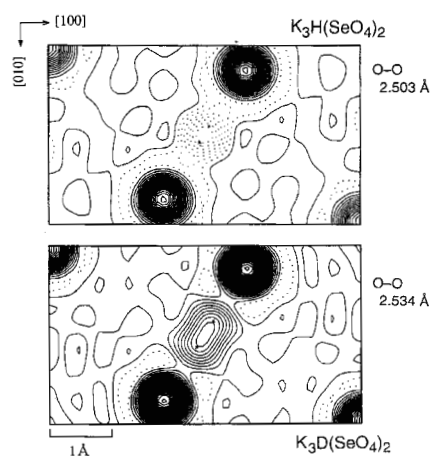


Fig.13 The structure of the hydrogen bond in $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.⁴³⁾

回折結晶学は時間的空間的な平均構造を与えるが、結晶全体にわたって空間平均するまでもなく、各水素原子について波動関数による平均だけでFig.12の結果が得られると考えるのである。統計力学的平均と量子力学的平均は熱力学第3法則の観点から非常に大きい相違がある。結晶全体にわたって平均することによってFig.12が得られるのであれば、系はある大きさのエントロピー（典型的には $R \ln 2$ ）をもつが、量子力学的重ね合わせ（波動関数の一次結合）でFig.12が得られるのであれば、エントロピーはゼロである。ただし、反強誘電的に秩序化した結晶を、もとの小さい単位胞にしたがって解析すれば、エントロピーがゼロでありながら、古典的な重ね合わせとしてFig.12が得られるであろう。このような可能性の当否は空間群の取り方にかかっている。純粹に熱力学的にエントロピーの絶対値を決める実験は行われていない。しかし、2 Kにいたる低温熱容量や誘電率の結果、及び相転移が生じないという実験事実（ならびに重水素化物では相転移があるという事実）に従えば、結晶の基底状態がFig.12の構造をもつと考えることが妥当である。 $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

についても粉末中性子回折が行われたがこの化合物では反強誘電的秩序化の可能性もある (Fig.13 参照⁴³⁾)。

7. さらに強い重水素置換効果

亜クロム酸 HCrO_2 は非常に短い水素結合を持つ結晶で、特異な赤外スペクトルを与えることが知られている。⁴⁴⁾ このものを重水素置換すると水素結合がかなり長くなる。最近、熱容量の測定によって DCrO_2 が 320 K に相転移を生じることがわかった。⁴⁵⁾ しかし HCrO_2 は極低温までこれに対応する相転移を生じない。また 3 価クロムによる磁気転移は HCrO_2 において 25 K, DCrO_2 において 23 K に生じる。他の重水素誘起相転移が 20 ~ 90 K の間に生じることを考えると、亜クロム酸の重水素誘起転移温度 320 K は例外的に高い。また 20 ~ 3000 cm^{-1} の範囲で赤外スペクトルにトンネル遷移は見られない。おそらくトンネル準位はないと考えてよいであろう。水素結合の長さの変化し従って、 HCrO_2 では単一極小ポテンシャル, DCrO_2 では二極小型ポテンシャルになると考えるのが妥当かもしれない。結晶構造を見ると、稜共有の CrO_2 面を面間の水素結合がつながる層状構造であって、水素結合だけの都合に合わせて結合長が決まるようになっている。⁴⁴⁾ この事情は、フェナレノンのような分子内水素結合系では他の共有結合によって水素結合距離 (酸素 - 酸素距離) が強く固定される状況と対照的である。

8. ヘキサクロロ金属酸のアンモニウム塩の低温物性と水素原子の空間的広がり

$(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 型のアンモニウム化合物は面心立方格子を形成し、各イオンは非常に対称性の高いサイトにある。⁴⁶⁻⁴⁸⁾ M は 4 価金属イオンである。M = Pt, Pd, Te, Pb の化合物については重水素置換によって低温に相転移が現われる。M = Se ならば重アンモニウム塩は 48 K に相転移を生じるが、通常のアンモニウム塩の相転移温度は 24 K へと低下する。また Sn, Ir の化合物ではいずれも相転移を生じない。これらの重水素誘起相転移は 20 ~ 40 K に生じ、転移エントロピーが物質ごとかなり相違する。すべて鋭い一次転移であるので、エントロピーの決定にベースラインの問題は生じない。したがって転移エントロピーの違いはウエイトの大きい実験結果である。⁴⁹⁾ Fig.14 に $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{ND}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, $(\text{ND}_4)_2\text{IrCl}_6$ の熱容量低温領域を示す。⁵⁰⁻⁵³⁾

水素結合系の重水素誘起相転移は水素結合上のプロトン波動関数の広がりやトンネル準位にもとづいて理解されたが、アンモニウム化合物の重水素誘起相転移はアンモニウムイオンの回転トンネル準位と関係がある。上のパラグラフで述べた転移エントロピーが物質ごとに様々であるという実験結果は、エントロピーを古典的な分子配向数の対数と考える限り、理解しがたいが、回転トンネル準位を考えると以下のように理

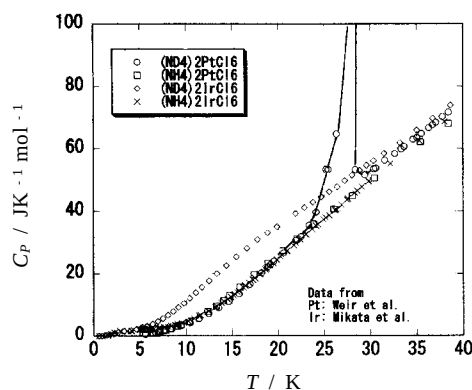


Fig.14 The heat capacities of $(\text{NH}(\text{D})_4)_2\text{PtCl}_6$ and $(\text{NH}(\text{D})_4)_2\text{IrCl}_6$.^{50,51,52,53)}

解される。⁴⁹⁾ (重) アンモニウムイオンは高い対称の結晶場の中にある。結晶場の対称性は T_d であって、アンモニウムイオン自体の対称性と同じである。したがって (重) アンモニウムイオンは配向無秩序性を持たずにサイトを占めることができる。しかし、一つの (重) アンモニウムは 12 個の塩化物イオンに囲まれ、各水素原子に向って、正 3 角形的に位置した三つの塩化物イオンが配位している。 T_d 対称場中の T_d 対称分子というユニークな配向では、水素原子が塩化物イオンのない方向を向いている。もし安定方向がこの高対称方向にないとするれば、最低六つの安定方向を考えなければならない。それらの安定方向を隔てる障壁が小さければ、(重) アンモニウムは回転的トンネル状態にあるであろう。トンネル状態は回転障壁に応じてそのエネルギー準位が異なるので、もし転移が生じなければ、各物質は一般のショットキー準位による熱容量曲線を描くことになる。しかし重アンモニウム塩では隣接重アンモニウムイオン間の相互作用によって相転移が生じる。その転移エントロピーは、ショットキー熱容量が相転移によって断ち切られる温度以下に獲得するはずの値となる。したがってその大きさは様々である。このような考察にもとづいて、転移エントロピーの値から回転トンネル準位を導き、それらが構造パラメータとの間に相関を持つことを見出した。⁴⁹⁾ ここでアンモニウム塩でなく、重アンモニウム塩のトンネル準位が決められたことが注意を要する。フェナレノン誘導体や酸性セレン酸塩ではプロトンがトンネル状態にあり、重水素は古典的粒子と考えたのであるが、ここでは重アンモニウムも量子回転子である。慣性モーメントを考えると、軽アンモニウムイオンは量子力学的にもっと非局在化した状態にある。

8.1 局所トンネル回転と大域的トンネル回転⁹⁾

アンモニウムイオンのトンネル準位はこれまでも論じられ、熱測定と中性子散乱によって研究されてきた。⁵⁴⁾ それらのト

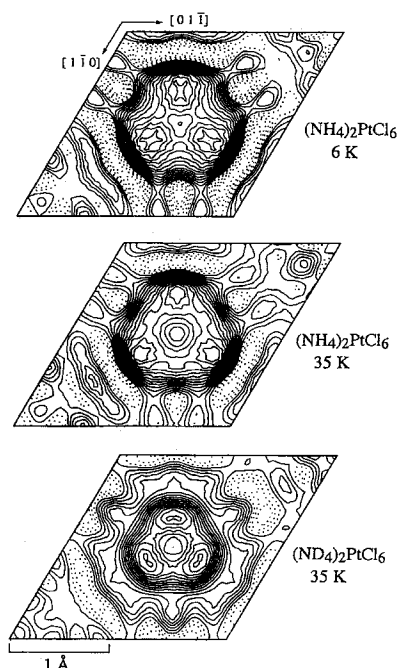


Fig.15 Structure of the ammonium ion in $(\text{NH}(\text{D})_4)_2\text{PtCl}_6$ by neutron powder diffraction.^{55,56)}

ンネル準位は 1 cm^{-1} がそれより小さい。これらのトンネル準位において重ね合わせられる状態はプロトンの置換によって得られるものであって、それらは核スピン量子数によって区別される状態である。このように小さいトンネル分裂が $20 \sim 40 \text{ K}$ に生じる重水素誘起相転移の原因となることはない。重水素誘起相転移に関係するトンネル準位はアンモニウムイオンの小規模な回転変位によるものである。これを局所トンネル状態と呼ぶことにする。他方、水素原子の置換を伴うトンネル運動は大域的トンネリングと呼んでよいであろう。局所トンネルは水素結合のところで論じたトンネル準位をオイラー角の空間において考えることに相当する。大域的トンネリングは水素結合系に対応物を持たない。大域的トンネル状態はオイラー角にして 120 度や 180 度の回転を含み、粒子の入れかえを伴う。そして途中のポテンシャル障壁は大きい。その結果としてトンネル分裂は小さい。なお一般的にトンネル分裂は自由回転準位より小さくなければならないが、これは大域的トンネルに関する制約である。もし大域的回転に対して大きい障壁があるならば、局所的トンネル準位は自由回転の準位を超えることがありうる。また大域トンネル、局所トンネルの区別も大域トンネルに対する障壁が大きいときに有効な概念である。

8.2 中性子回折による核の分布 - 最大エントロピー (ME) 法

局所トンネル状態は、結晶場中のアンモニウムの安定方向

が一つではなく、いくつかの状態の量子力学的重ね合わせであると述べている。このような状態は空間的に広がった核の波動関数もっているはずである。であるならば中性子回折でその分布が観測されるであろう。高分解能粉末中性子回折法で得た核の分布を Fig.15 示す。^{55,56)} この図は一つのプロトンが極低温においても空間的に広がって三つ場所に存在することを示している。実験温度 6 K においては、熱容量曲線 (Fig.14) からわかるとおり、結晶はほとんど基底状態にある。したがって、空間平均する前に各アンモニウムイオンがこのような形をしていると考えなければならない。次に、単結晶中性子回折によって、さらに明瞭に核の広がりが得られた。近年最大エントロピー (ME) 法というデータ解析の方法が発達し、構造解析に使われるようになった。⁵⁷⁾ ME 法による中性子回折によって重水素の分布を以下のように決定した。まず極低温で中性子回折強度データの組 $I_0(hkl)$ を測定する。次に $I_0(hkl)$ を最もよく再現する原子核の分布を決定する。そのとき最適の基準を「もっとも曖昧さの大きい分布をもってよしとする」のである。実験データが全くないとき、結晶単位胞のどこに散乱中心 (原子核) があるかと問えば、「どこにも等しい確率で存在する」がもっとも曖昧な答えである。何がしかの実験データがあれば、そのデータに合う範囲でいろんな分布が許される。その中でもっとも曖昧なものを選ぶ。曖昧さは情報エントロピーで表されるとして、この判断基準による最適化を最大エントロピー (ME) 法と呼ぶ。英語ではこの基準を least committed と言う。いわば「できるだけ関わりたくない、特定の考えに肩入れしたくない」という立場である。普通の最小二乗法で、データの数パラメーターの数に等しければ、あまり有意義ではないかも知れないがとにかくパラメーターが一義的に決まる。もしデータの数のほうが多ければ、すべてのデータに合うフィッティングはできない。それで最小二乗の原理に従う。「データからのずれの2乗の和が最も小さい」という最小二乗法も「できるだけ関わりたくない」という立場に見えるが、実は積極的に関わっているのだという。たとえば実験データの無いところの散乱強度 (たとえば高角度のブラッグ散乱など) が偏見をもって扱われたことになっているという。ME 法では、単位胞を数千万個のピクセルに分けて、それぞれがある密度 $\rho(r)$ の散乱中心をもっているとする。この密度分布が持つ情報エントロピーを実験データという付帯条件のもとに最大化する。

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ について東京大学物性研究所の単結晶中性子回折装置 FONDER でブラッグ散乱データを取り、ME 法に従って得たアンモニウムイオンの構造を Fig.16 に示す。^{9,45,58)} 面白いことに、各プロトンは直径約 0.8 オングストロームのドーナツ形をしている。測定温度は 8 K であったから、結晶はほぼ基底状態にあり、すべてのプロトンが等しくこのよ



Fig.16 The maximum entropy reconstruction of the structure of the ammonium ion in $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ by single crystal neutron diffraction.^{9,45,58)}

うな形をしているのである。Fig.15は本質的にこれと同じ結果を与えている。

われわれは普通原子核を 10^{-14} m くらいのほぼ点電荷だと思っている。ゼロ点調和振動の振幅としては 10^{-11} m 程度である。このドーナツ形はそれよりさらに一桁大きい。これはどのように理解すべきであるか？ K_2PtCl_6 構造において、 $(1/4, 1/4, 1/4)$ に窒素原子を置き、結晶の3回軸と NH_4 の3回軸を一致させる。すでに述べたようにこの状態が結晶の対称性を満足する構造である。しかし本当はこの方向からずれた位置に水素の安定位置があると仮定する。Tdの対称性から安定位置は六つある。それらを結ぶと六角形ができ、各頂点にそれぞれガウス関数の肉付けをすればドーナツ形ができ上がるであろう。ここで六つの状態の重ね合わせをアンサンブル平均としてではなく、波動関数の一次結合として行うところが陽子雲の考え方の要点である。 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ と $(\text{ND}_4)_2\text{SnCl}_6$ についても同様に広がった陽子と重陽子を得た。

以上 $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$ 型のアンモニウム化合物について、熱測定から ND_4 を回転トンネル状態にあるとみなすべきこと、中性子回折からは NH_4 の陽子波動関数がトラス状に広がっていることを示した。 ND_4 についても同様である。ここで一つの疑問が湧く。始めに述べたように量子論では厳密な意味の剛体はないであろう。しかし、四つのドーナツの集まりとして現われたアンモニウムイオンの中で、各プロトンは独立に動くとは考えられない。もしそんなことをすれば分子内変角座標が非常にエネルギーの高い位置に来ることもあるからである。四つのプロトンは相関を持って動くであろう。これは波動関数が位相という変数をもつことを意味している。電子の $1s$ 関数などを考えるとき、普通、波動関数の位相は考えない。プロトンの波動関数の位相はどのように理解すればよいのであろうか。またこのように広がったプロトンの周りの電子はどのように記述すればよいのであろうか。核のト

ンネル状態はこのような問題を提起するように思われる。

9. プロトン分極率との関係

構造、物性、分光学的性質に関して水素核と重水素核が量子力学的性質をもつことを示す幾つかの現象を述べてきた。最後にまったく違う方面との関係を付け加える。それはプロトン分極率というものである。分極率は電場中で核-電子系が平均としてわずかながら電気双極子モーメントをもつということを表現する概念である。電場による2次の摂動エネルギーの係数として分極率が与えられる。ここでプロトンが波動性をもつとすれば電子と同じように電場中で分極するであろう。これがプロトン分極率である。Zundelは電子系と同じように2次摂動の計算を行って電子系の1000倍もの分極率を得た。⁵⁹⁾ これは古典的なキュリー則を少し弱めたものである。Zundelはこの概念を使って種々の水素結合系について広範な研究を行った。彼は溶液の分光学的性質をもっぱら取り扱ったが、本稿で述べた事柄は核の波動性をもたらす、結晶の多少奇妙な性質といえることができる。なおZundelは水酸基を含む系も研究したが、固相ではNaODが重水素誘起相転移を起こすことが知られている。⁶⁰⁾

10. 結 論

量子力学は、我々が自然を理解するときに用いる思考の基本的な枠組みである。100年前にプランクがプランク定数を導入し、ボーアが原子模型の量子論を創始した。その後展開された量子論の進歩は目覚ましいものがある。その成果は確実に技術的な応用に用いられている。しかし、基本的な自然認識という面で量子論はなぞを抱えている。アインシュタイン・ポドルスキー・ロゼンのパラドクスや量子エンタングルメント⁶¹⁾などはその現われである。始めに、量子力学には三つの段階があることを述べ、本稿ではもっとも難しい問題(粒子の交換に関する対称性)にまでは至らないと断ったが、アンモニウム塩による中性子散乱にはそのような側面に関わる事柄があるかもしれない。

我々は電子を量子力学的粒子であると思っている。しかし、テニスボールの運動が不確定なのは技量の問題であって、ハイゼンベルクの所為であるとは考えない。電子から始まって次第に重い粒子に至る間に量子論から古典論に移る領域があると考えているのである。本稿で述べたプロトンや重陽子の量子性はその境界を重い側に押し広げる試みである。

このような認識論的問題とは別に、化学反応に原子運動の量子性が現われることが知られている。生物化学反応にも原子、分子のトンネル現象が関わっている。⁹⁾ 生命の根源に量子論的なものがあるのかもしれない。^{8,62)} 本稿で扱った物質は化学反応系に比べて単純である。そのような系であるから、熱測定、赤外分光法、中性子回折を組み合わせることに

よって、エネルギー準位を特定し、波動関数の実空間像を描くことができたのであるが、今後、中性子や放射光測定技術は進歩し、熱測定も進歩するであろうから、物理と化学の間に位置するような問題がもっと詳しく研究されるだろう。

謝 辞

以上に述べた研究は多くの方々と協力して行った。ヒドロキシフェナレノン誘導体について持田智行博士、泉岡 明博士、菅原正教授、Shipra Baluja 博士、河野健一氏、大浜光央氏、小池陽二郎氏に、セレン酸及び硫酸水素アルカリ塩について市川瑞彦博士、深井真理博士、菅 宏教授、山室憲子博士、山室 修博士、稲葉 章教授、河野健一氏、田中伸樹氏に、亜クロム酸について市川瑞彦博士、土田 猛博士、前川知文氏、稲葉 章教授に、ヘキサクロロ金属酸アンモニウムについては久米祥夫教授、野田幸男教授、神山 崇教授、宮崎裕司博士、山室憲子博士、山室 修博士、稲葉 章教授、村岡憲樹氏、上谷満久氏、見方美智氏に感謝します。

文 献

- 1) 標準的な量子力学の教科書参照 (L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill International Book Company, R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*, Plenum Press など).
- 2) 山室憲子, 松尾隆祐, 熱測定 **28**, 164 (2001).
- 3) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Second Edition, p.57, Wiley International (1970).
- 4) D. Bohm, *Quantum Theory*, p.241, Prentice Hall (1951).
- 5) L. Solymar and D. Walsh, *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, fifth edition, p.225, Oxford University Press (1993).
- 6) I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 464 (1960).
- 7) N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 1175 (1939); **36**, 472 (1940).
- 8) D. DeVault, *Quantum-mechanical Tunnelling in Biological Systems*, Second Edition Cambridge University Press (1984).
- 9) T. Miyazaki, ed., *Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology*, Springer-Verlag (2004).
- 10) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Second Edition, p.66, Wiley International, (1970).
- 11) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Second Edition, p.69, Wiley International, (1970).
- 12) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand (1945).
- 13) R. Blinc and D. Hadzi, *Hydrogen Bonding*, p.147, Pergamon Press (1959); Proc. IUPAC Conference,

- Ljubljana (1957).
- 14) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Second Edition, p.74, Wiley International (1970).
 - 15) P. G. De Gennes, *Solid St. Commun.* **1**, 132(1963).
 - 16) R. Brout, K. A. Muller, and H. Thomas, *Solid St. Commun.* **4**, 507 (1966).
 - 17) a) M. Tokunaga and T. Matsubara, *Progr. Theor. Phys* **35**, 581 (1966); **36**, 857 (1966).
b) T. Matsuo, O. Yamamuro, M. Oguni, and H. Suga, *J. Thermal Analysis* **46**, 1167 (1996).
 - 18) G. F. Reiter, J. Mayers, and P. Platzman, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 135505 (2002).
 - 19) T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *J. Chem.Phys.* **100**, 6646 (1994); T. Mochida, S. Suzuki, I. Takasu, and T. Sugawara, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 1257 (2003).
 - 20) Y. Noda, I. Tamura, Y. Kuroiwa, T. Mochida, and T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 4286 (1994).
 - 21) Y. Moritomo, Y. Tokura, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1892 (1995).
 - 22) T. Matsuo, K. Kohno, A. Inaba, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *J. Chem. Phys.* **108**, 9809 (1998).
 - 23) K. Nishi, H. Sekiya, H. Hamabe, Y. Nishimura, T. Mochida, and T. Sugawara, *Chem Phys. Lett.* **257**, 499 (1996).
 - 24) T. Matsuo, N. Kinami, and H. Suga, *Thermochim. Acta* **267**, 421 (1995).
 - 25) T. Matsuo, K. Kohno, M. Ohama, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *Europhys. Lett.* **47**, 36 (1999).
 - 26) T. Matsuo, M. Ohama, T. Mochida, and T. Sugawara, *J. Molec. Struct.* in press.
 - 27) T. Matsuo, Y. Koike, Y. Ohama, T. Mochida, and T. Sugawara, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 22 (2001).
 - 28) Y. Noda, 私信.
 - 29) C. Totsuji and T. Matsubara, *Solid St. Commun.* **89**, 677 (1994).
 - 30) M. Ichikawa, T. Gustafsson, and I. Olovsson, *Solid St. Commun.* **87**, 349 (1993).
 - 31) Y. Noda, I. Tamura, H. Nakao, Y. Matsuo, and Y. Kuroiwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1803 (1994).
 - 32) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 886 (1980).
 - 33) K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3185 (1981).
 - 34) F. Fillaux, A. Lautie, J. Tomkinson, and G. J. Kearley, *Chem. Phys.* **154**, 135 (1991).
 - 35) U. Mikac, D. Hadzi, and R. Blinc, *Ferroelectrics* **239**, 375 (2000).
 - 36) S. Takeda, F. Kondoh, N. Nakamura, and K. Yamaguchi, *Physica* **B226**, 157 (1996).

- 37) A. Titze, G. Hinze, and H. Boehmer, *Phys. Rev.* **B57**, R666 (1998).
- 38) U. Mikac, D. Arcon, B. Zalar, J. Dolinsek, and R. Blinc, *Phys. Rev.* **B59**, 11293 (1999).
- 39) M. Fukai, T. Matsuo, H. Suga, and M. Ichikawa, *Solid State Commun.* **84**, 545 (1992).
- 40) M. Fukai, A. Inaba, T. Matsuo, H. Suga, and M. Ichikawa, *Solid State Commun.* **87**, 939 (1993).
- 41) T. Matsuo, N. Tanaka, M. Fukai, O. Yamamuro, A. Inaba, and M. Ichikawa, *Thermochim. Acta* **404**, 137 (2003).
- 42) R. Melzer, R. Sonntag, and K. Knight, *Acta Crystallogr.* **C52**, 1061 (1996).
- 43) N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Ichikawa, R. M. Ibberson, and W. I. F. David, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8559 (2000).
- 44) R. G. Snyder and J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **36**, 1356 (1962); T. Fujihara, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olofsson, and T. Tsuchida, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 309 (2002).
- 45) T. Maekawa, T. Matsuo, M. Ichikawa, and T. Tsuchida, 16th Conference on Chemical Thermodynamics, P2b-TUE-6, Halifax, Nova Scotia, Canada (2000); T. Matsuo, *Pure & Appl. Chem.* **75**, 913 (2003); *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8595 (2000).
- 46) G. Engel, *Z. Kristallogr.* **90**, 341 (1935).
- 47) W. Abriel, *Acta Crystallogr.* **C42**, 1113 (1986).
- 48) Th. Brueckel, W. Prandl, K. Vogt, and C. M. E. Zeyen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 4072 (1984).
- 49) Y. Kume, H. Muraoka, O. Yamamuro, and T. Matsuo, *J. Chem. Phys.* **108**, 4090 (1998).
- 50) R. D. Weir and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **22**, 1097 (1990).
- 51) R. D. Weir and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **23**, 1097 (1991).
- 52) M. Mikata, Y. Kume, and T. Matsuo, to be published.
- 53) 久米祥夫, 見方美智, 山室憲子, 山室 修, 稲葉 章, 松尾隆祐, 熱測定討論会ポスター発表, 近畿大学 (2000).
- 54) M. Prager and A. Heidemann, *Chem. Rev.* **97**, 2933 (1997).
- 55) O. Yamamuro, H. Muraoka, T. Ohta, T. Matsuo, Y. Kume, N. Onoda-Yamamuro, K. Oikawa, and T. Kamiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 2772 (1995).
- 56) N. Onoda-Yamamuro, O. Yamamuro, T. Matsuo, S. Torii, T. Kamiyama, and Y. Kume, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, Suppl. A, 383 (2001).
- 57) 坂田誠, 西堀英治, 高田昌樹, 熱測定 **31**, 20 (2004).
- 58) T. Matsuo, N. Onoda-Yamamuro, R. Kiyonagi, H. Kimura, and Y. Noda, presented at the Annual Meeting of Japanese Society for Neutron Science,

Kumatori (2002).

- 59) G. Zundel, *The Hydrogen Bond, Recent Developments in the Theory and Experiments* vol.2, ed by P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, North-Holland, Chapt. 15 (1976).
- 60) P. W. Bessonette and M. A. White, *J. Chem. Phys.* **110**, 3919 (1999).
- 61) A. D. Aczel, *Quantum Entanglement*, Four Walls Eight Windows, New York (2002).
- 62) J. Satinover, *The Quantum Brain*, John Wiley and Sons, Inc. (2001).

要 旨

原子核の運動の量子論的性質がもたらす構造と物性を主として筆者の研究にもとづいてレビューする。始めに調和振動子と自由回転子の量子力学による記述法を述べ、次にトンネル状態が核の波動性の表れであることを示す。そのような状態を表現する用語として「陽子雲」を導入する。プロモヒドロキシフェナレン結晶の重水素誘起相転移が水素結合上の陽子トンネル運動に由来することを、熱容量測定と遠赤外吸収スペクトルの実験にもとづいて論じ、トンネル準位をもたらす2極小ポテンシャルを実験データから導く。その結果が構造解析とよく対応することを示す。

次に酸性硫酸(セレン酸)アルカリ塩結晶の重水素誘起相転移を熱測定と中性子回折の実験にしたがって論じ、極低温における構造が基底トンネル準位の陽子波動関数を反映すると解されることを示す。最も顕著な重水素効果を示す結晶として亜クロム酸の同位体誘起相転移について述べる。ヘキサクロロ金属酸アンモニウム結晶においては、トンネル回転準位の関係する重水素効果が現われる。熱測定と中性子回折によって、これらの結晶の基底状態において水素核が直径0.8オングストロームの円環状をなすことを示す。最後に核の波動性と、化学反応におけるトンネル効果及びプロトン分極率の関連に触れる。

松尾隆祐 Takasuke Matsuo
(元) 大阪大学大学院理学研究科,
(Formerly) Graduate School of Science,
Osaka Univ.
e-mail: tmatsuo@bc4.so-net.ne.jp
研究テーマ: 固体の熱物性, 物性物理化学
趣味: 英会話, サイクリング