

孤立水素結合系におけるプロトントンネリング

守友 浩

JRCAT(工業技術院融合研内)

水素結合中のプロトン(デューترون)は、隣接する酸素原子が形成する二重井戸ポテンシャル中を量子力学的(熱的)にトンネル(ホッピング)している。しかし、往來精力的に研究されていた系(例えば、 KH_2PO_4 結晶(KDP))では、結晶中で水素結合が無限に連結していた。そうした系では、プロトン間の強い相関(Ice Rule)や格子系との結合(プロトン格子相互作用)のため、狭い意味でのプロトントンネリングは観測されない。

そこで、我々は、孤立水素結合系(いわゆる 0-Dimensional 系)ではプロトン間の相関が小さい事に着目した。具体的な系としては、

1. 無機結晶 $\text{K}_3(\text{D}_{1-x}\text{H}_x)(\text{SO}_4)_2$ (略して KHS)
水素結合した硫酸イオンダイマーで構成される。
2. 分子性結晶 9-Hydroxyphenalenone (HPN)
分子内水素結合を有する HPN 分子から構成される。

の2つである。これらの孤立水素結合系は、トンネリング運動(トンネル周波数 $=\Omega_H, \Omega_D$)をしているサイトが双極子相互作用(J_z)を通じて弱く結合している、と見なす事ができる。この描像は、古くから知られている「プロトントンネリングモデル」のものと一致する。

いずれの系でも、プロトントンネリングモデル(パラメータは Ω_H, Ω_D, J_z の3つ)で、誘電率の温度依存性 $\epsilon(T)$ 、臨界温度 T_c 、比熱 $C(T)$ の重水素濃度依存性が、定量的に再現できた。このことは、孤立水素結合系では、プロトントンネリングが誘電応答だけでなく熱力学的性質において決定的な役割を演じている事を強く示唆している。

参考文献:Physical Review Letters 71(1993)2833. 及びその中の引用文献。