



Title	固体における水素結合中の水素原子のトンネル運動
Author(s)	武田, 定
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 75, p. 7-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4706
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体における水素結合中の水素原子のトンネル運動

理学部 武田 定 (豊中 4211)

水素結合は、これを含む物質の構造や物性あるいは機能を支配する一つの大きな要因であり、水素結合に関する研究は数多く行われているが、水素結合のとらえ方には二通りあるように思われる。一つは分子やその集合体の構造を支配する要因として、水素結合の静的特性に注目するものであり、もう一つは水素結合部分での水素原子のダイナミクスに注目するものである。もちろん両者は互いに独立ではありえないが、ダイナミクスに注目した場合、水素原子が移動すると、水素結合部分で化学結合の組みかえがおこるため、水素原子のダイナミクスは電子系のゆらぎと強いかわりをもつ。この効果は水素結合中での水素原子のダイナミクスを理解することの複雑さの原因ともなるが、逆にこの“水素原子・電子系の動的相関”を化学的に制御するような分子設計をすれば新しい物性や機能を生み出すことができると思われる。そのためにも、まずはできるだけ単純な水素結合中での水素原子の運動のメカニズムを詳しく調べることが必要である。水素原子のダイナミクスを見る場合、この質量が非常に小さいということから、トンネル効果による運動がクローズアップされる。ここでは実験的にも理論的にも最近解明されつつある水素結合中の水素原子のトンネル運動について、著者らが行った研究を例にして紹介したいと思う。

固体中では、例えばOHOという水素結合部分は非対称的な場にあることが多いため、H原子の移動を束縛するポテンシャルは一般に図1に示すように非対称ダブルミニマムポテンシャルとなる。非対称ポテンシャル中ではH原子のトンネル効果は対称ポテンシャルの場合に比べ著しく小さくなる。このような特徴は時間を含まないシュレーディンガー方程式を数値的に解くことによって見るることができる。計算の結果を図1に実線で示す。縦軸は最もエネルギーの低い二つの準位間のエネルギー差 S 、横軸は

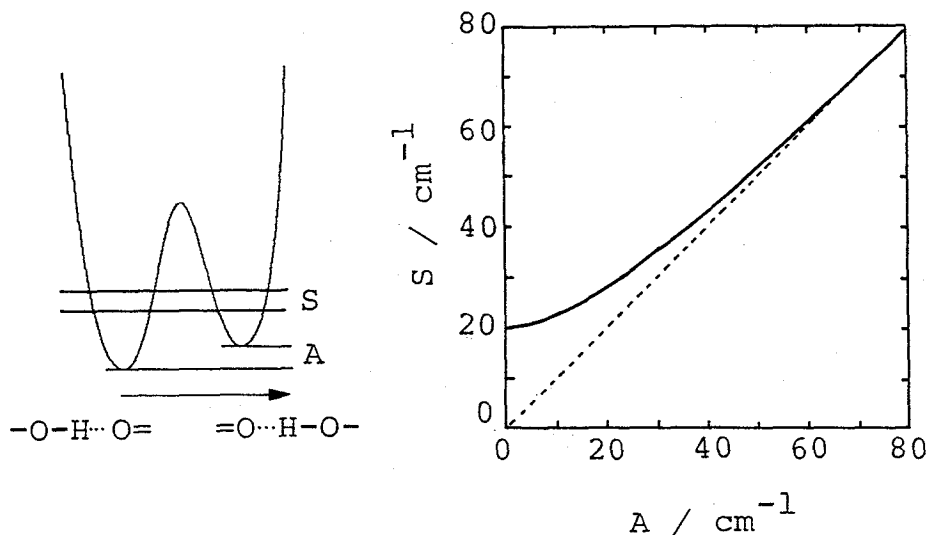


図1 非対称ダブルミニマムポテンシャル中でのH原子のトンネル効果

ポテンシャルの非対称性 A である。ただし、ここでは計算を単純にするためにポテンシャル関数として

$$V(x) = -A'x + 4 \times 10^5 x^6 + 5 \times 10^3 \exp(-30 x^2)$$

を仮定し、座標 x は H 原子のみの座標であり Å 単位で、 $V(x)$ は cm^{-1} 単位で表わしている。この単純な計算でもかなりの見通しはつく。ここで注意すべき点は、最低二準位間のエネルギー差 S は非対称性のエネルギー A とトンネル相互作用エネルギー E_t の両者を含むことである、図 1 の実線と破線で囲まれた部分がトンネル相互作用エネルギー E_t に相当する。 $A = 0$ の場合、対称ポテンシャルになり、この時最低二準位間のエネルギー差 S はトンネルエネルギーそのものとなる。 A の大きいところでは、分裂幅 S はほとんど非対称性のエネルギーだけで決っておりトンネル効果は小さい。このような水素結合では、 A に相当するエネルギーをフォノンからもらったり、逆にフォノンに与えたりすることによってのみ H 原子はトンネル運動できる。¹⁾

このような水素原子のトンネル運動を実験的に観測する有力な手段として軽水素核 (H) や重水素核 (D) の核磁気共鳴 (NMR) がある。H 原子や D 原子がトンネル運動する時の H 核や D 核のスピン格子緩和速度 T_1^{-1} は

$$T_1^{-1} = C \{ 2 \cosh(S/2RT) \}^2 \cdot \left\{ \frac{\tau}{1 + \omega_0^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_0^2 \tau^2} \right\}$$

で表される。 S は最低二準位間のエネルギー差、 $1/\tau$ がトンネル効果による運動の速さ、 $\omega_0 = 2\pi f_0$ は測定周波数 (ラーモア周波数) である。トンネル効果の特徴は τ の温度依存性に強く現れる。¹⁾

実際の測定例としてはいくつかのカルボン酸結晶がある。これらの結晶中には図 2 に示すようなカル

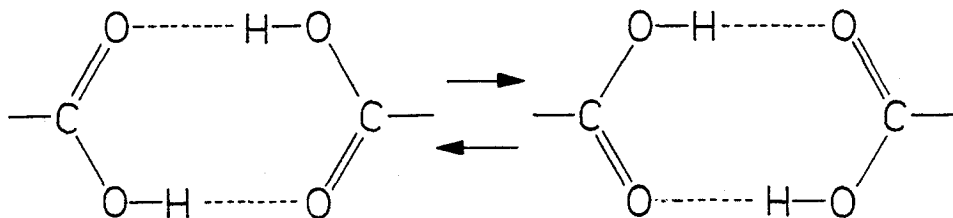


図 2 カルボキシル基の二量体構造における水素原子の二つの安定配置

ボキシル基の二量体構造があり、水素原子について二つの安定配置が可能である。安息香酸やアセチレンジカルボン酸結晶について図 2 の反応がおこる時、二量体中の二つの水素原子は NMR のタイムスケール ($\sim 10^{-8}$ s) で見るとかぎり同時に移動していることを我々は実験的に確認している。²⁾ したがって水素原子の移動を束縛するポテンシャルはやはり図 1 に示すようにダブルミニマムと考えられる。

アセチレンジカルボン酸 (ADCA) 結晶について測定した H 核のスピン格子緩和速度 T_1^{-1} の温度依存性、周波数依存性を図 3-a, b に示す。³⁾ 図 3-b に示すように、低温で測定周波数 f_0 を小さくしてい

くと T_1^{-1} は一定となってしまいが、これはH原子がトンネル運動していることの明確な証拠となる。もし古典的な運動であれば、 T_1^{-1} はどの周波数でも f_0 の二乗に反比例するはずである。図3-aの低温側の傾きは、図1の最低二準位間のエネルギー差 S に相当し、この物質では $S = 2.2 \text{ kJ/mol} (= 190 \text{ cm}^{-1})$ であることがわかった。図3-a, bの実線はモデル計算の結果であり、この計算からトンネル運動の速さ $1/\tau$ の温度依存性は図3-cのようになっていることがわかった。低温で $1/\tau$ が一定となっている領域では、振動の基底状態のみでH原子はトンネル運動しているが、温度上昇とともに $1/\tau$ が急激に大きくなるのは、振動の励起状態でのトンネル効果の寄与が増大することに対応する。また基底状態でのトンネル相互作用エネルギー E_t をおおまかに見積もることができて、 $E_t \approx 10 \text{ J/mol} (= 1 \text{ cm}^{-1})$ 程度であり、最低二準位間のエネルギー差 S の0.5%程度である、この物質を重水素化してD原子のダイナミクスを調べてみると、予測されるようにトンネル運動の速さはH原子に比べ遅くなるが、詳しく調べてみると単に質量を二倍にした効果では実験結果をうまく説明できない。特に振動の励起状態でのトンネル効果の寄与が大きくなる高温領域でのNMRの結果は、中性子非弾性散乱や赤外吸収スペクトル等から求められたOHやODの伸縮振動の振動数

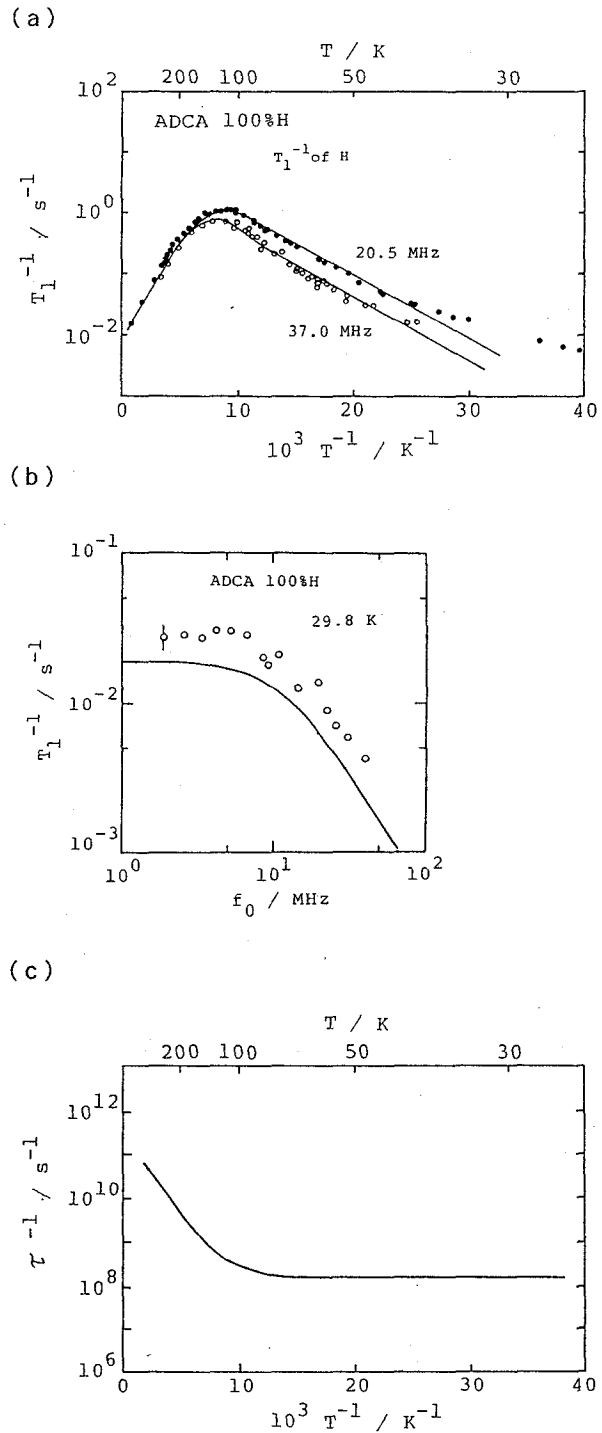


図3 アセチレンジカルボン酸結晶でのH核のスピン格子緩和速度の温度依存性(a)と周波数依存性(b)、及びHHペアのトンネル運動の速さの温度依存性(c)

とは単純にはつじつまがあわない。これらを理解するためには、水素原子のトンネル運動と分子骨格の他の振動とのカップリングを考えに入れなければならない。⁴⁾ これは図1の反応座標 x には実際には水素原子以外の重原子の座標も含まれるということであり、水素結合中の水素原子のダイナミクスの複雑さの一端をうかがわせる。しかし逆に言えば、水素原子のダイナミクスを分子に化学修飾をほどこすことによって制御できるということであり、はじめに述べたように水素結合中の水素原子の運動を自由にあやつりたいという立場からすると希望をもてる結果と言えよう。

ここにあげた例以外にも、水素原子の変位がソリトンの挙動を示すものや、化学的に非対称なNHO水素結合をもつ物質群で水素原子の運動が明らかに電子系に変化をもたらすものについても研究を進めている。

参考文献

- 1) J. L. Skinner and H. P. Trommsdorff : J. Chem. Phys. **89** (1988) 897.
- 2) 鼓谷昭彦 : 修士学位論文、阪大理 1991.
- 3) N. Imaoka, S. Takeda and H. Chihara : Bull. Chem. Soc. Jpn., **61** (1988) 1865.
- 4) R. Meyer and R. R. Ernst : J. Chem. Phys., **93** (1990) 5518.