

| | |
|---------|--------------------------|
| 氏名 | 楨和男 まき かず お |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 理博第 541 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 53 年 11 月 24 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 研究科・専攻 | 理学研究科化学専攻 |
| 学位論文題目 | 固体メタンの相Ⅲにおける分子配向秩序の理論的研究 |

論文調査委員 (主査) 教授 山本常信 教授 辻川郁二 教授 雑賀亜幌

論文内容の要旨

固体メタンは4つの相をもつ。高温からⅠ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳと名付けられているが, 常圧では, 固体 CH_4 の場合ⅠとⅡのみが現れ, Hを1つでもDで置き換えるとⅠ, Ⅱ, Ⅲが現れる。

これまでの研究により, 相ⅠとⅡの構造と性質は詳しく分ってきた。それに対して相Ⅲの正体は, 多くの実験家の努力にもかかわらず, 今日まだつかめておらず, 相当複雑な構造であることが予想されている。 CD_4 についての中性子回折実験も行われたが, スペクトルの解析が困難で部分的な情報が得られたのみで, 結晶学的な結論には達していない。

このような情況において, 申請者は固体メタンの相Ⅲの構造を理論的に解明することを試みた。この目的のために, 安田による近似的な分子間力の多重極展開を用い, 分子場近似のもとで古典的な計算を行った。相互作用を八重極で打切った場合に得られる解に対しては, 既に実験的反証があったので, 申請者は十六重極まで含めた計算に進んだのであるが, 非線形の consistency equations は多数の解をもつので, その中から安定な解を求めることは殆んど絶望的であった。この困難を克服するために, 申請者は, 系のもつ対称性を最も有効に利用する方法を開発した。すなわち, 二次相転移に関する Landau の理論を更に深めて, 高温相から分岐する解の空間群を決める新しい定理を導いた。その結果, 非線形方程式のもつ多数の解の中から有望な解を手際よく拾い出して, それらの安定性をつぶさに吟味することが出来た。

申請者が導いた結論によれば, 相Ⅲは相Ⅱから分岐し, 結晶学的には正方晶系に属する $P4_2/mbc$, $Z=16$, で与えられるという。分子の姿勢についても詳細な知見が得られているが, 格別重要な特徴は3つの異なる site symmetry が存在するということである。詳しくは, Ⅱ→Ⅲの転移に伴って, site symmetry は $O \rightarrow D_2; D_{2d} \rightarrow C_s, S_4$ と変わる。このように複雑な構造が最低温度相で見られるということは, 分子結晶では他に例を見ない。

計算が古典的に行われたので, 実験と定量的に比較できるのは CD_4 に限られる。この場合, 転移温度は高過ぎるが, 転移のエントロピーは満足できる一致を見た。結晶学的な特徴はすべてのメタンに共通と

期待されるので、この見地から CH_3D , CH_2D_2 , CD_4 の相Ⅲにおける分光学的データを検討して、申請者の予言がこれらのデータと矛盾しないことを指摘した。さらに、細かい相異を無視するならば、 C_8^- 分子と S_4^- 分子とは近似的に同一視することが出来る。このような 2-site model に基づいて、Nagamiya 理論を援用して、 CH_3D と CH_2D_2 で観測された熱容量の低温における Schottky 型異常を解析した。その結果、これらの結晶における相Ⅲのいわゆる tunneling levels の構造を導いて、 CH_4 以外のメタンに関する最も重要な予言を行った。

論文審査の結果の要旨

固体メタンの相Ⅲにおける分子配向秩序を理論的に求めるために、申請者は、分子間力の多重極展開において十六重極まで考慮した。相ⅠとⅡにおいては、結晶場と八重極型相互作用とで十分であったが、これには十六重極の主たる効果は配向秩序の対称性のために相殺するという幸運な事情があった。相Ⅲではさらに対称性が落ちるために、このような相殺は期待できず、むしろ十六重極に由来する相互作用（正確には八重極—十六重極型の相互作用）こそが低温において相Ⅲを相Ⅱに相対的に安定化する原因であろうという申請者の着眼はまず評価されねばならない。

このような複雑な多重極相互作用をもつ系の相転移、および安定相の構造を論じることは、大変厄介な問題である。申請者に先立って、この種の問題に手を染めた者はいない。この困難を克服するために、申請者は分子自身のもつ対称性、および格子の対称性を最も効果的に利用する道を開発した。すなわち、二次転移に関する Landau の理論を拡張しかつ深めて、高温相から分岐する解の空間群を決める定理を導いた。これを応用して非線形方程式の有望な解を拾い出し、その自由エネルギーを計算して最も安定な解を決定した。ここで申請者が展開した方法は、相転移の統計力学に重要な貢献をしたものと認められる。

中性子回折実験から得られた情報を参照して、申請者は最終的に、相Ⅲの構造として正方晶系に属する $P4_2/mbc$, $Z=16$ を導いた。この構造の最も著しい特徴は、結晶内に 3 種類の site symmetry が存在するということである。このような複雑な構造が最低温度相として現れるということは、分子結晶においては他に例を見ないものである。従来の実験的研究から、相Ⅲの構造がかなり複雑なものであろうと予想されてはいたけれども、このように興味深い構造を予想し得たものはいなかったと思われる。この予言に基づいて、申請者は、最近観測された CH_3D , CH_2D_2 の低温における Schottky 型異常熱容量を解析し、これらの結晶における、いわゆる tunneling levels の構造を導いた。これは今後の実験的研究に極めて有力な指針を与えており、相Ⅲに関する研究は以後急速確実な展開を見るものと期待される。

簡単な構造をもった分子からなる結晶が極めて複雑な性質を示す、この現象を、分子間力を踏えて徹底的に追求した申請者の研究は、分子結晶の分野において基本的意義をもつものと認められる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。