

- 3) A. Cabana, G. B. Savitsky, and D. F. Hornig ;
 J. Chem. Phys. 39 (1963), 2942
- 4) F. H. Frager and G. E. Ewing,
 J. Chem. Phys. 48 (1968), 781

固体メタンの相転移と赤外線吸収

京大・理 西山賢一

分光学の立場からも、固体メタンの相転移と、各相における分子運動が実験的に調べられている。^{1), 2), 3)} ここでは、主に Hornig ら¹⁾ の赤外線吸収の実験と彼らの解釈を紹介し、それらがまだ確立されたものでなく、いっそうの実験的及び理論的研究が不可欠であることを強調する。

1) Disordered Phase

液体から固体に転移する間、吸収バンドには、ほとんど変化が見られない。バンドはこの間、single peak である。さらに温度を下げるとバンドの中心は不変のまま、バンドの Narrowing が進む。半値巾は表 1 のように変化する。(表 1) (図 1)

分子の自由回転に対応する PQR-band が見れないから、回転は阻害されている。この相での分子運動については、R. G. Gordon⁴⁾ や清水博氏⁵⁾ らの、分子回転に対する Non-Debye 型の stochastic model による、理論的研究がある。James-Keenau Model では、分子場がなくなる無秩序相とされている。

2) High-Temperature Ordered Phase

この相と次の 3) の相では、single peak でなく、バンドに構造が現われる。図 1 から C H_4 , C D_4 の ν_4 領域では、半値巾 3 cm^{-1} ほどの main peak と、低波数側に 2 つの shoulder とが見られる。main peak の巾は、dilute solution での single peak の巾とほぼ等しい。これらのことから、Hornig らは splitting を factor group splitting

表1 Single Peak の半値巾

CH₄ ν₃

T°K	ν 1/2 cm ⁻¹
105 (lig)	40
85	~40
32	23.5
28	15
22	13.0

CD₄ ν₃

T°K	ν 1/2 cm ⁻¹
105 (lig)	26
85	~26
40	9.3
30	6.5
28	5

CH₄ ν₄

32	9.1
22	5

CD₄ ν₄

40	6.7
30	4.6

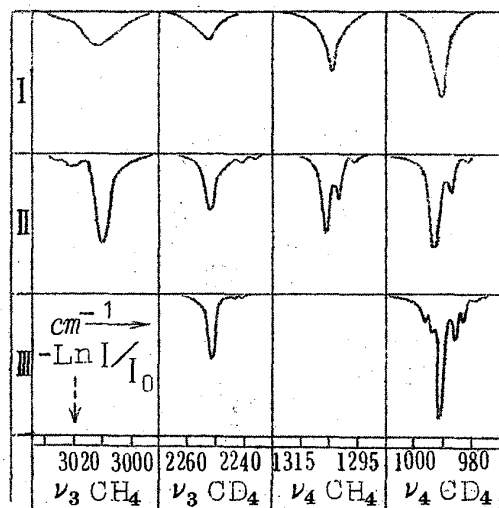


図101

The absorption spectra of crystalline CH₄ and CD₄ in the ν₃ and ν₄ regions. I—the spectra of the high-temperature phases; II—the spectra of the low-temperature phases (the lowest for CH₄ and intermediate for CD₄); III—the spectra of the lowest temperature phase of CD₄

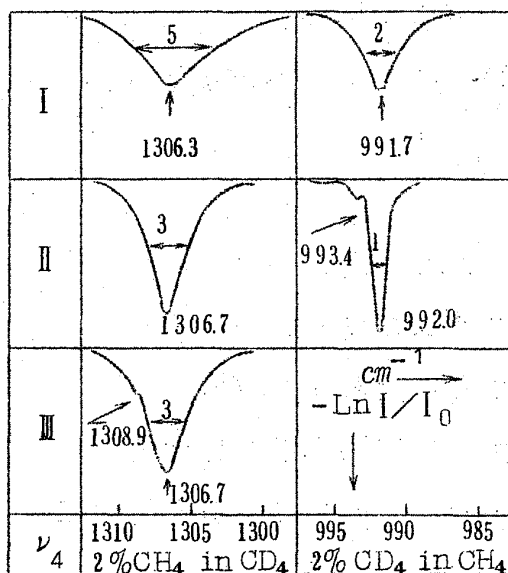


図102

The absorption spectra of 2% solutions of both isotopic species taken in the various phases of the solvent species in the ν₄ region. The numbers above the double arrows indicate the line width in cm⁻¹ at half the peak absorption

として扱い、この相の空間群を求めている。(いくつかの可能性の中で、空間群 D_{2d}^2 or D_{2d}^3 site group D_2 を支持している。)

つまり、orientational motion としては、harmonic な libration を描いている。そして、4このうち1この分子の分子場はゼロになる。という James-Keenan Model を否定する。しかし、アルカリハライド中の $NH_4 X$ のスペクトルでつかまえられた librational frequency に相等する吸収は見れなかった。この mode は、Raman Spectra でも同じく見つかっていない。³⁾

3) Low-Temperature Ordered Phase

CD_4 の ν_4 領域に 6~7本の成分が見える。他の領域は 2) の相と似ている。この相では、結晶構造も変化している可能性があり、現在厳密な議論はできない。そうしながら、Hornig らは unit cell に1こしか分子のない James-Keenan Model や、2本にしか static field で split しない永宮の Model を否定している。しかし、これらを真の splitting として良いか、どうかには、実験家たちの疑問もある。³⁾

以上 2), 3) の相について、Hornig らは James-Keenan Model を否定する。その前提は、i) 分子はほぼ harmonic な libration motion を行っている。ii) 吸収線の構造は factor group splitting による。というものである。しかし、i) については確かな実験的事実がなく、ii) についても、dynamical な効果により、スペクトルの構造は大きく左右される。よって、実験的にはスペクトルの温度依存性など、もっと詳しい測定が必要で、理論的には、orientational motion を libration と限定しない、さらに、dynamical な効果をもとり入れた計算が必要であろう。

参 考 文 献

- 1) G. B. Savitsky and D. F. Hornig, J. Chem. Phys., 36 (1962), 2634.
- 2) G. E. Ewing, J. Chem. Phys., 40 (1964), 179.
- 3) A. Anderson and R. Savoie, J. Chem. Phys., 43 (1965), 3468.

- 4) R. G. Gordon, J. Chem. Phys. 43 (1965), 1307
ibid. 44 (1966), 1830.
5) H. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (1966), 2385.

固体メタンの核磁気縦緩和

京大・理 岡田謙吉

最近 de Wit and M. Bloom¹⁾ は $1.2^{\circ}\text{K} \sim 60^{\circ}\text{K}$ の温度範囲に亘って、 CH_4 , CD_4 , CH_3D , CHD_3 ; $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$, $\text{CH}_4 + \text{Kr}$ の系について、 28.5 MHz と 4.4 MHz で proton と deuteron のスピン格子緩和時間 T_1 を測定した。

何れの系の T_1 も第1図に見られるように、ordered phases で著しい温度依存性を示し、 T_1 に極小が現われる。これらは回転運動状態の激しい温度変化を反映しているものと考えられる。

彼等は酸素等の不純物を充分注意して取除いた測定を行ったため、従来の測定値²⁾ と比べると CH_4 の T_1 min. で 10^3 倍程度長くなっている。従って、前の結果を利用した Tomita³⁾ の解析が再検討を要することになった。

de Wit 等は標準的な手法⁴⁾ に基いて、彼等自身の結果の解析を試みたが、何れの系の結果も説明できないことが判った。彼等の計算では2つの大きな仮定がなされている。それは 1) spin symmetry effect の無視、即ち、分子の並進回転エネルギーが核スピンの独立であるとする。2) 回転運動に関係する時間相関関数の簡単化 - 時間相関は単純指数関数型とし、回転運動を古典的に取扱う。

我々は、これらの仮定のうち 1) を取除き、2) での回転運動の取扱いを量子論的に行って、実験値を説明しようとした。古典的に取扱えば、 CH_4 の (T_1) min. の計算値は実測値より約20倍短くなるが、我々の計算値も、現在迄のところ、尚、約4~5倍短か過ぎる。以下では、 CH_4 の T_1 の計算に話を限ることとする。