

安田秀雄・西山賢一

図2は $\alpha = 0$ の配向を示している。この配向は安定なものと考えられる。 $\alpha = \pi/4$ は、図の配向をもつ CH_4 分子をZ軸のまわりに $\pi/4$ 回転したものに
対応するが、この場合には、repulsion が強くて、不安定になるであろう。
図3は、以上の事実と consistent になっている。従って、我々の求めた結
晶場は reasonable なものであると思われる。

文 献

- 1) S. Kimel, A. Ron, and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 40 (1964), 3351
- 2) A. I. Kitaigorodskii and K. V. Mirskaya, Soviet Phys. Cryst. 6 (1962), 408
- 3) T. Yamamoto and Y. Kataoka, J. Chem. Phys. 48 (1968), 3199

希ガス固体中の CH_3D の赤外線吸収

京大・理 西山賢一

1 序

安田秀雄氏により得られた結晶場の大きさを用いて、この結晶場の正しさを
確かめ、また、メタンの分子運動を知る最初のステップとして、希ガス固体中
の CH_3D の赤外線吸収の位置と強度を計算してみた。

最初に CH_3D を選んだのは、i) Coriolis Coupling を考えないで実
験と比較できること、ii) スピン種が2種類しかなく、扱い易いこと、など
による。

まず調べる振動モードを図示しよう。(図1) C, D は不変で3つのHが
CH ボンドに垂直に振動する ν_{4a} (平行変角振動) である。

次に CH_3D の感じる結晶場は、強さが CH_4 のそれと同じだとし、分子

の姿勢の指定の仕方が CH_3D と CH_4 とでは違うので、 CH_4 の結晶場を座標回転して決められる。(図2)

図1 ν_{4a} のモード

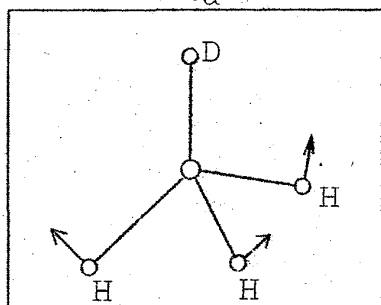
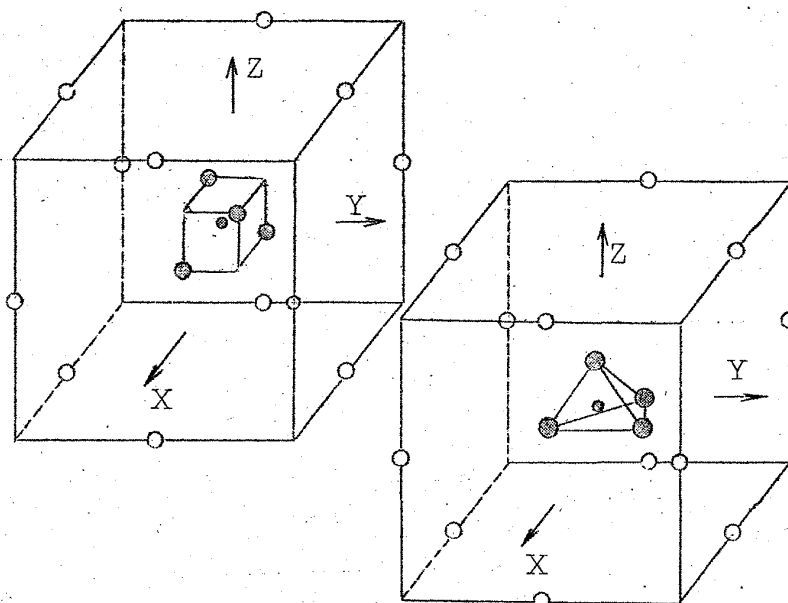


図2 CH_4 と CH_3D の基準位置



2 計算結果

実験は、Ar, Kr, Xe 中の CH_3D について、Hopkins et al.¹⁾によりなされている。Spin Conversion の事実を巧みに利用して Assignment がなされており、またスペクトルの温度変化も Kr 中の CH_3D について測定されている。

計算は、まず Kr 中の CH_3D に対応するパラメータの大きさでなされた。回転量子数 J としては、 $J=9$ までとり入れた。

ν_{4a} の fundamental を 1300.0 cm^{-1} に合わせ、一番強い line (1306.0 cm^{-1}) の相対的な強度を1として、図3と表1のような、良い一致をみた。(表1, 図3) ^{*} 実験値の 1303.5 cm^{-1} の吸収は、Hopkins らの Assignment では Matrix Band とされている。

以上の初期的な計算から、得られた結晶場は、ほぼ信頼できるものと思われる。

希ガス固体中の CH_4 , CD_4 の赤外線吸収についても、King のモデル²⁾で実験を解析しようという試み^{3), 4)}がなされているが、吸収強度の計算はなく、

図3

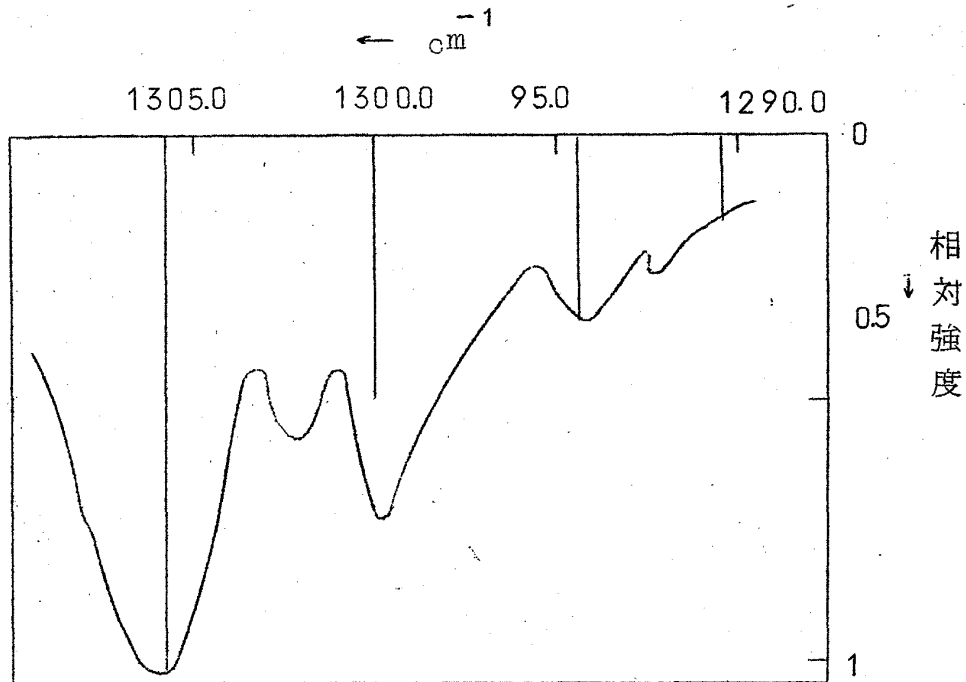


表1 ν_{4a} のモードの吸収位置と強度 (温度 $\sim 7^\circ\text{K}$)

実験 (相対強度)	計算 (相対強度)
1306.0 cm^{-1} (1.0)	1306.0 cm^{-1} (1.0)
1303.5* (0.6)	
1300.0 (0.7)	1300.0 (0.5)
1295 (0.3)	1294.0 (0.3)

吸収線の spacing もうまく説明し得ていない。理論と実験とが定量的に一致すべき対象であることが、中村伝氏により指摘された。 CH_4 の場合の計算が待たれる。

参 考 文 献

- 1) H.P.Hopkins, R.F.Curl, and K.S.Pitzer; J.Chem. Phys. 48 (1968), 2959.
- 2) H.F.King, thesis, Princeton Univ. (1960)
H.F.King and D.F.Hornig; J.Chem Phys 44 (1966), 4520

- 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