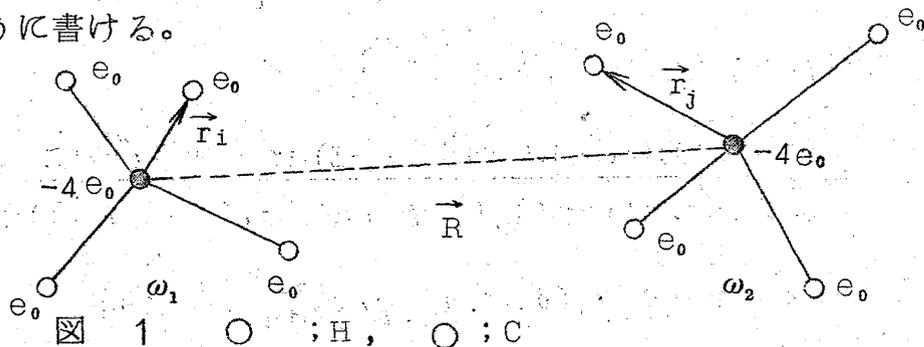


固体メタンの相互作用と結晶場

京大・理 安田 秀雄

“2分子間の相互作用は、異なった分子に属する原子の間の相互作用の和により与えられる”という仮定を用いて、それぞれ ω_1, ω_2 の配向をとる2個の CH_4 分子の間の相互作用を求める。さらに、これを用いて、F.C.C. 構造をもつ固体メタンの結晶場、および Ar, Kr, Xe Matrix 中における CH_4 分子が感じる結晶場を求める。

原子間の相互作用 ($\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{C}$) として、Lennard-Jones Potential + 点電荷間の相互作用を用いれば、2個の CH_4 分子間の相互作用 V は次のように書ける。



$$\begin{aligned}
 V = & \sum_{i,j=1}^4 \left\{ \frac{A_{HH}}{|\vec{R}-\vec{r}_i+\vec{r}_j|^n} - \frac{B_{HH}}{|\vec{R}-\vec{r}_i+\vec{r}_j|^6} + \frac{e_0^2}{|\vec{R}-\vec{r}_i+\vec{r}_j|} \right\} \\
 & + \sum_{i=1}^4 \left\{ \frac{A_{HC}}{|\vec{R}-\vec{r}_i|^m} - \frac{B_{HC}}{|\vec{R}-\vec{r}_i|^6} - \frac{4e_0^2}{|\vec{R}-\vec{r}_i|} \right\} \\
 & + \sum_{j=1}^4 \left\{ \frac{A_{HC}}{|\vec{R}+\vec{r}_j|^m} - \frac{B_{HC}}{|\vec{R}+\vec{r}_j|^6} - \frac{4e_0^2}{|\vec{R}+\vec{r}_j|} \right\} \\
 & + (\text{C} \cdots \text{C interaction}) \quad (n, m \sim 12) \quad (1)
 \end{aligned}$$

この計算において、 $e_0 = 0.1 e^{1)}$ とし、Parameter A, B に対しては、Kitaigorodskii²⁾ の data を用いた。彼は固体メタン等の格子エネルギーの計算に対して、この potential を考慮しており、我々の目的にかなうものである。

(1) の計算を実行する (analytical form にする) ために、次の Two Center Expansion の公式を導いた。

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}_i+\vec{r}_j|^n} &= \sum_{p,q} \frac{(-)^p}{p!q!} (\vec{r}_j \cdot \vec{\nabla})^q (\vec{r}_i \cdot \vec{\nabla})^p \frac{1}{|\vec{R}|^n} \\
 &= \frac{1}{R^n} \sum_{l,l',l'' \geq 0} (-)^{l'} \left[\frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{4\pi}{2l'+1} \cdot \frac{4\pi}{2l''+1} \right]^{1/2} C(l l' l''; 000)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times X(r_i/R, r_j/R, n, l, l', l'') \sum_{m,m'} C(l l' l''; m m') \\
 & \times Y_{l'',m+m'}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{l',m'}(\theta_j, \varphi_j) \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times X(r_i/R, r_j/R, n, l, l', l'') \\
 & = \sum_{p,q} \frac{(2l+1)(2l'+1)(n+p+q-l''-3)!!(n+p+q+l''-2)!!}{(n-2)!(p-l)!!(p+l+1)!!(q-l')!!(q+l'+1)!!} \left(\frac{r_i}{R}\right)^p \left(\frac{r_j}{R}\right)^q \\
 & \times \{ 1 + \delta_{1,n} (\delta_{p,l} \delta_{q,l'} \delta_{p+q,l''} - 1) \} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$P = l, l+2, l+4, \dots, \quad q = l', l'+2, l'+4, \dots$$

この公式が使えるものは $R > r_i + r_j$, integer $n \geq 1$ の時である。さらに $(-2)!! = (-1)!! = 1$ とする。ここにおいて, $C(l l' l''; m m')$ は Clebsch-Gordan 係数, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は Spherical Harmonics である。ベクトルは極座標であらわしてある。 ($\vec{R} = (R, \theta, \varphi)$, $\vec{r}_i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$, $\vec{r}_j = (r_j, \theta_j, \varphi_j)$.)

(2) を (1) に代入しよう。 $r_i = r_j = r$ (CH bond の長さ 1.09 \AA) であることに注目すれば, i, j に関する和は (θ_i, φ_i) , (θ_j, φ_j) , K のみ関係する。従って

$$\sum_{i=1}^4 Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i) = \sum_M B_{l,M} D_{M,m}^{(l)}(\omega_1) \quad (4)$$

が求まれば, 目的の式を得ることができる。ここにおいて, $D_{Mm}^{(l)}(\omega)$ は Wigner の Rotational function である。 (ω はオイラー角) (4) は Spherical Harmonics の性質より容易に求まる。結局, それぞれ ω_1, ω_2 の配向をもつ 2 つの CH_4 分子間の相互作用 V は次の形にかける。

$$V = V(R) + V(\vec{R}, \omega_1) + V(\vec{R}, \omega_2) + V(\vec{R}, \omega_1, \omega_2) \quad (5)$$

この具体的な形は省略するが, それより得られる結論のみを与えておこう。

- electrostatic interaction は orientation dependent interaction $V(\vec{R}, \omega_1, \omega_2)$ へのみあらわれる。しかもそれは $l + l' = l''$ の項へのみあらわれる ((2) 式参照)。
- 固体メタンにおいては ($R = 4.115 \text{ \AA}$), $V(\vec{R}, \omega_1, \omega_2)$ の main term は effective octopole-octopole interaction になる。

以上で 2 個の CH_4 分子の間の相互作用がわかった。次に固体メタン中の 1 個の分子に注目してみよう。固体メタンは F. C. C. 構造 (rigid lattice を仮定) をもつので, この注目する 1 個の分子は 12 個の最近接分子にとりかこまれ, その各々と (5) によりあらわされる相互作用をしている。すなわち,

注目する分子はこの相互作用によりきまる Potential の中におかれている (second nearest neighbors 以上の影響は negligible)。 $V(\vec{R}, \omega_1, \omega_2)$ に起因する Potential は分子場とよばれ、すでにこれまでに論じられている。³⁾ ここでは $V(\vec{R}, \omega_1)$ より生じる“結晶場”について考えよう。

今、注目する CH_4 分子の配向を ω としよう。 ($\omega = \omega_1$ in (5))。この分子が感じる結晶場 $V(\omega)$ は上の議論より

$$V(\omega) = \sum_{(12 \vec{R}'s)} V(\vec{R}, \omega) \quad (6)$$

により与えられる。和はまわりの 12 個の最近接分子に対してとられる。この計算を実行すれば、次のようになる。

$$V(\omega) = \beta_4 \sqrt{8\pi^2} B V_4(\omega) + \beta_6 \sqrt{8\pi^2} B V_6(\omega) \quad (7)$$

ここにおいて、 $B = 7.558^\circ\text{K}$ は Rotational const. であり、 $V_4(\omega)$ 、 $V_6(\omega)$ は角運動量 $J = 4, 6$ に属し、 $\bar{T}_d \times O_h$ の symmetry をもつ normalized function である。

$$V_4(\omega) = \sqrt{\frac{9}{8\pi^2}} \left\{ \frac{7}{12} \mathcal{D}_{0,0}^{(4)} + \frac{\sqrt{70}}{24} \left[\mathcal{D}_{0,4}^{(4)} + \mathcal{D}_{0,-4}^{(4)} + \mathcal{D}_{4,0}^{(4)} + \mathcal{D}_{-4,0}^{(4)} \right] \right. \\ \left. + \frac{5}{24} \left[\mathcal{D}_{4,4}^{(4)} + \mathcal{D}_{4,-4}^{(4)} + \mathcal{D}_{-4,4}^{(4)} + \mathcal{D}_{-4,-4}^{(4)} \right] \right\} \quad (8)$$

$$V_6(\omega) = \sqrt{\frac{13}{8\pi^2}} \left\{ \frac{1}{8} \mathcal{D}_{0,0}^{(6)} - \frac{\sqrt{14}}{16} \left[\mathcal{D}_{0,4}^{(6)} + \mathcal{D}_{0,-4}^{(6)} + \mathcal{D}_{4,0}^{(6)} + \mathcal{D}_{-4,0}^{(6)} \right] \right. \\ \left. + \frac{7}{16} \left[\mathcal{D}_{4,4}^{(6)} + \mathcal{D}_{4,-4}^{(6)} + \mathcal{D}_{-4,4}^{(6)} + \mathcal{D}_{-4,-4}^{(6)} \right] \right\} \quad (9)$$

(8), (9) の $\mathcal{D}_{Mm}^{(l)}$ は実際には $\mathcal{D}_{M,m}^{(l)}(\omega)$ であり、簡単化のために ω を省いてある。

Rare Gas matrix 中における CH_4 分子の結晶場を求めるためには、これまでと同様にして、 CH_4 分子と Rare Gas 分子 X との interaction を考えればよい。このためには、 $\text{H} \cdots \text{X}$ interaction が必要であるが、これ

は次の combining rule を使って求められる。

$$\text{Lennard-Jones Potential } \Phi(R) = \epsilon \left[\frac{6}{n-6} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^n - \frac{n}{n-6} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

によって、H...H, X...X interaction があらかわせるとき、H...X interaction の parameter $\epsilon_{\text{HX}}, \sigma_{\text{HX}}$ は次のように与えられる。

$$\sigma_{\text{HX}} = (\sigma_{\text{HH}} + \sigma_{\text{XX}})/2, \quad \epsilon_{\text{HX}} = (\epsilon_{\text{HH}} \cdot \epsilon_{\text{XX}})^{1/2} \quad (10)$$

この関係を用いて計算すれば、結晶場は、(7) の形に書ける。 β_4, β_6 の具体的な数値は下表のとおりである。西山は、Kr matrix 中の CH_3D がこの結晶場の中にあるとして、 ν_{4a} の赤外線吸収の計算をし、ほぼ実験を再現している。

| Matrix | N.N.D (Å) | β_4 | β_6 |
|---------------|-----------|-----------|-----------|
| Ar | 3.75 | 11.0 | -14.1 |
| Kr | 4.02 | 4.72 | -6.21 |
| CH_4 | 4.115 | 3.17 | -5.57 |
| Xe | 4.3 | 4.36 | -4.93 |

N.N.D.; nearest neighbor distance

特別な場合として、 $V(\{\alpha, 0, 0\})$ のふるまいを調べてみよう。

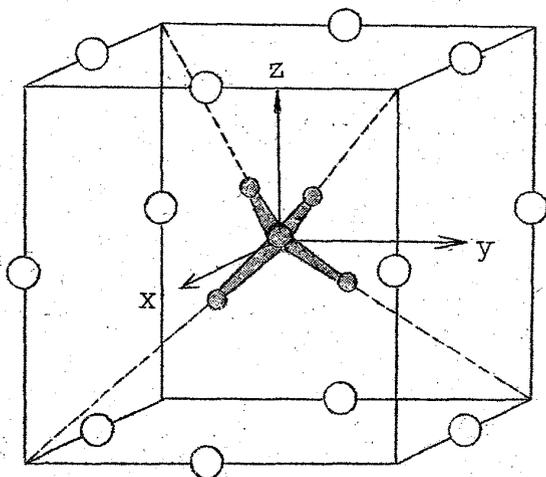


図 2

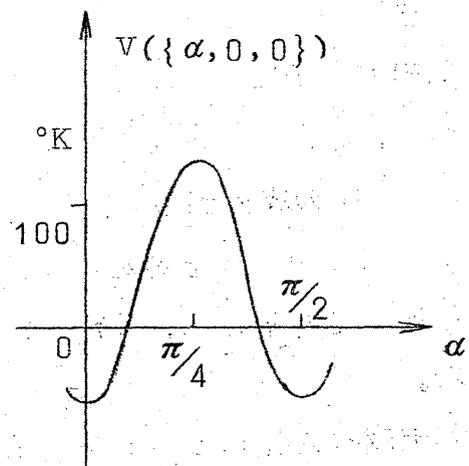


図 3

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