

呼ぶ) の回転エネルギー準位の構造は、下から、4種の準位が密集した a 群、その約 50 cm^{-1} 上に7種の準位からなる b 群、さらに 20 cm^{-1} 以上離れて c 群というように分類できる。後者 (O_h 分子) のそれは K_r 結晶中での CH_4 分子の回転準位にほぼ等しい。

Chapados 等の測定した固体 CH_4 の赤外吸収スペクトル (ν_3 および ν_4 振動帯) は CH_4 を不純物として含む K_r 結晶のスペクトルと一致する部分の他に一つの強い吸収帯およびそれから約 50 cm^{-1} 高波数側に broad band を持っている。これは、 O_h 分子から期待される赤外吸収スペクトルと D_{2d} 分子からの寄与を単純に重ね合せた場合のスペクトルと丁度一致する。ラマンスペクトルに関しても事情は全く同じである。測定温度が約 10K であって、固体 CH_4 はどの核スピン種の濃度も無視し得ない3核スピン種混合物であるような温度だから、案外一体近似が有効なため、上記のような実験とのよい一致が得られたのであろう。

固体オルソ水素の相転移

名大工 中野藤生
本間重雄

固体オルソ水素 ($\text{O}-\text{H}_2$) の分子方位に対する秩序状態は分子間の4重極相互作用 (EQQ) によって起り、 $J=1$ の空間に話を限ると EQQ は角運動量演算子 J で表わされる。

この系の相転移の様子を調べるために、我々は、Kramers-Opechowski による高温展開法を拡張し、秩序変数 σ と温度 T の関数として、Helmholtz の自由エネルギー $F(\sigma, T)$ を逆温度の巾の4次まで求めた。

秩序変数 σ に共役な仮想的な外場 η を導入すると、系の Hamiltonian を \mathcal{H} として分配関数 $Z(\eta, T)$ は次のように書ける。

強い相互作用をもつ体系の統計力学

$$Z(\eta, T) = T_r \exp\left(\eta \sum_i \sigma_i\right) \exp(-\beta \mathcal{H})$$

この右辺を $\beta (= 1/k_B T)$ の巾に展開すれば,

$$Z(\eta, T) = \left[T_r \exp(\eta \sigma) \right]^N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \mathcal{H}^n \rangle$$

$$\langle \mathcal{H}^n \rangle = \left[T_r \exp(\eta \sigma) \right]^{-N} T_r \left(\exp\left(\eta \sum_i \sigma_i\right) \cdot \mathcal{H}^n \right)$$

これより Gibbs の自由エネルギーは, semi-invariant を用いて, 次式となる。

$$G(\eta, T) = -k_B T N \ln \left[T_r \exp(\eta \sigma) \right] - k_B T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} v_n$$

これを η で微分すれば秩序変数 σ が η と T で表わせる。

$$\sigma = -\frac{B}{N} \frac{3}{2} \frac{\partial G}{\partial \eta} = \tau + \sum_{n=1}^{\infty} (g_n(\tau)) T^{-n}, \quad \tau = \frac{e^n - 1}{e^n + 2}$$

これを τ について逆に解き更に η について解けば, 外場 η が σ と T で表わされる。

この η を $0 \rightarrow \sigma$ で積分すると, 求める Helmholtz の自由エネルギー $F(\sigma, T)$ が決まる。

実験には $n=4$ までの展開を数値的に行ない $F(\sigma, T)$ を求めた。結果は, $n=1$ の近似では分子場近似の結果と一致した転移点 T_c を得たが $n=2, 3, 4$ と展開を進めると, $\sigma=0$ がどのような温度でも $F(0, T)$ が minimum になり, 相転移を示さなくなる。

これは相互作用を最隣接分子対に限った為と思われるので, 相互作用の領域を更に広げることが次に行なう予定でいる。