

モレキュール型「固体メタンに
おける分子回転」研究会の報告

東北大・理 伊藤 光 男
京大・理 片岡 洋 右

上記の研究会を1975年6月5日から7日まで、東北大学川渡セミナーセンターにおいて開いた。参加者は研究計画者以外に東北大物理・化学両教室のメンバーの参加を得て、合計25名であった。

固体メタンにおける相転移と分子回転に関する実験的・理論的研究を概観したのち、片岡・岡田・山本¹⁾による「拡張されたJames-Keenan模型(EJK模型)」に基づく固体CH₄の相転移の理論を中心に討論を行った。

さらに、小橋ら²⁾による固体メタンの赤外線・遠赤外線吸収等の計算に基づき、分光学的方法により分子の回転エネルギー準位を知る方法について討論を行った。以下に最近の研究成果の概要を記す。

(1) 固体CH₄についてのほとんどの実験結果は「高温相が回転の自由度に関する無秩序相、低温相は8個の部分格子からなる反強回転相」とするEJK模型による計算結果とよく一致する。たとえば、最近、PressとKollmarは固体CH₄の温度を変えて、中性子非弾性散乱の実験を行ったが、非弾性散乱の頂点の温度変化及び最も低い3本の回転エネルギー準位の間隔とその帰属はEJK模型で得られた結果とよく一致する³⁾。

(2) Ballikらの報告している固体CH₄の複屈折の温度・時間依存性及びKrupskiiらの報告している固体CH₄の格子定数の温度依存性が試料の含むO₂の量により変ることをEJK模型に基づき、次のように理解できることを示した⁴⁾。(Krupskiiらによると、O₂を含む試料ではよく知られている20.4K以外に18Kと10Kで格子定数が跳び、O₂をほとんど含まない試料では、20.4Kの外に10Kで格子定数が跳ぶ。)O₂を含む試料や十分ゆっくりひやした試料は核スピン種の平衡混合物と考えられ、O₂をほとんど含まない試料や急速に冷やした試料では、核スピン種の濃度が高温での値に固

伊藤光男・片岡洋右

定されていると考えられる。この考えにより、核スピン種間の転換をゆるすと、温度を下げるに従い、種 T は種 A へ転換し、種 A の波動関数はより球に近いので、秩序の度合のより低い相へ相転移が起りうることを示した。この転移は純粋に量子論的な相転移である。

(3) 上記の計算では最も秩序の発達した相(相 III)として、James と Keenan の予言した強回転相を仮定しているが、実際の構造は全く知られていない。固体 CD_4 の相 III (低温相) の中性子回折による実験結果では、強回転相に対し否定的結論が出ている。そこで、古典統計力学的に、EJK 模型に基き CD_4 の相 III の構造を研究した。⁵⁾

参考文献

- 1) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Chem. Phys. Letters 19, 365 (1973).
山本常信・岡田謙吉・片岡洋右・安田秀雄：物性 14, 311 (1973)。
- 2) 小橋宏司：物性研究 23, 229. (1975)。
- 3) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : read at International Conference on Dynamics of Molecular Crystals, held at Jülich, September 8-12, 1975.
- 4) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics, Otaniemi, Finland, August 14-20, edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975) Vol. 4, p415.
- 5) K. Maki, Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Acta Cryst. A31 Supplement (1975) pS188.