

固体状態におけるメタン分子の赤外・ラマンスペクトル

京大理・化学科

量子化学研究室

小橋 宏 司

(1月24日受理)

固体メタンの量子統計力学的研究は1965年頃から山本らにより開始されたが、最近安田による分子間力の美しい定式化を土台として飛躍的發展がもたらされ、既存の実験事実を定量的に理解するだけでなく、未だなされていない諸実験について多くの予言をすることさえ可能になった。固体状態におけるメタン分子の研究の歴史で Spectroscopist の果たした役割は非常に大きい。赤外吸収やラマン散乱スペクトルには分子回転運動がよく反映されており、理論に対して重要な裏づけや、その反対に批判を与えることができる。本論文では固体状態におけるメタン分子(とりわけ CH_4) の諸スペクトルについての、最近の私達の研究結果を紹介する。この小論で私達がメタン分子に対して抱いているイメージを幾らかでも紹介できれば幸いである。

§1. 固体状態におけるメタン研究の歴史

固体メタンにおける相転移は Clusius¹⁾ により見出された。図1・1にはメタンの

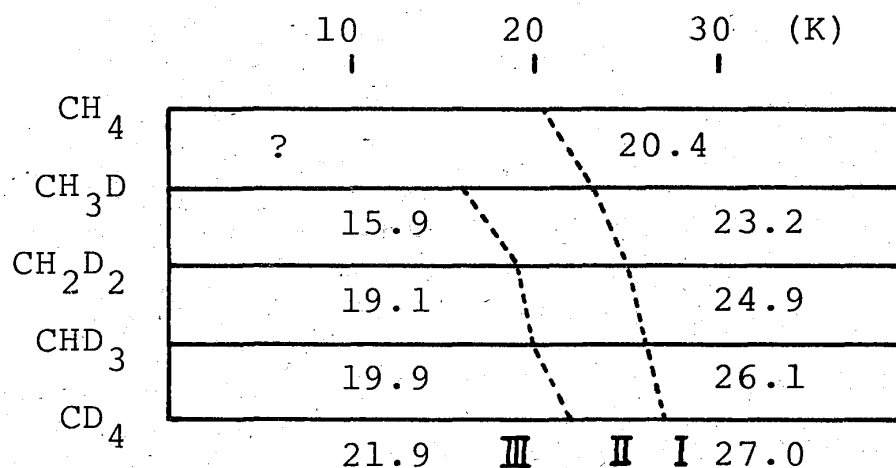


図 1.1 固体メタンの相転移点

isotope の相転移点を比較してある。²⁾ CH_4 だけは下の転移点が存在不明である。こ

小橋宏司

これは CH_4 分子の回転運動やプロトン・スピンの強い量子効果による。 CH_4 の相Ⅱは 0 Kまで続いていると考えられているが、最近 Krupskii³⁾らは銅板上に凝固した固体 CH_4 の X 線解析から 9 K と 18 K に格子定数の不連続を発見しており、しかもこれらの存在が不純物としての O_2 の多 (0.01 ~ 0.02 %) 少 (0.001 %)、つまり核スピン種 (§ 2 参照) の濃度に依存することを指摘している。

相転移の理論的研究には Pauling, 永宮の先駆的な業績があるが⁴⁾、一大画期をもたらしたのは James と Keenan (1959 年)⁵⁾ である。彼らは分子間力として、最隣接分子間に静電的 8 重極 - 8 重極相互作用を採用し (これを James-Keenan 模型, JK 模型とよぶ), rigid-fcc 格子について古典的な分子場近似に基づいて可能な結晶構造を模索した。この模型では任意パラメーターが有効 8 重極モーメントのみである。実験的情報が殆んどない中で鋭い洞察と苦勞の多い計算の末、彼らは相Ⅰ, 相Ⅱ, 相Ⅲの結晶構造と相転移点を求め、固体 CD_4 の相転移点とよい一致を得ることができた。

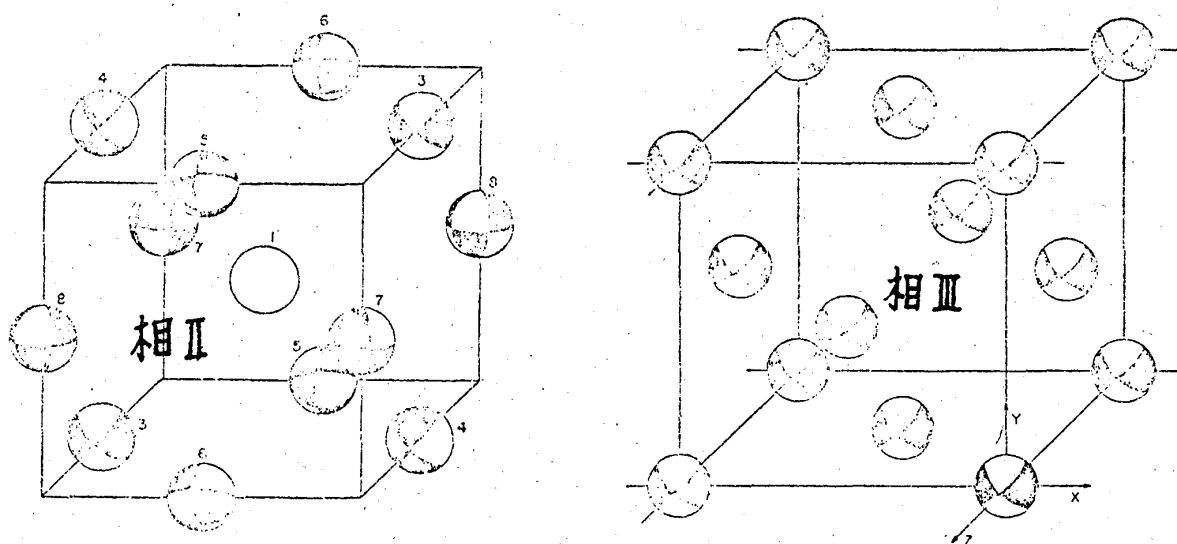


図 1.2 相Ⅱの結晶構造とJames, Keenanの予言した相Ⅲ
(黒い部分がプロトンを表わす)

各相の構造

相Ⅰ : 分子の姿勢, 配向が無秩序で各分子は自由回転に近い運動をしている。

相Ⅱ : 空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{c}(\text{O}_h^6)$ に属する結晶構造⁶⁾をもち 8 つの部分格子から成る。分子 3 ~ 8 に関しては (3, 4) (5, 6) (7, 8) の pair についてその分子場の符号が反対であり, antiferro 的配向をしている。このため分子 1, 2 は分子場が 0 となり, その姿勢は無秩序である。有効場の site-symmetry から分子 1, 2 を " C_h -分子", 分子 3 ~ 8 を " D_{2d} -分子" とよぶ。¹⁴⁾

固体状態におけるメタン分子の赤外・ラマンスペクトル

相Ⅲ：各分子の姿勢がすべて等しいこの結晶構造は $I\bar{4}2m (D_{2d}^{11})$ に属する。今ではこれは CD_4 の相Ⅲとは異なると考えられている⁶⁾。相Ⅲの構造は高圧下での構造と関連し、その解明は今後の重要な課題である。

固体メタンの赤外吸収スペクトルは先ず Savitsky と Hornig⁷⁾ によって観測された。

(図1・3) しかし相Ⅱでは O_h 分子から期待される自由回転による吸収線が見られないことから、彼らは JK 模型を排除し、分子回転運動について libration に近い描像を主張した。Hornig の余りの偉大さのためか、より精密な追試が現われるまで10年を経ねばならず、その間固体メタンについては永宮や Hornig の見解が支配的であった。

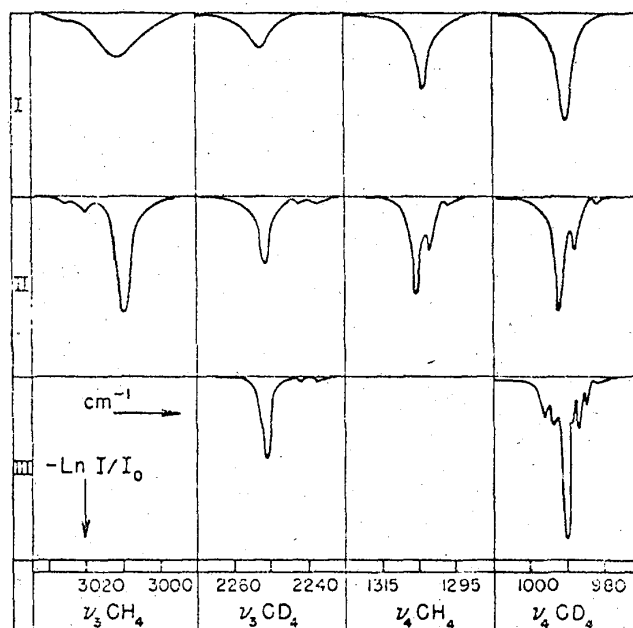


図1.3 固体 CH_4 , CD_4 の赤外スペクトル
(Savitsky and Hornig⁷⁾)

CH_4 は分子回転運動の点でも核スピンの点でも量子効果が強く、量子力学的取扱いが不可欠である。山本らは量子統計力学の観点から固体メタン物性の新しい側面を開拓するという問題意識のもとに研究に着手した⁸⁾。分子性結晶を理論的に研究する際には、必ず「分子間相互作用」という難関をくぐり抜けなければならない。彼らは先ず性質のよく知られている静電的8重極-8重極相互作用を採用し、量子論的分子場近似を用いたから、それは JK 模型の量子論的拡張であった。膨大な計算量も対称群論を十二分に駆使して処理された。

希ガス・マトリックス中のメタン分子でも、周囲の構造のない希ガス原子との相互作用から、回転障壁を感じている。これは注目するメタン分子の姿勢にのみ依存しており結晶場 (crystalline field) とよばれる。これは King と Hornig⁹⁾ により考察され、片岡¹⁰⁾ により JK 模型に導入された。ここに来て再び「分子間相互作用」を反省せざるを得ない。異方的分子間力として静電的8重極-8重極相互作用を採用し、静電力では有り得ない結晶場 (それは片方の分子をぐるりと回すと静電力は打消し合って0になるのに、

小橋宏司

結晶場ポテンシャルは有限に残るから)を導入する、という矛盾だけでなく、幾つもの相互作用パラメーターの大きさや符号が未定のまま残され、物性研究どころではなくなるからである。

安田、山本¹¹⁾は「2中心展開」の解析的表現を求める研究に着手し、忍耐力と洞察力の要求される難作業の結果、級数形の美しい公式を得ることに成功した。「2中心展開」とは、図1・4に示すように、ベクトル (R, θ, ϕ) , (r_1, θ_1, ϕ_1) , (r_2, θ_2, ϕ_2) を用いて、 R_{12}^n や R_{12}^{-n} を表わす公式である。もしA, Bに炭素Cを置き、その周囲に水素Hを正四面体形に配置すると2つの CH_4 ができる。さらに $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{C}$ 間に Lennard-Jones 型のポテンシャル

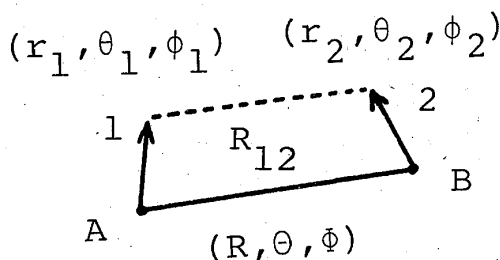


図1.4 2中心展開の座標

$\phi_{12} = 4\epsilon_{12} \{ (\sigma_{12}/R_{12})^{12} - (\sigma_{12}/R_{12})^6 \}$ を仮定する。これは「2中心展開」を用い

て既知の量で表わせる。ポテンシャル・パラメーター ϵ_{12} , σ_{12} は経験的に知られているものを用いる。¹²⁾ こうして安田¹³⁾ はメタン分子間相互作用を explicit に与えた。

この定式によれば両方の分子の姿勢に依存する相互作用(異方性的相互作用)、自己の姿勢にのみ依存する相互作用、姿勢に依存しない等方的相互作用の3部分が分子間相互作用を構成する。第1の部分は静電的多重極相互作用と同形式であるが相互作用定数がそれとは全く異なる。しかもメタン分子の場合には8重極-8重極, 8重極-16重極……と高次の項が現われる。さらに重要な事実、結晶中では第2の部分から結晶場が自然に導びかれることである。等方的相互作用も興味深い形式をしている。これらの相互作用に現われる諸定数は ϵ_{12} と σ_{12} とから何の任意性もなく一義的に定まる。

固体メタンに対してこの相互作用を適用した模型は“Extended James-Keenan 模型(EJK 模型)”とよばれる。EJK 模型に基づいた固体 CH_4 の量子統計力学的研究は片岡、岡田、山本ら¹⁴⁾によって進められ、相 I, II に関する各種の実験をよく説明できることがわかった。

安田¹³⁾ はまた希ガス・マトリックス中に置換されたメタン分子の感じる結晶場の表式を与えた。この系は1分子問題として取扱え、量子力学を用いて比較的容易に分子運動を考察できる。 A_r , K_r , X_e マトリックス中に置換された CH_4 , CD_4 の回転状態, Coriolis

固体状態におけるメタン分子の赤外・ラマンスペクトル相互作用まで考慮した ν_3, ν_4 振動-回転状態、赤外・ラマンスペクトルは西山・山本西山¹⁶⁾、筆者ら¹⁷⁾によって求められ、実験との非常によい一致を見ている。

以下では、メタン分子とその理論的取扱いに関する若干の準備をした後で、希ガス・マトリックス中に置換された CH_4 分子による赤外・ラマンスペクトル¹⁵⁾⁻¹⁷⁾ 固体 CH_4 相Ⅱの赤外¹⁸⁾、遠赤外スペクトル¹⁹⁾を量子論的に考察し、最後に固相Ⅱにおける分子集団運動を古典的調和近似のもとで取扱う。²⁰⁾

§2. CH_4 分子のスピンの、回転、分子内振動状態と群論

われわれは分子固定座標系 (Molecule-fixed frame : 以下 MFF と書く) と結晶固定座標系 (Crystal-fixed frame : 以下 CFF と書く) に関する量を同時に考察する。そこで MFF に関する量には $-$ をつけて表わす。また両座標系に関する対称性 (直積群) を取扱うので、これを $\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}(ex, \bar{\text{T}}_d \text{O}_h, \bar{\text{T}}_d \text{D}_{2d})$ と書き、この群の既約表現 $\bar{\Gamma}\Gamma$ を特に $\bar{\Gamma}\Gamma/\bar{\text{G}}\bar{\text{G}}$ と書いて、その母群を頭わに示すことがある。

プロトンは $\frac{1}{2}$ 核スピンをもつから CH_4 分子の核スピン状態には $|++++\rangle, |+++-\rangle, \dots |-----\rangle$ の 16 通りが可能である。これらは群 $\bar{\text{T}}_d$ では全スピン $I=2$ の $\bar{\text{A}}_1$, $I=1$ の $\bar{\text{T}}_2$, $I=0$ の $\bar{\text{E}}$ の既約表現に属する。簡単のためこれらを A-, T-, E- CH_4 とよぶ。これらのスピン関数は各々 5, 3, 1 重に縮退している。

自由に回転する球コマ分子の波動関数は Wigner の回転関数²¹⁾を用いると、

$$\phi_r = \sqrt{2J+1/8\pi^2} \quad D_{\text{KM}}^{(J)}(\{\alpha, \beta, r\}) \quad (2.1)$$

と書ける。J は角運動量の主量子数、K, M は各々 MFF, CFF への射影量子数である。私達の計算のためには直接 (2.1) ではなく、各 J 空間 ($J=0, 1, \dots$) におけるその適当な一次結合で、直積群 $\bar{\text{O}}\bar{\text{O}}$ の既約表現に属する関数

$$\phi^J = \sum_{\text{K, M}} a_{\text{K}}^{(J)} a_{\text{M}}^{(J)} D_{\text{KM}}^{(J)}(\omega) \quad (2.2)$$

を用いるのが好都合である。^{22), 23)} (2.2) は Symmetry-adapted function (SAF) とよばれる。

回転関数は純粋回転についてのみ定義されている。ところが群 $\bar{\text{T}}_d, \text{O}_h, \text{D}_{2d}$ 等

小橋宏司

には鏡映，反転等の非純粋回転操作が含まれている。そこで私達は新しく座標系の反転 $\bar{i}$ ， i に対して次の変換性をもつ4種の反転関数を導入した。

$$\bar{i} \bar{I}_g = \bar{I}_g, \quad \bar{i} \bar{I}_u = (-) \bar{I}_u, \quad i I_g = I_g, \quad i I_u = (-) I_u \quad (2 \cdot 3)$$

MFF と CFF に関する一対の反転関数を D-関数に付加すると

$$\bar{I}_g I_g D_{KM}^{(J)}, \quad \bar{I}_g I_u D_{KM}^{(J)}, \quad \bar{I}_u I_g D_{KM}^{(J)}, \quad \bar{I}_u I_u D_{KM}^{(J)} \quad (2 \cdot 4)$$

が構成される。これを Generalized rotational function (GRF) と名づけた。(2・4) の GRF を用いると (2・2) の SAF はただちに群 $\bar{O}_h O_h$ の SAF に拡張される。そこで私達は群 $\bar{O}_h O_h$ のどんな部分群の SAF でも構成することができることになった。

メタン分子の基準振動のうち，3重縮退モード， ν_3 と ν_4 ，の1成分を図2・1に示す。これらは既約表現 $\bar{T}_2/\bar{T}_d$ に属し，赤外，ラマンともに活性である。

さて Born-Oppenheimer 近似のもとではメタン分子の全波動関数 Ψ は電子，振動，回転，核スピンの波動関数の積 $\Psi = \phi_e \cdot \phi_v \cdot \phi_r \cdot \phi_s$ となる。 Ψ はプロトンの入替えについて反対称であるから $\bar{A}_2/\bar{T}_d$ である。 ϕ_e は基底状態と考えて $\bar{A}_1/\bar{T}_d$ ， ϕ_s は前述の通り $\bar{A}_1, \bar{E}, \bar{T}_1/\bar{T}_d$ に限られる。そこで $\phi_v \cdot \phi_r$ は $\bar{A}_2, \bar{E}, \bar{T}_1/\bar{T}_d$ に属さねばならないことに注意しよう。

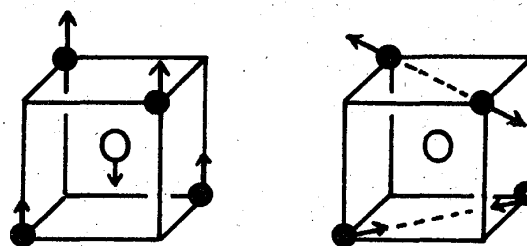


図2.1 メタン分子の3重縮退モード ν_3 (左) と ν_4 (右) の z -成分

§3. 希ガス・マトリックス中の CH_4 分子による赤外・ラマンスペクトル

安田の与えた結晶場中の CH_4 分子の回転状態，Coriolis 相互作用も含んだ振動一回転状態，赤外吸収スペクトルの研究は西山，山本¹⁵⁾によりなされた。図3・1に示された CH_4 分子のハミルトニアンは

$$H = H_r + H_v + H_c \quad (3 \cdot 1)$$

$$H_r = B J^2 + V(\omega) \quad (3 \cdot 2)$$

$$H_v = (1/2) \mathbf{P}^2 + (\mathcal{Q}^2/2) \mathbf{Q}^2 \quad (3 \cdot 3)$$

$$H_c = -2B\zeta \mathbf{p} \cdot \mathbf{J} \quad (3 \cdot 4)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{Q} \times \mathbf{P} \quad (3 \cdot 5)$$

と書き下せる。 $B(\equiv \hbar^2/2I)$ は回転定数で自由分子の値 7.558K を用いる。 $\mathbf{J}$ は角運動量演算子である。 $V(\omega)$ は結晶場で¹³⁾

$$V(\omega) = \beta_4 BV_4(\omega) + \beta_6 BV_6(\omega) \quad (3 \cdot 6)$$

である。ここで $V_4(\omega)$ と $V_6(\omega)$ は各々 4 次、

6 次の D-関数で表わされる。 β_4, β_6 は原子間ポテンシャルから計算された無次元量で、 $A_r: \beta_4 = 13.2, \beta_6 = -16.1, K_r: \beta_4 = 7.16, \beta_6 = -8.29, X_e: \beta_4 = 4.64, \beta_6 = -4.81$ が用いられる。¹³⁾

分子内振動は 3 次元等方調和振動として取扱う。(3・3) 式の $\mathbf{Q} = (Q_1, Q_2, Q_3)$ は基準座標、 $\mathbf{P} = (P_1, P_2, P_3)$ はそれに共役な運動量、 $\mathcal{Q}$ は振動数である。3 重に縮退した ν_3, ν_4 振動は分子回転と Coriolis 相互作用 (3・4) をし、これがメタン分子の振動一回転スペクトルを複雑にしている。西山らの研究の要点の 1 つは、この Coriolis 相互作用の explicit な取扱いにある。 ζ は Coriolis 結合定数で気体の値から ν_3 では 0.04, ν_4 では 0.46 とする。 $\mathbf{p}$ は (3・5) 式で定義される振動角運動量である。

彼らは群 $\bar{O}_0$ の SAF を使い、 $J \leq 10$ の空間で H_r を対角化し図 3・2 の回転準位を得た。また振動の励起状態では図 3・3 に示されるように、回転準位が複雑に分裂する。ここでは分子内振動の対称性を $\bar{T}_1/\bar{O}$ と考えているので、回転状態 $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}/\bar{O}\bar{O}$ から $(\bar{T}_1 \times \bar{\Gamma})\bar{\Gamma}/\bar{O}\bar{O}$ の振動一回転状態が出現する。

さらに赤外吸収スペクトルを計算するために、初期状態として振動基底状態の $|0: \bar{A}_1, A_1\rangle$ と $|0: \bar{T}_1, T_1\rangle$ のみを取り、最終状態は図 3・3 の振動一回転状態から選ぶことにする。初期、最終状態の対称性が明確であるため、選択則から容易に 7 つの許容遷移を知ることができる。初期、最終状態と遷移双極子演算子を explicit に求め、 A_r, K_r, X_e マトリックス中での ν_3, ν_4 赤外スペクトルが数値計算された。¹⁵⁾

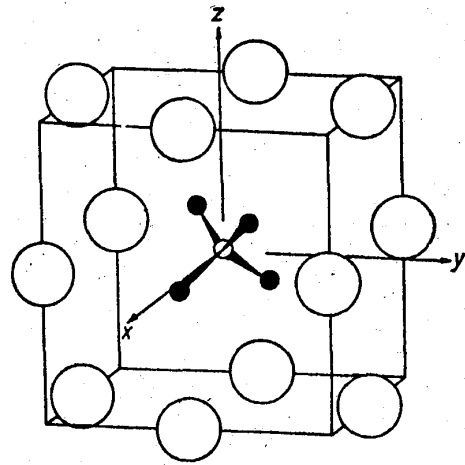


図 3.1 希ガス・マトリックス中のメタン分子¹³⁾

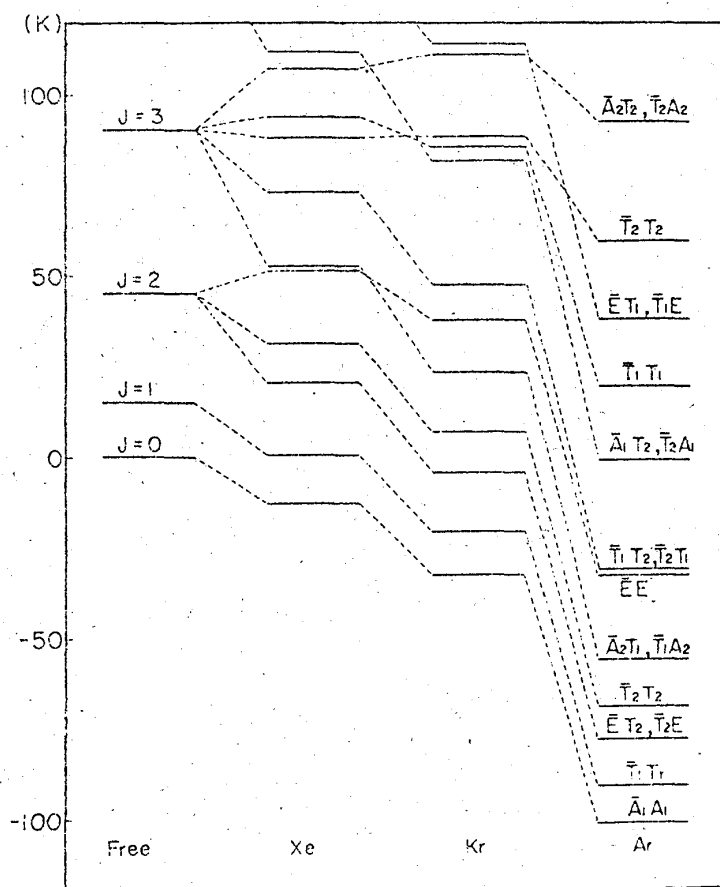


図 3.2 希ガス・マトリックス中の CH_4 分子の回転準位¹⁵⁾ (群 $\bar{O}O$ で分類)

図 3.4 Kr 固体中の CH_4 による赤外 ν_3 スペクトルの実験²⁴⁾と理論 (棒 → グラフ.)¹⁵⁾

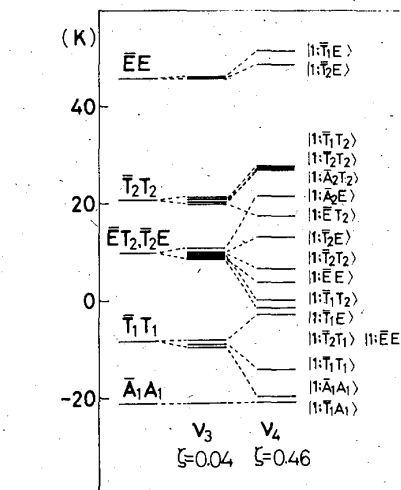


図 3.3 希ガス・マトリックス中の CH_4 分子、または O_h 分子の振動・回転準位。ただしこれは O_h 分子のもの。(群 $\bar{O}O$ で分類)^{15), 18)}

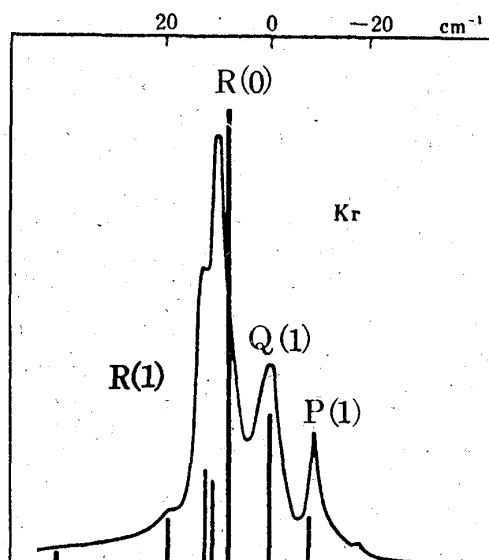


図 3・4 には Kr マトリックス中の CH_4 分子の ν_3 振動-回転スペクトルを示した。最も吸収強度の大きいのは $|0: \bar{A}_1 A_1\rangle$ からの遷移 $R(0)$, つまり $A-\text{CH}_4$ によるスペクトル線である。スピン平衡温度が下ると核スピン変換によって $T-\text{CH}_4$ は $A-\text{CH}_4$ に変わり新しい平衡状態に移る。緩和時間は 1 時間程度であるから試料の温度を速やかに下げスペクトルを観測すると $R(0)$ の強度増大, $|0: \bar{T}_1 T_1\rangle$ からの遷移による $P(1)$, $Q(1)$, $R(1)$ の強度減少が見られるはずである。実際それは Frayer²⁴⁾ らによって観測されこの予測と一致する結果が得られている。このように理論と実験の一致は非常によく, それは用いた相互作用の妥当性を示している。

この成功に続いて筆者らはラマン散乱スペクトルの考察を行った。ところがラマン散乱の場合には分子内振動の対称性を赤外吸収と同じく $\bar{T}_1/\bar{O}$ としたのでは正しい選択則が得られない、という矛盾が現われた。これはメタン分子が群 T_d で、結晶場が群 O_h で全対称である、すなわちハミルトニアンが群 $\bar{T}_d O_h$ で全対称であるべきなのに、(3・1) は群 $\bar{O}_O$ でしか全対称でないこと、また本来 $\bar{T}_2/\bar{T}_d$ の対称性をもつ分子内振動を便宜的に $\bar{T}_1/\bar{O}$ としたことに帰因する。そこで西山らの定式は (2・4) の GRF を用いて書き改められた。さらにメタン分子の $\bar{T}_2/\bar{T}_d$ の ν_3, ν_4 基準振動は、実は赤外吸収の場合にはその $\bar{T}_{1u}/\bar{O}_h$ 成分が、ラマン散乱の場合にはその $\bar{T}_{2g}/\bar{O}_h$ 成分が寄与していることから、この系の対称性が群 $\bar{O}_h O_h$ で分類できた。こうして赤外吸収とラマン散乱について統一的に理解して、ラマン散乱スペクトルを数値計算した。

結果の一部を図 3・5 に示す。理論は Cabana²⁵⁾ らの実験をよく再現するだけでなく、main peak が 2 本の S(0) から成り温度が下がれば強度が増大すること、shoulder は Q(1) でありそれより低波数側には強いスペクトル線がないこと等が予測できた。また群 $\bar{O}_h O_h$ の下での選択則の比較によって、ラマン・スペクトルには赤外スペクトルと異なる振動一回転状態への遷移が現われていることがわかった。¹⁷⁾

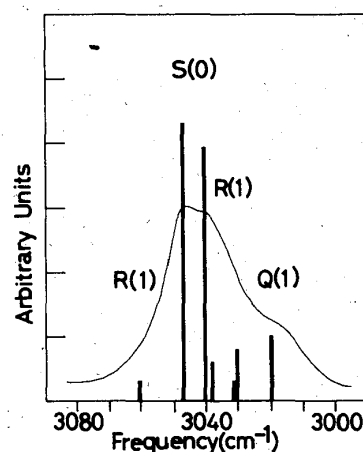


図 3.5 K_r 固体中の CH_4 によるラマン ν_3 スペクトルの実験²⁵⁾と理論¹⁸⁾

§4. 固体相 II における赤外スペクトル

§1 で述べた模型に基づく全系の回転運動のハミルトニアン H_r は次のようになる^{14), 26)}

$$H_r = \sum_{\ell, i} B(\mathbf{J}_i^\ell)^2 + \frac{1}{2} f_w d_0 \sum_{\ell, \ell'} \sum_{i, j=1, \dots, 8} \sum_{\nu=1}^7 C_{\tau\nu}(\ell\ell') \times u_\tau(\omega_i^\ell) u_\nu(\omega_j^{\ell'}) + f_c \sum_{\ell, i} V(\omega_i^\ell) \quad (4.1)$$

ここで ω_i^ℓ は第 ℓ 番目の基本単位胞の第 i 番目 ($i=1 \dots 8$) の分子の姿勢を表わすオイラー角である。第 2 項は異方的相互作用を表わし、EJK 模型では $d_0=8.45K$, JK 模型では $d_0=2.12K$ である。 $(C_{\tau\nu})$ は 7×7 の相互作用定数行列⁵⁾, $u_\tau(\omega)$ は $J=3$ の

O_h -分子のハミルトニアンは § 3 のものと同形式であり、固体 CH_4 の結晶場の強さは K_r マトリックスのそれに近く、図 3・3 のように振動-回転準位が得られる。

赤外吸収スペクトルを得るために D_{2d} -分子では図 4・1 の $-125K$ 付近の 5 準位を初期状態とし、図 4・2 から最終状態を見出すことにする。 O_h -分子については § 3 と全く同様に取扱う。こうして選択則から得られる D_{2d} -分子の 42 許容遷移、 O_h -分子の 7 許容遷移について吸収強度を数値計算した。¹⁸⁾ この計算では吸収線の位置はその絶対値でなく、基準振動数を差引いた相対的 spacing が、しかも D_{2d} -分子と O_h -分子について別個に得られる。そこで ν_3 スペクトルでは " O_h -スペクトル" に対して " D_{2d} -スペクトル" を -3 cm^{-1} 、 ν_4 では $+4\text{ cm}^{-1}$ 、相対的にずらして重ね、実験²⁷⁾と比較した。

これは D_{2d} -分子と O_h -分子の環境が振動モードに与える影響の相違に由来すると考えられる。結果は図 4・3 に示される。¹⁸⁾ ν_3 スペクトルの 3008.5 、 3055 cm^{-1} の吸収線が D_{2d} -分子の、残りが O_h -分子のスペクトルである。 ν_4 スペクトルの 1350 cm^{-1} 付近の band は観測されていない。 D_{2d} -分子の初期状態の間隔は狭いためその赤外吸収強度の温度依存性は小さいのに対し、 O_h -分子のスペクトルは § 3 で述べたと同じ温度依存性を示すだろう。

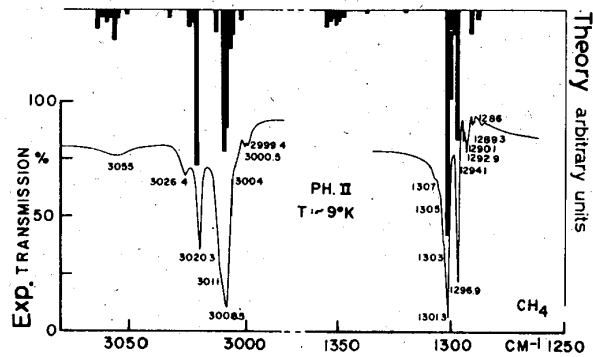


図 4.3 固体 CH_4 相 II の赤外スペクトルの実験²⁷⁾と理論¹⁸⁾

§ 5 固体メタン相 II の遠赤外スペクトル

液体、固体メタンの遠赤外スペクトルは Savoie²⁸⁾により観測され、固相 II では図 5・1 のように、2 本の吸収線が見られる。 CH_4 と CD_4 の各吸収線の isotopic shift $75/67 = 1.12$ 、 $53/50 = 1.06$ が $(m_{CD_4}/m_{CH_4})^{1/2} = 1.12$ に近いことから、彼らにはこの吸収が並進的格子モードに由来すると考えている。²⁸⁾

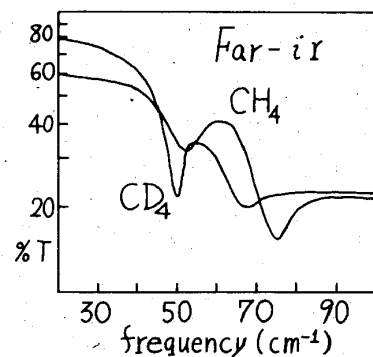


図 5.1 固体 CH_4 、 CD_4 相 II の遠赤外スペクトル²⁸⁾

私達は図4・1のように回転準位を得ているので、まず回転状態間の遷移による遠赤外吸収スペクトルを求める。¹⁹⁾ CH_4 分子の静電的8重極により最隣接分子上に双極子が誘起され、吸収の原因となる。誘起双極子のベクトル和は0にならず、例えばそのZ成分は

$$d_Z = (-i) \frac{\alpha Q}{r^5} \frac{7\sqrt{6}}{5} \bar{I}_u I_u \{ D_{20}^{(3)}(\omega) - D_{-20}^{(3)}(\omega) \}$$

となる。8重極能率 $Q = 2.6 \times 10^{-34} \text{ cm}^3$, 分極率 $\alpha = 2.59 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, 最隣接分子間距離 $r = 4.172 \text{ \AA}$ を用い, D_{2d} -分子については -125K 付近の5準位を初期状態とする28許容遷移を, O_h -分子では $\bar{A}_1 A_1, \bar{T}_1 T_1$ を初期状態とする9許容遷移について吸収強度を数値計算した。結果は図5・2に示され図5・1の実験と比較されている。¹⁹⁾ 実験との一致は良いとは言えないが、並進モードのスペクトルと重なっているとしても回転状態の励起によるスペクトルが観測されない理由はない。特に固体 CD_4 相IIでは 30 cm^{-1} 付近に吸収線が見られるはずであり、今後の実験が期待される。図5・3には特に O_h -分子によるスペクトルだけを取り出した。 CH_4 分子が分散した希ガス固体の遠赤外スペクトルには、回転状態の励起に基づくこのようなスペクトルが観測されられると思われる。

§6. 固体メタン相IIにおける格子モードへの古典的調和近似によるアプローチ

結晶中の分子運動は平衡位置からの変位が微小であると仮定して、調和振動子近似を用いて取扱われることが多い。固体 CH_4 相IIにこの方法を用いなかった理由は2つある。第1に D_{2d} -分子でも回転障壁は高々 200K 程度であり²⁶⁾ $J \geq 5$ で運動エネルギーの方が大きくなる。 O_h -分子の回転障壁はさらに小さい。つまり分子運

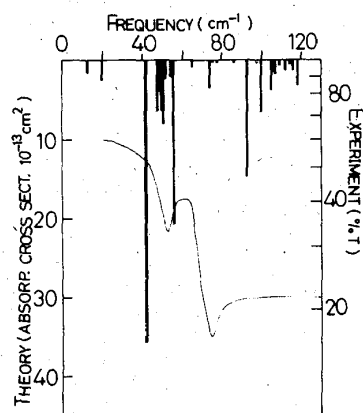


図5.2 固体 CH_4 相IIの遠赤外スペクトルの実験²⁸⁾と理論¹⁹⁾

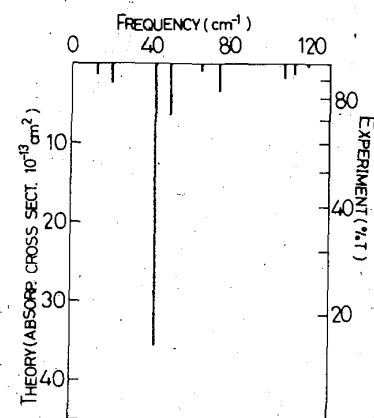


図5.3 O_h -分子の回転励起による遠赤外スペクトル¹⁹⁾

固体状態におけるメタン分子の赤外・ラマンスペクトル動が libration 的でなく回転的である。第2に A, E, T の核スピン種が格子点にランダムに分布しているため格子の並進対称性が破れている。そのために definite な回転波が存在せず, 1 分子近似がよく成立っていると考えられる。相 II の CD_4 でもその角度振幅は 16° もあるから⁶⁾ 調和近似が良いとは言えない。しかしながら分子場近似と反対の極限から分子運動を眺めることは有意義であるし, また librational な取扱いでは基本単位胞の構造が直接考慮できる利点もある。

この節では固体相 II における分子回転運動を古典的調和 libration として取扱う²⁰⁾。但し O_h 分子はその姿勢が無秩序であるから, この近似は不適切である。しかしその分子場が 0 であるから周囲の D_{2d} 分子との異方的相互作用を無視し, 単に結晶場を構成する構造のない分子と考える。(4・1) で与えたハミルトニアンを平衡姿勢のまわりでオイラー角の微小変位について展開し, 3 次以上の項は捨てる。そして通常の格子力学の方法で $[111]$ と $[100]$ 方向についての分散曲線と各分枝の対称性を求めた。

EJK 模型, JK 模型 についての結果は各々図 6・1, 6・2 に示される。 $\mathbf{k}=0$ における

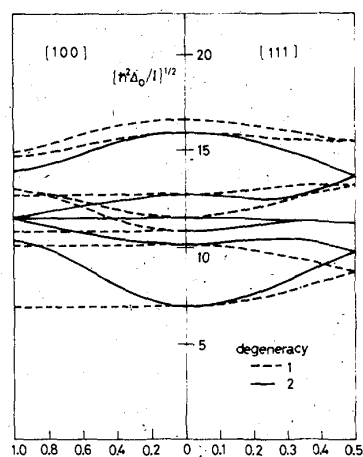


図 6.1 EJK 模型による Libration の分散曲線²⁰⁾

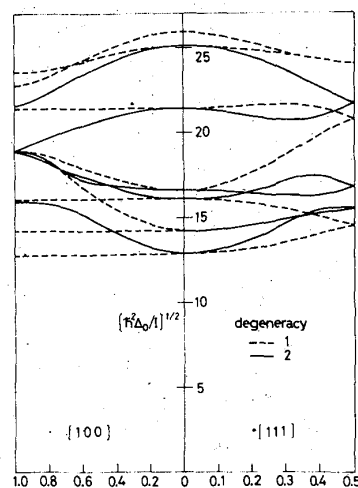


図 6.2 JK 模型による Libration の分散曲線²⁰⁾

各分枝の対称性は EJK 模型では上から順に A_{2u} , T_{1g} , T_{1u} , T_{1g} , E_u , T_{2u} , T_{2g}/O_h である²⁰⁾。JK 模型では E_u と T_{2u} の順が入れかわる。これは EJK 模型の結晶場項の効果である。

つぎに並進的格子モードについて考察する²⁰⁾。この場合には核スピン種による並進対称性の破れによる影響は上記の libration wave 程深刻でなく, また CH_4 と CD_4 の相

小橋宏司

違も主としてその質量の相違であると考えてよい。簡単のため分子の姿勢に依存する相互作用をすべて無視し、調和格子を考え、相Ⅱと同じ構造の単位胞について分散曲線と各分枝の対称性を求めた。

$\mathbf{k} = 0$ における最も上の光学的モードは $T_{1g}, T_{1u}, A_{2g}/O_h$ が縮退しており、その振動数は $[g/m]^{1/2}$ を単位にすると $\sqrt{8}$ である。(g: 力定数, m: 質量) 中央の光学的モードは $T_{1u}, T_{2u}/O_h$ から成り、その振動数は2である。最も下の光学的モードは $E_g, T_{1g}, T_{2g}/O_h$ が縮退し振動数は $\sqrt{2}$ である。経験的な分子間力から g を評価すると、これらの振動数が 図5・1の 実験と比較できる値であることがわかった。赤外活性(T_{1u})分枝の振動数比は $\sqrt{8}/2 = 1.41$ である。図5・1の実験からこの比を

求めると、固体 CH_4 では $75/53 = 1.42$ 、固体 CD_4 では $67/50 = 1.34$ であり理論値に近い。これは図5・1の実験に見られる吸収線が並進的モードに由来することを強く支持している。もしこれが事実ならばラマン散乱スペクトルには固体 CH_4 相Ⅱでは 33 cm^{-1} に、 CD_4 では 29 cm^{-1} に並進モードに由来するスペクトル線が観測されるはずである。

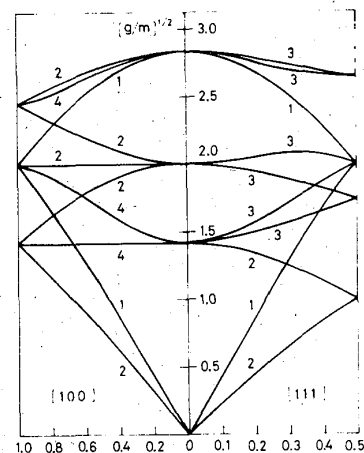


図6.3 相Ⅱの並進モードの分散曲線²⁰⁾

§7. 今後の問題

固体メタンに関する今までの実験事実には不十分な点があり、また実験のなされていない領域も多い。最後に私達が実験家に期待する諸問題をまとめる。³⁰⁾

(I) 希ガス・マトリックス中のメタン分子

(A) 赤外スペクトル

1. 圧力によるスペクトル変化

(B) ラマンスペクトル

1. CH_4, CD_4 の分解の良いスペクトル
2. 温度(時間), 圧力変化

(C) 遠赤外スペクトル

1. CH_4, CD_4 の 20 cm^{-1} 以上のスペクトル

2. 温度, 圧力変化

(Ⅲ) 固体メタン

(A) 赤外スペクトル

1. 9K, 1350cm^{-1} 付近の吸収 band の発見
2. 温度, 圧力依存性

(B) ラマンスペクトル²⁹⁾

1. CH_4 , CD_4 の各相のスペクトルの追試
2. 分解のよいスペクトル
3. 温度, 圧力依存性

(C) 遠赤外スペクトル

1. CH_4 , CD_4 の各相における分解のよいスペクトル
2. 温度, 圧力依存性

固体 CH_4 では今のところ 20.4 K で相 I から相 II へ転移した後は 0 K まで相 II が続いていると思われる。しかし § 1 で述べた Krupskii らの実験が事実ならば, 不純物としての O_2 の濃度を様々に変れた試料について, 20.4 K, 18 K, 9 K の上下で各スペクトルを観測すれば, ドラスティックな変化が見られることになる。また高圧下では相 III が現われることが知られているから, これらのスペクトルを総合的に研究すれば, 固体メタンの相構造と相図が明らかになるだろう。

本論文は山本教授の指導のもとに岡田, 片岡, 安田, 西山, 槇の諸氏との共同研究をまとめたものである。

参考文献

- 1) K. Clusius, Z. Phys. Chem. B3, 41 (1929).
K. Clusius, L. Popp and A. Frank, Physica 4 1105 (1937).
- 2) J. H. Colwell, E. K. Grill and J. A. Morrison, JCP 36 2223 (1962),
39 635 (1963), 42 3144 (1956).
- 3) I. N. Krupskii, A. I. Prokhvatilov and V. M. Gasan, JETP Letters, 17

小橋宏司

427 (1973), Solid State Commun. 15 803 (1974)

4) L. Pauling, Phys. Rev. 36 430 (1930).

T. Nagamiya, Progr. Theoret. Phys. 6 702 (1951).

5) H. M. James and T. A. Keenan, JCP 31 12 (1959).

6) W. Press, JCP 56 2597 (1972).

James と Keenan の予言した相 I と相 II の構造が固体 CD_4 のそれと一致することは、この中性子散乱実験により確かめられた。

7) G. B. Savitsky and D. F. Horning, JCP 36 2634 (1962).

8) T. Yamamoto, JCP 48 3193 (1968).

これに続く数編の論文は文献 15) を参照。

9) H. F. King and D. F. Hornig, JCP 44 4520 (1966).

10) Y. Kataoka, Progr. Theoret. Phys. 43 1132 (1970).

11) H. Yasuda T. Yamamoto, Progr. Theoret. Phys. 45 1458 (1971).

12) 例えば L. S. Bartell, JCP 32 827 (1960).

13) H. Yasuda, Progr. Theoret. Phys. 45 1361 (1971).

14) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto, Chem. Phys. Letters. 19 365 (1973).

15) K. Nishiyama and T. Yamamoto, JCP 58 1001 (1973).

16) K. Nishiyama, JCP 56 5096 (1972).

17) K. Kobashi, Y. Kataoka and T. Yamamota, to be published.

18) K. Kobashi, K. Okada and T. Yamamoto, to be published.

19) K. Kobashi et al, to be published.

20) K. Kobashi, to be published.

21) ウィグナー「群論と量子力学」森田・森田訳(吉岡書店)。

本来は花文字が使われるべきだが、ここでは便宜上 D を用いる。

22) S. L. Altmann and A. P. Cracknell, Rev. Mod. Phys. 37 19 (1955).

23) K. Fox and I. Ozier, JCP 52 5044 (1970).

24) F. H. Frayer and G. E. Ewing, JCP 46 1994 (1967), 48 781 (1968), また次の実験がある。

- A. Cabana, G. B. Savitsky and D. F. Hornig, JCP 39 2942 (1963).
A. Chamberland, R. Belzile and A. Cabana, Can. J. Chem. 48 1129 (1970).
- 25) A. Cabana, A. Anderson and R. Savoie, JCP 42 1122 (1965).
26) Y. Kataoka and H. Yasuda, to be published.
Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto, to be published.
K. Okada, Y. Kataoka and T. Yamamoto, to be published.
- 27) C. Chapados and A. Cabana, Can. J. Chem. 50 3521 (1972).
28) R. Savoie and R. P. Fournier, Chem. Phys. Letters 7 1 (1970).
29) A. Anderson and R. Savoie, JCP 43 3468 (1965).
30) 最近の Review としては次のものがある。
M. Bloom and J. A. Morrison, "Surface and Defect Properties of Solids", Vol. 2, Specialist Reports of the Chemical Society, London (1973).
山本, 岡田, 片岡, 安田「物性」 Vol. 14 No 5 (1973), (槇書店),