

体的に計算し, Sachs—Teller, Krieger—Nelkin 及び § 1 で述べた time—displaced classical correlation function を用いた理論と比較し, その良否を議論した。

さいごに, この報告の詳細については表題と同名の論文 (Hama and Nakamura, to be published in Prog. theor. Phys.) を参照下さい。

希ガス固体中のメタンの回転運動

九大・理 西 山 賢 一

昨年 of 研究会では, 希ガス固体中の CH_3D 分子の赤外線吸収スペクトルについて報告した。今回は CH_4 分子の場合を扱う。メタンの赤外活性モードは三重縮退の ν_3 (stretching) モード及び ν_4 (bending) モードであり, これらは回転と強く相互作用する。従ってこの Coriolis coupling の項を定量的に扱うことが不可欠である。

系のハミルトニアンは次のように表わせよう：

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{rot}} + \mathcal{H}_{\text{vib}} + \mathcal{H}_{\text{cor}}, \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{B}{\hbar^2} \underline{J}^2 + V, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} (\underline{P}^2 + \omega^2 \underline{Q}^2), \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{\text{cor}} = -\frac{2B}{\hbar^2} \zeta \underline{p} \cdot \underline{J}, \quad (4)$$

ここに B はメタンの回転定数 ($= 7.558\text{K}$), $\underline{J}$ は回転の角運動量, V は Yasuda によって予想されたメタンの感じる結晶場¹⁾, $\underline{Q}$ は基準座標で $\underline{P}$ はそれに

共役な運動量, ω は ν_3 又は ν_4 の角振動数, $\underline{p}$ は振動の角運動量であり, $\underline{p} \equiv \underline{Q} \times \underline{P}$ で定義されている。²⁾ また ζ はコリオリ結合定数で, 気体の時の値は ν_3 で $\zeta = 0.04$, ν_4 で $\zeta = 0.46$ である³⁾ (以下の計算ではこの値を採用する)。

最初に (2) の H_{rot} を $J \leq 10$ の範囲で対角化する。ここに J は自由なメタンの回転量子数である。この部分空間は, Kr や Xe 固体中のスペクトルを定量的に議論するのに十分な大きさであり, Ar に対しては 1 cm^{-1} のオーダーの誤りを与え得る。

次に (2) と (3) の $\mathcal{H}_{\text{rot}} + \mathcal{H}_{\text{vib}}$ の固有ベクトルをベースにして, (4) の $\mathcal{H}_{\text{cor}}$ を対角化する。さらに得られたコリオリ準位について, 一般的な選択則を導びき許容遷移に対して吸収強度を求める。赤外線スペクトルの吸収線の巾と相対強度が計算され, 実験と比較される。図 1 には Kr 及び Xe 固体中のメタンの ν_3 スペクトルが, 実験⁴⁾ と計算について図示されている。実験は 8 K でなされ, 一方計算の強度はスピン平衡温度が 20 K の時のものである。低温でのメタンの核スピン転位は非常にゆっくりであり,⁵⁾ 両者の温度の違いは驚くにあたらない。なお実験と計算では $Q(1)$ の位置を一致させた。図 2 には Ar 固体中の ν_4 スペクトルが, 実験⁵⁾ と計算について示されている。実験は 5 K, 計算はスピン平衡温度 30 K である。

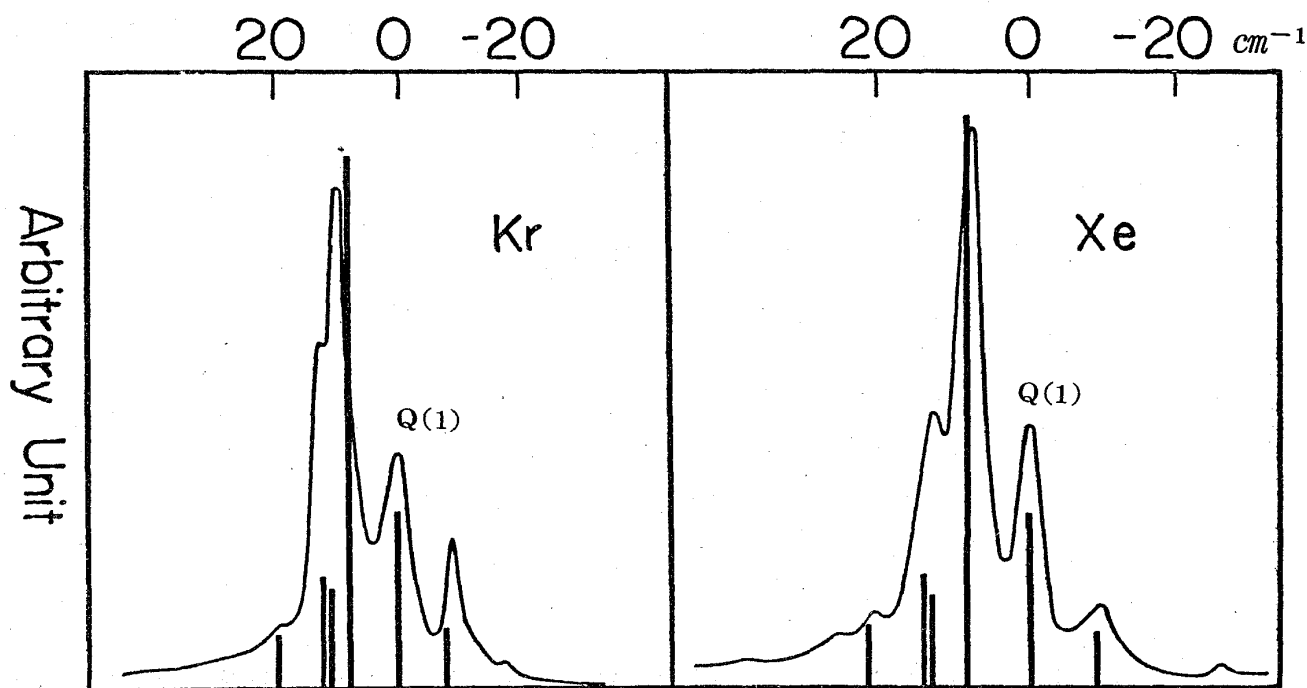


図 1

図1及び図2から分るように，両者の一致は大変よい（Ar中の ν_3 ，Kr，Xe中の ν_4 はスペースの都合上図に示さなかったが，これらも同様に一致はよい）。このことは，われわれの採用したYasudaの結晶場が定量的に信頼できることを示しているものと思われる。

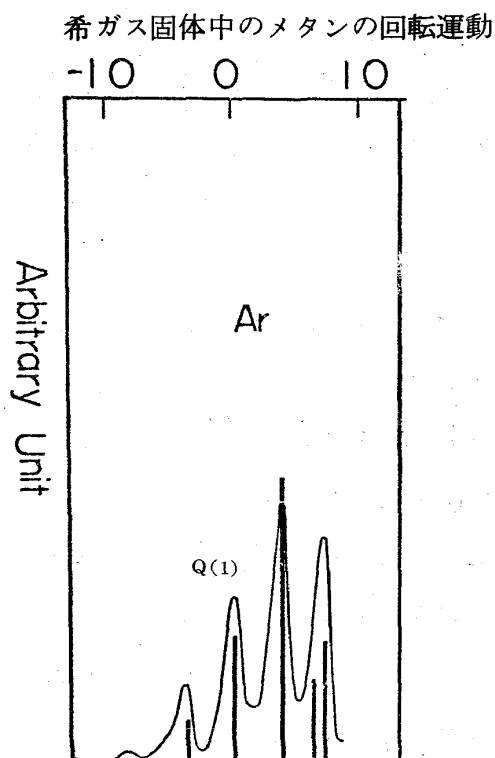


図 2

参 考 文 献

- 1) H. Yasuda, Prog. Theor. Phys. **45**, 1361 (1971).
- 2) K. T. Hecht, J. Mol. Spectr. **5**, 355 (1960).
- 3) R. S. MocDowell, J. Mol. Spectr. **21**, 280 (1966).
- 4) A. Chamberland, R. Belzile, and A. Cabana, Can. J. Chem. **48**, 1129 (1970).
- 5) F. H. Frayer and G. E. Ewing, J. Chem. Phys. **48**, 781 (1968).

固相におけるメタン分子の核スピンの種転換率

京大・理 岡 田 謙 吉

固体メタンの物性を理解する上で，メタン分子の各核スピン種間の conversion を考慮しなければならない現象が多く見出されている。従来，比熱，核磁性，赤外線吸収等の観測を通じて，この現象の重要性が認識されていたが，