

- 5) H. Yasuda and T. Yamamoto, Progr. Theoret. Phys. **45** (1971), 1458.
- 6) F. H. Frayer and G. E. Ewing, J. Chem. Phys. **48** (1968), 781.
- 7) O. G. Peterson et al., Phys. Rev. **150** (1966), 703.

固体メタンにおける相転移の理論

京大・理 片岡洋右

岡田謙吉

山本常信

三次元的回転の自由度を持った最も簡単な分子の一つである CH_4 が 20.4°K で相転移することが比熱の測定で発見されてからひさしい。この相転移はこれまでメタン分子間の相互作用として effective octopole-octopole interaction あるいはこれに最低次の結晶場をつけ加えたものを仮定して論じられてきた。¹⁾

さて、多原子分子間の相互作用を求める際、それぞれの分子を構成している原子の間の pairwise interactions の和として求める方法があるが、分子の回転運動を扱うためには、この相互作用をそれぞれの分子の姿勢を表わす Euler angles ω_1, ω_2 及び二分子の重心を結ぶ vector の極座標を用いて具体的に表現する必要がある。そのため、安田・山本²⁾ は Two Center Expansion の公式を導き、安田³⁾ はこれを用いて、固体メタンにおける CH_4 分子間の相互作用を求めた。なお原子間の pairwise interactions としては、Bartell や Kitaigorodskii 等が経験的に求めた。Lennard-Jones type potential を用いた。

2つの CH_4 分子 1, 2 間の相互作用 V_{12} は次のように書ける。

$$V_{12} = U(R) + V(R, \theta, \varphi; \omega_1)$$

$$\begin{aligned}
 & + V(R, \pi - \theta, \varphi + \pi; \omega_2) + W(R, \theta, \varphi; \omega_1, \omega_2) , \\
 V(R, \theta, \varphi; \omega_1) & = \sum_{\ell \geq 3} v(R; \ell) \sum_m Y_{\ell, m}^*(\theta, \varphi) T_{\ell, m}(\omega_1) , \\
 W(R, \theta, \varphi; \omega_1, \omega_2) & = \sum_{\substack{\ell, \ell' \geq 3 \\ \ell'' \geq 0}} \mathcal{W}(R; \ell \ell' \ell'') \\
 & \times \sum_{m, m'} C(\ell \ell' \ell''; m, m') Y_{\ell'', m+m'}^*(\theta, \varphi) \\
 & \times T_{\ell, m}(\omega_1) T_{\ell', m'}(\omega_2) . \quad (1)
 \end{aligned}$$

一方の分子の姿勢のみによる項（結晶場） $V(R, \theta, \varphi; \omega)$ は周囲にある分子からの寄与を加え合わせると、固体 CH_4 では炭素原子が fcc 構造をとっているため Octahedral Symmetry を持つ $V_\ell(\omega)$ を用いて

$$B \{ \beta_4 V_4(\omega) + \beta_6 V_6(\omega) + \beta_8 V_8(\omega) + \dots \}$$

と表わせる。ここで B は自由メタン分子の回転定数、 β_ℓ は無次元定数、 $V_\ell(\omega)$ は Wigner の rotational function $\mathcal{D}_{m, m'}^{(\ell)}(\omega)$ の一次結合函数である。 β_ℓ を求めた結果、 $\ell = 4, 6$ の項のみで十分であることがわかった。

両方の分子の姿勢に依存する項 $W(R, \theta, \varphi; \omega_1, \omega_2)$ は、メタン分子の正四面体構造により、tetrahedral symmetry をもつ $T_{\ell, m}(\omega)$, $\ell = 3, 4, 6, \dots$ ($T_{\ell, m}(\omega)$ は $\mathcal{D}_{m', m}^{(\ell)}(\omega)$ の一次結合函数) で表わされている。上の式で、 $Y_{\ell, m}^*(\theta, \varphi)$ は spherical harmonics, C は Clebsch-Gordan 係数、 $\mathcal{W}(R; \ell, \ell', \ell'')$ はエネルギーの次元を持った定数である。固体メタンにおける分子間距離 R を用いて $\mathcal{W}$ を求めた結果、 $\ell = \ell' = 3$ の項が main term であることがわかった。

これまで我々が固体メタンにおける相転移を論ずる際、採用してきた James-Keenan model⁴⁾ においては、 $\ell = \ell' = 3$ の項のうち $\ell'' = 6$ の項のみをとったことになる。また、結晶場を James-Keenan model につけ加える試みをしてきたが、これまでは $V_4(\ell)$ の項のみであった。

相互作用 (1) にもとづき、分子場近似で相転移を調べることにする。次のように分子場 $\tilde{U}_i(\omega_i)$ を定義すると、分子場についての consistency eq. は次の式のようにになる。

$$\widetilde{U}_i(\omega_i) \equiv \sum_j T_r^{(j)} W_{ij}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega_i, \omega_j) \rho_j(\omega_j) \quad (2)$$

$$\widetilde{U}_i(\omega_i) = \sum_j T_r^{(j)} W_{ij} \frac{1}{Z_j} \exp \left[-\beta (K + \widetilde{U}_j(\omega_j) + V(\omega_j)) \right] \quad (3)$$

次に具体的に James と Keenan が古典的に導いた二種の秩序相と同じ，部分格子構造を考えることにする。 $T_{3,M}(\omega)$ の代りに James Keenan の用いた函数 $u_\tau(\omega)$ を使うことにする。

$$u_\tau(\omega) = \sum_{M=-3}^3 C_{\tau,M} T_{3,M}(\omega) \quad (4)$$

$$\widetilde{U}(\omega) = \sum_{\tau=1}^7 r_\tau u_\tau(\omega) \quad (5)$$

このように分子場の強さをきめる定数 r_τ を温度の函数として決めればよいことになり，これについての Consistency eq は次のようになる。(低温秩序相 — Ferro Phase について)

$$r_7 = -7 \Gamma_7^{(F)} T_r u_7(\omega) \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta (K + r_7 u_7(\omega) + V(\omega)) \right]$$

$$\Gamma_7^{(F)} \equiv \frac{6}{\sqrt{7\pi}} \mathcal{K}(330) - \frac{3}{4} \sqrt{\frac{7}{22\pi}} \mathcal{K}(334) - \frac{351}{16} \sqrt{\frac{7}{231\pi}} \mathcal{K}(336) \quad (6)$$

また，高温秩序相 — 8-AF Phase については $\Gamma_7^{(F)}$ を次の $\Gamma_7^{(8-AF)}$ でおきかえればよい。

$$\Gamma_7^{(8-AF)} \equiv -\frac{5}{2} \sqrt{\frac{15}{7\pi}} \mathcal{K}(332)$$

$$+ \frac{15}{\sqrt{154\pi}} \mathcal{K}(334) - \frac{17}{16} \sqrt{\frac{273}{11\pi}} \mathcal{K}(336) \quad (7)$$

以上は $\mathcal{K}(\ell, \ell', \ell'')$ が ℓ と ℓ' が大きくなると値が小さくなることを考えて $\ell = \ell' = 3$; $\ell = 3, \ell' = 4$; $\ell = 4, \ell' = 3$ の term まで相互作用をとった場合についての結論であり，これを見るとこれらの相については，James-Keenan model に結晶場をつけ加えた模型は，安田による相互作用にもとづ

く場合を実質的に表わしうることがわかる。

次に(6)式の右辺を分子場について展開して一次でとめて、これらの相が無秩序相から分岐する温度を求めた。Kitaigorodskii による Lennard Jones potential にもとづいて、相互作用の強さを求めた場合、8-AF phase の分岐温度は約 22°K 、Ferro phase の場合は 16°K となる。(T-CH₄ について)(A-CH₄ ではこのとき分岐温度は両相について 0°K)他の部分格子構造の調べがすんでいないが、この範囲では、 20°K 附近では T-CH₄ が主成分であるから、上の分岐温度は実験で得られている、転移点 20.4°K と良い一致を示している。Bartell の与えている Potential にもとづく計算では、転移点が約 57°K と高くすぎ、実験値を再現するには相互作用の強さ Γ_7 を約 40% 小さくする必要がある。

Nonlinear Consistency eq (6) を解くのは目下進行中であって、その結果を待って固体メタンにおける秩序相での物性がどの程度理解できるかを見たいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 昨年度の基研研究会報告, 物性研究第 15 卷 1 号 (1970)
- 2) H. Yasuda and T. Yamamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 1458.
- 3) H. Yasuda, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 1361.
- 4) H. M. James and T. A. Keenan, J. Chem. Phys. 31 (1959), 12.

氷におけるプロトンダイナミックス

名大・理 右衛門佐重雄

氷の結晶構造は酸素原子が puckered hexagonal layers 上にあり、酸素原子は層の上と下とに交互にある。図 1 は酸素原子の層の投影で小さい円が紙のレベルの下大きい円が紙のレベルの上にある。次の層は鏡像で 1 つの酸素は 4