

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。

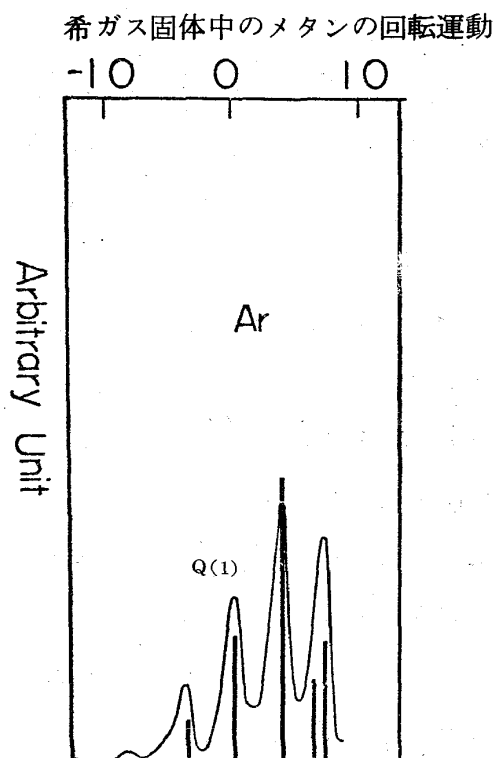


図 2

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，

岡田謙吉

それらに加えて、特に、最近精密測定が行なわれた固体メタンの熱膨脹係数に見られる低温での anomaly の解析¹⁾において conversion の果す役割が大切なことが指摘される等、実験の側の精密化に伴い、理論の側より定量化が必要となっている。

理論的に conversion rate を求めるためには固体メタン中のメタン分子の回転状態についての定量的な知識が必要であるが、現在その研究は未だ進行中の段階にある。しかし、固体中のメタン分子の回転運動を取扱う模型の refinement を行なう過程で、結晶場の効果が重要な因子の一つとして浮び上って来た。それが典型的に現われるのは rare gas matrix 中のメタンの問題であって、結晶構造が固体メタン中の炭素原子の配列と同じ FCC であり、size も Kr や Xe は CH_4 と同程度であるため、先ず解かれるべき system と考えられた。この系については、既にメタン分子の受ける結晶場が決められており、²⁾ それに基づいて行なわれた赤外吸収スペクトルの解析では、実験値をよく再現することに成功している。³⁾ conversion mechanism についても、低温において主要なものは分子内 magnetic dipole-dipole interaction による核スピン状態と回転状態の結合と考えられるので、この系について計算を先ず行なった。

着目する系の Hamiltonian を

$$H = H^P + H^R + H^{NR} + H^{RP} \quad (1)$$

と書く。各項は夫々、希ガス固体の格子振動の Hamiltonian, CH_4 の分子回転の Hamiltonian, CH_4 分子内 proton 間 magnetic dipolar interaction, rotation-phonon interaction を表わす。固体メタンや希ガス結晶では Debye 温度が 100 K 程度、A 分子と T 分子の回転状態の ground state 間のエネルギー差が約 10 K だから、1 phonon process で conversion が可能である。

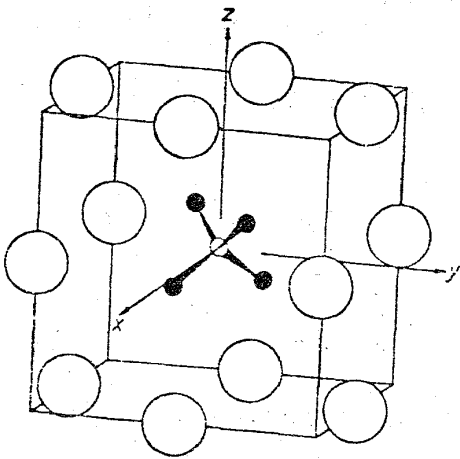
また、phonon に関しては Debye 近似を採用する。 H^R の固有値問題は既に Nishiyama 等によって解かれている。³⁾ H^{NR} の magnitude は 0.1 MHz である。分子内 direct spin-rotation coupling はその magnitude が 20 kHz であるから、低温では重要でない。 H^{NR} の具体的表現は昨年度の研究会報告⁴⁾に与えられている。

$H^P + H^R$ を無摂動系とし, $H^{NR} + H^{RP}$ を摂動として Conversion rate を求める。phonon が関与しなければ energy conservation が満されないので, 摂動の一次では conversion process を生じ得ない。初期状態 (T-CH₄ の回転の ground state) から, H^{RP} によって one phonon を放出すると同時に回転励起状態に移り, この中間状態から H^{NR} によって核スピン状態と回転状態を同時に変えて終状態 (A-CH₄ の回転の ground state) へ移る二次の process によって conversion が可能になる。(先ず H^{NR} で中間状態へ移ってから H^{RP} によって終状態に達する process でもよい。)

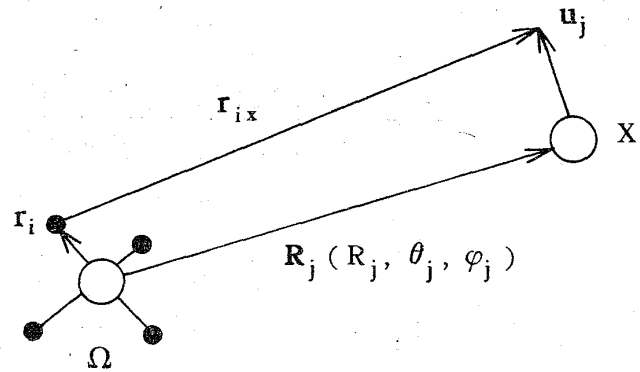
ここで, rotation-phonon interaction として

$$\begin{aligned}
 H^{RP} &= H^R(\{\mathbf{R}_j + \mathbf{u}_j\}, \Omega) - H^R(\{\mathbf{R}_j\}, \Omega) \\
 &= \sum_j \mathbf{u}_j \cdot \nabla_j H^R(\{\mathbf{R}_j\}, \Omega) + O(u^2)
 \end{aligned} \tag{2}$$

をとる。 $\mathbf{u}_j$ は j 番目の格子点にある分子の平衡位置 $\mathbf{R}_j$ からの微小変位, Ω は CH₄ 分子の標準の姿勢から測った Euler 角の組を表わす。(下図参照)



第1図: FCC格子の中心に置いたCH₄分子とその標準の姿勢。



第2図: Euler角の組 Ω でその姿勢を与えられたCH₄分子と希ガス原子Xの配置関係。

一つの希ガス原子XとCH₄分子の分子間相互作用 $V(\mathbf{R}, \Omega)$ を原子間 Lennard-Jones 型相互作用 ϕ_{HX} , ϕ_{CX} の和で表わすと, 第2図より

$$V(R_j + u_j, \Omega) = \sum_{i=1}^4 \phi_{HX}(r_{iX}) + \phi_{CH}(R_j + u_j), \quad (3)$$

$$\begin{cases} \phi_{HX}(r) = A_{HX} r^{-n} - B_{HX} r^{-6}, \\ \phi_{CX}(r) = A_{CX} r^{-n'} - B_{CX} r^{-6}. \end{cases} \quad r = |r|, \quad (4)$$

ここで, parameters A, B, n, n' として Nishiyama 等の使用した値をそのまま採用する。(3) を u_j について展開し, u_j について一次迄とれば, two center expansion の公式⁵⁾より, H^{RP} に必要な項が得られる。

$$\sum_{i=1}^4 |r_{iX}| \Omega^{-n} = u_j \sum_{\ell \geq 3} \alpha_\ell \sum_m T_{\ell,m}(\Omega) g(j, n, \ell) + O(u^2), \quad (5)$$

$$g(j, n, \ell) \equiv - \frac{\sqrt{3(4\pi)^3(2\ell+1)}}{(n-2)!} R_j^{-n-1} \sum_{p=\ell, \ell+2, \dots} \sum_{m'} \rho_j^p Y_{1,m'}\left(\frac{u_j}{u_j}\right)$$

$$\begin{aligned} & \times \left\{ \frac{(n+p-\ell-3)!!(n+p+\ell)!!}{\sqrt{2\ell+3}(p-\ell)!!(p+\ell+1)!!} C(\ell, 1, \ell+1; 0, 0) \right. \\ & \quad \times C(\ell, 1, \ell+1; m, m') Y_{\ell+1, m+m'}^*(\theta_j, \varphi_j) \\ & \quad + \frac{(n+p-\ell-1)!!(n+p+\ell-2)!!}{\sqrt{2\ell-1}(p-\ell)!!(p+\ell+1)!!} C(\ell, 1, \ell-1; 0, 0) \\ & \quad \left. \times C(\ell, 1, \ell-1; m, m') Y_{\ell-1, m+m'}^*(\theta_j, \varphi_j) \right\}, \end{aligned}$$

$$\rho_j = |r_i|/R_j, \quad \alpha_3 = \frac{4\sqrt{5}}{3\sqrt{4\pi}}, \quad \alpha_4 = \frac{4\sqrt{21}}{9\sqrt{4\pi}}, \quad \alpha_6 \dots\dots,$$

$T_{\ell,m}(\Omega)$: ℓ 次 tetrahedral rotation function,

$C(\ell, \dots\dots)$ は Clebsch-Gordan 係数である。

(3) ~ (5) より (2) は

$$\begin{aligned} H^{RP} &= \sum_{j, \ell, m} u_j \{ A_{HX} g(j, n, \ell) - B_{HX} g(j, 6, \ell) \} \alpha_\ell T_{\ell,m}(\Omega) \\ &+ O(u^2) \end{aligned} \quad (6)$$

となる。(6)の右辺の $\{ \}$ 内の magnitude は $10^3 \text{ K}/\text{\AA}$ 程度である。 j についての和は nearest neighbor についてのみ行なった。 u_j は着目する CH_4 分子の位置を系の重心にとれば, phonon の operators で展開すると

$$u_j = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\nu=1}^3 \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\mathbf{q}\nu}}} \{ e_{\mathbf{q}\nu} b_{\mathbf{q}\nu} (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{j-1}}) + e_{\mathbf{q}\nu}^* b_{\mathbf{q}\nu}^+ (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_{j-1}}) \} \quad (7)$$

と表わされる。二次摂動の遷移確率を求めるとき, Debye 近似より, phonon の wave vector $\mathbf{q}$ に関して $\omega_{\mathbf{q}\nu} \equiv v_s q$, $\hbar\omega_{\mathbf{q}\nu} \sim 10 \text{ k}_B$ の部分がエネルギー保存の条件から取出される。

実測 data の得られている固体 Ar 中の $\text{T}-\text{CH}_4 \rightarrow \text{A}-\text{CH}_4$ の conversion process は 4 K で halflife τ_0 が 90 分の一次反応の rate equation に従って進行することが知られている。⁶⁾ 遷移確率 W と τ_0 は, 基底回転状態にのみ populate しておれば,

$$\tau_0^{-1} = (1 + e^{-\beta\epsilon}) W \quad (8)$$

ϵ : A と T の基底状態間のエネルギー差

の関係式で結ばれる。 Ar 結晶について, 4 K での data ⁷⁾ : 格子常数 $5.31 \text{\AA}$, Debye 温度 93.3 K , 音速 $v_s = 1.10 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ を用いると $W \sim 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ となる。この値は実測値より少々長い rate を与えていることになる。 Ar 結晶は固体メタンより cell dimension が少し小さいため格子が歪むと考えられるが, その効果を考慮していない等, 模型の粗さがあるため, 今の段階では数係数の一致迄望むことはできない。

参 考 文 献

- 1) D. C. Heberlein and E. D. Adams, J. Low Temp. Phys. 3 (1970), 115;
T. Yamamoto and Y. Kataoka, Progr. Theoret. Phys. Suppl. No. 46 (1970), 383.
- 2) H. Yasuda, Progr. Theoret. Phys. 45 (1971), 1361.
- 3) K. Nishiyama and T. Yamamoto, J. Chem. Phys. to be published;
西山賢一, 本研究会報告。
- 4) 岡田謙吉, 物性研究 15-1 (1970), C52.

- 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。

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