

固体メタンにおける相転移

京大・理 片岡 洋 右

§ 1 序

固体 CD_4 の相転移の理論を 1959 年 James と Keenan¹⁾ は発表した。その当時、実験的に固体メタンにおける相転移がどの程度知られていたかを顧みよう。

比熱の測定から、 CH_4 は転移点が 1 つであるのに対し (T_λ^+), CH_3D , CH_2D_2 , CD_4 では転移点が 2 つある。($T_\lambda^\pm$, 表 1) CH_4 と CD_4 の固溶体の比熱から、 CH_4 の 20.4°K の転移点は CD_4 の上の転移点に対応する。圧力をかけると CH_4 でも下の転移が現われる。X 線解析から、固体 CH_4 において、20.4°K の上下で、炭素原子は、面心立方格子を作っている。転移点より上の温度での比熱は、格子振動の寄与に約 3.0 cal/mole°K 加えたものになっており、Pauling の考えと矛盾しない。しかし、NMR の線巾は転移点の上下で特に変化はしない。融点 (90°K) に近い 79°K でのラマン散乱では、液体におけるのと同じ程度の rotational wing の広がりが見られる。

表 1 固体メタンの転移温度 (°K)

	T_λ^-	T_λ^+
CH_4	8 *	20.4
CH_3D	15.9	23.2
CH_2D_2	19.1*	24.9*
CHD_3	19.9	26.1
CD_4	22.2	27.1

*) 1962 年になって見つかった転移点

§ 2 James と Keenan の古典論

James と Keenan は融点とくらべて比較的低い温度での転移であること、最近接分子間距離 $R = 4.115 \text{ \AA}$ と分子内の炭素-水素結合の長さ $a = 1.09 \text{ \AA}$

との比が $a/R = 0.264$ と比較的小さいことに着目して、次の模型を提案した。
(James - Keenan 模型) 「回転の自由度だけを考慮することとし、炭素原子は固い面心立方格子を作る。転移に最も重要な相互作用は、静電的八重極-八重極相互作用である。」

彼等は、この模型にもとづき、相互作用を簡単のため最近接分子間に限り、分子場近似の範囲内で、古典統計力学的に研究して、二重転移を理論的に導き、二種の秩序相を予言した。彼等は固体 CD_4 の熱的性質と比較して良い一致を得ている。(表2)

表2 James と Keenan の理論と実験の比較

	理 論 ^{*)}	実 験
T_λ^+	27.1 °K	27.1 °K
T_λ^-	24.4 °K	22.2 °K
上の転移に伴う熱	46 cal/mole	58.7 cal/mole
下の転移に伴う熱	21 cal/mole	19.8 cal/mole

*) T_λ^+ で実験と合わせて、有効八重極能率 I_3 を
 0.504×10^{-24} electron · cm³ ととった。

§ 3 James - Keenan 模型の量子論

その後、固体 CH_4 においても常圧で下の転移が約 8°K でおこることが Colwell 等²⁾ によって報告され、 CH_2D_2 については Sperandio による比熱の測定がある。(表1)

このような転移温度に対する大きな量子効果を説明し、回転運動をより現実的に表わすためには量子論的取り扱いをしなければならない。(自由な CH_4 分子の回転定数 B は、約 $7.56^\circ K = 5.25 \text{ cm}^{-1}$ であって、転移温度とくらべ、比較的大きいことに注意する必要がある。) 回転運動を量子論的に取り扱うと、自由な CH_4 分子について、ゆるされる回転準位が核スピン種によって表3のように違う。

我々は James - Keenan 模型にもとづき、相互作用を最近接分子間に限り、

表3 自由な CH_4 分子の回転準位とその縮退度

$J=4$	5×9	2×9	6×9	151°K
$J=3$	5×7		6×7	91°K
$J=2$		2×5	3×5	45°K
$J=1$			3×3	15°K
$J=0$	5×1			0°K

核スピン

エネルギー準位

種 A

E

T

分子場近似の範囲で、特に指定しないかぎり部分空間を $J \leq 4$ に限定して、量子統計力学的に研究した。その結果は発表済であるので概略のみにとどめる。

(1) 固体 CH_4 の二重転移を再現した。^{3)~5)} (熱的性質について、表4)

(2) 上の転移点についての同位体置換効果を再現した。⁶⁾ (この計算では $J \leq 4$ の制限はしない。)

(3) 固体 CH_3D における二重転移と低温における Schottky 型の異常比熱を再現した。⁷⁾

表4 “Normal Mixture^{*}” についての
量子論的計算と実験の比較

	理 論 ^{**}	実 験
T_λ^+	19.5°K	20.4°K
T_λ^-	13°K	8°K
上の転移に伴う熱	15.2 cal/mole	18.1 cal/mole
下の転移に伴う熱	3.8 cal/mole	4.4 cal/mole

*) 核スピン種 A と T の存在比を 5 : 11 に固定したもの。

**) 有効八重極能率 I_3 を $0.646 \times 10^{-24} \text{ electron} \cdot \text{cm}^3$ ととった。

§ 4 James-Keenan 模型の改良

以上の計算では、相互作用として、八重極-八重極相互作用の形で書けるものしかとり入れていないため、無秩序相では、分子の感ずる平均的場は0になっている。しかし分光学的実験等から、無秩序相といえども場は0ではないことが知られている。そこで、valence force や dispersion force の効果のうち James-Keenan 模型で落されていたものの一部を取り入れるため、結晶場を James-Keenan 模型につけ加えた。面心立方格子であるので、octahedral な場としたが、この表現として、最も低次元の表現を用いた計算では、James-Keenan 模型のときと、同様の二重転移を得た。⁸⁾ より現実的な結晶場を使った計算は現在行っているところである。

§ 5 仮定・近似の反省と今後の方向

我々の計算で使った仮定・近似をあげてみると、以下のようになる。

1. 回転の自由度のみで、並進運動を無視している。
2. 相互作用として、「静電的八重極-八重極相互作用+結晶場」とした。
3. 部分格子構造を限定している。(James-Keenan 模型についての計算では、James と Keenan が示した3種の相を、また、拡張された James-Keenan 模型についての計算では、結晶場が強いとき重要となる相をつけ加えて4種の相について調べた。)
4. 格子の歪を無視した。
5. 分子場近似を採用した。
6. 最近接分子間に相互作用を限った。
7. 核スピン種の混合物を取り扱うとき、random distribution を仮定した。
8. 部分空間を $J \leq 4$ に限定している。

上記の一つ一つの仮定・近似は、決定的に悪いと断定はできないように見える。

ところで、§ 3 に書いた(1)~(3)や§ 4 の結果でもって、固体メタンにおける相転移はわかったと言えるだろうか。その答は否である。たとえば、秩序相の対称性は、実験と合っているのかと言うと、IRやラマンの実験家は、

振動回転スペクトルの fine structure の本数から、合わないと言っている。

(西山氏による報告を参照) また、回転運動の特徴は以上の計算でどれだけつかめたであろうか? § 1 に述べた実験以外にその後多くの実験がなされている。⁹⁾ それら IR, ラマン散乱, NMR, 中性子非弾性散乱等の実験との比較ができていないのが実情である。そこで実験との比較が急がれるわけだが、この際、実験が持っている情報の吟味が、大切である。たとえば、 CH_4 の無秩序相の IR スペクトルを見るとき、rotational fine structure が温度が高いため消えているのかもしれないといった点にも注意する必要がある。

(rare gas matrix 中の CH_4 の IR スペクトルでは、温度の上昇にともない、rotational fine structure が消えている。) この例は、dynamical な面をも考慮して解析しなければならないことを示しており、こうした解析を通して、固体メタンにおける相転移と分子運動の特徴が明らかになるであろう。

参 考 文 献

- 1) H.M. James and T.A. Keenan, J. Chem. Phys. 31 (1959), 12
- 2) J.H. Colwell, E.K. Gill and J.A. Morrisson, J. Chem. Phys. 39 (1963), 635; 42 (1965), 3144
- 3) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 48 (1968), 3193
- 4) T. Yamamoto and Y. Kataoka, J. Chem. Phys. 48 (1968), 3199
- 5) Y. Kataoka and T. Yamamoto, Prog. Theor. Phys. Suppl. Extra Number (1968), 436
- 6) H. Yasuda, T. Yamamoto and Y. Kataoka, Prog. Theor. Phys. 41 (1969), 859
- 7) K. Nishiyama, Y. Kataoka and T. Yamamoto, Prog. Theor. Phys. 43 (1970), 1121
- 8) Y. Kataoka, Prog. Theor. Phys. 43 (1970), 1132
- 9) たとえば 2) や 8) にある参考文献を見よ。