

モレキュール型「固体メタンに

おける分子回転」研究会の報告

東北大・理 伊 藤 光 男

京大・理 片 岡 洋 右

上記の研究会を 1975 年 6 月 5 日から 7 日まで、東北大学川渡セミナーセンターにおいて開いた。参加者は研究計画者以外に東北大物理・化学両教室のメンバーの参加を得て、合計 25 名であった。

固体メタンにおける相転移と分子回転に関する実験的・理論的研究を概観したのち、片岡・岡田・山本¹⁾による「拡張された James-Keenan 模型 (EJK 模型)」に基く固体 CH_4 の相転移の理論を中心に討論を行った。

さらに、小橋ら²⁾による固体メタンの赤外線・遠赤外線吸収等の計算に基き、分光学的方法により分子の回転エネルギー準位を知る方法について討論を行った。以下に最近の研究成果の概要を記す。

(1) 固体 CH_4 についてのほとんどの実験結果は「高温相が回転の自由度に関する無秩序相、低温相は 8 個の部分格子からなる反強回転相」とする EJK 模型による計算結果とよく一致する。たとえば、最近、Press と Kollmar は固体 CH_4 の温度を変えて、中性子非弾性散乱の実験を行ったが、非弾性散乱の頂点の温度変化及び最も低い 3 本の回転エネルギー準位の間隔とその帰属は EJK 模型で得られた結果とよく一致する。³⁾

(2) Ballik らの報告している固体 CH_4 の複屈折の温度・時間依存性及び Krupskii らの報告している固体 CH_4 の格子定数の温度依存性が試料の含む O_2 の量により変ることを EJK 模型に基き、次のように理解できることを示した。⁴⁾ (Krupskii らによると、 O_2 を含む試料ではよく知られている 20.4 K 以外に 18 K と 10 K で格子定数が跳び、 O_2 をほとんど含まない試料では、20.4 K の外に 10 K で格子定数が跳ぶ。) O_2 を含む試料や十分ゆっくりひやした試料は核スピン種の平衡混合物と考えられ、 O_2 をほとんど含まない試料や急速に冷やした試料では、核スピン種の濃度が高温での値に固

定されていると考えられる。この考えにより、核スピン種間の転換をゆるすと、温度を下げるに従い、種 T は種 A へ転換し、種 A の波動関数はより球に近いので、秩序の度合のより低い相へ相転移が起りうることを示した。この転移は純粋に量子論的な相転移である。

(3) 上記の計算では最も秩序の発達した相（相Ⅲ）として、James と Keenan の予言した強回転相を仮定しているが、実際の構造は全く知られていない。固体 CD_4 の相Ⅲ（低温相）の中性子回折による実験結果では、強回転相に対し否定的結論が出ている。そこで、古典統計力学的に、EJK 模型に基づき CD_4 の相Ⅲの構造を研究した。⁵⁾

参考文献

- 1) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Chem. Phys. Letters 19, 365 (1973).
山本常信・岡田謙吉・片岡洋右・安田秀雄：物性 14, 311 (1973)。
- 2) 小橋宏司：物性研究 23, 229. (1975)。
- 3) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : read at International Conference on Dynamics of Molecular Crystals, held at Jülich, September 8—12, 1975.
- 4) Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Proceedings of the 14th International Conference on Low Temperature Physics, Otaniemi, Finland, August 14—20, edited by M. Krusius and M. Vuorio (North-Holland, Amsterdam, 1975) Vol. 4, p415.
- 5) K. Maki, Y. Kataoka, K. Okada and T. Yamamoto : Acta Cryst. A31 Supplement (1975) pS188.