

氏 名	能 勢 修 一 の せ しゅう いち
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 663 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	二次元および三次元における八極子系の配向秩序と相転移

論文調査委員 (主 査) 教 授 山 本 常 信 教 授 辻 川 郁 二 教 授 雑 賀 重 幌

論 文 内 容 の 要 旨

固体メタンの研究は、最近10年間に飛躍的な進歩を遂げ、分子結晶の中で最もよく理解された物質の一つとなった。しかし、困難な問題は依然として残されており（相Ⅲの構造など）、また新しい問題が現れつつある（グラファイト表面上に吸着した二次元の結晶など）。

残された困難な問題に手をつけるためには、従来の理論を改めて洗い直して見る必要がある。この目的のために、第一部で申請者はいわゆる James-Keenan 模型の再検討を行っている。この模型は、分子を電氣的八極子と見て、それが FCC 格子をつくっているとするものである。分子場近似のもとに古典的な計算を行った James と Keenan の仕事は、相Ⅰと相Ⅱの配向（あるいは回転的）秩序を予言することに成功した歴史的意義をもつものであった。

申請者はこの模型について計算機実験を行って、その示す性質を徹底的に研究している。申請者より先に、O'Shea は同様な研究をすでに行い、彼は分子場近似の結果を支持する結論を導いていた。申請者は彼の仕事が信頼性のある結論を導くにはなお不十分であることを批判し、極めて慎重なモンテ・カルロ法によるシミュレーションを行っている。その結果、固体メタンにおいて最も面白い相Ⅱは、安定な相としてはこの模型から得られないことを導いている。この欠陥を救うためには、結晶場の導入が必要なことを指摘し、これまで山本らが提唱して来た拡張された James-Keenan 模型が、古典的な計算の範囲内でも、正しいことを結論している。

第二部では、グラファイト表面上に吸着したメタンの二次元結晶における分子回転の秩序構造を研究している。中性子散乱実験は、まだ不十分ながら、分子回転のトンネル準位の存在を示唆しており、その解析がまたれていた。申請者はこの問題をはじめて理論の側から取り上げて、三次元結晶の場合との相異と類似を論じ、実験結果の解析を行ってトンネル準位の構造を導いている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

計算機実験によって相転移をシミュレートすることは今日なお困難な仕事である。その理由は、シミュ

レーションは安定な相はもとより、準安定な相も同様に実現するからである。そのため、二次転移はともかくとして、一次転移の場合には、どこで転移が起こるのか、どの構造がどの温度範囲で真に安定な相となるのかを決めることは容易なことではない。申請者が第一部で行った研究は、固相における相転移を計算機実験によって確定した珍しい例である。また James-Keenan 模型が、分子場近似のもとで固体メタン相Ⅱの秩序構造を正しく予言し得たことは近似のための僥倖であったこと、および実際に固体メタンの模型となり得るためには、これまで山本らが行って来たように結晶場を導入しなければならないこと、を明らかにした点は、今後相Ⅲの研究を仕上げる上で貴重な足がかりを提供するものである。

第二部では最近新しい問題として登場したグラファイト表面上に吸着した二次元メタン結晶における回転的秩序構造を扱った理論的研究である。中性子散乱の実験は、技術的困難のため、まだ十分の信頼性をおくまでに到っていない状況で、理論の立場から分子間力の効果を考慮に入れて、可能な秩序構造を予言したことは、今後の実験的研究に貴重な指針を与えるものである。

以上要するに、本論文は固体メタンにおける回転的秩序構造と相転移に関して独創的な研究を行って、この分野の発展に著しい貢献をなしたものである。よって本論文は理学博士の学位論文として資格あるものと認める。