



TITLE:

Theory of Phase Transitions in Solid Methanes. VII : The Intermolecular Potential and the Crystalline Fields(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yasuda, Hideo

CITATION:

Yasuda, Hideo. Theory of Phase Transitions in Solid Methanes. VII : The Intermolecular Potential and the Crystalline Fields. 京都大学, 1972, 理学博士

ISSUE DATE:

1972-01-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213834>

RIGHT:

氏名	安田秀雄
	やすだひでお
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第229号
学位授与の日付	昭和47年1月24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	Theory of Phase Transitions in Solid Methanes. VII—The Intermolecular Potential and the Crystalline Fields— (固体メタンにおける相転移の理論VII —分子間ポテンシャルと結晶場—)
	(主査)
論文調査委員	教授 山本常信 教授 辻川郁二 教授 雑賀亜幌

論文内容の要旨

多原子分子の分子間力を、分子を構成する原子の対についての原子間力の総和として近似し、その結果を解析的に表現する方法を確立し、それを固体メタンに応用した。まず参考論文その1において、申請者らは二中心展開定理を定式化した。それは一対の原子間の距離を R とするとき、 R^n (n は正または負の整数)を双方の原子が属するそれぞれの分子の重心のまわりに展開した結果を与えるものである。

主論文では、この定理を応用して、二つのメタン分子の間の分子間力を H-H, H-C, C-C の対についての原子間力の和として計算する。結果は自動的に等方的な部分と異方的な部分とに分離する。前者は、第二 virial 係数から求めたものと比較すると、やや深い谷とより鋭い斥力を与える。この傾向は、最近低温での第二 virial 係数のデータをも含めた解析から得られたものと一致している。

異方的な部分については、固体メタンへの応用を目的としているので、分子間距離を 4.115\AA に固定して計算を行なっている。異方的分子間力は、双方の分子の重心の相対的な位置の外に、一方の分子のみの姿勢による部分と、双方の分子の姿勢による部分とに分れる。両方とも Wigner 函数を用いて展開され、前者は6次まで、後者は4次までの項がすべて計算された。双方の分子の姿勢による部分については、電気的な八重極—八重極相互作用と同じ型の3次の項が最も重要である。しかし、残りの項も無視できない寄与をもっている。4次の項は3次の項に比べて一桁小さく、6次以下の項は無視し得ることが確かめられた。

一方の分子の姿勢のみによる部分は、結晶内にある分子の場合に、結晶場を与えることが示され、6次の項まで計算された。従来固体メタンにおける分子の回転運動を論ずるには、いわゆる James-Keenan 模型がその出発点とされた。それは電気的な八重極—八重極相互作用と同じ型の分子間力を仮定するものである。これに対して申請者は重要な項が欠けていることを指摘し、さらに結晶場をも含めて模型を本質的に改造することを提案した。

副産物として、希ガス・マトリックス中に分散したメタン分子が感ずる結晶場を計算した。

論文審査の結果の要旨

メタンの分子間力を求めるために、申請者は一方の分子を構成する原子と他方の分子を構成する原子との対のすべてについて原子間力を総和するという近似から出発する。この近似は、多くの炭化水素等について従来広く行なわれており、H-H, H-C, C-C の対については経験的な原子間力が求められていて、目的によっては充分役立つことが確かめられている。これをメタンに応用して分子間力を決めようとしたのは実は申請者が最初ではなく、すでに Balescu (1956) 及び Stevens (1969) の研究がある。しかし、二中心展開定理の定式化が未熟であったために、両者とも具体的な問題に応用し得る形に結果をまとめるまでに至らず（その外彼等は中心の炭素原子の存在を無視したが、これは許されない近似である）、満足な解答は申請者によって始めて与えられた。

問題は、二つのメタン分子の分子間力を、双方の分子の重心の相対位置及び双方の分子の姿勢の函数として解析的に表現することである。このため申請者はまず参考論文その1において、二中心展開定理を定式化した。これはかつて Balescu と Prigogine が試みて間違った結果を導いたのを、申請者らが角運動量の量子論を駆使してはじめて正しい定式化に成功したものである。

主論文はこの定理をメタンに応用して、主に固体メタンについて分子間力を決定したものである。従来メタンを含めて多原子分子一般の分子間力についてのわれわれの知識は、異方的な部分については、極めて貧弱であった。一方、メタンの様な基礎的な物質の分子間力を定量的に知ることは、分子構造論の立場から見ても、また物性面で回転運動の果す興味深い役割から見ても、今日必要不可欠と言わねばならない。申請者の研究は、固体メタンにおける molecular dynamics の研究を、ad hoc な仮定から解放して、堅実な足場の上に築くことを許すものである。特にいわゆる James-Keenan 模型に結晶場等を加えてその本質的な改造を行なったことは、今後の固体メタンの研究に飛躍的な発展をもたらすものと期待される。なおこの研究は一般の多原子分子の場合にも、それが高い対称性をもっているならば、直ちに適用できるものであり、この意味で一つの典型としての資格を具えている。

また、参考論文その2以下はいずれも固体メタンの相転移に関する優れた論文であり、主論文、参考論文その1とともに、申請者の十分な研究能力と業績を示すものである。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。