

強い相互作用をもつ体系の統計力学

さらに A 及び B 原子の不規則な配列に対し Coherent Potential Approximation (CPA) を適用する。非摂動の状態密度として Lorentzian を仮定すると CPA の方程式は analytic に解くことができ、その結果  $T_c$  は前に述べた 2 つの効果によって組成比に対し変化することを確かめることができる。しかし、実験との対応はまだ詳細に行なわれておらず今後の課題として残されている。

又、超伝導のエネルギー・ギャップ内のスペクトルへの影響を調べることも興味深い。CPA は  $c_A$  と  $c_B$  の交換に対し対称であるから ( $c_A, c_B$ ; A, B 原子の組成比,  $c_A + c_B = 1$ ),  $0 \leq c_B < \frac{1}{2}$  の場合に限定して議論すれば充分である。この場合、B 原子が A 原子に比べ大きい intraatomic Coulomb 力をもてばギャップの内側にいわゆる不純物効果として状態密度が現われ、逆に小さい Coulomb 力をもつ時には内側には何の影響も現われないという結論が得られる。

## 固体メタンの赤外吸収, ラマン散乱スペクトル

京大理 岡田 謙吉

固体メタンにおける分子の回転運動を研究するために、我々は、拡張された James-Keenan 模型に基く量子統計力学的研究を行って来た。

その結果、固体  $\text{CH}_4$  の相転移の特徴が解明され、転移に伴う熱力学的諸量の変化が理論的に説明された。また、その際得られた一分子近似の回転準位から、中性子非弾性散乱、核磁気共鳴等の実験結果がよく説明されることが判った。このように、分子場近似の範囲内で固体  $\text{CH}_4$  の諸性質が包括的に理解されたのであるが、分光学的測定結果と理論値との比較を行うことは、模型を詳細に検討する上で一層厳しく重要だと考えられる。

固体  $\text{CH}_4$  の秩序相での結晶構造はある種の反強回転相であって、 $\text{CH}_4$  分子の  $\frac{3}{4}$  は分子場と結晶場を感じており、残る  $\frac{1}{4}$  は結晶場のみを感じている。前者 ( $\text{D}_2\text{d}$  分子と

呼ぶ) の回転エネルギー準位の構造は、下から、4種の準位が密集した a 群、その約  $50\text{ cm}^{-1}$  上に7種の準位からなる b 群、さらに  $20\text{ cm}^{-1}$  以上離れて c 群 というように分類できる。後者 ( $\text{O}_h$  分子) のそれは  $\text{K}_r$  結晶中での  $\text{CH}_4$  分子の回転準位にほぼ等しい。

Chapados 等の測定した固体  $\text{CH}_4$  の赤外吸収スペクトル ( $\nu_3$  および  $\nu_4$  振動帯) は  $\text{CH}_4$  を不純物として含む  $\text{K}_r$  結晶のスペクトルと一致する部分の他に一つの強い吸収帯およびそれから約  $50\text{ cm}^{-1}$  高波数側に broad band を持っている。これは、 $\text{O}_h$  分子から期待される赤外吸収スペクトルと  $\text{D}_{2d}$  分子からの寄与を単純に重ね合せた場合のスペクトルと丁度一致する。ラマンスペクトルに関しても事情は全く同じである。測定温度が約  $10\text{ K}$  であって、固体  $\text{CH}_4$  はどの核スピン種の濃度も無視し得ない3核スピン種混合物であるような温度だから、案外一体近似が有効なため、上記のような実験とのよい一致が得られたのであろう。

## 固体オルソ水素の相転移

名大工    中野藤生  
            本間重雄

固体オルソ水素 ( $\text{O}-\text{H}_2$ ) の分子方位に対する秩序状態は分子間の4重極相互作用 (EQQ) によって起り、 $J=1$  の空間に話を限ると EQQ は角運動量演算子  $J$  で表わされる。

この系の相転移の様子を調べるために、我々は、Kramers-Opechowski による高温展開法を拡張し、秩序変数  $\sigma$  と温度  $T$  の関数として、Helmholtz の自由エネルギー  $F(\sigma, T)$  を逆温度の巾の4次まで求めた。

秩序変数  $\sigma$  に共役な仮想的な外場  $\eta$  を導入すると、系の Hamiltonian を  $\mathcal{H}$  として分配関数  $Z(\eta, T)$  は次のように書ける。