

β -ヒドロキノン包接化合物中の双極性ゲスト分子の 配向秩序に関する平均場理論

今坂, 智子

<https://doi.org/10.15017/458516>

出版情報 : 九州大学, 2003, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

第 4 章

ホスト系の効果

ゲスト系の配向秩序の研究にはホスト系の影響を W を通して考慮に入れれば十分であること、相転移温度の決定にはホスト系の自由エネルギーの寄与が影響することを示す。

4.1 ゲスト系とホスト系のカップリング

C_{60} - Q_{β} の場合には、ゲスト - ホストカップリングはとても強いのでゲスト系を独立に取り扱うことができないことが、Belosludov *et al.* により示唆された[64]。本論文の理論的取り扱いでは、ホスト - ゲストカップリングが W を通して部分的に考慮に入れられている。この章では我々の理論的取り扱いの限界を調べる。簡便のため $x=1$ とする。

β -ヒドロキノクラスレートに対する全ハミルトニアン H_t を次のように表す。

$$H_t = H_g + H_h + H_{gh} \quad (4.1.1)$$

$$H_g = \sum_g \{K_g + W_g(\boldsymbol{\tau}_g)\} + \frac{1}{2} \sum_g \sum_{\substack{g' \\ (g' \neq g)}} V_{gg'}(\boldsymbol{\tau}_g, \boldsymbol{\tau}_{g'}) \quad (4.1.2)$$

$$W_g = \sum_h V_{gh}^0(\boldsymbol{\tau}_g, \boldsymbol{\tau}_h^0) \quad (4.1.3)$$

$$H_h = \sum_h K_h + \frac{1}{2} \sum_h \sum_{\substack{h' \\ (h' \neq h)}} V_{hh'}(\boldsymbol{\tau}_h, \boldsymbol{\tau}_{h'}) \quad (4.1.4)$$

$$H_{gh} = \sum_g \sum_h \{V_{gh}(\boldsymbol{\tau}_g, \boldsymbol{\tau}_h) - V_{gh}^0(\boldsymbol{\tau}_g, \boldsymbol{\tau}_h^0)\} \quad (4.1.5)$$

添え字 g はゲスト分子を示し、 h はホスト分子の構成原子を示す。 $V_{gg'}$ はゲスト分子間の相互作用、 V_{gh} はゲスト分子とホストの構成原子の間の相互作用、 $V_{hh'}$ はホスト原子間の相互作用である。ゲスト分子の分子配向を $\boldsymbol{\omega}_g$ 、平衡位置からのその c.m. の変位ベクトルを \boldsymbol{r}_g とする。それらをひとまとめにして $\boldsymbol{\tau}_g$ と記す。ホスト原子の平衡位置からの変位ベクトルを

τ_h とする。平衡状態では $r_g = r_g^0$ 、 $\omega_g = \omega_g^0$ 、 $\tau_h = \tau_h^0 = 0$ であるとする。β-ヒドロキノ
ンクラスレートに対する全自由エネルギーは

$$F = -kT \ln Z, \quad Z = \int d\{\tau_g\} \int d\{\tau_h\} e^{-\beta H} \quad (4.1.6)$$

ここで、 $\beta = 1/kT$ 、 $d\{\tau_g\} = d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{N_g}$ 、 $d\{\tau_h\} = d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{N_h}$ 、 N_g はゲスト分
子の数で、 N_h はホスト原子の数である。F に対する H_{gh} の寄与はホスト原子の平衡位置
からの瞬間的な変位によって起こる。 H_{gh} のゆらぎ、すなわち $H_{gh}' = H_{gh} - \langle H_{gh} \rangle$ 、を摂
動として取り扱おうと、キュミュラント展開により以下の式を得る[65]。

$$Z_g \equiv \int d\{\tau_g\} e^{-\beta H_g} \quad (4.1.7)$$

$$Z_h \equiv \int d\{\tau_h\} e^{-\beta H_h} \quad (4.1.8)$$

$$F = F_g + F_h + \langle H_{gh} \rangle + \Delta \quad (4.1.9)$$

$$F_g = -kT \ln Z_g, \quad F_h = -kT \ln Z_h \quad (4.1.10)$$

$$\Delta = -\left(\frac{\beta}{2}\right) \langle (H_{gh}')^2 \rangle + \left(\frac{\beta^2}{3!}\right) \langle (H_{gh}')^3 \rangle + \cdots \quad (4.1.11)$$

ここで、 $\langle \cdots \rangle \equiv \int d\{\tau_g\} d\{\tau_h\} \cdot (e^{-\beta(H_g+H_h)} / Z_g Z_h) \cdots$ である

式 (4.1.9) より、もし $\langle H_{gh} \rangle$ と Δ が無視できるほど小さいならば、 $F = F_g + F_h$ となる。

この場合、 H_h は τ_g を含まないから、ゲスト系の配向秩序は F_g によって決められる。(4.1.11)
から、 Δ は十分に高温では無視できると考えられる。簡単のため、各々のホスト原子が等
方性の調和振動子であると仮定する。もし、ホスト原子の振動数が 65cm^{-1} であるとする、

分配則により $\langle (\tau_h)^2 \rangle / T \sim 0.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ となる[66]. $\langle (\tau_h)^2 \rangle$ の値は常温では大きくないので、 $\langle H_{gh} \rangle$ は F_h に比較して小さいと考えられる. 0K 付近の温度では各々のホスト原子の位置の分布関数は、 $\langle (\tau_h)^2 \rangle$ が十分小さい限り、デルタ関数 $\delta(\tau_h)$ にほぼ比例する. 従って、0K 付近においては $\langle H_{gh} \rangle$ と Δ は十分に小さいと考えてよい. $\text{D}_2\text{S}\text{-Q}_\beta$ の場合には、測定された格子定数の温度変化は 30K より下の温度では、相当に小さいので[44]、 $\langle (\tau_h)^2 \rangle$ は十分小さいと考えられる. それゆえ、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ も $\text{D}_2\text{S}\text{-Q}_\beta$ と同様であると仮定すると、低温相では $\langle H_{gh} \rangle$ と Δ は無視してもよいであろう. ホスト系とゲスト系のカップリングの詳細な計算はこの論文の目的の範囲外であり、以後の議論においては、 $F = F_g + F_h$ と仮定する.

3.1 節のゲスト系の自由エネルギーは $\mathbf{r}_g = \mathbf{r}_g^0$ の仮定を基にしている. ゲスト分子の c.m. の変位の量子力学的偏差は 0.1Å の程度で[23]、隣のゲスト分子の質量中心間の距離より大変短いので、3.1 節の自由エネルギーとこの節の F_g との間の差は重要ではない.

4.2 ホスト系の自由エネルギーの T_c への効果

次に $F = F_g + F_h$ の仮定のもとに $x=1$ の場合の相転移に対する F_h の効果を調べよう. ホスト系 h は、ゲスト系の状態に関わらず、高温相の結晶構造 H かあるいは低温相の結晶構造 L のどちらかをとるとする. これらの状態をそれぞれ $h:H$ または $h:L$ と記す. ゲスト系 g は秩序状態又は無秩序状態のどちらかにあるとする. ゲスト系のこれらの状態はそれぞれ $g:Or$ と $g:Dis$ と記すことにする. 低温相と高温相の間の自由エネルギーの差は

$$\Delta F = F(g:Or, h:L) - F(g:Dis, h:H) \quad (4.2.12)$$

ここで

$$F(g : Or, h : L) \equiv F_g(g : Or, h^0 : L) + F_h(h : L) \quad (4.2.13)$$

$$F(g : Dis, h : H) \equiv F_g(g : Dis, h^0 : H) + F_h(h : H) \quad (4.2.14)$$

記号 h^0 はホスト系が剛体的な平衡構造をもつことを示す。相転移は $\Delta F = 0$ となる温度で起こる。(4.2.12) に (4.2.13) と (4.2.14) を代入すると、

$$\Delta F = \Delta F_g + \Delta F_d \quad (4.2.15)$$

となる。ここで、

$$\Delta F_g \equiv F_g(g : Or, h^0 : L) - F_g(g : Dis, h^0 : L) \quad (4.2.16)$$

$$\Delta F_d \equiv F(g : Dis, h : L) - F(g : Dis, h : H) \quad (4.2.17)$$

$$F(g : Dis, h : L) \equiv F_g(g : Dis, h^0 : L) + F_h(h : L) \quad (4.2.18)$$

である。ゲスト系が無秩序でホスト系が高温構造 H をもっているときのクラスレートの状態は、ゲスト系が無秩序でホスト系が低温構造 L をもっているときのクラスレートの状態よりも安定であるから、 ΔF_d の値は正と考えられる。それ故、 $\Delta F_g < \Delta F$ である。図 4.1 は温度の関数としての ΔF と ΔF_g を示す。第 2 章と第 3 章の理論的取り扱いでは、 T_c は $\Delta F_g = 0$ の温度として求められた。 $\Delta F_g = 0$ として決められる T_c は $\Delta F = 0$ として決められる $T_c(\text{true})$ より高い。さらに、もしゲスト系の相転移が 2 次に属したとしても、 ΔF_d を考慮すると全体としての相転移は 1 次転移である可能性がある。

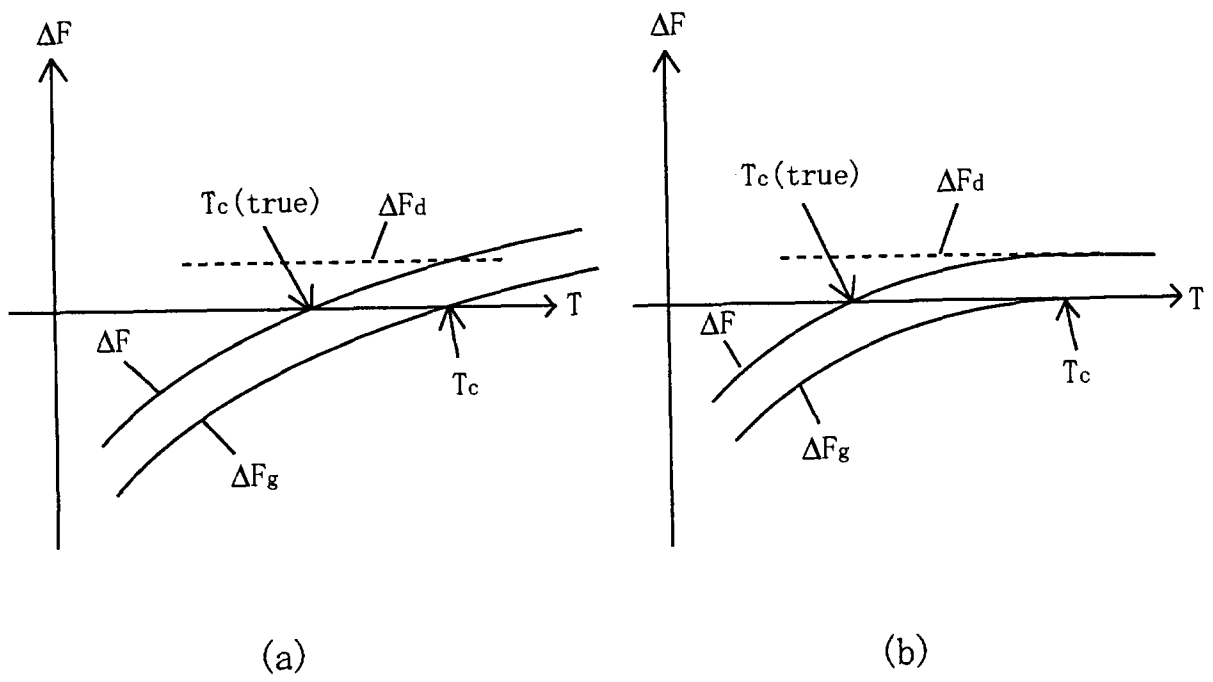


図 4.1 ΔF の温度依存性の概念図. (a)はゲスト系が 1 次転移の場合、(b)はゲスト系が 2 次転移の場合を示す.

4.3 要約と結論

この章では理想的組成の包接化合物を取り上げて、ホスト系がゲスト系の相転移に及ぼす効果を研究した。

最初に、 β -ヒドロキノン包接化合物に対する全ハミルトニアン H_t を3つの項で表した。すなわち、ゲスト系のハミルトニアン H_g 、ホスト系のハミルトニアン H_h 、および、これらの系の間のカップリング項 H_{gh} である。ゲスト系のハミルトニアン H_g はゲスト分子の運動エネルギーとゲスト分子間の相互作用に結晶場 W を加えたものである。 W は平衡位置に静止しているとしたホスト格子の構成原子がゲスト分子に及ぼす相互作用エネルギーである。本論文では、ホスト分子とゲスト分子の相互作用の一部を各ゲスト分子に働く W として H_g に取り入れていることが Belosludov *et al.* [64] と異なる点である。ホスト系のハミルトニアンはホスト分子の運動エネルギーとホスト原子間の相互作用からなる。カップリング項は、ゲスト分子とホスト格子の構成原子の間の瞬間的な相互作用から、ゲスト分子と平衡位置にあるとしたホスト格子の構成原子との相互作用エネルギーを差し引いたものである。

次に、カップリング項の揺らぎ、 H_{gh}' 、を摂動とした自由エネルギー F のキュミュラント展開を3次まで行った。ホスト格子の構成原子の運動を調和振動と仮定し、これら展開項の大きさを遠赤外吸収の実験データから見積もった。これらの考察に基づいて、 H_{gh} の F への寄与は有限温度でも無視できることを示した。従って、包接化合物の自由エネルギーはゲスト系とホスト系の自由エネルギーの和として表すことができ、ゲスト系の配向秩序はホスト系から独立に扱うことが可能である。

さらに、仮想的な状態の自由エネルギーを考慮に入れることにより、秩序相と無秩序相との自由エネルギーの差 ΔF がゲスト系の自由エネルギーの差 ΔF_g とホスト系の自由エネルギーの差 ΔF_d との和として表わされることを示した。低温相におけるゲスト系の配向秩序と配向相転移の機構を平均場理論に基づいて研究する場合には、 ΔF_g を考えるだけで十分である。しかし、ゲスト系のみを取り扱って、第2章と第3章のように、相転移温度を $\Delta F_g = 0$ となる温度として求める場合には以下の注意が必要である。このように求められる相転移温度は、 ΔF_d のために、真の相転移温度より高くなると考えられる。実験値と比較して求めた有効双極子モーメントの値はこの ΔF_d の影響を含んでいる。また、相転移の次数に関する実験と理論との比較には ΔF_d の値を評価する必要がある。