

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 :

Appendix: 量子統計力学的計算

D_2S-Q_β と H_2S-Q_β の量子力学的計算を、ポテンシャル PE2 を用いて $x=1$ の理想的組成の場合に行った[31]。その計算結果の概要を記述する。

D_2S-Q_β の $x=0.92$ での相転移温度は 7.80K であり、相転移温度が被占率 x に線形に依存すると仮定すると $x=1$ で 8.48K であり、 H_2S-Q_β では同様に $x=1$ で 8.01K である[43]。 D_2S-Q_β と H_2S-Q_β はゲストの分子平面が XY 平面に平らに横たわっているので、分子内の D 同士又は H 同士の位置が入れ替わることなく、従って Pauli の原理を考慮する必要はない。それゆえ、 D_2S-Q_β と H_2S-Q_β の性質の違いは量子論による運動エネルギーのみに依存する。回転定数 B_r/hc は H_2S では 4.7315cm^{-1} 、 D_2S では 2.445cm^{-1} であることから、量子効果は H_2S の方が D_2S よりも大きいことが期待できる[67,68]。

量子論的計算においても双極子配列の型 I-VIII のうち、V-VIII は現れなかった。 H_2S-Q_β の低温相の構造は不明であるため、 D_2S-Q_β と同じ $R\bar{1}$ の構造をもつと仮定する。 $R\bar{1}$ 構造における D_2S-Q_β と H_2S-Q_β の $x=1$ の相図を図 A.1(a), (b) に示す。この図から、配向秩序が生じるためにはゲスト間の双極子-双極子相互作用がある程度大きくなければならないことが分かる。すなわち、配向秩序が生じるのはゲスト分子の有効双極子モーメントが最小値 p_0 より大きくなければいけない[29]。図 A.2(a), (b) に、 D_2S と H_2S がポテンシャル場 $W+U$ を受けている場合のエネルギー準位 E_1 、 E_2 を示す。この図から、 H_2S は D_2S よりも軽いため分子の配向の量子論的揺動が大きく、ポテンシャル場 $W+U$ の谷の中が広がっていることがわかる。最小値 p_0 がゼロでないのは、ゲスト間の協同作用が量子論的揺動に打ち勝たなければ配向秩序が生じないためである。

H_2S-Q_β の場合、2 次相転移温度 T_{c2} 以下で最も安定な配向秩序の型は、 $p_0 = 0.246D \leq p < p_1 = 1.002D$ で型 II であり、1 次転移温度 T_1 以下で最も安定な型は $p \geq p_1$ で III である。 $p \geq p_1$ で III \Leftrightarrow II \Leftrightarrow disorder という逐次相転移が現れる。 D_2S の場合、2 次相転移温度 T_{c2} 以下で最も安定な配向秩序の型は、 $p_0 = 0.149D \leq p$ で III である。逐次転移は $p \geq p_1 = 0.945D$ で現れる。 $p_0 \leq p < p_1$ のとき D_2S-Q_β と H_2S-Q_β では最も安定な双極子配列の型が異なる。また、 H_2S と D_2S の両方に対して中間相は同じ II である。中間相は実験では観測されていないので、 p は $0.945D$ より小さいはずである。図 A.1(a), (b) より実験に合う p の値は約 $0.6D$ である。この値は $p = \kappa\mu = \mu/\sqrt{3.2}$ として見

積もった値と近似的に等しい[52].

D_2S-Q_β の高温相の構造は $R\bar{3}$ である. 低温相が $R\bar{3}$ とした場合の D_2S-Q_β と H_2S-Q_β の相図(図 A.3)は大変似ている. $p \geq p_0$ に対し、配向秩序の型 *II*、*III*、*IV* は結晶場が 3 回対称をもつため縮退しており、逐次相転移は現れない. p_0 の値は D_2S-Q_β の方がわずかに小さい.

ここまでの量子力学的な計算で以下のことが明らかになった.

- ・ ゲスト分子の配向秩序は、ゲスト - ゲスト相互作用、ホスト - ゲスト相互作用、量子効果の三者の競合によって決められる
- ・ 双極子 - 双極子相互作用にはゲスト分子の配向秩序が生じる最小値 p_0 があり、それは量子効果によって決められる. H_2S-Q_β の方が D_2S-Q_β より量子効果が大きい. 従って、 p_0 の値も大きい.
- ・ 実験と合う p の値は約 0.6D であり、低温相の配向秩序の型は D_2S-Q_β で *III*、 H_2S-Q_β で *II* である.

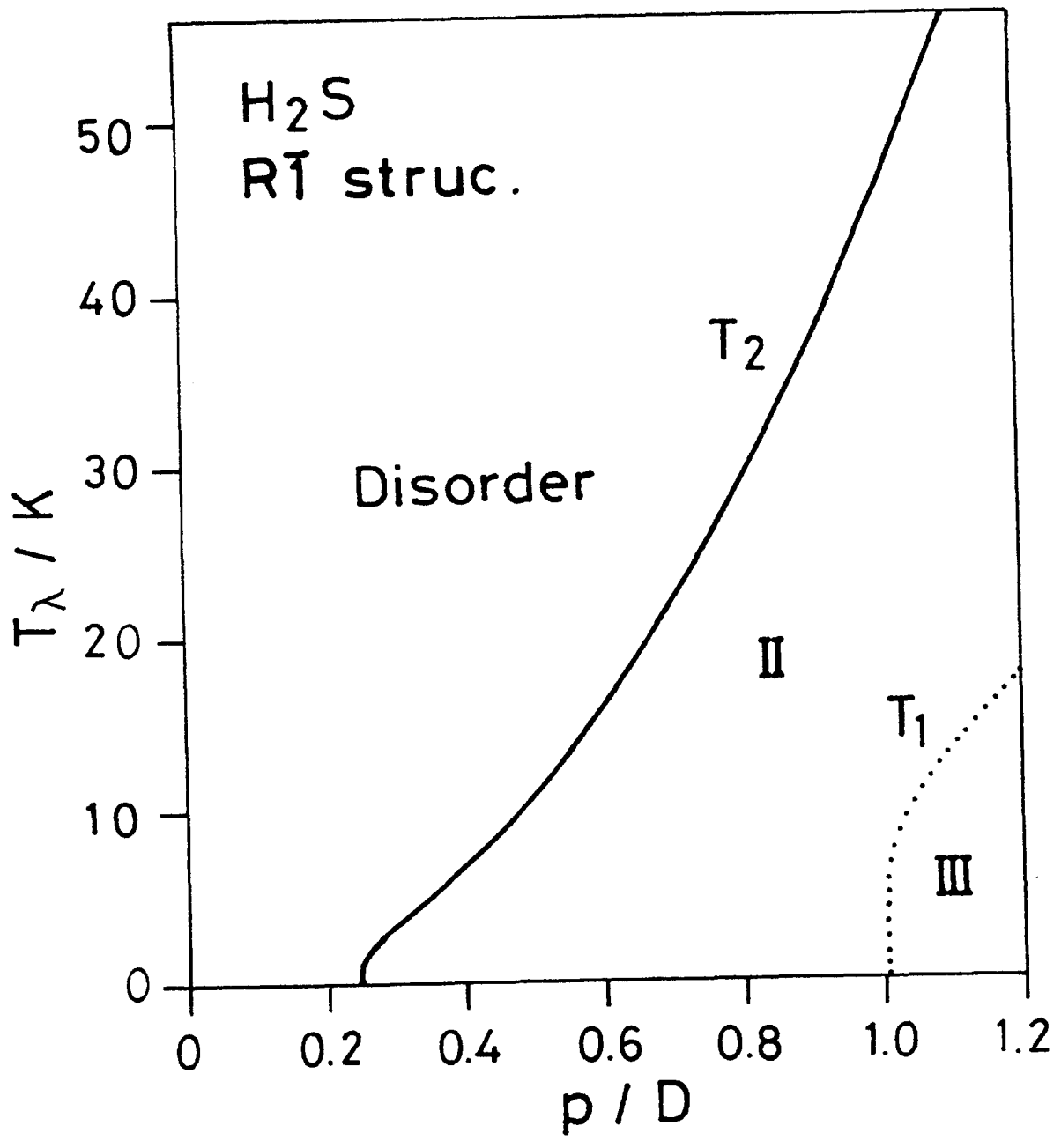


図 A.1(a): H₂S-Q_β に対する相図. 実線は 2 次の相転移、点線は 1 次相転移を示している.

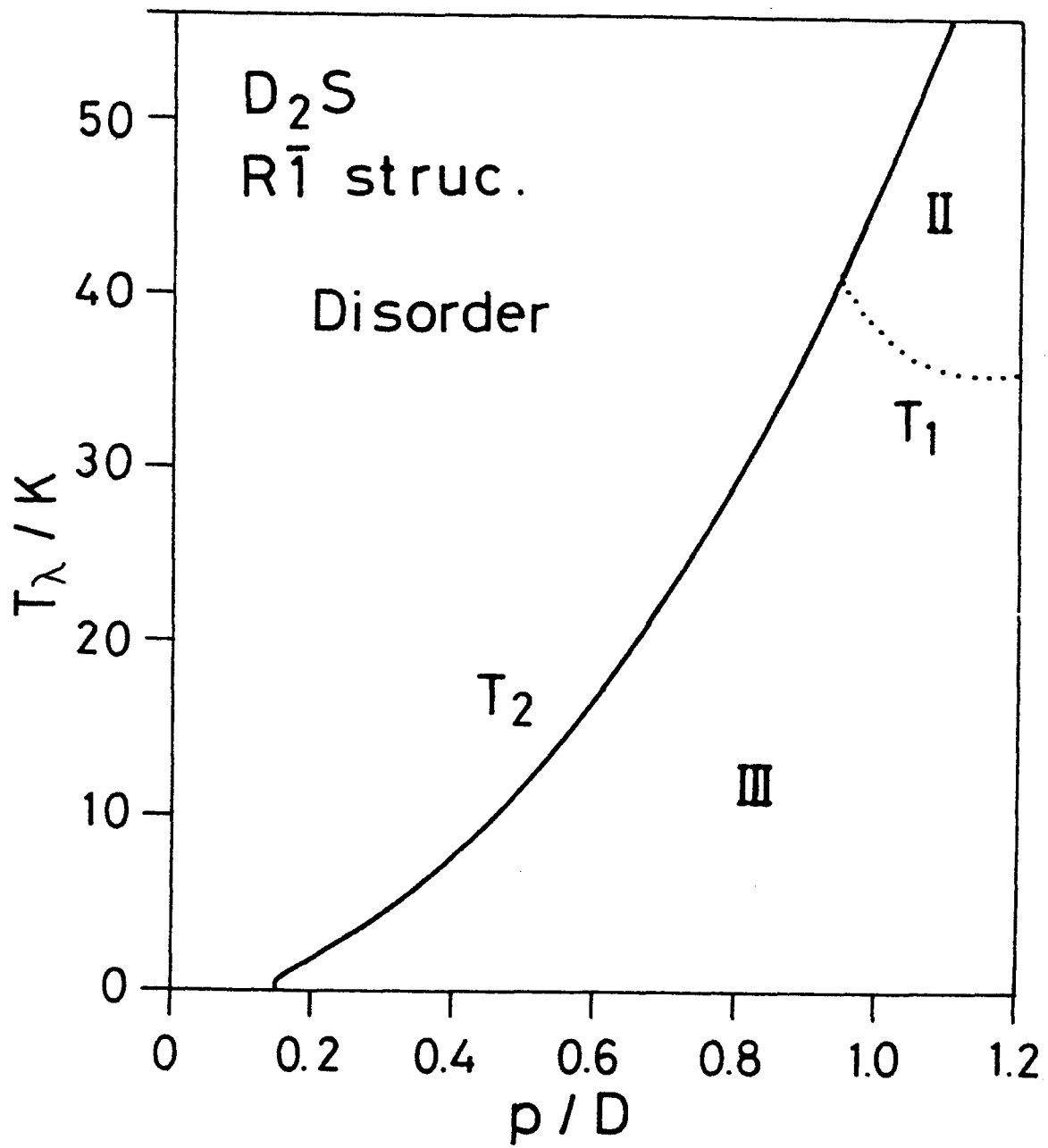
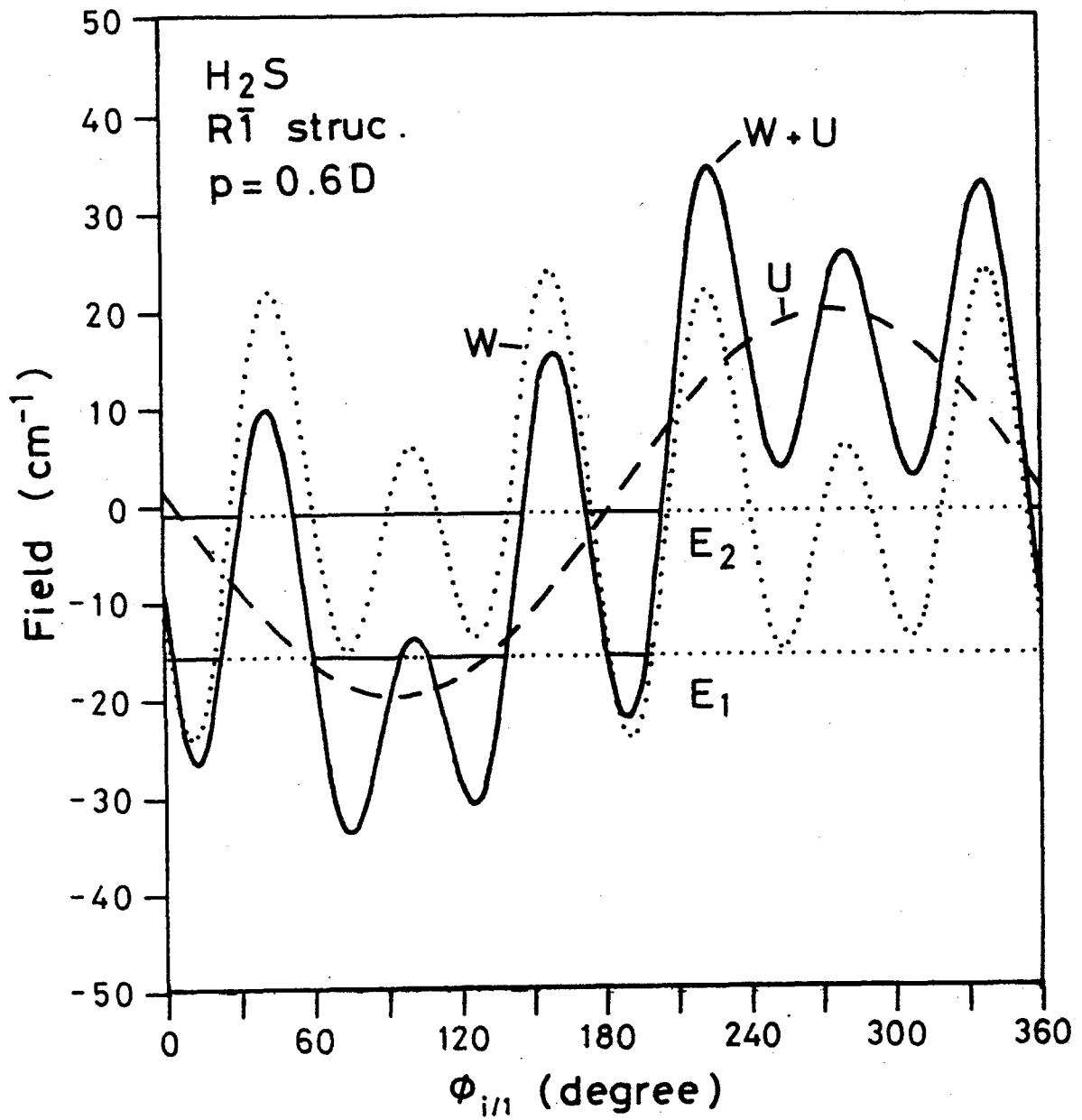


図 A.1(b): D_2S-Q_β に対する相図. 実線は 2 次の相転移、点線は 1 次相転移を示している.



図A.2(a): H_2S-Q_ρ の0Kでのポテンシャル場の $\phi_{i/1}$ 依存性. 双極子配列の型IIの場合. E_1 , E_2 はエネルギー準位.

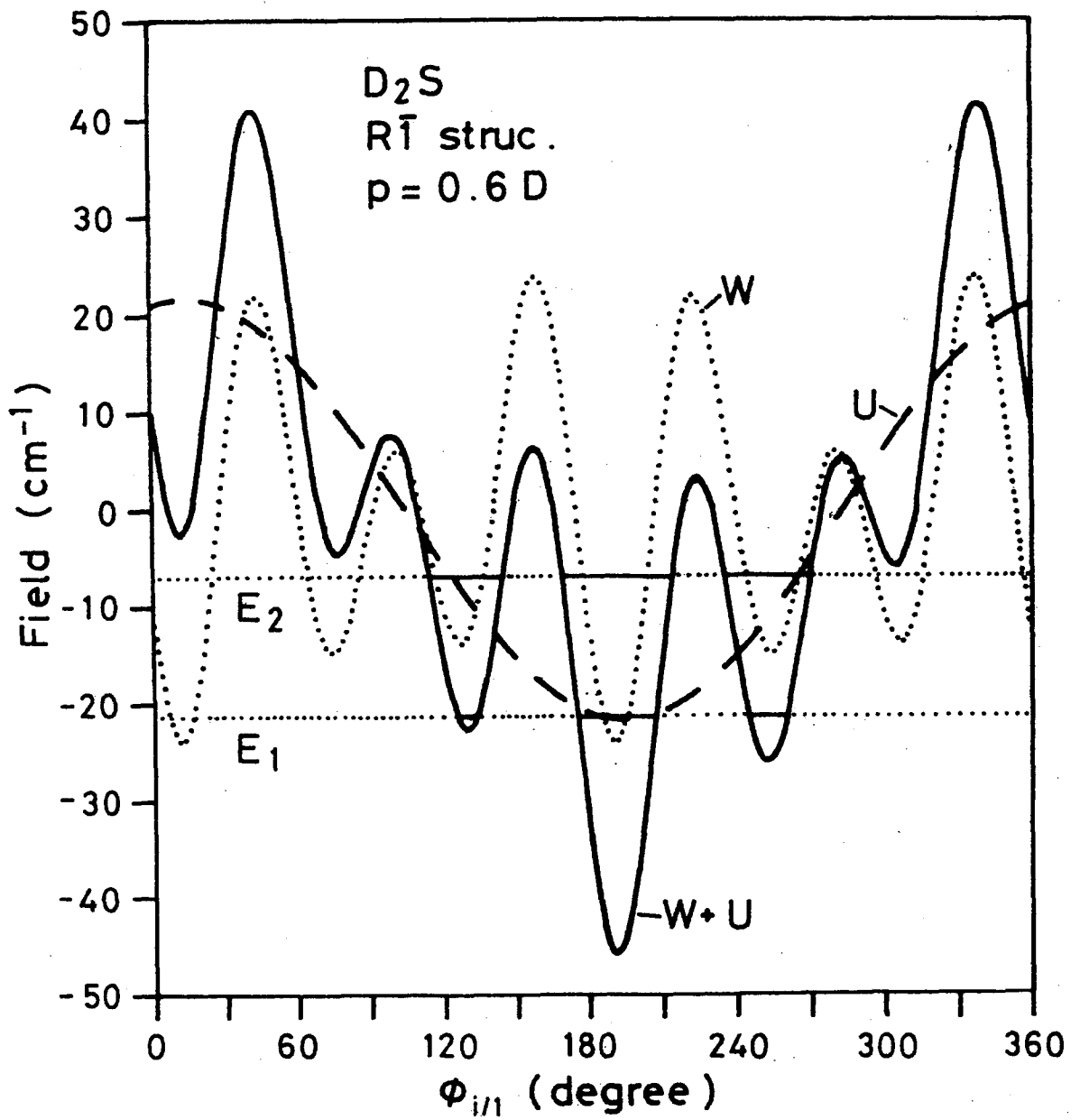


図 A.2(b): D_2S-Q_β の 0K でのポテンシャル場の $\phi_{i//}$ 依存性. 双極子配列の型 III の場合.
 E_1 、 E_2 はエネルギー準位.

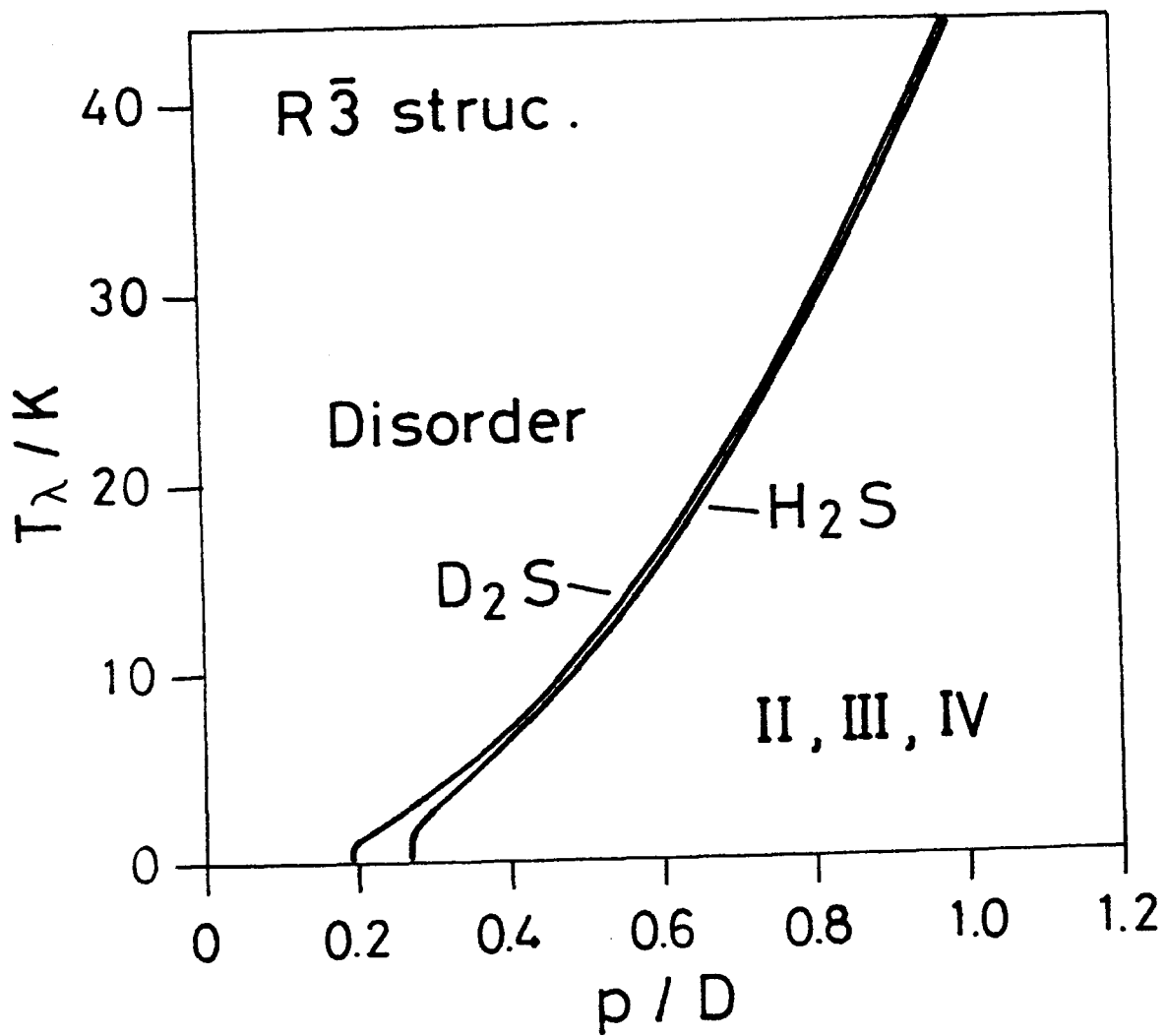


図 A.3: H_2S-Q_β と D_2S-Q_β の相図. 実線は 2 次の相転移を示す. 双極子配列の型 II、III、IV は縮退している.