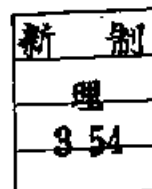


新制
理
854
京大附図

学位申請論文

尾崎芳昭



京大附図

主論文

学位申請論文

「固体 CH_4 相 II における中性子散乱の理論的研究」

京都大学 理学部 化学専攻 量子化学研究室

尾崎芳昭

目次

I. 序論	-----	I-1
II. 実験結果		
A. 微分散乱断面積		
a. Dorner & Stiller による実験	-----	I-1
b. Harker & Brugger による実験	-----	I-1
c. Kapulla & Glaser による実験	-----	II-2
d. Kahn による実験	-----	II-3
e. Preis & Kollmar による実験	-----	II-3
B. 全散乱断面積		
a. Johnston & Collins による実験	-----	II-4
b. Lushington & Morrison による実験	-----	II-4
III. 全系の $n_2 \text{nt} = \pi^2$	-----	III-1
IV. CH_4 分子 — 正四面体配置の フロリン系による中性子散乱断面積	----	IV-1
・時間相関関数	-----	IV-5
・分子の各運動の自由度への分配	-----	IV-6
・フロリン状態の寄与	-----	IV-8

・回転-核スピン状態の寄与	----- IV-11
・symmetrization of operators	----- IV-13
・ $g_{\mu} = \exp(i\pi \cdot \tau_{\mu})$ の展開と、結晶軸への変換	----- IV-15
・多結晶状態	----- IV-18
・中性子全散乱断面積	----- IV-24
・パラメータの値	----- IV-34
V スピン波動関数 及びその行列要素	----- V-1
VI 回転波動関数	----- VI-1
VII. スピン-回転状態 及びその行列要素	----- VII-1
VIII 計算結果と討論	
A 遷移積分 (Transition integrals)	----- VIII-1
B 微分散乱断面積	
a O_h 分子に f ₃ 散乱	----- VIII-13
b D_{2d} 分子に f ₃ 散乱	----- VIII-19
c Harker と Bragg の実験の解析	----- VIII-24
d 弾性散乱	----- VIII-35
C 全散乱断面積	----- VIII-39

Ⅸ まとめ	----- Ⅸ-1
・謝辞	----- Ⅸ-3
・参考文献	----- Ⅸ-4

Table

Table IV-1.	$\alpha_{l,k}^{\Gamma}$ ((4.33) 式で定義されている。) の数値 IV-23
Table V-1.	スピン波動関数の対称化 V-4
Table V-2.	スピン部分の行列要素 ($\Gamma=A$) V-5
Table V-3.	スピン部分の行列要素 ($\Gamma=0$) V-6
Table V-4.	スピン部分の行列要素 ($\Gamma=1$) V-7
Table V-5.	スピン部分の行列要素 ($\Gamma=-1$) V-8
Table VI-1.	O_h 分子のエネルギー準位 VI-3
Table VI-2.	D_{2d} 分子のエネルギー準位 ($T=4.2K$) VI-4
Table VI-3.	O_h 分子の回転波動関数 VI-5
Table VI-4.	D_{2d} 分子のトンネル状態の回転波動関数 ($T=4.2K$) VI-6
Table VIII-1.	O_h 分子での $\bar{G}_k (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)$ の数値 VIII-5
Table VIII-2.	D_{2d} 分子での $\bar{G}_k (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)$ の数値 VIII-6
Table VIII-3.	O_h 分子での $\bar{F}_k (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)$ の数値 VIII-7
Table VIII-4.	D_{2d} 分子での $\bar{F}_k (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)$ の数値 VIII-8
Table VIII-5.	回転状態の異なる4つの系に与える最低三準位 VIII-9

Table VIII-6 自由回転子での $\bar{G}_L (\bar{I}_i \rightarrow \bar{I}_f)$ の数値 ----- VIII-9

Table VIII-7 O_h 分子での中性子微分散乱断面積の計算値 ($E_0 = 5 \text{ meV}$,
 $\theta = 76.5^\circ$, $T = 4.4 \text{ K}$) ----- VIII-15

Table VIII-8 自由回転分子での中性子微分散乱断面積の計算値 ($E_0 = 5 \text{ meV}$,
 $\theta = 76.5^\circ$, $T = 4.4 \text{ K}$) ----- VIII-18

Table VIII-9 O_h 分子 及び D_{2d} 分子での中性子微分散乱断面積の計算値
($E_0 = 34.7 \text{ meV}$, $\theta = 40, 60^\circ$, $T = 5 \text{ K}$) ----- VIII-27

Table VIII-10 $\sigma_{\text{tot}} = A + B \langle I(I+1) \rangle_T + \sigma'$ における係数 A, B と σ' の
計算値 ----- VIII-45

Table VIII-11 弾性 及び 非弾性散乱の σ' , σ'' の寄与 ($E_0 = 3.7 \text{ meV}$,
 $T = 0.75, 4.00 \text{ K}$) ----- VIII-45

Table VIII-12 $\sigma_{\text{tot}} = a + b \langle I(I+1) \rangle_T$ における係数 a, b の計算値
----- VIII-46

Table VIII-13 O_h 分子の σ_{tot} spin conversion を許した時の, $\sigma_{\text{tot}} = a + b \langle I(I+1) \rangle_T$
の検証. ----- VIII-46

Figure

- Fig. 2-1. Dorner & Stiller 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロット ----- II-5
- Fig. 2-2. Dorner & Stiller 1=83 χ^2 の得られた振動数分布 ----- II-5
- Fig. 2-3. Harker & Bragg 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロットとその散乱角依存性 ----- II-6
- Fig. 2-4. Harker & Bragg 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロットとその散乱角 2θ の温度依存性 ----- II-6
- Fig. 2-5. Harker & Bragg 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロットの弾性ピークの幅 ----- II-7
- Fig. 2-6. Kapella & Gläsel 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロット ----- II-7
- Fig. 2-7. Kapella & Gläsel 1=83 中性子散乱 χ^2 の強度の散乱角依存性 ----- II-8
- Fig. 2-8. Kapella & Gläsel 1=83 中性子非弾性ピークの強度比の散乱角依存性 ----- II-8
- Fig. 2-9. Kapella & Gläsel 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロットの温度変化 ----- II-9
- Fig. 2-10. Kahn 1=83 中性子散乱 χ^2 のプロット ----- II-9

- Fig. 2-11 Kohn e^{-3} 中性子散乱 e^{-3} のプロット ----- II-10
- Fig. 2-12 Press & Kollmar e^{-3} 中性子散乱 e^{-3} のプロット ----- II-10
- Fig. 2-13. Press & Kollmar e^{-3} 中性子散乱 e^{-3} のプロット. ----- II-11
- Fig. 2-14. Press & Kollmar e^{-3} 中性子非弾性散乱の位置と幅の温度依存性
----- II-11
- Fig. 2-15. Johnston & Collins e^{-3} 中性子全散乱断面積の温度依存性
----- II-12
- Fig. 2-16. Luskington & Morrison e^{-3} 中性子全散乱断面積の温度依存性
----- II-12
- Fig. 2-17 Luskington & Morrison e^{-3} 中性子全散乱断面積の温度変化
----- II-13
- Fig. 3-1 固体の e^{-3} 相 II に e^{-3} の配向秩序 ----- III-6
- Fig. 4-1. 分子軸 (ξ, η, ζ) から見た 4 個のプロトンの位置 ----- IV-16.2
- Fig. 4-2. $J_0(k_0, k)$ と $J_0'(k_0)$ の E_0 依存性 ----- IV-30
- Fig. 4-3 $J_1(k_0, k)$ の E_0 依存性 ----- IV-31
- Fig. 4-4 $J_0(k_0, k)$ の E_0 依存性 ----- IV-32

Fig. 8-5	$J_E(k_0, k)$ の ΔE 依存性	-----	IV-33
Fig. 8-1 (a), (b)	平均遷移積分 $\bar{W}(\bar{p}_i \rightarrow \bar{p}_f)$ の kR 依存性 ($\bar{p}_i = \bar{A}$)	-----	VIII-10
Fig. 8-1 (c), (d)	平均遷移積分 $\bar{W}(\bar{p}_i \rightarrow \bar{p}_f)$ の kR 依存性 ($\bar{p}_i = \bar{T}$)	-----	VIII-11
Fig. 8-1 (e), (f)	平均遷移積分 $\bar{W}(\bar{p}_i \rightarrow \bar{p}_f)$ の Γ の kR 依存性	-----	VIII-12
Fig. 8-2	O_h 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-16
Fig. 8-3	O_h 分子に δ_3 中性子非弾性散乱 σ^2 の散乱角依存性	-----	VIII-17
Fig. 8-4	O_h 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-21
Fig. 8-5	D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-22
Fig. 8-6	トロン準位系に δ_3 中性子散乱 σ^2 の kR 依存性	-----	VIII-23
Fig. 8-7	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱 σ^2 の散乱角依存性	-----	VIII-29
Fig. 8-8 (a)	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-30
Fig. 8-8 (b)	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-31
Fig. 8-8 (c)	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-32
Fig. 8-8 (d)	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱スペクトル	-----	VIII-33
Fig. 8-9	O_h 分子及 D_{2d} 分子に δ_3 中性子散乱 σ^2 の散乱角依存性	-----	VIII-34
Fig. 8-10 (a)	中性子 弾性散乱 σ^2 の散乱角依存性	-----	VIII-37

Fig. 8-10 (b) 中性子 弾性 散乱 σ_{el} の 散乱角依存性	----- VIII-38
Fig. 8-11 係数 A, B の E_0 依存性	----- VIII-47
Fig. 8-12 σ^0, σ' の E_0 依存性	----- VIII-48
Fig. 8-13 σ^0 と σ' の E_0 依存性と T の 温度変化	----- VIII-49
Fig. 8-14 $\sigma' - \sigma^0$ (at $T = 0.39 \text{ K}$) の E_0 依存性	----- VIII-50
Fig. 8-15 σ_{tot} の T 依存性	----- VIII-51
Fig. 8-16 σ_{tot} の T 依存性 ($E_0 = 3.7 \text{ meV}$)	- -- VIII-52
Fig. 8-17 σ_{tot} (O_h の σ conversion) の T 依存性	----- VIII-53

I. 序論

固体メタンは中性子散乱の実験において、興味ある物質である。すなわち、中性子散乱は固相におけるメタン分子の運動を探る上で重要な情報を提供する。実際、固体 CH_4 相における中性子微分散乱断面積は、入射中性子のエネルギー E_0 や分解能 ΔE_{res} の違いにより、いくつかの異なる側面を持った、一連の測定実験がなされてきた。非弾性散乱のピークの位置については、山本らによる理論と、実験との比較は既に行なわれている。(固体メタンに関する一連の論文の一つ¹⁾ による。以下、これを paper X と呼ぶ。) さて、相転移、熱力学的性質、NMR、種々の分光学的データを統一的に説明出来た、いわゆる拡張された James-Kennan モデル (EJK モデル) に基づいて、中性子散乱断面積を理論的に計算し、実験とのための詳しい比較検討を行なう。

さて、代表的な実験として、次の3つを取り上げる。すなわち、Harker と Brugger による実験²⁾ ($E_0 = 34.7 \text{ meV}$, $\Delta E_{\text{res}} = 1.4 \text{ meV}$, $T = 5 \text{ K}$) で、比較的鋭いピーク (エネルギー変化 $\Delta E = 3 \text{ meV}$) と少幅のあるピーク ($\Delta E = 6 \text{ meV}$) が見出し、散乱角依存性も調べられた。次に、Kapulla と

Glaser による実験³⁾ ($E_0 = 5 \text{ meV}$, $\Delta E_{\text{res}} = 0.2 \text{ meV}$, $T = 4.4 \text{ K}$)で、
 観測された 4本のピークの位置から、ほぼ自由回転している分子の
 存在が示唆された。最後に、Press と Kollmar による実験⁴⁾
 ($E_0 = 3.8 \text{ meV}$, $\Delta E_{\text{res}} = 42 \mu\text{eV}$, $T = 4.9 \text{ K}$)で、ト=ネン準位の
 の非弾性ピークが見出された。

以上のようは低エネルギー・低温領域では、中性子散乱に
 よって引き起こされる分子状態の遷移は、回転準位間の遷移と
 考えられる。しかしながら、よく知られているように、各タン分子内の
 4個のプロトンのスピンは、Pauliの原理に従って、分子の回転
 運動と強くカップルしている。しかも、プロトンの、スピンに依存する
 散乱長は、スピンに依存しないものよりも大きく、正四面体
 配置を以て4-プロトン系による干渉効果が中性子散乱によって
 観測される。自由回転系においては、この効果を正しく取り入れた、
 中性子微分散乱断面積の計算方法が、浜田の宮城によって⁵⁾
 提出されている。そしてこの方法を、固相にある CH_4 分子にこの方法
 適用可能にする。

さて、中性子散乱の特徴として、IR, FIR, Raman の分光学と異なり、遷移則が1101 という点がある。(但し、 CH_4 分子では、 A_1 種 A_1 の A_1 種 E_g への遷移は許されるかという制限がある。) 従って、微分散乱断面積の解析は $\mu = -1$ で、豊富な情報が期待される。さらに、プロトンによる熱中性子の散乱の機構は、単純で、 10^{-6} 確率的に示されておき、^{(b)~(f)} 断面積の絶対値が、入射中性子のエネルギー、運動量変化の大きさ、試料の温度の関数として計算出来る。つまり、散乱スペクトルの散乱角依存性も求めることが可能である。こうして、理論と実験との厳密な比較が期待され、固体メタンの分子運動を探る手懸かりと見るばかりでなく、最近の中性子散乱の実験技術における精度や確度の向上に貢献しうると考えられる。

以下の計算は、入射中性子は偏極しておらず、試料は多結晶状態にあると仮定している。中性子と分子とのエネルギーのやりとりは、低エネルギーのスピン-回転状態の間の遷移に基づくとして、他の運動の自由度は Debye-Waller factor としてのみ取り入れた。さらに、分子間の干渉効果は含めていない。なお、4-プロトン系のトンネル準位

に基づく中性子散乱の理論的⁹⁾な取り扱いが, Hüller によって論じられて
 いる。そこで、スピン⁹⁾の相関の効果は正しく扱われているが、トネル
 運動自身は δ -関数型の波動関数を使って完全に無視されている。従って、
 後述するように、彼の近似法は定量的な目的には合わないと言える。

次に、中性子全散乱断面積の考察へと移る。実験的には、
 透過率を求め、全散乱断面積が得られる。実際、Johnstone と
 Collins¹⁰⁾ は温度変化を調べ、温度が減少する時、He 温度付近で増加
 する^{11), 12)}を見出した。さらに、Lushington と Morrison^{11), 12)} は、精密な測定を行ない、

$$\sigma_{tot} = a + b \langle I(I+1) \rangle_T \quad (1.1)$$

の経験式を得た。ここで、 a, b は温度に依らない定数、 $\langle I(I+1) \rangle_T$
 はプロトン¹⁾のスピン角運動量の自乗平均値である。よって¹⁾によって得ら
 れた $\langle I(I+1) \rangle_T$ の理論値を用いて、彼らは a, b の数値を決定した。

ここでは、理論的に正晶から、経験式 (1.1) の成り立つか
 どうかを検討する。全散乱断面積は、既に得られている微分散乱

断面積を 散乱中性子のエネルギー E , 及び立体角 Ω に関して積分を行い, その温度依存性と入射中性子のエネルギー E_0 依存性とを求めた。EPS, O_2 分子, D_2O 分子の各々に對し, $0.39 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$, $0.1 \text{ meV} \leq E_0 \leq 20 \text{ meV}$ の範囲内で計算した。

以上, 以下の章の構成は 次の通りである。第二章では, 従来の実験結果を簡単にまとめた。第三章では, 中性子と CH_4 分子の分子系 及び 1 分子近似による 固体 CH_4 相 II の分子運動を記述している。第四章は, 渡と宮城の定式化に基づく, 多結晶の試料から偏極して入った中性子ビームの場合に 50% 微分散乱断面積の表れ方, 及びそれに基づく全散乱断面積の表れ方を説明したものである。第五章の 第四章までは, スピン回転状態 及び 非対角要素の説明である。第六章では, 計算結果と, 種々の実験との比較検討, 及び若干の理論的予想を示したものである。但し, 第七章では, まとめが述べられている。

II. 実験結果

A. 微分散断面積

a. Dorner と Stiller による実験 ¹⁾

$T = 2.7 \text{ K}$ の低温で、Be フィルター法による中性子散乱の測定が行われた。Fig. 2-1 にその結果が示されている。横軸は入射エネルギーに相当し、縦軸は中性子のカウント数である。彼らは、17eV 過程のみを仮定し、Fig. 2-2 のような振動数分布を得た。 $\hbar\omega = 1.6, 6.7, 14 \text{ meV}$ にピークが見られる。

b. Harker と Brugger による実験 ²⁾

$T = 5, 9.1, 18, 22.1 \text{ K}$ の各温度において、TOF (Time of Flight) 法による、入射エネルギー $E_0 = 34.7 \text{ meV}$ の中性子を用いて、散乱角 $\theta = 15.4 \sim 145.2^\circ$ で行われた。Fig. 2-3, 2-4 にその結果が示されている。 $T < 20.4 \text{ K}$ (転移温度) で、 $\hbar\omega = 3 \text{ meV}$ には鋭い非弾性ピーク、 $\hbar\omega = 6 \text{ meV}$ には少し幅のある非弾性ピークが見られる。この2つのピークの散乱角依存性の違いから、各ピークに関与する運動モードが同一でないだろうと、彼らは指摘した。なお、彼らは

一原子分子の解析法を用いて振動数分布を求め、さらに $hw = 9, 12 \text{ meV}$ にもピークを見つけている。次に、彼らは転移温度以上において、準弾性のピークの k 依存性を見出した。Fig. 2-5 にその結果が示されている。

c. Kapulla と Gläsel による実験 ³⁾

4.4 K $\leq T \leq 21$ K において、TOF 法により、 $E_0 = 5 \text{ meV}$ の入射中性子を用いて微分散乱断面積が求められた。 $hw = \pm 1.06, 1.8, 2.8 \text{ meV}$ に非弾性ピークが見られる。その様子は、Fig. 2-6 に O_2 を試料とした場合と CO_2 を試料とした場合について示されている。(なお、 $E_0 = 13.8 \text{ meV}$ の測定で、 $hw = 5.5 \text{ meV}$ にもピークが見られる。) 上のピーク的位置は、固相 CH_4 分子の回転運動の存在を直接的に示唆する点で重要である。次に彼らは、弾性ピークと $hw = 1.06 \text{ meV}$ の非弾性ピークに対して、ピークの絶対強度の散乱角依存性を求めた。Fig. 2-7 にその結果が示されている。

また、2つの非弾性ピーク $hw = \pm 1.06 \text{ meV}$ の強度比 $Q_{01} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{hw=+1.06 \text{ meV}} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{hw=-1.06 \text{ meV}}$ の散乱角依存性も求めた。Fig. 2-8 にその結果が示されている。

また、 $2\text{A}^{\circ}\text{F}$ の温度変化は、Fig. 2-9 に示されている。

d. Kahn による実験 ⁽⁴⁾

$T=4.2\text{K}$ において、TOF 法による、 $\hbar\omega = \pm 1.12\text{ meV}$ の ν° ($E_0 = 4.6\text{ meV}$) 及び $\hbar\omega = \pm 0.151\text{ meV}$ の ν° ($E_0 = 2.35\text{ meV}$) を見つけた。

その結果は、Fig. 2-10, 2-11 に示されている。

e. Press & Kollmar による実験 ^{(4), (5)}

$T=4.9\text{K}$, $E_0 = 3.67\text{ meV}$ で、 $\hbar\omega = \pm 1.088\text{ meV}$ の ν° が得られている (Fig. 2-12)。また、 $T=4.9\text{K}$, $E_0 = 3.8\text{ meV}$ で、いわゆる ν° の準位による ν° , $\hbar\omega = \pm 0.143\text{ meV}$, $\pm 0.093\text{ meV}$ を見出した。Fig. 2-13 にその結果が示されている。すなわち、 $\hbar\omega = 1.088\text{ meV}$ 及び $\hbar\omega = 0.143\text{ meV}$ の ν° の位置と幅と温度に対してプロットしたのが、Fig. 2-14 である。すなわち、転移温度近傍で急激に変化している。

B. 全散乱断面積a. Johnston と Collins による実験¹⁰⁾

入射中性子のエネルギー $E_0 = 3.7, 27 \text{ meV}$ で、全散乱断面積の温度変化が得られた。 $E_0 = 27 \text{ meV}$ での結果が Fig. 2-15 に示されている。 $T = 4.2 \text{ K}$ では、測定回数が多く、error も少ない。

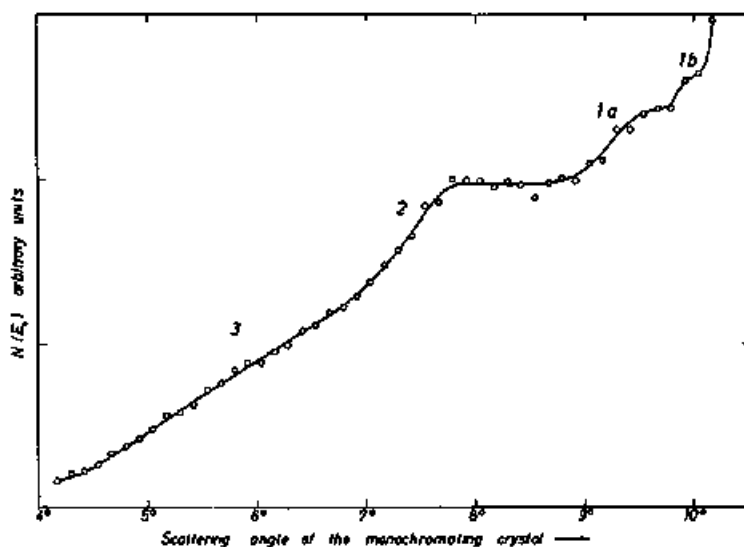
b. Lushington と Morrison による実験^{11), 12)}

より精度の高い測定が、 $E_0 = 3.7 \text{ meV}$ で行われ、 Fig. 2-16 のような結果が得られた。 O_2 を加えた試料、 O_2 を加えない試料の転移温度以下の様子は Fig. 2-17 に示されている。 なお、 $\langle I(I+1) \rangle_T$ (カチンのスピン角運動量の自乗平均値) の、山本らによる理論値¹³⁾、 O_2 を加えた試料に対し、

$$\sigma_{\text{tot}} = 167.1 + 8.34 \langle I(I+1) \rangle_T, \text{ (barn)} \quad (2.1)$$

の経験式が得られ、右辺に、 O_2 を加えない試料の値を入れて、その時の $\langle I(I+1) \rangle_T$ の温度変化が評価された。

LATTICE DYNAMICS OF SOLID METHANE

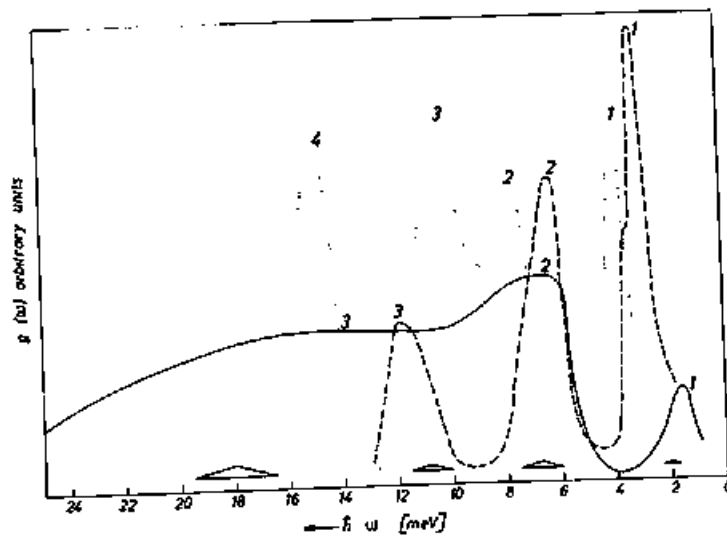


Experimental results for sample temperature of 2.7°K

Fig. 2-1

Dorner & Stiller 1 =

中性子散乱スペクトル (3)



Frequency spectra for phases I, II and III

- 84°K, Phase I
- 18°K, Phase II
- 2.7°K, Phase III
- △ Resolution of the apparatus

Fig. 2-2

Dorner & Stiller 1 =

得られた振動数分布 (3)

Fig. 2-3 Harker & Brugger による中性子散乱スペクトルとその散乱角依存性²⁾

Partial differential scattering cross section with respect to scattered neutron energy and solid angle, $\sigma(E_s, E_i, \theta)$, for solid methane ($T=5^\circ\text{K}$) versus the scattered neutron energy E at constant scattering angle θ and incident energy $E_0=34.7$ meV.

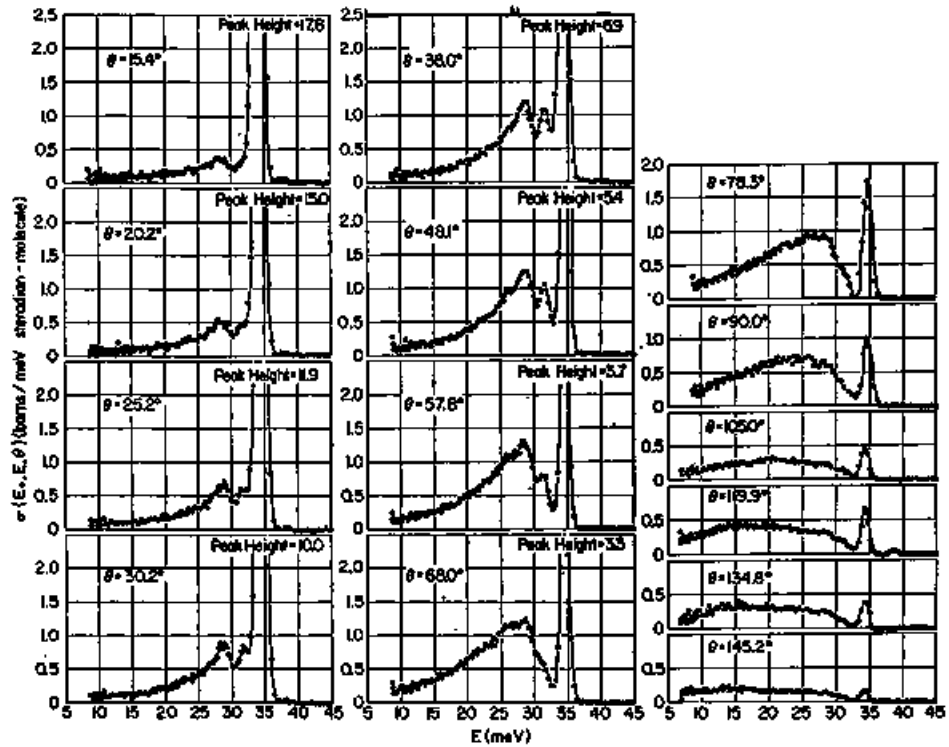
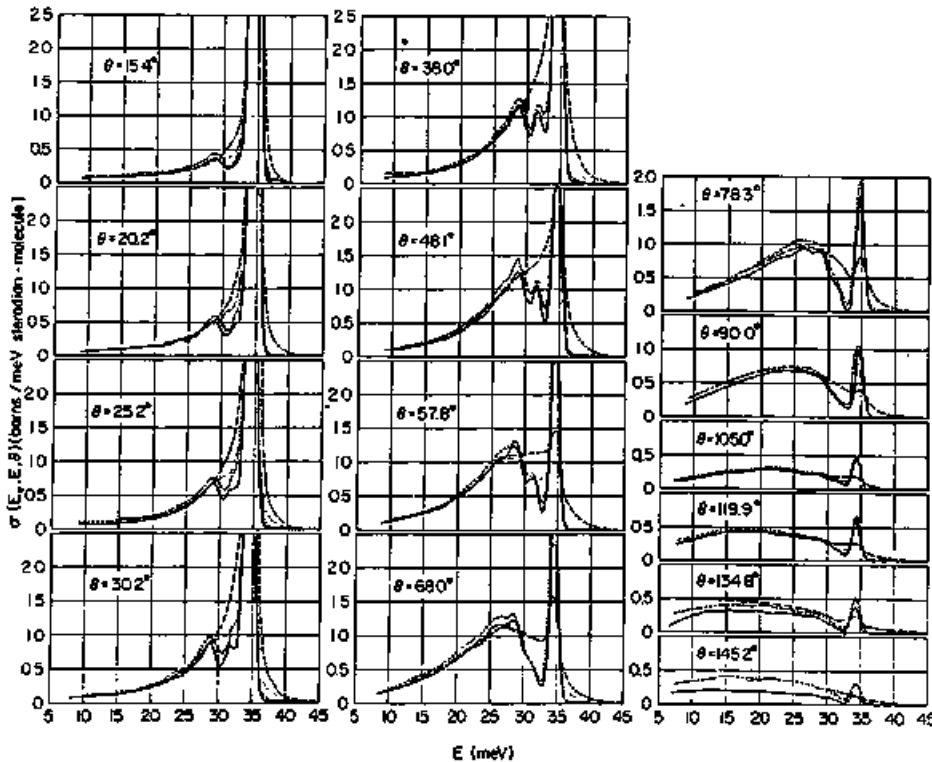
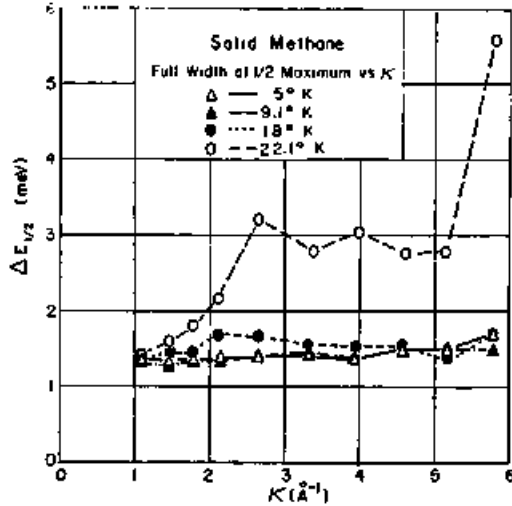


Fig. 2-4 Harker & Brugger による中性子散乱スペクトルとその散乱角及び温度依存性²⁾

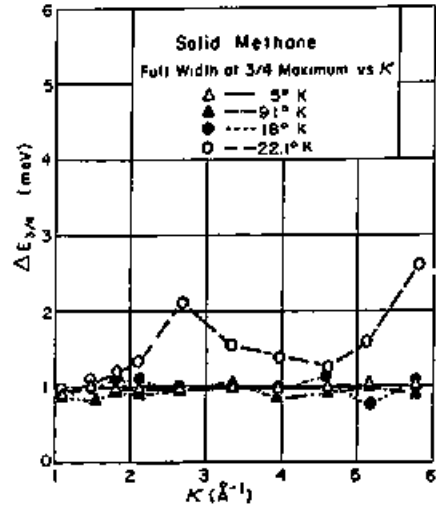


Composite of hand-drawn smooth curves of the partial differential scattering cross section with respect to scattered neutron energy and solid angle, $\sigma(E_s, E_i, \theta)$, for solid methane [$T=5^\circ$ (—), 9.1° (---), 18° (···), and 22.1°K] versus the scattered neutron energy E , at constant scattering angle θ and incident energy $E_0=34.7$ meV.

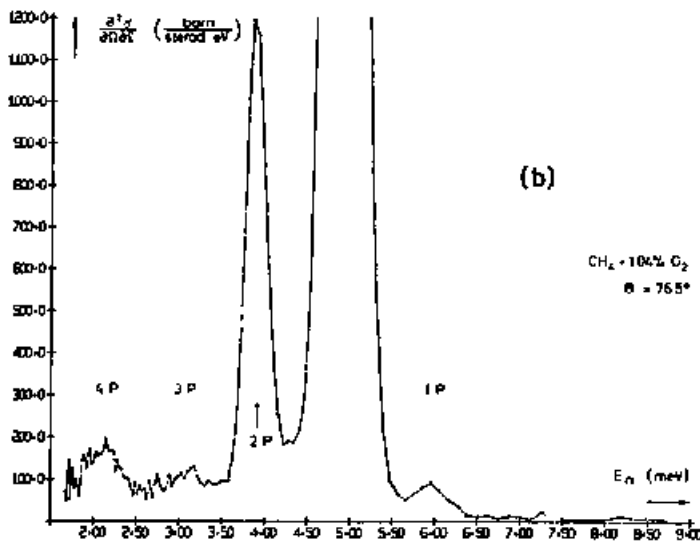
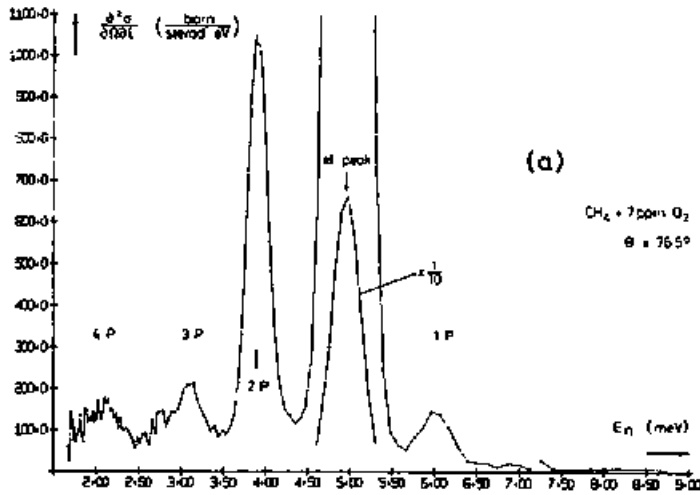
Composite of the full widths at one-half maximum, $\Delta E_{1/2}$, and three-fourths maximum, $\Delta E_{3/4}$, of the elastic peak of the reduced partial cross section, $S(x, \epsilon)$, for solid methane ($T=5^\circ, 9.1^\circ, 18^\circ,$ and 22.1°K) versus x , where λx is the magnitude of the momentum change of the neutron in the scattering process. The lines connecting the points are included to improve the clarity of this presentation.



(a)



(b)



Comparison of scattering cross-sections of a pure (a) and a O_2 -doped (b) sample.

Fig 2-6
Kapitza & Gläsel

による中性子散乱スペクトル³⁾

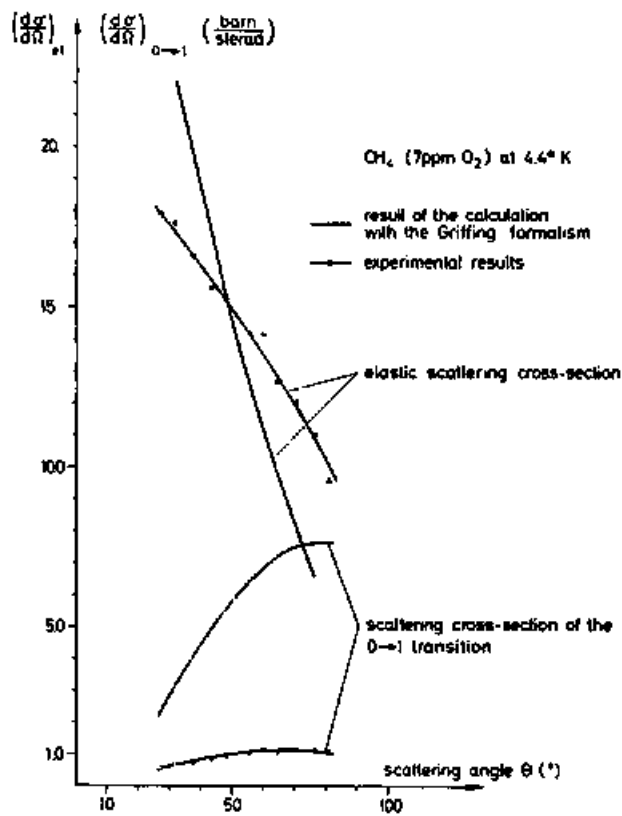


Fig. 2-7

Kapulla & Gläser 1: 83

中性子散乱 [2] の強度
の散乱角依存性 3)

Measured and calculated cross-sections for elastic scattering and (0→1) transition as a function of the scattering angle.

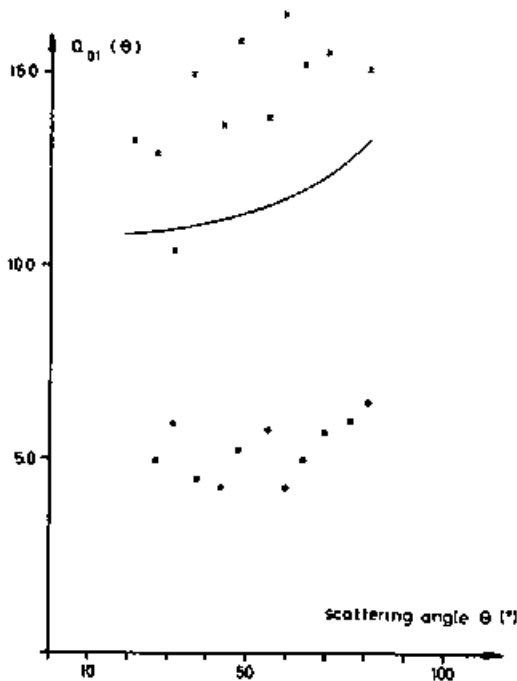


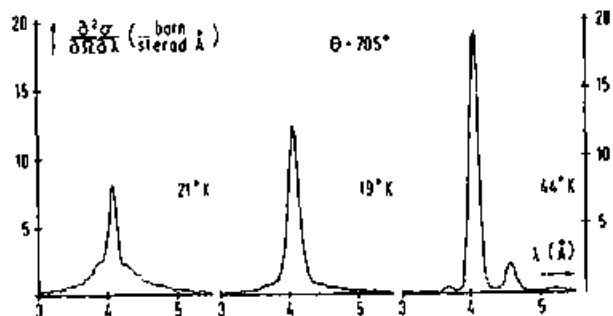
Fig. 2-8.

Kapulla & Gläser 1: 83

中性子非弾性ピークの
強度比の散乱角依存性 3)

Cross-section ratios $\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{el}(\theta)}$. — calculated values, ●●●● measured values with a pure CH_4 sample, ×××× measured values with an O_2 -doped CH_4 sample.

KAPULLA and GLÄSER



Differential scattering cross-section of a pure CH₄ sample at different temperatures.

Fig 2-9

Kapulla & Gläser 1=53
 中性子散乱スペクトルの
 温度変化 3)

Fig 2-10 Kahn 1=53 中性子散乱スペクトル 14)

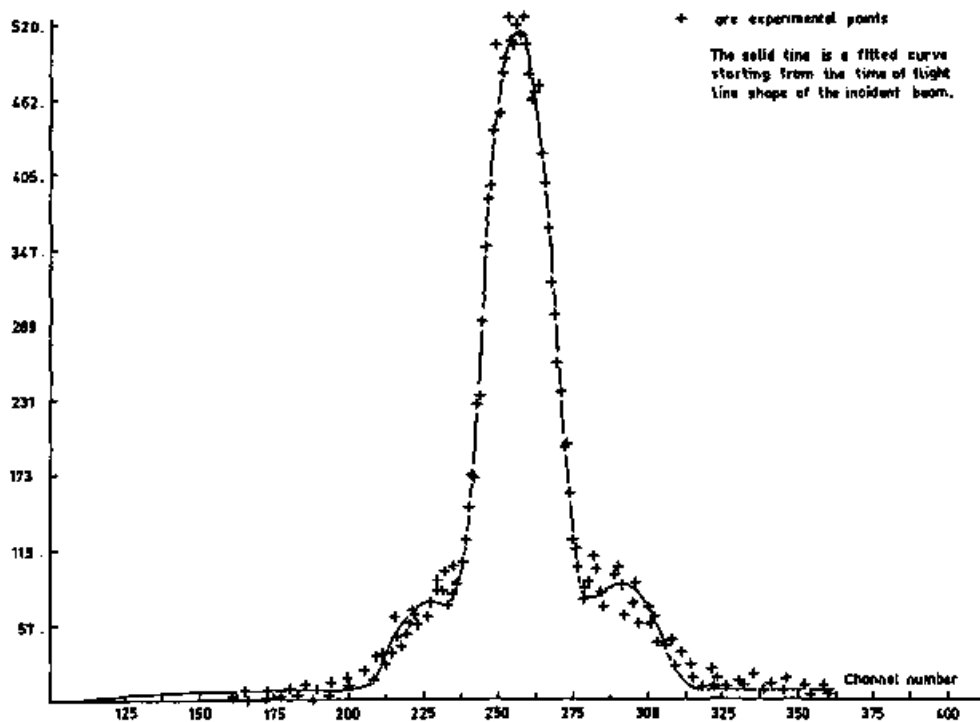


Fig 4Z $J_0(k_0, k_0)$ & $J'_0(k_0)$ の E_0 依存性

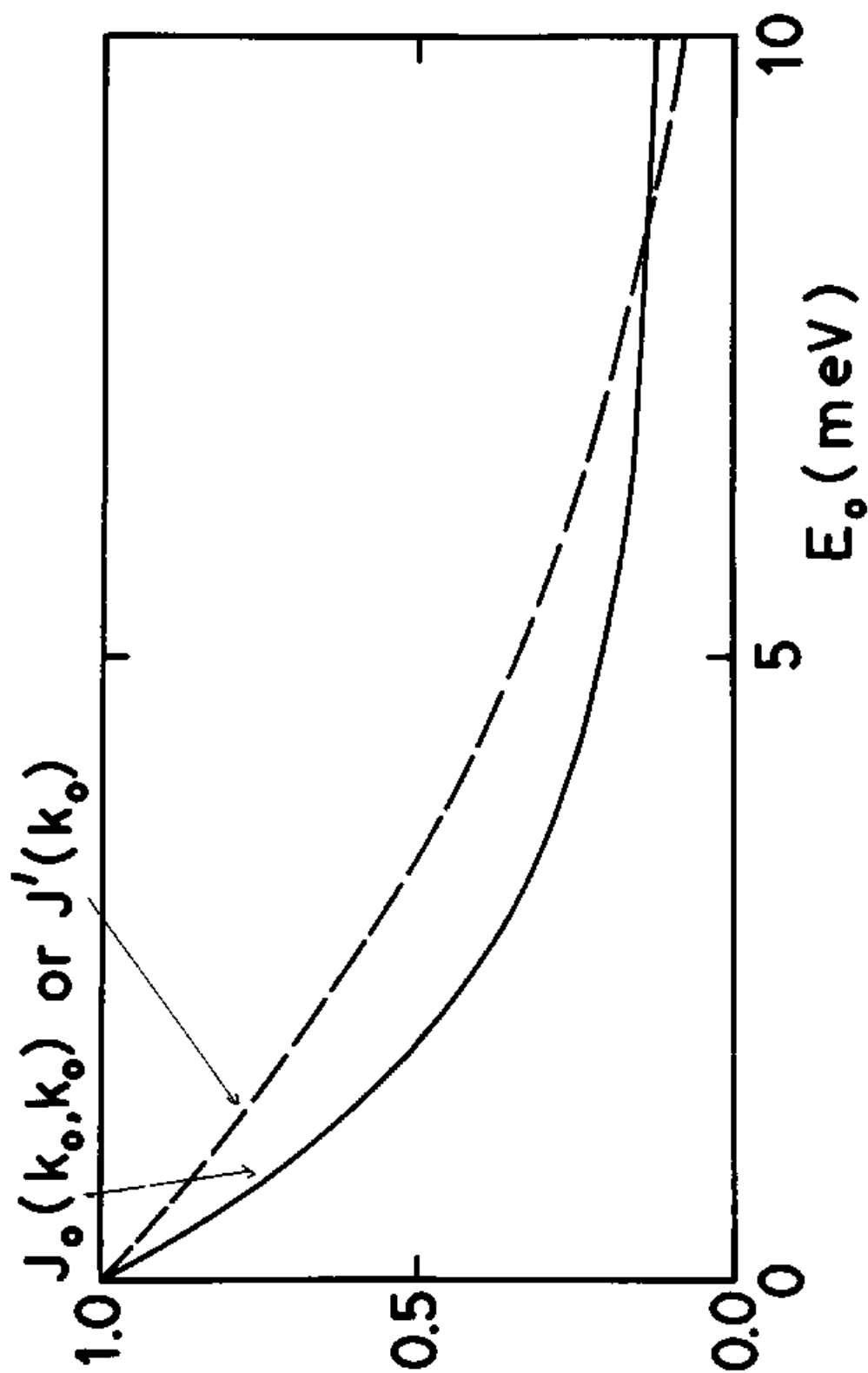


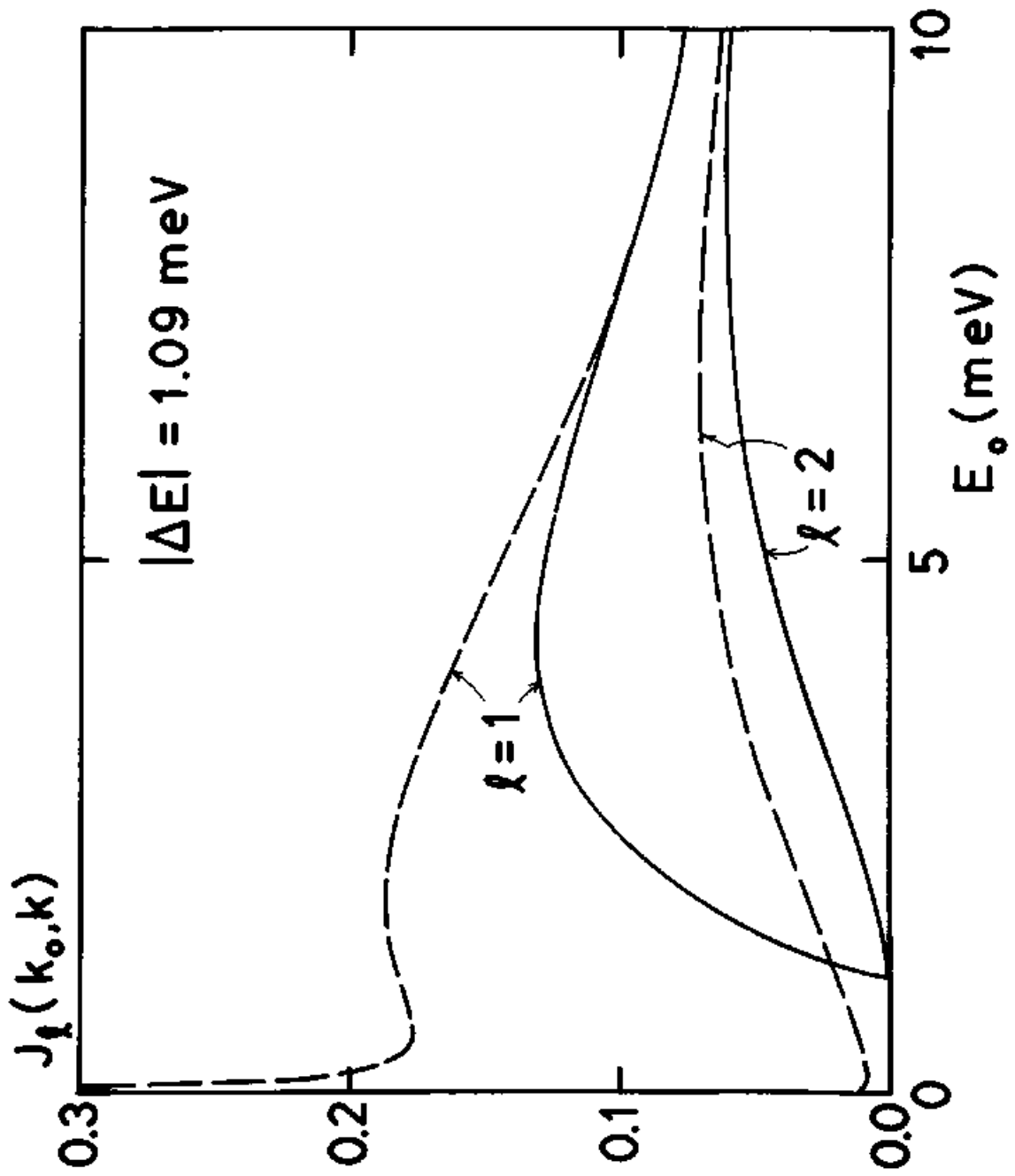
Fig. 4-3 $J_2(k_0, k)$ の E_0 依存性

Fig 4-4 $J_l(k_0, k)$ の E_0 依存性

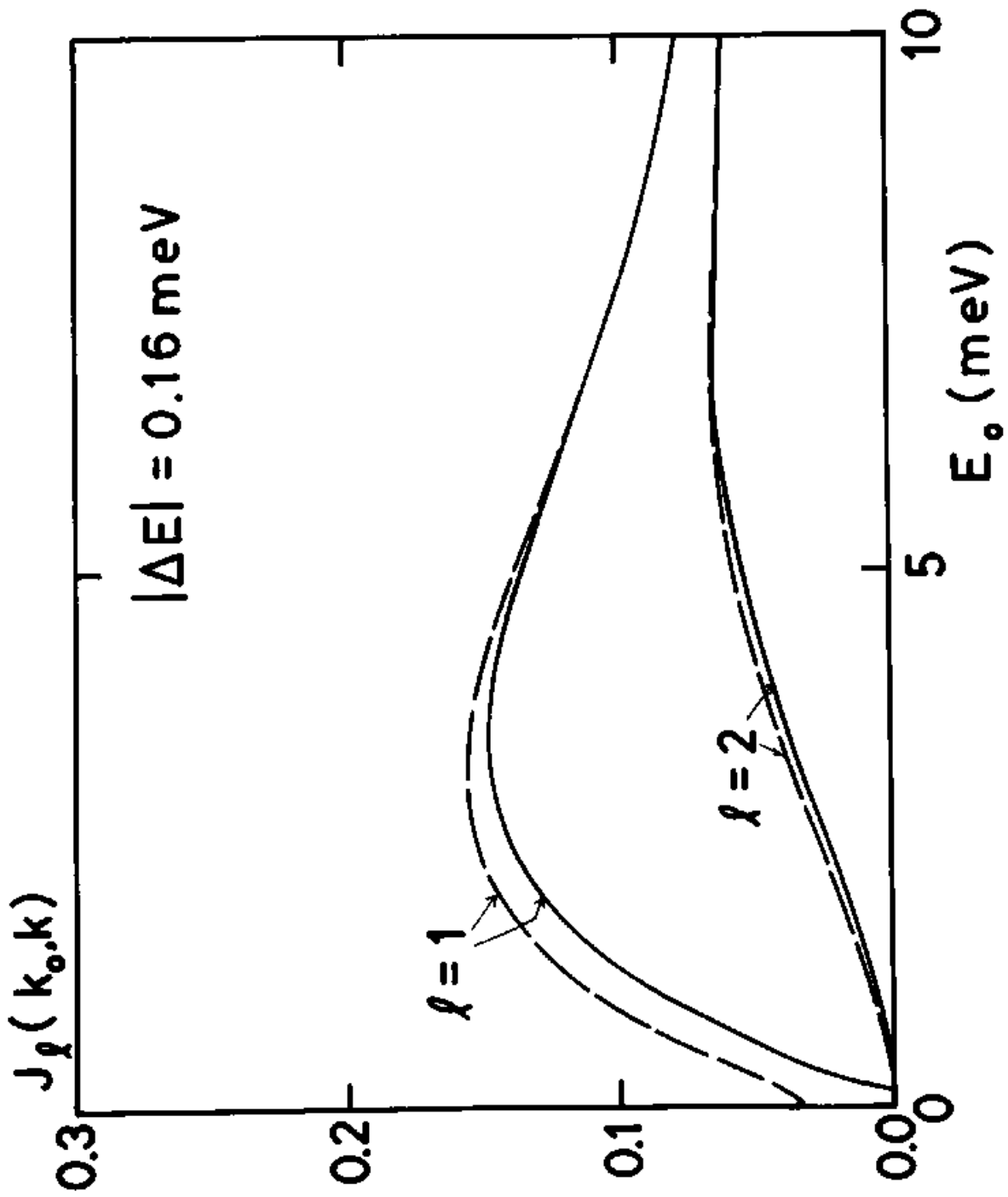


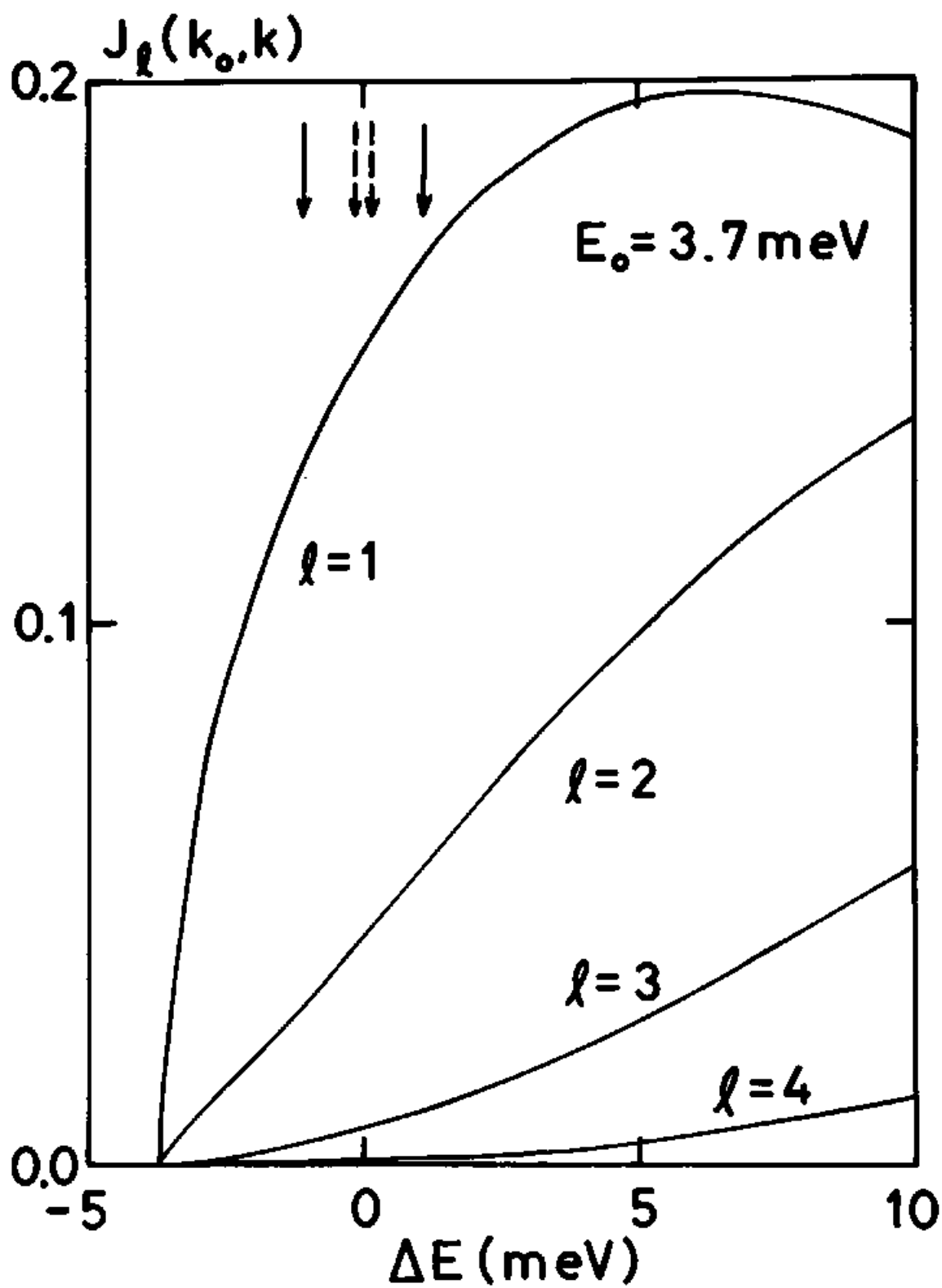
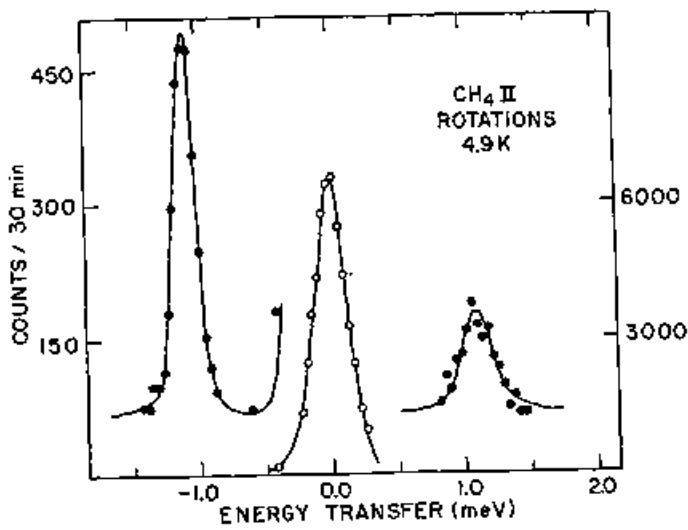
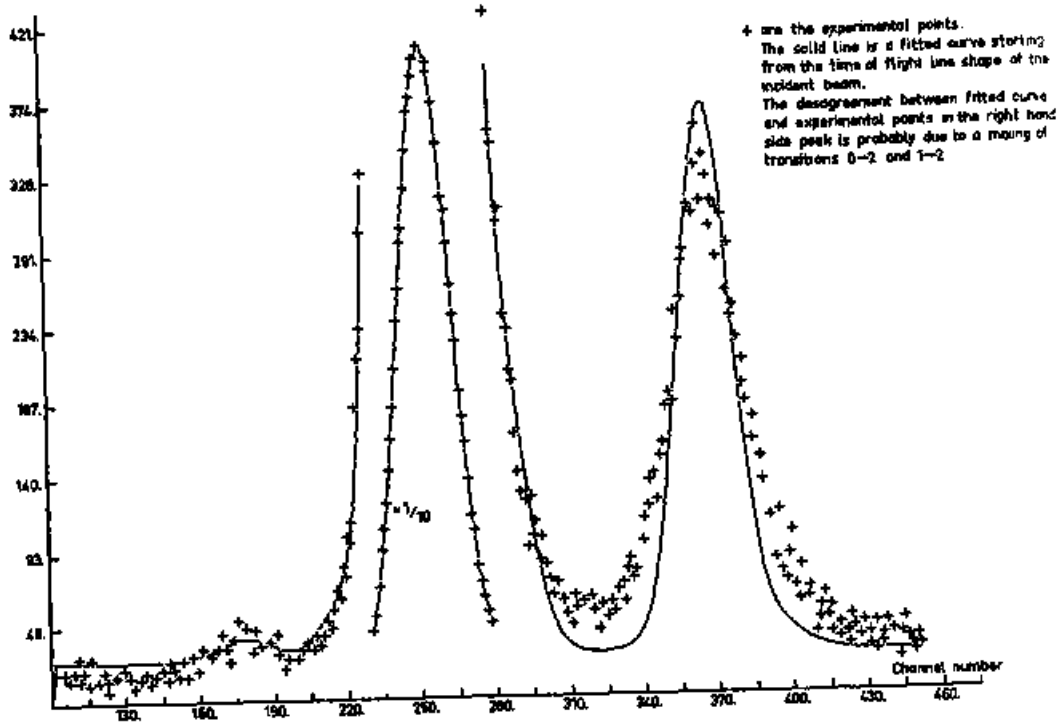
Fig 4-5 $J_l(k_0, k)$ の ΔE 依存性

Fig 2-11 Kahn 1=53 中性子散乱 2 λ 7ト凡 (14)

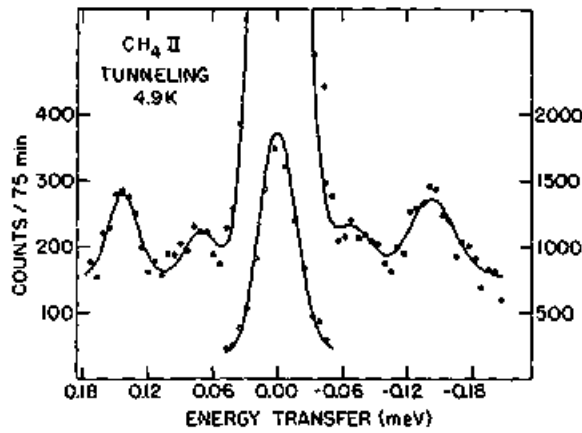


One quarter of the molecules in CH_4II experiences a weak orientational potential of octahedral symmetry. The transition at 1.09 meV is attributed to the $J=0$ and $J=1$ transition, which in zero potential would occur at 1.3 meV [30].

Fig 2-12

Press & Kollmar 1=

53 中性子散乱 1 λ 9ト凡 (15)

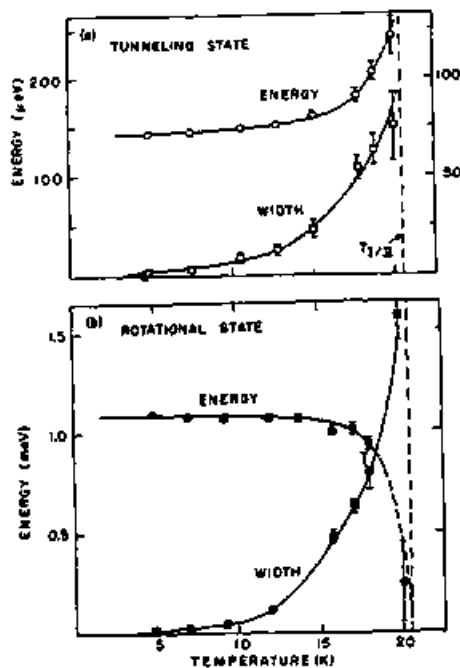


Tunneling spectrum in solid CH_4 ($T = 4.9 \text{ K}$) measured by incoherent neutron scattering at $Q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_i = 3.8 \text{ meV}$, $\Delta E = 42 \text{ \mu eV}$). Solid lines represent computer fits; the right scale refers to the elastic peak (open circles).

Fig 2-13

Press & Kollmar 1953

中性子散乱スペクトル 4)



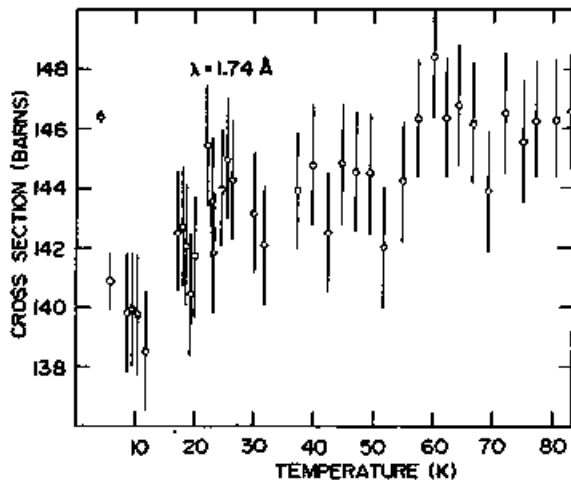
Temperature dependence of energy and line width of (a) $A-T$ tunneling transition and (b) $0-1$ rotational transition in CH_4II . The right scale in (a) refers to the energy width.

Fig 2-14

Press & Kollmar 1953 中性子

非弾性 [27] の位置と幅の

温度依存性 4)



Total cross section per methane molecule as a function of temperature. The change in cross section at 20°K is due to a phase transition in the solid. The high cross section at 4.2°K arises from nuclear spin conversion. The point at 4.2°K is a mean of about a hundred separate determinations so that its standard error is smaller than for the rest of the data.

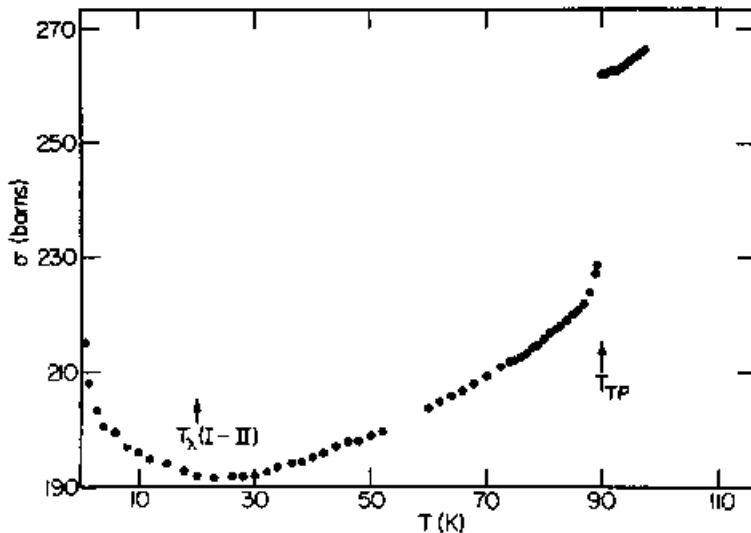
Fig. 2-15

Johnston & Collins 1953

中性子全散乱断面積の温度

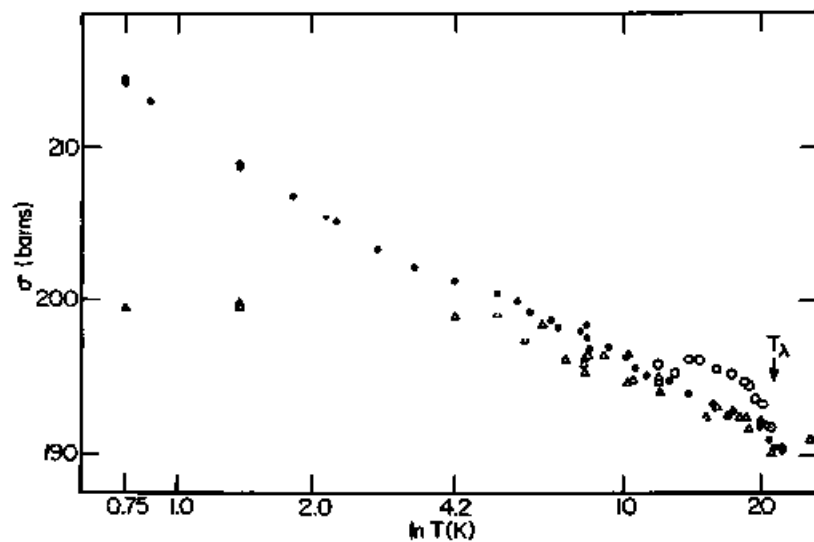
依存性¹⁰⁾

Fig. 2-16 Lushington & Morrison 1953 中性子全散乱断面積の温度依存性¹¹⁾



Equilibrium total neutron cross section of condensed O₂-doped CH₄ as a function of temperature.

Fig. 2-17 Lushington & Morrison (1953) 中性子全散乱断面積の温度変化 (1)



Observed total neutron cross section as a function of temperature: Δ , pure CH_4 (< 200 ppm impurities); \bullet , O_2 -doped CH_4 (0.66 mol-%); \circ , O_2 -doped CH_4 , initial cooling.

III. 全系のハミルトニアン

熱中性子散乱において、中性子と散乱体とを併せて全体のハミルトニアンは下記のように 3つの部分から成り立っている。まず第一は、運動量 p を持つ中性子自身の運動エネルギーである。ここで、 m を中性子 1個の質量とする。次は、散乱体自体の運動を示すハミルトニアン²の部分である。この時、 R^n ($n=1, \dots, N$, N は結晶全体の分子の総数) は各分子の重心の位置を示すものとする。第三は、中性子と散乱体との間の相互作用を表わす部分である。 r を中性子の位置とする。以上をまとめると次のようになる。

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + h(R^1, \dots, R^N) + \hat{V}(r; R^1, \dots, R^N) \quad (2.1)$$

ここで、固体 CH_4 相 II における分子運動、とりわけその回転運動に関しては、量子力学的なモデル (拡張された James-Keenan モデル、つまり EJK モデル) に基づき、分子最近似法を用いて、その固有状態を求めることが行なわれてきた。¹⁾ 分子における他の自由度も 1体近似の範囲内で扱い、結晶全体を 1体近似で表わすと、(2.1)式の右辺第二・三項は

実質的に 1 分子 N 個のト=アンを使った形に置き換える。

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_{M=1}^N \{ h_M(R^M) + \hat{V}_M(r; R^M) \} \quad (2.2)$$

ここで、各分子の寄与は同等であると、記号 M をとる。但し、相 II において、異なる site symmetry を持つ 2 つの部分に分かれているときは、後で考慮する。

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + N \cdot \{ h(R) + \hat{V}(r; R) \} \quad (2.3)$$

R は、ある特定の分子内での μ 番目の nucleus の位置 R_μ の集合 $\{R_\mu\}$ を示す。 $\mu=1 \sim 4$ は protons, $\mu=5$ は carbon atom とする。

$$R_\mu = R_0 + u + \pi_\mu + \xi_\mu \quad (3.4)$$

R_0 : 分子の重心の平衡位置
 u : 分子の重心の, R_0 からのずれ
 π_μ : rigid molecule における μ 番目の nucleus の, R_0 からの変位ベクトル ($\pi_5 = 0$)
 ξ_μ : 分子内振動に基づき μ 番目の nucleus の, π_μ からのずれ

分子の運動に応じて、各自由度ごとに、nucleus の座標 R_μ を (3.4) 式の

に分けた。結晶における分子の重心の微小振動及び分子内の nucleus の微小振動の共に、調和振動の範囲内で行う。つまり、 $|R_0| \gg |u|$, $|r_\mu| \gg |t_\mu|$ を満足する。また、1分子ハミルトニアン $h(R)$ を、分子の各運動の自由度に対応して、次のように分ける。

$$h(R) = h_{ph}(u) + h_r(r_2, \dots, r_5) + h_v(t_2, \dots, t_5) \quad (3.5)$$

(3.5)式の右辺第一項は、分子間の調和振動、第二項は、分子の回転運動、第三項は、分子内振動を示す。従って、各運動の自由度の間のカップリングは含まれていない。中性子散乱の場合、入射エネルギーが 50 meV 程度以下ならば、散乱の前後でマクスの分子内振動の共に基底状態にある状態で、回転状態間の遷移が起こり得るので、吸収や Raman 散乱の場合と違って、特に Coriolis 相互作用を考慮しなくてもよい。また、散乱の前後で、分子間の振動の共に基底状態にあり、 $h_{ph}(u)$ に 0 個 phonon の生成 或いは消滅の起らない場合を行う。以上の、 $h_{ph}(u)$ や $h_v(t_2, \dots, t_5)$ は零点振動を与え、分子の運動は主に回転のハミルトニアン $h_r(r_2, \dots, r_5)$ によって

記述される。

固体メタンの相IIにおける分子の配向秩序は、図3-1のように示される。分子の重心は f.c.c. 格子を作り、8個の sublattices に分かれる。空間群は $Fm\bar{3}c (O_h^6)$ に属する。既述のように、分子間相互作用は、1体化されておき、一分子の姿勢のみで決まる部分、即ち結晶場と、最近接の二分子の双方の姿勢で決まるポテンシャルを一方の分子の姿勢に関して平均した部分、即ち分子場との2通りがある。分子1及び2は、結晶場のみを感じ D_h 分子と呼ばれる。分子3~8は、結晶場のみならず、分子場も感じておき、 D_{2d} 分子と呼ばれる。即ち、実質的には1分子回転ハミルトニアンは次式で与えられる。

$$h_r(r_1, \dots, r_8) = B J^2 + \bar{J}_g \bar{J}_g V_c(\omega) + \epsilon \bar{J}_u \bar{J}_u \hat{U}(\omega, T)$$

$$\left(\epsilon = \begin{cases} 0 & : D_h \text{ 分子} \\ 1 & : D_{2d} \text{ 分子} \end{cases} \right) \quad (3.6)$$

(3.6)式の右辺第一項は、kinetic energyで、 $B (= 7.5583 \text{ K})$ は CH_4 の自由回転定数である。同じく第二項は、結晶場を示し、Euler角 ω の関数である。 ω は結晶固定軸 (crystal-fixed frame, CFF) に対する

3 分子固定軸 (molecule-fixed frame, MFF) の配向と決める。結晶場

$$V_0(\omega) = B [\beta_4 V_4(\omega) + \beta_6 V_6(\omega)] \quad (3.7)$$

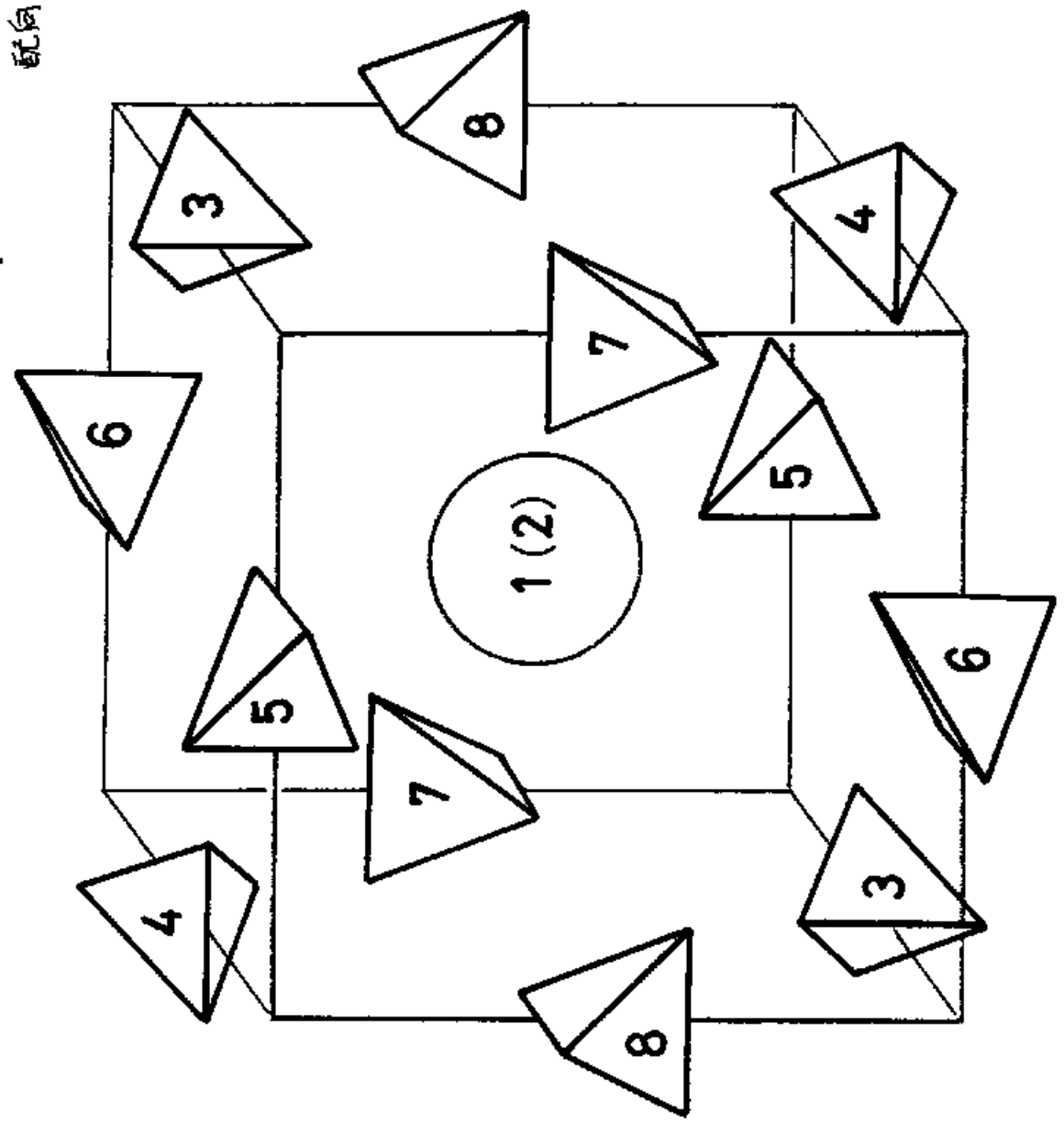
に与られているパラメータ β_4, β_6 は次のように与えられている。 $\beta_4 = 5.43$, $\beta_6 = -7.18$ 。同じく第三項は、分子場を記し、

$$\hat{H}(\omega, T) = \delta_7(T) u_7(\omega) \quad (3.8)$$

に与えるパラメータ $\delta_7(T)$ として、 $T=4.1\text{ K}$ の値、 48.8 B を使う。

$J_g J_g$, $J_u J_u$ は inversion function であり、これらは、MFFに
関するもの、 J_v の付いていないものは、CFPに關するものである。(3.6)式に
示されたように、 D_h 分子では温度依存性がないに対し、 D_{2d} 分子では温度
変化を伴う。 $V_4(\omega)$, $V_6(\omega)$, $u_7(\omega)$ の具体的な形は、論文Aの
付録Aに与えられている。

Fig 3-1
固体系相IIにおける
配向秩序



IV. CH_4 分子 — 正四面体配置のプロトン系 による中性子散乱断面積

Born 近似の下で、分子1個当りの中性子微分散乱断面積は、
一般に次のように示される。^{b)}

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right) = \frac{k}{k_0} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda, \lambda' = \pm \frac{1}{2}} p_{\lambda_0} \sum_{i, f} p_i(T) \times$$

$$\times \left| \langle \lambda k \psi_f | \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \lambda_0 k_0 \psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega + E_i - E_f) \quad (4.1)$$

ここで、

$\left\{ \begin{array}{l} E_0, E : \text{散乱前後の中性子の持つエネルギー} \\ k_0, k : \text{散乱前後の中性子の持つ波数ベクトル} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \hbar\omega = E_0 - E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2) = E_f - E_i \\ \hbar\mathbf{c} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} \end{array} \right.$ (m : 中性子の質量
 E_i, E_f : 散乱前後の分子の持つエネルギー)

であり、 $\hbar\mathbf{c}$ 、以下の記号を用いた。

$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_0, \lambda : \text{散乱前後の中性子のスピン状態} \\ p_{\lambda_0} : \text{入射中性子が } \lambda_0 \text{ の状態に偏極している確率} \end{array} \right.$

ψ_i, ψ_f : 散乱前後の分子全体の波動関数
 $p_i(T)$: 温度 T における散乱前での分子の熱分布

散乱断面積を求めるときには、中性子と散乱体との間の相互作用 $\hat{V}(r, R)$ が必要である。熱中性子の場合、中性子の座標 r と散乱体の座標 R とが一致した時のみ、相互作用が働くという、いわゆる Fermi's pseudopotential を用いる。散乱体が分子のときでも、中性子は各原子によって散乱され、各寄与の和で表わされる。

$$\hat{V}(r, R) = \sum_{\mu=1}^5 \hat{b}_{\mu} \delta(r - R_{\mu}) \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \quad (4.2)$$

($\mu=1\sim 4$ for ${}^1\text{H}$, $\mu=5$ for ${}^{12}\text{C}$)

ここで、散乱長の演算子 \hat{b}_{μ} は、一般に、接点面に依存しない部分 (いわゆる干渉性散乱に属する部分) と、接点面に依存する部分 (いわゆる非干渉性散乱に属する部分) との二つから成り立っている。

$$\hat{b}_{\mu} = b_{\text{coh}, \mu} + \left[\frac{1}{2} \{ i_{\mu}(i_{\mu}+1) \}^{1/2} \right]^{-1} \cdot b_{\text{inc}, \mu} \left(\hat{S}, \hat{i}_{\mu} \right) \quad (4.3)$$

且し, \hat{a} , \hat{a}_μ は 各々, 中性子の 持つ スピン, 分子内の μ 番目の
 核の 持つ スピン を示す。 i_μ は, 核 スピン \hat{a}_μ の 大きさ と示す。
 $b_{coh,\mu}$, $b_{inc,\mu}$ は それぞれ, 分子内の μ 番目の 核 における,
 いわゆる 干渉性 散乱 の 散乱長 及び いわゆる 非干渉性 散乱 の 散乱長
 である。 ところで, CH_4 分子 の 場合, 1 分子 内の 4 個 の プロトン
 による 干渉性 (interference) が, 重要 である。 というのは, 各 散
 乱長 の 大きさは 次の ような 値 をとり, $b_{inc,p}$ が 他 の もの に
 比べて 大きい から である。

$${}^1\text{H} : \begin{cases} b_{coh,p} = -0.378 \times 10^{-12} \text{ cm} \\ b_{inc,p} = 2.52 \times 10^{-12} \text{ " } \end{cases}$$

$${}^{12}\text{C} : \begin{cases} b_{coh,c} = 0.661 \times 10^{-12} \text{ cm} \\ b_{inc,c} = 0 \end{cases}$$

さて, 散乱前後で, 中性子は $\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$, $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の 平面波
 状態 (規格化定数は 1) に あり, これを (4.1) の 右辺 の
 $|\mathbf{k}_0\rangle$, $|\mathbf{k}\rangle$ に それぞれ ^{(4.1)式に} 代入 する。 且, 散乱長 の 演算子

(4.3) 式を (4.2) 式 に 代入 して 得られる 相互作用 $\hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ も

(4.1)式に $\lambda = \lambda_0$ とする。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right) = \frac{k}{k_0} \sum_{\lambda_0, \lambda = \pm \frac{1}{2}} P_{\lambda_0} \sum_{i, f} P_i(T) \times$$

$$\times \left| \langle \lambda \psi_f | \sum_{\mu=1}^5 \left\{ b_{\text{coh}, \mu} + \left[\frac{1}{2} \{ i_p(i_p+1) \} \right]^{-1} b_{\text{inc}, \mu} (\hat{S} \cdot \hat{i}_\mu) \right\} \exp(i\kappa \cdot R_\mu) | \lambda_0 \psi_i \rangle \right|^2 \times$$

$$\times \delta(\kappa\omega + E_i - E_f) \quad , \quad (i_p = \frac{1}{2}) \quad (4.4)$$

ここで、 $\hat{S} = \frac{\hat{\sigma}}{2}$ ($\hat{\sigma}$: Pauli's matrix) に対して、次の一般式が成り立つ。

$$[\hat{S}, \hat{i}_\mu] = [\hat{S}, \hat{i}_\nu] = 0 \text{ のとき,}$$

$$(\hat{S} \cdot \hat{i}_\mu)(\hat{S} \cdot \hat{i}_\nu) = \frac{i}{2} \hat{S} \cdot (\hat{i}_\mu \times \hat{i}_\nu) + \frac{1}{4} (\hat{i}_\mu \cdot \hat{i}_\nu) \quad (4.5)$$

(右辺第1項の i は, imaginary unit)

以下、 λ 射中性子が, unpolarized beam である時を取り扱う。その時、

$P_{1/2} = P_{-1/2} = \frac{1}{2}$ であり、(4.4)式の右辺において、中性子の持つスピン \hat{S} に依存する部分の項、(4.5)式の右辺第1項の形に書ける部分は、ゼロとなり、次のように示される。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right)^{\text{unpolarized}} = \frac{k}{k_0} \sum_{i,f} p_i(t) \left\{ \left| \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^5 b_{\text{coh},\mu} \exp(i\kappa \cdot R_\mu) | \psi_i \rangle \right|^2 \right. \\ \left. + \left\{ i_p(i_p+1) \right\}^{-1/2} b_{\text{inc},p}^2 \langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^4 \hat{a}_\nu \exp(-i\kappa \cdot R_\nu) | \psi_f \rangle \cdot \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^4 \hat{a}_\mu \exp(i\kappa \cdot R_\mu) | \psi_i \rangle \right\} \times \\ \times \delta(k\omega + E_i - E_f) \quad (4.6)$$

($|\psi_f\rangle$ での \hat{a} は、 \cdot は、スピン演算子に対する交換を示す。)

・ 時間相関関数

次に、

$$\delta(k\omega + E_i - E_f) \longrightarrow \frac{1}{2\pi k} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left\{-it\left(\omega + \frac{E_i - E_f}{\hbar}\right)\right\}$$

のように、エネルギー保存を示す δ 関数を時間積分の形に変え、さらに、

(3.5) 式に於ける 1 分子 Hamiltonian $h(R)$ を用いた相互作用表示、

$$\exp\{i\kappa \cdot R_\mu(t)\} \equiv \exp\left\{i\frac{h(R)}{\hbar}t\right\} \exp\{i\kappa \cdot R_\mu\} \exp\left\{-i\frac{h(R)}{\hbar}t\right\} \quad (4.7)$$

を使って、時間相関関数の形にまとめることが出来る。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right)^{\text{unpolarized}} = \frac{k}{k_0} \sum_{i,f} p_i(T) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \times$$

$$\times \left[\langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^5 b_{\text{coh},\nu} \exp\{-i\kappa \cdot R_{\nu}(t)\} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^5 b_{\text{coh},\mu} \exp\{i\kappa \cdot R_{\mu}(t)\} | \psi_i \rangle \right.$$

$$\left. + \left\{i_p(i_p+1)\right\}^{-1/2} b_{\text{inc},p}^2 \langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^4 \hat{a}_{\nu} \exp\{-i\kappa \cdot R_{\nu}(t)\} | \psi_f \rangle \cdot \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^4 \hat{a}_{\mu} \exp\{i\kappa \cdot R_{\mu}(t)\} | \psi_i \rangle \right]$$

但し、スピ演算子 \hat{a}_{μ} と、 $\hbar\omega = \hbar\omega_0$ とは可換であることを使っている。

• 分子の各運動の自由度への分配 (7), (8)

(3.5)式で見たように、分子運動を表わす 1分子ハミルトニアンを 3つの自由度に分けることに対応して、散乱前後における分子の固有状態を 3つの自由度、即ち 平動状態、回転-スピン状態、振動状態のもの積の形で記述出来るとする。

$$\begin{cases} \psi_i \rightarrow (\psi_{ph})_i (\psi_{r-s})_i (\psi_v)_i \\ \psi_f \rightarrow (\psi_{ph})_f (\psi_{r-s})_f (\psi_v)_f \end{cases}$$

ここで、回転運動を表わす 1分子ハミルトニアン H_r は、スピ演算子を含みながら
 Department of Chemistry, Kyoto University

おこすす、その固有状態に関しては、Pauliの原理の要請に従って、回転状態
 の振動状態に強く制限されていることに注意する必要がある。各原子の
 座標が (3.4) 式で記述出来る時、重心の平衡位置 $R_0 = 0$ とすることに
 より、左のδに各運動の自由度=とくに相関関数が与えられる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)^{\text{unpolarized}} &= \frac{k}{k_0} \sum_{i,f} p_i(T) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \times \\
 &\times \left[\langle (\psi_{pl})_i | \exp\{-i\kappa \cdot U(0)\} | (\psi_{pl})_f \rangle \langle (\psi_{pl})_f | \exp\{i\kappa \cdot U(t)\} | (\psi_{pl})_i \rangle \times \right. \\
 &\times \langle (\psi_{r-s})_i | \sum_{\nu=1}^5 b_{\text{rad},\nu} \exp\{-i\kappa \cdot r_{\nu}(0)\} | (\psi_{r-s})_f \rangle \langle (\psi_{r-s})_f | \sum_{\mu=1}^5 b_{\text{rad},\mu} \exp\{i\kappa \cdot r_{\mu}(t)\} | (\psi_{r-s})_i \rangle \times \\
 &\times \langle (\psi_v)_i | \exp\{-i\kappa \cdot t_{\nu}(0)\} | (\psi_v)_f \rangle \langle (\psi_v)_f | \exp\{i\kappa \cdot t_{\mu}(t)\} | (\psi_v)_i \rangle \\
 &+ \{i_p(i_r+1)\}^{-1/2} b_{\text{inc},p}^2 \langle (\psi_{pl})_i | \exp\{-i\kappa \cdot U(0)\} | (\psi_{pl})_f \rangle \langle (\psi_{pl})_f | \exp\{i\kappa \cdot U(t)\} | (\psi_{pl})_i \rangle \times \\
 &\times \langle (\psi_{r-s})_i | \sum_{\nu=1}^4 \hat{z}_{\nu} \exp\{-i\kappa \cdot r_{\nu}(0)\} | (\psi_{r-s})_f \rangle \langle (\psi_{r-s})_f | \sum_{\mu=1}^4 \hat{z}_{\mu} \exp\{i\kappa \cdot r_{\mu}(t)\} | (\psi_{r-s})_i \rangle \times \\
 &\times \left. \langle (\psi_v)_i | \exp\{-i\kappa \cdot t_{\nu}(0)\} | (\psi_v)_f \rangle \langle (\psi_v)_f | \exp\{i\kappa \cdot t_{\mu}(t)\} | (\psi_v)_i \rangle \right] \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

熱分布状態も、各運動の自由度=とくに与えられるとす。

$$\sum_{i,f} p_i(T) \rightarrow \sum_{i_{pl}, f_{pl}} p_i^{pl}(T) \sum_{i_{r-s}, f_{r-s}} p_i^{r-s}(T) \sum_{i_v, f_v} p_i^v(T)$$

。 フォノン状態からの寄与

フォノンに関する自由度のみ注目し、熱平衡状態を次のように取る。

$$\begin{aligned} & \langle \exp \{-i\kappa \cdot u(0)\} \exp \{i\kappa \cdot u(t)\} \rangle_{T-ph} \\ & \equiv \sum_{i,f} \rho_i^h(T) \langle (f|ph)_i | \exp \{-i\kappa \cdot u(0)\} | (f|ph)_f \rangle \langle (f|ph)_f | \exp \{i\kappa \cdot u(t)\} | (f|ph)_i \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

$[\hat{A}, \hat{B}]$ が c -number となる場合は \hat{A}, \hat{B} に対し、次の一般式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \langle \exp \hat{A} \exp \hat{B} \rangle_{T-ph} &= \exp \left\{ \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right\} \langle \exp (\hat{A} + \hat{B}) \rangle_{T-ph} \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right\} \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle (\hat{A} + \hat{B})^2 \rangle_{T-ph} \right\} \quad (\text{Bloch の恒等式}) \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \langle \hat{A}^2 + \hat{B}^2 + 2\hat{A}\hat{B} \rangle_{T-ph} \right\} \end{aligned} \quad (4.11)$$

但し、 \hat{A}, \hat{B} は Boson operators である。 (4.11) 式を用いて、(4.10) 式を

変形すると、

$$\begin{aligned} & \langle \exp \{-i\kappa \cdot u(0)\} \exp \{i\kappa \cdot u(t)\} \rangle_{T-ph} \\ &= \exp \{-2W(\kappa)\} \exp \left\{ \langle \{ \kappa \cdot u(0) \} \{ \kappa \cdot u(t) \} \rangle_{T-ph} \right\} \\ &= \exp \{-2W(\kappa)\} \left\{ 1 + \langle \{ \kappa \cdot u(0) \} \{ \kappa \cdot u(t) \} \rangle_{T-ph} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (4.12)$$

そこで, $W(k)$ を次のように定義する。

$$W(k) = \frac{1}{2} \langle \{K \cdot u(t)\}^2 \rangle_{T-ph} = \frac{1}{2} \langle \{K \cdot u(t)\}^2 \rangle_{T-ph} \quad (4.13)$$

結晶が cubic symmetry の時, $W(k)$ は, k の方向に依らず (k の長さに依らず),

$W(k) = r_{ph} k^2$ とおける。 (4.12) 式における, exponential の展開第1項

は, 微小振動に対する弾性散乱 (0-phonon scattering) を示し, 第2項以降は,

同じく微小振動に対する非弾性散乱 (1-phonon, 2-phonon, ..., scattering) を示す。

入射中性子のエネルギーが 50 meV 程度以下ならば, n-phonon processes ($n \neq 0$)

の寄与は小さいと考えられ, 以下では 0-phonon の場合を扱う。この時,

微小振動の寄与は, Debye-Waller factor $\exp\{-r_{ph} k^2\}$

の形で表わされる。

以上, 分子内振動に関しても, 同様に 0-phonon process のみを扱い,

Debye-Waller factor $\exp\{-r_v k^2\}$ の形で表わす。

以上より、散乱断面種別 σ の σ は σ_{pol} 、回転- $2\sigma_z$ 状態に関する相関関数の形で書かれる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{unpolarized}} &= \frac{k}{k_0} \exp(-YK^2) \sum_{i,f} p_i(\tau) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \cdot \\ &\cdot \left[\langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^5 b_{\text{coh},\nu} \exp[-i\kappa \cdot \mathbf{r}_{\nu}(t)] | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^5 b_{\text{coh},\mu} \exp[i\kappa \cdot \mathbf{r}_{\mu}(t)] | \psi_i \rangle \right. \\ &\left. + \{i_p(i_p+1)\}^{-1/2} b_{\text{inc},p}^2 \langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^4 \hat{a}_{\nu} \exp[-i\kappa \cdot \mathbf{r}_{\nu}(t)] | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^4 \hat{a}_{\mu} \exp[i\kappa \cdot \mathbf{r}_{\mu}(t)] | \psi_i \rangle \right] \end{aligned} \quad (4.14)$$

$\equiv \sigma$,

$$Y \equiv Y_{\text{pl}} + Y_v \quad (4.15)$$

であり、prefix の $r-s$ は 表 17-3。

• 回転-揺動状態の寄与

すなわち、スピンの演算子 \hat{i}_μ, \hat{i}_ν のスカラー積を, spherical components

$$\begin{cases} \hat{i}_\pm = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{i}^x \pm i \hat{i}^y) \\ \hat{i}^0 = \hat{i}^z \end{cases} \quad (4.16)$$

を用いて, 次のように書き換える,

$$(\hat{i}_\nu \cdot \hat{i}_\mu) = \sum_{q=0, \pm 1} \begin{pmatrix} 1 & -q & 1 \\ i_\nu & i_\mu & 0 \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

但し, up a spin state, α or β に対して,

$$\hat{i}^+ \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}, \quad \hat{i}^- \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}, \quad \hat{i}^0 \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

を満足する。先に述べたように, 回転状態 or 振動状態を 0 phonon process と

取ると, 水の運動の自由度については 時間的に依存しない。従って,

(4.14)式の時間積分の実行によって, 回転-揺動状態に関する項は保存

を示す 5-関数が得られる。

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)^{\text{unpolarized}} = \sum_{l_i, l_f} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{l_i \rightarrow l_f} \delta(k\omega + E_i - E_f) \quad (4.19)$$

$= z^2,$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{l_i \rightarrow l_f} \equiv \frac{k}{k_0} \exp(-r k^2) \sum_{\substack{I_{u_i}, \Gamma_{i'}^c, \\ I_{u_f}, \Gamma_f^c}} P_i(\tau) \times$$

$$\times \left[\langle \psi_i | \left(b_{coh,c} + b_{coh,p} \sum_{\mu=1}^4 \exp\{-i\kappa \cdot r_{\mu}(t)\} \right) | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \left(b_{coh,c} + b_{coh,p} \sum_{\mu=1}^4 \exp\{i\kappa \cdot r_{\mu}(t)\} \right) | \psi_i \rangle \right. \\ \left. + (i_p(i_p+1))^{-1/2} b_{inc,p}^2 \sum_{q=0, \pm 1} \binom{q}{i_p} \langle \psi_i | \sum_{\nu=1}^4 i_{\nu}^{q-\nu} \exp\{-i\kappa \cdot r_{\nu}(t)\} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\mu=1}^4 i_{\mu}^{q-\mu} \exp\{i\kappa \cdot r_{\mu}(t)\} | \psi_i \rangle \right] \quad (4.20)$$

であり、次の記号を用いる。

- l_i, l_f : 始, 終状態に l の z -成分
- I_{u_i}, I_{u_f} : 始, 終状態に u の z -成分の射影量子数
- Γ_i^c, Γ_f^c : 始, 終状態に l の z -成分の空間部分の成分

I_{u_i} 及び Γ_i^c は、その取り得る可能な数が z -成分の縮退度と等しく、 l_i 、

特定の z -成分状態 ψ に指定されたが来す。

• (symmetrization of operators) ⁵⁾

rotational operator $g_{\mu} \equiv \exp(i\mathbf{r}_{\mu} \cdot \mathbf{r}_{\mu})$ or spin operator $\frac{1}{2} \sigma_{\mu}$ (\rightarrow 112, 対称化,
 の操作を 行状のため, 次のベクトルを準備する,

$$\hat{\mathbb{I}}^{+g} = \begin{bmatrix} \hat{I}_0 \\ \hat{I}_1 \\ \hat{I}_2 \\ \hat{I}_3 \\ \hat{I}_4 \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathbb{I}}^{-g} = \begin{bmatrix} \hat{I}_4 \\ \hat{I}_3 \\ \hat{I}_2 \\ \hat{I}_1 \\ \hat{I}_0 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{G} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ g_4 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{F} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

$\hat{\mathbb{I}}^{+g}$ or \mathbb{F} is, 文の $\hat{\mathbb{I}}^{-g}$ or \mathbb{G} is 変換 $\Gamma = 0$ のである。

$$\hat{\mathbb{I}}^{+g} \equiv \mathbb{U} \hat{\mathbb{I}}^{-g} \quad (4.22)$$

$$\mathbb{F} \equiv \mathbb{U} \mathbb{G} \quad (4.23)$$

\Rightarrow 文, 次の unitary matrix \mathbb{U} is $\mathbb{U}^{-1} = \mathbb{U}^{\dagger}$

$$\mathbb{U} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -\delta & \delta & -\delta^* & \delta^* \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ \delta^* & -\delta^* & \delta & -\delta \end{bmatrix} \quad \left(\delta \equiv \exp\left(i\frac{\pi}{4}\right) = \frac{1+i}{\sqrt{2}} \right) \quad (4.24)$$

$$(\mathbb{U}^{\dagger} \mathbb{U} = 1)$$

\Rightarrow 文, 文の 変換 is $\Gamma = 0$.

$$\sum_{\nu=1}^4 \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i\nu} \exp(i\kappa \cdot r_{\nu}) = (\hat{i}^{-g})^t \cdot \mathcal{G}^* = (\hat{i}^{-g} \mathcal{U}^{\dagger}) \cdot (\mathcal{U}^* \mathcal{G})^* \\ = \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} \cdot \mathcal{F}^* = \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} \mathcal{F}_{\Gamma}^* = \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} \mathcal{F}_{\Gamma}^* \quad (4.25)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{但, } \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} \text{ は, } \frac{\Lambda_{\pm 1}^{-g}}{i} \text{ と } -\frac{\Lambda_{\mp 1}^{-g}}{i} \text{ に変えて } \kappa \text{ を } \\ \mathcal{F}_{\nu} \text{ は, } f_{\pm 1} \text{ と } -f_{\mp 1} \text{ に変えて } \kappa \text{ を } \\ \text{ } \end{array} \right) \text{ 変えて } \kappa \text{ の 軌道 を 選ぶ。}$$

次に,

$$\sum_{\mu=1}^4 \frac{\Lambda_{\mu}^{-g}}{i\mu} \exp(i\kappa \cdot r_{\mu}) = (\hat{i}^{-g})^t \cdot \mathcal{G} = (\hat{i}^{-g} \mathcal{U}^{\dagger}) \cdot (\mathcal{U} \mathcal{G}) \\ = \frac{\Lambda_{\mu}^{-g}}{i} \cdot \mathcal{F} = \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} (\rightarrow S(\Gamma)) \frac{\Lambda_{\mu}^{-g}}{i} \mathcal{F}_{\Gamma} \quad (4.26)$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{但, } \Gamma=A \text{ は, } \Gamma=-\Gamma \text{ は, } S(\Gamma) = \begin{cases} 0 & (\Gamma=A) \\ \Gamma & (\Gamma=0, \pm 1) \end{cases} \end{array} \right) \text{ である。}$$

次に, (4.20)式は,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f} = \frac{k}{k_0} \exp(-r\kappa^2) \sum_{\substack{I_{ni}, r_i^c \\ I_{nf}, r_f^c}} p_i(\tau) \times \left[\begin{array}{l} b_{coh, c}^2 \delta_{i, f} \\ + 2 b_{coh, c} b_{coh, p} \{ \langle \psi_i | f_A^* | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | f_A | \psi_i \rangle \} \delta_{i, f} \\ + 4 b_{coh, p}^2 \langle \psi_i | f_A^* | \psi_f \rangle \langle \psi_f | f_A | \psi_i \rangle \\ + \{ i\nu(i\nu+1) \}^{-1/2} b_{inh, p}^2 \sum_{q=0, \pm 1} (\rightarrow) \langle \psi_i | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} f_{\Gamma} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} (\rightarrow) \frac{\Lambda_{\nu}^{-g}}{i} f_{\Gamma} | \psi_i \rangle \end{array} \right] \quad (4.2)$$

である。

• $g_{\mu} = \exp(i\kappa \cdot r_{\mu})$ の展開と, 結晶軸への変換

rotational operator $g_{\mu} = \exp(i\kappa \cdot r_{\mu})$ の行列要素の計算が実行可能と

153 53に, κ 及び r_{μ} の方向に關して球関数展開を行なう。

$$\exp(i\kappa \cdot r_{\mu}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(\kappa r) \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\vartheta_{\kappa}, \varphi_{\kappa}) Y_{l,m}(\vartheta_{\mu}, \varphi_{\mu}) \quad (4.28)$$

$\equiv Z$, $(\vartheta_{\kappa}, \varphi_{\kappa})$, $(\vartheta_{\mu}, \varphi_{\mu})$ はそれぞれ空間固定軸 (laboratory system) (= μ 軸) (X, Y, Z) の方位角, κ 及び r_{μ} の方向を示す。又, $j_l(x)$ は $l \geq 2$ の spherical Bessel function である。 ($\kappa = |\kappa|$, $r = |r_{\mu}|$) 更に, 結晶固定軸 (X_c, Y_c, Z_c) 上, (X, Y, Z) の方位角 Euler 角 $\{R\}$ を使った。従って,

実際, (X_c, Y_c, Z_c) の方位角と $(\vartheta_{\mu}, \varphi_{\mu})$ と, $(\vartheta_{\mu}^c, \varphi_{\mu}^c)$ と結び,

$$Y_{l,m}(\vartheta_{\mu}, \varphi_{\mu}) = \sum_{M=-l}^l Y_{l,M}(\vartheta_{\mu}^c, \varphi_{\mu}^c) D_{M,m}^{(l)}(\{R\}) \quad (4.29)$$

と表わすことができる。従って, (4.21), (4.23) 式で定義された $f_{\Gamma} (\Gamma=A, \pm 1, 0)$ は,

$$f_{\Gamma} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^4 u_{\mu} \exp(i\kappa \cdot r_{\mu}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(\kappa r) \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\vartheta_{\kappa}, \varphi_{\kappa}) \sum_{M=-l}^l \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^4 u_{\mu} Y_{l,M}(\vartheta_{\mu}^c, \varphi_{\mu}^c) D_{M,m}^{(l)}(\{R\}) \quad (4.30)$$

で与えられる。但し、 $\frac{1}{2}u_{\Gamma\mu}$ は、(4.24)式の行列 \mathbb{U} の要素である。この表現は、 R の方向 RW 結晶固定軸の方向 (R) (つまり (x, y, z) に対して) の関数として示される。

すなわち、第3の座標軸として、分子固定軸 $(3, 7, 5)$ (図4-1) を導き、 (x_0, y_0, z_0) の見= Euler角 $\{\omega\}$ を使って $(3, 7, 5)$ を決める。実際、 $(3, 7, 5)$ の見直したときの $(\theta_\mu^0, \varphi_\mu^0)$ 即ち、分子の標準姿勢における各原子の位置を $(\theta_\mu^0, \varphi_\mu^0)$ とすれば、

$$Y_{l,m}(\theta_\mu^0, \varphi_\mu^0) = \sum_{k=-l}^l Y_{l,k}(\theta_\mu^0, \varphi_\mu^0) D_{k,m}^{(l)}(\{\omega\}) \quad (4.31)$$

と表わすことができる。よって

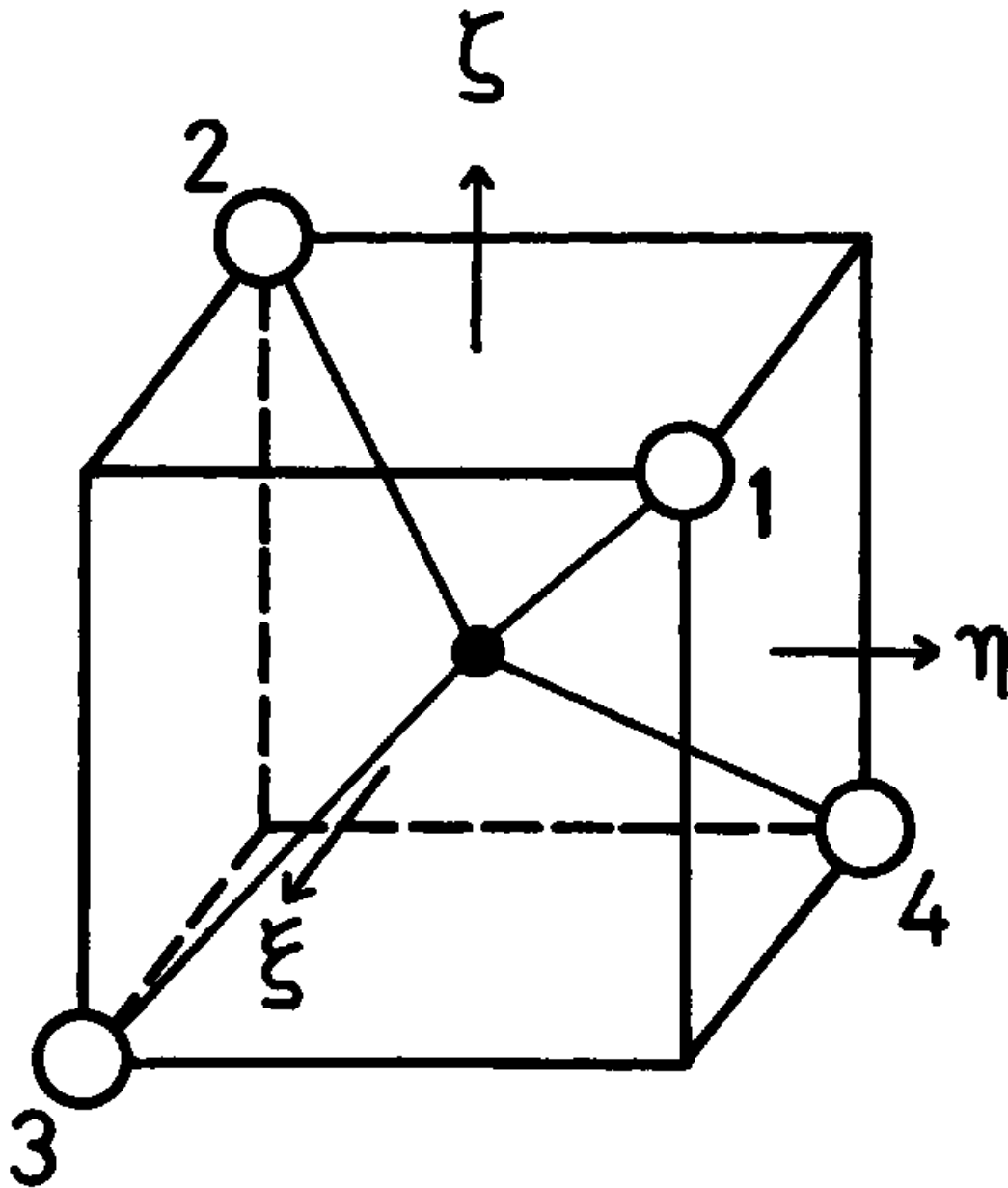
$$f_{\Gamma} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(xr) \sum_{m=-l}^l Y_{l,m}^*(\theta_\mu, \varphi_\mu) \sum_{n=-l}^l D_{n,m}^{(l)}(R) \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^{\Gamma} D_{k,m}^{(l)}(\{\omega\}) \quad (4.32)$$

すなわち、 $\alpha_{l,k}^{\Gamma}$ の symmetrized sum を用いる。

$$\alpha_{l,k}^{\Gamma} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{\mu=1}^4 u_{\Gamma\mu} Y_{l,k}(\theta_\mu^0, \varphi_\mu^0) \quad (\Gamma = A, z, t, o) \quad (4.33)$$

$$\left(\mathbb{U} = \left[\frac{1}{2} u_{\Gamma\mu} \right], \text{ of (4.24)} \right)$$

Fig 4-1 分子軸 (ξ, η, ζ) から見た 4個の原子の位置



(4.27) の右辺は \bar{I} の 4 つの部分に分解される。

- (i) incoherent scattering between a proton and a neutron
- (ii) coherent scattering between a proton and a neutron
- (iii) coherent scattering between a proton or a carbon atom and a neutron
- (iv) coherent scattering between a carbon atom and a neutron

$$\begin{aligned}
 & \text{(i)} \quad \langle \psi_i | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} I_{\Gamma}^{A-B} f_{\Gamma}^* | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} I_{-\Gamma}^{A-B} f_{\Gamma} | \psi_i \rangle \\
 &= (4\pi) \sum_{l'=0}^{\infty} (-i)^{l'} j_{l'}(kr) \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l', m'}^*(\theta_k, \varphi_k) \sum_{M'=-l'}^{l'} D_{M', m'}^{(l')}(\beta) \sum_{k'=-l'}^{l'} 2\sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} \alpha_{\Gamma, k'}^{A-B} \langle \psi_i | D_{k', M'}^{(l')} I_{\Gamma}^{A-B} | \psi_f \rangle \\
 &\times (4\pi) \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{l, m}^*(\theta_k, \varphi_k) \sum_{M=-l}^l D_{M, m}^{(l)}(\beta) \sum_{k=-l}^l 2\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} (-i)^{\Gamma} \alpha_{\Gamma, k}^A \langle \psi_f | D_{k, M}^{(l)} I_{\Gamma}^{A-B} | \psi_i \rangle \quad (4.34a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{(ii)} \quad \langle \psi_i | f_A^* | \psi_f \rangle \langle \psi_f | f_A | \psi_i \rangle \\
 &= (4\pi) \sum_{l'=0}^{\infty} (-i)^{l'} j_{l'}(kr) \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l', m'}^*(\theta_k, \varphi_k) \sum_{M'=-l'}^{l'} D_{M', m'}^{(l')}(\beta) \sum_{k'=-l'}^{l'} 2\sqrt{\frac{2l'+1}{4\pi}} \alpha_{\Gamma, k'}^A \langle \psi_i | D_{k', M'}^{(l')} | \psi_f \rangle \\
 &\times (4\pi) \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{l, m}^*(\theta_k, \varphi_k) \sum_{M=-l}^l D_{M, m}^{(l)}(\beta) \sum_{k=-l}^l 2\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \alpha_{\Gamma, k}^A \langle \psi_f | D_{k, M}^{(l)} | \psi_i \rangle \quad (4.34b)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{(iii)} \quad \langle \psi_i | f_A^* | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | f_A | \psi_i \rangle = 2 \operatorname{Re} \{ \langle \psi_i | f_A | \psi_i \rangle \} \\
 &= 2 \operatorname{Re} \left\{ (4\pi) \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{l, m}^*(\theta_k, \varphi_k) \sum_{M=-l}^l D_{M, m}^{(l)}(\beta) \sum_{k=-l}^l 2\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \alpha_{\Gamma, k}^A \langle \psi_i | D_{k, M}^{(l)} | \psi_i \rangle \right\} \quad (4.34c)
 \end{aligned}$$

(iv) 1

$|\psi_i\rangle, |\psi_f\rangle, D_{k, M}^{(l)}, D_{k', M'}^{(l')}$ は $\mathcal{L}_k = \{m\}$ の基底 $\{m\}$, $\mathcal{L}_{k'} = \{m'\}$ の基底 $\{m'\}$ と \bar{I} の基底 $\{\Gamma\}$ である。

・多結晶状態

空間固定軸 (X, Y, Z) から見て, 結晶固定軸 (X_c, Y_c, Z_c) 自身の姿勢を与える

Euler 角 $\{R\}$ に 関して, 平均操作を 行おうとすると, 多結晶状態に 対応する

散乱断面積を 求めることになる。 (i) R_{20} に対して,

$$\frac{1}{4\pi^2} \int d\{R\} \mathcal{D}_{K', m'}^{(l)*}(\{R\}) \mathcal{D}_{K, m}^{(l)}(\{R\}) = \frac{1}{2l+1} \delta_{l' l} \delta_{K' K} \delta_{m' m} \quad (4.35 a)$$

であり, K の方向に関する部分と比較すると,

$$\sum_{m'=-l}^{l'} \sum_{m=-l}^l Y_{l', m'}(\theta_{K'}, \varphi_{K'}) Y_{l, m}^*(\theta_K, \varphi_K) \times \frac{1}{2l+1} \delta_{l' l} \delta_{K' K} \delta_{m' m} = \delta_{l' l} \delta_{K' K} \frac{1}{4\pi} \quad (4.36 a)$$

と一致。同様に, (ii) に対して,

$$\frac{1}{4\pi^2} \int d\{R\} \mathcal{D}_{K, m}^{(l)}(\{R\}) 1 = \delta_{l 0} \delta_{K 0} \delta_{m 0} \quad (4.35 b)$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_{l, m}^*(\theta_K, \varphi_K) 1 \times \delta_{l 0} \delta_{K 0} \delta_{m 0} = \delta_{l 0} \delta_{K 0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (4.36 b)$$

と一致。したがって, 多結晶状態の場合, K の方向に依存しない。

3/2, 2,

$$(i) \frac{k}{k_0} \exp(-r\kappa^2) \sum_{\substack{I_{ni}, r_i, \\ I_{ng}, r_g}} p_i(r) \cdot 4(ip(ip+2))^{-1/2} b_{in,p}^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(\kappa r) \sum_{M=-l}^l \sum_{q=0, \pm 1} (\pm)^q \times$$

$$\times \langle \psi_i | \sum_{\Gamma=A \pm 1, 0} \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^{\Gamma} \Delta_{k,M}^{(l)*} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{\Gamma=A \pm 1, 0} (\pm)^{2\Gamma} \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^{\Gamma} \Delta_{k,M}^{(l)} | \psi_i \rangle$$

$$(ii) \frac{k}{k_0} \exp(-r\kappa^2) \sum_{\substack{I_{ni}, r_i, \\ I_{ng}, r_g}} p_i(r) \cdot 16 b_{in,p}^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(\kappa r) \sum_{M=-l}^l \times$$

$$\times \langle \psi_i | \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^{A*} \Delta_{k,M}^{(l)*} | \psi_f \rangle \langle \psi_f | \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^A \Delta_{k,M}^{(l)} | \psi_i \rangle$$

$$(iii) \delta_{i,f} \exp(-r\kappa^2) w_i^2 p_i(r) \delta b_{in,p} b_{in,p} j_0(\kappa r)$$

$$(iv) \delta_{i,f} \exp(-r\kappa^2) w_i^2 p_i(r) b_{in,0}^2$$

==> w_i は 水素原子の 4個の 2p-orbital の空間部分に亙る 積密度 である。

さて, (i) ~ (iv) は 理々, 4, 16, 8, 1 は それぞれ $n_p, n_p^2, 2n_p n_c, n_c^2$

に対応 (2-3 と 4-5) される。但し, $n_p = 4$ (1分子内の 2p-orbital の個数), $n_c = 1$ (1分子内

の 炭素原子の個数) である。即ち, coherent scattering には nuclei の数の自乗に比例し,

incoherent scattering には, nuclei の数に比例する。即ち, (i) は $l=0$ の場合, $|\psi_i\rangle = |\psi_f\rangle$

となり, $\frac{I_i(I_i+1)}{4ip(ip+2)}$ (I_i : 水素原子の spin, 分子全体での 2s-orbital の spin, $i_p = \frac{1}{2}$) という項が現れる,

分子内の 4個の 2p-orbital による 干渉効果を示す。

又, pm part に関する行列要素は次の関係式,

$$\langle (\Gamma\sigma, I_n)_f | \hat{I}_{\Gamma_0}^q | (\Gamma\sigma, I_n)_i \rangle = (-)^{q+S(\Gamma_0)} \langle (\Gamma\sigma, I_n)_i | \hat{I}_{\Gamma_0}^{-q} | (\Gamma\sigma, I_n)_f \rangle \quad (4.37)$$

$$\left(\text{但し, } \Gamma_0 = A \text{ 又は } \Gamma_0 = -\Gamma_0 \text{ 又は, } S(\Gamma_0) = \begin{cases} 0 & (\Gamma_0 = A) \\ \Gamma_0 & (\Gamma_0 = 0, \pm 4) \end{cases} \text{ 及び } \right)$$

すなわち, $|\Gamma\sigma, I_n\rangle$ は, spin state (Γ は既約表現, σ はその成分, I_n は核スピンの射影量子数を示す。) を表わす。同様に, spin-rotational state の行列要素に対して, 式 (4.37) が成り立つ。

$$\langle \psi_i | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} \hat{I}_{\Gamma}^q \left\{ \sum_{k=-l}^l \alpha_{k, k'}^{r, r'} \Omega_{k, M}^{(l)} \right\} | \psi_f \rangle = (-)^q \langle \psi_f | \sum_{\Gamma=A, \pm 1, 0} (-)^{S(\Gamma)} \hat{I}_{-\Gamma}^{-q} \left\{ \sum_{k=-l}^l \alpha_{k, k'}^{r, r'} \Omega_{k, M}^{(l)} \right\} | \psi_i \rangle^* \quad (4.38)$$

すなわち, (4.27) 式は, polycrystalline case では, $\delta_{i, f} = \delta_{i, f}^{\text{poly}}$ となる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{l_i \rightarrow l_f}^{\text{poly}} = \frac{k}{k_0} \exp(-rK^2) \sum_{\substack{I_{ni}, \Gamma_i^c \\ I_{nf}, \Gamma_f^c}} p_i(r) \cdot \left[b_{coh, c}^2 \delta_{i, f} + 8 b_{coh, c} b_{inc, p} j_0(Kr) \delta_{i, f} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(Kr) \left\{ 4 b_{coh, p}^2 F_l^{i, f} + 16 \cdot \frac{4}{3} b_{inc, p}^2 G_l^{i, f} \right\} \right] \quad (4.39)$$

但し, 以下の記号を用いた。

$$F_l^{i,f} \equiv \sum_{M=-l}^l \left| \langle \psi_f | \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^A D_{k,M}^{(l)} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (4.40 a)$$

$$G_l^{i,f} \equiv \sum_{M=-l}^l \sum_{q=0,\pm 1} \left| \langle \psi_f | \sum_{\Gamma=A,\pm 1,0} (-1)^{S(\Gamma)A} I_{-\Gamma} \left\{ \sum_{k=-l}^l \alpha_{l,k}^{\Gamma} D_{k,M}^{(l)} \right\} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (4.40 b)$$

以上の、入射中性子 e^{-2} の偏極に関するときは、 σ は試料が多結晶状態にあるとき、

(4.41)式 BW (4.39)式に基いた、中性子微分散乱断面種が求められる。但し、 $i, l_f,$

$I_{M_i}, I_{M_f}, \Gamma_i, \Gamma_f$ の意味は、(4.20)式の表を見よ。 $j_l(x)$ は spherical Bessel function を

表わす。 $F_l^{i,f}, G_l^{i,f}$ は (4.40 a-b) で定義され、 $\alpha_{l,k}$ は (4.33)式で与えられる。

散乱の演算子 $\hat{I}_{\Gamma}^{A,B}$ は (4.22)式で与えられ、 $S(\Gamma)$ は、 0 ($\Gamma=A$ のとき) 或 Γ ($\Gamma=0, \pm 1$ のとき) と与えられる。

よって、(4.41)式 BW (4.39)式で与えられた結果は、 spin-independent part と

spin-dependent part とに分けて表わすことができる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{spin-ind}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{spin-dep}} \quad (4.41)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\text{spin-ind}} = \frac{k}{k_0} e^{-\gamma k^2} \sum_{i,f} p_i(\tau) [b_{\text{ind},c}^2 \delta_{i,f} + 8 b_{\text{ind},c} b_{\text{ind},p} j_0(kr) \delta_{i,f} + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(kr) 64 b_{\text{ind},p}^2 F_l^{i,f} \delta(k\omega + E_i - E_f)] \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\text{spin-dep}} = \frac{k}{k_0} e^{-\gamma k^2} \sum_{i,f} p_i(\tau) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(kr) \times \frac{64}{3} b_{\text{ind},p}^2 G_l^{i,f} \delta(k\omega + E_i - E_f) \quad (4.43)$$

この章のはじめに述べたように、散乱長は、 $b_{\text{ind},p}$ + b_{el} のように表わすことができる。

微分散乱断面積の計算では proton の spin-dependent part は $P_{\text{ind}} = 1$ とする。⁽¹⁷⁾

そこで、(4.43) 式の、 s 波- p 波状態間の遷移を表わす量として次のものを定義する。

$$W_{i \rightarrow f} \equiv \frac{64}{3} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(kr) G_l^{i,f} \quad (4.44)$$

以下、これを遷移積分 (Transition integrals) と呼ぶことにする。断面積は、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\text{spin-dep}} = \frac{k}{k_0} e^{-\gamma k^2} b_{\text{ind},p}^2 \sum_{i,f} p_i(\tau) W_{i \rightarrow f} \delta(k\omega + E_i - E_f) \quad (4.45)$$

と表わす。例、 $\gamma = 0.0238 \text{ \AA}^2$, $r = 1.093 \text{ \AA} \approx 17a_0$ 。

Table IV-1 $\alpha_{\ell,k}^{\Gamma}$ ((4.33)式で定義されている。) の数値

ℓ	$\Gamma = A$		$\Gamma = 0$		$\Gamma = \pm 1$	
	k	$\alpha_{\ell,k}^A$	k	$\alpha_{\ell,k}^0$	k	$\alpha_{\ell,k}^{\pm 1}$
0	0	1/2	*	*	*	*
1	*	*	0	$1/2(3)^{1/2}$	∓ 1	$-1/2(3)^{1/2}$
2	*	*	± 2	$\pm i 1/2(6)^{1/2}$	± 1	$\pm i 1/2(3)^{1/2}$
3	± 2	$\pm i(10)^{1/2}/12$	0	$-(3)^{1/2}/9$	∓ 1	$-(2)^{1/2}/12$ ± 3 $(30)^{1/2}/36$
4	0	-7/36 ± 4 $-(70)^{1/2}/72$	± 2	$\pm i(10)^{1/2}/18$	± 1	$\mp i(10)^{1/2}/36$ ∓ 3 $\pm i(70)^{1/2}/36$
5	*	*	0	$-(3)^{1/2}/36$ ± 4 $-(210)^{1/2}/72$	∓ 1	$(5)^{1/2}/12$ ± 3 $(210)^{1/2}/72$ ∓ 5 $-(42)^{1/2}/72$
6	0	1/9 ± 4 $-(14)^{1/2}/18$	± 2	$\mp i(105)^{1/2}/72$	± 1	$\mp i(21)^{1/2}/36$ ∓ 3 $\pm i(210)^{1/2}/216$ ± 5 $\pm i(154)^{1/2}/72$
7	± 2	$\mp i 13(7)^{1/2}/216$	0	$5(3)^{1/2}/54$ ± 4 $-(154)^{1/2}/108$	∓ 1	$-(21)^{1/2}/216$ ± 3 $-7(7)^{1/2}/216$ ∓ 5 $-5(77)^{1/2}/216$ ± 7 $(143)^{1/2}/216$
8	0	11/144 ± 4 $(154)^{1/2}/432$ ± 8 $(1430)^{1/2}/864$	± 2	$\mp i(35)^{1/2}/108$	± 1	$\pm i 29/216$ ∓ 3 $\mp i(1155)^{1/2}/216$ ± 5 $\mp i(1001)^{1/2}/216$ ∓ 7 $\pm i(715)^{1/2}/216$

中性子全散乱断面積

中性子全散乱断面積の表式を得るために、微分散乱断面積の表式 (4.41) ~ (4.43) 式に対し、散乱中性子のエネルギー E に関する積分、及び立体角 Ω に関する積分を実行する。

$$\sigma_{tot} = \int d\Omega \int dE \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \right) \quad (4.46)$$

E に関する積分は、(4.42), (4.43) 式の右辺の δ -関数を除くことにより行われる。 Ω に関する積分は、中子の momentum transfer の大きさ k ((4.1) 式の後の説明を参照せよ。) に関する積分に置き換えて行われる。任意の関数 $f(kr)$ に対し、

$$\begin{aligned} & \int d\Omega \frac{k}{k_0} f(kr) \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{k}{k_0} f(kr) \\ &= 2\pi \int_{k_{mix}}^{k_{max}} \frac{k dk}{k_0 k} \frac{k}{k_0} f(kr) \\ &= \frac{4\pi}{2(k_0 r)^2} \int_{|k_0 - k| r}^{(k_0 + k) r} dx x f(x) \quad , \quad (l = kr) \end{aligned} \quad (4.47)$$

とある。そこで、 $k^2 = k_0^2 + l^2 - 2k_0 l \cos \theta$ を用いる。

(4.42)式で定義された spin-independent part の式，右辺の [] 内の最初の2つの項は $\delta_{\lambda, f}$ のために， $\sum_{\lambda} p_{\lambda}(\tau) = 1$ とあり，温度依存性がはくばる。また，同じ [] 内の第3項の $l=0$ の項は， $F_0^{\lambda, f} = \alpha_{0,0}^A \delta_{\lambda, f} = \frac{1}{2} \delta_{\lambda, f}$ (Table IV-1 を見よ。) のために，同様に温度依存性がはくばる。つまり，この項は 弾性散乱 に関与し， E_0 のみに依存する。また，(4.42)式から残りの項は，弾性及び非弾性散乱に関与し，温度依存性を持つ断面積を与える。次に，(4.43)式で定義された spin-dependent part 中の， $l=0$ の項は， $\alpha_{0,0}^F = \frac{1}{2} \delta_{p,A}$ 及び $D_{0,0}^{(0)} = 1/\pi^2$ を用いて得られる，

$$G_0^{\lambda, f} = \frac{1}{4} \sum_{q=0, \pm 1} \left| \langle \psi_f | \frac{\Lambda^q}{I_A} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta_{\lambda, f} \quad (4.44)$$

より，次の項を与える。

$$\sum_{\lambda, f} p_{\lambda}(\tau) \frac{b^4}{3} G_0^{\lambda, f} = \frac{4}{3} \langle I(I+1) \rangle_T \quad (4.49)$$

$\langle I(I+1) \rangle_T$ は 分子1個あたりの， T での角運動量の自乗平均値である。 $\langle \dots \rangle_T$ は

熱平均を求め、残りの $l \neq 0$ の項は、大部分は非弾性散乱に
 関与する。但し、温度依存性及び $\langle I(I+1) \rangle_T$ に対する依存性は
 複雑で簡単な形にまとめられるはずない。

∴、全散乱断面積を求める表式が得られた。

$$\sigma_{tot} = \sigma^0 + \sum_{l=1}^{\infty} \sigma_l = \sigma^0 + \sigma' \tag{4.50}$$

∴、 σ^0 は次のように与えられる。

$$\sigma^0 = A + B \langle I(I+1) \rangle_T \tag{4.51}$$

$$A \equiv 4\pi \left[16 b_{coh,p}^2 J_0(k_0, k_0) + 8 b_{coh,p} b_{coh,c} J'(k_0) + b_{coh,c}^2 J''(k_0) \right], \tag{4.52}$$

$$B \equiv 4\pi \cdot \frac{4}{3} b_{inc,p}^2 J_0(k_0, k_0) \tag{4.53}$$

∴、 σ_l は

$$\sigma_l = 4\pi \sum_{i,f} p_i(\pi) \left[64 b_{coh,p}^2 F_l^{i,f} + \frac{64}{3} b_{inc,p}^2 G_l^{i,f} \right] J_l^2(k_0, k) \tag{4.54}$$

で与えられる。但し、以下の記号を用いた。

$$J'(k_0) = \frac{1}{2(k_0 r)^2} \int_0^{2k_0 r} dx \ x j_0(x) e^{-r\left(\frac{x}{r}\right)^2} \quad (4.55)$$

$$J''(k_0) = \frac{1}{2(k_0 r)^2} \int_0^{2k_0 r} dx \ x e^{-r\left(\frac{x}{r}\right)^2} \quad (4.56)$$

$$J_2(k_0, k) = \frac{1}{2(k_0 r)^2} \int_{|k_0 - k| r}^{(k_0 + k) r} dx \ x j_2(x) e^{-r\left(\frac{x}{r}\right)^2} \quad (4.57)$$

係数 A, B は E_0 のみの関数であるのに対し、 σ_L は E_0 と T の関数であり、しかもスピン-回転状態の詳細な点を含む。全散乱断面積と (4.50) 式の右に 2 つの項に分けたのは、次の理由による。 σ^0 は (4.51) 式に示したように、Lushington と Morrison による実験で見出された経験的と同じ形をしている点である。すなわち、 σ^0 は弾性散乱の大部分に関与し、 σ^1 は可及的な非弾性散乱と残りの弾性散乱から出て来る。なお、 σ^1 は吸収断面積は小さいので、全散乱断面積の表式に含めていない。

以下, (4.55)式 及び (4.57)式で定義された $J'(k_0)$, $J_L(k_0, k)$ の関数形を説明する。ここでは, 簡単のため, Debye-Waller 因子 ($E_0 < 10$ meV ではあまり重要ではない。) と省く。つまり, $\gamma = 0$ とする。この時, (4.56)式で与えられた $J''(k_0)$ は, 常に 1 である。(但し, 全散乱断面積の計算にこの因子にその効果は取り入れられている。) Fig. 4-2 には, $J_0(k_0, k_0)$ と $J'(k_0)$ が E_0 の関数として, それぞれ 実線 及び 破線で与えられている。共に, 単調に減少している。次に, $J_L(k_0, k)$ は, 各遷移の始・終状態が決まれば, k_0 即ち E_0 のみの関数として求められる。Fig. 4-3 には, D_2 分子の最低二準位間の遷移に対して, $J_2(k_0, k)$ 及び $J_2(k_0, k)$ が, E_0 の関数として与えられている。 $\bar{A}_1A_1 \rightarrow \bar{T}_2T_2$ の energy loss process は $E_0 \geq 1.093$ meV (1.093 meV はレベル間隔に相当する。) のみで起る。これは 実線が示されている。また, $\bar{T}_2T_2 \rightarrow \bar{A}_1A_1$ の energy gain process は, 破線が示されているように, $E_0 \rightarrow 0$ のまで 発散する。同じような状況が D_2d 分子の場合について, Fig. 4-4 に示されている。レベル間隔が 0.159 meV と小さいので, energy loss process と energy gain process とが互いに近づいている。

$T \geq 1K$ では, energy loss processes のみならず, energy gain processes の割合もかなりある。次に, $E_0 = 3.7 meV$ の, $J_l(k_0, k)$ ($l=1 \sim 4$) が, エネルギーレベル間隔 ΔE の関数として, Fig. 4 5 に図示されている。 $\Delta E < 0$ のとき, energy loss process, $\Delta E > 0$ のとき, energy gain process に相当する。実験の矢印は, D_h 分子の最低二準位間の遷移での ΔE , 破線の矢印は, D_{2d} 分子のそれに当たる。

1°71-9-の値

(4.39), (4.45)式に 現れる 散乱長の大きさは、次の値をとる。

(単位: \AA)

	b_{esh}	b_{inc}
^1H	-0.398×10^{-12}	2.52×10^{-12}
^{12}C	0.661×10^{-12}	0.0

すなわち、C-H bond の長さ $r_{\text{C-H}}$ とし、 1.093\AA を用いた。 Debye-Waller factor T^{-2}

を用いる。 自乗振動の平均値 r_{ph} 、 r_{v} は次のように決めた。 r_{ph} は、Debye model (Debye 温度 = 130 K) を仮定し、 $T=4.0 \text{K}$ の値、 0.01756\AA^2 を用いた。

r_{v} は Pope 1-8 の、 0.00627\AA^2 を用いた。

V. スピン波動関数 及びその行列要素 ⁵⁾

CH₄分子の持つ4個の protons に対する $2^4 = 16$ 個のスピニ状態は既約表現 $(5\bar{A}_1 + \bar{E} + 3\bar{T}_2) / \bar{T}_d$ で示される。但し、 $\bar{A}_1, \bar{E}, \bar{T}_2$ は各々、スピン量子数 $I=2, 0, 1$ に対応する。スピン波動関数 $|\bar{F}_\sigma; I_M\rangle$ (\bar{F}_σ は \bar{A}, \bar{E} の \bar{T} で、 σ はその既約表現の成分、 I_M はスピン量子数 I の成分) と4個の protons のスピニ状態 $|s_1 s_2 s_3 s_4\rangle$ (spin-up, spin-down に対して、それぞれ α, β とする。) との関係を示すため、各々を成分とするベクトル S_0, S_1 を用意する。

$$\begin{aligned}
 S_0 = & \begin{bmatrix} |\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle \\ |\beta\alpha\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\alpha\beta\alpha\rangle \\ |\alpha\alpha\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\beta\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\alpha\beta\rangle \\ |\alpha\beta\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\alpha\beta\beta\rangle \\ |\beta\beta\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\beta\beta\rangle \\ |\alpha\beta\beta\beta\rangle \\ |\beta\beta\beta\beta\rangle \end{bmatrix} & S_1 = & \begin{bmatrix} |\bar{A}; 2\rangle \\ |\bar{A}; 1\rangle \\ |\bar{T}^+; 1\rangle \\ |\bar{T}^0; 1\rangle \\ |\bar{T}^-; 1\rangle \\ |\bar{A}; 0\rangle \\ |\bar{T}^+; 0\rangle \\ |\bar{T}^0; 0\rangle \\ |\bar{T}^-; 0\rangle \\ |\bar{E}^1; 0\rangle \\ |\bar{E}^2; 0\rangle \\ |\bar{A}; -1\rangle \\ |\bar{T}^+; -1\rangle \\ |\bar{T}^0; -1\rangle \\ |\bar{T}^-; -1\rangle \\ |\bar{A}; -2\rangle \end{bmatrix} & (5.1)
 \end{aligned}$$

Φ_0 と Φ_1 との間の関係は次のように示される。

$$\Phi_1 = V \Phi_0 \quad (5.2)$$

但し、行列 V は Table V-1 に与えられている。

次に、(4.22) で定義された spin operator \hat{I}_P^g に対し、

$$\hat{I}_P^g \Phi_1 = A_P^g \Phi_1 \quad (5.3)$$

に与えられた行列 A_P^g ($P=A, O, \pm 1$) は Table V-2 ~ V-5 に与えられている。

ここで、() 内の数値は $g=+1$, [] 内の数値は $g=-1$, ± 0 は $g=0$ の

ときに対応する。従って、スピン部分の行列要素は一般に次のように示すことが

出来る。

$$\begin{aligned} & \langle \bar{P}_f \sigma_f (I_M)_f | \hat{I}_P^g | \bar{P}_i \sigma_i (I_M)_i \rangle \\ & = (-1)^{I_f - I_i + g} (2I_i + 1)^{-1/2} C(I_f \pm I_i; (I_M)_f, -g, (I_M)_i) \langle \bar{P}_f^{\sigma_f} | \hat{I}_P^g | \bar{P}_i^{\sigma_i} \rangle \end{aligned} \quad (5.4)$$

ここで、添字 i, f はそれぞれ IC_2 部分の始・終状態を表わす。従って、 $C(I_f \pm I_i; (I_M)_f, -g, (I_M)_i)$ は、Clebsch-Gordan 係数を示し、 $\langle \bar{P}_f^{\sigma_f} | \hat{I}_P^g | \bar{P}_i^{\sigma_i} \rangle$ は始・終状態 τ の既約表現

とその基底 \bar{P}_i, \bar{P}_f に対する \hat{I}_P^g の行列要素 Γ を用いた定数であり、 Γ の値は与えられている。

$$\langle \bar{A} \| I_A \| \bar{A} \rangle = \frac{\sqrt{30}}{2} \quad (5.5)$$

$$\langle \bar{T}^\sigma \| I_{\sigma'} \| \bar{A} \rangle = \frac{\sqrt{20}}{2} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (\sigma=0, \pm 1) \quad (5.6)$$

$$\langle \bar{T}^\sigma \| I_{\sigma'} \| \bar{E}^1 \rangle = \begin{cases} -\frac{Re \varepsilon}{2} & (\sigma = \sigma' = \pm 1) \\ -\frac{Im \varepsilon}{2} & (\sigma = -\sigma' = \pm 1) \\ -1 & (\sigma = \sigma' = 0) \\ 0 & (\text{zero}) \end{cases}, \quad \varepsilon = e^{i\frac{\pi}{3}} \quad (5.7)$$

(\bar{E}^2 also, $\lambda \rightarrow -\lambda$ in \bar{E}^1)

$$\langle \bar{T}^\sigma \| I_{\sigma'} \| \bar{T}^{\sigma''} \rangle = \begin{cases} i \frac{\sqrt{6}}{2} & ((\sigma, \sigma', \sigma'') = (-1, 1, 0), (-1, 0, 1), (0, -1, -1)) \\ -i \frac{\sqrt{6}}{2} & ((\sigma, \sigma', \sigma'') = (1, -1, 0), (1, 0, -1), (0, 1, 1)) \\ 0 & (\text{zero}) \end{cases} \quad (5.8)$$

$$\langle \bar{T}^\sigma \| I_A \| \bar{T}^{\sigma'} \rangle = \frac{\sqrt{6}}{2} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (5.9)$$

但、次のような関係式がある。

$$\langle \bar{T}^\sigma \| I_{\sigma'} \| \bar{A} \rangle = (-)^{I_f - I_i + \sigma} \langle \bar{A} \| I_{-\sigma} \| \bar{T}^\sigma \rangle^* \quad (\sigma=0, \pm 1) \quad (5.10)$$

$$\langle \bar{T}^{\pm\sigma} \| I_{\sigma'} \| \bar{E}^1 \rangle = (-)^{I_f - I_i + \sigma} \langle \bar{E}^1 \| I_{-\sigma} \| \bar{T}^{\pm\sigma} \rangle^* \quad (\sigma=0, \pm 1) \quad (5.11)$$

(= σ , 複号は同値, \bar{E}^2 is also the same)

$$\langle \bar{T}^{\sigma_2} \| I_{\sigma'} \| \bar{T}^{\sigma_1} \rangle = (-)^{I_f - I_i + \sigma} \langle \bar{T}^{\sigma_1} \| I_{-\sigma} \| \bar{T}^{\sigma_2} \rangle^* \quad (\sigma=0, \pm 1) \quad (5.12)$$

(= σ , $\sigma = A \lambda \pm 1$, $(-)^{\sigma} = 1$, $I_{-A} = I_A \pm 1$.)

V Table V-1 スピン波動関数の対称化

1							
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			
	$-\frac{\delta}{2}$	$\frac{\delta}{2}$	$-\frac{\delta^*}{2}$	$\frac{\delta^*}{2}$			
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$			
	$\frac{\delta^*}{2}$	$-\frac{\delta^*}{2}$	$\frac{\delta}{2}$	$-\frac{\delta}{2}$			
					$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
					$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$
					0	0	0
					0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
					$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
					$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
					$\frac{\varepsilon^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{\varepsilon^*}{\sqrt{6}}$	0
					$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
					$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
					$\frac{\varepsilon^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{\varepsilon^*}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
					$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{\varepsilon}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
					$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{\delta^*}{2}$	$\frac{\delta^*}{2}$	$-\frac{\delta}{2}$
					$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
					$\frac{\delta}{2}$	$-\frac{\delta}{2}$	$-\frac{\delta^*}{2}$
							$\frac{\delta^*}{2}$
							1

$$\delta = \exp(i\pi/4), \quad \varepsilon = \exp(i\pi/3)$$

A_A^g

Table V-2 スピン部分の行列要素 ($r=A$)

V-5

1	$(\frac{1}{\sqrt{2}})$			
$[\frac{-1}{\sqrt{2}}]$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$(\frac{\sqrt{3}}{2})$ $(\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2})$		
$[\frac{-\sqrt{3}}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$	0 0 0 0 0	$(\frac{\sqrt{3}}{2})$ $(\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2})$		
		$[\frac{-\sqrt{3}}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$ $[\frac{-1}{2}]$	$\frac{-1}{2}$ $\frac{-1}{2}$ $\frac{-1}{2}$ $\frac{-1}{2}$	$(\frac{1}{\sqrt{2}})$
			$[\frac{-1}{\sqrt{2}}]$	-1

$\left\{ \begin{array}{l} () : \eta = +1 \\ [] : \eta = -1 \\ \text{その他} : \eta = 0 \end{array} \right.$

Table T-3 スピン部分の行列要素 ($\Gamma=0$)

A_0^g

	$(\frac{1}{\sqrt{2}})$			
	$-\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})$		
	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})$		
$[\frac{-1}{\sqrt{2}}]$	$-\frac{1}{2}$	$(\frac{-1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{\sqrt{3}})$ $(\frac{1}{\sqrt{3}})$	
	$-\frac{i}{2}$	$(\frac{-1}{2})$		
	$[\frac{1}{2\sqrt{3}}]$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	
	$[\frac{-i}{2}]$		$(\frac{1}{2})$	
$[\frac{-1}{2}]$		$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$ $-\frac{1}{\sqrt{3}}$ $(\frac{-1}{2})$	
	$[\frac{i}{2}]$		$(\frac{-i}{2})$	
	$[\frac{-1}{\sqrt{3}}]$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$(\frac{-1}{\sqrt{3}})$	
	$[\frac{-1}{\sqrt{3}}]$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$(\frac{-1}{\sqrt{3}})$	
		$[\frac{1}{2}]$	$-\frac{1}{2}$	
		$(\frac{-i}{2})$	$-\frac{i}{2}$	
		$(\frac{-1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{\sqrt{3}})$ $(\frac{1}{\sqrt{3}})$ $-\frac{1}{2}$	
		$(\frac{i}{2})$	$\frac{i}{2}$	$(\frac{-1}{\sqrt{2}})$
			$[\frac{1}{\sqrt{2}}]$	

$\left\{ \begin{array}{l} (\) \quad g = +1 \\ [\] \quad g = -1 \\ \text{none} \quad g = 0 \end{array} \right.$

A_+^g

Table V-4 スピン部分の行列要素 ($f = \pm 1$)

	$(\frac{1}{\sqrt{2}})$			
	$-\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})$		
	$-\frac{i}{2}$	$(-\frac{i}{2})$	$(\frac{1}{2})$	$(-\frac{i}{2})$
	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})$		
$(\frac{1}{\sqrt{2}})$	$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
	$(\frac{1}{2})$		$-\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$
	$(-\frac{i}{2})$			$(\frac{1}{2})$
$(\frac{1}{2})$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$
	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{i}{2}$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2}$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
		$(\frac{1}{2})$		$-\frac{1}{2}$
		$(\frac{1}{2})$	$(\frac{i}{2})$	$(-\frac{i}{2})$
		$(-\frac{i}{2})$		
		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$\frac{1}{2}$
				$(\frac{1}{\sqrt{2}})$
			$(\frac{1}{\sqrt{2}})$	

$$\begin{cases} (\quad) : f = +1 \\ [\quad] : f = -1 \\ \text{none} : f = 0 \end{cases}$$

Table V-5 スピン部分の行列要素 ($\Gamma = -1$)

A_g

		$(\frac{1}{\sqrt{2}})$			
		$-\frac{1}{2}$		$(\frac{1}{2})$	
$(\frac{1}{\sqrt{2}})$	$\frac{1}{2}$		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
	$-\frac{i}{2}$		$(-\frac{i}{2})$		
	$\frac{1}{2}$		$(\frac{i}{2})$	$(\frac{i}{2})$	$(-\frac{i}{2})$
		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$		$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	
$(\frac{1}{2})$		$\frac{1}{\sqrt{3}}$		$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{3}}$
	$(\frac{i}{2})$				$(\frac{1}{2})$
	$(-\frac{i}{2})$			$-\frac{i}{2}$	$\frac{i}{2}$
	$(-\frac{i}{2})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$-\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$(-\frac{i}{2})$
	$(\frac{i}{2})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$\frac{i}{2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
				$(\frac{1}{2})$	
			$(\frac{1}{2})$		$-\frac{1}{2}$
		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$		$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$	$(\frac{1}{2\sqrt{3}})$
		$(\frac{i}{2})$		$\frac{1}{2}$	$(\frac{1}{2})$
		$(-\frac{i}{2})$	$(\frac{i}{2})$	$(-\frac{i}{2})$	
				$\frac{i}{2}$	$-\frac{i}{2}$
					$(\frac{1}{\sqrt{2}})$

$\begin{cases} () : \eta = +1 \\ [] : \eta = -1 \\ \tau = 0 \text{ or } \eta = 0 \end{cases}$

VI. 回転波動関数

III章で述べたように、各分子の回転運動は、(3.6)式で与えられる effective one-molecule Hamiltonian で記述される。⁴⁾ $J \leq 8$ の範囲内 (J : 回転量子数) で固有値問題が解かれ、 O_h 分子 Bu D_{2d} 分子の回転準位と回転波動関数が求められた。結果は Tables V-1 ~ V-4 にまとめられている。但し、 D_{2d} 分子の場合、実測との比較のため、 $T=4.1K$ で求めた。(なお、全散乱断面積の計算の際、他の温度での回転準位 Bu 回転波動関数を用いたが、ここでは簡単のためその結果は示さない。) エネルギー準位の様子は O_h 分子と D_{2d} 分子とではかなり異なる。前者は、全体にわたりに振がっており回転的性格を強く持っているのに対し、後者は $11\text{-}70^\circ$ の $7u\text{-}7^\circ$ (Table V-2 では、^{T₀} 2 つの $7u\text{-}7^\circ$ a, b のみを示した。) に分かれており librational motion をしている。つまり、基底状態は 3本の準位から成り ($L=1$ と $L=2$ とは事実上、1つの準位とみなされる。)、いわゆる $1\text{-}2u$ 準位を作っており、 $7u\text{-}7^\circ d$ と呼ばれる。よって、回転波動関数は次の symmetry-adapted function (SAF) を使って表現されている。

$$|\bar{P}P', n\rangle = \int_p \int_p \sum_{K, M} \bar{R}(J, K) R(J, M) |J, K, M\rangle \quad (6.1)$$

但し,

$$|J, K, M\rangle = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} D_{K, M}^{(J)}(\omega) \quad (6.2)$$

であり, $D_{K, M}^{(J)}(\omega)$ は Wigner の D 関数を示す。ここで, $\bar{P}P'$ は各 SAF に属する既約表現であり, n で順番に番号が付けられている。 $\int_p \int_p$ は inversion

function であり p は $10^4 \bar{r}_s$ の u を示す。 $\bar{R}(J, K)$ 及び $R(J, M)$ の値

は Table VI-3 の 4, 6 列目, Table VI-4 の 5, 7 列目に与えられている。

但し, 単純のため, $J \leq 4$ の範囲で示す。ここで, 固有状態は,

$$|\bar{P}P', L\rangle = \sum_n a_n^{(L)} |\bar{P}P', n\rangle \quad (6.3)$$

で記述される。 L は $2J+1$ -単位の番号である。係数 $a_n^{(L)}$ は Tables VI-3, 4 の

最後の列に与えられている。 O_h 分子では, SAF は一つの J で各々の寄与を占めている

のに対し, D_{2d} 分子では 2 つの J が各々の寄与を占める。これは, 既に述べたように,

前者の回転的性質に起因し, 後者の librational character を示す。

Table VI-1. O_h 分子のエネルギー準位

Level number	Rotational quantum number ^a	Energy difference ϵ (meV)	Rotational state $\bar{\Gamma}'/\bar{O}_h O_h$	Degeneracy g
L	J			
9	4	10.360	$\bar{A}_{1u}T_{2u}, \bar{T}_{2u}A_{1u}$	18
8	3	9.572	$\bar{T}_{1g}T_{1g}$	9
7	3	9.210	$\bar{T}_{2u}T_{2u}$	9
6	3	7.227	$\bar{T}_{1g}T_{2g}, \bar{T}_{2g}T_{1g}$	18
5	2	5.777	$\bar{E}_gE_g, \bar{E}_uE_u$	4
4	3	5.285	$\bar{A}_{2g}T_{1g}, \bar{T}_{1g}A_{2g}$	18
3	2	3.616	$\bar{T}_{2u}T_{2u}$	9
2	2	2.650	$\bar{E}_uT_{2u}, \bar{T}_{2u}E_u$	12
1	1	1.091	$\bar{T}_{1g}T_{1g}$	9
0	0	0.000	$\bar{A}_{1u}A_{1u}$	5

a 各回転状態の主要な成分の、 O_h 関数の次数。

Table VI-2. D_{2d} 分子 の 正準準位 ($T=4.1K$)

Level number	Group of levels	Energy difference ϵ (meV)	Rotational state $\bar{\Gamma}'/\bar{\Gamma}_d^{D_{2d}}$	Degeneracy g
10	b	6.890	\bar{A}_2E	10
9	b	6.782	\bar{T}_1B_2	3
8	b	6.541	\bar{T}_1A_1	3
7	b	6.383	\bar{T}_1E	6
6	b	6.202	\bar{T}_1B_1	3
5	b	6.163	$\bar{E}E, \bar{E}E'$	4
4	b	6.059	\bar{T}_1A_2	3
3	a	0.241	$\bar{E}(\bar{A}_1)$ \bar{B}_1	2
2	a	0.160	\bar{T}_1E	6
1	a	0.159	\bar{T}_1A_2	3
0	a	0.000	\bar{A}_2B_1	5

Table VI-3 O_h 分子の回転波動関数^a

Number of eigenstate	Rotational quantum number	Molecular part		Spatial part		Eigenvector $a_n^{(L)}$
		K	$\bar{R}(J, K)$	M	$R(J, M)$	
n	J					
<u>$L = 0$ ($\bar{A}_{1u} A_{1u} / \bar{O}_h O_h$)</u>						
1	0	0	1	0	1	0.9480
2	4	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} a_1^b \\ a_2^b \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} a_1^b \\ a_2^b \end{Bmatrix}$	-0.2787
<u>$L = 1$ ($\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^z / \bar{O}_h O_h$)</u>						
1	1	0	1	0	1	0.9272
2	3	0	-1	0	-1	-0.2506
3	4	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	0.1748
<u>$L = 2$ ($\bar{E}_u^U T_{2u}^z / \bar{O}_h O_h$)</u>						
1	2	0	1	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	0.9480
2	4	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} b_1^b \\ -b_2^b \end{Bmatrix}$	± 2	$\pm i 2^{-1/2}$	-0.2358

a 回転運動の固有値問題は, $J \leq 8$ の空間内で解かれたが,

ここでは, 簡単のために $J \leq 4$ の係数のみを示す。

$$b \quad \begin{cases} a_1 = (7/12)^{1/2} \\ a_2 = (5/24)^{1/2} \end{cases}, \quad \begin{cases} b_1 = (5/12)^{1/2} \\ b_2 = (7/24)^{1/2} \end{cases}.$$

Table VI-4 D_{2d} 分子のト二重状態の回転波動関数 ($T=4.1K$)^a

n	J	Rotational state	Molecular part		Spatial part		Eigenvector
		$\Gamma\Gamma'/O_h O_h$	K	$\bar{R}(J,K)$	M	$R(J,M)$	$a_n^{(L)}$
$L = 0$ ($\bar{A}_2 B_1 / \bar{T}_d D_{2d}$)							
1	0	$A_{1u} A_{1u}$	0	1	0	1	0.6903
2	3	$\bar{A}_{2g} \bar{T}_{2g}^z$	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	± 2	$2^{-1/2}$	0.6256
3	4	$\bar{A}_{1u} A_{1u}$	$\begin{cases} 0 \\ \pm 4 \end{cases}$	$\begin{cases} a_1^b \\ a_2^b \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ \pm 4 \end{cases}$	$\begin{cases} a_1 \\ a_2 \end{cases}$	-0.0612
4	4	$\bar{A}_{1u} E_u^U$	$\begin{cases} 0 \\ \pm 4 \end{cases}$	$\begin{cases} a_1 \\ a_2 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ \pm 4 \end{cases}$	$\begin{cases} b_1^b \\ -b_2^b \end{cases}$	0.3464
$L = 1$ ($\bar{T}_1 A_2 / \bar{T}_d D_{2d}$)							
1	1	$\bar{T}_{1g} T_{1g}$	0	1	0	1	0.5777
2	2	$\bar{T}_{2u}^z E_u^L$	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	± 2	$2^{-1/2}$	0.5518
3	3	$\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^z$	0	-1	0	-1	0.3039
4	3	$\bar{T}_{2u}^z A_{2u}$	± 2	$2^{-1/2}$	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	0.3570
5	4	$\bar{T}_{2u}^z E_u^L$	± 2	$\pm i 2^{-1/2}$	± 2	$-2^{-1/2}$	0.1961
6	4	$\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^z$	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	0.2785

a. 回転運動の固有値問題は、 $J \leq 8$ の空間内で解かれたが、

ここに、簡単のために $J \leq 4$ の係数のみを示す。

$${}^b \begin{cases} a_1 = (7/12)^{1/2}, \\ a_2 = (5/24)^{1/2} \end{cases} \begin{cases} b_1 = (5/12)^{1/2}, \\ b_2 = (7/24)^{1/2} \end{cases} \begin{cases} c_1 = (5/8)^{1/2}, \\ c_2 = (3/8)^{1/2} \end{cases} \begin{cases} d_1 = (1/8)^{1/2}, \\ d_2 = (7/8)^{1/2} \end{cases} .$$

L = 2 ($\bar{T}_1 E^1 / \bar{T}_d D_{2d}$)							
1	1	$\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^+$	0	1	-1	1	0.5943
2	2	$\bar{T}_{2u}^z T_{2u}^+$	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	1	i	i 0.5018
3	3	$\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^+$	0	-1	$\begin{Bmatrix} 3 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} c_1^b \\ c_2^b \end{Bmatrix}$	-0.1470
4	3	$\bar{T}_{1g}^z T_{2g}^-$	0	-1	$\begin{Bmatrix} 3 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -c_2 \\ c_1 \end{Bmatrix}$	0.3502
5	3	$\bar{T}_{2u}^z T_{1u}^-$	± 2	$2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ -3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} c_2 \\ c_1 \end{Bmatrix}$	-i 0.3654
6	3	$\bar{T}_{2u}^z T_{2u}^+$	± 2	$2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ -3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{Bmatrix}$	-i 0.0486
7	4	$\bar{T}_{2u}^z T_{2u}^+$	± 2	$\pm i 2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ -3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} id_1^b \\ -id_2^b \end{Bmatrix}$	-i 0.1736
8	4	$\bar{T}_{2u}^z T_{1u}^-$	± 2	$\pm i 2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ -3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} id_2 \\ id_1 \end{Bmatrix}$	i 0.1423
9	4	$\bar{T}_{1g}^z T_{2g}^-$	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 3 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} id_2 \\ -id_1 \end{Bmatrix}$	-0.1212
10	4	$\bar{T}_{1g}^z T_{1g}^+$	± 4	$\mp i 2^{-1/2}$	$\begin{Bmatrix} 3 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -id_1 \\ -id_2 \end{Bmatrix}$	-0.1059

L = 3 ($\bar{E}A_1 / \bar{T}_d D_{2d}$)

1	2	$\bar{E}_g^U E_g^U$	0	1	0	1	-0.6042
2	2	$\bar{E}_u^L T_{2u}^z$	± 2	$2^{-1/2}$	± 2	$\mp i 2^{-1/2}$	-0.6845
3	4	$\bar{E}_g^U A_{1g}$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} b_1 \\ -b_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{Bmatrix}$	-0.2727
4	4	$\bar{E}_g^U E_g^U$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} b_1 \\ -b_2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0 \\ \pm 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} b_1 \\ -b_2 \end{Bmatrix}$	0.1127
5	4	$\bar{E}_u^L T_{2u}^z$	± 2	$-2^{-1/2}$	± 2	$\pm i 2^{-1/2}$	-0.2094

VI. スピン-回転状態 \$B_u\$ の行列要素

\$O_h\$ 分子 \$B_u\$ \$D_{2d}\$ 分子 に対して, site group はそれぞれ \$\bar{T}_d O_h\$ 及び \$\bar{T}_d D_{2d}\$ と示される。\$\bar{T}_d\$ は 分子軸に関する対称群, \$O_h\$ 及び \$D_{2d}\$ は 結晶軸に関する対称群と表わす。Pauli の原理に於て, スピン-回転状態は \$\bar{A}_2 \Gamma / \bar{T}_d O_h\$ の \$\bar{T}_d D_{2d}\$ の既約表現で示される波動関数で表現される。こゝに, 3種類の状態が得られる。

$$A-2e^2 : \psi_S(\bar{A}_1) \psi_R(\bar{A}_2)$$

$$T-2e^2 : 3^{-1/2} \left[\psi_S(\bar{T}_2^x) \psi_R(\bar{T}_2^x) + \psi_S(\bar{T}_2^y) \psi_R(\bar{T}_2^y) + \psi_S(\bar{T}_2^z) \psi_R(\bar{T}_2^z) \right]$$

$$E-2e^2 : 2^{-1/2} \left[\psi_S(\bar{E}_1) \psi_R(\bar{E}_2) - \psi_S(\bar{E}_2) \psi_R(\bar{E}_1) \right]$$

こゝに添字の \$S, R\$ はそれぞれ スピン状態, 回転状態を示す。

こゝに (4.40b) の既約表現 \$G_{\lambda}^{\lambda, f}\$ の non part に関して \$\sum_{(z_m)_i, (z_m)_f}\$ の permutation を行はれたものを求める。\$\bar{P}_i = \bar{P}_f = \bar{A}\$ として, (5.4), (5.5) を使て

$$\sum_{(z_m)_i, (z_m)_f} \sum_{l=0, 2} \left| \langle \bar{A}; (z_m)_f \left| \hat{I}_R^{\lambda} \right| \bar{A}; (z_m)_i \rangle \right|^2$$

$$= \sum_{(z_m)_i, (z_m)_f} \sum_{l=0, 2} \left| \binom{I_f - 2l + 1}{(2I_i + 1)^{-1/2}} C(I_f + I_i; (z_m)_f, -l, (z_m)_i) \langle \bar{A} \parallel \hat{I}_R \parallel \bar{A} \rangle \right|^2$$

$$\begin{aligned}
&= (2J_A + 1)^{-1} \sum_{(z_A)_i} 1 \cdot \left[\sum_{q=0, \pm 1} \left\{ c(z_A, z_A; (z_A)_i + q, -q, (z_A)_i) \right\}^2 \right] \cdot |\langle \bar{A} | I_A | \bar{A} \rangle|^2 \\
&= |\langle \bar{A} | I_A | \bar{A} \rangle|^2 = \frac{30}{4} \quad (7.1)
\end{aligned}$$

よって, Clebsch-Gordan 係数の正規直交性を用いて,

すなわち, (4.40b) の行列要素は $D_{k, m}^{(l)}$ rotational operator $\sum_{k=-l}^l \alpha_{l, k}^{\Gamma} D_{k, M}^{(l)}$ の

空間部分 $M_1 = \Gamma_L$, 各 μ_1 の対称性に基づいて, 元の対称性を行列にする。

$$D_{k, m}^{(l)}(\omega) = \sum_{m=-l}^l c_{l, m}^{\lambda} D_{k, m}^{(l)}(\omega) \quad (7.2)$$

且、同様にして, (4.40b) に M_1 に関する summation は, 既約表現の成分 λ のそれと置き換えられる。すなわち, $G_i^{i, f}$ の rotational part には $\sum_{\Gamma_i^c, \Gamma_f^c}^c$ の summation を行うためのものを求める。(Γ_i^c, Γ_f^c は, 始・終状態における回転の空間部分の成分を示す。) $\bar{\Gamma}_i = \bar{\Gamma}_f = \bar{A}_2$ である, (6.1) ~ (6.3) より,

$$\begin{aligned}
&\sum_{\Gamma_i^c, \Gamma_f^c}^c \sum_{\lambda} \left| \langle (\bar{A}_2 \Gamma_f)_f, L_f \mid \sum_{k=-l}^l \alpha_{l, k}^A \sum_{m=-l}^l c_{l, m}^{\lambda} D_{k, m}^{(l)} \mid (\bar{A}_2 \Gamma_i)_i, L_i \rangle \right|^2 \\
&= \sum_{\Gamma_i^c, \Gamma_f^c}^c \sum_{\lambda} \left| \int d(\omega) \cdot \left[\sum_{n_f}^{(L_f)^*} a_{n_f} \sum_{K_f, M_f} \bar{R}(J_f, K_f) R(J_f, M_f) \cdot \left(\frac{2J_f + 1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{K_f, M_f}^{(J_f)}(\omega) \right]^* \right. \\
&\quad \left. \times \sum_k^A \alpha_{l, k} \sum_m^{\lambda} c_{l, m}^{\lambda} D_{k, m}^{(l)}(\omega) \cdot \left[\sum_{n_i}^{(L_i)} a_{n_i} \sum_{K_i, M_i} \bar{R}(J_i, K_i) R(J_i, M_i) \cdot \left(\frac{2J_i + 1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{K_i, M_i}^{(J_i)}(\omega) \right] \right|^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\Gamma_i^c, \Gamma_f^c} \sum_{\lambda} \left| \sum_{n_i} \sum_{n_f} a_{n_i}^{(L_i)} a_{n_f}^{(L_f)*} \sum_k \sum_m \alpha_{l,k}^A C_{l,m}^{\lambda} \right. \\
&\quad \times \sum_{K_i} \sum_{K_f} \bar{R}(J_i, K_i) \bar{R}^*(J_f, K_f) \cdot \sum_{M_i} \sum_{M_f} R(J_i, M_i) R^*(J_f, M_f) \\
&\quad \times \left(\frac{2J_i+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2J_f+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2}{2J_f+1} \right)^{1/2} C(J_i \parallel J_f; K_i k K_f) C(J_i \parallel J_f; M_i m M_f) \left. \right|^2 \\
&= \sum_{\Gamma_i^c, \Gamma_f^c} \sum_{\lambda} \left| \sum_{n_i} \sum_{n_f} a_{n_i}^{(L_i)*} a_{n_f}^{(L_f)} \left(\frac{2J_f+1}{2J_i+1} \right)^{1/2} \right. \\
&\quad \times \sum_{k, K_i, K_f} (-)^k \alpha_{l,k}^A \bar{R}^*(J_i, K_i) \bar{R}(J_f, K_f) C(J_f \parallel J_i; K_f k K_i) \\
&\quad \times \sum_{m, M_i, M_f} (-)^m C_{l,m}^{\lambda} R(J_i, M_i) R^*(J_f, M_f) \cdot C(J_f \parallel J_i; M_f m M_i) \left. \right|^2 \\
&\hspace{20em} (7.3)
\end{aligned}$$

が得られる。但し、

$$\alpha_{l,k}^A = \alpha_{l,-k}^{A*} \quad (7.4)$$

$$C_{l,m}^{\lambda} = C_{l,-m}^{-\lambda*} \quad (-\lambda \text{ は、既約表現 } T \text{ の } +, - \text{ 成分の } \lambda \text{ に対応する。}) \quad (7.5)$$

を用いる。

以上は、 λ^c -種 \bar{A} の \bar{A} の場合を扱う $R \rightarrow T$ である。

他の場合も同様である。

VIII. 計算結果と討論

A. 遷移積分 (Transition integrals)

既に (4.44) 式で定義された transition integral $W_{i \rightarrow f}$ は 始状態 i と 終状態 f との間の変移に関するものであった。Table VI-1, VI-2 に見られるように、各準位は縮退してゐるので、又のものは 平均遷移積分 (average transition integrals) と定義する。

$$\bar{W}(\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f) = (g_i g_f)^{-1} \sum_{i \in \bar{\Gamma}_i, f \in \bar{\Gamma}_f} W_{i \rightarrow f} \quad (8.1)$$

すなわち, summation は 遷移前の準位 $\bar{\Gamma}_i$ に属する状態 i と, 遷移後の準位 $\bar{\Gamma}_f$ に属する状態 f との間に行なひ, $\bar{\Gamma}_i, \bar{\Gamma}_f$ のそれぞれの縮退度 g_i, g_f で割る。

この量は従つて、次のように示すことが出来る。

$$\bar{W}(\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(\kappa r) \bar{G}_l(\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f) \quad (8.2)$$

但し,

$$\bar{G}_l(\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f) = \frac{64}{5} (g_i g_f)^{-1} \sum_{i \in \bar{\Gamma}_i, f \in \bar{\Gamma}_f} G_{l, i, f}^{\lambda, f} \quad (8.3)$$

と使った。O_h分子或はD_{2d}分子に於ける $\bar{G}_L(\bar{f}_i \rightarrow \bar{f}_f)$ の計算結果は Tables VIII-1, 2 に与えられている。D_{2d}分子の場合, group a 或は b での \bar{f} の単位はそれぞれ一本に与えられている。(実際の計算では, 各遷移ごとに行はれる。) 従って, 全散乱断面積の計算に使われる, spin-independent part による, 次の量を計算した。

$$\bar{F}_L(\bar{f}_i \rightarrow \bar{f}_f) = 64 \cdot (g_i g_f)^{-1} \sum_{i \in \bar{f}_i, f \in \bar{f}_f} F_L^{i, f} \quad (8.4)$$

結果は Tables VIII-3, 4 に示されている。(簡単のため, T=4K に $\bar{f}_i \rightarrow \bar{f}_f$ 。)

又, このおりにて, transition integrals が求められると, 入射エネルギー E_0 と散乱角 θ の関数として微分散乱断面積を容易に計算することが出来る。その結果を示す前に, 回転状態の異なる4つの系について, それぞれの average transition integrals を求め, そのKR依存性を比較することにした。4つの系とは, free rotator⁵⁾, O_h分子, D_{2d}分子, Hüller⁹⁾の近似による系である。最後の系は, 場の強い極限として, δ -関数を用いて運動を記述し, Parsonson¹⁰⁾に適用されたものである。ここでは, Table VIII-5 に示したように, 最低の3つのエネルギー準位 A, T, E 間の遷移を扱う。Fig. 8-1 (d) - (d) に結果が示されている。細実線, 太実線はそれぞれ O_h分子, D_{2d}分子の場合である。

すに、点線は D_{2d} 破線は free rotator による Hiller の近似に於て示してある。

Fig. 8-1 (a) と (c) は 弾性散乱, (b) と (d) は 非弾性散乱に 対応してあり、

(d) の場合を除いて、free rotator と O_h 分子との違いは殆ど認められない。すに、

D_{2d} 分子で、^{(d) の場合を除いて、} free rotator の振舞いと左程変わらないことがわかる。すに、

Transition integrals は、分子の回転運動と束縛振動との干渉に於て、

かなりの鈍感があると云える。すに、 O_h 分子の最低二単位のエネルギー間隔が free rotator

のものよりも約 15% 狭いという事実から判断すると、このことは予期し難いことである。

すに、弾性散乱での主要項である $l=0$ の項は、束縛振動との干渉の強さに

依存しない点に注目される。(Table VIII-1 と VIII-2 とを比較せよ。) free rotator

に於ける $\bar{G}_L(J_i \rightarrow J_f)$ は Table VIII-6 に与えられて、 $l=0$ の項の変化は $l=0$ の項、

であることがわかる。

すに、Fig. 8-1 (e) と (f) に、それぞれ $\bar{W}(A \rightarrow A) / \bar{W}(T \rightarrow T)$,

$\bar{W}(A \rightarrow T) / \bar{W}(T \rightarrow E)$ が図示してある。

O_h 分子は free

rotator に似ており、 D_{2d} 分子は Hiller の近似に於ては系に近いと云える。

すに、 $\bar{W}(A \rightarrow T) / \bar{W}(T \rightarrow E)$ の絶対値に於ては、 O_h 分子は、free rotator に似ており、

束縛振動との干渉の無視出来る効果を持つていないことがわかる。

さて, Hüller の近似について述べる。深い井戸型ポテンシャルの中の分子に対して, その波動関数についての信頼しうる情報が無いとき, 彼の近似法は有用であると考えられる。D_{2d} 分子の場合には, 彼の述べているように, 彼の近似法は $Kr < 1$ において良いことがわかった。

次に, 分子内のスピン相関の効果は, 弾性散乱の主要項を与える $\bar{W}(\bar{A} \rightarrow \bar{A})$ に大きく現われている。 $Kr < 2$ における値は $\frac{8}{5} j_0^2(Kr)$ で近似出来る。これは, 4個の protons を全く独立に扱った時の, 5倍⁽¹⁸⁾の値である。しかし, スピン種に関する normal mixture では, スピン相関の効果は消え, $\frac{4}{5} j_0^2(Kr)$ で近似出来る。また, 非弾性散乱に対する $\bar{W}(\bar{A} \rightarrow \bar{T})$ では, $Kr < 2$ において $\frac{8}{5} j_1^2(Kr)$ で近似出来る。これは, スピン相関のない時の値, $\frac{4}{5} j_1^2(Kr)$ と比較される。

Table VIII-1 O_h 分子の $\bar{G}_L (\bar{P}_i \rightarrow \bar{P}_f)^a$ の数値

$\bar{P}_i \rightarrow \bar{P}_f^b$	L								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0 → 1	0.0	0.2910	0.0	0.0083	0.0	0.0055	0.0	0.0010	0.0
0 → 2	0.0	0.0	0.2079	0.0	0.0104	0.0	0.0025	0.0	0.0006
0 → 3	0.0	0.0	0.1280	0.0	0.0027	0.0	0.0023	0.0	0.0005
0 → 4	0.0	0.0	0.0	0.2607	0.0	0.0	0.0	0.0031	0.0
0 → 6	0.0	0.0	0.0	0.0482	0.0309	0.0088	0.0001	0.0014	0.0008
0 → 7	0.0	0.0	0.0251	0.0	0.0017	0.0	0.0005	0.0	0.0001
0 → 8	0.0	0.0036	0.0	0.0383	0.0	0.0058	0.0	0.0001	0.0
0 → 9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1687	0.0	0.0081	0.0	0.0017
1 → 2	0.0	0.3084	0.1411	0.0454	0.0081	0.0131	0.0021	0.0020	0.0005
1 → 3	0.0	0.0848	0.0	0.0569	0.0	0.0034	0.0	0.0009	0.0
1 → 4	0.0	0.0	0.1229	0.0	0.0429	0.0	0.0072	0.0	0.0010
1 → 5	0.0	0.0612	0.0757	0.0061	0.0001	0.0011	0.0015	0.0003	0.0003
1 → 6	0.0	0.0002	0.0301	0.0859	0.0209	0.0123	0.0006	0.0014	0.0004
1 → 7	0.0	0.0078	0.0	0.0438	0.0	0.0009	0.0	0.0009	0.0
1 → 8	0.0	0.0	0.0209	0.0	0.0108	0.0	0.0019	0.0	0.0002
1 → 9	0.0	0.0001	0.0	0.0856	0.0	0.0494	0.0	0.0025	0.0
0 → 0	1.6000	0.0	0.0	0.0	0.0140	0.0	0.0050	0.0	0.0
1 → 1	0.2963	0.0	0.1207	0.0	0.0066	0.0	0.0023	0.0	0.0003

a (A.3) 式で定義されている。

b \bar{P}_i 及び \bar{P}_f は, Table VIII-1 にある バル番号 L に示されている。

Table VIII-2 D_{2d} 分子での $\bar{G}_l (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)^2$ の数値

$\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f^b$	l								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
group a + a									
$\bar{A} \rightarrow \bar{T}$	0.0	0.2513	0.1635	0.0399	0.0333	0.0165	0.0031	0.0007	0.0002
$\bar{T} \rightarrow \bar{E}$	0.0	0.2383	0.1796	0.0407	0.0305	0.0192	0.0032	0.0006	0.0001
$\bar{A} \rightarrow \bar{A}$	1.6000	0.0	0.0	0.2701	0.0583	0.0	0.0095	0.0024	0.0001
$\bar{T} \rightarrow \bar{T}$	0.2963	0.0542	0.0370	0.0621	0.0194	0.0035	0.0026	0.0006	0.0
group a + b									
$\bar{A} \rightarrow \bar{A}$	0.0	0.0	0.0	0.0121	0.0002	0.0	0.0003	0.0004	0.0
$\bar{A} \rightarrow \bar{T}$	0.0	0.0167	0.0458	0.0205	0.0228	0.0222	0.0066	0.0022	0.0011
$\bar{T} \rightarrow \bar{A}$	0.0	0.0013	0.0019	0.0002	0.0008	0.0006	0.0002	0.0	0.0
$\bar{T} \rightarrow \bar{T}$	0.0	0.0107	0.0193	0.0338	0.0229	0.0120	0.0072	0.0027	0.0007
$\bar{T} \rightarrow \bar{E}$	0.0	0.0382	0.0742	0.0374	0.0494	0.0404	0.0116	0.0044	0.0020
$\bar{E} \rightarrow \bar{T}$	0.0	0.0470	0.0426	0.0426	0.0596	0.0390	0.0106	0.0048	0.0026

a. (8.3)式で定義されている。

b. Table VI-2 のほか5つは、 \bar{T} のレベルは $\Gamma_n - \Gamma_0$ 2 に 2本, $\Gamma_n - \Gamma_0$ 6 に 5本あるが, それぞれ 1本のレベルにとり, この Table を単純化した。

Table VIII-3 O_h 分子での $\bar{F}_2 (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)$ の数値^a

$\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f$ ^b	ℓ								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0 → 4	0.0	0.0	0.0	0.3610	0.0	0.0	0.0	0.0061	0.0
0 → 9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1304	0.0	0.0158	0.0	0.0006
1 → 2	0.0	0.0	0.0	0.2022	0.0	0.0	0.0	0.0035	0.0
1 → 3	0.0	0.0	0.0	0.1848	0.0	0.0	0.0	0.0031	0.0
1 → 4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0709	0.0	0.0090	0.0	0.0003
1 → 6	0.0	0.0	0.0	0.1876	0.0684	0.0	0.0088	0.0032	0.0003
1 → 7	0.0	0.0	0.0	0.0885	0.0	0.0	0.0	0.0019	0.0
1 → 8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0439	0.0	0.0070	0.0	0.0002
1 → 9	0.0	0.0	0.0	0.1986	0.0	0.0	0.0	0.0052	0.0
0 → 0	3.2000	0.0	0.0	0.0	0.0281	0.0	0.0101	0.0	0.0001
1 → 1	1.7778	0.0	0.0	0.0	0.0196	0.0	0.0066	0.0	0.0001

^a (8.4)式で定義されている。

^b $\bar{\Gamma}_i$ 及び $\bar{\Gamma}_f$ は Table VI-1にあるレベル番号 L によって示されている。

Table VIII-4 D_{2d} 分子での $F_2 (\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)^a$ の数値

$\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f^b$	ℓ								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
group a + a									
$\bar{A} \rightarrow \bar{A}$	3.2000	0.0	0.0	0.5402	0.1166	0.0	0.0190	0.0049	0.0003
$\bar{T} \rightarrow \bar{T}$	1.7778	0.0	0.0	0.3179	0.0711	0.0	0.0113	0.0029	0.0002
group a + b									
$\bar{A} \rightarrow \bar{A}$	0.0	0.0	0.0	0.0241	0.0003	0.0	0.0005	0.0008	0.0
$\bar{T} \rightarrow \bar{T}$	0.0	0.0	0.0	0.1457	0.0516	0.0	0.0254	0.0089	0.0002

^a (A.4)式で定義されている。

^b Table VI-2 のおりのように、 \bar{T} のレベルは $\Gamma_n \rightarrow a$ に 2本、 $\Gamma_n \rightarrow b$ に 5本あるが、それぞれ 1本のレベルに 3とめ、この Table を単純化した。

Table VIII-5 回転状態の異なる4つの系における最低三準位.

Symbol of levels	Free rotator	O _h molecule	D _{2d} molecule	Hüller's approximation
$\bar{\Gamma}_i$ or $\bar{\Gamma}_f$	J	$\bar{\Gamma}\Gamma'/\bar{O}_h O_h$	$\bar{\Gamma}\Gamma'/\bar{T}_d D_{2d}$	$\bar{\Gamma}\Gamma'/\bar{T}\bar{T}$
\bar{A}	0	$\bar{A}_{1u} A_{1u}$	$\bar{A}_2 B_1$	$\bar{A}\bar{A}$
\bar{T}	1	$\bar{T}_{1g} T_{1g}$	$\bar{T}_1 A_2, \bar{T}_1 E$	$\bar{T}\bar{T}$
\bar{E}	2 ^a	$\bar{E}_u T_{2u}$	$\bar{E} \begin{matrix} (A_1) \\ (B_1) \end{matrix}$	$\bar{E}\bar{E}$

a. スピン種 E のみ.

Table VIII-6 自由回転子での $\bar{G}_l(\bar{\Gamma}_i \rightarrow \bar{\Gamma}_f)^a$ の数値

$J_i(\bar{\Gamma}_i/\bar{O}_h)$ → $J_f(\bar{\Gamma}_f/\bar{O}_h)$	l			
	0	1	2	3
0(\bar{A}_{1u}) + 1(\bar{T}_{1g})	0	8/27	0	0
1(\bar{T}_{1g}) + 2(\bar{E}_u)	0	16/135	16/135	32/945
1(\bar{T}_{1g}) + 2(\bar{T}_{2u})	0	16/135	0	8/105
0(\bar{A}_{1u}) + 2(\bar{T}_{2u})	0	0	8/45	0
0(\bar{A}_{1u}) + 0(\bar{A}_{1u})	8/5	0	0	0
1(\bar{T}_{1g}) + 1(\bar{T}_{1g})	8/27	0	16/135	0

^a (8.3) 式で定義されている。

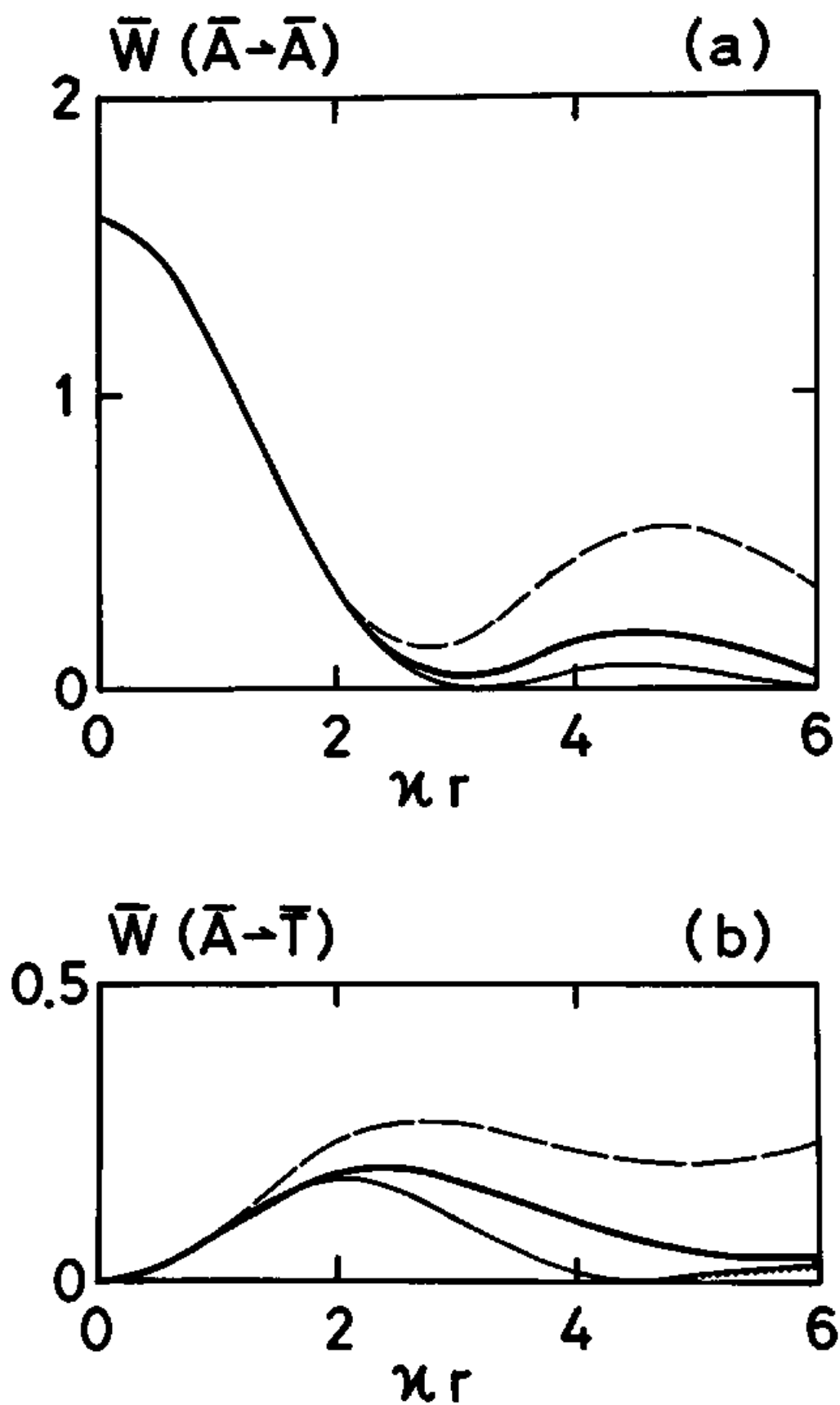
Fig. 8-1 (a, b) 平均遷移種分 $\bar{W} (P_i \rightarrow P_f)$ の κr 依存性 ($\bar{T}_i = \bar{A}$)

Fig. 8-1 (c)(d) 平均遷移積分 $\bar{W}(\bar{r}_i \rightarrow \bar{r}_f)$ の κr 依存性

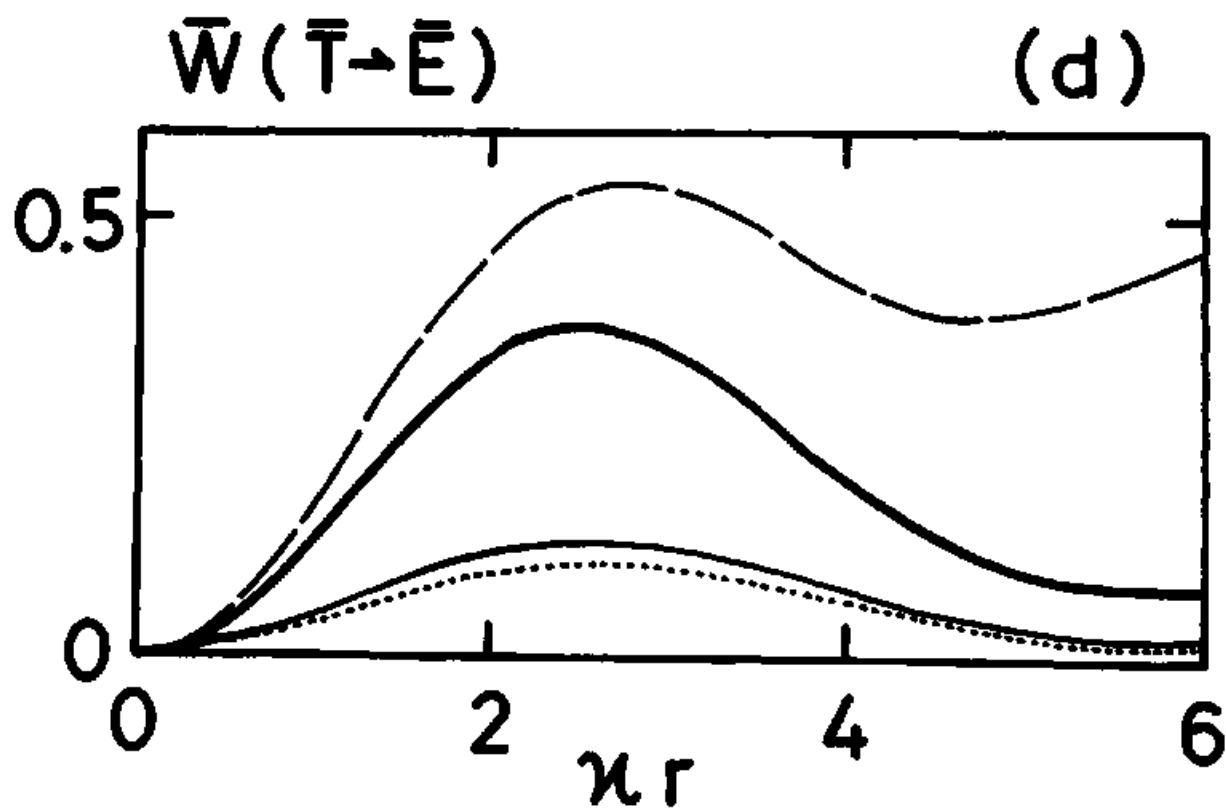
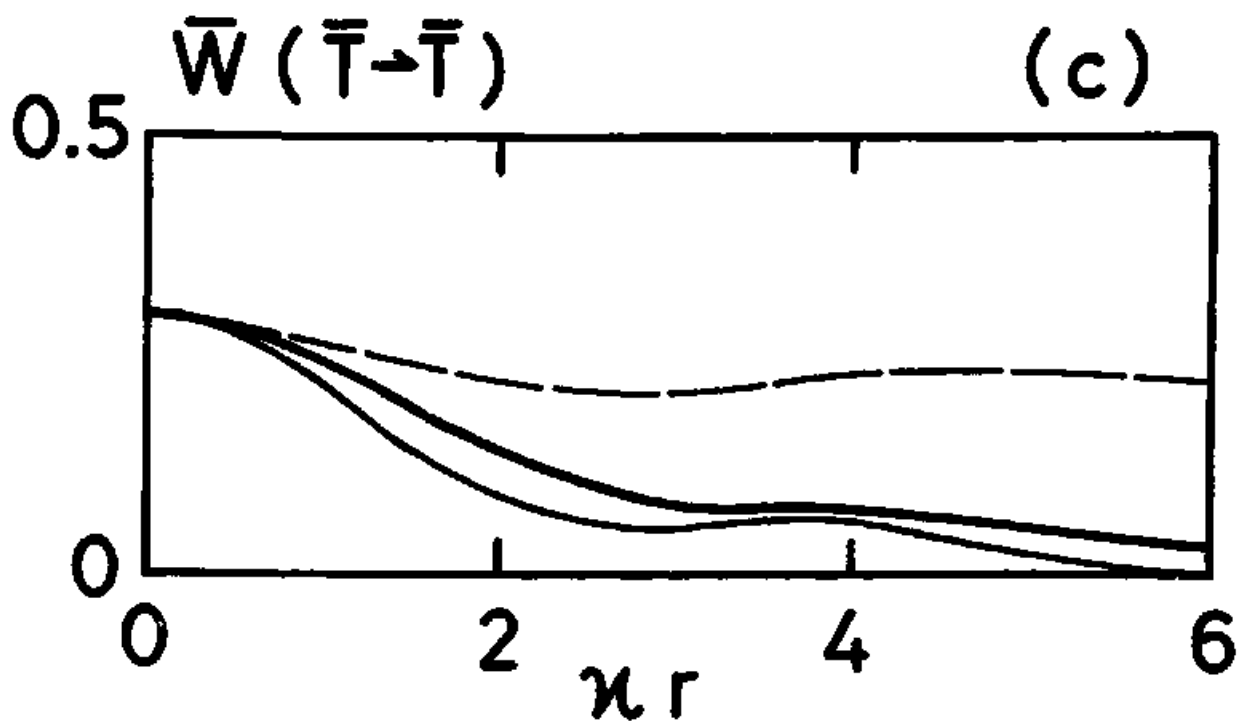
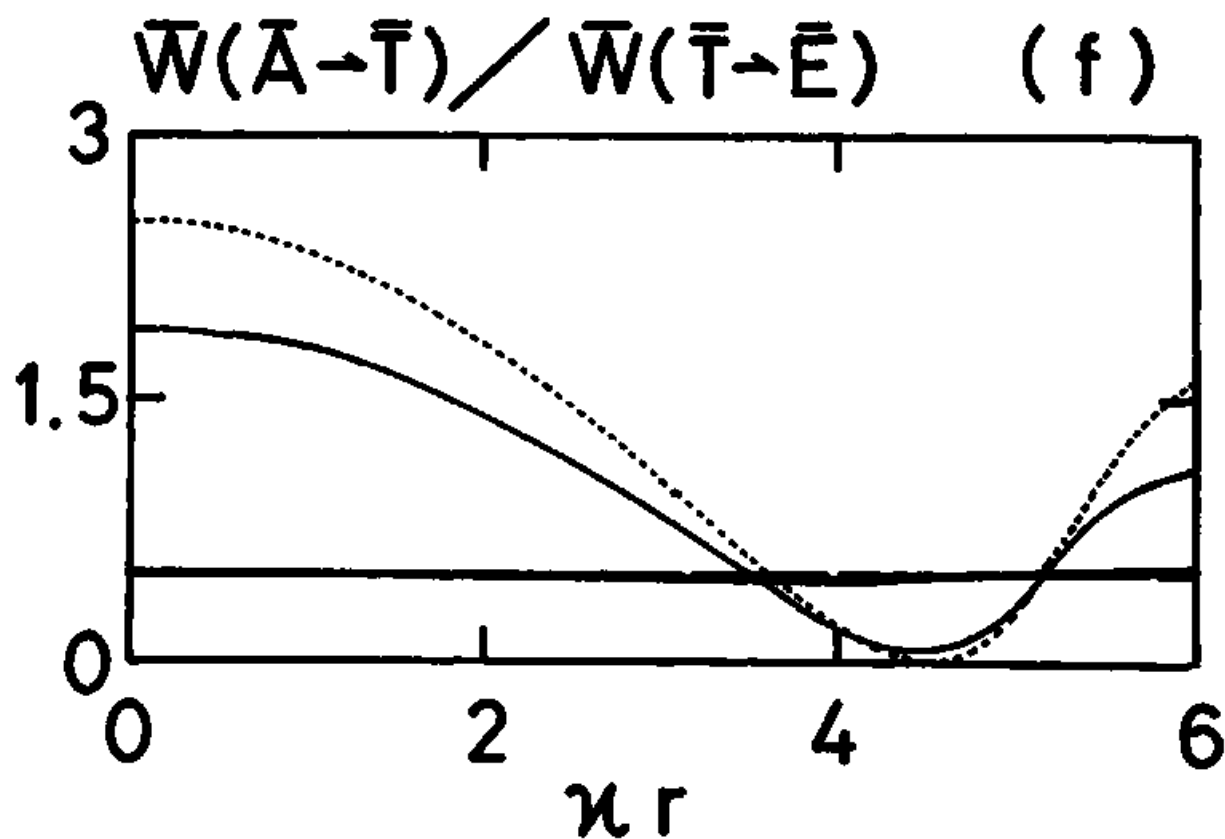
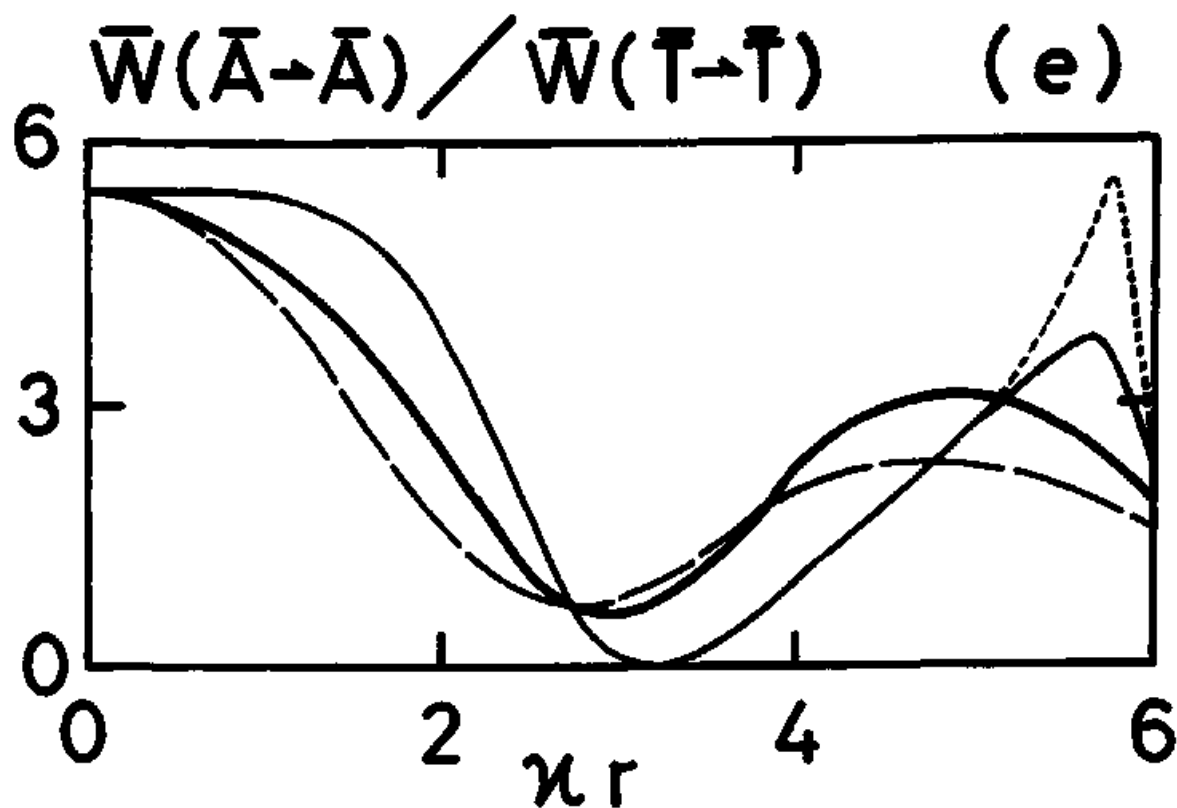


Fig. 8-1 (e), (f) 平均遷移積分 $\bar{W}(\bar{r}_i \rightarrow \bar{r}_f)$ の比の κr 依存性

B. 微分散乱断面積

(4.45) 式で定義された spin-dependent part を, エネルギーに
 関し, 各弾性・非弾性ピークの強度を, スピン種に関する熱平衡の
 条件下で計算した。実測スペクトルとの比較は, 大きく分けて次の3つに
 ついて行われる。最初は, O_h 分子に対する散乱を扱った, Kapulla と
 Gläner, Bv Pes と Kollman に対する実験との比較, 第2は, D_{2d} 分子
 のト=エネルギー準位間の遷移に対する散乱を扱った, Pes と Kollman に対する実験との
 比較, 第3は, O_h 分子, D_{2d} 分子の双方に対する散乱を扱った, Harker と Brygger に対する
 実験との比較である。11b, 弾性散乱も含めて, 散乱角依存性も比較される。

a. O_h 分子に対する散乱

Kapulla と Gläner³⁾ に対する実験条件下 ($E_0 = 5 \text{ meV}$, $T = 4.4 \text{ K}$) で計算され,
 $\theta = 96.5^\circ$ の結果が Table VIII-7 Bv Fig. 8-2 に与えられている。 O_h 分子の
 $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 1$ の非弾性ピークに当てると見られるピーク強度の実測値 (O_2 と 7 ppm
 含んだ試料) を, O_h 分子が結晶全体の $1/4$ を占めていることから,
 4倍したものを, Table の最後の列に与えた。

Fig. 8-2 では, Table の第4列にある計算値と与えられた面積を持つ棒グラフ
 による理論的の結果が図示されている。すなわち, 1% O_2 を含む試料の,
 実測のスペクトルも図示されており, 極めて良い一致が得られた。次に,
 O_2 分子の最低二準位間の excitation 及び de-excitation に伴う
 2つの遷移の強度比, 即ち

$$Q_{01} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{0 \rightarrow 1} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{1 \rightarrow 0} \quad (8.5)$$

の実測値は 15 であり, ¹⁹⁾ これは理論値 14.6 と良く一致する。

7ppm O_2 を含む試料の実測値は 5 であり, Q_{01} の値が小さくなる
 のは, Kapella と Gläser の議論にある通り, 不完全な spin
 conversion のためと説明出来る。

さて, Fig. 8-3 では, $L_i \rightarrow L_f : 0 \rightarrow 1$ の遷移の散乱角 θ の
 依存性が示されている。実線は O_2 分子の場合, 破線は free rotator の
 場合を示し, 黒丸は 7ppm O_2 を含む試料での実測値である。この
 試料での spin conversion が不完全なため, 実測との良い一致は得られて
 いない。なお, Table VIII-8 に, Table VIII-7 と同じ条件下での計算結果

Table VIII-7 O_2 分子での中性子微分散乱断面積の計算値 ($E_0 = 5 \text{ meV}$,

$$\theta = 76.5^\circ, T = 4.4 \text{ K})$$

Level number	Momentum transfer κ (\AA^{-1})	Scattered neutron energy E (meV)	Cross section	
			$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{calc}}$ (barn/sterad)	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{exp}}$ (barn/sterad)
$L_i \rightarrow L_f^a$				
1 \rightarrow 0	2.03	6.091	0.48	—
0 \rightarrow 1	1.82	3.909	7.00	4.8 ^b
1 \rightarrow 2	1.77	3.441	0.54	—
1 \rightarrow 3	1.68	2.475	0.16	—
0 \rightarrow 2	1.67	2.350	0.69	—
0 \rightarrow 3	1.58	1.384	0.42	—
1 \rightarrow 4	1.53	0.806	0.03	—
1 \rightarrow 5	1.51	0.314	0.02	—
0 \rightarrow 0	1.92	5.000	7.09	11.0 ^b
1 \rightarrow 1	1.92	5.000	0.37	

a. レベルの番号は Table VI-1 に与えられている。

b. この値は, Ref. 3) の Fig. 6 の読み取ったものである。

7ppm の O_2 を含む試料の場合、spin conversion は不十分に考えられる。

c. D_2O 分子の 12 cm^{-1} 単位 o/s の寄与を考慮に与えれば、弾性散乱の断面積

は、 $14.61 \text{ barn/sterad}$ が得られる。

Fig. 8-2 O_h 分子に於ける中性子散乱 2 θ = 76.5°

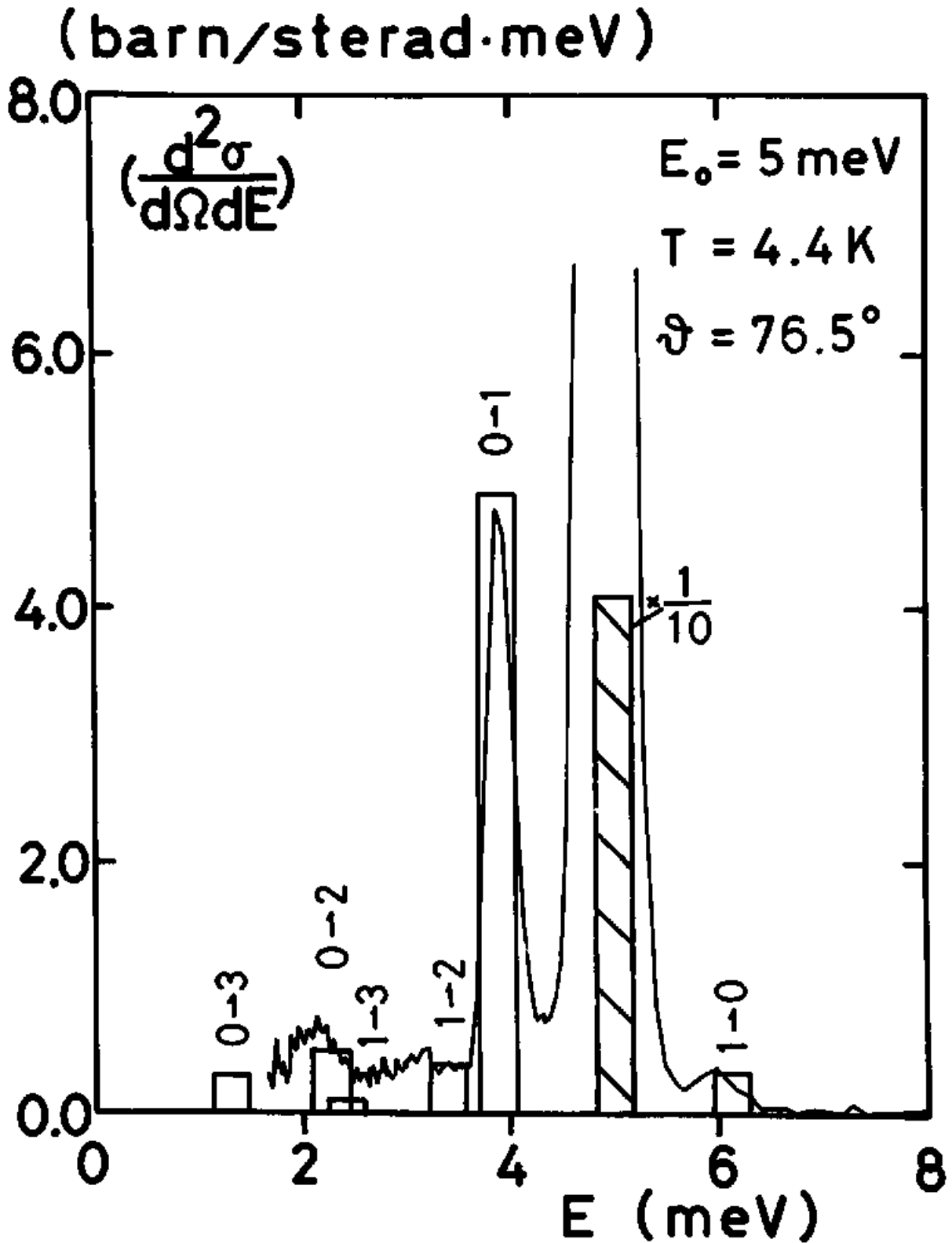


Fig 8-3 O_2 分子に對する中性子非弾性散亂セーフの散亂角依存性

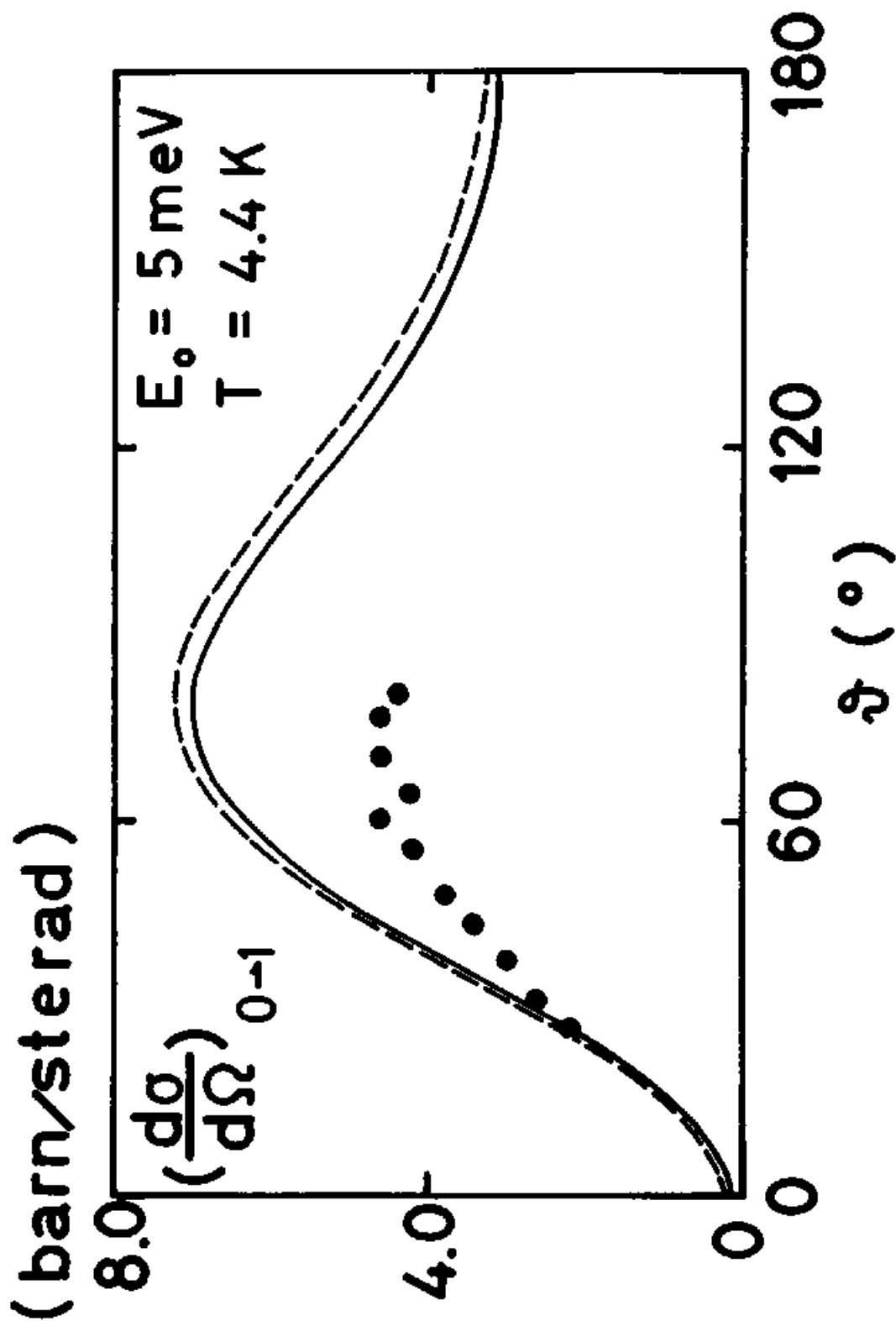


Table VIII-8. 自由回転分子での中性子微分散乱断面積の計算値

($E_0 = 5 \text{ meV}$, $\theta = 76.5^\circ$, $T = 4.4 \text{ K}$)

Level number	Momentum transfer	Scattered neutron energy	Cross section
$J_i \rightarrow J_f$	$\kappa \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (meV)}$	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{calc}}$ (barn/sterad)
1 \rightarrow 0	2.05	6.303	0.30
0 \rightarrow 1	1.80	3.697	7.22
1 \rightarrow 2	1.67	2.394	0.41
0 \rightarrow 2	1.09	1.091	0.86
0 \rightarrow 0	1.92	5.000	7.39
1 \rightarrow 1	1.92	5.000	0.22

と示した。

15)
 況に, Press & Kollmar に δ して行われた他の測定の下
 ($E_0 = 3.8 \text{ meV}$, $T = 4.9 \text{ K}$) の計算を行なった。 (散乱角は報告されて
 いないで, $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 1$ の e^- の断面積が最大になるように, 仮に
 $\theta = 100^\circ$ とした。) Fig. 8-4 に 実験値と共に示したが, 断面積を
 count numbers に変えるために, k^2 倍して計算値を相対値として
 棒グラフで与えた。観測されたスペクトルの e^- に base line を引く
 のは難しい問題なので, 実験との一致は, 弾性 e^- , 非弾性 e^-
 との両者に対して良いと, 指摘するのに止める。なお, 弾性 e^- の中には,
 D_{2d} 分子の寄与も含めた結果を示している。

b. D_{2d} 分子による散乱

Press & Kollmar ¹⁵⁾ に δ して, $E_0 = 3.8 \text{ meV}$, $T = 4.9 \text{ K}$ の実験条件下で,
 D_{2d} 分子のトリス準位間の遷移に基づく散乱スペクトルが得られた。
 Fig. 8-5 には, 実験結果と共に, 上側に, 同じ条件下の計算値を, 5 つの
 棒グラフとして相対値で示した。中央が弾性 e^- , 残りの 4 本が非弾性 e^-

に相当する。(D_{2d}分子は結晶全体の 3/4 を占めているので、非弾性ピークの強度は 3/4 倍している。) 観測されたスペクトルは明瞭に分離していないため、絶対値強度の比較は難しい。そこで、温度を下げ、例えば $T = 0.75 \text{ K}$ で どの峰を示したのが、図の下側に示した棒グラフである。(この温度での計算は、D_{2d}分子のエネルギー準位、波動関数共に、該当する温度のものを用いた。) この時、 $\bar{A} \rightarrow \bar{T}$ のピークが大きくなり、他の非弾性ピークは随分と小さくなり、実験との直接的な比較が可能となる。また、論文 V において既に予想されているように、各非弾性ピーク的位置は約 10% 外側へシフトする。

次に、同じ条件下 ($E_0 = 3.8 \text{ meV}$, $T = 4.9 \text{ K}$) における、 $\bar{A} \rightarrow \bar{T}$, $\bar{T} \rightarrow \bar{E}$ の非弾性ピーク、及び弾性ピークの KR 依存性を、Fig 8-6 において、実験で示した。また、Hüller の近似による系での結果を点線で示した。また、破線は、D_{2d} 分子と C_{6h} 分子の弾性散乱断面積を 3:1 の割合で平均したものである。左図は、Pau & Kollman の実験での KR の値を示す。この KR の値に対して、Hüller の近似による系では $\bar{T} \rightarrow \bar{E}$ ピークは $\bar{A} \rightarrow \bar{T}$ ピークに匹敵する強度を持つが、Fig. 8-5 の結果と合致しない。

Fig. 8.4 O_n 分子に於ける中性子散乱スペクトル

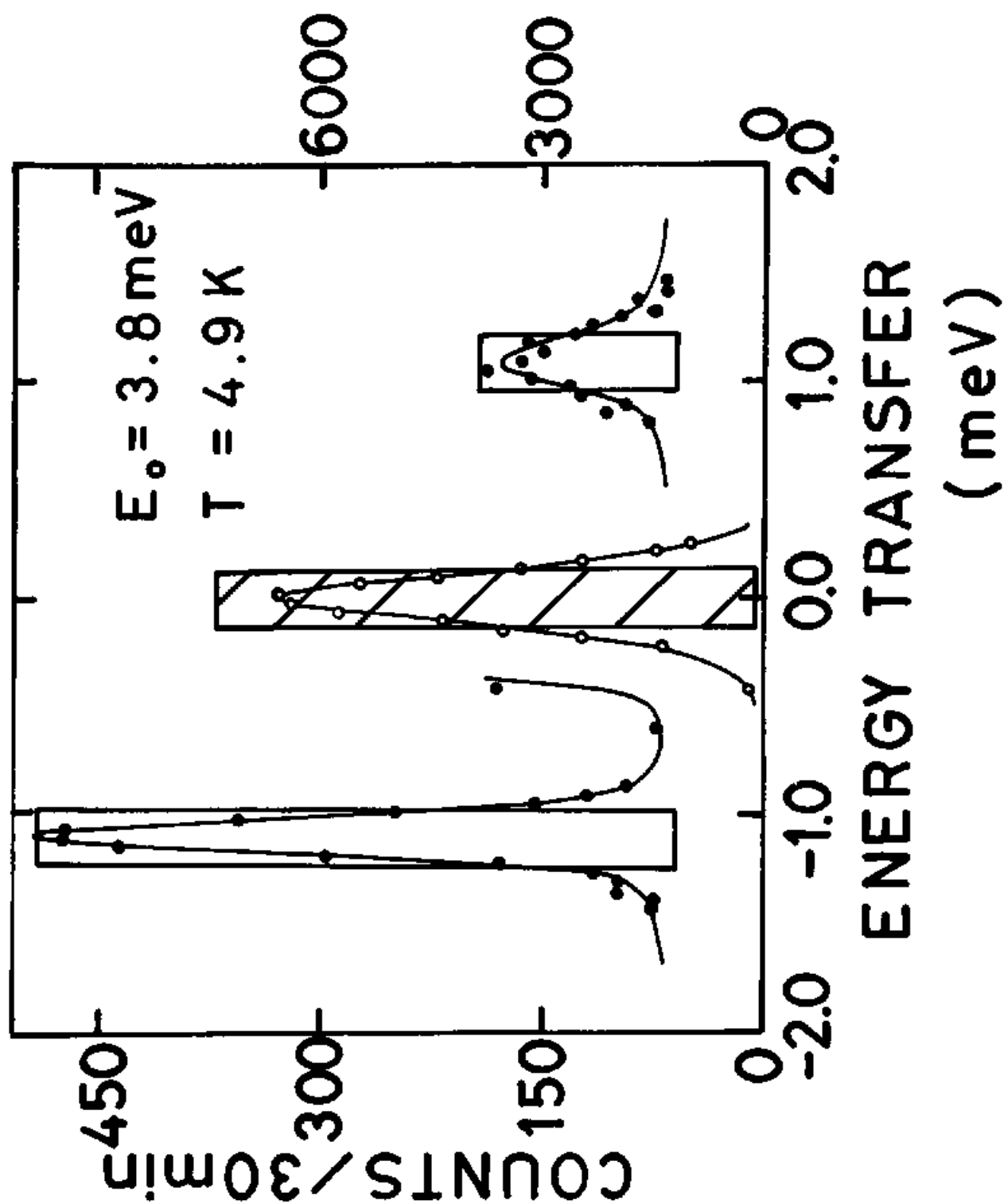


Fig. 8-5

D_{2d} 分子に於る 中性子散乱スペクトル

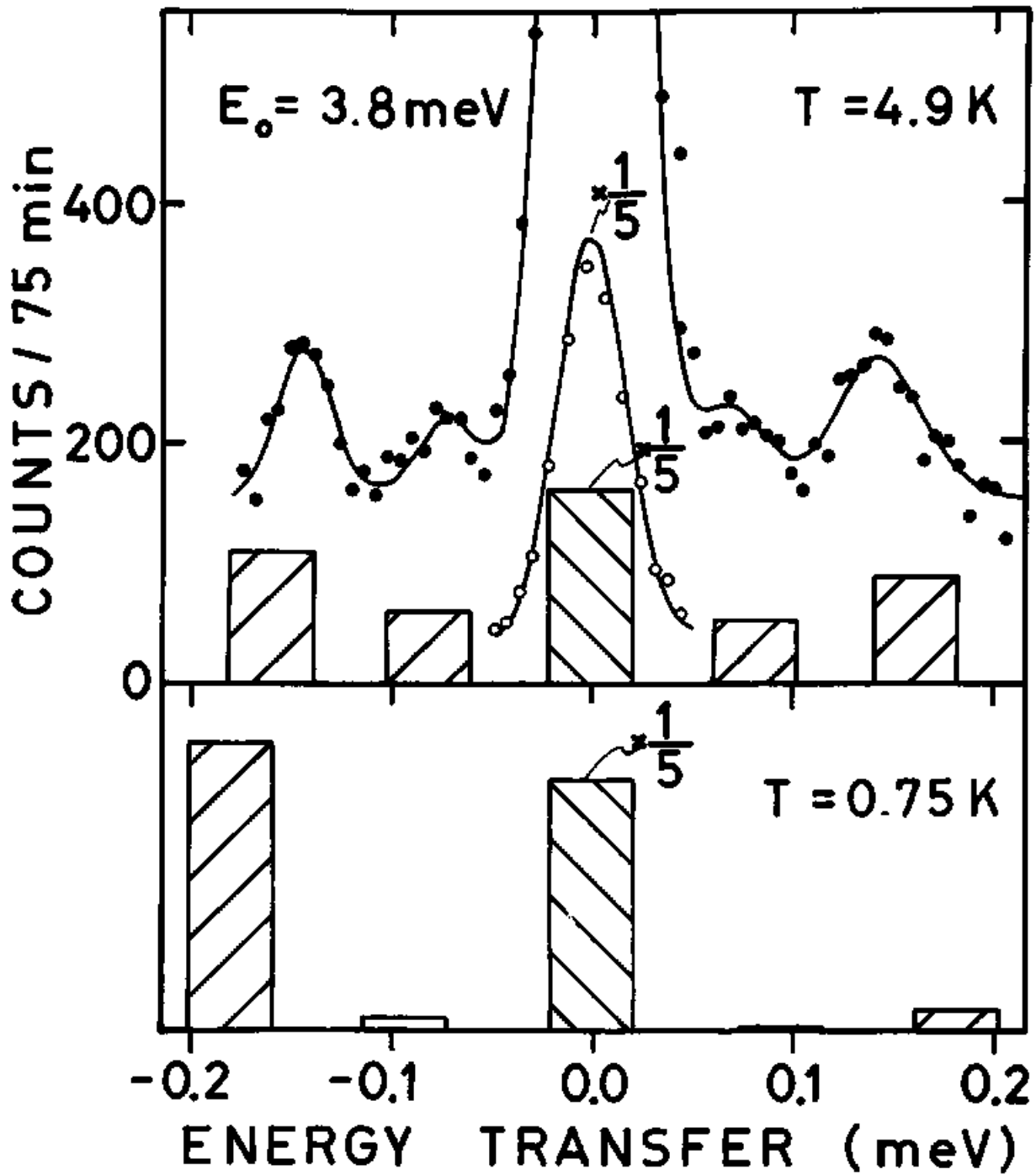
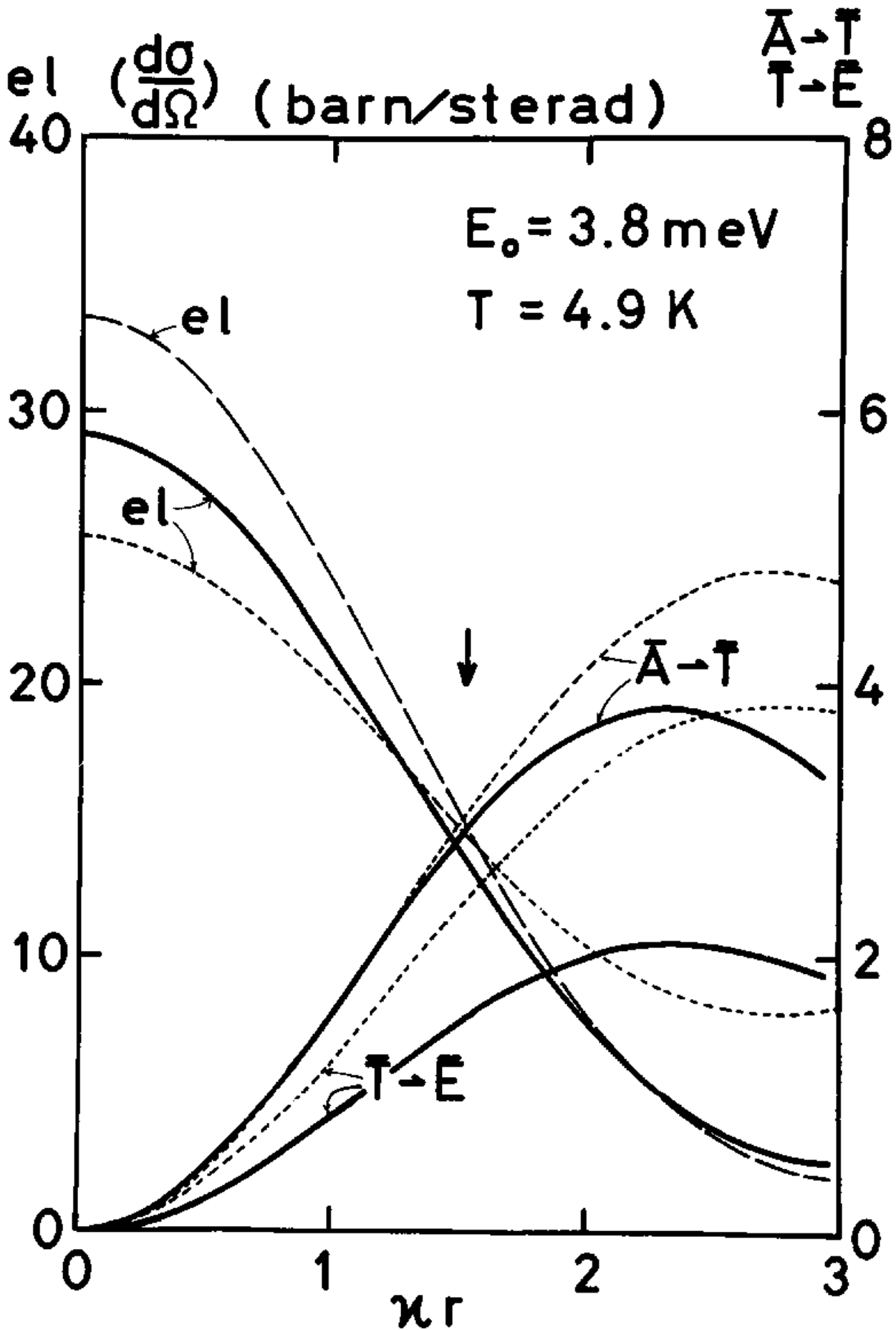


Fig 8-6 トンネル準位系に於ける中性子散乱 σ^0 の κr 依存性



c. Harker & Brygger の実験の解析

断面積の散乱角依存性が, Harker & Brygger²⁾ によって詳細に調べられた。入射エネルギーが比較的大きいため, γ 線による寄与は無視できず, ここで取り扱わない。実験条件下 ($E_0 = 34.7 \text{ eV}$, $T = 5 \text{ K}$) で, O_2 分子に関しては, 17本の非弾性散乱ピーク (遷移前の準位は低温のため下2本に限り, 遷移後の準位は下10本を取った。)の断面積を, D_{2d} 分子に関しては, group 2 から group 6 への可能なすべての遷移に基づく 25本のピークに対する断面積の総和を求めた。その主成分を示したのが, Fig. 8-7c である。 O_2 分子の寄与は $1/4$ 倍, D_{2d} 分子の寄与は $3/4$ 倍とした。従って, 弾性散乱に関しては, O_2 分子のもの $\times D_{2d}$ 分子のもの (group 2 から group 6 への可能なすべての遷移に基づく 13本のピークに対する断面積の総和) と 1:3 の割合で平均したものを示した。従って, 散乱角が増加するにつれて, 弾性散乱断面積は, 単調に減少するのに対し, 各非弾性散乱断面積は, 最大値を経た後, 減少, あるいは増加, 減少を繰り返す。

次に, 実験のスペクトルと直接比較したのが, Fig. 8-8 (a)-(d) である。黒丸は測定値を表わし, 散乱角は (a) $\theta = 20.2^\circ$, (b) $\theta = 34.0^\circ$,

(c): $\theta = 57.3^\circ$, (d): $\theta = 78.3^\circ$ である。実験条件下 ($E_0 = 34.7 \text{ meV}$, $T = 5 \text{ K}$) で得られた計算値は棒グラフで示している。(但し、散乱角は次のものを扱った。
 (a): $\theta = 20^\circ$ (b): $\theta = 40^\circ$ (c): $\theta = 60^\circ$ (d): $\theta = 80^\circ$) 黒く塗りつぶしたものは、 O_2 分子の寄与で $1/4$ 倍している。斜線を付したものは、左側が D_{2d} 分子の $a \rightarrow b$ の遷移によるピークで $3/4$ 倍しているのに対し、右側が弾性ピークで O_2 分子の寄与と D_{2d} 分子からの寄与を 1:3 で平均化したものである。なお、各棒グラフの面積を 1.64 倍した値が、絶対値 (単位は barn/sterad) とするようになっている。すなわち、Fig. 8-8 (a) では、最大の強度を持つ $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 1$ ピークはスペクトルの弾性ピーク中に隠れているのに対し、 $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ のピークは小さくともスペクトル中にその存在が認められる。 D_{2d} 分子の $a \rightarrow b$ のピークは既にかなりの大きさに達している。すなわち (b) では、Fig. 8-7 からわかるように、 $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ のピークは散乱角の変化に対し最大値を取りのに対し、 $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 4$ のピークは最大値の約半分である。スペクトルも同様の形をしている。散乱角をさらに大きくすると、 $\theta = 60^\circ$ で最大値をとる $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 4$ のピークを除いて、非弾性ピークの強度は減少する。すなわち、(c) では弾性ピークの幅が狭くなる、その左側

に鋭いくぼみが見え、第2の非弾性ピーク(エネルギー差が約6meV)は150Å程度のスペクトルに対応して計算結果が得られた。これ、(d)では、全体に、実測も理論値も共に右と小さく過ぎる。一方、Table VIII-9に、 $\theta = 40, 60^\circ$ における計算結果を示しては。

と、そこで、この実験のために大きなλ射エネルギーを用いると、理論と実験との比較は半定量的にはおのれ免れ難いと考えられる。HarkerとBraynerによる実験は、(i) O_n 分子の $L_i \rightarrow L_f; 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ の遷移に基くピークを始めて観測した点、(ii) 非弾性ピークの強度の散乱角依存性の2つの異なる回転モードの存在を指摘した点が重要である。しかしながら、 $L_i \rightarrow L_f; 0 \rightarrow 1$ のピークは見出されていない。(このピークが見出されたのは、KapellaとAlästerの実験である。) O_n 分子の $L_i \rightarrow L_f; 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, 0 \rightarrow 4$ のピーク(特に前三者はスピン種の変化を伴うので、中性子散乱以外の分光学的方法で観測し得ない。)を同時に観測するには、例として $E_0 = 15 \text{ meV}$ のλ射エネルギーが適切であると考えられる。その様子を Fig. 8-7と同様に、Fig. 8-9に示した。 O_n 分子の $L_i \rightarrow L_f; 0 \rightarrow 1$ のピークは $\theta \approx 40^\circ$ で、また $L_i \rightarrow L_f; 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3$ は $\theta \approx 80^\circ$ で、さらに

Table VIII-9. O_h 分子 or D_{2d} 分子 τ の中性子微分散乱断面積の計算値($E_0 = 34.7$ meV, $\theta = 40^\circ, 60^\circ$, $T = 5$ K)

Peak number	Level number	Scattered neutron energy	Differential scattering cross section ^a	
			$(\frac{d\sigma}{d\Omega})^{calc}$	(barn/sterad)
N_p	$L_i \rightarrow L_f$ ^b (site)	E(meV)	at $\theta = 40^\circ$	at $\theta = 60^\circ$
1	1 \rightarrow 0 (O_h)	35.79	0.08	0.00
2	0 \rightarrow 1 (O_h)	33.61	1.04	0.03
3	1 \rightarrow 2 (O_h)	33.14	0.17	0.05
4	1 \rightarrow 3 (O_h)	32.18	0.06	0.03
5	0 \rightarrow 2 (O_h)	32.05	0.62	0.32
6	0 \rightarrow 3 (O_h)	31.08	0.56	0.29
7	1 \rightarrow 4 (O_h)	30.51	0.09	0.06
8	1 \rightarrow 5 (O_h)	30.01	0.04	0.01
9	0 \rightarrow 4 (O_h)	29.42	0.48	1.04
10	1 \rightarrow 6 (O_h)	28.56	0.04	0.05
11	a \rightarrow b (D_{2d})	28.35 ^c	2.11	1.85
12	0 \rightarrow 6 (O_h)	27.47	0.07	0.20
13	1 \rightarrow 7 (O_h)	26.58	0.01	0.02
14	1 \rightarrow 8 (O_h)	26.22	0.01	0.01
15	0 \rightarrow 7 (O_h)	25.49	0.10	0.06
16	1 \rightarrow 9 (O_h)	25.43	0.01	0.03
17	0 \rightarrow 8 (O_h)	25.13	0.06	0.11
18	0 \rightarrow 9 (O_h)	24.34	0.03	0.18

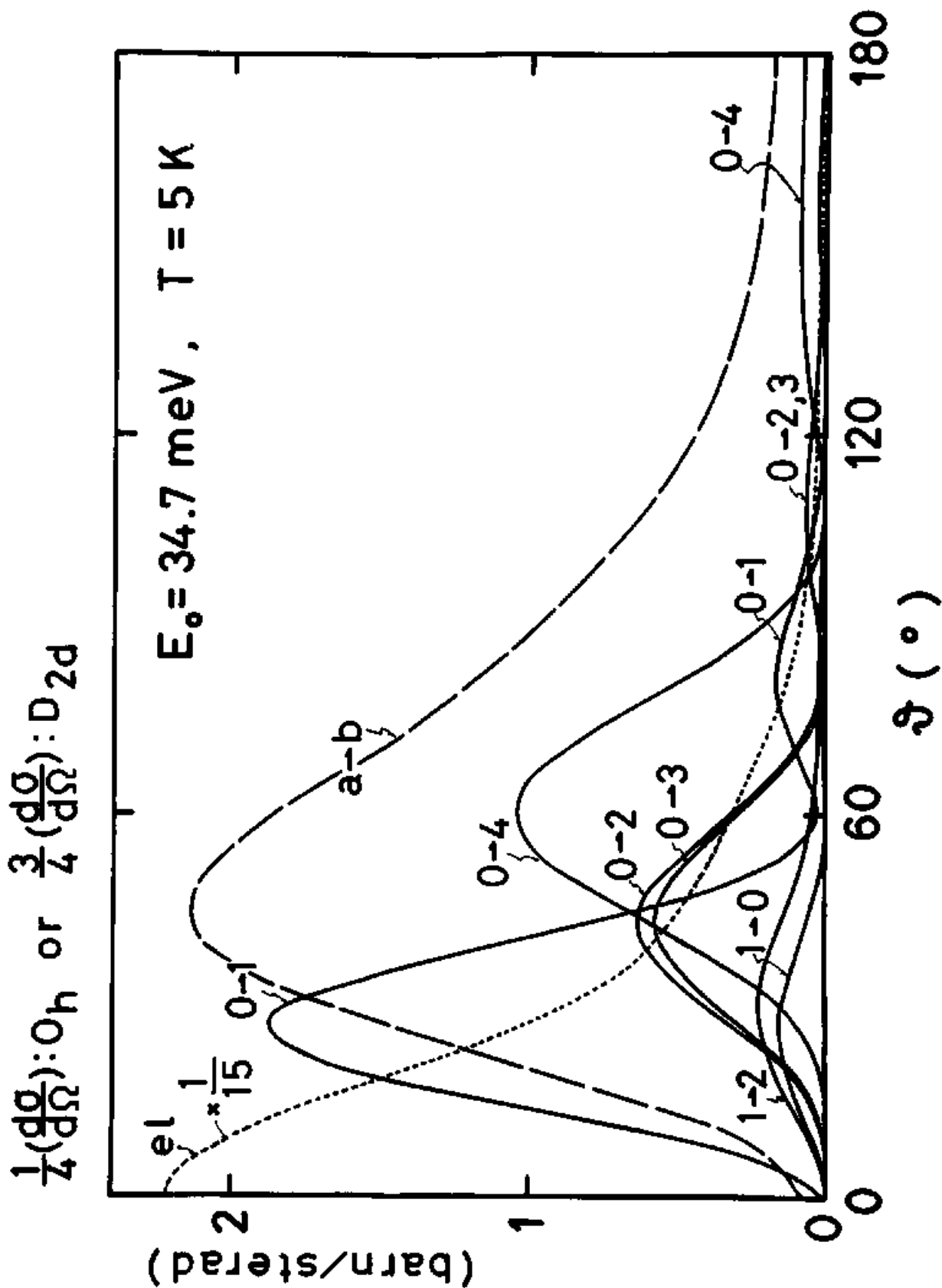
Table VIII-9. (続)

elastic $0 \rightarrow 0$ (O_h)	34.70	0.01	0.36
$1 \rightarrow 1$ (O_h)	34.70	0.08	0.05
$a \rightarrow a$ (D_{2d})	34.70^d	0.41	4.34

- a. 非弾性散乱では、断面積を $1/4$ 倍 (O_h 分子の場合)、或いは $1/4$ 倍 (D_{2d} 分子の場合) に値を示す。
- b. O_h 分子の場合は、Table VI-1 に与えられた l の番号を示し、
 D_{2d} 分子の場合は、 $7l-70$ 名を示す。
- c. 実際は、 $29.81 \text{ meV} \leq E \leq 29.88 \text{ meV}$ の振動を持つ。
- d. 実際は、 $34.54 \text{ meV} \leq E \leq 34.86 \text{ meV}$ の振動を持つ。

Fig. 8-7

O_h 分子及 D_{2d} 分子 $l=53$ 中性子散乱 σ^0 的散乱角依存性



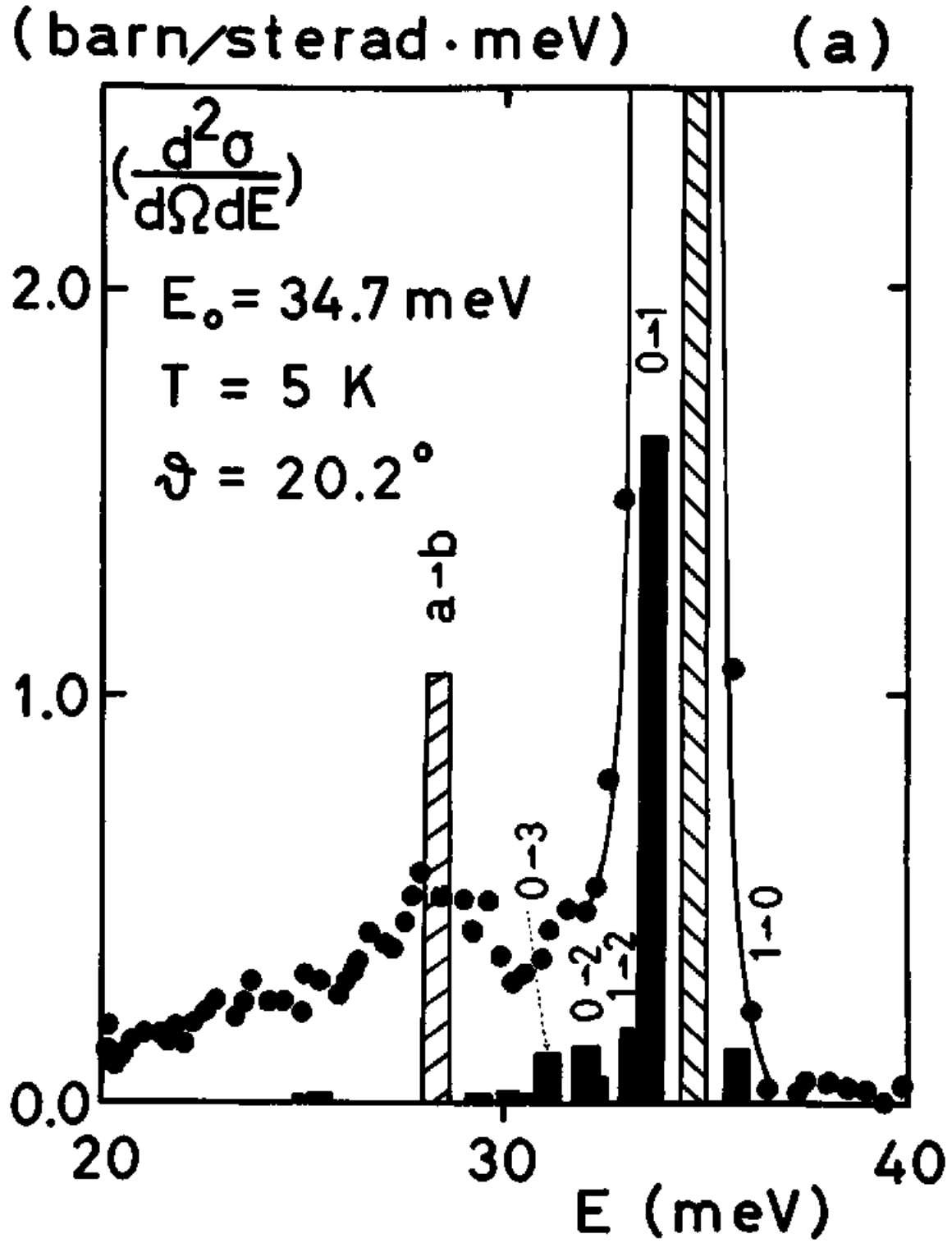
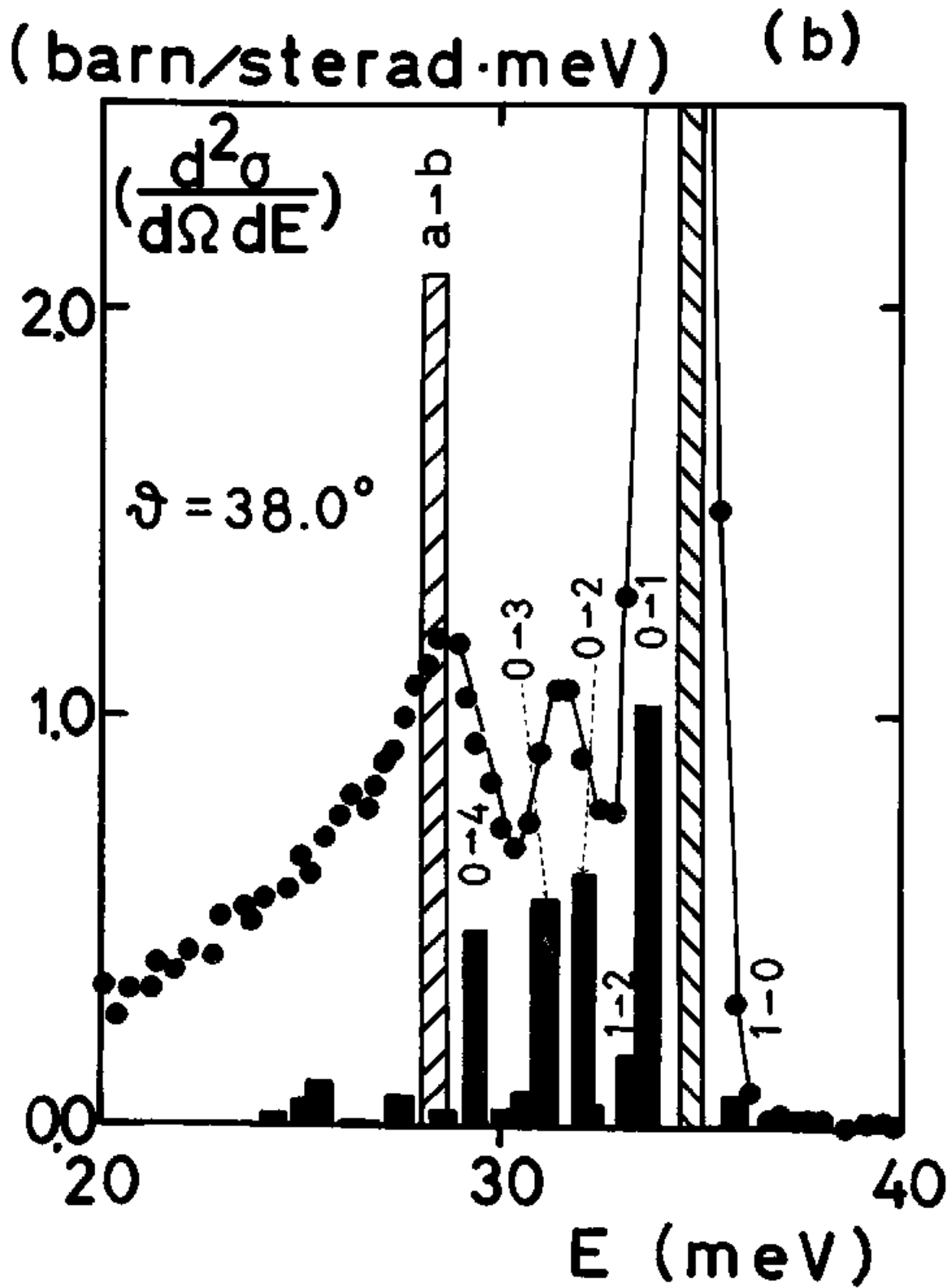


Fig. 8-8 (b) O_h 分子 or D_{2d} 分子 への 中性子 散乱 断面積

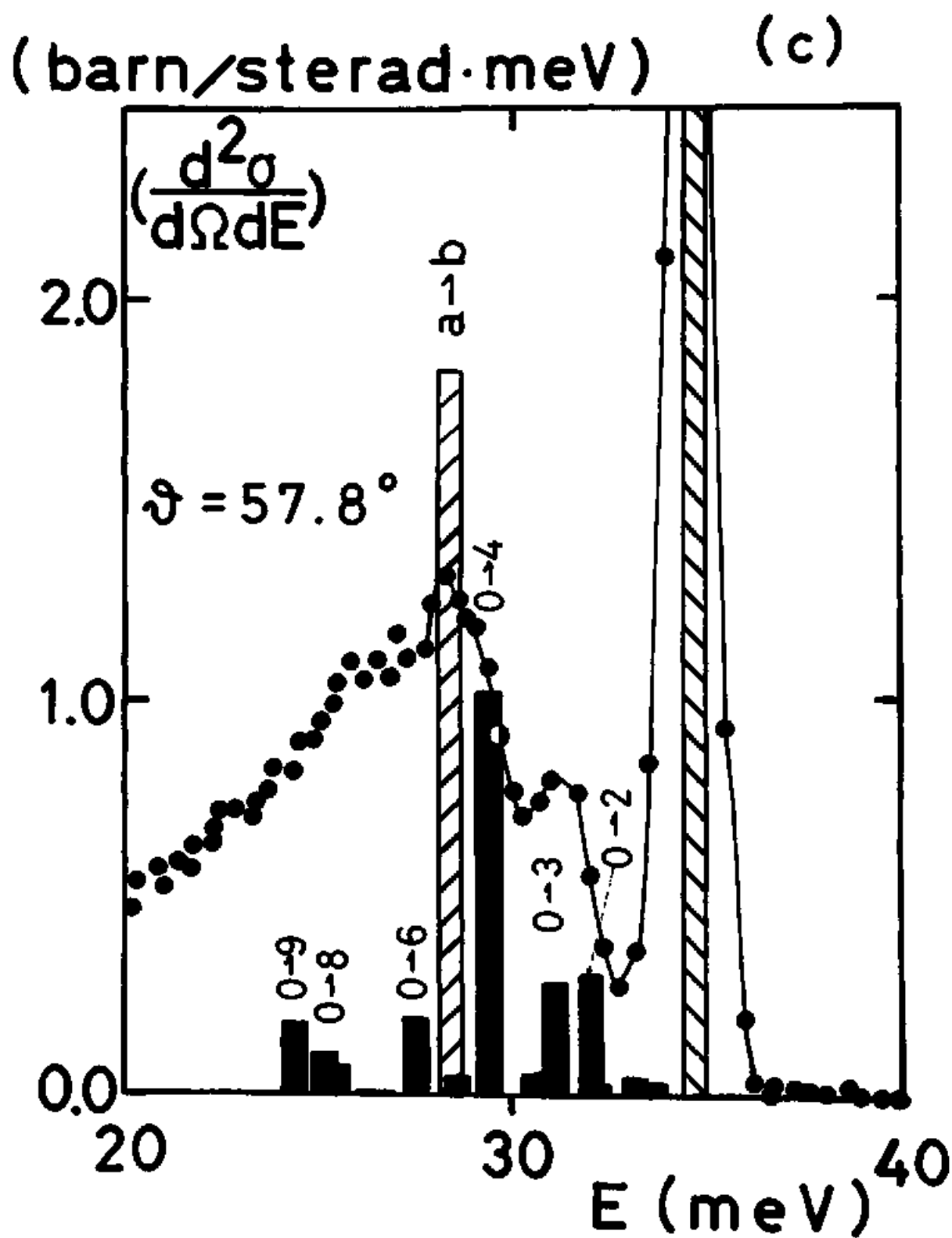


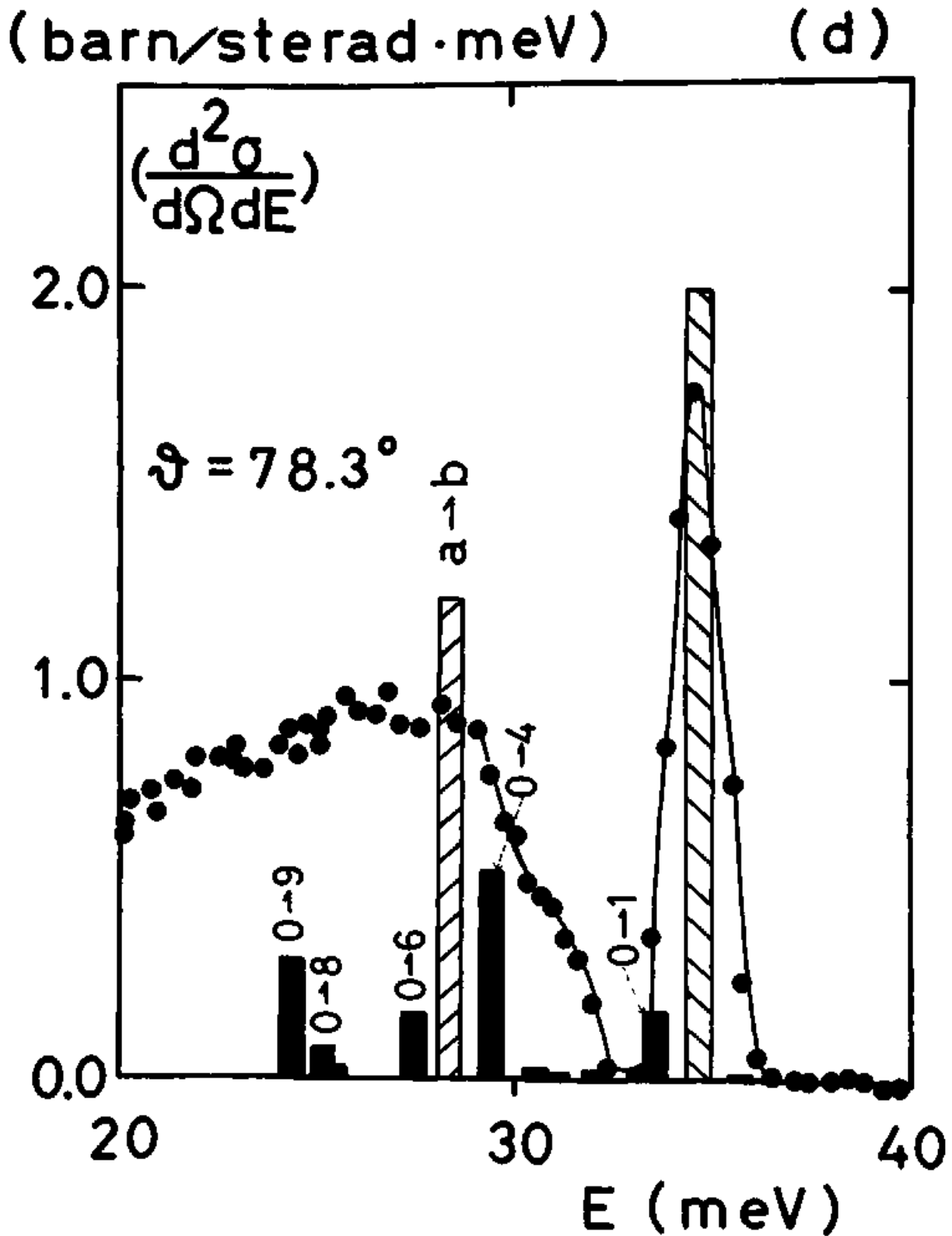
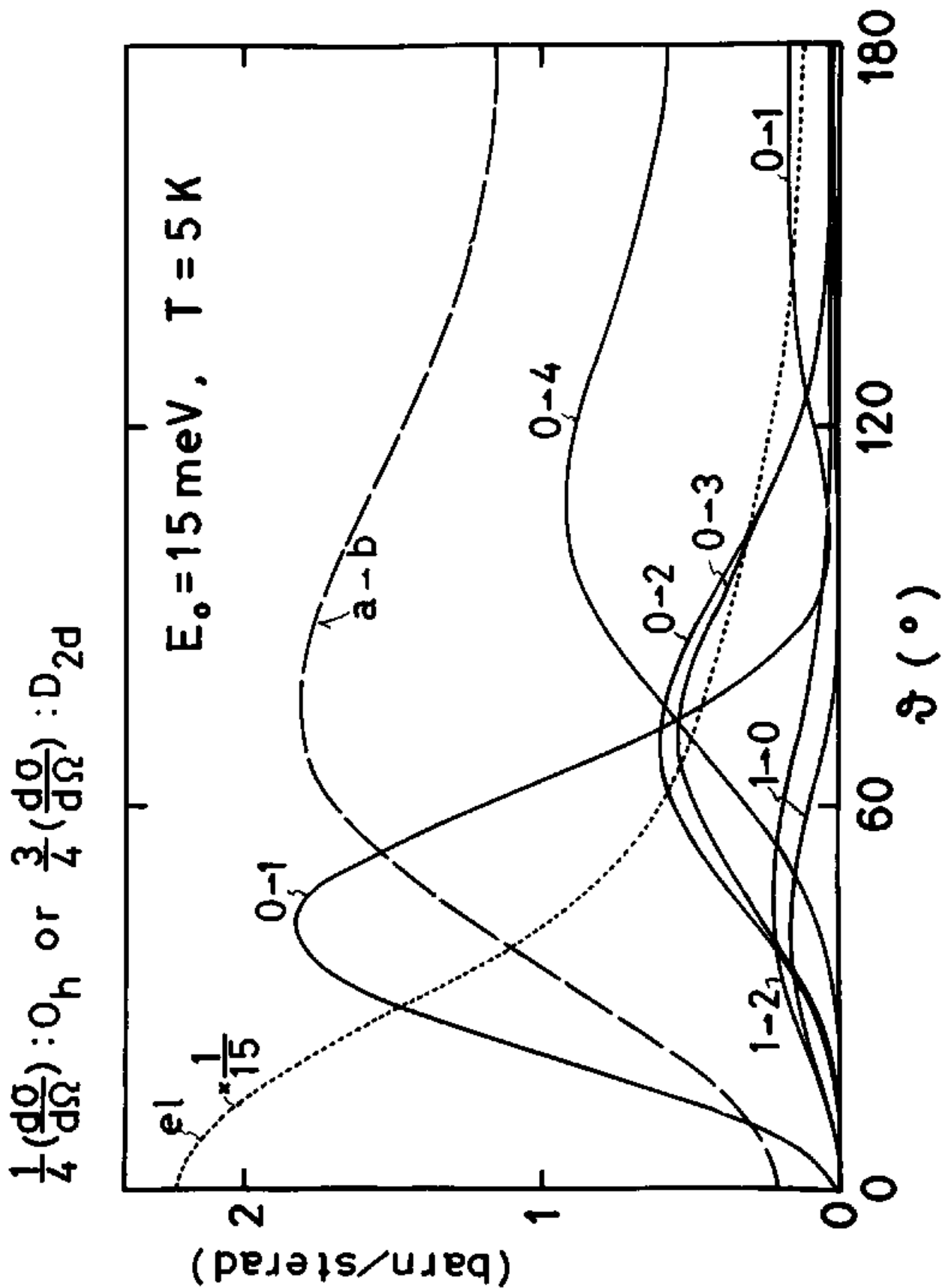
Fig. 8-8 (d) O_2 分子及び D_2d 分子に於ける中性子散乱スペクトル

Fig. 8-9 O_h 分子及び D_{2d} 分子に於ける中性子散乱ピークの散乱角依存性



$L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 4$ の $\theta \approx 110^\circ$ で それぞれ 最大値をとる。

一方, $h\nu \leq 8 \text{ meV}$ で, 観測スペクトルが 種を引いてくる

原因として, 次の3点があげられる。 (i) phonon の吸収による散乱, (ii) O_h 分子

での, 5s 高い準位への遷移に伴う散乱, (iii) D_{2d} 分子で, group d \rightarrow

group c への遷移に伴う散乱。 二つは, 今後の問題である。

d. 弾性散乱

弾性散乱断面積は 散乱角の関数として, Kapulla & Gläser³⁾

or Harker & Brugger²⁾ によって観測されている。 Fig 8-10(d) には

前者の実験結果が白丸で示され, $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 1$ 等の O_h 分子の

寄与は破線で, group d \rightarrow d 等の D_{2d} 分子の寄与は一点鎖線で,

この O_h 分子, D_{2d} 分子の寄与を 1:3 で平均したものを, 実線でそれぞれ図示した。

一致は良くないが, 理論上, 絶対値をこれ以上下げた原因を見出し

難い。 但し, 実験値の $\theta=0^\circ$ への挿入値が 4個の独立な protons による

断面積, $4b_{inc,p}^2 = 25.4 \text{ barn/sterad}$ によるものは, π の相関の

効果から判断しておかれない。

次に, Fig. 8-10 (b)には, Harker と Bragg による実験結果及び理論値と同様に示した。実験値は, 彼らの実験の peak heights と入射中性子の \cos^4 の幅 (1.4 meV) からの estimation である。実線が実験結果の白丸と比較すべきものであり, 全体的に対応している。

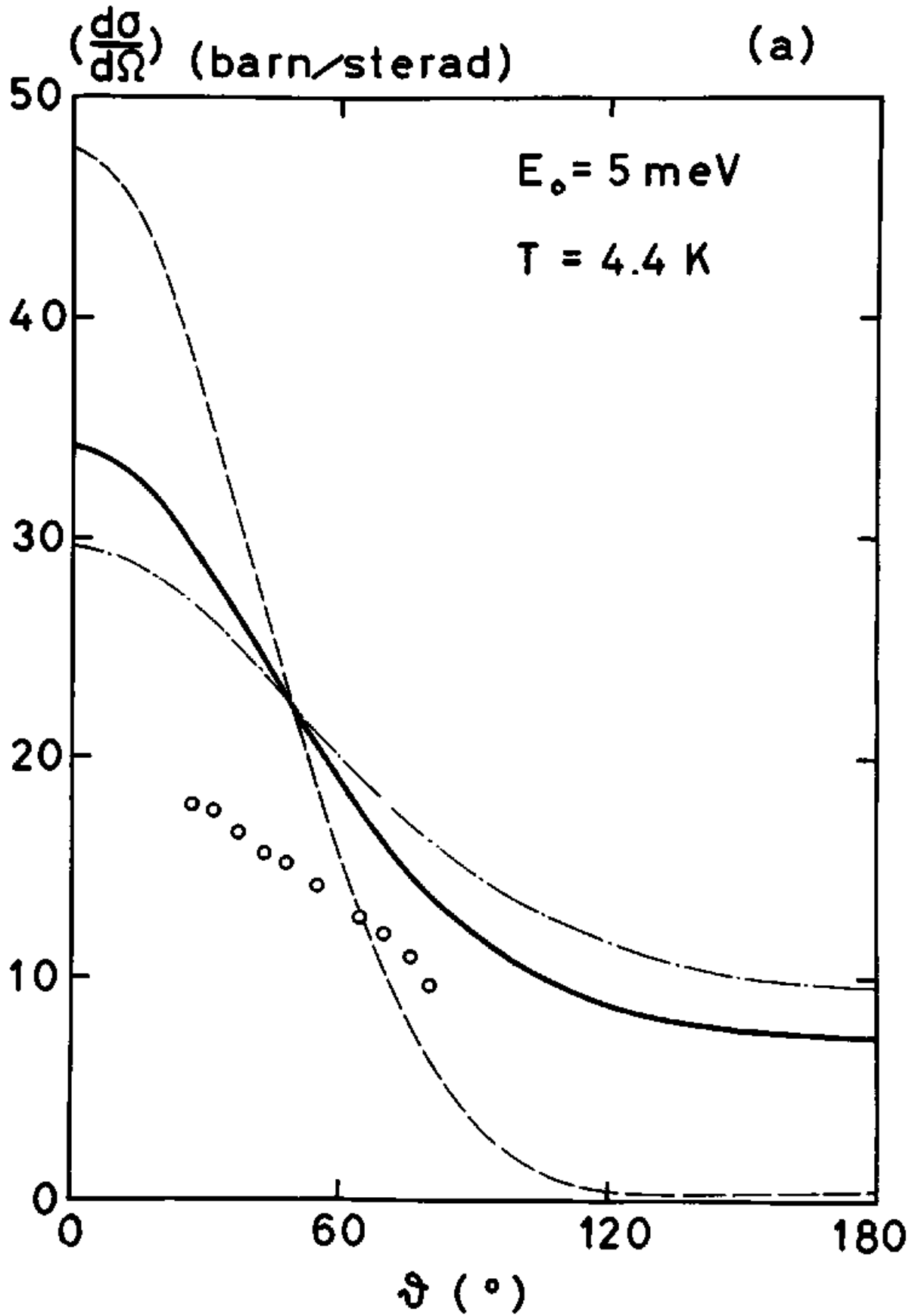
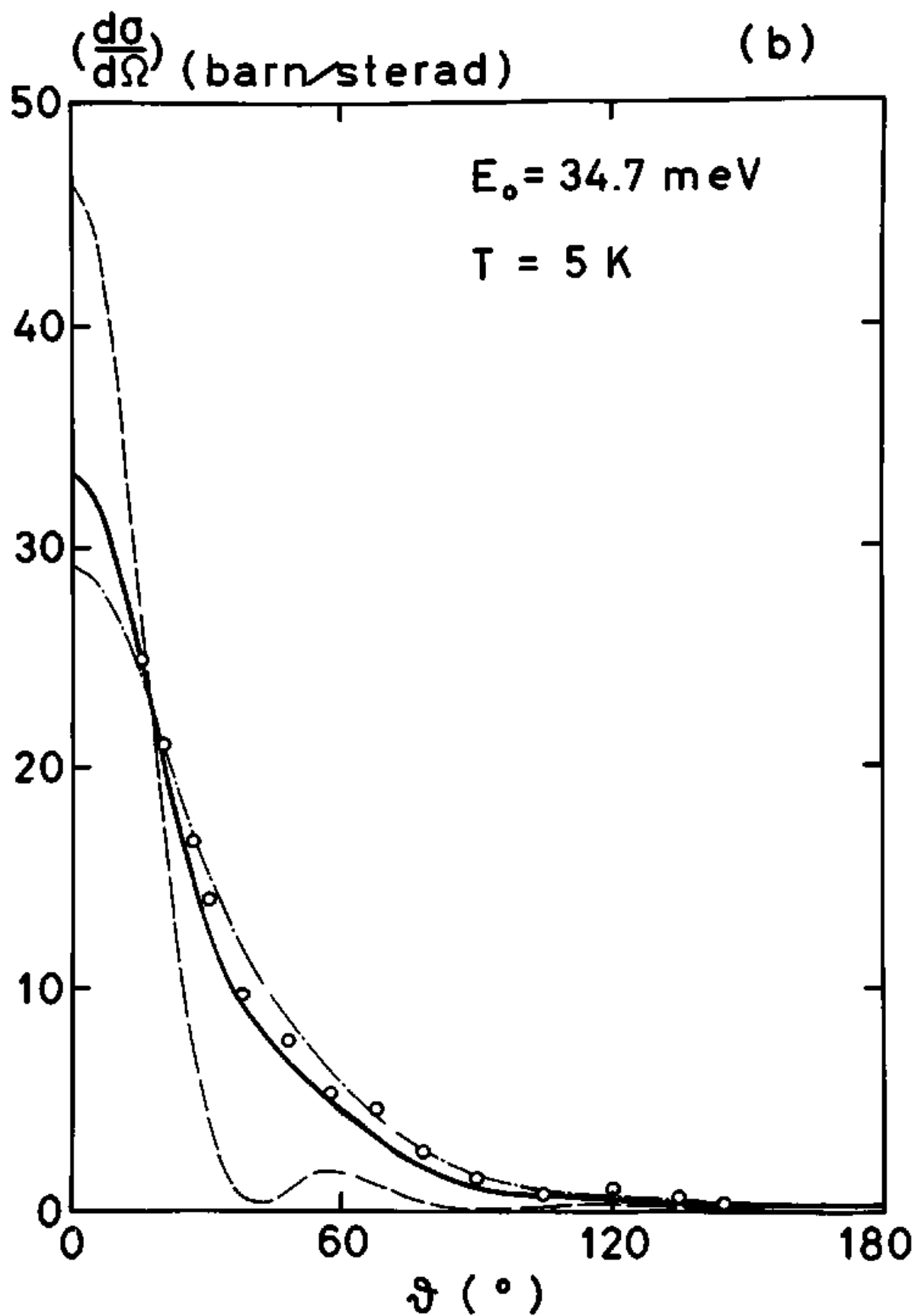


Fig. 8-10 (b) 中子 弹性散乱 σ の 散乱角 依存性



C. 全散乱断面積

(4.50) ~ (4.57) 式で与えられているように、全散乱断面積は σ^0 と σ' との2つの部分に分けられる。 σ^0 に含まれる係数 A, B は、 O_h 分子と D_{2d} 分子に共通であるのに対し、両分子の違いが分子1個あたりの光子角運動量の二乗平均値、つまり $\langle I(I+1) \rangle$ の中に含まれている。従って、 σ' は各分子のスピン-回転状態の詳細に依存しており、 O_h 分子と D_{2d} 分子と別に扱う必要がある。

Fig. 8-11 は、係数 A, B の E_0 依存性を示す。いくつかの E_0 における数値は Table VIII-10 に与えられている。 B の値が A の値の1桁大きいので、 σ^0 自身が $\langle I(I+1) \rangle$ と密接につながっている。従って、 σ^0 (太線) 及び σ' (細線) の E_0 依存性を $T=4K$ における図示したのが Fig. 8-12 である。 O_h 分子 (破線)、 D_{2d} 分子 (一点鎖線)、両者を1:3で平均したものの (実線) についても示されており、矢印は実験の E_0 に相当する。この温度では、 O_h 分子の殆どは A スピン ($I=2$) へ convert しており、 D_{2d} 分子ではこのような conversion はまだ充分でない。(おそらく、熱平衡値での状況である。) σ^0 が O_h 分子と D_{2d} 分子とで異なるのは上の事情による。

ずは、 O_2 分子での σ' が $E_0 = 1.09 \text{ meV}$ で急激に増加するのは、
 $\bar{A}_1 A_1 \rightarrow \bar{T}_1 T_1$ の energy loss process のためである。 D_2d 分子での σ' が、
 $E_0 = 6.2 \text{ meV}$ で増加するのは、 $\nu = \bar{\nu}_n$ 状態 (librational states の基底状態)
 から librational states の最初の励起状態への遷移のためである。(Table VIII-2
 を見よ。なお、 σ' の $2T-n$ が σ^0 の $2M$ の 4倍に近づいていることに注意。)

次に、Fig. 8-13 に示す、 σ^0 (太線) 及び σ' (細線) の E_0 依存性が
 3つの温度 $T = 0.39$ (点線), 2.00 (破線), 4.00 K (実線) で与えられている。これは
 Fig. 8-12 と同じものである。温度が増加に連れ、 σ^0 は減少し、 σ' は
 増加する。実験の E_0 では、 $T = 0.39 \text{ K} \rightarrow T = 4.00 \text{ K}$ に対して、 σ^0 は
 56 barn 減るのに対し、 σ' は 25 barn 増加する。(その値、 E_0 の値も
 合せて、 σ' の温度変化が Table VIII-10 に与えられている。) E_0 が
 減少する時、 σ^0 が増え σ' が減り、その結果 σ^0 の σ_{tot} の
 中で占める割合が小さくなるけれども、温度変化自身は、 σ^0 , σ' 共に
 あるので、 σ' を無視するわけにはいかない。

Fig. 8-14 に示す、4つの温度に

示す σ' と $T = 0.39 \text{ K}$ に示す σ^0 との差の E_0 依存性が示されている。

次に、弾性散乱、非弾性散乱の、 $E_0 = 3.7 \text{ meV}$ における
 σ^0 及び σ^1 の寄与が Table VIII-11 に示されている。 σ^1 に関しては、
 O_2 分子の弾性散乱の寄与は小さいが、 D_2d 分子には比較的大きくなる。

Fig. 8-15 には、 σ_{tot} の温度依存性が $E_0 = 3.7 \text{ meV}$, 1.0 meV , 0.1 meV の場合について示されている。(破線は O_2 分子、一点鎖線は D_2d 分子、
 実線は両者 1:3 の割合で平均化したものである。)²¹⁾ 純粋な試料
 のときには、 O_2 分子のみ核スピンの conversion が起こり、図の破線
 のようになる。 $E_0 = 3.7 \text{ meV}$ においては、実験との比較が Fig. 8-16
 に示されている。白丸は、Lachynton と Morrison による O_2 と 0.66 mol% 含んだ
 CH_4 の実験値である。理論的にも実験的にも σ_{tot} は温度に力
 単調に減少している。理論的には、この傾向は σ^0 に強く現われ、
 σ^1 がそれと対して消す傾向にある。定量的には、観測値は全体に
 計算値の約 20% 大きい。但し、実験は絶対値を必ずしも与えて
 いないので、²⁰⁾ 実験データとの直接的な比較は無理と考えられる。

次に、実験で得られた、 $\sigma_{\text{tot}} = a + b \langle z(z+1) \rangle$ の形
 の式に対し、理論の側から、係数 a, b を求めることと試みる。

Table VIII-12には、二つの温度 ($T=0.75\text{K}$, 4.00K) での fitting のために a, b の値が与えられており、他の温度に対してかなり良い一致を示し、誤差は 1 barn 以内である。また、Table VIII-10 の A, B の値と Table VIII-12 の a, b の値との比較からわかるように、実験で得られた、 σ_{tot} の $\langle \sigma(I+1) \rangle_T$ に対する linear relation は、 σ^0 の直接的な反映ではあり得ない。しかし、良い精度で fitting のパラメータが得られることは、 σ^0 のために、問題にしてゐる温度領域で、近似的に $\langle \sigma(I+1) \rangle_T$ に対する linear relation になっていると云える。

σ^0 は、(4.50), (4.57) 式で定義されてゐる通りに、様々な processes の総和で表わされ、その温度依存性を簡単な形に書き下すことは出来ない。従つて、理論的には、 σ_{tot} の $\langle \sigma(I+1) \rangle_T$ に対する linearity は $T \leq 10\text{K}$ には偶然に成り立っていると云える。

また、Fig. 8-17には、 NO_2 種間の熱平衡には O_h 分子のみが到達し、 D_{2d} 分子は normal mixture の時の²²⁾ 結果が示されてゐる。これは、Lushington と Morrison による、 O_2 の放射計測を用いた実験結果である。実験は絶対値で与えられてゐないので、一致は

良くない。さて、Table VIII-10 で与えられた、 a, b の値及び理論的に求められた $\langle I(I+1) \rangle_T$ の値 (D_n 分子のみに conversion を許したときのもの) を用いて、 σ_{tot} を計算し、 σ_{tot} の理論値と比較することが出来る。その結果が Table VIII-13 に示されている。極めて良い一致が得られ、 σ_{tot} の $\langle I(I+1) \rangle_T$ に対する linearity が成り立つ。但し、この一致に対する理論的の理由は見出しられている。

さて、Fig. 8-14 に見られるように、 $\sigma' - \sigma'$ ($T=0.39K$) は調べた温度範囲にわたって $E_0 = 2.5 \text{ meV}$ と $E_0 = 5.0 \text{ meV}$ の同じ値に等しい。このことより、異なる 2 つの E_0 の測定を行ない、その差をとることにより、 σ' の部分を消去出来ることとなる。

すなわち、

$$\sigma_{tot}(E_0=5.0 \text{ meV}) - \sigma_{tot}(E_0=2.5 \text{ meV}) = 25.6 - 20.1 \langle I(I+1) \rangle_T \quad (8.6)$$

(単位は barn)

が得られる。この理論的関係式が実験によって確かめられるの
が望まれる。そして、このことは、中野の実験技術の精度及び確度
の向上のための一助になると考えられる。

Table VIII-10 $\sigma_{\text{tot}} = A + B \langle I(I+1) \rangle_T + \sigma'$ σ' は n の係数 A, B は σ' の計算値

E_0 (meV)	A (barn)	B (barn)	σ' (barns)			
			T=0.39 K	0.75 K	2.00 K	4.00 K
3.7	2.0	29.6	99.3	103.0	117.2	124.2
1.6	3.0	57.7	58.4	61.6	73.3	78.9
1.0	4.5	71.6	33.6	36.4	46.3	51.4
0.1	8.4	101.8	0.1	1.2	5.2	8.2
0	9.1	106.4	∞	∞	∞	∞

σ' (4.50), (4.51) 式と見よ。

Table VIII-11 弾性 & 非弾性散乱の σ^0, σ' の値 ($E_0 = 3.7$ meV,

T = 0.75, 4.00 K) (単位は barn)

	T (K)	$^{16}\text{O}_h$		$^{22}\text{D}_{2d}$	
		σ^0	σ'	σ^0	σ'
elastic	0.75	179.6	0.0	167.1	8.8
	4.00	171.0	1.3	106.9	25.0
inelastic	0.75	0	84.7	0	100.3
	4.00	0	87.8	0	110.9

Table VIII-12 $\sigma_{\text{tot}} = a + b \langle I(I+1) \rangle_T$ $I=0$ の係数 a, b の計算値 ^a

E_0 (mev)	a (barn)	b (barn)
3.7	180.3	16.4
3.7	(167.1) ^b	(8.34) ^b
1.0	94.2	62.2
0.1	34.4	97.4

- a. 係数 a, b は $T=0.75, 4.00 \text{ K}$ で adjust された。
 b. () 内の数値は, Lushington と Morrison による実験値を示す。

Table VIII-13 O_2 分子の spin conversion を許した時の, $\sigma_{\text{tot}} = a + b \langle I(I+1) \rangle_T$ の検証。

$E_0 = 3.7 \text{ meV}$ T (K)	σ_{tot}^a (barn)	σ_{tot}^b (barn)	$\langle I(I+1) \rangle_T^a$	$\langle I(I+1) \rangle_T^c$
0.39	241.6	241.6	3.75	3.75
0.75	241.6	241.6	3.75	3.75
2.00	241.6	241.6	3.75	3.75
4.00	240.6	240.4	3.68	3.69
9.52	232.3	235.3	3.36	3.18

- a. 理論値を示す。
 b. $\langle I(I+1) \rangle_T$ の理論値と, $a = 180.3 \text{ barn}$, $b = 16.4 \text{ barn}$ による計算値。
 c. σ_{tot} の理論値と, $a = 180.3 \text{ barn}$, $b = 16.4 \text{ barn}$ による計算値。

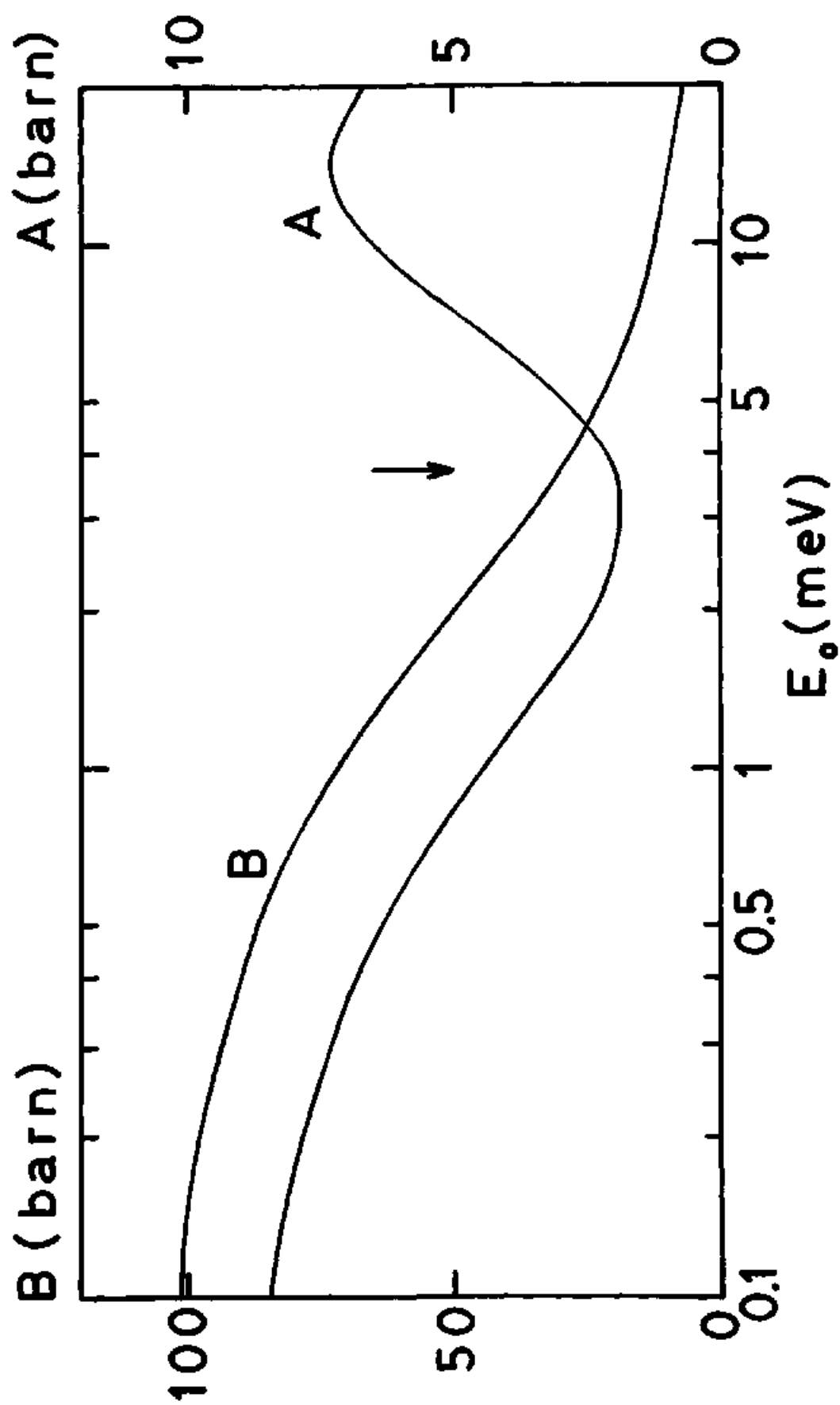
Fig. 11 係数 A, B の E_0 依存性

Fig. 8-12 σ^0 と σ^1 の E_0 依存性

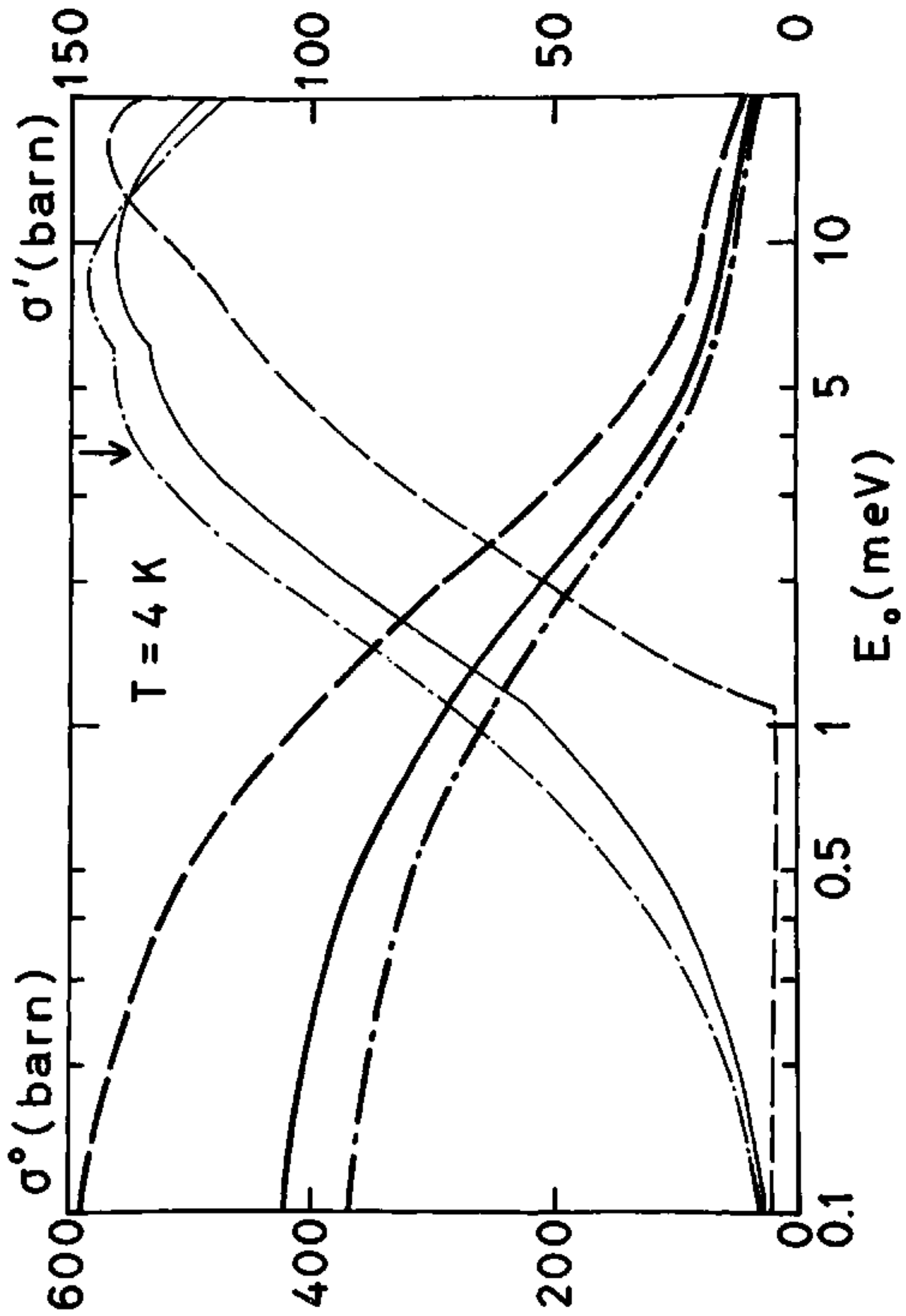


Fig. 8-13 σ^0 と σ^1 の E_0 依存性とその温度変化

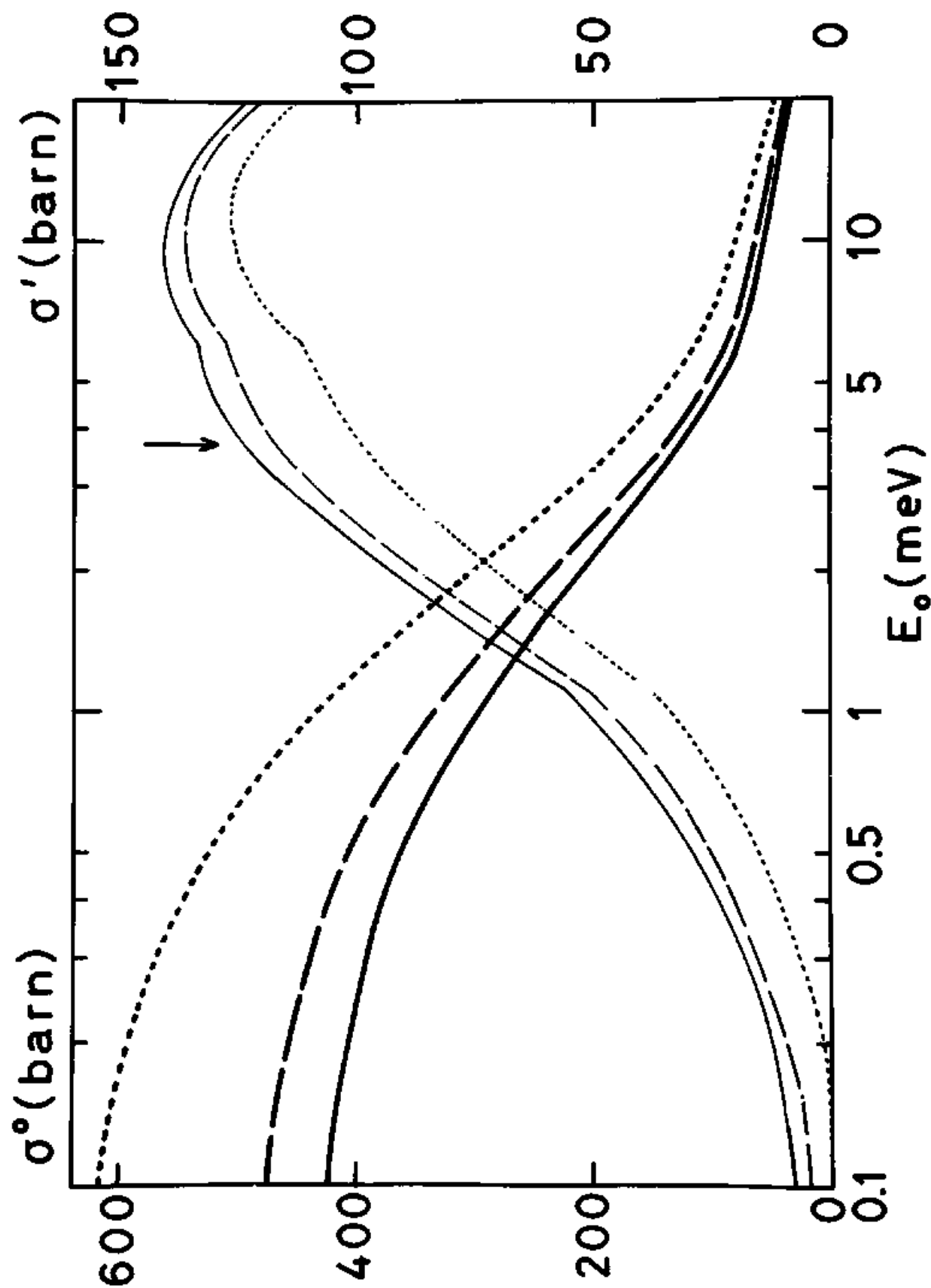


Fig. 8-14 $\sigma' - \sigma'$ (at $T = 0.39 \text{ K}$) の E_0 依存性

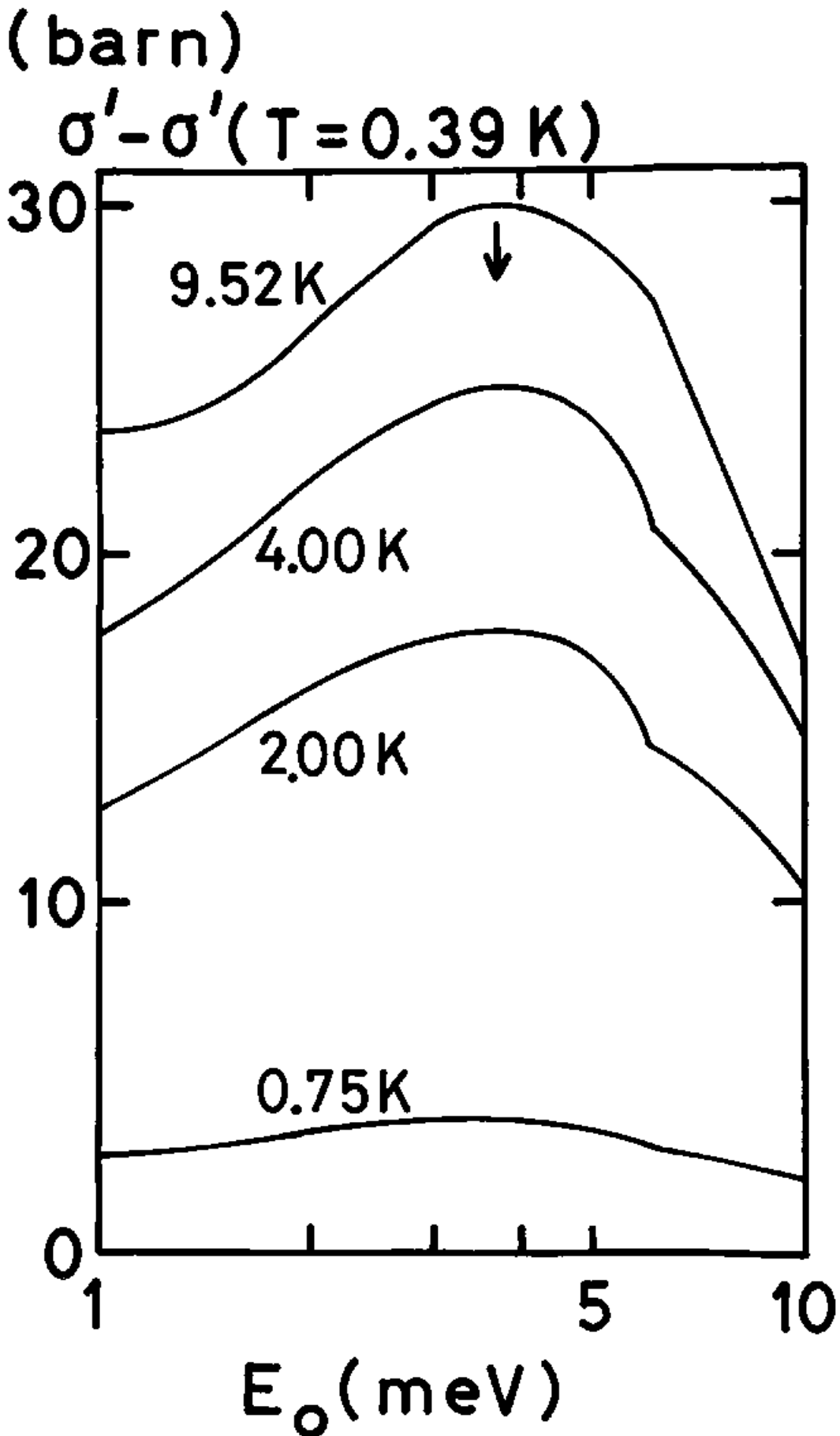


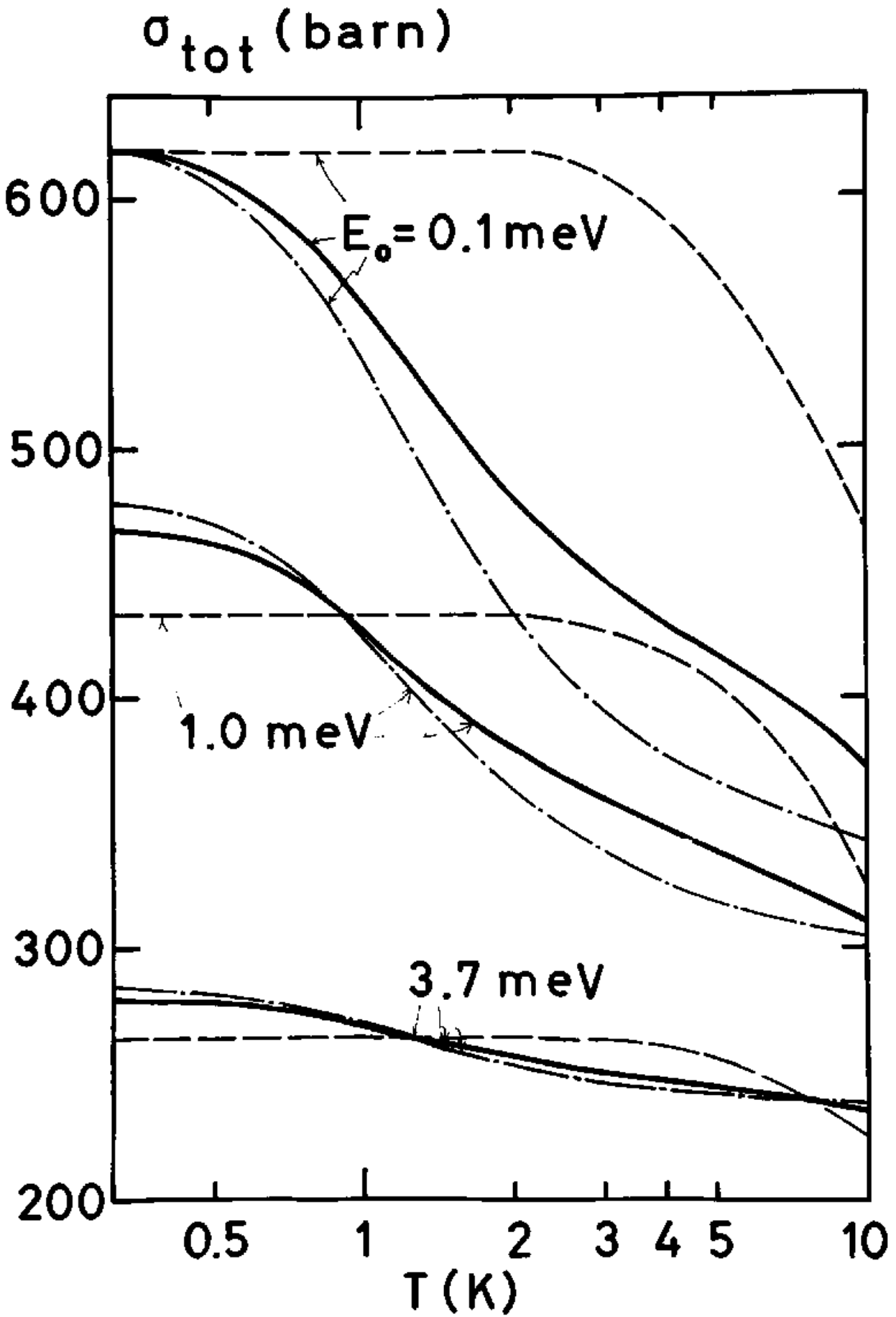
Fig. 8-15 σ_{tot} の T 依存性

Fig. 8-16 σ_{tot} の T 依存性 ($E_0 = 3.7 \text{ meV}$)

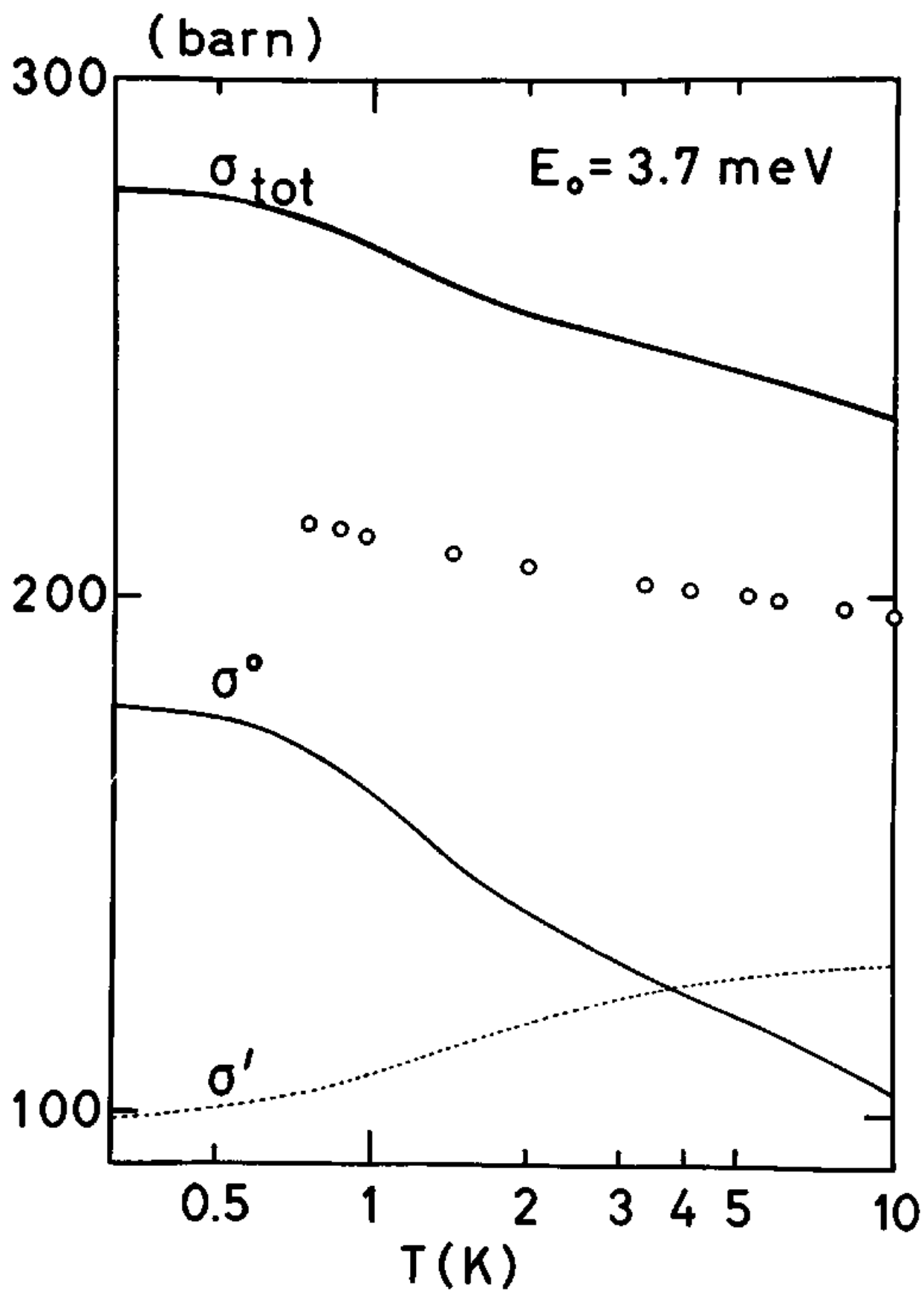
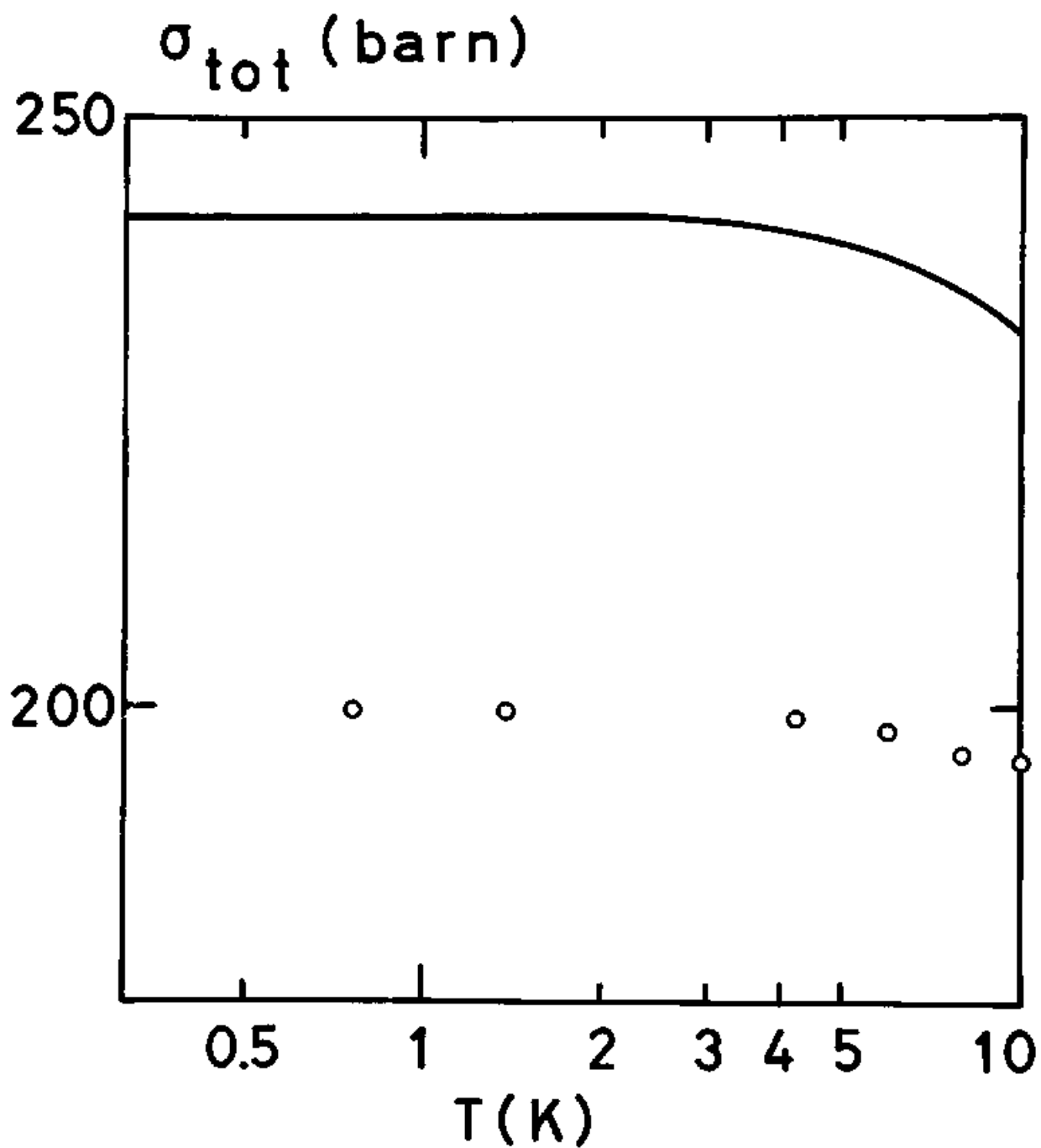


Fig. 8-17 σ_{tot} (O_n のみ conversion) の T 依存性



IX まとめ

固体 CH_4 相 II に于ける 中性子 微分散乱断面積 ($d\sigma/d\Omega$) が、
 (a) 入射ビームは偏極していない、かつ (b) 試料は多結晶状態である、場合について、
 プロンの スピンに依存する散乱の部分に関して、計算された。各遷移に於ける
 平均遷移積分の値 $\overline{G}_p(\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_f)$ が求められ、その表 (Tables VIII-1, VIII-2) を
 使うと、任意の入射エネルギー E_0 及び散乱角 θ に対して、散乱断面積を求め
 ることが出来る。実際、いくつかの実験例に即して、計算を行った、全般的に満足
 出来る一致が得られた。個々の非弾性ピークが分離されるほど分解能が高く
 なると、全体的な特徴は理論によって再現し得るようになる。(Fig. 8-8
 (d)~(h) を見よ。) 但し、 O_h 分子の $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 1$ 遷移による散乱断面積の θ 依存性
 (Fig. 2-7) は、spin conversion が十分でないため、一致が良くないと見られる。次に将来の
 実験に於ける提案を行なう。第一に、 O_h 分子の $L_i \rightarrow L_f: 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, 0 \rightarrow 4$
 遷移に於けるピークが分離して観測されることを望まれる。Fig. 8-9 に、計算上の
 予想を示している。第二に、トニズ準位間の遷移に基づく非弾性散乱断面積の
 θ 依存性が測定されていらないが、これらの準位の正確な情報を知る上で、重要な
 ものと考えられる。その予想は Fig. 8-6 に与えている。第三に、同じくトニズ準位に於いて、

$T < 1K$ の低温では、 \bar{T} -スピン種の分布が減る (試料は O_2 を含み, spin conversion は十分に起こっているとす。) ため, $\bar{A} \rightarrow \bar{T}$ の ν - ν が大きくなり, 同時に paper X で予測されたように, 位置が弾性 ν - ν の外側へ約 10% ずれた, Fig. 8-5 の下のスペクトルが得られると予想される。

さらに, 固体 CH_4 相正における中性子全散乱断面積 σ_{tot} が, ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) と同様の場合について, スピンに依存する散乱 B がスピンに依存しない散乱に関して計算され, 温度依存性 B が E_0 依存性で調べられた。 σ_{tot} は σ^0 と σ^1 との和の形で表され, 前者は, 弾性散乱過程の殆どの部分を含み,

$$\sigma^0 = A + B \langle z(z+1) \rangle_T \tag{9.1}$$

の形で表わすことが出来る。(A, B は温度に依存しない係数, $\langle z(z+1) \rangle_T$ は 1 分子あたりのスピンの自乗平均値である。) 後者は, 弾性散乱過程の残りの部分と, 非弾性散乱過程のすべてを含むが, 温度依存性を簡単な形で示すとは出来ない。計算の結果, σ_{tot} 全体も, (9.1) の形の温度依存性を持つことがわかったが, その時の係数も, Lushington と Morrison による実測値とはかなり異なる。なお, 将来の実験に利する指針として, E_0 の異なる 2 つの測定から σ^1 の部分を消去する方法を示した。

・謝辞

この論文は、山本常信教授の指導の下に、岡田謙吉助教授、片岡洋右助手、両氏の協力により行われた研究をまとめたものである。特に山本教授には、第四章における議論全般に関して、岡田助教授には、SAFの取り扱ひ方及び全散乱断面積の定式化について、それぞれ有益な助言をいただき厚く感謝致します。また、片岡助手には、研究の初期の段階の固体マトンにおける統計力学全般にわたり、親切な助言及び多大な励励を蒙り、ここに改めて感謝致します。

また、この研究は、量子化学研究室における従来のマトンの研究に基づき、その案内人となつていただいた、小橋宏司博士、植和男博士に感謝致します。また、H. Kapulka 博士及び W. Press 博士にはそれぞれ散乱スペクトルに関する重要な情報を提供していただき、また K. J. Lushington 博士と J. A. Morrison 教授には、全散乱断面積のデータと発表前に送っていただき、感謝致します。数値計算は京都大学大型計算機センターで行なつた。

また、W. Press 博士には、一部遷移積分の計算の設りの指摘に対し、また、J. A. Morrison 教授には、論文の某語の閲読及び校正に対し、それぞれ深く感謝致します。

参考文献と注

- 1) T. Yamamoto, Y. Kataoka, and K. Okada, *J. Chem. Phys.* 66, 2701 (1977).
- 2) Y. D. Harker and R. M. Brugger, *J. Chem. Phys.* 46, 2201 (1967).
- 3) H. Kapulla and W. Gläser, *Phys. Lett.* A31, 158 (1970);
Proc. Symp. Neutron Inelastic Scattering IAEA, Grenoble, France, 1972 (1973), p. 841.
- 4) W. Press and A. Kollmar, *Solid State Commun.* 17, 405 (1975).
- 5) J. Hama and H. Miyagi, *Prog. Theo. Phys.* 50, 1142 (1973).
- 6) W. Marshall and S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Oxford, 1971).
- 7) A. C. Zemach and R. J. Glauber, *Phys. Rev.* 101, 118 (1956).
- 8) A. C. Zemach and R. J. Glauber, *Phys. Rev.* 101, 129 (1956).
- 9) A. Hüller, *Phys. Rev.* B16, 1844 (1977).
- 10) N. T. Johnston and M. F. Collins, *J. Chem. Phys.* 57, 5007 (1972).
- 11) K. J. Lushington and J. A. Morrison, *Can. J. Phys.* 55, 1580 (1977).
- 12) K. J. Lushington, Ph. D. thesis, McMaster University 1977.
- 13) B. Dorner and H. Stiller, Proc. Symp. Neutron Inelastic Scattering IAEA, Bombay, India, 1964 (1965) Vol.2, p. 291.
- 14) R. Kahn, *Phys. Lett.* A54, 285 (1975).
- 15) A. Hüller and W. Press, Proc. Symp. Neutron Inelastic Scattering IAEA, 1977, Vienna (1978), Vol.I, p. 231.
- 16) E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, translated by J. J. Griffin (Academic, New York, 1959).

- 17) 全散乱断面積の計算には, spin-independent part を含めた。
- 18) G. W. Griffing, Phys. Rev. 124, 1489 (1961).
- 19) Kapulla と Gläser は スピン相関を考慮するために, Griffing の ガスモデル
 から得られた値を ξ (基底状態の縮退度) 倍しているが, その必要はない。
- 20) J. A. Morrison (private communication).
- 21) 例えば, $T=4\text{ K}$ において, O_2 分子の $\langle I(I+1) \rangle$ の値は 5.71, D_2 分子
 のそれは 3.54 となる。従って, Fig. 8-15 に示されるように, O_2 分子の
 σ_{tot} (破線) は D_2 分子の σ_{tot} (一点鎖線) より大きくなる。すなわち, 温度を
 下げると, $E_0 \geq 0.16\text{ meV}$ の時には, D_2 分子の非弾性の部分が大きくなる
 ため, O_2 分子の σ_{tot} は D_2 分子の σ_{tot} より小さくなる。
- 22) R. F. Code and J. Higinbotham, Can. J. Phys. 54, 1248 (1976).