

固体水素の相転移

植山 宏 (京大理)

(1967年1月23日受理)

§ 1 まえがき

固体水素はオルソ分子の濃度の高い時には極低温で (ノーマル固体水素 1.5°K) に相転移があり、比熱の λ 型異常¹⁾ 及び NMR の line splitting²⁾ として表れる。この相転移は分子の回転の自由度と関係しており、Reif と Purcell²⁾ によればオルソ分子の $J=1$ のレベルの分裂と関係づけられる。この相転移に重要な分子間力は、Nakamura³⁾ によつてオルソ分子間の電氣的四重極子相互作用であることが示された。分子間に四重極子相互作用しか持たないと考えたオルソ分子よりなる純結晶のモデルについて、Nagai と Nakamura⁴⁾ は古典的な方法でその基底状態を求めた。以下に考える F. C. C. 構造では水素分子の分子軸が4つの部分格子の上で4つの可能な body-diagonal 方向を向いた配列となる。量子論的な取扱いは、今まで Bell と Fairbairn⁵⁾ 及び Danielian⁶⁾ 等の Ising Model 的な取扱いに限られていたが。最近 Nakamura と Miyagi⁷⁾ は零点振動を考慮しても古典的に求めた配列が正しい配置を与えることを、又 Matsuda et al.⁸⁾ はこの基底状態の近くに波動的な励起状態のあることを示した。ここでは有限温度での熱力学的な量を求め、且つ相転移を議論するために、グリーン函数を用いて取扱おう。

最近になつてノーマル固体水素の結晶構造が低温側で F. C. C. , 高温側で H. C. P. であることが明かにされた⁷⁾。オルソ水素もおそらく同じ構造であると思われる。この結晶型の変化と、 $J=1$ のレベルの分裂の間にどんな繋がりがあつかは興味のある所で、両者を共に説明する議論が望まれる。しかしここでは一応格子型の変化を無視して、高温側でも尚 FCC であるとして議論する。

結晶としては、自己無撞着にオーダー・パラメーターを決定する式を得た。

植山 宏

この式はバンド巾がゼロという仮定の下で、Tomita⁹⁾によつて得られたワイマ近似の式と同じ方程式であつて約4.1°Kの近で一次の相転移を示す。この結果は、立方晶体では相転移は生じないというBell-Fairbairn⁵⁾の結果とは異つている。この違いは彼らが基底状態として結晶全体を通じて一つの量子化軸の純状態にあると仮定して議論したからである。

グリーン函数の極は励起エネルギーを与える¹⁰⁾我々の場合には van Kraneendonk¹¹⁾等の考えた $J=0$ より $\Delta J \neq 0$ への回轉的励起(彼らはパラ分子を考えた)とは違つて、 $J=1$ の部分空間の中での $J_z=0$ より $J_z=\pm 1$ への励起である。この励起を直接検出することは、中性子線回析等によつて可能と考えられる。

§2では準備としてハミルトニアンを作り、Hartree近似でのエネルギーを計算して、且つNagaiとNakamuraのモデルの量子論への翻訳を行う。§3ではグリーン函数を導入してRandom Phase Approximationによつて相関函数、エネルギー、オーダー・パラメーターを自己無撞着に決定する式を導く。§4ではバンド巾がゼロという近似で§3の結果の定性的な解釈を行う。§5では§3で得た励起を直接検出する一方法として中性子線回析の理論を試みる。

§2 ハミルトニアン

四重極子相互作用は、diadic formでは

$$E_Q = \frac{35}{3} \cdot \frac{1}{R^9} (Q_1 : RR) \cdot (RR : Q_2) - \frac{20}{3} \cdot \frac{1}{R^7} (Q_1 \cdot R) \cdot (R \cdot Q_2) + \frac{2}{3} \frac{1}{R^5} (Q_1 : Q_2) \quad (1)$$

と書ける。ここに四重極子テンソル Q は $\rho(\mathbf{r})$ を電荷分布として、

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int (3r_\alpha r_\beta - \delta_{\alpha\beta}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

である。或は、NagaiとNakamura⁴⁾の導入した Z -変数で書けば

$$Q = \frac{3}{4} e_{\mu Q} \cdot \sum_{\mu=1}^5 Z_{\mu} e_{\mu} \quad (3)$$

となる。ここに変数 $\{Z_{\mu}\}$ 及び座標 $\{e_{\mu}\}$ の定義は表 I にある。オルソ分子は角運動量がほとんど $J = 1$ に限られることを考えて、 $J = 1$ の部分空間のうちだけへ制限してしまえば、(3)式は operator equivalence の方法で次のように書に改められる。

$$Q = -\frac{3}{10} e_{\mu Q} \sum_{\mu=1}^5 Z_{\mu} e_{\mu} \quad (4)$$

ここに $\{Z_{\mu}\}$ は(3)式の $\{Z_{\mu}\}$ に対応する量子論的演算子であつて、その定義は表 2 に与えられている。以下特に断らない限り、 Z_{μ} としては量子論的なものとする。

表 1 $\{Z_{\mu}\}, \{e_{\mu}\}$

$Z_1 = \xi^2 - \eta^2$	$Z_2 = \sqrt{3} \left(\zeta^2 - \frac{1}{3} \right)$	
$Z_3 = 2\eta\xi$	$Z_4 = 2\zeta\xi$	$Z_5 = 2\xi\eta$
ξ, η, ζ は方向余弦を示す。		
$e_1 = ii - jj$	$e_2 = \sqrt{3} \left(kk - \frac{1}{3} l \right)$	$l = ii + jj + kk$
$e_3 = jk + kj$	$e_4 = ik + ki$	$e_5 = ij + ji$

表 2 $\{Z_{\mu}\}$ -quantum

$Z_1 = J_x^2 - J_y^2$	$Z_2 = \frac{1}{2} (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)$	
$Z_3 = J_y J_z + J_z J_y$	$Z_4 = J_x J_z + J_z J_x$	$Z_5 = J_x J_y + J_y J_x$

結晶全体のハミルトニアンは運動エネルギーより来る常数を除いて次のようになる。

植山 宏

$$H = \sum_{\{i,j\}} E_Q(\mathbf{R}_{ij}) \quad (5)$$

FCCに4つの部分格子 α, β, \dots 及びその生成ベクトル $\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta, \dots$ を導入すれば、次のように書き改められる。($\{\mathbf{r}^\alpha\}$ は表3にある)

$$H = \sum_{\alpha > \beta} H^{\alpha\beta}$$

$$H^{\alpha\beta} = \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} E_Q(\mathbf{R}_{ij}) \quad (6)$$

又は、Z-演算子を外へとり出して書けば、

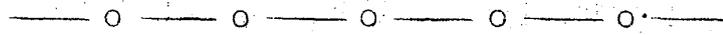


表3 部分格子

α	0	1	2	3
\mathbf{r}^α	$\frac{a}{2}(0, 0, 0)$	$\frac{a}{2}(0, 1, 1)$	$\frac{a}{2}(1, 0, 1)$	$\frac{a}{2}(1, 1, 0)$
$(X_3^\alpha, X_4^\alpha, X_5^\alpha)$	$(1, 1, 1)$	$(\bar{1}, \bar{1}, 1)$	$(1, \bar{1}, \bar{1})$	$(\bar{1}, 1, \bar{1})$

$$H^{\alpha\beta} = \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \sum_{\mu\nu} Z_\mu^\alpha \cdot F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij}) Z_\nu^\beta \quad (7)$$

となる。ここに

$$F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \left(-\frac{3}{10} e_{\mu Q}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{35}{3} \frac{1}{R^9} (\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{R}\mathbf{R})(\mathbf{R}\mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_\nu) \right.$$

$$\left. - \frac{20}{3} \frac{1}{R^7} (\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{R}) \cdot (\mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_\nu) + \frac{2}{3} \frac{1}{R^5} (\mathbf{e}_\mu \cdot \mathbf{e}_\nu) \right\} \quad (8)$$

である。次に一つの部分格子に属する分子の総数を N 、従つて全体では $N_0 = 4N$ としてフーリエ変換を行う。

$$H^{\alpha\beta} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mu\nu} Z_\mu^\alpha(\mathbf{q}) F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) Z_\nu^\beta(-\mathbf{q}) \quad (9)$$

ここに

$$Z_{\mu}^{\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{i}} Z_{\mu\mathbf{i}}^{\alpha} \exp\{-i \mathbf{q}(\mathbf{R}_{\mathbf{i}} + \mathbf{r}_{\mathbf{i}}^{\alpha})\} \quad (10)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\{\mathbf{R}_{ij}\}} F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{ij}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ij}} \quad (11)$$

である。

最近接相互作用に対しては (11) 式は又次のように変形できる。

$$F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = F_{\mu\nu}^{\beta\alpha}(\mathbf{q}) = r_s^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) F_{\mu\nu s}^{\alpha\beta} + r_a^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) F_{\mu\nu a}^{\alpha\beta} \quad (12)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) = 0.$$

ここで使った r 及び F は表 4 に与えられている。

まづ Hartree 近似で $T = 0$ のエネルギー

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle Z_{\mu}^{\alpha}(\mathbf{q}) \rangle F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \langle Z_{\nu}^{\beta}(-\mathbf{q}) \rangle \quad (13)$$

を計算しておく。Nagai-Nakamura による配列についての平均は

$$\begin{aligned} \langle Z_{\mu}^{\alpha}(\mathbf{q}) \rangle &= 0 & (\mu=1,2) \\ &= \bar{Z} X_{\mu}^{\alpha} \sqrt{N} \delta(\mathbf{q}) & (\mu=3,4,5) \end{aligned} \quad (14)$$

である。ワイス場 B_{μ}^{α} を定義すれば

$$B_{\mu}^{\alpha} \equiv \sum_{\beta} \sum_{\nu} F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(0) \langle Z_{\nu}^{\beta}(0) \rangle / \sqrt{N} \quad (15)$$

これは次の構造を持つ。

$$B_{\mu}^{\alpha} = -B X_{\mu}^{\alpha} \quad (16)$$

この B を使えば、Hartree エネルギーとして次式を得る。

表 4 $F_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$

$$r_S^{01}(\mathbf{q}) = r_S^{23}(\mathbf{q}) = 2 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_y \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_z$$

$$r_a^{01}(\mathbf{q}) = r_a^{23}(\mathbf{q}) = 2 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_y \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_z$$

$$r_S^{02}(\mathbf{q}) = r_S^{13}(\mathbf{q}) = 2 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_x \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_z$$

$$r_a^{02}(\mathbf{q}) = r_a^{13}(\mathbf{q}) = 2 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_x \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_z$$

$$r_S^{03}(\mathbf{q}) = r_S^{12}(\mathbf{q}) = 2 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_x \cos \frac{a}{\sqrt{2}} q_y$$

$$r_a^{03}(\mathbf{q}) = r_a^{12}(\mathbf{q}) = 2 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_x \sin \frac{a}{\sqrt{2}} q_y$$

$$F_S^{01} = F_S^{23} = \begin{pmatrix} 11/24, -25\sqrt{3}/24, 0 \\ -25\sqrt{3}/24, -39/24 \\ 0 & & 19/6 \\ & & & -1 \\ & & & & -1 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0,$$

$$F_a^{01} = F_a^{23} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -5/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 5\sqrt{3}/4 & 0 & 0 \\ -5/4 & 5\sqrt{3}/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -5/3 \\ 0 & 0 & 0 & -5/3 & 0 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0$$

$$F_S^{02} = F_S^{13} = \begin{pmatrix} 11/24, 25\sqrt{3}/24 & 0 \\ 25\sqrt{3}/24, -39/24 \\ 0 & & -1 \\ & & & 19/6 \\ & & & & -1 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0,$$

$$F_a^{02} = F_a^{13} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -5/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5\sqrt{3}/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -5/3 \\ -5/4 & 5\sqrt{3}/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -5/3 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0$$

$$F_S^{03} = F_S^{12} = \begin{pmatrix} -8/3 & & & & 0 \\ & -3/2 & & & \\ & & -1 & & \\ & & & -1 & \\ 0 & & & & 19/6 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0,$$

$$F_a^{03} = F_a^{12} = \begin{pmatrix} 0 & & & & 0 \\ & & & & -5\sqrt{3}/6 \\ & & 0 & -5/3 & 0 \\ & 0 & -5/3 & 0 & 0 \\ 0 & -5\sqrt{3}/6 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times 3\epsilon_0$$

$$\epsilon_0 = \frac{4}{25} \times \frac{3(\epsilon\mu_Q)^2}{4a^5}$$

$$\langle H \rangle = -\frac{3}{2} B \bar{Z}^2 N_0 \tag{17}$$

Bは約 6.2°Kである。 \bar{Z} を決める為に、 Z_μ の一つの成分 Z_2 従つて J_Z が対角的になる座標系で考え直す。その為に次のような変換を行う。

$$\begin{aligned} \tilde{J}^\alpha &= U^\alpha J^\alpha & (\alpha=0, \dots, 3) \\ \tilde{Z}^\alpha &= V^\alpha Z^\alpha & (\alpha=0, \dots, 3) \end{aligned} \quad (18)$$

ここに U^α , V^α は表3で与えられた X_μ^α を用いて次のように与えられる。

$$U^\alpha = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_3^\alpha \\ X_4^\alpha \\ X_5^\alpha \end{pmatrix} \quad (19)$$

$$V^\alpha = \begin{pmatrix} 0 & -1/\sqrt{3} & 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & -2/\sqrt{6} & -1/3\sqrt{2} & -1/3\sqrt{2} & 2/3\sqrt{2} \\ 2/\sqrt{6} & 0 & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 0 & 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ X_3^\alpha \\ X_4^\alpha \\ X_5^\alpha \end{pmatrix} \quad (20)$$

この変換によつて (14)式の関係は

$$\langle \tilde{Z}_\mu^\alpha(q) \rangle = \sqrt{3} \bar{Z} \cdot \delta_{\mu 2} \sqrt{N} \cdot \delta(q) \quad (\alpha=0, 1, \dots, 3) \quad (21)$$

となる。(21)式と Z_2 の定義式より、 \bar{Z} の値が \tilde{J}_Z の値に応じて次のように求まる。

$$\begin{aligned} \bar{Z} &= -\frac{2}{3} & (\tilde{J}_Z = 0) \\ \bar{Z} &= \frac{1}{3} & (\tilde{J}_Z = \pm 1) \end{aligned} \quad (22)$$

植山 宏

従つて

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= -\frac{2}{3} BN_0 & (\tilde{J}_Z=0) & \sim 4.2^\circ\text{K} \\ &= -\frac{1}{6} BN_0 & (\tilde{J}_Z=\pm 1) & \sim 1.1^\circ\text{K}\end{aligned}$$

この結果より、 $\tilde{J}_Z=0$ の状態は $\tilde{J}_Z=\pm 1$ の状態よりエネルギーが低く、その差は1分子当り $\frac{1}{2}B$ である。これが Reif と Purell の云つた Level の間隔であつて図1のようになる。尚、古典的には表1の Z- 変数に対して成立つ総和則

$$\sum Z_\mu^2 = \frac{4}{3}$$

より $\bar{Z} = \frac{4}{9}$ となる。よつてエネルギーは(3)式と(4)式の係数の比の2乗即ち $4/25$ だけ異なる。これは既に Raich と James¹³⁾ によつて示されたことと同じである。

(18)式の変換を行えば、ハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{Z}_\mu^\alpha(\mathbf{q}) \tilde{F}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \tilde{Z}_\nu^\beta(-\mathbf{q}) \quad (24)$$

となる。ここに \tilde{F} は次式で定義される。

$$\tilde{F}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} = \mathbf{V}^\alpha \mathbf{F}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \mathbf{V}^{\beta t} \quad (25)$$

又は5次元ベクトル

$$\tilde{\mathbf{Z}}^\alpha = (\tilde{Z}_1^\alpha, \tilde{Z}_2^\alpha, \tilde{Z}_3^\alpha, \tilde{Z}_4^\alpha, \tilde{Z}_5^\alpha) \quad (26)$$

を定義すれば、(24)式は次のようになる。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{Z}}_{\mathbf{q}}^\alpha \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \tilde{\mathbf{Z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta t} \quad (27)$$

以下この形を用いて議論する。

§ 3 グリーン函数

有限温度の熱力学的量をセルフ・コンシステントに決めるためにはグリーン函数による方法が優れている。グリーン函数の定義及びスペクトル定理は、A と B を任意の Heisenberg 演算子として次のように書ける。¹⁰⁾

$$\langle\langle A(t); B \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle [A(t), B] \rangle \quad (28)$$

$$E \langle\langle A(t); B \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B] \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle \quad (29)$$

$$\langle BA(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{e^{\beta\omega} - 1} \{ \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega+i\epsilon} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega-i\epsilon} \} \quad (30)$$

適当なグリーン函数を定義するために、まづ Z- 演算子に対する運動方程式を立てる。必要な交換関係は表5に与えられている。

$$i \frac{d}{dt} \tilde{Z}_k^{\alpha t} = [\tilde{Z}_k^{\alpha}, H] \\ = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{q} [\tilde{Z}_k^{\alpha t}, \tilde{Z}_q^{\alpha}] F_q^{\alpha\beta} \tilde{Z}_{-q}^{\beta t}$$

表5 交換関係 $\frac{1}{i} [A, B]$

A \ B	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Z ₅	J _X	J _Y	J _Z
Z ₁	0	0	-J _X	-J _Y	2J _Z	Z ₃	Z ₄	-2Z ₅
Z ₂	0	0	√3 J _X	√3 J _Y	0	√3 Z ₃	-√3 Z ₄	0
Z ₃	J _X	√3 J _X	0	-J _Z	J _Y	-Z _{1} - √3 Z₂}	-Z ₅	Z ₄
Z ₄	J _Y	-√3 J _Y	J _Z	0	-J _X	Z ₅	-Z _{1} + √3 Z₂}	-Z ₃
Z ₅	-2J _Z	0	-J _Y	J _X	0	-Z ₄	Z ₃	2Z ₁
J _X	-Z ₃	-√3 Z ₃	Z _{1} + √3 Z₂}	-Z ₅	Z ₄	0	J _Z	-J _Y
J _Y	-Z ₄	√3 Z ₄	Z ₅	Z _{1} - √3 Z₂}	-Z ₃	-J _Z	0	J _X
J _Z	2Z ₅	0	-Z ₄	Z ₃	-2Z ₁	J _Y	-J _X	0

$$= \frac{i}{2} \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}) \mathbf{F}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \tilde{\mathbf{z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta t} \quad (31)$$

ここに \mathbf{K} は次式で定義される 5×5 行列であつて、交換関係の表 5 より明かに \mathbf{J}_{μ} だけで表わされる。

$$\mathbf{K}_{\mu\nu}(\mathbf{J}) = \frac{1}{i} [Z_{\mu}, Z_{\nu}] \quad (32)$$

このように、 Z -演算子に対する運動方程式は、 \mathbf{J} -演算子と couple してくるので、 \mathbf{J} -演算子に対する運動方程式も合せて考えて、全体として閉じた式を得る。

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{J}^{\alpha t} = \frac{i}{2} \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{L}(\tilde{\mathbf{z}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}) \mathbf{F}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \mathbf{z}_{-\mathbf{q}}^{\beta t} \quad (33)$$

$$\mathbf{L}_{\mu\nu}(\mathbf{Z}) = \frac{1}{i} [\mathbf{J}_{\mu}, Z_{\nu}] \quad (34)$$

この為、すべての Z_{μ}^{α} と $\mathbf{J}_{\mu}^{\alpha}$ とよりなる演算子の集合の中から、すべての対についてグリーン函数を定義しなければならない。B を任意の演算子として、

(31) 式及び (33) 式より Random Phase Approximation によつて次の式を得る。

$$\begin{aligned} \mathbb{E} \langle \langle \tilde{\mathbf{z}}_{\mathbf{k}}^{\alpha t}; \mathbf{B} \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} \langle [\tilde{\mathbf{z}}_{\mathbf{k}}^{\alpha t}, \mathbf{B}] \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_{\beta, \mathbf{q}} \langle \langle \mathbf{K}(\langle \tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha} \rangle) \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \tilde{\mathbf{z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta}; \mathbf{B} \rangle \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_{\beta, \mathbf{q}} \langle \langle \mathbf{K}(\tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}) \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \langle \tilde{\mathbf{z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta} \rangle; \mathbf{B} \rangle \rangle \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{E} \langle \langle \tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}}^{\alpha t}; \mathbf{B} \rangle \rangle &= \frac{1}{2\pi} \langle [\tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}}^{\alpha t}, \mathbf{B}] \rangle + \frac{i}{2} \sum_{\beta, \mathbf{q}} \langle \langle \mathbf{L}(\langle \tilde{\mathbf{z}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \rangle) \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \tilde{\mathbf{z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta}; \mathbf{B} \rangle \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_{\beta, \mathbf{q}} \langle \langle \mathbf{L}(\tilde{\mathbf{z}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\alpha}) \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{q}}^{\alpha\beta} \langle \tilde{\mathbf{z}}_{-\mathbf{q}}^{\beta} \rangle; \mathbf{B} \rangle \rangle \end{aligned} \quad (36)$$

ここであらゆる可能な B を考え、且つ平均値として前節の (21), (22) 式 ($\tilde{\mathbf{J}}_{\mathbf{z}} =$

0 の場合) を用いて少し整理すれば次のグリーン函数に対する式を得る。

$$\begin{aligned}
 E \langle\langle \tilde{Z}_q^{\alpha t} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle &= 3B\bar{Z} i S^t \langle\langle \tilde{J}_q^{\alpha} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \\
 E \langle\langle \tilde{Z}_q^{\alpha t} : \tilde{J}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle &= \frac{i}{2\pi} 3\bar{Z} S^t \delta^{\alpha\beta} + i3B\bar{Z} S^t \langle\langle \tilde{J}_q^{\alpha} : \tilde{J}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \\
 E \langle\langle \tilde{J}_q^{\alpha t} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle &= -\frac{i}{2\pi} 3\bar{Z} S \delta^{\alpha\beta} - i3B\bar{Z} S \langle\langle \tilde{Z}_q^{\alpha} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \\
 &\quad + i3\bar{Z} \sum_r S \tilde{F}_q^{\alpha r} \langle\langle \tilde{Z}_q^{rt} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \\
 E \langle\langle \tilde{J}_q^{\alpha t} : \tilde{J}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle &= -i3B\bar{Z} S \langle\langle \tilde{Z}_q^{\alpha t} : \tilde{J}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \\
 &\quad + i3\bar{Z} \sum_r S \tilde{F}_q^{\alpha r} \langle\langle \tilde{Z}_q^{rt} : \tilde{J}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle \tag{37}
 \end{aligned}$$

ここに S は次の形を持つた行列で、肩の t は転置行列を示す。

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{38}$$

S の形より明かに、 \tilde{Z} の 1, 2, 5 成分及び \tilde{J} の z-成分を含むグリーン函数はゼロになる。これは、これらの量が運動の恒量になることを示す。ゼロでないものだけ考えれば、(37) 式の \tilde{Z} 及び \tilde{J} が夫々 $(\tilde{Z}_3, \tilde{Z}_4)$ 及び $(\tilde{J}_x, \tilde{J}_y)$ という 2次元ベクトルとし、S を次のように解釈することによつて、(37) 式はそのままの形で成立する。

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

或は 2 つずつ組合せれば

$$\sum_r \{ [E^2 - 9B^2\bar{Z}^2] \delta^{\alpha r} + 9B\bar{Z}^2 \tilde{F}_q^{\alpha r} \} \langle\langle \tilde{Z}_q^{rt} : \tilde{Z}_{-q}^{\beta} \rangle\rangle$$

$$= -\frac{9}{2\pi} B \bar{Z}^2 \delta^{\alpha\beta} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \sum_r \{ \{ E^2 - 9B^2 \bar{Z}^2 \} \delta^{\alpha r} + 9B \bar{Z}^2 S \tilde{F}_q^{\alpha r} S^t \} \langle\langle \tilde{J}_q^{rt}; \tilde{J}_{-q}^\beta \rangle\rangle \\ = \frac{1}{2\pi} (9B \bar{Z}^2 \delta^{\alpha\beta} - 9 \bar{Z}^2 S \tilde{F}_q^{\alpha\beta} S^t) \end{aligned} \quad (40)$$

と 8×8 行列の方程式となる。2つの式の左辺の行列は \tilde{F} の構造よりして固有値は等しい。これを $E_{q,\lambda}$ ($\lambda=1, \dots, 8$) とし、固有ベクトルを夫々 T_q, T'_q とすればグリーン関数は次のように求まる。

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{ccc} \langle\langle \tilde{Z}_q^{0t}; \tilde{Z}_{-q}^0 \rangle\rangle & \dots & \langle\langle \tilde{Z}_q^{0t}; \tilde{Z}_{-q}^3 \rangle\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle\langle \tilde{Z}_q^{3t}; \tilde{Z}_{-q}^3 \rangle\rangle & \dots & \langle\langle \tilde{Z}_q^{3t}; \tilde{Z}_{-q}^0 \rangle\rangle \end{array} \right) \\ = -\frac{9B \bar{Z}^2}{2\pi} \cdot T_q^{-1} \left(\begin{array}{ccc} 1 & & 0 \\ \frac{E^2 - E_{q1}^2}{E^2 - E_{q1}^2} & & \\ & \dots & \\ 0 & & \frac{1}{E^2 - E_{q8}^2} \end{array} \right) T_q \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{ccc} \langle\langle \tilde{J}_q^{0t}; \tilde{J}_{-q}^0 \rangle\rangle & \dots & \langle\langle \tilde{J}_q^{0t}; \tilde{J}_{-q}^3 \rangle\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle\langle \tilde{J}_q^{3t}; \tilde{J}_{-q}^0 \rangle\rangle & \dots & \langle\langle \tilde{J}_q^{3t}; \tilde{J}_{-q}^3 \rangle\rangle \end{array} \right) \\ = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{B} T'_q{}^{-1} \cdot \left(\begin{array}{ccc} \frac{E_{q1}^2}{E^2 - E_{q1}^2} & & 0 \\ \frac{E_{q1}^2}{E^2 - E_{q1}^2} & & \\ & \dots & \\ 0 & & \frac{E_{q8}^2}{E^2 - E_{q8}^2} \end{array} \right) T'_q \end{aligned} \quad (42)$$

従つて、スペクトル定理 (30) を援用すれば、

$$\begin{aligned}
 & \left(\begin{array}{ccc} \langle \tilde{Z}_q^{0t} \tilde{Z}_{-q}^0 \rangle & \dots & \langle \tilde{Z}_q^{0t} \tilde{Z}_{-q}^3 \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle \tilde{Z}_q^{3t} \tilde{Z}_{-q}^0 \rangle & \dots & \langle \tilde{Z}_q^{3t} \tilde{Z}_{-q}^3 \rangle \end{array} \right)^t \\
 &= -\frac{9B\bar{Z}^2}{2} T_q^{-1} \cdot \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{E_{q1}} \coth \frac{\beta E_{q1}}{2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \frac{1}{E_{qs}} \coth \frac{\beta E_{qs}}{2} \end{array} \right) T_q \quad (43) \\
 & \left(\begin{array}{ccc} \langle \tilde{J}_q^{0t} \tilde{J}_{-q}^0 \rangle & \dots & \langle \tilde{J}_q^{0t} \tilde{J}_{-q}^3 \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle \tilde{J}_q^{3t} \tilde{J}_{-q}^0 \rangle & \dots & \langle \tilde{J}_q^{3t} \tilde{J}_{-q}^3 \rangle \end{array} \right)^t \\
 &= \frac{1}{2B} \cdot T_q'^{-1} \cdot \left(\begin{array}{ccc} E_{q1} \coth \frac{\beta E_{q1}}{2} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & E_{qs} \coth \frac{\beta E_{qs}}{2} \end{array} \right) T_q^{+1}
 \end{aligned}$$

尚、(39)及び(40)より分るように、 $E_{q\lambda}$ は常に之に比例している。従つて、

$$E_{q\lambda} = \bar{Z} \epsilon_{q\lambda} \quad (45)$$

という形に書ける。

このように相関関数が四重極子の大きさ \bar{Z} を除いて定まつたので、次に \bar{Z} を定める式を導こう。 Z -演算子の定義より

$$\frac{1}{N_0} \sum_i Z_{2i} = \frac{4}{\sqrt{3}} - \frac{\sqrt{3}}{N_0} \sum_q (J_x(q)J_x(-q) + J_y(q)J_y(-q))$$

なる恒等式が成立つので、これより総和則

$$\frac{1}{N_0} \sum_i \langle \tilde{Z}_2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{3}} - \frac{\sqrt{3}}{N_0} \sum_q \langle J_x(q)J_x(-q) + J_y(q)J_y(-q) \rangle \quad (46)$$

を要請する。(21)式及び(44)式を用いれば(46)式は次のようになる。

$$\bar{Z} = \frac{4}{3} - \frac{1}{N_0} \sum_{q,\lambda} \frac{\bar{Z}}{2B} \epsilon_{q\lambda} \coth \frac{\beta \bar{Z} \epsilon_{q\lambda}}{2} \quad (47)$$

植山 宏

これが四重極子の大きさ \bar{Z} を温度の函数として決定する方程式である。 $\bar{Z}(T)$ が求まればこれを用いて有限温度のエネルギーは次のようになる。

$$\langle H \rangle = \langle H \rangle_H + \langle H \rangle_{\text{cor}} \quad (48)$$

$$\langle H \rangle_H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \tilde{F}_{22}^{\alpha\beta}(0) \bar{Z}^2 \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\text{cor}} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \sum_{\mu, \nu} \tilde{F}_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \langle \tilde{Z}_{\mu}^{\alpha}(\mathbf{q}) \tilde{Z}_{\nu}^{\beta}(-\mathbf{q}) \rangle \\ &= \frac{\bar{Z}}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\epsilon_0^2 - \epsilon_{\mathbf{q}\lambda}^2}{\epsilon_{\mathbf{q}\lambda}} \coth \frac{\beta \bar{Z} \epsilon_{\mathbf{q}\lambda}}{2} \end{aligned} \quad (50)$$

ここに $\epsilon_0 = 3B$ はバンドの中心である。 $\langle H \rangle_H$ は Hartree 項であつて、 $T=0$ のときには §3 で求めたものとなり、 $\langle H \rangle_{\text{cor}}$ は R.P.A. での相関エネルギーである。特に $T=0$ では、零点振動であつて次式で与えられる。

$$\langle H \rangle_{\text{cor. } T=0} = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\epsilon_0^2 - \epsilon_{\mathbf{q}\lambda}^2}{\epsilon_{\mathbf{q}\lambda}} \quad (51)$$

§4 ゼロ・バンド巾近似

前節の定式化で、実際に $E_{\mathbf{q}\lambda}$ 及び $T_{\mathbf{q}}$ を求めればよいわけだが、数値計算を実行する前にバンド巾がゼロという近似で考えてみる。即ち

$$E_{\mathbf{q}\lambda} = \bar{Z} \epsilon_0 \quad (52)$$

とする。このとき (47) 式は、オーダー・パラメーター S について

$$S = \frac{1 - \exp(-3 \frac{T_1}{T} S)}{1 + 2 \exp(-3 \frac{T_1}{T} S)} \quad (53)$$

となる。ここに s, T_1 は次式で与えられる。

$$s = -\frac{3}{2} \bar{Z} \quad (54)$$

$$T_1 = \frac{2B}{3K} \quad (\sim 4.12^\circ\text{K}) \quad (55)$$

(51)の解として $S = S(T)$ を求めると、図2の破線のようになる。これより図の T_0 で1次の相転移を起して、実際には実線のように変化するものと考えられる。図の $s = 1$ は $\tilde{J}_Z = 0$ の状態に、 $s = -\frac{1}{2}$ は $\tilde{J}_Z = \pm 1$ の状態に対応する。

§ 5 中性子線回折

中性子線回折でもつて § 3 で述べた回轉的励起が検出できるかも知れない。中性子の回折強度は Dynamical Form Factor によつて与えられる。¹²⁾

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} \sum_{i,f} \sum_{j,l} p_i \langle i | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j(t)} | f \rangle \langle f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_l(0)} | i \rangle \quad (56)$$

ここに、 $\langle i |$ 及び $\langle f |$ は夫々系の initial 及び final state であり、 $\mathbf{x}_j(t)$ は j th scatteror の時刻 t での位置ベクトル、 p_i は $\langle i |$ という initial state が実現する確率である。オルソ分子を考えているので、initial state は $J=1$ である。更に今考えている excitation が効く為には、final state もやはり $J=1$ とする。実際にはこれ以外に van Kranendonk 等の考えたような $\Delta J \neq 0$ の回轉的励起、振動的励起、格子振動等が重なり合つて表れてくるだろう。¹¹⁾ しかし、ここではこれらは全て考えないことにする。

分子の中心の位置を \mathbf{R}_j ，分子軸の長さの半分を r_j とすれば、分子 j 内の2つのプロトンの位置は

$$\mathbf{x}_j(t) = \mathbf{R}_j + \sigma \mathbf{r}_j(t) \quad (\sigma = \pm 1) \quad (57)$$

で与えられ、 \mathbf{R}_j 及び $r \equiv |\mathbf{r}_j(t)|$ は一定である。公式

植山 宏

$$e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} = 4\pi \sum_{J=0}^{\infty} (-i)^J \sum_{M=-J}^J j_J(kr) Y_{JM}(\theta_j, \varphi_j) Y_{JM}^*(\theta, \phi) \quad (58)$$

を用いて (56) を展開する。ここに $\theta_j(t), \varphi_j(t)$ 及び θ, ϕ は結晶の C 軸よりみた分子軸及び中性子線散乱の方向である。すると (58) は

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{j,l} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)} \sum_{JM} \sum_{J'M'} A_{\mathbf{k}}(J, M) A_{\mathbf{k}}(J', M') \\ \times \int dt e^{-i\omega t} \sum_{i,f} \langle i | Y_{JM}^M(\theta_j(t), \varphi_j(t)) | f \rangle \langle f | Y_{J'M'}^{M'}(\theta_l, \phi_l) | i \rangle \quad (59)$$

ここに

$$A_{\mathbf{k}}(J, M) = \sum_{\sigma} 4\pi (-i)^J j_J(kr) Y_{JM}^*(\theta, \phi) \quad (60)$$

所が $\langle l, \mu | Y_{JM} | l, \mu' \rangle$ は $l=1$ のときには、 $J=2, 1, 0$ 以外ではゼロになる。 $J=0$ の項は常数となる。 $J=1$ の項は分子の持つ反転対称性によつて $A_{\mathbf{k}}$ がゼロとなり、 $J=2$ は再び operator equivalence の方法でもつて Z-演算子で書くことができる。即ち $D_{M\mu}$ を 5×5 行列として

$$Y_{2M} \Rightarrow \sum_{\mu} D_{M\mu} Z_{\mu} \quad (61)$$

と出来る。故に $s(\mathbf{k}, \omega)$ は、 $J=0, J'=0$ の常数の項、 $J=2, J'=2$ の分子間の coherent な散乱を与える項、及び $J=2, J'=0$ といった分子内での coherent な散乱を与える項より成る。重要なのは $J=2, J'=2$ の項であつて、この項は次のようになる。

$$S_{22}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} \text{Tr} \tilde{B}_{\mathbf{k}}^{\beta\alpha} \langle \tilde{Z}_{\mathbf{k}}^{\alpha t} \tilde{Z}_{-\mathbf{k}}^{\beta} \rangle \quad (62)$$

ここに

$$\tilde{B}_{\mathbf{k}}^{\beta\alpha} = V^{\beta t} B_{\mathbf{k}} V^{\alpha}$$

$$B_{\mathbf{k}\mu\mu'} = 2\pi \sum_{m, m'} A_{\mathbf{k}}(2, m) A_{\mathbf{k}}(2, m') D_{m\mu} D_{m'\mu'} \quad (63)$$

である。即ち、回折強度は Z -演算子の相関関数で書くことができ、これは § 3 で与えられている。

§ 6' あとがき

(47)式及び (48)式の詳細な検討は、具体的に $\epsilon_{q\lambda}$ を求めなければならない。この為目下電子計算機による解析を実行中である。

今純オルソ分子よりなる結晶を考えたが、実際には多数のパラ分子を含んでいる。もしパラ分子をスピン系の非磁性不純物のように単にオルソ分子間の相互作用を弱めるだけと考えると、簡単に平均をとれば転移点はオルソ分子の濃度に比例する。しかしもし2つのパラ分子が同じ site には来ないという相関を取り入れれば実験的に知られている相転移を起すに必要な濃度の閾値といったものも説明出来るかも知れない。これについては別の機会に議論したい。

おわりに有益な助言を頂いた富田先生と村尾先生及び終始詳細な討論をして頂いた松原先生に感謝します。

参 考 文 献

- 1) R.W.Hill & B.W.A.Ricketson Phil. Mag. 45 ('54) 277
G.Ahlers & W.H.Orttung Phys. Rev. 133 ('64) A1642
- 2) F.Reif & E.M.Purcell Phys. Rev. 91 ('53) 631
S.A.Dickson & H.Meyer Phys.Rev. 138 ('65) A1293
- 3) T.Nakamura Prog. Theor. Phys. 15 ('55) 135
- 4) O.Nagai & T.Nakamura Prog. Theor. Phys. 24 ('60) 432
- 5) G.M.Bell & W.M.Fairbairn Mol. Phys. 4 ('61) 481
5 ('62) 605
- 6) A.Danielian Phys. Rev. 138 ('65) A282
- 7) 宮城、中村 才 2 1 回日本物理学会講演
- 8) 松田、岡田、本間 物性研究 7 ('66) 229
- 9) K.Tomita Proc. Phys. Soc. (London) A68

植山 宏

10) D.N.Zubarev

Soviet Phys. Usp. 3 (60) 320

11) J.van Kranendonk

Physica 25 1080 (59)

V.F.Sears and J.van Kranendonk

Can. J. Phys. 42 980 (64)

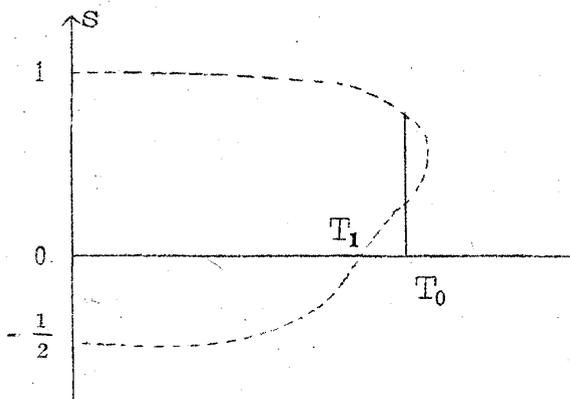
Can. J. Phys. 44 313 (66)

12) L.van Hove

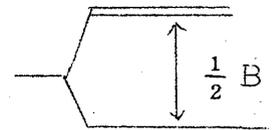
Phys. Rev. 95 (54) 249

13) J.C.Raich and H.M.James

Phys. Rev. Lett. 16 (66) 173



☒ 2



☒ 1