

オルソ固体水素の 回転励起波による赤外吸収

京大・理 本 間 重 雄

京大・基研 松 田 博 嗣

(7月24日受理)

§ 1. 序

最近の数年間、オルソ固体水素の転移点 ($\approx 3^\circ\text{K}$) 以下に於る種々の性質が、理論・実験の両方から調べられるようになった。

先ず 0°K での結晶構造と、分子の回転自由度の秩序状態は、2つのオルソ分子間に働く anisotropic な力が電気的四重極相互作用であるとした場合に、結晶は4つの部分格子 (S.C.) から成る f.c.c. 構造²⁾ であり、各部分格子に於る量子化軸は、結晶 (f. c. c.) の有する、異なる4つの3回対称軸方向を向き、各分子は $J=1$ の部分空間で、 $J_z=0$ の回転状態にあることが示された。³⁾ このことは、赤外線吸収、中性子線⁴⁾ 及びX線散乱⁵⁾ の実験により確かめられている。⁶⁾

上述の状態を Hartree 近似での系の基底状態として、分子回転自由度の素励起を求める試みがなされた。

筆者達は、分子間の電気的四重極相互作用を、系の Hamiltonian に選び、反強磁性体に於る Holstein - Primakoff 流のスピソ波理論と類似な方法で、回転励起波を導出し、分子の運動が rotational ではなく、むしろ librational であることを示した。⁷⁾ (以後これを (I) として引用する。)⁸⁾

このような回転励起は Ueyama - Matsubara, Raich - Eppers によっても導かれている。⁹⁾

これ等の回転素励起 (以後 "libron" と略起する。) の存在を示す手段としては、核磁気緩和時間 T_1 の測定、熱中性子線の非弾性散乱、赤外吸収の実験等が考えられ、筆者の一人 (Homma) は libron と核スピソとの非弾性散乱による T_1 を理論的に求めた。¹⁰⁾

これに対して、実験面からの libron の存在を示す有力な証拠が赤外吸収

に於る vibrational band ($Q_1(1)$ と $Q_1(0)$) の微細構造を調べるこ
とにより, Clouter によって提出された¹¹⁾ この実験結果を図1に示してお
く。

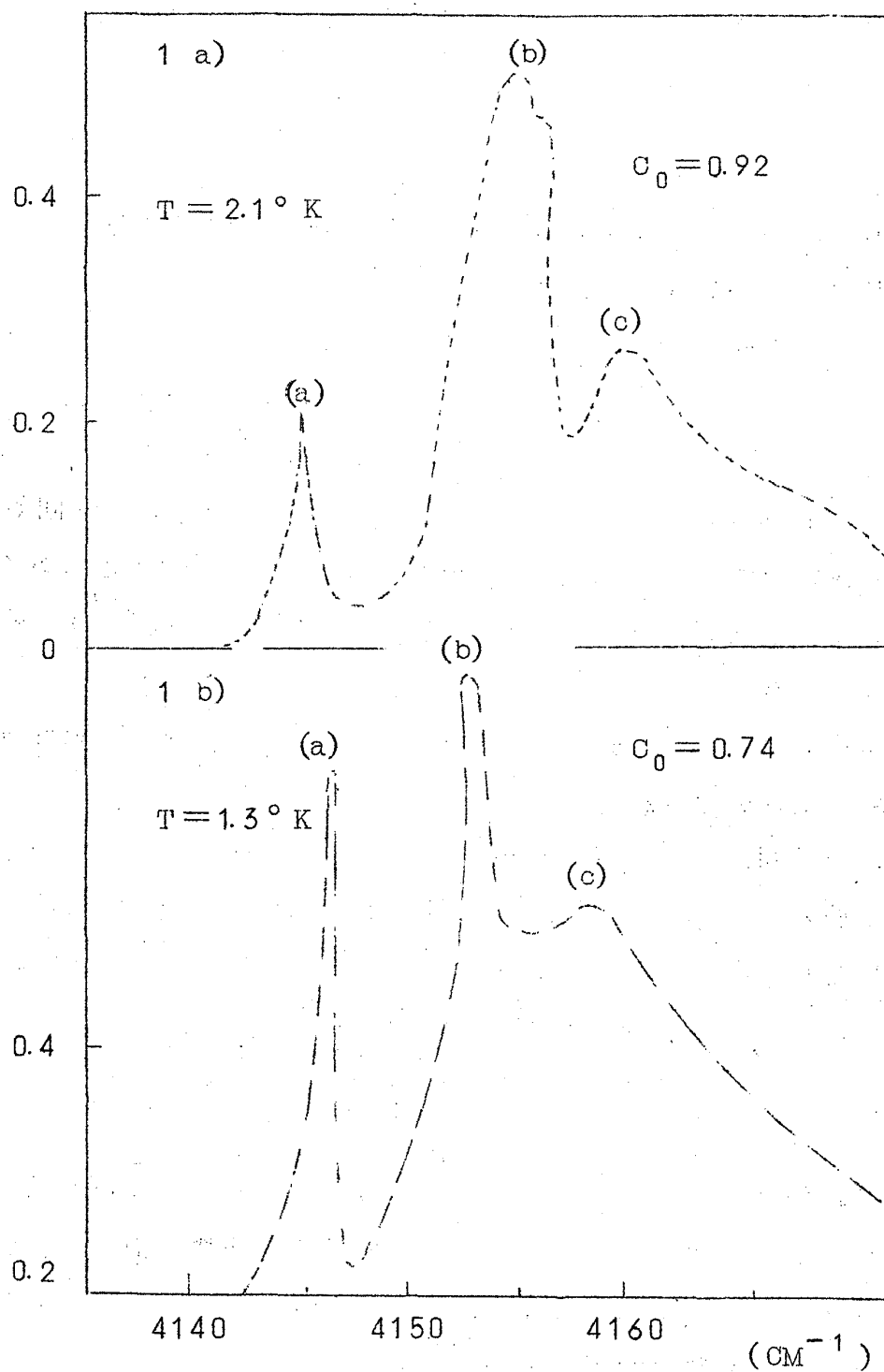


図 1.

Clouter は、この図での peak (a) は分子振動量子数 $v=0$ より $v=1$ への遷移に対応する vibrational band に相当し、(b) が libron side band に相当すると考え得ることを指摘した。この assignment を確認し、更に (c) の origin を調べるため、この3つの吸収強度の比が果して libron picture を用いて説明出来るかどうかを調べるのが、この論文の目的である。

ここで図 1 a) 及び図 1 b) をもう少し詳しく見てみよう。1 a) と 1 b) のオルソ濃度は各々 92%, 74% であり、いずれも T_{λ} 以下の温度での測定である。

1 a) での peak (a) はオルソ分子の vibrational exciton (4146 cm^{-1}) による吸収であり、もし 100% オルソならば、結晶の対称により消える。

1 a) での peak (a) と (b) との間は 8.6 cm^{-1} の差があり、これは我々が (I) で求めた Hartree 近似での energy gap (つまり、libron band の重心) に相当している。従って peak (b) は vibrational exciton + one libron による吸収として assign 出来る。同様にして我々は peak (c) に対しては vibrational exciton + two librions による吸収と assign してみる。

次にオルソ濃度が 74% になった 1 b) 図では peak (a) (c) の面積が増大し、peak (c) の位置が low frequency 側に shift している。パラ濃度が増すと peak (c) の面積が増すことが一つの特徴になっている。

簡単のため、以後 peak (a), (b), (c) に対して、それぞれ $Q_1(1)_0$, $Q_1(1)_1$, $Q_1(1)_2$ の略号を用いる。 $Q_1(1)_i$ の i は libron の数を示す。

以下、§ 2 では $Q_1(1)_0$, $Q_1(1)_1$ の吸収強度を求め、§ 3 ではこれを $Q_1(1)_2$ に拡張する。§ 4 は discussion に当てられる。

§ 2. $Q_1(1)_0$, $Q_1(1)_1$ に対する積分吸収強度

固体水素に於る赤外吸収は、2つの分子間に誘起された電気的雙極子 (以後 IEDM で略記) により起る。(この論文では最隣接分子対のみを考える。) 分子 i と j との間の IEDM は、次式で与えられる。¹²⁾

$$\mu_{\kappa}(\omega_i, \omega_j; R) = 4\pi \sum_{\lambda_1 \dots \mu_2} c_{\kappa}(\lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2; R) Y_{\lambda_1}^{\mu_1}(\omega_i) Y_{\lambda_2}^{\mu_2}(\omega_j) \quad (2.1)$$

ここで κ は 0, ± 1 をとり, $\mu_0 = \mu_z$, $\mu_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x \pm i \mu_y)$ である。
 z -軸は 2 つの分子の重心を結ぶ方向にあり, ω_i, ω_j はこの z -軸からの極座標である。

双極子を誘起する機構として, この場合は, 分子のもつ四重極モーメントによる誘起効果のみを用いる。そうすると (2.1) の展開係数 c_{κ} の中で, 0 と異なるものは,

$$\begin{cases} c_0(2000) = \frac{3}{\sqrt{5}} \frac{Q(i) \alpha(j)}{R^4}, & c_1(2100) = -\frac{3}{\sqrt{15}} \frac{Q(i) \alpha(j)}{R^4} \\ c_1(2120) = -\frac{2\sqrt{3}}{15} \frac{Q(i) r(j)}{R^4}, & c_1(222-1) = -\frac{\sqrt{2}}{5} \frac{Q(i) r(j)}{R^4} \end{cases} \quad (2.2)$$

及び

$$\begin{cases} c_{\kappa}(\lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2) = -c_{\kappa}(\lambda_2 \mu_2 \lambda_1 \mu_1) \\ c_{\kappa}(\lambda_1 \mu_1 \lambda_2 \mu_2) = c_{-\kappa}(\lambda_1 - \mu_1 \lambda_2 - \mu_2)^* \end{cases} \quad (2.3)$$

より導かれるもののみである。

(2.2) で Q は四重極モーメント, α と r は水素分子の分極率の isotropic 及び anisotropic の部分である。 Q, α, r は分子を構成する二つのプロトン間の距離の函数である。

α と r の比は 3.56 : 1 なので (吸収強度への) r の寄与は小さい。

なお, R は分子 i と j との間の距離であり, 従ってこの論文では最隣接分子間距離となる。

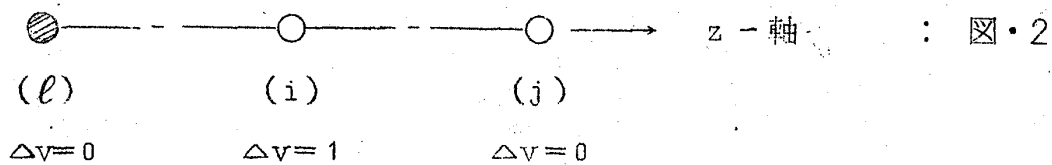
(i) $Q_1(1)_0$ に対する吸収強度

§ 1 で述べたように, 100% オルツでは結晶構造 (f. c. c.) が持つ対

称性のために、各分子での I EDM が正確に打消し合って吸収は起らない。

(cancellation effect 以後 “C-効果” で略記する。)

しかし、パラ分子が混入すると話が変わって来る。今、オルソ分子 (i) が $v=0$ より $v=1$ の状態に振動遷移するとし、この最隣接にパラ分子 (ℓ) があるとす。そして (ℓ) の反対側にオルソ (j) がある cluster (a) を考えよう。(図・2)



cluster (a) に誘起される I EDM は

$$\mu_{\kappa}(a) = \mu_{\kappa}(j-i) + \mu_{\kappa}(i-\ell) \quad (24)$$

(2.4) の行列要素を Rotational ground state で求めると、これが、vibrational transition のモーメントになっている。

故に cluster (a) が ((a) の中の分子 (i) が) 振動遷移を行う遷移行列は

$$\langle Y_1^0(\omega_j) Y_1^0(\omega_i) Y_0^0(\omega_{\ell}); v_1(i) | \mu_{\kappa}(a) | Y_1^0(\omega_j) Y_1^0(\omega_i) Y_0^0(\omega_{\ell}); 0 \rangle$$

で与えられる。

上式に (2.1) を代入し、具体的な計算を進める場合、まず (2.1) での球函数 $Y_{\lambda_1}^{\mu_1}(\omega_i)$ etc. を $J=1$ の部分空間で等価な角運動量演算子に書き改め、これを、分子 i, j, ℓ が属する部分格子で定義されたものに変換してやる。(cf. (I) の (2.4) 式)

このような操作の後に行列要素が求まり、それは

$$\left\{ \begin{aligned} \langle v_1(i) | \mu_0(a) | 0 \rangle &= \frac{3}{5R^4} Q(j) \alpha_{10}(i) (12 a_{31}^j a_{32}^j - 2) \\ \langle v_1(i) | \mu_1(a) | 0 \rangle &= \frac{3}{5\sqrt{2}R^4} Q(j) \alpha_{10}(i) (4(a_{11}^j a_{32}^j + a_{12}^j a_{31}^j)) \\ \langle v_1(i) | \mu_{-1}(a) | 0 \rangle &= \frac{-3}{5\sqrt{2}R^4} Q(j) \alpha_{10}(i) (4(a_{21}^j a_{32}^j + a_{22}^j a_{31}^j)) \end{aligned} \right. \quad (2.5)$$

ここで $\alpha_{10}(i) \equiv \langle v_1(i) | \alpha(i) | 0 \rangle$ であり, $a_{\ell m}^j$ は (I) の (2.4) で与えられている。

この型の cluster (a) の積分吸収強度を $\tilde{\alpha}_{(a)}(Q_1(1)_0)$ とすると,

$$\tilde{\alpha}_{(a)}(Q_1(1)_0) = \frac{8\pi^3}{3h} \sum_{\kappa} |\langle v_1 | \mu_{\kappa} | 0 \rangle|^2 \quad (2.6)$$

で与えられる。(2.6) に (2.5) を代入し, 結晶構造に従って $a_{\ell m}^j$ を用いると, 最終的には

$$\tilde{\alpha}_{(a)}(Q_1(1)_0) = \frac{8\pi^3 (Q \alpha_{10})^2}{3h R^8} \cdot \frac{13}{25} \quad (2.7)$$

振動遷移を行う分子(i) を中心として cluster (a) が出来る確率, すなわち格子点1コ当りの cluster (a) の数は, パラ分子の濃度を C とすると

$$P_{(a)} = 12(1-C)^2 C$$

従って, 格子点当りの吸収強度は

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_0) = 12(1-C)^2 C \tilde{\alpha}_{(a)}(Q_1(1)_0)$$

図 1 a) では $C = 0.08$ だから

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_0) = 0.81 \times \frac{8\pi^3 (Q \alpha_{10})^2}{3h R^8} \cdot \frac{13}{25} \quad (2.8)$$

(ii) $Q_1(1)_1$ に対する吸収強度

(i) で行ったと同様に, 先ず (2.1) の $Y_{\lambda_1}^{\mu_1}(\omega_1)$, $Y_{\lambda_2}^{\mu_2}(\omega_2)$ を角運動量演算

子に書き改め、しかる後に、これを各分子が属する部分格子で定義されたものに変換する。

このようにして変換された J に対して (I) の (2.5) 式で与えられる bose operator の set を代入する。

我々は one-libron excitation を考えているのだから (2.1) を bose operator で表わした場合に、そのうちで one-libron creation term のみを残す。

(I) の (2.8), (4.1) を用いると、分子 i (これが振動遷移をする。) と、その最隣接分子群から構成される cluster (b) の IEDM は、これを M とすれば

$$\begin{aligned}
 M_0 &= a N^{-\frac{1}{2}} \sum_{(\alpha, j)} \sum_{\mathbf{k}, r} [Q(j) (a_{31}^j a_{33}^j d_{\mathbf{k}}^*(r; +\alpha) - \\
 &\quad - a_{32}^j a_{33}^j d_{\mathbf{k}}^*(r; -\alpha)) \times e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha(j)}} B^+(\mathbf{k}, r)] \\
 M_1 &= b N^{-\frac{1}{2}} \sum_{(\alpha, j)} \sum_{\mathbf{k}, r} [Q(j) \{ (a_{11}^j a_{33}^j + a_{13}^j a_{31}^j) d_{\mathbf{k}}^*(r; +\alpha) \\
 &\quad - (a_{12}^j a_{33}^j + a_{13}^j a_{32}^j) d_{\mathbf{k}}^*(r; -\alpha) \} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha(j)}} B^+(\mathbf{k}, r)] \\
 M_{-1} &= -c N^{-\frac{1}{2}} \sum_{(\alpha, j)} \sum_{\mathbf{k}, r} [Q(j) \{ (a_{21}^j a_{33}^j + a_{23}^j a_{31}^j) d_{\mathbf{k}}^*(r; +\alpha) \\
 &\quad - (a_{22}^j a_{33}^j + a_{23}^j a_{32}^j) d_{\mathbf{k}}^*(r; -\alpha) \} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\alpha(j)}} B^+(\mathbf{k}, r)] \tag{2.8}
 \end{aligned}$$

$$a = 3 \sqrt{\frac{6}{5}} R^{-4} C(123:00) \alpha(i)$$

$$b = \frac{3}{\sqrt{5}} R^{-4} C(123:-11) \alpha(i) \tag{2.9}$$

$$c = \frac{3}{\sqrt{5}} R^{-4} C(123:1-1) \alpha(i)$$

であり、 $C(123; \kappa - \kappa)$ は Clebsh-Gordan 係数である。また、(2.8)

中の N は部分格子中の分子数であり、従って系は $4N$ 個の分子から出来ている。

$B^+(\mathbf{k}, r)$ は波数ベクトル \mathbf{k} をもった r -branch の libron を 1 個作り出す operator であり、 $d_{\mathbf{k}}^*(r; \pm\alpha)$ は (I) の (4.1) 式で、 $X_{\nu\alpha}^+(\mathbf{k})$ を逆に求めた時の $B^+(\mathbf{k}, r)$ の係数である。係数 $a_{\ell_m}^j$ の意味は (i) と同じ。

cluster (b) の中心分子 (i) が $\nu=0$ より $\nu=1$ へ振動遷移を行い、まわりの分子群に、同時に、波数ベクトル \mathbf{k} をもった r -branch の libron が出来たとする。(photonにより。) この場合の遷移行列は

$$\langle B(\mathbf{k}, r) \nu_1(i) | M_{\mathbf{k}} | 00 \rangle \quad \kappa = 0, \pm 1 \quad (2.10)$$

で与えられる。

cluster (b) の積分吸収強度は、とりもなおさず、分子 i の積分吸収強度に対応するから

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_{(b)}(Q_1(1)_1) &= \tilde{\alpha}(Q_1(1)_1) \\ &= \frac{8\pi^3}{3h} \sum_{\mathbf{k}, r} \sum_{\kappa} |\langle B(\mathbf{k}, r) \nu_1(i) | M_{\mathbf{k}} | 00 \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

これに (2.8) (2.9) を用いれば最終的には

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1) = \frac{8\pi^3}{3h} \frac{(Q\alpha_{10})^2}{R^8} \cdot \frac{204}{25} \quad (2.12)$$

(2.12) の導出に際して、変換係数 $d_{\mathbf{k}}^*(r; \pm\alpha)$ の直交性、

$$\sum_r d_{\mathbf{k}}(r; \alpha) d_{\mathbf{k}}^*(r; \beta) = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.13)$$

を用いた。(2.12) は 100% オルソの場合の積分吸収強度であり、一方図 1 a) はオルソが 92% であるから、大体の比較としては (2.12) に 0.92 をかけて (2.7) と比較すればよい。これは図 1 a) の peak (a) と (b) の面積の比に、比較的良く一致する。

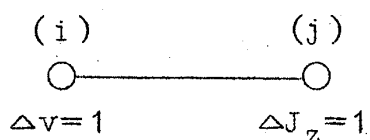
パラ分子の濃度依存性 ($\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1)$ に対する) をキチンと取り入れよう

とすると、パラ impurity がある場合の libron の様子を調べる必要があるが、残念ながら、これは未だ良く判っていない。

そこで、やむなく、我々は回転励起に対して局在的な考えを用いて、パラ濃度依存性に対する考察を進めることにしよう。

ここで局在的な考えとは、励起を $B^+(k, r) >$ でなく $Y_1^{\pm 1}(\omega_j) >$ で近似的に表わすことである。(後で明らかになるが、積分吸収強度を比較する限り、100% オルソでは libron でも局在モデルでも結果は等しい。)

先ず、図・3のような cluster (b') を考えよう。



図・3.

つまり分子 (i) が $\Delta v = 1$, 分子 (j) が $\Delta J_z = 1$ の、それぞれ、振動と回転の遷移を行うとする。

この遷移に対する行列要素は

$$\langle Y_1^{\pm 1}(\omega_j) v_1(i) | \mu_k(b') | 00 \rangle \text{ である。}$$

上式に、今まで行ったと同様な手続きを施すと、cluster (b') に対する積分吸収強度は

$$\tilde{\alpha}_{(b')}^{(Q_1(1)_1)} = \frac{8\pi^3}{3h} \frac{(Q \alpha_{10})^2}{R^8} \times \frac{1}{25} \times \frac{51}{6} \quad (2.14)$$

これを24倍すれば(2.12)に一致し、libronを用いた場合と同じになる。

24倍したのは(i)は12個の最隣接(j)をもち、各(j)には $Y_1^{\pm 1}(\omega_j) >$ の2つの励起状態があるからである。

パラ分子の濃度がcであるとすると、cluster (b') の出来る確率は $(1-c)^2$ 。従って、cluster (b') による格子点当りの積分吸収強度 $\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1)$ は

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1) = 24(1-c)^2 \tilde{\alpha}_{(b')}^{(Q_1(1)_1)}$$

図 1 a) では $c = 0.08$ より

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1) = 20.31 \times \frac{8\pi^3}{3h} \cdot \frac{(Q \alpha_{10})^2}{R^8} \cdot \frac{1}{25} \times \frac{51}{6} \quad (2.15)$$

$$\frac{\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1)}{\tilde{\alpha}(Q_1(1)_0)} \cong 1.6 \quad (2.16)$$

これは 図 1 a) の peak (a) と (b) との面積の比に良く一致する。

cluster (b') で (j) がパラ分子の場合, つまり分子 (i) が $\Delta v = 1$, $\Delta J_z = 1$ の遷移を行う場合を考える。これは 図・2 の cluster (a) で (i) が $\Delta v = 1$, $\Delta J_z = 1$ の遷移を行うことに対応している。この場合の cluster (a') に対する吸収強度は

$$\frac{8\pi^3}{3h} \frac{(\alpha Q_{10})^2}{R^8} \times \frac{1}{25} \times \frac{51}{6} = \tilde{\alpha}'_{(b')} (Q_1(1)_0)$$

に等しい。

パラ濃度を考えると, この場合の格子点当りの積分吸収強度 $\tilde{\alpha}'(Q_1(1)_1)$ は

$$\tilde{\alpha}'(Q_1(1)_1) = 24 \times (1-c)^2 \times c \times \tilde{\alpha}'_{(b')} (Q_1(1)_1) \quad (2.17)$$

$$\frac{\tilde{\alpha}'(Q_1(1)_1)}{\tilde{\alpha}(Q_1(1)_1)} = c \times \left(\frac{\alpha Q_{10}}{Q \alpha_{10}} \right)^2 \cong \frac{1}{4.2} \quad (c=0.08 \text{ で})$$

(2.17) を (2.15) に加えると peak (a) と (b) の面積の比は, 約 1 : 2.0 となる。

§ 3. $\tilde{\alpha}(Q_1(1)_2)$ の計算

この過程は, 分子 i が振動遷移 $\Delta v = 1$ を行うと同時に, 2つの Libron が作り出される。(photon によって。)

(2.1) (2.2) 式から明らかなようになっている分子 (i) と (j) が同時に回転状態の遷移 $\Delta J_z = 1$ を行うためには IEDM の anisotropic な部分が operative になって来る。ところで, 吸収強度は IEDM の絶対

値の平方に比例するが、(2.2) より明らかなように、isotropic な部分と anisotropic な部分の係数の平方の比は 10 ~ 100 の order であり、どうしても図 1 a) の peak (c) を説明出来ない。

(IEDM の isotropic な部分は two libron の過程には何ら関与しない。)

そこで我々は図 1 a) が 100% オルソではなく、92% オルソ (つまりパラが 8% ある) 状態で行われた実験である事に注目する必要がある。

(I) で libron の normal mode を導出した際に、我々は分子間に働く電気的三重極相互作用を系の Hamiltonian とし、これを bose operator の 2 次形式で表わし、しかる後に対角化し normal mode を求めた次第である。この場合、(I) の (2.7) には bose operator の一次の項は現われなかったが、これは 4 つの部分格子 (S. C.) より成る f. c. c. 構造が、立方単位格子の体対角方向に有する 3 回対称性の為に、一次の項が正確に打消し合ったからである。

ここでパラ分子を一個、オルソ分子の代りに入れてみよう。基底状態 (J についての) におけるパラ分子とオルソ分子の間には、電気的三重極相互作用が働かない。従って、100% オルソの場合に系が有していた体対角方向の 3 回対称性が消え、この為に bose operator の一次の項が系の Hamiltonian に現われる。

この一次の項を摂動とすることにより、two libron state $|2\rangle$ one libron state $|1\rangle$ が混入し、摂動を受けた two-libron state を $|2\rangle$ で表わし、同じく基底状態を $|0\rangle$ で表わすと、 $\langle 2 | \mu_{\kappa}^i | 0 \rangle$ が零でなくなる。ここに、 μ_{κ}^i は IEDM の isotropic な部分である。以下で、我々は上述の機構による吸収を調べることにしよう。

先ず 4 つの部分格子のうちで I の属するオルソ分子をパラ分子に変え、これを座標原点 0 にとる。

そうすると libron 系に対する Hamiltonian は

$$H = H_0 - \sum_{i_0} V_{0i_0} \quad (3.1)$$

ここで H_0 は 100% オルソの Hamiltonian, V_{0i_0} は原点 0 とその最

隣接 i_0 との間に働く四重極相互作用である。

(3.1) より bose operator の一次の項を取り出し、これを摂動 H' とする。 H' は

$$H' = a \sum_{\substack{\beta \neq I \\ (i_0)}} (x_{\beta}(i_0) - x_{-\beta}^+(i_0)) + \text{h.c.} \quad (3.2)$$

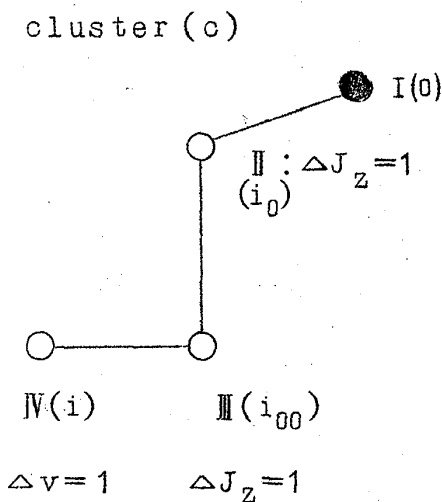
$$a = \frac{1}{a} (6\sqrt{3} - 19i) \quad (3.3)$$

(3.2) で β は I を除く部分格子を意味している。最初に $|0\rangle$ を求めよう。 H' が不在の場合の基底状態の波動関数を $|0\rangle$ とすると

$$\begin{aligned} |0\rangle &= |0\rangle + \sum_{\substack{\nu\alpha \\ (j)}} \frac{(x_{\nu\alpha}(j) |' |0\rangle)}{E_0 - E_1} |x_{\nu\alpha}^+(j)\rangle \\ &= |0\rangle + \left(\frac{-1}{\Delta}\right) \sum_{\substack{\beta \neq I \\ (i_0)}} (a^* |x_{\beta}^+(i_0)\rangle - a |x_{-\beta}^+(i_0)\rangle) \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここに、 Δ は libron の energy gap (Hartree 近似での) である。

H' の効果を $|2\rangle$ に推進させる前に、吸収の起る状況を次のように設定する。(図・3)



図・3

図・3 の意味は次の様になっている。

部分格子 IV の属するオルソ分子 i が $\Delta v = 1$, III に属する i_{00} 及び II に属する i_0 が $\Delta J_z = 1$ の遷移をそれぞれ行う。●は部分格子 I に属するパラ impurity で原点 0 にある。各分子は互いに最隣接の位置にある。

two libron state $|x_{III}^+(i_{00}) x_{II}^+(i_0)\rangle$ に対して H' による摂動計算を行う。(i_{00} は i_0 の最隣接を意味する。)

$$\begin{aligned}
 |x_{\text{III}}^+(i_{00}) x_{\text{II}}^+(i_0)\rangle &= |x_{\text{III}}^+(i_{00}) x_{\text{II}}^+(i_0)\rangle \\
 &+ \sum \frac{(x_{\text{III}}(i_{00}) |H'| x_{\text{III}}^+(i_{00}) x_{\text{II}}^+(i_0))}{E_2 - E_1} |x_{\text{III}}^+(i_{00})\rangle \\
 &= |x_{\text{III}}^+(i_{00}) x_{\text{II}}^+(i_0)\rangle + \left(\frac{a}{\Delta - \delta}\right) |x_{\text{III}}^+(i_{00})\rangle \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

(3.5) の右辺第 2 項の分母にある δ は 2 つの libron が隣接した分子に存ることによる励起エネルギーの 2Δ よりの下りである。(強磁性体スピン波に於る two-magnon state に類似)

(3.4) (3.5) を III - IV 間の IEDM の isotropic な部分に対する行列要素を求めると

$$\begin{aligned}
 &\langle x_{\text{III}}(i_{00}) x_{\text{II}}(i_0) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | 0 \rangle | 0 \rangle \\
 &= \left(\frac{a^*}{\Delta - \delta}\right) (x_{\text{III}}(i_{00}) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | 00 \rangle) \\
 &\quad - \frac{a^*}{\Delta} (x_{\text{III}}(i_{00}) x_{\text{II}}(i_0) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | x_{\text{II}}^+(i_0) 0 \rangle) \\
 &= a^* \left(\frac{1}{\Delta - \delta} - \frac{1}{\Delta}\right) (x_{\text{III}}(i_{00}) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | 00 \rangle)
 \end{aligned}$$

ここで $\delta = p\Delta$, $0 < p < 1$ とすると

$$= \frac{a^*}{\Delta} \left(\frac{p}{1-p}\right) (x_{\text{III}}(i_{00}) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | 00 \rangle) \quad (3.6)$$

$(x_{\text{III}}(i_{00}) v_1(i) | \mu_{\kappa}^i | 00 \rangle)$ は cluster (b') の吸収強度を求めた際の遷移行列要素に等しい。従ってこのような過程に起因する cluster (c) の吸収強度 (積分) は cluster (b') による libron process に比して $\left|\frac{a^*}{\Delta}\right|^2 \left(\frac{p}{1-p}\right)^2$ だけ modify されることになる。

次に我々はパラ分子の濃度が c である場合の cluster (c) に対する効果を考察しよう。cluster (c) 中の II の最隣接に n 個のパラ分子が来る確率は

$$\binom{11}{n} (1-c)^{11-n} c^n \quad (3.7)$$

この場合、 n 個のパラ分子がIIのまわりにあるから、それだけ四重極相互作用が消えて(3.6)での $gap \Delta$ が小さくなる。つまり

$$\Delta \rightarrow \Delta \left(1 - \frac{n}{12}\right) \quad \text{になる。}$$

よって、パラ濃度を考えに入れると、 $\left|\frac{a^*}{\Delta}\right|^2 \left(\frac{p}{1-p}\right)^2$ は

$$\left|\frac{a^*}{\Delta}\right|^2 \left(\frac{p}{1-p}\right)^2 \times \sum_{n=1}^{11} \left(\frac{12}{12-n}\right)^2 (1-c)^{11-n} c^n \binom{11}{n}$$

図 1 a) では $c = 0.08$ より

$$= \left|\frac{a^*}{\Delta}\right|^2 \left(\frac{p}{1-p}\right)^2 \times 0.8 \quad (3.8)$$

になる。

$$\therefore \tilde{\alpha}_{(c)}(Q_1(1)_2) = 0.8 \left|\frac{a^*}{\Delta}\right|^2 \left(\frac{p}{1-p}\right)^2 \tilde{\alpha}_{(b')}(Q_1(1)_1) \quad (3.9)$$

最後に我々は cluster (c) の出来る確率をパラ濃度 c の函数として求めよう。

これは大体 $(1-c) \times 12(1-c) \times 11(1-c)$ となる。 $|x_{II}^+(i_{00}) x_{II}^+(i_0)$ に等価な two libron state はこれ以外に3つある。

故に振動遷移をする分子 i の吸収強度は

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}(Q_1(1)_2) &= 4 \times (1-c)^3 \times 12 \times 11 \times \tilde{\alpha}_{(c)}(Q_1(1)_2) \\ &= 5.22 \times \left(\frac{p}{1-p}\right)^2 \tilde{\alpha}_{(b')}(Q_1(1)_1) \end{aligned} \quad (3.10)$$

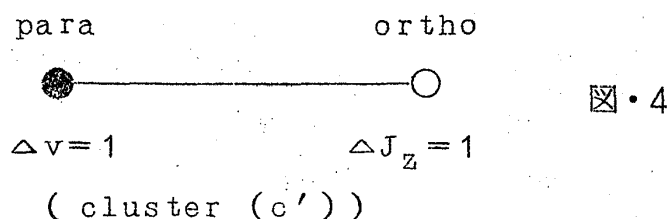
($c = 0.08$ として)

図 1 a) で peak (b) と (c) の間は 5.8 cm^{-1} あるから、これより δ 、つまり p を実験的に

$$\frac{8.6 - 5.8}{8.6} \simeq \frac{1}{3} \quad \text{として (3.10) に用いると}$$

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_2) = 1.31 \tilde{\alpha}_{(b')} (Q_1(1)_1) \quad (3.11)$$

次に結晶中のパラ分子が $\Delta v = 1$ の遷移をなし、同時に隣接するオルソ分子が $\Delta J_z = 1$ の遷移をなす過程を考える。これにより生ずる band を $Q_1(0)_1$ で assign する。パラ分子の $\Delta v = 1$ は 4153.0 cm^{-1} で、これに libron の gap 8.6 cm^{-1} を加えると 4161.6 cm^{-1} となり、丁度 peak (c) に出る。次のような cluster (c') を考える。



図・4 での cluster (c') の積分吸収強度 $\tilde{\alpha}_{(c')} (Q_1(0)_1)$ は cluster (b') のそれと同じである。パラ濃度を (c) とすると、 $\Delta v = 1$ の遷移を行うパラ分子の積分吸収強度は

$$\tilde{\alpha}(Q_1(0)_1) = 24 \times (1-c) \times c \times \tilde{\alpha}_{(b')} (Q_1(1)_1)$$

図 1 a) では $c = 0.08$ だから

$$\tilde{\alpha}(Q_1(0)_1) = 1.77 \tilde{\alpha}_{(b')} (Q_1(1)_1) \quad (3.12)$$

以上により peak (c) の吸収強度は

$$\tilde{\alpha}(Q_1(1)_2) + \tilde{\alpha}(Q_1(0)_1) = 3.08 \tilde{\alpha}_{(b')} (Q_1(1)_1) \quad (3.13)$$

(3.13) と (2.17) + (2.15) の比は、大体 1 : 8 となり 図 1 a) での peak (b) と (c) の比に order に於て一致している。

図 1 b) では $c = 0.26$ となり、今までの結果をそのまま用いることには少し疑問があるが、この値を代入すると、各 peak (a) (b) (c) 比はその order に於て、実験値と比較的良く合うことが確かめられる。この § では two libron state に対して、局在的な考え方を用いたが、これは未だ

- 3) J. C. Raich and H. M. James, Phys. Rev. Letters, 16
(1966), 173
Phys. Rev. 162 (1967), 649
- 4) M. Clouter and H. P. Gush, Phys. Rev. Letters, 15
(1965), 722
- 5) K. F. Mucker et. al. Phys. Rev. Letters, 15 (1965),
586
- 6) R. L. Mills et. al. Phys. Rev. Letters, 17 (1966),
1131
Phys. Rev. 165 (1968), 1032
- 7) S. Homma, K. Okada and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys.
36 (1967), 1310
Prog. Theor. Phys.
38 (1967), 767
- 8) H. Ueyama and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. 38
(1967), 784
- 9) J. C. Raich and R. D. Etters, Phys. Rev. 168 (1968),
425
- 10) S. Homma, Prog. Theor. Phys. 40 (1968), 1
- 11) M. J. Clouter, Private communication
- 12) J. Van Kranendonk and Z. J. Kiss, Can. J. Phys. 37
(1959), 1187