よっている。$\langle J_i \rangle = 0$ は各分子が rotate するのでなく，むしろlibrate していることを示している。つまり，下の表の区別が生じている。

	J^2	$\langle J \rangle$
rotation	non-zero	$\neq 0$
libration	non-zero	$= 0$

なお，$\Delta J \neq 0$ の励起は roton，$\Delta J_z \neq 0$ の励起は libron と呼ぶことが定義されたらしい。

固体水素の基底状態をめぐる問題のうち Raman散乱について

大阪大学・基礎工学部　宮　城　　宏

1　はじめに

最近，高濃度の $p-D_2$，$o-H_2$ についての実験が可能となって理論と実験のいくつかの相違が見い出された。一番 sensational なものは，Hardy[1] らによる Raman 散乱の実験であり，それによれば吸収のピークが5本ある。一方 Pa3構造（$\alpha-N_2$構造）（固体水素では電気的4極子相互作用が分子配向を起こさせる主な相互作用であり，[2] その下で最低のエネルギーを与える分子配向，[3] fcc は4コの s.c. 部分格子よりなり，各部分格子内で分子は fcc の4つの体対角線の1つと平行である。この配向は中性子回折の結果と矛盾しない[4]）における $k=0$ libration wave modes は3つしかない。また，ピークの間隔及び吸収強度も実験結果と理論でかなり違っていた。特にピークの本数の違いは致命的であると考えられ，Hardy らは，4極子相互作用以外の相互作用により分子配向が Pa3構造とは違った低い対称性を持った構造かもしれないと指摘した。

しかし，この事は考えにくいことである。なぜなら，もしも Pa3構造と異なっていれば結晶が fcc から歪むはずであり，これはX線回折の結果[5] と矛盾する。さらに valence 力及び van der Waals 力を考慮しても他の分子

配向が P_a3 構造より低いエネルギーにならないこと。

以上の様な考察から，我々は libration waves の理論を今一度検討し，実験と比較した。電気的4極子相互作用のみを考え，Pa 3 構造を仮定し，J＝1 の subspace（水素分子ではJ＝3の状態は非常に高い運動エネルギーを持っているので，普通は考えなくてよい。）で出来るだけ正確に取り扱った。その結果，Raman の実験結果とよく一致する計算結果が得られた。実験で見られる残り2本のピークは2ケの libration waves（波動ベクトルKと−K）を励起する process によるものと考えられる。

2　Hamiltonian

電気的4極子相互作用は quadrupole 成分 $z_1, \cdots, z_5$（表Ⅰ）を使って

$$W(j,\ell)=\sum_{\mu,\nu=1}^{5} z_\mu(j)\ f_{\mu\nu}(j,\ell)\ z_\nu(\ell) \qquad (1)$$

のように書ける。ここで quadrupole 成分は，分子の古典的方向（fcc の4つの体対角線）　を z 軸とする座標系で定義する。その系においては $\sum_\ell f_{\nu 2}(j,\ell)=0$（$\nu \neq 2$）である。J＝1 の subspace 内で考えるなら quadrupole 成分は角運動量演算子 J_x, J_y, J_z（J＝1）でおきかえることが出来る（表Ⅰ）。

w の対角部分は

$$W^0=\sum_{j>\ell} z_2(j)\cdot f_{22}(j,\ell)\cdot z_2(\ell) \qquad (2)$$

であり，その最低値は全分子について $J_{zi}=0$ のときで

$$(W^0)_0=\frac{N}{2}\left(-\frac{2}{5}\right)^2 f_2=-7.07\ N\Gamma \qquad (3)$$

ここで

$$f_2=\sum_\ell f_{22}(j,\ell)=-28.28\times\frac{25}{8}\Gamma \qquad (4)$$

$$\Gamma=6e^2Q^2/25a^5 \quad (a\text{は n.n. 間の距離}) \qquad (5)$$

$W' = W - W_0$ の取扱いについては摂動法と libration wave の方法があり，ground state energy 及び order parameter への zero point corrections の計算は両方の方法で一致することを示すことができる。それらの corrections は各々 unperturbed value の4％及び2％である。

3 Libration waves の方法

ordered state における libration waves の取扱については，本間[6]らと Mertens[7]らによって磁性の spin waves の方法と同様な方法が示された。一方植山ら[8]は green 関数の方法を示した。それらの結果は互いに少し異なっていたが Raich ら[9]は本間らがネグった項を取り入れて植山らと一致する結果を得た。しかし彼らの取扱いはクリアとは思われない。以下に一つの formalism を示す。libration waves は一見 spin waves に似ているが，前者においては S^{-1} の様な展開パラメターが存在しない。それ故 quadrupole 成分を $(J, M) = (1, 0) \to (1, \pm 1)$ 励起をあらわす演算子 a^+, b^+ で如何に展開するかが重要である。今演算子 $J_{zi} J_{+i}$ を考えると $J_{zi}J_{+i}|0\rangle = \sqrt{2}\,|1\rangle$, $J_{zi}J_{+i}|-1\rangle = 0$ だから，

$\frac{1}{\sqrt{2}} J_{zi}J_{+i}$ は $M = 0 \to +1$ 励起をあらわす。同様に $-\frac{1}{\sqrt{2}} J_{zi} J_{-1}$ は $M = 0 \leftrightarrow -1$ 励起をあらわす。故に

$$\begin{aligned} J_{zi} J_{+i} &= \sqrt{2}\, a_i^+ \\ J_{zi} J_{-1} &= -\sqrt{2}\, b_i^+ \end{aligned} \tag{6}$$

と書ける。交換関係 $[J_{-i}J_{zi}, J_{zi}J_{+i}]$ を $|0\rangle$ に演算すると

$$[a_i, a_i^+] = [b_i, b_i^+] = 1 \tag{7}$$

が分かる。さらに角運動演算子の種々の交換関係から，

$$\begin{aligned} J_{+i} &= \sqrt{2}(a_i^+ + b_i), \quad J_{zi} = a_i^+ a_i - b_i^+ b_i \\ J_{+i}^2 &= 2\, a_i^+ b_i, \quad J_{zi}^2 = a_i^+ a_i + b_i^+ b_i \end{aligned} \tag{8}$$

らが得られる。

演算子

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_i + b_i), \quad v_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_i - b_i) \tag{9}$$

の Fourier 変換

$$u_\alpha(K) = \sqrt{\frac{4}{N}} \sum_{j(\alpha)} e^{iK\cdot R_{j(\alpha)}} u_{j(\alpha)} \quad \text{etc.} \tag{10}$$

(和は部分格子，α内の格子点)

より次の演算子を定ギする。

$$\begin{aligned}
q_{\alpha 1}(K) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{u_\alpha(K) + u^+_\alpha(-K)\}, \\
q_{\alpha 2}(K) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{v_\alpha(K) + v^+_\alpha(-K)\}, \\
p_{\alpha 1}(K) &= \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\{u_\alpha(-K) - u^+_\alpha(K)\}, \\
p_{\alpha 2}(K) &= \frac{1}{\sqrt{2}\,i}\{v_\alpha(-K) - v^+_\alpha(K)\}
\end{aligned} \tag{11}$$

そのとき，次の交換関係が成り立つ

$$[q_{\alpha\nu}(K), p_{\alpha'\nu'}(K')] = i\,\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\nu\nu'}\delta_{KK'} \tag{12}$$

(1) 式を a_i, b_i について2次まで書き下し，$p_{\alpha\nu}(K)$, $q_{\alpha\nu}(K)$ を代入すると

$$\begin{aligned}
W = (W^0)_0 &- \frac{3}{25} f_2 \sum_K \sum_{\alpha,\nu} \{q_{\alpha\nu}(K) q_{\alpha\nu}(-K) \\
&+ p_{\alpha\nu}(K) p_{\alpha\nu}(-K) - 1\} \\
&+ \frac{3}{25} \sum_K \sum_{\alpha,\beta} \{f^{\alpha\beta}_{33}(K) p_{\alpha 1}(K) p_{\beta 1}(-K) \\
&- f^{\alpha\beta}_{34}(K) p_{\alpha 1}(K) q_{\beta 2}(K) - f^{\alpha\beta}_{43}(K) q_{\alpha 2}(K) p_{\beta 1}(K) \\
&+ f^{\alpha\beta}_{44}(K) q_{\alpha 2}(K) q_{\beta 2}(-K)\}
\end{aligned} \tag{13}$$

となる。ここで

$$f^{\alpha\beta}_{\mu\nu}(K) = \sum_{\ell(\beta)} f_{\mu\nu}(j_{(\alpha)}, \ell_{(\beta)})\, e^{iK(R_{j(\alpha)} - R_{\ell(\beta)})} \qquad (14)$$

である。上の Hamiltonian から運動方程式を解くことにより libration wave の基準座標 $X_u(K)$ 及び励起エネルギー $\varepsilon_\mu(K)$ が次の様に与えられる。

$$X_\mu(K) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_\alpha \Big[\sigma_{\mu\alpha} \Big\{ \sqrt{\frac{\gamma}{\varepsilon_\mu}}\, q_{\alpha 1}(K) + \sqrt{\frac{\varepsilon_\mu}{\gamma}} \cdot i\, p_{\alpha 1}(-K) \Big\}$$

$$- i\,\tau_{\mu\alpha} \cdot \Big\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_\mu}{\gamma}} \cdot q_{\alpha 2}(K) + \sqrt{\frac{\gamma}{\varepsilon_\mu}} \cdot i\, p_{\alpha 2}(-K) \Big\} \Big], \qquad (15)$$

$$\varepsilon_\mu(K) = \gamma \Big[1 + \frac{\lambda_\mu(K)}{|f_2|} \Big]^{\frac{1}{2}}, \qquad (16)$$

$$\gamma = \frac{6}{25} |f_2| . \qquad (17)$$

ここで $\lambda_\mu(K)$ 及び $(\sigma_{\mu\alpha}(K),\ \tau_{\mu\alpha}(K))$ は永年方程式

$$\sum_\beta \{ f^{\alpha\beta}_{33}(K)\, \sigma_{\mu\beta}(K) + f^{\alpha\beta}_{34}(K)\, \tau_{\mu\beta}(K) \} = \lambda_\mu(K)\, \sigma_{\mu\alpha}(K)$$

$$\sum_\beta \{ f^{\alpha\beta}_{43}(K)\, \sigma_{\mu\beta}(K) + f^{\alpha\beta}_{44}(K)\, \tau_{\mu\beta}(K) \} = \lambda_\mu(K)\, \tau_{\mu\alpha}(K) \qquad (18)$$

の固有値及び固有ベクトルである。この永年方程式と本質的に同じ方程式は植山ら[8] 及び Raich ら[9] によっても得られている。

(15) 式及びその共役を $p_{\alpha\nu}$, $q_{\alpha\nu}$ で解いて，(13) 式に代入すれば

$$W = (W^0)_0 + \frac{6}{25} N f_2 + \sum_{K\mu} \frac{1}{2} \varepsilon_\mu(K)$$

$$+ \sum_K \sum_\mu \varepsilon_\mu(K)\, X^+_\mu(K)\, X_\mu(K) \qquad (19)$$

上式右辺の第1行の第2，3項は ground state energy の zero point correction を与える。

表IIに特別な波動ベクトルについて（18），（16）式より計算された励起エネルギーの値を示す。比較の為カッコ内に n.n. 近似における励起エネルギーの値を示す。表から見られるように遠方との相互作用が大きな寄与をしている。

4 実験との比較及びまとめ

Silveraら[1]によって観測された97％ $p-D_2$, $o-H_2$ の Raman スペクトルのデータを表IIIに示す。表IVにおいて最低励起エネルギーでノーマライズされた励起エネルギーの理論値及び実験値を比較する。表から分かるように遠方との相互作用を取り入れることにより理論値と実験値のくい違いは著しく改善されている。

また最低レベルを実験値と合わせると coupling constant Γ は $p-D_2$, $o-H_2$ で各々 0.64 cm^{-1}, 0.45 cm^{-1} となり，$p-D_2$ では他の実験から期待されるΓの値とよくあっているが $o-H_2$ ではかなりちがうが理由はよく分からない。

表IVの右端に我々の理論から得られる吸収強度を示す。やはり $p-D_2$ ではよく合っている。

3番目のレベルの位置及び強度は理論と実験でかなり違っているが，その理由の一つは2ケの libration waves を励起する process から生ずる吸収バンドのすそが，この位置に重なるためと考えている。

ここでその後得られた結果を少し付け加える。

$(J,M)=(1,0)-(1,\pm1)$ 励起と $(J,M)=(1,0)\rightarrow(3,M)$ 励起の Coupling[10] 及びハミルトニアンの中の高次の項[*] から生ずる励起エネルギーへの補正を考える $t_g^{(2)}$ の励起エネルギーは約10％減少し実験とのくい違いはかなり改善される（e_g, $t_g^{(1)}$ はほとんど変わらない）。

また2ケの libration waves を励起する process から生ずる Raman 吸収バンドの計算によれば実験の第4番目のピークに相当すると考えられるが見られる。

これらの結果から我々は Raman 散乱をめぐる問題の主なものは片が付いたと考えている。

このノートは中村伝教授との共同研究に基くものである。詳しくは論文を見られたい。[11] なお頁数の関係で低濃度の $o-D_2$, $p-H_2$ 分子を含む系の基底状態については割愛する。

---

*) 高次の項を考えるときは(6)式は展開の次の項まで必要である。その結果は

$$J_{zi}J_{+i} = \sqrt{2}\{a_i^+ - \frac{1}{2}a_i^+(a_i^+a_i + b_i^+b_i) - \frac{1}{4}a_ib_ib_i + \cdots\cdots\},$$

$$J_{zi}J_{-1} = -\sqrt{2}\{b_i^+ - \frac{1}{2}b_i^+(a_i^+a_i + b_i^+b_i) - \frac{1}{4}b_ib_ia_i + \cdots\cdots\}$$

となることが示される。

References

1) W.N.Hardy, I.F.Silvera and J.C.McTague, Phys. Rev. Letters 22 (1969), 297
I.F.Silvera, W.N.Hardy and J.P.McTague, private communication

2) T.Nakamura, Prog. Theor. Phys. 14 (1955), 135

3) O.Nagai and T.Nakamura, Prog. Theor. Phys. 24 (1960), 432; 30 (1963), 412 (Errata)

4) K.F.Mucker, S.Talhouk, P.M.Harris, D.White and R.A.Erickson, Phys. Rev. Letters 16 (1966), 799

5) R.L.Mills and A.F.Schuch, Phys. Rev. Letters 15 (1965), 722
A.F.Schuch, R.L.Mills and D.A.Depatie, Phys. Rev. 165 (1968), 1032

6) S.Homma, K.Okada and H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 38 (1967), 767

7) F.G.Mertens, W.Biem and H.Hahn, Z.Physik 213 (1968), 33

8) H. Ueyama and T. Matsubara, Prog. Theor. Phys. <u>38</u> (1967), 784

9) J. C. Raich and R. D. Etters, Phys. Rev. <u>168</u> (1968), 425

10) M. Fujio and T. Nakamura, private communication

11) T. Nakamura and H. Miyagi, Prog. Theor. Phys. <u>44</u> (1970), xxx

表 I　Quadrupole 成分

z_1	$\sqrt{\frac{3}{2}}(\xi^2-\eta^2)$	$-\frac{2}{5}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}(J_x{}^2-J_y{}^2)$
z_2	$\frac{1}{2}(3\zeta^2-1)$	$-\frac{2}{5}\cdot\frac{1}{2}(3J_z^2-2)$
z_3	$\sqrt{3}\,\eta\zeta$	$-\frac{2}{5}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}(J_yJ_z+J_zJ_y)$
z_4	$\sqrt{3}\,\zeta\xi$	$-\frac{2}{5}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}(J_zJ_x+J_xJ_z)$
z_5	$\sqrt{3}\,\xi\eta$	$-\frac{2}{5}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2}(J_xJ_y+J_yJ_x)$

$(\xi,\ \eta,\ \xi)$ は分子の方向余弦

表 II　励起エネルギー（単位：Γ）

K	$(0,0,0)$	$(0,0,\frac{\pi}{\sqrt{2}a})$	$(\frac{\pi}{\sqrt{2}a},\frac{\pi}{\sqrt{2}a},0)$	$(\frac{\pi}{\sqrt{2}a},\frac{\pi}{\sqrt{2}a},\frac{\pi}{\sqrt{2}a})$
	13.68 (10.38) 〔2〕	16.16 (12.50) 〔2〕	19.51 (18.01) 〔4〕	18.29 (17.25) 〔4〕
	17.73 (14.32) 〔3〕	19.75 (18.03) 〔2〕	22.27 (19.94) 〔4〕	22.22 (20.60) 〔4〕
	29.04 (26.20) 〔3〕	22.52 (19.92) 〔2〕		
		26.54 (23.78) 〔2〕		

〔　〕内の数字は縮退度を示す。

表Ⅲ　Raman スペクトル（1.5 °K）[1)]

$p-D_2$		$o-H_2$	
Freq. Shift (cm^{-1})	(Intensity)	Freq. Shift (cm^{-1})	(Intensity)
8.8 ± 1	(1.00)	6.2 ± 1	(1.00)
11.2 ± 1	(0.34)	8.0 ± 1	(0.18)
15.1 ± 1	(0.12)	11.3 ± 1	(0.05)
22.5 ± 1		16.8 ± 1	
29.9 ± 2		21.0 ± 2	

表Ⅳ　K＝0 libration wave の励起エネルギー，
理論値と実験値の比較

	理論値		実験値		強度（理論）
	Lattice Sum	最近接相互作用近似	$p-D_2$	$o-H_2$	
e_g	1.000	1.000	1.00	1.00	1.000
$t_g^{(1)}$	1.296	1.380	1.27	1.29	0.318
$t_g^{(2)}$	2.124	2.524	1.72	1.82	0.042
			2.56	2.71	
			3.40	3.39	