

Libron の理論

名大・工 本間重雄

1 分子結晶中の分子運動，特にその角度に依存した運動の様相はどうなっているか。自由回転に近い回転型が，あるいは微小振動型であろうか。

分子結晶の特徴は，その分子が本来有していた運動の自由度（例えば，分子内振動や回転，更には電子状態）が固体中でも，殆んどその様相を失わないことにある。

これらの自由度は，分子間相互作用により，固体中ではバンド構造を形成し，かつ，バンド巾は励起エネルギーと相互作用の大きさとのかね合いで決まる。

さて，分子の回転自由度（＝角変数）は，結晶中ではどのような運動状態になるだろうか。

この問題は，種々の分子結晶の低温での比熱測定に異常性が見出されてから，実験，理論の両面にわたり，相転移の問題も伴って，多くの人々により研究されてきた。この比熱の異常（ λ 型）を説明するために Pauling, Fowler は $T > T_\lambda$ では全ての分子は回転型の運動をしているが， $T < T_\lambda$ では分子の何割かが振動型運動状態にあり，振動型運動は，その分子のまわりの振動型分子の及ぼす分子場で安定化される協力現象として理解しようとした。この考えによれば， λ 型 anomaly は分子運動の転移（回転 \leftrightarrow 振動）に伴って生ずることになる。

古典統計力学によれば，回転型運動は振動型に比べてポテンシャル・エネルギーのない分だけ比熱は小さい。もし，Pauling 等の考えが正しければ， $T > T_\lambda$ で比熱の低下が観測されるはずであるが，実際は逆になっている。

そこで Frenkel は， T_λ 近くではその上でも下でも分子の角運動は空間に定められたある平衡方位の周りの振動型運動で， T_λ では運動状態に変化はないが， $T < T_\lambda$ では各分子の平衡方位に order が出来る order-disorder 現象として転移を考えた。

Frenkel 理論は実験を比較的良く説明するが，それならば， $T \ll T_\lambda$ では分子の角運動は全て微小振動型かということ，必ずしもそうではない。その例

本間重雄

が、固体水素である。

H₂ には para と ortho があり回転量子数は各々、even, odd のみを取り得る。H₂ の回転常数が 86 °K であるので、固体 H₂ の融点が 13 °K であることを思えば、固体 p-H₂ では J=0, o-H₂ では J=1 の回転状態にあると考えると充分良い近似になっている。

従って固体水素では、固体水素では、回転エネルギーは、状態によらず殆んど一定であり、分子運動（角運動）は1つのJ-空間に限られる事になり、Frenkel 模型の微小振動型とは大分趣を異にする。

さて、60%以上のo-H₂ を含んだ固体水素は相転移 (T_λ ≥ 1.6 °K) を示し、100% o-H₂ では T_λ ≈ 2.8 °K である。この相転移を起させ、o-H₂ のJの自由度の ordering に寄与する分子間相互作用が分子間の電気的三重極相互作用 (q-q int.) であることが T. Nakamura により明らかにされた。(1955年)

1960年代に入り、o-H₂ 濃度の高い固体水素の T < T_λ での構造を決める実験が行われ、f.c.c. であることが確認され、又、q-q int. での系の基底状態が理論的に調べられた。

Nagai と Nakamura による結果は Pa 3 構造が100% o-H₂ の基底構造であり、J_z = 0 の状態に各分子があることを示している。

このようにして求められた固体 o-H₂ の基底状態を出発点として、角運動の素励起を求め、更にこの種の分子運動の特徴を調べる問題は、各分子の角運動量の大きさが、ほぼ運動の恒量であるとみなし得て、しかも基底状態に対する Hartree 近似が厳密解でない点において、反強磁性体の Heisenberg 模型に於るスピン波理論に類似をもつ。従って、分子 (o-H₂) の角運動の素励起を求めるに際しては、よく研究されたスピン波理論にその類似を求め得る。

スピン 1/2 の反強磁性体との対応を表にすると、次のようになるだろう。

	基底状態	励起状態	相互作用	素 励 起
Antiferro	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↑↑↓↑↓	$S_i \cdot S_j$	スピン波 (magnon)
Solid o-H ₂	$\prod_i Y_1^0(\omega_i)\rangle$	$\prod_{i(\neq j)} Y_1^0(\omega_i)\rangle Y_1^{\pm 1}(\omega_j)\rangle$	q-q	回転波 (libron)

2. libron とは、固体 o-H_2 の低温での角変数運動の素励起である。前述のように固体 o-H_2 の $q-q$ int. による基底状態は Pa 3 構造で各分子が $J_z = 0$ の状態にある。従って Hartree 近似での励起状態は $J_z = \pm 1$ であるが、これが分子間の $q-q$ int. の off diagonal term により、結晶中を動きまわり、バンドを作る。この素励起が libron である。

距離 r はなれた 2 つの o-H_2 間の $q-q$ int. は $J=1$ の空間に話を限ると次のように書ける。

$$V_{ij} = \Gamma \left[(3J_{zi}^2 - 2)(3J_{zj}^2 - 2) - \{ (J_{zi}J_{+i} + J_{+i}J_{zi})(J_{zj}J_{-j} + J_{-j}J_{zj}) + \text{c.c.} \} + \frac{1}{4} (J_{+i}^2 J_{-j}^2 + \text{c.c.}) \right] \quad (1)$$

$$\Gamma = \frac{6Q^2}{25r^5} \quad (2)$$

Q は分子の四重極モーメント

系の Hamiltonian は

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \quad (3)$$

となる。

libron の normal mode 及び energy spectrum は (3) を出発点として、求めるわけであるが、現在までに行われたこれ等を求める方法は大別して三つに分けられる。

(i) スピン波での Bloch の方法に類似したもの。

この場合には、系の Hamiltonian を J に書き改めなくて球関数のまま用いる。従って波動関数は base として Y_1^0, Y_1^1, Y_1^{-1} の 3 つが用いられる。励起状態に対しては Y_1^1, Y_1^{-1} の線型結合を用いて、 \mathcal{H} をこれに演算させ、Fourier 変換した後に対角化する。

(ii) スピン波での Holstein-Primakoff の方法に類似したもの。

これは、各分子が $J_z = 0$ にある状態を boson の真空とみなし、 $J_z = \pm 1$ に相当する励起状態を作り出す演算子 $x_{\pm i}^{\pm}$ を導入する。 $x_{\pm i}^{\pm}$ が局在

表示での libron の生成演算子である。系の Hamiltonian を $x_{\pm i}^+$ 及びこの h.c. で書き直して、Fourier 変換し、対角化すれば libron の dispersion relation が求まる。

J と boson operator との間の対応付けは様々な仕方が行われているが、後になるほど改良がなされている。

(iii) 二時間グリーン関数を用いるやり方。

これは、J の各成分、及び四重極モーメントの成分 Z_i ($i = 1, \dots, 5$) に対する運動方程式を求め、対角することにより dispersion 等を求める。この方法だと、(i) (ii) に比較して、計算結果を、有限温度に直ちに拡張出来る利点を含んでいる。

以上 (i) (ii) (iii) 共に類似の結果を与えている。(筆者等の計算は他の方法に比べて $\frac{1}{2}$ のバンド巾を与えていたが、これは factor 2 を Hamiltonian 中の非対角項で落していたことによるもので、これを入れると、良い結果を与える。)

libron の初期の理論では相互作用を $q-q$ で nearest neighbour のみに働くとして計算したが、その後、最近になって、Raman 散乱の実験により Pa3 構造に対する疑いが提出されたのを機会に、 $q-q$ int. のみでなく、他の van der Waals 等の相互作用も含め、かつ全ての neighbour にわたって $\sum_{i,j}$ を行う計算が精力的に行われたが、最初に提出された libron の基本的な様相は変わらず、Pa3 構造の正当性をも同時に示したものだといえよう。

現在までのところ、実験面での libron detect は直接的出段では

- i) Raman 散乱 (但し、 $\mathbf{k} = 0$ の mode のみ)
- ii) 赤外吸収

間接的手段では

- i) NMR T_1 の $T < T_\lambda$ での測定

があり、その各々に対して理論計算があり、実験との一致をみている。

最後に "libron" について

これは Homma, Ohada, Matsuda により提出された単語である。

彼等が libron を名付けた根拠はこの素励起が励起されている状態で、各分子の J の期待値 $\langle J_i \rangle$ が zero になることを系の対称性により示したことに

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 $p\text{-D}_2$, $o\text{-H}_2$ 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、Hardy¹⁾ 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 $P_a 3$ 構造 ($\alpha\text{-N}_2$ 構造) (固体水素では電氣的4極子相互作用が分子配向²⁾ を起こさせる主な相互作用であり、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 of 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析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 $P_a 3$ 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 $P_a 3$ 構造と異⁵⁾ なってれば結晶が fcc から歪むはずであり、これは X線回析の結果と矛盾する。さらに valence 力及び van der Waals 力を考慮しても他の分子