

固体水素における分子方位の相転移

名大・工 本間重雄
中野藤生

(前半部を中野が後半部を本間が話したが、両方一つにまとめて書いた)

強磁性・常磁性の相変化を論じた Kramers-Opechowski の理論¹⁾(以下 K-O 理論と呼ぶ)は何かの秩序パラメータ出現の条件を吟味する理論として一般的に考えることができるはずである。固体水素の分子方位相転移を論ずるに当って K-O 理論に若干検討を加える必要がある。それは、強磁性では秩序パラメータがハミルトニアンと可換であるが、この場合には非可換だということである。反強磁性体についてもこの場合があてはまる(反強磁性に対して、すでに久保・小幡・大野³⁾に同様な研究があることを中村氏のご教示によって知った)。

我々は二つの意味での拡張を考えた。一つは秩序パラメータが2個以上現れる場合(しかもそれらは一般にはハミルトニアンと非可換)、もう一つは格子模型のようではなく、連続模型の場合、これらに対して考察を加えた。後者としては液体・固体の相転移、分子流体の方向相転移などがこれにあてはまる。方向と並進と両方の併存した相転移も考えられる(液晶の一般的な場合はこれに該当するだろう)。こういう場合についても検討しているが、当面の課題からはずれるので述べない。当面の課題である第一の場合について考えてみる。秩序パラメータを σ として(たくさんあっても同じで、すぐ書改められるから形式上は1パラメータとして論ずる)、状態和 $Z(\sigma, T)$ を求めたい(T は温度)が、その代りに先ず

$$\hat{Z}(\eta, T) = \sum_{\sigma} e^{\eta\sigma} Z(\sigma, T) \simeq e^{\eta\sigma^{\dagger\dagger}} Z(\sigma^{\dagger\dagger}) \quad (1)$$

を求めよう。右端の第2表式は第1表式の和の中の最大項であって、 $\sigma^{\dagger\dagger}$ は

$$\eta + \frac{\partial}{\partial \sigma} \ln Z(\sigma) \Big|_{\sigma=\sigma^{\dagger\dagger}} = 0 \quad (2)$$

からきまる。一方 $\hat{Z}(\eta, T)$ は σ に関するカノニカル分布を得るための状態和

で，このカノニカル分布における σ の平均値 σ^+ は

$$\sigma^+ = \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \hat{Z}(\eta) \quad (3)$$

のように与えられるが，これに (1) の第 2 式を代入すると，

$$\sigma^+ = \sigma^{++} + \eta \frac{\partial \sigma^{++}}{\partial \eta} + \frac{\partial \sigma^{++}}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \sigma^{++}} \ln Z(\sigma^{++}) = \sigma^{++}$$

となり， σ^+ と σ^{++} とを同一視することができる。従って，(3) から η を σ^+ の関数として解いた式： $\eta = \varphi(\sigma^+)$ は (2) 式の σ^{++} を σ^+ に取換えたものと一致する。それ故 (3) を解くことによって，

$$\eta = -\frac{\partial}{\partial \sigma} \ln Z(\sigma, T) = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \sigma} F(\sigma, T) \quad (4)$$

を得る。 $F(\sigma, T) = -kT \ln Z(\sigma, T)$ はヘルムホルツの自由エネルギー。

(4) 式で $\eta = 0$ として， σ に関して解くと， σ の温度変化が得られる。その解の $\sigma = \sigma(T)$ の表す平衡状態が安定であるかどうかは (4) 式を積分して，

$$F(\sigma, T) = F(\sigma_0, T) + hT \int_{\sigma_0}^{\sigma} \eta(\sigma, T) d\sigma \quad (5)$$

が，求められた $\sigma(T)$ において最小であるかどうかを調べたら分る。以下においてこの考察を団体オルソ水素の方位相転移に適用してみる。

固体オルソ水素 ($O-H_2$) の方位に対する秩序状態は分子間に働く電氣的 4 重極相互作用 (E.Q.Q) で決まり，話を $J=1$ の部分空間に限ると，角運動量演算子で書き表わされる。

固体 $O-H_2$ の基底状態は結晶構造が $P_a 3$ であり，各分子はそれぞれで定義された量子化軸 (z -軸) に対して $J_z = 0$ の状態にある。

系全体の E.Q.Q. はこれを V と置くと次のように書ける。³⁾

$$V = r \sum_{\langle i, j \rangle} \sum_{m, n} r_{ij}^{mn} f_i^m f_j^n \quad (6)$$

$m, n = 0, \pm 1, \pm 2$

$$f^0 = 3J_z^2 - 2$$

$$f^{\pm 1} = J_z J_{\pm} + J_{\pm} J_z$$

$$f^{\pm 2} = J_{\pm}^2 \quad (7)$$

$$J_{\pm} = J_x \pm i J_y$$

(r_{ij} は $P_a 3$ 構造に固有な定数。 r は E.Q.Q. coupling constant)

order parameter σ としては $\sigma = 1 - \frac{3}{2} J_z^2$ を用いる。これは $T > T_\lambda$ で $\sigma = 0$, $T = 0K$ で 1 である。(6) の E.Q.Q. 以外に結晶場の項,

$$V_c = \frac{\Delta}{3} \sum_i f_i^0$$

系の Hamiltonian は

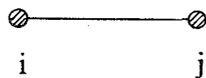
$$\mathcal{H} = r \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{m,n} r_{ij}^{mn} f_i^m f_j^n + \frac{\Delta}{3} \sum_i f_i^0 \quad (8)$$

系の分配関数は (1) を用いて

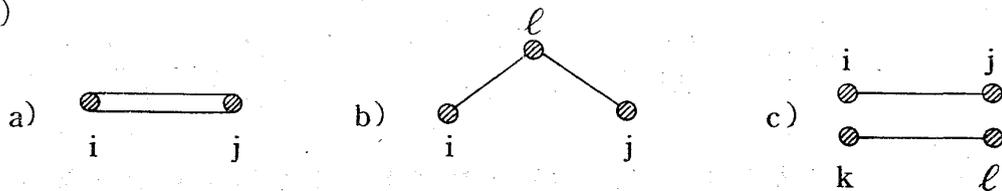
$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\eta \sum_i \sigma_i} e^{-\beta \mathcal{H}} \\ &= \left[e^{\frac{2}{3}\eta} (1 + 2e^{-\eta}) \right] \langle e^{-\beta \mathcal{H}} \rangle \\ &= \left[e^{\frac{2}{3}\eta} (1 + 2e^{-\eta}) \right] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \mathcal{H}^n \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

実際の計算は $n = 2$ まで行なった。 $n = 1$ 及び 2 では、次の項が現われる。

$n = 1$)



$n = 2$)



上の図に対応して、(9) の各項を $n = 2$ まで計算して、これを全て、次式で定義される τ の級数で書く。

$$\tau = - \frac{1}{2} \langle f^0 \rangle$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{\text{Tr } e^{-\eta J_z^2} (3J_z^2 - 2)}{\text{Tr } e^{-\eta J_z^2}} \\
 &= \frac{e^\eta - 1}{e^\eta - 2} = \varphi(\eta) \tag{10}
 \end{aligned}$$

このようにして求めた $n=2$ までの Z を用いて (3) により, order parameter σ を τ の関数として求める。

$$\begin{aligned}
 \sigma &= \frac{3}{2N} \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z \\
 &= -\frac{3\beta}{2N} \frac{\partial F}{\partial \eta} \quad F: \text{free energy} \tag{11}
 \end{aligned}$$

$$\sigma = \tau + \sum_{n=1}^2 \frac{a_n(\tau)}{T^n} \tag{12}$$

(12) を逆に τ について解く。これにより

$$\tau = \sigma - \sum_{n=1}^2 \frac{b_n(\sigma)}{T^n} \tag{13}$$

一方, τ は (10) で与えられるから, η を τ で表わすと,

$$\begin{aligned}
 \eta &= \varphi^{-1}(\tau) = \chi(\tau) \\
 &= \chi\left(\sigma - \sum_{n=1}^2 \frac{b_n(\sigma)}{T^n}\right) \\
 &= \chi(\sigma) - \frac{d\chi}{d\sigma} \left(\sum_{n=1}^2 \frac{b_n(\sigma)}{T^n}\right) + \frac{1}{2!} \frac{d^2\chi}{d\sigma^2} \left(\frac{b_1(\sigma)}{T}\right)^2 \tag{14}
 \end{aligned}$$

(14) で $\eta=0$ として, σ で積分すれば $F=F(\sigma, T)$ が求まる。(14) の具体的な形は

$$\begin{aligned}
 \eta &= \ln \frac{1+2\sigma}{1-\sigma} - \Gamma' \cdot 19\sigma \\
 &\quad + \Gamma'^2 [0.296296 + 65.7222\sigma - 17.0000\sigma^2 - 20.05566\sigma^3]
 \end{aligned}$$

$$+ \Gamma'^2 \left[-\frac{1}{\Gamma'} \frac{\Delta}{\Gamma} \right] \quad (15)$$

$$\left(\Gamma' = \frac{\Gamma}{T} \right)$$

(15) は基研の研究会で話をした時のものと違っている。前の計算では図の  の場合に、図の数の数え方に誤りがあり、その誤りに基づいた $T_\lambda = 3.6 \text{ K}$, $\sigma_\lambda = 0.73$ は reliable でない。(15) に基づいた計算結果は未だ出していないが、Hamiltonian に結晶場の項を加えたことにより、(15) 中に $-\frac{\Gamma'}{\Gamma} \cdot \Delta$ の項が生じた。これが(15)の右辺第3項中の定数項と打消し合う点、

$$\Gamma' = \frac{1}{0.296296} \cdot \frac{\Delta}{\Gamma}$$

つまり

$$T_\lambda = \frac{0.296296 \Gamma^2}{\Delta}$$

で2次転移が、少なくとも起り得ることが(15)よりわかる。

100% O-H₂ 固体に対する Δ は unknown であるが $\cong 0.06 \text{ k}_B$ (k_B は Boltzmann const.) 程度であれば、 $T_\lambda \sim 3 \text{ K}$ を得ることが出来る。truncated Hamiltonian では相転移が出ないと Harris が示しているが、⁴⁾ 我々の2次の計算でもすでにそのことが現れている(1次つまり分子場近似では1次相転移が現れるに反して)。fluctuation terms の存在のために相転移の様子が大きな影響を受け、truncated Hamiltonian に基づいて論ずることはよくないように思われる。

従って、 $\frac{1}{T}$ の3次を計算する必要があるが、現在進行中である。

参 考 文 献

- 1) W. Opeckowski, Physica, IV (1937) 78.
- 2) 久保, 小幡, 大野, 物性論研究 43 (1952) 22, 47 (1952) 35.
- 3) J. C. Raich and R. D. Etters, J. Phys. Chem. Solid. 29 (1968) 1561.
- 4) A. B. Harris, Solid State Comm. 6 (1968) 149.