

o-H₂ と p-H₂ の混晶に於る相転移

名大 工 山 下 護

中 野 藤 生

本 間 重 雄

低温の固体水素において、水素分子の角運動量 J は事実上パラ水素 (p-H₂) では $J = 0$ 、オルソ水素 (o-H₂) では $J = 1$ である。分子間の異方的な相互作用は電気四重極四重極相互作用¹⁾ によるものが重要で、低温で配向の相転移がある (図 1)²⁾。

o-H₂ の濃度 c が $c \gtrsim 0.55$ の相転移は o-H₂ が p-H₂ により希薄にされることによると理解されるが、 $c \lesssim 0.55$ の場合については、はっきりしていない。この場合には相転移はないと考えられるが、 $c \sim 0.01$ の場合、十分低温で (~ 1.4 K) 小さなクラスターが出来ることが確められている。 $c \lesssim 0.55$ では NMR の吸収スペクトルに Pake doublet が認められ、大きなクラスターが形成されていると考えられる。このような観点から図 1 の相図を検討してみたい。

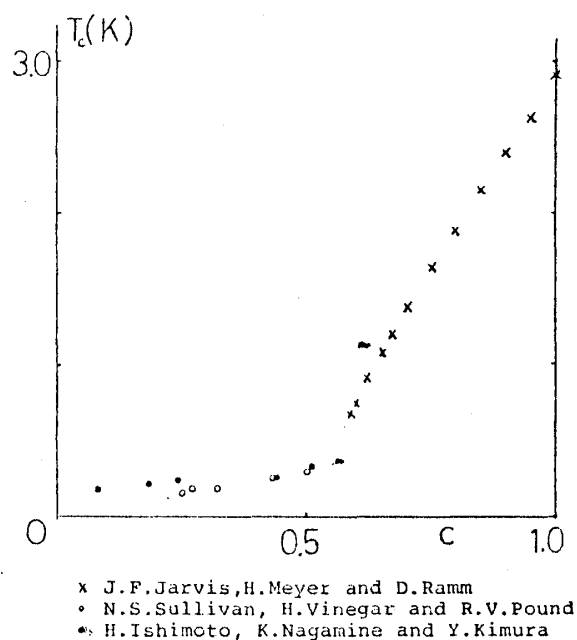


図 1.

o-H₂ の体系での配向に関する truncated Hamiltonian は次のものである。

$$\mathcal{H} = \sum_{(i,j)} \zeta_{ij}^{00} \theta_i^0 \theta_j^0 + \Delta \sum \theta_i^0 \quad (1)$$

ここに $\theta_i^0 = (3J_{Z_i}^2 - 2)/3$, Δ はフォノン・ライブロン相互作用に起因する異方性エネルギーである。次に

ランダムスピン系の相転移

$$\begin{aligned}\sigma_i &\equiv -2\theta_i^0 - 1/3 \\ &= \begin{cases} 1 & ; J_{Z_i} = 0 \quad (\theta_i^0 = -2/3) \\ -1 & ; J_{Z_i} = 1, -1 \quad (\theta_i^0 = 1/3) \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

を導入し、さらに $\sigma_i = 0$ を許し、p-H₂ が格子点 i を占める事を表わすとする。Hamiltonian は次のように表わされる。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -U \sum_{(i,j)} \sigma_i^2 \sigma_j^2 (\sigma_i + 1/3) (\sigma_j + 1/3) - H \sum_i \sigma_i^2 (\sigma_i + 1/3) + \\ &\quad W' \sum_i \sigma_i^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned}&= -U \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - V \sum_{(i,j)} \sigma_i^2 \sigma_j^2 - X \sum_{(i,j)} (\sigma_i^2 \sigma_j + \sigma_i \sigma_j^2) \\ &\quad - H \sum_i \sigma_i + W \sum_i \sigma_i^2 \end{aligned} \quad (4)$$

ここに、 $V = U/9$ 、 $X = U/3$ 、 $H = (\Delta - kT \ln 2)/2$ であるが、 $\sigma_i = -1$ が二重に縮退していることが考慮されている。

まず、徐冷系としての取扱いをする。(4)の型の Hamiltonian を持つ体系の相図の概略は知られており³⁾、結果を概観出来る。しかし今の場合、(3)を用いる方が便利である。秩序パラメーターとして $s \equiv \langle \sigma_i + \sigma_i^2/3 \rangle$ 一つを導入すればよい。濃度 c は $c = \langle \sigma_i^2 \rangle$ により得られる。平均場近似では平衡条件として、

$$s = \tau (U_Z s / kT), \quad (5)$$

$$\tau(x) = \frac{2 \{ \operatorname{sh}(x + H/kT) + \operatorname{ch}(x + H/kT)/3 \}}{2 \operatorname{ch}(x + H/kT) + \exp(W/kT - x/3)} \quad (6)$$

が得られる。露に示さないが、熱力学的ポテンシャル $\Phi(s)$ 及び(5)式に基いて相転移が論じられる。結果を図2に示す。($\Delta/U_Z = -0.1$) 破線は相分離曲線、破線内は共存領域である。

次に急冷系の取扱いをする。平均場近似では Hamiltonian は次のように得られる。

$$\mathcal{H} = -U c^2 \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j - c (\Delta - kT \ln 2 + 2 U_Z c / 3) / 2 \sum_i \sigma_i \quad (7)$$

転移温度は次のように得られるが、右辺の不等式を満足しなければならない。

$$\frac{kT_c}{U_z} = \frac{1}{\ln 2} \left[\frac{\Delta}{U_z} + \frac{2}{3}c \right] \leq c \quad (8)$$

併せて図2に示す(実線)。

徐冷系の取扱いでは相分離することにより、 $c \lesssim 0.55$ でも比較的高温で相転移が起る。実際には相分離は起らないと考えられるが、十分大きなクラスターが出来れば観測にかかるはずである。この場合、転移温度は粒子が自由に動き得る徐冷系に比べ

低く、図2の一点鎖線のようにになると考えられる。ここでの近似は必ずしも満足出来るものではないが、この範囲でも、十分大きなクラスターが出来るという考え方に基き、 $c \lesssim 0.55$ の領域での実験事実が理解できるのではないか。

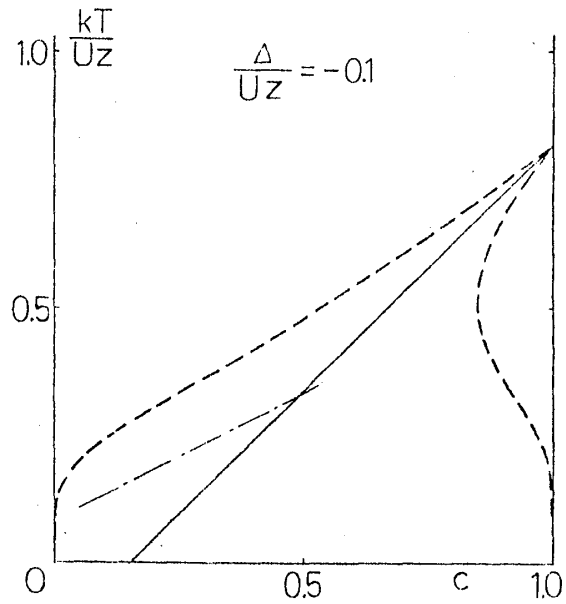


図2.

参 考 文 献

- 1) T. Nakamura, Prog. Theor. Phys. **14** (1955), 135.
- 2) J. F. Jarvis, H. Meyer and D. Ramm, Phys. Rev. **178** (1969), 1461.
N. S. Sullivan, H. Vinegar and R. V. Pound, Phys. Rev. **B12** (1975), 2596.
H. Ishimoto, K. Nagamine and Y. Kimura, J. Phys. Soc. Japan **35** (1973), 300.
- 3) D. Mulcamel and M. Blume, Phys. Rev. **A10** (1974), 610.