

FCC 格子における分子配列

阪大・基礎工 宮 城 宏

(1) 固体水素の分子配向に關与している異方的相互作用は、主に E Q Q 相互作用であり、この相互作用の下で最低エネルギーの分子配列は Pa 3 構造であることはよく知られている。我々は他の相互作用も取り入れて、低エネルギーの分子配列を調べた。この研究の目的は Hardy ら (Phys. Rev. Letters 22 (1969), 297) が Raman 散乱の実験から指摘した Pa 3 構造の他の分子配列の可能性を調べることにあった。その後多くの研究により Pa 3 構造であることは確かめられたが、ここでの結果は、固体水素で圧力を変えた時の、あるいは他の分子性結晶の分子配列の問題に役立つものと思う。E Q Q 相互作用だけを考えたときの分子配列は James (Phys. Rev. 2B (1970) 2213) によって有限温度で調べられている。

(2) 異方的相互作用エネルギーを

$$E = \sum_J b_J \sum_{j>\ell} \sum_{\mu\nu} z_\mu(j) F_{\mu\nu}^{(J)}(j, \ell) z_\nu(\ell)$$

の形に書く。 z_μ は 4 極子能率の μ 成分。異なった種類の相互作用を座標変換に対する変換性により分け直した。固体水素では $J=0, 2, 4$ の項を考えれば十分である。 $J=4$ の項はほとんど E Q Q 相互作用からであり、 $J=0, 2$ の項は主に valence と dispersion 相互作用からである。そこで $J=4$ に関しては E Q Q 相互作用のみとし、この項は lattice sum により正確に取り入れる。 $J=0, 2$ に関しては最近接相互作用のみを考える。上の相互作用エネルギーの下に、分子配向を Nagai-Nakamura, Miyagi-Nakamura と同じ方法で調べた。 b_4 が大きいときに低エネルギーの分子配列を図 1 に示す。各分子配列の 1 分子当りの古典的エネルギーは各々

$$(i) \quad (-4b_0 - 2b_2 - 3.5348b_4) / 2$$

$$(ii) \quad (3b_2 - 2.5452b_4) / 2$$

$$(iii) \quad (3b_0 - \frac{3}{2}b_2 - 2.9848b_4) / 2$$

$$(iv) \quad \left(-\frac{3}{2} b_2 - 2.9837 b_4 \right) / 2$$

で与えられる。分子配列 (i) は $P_a 3$ 構造で図は省略した。また b_4 と r は $b_4 = 25 r$ の関係である。これらの分子配列は b_0, b_2, b_4 の任意の値でエネルギーの extremum conditions を満たしている。(ii) 及び (iii) は James に報告されている。James の論文にある $P 2_1 / b$ 構造の分子配列は $T = 0^\circ K$ では安定ではない。

図 2 に $(b_0 / b_4, b_2 / b_4)$ 面での分子配列の相図に示す。ここで分子配列 (V) は分子がすべて z 方向を向いている構造であり、その一分子当りのエネルギーは

$$(V) \quad (12 b_0 - 1.3303) / 2$$

である。

(3) $k=0$ libron frequency と stability

z 軸が分子の平衡方向に平行であるような新しい座標系をとり、相互作用エネルギーにおいて分子の平衡方向からのずれの 2 乗までを書き下すと、一般に

$$\frac{3}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[x_\alpha K_{44}^{\alpha\beta} x_\beta + x_\alpha K_{43}^{\alpha\beta} y_\beta + y_\alpha K_{34}^{\alpha\beta} x_\beta + y_\alpha K_{33}^{\alpha\beta} y_\beta \right]$$

ここで

$$K_{44}^{\alpha\beta} = \left(-f_2^\alpha + \frac{1}{\sqrt{3}} f_1^\alpha \right) \cdot \delta_{\alpha\beta} + f_{44}^{\alpha\beta}$$

$$K_{43}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{3}} f_5^\alpha \cdot \delta_{\alpha\beta} + f_{43}^{\alpha\beta}$$

$$K_{34}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{3}} f_5^\alpha \cdot \delta_{\alpha\beta} + f_{34}^{\alpha\beta}$$

$$K_{33}^{\alpha\beta} = \left(-f_2^\alpha - \frac{1}{\sqrt{3}} f_1^\alpha \right) \cdot \delta_{\alpha\beta} + f_{33}^{\alpha\beta}$$

の形に書ける。 α, β は sublattices の番号。ここでは (i), (ii), (iv) では FCC を 4 s.c. lattices に, (iii) では z 方向に 2 倍の長さを持つ 8 tetragonal lattices に分け, 各 sublattice ではずれは uniform とした。

また (i) では $f_1^\alpha = f_5^\alpha = 0$ であり, (ii), (iii), (iv) で $f_5^\alpha = 0, f_{34}^{\alpha\beta}$

宮城 宏

$= f_{43}^{\beta\alpha} = 0$ である。

古典的な libration の振動数は

$$\begin{vmatrix} 3 K_{44}^{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \cdot I \omega^2 & 3 K_{43}^{\alpha\beta} \\ 3 K_{34}^{\alpha\beta} & 3 K_{33}^{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} \cdot I \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

で与えられる。ここで I は分子の慣性能率である。

libron の振動数は (i) では

$$\hbar \omega_{\mu} = \frac{6}{25} \left[-f_2 \cdot (-f_2 + \lambda_{\mu}) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda_{\mu} \text{ は } \begin{bmatrix} f_{44}^{\alpha\beta} & f_{43}^{\alpha\beta} \\ f_{34}^{\alpha\beta} & f_{33}^{\alpha\beta} \end{bmatrix} \text{ の固有値}$$

及び (ii), (iii), (iv) では

$$\hbar \omega_{\mu} = \begin{cases} \frac{6}{25} \left[\left(-f_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} f_1 \right) \left(-f_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} f_1 + [f_{44}^{\alpha\beta}]_{\mu} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ \frac{6}{25} \left[\left(-f_2 - \frac{1}{\sqrt{3}} f_1 \right) \left(-f_2 - \frac{1}{\sqrt{3}} f_1 + [f_{33}^{\alpha\beta}]_{\mu} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

で与えられる。これと等価の式は Coll III - Harris (Phys. Rev. **2B**(1970) 1176) に見られる。

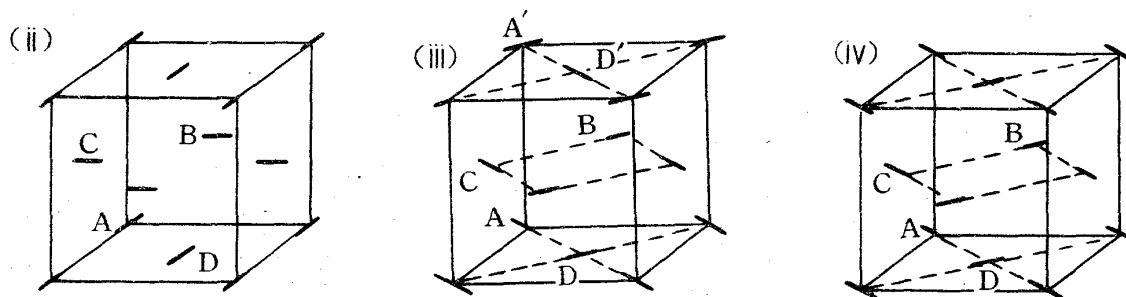


図 1

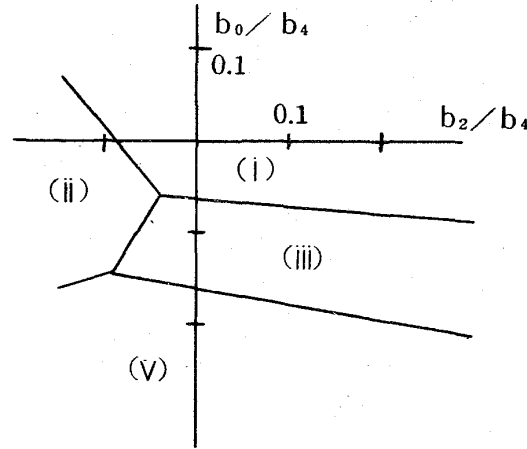


図 2

各分子配列の $k=0$ libron frequency を計算したが、ここでは縮退度と modes だけを書く

(i) よく知られているので略

(ii) (2) $\frac{1}{\sqrt{2}}(x_A + x_D), \frac{1}{\sqrt{2}}(x_B + x_C)$

(1) $\frac{1}{2}(y_A - y_B - y_C + y_D)$

(1) $\frac{1}{2}(y_A + y_B + y_C + y_D)$

$b_0 = b_2 = 0$ とした時の freq. は Coll III らによってすでに与えられているが、この構造は modes $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_A - y_D), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_B - y_C)$ に対して restoring force は

$$3(-6b_2 - 0.585b_4)$$

であり、 $b_0 = b_2 = 0$ のときは、不安定である。

(iii) (1) $\frac{1}{2\sqrt{2}}(y_A + y_{D'} - y_{A'} - y_D + y_B + y_{C'} - y_{B'} - y_C)$

(2) $\frac{1}{2}(x_A + x_{D'} - x_{B'} - x_C), \frac{1}{2}(x_{A'} + x_D - x_B - x_{C'})$

(1) $\frac{1}{2\sqrt{2}}(y_A + y_{D'} - y_{A'} - y_D - y_B - y_{C'} + y_{B'} + y_C)$

(2) $\frac{1}{2}(x_A + x_{D'} + x_{B'} + x_C), \frac{1}{2}(x_{A'} + x_D + x_B + x_{C'})$

(2) $\frac{1}{2}(y_A + y_{D'} + y_{A'} + y_D), \frac{1}{2}(y_B + y_{C'} + y_{B'} + y_C)$

宮城 宏

この構造は modes $\frac{1}{2} (x_A - x_{D'} + x_B - x_{C'})$, $\frac{1}{2} (x_{A'} - x_D + x_{B'} - x_C)$ に対して restoring force は

$$3 \left(-8 b_0 - \frac{1}{2} b_2 + 0.055 b_4 \right)$$

であり, 小さい b_0 , b_2 で負になりうる。

(iv) (1) $\frac{1}{2} (x_A + x_C + x_B + x_D)$

(2) $\frac{1}{2} (y_A + y_C - y_B - y_D)$

(3) $\frac{1}{2} (x_A + x_C - x_B - x_D)$

(4) $\frac{1}{2} (y_A + y_C + y_B + y_D)$

この構造は mode $\frac{1}{2} (x_A - x_C + x_B - x_D)$ に対して

$$3 \left(-8 b_0 - b_2 - 1.102 b_4 \right)$$

なる restoring force を持ち, $b_0 = b_2 = 0$ のときは負である。

ここで modes は $b_0 = b_2 = 0$ のときの freq. の低いものから書いた。

Rotational Correlation Function of Spherical Rotors and Neutron Scattering

阪大・基 浜 重 一 朗

§ 1. Introduction

最近分子の中性子散乱及び赤外吸収や Raman 散乱に関係して分子の回転相関関数が興味を持たれてきている。St. Pierre と Steele が Liouville 方程式を用いて linear, spherical, symmetric rotors の回転相関関数を求め