

固体ヘリウムの理論

岩 本文 明 生 井 沢 寛 (東大教養)

(5月30日受理)

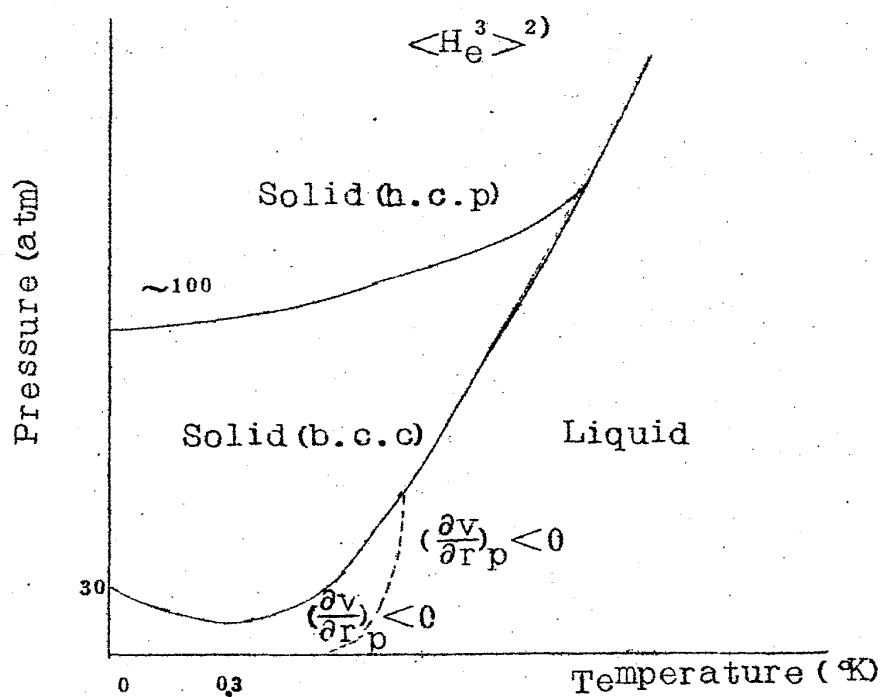
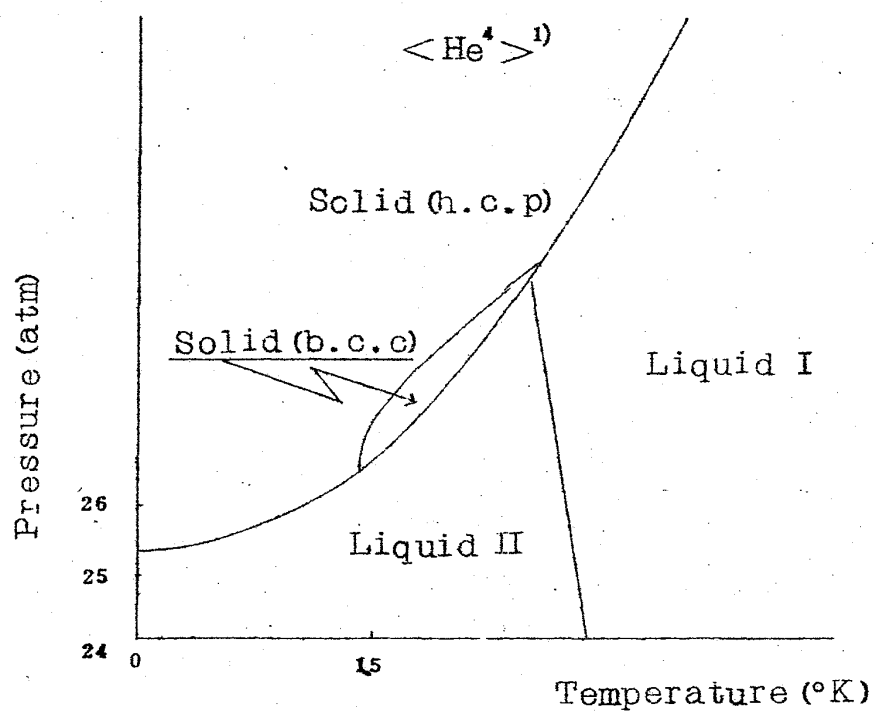
固体ヘリウムの理論的取扱いにおいては、ヘリウム原子間の Correlation が無視できない。ここでは交換効果は小さいと考えて各ヘリウム原子を Boltzmann 粒子とみなし、2体の Correlation を正しく取り入れる self-consistent な方法を提出する。この理論に Oscillator 近似を行い、それを数値的に解くと結果はきわめて良い：

	Cohesive energy (cal/md)	Solidifying Pressure (atm)
H_e^3	-1.30 (-1.14)	20.1 (~30)
H_e^4	-10.44 (-11.87)	16.8 (~25)

() 内は実験値

I 序

ヘリウムは絶対零度でそれ自身の蒸気圧下 (外圧なし) では凝固せず液体のままであるが、加圧すれば固体となり、凝固圧以上の高圧下で新しい結晶構造へと相転移を行うことが知られている。後の議論に関係ある諸量の実験値を表 I に、相図を図 I にまとめておく。



(図1) <phase diagram> () 内は結晶の種類を示す。

(表 1) Experimental data & Constants for solid helium at 0°K under solidifying pressure

• de Boer constants³⁾ (See Equation (I))

$$\begin{aligned} r_0 &= 2.87 \text{ \AA} & N r_0^3 &= 14.24^3 \text{ cm}^3 \\ \{ V_0/k &= 10.22^\circ \text{K} & N v_0 &= 20.30^7 \text{ cal} \end{aligned}$$

ただし k は Boltzmann const. N は Loschmidt Number

	H_e^3	H_e^4
• Solidifying pressure P_s	30 atm	25 atm
• Molar volume V_s	$24.7 \text{ cm}^3/\text{mol}^{4)}$	$21.23 \text{ cm}^3/\text{mol}^{3)}$
Volume per atom $\sigma = V_s/Nr_0^3$	1.734	1.491
$\sigma^{\frac{1}{3}}$	1.201	1.142
• Lattice structure	body-centered cubic ⁵⁾	hexagonal close-packed ¹⁾
• Nearest neighbour distance	$3.76^3) \text{ \AA}$	$3.68^0 \text{ \AA}$
$a_1 \quad a_1/r_0$	1.312	1.28
• Cohesive energy ϵ_s	$-1.14 \text{ cal/mol}^{6)}$	$-11.87 \text{ cal/mol}^{3)}$
Cohesive en-per atom	-0.056	-0.585
$\epsilon_s = \epsilon_5/Nv_0$		
• Quantum parameter $\lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2v_0}$	0.0961	0.0724
λ	0.310	0.269

実験的にかなり詳しいことが判っている一方、種々の試みが行われたにもかかわらず、理論的に満足すべき結果は得られていない。^{7) 8) 9)} 我々は以下に 0°K における固体ヘリウム (He^3 及び He^4) の凝集エネルギー、凝固圧などを与える理論を展開するのであるが、それに先立つて何が理論的取扱いを困難にするかについて考察しよう。それは次の2つである；

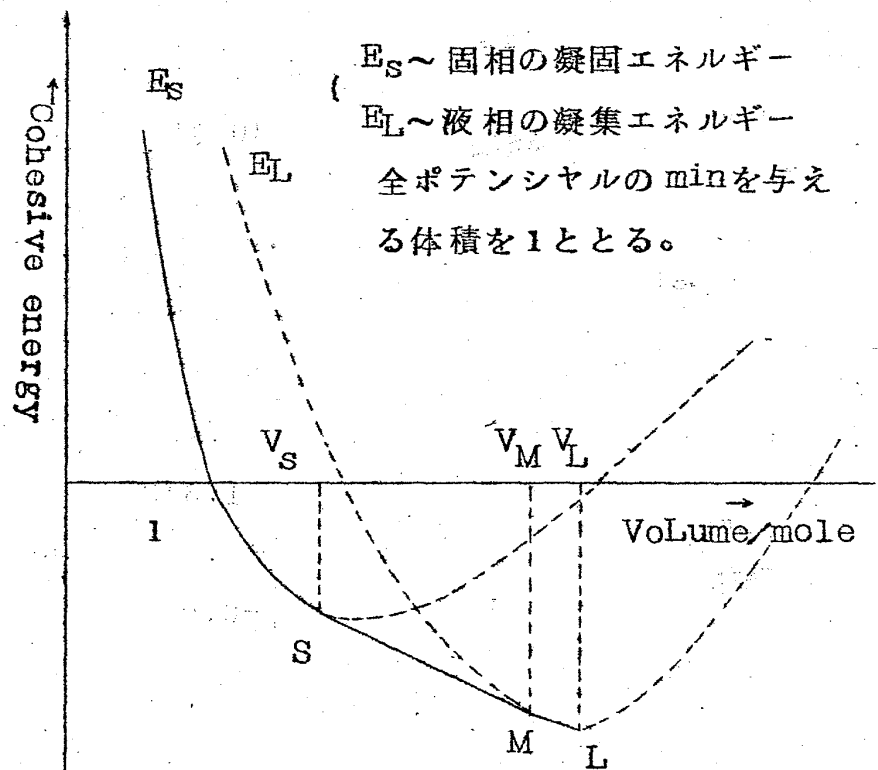
- i) 零点振動が非常に大きい。
 - ii) ヘリウム原子間の2体相互作用に・Core・的な特異性が存在する。
- i) の原因は、質量が小さいことと、原子間の引力が弱いことによる。この為ヘリウムの凝固には 30 気圧程度の外圧が要り、凝固点でのモル体積も全ポテ

岩本、生井沢

ンシャルの min. に対応するモル体積 ($\sim N r_0^3$) よりもずっと大きくなっている (表 1 & (I))。平衡点からのヘリウム原子の平均のずれも、簡単な議論から、原子間平均距離の $\sim 30\%$ であり、他の稀ガス元素の結晶に比べ 10 倍近くなっている。

ヘリウムの特徴を energy-volume 曲線 (図 II) でみてみよう。

$V \approx 1$ 即ち全ポテンシャルが min. になる位置では、各ヘリウム原子の Localization が良くなりすぎ、零点振動が激しすぎて始めの体積を保つためには大きな圧力が要る。圧力をへらして膨張させると全ポテンシャルは増す。一方拡りも大きくなるので各ヘリウム原子の運動エネルギーは



(図 II)

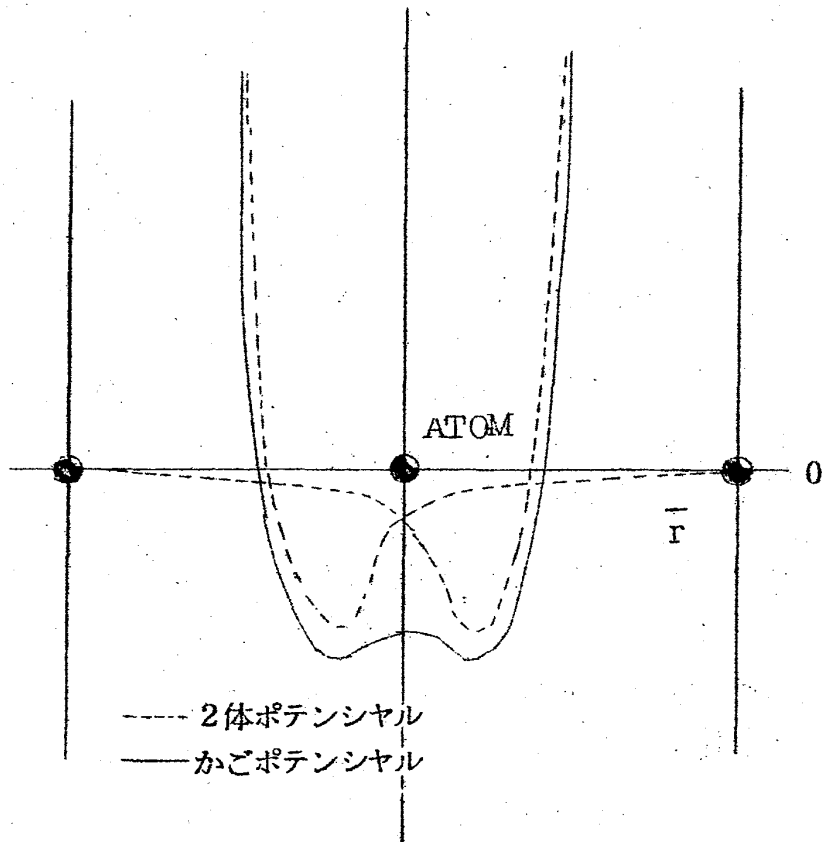
減る。ヘリウムでは後者の減り方が前者の増え方より早いのでこの際全体ではエネルギーがへる。これがヘリウムの特徴である。更に体積を増すと全エネルギーは減っていくが、凝固点 S (モル体積 V_S) にたつと、凝固圧 (S 点での曲線 E_S の傾きの符号を変えたもの) の下での固相のギブスの自由エネルギー G が、同じ圧力下での液相の G と等しくなつて相転移が起る ($S \rightarrow M$, M は融解点)。そして最後に液相曲線 E_L の min. L に達して $0^\circ K$ の自由状態が実現する。ヘリウムのように $0^\circ K$ での自由状態が液相となる系の特徴は、固相曲線 E_S と液相曲線 E_L とが互いの傾き (正の圧力!) をもつ共通接線 (SM) を有することである。我々は以下では (図 II) の点 S 付近での E_S の変化の様

子を求める。

零点振動が大きいので、運動エネルギーは位置エネルギーとほとんど同じ大きさになって、小さい凝集エネルギーを与える（表 I）。従つて強結合近似も弱結合近似も使えない。そのうえやつかいなことがある。今ヘリウム原子は各々平衡点に静止しているとして、ひとつのヘリウム原子の感ずる他の原子からの 2 体ポテンシャルの和を考える（・かご・ポテンシャル。図 III）。

図 III にみるようにヘリウムでは、かごポテンシャルは平衡点で min. よりむしろ max. になっている。この為常の結晶の取扱いが適用できない。

次に ii) の難点は Hartree 計算が使えなくなる所にある。Hartree 計算では各原子の一体波動関数は、強い斥力（・Core・）の為に、・Core・領域に殆んど浸めこめないから、各原子は実際よりずつと狭い空間領域に閉じ込めら



（図 III） <かごポテンシャル>

れ、大きい運動エネルギーをもつことになつて、非常に高いエネルギーの上限しか与えない。⁹⁾

この様に一体近似が全く通用しないので、各ヘリウム原子間の運動の Correlation が考慮されねばならない。Correlation を考えることにより、平均的にみた一体波動関数の広がり、effective に大きくなり、実際のヘリウム原子の広がり（平均原子間距離の ~30%）程度になつて丁度良い運動エネルギーを与えるだろう。一方 Correlation を考えた結果は・Core・の影

岩木、生井沢

響を反映して、二体の重なりを非常に小さいものにするだろう。実際我々の得た結果はこの予想をうら付ける。

この物理的予想にもとづき、議論を次の2つの事柄から始める；

(I) 各ヘリウム原子はBoltzmann統計に従うものとする。

(II) 二体のCorrelationまで考慮する。

(I)は、平均的にみた一体的広がりは大いだが、二体の重なりは小さいので、交換効果無視しうることを意味する。(II)は二体の重なりが既に小さいので、三体Correlationが無視しうるからである。(I)または(II)に依らない場合への我々の議論の拡張の可能性も確められるべきである。

これらに基いて、IIにおいて新しい、Self-consistentな定式化が提出される。この方法は、荒ばく言えばSelf-energyを考えたLadder近似に対応させられよう。この方法にOscillator近似を適用すると、Self-consistency方程式は、Oscillatorの振動数を与える決定方程式(9)に帰着する。残る問題は二体のCorrelation functionを求め、それを決定方程式(9)に代入して振動数を決定することであるが、その分析はIIIで行われ、IVで(9)の数値計算による解と、それから出る結論が述べられる。

II Self-consistent Theory of Quantum Solid

N個のヘリウム原子(質量m)から成る系を考える。原子の位置を r_i , 格子点の位置を R_i とする($1 \leq i \leq N$)。粒子間の二体相互作用としては、12 - 6 Lenard-Jones型をとる；³⁾

$$v(r_{ij}) = v_0 \left\{ \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

$$r_{ij} = |r_{ij}| = |r_i - r_j|$$

2つのパラメーター v_0 と r_0 とは、第2ヴィアル係数の測定から知られている(表I)。 $v(r_{ij})$ は $r_{ij}=r_0$ で最小値 $-v_0$ をとる。今、 v_0 をエネルギー、 r_0 を長さの単位にとると(1)は

$$v(r_{ij}) = (r_{ij})^{-12} - 2(r_{ij})^{-6} \quad (2)$$

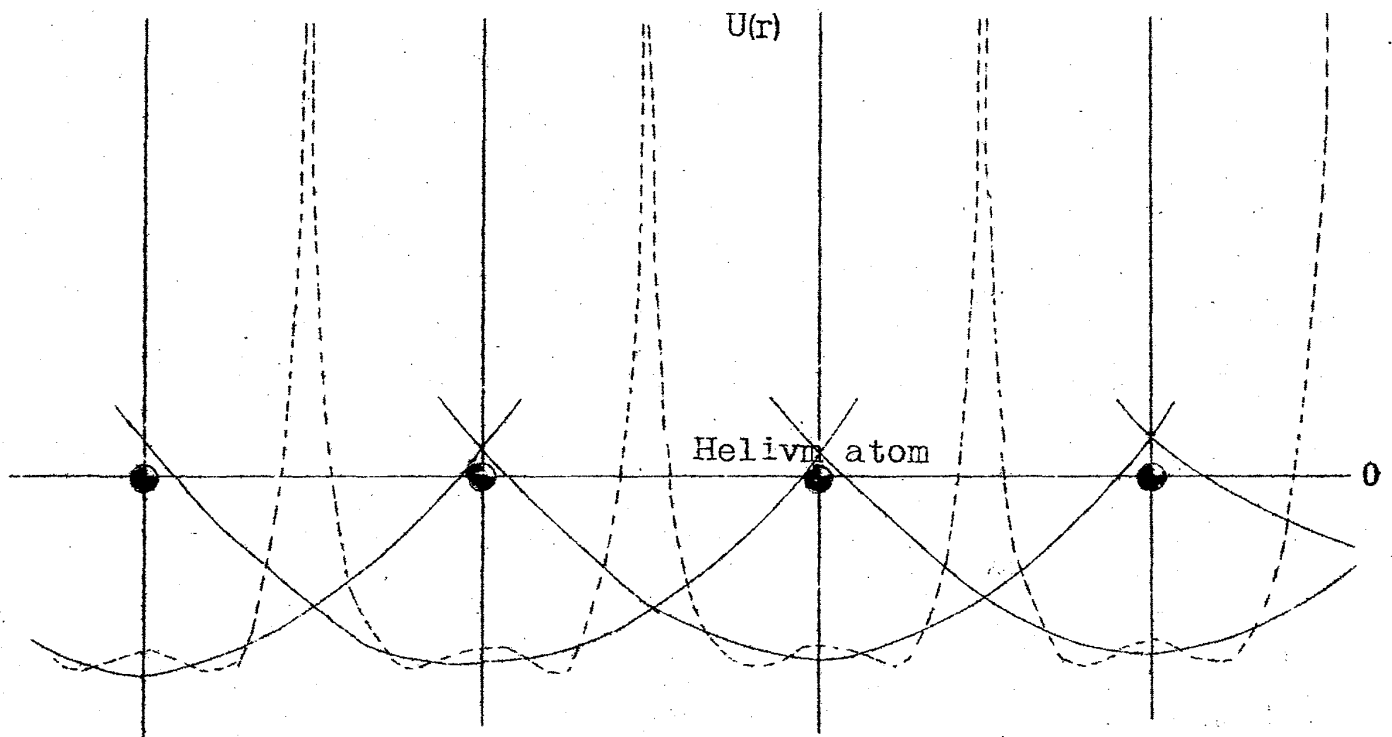
m, v_0 , r_0 及び $\hbar$ から成る無次元量は

$$\lambda^2 = \hbar^2 / 2m\epsilon_0 r_0^2 \quad (2)$$

のみである。 λ^{-2} が相互作用の強さを表わすことは明らか。また、 $\sqrt{2} \lambda = (\frac{\hbar}{\sqrt{m\epsilon_0}}) / r_0$ とすれば、 λ は互いに r_0 はなれた2コのヘリウム原子間のポテンシャルエネルギーが ϵ_0 のときの de Broglie 波と r_0 との比であり、格子が組れる際の量子効果の大きさを表わす目安となる。実際ヘリウムの λ は、他の稀ガス元素の λ に比べても ~ 10 倍大きく、³⁾I に述べた零点振動が極めて大きいことに対応する。

さて、格子の型、モル体積は実験で判っているものに同じとしよう。ひとつの原子に注目すると、それは他のすべてのヘリウム原子と相互作用(1)を通して互いに Correlate しながら、実際の平衡点近くに漂っている。即ち、残りのすべての原子の運動との Correlation を平均すると、ひとつの原子は effective にある一体場 $U(r)$ の中で運動していると考えてよい (図IV)。この $U(r)$ の中で基底状態を ϕ_0 、そのエネルギーを ϵ_0' とする；

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i)\right) \phi_0(r_i) = \epsilon_0' \phi_0(r_i) \quad (3)$$



--- 他ポテンシャル — $U(r)$ (図IV) <self-consistent potential>

岩本、生井沢

$U(r_i)$ は i 以外のすべての原子と i との Correlation を平均することによって self-consistent に決められるべきものである。

前節の (II) に従って二体の Correlation だけを考え、それが二体 Schrodinger 方程式

$$\left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + U(r_j) \right) + v(r_{ij}) \right\} \psi_0(r_i, r_j) = e'_{ij} \psi_0(r_i, r_j) \quad (4)$$

の基底状態 $\psi_0(r_i, r_j)$ を求めることによつて正しく取り入れられると考える。

$U(r_i)$ は $\psi_0(r_i, r_j)$ と $\phi_0()$ とによつて、

$$U(r_i) \phi_0(r_j) = \frac{\sum_{j \neq i} \int d^3 r_j \phi_0^*(r_j) v(r_{ij}) \psi_0(r_i, r_j)}{\iint d^3 r_i d^3 r_j \phi_0^*(r_i) \phi_0(r_j) \psi_0(r_i, r_j)} \quad (5)$$

(5)の右辺から一体函数 $\phi_0(r_i)$ がくり出されることに注意しよう。(3), (4), (5)は一組の閉じた方程式系をなす。これらをまとめて、self-consistent 方程式と呼ぼう。これを解くことによつて二体までの Correlation の影響が正しく取り入れられる。この定式化は「Self-energy」 $U(r)$ を考えた一種の Binary collision 法に対応している。

しかしながらこのままでは(3)~(5)は扱いにくい。そこで $U(r_i)$ に対して「Oscillator」近似を用いる。即ち $U(r_i)$ を格子点からのずれ、

$$u_i \equiv r_i - R_i$$

について展開し harmonic term までを残す；

$$U(r_i) = U(u_i + R_i) = U_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_i^2 + \dots \quad (6)$$

$$U_0 = U(R_i)$$

(6)では Oscillator は「isotropic」となっていることに注意しよう。これは Cubic Lattice に対しては正しいが、一般には(6)の右辺の harmonic term が、「anisotropic oscillator」型となる；

$$\frac{1}{2} m \omega^2 u^2 \rightarrow \frac{1}{2} m (\omega_x^2 u_x^2 + \omega_y^2 u_y^2 + \omega_z^2 u_z^2)$$

実際には、 H_e^3 は body centered cubic だから(6)で良い。 H_e^4 は hexagonal close-packed で軸方向性をもつから(6)は厳密には成立しないが、nearest neighbours と 2nd neighbours (2nd shell) とに対しては(6)で良いことがすぐ判る。最初に(6)をだめにする 3rd neighbours からの寄与は初めの 2 つの shells の寄与に比べてずっと小さく、もつと遠い shells からの寄与も同様に小さいので、(6)のような "isotropic" oscillator の近似は十分良い。Oscillator 近似では一体函数 ϕ_0 は Gaussian になる。実際(6)を(3)に代入して解くと、

$$\phi_0(\mathbf{r}_i) = \phi_0(\mathbf{u}_i; \alpha) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 u_i^2/2) \quad (7)$$

$$\alpha^2 = m\omega/\hbar, \quad e'_0 - U_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega \equiv e_0$$

(4)もこの時次の様になる；

$$\left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_i^2 \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_j^2 \right) + v(\mathbf{r}_{ij}) \right\} \psi_0(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j; \mathbf{R}_{ij}) = e_{ij} \psi_0(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j; \mathbf{R}_{ij}) \quad (8)$$

$$e_{ij} \equiv e'_{ij} - 2U_0$$

ただし、 $\mathbf{R}_{ij} \equiv \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j + \mathbf{R}_{ij}|$ 。

さらに(5)はこの近似では Oscillator の振動数 ω or 広がり α^{-1} を Self-consistent に決める式となる；

$$\left(U_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_i^2 + \dots \right) \phi_0(\mathbf{u}_i; \alpha) = \sum_{j \neq i}^N \frac{\int d^3 \mathbf{u}_j \phi_0(\mathbf{u}_j; \alpha) v(\mathbf{r}_{ij}) \psi_0(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j; \mathbf{R}_{ij})}{\iint d^3 \mathbf{u}_i d^3 \mathbf{u}_j \phi_0(\mathbf{u}_i; \alpha) \phi_0(\mathbf{u}_j; \alpha) \psi_0(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j; \mathbf{R}_{ij})} \quad (9)$$

(9)の右辺を $\mathbf{u}_i$ について展開して左辺の形にまとめ u_i^2 の項の係数を等しく

岩本、生井沢

おくことによつて ω あるいは α が「Self-consistent」に決定される。

こうして α が求まれば、(9)によつてさらに $U_0=U_0(\alpha)$ が求まり、系の全エネルギー ϵ_S は、

$$\begin{aligned} E_S/N \equiv \epsilon_S &\cong U_0 + \frac{3}{2} \cdot \hbar\omega - \frac{1}{2} \cdot (U_0 + \frac{3}{4} \cdot \hbar\omega) \\ &= \frac{1}{4} \cdot \hbar\omega + U_0/2 \\ &= \frac{1}{4} \cdot \lambda^2 \alpha^2 + U_0/2 \end{aligned} \quad (10)$$

(10) の最初の行の右辺の第2項の係数 $\frac{1}{2}$ はHartree 計算でよく知られた係数である。

結局残る問題は(8)を解いてえられた $\mathcal{F}_0$ を(9)に代入して右辺の展開を実行し、 α を決定することである。次節で(8)の分析を行う。

III Correlation function

(8)を解くために新しい変数を用いる：

$$\begin{cases} \vec{u} = (\vec{u}_i + \vec{u}_j)/2 \\ \rho = \vec{u}_i - \vec{u}_j \end{cases} \quad \begin{cases} \vec{u}_i = \vec{u} + \rho/2 \\ \vec{u}_j = \vec{u} - \rho/2 \end{cases} \quad (11)$$

$$\xi \equiv r_{ij} = |\rho + R_{ij}|$$

$\vec{u}$ は「重心座標」、 ρ は「相対座標」である。「重心運動」は簡単に分離できて $\psi_0(\vec{u}, \rho; R_{ij})$ から

$$\phi_0(\vec{u}; \sqrt{2} \alpha) = \left(\frac{\sqrt{2} \alpha}{\sqrt{2}} \right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 \vec{u}^2) \quad (12)$$

がくり出せる。

残る3個の自由度のうち、 R_{ij} 軸に関して系は対称だから、そのまわりの回転の量子数を0ととることができ、 R_{ij} 軸まわりの回転の自由度がひとつ落ちる。あとの2変数としては、原子間距離 $\xi=r_{ij}$ と、相対座標の長さ ρ をとる。 ξ, ρ は全く任意ではない(図V及び図VI)。

変数をこのように選ぶと、
 ρ についても harmonic
 oscillator をくくり出す
 ことができ、

$$\psi_0(u, \rho; R_{ij})$$

$$= \phi_0(u; \sqrt{2} \alpha) \phi_0(\rho; \alpha \sqrt{2}) h_0(\rho, \xi; R_{ij})$$

(13)

ただし

$$\phi_0(\rho; \alpha \sqrt{2}) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi}} \right)^{3/2} \exp(-\alpha^2 \rho^2 / 4)$$

の形になる。(13) と (8) とから h_0 に対する方
 程式が次のように書かれる；

$$\left\{ \left[-\frac{2}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{\lambda^2} v(\xi) \right] + \right.$$

$$+ \alpha^2 (\rho^2 + \xi^2 - R_{ij}^2) \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} +$$

$$+ \left[-\frac{2}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \alpha^2 \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right] -$$

$$\left. - 2(\rho^2 + \xi^2 - R_{ij}^2) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \right\} h_0(\rho, \xi; R_{ij})$$

$$= \frac{1}{\lambda^2} \Delta e_{ij} h_0(\rho, \xi; R_{ij})$$

(14)

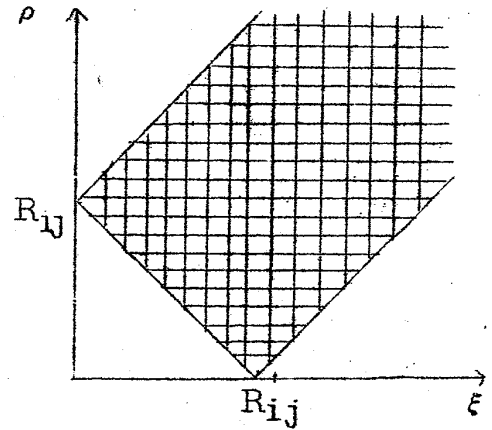
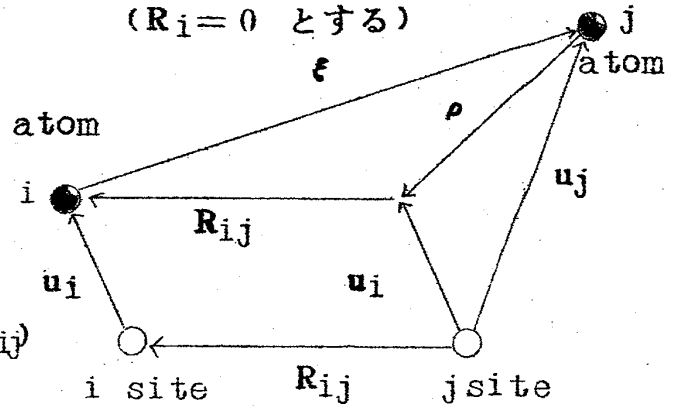
$$\text{ただし } |\rho - R_{ij}| \leq \xi \leq \rho + R_{ij}$$

(

$$\Delta e_{ij} = e_{ij} - 2e_0 = e'_{ij} - 2(U_0 + \frac{3}{2} \cdot \hbar \omega)$$

(14) は大変複雑で簡単には解けそうにない。とくに左辺の第 4 項の ρ と ξ と
 が Couple する項はやつかいである。ここではまず $v(\xi)$ の $\xi=0$ での特異性に
 注目しよう。最も singular な ξ^{-12} の項に対応して、 h_0 は

(図 V) <変数の間の関係>
 ($R_i = 0$ とする)



(図 VI) <積分範囲>

岩本、生井沢

$$\pi_0(\rho, \xi; R_{ij}) \underset{\xi \rightarrow 0}{\sim} \exp[-(\sqrt{50} \lambda)^{-1} \xi^{-5}]$$

$$\equiv \xi^{-1} u_0(\xi)$$

(15)

$$u_0(\xi) = \xi \exp[-(\sqrt{50} \lambda)^{-1} \cdot \xi^{-5}]$$

の様に振舞う。このとき、

$$\xi^{-1} u_0(\xi) \underset{\xi \rightarrow 0}{\longrightarrow} 0, \quad \xi^{-1} u_0(\xi) \underset{\xi \gg 1}{\sim} 1$$

であるから、遠くはなれているときはほとんど Correlation がなく独立であるが、非常に近付くと互いに相手の・core・を感じるため二体の重なりが小さくなることを示している (図VII)。(13) と (15) とを合すると、

$$\psi_0(\mathbf{u}, \rho; R_{ij}) = \phi_0(\mathbf{u}; \sqrt{2} \alpha) \phi_0(\rho; \alpha \sqrt{2}) \xi^{-1} u_0(\xi) \pi_0(\rho, \xi; R_{ij})$$

(16a)

と書くことができる。これはまた (11) と (7) とから

$$\psi_0(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j; R_{ij}) = \phi_0(\mathbf{u}_i; \omega) \phi_0(\mathbf{u}_j; \omega) \xi^{-1} u_0(\xi) \pi_0(\rho, \xi; R_{ij})$$

(16b)

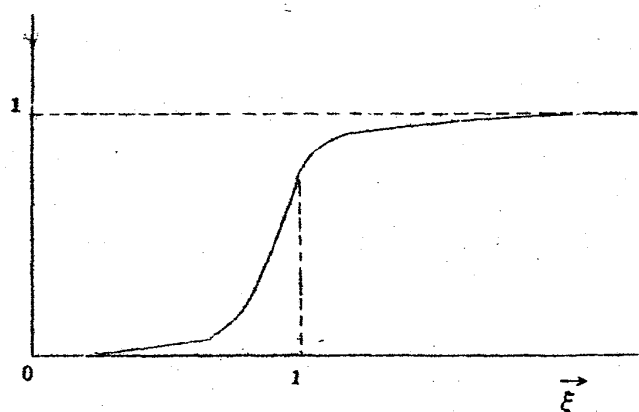
とも書ける。

ここでは π_0 を更に分析することはやめる。(15) の Correlation function $\xi^{-1} u_0(\xi)$ によつて二体の Correlation が近似的にうまくあらわされているものとする。以下では $\bar{H}_0 \sim \text{const.}$ とするものとする。

こうして得られた ψ_0 を (9) に代入して積分を実行しよう。 ψ_0 は

分子、分母にあらわれるので $\bar{H}_0 = 1$ として良い。このとき分母の規格化の項は (16a) を用い、 ρ と ξ について図VIの積分範囲で積分すると、

$$\xi^{-1} u_0(\xi)$$



(図VI) <Correlation function>

$$\begin{aligned}
 & \iint d^3u_i d^3u_j \phi_0^*(u_i; \alpha) \phi_0^*(u_j; \alpha) \psi_0(u_i, u_j; R_{ij}) = \\
 & = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha \cdot \frac{1}{R_{ij}} \cdot I(R_{ij}; \alpha) \\
 & I(r; \alpha^2) \equiv \int_{-r}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 \xi^2} u_0(\xi+r) - \\
 & \quad - \int_{+r}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 \xi^2} u_0(\xi-r)
 \end{aligned} \tag{17}$$

分子に対しては ψ_0 に (16b) を用い、同じ範囲で積分して、

$$\begin{aligned}
 & \int d^3u_j \phi_0^*(u_j; \alpha) v(r_{ij}) \psi_0(u_i, u_j; R_{ij}) = \\
 & = \phi_0(u_i; \alpha) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha \cdot \frac{f(|R_{ij} + u_i|; \alpha^2)}{|R_{ij} + u_i|} \\
 & f(r; \alpha^2) \equiv \int_{-r}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} v(\xi+r) v_0(\xi+r) - \\
 & \quad - \int_{+r}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} v(\xi-r) v_0(\xi-r)
 \end{aligned} \tag{18}$$

(17), (18) を (9) の右辺に代入すれば、

$$\begin{aligned}
 & (U_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_i^2 + \dots) \phi_0(u_i; \alpha) = \\
 & = \phi_0(u_i; \alpha) \sum_j \frac{\sqrt{2} R_{ij}}{I(R_{ij}; \alpha^2)} \cdot \frac{f(|R_{ij} + u_i|; \alpha^2)}{|R_{ij} + u_i|}
 \end{aligned} \tag{19}$$

$u_i \ll R_{ij}$ として (19) の右辺の和の各項を u_i について展開する；

$$\begin{aligned}
 & \frac{f(|R + u|)}{|R + u|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (u \cdot \nabla_R)^n \left(\frac{1}{R} f(R) \right) \\
 & u \cdot \nabla_R = (u \cdot R) D_R \\
 & (u \cdot \nabla_R)^2 = u^2 D_R^2 + (u \cdot R)^2 D_R^2 \\
 & \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\
 & \text{ただし } D_R \equiv R^{-1} \frac{d}{dR}
 \end{aligned} \tag{20}$$

岩本、生井沢

展開 (20) を (19) の右辺の各項に入れて j について和をとれば、 u_i について odd な項は格子の対称性から消える。 u_i について二次の項は

$$\frac{\sqrt{2} R_{ij}}{I(R_{ij}; \alpha^2)} \times \frac{1}{2i} \{ u_i^2 D_R + (u_i \cdot R)^2 D_R^2 \} \left(\frac{1}{R} f(R; \alpha^2) \right)_{R=R_{ij}}$$

の j についての和になっている。今 j のうち、 i に対して s -th neighbours (s -th shell) に属すものだけをとってそれらについての和をとると、Cubic system に対しては対照性から、

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j \text{ s-th shell} \\ \text{of } i}} \frac{\sqrt{2} R_{ij}}{I(R_{ij}; \alpha^2)} \cdot \frac{1}{2i} \{ u_i^2 D_R + (u_i \cdot R)^2 D_R^2 \} \left(\frac{1}{R} f(R; \alpha^2) \right)_{R=R_{ij}} \\ = u_i^2 n_s \frac{\sqrt{2} a_s}{I(a_s; \alpha^2)} \frac{1}{2i} \left\{ D_a + \frac{1}{3} a^2 D_a^2 \right\} \left(\frac{1}{a} f(a; \alpha^2) \right)_{a=a_i} \end{aligned} \quad (21)$$

ただし a_s , n_s は夫々 s -th shell の格子間隔、それに属する格子点の数で、格子の型とモル体積で決る。hexagonal closed-packed (He^4) の場合 2nd-shell までは (21) が正しいが 3rd-shell である軸方向について非対称な形になり (21) はだめになる。しかし I で述べた様に、遠くの

shells で (21) が破れても、破れは小さいので、すべての shells に対して (21) が成立するとする近似は良い。(21) をとることは *isotropic oscillator* 近似に対応している。

(20), (21) を代入して (19) の右辺を u_i^2 まで展開すると;

$$\begin{aligned} (U_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 u_i^2 + \dots) \phi_0(u_i; \alpha) = \\ = \phi_0(u_i; \alpha) \left\{ \sum_s \sqrt{2} n_s \frac{f(a_s; \alpha^2)}{I(a_s; \alpha^2)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} u_i^2 \sum_s \sqrt{2} n_s \frac{\{ D_{a_s} + \frac{1}{3} a_s^2 D_{a_s}^2 \} (a_s^{-1} f(a_s; \alpha^2))}{a_s^{-1} I(a_s; \alpha^2)} + \right. \\ \left. + \dots \right\} \end{aligned} \quad (22)$$

ここに和 $\sum_s$ は i に対するすべての shells に渡る。(22) の両辺を u_i につい

て比較すれば、

$$U_0 = U_0(\alpha^2) = \sqrt{2} \sum_s n_s \frac{f(a_s; \alpha^2)}{I(a_s; \alpha^2)} \quad (23a)$$

$$\frac{1}{2} m \omega^2 = \lambda^2 \alpha^4 = \frac{\sqrt{2}}{2} \sum_s n_s \frac{[D a_s + \frac{1}{3} a_s^2 D a_s] (a_s^{-1} f(a_s; \alpha^2))}{a_s^{-1} I(a_s; \alpha^2)} \quad (24A)$$

(24a) が α^2 を決定する self-consistent 方程式である。I 及び f に定義 (17), (18) を用い、D- 微分を実行すると (23a), (24a) が次のようになる；

$$\begin{aligned} U_0(\alpha^2) &= \\ &= \sqrt{2} \sum_s n_s \frac{\int_{-a_s}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} u(\xi+a_s) u_0(\xi+a_s) - \int_{+a_s}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} u(\xi-a_s) u_0(\xi-a_s)}{\int_{-a_s}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} u_0(\xi+a_s) - \int_{+a_s}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} u_0(\xi-a_s)} \quad (23b) \\ 1 &= -\frac{U_0(\alpha^2)}{3 \lambda^2 \alpha^2} + \\ &+ \frac{2\sqrt{2}}{3 \lambda^2} \sum_s n_s \frac{\int_{-a_s}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} \xi^2 u(\xi+a_s) u_0(\xi+a_s) - \int_{+a_s}^{\infty} d\xi e^{-\alpha^2 \xi^2} \xi^2 u(\xi-a_s) u_0(\xi-a_s)}{\int_{-a_s}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} u_0(\xi+a_s) - \int_{+a_s}^{\infty} d\xi e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2} u_0(\xi-a_s)} \quad (24b) \end{aligned}$$

これらは数値計算に適した形をしている。(23b) より U_0 は Potential の平均の意味をもつことが判る。また (24b) の右辺の第一項が、potential の平均 U_0 と、Zero-point energy $3 \lambda^2 \alpha^2$ との比になっていることに注意しよう。

(24b) から α^2 が求められる訳だが、その数値的計算について次章で調べる。

IV Numerical Results

(23), (24) は α^2 を与える連立方程式であるが、解析的には簡単に解けない。幸い、各々は、各 shell からの寄与の和の形であり、遠い shell からの寄与は小さいので数値計算しやすい。ここでは始めの 3 つの shell まで考えた。これは H_e^3 (b.c.c) に対しては始めの 26 個 ($n_1=8; n_2=6, a_2=\sqrt{3/2} a_1$), H_e^4 (h.c.p) に対しては始めの 20 個 ($n_1=12; n_2=6, a_2=\sqrt{2} a_1$; $L_3=2, a_3=\sqrt{3/2} a_1$) の原子を考えたことに相当する。モル体積を与えれ

岩本、生井沢

ば lest-shell distance a_1 , 従つてすべての a_s が判るから、いくつかの a^2 を代入して (24b) の積分を数値計算しそれが 1 となる a^2 を求めればよい。こうして求めた a^2 から、 $U_0(a^2)$ を (23b) で求めれば、(10) によつて凝集エネルギーが求められる。

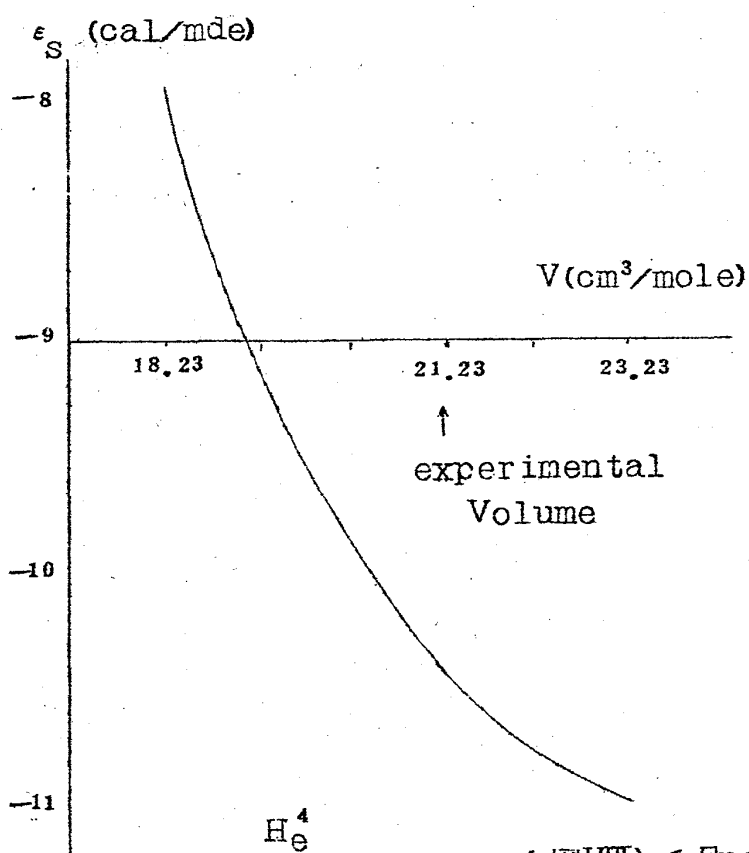
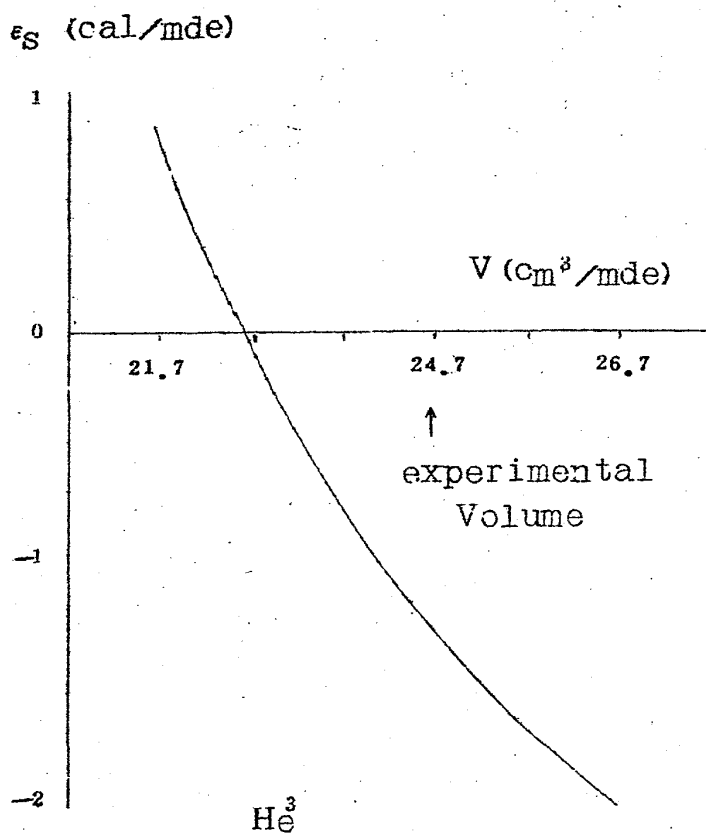
我々は、凝固点でのモル体積 (表 I) だけでなく、その前後の体積をいくつかとつて各々に対し a^2 を (24b) で求め、凝集エネルギーを決めた。こうして I 節の図 II の点 S の近傍での energy-volume 曲線 E_s が得られ (図 VIII)、その tangent から pressure が求められる (図 VIII にみる様に energy-volume 曲線は考えている範囲で下に凸で、その接線の傾も負であり正の圧力を与える ($p = -\frac{dE}{dv}$))。

計算結果は表 II にあげられている。

(表 II) <凝集エネルギー、圧力、平均自乗距離の計算値> ($\text{dr. m. s}/a_1 = \sqrt{3/2} a^1 a_1^1$)

V cm ³ /md	ϵ cal/mol	Pressure atm	dr. m. s/ a_1
Solid He ³			
21.7	0.85 ³		0.280
22.2	0.35 ⁵	38.6 ¹	0.283
22.7	-0.08 ¹	33.1 ⁵	0.286
23.2	-0.44 ⁷	27.7 ⁰	0.290
23.7	-0.75 ¹	24.3 ⁵	0.292
24.2	-1.03 ⁶	22.7 ⁰	0.295
24.7	-1.30 ⁰ (-1.14)	20.1 ³ (~25)	0.298
25.2	-1.52 ³	16.7 ⁸	0.301
25.7	-1.70 ⁶	15.1 ³	0.304
26.2	-1.88 ⁹	13.4 ³	0.306
26.7	-2.03 ¹		0.309
Solid He ⁴			
18.23	-7.92 ⁰		0.240
18.73	-8.61 ¹	48.7 ⁴	0.244
19.23	-9.09 ⁹	40.3 ¹	0.247
19.73	-9.58 ⁶	33.5 ⁷	0.251
20.23	-9.91 ¹	25.6 ³	0.255
20.73	-10.21	21.8 ³	0.258
21.23	-10.44 (-11.87)	16.7 ⁸ (~30)	0.261
21.73	-10.61	13.4 ⁴	0.265
22.23	-10.76	9.6 ⁷	0.268
22.73	-10.85	5.0 ¹	0.272
23.23	-10.89		0.275

() 内は実験値



(Ⅷ) < Energy-volume curve >

岩本、生井 汎

得られた結果は実験結果と良く対応している。

終りに数値計算に際して色々便宜をはかつて下さった Prof. S. Ono に感謝します。

- 1) Vignos & Fairbank ; Phys. Rev. Letters. 6 265 ('61)
- 2) Grilly & Hammel ; Prog. in Low Temp. Phys. 3 127 ('61)
- 3) J de Boer ; ibid. 2 1 ('57)
- 4) Sydoriak, Mills & Grilly ; Phys. Rev. Letters. 4 495 ('60)
- 5) Shuh, Grilly & Mills ; Phys. Rev. 110 775 ('58)
- 6) この値は、はつきり文献に出ていない。cite なしだが最も新しいと思われる。

Brueckner & Froberg ; Suppl. Prog. Theor. Phys.
Commemoration Issue for the 30th Anniv of the Meson
Theory ('65) 383 よりとつた。

- 7) Bernardes & Primakoff ; Phys Rev. 119 968 ('60)
- 8) Saunders ; Phys. Rev. 126 1724 ('62)
- 9) Nosanow & Shaw ; Phys. Rev. 128 546 ('62)