

“ 固体オルト水素の回転励起状態 ”

松 田 博 嗣 (京大、基研)

岡 田 謙 吉 (京大、理)

本 間 重 雄 (京大、理)

(11月16日受理)

§1 まえがき

高いオルト濃度 ($\geq 60\%$) の固体水素は約 1.6°K 以上で比熱に λ 型の異常性をもつ。^{1) 2)} この異常性はオルト分子の回転状態の秩序-無秩序転移により引き起され、かつ、オルト分子間の電気的四重極相互作用が、秩序のエネルギーに最も大きな寄与をなすことが指摘されている。^{3) 4)} 水素分子の回転常数は 86°K で、固体の融点である 13°K に比べて、充分に高く、従つて固体ではオルト分子の回転状態は殆んど $J=1$ にあり、三重に縮退しているが、転移点以下ではこの縮退がとけて、どのような秩序状態になるかは、未だ良く判っていない。 0°K での秩序状態の理論には、大別して、次の二つの考え方がある。

その第一は Bell-Fairbairn,⁵⁾ Danielian⁶⁾ によるもので、結晶構造は hcp で c- 軸方向に量子化軸をもち、 $J_z=0$ と $J_z=\pm 1$ の状態にある分子が秩序状態をつくと結論している。第二の考え方は、Nagai-Nakamura⁷⁾ Felsteiner⁸⁾ によるもので、電気的四重極相互作用のもとでは、立方系の結晶は fcc で、異なる 4 つの bodydiagonal 方向に分子軸が向いている 4 つの部分格子をもつときにエネルギーが最底になるとしている。これを量子力学的な Hartree 近似の立場からオルト固体水素に適用してみると、 (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ 方向に量子化軸が向き、各分子がいずれも $J_z=0$ の状態にあることになる。

この二つの考え方によるモデルを Hartree 近似での系の基底状態とし、これを出発点として (i) 相関の影響を入れること、(ii) 回転状態の励起、つまり $J=1$ の回転エネルギーバンドを調べることを試みた。

松田、岡田、本間

この論文では、系の Hamiltonian として、最隣接分子間に働く四重極相互作用を用いた。

§2 では一次元鎖と Danielian モデルに於ては長距離秩序に不安定性が起ることを示し、§3 では Nagai-Nakamura モデル (以後 N-N モデルと略記) に対する (有効) Hamiltonian を求めた。§4 では、N-N モデルで求めた Hamiltonian の非対角項による摂動計算によつてエネルギーバンド、状態密度、相関効果を求め、N-N モデルの長距離秩序に対する安定性を論じた。

§5 では §4 で求めた状態密度に基づく熱力学的諸量を分子場の近似で self-consistent に求め、 T_λ を推定した。

実験との比較はデータが不足なので行わなかつたがオーダーとしては大体一致するという結果を得た。

§2 一次元長鎖及び Danielian モデル

2つの水素分子間に働く電氣的四重極相互作用は、 $J=1$ の部分空間に限ると次の式で与えられる。⁴⁾

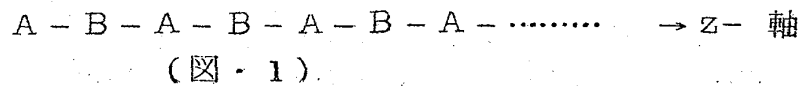
$$V_{ij} = \left(\frac{3e^2 \mu_Q^2}{4r^5} \right) \left(\frac{8}{25} \right) f_{ij} \quad (1)$$

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

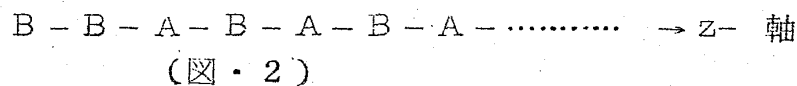
ここで μ_Q は水素分子の四重極モーメントであり、 r は最隣接分子 i と j の間の距離を表わす。そして z -軸は分子 i と j を結ぶ線に平行である。

先ず一次元長鎖を考える。Hartree 近似では(2)よりその基底状態は分子 i が $J_z = 0$, 分子 j が $J_z = \pm 1$ にあるか、又はその逆の場合となりエネルギーは $\left(\frac{3e^2 \mu_Q^2}{4r^5} \right) \left(\frac{8}{25} \right)$ を単位として、(以後、この論文では、これを単位にする)
 $\langle Y_1^0(i) Y_1^{\pm 1}(j) | f_{ij} | Y_1^0(i) Y_1^{\pm 1}(j) \rangle = \langle Y_1^{\pm 1}(i) Y_1^0(j) | f_{ij} | Y_1^{\pm 1}(i) Y_1^0(j) \rangle = -2$
 となる。従つて $J_z = 0$ の分子を A, $J_z = \pm 1$ の分子を B で表わすと、一次元長鎖では A, B が交互に並び、 z -軸を長鎖の方向にとつたものが Hartree

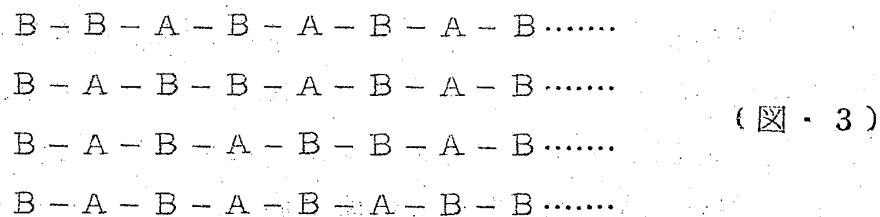
近似の基底状態になる。(図・1)



ここで、例えば、最左端の分子AをBに励起させる。この励起エネルギーは
 $\langle Y_1^{\pm 1}(i) | Y_1^{\pm 1}(j) | f_{ij} | Y_1^{\pm 1}(i) | Y_1^{\pm 1}(j) \rangle = -\langle Y_1^0(i) | Y_1^{\pm 1}(j) | f_{ij} | Y_1^0(i) | Y_1^{\pm 1}(j) \rangle = 3$
 となる。(図・2)



しかし(図・2)に於る励起B-Bは(2)の中の $J_{-i} J_{zi} J_{zj} J_{+j}$ という transfer
 型の項により、(図・3)に示されるように長鎖中を動きまわることができる
 から、(図・2)は縮退していることになる。



1次の摂動により縮退がとけて、バンドが形成されるが、このバンド中の最大
 値を求めよう。

transfer型の項 $-J_{-i} J_{zi} J_{zj} J_{+j}$ の行列要素は

$$\langle AB | f_i | BA \rangle = -2$$

であるから、解くべき永年方程式は

$$\begin{vmatrix} E_1 - \lambda & -2 & 0 & \dots & 0 \\ -2 & E_1 - \lambda & -2 & \dots & 0 \\ & & & \ddots & \\ & & -2 & E_1 - \lambda & \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

松田、岡田、本間

ここで E_1 は (図・2) の Hartree 近似でのエネルギーを表わす。

(3)は

$$-2e^{ik \cdot x_{n-1}} + (E_1 - \lambda)e^{ik \cdot x_n} - 2e^{ik \cdot x_{n+1}} = 0 \quad (4)$$

と変形できる。 $x_n = a \cdot n$ とすると、(a は隣接分子間距離で n は正整数) (4) は

$$-2(e^{-ika} + e^{ika}) + E_1 - \lambda = 0$$

$$\therefore \lambda = E_1 - 4\cos ka \quad (5)$$

$k=0$ では $\lambda = E_1 - 4$ となり、 $E_1 = E_0 + 3$ (E_0 は図1の基底エネルギー) であるから、 $\lambda = E_0 - 1 < E_0$ となつて、従つて励起が多いほど系のエネルギーが下ることになり、これより、不安定性が生じてくる。

故に図1で示される Hartree 近似での基底状態は安定に存在し得ないことがわかる。これは一次元なので、隣接分子の数が二つしかなく、励起をおさえる効果が弱い結果として小さい励起エネルギーになつたことに依ると思われる。

これはスピン ($1/2$) の一次元反強磁性体に於ては長距離秩序が存在しないことに対応している。⁹⁾

次に3次元の Danielian モデルに議論を進めよう。Danielian⁶⁾ は hcp 格子において量子化軸 (z - 軸) を一様に結晶の c - 軸方向に取り、各分子は $J_z = 0$ (A 分子)、又は $J_z = \pm 1$ (B 分子) の状態にあるとすると、Hartree 近似の下では図・4に示したような配置が最隣接相互作用 (四重極相互作用に限る) の下で最低のエネルギーをもつことを示した。

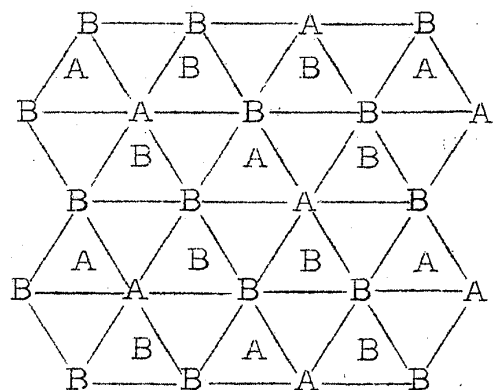


図
・
4

図・4は c - 軸方向よりみたもので、直線で結ばれた分子が一つの層を形成し、三角形の中心にある分子は、その層の上又は下の層を形成している。

固体オルト水素の回転励起状態

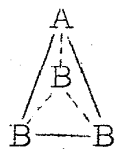
しかし、hcp格子に対して部分格子構造を考え、量子化軸を各部分格子毎に異なる方向にとると、Hartree 近似の下でも、より低いエネルギーが得られることがFelsteiner⁸⁾によつて指摘されているのでDanielian の与えた状態は基底状態としてよくないのであるが、ここではそれのみならず、Danielian の状態は一次元長鎖のときと同様に励起に対し不安定性をもつことを簡単に指摘しておく。

Hartree 近似での相互作用エネルギー

は第0表により相隣る層間では

	同一層間	相隣る層間
AA	$\frac{3}{2}$	$-\frac{13}{18}$
AB	$-\frac{3}{4}$	$+\frac{13}{36}$
BB	$\frac{3}{8}$	$-\frac{13}{72}$

第0表

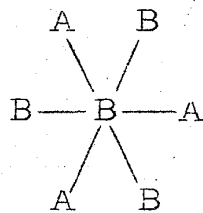


でも



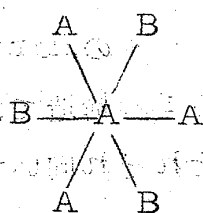
: 図・5

でも0である。従つて基底状態のエネルギーは



という六つの bond よりなる平面層の pattern の寄せ集めと考えてよいが、その pattern 当りのエネルギーは上下の層に関係なく $-\frac{9}{8}$ である。

中心のBがAに励起されて



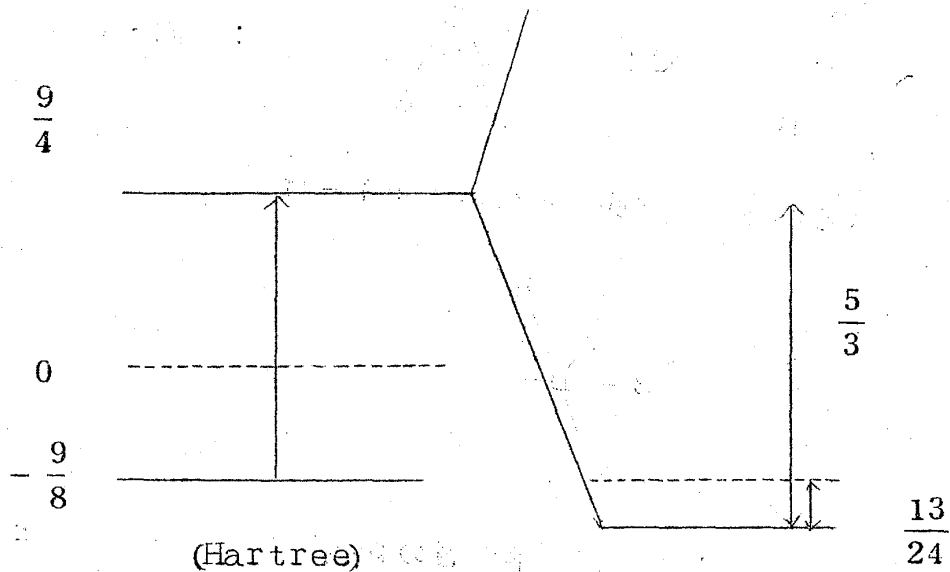
松田、岡田、本間

となると、エネルギーは $\frac{9}{4}$ となる。

今、一個の B が A になつたのを除いては、他は基底状態の配置を取つてい
るとすると、この励起された site の上下の層には 2 個ずつの B⁻ 分子が存在す
るので、このような励起は上下に移動し得る。この transfer エネルギーは 1
つの bond 当り $\frac{5}{12}$ である。図・5 に於いて破線で示した 2 枚の垂直層を励起
は移動し得るが、この移動し得る道すじは topological に正方格子と同様で
あるので、この励起移動に関してバンド巾の半分は

$$\frac{5}{12} \times 4 = \frac{5}{3}$$

となる。これを示すと図・6 のようになり、バンド巾は Hartree 近似での励
起エネルギーを越して拡がることになり、励起に対して不安定である。



図・6

§3 Nagai-Nakamura モデル

§1 で述べたように、Nagai-Nakamura モデルの Hartree 近似での基底
状態は、4 つの部分格子 (sc) より構成される fcc 構造で、量子化軸 (z-軸)
は (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ 方向にそれぞれ向いており、各分子は

$J_z = 0$ の状態にある。系のHamiltonianは

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} \hat{f}_{ij} \quad (6)$$

により与えられるが、N-N モデルでは隣接する分子のz-軸が二つの分子を結ぶ軸方向に向いていないから $\hat{f}_{ij}$ の表式(2)に於て、 J_z, J_+, J_- に対して各部分格子に対応した変換を行つてやる必要がある。結晶系に対応した角運動量を $J_S^{(i)}$, (2)式のそれを $J_b^{(l)}$ で表わすと、 $\mathbf{J} \equiv (J_x, J_y, J_z)$ とすれば、次の変換式が成立する。

$$J_b^{(l)} = B^{(l)} J_c$$

$$J_c = S^{(1)} J_S^{(i)}$$

より

$$J_b^{(l)} = B^{(l)} S^{(l)} J_S^{(i)} = C^{(li)} J_S^{(i)} \quad (7)$$

$$\therefore C^{(li)} = B^{(l)} S^{(i)} \quad (8)$$

ここで(i)は部分格子(I)… (IV) を意味し、(l)は(i)と(j)が(I)… (IV) を任意にとることによりきまる最隣接ベクトル (bond) の方向を特長づける番号で l は 12 種類ある。

ここで

$$\begin{cases} J_{b+}^{(l)} = a_{11} J_{S+}^{(i)} + a_{12} J_{S-}^{(i)} + a_{13} J_{SZ}^{(i)} \\ J_{b-}^{(l)} = a_{21} J_{S+}^{(i)} + a_{22} J_{S-}^{(i)} + a_{23} J_{SZ}^{(i)} \\ J_{bZ}^{(l)} = a_{31} J_{S+}^{(i)} + a_{32} J_{S-}^{(i)} + a_{33} J_{SZ}^{(i)} \end{cases}$$

と表わすと、これと(8)により

松田、岡田、本間

$$a_{11} = \frac{1}{2}[(C_{11} + C_{22}) + i(C_{21} - C_{12})], \quad a_{21} = a_{12}^* \quad a_{31} = \frac{1}{2}(C_{31} - iC_{32})$$

$$a_{12} = \frac{1}{2}[(C_{11} - C_{22}) + i(C_{21} + C_{12})], \quad a_{22} = a_{11}^* \quad a_{32} = a_{31}^*$$

$$a_{13} = C_{13} + iC_{23}$$

$$a_{23} = a_{13}^* \quad a_{33} = C_{33} \quad (9)$$

のように表わせる。

固体オルト水素の回転励起状態

(7)を(2)に代入し、後で $J_{SZ}^{(i)}$ 等に導入するboson 演算子で系のHamiltonianを表わした場合に、演算子の3次以上の項を生じさせるのは省略するという第一近似のもとで、 $\hat{f}_{ij}$ は

$$\begin{aligned} \hat{f}_{ij} = & D^{(i)}D^{(j)} - (H^{(i)}L^{(j)} + L^{(i)}H^{(j)}) + \frac{1}{4}(P^{(i)}T^{(j)} + T^{(i)}P^{(j)}) \\ & + \{ [D^{(i)}C^{(j)} - (H^{(i)}K^{(j)} + L^{(i)}G^{(j)}) + \frac{1}{4}(P^{(i)}S^{(j)} + T^{(i)}O^{(j)})] \{J_{-}^{(j)}, J_{Z}^{(j)}\} + c.c. \} \\ & + \{ [C^{(i)}D^{(j)} - (G^{(i)}L^{(j)} + K^{(i)}H^{(j)}) + \frac{1}{4}(O^{(i)}T^{(j)} + S^{(i)}P^{(j)})] \{J_{-}^{(i)}, J_{Z}^{(i)}\} + c.c. \} \\ & + [A^{(i)}D^{(j)} - (E^{(i)}L^{(j)} + I^{(i)}H^{(j)}) + \frac{1}{4}(M^{(i)}T^{(j)} + Q^{(i)}P^{(j)})] J_{Z}^{(i)^2} \\ & + [D^{(i)}A^{(j)} - (H^{(i)}I^{(j)} + L^{(i)}E^{(j)}) + \frac{1}{4}(P^{(i)}Q^{(j)} + T^{(i)}M^{(j)})] J_{Z}^{(j)^2} \\ & + \{ [C^{(i)}C^{(j)} - (G^{(i)}K^{(j)} + K^{(i)}G^{(j)}) + \frac{1}{4}(S^{(i)}O^{(j)} + O^{(i)}S^{(j)})] \{J_{-}^{(i)}, J_{Z}^{(i)}\} \{J_{-}^{(j)}, J_{Z}^{(j)}\} + c.c. \} \\ & + \{ [C^{(i)}B^{(j)} - (G^{(i)}J^{(j)} + K^{(i)}F^{(j)}) + \frac{1}{4}(O^{(i)}R^{(j)} + S^{(i)}N^{(j)})] \{J_{-}^{(i)}, J_{Z}^{(i)}\} \{J_{+}^{(j)}, J_{Z}^{(j)}\} + c.c. \} \end{aligned} \quad (10)$$

のようになる。ここで $\{\alpha, \beta\} \equiv \alpha\beta + \beta\alpha$ を意味し、 $A, \dots, T$ は(9)式の変換係数 a_{lm} で表わせる。

$$A = 3(a_{33}^2 - 2a_{31}a_{32})$$

$$B = 3a_{31}a_{33}$$

$$C = B^*$$

$$D = 12a_{31}a_{32} - 2$$

$$E = 2(a_{13}a_{33} - a_{12}a_{32} - a_{12}a_{31})$$

$$F = a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31}$$

$$G = a_{12}a_{33} + a_{13}a_{32}$$

$$H = 4(a_{11}a_{32} + a_{12}a_{31})$$

$$I = E^*, \quad J = G^*, \quad K = F^*, \quad L = H^*$$

$$M = a_{13}^2 - 2a_{11}a_{12}$$

$$N = a_{11}a_{13}$$

$$O = a_{12}a_{13}$$

松田、岡田、本間

$$P = 4 a_{11} a_{12}$$

$$Q = M^* \quad R = O^* \quad S = N^* \quad T = P^* \quad (11)$$

このような手続きによつて、系の Hamiltonian (6) がきまる。さて、ここで実際に N-N モデルに基づいて行列 $B^{(l)}$, $S^{(i)}$ をきめよう。

$S^{(i)}$ は部分格子系で定義された $J_S^{(i)}$ を結晶系へと変換する行列であるから、各部分格子が 4 つの体対角 (body-diagonal) 方向に向いているという事を用いると次式になる。

$$S^{(I)} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad S^{(II)} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

$$S^{(III)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad S^{(IV)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{2}{3} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

又、行列 $B^{(l)}$ も次のようにきめた。

$$B^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad B^{(2)} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

固体オルト水素の回転励起状態

$$\mathbf{B}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(4)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(5)} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(6)} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(7)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(8)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(9)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(10)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(11)} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B}^{(12)} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

松田、岡田、本間

ℓ に対応した $(i)(j)$ の組合せは表・1に示す。

表・1

ℓ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
i	I	I	I	I	I	I	III	III	II	II	II	II
j	II	II	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	III	III

このようにして与えられた $B^{(l)}$ 及び $S^{(i)}$ を使い、表・1による $(\ell 1)$, (ℓj) の組合せに従つて(8)により行列 $C^{(li)}$ を計算する。この $C^{(li)}$ を(9)に代入して a_{lm} をきめ、 a_{lm} を(11)に代入して $A, \dots, T$ をきめる。これ等を(10)に用い $\hat{f}_{ij}$ を求め i, j について和をとれば(6)により $N-N$ モデルでの都合のよい Hamiltonian の表式が求まつたことになる。

ここで、次式で定義される boson 演算子を導入する。これは $J=1$ の部分空間に於いてのみ成立する。

$$J_z^j = x_j^+ x_j - y_j^+ y_j$$

$$J_+^j = \sqrt{2} (1 - y_j^+ y_j) (x_j^+ + y_j) (1 - x_j^+ x_j)$$

$$J_-^j = J_+^{j+}$$

$J_z^j = 0$ の状態は $|00\rangle$, つまり真空状態で表わされ、状態 $J_z^j = \pm 1$ はそれぞれ $|10\rangle \equiv x_j^+ |00\rangle$, $|01\rangle \equiv y_j^+ |00\rangle$ で表わされる。生成演算子を消滅演算子の左にくるように並び変えた上で、 x_j, y_j の2次まで残す近似をとると、(出発点の Hartree 近似が十分良い近似ならば、基底状態の近くでは virtual にもあまり boson は励起されていないであろうから)

$$\begin{aligned}
 J_z^2 &= x_j^+ x_j + y_j^+ y_j \\
 \{J_+^j, J_z^j\} &= \sqrt{2} (x_j^+ - y_j) \\
 \{J_-^j, J_z^j\} &= \sqrt{2} (x_j - y_j^+) \\
 \{J_-^i, J_z^i\} \{J_-^j, J_z^j\} &= 2 (x_i - y_i^+) (x_j - y_j^+)
 \end{aligned} \tag{12}$$

となる。

(12) を (10) に用い、(6) に代入することにより boson 演算子表示での系の Hamiltonian が求まる。この場合、第一近似としては各分子は $J_z = 0$ 、つまり真空状態にあるから、Hamiltonian には当然のことながら、boson 演算子の一次の項は現われてこない。

結果としての Hamiltonian は

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{76}{3} N + 19 \sum_{\alpha i} (x_{\alpha i}^+ x_{\alpha i} + y_{\alpha i}^+ y_{\alpha i}) \\
 & + \sum_{\alpha, \beta} \sum_i \sum_j \{ f_l(\frac{\alpha}{\beta}) (x_{\alpha i} - y_{\alpha i}^+) (x_{\beta j} - y_{\beta j}) + \text{c.c.} \} \\
 & + \{ g_l(\frac{\alpha}{\beta}) (x_{\alpha i} - y_{\alpha i}^+) (x_{\beta j}^+ - y_{\beta j}) + \text{c.c.} \}
 \end{aligned} \tag{13}$$

ここで α は部分格子を意味し、 i は部分格子 α に於る格子点を示している。各部分格子は N 個の分子を含み、従つて系は $4N$ 個の分子より成り立っている。

又、 $f_l(\frac{\alpha}{\beta})$ 、 $g_l(\frac{\alpha}{\beta})$ は隣接する格子点 α と β 、及びこれを結ぶベクトル $\mathbf{r}_l$ に依存する定数であり、表・2 に示しておく。

表・2

i	j	ℓ	$f \times 144$	$g \times 144$
I	II	1	$56 + 6\sqrt{3}i$	$40 + 10\sqrt{3}i$
	"	2	$56 + 6\sqrt{3}i$	$40 - 10\sqrt{3}i$
	III	3	$-19 - 31\sqrt{3}i$	$-5 - 25\sqrt{3}i$
	"	4	$-19 - 31\sqrt{3}i$	$-35 - 15\sqrt{3}i$
	IV	5	$-37 + 25\sqrt{3}i$	$-35 + 15\sqrt{3}i$
	"	6	$-37 + 25\sqrt{3}i$	$-5 + 25\sqrt{3}i$
II	I	1	$56 + 6\sqrt{3}i$	$40 - 10\sqrt{3}i$
	"	2	$56 + 6\sqrt{3}i$	$40 + 10\sqrt{3}i$
	III	11	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 + 25\sqrt{3}i$
	"	12	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 + 15\sqrt{3}i$
	IV	9	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 - 25\sqrt{3}i$
	"	10	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 - 15\sqrt{3}i$
III	I	3	$-19 - 31\sqrt{3}i$	$-5 + 25\sqrt{3}i$
	"	4	$-19 - 31\sqrt{3}i$	$-35 + 15\sqrt{3}i$
	II	11	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 - 25\sqrt{3}i$
	"	12	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 - 15\sqrt{3}i$
	IV	7	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 + 25\sqrt{3}i$
	"	8	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 + 15\sqrt{3}i$
IV	I	5	$-37 + 25\sqrt{3}i$	$-35 - 15\sqrt{3}i$
	"	6	$-37 + 25\sqrt{3}i$	$-5 - 25\sqrt{3}i$
	II	9	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 + 25\sqrt{3}i$
	"	10	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 + 15\sqrt{3}i$
	III	7	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$5 - 25\sqrt{3}i$
	"	8	$-56 - 6\sqrt{3}i$	$35 - 15\sqrt{3}i$

次に x_α, y_α のフーリエ変換により回転波変数 $X_{\mathbf{k}}(\alpha), Y_{\mathbf{k}}(\alpha)$ を導入する。

$$\begin{aligned} X_{\mathbf{k}}(\alpha) &= (N)^{-\frac{1}{2}} \sum_{j \in s(\alpha)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} x_j \\ Y_{\mathbf{k}}(\alpha) &= (N)^{-\frac{1}{2}} \sum_{j \in s(\alpha)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} y_j \\ |\mathbf{k}_r| &\leq \frac{\pi}{\sqrt{2}a^2}, \quad r = x, y, z \end{aligned} \quad (14)$$

ここで a は最隣間距離で、 $\mathbf{R}_j$ は j 分子の位置ベクトルであり $s(\alpha)$ は α -部分格子に属する分子 N 個の集合を意味する。つまり、和は α -部分格子全体にわたって行われる。これにより系の Hamiltonian を $\mathbf{k}$ -表示に移すことが出来、次式になる。

$$\begin{aligned} H &= \frac{76}{3} N + 19 \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} (X_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{\mathbf{k}}(\alpha) + Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) Y_{\mathbf{k}}(\alpha)) \\ &+ \sum_{\mathbf{k} < \alpha, \beta} \sum_{\substack{\alpha \neq \beta}} \{ F_{\mathbf{k}}(\alpha, \beta) (X_{\mathbf{k}}(\alpha) X_{-\mathbf{k}}(\beta) + Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) Y_{-\mathbf{k}}^+(\beta) \\ &- X_{\mathbf{k}}(\alpha) Y_{\mathbf{k}}^+(\beta) - Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{\mathbf{k}}(\beta)) + \text{c.c.} \} \\ &+ \{ G_{\mathbf{k}}(\alpha, \beta) (X_{\mathbf{k}}(\alpha) X_{\mathbf{k}}^+(\beta) + Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) Y_{\mathbf{k}}(\beta) - X_{\mathbf{k}}(\alpha) Y_{-\mathbf{k}}(\beta) \\ &- Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{-\mathbf{k}}^+(\beta)) + \text{c.c.} \} \end{aligned} \quad (15)$$

ここで

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{k}}(\alpha, \beta) &\equiv r_l(\mathbf{k}) f_l(\alpha, \beta) \\ G_{\mathbf{k}}(\alpha, \beta) &\equiv r_l(\mathbf{k}) g_l(\alpha, \beta) \end{aligned} \quad (16)$$

$$r_l(\mathbf{k}) = 2 \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l$$

(15) で表わされる Hamiltonian を相角化すれば相関効果及び励起エネルギーのスペクトルが正確に求まるが、これは 8 変数の直交変換とボゴリューボフ変換を行うことになり、大変に面倒である。そこで我々は (15) の非対角項を

松田、岡田、本間

摂動として扱うことにより、一次よりエネルギー・スペクトルと状態密度、2次より、基底状態に対する相関効果を求めた。

§4 N-Nモデルの安定性及び摂動計算

§2 で示された一次元長鎖や Danielian モデルに於ける長距離秩序の不安定性が N-Nモデルに於いては存在するかどうかを先ず調べてみよう。1個励起がある場合には無摂動系は8重に縮退している。一次の摂動でこの縮退がとけて、エネルギー・バンドが出来ることが、このバンド巾の上限を推定しよう。

励起が一個ある場合の全系の波動関数は

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}, \alpha} |\mathbf{k}, \alpha\rangle \quad (17)$$

によつて表わされる。ここで α は8種類の励起を意味し、 $\mathbf{k}$ は励起 α のもつ波数ベクトルとする。

状態 (17) でのエネルギーの期待値は

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= E_1^{(0)} + \sum_{\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle} C_{\mathbf{k}\alpha}^+ C_{\mathbf{k}'\beta} h(\mathbf{k}, \mathbf{k}' ; \alpha, \beta) \end{aligned} \quad (18)$$

$\langle \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle$ は隣接分子についての和を意味し、 $h(\mathbf{k}, \mathbf{k}' ; \alpha, \beta)$ は (15) に於ける $X_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{\mathbf{k}}(\beta)$ ($\alpha \neq \beta$) のような transfer 型の項の行列要素であり、 $E_1^{(0)}$ は励起が一個ある場合の Hartree 近似での系のエネルギーを意味している。

$$\delta = \sum C_{\mathbf{k}\alpha}^+ C_{\mathbf{k}'\beta} h(\mathbf{k}, \mathbf{k}' ; \alpha, \beta) \quad (19)$$

とおくと

$$E_1^{(0)} - |\delta| \leq \langle E \rangle \leq E_1^{(0)} + |\delta| \quad (20)$$

が成立し、 $2|\delta|$ がバンド巾の最大値となる。

$|h|$ の最大値を $|h|_{\max}$ とすれば

$$|\delta| < |h|_{\max} \sum |c_{\mathbf{k}\alpha}^+ c_{\mathbf{k}'\beta}| \quad (21)$$

ここで $|x+y| \leq \frac{1}{2}(|x|^2 + |y|^2)$ という関係式を用いると、

$$\begin{aligned} \sum |c_{\mathbf{k}\alpha}^+ c_{\mathbf{k}'\beta}| &\leq \frac{1}{2} \sum \{|c_{\mathbf{k}\alpha}|^2 + |c_{\mathbf{k}'\beta}|^2\} \\ &= \sum |c_{\mathbf{k}\alpha}|^2 \end{aligned}$$

$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ であるから

$$= 24$$

故に

$$|\delta| < |h|_{\max} \times 24$$

$$= 24 \times |F_{\mathbf{k}}(\alpha)|_{\max}$$

$$= 24 \times |f_l(\alpha)|_{\max} \times |r_l(\mathbf{k})|_{\max}$$

$$= \frac{\sqrt{3244}}{3}$$

$$= 18.98 < 19$$

これよりバンド巾の $\frac{1}{2}$ は Hartree 近似での励起エネルギーよりも小さいことがわかり、N-Nモデルの基底状態の安定性が示されたことになる。

次に、2次の摂動エネルギーを計算することによつて、基底状態に対する相関の効果を求めよう。2次の摂動に於いては、 $X_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{\mathbf{k}}^+(\beta)$ のような二重励起の項が non-zero の行列要素をもつ。

式 (15) では $F_{\mathbf{k}}(\alpha)$ と $F_{\mathbf{k}}^*(\alpha)$ を係数にもつ項はそれぞれ $Y_{\mathbf{k}}^+(\alpha) X_{-\mathbf{k}}^+(\beta)$ と $X_{\mathbf{k}}^+(\alpha) Y_{-\mathbf{k}}^+(\beta)$ である。そして (α, β) の組は全部で12個あり、それぞれは等しい寄与をするから

松田、岡田、本間

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= -\sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle 0 | H | n \rangle \langle n | H | 0 \rangle}{E_n - E_0} \\ &= -\sum_{\mathbf{k}} \frac{\{|F_{\mathbf{k}}(\frac{\alpha}{\beta})|^2 + |G_{\mathbf{k}}(\frac{\alpha}{\beta})|^2\}}{19 \times 2} \times 12 \times 2 \\ &= -\frac{12}{19} (|f_l(\frac{\alpha}{\beta})|^2 + |g_l(\frac{\alpha}{\beta})|^2 + |g_l(\frac{\alpha}{\beta})|^2) \sum_{\mathbf{k}} \cos^2 \frac{a}{\sqrt{2}} k_x \cos^2 \frac{a}{\sqrt{2}} k_y\end{aligned}$$

$|n\rangle$ は励起状態、 $|0\rangle$ は基底状態を意味する。

ここで $\mathbf{k}$ についての和を積分に変えて $|f_l(\frac{\alpha}{\beta})|^2$ と $|g_l(\frac{\alpha}{\beta})|^2$ を表・2により代入し、積分限界に注意すると、

$$\Delta E_2 = -0.62 N$$

となる。

N-Nモデルの Hartree 近似での基底エネルギーは (15) の中の定数項で与えられるから、これを E_0 とすると

$$\begin{aligned}\frac{\Delta E_2}{E_0} &= (0.62 N) / \left(\frac{76}{3} N\right) \\ &\simeq \frac{1}{41}\end{aligned}$$

従つて、基底状態に対する相関効果は小さい。

次にエネルギースペクトルを求めるために、一次の摂動による永年方程式を導き出そう。これは (15) での transfer型の項による行列要素を計算すればよいことになる。

式中の記号の意味は次式で定義されている。

$$\begin{aligned}A^+ &= 4 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_y \cdot \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_z, & A^- &= -4 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_y \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_z \\ B^+ &= 4 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_x \cdot \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_y, & B^- &= -4 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_x \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_y \\ C^+ &= 4 \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_x \cdot \cos \frac{a}{\sqrt{2}} k_z, & C^- &= -4 \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_x \sin \frac{a}{\sqrt{2}} k_y\end{aligned}$$

固体オルト水素の回転励起状態

$E_0 - \lambda$	0	$40A^+$	$-56A^+$	$-20B^+ + 15B^-$	$19B^+$	$-20C^+ - 15C^-$	$37C^+$
		$+i10\sqrt{3}A^-$	$-i6\sqrt{3}A^+$	$-i(20B^+ - 5B^-)\sqrt{3}$	$+i31\sqrt{3}B^+$	$+i(20^+ - 50^-)\sqrt{3}$	$-i25\sqrt{3}C^+$
0	$E_0 - \lambda$	a_{14}^*	a_{13}^*	a_{16}^*	a_{15}^*	a_{18}^*	a_{17}^*
a_{13}^*	a_{23}^*	$E_0 - \lambda$	0	$20C^+ - 15C^-$	$56C^+$	$20B^+ - 15B^-$	$56B^+$
				$+i(20C^+ + 5C^-)\sqrt{3}$	$+i6\sqrt{3}C^+$	$-i(20B^+ + 5B^-)\sqrt{3}$	$+i6\sqrt{3}B^+$
a_{14}^*	a_{24}^*	0	$E_0 - \lambda$	a_{36}^*	a_{35}^+	a_{38}^*	a_{37}^*
a_{15}^*	a_{25}^*	a_{35}^*	a_{45}^*	$E_0 - \lambda$	0	$20A^+ - 15A^-$	$20A^+ - 15A^-$
						$+i(20A^+ + 5A^-)\sqrt{3}$	a_{36}^*
a_{16}^*	a_{26}^*	a_{36}^*	a_{46}^*	0	$E_0 - \lambda$	a_{36}^*	a_{57}^*
a_{17}^*	a_{27}^*	a_{37}^*	a_{47}^*	a_{57}^*	a_{67}^*	$E_0 - \lambda$	0
a_{18}^*	a_{28}^*	a_{38}^*	a_{48}^*	a_{58}^*	a_{68}^*	0	$E_0 - \lambda$

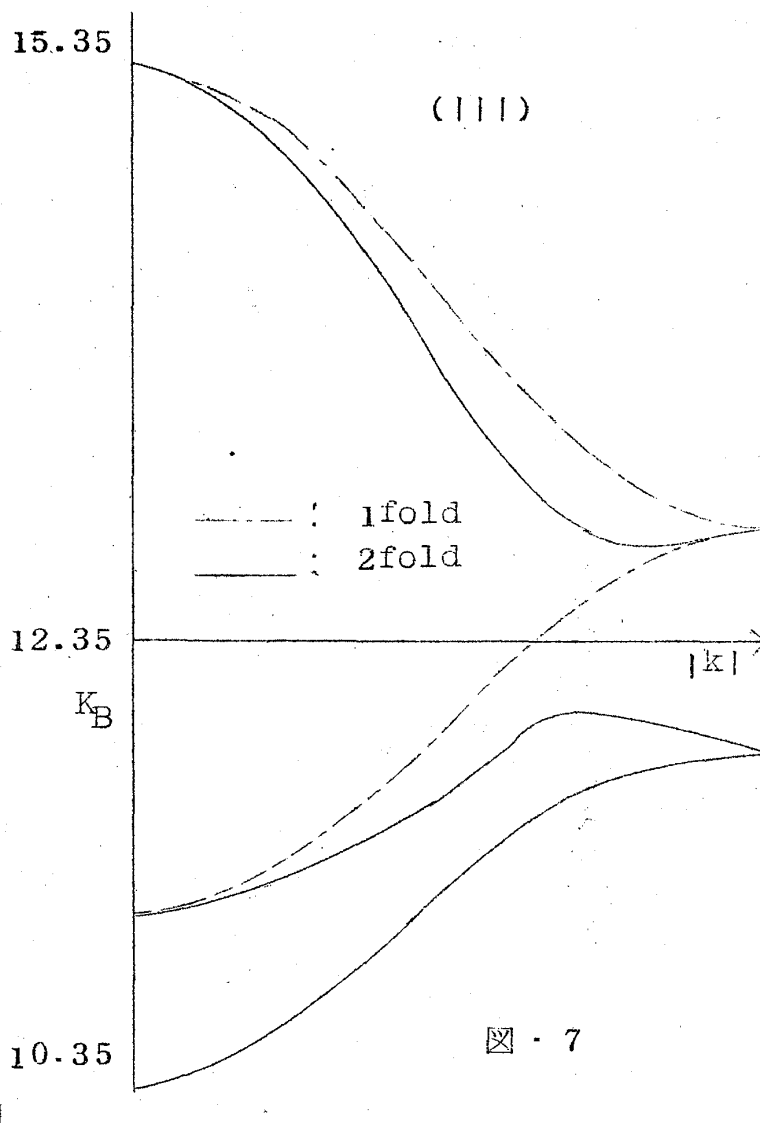
ここで a_{lm} は永年方程式の行列要素を意味している。

松田、岡田、本間

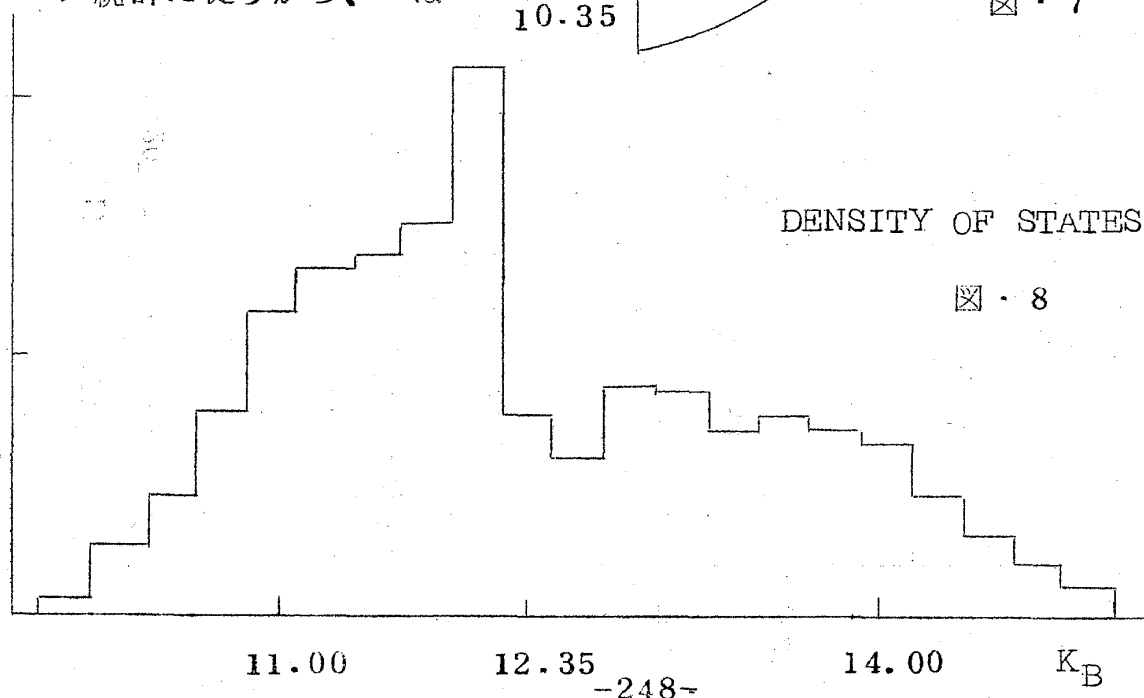
(22) を電子計算機を用いて解いた結果を図に示しておく。図・7は $\mathbf{k}$ -空間での (111) 方向に対するエネルギースペクトルであり、図・8は 1000 通りの $\mathbf{k}$ の組合せに対して得られた 8000 個の固有値を分類した状態密度である。両図共に単位はボルツマン常数を用いてあり、 $12.35k_B$ がバンドの重心、つまり Hartree 近似での励起エネルギーである。

§5 熱力学的諸量と転移点

熱力学量 F, S, C_V 等は系の分配関数 z がわかれば計算することができる。今の場合、回転の励起子はボーズ統計に従うから、 z は



図・7



図・8

$$\begin{aligned}
 z &= \sum_{n=\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha} \\
 &= \prod_\alpha \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \epsilon_\alpha} \\
 &= \prod_\alpha (1 - e^{-\beta \epsilon_\alpha})^{-1} \quad (23)
 \end{aligned}$$

ここで α はエネルギー準位を示し、縮退した準位においては縮退度だけの個数の α が対応するとする。

これより $F = -T \ln z$, $S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V$, $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$ により F , S , C_V を数値的に求めた。

この場合に注意しなければならないことは図・8に示してある状態密度は 0°K に於けるものであり、従つて 0°K 近傍でなければ F , S , C_V に対する近似はよくない。

この点に対する最も粗い改良として次のような renormalization をほどこす。即ち、 $T \geq T_\lambda$ では短距離秩序を無視する限り、励起エネルギーは0になると考えられるから、任意の温度 T に於ける α 番目の励起エネルギー $\epsilon_\alpha(T)$ を

$$\epsilon_\alpha(T) = \epsilon_\alpha^0 x(T) \quad (24)$$

で近似することにする。この式で ϵ_α^0 は 0°K での励起エネルギーを意味し、 $x(T)$ はorder parameterで $T=0$ で1, $T=T_\lambda$ で0とする。そうすると、

$$x = 1 - \frac{n}{N} \quad (25)$$

と表わせる。

ここで N は分子の総数であり、 n は励起している分子の平均の数である。 n はボーズ統計に従うから

$$n = \sum_\alpha \frac{1}{e^{\beta \epsilon_\alpha} - 1} \quad (26)$$

(23) と (26) に於いて

松田、岡田、本間

$$\frac{\epsilon_{\alpha}(T)}{T} = \frac{\epsilon_{\alpha}^0 X}{T} = \frac{\epsilon_{\alpha}^0}{T^*} \quad (27)$$

とみなせば (23) と (25) は

$$z = \prod_{\alpha} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon_{\alpha}^0}{T^*}}\right)^{-1} \quad (28)$$

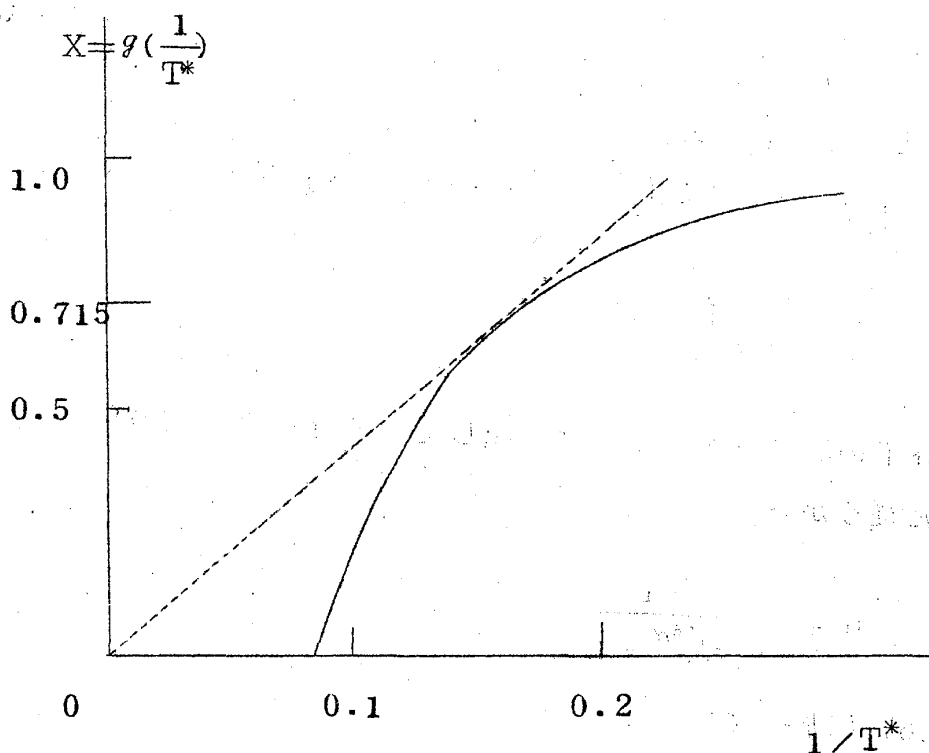
$$x = 1 - \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \left(e^{-\frac{\epsilon_{\alpha}^0}{T^*}} - 1\right)^{-1} \equiv g\left(\frac{1}{T^*}\right) \quad (29)$$

と出せる。よつて、 T^* に対して F, S, C_V を計算したものを (27) により

$$T = x T^* \quad (30)$$

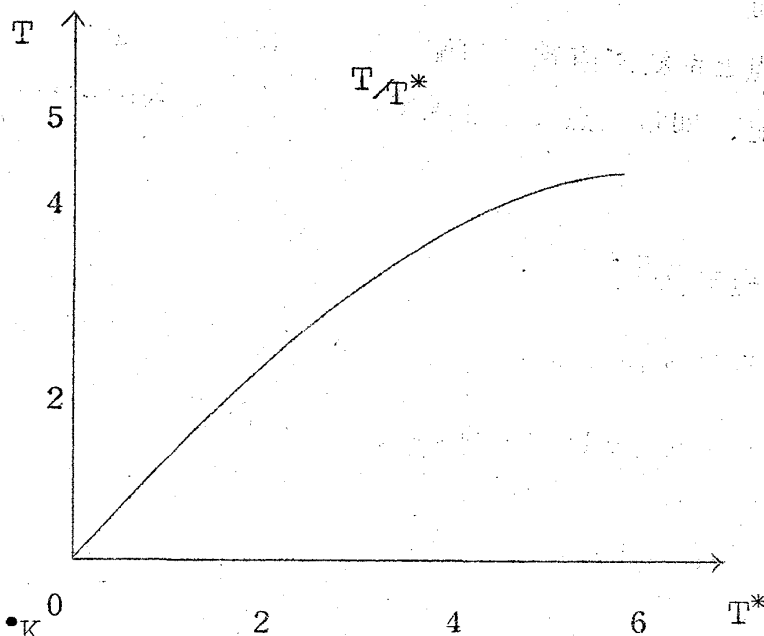
で真の温度 T にひき直してやれば self-consistent な熱力学量を求めたことになる。

$x : T^{*-1}$, $T : T^*$ 及び $(S, C_V) : T$ を図 9 ~ 12 に示しておく。図・9 に於いて

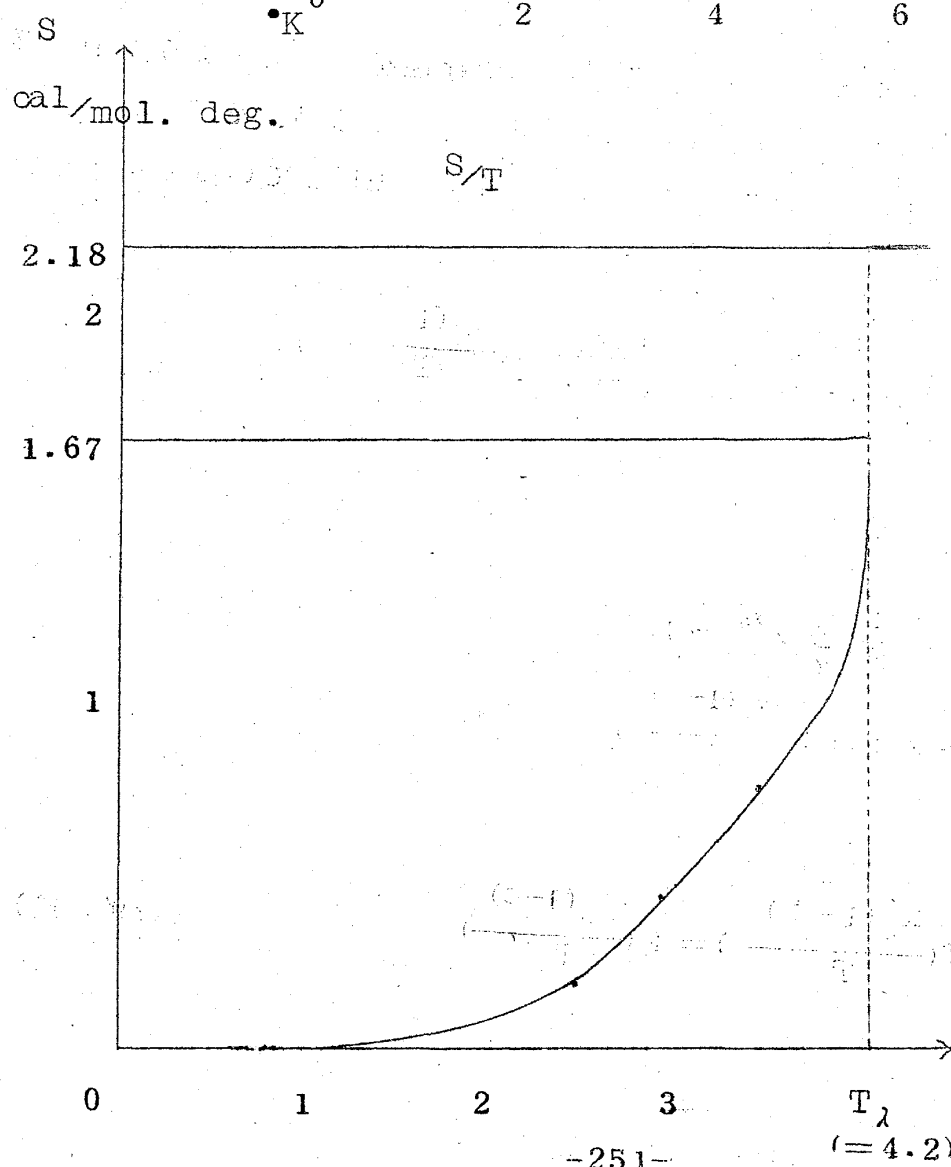


図・9

固体オルト水素の回転励起状態



図・10



図・11

松田、岡田、本間

曲線上の点と原点とを結ぶ直線の勾配は (30) により T をあらわす。従つて T_λ は最大の勾配、即ち原点より曲線に引いた接線の勾配から定まる。この場合は

$$T_\lambda = x_\lambda T_\lambda^* = 4.2^\circ\text{K}$$

転移は一次であるから潜熱 Q_c は

$$\begin{aligned} Q_c &= T_\lambda (R \ln 3 - S(T_\lambda)) \\ &= 2.1 \text{ (cal/mol)} \end{aligned}$$

と求まる。

次に簡単な考えでオルト濃度に対する T_λ の依存性を調べてみよう。100 % オルトでは order parameter の式は (29) で与えられるが、パラの濃度が c の場合にはオルト分子の order parameter を x_c 、励起しているオルト分子の数を n_c とすれば

$$x_c = 1 - \frac{n_c}{N(1-c)} \simeq 1 - \frac{(1-c)}{(1-c)} f\left(\frac{x_c(1-c)}{T}\right)$$

と近似する。

ただし

$$\begin{aligned} f\left(\frac{1}{T}\right) &\equiv \frac{1}{N} \sum_{\alpha} (e^{\beta \epsilon_{\alpha}^0} - 1)^{-1} \\ \therefore (1 - x_c) &= f\left(\frac{x_c(1-c)}{T}\right) \end{aligned}$$

ここで

$$1 - f\left(\frac{x_c(1-c)}{T}\right) = g\left(\frac{x_c(1-c)}{T}\right) \quad ((29) \text{ 式})$$

に注意すると

固体オルト水素の回転励起状態

$$g\left(\frac{x_C(1-c)}{T}\right) = x_C$$

故に $T^+ = \frac{T}{1-c}$ とおくことにより

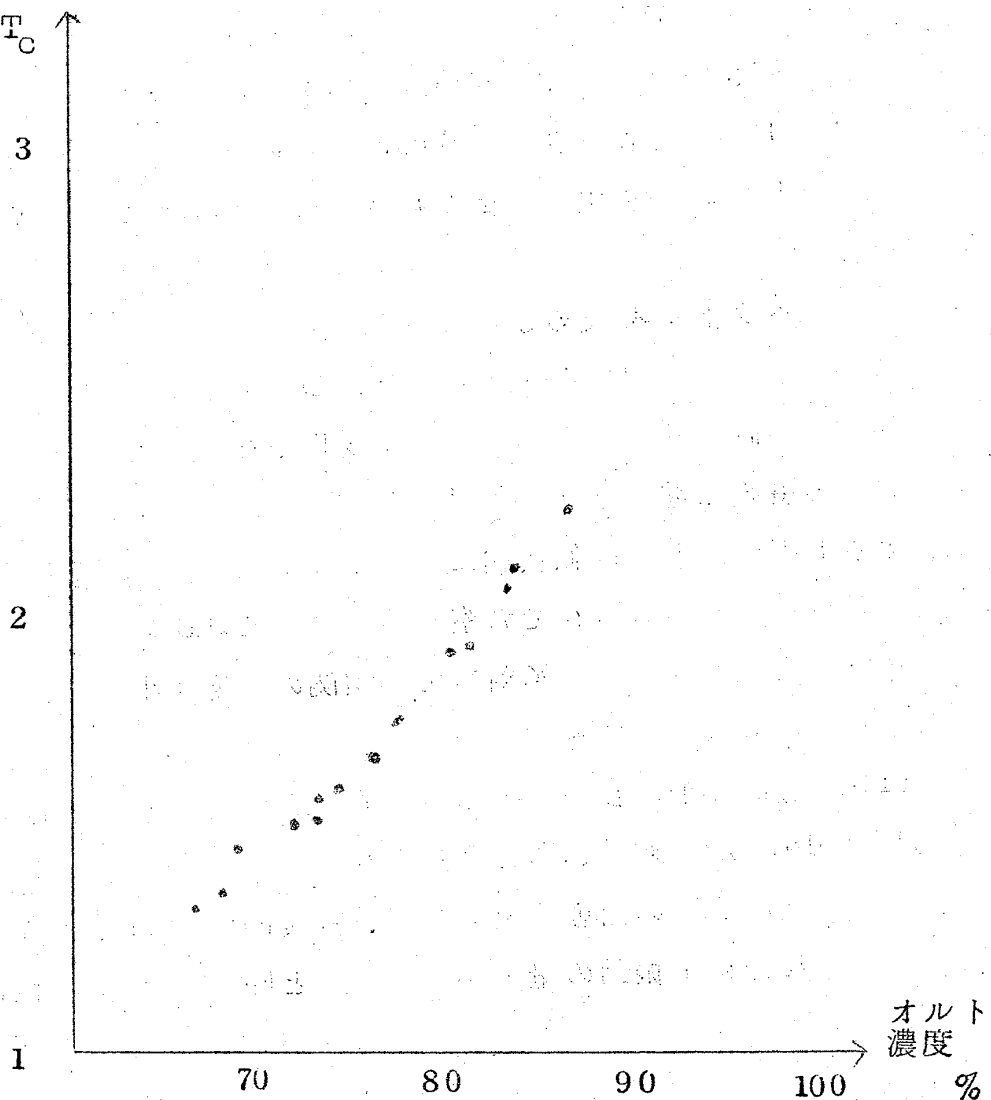
$$g\left(\frac{x_C}{T^+}\right) = x_C$$

となり、これは $c \neq 0$ の影響は有効温度 T^+ にくり入れられたことになり、

$$T_\lambda = (1-c)T_\lambda^0 \quad (31)$$

となる。

ただし T_λ^0 は $c=0$ のとき転移温度である。図・13はNMRによる T_λ の実験曲線を示す。¹⁰⁾



松田、岡田、本間

§6 まとめ

・用いた近似とそれに対する言分け。

(1)系の Hamiltonian を電氣的四重極相互作用に限ったこと。

(i) valence force と van der Waals force はオーダー的にずっと小さく、符号が反対で、殆んど互いに打消し合うとしてよい。^{4) 5)}

(2)N-Nモデルを基底状態としたこと。

(i) 励起に対して安定である。

(ii) 基底エネルギーに対する相関効果が小さい。

(iii) 最近の実験^{11) 12)}や理論的計算⁸⁾によれば hcp よりも fccらしい。

(3)角運動量演算子 $\mathbf{J}$ を用いる代りに boson 演算子を用いたこと。

(i) 計算が容易になる。

(ii) 磁性体に於けるスピン波理論との類似により Holstein-Primakoff 流のやり方が出来る。

(4) boson 演算子の 3 次以上の項の系の Hamiltonian から省略したこと。

(i) 演算子 $\mathbf{J}$ の積で表わされた Hamiltonian の項の中で、boson 演算子の 3 次以上の項を生じさせるものは高次の摂動にしか寄与しないからである。

(5)エネルギースペクトルを求める時に一次の摂動計算を行なったこと、従つて transfer 型の項しか用いなかつたことについて。

(i) 8 変数の直交及びボゴリユーボフ変換の技術的困難

(ii) 2 次の摂動に進んだときの補正が小さい。

・以上、オルト固体水素の回転状態について Hartree 近似よりのずれ-相関の影響を最低次まで取り入れて考察した。すでに Nakamura-Miyagi¹³⁾ が指摘しているように基底状態に対しては相関の影響は小さく、そのエネルギーに対する補正は約 $\frac{1}{40}$ に過ぎない。

Hartree 近似が十分良いとすると基底状態においては安定な orientational order が出来ていると考えられる。

こうした秩序状態からの回転励起運動は、古典的には libration と呼ばれるが、量子化された格子振動の量子が phonon と呼ばれるのに対して、量子化

・ 固体オルト水素の回転励起状態

された libration の量子は libron と呼んでもよいであろう。libron がその名で呼ばれるにふさわしい quasi-particle としての性質をもつためには、その平均自由行程が分子間間隔に比べて大きい必要がある。この要求が固体水素で実際に満されているかどうかは、未だ調べられていない。

この論文で求めた回転励起状態はこうした damping を無視した上での近似であるが、そのバンド巾は約 $5k_B$ あり、ここでは相関効果は無視し得ないことを示しており、libron なる quasi-particle を考えることが実際意義があるかも知れぬことを示唆している。しかし phonon との coupling をも取り入れると libron は格子変形をひきずって行くことになりバンド巾は一般に狭くなるだろう。こうした効果がどの程度のものかは今後の問題である。

我々の結果の特徴的なことは相関効果を考えても 0°K での libron の励起エネルギーは約 10°K 以上でかなり大きいことである。従つて分子場的な考えで renormalization を行くと $T_\lambda \simeq 4.2^\circ\text{K}$ 近くまでは libron は熱的には殆んど励起されておらず（励起分子の割合は 30 % 以下） $T = T_\lambda$ に近づくとき急に協力的に libron が励起されてきて秩序がくずれると云う結果になつている。従つて $T = T_\lambda$ でエントロピーに不連続が起ることになるが、これは Ahlers-Orttung²⁾ の実験と定性的には一致している。

我々は rigid lattice という 簡単化されたモデルについて、その特徴を大雑把に考察した。モデルなり、近似なりの妥当性の検討等多くの理論的問題が残されているのは云うまでもない。

しかし、現状では 85 % をこす高いオルト濃度に関する極低温での実験の報告はなく、実験との比較が出来ない現状である。

一方オルト-パラ混晶の性質はいわゆる、不規則格子の統計力学として理論的にはかなりの面倒な問題を含んでおり、実際、簡単な分子的な考えでは T_λ の濃度依存性に説明出来ない。

回転励起状態は例えば中性子非弾性散乱とか NMR とか何等の方法で直接的な実験による情報が得られてもよさそうなものである。この方面の研究の発展を期待したい。

最後に、この問題を suggest された山本先生、有益な助言をして下さった物理教室の富田、松原両先生と化学教室の村尾先生に感謝いたします。

松田、岡田、本間

文 献

- 1) R. W. Hill and B.W.A.Ricketson, Phil. Mag. 45 (1954) 277
- 2) G.Ahlers and W.H.Orttung, Phys. Rev. 133 (1964) A1642
- 3) K.Tomita, Proc. Phys. Soc. (London) A68 (1955) 214
- 4) T.Nakamura, Prog. Theor. Phys. (Kyoto) 14 (1955) 135
- 5) G.M.Bell and W.M.Fairbairn, Molec. Phys. 4 (1961) 481
" 5 (1962) 605
" 8 (1964) 497
- 6) A.Danielian, Phys. Rev. 138 (1965) A282
- 7) O.Nagai and T.Nakamura, Prog. Theor. Phys. 24 (1960) 432
30 (1963) 412
- 8) J.Felsteiner, Phys. Rev. letters 15 (1965) 1025
- 9) H.Bethe, z.f.Phys. 71 (1931) 205
- 10) G.W.Smith and R.M.Housley, Phys. Rev. 117 (1960) 732
- 11) M.Clouter and H.P.Gush, Phys. Rev. Letters 15 (1965) 200
- 12) R.L.Mills and A.F.Schuch, Phys. Rev. Letters 15 (1965) 722
- 14) 宮城、中村、第21回日本物理学会年会予稿集 5 255