



Title	等軸対称ポテンシャル内正四面体分子の束縛回転
Author(s)	井上, 和彦; 坂本, 幸夫
Citation	北海道大学工学部研究報告, 82, 119-124
Issue Date	1976-12-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41387
Type	departmental bulletin paper
File Information	82_119-124.pdf



等軸対称ポテンシャル内正四面体分子の束縛回転

井上 和彦* 坂本 幸夫*

(昭和 51 年 6 月 30 日受理)

Hindered Rotation of Tetrahedral Molecule in the Potential with Cubic Symmetry

Kazuhiko INOUE Yukio SAKAMOTO

(Received June 30, 1976)

Abstract

The eigenvalues and eigenfunctions on the hindered rotations of tetrahedral molecules in the molecular crystals with cubic symmetries are necessary to analyse the neutron inelastic scattering data. In the case of fourth order potential the eigenvalues and eigenfunctions have been calculated for a wide range of potential barrier height.

1. 序 言

分子の一部あるいは全体の回転を低エネルギー中性子散乱を用いて調べることができる。中性子散乱スペクトルの解析には回転運動の固有エネルギーと波動函数の情報が必要である。N 回回転対称束縛ポテンシャル内の 1 次元こま分子の回転は比較的容易に取り扱うことができ、アンモニウムイオンやメチル基の内部回転の研究に応用されている^{1~7)}。ところが、回転束縛ポテンシャル内の球こま分子の取り扱いはかなり複雑である。この問題はすでに King によって点群の手法を用いて解かれているが⁸⁾、パラメーターの範囲に制限があり、また計算機容量の制限のために膨大な計算時間を要している。中性子散乱スペクトルの解析を行なうためには、多数のケースについて固有値とベクトルを短時間で計算しなければならない。そこで、4 次の回転束縛ポテンシャルの場合について、行列要素の対称性を利用して基底固有函数群を簡約し、さらに縮重の性質を利用して、極めて短時間で計算できるようにした。本論文では、この方法の概要と広い範囲の束縛の強さに対する固有値を示す

2. Schrödinger 方程式とポテンシャル函数

等軸対称ポテンシャル内の正四面体球こま分子の Schrödinger 方程式と回転束縛ポテンシャルは、

$$H\Psi(\alpha\beta\gamma) = E\Psi(\alpha\beta\gamma) \quad (1)$$

$$H = H_0 + V(\alpha\beta\gamma) \quad (2)$$

$$V(\alpha\beta\gamma) = \frac{V_0}{2} \frac{63}{80} \left\{ -D_{00}^4(\alpha\beta\gamma) - \sqrt{\frac{5}{14}} \left[D_{04}^4(\alpha\beta\gamma) + D_{0-4}^4(\alpha\beta\gamma) \right] \right\}$$

* 原子工学科放射線源工学講座

$$\begin{aligned}
& + D_{40}^4(\alpha\beta\gamma) + D_{-40}^4(\alpha\beta\gamma) \Big] - \frac{5}{14} \Big[D_{44}^4(\alpha\beta\gamma) \\
& + D_{-44}^4(\alpha\beta\gamma) + D_{4-4}^4(\alpha\beta\gamma) + D_{-4-4}^4(\alpha\beta\gamma) \Big] + \cdots \Big\} \\
& = \frac{V_0}{2} v(\alpha\beta\gamma)
\end{aligned} \tag{3}$$

である。ここで、 H と E は全ハミルトニアンと固有値、 H_0 は自由球こまのハミルトニアン、 $V(\alpha\beta\gamma)$ は等軸対称ポテンシャル、 $\alpha\beta\gamma$ は Euler 角であり、(3)式では最低次の項のみが示してある。 $D_{\mu m}^j(\alpha\beta\gamma)$ は回転マトリックスである⁹⁾。

自由球こまの Schrödinger 方程式と固有函数・固有値は、

$$H_0 \psi_{j\mu m}(\alpha\beta\gamma) = \varepsilon_{j\mu m} \psi_{j\mu m}(\alpha\beta\gamma) \tag{4}$$

$$\psi_{j\mu m}(\alpha\beta\gamma) = \left(\frac{2j+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{-\mu, -m}^j(\alpha\beta\gamma) \tag{5}$$

$$\varepsilon_{j\mu m} = B j(j+1) \tag{6}$$

であり⁹⁾、固有状態は3個の量子数 $j\mu m$ で表わされる。ここで、 B は回転定数であり、射影量子数 μ と m はそれぞれ $|\mu| \leq j$ 、 $|m| \leq j$ である。したがって、 j 番目の状態は $(2j+1)^2$ に縮重している。

3. 固有函数展開による解法

(1)式の波動函数を(5)式の固有函数で展開する。

$$\Psi(\alpha\beta\gamma) = \sum_j \sum_\mu \sum_m a_{j\mu m} \psi_{j\mu m}(\alpha\beta\gamma)$$

この展開式を(1)式に代入して、 $\phi_{j'\mu'm'}$ を掛けて全 Euler 角について積分すると次式が得られる。

$$\varepsilon_{j'\mu'm'} a_{j'\mu'm'} + \sum_j \sum_\mu \sum_m a_{j\mu m} \langle j'\mu'm' | V | j\mu m \rangle = E a_{j'\mu'm'} \tag{8}$$

(6)式を代入し、 $\lambda = E/B$ 、 $p = V_0/2B$ とおけば、(8)式は次のようになる。

$$\left[j(j+1) - \lambda \right] a_{j'\mu'm'} + \sum_j \sum_\mu \sum_m a_{j\mu m} \langle j'\mu'm' | p v | j\mu m \rangle = 0 \tag{9}$$

適当な上限の j の値を選んで、各 j に対する(9)式を連立した式の係数から永年方程式が得られる。原理的にはこれを解けばよいわけであるが、各 j に対する縮重が $(2j+1)^2$ であるから、このままでは必要な固有函数の個数が膨大となる。

4. 基底固有函数群の簡約

(3)式は全体で実函数で全対称であるが、各項は複素函数で構成されている。また回転マトリックスも複素函数であるから、回転マトリックスを基底とするポテンシャルの表現行列は一般にはエルミート行列であるが、この場合には回転マトリックスの実数部の全対称性と虚数部の反対称性のために、各項の行列は実対称行列である。この行列要素の各項は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
& \langle j'\mu'm' | v | j\mu m \rangle \\
& = \frac{63}{80} \left(\frac{2j+1}{2j'+1} \right)^{1/2} \left\{ -\delta_{\mu\mu'} \delta_{mm'} C(j4j'; -\mu, 0) C(j4j'; -m, 0) \right. \\
& \quad \left. - \sqrt{\frac{5}{14}} \left[\delta_{\mu\mu'} C(j4j'; -\mu, 0) \left\{ \delta_{m+4, m'} C(j4j'; -m, -4) + \delta_{m-4, m'} C(j4j'; -m, 4) \right\} \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\delta_{mm'} C(j4j'; -m, 0) \left\{ \delta_{\mu+4, \mu'} C(j4j'; -\mu, -4) + \delta_{\mu-4, \mu'} C(j4j'; -\mu, 4) \right\} \\
& - \frac{5}{14} \left[\delta_{\mu+4, \mu'} C(j4j'; -\mu, -4) + \delta_{\mu-4, \mu'} C(j4j'; -\mu, 4) \right] \\
& \times \left[\delta_{m+4, m'} C(j4j'; -m, -4) + \delta_{m-4, m'} C(j4j'; -m, 4) \right] \quad (10)
\end{aligned}$$

ここで、 $C(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2)$ は Clebsch-Gordan 係数⁹⁾である。

ポテンシャル関数は $\alpha-r$ 空間で 2 重の 4 回回転対称性を有している。そこで射影量子数 μ と m の代わりに、 κ と σ および k と s を導入する。

$$\mu = 4\kappa + \sigma \quad (11)$$

$$m = 4k + s \quad (12)$$

ここで、 κ と k は零を含む正負の整数であり、 σ と s はそれぞれ 0, ± 1 および 2 を取るものとする。新しい量子数を用いると (10) 式の各項は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
& \langle j', \kappa' \sigma', k' s' | D_{4\nu, 4m}^4(\alpha \beta \gamma) | j, \kappa \sigma, k s \rangle \\
& = \left(\frac{2j+1}{2j'+1} \right)^{1/2} \delta_{\kappa-\nu, \kappa'} \delta_{k-n, k'} \delta_{\sigma \sigma'} \delta_{ss'} C(j4j'; -4\kappa-\sigma, 4\nu) C(j4j'; -4k-s, 4n) \quad (13)
\end{aligned}$$

この式から σ と s の値の組み合わせに応じて、ポテンシャルの表現行列は 16 組の部分行列に簡約されることがわかる。この場合の V の表現行列の要素は (10) 式からわかるように実数である。この事は、 V が全対称関数であって、回転マトリックスの実数部分が偶関数で、虚数部分が奇関数であるためである。この 16 組への分類の条件式は次のようになる。

$$\begin{cases} \sigma = \sigma' \\ s = s' \end{cases} \quad (14)$$

この 2 つの条件は独立であり、また σ と s の偶奇は μ と m の偶奇を決定する。

ポテンシャルが全対称関数であることから、実関数回転マトリックスを定義すると、そのパリティに応じて 4 つの部分行列に簡約される。さらに、射影量子数 μ' と μ および m' と m の間にそれぞれ次の条件が充されなければ、 V をはさむ積分が零になることがわかる。

$$\begin{cases} \mu' - \mu = \text{偶数} \\ m' - m = \text{偶数} \end{cases} \quad (15)$$

積分が零にならないこの条件を、個々の μ', μ, m', m の偶奇性で区別して考えると、この条件で基底固有関数は 4 つの関数群に簡約される。しかし、前者と後者の簡約の条件はだぶっているところがあるために、結局実関数固有関数群を 8 つの部分に分割できる。なお、射影量子数が全て偶の場合にはさらに 4 つの部分群に分割できる。

5. 計算結果

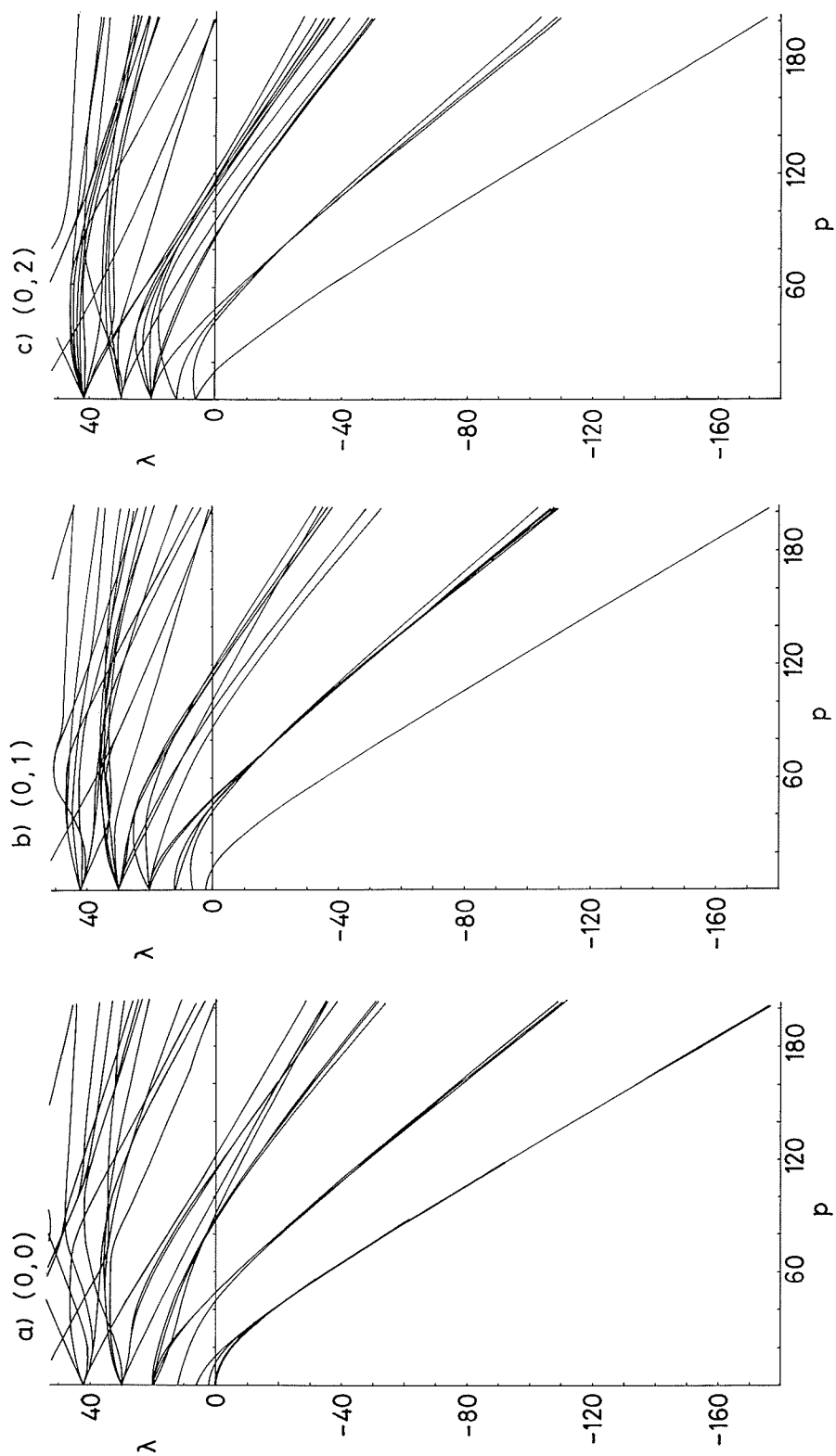
以上で、固有関数展開法による計算を助けるために、基底固有関数群を部分群に簡約する方法を述べた。100 行 100 列の対称行列の固有値を求める電子計算機サブルーチンを利用すると、この方法では $j \leq 9$ まで含めた計算が楽にできる。

16 組の部分群に分割された固有状態は、合計 6 組に縮重している。この縮重の条件を表 1 に示す。この縮重の証明は簡単であり次式が成り立つことより容易にわかる。

$$\langle j' \mu' m' | v | j \mu m \rangle = \langle j' m' \mu' | v | j m \mu \rangle \quad (16)$$

$$\langle j' \mu' m' | v | j \mu m \rangle = \langle j', -\mu', m' | v | j \mu m \rangle \quad (\text{ただし } \sigma' = \pm 1) \quad (17)$$

図 1



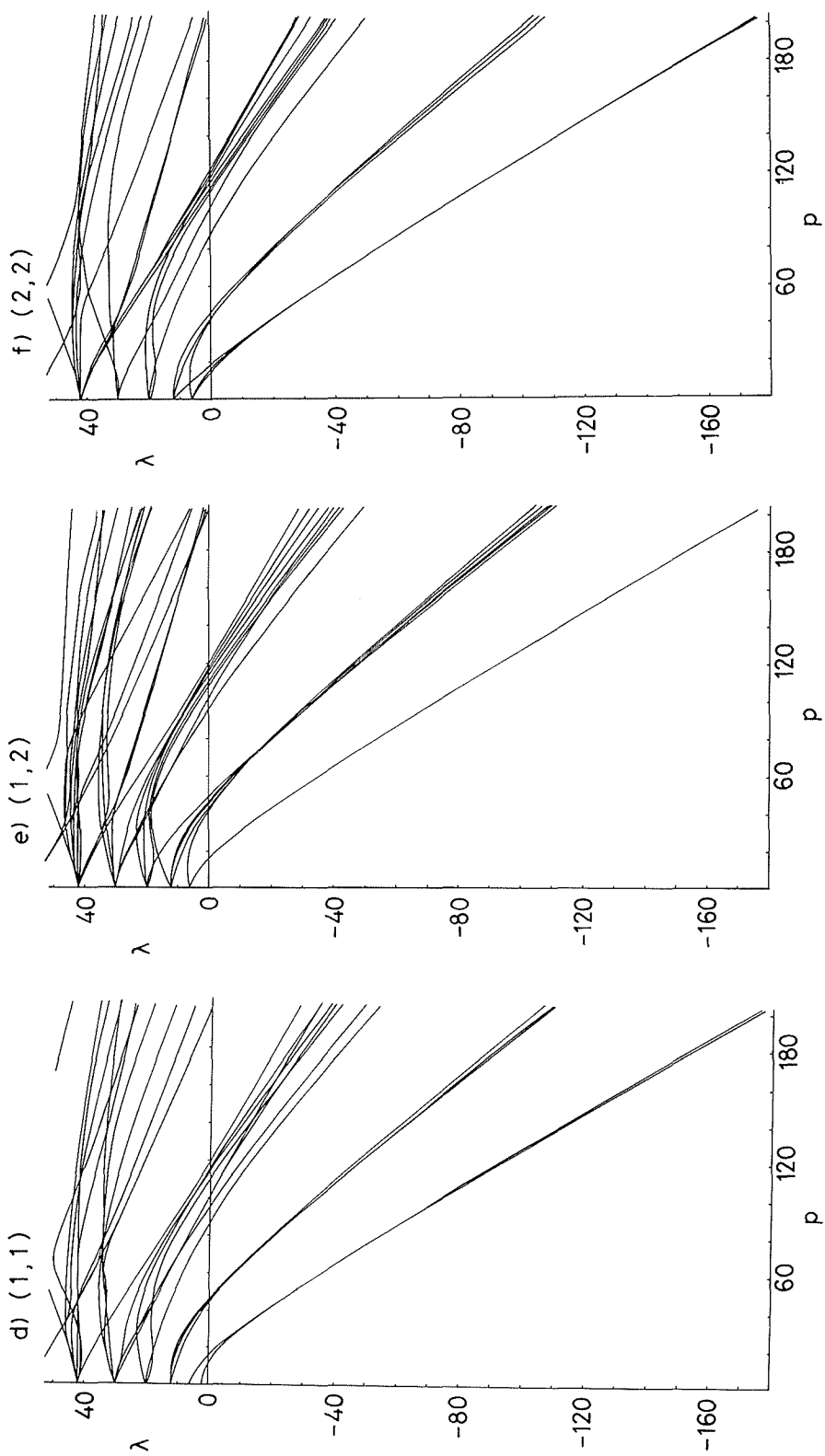


表1 縮重する σ と s の組合せ

ケース	(σ, s)			
a	(0, 0)			
b	(0, 1)	(0, -1)	(1, 0)	(-1, 0)
c	(0, 2)	(2, 0)		
d	(1, 1)	(1, -1)	(-1, 1)	(-1, -1)
e	(1, 2)	(-1, 2)	(2, 1)	(2, -1)
f	(2, 2)			

j が 9 以下, p の範囲が 0~200 までの結果を図 1 に示す。基底状態は p が大きくなると 24 本がほとんど完全に縮重している。これはポテンシャル最小の谷が 8 個あり, この 1 つの谷に対して正四面体の配位が 3 個対応するためである。第 1 組の励起状態は 72 本がほぼ縮重しているが, p がさらに大きくなると縮重は解ける。第 2 組の励起状態はひろいバンドを形成している。

参 考 文 献

- 1) Brajovic, V. *et al.*: J. Phys. Chem. Solids, **24**, 617 (1963).
- 2) Janik, J. A. *et al.*: J. Phys. Chem. Solids, **25**, 109 (1964).
- 3) Rush, J. J. *et al.*: Phys. Rev. Letters, **5**, 507 (1960).
- 4) idim: J. Chem. Phys., **35**, 2265 (1961).
idim: J. Chem. Phys., **37**, 234 (1962).
- 4) Leung, P. S. *et al.*: J. Chem. Phys., **57**, 175 (1972).
- 5) Venkataraman, G. *et al.*: J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1103 (1966).
- 6) Kosály, G. *et al.*: Physica, **32**, 1571 (1966).
- 7) 井上和彦: 北大工学部研究報告, 69 号 (昭和 48 年).
- 8) King, H. F.: PhD. thesis, Princeton University, Princeton, New Jersey (1960).
- 9) Rose, M. E.: "Elementary Theory of Angular Momentum", John Willy & Sons Inc., London (1957).