配向相転移と揺らぎの理論

関学大・理　　納　　繁　男

結晶内で分子・イオン・基などが多方位の配向の乱れを持つ場合がある。このような秩序一無秩序系の相転移理論をrandom phase approximation（RPA）で取扱う。配向相転移でも，その乱れが2方位に限られる簡単な場合には，適用される理論は本質的にIsingスピン系のそれと同じであり，従来よりよく研究されている。とくに熱平衡系のRPA理論とそのX線散乱に関してはBroutの理論[1]があり，またcritical dynamicsなどに関してはGlauber[2]，鈴木・久保[3]らの理論がある。これらは$NaNO_2$，$NaNO_3$，TGS, etc.に山田[4]らによって応用され，その静的・動的ふるまいの研究・解明に資して来た。しかし多方位の配向に関しては，理論・実験ともその研究は2方位配向の場合程進展はしていない。多方位配向の熱平衡統計理論としては古くX線散漫散乱に関する松原の研究[5]があり，N_2，$C(NO_2)_4$[6]に応用された。最近ではNH_4NO_3（NO_3基の12方位の配向），C_sHF_2（HF_2の3方位配向）などの実験的研究例[7]を見ることができるが，この複雑な多方位系の問題を簡潔に取扱える理論が未だないように思われる。ここに述べる多方位配向系のRPA理論とそのdynamicsはこの意味で進められた一考察であり，これは強（反強）誘電体におけるような双極子型・長距離相互作用系の場合に特に有効であろうと思われる。

Brout 理論の多方位配向系への拡張[8)※]

各格子点分子はs通りの配向をとりうるものとする。いまj格子点の分子に関して，それがlという配向をとるとき1，さもなければ0であるような配向（ゆらぎ）変数μ_j^lを導入する。

※　この詳細はJ. Phys. Soc. Japan 37（1974）340. に報告されている。

$$\mu_j^l = \begin{cases} 1 & (\text{配向が} l \text{ のとき}) \\ 0 & (\text{それ以外のとき}) \end{cases} \qquad \begin{array}{l} (\mu_j^l)^2 = \mu_j^l \\ l = 1, 2, \cdots\cdots, s. \end{array} \tag{1}$$

すると j および k 格子点分子がそれぞれ配向 l , m をとる時の分子間相互作用を J_{jk}^{lm} として，系のHamiltonian は

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \sum_{l=1}^{s} \sum_{m=1}^{s} \mu_j^l \mathrm{J}_{jk}^{lm} \mu_k^m = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \tilde{\boldsymbol{\mu}}_j \boldsymbol{J}_{jk} \boldsymbol{\mu}_k \tag{2}$$

で表わせる。ここに $\boldsymbol{\mu}_j$ は μ_j^l を成分とする s 次元ベクトルで当然 $\sum_{l=1}^{s} \mu_j^l = 1$ でなければならないから， $\tilde{\boldsymbol{\mu}}_j \boldsymbol{\mu}_j = 1$ と規格化される。また $\boldsymbol{J}_{jk}$ は J_{jk}^{lm} を要素とするS次元行列である。(2)をFourier 変換して

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{H} = \frac{1}{2} \sum_q \tilde{\boldsymbol{\mu}}_q \boldsymbol{J}(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{\mu}_q \\ &\boldsymbol{\mu}_q = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}} \sum_j \boldsymbol{\mu}_j e^{i\boldsymbol{q}\mathrm{R}_j}, \quad \boldsymbol{J}(\boldsymbol{q}) = \sum_{j-k} \boldsymbol{J}_{jk} e^{i\boldsymbol{q}(\mathrm{R}_j - \mathrm{R}_k)} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

配向が多方位である場合，その相互作用エネルギーを各分子の配向を示す物理変数(例えば分子軸を示すベクトルなど)で直接書き下したり[9]，あるいはスピン変数などを借用して有効Hamiltonian を構成したりする[10]こともできるが，これは一般にはそう簡単でないし，また得られるHamiltonian の形も必ずしも一定しない。これに較べ上記の(ゆらぎ変数による)扱いは，分子間相互作用の複雑さの如何に関せず，常に系のHamiltonian を $\boldsymbol{\mu}_j$ についての２次形式に定式化し，従ってFourier (モード)解析を容易ならしめるので都合がよい。

さてBrout にならって各モードの $\boldsymbol{\mu}_q$ は独立にゆらぐというRPA の取扱いをする。このとき $\boldsymbol{\mu}_q$ の確率密度分布 $P(\boldsymbol{\mu}_q)$ は

$$\left.\begin{aligned} &P(\boldsymbol{\mu}_q) = \frac{1}{\pi^s} \boldsymbol{M}_q^{-1} \exp\left\{ -\tilde{\boldsymbol{\mu}}_q \boldsymbol{M}_q^{-1} \boldsymbol{\mu}_q \right\}, \quad (\boldsymbol{q} \neq 0) \\ &P(\boldsymbol{\mu}_0) = (2\pi)^{-\frac{s}{2}} \left| \boldsymbol{M}_0^{-1} \right|^{\frac{1}{2}} \exp\left\{ -\frac{1}{2} (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_0 - \langle \tilde{\boldsymbol{\mu}}_0 \rangle_0) \boldsymbol{M}_0^{-1} (\boldsymbol{\mu}_0 - \langle \boldsymbol{\mu}_0 \rangle_0) \right\}, \quad (\boldsymbol{q} = 0) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

ここに $\boldsymbol{M}_q$ は２次のモーメント行列: $\boldsymbol{M}_q \equiv \langle \boldsymbol{\mu}_q \circ \tilde{\boldsymbol{\mu}}_q \rangle_0$ であって

$$\left.\begin{array}{ll} \boldsymbol{M}_q = \frac{1}{s}\left(\mathbf{1} - \frac{1}{s}\mathbf{I}\right) \equiv \boldsymbol{M},\ (\boldsymbol{q} \neq 0) & \mathbf{1}：\text{s次元単位行列} \\ \boldsymbol{M}_0 = \boldsymbol{M} + \frac{N}{s^2}\mathbf{I},\ (\boldsymbol{q} = 0) & \mathbf{I}：\text{全要素1の行列} \end{array}\right\} \quad (5)$$

と求まる。従って(2)，(3)，(4)より状態和計算は

$$Z = \sum_{\{\boldsymbol{\mu}_j\}} \cdots \sum \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta \sum_j \sum_k \tilde{\boldsymbol{\mu}}_j \boldsymbol{J}_{jk} \boldsymbol{\mu}_k\right\}$$

$$= \int \cdots_{-\infty}^{\infty} \int \exp\left\{-\frac{1}{2}\beta \sum_q \tilde{\boldsymbol{\mu}}_q \boldsymbol{J}(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{\mu}_q\right\} \prod_q P(\boldsymbol{\mu}_q) d\boldsymbol{\mu}_q = \prod_q \left|\mathbf{1} + \beta \boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right|^{-\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

と実行できる。自由エネルギー，内部エネルギー，比熱，ゆらぎ等もまた以下の如く求まる。

$$\left.\begin{array}{l} F = \frac{1}{2}\beta^{-1} \sum_q \log\left|\mathbf{1} + \beta \boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right|, \\ E = \frac{1}{2} \sum_q \mathrm{Tr}\left\{\boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\left[\mathbf{1} + \beta \boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-1}\right\}, \\ C = \frac{1}{2} k\beta^2 \sum_q \mathrm{Tr}\left\{\left[\boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right]^2 \left[\mathbf{1} + \beta \boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-2}\right\}, \\ \langle \boldsymbol{\mu}_q \circ \tilde{\boldsymbol{\mu}}_q \rangle = \left[\boldsymbol{M}^{-1} + \beta \boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\right]^{-1} \end{array}\right\} \quad (7)$$

転移は(7)の特異点，即ち行列式：

$$\left|\mathbf{1} + \frac{1}{kT_C} \boldsymbol{M}\boldsymbol{J}(q_0)\right| = 0 \quad (8)$$

を満たす温度T_Cと波数q_0において起る。これらの結果(6)，(7)，(8)はIsing 系に対すするBrout理論の多方位配向系への拡張に相当する。

多方位配向のDynamics (Master equation)

j格子点分子が時刻tに配向l($l=1,2,\cdots,s$)をとる確率を$P_j^l(t)$で示す（当然$\sum_{l=1}^{s} P_j^l(t)=1$と規格化される）。このとき$P_j^l(t)$に対するマスター方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} P_j^l(t) = -\alpha^{ll}\{P_j^l(t) - \langle P_j^l(t)\rangle_e\}$$

$$+\sum_{m(\neq l)}^{s} \alpha^{lm}\{P_j^m(t) - \langle P_j^m(t)\rangle_e\} \tag{9}$$

ここにα^{lm}は配向状態mからlへの遷移の確立（$\alpha^{lm}=\alpha^{ml}$, $\sum_{m(\neq l)}^{s}\alpha^{ml}=\alpha^{ll}$），また$\langle\cdots\rangle_e$は局所平衡値を意味し，(9)は分子配向の確率緩和が，配向間の遷移をともないながら，その局所平衡値：$\langle P_j^l(t)\rangle_e$を目標として緩和してゆく事を表わす。[11] $\langle P_j^l(t)\rangle_e$は$j$分子と相互作用するz個の周辺分子の配向によって支配される筈であるが，いまこの評価をZernike[12]・松原[5]に従って

$$\langle P_j^l(t)\rangle_e = \sum_{l_1}\cdots\sum_{l_z} W_j(l\,|\,l_1,\cdots,l_z)P_1^{l_1}(t)\cdots P_z^{l_z}(t), \tag{10}$$

とおく。但し$W_j(l\,|\,l_1,\cdots,l_z)$は，周辺のz個の分子が配向$l_1,\cdots,l_z$をとったとき，中心の$j$分子が配向$l$をとる条件付確率である。$P_j^l(t)$をその熱平衡値（$\equiv P_j^l$）とそれからのずれ（$\equiv R_j^l(t)$）に分ける：

$$P_j^l(t) = P_j^l + R_j^l(t) \quad , \tag{11}$$

これを(10)に代入すれば，$R_j^l(t)$について

$$\langle R_j^l(t)\rangle_e = \sum_{k=1}^{Z}\sum_{m=1}^{S} W_{jk}(l\,|\,m)R_k^m(t) + O(R) \quad , \tag{12}$$

をうる。ここに$W_{jk}(l\,|\,m)$は(10)式の$W_j(l\,|\,l_1,\cdots,l_z)$を縮約して得られる（$j,k$分子に関する）2体の条件付確率であり，$O(R)$は$R_j^l(t)$の高次項を一まとめにしたものである。(11)を(9)に代入し(12)の関係を用いれば（行列の記法で），確率緩和の基礎方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{R}_j(t) = -\boldsymbol{\alpha}\,\{\boldsymbol{R}_j(t) - \sum_k \boldsymbol{W}_{jk}\boldsymbol{R}_k(t) - O(\boldsymbol{R})\} \quad , \tag{13}$$

をうる。この式で$\partial\boldsymbol{R}_j(t)/\partial t=0$（熱平衡状態）とすると，当然X線散漫散乱に関する松原の式が得られる。(13)はこの意味で松原理論のdynamicalな場合への拡張を表わす。

揺らぎのRPA緩和方程式

(13)を実際に用いる際には行列$\boldsymbol{W}_{jk}$を分子間相互作用で具体的に表現する必要がある。

多方位配向の場合，この評価をあまり厳密にしようとすれば式は必然的に繁雑となる。我々は双極子系のような長距離相互作用が主要であって，RPA乃至は分子場近似の評価が許されるものとしよう。このとき，$T \gtrsim T_C$ の無秩序相（分子場＝0）では

$$W_{jk}(l|m) \equiv W_{jk}^{lm} = \frac{1}{(1/s)} \frac{\exp\{-\beta J_{jk}^{lm}\}}{\sum_l \sum_m \exp\{-\beta J_{jk}^{lm}\}} \cong \frac{1}{s}(1-\beta J_{jk}^{lm}), \tag{14}$$

あるいは行列形で

$$\boldsymbol{W}_{jk} = \frac{1}{s}(\mathbf{I} - \beta \mathbf{J}_{jk}), \tag{15}$$

と表わせる。ここでBrout，鈴木・久保らの場合と同様T_C近傍では$\beta J \sim \frac{1}{z}$であり，$O(\frac{1}{z})$以上を無視する近似を用いた。[3]

一方s通りのすべての配向が同等であり，且つ簡単のためこれらの配向間の遷移確率がすべて等しい（この仮定は必ずしも必要でない）とすると，行列$\boldsymbol{a}$は

$$\boldsymbol{a} = \frac{1}{\tau}(\mathbf{1} - \frac{1}{s}\mathbf{I}) = \frac{s}{\tau}\mathbf{M},\ (\tau：緩和時間) \tag{16}$$

とまとめられる。

次に$P(\mu_j^l;t)$によって配向変数が時刻tで値μ_j^l（0または1）をとる確率を導入する（これは(9)の$P_j^l(t)$と異なり，$\sum_{\mu_j^l=0,1} P(\mu_j^l;t)=1$で規格化される）。明らかに$\mu_j^l$の時刻$t$での平均値は

$$\langle \mu_j^l(t) \rangle = \sum_{\mu_j^l=0,1} \mu_j^l P(\mu_j^l;t) = P(\mu_j^l=1;t) \tag{17}$$

ここで$P(\mu_j^l=1;t)$は時刻tでμ_j^lの値が1となる確率であり，これはj分子が配向lをとる確率：$P_j^l(t)$と全く同一の意味をもつ。同様に熱平衡の場合についても，$\langle \mu_j^l \rangle = P_j^l$をうる。従って

$$\langle \boldsymbol{\mu}_j(t) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu}_j \rangle = \boldsymbol{P}_j(t) - \boldsymbol{P}_j = \boldsymbol{R}_j(t) \tag{18}$$

以上3つの関係(15)，(16)，(18)を(13)に代入，この際$O(\boldsymbol{R})$の項を無視する線型近似を採用すれば，Fourier 変換してモード$\boldsymbol{q}$のゆらぎ$\langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle$に対する次の緩和方程式を

うる。

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle = -\frac{1}{\tau}\{\mathbf{1}+\beta \boldsymbol{MJ}(\boldsymbol{q})\} \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle, \ (\boldsymbol{q} \neq 0) \\ &\frac{\partial}{\partial t} \{\langle \boldsymbol{\mu}_0(t) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu}_0 \rangle\} = -\frac{1}{\tau}\{\mathbf{1}+\beta \boldsymbol{MJ}(0)\} \{\langle \boldsymbol{\mu}_0(t) \rangle - \langle \boldsymbol{\mu}_0 \rangle\}, \ (\boldsymbol{q}=0) \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

但し，これは線型緩和の近似であり，もし(13)で高次項O($\boldsymbol{R}$) ∝O($\langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle$) を考慮するときは当然ゆらぎのモード間相互作用が現われる。

(19)が先に述べたＲＰＡ理論[8]に該当するゆらぎの緩和方程式になっている事は，Ons－ager の関係を用いて容易に確められる。即ちOnsager[13]によれば，ゆらぎ$\langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle$の緩和は運動方程式：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle = -\boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{X}_q(t) \quad (20)$$

で記述される。ここに$\boldsymbol{X}_q(t)$ は〝流れ〟$\langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle$ に共役な〝力〟であって，これはまた〝流れ〟と次の一次関係で結ばれる（$\boldsymbol{\gamma}$ はOnsager の相反関係をみたす輸送係数）。

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{X}_q(t) = \boldsymbol{\Gamma}_q \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle, \\ &(\boldsymbol{\Gamma}_q)^{lm} = \frac{1}{kT} \partial^2 \mathscr{F}_q \quad \partial \langle \mu_q^{l*}(t) \rangle \partial \langle \mu_q^m(t) \rangle \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

但し$\mathscr{F}_q$ は自由エネルギーのモード$\boldsymbol{q}$ のゆらぎであり，これは(6), (7)を参照して

$$\mathscr{F}_q = kT \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle \{\boldsymbol{M}^{-1} + \beta \boldsymbol{J}(q)\} \langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle \quad (22)$$

従って

$$\boldsymbol{\Gamma}_q = \{ \boldsymbol{M}^{-1} + \beta \boldsymbol{J}(q)\} \quad (23)$$

であり，また$\boldsymbol{\gamma}$ として$\boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{M}/\tau$ の対称行列を用いれば，(20)からまさに緩和方程式(19)が得られることがわかる。

なお２方位配向の場合は

$$\langle \boldsymbol{\mu}_q(t) \rangle = \begin{bmatrix} \langle \mu_q^+(t) \rangle \\ \langle \mu_q^-(t) \rangle \end{bmatrix}, \boldsymbol{M} = \frac{1}{4}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \boldsymbol{J}(q) = \begin{bmatrix} -\mathrm{J}(q) & \mathrm{J}(q) \\ \mathrm{J}(q) & -\mathrm{J}(q) \end{bmatrix} \quad (24)$$

であり，μ_j^l ($l=\pm$) はIsingスピン変数 s_j ($=\pm1$) と $\mu_j^{\pm}=\frac{1}{2}(1\pm s_j)$ の関係にあにあるから

$$\langle \mu_q^{\pm}(t)\rangle=\frac{1}{2}\{1\pm\langle s_q(t)\rangle\}\ , \tag{25}$$

と書け，従って(19)はモード $\boldsymbol{q}$ のスピンの期待値 $\langle s_q(t)\rangle=\langle\mu_q^{+}(t)\rangle-\langle\mu_q^{-}(t)\rangle$ の運動方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle s_q(t)\rangle=-\frac{1}{\tau}\{1-\beta\tau(\boldsymbol{q})\}\langle s_q(t)\rangle \tag{26}$$

を与えるが，これは鈴木・久保の式[3]に他ならない。

Dynamical susceptibility tensor

揺動散逸定理に関する久保公式[3),14)]によれば，一般に動的感受率テンソルは

$$\boldsymbol{X}(\boldsymbol{q},\omega)=\boldsymbol{X}(\boldsymbol{q},0)-\frac{i\omega}{kT}\int_0^{\infty}\langle \boldsymbol{x}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{x}}_q(t)\rangle e^{-i\omega t}dt$$

で与えられる。但し $\boldsymbol{x}$ は外場に共役な物理量例えば電気的・磁気的分極のような任意のベクトル量（X線・中性子線等のdynamical from factorの場合には散乱振幅の如きスカラー量）であり，$\langle\boldsymbol{x}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{x}}_q(t)\rangle$ はそのFourier成分 $\boldsymbol{x}_q$ に関する時間相関テンソルを表わす。いま1つの分子が配向 l をとった時，その分極を表わす3次元ベクトルを $\boldsymbol{x}^l$ で表示する。すると j 格子点分子の時刻 t の分極：$\boldsymbol{x}_j(t)$ は配向変数 $\mu_j^l(t)$ を使って

$$\boldsymbol{x}_j(t)=\sum_{l=1}^{S}\boldsymbol{x}^l\mu_j^l(t)\ , \tag{28}$$

よって

$$\boldsymbol{x}_q(t)=\sqrt{N}\sum_{l=1}^{S}\boldsymbol{x}^l\mu_q^l(t)\ , \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned}&\langle\boldsymbol{x}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{x}}_q(t)\rangle=N\,\mathrm{Tr}\,\{\boldsymbol{X}\langle\boldsymbol{\mu}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_q(t)\rangle\}\ ,\\ &\qquad(\boldsymbol{X})^{lm}=\boldsymbol{x}^l\circ\widetilde{\boldsymbol{x}}^m\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

即ち$<\boldsymbol{x}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{x}}(t)>$は，ゆらぎの時間相関の行列$<\boldsymbol{\mu}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_q(t)$に帰着せしめられるが，これはＲＰＡの下で運動方程式(19)から容易に求めることができる。

$$\left.\begin{aligned}&<\boldsymbol{\mu}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_q(t)> = <\boldsymbol{\mu}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_q(0)> e^{-\widetilde{\boldsymbol{\Gamma}}(q)t/\tau}\\ &\boldsymbol{\Gamma}(\boldsymbol{q}) = [\boldsymbol{1}+\beta\boldsymbol{MJ}(\boldsymbol{q})]\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

ここに$<\boldsymbol{\mu}_q(0)\circ\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_q(0)>$はゆらぎ行列の熱平衡値(7)に他ならない。(30)，(31)を(27)に代入して，結局感受率テンソル$\boldsymbol{X}(\boldsymbol{q}\omega)$は

$$\boldsymbol{X}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{\mathrm{N}}{k\mathrm{T}}\,\mathrm{Tr}\,\{\hat{\boldsymbol{X}}[\boldsymbol{1}+\beta\hat{\boldsymbol{J}}(\boldsymbol{q})+i\omega\tau\boldsymbol{1}]^{-1}\} \tag{32}$$

とまとめられる。但し，

$$\hat{\boldsymbol{X}} \equiv \boldsymbol{M}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{X}\boldsymbol{M}^{\frac{1}{2}}\ ,\ \hat{\boldsymbol{J}}(\boldsymbol{q}) \equiv \boldsymbol{M}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{M}^{\frac{1}{2}},\quad \boldsymbol{M}^{\frac{1}{2}} \equiv \frac{1}{\sqrt{\mathrm{s}}}(\boldsymbol{1}-\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{s}}) \tag{33}$$

あるいは$\hat{\boldsymbol{J}}(\boldsymbol{q})$を対角形にする表示では（$\lambda_l(\boldsymbol{q})$をその固有値として）

$$\boldsymbol{X}(\boldsymbol{q},\omega) = \frac{\mathrm{N}}{k\mathrm{T}}\sum_{l=1}^{\mathrm{s}}\frac{[\boldsymbol{U}\hat{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{U}^{-1}]_{ll}}{1+\beta\lambda_l(\boldsymbol{q})+i\omega\tau} \tag{34}$$

となり，一般に多分散・Debye 型となる。(34)は勿論２方位配向の場合には，鈴木・久保の導いた感受率の式[3]に一致し，一方静的な多方位配向の場合は，松原のＸ線散漫散乱の強度式[5]に全く類似の式となる。

電気双極子の三方位配向モデル※

単純立方格子（格子定数ａ）上に，電気双極子モーメント$\boldsymbol{P}$があって，これらがx≡〔100〕，y≡〔010〕，z≡〔001〕の３方向のみを取りうるものとする。
双極子モーメントが自由回転するモデルについての計算はあるが，[15),16)] これは電荷雲の重なりのような隣接分子間の反撥力のために，結晶内分子（に固定された双極子モーメント）

※　このモデルについての計算は，堺由紀夫氏によってなされた。前述の理論を含め，その詳細は近く J.P.S.J. に発表の予定。

の取りうる方位が上記のように3通りに指定されるという想定の1モデルである。

(8)式によればT_Cと$\boldsymbol{q}_0$を決定するためには，$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{q})$従ってdipolar sumの値を必要とする。このようなdipolar sumに対してCohen & Kefferの結果を用い，(8)の行列式を数値的に解いた結果，波数$\boldsymbol{q}_0$は$\boldsymbol{q}_0=(\pi/a, \pi/a, 0)$のantiferro型，$T_C$は$T_C=1.784\,|\boldsymbol{p}|^2/ka^3$，最低エネルギーEは$E=-2.676N|\boldsymbol{p}|^2/a^3$と求まった。これらの結果は例えばLuttinger & Tisza，Laxらのそれと比較されるべきものであろう。一方ゆらぎの緩和と感受率テンソルは，とくに興味のあるモード$\boldsymbol{q}_0(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$に注目するとき，$T_C$近辺で次の如くふるまう。

$$\left.\begin{aligned}
S^x_{q_0}(t) &\equiv \langle\mu^x_{q_0}(t)\rangle - \langle\bar{\mu}^x_{q_0}(t)\rangle = S^x_{q_0}(0)\exp\left\{-\left(1+0.892\beta\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{a^3}\right)t/\tau'\right\}\\
S^y_{q_0}(t) &\equiv \langle\mu^y_{q_0}(t)\rangle - \langle\bar{\mu}^y_{q_0}(t)\rangle = S^y_{q_0}(0)\exp\left\{-\left(1+0.892\beta\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{a^3}\right)t/\tau'\right\}\\
S^z_{q_0}(t) &\equiv \langle\mu^z_{q_0}(t)\rangle - \langle\bar{\mu}^z_{q_0}(t)\rangle = S^z_{q_0}(0)\exp\left\{-\left(1-1.784\beta\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{a^3}\right)t/\tau'\right\}
\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\boldsymbol{X}^{xx}(\boldsymbol{q}_0,\omega)=\boldsymbol{X}^{yy}(\boldsymbol{q}_0,\omega)=\frac{N|\boldsymbol{p}|^2}{3kT}\frac{1}{\left(1+0.892\beta\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{a^3}\right)+i\omega\tau'}\\
&\boldsymbol{X}^{zz}(\boldsymbol{q}_0,\omega)=\frac{N|\boldsymbol{p}|^2}{3kT}\frac{1}{\left(1+1.784\beta\frac{|\boldsymbol{p}|^2}{a^3}\right)+i\omega\tau'}\\
&\boldsymbol{X}^{\perp}(\boldsymbol{q}_0,\omega)=0\ ,\qquad \tau'\equiv\frac{5}{4}\tau
\end{aligned}\right\} \tag{36}$$

(35)，(36)ではx，y，z成分間に相関がないが，それはこの特定波数$\boldsymbol{q}_0=(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$のモードの場合だけであり，一般には必ずしもそうでない。またゆらぎのcritical slowing downおよび感受率テンソルの$\omega=0$の発散がおこるのは，いずれもz成分（分極の横波成分）のみであり，これは双極子・相互作用の異方性の特徴を表わしている。[18] なお(35)，(36)で緩和時間が$\tau'\equiv\frac{5}{4}\tau$となったのは，双極子モーメントの90°回転に対する緩

和時間をτとし，その180°回転（反転）に対する直接の緩和素過程を無視（禁止）したためである。

まとめ

多方位の配向相転移の統計理論とそのdynamicsとを，ゆらぎ理論の立場に立ってＲＰＡで考察した。Ising 系に対するBrout のＲＰＡ理論，Glauber，鈴木・久保のdynamics，多方位配向系に対する松原のX線散漫散乱理論など，従来の理論との関係を明らかにしつつ，これらを統一的に含む簡潔で一般的な理論を定式化することができた。多方位配向という複雑な対象に対して，〝理論の簡潔さ〟は好ましい事である。しかし近似度の点では，(i)ＲＰＡ乃至は分子場の近似，(ii) Zernike・松原の近似，(iii)線型緩和の近似など，改良すべき箇所がまだ残されている。なおT_C以下の秩序相に関する議論もまた今後に必要な考察である。

一方この種の問題では，分子配向と格子変形の間の相互作用が，本質的に見逃し得ない課題の１つとなる。この問題に対して，我々のゆらぎ理論の立場は，Hamiltonian(2)を

$$H=\frac{1}{2}\sum_j\sum_k\tilde{\boldsymbol{\mu}}_j\boldsymbol{J}(\boldsymbol{R}_j+\boldsymbol{\mu}_j,\boldsymbol{R}_k+\boldsymbol{\mu}_k)\boldsymbol{\mu}_k \tag{37}$$

と置き

$$\left.\begin{aligned}&\boldsymbol{J}(\boldsymbol{R}_j+\boldsymbol{\mu}_j,\boldsymbol{R}_k+\boldsymbol{\mu}_k)=\boldsymbol{J}(\boldsymbol{R}_j,\boldsymbol{R}_k)+\nabla\boldsymbol{J}(\boldsymbol{R}_j,\boldsymbol{R}_k)(\boldsymbol{\mu}_j-\boldsymbol{\mu}_k)+\cdots\\&\equiv\boldsymbol{J}_{jk}+\boldsymbol{J}'_{jk}(\boldsymbol{\mu}_j-\boldsymbol{\mu}_k)+\cdots,\\&\boldsymbol{\mu}_j=\sum_{q,\lambda}\frac{1}{\sqrt{Nm}}\mathbf{e}(\boldsymbol{q},\lambda)Q_{q\lambda}e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{R}_j},\ (Q_{q\lambda}:\text{phonon の基準座標})\end{aligned}\right\} \tag{38}$$

とすれば，Hは

$$H=H_{\text{orient.}}+H_{\text{phon.}}+H_{\text{coup.}} \tag{39}$$

$$H_{\text{orient.}}=\frac{1}{2}\sum\sum\tilde{\boldsymbol{\mu}}_j\boldsymbol{J}_{jk}\boldsymbol{\mu}_k, \tag{40}$$

$$\left.\begin{aligned} H_{\mathrm{phon.}} &= \frac{1}{2}\sum_{q\lambda}\left\{P^{*}_{q\lambda}P_{q\lambda}+\omega^{2}_{q\lambda}Q^{*}_{q\lambda}Q_{q\lambda}\right\}\ , \\ H_{\mathrm{coup.}} &= \frac{1}{2}\sum_{q}\sum_{q'}\sum_{\lambda}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{q+q'}\boldsymbol{G}_{qq'\lambda}\boldsymbol{\mu}_{q'}Q_{q\lambda}\ , \\ \boldsymbol{G}_{qq'\lambda} &\equiv \frac{1}{\sqrt{Nm}}\sum_{k}\boldsymbol{J}'_{jk}\,e^{i\boldsymbol{q}'n_{k}\boldsymbol{a}}\left(1-e^{-i\boldsymbol{q}n_{k}\boldsymbol{a}}\right) \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

即ち，２方位配向系に対するspin － phonon coupling 理論と同様に，多方位配向一格子変形の相関の問題を定式化できる点で注目してよい。そしてこれはplastic crystalや液晶の問題などにも応用しうるであろう。

参考文献

1) R. Brout : *Phase Transitions* (W. A. Benjamin, 1965).

2) R. J. Glauber : J. Math. Phys. **4** (1963) 294.

3) M. Suzuki and R. Kudo : J. Phys. Soc. Japan **24** (1968) 57.

4) Y. Yamada and T. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **21** (1966) 2167.
H. Terauchi and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **33** (1972) 446.
Y. Yamada, Y. Fujii and H. Terauchi : J. Phys. Soc. Japan **28** Suppl. (1970) 274.
Y. Fujii and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1676.

5) 松原武生 : X線 **6** (1950) 15.
T. Matsubara : Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **41** (1963) 131.

6) 小田孜，松原武生 : X線 **6** (1950) 27.

7) S. Yamamot and Y. Shinnaka : J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 724.
H. Terauchi : private communication.

8) S. Naya : J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 340.

9) K. Miyakawa, N. Hijikuro and H. Mori : J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 944.

10) H. Nakano : Prog. Theor. Phys. **50** (1973) 1510.

11) 小口武彦：磁性体の統計理論（裳華房）第9章 P. 261.

T. Oguchi and I. Ono : J. Appl. Phys. **39** (1968) 1353.

12) F. Zernike : Physica **7** (1940) 565.

13) L. Onsager : Phys. Rev. **37** (1931) 1105 , **38** (1931) 2265.

14) R. Kubo : J. Phys. Soc. Janan **12** (1957) 570.

15) J. M. Luttinger and L. Tisza : Phys. Rev. **70** (1946) 954.

16) M. Lax : J. Chem. Phys. **20** (1952) 1351.

17) M. H Cohen and K. F. Keffer : Phys. Rev. **99** (1955) 1128.

18) M. Tokunaga : Prog. Theor. Phys. **51** (1974) 1002.

19) H. Terauchi , Y. Noda and Y. Yamada : J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 1560.

Y. Yamada , M. Mori and Y. Noda : J. Phys. Soc. Japan **32** (1972) 1565.

20) E. Pytte : Phys. Rev. **B 10** (1974) 2039.