

分子場近似の order-parameter 展開

と 1 次・2 次相転移の考察

— 中野理論との比較・誘電体モデルへの適用について —

関学大・理 南部信次, 納 繁男

§ 1 はじめに

$\text{He}^3\text{-He}^4$ mixture の tricritical point に対する Blume らの研究¹⁾や, 強(反強)磁性体の 1 次・2 次転移の問題^{2,3)}の考察などにみられるように相転移の次数の問題を個々の微視的なモデルに基づいて議論する研究が最近盛んである。しかし一般にこれらの場合, 系は複雑であり今のところ精細な近似に基づく統計力学的手法の計算を進める事はなされておらず, 多くの場合分子場近似が採用され, また Landau 型の order-parameter 展開の方法を援用して有効な成果が収められている。

このような分子場近似の範囲内で, 1 次・2 次相転移を扱う統計力学理論として最近の中野らの一連の研究がある。^{4~7)}中野らは分配関数を鞍部点法で評価する方法に基づき, 自由エネルギーおよびその order-parameter 展開を得, これを種々のモデルに適用して 1 次・2 次転移の興味ある考察を行った。一方筆者らもまた, これとは独立に Landau 型 order-parameter 展開を導出する一方法を提案し, ミクロ変数の cumulant 平均でその展開係数を構成する formula を与え(以後論文 I として参照する。see ref. 8)), dipole 系の 1 次・2 次転移の問題にこれを適用した。両者の展開式は一致するが, この報告ではこれらが共にいわゆる分子場理論の手法 — 分子場の仮定と self-consistent equation の設定 — の下に, 見透しよく統一的に得られることを明らかにし, 改めて前二者との関係を比較検討したい(§ 2)。同時に誘電体モデルへの適用を念頭において, 3 次元 order-parameter への拡張を与え, 設定された種々の誘電体モデルの 1 次・2 次転移を考察し, その特徴が微視変数にどのように依存するかを調べる(§ 3)。またこの方法は最近特に関心のもたれている Commensurate, Incommensurate, 構造相転移など複素 order-parameter を扱う場合へも容易に拡張可能であって, そのような場合を想定した複素 order-parameter 展開の考察をも合せて行う(§ 4)。

§ 2 分子場理論の手法に基づく order-parameter 展開

2.1 Basic formulation

Hamiltonian H を次のように仮定する。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{jk} V_{jk} x_j x_k - \sum_j E_j x_j, \quad (1)$$

ここで, V_{jk} は j - k site 間の interaction parameter, x_j は j site のミクロ状態を指定する random 変数 (いくつかの discrete な spin-like value または, bound された continuous value を取りうるものとする), E_j は x_j に conjugate な外場である。 x_j の規格化された分布関数を $w(x_j)$ とすると系の分配関数は

$$Z = \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_N \{ \prod_j w(x_j) \} e^{-\beta H}, \quad (2)$$

と書ける。ここで分子場理論の手法に従って Hamiltonian (1) を

$$H \simeq \sum_j \mathcal{M}(j), \quad \mathcal{M}(j) = \left\{ \sum_k V_{jk} \bar{x}_k - E_j \right\} x_j, \quad (3)$$

と置き換える。するとこの近似での分配関数 Z_0 は,

$$Z_0 = \prod_j Z_{0j} \quad Z_{0j} = \langle \exp \{ -\beta \mathcal{M}(j) \} \rangle, \quad (4)$$

となる。ただし, $\langle \quad \rangle$ は $\langle e^{-\beta \mathcal{M}(j)} \rangle = \int dx_j e^{-\beta \mathcal{M}(j)} w(x_j)$: 即ち分布関数 $w(x_j)$ についての moment average を意味し, 一方(3)式中の $\bar{x}_k$ は分子場理論の立場では, self-consistent に決められるべき, x_k の熱平均値であって両者の平均は異なる事を注意する。さて, さまざまな状態の中から, 1つの order が実現されるものとし, これを指定する波数ベクトルを $\mathbf{q}$, 対応する order-parameter を $\xi_{\mathbf{q}}$, これに conjugate な外場を $E_{\mathbf{q}}$ と書く。このとき

$$\bar{x}_k = \xi_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k}, \quad (5)$$

$$E_j = E_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (6)$$

と置くことが許されよう。(5), (6)は(3)式中の $\bar{x}_k$, E_j が各格子点毎に $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$ で変調されている事を表わす。ただし, 今は $\xi_{\mathbf{q}}$, $E_{\mathbf{q}}$ を実数と仮定する (複素数の場合は § 4 で取り扱う。(5), (6)の左辺は実数であるから, 考えている波数 $\mathbf{q}$ は zone center または,

分子場近似の order-parameter 展開と 1 次・2 次相転移の考察
zone boundary 即ち $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \pm 1$ の場合にかぎられる)。 (3)~(6) を用いて Z_{0j} は容易に
次のように書ける。

$$Z_{0j} = \langle \exp(u_{\mathbf{q}} x_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}) \rangle \quad (7)$$

ただし,

$$u_{\mathbf{q}} \equiv -\beta V(\mathbf{q}) \xi_{\mathbf{q}} + \beta E_{\mathbf{q}}, \quad (8)$$

であり, $V(\mathbf{q})$ は V_{jk} の lattice Fourier sum である。(7) 式の Z_{0j} は random 変数 x_j につ
いての平均操作に関する moment generating function の形をしているから, $\log Z_0$ は,
次の cumulant generating function の形に与えられる。

$$\mathcal{G}(u_{\mathbf{q}}) = \log Z_0 = \sum_j \log \langle \exp(u_{\mathbf{q}} x_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}) \rangle. \quad (9)$$

これを cumulant 展開の形に書き下せば,

$$\mathcal{G}(u_{\mathbf{q}}) = N \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u_{\mathbf{q}}^{2n} \langle x_j^{2n} \rangle_c}{(2n)!}, \quad (10)$$

を得る。ただし, $\langle x_j^{2n} \rangle_c \equiv \langle x_j^{2n} \rangle$ (j に independent) とし, また簡単のため w
(x_j) が symmetric な分布, すなわち奇数ベキの moment 平均は 0 と仮定した。

さて分子場理論の手法通りに, ここで $\bar{x}_k$, すなわち order-parameter $\xi_{\mathbf{q}}$ に対する
self-consistent eq. を立てると,

$$\xi_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial u_{\mathbf{q}}} \mathcal{G}(u_{\mathbf{q}}) \equiv \frac{1}{N} \mathcal{G}'(u_{\mathbf{q}}), \quad (11)$$

が得られる。この(11)式の逆関数 $u_{\mathbf{q}} = \mathcal{G}'^{-1}(N\xi_{\mathbf{q}})$ 及び(8)式を用いれば, 1 粒子当りの自
由エネルギーに対する表式が次のごとく与えられる。

$$f/kT = \beta \int E_{\mathbf{q}} d\xi_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} \beta V(\mathbf{q}) \xi_{\mathbf{q}}^2 + \int \mathcal{G}'^{-1}(N\xi_{\mathbf{q}}) d\xi_{\mathbf{q}}. \quad (12)$$

ここに得た self-consistent eq. (11) 式及び自由エネルギーの表式(12)は, 中野達の論文にお
ける鞍部点を決定する式, 及び彼等の得た自由エネルギーの表式にそれぞれ一致する事
を指摘しておこう。もし $\mathcal{G}(u_{\mathbf{q}})$ が比較的簡単な解析関数として求まり, さらに上記の逆
関数 $\mathcal{G}'^{-1}(N\xi_{\mathbf{q}})$ も容易に計算し得て(12)の積分が実行可能ならば, 自由エネルギーを閉

南部信次・納 繁男

じた形に導出しうる。実際 Ising spin のように random 変数が簡単な分布に従うような場合にはよい。しかし、少し複雑な分布関数になると、このことは必ずしもそう実行容易なことではなかろう。もし(12)の自由エネルギーを Landau 型の order-parameter 展開形：

$$f/kT = \frac{1}{2} A \xi_q^2 + \frac{1}{4} B \xi_q^4 + \frac{1}{6} C \xi_q^6, \quad (13)$$

に求めるのが目的ならばむしろ $\mathcal{G}(u_q)$ に対する(10)式の cumulant 展開形を援用するのが便利である。即ち(10), (11), (12)から簡単な Legendre 変換を用いて、(13)式の order-parameter 展開の係数 A, B, C は

$$A = (\beta V(q) + \langle x^2 \rangle_c^{-1}), \quad (14)$$

$$B = -\langle x^4 \rangle_c / 6 \langle x^2 \rangle_c^2, \quad (15)$$

$$C = (10 \langle x^4 \rangle_c^2 / \langle x^2 \rangle_c^7 - \langle x^6 \rangle_c / \langle x^2 \rangle_c^3) / 120, \quad (16)$$

と求まる。この結果は、我々が I で得た結果に完全に一致する。即ち中野らの方法と、我々の論文 I とが共に分子場理論の手法により統一的に導出しうる事が示せた。展開式(13)に基づき、1次・2次転移を議論する場合には(14)~(16)はミクロな random 変数の cumulant 平均ですべて構成されているので、問題は直接モデルに応じてこれらを求めるだけでよいという利点をもつ。

2.2 分布関数 $w(x)$ と cumulant 平均 $\langle x^n \rangle_c$ についてのコメント

先に述べた単純な Ising spin の場合や、後述 (§ 3.2) の箱型ポテンシャルの場合には、 $w(x)$ は

$$w(x) = \frac{1}{2} \delta(1-x^2), \quad w(x) = \begin{cases} 1/2a & \text{for } -a < x < a \quad (\text{内部}) \\ 0 & \text{otherwise} \quad (\text{外部}) \end{cases} \quad (17)$$

と取られる。従って moment 平均：

$$\langle x^n \rangle = \int w(x) x^n dx, \quad (18)$$

あるいは、これから作られる cumulant 平均 $\langle x^n \rangle_c$ はすべて温度に independent であ

分子場近似の order-parameter 展開と 1 次・2 次相転移の考察
 り、このような場合には(13)式において A のみが $(T-T_0)$ の温度変化をし (14 式参照)、
 他の高次の係数 B、C 等はすべて温度依存性をもたない。従って、これは通常このよう
 な仮定の下に行われる Landau 現象論と全く並行に、微視的考察が進められる。しかし
 例えば一体の非調和ポテンシャル $U(x)$ 中に bound されたイオン変位のような場合、
 $w(x)$ はボルツマン因子の形：

$$w(x) = e^{-\beta U(x)} / \int e^{-\beta U(x)} dx \quad (19)$$

と取られるべきであろう。このような場合には(13)の B、C は当然温度依存性をもつ。こ
 の他にも、例えば温度に依存した縮退度をもつ spin 型変数のモデル (Blume²⁾ 山下・
 中野⁶⁾、二成分からなる混合系のモデル (Blume 他¹⁾) などでは、B、C が温度依存
 性をもったり、場合によっては (混合系)、化学ポテンシャルの関数であったりする。
 これらの場合には一般に複雑な様相の相変化が得られ、逐次相転移など問題はむしろ興
 味ある議論に発展する事はよく知られているが、しかし Landau 型の order-parameter 展
 開(13)だけにたよっては、必ずしも完全を期し難い場合があるので注意を要する (see ref.
 6))。このときは(12)に立ちもどる必要がある。

最近、西川・中野⁵⁾ は分布関数 (図 1 参照) が、

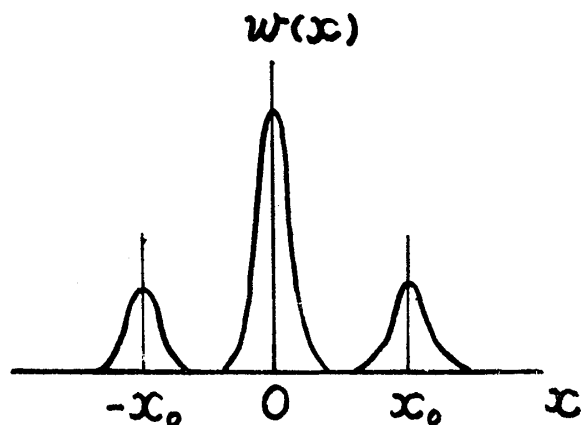


図 1

$$w(x) = \frac{s_a}{s} \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-ax^2} + \frac{s_b}{s} \sqrt{\frac{b}{\pi}} \{ e^{-b(x+x_0)^2} + e^{-b(x-x_0)^2} \} \quad (20)$$

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} w(x) dx = 1, \quad s \equiv s_a + 2s_b, \quad x_0 = 1 \right) \quad (20)$$

で与えられる Continuous Ising model を考察した。ここに s_a , s_b , $x_0 (= 1)$ は温度に依存しない定数と仮定される。したがってこの場合は(15)から

$$B \propto -\langle x^4 \rangle_c = 3\langle x^2 \rangle^2 - \langle x^4 \rangle \quad (21)$$

の正負によって、転移の次数が判定される。即ち比 $\langle x^2 \rangle^2 / \langle x^4 \rangle$ (Gauss 分布に対しては 3, それからの外れは分布の non-Gaussianity を表わす尺度 “flatness factor” として知られている) が 3 から大・小さい側の側に傾くかが、転移の 1 次・2 次を分ける。今の場合は(20)を(18), (21)に用いて、直ちに

$$B \propto 4 - D(3\alpha^2 - 2) \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{for 2nd order} \\ < 0 & \text{for 1st order} \end{array} \right. \quad (22)$$

$$D \equiv s_a / s_b, \quad \alpha \equiv 1 - (2a)^{-1} - (2b)^{-1}$$

と求まるが、これは西川・中野の結果 (symmetric case) に他ならない。もしここで $x = 0, \pm x_0$ に minimum をもつような three minimum potential に対する Boltzmann 因子を近似的に分布関数(20)で代用する場合は、変位型の強誘電体モデルとして興味もたれるが、このときは a, b, s_a, s_b が $\beta \equiv 1/kT$ の関数となるので、解析は必ずしも楽ではない。

§ 3 3次元 Order-Parameter 展開と誘電体モデルへの適用

前節で示した分子場理論の手法は、3次元 order-parameter : $\xi_{\mathbf{q}} = (\xi_{\mathbf{q}}^{(1)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(2)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(3)})$ の場合へも拡張しうる。得られる order-parameter 展開式はもちろん論文 I のそれと一致し、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} f/kT = & \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu} A^{(\lambda \nu)} \xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)} \xi_{\mathbf{q}}^{(\nu)} + \frac{1}{4} \sum_{\lambda} B^{(\lambda)} \xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)^4} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\lambda > \nu} C^{(\lambda \nu)} \xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)^2} \xi_{\mathbf{q}}^{(\nu)^2} + \frac{1}{6} \sum_{\lambda} D^{(\lambda)} \xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)^6} \end{aligned} \quad (23)$$

($\lambda, \nu = 1, 2, 3$)

$$\left. \begin{aligned}
 A^{(\lambda\nu)} &= \beta V^{(\lambda\nu)}(\mathbf{q}) + \langle x_\lambda^2 \rangle_c^{-1} \delta_{\lambda\nu}, \quad B^{(\lambda)} = -\frac{1}{6} \frac{\langle x_\lambda^4 \rangle_c}{\langle x_\lambda^2 \rangle_c^2} \\
 C^{(\lambda\nu)} &= -\frac{1}{2} \frac{\langle x_\lambda^2 x_\nu^2 \rangle_c}{\langle x_\lambda^2 \rangle_c^2 \langle x_\nu^2 \rangle_c^2}, \quad D^{(\lambda)} = \frac{1}{120} \left\{ 10 \frac{\langle x_\lambda^4 \rangle_c^2}{\langle x_\lambda^2 \rangle_c^7} - \frac{\langle x_\lambda^6 \rangle_c}{\langle x_\lambda^2 \rangle_c^3} \right\}
 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

ただし、random 変数 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ の各成分: x_λ ($\lambda = 1, 2, 3$) の分布は symmetric で、これの奇数ベキに関する moment 平均は 0 になるものと仮定し、また簡単のため展開の 6 次の項については、cross term: $\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)4} \xi_{\mathbf{q}}^{(\nu)2}$, $\xi_{\mathbf{q}}^{(1)2} \xi_{\mathbf{q}}^{(2)2} \xi_{\mathbf{q}}^{(3)2}$ は省略した。(詳細は I を参照)。以下(23), (24)に基づいて、多方位配向をとる dipole の秩序-無秩序型モデルと、箱型ポテンシャル内を動く変位型モデルの 2 つの場合について行ったモデル計算結果を示す。

3.1 dipole の多方位配向モデル

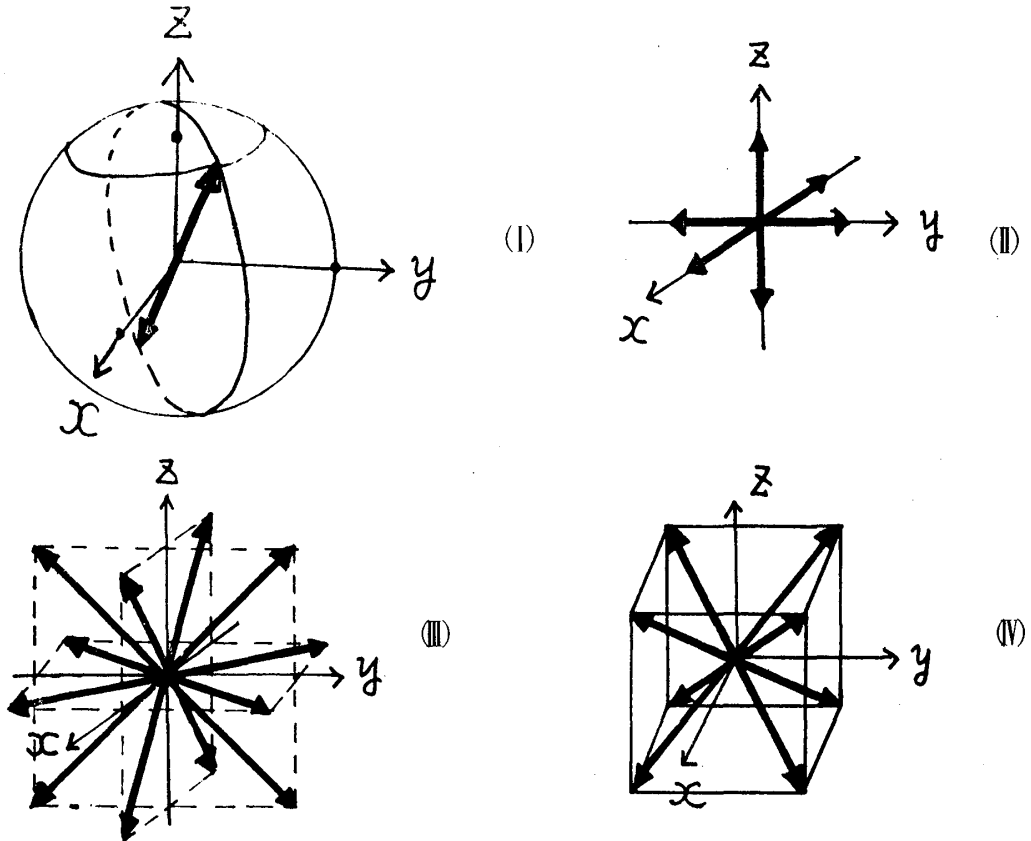


図 2 (I)自由回転, (II)<001>配向, (III)<011>配向, (IV)<111>配向

単純立方格子の各格子点上で、大きさ μ_a または μ_b の dipole が、それぞれ statistical weight p および q ($p+q=1$) で多方位の配向 (または自由回転) をとるものとする。配向のタイプとしては次の 4 つの場合 (図 2) を考える。

$$(I) \text{自由回転}, (II) [001] \text{配向}, (III) [011] \text{配向}, (IV) [111] \text{配向} \quad (25)$$

このとき分布関数 $w(x_1, x_2, x_3)$ は、

$$w(x_1, x_2, x_3) = pw_a(x_1, x_2, x_3) + qw_b(x_1, x_2, x_3) \quad (26)$$

ここに w_a, w_b は dipole μ_a, μ_b の配向に対するそれぞれの分布関数で (25) の 4 つの各場合に対して

$$\left. \begin{aligned} (I) \quad w_i^{(I)} &= \frac{1}{4\pi} \delta(\mu_i^2 - x_1^2 - x_2^2 - x_3^2) \quad (i = a \text{ or } b) \\ (II) \quad w_i^{(II)} &= \frac{1}{6} \{ \delta(\mu_i^2 - x_1^2) \delta(x_2) \delta(x_3) + \delta(x_1) \delta(\mu_i^2 - x_2^2) \delta(x_3) \\ &\quad + \delta(x_1) \delta(x_2) \delta(\mu_i^2 - x_3^2) \} \\ (III) \quad w_i^{(III)} &= \frac{1}{12} \left\{ \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_1^2\right) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_2^2\right) \delta(x_3) \right. \\ &\quad + \delta(x_1) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_2^2\right) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_3^2\right) \\ &\quad \left. + \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_1^2\right) \delta(x_2) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{2} - x_3^2\right) \right\} \\ (IV) \quad w_i^{(IV)} &= \frac{1}{8} \delta\left(\frac{\mu_i^2}{3} - x_1^2\right) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{3} - x_2^2\right) \delta\left(\frac{\mu_i^2}{3} - x_3^2\right) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

である。さて、展開 (23) で D は安定化のための正の定数とみなすと、転移の次数を決める 4 次の係数 B, C (立方対称性の故に、 $B^{(1)} = B^{(2)} = B^{(3)} = B$, $C^{(12)} = C^{(23)} = C^{(31)} \equiv C$) は (26), (27) を (24) に用いて、

$$B = \frac{9}{2} \{ (p\mu_a^2 + q\mu_b^2)^2 - K_B (p\mu_a^4 + q\mu_b^4) \} / (p\mu_a^2 + q\mu_b^2)^4 \quad (28)$$

$$C = \frac{9}{2} \{ (p\mu_a^2 + q\mu_b^2)^2 - K_C (p\mu_a^4 + q\mu_b^4) \} / (p\mu_a^2 + q\mu_b^2)^4 \quad (29)$$

と求まる。ただし、 K_B, K_C の値は (25) の (I) ~ (IV) の各場合に対して、それぞれ表 1 に示された通りである。

分子場近似の order-parameter 展開と 1 次・2 次相転移の考察

	(I)	(II)	(III)	(IV)
K_B	3/5	1	1/2	1/3
K_C	3/5	0	3/4	1

表 1

立方対称性の故に, order-parameter $\xi_{\mathbf{q}} = (\xi_{\mathbf{q}}^{(1)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(2)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(3)})$ の出現の方向は, $[001]$, $[011]$, $[111]$ のいずれかに限られると仮定し, dipole 相互作用の lattice Fourier sum $V^{(\lambda\nu)}(\mathbf{q})$ の値を用いて, これら 3 方向に対する自由エネルギーの表式: $f_{[001]}$, $f_{[011]}$, $f_{[111]}$ を比較検討すれば, 波数は $\mathbf{q} = (\pi/d, \pi/d, 0)$, order-parameter の出現

方向は $[001]$: $\xi = (0, 0, \xi)$ で, このとき,

$$f_{[001]}/kT = \frac{1}{2} \{ 3(p\mu_a^2 + q\mu_b^2)^{-1} - 5.352\beta e^2 d^{-3} \} \xi^2 + \frac{1}{4} B \xi^4 + \frac{1}{6} D \xi^6 \quad \left(\begin{array}{l} d: \text{格子定数} \\ e: \text{イオンのチャージ} \end{array} \right) \quad (30)$$

となることが導かれる (I を参照)。従って転移の次数は, この場合 C に依存せず, (28) の B の正負により定まる。(I)~(IV) の 4 つの配向に対応する K_B の値 (表 1) に対して 1

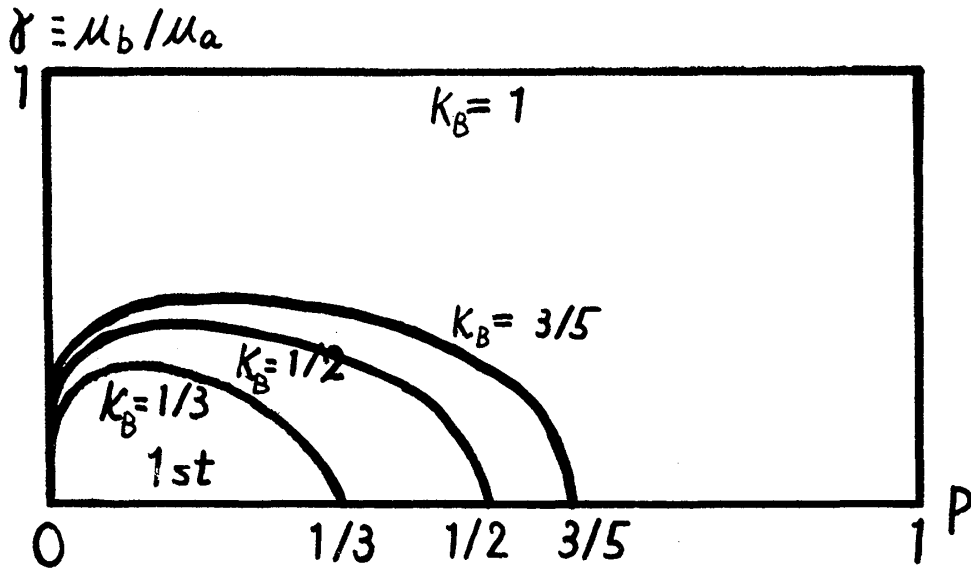


図 3 $p-r$ 平面における転移の次数の boundary line。内側が 1 次転移の領域である。

次・2 次を分かつ $B=0$ の boundary line を, $p-r$ ($r \equiv \mu_b/\mu_a$) 平面内に図示したも

南部信次・納 繁男

のが図 3 であり、曲線の内（下）側が 1 次転移、外（上）側が 2 次転移の領域を示す。この図から K_B の値が大きくなるにつれて 1 次転移の領域が広くなり、 $K_B = 1$ で全領域が 1 次転移となることがわかる。 $K_B = 1$ （[001] 配向）の場合、 $p = 0, 1$ および $r = 1$ の境界線上の特別な場合を除いて常に 1 次転移となる事は興味深い。

同様の考察は(I)~(IV)の配向を mix したようないろいろの他のモデルに対しても容易に拡張しうる。例えば、dipole μ_a の [001] 配向と μ_b の [111] 配向を statistical weight p, q で mix した場合：

$$w(x_1, x_2, x_3) = pw_a^{(II)} + qw_b^{(IV)} \quad (31)$$

では、図-3とは非常に趣を異にする $p-r$ 平面の boundary line が得られるが（Iを参照），このような場合の詳細な考察はここでは割愛する。

3.2 箱型ポテンシャル内を動く変位型モデル

3.1 と同様の考察を今度は箱型ポテンシャル内を動く変位型モデルに適用してみる。変位型の誘電体モデルとしては、(19)のような非調和ポテンシャルを採用することがより望ましいが、箱型ポテンシャルは一つの簡単化されたモデルと見做しうるであろう。

タイプとしては、箱の形（その内部を自由に動きうる領域の形）として、次の 3 つの場合を考える。

$$(I) \text{ 球} \quad (II) \text{ 立方体} \quad (III) \text{ 正八面体} \quad (32)$$

上記の 3 つの場合について、その大きさが a または b で指定される箱型ポテンシャルが、statistical weight p, q ($p+q=1$) で存在するものとする（ $2a, 2b$ は(I)(II)(III)に対応して、それぞれ球の直径、立方体の一辺、頂点を結ぶ対角線の長さを表わす）。このとき、order-parameter 展開(23)の 4 次の係数 B, C （立方対称を仮定）は再び(28), (29)の形

$$\left. \begin{aligned} B &= \alpha \cdot \{ (pa^2 + qb^2)^2 - K'_B(pa^4 + qb^4) \} / (pa^2 + qb^2)^4 \\ C &= \alpha \{ (pa^2 + qb^3)^2 - K'_C(pa^4 + qb^4) \} / (pa^2 + qb^2)^4 \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

となるが、ここに α は 3 つのモデルによって異なる定数である、 K'_B, K'_C の値は、表 2 のごとくなる。3.1 と同様に D を正の定数として、order-parameter の出現方向を [001] [011], [111] のいずれかと仮定しこれに対応する自由エネルギー：

表 2

	(I)	(II)	(III)
K'_B	4/7	3/5	20/21
K'_C	4/7	1	10/21

$$\left. \begin{aligned}
 f_{[001]}/kT &= \frac{1}{2}A\xi^2 + \frac{1}{4}B\xi^4 + \frac{1}{6}D\xi^6, \quad \text{for } \xi = (0, 0, \xi) \\
 f_{[011]}/kT &= \frac{1}{2}A\xi^2 + \frac{1}{8}(B+C)\xi^4 + \frac{1}{24}\xi^6, \quad \text{for } \xi = \left(0, \frac{\xi}{\sqrt{2}}, \frac{\xi}{\sqrt{2}}\right) \\
 f_{[111]}/kT &= \frac{1}{2}A\xi^2 + \frac{1}{12}(B+2C)\xi^4 + \frac{1}{54}D\xi^6, \quad \text{for } \xi = \left(\frac{\xi}{\sqrt{3}}, \frac{\xi}{\sqrt{3}}, \frac{\xi}{\sqrt{3}}\right)
 \end{aligned} \right\} (34)$$

$$(\xi^2 = |\xi|^2 = \xi^{(1)2} + \xi^{(2)2} + \xi^{(3)2})$$

を比較、解析する。ただし簡単のため、相互作用の lattice Fourier sum $V_{(\mathbf{q})}^{(\lambda\nu)}$ は等方的で、かつ $\mathbf{q} = 0$ の ferro mode が秩序化すると仮定した ($V_{(\mathbf{q})}^{(\lambda\nu)} = V(0)\delta_{\lambda\nu}$)。 (34) より、1 次・2 次転移と、order-parameter ξ の出現方向とは、これを B, C に対する条件として B-C 平面に図示することができる。これを示したものが図 4 である (1st と 2nd の

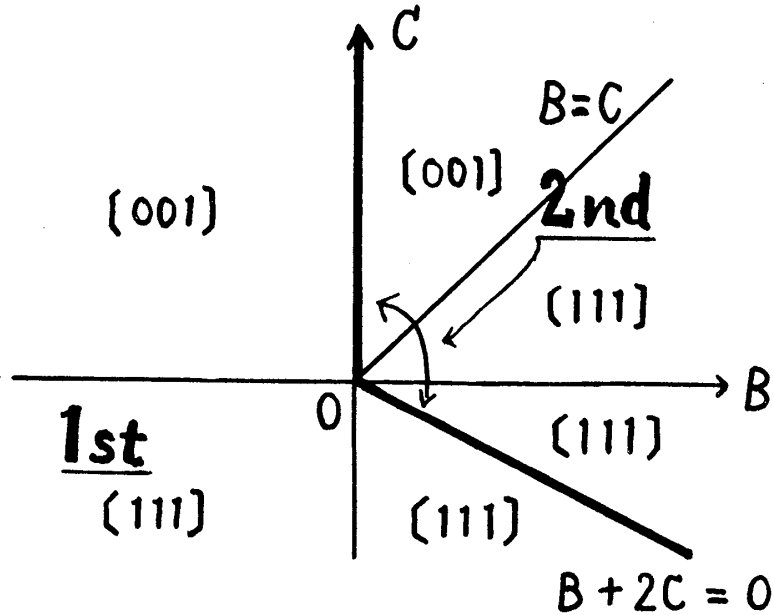


図 4 転移の次数に関する B, C の条件, 及び分極の出現方向

南部信次・納 繁男

境界は太線で示した。また $[001]$ 方向の ξ の出現はない)。(Ⅲ)の正八面体の場合 ($K'_B = 20/21 > K'_C = 10/21$) では(33)より $B < C$ が直ちに言えるから、図-4より $B - C < 0$ の領域で、1次・2次転移を分かつ boundary line として

$$B \propto (pa^2 + qb^2)^2 - \frac{20}{21}(pa^4 + qb^4) = 0, \quad (35)$$

また ξ の出現方向 $[001]$ と $[111]$ とを分かつ boundary line として

$$C \propto (pa^2 + qb^2)^2 - \frac{10}{21}(pa^4 + qb^4) = 0 \quad (36)$$

が得られる。これら2条件を $p-r$ ($r \equiv b/a$) 平面に示したものが図5であるが、実線

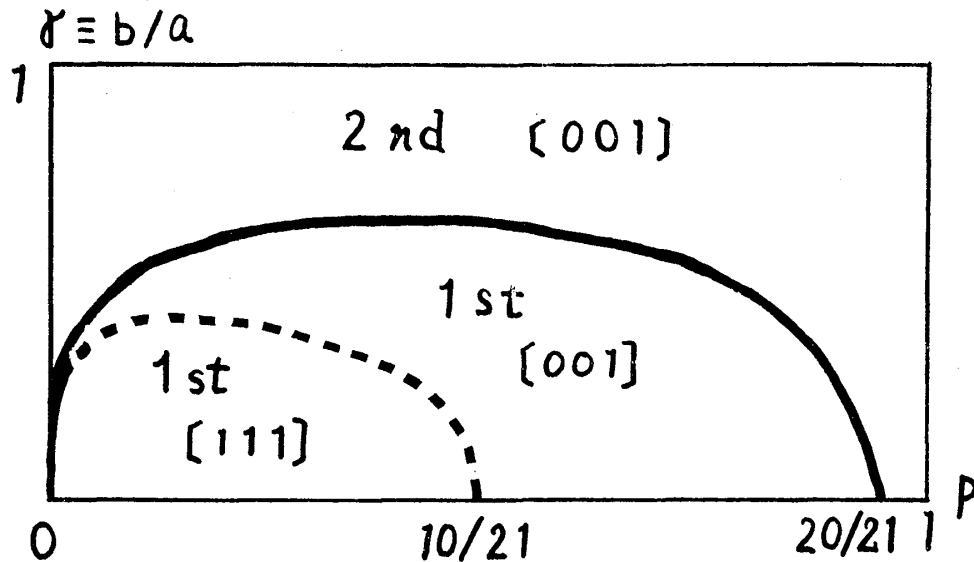


図5 $p-r$ 平面における転移の次数と分極方向の boundary line

は、1次 $\Rightarrow$ 2次転移の boundary line (内側が1次転移)、破線は ξ の出現方向 $[001] \Rightarrow [111]$ に対するそれであって、(i) $[001]$ 方向の2次転移、(ii) $[001]$ 方向の1次転移、(iii) $[111]$ 方向の1次転移、など p, r の値に応じて3つの場合が生ずることがわかる。ただしこの図は、高温の para 状態から温度を下げていった時、最初に現われる ξ の出現方向と、その際の転移の次数が p および r にどう依存するかを示すものであって、逐次相転移についての考慮は、払われていない事を注意しておく。

(II)の立方体の場合 ($B > C$) や(I)の球の場合 ($B = C$) では、当然図 5 と異なる $p-r$ 図が得られる。さらにポテンシャルの形や大きさ、またこれらの mix の仕方を変えれば、もっと興味ある $p-r$ 図が得られると思われるが、そのような解析は未だ行っていない。最近ではペロブスカイト型誘電体の混晶や、アンモニウムハライド系混晶の研究が盛んであり、例えば混合の濃度化によって、転移の次数のみならず、分極の出現方向も変化する現象などが知られている。ここで行った考察は、 p, q を 2 種原子の混合濃度 a, b を 2 種原子に対するポテンシャルのパラメーターと見做せば、そのような混晶系のモデルの 1 つ (例えば(III)の正八面体の場合はペロブスカイト型混晶のモデル) として応用しうる可能性を示唆しており、興味をもたれる。

§ 4. 複素 order-parameter 展開への拡張

この節では order-parameter が複素数となるような一般の秩序状態の場合、例えば dipole-dipole interaction と short range interaction とのかね合いで決まるような、ブリルアンゾーン中途の波数で指定される秩序状態の場合に対しても order-parameter 展開は § 2 の取り扱いを若干拡張することにより同様に導けることを示す。

4.1 複素 order-parameter 展開 (singlet mode の場合)

order-parameter $\xi_{\mathbf{q}}$ が複素数であることに対応して、これに conjugate な外場 $E_{\mathbf{q}}$ もまた複素数となる。この場合には(5), (6)を

$$\bar{x}_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{k}}} + \xi_{-\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{k}}} \quad , \quad (37)$$

$$E_{\mathbf{j}} = E_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}} + E_{-\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}} \quad , \quad (38)$$

と書きかえればよい。ただし、 $\xi_{\mathbf{q}}^* = \xi_{-\mathbf{q}}$ 、 $E_{\mathbf{q}}^* = E_{-\mathbf{q}}$ である。したがって(7)式の Z_{0j} は

$$Z_{0j} = \langle \exp(u_{\mathbf{q}} x_{\mathbf{j}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}} + u_{-\mathbf{q}} x_{\mathbf{j}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}}) \rangle, \quad (39)$$

となるが、ここで(8)式で定義される $u_{\mathbf{q}}$ は今の場合、複素数で、 $u_{\mathbf{q}}^* = u_{-\mathbf{q}}$ である。(19)

式に対応する cumulant generating function $\mathcal{G}(u_{\mathbf{q}})$ を(20)のごとく cumulant 展開された形に求めると容易に次の結果が得られる。

$$\mathcal{G}(u_{\mathbf{q}}) = N \sum_{n_1, n_2=1}^{\infty} \langle x^{n_1+n_2} \rangle_c u_{\mathbf{q}}^{n_1} u_{-\mathbf{q}}^{n_2} \delta((n_1-n_2)\mathbf{q}-\mathbf{G})/n_1!n_2! \quad (40)$$

$$\delta((n_1-n_2)\mathbf{q}-\mathbf{G}) = \begin{cases} 1 & \text{for } (n_1-n_2)\mathbf{q} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{for } (n_1-n_2)\mathbf{q} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

ここに $\mathbf{G}$ は逆格子ベクトルであり、 $\delta((n_1-n_2)\mathbf{q}-\mathbf{G})$ の項の存在は incommensurate-commensurate 相転移を扱うような場合において、本質的に重要な役目をはたす。すなわち、波数ベクトル $\mathbf{q}$ が incommensurate であるときにはこの条件によって、 $n_1 \neq n_2$ の項からの寄与は現われないが、commensurate であれば、適当な高次のベキにおいて、 $n_1 \neq n_2$ の項からの寄与が order-parameter 展開の中に現われるからである。(論文 I では、簡単のため $n_1 \neq n_2$ の項の寄与を explicit には扱わなかった) さて、§ 2 の場合と同様に Legendre 変換を行えば、結局一粒子当りの自由エネルギーは次のように計算される。(簡単のため § 2 と同様に、奇数ベキの moment 平均は 0 と仮定した)

$$f_{\mathbf{q}}/kT = \frac{1}{2} A_{\mathbf{q}} |\xi_{\mathbf{q}}|^2 + \frac{1}{4} B_{\mathbf{q}} |\xi_{\mathbf{q}}|^4 + \frac{1}{6} C_{\mathbf{q}} |\xi_{\mathbf{q}}|^6, \quad (41)$$

ただし、

$$\xi_{\mathbf{q}} = |\xi_{\mathbf{q}}| e^{i\phi}, \quad (42)$$

$$A_{\mathbf{q}} = 2(\beta V(\mathbf{q}) + \langle x^2 \rangle_c^{-1}), \quad (43)$$

$$B_{\mathbf{q}} = -\frac{\langle x^4 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^2} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \cos 4\phi \delta(4\mathbf{q}-\mathbf{G}) \right\}, \quad (44)$$

$$C_{\mathbf{q}} = \frac{1}{6} \left[9 \frac{\langle x^4 \rangle_c^2}{\langle x^2 \rangle_c^7} - \frac{\langle x^6 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^6} + \left\{ \frac{\langle x^4 \rangle_c^2}{\langle x^2 \rangle_c^7} (1 + 6 \cos 4\phi) - \frac{3}{5} \frac{\langle x^6 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^6} \cos 4\phi \right\} \delta(4\mathbf{q}-\mathbf{G}) - \frac{1}{10} \frac{\langle x^6 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^6} \cos 6\phi \delta(6\mathbf{q}-\mathbf{G}) \right] \quad (45)$$

である。(41)の4次および6次の展開係数 $B_{\mathbf{q}}$ 、 $C_{\mathbf{q}}$ には order-parameter $\xi_{\mathbf{q}}$ の位相 ϕ を含む項が現われ、また条件 $\delta(n\mathbf{q}-\mathbf{G})$ によって、展開は一般に波数依存性を持つことになる。

分子場近似の order-parameter 展開と 1 次・2 次相転移の考察
次に order-parameter が 3 次元 $\xi_{\mathbf{q}} = (\xi_{\mathbf{q}}^{(1)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(2)}, \xi_{\mathbf{q}}^{(3)})$ の場合について計算の結果のみ
を記しておけば (4 次までの展開で),

$$f_{\mathbf{q}}/kT = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \nu=1}^3 A_{\mathbf{q}}^{\lambda\nu} \xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)} \xi_{-\mathbf{q}}^{(\nu)} + \frac{1}{4} \sum_{\lambda=1}^3 B_{\mathbf{q}}^{\lambda} |\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)}|^4 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda > \nu} C_{\mathbf{q}}^{\lambda\nu} |\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)}|^2 |\xi_{\mathbf{q}}^{(\nu)}|^2, \quad (46)$$

ただし

$$\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)} = |\xi_{\mathbf{q}}^{(\lambda)}| e^{i\phi_{\lambda}}, \quad (\lambda = 1, 2, 3) \quad (47)$$

$$A_{\mathbf{q}}^{\lambda\nu} = 2(\beta V^{(\lambda\nu)}(\mathbf{q}) + \langle x_{\lambda}^2 \rangle_c^{-1} \delta_{\lambda\nu}), \quad (48)$$

$$B_{\mathbf{q}}^{\lambda} = -\frac{\langle x_{\lambda}^4 \rangle_c}{\langle x_{\lambda}^2 \rangle_c^2} \left(1 + \frac{1}{3} \cos 4\phi_{\lambda} \delta(4\mathbf{q}-\mathbf{G}) \right), \quad (49)$$

$$C_{\mathbf{q}}^{\lambda\nu} = -\frac{\langle x_{\lambda}^2 x_{\nu}^2 \rangle_c}{\langle x_{\lambda}^2 \rangle_c^2 \langle x_{\nu}^2 \rangle_c^2} \{ 2 + \cos 2(\phi_{\lambda} - \phi_{\nu}) + \cos 2(\phi_{\lambda} + \phi_{\nu}) \delta(4\mathbf{q}-\mathbf{G}) \}, \quad (50)$$

である。

4.2 Incommensurate 相, Commensurate 相の order-parameter 展開

Incommensurate - Commensurate 相転移は, 最近多くの研究者の関心を集めているが, その理論的扱いの殆んどは Landau 型の現象論に準拠している。IC-C 転移のメカニズムは様々で, 個々の物質によっても当然異なるので, ミクロなモデルの設定 (ハミルトニアン⁽¹⁾の形や order-parameter の選択など) についての考察なしにこの問題を一律には論じえないであろう。しかし, ここでは, そのような考察には立ち入らないこととし (ハミルトニアン⁽¹⁾がなお使えるものと仮定し), 例えば Moncton ら⁹⁾ が 2H-TaSe についての議論で用いたような Landau 型の現象論的 order-parameter 展開式が § 4.2 の筋書きに沿ってどのように導出できるかを示してみる。このためには, 前節 § 4.1 の場合とはちがって, random 変数 x_j の分布関数 $w(x_j)$ は symmetric でなく, 奇数ベキのモーメント平均が残るものとする。まず IC 相に対しては, 波数ベクトル $\mathbf{q}_{\delta} = (1 - \delta)\mathbf{a}^*/3$, $\mathbf{q}_{2\delta} = (1 + 2\delta)\mathbf{a}^*/3$, ($\mathbf{a}^*$: 逆格子ベクトル) の 2 つの order-parameter

南部信次・納 繁男

$\xi_{\mathbf{q}_\delta}$, $\xi_{\mathbf{q}_{2\delta}}$ を考慮に入れて, § 4.1 と同様の手続きで order-parameter 展開を求めると次の結果が得られる。

$$f_{IC}/kT = A(\mathbf{q}_\delta) |\xi_{\mathbf{q}_\delta}|^2 + A(\mathbf{q}_{2\delta}) |\xi_{\mathbf{q}_{2\delta}}|^2 - B |\xi_{\mathbf{q}_\delta}|^2 |\xi_{\mathbf{q}_{2\delta}}| \cos(2\phi_\delta + \phi_{2\delta}) + \frac{1}{4} C |\xi_{\mathbf{q}_\delta}|^4 \quad (51)$$

ただし, $\xi_{\mathbf{q}_1} = |\xi_{\mathbf{q}_{1\delta}}| e^{i\phi_{1\delta}}$ ($1 = 1, 2$) であり,

$$A(\mathbf{q}_{1\delta}) = \beta V(\mathbf{q}_{1\delta}) + \langle x^2 \rangle_c^{-1}, \quad (1 = 1, 2) \quad (52)$$

$$B = \frac{\langle x^3 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^3}, \quad (53)$$

$$B = \frac{\langle x^3 \rangle_c^2}{\langle x^2 \rangle_c^5} - \frac{\langle x^4 \rangle_c}{\langle x^2 \rangle_c^4}, \quad (54)$$

である (簡単のため 4 次項については, 代表的な $|\xi_{\mathbf{q}_\delta}|^4$ 項のみとった)。一方 C 相 $\mathbf{q}_C = a^*/3$ に対しては, $\xi_{\mathbf{q}_C} = |\xi_{\mathbf{q}_C}| e^{i\phi_C}$ として,

$$f_C/kT = A(\mathbf{q}_C) |\xi_{\mathbf{q}_C}|^2 - \frac{1}{3} B |\xi_{\mathbf{q}_C}|^3 \cos 3\phi_C + \frac{1}{4} C |\xi_{\mathbf{q}_C}|^4, \quad (55)$$

$$A(\mathbf{q}_C) = \beta V(\mathbf{q}_C) + \langle x^2 \rangle_c^{-1} \quad (56)$$

が得られ, 展開係数 B, C はこの際にもそれぞれ (53), (54) で与えられる。(55) 式右辺の第 2 項: $-\frac{1}{3} B |\xi_{\mathbf{q}_C}|^3 \cos 3\phi_C$ はいわゆる “lock-in” エネルギーと呼ばれるものに外ならない¹⁰⁾ $V(\mathbf{q})$ を

$$V(\mathbf{q}) \simeq -V_0 + \alpha |\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|^2, \quad (57)$$

$$\mathbf{q}_0 = (1 - \delta_0) \mathbf{a}^*/3, \quad (58)$$

として, $\mathbf{q}_0$ に δ 依存性を仮定すれば, Moncton らが現象論で用いた自由エネルギーの order-parameter 展開式と全く同じ形式のものが得られる (ただし, Moncton らは, 位相 ϕ_C , ϕ_δ , $\phi_{2\delta}$ を f が最小となるように消去した形で用いている) が, 我々のものは通常適当な定数と仮定される現象論のそれとは異なり, 展開係数 A, B, C などがすべてミクロなモデルに準拠して導出しうる。しかし初めにことわったように, この節で

分子場近似の order-parameter 展開と 1 次・2 次相転移の考察
得た結果をそのまま現実の問題に apply することは必ずしも妥当ではなく、ここでは、
ただその手法を述べたにすぎない。もしこれを、適当なモデル設定の下に行えば、IC-
C 相転移の問題を、ミクロな統計力学的立場で議論できる可能性を示唆している点で興
味があり、例えば強誘電体 K_2SeO_4 等に対しても応用可能であろうと思われる。

最後に、この研究に関心を寄せられた名大・中野藤生教授、ならびに近畿大・田中聰、
関学大・石井哲夫の諸氏に感謝の意を表する。

References

- 1) M. Blume, V. J. Emery and R. B. Griffiths, Phys. Rev. A4 (1971), 1071.
- 2) M. Blume, Phys. Rev. 141 (1966), 517.
- 3) M. E. Foglio and M. Blume, Phys. Rev. B15 (1977), 3465.
- 4) H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 53 (1975), 1566.
- 5) K. Nishikawa and H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 56 (1976), 773.
- 6) M. Yamashita and H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 56 (1976), 1042.
- 7) M. Yamashita and H. Nakano, Prog. Theor. Phys. 57 (1977), 759.
- 8) S. Naya and S. Nambu, Prog. Theor. Phys. 58, No. 6 (1977), 印刷中.
- 9) D. E. Moncton, J. D. Axe and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. Lett. 34 (1975), 734.
- 10) 飯泉仁・固体物理 12 (1977), 455.