

液晶科学者のための群論入門 第3回：相転移と秩序変数¹

谷村 省吾²

確率論における対称性を検討し、対称性の破れの指標となる秩序変数を導入し、秩序変数が統計力学における相転移を記述・分析するための自然な道具となることを概観する。とくに、液晶のネマチック相の秩序構造を記述するテンソル秩序変数の幾何学的・確率論的意味を解説する。

キーワード：確率分布，秩序変数，相転移，対称性の破れ，トレースレス対称テンソル，ピーター・ワイル理論

1 前回までの講義

前回の講義（液晶 2007 年 4 号）では、群の表現論の基礎を解説した。図形の回転や平行移動など、何らかの対象を変換操作する状況から出発して、操作そのものの集合を抽象化した数学的概念が群であった。また、いったん操作される対象から切り離された群に、新たに操作される対象としてベクトル空間を与え、群の元をベクトル空間に線型変換として作用させることを、群の表現と呼んだ。表現空間はときとして無駄に大きすぎることがあり、そのような空間は既約な表現空間に分解できるといったことを議論してきた。

今回は群の表現論の応用例として、液晶の秩序構造を群論的に分析する方法を解説しよう。確率分布の対称性や、秩序変数など、本誌の読者にとっては当たり前すぎる話題かもしれないが、ゆっくり議論を進めよう。

2 確率分布の対称性

前回までは、正三角形や二等辺三角形など具体的に作ったり動かしたりできる図形の対称性について議論してきた。今回は、図形に比べると若干抽象的な「確率分布の対称性」という概念を考えよう。

確率と言えば、よく引き合いに出される例はコイン・トス (coin toss) であろう。コインを投げて、表が出るか、裏が出るか、というあれである。1 枚のコインを n 回繰り返して投げて（あるいは n 枚のコインを一斉に投げてよい）、表裏の出現結果を $\sigma = (s_1, s_2, \dots, s_n)$ という数列で表すことにす

る。 k 回目のコイン・トスで表が出たら $s_k = 1$ 、裏が出たら $s_k = -1$ と値を定める。例えばコインを 5 回投げて、順に「表・表・裏・表・裏」が出れば、 $\sigma = (1, 1, -1, 1, -1)$ という事象が起きたと言う。この事象 σ が生起する確率を $P(\sigma)$ と書く。さらに、裏表を反転した事象を $-\sigma = (-s_1, -s_2, \dots, -s_n)$ と書くことにする。さて、コインが裏表対称に作られていて、コインの投げ方にも癖がなければ、確率は

$$P(-\sigma) = P(\sigma) \quad (1)$$

を満たしていることが期待される。この関係が成り立っているとき、「コイン・トスは表裏反転対称性を持つ」と言うことにする。「何らかの変換 R を施したときに、対象が不変にとどまるならば、その対象は変換 R に関する対称性を持つ」という言葉づかいを思い出してほしい（第 1 回の講義参照）。いまの場合は、事象に変換を施して確率が不変にとどまれば、その確率分布は対称性を持つ、と言うのだ。もし、ある変換で確率分布が不変にとどまらないのであれば、その変換に関する対称性は破れていると言う。

具体的な確率分布がわかっていれば、 $P(-\sigma) = P(\sigma)$ が成立しているか、否かということは、たやすくわかる。もし、毎回のコイン・トスが独立（過去のトスの結果が後のコイン・トスに影響しない）とすれば、しかも、コインが裏表対称であれば、 n 回のコイン・トスで任意の事象 σ が生起する確率は

$$P_1(\sigma) = \frac{1}{2^n}$$

であり、明らかに $P_1(-\sigma) = P_1(\sigma)$ は満たされる。

¹日本液晶学会誌 12 巻, 1 号 (2008 年 1 月) に掲載。

²Shogo TANIMURA, 京都大学大学院情報学研究科数理工学専攻

癖のあるコインを4回投げるとして、

$$P_2(\sigma) = \begin{cases} \frac{1}{4} & \sigma = (-1, 1, 1, 1) \text{ に対して} \\ \frac{1}{4} & \sigma = (1, -1, 1, 1) \text{ に対して} \\ \frac{1}{4} & \sigma = (1, 1, -1, 1) \text{ に対して} \\ \frac{1}{4} & \sigma = (1, 1, 1, -1) \text{ に対して} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

という確率分布だとすれば、これは表裏非対称だということは一目でわかる。例えば、 $\sigma = (-1, 1, 1, 1)$ に対して $P_2(\sigma) = \frac{1}{4}$ であるが、 $-\sigma = (1, -1, -1, -1)$ に対しては $P_2(-\sigma) = 0$ であり、 $P_2(-\sigma) = P_2(\sigma)$ は満たされない。

しかし、「対称性の条件(1)が満たされていれば確率分布は $P_1(\sigma)$ だ」とは言えない。確率分布なんてものは考えようと思えばいくらでも考えられるが、

$$P_3(\sigma) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \sigma = (1, 1, 1, -1) \text{ に対して} \\ \frac{1}{2} & \sigma = (-1, -1, -1, 1) \text{ に対して} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

という確率分布を考えると、これは $P_1(\sigma)$ とは異なるが、対称性の条件(1)は満たしている。

コインが表裏対称性を持っているかどうか判定する方法として、素直に思いつく方法は、表に+1、裏に-1という数を割り当てて、合計あるいは平均を求めることだろう。平均がプラスなら表に偏っていると見えるし、マイナスなら裏に偏っていると見えるだろう。つまり、物理量

$$A(\sigma) = \sum_{k=1}^n s_k \quad (2)$$

の期待値

$$\langle A \rangle = \sum_{\sigma} A(\sigma)P(\sigma) \quad (3)$$

を計算する。ここで \sum_{σ} は、すべての可能な事象 $\sigma = (\pm 1, \pm 1, \dots, \pm 1)$ についての和である。 $\langle A \rangle \neq 0$ ならば $P(-\sigma) \neq P(\sigma)$ を結論することができる。実際、非対称な P_2 に対しては $\langle A \rangle = 2 \neq 0$ である。

対偶の「 $P(-\sigma) = P(\sigma)$ ならば $\langle A \rangle = 0$ 」は簡単に証明できるのでやってみよう。定義式(2)より $A(-\sigma) = -A(\sigma)$ が言える。 $\sigma = -\tau$ とおいて σ についての和を τ についての和に置き換えても級数

の値は変わらないから、

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\sigma} A(\sigma)P(\sigma) \\ &= \sum_{\tau} A(-\tau)P(-\tau) \\ &= -\sum_{\tau} A(\tau)P(\tau) = -\langle A \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

となり、したがって $\langle A \rangle = 0$ を結論する。

逆の命題「 $\langle A \rangle = 0$ ならば $P(-\sigma) = P(\sigma)$ 」は正しくない。例えば、

$$P_4(\sigma) = \begin{cases} \frac{1}{3} & \sigma = (1, 1, 1, 1) \text{ に対して} \\ \frac{2}{3} & \sigma = (1, -1, -1, -1) \text{ に対して} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases}$$

という確率分布では $\langle A \rangle = 0$ にはなるが、 $P_4(-\sigma) = P_4(\sigma)$ ではない。

以上の例において、 $\langle A \rangle$ のことを表裏対称性に関する秩序変数 (order parameter) という。秩序変数は、「 $\langle A \rangle \neq 0$ ならば表裏反転 $\sigma \mapsto -\sigma$ に関する対称性はない」という判定基準を与えている。

3 対称性と秩序変数

コイン・トスの事象に対して考えうる変換は、裏表の反転だけとは限らない。例えば、シフト変換

$$f: \sigma = (s_1, s_2, \dots, s_n) \mapsto f(\sigma) = (s_n, s_1, s_2, \dots, s_{n-1})$$

を考えて、シフト変換に関する対称性

$$P(f(\sigma)) = P(\sigma) \quad (5)$$

はあるか、という問いも意味を持つ。今度は $e^{2\pi i/n} = \cos \frac{2\pi}{n} + i \sin \frac{2\pi}{n}$ という複素数を使って

$$B(\sigma) = \sum_{k=1}^n e^{2\pi i k/n} s_k \quad (6)$$

という物理量を導入する。 B は複素数になるが、物理量はどうしても実数でないといけないわけではないので、かまわない。 $n = 4$ の場合なら、

$$B(\sigma) = i s_1 - s_2 - i s_3 + s_4$$

である。 B の期待値

$$\langle B \rangle = \sum_{\sigma} B(\sigma)P(\sigma) \quad (7)$$

を定義すると、「シフト対称性があれば、 $\langle B \rangle = 0$ 」ということが証明できる。

証明は簡単で、 $B(f(\sigma)) = e^{2\pi i/n} B(\sigma)$ であることに注意すれば、これと $P(f(\sigma)) = P(\sigma)$ という仮定から、先ほどの (4) と同様の計算により $\langle B \rangle = e^{2\pi i/n} \langle B \rangle$ 、すなわち $\langle B \rangle = 0$ が示される。対偶をとれば、「 $\langle B \rangle \neq 0$ ならばシフト対称性はない」と言える。

さらに、 $B(-\sigma) = -B(\sigma)$ だから、「 $\langle B \rangle \neq 0$ ならば表裏反転対称性はない」ということも言える。一方で、 $A(f(\sigma)) = A(\sigma)$ 、つまり A の値は元々シフト変換で不変なので、 $\langle A \rangle$ の値からはシフト対称性があるのかわからないのは判定できない。各々の確率分布について秩序変数の値を求めると表-1 のようになる。

【表-1: コイン・トスにおける対称性の有無と秩序変数の値。表裏反転対称性があれば $\langle A \rangle = 0$ かつ $\langle B \rangle = 0$ 。シフト対称性があれば $\langle B \rangle = 0$ かつ $\langle C \rangle = 0$ 】

秩序変数は $\langle A \rangle$, $\langle B \rangle$ だけではない。

$$C(\sigma) = \sum_{k=1}^{n-1} e^{2\pi i k/n} s_k s_{k+1} + s_n s_1$$

という物理量を導入しよう。 $C(f(\sigma)) = e^{2\pi i/n} C(\sigma)$ であるから「シフト対称性があれば $\langle C \rangle = 0$ 」が言える。したがって $\langle C \rangle$ はシフト対称性の秩序変数である。しかし、表裏反転に対しては $C(-\sigma) = C(\sigma)$ であり、 $\langle C \rangle$ は反転対称性の秩序変数ではない。あるいは、1 回目のコイン・トスに注目して

$$D(\sigma) = s_1$$

という量を考えれば $\langle D \rangle$ は反転対称性の秩序変数である。こんなふうに、秩序変数としてはいろいろなものが考えられるし、秩序変数で調べられる対称性もさまざまである。

以上の議論をまとめると次のように言える。「ある変換の下で確率分布が不変ならば、物理量の期待値もその変換の下で不変である」、「期待値が変換の下で不変でないならば、その対称性は確率分布において破れている」。一般的に定式化すると、

事象の変換 $\sigma \mapsto \phi(\sigma)$ に伴って、物理量 $E(\sigma)$ が

$$E(\sigma) \mapsto E(\phi(\sigma)) = \Phi_E(E(\sigma))$$

という線型変換 $\alpha \mapsto \Phi_E(\alpha)$ を受けるとき、

$$P(\phi(\sigma)) = P(\sigma) \text{ ならば } \Phi_E(\langle E \rangle) = \langle E \rangle \quad (8)$$

という命題が成り立つ。対偶は

$$\Phi_E(\langle E \rangle) \neq \langle E \rangle \text{ ならば } P(\phi(\sigma)) \neq P(\sigma) \quad (9)$$

である。命題 (8) の証明は簡単である：

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\tau} E(\tau) P(\tau) \quad (\langle E \rangle \text{ の定義式}) \\ &= \sum_{\sigma} E(\phi(\sigma)) P(\phi(\sigma)) \quad (\tau = \phi(\sigma) \text{ と置き換えた}) \\ &= \sum_{\sigma} \Phi_E(E(\sigma)) P(\sigma) \quad (\text{仮定より}) \\ &= \Phi_E\left(\sum_{\sigma} E(\sigma) P(\sigma)\right) \quad (\Phi_E \text{ は線型だから}) \\ &= \Phi_E(\langle E \rangle). \end{aligned}$$

繰り返しになるが、例えば、 $\sigma \mapsto -\sigma$ という表裏反転変換の下で A は $A \mapsto -A$ と変換する。変換の下で確率分布が不変ならば、期待値も不変になるはずで、 $\langle A \rangle = -\langle A \rangle = 0$ とならざるを得ない。対偶を言えば、 $\langle A \rangle = 2$ という値をとったとしたら、 $2 \mapsto -2$ という変換で値は不変にとどまらない。これは確率分布の方に対称性がないことを意味する。このように対称性の有無の判定条件を与える物理量の期待値を秩序変数というのである。

4 統計力学

話題を物理に切り替えよう。統計力学は何のためにあるのかということを改めて考えてみよう。

我々が直接見たり触れたりするもの、すなわちマクロな系は、莫大な個数の分子（あるいは原子・電子）からなる。光学顕微鏡で見えるようなサイズの系でも、含まれている分子の個数は天文学的な数である。個々の分子は、それぞれ異なった運動をしているし、時間的にもふらふらと複雑な運動をしている。そのような系の運動方程式を解くことはできないし、全分子の状態の観察も完全にはできない。マクロな系について意味のある予測をすることは、

一見絶望的に思えるが、統計力学はこれに挑戦する学問である。

マクロ系は莫大の個数の粒子の集団だが、幸い、同種あるいは似たような種類の粒子の集団である。個々の粒子の振る舞いではなく、集団の全体的な振る舞いを理解したいという目的に対しては、統計的手法が強力な分析手段たり得る。コイン・トスを2回か3回しかやらないときは確率論はほとんど役に立たないが、コイン・トスを1万回も10万回も繰り返せば平均値など統計的な量に関する確率論の予測はほぼ確実に当たると言ってもよい。1 μm^3 の水中でさえおよそ 10^{10} 個の水分子が入っており、これは統計・確率論を適用するのに十分な個数である。したがって、マクロな系を分析・理解する方法として、我々は統計力学を用いる。つまり、個々の分子が時々刻々どんな状態をとるかということに厳密に知ろうとするのではなく、分子の状態の確率分布を知ればよしとする。この場合は、分子系が σ という状態をとる確率 $P(\sigma)$ が考察の対象になる。

5 相転移と対称性の破れ

分子の振る舞いは確率論的にしか見えないと言っても、分子の集団は、たんなるコインやサイコロの集団とは違って、分子同士の間相互作用があるため、マクロなスケールで驚くような振る舞いを示すことがある。多数の分子からなる系が示す劇的な現象は、何と言っても相転移であろう。ある温度では分子がてんでばらばらに動き回っていたのが、温度を下げると、おびただしい個数の分子が一斉に並び始めて、全体としてネマチック相をなしたり、スメクチック相を形作ったり、結晶固体を形作ったりする。あるいは、分子の配向分布が温度によって変化して、物質が常誘電相から強誘電相に移る。つまり、分子の相互作用や温度といった諸条件が、分子の状態の確率分布を変え、マクロなスケールで質的な変化を引き起こす。そういう現象がこの世界にはあふれている。P. W. Anderson [1] の “More is different” という有名な言葉があるが、意味するところは「多数の要素からなる集団は個々の要素と

は質的に異なったものになる」、「数が増えると質が変わる」といったところであろう。

各分子がランダムに挙動しているように見える無秩序相 (disordered phase) から、分子が整然と並んだ秩序相 (ordered phase) への相転移に伴って、ミクロの世界の秩序は、マクロなスケールで突出した物理量、すなわち秩序変数を生み出す。例えば、ミクロの電子のスピンがそろった状態である強磁性相は、自発磁化すなわち永久磁石として目に見える効果を現す。

分子の挙動が完全にランダムで、すべての状態が等確率で起こるような状況では、分子系の状態にどのような変換 $\sigma \mapsto \phi(\sigma)$ を施しても、確率は変わらない ($P(\phi(\sigma)) = P(\sigma)$)。それゆえに確率を不変にとどめる変換の集合、すなわち対称性の群が大きく、確率分布の対称性が最も高い相だと言える。このため、無秩序相は対称相 (symmetric phase) とも呼ばれる。

逆に、分子が整然と並んでいるような状況では、整然とした状態の出現確率は大きく、その他の状態の出現確率は小さくなっているのだから、確率分布は偏っており、分子系の状態に変換 $\sigma \mapsto \phi(\sigma)$ を施せば、確率は変わってしまうことの方が多い ($P(\phi(\sigma)) \neq P(\sigma)$)。したがって、許容される対称性の群は小さくなる。このため秩序相は対称性の破れた相 (broken phase) とも呼ばれる。

無秩序の方が対称的で、秩序のある方が非対称的というのは、通常感覚に反する言葉づかいのように思えるかもしれない。図形であれば、正三角形のように対称性がある図形に秩序を感じるものだし、対称性の少ない図形の方が秩序も欠けているように感じられる (図-1 を参照)。確率分布に関しては、対称性が高い方が、確率分布が一様であり、したがって何でもありで、ランダム・無秩序に見えるのである。

【図-1 液晶の秩序・無秩序と図形の秩序・無秩序】

6 液晶分子の配向の秩序変数

話を液晶の相，とくにネマチック相に絞ろう．以下の説明は，棒状またはパンケーキ型とは限らない分子，つまり3方向の異方性を持った分子にも適用可能な分析方法を与える．

本誌の読者に説明は不要であろうが，液晶は異方性を持つ分子の集団であり，ネマチック相とは，分子の重心は一様に分布しているが，分子の配向については等方的でない確率分布を持った秩序相である．簡単に言えば，ネマチック相とは，各分子は液相のようにランダムな位置にあるが，分子の向きはそろっている状態である．すなわち，分子の向きの確率分布は回転不変ではなく，回転対称性が破れている．この対称性の破れ具合をどう捉えるか，というのがこの節以降で議論したいことである．

まず分子の向きの記述の仕方であるが，各分子に固有枠 (body frame) ないし固有系と呼ばれる直交単位ベクトルの組

$$\varepsilon = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

を付ける．分子が回れば，それに追従してベクトル \mathbf{e}_i も回る．添字の使い分けに注意してほしいが， e_{ai} の $a = 1, 2, 3$ は実験室系 (laboratory frame) の座標軸 $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ に由来する添字であり， $i = 1, 2, 3$ は分子に付けた3つのベクトル $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ を区別する番号である．もちろん直交単位ベクトルの定義から， $\langle \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j \rangle = \sum_{a=1,2,3} e_{ai} e_{aj} = \delta_{ij}$ が成り立つ． ε を3行3列の行列と見なせば， $\varepsilon^t \varepsilon = I$ である³． $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ は右手系をなすとしておく．すなわち $\det \varepsilon = 1$ とする．したがって ε は3次元回転群 $SO(3)$ の元でもある．オイラー角 (θ, ϕ, ψ) を

³ ε^t は ε の転置行列であり， I は単位行列である．

⁴オイラー角の定義は記事末に挙げた文献 [2, 3] を参照．

用いて，

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & -\sin \psi & 0 \\ \sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

と書くこともできる⁴．各座標は $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \psi \leq 2\pi$ の範囲の値をとる．分子が角度 (θ, ϕ, ψ) から $(\theta + d\theta, \phi + d\phi, \psi + d\psi)$ の間の方向を向く確率を

$$p(\varepsilon) d\varepsilon = p(\theta, \phi, \psi) \frac{\sin \theta d\theta d\phi d\psi}{8\pi^2}$$

と書いて確率密度関数 $p(\varepsilon) = p(\theta, \phi, \psi)$ を定義する．例えば

$$p(\theta, \phi, \psi) \equiv 1$$

は，分子はあらゆる方向を同じ確率で向くという等方的確率分布である．

3次元回転行列 $R \in SO(3)$ で分子を回すと，分子に据え付けられているベクトルは $\mathbf{e}_i \mapsto R\mathbf{e}_i$ ，つまり

$$e_{ai} \mapsto e'_{ai} = \sum_{b=1,2,3} R_{ab} e_{bi} \quad (11)$$

と変換を受ける．この変換は行列の積を使って

$$\varepsilon \mapsto \varepsilon' = R\varepsilon$$

と書いてもよい．このとき分子の配向の確率は $p(\varepsilon) \mapsto p(R\varepsilon)$ という変換を受けるが，これが不変にとどまるか否かが関心事である．不変にとどまらないとしたら，回転対称性が破れていることになるが，どんな秩序変数を調べたらそのことがわかるだろうか．また，秩序変数の値から，確率分布を逆算することができるか，ということも以下では考えていきたい．

一番安直な秩序変数は固有枠そのものの期待値である．つまり，

$$\langle e_{ai} \rangle = \int e_{ai} p(\varepsilon) d\varepsilon \quad (12)$$

といった期待値を計算して得られる $\langle e_i \rangle = (\langle e_{1i} \rangle, \langle e_{2i} \rangle, \langle e_{3i} \rangle)$ をベクトル秩序変数と呼ぼう。 $\langle e_i \rangle$ は、分子に固定されたベクトル e_i が、実験室系から見て平均的にどちらの方向を指しているかということを表している。確率分布が等方的ならば、平均値は打ち消されて $\langle e_i \rangle = 0$ である。また、必ずしも等方的でなくても、任意の単位ベクトル n に対して $e_i = n$ となる確率と $e_i = -n$ となる確率が等しければ、やはり $\langle e_i \rangle = 0$ となってしまう。たいていの液晶分子は極性が弱く、「頭」と「尻尾」の違いが小さいので、頭を n に向ける確率と $-n$ に向ける確率は等しく、 $\langle e_i \rangle = 0$ となるのが通例である。こうなっているとき、液晶は極性対称性を持つと言うことにしよう。極性対称性を持つ分子に対しては $\langle e_i \rangle$ は対称性の破れの判定には使えない。

そこで別の秩序変数を考えよう。極性を $e_i \mapsto -e_i$ のように反転しても平均値が打ち消されずに残るような物理量を考えなければならないのであれば、

$$T_{abij} = e_{ai} e_{bj} \quad (13)$$

のような2次式を作ってみればどうであろう。回転変換 R の下で固有枠は式 (11) のように変換を受けたから、 T は

$$T_{abij} \mapsto T'_{abij} = \sum_{c,d=1,2,3} R_{ac} R_{bd} T_{cdij}$$

という変換を受ける。この式は T_{abij} が添字 a, b に関して2階テンソルであることを意味している。第2回の講義で説明したように、2階テンソルは回転群の可約表現であり、トレースレス対称テンソルと反対称テンソルとスカラー的テンソルという3種類の既約表現成分に分解できる。これらのうち反対称テンソルは3次元表現であり、通常のベクトルと同様の回転変換を受ける。したがって、極性対称という仮定の下では反対称テンソルの期待値はつねにゼロであり、秩序変数としては使えない。また、スカラー的テンソルは1次元表現であり、回転

に関して不変なので、これも秩序変数としては使えない。したがって3種類の既約成分のうち、回転対称性の破れの秩序変数として使えるのは、 T のトレースレス対称テンソル成分

$$\begin{aligned} S_{abij}(\varepsilon) &= \frac{1}{2}(T_{abij} + T_{baij}) - \frac{1}{3}\delta_{ab} \sum_{c=1,2,3} T_{ccij} \\ &= \frac{1}{2}(e_{ai} e_{bj} + e_{bi} e_{aj}) - \frac{1}{3}\delta_{ab} \delta_{ij} \quad (14) \end{aligned}$$

だけである⁵。 S_{abij} は固有枠 ε の関数であることに注意してほしい。実験室の座標軸に由来する添字 a, b を隠して

$$S_{ij}(\varepsilon) = \frac{1}{2}(e_i \otimes e_j + e_j \otimes e_i) - \frac{1}{3}I e_i \cdot e_j \quad (15)$$

と書いてもよい。その期待値

$$\langle S_{abij} \rangle = \int S_{abij}(\varepsilon) p(\varepsilon) d\varepsilon \quad (16)$$

をテンソル秩序変数と呼ぶことにしよう⁶。

7 テンソル秩序変数の意味

ベクトル秩序変数 $\langle e_i \rangle$ はベクトル e_i が向いているような方向を指す、という意味はわかりやすい。それに比して、テンソル秩序変数 $\langle S_{ij} \rangle$ の意味を直観的に理解するのは難しい。この節ではテンソル秩序変数の幾何学的内容を説明しよう。

そのためにまず固有枠の意味を捉えなおそう。分子の固有系から見て $v = (v_1, v_2, v_3)$ というベクトルがあったとしたら、それは実験室系では

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= v_1 e_1 + v_2 e_2 + v_3 e_3 \\ &= \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{21} \\ e_{31} \end{pmatrix} v_1 + \begin{pmatrix} e_{12} \\ e_{22} \\ e_{32} \end{pmatrix} v_2 + \begin{pmatrix} e_{13} \\ e_{23} \\ e_{33} \end{pmatrix} v_3 \\ &= \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

というベクトルに見える。つまり、 ε 自身 $SO(3)$ の元であり、写像

$$\varepsilon : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3, \quad v \mapsto \tilde{v} = \varepsilon v$$

⁵de Gennes と Prost の本 [4] の記法に従うなら、式 (14) は $\frac{2}{3} S_{ij}^{ab}$ と書くべきものである。また彼らの本にある定義式は、見かけ上、対称テンソルになっていないが、極性対称性があれば反対称テンソルの期待値は0になるので、結果的には対称テンソルになる

⁶de Gennes と Prost [4] は式 (16) の量を ordering matrix と呼んでいる。

として、分子に固定されたベクトル v を、実験室系で見られるベクトル \tilde{v} に移す。成分で書くと

$$\varepsilon : v_i \mapsto \tilde{v}_a = \sum_{i=1,2,3} e_{ai} v_i$$

である。

式 (13) で導入した T は ε のテンソル積であり、

$$T = \varepsilon \otimes \varepsilon : \mathbb{R}^3 \otimes \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3 \otimes \mathbb{R}^3, \quad t \mapsto \tilde{t} = Tt$$

という線型写像と見なせる。成分で書くと

$$T : t_{ij} \mapsto \tilde{t}_{ab} = \sum_{i,j=1,2,3} T_{abij} t_{ij}$$

であり、 T は 2 階テンソル t を 2 階テンソル \tilde{t} に移す。ここで、テンソル t は、分子の向きを追跡するために導入した幾何学的な量であり、都合に合わせて適当に選んでよいものである。分子に適当なベクトル v を据え付けて、分子の回転に伴ってベクトルが回転する様子を写像 $v \mapsto \tilde{v} = \varepsilon v$ で追跡したのと同様に、分子にテンソル t を据え付けて写像 $t \mapsto \tilde{t} = Tt$ で分子の回転の様子を追跡するのである。ところで前回の講義で解説したように、 $SO(3)$ のテンソル積表現はトレースレス対称テンソル表現・反対称テンソル表現・スカラー表現に分解できる。つまり t_{ij} がトレースレス対称テンソルならば、 \tilde{t}_{ab} もトレースレス対称テンソルである。 t としてトレースレス対称テンソルのみを扱うのであれば、あらかじめ T を対称化し、トレースを取り除いておけばよい。そうしたものが式 (14) に定めた S である。すなわち、 S は固有系から実験室系への回転に連動してトレースレス対称テンソルを変換する線型作用素なのである：

$$S : t_{ij} \mapsto \tilde{t}_{ab} = \sum_{i,j=1,2,3} S_{abij} t_{ij}.$$

名付けるとしたら、 S はテンソル配向演算子とでも呼びたいものである。その線でいくなら、 ε はベクトル配向演算子であろうか。

あとはトレースレス対称テンソルの幾何学的意味さえわかれば、 S の意味を完全に理解したことになる。一般に 3 次元の対称テンソル t は 3 つの固有値と 3 つの固有ベクトルを持つ：

$$t v_i = \lambda_i v_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

ここで $v_i \cdot v_j = \delta_{ij}$ としておく。固有ベクトル v_i に平行な直線をテンソル t の主軸と言う。とくに対称テンソル t がトレースレスならば、固有値 λ_i の間に

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$$

という関係が成り立つ。逆に、直交単位ベクトルの組 (v_1, v_2, v_3) と実数の組 $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ が与えられれば、

$$t = (v_1, v_2, v_3) \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} (v_1, v_2, v_3)^t \quad (17)$$

で対称テンソル t を再構成できる。ということは、「対称テンソル t とは、互いに直交する 3 本の主軸と、各主軸に付随する固有値という情報を担った量である」と言える。「ベクトルとは向きと長さを持った量である」という説明と対比してみるとよい。テンソルを規定するベクトル v_i を $-v_i$ に置き換えてもテンソルは変わらないので、主軸には正負の向きはないことには注意してほしい（テンソルには頭と尾の区別がない）。

ようやく配向演算子の役割を理解できる段階に達した。 ε による変換 $v \mapsto \varepsilon v = \tilde{v}$ が、分子に固定されたベクトル v が分子と連動して回転する様子を記述するのに対して、 S による変換 $t \mapsto St = \tilde{t}$ は分子に固定された主軸が分子とともにどう回転するかを記述するのである（図-2 参照）。 \tilde{t} も互いに直交する 3 本の主軸を持ち、しかも \tilde{t} の固有値は t の固有値と一致する。したがって、 \tilde{t} の固有値 $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ に対する主軸方向 $(\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3)$ を求めれば、主軸の回転の様子を追跡できる。

【図-2 テンソル配向演算子 $S : t \mapsto \tilde{t}$ は、固有系から実験室系への主軸の回転を表す】

ここまで来れば、テンソル秩序変数 $\langle S \rangle$ の幾何学的意味もわかる。まず、主軸と固有値を適当に決めて、トレースレス対称テンソル t を式 (17) に従って作っておく。 v_1 に沿った主軸 1 だけに興味がある場合は、

$$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2, -1, -1) \quad (18)$$

とにおいてトレースレス対称テンソル τ を作る。 v_1, v_3 方向の 2 本の主軸に興味がある場合は、

$$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, -1) \quad (19)$$

とにおいてトレースレス対称テンソル ξ を作る。あとは確率分布 $p(\varepsilon)$ に従って分子は向きを変え、それに伴って $\tilde{t} = S(\varepsilon)t$ の主軸もあちこち向きを変えるわけだが、平均値は $\langle \tilde{t} \rangle = \langle S \rangle t$ 、すなわち

$$\langle \tilde{t}_{ab} \rangle = \sum_{i,j=1,2,3} \langle S_{abij} \rangle t_{ij}$$

で与えられる。 $\langle \tilde{t} \rangle$ もトレースレス対称テンソルではあるが、その固有値はもはや $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ とは一致しない。しかし、 $\langle \tilde{t} \rangle$ と元の t の固有値・固有ベクトルを比較することには意味がある。

例えば、(18) で導入した τ について、 $\langle \tilde{\tau} \rangle = \langle S \rangle \tau$ の固有値を $\tilde{\tau}_1 \geq \tilde{\tau}_2 \geq \tilde{\tau}_3$ の順に並べ、対応する固有ベクトルを $(\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3)$ とすれば、大雑把には「分子に固定した主軸 1 が \tilde{v}_1 と重なる確率は高く、 \tilde{v}_3 と重なる確率は低い」と言える⁷。

同様に、(19) で導入した ξ について、 $\langle \tilde{\xi} \rangle = \langle S \rangle \xi$ の固有値を $\tilde{\xi}_1 \geq \tilde{\xi}_2 \geq \tilde{\xi}_3$ の順に並べ、対応する固有ベクトルを $(\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3)$ とすれば、「分子に固定した主軸 1 が \tilde{v}_1 と重なり、かつ、主軸 3 が \tilde{v}_3 と重なる確率が高い」と言える。つまり、 $\langle \tilde{\tau} \rangle$ や $\langle \tilde{\xi} \rangle$ は、分子がどちらを向きやすいかという傾向を表している。このように $\langle S \rangle$ は、分子の配向の癖というか、等方性からのずれを表している。等方的な確率分布であれば $\langle S \rangle = 0$ である。

8 確率分布の逆算

理屈の上では確率分布がわかっているならばどんな物理量でも期待値を計算することができる。つまり確率分布から秩序変数の値を計算することはできる。ところが現実の問題では、期待値が測定されたり数値計算で求められたりはあるが、確率分布は直接的にはわからないことの方が普通である。そうすると、秩序変数の値から確率分布を逆算した

と思うのは、自然な要求だろう。しかし、秩序変数の値だけから確率分布を一意的に決めることは、簡単にできることとは思えない。例えば、第 2 節のコイン・トスの裏表の期待値 $\langle A \rangle$ の例でも、 P_1, P_3, P_4 のどの確率分布でも $\langle A \rangle = 0$ になってしまうのだから、秩序変数の値から確率分布を安易に決定することはできないという感触を得る。

ところが、群の表現論、とくにピーター・ワイル (Peter-Weyl) の理論を使うと、秩序変数から確率分布を要領よく系統立てて求めることができるのである。その方法を説明しよう。少し準備が必要なのだが、

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \xi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \xi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, & \xi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \xi_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

というテンソルを定義する。任意のトレースレス対称テンソル t はこれらの線型結合で書ける：

$$t = \sum_{\mu=1}^5 c_{\mu} \xi_{\mu}.$$

つまりトレースレス対称テンソル全体は 5 次元のベクトル空間である。配向演算子 S はトレースレス対称テンソルをトレースレス対称テンソルに移す線型写像だから、 $\{\xi_{\mu}\}$ を基底にすれば 5 行 5 列の行列で表示できる。 $\mu, \nu = 1, \dots, 5$ に対して

$$S_{\mu\nu}(\varepsilon) = \text{Tr}(\xi_{\mu} S \xi_{\nu}) = \sum_{a,b,i,j=1,2,3} \xi_{\mu,ab} S_{abij} \xi_{\nu,ij} \quad (20)$$

を定義する。ただし ξ_{μ} の行列成分を $\xi_{\mu,ab}$ と書いた。 $(S_{\mu\nu})$ を既約配向行列と呼んでもよいだろう(じつは $(S_{\mu\nu})$ はただの 5 次元行列ではなく直交行列でもある)。テンソル秩序変数 $\langle S_{abij} \rangle$ には $3^4 = 81$ 個のもの成分があったが、それらのうち独立な成分は

⁷主軸の平均的な方向のことを言っているのであって、本当に一番確率が高い方向を指しているのではない。テストの平均値が最頻値と一致するわけではないのと同じ理屈である。

$5^2 = 25$ 個しかなくて、整理すると $\langle S_{\mu\nu} \rangle$ になるのである。期待値 $\langle S_{\mu\nu} \rangle$ を既約秩序変数と呼ぼう。

分子の配向の確率分布 $p(\varepsilon)$ は固有枠 $\varepsilon = (e_{ai})$ の関数である。また (14), (20) を見ても明らかなように、既約配向行列の成分 $S_{\mu\nu}(\varepsilon)$ も固有枠の関数であり、 (e_{ai}) の 2 次式である。そうすると、秩序変数から確率分布を決める公式

$$p(\varepsilon) = 1 + \sum_{a,i=1}^3 3\langle e_{ai} \rangle e_{ai} + \sum_{\mu,\nu=1}^5 5\langle S_{\mu\nu} \rangle S_{\mu\nu}(\varepsilon) + (\varepsilon \text{ について 3 次以上の項}) \quad (21)$$

が成立する。これは確率分布 $p(\varepsilon)$ を (e_{ai}) について展開する式になっており、展開係数は秩序変数によって一意的に決まってしまう。1 次の展開係数がベクトル秩序変数、2 次の展開係数がテンソル秩序変数そのものに等しい。ここには書いていないが、高次の展開係数も適当な秩序変数と対応させることができる。また、1, 3, 5 という係数は $SO(3)$ の既約表現の次元に等しいが、これも偶然の一致ではなく、深い理由がある。

この展開公式 (21) はピーター・ワイル理論の結果であり、詳しくは文献 [5] を参照してほしいが、本質的なアイデアはフーリエ展開にある。そのアイデアをおおまかに説明しよう。 $0 \leq x \leq 2\pi$ で定義された関数 $f(x)$ に対して

$$\langle e^{inx} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{inx} f(x) dx \quad (22)$$

とおくと、フーリエ展開公式は

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \langle e^{inx} \rangle e^{-inx} \quad (23)$$

と書ける。式 (12), (16) と (22) の類似性、(21) と (23) の類似性は明らかであろう。つまり、 $f(x)$ を確率分布のように思えば、 $\langle e^{inx} \rangle$ は e^{inx} の期待値であり、 e^{-inx} を基底、 $\langle e^{inx} \rangle$ を展開係数にして元の確率分布 $f(x)$ が作れるのである。フーリエ展開のときは、元に戻す途中で複素共役 $\overline{e^{inx}} = e^{-inx}$ をとる必要があるが、(21) は全部実数で書かれているので複素共役をとる必要はなかったのである。

展開公式 (21) のポイントは、回転群の既約表現行列要素が展開係数にも基底にもなることである。

ここには「双対性」と呼ばれる深遠な数理的構造が潜んでいる。既約表現とは、ある意味、過不足無く群の本質を取り出すものなので、既約表現だけで群上の関数を完全に捉え切り、再構成することができるのである。

フーリエ展開 (23) の一般化である (21) は多重極展開 (multipole expansion) とも呼ばれ、いろいろな量の角度分布を分析する上で基本的な公式である。原子核が球形からどれだけずれているかということ进行分析するときや、アンテナから出る電波の強度の角度分布の解析、地球の振動解析など、多重極展開の出番は至るところにある。

9 この先にある話題

今回は群の表現論の応用として、液晶の回転対称性の破れ = ネマチック相の秩序を記述する道具であるテンソル秩序変数を導入し、その幾何学的・確率論的意味を吟味した。「液晶科学者のための群論入門」という表題を掲げて講義したわけだが、これだけでは話し足りないし、読者にとっても物足りないであろう。そもそも多くの人にとっては、確率分布の対称性や秩序変数は、群論や表現論のようなおおげさな数学を持ち出して言われるまでもなく、物理的意義も計算の仕方もわかっていたことであろう。しかし群論と表現論の視点から見ると、相転移や秩序変数にまつわる普遍的な数理的構造の見通しがよくなったのではなからうか。

今回の講義ではネマチック相の配向対称性について議論したが、スメクチック相のように分子の空間的配置と配向とが連動しているような対称性は扱わなかった。スメクチック相やコレステリック相も適切な秩序変数で捉えられる [4]。

相転移を記述・分析する方法としては、ランダウの有効自由エネルギーの理論も議論すべきだっと思うのだが、これについてはよい本がある [2, 6, 7]。また、秩序変数は完全には定数ではなく、空間的にも時間的にもゆらぐものである。秩序変数のゆらぎはゴールドストーン・モードと呼ばれ、対称性の破れを特徴付ける興味深い現象を示す。また、秩序変数が空間的に一様でない場合の極端な例とし

て、液晶の位相欠陥と呼ばれる構造があり、ホモトピー群という群を使って記述される面白い数理がある [8] .

秩序変数は、対称性の破れを測る指標であるだけでなく、「量子論的なミクロの世界から、マクロな装置で測定できる量がどうやって出現して来るのか」という問いに対して非常に重要な鍵を与える。秩序変数は、ある意味、ミクロ世界とマクロ世界の架け橋の役割を担っているのである。これら結び付ける数理的構造として「ミクロ・マクロ双対性」という概念が小嶋泉氏によって提唱されている [9] . 今回の講義でも、式 (12) と (21) のように、確率分布から秩序変数が決まり、秩序変数から確率分布は決まってしまう、というあたりに双対性の片鱗を伺うことができる。この話題に深入りする余裕がなかったことが残念である。

いろいろ積み残した話題はあるが、群の表現論に関する基本的な考え方と使い方は一連の講義でどうにか伝えられて、読者はこれから先の進んだ話は自分で勉強すればわかるというラインには来れたのではなからうか。

謝辞：香田智則氏（山形大学）には、一連の講義の原稿に目を通していただき、貴重なコメントをいただいた。日高芳樹氏（九州大学）には、学生時代にも大学スタッフとなっても、実験室を案内してもらい、液晶をはじめとして興味深い実験の様子を見せてもらっている。香田氏も日高氏も私と同じく名古屋大学工学部のかつての同級生であり、多くのことをともに学んだ友人である。この場を借りて両氏に感謝したい。

参考文献

[1] P. W. Anderson, “More is different”, *Science*, **177**, 393 (1972).

[2] 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 応用群論 — 群表現と物理学, 裳華房 (1980). 群の表現論の物理への応用の包括的解説. ランダウの相転移理論も扱っている.

[3] 山内恭彦, 杉浦光夫: 連続群論入門, 培風館 (1960). オイラー角の定義はこの本で確認できる.

[4] P. G. de Gennes and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press (1993). おそらくこの分野のバイブルたる本であろう. p.45 の式 (2.7) に ordering matrix の定義がある.

[5] 小林俊行, 大島利雄: リー群と表現論, 岩波書店 (2005). 「Lie 群と Lie 環 (1,2 巻), 岩波書店 (1999)」と同内容. ピーター・ワイル理論についてはこの本が詳しい.

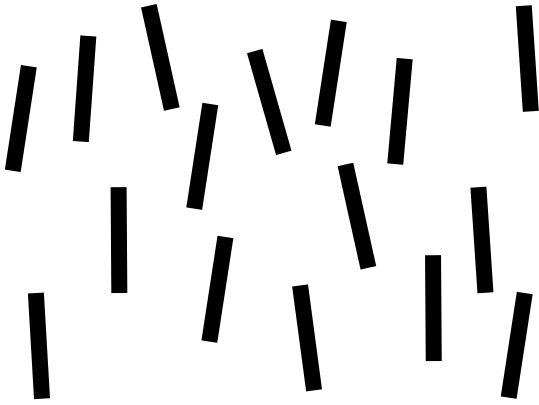
[6] 折原宏: 液晶の物理, 内田老鶴圃 (2004). タイトル通り, 液晶の物理の面白さを丁寧に解説した本である. 液晶の秩序構造やランダウ理論, ゴールドストーン・モードについてはこの本を見られたらよい.

[7] 田崎晴明: 熱力学—現代的な視点から, 培風館 (2000). 新しいスタイルの熱力学の教科書. ランダウの擬似自由エネルギーについて注意深い考察がある.

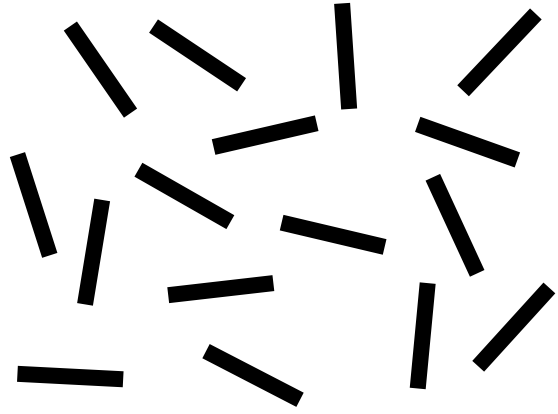
[8] 中原幹夫 (著), 佐久間一浩 (訳): 理論物理学のための幾何学とトポロジー (1,2 巻), ピアソンエデュケーション (2000). ホモトピー群を液晶の位相欠陥の分類に応用している.

[9] 小嶋泉, 谷村省吾: 「双対性をめぐる物理学対話—量子と古典, ミクロとマクロ」, 別冊・数理科学「双対性の世界—諸分野に広がるデュアリティ・パラダイム」pp.34-44, サイエンス社 (2007). ミクロ・マクロ双対性の解説記事.

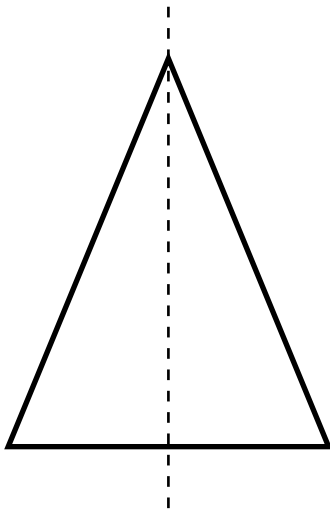
(a) 液晶の秩序相
(ネマチック相)



(b) 液晶の無秩序相
(液相)

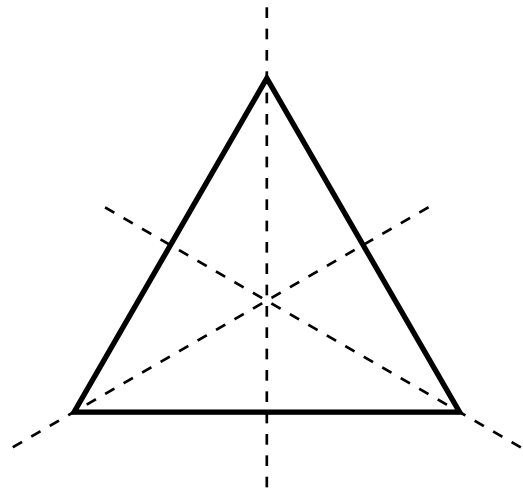


(c) 秩序の欠けた三角形



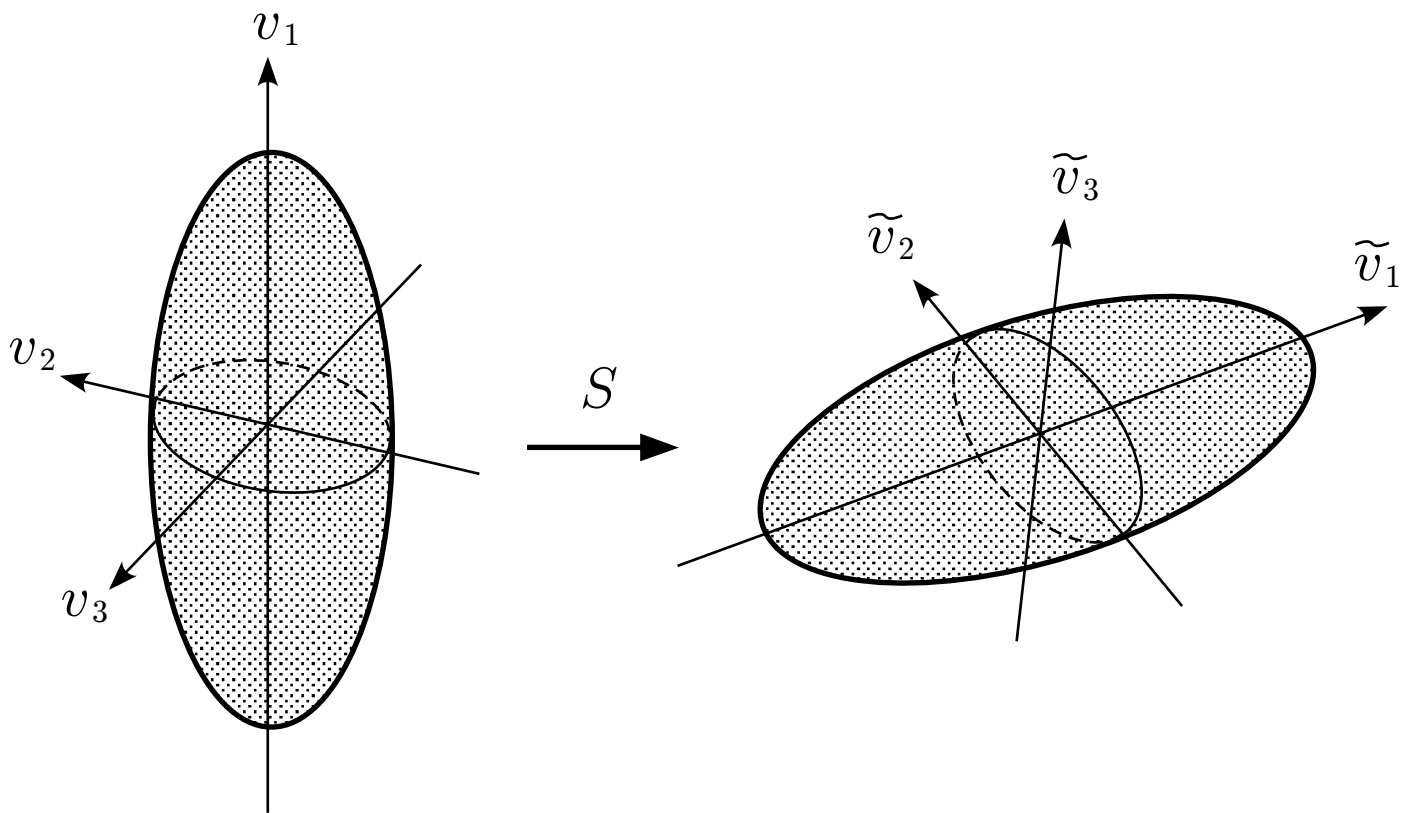
対称性が低い

(d) 秩序ある三角形



対称性が高い





確率分布	対称性		秩序変数		
	反転	シフト	$\langle A \rangle$	$\langle B \rangle$	$\langle C \rangle$
$P_1(\sigma)$	○	○	0	0	0
$P_2(\sigma)$	×	○	2	0	0
$P_3(\sigma)$	○	×	0	0	$-2+2i$
$P_4(\sigma)$	×	×	0	$\frac{4}{3}i$	$-\frac{4}{3}(1+i)$

表1