双極子-双極子相互作用の計算

by T. Koyama

１．$F(\mathbf{r})=\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$ の計算方法

まず $F(\mathbf{r})=\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$ の計算方法について説明する。これは双極子双極子相互作用（弾性場では弾性関数）を実空間にて計算する場合に用いられる。はじめに関数 $F(\mathbf{r})$ を

$$F(\mathbf{r})=\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tag{1}$$

にて定義する。$W(\mathbf{n})$ は偶関数と仮定し $W(\mathbf{n})=W(-\mathbf{n})$ とする。これより、式(1)は式(2)のように書き直すことができる。（sin は奇関数であるので、この部分に関する積分は０になる。）

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}) &= \int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} + i\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\sin(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \end{aligned} \tag{2}$$

次に以下のように変数の変換を行う。

$$\begin{aligned} &\mathbf{k}=(k_x,k_y,k_z) \qquad \mathbf{r}=(r_x,r_y,r_z) \\ &k_x = k\sin(\theta)\cos(\varphi) \\ &k_y = k\sin(\theta)\sin(\varphi) \\ &k_z = k\cos(\theta) \end{aligned} \tag{3}$$

$$(dk_x)(dk_y)(dk_z) = k^2\sin(\theta)(dk)(d\theta)(d\varphi) \tag{4}$$

実空間の座標軸と**k**空間の座標軸は任意に取ることが出来るので、**r**方向とk_z方向を一致させるよう**k**空間の座標軸を取る。これより式(5)が成立する。

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = kr\cos(\theta) \tag{5}$$

また実空間座標軸において、**r** 方向を表す角度を (θ_r, φ_r) と置く。したがって、実空間の座標軸を基準に **k** 空間の **k** ベクトル方向 **n** を表現するには、$(\theta_r, \varphi_r, \theta, \varphi)$ だけの変数が必要になる。つまり、実空間の座標系を (θ_r, φ_r) だけ回転させることにより、**k** 空間の座標系が得られ、さらに **k** 座標系の方向ベクトルは、そこから (θ, φ) の回転にて与えられる。以上より式(3)(4)(5)を用いて、式(2)を書き直すと、

$$F(\mathbf{r})=\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\cos\{kr\cos(\theta)\}k^2\sin(\theta)dkd\theta d\varphi \tag{6}$$

を得る。式(6)から k に関する積分を抜き出すと、

$$\int_0^{\infty} k^2\cos\{kr\cos(\theta)\}dk = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} k^2\cos\{kr\cos(\theta)\}dk = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} k^2\cos(kX)dk \tag{7}$$

である。なお式(7)において、X は次式にて定義される。

$$X = r\cos(\theta) \tag{8}$$

式(7)は最終的に次式のように変換される。

$$\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} k^2 \cos(kX)dk = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial^2 X}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\cos(kX)dk\right] = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial^2 X}\left[2\pi\delta(X)\right] = -\pi\delta''(X) \tag{9}$$

式(9)を式(6)に代入しよう。

$$F(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\frac{\pi}{r}\int_0^{2\pi}\int_{-r}^{r} W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta''(X)dXd\varphi \tag{10}$$

ここで、 $X = r\cos(\theta)$ より、

$$dX = -r\sin(\theta)d\theta,\ \sin(\theta)d\theta = -\frac{dX}{r},\quad \theta = (0,\pi) \Rightarrow X = (r,\ -r) \tag{11}$$

である。次に式(10)における X に関する部分を抜き出し書き直すと式(12)が得られる。

$$\begin{aligned}\int_{-r}^{r} W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta''(X)dX &= \left[W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta'(X)\right]_{-r}^{r} - \int_{-r}^{r} W'(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta'(X)dX \\ &= -\left[W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta(X)\right]_{-r}^{r} + \int_{-r}^{r} W''(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\delta(X)dX \\ &= \left[W''(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{X=0}\end{aligned} \tag{12}$$

ここで、

$$\frac{\partial^2 W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)}{\partial X^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial\theta}\right)\left(\frac{\partial\theta}{\partial X}\right)\right\} = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial\theta^2}\right)\left(\frac{\partial\theta}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial\theta}\right)\left(\frac{\partial^2\theta}{\partial X^2}\right) \tag{13}$$

である。 $X = r\cos(\theta)$ より、

$$X^2 = r^2\cos^2(\theta) = r^2\{1-\sin^2(\theta)\}$$
$$r^2\sin^2(\theta) = r^2 - X^2$$
$r > 0$ および $\sin(\theta) > 0,\ (\because 0 \le \theta \le \pi)$
$$r\sin(\theta) = (r^2 - X^2)^{\frac{1}{2}}$$

であるので、式(11)より、

$$\frac{\partial\theta}{\partial X} = -\frac{1}{r\sin(\theta)} = -(r^2 - X^2)^{-\frac{1}{2}},\qquad \frac{\partial^2\theta}{\partial X^2} = -X(r^2 - X^2)^{-\frac{3}{2}}$$

となり、したがって、

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial X}\right)^2_{X=0} = \frac{1}{r^2}, \qquad \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial X^2}\right)_{X=0} = 0 \tag{14}$$

式(14)と式(13)より次式が成立する。

$$\left[\frac{\partial^2 W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)}{\partial X^2}\right]_{X=0} = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2 W}{\partial\theta^2}\right) \tag{15}$$

式(12)(15)を式(10)に代入する。

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} &= -\frac{\pi}{r}\int_0^{2\pi}\left[W''(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{X=0} d\varphi \\ &= -\frac{\pi}{r^3}\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi \end{aligned} \tag{16}$$

式(16)より、次式にて定義される関数$H(\theta_r,\varphi_r)$は方向のみの関数となる。

$$H(\theta_r,\varphi_r) = r^3 F(\mathbf{r}) = r^3\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\pi\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi \tag{17}$$

つまり、あらかじめ$H(\theta_r,\varphi_r)$を方向(θ_r,φ_r)に対して計算しておくことにより、関数$F(\mathbf{r})$を実空間にて、次式により計算することができる。

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^3}H(\theta_r,\varphi_r) \tag{18}$$

$$H(\theta_r,\varphi_r) = r^3\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\exp(i\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tag{19}$$

なお式(19)は関数W(n)のフーリエ変換として数値計算できる。式(19)の左辺は$r(=|\mathbf{r}|)$に依存しない関数になるので、式(19)を数値計算する場合、rの値を計算誤差が小さくなるように、適切な値に設定する必要がある。

２．$W(\mathbf{n}) = n_x^2$, $W(\mathbf{n}) = n_y^2$, および$W(\mathbf{n}) = n_x n_y$の場合

まず、$\mathbf{n}$を$(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)$にて表現する。

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$(20)$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta_r\cos\varphi_r & -\sin\varphi_r & \sin\theta_r\cos\varphi_r \\ \cos\theta_r\sin\varphi_r & \cos\varphi_r & \sin\theta_r\sin\varphi_r \\ -\sin\theta_r & 0 & \cos\theta_r \end{pmatrix}$$

これより、n_x^2 は次式にて与えられる。

$$\begin{aligned} n_x^2 &= \left(a_{11}\sin\theta\cos\varphi + a_{12}\sin\theta\sin\varphi + a_{13}\cos\theta\right)^2 \\ &= a_{11}^2\sin^2\theta\cos^2\varphi + a_{12}^2\sin^2\theta\sin^2\varphi + a_{13}^2\cos^2\theta \\ &\quad + 2(a_{11}a_{12}\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi + a_{11}a_{13}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi + a_{12}a_{13}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi) \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_x^2}{\partial\theta} &= 2a_{11}^2\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi + 2a_{12}^2\sin\theta\cos\theta\sin^2\varphi - 2a_{13}^2\cos\theta\sin\theta \\ &\quad + 2\{2a_{11}a_{12}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\cos\varphi + a_{11}a_{13}(\cos^2\theta - \sin^2\theta)\cos\varphi + a_{12}a_{13}(\cos^2\theta - \sin^2\theta)\sin\varphi\} \\ &= \sin 2\theta\{a_{11}^2\cos^2\varphi + a_{12}^2\sin^2\varphi - a_{13}^2\} \\ &\quad + 2\{a_{11}a_{12}\sin 2\theta\sin\varphi\cos\varphi + a_{11}a_{13}\cos 2\theta\cos\varphi + a_{12}a_{13}\cos 2\theta\sin\varphi\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2 n_x^2}{\partial\theta^2}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} &= \left[\begin{aligned} &2\cos 2\theta\{a_{11}^2\cos^2\varphi + a_{12}^2\sin^2\varphi - a_{13}^2\} \\ &+4\{a_{11}a_{12}\cos 2\theta\sin\varphi\cos\varphi - a_{11}a_{13}\sin 2\theta\cos\varphi - a_{12}a_{13}\sin 2\theta\sin\varphi\} \end{aligned}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} \\ &= -2\{a_{11}^2\cos^2\varphi + a_{12}^2\sin^2\varphi - a_{13}^2\} - 4a_{11}a_{12}\sin\varphi\cos\varphi \\ &= -2[a_{11}^2\cos^2\varphi + 2a_{11}a_{12}\sin\varphi\cos\varphi + a_{12}^2\sin^2\varphi - a_{13}^2] \\ &= -2[(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi)^2 - a_{13}^2] \\ &= -2(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi + a_{13})(a_{11}\cos\varphi + a_{12}\sin\varphi - a_{13}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2 n_x^2}{\partial\theta^2}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi &= -2\int_0^{2\pi}[a_{11}^2\cos^2\varphi + 2a_{11}a_{12}\sin\varphi\cos\varphi + a_{12}^2\sin^2\varphi - a_{13}^2]d\varphi \\ &= -2\pi[a_{11}^2 + a_{12}^2 - 2a_{13}^2] \qquad (21) \\ &= -2\pi(1 - 3e_x^2) \end{aligned}$$

ここで、

$$\mathbf{e} = (e_x, e_y, e_z) = (\sin\theta_r\cos\varphi_r,\ \sin\theta_r\sin\varphi_r,\ \cos\theta_r)$$

$$
\begin{aligned}
& a_{11}^2 + a_{12}^2 - 2a_{13}^2 \\
&= \cos^2\theta_r \cos^2\varphi_r + \sin^2\varphi_r - 2\sin^2\theta_r \cos^2\varphi_r \\
&= (1-\sin^2\theta_r)\cos^2\varphi_r + (1-\cos^2\varphi_r) - 2\sin^2\theta_r(1-\sin^2\varphi_r) \\
&= \cos^2\varphi_r - \sin^2\theta_r\cos^2\varphi_r + 1 - \cos^2\varphi_r - 2\sin^2\theta_r + 2\sin^2\theta_r\sin^2\varphi_r \\
&= 1 - e_x^2 - 2(e_x^2 + e_y^2) + 2e_y^2 \\
&= 1 - 3e_x^2
\end{aligned}
$$

$$
\int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}(1+\cos 2\varphi)d\varphi = \frac{1}{2}\left[\varphi + \frac{1}{2}\sin 2\varphi\right]_0^{2\pi} = \pi
$$

$$
\int_0^{2\pi} \sin^2\varphi d\varphi = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}(1-\cos 2\varphi)d\varphi = \frac{1}{2}\left[\varphi - \frac{1}{2}\sin 2\varphi\right]_0^{2\pi} = \pi
$$

$$
\int_0^{2\pi} \sin\varphi\cos\varphi d\varphi = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\sin 2\varphi d\varphi = -\frac{1}{4}\left[\cos 2\varphi\right]_0^{2\pi} = 0
$$

である。したがって$W(\mathbf{n}) = n_x^2$の場合、$\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$は式(21)より次式にて与えられる。

$$
\begin{aligned}
\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} &= \int_{\mathbf{k}} n_x^2 \cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\frac{\pi}{r^3}\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi \\
&= \frac{2\pi^2}{r^3}(1-3e_x^2) = \frac{2\pi^2}{r^3}\left(1-3\frac{x^2}{r^2}\right) = 2\pi^2\left(\frac{1}{r^3}-\frac{3x^2}{r^5}\right)
\end{aligned} \tag{22}
$$

同様に、$W(\mathbf{n}) = n_y^2$の場合は、式(21)において、$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix}$と変更するだけであるので、

$$
\begin{aligned}
& a_{21}^2 + a_{22}^2 - 2a_{23}^2 \\
&= \cos^2\theta_r \sin^2\varphi_r + \cos^2\varphi_r - 2\sin^2\theta_r \sin^2\varphi_r \\
&= (1-\sin^2\theta_r)\sin^2\varphi_r + (1-\sin^2\varphi_r) - 2\sin^2\theta_r(1-\cos^2\varphi_r) \\
&= \sin^2\varphi_r - \sin^2\theta_r\sin^2\varphi_r + 1 - \sin^2\varphi_r - 2\sin^2\theta_r + 2\sin^2\theta_r\cos^2\varphi_r \\
&= 1 - y_x^2 - 2(e_x^2 + e_y^2) + 2e_x^2 \\
&= 1 - 3e_y^2
\end{aligned}
$$

より、

$$
\begin{aligned}
\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} &= \int_{\mathbf{k}} n_y^2 \cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\frac{\pi}{r^3}\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi \\
&= \frac{2\pi^2}{r^3}(1-3e_y^2) = \frac{2\pi^2}{r^3}\left(1-3\frac{y^2}{r^2}\right) = 2\pi^2\left(\frac{1}{r^3}-\frac{3y^2}{r^5}\right)
\end{aligned} \tag{23}
$$

となる。また$W(\mathbf{n}) = n_x n_y$の場合には、

$$
\begin{aligned}
n_x n_y &= \left(a_{11}\sin\theta\cos\varphi + a_{12}\sin\theta\sin\varphi + a_{13}\cos\theta\right)\left(a_{21}\sin\theta\cos\varphi + a_{22}\sin\theta\sin\varphi + a_{23}\cos\theta\right) \\
&= a_{11}a_{21}\sin^2\theta\cos^2\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\theta\sin^2\varphi + a_{13}a_{23}\cos^2\theta \\
&\quad + (a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi + (a_{11}a_{23} + a_{13}a_{21})\sin\theta\cos\theta\cos\varphi \\
&\quad + (a_{12}a_{23} + a_{13}a_{22})\sin\theta\cos\theta\sin\varphi
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial(n_x n_y)}{\partial\theta} &= 2a_{11}a_{21}\sin\theta\cos\theta\cos^2\varphi + 2a_{12}a_{22}\sin\theta\cos\theta\sin^2\varphi - 2a_{13}a_{23}\cos\theta\sin\theta \\
&\quad + 2(a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\cos\varphi \\
&\quad + (a_{11}a_{23} + a_{13}a_{21})(\cos^2\theta - \sin^2\theta)\cos\varphi \\
&\quad + (a_{12}a_{23} + a_{13}a_{22})(\cos^2\theta - \sin^2\theta)\sin\varphi \\
&= \sin 2\theta\{a_{11}a_{21}\cos^2\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\varphi - a_{13}a_{23}\} \\
&\quad + (a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin 2\theta\sin\varphi\cos\varphi + (a_{11}a_{23} + a_{13}a_{21})\cos 2\theta\cos\varphi + (a_{12}a_{23} + a_{13}a_{22})\cos 2\theta\sin\varphi
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\left[\frac{\partial^2(n_x n_y)}{\partial\theta^2}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} &= \left[\begin{array}{l} 2\cos 2\theta\{a_{11}a_{21}\cos^2\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\varphi - a_{13}a_{23}\} \\ +2\{(a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\cos 2\theta\sin\varphi\cos\varphi - (a_{11}a_{23} + a_{13}a_{21})\sin 2\theta\cos\varphi \\ -(a_{12}a_{23} + a_{13}a_{22})\sin 2\theta\sin\varphi\} \end{array}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} \\
&= -2\{a_{11}a_{21}\cos^2\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\varphi - a_{13}a_{23}\} - 2(a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin\varphi\cos\varphi \\
&= -2[a_{11}a_{21}\cos^2\varphi + 2(a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin\varphi\cos\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\varphi - a_{13}a_{23}]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2(n_x n_y)}{\partial\theta^2}\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi &= -2\int_0^{2\pi}[a_{11}a_{21}\cos^2\varphi + 2(a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21})\sin\varphi\cos\varphi + a_{12}a_{22}\sin^2\varphi - a_{13}a_{23}]d\varphi \\
&= -2\pi[a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} - 2a_{13}a_{23}] = 6\pi e_x e_y
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} - 2a_{13}a_{23} &= \cos^2\theta_r\sin\varphi_r\cos\varphi_r - \cos\varphi_r\sin\varphi_r - 2\sin^2\theta_r\sin\varphi_r\cos\varphi_r \\
&= \sin\varphi_r\cos\varphi_r(\cos^2\theta_r - 1 - 2\sin^2\theta_r) \\
&= -3\sin^2\theta_r\sin\varphi_r\cos\varphi_r \\
&= -3e_x e_y
\end{aligned}
$$

より、

$$
\begin{aligned}
\int_{\mathbf{k}} W(\mathbf{n})\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} &= \int_{\mathbf{k}} n_x n_y\cos(\mathbf{kr})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = -\frac{\pi}{r^3}\int_0^{2\pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}W(\theta,\varphi,\theta_r,\varphi_r)\right]_{\theta=\frac{\pi}{2}} d\varphi \\
&= \frac{6\pi^2}{r^3}e_x e_y = 2\pi^2\left(\frac{3xy}{r^5}\right)
\end{aligned}
\tag{24}
$$

となる。

3．双極子-双極子相互作用について

いま双極子モーメントを秩序変数として $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ とおく。この $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ の内容は３次元では次式にて定義

される。

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \{s_1(x,y,z),\, s_2(x,y,z),\, s_3(x,y,z)\} \tag{25}$$

さて、位置 $\mathbf{r}'$ と $\mathbf{r}''$ に存在する双極子間の、双極子-双極子相互作用の総和 E_{ele} は良く知られているように次式にて与えられる。

$$E_{ele} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\frac{\mathbf{s}(\mathbf{r}')\cdot\mathbf{s}(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|^3} - 3\left\{\frac{[\mathbf{s}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')]\cdot[\mathbf{s}(\mathbf{r}'')\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r}'')]}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|^5}\right\}\right] \tag{26}$$

たとえば、$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \{s_1(x,y,z),\, 0,\, 0\}$ および $r \equiv |\mathbf{r}'-\mathbf{r}''|$ とすると、式(26)は次式のように変形される。

$$\begin{aligned} E_{ele} &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\frac{s_1(\mathbf{r}')\cdot s_1(\mathbf{r}'')}{r^3} - 3\left\{\frac{(x'-x'')^2}{r^5}s_1(\mathbf{r}')\cdot s_1(\mathbf{r}'')\right\}\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\frac{1}{r^3} - \frac{3(x'-x'')^2}{r^5}\right]s_1(\mathbf{r}')\cdot s_1(\mathbf{r}'') \end{aligned} \tag{27}$$

また、 $\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \{s_1(x,y,z),\, s_2(x,y,z),\, 0\}$ の場合には、式(26)は次式のように変形される。

$$\begin{aligned} E_{ele} &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\begin{aligned} &\frac{s_1(\mathbf{r}')s_1(\mathbf{r}'') + s_2(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'')}{r^3} \\ &-3\left\{\frac{[s_1(\mathbf{r}')(x'-x'') + s_2(\mathbf{r}')(y'-y'')][s_1(\mathbf{r}'')(x'-x'') + s_2(\mathbf{r}'')(y'-y'')]}{r^5}\right\} \end{aligned}\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\begin{aligned} &\frac{s_1(\mathbf{r}')s_1(\mathbf{r}'') + s_2(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'')}{r^3} \\ &-3\left\{\frac{s_1(\mathbf{r}')s_1(\mathbf{r}'')(x'-x'')^2 + s_2(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'')(y'-y'')^2}{r^5}\right\} \\ &-3\left\{\frac{[s_1(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'') + s_1(\mathbf{r}'')s_2(\mathbf{r}')](x'-x'')(y'-y'')}{r^5}\right\} \end{aligned}\right] \\ &= \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\frac{1}{r^3} - 3\left\{\frac{(x'-x'')^2}{r^5}\right\}\right]s_1(\mathbf{r}')s_1(\mathbf{r}'') + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[\frac{1}{r^3} - 3\left\{\frac{(y'-y'')^2}{r^5}\right\}\right]s_2(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'') \\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}'}\sum_{\mathbf{r}''}\left[-3\left\{\frac{[s_1(\mathbf{r}')s_2(\mathbf{r}'') + s_1(\mathbf{r}'')s_2(\mathbf{r}')](x'-x'')(y'-y'')}{r^5}\right\}\right] \end{aligned} \tag{28}$$