

Title	誘電体に於けるDiagram Formulation : Spherical Modelに関して
Author(s)	金吉, 敬人
Citation	物性研究 (1965), 4(2): 99-113
Issue Date	1965-05-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/85739
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

誘電体に於ける Diagram Formulation (Spherical Model に関して)

(4月10日 受理)

金 吉 敬 人 (京大理)

§ 1. Introduction

従来永久双極子系を統計力学的に取扱う手段として Spherical model があり、M. Lax¹⁾等により研究されてきた。また永久双極子能率が誘起双極子能率を有する場合も、双極子能率を $m_1 = \mu \vec{\epsilon}_1 + \vec{\eta}_1$ ($\vec{\eta}_1$ は誘起能率) の型で考慮し、spherical model の範囲で議論されている。²⁾

現在スピン系の diagram formulation が精力的に研究されつつある。そこで本論では双極子系に diagram formulation を適用し、spherical model を議論する。その場合 spherical condition $\sum_i \vec{\epsilon}_i^2 = N$ (ϵ_i は、単位ベクトル) を用いず、 $\vec{\epsilon}_i^2 = 1$ 及び結晶格子の対称性が高い (s.c., b.c.c. 及び f.c.c.) とする。

更にこの diagram formulation により等方的誘起分極率 α を有する双極子系に spherical model を拡張することが出来る。

susceptibility χ は $T > T_c$ (T_c は critical temperature) で

$$(1) \quad \chi = \frac{1 + n \alpha t}{t(1 - 4\pi n \alpha L') - 4\pi L'}$$

$$(2) \quad \frac{n \mu^2}{3kT} = \frac{1}{3} \sum_a \int d\mathbf{q} \frac{1}{t - \lambda_a(\mathbf{q}) \phi_a(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q}$$

特に $\alpha = 0$ の時が永久双極子系の spherical model の式となる。

但し (2) の積分は逆格子の unit cell 中に行なわれる。

n は単位体積中の双極子数。

μ は永久双極子の大きさ

α は等方的分極率

金吉敬人

L は結晶格子に依存する定数

従つて critical temperature T_c は

$$(3) \quad \frac{n\mu^2}{3kT_c} = \frac{1}{3} \sum_a \int d\mathbf{q} \frac{1}{\lambda_{MM} - \lambda_a(\mathbf{q})\phi_a(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q}$$

より決定される。ここで λ_M は結晶構造によつて決定される定数、及び

$$(4) \quad \phi_M = \frac{1}{1 - n\alpha\lambda_M}$$

但し spherical model は T_c 以下で定数となるが、このような diagram formulation によると T_c 以下が定義できない。

一方 partition function の高温 cluster 展開を初めの数項だけ行い、それらを数値計算し Onsager 方程式との定量的比較をすることが、幾人³⁾かの人達によつてなされて来た。

しかし R.A. Toupin 及び M. Lax²⁾ に従い (i) 及び (2) で固有値 $\lambda_a(\mathbf{q})$ ($a=1, 2, 3$) を

$$(5) \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \frac{4\pi}{3}, \quad \lambda_3 = -\frac{8\pi}{3}$$

とすると

$$(6) \quad \frac{4\pi n\mu^2}{9kT} = (\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty) / \epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2$$

が得られる。この式は polar liquid に対する Onsager 方程式⁴⁾ にほかならない。

§ 2. Formulation of the Problem

始め永久双極子系に対し diagram formulation を行う。§ 5 で等方的分極率を持つ場合が議論される。

susceptibility χ 及び dielectric constant ϵ は

$$(7) \quad \chi = \frac{P}{E} = n \frac{\langle \mu \rangle}{E}$$

$$(8) \quad \epsilon = 1 + 4\pi\chi$$

で定義される。但し \mathbf{E} は巨視的平均電場

$$(9) \quad \langle \mu \rangle = [Q(\mathbf{E}_0)]^{-1} \int \dots \int \mu \exp\{-H(\mathbf{E}_0)/kT\} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

$$(10) \quad Q(\mathbf{E}_0) = \int \dots \int \exp\{-H(\mathbf{E}_0)/kT\} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

(9)及び (10) の Hamiltonian は

$$(11) \quad -H(\mathbf{E}_0) = n\mu^2 \sum_{i>j} \epsilon_i \mathbf{G}_{ij} \epsilon_j + \mu \sum_i \epsilon_i \cdot \mathbf{E}_0$$

$$(12) \quad \mathbf{G}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} - \frac{\nu - r}{r} \mathbf{3} - \mathbf{1} \right]$$

但し ϵ_i は双極子の単位ベクトル

\mathbf{E}_0 は外場

\mathbf{G}_{ij} は双極子-双極子相互作用

特に距離を dimensionless にするために $n^{-1/3}$ の単位で測定している。

(9)の Boltzmann 因子を \mathbf{E}_0 のベキ級数に展開し、saturation を問題にしないかぎり非線型項を落すことができる。従つて polarization は

$$(13) \quad \mathbf{P} = n \langle \mu_1 \rangle = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right) \langle \sum_K \epsilon_1 \epsilon_K \rangle \cdot \mathbf{E}$$

及び

$$(14) \quad \langle \sum_K \epsilon_1 \epsilon_K \rangle = [Q(0)]^{-1} \int \dots \int \exp\{-H(0)/kT\} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

$$(15) \quad Q(0) = \int \dots \int \exp\{-H(0)/kT\} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

更に $\langle \sum_K \epsilon_1 \epsilon_K \rangle$ は次のようになる。

$$(16) \quad \langle \sum_K \epsilon_1 \epsilon_K \rangle = \left(\frac{kT}{n\mu^2}\right) \sum_K \frac{\partial}{\partial G_{1K}} \log z$$

金吉敬人

$$\begin{aligned}
 (17) \quad z &\equiv \int e^{\left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right) \sum_{i,j} \epsilon_i G_{ij} \epsilon_j} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right) \\
 &= \left\langle e^{\sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} t_{ij}^{\alpha\beta} X_{ij}^{\alpha\beta}} \right\rangle \\
 &= \exp \left\langle \exp \left(\sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j} t_{ij}^{\alpha\beta} X_{ij}^{\alpha\beta} \right) - 1 \right\rangle_c
 \end{aligned}$$

及び

$$(18) \quad t_{ij}^{\alpha\beta} = \left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right) G_{ij}^{\alpha\beta} \quad X_{ij}^{\alpha\beta} = \epsilon_i^\alpha \epsilon_j^\beta$$

但し $\langle \dots \rangle$ は永久双極子の自由回転に対する平均を、又 suffix c は cumulant average⁵⁾ を示している。

故に次の注意が必要である。

(i) 格子点 i に於て ϵ_i^α の product を積分する場合、suffix α の数が偶数の場合にのみ値を持つ。例えば

$$(a) \quad \int \epsilon_i^\alpha \frac{d\omega_i}{4\pi} = 0$$

$$(b) \quad \int \epsilon_i^{\alpha_1} \epsilon_i^{\alpha_2} \frac{d\omega_i}{4\pi} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1=\alpha_2}$$

$$(c) \quad \int \epsilon_i^{\alpha_1} \epsilon_i^{\alpha_2} \epsilon_i^{\alpha_3} \frac{d\omega_i}{4\pi} = 0$$

$$(d) \quad \int \epsilon_i^{\alpha_1} \epsilon_i^{\alpha_2} \epsilon_i^{\alpha_3} \epsilon_i^{\alpha_4} \frac{d\omega_i}{4\pi} = \frac{1}{5} \begin{cases} \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1=\alpha_2} \delta_{\alpha_3=\alpha_4} \\ \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1=\alpha_3} \delta_{\alpha_2=\alpha_4} \\ \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1=\alpha_4} \delta_{\alpha_2=\alpha_3} \\ \delta_{\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha_4} \end{cases}$$

etc.

(ii) 各格子点に於ける ϵ_i^α の product の平均は cumulant average で与えられる。

(iii) (17) で $X_{ij}^{\alpha\beta}$ に factor $t_{ij}^{\alpha\beta}$ が付随するので $X_{ij}^{\alpha\beta}$ の suffix i 及び j は格子点 i と j を結ぶものとする。

従つて cumulant average の特性を利用すると、(16) の計算は connected

closed diagrams だけを選びだし、格子点 1 及び K を結ぶ bond G_K を 1 本
取除くと良い。

§ 3. Graphical Calculation of $\langle \sum_K \epsilon_i \epsilon_K \rangle$

§ 2 の規則に従い、(16) で生ずる diagrams は Table 1 のようになる。
但し n 個の bond を有する diagram に対しては $n!m/g$ の factor を与えね
ばならない。g は diagram の symmetry number であり、factor n! は
各 factor $\frac{1}{2} G_{ij}^{\alpha\beta}$ が n 個の $(\frac{1}{2} \sum_{ij} G_{ij}^{\alpha\beta} \epsilon_i \epsilon_j)$ の積のいずれの factor の中にも含
まれておることより生じた。2ⁿ は bond がいずれの方向を取つて良いことによ
る。

Table 1 に於て Diagram II は全て Diagram I の各 vertex point に
renormalization が可能である。従つてこの renormalization を ϵ で
表す。

ここで Diagram I の symmetry number が 1 であるため、 ϵ は次のよう
になる。

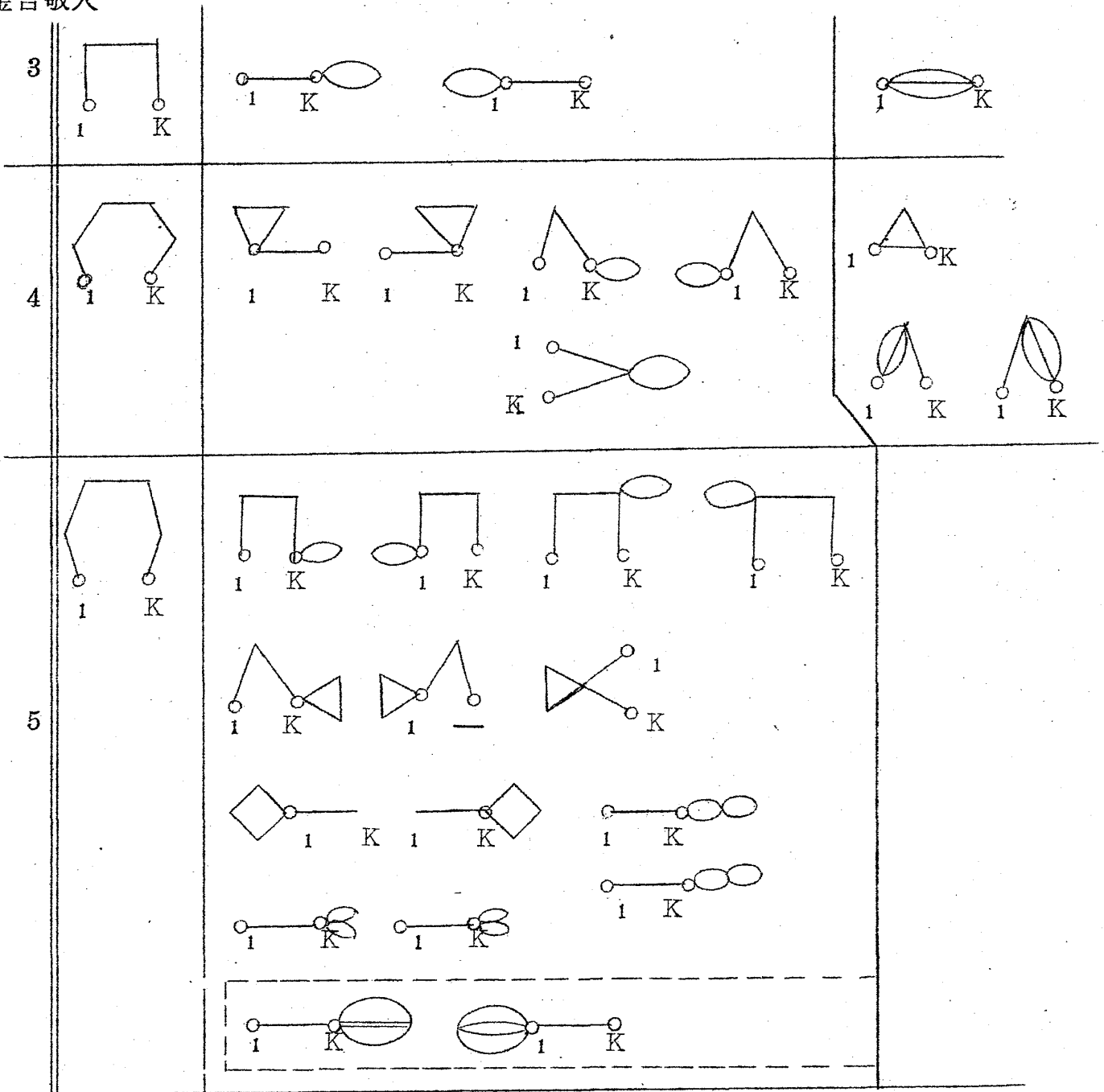
$$(19) \quad \epsilon = \frac{\int \epsilon_i \epsilon_j e^{\frac{n\mu^2}{2KT} \sum_{ij} \epsilon_i G_{ij} \epsilon_j} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}{\int e^{\frac{n\mu^2}{2KT} \sum_{ij} \epsilon_i G_{ij} \epsilon_j} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}$$

この renormalization により、Table 1 の Diagram III を落す近似で
は、(16) は、

Table 1.

n	Diagram I	Diagram II	Diagram III
0			
1			
2			

金吉敬人



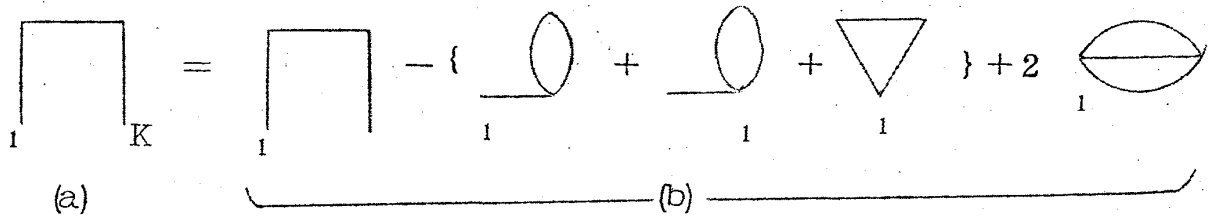
$$(20) \quad \langle \sum_K \epsilon_1 \epsilon_K \rangle = \begin{array}{c} \circ \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ 1 \quad K \end{array} + \begin{array}{c} \circ \\ / \quad \backslash \\ 1 \quad K \end{array} + \begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ 1 \quad K \end{array} + \dots$$

となる。但し ϵ を 0 で表現した。

しかし G_{ij} が長距離相互作用であることより各 vertex point に於ける summation に注意しなければならない。即ち (20) で vertex 1 を除き、各

vertex が restricted summation になつておる。従つて各 vertex を free summation にするため、Fig.1 の如く、1 及び K, 若しくは適当な項を付加え、それらを引去つておかねばならない。

Fig.1



(a) : restricted summation diagram

(b) : free summation diagram.

このような過程を (20) の各 diagram, 即ち Diagram I の総てに行なう結果再び Table 1 と同じ diagrams が生ずる。但しこの場合 diagrams は総て symmetry number が 1 であり、また closed loop 1 個に対し (-1) の factor を与えねばならない。

それ故再び diagram formulation を行う。そのため Fig.2 及び Fig.3 の如く K, ζ を定義する。従つて Diagram III 及び Diagram II の single bond closed diagram を従く diagrams は総て落している。

Fig.2

$$K \equiv \text{circle with vertex } \odot \equiv \epsilon \{ 1 + \text{circle with vertex } \bullet + \text{circle with two vertices } \bullet + \dots \}$$

Fig.3

$$\zeta \equiv \text{circle with vertex } \bullet \equiv \text{circle with two vertices } \odot + \text{circle with two vertices } \odot + \dots$$

Fig.2 及び Fig.3 より,

$$(1) \quad K = \epsilon \{ 1 + (-\zeta) + (-\zeta)(-\zeta) + \dots \} = \epsilon \frac{1}{1+\zeta}$$

$$(2) \quad \zeta = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^2 \sum_j G_{ij} K G_{ij} K + \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^3 \sum_{j,K} G_{ij} K G_{jK} K G_{Ki} K + \dots$$

G_{ij} に対し Fourier 変換

金吉敬人

$$(23) \quad \lambda(\mathbf{q}) = \sum_j \mathbf{G}_{1j} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{1j}}$$

を行ない、 $\mathbf{G}_{11} \equiv 0$ を用いると、(22)は

$$(24) \quad \zeta = -1 + \int d\mathbf{q} \frac{1}{1 - \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right) \lambda(\mathbf{q}) \mathbf{K}} / \int d\mathbf{q}$$

となる。但し(24)で積分は逆格子の unit cell の中で行なわれる。

(21)及び(24)より

$$(25) \quad \int d\mathbf{q} \frac{1}{t - \lambda(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q} = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right) \varepsilon$$

但し

$$t = \left(\frac{kT}{n\mu^2}\right) \cdot \mathbf{K}^{-1}$$

それ故(20)は

$$(27) \quad \left\langle \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon_1 \varepsilon_{\mathbf{K}} \right\rangle = \begin{array}{c} \text{Diagram 1: A single loop with a circle at the top and a '1' at the bottom.} \\ \text{Diagram 2: Two loops connected by a horizontal line, each with a circle at the top and a '1' at the bottom.} \\ \text{Diagram 3: Three loops connected in a chain, each with a circle at the top and a '1' at the bottom.} \\ \text{Diagram 4: A more complex loop structure with four circles at the top and a '1' at the bottom.} \\ \text{Diagram 5: Ellipses indicating further terms.} \end{array} + \dots$$

$$= \mathbf{K} + \mathbf{K} \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right) \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{G}_{\mathbf{K}} \mathbf{K} + \mathbf{K} \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^2 \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{K}} \mathbf{G}_{\mathbf{j}} \mathbf{K} \mathbf{G}_{\mathbf{jK}} \mathbf{K} + \dots$$

\mathbf{G}_{1j} に対し Fourier 変換を行い、(26)を用いると

$$(28) \quad \left\langle \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon_1 \varepsilon_{\mathbf{K}} \right\rangle = \left(\frac{kT}{n\mu^2}\right) \frac{1}{t - \lambda(0)}$$

従つて Polarization は(13)及び(28)より、

$$(29) \quad \mathbf{P} = \frac{1}{t - \lambda(0)} \mathbf{E}_0$$

$\mathbf{P} = \chi \cdot \mathbf{E}$ 及び $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - 4\pi \mathbf{L} \mathbf{P}$ (\mathbf{L} はdepolarization tensor)を用いると、susceptibility χ は

$$(30) \quad z = \frac{1}{t - (\lambda(0) + 4\pi L)}$$

但し

$$(31) \quad \lambda(0) = \sum_j G_{ij} = (\text{結晶構造による項}) - 4\pi L \\ = 4\pi (L' - L)$$

特に cubic 型の結晶格子に対しては $L' = \frac{1}{3} 1$ 故に (30) は

$$(32) \quad z = \frac{1}{t - 4\pi L'}$$

(32) 及び (26) は spherical model のテンソル表現にほかならない。

§ 4. For Sufficiently Symmetric Lattices.

一般に十分対称性の高い結晶格子 (s.c., b.c.c. 及び f.c.c.) に対しては各 vertex point に入る bond $G_{ij}^{\alpha\beta}$ の product が奇函数の場合には summation を行なうと zero になる。但し

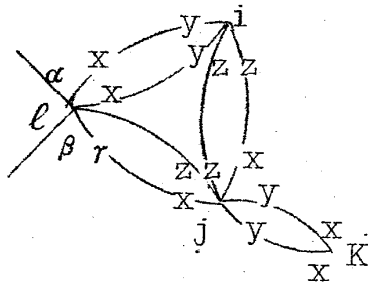
$$(33) \quad G_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(3 \frac{r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{r_{ij}^2} - \delta_{\alpha\beta} r_{ij}^2 \right)$$

であるから、vertex i の成分 α は vertex j に於ける summation に影響する。

従つて (19) の renormalization point に入る bond は偶数本で、各 bond には tensor suffixes $\alpha_1 \cdots \alpha_{2n}$ が付随するが、それらを各成分に配分する仕方は closed loop 上の各 vertex point に於ける summation によつて決定される。所が § 2 (i) 及び (ii) により closed loop 上の各 vertex point では tensor suffixes が各成分に偶数個ずつ配分されておるから、それらの点で summation を行なう場合、その diagram が値を持つためには少くとも renormalization point に入る bond の tensor suffixes が偶数個ずつ各成分に配分されることが必要である。Fig. 4 参照

金吉敬人

Fig. 4



vertex i, j 及び K で summation を行なう場合、この図が値を持つためには $r = y$ となる必要がある。更に § 2 (i) 及び (ii) より l での積分が値を持つためには $\alpha = \beta$ とならねばならない。

従つて § 2 (i) 及び (ii) により renormalization は対角成分 $\epsilon = \epsilon 1$ だけとなる。 Fig. 4 参照

それ故

$$(34) \quad \epsilon = \langle \epsilon_i^\alpha \epsilon_i^\alpha \rangle = \frac{\int \epsilon_i^\alpha \epsilon_i^\alpha e^{-H(0)/kT} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}{\int e^{-H(0)/kT} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}$$

$$= \frac{1}{3} \langle \epsilon_i^2 \rangle = \frac{1}{3}$$

但し $\epsilon_i^2 = 1$ を用いた。

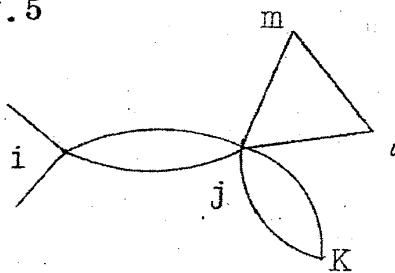
特に Fig. 2 及び Fig. 3 の single bond closed diagram に対し、

$$(35) \quad \begin{cases} \sum_j G_{ij} G_{ji} = R1 \\ \sum_{j,K} G_{ij} G_{jK} G_{Ki} = S1 \\ \text{etc.} \end{cases}$$

ここで (35) が $\sum_j G_{ij}$ に比較し急激に収束するので、試料の型には依存せず結晶構造にのみ依存することを用いた。

であるから、Fig. 5 の如く K 及び k もやはり対角成分 $K = K1$ 及び $k = k1$ だけとなる。

Fig. 5



$$\begin{aligned} & \sum_j \sum_m \sum_l \sum_K G_{ij} G_{jK} G_{Kj} G_{jl} G_{lm} G_{mj} G_{ji} \\ &= \sum_j \sum_m \sum_l G_{ij} (R1) G_{jl} G_{lm} G_{mj} G_{ji} \\ &= \sum_j G_{ij} (R1) (S1) G_{ji} \\ &= (R1)^2 (S1) = (R^2 S) 1 \end{aligned}$$

従つて (32) より

susceptibility は

$$(36) \quad \chi = \frac{1}{t - 4\pi L'}$$

又 (25) より

$$(37) \quad \frac{1}{3} \frac{\sum \int d\mathbf{q}}{a} \frac{1}{t - \lambda_a(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q} = \frac{n\mu^2}{3kT}$$

但し t は (26) より

$$(38) \quad t = kT / n\mu^2 K$$

$\lambda_a(\mathbf{q})$ は $\lambda(\mathbf{q})$ の固有値である。

(37) 及び (38) は spherical model の結果にほかならない。故に critical temperature T_c は

$$(39) \quad \frac{n\mu^2}{3kT_c} = \frac{1}{3} \frac{\sum \int d\mathbf{q}}{a} \frac{1}{\lambda_M - \lambda_a(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q}$$

より求められる。但し λ_M は $\lambda(\mathbf{q})$ の maximum eigenvalue である。更に spherical model では T_c 以下で、susceptibility は constant value

$$(40) \quad \chi = \frac{1}{\lambda_M - 4\pi L'}$$

で与えられるが、この diagram formulation によると T_c 以下は定義できない。

§ 5. Polar Molecules with Induced Moment

永久双極子が等方的分極率 α を有する場合 i 番目の分子の全双極子能率は

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{m}_i = \mu_i + \alpha \mathbf{E}_i^* \\ \mathbf{E}_i^* = \mathbf{E}_0 + \sum_j \mathbf{G}_{ij} \mathbf{m}_j \end{array} \right.$$

金吉敬人

となる。但し \mathbf{E}_i^* は局所場である。

従つて

$$(42) \quad \sum_i \mathbf{m}_i = \sum_i \phi_i \mu_i + \alpha \sum_i \phi_i \mathbf{E}_0$$

$$(43) \quad \phi_i = 1 + \alpha n \sum_j \mathbf{G}_{ji} + (\alpha n)^2 \sum_{j,K} \mathbf{G}_{Kj} \mathbf{G}_{ji} + \dots$$

Hamiltonian⁶⁾は

$$(44) \quad -H(\mathbf{E}_0) = \frac{n\mu^2}{2} \sum_{i,j} \epsilon_i \mathbf{G}'_{ij} \epsilon_j + \mu \sum_i \phi_i \epsilon_i \cdot \mathbf{E}_0 + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{E}_0 \alpha \phi_i \mathbf{E}_0$$

及び

$$(45) \quad \mathbf{G}'_{ij} = \mathbf{G}_{ij} + (\alpha n) \sum_K \mathbf{G}_{iK} \mathbf{G}_{Kj} + (\alpha n)^2 \sum_{K,L} \mathbf{G}_{iK} \mathbf{G}_{KL} \mathbf{G}_{Lj} + \dots$$

$\sum_i \mathbf{m}_i$ の統計平均は

$$(46) \quad \langle \langle \sum_i \mathbf{m}_i \rangle \rangle = N \mu \langle \langle \phi_i \epsilon_i \rangle \rangle + \alpha N \phi_i \cdot \mathbf{E}_0$$

$$(47) \quad \langle \langle \phi_i \epsilon_i \rangle \rangle = \frac{\int \phi_i \epsilon_i e^{-H(\mathbf{E}_0)/kT} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}{\int e^{-H(\mathbf{E}_0)/kT} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}$$

但し N は結晶格子数。

(13) に対応し \mathbf{E}_0 に線型な近似では

$$(48) \quad \langle \langle \phi_i \epsilon_i \rangle \rangle = \frac{\mu}{kT} \frac{\int (\phi_i \epsilon_i) \left(\sum_K \phi_K \epsilon_K \right) e^{-H(0)/kT} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)}{\int e^{-H(0)/kT} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)} \mathbf{E}_0$$

$$= \frac{\mu}{kT} \phi_i \langle \epsilon_i \left(\sum_K \phi_K \epsilon_K \right) \rangle \cdot \mathbf{E}_0$$

それ故 Polarization は

$$(49) \quad \mathbf{P} = \alpha n \phi_i \cdot \mathbf{E}_0 + \phi_i \sum_K \phi_K \frac{\partial}{\partial (\mathbf{G}'_K)} \log z \cdot \mathbf{E}_0$$

$$(50) \quad z = \int e^{\left(\frac{n\mu^2}{2kT} \right) \sum_{i,j} \epsilon_i \mathbf{G}'_{ij} \epsilon_j} \pi \left(\frac{d\omega_i}{4\pi} \right)$$

となる。

従つて diagram formulation は § 3 の各 diagram で G_{ij} を G'_{ij} で置変えると良い。

また G'_{ij} の Fourier 変換は

$$(5.1) \quad G'_{ij} = \sum_{\mathbf{q}} G'(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

$$(5.2) \quad G'(\mathbf{q}) \equiv \phi(\mathbf{q}) \lambda(\mathbf{q}) = \frac{\lambda(\mathbf{q})}{1 - n\alpha \lambda(\mathbf{q})}$$

となる。それ故対称性の高い結晶の場合は § 4 で求めた式で $\lambda_a(\mathbf{q})$ を $\lambda_a(\mathbf{q}) \phi_a(\mathbf{q})$ あるいは $\lambda(0)$ を $\lambda(0) \phi(0)$ で置変えると良い。

(4.9) より (2.9) に対応し polarization は

$$(5.3) \quad \mathbf{p} = \phi(0) \left(n\alpha + \frac{\phi(0)}{t(1 - \lambda(0)\phi(0))} \right) \cdot \mathbf{E}_0$$

従つて susceptibility は

$$(5.4) \quad \chi = \frac{1 + n\alpha t}{t(1 - 4\pi n\alpha L) - 4\pi L'}$$

及び (3.9) に対応し t を定める式は、

$$(5.5) \quad \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{a}} \int d\mathbf{q} \frac{1}{t - \lambda_{\mathbf{a}}(\mathbf{q}) \phi_{\mathbf{a}}(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q} = \frac{n\mu^2}{3kT}$$

故に (5.5) 及び (5.4) は等方的誘起分極率 α を有する双極子系に spherical model を拡張した式となつておる。

$$(5.6) \quad \frac{n\mu^2}{3kT_c} = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{a}} \int d\mathbf{q} \frac{1}{\lambda_{MM} - \lambda_{\mathbf{a}}(\mathbf{q}) \phi_{\mathbf{a}}(\mathbf{q})} / \int d\mathbf{q}$$

で定められる。

但し

$$(5.7) \quad \phi_M = \frac{1}{1 - n\alpha \lambda_M}$$

金吉敬人

§ 6. Comparison with Onsager equation,

partition function の高温 cluster 展開を初めの数項だけ行い、それらを数値計算し Onsager 方程式との定量的比較をすることが、幾人³⁾かの人達によつてなされてきた。

しかし (55) で R.A. Toupin 及び M. Lax²⁾ に従つて固有値 $\lambda_a(q)$ ($a=1, 2, 3$) を

$$(58) \quad \lambda_1 = \lambda_2 = \frac{4\pi}{3}, \quad \lambda_3 = -\frac{8\pi}{3}$$

とすると、(これは $q \ll 1$ の場合)

$$(59) \quad \frac{n\mu^2}{3kT} = \frac{2}{3} \frac{1}{t - \frac{4\pi/3}{1 - n\alpha \frac{4\pi}{3}}} + \frac{1}{3} \frac{1}{t + \frac{4\pi/3}{1 + n\alpha \frac{8\pi}{3}}}$$

となる。

また (54) で $L' = \frac{1}{3}$ とし、 $\epsilon = 1 + 4\pi\lambda$ より

$$(60) \quad t = \frac{4\pi(\epsilon+2)}{3} \cdot \frac{1}{(\epsilon-1) - \frac{4\pi}{3} n\alpha(\epsilon+2)}$$

(59) 及び (60) より

$$(61) \quad \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha + \frac{3\epsilon}{(\epsilon+2)(2\epsilon+1)} \frac{1}{1 - \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \frac{4\pi}{3} n\alpha} \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}$$

$\mu=0$ とすると、(60) は Clausius-Mosotti の式

$$(62) \quad \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha$$

となる。故に (62) を (61) に代入すると

$$(63) \quad \frac{4\pi n\mu^2}{9kT} = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2}$$

が得られる。この式は polar liquid に対する Onsager 方程式にほかならない。

最後に、終始指導，討論して下さった 松原先生及び徳永氏に感謝します。

<References>

- 1) M. Lax J. Chem. Phys 20 1351 (1952)
- 2) R.E. Toupin and M. Lax J. Chem. Phys 27 458 (1957)
- 3) R. Rosenberg and M. Lax J. Chem. Phys 21 424 (1953)
- 4) H. Frölich Theory of Dielectrics . 39 2603 (1963)
- 5) R. Kubo J. Phys. Soc. Japan 17 1100 (1962)
- 6) M. Mandel and P. Mazur Physica 24 116 (1958)