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. Lax[1]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 $m_i = \mu\vec{\epsilon}_i + \vec{\eta}_i$ ($\vec{\eta}_i$ 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

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

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

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 中で行なわれる。

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

L'は結晶格子に依存する定数

従つて critical temperature T_cは

$$(3)\qquad \frac{n\mu^2}{3kT_c} = \frac{1}{3}\sum_a \int d\mathbf{q} \frac{1}{\lambda_M\phi_M - \lambda_a(\mathbf{q})\phi_a(\mathbf{q})} \Big/ \int d\mathbf{q}$$

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

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

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わすることが、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. Lax[2]に従い(1)及び(2)で固有値 $\lambda_a(\mathbf{q})$ (a=1，2，3) を

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

とすると

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

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

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

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

で定義される。但し**E**は巨視的平均電場

(9) $$<\mu> = [Q(\mathbf{E}_0)]^{-1}\int\cdots\int \boldsymbol{\mu}\cdot \exp[-H(\mathbf{E}_0)/kT] \prod_{i} \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

(10) $$Q(\mathbf{E}_0) = \int\cdots\int \exp[-H(\mathbf{E}_0)/kT] \prod_{i} \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

(9)及び (10) の Hamiltonian は

(11) $$-H(\mathbf{E}_0) = n\mu^2 \sum_{i>j} \boldsymbol{\epsilon}_i \mathbf{G}_{ij} \boldsymbol{\epsilon}_j + \mu \sum_{i} \boldsymbol{\epsilon}_i \cdot \mathbf{E}_0$$

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

但し　$\boldsymbol{\epsilon}_i$ は双極子の単位ベクトル

$\mathbf{E}_0$ は外場

$\mathbf{G}_{ij}$ は双極子ー双極子相互作用

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) $$\mathbf{P} = n<\mu_1> = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)<\sum_{K} \varepsilon_1 \varepsilon_K>\cdot\mathbf{E}$$

及び

(14) $$<\sum_{K} \varepsilon_1 \varepsilon_K> = [Q(0)]^{-1}\int\cdots\int \exp[-H(0)/kT] \prod_{i} \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

(15) $$Q(0) = \int\cdots\int \exp[-H(0)/kT] \prod_{i} \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$

更に $<\sum_{K} \varepsilon_1 \varepsilon_K>$ は次のようになる。

(16) $$<\sum_{K} \varepsilon_1 \varepsilon_K> = \left(\frac{kT}{n\mu^2}\right)\sum_{K} \frac{\partial}{\partial \mathbf{G}_{1K}} \log z$$

$$(17)\qquad z \equiv \int e^{\left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right)\sum_{i,j}\varepsilon_i G_{ij}\varepsilon_j} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)$$
$$= \left\langle e^{\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j} t_{ij}^{\alpha\beta} x_{ij}^{\alpha\beta}} \right\rangle$$
$$= \exp\left\langle \exp\left(\sum_{\alpha,\beta}\sum_{i,j} t_{ij}^{\alpha\beta} x_{ij}^{\alpha\beta}\right) - 1 \right\rangle_c$$

及び

$$(18)\qquad t_{ij}^{\alpha\beta} = \left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right) G_{ij}^{\alpha\beta} \qquad X_{ij}^{\alpha\beta} = \varepsilon_i^\alpha \varepsilon_j^\beta$$

但し $<\cdots\cdots>$ は永久双極子の自由回転に対する平均を、又 suffix c は cumulant average[5)]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) $\int \varepsilon_i^\alpha \frac{d\omega_i}{4\pi} = 0$　　(b) $\int \varepsilon_i^{\alpha_1}\varepsilon_i^{\alpha_2} \frac{d\omega_i}{4\pi} = \frac{1}{3}\delta_{\alpha_1=\alpha_2}$

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

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

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 $<\sum_K \varepsilon_1 \varepsilon_K>$

§ 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 $n!2^n/g$ 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 $(\frac{1}{2}\sum G_{ij}^{\alpha\beta}\varepsilon_i^{\alpha}\varepsilon_j^{\beta})$ 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。2^n は bond がいずれの方向を取つて良いことによる。

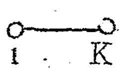
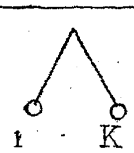
Table 1 に於て Diagram IIは全て Diagram I の各 vertex point に renormalization が可能である。従つてこの renormalization を ξ で表す。

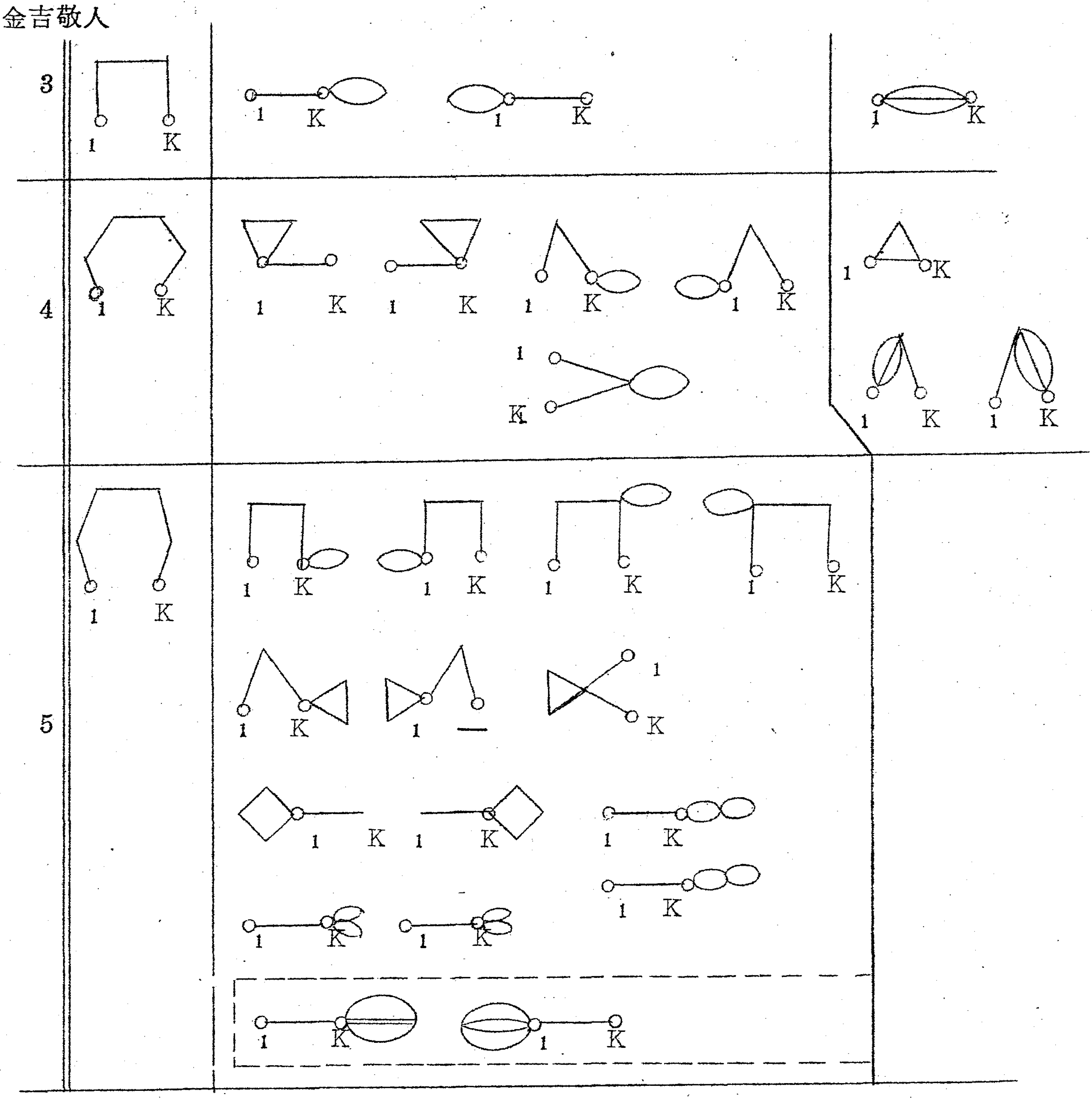
ここで Diagram I の symmetry number が1であるため、ξ は次のようになる。

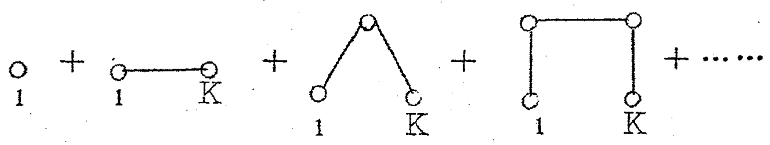
$$\xi = \frac{\int \varepsilon_i \cdot \varepsilon_i \, e^{\left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right)\sum_{ij}\varepsilon_i G_{ij}\varepsilon_j} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)}{\int e^{\left(\frac{n\mu^2}{2kT}\right)\sum_{ij}\varepsilon_i G_{ij}\varepsilon_j} \prod_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)} \tag{19}$$

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			



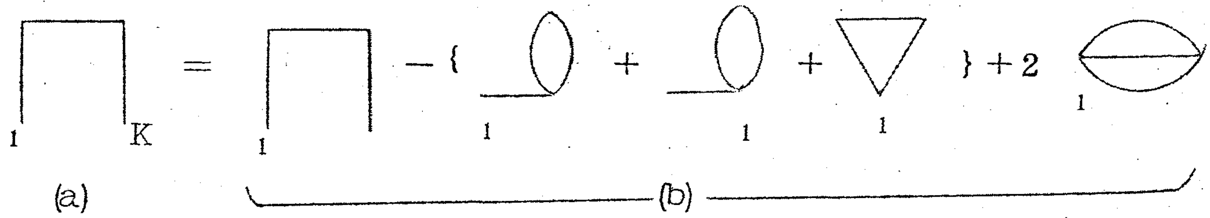
(20) $\langle \sum_{K} \varepsilon_1 \varepsilon_K \rangle =$ 

となる。但しξ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

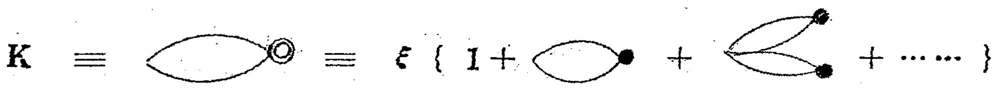


Fig.3

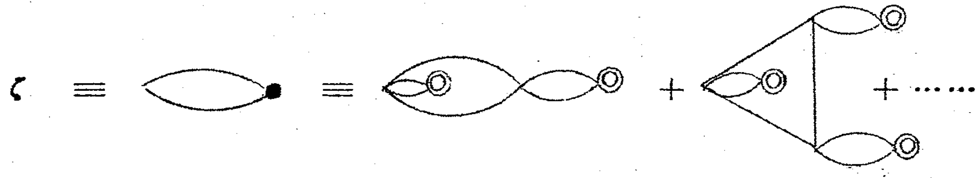


Fig.2 及び Fig.3 より、

(21) $$\mathbf{K} = \xi\{1 + (-\zeta) + (-\zeta)(-\zeta) + \cdots\cdots\} = \xi\frac{1}{1+\zeta}$$

(22) $$\zeta = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^2 \sum_j \mathbf{G}_{ij}\mathbf{K}\mathbf{G}_{ij}\mathbf{K} + \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^3 \sum_{j,K} \mathbf{G}_{ij}\mathbf{K}\mathbf{G}_{jK}\mathbf{K}\mathbf{G}_{Ki}\mathbf{K} + \cdots\cdots$$

$\mathbf{G}_{ij}$ に対し Fourier 変換

(23) $$\lambda(\mathbf{q}) = \sum_j G_{ij}\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}}$$

を行ない、$G_{ii} \equiv 0$ を用いると、(22)は

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

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

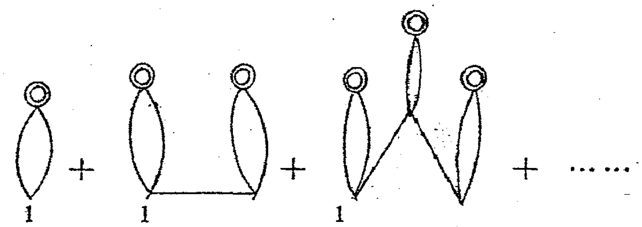
(25) $$\int d\mathbf{q} \frac{1}{t-\lambda(\mathbf{q})} \Big/ \int d\mathbf{q} = \left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)\xi$$

但し

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

それ故 (20)は

(27) $$\langle \sum_K \varepsilon_1 \varepsilon_K \rangle =$$



$$= K + K\left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)\sum_K G_{K}K + K\left(\frac{n\mu^2}{kT}\right)^2 \sum_{j,K} G_{ij}KG_{jK}K + \cdots\cdots$$

G_{ij} に対し Fourier 変換を行い、(26)を用いると

(28) $$\langle \sum_K \varepsilon_1 \varepsilon_K \rangle = \left(\frac{kT}{n\mu^2}\right)\frac{1}{t-\lambda(0)}$$

従つて Polarization は(13)及び(28)より、

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

$\mathbf{P} = \chi\cdot\mathbf{E}$ 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) $$\chi = \frac{1}{t - (\lambda(0) + 4\pi L)}$$

但し

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

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

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

(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.

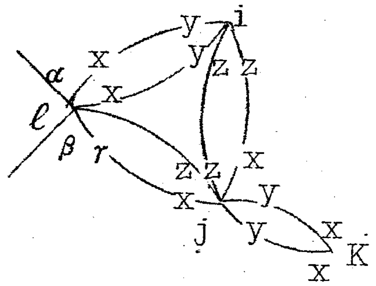
一般に十分対称性の高い結晶格子（s.c , b.c.c 及び f.c.c）に対しては各 vertex point に入る bond $G_{ij}^{\alpha\beta}$ の product が奇函数の場合には summation を行なうと zero になる。但し

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

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 が各成分に偶数個づ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 が偶数個づつ各成分に配分されることが必要である。Fig.4 参照

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$\gamma = y$となることが必要である。　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$\xi = \xi \mathbf{1}$だけとなる。　Fig.4 参照

それ故

$$\xi = \langle \varepsilon_i^\alpha \varepsilon_i^\alpha \rangle = \frac{\int \varepsilon_i^\alpha \varepsilon_i^\alpha e^{-H(0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)}{\int e^{-H(0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)} \tag{34}$$

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

但し$\varepsilon_i^2 = 1$を用いた。

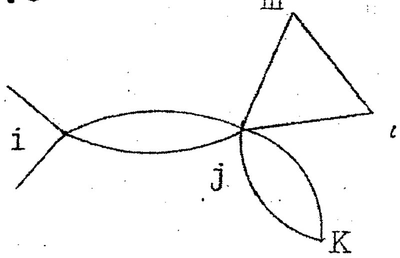
特にFig.2 及びFig.3 の single bond closed diagram に対し、

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_j G_{ij} G_{ji} = R\mathbf{1} \\ \sum_{j,K} G_{ij} G_{jK} G_{Ki} = S\mathbf{1} \\ \text{etc.} \end{array} \right. \tag{35}$$

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ζもやはり対角成分$\mathbf{K} = K\mathbf{1}$及び$\zeta = \zeta \mathbf{1}$だけとなる。

Fig.5



$$\sum_j \sum_m \sum_l \sum_K G_{ij} G_{jK} G_{Kj} G_{jl} G_{lm} G_{mj} G_{ji}$$

$$= \sum_j \sum_m \sum_l G_{ij} (R\mathbf{1}) G_{jl} G_{lm} G_{mj} G_{ji}$$

$$= \sum_j G_{ij} (R\mathbf{1})(S\mathbf{1}) G_{ji}$$

$$= (R\mathbf{1})^2 (S\mathbf{1}) = (R^2 S)\mathbf{1}$$

従つて (32)より
susceptibility は

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

又 (25)より

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

但し t は (26) より

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

$\lambda_a(\mathbf{q})$ 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

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

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

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

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

$$(41)\qquad \begin{cases} \mathbf{m}_i = \mu_i + \alpha \mathbf{E}_i^* \\ \mathbf{E}_i^* = \mathbf{E}_0 + \sum_j \mathbf{G}_{ij}\mathbf{m}_j \end{cases}$$

となる。但し $\mathbf{E}_i^*$ は局所場である。
従つて

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

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

Hamiltonian[6)]は

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

及び

$$\mathbf{G}'_{ij} = \mathbf{G}_{ij} + (\alpha n) \sum_K \mathbf{G}_{iK} \mathbf{G}_{Kj} + (\alpha n)^2 \sum_{K,\ell} \mathbf{G}_{iK} \mathbf{G}_{K\ell} \mathbf{G}_{\ell i} + \cdots\cdots \tag{45}$$

$\sum_i \mathbf{m}_i$ の統計平均は

$$\ll \sum_i \mathbf{m}_i \gg = N\mu \ll \phi_1 \varepsilon_1 \gg + \alpha N \phi_1 \cdot \mathbf{E}_0 \tag{46}$$

$$\ll \phi_1 \varepsilon_1 \gg = \frac{\int \phi_1 \varepsilon_1 e^{-H(\mathbf{E}_0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)}{\int e^{-H(\mathbf{E}_0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)} \tag{47}$$

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

$$\ll \phi_1 \varepsilon_1 \gg = \frac{\mu}{kT} \frac{\int (\phi_1 \varepsilon_1) (\sum_K \phi_K \varepsilon_K) e^{-H(0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)}{\int e^{-H(0)/kT} \pi_i \left(\frac{d\omega_i}{4\pi}\right)} \mathbf{E}_0 \tag{48}$$

$$= \frac{\mu}{kT} \phi_1 < \varepsilon_1 (\sum_K \phi_K \varepsilon_K) > \cdot \mathbf{E}_0$$

それ故Polarization は

$$\mathbf{P} = \alpha n \phi_1 \cdot \mathbf{E}_0 + \phi_1 \sum_K \phi_K \frac{\partial}{\partial (\mathbf{G}'_K)} \log z \cdot \mathbf{E}_0 \tag{49}$$

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

となる。

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

また G'_{ij} の Fourier 変換は

$$(51)\qquad G'_{ij} = \sum_{\mathbf{q}} G'(\mathbf{q})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ij}}$$

$$(52)\qquad G'(\mathbf{q}) \equiv \phi(\mathbf{q})\,\lambda(\mathbf{q}) = \frac{\lambda(\mathbf{q})}{1-n\alpha\,\lambda(\mathbf{q})}$$

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。

(49)より (29)に対応し polarization は

$$(53)\qquad \mathbf{p} = \phi(0)\,\Big(n\alpha + \frac{\phi(0)}{t\,1-\lambda(0)\,\phi(0)}\Big)\cdot\mathbf{E}_0$$

従つて susceptibility は

$$(54)\qquad \chi = \frac{1+n\alpha t}{t(1-4\pi n\alpha L') - 4\pi L'}$$

及び (39)に対応し t を定める式は、

$$(55)\qquad \frac{1}{3}\sum_{a}\int d\mathbf{q}\,\frac{1}{t-\lambda_a(\mathbf{q})\,\phi_a(\mathbf{q})}\Big/\int d\mathbf{q} = \frac{n\mu^2}{3kT}$$

故に (55)及び (54)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。

$$(56)\qquad \frac{n\mu^2}{3kT_c} = \frac{1}{3}\sum_{a}\int d\mathbf{q}\,\frac{1}{\lambda_M\phi_M-\lambda_a(\mathbf{q})\,\phi_a(\mathbf{q})}\Big/\int d\mathbf{q}$$

で定められる。

但し

$$(57)\qquad \phi_M = \frac{1}{1-n\alpha\,\lambda_M}$$

§ 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. Lax[2]に従つて固有値 $\lambda_a(q)(a=1, 2, 3)$ を

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

とすると、（これは $q \ll 1$ の場合）

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

となる。

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

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

(59)及び (60)より

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

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

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

となる。故に (62)を(61)に代入すると

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

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。

終りに，終始指導，討論して下さつた　松原先生及び徳永氏に感謝します。

＜References＞

1) M. Lax　J. Chem. Phys <u>20</u> 1351 (1952)

2) R.E. Toupin and M. Lax　J. Chem. Phys <u>27</u> 458 (1957)

3) R. Rosenberg and M. Lax　J. Chem. Phys <u>21</u> 424 (1953)

4) H. Frölich　Theory of Dielectrics . <u>39</u> 2603 (1963)

5) R. Kubo　J. Phys. Soc. Japan <u>17</u> 1100 (1962)

6) M. Mandel and P. Mazur　Physica <u>24</u> 116 (1958)