

となる。このような計算はローレンツによって初めて行われ、こうして得られた  $F$  をローレンツの局所電界と呼ぶ。ローレンツの局所電界は点双極子と立方対称を仮定して導かれたものであり、これらの仮定が成り立たない場合には、球内の分子の作る電界を具体的に計算する必要がある。

### [5] 誘電率の微視的表現

電界によって誘起される分子の誘起双極子モーメント  $\mu$  [Cm] は、局所電界  $F$  [V/m] に比例し

$$\mu = \alpha F \quad (4 \cdot 33)$$

と書ける。ここで  $\alpha$  [ $F \cdot m^2$ ] を分子分極率という。ローレンツの局所場、式 (4.32) を使うと

$$\mu = \alpha \frac{\epsilon + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0} E \quad (4 \cdot 34)$$

となる。単位体積当りの分子の数を  $N$  [ $m^{-3}$ ] とすると

$$P = (\epsilon - \epsilon_0) E = N\mu \quad (4 \cdot 35)$$

であるから、式 (4.34)、式 (4.35) から

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (4 \cdot 36)$$

を得る。これはクラウジウス・モソッティ (Clausius-Mossotti) の式と呼ばれ、誘電率と分子分極率の関係を与える。分子分極率は一般に電子分極とイオン分極の両方の寄与を含んでいる。

光学周波数領域の誘電率は電子分極のみに起因し、吸収がなければ  $\epsilon/\epsilon_0 = n^2$  ( $n$ : 屈折率) であるから、式 (4.36) は

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (4 \cdot 37)$$

となる。これはローレンツ・ローレンツ (Lorentz-Lorentz) の式と呼ばれ、屈折率から電子分極率を求めるのに利用される。こうして得られる分子の電子分極率  $\alpha$  は、分子を構成する各原子の電子分極率の和にほぼ等しくなることが知られている。

永久双極子の配向分極は、双極子が電界方向に向きをそろえようとする力と熱運動により不規則になろうとする力のバランスで決まる。永久双極子モーメントを  $\mu$  [Cm]、双極子と電界とのなす角を  $\theta$  [rad] とすると、電界エネルギー  $U$  [J]

は局所電界  $F$  [V/m] を使って

$$U = -\mu F \cos \theta \quad (4 \cdot 38)$$

で与えられる。双極子が互いに独立で自由に回転運動ができる場合、電界による双極子の配向はボルツマン分布に従うので、その配向度は次式で与えられる。

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\mu F \cos \theta / kT} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu F \cos \theta / kT} 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (4 \cdot 39)$$

ここで、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $x = \cos \theta$ 、 $a = \mu F / kT$  と置けば

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (4 \cdot 40)$$

となり、配向度はランジュバン関数  $L(a)$  (図 4・7) に等しい。普通、電界エネルギーは熱エネルギーよりずっと小さい ( $a \ll 1$ )。たとえば 1 debye ( $= 1/3 \times 10^{-29}$  Cm) の双極子モーメントに 1 MV/m の電界が作用したとき、室温で  $kT = 4 \times 10^{-21}$  J であるから  $\mu F / kT \sim 10^{-3}$  である。したがって、 $L(a) \sim a$  と近似することができ、単位体積当りの双極子の数を  $N$  [ $\text{m}^{-3}$ ] とすると、分極は次のようになる。

$$P = N\mu L(a) = \frac{N\mu^2}{3kT} F \quad (4 \cdot 41)$$

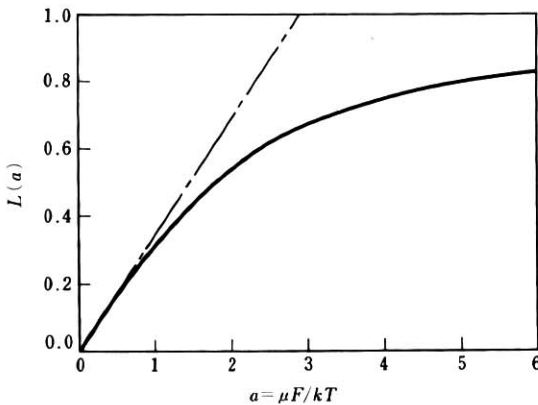


図 4・7 ランジュバン関数

双極子がそれ自体の誘起分極を示さない剛体双極子である場合、双極子における局所電界は平均的に分子1個を含む空洞を考えたときの空洞電界、式(4・29)に等しいので、配向分極による誘電率は次式のようになる。

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_0} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (4 \cdot 42)$$

永久双極子が分極可能で系の屈折率が  $n$  となる場合、双極子のモーメント  $\mu$  は等価的に、真空中でモーメント  $\mu_0$  をもつ双極子が屈折率  $n$  の媒質中に分散しているときの見掛けのモーメント

$$\mu = \frac{n^2 + 2}{3} \mu_0 \quad (4 \cdot 43)$$

となる。真空モーメント  $\mu_0$  は気体の誘電率から式(4・42)を使って測定できる量である。したがって、このような分極可能な永久双極子による誘電率は、

$$\epsilon - n^2\epsilon_0 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + n^2\epsilon_0} \cdot \frac{N\mu_0^2}{3kT} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (4 \cdot 44)$$

と与えられる。この式の厳密な証明はオンサーガーによりなされた。

### [6] 複合系の誘電率

実際に扱う誘電体は、2種類以上の物質の複合体であったり、1種類の物質でもたとえば結晶と非晶質というように誘電率を異にする状態が共存する複合体であったりする。このような複合系について見掛けの誘電率を計算するには、[3]で導いた結果が役に立つ。最も簡単な例として、2枚の誘電体(1相、2相)を直列に張り合わせた系[図4・8(a)]がある。この場合、それぞれの相の電気変位  $D$  は共通で、電界  $E$  は各相の平均になるから、2相の体積分率を  $\phi$  とすると

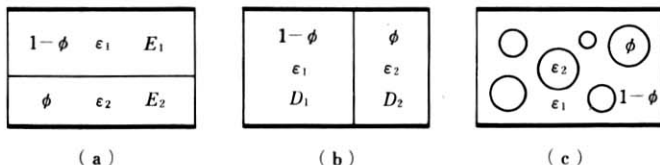


図 4・8 複合誘電体のモデル

$$D = \epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2 \quad (4 \cdot 45)$$

$$E = (1 - \phi) E_1 + \phi E_2 \quad (4 \cdot 46)$$

となり、見掛けの誘電率は、それぞれの相の誘電率  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  を使って