2003.11.10 担当 吉森 明

I-4. 誘電率への応用

(5) デバイ円

極性分子の密度が充分小さいとき、$\tilde{\psi}_\omega^{\mu\nu}$は密度に比例するので、$\tilde{\psi}_\omega^{\mu\nu}$も小さくなる。この時、$\alpha_\omega^{\mu\nu} = \alpha_\omega \delta_{\mu\nu}$、$\psi_\omega^{\mu\nu} = \psi_\omega \delta_{\mu\nu}$となって、$\alpha_\omega = \epsilon_\omega - \epsilon_0 = -\beta\tilde{\psi}_\omega$(宿題14参照)。

これ以上計算をすすめるには、$\tilde{\psi}_\omega$の具体的な形が必要。そこで、

$$\langle M(t)M(0)\rangle = \langle M^2\rangle e^{-t/\tau} \tag{1}$$

と仮定する。ここで、Mは、$\mathbf{M}$のどれかの成分の値を表す。これを**デバイモデル**と呼ぶ。τは、緩和時間を表す。

デバイモデルが当てはまる液体はいくつか知られていて、例えば、アセトンやアセトアミド、そして水もある周波数領域では、指数関数で表される。それぞれτ =3.2 ps、390 ps、8.32 psが測定されている。また、アルコール類はデバイモデルのように1つの指数関数ではなく、3つの指数関数で表される。

デバイモデルの場合、久保公式は、

$$\alpha(t) = -\beta\langle \dot{M}(t)M(0)\rangle = \beta\frac{\langle M^2\rangle}{\tau}e^{-t/\tau} \tag{2}$$

したがって、

$$\begin{aligned} \alpha_\omega &= \int_0^\infty \alpha(t)e^{-i\omega t}dt = \beta\frac{\langle M^2\rangle}{\tau}\left[\frac{e^{-(1/\tau+i\omega)t}}{-(1/\tau+i\omega)}\right]_0^\infty & (3)\\ &= \beta\frac{\langle M^2\rangle}{\tau}\frac{1}{1/\tau+i\omega} = \beta\langle M^2\rangle\frac{1}{1+i\omega\tau} & (4)\end{aligned}$$

ゆえに

$$\epsilon_\omega = \epsilon_0 + \frac{\beta\langle M^2\rangle}{1+i\omega\tau} = \epsilon_0 + \Delta\epsilon\frac{1}{1+i\omega\tau} \tag{5}$$

ここで、$\Delta\epsilon = \beta\langle M^2\rangle$。

周波数依存の誘電率を実部 ϵ'_ωと虚部 ϵ''_ωに分ける。デバイモデルの場合は、

$$\epsilon'_\omega = \epsilon_0 + \Delta\epsilon\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \qquad \epsilon''_\omega = \Delta\epsilon\frac{-\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{6}$$

縦軸にϵ''_ω、横軸にϵ'_ω をとってグラフを書くとどうなるか? (コール・コールプロット)

$$\begin{aligned} \epsilon_\omega - \epsilon_0 - \frac{\Delta\epsilon}{2} &= \Delta\epsilon\frac{1}{1+i\omega\tau} - \frac{\Delta\epsilon}{2} = \Delta\epsilon\left(\frac{1}{1+i\omega\tau} - \frac{1}{2}\right) & (7)\\ &= \Delta\epsilon\frac{2-1-i\omega\tau}{2(1+i\omega\tau)} = \Delta\epsilon\frac{1-i\omega\tau}{2(1+i\omega\tau)} & (8)\end{aligned}$$

ゆえに

$$\left|\epsilon_\omega - \epsilon_0 - \frac{\Delta\epsilon}{2}\right|^2 = \frac{\Delta\epsilon^2}{4}\frac{(1-i\omega\tau)(1+i\omega\tau)}{(1+i\omega\tau)(1+i\omega\tau)} = \frac{\Delta\epsilon^2}{4} \tag{9}$$

これは、

$$\left(\epsilon'_\omega - \epsilon_0 - \frac{\Delta\epsilon}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \frac{\Delta\epsilon^2}{4} : \omega\text{によらない} \tag{10}$$

を意味する。 つまり、デバイモデルのコール・コールプロットは、

$$\left(\epsilon_0 - \frac{\Delta\epsilon}{2}, 0\right) \text{を中心とした半径} \frac{\Delta\epsilon}{2} \text{の半円} \tag{11}$$

I-5. 電気伝導への応用

目標 電気伝導現象と線形応答、特に複素伝導率を理解し、おもな仮定③の妥当性を議論する。

- 電気伝導も緩和現象として考えられる。
- 電気伝導は、時間遅れの線形応答として定式か出来、伝導率は複素数になる。
- 久保公式を使うと、伝導率と電流密度の相関関数に関係がつく。
- 荷電粒子の初期の位置が分かっている場合に久保公式を使うと、間違った結果になる。

目次 (1) 電気伝導
(2) 線形応答と複素伝導率
(3) 久保公式の応用

(3) 久保公式の応用

電気伝導に久保公式は使えるが、その前に**使えない場合**を説明して、仮定の重要性を強調する。

水中のイオンの動きを考える。簡単のため1次元にして、イオンの速度を$V(t)$、位置を$X(t)$とすると、

$$\dot{X}(t) = V(t) \tag{12}$$

$$M\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + qE(t) \tag{13}$$

ここで、Mはイオンの質量、$-\lambda V(t)$は水からの抵抗力、qはイオンの電荷で、$E(t)$は電場を表す。簡単のためにI-4の効果は考えない。$\gamma = \lambda/M$で

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + \frac{q}{M}E(t) \tag{14}$$

今、$t = 0$で、$X(0) = 0$の原点にイオンがあることが分かっている。$V(0)$は、よく分からなくて、Maxwell分布している。また、久保公式に必要な**仮定はすべて満たされている**とする。主な仮定②だけ確かめると、

$$H(t) = H_0(\{q_l, p_l\}) + q\psi(t) \tag{15}$$

今、$\{q_l, p_l\}$は、$q_1 = X$と取ってある。また、$\psi(t)$は電位で、I-4の効果は考えない。一様な電場の時、

$$\psi(t) = -E(t)X \tag{16}$$

だから、

$$H(t) = H_0(\{q_l, p_l\}) - qE(t)X \tag{17}$$

したがって、久保公式は、

$$\langle X(t)\rangle_{\text{neq}} = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')qE(t')dt' \tag{18}$$

$$\alpha(t) = -\beta\langle \dot{X}(t)X(0)\rangle \tag{19}$$

電場は、$t < 0, E(t) = 0$、$t \geq 0, E(t) = E_0$を考えると、

$$\begin{aligned} \langle X(t) \rangle_{\mathrm{neq}} &= qE_0 \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')dt' = qE_0 \int_0^t \alpha(\tau)d\tau && (20) \\ &= -qE_0 \int_0^t \beta \langle \dot{X}(\tau) X(0) \rangle d\tau = -qE_0\beta\{\langle X(t)X(0)\rangle - \langle X(0)^2\rangle\} && (21) \end{aligned}$$

平均は、$\langle \cdots \rangle_{\mathrm{neq}}$が外場のもとでの平均に対し、$\langle \cdots \rangle$は、外場のない状態で時間変化をさせ、初期値で平均することを意味する。今の場合、$X(0) = 0$は、確定なので、ゆらがず、$\langle X(0)^2 \rangle = 0$。

一方、$\langle X(t)X(0) \rangle$は、外場のない時、

$$V(t) = V(0)e^{-\gamma t} \tag{22}$$

なので、

$$X(t) = X(0) + \int_0^t V(t')dt' = X(0) + \frac{V(0)}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \tag{23}$$

$X(0) = 0$と$\langle V(0)X(0) \rangle = 0$から、$\langle X(t)X(0) \rangle = 0$となる。

結局、久保公式を使うと$\langle X(t) \rangle_{\mathrm{neq}} = 0$となって、これは、電場をかけてもイオンが動かないことを意味し、明らかに間違っている。

宿題:

13 (20 点) 外場のかかった１次元の調和振動子 $\dot{q} = p/m,\ \dot{p} = -kq + f(t)$において、$t = 0$の初期値を$q_0, p_0$とした時、時間$t$の$q$の値$f(t, q_0, p_0)$を求めなさい。また、これを使って、初期分布がカノニカル分布$(\rho(q_0, p_0) \propto \exp[-\beta H])$の時、

$$\langle q(t) \rangle_{\mathrm{neq}} = \int f(t, q_0, p_0)\rho(q_0, p_0)dq_0dp_0 \tag{24}$$

で与えられる$\langle q(t) \rangle_{\mathrm{neq}}$を求め、久保公式を確かめなさい。この系では可逆であるのに、久保公式が成り立つのはなぜか。

14 (20 点) 密度が小さいとき$\alpha_\omega^{\mu\nu} = \alpha_\omega \delta_{\mu\nu}$、$\psi_\omega^{\mu\nu} = \psi_\omega \delta_{\mu\nu}$となって、$\alpha_\omega = \epsilon_\omega - \epsilon_0 = -\beta\tilde{\psi}_\omega$となることを示しなさい。ただし、$\chi_\omega^{\mu\nu} = \chi_\omega \delta_{\mu\nu}$とする。

15 (20 点) 複素伝導率 σ_ωが

$$\sigma_\omega = \int_0^\infty \sigma(t)e^{-i\omega t}dt \tag{25}$$

で定義されているとき、σ_ωの虚部をσ''_ωとすると、時間遅れがあれば必ず$\sigma''_\omega \neq 0$を示せ。