2005 年度物性物理学特論 授業ノート 6

2005.11.25 担当 吉森 明

I-5. 電気伝導への応用

(3) 久保公式の応用

○ 電気伝導に久保公式を応用する場合、応答は荷電粒子の位置 $X(t)$ ではなく、速度 $V(t)$ になる。

$$v(t) = \langle V(t) \rangle = \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')E(t')dt' \tag{1}$$

今、外場をかける前に、系が平衡であれば (仮定 3)

$$\alpha(t) = -\beta q \langle \dot{V}(t) X(0) \rangle \tag{2}$$

が 1 変数のときと同様に示せる。(宿題 18 参照)

宿題 10 を逆に見て

$$\alpha(t) = \beta q \langle V(t) \dot{X}(0) \rangle = \beta q \langle V(t) V(0) \rangle \tag{3}$$

○ 電流密度 $j(t)$ は、$j(t) = qn\langle V(t) \rangle$ だから、

$$j(t) = qn \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')E(t')dt' \tag{4}$$

つまり、

$$\boxed{\sigma(t) = qn\alpha(t) = q^2 n\beta \langle V(t)V(0) \rangle} : \text{中野の公式} \tag{5}$$

問題の答え: 時間変化しな電場に対する伝導率は、$E(t) = E$: 定数とすると、

$$j(t) = qn \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')Edt' = qnE \int_{-\infty}^{t} \alpha(t-t')dt' \tag{6}$$

積分変数を t' から $\tau = t - t'$ に変換する。$d\tau = -dt'$ だから、

$$= qnE \int_{\infty}^{0} \alpha(\tau)(-d\tau) = qnE \int_{0}^{\infty} \alpha(\tau)d\tau \tag{7}$$

$J(t) = \sigma E$:定数だから、

$$\sigma = qn \int_{0}^{\infty} \alpha(\tau)d\tau = q^2 n \int_{0}^{\infty} \beta \langle V(\tau)V(0) \rangle d\tau \tag{8}$$

$\langle V(t)V(0)\rangle = \langle V^2\rangle e^{-\gamma t}$ を代入。

$$= q^2 n \int_0^\infty \beta \langle V^2\rangle e^{-\gamma t} d\tau = q^2 n\beta \left[\langle V^2\rangle \frac{e^{-\gamma t}}{-\gamma}\right]_0^\infty = \frac{q^2 n\beta\langle V^2\rangle}{\gamma} \tag{9}$$

コロイド粒子の質量を m とすると、$\langle V^2\rangle = k_{\mathrm{B}}T/m$ だから、

$$\sigma = \frac{q^2 n}{m\gamma} \tag{10}$$

○ 電極の中にコロイドを入れる。

平均を取る前の電流密度を $J(t)$ とすると、$J(t) = qnV(t)$ だから、中野の公式 (5) 式に代入すると、

$$\sigma(t) = \frac{\beta}{n}\langle J(t)J(0)\rangle \tag{11}$$

$J(t)$ は、電極間に電流計をつなげれば測定できる。そのデーターから $\langle J(t)J(0)\rangle$ は、計算できる。$\sigma(t)$ も電圧をかけて測定できる。**久保公式は一見この関係ない 2 つの物理量に関係を与える。**

****

II. 液体の統計力学

II-1. はじめに

目標　液体を研究することの重要性を理解する。II の流れをつかむ。具体的には、次の事を分かる。

- 液体と他の状態 (気体、固体) との違い。
- 液体は粒子間の相関が重要なので、その理論は、多体問題一般、例えばコロイドなどのソフトマターの理解につながる。
- 近似を考えるときは、その妥当性が重要。

目次　(1) 液体の特徴

(2) II の流れ

(1) 液体の特徴

3.1 のヒエラルキー以外は、時間変化しない平衡分布を考える。**普通の統計力学の仮定を全て使う。**

重要でない仮定 B: 物理量 $X(\{q_l, p_l\})$ に対して観測量 x は、

$$x = \langle X \rangle = \int d\Gamma X(\{q_l, p_l\}) \rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\}) \tag{12}$$

$\rho_{\mathrm{eq}}(\{q_l, p_l\})$ は、平衡の分布関数で、II では、カノニカル分布かグランドカノニカル分布を使う。

●近似の妥当性$\longleftrightarrow$ 仮定の重要性

平衡統計力学は広い範囲で成立しているので、仮定が正しいかどうかは問題にならない。かわって、**近似の妥当性が重要になる。**というのは、一般に $\langle X \rangle$ を厳密に求めるのは難しく、近似を使うことが多いからだ。

(2) II の流れ

	理論	応用	2 粒子密度
2. n 粒子分布関数と n 粒子密度	**2-1.** 定義と性質	**2-3.** 2 粒子密度の実験 散乱実験	定義
3. デバイ・ヒュッケル近似と電解質溶液	**3-1.** ヒエラルキーとその切断 線形デバイヒュッケル近似	**3-2.** 電解質への応用	簡単な近似: 密度小
4. 積分方程式の理論と液体の物性	**4-1.** OZ 方程式と HNC 近似	**4-2.** 液体の物性への応用 depression	より精密な近似: 密度大

II-2. n 粒子分布関数と n 粒子密度

2-1. 定義と性質

目標　n 粒子分布関数と n 粒子密度の定義を理解する。特に条件付き確率に関係していることを理解する。

- n 粒子分布関数と n 粒子密度は、n 個の粒子が $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_n(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_n)$ に同時にいる確率を表す。
- 2 粒子密度が分ると、熱力学量はすべて計算できる。

目次　(1) 定義

(2) 2 粒子密度と熱力学量

問題　(2-1. で解けるようになるはず) ある程度密度のあるコロイド粒子系を考える。コロイド間の相互作用は、2 つの粒子の間にしか働かず、$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2$ と表せる。2 粒子密度 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2(e^{-\gamma|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + 1) \tag{13}$$

と書けるとき、このコロイド粒子系の比熱を求めよ。ただし、ρ は密度を表し、$\gamma = ck_{\mathrm{B}}T$ と表される。

(1) 定義

○ 粒子系を考える。次の n 個の事象

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1\text{に粒子がある} \\ \mathbf{r}_2\text{に粒子がある} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_n\text{に粒子がある} \end{cases} \tag{14}$$

の同時確率を n **粒子密度**といい、$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)$ と書く。

同様に位相空間内で、次の n 個の事象

$$\begin{cases} \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\text{に粒子がある} \\ \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2\text{に粒子がある} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n\text{に粒子がある} \end{cases} \tag{15}$$

の同時確率を n **粒子分布関数**といい、$f^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_n)$ と書く。

○ N 個の粒子を考えて、i 番目の粒子の位置 $\mathbf{r}_i$、運動量を $\mathbf{p}_i$ とすると、平衡分布は

$$\rho_{eq} = \rho_{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \tag{16}$$

これから、n 粒子密度と n 粒子分布関数をを計算するにはどうすれば良いか。

1 粒子密度: まず、1 番目の粒子が $\mathbf{r}$ にいる確率を求める。

$$N \int \rho_{eq}(\underset{\substack{\uparrow \\ \mathbf{r}_1\text{ を }\mathbf{r}\text{ に変える}}}{\mathbf{r}}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \underbrace{\prod_{i=2}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i}_{\mathbf{r}_1\text{以外をすべて積分}} \tag{17}$$

$\mathbf{r}$ にいるのは、1 番目でなくても他の粒子でも良いので、全ての粒子について計算し、足し合わせれば 1 粒子密度が計算できる。

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \int \rho_{eq}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{j-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{j+1}, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i \neq j}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i \tag{18}$$

平衡分布は、粒子の入れ替えに対して、同じ確率を与えるから、

$$\rho_{eq}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{j-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{j+1}, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) = \rho_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \tag{19}$$

(18) 式に代入すると、$\sum_{j=1}^{N}$ の各項は、全て同じになるから

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} \int \rho_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i=2}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i \tag{20}$$

$$= N \int \rho_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i=2}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i \tag{21}$$

n **粒子密度**: 1 粒子密度と同様に

$$\begin{aligned} &\rho^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}) \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \int \rho_{eq}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}, \mathbf{r}_{n+1}, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i=n+1}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i \end{aligned} \tag{22}$$

n **粒子分布関数**: まったく同じように

$$
\begin{aligned}
&f^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)},\mathbf{p}^{(1)},\ldots,\mathbf{p}^{(n)})\\
&=\frac{N!}{(N-n)!}\int\rho_{eq}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)},\mathbf{r}_{n+1},\ldots,\mathbf{r}_N,\mathbf{p}^{(1)},\ldots,\mathbf{p}^{(n)},\mathbf{p}_{n+1},\ldots,\mathbf{p}_N)\prod_{i=n+1}^{N}d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i
\end{aligned}
\tag{23}
$$

別の表現

$$
\begin{aligned}
&f^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)},\mathbf{p}^{(1)},\ldots,\mathbf{p}^{(n)})\\
&=\left\langle\sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N}\delta(\mathbf{r}^{(1)}-\mathbf{r}_{i_1})\delta(\mathbf{r}^{(2)}-\mathbf{r}_{i_2})\cdots\delta(\mathbf{r}^{(n)}-\mathbf{r}_{i_n})\delta(\mathbf{p}^{(1)}-\mathbf{p}_{i_1})\cdots\delta(\mathbf{p}^{(n)}-\mathbf{p}_{i_n})\right\rangle
\end{aligned}
\tag{24}
$$

$$
\rho^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)})=\left\langle\sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N}\delta(\mathbf{r}^{(1)}-\mathbf{r}_{i_1})\delta(\mathbf{r}^{(2)}-\mathbf{r}_{i_2})\cdots\delta(\mathbf{r}^{(n)}-\mathbf{r}_{i_n})\right\rangle
\tag{25}
$$

ここで、$\sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N}$ は、$i_1,\ldots,i_n$ の n 個の添え字に付いて、全部違う自然数を取るという条件で、和を取ることを表している。(24) 式と (25) 式は、(23) 式と (22) 式と完全に等しい (宿題 19)。

特に

$$
\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\left\langle\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\right\rangle
\tag{26}
$$

宿題:

18 (30 点) 授業でやったのと同じ方法で、(2) 式を示しなさい。ただし、1 変数の時にした仮定は、すべて満たされるとする。特に、仮定 2 は、ハミルトニアンが $H=H_0-qXE(t)$ で書けるとする。

19 (10 点) (24) 式と (23) 式、(25) 式と (22) 式が等しい事を示せ。