2005 年度物性物理学特論 授業ノート 7

2005.12.9 担当 吉森 明

II-2. n 粒子分布関数

2-1. 定義と性質

(2) 2 粒子密度と熱力学量

相互作用が 2 体: N 個の粒子 $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_j\}$ の時

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} \underbrace{v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}_{\text{2 つの粒子の間にしか相互作用が働かない}} \tag{1}$$

内部エネルギー:

$$U = \langle H \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle \sum_{i \neq j}^{N} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\rangle \tag{2}$$

$$= \frac{3N}{2}k_B T + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{3}$$

(3) 式は宿題 21 参照。

圧力: ビリヤル定理から (宿題 22)

$$PV = Nk_B T + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')x\frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial x} \tag{4}$$

つまり、相互作用が 2 粒子間の時は、液体の熱力学量は、すべて $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ で計算できる。

2-2. 粒子密度の実験

目標 2 粒子密度が直接実験で測れること、その実験の大体の原理を理解する。

- 並進対称性のある系での $g(\mathbf{r})$ と $h(\mathbf{r})$
- 中性子や X 線の弾性散乱で 2 粒子密度のフーリエ変換が測定できる。
- 測定の原理は波の干渉。
- 液体にも 2 粒子密度に周期性があり、フーリエ変換にピークがあるが、ピークの幅は、結晶より大きい。
- 斥力だけでも粒子同士が近づきやすい傾向がある。

目次 (1) 2 粒子密度の測定

(2) 散乱実験の原理

(3) いくつかの液体の実験結果

問題 (2-2. で解けるようになるはず) 中性子散乱の実験で入射波と散乱波の波数の差が $\Delta\mathbf{k}$ の時の微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ が与えられている。このデータから 2 粒子密度を求めなさい。

(1) 2 粒子密度の測定

○ 粒子に相関がない (事象が独立) のとき、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')$ が成り立つ。一方、相関がある時は、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \neq \rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')$ だから、

$$\boxed{g(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\rho^{(1)}(\mathbf{r})\rho^{(1)}(\mathbf{r}')}} \tag{5}$$

とすると、$g(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ が 1 からずれるほど、相関が大きいことがわかる。さらに、

$$\boxed{h(\mathbf{r},\mathbf{r}') \equiv g(\mathbf{r},\mathbf{r}') - 1} \tag{6}$$

を定義すると、これは、相関の強さを表すので、**相関関数**と呼ばれる。一般に $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \to \infty$ とすると、相関は無くなるので、

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') \to 1 \qquad h(\mathbf{r},\mathbf{r}') \to 0 \tag{7}$$

○ 並進対称性のある系

平均したものに対して $\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{a}$ としても、値は変わらない。

例 1　$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ だから、$\boxed{\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho}$:$\mathbf{r}$ によらない。
例 2　$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^{(2)}(\mathbf{r}+\mathbf{a},\mathbf{r}'+\mathbf{a})$ だから、

$$\boxed{\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} : \mathbf{r} \text{ と } \mathbf{r}' \text{の差にしかよらない} \tag{8}$$

したがって、

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^2 g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{9}$$

宿題:

20 (20 点) 久保公式の成り立たない例: 電荷を持ったコロイド粒子を考える。簡単のため 1 次元にして、コロイド粒子の速度を $V(t)$、位置を $X(t)$ とすると、

$$\dot{X}(t) = V(t) \tag{10}$$

$$M\dot{V}(t) = -\lambda V(t) + qE(t) \tag{11}$$

が成り立つとする。ここで、M はイオンの質量、$-\lambda V(t)$ は水からの抵抗力、q はコロイドの電荷で、$E(t)$ は電場を表す。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、Maxwell 分布している。この系で、$\langle X(t)X(0)\rangle = 0$ が全ての時間で成り立つ事を示し、したがって、久保公式 $\alpha(t) = \langle \dot{X}(t)X(0)\rangle$ が成り立つとすると、$\alpha(t) = 0$ で、$x(t) = 0$、つまり電場をかけてもコロイド粒子は動かないと言う矛盾した結果になることを、次のように示せ。

(a) $E(t) = 0$ のとき、(10) 式と (11) 式を解いて、

$$X(t) = \frac{V(0)}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \tag{12}$$

を示しなさい。ただし、$\gamma = \lambda/M$ とする。

(b) (12) 式から、全ての時間で $\langle X(t)X(0)\rangle = 0$ を導きなさい。

21 (10 点) 授業ノート 6 の (26) 式を使って、(3) 式を導きなさい。

22 (30 点) 文献を調べ、ビリヤル定理 (4) 式を導きなさい。特に、$\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$ に対する壁からの寄与が、$-3PV$ と計算できるところを詳しく説明しなさい。ここで、$\mathbf{F}_i$ は i 番目の粒子に働く力を表し、系は直方体の箱に入っているとする。

23 (10 点) [**授業ノート 6 P4 の問題**] 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。

24 (15 点) カノニカル分布で理想気体の場合の、$g(\mathbf{r})$ を求めなさい。

25 (15 点) グランドカノニカル分布の $g(\mathbf{r})$ の定義を与え、理想気体の場合を計算しなさい。