荷電粒子系の統計力学

岡山大・工　　東 辻 浩 夫

荷電粒子系の特徴は，相互作用が長距離型であって，単純な形をしている事にあると思われる。従って，この系には，他の短距離相互作用系と共通な側面とともに，非常に異った側面がある。又，相互作用が単純な反面，電磁場の効果により，多様な現象が起こり得る。

ここでは，液体の領域において，他の系と共通な側面が強く現われる一方，境界付近の振舞いには荷電粒子系の特殊性が現われ，且つ未だよく理解されていない事，及び，単純さの故に得られる厳密な関係式，高精度の実験式などについての限られた話題を述べる。また，熱平衡にある古典系のみを考える。

一般的解説としては例えば文献 1) ～3) がある。

1. 一様な荷電粒子系

高温又は低密度で相関の弱いときには，荷電粒子系の静的性質に，相互作用が長距離である効果が顕著であるが，相関が強くなると，他の相互作用をもつ液体の性質との類似性が現れてくる。

荷電粒子系に対し，種々の積分方程式のうち，HNC方程式が良い結果を与えるが，[4] Ashcroft と Rosenfeld [5] は，HNC の解と数値実験[6] とのずれは，粒子間相互作用によらない，一般的性質をもつ事を示した。2体分布関数 $g(r)$ は次の方程式を満たす：

$$\begin{cases} g(r)=\exp\left[-\beta u+\theta(r)-E(r)\right] \\ \theta(r)=g(r)-1-c(r) \\ g(r)-1=c(r)+\rho\int d\boldsymbol{r}'\left[g(r')-1\right]c(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)\,. \end{cases}$$

ブリッジグラフの寄与 $E(r)$ を 0 とすると，これらは閉じたHNC 方程式となるが，彼等は，$E(r)$ が，u によらない 1 パラメター関数族で表わせると主張する：剛体球系の $E(r)$ を密度をパラメターとして求め，これを入力として，上の方程式（ Modified HNC ）を解き，パラメターを，圧力についての熱力学的矛盾がない様に決めると，Coulomb から Lenard–Jones までの広範囲のポテンシァルにわたって，数値実験の結果（相関エネルギー，相関関数）の HNC からのずれをよく再現する。従って，この点について，荷電粒子である特徴は失なわれてしまう。

ブリッジ関数の性質は，この様に実験的には明らかにされた。一方，理論的には，相関々数

の遠方での振舞いについて，正負対称な古典荷電粒子系（近距離で引力は切断）のクラスター性（相関々数が指数関数程度以上に減少する）が高温又は低密度で厳密に証明されているが，[7] 液体の領域での具体的な計算は，高次グラフの寄与があり難しい。例えば， Coulomb 系に対しての試み[8] があるが，一般性については，全く未解決と思われる。

2. 一様でない系

一様な荷電液体の少なくとも一部の性質が，液体の一般性の一部として再現され，又，HNC 方程式， MSA (Mean Spherical Approximation)[9] など，かなり良い精度の近似解を与える方法が存在しているのに対して，非一様系の場合，理論的に未開発の部分が多い様に思われる。

ここでは，一例として，剛体壁で区切られた半無限系をとりあげて，現状を示したい。考える系は荷電剛体球の混合物（背景電荷があってもよい）とし，壁付近の粒子分布，壁に与えた一様面電荷と壁の電位などの物理量を問題とする。正負２成分で，電荷の符号以外は対称的である系がよくとりあげられ， RPM (Restricted Primitive Model) と呼ばれる。

１体分布，２体分布を夫々 $\rho_\alpha(\boldsymbol{r})$， $g_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ とすれば， BBGKY 方程式は

$$T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\rho_\alpha(\boldsymbol{r}) = \left[\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{w}}(\boldsymbol{r}) + e_\alpha \boldsymbol{E}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r})\right]\rho_\alpha(\boldsymbol{r}) + \sum_\beta \int d\boldsymbol{r}'\, g_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\boldsymbol{F}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \ .$$

（但し， $\boldsymbol{F}^{\mathrm{w}}$ は壁の力， $\boldsymbol{E}^{\mathrm{ext}}$ は系外（背景電荷があればそれも含めて）の電荷による電場。 $\boldsymbol{F}_{\alpha\beta}$ は Coulomb 力を含む粒子間の力， $k_{\mathrm{B}}=1$。） 従って，問題は $g_{\alpha\beta}$ を求める事に帰着する。

一様系での Debye–Hückle (DH) に対応する近似が，最も簡単な近似であるが， RPM に対して，この近似は Boltzmann 因子を展開せずに解析的に解く事ができる（GC）。[10] 上式の右辺を，直接相関々数 $C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') - 1 &= \rho_\alpha(\boldsymbol{r})C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\rho_\beta(\boldsymbol{r}') \\ &\quad + \int d\boldsymbol{r}'' \sum_\gamma \rho_\alpha(\boldsymbol{r})C_{\alpha\gamma}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'')\left[g_{\gamma\beta}(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}') - 1\right] \end{aligned}$$

を用いて表わし，[11] 更に壁面を $x=0$，全電場のポテンシャルを $V(x)$として，

$$\rho_\alpha(x) = \rho_\alpha(x=\infty)\exp\left[-e_\alpha V(x)/T + \phi_\alpha(x)\right]$$

$$\frac{d}{dx}\phi_\alpha(x) = \int d\boldsymbol{r}' \sum_\beta C^{\mathrm{S}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\frac{d}{dx'}\rho_\beta(x')$$

$$C^{\mathrm{S}}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = C_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \frac{e_\alpha e_\beta}{T|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$

と書き直すと，GC 理論では直接相関々数 $C(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ を遠方の漸近形 $-e_\alpha e_\beta/T|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ で置き換える近似，$C^S=0$ を行った事が分る。

理論と比較すべき実験としては，数値実験が重要である。まだ十分な例があるとは言えないが，現在得られている結果[12]と，GC 理論とを比較すると，近似の単純さにも拘らず，かなりよく一致している。

一様荷電粒子系では，DH近似は相関の弱い領域で有効であり，液体の領域では，前述の HNC，MSA，Generalized MSA，等の方が，性質をよりよく記述する。従って，これらの近似法を，今の問題に適用すれば，GC理論より良い結果が得られるものと期待される。

GC 理論より進んだ取り扱いを比較する前に，今考えている系のもつ，いくつかの正確な関係式[13]に注意する。これらは，(i) $\frac{d}{d\sigma}[\pi d\sigma+\phi_0]\geq 0$，(ii) $\int dx\sum_\alpha e_\alpha\rho_\alpha(x)=-\sigma$，(iii) $T\sum_\alpha\rho_\alpha(d/2)=2\pi\sigma^2-e\rho_b V+P$，従って $\rho_b\neq 0$ ならば $eV/T\leq(2\pi\sigma^2+P)/\rho_b T$，(iv) $\rho_b=0$ のとき，$T\left|\sum_\alpha \mathrm{sgn}(e_\alpha)\rho_\alpha(\frac{d}{2})\right|\to 2\pi\sigma^2\ (\sigma\to\infty)$，などである。（$\sigma$ は面電荷密度，d は剛体球直径，ϕ_0 は $x=d/2$ から∞までの電位差，ρ_b は背景電荷密度，P は bulk の圧力。）

理論的取り扱いとして，① 2体相関=（bulkの相関）×（1体分布の積の bulk との比）[14]，② ①で第2の因子を修正して(ii)を満足させたもの，[14] ③ 壁を一つの巨大粒子とみなして，MSA を適用，[15] ④ ③と同様に HNC 方程式を適用，[16] ⑤ 1成分系（$\rho_b\neq 0$）として，$C^S=A\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ とし，A を (iii) から決める，[17] などがある。(i)～(iv)に照らして，①～⑤の結果を表に示す。

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
RPM				
GC	○	○	×	○
①	×	×	×	×
②	○	○	×	×
③	○	○	×	×
④	×	○	×	×
OCP*				
GC	○	○	×	×
⑤	○	○	○	×

（* 1成分，$\rho_b\neq 0$）

表から分る様に，理論的取り扱いは，昔の GC 理論から，余り進歩しておらず，（数値）実験と共に不十分な状態である。

正確な関係式として，分布関数のモーメントについて，(ii)以外に，Stillinger–Lovett [18] の関係に対応するものが，非一様系に対しても成立する事が主張されている。[19]（証明には，クラスター性が仮定されている。）これらも，上の問題の理論の有用な判定条件となるであろう。

3. 厳密な結果，高精度の内挿式

Coulomb 系は相互作用が単純であり， Newton (Gauss) の定理を満たすなどの特徴の為に，厳密な性質を求められる事が多い。

1次元系については， Lenard, Edwards, Baxter, Kunz 等が静的性質を求めている。[20] 又，最近2次元（相互作用は log）1成分プラズマに対して，自由エネルギー，相関エネルギー，相関々数が，結合定数のある値（相関は中程度）では，正確に求められる事が示された。[21] これは，長距離相互作用をする系を，周期境界条件を用いて有限系（高々数百個の粒子）で数値実験した結果の信頼性について再検討するのにも役立つと思われる。

系の単純さが一つの理由となって，3次元1成分プラズマの相関エネルギーUは，高い精度の実験値が求められている。[6] 上述の検討の余地はあると思われるが， $U/T = -a\Gamma + b\Gamma^{S} + c + d\Gamma^{S'}$ ， $\Gamma = (4\pi n/3)^{1/3}e^2/T$，でよく内挿される。[22] 相関の強い領域では，第一項が主要な寄与をし， a は Wigner 格子の Madelung 定数に近い値をもつ。又， $S \cong 1/4$ ， $S' \cong -\frac{1}{4}$

相関エネルギーの振舞いの第一項を説明する簡単なモデルはイオン球モデル[23]である：相関々数が，階段関数状だとして，半径を丁度中心電荷を中和する様にとると， $U/T = -0.9\,\Gamma$ となり，第1項に非常に近い。実は， Newton の定理が成り立つ事を用いると，$-0.9\,\Gamma$ が，厳密な下限である事を示せる。[24]

イオン球モデルは，クーロン穴の効果を近似的に求めている。上の下限は，クーロン穴とは直接には結びつかないが，クーロン穴の効果と関連のある方法で，別の厳密な下限を示す事ができる。[25] 結果は上記より高密度領域で若干弱いが，同じΓ依存性をもち， U/T の大部分を記述する。又， Newton の定理が成立しない場合にも適用できる。原点付近の Coulomb 穴の効果を $g(r) = 0$ として評価しているから， $g(r)$ の立ち上がりについての情報を入れれば，更に改良される余地がある。

U/T の第2項以下について，Gibbs–Bogoliubov の不等式による説明[26]があるが，巾指数として，実験から主張された値が得られる事を納得させるものではない：基準系として剛体球系をとり，変分法を用いると，基準系の内挿式の選び方により，得られる巾指数の値が異なる。

文　献

1) G. Kalman (ed.), *Strongly Coupled Plasmas* (Plenum Press, New York, 1978).

2) M. Baus and J-P. Hansen, Physics Reports **59**, #1 (1979).

3) 一丸節夫，日本物理学会誌 **34** 753（1979）.

4) 例えば，一成分プラズマ（OCP）に対して，

J.F. Springer et al., J. Chem. Phys. **58**, 4863 (1973),

K.C. Ng, J. Chem. Phys. **61**, 2680 (1974).

5) Y. Rosenfeld and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. **A20**, 1208 (1979).

6) 例えば，ＯＣＰに対して，

S.G. Brush, H.L. Sahlin, and E. Teller, J. Chem. Phys. **45**, 2102 (1966).

J.P. Hansen, Phys. Rev. **A8**, 3096 (1973).

7) D. Bridges, Comm. Math. Phys. **58**, 313 (1978) など.

8) F. DelRio and H.E. DeWitt, Phys. Fluids **12**, 791 (1969).

C. Centsch, Y. Furutani, and M.M. Gombert, Phys. Rev. **A13**, 2244 (1976).

9) J.L. Lebowitz and J. Percus, Phys. Rev. **144**, 251 (1966),

E. Waisman and J.L. Lebowitz, J. Chem. Phys. **56**, 3086 (1972); **56**, 3093 (1972),

L. Blum, Mol. Phys. **30**, 1529 (1975), など.

10) G. Gouy, J. Phys. **9**, 457 (1910).

D.L. Chapman, Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

O. Stern, Z. Electrochem. **30**, 508 (1934).

11) M.S. Wertheim, J. Chem. Phys. **65**, 2377 (1976).

R. Lovett, C.Y. Mou, and F.P. Buff, J. Chem. Phys. **65**, 570 (1976).

12) G.M. Torrie and J.P. Valleau, Chem. Phys. Letters **65**, 343 (1979).

13) D. Henderson and L. Blum, J. Chem. Phys. **69**, 5441 (1978).

D. Henderson, L. Blum and J.L. Lebowitz, J. Electroanal. Chem. **102**, 315 (1979).

H. Totsuji, preprint.

14) T.L. Croxton and D.A. McQuarrie, preprint.

15) D. Henderson and L. Blum, in Ref. 13).

16) D. Henderson, L. Blum, and W.R. Smith, Chem. Phys. Letters **63**, 381 (1979).

17) H. Totsuji, in Ref. 13).

18) F.H. Stillinger and R. Lovett, J. Chem. Phys. **49**, 1991 (1968).

19) Ch. Gruber and Ph. Martin, preprint.

20) A. Lenard, J. Math. Phys. **2**, 682 (1961) など.

S.F. Edwards and A. Lenard, J. Math. Phys. **3**, 778 (1962) など.

R.J. Baxter, Proc. Camb. Phil. Soc. **59**, 779 (1963) など.

H. Kunz, Ann. Phys. **85**, 803 (1974).

21) A. Alastuey and B. Jancovici, preprint.

B. Jancovici, preprint.

22) H.E. Dewitt, Phys. Rev. **A14**, 1290 (1976).
W.L. Slattery, G.D. Doolen, and H.E. DeWitt, Phys. Rev. **A21**, 2087 (1980).

23) E.E. Salpeter, Austr. J. Phys. **7**, 353 (1954).

24) E.H. Lieb and H. Naruhofer, J. Stat. Phys. **12**, 291 (1975).

25) H. Totsuji, Phys. Rev. **A19**, 1712 (1979); **A19**, 2433 (1979).

26) H.E. DeWitt and Y. Rosenfeld, Phys. Letters **75A**, 79 (1979).
他に，U/T を求めるものとして，例えば，
H. Gould, R.G. Palmer, and G.A. Estévez, J. Stat. Phys. **21**, 55 (1979).