粒子ランダム集合体における分布関数の取扱い*

後 藤 圭 司**
Keishi GOTOH

1. は じ め に

物質の物理的・化学的性質はその構成要素の構造と密接に関係している。しかし構造そのものは一般に研究の最終目的ではない場合が多く、広い分野と関係していてもいわゆる中間生成物の様な存在である。粒子ランダム集合体の空間構造については、種々の分野でその解析的な手法が使用されているが、粉体の充填のような高濃度域までの使用に耐える解はないと云っても過言ではない。すなわち、数学的な表現はあっても解が求められない場合が多い。以下では統計熱力学、不均質材料、ブラウン粒子運動、および気体分子運動論などにおいて、ランダム性の取り扱い方がどのようになされているかを比較考察したい。なお、本稿では特定の状態に対する解を求めることは目的としない。

2. 平衡統計熱力学の手法

N 個の分子の中心がそれぞれ $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ の位置にあるとする。1体密度は $\nu^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ 、2体密度は $\nu^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k)$ で定義される。ただし $i \neq k$ 。全体積を V とすれば

$$\int_V \nu^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \iint_V \nu^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1) \quad (2.1)$$

この体系が温度 T で熱平衡状態にあるとき、 N 個の分子の配置がそれぞれ $\mathbf{r}_1 \sim \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \sim \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N \sim \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N$ の範囲にある確率は正準分布にしたがい

$$\exp[-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.2)$$

に比例する。ただし $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ は分子の配置に対する系全体の位置エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。1体密度の正準平均 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は1体分布関数と呼ばれる。すなわち、

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{r}) &\equiv \langle \nu^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} \end{aligned} \quad (2.3)$$

同様に2体分布関数は

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv \langle \nu^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle \\ &= \frac{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N}{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N} \end{aligned} \quad (2.4)$$

ただし $i \neq k$ 、積分は与えられた系全体について行う。ここで

$$\int \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = N(N-1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

1つの分子を $\mathbf{r}$ の位置に固定したとき、 $\mathbf{r}'$ の位置での他の分子の平均密度を $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ としよう。微小体積 $d\mathbf{r}$ 内にある分子全体と $d\mathbf{r}'$ 内にある分子全体のつくる対(ペア)の数は $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ であるが、このうち $d\mathbf{r}$ 内にある1つの分子を片方とする対の数は $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' / \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ である。これを $d\mathbf{r}'$ で割れば、 $\mathbf{r}'$ での密度がえられる。すなわち

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \\ &= (N-1) \frac{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{\iint \cdots \int \exp[-\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T] d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$\mathbf{r}$ に1つの分子を固定すると、他の分子は分子直径に等しい距離以内には近寄れない。すなわち、 $\mathbf{r}$ に分子を固定するかしないかによって、その周りの他の分子

昭和61年8月19日受付

* 第22回夏期シンポジウムにて基調講演(1986.7, 神戸)

** 豊橋技術科学大学エネルギー工学系(〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1) TEL 0532-47-0111 内線605

の分布が違ってくる。一様な系では $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ であり、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\mathbf{r}$ によらず、 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ だけの関数となる。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.7)$$

と定義しよう。 $\mathbf{r}'$ にある分子が $\mathbf{r}$ にある分子の影響を受けなければ、 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}')$ すなわち $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$ である。したがって $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は分子が $\mathbf{r}$ の位置にあることと $\mathbf{r}'$ にあることに対する相関を表すものであるから、相関関数と呼ばれる。外力がなく分子が1つの相として存在し、一様な状態にあれば $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \text{一定} = \rho = N/V$ で、 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r}'$ の差の大きさ R だけの関数となるから

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2 g(R), \quad R \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (2.8)$$

$g(R)$ は動径分布関数と呼ばれる。このとき

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho g(R) \quad (2.9)$$

状態方程式や粘性など種々の物性値はこの動径分布関数によって表される^{1,2)}。 $g(R)$ については詳細な解説がなされている³⁾。

3. 二相材料の微視的構造

二相ランダム材料の微視的構造については Torquato と Stell による一連の理論的研究⁴⁾がある。そのうち本稿では互いに交鎖できない剛体球のランダム集合体に関する部分を概説する。

ある連続相内の位置 $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ に N 個の点が同時に存在する確率を N 体マトリックス確率関数 $S_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ と定義する。この確率関数は二相材料の有効熱伝導率や有効弾性係数などの計算に使用される。半径が1の N 個の球がランダムに分散しており、その中心の位置が $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N (\equiv \mathbf{r}^N)$ で表されるとする。 $\mathbf{x} - \mathbf{r}_i$ を i 番目の粒子からの位置ベクトルとし

$$m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|) = \begin{cases} 1: |\mathbf{x} - \mathbf{r}_i| < 1 \\ 0: |\mathbf{x} - \mathbf{r}_i| > 1 \end{cases} \quad (3.1)$$

を用いて次式を定義する。

$$I(\mathbf{x}; \mathbf{r}^N) = \prod_{i=1}^N [1 - m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|)] \quad (3.2)$$

N 個の分布状態を表す式(3.2)の集合平均は

$$\begin{aligned} \langle \prod_{i=1}^N I(\mathbf{x}_i; \mathbf{r}^N) \rangle &\equiv S_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= \iint \dots \int \left[\prod_{i=1}^N I(\mathbf{x}_i; \mathbf{r}^N) \right] P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで $P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ は粒子1の中心が $\mathbf{r}_1$ の位置の微小体積 $d\mathbf{r}_1$ に、 $\dots$ 、粒子 N の中心が $\mathbf{r}_N$ の位置の微小体積 $d\mathbf{r}_N$ に同時に含まれる確率である。式(3.2)

を展開して

$$\begin{aligned} I(\mathbf{x}; \mathbf{r}^N) &= 1 - \sum_{i=1}^N m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|) \\ &\quad + \sum_{i < j}^N m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|) m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_j|) \\ &\quad - \sum_{i < j < k}^N m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|) m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_j|) m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_k|) \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (3.2')$$

上式右辺第2項は N 個に対する和、第3項は全ての区別しうる粒子対に対する和で $N(N-1)/2$ 項を含む。一般に S 体粒子に対する和は $N! / [(N-s)! s!]$ 個含まれる。式(3.2')を式(3.3)に適用して

$$\begin{aligned} S_1(\mathbf{x}) &= \langle I(\mathbf{x}; \mathbf{r}^N) \rangle \\ &= \iint \dots \int P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \iint \dots \int m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_i|) P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &\quad + \dots \\ &= 1 + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \iint \dots \int \rho^{(s)}(\mathbf{r}^s) \prod_{j=1}^s m(|\mathbf{x} - \mathbf{r}_j|) d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (3.4)$$

$S_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \langle I(\mathbf{x}_1; \mathbf{r}^N) I(\mathbf{x}_2; \mathbf{r}^N) \rangle$ についても同様な計算を行って、一般に

$$\begin{aligned} S_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= 1 + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \iint \dots \int \rho^{(s)}(\mathbf{r}^s) \\ &\quad \times \prod_{j=1}^s \left[1 - \prod_{i=1}^N \{1 - m(|\mathbf{x}_i + \mathbf{x}_N - \mathbf{r}_j|)\} \right] d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (3.5)$$

上式を全ての $\mathbf{r}_j$ にわたって積分すれば $|\mathbf{x}_{12}|, \dots, |\mathbf{x}_{1N}|$ だけ離れている半径1の N 個の球の結合体積がえられる。変数の記号を変えて $\mathbf{r}$ のみで表せば

$$\begin{aligned} S_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= 1 + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} \iint \dots \int \rho^{(s)}(\mathbf{r}_{N+1}, \dots, \mathbf{r}_{N+s}) \\ &\quad \times \prod_{j=N+1}^{N+s} m^{(N)}(\mathbf{r}_{j1}, \dots, \mathbf{r}_{jN}) d\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (3.6)$$

ただし

$$\begin{aligned} m^{(N)}(\mathbf{r}_{j1}, \dots, \mathbf{r}_{jN}) &\equiv 1 - \prod_{i=1}^N [1 - m(\mathbf{r}_{ij})], \quad \mathbf{r}_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ \rho^{(s)}(\mathbf{r}_{N+1}, \dots, \mathbf{r}_{N+s}) &\text{は } s \text{ 体分布関数である。} \end{aligned}$$

4. 粒子運動の確率論とブラウン運動

いま1個の粒子がランダム運動によって刻々その場所を変えているとする。 j 回目の変位で粒子が $\mathbf{r}_j$ の位

置にある微小体積 $d\mathbf{r}_j$ の中に入る確率 $\tau_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$ は与えられており、 $\mathbf{r}_j$ のみによって定まり、それ以前の変位 ($<j$) には無関係であると仮定する。このとき、 N 回目の変位を行った後に粒子がベクトル $\mathbf{R}$ の位置における微小体積 $d\mathbf{R}$ 内に入る確率 $W_N(\mathbf{R}) d\mathbf{R}$ は式(4.2)で表される^{5,6)}。

$$\mathbf{R} = \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \quad (4.1)$$

$$W_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}] A_N(\mathbf{P}) d\mathbf{P} \quad (4.2)$$

ただし

$$A_N(\mathbf{P}) = \prod_{j=1}^N \tau_j(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (4.3)$$

j 回目の変位 $\mathbf{r}_j$ の大きさの出現確率がガウス分布で、方向はランダムな場合には

$$\tau_j(\mathbf{r}_j) = \left(\frac{2\pi l_j^2}{3}\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{3|\mathbf{r}_j|^2}{2l_j^2}\right] \quad (4.4)$$

これを式(4.3)に代入すれば式(4.2)から

$$W_N(\mathbf{R}) = \left(\frac{2\pi N \langle l^2 \rangle}{3}\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{3|\mathbf{R}|^2}{2N \langle l^2 \rangle}\right] \quad (4.5)$$

ただし

$$N \langle l^2 \rangle \equiv \sum_{j=1}^N l_j^2 \quad (4.6)$$

4.1 自由粒子の運動

液体中の微粒子は毎秒 10^{21} 回程度周りの液体分子の衝突をうけ、ランダム運動を行う。重力のような外力をうけない自由粒子のブラウン運動は式(4.7)の Langevin 方程式で表される。

$$d\mathbf{u}/dt = -\beta \mathbf{u} + \mathbf{A}(t) \quad (4.7)$$

ただし $\mathbf{u}$ は粒子速度、右辺第1項は粒子の単位質量当りに作用する流体摩擦力、 $\mathbf{A}(t)$ は周りの液体分子から粒子が受ける単位質量当りのランダムな力である。半径が a 質量が m の球形粒子を考え、ストークスの抵抗則を適用すれば $\beta = 6\pi a \eta / m$ 。ただし η は粘性係数である。ここで $\mathbf{A}(t)$ について2つの仮定をおく。1) $\mathbf{A}(t)$ は粒子速度 $\mathbf{u}$ には無関係である。2) $\mathbf{u}$ の変化に比べて $\mathbf{A}(t)$ の変化は非常に早い。すなわち、 Δt 時間に $\mathbf{A}(t)$ は何回も変動するが $\mathbf{u}$ の変化は無視できる。式(4.7)を形式的に解けば式(4.8)をうる。

$$\mathbf{u} - \mathbf{u}_0 e^{-\beta t} = e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta \xi} \mathbf{A}(\xi) d\xi \quad (4.8)$$

$$\equiv \int_0^t \phi(\xi) \mathbf{A}(\xi) d\xi \quad (4.9)$$

$$= \sum_j \mathbf{r}_j \quad (4.10)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_j &\equiv \phi(j\Delta t) \mathbf{B} \Delta t, \quad \phi(\xi) \equiv e^{\beta(\xi-t)} \\ \mathbf{B} \Delta t &\equiv \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \mathbf{A}(\xi) d\xi \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

式(4.8)の右辺を式(4.9)のように一般形で書き、差分形で表せば式(4.10)をうる。 j 回目の変位の大きさを l_j とし $l_j^2 \equiv 6\beta k_B T \phi^2(j\Delta t) \Delta t / m$ とおけば

$$\sum_j l_j^2 = \frac{6\beta k_B T}{m} \int_0^t \phi^2(\xi) d\xi = \frac{3k_B T}{m} (1 - e^{-2\beta t})$$

式(4.10)は式(4.1)に対応し、 $\mathbf{R} = \mathbf{u} - \mathbf{u}_0 e^{-\beta t}$ 。したがって式(4.5)から

$$W_N(\mathbf{R}) = \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T (1 - e^{-2\beta t})} \right\}^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m|\mathbf{u} - \mathbf{u}_0 e^{-\beta t}|^2}{2k_B T (1 - e^{-2\beta t})}\right] \quad (4.12)$$

以上は速度分布についてであるが、位置の分布についても同様な方法で計算できる^{5,6)}。しかし外力を含む一般的な場合には計算が複雑であり、粒子1個のランダム運動に着目するこの手法には限界がある。このため次節の Fokker-Planck 方程式がよく使用される。

4.2 Fokker-Planck 方程式

前節では1個粒子のランダム運動を扱ったが本節では視点を変えて、多数の粒子がそれぞれ定められた初期状態から出発して互いに独立なランダム運動をする場合を考える。たとえば多数の粒子が時刻 $t=0$ で $\mathbf{R}=0$ の位置から出発しランダム運動をくり返したとき、 t 時間後に $\mathbf{R}$ の位置にある微小体積 $d\mathbf{R}$ 内に含まれる粒子個数の全粒子数に対する割合を求める。前節の手法との比較がよくわかり、また説明が簡単なため自由粒子の場合について述べよう。

いま時刻 t で粒子速度が $(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u})$ となる確率密度関数を $W(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u}, t)$ とする。一方、粒子速度が Δt 時間に $\Delta \mathbf{u}$ だけ増加して $(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u})$ から $\mathbf{u}$ に移行する確率を $\phi(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u} | \Delta \mathbf{u}) d(\Delta \mathbf{u})$ とすれば、時刻 $(t + \Delta t)$ における $\mathbf{u}$ の出現確率密度関数は次式となる。

$$W(\mathbf{u}, t + \Delta t) = \int W(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u}, t) \phi(\mathbf{u} - \Delta \mathbf{u} | \Delta \mathbf{u}) d(\Delta \mathbf{u}) \quad (4.13)$$

ただし積分は $\Delta \mathbf{u}$ のあらゆる可能な値について行う。ここで Δt 時間に粒子速度 $\mathbf{u}$ が $\Delta \mathbf{u}$ だけ増加する移行確率は次式で与えられる^{5,6)}。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{u} | \Delta \mathbf{u}) d(\Delta \mathbf{u}) \\ = (4\pi q \Delta t)^{-3/2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{B} \Delta t|^2}{4q \Delta t}\right] d(\mathbf{B} \Delta t) \end{aligned} \quad (4.14)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} q &= \beta k_B T / m \\ B \Delta t &= \Delta u + \beta u \Delta t \end{aligned} \right\} \quad (4.15)$$

式(4.13)をテーラー展開して

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} \Delta t + O(\Delta t^2) &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial u_i} (W \cdot \langle \Delta u_i \rangle) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} (W \cdot \langle \Delta u_i^2 \rangle) \\ &+ \sum_{i < j} \frac{\partial^2}{\partial u_i \partial u_j} (W \cdot \langle \Delta u_i \Delta u_j \rangle) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.16)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} \langle \Delta u_i \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Delta u_i \psi(u | \Delta u) d(\Delta u) = -\beta u_i \Delta t \\ \langle \Delta u_i \Delta u_j \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Delta u_i \Delta u_j \psi(u | \Delta u) d(\Delta u) = O(\Delta t^2) \\ \langle \Delta u_i^2 \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Delta u_i^2 \psi(u | \Delta u) d(\Delta u) = 2q \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

ここで $O(\quad)$ はカッコ内のオーダーの値であることを示す。したがって $\Delta t \rightarrow 0$ として

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \beta \operatorname{div}_u (W u) + q \nabla_u^2 W \quad (4.18)$$

上式の解が式(4.12)になっている。これは速度のみを確率変数とした場合の Fokker-Planck 方程式であるが、位置も変数とし、さらに外力を含めた一般形も同様な手順で導かれる^{5,6)}。

5. 気体分子運動論

時刻 t において位置が $\mathbf{r}$ の微小領域、速度が $\mathbf{v}$ の微小領域内にある分子が dt 後の時刻 $t+dt$ において、位置が $\mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ 、速度が $\mathbf{v} + (\mathbf{F}/m) dt$ に変化する場合を考える。ただし、この dt 時間の間には他の分子との衝突によって速度を大きく変えることはなく、運動方程式 $m(d\mathbf{v}/dt) = \mathbf{F}$ にしたがうと考える。単位体積当りの分子個数を与える分布関数を $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ とすれば、時刻 t と $t+dt$ の間での分子個数の差は

$$\Delta = \left\{ f(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m} dt, t+dt) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (5.1)$$

これが dt 時間に衝突によって増加した速度 $\mathbf{v}$ の分子個数に等しいと考える。ここで $\mathbf{r}$ が dt 時間の間に少し変化するのための違いは 2 次の微小量であるから無視し、 $\mathbf{r}$ の位置における衝突だけを考える。速度が $\mathbf{v}$ と $\mathbf{v}_1$ の 2 個の分子が衝突してそれぞれ $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$ の速度になる場

合を正衝突 $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) \rightarrow (\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ とする。ただし、着目分子の速度は $\mathbf{v}$ であるが、 $\mathbf{v}_1$ は任意である。式(5.1)の分子個数の差は逆衝突 $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ によって速度が $\mathbf{v}$ となる分子個数と、正衝突によって速度が $\mathbf{v}$ なくなる分子個数の差に等しい。すなわち⁷⁾

$$\Delta = \left\{ \int d\mathbf{v}_1 \int d\omega \sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \right\} d\mathbf{r} d\mathbf{v} dt \quad (5.2)$$

ここで $v_r \equiv |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$, $f' \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)$, $f_1 \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$, σ は衝突の微分散乱断面積で剛体球の場合には直径を d として $\sigma = d^2/4$, $d\omega$ は衝突後分子が飛出してくる方向の微小立体角である。式(5.1)をテーラー展開して $(dt)^2$ 以上の項を無視、式(5.2)と等しくおけば

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d\mathbf{v}_1 \int d\omega \sigma v_r (f' f'_1 - f f_1) \quad (5.3)$$

これは分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ が満たすべきボルツマン方程式である。

式(5.3)の右辺第 2 項を次式のように表す。

$$- \left[\int d\mathbf{v}_1 \int d\omega \sigma v_r f_1 \right] f \equiv - \frac{1}{\tau(\mathbf{v})} f \quad (5.4)$$

上式カッコ内は位置 $\mathbf{r}$ 、速度 $\mathbf{v}$ の着目分子に向かって 1 秒間に衝突してくる分子個数であるから、その逆数は衝突と衝突の間の平均時間に等しい。これを平均自由時間 τ とおく。なお、考えている気体の状態が平衡状態からあまりはづれていない時には、 τ は $\mathbf{r}$ と t には大きく依存しないと考えられるから $\mathbf{v}$ のみの関数とする。衝突によって位置が $\mathbf{r}$ 、速度が $\mathbf{v}$ の状態に移ってくる分子個数を示す式(5.3)右辺第 1 項についても同様な近似を行う。特に気体が平衡状態にあるときは

$$\int d\mathbf{v}_1 \int d\omega \sigma v_r f f'_1 = \int d\mathbf{v}_1 \int d\omega \sigma v_r f f_1 = \frac{f^0}{\tau(\mathbf{v})} \quad (5.5)$$

ここで f^0 は平衡状態における分布関数である。

これから考えようとする非平衡状態が平衡状態から大きくずれていない場合には、式(5.5)の等式も近似的に成立する。したがって式(5.3)は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \frac{f^0 - f}{\tau(\mathbf{v})} \quad (5.6)$$

上式では分子衝突の効果は全て $\tau(\mathbf{v})$ の中に含まれている。いま、分布が $\mathbf{r}$ に無関係で、かつ外力がない場合には

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f^0}{\tau(\mathbf{v})} \quad (5.7)$$

時刻 $t=0$ で分布が平衡状態からはづれた f_i であった

とすれば式(5.7)の解は次式となる。

$$f = f^0 + (f_i - f^0) e^{-t/\tau(v)} \quad (5.8)$$

上式は平衡状態からの分布のずれが $e^{-t/\tau(v)}$ の形で時間と共に解消してゆくことを示しており、 $\tau(v)$ は緩和時間と呼ばれる。簡単な場合には $\tau(v) = \tau = \text{一定}$ とし、分子の平均自由行路 l_m を平均速度 $\langle v \rangle$ で割った値 $\tau = l_m / \langle v \rangle$ と考えることが多い。平衡状態では $\langle v \rangle = (8k_B T / \pi m)^{1/2}$ 、 $l_m = (\sqrt{2} n \pi d^2)^{-1}$ である。ただし n は分子の個数密度である。

平衡分布 $f = f^0$ を式(5.6)に代入すれば次式をうる。

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (5.9)$$

$\phi(\mathbf{r})$ をポテンシャルエネルギーとすれば $\mathbf{F} = -\partial \phi / \partial \mathbf{r}$ であるから

$$\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (5.10)$$

上式を解けば

$$f^0 = C \exp \left[-\frac{\epsilon}{k_B T} \right] \quad (5.11)$$

$$\epsilon \equiv \frac{1}{2} m v^2 + \phi(\mathbf{r})$$

ただし C は積分定数であり、変数がとりうる全範囲での分布関数の積分が全分子個数に等しいことから決定される。

6. ま と め

以上、粒子ランダム集合体の空間構造の取り扱いについて種々の手法を集めて概説した。これらはいずれも巨視的な性質と直接結びついた手法である。第2節の平衡統計熱力学の手法では、熱運動によって動的平衡状態にある分子のランダム集合体の空間構造は一般に N 体分布関数で表され、一様な系では2分子間の相関を示す動径分布関数が特に有用である。第3節の二相材料の微視的構造は時間には無関係で、分散粒子の動きはない。しかし粒子のミクロな分布状態の集合平均はやはり N 体分布関数で表される。第4節のブラウン運動では粒子の位置や速度が Δt 時間に遷移する確率の考察を必要とする。第5節の気体分子運動論では分子同士の衝突の考察が重要である。これらはいずれも数式表示はできても解けない場合が殆んどで、特に粒子濃度が高い場合の使用に耐えるものはないといっても過言ではない。

粉体工学では粒子形状が種々多様な粒子を取り扱うし、球形粒子でも大きさに分布がある場合が多い。したがって本稿で解説したような理論が直接適用できる場合は少いかも知れないが、統一した立場で「粉体の構造と性質」を考察する上で有用と考える。

引 用 文 献

- 1) 原島 鮮: “熱力学・統計力学”, p.299, 培風館(1982)
- 2) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹: “液体の構造と性質”, p.177, 岩波書店(1976)
- 3) 後藤圭司: 粉体工学会誌, **15**, 665; 726 (1978)
- 4) Torquato, S. and G. Stell: *J. Chem. Phys.*, **77**, [4], 2071(1982); **78**, [6], 3262(1983); **79**, [3], 1505(1983); **80**, [2], 878(1984); **82**, [2], 980 (1985)
- 5) Chandrasekhar, S.: *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1(1943)
- 6) 後藤圭司: 粉体工学会誌, **16**, 482; 540; 599(1979)
- 7) 市村 浩: “統計力学”, p.26, 裳華房(1982)