2004.1.26 担当 吉森 明

II-4. 積分方程式の理論と液体の物性

4-1. Orstein-Zernike(OZ) 方程式とHNC近似

目標 OZ方程式、およびHNC近似、PY近似の理解と、近似とは何か、その限界について理解する。

- 仮定の妥当性同様、近似の成立する条件重要。
- LDH近似は、相互作用の高次効果を無視しているために、液体では使えない。
- Yvon近似はLDH近似を積分方程式に直したもの。
- Yvon近似の欠点を克服するためにOZ方程式が考えられる。
- HNC近似は、相互作用を$\rho^{(1)}(\mathbf{r})-\rho_0$で展開して、高次の項を無視する。

目次 (1) LDH近似のまとめとYvon近似
(2) OZ方程式
(3) 近似の方針
(4) HNC近似とPY近似

(1) LDH近似のまとめとYvon近似

○ LHD近似のまとめ

YBGヒエラルキー $n=1$: 厳密

↓

$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\approx\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$: ブラソフ$\boxed{\text{近似}}$

↓

パーカスの方法: $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)=\rho g(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_0)$:**厳密**

↓

線形化$\boxed{\text{近似}}$

↓

$h(\mathbf{r})$についての微分積分方程式(self-consitent)

↓

電解質に応用

↓

LDH近似

つまり、$\boxed{\text{2段階の近似}}$

〇近似の妥当性

2段階の近似

① $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$ (ブラソフ近似) = 平均場近似

$\boxed{\text{2粒子間の相関を無視する}}$(粒子を止めた系で)
相関の弱い系でないと使えない。

- ρやvを小さいとして、**展開して高次を無視したのではない**
  YBGで$n=2$のvの項や積分の項を0にすると、別の近似になる。**self-consistentにならない。**あくまでも$\underline{n=1\text{で}}$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$を$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$で表す。
- 系統的に近似をあげることができる。

  $n=2$で、$\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)$を$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$で表す。
  $n=3$で、$\rho^{(4)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_3)$を$\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$で表す。
  $n=4$で、　$\cdots$
  $\vdots$

② 線形化近似

$$\left.\begin{array}{l}\text{●粒子間の相互作用 v}(\mathbf{r})\text{が小}\\ \text{●長距離}\end{array}\right\}\text{2つの条件} \tag{1}$$

これは摂動展開の一種。

実際は、②だけでLDHは導ける。(後述)

〇 近似の種類

① ある物理量が小さいとして、展開して高次の項を無視する。

$$X(\epsilon) = X_0 + \epsilon X_1 + \epsilon^2 X_2 + \cdots \approx X_0 + \epsilon X_1 \tag{2}$$

- 近似の成り立つ条件がはっきりしている。$\longrightarrow$ 物理的な意味が分かりやすい。
- 系統的に近似の精度を上げるのは、簡単。

例: 線形化近似

② 物理的な直感により、ある式を別の式に置きかえる。**例**: 階層構造を切断。ブラソフ近似など。

- ①より良い精度のことがある。
- 近似の条件が①よりはっきりしない。
  逆に良い結果を与えた時$\Longrightarrow$ 置き換えが良いことがわかる。
- $\left.\begin{array}{l}\text{精度が上げられないもの (PB 方程式)}\\ \text{精度が上げられるもの}\end{array}\right\}\text{2種類ある。}$

○ Yvon 近似

ブラソフ近似を線形化した式:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta\rho \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_1} h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \tag{3}$$

において、$\mathbf{r}_1 \to \pm\infty$ で、$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \to 0$、$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \to 0$ とすると、

$$\boxed{h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \beta\rho \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)} \tag{4}$$

のように積分方程式にすることが出来る。これは、**Yvon 近似**と呼ばれている。

○ Yvon 近似 (LDH 近似) の利点と欠点

利点 簡単な式で当たり前でない結果($U \propto C^{3/2}$) を与える。これは、**(4) 式が積分方程式**になっていて、**self-consistent である事が重要である。**

欠点 2段階の近似で厳密でない。

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{ブラソフ近似} & \longrightarrow & \text{相関が弱い} \\ \text{線形化} & \longrightarrow & v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\ \text{が小} \end{array} \right. \tag{5}$$

上記の場合にしか使えない。$\Longrightarrow$ **液体にあてはまらない。**

特に $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to 0$ を考えると、多くの場合 $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \to \infty$ となる。この時は、Yvon 近似の右辺1項目が発散してしまう。

(2) OZ 方程式

欲しい理論の条件(液体でも使える)

1. 積分方程式(self-consistent)
2. 厳密 or $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が大きくても OK

Yvon 近似で$-\beta v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に置き換える。

$$\boxed{h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho \int d\mathbf{r}'' C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')} \tag{6}$$

この積分方程式は、両辺に $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ があるので、**self-consistent**。しかも、$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ をこの式で定義するので、**厳密**。この式の事を **Orstein-Zernike(OZ) 方程式**といい、$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の事を**直接相関関数**という。

(3) 近似の方針

OZ 方程式は、直接相関関数 $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が与えられて、はじめて $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ が計算できる。

↑

未知数2つ $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に方程式1つで、未知数が決められない。 $\boxed{\text{閉じていない。}}$

↓

もう1つ**方程式**(近似) が必要。

↑

閉じさせる式(closure)

○ 線形応答理論復習

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} d\tau \alpha(t-\tau) f(\tau) \tag{7}$$

これは、$x(t)$ を $f(t)$ で展開 $\Longrightarrow$ $f(t)^2, f(t)^3$ の項は無視して、ただし時間おくれは厳密に考える。

$$\Updownarrow$$

$A(\mathbf{r})$ を $B(\mathbf{r})$ で展開、$B(\mathbf{r})^2, B(\mathbf{r})^3$ の項は無視

$$\boxed{A(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r}) + \int X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') B(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'} \tag{8}$$

(8) 式は、$\mathbf{r}$ だけでなく $\mathbf{r}'$ の効果も考慮している (非局所効果)。

◎ $A(\mathbf{r})$ と $B(\mathbf{r})$ に何を取るかで近似の明暗が決まる。

方針 他の粒子との相関がない時 ($v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$)、$B(\mathbf{r}) = 0$ となる $B(\mathbf{r})$ を取る。

(4) HNC 近似と PY 近似

○ ボルツマン分布 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho \exp[-\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)]$ を逆に解くと、$\boxed{\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\ln \rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho}$。高密度では、

$$\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\ln \rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho + \int X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + (\delta\rho(\mathbf{r}) \text{ の 2 次以上の項}) \tag{9}$$

$\delta\rho(\mathbf{r})$ は小さいとして、2 次以上は無視。

$$\boxed{\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\ln \rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho + \int X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'} \tag{10}$$

これが、hypernetted-chain(HNC) 近似である。

HNC 近似を書き換えて、

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{r}) &= \rho \exp[-\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) + \int X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'] & (11) \\ &\approx \rho \exp[-\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)](1 + \int X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}') & (12) \end{aligned}$$

これが、Percus-Yevick(PY) 近似である。

宿題:

40 (20 点) 1 成分の重力系、つまり相互作用が

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{-Gm^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{13}$$

の時、LHD 近似がどうなるか、$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ についての式を導き、解を求めなさい。電解質の時に議論した遮へい効果はどうなるか。

41 (40 点) (8) 式で、$A(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$、$B(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ とした近似に、パーカスの方法を使うと、久保公式を使って次のように Yvon 近似が導ける。$v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ を外場と考え、久保公式から

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho - \rho\beta v(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - \beta\rho^2 \int h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0) d\mathbf{r}' \tag{14}$$

を導出しなさい。ただし、$\lim_{t\to\infty} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, \infty) \hat{\rho}(\mathbf{r}', 0) \rangle = \rho^2$ を、仮定する。これから、Yvon 近似を導きなさい。