2004.2.2 担当 吉森 明

訂正: 前前回のプリント (授業ノート10) で、　(7) 式から符号が間違っていました[1]。正しくは、

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\beta\frac{e^{-\kappa r}}{4\pi\epsilon r} \tag{1}$$

(8) 式は、

$$\boxed{h_{ab}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = -\frac{\beta q_a q_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r}} \qquad r = |\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2| \tag{2}$$

(11) 式は、

$$U = \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n} C_aC_b\frac{\beta(q_aq_b)^2}{4\pi\epsilon^2}\frac{1}{\kappa} \tag{3}$$

(13)-(15) 式は、

$$\begin{aligned}
U &= \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n} C_aC_b\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} && (4)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}(C_1C_1+C_1C_2+C_2C_1+C_2C_2)\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} && (5)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT - 2VC^2\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} \qquad \propto C^{3/2} && (6)
\end{aligned}$$

が正しいです。付録も全部符号が違います。

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

(4) HNC近似とPY近似

○ $X(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ と直接相関関数

$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho$ を $v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)$ で展開

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0) + \cdots \tag{7}$$

$v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)$ を $\delta\rho(\mathbf{r})$ で展開

$$v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0) = \int d\mathbf{r}'\chi^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}') + \cdots \tag{8}$$

(8) 式を (7) 式に代入

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')\int d\mathbf{r}''\chi^{-1}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'')\delta\rho(\mathbf{r}'') + \cdots \tag{9}$$

任意の $\delta\rho(\mathbf{r})$ で成り立つので、

$$\boxed{\int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')\chi^{-1}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')} \tag{10}$$

という式が成り立つ事がわかる。

[1] この間違えは、比嘉康人さんの指摘です。ありがとう御座いました。

一方、授業ノート11の宿題41(14)式を書き換えると、

$$\begin{aligned}
\rho^{(1)}(\mathbf{r})-\rho &= -\rho\beta v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r},\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' && (11)\\
\delta\rho(\mathbf{r}) &= -\rho\beta v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r},\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' && (12)\\
&= \int\{-\rho\beta\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}'-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r},\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' && (13)\\
&= \int\{-\rho\beta\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\beta\rho^2 h(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' && (14)
\end{aligned}$$

だから、

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}')=-\beta\rho\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\beta\rho^2 h(\mathbf{r},\mathbf{r}') \qquad (15)$$

また、HNC近似の式

$$v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)=-k_BT\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho+k_BT\int X(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \qquad (16)$$

で、右辺1項目を$\delta\rho(\mathbf{r})$で展開すると、$\rho^{(1)}(\mathbf{r})=\rho+\delta\rho(\mathbf{r})$だから、$\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho=\ln(1+\delta\rho(\mathbf{r})/\rho)\approx\delta\rho(\mathbf{r})/\rho$となる。

$$\begin{aligned}
v(\mathbf{r},\mathbf{r}_0) &= -k_BT\delta\rho(\mathbf{r})/\rho+k_BT\int X(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\delta\rho(\mathbf{r})\text{の2次以上の項} && (17)\\
&= \int\{-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho\}\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+k_BT\int X(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\cdots && (18)\\
&= \int\{-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho+k_BTX(\mathbf{r},\mathbf{r}')\}\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\cdots && (19)
\end{aligned}$$

したがって、

$$\chi^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho+k_BTX(\mathbf{r},\mathbf{r}') \qquad (20)$$

(15)式と(20)式を(10)式に代入

$$h(\mathbf{r},\mathbf{r}')-X(\mathbf{r},\mathbf{r}')-\rho\int d\mathbf{r}''X(\mathbf{r},\mathbf{r}'')h(\mathbf{r}'',\mathbf{r}')=0 \qquad (21)$$

(宿題43参照)。これと、OZ方程式を比べると、$\boxed{X(\mathbf{r},\mathbf{r}')=C(\mathbf{r},\mathbf{r}')}$が導ける。

4-2. 液体の物性への応用

目標 HNC近似やPY近似が、液体にどのように応用されているか理解する。

- 圧力の計算には2通りあって、厳密には同じ値を与えるが、$g(r)$ が近似的だと違う。
- $g(r)$ のピークの積分を配位数といい、錯体化学で良く研究されている。
- 配位数もPY近似で計算でき、実験を定性的に再現する。

目次 (1) 圧力の計算
(2) 様々な近似の比較
(3) 錯体の実験
(4) 配位数の計算

(2) 様々な近似の比較

剛体球、つまり相互作用が

$$
\begin{aligned}
v(\mathbf{r}) &= \infty, \qquad |\mathbf{r}| \le d \\
&= 0, \qquad |\mathbf{r}| > d
\end{aligned}
\tag{22}
$$

の場合のPY近似の直接相関関数は解析的に解くことが出来て(宿題45参照)、$x = |\mathbf{r}|/d$ とすると

$$
\begin{aligned}
C(\mathbf{r}) &= -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \tfrac{1}{2}\lambda_1 x^3, \qquad x \le 1 \\
&= 0, \qquad x > 1
\end{aligned}
\tag{23}
$$

ここで、$\eta = \pi\rho d^3/6$ で、充填率と呼ばれる。また、

$$\lambda_1 = \frac{(1+\eta)^2}{(1-\eta)^4} \tag{24}$$

$$\lambda_2 = -\frac{(1+0.5\eta)^2}{(1-\eta)^4} \tag{25}$$

この直接相関関数から、OZ方程式を使って $g(r)$ が計算できる(宿題46)。

(4) 配位数の計算

○ モデル

溶質+2種類の溶媒L,S(大きさが違う。直径 $d_{\mathrm{L}}, d_{\mathrm{S}}$)
相互作用ポテンシャル

- 溶媒-溶媒: 剛体球

$$
\begin{aligned}
v_{ij}(\mathbf{r}) &= \infty, \qquad |\mathbf{r}| \le d_{ij} \\
&= 0, \qquad |\mathbf{r}| > d_{ij}
\end{aligned}
\tag{26}
$$

i や j は、L,Sが入る。したがって、相互作用ポテンシャルは全部で4種類。

$$d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i + d_j) \qquad i, j = \mathrm{L}, \mathrm{S} \tag{27}$$

- 溶質-溶媒: 剛体+引力

$$
\begin{aligned}
v_{0i}(\mathbf{r}) &= \infty, \qquad |\mathbf{r}| \le d_{0i} \\
&= -\epsilon\left(\frac{d_{0i}}{|\mathbf{r}|}\right)^6, \qquad |\mathbf{r}| > d_{0i},
\end{aligned}
\qquad d_{0i} = \frac{1}{2}(d_0 + d_i)
\tag{28}
$$

$i = \mathrm{L}, \mathrm{S}$ なので、ポテンシャルは全部で2種類。d_0 は、溶質の直径を表す。

$\beta\epsilon$ を変えて配位数を計算する。

図 1: 剛体球におけるPY近似と計算機シミュレーションとの比較。Hansen and McDonald "Theory of simple liquids"

図 2: 剛体球におけるPY近似とHNC近似を使って計算した圧力。圧力の計算は2つの方法でしているので、全部で4つの線になる。Hansen and McDonald "Theory of simple liquids"

○ PY 近似

授業ノート11の(12)式を多成分に拡張すると、パーカスの方法で、種類bの粒子を固定したときの種類aの1粒子密度$\rho_{ab}^{(1)}(\mathbf{r})$は、

$$\rho_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_a \exp[-\beta v_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)](1+\sum_c \int C_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho_c(\mathbf{r}')d\mathbf{r}') \tag{29}$$

ここで、ρ_aは種類aの密度、$\delta\rho_c(\mathbf{r}') = \rho_{cb}^{(1)}(\mathbf{r}') - \rho_c$、$C_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$は**種類$ab$の直接相関関数**で、次の(均一系の)多成分のOZ方程式により定義される。

$$h_{ab}(\mathbf{r}) = C_{ab}(\mathbf{r}) + \sum_c \rho_c \int d\mathbf{r}'' C_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')h_{cb}(\mathbf{r}'') \tag{30}$$

ここで、$h_{ab}(\mathbf{r})$は種類abの相関関数を表す。

パーカスの方法から$\rho_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_a g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$、$\delta\rho_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho_a h_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ だから、

$$g_{ab}(\mathbf{r}) = \exp[-\beta v_{ab}(\mathbf{r})](1+\sum_c \rho_c \int C_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')h_{cb}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}') \tag{31}$$

今、3成分で、溶質を0とすると、$a = 0, L, S$となる。溶質は充分少ないと考えて、$\rho_0 \to 0$の極限をとる。この極限を無限希釈と呼ぶ。この時、溶媒同士の相関関数は、溶媒だけで閉じて、$i = L, S$として、

$$\begin{aligned} g_{ij}(\mathbf{r}) &= \exp[-\beta v_{ij}(\mathbf{r})](1+\sum_k \rho_k \int C_{ik}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')h_{kj}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}') & (32)\\ h_{ij}(\mathbf{r}) &= C_{ij}(\mathbf{r}) + \sum_k \rho_k \int d\mathbf{r}'' C_{ik}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')h_{kj}(\mathbf{r}'') & (33) \end{aligned}$$

溶質-溶媒の相関関数は、溶媒同士のを使って、

$$\begin{aligned} g_{0i}(\mathbf{r}) &= \exp[-\beta v_{0i}(\mathbf{r})](1+\sum_j \rho_j \int C_{0j}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')h_{ji}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}') & (34)\\ h_{0i}(\mathbf{r}) &= C_{0i}(\mathbf{r}) + \sum_j \rho_j \int d\mathbf{r}'' C_{0j}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')h_{ji}(\mathbf{r}'') & (35) \end{aligned}$$

これらを数値的にといて配位数を求める。

宿題の訂正:[2]

38 (30点) 誤: $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta e^{-\kappa r}/(4\pi\epsilon r)$ ⟶正: $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta e^{-\kappa r}/(4\pi\epsilon r)$

40 (20点) 誤: LHD 近似⟶正: LDH 近似

宿題

42 (5 点) 外場のあるYBGヒエラルキー(宿題34(33)式) において、$n = 2$でvが充分小さいとして無視した近似を考えると、$n = 1$で階層が切断できる。その近似を使って、$\rho^{(1)}(\mathbf{r})$について閉じた式を導きなさい。その場合、濃度依存性の異常性(ルートの依存性)が出せるか。その理由もあせて書きなさい。

43 (5 点) (21)式を導きなさい。

[2] これも比嘉康人さんの指摘です。ありがとうございました。

44 (10 点) 圧縮率方程式を次のようにして導け。

(a) $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ として、グランドカノニカルで考えると、粒子数 $\hat{N} = \int \hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ を使って、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle \hat{N} \rangle \{\rho \int g(\mathbf{r})d\mathbf{r} - 1 - \langle \hat{N} \rangle\} \tag{36}$$

を示せ。ただし、$\Delta N = \hat{N} - \langle \hat{N} \rangle$ とする。

(b) 一方、μを化学ポテンシャルとすると、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} \tag{37}$$

となる。これを導き、これを使って、$N = \langle \hat{N} \rangle$ として、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = N k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{-1} \tag{38}$$

を示して、圧縮率方程式

$$\boxed{\rho \tilde{h}(0) - 1 = k_{\mathrm{B}} T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{-1}} \tag{39}$$

を導きなさい。ただし、$\tilde{h}(\mathbf{k})$ は、均一系の相関関数 $h(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を表す。

45 (70 点) 剛体球のポテンシャル (22) 式の場合に、直接相関関数が、(23) 式で与えられることを文献を調べて示しなさい。どの文献を見たかは明示すること。

46 (5 点) 均一系では、$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$、$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ となる。この時、OZ 式をフーリエ変換して、$h(\mathbf{k})$ を $C(\mathbf{k})$ で表しなさい。ただし、$h(\mathbf{k})$ と $C(\mathbf{k})$ は、$h(\mathbf{r})$ を $C(\mathbf{r})$ のフーリエ変換したものを表している。