2004.2.12 担当 吉森 明

§おまけ: 液体の理論の非平衡現象への応用

目標 液体の理論を溶媒和ダイナミックスに応用して、その考え方が非平衡現象にも使える事を理解する。

- 溶媒和ダイナミックスは、溶質に電荷分布の偏りがあるほうが、中性の溶質より緩和が遅い、という線形応答からのずれがある。
- BBGKY ヒエラルキーの切断に緩和の項を加え、さらに相互作用を直接相関関数に置きかえると、液体でも使える式が導ける。これは動的密度汎関数法の一種。
- 動的密度汎関数法で、溶媒和ダイナミックスにおける線形応答からのずれが研究できる。

目次 (1) 溶媒和ダイナミックスの復習
(2) 1粒子密度の時間発展
(3) 動的密度汎関数法による溶媒和ダイナミックスの研究

(2) 1粒子密度の時間発展

○ BBGKY ヒエラルキーは分布関数の式なので、粒子密度の式になおす。パーカスの方法を念頭において、$n=1$ の外場のある式を書くと、

$$\frac{\partial}{\partial t}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = -\frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)+\frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)+\int d\mathbf{r}'d\mathbf{p}'\frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t) \tag{1}$$

$\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)=\int f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}$ だから、両辺を $\mathbf{p}$ で積分する。(1) 式のうち、$\mathbf{p}$ 微分のある項は積分でき、$\mathbf{p}\to\pm\infty$ で $f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\to 0$ だから 0 になる。したがって

$$\frac{\partial\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\int\frac{\mathbf{p}}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p} \tag{2}$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r},t) = \int\frac{\mathbf{p}}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}\ \text{とすると、}\qquad \frac{\partial\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{J}(\mathbf{r},t) \tag{3}$$

$\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ の時間発展を求めるために (1) 式の両辺に $\mathbf{p}/m$ をかけて $\mathbf{p}$ で積分する。右辺 2 項目は、

$$\int\frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p} = \int\frac{\mathbf{p}}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{S}-\int\frac{1}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p} \tag{4}$$

$$= -\int\frac{1}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p} = -\frac{1}{m}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)d\mathbf{p} \tag{5}$$

で、$f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t)$ の項も同様に計算すると、

$$\frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\int\frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\mathbf{p}}{m}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)d\mathbf{p}-\frac{1}{m}\frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t) -\frac{1}{m}\int d\mathbf{r}'d\mathbf{p}'\frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}}\int f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t)d\mathbf{p}'d\mathbf{p} \tag{6}$$

ここで、次の**2つの近似**をする。(ブラソフ方程式)

1. $f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ の $\mathbf{p}$ 依存性は熱平衡にある。

$$f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r},t) f_1^M(\mathbf{p}) \tag{7}$$

ここで、$f_1^M(\mathbf{p})$ はマクスエル分布を表わす。この近似を使うと、(6) 式の右辺1項目は、$\mathbf{p}$ 積分が計算でき、

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\mathbf{p}}{m} f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) d\mathbf{p} = -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} \tag{8}$$

2. ブラソフ近似

$$\int f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t) d\mathbf{p}' d\mathbf{p} = \rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\rho^{(1)}(\mathbf{r}',t) \tag{9}$$

しかし、これらの近似では液体などの**凝縮系では使えない。**ブラソフ方程式には散逸がないからだ。

非平衡問題の困難:

$$\text{凝縮系: 非平衡} \xrightarrow[\text{時間がたつと}]{\hspace{6em}} \text{平衡 (}\textbf{緩和}\text{)}$$

$$\xleftarrow[\text{起こらない。}]{\hspace{3em}\times\hspace{3em}}$$

つまり、近似的に作った時間変化の方程式は、**緩和が含まれていないと使えない。**緩和があるかどうかは、時間反転を調べれば良い。$t \to -t, \mathbf{J}(\mathbf{r},t) \to -\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ に変数変換をしたときに方程式の形が変われば良い (時間反転非対称)。ブラソフ方程式は時間反転対称なので、緩和は起こらない。

この困難を解決するために、$\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ **に比例する項を右辺に加える。**つまり、1,2の近似ではなく、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\mathbf{p}}{m} f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) d\mathbf{p} - \int d\mathbf{r}' \frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \int f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t) d\mathbf{p}' d\mathbf{p} \\ \approx \quad -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m}\int d\mathbf{r}' \frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\rho^{(1)}(\mathbf{r}',t) - \boxed{\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{r},t)} \end{aligned} \tag{10}$$

○ 通常、液体ではΓは大きいので、$\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ の緩和がはやい。したがって

$$\boxed{\frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r},t)}{\partial t} \approx 0} \tag{11}$$

結局

$$0 = -\frac{k_{\mathrm{B}}T}{m}\frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{1}{m}\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t) - \frac{1}{m}\int d\mathbf{r}' \frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\rho^{(1)}(\mathbf{r}',t) - \Gamma \mathbf{J}(\mathbf{r},t) \tag{12}$$

(12) 式を $\mathbf{J}(\mathbf{r},t)$ について解いて (3) 式に代入

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial t} &= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{m\Gamma}\left\{ \frac{\partial^2 \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(\frac{\partial \beta\phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r},t) \int d\mathbf{r}' \frac{\partial \beta v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} \rho^{(1)}(\mathbf{r}',t) \right\} \end{aligned} \tag{13}$$

実はこれでもまだ液体には不向き。$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|<d$ で $v\to\infty$ となるとき、右辺3項目が発散する。そこで、OZ方程式を導いたのと同じように

$$\boxed{\beta v(\mathbf{r},\mathbf{r}') \longrightarrow -C(\mathbf{r},\mathbf{r}')}\text{とする} \tag{14}$$

また、$D=k_{\mathrm{B}}T/m\Gamma$ として、

$$\boxed{\begin{aligned}\frac{\partial\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial t} &= D\left\{\frac{\partial^2\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)}{\partial\mathbf{r}^2}+\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\left(\frac{\partial\beta\phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\right)\right.\\ &\qquad\left.-\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\int d\mathbf{r}'\frac{\partial C(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}}\rho^{(1)}(\mathbf{r}',t)\right\}\end{aligned}} \tag{15}$$

この式は、液体の動的性質を調べるのに良く使われる。次の5つの性質が挙げられる。

1. 緩和を表わせる。$t\to\infty$ で $\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\to\rho_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r})$ とすると、パーカスの方法から溶質が原点にあると思うと、

   $$\rho_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r})=\rho g(\mathbf{r}) \tag{16}$$

   この $g(\mathbf{r})$ はHNC近似のclosureの式を満たす (宿題47)。

2. 他の粒子の相関が考慮できる。

   直接相関関数をとおして、別の場所の $\rho(\mathbf{r}',t)$ が影響する。

3. 外場 $\phi(\mathbf{r})$ も考慮できる。

   溶媒和ダイナミックスの場合、溶質を固定して、$\phi(\mathbf{r})$ を溶質-溶媒相互作用とする。

4. 非線型応答を研究できる。

   時間発展を表わす方程式(15)は、$\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)$ について非線型方程式。線型方程式では、非線型応答を研究できない。

5. 分子液体にも拡張できる。

   単純液体では1粒子密度は粒子の重心の位置を表わす $\mathbf{r}$ だけの関数だったが、分子液体では分子の向きを表わす $\boldsymbol{\omega}$ にもよる。つまり、$\rho^{(1)}=\rho^{(1)}(\mathbf{r},\boldsymbol{\omega})$ となる。

ここでは詳細は触れないが、(15)式はもっと大きい理論的な枠組みである動的密度汎関数法からも導ける。

宿題:

47 (40 点) (15) 式を $\mathbf{r} \rightarrow \pm\infty$ で $\partial\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)/\partial\mathbf{r} = 0$ となる境界条件で計算すると、任意の $\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)$ から出発して、$t \rightarrow \infty$ で必ず $\rho g_{\mathrm{HNC}}(\mathbf{r})$ となることを次のように示せ。ただし、$g_{\mathrm{HNC}}(\mathbf{r})$ は、HNC 近似の closure を満たす。

(a)

$$F = \int \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\ln[\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)/e]d\mathbf{r} - \frac{1}{2}\int C(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\rho^{(1)}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{17}$$

となる量を定義して、F の時間変化を計算すると、

$$\frac{dF}{dt} \leq 0 \tag{18}$$

となることを証明しなさい。これから、$t \rightarrow \infty$ で F が最小の値になることがわかる。

(b) F が最小のときの $\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)$ は、

$$\frac{dF}{dt} = 0 \tag{19}$$

を満たすが、そのときの $\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)$ が $\rho g_{\mathrm{HNC}}(\mathbf{r})$ となることを導きなさい。