2004.1.19 担当 吉森 明

II-3. デバイ・ヒュッケル近似と電解質溶液

3-2 電解質への応用

(3) DH 近似

電解質系は、イオンが2種以上ある。したがって、多成分系を考えなければいけない。線形化したブラソフ方程式をn成分系に拡張すると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta \frac{\partial v_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta \sum_c^n C_c \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial v_{ac}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_1} h_{bc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \tag{1}$$

宿題37参照。ここで、

$$v_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_a q_b}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{2}$$

$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$は、$a$番目と$b$番目のイオン種の間の相関関数、$C_a$は$a$番目の成分の濃度を表す。両辺に$\partial/\partial \mathbf{r}_1$を作用させると、$(\partial/\partial \mathbf{r})^2 1/|\mathbf{r}| = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ (宿題38参照) を使えば、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}\right)^2 h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta \frac{q_a q_b}{\epsilon} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \beta \sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon} h_{bc}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{3}$$

を示すことが出来る (宿題38)。これを**線形デバイ・ヒュッケル近似**と呼ぶ。

(4) DH 近似の解

微分方程式(3)は、解く事ができる。$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = q_a q_b \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$とすると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}\right)^2 q_a q_b \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta \frac{q_a q_b}{\epsilon} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \beta \sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon} q_b q_c \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{4}$$

$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{ba}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$だから、$\bar{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$となることを使った。両辺$q_a q_b$で割って、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}\right)^2 \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta \frac{1}{\epsilon} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \beta \sum_c^n C_c \frac{q_c^2}{\epsilon} \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{5}$$

この微分方程式は、

$$\boxed{\kappa^2 = \beta \sum_c^n C_c \frac{q_c^2}{\epsilon}} \tag{6}$$

とすると、

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi\epsilon r} \tag{7}$$

と解ける (宿題38参照)。κは、デバイの遮へい因子という。濃度のルートに比例することに注意。したがって、

$$\boxed{h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\beta q_a q_b}{4\pi\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}} \qquad r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \tag{8}$$

この近似の範囲内では、$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$は、$1/r$よりも速く落ちることがわかった。

(5) 内部エネルギー

授業ノート6(16)式を多成分に拡張したもの

$$U=\frac{3N}{2}k_BT+\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\sum_{ab}^{n}C_aC_bg_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r})v_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}') \tag{9}$$

を使って計算する。$g_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r})=h_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}')-1$だから、(8)式を代入する。また、$v_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$には(2)式を代入し、イオンの中性の条件

$$\boxed{\sum_{a}^{n}C_aq_a=0} \tag{10}$$

を使うと、

$$U=\frac{3N}{2}k_BT+\frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}C_aC_b\frac{\beta(q_aq_b)^2}{4\pi\epsilon^2}\frac{1}{\kappa} \tag{11}$$

が計算できる(付録参照)。

イオンが2種しかなくて、1価であれば、$n=2$、$C_1=C_2=C$、$q_1=-q_2=e$。ゆえに、(6)式から

$$\kappa=\sqrt{\beta\sum_{c}^{n}C_c\frac{q_c^2}{\epsilon}}=\sqrt{\beta\left(C_1\frac{q_1^2}{\epsilon}+C_2\frac{q_2^2}{\epsilon}\right)}=\sqrt{\beta C\frac{2e^2}{\epsilon}} \tag{12}$$

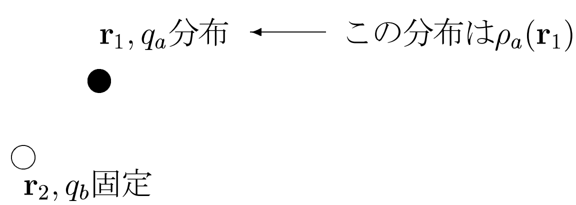
これを代入して、

$$\begin{aligned}
U &= \frac{3N}{2}k_BT+\frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}C_aC_b\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} && (13)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT+\frac{V}{2}(C_1C_1+C_1C_2+C_2C_1+C_2C_2)\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} && (14)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT+2VC^2\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} \qquad \propto C^{3/2} && (15)
\end{aligned}$$

(6) デバイ・ヒュッケル近似の物理的な意味

(3)式は、別の観点からも導ける。

パーカスの方法を使うと、$\mathbf{r}_2$に電荷がq_bのイオンを1個固定して、$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$を考える。



$$\mathbf{r}_1 \text{にかかる電位} \phi(\mathbf{r}_1) \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{r}_2 \text{にあるイオン} \\ \text{それ以外のイオン} \end{array} \right\} \text{両方なので、} \tag{16}$$

$$\boxed{\text{ポアッソン方程式}} \quad \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) - \sum_c \frac{q_c}{\epsilon}\rho_c^{(1)}(\mathbf{r}) \tag{17}$$

$\rho_c^{(1)}(\mathbf{r})$ は、$\phi(\mathbf{r})$ のもとでの、c 番目のイオンの 1 粒子分布関数
他の粒子の相関を無視して、

$$\rho_c^{(1)}(\mathbf{r}) = C_c e^{-\beta q_c \phi(\mathbf{r})} : \boxed{\text{ボルツマン分布}} \tag{18}$$

このボルツマン分布 (18) 式をポアッソン方程式 (17) に代入すると、$\phi(\mathbf{r})$ について**閉じた式**が得られる。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) - \sum_c \frac{q_c}{\epsilon} C_c e^{-\beta q_c \phi(\mathbf{r})} \tag{19}$$

この式を**ポアッソン・ボルツマン (PB) 方程式**と呼ぶ。
線形化: $\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) \approx C_a\{1-\beta q_a \phi(\mathbf{r})\}$ をする。また、パーカスの方法から

$$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) = C_a g_{ab}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \tag{20}$$

ここで、$g_{ab}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ は、固定していない系で定義されている。したがって、

$$C_a g_{ab}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = C_a\{1-\beta q_a \phi(\mathbf{r})\} \tag{21}$$

$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1$ だから、$h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta q_a \phi(\mathbf{r}_1)$。PB 方程式 (19) の両辺に $-\beta q_a$ をかけてこれを代入。

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}\right)^2 h_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \beta\frac{q_a q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \sum_c \beta\frac{q_a q_c}{\epsilon} C_c\{1 + h_{bc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} \tag{22}$$

右辺の最後の項は、(17) 式に戻って、$\rho_c^{(1)}(\mathbf{r}) = C_c g_{bc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_c(1 + h_{bc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))$ を使った。(22) 式は、$\sum_c q_c C_c = 0$ だから、(3) 式になる。

付録: (11) 式の導出

(9) 式に、$g_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = h_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1$ と $v_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を代入すると、

$$\begin{aligned} U &= \frac{3N}{2}k_B T + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \sum_{ab}^{n} C_a C_b\{1 + h_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}\frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon r} && (23) \\ &= \frac{3N}{2}k_B T + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}\{C_a C_b q_a q_b + C_a C_b q_a q_b h_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} && (24) \end{aligned}$$

ここで、$r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$。(10) 式の両辺を 2 乗すると、$\sum_{ab}^{n} C_a q_a C_b q_b = 0$ だから、(24) 式の $\{\}$ の 1 項目は 0 になる。

$$U = \frac{3N}{2}k_B T + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n} C_a C_b q_a q_b h_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{25}$$

$h_{ab}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ に (8) 式を代入し、$\mathbf{r}'$ から $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ に変数変換

$$\begin{aligned} U &= \frac{3N}{2}k_B T + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}_{12} \frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n} C_a C_b q_a q_b \frac{\beta q_a q_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} && (26) \\ &= \frac{3N}{2}k_B T + \frac{V}{2}\int d\mathbf{r}_{12} \frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n} C_a C_b q_a q_b \frac{\beta q_a q_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} && (27) \end{aligned}$$

極座標に変換 ($r = |\mathbf{r}_{12}|$)

$$
\begin{aligned}
U &= \frac{3N}{2}k_BT + \frac{V}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2 dr \frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n} C_aC_bq_aq_b\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} && (28)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT + \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}\frac{C_aC_bq_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\int_0^\infty 4\pi r^2 dr\frac{1}{r}\frac{e^{-\kappa r}}{r} && (29)\\
&= \frac{3N}{2}k_BT + \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}C_aC_b\frac{\beta(q_aq_b)^2}{4\pi\epsilon^2}\int_0^\infty dre^{-\kappa r} && (30)
\end{aligned}
$$

(30) 式の積分を実行すれば、(11) 式になる。

宿題:

37 (20 点) (1) 式を、多成分の YBG

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta\frac{\partial\phi_a(\mathbf{r}_1)}{\partial\mathbf{r}_1}\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \beta\sum_b^n\int d\mathbf{r}_2\frac{\partial v_{ab}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{\partial\mathbf{r}_1}\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{31}$$

から、1 成分の時と同じ様に求めなさい。ただし、$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ と $\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ は、多成分の 1 粒子密度と 2 粒子密度である。

38 (30 点) $(\partial/\partial\mathbf{r})^2 1/\mathbf{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ を示しなさい。これを使って、(3) 式を導きなさい。また、(5) 式の解が $\bar{h}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \beta e^{-\kappa r}/(4\pi\epsilon r)$ となる事を示しなさい。文献を見ても良いが、その場合は、文献の名前を明記すること。

39 (40 点) ブラソフ近似にパーカスの方法を応用した線形化する前の式 (授業ノート 9 の (14) 式) は、$\phi(\mathbf{r}) \equiv -k_{\mathrm{B}}T\ln g(\mathbf{r})$ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -\beta\frac{\partial v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}_1} - \beta\int d\mathbf{r}_2\frac{\partial v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial\mathbf{r}}\rho g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) \tag{32}$$

となることを示しなさい。また、線形化した場合と同じ様に、多成分にしてクーロン相互作用 (2) 式を考えると、ポアッソン・ボルツマン (PB) 方程式 (19) が導ける。これを導きなさい。さらに、PB 方程式は、1 次元ならば、解析的に解ける。ここでは、無限に広がる板が $x = 0$ にあり、$x > 0$ に 1 種類だけイオンが溶けている液体が詰まっている場合を考える。板は単位面積あたりの電荷が σ で、液体は、誘電率 ϵ、イオンは電荷 q を持っているとする。この時、PB 方程式は、

$$(\frac{d}{dx})^2\phi(x) = \frac{\sigma}{\epsilon}\delta(x) + \frac{q}{\epsilon}\rho_1(x) \tag{33}$$

と書ける。ただし、$\rho_1(x) = C\exp[-\beta q\phi(x)]$ である。ここで、C はイオンの濃度を表す。この PB 方程式を $x = 0$ と $x = \infty$ で、$d\phi(x)/dx = 0$ という境界条件で解きなさい。
(ヒント: (33) 式の右辺にデルタ関数が含まれているため、$\lim_{x\to+0} d\phi(x)/dx \neq d\phi(0)/dx$ となることに注意しなさい。)