2003.12.1 担当 吉森 明

I-6. 化学現象への応用

分子動力学シミュレーションの0.5psの値。

Solvent	Solute	$S_{0\to1}(t)^{\mathrm{a}}$	$C_1(t)^{\mathrm{b}}$	$C_0(t)^{\mathrm{b}}$	$S_{1\to0}(t)^{\mathrm{c}}$	溶質の直径 ($\mathring{A}$)
H_2O	an ion	0.027(0.44)	0.11(1.8)	0.061		7.0
H_2O	an ion	0.19(3.1)	0.22(3.6)	0.061	0.024(0.39)	3.1
ACN	an ion	0.24(3.0)	0.20(2.5)	0.069	0.042(0.61)	3.5
MeOH	ion pair	0.53(20)	0.32(12)	0.026		3.1
MeOH	ion pair	0.34(15)	0.54(23)	0.023		4.2
point dipole	ion pair	0.24(3.0)	0.20(2.5)	0.069		3.5
MeOH	cation		0.32(1.3)	0.24		3.1
MeOH	anion		0.27(1.1)	0.24		3.1
MeOH	diatomic		0.54(1.8)	0.30		3.083
$CH_3OCH_2CH_3$	cation	0.34(1.9)	0.27(1.5)	0.18	0.12(0.67)	4.09
$H(CH_2OCH_3)_2CH_3$	cation	0.39(0.91)	0.24(1.8)	0.43	0.24(0.56)	4.09
H_2O	DMA	0.12(1.0)	0.12(1.0)	0.12		
MeOH	DMA	0.34(1.5)	0.29(1.4)	0.21		
ACN	benzen	0.31(1.2)		0.26		
ACN	C153	0.25(1.0)		0.25		
MeOH	benzen	0.59(1.7)		0.34		
MeOH	C153	0.28(0.90)		0.31		
MeOH	AMBO	0.46(1.1)	0.46(1.1)	0.42		

II. 液体の統計力学

II-1. はじめに

目標 液体を研究することの重要性を理解する。II の流れをつかむ。具体的には、次の事を分かる。

- 液体と他の状態 (気体、固体) との違い。
- 液体は粒子間の相関が重要なので、その物性を研究することは多体問題の理解につながる。

目次 (1) 液体の特徴
(2) II の流れ

(2) II の流れ

§2 n 粒子分布関数とヒエラルキー		
§2-1 定義と性質	2 粒子分布関数　BBGKY ヒエラルキー	§2-2 2 粒子分布関数の実験 散乱実験
	近似的に求める	
§3 デバイ・ヒュッケル近似と電解質溶液		
§3-1 ヒエラルキーの切断	YBG ヒエラルキー 線形デバイヒュッケル近似	§3-2 電解質への応用
§4 積分方程式の理論と液体の物性		
§4-1 OZ 方程式と HNC 近似	OZ 方程式 HNC 近似、PY 近似	§4-2 液体の物性への応用

II-2. n 粒子分布関数

2-1. 定義と性質

目標 n 粒子分布関数の定義と意味、およびその性質として、BBGKY ヒエラルキーを理解する。

- n 粒子分布関数と n 粒子密度の定義は、2 とおりの式で表される。
- n 粒子密度は、空間的に離れた場所における粒子の数の相関を表す。
- 2 粒子分布関数は、エネルギーと圧力を与えるので、通常の熱力学関数はすべて計算できる。
- BBGKY ヒエラルキーとは、n 粒子分布関数の時間変化に対する階層構造で、n 粒子分布関数の時間変化を計算するのに、$n+1$ 粒子分布関数が必要。
- BBGKY ヒエラルキーの導出のポイントは、n 粒子分布関数は連続の式に従うが、流れが $n+1$ 粒子分布関数を使わないと表せないことにある。

目次 (1) 定義
(2) 物理的な意味と重要性
(3) BBGKY ヒエラルキー

(1) 定義

N 個の粒子。位置は $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_N$、運動量は $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \ldots, \mathbf{p}_N$。したがって、平衡分布は

$$\rho_{eq} = \rho_{eq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \tag{1}$$

○ 1 粒子密度

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv N \int \underset{\substack{\uparrow \\ \mathbf{r}_1\text{を}\,\mathbf{r}\,\text{に変える}}}{\rho_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)} \underbrace{\prod_{i=2}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i}_{\mathbf{r}_1\text{以外をすべて積分}} \tag{2}$$

○ 1 粒子分布関数

$$f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N \int \rho_{eq}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \ldots) \prod_{i=2}^{N} d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \tag{3}$$

○ n 粒子分布関数

$$\begin{aligned} & f^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}, \mathbf{p}^{(1)}, \ldots, \mathbf{p}^{(n)}) \\ = \; & \frac{N!}{(N-n)!} \int \rho_{eq}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}, \mathbf{r}_{n+1}, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}^{(1)}, \ldots, \mathbf{p}^{(n)}, \mathbf{p}_{n+1}, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i=n+1}^{N} d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \end{aligned} \tag{4}$$

○ n 粒子密度

$$\begin{aligned} & \rho^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}) \\ = \; & \frac{N!}{(N-n)!} \int \rho_{eq}(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \ldots, \mathbf{r}^{(n)}, \mathbf{r}_{n+1}, \ldots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N) \prod_{i=n+1}^{N} d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i \end{aligned} \tag{5}$$

○ 別の表現

$$
\begin{aligned}
&f^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)},\mathbf{p}^{(1)},\ldots,\mathbf{p}^{(n)}) \\
&= \langle \sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N} \delta(\mathbf{r}^{(1)}-\mathbf{r}_{i_1})\delta(\mathbf{r}^{(2)}-\mathbf{r}_{i_2})\cdots\delta(\mathbf{r}^{(n)}-\mathbf{r}_{i_n})\delta(\mathbf{p}^{(1)}-\mathbf{p}_{i_1})\cdots\delta(\mathbf{p}^{(n)}-\mathbf{p}_{i_n})\rangle \qquad (6)
\end{aligned}
$$

$$
\rho^{(n)}(\mathbf{r}^{(1)},\mathbf{r}^{(2)},\ldots,\mathbf{r}^{(n)}) = \langle \sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N} \delta(\mathbf{r}^{(1)}-\mathbf{r}_{i_1})\delta(\mathbf{r}^{(2)}-\mathbf{r}_{i_2})\cdots\delta(\mathbf{r}^{(n)}-\mathbf{r}_{i_n})\rangle \qquad (7)
$$

ここで、$\sum_{i_1\neq i_2\neq\cdots i_n}^{N}$は、$i_1,\ldots,i_n$の$n$個の添え字に付いて、全部違う自然数を取るという条件で、和を取ることを表している。(6) 式と (7) 式は、(4) 式と (5) 式と完全に等しい (宿題21)。

特に

$$
\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\rangle \qquad (8)
$$

(2) 物理的な意味と重要性

○ $\mathbf{r}$ と $\mathbf{r}'$に2つの箱を置く。この2つの箱に入る粒子の**数の相関**を考える。

$$
\begin{aligned}
\langle NN'\rangle &= \int_{\Delta v} d\mathbf{r}\int_{\Delta v'} d\mathbf{r}'\langle\sum_i^N\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\sum_j^N\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\rangle \qquad (9)\\
&= \int_{\Delta v} d\mathbf{r}\int_{\Delta v'} d\mathbf{r}'\{\underbrace{\langle\sum_i^N\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_i)\rangle}_{i=j\text{の部分と}}+\underbrace{\langle\sum_{i\neq j}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\rangle}_{i\neq j\text{の部分に分ける}}\} \qquad (10)
\end{aligned}
$$

一般に $\delta(x-y)\delta(z-y)=\delta(x-y)\delta(x-z)$ が成り立つから、$i=j$の部分は、

$$
\begin{aligned}
\langle\sum_i^N\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_i)\rangle &= \langle\sum_i^N\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rangle = \langle\sum_i^N\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\rangle\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (11)\\
&= \rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (12)
\end{aligned}
$$

: 2つの箱に同じ粒子が入る場合の寄与。

$\boxed{\mathbf{r}=\mathbf{r}'\text{でないと起こらない}}$

$i\neq j$の部分は$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$そのものだから

$$
\boxed{\langle NN'\rangle = \int_{\Delta v} d\mathbf{r}\rho^{(1)}(\mathbf{r}) + \int_{\Delta v} d\mathbf{r}\int_{\Delta v'} d\mathbf{r}'\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')} \qquad (13)
$$

ただし、1項目は2つの箱が重なっているときだけ値があり、それ以外は0になる。

つまり、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$は、粒子数の相関のうち違う粒子の寄与を表す。

○ 2粒子分布関数と熱力学

相互作用が2体: N個の粒子 $\{\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_j\}$ の時

$$
H = \sum_{i=1}^N\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^N\underbrace{v(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j)}_{\text{2つの粒子の間にしか相互作用が働かない}} \qquad (14)
$$

内部エネルギー:

$$U = \langle H \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \rangle + \frac{1}{2} \langle \sum_{i \neq j}^{N} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \rangle \tag{15}$$

$$= \frac{3N}{2} k_B T + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \tag{16}$$

圧力: ビリヤル定理から(宿題22)

$$PV = N k_B T + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') x \frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial x} \tag{17}$$

つまり、相互作用が2粒子間の時は、液体の熱力学量は、すべて$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$で計算できる。

(3) BBGKYヒエラルキー

簡単のため、$n = 1$で説明する。

○ f_1は、連続の式を満たす。

$f_1 = f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \langle \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle$ とすると、

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{J}_\mathbf{r} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{J}_\mathbf{p} \tag{18}$$

ここで、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right), \qquad \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \tag{19}$$

$$\mathbf{J}_\mathbf{r} = \langle \sum_i^N \dot{\mathbf{r}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle \tag{20}$$

$$\mathbf{J}_\mathbf{p} = \langle \sum_i^N \dot{\mathbf{p}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle \tag{21}$$

(宿題25)。

○ 流れは、f_1で書けない。

$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m$($m$は質量)だから、

$$\mathbf{J}_\mathbf{r} = \langle \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle = \langle \sum_i^N \frac{\mathbf{p}}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle = \frac{\mathbf{p}}{m} f_1 \tag{22}$$

一方、$\mathbf{J}_\mathbf{p}$は、$\dot{\mathbf{p}}_i = -\sum_{i \neq j}^N \partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) / \partial \mathbf{r}_i$ だから、

$$\mathbf{J}_\mathbf{p} = \langle \sum_i^N \left(-\sum_{j \neq i}^N \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rangle \tag{23}$$

$\mathbf{r}_i$は、デルタ関数により、$\mathbf{r}$に変るが、$\mathbf{r}_j$は、変らない。**これは、$\mathbf{J}_\mathbf{p}$がf_1で書けないことを表している。**

いくらかの計算の後に(宿題26)

$$\mathbf{J}_\mathbf{p} = -\int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \frac{\partial v(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}} f^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{p}, \mathbf{p}', t) \tag{24}$$

を示すことが出来るので、結局

$$\frac{\partial}{\partial t}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t) \;=\; -\frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}f^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)+\int d\mathbf{r}'d\mathbf{p}'\frac{\partial v(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}f^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\mathbf{p},\mathbf{p}',t) \tag{25}$$

一般に、$f_n = f^{(n)}(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n,\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_n,t)$ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial t}f_n = -\sum_{i=1}^{n}\frac{\mathbf{p}_i}{m}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}f_n+\sum_{i\neq j}^{n}\frac{\partial v(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}f_n+\sum_{i}^{n}\int d\mathbf{r}_{n+1}d\mathbf{p}_{n+1}\frac{\partial v(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}f_{n+1} \tag{26}$$

(宿題27)。これは、Bogolyubov (1946), Born と Green (1949), Kirkwood (1935), Yvon (1935) が見付けたので、BBGKY ヒエラルキーと呼ばれている。

宿題:

19 (20 点) 周期 L をもった系では、任意の関数の組 $f(\{q_l,p_l\})$、$g(\{q_l,p_l\})$ について、

$$\int_0^L\prod_l dq_l\int_{-\infty}^{\infty}\prod_l dq_l g(\{q_l,p_l\})[iLf(\{q_l,p_l\})] \tag{27}$$

$$= \int_0^L\prod_l dq_l\int_{-\infty}^{\infty}\prod_l dq_l[-iLg(\{q_l,p_l\})]f(\{q_l,p_l\}) \tag{28}$$

は、一般には成り立たない。久保公式の証明にはこの関係式を使ったので、このような周期系では、もはや久保公式は使えないように見える。ところが、m を粒子の質量とすると、$V(t)=p_1/m$ として、$\langle V(t)\rangle_{\mathrm{neq}}$ については、久保公式が証明できる。すなわち、以前の証明に使った仮定は全てを満たされていて、さらに、ハミルトニアンが、$H(t)=H_0(\{q_l,p_l\})-q_1f(t)$ で書け、$H_0(\{q_l,p_l\})$ については、周期的境界条件を満たしている $(H_0(\{q_l+L,p_l\})=H_0(\{q_l,p_l\}))$ 時、

$$\langle V(t)\rangle_{\mathrm{neq}} \;=\; \int_{-\infty}^{t}\alpha_{Vq}(t-t')f(t')dt' \tag{29}$$

$$\alpha_{Vq}(t) \;=\; \beta\langle V(t)\dot{q}_1(0)\rangle \tag{30}$$

を示すことが出来る。これを証明しなさい。

20 (10 点) 宿題19と同じ系で

$$\langle V(t)\dot{q}_1(0)\rangle \neq -\langle \dot{V}(t)q_1(0)\rangle \tag{31}$$

を示しなさい。

21 (10 点) (6) 式と (4) 式、(7) 式と (5) 式が等しい事を示せ。

22 (30 点) 文献を調べ、ビリヤル定理 (17) 式を導きなさい。特に、$\langle\sum_i^N \mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i\rangle$ に対する壁からの寄与が、$-3PV$ と計算できるところを詳しく説明しなさい。ここで、$\mathbf{F}_i$ は i 番目の粒子に働く力を表し、系は直方体の箱に入っているとする。

23 (40 点) 半径 a の球形の容器に入れた時でも、ビリアル定理 (17) 式が成り立つ事を示しなさい。ただし、分布は等方的とする。

24 (50 点) 容器の形が任意の時でも、等方的な分布であれば、(17) 式が成り立つ事を示しなさい。

25 (20 点) (20) 式と (21) 式を導きなさい。

26 (20 点) (24) 式を導きなさい。

27 (50 点) $n=1$ の場合と同じようにBBGKY ヒエラルキー (26) 式を導きなさい。