2003.12.22 担当 吉森 明

II-2. n 粒子分布関数

2-2. 2粒子分布関数の実験

(2) 散乱実験

$\mathbf{r}_i$にある粒子で散乱した波と、原点に置いた粒子で散乱した波との位相の差は、

$$\delta_i(\mathbf{k}) = \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - \mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_i = (\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}_i \tag{1}$$

$\mathbf{k}-\mathbf{k}'$を$\Delta\mathbf{k}$とすると、

$$\delta_i(\mathbf{k}) = \Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i \tag{2}$$

結局、液体に波を入射したときの散乱波は、

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{R}e^{ikR}\sum_{j=1}^{N} e^{i\delta_j(\mathbf{k})} = \frac{1}{R}e^{ikR}(1+\sum_{j=2}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}) \tag{3}$$

ただし、1番目の粒子を原点に置いている。原点を任意の場所にすると、今まで$\mathbf{r}_i$と書いていたのが、$\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_1$となるから、

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{R}e^{ikR}(1+\sum_{j=2}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_1)}) && (4)\\
&= \frac{1}{R}e^{ikR-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}(e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}+\sum_{j=2}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}) && (5)\\
&= \frac{1}{R}e^{ikR-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}\sum_{j=1}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} && (6)
\end{aligned}$$

$\boxed{\text{観測するのは}|\psi(\mathbf{r})|^2}$だから、

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{R^2}|\sum_{j=1}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}|^2 = \frac{1}{R^2}\sum_{i,j=1}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \tag{7}$$

$e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}$は、波の干渉を表している。

$\boxed{\text{さらに平均する。}}$これは、ランダム系特有の操作で、すでに説明した主でない仮定

$$\langle|\psi(\mathbf{r})|^2\rangle = \frac{1}{R^2}\langle\sum_{i,j=1}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle \tag{8}$$

$\langle|\psi(\mathbf{r})|^2\rangle$は、$\mathbf{r}_i$と$\mathbf{r}_j$の2粒子の座標を含む平均なので、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$で書ける。まず、$\sum_{i,j=1}^{N}$を$i=j$と$i\neq j$に分ける。

$$\langle|\psi(\mathbf{r})|^2\rangle = \frac{1}{R^2}\{N+\langle\sum_{i\neq j}^{N} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle\} \tag{9}$$

2項目にデルタ関数をはさむ

$$\begin{aligned}
\langle\sum_{i\neq j} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle &= \sum_{i\neq j}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\langle\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle && (10)\\
&= \sum_{i\neq j}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\langle\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_j)\rangle && (11)\\
&= \int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') && (12)
\end{aligned}$$

並進対称性のある系では、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \rho^2 g(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ だから、

$$\langle\sum_{i\neq j} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle = \int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}' e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r})}\rho^2 g(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{13}$$

$\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}-\mathbf{r}'$ として、$\mathbf{r}' \to \Delta\mathbf{r}$ に変数変換

$$\begin{aligned}
\langle\sum_{i\neq j} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}\rangle &= \int d\mathbf{r}\int d\Delta\mathbf{r} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{r}}\rho^2 g(\Delta\mathbf{r}) & (14)\\
&= V\int d\Delta\mathbf{r} e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{r}}\rho^2\{h(\Delta\mathbf{r})+1\} & (15)\\
&= V\rho^2\{\tilde{h}(\Delta\mathbf{k}) + V\delta_{\Delta\mathbf{k},0}\} = N\rho\tilde{h}(\Delta\mathbf{k}) + N^2\delta_{\Delta\mathbf{k},0} & (16)
\end{aligned}$$

$\tilde{h}(\Delta\mathbf{k})$ があらわれた。2 項目は、$\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ のときにだけ寄与する前方散乱を表している。したがって、

$$\langle|\psi(\mathbf{r})|^2\rangle = \frac{1}{R^2}\{N + N\rho\tilde{h}(\Delta\mathbf{k}) + N^2\delta_{\Delta\mathbf{k},0}\} = \frac{N}{R^2}\{1+\rho\tilde{h}(\Delta\mathbf{k}) + N\delta_{\Delta\mathbf{k},0}\} \tag{17}$$

(17) 式の $\{\cdots\}$ の中で、前方散乱を除いた部分を静的構造因子といい、$S(\mathbf{k})$ とかく。

$$\boxed{S(\mathbf{k}) = 1 + \rho\tilde{h}(\mathbf{k})} \tag{18}$$

1 項目は、同じ粒子からの寄与で、2 項目が違う粒子による干渉を表す。

前方散乱を無視すれば、

$$\langle|\psi(\mathbf{r})|^2\rangle = \frac{N}{R^2}S(\Delta\mathbf{k}) = \frac{N}{R^2}\{1+\rho\tilde{h}(\Delta\mathbf{k})\} \tag{19}$$

(3) 測定結果

3 重点近くの液体ナトリウムの静的構造因子。点は、x 線散乱による実験結果 (Greenfield ら 1971)。カーブは、r^{-4} のポテンシャルで計算したモンテカルロシミュレーション。(Hansen-McDonald, P104)

3重点近くの液体アルゴンの$g(r)$。点は、x線散乱による実験結果(Greenfieldら1971)。Yarnellら(1973)から。(Hansen-McDonald, P34)

II-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

目標 ヒエラルキーを切断して近似を作ることと、2粒子密度を求めるパーカスの方法を理解する。

- YBGヒエラルキーは、BBGKYヒエラルキーの平衡版。
- ヒエラルキーは、2粒子密度を1粒子密度で**近似する**ことにより、閉じた式になり、解くことが出来る。
- パーカスの方法は、1個粒子を空間に固定することにより、1粒子密度の計算で2粒子密度を得る方法。

目次 (1) YBGヒエラルキー
(2) ヒエラルキーの切断
(3) パーカスの方法
(4) パーカスの方法の応用

(1) YBGヒエラルキー (Theory of Simple Liquids, P40-41)

BBGKYヒエラルキーは、分布関数の時間変化に対する階層構造だった。定常分布は別の階層構造がある。

BBGKYヒエラルキー(授業ノート6、26式)の左辺を0とおく。また、運動量の部分は、マクスウェル分布を仮定し、

$$f_n = f_n^M \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \qquad f_n^M = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3n/2}} \exp[-\beta \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}] \tag{20}$$

とおく。これらをBBGKYヒエラルキーの式に代入して、
$(\partial/\partial \mathbf{p}_i) \exp[-\beta \mathbf{p}_i^2/2m] = -(\beta \mathbf{p}_i/m) \exp[-\beta \mathbf{p}_i^2/2m]$ を使うと、

$$\begin{aligned} 0 &= -\sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f_n^M \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) + \sum_{i \neq j}^{n} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i}{m}\right) f_n^M \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \\ &\quad + \sum_{i}^{n} \int d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i}{m}\right) f_{n+1}^M \rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \tag{21}$$

右辺3項目の $\mathbf{p}_{n+1}$ の積分は実行できる。

$$\int f_{n+1}^M d\mathbf{p}_{n+1} = f_n^M \tag{22}$$

したがって、

$$\begin{aligned} 0 &= -\sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f_n^M \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) + \sum_{i \neq j}^{n} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i}{m}\right) f_n^M \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \\ &\quad + \sum_{i}^{n} \int d\mathbf{r}_{n+1} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \left(-\beta \frac{\mathbf{p}_i}{m}\right) f_n^M \rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \tag{23}$$

(23)式は、任意の $\mathbf{p}_i$ で成り立つので、$\mathbf{p}_i$ で微分できる。f_n^M/m で割った後、微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) = -\beta \sum_{j \neq i}^{n} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) - \beta \int d\mathbf{r}_{n+1} \frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \tag{24}$$

これが、YBG(Yvon, Bron, Green)ヒエラルキーである。

(2) ヒエラルキーの切断

YBGヒエラルキー(24)式で、$n = 1$ を考える。ただし、外場 $\phi(\mathbf{r})$ がかかっている場合を考えると、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \beta \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{25}$$

(宿題34参照)。

ここで、次の近似を導入し、ヒエラルキーを切断する。

$$\boxed{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \tag{26}$$

この近似を使うと、$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ で閉じた式が得られる。(ブラソフ近似)

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \beta \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \tag{27}$$

宿題:

32 (20 点) 液体における波の散乱とブラック反射との違いをまとめなさい。

33 (40 点) 散乱波が (6) 式で表されることを、中性子のシュレーディンガー方程式から導こう。中性子の波動関数を$\psi(\mathbf{r})$ とすると、定常状態では、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{28}$$

$V(\mathbf{r})$ は、散乱を起こすポテンシャルで、粒子の位置でしか散乱が起こらないとする。

$$V(\mathbf{r}) = b\sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{29}$$

また、入射波の波数を $\mathbf{k}$ とすると、$E = |\mathbf{k}|^2/2m$ となる。

(a) (28) 式は、

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k})V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') \tag{30}$$

の形で形式的に解けることを示しなさい。ただし、$\psi_0(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{kr}}$は、入射波で、

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{k}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{31}$$

$k = |\mathbf{k}|$ とした。

(b) さらに多重散乱は無視して、(30) 式の右辺の$\psi(\mathbf{r})$ を$\psi_0(\mathbf{r})$ におきかえ、充分遠方で測定するという条件$r = |\mathbf{r}| >> |\mathbf{r}'|$ から、

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \approx r - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}'}{r} \tag{32}$$

を使って、(6) 式を導きなさい。

34 (20 点) 外場 $\phi(\mathbf{r})$ のある系の YBG ヒエラルキー

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) &= -\beta\left(\frac{\partial\phi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{j\neq i}^{n}\frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i}\right)\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \\ &\quad - \beta\int d\mathbf{r}_{n+1}\frac{\partial v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{n+1})}{\partial \mathbf{r}_i}\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \tag{33}$$

を導きなさい。それから (25) 式を示しなさい。