

宿題と質問の締め切り: 宿題の締め切りを

2月10日(火) 午前10:30

にします。単位の必要は人は出して下さい。必ず手渡しにして下さい。出張の予定はwwwに載せるつもりです。質問については、次の授業までが締め切りですが、上記の締め切りまでに出してもらえると、60点満点で採点します。

ただし、9日に補講をする場合は、その日の宿題と質問だけ、13日(金)午後5:00を締め切りにします。

宿題のレポートについては、

<http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/b03rep.pdf>

質問については、

<http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/b03sit.pdf>

にPDF ファイルを載せています。

## 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

#### (3) パーカスの方法

次のように、粒子を1つ固定する系と、固定しない系を考える。

固定しない系	: 粒子数 $N$ 個	2粒子間ポテンシャル $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	並進対称性あり
固定した系	: 粒子数 $N - 1$ 個	2粒子間ポテンシャル $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$	並進対称性なし
		+ 固定した粒子との相互作用 $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$	

ポテンシャルについては  $v(\mathbf{r}) = v(-\mathbf{r})$  を仮定。

ハミルトニアンは、

$$\text{固定しない系 } H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

$$\text{固定した系 } H_{\mathbf{r}_0} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N-1} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^{N-1} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \quad (2)$$

分配関数は、

$$\text{固定しない系 } Z_0 = \int e^{-\beta H_0} \prod_i^N d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i h^{-3N} \quad (3)$$

$$\text{固定した系 } Z_{\mathbf{r}_0} = \int e^{-\beta H_{\mathbf{r}_0}} \prod_i^{N-1} d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i h^{-3(N-1)} \quad (4)$$

これらには

$$Z_0 = \frac{V}{\lambda^3} Z_{\mathbf{r}_0} \quad (5)$$

の関係が示せる(宿題35参照)。ただし、 $V$ は体積、

$$\lambda = \left( \frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2} \quad (6)$$

さらに、授業ノート6(2)式と(5)式から

$$\text{固定しない系 } \rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(N-1) \int \frac{1}{Z_0} e^{-\beta H_0} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \prod_{i=1}^{N-2} d\mathbf{r}_i h^{-3N} \quad (7)$$

$$\text{固定した系 } \rho_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r}) = (N-1) \int \frac{1}{Z_{\mathbf{r}_0}} e^{-\beta H_{\mathbf{r}_0}} \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{p}_i \prod_{i=1}^{N-2} d\mathbf{r}_i h^{-3(N-1)} \quad (8)$$

ただし、積分の中に入っている $H_0$ は、(1)式で $\mathbf{r}_{N-1}$ を $\mathbf{r}$ に、 $\mathbf{r}_N$ を $\mathbf{r}'$ に替える。 $H_{\mathbf{r}_0}$ は、(2)式で $\mathbf{r}_{N-1}$ を $\mathbf{r}$ に替える。 $\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ については、(7)式の $\mathbf{p}_N$ の積分が実行できて、さらに(5)式を代入すると、

$$\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(N-1) \int \frac{1}{Z_{\mathbf{r}_0}} \frac{\lambda^3}{V} e^{-\beta H'_0} \lambda^{-3} \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{p}_i \prod_{i=1}^{N-2} d\mathbf{r}_i h^{-3(N-1)} \quad (9)$$

$$= \frac{N(N-1)}{V} \int \frac{1}{Z_{\mathbf{r}_0}} e^{-\beta H'_0} \prod_{i=1}^{N-1} d\mathbf{p}_i \prod_{i=1}^{N-2} d\mathbf{r}_i h^{-3(N-1)} \quad (10)$$

ここで、 $H'_0$ は、

$$H'_0 = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{i=1}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \quad (11)$$

一方、(8)式で $\rho_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})$ の中の $H_{\mathbf{r}_0}$ は、 $\mathbf{r}_{N-1}$ を $\mathbf{r}$ に置きかえるので、

$$H_{\mathbf{r}_0} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N-2} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (12)$$

つまり、(11)式で $H'_0$ の $\mathbf{r}'$ を $\mathbf{r}_0$ に置きかえれば、 $H_{\mathbf{r}_0}$ に等しい。ゆえに、

$$\boxed{\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \rho \rho_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})} \quad (13)$$

ただし、 $\rho = N/V$ 。固定しない系には並進対称性があるから、 $\rho g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \rho_{\mathbf{r}_0}^{(1)}(\mathbf{r})$

#### (4) パーカスの方法の応用

この関係式を先の近似に代入する。今、 $\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$ だから、授業ノート8の(27)式から

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\beta \frac{\partial v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}_1} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \beta \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}} \rho g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) \quad (14)$$

$v(\mathbf{r})$ を与えれば、 $g(\mathbf{r})$ が求まる。

### 3-2 電解質への応用

**目標** デバイ・ヒュッケル(DH)近似の理解と、その近似がソフトマターにおける「塩の効果」の研究の基礎となることを理解する。

- 電解質のイオン濃度依存性は、ソフトマターの塩の効果の基礎。
- 電解質は、物理量のイオン濃度依存性がルートになる。
- ブラソフ近似を線形化してイオン系に応用すると、線形DH近似が得られる。
- 線形DH近似は解析的に解く事ができて、内部エネルギーを計算すると、濃度の $3/2$ 乗の項が現れる。

- 目次**
- (1) 電解質とソフトマター
  - (2) 線形化近似
  - (3) DH近似
  - (4) DH近似の解
  - (5) 内部エネルギー

---

**宿題:** 以下の **35** と **36**は、選択問題でどちらか一方を解きなさい。片方しか得点にならないので、両方やっても点の高い方しか得点しない。

**35 (15 点)** (5) 式を示しなさい。

**36 (20 点)** 授業では(13) 式をカノニカル分布で導いたが、グランドカノニカル分布でも成り立つことを示しなさい。