2005 年度物性物理学特論 授業ノート 10

2006.1.13 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

①DH 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。n 成分系で、$\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ を、a 番目のイオン種の粒子がどれでも $\mathbf{r}$ に、b 番目のイオン種の粒子がどれでも $\mathbf{r}'$ にいる同時確率とすると、$\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = C_a C_b g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ となる。ここで、C_a は a 番目の成分の濃度を表す。この $g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ を使うと、ブラソフ方程式は、n 成分系で、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\beta \frac{\partial v_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{r}} g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) - \beta \sum_c^n C_c \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}} g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) g_{cb}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_0) \tag{1}$$

とかける (宿題 35)。ここで、

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

$\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -k_{\mathrm{B}}T \ln g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ とすると、$g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = e^{-\beta\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}$ だから、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \frac{\partial v_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{r}} + \sum_c^n C_c \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}} g_{cb}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_0) \tag{3}$$

これを**デバイ・ヒュッケル近似**と呼ぶ。

あるいは、両辺に $\partial/\partial\mathbf{r}$ を作用させると、$(\partial/\partial\mathbf{r})^2 1/|\mathbf{r}| = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ (宿題 37 参照) を使えば、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 \psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\frac{q_a q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) - \sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon} g_{cb}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{4}$$

を示すことが出来る (宿題 37)。

③線形 DH 近似

$\boxed{\beta\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) << 1}$ とする。この時、

$$g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \approx 1 - \beta\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{5}$$

と出来るから、(4) 式に代入すると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 \psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\frac{q_a q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) - \sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon}\{1-\beta\psi_{cb}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\} \tag{6}$$

イオンの中性の条件

$$\boxed{\sum_a^n C_a q_a = 0} \tag{7}$$

を仮定すると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 \psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\frac{q_a q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) + \sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon}\beta\psi_{cb}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{8}$$

これを**線形デバイ・ヒュッケル近似**と呼ぶ。

④線形 DH 近似の解

微分方程式 (8) は、解析的に解く事ができる。$\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = q_a q_b \bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ とすると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 q_a q_b \bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\frac{q_a q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) + \beta\sum_c^n C_c \frac{q_a q_c}{\epsilon} q_b q_c \bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{9}$$

両辺 $q_a q_b$ で割って、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)^2 \bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\frac{1}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2) + \beta\sum_c^n C_c \frac{q_c^2}{\epsilon}\bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{10}$$

この微分方程式は、

$$\boxed{\kappa^2 = \beta\sum_c^n C_c \frac{q_c^2}{\epsilon}} \tag{11}$$

とすると、

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi\epsilon r} \tag{12}$$

と解ける (宿題 37 参照)。$r = |\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|$ とした。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。今の近似の範囲で、

$$g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \approx 1 - \beta\psi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = 1 - \beta q_a q_b \bar{\psi}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = 1 - \beta q_a q_b \frac{e^{-\kappa r}}{4\pi\epsilon r} \tag{13}$$

$h_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) - 1$ だから

$$\boxed{h_{ab}(\mathbf{r}) = -\frac{\beta q_a q_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r}} \qquad r = |\mathbf{r}| \tag{14}$$

この近似の範囲内では、$h_{ab}(\mathbf{r})$ 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

$$U = \frac{3N}{2}k_BT + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\sum_{ab}^{n} C_aC_b g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')v_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{15}$$

を使って計算する。$g_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}) = h_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - 1$ だから、(14) 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 (7) 式を使うと、

$$U = \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n} C_aC_b\frac{\beta(q_aq_b)^2}{4\pi\epsilon^2}\frac{1}{\kappa} \tag{16}$$

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、(11) 式から

$$\kappa = \sqrt{\beta\sum_{c}^{n} C_c\frac{q_c^2}{\epsilon}} = \sqrt{\beta\left(C_1\frac{q_1^2}{\epsilon} + C_2\frac{q_2^2}{\epsilon}\right)} = \sqrt{\beta C\frac{2e^2}{\epsilon}} \tag{17}$$

これを代入して、

$$U = \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}\sum_{ab}^{n} C_aC_b\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} \tag{18}$$

$$= \frac{3N}{2}k_BT - \frac{V}{2}(C_1C_1 + C_1C_2 + C_2C_1 + C_2C_2)\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} \tag{19}$$

$$= \frac{3N}{2}k_BT - 2VC^2\frac{\beta e^4}{4\pi\epsilon^2}\sqrt{\frac{\epsilon}{2e^2\beta C}} \qquad \propto C^{3/2} \tag{20}$$

付録 1. (16) 式の導出:

(15) 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、

$$U = \frac{3N}{2}k_BT + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\sum_{ab}^{n} C_aC_b\{1 + h_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}\frac{q_aq_b}{4\pi\epsilon r} \tag{21}$$

$$= \frac{3N}{2}k_BT + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}\{C_aC_bq_aq_b + C_aC_bq_aq_bh_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \tag{22}$$

ここで、$r=|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$。(7) 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、(22) 式の {} の 1 項目は 0 になる。

$$U=\frac{3N}{2}k_BT+\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}C_aC_bq_aq_bh_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{23}$$

$h_{ab}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ に (14) 式を代入し、$\mathbf{r}'$ から $\mathbf{r}_{12}=\mathbf{r}-\mathbf{r}'$ に変数変換

$$U=\frac{3N}{2}k_BT-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}_{12}\frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}C_aC_bq_aq_b\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{24}$$

$$=\frac{3N}{2}k_BT-\frac{V}{2}\int d\mathbf{r}_{12}\frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}C_aC_bq_aq_b\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{25}$$

極座標に変換 ($r=|\mathbf{r}_{12}|$)

$$U=\frac{3N}{2}k_BT-\frac{V}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2dr\frac{1}{4\pi\epsilon r}\sum_{ab}^{n}C_aC_bq_aq_b\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{26}$$

$$=\frac{3N}{2}k_BT-\frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}\frac{C_aC_bq_aq_b}{4\pi\epsilon}\frac{\beta q_aq_b}{4\pi\epsilon}\int_0^\infty 4\pi r^2dr\frac{1}{r}\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{27}$$

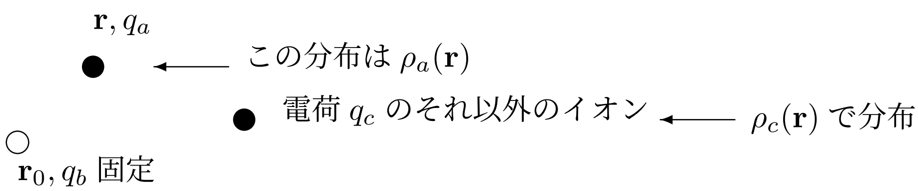
$$=\frac{3N}{2}k_BT-\frac{V}{2}\sum_{ab}^{n}C_aC_b\frac{\beta(q_aq_b)^2}{4\pi\epsilon^2}\int_0^\infty dre^{-\kappa r} \tag{28}$$

(28) 式の積分を実行すれば、(16) 式になる。

付録 2. デバイ・ヒュッケル近似の別の見方:

(4) 式は、別の観点からも導ける。

パーカスの方法に従い、まず、$\mathbf{r}_0$ に電荷が q_b のイオンを 1 個固定して、$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r})$ を考える。



$$\mathbf{r}\text{ にかかる電位}\phi(\mathbf{r}) \longrightarrow \left\{\begin{array}{l}\mathbf{r}_0\text{にあるイオン}\\ \text{それ以外のイオン}\end{array}\right\}\text{両方なので、} \tag{29}$$

$$\boxed{\textbf{ポアッソン方程式}}\quad \nabla^2\phi(\mathbf{r})=-\frac{q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)-\sum_c\frac{q_c}{\epsilon}\rho_c^{(1)}(\mathbf{r}) \tag{30}$$

$\rho_c^{(1)}(\mathbf{r})$ 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、

$$\rho_c^{(1)}(\mathbf{r}) = C_c e^{-\beta q_c \phi(\mathbf{r})} : \boxed{\textbf{ボルツマン分布}} \tag{31}$$

このボルツマン分布 (31) 式をポアッソン方程式 (30) に代入すると、$\phi(\mathbf{r})$ について**閉じた式**が得られる。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{q_b}{\epsilon}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) - \sum_c \frac{q_c}{\epsilon} C_c e^{-\beta q_c \phi(\mathbf{r})} \tag{32}$$

この式を**ポアッソン・ボルツマン (PB) 方程式**と呼ぶ。

パーカスの方法によれば、$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r})$ は、$\mathbf{r}_0$ に電荷 q_b の粒子があるという条件付き確率なので、 ノート 9(3) 式から $\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = C_b \rho_a^{(1)}(\mathbf{r})$ と書ける。$\rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = C_a C_b g_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ から、$\rho_a^{(1)}(\mathbf{r}) = C_a g_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ なので、$\psi_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = q_a \phi(\mathbf{r})$ とすれば、(4) 式が導ける。

II-4. 積分方程式の理論と液体の物性

4-1. Orstein-Zernike(OZ) 方程式と HNC 近似

目標 近似に対して、常に限界を気にする態度を身につける。液体の $g(\mathbf{r})$ を計算する理論があることを理解し、OZ 方程式の名前を覚える。

- 近似には、適応限界がはっきりしているものとしていないものがある。
- LDH 近似と等価な Yvon 近似は液体の研究には使えない。
- Yvon 近似の欠点を克服するために OZ 方程式が考えられる。
- 積分方程式の理論 (HNC 近似、PY 近似) は、相互作用を $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho_0$ で展開して、高次の項を無視する。

目次 (1) LDH 近似のまとめ

(2) Yvon 近似

(3) OZ 方程式

(4) HNC 近似と PY 近似

例題 コロイド粒子の depression の問題を扱うとき、Yvon 近似か HNC 近似あるいは、PY 近似のどれを使えば良いか。

(1) LDH 近似のまとめ

○ LHD 近似のまとめ

YBG ヒエラルキー $n = 1$: 厳密

$\downarrow$

$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)$: ブラソフ $\boxed{\text{近似}}$

$\downarrow$

パーカスの方法: $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)$:**厳密**

$\downarrow$

線形化 $\boxed{\text{近似}}$

$\downarrow$

$h(\mathbf{r})$ についての微分積分方程式 (self-consitent)

$\downarrow$

電解質に応用

$\downarrow$

LDH 近似

つまり、$\boxed{\text{2 段階の近似}}$

○ **近似の種類**

① ある物理量が小さいとして、展開して高次の項を無視する。**例**: 線形化近似

$$X(\epsilon) = X_0 + \epsilon X_1 + \epsilon^2 X_2 + \cdots \approx X_0 + \epsilon X_1 \tag{33}$$

- **近似の限界がはっきりしている。**$\longrightarrow$ 物理的な意味が分かりやすい。
- 系統的に近似の精度を上げるのは、簡単。

② 物理的な直感により、ある式を別の式に置きかえる。**例**: 階層構造を切断。ブラソフ近似など。

- ①より良い精度のことがある。
- **近似の限界が①よりはっきりしない。**
  逆に良い結果を与えた時 $\Longrightarrow$ **置き換えが良いことがわかる。**
- $\left.\begin{array}{l}\text{精度が上げられないもの (PB 方程式)}\\ \text{精度が上げられるもの}\end{array}\right\}$ 2 種類ある。

(2) Yvon 近似

ブラソフ近似を線形化した式:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\beta \frac{\partial v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} - \beta\rho \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)}{\partial \mathbf{r}_1} h(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \tag{34}$$

において、$\mathbf{r}_1 \to \pm\infty$ で、$h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \to 0$、$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \to 0$ とすると、

$$\boxed{h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\beta v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \beta\rho \int d\mathbf{r}_3 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)} \tag{35}$$

のように積分方程式にすることが出来る。これは、**Yvon 近似**と呼ばれている。

○ **Yvon 近似 (LDH 近似) の利点と欠点**

利点 簡単な式で当たり前でない結果 ($U \propto C^{3/2}$) を与える。これは、**(35) 式が積分方程式**になっていて、**self-consistent である事が重要である。**

欠点 **2 段階の近似で厳密でない。**

$$\left\{\begin{array}{lcl}\text{ブラソフ近似} & \longrightarrow & \text{相関が弱い}\\ \text{線形化} & \longrightarrow & \psi_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\ \text{が小}\end{array}\right. \tag{36}$$

上記の場合にしか使えない。$\Longrightarrow$ **液体にあてはまらない。**

特に液体の場合は、$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \to 0$ を考えると、$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \to \infty$ となる事が多い。この時は、Yvon 近似の右辺 1 項目が発散してしまう。実は、Yvon 近似は、$v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ が小さいという仮定からだけで導く事が出来る (後述)。

(2) OZ 方程式

欲しい理論の条件 (液体でも使える)

1. 積分方程式 (self-consistent)
2. 厳密 or $v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ が大きくても OK

Yvon 近似で $-\beta v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ を $C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ に置き換える。

$$\boxed{h(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho \int d\mathbf{r}'' C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')} \tag{37}$$

この積分方程式は、両辺に $h(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ があるので、**self-consistent**。しかも、$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ をこの式で定義するので、**厳密**。この式の事を **Orstein-Zernike(OZ) 方程式**といい、$C(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ の事を**直接相関関数**という。

宿題:

35 (20 点) (1) 式を、多成分の YBG

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\beta \frac{\partial \phi_a(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_a^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \beta \sum_b^n \int d\mathbf{r}_2 \frac{\partial v_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{ab}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{38}$$

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。

36 (10 点) (3) 式の右辺第 2 項を無視すると、$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ の大きい所では、

$$g_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = 1 - \beta v_{ab}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \tag{39}$$

となるので、これを (15) 式に代入すると、発散する事を示しなさい。ただし、中性の条件 (7) 式は使って良い。

37 (10 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、(4) 式を導きなさい。また、(8) 式から逆に (3) 式のような積分の含んだ方程式を導きなさい。さらに、(10) 式の解が (12) 式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。