2005 年度物性物理学特論 授業ノート 11

2005.1.20 担当 吉森 明

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

(4) HNC 近似と PY 近似

○ closure

OZ 方程式は、直接相関関数 $C(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が与えられて、はじめて $h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ が計算できる。

$\uparrow$

未知数 2 つ $h(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), C(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ に方程式 1 つで、未知数が決められない。

閉じていない。

$\downarrow$

もう 1 つ方程式 (近似) が必要。

$\uparrow$

閉じさせる式 (closure)

○ 近似の方針

線形応答理論を復習すると、

$$x(t) = \int_{-\infty}^{t} d\tau \alpha(t-\tau) f(\tau) \tag{1}$$

これは、$x(t)$ **を** $f(t)$ **で展開** $\Longrightarrow$ $f(t)^2, f(t)^3$ **の項は無視して、ただし時間おくれは厳密に考える。**

$\Updownarrow$

$A(\mathbf{r})$ を $B(\mathbf{r})$ で展開、$B(\mathbf{r})^2, B(\mathbf{r})^3$ の項は無視

$$\boxed{A(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r}) + \int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')B(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'} \tag{2}$$

(2) 式は、$\mathbf{r}$ だけでなく $\mathbf{r}'$ の効果も考慮している (非局所効果)。

◎ $A(\mathbf{r})$ と $B(\mathbf{r})$ に何を取るかで近似の明暗が決まる。

方針　他の粒子との相関がない時 ($v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)=0$)、$B(\mathbf{r})=0$ となる $B(\mathbf{r})$ を取る。

○ HNC 近似と PY 近似

ボルツマン分布 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho\exp[-\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)]$ を逆に解くと、$\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho$ が成り立つ。高密度では、

$$\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho + \int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' + (\delta\rho(\mathbf{r})\text{ の 2 次以上の項}) \tag{3}$$

$\delta\rho(\mathbf{r})$ は小さいとして、2 次以上は無視。

$$\boxed{\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = -\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho + \int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'} \tag{4}$$

これが、**hypernetted-chain(HNC) 近似**である。

HNC 近似を書き換えて、

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho\exp[-\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) + \int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'] \tag{5}$$

$$\approx \rho\exp[-\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)](1 + \int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}') \tag{6}$$

これが、**Percus-Yevick(PY) 近似**である。

○ $X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ と直接相関関数

$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) - \rho$ を $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ で展開

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0) + \cdots \tag{7}$$

$v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ を $\delta\rho(\mathbf{r})$ で展開

$$v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) = \int d\mathbf{r}'\chi^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}') + \cdots \tag{8}$$

(8) 式を (7) 式に代入

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\int d\mathbf{r}''\chi^{-1}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'')\delta\rho(\mathbf{r}'') + \cdots \tag{9}$$

任意の $\delta\rho(\mathbf{r})$ で成り立つので、

$$\boxed{\int d\mathbf{r}'\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\chi^{-1}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'')} \tag{10}$$

という式が成り立つ事がわかる。

一方、宿題 39(27) 式を書き換えると、

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r})-\rho=-\rho\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' \tag{11}$$

$$\delta\rho(\mathbf{r})=-\rho\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' \tag{12}$$

$$=\int\{-\rho\beta\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}'-\beta\rho^2\int h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' \tag{13}$$

$$=\int\{-\rho\beta\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\beta\rho^2 h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}v(\mathbf{r}',\mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' \tag{14}$$

だから、

$$\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=-\beta\rho\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\beta\rho^2 h(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{15}$$

また、HNC 近似の式

$$v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)=-k_BT\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho+k_BT\int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \tag{16}$$

で、右辺 1 項目を $\delta\rho(\mathbf{r})$ で展開すると、$\rho^{(1)}(\mathbf{r})=\rho+\delta\rho(\mathbf{r})$ だから、$\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})/\rho=\ln(1+\delta\rho(\mathbf{r})/\rho)\approx\delta\rho(\mathbf{r})/\rho$ となる。

$$v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)=-k_BT\delta\rho(\mathbf{r})/\rho+k_BT\int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\delta\rho(\mathbf{r})\text{ の 2 次以上の項} \tag{17}$$

$$=\int\{-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho\}\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+k_BT\int X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\cdots \tag{18}$$

$$=\int\{-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho+k_BTX(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}\delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+\cdots \tag{19}$$

したがって、

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=-k_BT\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\rho+k_BTX(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{20}$$

(15) 式と (20) 式を (10) 式に代入

$$h(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')-\rho\int d\mathbf{r}''X(\mathbf{r},\mathbf{r}'')h(\mathbf{r}'',\mathbf{r}')=0 \tag{21}$$

(宿題 40 参照)。これと、OZ 方程式を比べると、$\boxed{X(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=C(\mathbf{r},\mathbf{r}')}$ が導ける。

4-2. 液体の物性への応用

目標 積分方程式の理論 (HNC 近似や PY 近似) は、どんな風につかえるか、何に使えるか具体的に知る。

- 積分方程式の理論は、液体の $g(\mathbf{r})$ を求める事が出来る。特に剛体球系の PY 近似は解析解がある。
- 積分方程式の理論は、圧力が計算できる。圧力の計算には 2 通りあって、厳密には同じ値を与えるが、$g(r)$ が近似的だと違う。
- 剛体球系では HNC 近似より PY 近似の方が良い。
- 積分方程式の理論は、計算機シミュレーションに比べ、① 無限系を扱える。② 解析しやすい。等のメリットがある。

目次 (1) $g(\mathbf{r})$ の計算

(2) 圧力の計算

(3) まとめ

例題 コロイド多粒子系を考える。コロイド同士が剛体球の相互作用をしているとき、1 つのコロイド粒子に別のコロイド粒子が接触する体積あたりの確率は、十分離れている体積あたりの確率の何倍になるか。

(1) $g(\mathbf{r})$ の計算

剛体球、つまり相互作用が

$$\begin{aligned} v(\mathbf{r}) &= \infty, \qquad |\mathbf{r}| \le d \\ &= 0, \qquad |\mathbf{r}| > d \end{aligned} \tag{22}$$

の場合の PY 近似の直接相関関数は解析的に解くことが出来て (宿題 42 参照)、$x = |\mathbf{r}|/d$ とすると

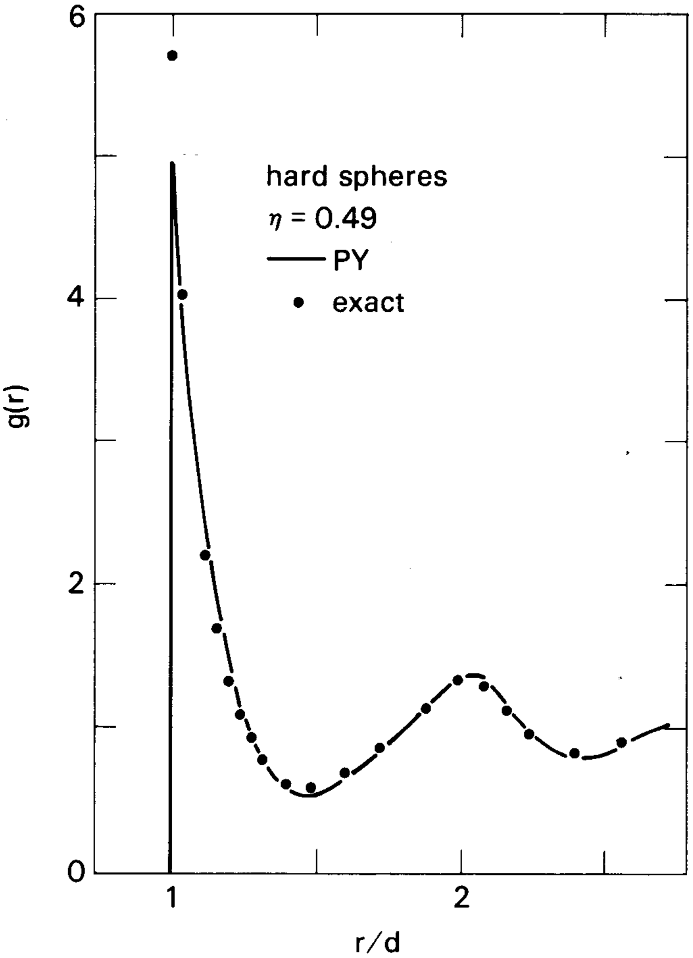
$$\begin{aligned} C(\mathbf{r}) &= -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \tfrac{1}{2}\eta\lambda_1 x^3, \qquad x \le 1 \\ &= 0, \qquad x > 1 \end{aligned} \tag{23}$$

ここで、$\eta = \pi\rho d^3/6$ で、充填率と呼ばれる。また、

$$\lambda_1 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \tag{24}$$

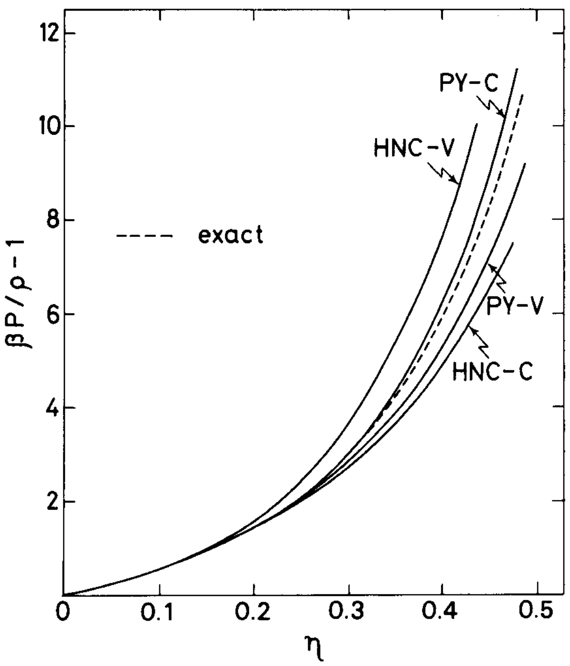
$$\lambda_2 = -\frac{(1+0.5\eta)^2}{(1-\eta)^4} \tag{25}$$

この直接相関関数から、OZ 方程式を使って $g(r)$ が計算できる (宿題 43)。



剛体球における PY 近似と計算機シミュレーションとの比較。
Hansen and McDonald "Theory of simple liquids P125"

(2) 圧力の計算



剛体球における PY 近似と HNC 近似を使って計算した圧力。圧力の計算は 2 つの方法でしているので、全部で 4 つの線になる。

Hansen and McDonald "Theory of simple liquids P123"

宿題の訂正:

27 (20 点)(a)(35) 式の下にある「形式的に解けることを示しなさい。」は、(35) 式を (33) 式に代入して正しいことを示せば、それで結構です。

宿題

38 (10 点) 1 成分の重力系、つまり相互作用が

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{-Gm^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{26}$$

の時、LDH 近似がどうなるか、$h(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ についての式を導き、解を求めなさい。電解質の時に議論した遮へい効果はどうなるか。

39 (20 点) (2) 式で、$A(\mathbf{r}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$、$B(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ とした近似に、パーカスの方法を使うと、久保公式を使って次のように Yvon 近似が導ける。$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ を外場と考え、久保公式から

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho - \rho\beta v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \beta\rho^2 \int h(\mathbf{r} - \mathbf{r}')v(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0)d\mathbf{r}' \tag{27}$$

を導出しなさい。ただし、$X = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho$ として、$\lim_{t\to\infty}\langle X(t)X(0)\rangle = 0$ を、仮定する。これから、Yvon 近似を導きなさい。

40 (10 点) (21) 式を導きなさい。また、(20) 式と (15) 式をフーリエ変換して、$\hat{\chi}(\mathbf{k})\hat{\chi}(\mathbf{k})^{-1} = 1$ を使い、$X(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r})$ を導きなさい。

41 (10 点) 圧縮率方程式を次のようにして導け。

(a) $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ として、グランドカノニカルで考えると、粒子数 $\hat{N} = \int \hat{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ を使って、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle \hat{N} \rangle \{\rho \int g(\mathbf{r})d\mathbf{r} - 1 - \langle \hat{N} \rangle\} \tag{28}$$

を示せ。ただし、$\Delta N = \hat{N} - \langle \hat{N} \rangle$ とする。

(b) 一方、μ を化学ポテンシャルとすると、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = k_{\mathrm{B}}T \left(\frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} \tag{29}$$

となる。これを導き、これを使って、$N = \langle \hat{N} \rangle$ として、

$$\langle \Delta N^2 \rangle = Nk_{\mathrm{B}}T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{-1} \tag{30}$$

を示して、圧縮率方程式

$$\boxed{\rho\tilde{h}(0) - 1 = k_{\mathrm{B}}T \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T^{-1}} \tag{31}$$

を導きなさい。ただし、$\tilde{h}(\mathbf{k})$ は、均一系の相関関数 $h(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を表す。

42 (70 点) 剛体球のポテンシャル (22) 式の場合に、直接相関関数が、(23) 式で与えられることを文献を調べて示しなさい。どの文献を見たかは明示すること。

43 (10 点) OZ 式をフーリエ変換して、$h(\mathbf{k})$ を $C(\mathbf{k})$ で表しなさい。ただし、$h(\mathbf{k})$ と $C(\mathbf{k})$ は、$h(\mathbf{r})$ を $C(\mathbf{r})$ のフーリエ変換したものを表している。