2005 年度物性物理学特論 授業ノート 9

2006.1.6 担当 吉森 明

宿題と質問の締め切り: 宿題の締め切りを

2 月 3 日 (金)16:00

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。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。締め切りを過ぎたら採点しません。

宿題のレポートと質問については、

http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/~A.Yoshimori/b05guid.pdf

の PDF ファイルの最後に詳しいことが載っています。

II-3. デバイ・ヒュッケル近似と電解質溶液

3-1 ヒエラルキーとその切断

例題 (3-1 が終わったら出来るようになるはずの問題): $-q$ の電荷を持った球型のコロイド粒子が原点に固定されている水の中に、クーロン相互作用をする 1 価のプラスイオンとマイナスイオンが溶けている。1 価のマイナスイオンは一様に分布しているとして、プラスイオンの 1 粒子密度 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ をブラソフ近似の範囲で求めなさい。(宿題 32 参照)

(3) ヒエラルキーの切断で近似をつくる(続き)

授業ノート 8 の (29) 式に、次の近似を導入し、ヒエラルキーを切断する。

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

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)

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

3-2 電解質への応用

目標 デバイ・ヒュッケル (DH) 近似について、ヒエラルキーの切断から導ける事を理解し、$g(r)$ の形を覚える。電解質の特徴として、熱力学量にルートが出てくる事を理解する。

- 電解質は、物理量のイオン濃度依存性がルートになる。
- 並進対称性のある系では、粒子を 1 個、空間に固定すれば、1 粒子密度の計算から 2 粒子密度が得られる方法がある (パーカスの方法)。
- ヒエラルキーの切断を電解質系に応用すると、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、$g(r)$ は指数関数で書ける (湯川型)。
- 電解質系では遮蔽効果からクーロン相互作用の発散を押さえる。

目次 (1) 電解質とソフトマター
(2) パーカスの方法
(3) DH 近似
(4) 物理的な意味

例題 電解質系に線形 DH 近似を使うと、内部エネルギーにイオン濃度の 2 分の 3 乗の項が現れる事を示しなさい。

(2) 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 $v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$	

固定しない系の 1 粒子密度と 2 粒子密度をそれぞれ、$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)$、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)$ とし、固定した系での 1 粒子密度を $\rho^{(1)}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})$ とすると、

同時確率と条件付き確率の公式
$$\boxed{\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)=\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)\rho^{(1)}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})} \tag{3}$$

固定しない系は、並進対称性があるから、$\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)=\rho^2 g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$、$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)=\rho$ となるので、結局、

$$\boxed{\rho g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)=\rho^{(1)}_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r})} \tag{4}$$

これを、ブラソフ近似に代入する。$\phi(\mathbf{r})=v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)$ だから、

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)=-\beta\frac{\partial v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{r}}g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)-\beta\int d\mathbf{r}_2\frac{\partial v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}}g(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)\rho g(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_0) \tag{5}$$

宿題:

32 (20 点)P1 の例題を次の様にして解きなさい。

(a) プラスイオン同士の相互作用を

$$v(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \tag{6}$$

とする。ここで、ϵ は、水の誘電率、e は電荷素量を表す。外場は、2 種類あって、コロイドから

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{qe}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \tag{7}$$

と、マイナスイオンから

$$-\int d\mathbf{r}_2\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{qe}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}C_- \tag{8}$$

の寄与を両方考える。ただし、C_- はマイナスイオンの濃度を表す。これらをブラソフ近似 (2) 式に代入しなさい。

(b) ブラソフ近似 (2) 式で、右辺の $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ を $\rho=$ 定数に置き換える近似をする。その近似の後、両辺を $\mathbf{r}_1$ で微分して (発散をとり)、$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ に関する微分方程式を導きなさい。

(c) その微分方程式を解いて、$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ を求めなさい。

33 (30 点) 32 の問題は 1 次元では 32b の近似を使わずに解析的に解ける。すなわち、球形のコロイド粒子ではなく、無限に広がる板が $x=0$ にあり、$x>0$ に 1 種類だけイオンが溶けている液体が詰まっている場合を考える。板は単位面積あたりの電荷が σ で、液体は、誘電率 ϵ、イオンは電荷 q を持っているとする。この時、次の問いに答えよ。

(a) ブラソフ方程式 (2) 式は、$\psi(\mathbf{r})\equiv-(k_{\mathrm{B}}T/q)\ln\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ とすると、

$$(\frac{d}{dx})^2\psi(x)=\frac{\sigma}{\epsilon}\delta(x)+\frac{q}{\epsilon}\rho_1(x) \tag{9}$$

のように微分方程式に書き換えられることを示しなさい (3-2 参照)。ただし、外場 $\phi(\mathbf{r})$ も相互作用 $v(\mathbf{r})$ もクーロン相互作用を考える。

(b) (9) 式を $x=0$ と $x=\infty$ で、$d\psi(x)/dx=0$ という境界条件で解きなさい。(ヒント: (9) 式の右辺にデルタ関数が含まれているため、$\lim_{x\to+0}d\phi(x)/dx\neq d\phi(0)/dx$ となることに注意しなさい。)

34 (30 点) (4) 式をグランドカノニカル分布を仮定して、厳密に成り立っている事を示せ。グランドカノニカル分布における $g(\mathbf{r})$ は、宿題 25 のを使え。