

気体、液体の図形展開

東北大学工学部 守田 徹

(1991年7月4日受理)

30年余り前大学院の学生であった頃から進めて来た研究の整理を始めた。気体、液体の図形展開に関連した部分をここに記す。この分野での私の論文のリストを最後に記した。

ここの内容に最も関連した論文は文献4のⅢである。

目 次

序

1. 大分配関数、変分原理
2. 1体分布関数、2体分布関数、系の不安定性の条件
3. Legendre変換と変分原理
4. 図形展開
5. 1体分布関数による展開、ビリアル展開
6. 1体分布関数、2体分布関数による展開
7. 近似
 - a) 第2ビリアル係数のみ
 - b) リング近似、チェイン近似
 - c) HNC 近似
 - d) PY 近似
8. 多成分系
9. 剛体力のない系
10. 電解質

付録1. $\ln \Xi = pV / k_B T$

文献

序

気体、液体の統計力学における図形展開法について述べる。節1で、大分配関数を定義し、それが満たす変分原理を与える。更に、大分配関数と熱力学の自由エネルギーとの関係をつける。節2で、1体分布関数と2体分布関数を定義し、系の不安定性の条件について述べる。節3で、大分配関数の1体分布関数、2体分布関数による表現が満たす変分原理と Legendre 変換の手法の関係について述べる。節4~6で、図形展開の手法により、大分配関数の1体分布関数、2体分布関数による展開を求める。節7~10でこれらの展開から得られる近似について述べる。

1. 大分配関数、変分原理

1種類の粒子が体積 V の中にあり、場所 r にある粒子はポテンシャル $\phi(r)$ を受け、 r と r' にある2粒子間には相互作用 $\phi(r, r')$ があるとする。すなわち、 N 個の粒子が配置 $r^N = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ にあるときのエネルギーは

$$E(N, r^N) = E_1(N, r^N) + E_2(N, r^N) \quad (1.1)$$

$$E_1(N, r^N) = \sum_{i=1}^N \phi(r_i)$$

$$E_2(N, r^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \phi(r_i, r_j)$$

であるとする。この体系を大正準集合で考えることにする。その時、温度 T の熱力学的平衡状態で、系に粒子がない確率 $\rho(0)$ と、粒子が N 個存在して配置 r^N をとる確率 $\rho(N, r^N)$ は

$$\rho(0) = 1/\Xi$$

$$\rho(N, r^N) = \frac{1}{\Xi} z^N \exp\{-\beta E(N, r^N)\} \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで $\beta = 1/k_B T$ 、 k_B は Boltzmann 定数であり、 z は逃散能と呼ばれる量である。 Ξ は規格化条件

$$\rho(0) + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \rho(N, r^N) dr^N = 1 \quad (1.3)$$

で決まる定数である。ここで、積分記号 $\int dr^N$ は $\int_V dr_1 \dots \int_V dr_N$ を表す。 $1/N!$ は、 N 個の粒子の同じ配置を1回だけ考慮するための因子である。すなわち、

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \int \exp \{-\beta E(N, r^N)\} dr^N \quad (1.4)$$

この Ξ は大分配関数と呼ばれる。

この Ξ は変分原理

$$\ln \Xi = \text{Max}_{\rho_t} \{ \bar{N}(\rho_t) \mu - \bar{E}(\rho_t) + TS(\rho_t) \} / k_B T \quad (1.5)$$

で決まるものである。ここで $\mu = k_B T \ln z$ であり、 $\bar{N}(\rho_t)$ 、 $\bar{E}(\rho_t)$ 、 $S(\rho_t)$ は $\rho_t(0)$ と $\rho_t(N, r^N)$ の汎関数で

$$\bar{N}(\rho_t) = \sum_{N=1}^{\infty} N \frac{1}{N!} \int \rho_t(N, r^N) dr^N$$

$$\bar{E}(\rho_t) = \bar{E}_1(\rho_t) + \bar{E}_2(\rho_t)$$

$$\bar{E}_i(\rho_t) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int E_i(N, r^N) \rho_t(N, r^N) dr^N, \quad i=1, 2$$

$$S(\rho_t) = -k_B \{ \rho_t(0) \ln \rho_t(0) + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \rho_t(N, r^N) \ln \rho_t(N, r^N) dr^N \}$$

で与えられる。(1.5)で最大値は、 $\rho_t(0)$ と $\rho_t(N, r^N)$ について、規格化条件

$$\rho_t(0) + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \rho_t(N, r^N) dr^N = 1 \quad (1.6)$$

の下でとられる。最大値を与える $\rho_t(0)$ と $\rho_t(N, r^N)$ の組は、(1.2)、(1.4)で定まる $\rho(0)$ と $\rho(N, r^N)$ に等しい。

この結果は、 $\mu = k_B T \ln z$ と $\beta = 1/k_B T$ と V により(1.4)で決まる関数 Ξ が、

$$k_B T \ln \Xi = \langle N \rangle \mu - \langle E(N, r^N) \rangle + TS(\rho) \quad (1.7)$$

$$\partial(k_B T \ln \Xi) / \partial \mu = \langle N \rangle \quad (1.8)$$

$$\partial(k_B T \ln \Xi) / \partial T = S(\rho) \quad (1.9)$$

を満たすことを示している。ここで、 N 個の粒子の配置 r^N の関数 $Q(N, r^N)$ について、 $\langle Q(N, r^N) \rangle$ は

$$\langle Q(N, r^N) \rangle = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int Q(N, r^N) \rho(N, r^N) dr^N \quad (1.10)$$

とする。圧力を p とすると、

$$\partial(k_B T \ln \Xi) / \partial V = p \quad (1.11)$$

$$k_B T \ln \Xi = pV \quad (1.12)$$

となることは付録1に示す。

熱力学では、体系の温度 T 、化学ポテンシャル μ と体積 V が与えられてときの自由エネルギーを Φ で表すと、その変分は

$$\delta\Phi = N\delta\mu + S\delta T + p\delta V \quad (1.13)$$

で与えられる。ここで、 N, S, p は粒子数、エントロピー、圧力である。 p は μ と T で決まり V によらないので、 $\Phi = pV$ が成り立つ。(1.13)を(1.8), (1.9), (1.11)と比べ、また(1.12)に注目し、この N と S を $\langle N \rangle$ と $S(\rho)$ に対応させ、 $\Phi = k_B T \ln \Xi$ が得られる。

2. 1体分布関数、2体分布関数、系の不安定性の条件

1体分布関数 $\rho^{(1)}(r)$ 、2体分布関数 $\rho^{(2)}(r, r')$ は

$$\rho^{(1)}(r) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right\rangle \quad (2.1)$$

$$\rho^{(2)}(r, r') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r - r_i) \delta(r' - r_j) \right\rangle \quad (2.2)$$

で定義される。(1.4)で与えられる $\ln \Xi$ を $\phi(r)$ と $\phi(r, r')$ の汎関数と考えると、それらによる変分により、 $\rho^{(1)}(r), \rho^{(2)}(r, r')$ は

$$\rho^{(1)}(r) = \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \{-\beta\phi(r)\}} \quad (2.3)$$

$$\rho^{(2)}(r, r') = \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \{-\beta\phi(r, r')\}} \quad (2.4)$$

と表される。(2.4)を導くとき、対称性の関係 $\phi(r, r') = \phi(r', r)$ と

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \phi(r, r')} e^{-\beta\phi(r_i, r_j)} &= -\beta e^{-\beta\phi(r, r')} \{ \delta(r_i - r) \delta(r_j - r') \\ &\quad + \delta(r_j - r) \delta(r_i - r') \} \end{aligned}$$

を用いた。また、(2.3)の変分から

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^{(1)}(r)}{\delta \{-\beta\phi(r')\}} &= \rho^{(2)}(r, r') + \rho^{(1)}(r) \delta(r - r') \\ &\quad - \rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r') \end{aligned} \quad (2.5)$$

を得る。全相関関数 $v(r, r')$ を

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r')\{1+v(r, r')\} \quad (2.6)$$

で定義する。

一様系を考えるとときには、 $\phi(r)$ は r に依存せず、 $\phi(r, r')$ は r と r' に差 $r-r'$ のみで依存しているとする。一様系では、 $\rho^{(1)}(r)$ は r に依存せず一定で、

$$\rho^{(1)}(r) = \rho \equiv \langle N \rangle / V$$

であり、 $\rho^{(2)}(r, r')$ 、 $v(r, r')$ は差 $r-r'$ のみの関数である。このとき、(2.5)の右辺は $\rho^2 v(r, r') + \rho \delta(r-r')$ に等しい。

場所 r の関数 $\phi(r)$ 、 $\rho^{(1)}(r)$ のフーリエ変換を $\tilde{\phi}(k)$ 、 $\tilde{\rho}^{(1)}(k)$ で表す。ここで V を一辺 L の立方体とすると、3次元ベクトル k の成分としては $2\pi i/L$ の整数倍のみを考えるものとする。外場が $\tilde{\phi}(k)$ により

$$\phi(r) = \sum_k \tilde{\phi}(k) e^{i k \cdot r} \quad (2.7)$$

で与えられると、(2.3)により

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}^{(1)}(k) &= \frac{1}{V} \int_V \rho^{(1)}(r) e^{-i k \cdot r} dr \\ &= \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \{-\beta \tilde{\phi}(-k)\}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

となる。 $\rho^{(2)}(r, r')$ の r と r' の両方によるフーリエ変換 $\tilde{\rho}^{(2)}(k, k')$ は、(2.5)により

$$\tilde{\rho}^{(2)}(k, k') + \tilde{\rho}^{(1)}(k+k') - \tilde{\rho}^{(1)}(k)\tilde{\rho}^{(1)}(k') = \frac{\partial \tilde{\rho}^{(1)}(k)}{\partial \{-\beta \tilde{\phi}(-k')\}} \quad (2.9)$$

で与えられる。一様系では $v(r, r')$ の差 $r-r'$ によるフーリエ変換を $\tilde{v}(k)$ とおく。このとき、(2.9)の左辺は $\rho^2 \tilde{v}(k) + \rho \delta(k+k')$ となり、

$$\rho^2 \tilde{v}(k) + \rho = \partial \tilde{\rho}^{(1)}(k) / \partial \{-\beta \tilde{\phi}(-k)\} \quad (2.10)$$

となる。この式は、ある k に対する $\tilde{v}(k)$ が発散するときには、その波数 k の微小な外場の下で $\tilde{\rho}^{(1)}(k)$ が発散することになり、その一様系は不安定であることを示している。

(1.8)、(1.12)により、関係

$$\rho = \langle N \rangle / V = \partial(V^{-1} \ln \Xi) / \partial \ln z = \beta \partial p / \partial \ln z \quad (2.11)$$

が得られる。これを用いて、圧縮率 κ は、

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\langle N \rangle} = -\frac{1}{1/\rho} - \frac{\partial(1/\rho)}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial(V^{-1} \ln \Xi)}{\partial \ln z}$$

と表される。ここで、(2.11)を再び用いると

$$\kappa = \frac{\beta}{\rho^2} \frac{\partial^2(V^{-1} \ln \Xi)}{\partial(\ln z)^2} \quad (2.12)$$

となる。(1.8)を微分して、

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\beta}{\rho^2} \frac{1}{V} \langle N^2 - \langle N \rangle^2 \rangle \\ &= \frac{\beta}{\rho^2} \left[\rho + \frac{1}{V} \iint \{ \rho^{(2)}(r, r') - \rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r') \} dr dr' \right] \end{aligned}$$

となる。 $\rho^{(1)}(r) = \rho$ の一様な体系では、

$$\beta^{-1} \kappa = \frac{1}{\rho} + \tilde{v}(0) \quad (2.13)$$

となる。この結果は、また、(2.8)と(2.10)で $k=0$ とおき、(2.12)と比較すると得られる。(2.13)は、波数0の外場に対する不安定性の条件、 $\tilde{v}(0)$ の発散が圧縮率の発散を表すことを示している。気体、液体の相転移では、これは過飽和状態の終点を表す。液体から固体への相転移で過飽和状態が起これると、その終点は一般に、 $k \neq 0$ での k に対する $\tilde{v}(k)$ の発散で表され、そこでは圧縮率は発散しないと考えられる。

3. Legendre変換と変分原理

節1に述べたように、熱力学では、体系の温度 T 、化学ポテンシャル μ と体積 V が与えられているとき、自由エネルギー Φ の変分は

$$\delta \Phi = N \delta \mu + S \delta T + p \delta V \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで、 N, S, p は粒子数、エントロピー、圧力である。

$\Phi = pV = k_B T \ln \Xi$ が成り立つ。

$N = \partial \Phi / \partial \mu$ を μ について解いて、 μ を N, T, V の関数として求め、

$$A = N\mu - \Phi \quad (3.2)$$

に代入すると、 A はHelmholtzの自由エネルギーである。その変数 N, T, V による変分は

$$\delta A = \mu \delta N - S \delta T - p \delta V \quad (3.3)$$

となる。この変数と自由エネルギーの変換はLegendre変換と呼ばれる。

場所 r に依存する一様でない外場 $\phi(r)$ が存在しているときには、(1.4)で計算される自由エネルギー $\Phi = k_B T \ln \Xi$ は2変数 T, V と、場所 r の関数 $\phi^*(r) = \mu - \phi(r)$ に依存し、そ

の変分は、(2.3), (1.8), (1.9), (1.11)により、

$$\delta\Phi = \int_V \rho^{(1)}(r) \delta\phi^*(r) dr + S\delta T + p\delta V \quad (3.4)$$

で与えられる。 $\rho^{(1)}(r) = \delta\Phi / \delta\phi^*(r)$ を $\phi^*(r)$ について解き、

$$F_1 = \int_V \rho^{(1)}(r) \phi^*(r) dr - \Phi \quad (3.5)$$

に代入して求められる F_1 は、2変数 T, V と、場所 r の関数 $\rho^{(1)}(r)$ に依存し、その変分は

$$\delta F_1 = \int_V \phi^*(r) \delta\rho^{(1)}(r) dr - S\delta T - p\delta V \quad (3.6)$$

となる。この変換は、Legendre変換を外場がある系に一般化したものと考えられる。

更に、 $\Phi = k_B T \ln \Xi$ を $\phi^*(r)$ と相互作用 $\phi(r, r')$ と T, V の関数と考えると、(2.2)も用いて、(3.4)は

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \int_V \rho^{(1)}(r) \delta\phi^*(r) dr \\ & - \frac{1}{2} \int_V \int_V \rho^{(2)}(r, r') \delta\phi(r, r') dr dr' + S\delta T + p\delta V \end{aligned} \quad (3.7)$$

となる。 F_1 を(3.5)で定義すると、 $\rho^{(1)}(r), \phi(r, r'), T, V$ の関数として

$$\begin{aligned} \delta F_1 = & \int_V \phi^*(r) \delta\rho^{(1)}(r) dr \\ & + \frac{1}{2} \int_V \int_V \rho^{(2)}(r, r') \delta\phi(r, r') dr dr' - S\delta T - p\delta V \end{aligned} \quad (3.8)$$

となる。ここで、 $\rho^{(2)}(r, r') = \delta F_1 / \delta\phi(r, r')$ を $\phi(r, r')$ について解き、

$$F_2 = F_1 - \frac{1}{2} \int_V \int_V \rho^{(2)}(r, r') \phi(r, r') dr dr' \quad (3.9)$$

に代入して求まる F_2 は、 $\rho^{(1)}(r), \rho^{(2)}(r, r')$ と T, V の関数となり、

$$\begin{aligned} \delta F_2 = & \int_V \phi^*(r) \delta\rho^{(1)}(r) dr \\ & - \frac{1}{2} \int_V \int_V \phi(r, r') \delta\rho^{(2)}(r, r') dr dr' - S\delta T - p\delta V \end{aligned} \quad (3.10)$$

を満たす。これは外場 $\phi(r)$ の他に相互作用 $\phi(r, r')$ も与えられた量であると考えたときの自由エネルギーに対するLegendre変換である。(3.5), (3.9)と(1.7)を比較すると、 F_2 は TS を $\rho^{(1)}(r), \rho^{(2)}(r, r'), T, V$ で表したものになっている。

節1で $\ln \Xi$ が変分原理

$$\ln \Xi = \text{Max}_{\rho_t} \{ \bar{N}(\rho_t) \mu - \bar{E}(\rho_t) + TS(\rho_t) \} / k_B T \quad (3.11)$$

を満たすことに注意した。(3.2), (3.3)の Legendre 変換は、(3.11)を次のように書きかえることに相当する。

$$\ln \Xi = \text{Max}_{\bar{N}} \{ \bar{N} \mu - A(\bar{N}) \} / k_B T \quad (3.12)$$

$$A(\bar{N}) = \text{Min}_{\substack{\rho_t \\ \text{given } \bar{N}}} \{ \bar{E}(\rho_t) - TS(\rho_t) \} \quad (3.13)$$

ここで、given \bar{N} は、 $\bar{N}(\rho_t)$ が与えられた \bar{N} に等しいという条件の下で、 ρ_t についての最小値が計算されることを意味する。

一様でない外場の存在では、(3.5), (3.6)は、(3.11)を

$$\ln \Xi = \text{Max}_{\rho^{(1)}} \left\{ \int_V \rho^{(1)}(r) \phi^*(r) dr - F_1(\rho^{(1)}) \right\} / k_B T \quad (3.14)$$

$$F_1(\rho^{(1)}) = \text{Min}_{\substack{\rho_t \\ \text{given } \rho^{(1)}}} \{ \bar{E}_2(\rho_t) - TS(\rho_t) \} / k_B T \quad (3.15)$$

と書きかえることに相当する。(3.5)で定義される $F_1(\rho^{(1)})$ について、(3.6)は(3.14)の { } の中味が $\rho^{(1)}(r)$ の変分について定常的であることを述べているが、(3.14)は、それを最大にする $\rho^{(1)}(\cdot)$ が熱平衡状態に対応することを示している。

(3.5), (3.9), (3.10)の Legendre 変換に対応して、(3.11)を

$$\ln \Xi = \text{Max}_{\rho^{(1)}, \rho^{(2)}} \left\{ \int_V \rho^{(1)}(r) \phi^*(r) dr - \bar{E}_2(\rho^{(2)}) + TS(\rho^{(1)}, \rho^{(2)}) \right\} / k_B T \quad (3.16)$$

$$\bar{E}_2(\rho^{(2)}) = \frac{1}{2} \int_V \int_V \rho^{(2)}(r, r') \phi(r, r') dr dr'$$

$$S(\rho^{(1)}, \rho^{(2)}) = \text{Max}_{\rho_t} S(\rho_t) \text{ given } \{ \rho^{(1)}, \rho^{(2)} \}$$

と書きかえることができる。(3.10)は、(3.9)で定義される F_2 を(3.16)の { } の中の $TS(\rho^{(1)}, \rho^{(2)})$ の代わりに用いると { } の中味の $\rho^{(1)}(\cdot)$ と $\rho^{(2)}(\cdot, \cdot)$ に関する変分が0であることを示しているが、(3.16)によれば、それは最大となるように決められるべきであることを示している。

粒子数が \bar{N} の系の Helmholtz の自由エネルギーは

$$A(\bar{N}) = \underset{\rho^{(1)}}{\text{Min}} \{ \bar{E}_1(\rho^{(1)}) + F(\rho^{(1)}) \} \quad (3.17)$$

given \bar{N}

または

$$A(\bar{N}) = \underset{\rho^{(1)}, \rho^{(2)}}{\text{Min}} \{ \bar{E}_1(\rho^{(1)}) + \bar{E}_2(\rho^{(2)}) - TS(\rho^{(1)}, \rho^{(2)}) \} \quad (3.18)$$

given \bar{N}

で与えられることになる。ここで

$$\bar{E}_1(\rho^{(1)}) = \int_V \rho^{(1)}(r) \phi(r) dr$$

である。

$\ln \Xi$ の $\rho^{(1)}(r)$ による表式が、外場 $\phi(r)$ を (3.14) の右辺で最大値を取られる量、 $\{ \}$ の中味形で含むとき、あるいは $\ln \Xi$ の $\rho^{(1)}(r)$ と $v(r, r')$ による表式が、外場と相互作用を (3.16) の右辺の $\{ \}$ の中味形で含むときには、その $\ln \Xi$ の表式は熱平衡の $\rho^{(1)}(r)$ で、あるいは熱平衡の $\rho^{(1)}(r)$ と $v(r, r')$ で最大値を取ること示している。

4. 図形展開

大分配関数 Ξ の図形展開を行なうときには、

$$e^{-\beta\phi(r, r')} = 1 + b(r, r') \quad (4.1)$$

で $b(r, r')$ を導入する。(1.4) の被積分関数で、因子

$$\exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \beta\phi(r_i, r_j) \right\} \text{ を } \prod_{1 \leq i < j \leq N} \{ 1 + b(r_i, r_j) \}$$

と表し、2項展開して、展開の各項を図形で表す。結果は

$$\Xi = 1 + \{ \text{連結、非連結の図形の和} \} \quad (4.2)$$

となる(図1)。ここで図形としては、丸と丸の対を線分で結んだ図形を考える。線分はボンドと呼ばれる。丸には白丸と黒丸を考える。白丸には場所が指定されている。このため、白丸があるときには必ずそれについて述べ、ことわらなくても黒丸は一般に存在するもの

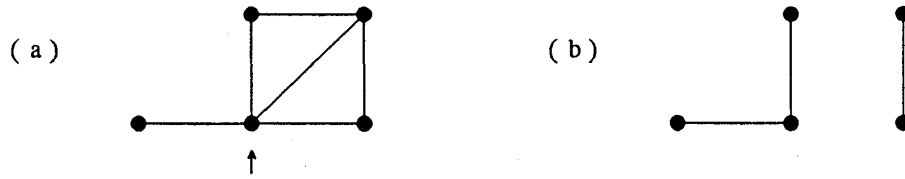


図1. (3.2)の和に現われる図形の例。

(a) 連結した図形、(b) 連結していない図形。

矢印↑で示した黒丸は関節である。

とする。N個の黒丸がある図形から元の積分を再現するには、黒丸に r_1, r_2, \dots, r_N を付け、 r_i の黒丸に因子

$$z(r_i) = z \exp \{-\beta\phi(r_i)\}$$

を、 r_i と r_j の黒丸を結ぶボンドには因子 $b(r_i, r_j)$ をつけ、これらをかけ合わせ、 r_1, r_2, \dots, r_N のそれぞれについて体積 V にわたり積分を行ない、図形のもつ対称性の数で割ればよい(図2(a))。白丸が存在するときには白丸に対する因子を1とし、 r と r' の白丸間のボンドの因子を $b(r, r')$ とし、 r の白丸と r_i の黒丸間のボンドの因子を $b(r, r_i)$ とする(図2(b))。

(4.2)は、図形を連結している部分の数で分類すると、

$$\Xi = \exp \{ \text{連結した図形の和} \} \tag{4.3}$$

したがって、

$$\ln \Xi = \{ \text{連結した図形の和} \} \tag{4.4}$$

となる。

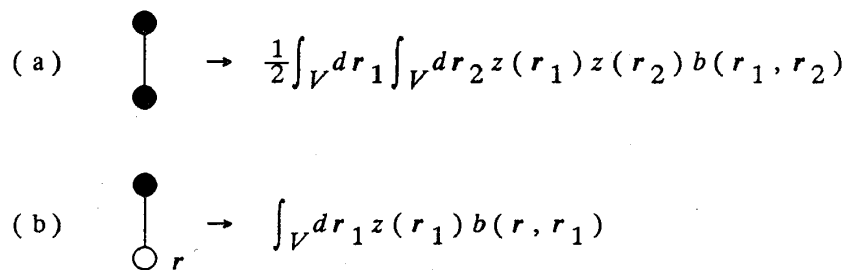


図2. 図形が表す量。黒丸とボンドの因子が $z(\cdot)$ と $b(\cdot, \cdot)$ のとき。

5. 1体分布関数による展開、ビリアル展開

(2.1), (1.10), (1.2)で与えられる1体分布関数は、前節と同様の計算で、

$$\rho^{(1)}(r) = z(r) \{ r \text{にある白丸に連結した図形の和。黒丸に対する因子は } z(\cdot) \} \quad (5.1)$$

となる。この結果は、(4.4)を(2.3)に代入しても求められる。右辺の図形を、白丸で結ばれている部分の個数で分類すると、

$$\rho^{(1)}(r) = z(r) \exp \{ r \text{にある白丸に連結した、白丸が関節でない図形の和。黒丸に対する因子は } z(\cdot) \}$$

と表される。更に、各の黒丸について、それに結ばれている部分の個数で分類して、

$$\rho^{(1)}(r) = z(r) \exp \{ r \text{にある白丸に連結した、白丸も黒丸も関節でない図形の和。黒丸に対する因子は } \rho^{(1)}(\cdot) \} \quad (5.2)$$

が確かめられる。連結した図形で、関節は1つの白丸又は黒丸で、それを除くと図形が2個以上の連結していない部分に分かれ、しかも分かれた1つは白丸を含まないようなものである(図1)。以下では、ある量が{黒丸が関節でない図形の和}と表されたときには、その図形の中の r_i の黒丸に対する因子は $\rho^{(1)}(r_i)$ である。

(2.3)により、 $\ln \Xi$ の変分は

$$\begin{aligned} \delta \ln \Xi &= \int \rho^{(1)}(r) \delta \{-\beta \phi(r)\} dr \\ &= \int \rho^{(1)}(r) \delta \{\ln z(r)\} dr \end{aligned}$$

である。これを

$$\delta \ln \Xi = \delta \int \rho^{(1)}(r) \ln z(r) dr - \int \ln z(r) \delta \rho^{(1)}(r) dr \quad (5.3)$$

とかき、(5.2)を $z(r)$ について解いて、最後の項に代入すると

$$\ln \Xi = \int \rho^{(1)}(r) \ln z(r) dr - F_1(\rho^{(1)})/k_B T \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} - F_1(\rho^{(1)})/k_B T &= - \int \rho^{(1)}(r) \{ \ln \rho^{(1)}(r) - 1 \} dr \\ &+ \{ \text{連結した、関節のない図形の和} \} \quad (5.5) \end{aligned}$$

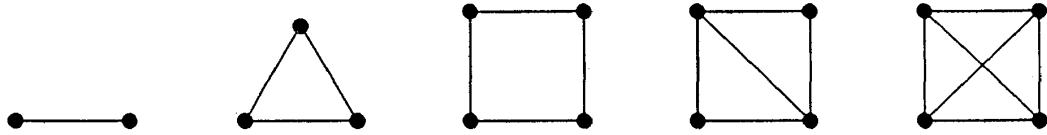


図3. (5.5)の右辺の和に現われる図形の中で黒丸の数が4以下のもの。

となる。(5.5)の右辺の最後の項の和に現われる図形を図3に示す。この計算は、(5.4)式の $\ln \Xi$ が $(\delta \ln \Xi / \delta \rho^{(1)}(r))_{z(r)=0} = 0$ を満たすことを意味している。(3.14)は、(5.4)の右辺は $\rho^{(1)}(\cdot)$ の変分について最大であることを示している。

6. 1体分布関数、2体分布関数による展開

$\rho^{(2)}(r, r')$ は、(2.2)又は(4.4)と(2.4)を用いて

$$\rho^{(2)}(r, r') = z(r)z(r')e^{-\beta\phi(r, r')} \{r \text{ と } r' \text{ にある白丸に連結した、白丸間は直接結ばれていない図形の和} \} \quad (6.1)$$

と表される。 $\exp\{-\beta\phi(r, r')\}$ を $1+b(r, r')$ とおき、(5.2)を導いたときと同様に関節で部分和を取ると

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r')\{1+v(r, r')\} \quad (6.2)$$

$$v(r, r') = \{r \text{ と } r' \text{ に白丸がある、連結した、関節のない図形の和。黒丸に対する因子は } \rho^{(1)}(\cdot)\} \quad (6.3)$$

となる。(6.2), (6.3)は(5.4)の $\ln \Xi$ を(2.4)に代入して求めたと思ってもよい。 $v(r, r')$ は(2.6)で定義された全相関関数である。

(6.3)の和に現われる図形のいくつかを図4に示した。その図形の2つの白丸間に、ボンドと黒丸を通過して一方から他方に行くときにはどうしても通過しなければならない黒丸が存在するとき、それをボトルネックという(図4)。 $c(r, r')$ を

$$c(r, r') = \{(6.3)の右辺に現われる図形の中で、2つの白丸間に ボトルネックがない図形の和\} \quad (6.4)$$

で定義すると、(6.3)から次の式が得られる。

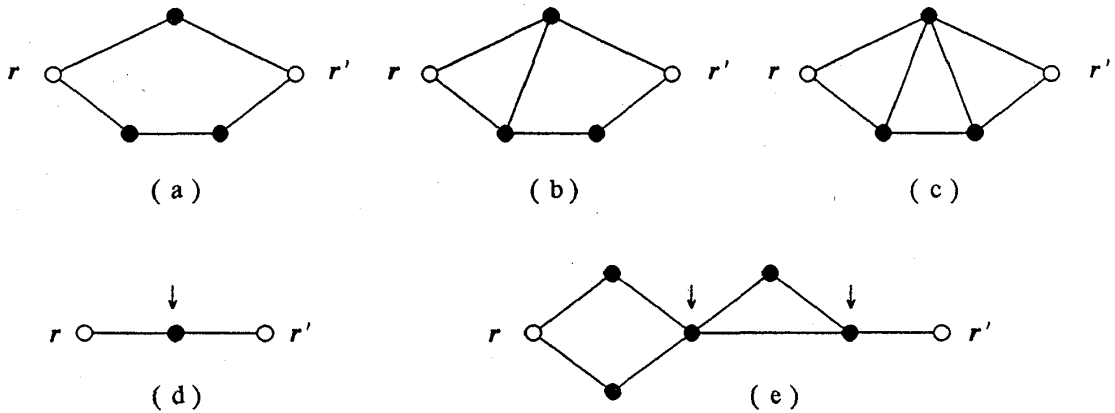


図4. (6.3)の右辺に現われる図形。(a),(b),(c)ボトルネックがない図形、(d),(e)ボトルネックがある図形。ボトルネックを矢印↓で示した。

$$v(r, r') = c(r, r') + \int c(r, r'') \rho^{(1)}(r'') v(r'', r') dr'' \quad (6.5)$$

この式はOrnstein-Zernikeの式と呼ばれる。 $c(r, r')$ は直接相関関数と呼ばれる。他方、(6.2),(6.3)で与えられる $\rho^{(2)}(r, r')$ は、 r, r' の白丸で結ばれている部分の数で分類すると、

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r') \{1 + b(r, r')\} \exp \{w(r, r')\} \quad (6.6)$$

$w(r, r') = \{r \text{ と } r' \text{ に白丸があり、白丸間を直接結ぶボンドがない、2つの白丸が関節対でない、関節のない、連結した図形の和}\}$

と書ける。ここで関節対とは、2つの丸からなり、それを除くと図形が2つ以上の連結していない部分に分かれ、しかも分かれた1つは白丸を含まないようなものである。図4では、(a)だけで2つの白丸が関節対である。 $w(r, r')$ は

$$w(r, r') = x(r, r') + \int c(r, r'') \rho^{(1)}(r'') v(r'', r') dr'' \quad (6.7)$$

と書ける。ここで、 $x(r, r')$ は

$$x(r, r') = \{r \text{ と } r' \text{ に白丸があり、白丸間を直接結ぶボンドがない、2つの白丸が関節対でない、2つの白丸間にボトルネックがない、関節のない、連結した図形の和}\} \quad (6.8)$$

である。図4の図形のうち(b)と(c)がこの和に含まれる。黒丸を含む関節対で部分和を取ると、(6.8)は

$$x(r, r') = \{r \text{ と } r' \text{ に白丸があり、白丸間を直接結ぶボンドがない、2つの白丸間にボトルネックがない、関節も関節対もない、連結した図形の和。ボンドに対する因子は } v(\cdot, \cdot) \} \quad (6.9)$$

と表される。図4の図形のうち(c)のみがこの和に含まれる。(6.2)と(6.6)から

$$1 + v(r, r') = \exp \{-\beta\phi(r, r') + w(r, r')\} \quad (6.10)$$

が成り立つ。(2.4)により $\ln \Xi$ の変分の式は

$$\begin{aligned} \delta \ln \Xi &= \frac{1}{2} \iint \rho^{(2)}(r, r') \delta \{-\beta\phi(r, r')\} dr dr' \\ &= \frac{1}{2} \delta \iint \rho^{(2)}(r, r') \{-\beta\phi(r, r')\} dr dr' \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \{-\beta\phi(r, r')\} \delta \rho^{(2)}(r, r') dr dr' \end{aligned} \quad (6.11)$$

と表される。(6.10)を $-\beta\phi(r, r')$ について解いて、(6.11)に代入すると

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \int \rho^{(1)}(r) \ln z(r) dr - \int \rho^{(1)}(r) \{\rho^{(1)}(r) - 1\} dr \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \rho^{(2)}(r, r') \{-\beta\phi(r, r')\} dr dr' \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \rho^{(1)}(r) \rho^{(1)}(r') \{(1+v(r, r')) \ln(1+v(r, r')) \\ &\quad \quad \quad - v(r, r')\} dr dr' \\ &\quad + \sum_{n=3}^{\infty} (-1)^{n-1} P_n + X \end{aligned} \quad (6.12)$$

が得られる。ここで、 P_n, X は

$$P_n = \{n \text{ 個の黒丸で } n \text{ 個のボンドを次々に結んだ } n \text{ 角形の図形。黒丸とボンドの因子は } \rho^{(1)}(\cdot) \text{ と } v(\cdot, \cdot) \} \quad (6.13)$$

$$X = \{\text{関節も関節対もない、連結した図形の和。ボンドに対する因子は } v(\cdot, \cdot) \} \quad (6.14)$$

である。(6.12)の定数部分は(5.4)で決まる。(3.16)と(6.12)を比較すると、(6.12)で $\rho^{(1)}(\cdot)$ と $\rho^{(2)}(\cdot, \cdot)$ は、(6.12)の右辺が最大となるように決められるべきであることを示している。

7. 近似

a) 第2ビリアル係数のみ

ビリアル展開(5.4)の項の中でもっとも簡単な項はボンド1個の図形である(図3)。この項のみを残すと、一様系では、

$$V^{-1} \ln \Xi = \rho \ln z - \rho (\ln \rho - 1) + \frac{1}{2} \rho^2 B \quad (7.1)$$

となる。ここで $B = \tilde{b}(0) = \int b(r, r') dr'$ である。(7.1)を(3.12)と比較すると、 $\rho = \langle N \rangle / V$ は(7.1)の右辺を最大にするように決めるべきであることがわかる。したがって、 ρ は

$$\rho = z \exp(\rho B) \quad (7.2)$$

与えられることになる。これは $\rho B < 1$ のときにのみ解がある。(1.12)により

$V^{-1} \ln \Xi = p / k_B T$ であるから、状態方程式は

$$p / (k_B T) = \rho - \frac{1}{2} \rho^2 B \quad (7.3)$$

となる。圧縮率は

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\partial p / \partial \rho} = \frac{\beta}{\rho} \frac{1}{1 - \rho B} \quad (7.4)$$

となり、 $\rho = 1/B$ で発散する。

b) リング近似、チェイン近似

ビリアル展開で、ボンド1個の図形以外に、同数の黒丸とボンドが多角形の形になる図形の項のみを考慮する近似をリング近似という。その結果は

$$\begin{aligned} V^{-1} \ln \Xi = & \rho \ln z - \rho (\ln \rho - 1) + \frac{1}{2} \rho^2 B \\ & + \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_k \{ -\ln(1 - \rho \tilde{b}(k)) - \rho \tilde{b}(k) - \frac{1}{2} \rho^2 \tilde{b}(k)^2 \} \end{aligned} \quad (7.5)$$

となる。これを最大にする ρ は

$$\rho = z \exp \left\{ \rho B + \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_k \frac{\rho^2 \tilde{b}(k)^3}{1 - \rho \tilde{b}(k)} \right\} \quad (7.6)$$

を満たすものである。(2.4)により、(7.5)を $-\beta \phi(r, r')$ で変分すると、この近似での2体分布関数が

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^2 e^{-\beta\phi(r, r')} \left\{ 1 + \frac{1}{V} \sum_k \frac{\rho \bar{b}(k)^2}{1 - \rho \bar{b}(k)} e^{i k \cdot (r - r')} \right\} \quad (7.7)$$

と求まる。

これに似た近似としてチェイン近似がある。これは $c(r, r') = b(r, r')$ とおく近似である。したがって

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^2 e^{-\beta\phi(r, r')} + \rho^2 \frac{1}{V} \sum_k \frac{\rho \bar{b}(k)^2}{1 - \rho \bar{b}(k)} e^{i k \cdot (r - r')} \quad (7.8)$$

となる。

Ornstein-Zernikeの式(6.5)から、一様系では、一般に、

$$\bar{v}(k) = \bar{c}(k) + \rho \bar{c}(k) \bar{v}(k) \quad (7.9)$$

すなわち

$$\bar{v}(k) = \frac{\bar{c}(k)}{1 - \rho \bar{c}(k)} \quad (7.10)$$

が成り立つ。したがって、圧縮率の式(2.13)は

$$\beta^{-1} \kappa = \frac{1}{\rho} + \frac{\bar{c}(0)}{1 - \rho \bar{c}(0)} \quad (7.11)$$

となる。圧縮率は $\rho = \bar{c}(0)^{-1}$ のときに発散する。一様系は、一般に、ある k に対し $\rho = \bar{c}(k)^{-1}$ となるとき、 $\bar{v}(k)$ が発散し不安定となると考えられる。リング近似、チェイン近似では、ある k に対し $\rho = \bar{b}(k)^{-1}$ となると、系は不安定となる。近似は、すべての k に対し $\rho < \bar{b}(k)^{-1}$ とき、したがって $\rho < 1/B$ でのみ意味があると考えられる。

c) HNC 近似

節5では、(6.5), (6.7), (6.9), (6.10)で $v(r, r')$, $c(r, r')$, $w(r, r')$, $x(r, r')$ を決めると、2体分布関数は(6.6)で計算される。 $x(r, r') = 0$ とおき、(6.9)を除く近似はHNC近似と呼ばれる。この近似は短距離での剛体力が重要ではない系で有効である。この系に対する $\ln \Xi$ は(6.12)で $X=0$ とおいた式となる。この式は(3.16)の最大値を取られるもの、 $\{ \}$ の中味の形をしているので、これを最大にするという条件で $\rho^{(1)}(\cdot)$, $v(\cdot, \cdot)$ を求めることができる。この最大性を積極的に取り入れた計算はなされていない。

$c_s(r, r')$ を

$$c_s(r, r') = \{v(r, r') \text{ 中のボトルネックのある図形の和}\} \quad (7.12)$$

とすると、(6.5), (6.7)は

$$v(r, r') = c(r, r') + c_s(r, r') \quad (7.13)$$

$$w(r, r') = x(r, r') + c_s(r, r') \quad (7.14)$$

となる。これを(6.10)に代入すると

$$c(r, r') = \exp\{-\beta\phi(r, r') + x(r, r') + c_s(r, r')\} - 1 - c_s(r, r') \quad (7.15)$$

$$= b(r, r') \{1 + c_s(r, r')\} + \{1 + b(r, r')\} \times \{\exp[x(r, r') + c_s(r, r')] - 1 - c_s(r, r')\} \quad (7.16)$$

となる。(7.15), (6.9), (7.13)が $c(r, r')$, $x(r, r')$, $c_s(r, r')$ を決める式になる。

$x(r, r')=0$ とおく近似、すなわちHNC近似では、(7.16)は

$$c(r, r') = b(r, r') \{1 + c_s(r, r')\} + \{1 + b(r, r')\} \times \{e^{c_s(r, r')} - 1 - c_s(r, r')\} \quad (7.17)$$

となる。

d) PY 近似

(7.16)は

$$c(r, r') = b(r, r') \{1 + c_s(r, r')\} + \{1 + b(r, r')\} \{x(r, r') + [r \text{ と } r' \text{ の白丸を因子が } c_s(r, r') \text{ の2本以上のボンドで結ばれている図形の和} + \dots]\}$$

となる。ここで、因子 $c_s(r, r')$ のボンドが2本以上ある図形を考える。 r にある白丸に

因子 $c(r, \cdot)$ のボンドで結ばれた黒丸の一对以上の間を因子 $b(\cdot, \cdot)$ のボンドで結ぶ図形が、HNC 近似で省略された $x(r, r')$ の項に存在している。相互作用に剛体部分がある系では、そのボンドの $b(\cdot, \cdot)$ が -1 の値を取る場合が重要であると考えられる。この $b(\cdot, \cdot)$ を -1 とおくと、 $x(r, r')$ のそれらの項は、今考えている $c_s(r, r')$ のボンドが 2 本以上ある項を打ち消す。したがって、これらの項を無視すると

$$c(r, r') = b(r, r') \{1 + c_s(r, r')\} \quad (7.18)$$

となる。この近似は PY 近似と呼ばれる近似である。短距離での剛体力が重要である系では HNC 近似よりよいことが知られている。

HNC 近似、PY 近似は、古典気体、液体について気体、液体の相転移を示す。

8. 多成分系

2 種類以上の粒子からなる体系の性質を論じるときには、1 つの粒子の配置が、その種類 ν と位置 r の組で指定されることになる。 r についての積分 $\int dr$ は、種類 ν についての和と r についての積分 $\sum_{\nu} \int dr$ でおきかえられる。 $z(r)$ は $z_{\nu}(r) = z \exp\{-\beta\phi_{\nu}(r)\}$ となる。外場がない系では、 $\phi_{\nu}(r)$ は r に依存しないが、 ν には依存する。 $z_{\nu}(r)$ は ν にのみ依存する。これを z_{ν} で表す。1 体分布関数は $\rho_{\nu}^{(1)}(r)$ と書かれ、2 体分布関数は $\rho_{\nu\nu}^{(2)}(r, r')$ と書かれる。一様系では $\rho_{\nu}^{(1)}(r)$ は ν のみに依存し、 ρ_{ν} と書かれ、 $\rho_{\nu\nu}^{(2)}(r, r')$ は r と r' に差 $r - r'$ の形でのみ依存する。

9. 剛体力のない系

相互作用に剛体部分のない系では、(7.15) を

$$c(r, r') = -\beta\phi(r, r') + \exp\{-\beta\phi(r, r') + x(r, r') + c_s(r, r')\} - 1 + \beta\phi(r, r') - c_s(r, r') \quad (9.1)$$

と表すことができる。第 0 近似として

$$c(r, r') = -\beta\phi(r, r') \quad (9.2)$$

とするとき、第 0 近似の $v(r, r')$ は

$$v(r, r') = -\beta\phi(r, r') + c_s(r, r') \quad (9.3)$$

であるが、これによる展開が $b(\cdot, \cdot)$ 又は $-\beta\phi(\cdot, \cdot)$ による展開より収束がよければいいに用いられる。

10. 電解質

何種類かのイオンがあって、相互作用が

$$\phi_{\nu\nu'}(r, r') = \frac{e_{\nu} e_{\nu'}}{|r - r'|} \quad (10.1)$$

で与えられるとする。\$e_{\nu}\$ は種類 \$\nu\$ のイオンの電荷である。この系の第2ビリアル係数は

$$\frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \rho_{\nu} \rho_{\nu'} \frac{1}{V} \iint [\exp\{-\beta\phi_{\nu\nu'}(r, r')\} - 1] dr dr' \quad (10.2)$$

で与えられる。\$-\beta\phi_{\nu\nu'}(r, r')\$ のべきに展開すると、1次の項は、中性の系では中性の条件 \$\sum_{\nu} \rho_{\nu} e_{\nu} = 0\$ のために0となる。2次の項は発散である。近距離ではイオンのコア(芯)の影響を考慮しないと発散する。

直接相関関数 \$c_{\nu\nu'}(r, r')\$ を \$-\beta\phi_{\nu\nu'}(r, r')\$ とおく近似では、

$$\tilde{c}_{\nu\nu'}(k) = -\beta e_{\nu} e_{\nu'} / k^2$$

となり、2体分布関数は

$$\tilde{v}_{\nu\nu'}(k) = -\beta e_{\nu} e_{\nu'} / (k^2 + \kappa_{sc}^2) \quad (10.3)$$

$$v_{\nu\nu'}(r, r') = -\frac{\beta e_{\nu} e_{\nu'}}{|r - r'|} \exp(-\kappa_{sc} |r - r'|) \quad (10.4)$$

$$\kappa_{sc}^2 = \beta \sum_{\nu} \rho_{\nu} e_{\nu}^2 \quad (10.5)$$

となる。この近似は Debye-Hückel の近似と呼ばれる。この近似では \$v_{\nu\nu'}(r, r')\$ は短距離力となるので、\$\rho_{\nu}, v_{\nu\nu'}(r, r')\$ による展開は収束する。

付録 1. \$\ln \Xi = pV / k_B T\$

先ず(1.11)を導く。系の容器は3辺が \$L_x, L_y, L_z\$ である直方体であるとする。粒子の座標 \$r = (x, y, z)\$ を \$Lr' = (L_x x', L_y y', L_z z')\$ で表す。ここで

$$0 < x' < 1, \quad 0 < y' < 1, \quad 0 < z' < 1$$

とする。(1.10)の \$\langle Q(N, r^N) \rangle\$ は

$$\begin{aligned} \langle Q(N, r^N) \rangle &= \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} (L_x L_y L_z)^N \\ &\quad \times \int_{V_1^N} Q(N, (Lr')^N) \rho(N, (Lr')^N) dr'^N \\ &\equiv \langle Q(N, (Lr')^N) \rangle_{V_1} \end{aligned}$$

と書かれる。ここで、 V_1^N は3N個の変数について(0, 1)で取られることを表す。 L_x で微分すると

$$\frac{\partial}{\partial L_x} \langle Q(N, r^N) \rangle = \langle \frac{\partial}{\partial L_x} Q(N, (Lr')^N) \rangle_{V_1} + \int_{V_1^N} Q(N, (Lr')^N) \frac{\partial}{\partial L_x} \{ (L_x L_y L_z)^N \rho(N, (Lr')^N) \} dr'^N$$

となる。 $\rho_i(N, r^N)$ に関する変分原理(1.5)を考慮すると、(1.7)の L_x による微分は

$$\frac{\partial}{\partial L_x} k_B T \ln \Xi = \langle \frac{\partial}{\partial L_x} E(N, (Lr')^N) \rangle_{V_1}$$

となる。この右辺は、圧力 p と解釈されるので、

$$\delta(k_B T \ln \Xi) = p(L_y L_z \delta L_x + L_z L_x \delta L_y + L_x L_y \delta L_z) = p \delta V$$

したがって

$$\partial(k_B T \ln \Xi) / \partial V = p$$

が得られる。 p は μ, T で決まり、 V によらないので $k_B T \ln \Xi = pV$ が得られる。

謝辞

田中和之君には、この原稿の草稿を読み、数々の助言をいただいた。感謝する。

文献

- 1) T. Morita: Theory of Classical Fluids: Hyper-Netted Chain Approximation.
 - I. — Formulation for a One-Component System —.

Prog. Theor. Phys., 20 (1958), 920-938
 - II. — Formulation for Multi-Component Systems —.

Prog. Theor. Phys., 21 (1959), 361-382
 - III a. — A New Integral Equation for Pair Distribution Function —.

Prog. Theor. Phys., 23 (1960), 175-176
 - III. — A New Integral Equation for Pair Distribution Function —.

Prog. Theor. Phys., 23 (1960), 829-845
- 2) T. Morita: Equation of States of High Temperature Plasma.

Prog. Theor. Phys., 22 (1959), 757-774
- 3) T. Morita and K. Hiroike: Integral Equation for Pair Distribution Function.

Prog. Theor. Phys., 23 (1960), 385-387

4) T. Morita and K. Hiroike: A New Approach to the Theory of Classical Fluids.

I. Prog. Theor. Phys., 23 (1960), 1003-1027

III a. Prog. Theor. Phys., 24 (1960), 679-681

III. — General Treatment of Classical Systems —.

Prog. Theor. Phys., 25 (1961), 537-578

5) T. Morita: An Interpolation of the HNC and PY Integral Equations for Classical Fluids.

Prog. Theor. Phys., 41 (1969), 339-349

6) K. Hiroike and T. Morita: Pressure of Fluid Mixtures in the Generalized Percus-Yevick Approximation.

J. Chem. Phys., 52 (1970), 5489