

Strongly Coupled Coulomb Fluids: Lower Bound Approach to van der Waals Theory

高知工科大学 古沢 浩¹

1 導入

DNA、タンパク質あるいは荷電膜の周りに分布した解離イオン系は、カウンターイオン系の代表例である。本稿では、このようなマクロイオンから解離したカウンターイオン系を取り扱う。理論的には、カウンターイオン系は1成分プラズマ系の一つと見なすことができる。このことについて、もう少し詳しく説明しよう。

1成分プラズマ系とは、同符号・点電荷の多体系と動かない反対符号の背景電荷からなるシステムの総称である。通常の1成分プラズマ系の背景電荷は、系全体に均一分布しており、その電荷密度は系全体の点電荷量の総和を打ち消すように設定される。このような従来型1成分プラズマ系については、これまで、液体金属や脱塩溶媒中の荷電コロイド系の最も単純化されたモデル系として、膨大な理論的・計算機実験的研究が行われてきた [1]。一方、カウンターイオン系を1成分プラズマ系として見たとき、通常系とは背景電荷の分布が異なる。すなわち、カウンターイオン系の背景電荷はマクロイオン表面に局在分布している。カウンターイオン系は、背景電荷が局在した“不均一な1成分プラズマ系”なのである。

カウンターイオンとマクロイオン間の静電的相互作用が大きくない弱結合系の場合には、いわゆる電気二重層の範囲にカウンターイオンが3次元分布しており、上述の様なプラズマ系としての位置づけを意識する必要は低い。しかしながら、本稿で扱う強結合系では、カウンターイオンはマクロイオン表面に局在しており、カウンターイオン系をマクロイオン表面を背景場とする“1成分プラズマの2次元系”として記述できる理論的枠組が必要となる。例えば、強結合極限のカウンターイオン系はマクロイオン表面上で2次元のウィグナー結晶を形成することが、近年の計算機実験により確認されている。

以上より、強結合カウンターイオン系の理論は以下のことを記述できなくてはならないことがわかる：

- 強結合極限における、カウンターイオンのマクロイオン表面上への局在化。
- 2次元プラズマの強結合系で知られている熱力学的・構造的特性の再現。

近年、上記要件のうちの1部を満たす強結合理論がいくつか提案されている。本稿では、これらの様々な強結合理論が統一可能であることを示す。具体的には、1組の自己無撞着場方程式に対する近似バリエーションにより様々な強結合理論が展開できることを明らかにする。さらに、本稿では詳述しなかったが、今回提示する強結合系の統一理論は、上記2番目の要件充足に適した形式である点も強調しておく。

¹E-mail: frusawa.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

2 様々な強結合理論の統一化

従来のカウンターイオン系の強結合理論を、平均場近似の採用・不採用で分類することにしよう。ここでは両タイプの理論の代表例を紹介する。強結合系への平均場近似の適用不可という立場の代表例としては、Netz-Moreira により提案された不均一ビリアル理論がある [2]。本理論では、マクロイオンの作り出すポテンシャル下でのビリアル展開が強結合展開と等価であり、強結合極限では第2ビリアル係数以降全てが消えることが示された。一方、強結合系でも平均場近似が有効である、という立場の代表理論として Weeks らが提案する局所分子場理論がある [3]。本理論では、クーロン相互作用ポテンシャルをアドホックに短距離と長距離ポテンシャルに2分割する。長距離ポテンシャルの寄与は平均場方程式で見積もり、また短距離ポテンシャルの寄与は、前述の平均場方程式より得られた外場下でのモンテカルロシミュレーションにより計算される。

両タイプの理論とも、強結合系のモンテカルロシミュレーションの結果とよく一致した結果を与える。すなわち、同符号の平行荷電板間に働く長距離引力、ならびに1枚の平行板周りでの Poisson-Boltzmann 近似の分布とは全く異なるカウンターイオン分布について、シミュレーション結果とよく一致した計算結果を与える。全く立場の異なる両タイプの理論が、共に強結合系特有の特質を再現することから、これらの強結合理論の背後には、両者を統一する枠組みが存在することが示唆される。

本稿で提示するのは、そのような強結合系の統一理論である。概要を下図に示す。

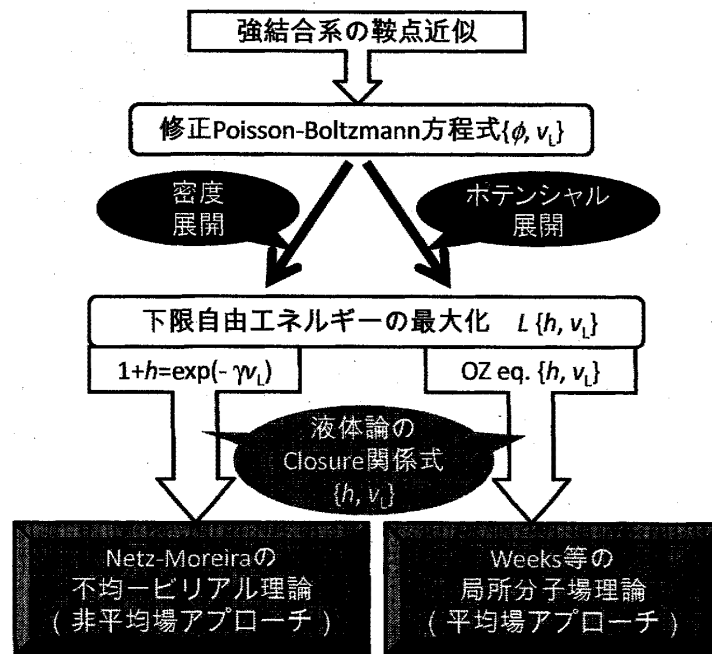


図 1: 強結合理論の統一スキーム ϕ はポテンシャル場、 v_L は最適化すべきクーロンポテンシャルの長距離寄与分、 γ は 2 次元プラズマ系の結合定数、 h は密度-密度相関関数である。また OZ eq. はオルシュタイン-ゼルニケ (Orstein-Zernike) 方程式の略号である。 ϕ 、 v_L と h の 3 つの未知数があるので、修正 Poisson-Boltzmann 方程式、下限自由エネルギーの変分方程式、および液体論の基本式である Closure 関係式の 3 つの方程式を連立する必要がある。強結合の代表理論 2 つの形式的相違は、下限自由エネルギーの摂動展開法の違いにより説明される。

3 自己無撞着場方程式

我々の統一理論のポイントは、下記2点にある。

I. $v = v_S + v_L$ のように分割されたクーロンポテンシャルのうち、長距離寄与分の相互作用ポテンシャル v_L を参照系とすることで得られる、自由エネルギー下限 $\mathcal{L}$ に関する不等式 [4] を利用している。この下限不等式に基づいた変分原理により、従来理論のアドホックなクーロンポテンシャル分割が基礎づけられる。

II. 弱結合系の平均場方程式 (Poisson-Boltzmann 方程式) が強結合域で適用できないことと、強結合域での鞍点近似の妥当性の可否とは別の問題である。実際、標準的な場の理論的定式化に沿って、強結合カウンターイオン系に適した鞍点近似を展開することが可能である。

以上の新しいアプローチを経由した結果、Netz-Moreira の不均一ビリアル理論、ならびに Weeks らの局所分子場理論という見掛け上全く異なる理論形式を、自由エネルギーの近似法を変更するだけで、下記のような形式を有する単一の自己無撞着場方程式セットから導出できることが示された。

$$\bullet \text{修正 Poisson - Boltzmann 方程式} \quad \phi(\mathbf{r}) = z \int_{\mathbf{r}'} v_L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-\gamma\phi(\mathbf{r}') - \gamma J(\mathbf{r}')}$$

$$\bullet \text{変分方程式} \quad \frac{\mathcal{L}\{v_L; h\}}{\delta v_L} = 0$$

$$\bullet \text{OZ 方程式 (} c \text{ の定義式)} \quad h(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') = c(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') + z \int_{\mathbf{r}'} c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-\gamma\phi(\mathbf{r}') - \gamma J(\mathbf{r}')} h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'').$$

$$\bullet \text{Closure 関係式} \quad 1 + h(r) = \exp[-\beta v(r) - c(r) + h(r) - b(r)]$$

ここで、 γ は 2 次元プラズマ系の結合定数、 ϕ はカウンターイオン由来の自己無撞着に決定されるポテンシャル場、 J はマクロイオン由来のポテンシャル場、 $\ln z$ は化学ポテンシャル、 $h(r)$ は密度-密度分布関数、 $c(r)$ は直接相関関数、 $b(r)$ はブリッジ関数である。4 変数 (ϕ, v_L, h, c) に対する 4 元連立方程式となっている。例えば、 $b(r) = 0$ と置く HNC 近似を考えると、4 変数であることが明瞭となる。

4 結語

本稿で提示した下限変分原理にもとづく定式化は、従来の液体論との整合性が非常に良い。このことは、長距離相互作用系については場の理論的に考慮し短距離相互作用系については液体論的に考慮する、ということを実行可能であることを意味しており、クーロン系以外のマルチスケール系のシームレスな取扱いに対する、本理論の有効性を示唆している。

参考文献

- [1] S. Ichimaru, Rev. Mod. Phys. **54**, 1017 (1982), and references therein.
- [2] A. G. Moreira and R. R. Netz, Eur. Phys. J. E **8**, 33 (2002).
- [3] J. M. Rodgers, C. Kaur, Y.-G. Chen and J. D. Weeks, Phys. Rev. Lett. **97**, 097801 (2006).
- [4] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, London, 1986).