

枯渴力を考慮した剛体球混合系の構造の解析

令和3年度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻
刈谷昇汰

目次

第1章	序論	3
1.1	動機背景・目的	3
1.2	研究方針	4
第2章	本論	5
2.1	動径分布関数	5
2.2	剛体球混合系	5
2.3	枯渇力を考慮した状態方程式の導出	6
2.3.1	壁面付近における状態方程式	7
2.3.1.1	粒子間の枯渇力とそのポテンシャル	7
2.3.1.2	粒子と壁面の間枯渇力とそのポテンシャル	8
2.3.1.3	一次近似	9
2.3.1.4	二次近似	9
2.3.1.5	スケールド粒子理論変数の導入	17
2.3.2	ビリアル状態方程式	19
2.3.2.1	多成分系	19
2.3.2.2	スケールド粒子理論変数の導入	22
2.4	基本測度理論	22
2.4.1	荷重関数・荷重密度	23
2.4.2	自由エネルギー汎関数	26
2.5	動径分布関数の導出	28
第3章	結論	33
3.1	結果	33
3.2	まとめ	35
3.3	今後の課題	37
付録A	MCSL 方程式	38
A.1	定義	38

A.2	スケールド粒子理論変数の導入	39
-----	----------------------	----

第 1 章 序論

1.1 動機背景・目的

多成分流体の物理を理解することは多くの異なる成分で構成されている系の現象を調べる上で重要である。それぞれの成分は相互作用によって影響を及ぼし合っているため、このような多成分の現象を研究する上では相互作用による粒子間の相関を理解する必要がある。

流体において粒子間の相関は多体密度分布によって表すことができる。正確な密度分布を得る方法のひとつとして、粒子の運動方程式を解くことで粒子配置を求める分子動力学法や乱数を用いた統計的手法から粒子配置を求めるモンテカルロ (MC) 法などの分子シミュレーションがある。シミュレーションを用いた方法では、理論からの導出よりも詳細な情報が得られるという利点があるが、粒子数が膨大になる場合は計算に時間がかかり計算が可能な系が有限なものに限られるなどの短所がある。一方で、理論から導出する方法ではシミュレーションによる方法よりも短時間で計算でき、無限に大きい系を扱うことができる。われわれの研究ではシミュレーションのように正確な密度分布を表すために理論的手法を用いる。

多体密度分布がわかれば液体の構造を把握できるが、二体密度分布関数で十分であると分かっている [2, 第 2.5 節]。系が一様で等方的な場合、この分布関数は動径方向だけの関数 (後述第 2.1 節) であり、動径分布関数 (RDF) と呼ばれる。RDF はある粒子からの距離 r に粒子を見出す確率を表し、そのピークの大きさや関数の形から粒子間の相関の強さを見ることができる。RDF を求める方法として Percus-Yevick (PY) 理論に代表される近似理論があるが、RDF が負になることがあり、物理的ではない。本研究ではこの問題点を改善するために、理論的に RDF が非負である篠本の方法 [1] を用いて RDF を求めることで、多成分系流体について研究する。

1.2 研究方針

本研究では、扱う対象とする混合系として、半径の異なる剛体球を混合した系を選ぶ。剛体球同士が接近したときに、剛体球が持つ他の粒子中心が侵入できない領域である排除体積が重なることで枯渇力が生じる。枯渇力による剛体球同士の相関を RDF で示すことができ、状態方程式を求めることができる。しかし、この方法で求められる RDF は枯渇力がない距離、すなわち排除体積が重ならない距離では突然相関がなくなってしまう。そこで自然に相関が減衰するような RDF を求めるため、われわれは White Bear 基本測度理論 (FMT) を用いることで長距離まで相関が表せるように理論を構築する。

White Bear FMT では、状態方程式から荷重密度を用いた次元解析によって、自由エネルギー汎関数を導くことができる。荷重密度はスケールド粒子理論 (SPT) 変数に関連した関数であり、状態方程式は SPT 変数で書き直すことができる。さらに密度汎関数理論においては、自由エネルギー汎関数を密度分布関数に関して最小化することで熱平衡状態における密度分布すなわち RDF を求めることができる。

本研究では混合系における物理的に自然な RDF を導くことを目的とする。その手法として、枯渇力を考慮した RDF を用いた状態方程式を求める。さらに、状態方程式に SPT 変数を導入することで、White Bear FMT を通して長距離まで RDF を導く。

第2章 本論

2.1 動径分布関数

粒子 1, 2 の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ を用いた n 粒子分布関数 $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ の定義 [2, 式 (2.5.8)] から、二体分布関数 $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は 2 粒子密度 $\rho^{(2)}$ を 1 粒子密度 $\rho^{(1)}$ によって無次元化した量であり、

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\prod_{i=1}^2 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.1)$$

と表せる。系が一様で等方な場合、二体分布関数は動径 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ だけの関数である。このとき二体分布関数を動径分布関数 (RDF) と呼び、単に $g(r)$ と書く。この $g(r)$ は任意の粒子中心からの距離 r から $r + dr$ の球殻内に粒子を見いだす確率を表す関数であり、その粒子数は平均的に $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ である。 $g(r)$ は粒子の中心間距離が半径の和、すなわち接触するよりも短い距離のとき零になり負の相関を表す。接触する距離では相関が強く表れるため $g(r)$ はピークを持つが、距離が大きくなると次第に相関が小さくなっていき $g(r)$ は 1 に近づく。このように RDF の関数形から液体の相関がわかる。われわれの研究では混合系の RDF を求める理論を構築する。

2.2 剛体球混合系

RDF を求めるために粒子間の相互作用を考える。液体において短距離で働く強い斥力は液体の構造に与える影響が大きく、長距離引力の影響は小さい。そこでわれわれの研究では短距離斥力を持つ単純なモデルとして剛体球系を考える。半径が異なる剛体球は異なる種類の剛体球であるとし、剛体球種を整数 $1, 2, \dots$ で指定することにして、 i, j などで表す。2 つの剛体球 a および b の半径をそれぞれ R_a および R_b とし、a と b の中心間距離を r とする。その周囲に種類 i の剛体球が分布しているとし、その半径を R_i とする。このとき a および b の周囲には、 i の中心が侵入できない排除体積が存在する。

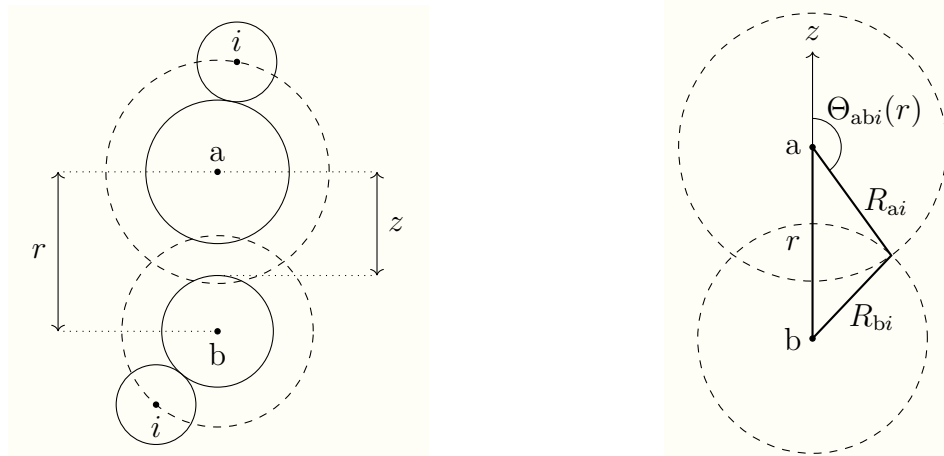


図 2.1 (左)剛体球 a および b の周囲には、剛体球 i の中心が侵入できない排除体積が存在する(破線)。剛体球 a と b の中心間距離を r とし、b 表面と a の中心との距離を z とする。(右)剛体球 a および b の排除体積の半径をそれぞれ R_{ai} および R_{bi} とすると、 $r < R_{ai} + R_{bi}$ のとき 2 つの排除体積が重なる。図のように選んだ z 軸から測った極角 θ が $[0, \Theta_{abi}(r)]$ の範囲では、a の排除体積表面は b の排除体積と重ならない。

および b の排除体積は、半径がそれぞれ $R_{ai} = R_a + R_i$ および $R_{bi} = R_b + R_i$ の球である(図 2.1 左参照)。

b が十分に遠いとき、球 a の排除体積表面に周囲の剛体球 i が及ぼす圧力の分布は球対称なので、a に働く合力は 0 である。しかし b が接近すると a の排除体積表面に b の排除体積が重なり、 i が a に接しない領域が生じて i が a に及ぼす圧力の分布は球対称ではなくなり、その結果として a と b の間に実効的な引力が生じる。このような引力を枯渇力と呼ぶ。われわれはこの枯渇力による相関の変化を RDF によって表す。

2.3 枯渇力を考慮した状態方程式の導出

本研究では状態方程式を求める方法として、二つの粒子間に枯渇力が働くことを用いて RDF を近似的に求めている篠本の方法 [1] を用いる。ここで求められる RDF は指数関数の形で表せるため明らかに非負であり、RDF が負になることがある PY 近似に比べ優れている。篠本の研究 [1] では一成分系の状態方程式だけを求めているため、本研究で多成分系の状態方程式に拡張する。

2.3.1 壁面付近における状態方程式

篠本の方法 [1] で求めているのと同様に粒子間および粒子と壁面の間における枯渴力を考慮して状態方程式を求める。

2.3.1.1 粒子間の枯渴力とそのポテンシャル

剛体球 b の存在によって a が受ける枯渴力を F_{ab} とし、これを求める。球 a の中心を原点にとり、図 2.1 右のように b から a の向きに z 軸を選び極角 θ をとると、a と b の排除体積は $r < R_{ai} + R_{bi}$ のとき $\theta \in [\Theta_{abi}(r), \pi]$ の範囲で重なり、 $r \geq R_{ai} + R_{bi}$ のときは排除体積が重ならない。余弦定理を使って

$$R_{bi}^2 = r^2 + R_{ai}^2 + 2rR_{ai} \cos \Theta_{abi}(r), \quad (r < R_{ai} + R_{bi}) \quad (2.2)$$

したがって

$$\cos \Theta_{abi}(r) = \begin{cases} -\frac{r^2 + R_{ai}^2 - R_{bi}^2}{2R_{ai}r}, & (r < R_{ai} + R_{bi}) \\ -1, & (r \geq R_{ai} + R_{bi}) \end{cases} \quad (2.3)$$

である。粒子種 i の分圧を p_i とする。極座標 (R_{ai}, θ, ϕ) で指定される粒子 a の排除体積表面上の点における微小な面積 $\Delta S = R_{ai}^2 \sin \theta \Delta \theta \Delta \phi$ には、直交座標表示で $-p_i \Delta S (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ の力がかかる。a の排除体積のうち $\theta \in [0, \Theta_{abi}(r)]$ の領域全体の寄与を求めると、力の x および y 成分は 0 になる。 z 成分は

$$F_{abi}(r) = -p_i R_{ai}^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\Theta_{abi}} d\theta \sin \theta \cos \theta \quad (2.4)$$

$$= \begin{cases} -\pi p_i R_{ai}^2 \left[1 - \left(\frac{r^2 + R_{ai}^2 - R_{bi}^2}{2R_{ai}r} \right)^2 \right] & (r < R_{ai} + R_{bi}) \\ 0 & (r \geq R_{ai} + R_{bi}) \end{cases} \quad (2.5)$$

である [1, 式 (2.2)]。この力によるポテンシャルは

$$\Phi_{abi}(r) = - \int_{\infty}^r F_{abi}(r') dr' \quad (2.6)$$

で求められ

$$\Phi_{abi}(r) = \begin{cases} -\frac{\pi p_i}{12r} [r - (R_{ai} + R_{bi})]^2 \\ \quad \times [r^2 + 2(R_{ai} + R_{bi})r - 3(R_a - R_b)^2] & (r < R_{ai} + R_{bi}) \\ 0 & (r \geq R_{ai} + R_{bi}) \end{cases} \quad (2.7)$$

である [1, 式 (2.3)、(2.4)]。

a と b の対分布関数 $g_{ab}(r)$ が、このポテンシャルによるボルツマン因子に等しいと見なすと

$$g_{ab}(r) = \exp \left[-\beta \sum_i \Phi_{abi}(r) \right] \quad (2.8)$$

である [1, 式 (2.7)]。ここで k をボルツマン定数、 T を絶対温度として $\beta = 1/kT$ であり、 i に関する和は全ての剛体球種にわたる和である。球 a が属する剛体球種のバルクでの密度を ρ_a^{bulk} とする。剛体球 b との間の枯渴力によって、b の近くでは a の密度は変調を受けるが、その効果は対分布関数 $g_{ab}(r)$ で記述できる。b からの距離 r の点で a の密度は

$$\rho_{a(b)}(r) = \rho_a^{\text{bulk}} g_{ab}(r) = \rho_a^{\text{bulk}} \exp \left[-\beta \sum_i \Phi_{abi}(r) \right] \quad (2.9)$$

となる。

2.3.1.2 粒子と壁面間の枯渴力とそのポテンシャル

$R_b \rightarrow \infty$ の極限で、剛体球 b は剛体壁と考えることができる。 R_a 、 R_i 、および剛体球 b 表面と a 中心との距離 z を一定に保ち $R_b \rightarrow \infty$ の極限をとる。 $r = z + R_b$ を使うと、式 (2.5) および式 (2.7) で与えられる $F_{abi}(r)$ および $\Phi_{abi}(r)$ は、それぞれ剛体壁から中心までの距離が z である剛体球 a が受ける力の z 成分 $F_{awi}(z)$ およびポテンシャル $\Phi_{awi}(z)$ になる (添字の b を wall の w に変更した)。これらの表式は

$$F_{awi}(z) = \begin{cases} -\pi p_i R_{ai}^2 \left[1 - \left(\frac{z - R_i}{R_{ai}} \right)^2 \right] & (z < R_{ai} + R_i) \\ 0 & (z > R_{ai} + R_i) \end{cases} \quad (2.10)$$

$$\Phi_{awi}(z) = \begin{cases} -\frac{\pi p_i}{3} [z - (R_a + 2R_i)]^2 (z + 2R_a + R_i) & (z < R_a + 2R_i) \\ 0 & (z > R_a + 2R_i) \end{cases} \quad (2.11)$$

となる [1, 式 (2.11)-(2.13)]。位置 z における密度は、式 (2.9) から

$$\rho_{a(w)}(z) = \rho_a^{\text{bulk}} \exp \left[-\beta \sum_i \Phi_{awi}(z) \right] \quad (2.12)$$

となる。

2.3.1.3 一次近似

分圧 p_i を一様な密度 ρ_i^{bulk} の理想気体で近似して

$$\beta p_i^{(1)} = \rho_i^{\text{bulk}} \quad (2.13)$$

とする [1, 式 (2.6)]。このときの枯渇力およびそのポテンシャルを、上付き添字 (1) をつけて表す。式 (2.5)、(2.7)、(2.10)、および (2.11) の p_i を $p_i^{(1)}$ で近似すると

$$F_{abi}^{(1)}(r) = \begin{cases} -\frac{\pi \rho_i^{\text{bulk}}}{\beta} R_{ai}^2 \left[1 - \left(\frac{r^2 + R_{ai}^2 - R_{bi}^2}{2R_{ai}r} \right)^2 \right] & (r < R_{ai} + R_{bi}) \\ 0 & (r \geq R_{ai} + R_{bi}) \end{cases}, \quad (2.14)$$

$$\Phi_{abi}^{(1)}(r) = \begin{cases} -\frac{\pi \rho_i^{\text{bulk}}}{12\beta r} [r - (R_{ai} + R_{bi})]^2 \\ \quad \times [r^2 + 2(R_{ai} + R_{bi})r - 3(R_a - R_b)^2] & (r < R_{ai} + R_{bi}), \\ 0 & (r \geq R_{ai} + R_{bi}) \end{cases}, \quad (2.15)$$

$$F_{awi}^{(1)}(z) = \begin{cases} -\frac{\pi \rho_i^{\text{bulk}}}{\beta} R_{ai}^2 \left[1 - \left(\frac{z - R_i}{R_{ai}} \right)^2 \right] & (z < R_a + 2R_i) \\ 0 & (z > R_a + 2R_i) \end{cases}, \quad (2.16)$$

$$\Phi_{awi}^{(1)}(z) = \begin{cases} -\frac{\pi \rho_i^{\text{bulk}}}{3\beta} [z - (R_a + 2R_i)]^2 (z + 2R_a + R_i) & (z < R_a + 2R_i) \\ 0 & (z > R_a + 2R_i) \end{cases} \quad (2.17)$$

となる。

2.3.1.4 二次近似

壁面付近、および剛体球付近での密度変調を考慮に入れて、ここまでの議論を再構成する。式 (2.5) および (2.10) では剛体球種 i の分圧 p_i は空間的に一様であるとしたが、圧力は密度の関数であるから密度が空間変化する場合は圧力も空間変化する。式

(2.5)、(2.10) に含まれる i の分圧は、詳しく述べると剛体球 a の排除体積表面の極座標 (R_{ai}, θ, ϕ) にある微小面積にかかる i の分圧であるから、その微小面積の位置における i の密度に依存する。その i の密度は、 a の排除体積表面であることによる補正因子：

$$\begin{aligned} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) &= \exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{aij}^{(1)}(R_{ai}) \right] \\ &= \exp \left[\frac{4\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} \frac{R_j^2 [3R_a R_i + (R_a + R_i)R_j]}{R_a + R_i} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

および壁面からの距離 $z + R_{ai} \cos \theta$ による補正因子：

$$\exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(z + R_{ai} \cos \theta) \right] \quad (2.19)$$

を乗じて

$$\rho_i^{(2)}(z + R_{ai} \cos \theta) = \rho_i^{\text{bulk}} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) \exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(z + R_{ai} \cos \theta) \right] \quad (2.20)$$

となる [1, 式 (2.20)]。ここでは一次近似から計算される補正因子に上付き添字 (1) をつけ、一次近似による補正を入れた量を二次近似と見なして上付き添字 (2) をつけた。ここでも篠本の方法 [1] に従い、圧力と密度の関係として理想気体の状態方程式を用いることにして、分圧の二次近似を

$$\beta p_i^{(2)}(z + R_{ai} \cos \theta) = \rho_i^{(2)}(z + R_{ai} \cos \theta) \quad (2.21)$$

とする [1, 式 (2.19)]。

これらの補正を入れた上で、壁面から z だけ離れた位置に中心を持つ剛体球が受ける力を求める。式 (2.10) の導出と同じく $r = z + R_b$ としたあと z を一定に保って $R_b \rightarrow \infty$ の極限をとり $F_{abi}^{(2)}(r)$ を $F_{awi}^{(2)}(z)$ とすると

$$F_{awi}^{(2)}(z) = -R_{ai}^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\Theta_{awi}(z)} d\theta p_i^{(2)}(z + R_{ai} \cos \theta) \sin \theta \cos \theta \quad (2.22)$$

である [1, 式 (2.18)]。ここで $\Theta_{awi}(z) = \lim_{R_b \rightarrow \infty} \Theta_{abi}(r)$ であり

$$\cos \Theta_{awi}(z) = \begin{cases} -\frac{z - R_i}{R_{ai}} & (z < R_a + 2R_i) \\ -1 & (z \geq R_a + 2R_i) \end{cases} \quad (2.23)$$

である。式 (2.22) の ϕ 積分を実行したあと (2.21) および (2.20) を用いると

$$F_{awi}^{(2)}(z) = -\frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} R_{ai}^2 g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) \times \int_0^{\Theta_{awi}(z)} d\theta \sin \theta \cos \theta \exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(z + R_{ai} \cos \theta) \right], \quad (2.24)$$

である。 $z + R_{ai} \cos \theta = \xi$ と変数変換し

$$\xi_{ai,0}(z) = z + R_{ai} \cos \Theta_{awi}(z) = \begin{cases} R_i & (z < R_a + 2R_i) \\ z - R_{ai} & (z \geq R_a + 2R_i) \end{cases} \quad (2.25)$$

とおくと式 (2.24) は

$$F_{awi}^{(2)}(z) = \frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) \int_{z+R_{ai}}^{\xi_{ai,0}(z)} d\xi (\xi - z) \exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) \right] \quad (2.26)$$

となる。ここで (2.17) から

$$\Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) = \begin{cases} -\frac{\pi \rho_j^{\text{bulk}}}{3\beta} [\xi - (R_i + 2R_j)]^2 (\xi + 2R_i + R_j) & (\xi < R_i + 2R_j) \\ 0 & (\xi \geq R_i + 2R_j) \end{cases} \quad (2.27)$$

である。

式 (2.26) に含まれる積分を評価する。式 (2.27) から $\Phi_{iwj}^{(1)}(\xi)$ が密度 ρ_j^{bulk} について一次であることから、被積分関数に含まれる指数関数を密度展開すると

$$\exp \left[-\beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) \right] = 1 - \beta \sum_j \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) + \mathcal{O}((\rho_j^{\text{bulk}})^2) \quad (2.28)$$

となる。これを式 (2.26) に含まれる積分に代入して、 ρ_j^{bulk} について 0 次の項を $A_{ai}(z)$ とすると

$$A_{ai}(z) = \int_{z+R_{ai}}^{\xi_{ai,0}(z)} d\xi (\xi - z) \quad (2.29)$$

$$= -\frac{1}{2} [(z + R_{ai})^2 - \xi_{ai,0}(z)^2] + z[z + R_{ai} - \xi_{ai,0}(z)] \quad (2.30)$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{2} (z - R_a - 2R_i)(z + R_a) & (z < R_a + 2R_i) \\ 0 & (z \geq R_a + 2R_i) \end{cases} \quad (2.31)$$

である。 ρ_j^{bulk} について 1 次の項を $B_{ai}(z)$ と書くと

$$B_{ai}(z) = -\beta \sum_j \int_{z+R_{ai}}^{\xi_{ai,0}(z)} d\xi (\xi - z) \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) = \frac{\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} I_{aij}(z), \quad (2.32)$$

である。ここで

$$I_{aij}(z) = \frac{3\beta}{\pi \rho_j^{\text{bulk}}} \int_{\xi_{ai,0}(z)}^{z+R_{ai}} d\xi (\xi - z) \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) \quad (2.33)$$

と定義した。式 (2.33) の被積分関数に含まれる $\Phi_{iwj}^{(1)}(\xi)$ は (2.27) のように領域 $\xi \geq R_i + 2R_j$ で 0 になるから、その領域を積分範囲から除外すると便利である。図 2.2 を参考にすると、式 (2.33) の積分範囲の上端は

$$\xi_{ai,1}(z) = \begin{cases} z + R_{ai} & (z < 2R_j - R_a) \\ R_i + 2R_j & (z \geq 2R_j - R_a) \end{cases} \quad (2.34)$$

と書ける。積分範囲 $[\xi_{ai,0}(z), \xi_{ai,1}(z)]$ の全体で被積分関数が 0 になる場合、つまり $z \geq R_a + 2(R_i + R_j)$ では $I_{aij}(z) = 0$ である。 $z < R_a + 2(R_i + R_j)$ では

$$\begin{aligned} I_{aij}(z) &= \frac{3\beta}{\pi \rho_j^{\text{bulk}}} \int_{\xi_{ai,0}(z)}^{\xi_{ai,1}(z)} d\xi (\xi - z) \Phi_{iwj}^{(1)}(\xi) \quad (2.35) \\ &= -\frac{1}{5} [\xi_{ai,1}^5(z) - \xi_{ai,0}^5(z)] + \frac{1}{4} (z + 3R_j) [\xi_{ai,1}^4(z) - \xi_{ai,0}^4(z)] \\ &\quad - [R_j z - R_i(2R_j + R_i)] [\xi_{ai,1}^3(z) - \xi_{ai,0}^3(z)] \\ &\quad - \frac{1}{2} (2R_j + R_i) [3R_i z + (2R_j + R_i)(R_j + 2R_i)] [\xi_{ai,1}^2(z) - \xi_{ai,0}^2(z)] \\ &\quad + (2R_j + R_i)^2 (R_j + 2R_i) z [\xi_{ai,1}(z) - \xi_{ai,0}(z)] \\ &\quad (z < R_a + 2(R_i + R_j) \text{ のとき}), \end{aligned} \quad (2.36)$$

となる。

式 (2.26) 以降の計算をまとめて

$$F_{awi}^{(2)}(z) = \frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) [A_{ai}(z) + B_{ai}(z)] \quad (2.37)$$

$$= \frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) \left[A_{ai}(z) + \frac{\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} I_{aij}(z) \right] \quad (2.38)$$

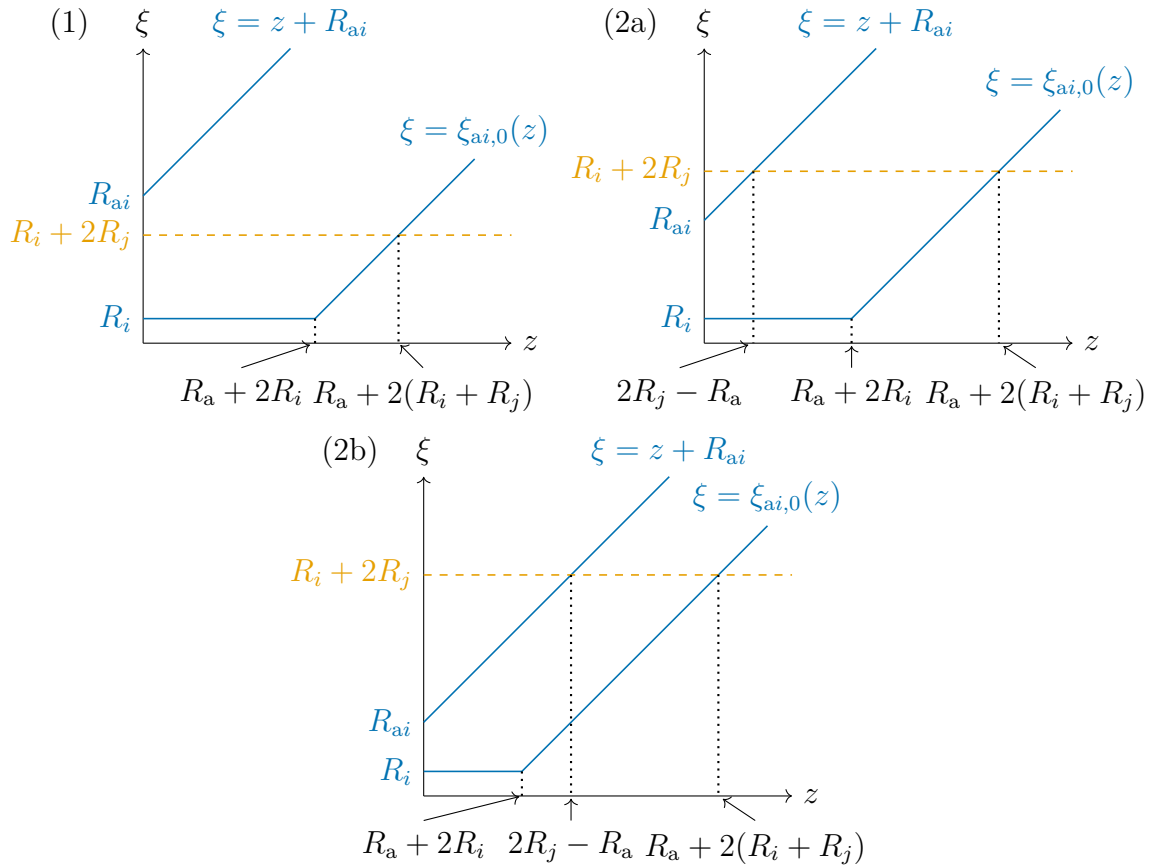


図 2.2 式 (2.33) の変数 ξ による積分範囲は z に依存しており、その下端および上端はそれぞれ $\xi = \xi_{ai,0}$ および $\xi = z + R_{ai}$ である。図では青実線で示した。被積分関数は $\xi = R_i + 2R_j$ (オレンジ点線) より下だけで値をとり、それより上では 0 である。 $z > R_a + 2(R_i + R_j)$ の領域では積分範囲内で被積分関数が常に 0 なので $I_{aij}(z)$ も 0 である。(1): $R_i + 2R_j \leq R_{ai}$ つまり $R_j \leq R_a/2$ の場合、積分範囲の上端を $\xi = R_i + 2R_j$ に変更してよい。(2a) および (2b): $R_i + 2R_j > R_{ai}$ つまり $R_j > R_a/2$ の場合、積分範囲の上端を、 $z < 2R_j - R_a$ では $z + R_{ai}$ に、 $z \geq 2R_j - R_a$ では $\xi = R_i + 2R_j$ に変更してよい。これら 3 つの図の場合を合わせると、積分範囲の上端は (2.34) で定義される $\xi_{ai,1}(z)$ になる。

となる。ここで $A(z)$ および $I_{aij}(z)$ はそれぞれ (2.31) および (2.36) であり、これらの式に含まれる $\xi_{ai,0}(z)$ および $\xi_{ai,1}(z)$ はそれぞれ (2.25) および (2.34) である。

式 (2.38) の力 $F_{awi}^{(2)}(z)$ によるポテンシャルは

$$\Phi_{awi}^{(2)}(z) = - \int_{\infty}^z F_{awi}^{(2)}(z') dz' \quad (2.39)$$

で求められる。式 (2.39) に (2.38) を代入して計算するが、以下では A_{ai} および I_{aij} の積分を個別に求める。

式 (2.31) から $z \geq R_a + 2R_i$ のとき A_{ai} の積分は 0 であり、 $z < R_a + 2R_i$ のとき

$$- \int_{\infty}^z A_{ai}(z') dz' = \int_z^{R_a+2R_i} A_{ai}(z') dz' = -\frac{1}{6}(z - R_a - 2R_i)^2(z + 2R_a + R_i) \quad (2.40)$$

である。

$z \geq R_a + 2(R_i + R_j)$ では $I_{aij}(z)$ の積分は 0 である。 $z < R_a + 2(R_i + R_j)$ では

$$J_{aij}(z) \equiv - \int_{\infty}^z I_{aij}(z') dz' = \int_z^{R_a+2(R_i+R_j)} I_{aij}(z') dz' \quad (2.41)$$

を計算すればよい。その結果を図 2.2 の (1)、(2a)、および (2b) の場合に区分して求める。各場合に応じて、 $J_{aij}(z)$ にそれぞれ (1)、(2a)、および (2b) の上付き添字をつける。

1. $R_j \leq R_a/2$ 、つまり図 2.2 の (1) の場合

(a) $z \in [R_a + 2R_i, R_a + 2(R_i + R_j))$ のとき

$$J_{aij}^{(1)}(z) = \frac{1}{120}[z - R_a - 2(R_j + R_i)]^4 \left[z^2 + 2(2R_a + R_j + 4R_i)z - 5R_a^2 + 2R_a(8R_j + 5R_i) - 2(4R_j - 5R_i)(R_j + R_i) \right] \quad (2.42)$$

(b) $z \in [R_a, R_a + 2R_i)$ のとき

$$J_{aij}^{(1)}(z) = -R_j^3 \left\{ 2(R_j + 2R_i)z^2 - \frac{4}{5}(3R_j^2 + 10R_jR_i + 10R_i^2)z + \frac{2}{15} \left[-15R_a^2(R_j + 2R_i) - 30R_aR_i(R_j + 2R_i) + 2R_j(4R_j^2 + 15R_jR_i + 15R_i^2) \right] \right\} \quad (2.43)$$

である。特に壁面に粒子 a が接触するとき

$$J_{aij}^{(1)}(R_a) = -\frac{4R_j^3}{15} \left[3R_a(3R_j^2 + 15R_jR_i + 20R_i^2) - R_j(4R_j^2 + 15R_jR_i + 15R_i^2) \right]. \quad (2.44)$$

2. $R_j > R_a/2$ の場合

(a) $R_j \leq R_a + R_i$ 、つまり図 2.2 の (2a) の場合

- i. $z \in [R_a + 2R_i, R_a + 2(R_i + R_j))$ のとき、 $J_{aij}^{(2a)}(z)$ の表式は式 (2.42) 右辺に一致する。
- ii. $z \in [2R_j - R_a, R_a + 2R_i)$ のとき、 $J_{aij}^{(2a)}(z)$ の表式は式 (2.43) 右辺に一致する。
- iii. $z \in [R_a, 2R_j - R_a)$ のとき

$$J_{aij}^{(2a)}(z) = -\frac{1}{120}(z + R_a)^2 \left\{ z^4 - 2(R_a + 3R_j)z^3 - [12R_a^2 + 6(5R_i - 2R_j)R_a + 30R_i(R_j + R_i)]z^2 - [14R_a^3 + (60R_i - 42R_j)R_a^2 + 60R_i(R_i - 3R_j)R_a - 80R_j(R_j^2 + 3R_jR_i + 3R_i^2)]z - [5R_a^4 + 6(5R_i - 4R_j)R_a^3 + 30R_i(R_i - 7R_j)R_a^2 + 80R_j(2R_j^2 + 6R_jR_i - 3R_i^2)R_a + 240R_j^2R_i(R_j + 3R_i)] \right\}. \quad (2.45)$$

特に壁面に粒子 a が接触するとき

$$J_{aij}^{(2a)}(R_a) = \frac{4}{15}R_a^2 \left[4R_a^4 + 3(5R_i - 3R_j)R_a^3 + 15R_i(R_i - 3R_j)R_a^2 + 10R_j(R_j^2 + 3R_jR_i - 6R_i^2)R_a + 30R_j^2R_i(R_j + 3R_i) \right] \quad (2.46)$$

(b) $R_j > R_a + R_i$ 、つまり図 2.2 の (2b) の場合

- i. $z \in [2R_j - R_a, R_a + 2(R_i + R_j))$ のとき、 $J_{aij}^{(2b)}(z)$ の表式は式 (2.42) 右辺に一致する。

ii. $z \in [R_a + 2R_i, 2R_j - R_a)$ のとき

$$J_{aij}^{(2b)}(z) = \frac{2}{15}(R_a + R_i)^3 \left\{ 5z^3 - 15R_j z^2 + 3[R_a^2 + 2R_a R_i - 2R_i(5R_j + 2R_i)]z - 3R_a^2 R_j - 6R_a R_j R_i + 2(10R_j^3 + 30R_j^2 R_i + 21R_j R_i^2 + 5R_i^3) \right\} \quad (2.47)$$

iii. $z \in [R_a, R_a + 2R_i)$ のとき、 $J_{aij}^{(2b)}(z)$ の表式は式 (2.45) 右辺に一致する。したがって壁面に粒子 a が接触するときの $J_{aij}^{(2b)}(z)$ の表式も式 (2.46) 右辺に一致して

$$J_{aij}^{(2b)}(R_a) = [\text{式 (2.46) 右辺}] \quad (2.48)$$

である。

以上をまとめて、式 (2.39) に (2.38) を代入した結果の表式が得られる。特に壁面に粒子 a が接触するときの値は、式 (2.40) に $z = R_a$ を代入した値と (2.44)、(2.46)、および (2.48) を使って

$$\Phi_{awi}^{(2)}(R_a) = \frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} g_{ai}^{(1)}(R_{ai}) \left\{ -\frac{2}{3} R_i^2 (3R_a + R_i) + \frac{\pi}{3} \left[\sum_{j \in S_1} \rho_j^{\text{bulk}} J_{aij}^{(1)}(R_a) + \sum_{j \in S_2} \rho_j^{\text{bulk}} J_{aij}^{(2a)}(R_a) \right] \right\}, \quad (2.49)$$

となる [1, 式 (2.22)]。ここで

$$S_1 = \{j | R_j \leq R_a/2\}, \quad S_2 = \{j | R_j > R_a/2\}, \quad (2.50)$$

つまり S_1 、および S_2 はそれぞれ $R_j \leq R_a/2$ 、および $R_j > R_a/2$ である剛体球種番号の集合である。条件 $R_j > R_a/2$ の場合については、 $J_{aij}(z)$ の計算では 2a と 2b に場合分けしたが、接触値の結果は式 (2.48) のとおり一致するので、どちらの場合も集合 S_2 にまとめることができる。

式 (2.49) を密度について展開し、密度の 2 次まで残すと

$$\begin{aligned} \Phi_{awi}^{(2)}(R_a) = & -\frac{2\pi}{\beta} \rho_i^{\text{bulk}} \left\{ \frac{2}{3} R_i^2 (3R_a + R_i) \right. \\ & + \frac{2R_i^2 (3R_a + R_i)}{3(R_a + R_i)} \cdot \frac{4\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} R_j^2 [3R_a R_i + (R_a + R_i) R_j] \\ & \left. - \frac{\pi}{3} \left[\sum_{j \in S_1} \rho_j^{\text{bulk}} J_{aij}^{(1)}(R_a) + \sum_{j \in S_2} \rho_j^{\text{bulk}} J_{aij}^{(2a)}(R_a) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.51)$$

となる [1, 式 (2.22)]。

式 (2.13) および (2.21) と同じく圧力と密度の関係を理想気体の状態方程式で近似して、粒子種 k の分圧の三次近似の壁面における値 $p_k^{(3)}(R_k)$ を求める。球 a は剛体球種 k に属するとすれば、これまでの式中の a を k に置き換えた式が使える。 k の密度は (2.12) と同じように、今の場合は (2.51) で補正されるから

$$\beta p_k^{(3)}(R_k) = \rho_k^{\text{bulk}} \exp \left[-\beta \sum_i \Phi_{kwi}^{(2)}(R_k) \right] \quad (2.52)$$

となる [1, 式 (2.23)]。壁面での圧力 p_w は壁面での分圧の和 $p_w = \sum_k p_k^{(3)}(R_k)$ であるから

$$\beta p_w = \sum_k \rho_k^{\text{bulk}} \exp \left[-\beta \sum_i \Phi_{kwi}^{(2)}(R_k) \right] \quad (2.53)$$

である。

特に一成分系の場合は $R_i = R_j = R_k = R$ とすればよい。一成分系の場合は、式 (2.50) から $S_1 = \emptyset$ であるから式 (2.51) の $J_{kij}^{(1)}$ からの寄与は 0 であることに注意して計算すると

$$\Phi_{kwi}^{(2)}(R_k) = -\frac{4\eta}{\beta} \left(1 + \frac{\eta}{2} \right), \quad \eta \equiv \frac{4\pi}{3} R^3 \rho_k^{\text{bulk}}, \quad (2.54)$$

となって、これを使うと圧力の表式 (2.52) は [1] の式 (2.23) に一致する。

2.3.1.5 スケールド粒子理論変数の導入

式 (2.53) におけるポテンシャル $\Phi_{kwi}^{(2)}(R_k)$ は (2.27) と同様に $z > R_a + 2R_i$ では零になってしまう。この問題点を改善するために基本測度理論を用いる。基本測度理論によ

て状態方程式を扱えるようスケールド粒子理論変数によって (2.53) を書き換える。スケールド粒子理論 (SPT) 変数の定義は

$$\begin{aligned}\xi_3 &= \sum_{i=1}^{\nu} \frac{\pi}{6} d_i^3 \rho_i^{\text{bulk}} = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{4\pi}{3} R_i^3 \rho_i^{\text{bulk}}, & \xi_2 &= \sum_{i=1}^{\nu} \pi d_i^2 \rho_i^{\text{bulk}} = \sum_{i=1}^{\nu} 4\pi R_i^2 \rho_i^{\text{bulk}}, \\ \xi_1 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\nu} d_i \rho_i^{\text{bulk}} = \sum_{i=1}^{\nu} R_i \rho_i^{\text{bulk}}, & \xi_0 &= \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^{\text{bulk}}\end{aligned}\quad (2.55)$$

である。式 (2.53) 中の $\Phi_{kwi}^{(2)}(R_k)$ は (2.51) で a を k とした量であり、これに含まれる $J_{kij}^{(1)}(R_k)$ には式 (2.44) のとおり R_j の 4 次以上の項が含まれており、明らかに SPT 変数で書けない。ここでは $S_1 = \emptyset$ となる場合、つまり最大剛体球と最小剛体球の半径比が 2 を超えない混合系だけを扱うことにする。このとき式中に $J_{kij}^{(1)}(R_k)$ が現れない。

指数関数の肩の部分だけ変形すると

$$\begin{aligned}-\beta \sum_i \Phi_{kwi}^{(2)}(R_k) &= 2\pi \left\{ \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} \frac{2}{3} R_i^2 (3R_k + R_i) \right. \\ &\quad + \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} \frac{2R_i^2 (3R_k + R_i)}{3(R_k + R_i)} \cdot \frac{4\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} R_j^2 [3R_k R_i + (R_k + R_i) R_j] \\ &\quad \left. - \frac{\pi}{3} \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} \sum_{j \in S_2} \rho_j^{\text{bulk}} J_{kij}^{(2a)}(R_k) \right\} \\ &= \xi_3 + \xi_3^2 + (1 + 2\xi_3)\xi_2 R_k + \left[\frac{8\pi}{3} \xi_2 \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} \frac{R_i^3}{R_k + R_i} - (\xi_2^2 + 4\pi\xi_1\xi_3) \right] R_k^2 \\ &\quad - \left[\frac{4\pi}{3} (\xi_0\xi_3 - \xi_1\xi_2) R_k^3 + \frac{2\pi}{3} (\xi_0\xi_2 - 12\pi\xi_1^2) R_k^4 + \frac{16\pi^2}{15} \xi_0\xi_1 R_k^5 \right. \\ &\quad \left. + \frac{32\pi^2}{45} \xi_0^2 R_k^6 \right]\end{aligned}\quad (2.56)$$

となる。

式 (2.56) の a を k とした式を (2.53) に代入して圧力の表式を求めて、その表式を SPT 変数で表そうとすると問題点が二つある：

1. 式 (2.56) に $R_i^3/(R_k + R_i)$ を含む項があり、これは SPT 変数で書けない。
2. 式 (2.56) に R_k の 4 次以上の項があること、 ρ_k^{bulk} が含まれないこと、 k に関する和がないことから、SPT 変数で書けない。

この問題点を改善する方法を 2.3.2 節に述べる

2.3.2 ビリアル状態方程式

篠本の方法 [1] では分圧を理想気体の状態方程式によって近似していた。この節では別の方法として、圧力と密度の関係をビリアル方程式によって近似する。

N 個の球形粒子からなる体積 V 温度 T である系において、粒子 i に働く力の総和 \mathbf{F}_i とその座標 \mathbf{r}_i によってビリアル関数は $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i$ と定義される [2, 式 (2.2.5)]。全ビリアルは粒子間相互作用に由来する \mathcal{V}_{int} と、壁面からの力に由来し圧力 P に関係する \mathcal{V}_{ext} に分離でき、ビリアル方程式は \mathcal{V}_{int} の平均 $\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle$ を用いて

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle \quad (2.57)$$

あるいは

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \frac{\beta}{3N} \langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle \quad (2.58)$$

と書ける [2, 式 (2.2.9)]。粒子間に相互作用がない、すなわち $\mathcal{V}_{\text{int}} = 0$ の場合ビリアル方程式は理想気体の状態方程式になる。われわれは粒子間相互作用について、枯渴力を考慮することで得た動径分布関数 (2.8) を用いることでビリアル方程式を導出する。

2.3.2.1 多成分系

剛体球混合系における粒子間相互作用について考える。全位置エネルギーが二体項の和

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_{ij}(r_{ij}) \quad (2.59)$$

で書ける [2, 式 (2.5.16)] ような一様液体を考える。粒子間力が二体加法的であると仮定し、ニュートンの第三法則を使えば、ビリアル関数への内部相互作用からの寄与は

$$\mathcal{V}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} v'_{ij}(r_{ij}) \quad (2.60)$$

と書ける。ここで $v'_{ij}(r_{ij}) \equiv \partial v_{ij}(r_{ij}) / \partial r_{ij}$ である。 i と j に関する和は $N(N-1)/2$ 個の項になるが、積分後に同じ値になるため、平均操作を行えば

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle = - \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int r_{12} v'_{12}(r_{12}) \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.61)$$

となる。ここで

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^N \quad (2.62)$$

は配置積分である。ここで $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N$ とした。さらに平衡 n 粒子密度分布は

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^N) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta V_N) d\mathbf{r}^{(N-n)} \quad (2.63)$$

と定義される。 $n = 2$ において式 (2.61) に使えば

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle = -\frac{1}{2} \int r_{12} v'_{12}(r_{12}) \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.64)$$

となる。

ここで平衡 n 粒子密度分布の定義から、ラベル 0 を持つ粒子が原点に固定されているとしたとき、粒子 0 による「外場」 $\phi(\mathbf{r})$ のもとでの一粒子密度 $\rho^{(1)}(1|\phi)$ と外場がない時の二粒子密度 $\rho^{(2)}(0, 1|\phi = 0)$ との間に

$$\rho^{(1)}(1|\phi) = \frac{\rho^{(2)}(0, 1|\phi = 0)}{\rho^{(1)}} \quad (2.65)$$

となる関係がある [2, 4.3 節]。ここで $\rho^{(1)}$ は一様系での一粒子密度である。式 (2.1) を用いれば二粒子密度分布は動径分布関数で表わせる。

したがって式 (2.64) における $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は動径分布関数 $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と一粒子密度 $\rho^{(1)}$ によって表すことができる。さらに動径分布関数は $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ とすれば単に $g_{12}(r_{12})$ と表せるため、

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle = -\frac{1}{2} \int r_{12} v'_{12}(r_{12}) \rho_1^{(1)} \rho_2^{(1)} g_{12}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12} \quad (2.66)$$

と書き表せる。ここで一様一粒子密度 $\rho_i^{(1)}$ は ν 成分混合系において区別できるものとした。密度を

$$\rho_i^{(1)} = \rho x_i, \quad \sum_i x_i = 1 \quad (2.67)$$

として数密度 x_i を用いて表せば

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle = -\frac{\rho^2}{2} x_1 x_2 \int r_{12} v'_{12}(r_{12}) g_{12}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_{12} \quad (2.68)$$

となる。式 (2.68) は粒子種 1, 2 間の相互作用を表す。多成分系において、粒子種 i, j 間の相互作用 $\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle_{ij}$ は

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle_{ij} = -\frac{\rho^2}{2} x_i x_j \int r_{ij} v'_{ij}(r_{ij}) g_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_{ij} \quad (2.69)$$

である。座標 r_i で積分すれば因子 V が現れて

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle_{ij} = -\frac{\rho^2 V}{2} x_i x_j \int r_{ij} v'_{ij}(r_{ij}) g_{ij}(r_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} \quad (2.70)$$

が得られる。被積分関数が動径 r_{ij} のみの関数のため、極角および方位角の積分を計算すれば、

$$\langle \mathcal{V}_{\text{int}} \rangle_{ij} = -2\pi\rho^2 V x_i x_j \int_0^\infty r^3 v'_{ij}(r) g_{ij}(r) dr. \quad (2.71)$$

となる。したがって、 $p = \sum_i \sum_j p_{ij}$ と定義する分圧 p_{ij} はビリアル方程式 (2.58) から

$$\frac{\beta p_{ij}}{\rho} = 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} x_i x_j \int_0^\infty r^3 v'_{ij}(r) g_{ij}(r) dr \quad (2.72)$$

となる。ここで $\rho = N/V$ である。対ポテンシャルの微分は

$$y_{ij}(r) = \exp[\beta v_{ij}(r)] g_{ij}(r) \quad (2.73)$$

で定義する関数 $y_{ij}(r)$ を用いれば

$$\begin{aligned} \frac{\beta p_{ij}}{\rho} &= 1 - \frac{2\pi\beta\rho}{3} x_i x_j \int_0^\infty r^3 v'_{ij}(r) e_{ij}(r) y_{ij}(r) dr \\ &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} x_i x_j \int_0^\infty r^3 e'_{ij}(r) y_{ij}(r) dr \end{aligned} \quad (2.74)$$

と書き直せる。ここで $e_{ij}(r) = \exp[-\beta v_{ij}(r)]$ は距離 r だけ離れた粒子対のボルツマン因子であり、 $e'_{ij}(r) \equiv de_{ij}(r)/dr$ である。剛体球系では $e_{ij}(r)$ はステップ関数でその微分はデルタ関数である。粒子が接触する距離を $R_{ij} = R_i + R_j$ とすると

$$\begin{aligned} \frac{\beta p_{ij}}{\rho} &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} x_i x_j \int_0^\infty r^3 y_{ij}(r) \delta(r - R_{ij}) dr \\ &= 1 + \frac{2\pi\rho}{3} x_i x_j R_{ij}^3 g_{ij}(R_{ij}). \end{aligned} \quad (2.75)$$

と表せる。全圧は

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \frac{2\pi\rho}{3} \sum_i \sum_j x_i x_j R_{ij}^3 g_{ij}(R_{ij}) \quad (2.76)$$

と書け、圧力は球が接触するときの動径分布関数で決まる。式 (2.8) の動径分布関数を用いて圧力を p_v と書き改めれば

$$\frac{\beta p_v}{\rho^{\text{bulk}}} = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho^{\text{bulk}} \sum_a \sum_b x_a x_b R_{ab}^3 g_{ab}(R_{ab}) \quad (2.77)$$

であり、動径分布関数を用いてビリアル方程式を表すことができた。

2.3.2.2 スケールド粒子理論変数の導入

壁面付近での状態方程式(2.3.1 節)と同様に SPT 変数で書き直す。式 (2.77) における $g_{ab}(R_{ab})$ が指数の形をしているため先に変形すると

$$\begin{aligned} g_{ab}(R_{ab}) &= \exp \left[\frac{4\pi}{3} \sum_j \rho_j^{\text{bulk}} \frac{R_j^2 [3R_a R_b + (R_a + R_b) R_j]}{R_a + R_b} \right] \\ &= \exp \left[\frac{R_a R_b}{R_a + R_b} \xi_2 + \xi_3 \right] \end{aligned} \quad (2.78)$$

となる。 $R_a R_b / (R_a + R_b)$ を含む項があり、SPT 変数では表せない。後に数値計算で扱うため式 (2.77) は

$$\frac{\beta p_v}{\rho^{\text{bulk}}} = 1 + \frac{2\pi}{3} \xi_0 \sum_a \sum_b x_a x_b R_{ab}^3 g_{ab} \quad (2.79)$$

$$= 1 + \frac{4\pi}{3} \xi_0 R_1^3 \left(4x_1^2 g_{11} + x_1 x_2 \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right)^3 g_{12} + 4 \frac{R_2^3}{R_1} x_2^2 g_{22} \right) \quad (2.80)$$

と書き表しておく。ここで $g_{ab} = g_{ab}(R_{ab})$ とした。指数を 1 次まで展開し式 (2.77) に代入すれば

$$\frac{\beta p_v}{\rho^{\text{bulk}}} = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho^{\text{bulk}} \sum_a \sum_b x_a x_b (R_a + R_b)^3 \left[1 + \frac{R_a R_b}{R_a + R_b} \xi_2 + \xi_3 \right] \quad (2.81)$$

と書き直せる。これを SPT 変数で表すと

$$\beta p_v = \xi_0 (1 + \xi_3 + \xi_3^2) + \xi_1 \xi_2 (1 + 2\xi_3) + \frac{1}{12\pi} \xi_2^3 \quad (2.82)$$

となり、ビリアル方程式を SPT 変数で書き直すことができる。

2.4 基本測度理論

剛体球が持つ排除体積の重なりから生じる枯渇力により粒子間の相関つまり動径分布関数 (RDF) を求めた。しかし、排除体積が重ならない距離では枯渇力が無くなり、あ

る距離で突然 RDF が相関を示さなくなることになる。そこで相関が自然に減衰するような物理的に意味のある RDF を求めるため、われわれは基本測度理論を用いる。基本測度理論は自由エネルギー密度を構成する手法の一つであり、剛体球系で非常に良い近似理論である。また剛体球の直径・表面積・体積を特徴づける荷重関数の汎関数として自由エネルギーを表すことができる。今回の研究では White Bear 基本測度理論という状態方程式から自由エネルギー汎関数を求める方法を用いる。

2.4.1 荷重関数・荷重密度

自由エネルギー汎関数を構成するため、荷重関数を導入する。半径 R_i の粒子種 i の荷重関数を

$$\begin{aligned}\omega_3^i(\mathbf{r}) &= \theta(R_i - r), & \omega_2^i(\mathbf{r}) &= \delta(R_i - r), & \vec{\omega}_2^i(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r}\delta(R_i - r) \\ \omega_1^i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi R_i}\omega_2^i(\mathbf{r}), & \omega_0^i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi R_i^2}\omega_2^i(\mathbf{r}), & \vec{\omega}_1^i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi R_i}\vec{\omega}_2^i(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (2.83)$$

と定義する。ここで $\theta(x)$ は

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x \geq 0) \end{cases}\quad (2.84)$$

で定義されるステップ関数、 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。荷重関数を全空間積分すると

$$\begin{aligned}\int \omega_3^i(\mathbf{r})d^3r &= \frac{4}{3}\pi R_i^3, & \int \omega_2^i(\mathbf{r})d^3r &= 4\pi R_i^2, & \int \vec{\omega}_2^i(\mathbf{r})d^3r &= 0 \\ \int \omega_1^i(\mathbf{r})d^3r &= R_i, & \int \omega_0^i(\mathbf{r})d^3r &= 1, & \int \vec{\omega}_1^i(\mathbf{r})d^3r &= 0\end{aligned}\quad (2.85)$$

となり、スカラー荷重関数は球の基本的な幾何学的測度になる。 ν 成分の混合系に対して、スカラー荷重密度はスカラー荷重関数を用いて

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_i^\nu \int \rho_i(\mathbf{r}')\omega_\alpha^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d^3\mathbf{r}'\quad (2.86)$$

と定義する。ベクトル荷重密度も同様に定義する。 $\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^{\text{bulk}}$ (定数)となる一様系ではスカラー荷重密度は式 (2.85) を使えば

$$\begin{aligned} n_3 \rightarrow \xi_3 &= \sum_{i=1}^{\nu} \frac{4}{3} \pi R_i^3 \rho_i^{\text{bulk}}, & n_2 \rightarrow \xi_2 &= \sum_{i=1}^{\nu} 4\pi R_i^2 \rho_i^{\text{bulk}}, \\ n_1 \rightarrow \xi_1 &= \sum_{i=1}^{\nu} R_i \rho_i^{\text{bulk}}, & n_0 \rightarrow \xi_0 &= \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i^{\text{bulk}}. \end{aligned} \quad (2.87)$$

と書き表せ、ベクトル荷重関数は零となる。したがってスカラー荷重密度は SPT 変数と関係があることがわかる。

密度分布が球対称の場合、式 (2.86) におけるたたみこみを単純化するために、積分変数を (r', θ, ϕ) から $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \mathbf{y}, |\mathbf{y}| = y$ とおき、 \mathbf{r} と \mathbf{r}' のなす角を θ となる (r', y, ϕ) に書き換える。余弦定理から

$$y^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta \quad (2.88)$$

と表せ、 r と r' を固定すれば

$$r' \sin \theta d\theta = \frac{y}{r} dy \quad (2.89)$$

となる。ここで

$$|r - r'| \leq y \leq r + r' \quad (2.90)$$

である。この時、 $r'^2 \sin \theta dr' d\theta d\phi = r' y dr' dy d\phi$ となる。スカラー荷重密度は方位角の積分が 2π となることを使えば

$$n_\alpha(r) = \frac{2\pi}{r} \sum_i \int_0^\infty \rho_i(r') r' dr' \int_{|r-r'|}^{r+r'} \omega_\alpha^i(y) y dy \quad (2.91)$$

となる。荷重関数を代入するとそれぞれ

$$n_3(r) = \frac{\pi}{r} \sum_i \left\{ \int_{r-R_i}^{r+R_i} [R_i^2 - |r-r'|^2] r' \rho_i(r') dr' \right. \\ \left. + \int_{R_i-r}^{R_i+r} [R_i^2 - |r-r'|^2] r' \rho_i(r') dr' + 4r \int_0^{R_i-r} \rho_i(r') r'^2 dr' \right\} \quad (2.92)$$

$$= \sum_i \frac{\pi}{r} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} [R_i^2 - |r-r'|^2] r' \rho_i(r') dr' \quad (2.93)$$

$$n_2(r) = \sum_i \frac{2\pi R_i}{r} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} r' \rho_i(r') dr' \quad (2.94)$$

$$n_1(r) = \sum_i \frac{1}{2r} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} r' \rho_i(r') dr' \quad (2.95)$$

$$n_0(r) = \sum_i \frac{1}{2\pi R_i} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} r' \rho_i(r') dr' \quad (2.96)$$

と表せる。式 (2.93) への変形では $r < R_i$ で $\rho(r) = 0$ であることを利用した。ベクトル荷重密度も同様に変数変換し、荷重関数を代入する。互いに直交する単位ベクトル \hat{e}_1, \hat{e}_2 および \hat{e}_3 をとり $\hat{e}_3 = \hat{r}'$ とする。 $\vec{n}_\alpha(r)$ の \hat{e}_1, \hat{e}_2 成分は方位角の積分により零となる。ベクトル荷重密度の \hat{e}_3 成分はそれぞれ

$$[\vec{n}_2(r)]_3 = \sum_i \frac{\pi}{r^2} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} [R_i^2 + r^2 - r'^2] r' \rho_i(r') dr' \quad (2.97)$$

$$[\vec{n}_1(r)]_3 = \sum_i \frac{1}{4\pi R_i r^2} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} [R_i^2 + r^2 - r'^2] r' \rho_i(r') dr' \quad (2.98)$$

とかける。添え字 3 は \hat{e}_3 方向を表す。ここで荷重密度の被積分関数が密度と座標 r のべきで書けるため

$$\mathcal{J}_n^i(r) = \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} dr' r'^n \rho_{ij}(r') \quad (2.99)$$

と書くことにすると荷重密度は

$$\begin{aligned}
n_3(r) &= \sum_i \frac{\pi}{r} \left[-(r^2 - R_i^2) \mathcal{J}_1^i(r) + 2r \mathcal{J}_2^i(r) - \mathcal{J}_3^i(r) \right] \\
n_2(r) &= \sum_i \frac{2\pi}{r} R_i \mathcal{J}_1^i(r) \\
n_1(r) &= \sum_i \frac{1}{2r} \mathcal{J}_1^i(r) \\
n_0(r) &= \sum_i \frac{1}{2r R_i} \mathcal{J}_1^i(r) \\
[\vec{n}_2(r)]_3 &= \sum_i \frac{\pi}{r^2} \left[(R_i^2 + r^2) \mathcal{J}_1^i(r) - \mathcal{J}_3^i(r) \right] \\
[\vec{n}_1(r)]_3 &= \sum_i \frac{1}{4r^2 R_i} \left[(R_i^2 + r^2) \mathcal{J}_1^i(r) - \mathcal{J}_3^i(r) \right]
\end{aligned} \tag{2.100}$$

と書ける。

2.4.2 自由エネルギー汎関数

SPT 変数で書き直すことができた状態方程式から自由エネルギー汎関数を導出する。密度汎関数理論で用いる自由エネルギー汎関数 $\mathcal{F}[\rho]$ を理想部分 $\mathcal{F}_{\text{id}}[\rho]$ と余剰部分 $\mathcal{F}_{\text{ex}}[\rho]$ に分割すると

$$\beta \mathcal{F}[\{\rho_i\}] = \beta \mathcal{F}_{\text{id}}[\{\rho_i\}] + \beta \mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}] \tag{2.101}$$

であり、ド・ブroy波長 $\Lambda = 1$ とすれば、理想部分は

$$\beta \mathcal{F}_{\text{id}}[\{\rho_i\}] = \sum_i \int \rho_i(r) [\ln \rho_i(r) - 1] d^3r \tag{2.102}$$

である。基本速度理論では、荷重密度を用いて余剰自由エネルギー汎関数を

$$\beta \mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}] = \int \Phi(\{n_\alpha\}) d^3r \tag{2.103}$$

の形で求める。Rosenfeld の次元解析を用いれば自由エネルギー密度は

$$\Phi = f_1(n_3)n_0 + f_2(n_3)n_1n_2 + f_3(n_3)\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 + f_4(n_3)n_2^3 + f_5(n_3)n_2\vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2 \tag{2.104}$$

である [3, 式 (8)]。 n_α, \vec{n}_α の次元は (長さ) $^{\alpha-3}$ 。 n_α の組み合わせのうち、次元が Φ と同じ (長さ) $^{-3}$ となる $n_0, n_1n_2, \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2, n_2^3, n_2\vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2$ の項のみを扱う。この仮説が Mayer の f

関数の分解 [4, 式 (4)] と直接相関関数の密度展開一次 [2, 式 (3.8.7)] を再現するには、関数 f_n の低密度極限は

$$\begin{aligned} f_1 &= n_3 + n_3^2/2 + \mathcal{O}(n_3^3), & f_2 &= 1 + n_3 + \mathcal{O}(n_3^2), \\ f_3 &= -1 - n_3 + \mathcal{O}(n_3^2), & f_4 &= 1/24\pi + \mathcal{O}(n_3), \\ f_5 &= -3/24\pi + \mathcal{O}(n_3) \end{aligned}$$

である必要がある。また任意の密度で

$$f_3(n_3) = -f_2(n_3), \quad (2.105)$$

$$f_5(n_3) = -3f_4(n_3) \quad (2.106)$$

が成立する [3, 式 (10),(11)] ので式 (2.104) を単純化して

$$\Phi = f_1(n_3)n_0 + f_2(n_3)(n_1n_2 - \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2) + f_4(n_3)(n_2^3 - 3n_2\vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2). \quad (2.107)$$

とできる。式 (2.107) の $f_i (i = 1, 2, 4)$ を決定する。

熱力学的バルク関係式は $\Omega_{\text{bulk}} = -pV$ である。また、バルクのグランドポテンシャル密度は

$$\frac{\beta\Omega_{\text{bulk}}}{V} = \Phi + \beta f_{\text{id}} - \beta \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} \mu_i \quad (2.108)$$

である。 f_{id} は真性自由エネルギー密度であり、

$$\beta f_{\text{id}} = \sum_i \int \rho_i(r) [\ln \Lambda^3 \rho_i(r) - 1] \quad (2.109)$$

と表せる。さらに分子種 i の化学ポテンシャル μ_i は $\mu_i = \mu_{\text{id}}^i + \mu_{\text{ex}}^i$ のように理想部分と余剰部分に分割でき、理想項は $\beta\mu_{\text{id}}^i = \ln \Lambda^3 \rho_i$ 、余剰項は

$$\beta\mu_{\text{ex}}^i = \frac{\partial\Phi}{\partial\rho_i} = \sum_{\alpha} \frac{\partial\Phi}{\partial n_{\alpha}} \frac{\partial n_{\alpha}}{\partial\rho_i} \quad (2.110)$$

と表せる。荷重密度の密度微分は $\alpha = 3, 2, 1, 0$ の順に $V_i, S_i, R_i, 1$ であり、ベクトル荷重密度は零となる。これらをバルクにおいて考えれば

$$\begin{aligned} \beta p &= -\Phi + \sum_{\alpha} \frac{\partial\Phi}{\partial n_{\alpha}} n_{\alpha} + n_0 \\ &= \{f_1'(n_3)n_3 + 1\}n_0 + \{f_2'(n_3)n_3 + f_2(n_3)\}n_1n_2 + \{f_4'(n_3)n_3 + 2f_4(n_3)\}n_2^3 \end{aligned} \quad (2.111)$$

と表せる。ここでは $f'_i = \partial f_i / \partial n_3$ である。式 (2.82) と見比べ、 n_0 に比例する項をまとめると

$$f'_1(n_3)n_3 + 1 = 1 + n_3 + n_3^2 \quad (2.112)$$

となり、解は

$$f_1(n_3) = n_3 + \frac{1}{2}n_3^2 + \text{const.} \quad (2.113)$$

である。低密度極限の値から定数項は零である。 n_1n_2 および n_2^3 の項についても同様にまとめると

$$f'_2(n_3)n_3 + f_2(n_3) = 1 + 2n_3 \quad (2.114)$$

$$f'_4(n_3)n_3 + 2f_4(n_3) = \frac{1}{12\pi} \quad (2.115)$$

となり、それらの解はそれぞれ

$$f_2(n_3) = \frac{n_3^2 + n_3 + \text{const.}}{n_3} \quad (2.116)$$

$$f_4(n_3) = \frac{1}{24\pi} + \frac{\text{const.}}{n_3^2} \quad (2.117)$$

となる。こちらも低密度極限では定数項が零となり、すべての項が低密度極限と一致した。したがって式 (2.107) から自由エネルギー密度は

$$\Phi = \left(n_3 + \frac{1}{2}n_3^2 \right) n_0 + (1 + n_3)(n_1n_2 - \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2) + \frac{n_2^3 - 3n_2\vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2}{24\pi} \quad (2.118)$$

である。(2.103) にこの自由エネルギー密度を用いれば余剰自由エネルギー汎関数を求めることができる。

2.5 動径分布関数の導出

状態方程式から自由エネルギー汎関数を求められたため、自由エネルギー汎関数から RDF を求めることで自然な RDF を求めたい。式 (2.65) から多成分系において一様密度 ρ_i^{bulk} の液体の $g_{ij}(r)$ は、原点に粒子種 j を固定したときの粒子種 i の一体分布関数 $\rho_{ij}(r)$ を使って

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{\rho_i^{\text{bulk}}} \quad (2.119)$$

と書ける。原点に置いた剛体球が作る「外場」 $\phi_{\text{ext}}(r) = V_j^{\text{HS}}(r)$ のもとで密度分布を求めれば $g_{ij}(r)$ が求められる。密度汎関数理論では、密度汎関数

$$\beta\Omega[\{\rho_i\}] = \beta\mathcal{F}[\{\rho_i\}] - \beta \sum_i \int [\mu_i - \phi_{\text{ext}}(r)]\rho_i(r)dr \quad (2.120)$$

の極小条件

$$\frac{\delta\Omega[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(r)} = 0 \quad (2.121)$$

すなわち

$$\ln \rho_i(r) + \frac{\delta\beta\mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(r)} - \beta[\mu_i - \phi_{\text{ext}}(r)] = 0 \quad (2.122)$$

の解が外場 $\phi_{\text{ext}}(r)$ の下での密度分布関数である。密度の自己無撞着方程式は

$$\rho_i(r) = \exp\left[-\frac{\delta\beta\mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(r)} + \beta[\mu_i - V_j^{\text{HS}}(r)]\right] \quad (2.123)$$

となり、 $V_j^{\text{HS}}(r)$ を考慮し、 $\rho_i(r)$ に添え字 j を加えて書き直せば

$$\rho_{ij}(r) = \begin{cases} 0 & (|r| < R_i + R_j) \\ \exp\left[-\frac{\delta\beta\mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} + \beta\mu_i\right] & (|r| \geq R_i + R_j) \end{cases} \quad (2.124)$$

と表せ、式 (2.119) により動径分布関数を得る。

式 (2.124) 右辺の化学ポテンシャル μ_i を求める。一様極限での自由エネルギー F は (2.102) 及び (2.103) を用いれば

$$\beta\mathcal{F} \rightarrow \beta F = V \left\{ \sum_i \rho_i^{\text{bulk}} [\ln(\rho_i^{\text{bulk}}) - 1] + \left(\xi_3 + \frac{1}{2}\xi_3^2 \right) \xi_0 + (1 + \xi_3)\xi_1\xi_2 + \frac{\xi_2^3}{24\pi} \right\} \quad (2.125)$$

である。ここで V は全空間の体積である。粒子種 i の化学ポテンシャルは粒子数

$N_i = \rho_i^{\text{bulk}} V$ の偏微分によって

$$\begin{aligned}
\beta\mu_i &= \frac{\partial\beta F}{\partial N_i} \\
&= \ln(\rho_i^{\text{bulk}}) + \frac{\partial}{\partial \rho_i} \left\{ \left(\xi_3 + \frac{1}{2}\xi_3^2 \right) \xi_0 + (1 + \xi_3)\xi_1\xi_2 + \frac{\xi_2^3}{24\pi} \right\} \\
&= \ln(\rho_i^{\text{bulk}}) + \frac{4\pi R_i^3}{3} (\xi_0 + \xi_0\xi_3 + \xi_1\xi_2) + 4\pi R_i^2 \left(\xi_1 + \xi_1\xi_3 + \frac{\xi_2^2}{8\pi} \right) \\
&\quad + R_i\xi_2(1 + \xi_3) + \xi_3 + \frac{\xi_3^2}{2}
\end{aligned} \tag{2.126}$$

と表せる。式 (2.124) 右辺の $\beta\mathcal{F}_{\text{ex}}$ を求める。式 (2.103) の $\rho_i(\mathbf{r})$ による汎関数微分は式 (2.86) を用いれば

$$\begin{aligned}
\frac{\delta\beta\mathcal{F}_{\text{ex}}[\{\rho_i\}]}{\delta\rho_i(\mathbf{r})} &= \sum_{k=0}^3 f_k^i + \sum_{k=1}^2 \mathbf{f}_k^i \\
f_k^i &= \int d^3\mathbf{r}' \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_k(r')} \omega_k^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}')
\end{aligned} \tag{2.127}$$

$$\mathbf{f}_k^i = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_k(r')]_3} [\vec{\omega}_k^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]_3 \tag{2.128}$$

である。これらの \mathbf{r}' 積分は一変数積分で書け、その表式はそれぞれ

$$\begin{aligned}
f_3^i &= \frac{\pi}{r} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' r' [R_i^2 - (r-r')^2] \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_3(r')} \\
f_2^i &= \frac{2\pi R_i}{r} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' r' \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_2(r')} \\
f_1^i &= \frac{1}{2r} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' r' \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_1(r')} \\
f_0^i &= \frac{1}{2r R_i} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' r' \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_0(r')} \\
\mathbf{f}_2^i &= \frac{\pi}{r} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' (r'^2 + R_i^2 - r^2) \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_2(r')]_3} \\
\mathbf{f}_1^i &= \frac{1}{4r R_i} \int_{r-R_i}^{r+R_i} dr' (r'^2 + R_i^2 - r^2) \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_1(r')]_3}
\end{aligned} \tag{2.129}$$

である。式 (2.127)、(2.128) のたたみこみは (2.86) と同様の形をしているため (2.93) の導出と同じ変数変換を用いた。ここでは、荷重密度が $r < R_i$ で零になることで被積分関数が零になることから $r \geq R_i$ に限定した。また、余剰自由エネルギー密度 Φ の微分はそ

それぞれ

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_3(r')} &= n_0(1+n_3) + n_1n_2 - \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_2(r')} &= (1+n_3)n_1 + \frac{n_2^2 - \vec{n}_2 \cdot \vec{n}_2}{8\pi} \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_1(r')} &= (1+n_3)n_2 \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_0(r')} &= \left(1 + \frac{1}{2}n_3\right)n_3 \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_2(r')]_3} &= -(1+n_3)[\vec{n}_1]_3 - \frac{n_2}{8\pi}[\vec{n}_2]_3 \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_1(r')]_3} &= -(1+n_3)[\vec{n}_2]_3
\end{aligned} \tag{2.130}$$

である。自己無撞着方程式 (2.124) は式 (2.126) 及び (2.129) を用いて

$$\begin{aligned}
\rho_{ij}(r) &= \exp \left[\ln(\rho_i^{\text{bulk}}) + \frac{4\pi R_i^3}{3}(\xi_0 + \xi_0\xi_3 + \xi_1\xi_2) + 4\pi R_i^2 \left(\xi_1 + \xi_1\xi_3 + \frac{\xi_2^2}{8\pi} \right) \right. \\
&\quad + R_i\xi_2(1 + \xi_3) + \xi_3 + \frac{\xi_3^2}{2} - \frac{\pi}{r} \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} dr' r' [R_i^2 - (r-r')^2] \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_3(r')} \\
&\quad - \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} dr' r' \left\{ \frac{2\pi R_i}{r} \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_2(r')} + \frac{1}{2r} \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_1(r')} + \frac{1}{2rR_i} \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_0(r')} \right\} \\
&\quad \left. - \int_{|r-R_i|}^{r+R_i} dr' (r'^2 + R_i^2 - r^2) \left\{ \frac{\pi}{r} \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_2(r')]_3} + \frac{1}{4rR_i} \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_1(r')]_3} \right\} \right] \tag{2.131}
\end{aligned}$$

と表せる。これは解析的には解くことができないため、数値計算をすることで動径分布関数の値を導出する。

r が大きい領域では密度 $\rho_{ij}(r)$ が ρ_i^{bulk} に近づくため、(2.130) は

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_3(r')} &\rightarrow \xi_0(1 + \xi_3) + \xi_1\xi_2, & \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_2(r')} &\rightarrow \xi_1(1 + \xi_3) + \frac{\xi_2^2}{8\pi}, \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_1(r')} &\rightarrow \xi_2(1 + \xi_3), & \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial n_0(r')} &\rightarrow \xi_3(1 + \frac{1}{2}\xi_3), \\
\frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_2(r')]_3} &\rightarrow 0, & \frac{\partial\Phi(\{n_\alpha\})}{\partial[\vec{n}_1(r')]_3} &\rightarrow 0
\end{aligned} \tag{2.132}$$

となり、SPT 変数で表せる。また (2.132) は

$$\begin{aligned}
\rho_{ij}(r) &\rightarrow \exp \left[\ln(\rho_i^{\text{bulk}}) + \frac{4\pi R_i^3}{3}(\xi_0 + \xi_0\xi_3 + \xi_1\xi_2) + 4\pi R_i^2 \left(\xi_1 + \xi_1\xi_3 + \frac{\xi_2^2}{8\pi} \right) \right. \\
&\quad + R_i\xi_2(1 + \xi_3) + \xi_3 + \frac{\xi_3^2}{2} - \frac{4\pi R_i^3}{3}(\xi_0 + \xi_0\xi_3 + \xi_1\xi_2) \\
&\quad \left. - 4\pi R_i^2 \left(\xi_1 + \xi_1\xi_3 + \frac{\xi_2^2}{8\pi} \right) - R_i\xi_2(1 + \xi_3) - \xi_3 \left(1 + \frac{1}{2}\xi_3 \right) \right] \\
&= \exp \left[\ln \rho_i^{\text{bulk}} \right] = \rho_i^{\text{bulk}}
\end{aligned} \tag{2.133}$$

となり、密度分布が一様密度に一致することが分かる。

第 3 章 結論

3.1 結果

枯渇力を考慮して得られた状態方程式を Mansoori-Carnahan-Starling-Leland(MCSL) 方程式 [4] と比較する (付録 A 参照)。MCSL 方程式はシミュレーションとよく一致する状態方程式であるが、半経験的に得られたものであり、この方程式から得られる動径分布関数は負になる領域がある。図 3.1 からは、得られた状態方程式はそれぞれ低密度ではシミュレーション結果と一致することがわかる。

壁面付近での状態方程式は低密度では MCSL 方程式に一致しているが高密度になると次第に精度が悪くなる。また半径比が大きくなると半径比が小さい場合よりも精度が悪くなることが示された。ビリアル方程式は半径比が小さい場合わずかに壁面付近での状態方程式に劣るが、半径比が大きくなっても MCSL 方程式とふるまいは大きく変わらない。全体として半径比が小さく密度が高い場合、ビリアル方程式は壁面付近における状態方程式に比べ精度が悪いが、半径比が大きくなるとビリアル方程式の優位性がわかる。

図 3.2 では 2.3.2 節で求めたビリアル方程式を示した。枯渇力から運動論的に求めた動径分布関数から得たビリアル方程式と基本測度理論を通して得たビリアル方程式の結果から理論的な整合性を確認できた。

次に基本測度理論を通して得られた動径分布関数について示す。図 3.3 では、等モル二成分剛体球系における動径分布関数を示した。粒子種 i, j に対する動径分布関数を g_{ij} としたとき、黒線は g_{11} を表し半径が小さい粒子同士の動径分布関数であり、橙線は g_{12} は小さい粒子と大きい粒子、青線は g_{22} は大きい粒子同士の動径分布関数を表している。また図には充填率が 0.2, 0.3, 0.4 の動径分布関数を示した。高密度になるほど接触距離での値は大きくなる。本研究で求めた動径分布関数の接触値を計算機シミュレーションの結果 [5] と比較する。今回の研究では密度が小さい場合に一致する傾向があるが高密度になるにしたがい精度が悪くなることが確認できる。運動論的な方法では排除

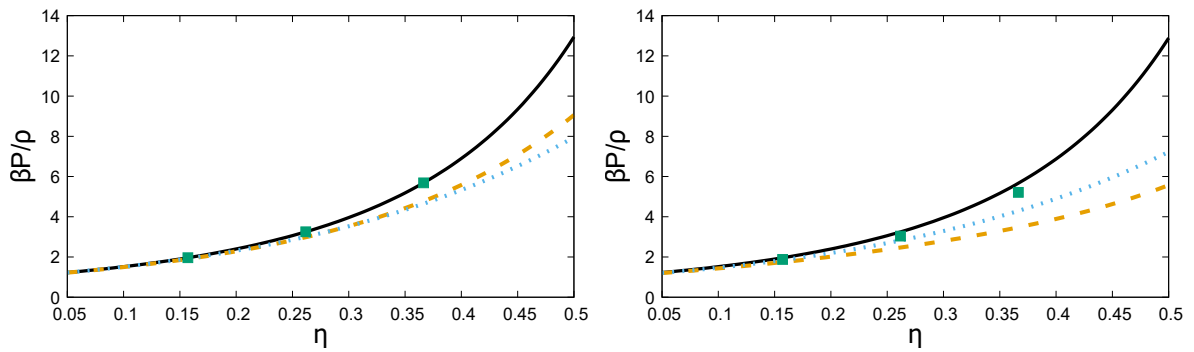


図 3.1 等モル二成分剛体球系における状態方程式。(左) 半径比が 11/10。(右) 半径比が 5/3。縦軸は圧力であり、横軸は密度に依存する充填率 η である。それぞれ黒線は MCSL 状態方程式、橙破線は枯渇力を考慮した壁面付近における状態方程式、青点線は枯渇力を考慮したビリアル方程式、緑点はシミュレーション結果 [4] を描いた。

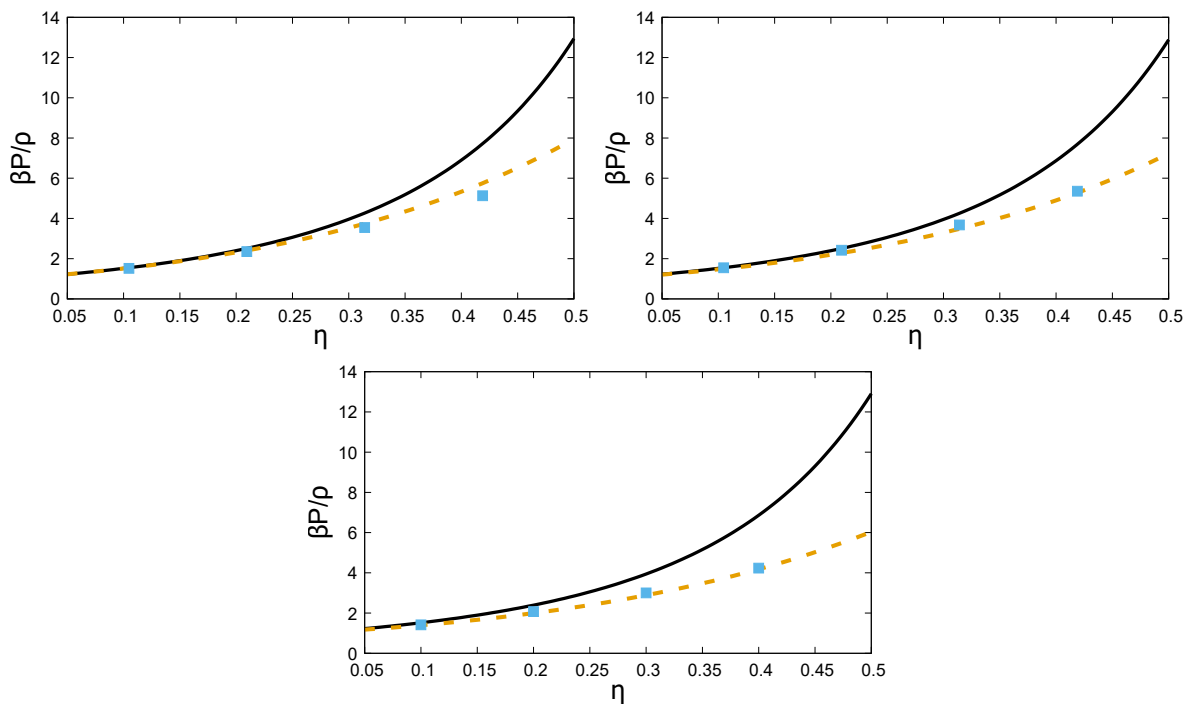


図 3.2 等モル二成分剛体球系におけるビリアル方程式。(左) 半径比 11/10。(右) 半径比 5/3(下) 半径比が 3。縦軸は圧力であり、横軸は密度に依存する充填率 η である。黒線は MCSL 状態方程式、橙破線は枯渇力を考慮したビリアル方程式、青点は数値計算から得た動径分布関数の接触値を式 (2.77) に代入した結果を描いた。

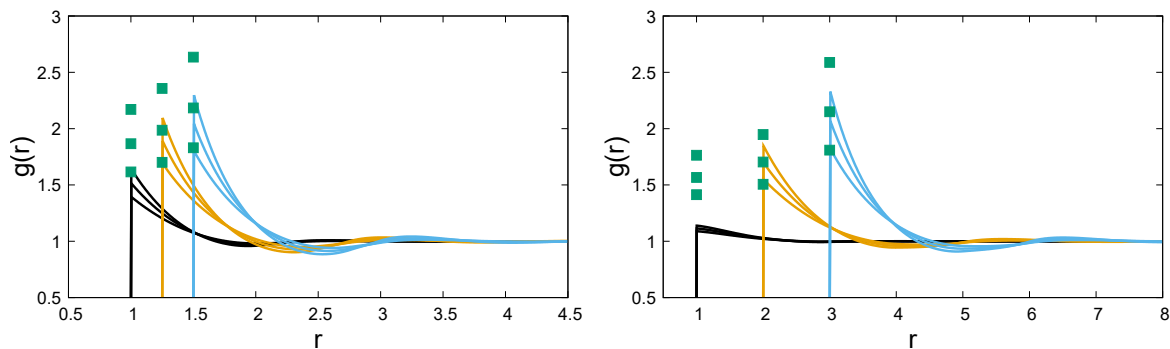


図 3.3 等モル二成分剛体球系における動径分布関数。(左) 半径比 3/2。(右) 半径比 3。縦軸は動径分布関数 $g(r)$ であり、横軸は距離 r である。黒線は g_{11} 、橙線は g_{12} 、青線は g_{22} であり、緑点は接触値における MC データの結果 [5] を描いた。

体積が重ならない距離で突然相関が無くなるような関数であるが、基本測度理論を通して得られた動径分布関数では、図 3.3 に示すように排除体積が重ならない距離よりも遠い距離まで相関が自然に減衰しており、物理的に自然な動径分布関数を求めることができた。

次に図 3.4 では、等モル系ではなく半径が大きい粒子の数密度が 0.25 の時と 0.75 の時を示した。数密度が小さい場合おおむね一致しているが、数密度が大きくなると高密度になるにしたがい一致しなくなることがわかる。大きい粒子が少なく小さい粒子が多い場合には流体の構造をある程度理解できることがわかる。

3.2 まとめ

本研究では扱う対象とする系として、半径の異なる剛体球の混合した系を選んだ。排除体積が重なることで生じる枯渇力によって剛体球同士の相関を動径分布関数で示すことができ、状態方程式を求めることができた。この方法では枯渇力が無い距離では相関が表せない問題点があるので、自然に相関が減衰するような動径分布関数を求めたい。そこでわれわれは White Bear FMT を用いることで長距離まで相関が表せるように理論を構築した。

White Bear FMT で扱えるように状態方程式にスケールド粒子理論 (SPT) 変数を導入したいが、枯渇力を考慮した壁面付近での状態方程式は SPT 変数で表すことができなかった。そこで、枯渇力による動径分布関数の接触値を用いてビリアル方程式によって圧力を求めたところ、SPT 変数で表すことが出来た。この状態方程式から FMT を用い

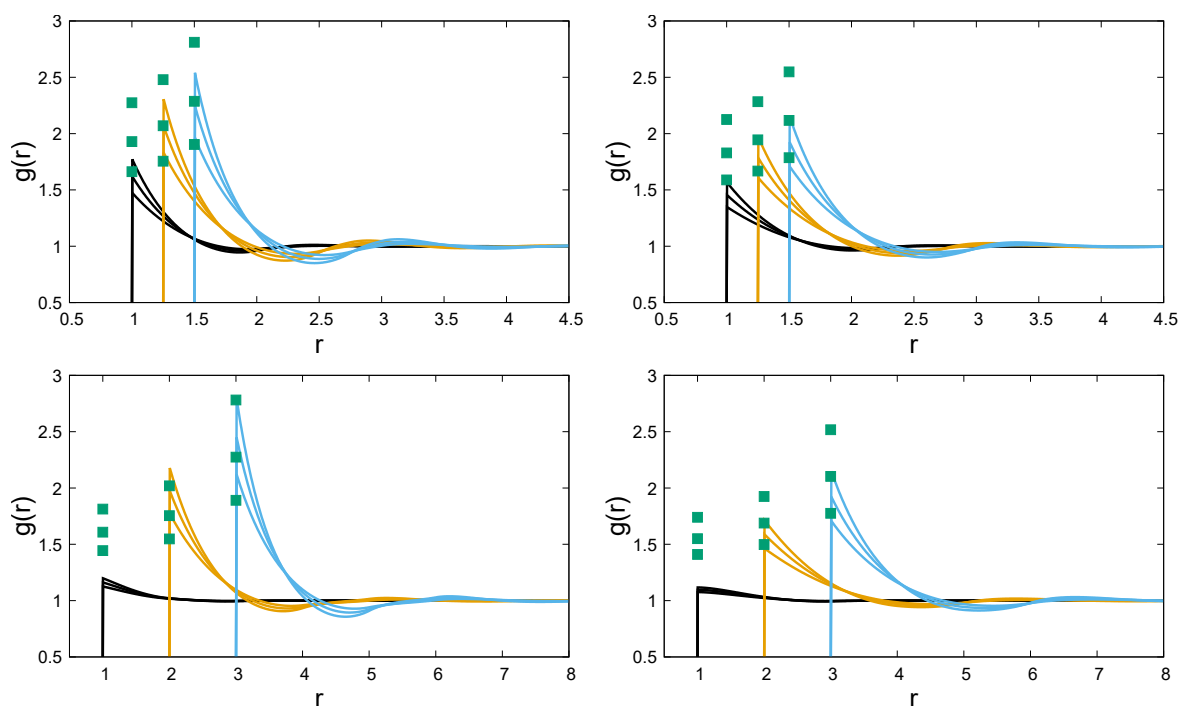


図 3.4 二成分剛体球系における動径分布関数。(左上) 半径比 $3/2$ 、数密度 $x_2 = 0.25$ 。(右上) 半径比 $3/2$ 、数密度 $x_2 = 0.75$ 。(左下) 半径比 3 、数密度 $x_2 = 0.25$ 。(右下) 半径比 3 、数密度 $x_2 = 0.75$ 。縦軸は動径分布関数 $g(r)$ であり、横軸は距離 r である。黒線は g_{11} 、橙破線は g_{12} 、青線は g_{22} であり、緑点は接触値における MC データの結果 [5] を描いた。

て自由エネルギー汎関数を導出することで数値解析により動径分布関数を求めることができた。

篠本の研究 [1] では一成分系においてよくシミュレーション結果と一致することが確認されている。今回得られた結果から半径比が小さい範囲は一致するが半径比が大きい範囲では次第に精度が悪くなることが分かった。また、低密度ではよく一致するが、高密度になるにしたがい精度が悪くなることもわかった。さらに、大きい粒子が少ない系では、等モル系および大きい粒子が多い系に比べてシミュレーション結果との精度がよいことがわかった。

3.3 今後の課題

今回の研究において、低密度では良い一致を示すが高密度ではうまく精度を出すことができなかった理由として、ビリアル方程式に用いた動径分布関数が低次の項しか考慮できていないことが考えられる。高密度でのふるまいを正確に表せるような状態方程式を求める方法として、動径分布関数をより高次の項まで考慮に入れる必要がある。

付録 A MCSL 方程式

A.1 定義

ここでは、本文で用いる MCSL 方程式についてまとめる。MCSL 方程式はシミュレーションとよく一致する状態方程式であるが、半経験的に得られたものであり、この方程式での動径分布関数は負になる領域がある。 m 成分の剛体球混合系の MCSL 方程式 [4] を以下に示す。総充填率を η で書き直せば

$$\eta = \sum_i^m \eta_i, \quad \eta_i = \frac{\pi}{6} \rho^{\text{bulk}} d_i^3 x_i, \quad \sum_i^m x_i = 1 \quad (\text{A.1})$$

と表せる。この総充填率を用いれば MCSL 方程式は

$$Z^{\text{cv}} = [1 + \eta + \eta^2 - 3\eta(y_1 + y_2\eta) - \eta^3 y_3] (1 - \eta)^{-3} \quad (\text{A.2})$$

と書ける。ここで y_1, y_2, y_3 はそれぞれ

$$y_1 = \sum_{j>i=1}^m \Delta_{ij} (d_i + d_j) (d_i d_j)^{-1/2}, \quad (\text{A.3})$$

$$y_2 = \sum_{j>i=1}^m \Delta_{ij} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\eta_k}{\eta} \right) \frac{(d_i d_j)^{1/2}}{d_k}, \quad (\text{A.4})$$

$$y_3 = \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{\eta_i}{\eta} \right)^{2/3} x_i^{1/3} \right]^3, \quad (\text{A.5})$$

さらに

$$\Delta_{ij} = \frac{(\eta_i \eta_j)^{1/2} (d_i - d_j)^2}{\eta d_i d_j} (x_i x_j)^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

である。

A.2 スケールド粒子理論変数の導入

MCSL 方程式を SPT 変数を使って書き換える。まず y_1 は、式 (A.3) と、その i と j を交換した式を足して

$$2y_1 = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (\eta_i \eta_j x_i x_j)^{1/2} \frac{(d_i - d_j)^2 (d_i + d_j)}{(d_i d_j)^{3/2}} \quad (\text{A.7})$$

と書ける。充填率の定義 (A.1) を用いて、 η_i を消去すれば、

$$2y_1 = \frac{\pi \rho^{\text{bulk}}}{6\eta} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j (d_i - d_j)^2 (d_i + d_j) \quad (\text{A.8})$$

である。ここで η は総充填率、 ρ^{bulk} は密度の和であるため、それぞれの和により SPT 変数に変換すると

$$\begin{aligned} 2y_1 &= \frac{\pi \rho^{\text{bulk}}}{6\eta} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j (d_i^3 - d_i^2 d_j - d_i d_j^2 + d_j^3) \\ &= \frac{\pi}{6\xi_3 \xi_0} \left(\frac{6}{\pi} \xi_3 \xi_0 - \frac{2}{\pi} \xi_2 \xi_1 \right) \cdot 2 \\ y_1 &= \frac{3\xi_3 \xi_0 - \xi_2 \xi_1}{3\xi_3 \xi_0} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

である。 y_2 も同様に考えると

$$\begin{aligned} 2y_2 &= \frac{1}{\eta^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (\eta_i \eta_j x_i x_j)^{1/2} \frac{(d_i - d_j)^2}{(d_i d_j)^{1/2}} \sum_{k=1}^m \frac{\eta_k}{d_k} \\ &= \frac{\pi \rho^{\text{bulk}}}{6\eta^2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j d_i d_j (d_i - d_j)^2 \frac{\xi_2}{6} \\ &= \frac{\pi \xi_2}{36\xi_3^2 \xi_0} \left[\frac{12}{\pi} \xi_3 \xi_1 - \left(\frac{\xi_2}{\pi} \right)^2 \right] \cdot 2 \\ y_2 &= \frac{1}{3\xi_3^2 \xi_0} \left(\xi_3 \xi_2 \xi_1 - \frac{\xi_2^3}{12\pi} \right), \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

である。次に y_3 は (A.8) からと同様に SPT 変数で表すと

$$\begin{aligned} y_3 &= \frac{1}{\eta^2} \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{\pi \rho^{\text{bulk}}}{6} \right)^{2/3} d_i^2 x_i \right]^3 \\ &= \frac{\pi^2}{36\eta^2 \rho^{\text{bulk}}} \left[\sum_{i=1}^m \rho^{\text{bulk}} d_i^2 x_i \right]^3 \\ &= \frac{\xi_2^3}{36\pi \xi_3^2 \xi_0}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

である。以上を (A.2) に代入すると

$$Z^{\text{cv}} = \left[1 + \xi_3 + \xi_3^2 - \frac{1}{\xi_0} \left(3\xi_3 \xi_0 - \xi_2 \xi_1 + \left(\xi_3 \xi_2 \xi_1 - \frac{\xi_2^3}{12\pi} \right) \right) - \frac{\xi_3 \xi_2^3}{36\pi \xi_0} \right] (1 - \xi_3)^{-3} \quad (\text{A.12})$$

となり、係数ごとに整理すれば

$$\begin{aligned} Z^{\text{cv}} &= \left[(1 - \xi_3)^2 + \frac{\xi_2 \xi_1}{\xi_0} (1 - \xi_3) + \frac{(3 - \xi_3) \xi_2^3}{36\pi \xi_0} \right] (1 - \xi_3)^{-3} \\ &= \frac{\beta P_{\text{MCSL}}}{\xi_0} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

である。圧力 P_{MCSL} について解けば

$$\begin{aligned} \beta P_{\text{MCSL}} &= \xi_0 \left[(1 - \xi_3)^2 + \frac{\xi_2 \xi_1}{\xi_0} (1 - \xi_3) + \frac{(3 - \xi_3) \xi_2^3}{36\pi \xi_0} \right] (1 - \xi_3)^{-3} \\ &= \frac{\xi_0}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2 \xi_1}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{(3 - \xi_3) \xi_2^3}{36\pi (1 - \xi_3)^3} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

となり、圧力を SPT 変数で書くことができ、導出した状態方程式と比較できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、心身が優れずうまく研究を進められなかった私にも親切で丁寧なご指導をいただいた鳥飼正志先生に心より感謝申し上げます。また、講義やセミナーなどでお世話になった佐野和博先生と内海裕洋先生にも感謝致します。最後に量子物理学研究室と物性物理学研究室の学生の皆様とは、このご時世の中直接顔を合わせることが少なかったですが、皆様のおかげで大学院での時間を有意義に過ごすことができました。ありがとうございました。

参考文献

- [1] S. Shinomoto, J. Stat. Phys. **32**, 105 (1983).
- [2] J.-P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 4th ed. (Academic Press, Oxford, 2013).
- [3] R. Roth, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 063102 (2010).
- [4] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, and T.W. Leland, J. Chem. Phys. **54**, 1523 (1971).
- [5] C. Barrio, J.R. Solana, Physica A **351**, 387 (2005)