

## 第8章 液体論の基礎：概説

この章では、液体構造の統計理論を概観する。議論の中心となるのは、二体分布関数と呼ばれる量である。系の全ポテンシャルが二体の対ポテンシャルの和で表されるときには、全ての熱力学関数を再構築するに十分な情報を、二体分布関数が含まれているからである。

液体論は歴史ある豊かな分野を形成しているが、ここでは余り詳細まで記述することはせず、分子シミュレーション法を理解し発展させるために有用となりそうな基本的な考え方を抽出し要約することを試みる。よって、式の導出の詳細よりも、主要な物理量や関係式の持つ意味内容を明解にすることに重点を置く。しかしながら、ここで必要となる式の導出には、クラスター展開法や対相互作用をスケールする結合パラメータ法といった、興味深い技巧が含まれている。少なくともこれらの魅力が伝わる程度に、要点を簡潔に示したい。

### 8.1 正準集団における分布関数

$N$  個の粒子が体積  $V$ 、絶対温度  $T$  にある系を考える。系の全ポテンシャルを  $U_N$  とする\*。これは、 $N$  粒子の座標  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  の関数である。 $n$  を  $N$  以下の数として、 $n$  体の分布関数という量を、任意の粒子が  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  で見いだされる確率として定義する。この際、残りの  $N - n$  個の粒子の位置は問わないものとする。式で表すならば、次のようになる†。

$$n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{1}{Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (8.1)$$

積分は各粒子につき体積  $V$  の範囲で行う。 $Z_N$  は次式で定義される分配関数である。

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

$3(N - n)$  個の座標に関して積分されているので、 $n_N^{(n)}$  は  $3n$  個の座標の関数である。例えば、最もよく用いられる一体および二体の分布関数は、 $n_N^{(1)}(\mathbf{r})$ 、 $n_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  などと表される。

\*本章では体積  $V$  が頻繁に現れるので、ポテンシャル関数は  $U$  と  $u$  で表す。

†通例に従って文字  $n$  を分布関数と粒子数の両方に用いた。後出のように、具体的な  $n^{(1)}(\mathbf{r})$  や  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  などを意識しながら考えれば、混乱は生じないと期待する。

上で示した分布関数の定義、特に  $N!/(N-n)!$  の因子について、もう少し説明を加えておく。まず最初に、粒子 1 を  $\mathbf{r}_1$  に、粒子 2 を  $\mathbf{r}_2$  に、 $\dots$ 、粒子  $N$  を  $\mathbf{r}_N$  に見いだす確率を考える。これは、通常のボルツマン則により、次式のように表される。

$$P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

次に、 $n$  個の粒子のみに着目し、残りの  $N-n$  個についての詳細は問わないことにする。残りの  $N-n$  個については平均してしまうと言ってもよい。このとき、粒子 1 を  $\mathbf{r}_1$  に、粒子 2 を  $\mathbf{r}_2$  に、 $\dots$ 、粒子  $n$  を  $\mathbf{r}_n$  に見いだす確率は、残りの  $N-n$  個の粒子座標について積分して、

$$\begin{aligned} P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \int \cdots \int P_N^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned}$$

と書ける。ここで、 $\mathbf{r}_1$  に見いだされる粒子として  $N$  通り、 $\mathbf{r}_2$  に見いだされる粒子として  $N-1$  通り、 $\dots$ 、といった選択肢があることから、任意の粒子を  $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$ 、 $\dots$ 、 $\mathbf{r}_n$  に見いだす確率は、(上述のように残りの  $N-n$  個については問わないものとして)

$$\begin{aligned} N \cdot (N-1) \cdots (N-n+1) P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \\ = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \end{aligned}$$

となる。これが、式 (8.1) で定義した分布関数  $n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  である。

### 8.1.1 粒子を区別しない場合

上では、各粒子は互いに区別できるものであるかのように扱った。しかし、現実の微視的粒子、特に量子力学ではこれは必ずしも正しくない。微視的粒子の区別不可能性を考慮に入れるための処方箋は単純で、上で与えられた  $n_N^{(n)}$  と  $Z_N$  の両者を  $N!$  で割ればよい。これは、分母と分子に共通の因子  $1/N!$  を掛けるだけなので、 $n_N^{(n)}$  自身は変更されない。しかしながら、次節で扱う大正準集団の理論の準備となるので、完全な形を書き下しておく。

$$\begin{aligned} n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \\ = \frac{1}{Z'_N} \cdot \frac{1}{h^{3N} (N-n)!} \int \cdots \int e^{-\beta H_N} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \quad (8.2) \end{aligned}$$

および、

$$Z'_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int e^{-\beta H_N} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

ここで、 $H_N$  は系のハミルトニアンであり、ポテンシャルエネルギー  $U_N$  に運動エネルギー項を足したものである。前章の式 (6.2) でも見たように、 $h$  は位相空間の最小単位としてのプランク定数であり、 $1/h^{3N}$  の因子が位相空間積分の次元を取り除いている。

### 8.1.2 $\delta$ 関数を用いた定義

分布関数は、 $\delta$  関数を用いてコンパクトに表すこともできる。そのために、まず相関関数と呼ばれるものを定義する。例えば、1 体と 2 体の相関関数は

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (8.3)$$

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \quad (8.4)$$

で与えられる。表式は少しだけ込み入って来るが、一般の  $n$  体相関関数も同様に定義できる。分布関数は、これら相関関数の集団平均に他ならない。例えば 1 粒子関数の場合は、

$$\begin{aligned} n_N^{(1)}(\mathbf{r}) &= \langle \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \frac{1}{Z'_N} \cdot \frac{1}{h^{3N} N!} \int \cdots \int \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) e^{-\beta H_N} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{Z'_N} \cdot \frac{1}{h^{3N} (N-1)!} \int \cdots \int e^{-\beta H_N} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (8.5) \end{aligned}$$

となる。最後の行では、式 (8.3) の和の各項が同じ積分を与えることを利用した。同様に 2 粒子関数は  $n_N^{(2)}(\mathbf{r}) = \langle \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle$  であり、より一般には

$$n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \langle \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) \rangle \quad (8.6)$$

が得られる。これが式 (8.2) を与えることは容易に確かめられる。

### 8.1.3 分布関数の性質

分布関数の性質をいくつか見てみよう。まず、次式が成立つことが分かる。

$$\frac{1}{V} \int n_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \frac{N}{V} = \rho$$

$\rho$  は系の粒子数密度である。この式は、式 (8.1) あるいは式 (8.3) から導くこともできるが、むしろ定義からほぼ明らかである。すなわち、ある位置に粒子を見

いだす確率を領域全体について積分すれば、全粒子数  $N$  を与える。均一な液体で、粒子分布がほぼ一様と見なすことができるならば、 $n_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) = N/V = \rho$  である。

次に、二体関数については、

$$\int n_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = (N-1)n_N^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (8.7)$$

よって、

$$\int \int n_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1) \quad (8.8)$$

一般の  $n$  体関数については次式が成立つ。

$$\begin{aligned} \int \cdots \int n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ = N(N-1)(N-2) \cdots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!} \end{aligned} \quad (8.9)$$

練習問題 式 (8.7) から (8.9) を確かめよ。また、 $n_N^{(n)}$  の次元が  $\rho^n$  の次元と等しいことを示せ。

上の練習問題で見たように、 $n$  体分布関数の次元は数密度  $\rho$  の  $n$  乗に等しい。よって、これを無次元化した分布関数を新たに定義しよう。

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \rho^{-n} n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) \quad (8.10)$$

これは、次のような意味を持っている。仮に粒子の位置座標が完全に互いに独立であったならば、 $g_N^{(n)} = 1$  となる。すなわち、 $g_N^{(n)}$  の 1 からのずれは、現実の相互作用系における粒子間の相関を表す。

等方的な系では、二体分布関数  $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  は二粒子間の距離  $r = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  のみに依存し、 $g(r)$  と書ける。これを「動径分布関数」と呼ぶ。動径分布関数は、液体論において主要な役割を果たす。例えば  $\rho g(r) dr$  は、原点  $r = 0$  に粒子があるとき、別の粒子を距離  $r$  と  $r + dr$  の間に見いだす確率である。よって、 $\rho g(r)$  は距離  $r$  の関数としての局所密度  $\rho(r)$  を表す。これは、粒子間の相互作用に由来する相関を取り入れている。

粒子または分子は有限の排除体積を持つので、 $r$  の小さい領域で  $g(r)$  はゼロになる。また、 $r \rightarrow \infty$  の極限で  $g(r)$  は 1 に収束する。液体のように構造の不規則な系では、相関は長距離において次第に失われ、二粒子を見いだす確率は均一になり、 $\rho(r) \rightarrow \rho$  となるからである。

図 XX に  $g(r)$  の典型例を示す。 $r < r_0$  における  $g(r) = 0$  の領域は排除体積から、 $r_1$  辺りの顕著な第一ピークは最近接粒子から来ている。構造相関の強い液体では、第二ピークやその先のピークが見られる場合もあるが、距離が大きくなるとそれらの強度は次第に減衰して  $g(r)$  は 1 に収束する。

$\rho g(r)$  の空間座標積分は、規格化条件

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \cong N$$

を与える。右辺  $N - 1$  の  $-1$  は、原点に置いた粒子自身を除外することによるが、 $N$  がアボガドロ数のオーダーであれば無視できる。

注： 上式で  $r$  の積分範囲を無限大まで取るということは、密度  $\rho$  を一定に保ったまま体積  $V$  と粒子数  $N$  の両者を無限大にすることを暗に意味するので、上式は無窮大を表す式になってしまう。これを避けるために、十分大きな半径  $R$  を持って来て、規格化条件を

$$\frac{1}{V} \int_0^R g(r) 4\pi r^2 dr = \int_0^R g(r) 4\pi r^2 dr / \int_0^R 4\pi r^2 dr \cong 1$$

と書いても良い。

ポテンシャルエネルギー  $U_N$  が、対ポテンシャルの和として

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (8.11)$$

のように表されるときは、 $g(r)$  を用いて全ての熱力学関数を導けることを示すことができる。また、 $g(r)$  は X 線散乱断面積のフーリエ変換として実験的に決めることができる。これら二つの性質のために、動径分布関数は液体論において中心的な位置を占めている。しかしながら、本書ではこれ以上の詳細には立ち入らず、巻末に参考書を挙げるに留める。

## 8.2 大正準集団における分布関数

次に、大正準集団における分布関数を見てみよう<sup>‡</sup>。大正準集団では、粒子数はもはや一定ではなく、化学ポテンシャル  $\mu$  に従って変化し得る量となる。系の粒子数が  $N$  である確率は  $e^{\beta\mu N}$  に比例することを考慮すれば、分布関数を次式で定義するのが適切であることが分かるだろう。

$$n_\mu^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{Z_\mu} \sum_{N=n}^\infty \frac{x^N}{(N-n)!} \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (8.12)$$

ここで、 $x = e^{\beta\mu}/\Lambda^3$  であり、フガシティー（逃散能）と呼ばれることもある。 $\Lambda = h(2\pi M k_B T)^{1/2}$  は熱的ドブロイ波長で、以下のようにボルツマン因子  $e^{-\beta H_N}$

<sup>‡</sup>この節は飛ばしても差し支えない。

を運動量について積分した際に現れる。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta H_N} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (8.13)$$

ここで、ハミルトニアン  $H_N$  の運動エネルギー項は次式のように二乗の和に分離された形であると仮定している。

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + U_N(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)$$

式 (8.12) の規格化因子は、次式で与えられる大正準分配関数である。

$$Z_\mu = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{x^N Z_N}{N!}$$

注： 式 (8.13) の積分は正準集団の理論でも共通なので、前節でも熱的ドブロイ波長  $\Lambda$  が現れて良かったのだが、 $n_N^{(n)}$  の定義式中の分母 ( $Z_N$ ) と分子でキャンセルするので計算する必要がなかった。これに対して、大正準集団では  $N$  に関する和があるので、このような打ち消し合いは出来ない。式 (8.2) で書き直した表式を再確認すれば、正準集団から大正準集団へどのように拡張されたかを理解するのに役立つだろう。

式 (8.9) に相当する関係式は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \int \cdots \int n_\mu^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n \\ &= \frac{1}{Z_\mu} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{x^N Z_N}{N!} = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \end{aligned}$$

上式において  $\langle \cdots \rangle$  は、 $x^N Z_N / N!$  を重みとして、 $N \geq n$  の条件下で  $N$  について平均をとることを意味する。平均操作をこのように定義することで、正準集団の式 (8.9) との関係が明解になる。これより、 $n=2$  の場合は

$$\int \int n_\mu^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

となり、 $N$  のゆらぎを表す。 $n=1$  の場合は、 $N$  の平均値が得られる。

$$\int n_\mu^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \langle N \rangle$$

大正準集団では、粒子数  $N$  は平均値としてのみ与えられるので、数密度は  $\rho = \langle N \rangle / V$  となり、無次元の分布関数は次式で定義する。

$$g_\mu^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n) = \left( \frac{V}{\langle N \rangle} \right)^n n_\mu^{(n)}(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n)$$

## 8.3 平均力ポテンシャル

ここでは、平均力ポテンシャル<sup>§</sup>という有用な概念について議論する。正準集団でも大正準集団でも扱えるが、記法が簡潔な前者を用いる。平均力ポテンシャル  $w^{(n)}$  は、分布関数  $g^{(n)}$  を用いて次式で定義される。

$$w^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = -k_B T \ln g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (8.14)$$

あるいは

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = e^{-\beta w^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \quad (8.15)$$

この意味は、粒子に働く力を見ることによって明らかになる。 $1 \leq i \leq n$  として、 $i$  番目の粒子の座標  $\mathbf{r}_i$  に関する勾配は次式のように計算される。

$$-\frac{\partial w^{(n)}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{k_B T}{g^{(n)}} \cdot \frac{\partial g^{(n)}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\int \cdots \int \left(-\frac{\partial U_N}{\partial \mathbf{r}_i}\right) e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \cdots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (8.16)$$

これは、 $i$  番目の粒子に働く力を、 $N - n$  個の粒子  $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$  について平均したものである。特に  $n = 2$  の場合の  $w^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = w^{(2)}(r_{12})$  は、着目する対(ペア)以外の粒子について平均した平均力対ポテンシャルである。平均力ポテンシャルは、液体の多粒子間相互作用による効果を取り入れており、低密度の極限  $\rho \rightarrow 0$  で裸のポテンシャル  $u(r_{12})$  に近づく。

そこで、平均力対ポテンシャル  $w^{(2)}(r_{12})$  を、裸の対ポテンシャル  $u(r_{12})$  とその他の粒子からの影響とに分解することを試みる。このためにまず、粒子対が  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  にあるという条件下で、第三の粒子を  $\mathbf{r}_3$  に見いだす確率  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  というものを考えよう。この条件付き確率に二体分布関数を掛けたものが、三体の分布関数に他ならない。

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$$

したがって、次式を得る。

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 = \frac{n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3 = \rho \frac{g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3 \quad (8.17)$$

これを重みとして、着目している対以外の粒子からの間接的な影響を計算することが出来るだろう。よって、二粒子間の平均力は、直接力と間接力の和として次のように書ける。

$$-\frac{\partial w^{(2)}(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_i} - \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \quad (8.18)$$

ここで、 $i$  は 1 または 2 である。式 (8.16) と (8.17) を用いれば、これを分布関数によって表すことができ、

$$k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \ln g^{(2)}(r_{12}) = -\frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_i} - \rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{g^{(2)}(r_{12})} d\mathbf{r}_3 \quad (8.19)$$

<sup>§</sup>英語では、mean force potential あるいは potential mean force。

あるいは、これと等価な関係式として、

$$\begin{aligned} k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} g^{(2)}(r_{12}) \\ = - \left( \frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_i} \right) g^{(2)}(r_{12}) - \rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (8.20)$$

が得られる。これは、いわゆる BBGKY (Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon) 階層の一例である。これによれば、二体分布関数  $g^{(2)}(r_{12})$  の満たすべき微分方程式は、三体の分布関数  $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  に依存することになる。すぐ後でも見るように、一般に  $n$  体の分布関数の満たすべき方程式は  $(n+1)$  体の分布関数に依存する。よって、 $g^{(1)}$  を決定するには  $g^{(2)}$  が必要であり、 $g^{(2)}$  を決めるには  $g^{(3)}$  が必要であり、という具合に連鎖は無限に続く。

BBGKY 階層は、もっと直接的かつ一般的に導くことも出来る。ポテンシャル  $U_N$  が式 (8.11) のように対ポテンシャルの和で書けるとときには、式 (8.1) の微分より次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} n^{(n)}(\{\mathbf{r}_n\}) = -\beta \sum_{j=2}^n \left( \frac{\partial u(r_{1j})}{\partial \mathbf{r}_1} \right) n^{(n)}(\{\mathbf{r}_n\}) \\ - \beta \int \left( \frac{\partial u(r_{1,n+1})}{\partial \mathbf{r}_1} \right) n^{(n+1)}(\{\mathbf{r}_{n+1}\}) d\mathbf{r}_{n+1} \end{aligned} \quad (8.21)$$

ここで、 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = (\{\mathbf{r}_n\})$  のように略記した。上式は、式 (8.20) を一般化したものになっている。 $n^{(n+1)}$  は、 $j = n+1, \dots, N$  について  $\partial u(r_{1j})/\partial \mathbf{r}_1$  を計算したときに出て来る。これは、 $N-n$  個の等価な項を与えるので、 $j = n+1$  の項で代表させている。

練習問題：  $n = 2$  のときに式 (8.21) が式 (8.20) を与えることを示せ。

## 8.4 重ね合わせの近似

BBGKY 階層の連鎖を断ち切るためには、何らかの近似が必要となる。最も単純かつ重要なのは、重ね合わせの近似と呼ばれるもので、次式で表される。

$$g^{(3)}(1, 2, 3) \cong g^{(2)}(1, 2) \cdot g^{(2)}(1, 3) \cdot g^{(2)}(2, 3) \quad (8.22)$$

ここで、 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = (1, 2, 3)$  という略記法をとった。定義式 (8.15) から直ちに分かるように、上式は次と等価である。

$$w^{(3)}(1, 2, 3) \cong w^{(2)}(1, 2) + w^{(2)}(1, 3) + w^{(2)}(2, 3)$$



よって、重ね合わせの近似は、三体の平均力ポテンシャルが対ポテンシャルの和で表されることを意味する。この近似により、二体分布関数  $g^{(2)}$  に関して閉じた式を得ることができる。

$$k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \ln g^{(2)}(r_{12}) = -\frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_i} - \rho \int \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot g^{(2)}(r_{13}) g^{(2)}(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (8.23)$$

以前と同様、 $i$  は 1 または 2 である。この式は、BGY (Born, Green, Yvon) 方程式と呼ばれる。

練習問題： 式 (8.23) を確かめよ。

閉じた式を与えるもう一つの重要な理論は、Kirkwood 理論である。式の導出は若干面倒なので、BGY 方程式と比較するという目的において、最小限のエッセンスを抽出することを試みよう。このために、まず「結合パラメータ」という考え方を導入する。これは次式のように、 $0 \leq \lambda \leq 1$  を満たすパラメータ  $\lambda$  によって、ポテンシャル  $U_N$  を部分的にスケールする。

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \lambda) = \sum_{j=2}^N \lambda u(r_{1j}) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$$

すなわち、粒子 1 の関わる対ポテンシャルだけを、 $\lambda$  倍だけ小さくする。このポテンシャルの下では、粒子 1 は  $\lambda$  の程度で部分的に系に結合していることになる。

特殊な極限を見ると意味が明らかになってくる場合もあるので、以下の二例を見てみよう。まず、 $\lambda = 0$  のときは、粒子 1 は系から切り離され、次式が得られる。

$$Z_N(\lambda = 0) = V Z_{N-1}$$

ここで、体積  $V$  は  $d\mathbf{r}_1$  に関する積分から来る。同様に、 $\lambda = 0$  のときの分布関数は、粒子数が一つ少ない場合の分布関数と次のように関係する。

$$n_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \lambda = 0) = \rho n_{N-1}^{(n-1)}(\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$$

練習問題 上の二式を確かめよ。

詳細は省くが、以上のような結合パラメータの技法を用いることにより、次式が導かれる。ただし、閉じた式を得るために、重ね合わせの近似 (8.22) を用いている。

$$\begin{aligned} k_B T \ln g_N^{(2)}(r_{12}; \lambda) \\ = -u(r_{12}) - \rho \int_0^\lambda d\lambda' \int u(r_{13}) \cdot g_N^{(2)}(r_{13}; \lambda') [g_N^{(2)}(r_{23}; \lambda') - 1] d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (8.24)$$

これが、Kirkwood 方程式と呼ばれるものである。Kirkwood 方程式は、BGY 方程式と似た側面も持つが、 $\mathbf{r}_{1,2}$  に関する勾配を含まない点が特に重要な相違点となっている。

## 8.5 直接相関関数

既に見たように、動径分布関数  $g(r)$  は、距離  $r$  が大きくなると 1 に収束する。そこで、

$$h(r) = g(r) - 1$$

により新たな関数  $h(r)$  を定義すると、 $r \rightarrow \infty$  でゼロに減衰するものとなる。この減衰は、二粒子間の相関の消失を意味する。 $g(r)$  と平均力ポテンシャルとの結びつきからも分かるように、 $h(r)$  は、距離  $r$  だけ離れた二粒子が直接あるいは間接的に互いに及ぼす正味の影響を表し、「全相関関数」という名で呼ばれる。

ここで、液体論において重要な概念をもう一つ導入する。それは、「直接相関関数」と呼ばれるもので、 $c(r)$  と書くことにする。いま、全相関  $h(r)$  を「直接的」な成分  $c(r)$  と間接的な寄与とに分解して、次式のように表現できるとする。

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})d\mathbf{r}_3$$

これが、 $c(r)$  の定義を与える。この関係式は、Ornstein-Zernike (OZ) 式と呼ばれる。右辺の積分項は、直接相関  $c(r_{13})$  と全相関  $h(r_{23})$  とのたたみ込み積分であり、粒子 1 と 2 の間の相関のうち、第三者の粒子を介した間接的な相関を表している。

この OZ 式の意味については、次のような逐次展開を考えることで、より明解になるだろう。

$$\begin{aligned} h(r_{12}) &= c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) \left( c(r_{32}) + \rho \int c(r_{34})h(r_{42})d\mathbf{r}_4 \right) d\mathbf{r}_3 \\ &= c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})c(r_{32})d\mathbf{r}_3 + \rho^2 \int c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})d\mathbf{r}_3d\mathbf{r}_4 + \cdots \quad (8.25) \end{aligned}$$

最後の行の第二項と第三項は、それぞれ 3 体 (1-3-2) と 4 体 (1-3-4-2) の相関を表している。このように、全相関  $h(r)$  を直接相関  $c(r)$  のたたみ込みの無限級数として多体相関が表現される。

クラスター展開法と呼ばれる手法を適用する際には、まず OZ 式を書き換えて、左辺に直接相関関数が来るようにする。

$$c(r_{12}) = h(r_{12}) - \rho \int h(r_{13})c(r_{32})d\mathbf{r}_3$$

次に、右辺を  $h(r)$  のたたみ込みの級数として、式 (8.25) と同様に展開する。これに適当な近似を導入することによって、展開級数の部分和の計算を実行する。ハイパーネット鎖 (hyper-netted chain, HNC) 近似と Percus-Yevick (PY) 近似は、この種の近似法の代表である。

詳細は省略するが、HNC 近似は次式を与えることが示される。

$$c(r) \cong h(r) - \ln g(r) - \beta u(r)$$

これを OZ 式に戻せば、次の HNC 方程式を得る。

$$\begin{aligned} \ln g(r_{12}) \\ = -\beta u(r_{12}) + \rho \int [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) - \beta u(r_{13})][g(r_{32}) - 1] d\mathbf{r}_3 \end{aligned} \quad (8.26)$$

一方、PY 近似は次式を与える。

$$c(r) \cong g(r)(1 - e^{\beta u(r)})$$

OZ 式に戻すことにより、PY 方程式を得る。

$$g(r_{12}) = e^{-\beta u(r_{12})} \left[ 1 + \rho \int g(r_{13})(1 - e^{\beta u(r_{13})})(g(r_{32}) - 1) d\mathbf{r}_3 \right] \quad (8.27)$$

式 (8.26) も (8.27) も、 $g(r)$  に関して閉じた式になっている。多くの場合、与えられたポテンシャル  $u(r)$  の下でこれらを数値的に解いて、 $g(r)$  を決定する。

この章では、液体論の基礎を概観した。ここでの取り扱いは、単純液体に限定されていることに注意が必要である。すなわち、内部構造を持たない単原子液体のみが対象となっている。ただし、構成分子が球形に近いと見なせて、並進配置のみが主要な問題となる場合には、分子液体にも適用できるだろう。一方、分子配向を二体分布関数の枠組で扱うように、理論を一般化することも出来る。参照相互作用サイトモデル (reference interaction site model, RISM) は、そのような理論の代表である。さらに、動力学をも扱えるように RISM 理論を拡張する試みや、電子状態計算と組み合わせる RISM-SCF 法も近年現れ、活発な研究開発が行われている。