液体における非平衡現象の理論

2012.2.18 理研研究会

九大 吉森明

概要

溶質を溶かした溶液系

多粒子問題の理解

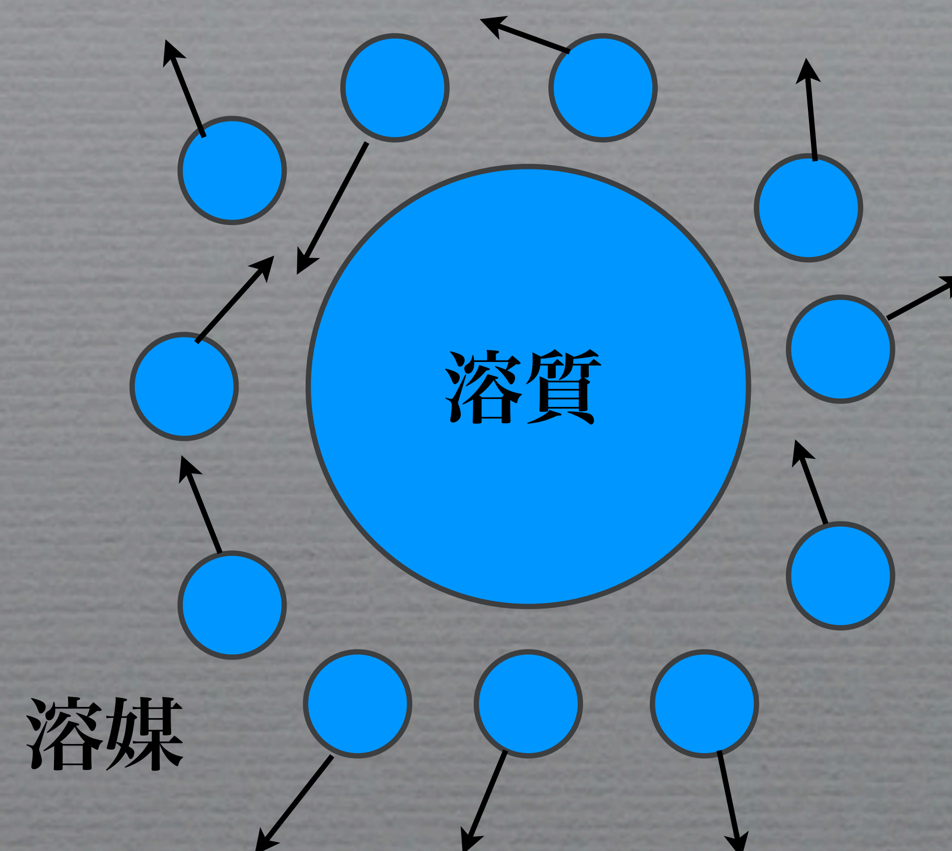
○ 線形 --- 平衡揺らぎで
取り入れる

○ 非線形 --- 自由エネルギー

階層性問題の理解

○ 大きな粒子の拡散の問題
流体力学(Stokes-Einstein則)
からのずれ
= 流体力学方程式+境界条件

ミクロな情報



古典系

○ 多粒子 (体) 問題

○ 階層性の問題

目次

目次

液体...

液体は身近だが基礎的な理解は進んでいない

1-1 液体の研究

液体の特徴

○ 不規則 ⟷ 結晶

○ 時間変化が大きい

○ 高密度 ⟷ 気体

粒子間の相関大

平衡系: 積分方程式の理論

○ 単純液体 Ar、Ne

2粒子相関 = 動径分布関数

○ 分子液体 H_2O

RISM理論、角度依存の分布関数

ほぼ完成

非平衡系

○ モード結合理論

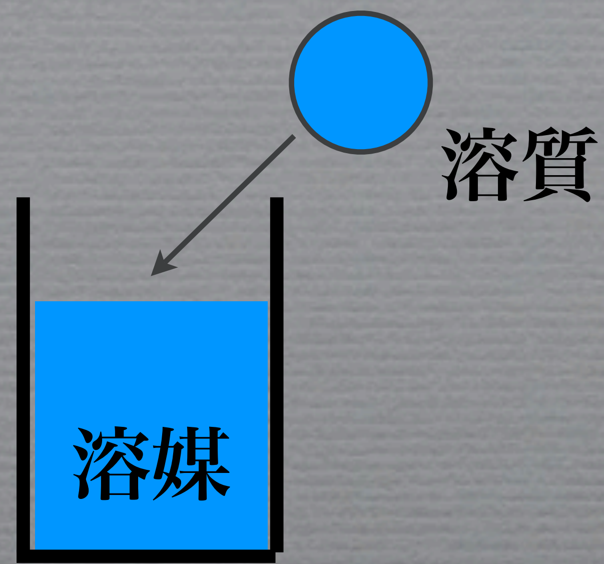
○ 動的密度汎関数理論

まだ確立していない

特に非平衡系の理解が遅れている

1-2 扱う問題

○ 溶液



問題設定

溶媒の性質分かっている

溶液系の非平衡の性質?

○ テーマ

① 多粒子の相関が非平衡の性質にどう影響するか。

② 時空間スケールによる階層構造の理論的な理解

この発表では2つの問題に限定して議論

目次

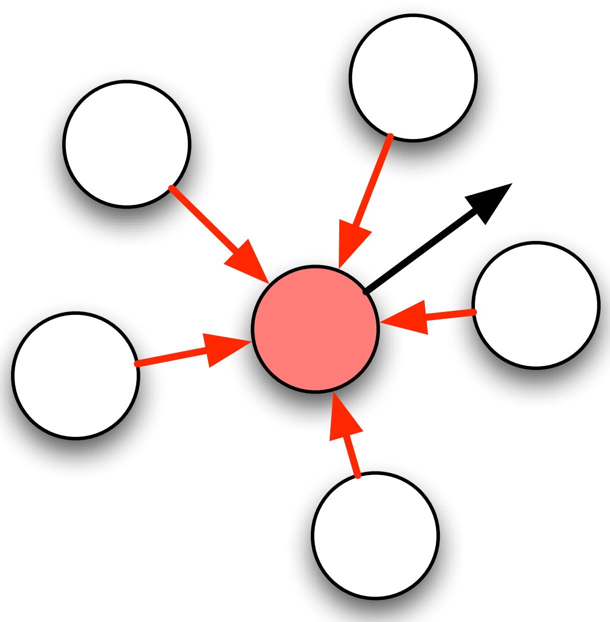
目次

2. 多粒子(体)問題

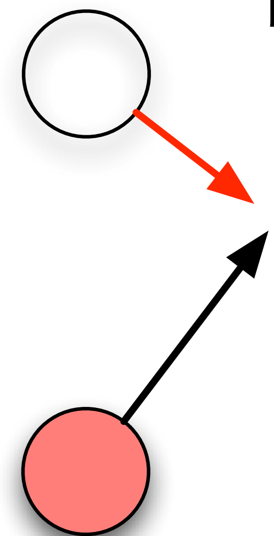
2-1 問題意識

古典液体でも相関重要 $\longleftrightarrow$ 気体

常に力を及ぼす



時々力を及ぼす

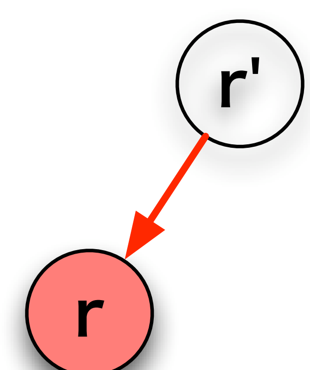


C(r)をどうやって評価するか

理論的には積分で考慮できる

$\rho(\mathbf{r})$: **r**にある液体粒子の密度

rでの他の粒子の効果 $= \int C(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$



多粒子の相関の効果は積分で取り入れる

2-2 平均場

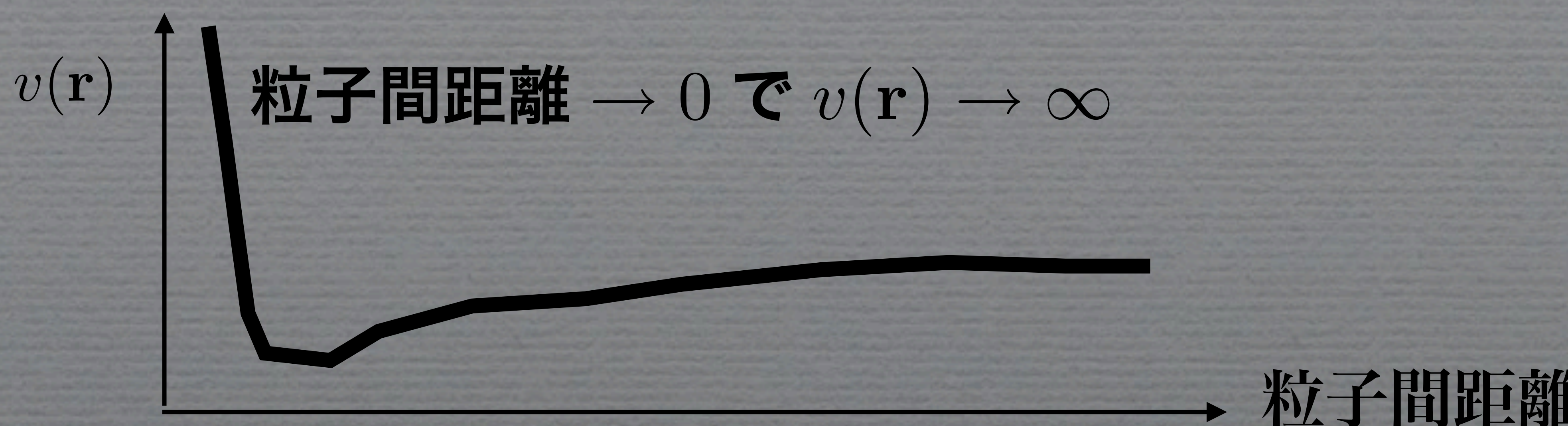
$C(\mathbf{r})=$ 相互作用ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ とする

1〜 100 ps (10^{-12}s)、1〜100Å ➡ $\rho(\mathbf{r},t)$ だけで記述可能

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t}=D\nabla^2\rho(\mathbf{r},t)+D\nabla^2\int\beta v(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}'$$

保存則から

液体では適応不可



液体では平均場的な方法は不可

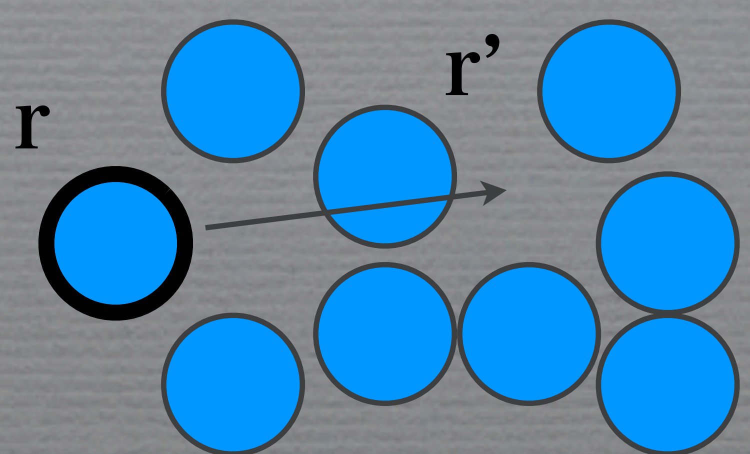
2-3 2粒子相関

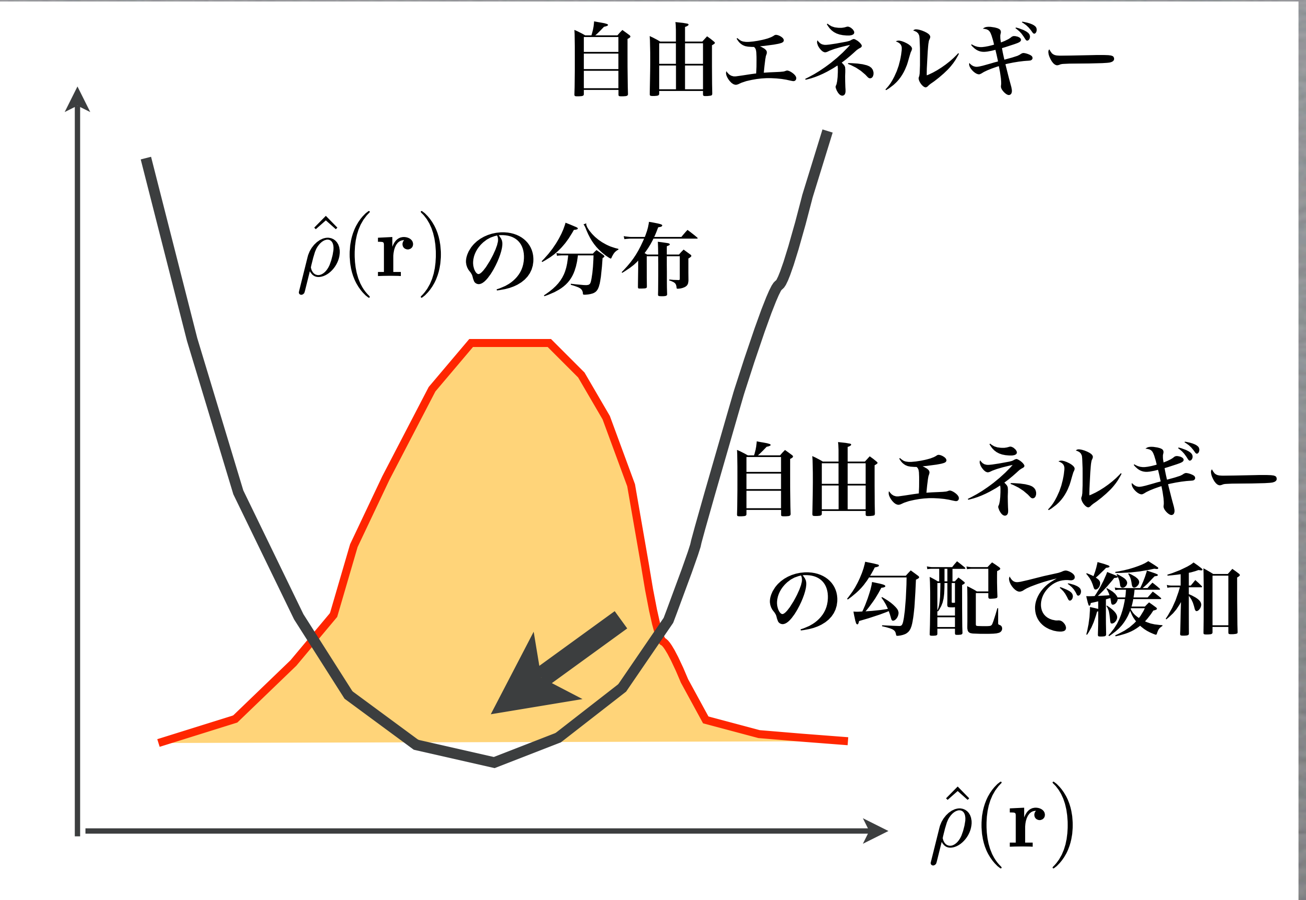
$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ としたとき

($\mathbf{r}_i$ は i 番目の粒子の位置)

$\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle$

密度場の揺らぎ





自由エネルギーの勾配 $C(k) = \rho^{(2)}(k)^{-1}$: 揺らぎの逆数

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 \int C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'$$

標準理論:
大きな成功

多粒子の相関は揺らぎの逆数で取り入れる

イオンの拡散係数への応用

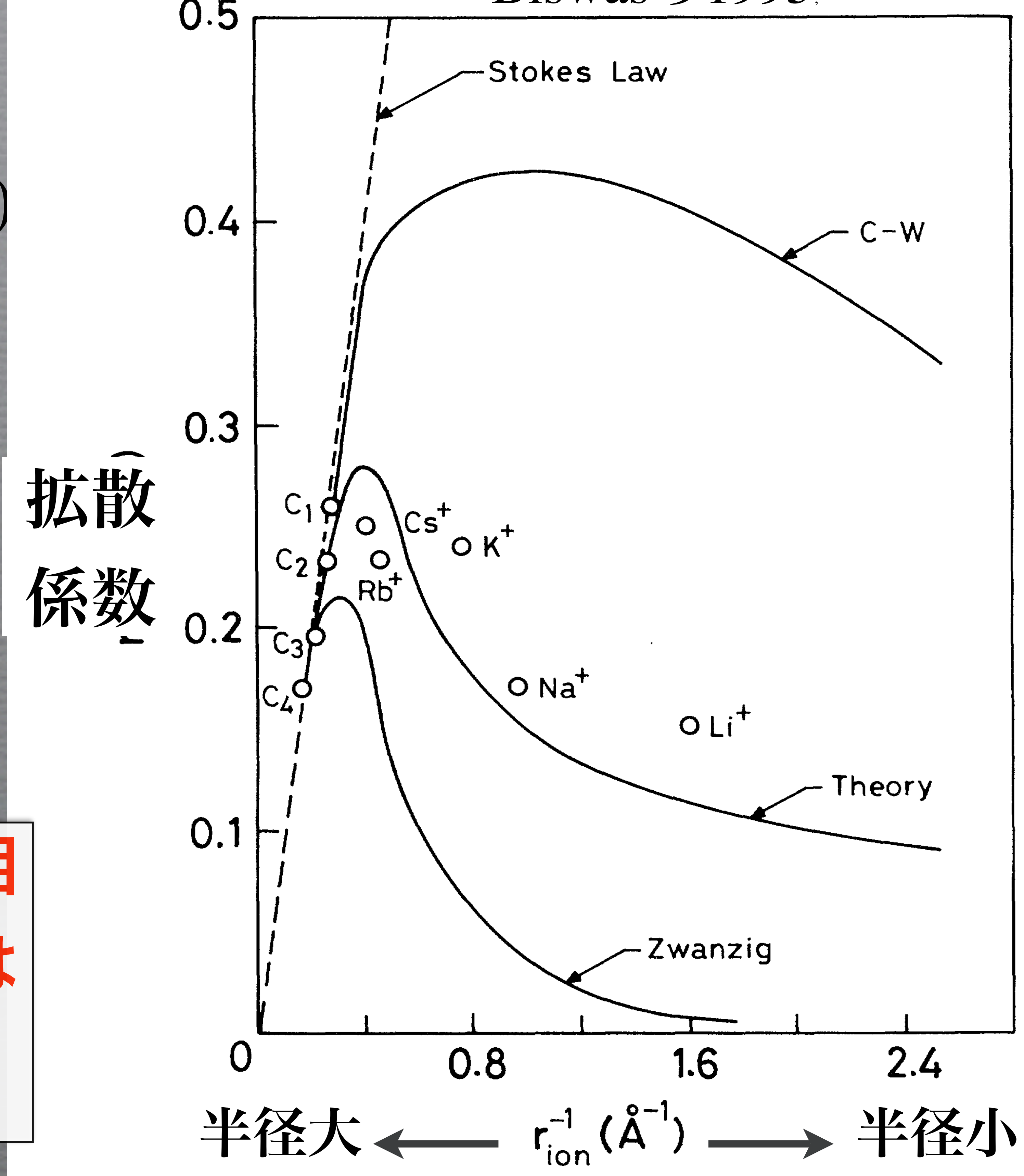
$C(k) = \rho^{(2)}(k)^{-1}$ の理論

+ 非マルコフ効果
(純溶媒のダイナミックス)

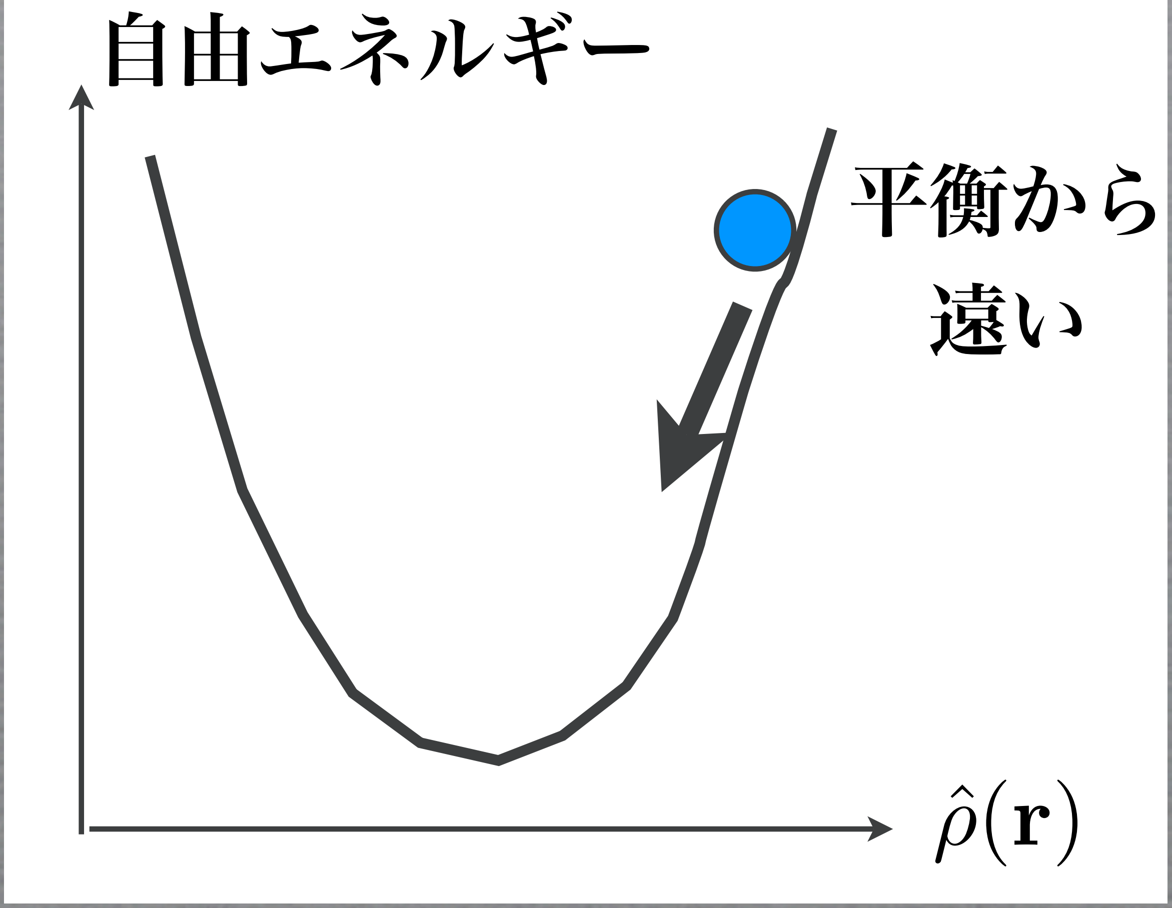
拡散係数の半径による極大現象を説明

平衡揺らぎで多粒子相関を取り入れた理論は様々な現象を説明

Biswasら1995



2-4 非線形の場合



平衡から遠く離れている場合

||

平衡まわりの揺らぎだけでは×

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla\rho(\mathbf{r},t)\cdot\nabla\frac{\delta\beta F[\rho(\mathbf{r},t)]}{\delta\rho(\mathbf{r},t)}$$

$F[\rho(\mathbf{r},t)]$: 自由エネルギー汎関数

非線形揺らぎを取り込む

動的密度汎関数理論

$F[\rho(\mathbf{r},t)]$ は厳密には計算できない

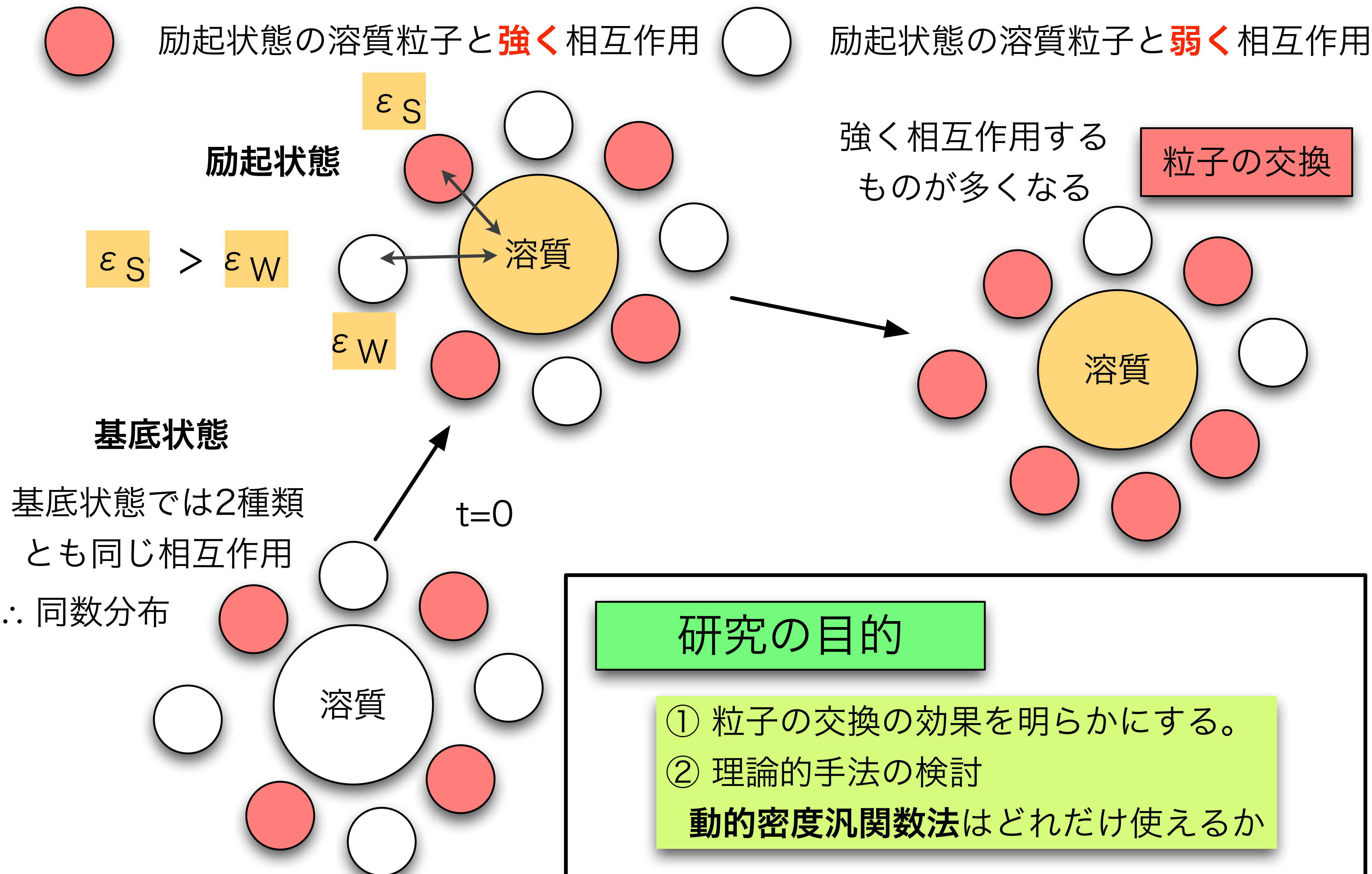
$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{eq}$

$$\beta F[\rho(\mathbf{r})] \approx \underbrace{\int \rho(\mathbf{r})\ln\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{\text{理想気体(厳密)}} - \underbrace{\frac{1}{2}\int c(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\Delta\rho(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{\text{他の粒子からの寄与(2次まで)}} + \text{定数}$$

非線形応答の場合は自由エネルギー汎関数を使う

溶媒和ダイナミックスへの応用

励起状態の溶質粒子と**強く**相互作用　励起状態の溶質粒子と**弱く**相互作用



研究の目的

① 粒子の交換の効果を明らかにする。
② 理論的手法の検討
動的密度汎関数法はどれだけ使えるか

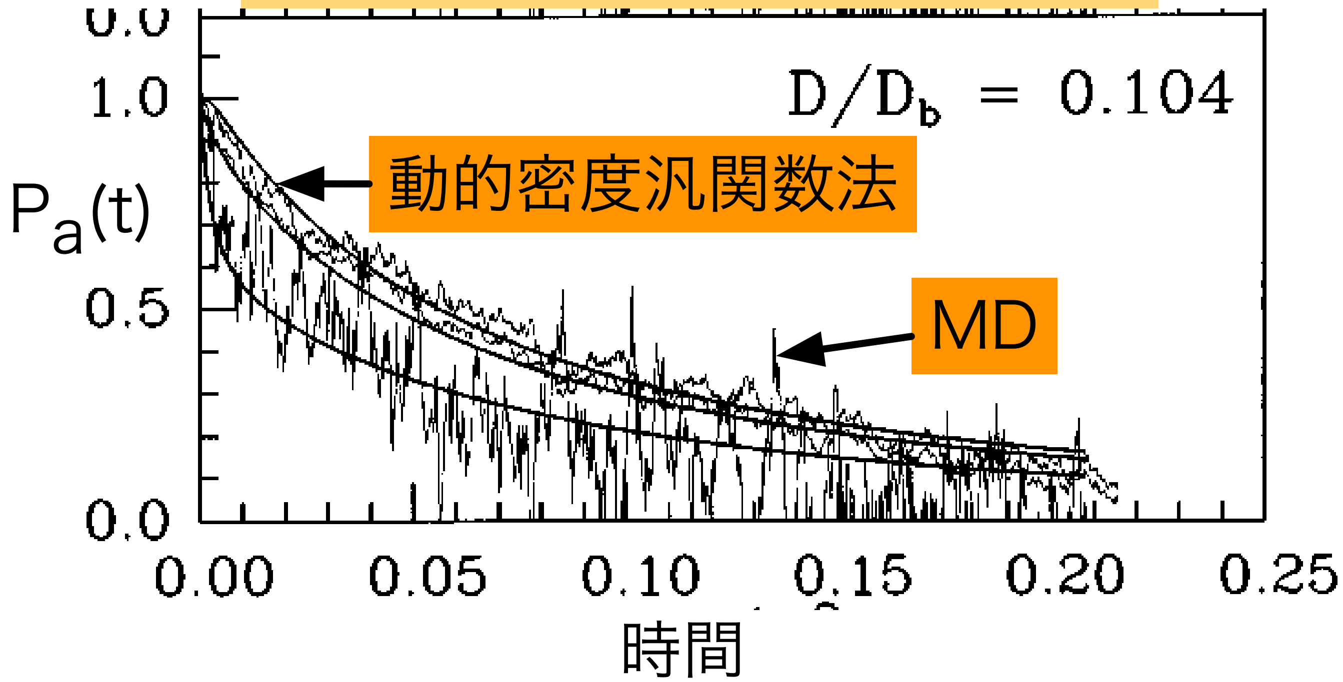
2成分系の溶媒和ダイナミックスに動的密度汎関数理論を応用

結果

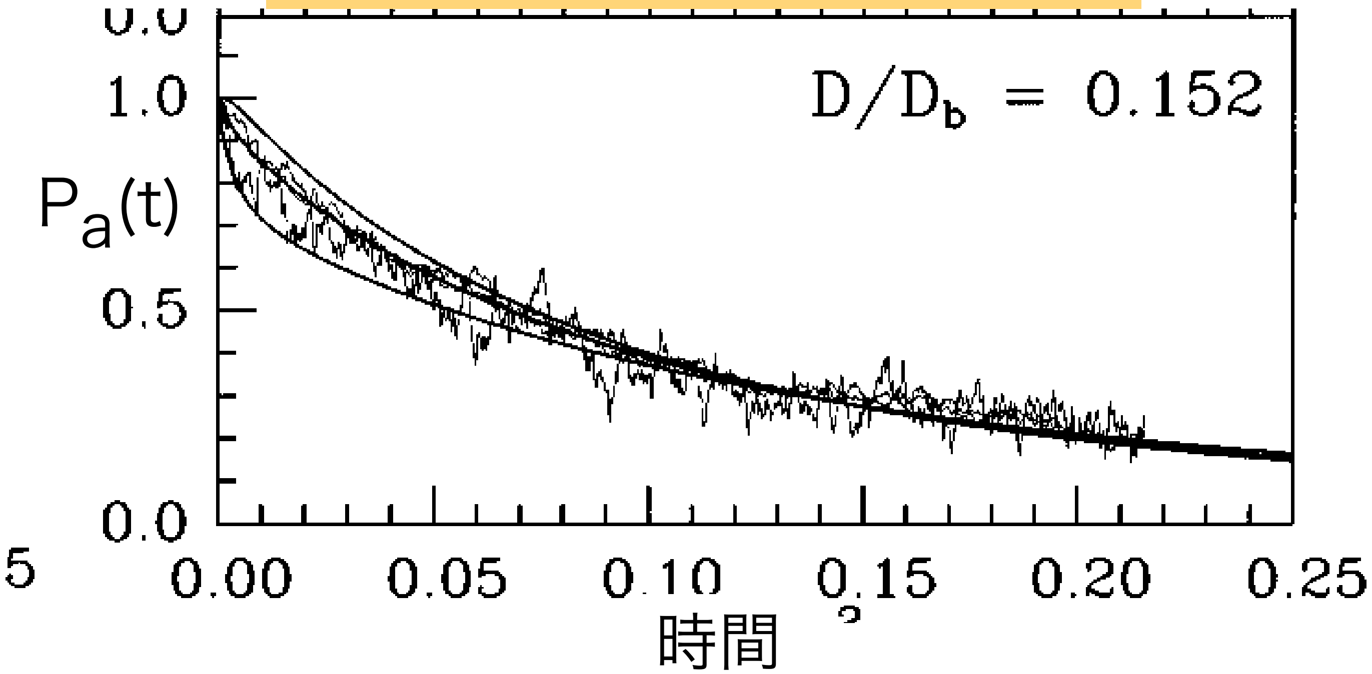
$$P_a(t) = \frac{N_a(t) - N_a(\infty)}{N_a(0) - N_a(\infty)}$$

$N_a(t)$: a番目の粒子が配位する数

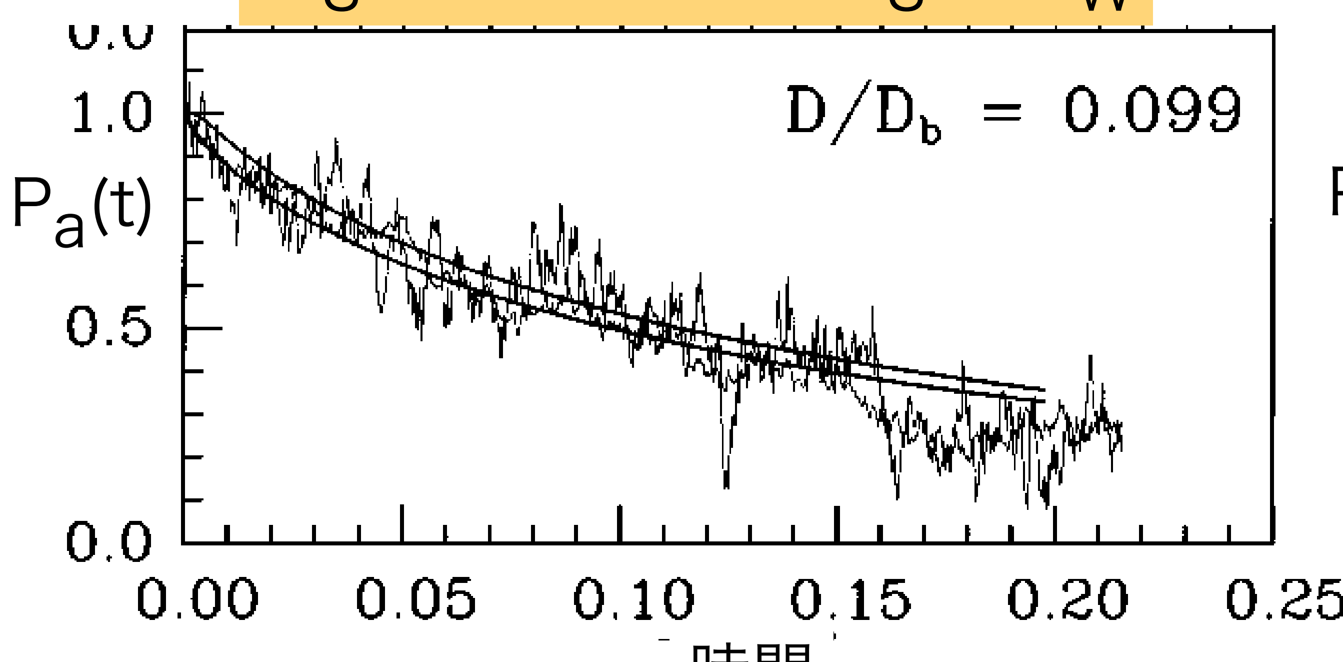
εSの溶媒が25%、 εS=4εW



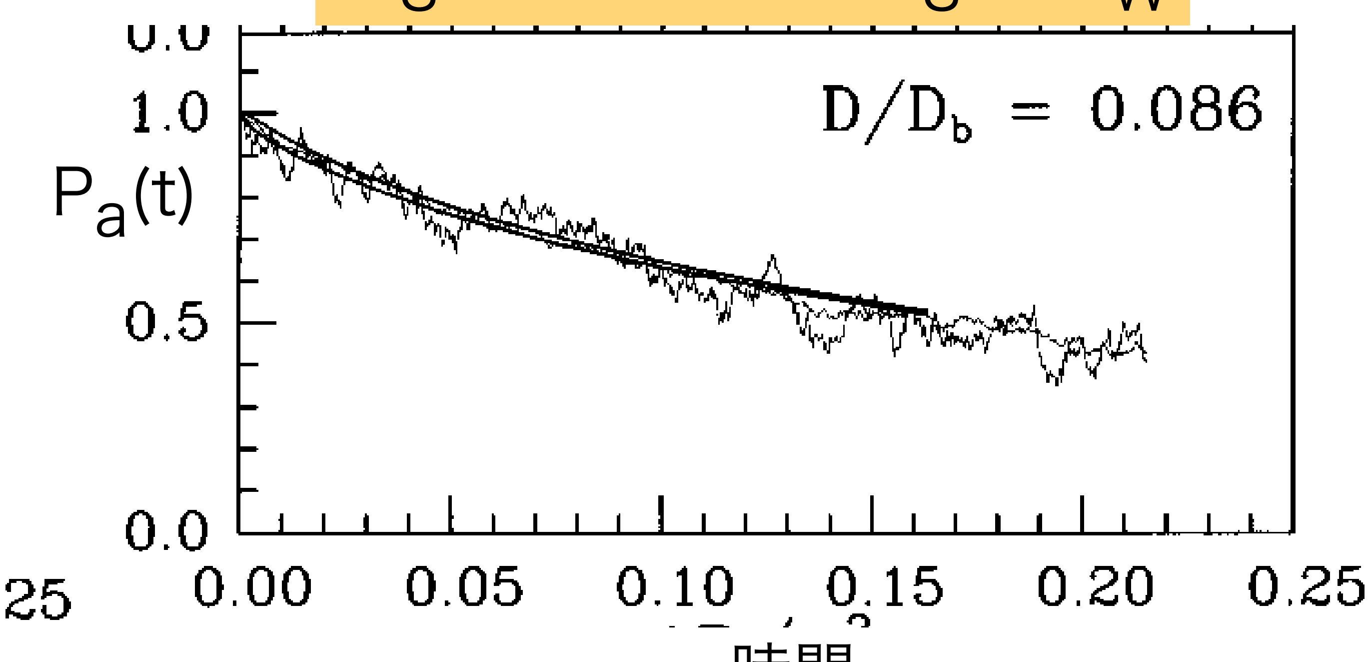
εSの溶媒が5%、 εS=4εW



εSの溶媒が25%、 εS=6εW



εSの溶媒が5%、 εS=6εW



動的密度汎関数理論はMDを良く再現

目次

3. 稲吉裕子、中村有花、秋山良 (九大理)との共同研究

謝辞: 木下正弘 (京大)

3. 階層性の問題

3-1 問題意識

3-2 大きい粒子の拡散

3-3 新しい理論の定式化

3-4 結果

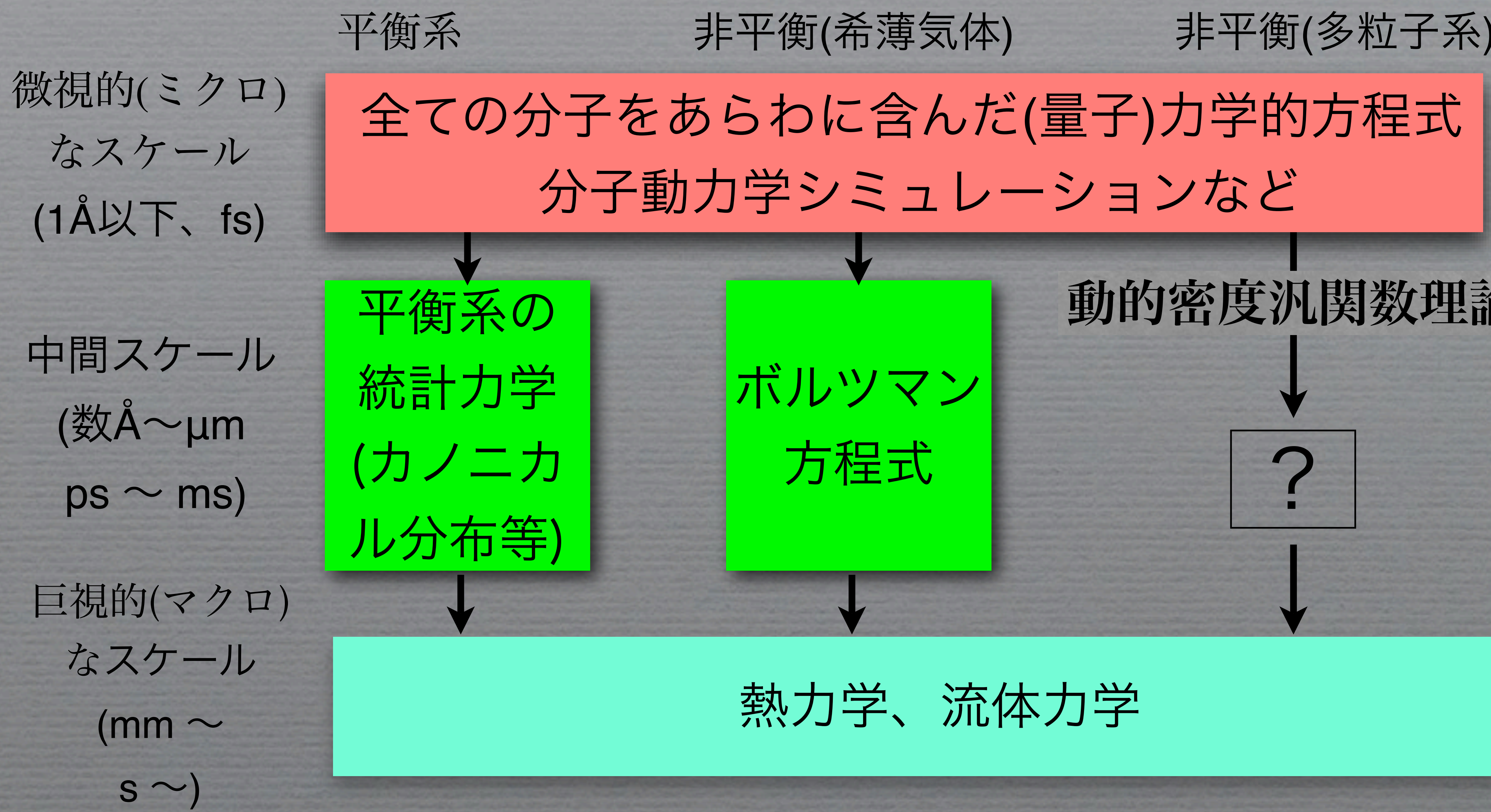
3-5 流体力学からのずれ

3-6 応用

3. 稲吉裕子、中村有花、秋山良 (九大理)との共同研究

謝辞: 木下正弘 (京大)

3-1 問題意識



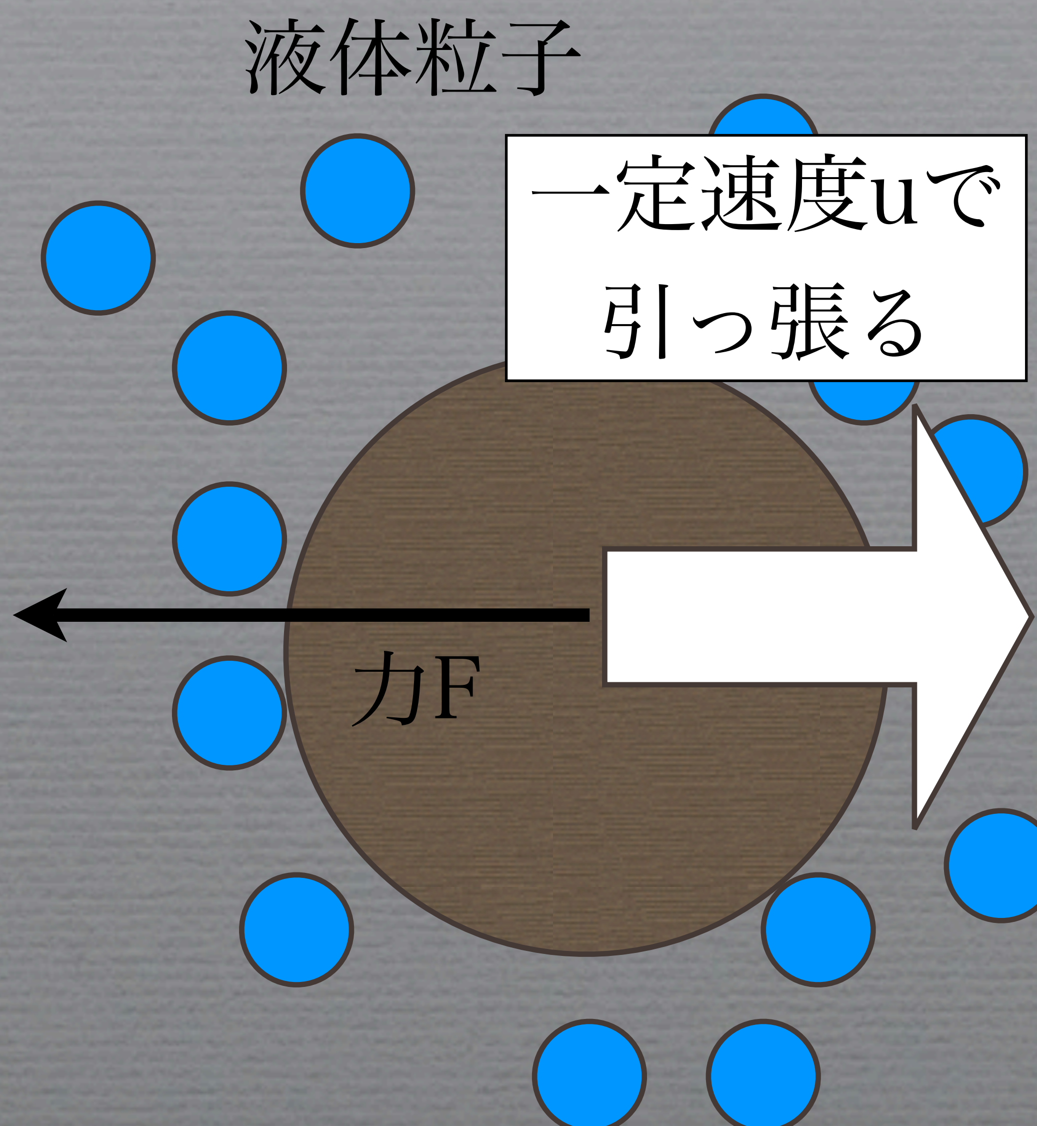
マクロから少し小さいスケールの流体力学からのずれに注目

3-1 問題意識

	平衡系	非平衡(希薄気体)	非平衡(多粒子系)
微視的(ミクロ)なスケール (1Å以下、fs)	全ての分子をあらわに含んだ(量子)力学的方程式 分子動力学シミュレーションなど		
中間スケール (数Å〜µm ps 〜 ms)	平衡系の統計力学(カノニカル分布等)	ボルツマン方程式	動的密度汎関数理論 ?
巨視的(マクロ)なスケール (mm 〜 s 〜)	熱力学、流体力学		

マクロから少し小さいスケールの流体力学からのずれに注目

3-2 溶質が溶媒から受ける抵抗



液体粒子<<大きさ<巨視的

uが充分小さい時

F ∝ u

比例係数をλとすると

F = - λ u

ランジュバン方程式

$$m\ddot{u} = -\lambda u + R(t)$$

アインシュタインの関係式

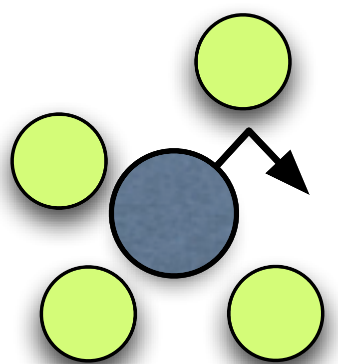
拡散係数 $\boxed{D = \dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{\lambda}}$

目的: 溶質が並進運動するときの抵抗を計算する理論をつくる

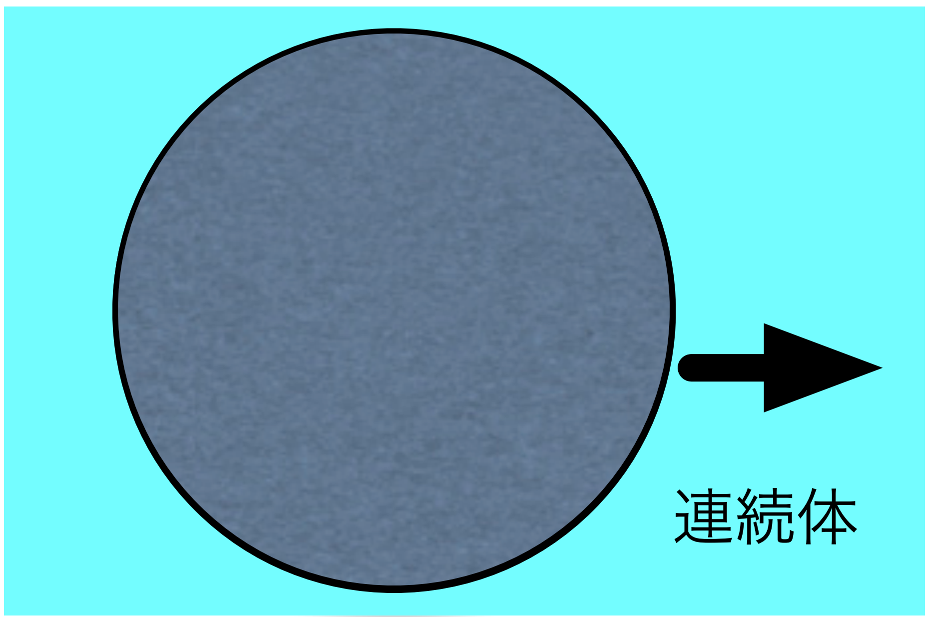
階層性との関係

Å　　　溶質の大きさ　　　cm

微視的な理論



巨視的な理論



中間の
スケールで
有効な理論なし

○ 分子シミュレーション
○ ミクロな理論
モード結合理論
動的密度汎関数理論

流体力学

$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$

$\nabla P + \Delta \mathbf{v} = 0$

+

境界条件

ストークス則

v: 連続体の流速

P: 連続体の圧力

溶質の大きさで階層を横断できる

定式化

出発点: 流速場を含めた動的密度汎関数理論　　流速場

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\nabla\rho(\mathbf{r},t)\mathbf{v}(\mathbf{r},t) \qquad \mathbf{v}(\mathbf{r},t) = \left\langle \sum_i \mathbf{v}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right\rangle_{neq}$$

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)\mathbf{v}(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\rho(\mathbf{r},t)\nabla\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r},t)]}{\delta\rho(\mathbf{r},t)} + \underline{\eta\nabla^2\mathbf{v}(\mathbf{r},t) + \gamma\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v}(\mathbf{r},t))}$$

長波長近似

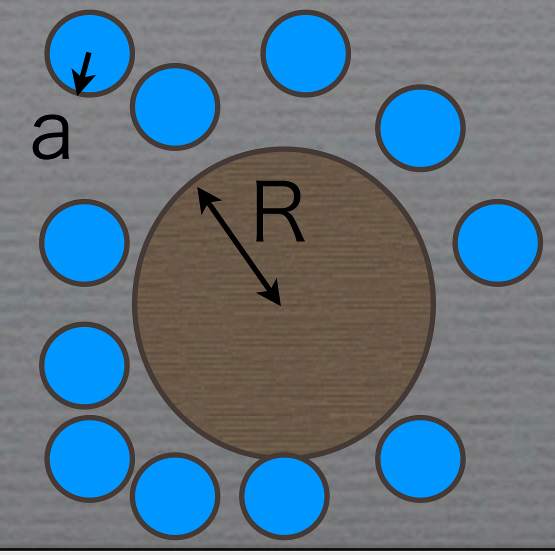
小さい溶質には有効な事が分かっている
(山口ら2005)

η: ずり粘性率

$\gamma = \zeta + \eta/3$、ζ: バルク粘性率

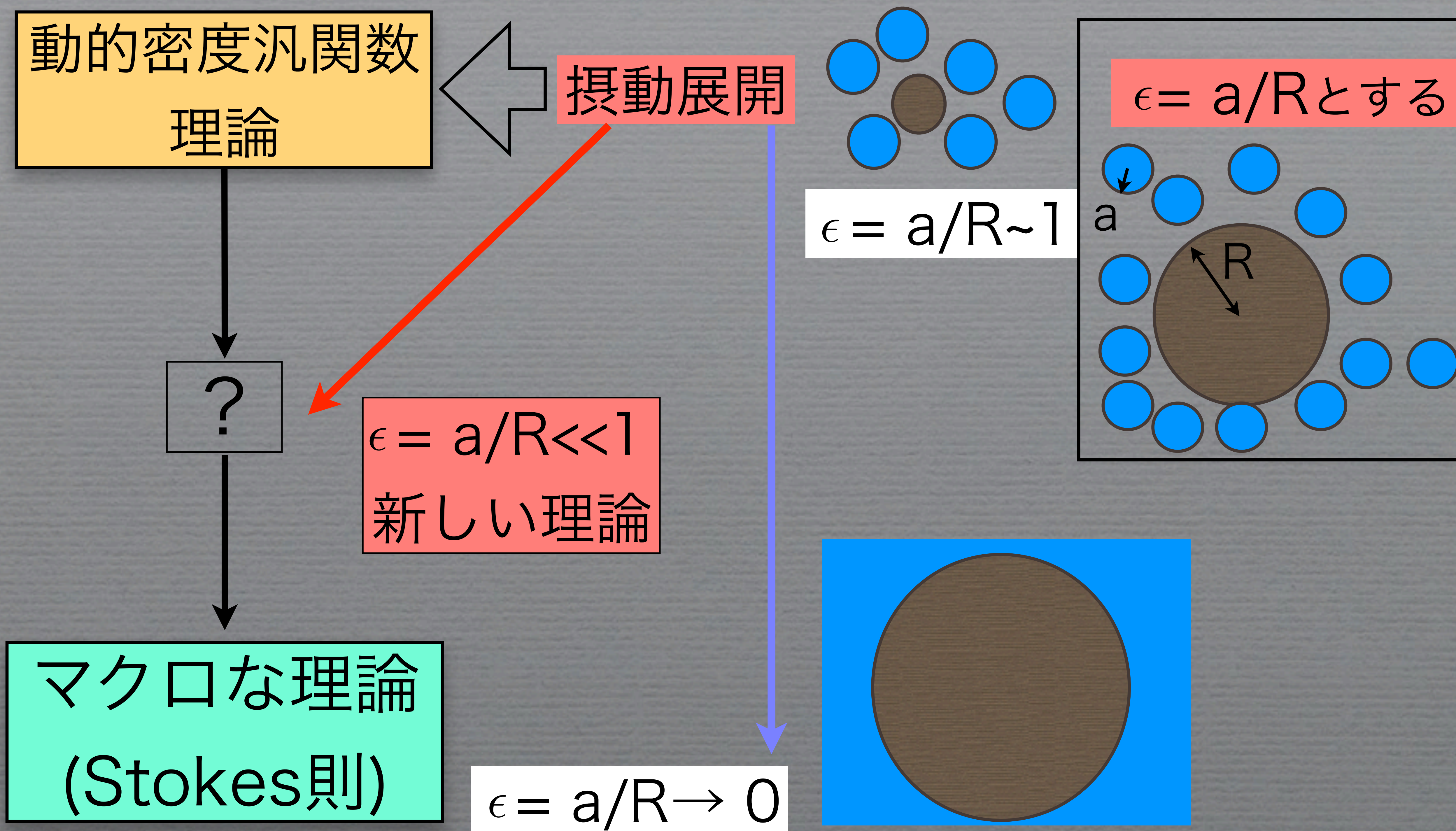
○ 抵抗係数 => v(r,t)の1次

○ 溶質-溶媒粒子の半径比で摂動展開



動的密度汎関数理論に摂動展開を使う

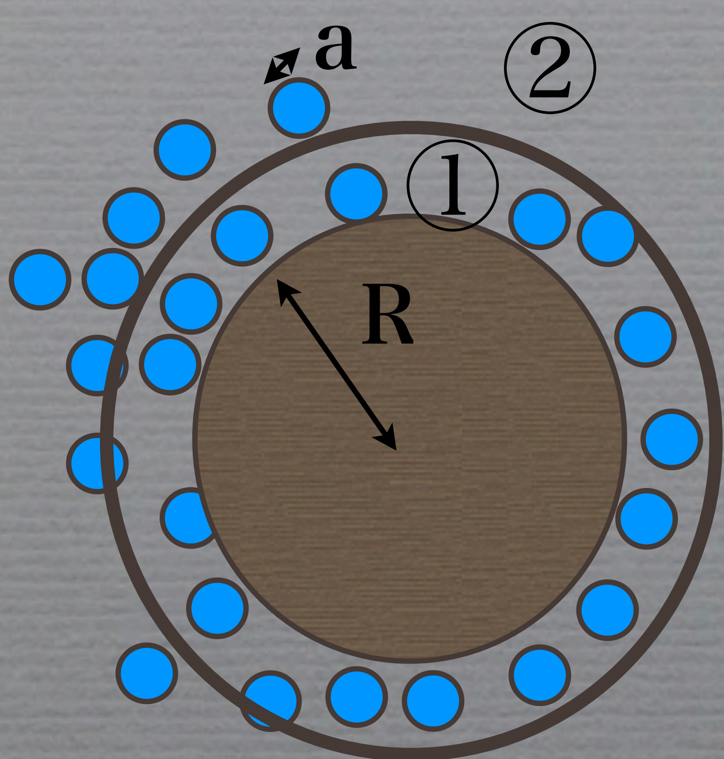
摂動展開と階層



階層問題に摂動展開は有効

結果

摂動は特異的 → ①溶質の近傍 ②溶質から充分離れた所 に分けて展開



② ⇨ 流体力学方程式が導けた

$$\nabla\cdot\mathbf{v}(\mathbf{r})=0 \qquad \nabla P(\mathbf{r})-\eta\nabla^2\mathbf{v}(\mathbf{r})=0$$

① ⇨ 溶質の表面の境界条件

$$v_r(\mathbf{r})=-2\epsilon\beta v_\theta(\mathbf{r})\tan\theta$$

$$\frac{\partial v_\theta(\mathbf{r})}{\partial r}=\frac{1+\epsilon\alpha_1}{R}v_\theta(\mathbf{r})-\epsilon\beta P(\mathbf{r})\tan\theta$$

$\alpha_1\beta$ は溶質-溶媒の2粒子相関関数 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=\rho^2 g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ で与えられる

$$\alpha_1=-\int_0^\infty dx\left\{\Delta v(x)-g(x)\int_x^\infty\frac{g'(x')}{\{g(x')\}^2}\Delta v(x')dx'\right\}$$

$$\beta=\int_0^\infty\{g(x)-1\}dx,\ \Delta v(x)=-\frac{2g'(x)}{g(x)^2}\int_0^x g(x')dx'$$

ρ：平均の密度

流体力学方程式+粒子相関の含んだ境界条件が得られた

結果

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \qquad \nabla P(\mathbf{r}) - \eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0$$

$$v_r(\mathbf{r}) = -2\epsilon\beta v_\theta(\mathbf{r}) \tan\theta$$

$$\frac{\partial v_\theta(\mathbf{r})}{\partial r} = \frac{1+\epsilon\alpha_1}{R} v_\theta(\mathbf{r}) - \epsilon\beta P(\mathbf{r}) \tan\theta$$

$$\alpha_1 = -\int_0^\infty dx \left\{ \Delta v(x) - g(x) \int_x^\infty \frac{g'(x')}{\{g(x')\}^2} \Delta v(x') dx' \right\}$$

$$\beta = \int_0^\infty \{g(x) - 1\} dx, \Delta v(x) = -\frac{2g'(x)}{g(x)^2} \int_0^x g(x') dx'$$

$\alpha_1 \beta$ は溶質-溶媒の2粒子相関関数 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \rho^2 g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ **で与えられる**

流体力学方程式+粒子相関の含んだ境界条件が得られた

巨視的な理論からのずれ

微視的な理論

動的密度汎関数理論

$a/R \simeq 1$

巨視的な理論($a/R \to 0$)

Stokes則

① 流体力学の方程式

② 境界条件

$a/R \ll 1$

① 流体力学の方程式は同じ

② 境界条件がミクロに

溶質-溶媒の相関

ミクロ　マクロ

Stokes方程式

境界条件

巨視的なスケールからのずれは境界条件から

巨視的な理論からのずれ

微視的な理論 ← 巨視的な理論(a/R→0)

動的密度汎関数理論

$a/R \simeq 1$

Stokes則
① 流体力学の方程式
② 境界条件

$a/R \ll 1$

① 流体力学の方程式は同じ
② 境界条件がミクロに
溶質-溶媒の相関

巨視的なスケールからのずれは境界条件から

2成分剛体球液体への応用

○ 理論の構成

input

溶質-溶媒相関関数(ミクロな情報)

⇩

境界条件+流体力学方程式

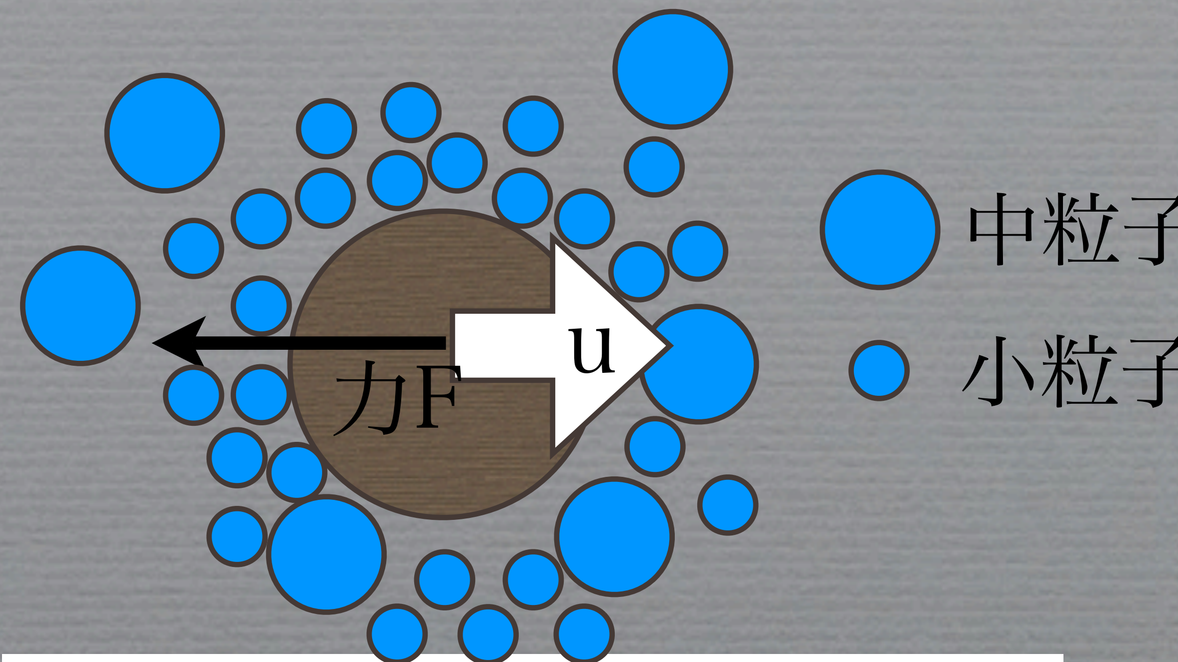
⇩

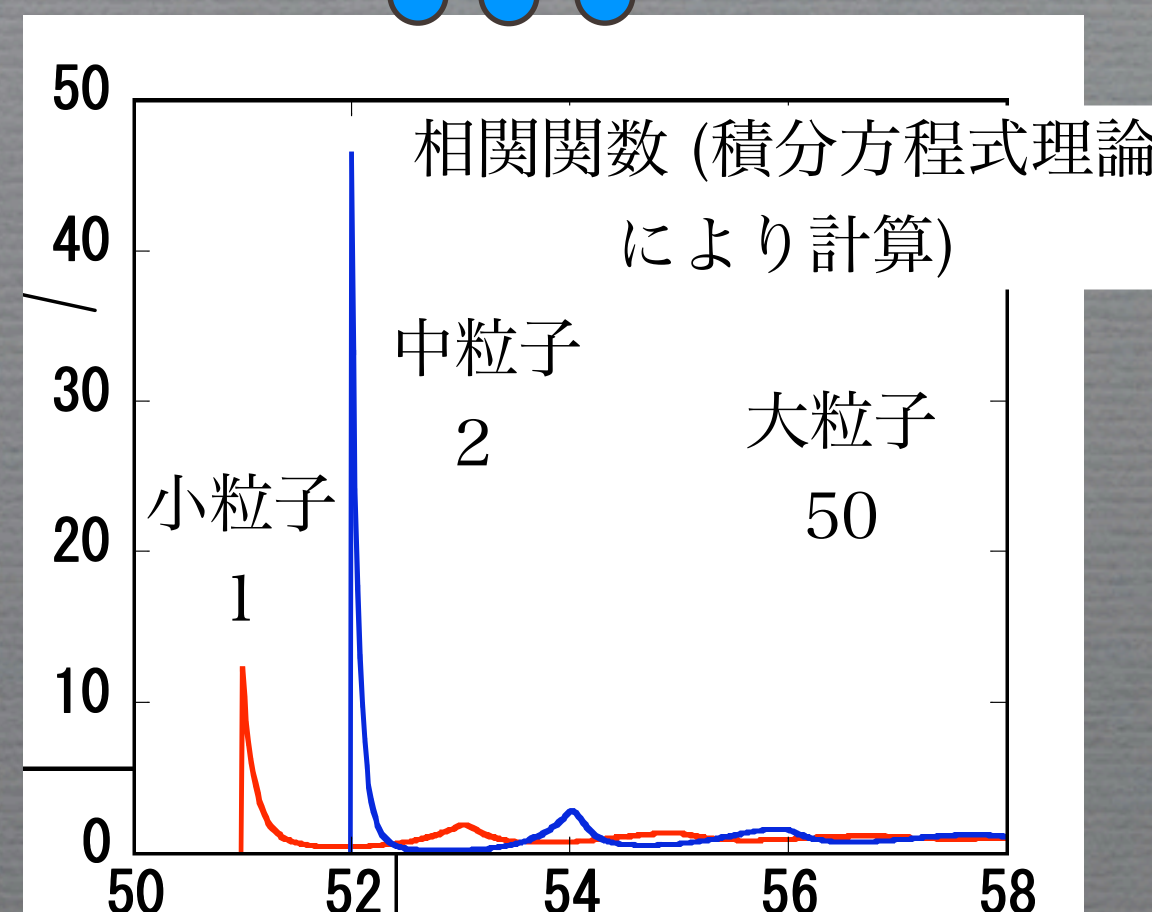
解析解

⇩

output

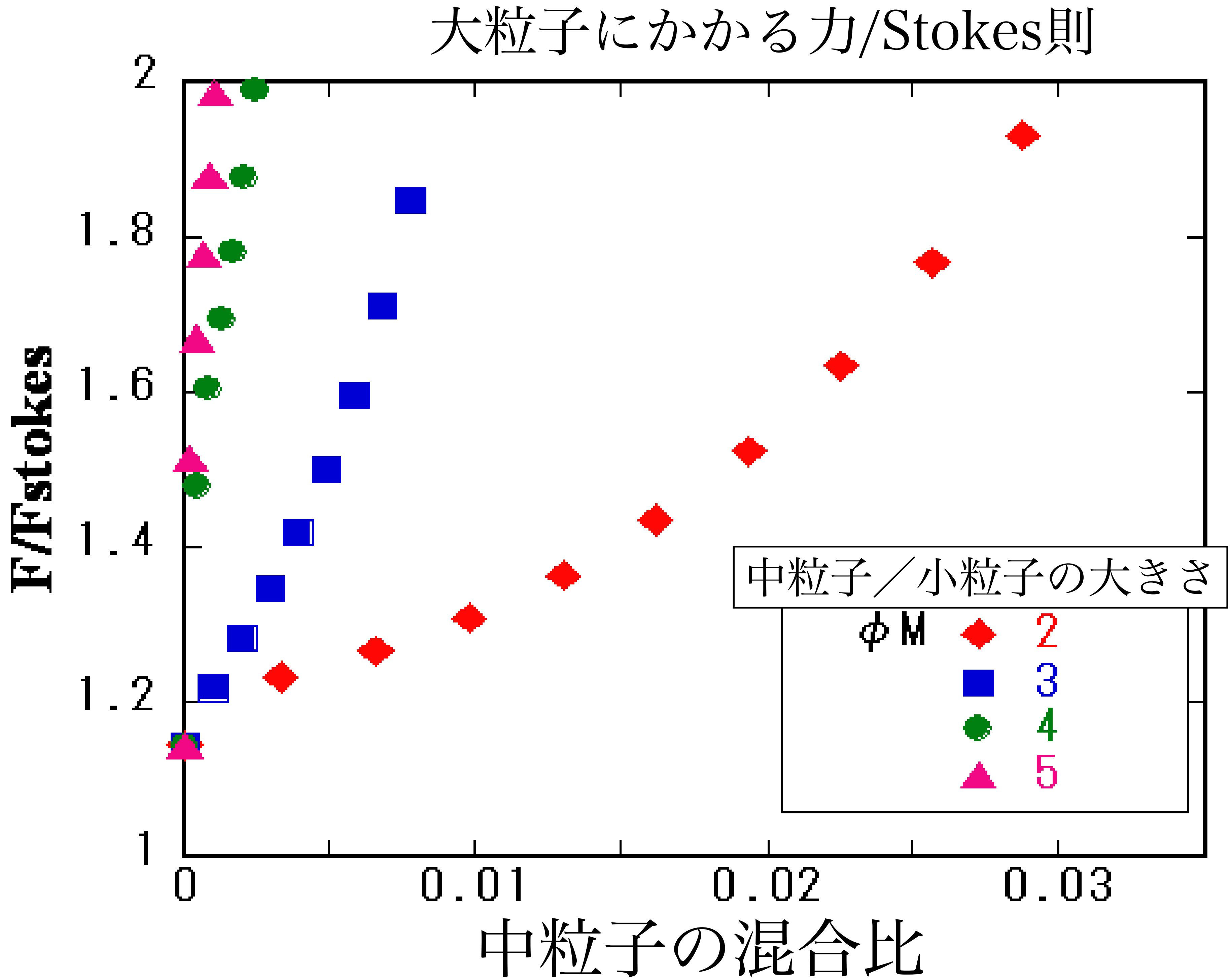
大きい粒子にかかる抵抗
or 拡散係数





2成分剛体球液体は大きい粒子のまわりに中粒子が集まる

計算結果



2成分系ではStokes則からのずれが大きい

まとめ

① 多粒子(体)問題の扱い

　線形　 --- 平衡の2粒子相関で取り入れる

　非線形 --- 自由エネルギー汎関数(動的密度汎関数理論)

② 階層の問題

拡散の問題で巨視的な扱い(Stokes-Einstein則)からのずれ

||

流体力学方程式+境界条件

溶質-溶媒の相関

ご清聴ありがとうございました