

4P027

基本測度理論に基づく自由エネルギー汎関数の改善と界面物性への応用

¹京大院工, ²京大ESICB
○矢木智章¹, 佐藤啓文^{1,2}

An improvement in the free energy functional for molecular liquids based on the fundamental measure theory and its application to the interfacial properties

○Tomoaki Yagi¹, Hirofumi Sato^{1,2}

¹ Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

² Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

【Abstract】 In the density functional theory (DFT) of classical liquid, the second-order Taylor series expansion of free energy functional so called the hypernetted-chain(HNC) approximation is often used. The HNC approximation, however, overestimates the thermodynamic quantities such as solvation free energy and pressure etc. Fundamental measure theory (FMT) is most successful and most accurate density functional theory for hard sphere fluids. Recently, it has been shown that hard sphere fluids provide the reference system that can be used to improve the free energy functional for realistic molecular fluids. In the present study, we calculate the liquid-vapor coexistence curve of the Lenard-Jones fluid based on the FMT to investigate its applicability to the interfacial properties. The Ornstein-Zernike equation with closures is solved to obtain the direct correlation functions for bulk fluids and the density distribution functions. The coexistence curve obtained from the present study shows quite good agreements with the simulation result except for the high-density region.

【序】 古典液体の密度汎関数理論では、理想気体を参照系として、自由エネルギー汎関数を粒子の局所密度のゆらぎについて2次の項まで Taylor 展開する HNC 近似がしばしば用いられる。しかしながら、HNC 近似は溶媒和自由エネルギーや圧力などの熱力学量を過大評価することが知られており[1]、液体物性を定量的に議論するためには自由エネルギー表式の改善が必要である。一方で、剛体球液体の密度汎関理論である基本測度理論(Fundamental Measure Theory, FMT) では、剛体球の幾何的量を用いて、剛体球液体の自由エネルギー汎関数を定量的に定義することに成功している。近年、FMT に基づいた自由エネルギー汎関数の補正によって、溶媒和自由エネルギーの計算精度が大幅に改善されることが報告されている[2]。本研究では FMT に基づいて Lennard-Jones(LJ) 流体の気液共存曲線を計算し、FMT の界面物性への応用を検討する。

【方法】 LJ 流体のグランドポテンシャルを次式で定義する。

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \Omega_{\text{HNC}}[\rho(\mathbf{r})] + (\mathcal{F}^{\text{HS}}[\rho(\mathbf{r})] - \mathcal{F}_{\text{HNC}}^{\text{HS}}[\rho(\mathbf{r})])$$

ここで Ω_{HNC} と F^{HS} はそれぞれ HNC 近似によるグランドポテンシャル

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{HNC}}[\rho(\mathbf{r})] = & \Omega_{\text{HNC}}[\rho_0] - \frac{1}{\beta} \int d\mathbf{r}_1 [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] + \frac{\rho_0}{\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}') - \rho_0] \\ & + \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0] [\rho(\mathbf{r}') - \rho_0]\end{aligned}$$

と Kierlik-Rosinberg のスカラー FMT [3] による剛体球流体の固有自由エネルギー汎関数である。 $C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ はバルクでの直接相関関数、 $\rho(\mathbf{r})$ は局所密度、 ρ_0 はバルクでの密度を表す。 グランドポテンシャルを用いると化学ポテンシャル μ と圧力 P は次のように書ける。

$$\mu = \Omega[\rho(\mathbf{r})] - \Omega[\rho_0] + \frac{1}{\beta} (\log \rho_0 \Lambda^3 - 1), \quad P = -\Omega[\rho_0]/V$$

Ornstein-Zernike(OZ)方程式から求めた直接相関関数と局所密度を用いて、温度一定条件で化学ポテンシャルと圧力を計算し、気液平衡条件 $\mu(\rho_l, T) = \mu(\rho_g, T)$ と $P(\rho_l, T) = P(\rho_g, T)$ を満たす密度 ρ_l と ρ_g を各温度で求めた。 OZ 方程式は Kovalenko-Hirata(KH)クロージャーと HNC 近似を FMT のブリッジ項で補正したクロージャー(HNCB)を用いて解いた。

【結果・考察】 LJ 流体についての気液平衡曲線とその直径 $(\rho_l + \rho_g)/2$ を横軸に密度、縦軸に温度で示す(図 1)。実線と破線はそれぞれ KH-OZ 方程式と HNCB-OZ 方程式から得られた直接相関関数と局所密度から計算した結果であり、白丸はシミュレーションの結果 (Ref. 4) を示している。 KH-OZ 方程式では高密度領域を除いてシミュレーションの結果と概ね一致している。 HNCB-OZ 方程式では高密度領域でのシミュレーションとの一致に改善が見られた一方で、臨界点付近では解を得ることができなかった。また表 1 に示すように KH-OZ 方程式から得られた臨界密度及び臨界温度はシミュレーションの結果とよく一致している。当日は、界面物性への応用についても議論する予定である。

【参考文献】

[1] Sergiievskiy et al. *J. Chem. Phys.* 143, 184116 (2015). [2]

M. Levesque et al. *J. Chem. Phys.* 137, 034115 (2012). [3] E. Kierlik et al. *Phys. Rev. A*, 42, 3382 (1990). [4] B.

Smit, *J. Chem. Phys.* 96, 8639 (1992).

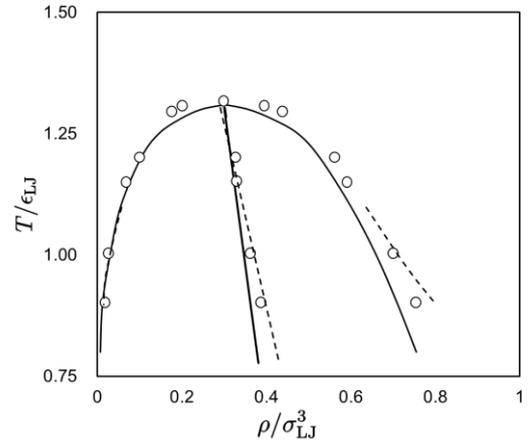


Fig 1. Liquid-vapor coexistence curves in temperature-density plane for Lennard-Jones fluid: solid line, KH-OZ/FMT result; dashed line, HNCB-OZ/FMT result; open circle, simulation result from Ref. 4.

Table 1. The critical density and temperature.

	T_c/ϵ_{LJ}	ρ_c/σ_{LJ}^3
KH-OZ/FMT	1.310	0.301
Simulation(Ref. 4)	1.316	0.304