

配向相関を露に考慮した分子性液体の分布関数理論

(豊橋技科大工) ○墨 智成, 関野 秀男

【理論的背景】先駆的な分子性液体の分布関数理論として Reference interaction site model (RISM)理論がよく知られており, 簡便に分布関数を得る方法として広く用いられている. しかしながら, RISM 方程式を解く際に用いられるクロージャー関係式は理論的に導出されたものではないため, 計算結果はその選択に依存する. この種の経験的理論は, 系統的な精度の改良は望めない.

一方, 我々はこれまで, 密度汎関数理論(DFT)の枠組みで, 分子性液体や高分子液体およびこれらの混合系を扱うための分布関数理論の構築を行ってきた. DFT の処方箋に従って, 球状液体の分布関数に対する積分方程式を得るには, いわゆる『Percus の関係式』が重要な役割を果たす事が, 古くから知られている. しかしながら, 分子性液体に対する Percus の関係式に関する議論はほとんどされてなかった. 我々は先行研究において, 相互作用点モデルに基づく大分配関数を出発点にして, 以下に示すような『Percus の関係式』に対応する厳密な関係式を導いた[1].

$$h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \left[\int \left\{ \prod_{a=1}^P d\mathbf{r}_1^a \right\} \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_1^\gamma) \left\{ \prod_{a<b}^P s_{ab}(|\mathbf{r}_1^a-\mathbf{r}_1^b|) \right\} \Xi[\{U_\lambda^{PR}\}] \right]^{-1} \times \left[\int \left\{ \prod_{a=1}^P d\mathbf{r}_1^a \right\} \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}_1^\gamma) \left\{ \prod_{a<b}^P s_{ab}(|\mathbf{r}_1^a-\mathbf{r}_1^b|) \right\} \Xi[\{U_\lambda^{PR}\}] n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{PR}\})/n^0 \right] - 1 \quad (1)$$

$\Xi[\{U_\lambda^{PR}\}]$ および $n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{PR}\})$ は空間 $\{\mathbf{r}_1^\lambda\}$ に固定された 1 番目の分子 1 が作る外場,

$$U_\beta^{PR}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\}) \equiv \sum_{a=1}^P v_{\beta a}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1^a|), \quad (2)$$

の下での大分配関数およびサイト α に関する密度分布関数を示す. 剛体分子の場合は $\Xi[\{U_\lambda^{PR}\}] = 1$ であり, 結合距離を $L_{\alpha\gamma}$ とすると結合関数は $s_{\alpha\gamma}(r) = \delta(r-L_{\alpha\gamma})/4\pi L_{\alpha\gamma}^2$ である. 従って, 式(1), (2)から, $n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{PR}\})$ を求められれば, 対相関関数を得る事が出来る.

DFT は任意の外場 $\{U_\lambda(\mathbf{r})\}$ の下での密度分布 $n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda\})$ を求める事が出来る不均一系の多体理論であり, $n_\alpha^{ref}(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{ref}\}) = n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda\})$ となるような参照系および参照系にかかる有効外場の組 $\{U_\lambda^{ref}(\mathbf{r})\}$ を導入する. 参照系としては, 低密度極限で厳密な対分布関数を与える系を選択するのが望ましく, 分子性液体の場合, 理想分子気体を用いることになる. その表式および参照系にかかる有効外場の表式は,

$$n_\alpha^{ref}(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{ref}\}) \equiv n^0 \int \left\{ \prod_{a=1}^P d\mathbf{r}_2^a \right\} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2^\alpha) \left\{ \prod_{a<b}^P s(|\mathbf{r}_2^a-\mathbf{r}_2^b|) \right\} \left\{ \prod_{a=1}^P \exp(-\beta U_a^{ref}(\mathbf{r}_2^a|\{\mathbf{r}_1^\lambda\})) \right\}, \quad (3)$$

$$U_\beta^{ref}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\}) = U_\beta^{PR}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\}) - \frac{1}{\beta} \sum_{a=1}^P \int d\mathbf{r}_1^a C_{\beta a}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1^a|) [n_\alpha(\mathbf{r}_1^a|\{U_\lambda^{PR}\}) - n^0], \quad (4)$$

となる[1]. 式(4)では過剰固有化学ポテンシャルを密度汎関数展開の一次で近似した. $C_{\alpha\beta}(r)$

は密度展開の展開係数であり, RISM 方程式における直接相関関数に対応している. 式(1)–(4)を分子性液体の 3D-DFT 方程式と呼ぶ事にする.

我々の最終的な目標は, この 3D-DFT 方程式を数値的に解く事であるが, それには分子 1 が作る三次元有効外場 $U_\beta^{ref}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\})$ の下で, 分子 2 のオイラー角に関する回転積分を行いながら, 三次元格子上的各点において, サイト密度分布関数 $n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{PR}\})$ を計算しなければならない. そこで, 三次元密度分布の露な取り扱いを避けるため, $n_\alpha(\mathbf{r}|\{U_\lambda^{PR}\}) \approx \sum_{c=1}^P \phi_c(|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1^c|)$ となる関数の組 $\{\phi_\lambda(r)\}$ を導入する. この未知関数は, 式(1)に代入する事により決定され, 分子内分布関数 $\sigma_{\alpha\beta}(r) \equiv \delta_{\alpha\beta} + (1-\delta_{\alpha\beta})s_{\alpha\beta}(r)$ とこの関数の組 $\{\phi_\lambda(r)\}$ を用いて, 式(4)は最終的に式(6)のように書き換えられる.

$$U_\beta^{ref}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\}) \approx U_\beta^{PR}(\mathbf{r}|\{\mathbf{r}_1^\lambda\}) - \frac{n^0}{\beta} \sum_{a=1}^P \sum_{b=1}^P \sum_{c=1}^P \int d\mathbf{r}^a d\mathbf{r}^b C_{\beta a}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}^a|) h_{ab}(|\mathbf{r}^a-\mathbf{r}^b|) \sigma_{bc}^{-1}(|\mathbf{r}^b-\mathbf{r}_1^c|) \quad (6)$$

この近似は Donley-Curro-McCoy(DCM)により導入されたため, DCM 理論と呼ばれており, 等核二原子分子に適用されていた[2]. 最近, Yethiraj 等は, モンテカルロ(MC)法を用いて分子 1 および分子 2 の回転積分を実行することにより, DCM 理論を H₂O に適用した[3]. しかしながら, モンテカルロ積分は統計誤差を含むため, 統計誤差以下に方程式を収束させる事は出来ない. そこで本研究では, 球面上の積分に対して効率の良いアルゴリズムの一つである Lebedev 求積法[4]を用いて DCM 積分方程式を解くコードを作成し, Cl₂, HCl, H₂O に適用した. また, シミュレーション法により得られた結果との比較を行ったので, その結果について報告する.

【計算結果】 図 1 および図 2 に Cl₂ および HCl の対分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ を示す. 実線が理論による結果, 点線が MC シミュレーション法による結果である. 計算した熱力学状態は, Cl₂ が $T=200\text{K}$, $n^0=0.01410\text{\AA}^{-3}$ で, HCl が $T=210\text{K}$, $n^0=0.02281\text{\AA}^{-3}$ である. 電荷がある場合(HCl), ない場合(Cl₂)ともに理論はMCシミュレーション法の結果を良く再現できている. 発表では H₂O の結果についても報告する.

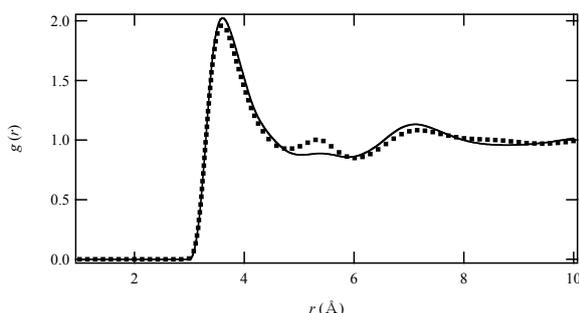


図 1. Cl₂ の $g_{\alpha\beta}(r)$

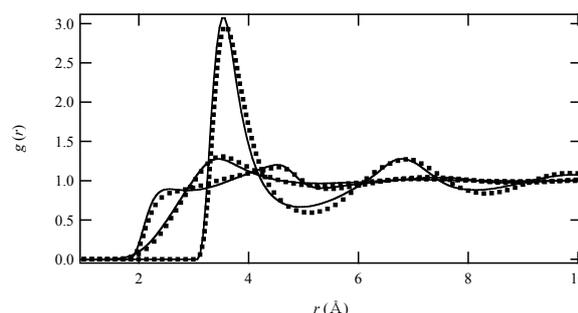


図 2. HCl の $g_{\alpha\beta}(r)$

【参考文献】

- [1] T. Sumi, T. Imai and F. Hirata, J. Chem. Phys. **115**, 6653 (2001).
- [2] J. P. Donley, J. G. Curro, and J. D. McCoy, J. Chem. Phys. **101**, 3205 (1994).
- [3] G. Reddy, C. P. Lawrence, J. L. Skimmer, and A. Yethiraj, **119**, 13012 (2004).
- [4] V. I. Lebedev and D. N. Laikov, Dokl. Math. **59**, 477 (1999).