

20. Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda: Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105
21. 固・液界面状態に関する入門書として, D. P. Woodruff: The Solid-Liquid Interface (Cambridge Solid State Science Series, 1973)

A 6

不均質系への摂動論の応用

徳島大工 西 岡 一 水

原子間の相互作用ポテンシャルのうちで attractive な部分を摂動とみなし、摂動論を用いて流体の状態方程式を計算する方法が Zwanzig¹⁾, Barker and Henderson^{2,3)} 等によって発展させられているが、最近この方法が不均質流体に対しても応用され、種々の熱力学的量の計算に用いられているので、以下に簡単にまとめてみた。非摂動系としては剛体球の系がとられるが、剛体球の径は実際のポテンシャルの斥力部分の“softness”を摂動とみなしたときに自由エネルギーに対する第一次補正項が零となるように選ばれる。³⁾ このようにして決められた effective rigid sphere の径は温度の関数となるが流体の密度には依存しない。³⁾ effective rigid sphere に attractive ポテンシャルを摂動として加えたとき、摂動論の結果は次式となる。^{2),3)}

$$F - F_0 = \sum_i \langle N_i \rangle U_1^i - \frac{1}{2kT} \sum_{i,j} (\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle) U_1^i U_1^j + \text{h.o.} \quad (1)$$

但し、 F_0 は非摂動系の自由エネルギー、 U_1^i は原子間距離が R_i のときに attractive potential がとる値、 N_i は原子間距離が R_i と R_{i+1} との間にある原子対の数を表し、平均は非摂動系に関して計算されるものとする。高温では系の性質は主として斥力によって決定されると考えられることから、補正項は $1/T$ の巾級数に展開されている。

Toxvaerd⁴⁾ は (1) 式を以下のように拡張し、液体の表面張力の計算に応用した。液体と気体との界面では密度は連続的に変化しているので、不均一性を考慮に入れるために界面の領域をも含めて系を界面に平行な薄い層に分割して考える。層の厚さを effective rigid sphere の半径の程度とすると、attractive ポテンシャルはそれにくらべて long range であり、従って界面領域ではある層の擬熱力学量はその層のみならず隣接する層

の状態にも依存すると考えられるので (1) 式を次のように書きかえる。

$$F - F_0 = \sum_i U_1^i \sum_{j \leq k} \langle N_{jk,i} \rangle - \frac{1}{2kT} \sum_{i; j \leq k} \sum_{i'; j' \leq k'} (\langle N_{jk,i} N_{j'k',i'} \rangle - \langle N_{jk,i} \rangle \langle N_{j'k',i'} \rangle) U_1^i U_1^{i'} + \text{h. o.} \quad (2)$$

但し、 $N_{jk,i}$ は j 層に属する原子と k 層に属する原子とによる原子対のうち、原子距離が R_j と R_{j+1} との間にあるものの数を表す。(2) 式右辺の第一項は動径分布関数 $g^0(R)$ を用いて次のように表される。

$$\sum_i U_1^i \sum_{j \leq k} \langle N_{jk,i} \rangle = \sum_j \frac{1}{2} n_j \sum_k \int_{V_k} \rho(z_k) g^0[R; \rho(z_j)] U_1(R) dV_k \quad (3)$$

ここに n_j は j 層に属する原子数、 z 軸を界面に垂直にとるものとし $\rho(z_k)$ は k 層での原子密度、 $g^0[R; \rho(z_j)]$ は j 層での密度を有する均一な非摂動系の動径分布関数、 R は j 層内のある場所に固定された原子からの距離、そして積分は k 層の体積 V_k について行なわれる。第二項に対してはまず次の近似を行う。

$$\langle N_{jk,i} N_{j'k',i'} \rangle - \langle N_{jk,i} \rangle \langle N_{j'k',i'} \rangle = 0 \quad \text{unless} \\ j = j', k = k', i = i' \quad (4)$$

そして、 $j = j', k = k', i = i'$ の場合に対しては巨視的な均一系に対するゆらぎの理論が適用されうるものとして次のように近似する。

$$\sum_{i; j \leq k} (\langle N_{jk,i}^2 \rangle - \langle N_{jk,i} \rangle^2) U_1^i{}^2 \\ = \sum_i \frac{1}{2} n_j \left(\sum_k \int_{V_k} \rho(z_k) g^0[R; \rho(z_j)] kT \left[\frac{\partial \rho(z_k)}{\partial p} \right]_0 \right. \\ \left. \times [U_1(R)]^2 dV_k \right) \quad (5)$$

但し $\left[\frac{\partial \rho(z_k)}{\partial p} \right]_0$ は k 層の密度を有する均質な非摂動系に関する量を表す。最後

に、(2)式における非摂動系の自由エネルギー F_0 として、

$$F_0 = \sum_j n_j f_0(z_j) \quad (6)$$

なる近似を用いる。ここに $f_0(z_j)$ は $\rho(z_j)$ なる密度を有する均質な非摂動系を考えたとき、その一原子当りの自由エネルギーを表す。以上の近似を用いると F は次式で与えられる。

$$F = \sum_j n_j [f_0(z_j) + f_1(z_j) + f_2(z_j)] \quad (7)$$

ここに $f_1(z_j)$ 及び $f_2(z_j)$ は一原子当りの自由エネルギーに対する摂動補正項で、(3) 及び (5) 式から次のように求められる。

$$f_1(z_j) = \frac{1}{2} \int_V \rho(\vec{R}) \varphi^0[R; \rho(z_j)] U_1(R) d\vec{R} \quad (8)$$

$$f_2(z_j) = -\frac{1}{4} \int_V \rho(\vec{R}) \varphi^0[R; \rho(z_j)] [U_1(R)]^2 [\partial \rho(\vec{R}) / \partial p]_0 d\vec{R} \quad (9)$$

但し $\vec{R}$ は j 層内の一原子を基点とし、積分は系の全体積について行われる。

さて、上記の方法を表面張力の計算に応用するわけであるが、それにはまず $\rho(z)$ を (7) 式の F が原子数一定のもとで最小になるという条件から求め、そのときの F と界面の存在しない仮想系のそれとの差から過剰自由エネルギーを算出するという方法が用いられる。Gibbs dividing surface を過剰原子数が零となる場所を選ぶと、表面張力は界面の単位面積当りの過剰ヘルムホルツ自由エネルギーによって与えられ、次式となる。

$$\gamma = \lim_{h \rightarrow \infty} \left[\int_{-h}^h \rho(z) f(z) dz - h(\rho_l f_l + \rho_g f_g) \right] \quad (10)$$

但し、dividing surface を $z=0$ とし、 $f = f_0 + f_1 + f_2$ 、 ρ_l, f_l 及び ρ_g, f_g は各々バルクの液相及び気相に対する量で各相の化学ポテンシャル及び圧力が等しいという条件から決められる。このようにして、不均質系の自由エネルギー及び液相の表面張力を均質な剛体球系の性質のみによって表すことができた。アルゴンに対して Lennard-Jones 6-12 ポテンシャルを用い、剛体球均質系の性質に対しては Percus-Yevick solution を

用いると、上記の方法による表面張力の値は実験値に非常に良く一致することが示されている。⁴⁾ また、摂動論による密度分布 $\rho(z)$ 及び γ の値は Monte-Carlo シミュレーションによって求められた値とも良く一致することが示されている。⁵⁾

Abraham et al⁶⁾ は Toxvaerd による不均質系摂動論を 43 原子及び 87 原子から成るアルゴンの液体微粒子の密度分布及び自由エネルギーの計算に応用した。その結果は Monte-Carlo シミュレーション⁷⁾ の結果と良い一致を示している。

このように Toxvaerd の不均質系摂動論の有用さがいろいろと示されているが、Abraham⁸⁾ はさらにすすんで Cahn-Hilliard⁹⁻¹¹⁾ による不均質系熱力学の考察にこれを応用した。一例として z 軸に沿って密度が変化している流体系をとると、Cahn-Hilliard 理論は単位体積当りの自由エネルギー $\rho(z) f(z)$ として、次式を用いることになる。

$$\rho(z) f(z) = \rho(z) f^+[\rho(z)] + A [d\rho(z)/dz]^2, \quad A > 0 \quad (11)$$

ここに $f^+[\rho(z)]$ は $\rho(z)$ なる密度をもつ均質系に対する値である。二成分から成る正則溶液に対しては (11) 式の妥当性が示されているが⁹⁾、一般には仮定とみなすべきである。そこで (11) 式の意味を不均質系摂動論の立場から考察してみる。まず (7) 式を次のように $f^+[\rho(z)]$ を含む形に書きかえよう。

$$F = \int_V \rho(z) \{ f^+[\rho(z)] + f^1(z) + f^2(z) \} dV \quad (12)$$

但し、

$$\begin{aligned} f^+[\rho(z)] = & f_0[\rho(z)] + \frac{1}{2} \rho(z) \int_V g^0[R; \rho(z)] U_1(R) d\tau \\ & - \frac{1}{4} \rho(z) \left(\frac{\partial \rho(z)}{\partial p} \right)_0 \int_V g^0[R; \rho(z)] [U_1(z)]^2 d\tau \end{aligned} \quad (13)$$

$$f^1(z) = \frac{1}{2} \int_V [\rho(\vec{R}) - \rho(z)] g^0[R; \rho(z)] U_1(R) d\vec{R} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} f^2(z) = & -\frac{1}{4} \int_V \left\{ \rho(\vec{R}) \left(\frac{\partial \rho(\vec{R})}{\partial p} \right)_0 - \rho(z) \left(\frac{\partial \rho(z)}{\partial p} \right)_0 \right\} \\ & - g^0[R; \rho(z)] [U_1(R)]^2 d\vec{R} \end{aligned} \quad (15)$$

即ち、(11) 式の右辺第二項は $\rho(z) [f^1(z) + f^2(z)]$ なる意味をもつことがわかる。

$f^1(z)$ は $z = z$ にある一原子が不均質非摂動系において保有する平均摂動エネルギーと $\rho(z)$ なる密度の均質非摂動系においてもつ値との差という意味をもつ。 $f^2(z)$ については表面張力に及ぼすこの項の寄与が 1.4% 程度にすぎないことが数値計算からわかり、⁸⁾ また摂動ポテンシャルの選び方を工夫することによりこの項を無視することもできるので、¹²⁾ 以下の議論では $f^1(z)$ のみを考える。図 1 のように座標系をとると (14) 式は次のようになる。

$$f^1(z) = \pi \int_0^\infty [\rho(z+w) + \rho(z-w) - 2\rho(z)] \Omega(w, z) dw \quad (16)$$

$$\Omega(w, z) = \int_w^\infty U_1(\xi) \varphi^0[\xi; \rho(z)] \xi d\xi \quad (17)$$

$\rho(z+w)$ 及び $\rho(z-w)$ を Taylor 展開して w の三次以上の項を無視し、 w に関する積分範囲を w_f で打ち切ると

$$f^1(z) \cong \pi (d^2 \rho / dz^2) \int_0^{w_f} w^2 \Omega(w, z) dw \quad (18)$$

となる。

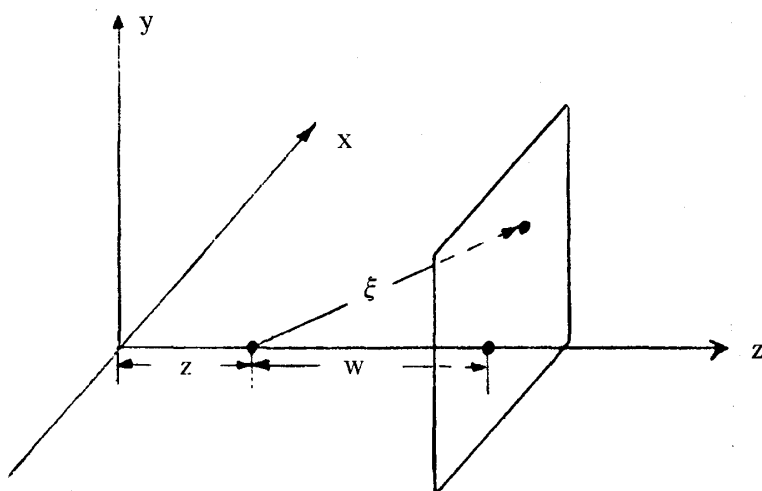


図 1. Z 軸方向に不均質な系を
取り扱うための座標系

(16) 式を (18) 式で近似するための誤差として Abraham は次式を与えている。

$$\int_{w_f}^{\infty} w^2 \Omega(w, z) dw / \int_{\sigma}^{\infty} w^2 \Omega(w, z) dw \cong w_f / \sigma \quad (19)$$

ここに σ は原子間ポテンシャルが零となる距離である。(19) 式の意味はよく分らないけれども, $U_1(\xi)$ がすみやかに零に近づくことから臨界温度近くでは (18) 式が成立すると思われる。(18) 式が成立するとすれば,

$$f(z) = f^+[\rho(z)] + \kappa[\rho(z)](d^2\rho/dz^2) \quad (20)$$

$$\kappa[\rho(z)] = \pi \int_0^{w_f} w^2 \Omega(w, z) dw \quad (21)$$

が得られる。

(10) 式の $f(z)$ として (20) 式を用いると

$$r = \lim_{h \rightarrow \infty} \left[\int_{-h}^h \left\{ \rho(z) f^+[\rho(z)] + A \left[\partial \rho / \partial z \right]^2 \right\} dz - h(\rho_l f_l + \rho_g f_g) \right] \quad (22)$$

$$A = - \frac{d \{ \rho(z) \kappa[\rho(z)] \}}{d \rho(z)} \quad (23)$$

となり, これは $\rho(z) f(z)$ として Cahn-Hilliard 理論 (11) 式が成立することを示している。(20) 式そのものは Cahn-Hilliard 理論と一致しないが, (22) 式のように積分されるときに被積分関数として (11) 式の形になる点に注意する必要がある。また A の符号については, 臨界温度近くでは

$$\begin{aligned} A &= -\pi \int_0^{w_f} w^2 \Omega[w, \rho(z)] dw - \pi \rho \frac{d}{d\rho} \int_0^{w_f} w^2 \Omega[w, \rho(z)] dw \\ &\cong -\pi \int_0^{w_f} w^2 \Omega[w, \rho_c] dw = \text{const} > 0 \end{aligned} \quad (24)$$

となり Cahn-Hilliard 理論と一致する。

このようにして Cahn-Hilliard 理論が種々の近似のもとに導かれること, 定数 A の意

味などが明らかにされたが、近似的 (18) は温度が下ると成立しないと思われるので、その応用には十分に注意する必要がある。Abraham⁸⁾ はまたスピノーダル分解についても不均質系摂動論を用いて同様な考察を行なっている。

参 考 文 献

- 1) R. W. Zwanzig: J. Chem. Phys. **22** (1954) 1420.
- 2) J. A. Barker and D. Henderson: J. Phys. **47** (1967) 2856.
- 3) J. A. Barker and D. Henderson: J. Chem. Phys. **47** (1967) 4714.
- 4) S. Toxvaerd: J. Chem. Phys. **55** (1971) 3116.
- 5) J. K. Lee, J. A. Barker and G. M. Pound: J. Chem. Phys. **60** (1974) 1976.
- 6) F. F. Abraham, J. K. Lee and J. A. Barker: J. Chem. Phys. **60** (1974) 246.
- 7) J. K. Lee, J. A. Barker and F. F. Abraham: J. Chem. Phys. **58** (1973) 3166.
- 8) F. F. Abraham: J. Chem. Phys. **63** (1975) 157.
- 9) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258.
- 10) J. W. Cahn: J. Chem. Phys. **30** (1959) 1121.
- 11) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. **31** (1959) 688.
- 12) J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen: J. Chem. Phys. **54** (1971) 5237.

A 7

変分法による量子固体の基底状態の扱い

東北大・工 広 池 和 夫

Hamiltonian が

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i < j}^N \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_{ij}) \quad (1)$$

で与えられる体系の基底状態のエネルギーを変分法によって計算する際には、体系が固体であるか液体であるかを式の上で区別しなければならなくなる。この区別の仕方について、1つの提案があるので御批判を仰ぎたい。