

モンテカルロ法による単純液体 表面張力の計算

宮 崎 純

I. 緒 言

液体の表面張力 γ は表面の excess tangential stress か、 $\partial F_e / \partial S$, 又は F_e / S で表わされる。ここで F_e は表面の過剰ヘルムホルツ自由エネルギーであり S は表面積である。Kirkwood と Buff¹⁾ は γ を第 1 の定義に基づいて表わした、そして、Buff²⁾ は第 2 の定義が同様の結果になる事を示した。第 2 と第 3 の定義が同等である事は表面の性質より知られている。表面張力の新しい理論は Kirkwood と Buff による第 1 の定義もしくは van der Waals による第 3 の定義に基づいている。

3 重点における表面張力は非常に興味のある問題であり Kirkwood-Buff の表式や摂動理論に基づき現在まで多くの研究者により求められた^{1),3),4)} この報告ではモンテカルロ法を用いて単純液体の 3 重点近傍における表面張力を計算した結果を述べる。ここでバルクの液体において表面を可逆的に作る事による自由エネルギーの変化を求める。単一成分の液体では表面ヘルムホルツ自由エネルギーと表面張力は同一のものである事より表面張力を計算する。

II. 表面の創造

まず N 個の分子が 3 次元の箱 (長さ L_x, L_y, L_z) に入っていると考え、次に多少修正を加えた周期境界条件を考える。この 3 次元の箱はコンピューターシミュレーションにおける最小の系 (ここでは基本系と呼ぶことにする) であり、3 方向に通常の周期境界条件を考えると無限に大きいバルクの液体となる。この液体を z 方向に分離するとシミュレーションでは二つの表面が作られる。液体を分離する過程で x, y 方向の周期境界条件がまだ保たれているとバルクの液体は L_x の厚さをもつ無数の液体平板に可逆的に変えられることになる。 z 方向には修正を加えた周期境界条件を考える。液体平板間の隙間を Δ とすると、基本系のポテンシャルエネルギーは次の式で表わされる。

$$U = \sum_{i>j=1}^N \sum_{\ell, m, n=-1}^1 u \left\{ \left[(x_i - x_j + \ell L_x)^2 + (y_i - y_j + m L_y)^2 + (z_i - z_j + n L_z + n \Delta)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

ここで $u(r)$ は 2 体ポテンシャル関数であり L-J 12:6 ポテンシャルを用いた。第 (1) 式において $\ell, m, n \neq 0$ の場合、中央の箱の中にある分子はその周期像の箱にある分子と相互に作用しあっている。實際上、我々はある cut-off distance $R_{\max}$ でポテンシャル関数のすそを切って計算し、あとでその補正を行なった。即ち分子間距離が $R_{\max}$ 以上になると分子間のポテンシャルエネルギーは 0 になる。

パラメーター Δ が 0 の場合、我々は周期境界条件をもったバルクの液体と同一のものを持つことになり、もし Δ が 0 でない時は硬い壁によりとじこめられた厚さ L_z の相互に作用する液体の平板を持つことになる。 Δ が $R_{\max}$ より大きくなる時、平板どおしの作用はなくなってしまうが、分子はまだ厚さ L_z の平板内にとじこめられており、平板間の空間には出てゆかない。この液体の分離の過程に Bennett⁵⁾ の示した方法（ここでは直接法と呼ぶ）を応用し自由エネルギーの変化を計算する。

次の段階では一つの液体平板にのみ注目し、 $z=0$ と L_z において平板中央に関し対称に徐々に硬い壁を取り除いてゆき、この表面を緩和する個々の過程で壁における分子密度 ρ_w をモンテカルロ法により求める。この ρ_w が自由エネルギーの壁の位置に対しての導関数を決定し、これを表面の緩和していない状態から完全に緩和させた状態まで積分する。3 重点に近いところではバルクの気相はほとんど無視できると仮定する。

III. 自由エネルギーの直接法による計算

モンテカルロ法は古典熱力学系の機械的な性質（例えば、ポテンシャルエネルギー）を計算するのに広く用いられているが、統計的性質（例えば、自由エネルギー）はこの方法により直接求めることはできない。近年 Bennett は通常のモンテカルロ法を応用し自由エネルギーの差を求める方法を導いたので次にその概略を示す。

カノニカル集団においてヘルムホルツ自由エネルギーはその分配関数によって決定される。位置分配関数を Q とすると、

$$Q = \int \cdots \int e^{-U(x_1 \cdots z_N)/kT} dx_1 \cdots dz_N \quad (2)$$

次に Q_0 を状態 0 における位置分配函数とする。状態 0 における系には N 個の分子があり、ポテンシャルエネルギーが U_0 ，温度が T とする。同様に Q_1 を状態 1 の位置分配函数とし、そのパラメーターを N ， U_1 ， T とする。液体を分離する過程においては U_0 ， U_1 は (1) 式において二つの異なった Δ の値，例えば Δ_0 ， Δ_1 における系のポテンシャルエネルギーに対応している。 Q_0 と Q_1 の比はメトロポリス函数⁶⁾を用いたモンテカルロ法における試みの動きが受け入れられる確率のカノニカル平均により表わされる。メトロポリス函数 $M(x) = \min \{1, \exp(-x)\}$ は通常のモンテカルロ法において分子の試みの動きが受け入れられる確率がボルツマン因子に比例するように設定された函数である。この函数は $M(x)/M(-x) = \exp(-x)$ という性質を持っているので、次のような式を書くことができる。

$$M(U_1^* - U_0^*) \exp(-U_0^*) = M(U_0^* - U_1^*) \exp(-U_1^*) \quad (3)$$

ここで、

$$U_0^* = U_0/kT, \quad U_1^* = U_1/kT$$

(3) 式を全空間で積分し Q_0/Q_0 ， Q_1/Q_1 をかけると、

$$\begin{aligned} Q_0 \frac{\int \cdots \int M(U_1^* - U_0^*) \exp(-U_0^*) dx_1 \cdots dz_N}{Q_0} \\ = \frac{\int \cdots \int M(U_0^* - U_1^*) \exp(-U_1^*) dx_1 \cdots dz_N}{Q_1} \end{aligned} \quad (4)$$

この式はカノニカル平均により次のように表わされる。

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\langle M(U_1^* - U_0^*) \rangle_0}{\langle M(U_0^* - U_1^*) \rangle_1} \quad (5)$$

ここで $\langle \rangle_0$ と $\langle \rangle_1$ は各々状態 0 と 1 で計算したカノニカル平均である。第 (5) 式の分子は U_0^* から U_1^* への動きが受け入れられる確率の平均値として、また同様に分母は U_1^* から U_0^* への動きが受け入れられる平均的確率と考えられる。

第 (5) 式においてもし一方の確率が小さすぎる場合 ポテンシャルエネルギーの基準点

を移動させ、他方の確率を下げる事によりこの数値を上げる事ができる。もし両方の確率が小さすぎる場合は中間の状態をさらに考慮しなければならない。また、Bennett はメトロポリス函数の代りにフェルミ函数を用いる事により計算誤差が小さくなる事を示した。この式は次のように書き表わせる。

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{\langle f(U_1^* - U_0^* + C) \rangle_0}{\langle f(U_0^* - U_1^* - C) \rangle_1} \cdot \exp(C) \quad (6)$$

ここで f はフェルミ函数 $f(x) = 1/(1+e^x)$ である。 Q_1/Q_0 は $\langle f(U_1^* - U_0^* + C) \rangle_0$ と $\langle f(U_0^* - U_1^* - C) \rangle_1$ を等しくするような適当な C の値を選ぶ事により求められる。 C の最適値に対して二つの系のヘルムホルツ自由エネルギーの差は次のように表わされる。

$$\Delta F = -kT \ln(Q_1/Q_0) = -kTC \quad (7)$$

このようにヘルムホルツ自由エネルギーの差は二つの独立なモンテカルロ計算を行なう事により得られる。

IV. 表面張力の計算

シミュレーションモデルとして各々 108 個の分子を持った立方体の箱を二つ合わせ 216 個の分子を持つ直方体の箱 ($L_x = L_y = \frac{1}{2}L_z$) を考え、周期境界条件を x, y, z 方向に適用し、無限に大きいバルクの液体を考えた。 z 方向の一辺を長くしたのは z 方向に液体を分離し、自由表面を作る過程において、液体平板の中央部で表面の影響を受けないバルクの性質をもつ液体が存在できるようにするためである。

全体の計算過程は次に示すいくつかの段階に分割される。

- (a) 完全なポテンシャル函数により表わされたバルク液体 (基準状態)。
- (b) 一部の遠距離力を考慮しないポテンシャル函数 ($R_{\max} = 2.5\sigma$) により表わされたバルク液体。
- (c) 一部の遠距離力を考慮しないポテンシャル函数 ($R_{\max} = 2.5\sigma$) により表わされた二つの硬い壁を持つ液体平板。
- (d) “ほぼ完全な” ポテンシャル函数 ($R_{\max} = 5.0\sigma$) により表わされた二つの硬い壁を持つ液体平板。

(e) “ほぼ完全な”ポテンシャル函数 ($R_{\max} = 5.0\sigma$) により表わされた二つの自由表面を持つ液体平板。

(f) 完全なポテンシャル函数により表わされた二つの自由表面を持つ液体平板。

ポテンシャル函数の cut-off distance $R_{\max}$ は液体の分離過程では 2.5σ であり、これは 108 個の分子を持つ立方体の箱の一辺の約半分である。 σ は 2 体ポテンシャルが 0 になる分子間距離である。“ほぼ完全な”ポテンシャルというのは $R_{\max}$ が十分大きくポテンシャル函数のすその影響が無視できるポテンシャルの事をいう。このポテンシャルは硬い壁を取り除く過程で、ポテンシャルのすその影響を極力少なくするために用いた。直接法は状態 (d) と (c)，並びに (c) と (d) とのヘルムホルツ自由エネルギーの差を計算するのに用いられた。(d) と (e) との自由エネルギーの差は表面が緩和される過程において壁における分子密度より求められる。

基準状態として無次元化した密度 0.85，温度 0.7 の液体を考えた。この液体はほぼ 3 重点に位置し、モンテカルロ法による計算ではほぼ 0 の圧力を示した。

状態 (a) と (b) との自由エネルギーの差はポテンシャルエネルギーの差と等しいと考えられ、これはポテンシャル函数のすそを積分する事によって求められる。

$$\Delta F = \Delta U = \frac{N\rho}{2} \int_{R_{\max}}^{\infty} u(r) \cdot 4\pi r^2 dr = -96.72\epsilon \quad (8)$$

ここで ρ は密度， ϵ はポテンシャルの谷の深さを示す。

液体を分離する過程においては 17 の中間状態を考え、各々の中間状態で 20 万回ずつモンテカルロ計算を行なった。得られた ΔF は 55.73ϵ であった。(c) と (d) との自由エネルギーの差も直接法により求められ、 ΔF は 69.69ϵ であった。

状態 (d) においてこの液体平板は二つの緩和されていない表面を持ち、液相 — 気相界面には密度の不連続がある。液相 — 気相の遷移相の影響は表面を緩和させる事により求めた。平板の厚みは L_z であり、表面緩和の影響は壁の位置する z 座標 t_1, t_2 の函数として表わされる。この緩和の過程において液体平板の中央付近の密度は 0.85 に保たれており、Gibbs の界面は同一位置に保たれた。次にこの過程における系の自由エネルギーの変化を求める。

系の位置分配函数は次の式で表わされる。

$$Q = \int \cdots \int e^{-U/kT} \prod_i \{H(t_1 - z_i)H(z_i - t_2)\} dx_1 \cdots dz_N \quad (9)$$

ここで $H(x)$ は、Heaviside ステップ関数であり、その導関数が Dirac デルタ関数 $\delta(x)$ である。

対数を取り t_1 で微分すると、

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial t_1} = \frac{\int \dots \int \left\{ \sum_i [\delta(t_1 - z_i) / H(t_1 - z_i)] \right\} e^{-U/kT} \prod_i \{ H(t_1 - z_i) H(z_i - t_2) \} dx_1 \dots dz_N}{\int \dots \int e^{-U/kT} \prod_i \{ H(t_1 - z_i) H(z_i - t_2) \} dx_1 \dots dz_N} \quad (10)$$

$z = t_1 - 0$ において $H(t_1 - z_i)$ は 1 になり、この式は次のカノニカル平均で表わされる。

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial t_1} = \langle \sum \delta(t_1 - z_i) \rangle \quad (11)$$

Q_0, Q_1 を一つの表面において各々緩和する以前と以後との位置分配関数とし (11) 式を $L_z(t_1 \text{ の初期値})$ から無限大まで積分すると、

$$\int_{L_z}^{\infty} \frac{\partial \ln Q}{\partial t_1} dt_1 = \int_{L_z}^{\infty} \langle \sum \delta(t_1 - z_i) \rangle dt_1 \quad (12)$$

一つの表面が緩和された事による自由エネルギーの変化は、

$$\begin{aligned} \Delta F &= -kT \ln(Q_1/Q_0) \\ &= -kT \int_{L_z}^{\infty} \langle \sum \delta(t_1 - z_i) \rangle dt_1 \end{aligned} \quad (13)$$

カノニカル平均 $\langle \sum \delta(t_1 - z_i) \rangle$ は通常の方法により求められた表面近傍の分子密度を外挿する事により得られる。この計算においては個々の表面を緩和させる点において 24 万回以上のモンテカルロ計算を行なった。この計算より二つの表面の緩和による自由エネルギーの変化は 9.97ϵ であった。

最後に (e) と (f) との自由エネルギーの差を数値積分により求めた。この場合自由エネルギーの差はポテンシャルのすその長距離補正と等しいと仮定し、計算した値は、 -7.86ϵ である。

この系についてバルクの状態より完全に緩和された表面を持つ液体状態への変化に伴

なう自由エネルギーの変化は二つの自由表面を持つ基本系について 64.93ε であった。表面張力と過剰内部エネルギーは液体アルゴンの3重点における値として計算した(パラメーターは $\varepsilon/k = 119.8^\circ\text{K}$, $\sigma = 3.405\text{\AA}$)。得られた γ は 18.3 dyn/cm であり過剰内部エネルギー U_s は 38.9 erg/cm^2 であった。計算誤差は各々 0.3 dyn/cm , 0.8 erg/cm^2 である。これらの値を実験値⁷⁾と比較した場合, γ は36%, U_s は11% それぞれ計算値の方が高い。

Barker ら⁸⁾により発表された最も実際のアルゴンに近いといわれる, ポテンシャル(BFWポテンシャル)を用いて表面張力を一次の摂動理論により計算した。この計算では次の二つの事を仮定した; (i) BFWポテンシャルを使っても L-J 12:6 を使った時と同様な分子配置を持つ, (ii) 3体相互作用(Axilrod-Teller-Mutoによる)は直接分子配置に影響を及ぼさない。

2体のBFWポテンシャルによる表面張力は 17.7 dyn/cm であり, これに3体の相互作用を加えると 14.1 dyn/cm となる。後者は実験結果(84°K で 13.4 dyn/cm)に近い値を示している。

参 考 文 献

- 1) J.G.Kirkwood and F.P.Buff, J.Chem. Phys. **17**, 338 (1949).
- 2) F.P.Buff, Z.Electrochem. **56**, 311 (1952).
- 3) S.Toxvaerd, J.Chem. Phys. **55**, 3116 (1971).
- 4) J.K.Lee, J.A.Barker, and G.M.Pound, J.Chem. Phys. **60**, 1976 (1974).
- 5) C.H.Bennett (preprint).
- 6) N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H.Teller, and E.Teller, J.Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- 7) F.B.Sproew and J.M.Prausnitz, Trans. Faraday Soc. **62**, 1097 (1966).
- 8) J.A.Barker, R.A.Fisher, and R.O.Watts, Mol. Phys. **21**, 657 (1971).