

琉球大学学術リポジトリ

遮蔽べき級数型相互作用流体の熱力学的自己無撞着理論

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-07-06 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 安富, 允, Yasutomi, Makoto メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/17367

遮蔽べき級数型相互作用流体の熱力学的自己無撞着理論

安富 允

琉球大学理学部物質地球科学科物理系

A Self-consistent Ornstein-Zernike approximation for a fluid with a screened power series interaction

Makoto Yasutomi

*Department of Physics and Earth Sciences, College of Science,
University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa 903-0213, Japan*

Abstract

We present a thermodynamically self-consistent Ornstein-Zernike approximation (SCOZA) for a fluid of spherical particles with a pair potential given by a hard core repulsion and screened power series (SPS) tails. We take advantage of the known analytical properties of the solution of the Ornstein-Zernike equation for the case in which the direct correlation function outside the repulsive core is given by the SPS tails:

$$c(r) = \sum_{n=1}^N e^{-z_n r} \sum_{\tau=-1}^{L_n} K^{(n,\tau)} z_n^{\tau+1} r^{\tau} \quad r > 1,$$

and the radial distribution function $g(r)$ satisfies the exact core condition $g(r) = 0$ for $r < 1$. The SCOZA is known to provide very good overall thermodynamics and remarkably accurate critical point and coexistence curve. In this paper, we present some preliminary numerical results for parameters in $c(r)$ which are chosen to fit the Lennard-Jones potential. Full-dress investigations will be presented in a series of subsequent papers for fluids with variety of smooth, realistic isotropic potentials where the pair potentials can be fitted by the SPS tails.

1. Introduction

流体の熱力学的性質は、流体を構成する粒子間の全相関関数 $h(r)$ あるいは分布関数 $g(r) = 1 + h(r)$ から導くことができる。全相関関数は、Ornstein-Zernike (OZ) 方程式

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(x)h(|\mathbf{r} - \mathbf{x}|)d\mathbf{x} \quad (1)$$

から求めることができる。ここで、 ρ は粒子数密度、 r は粒子間距離を表している。OZ 方程式は、直接相関関数 $c(r)$ を定義する方程式である。

関数 $h(r)$ および $c(r)$ を求めるためには、両者と流体を関連づける関係式 (closure)

$$h(r) - c(r) - \ln[h(r) + 1] = \beta\phi(r) - B(r) \quad (2)$$

が必要である。ここで、 $\beta = 1/kT$ 、 k はボルツマン定数、 T は温度、 $\phi(r)$ は粒子間相互作用、 $B(r)$ は bridge 関数である。Bridge 関数は未知関数であり、それが分

かれば、(1) と (2) の解からあらゆる熱力学的関数を導くことができる。

厳密な bridge 関数については予め知ることはできないので、この論文では、(2) に対して MSA (mean spherical approximation) を採用し、それについて得られた解析解を SCOZA (self-consistent Ornstein-Zernike approximation) に組み込んで、より精度の高い解析手法を構築する。SCOZA は、MSA 解をより厳密な解に近づけるための理論である [1–8]。

流体の構成粒子は直径 1 の剛体球からなり、 $r \geq 1$ では関数 $\phi(r)$ で相互作用しているものとする、MSA の closure は

$$h(r) = -1 \quad r < 1 \quad (3)$$

$$c(r) = -\beta\phi(r) \quad r \geq 1 \quad (4)$$

とかける。(3) は粒子が剛体球の核を持っていることを表し、(4) は核外では $\phi(r)$ で相互作用をしていることを表している。

最近、我々は遮蔽べき級数型 (SPS) closure

$$c(r) = \sum_{n=1}^N e^{-z_n r} \sum_{\tau=-1}^{L_n} K^{(n,\tau)} z_n^{\tau+1} r^\tau \quad r > 1 \quad (5)$$

に対する OZ 方程式の解析解を発見した [9]。ここで、 N と L_n は任意の整数、 z_n と $K^{(n,\tau)}$ は流体のモデル (粒子間相互作用等) で決まる実数である。ほとんどすべての相互作用は、SPS に展開できるので、この解析解は種々の流体に適用可能である。本論文では、この解析解を SCOZA に組み込むことに成功したので、その成果について報告する。

従来の SCOZA は、湯川型関数 ($L_n = -1$)、あるいは Sogami-Ise 型関数 ($L_n = 0$)[10,11] に対してのみなされているので、その適用範囲はかなり限定されたものとなっている。それらに比べると、今回の我々の方法には N と L_n に対する制限はないので、その適用範囲は遥かに拡張されたものになっている。しかし、 N や L_n を大きくすると、計算機の計算時間が急激に増すことや、数値精度が悪くなる等の問題が生じることが予想される。それで、今回の研究の目的は、計算機の処理速度や数値精度と L_n の値との関係や、計算結果の信頼性等を調べることを主眼としている。そのために、Lennard-Jones 相互作用を SPS ($N = 2$, $L_1 = -1$, $L_2 = 2$) で大まかに近似し、得られた結果について報告する。 L_n の値を十分大きく取って近似を良くした計算や、Lennard-Jones 相互作用以外の種々の相互作用に対する本格的な数値計算の結果については、今後の一連の論文で報告する予定である。

2. Theory

流体を構成する粒子は剛体球の核をもち、核外の粒子間相互作用は $\phi(r)$ で与えられるものとする、SCOZA の直接相関関数は

$$c(r) = c_{HS}(r) - R(\rho, T)\beta\phi(r) \quad r \geq 1 \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 $c_{HS}(r)$ は剛体球流体の直接相関関数であり、

$$c_{HS}(r) = \mathcal{K}_1(\rho) \frac{e^{-z_1(\rho)(r-1)}}{r} \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 $\mathcal{K}_1(\rho)$ と $z_1(\rho)$ は密度 ρ の既知関数である [4]。また、 $R(\rho, T)$ は MSA の解析解をより厳密な解に近づけるために導入された修正因子である。

粒子間相互作用として剛体球と SPS tails を考えると、

$$\beta\phi_{L_2}^{SPS}(r) = \begin{cases} \infty & r < 1 \\ -e^{-z_2 r} \sum_{\tau=-1}^{L_2} \mathcal{K}^{(2,\tau)} z_2^{\tau+1} r^\tau & r \geq 1 \end{cases} \quad (8)$$

とかける。ここで、

$$K^{(1,-1)} = \mathcal{K}_1(\rho)e^{z_1(\rho)}, \quad L_1 = -1 \quad (9)$$

$$K^{(2,\tau)} = R(\rho, T)\mathcal{K}^{(2,\tau)} \quad (\tau \geq -1) \quad (10)$$

とおくと、 $N = 2$ の場合の (5) となる。

(3) と (5) を closure とする OZ 方程式 (1) の解析解は、すでに我々が求めてあるので [9]、残る問題は修正因子 $R(\rho, T)$ を求めることである。SCOZA では、「エネルギー方程式と圧縮率のそれぞれから導いた状態方程式は一致すべきである」という条件式

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\chi_{\text{red}}} \right) = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2} \quad (11)$$

から、 $R(\rho, T)$ を決定している。ここで、 χ_{red} は reduced compressibility、 u は単位体積あたりの excess internal energy である。この拡散方程式 (11) は数値計算によって解くことができる [4–7]。

3. Numerical results

この研究の主な目的は、我々の手法が計算機にどの程度の負担をかけるか、どの程度の数値精度や計算時間が必要とされるか、信頼できる数値結果は得られるかどうか等を調べることである。そのために、ここでは、Lennard-Jones 流体を考えることとする。この流体は、モンテカルロ法、分子動力学法、Yukawa 相互作用-SCOZA 法等のいろいろな手法をもちいて数多くの研究がなされており、我々の手法の信頼性をはかる上で好都合な流体である。

表 1: Fitting parameters a_τ

τ	a_τ ($L_2 = 2$)	a_τ ($L_2 = 6$)
-1	50961.37729740678	303545.7861601172
0	-118345.2804937353	-1339402.6107948676
1	93182.94616006849	2542698.3217438785
2	-25802.110106225096	-2686309.0715126185
3		1701561.6074343083
4		-645769.5244340197
5		135986.18518981436
6		-12310.798302685134

Lennard-Jones 相互作用は

$$\phi^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (12)$$

で与えられる。ここでは、 $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$ とする単位を用いることとする。便宜上、SPS 相互作用を

$$\phi_{L_2}^{SPS}(r) = e^{-z_2 r} \sum_{\tau=-1}^{L_2} a_\tau r^\tau \quad (13)$$

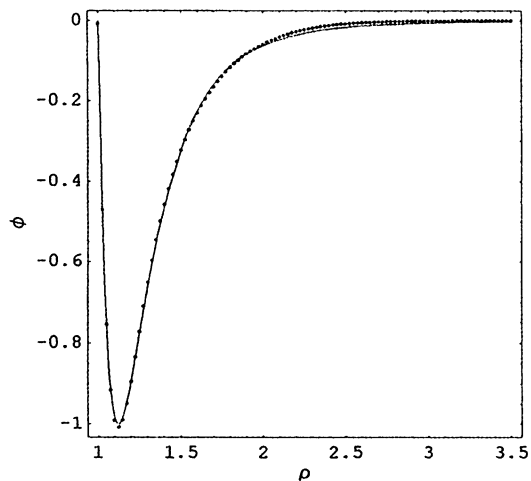


図 1 : Interaction potentials. Dotted line: $\phi_2^{SPS}(r)$. Solid lines: $\phi_6^{SPS}(r)$ and $\phi^{LJ}(r)$

とかきかえて、 $\phi^{LJ}(r)$ をよく近似するように z_2 と a_τ を決定する。 $L_2 = 2$ の場合、 $z_2 = 6.01$ であり、 $L_2 = 6$ の場合、 $z_2 = 5.49$ である。また、各場合について、 a_τ ($\tau = -1, 0, \dots, L_2$) を表 1 に示した。 $L_2 = 2$ と $L_2 = 6$ に対して、 $\phi^{LJ}(r)$ とともに $\phi_{L_2}^{SPS}(r)$ を Figure 1 に示した。 $\phi^{LJ}(r)$ と $\phi_6^{SPS}(r)$ は実線で示したが、両者の差は図からは読み取れないほどである。 $\phi_2^{SPS}(r)$ は、点線で示した。誤差 $\Delta_{L_2} = \phi_{L_2}^{SPS}(r) - \phi^{LJ}(r)$ の最大値は、 $L_2 = 2$ のとき、 $|\Delta_2| < 0.009$ 、 $L_2 = 6$ のとき、 $|\Delta_6| < 0.0005$ である。この論文では、 $L_2 = 2$ の場合の計算結果について報告する。 $L_2 = 6$ の場合については、次の論文で報告する予定である。

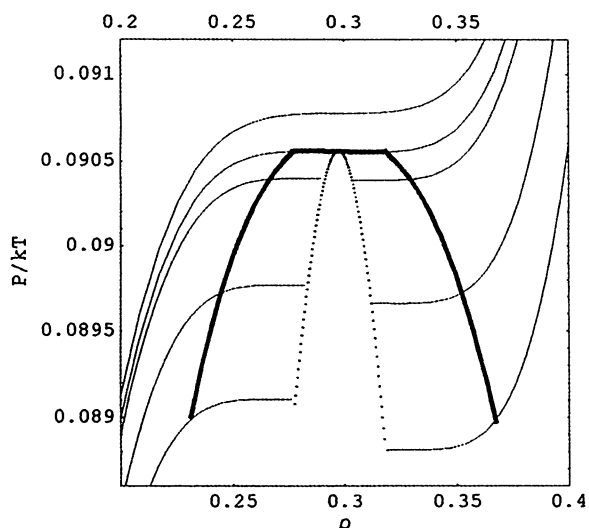


図 2 : Isotherms of pressure P (thin lines), spinodal curve (dotted line) and binodal curve (thick line).

式 (11) の数値積分では、[4,6] に記されている初期条件と境界条件を使用し、密度の刻み幅は $\Delta\rho = 10^{-3}$ とした。また、温度の逆数の刻み幅は、 $10^{-7} < \Delta\beta < 2 \times 10^{-3}$ の範囲で計算した。臨界点近傍では、物理量の密度依存性が非常に弱くなるために特に緻密な計算が必要とされる ($\Delta\beta \sim 10^{-7}$)。Figure 2 は、臨界温度近傍の圧力 P の等温曲線 (細線)、spinodal 曲線 (点線) および binodal 曲線 (太線) を示している。同様に、化学ポテンシャル μ については Figure 3 に示し

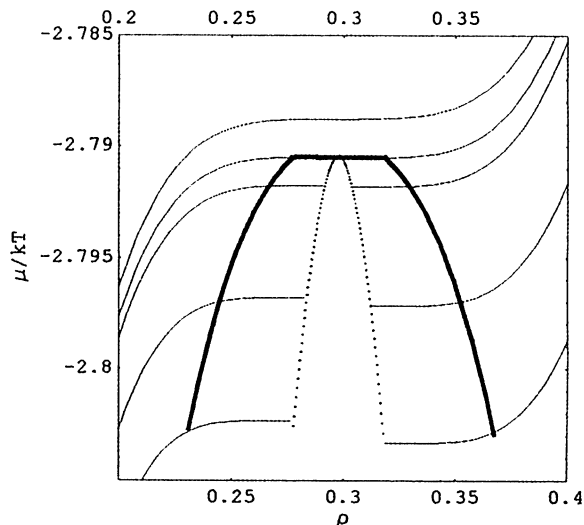


図 3 : Isotherms of chemical potential μ (thin lines), spinodal curve (dotted line) and binodal curve (thick line).

た。いずれの場合においても、等温線 (細線) は上から、 $kT = 1.1338, 1.1332, 1.1328, 1.1311, 1.1292$ に対する等温線を示している。また、密度 - 温度平面における気液共存曲線は、Figure 4 に示した。spinodal 曲線 (点線) が示すように、臨界密度は $\rho_c = 0.298$ で、臨界温

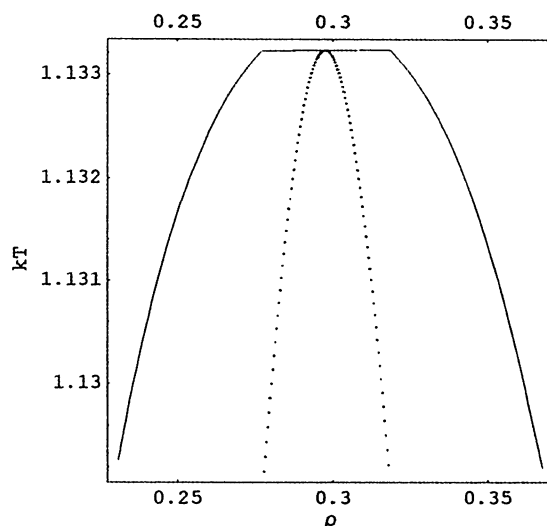


図 4 : Coexistence curve of $\phi_2^{SPS}(r)$ fluid, spinodal curve (dotted line) and binodal curve (solid line).

度は $kT_c = 1.1332$ である。Figure 2 と Figure 3 が示しているように、臨界温度近傍では圧力と化学ポテンシャルが、臨界密度を中心とする密度の広い範囲で密度にほとんど依存しないことが分かる。臨界点近傍におけるこのような性質は、実験的にもよく知られている。

4. Discussion

本論文では、Lennard-Jones ポテンシャルを $L_2 = 2$ の SPS で近似したポテンシャルを使って、流体の熱力学的性質を調べた。得られた臨界密度は $\rho_c = 0.298$ で、臨界温度は $kT_c = 1.1332$ である。ここでは、詳細については記さなかったが、より精度の高い $L_2 = 6$ の SPS で近似した場合の計算では $(\rho_c, kT_c) = (0.297, 1.222)$ を得た。前者の場合、ポテンシャルの最大近似誤差は $|\Delta_2| = 0.009$ であり、後者は $|\Delta_6| = 0.0005$ である。また、two-Yukawa potential で近似した場合については、最大近似誤差は $|\Delta_{2Y}| = 0.386$ であり、three-Yukawa の場合は最大近似誤差は $|\Delta_{3Y}| = 0.0012$ である。前者の場合は $(\rho_c, kT_c) = (0.304, 1.293)$ 、後者では $(\rho_c, kT_c) = (0.296, 1.245)$ である (two-Yukawa 流体および three-Yukawa 流体の結果については [6] およびそのなかの文献を参照)。ポテンシャルの近似誤差や密度のきざみ幅 $\Delta\rho = 10^{-3}$ 等を考えると、我々の結果は十分満足のいく結果であるといえる。

ここでは数値計算は、市販のパソコンで Mathematica を使って実行したが、 $\Delta\beta$ の one step あたりの計算時間は、 $L_2 = 2$ の場合 6 分程度であるが、 $L_2 = 6$ の場合は 1 時間程度を要した。今後、より高精度の計算を種々の相互作用をもつ流体について行う予定であるが、計算時間をもっと短縮できるよう工夫が必要である。より高速な計算機を使うか、C 言語等を使った高速計算プログラムを作成すること等を考えている。

5. References

1. Høye J S and Stell G 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 439
2. Høye J S and Stell G 1984 *Mol. Phys.* **52** 1071
3. Caccamo C, Giunta G, and Malescio G 1995 *Mol. Phys.* **84** 125
4. Pini D, Stell G, and Wilding N B 1998 *Mol. Phys.* **95** 483
5. Pini D, Stell G, and Dickman R 1998 *Phys. Rev. E* **57** 2862
6. Schöll-Paschinger E, Levesque D, Weis J J, and Kahl G 2001 *Phys. Rev. E* **64** 011502
7. Kahl G, Schöll-Paschinger E, and Stell G 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 9153
8. Waisman E 1973 *Mol. Phys.* **25** 45
9. Yasutomi M 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L255
10. Yasutomi M and Ginoza M 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** L605
11. Schöll-Paschinger E 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 11698