

誘電体論

森田 明弘

2023 年 3 月 2 日

目次

1	誘電体論の初歩	1
2	周期境界条件での感受率・誘電率の計算	2
2.1	感受率の計算スキーム	2
2.2	Ewald 法での扱い	4
3	液液界面（スラブ系）の誘電体論	5
3.1	界面電位	5
3.2	界面感受率	7
3.3	界面張力との関係	9
付録 A	双極子相互作用の特異点の扱い	10
付録 B	Ewald 法での双極子-双極子相互作用	11
B.1	双極子カップリングテンソル	11
B.2	Fourier 変換	12

1 誘電体論の初歩

誘電率 ϵ_1 の一様媒体中に、半径 a で誘電率 ϵ_2 の球が置かれている。このときの静電場を考える。境界条件として、以下の 3 つ (a)-(c) を考える。

- (a) 遠方での一様な電場 E_∞
- (b) 球の中心にある点双極子 μ
- (c) 中心球の一様分極 P_c

この境界条件がつくる電位 $\Phi(r, \theta)$ は

$$\Phi(r, \theta) = \begin{cases} -\left(\frac{A_1}{r^2} + E_\infty r\right) \cos \theta & (r > a) \\ \left(\frac{\mu}{\epsilon_2 r^2} - B_2 r\right) \cos \theta & (r < a) \end{cases} \quad (1)$$

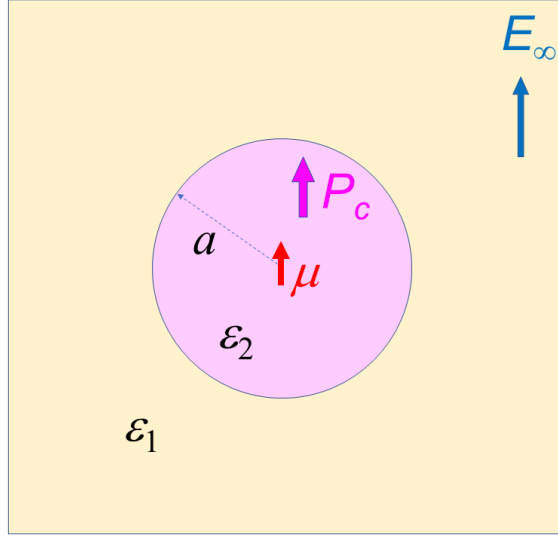


図1 cavity の一般的スキーム。

ただし、

$$\frac{A_1}{a^3} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_\infty - \frac{3}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu}{a^3} - \frac{4\pi}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} P_c \quad (2)$$

$$B_2 = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} E_\infty + \frac{2}{\epsilon_2} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\mu}{a^3} - \frac{2\pi}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} P_c \quad (3)$$

2 周期境界条件での感受率・誘電率の計算

2.1 感受率の計算スキーム

外部電場 E^0 と局所電場 E^{loc} に関して、

$$E^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = E^0(\mathbf{r}) - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|>\rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (4)$$

ただし、 $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ は、双極子-双極子カップリングテンソルで、

$$T_{ab}(\mathbf{r}) = -\nabla_a \nabla_b \frac{1}{r} = \frac{\delta_{ab}}{r^3} - \frac{3r_a r_b}{r^5} \quad (a, b = x, y, z) \quad (5)$$

この Eq. (5) の定義は、SFG の教科書 [2] や Böttcher [3] に従った。^{*1} Eq. (4) の畳み込み積分では、自己相互作用を含まないことを明示している。Eq. (5) は $r \rightarrow 0$ に特異点 $\frac{4\pi}{3}\delta(\mathbf{r})$ を含み (Appendix 付録 A)、これが自己相互作用に対応する。そこで、

$$\mathbf{T}'(\mathbf{r}) = \mathbf{T}(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3}\delta(\mathbf{r}) \quad (6)$$

*1 いくつかの他の文献 (たとえば [4]) では反対の符号としているので注意。

とあらわに特異点を除く形で表記すると、

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \mathbf{T}'(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (4)$$

$$= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (4')$$

$$= \mathbf{E}^{\text{mac}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

となる。 $\mathbf{E}^{\text{mac}}(\mathbf{r})$ は巨視的な電場で、適当な点 \mathbf{r} で感じる電場である。(この点が特定の分子の位置として、その分子の寄与を除いたものを、(その分子の感じる) 局所電場と定義する。Appendix 付録 A を参照。)

Eq. (4) を Fourier 変換して、 \mathbf{k} 空間に直すと、

$$\tilde{\mathbf{E}}^{\text{loc}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) - \tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) - \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) + \frac{4\pi}{3} \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{E}}^{\text{mac}}(\mathbf{k}) + \frac{4\pi}{3} \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k})$$

$\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k})$, $\tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k})$ は双極子カップリングテンソルの Fourier 変換である (Appendix 付録 A 参照)。

$$\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2}, \quad \tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k}) = 4\pi \left(\frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} - \frac{1}{3} \right) \quad (8)$$

$\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ は感受率で、巨視的電場 $\tilde{\mathbf{E}}^{\text{mac}}$ に対して

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{E}}^{\text{mac}}(\mathbf{k}) \quad (9)$$

を満たす。すなわち、

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \left(\tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) - \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) \right) = \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) - \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k})$$

よって、

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{k}) = \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \left[\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) \quad (10)$$

一方、外部電場 $\tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k})$ に対する分極応答 $\langle \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) \rangle$ は、

$$\langle \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) \rangle \equiv \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \tilde{\mathbf{E}}^0(\mathbf{k}) \quad (11)$$

である。Eq. (10) と (11) を比較することによって、 $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ を得られる。

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) \left[\mathbf{1} + \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \right]^{-1} = \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \quad (12)$$

すなわち、

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \left[\mathbf{1} - \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \quad (13)$$

Eq. (11) の $\tilde{\chi}^0(\mathbf{k})$ は、線形応答理論より

$$\tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) = \frac{\langle \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) : \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k})^* \rangle}{VkT} + \frac{N}{V} \langle \mathbf{A}(\mathbf{k}) \rangle \quad (14)$$

である [1]。第 1 項は配向分極で、 $\langle \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k}) : \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{k})^* \rangle$ は MD 計算によって、適当な境界条件のもとで求められる。第 2 項は電子分極で、 $\langle \mathbf{A}(\mathbf{k}) \rangle$ は各分子の分極率 α_j をもとに

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \alpha_{j1}^{\text{eff}} \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)\} \quad (\approx \alpha_1) \quad (15)$$

と与えられる。 α^{eff} は凝縮相中での (dipole-dipole coupling を含めた) 実効的な分極率である。ここではバルク系の並進対称性を仮定し、分子 j は等価とした。局所場効果を無視すれば、分子 1 の分極率 α_1 となる。 \mathbf{k} が分子間距離よりも十分にゆっくりの波数とすれば、バルク中で Clausius-Mosotti の関係式から見積もることが妥当である。

2.2 Ewald 法での扱い

上の表式を MD 計算に適用すると、長距離力の境界条件によって $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ や $\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k})$ の形が修正を受ける。

Ewald 法の場合、

$$\mathbf{T} \longrightarrow \mathbf{T}^{\text{EK}} = \mathbf{T}^{\text{EK1}} + \mathbf{T}^{\text{EK2}} + \mathbf{T}^{\text{EK3}} \quad (16)$$

EK1 は Ewald の逆空間、EK2 + EK3 は実空間である [5, 6]。(Appendix 付録 A を参照。)

$$\mathbf{T}^{\text{EK1}}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}}' \frac{\mathbf{G} : \mathbf{G}}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\eta^2}\right) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (17)$$

$$\mathbf{T}^{\text{EK2}}(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{\mathbf{n}} \left[\text{erfc}(\eta r_{ij;n}) + \left(\frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} r_{ij;n} + \frac{4\eta^3}{3\sqrt{\pi}} r_{ij;n}^3 \right) \exp(-(\eta r_{ij;n})^2) \right] \mathbf{T}(\mathbf{r}_{ij;n}) \quad (18)$$

$$\mathbf{T}^{\text{EK3}}(\mathbf{r}_{ij}) = -\frac{4\pi}{3} \sum_{\mathbf{n}} \left(\frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-(\eta r_{ij;n})^2) \mathbf{1} \quad (19)$$

Fourier 変換すると、(Appendix 付録 B)

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK1}}(\mathbf{k}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \quad (20)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK2}}(\mathbf{k}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \right\} + \frac{4\pi}{3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \mathbf{1} \quad (21)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK3}}(\mathbf{k}) = -\frac{4\pi}{3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \mathbf{1} \quad (22)$$

Eqs. (21), (22) では、 $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ のみ扱った。

以上の Eqs. (20), (21), (22) をまとめて、

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK}}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK1}}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK2}}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK3}}(\mathbf{k}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \quad (23)$$

これは通常の大極子—大極子カップリングテンソル $\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k})$ である。

Ewald 法に基づく MD 計算によって得た $\tilde{\chi}^0(\mathbf{k})$ から $\tilde{\chi}(\mathbf{k})$ を求めるとき、Eq. (13) において $\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK}}$ を用いる必要がある。

$$\tilde{\chi}(\mathbf{k}) = \left[\mathbf{1} - \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \cdot \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK}}(\mathbf{k}) \right]^{-1} \tilde{\chi}^0(\mathbf{k}) \quad (24)$$

※ ここで $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ の項は、Ewald の境界条件の取り方によって異なるので注意。

- Spherical なとき、($k_x = k_y = k_z \rightarrow 0$)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK}}(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{3} \mathbf{1} \quad (25)$$

- スラブ系するとき、(先に $k_x = k_y \rightarrow 0$ 、後から $k_z \rightarrow 0$)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK}}(\mathbf{k}) = 4\pi \begin{pmatrix} 0 & & \\ & 0 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad (26)$$

3 液液界面（スラブ系）の誘電体論

3次元周期境界のスラブ系で液液界面を扱う妥当性。

- Sec. 3.1 で、液液界面の界面分極・界面電位を収束値として求まるか。
- 電場印加した界面張力は、well-defined に定まるのか。
- Sec. 3.2 の Eq. (41) でえた界面分極は、界面張力 Eq. (44) と consistent か。

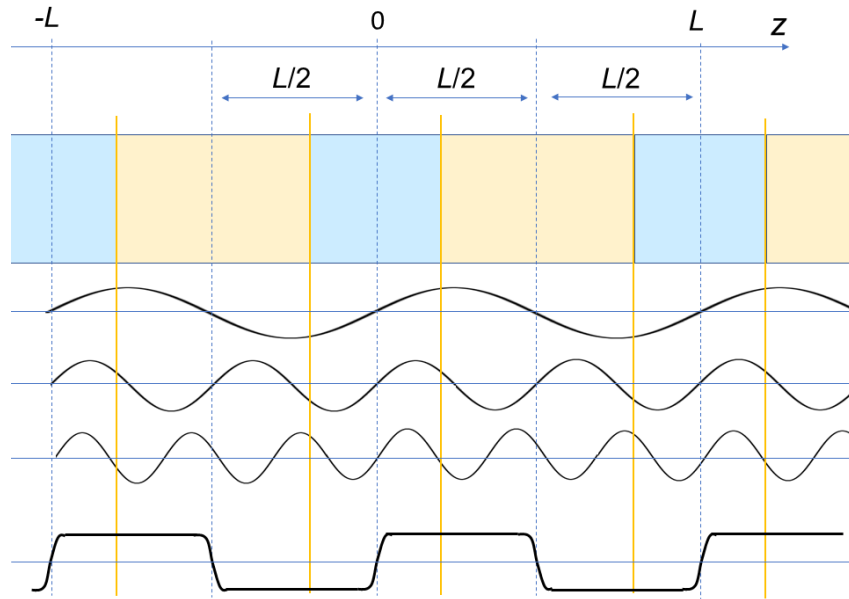


図2 スラブ系のMDセルに想定する外部電場 $E(z) \sim \sin \frac{2\pi n}{L} z$ ($n = 1, 2, 3$) とジグザグ電場

3.1 界面電位

液液界面のスラブ系では、Figure 2 の周期境界条件をもつ。 $z = 0$ を水相の中心にとると、自発的に（外場をかけずに）生成する分極 $P_z(z)$ と電場 $E_z(z)$ は、一般に周期境界 L と奇関数としての対称性の要請より

$$P_z(z) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \sin(k_n z) \quad E_z(z) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{E}_n \sin(k_n z) \quad \left(k_n = \frac{2\pi n}{L} \right) \quad (27)$$

の形をとる。 \tilde{P}_n は、MD の各瞬間の configuration から

$$\tilde{P}_n = \int_0^L P_z(z) \sin(k_n z) dz = \sum_j^{\text{cell}} \mu_{z,j} \sin(k_n z_j) \quad (28)$$

と求まる。 $\mu_{z,j}$ および z_j は、MD セル中の分子 j の z 方向の双極子モーメントと z 座標である。

■Fourier sin 変換: ここでは $f(z)$ を $z = -L/2 \sim L/2$ の範囲の奇関数として、以下のように定義した。

$$\begin{aligned} f(z) &= \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{f}_n \sin(k_n z) \quad \left(k_n = \frac{2\pi n}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \right) \\ \tilde{f}_n &= \int_{-L/2}^{L/2} f(z) \sin(k_n z) dz \\ &= \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sum_m \tilde{f}_m \sin(k_m z) \sin(k_n z) dz \\ &= \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sum_m \tilde{f}_m \left\{ \cos\left(\frac{2\pi(m-n)}{L}z\right) - \cos\left(\frac{2\pi(m+n)}{L}z\right) \right\} dz \end{aligned}$$

積分区間は、 $z = 0 \sim L$ でも同じ。

このとき、外部電場 E^0 による摂動ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} - \int_{-L/2}^{L/2} P(z) E^0(z) dz &= - \int_{-L/2}^{L/2} \left(\frac{2}{L}\right)^2 \sum_{m,n} \tilde{P}_m \tilde{E}_n^0 \sin(k_m z) \sin(k_n z) dz \\ &= - \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \tilde{E}_n^0 \end{aligned}$$

外部電場がない状況で、分極と電場の統計平均 $\langle \rangle$ に対して

$$\langle E_z(z) \rangle + 4\pi \langle P_z(z) \rangle = 0, \quad \langle \tilde{E}_n \rangle + 4\pi \langle \tilde{P}_n \rangle = 0 \quad (29)$$

[WARNING. これは不均質系でも成り立つか? – OKay]

この系の界面電位 $\Delta\phi^{\text{int}}$ を水スラブの中心 ($z = 0$) から油スラブの中心 ($z = L/2$) までとして求めると、*2

$$\begin{aligned} \Delta\phi^{\text{int}} &= - \int_0^{L/2} \langle E_z(z) \rangle dz = 4\pi \int_0^{L/2} \langle P_z(z) \rangle dz \\ &= \frac{8\pi}{L} \int_0^{L/2} \sum_n \langle \tilde{P}_n \rangle \sin(k_n z) dz = 4 \sum_n \frac{1 - (-1)^n}{n} \langle \tilde{P}_n \rangle = 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \tilde{P}_{2n-1} \rangle}{2n-1} \end{aligned} \quad (30)$$

界面分極は、

$$P_z^{\text{int}} = \int_0^{L/2} \langle P_z(z) \rangle dz = \frac{\Delta\phi^{\text{int}}}{4\pi} = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \tilde{P}_{2n-1} \rangle}{2n-1} \quad (31)$$

*2 この Eq. (30) では四重極は含んでいない。

- Eqs. (30) や (31) の中での項の分布はどうか。 L を大きくしたときにはどうか。もし n として 1 よりも大きなところに最大値をもつかどうかは、収束の目安になる。
- MD 計算にあたっては、Ewald で slab の境界条件を使うべき。

3.2 界面感受率

液液界面を含むスラブの MD セルでは、Figure 2 のような配置となる。 $z = 0$ を水相の中心にとって、周期境界に合わせた電場

$$E_z^0(z; k_n) = \frac{2}{L_z} \tilde{E}_z^0(k_n) \sin(k_n z) \quad \left(k_n = \frac{2\pi n}{L_z}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \right) \quad (32)$$

を印加するときの応答を想定する。この電場は周期内の 2 つの界面において、空間固定系で向きが反対、それぞれの界面の局所的な座標系で同じ向きとなる。(電場の cos 波の方は、界面に対して局所的に反対となるため考えない。)

3.2.1 スラブ系の感受率

この電場 $\tilde{E}_z^0(k_n)$ をかけたときのスラブ系の分極応答 $\tilde{P}_z(k_m)$ を、一般に (並進一様性を仮定せずに) 求める。Eq. (11) を拡張して

$$\frac{\delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{slab}}(k_m)}{L_x L_y} = \tilde{\chi}^{\text{slab},0}(k_m, k_n) \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n) \quad (33)$$

とする。 $\delta \tilde{\mathbf{P}}$ は外部電場によって平衡から変化した分を表す。そこで単位面積 ($L_x L_y$) あたりのスラブの感受率 $\tilde{\chi}^{\text{slab},0}$ を定義すると

$$\tilde{\chi}^{\text{slab},0}(k_m, k_n) = \frac{2}{V k_B T} \left\langle \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{slab}}(k_m) : \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{slab}}(k_n) \right\rangle + \frac{2}{V} \left\langle \mathbf{A}^{\text{slab}}(k_m, k_n) \right\rangle \quad (34)$$

ただし、Eq. (34) の第 1 項で

$$\delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{slab}}(k_n) = \sum_j^{\text{cell}} \boldsymbol{\mu}_j \sin(k_n z_j) - \left\langle \sum_j^{\text{cell}} \boldsymbol{\mu}_j \sin(k_n z_j) \right\rangle \quad (35)$$

で、MD セル内にあるすべての分子に対して和をとる。Eq. (35) での右辺第 2 項は外部電場がないときの平均値で、そこからの差分を定義した。Eq. (34) の第 2 項は電子分極で、

$$\mathbf{A}^{\text{slab}}(k_m, k_n) = \sum_{j,l}^{\text{cell}} \boldsymbol{\alpha}_{jl}^{\text{eff}} \sin(k_m z_j) \sin(k_n z_l) \quad (36)$$

で、 $\boldsymbol{\alpha}_{jl}^{\text{eff}}$ は外部電場に対する凝縮系の分子の実効的分極率を表す (cf. Ref. [2] の Chap. 5)。

■証明: Eq. (34) の第 1 項は、線形応答理論から導かれる。ただし通常の $1/k_B T$ の因子に加えて、外部電場の摂動は Eq. (32) のように $2/L_z$ の因子が付くことに注意する。したがって、単位面積当たりとしたときの因子は $\frac{1}{k_B T} \frac{2}{L_z} \frac{1}{L_x L_y} = \frac{2}{V k_B T}$ となる。

Eq. (34) の第 2 項は電子分極の寄与である。外部電場 \mathbf{E}^0 によって各分子 j に誘起される電子分極 $\delta \boldsymbol{\mu}_j^{\text{el}}$ は

$$\delta \boldsymbol{\mu}_j^{\text{el}} = \sum_l \boldsymbol{\alpha}_{jl}^{\text{eff}} \mathbf{E}^0(\mathbf{r}_l) = \sum_l \boldsymbol{\alpha}_{jl}^{\text{eff}} \frac{2}{L_z} \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n) \sin(k_n z_l)$$

より、単位面積当たり誘起される電子分極の k_m 成分は

$$\begin{aligned}\frac{\delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{el}}(k_m)}{L_x L_y} &= \frac{1}{L_x L_y} \sum_j \delta \mu_j^{\text{el}} \sin(k_m z_j) = \frac{1}{L_x L_y} \frac{2}{L_z} \sum_{j,l} \alpha_{jl}^{\text{eff}} \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n) \sin(k_m z_j) \sin(k_n z_l) \\ &= \frac{2}{V} \mathbf{A}^{\text{slab}}(k_m, k_n) \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n)\end{aligned}$$

となって、Eq. (36) が導かれる。

3.2.2 バルク系との比較

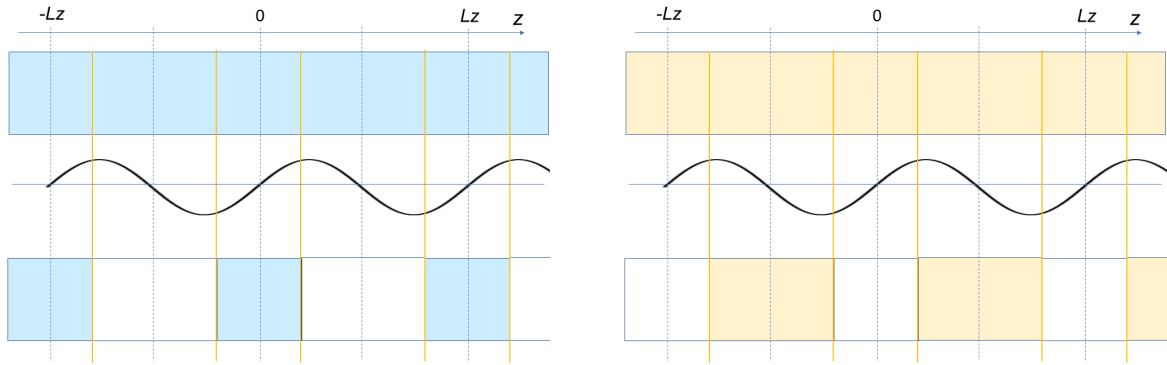


図3 水、油それぞれの MD セルでの計算。均一相で MD 計算を行い、分極のゆらぎはそれぞれの相の位置でサンプリングする。

同様の MD 計算を、同じセルに水だけ、および油だけを一様に詰めたバルク系で行い、

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}^{\text{water},0}(k_n) &= \frac{2}{V k_B T} \langle \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{water}}(k_n) : \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{water}}(k_n) \rangle + \frac{2}{V} \langle \mathbf{A}^{\text{water}}(k_n, k_n) \rangle \\ \tilde{\chi}^{\text{oil},0}(k_n) &= \frac{2}{V k_B T} \langle \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{oil}}(k_n) : \delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{oil}}(k_n) \rangle + \frac{2}{V} \langle \mathbf{A}^{\text{oil}}(k_n, k_n) \rangle\end{aligned}\quad (37)$$

バルクは並進一様性があるので、 $k_m = k_n$ のみ残る。

そこで、Eq. (34) と (37) の差が界面の寄与に相当する。

$$\tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) = \tilde{\chi}^{\text{slab},0}(k_m, k_n) - \delta_{mn} \left\{ \frac{V^{\text{water}}}{V} \tilde{\chi}^{\text{water},0}(k_n) + \frac{V^{\text{oil}}}{V} \tilde{\chi}^{\text{oil},0}(k_n) \right\}\quad (38)$$

V^{water}/V , V^{oil}/V は、それぞれのバルク部分の割合を示す。これは界面の影響を含まず、水・油それぞれのバルクの寄与を与える。

Eq. (38) の $\tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n)$ は、外部電場 $\tilde{\mathbf{E}}^0(k_n)$ をかけたときに界面に生成する分極の界面過剰量の k_m 成分を与える。

$$\frac{\delta \tilde{\mathbf{P}}^{\text{int}}(k_m)}{L_x L_y} = \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n)\quad (39)$$

この界面感受率は、実空間で non-local な応答を表す。実空間に直すと

$$\begin{aligned}\frac{\delta \mathbf{P}^{\text{int}}(z)}{L_x L_y} &= \frac{2}{L_z} \sum_m \frac{\delta \tilde{\mathbf{P}}_m^{\text{int}}}{L_x L_y} \sin(k_m z) = \frac{2}{L_z} \sum_{m,n} \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \tilde{\mathbf{E}}^0(k_n) \sin(k_m z) \\ &= \frac{2}{L_z} \sum_{m,n} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dz' \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \mathbf{E}^0(z') \sin(k_n z') \sin(k_m z) = \int dz' \chi^{\text{int},0}(z, z') \mathbf{E}^0(z')\end{aligned}$$

よって、

$$\chi^{\text{int},0}(z, z') = \frac{2}{L_z} \sum_{m,n} \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \sin(k_m z) \sin(k_n z') \quad (40)$$

液液界面をまたいで一様な外部電場 \mathbf{E}^0 がかったとき、電場が $z = 0$ から $L_z/2$ まで一様にかかるとみなして、応答する界面分極の実空間分布は

$$\begin{aligned}\frac{\delta \mathbf{P}^{\text{int}}(z)}{L_x L_y} &= \int_0^{L_z/2} dz' \chi^{\text{int},0}(z, z') \mathbf{E}^0 = \int_0^{L_z/2} dz' \frac{2}{L_z} \sum_{m,n} \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \sin(k_m z) \sin(k_n z') \mathbf{E}^0 \\ &= \sum_{m,n} \frac{1 - (-1)^n}{n\pi} \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_n) \sin(k_m z) \mathbf{E}^0 = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{(2n-1)\pi} \tilde{\chi}^{\text{int},0}(k_m, k_{2n-1}) \sin(k_m z) \mathbf{E}^0\end{aligned} \quad (41)$$

と表される。

3.3 界面張力との関係

熱力学の基本全微分式

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma d\sigma - \mathbf{E}^0 \cdot d\mathbf{P} \quad (42)$$

で、 $G \rightarrow G' = G + \mathbf{E}^0 \cdot \mathbf{P}$ と Legendre 変換して、水、油、界面の3つに適用する。以下では、等温、等圧過程とする ($dT = 0, dp = 0$)。

$$dG'_{\text{water}} = \mathbf{P}^{\text{water}} \cdot d\mathbf{E}^0 \quad (43a)$$

$$dG'_{\text{oil}} = \mathbf{P}^{\text{oil}} \cdot d\mathbf{E}^0 \quad (43b)$$

$$dG'_{\text{int}} = \mathbf{P}^{\text{int}} \cdot d\mathbf{E}^0 + \gamma d\sigma \quad (43c)$$

界面に外部電場 E_z^0 をかけたときの界面張力の応答は、

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E_z^0} \right)_{T,p} = P_z^{\text{int}} \quad (44)$$

この式は、界面分極（分極の界面過剰量）として well-defined である。 $E_z^0 \neq 0$ でも成り立つ。

※ 外部電場 E_z^0 をかけるとバルク内でも等方性が破れるが、これはビリアル数の異方性（＝界面張力）を生じない。外部電場によって分極 P_z が生じたバルク媒体中の局所電場は、Figure 4（右）のように z 方向に生じるが、これは z 方向の分極 P_z に対する力にならないため。これは、 z 方向のジグザグ電場でも同じ。（MDでも確認する。）

Eq. (44) は、有限のジグザグ電場 E_z^0 を界面にかけた界面張力の計算で、 $E_z^0 - \gamma$ プロファイルから求まる。これは、Eq. (41) と等価になるのか。

付録 A 双極子相互作用の特異点の扱い

双極子カップリングテンソル $\mathbf{T}(\mathbf{r}) = -\nabla\nabla\frac{1}{r}$ には、自己相互作用に由来する特異点 $\frac{4\pi}{3}\delta(\mathbf{r})$ が含まれる。すなわち、

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| < \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (45)$$

Proof. 簡単のため、 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ を原点にとると、

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r}'| < \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') &= -\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_V d\mathbf{r} \nabla\nabla\frac{1}{r} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) \\ &= -\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_S d\sigma \left(\nabla\frac{1}{r} : \mathbf{P} \right) \cdot \mathbf{n} = -\lim_{\rho \rightarrow 0} \int_S d\sigma \left(-\frac{\mathbf{r}}{r^3} : \mathbf{P} \right) \cdot \mathbf{n} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{\Omega} d\Omega \rho^2 \left(\frac{\hat{\rho}}{\rho^2} : \mathbf{P} \right) \cdot \hat{\rho} \\ &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{\Omega} d\Omega (\hat{\rho} : \hat{\rho}) \mathbf{P} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \end{aligned}$$

ただし、積分領域 V は半径 ρ の球、 S はその球面で、Gauss の定理を用いた。 $\hat{\rho}$ は長さ 1 の動径方向の単位ベクトル、 Ω は配向角で、 $\int_{\Omega} d\Omega (\hat{\rho} : \hat{\rho}) = \frac{4\pi}{3} \mathbf{1}$ □

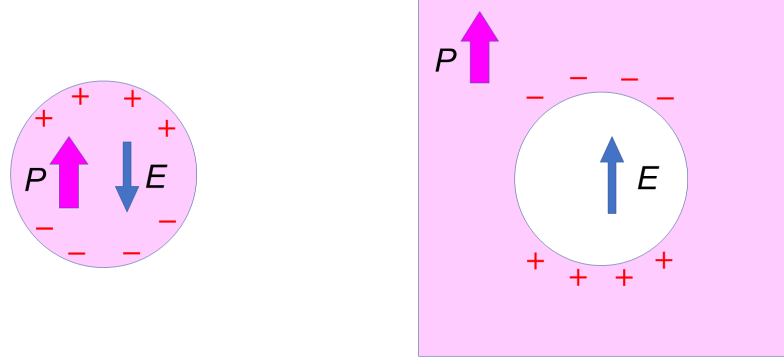


図4 (左) 一様分極 \mathbf{P} が球内にあるときの内部電場。(右) 一様分極 \mathbf{P} が球形 cavity を取り囲むときの内部電場。 $E = \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$ となるが、向きが反対であることに注意。

したがって、分極 \mathbf{P} と外部電場 \mathbf{E}^0 、局所電場 \mathbf{E}^{loc} 、巨視的電場 \mathbf{E}^{mac} の関係は、

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| > \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (4)$$

または、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \left\{ \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \frac{4\pi}{3}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \right\} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \\ &= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (4') \end{aligned}$$

$$= \mathbf{E}^{\text{mac}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

と書かれる。 $\mathbf{E}^{\text{mac}}(\mathbf{r})$ は巨視的な電場で、この点 \mathbf{r} が特定の分子と一致するとき、その分子の自己相互作用を除いたものが局所電場である。

なお、いくつかの文献（たとえば Ref. [4]）では、Eq. (4) のかわりに

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}^{\text{mac}}(\mathbf{r}) &= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \\
&= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \\
&= \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r}) - \lim_{\rho \rightarrow 0} \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \rho} d\mathbf{r}' \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') \\
&= \mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{46}$$

としているが、同じである。

双極子カップリングテンソルの Fourier 変換 $\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k})$ は、

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{T}}(\mathbf{k}) &= - \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla \nabla \frac{1}{r} \\
&= i\mathbf{k} : \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla \frac{1}{r} = \mathbf{k} : \mathbf{k} \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{r} \\
&= \mathbf{k} : \mathbf{k} \int_0^\infty 2\pi r^2 dr \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \frac{1}{r} \exp(ikr \cos \theta) = \mathbf{k} : \mathbf{k} \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr \sin kr \\
&= \mathbf{k} : \mathbf{k} \frac{4\pi}{k} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \text{Im} \int_0^\infty dr \exp(ikr - \varepsilon r) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2}
\end{aligned} \tag{8}$$

自己相互作用を含めない定義では、

$$\mathbf{T}'(\mathbf{r}) = \mathbf{T}(\mathbf{r}) - \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \longrightarrow \tilde{\mathbf{T}}'(\mathbf{k}) = 4\pi \left(\frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} - \frac{1}{3} \right) \tag{8}$$

と、traceless となる。

付録 B Ewald 法での双極子-双極子相互作用

B.1 双極子カップリングテンソル

Ewald 法でのクーロン・エネルギー $U = U^{\text{real}} + U^{\text{recip}} + U^{\text{self}}$ [7]

$$U^{\text{real}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \sum_j' Q_i Q_j \frac{\text{erfc}(\eta|r_{ij;n}|)}{|r_{ij;n}|} \tag{47}$$

$$U^{\text{recip}} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \frac{1}{k^2} \sum_i \sum_j Q_i Q_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \tag{48}$$

$$U^{\text{self}} = - \sum_i Q_i^2 \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \tag{49}$$

このクーロンエネルギーを

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j Q_i Q_j f_{ij}, \quad f_{ij} = f^{\text{real}}(\mathbf{r}_{ij}) + f^{\text{recip}}(\mathbf{r}_{ij}) + f^{\text{self}}(\mathbf{r}_{ij})$$

とおくと、双極子カップリングテンソルは、

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \nabla_i \nabla_j f_{ij} = -\nabla \nabla f(\mathbf{r})$$

で与えられる。各項を求めると、

$$\begin{aligned}
-\nabla\nabla f^{\text{real}}(\mathbf{r}) &= -\nabla\nabla \sum_{\mathbf{n}} \frac{\text{erfc}(\eta|\mathbf{r}_n|)}{|\mathbf{r}_n|} \quad (\mathbf{r}_n \equiv \mathbf{r} + \mathbf{L}\mathbf{n}) \\
&= \sum_{\mathbf{n}} \nabla \left\{ \text{erfc}(\eta r_n) \frac{\mathbf{r}_n}{r_n^3} + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 r_n^2) \frac{\mathbf{r}_n}{r_n^2} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \text{erfc}(\eta r_n) \left(\frac{\mathbf{1}}{r_n^3} - \frac{3\mathbf{r}_n : \mathbf{r}_n}{r_n^5} \right) + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 r_n^2) \left(\frac{\mathbf{1}}{r_n^2} - \frac{3\mathbf{r}_n : \mathbf{r}_n}{r_n^4} \right) - \frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 r_n^2) \frac{\mathbf{r}_n : \mathbf{r}_n}{r_n^2} \right\} \\
&= \sum_{\mathbf{n}} \left\{ \text{erfc}(\eta r_n) + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} r_n \exp(-\eta^2 r_n^2) + \frac{4\eta^3}{3\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 r_n^2) r_n^3 \right\} \mathbf{T}(\mathbf{r}_n) - \frac{4\eta^3}{3\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 r_n^2) \mathbf{1} \quad (50)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\nabla\nabla f^{\text{recip}}(\mathbf{r}) &= -\nabla\nabla \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \frac{1}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\
&= \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} : \mathbf{k} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \frac{1}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (51)
\end{aligned}$$

$$-\nabla\nabla f^{\text{self}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (52)$$

となり、Eqs. (17)-(19) と比較すると、

$$-\nabla\nabla f^{\text{real}}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{\text{EK2}}(\mathbf{r}) + \mathbf{T}^{\text{EK3}}(\mathbf{r}), \quad -\nabla\nabla f^{\text{recip}}(\mathbf{r}) = \mathbf{T}^{\text{EK1}}(\mathbf{r})$$

B.2 Fourier 変換

B.2.1 逆空間

$$-\int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla\nabla f^{\text{recip}}(\mathbf{r}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) = \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK1}}(\mathbf{k}) \quad (53)$$

B.2.2 実空間

実空間項は、minimum image convention の中として $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ のみ扱う。

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK2}}(\mathbf{k}) + \tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK3}}(\mathbf{k}) &= -\int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \nabla\nabla \frac{\text{erfc}(\eta r)}{r} \\
&= \mathbf{k} : \mathbf{k} \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{\text{erfc}(\eta r)}{r} \\
&= \mathbf{k} : \mathbf{k} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty 2\pi r^2 dr \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \exp(ikr \cos \theta) \frac{1}{r} \int_{\eta r}^\infty dt \exp(-t^2) \\
&= 8\sqrt{\pi} \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k} \int_0^\infty dr \sin kr \int_{\eta r}^\infty dt \exp(-t^2) \\
&= 8\sqrt{\pi} \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k\eta} \int_0^\infty dx \sin \frac{kx}{\eta} \int_x^\infty dt \exp(-t^2) \quad (x = \eta r) \\
&= 8\sqrt{\pi} \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k\eta} \int_0^\infty dt \int_0^t dx \sin \frac{kx}{\eta} \exp(-t^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -8\sqrt{\pi} \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \int_0^\infty dt \exp(-t^2) \left(\cos \frac{kx}{\eta} - 1 \right) \\
&= 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} - 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right)
\end{aligned}$$

さらに、EK2 と EK3 を分けると

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK3}}(\mathbf{k}) = - \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\eta^2 r^2) \mathbf{1} = -\frac{4\pi}{3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \mathbf{1} \quad (54)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}^{\text{EK2}}(\mathbf{k}) = 4\pi \frac{\mathbf{k} : \mathbf{k}}{k^2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \right\} + \frac{4\pi}{3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\eta^2}\right) \mathbf{1} \quad (55)$$

参考文献

- [1] P. Madden and D. Kivelson, *Adv. Chem. Phys.* **56**, 467 (1984), “A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena”
- [2] A. Morita, “Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy,” Springer (2018).
- [3] C. J. F. Böttcher, “Theory of Electronic Polarization” Vol. 1, Dielectrics in static fields, Elsevier, Amsterdam (1973).
- [4] M. Neumann, *Mol. Phys.* **50**, 841-858 (1983), “Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems”
- [5] M. Neumann and O. Steinhauser, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 417-422 (1983), “On the calculation of the dielectric constnt using the Ewald-Kornfeld tensor”
- [6] D. J. Adams and I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **32**, 931 (1976).
- [7] 岡崎、吉井 「コンピュータ・シミュレーションの基礎」(第2版)、化学同人(2011).
- [8] C. Zhang and M. Sprik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 10676-10686 (2020), “Electromechanics of the liquid water vapour interface,” <https://doi.org/10.1039/C9CP06901A>