# 非極性溶媒の誘電率計算：分子動力学シミュレーションによるアプローチと課題

## I. 誘電率の基礎と分子シミュレーションの役割

### 1.1. 誘電率の物理的定義と分子スケールでの意義

誘電率（ε）は、物質が外部電場に応答して分極する能力、すなわち電荷を蓄える能力を定量的に示すマクロな物性値です。この物理量は、溶媒の極性を示す指標として、化学反応、生体分子の相互作用、そして電子材料の設計など、多岐にわたる分野で不可欠な役割を果たします 1。分子スケールでは、誘電率は複数の異なる分極メカニズムの総和として捉えられます。主な寄与は、電子雲の変形に起因する

**電子分極**、原子核の変位による原子分極、そして永久双極子の配向による**配向分極**の3つに大別されます 2。

誘電体の分極応答は、外部電場の周波数に応じて異なる振る舞いを示します。これは、分極を担う各物理的プロセスがそれぞれ異なる応答時間を有するためです。例えば、電子分極は電子雲の変形であり、非常に高速な応答（およそ1015Hz、可視光の周波数領域）が可能であるため、高周波数の電場にも追随できます。一方、永久双極子の配向を伴う配向分極は、分子全体の回転や再配向が必要であり、より遅い応答時間（およそ109Hz、マイクロ波周波数領域）を示します。したがって、静的誘電率（ゼロ周波数）の計算を正確に行うためには、これらの複数の分極メカニズムを総合的に考慮する必要があります。特に、非極性溶媒の場合、永久双極子モーメントがほぼ存在しないため、配向分極の寄与は無視でき、電子分極が誘電率の唯一の主要な寄与となります。この周波数依存性の理解は、静的誘電率の物理的起源を特定する上で極めて重要です。

### 1.2. 分子動力学シミュレーションによる誘電率計算の二大手法

分子動力学（MD）シミュレーションは、原子の運動方程式を解くことで系の動的挙動を追跡し、統計力学的な手法を通じてマクロな物性値を算出する強力なツールです 1。誘電率の計算には、主に以下の2つの確立された手法が用いられます。

第一に、ゆらぎ法（平衡MD）です。この手法は、外部電場を印加しない平衡シミュレーションにおいて、系の総双極子モーメントの自発的な時間的ゆらぎを分析します 1。この計算は、系の自発的なゆらぎと外部摂動に対する応答が関連するという、統計熱力学の基本原理である

ゆらぎ・散逸定理に基づいています。具体的には、総双極子モーメントの時間自己相関関数をフーリエ変換することで、周波数依存誘電率を導出します。

第二に、外部電場法（非平衡MD）です。この手法では、非常に弱い一定の外部電場を系に印加し、その結果生じる系の平均分極を直接測定します 2。誘電率を算出する上で、この方法は印加電場に対する分極の線形応答を前提とする

線形応答理論に基づいています 1。理論的には、ゆらぎ法と外部電場法は、線形応答の範囲内であれば同じ結果を与えることが知られています 7。

しかし、非極性溶媒にこれらの手法を適用する際には、実用上の重要な考慮事項があります。ゆらぎ法は、系の双極子モーメントのゆらぎが小さい場合に、シグナルが小さくなり、統計的ノイズが相対的に大きくなるという課題を抱えています。非極性溶媒は永久双極子を持たないため、総双極子モーメントのゆらぎは極めて小さく、この問題が顕著に現れます。その結果、有意な結果を得るためには、非常に長いシミュレーション時間が必要となります。これに対し、外部電場法は、印加された電場によって意図的に分極というシグナルを生成するため、非極性溶媒の誘電率計算において、より効率的かつ実用的な手段となり得るのです。

**表1: 誘電率計算手法の比較**

| 手法 | 理論的根拠 | 適用するMD | 利点 | 欠点 | 非極性溶媒への適応性 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **ゆらぎ法** | ゆらぎ・散逸定理 | 平衡MD (NVE, NVT, NPT) | 実験系の摂動が不要 | 双極子モーメントのゆらぎが小さい系ではノイズが大きくなる | 統計精度の確保が困難 |
| **外部電場法** | 線形応答理論 | 非平衡MD (NVEF, NVTF, NPTF) | 分極シグナルが明確で統計精度を確保しやすい | 外部電場の設定に注意が必要（線形応答領域の確保） | 永久双極子を持たない系で有効 |

## II. 非極性溶媒に特有の課題：分極機構の理解

### 2.1. 非極性液体における電子分極の重要性

非極性溶媒、例えばヘキサンやベンゼンは、分子の対称性が高く、永久双極子モーメントを持たないか、または非常に小さいという特徴があります 1。これらの液体が持つ低いながらも

1.0より大きな誘電率（ヘキサンでε ≈ 1.88 11）は、主に外部電場によって分子の電子雲が変形し、一時的な双極子が誘起される

**電子分極**に由来します 10。

しかし、分子シミュレーションで広く用いられる古典的な非分極性（fixed-charge）力場は、原子を位置が固定された点電荷として扱うため、この電子雲の変形、すなわち電子分極を**陽に表現することができません** 2。このモデルは、分子の回転や配向変化による配向分極は捉えることができますが、電子分極の寄与は本質的に欠落しています 2。

この根本的な問題は、古典的な非分極性力場を用いて非極性溶媒の誘電率を計算すると、配向分極の寄与がゼロであることに加え、電子分極による寄与も完全に欠落するため、結果が真空の誘電率（ε = 1）に近い、著しく過小評価された値となる事態を引き起こします 12。これは単なるパラメータの不適合ではなく、シミュレーションモデルが非極性溶媒の誘電率の物理的起源を根本的に再現できていないことに起因するものです。したがって、非極性溶媒の正確な誘電率計算は、分子に永久双極子がないという単純な事実を超え、電子分極というより基礎的な物理現象を正確にモデリングするという、古典MDの根本的な限界に挑む課題であると言えます。

### 2.2. 分極性力場モデルの適用と電荷スケーリングによる解決

この根本的な問題を解決するために、いくつかの主要なアプローチが開発されています。第一に、\*\*分極性力場（Polarizable Force Fields）\*\*の採用です。Drudeオシレータモデルのように、各原子の電子分極性を陽に扱う力場がこれに該当します。このモデルでは、原子核に付随する仮想的なDrude粒子（点電荷）をばねで繋ぐことで電子雲の変形を表現し、誘起された双極子を直接計算に組み込みます 14。このアプローチは、非極性溶媒の誘電率を実験値と非常に良く一致させることに成功しています。

第二に、非分極性力場における**電荷スケーリング**です。これは、電子分極の効果を、分子の凝集相における電子の再分布を考慮して、部分電荷の値を経験的に調整することで暗黙的に取り込む手法です 2。この手法は、特に極性溶媒のモデル（例: SPC/E水モデル）で有効性が示されており、経験的な「補正」が物理的に妥当であることを示す理論的モデルも登場しています 2。

\*\*電子連続体モデル（MDEC）\*\*は、この「補正」が単なる経験則ではないことを示唆しています 12。このモデルは、非極性溶媒や低誘電率環境において、非分極性モデルが誘電率を過小評価する問題を解決する理論的根拠を提供し、電荷のスケーリング係数を、電子分極による誘電率（ε∞）を用いて説明します。この事実は、非極性溶媒の計算が示す問題が、極性溶媒における電子分極と配向分極の相互作用という、より複雑な問題の単純化されたケースと見なせることを示唆しています。分子に永久双極子があるかどうかにかかわらず、凝集相における分子の電荷分布は、孤立した気相分子とは根本的に異なるという、より広い物理的洞察を我々に与えるものです 12。

**表2: 分極機構と力場モデルの対応**

| 分極メカニズム | 固定電荷力場 | 電荷スケーリング力場 | 分極性力場 |
| --- | --- | --- | --- |
| **電子分極** (電子雲の変形) | 考慮しない | 間接的に考慮 (経験的) | **陽に表現** |
| **原子分極** (原子核の変位) | 陽に表現 | 陽に表現 | 陽に表現 |
| **配向分極** (永久双極子の配向) | 陽に表現 | 陽に表現 | 陽に表現 |

## III. 非極性溶媒誘電率の計算手法：理論と実践

### 3.1. 外部電場法の詳細：線形応答領域と誘電飽和

外部電場法は、電場Eと分極Pの関係から誘電率を導出する手法です 2。しかし、この関係は、電場が十分に小さい

**線形応答領域**でのみ成立します。外部電場の強度を適切に選定することが、正確な計算結果を得る上で極めて重要となります。

電場が強すぎる場合、分子の双極子が電場に対して過度に配向・整列し、系が非線形に応答する**誘電飽和**現象が発生します。これにより、計算結果は物理的に意味のないものとなります。線形応答領域は、系にもよりますが、通常0.03 V/nm程度までとされています。より強い電場（0.1 V/nm以上）では、分子構造の変化（例: タンパク質の変性）や相転移（電気凍結）が観測されることがあります。

一方、電場が弱すぎる場合、系の熱ゆらぎによるノイズが支配的となり、電場による分極のシグナルが埋もれてしまいます。この場合、結果を収束させるために極めて長いシミュレーション時間が必要となります。外部電場法を正確に適用するためには、印加する電場が「強すぎず、弱すぎない」範囲にあることが不可欠です。この「ゴルディロックス領域」は、物理的に正確な線形応答を捉えつつ、統計的に有意なシグナルを確保するための実用的な要請です。特に、非極性溶媒のようなゆらぎの小さい系では、このバランスの調整がより重要となります。このため、電場法を用いる研究者は、電場強度を複数設定し、結果の電場依存性を確認するなどの慎重な検証が求められます。

### 3.2. 周期境界条件と長距離静電相互作用

ほとんどのMDシミュレーションは、バルク液体を模倣するために**周期境界条件**（PBC）を用います 16。長距離静電相互作用の計算には、

**エバルト総和法**が標準的な手法です 19。しかし、誘電率を計算するためにPBC系に外部電場を印加すると、系に正味の双極子モーメントが発生します。このとき、デフォルトのEwald法は、系が「導体（ε→∞）に囲まれている」という非現実的な境界条件を課し、計算上のアーティファクトを引き起こします 21。このアーティファクトは、印加された電場を誘電率の分だけ増幅させるという現象を誘発し 21、これは有限の物質を真空に置いた実験状況とは異なります。

この問題を回避するために、z方向に十分な真空領域を設けた「スラブジオメトリ」が用いられることがあります 22。さらに、Yeh and Berkowitz補正などの

**スラブ補正**をEwald法に適用することで、非バルク系の誘電率や界面特性を正確に評価することが可能となります 22。これは、非極性物質の応用分野（例: 電子デバイス、膜分離）において不可欠な技術であり、PBCが誘発するアーティファクトを理解し、適切に対処することの重要性を示しています。

## IV. 主要な非極性溶媒の事例解析

### 4.1. ヘキサンとベンゼンの誘電率：計算値と実験値の比較

ここでは、MDシミュレーションが非極性溶媒の誘電率をどの程度正確に予測できるかを、ヘキサンとベンゼンを例に具体的に示します。

* **ヘキサン（n-hexane）:**
  + **実験値:** ε = 1.88 (25°C) 11。
  + **計算の課題と成功:** ヘキサンは永久双極子がほぼないため、誘電率の物理的起源はほぼ完全に電子分極にあります 12。従来の固定電荷力場では、この値の再現は困難であり、1.0前後の値を予測することが多いです 12。しかし、分極性力場やMDECモデルを適用することで、実験値との良好な一致が報告されています 12。
* **ベンゼン（benzene）:**
  + **実験値:** ε = 2.28 (20°C)。
  + **計算の課題と成功:** ベンゼンは永久双極子モーメントはゼロですが、四極子モーメントを持ちます。こちらも主に電子分極が誘電率の起源となります。ヘキサンと同様に、正確な誘電率予測には分極性モデルが必要となります。

これらの事例は、固定電荷力場が非極性溶媒の誘電率を誤って予測する一方で、分極性力場はわずかε〜2程度の誘電率を正確に再現できることを示しています。この成功は、MDシミュレーションが、単にマクロな物性値を「再現」するだけでなく、その背後にある**微視的な物理メカニズム（電子分極）の重要性**を定量的に証明できることを示しています。これは、計算科学が物理学における基本的な仮説を検証し、新たな物理的洞察を提供する強力なツールであることを示唆しています。

**表3: 代表的な非極性溶媒の誘電率：計算値と実験値の比較**

| 物質 | 実験値 | 固定電荷モデルによる計算値 | 分極性力場による計算値 |
| --- | --- | --- | --- |
| **ヘキサン** | 1.88 | 約1.0 | 実験値と良好な一致 |
| **ベンゼン** | 2.28 | 1.0〜1.5 | 実験値と良好な一致 |

## V. 結論と今後の展望

### 5.1. 非極性溶媒誘電率計算の要約

本レポートは、非極性溶媒の誘電率計算が、極性溶媒とは異なる、電子分極の取り扱いという根本的な課題を伴うことを明らかにしました。この課題は、分子の物理的性質を単純化した古典的な固定電荷力場の限界を浮き彫りにするものです。解決策としては、Drudeモデルのような分極性力場の採用、または電子連続体モデル（MDEC）に基づく電荷スケーリングが有効であると結論付けられます。これらの理論的アプローチに加えて、実践においては、外部電場法の適用、周期境界条件に起因するアーティファクトの補正、およびシミュレーションの統計的収束といった、複数の技術的要因を注意深く管理する必要があることが強調されます。

### 5.2. 未解決の課題と研究の方向性

誘電率計算の技術は進歩しているものの、以下の課題が依然として残されています。第一に、分極性力場は固定電荷力場よりも計算コストが高いことです。第二に、特に新しい分子や多成分系の場合、正確な力場パラメータの決定は依然として課題です。第三に、非極性溶媒と極性溶媒の混合系の誘電率を予測する混合則（mixing rules）の精度は、まだ改善の余地があります 24。

これらの課題に対する有望な解決策として、近年台頭している**機械学習（ML）ポテンシャル**が注目されています 26。従来の古典MDは、精度と計算速度の間にトレードオフを抱えており、第一原理計算（AIMD）は精度が高いものの、計算コストが膨大であるため、大規模な系や長時間のシミュレーションには不向きでした 26。しかし、第一原理計算のデータから学習したMLポテンシャルは、AIMDに匹敵する精度で、古典MDの計算速度を達成する可能性を秘めています 26。将来的には、電子分極を正確に、かつ効率的に表現できるMLポテンシャルが、非極性溶媒の誘電率計算の新たな標準となる可能性が十分に考えられます。これにより、ナノコンファインメント下の非極性液体や、複雑な界面を持つ系といった、これまでの技術では困難だった課題への道が開かれることが期待されます。

#### 引用文献

1. Molecular Simulation and Dielectric Constant - Number Analytics, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.numberanalytics.com/blog/molecular-simulation-dielectric-constant>
2. Dielectric constant | MD Simulation Techniques and Applications - Sites at Penn State, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://sites.psu.edu/simtech/dielectric-constant-of-polar-liquids-using-md-simulations/>
3. Computing dielectric spectra in molecular dynamics simulations: using a cavity to disentangle self and cross correlations - arXiv, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://arxiv.org/pdf/2507.04908>
4. Computing dielectric spectra in molecular dynamics simulations: using a cavity to disentangle self and cross correlations - ResearchGate, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.researchgate.net/publication/393478792_Computing_dielectric_spectra_in_molecular_dynamics_simulations_using_a_cavity_to_disentangle_self_and_cross_correlations>
5. GHz周波数領域における水の誘電分散(2) | J-OCTA解析事例 - JSOL CAEソリューション, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.jsol-cae.com/product/material/jocta/cases/caseA40/>
6. (PDF) Dielectric Properties of Liquid Phase Molecular Clusters using ..., 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.researchgate.net/publication/262913385_Dielectric_Properties_of_Liquid_Phase_Molecular_Clusters_using_External_Field_Method_Molecular_Dynamics_Study>
7. The Interplay between Dynamics and Structure on the Dielectric Tensor of Nanoconfined Water: Surface Charge and Salinity Effect - PMC, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11613631/>
8. Static Dielectric Constant from Simulations Revisited: Fluctuations or ..., 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26580363/>
9. Static Dielectric Constant from Simulations Revisited: Fluctuations or External Field? | Journal of Chemical Theory and Computation, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct500025m>
10. Dielectric Polarization in Polar and Nonpolar Material - BYJU'S, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://byjus.com/physics/dielectric-polarization-in-polar-and-nonpolar-material-and-dielectric-constant/>
11. Dielectric Constant, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://macro.lsu.edu/howto/solvents/Dielectric%20Constant%20.htm>
12. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations - PMC, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC3910273/>
13. Force fields for small molecules - PMC, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6733265/>
14. Implementing the Drude Polarizable Force Field in NAMD - Theoretical and Computational Biophysics Group, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.ks.uiuc.edu/Research/Drude/>
15. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations - ResearchGate, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.researchgate.net/publication/24172976_Electronic_continuum_model_for_molecular_dynamics_simulations>
16. 周期境界密度汎関数法による 高分子結晶の構造解析と物性評価 - OPAC, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://opac.ll.chiba-u.jp/da/curator/106419/TLA_0316.pdf>
17. GROMACSのPBC周りのもろもろ - Zenn, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://zenn.dev/kh01734/articles/012380a58949d1>
18. Periodic boundary conditions - GROMACS 2025.2 documentation, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://manual.gromacs.org/current/reference-manual/algorithms/periodic-boundary-conditions.html>
19. Ewald summation - Wikipedia, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://en.wikipedia.org/wiki/Ewald_summation>
20. Ewald Summation | Qijing Zheng, 8月 27, 2025にアクセス、 <http://staff.ustc.edu.cn/~zqj/posts/Ewald-Summation/>
21. Electric fields - GROMACS 2025.2 documentation, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://manual.gromacs.org/documentation/current/reference-manual/special/electric-fields.html>
22. The Implementation of Slab Geometry for Membrane-Channel Molecular Dynamics Simulations | Request PDF - ResearchGate, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://www.researchgate.net/publication/10689084_The_Implementation_of_Slab_Geometry_for_Membrane-Channel_Molecular_Dynamics_Simulations>
23. Slab-Geometry Molecular Dynamics Simulations: Development and Application to Calculation of Activity Coefficients, Interfacial Electrochemistry, and Ion Channel Transport - BYU ScholarsArchive, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://scholarsarchive.byu.edu/etd/2/>
24. Molecular Dynamics Evaluation of Dielectric-Constant Mixing Rules for H2O-CO2 at Geologic Conditions - PMC, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC4671277/>
25. Prediction of Fluid Dielectric Constants - BYU ScholarsArchive, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://scholarsarchive.byu.edu/cgi/viewcontent.cgi?params=/context/etd/article/3786/&path_info=ETD_CISOPTR_2828.pdf>
26. Molecular dynamics simulation with finite electric fields using Perturbed Neural Network Potentials - arXiv, 8月 27, 2025にアクセス、 <https://arxiv.org/html/2403.12319v1>