

溶液の平均場理論： 重ね合わせ近似における化学ポテンシャルと溶液構造

京都大学化学研究所 松林伸幸

1. はじめに

平均場近似は、多体系を理論的に取り扱う際の単純ではあるが強力な方法である。この近似では、ある次数の相関関数をゼロとおくことで、それより低い次数の相関関数の間での self-consistent な方程式が得られる。流体の研究で用いられてきた最も代表的な平均場理論は、Kirkwood によって定式化された重ね合わせ近似 (superposition approximation) である。^{1,2} Kirkwood の方法では、平均力のポテンシャルに対する 3 体の寄与を無視することで、2 体相関関数に対する非線形な積分方程式が得られる。その積分方程式を解いて得られた 2 体相関関数は、また、charging formula を通して化学ポテンシャルの値を計算する事にも役立つ。^{1,2} しかしながら、Kirkwood の積分方程式は self-consistent であり原理的には解くことができるものであるが、実際には 2 体相互作用ポテンシャルの coupling parameter の中間状態の上での積分が含まれている。^{1,2} もし、coupling parameter 上の積分を解析的に行うことができないければ、問題にしている状態での相関関数や化学ポテンシャルを知るために coupling parameter の中間状態にあたる系を陽に取り扱う必要が生じるが、そういった中間状態は現実系としては一般に存在せず、また、その取り方も一意ではないので、coupling parameter の中間状態を陽に取り扱わなければならないということによって、多くの計算がなされねばならないだけでなく、問題にしている系の構造や熱力学量の解釈や理解にもあいまいさが生ずる。

Ornstein-Zernike 方程式に基づいた積分方程式理論³⁻⁷ は、代表的な液体構造論であるが、この場合においても、化学ポテンシャルを取り扱う際の coupling parameter 上の積分というものは大きな問題となる。一般に、Ornstein-Zernike 方程式は、hypernetted-chain closure(HNC)^{3,8-10} や Percus-Yevick closure(PY)^{3,5,11,12} といった近似的な closure と組み合わせられることで、2 体相関関数に対する self-consistent な積分方程式を与える。この場合には、Kirkwood 積分方程式とは異なり、相関関数に対する近似的な積分方程式は coupling parameter 上の積分を含まないが、化学ポテンシャルの表式に対しては、一般には、coupling parameter 上の積分を解析的に行うことは (未だ) できていない。HNC closure の場合には、化学ポテンシャルの表式を得るにあたっての coupling parameter 上の積分は可能であり、^{8,13,14} それが HNC closure を魅力的なものにしている一つの原因になっているが、PY closure や Martynov-Sarkisov(MS) closure においては coupling parameter の中間状態をうまくとってやることでのみ、化学ポテンシャルのための coupling parameter 上の積分が可能となる。¹⁵⁻²⁰ 但し、この場合の問題としては、中間状態の選択が、積分を可能にするという便宜上の目的を第一にしてなされており、その物理的意味が明白ではないということがある。

特 集

もし、coupling parameter 上の積分が解析的になされたときには、化学ポテンシャルは coupling parameter の最初の値と最後の値に対応する状態の性質だけで表されることになり、実際に興味のある系に関する知見だけでもって化学ポテンシャルを計算することが可能になる。このような化学ポテンシャルの表式は閉じていると呼ばれるが、閉じた化学ポテンシャルの表式によって、化学ポテンシャルを簡便に計算できるのみならず、任意に設定しうる中間状態というものが表に出てくることがないため、化学ポテンシャルをより明白に解釈し理解することが可能になる。

本論文では、重ね合わせ近似の下での、溶液中の溶質の化学ポテンシャルの閉じた表式を与える。そのために、coupling parameter 上の積分を自明にするような特定の中間状態を決定する方程式を定式化し、その方程式を重ね合わせ近似の下で解析的に解き、物理的意味が明確で計算の簡単な化学ポテンシャルの表式を導く。ここで得られた化学ポテンシャルの閉じた表式には、溶質-溶媒相互作用の引力部分は溶質の化学ポテンシャルに負の寄与をし、斥力部分は溶質の化学ポテンシャルに正の寄与をし、溶質-溶媒相互作用の及ばない領域からの寄与はない、という特質がある。また、溶質-溶媒相互作用のくりこみは、溶質-溶媒間の平均力に関係していることも示される。

化学ポテンシャルの値はそれを計算するときの中間状態の取り方には依存しない、ということは統計熱力学の基本的な原理であるが、一般に、近似理論においては、HNC 近似や PY 近似での状態方程式の導出でも知られているように、化学ポテンシャルや他の熱力学量の値は中間状態の取り方に依存する。^{3,16} この近似理論一般の持つ欠陥は Kirkwood 重ね合わせ近似においてもみられるものであるが、それゆえ、化学ポテンシャルの閉じた表式を導出する際の中間状態の選択がどのような性質を持ったものであるのかを明らかにすることが重要である。本論文での中間状態の選択は、coupling parameter 上の積分を可能にするという便宜上の目的にかなうものであるだけではなく、平均場近似の精神をふまえた物理的意義のあるものであることが示される。

また、本論文では、得られた化学ポテンシャルの閉じた表式を応用するための準備として、溶液中の化学平衡が他の溶質の挿入によって変化する様子を取り扱う一般的な方法論を提示する。ある溶質を溶液中に溶かすと、その溶液中で起こっていた化学平衡は移動するが、その移動は、反応種と溶質との直接の相互作用によってのみ起こるのではなく、溶質による溶媒構造の変化によっても引き起こされる。溶液化学の立場からは後者の間接的な効果が非自明なものとして問題になる。ここでは、この効果が、一つの溶媒分子の化学平衡に対する影響を記述するような相関関数によって決定されることを、平均場近似を用いて示す。

2. 重ね合わせ近似における化学ポテンシャルと溶液構造

この節では、1つの溶質分子と N 個の溶媒分子を含んだ溶液系を問題にする。溶質の閉じた化学ポテンシャルの表式を導出するために、その溶質をある（任意に定められた）固定した配向でもって、（任意に定められた）固定した原点に挿入する過程を考察する。この挿入の過程における系の自由エネルギーの変化量が、溶質の化学ポテンシャル、 $\Delta\mu$ である。ここで、溶質は固定

した配向でもって固定した原点に挿入されるため、 $\Delta\mu$ は実際には過剰化学ポテンシャルを表す。この量は pseudo 化学ポテンシャルとも呼ばれ、²¹ 並進の寄与はあらかじめ除いてある。溶質の挿入の過程においては、溶質-溶媒相互作用は徐々に強くなっていき、その強さの程度を表すのに溶質-溶媒相互作用の coupling parameter、 λ を用いる。 $\lambda = 0$ のときには、溶質と溶媒の間には相互作用はなく、 $\lambda = 1$ のときには、溶質はその本来の強さでもって溶媒と相互作用する。ここでは、 $\lambda = 1$ のときの溶質-溶媒相互作用を、溶媒の座標を \mathbf{x} として、 $v(\mathbf{x})$ と表す。溶質は固定した配向で原点に固定されているため、 $v(\mathbf{x})$ はただ一つの引数 \mathbf{x} だけを持つことに注意されたい。相互作用 $v(\mathbf{x})$ を決定するのに溶媒の位置と配向の両方が必要な場合には、 \mathbf{x} はその両方を指すが、 $v(\mathbf{x})$ を決定するのに溶媒の位置だけが必要な場合には、 \mathbf{x} は溶媒の位置だけを指すことがありうる。coupling parameter が 0 と 1 の間にあるとき ($0 < \lambda < 1$)、系は、純溶媒と溶質-溶媒相互作用が本来の強さになった溶液の間の中間状態にある。

coupling parameter の値が λ であるときの溶質-溶媒相互作用を $u(\mathbf{x}; \lambda)$ としよう。coupling parameter の中間状態は任意に選び得るため、 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ に課せられた条件は

$$\begin{aligned} u(\mathbf{x}; 0) &= 0 \\ u(\mathbf{x}; 1) &= v(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (1)$$

だけである。溶質-溶媒相互作用が与えられたとき、溶質の周りの溶媒の分布はその相互作用の汎関数として一意に決まるが、溶質-溶媒相互作用が $u(\mathbf{x}; \lambda)$ であるときの溶質の周りの溶媒密度を $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ としよう。溶質は固定した配向で原点に固定されているため、2 体の溶質-溶媒相関関数 $g_{uv}(\mathbf{x}; \lambda)$ でもって、 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は $\rho(\mathbf{x}; 0)g_{uv}(\mathbf{x}; \lambda)$ と表すことができる。溶質-溶媒相互作用は溶媒分子に対する外場とみなすことができるので、 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ も、また、座標 \mathbf{x} における溶媒の 1 体分布関数として扱うことができる。このあと出てくる結果は、純溶媒 ($\lambda = 0$) が一様や等方でなく $\rho(\mathbf{x}; 0)$ が \mathbf{x} に依存するときも成り立つ。²²

charging formula によると、溶質の化学ポテンシャル $\Delta\mu$ は分布関数 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ を通して

$$\Delta\mu = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{x} \frac{\partial u(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} \rho(\mathbf{x}; \lambda) \quad (2)$$

と表される。^{1,2} ここで、coupling parameter 上の積分を自明なものにするため、 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ を

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} \rho(\mathbf{x}; \lambda) \right) = 0 \quad (3)$$

を満たすように選ぶものとする。式 (3) が満たされると、式 (2) の被積分関数は λ に依存しなくなり、coupling parameter 上の積分は自明なものとなる。 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は $u(\mathbf{x}; \lambda)$ の汎関数であるため、式 (3) は $u(\mathbf{x}; \lambda)$ の微分方程式であるとみなすことができる。この微分方程式は、境界条件である式 (1) の下で、原理的には解くことができる。本論文では、これを重ね合わせ近似の下で解析的に解く。

重ね合わせ近似は 2 つの溶媒分子の間の全相関関数で定義される。2 体の溶媒分布関数を $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ としよう。溶質は固定した配向で原点に固定されているため、この関数は、3 体の溶

特 集

質-溶媒-溶媒相関関数 $g_{uvv}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ でもって $\rho(\mathbf{x}_1; 0)\rho(\mathbf{x}_2; 0)g_{uvv}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ と表すことができる。 $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ が 2 体分布関数と呼ばれるのは、溶質-溶媒相互作用を溶媒分子に対する外場とみなすことができるからである。そこで、全相関関数 $h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ は

$$h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)}{\rho(\mathbf{x}_1; \lambda)\rho(\mathbf{x}_2; \lambda)} - 1 \quad (4)$$

と定義される。 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は溶質-溶媒相関を記述するが、 $h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ は溶質による外場の影響の下での溶媒-溶媒間の相関を記述する。重ね合わせ近似とは、溶質-溶媒相互作用は主に溶質-溶媒相関に影響を与え、溶媒-溶媒相関には変化がない、ということである。つまり、重ね合わせ近似は

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) = 0 \quad (5)$$

で与えられる。

式 (3) の重ね合わせ近似での解析解を示すにあたり、まず、ここで、溶質と溶媒の間の直接及び間接の相互作用に関わる 2 つの関数を定義する。1 つ目は、溶質-溶媒相互作用の Mayer 関数、 $f(\mathbf{x})$ であり

$$f(\mathbf{x}) = \exp(-\beta v(\mathbf{x})) - 1 \quad (6)$$

と定義される。但し、 β は温度の逆数を表すものとする。2 つ目の関数は、溶質と溶媒の間の平均力のポテンシャルの間接部分、 $w(\mathbf{x})$ であり、

$$w(\mathbf{x}) = -k_B T \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{x}; 1)}{\exp(-\beta v(\mathbf{x}))\rho(\mathbf{x}; 0)} \right) \quad (7)$$

と定義される。但し、 k_B は Boltzmann 定数であり、 T は温度である。 $w(\mathbf{x})$ は溶質と相互作用しないような溶媒分子と溶質分子の間の平均力のポテンシャルであり、間接的溶質-溶媒相互作用とも呼ばれる。

すると、式 (3) の解は

$$u(\mathbf{x}; \lambda) = -k_B T \ln \left(\frac{\exp(\lambda \beta w(\mathbf{x})) - 1}{\exp(\beta w(\mathbf{x})) - 1} f(\mathbf{x}) + 1 \right) \quad (8)$$

で与えられ、この溶質-溶媒相互作用 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ の下での溶媒密度は

$$\rho(\mathbf{x}; \lambda) = \exp[-\beta(u(\mathbf{x}; \lambda) + \lambda w(\mathbf{x}))] \rho(\mathbf{x}; 0) \stackrel{\text{def}}{=} \sigma(\mathbf{x}; \lambda) \quad (9)$$

で与えられる。式 (8) と (9) の導出は付録 1 で述べる。明らかに、式 (8) は境界条件である式 (1) を満たしている。また、式 (8) で与えられた中間状態の特質は、coupling parameter の値が λ であるときの溶質-溶媒間の平均力のポテンシャルの間接部分、 $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ を考察することで明らかになる。この $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ は

$$\Phi(\mathbf{x}; \lambda) = -k_B T \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{x}; \lambda)}{\exp(-\beta u(\mathbf{x}; \lambda))\rho(\mathbf{x}; 0)} \right) \quad (10)$$

で定義される。ここで、 $\Phi(\mathbf{x}; 0) = 0$ であり、 $\Phi(\mathbf{x}; 1) = w(\mathbf{x})$ であることに注意されたい。すると、式 (9) と (10) から重ね合わせ近似の下では $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ が λ に対して線形に変化することが容易に分かる。厳密な取り扱いでは $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ は λ について非線形であるが、3 節で述べるように、この非線形性の程度がここでの近似的な取り扱いの正確さを決める。

式 (8) と (9) を式 (2) に代入することで、溶質の化学ポテンシャル $\Delta\mu$ の閉じた表式が次のように得られる。

$$\Delta\mu = -k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \frac{\beta w(\mathbf{x})}{\exp(\beta w(\mathbf{x})) - 1} \stackrel{\text{def}}{=} \Delta\mu_{\text{SPA}} \quad (11)$$

この表式では、化学ポテンシャルの値を得るために必要な情報は溶質-溶媒間の 2 体相関関数だけである。また、式 (11) の積分は短距離的である、すなわち、 $f(\mathbf{x})$ が被積分関数にあるために、式 (11) の積分領域は溶質-溶媒相互作用の領域と一致する。故に、溶質-溶媒相互作用の領域内の $w(\mathbf{x})$ が化学ポテンシャルの値を得るための十分な情報である。このことは、HNC closure 等での閉じた表式では溶質-溶媒間の遠距離相関からの寄与があるということ^{8,13-20} と対照的である。

$f(\mathbf{x})$ 、もしくは、 $v(\mathbf{x})$ が小さいときには、式 (11) は次に示す一次摂動論の標準的な結果に帰着する。

$$\Delta\mu = -k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) + O(f^2) \quad (12)$$

但し、 $O(f^2)$ は $f(\mathbf{x})$ について 2 次以上の項を表す。ここで、式 (11) と式 (12) の類似に注意されたい。実際、式 (12) における Mayer 関数 $f(\mathbf{x})$ を

$$f_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = \kappa(\beta w(\mathbf{x})) f(\mathbf{x}) \quad (13)$$

で定義される実効的 Mayer 関数 $f_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ に置き換えると式 (11) が得られる。但し、

$$\kappa(t) = \frac{t}{e^t - 1} \quad (14)$$

である。 $\kappa(\beta w(\mathbf{x}))$ という因子は、系の分子間の相関に由来する、溶質-溶媒相互作用の Mayer 関数のくりこみを決定する。

式 (13) によると、任意の t について $\kappa(t) \geq 0$ であるため、実効的 Mayer 関数 $f_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は Mayer 関数 $f(\mathbf{x})$ と同じ符号を持つことが分かる。故に、上に見た式 (11) と式 (12) の対応から、重ね合わせ近似での $f(\mathbf{x})$ の $\Delta\mu$ に対する寄与の符号は、一次摂動論でのときと一致する。つまり、 $v(\mathbf{x})$ が負 ($f(\mathbf{x})$ が正) である溶質-溶媒相互作用の引力部分は $\Delta\mu$ に負の寄与をし、 $v(\mathbf{x})$ が正 ($f(\mathbf{x})$ が負) である溶質-溶媒相互作用の斥力部分は $\Delta\mu$ に正の寄与をする。よって、重ね合わせ近似の下では、溶質-溶媒相互作用の引力部分は溶質を安定化し斥力部分は溶質を不安定化することが分かる。

式 (13) で与えられるくりこみによって、 $f(\mathbf{x})$ の $\Delta\mu$ に対する寄与の符号は変らないものの、その寄与の大きさは変化を被る。式 (14) で与えられた定義によって、くりこみ因子 $\kappa(\beta w(\mathbf{x}))$ は次の性質を持つ。

$$\begin{aligned} \kappa(\beta w(\mathbf{x})) &> 1 \quad \text{for } w(\mathbf{x}) < 0 \\ \kappa(\beta w(\mathbf{x})) &< 1 \quad \text{for } w(\mathbf{x}) > 0 \end{aligned} \quad (15)$$

特 集

よって、 $w(\mathbf{x}) < 0$ であるような \mathbf{x} に対しては $f(\mathbf{x})$ の $\Delta\mu$ に対する寄与は強められ ($|f_{\text{eff}}(\mathbf{x})| > |f(\mathbf{x})|$)、 $w(\mathbf{x}) > 0$ であるような \mathbf{x} に対しては $f(\mathbf{x})$ の $\Delta\mu$ に対する寄与は弱められる ($|f_{\text{eff}}(\mathbf{x})| < |f(\mathbf{x})|$)。つまり、引力的な間接的溶質-溶媒相互作用は直接の溶質-溶媒相互作用の効果を強め、斥力的な間接的溶質-溶媒相互作用は直接の溶質-溶媒相互作用の効果を弱める。式 (13) と (14) によると、また、 $w(\mathbf{x})$ が小さいほど、 $f(\mathbf{x})$ の $\Delta\mu$ に対する寄与はより強くなる。

式 (11) を使って化学ポテンシャル $\Delta\mu$ の値を得るときには、相関関数 $w(\mathbf{x})$ の情報が入力として必要とされる。そこで、 $w(\mathbf{x})$ の満足する self-consistent な積分方程式を考えることは有用であろう。積分方程式は式 (10) で定義された $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ を考察することで得られる。重ね合わせ近似の下で $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ は λ について線形であるため、付録 1 に導出するように、 $w(\mathbf{x})$ は次の方程式を満たす。

$$w(\mathbf{x}) = -k_B T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f(\mathbf{y}) \frac{\beta w(\mathbf{y})}{\exp(\beta w(\mathbf{y})) - 1} h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \quad (16)$$

式 (16) は次に示す一次摂動論の標準的な結果に類似していることに注意されたい。

$$w(\mathbf{x}) = -k_B T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f(\mathbf{y}) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) + O(f^2) \quad (17)$$

実際、式 (17) の Mayer 関数 $f(\mathbf{x})$ を式 (13) で定義された実効的 Mayer 関数 $f_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ で置き換えると式 (16) が得られる。よって、 $f_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は化学ポテンシャルと相関関数の両方にとっての実効的 Mayer 関数であるということができる。

Kirkwood による重ね合わせ近似の原典では、^{1,2} $w(\mathbf{x})$ を求めるために、

$$w(\mathbf{x}) = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{y} \frac{\partial u(\mathbf{y}; \lambda)}{\partial \lambda} \rho(\mathbf{y}; \lambda) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \quad (18)$$

で与えられる charging formula (Kirkwood の積分方程式) を通して、coupling parameter の中間状態における相関関数の情報が必要とされる。すなわち、 λ 上の積分は式 (18) では、まだなされておらず、このことは、式 (16) においては $u(\mathbf{x}; \lambda)$ を式 (3) を満たすようにとることで、 λ 上の積分がすでになされてしまっていることと対照的である。式 (16) を使うと、 $w(\mathbf{x})$ を求めるのに、coupling parameter の中間状態に関する情報は必要とされない。

この節の結果は混合溶媒系へ簡単に拡張できる。 $f_\alpha(\mathbf{x})$ を溶質と溶媒種 α の間の相互作用の Mayer 関数とし、 $\rho_\alpha(\mathbf{x}; 0)$ を溶質挿入前 ($\lambda = 0$) の溶媒種 α の 1 体分布関数とし、 $w_\alpha(\mathbf{x})$ を溶質と溶媒種 α の間の溶質-溶媒相互作用が本来の強さのときの溶液 ($\lambda = 1$) 中での平均力ポテンシャルの間接部分とすると、式 (11) は次に示す形に混合溶媒系に拡張される。

$$\Delta\mu = -k_B T \sum_\alpha \int d\mathbf{x} \rho_\alpha(\mathbf{x}; 0) f_\alpha(\mathbf{x}) \frac{\beta w_\alpha(\mathbf{x})}{\exp(\beta w_\alpha(\mathbf{x})) - 1} \quad (19)$$

ここで、 α 上の和は溶媒種についてなされる。²³ self-consistent な積分方程式である式 (16) についても、拡張は同様にすることができる。この節でした Mayer 関数のくりこみに関する議論は混合溶媒系についても同様に成り立つ。

3. 溶媒間相関の効果

前節では、式(3)が式(5)で与えられる重ね合わせ近似の下で解析的に解けることを示した。そこで得られた化学ポテンシャルの近似式(11)は、それゆえ、式(3)が「好運にも」解けたことの産物とみなされかねないが、この節では、式(11)は、平均場理論の精神に基づいた明白な物理的意味を持つものであることを示す。

$\Delta\mu$ を溶質の化学ポテンシャルの厳密値とし、 $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ を(11)で与えられる化学ポテンシャルの近似値としよう。また、 $w(\mathbf{x})$ を式(7)で定義された溶質-溶媒間の平均力のポテンシャルの間接部分の厳密値とし、式(8)で与えられる溶質-溶媒相互作用 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ で表される溶質挿入の過程を考える。式(5)で与えられる重ね合わせ近似が成り立っていないときには、一般に、 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ の下での厳密な溶媒密度 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は式(9)で定義される $\sigma(\mathbf{x}; \lambda)$ に一致しない。つまり、 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は式(3)を満たさないのだが、 $\sigma(\mathbf{x}; \lambda)$ は定義によって

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial u(\mathbf{x}; \lambda)}{\partial \lambda} \sigma(\mathbf{x}; \lambda) \right) = 0 \quad (20)$$

を満たす。すると、式(2)と(11)をつかって、次の厳密な関係式を得る。

$$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}} = -k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \left[\int_0^1 d\lambda \left(\frac{\rho(\mathbf{x}; \lambda)}{\sigma(\mathbf{x}; \lambda)} - 1 \right) \right] \quad (21)$$

但し、 $f_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は式(13)で定義された実効的 Mayer 関数である。

式(21)によると、 $\Delta\mu$ が $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ に等しいは否かは $\frac{\rho(\mathbf{x}; \lambda)}{\sigma(\mathbf{x}; \lambda)}$ によって決まる。この比は、式(10)で定義された溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分 $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ に関係している。重ね合わせ近似では $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ は λ について線形に変化するが、厳密な取り扱いにおいては

$$\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = \Phi(\mathbf{x}; \lambda) - \lambda w(\mathbf{x}) \quad (22)$$

で定義される非線形の部分は $\lambda = 0$ と $\lambda = 1$ を除いては一般にゼロではない。この量は、式(9)と(10)から分かるように、 $\frac{\rho(\mathbf{x}; \lambda)}{\sigma(\mathbf{x}; \lambda)}$ と次の式で結び付いている。

$$\frac{\rho(\mathbf{x}; \lambda)}{\sigma(\mathbf{x}; \lambda)} = \exp(-\beta \Psi(\mathbf{x}; \lambda)) \quad (23)$$

式(21)と(23)より、 $\Delta\mu$ と $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ の差は $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ の λ の関数としての非線形性によることが分かる。つまり、 $\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = 0$ のときに $\Delta\mu = \Delta\mu_{\text{SPA}}$ となる。式(5)で与えられる重ね合わせ近似は $\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = 0$ となるための十分条件である。

以下では、 $\Psi(\mathbf{x}; \lambda)$ が純溶媒($\lambda = 0$)中での相関関数と溶質が本来の強さで相互作用している溶液($\lambda = 1$)中での相関関数との差でもって表されることを示す。そのためには次の恒等式が有用である。

$$\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = \Psi(\mathbf{x}; 0) + \sum_{i=0}^{\infty} k_i(\lambda) \left(\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0) \right) \quad (24)$$

特 集

但し、

$$k_i(\lambda) = \frac{1}{i!} \frac{\partial^i}{\partial t^i} \left(\frac{e^{\lambda t} - 1}{e^t - 1} \right) \Big|_{t=0} \quad (25)$$

である。この恒等式の導出は付録 1 に示す。 $\Psi^{(0)}(\mathbf{x}; 0) = \Psi^{(0)}(\mathbf{x}; 1) = 0$ であるので、和の中の $i = 0$ の項はゼロである。さらに高次の項を扱うために溶液中の n 体の相関関数を考える。 $\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ を溶質-溶媒相互作用 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ の下での溶媒の n 体分布関数としよう。前節で $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ と $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda)$ について述べたように、 $\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ は実際には n 個の溶媒分子と原点に固定された 1 個の溶質分子の間の分布関数である。それを n 体分布関数と呼ぶのは、溶質-溶媒相互作用を溶媒分子に対する外場とみなすことができるからである。すると、 n 体相関関数 $g_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ は次のように定義される。^{2,3}

$$g_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \frac{\rho_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)}{\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) \cdots \rho_1(\mathbf{x}_n; \lambda)} \quad (26)$$

この関数は溶質によってつくられる外場の下での溶媒間の n 体相関を表す。

式 (24) に出てくる $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0)$ は、付録 2 に証明されている通り、

$$\int d\mathbf{y}_1 \cdots d\mathbf{y}_k Q(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k) \times \left[g_{m_1}(\mathbf{z}_1, \dots; 1) \cdots g_{m_j}(\dots, \mathbf{z}_l; 1) - g_{m_1}(\mathbf{z}_1, \dots; 0) \cdots g_{m_j}(\dots, \mathbf{z}_l; 0) \right] \quad (27)$$

の形の項の和として表される。但し、 $Q(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k)$ は $f(\mathbf{y}_h)$ と $w(\mathbf{y}_h)$ と $\rho(\mathbf{y}_h; 0)$ とで決まる関数であり ($h = 1, \dots, k$)、 $\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_l$ は $\mathbf{x}, \mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_k$ の部分集合の置換である。よって、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0)$ は、純溶媒 ($\lambda = 0$) 中での相関関数と溶質が本来の強さで相互作用している溶液 ($\lambda = 1$) 中での相関関数との差で決まることが分かった。ここで、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0)$ が式 (27) の形の項の和として表されることは coupling parameter の中間状態を式 (8) の形に取ったことに由来することに注意されたい。すると、上に述べたことから

$$g_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; 0) = g_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; 1) \quad (28)$$

が $\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = 0$ のための十分条件であることが分かる。この条件は式 (5) と違い、coupling parameter の中間状態には無関係な形で表されており、最初の状態と最後の状態の相関関数だけで決まる。²⁴ それゆえ、化学ポテンシャルの表式 (11) は、溶質を溶かしたときの溶媒の相関関数の変化を無視することで得られる近似式であることが分かる。

この節では、 $w(\mathbf{x})$ は式 (7) で定義される溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分の厳密値としてきた。付録 3 では、このように $w(\mathbf{x})$ を取ったときのほうが、 $w(\mathbf{x})$ を式 (16) の解として取ったときより、式 (11) は化学ポテンシャルに対する良い近似であろうことが示されている。そこで、実際に式 (11) を使うときには、もし厳密な $w(\mathbf{x})$ が手元にあればそれを使うのが良いだろう。

4. 溶質の挿入の溶液内化学平衡に対する効果

この節では、 $A \rightleftharpoons B$ という平衡の下にある反応種 A と B を含む溶液について検討する。A と B は一つの溶質 R の二つの状態であるとみることができ、下に R 及び A と B の取り方の例をあげる。

- (1) R を気体分子とし、状態 A にあるとき R は溶液に溶存しており、状態 B にあるときは R は気相にいる。つまり、状態 A においては、R は溶液中の分子と相互作用し、状態 B においては、R は溶液中の分子と相互作用しない。
- (2) 会合反応 $C + D \rightleftharpoons CD$ において、A を R の解離した状態 $C + D$ とみなし、B を R の会合した状態 CD とみなす。
- (3) R を炭化水素とし、A を *trans* 配座にあるときとし、B を *gauche* 配座にあるときとする。
- (4) R を水溶液中の水分子のペアとする。状態 A にあるとき、ペアは水素結合しており、状態 B にあるとき、ペアは水素結合していない。
- (5) A と B をそれぞれ溶質 R が基底状態にあるときと励起状態にあるときとする。

$A \rightleftharpoons B$ という化学平衡は、 $A \rightarrow B$ という反応に対する標準自由エネルギー変化 ΔG によって決まる。この平衡は、さらに別の溶質 U を溶液に挿入すると変化する。溶質 R に原子団を付加したり脱離したりすることも溶質 U の挿入とみなすことができる。この節では、溶質 U の挿入に伴う ΔG の変化を決定する。そのために、一つの R 分子と U 分子を含む溶液を考察する。この溶液に関する考察では、R と U を溶質として取り扱い、他の分子は溶媒として扱う。^{25,26}

R が状態 A にあるような溶液中での溶質 U の化学ポテンシャルの値を $\Delta\mu^A$ とし、R が状態 B にあるような溶液中での値を $\Delta\mu^B$ としよう。すると、熱力学サイクルを考えることで、 ΔG の変化、 $\delta(\Delta G)$ は次の式で与えられる。

$$\delta(\Delta G) = \Delta\mu^B - \Delta\mu^A \quad (29)$$

以下の $\delta(\Delta G)$ の取り扱いでは、U と R の間の直接の相互作用からくる寄与と溶媒との相関を通じた間接的な寄与の二つに分けて考える。そのために、まず、 $\Delta\mu^A$ と $\Delta\mu^B$ を直接的な寄与と間接的な寄与に分けることにする。状態 A にある場合の R と U の間の相互作用を v_{UA} とし、U と溶媒分子の間の相互作用の和を v_{UV} とすると、 $\Delta\mu^A$ は次のように書ける。

$$\Delta\mu^A = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta(v_{UA} + v_{UV})) \rangle_A \quad (30)$$

但し、 $\langle \dots \rangle_A$ は R が状態 A であり U がまだ挿入されていないような溶液で取られた平均であるものとする。ここで、直接的な寄与 $\Delta\mu_{\text{dir}}^A$ を

$$\Delta\mu_{\text{dir}}^A = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta v_{UA}) \rangle_A \quad (31)$$

特 集

と定義し、間接的な寄与 $\Delta\mu_{\text{ind}}^A$ を

$$\Delta\mu_{\text{ind}}^A = -k_B T \ln \left(\frac{\langle \exp(-\beta(v_{UA} + v_{UV})) \rangle_A}{\langle \exp(-\beta v_{UA}) \rangle_A} \right) = -k_B T \ln \langle \exp(-\beta v_{UV}) \rangle_{A/U} \quad (32)$$

と定義すると

$$\Delta\mu^A = \Delta\mu_{\text{dir}}^A + \Delta\mu_{\text{ind}}^A \quad (33)$$

が成り立つ。但し、式(32)において、 $\langle \cdots \rangle_{A/U}$ は、UとRは相互作用するがUと溶媒は相互作用しないような溶液で取られた平均を表すものとする。 v_{UB} と $\langle \cdots \rangle_B$ と $\langle \cdots \rangle_{B/U}$ を同様に定義することにより、 $\Delta\mu^B$ もまた、直接的な寄与 $\Delta\mu_{\text{dir}}^B$ と間接的な寄与 $\Delta\mu_{\text{ind}}^B$ に分けることができる。すると、 $\delta(\Delta G)$ についても、直接的な寄与 $\delta(\Delta G)_{\text{dir}}$ を

$$\begin{aligned} \delta(\Delta G)_{\text{dir}} &= \Delta\mu_{\text{dir}}^B - \Delta\mu_{\text{dir}}^A \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{\langle \exp(-\beta v_{UB}) \rangle_B}{\langle \exp(-\beta v_{UA}) \rangle_A} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

と定義し、間接的な寄与 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ を

$$\begin{aligned} \delta(\Delta G)_{\text{ind}} &= \Delta\mu_{\text{ind}}^B - \Delta\mu_{\text{ind}}^A \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{\langle \exp(-\beta v_{UV}) \rangle_{B/U}}{\langle \exp(-\beta v_{UV}) \rangle_{A/U}} \right) \end{aligned} \quad (35)$$

と定義することで、

$$\delta(\Delta G) = \delta(\Delta G)_{\text{dir}} + \delta(\Delta G)_{\text{ind}} \quad (36)$$

と書くことができる。直接的な寄与 $\delta(\Delta G)_{\text{dir}}$ はUとAの間の相互作用とUとBの間の相互作用との違いを表し、間接的な寄与 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ はRが状態Aにあるときの溶液中での v_{UV} の分布とRが状態Bにあるときの溶液中での v_{UV} の分布との違いを表す。よって、 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ は溶質Rの状態の変化に伴う溶媒構造の変化を反映する。以下では、非自明な間接的寄与 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ に議論を限定する。

$\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ の閉じた表式を得るために、いくつかの変数を定義しよう。まず、溶質Uは(任意に定められた)固定した配向でもって(任意に定められた)固定した原点に置かれているものとし、²⁵ \mathbf{x} を溶媒の座標として $f(\mathbf{x})$ を溶質Uと溶媒の間の相互作用のMayer関数とする。 $f(\mathbf{x})$ は溶質Rが状態Aにあるか状態Bにあるかには関係なく決まるということに注意されたい。式(2)で与えられるcharging formulaを用いて $\Delta\mu_{\text{ind}}^A$ や $\Delta\mu_{\text{ind}}^B$ の値を計算する際、始状態($\lambda = 0$)は、UとRは相互作用しているがUと溶媒は相互作用していないような溶液であり、終状態($\lambda = 1$)は、UがRとも溶媒とも相互作用しているような溶液である。coupling parameterの中間状態では、UとRはその本来の強さで相互作用しているがUと溶媒は式(8)にしたがって相互作用している。溶質Rが状態Aにありcoupling parameterの値が λ であるときの溶質Uの周りの溶媒密度を $\rho^A(\mathbf{x}; \lambda)$ とし、終状態($\lambda = 1$)での溶質Uと溶媒の間の平均力ポテンシャルの間接部分を

$w^A(\mathbf{x})$ とする。また、溶質 R が状態 B にあるときについても、 $\rho^B(\mathbf{x}; \lambda)$ と $w^B(\mathbf{x})$ を同様に定義する。溶媒分子の $A \rightleftharpoons B$ 平衡に対する効果については、次の相関関数で特徴づけることができる。

$$\delta\phi(\mathbf{x}; \lambda) = \frac{\rho^B(\mathbf{x}; \lambda)}{\rho^A(\mathbf{x}; \lambda)} - 1 \quad (37)$$

この相関関数は溶質 R が状態 A にあるような溶液中での溶媒密度と溶質 R が状態 B にあるような溶液中での溶媒密度との差を表し、 $A \rightarrow B$ 反応の標準自由エネルギー変化によっても表すことができる。 $\Delta G(\lambda)$ を U と溶媒の間の相互作用の coupling parameter が λ であるときの標準自由エネルギー変化とし、 $\Delta G(\mathbf{x}; \lambda)$ をさらに \mathbf{x} に溶媒分子がいるときの標準自由エネルギー変化としよう。 \mathbf{x} が溶質 R から離れているときは、もちろん、 $\Delta G(\mathbf{x}; \lambda) = \Delta G(\lambda)$ である。これらの変数を使うと、式 (37) は次のように書き表すことができる。

$$\delta\phi(\mathbf{x}; \lambda) = \exp[-\beta(\Delta G(\mathbf{x}; \lambda) - \Delta G(\lambda))] - 1 \quad (38)$$

式 (38) によると、溶媒分子が \mathbf{x} にあることによって平衡が生成物 B の側に動くとき ($\Delta G(\mathbf{x}; \lambda) < \Delta G(\lambda)$)、 $\delta\phi(\mathbf{x}; \lambda) > 0$ であり、溶媒分子が \mathbf{x} にあることによって平衡が反応物 A の側に動くとき ($\Delta G(\mathbf{x}; \lambda) > \Delta G(\lambda)$)、 $\delta\phi(\mathbf{x}; \lambda) < 0$ である。よって、 $\delta\phi(\mathbf{x}; \lambda)$ によって \mathbf{x} にある溶媒分子が $A \rightarrow B$ 反応を促進するか阻害するかがわかる。

次に、上に定義した変数を用いて $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ を閉じた形で表す。式 (11) を使い、 $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ と $\delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ が小さいものとする、 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ について次の表式が得られる。

$$\delta(\Delta G)_{\text{ind}} = -k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) \kappa(\beta w(\mathbf{x})) f(\mathbf{x}) \delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \quad (39)$$

但し、

$$\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = (1 - \tau(\mathbf{x})) \delta\phi(\mathbf{x}; 0) + \tau(\mathbf{x}) \delta\phi(\mathbf{x}; 1) \quad (40)$$

であり、

$$\tau(\mathbf{x}) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta w(\mathbf{x}))} - \frac{1}{\beta w(\mathbf{x})} \quad (41)$$

である。式 (39) と (41) では、 $\rho(\mathbf{x}; 0)$ は $\rho^A(\mathbf{x}; 0)$ と $\rho^B(\mathbf{x}; 0)$ のどちらかを表し、 $w(\mathbf{x})$ は $w^A(\mathbf{x})$ と $w^B(\mathbf{x})$ のどちらかを表す。上の式では、 $\delta\phi$ の高次の項は無視しているため、どちらを表すかについての区別は問題ではない。

$f(\mathbf{x})$ が小さいときには、式 (39) は次に示す一次摂動論の標準的な結果に帰着する。

$$\delta(\Delta G)_{\text{ind}} = -k_B T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \delta\phi(\mathbf{x}; 0) + O(f^2) \quad (42)$$

ここで、式 (39) と式 (42) の類似に注意されたい。実際、式 (42) において、Mayer 関数 $f(\mathbf{x})$ と相関関数 $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ をそれぞれ式 (13) で定義された実効的 Mayer 関数と式 (40) で定義された $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ に置き換えると、式 (39) が得られる。よって、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は、 \mathbf{x} にある溶媒分子の $A \rightleftharpoons B$ 平衡に対する効果を記述する実効的な相関関数とみなすことができる。式 (39) においては、 $\delta(\Delta G)_{\text{ind}}$ の

特 集

値を得るために、U と溶媒の間の相互作用の範囲内の $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ の情報だけが必要とされることに注意されたい。

$0 \leq \tau(\mathbf{x}) \leq 1$ であるため、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ の値は $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ の値と $\delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ の値との間にある。式 (41) の定義によって、重み因子 $\tau(\mathbf{x})$ は次の性質を持つ。

$$\begin{aligned}\tau(\mathbf{x}) &< \frac{1}{2} \quad \text{for } w(\mathbf{x}) < 0 \\ \tau(\mathbf{x}) &> \frac{1}{2} \quad \text{for } w(\mathbf{x}) > 0\end{aligned}\tag{43}$$

よって、U と溶媒の間の間接的相互作用 (U と溶媒の間の平均力ポテンシャルの間接部分) が引力的であるとき ($w(\mathbf{x}) < 0$)、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ における $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ の重みは $\delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ の重みより大きく、U と溶媒の間の間接的相互作用が斥力的であるとき ($w(\mathbf{x}) > 0$)、 $\delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ の重みが大きい。また、式 (40) と (41) によると、 $w(\mathbf{x})$ が小さいほど、 $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ の重みが大きくなる。 \mathbf{x} における溶媒密度と $A \rightleftharpoons B$ 平衡の間の相関が溶質 U を溶かしても変化しないとき、すなわち、 $\delta\phi(\mathbf{x}; 0) \approx \delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ が成り立つとき、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ は簡単に

$$\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \approx \delta\phi(\mathbf{x}; 0)\tag{44}$$

で与えられる。式 (44) は、溶媒分布と $A \rightleftharpoons B$ 平衡の間の相関が U の挿入によって定性的に変化しないと予想されるときには、 $\delta\phi_{\text{eff}}$ に対する簡単な近似法となるだろう。²⁷

前の論文では、²⁸ 幾何学的な描像に基づいて、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}) > 0$ となる \mathbf{x} にある溶媒分子は $A \rightarrow B$ 反応に対して「適合型」と呼ばれ、 $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x}) < 0$ となる \mathbf{x} にある溶媒分子は $A \rightarrow B$ 反応に対して「不適合型」と呼ばれた。式 (39) における $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ と式 (42) における $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ との間の対応から、「適合型」の溶媒分子は $A \rightarrow B$ 反応を促進し、「不適合型」の溶媒分子はその反応を阻害する、と考えることができる。すると、式 (39) によって次の規則が分かる。

- (1) $A \rightarrow B$ 反応の平衡が B に向かって移動するのは ($\delta(\Delta G)_{\text{ind}} < 0$)
 - 反応に対して「適合型」の領域に引力的な U - 溶媒相互作用がかかるとき
 - 反応に対して「不適合型」の領域に斥力的な U - 溶媒相互作用がかかるとき
- (2) $A \rightarrow B$ 反応の平衡が A に向かって移動するのは ($\delta(\Delta G)_{\text{ind}} > 0$)
 - 反応に対して「適合型」の領域に斥力的な U - 溶媒相互作用がかかるとき
 - 反応に対して「不適合型」の領域に引力的な U - 溶媒相互作用がかかるとき

これらの規則によって、 $f(\mathbf{x})$ と $\delta\phi_{\text{eff}}(\mathbf{x})$ の符号変化の位相関係が、溶質 U が溶けたことによる $A \rightleftharpoons B$ 平衡の変化を決定するのに重要な役割を果たしていることが分かる。

この節の結果を混合溶媒系に拡張するのは簡単である。²⁶ 拡張の方法については、2 節に議論したものと同様である。

5. 剛体球系への簡単な応用

この節では、式(11)の簡単な応用として、剛体球系の化学ポテンシャルを計算する。そうするには、剛体球流体中の1つの剛体球を「溶質」とみなし、他の剛体球を「溶媒」とみなせばよい。この場合、座標 x は、単に、溶質-溶媒の間の距離 r であり、剛体球の直径を d とすると、式(11)は

$$\beta\Delta\mu = 4\pi\rho \int_0^d dr r^2 \frac{\beta w(r)}{\exp(\beta w(r)) - 1} \quad (45)$$

と変形される。但し、 ρ は流体の密度であり、 $w(r)$ は2つの剛体球の間の平均力ポテンシャルの間接部分である。2節で述べたように、剛体球の直径 d の範囲内の $w(r)$ が必要となる。 $w(r)$ は空孔分布関数 $y(r)$ に

$$w(r) = -k_B T \ln y(r) \quad (46)$$

という形で結び付いている。

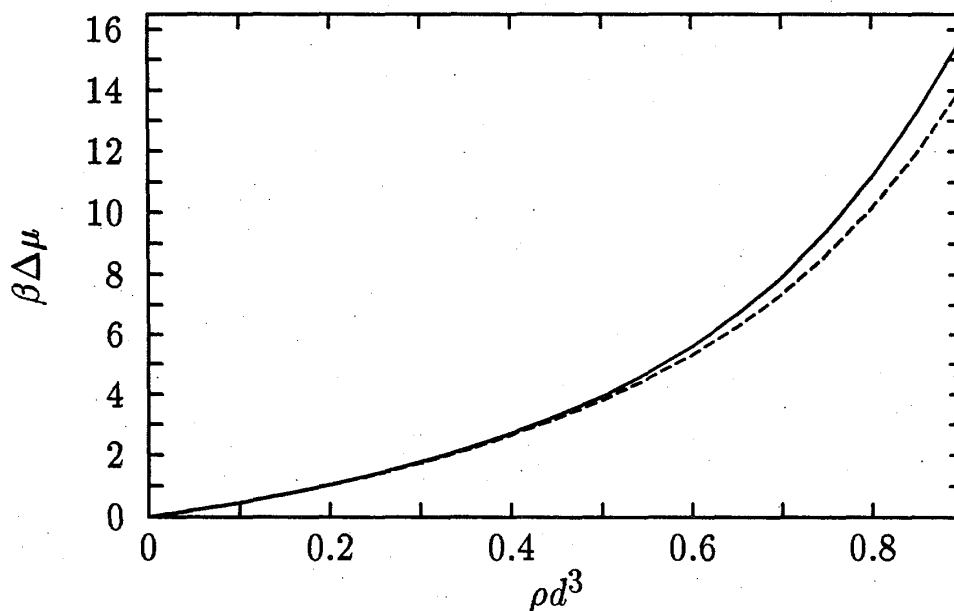


図 1: The chemical potential of hard sphere fluid as a function of the reduced density ρd^3 . The solid line (—) shows the values calculated by Eq. (45), and the dashed line (---) shows the accurate values by Carnahan and Starling.

特 集

式 (45) と (46) を Grundke と Henderson による $y(r)$ の表式^{29,30}と一緒に使うと、剛体球の化学ポテンシャルが、無次元化した密度 ρd^3 の関数として計算できる。その結果を、Carnahan と Starling による値³¹と共に、図 1 に示した。図 1 によると、ここでの計算の Carnahan と Starling による値からのずれは、密度が高くないときは ($\rho d^3 \lesssim 0.8$) 10 % 以下であり、高密度では ($0.8 \lesssim \rho d^3 \lesssim 0.9$) 大体 10 % ぐらいである。よって、3 節で考察した $\Psi(\mathbf{x}; \lambda)$ は高密度でも $0.1 k_B T$ ぐらいの大きさであることが分かる。

謝 辞

日頃から多くの議論をしていただき、筆者に溶液化学のてほどきから御教示くださった中原勝教授 (京都大学化学研究所)、平田文男教授 (分子科学研究所)、Ronald M. Levy 教授 (Rutgers 大学化学科) に深く感謝の意を表します。

付録 1

ここでは、式 (8)、(9)、(16)、(24) を導出する。まず、重ね合わせ近似の下では、式 (3) を満たす $u(\mathbf{x}; \lambda)$ は式 (8) で与えられることを示す。式 (3) は、 λ による微分をすることで、

$$u^{(2)}(\mathbf{x}; \lambda) - \beta \left[u^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) \right]^2 - \beta u^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) \int d\mathbf{y} u^{(1)}(\mathbf{y}; \lambda) \rho(\mathbf{y}; \lambda) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; \lambda) = 0 \quad (47)$$

と変形される。但し、 (i) は λ についての i 次微分を表す。式 (3) と (5) によって、式 (47) の積分は λ に依存しないことが分かる。すると、 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ は次の微分方程式を満たさねばならない。

$$u^{(3)}(\mathbf{x}; \lambda) u^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) - u^{(2)}(\mathbf{x}; \lambda) \left\{ u^{(2)}(\mathbf{x}; \lambda) + \beta \left[u^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) \right]^2 \right\} = 0 \quad (48)$$

この方程式を式 (1) で与えられる境界条件の下で解くと、

$$u(\mathbf{x}; \lambda) = -k_B T \ln \left(\frac{\exp(\lambda C(\mathbf{x})) - 1}{\exp(C(\mathbf{x})) - 1} f(\mathbf{x}) + 1 \right) \quad (49)$$

となる。但し、 $C(\mathbf{x})$ は λ に独立な \mathbf{x} の関数である。 $C(\mathbf{x})$ を決めるためには、式 (3) に同値な次の関係式を使えばよい。

$$u^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) \rho(\mathbf{x}; \lambda) = u^{(1)}(\mathbf{x}; 0) \rho(\mathbf{x}; 0) = u^{(1)}(\mathbf{x}; 1) \rho(\mathbf{x}; 1) \quad (50)$$

式 (49) を式 (50) に代入すると、

$$C(\mathbf{x}) = \beta w(\mathbf{x}) \quad (51)$$

であることが分かる。よって、式 (5) で与えられる重ね合わせ近似の下では、式 (3) によって、 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ が式 (8) の形を取ることが必要であることが分かった。下に示すように、溶質-溶媒相互

作用 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ が式 (8) で与えられるときには溶媒密度 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は式 (9) で定義された $\sigma(\mathbf{x}; \lambda)$ に等しい。よって、式 (8) の $u(\mathbf{x}; \lambda)$ は式 (3) の解である。

次に、式 (8) という形の溶質-溶媒相互作用の下では溶媒密度 $\rho(\mathbf{x}; \lambda)$ は $\sigma(\mathbf{x}; \lambda)$ に等しいことを証明する。そのためには、 $\Psi(\mathbf{x}; \lambda)$ の λ 微分が次のように書けることに注意する。

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda) = -k_B T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f_{\text{eff}}(\mathbf{y}) \exp(-\beta \Psi(\mathbf{y}; \lambda)) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; \lambda) - w(\mathbf{x}) \quad (52)$$

式 (5) で与えられる重ね合わせ近似が成り立っているときには、式 (52) の右辺の λ 依存性は $\Psi(\mathbf{y}; \lambda)$ を通してのみ入ってくる。このとき、式 (52) を λ について何度か微分することで、 $\Psi^{(n)}(\mathbf{x}; \lambda)$ に関する表式を得る。

$$\Psi^{(n)}(\mathbf{x}; \lambda) = G(\mathbf{x}; \Psi^{(0)}(\mathbf{y}; \lambda), \dots, \Psi^{(n-1)}(\mathbf{y}; \lambda)) \quad (53)$$

但し、 G は陽に λ に依存しない汎関数で、 $\Psi^{(n)}(\mathbf{x}; \lambda)$ は $\Psi^{(0)}(\mathbf{y}; \lambda), \dots, \Psi^{(n-1)}(\mathbf{y}; \lambda)$ を通してのみ λ に依存する。よって、もし、 $i = 0, \dots, n$ と任意の \mathbf{x} について $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0) = \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1)$ であれば、任意の \mathbf{x} について $\Psi^{(n+1)}(\mathbf{x}; 0) = \Psi^{(n+1)}(\mathbf{x}; 1)$ が成り立つ。すると、 $\Psi(\mathbf{x}; 0) = \Psi(\mathbf{x}; 1) = 0$ であることより、帰納法によって任意の i について $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0) = \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1)$ が成り立つことが分かる。よって、式 (24) から、明らかに $\Psi(\mathbf{x}; \lambda) = \Psi(\mathbf{x}; 0) = 0$ が任意の λ について成り立ち、また、これは $\rho(\mathbf{x}; \lambda) = \sigma(\mathbf{x}; \lambda)$ に等価である。式 (16) は、単に $\Psi^{(1)}(\mathbf{x}; 0) = 0$ と置けば得られる。

最後に、式 (24) を導出する。ここでは、 $\Psi(\mathbf{x}; \lambda)$ の引数 \mathbf{x} は、導出になんの影響も与えないので、書かないことにする。任意の t について成り立つ

$$\sum_{i=1}^{\infty} t^i \left(\sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{(i-j)!} k_j(\lambda) \right) = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{t^i}{i!} \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} t^j k_j(\lambda) \right) = e^{\lambda t} - 1 \quad (54)$$

という関係式を使うと、

$$\sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{(i-j)!} k_j(\lambda) = \frac{\lambda^i}{i!} \quad (55)$$

であることが分かる。そこで、

$$\Psi^{(i)}(1) - \Psi^{(i)}(0) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \Psi^{(i+j)}(0) \quad (56)$$

が成り立つために次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} k_i(\lambda) (\Psi^{(i)}(1) - \Psi^{(i)}(0)) &= \sum_{i=1}^{\infty} \Psi^{(i)}(0) \left(\sum_{j=0}^{i-1} \frac{1}{(i-j)!} k_j(\lambda) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\lambda^i}{i!} \Psi^{(i)}(0) \\ &= \Psi(\lambda) - \Psi(0) \end{aligned} \quad (57)$$

これは式 (24) である。

特 集

付録 2

ここでは、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0)$ が式 (27) の形の項の和で表されることを証明する。そのためには、次に定義される Ursell 相関関数³² $\mathcal{F}_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)$ ($n = 1, 2, \dots$) を使うのが便利である。

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_1(\mathbf{x}; \lambda) &= \rho_1(\mathbf{x}; \lambda) \\ \mathcal{F}_{i+1}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}; \lambda) &= \exp\{-\beta(u(\mathbf{x}_1; \lambda) + \dots + u(\mathbf{x}_{i+1}; \lambda))\} \\ &\quad \times \frac{\delta}{\delta \exp(-\beta u(\mathbf{x}_{i+1}))} \left(\frac{\mathcal{F}_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i; \lambda)}{\exp(-\beta u(\mathbf{x}_1)) \dots \exp(-\beta u(\mathbf{x}_i))} \right)\end{aligned}\quad (58)$$

さらに、式 (26) で定義された g_n との関連を分かりやすくするために規格化された Ursell 相関関数を

$$\mathcal{H}_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = \frac{\mathcal{F}_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda)}{\rho_1(\mathbf{x}_1; \lambda) \dots \rho_1(\mathbf{x}_n; \lambda)} \quad (59)$$

で定義する。規格化された Ursell 相関関数の最初の 3 つは次の通りである。

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_1(\mathbf{x}_1; \lambda) &= 1 \\ \mathcal{H}_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) &= g_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) - 1 = h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) \\ \mathcal{H}_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \lambda) &= g_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \lambda) - g_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \lambda) - g_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \lambda) - g_2(\mathbf{x}_3, \mathbf{x}_1; \lambda) + 2\end{aligned}\quad (60)$$

この例がそうであるように、 \mathcal{H}_n は g_n の多項式であり、また、 g_n は \mathcal{H}_n の多項式である。よって、ここで証明すべき命題は、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 1) - \Psi^{(i)}(\mathbf{x}; 0)$ が

$$\begin{aligned}&\int dy_1 \dots dy_k Q_*(y_1, \dots, y_k) \\ &\quad \times [\mathcal{H}_{m_1}(z_1, \dots; 1) \dots \mathcal{H}_{m_j}(\dots, z_l; 1) - \mathcal{H}_{m_1}(z_1, \dots; 0) \dots \mathcal{H}_{m_j}(\dots, z_l; 0)]\end{aligned}\quad (61)$$

の形の項の和で表されるという命題と等価である。但し、 $Q_*(y_1, \dots, y_k)$ は $f(y_h)$ と $w(y_h)$ と $\rho(y_h; 0)$ とで決まる関数であり ($h = 1, \dots, k$)、 z_1, \dots, z_l は $\mathbf{x}, y_1, \dots, y_k$ の部分集合の置換である。この命題を証明するためには、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; \lambda)$ が

$$\begin{aligned}&\int dy_1 \dots dy_k R(y_1, \dots, y_k) \\ &\quad \times [\exp(-\beta \Psi(y_1; \lambda)) \dots \exp(-\beta \Psi(y_k; \lambda)) \mathcal{H}_{m_1}(z_1, \dots; \lambda) \dots \mathcal{H}_{m_j}(\dots, z_l; \lambda)] \\ &\quad + \lambda \text{ independent terms}\end{aligned}\quad (62)$$

の形の項の和で表すことができることを示せば十分である。但し、 $R(y_1, \dots, y_k)$ は $f(y_h)$ と $w(y_h)$ と $\rho(y_h; 0)$ とで決まる関数である ($h = 1, \dots, k$)。このことが証明されると、 $\Psi(\mathbf{x}; 0) = \Psi(\mathbf{x}; 1) = 0$ であるので、証明すべき命題が正しいことが分かる。

そこで、 $\Psi^{(i)}(\mathbf{x}; \lambda)$ についての命題を帰納法で証明しよう。 $i = 1$ のときには、式 (52) より明らかに、 $\Psi^{(1)}(\mathbf{x}; \lambda)$ が式 (62) の形で表されていることが分かる。 $\Psi^{(n)}(\mathbf{x}; \lambda)$ が式 (62) の形の項の和で表されていると仮定しよう。すると、 $\Psi^{(n+1)}(\mathbf{x}; \lambda)$ は式 (62) の形の項の λ 微分の和で表される。式 (62) の λ 微分は 2 つのタイプの項からなる。1 つは、 $\exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}; \lambda))$ の λ 微分から来る項であり、もう 1 つは、 $\mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda)$ の λ 微分から来る項である。 $\exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}; \lambda))$ の λ 微分が

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \lambda} \exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}; \lambda)) \\ &= \exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}; \lambda)) \\ & \times \left[\int d\mathbf{y}_{k+1} \rho(\mathbf{y}_{k+1}; 0) f(\mathbf{y}_{k+1}) \kappa(\beta w(\mathbf{y}_{k+1})) \exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda)) \mathcal{H}_2(\mathbf{y}_{k+1}, \mathbf{y}; \lambda) + \beta w(\mathbf{y}) \right] \end{aligned} \quad (63)$$

で与えられることに注意すると、 $\exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}; \lambda))$ の λ 微分から来る項は、式 (62) の形をしていることが分かる。一方、 $\mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda)$ の λ 微分については、式 (8)、(58)、(59) から次のように表されることが分かる。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) \\ &= \int d\mathbf{y}_{k+1} \frac{\partial \exp(-\beta u(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda))}{\partial \lambda} \frac{\delta}{\delta \exp(-\beta u(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda))} \mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) \\ &= \int d\mathbf{y}_{k+1} f(\mathbf{y}_{k+1}) \kappa(\beta w(\mathbf{y}_{k+1})) \exp(\lambda \beta w(\mathbf{y}_{k+1})) \exp(\beta u(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda)) \rho(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda) \\ & \times \left[\mathcal{H}_{m+1}(\mathbf{y}_{k+1}, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) - \mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) \sum_{j=1}^m \mathcal{H}_2(\mathbf{y}_{k+1}, \mathbf{z}_j; \lambda) \right] \\ &= \int d\mathbf{y}_{k+1} \rho(\mathbf{y}_{k+1}; 0) f(\mathbf{y}_{k+1}) \kappa(\beta w(\mathbf{y}_{k+1})) \exp(-\beta\Psi(\mathbf{y}_{k+1}; \lambda)) \\ & \times \left[\mathcal{H}_{m+1}(\mathbf{y}_{k+1}, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) - \mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda) \sum_{j=1}^m \mathcal{H}_2(\mathbf{y}_{k+1}, \mathbf{z}_j; \lambda) \right] \end{aligned} \quad (64)$$

式 (64) から、 $\mathcal{H}_m(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_m; \lambda)$ の λ 微分から来る項は式 (62) の形を持つことが分かる。よって、 $\Psi^{(n+1)}(\mathbf{x}; \lambda)$ は式 (62) の形の項の和で表すことができる。

付録 3

溶質の化学ポテンシャルの近似的な表式である式 (11) を使うときには、相関関数 $w(\mathbf{x})$ が入力情報として必要とされる。3 節では、 $w(\mathbf{x})$ を式 (7) で定義される厳密な溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分として議論を展開した。 $w(\mathbf{x})$ の別の取り方として、self-consistent な積分方程式である式 (16) の解であるとすることもできる。ここでは、これら 2 つの $w(\mathbf{x})$ の取り方を、式 (11) の値がどれだけ厳密値に近いかという観点から比較する。

特 集

$w(\mathbf{x})$ の2つの取り方に対応した、式(11)で与えられる化学ポテンシャルの2つの値を考える。 $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ を、 $w(\mathbf{x})$ が式(7)で与えられるときの値とし(以下では、 $w(\mathbf{x})$ は厳密な溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分を表すものとする)、 $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ を、下の式で見るとような、 $w(\mathbf{x})$ が式(16)の解、 $w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ で置き換えられたときの値とする。

$$\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}} = -k_{\text{B}} T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \kappa(\beta w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) \quad (65)$$

但し、 $\rho(\mathbf{x}; 0)$ は純溶媒($\lambda = 0$)中での溶媒密度であり、 $f(\mathbf{x})$ は溶質-溶媒間の相互作用の Mayer 関数であり、 $\kappa(t)$ は式(14)で定義されたくりこみ因子である。化学ポテンシャルの厳密な値を $\Delta\mu$ とすると、以下では、 $f(\mathbf{x})$ の3次までで $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ の方が $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ より $\Delta\mu$ に近いことを示す。

まず、式(21)、(22)、(23)から次の厳密な関係式が容易に導かれる。

$$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}} = -k_{\text{B}} T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \kappa(\beta w(\mathbf{x})) \left[\int_0^1 d\lambda \{ \exp(-\beta(\Phi(\mathbf{x}; \lambda) - \lambda w(\mathbf{x}))) - 1 \} \right] \quad (66)$$

但し、溶質-溶媒間の相互作用 $u(\mathbf{x}; \lambda)$ は式(8)で与えられ、 $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ はその下での厳密な溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分であるものとする。 $\Phi(\mathbf{x}; 1) = w(\mathbf{x})$ であるので、式(66)の被積分関数は端点($\lambda = 0$ と $\lambda = 1$)でゼロとなる。 $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ についての対応する表式を得るために、次のような溶質-溶媒間の相互作用 $u^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ の下での溶質挿入の過程を考える。

$$u^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda) = -k_{\text{B}} T \ln \left(\frac{\exp(\lambda \beta w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) - 1}{\exp(\beta w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) - 1} f(\mathbf{x}) + 1 \right) \quad (67)$$

ここで、 $u^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ は式(8)で $w(\mathbf{x})$ を $w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ に置き換えることで得られることに注意されたい。すると、3節での議論から次の関係式を導くのは容易である。

$$\begin{aligned} \Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}} &= -k_{\text{B}} T \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \kappa(\beta w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) \\ &\quad \times \left[\int_0^1 d\lambda \{ \exp(-\beta(\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda) - \lambda w^{\text{SCF}}(\mathbf{x}))) - 1 \} \right] \end{aligned} \quad (68)$$

但し、 $\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ は溶質-溶媒相互作用 $u^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ の下での厳密な溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分であるものとする。すると、self-consistent な積分方程式(16)は

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda) \right|_{\lambda=0} = w^{\text{SCF}}(\mathbf{x}) \quad (69)$$

に同値であるので、式(68)の被積分関数とその1階微分は $\lambda = 0$ でゼロである。しかし、一般には、 $\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; 1) = w(\mathbf{x})$ であるが $w(\mathbf{x}) \neq w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ なので、式(68)の被積分関数は $\lambda = 1$ ではゼロにならない。

$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}}$ 及び $\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ の $f(\mathbf{x})$ による展開は、 $w(\mathbf{x})$ 、 $w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ 、 $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ 、 $\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ の展開から導き出すことができる。式(7)によって、 $w(\mathbf{x})$ の展開は次のようになる。

$$w(\mathbf{x}) = -k_{\text{B}} T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f(\mathbf{y}) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) - k_{\text{B}} T \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 f(\mathbf{y}_1) f(\mathbf{y}_2) T_3(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \mathbf{x}) + O(f^3) \quad (70)$$

但し、 $h(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; 0)$ と $T_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)$ はそれぞれ、純溶媒 ($\lambda = 0$) 中での溶媒の全相関関数と 3 体の関数である。すると、定義によって、 $\Phi(\mathbf{x}; \lambda)$ の展開は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{x}; \lambda) &= -k_B T \int d\mathbf{y} (\exp(-\beta u(\mathbf{y}; \lambda)) - 1) \rho(\mathbf{y}; 0) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad - k_B T \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 (\exp(-\beta u(\mathbf{y}_1; \lambda)) - 1) (\exp(-\beta u(\mathbf{y}_2; \lambda)) - 1) T_3(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \mathbf{x}) \\ &\quad + O(f^3) \\ &= -\lambda k_B T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f(\mathbf{y}) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad + \frac{\lambda(\lambda - 1)}{2} k_B T \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 \rho(\mathbf{y}_1; 0) f(\mathbf{y}_1) h(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2; 0) \rho(\mathbf{y}_2; 0) f(\mathbf{y}_2) h(\mathbf{y}_2, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad - \lambda^2 k_B T \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 f(\mathbf{y}_1) f(\mathbf{y}_2) T_3(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \mathbf{x}) + O(f^3)\end{aligned}\quad (71)$$

$w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ の展開は式 (16) によって次のようになる。

$$\begin{aligned}w^{\text{SCF}}(\mathbf{x}) &= -k_B T \int d\mathbf{y} \rho(\mathbf{y}; 0) f(\mathbf{y}) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad - \frac{k_B T}{2} \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 \rho(\mathbf{y}_1; 0) f(\mathbf{y}_1) h(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2; 0) \rho(\mathbf{y}_2; 0) f(\mathbf{y}_2) h(\mathbf{y}_2, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad + O(f^3)\end{aligned}\quad (72)$$

式 (70) と (72) によると、 $w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})$ は $f(\mathbf{x})$ の 1 次まで正確であるため、

$$w^{\text{SCF}}(\mathbf{x}) - w(\mathbf{x}) = O(f^2)\quad (73)$$

が成り立つ。そこで、定義によって、 $\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda)$ は下のように展開されることがわかる。

$$\begin{aligned}\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda) &= -k_B T \int d\mathbf{y} (\exp(-\beta u^{\text{SCF}}(\mathbf{y}; \lambda)) - 1) \rho(\mathbf{y}; 0) h(\mathbf{y}, \mathbf{x}; 0) \\ &\quad - k_B T \int d\mathbf{y}_1 d\mathbf{y}_2 (\exp(-\beta u^{\text{SCF}}(\mathbf{y}_1; \lambda)) - 1) (\exp(-\beta u^{\text{SCF}}(\mathbf{y}_2; \lambda)) - 1) T_3(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \mathbf{x}) \\ &\quad + O(f^3) \\ &= \Phi(\mathbf{x}; \lambda) + O(f^3)\end{aligned}\quad (74)$$

すると、式 (70)、(71)、(72)、(74) によって

$$\Phi(\mathbf{x}; \lambda) - \lambda w(\mathbf{x}) = \lambda(\lambda - 1)(w(\mathbf{x}) - w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) + O(f^3)\quad (75)$$

$$\Phi^{\text{SCF}}(\mathbf{x}; \lambda) - \lambda w^{\text{SCF}}(\mathbf{x}) = \lambda^2(w(\mathbf{x}) - w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) + O(f^3)\quad (76)$$

であることが分かるので、式 (66)、(68)、(73)、(75)、(76) から次の関係式を得る。

$$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}} = -\frac{1}{6} \int d\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}; 0) f(\mathbf{x}) \kappa(\beta w(\mathbf{x})) (w(\mathbf{x}) - w^{\text{SCF}}(\mathbf{x})) + O(f^4)\quad (77)$$

特 集

$$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}} = \frac{1}{3} \int dx \rho(x; 0) f(x) \kappa(\beta w(x)) (w(x) - w^{\text{SCF}}(x)) + O(f^4) \quad (78)$$

式(77)と(78)によると、 $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ と $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ は共に $f(x)$ について2次まで正確であることが分かる。このことは、式(73)と、化学ポテンシャルの $f(x)$ についての2次の項は $w(x)$ の1次の項によって正確に取り入れられていることに由来する。式(77)と(78)は、また、

$$\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}} = -\frac{1}{2} (\Delta\mu - \Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}) \quad (79)$$

と変形される。この式によると、 $f(x)$ の3次まででは、 $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ の厳密値 $\Delta\mu$ からのずれは $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ のずれとは逆の符号を持つことが分かる。さらに、 $\Delta\mu_{\text{SPA}}$ のずれの大きさは $\Delta\mu_{\text{SPA}}^{\text{SCF}}$ のずれの大きさの半分であることが分かる。よって、 $w(x)$ が使われたときの方が、 $w^{\text{SCF}}(x)$ が使われたときより、式(11)で計算される化学ポテンシャルは良い近似であることが期待される。

参考文献

- (1) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **3**, 300 (1935).
- (2) T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- (3) J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1986.
- (4) L. S. Ornstein and F. Zernike, Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) **17**, 793 (1914).
- (5) D. Chandler and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **57**, 1930 (1972).
- (6) G. Stell, G. N. Patey, and J. S. Høye, Adv. Chem. Phys. **48**, 183 (1981).
- (7) D. Chandler, R. Silbey, and B. M. Ladanyi, Mol. Phys. **46**, 1335 (1982).
- (8) T. Morita and K. Hiroike, Prog. Theo. Phys. **23**, 1003 (1960).
- (9) F. Hirata and P. J. Rossky, Chem. Phys. Lett. **83**, 329 (1981).
- (10) P. J. Rossky and R. A. Chiles, Mol. Phys. **51**, 661 (1984).
- (11) J. K. Percus and G. J. Yevick, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- (12) G. Stell, Physica **29**, 517 (1963).
- (13) S. J. Singer and D. Chandler, Mol. Phys. **55**, 621 (1985).
- (14) L. Lue and D. Blankschtein, J. Chem. Phys. **100**, 3002 (1994).
- (15) L. L. Lee, J. Chem. Phys. **60**, 1197 (1974).
- (16) R. Kjellander and S. Sarman, J. Chem. Phys. **90**, 2768 (1989).
- (17) O. E. Kiselyov and G. A. Martynov, J. Chem. Phys. **93**, 1942 (1990).
- (18) P. Attard, J. Chem. Phys. **94**, 2370 (1991).
- (19) X. S. Chen, F. Forstmann, and M. Kasch, J. Chem. Phys. **95**, 2832 (1991).
- (20) L. L. Lee, J. Chem. Phys. **97**, 8606 (1992).
- (21) A. Ben-Naim, *Solvation Thermodynamics*, Plenum, New York, 1987.

- (22) $\lambda = 0$ のときの系が、一様でない時や等方的でない時は、溶質の化学ポテンシャル $\Delta\mu$ は一般にその溶質が挿入された位置と配向の関数である。
- (23) 式 (19) を使って有限濃度での溶質の化学ポテンシャルの値を求めるためには、溶質分子の内 1 つを「溶質」とみて、他の全ての溶質分子を混合溶媒中の 1 つの「溶媒」種とみればよい。
- (24) 式 (28) は、式 (8) で与えられる中間状態に対して、

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} g_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n; \lambda) = 0$$

に等価である。よって、式 (28) は式 (5) の十分条件である。

- (25) この節の始めに挙げた例を取り扱うときは、実際には、溶質 R は U の近傍の領域にいる。しかし、ここでの定式化では、U に対する R の位置を決めておくことは必要ではない。
- (26) 溶質 U が有限濃度であるときには、U 分子の内 1 つを「溶質」とみて、他の全ての U 分子を混合溶媒中の 1 つの「溶媒」種とみればよい。溶質 R が有限濃度であるときにも、同様である。
- (27) $\delta\phi(\mathbf{x}; 0) = \delta\phi(\mathbf{x}; 1)$ は、U と R と溶媒の間の平均力ポテンシャルに対する 3 体の寄与を無視する重ね合わせ近似に相当する。この近似の下では、式 (39) は $\delta\phi(\mathbf{x}; 0)$ が小さくなくても成り立つ。
- (28) N. Matubayasi, J. Am. Chem. Soc. **116**, 1450 (1994).
- (29) E. W. Grundke and D. Henderson, Mol. Phys. **24**, 269 (1972).
- (30) D. Henderson and E. W. Grundke, J. Chem. Phys. **63**, 601 (1975).
- (31) N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).
- (32) J. L. Lebowitz and J. K. Percus, Phys. Rev. **122**, 1675 (1961).