

液体の統計力学

本稿では、タンパク質などの大きな溶質周りに存在する溶媒分子を、統計力学によって扱うための理論を与える。その枠組みは、密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) がベースとなる。DFT は、量子系の多体電子問題を解くための枠組みを与えるものとして広く認識されている。ここでは、原子核が作る外場の中で、電子分布がどう変動するかを考える。しかしながら、DFT は電子系に対してのみ適用可能のように限定的な理論ではない。DFT は広く言えば、何かしらの外場によって空間的に変動した不均一な密度分布を扱う理論である。本稿の対象とする溶質と溶媒からなる系で言えば、溶質が作る外場のもとで溶媒分布が如何にして変動するかを考えることになる。

1 球状液体の統計力学

■ 熱力学関数の導入 タンパク質を溶質分子、周囲の水分子を溶媒と見做すとき、まず考えなければならないことは、如何にしてタンパク質等の分子が持つ複雑な構造を記述するかである。しかしながら、まずは N 個の同種の球状粒子、つまり単原子分子からなる系を考える。各粒子がある瞬間に $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ にいるとき、密度演算子を

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1)$$

のように Dirac のデルタ関数で表す。

各粒子は、互いに $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ で表される相互作用を及ぼし合っており、かつ何かしらの外場 $\phi(\mathbf{r}_i)$ を受けているとする。すると、系のハミルトニアンは、

$$H(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

となる。この系の大分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left[\beta \sum_{i=1}^N (\mu - \phi(\mathbf{r}_i)) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

となる。 Λ は熱的ドブロイ波長

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}} \quad (4)$$

であり、運動量空間における積分から出てくる。 $z = \Lambda^{-3} e^{\beta\mu}$ はフガシティーと呼ばれるものである。以後、状況に応じて (3) のような2通りの表式を使い分けることにする。

系のグランドポテンシャルは大分配関数を用いて

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi \quad (5)$$

と与えられる。以下では、グランドポテンシャルのような熱力学関数と系の密度との関係を与える。そのために、 Ω を $\mu - \phi(\mathbf{r})$ で微分してみる。すると

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Omega}{\delta(\mu - \phi(\mathbf{r}))} &= -k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\delta\Xi}{\delta(\mu - \phi(\mathbf{r}))} \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \frac{\delta\{\mu - \phi(\mathbf{r}_k)\}}{\delta\{\mu - \phi(\mathbf{r})\}} \right] \exp \left[\beta \left\{ \sum_{i=1}^N (\mu - \phi(\mathbf{r}_i)) - \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} \right] \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp \left[\beta \left\{ \sum_{i=1}^N (\mu - \phi(\mathbf{r}_i)) - \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} \right] \\ &= - \left\langle \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right\rangle_{\phi} \equiv -\rho(\mathbf{r}|\phi) \end{aligned} \quad (6)$$

のように、一体の密度を与えることが分かる。 $\langle \rangle_{\phi}$ は外場 ϕ の元での統計平均を表す。以後、表式を見やすくするために次の量

$$\psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

を用いる。この量は固有 (intrinsic) 化学ポテンシャルと呼ばれたりするものである。

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}|\phi) \quad (8)$$

Ω をもう一度微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r}')\delta\psi(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \left(-k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right) = -k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\delta^2\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r}')} + k_B T \frac{1}{\Xi^2} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r})} \\ &= -\beta \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \right] \exp \left[\beta \left\{ \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i) - \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\} \right] \\ &\quad + \beta \left(-k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r})} \right) \left(-k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right) \\ &= -\beta \left\{ \left\langle \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \sum_{l=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \right\rangle_{\phi} - \rho(\mathbf{r}'|\phi)\rho(\mathbf{r}|\phi) \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

のように、密度揺らぎ（密度-密度相関関数）を与える。さらに式変形を進めていくと

$$\begin{aligned}
& \frac{\delta^2 \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})} \\
&= -\beta \left\{ \left\langle \sum_k^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \sum_{l \neq k}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \right\rangle_{\phi} + \left\langle \sum_k^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) \right\rangle_{\phi} - \rho(\mathbf{r}'|\phi) \rho(\mathbf{r}|\phi) \right\} \\
&\equiv -\beta \left\{ \rho(\mathbf{r}|\phi) \rho(\mathbf{r}'|\phi) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho(\mathbf{r}|\phi) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}|\phi) \rho(\mathbf{r}'|\phi) \right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

ここで、三行目は対相関関数と呼ばれる二体の関数 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の定義であり、改めて書いておく。

$$\rho(\mathbf{r}|\phi) \rho(\mathbf{r}'|\phi) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left\langle \sum_k^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \sum_{l \neq k}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \right\rangle_{\phi} \quad (11)$$

上式は、二つの粒子が空間中の点 \mathbf{r} と \mathbf{r}' に見出される確率を表していると解釈されるものであり、 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は確率密度の無次元されたものである。

二体の密度分布は、次の全相関関数（total correlation function）と呼ばれる関数で表されることも多い。

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \quad (12)$$

■ **外場無しの系の密度分布** 外場がない系では、粒子間の相互作用がある無しに関わらず、密度は均一な（空間のどこであるかによらない）ものを与える。

$$\rho_0 = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i < j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \quad (13)$$

均一な系では、並進対称性がある。よって、相関関数といった2粒子関数は、任意の座標だけずらしても同じ値をとるはずである。

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = f(\mathbf{r} - \mathbf{r}', 0) = f(0, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$$

よって、 f は2点間距離 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ のみに依存する。したがって、系が均一であれば、等方性も備わっているといってよい。

■ **理想気体の密度分布関数** ここで、フガシティー z の物理的意味を考える目的で、理想気体（粒子間の相互作用がない）を考える。まず、粒子間相互作用に加え外場もないような系を考える。大分配関数は

$$\Xi^{id}[\phi = 0] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} V^N = \exp(zV) \quad (14)$$

となるので、密度は

$$\begin{aligned}
\rho^{id}(\phi = 0) &= \frac{1}{\Xi^{id}[\phi = 0]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \\
&= \exp(-zV) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} N \int \cdots \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \\
&= \exp(-zV) z \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-1)!} V^{N-1} = z
\end{aligned} \tag{15}$$

となり、フガシティーを与える。

外場があるとき（例えば、粒子を閉じ込めている壁などが相当する）、大分配関数は

$$\begin{aligned}
\Xi^{id}[\phi] &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i)\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\int d\mathbf{r} \exp(-\beta\phi(\mathbf{r})) \right)^N \\
&= \exp\left(z \int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})}\right)
\end{aligned} \tag{16}$$

となり、密度は

$$\begin{aligned}
\rho^{id}(\mathbf{r}|\phi) &= \frac{1}{\Xi^{id}[\phi]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i)\right) \\
&= \exp\left(-z \int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})}\right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} N e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} \left(\int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} \right)^{N-1} \\
&= z e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} = \rho^{id}(\phi = 0) e^{-\beta\phi(\mathbf{r})}
\end{aligned} \tag{17}$$

のように外場によって一様でなくなる。

■ 古典密度汎関数理論 グランドポテンシャルの汎関数微分

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}|\phi)$$

より、 Ω は $\psi(\mathbf{r})$ を変数とする熱力学関数とみなすことができる。 Ω のルジャンドル変換により、密度 $\rho(\mathbf{r}|\phi)$ が変数である熱力学関数を作ることができる。

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[\rho] &= \Omega[\psi] - \int d\mathbf{r} \frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r}) \\
&= \Omega[\psi] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \psi(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{18}$$

T と V が一定のもとで $\mathcal{F}[\rho]$ の密度に関する変分をとると、

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{F}[\rho] &= \delta\Omega|_{T,V} + \int \delta\rho(\mathbf{r}|\phi)\psi(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}|\phi)\delta\psi(\mathbf{r}) \\ &= \delta\Omega|_{T,V} + \int \delta\rho(\mathbf{r}|\phi)\psi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}\frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})}\Big|_{T,V}\psi(\mathbf{r}) \\ &= \int \delta\rho(\mathbf{r}|\phi)\psi(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (19)$$

これより

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} = \psi(\mathbf{r})\quad (20)$$

となる。

グラントポテンシャルは平衡状態の与える密度において停留値をとる。実際、 Ω の密度による微分をとると、

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} = \frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} - \psi(\mathbf{r}) = 0\quad (21)$$

となる。このことから、次の可能性が思い浮かんでくる。もし、グラントポテンシャル Ω を密度の汎関数として表すことができれば、平衡状態の密度を与える枠組みとして変分問題を導出することができるのではないか、ということである。

グラントポテンシャルの汎関数を Mermin 流のやり方 (Mermin, 1964) に乗っ取り与えるために、以下の量を導入しておく。まず、系のハミルトニアンを

$$H(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) \equiv K_N + V_N + \Phi_N\quad (22)$$

のように表す。最右辺は第一項から、運動エネルギー、粒子間相互作用エネルギー、外場によるポテンシャルエネルギーである。ここで、相空間における、平衡状態での確率密度

$$f_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) \equiv \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta(H - \mu N)]\quad (23)$$

を導入しておく。また、和の取り方に関する記号

$$\text{Tr} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N\quad (24)$$

を導入すると、大分配関数は

$$\Xi = \text{Tr} \exp[-\beta(H - \mu N)]\quad (25)$$

と表せる。 f_0 は $\text{Tr } f_0 = 1$ を満たしている。

ここまでの導入により、任意の微視的な物理量 \hat{A} の統計平均量は

$$\langle A \rangle = \text{Tr } f_0 \hat{A} \quad (26)$$

により与えられる。また、グランドポテンシャルは Tr を用いると以下のように書ける：

$$\Omega = -k_B T \ln \text{Tr} \exp[-\beta(H - \mu N)] \quad (27)$$

以上の導入を踏まえ、まず次の補題を示すことができる：

補題 1.

規格化された確率密度分布 f (つまり $\text{Tr } f = 1$) に対し、グランドポテンシャル汎関数

$$\Omega[f] \equiv \text{Tr } f(H - \mu N + k_B T \ln f) \quad (28)$$

を定義する。すると

$$\Omega[f] \geq \Omega[f_0] \quad (29)$$

が成り立つ。

Proof.

$$\begin{aligned} \Omega[f] - \Omega[f_0] &= \text{Tr } f(H - \mu N + k_B T \ln f) - \text{Tr } f(H - \mu N + k_B T \ln f_0) \\ &= k_B T \text{Tr } f(\ln f - \ln f_0) = k_B T \text{Tr } f_0 \left(\frac{f}{f_0} \ln \frac{f}{f_0} - \frac{f}{f_0} + 1 \right) \end{aligned} \quad (30)$$

ここで、 $x > 0$ に対し不等式 $x \ln x \geq x - 1$ が成り立つことを踏まえると、(29) が成り立つことが分かる¹。□

相空間の確率密度 f は外場 ϕ の汎関数である。また、密度 ρ は外場 ϕ の汎関数である。ここで浮かんでくる疑問は、密度 ρ を与える外場は一意に決まるのか？ということである。一意に決まるのであれば、与えた密度に一対一対応する外場が決まり、さらに確率密度 f も定まることになり、 $\Omega[f]$ を密度汎関数として与えることが可能となる。

¹一つ目の式変形において、

$$\Omega[f_0] = \text{Tr } f(H - \mu N + k_B T \ln f_0) \quad (31)$$

に違和感を感じた読書がいるかもしれない。

$$H - \mu N + k_B T \ln f_0 = H - \mu N - k_B T \ln \Xi - (H - \mu N) = \Omega$$

となり、 Tr の外に出せることが分かる。 f も f_0 も規格化条件を満たすものであるので、(31) のように書いても問題ないことが分かる。

定理 1.

ある密度を与える外場は一意に定まる。

Proof. 定数の差以上に異なる外場 $\phi'(\mathbf{r}) \neq \phi(\mathbf{r})$ が、同一の密度 $\rho(\mathbf{r})$ を与えると仮定する。外場 $\phi'(\mathbf{r})$ のハミルトニアン

$$H'(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N \phi'(\mathbf{r}_i) \equiv K_N + V_N + \Phi'_N \quad (32)$$

で記述される系における平衡状態の相空間の確率分布 f'_0 とグランドポテンシャル Ω' を、定理 1 の不等式を用いて Ω や f_0 と関係づける。

$$\begin{aligned} \Omega' &= \text{Tr } f'_0(H' - \mu N + k_B T \ln f'_0) \leq \text{Tr } f_0(H' - \mu N + k_B T \ln f_0) \\ &= \text{Tr } f_0[H' - \mu N - k_B T \ln \Xi - (H - \mu N)] \\ &= \Omega + \text{Tr } f_0(\Phi'_N - \Phi_N) \end{aligned} \quad (33)$$

整理すると²

$$\Omega' \leq \Omega + \int d\mathbf{r} [\phi'(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (35)$$

プライム記号を入れ替えると

$$\Omega \leq \Omega' + \int d\mathbf{r} [\phi(\mathbf{r}) - \phi'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (36)$$

となり、上の二式から

$$\Omega' + \Omega \leq \Omega' + \Omega \quad (37)$$

という矛盾を含んだ不等式が導かれる。これは、異なる外場が同一の密度を与えると仮定した事による。したがって、異なる外場はそれぞれ異なる密度を与える。 \square

上の定理を踏まえると、ある密度 ρ を実現している外場 ϕ は一意に決まり、同時に確率密度分

²

$$\begin{aligned} \text{Tr } f_0 \Phi_N &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp[-\beta(H - \mu N)] \left[\sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i) \right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp[-\beta(H - \mu N)] \left[\int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \phi(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (34)$$

布 f_0 も決まる。故に、汎関数

$$\mathcal{F}[\rho] \equiv \text{Tr } f_0(K_N + V_N + k_B T \ln f_0) \quad (38)$$

は、密度を与えると一意に決まるものであることが分かる。

定理 2.

$n(\mathbf{r})$ を何らかの密度演算子の統計平均量とする（平衡状態を与えるものとは限らない）。汎関数

$$\Omega_\phi[n] \equiv \mathcal{F}[n] - \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (39)$$

は、外場 $\phi(\mathbf{r})$ の系を平衡状態にする密度 $\rho(\mathbf{r})$ において最小値を取る。

Proof.

$$\begin{aligned} \Omega[f] &= \text{Tr } f(K_N + V_N + k_B T \ln f) + \text{Tr } f(\Phi_N - \mu N) \\ &= \mathcal{F}[f] - \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \Omega_\phi[n] \end{aligned} \quad (40)$$

となる。定理 1 の $\Omega[f_0] \leq \Omega[f]$ と、 $n(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ のとき

$$\Omega_\phi[\rho(\mathbf{r})] = \Omega[f_0] = \Omega \quad (41)$$

となることから、定理 2 が成り立つ。 \square

以上のように示された定理から、何らかの外場 $\phi(\mathbf{r})$ における系の平衡状態における密度 $\rho(\mathbf{r})$ と熱力学関数 Ω を変分原理により得るための理論的な枠組みが整った。ここで課題となるのは、(39) の $\Omega_\phi[n]$ の汎関数形、さらにいうと密度汎関数 $\mathcal{F}[n]$ を如何にして与えるかということである。

■ 自由エネルギー汎関数のテイラー展開

ある外場のもとでの理想気体の系においては、 $\mathcal{F}[n]$ の汎関数系を具体的に与えることができる ($\mathcal{F}^{id}[n]$ とおく)。これをみるために、理想気体の大分配関数が

$$\Xi^{id}[\phi] = \exp\left(z \int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})}\right) \quad (42)$$

で与えられることを思い出そう。(39) を用いると、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{id}[\rho] &= \Omega^{id}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \psi(\mathbf{r}) = -k_B T \ln \Xi^{id} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \psi(\mathbf{r}) \\ &= -k_B T z \int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (43)$$

今、 $\mathcal{F}^{id}[n]$ は外場で表されているので、

$$\frac{\delta\Omega^{id}}{\delta\psi(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}|\phi)$$

の関係式を用いて、外場を消去することを試みる。この関係式から

$$\psi(\mathbf{r}) = k_B T \ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) \quad (e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} = z^{-1} \rho(\mathbf{r}|\phi)) \quad (44)$$

が直ちに分かる。これを $\mathcal{F}^{id}[\rho]$ に代入すると、理想気体の系における密度汎関数が得られる：

$$\mathcal{F}^{id}[\rho] = k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) [\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1] \quad (45)$$

ここで、理想気体の化学ポテンシャル

$$\mu^{id} \equiv \left. \frac{\delta\mathcal{F}^{id}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} = k_B T \ln \Lambda^3 \rho_0 \quad (46)$$

を導入しておく。

HNC 方程式は、外場を密度場に対する摂動と考え、その応答を求めることで得られる。つまり、密度分布関数に関する自由エネルギー汎関数をテイラー展開し、低次で打ち切ることで近似汎関数を得る。これに加え、外場に対する応答（外場のある場合の密度分布関数）を外場のない場合の二体相関関数と結びつける。

ここで、自由エネルギー汎関数のうち、理想気体的な寄与 $\mathcal{F}^{id}[\rho]$ を除いた部分を定義しよう：

$$\mathcal{F}^{ex}[\rho] \equiv \mathcal{F}[\rho] - \mathcal{F}^{id}[\rho] \quad (47)$$

これに伴い、化学ポテンシャルの理想気体の寄与を除いた項も導入しておく：

$$\mu^{ex} \equiv \mu - \mu^{id} \quad (48)$$

外場がない系（粒子間相互作用はあってもよい）では、均一な密度（ ρ_0 とおく）を与える。過剰化学ポテンシャルを、 $\rho(\mathbf{r}|\phi) = \rho_0$ の近傍でテイラー展開し、2次の項までとる：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex}[\rho] &\approx \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] + \int d\mathbf{r} \left. \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left. \frac{\delta^2\mathcal{F}^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)\delta\rho(\mathbf{r}'|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0)(\rho(\mathbf{r}'|\phi) - \rho_0) \\ &\equiv \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] + \mu^{ex} \int d\mathbf{r} (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0)(\rho(\mathbf{r}'|\phi) - \rho_0) \end{aligned} \quad (49)$$

均一系の密度の周りでテーラー展開しているのに、バルクの密度からのズレが小さい場合は良い近似となるが、不均一性が強くなるにつれて近似の精度が悪くなると予想される。

■ **Ornstein-Zernike 方程式** 直接相関関数を定義したことにより、これと対相関関数や全相関関数と関係づける式を導くことができる。この関係式は Ornstein-Zernike (OZ) 方程式と呼ばれる。OZ 方程式の導出には、汎関数 Ω と \mathcal{F} の微分を用いる：

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}|\phi), \quad \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} = \psi(\mathbf{r})$$

それぞれ次のように微分すると

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}')} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} &= - \left. \frac{\delta^2\Omega}{\delta\psi(\mathbf{r}')\delta\psi(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} \\ &= \beta[\rho_0^2 h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \beta \left. \frac{\delta\psi(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} &= \left. \frac{\delta^2\mathcal{F}}{\delta\rho(\mathbf{r}'|\phi)\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} \\ &= \left. \frac{\delta^2\mathcal{F}^{id}}{\delta\rho(\mathbf{r}'|\phi)\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} + \left. \frac{\delta^2\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}'|\phi)\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \right|_{\rho(\mathbf{r}|\phi)=\rho_0} \\ &= k_B T \left\{ \rho_0^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right\} \end{aligned} \quad (51)$$

上の二式は、逆の関係になっている。鎖則

$$\int \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\psi(\mathbf{r}'')} \frac{\delta\psi(\mathbf{r}'')}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (52)$$

に上の二式を代入すると

$$\int \left\{ \rho_0^2 h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) + \rho_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right\} \left\{ \rho_0^{-1} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') - c(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) \right\} d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

左辺を展開し、整理すると

$$h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_0 \int d\mathbf{r}'' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) h(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) \quad (53)$$

が得られる。これが OZ 方程式と呼ばれ、液体の構造を支配する基礎方程式として知られている。³

³OZ 方程式を物理的に解釈するため、次のように逐次展開してみる。

$$\begin{aligned} h(1,2) &= c(1,2) + \int c(1,3)\rho(3)c(3,2)d3 \\ &\quad + \int \int c(1,3)\rho(3)c(3,4)\rho(4)c(4,2)d3d4 + \dots \end{aligned} \quad (54)$$

上式は次のように解釈される。粒子 1 と 2 の「全ての」相関 ($h(1,2)$) は、1 と 2 の「直接的な」相関 ($c(1,2)$) に加えて、1 と 2 以外の粒子を介して伝搬した「間接的な」相関によるものである。

■ 溶媒和自由エネルギー汎関数の近似

今、興味があるものはある溶質分子を溶かしたときの「溶けやすさ」である。溶けやすさを表す熱力学量として、溶媒和自由エネルギーがある。

$$\Delta\mu = \Omega[\phi] - \Omega[0] \quad (58)$$

外場のない均一系におけるグランドポテンシャルは

$$\begin{aligned} \Omega[0] &= \mathcal{F}[\rho_0] - \mu \int d\mathbf{r} \rho_0 = \mathcal{F}^{id}[\rho_0] + \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] - (\mu^{id} + \mu^{ex}) \int d\mathbf{r} \rho_0 \\ &= k_B T \int d\mathbf{r} \rho_0 [\ln \Lambda^3 \rho_0 - 1] + \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] - k_B T \ln \Lambda^3 \rho_0 \int d\mathbf{r} \rho_0 - \mu^{ex} \int d\mathbf{r} \rho_0 \\ &= \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] - k_B T \int d\mathbf{r} \rho_0 - \mu^{ex} \int d\mathbf{r} \rho_0 \end{aligned} \quad (59)$$

である。外場がある方は、 \mathcal{F}^{ex} を均一な密度 ρ_0 の周りでテイラー展開し2次の項まで取ったものを用いると

$$\begin{aligned} \Omega[\phi] &= \mathcal{F}^{id}[\rho(\mathbf{r}|\phi)] + \mathcal{F}^{ex}[\rho(\mathbf{r}|\phi)] - (\mu^{id} + \mu^{ex}) \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \\ &\approx k_B T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) [\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1] + \mathcal{F}^{ex}[\rho_0] + \mu^{ex} \int d\mathbf{r} (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0) (\rho(\mathbf{r}'|\phi) - \rho_0) \\ &\quad - k_B T \ln \Lambda^3 \rho_0 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) - \mu^{ex} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (60)$$

以上より

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= k_B T \int d\mathbf{r} \left[\rho(\mathbf{r}|\phi) \ln \frac{\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0} - \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \right] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}|\phi) \phi(\mathbf{r}) \\ &\quad - \frac{1}{2} k_B T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \Delta\rho(\mathbf{r}'|\phi) \end{aligned} \quad (61)$$

\mathbf{r}' を原点に取り、改めて \mathbf{r}'' を \mathbf{r}' と書くと、

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}') \quad (55)$$

液体が均一ならば、OZ 方程式は以下のように書き直せる。

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \rho \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') \quad (56)$$

これをフーリエ変換すると、次のような代数的な式に書き直せる。

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)} \quad (57)$$

となる⁴。

⁴ $\Delta\mu$ を密度汎関数として定式化するアプローチとしては、熱力学積分（相互作用積分）を用いた方法が知られている。今、溶質分子は一つのみ存在し（つまり、無限希釈系を考える）、かつ原点 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ に固定されているとする。このとき、溶媒-溶質相互作用 $\sum_{i=1}^N \phi(\mathbf{r}_i)$ を系に可逆的に導入するに伴う自由エネルギー変化として、 $\Delta\mu_{\text{solv}}$ を定義する：

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\mu_{\text{solv}} &= \ln \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta\left\{\sum_i \phi(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right\}\right]}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta \sum_{i<j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right]} \\ &= \ln \left\langle \exp\left[-\beta \sum_i \phi(\mathbf{r}_i)\right] \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (62)$$

と表される。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$ は純溶媒系のみで統計平均をとることを意味する。ここで、溶媒・溶質間の相互作用の強度を決める結合定数として λ を導入する。また、結合定数が λ のときの溶媒-溶質相互作用を $u_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ と表すことし、次のような積分経路をとる。

$$\phi(\mathbf{r}; \lambda) = \phi(\mathbf{r}; \lambda = 0) + \lambda \left(\phi(\mathbf{r}; \lambda = 1) - \phi(\mathbf{r}; \lambda = 0) \right) \quad (0 \leq \lambda \leq 1) \quad (63)$$

ここで、 $\phi(\mathbf{r}; \lambda = 1) = \phi(\mathbf{r})$ 、 $\phi(\mathbf{r}; \lambda = 0) = 0$ のようにおく。つまり、 $\lambda = 0$ は溶媒-溶質間の相互作用が全く無い状態、即ち純溶媒系を表し、一方で $\lambda = 1$ は溶媒-溶質間の相互作用を完全に導入した状態、即ち対象としている溶媒-溶質系を表す。このように積分経路をとると、

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\mu_{\text{solv}} &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \ln \left\langle \exp\left[-\beta\left\{\sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0 \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{\left\langle -\beta \frac{d}{d\lambda} \sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda) \exp\left[-\beta\left\{\sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0}{\left\langle \exp\left[-\beta\left\{\sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0} \\ &= \int_0^1 d\lambda \left\langle -\beta \frac{d}{d\lambda} \sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda) \right\rangle_{\lambda} \end{aligned} \quad (64)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ は、 $u^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ という溶媒-溶質相互作用の存在下において統計平均をとることを意味する。ここまでの議論は、分子間相互作用が二体的でなく、多体的であっても成り立つ。さらに式変形を進めると、

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{solv}} &= \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{d}{d\lambda} \sum_i \phi(\mathbf{r}_i; \lambda) \right\rangle_{\lambda} \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{d\phi(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle_{\lambda} \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{d\phi(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \rho(\mathbf{r}; \lambda) \end{aligned} \quad (65)$$

となる。この式は Kirkwood の charging 式と呼ばれる。

charging 式を部分積分すると

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{solv}} &= \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda} \\ &\equiv \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - \mathcal{F}^{\mu}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (66)$$

となる。二式目は $\mathcal{F}^{\mu}[\rho(\mathbf{r})]$ の定義式となっている。DFT の定理 1 より、外場 ϕ と密度 ρ は一対一対応しているため、上式は $\Delta\mu_{\text{solv}}$ と $\mathcal{F}^{\mu}[\rho(\mathbf{r})]$ がルジャンドル変換によって結び付けられているものと捉えることができる。したがって、 $\mathcal{F}^{\mu}[\rho(\mathbf{r})]$ は密度汎関数である。

これが最小となるような密度は、 $\Delta\mu$ の変分をとることで得られる：

$$\delta\Delta\mu = k_B T \int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \left[\ln \frac{\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0} + \phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \right] \quad (75)$$

ρ_0 を、外場がない系（粒子間相互作用はあってもよい）における密度とし、以下のような積分経路をとる。

$$\rho(\mathbf{r}; \lambda) = \rho_0 + \lambda \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi), \quad \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) = \rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0 \quad (67)$$

関係式

$$\frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} = \psi(\mathbf{r}) = \mu - \phi(\mathbf{r}) \quad (68)$$

を思い出すと、 $\mathcal{F}^\mu[\rho(\mathbf{r})]$ は

$$\mathcal{F}^\mu[\rho(\mathbf{r})] = \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \left(\mu - \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda)} - \frac{\delta\mathcal{F}^{id}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda)} \right) \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \quad (69)$$

と書き換えられる。被積分関数は λ 依存性を持つが、理想項は λ による積分が可能である：

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\lambda \frac{\delta\mathcal{F}^{id}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda)} &= \int_0^1 d\lambda \ln[\Lambda^3(\rho_0 + \lambda\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi))] \\ &= \ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1 + \frac{\rho_0}{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \ln\left(1 + \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0}\right) \end{aligned} \quad (70)$$

一方、過剰項に λ 依存性が残っており、このままでは簡単な形にならない。そこで、

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda)} &= \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda=0)} + \int_0^\lambda d\lambda' \frac{\partial}{\partial\lambda'} \frac{\delta\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda')} \\ &= \mu_{ex} + \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}' \frac{\partial\rho(\mathbf{r}'; \lambda')}{\partial\lambda'} \frac{\delta^2\mathcal{F}^{ex}}{\delta\rho(\mathbf{r}'; \lambda')\delta\rho(\mathbf{r}; \lambda')} \\ &\equiv \mu_{ex} - k_B T \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}' \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \end{aligned} \quad (71)$$

を用いる。すると

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^\mu[\rho(\mathbf{r})] &= \mu \int d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) - \mu_{ex} \int d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \\ &\quad + k_B T \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda') \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \Delta\rho(\mathbf{r}'|\phi) \\ &\quad - k_B T \int d\mathbf{r} \left[\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1 + \frac{\rho_0}{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \ln\left(1 + \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0}\right) \right] \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \\ &= \mu^{id} \int d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) + k_B T \int_0^1 d\lambda (1 - \lambda) \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \Delta\rho(\mathbf{r}'|\phi) \\ &\quad - k_B T \int d\mathbf{r} \left[\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1 + \frac{\rho_0}{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \ln\left(1 + \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0}\right) \right] \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \end{aligned} \quad (72)$$

ここで、最右辺第2項目について、直接相関関数の λ 依存性を無視することで、 λ による積分が可能となる：

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^\mu[\rho(\mathbf{r})] &\approx \mu^{id} \int d\mathbf{r} \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) + \frac{1}{2} k_B T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \Delta\rho(\mathbf{r}'|\phi) \\ &\quad - k_B T \int d\mathbf{r} \left[\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}|\phi) - 1 + \frac{\rho_0}{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)} \ln\left(1 + \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0}\right) \right] \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \end{aligned} \quad (73)$$

この近似は、 $\mathcal{F}^{ex}[\rho]$ を $\rho(\mathbf{r}|\phi) = \rho_0$ の近傍でテイラー展開し、2次の項までとったことに相当する。理想気体の化学

これが任意の $\delta\rho(\mathbf{r}|\phi)$ に対して成り立つには

$$\ln \frac{\rho(\mathbf{r}|\phi)}{\rho_0} + \phi(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) = 0 \quad (76)$$

が成り立っている必要がある。

■ 溶質が作る外場

ここまでは、外場無しの系と、何かしらの外場が存在する系との関係を見てきた。ここからは、外場の源として振る舞うと見なした粒子を、系に導入した時の密度の変化を考える。この粒子はある点 \mathbf{r}' に固定され、その他の粒子は固定された粒子による力場中を運動しているとする。つまり、固定された粒子と粒子 i の相互作用エネルギー $v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|)$ を、粒子 i に対する外場 $\phi(\mathbf{r}_i)$ と見なす。

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{1}{\Xi[0]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \\ &= \frac{1}{\Xi[0]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} N \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \exp \left[-\beta \sum_i^{N-1} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|) \right] \\ &= \frac{z}{\Xi[0]} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-1)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \exp \left[-\beta \sum_i^{N-1} \phi(\mathbf{r}_i) \right] \\ &= \frac{z}{\Xi[0]} \Xi[\phi] \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \rho_0^2 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= \frac{1}{\Xi[0]^2} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\sum_k^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \sum_{l \neq k}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \\ &= \frac{1}{\Xi[0]^2} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} N \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \sum_{l=1}^{N-1} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) + \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_N) \sum_{k=1}^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \\ &\quad \times \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \end{aligned} \quad (78)$$

ポテンシャル $\mu^{id} = k_B T \ln \Lambda^3 \rho_0$ を用いると、以下のように整理できる：

$$\mathcal{F}^\mu[\rho(\mathbf{r})] \approx k_B T \int d\mathbf{r} \left[\Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \right] + \frac{1}{2} k_B T \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \Delta\rho(\mathbf{r}'|\phi) \quad (74)$$

今、 N 番目の粒子を $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ に固定しているので (?) 第一項は消える。

$$\begin{aligned}
& \rho_0^2 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&= \frac{z}{\Xi[0]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-1)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \left[\sum_{k=1}^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^{N-1} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \\
&\quad \times \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^{N-1} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|) \right] \\
&= \frac{z}{\Xi[0]} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^{N-1}}{(N-1)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \left[\sum_{k=1}^{N-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \right] \exp \left[-\beta \sum_{i<j}^{N-1} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \\
&\quad \times \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^{N-1} \phi(\mathbf{r}_i) \right] \\
&= \frac{z}{\Xi[0]} \Xi[\phi] \rho(\mathbf{r}|\phi) = \rho_0 \rho(\mathbf{r}|\phi) \tag{79}
\end{aligned}$$

以上より、

$$\rho_0 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \rho(\mathbf{r}|\phi), \quad \rho_0 h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \rho(\mathbf{r}|\phi) - \rho_0 = \Delta\rho(\mathbf{r}|\phi) \tag{80}$$

この式は、固定された粒子がある粒子に対して及ぼすポテンシャル下での密度を、均一系の対分布関数 $g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|)$ と関係づけており、Percus の関係式と呼ばれる。これらの関係式を (76) に代入すると

$$g(\mathbf{r}) = \exp \left(-\beta v(\mathbf{r}) + \rho_0 \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \tag{81}$$

ここで、 \mathbf{r}'' を系の原点に取った (空間に固定した粒子が原点)。Ornstein-Zernike 方程式 (56) を用いると、HNC 近似の式が得られる。

$$g(\mathbf{r}) = \exp[-\beta v(\mathbf{r})] \exp[h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})] \tag{82}$$

HNC 近似での excess chemical potential は、次のように書ける。

$$\beta\mu^{ex} = \frac{1}{2}\rho \int h(\mathbf{r})[h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \rho \int c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{83}$$

(82) を c について書き直した式

$$c(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - \ln[h(\mathbf{r}) + 1] - \beta v(\mathbf{r}) \tag{84}$$

から、次のことがわかる。 r が十分に大きいとき、 $h(r) \ll 1$ となると考えられるので、 h について

上式を展開すると、 c の長距離における漸近的振る舞いが

$$c(\mathbf{r}) \approx -\beta v(\mathbf{r}) \quad (85)$$

となることがわかる。

HNC 近似の式は、次のような導き方もある。

$$\begin{aligned} c^{(1)}(\mathbf{r}) &\approx c_0^{(1)} + \int [\rho^{(1)}(\mathbf{r}') - \rho_0^{(1)}] \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \Big|_{\phi=0} d\mathbf{r}' \\ &= c_0^{(1)} + \int \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}') \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \Big|_{\phi=0} d\mathbf{r}' \\ &= -\beta \mu_0^{ex} + \int \Delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}') c_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (86)$$

これと (??) を $\rho^{(1)}$ について書き直した式

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp\left(\beta(\mu - \phi) + c^{(1)}(\mathbf{r})\right) \quad (87)$$

を使って $c^{(1)}$ を消去すると、(??) が導かれる。

1.1 分子性液体への拡張

ここまでは、球状の粒子のみの議論であり、2粒子密度 $\rho^{(2)}$ と、等方的な系の分布関数（動径分布関数） g は次のように表されるのだった。

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (88)$$

$$\rho g(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (89)$$

本節では、前節までの議論を、多原子分子のように配向依存性をもった粒子で構成される系に拡張する。

\mathbf{R}_i と Ω_i をそれぞれ、 i 番目の分子の中心座標および配向座標としよう。粒子が直線状のものであれば、 $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i)$ のように、極座標における偏角を成分に持つ。一方、直線状でなければ、 $\Omega_i = (\theta_i, \phi_i, \chi_i)$ のように、オイラー角を成分に持つ。(88) と (89) に習い、2粒子密度 $\rho^{(2)}$ と分布関数 g をそれぞれ以下のように定義する。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \Omega, \Omega') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_j) \delta(\Omega - \Omega_i) \delta(\Omega' - \Omega_j) \right\rangle \quad (90)$$

$$g(\mathbf{R}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \left(\frac{\Omega}{\rho} \right)^2 \rho^{(2)}(\mathbf{R}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) \quad (91)$$

ここで、 $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$ 、 $\Omega = \int d\Omega_i$ である。 \mathbf{R}_i は、しばしば分子の質量中心の点や、分子内の対称性の高い点などに取られるが、この中心点の取り方は任意である。表記を単純にするために、分子の中心座標と配向を表すのにしばしば $i = (\mathbf{R}_i, \Omega_i)$ と書かれる。このとき、分布関数などの2粒子関数は $g(1, 2)$ のように表される。また、一成分のみの溶媒で構成される溶液系における OZ 方程式は、次のように一般化される。

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \frac{\rho}{\Omega} \int c(1, 3) h(3, 2) d3 \quad (92)$$

1.2 参照相互作用点モデル (RISM)

(92) の OZ 方程式は、多次元関数の積分方程式であり、数値的に解くのは容易ではない。そこで、これを近似的に解く方法が考案されてきた。中でも、参照相互作用点モデル (Reference Interaction Site Model; RISM) [?, ?, ?] は代表的な方法である。RISM では、分子を相互作用サイトの集合として扱う。また、分子間相互作用を、2サイト間の距離のみに依存するポテンシャル $v_{\alpha\beta}$ の和に分

解する。

$$u(1, 2) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} u_{\alpha\beta}(|\mathbf{r}_{2\beta} - \mathbf{r}_{1\alpha}|) \quad (93)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{i\alpha}$ は分子 i の相互作用サイト α 、 $\mathbf{r}_{j\beta}$ は分子 j の相互作用サイト β である。和は各分子上の全ての相互作用サイトにわたってとられる。このように、分子間相互作用を表すのに相互作用点モデルを用いる場合、液体の構造をサイト-サイト間の分布関数で表すのが自然である。二つの相互作用サイト間の動径分布関数は、次のように定義される。

$$\rho g_{\alpha\beta}(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{2\beta} - \mathbf{r}_{1\alpha}) \right\rangle \quad (94)$$

ここで、 N は分子の数である。全相関関数は、次のように定義し直される。

$$h_{\alpha\beta}(r) = g_{\alpha\beta}(r) - 1 \quad (95)$$

相互作用サイトで表示したこれらの関数は、多次元の関数 $g(1, 2)$ と結びつけることで、以下のような解釈が可能になる。分子 i 中心の座標 \mathbf{R}_i から、分子 i 内の相互作用サイト α の座標 $\mathbf{r}_{i\alpha}$ への相対ベクトルを $\mathbf{l}_{i\alpha}$ とする。

$$\mathbf{l}_{i\alpha} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{R}_i \quad (96)$$

2 サイト α と β 間相対ベクトルが \mathbf{r} で結ばれるという制約を設けると、

$$\begin{aligned} g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega^2} \iiint \iiint g(1, 2) \delta(\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)) \delta(\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) - \mathbf{r}) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 d\Omega_1 d\Omega_2 \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \iiint \iiint g(1, 2) \delta(\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)) \delta(\mathbf{R}_{12} + \mathbf{R}_1 + \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) - \mathbf{r}) |J(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_{12})| d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \iiint \iiint g(1, 2) \delta(\mathbf{R}_{12} + \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) - \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1) - \mathbf{r}) d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \end{aligned} \quad (97)$$

もしくは、 \mathbf{R}_{12} の積分を実行して、

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^2} \iint g(\mathbf{r} - \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) + \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1), \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (98)$$

のようになる。この関係から、(97) の積分により、多次元関数である $g(1, 2)$ が、 \mathbf{r} 上に射影されていることがわかる。このように関数の次元が落ちることで、数値的な取り扱いが容易になる。その反面、(97) の積分によって、 $g(1, 2)$ が本来持っていた情報を捨てることになる。つまり、 $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ から $g(1, 2)$ を再現することはできない。

ここで、(97) 式の $g_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ の \mathbf{r} に関するフーリエ変換を定義しておく。

$$\begin{aligned}
g_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) &\equiv \int g_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \iiint g(1,2) \delta(\mathbf{R}_{12} + \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) - \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1) - \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \iiint g(1,2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{12}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)} d\mathbf{R}_{12} d\Omega_1 d\Omega_2 \\
&= \frac{1}{\Omega^2} \iint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)} \left(\int g(1,2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \right) d\Omega_1 d\Omega_2
\end{aligned} \tag{99}$$

ここまでは、 $g(1,2) \equiv g(\mathbf{R}_{12}, \Omega_1, \Omega_2)$ であることに注意されたい。相互作用サイトモデルに移る前の関数についてのフーリエ変換を

$$g(\mathbf{k}, \Omega_1, \Omega_2) = \int g(\mathbf{R}_{12}, \Omega_1, \Omega_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{12}} d\mathbf{R}_{12} \tag{100}$$

のように書くと、

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega^2} \iint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)} g(\mathbf{k}, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \tag{101}$$

となる。

(98) と (101) に現れる積分は、多次元の関数 $g(1,2)$ を、2 粒子の配向に関して平均をとる操作と見なすことができる。このような積分を $g(1,2)$ のみならず、他の 2 粒子関数に対しても作用させることを考えよう。

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{\Omega^2} \iint \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2) + \mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)|, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \tag{102}$$

$$\phi_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\Omega^2} \iint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\Omega_1)} \phi(k, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \tag{103}$$

ϕ は何かしらのある 2 粒子関数（例えば全相関関数 $h(1,2)$ など）を表す。

(103) の積分を分子性液体に対する OZ 方程式に作用させることで、RISM 方程式を導出する。一成分のみの溶媒で構成される純溶媒系における OZ 方程式 (92) は、

$$h^{VV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = c^{VV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) + \frac{\rho^V}{\Omega} \int d\mathbf{R}_3 d\Omega_3 c^{VV}(r_{13}, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(r_{32}, \Omega_3, \Omega_2) \tag{104}$$

であり、フーリエ変換すると

$$h^{VV}(k, \Omega_1, \Omega_2) = c^{VV}(k, \Omega_1, \Omega_2) + \frac{\rho^V}{\Omega} \int d\Omega_3 c^{VV}(k, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(k, \Omega_3, \Omega_2) \tag{105}$$

となる。溶媒に対する量であることを明示するために、各文字に上つき添字 V を記した。今後、必要に応じてこのような添字を記すことにする。また、 ρ^V は溶媒分子の平均密度であるが、混合溶媒を考える際は、 ρ_γ^V のように、溶媒種を識別する添字 γ が現れ、それに応じて右辺第二項は γ に関する和を取るようになる [?]。話を単純にするため、1.3 節までは、一成分の溶媒に限定して議論を進めることにする。

直接相関関数 $c^{VV}(k, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2)$ が、相互作用サイト間の関数 $\tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}$ の和で書けることを仮定する。

$$c^{VV}(1, 2) = \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(|\mathbf{l}_{2\mu} - \mathbf{l}_{1\nu}|) \quad (106)$$

フーリエ変換すると、

$$c^{VV}(k, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) = \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\mu}(\mathbf{\Omega}_2)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\nu}(\mathbf{\Omega}_1)} \quad (107)$$

となる。(107) の両辺に (103) の積分を施すと、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Omega^2} \iint c^{VV}(k, \mathbf{\Omega}_1, \mathbf{\Omega}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\mathbf{\Omega}_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\mathbf{\Omega}_1)} d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2 \\ &= \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \frac{1}{\Omega} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_{1\nu}(\mathbf{\Omega}_1) - \mathbf{l}_{1\alpha}(\mathbf{\Omega}_1))} d\mathbf{\Omega}_1 \frac{1}{\Omega} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_{2\beta}(\mathbf{\Omega}_2) - \mathbf{l}_{2\mu}(\mathbf{\Omega}_2))} d\mathbf{\Omega}_2 \\ &= \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \omega_{\alpha\nu}(k) \omega_{\mu\beta}(k) \end{aligned} \quad (108)$$

最後の変形では、次の分子内相関関数を導入した。

$$\begin{aligned} \omega_{\alpha\beta}(k) &= \frac{1}{\Omega} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_{j\beta}(\mathbf{\Omega}_j) - \mathbf{l}_{j\alpha}(\mathbf{\Omega}_j))} d\mathbf{\Omega}_j \\ &= \frac{\sin(k|\mathbf{l}_{j\beta} - \mathbf{l}_{j\alpha}|)}{k|\mathbf{l}_{j\beta} - \mathbf{l}_{j\alpha}|} \end{aligned} \quad (109)$$

分子内相関関数は、分子の幾何的な構造を反映する。(105) の両辺に (103) の積分を施すと、1D-RISM 方程式が得られる。

$$\begin{aligned} h_{\alpha\beta}^{VV}(k) &= \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \omega_{\alpha\nu}(k) \omega_{\mu\beta}(k) + \frac{1}{\Omega^2} \iint d\mathbf{\Omega}_1 d\mathbf{\Omega}_2 \frac{\rho^V}{\Omega} \int d\mathbf{\Omega}_3 \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{3\mu}(\mathbf{\Omega}_3)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\nu}(\mathbf{\Omega}_1)} \\ &\quad \times h^{VV}(k, \mathbf{\Omega}_3, \mathbf{\Omega}_2) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\mathbf{\Omega}_2)} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{1\alpha}(\mathbf{\Omega}_1)} \\ &= \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \omega_{\alpha\nu}(k) \omega_{\mu\beta}(k) + \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{\Omega}_1 e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{l}_{1\nu}(\mathbf{\Omega}_1) - \mathbf{l}_{1\alpha}(\mathbf{\Omega}_1))} \\ &\quad \times \frac{\rho^V}{\Omega^2} \iint d\mathbf{\Omega}_2 d\mathbf{\Omega}_3 h^{VV}(k, \mathbf{\Omega}_3, \mathbf{\Omega}_2) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{3\mu}(\mathbf{\Omega}_3)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}_{2\beta}(\mathbf{\Omega}_2)} \\ &= \sum_{\mu\nu} \tilde{c}_{\mu\nu}^{VV}(k) \omega_{\alpha\nu}(k) \{ \omega_{\mu\beta}(k) + \rho^V h_{\mu\beta}^{VV}(k) \} \end{aligned} \quad (110)$$

(110) の右辺の中括弧内の量は溶媒感受率 (solvent susceptibility) と呼ばれる。

$$\chi_{\alpha\gamma}(k) = \omega_{\alpha\gamma}(k) + \rho_{\alpha} h_{\alpha\gamma}(k) \quad (111)$$

この量は、後の節で紹介する 3D-RISM 方程式のインプットとして使用される。

1.3 3D-RISM 方程式

(110) 式の 1D-RISM 方程式では、問題にしている分子間の相関について、分子を相互作用サイトの集合とみなし、サイト-サイト間の動径分布関数で扱うのであった。しかし、2つの分子の両方を配向平均することで、複雑な形状を持つ溶質周りの溶媒の分布を極端に均一化してしまうという問題点が指摘されており、異方性を持つ分子に対する適用は難しかった。そこで、溶媒側だけ配向平均をとり、溶質分子は3次元ユークリッド空間上に固定するという方法が提案された。これが 3D-RISM 法 [?, ?] における重要な点である。溶質周りの溶媒分子の古典的な密度は、本節で議論する 3D-RISM 方程式によって得られる。

無限希釈の溶液系、すなわち溶質が一つで、その他は無数の溶媒が存在する系を考える。すると、(92) の OZ 方程式を、純溶媒系に対する方程式 (104) と、溶質-溶媒に対する方程式に分割することが許される。

$$h^{UV}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = c^{UV}(R_{12}, \Omega_1, \Omega_2) + \frac{\rho^V}{\Omega} \int d\mathbf{R}_3 d\Omega_3 c^{UV}(R_{13}, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(R_{32}, \Omega_3, \Omega_2) \quad (112)$$

上式をフーリエ変換すると、

$$h^{UV}(k, \Omega_1, \Omega_2) = c^{UV}(k, \Omega_1, \Omega_2) + \frac{\rho^V}{\Omega} \int d\Omega_3 c^{UV}(k, \Omega_1, \Omega_3) h^{VV}(k, \Omega_3, \Omega_2) \quad (113)$$

となる。溶質に対しては上つき添字 U を記した。

(113) を出発点として、以下で定義するような関数の射影を用いて、3D-RISM 方程式を導く。(102)、(103) では、2つの分子の配向平均を取った。ここでは、溶質の配向 Ω_1 は残したまま、溶媒の配向 Ω_2 のみ平均をとる。

$$\phi_{\beta}(r, \Omega_1) = \frac{1}{\Omega} \int \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)|, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_2 \quad (114)$$

$$\phi_{\beta}(k, \Omega_1) = \frac{1}{\Omega} \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)} \phi(k, \Omega_1, \Omega_2) d\Omega_2 \quad (115)$$

ここで、 r は溶質上のあるサイトから溶媒上のサイト β へのベクトルの大きさを表し、 Ω_1 は溶質分子の配向を表す。また、 $\mathbf{l}_{2\beta}(\Omega_2)$ は、溶媒の配向が Ω_2 のときの、溶媒分子の中心位置に対するサイト β の相対位置である。

直接相関関数に対し、(106) 式のような仮定をここでも用いる。

$$c^{UV}(1, 2) = \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)) \quad (116)$$

$$\begin{aligned} c^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) &= \int d\mathbf{R}_2 c^{UV}(1, 2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} \\ &= \sum_{\gamma} \int d\mathbf{R}_2 \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2))} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)} \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)} \end{aligned} \quad (117)$$

(117) の両辺に (115) の積分を施すと、

$$\frac{1}{\Omega} \int c^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_2) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} d\boldsymbol{\Omega}_2 = \frac{1}{\Omega} \int \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} d\boldsymbol{\Omega}_2 \quad (118)$$

よって、

$$\begin{aligned} c_{\beta}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_2)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} d\boldsymbol{\Omega}_2 \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \frac{\sin(k|\mathbf{l}_{2\beta} - \mathbf{l}_{2\gamma}|)}{k|\mathbf{l}_{2\beta} - \mathbf{l}_{2\gamma}|} \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \omega_{\gamma\beta}(k) \end{aligned} \quad (119)$$

(113) を (115) により射影すると、3D-RISM 方程式が得られる。

$$\begin{aligned} h_{\beta}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) &= c_{\beta}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) + \frac{1}{\Omega^2} \int d\boldsymbol{\Omega}_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} \rho^V \int d\boldsymbol{\Omega}_3 c^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1, \boldsymbol{\Omega}_3) h^{VV}(k, \boldsymbol{\Omega}_3, \boldsymbol{\Omega}_2) \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \omega_{\gamma\beta}(k) + \frac{1}{\Omega^2} \int d\boldsymbol{\Omega}_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} \rho^V \int d\boldsymbol{\Omega}_3 \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{3\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_3)} h^{VV}(k, \boldsymbol{\Omega}_3, \boldsymbol{\Omega}_2) \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \omega_{\gamma\beta}(k) + \sum_{\gamma} \rho^V \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \frac{1}{\Omega^2} \iint d\boldsymbol{\Omega}_3 d\boldsymbol{\Omega}_2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{2\beta}(\boldsymbol{\Omega}_2)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}_{3\gamma}(\boldsymbol{\Omega}_3)} h^{VV}(k, \boldsymbol{\Omega}_3, \boldsymbol{\Omega}_2) \\ &= \sum_{\gamma} \tilde{c}_{\gamma}^{UV}(k, \boldsymbol{\Omega}_1) \{ \omega_{\gamma\beta}(k) + \rho^V h_{\gamma\beta}^{VV}(k) \} \end{aligned} \quad (120)$$

ここで、 $\chi_{\gamma\beta}^{VV} = \omega_{\gamma\beta}(k) + \rho^V h_{\gamma\beta}^{VV}(k)$ はバルクの溶媒感受率であり、1D-RISM により得られる。

1.4 Kovalenko-Hirata closure

1D-RISM と方程式 3D-RISM 方程式は、2つの未知関数 h と c を含むため、方程式を閉じるためには h と c に関する別の関係式を与える必要がある。この関係式は closure と呼ばれるのだが、厳密な形の closure はわかっていないため、経験的な近似式で与えてやる必要がある。代表的なものに HyperNetted-Chane (HNC) closure と Percus-Yevick (PY) closure がある。HNC 近似は、RISM 理論と組み合わせて用いられた [?]

粒子の配向の自由度を考慮した、HyperNetted-Chane closure は以下のように与えられる。

$$g^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) = \exp[-\beta u^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) + h^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2) - c^{UV}(r_{12}, \Omega_1, \Omega_2)] \quad (121)$$

また、3D-RISM 理論との組み合わせもなされた [?]

$$g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) = \exp[-\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - c_\gamma^{UV}(\mathbf{r})] \quad (122)$$

しかし、HNC 式では、ポテンシャル u_γ^{UV} が非常に深い引力型だと、 g_γ^{UV} が発散してしまう問題が指摘されていた。そこで、Kovalenko と Hirata により、

$$g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \exp[-\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - c_\gamma^{UV}(\mathbf{r})] & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \leq 0) \\ 1 - \beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) > 0) \end{cases} \quad (123)$$

のように、 $g_\gamma^{UV} > 1$ の領域においては (122) を線形化する方法が提案された。この関係式は Kovalenko-Hirata (KH) closure と呼ばれており、これにより $g_\gamma^{UV} > 1$ の領域における u_γ^{UV} による g_γ^{UV} の発散を回避することができる。

1.5 溶質-溶媒間相互作用

前述の RISM 方程式と closure は、予め与えられた分子間 (1D-RISM であれば溶媒-溶媒間、3D-RISM であればそれに加えて溶質-溶媒間) 相互作用の元で解かれる。従って、RISM 法では、分子間の相互作用を予め入力として与えておく必要がある。3D-RISM では、溶質分子は DFT といった量子力学に基づく電子状態計算により扱われるが、溶質-溶媒間相互作用は、ある種 RISM と DFT の橋渡しの役割を持つと言える。

溶媒サイト-溶媒サイト間のポテンシャルは、Lenard-Jones (LJ) ポテンシャルと点電荷の静電ポテンシャルで与えられる。

$$u_{\alpha\gamma}^{VV}(r) = 4\sqrt{\epsilon_\alpha\epsilon_\gamma} \left[\left\{ \frac{(\sigma_\alpha + \sigma_\gamma)/2}{r} \right\}^{12} - \left\{ \frac{(\sigma_\alpha + \sigma_\gamma)/2}{r} \right\}^6 \right] + \frac{q_\alpha q_\gamma}{r} \quad (124)$$

ここで、 ϵ_α と σ_α は LJ パラメータであり、 q_α は電荷量を表す。これらのパラメータは溶媒上の各

サイトに対して定義される。また、溶質がつくる溶媒上のサイト α でのポテンシャルは、

$$u_{\alpha}^{UV}(\mathbf{r}) = \sum_A 4\sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_A} \left[\left\{ \frac{(\sigma_{\alpha} + \sigma_A)/2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right\}^{12} - \left\{ \frac{(\sigma_{\alpha} + \sigma_A)/2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right\}^6 \right] - q_{\alpha}v_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) \quad (125)$$

である。第一項はLJポテンシャルであり、 ϵ_A と σ_A は溶質の各原子Aに対するLJパラメータであり、和は溶質の全原子にわたってとられる。また、第二項は静電ポテンシャルであり、 $v_{\text{DFT}}(\mathbf{r})$ は

$$v_{\text{DFT}}(\mathbf{r}) = \left(\int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \quad (126)$$

により与えられる。

直接相関関数は、長距離において以下のような振る舞いをする事が知られている。

$$c^{UV}(\mathbf{R}_2, \mathbf{\Omega}_2) \approx -\beta u^{UV}(\mathbf{R}_2, \mathbf{\Omega}_2) \quad (127)$$

故に、直接相関関数は短距離部分 $c_{\beta}^S(\mathbf{r})$ と溶質-溶媒ポテンシャルの長距離部分に分解できる。

$$c_{\beta}(\mathbf{r}) = c_{\beta}^S(\mathbf{r}) - \beta u_{\beta}^L(\mathbf{r}) \quad (128)$$

ここで、 $u_{\beta}^L(\mathbf{r})$ は次式により定義される。

$$u_{\beta}^L(\mathbf{g}) \equiv -q_{\beta}v_{\text{DFT}}(\mathbf{g}) \exp\left(-\frac{g^2\tau^2}{4}\right) \quad (129)$$

1.6 過剰化学ポテンシャル

N 個の溶媒分子が存在する系を考える。 i 番目の溶媒分子の位置と配向を表す座標をまとめて \mathbf{r}_i で表すことにする。また、溶質分子は一つのみ存在し、かつ原点に固定されているとする。このとき、溶媒-溶質相互作用 $\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i)$ を系に可逆的に導入するのに伴う自由エネルギー変化 $\Delta\mu_{\text{solv}}$ は、

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\mu_{\text{solv}} &= \ln \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta\left\{\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} u^{VV}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right\}\right]}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta\sum_{i<j} u^{VV}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\right]} \\ &= \ln \left\langle \exp\left[-\beta\left\{\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i)\right\}\right] \right\rangle_0 \end{aligned} \quad (130)$$

と表される。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$ は純溶媒系のみで統計平均をとることを意味する。ここで、溶媒・溶質間の相互作用の強度を決める結合定数として λ を導入する。また、結合定数が λ のときの溶媒-溶質相互作用を $u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ と表すことし、次のような積分経路をとる。

$$u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) = u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda = 0) + \lambda \left(u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda = 1) - u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda = 0) \right) \quad (0 \leq \lambda \leq 1) \quad (131)$$

ここで、 $u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda = 1) = u_\gamma^{UV}(\mathbf{r})$ 、 $u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda = 0) = 0$ のようにおく。つまり、 $\lambda = 0$ は溶媒-溶質間の相互作用が全く無い状態、即ち純溶媒系を表し、一方で $\lambda = 1$ は溶媒-溶質間の相互作用を完全に導入した状態、即ち対象としている溶媒-溶質系を表す。このように積分経路をとると、

$$\begin{aligned} -\beta\Delta\mu_{\text{solv}} &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \ln \left\langle \exp\left[-\beta\left\{\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0 \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{\left\langle -\beta \frac{d}{d\lambda} \sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda) \exp\left[-\beta\left\{\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0}{\left\langle \exp\left[-\beta\left\{\sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda)\right\}\right] \right\rangle_0} \\ &= \int_0^1 d\lambda \left\langle -\beta \frac{d}{d\lambda} \sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda) \right\rangle_\lambda \end{aligned} \quad (132)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_\lambda$ は、 $u^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ という溶媒-溶質相互作用の存在下において統計平均をとることを意味する。ここまでの議論は、分子間相互作用が二体的でなく、多体的であっても成り立つ。さら

に式変形を進めると、

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_{\text{solv}} &= \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{d}{d\lambda} \sum_i u^{UV}(\mathbf{r}_i; \lambda) \right\rangle_\lambda \\
&= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{du^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle_\lambda \\
&= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{du^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \rho^V(\mathbf{r}; \lambda) \\
&= \rho^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{du^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} g^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)
\end{aligned} \tag{133}$$

となる。上の3行目は Kirkwood の charging 式と呼ばれる。3行目から4行目では、動径分布関数 $g^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ の定義を使って書き直した。

サイト-サイト間の動径分布関数 $g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ を用いて表すと、

$$\Delta\mu_{\text{solv}} = \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \frac{\partial u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{\partial \lambda} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \tag{134}$$

である。この charging 式を出発点にして、3D-RISM-KH における過剰化学ポテンシャルを導出する。まずは、charging 式を以下のように書き直す。

$$\Delta\mu_{\text{solv}} = \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \tag{135}$$

ここで、KH closure を用いて、結合パラメータに関する積分を解析的に行うことを試みる。

$$g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) = \begin{cases} \exp[-\lambda\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) - c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)] & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \leq 0) \\ 1 - \lambda\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) - c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) > 0) \end{cases} \tag{136}$$

(148) を λ で微分すると、

$$\frac{dg_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} = \begin{cases} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \left(-\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + \frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right) & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \leq 0) \\ -\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + \frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) > 0) \end{cases} \tag{137}$$

$h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \leq 0$ の場合について、さらに整理する。左辺と右辺第一項を移項し、 $h = g - 1$ の関係

を用いて書き直すと、

$$\begin{aligned}
\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) &= g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \left(\frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right) - \frac{dg_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \\
&= \left(h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) + 1 \right) \left(\frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right) - \frac{dg_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \\
&= h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} + \frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dg_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \\
&= \frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} + \frac{d}{d\lambda} \{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) - g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\} \\
&= \frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \tag{138}
\end{aligned}$$

$h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) > 0$ の場合についても同様に書き直す。両辺に $g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)$ をかけて移項すると、

$$\begin{aligned}
\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) &= g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \left(\frac{dh_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dg_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right) \\
&= \left(h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) + 1 \right) \left(-\frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} + \frac{d}{d\lambda} \{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) - g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\} \right) \\
&= -h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \tag{139}
\end{aligned}$$

(138) と (139) は、ヘビサイドの階段関数 $\Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda))$ を用いて、まとめて書くことができる。

$$\beta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) = \frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \left[\{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 \Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)) \right] - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \tag{140}$$

これを (135) に代入すると、

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_{\text{solv}} &= \beta^{-1} \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \left[\{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 \Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)) \right] \right. \\
&\quad \left. - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right] \\
&= \beta^{-1} \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \left[\{h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 \Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)) \right] - \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right] \\
&\quad + \beta^{-1} \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \left[-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{dc_\gamma^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)}{d\lambda} \right] \tag{141}
\end{aligned}$$

ここで、第二項の積分について、3D-RISM 方程式を用いると、

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{\gamma} \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \\
&= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{\gamma} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' c_{\alpha}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \chi_{\alpha\gamma}^{VV}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \\
&= \sum_{\gamma} \int d\mathbf{r} h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \frac{\partial}{\partial \lambda} c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)
\end{aligned} \tag{142}$$

のように変形でき、 λ に関する積分が実行可能な形にもちこめる。これより、KH closure を用いた過剰化学ポテンシャルの表式が得られる。

$$\begin{aligned}
\Delta\mu_{\text{solv}} &= \beta^{-1} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^V \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{1}{2} \{h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)\}^2 \Theta(-h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda)) - c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \right] \\
&\quad - \beta^{-1} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^V \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{1}{2} h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) \right] \\
&= \beta^{-1} \sum_{\gamma} \rho_{\gamma}^V \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \{h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r})\}^2 \Theta(-h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r})) - c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} h_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}) c_{\gamma}^{UV}(\mathbf{r}) \right]
\end{aligned} \tag{143}$$

1.7 3D-RISM-SCF

RISM 法を電子状態計算と組み合わせることで、溶液中における分子の電子状態を求める方法は RISM-SCF 法と呼ばれ、天能らにより、量子化学計算を RISM と組み合わせる理論が考案された [?]. その後、この方法は 3D-RISM と電子状態計算を組み合わせる 3D-RISM-SCF 法 [?] に拡張された。この方法で重要な点は、溶媒による平均的な静電ポテンシャルを、Kohn-Sham 法における有効ポテンシャルに含めることである。

Helmholtz の自由エネルギーは、

$$A[n, \{\rho_{\gamma}\}] = E[n] + \Delta\mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_{\gamma}\}] \tag{144}$$

で与えられる。ここで、 $E[n]$ は (??) で与えられた電子系の全エネルギー汎関数であり、 $\Delta\mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_{\gamma}\}]$ は過剰化学ポテンシャルである。 $\rho_{\gamma}(\mathbf{r})$ は、溶媒分子サイト γ の密度分布 (density distribution) である。自由エネルギー汎関数 $A[n, \{\rho_{\gamma}\}]$ が最小となる必要条件から、溶媒-溶質相互作用の存在化での KS 方程式が得られる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{solv}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{145}$$

ここで、 $v_{\text{solv}}(\mathbf{r})$ は溶媒により生み出される静電ポテンシャルである。

$$v_{\text{solv}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta \Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (146)$$

$v_{\text{solv}}(\mathbf{r})$ の具体的な表式を求める。 $\Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}]$ の変分をとると、

$$\delta \Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}] = \beta^{-1} \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int d\mathbf{r} \left[h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \delta h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r})) - \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \delta (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) c_\gamma^{UV}(\mathbf{r})) \right] \quad (147)$$

ここで、KH closure の変分をとると、

$$\delta g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) = \begin{cases} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \exp[-\beta \delta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + \delta h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r})] & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \leq 0) \\ -\beta \delta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) + \delta h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) & (h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) > 0) \end{cases} \quad (148)$$

のようになる。さらに書き換えると、

$$g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \beta \delta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) = h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \delta h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \Theta(-h_\gamma^{UV}(\mathbf{r})) - \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) - h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \quad (149)$$

となる。(147) の最後の項をまとめるために、3D-RISM 方程式を用いて以下の計算をすると、

$$\delta \left(\sum_\gamma \int d\mathbf{r} h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \right) = 2 \sum_\gamma \int d\mathbf{r} h_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \delta c_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \quad (150)$$

以上より、(125) の溶媒-溶質間の相互作用ポテンシャルの形を用いると、(147) は次のようになる。

$$\begin{aligned} \delta \Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}] &= \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int d\mathbf{r} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \delta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int d\mathbf{r} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \int \frac{\delta u_\gamma^{UV}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \sum_\gamma \rho_\gamma^V \int d\mathbf{r} g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \int \frac{q_\gamma}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (151)$$

故に、

$$\frac{\delta \Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}]}{\delta n(\mathbf{r}')} = \int d\mathbf{r} \sum_\gamma q_\gamma \rho_\gamma^V g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (152)$$

$$v_{\text{solv}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta \Delta \mu_{\text{solv}}[n, \{\rho_\gamma\}]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_\gamma q_\gamma \rho_\gamma^V g_\gamma^{UV}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (153)$$