

解 説

積分方程式理論による溶液熱力学量の計算

大場正春

(受取日：2003年1月27日，受理日：2003年2月18日)

Theoretical Estimations of Thermodynamic Quantities of Solutions by using the Integral Equation Theory

Masaharu Ohba

(Received January 27, 2003; Accepted February 18, 2003)

If we want to get the deep understandings for the behavior of thermodynamic quantities of solutions in connection with its microscopic structure, we must proceed to the collaboration of experimental study with theoretical ones. In this article, the outline of the integral equation theory of solutions is described, because the integral equation theory is the representative theory to describe the structure and thermodynamic properties of solutions on the same theoretical bases. At first, the basic properties of distribution functions are discussed. Next, the relations of thermodynamic quantities with the distribution functions and the integral equations on the distribution functions are summarized. Finally, calculated results are shown in the cases of excess enthalpies and partial molar enthalpies of binary mixtures as an example of an attempt to construct the intuitive image for the behavior of solutions on the rigorous theoretical basis.

1. はじめに

溶液物性を溶液構造との関わりで理解することは溶液化学の基本課題の一つである。溶液の微視的な振る舞いを理解するための実験としてはNMRやIRなどの測定が極めて有用であり、広汎に研究されているが、これらの測定では実験データの解析に様々な仮定が用いられており、その点に起因する困難な問題がある。一方、熱力学量は分子の構造や運動に関する全てのレベルの情報が同程度に詰まったものであり、その解釈は極めて困難で容易には熱力学量の挙動を分子レベルの直感的イメージと結びつけることはできない。しかしながら、熱力学量は実験が適切に行われている限り、そのデータの意味は明解で、極めて信頼に足る情報を提供するものである。従って、厳密な理論的立場から熱力学量の挙動を解析することは溶液化学の発展に

極めて重要な意味を持っている。

液体や溶液の熱力学量に関する統計力学理論は1930年代のLennard-Jones DevonshireのCell Theoryおよび電解質溶液に対するDebye-Huckel Theory以来の長い歴史を持っており、現在なお発展途上の分野である。現在使われている理論は大きく二つに分類でき、その一つは主に化学工学などの分野で物性推算に使われているFree Volume概念に基づく理論であり、もう一つは分布関数を液体の構造を表現する最も基本的な量と考えて理論の中心に据える分布関数理論である。第一にあげた理論は物性推算には極めて有効な理論ではあるがその理論的基礎には曖昧なものがあり、真にその現象の分子論的意味をつかもうとするときには十分満足できるものではない。一方、分布関数理論は統計力学的にはっきり基礎づけられたものであり、分子間相互作用と液体構造および熱力学量を総体として統一的

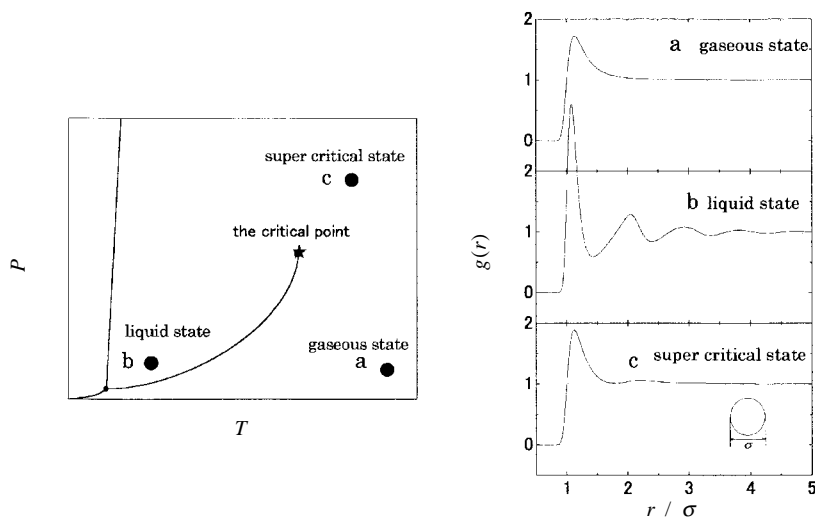


Fig.1 The shapes of radial distribution functions at three typical states. The radial distribution functions are calculated by the PY integral equation. The calculated states are represented by three points in the left figure.

に議論することのできる理論体系である。分布関数理論はこれまでその厳密性の故に直感的理解が難しく、また現実の複雑な系に適用する際には様々な困難があった。しかしながら、最近ではRISM理論の発展やシミュレーションとの連携などによってかなり複雑な系にまで適用可能になってきた。

分布関数理論が溶液化学の世界で使われるようになって既に30年以上たっているが、必ずしも基礎概念は十分理解されているとは言えないので、本稿では基礎概念の解説を主な目的とする。最初に液体構造記述の手段としての分布関数の定義とその意味について触れた後、分布関数と熱力学量の関係について簡単にまとめる。次に、理論的に分布関数を求める方法として、主に積分方程式理論について述べる。ここまでで理論の大筋は述べたことになるので一度理論の特徴と問題点について整理し直し、そこで明らかになった問題の解決方法について議論する。

2. 液体の構造と分布関数¹⁾

液体や気体は固体と違って分子配置が不規則であり、その位置関係も常に変化している。そのため、液体構造という言葉に固体の結晶構造のようなはっきりした意味を持たせることはできず、分子の配置に関する情報は確率的に捉えるほか無いことになる。そのための道具が分布関数、または相関関数である。分布関数にはその情報の縮約の程度の大きなものから順に一体分布関数、二体分布関数、三体分布関数等々がある。 n 体分布関数 $\rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}^{(n)})$ は(1)式で定義される量である。

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \dots, \mathbf{r}^{(n)}) = \sum_i \dots \sum_j \dots \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \dots \delta(\mathbf{r}^{(n)} - \mathbf{r}_k) \quad (1)$$

ここで \dots はアンサンブル平均を、 \mathbf{r}_i は i 番目の分子の位置を表す。また、 $\delta(\mathbf{r})$ は3次元でのディラックの δ 関数である。一体分布関数 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ は位置 \mathbf{r} に分子中心が存在する相対確率を表し、界面での吸着量などを議論するときには最も重要な関数であるが、均一系では $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho$ (ρ は数密度)となるため、バルクの物性を議論するときには特に興味のある量ではない。二体分布関数 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は位置 \mathbf{r} と、 \mathbf{r}' と同時に分子中心が存在する相対確率を表している。均一系では二点間の距離 $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ だけの関数であり、動径分布関数 $g(r)$ と次の関係がある。

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2 g(r) \quad (2)$$

通常の溶液の熱力学量に関する議論で最も重要な役割を果たすのがこの動径分布関数なので、その性質と意味することを次に簡単に考えてみよう。

まず初めに、 $g(r)$ の基本的性質について確認しておこう。 $g(r)$ は一つの分子の中心から距離 r の所に第二の分子の中心が存在する相対確率を表し、完全に相関がないときには1になるように規格化されている。従って、 $\rho g(r)$ は注目している分子の中心から距離 r 離れたところでの局所数密度を表すことになる。Fig.1に動径分布関数の概形を示した。aは気体状態の $g(r)$ であり、振動構造を示さず $r = 1$ 付近でいったん1より大きくなった後単調に1に漸近している。これは、希薄気体では三分子以上が同時に接近することはほと

んどなく、二分子間の相互作用 $u(r)$ だけを考えれば良いので、 $g(r) = e^{-\beta u(r)}$ となるためである。ここで $\beta = 1/k_B T$, k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。なお、理想気体では $u(r) = 0$ なので、全ての距離で $g(r) = 1$ である。b は三重点近傍での $g(r)$ であり、高密度流体の $g(r)$ の典型的な形である。このとき $g(r)$ は r の小さなところで数回の振動を示した後振動しながら 1 に漸近している。これは液体中では分子間には短距離相関はあるが遠距離相関はないことを示している。c は臨界点近傍の超臨界流体での $g(r)$ である。この時の $g(r)$ は a, b の中間的な挙動を示している。このような動径分布関数の典型的な変化の様子は剛体球流体の $g(r)$ で基本的に表現でき、 $g(r)$ の性質は第一義的には分子間の反発力と数密度で決定されることが知られている。気体状態（低密度流体）から超臨界流体（中密度流体）を経て液体状態（高密度流体）へと状態を変化させたとき、動径分布関数は a から c を経て b へと連続的に変化するが、これは数密度が大きくなるに従って気体状態での二体衝突に加えて三体、四体、... と多体衝突が重要になってくるためである。

では、高密度流体で $g(r)$ に振動構造が表れてくる理由について考えてみよう。まず、平均力のポテンシャル $W(1,2)$ を次式で定義する。

$$W(1,2) = -k_B T \ln g(1,2) \text{ or } g(1,2) = \exp\{-\beta W(1,2)\} \quad (3)$$

なお、引数 1,2 は分子 1 と 2 の位置を表すこととする。この $W(1,2)$ を用いると、分子 1, 2 が位置 1,2 に存在するときに分子 1 に働く平均力は $-\nabla_1 W(1,2)$ で表される。ここで、 $\nabla_1 = (\nabla_{x_1}, \nabla_{y_1}, \nabla_{z_1})$ は分子 1 の位置座標に関するハミルトン演算子である。この平均力は分子 2 からの直接の力 $-\nabla_1 u(1,2)$ と分子 2 以外の全ての分子からの力の和なので、分子 1, 2 が位置 1,2 に存在するという条件の下で位置 3 に第 3 の分子が存在する確率を表す分布関数を $g^{(1)}(3;1,2)$ とすると、分子 1 に働く力は

$$-\nabla_1 W(1,2) = -\nabla_1 u(1,2) + \int \{-\nabla_1 u(1,3)\} \rho g^{(1)}(3;1,2) d\mathbf{3} \quad (4)$$

と表される。(4)式の右辺第 2 項は分子 1, 2 が位置 1,2 に存在するという条件の下でそれ以外の分子が分子 1 に及ぼす力の総和である。 $g^{(1)}(3;1,2)$ はその物理的意味から、3 体分布関数と

$$g^{(1)}(3;1,2) = \frac{g^{(3)}(1,2,3)}{g(1,2)} \quad (5)$$

の関係がある。(3)-(5)式をまとめると、

$$\int \{-\nabla_1 u(1,3)\} \frac{\rho g^{(3)}(1,2,3)}{g(1,2)} d\mathbf{3} \quad (6)$$

となる。この式から 2 体分布関数を求めるためには 3 体分布関数が必要であることが分かる。同様に 3 体分布関数は 4 体分布関数によって、4 体分布関数は 5 体分布関数によって決まるというふうに、分布関数は低次の分布関数から高次の分布関数まで連鎖的に関連しあっている。このことを Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon (BBGKY) のヒエラルキーという。²⁾ 等方均一流体では分子 1 に働く力の分子 1 と 2 の中心を結んだ方向以外の成分は 0 となるので、分子 1, 2 の中心間の距離を r_{12} とすると(4)式は、

$$\frac{dw(r_{12})}{dr_{12}} = \frac{du(r_{13})}{dr_{13}} \cos \vartheta \rho g^{(1)}(3;1,2) d\mathbf{3} \quad (7)$$

となる。この式で $w(r) = W(r) - u(r)$ である。また、角度 θ は分子 1, 2 を結ぶ直線と分子 1, 3 を結ぶ直線のなす角である。

(7)式を基にして多体効果によって剛体球流体の動径分布関数に振動が生じる様子を調べてみよう。剛体球では分子は接触したときだけ無限に強い反発力が働き、離れているときには全く力は働かない。従って、剛体球流体では分子 1, 2 間の距離が剛体球直径(σ)より大きいときには、 $W(r) = w(r)$ である。言い換えると、剛体球流体の平均力のポテンシャルは全て多体効果によるものであり、動径分布関数の振動構造も多体効果のみによって生じるということである。それでは分子 1, 2 が接近しているとき、少し離れているとき、遠く離れているときの三つの場合について具体的に考えてみよう。Fig.2 にこの三つの場合の分子 1 に働く力の様子を模式的に示した。最初に分子 1 と 2 が十分離れている場合 Fig.2(c) について考えよう。この時には分子 1 の近くまでは分子 2 の影響は及んでいないので、分子 1 に衝突する分子は平均的には完全に等方的であり、分子 1 に作用する平均力は 0 である。したがって、 $r \gg \sigma$ で $g(r) = 1$ である。次に、二つの分子が接近しているときについて考えよう。Fig.2(a) から分かるように、分子 2 が近くに存在するために、分子 1 の表面に第 3 の分子が衝突できない領域が存在する。Fig.2(a) で灰色に塗ってあるところがこの領域である。このため、結果として分子 1 は分子 2 の方向に力を受けることになる。よって、 $r \approx \sigma$ では $g(r) > 1$ となる。この効果を近似的に見積もってみよう。まず、第 0 近似として、分子 1 の回りでの局所数密度 $\rho g^{(1)}(3;1,2)$ をバルクでの数密度 ρ に等しいとしよう。このとき、 $r_{13} = \sigma$ でだけ分子間に力が働くことを考慮に入れると(7)式の右辺は簡単に積分でき、最終的には(3)式から

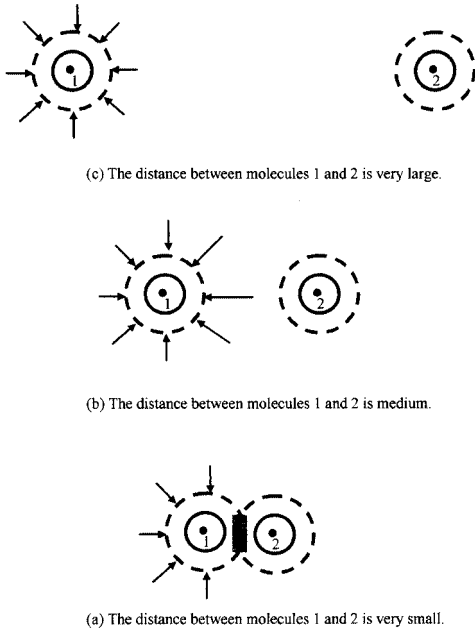


Fig.2 The relationship of the force acting on the molecule 1 with the distance between molecules 1 and 2. The solid circles and the broken circles represent the hard spheres and the excluded spheres, respectively. Arrows around the molecule 1 represent the averaged force acting on the molecule 1 induced by the collision of molecules other than molecules 1 and 2 against molecule 1.

$$g(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma \\ \exp\{y\phi(r)\}, & \sigma < r < 2\sigma \\ 1, & 2\sigma < r \end{cases} \quad (8)$$

ここで、 $\phi(r) = \{(\frac{r}{\sigma})^3 - 12(\frac{r}{\sigma})^2 + 16\}/2$, $y = \pi\rho\sigma^3/6$ である。この結果から、確かに分子1と2が接近しているときには $g(r) > 1$ となり、二つの分子が近くにあるときには分子同士が接近する傾向がある、すなわち引力が働くことが分かる。分子2と3の間にも(8)式の相関があると考えると(7)式の右辺を再度計算し直すと、第1近似の $g(r)$ が求められ、 $r < \sigma$ では(8)式より更に $g(r)$ の値が大きくなることを示すことができる。最後に、二つの分子が少し離れているときを考えてみよう。分子3が分子1と2の間付近にあるときは $g(2,3)$ が(8)式の効果で大きくなっているが、分子2と反対側にあるときにはこの効果は小さいため、分子1の周りの局所数密度は分子2に面している方が反対側に比べて大きくなる。このため、結果として分子1に働く平均力は分子1を2から遠ざける方向、すなわち斥力として働くことになる。このような考察を進めることによって、剛体球の

排除体積効果だけから動径分布関数に振動構造が生じることが理解できる。

3. 積分方程式理論による溶液熱力学量の計算

3.1 熱力学量と分布関数

分布関数と熱力学量の関係について代表的なものだけを挙げる。関係式の誘導は省略する。まず最初に内部エネルギーと圧力について考える。内部エネルギー U は系のハミルトニアン H のアンサンブル平均で与えられる。

$$U = \langle H \rangle = \langle KE \rangle + \langle VE \rangle \quad (9)$$

ここで、 KE , VE はそれぞれ運動エネルギーと相互作用エネルギーである。一粒子あたりの運動エネルギーの平均値 $\langle KE \rangle/N$ は、例えば単原子分子流体では、 $3k_B T/2$ である。分子間力が2体力の和で与えられ、3体力以上の多体力が無視できるとき、相互作用部分は

$$\langle VE \rangle/N = \left\langle \sum_{i>j} u(i,j) \right\rangle/N = \frac{\rho}{2} \int u(r)g(r)dr \quad (10)$$

となる。一方、圧力は

$$p = - \left(\frac{A}{V} \right)_{T,N} = \left\langle - \frac{H}{V} \right\rangle \quad (11)$$

と表され³⁾二体力近似の下ではいくらかの計算の後、次式を得る。なお、 A はヘルムホルツ自由エネルギーである。

$$p = \rho k_B T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i>j} r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r)dr \quad (12)$$

この式でも、内部エネルギーの場合と同様、第1項はハミルトニアン H の運動エネルギー項のアンサンブル平均であり、第2項は相互作用のアンサンブル平均に由来する項である。これらの式を多成分系に拡張するのは容易である。

以上の二つの式は力学量のアンサンブル平均として定義される熱力学量に関する関係式であり、物理的意味を捉えやすい形をしている。熱力学量と分布関数の関係を表す式にはこれ以外に揺らぎの考察に基づいたKirkwood-Buff理論⁴⁾による一連の関係式がある。等温圧縮率 κ_T と部分モル体積 V_M の式を次に示す。

$$k_B T \kappa_T = \left(\sum_{M,N} \rho_M \rho_N \mathbf{B}^{-1}_{MN} \right)^{-1} \quad (13)$$

$$V_M = k_B T \kappa_T \sum_N \rho_N \mathbf{B}^{-1}_{MN} \quad (14)$$

$$\mathbf{B}_{MN} = \rho_M \delta_{MN} + \rho_M \rho_N \int \{g_{MN}(r) - 1\} dr \quad (15)$$

ここで、M,N は分子種を表す添字である。これらの式は次節で述べる直接相関関数 $c_{MN}(r)$ を用いると次式のようになる。

$$\rho_i \left(\frac{\beta p}{\rho_i} \right)_\beta = (k_B T k_T)^{-1} = \sum_M \rho_M \{ 1 - \sum_N \rho_N \int c_{MN}(r) dr \} \quad (16)$$

$$V_M = k_B T k_T \{ 1 - \sum_N \rho_N \int c_{MN}(r) dr \} \quad (17)$$

(13)式、(16)式は圧縮率方程式と呼ばれ、1成分系では次のような簡単な式となる。

$$\rho k_B T k_T = 1 + \rho \int \{ g(r) - 1 \} dr \quad (18)$$

$$\left(\frac{\beta p}{\rho} \right)_\beta = 1 - \rho \int c(r) dr \quad (19)$$

これらの式を組み合わせることで様々な熱力学量を分布関数から計算することができる。例えば、(10)式と(12)式からエンタルピーが求められる。ここで紹介した式以外にも、熱力学量と分布関数を結びつける式はあり、必要に応じて使い分けられている。特に、重要なものとして誘電率の式があり、長距離力と液体構造、熱力学量の関係について極めて興味深い微妙な問題があるが、ここでは省略する。

3.2 積分方程式

次に考えるべきことは、理論的に分布関数を求める方法である。これには、モンテカルロ法や分子動力学法もあり、コンピューターの能力が高くなった今日では極めて有力な方法であるが、ここではこれらの分子シミュレーション法とは全く異なった純理論的なアプローチの中心的な方法である積分方程式理論について簡単にまとめる。積分方程式理論の中心となるのはOrnstein-Zernike方程式

$$h_{MN}(r) = c_{MN}(r) + \rho \mathbf{h}_{MN}(r) \quad (20)$$

である。ここで、 $h_{MN}(r) = g_{MN}(r) - 1$ は全相関関数である。また、 \mathbf{c} 、 ρ 、 \mathbf{h} はそれぞれ $c_{MN}(r)$ 、 $\rho_M \delta_{MN}$ 、 $h_{MN}(r)$ を成分に持つ行列であり、相関関数の積は全てたたみ込み積分を表している。(20)式は直接相関関数 $c_{MN}(r)$ の定義式と考えることができる。全相関関数は二分子間の位置の相関を表しているが、直接相関関数はその名前から感じられるような二分子間の直接的な相関だけを表しているものではない。(20)式から分かるように、直接相関関数が与えられれば全相関関数が計算できる。その逆も同様である。すなわち、直接相関関数の持っている情報は全相関関数と同等である。

(20)式だけでは方程式は閉じておらず、全相関関数と直接相関関数の間に何か別の関係が無ければ方程式を解くこ

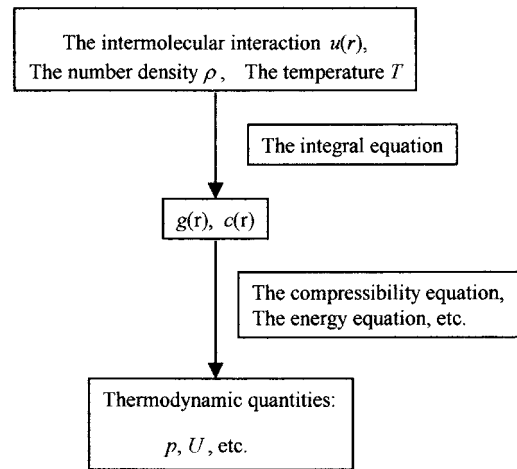


Fig.3 The outline of the procedure of the calculation of thermodynamic quantities by the integral equation theory.

とはできない。厳密な関係式はもちろん存在しないが、近似的な関係式は存在する。その代表的なものがPercus-Yevic (PY) 近似

$$c_{MN}(r) = g_{MN}(r) [1 - \exp\{\beta u_{MN}(r)\}] \quad (21)$$

とHypernetted Chain (HNC) 近似

$$c_{MN}(r) = g_{MN}(r) - \ln[g_{MN}(r) \exp\{\beta u_{MN}(r)\}] \quad (22)$$

である。(20)式と(21)式、または(22)式を組み合わせることで、全相関関数と直接相関関数に関して閉じた方程式が得られる。(20)式と(21)式の組み合わせはPY方程式、(20)式と(22)式の組み合わせはHNC方程式と呼ばれ、これらの方程式を解くことによって、与えられた数密度と温度について全相関関数を求めることができる。溶液構造と熱力学量に関する積分方程式理論の概略は以上の通りであり、その計算の手順はFig.3のようにまとめることができる。

3.3 多原子分子流体の積分方程式

積分方程式理論を現実の様々な系に適用するためには前節3.1、3.2に述べたことを多原子分子流体に適した形に拡張する必要がある。このための代表的な方法がChandlerら⁵⁾によって始められた相互作用点モデルに基づく積分方程式理論、いわゆるReference Interaction Site Model (RISM)理論である。なお、"Reference"という言葉は歴史的な産物であり、特に意味があるわけではない。この理論では分子を原子の集団と考え、分子間分布関数の代わりに原子間の分布関数をもとに理論が組み立てられる。この理論は

Ornstein-Zernike 方程式(20)を拡張する方法によって二通りに分かれるが、ここでは広く用いられている Site-Site Ornstein-Zernike (SSOZ) 方程式に基づいた理論を紹介する。SSOZ 式は

$$h_{\alpha M \gamma N}(r) = \omega c \omega_{\alpha M \gamma N}(r) + \omega c \rho h_{\alpha M \gamma N}(r) \quad (23)$$

である。ここで、 ω , c , h はそれぞれ分子内原子原子相関関数 $\omega_{\alpha M \gamma N}(r)$, 原子原子直接相関関数 $c_{\alpha M \gamma N}(r)$, 原子原子全相関関数 $h_{\alpha M \gamma N}(r)$ を成分に持つ行列である。また、行列 ρ の $\alpha M \gamma N$ 成分は $\rho_M \delta_{MN}$ である。ここで、 α , γ は原子の種類を表している。 $\omega_{\alpha M \gamma N}(r)$ は分子構造を表する関数であり、 M 種分子内での α 原子と γ 原子の間の距離を $l_{\alpha \gamma M}$ とすると、フーリエ変換は

$$\tilde{\omega}_{\alpha M \gamma N}(k) = \delta_{MN} \left\{ \delta_{\alpha \gamma} + (1 - \delta_{\alpha \gamma}) \frac{\sin k l_{\alpha \gamma M}}{k l_{\alpha \gamma M}} \right\} \quad (24)$$

である。(23)式も(20)式と同様、原子間直接相関関数 $c_{\alpha M \gamma N}(r)$ を定義する式と考えられる。この理論は(21)式、(22)式に対応する近似式を求める方法によって数種類に分けられる。理論的に根拠のはっきりした近似法は RISM-2 近似^{6,7)} と呼ばれるもので、(21)式、(22)式を導くときに用いる方法の一つである汎関数テイラー展開を多原子分子流体に適用して導かれる近似である。この近似は次に述べる RISM-1 近似のような理論的矛盾が無く誘電率も第1原理から計算できるという長所を持っており⁸⁾ 極性2原子分子流体の誘電率や溶媒和の問題に適用されている。⁹⁾ しかし、計算がかなりやっかいであり、しかも RISM-1 近似に比べて必ずしもいい結果をもたらさないことが多いため、今のところ広くは使われていない。RISM-1 近似は(21)式、(22)式をそのまま原子間相関関数の関係に持ち込むものであり^{5,10)} RISM-2 近似と違って理論的根拠はない。しかし、計算は簡便であり結果もかなりいいため最も広く使われている。よって、以下ではこの理論を紹介する。ただし、その性格上当然のことであるが、RISM-1 積分方程式は理論上の矛盾を含んでおり^{8,11)} このことを良く承知したうえで使う必要がある。

熱力学量と分布関数の関係についても前節に述べた式とほぼ同様の関係式が成立する。ただし、圧力方程式(12)は原子間動径分布関数では表すことができない。また、Kirkwood-Buff の式(13)、(14)、(15)は全相関関数 $h_{MN}(r)$ を $h_{\alpha M \gamma N}(r)$ に置き換えれば良い。このとき、分子種さえ同じであれば、どの原子間の全相関関数を用いても良い。これは分子の中心は一義的に定義されるものではなく、どこを中心と定めるかは任意であるためである。

多原子分子流体の最も簡単な系である等核二原子分子流体を例として RISM-1 積分方程式と得られる原子間動径分

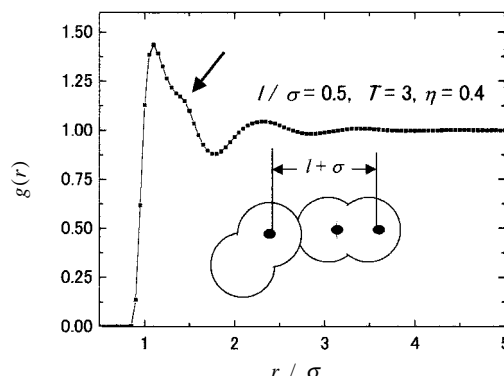


Fig.4 The atom-atom radial distribution function of the fluid composed of homo nuclear diatomic molecules.

布関数の特徴を以下に示そう。この系では、原子間動径分布関数は1種類しかないのでSSOZ式及び、RISM-1-PY 近似は以下ようになる。

$$\tilde{h}(k) = \tilde{\omega} \tilde{c} \tilde{\omega}(k) + \rho \tilde{\omega} \tilde{c} \tilde{h}(k) \quad (25)$$

$$c(r) = g(r) [1 - \exp\{\beta u(r)\}] \quad (26)$$

ここで、 $\tilde{\omega}(k) = \sin kl/kl$, l は結合距離である。原子間相互作用 $u(r)$ は Lennard-Jones 相互作用

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (27)$$

とする。(27)式で ϵ は相互作用パラメーター、 σ は原子の直径である。 $l = 0.5\sigma$ の場合について、(25)式、(26)式を解いた結果を Fig.4 に示した。Fig.4 に示された原子間動径分布関数は $r = \sigma + l$ の位置に、単原子分子流体の動径分布関数には存在しなかった肩が現れている。この肩が分子性液体の原子間動径分布関数の特徴である。これは図中に示した図から分かるように、二つの分子が接触しているとき $r < \sigma + l$ にもう一つの原子が必ず存在するために生ずるものである。分子中の原子数が増えると原子間動径分布関数は分子構造を反映してより複雑な構造になり、その解釈はかなり難しくなる。

3.4 積分方程式理論の問題点

実際上記の理論を使おうとするときには、三つの問題点がある。第一点は、積分方程式理論と通常の実験とで独立変数が異なっていることである。Fig.3 に示したように、積分方程式理論では状態を規定する変数は温度、数密度であり、指定された温度と数密度での圧力や内部エネルギーなどが計算されるのであるが、実験的研究では温度と圧力

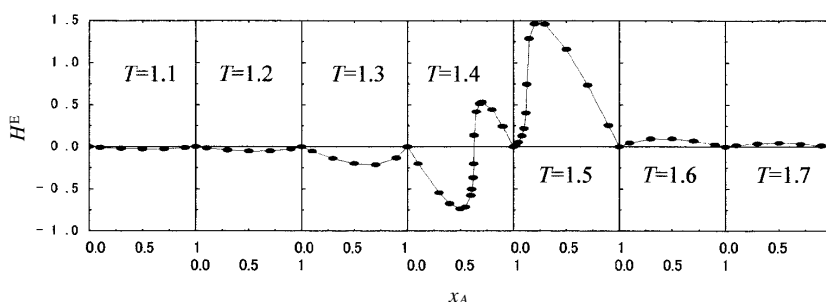


Fig.5 The temperature dependence of the excess enthalpies of two component Lennard Jones fluids at $P = 0.13$.¹³⁾

を指定しているような熱力学量を求めることが普通である。従って、この両者の間を橋渡しする方法が必要である。第二の問題は式が複雑で直感的イメージと結びつきにくいということである。例えば(13)式、(14)式から溶液構造と熱力学量との直感的な関係を見出すことが極めて困難なことは明らかであろう。また、力学量のアンサンブル平均から求められる(10)式、(12)式は確かに液体構造と熱力学量との関係を直接的に結びつけており、例えば、内部エネルギーの温度変化を考えると、数密度一定であれば(10)式から液体構造の変化と直接結びつけることができる。しかしながら、圧力一定で議論しようとするれば温度変化から来る寄与と、熱膨張に伴う効果とが複雑に絡み合ってしまった議論が複雑になってしまう。すなわち、第一、第二の問題は実は密接に関連しあっているのである。我々はこの2点を改善するための試みを進めてきているので、次節でその一部を紹介する。

第三の問題点は系の状態の確認が困難なことである。このためには、積分方程式理論を用いて系の相図を作成する必要がある。我々は現在その試みを進めており、2成分Lennard-Jones流体の気液平衡の相図を既に得ている¹²⁾が、紙数の都合上このことについては省略する。

4. 独立変数の変換とLJ流体への応用

実験と理論の独立変数を一致させるためには、原理的には実験の方から理論にあわせてもその逆であってもかまわないはずである。しかし、現実には実験結果を数密度と温度を変数とした記述に変換するためには圧縮率や膨張率などを広い範囲に渡って精密に測定する必要があり、かなり困難である。そこで、我々は実験にあわせて理論の独立変数を圧力と温度に変換する方法を考えた。独立変数を数密度から圧力に変換するのだから、鍵になるのは系の状態方程式である。相関関数で直接表現されている熱力学量に関しては、理論的に状態方程式が正確に求められていれば、その状態方程式を用いて、計算しようとしている圧力を与

える数密度を求め、その状態での熱力学量を求めればよい。その例として、2成分Lennard-Jones流体の過剰エンタルピーの計算結果をFig.5に示した。¹³⁾ なお、以下の記述では、温度 T と圧力 p は成分Aの相互作用パラメーター ϵ_{AA} 、 σ_{AA} で無次元化した値である。計算の手順は以下の通りである。

各組成での状態方程式を、圧縮率方程式を用いて温度と全数密度の関数として求め、目的とする温度、圧力を与える温度、全数密度を決定する。

ここで求めた全数密度から、その温度での体積の組成変化が求められる。

次に、決定された温度と全数密度での内部エネルギーをエネルギー方程式を用いて決定する。

先に求めた系の体積と合わせてエンタルピーの組成変化が求められる、最終的に過剰エンタルピーが計算される。

Fig.5に示した系では、各成分の臨界圧 p^c はほぼ等しく、 $p^c = 0.129$ である。また、臨界温度は $T_A^c = 1.32$ 、 $T_B^c = 1.52$ である。従って、計算した圧力は両成分の臨界圧よりわずかに大きく、温度は両成分の臨界温度より低いところから高いところまで変化している。 $T = 1.4, 1.5$ での過剰エンタルピーの値は極めて大きく、特異な形を示している。これは明らかにこの温度が両成分の臨界温度の間にあるためである。このような現象は実験的にも見出されており¹⁴⁾我々はこの計算結果を詳しく解析することから、この特異な現象の起こる原因が超臨界域における密度変化にあることを示すことができた。

エンタルピーのように相関関数で直接表現された量については以上の方法で計算すればいいが、定圧熱容量や部分モルエンタルピーのように微分量の場合にはもう少し工夫が必要になる。¹⁵⁾ 定圧熱容量を例としてこの理由を考えてみよう。積分方程式理論では体積と数密度を一定に保つ条件での温度変化は容易に実現できるが、求めたいのは圧力と物質質量(または分子数)を一定に保ったうえでの温度変化である。従って、この条件の違いを結びつける関係式が

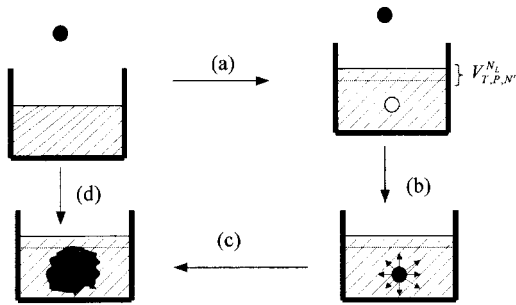


Fig.6 Schematic explanation for eq.(30).¹⁵⁾
 (a) The void space is made to insert the solute molecule. The volume change of this step is equal to the partial molar volume of solutes.
 (b) The solute molecule is inserted into the space made at the first step. Then, the solute molecule interacts with solvent molecules around its solute molecule.
 (c) The solvent structure is changed by the perturbation caused by the solute molecule.
 (d) The actual dissolution process.

必要となる。圧力微分や物質微分を必要とする量についても同様の問題が生じる。熱力学的考察からこれらの関係式は次のようになる。¹⁵⁾

$$F_{P,N}^T = F_{V,\rho}^T - \alpha_P Y, \quad F_{T,N}^P = \kappa_T Y, \\ F_{P,T,N}^{N_L} = (F_{T,V,\rho}^{\rho_L} - V_{P,T,N}^{N_L} \cdot Y) / V \quad (28)$$

$$Y = \sum_M \rho_M F_{T,V,\rho}^{\rho_M} - X, \quad X = \begin{cases} F, & F \text{ が示量変数の時} \\ 0, & F \text{ が示強変数の時} \end{cases}$$

ここで、 F は任意の熱力学量であり、上付の変数は微分する変数、下付の変数は微分するとき一定に保たれる変数である。また、 α_P , κ_T , $V_{P,T,N}^{N_L}$ は膨張率、等温圧縮率、部分モル体積である。例えば、部分モルエンタルピーであれば、(28)式の最後の式で、 $F = H$ とすればよい。動径分布関数は示強変数と考えることができるので、温度と圧力を一定に保って溶質を少量加えたときの溶液構造の変化は

$$g_{P,T,N}^{N_L}(r) = \{ g_{T,V,\rho}^{\rho_L}(r) - V_{P,T,N}^{N_L} \cdot \sum_M \rho_M g_{T,V,\rho}^{\rho_M}(r) \} / V \quad (29)$$

と表される。この式中の動径分布関数の数密度微分は積分方程式理論で計算することができるので、(29)式を用いることによって圧力一定で溶質を少量加えたときの溶液構造の変化を積分方程式理論から計算できることになる。例えば、無限希釈での溶媒分子間動径分布関数の溶質粒子数微分は溶質粒子の回りでの溶媒構造の変化を表している。これは溶媒と構造に関する情報を直接与えるものである。(28)

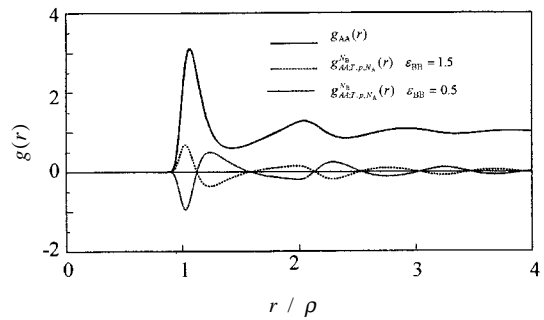


Fig.7 The energy parameter dependence of $g_{AA}^{N_B}(r)$ at $p = 0.1114$ and $T = 0.8$.¹⁵⁾

式、(29)式を用いると部分モルエンタルピーは

$$H_{T,P,N}^{N_L} = PV_{T,P,N}^{N_L} - \frac{V_{T,P,N}^{N_L}}{2} \sum_M \sum_N \rho_M \rho_N u_{MN}(r) g_{MN}(r) dr \quad (a) \\ + \sum_M \rho_M u_{LM}(r) g_{LM}(r) dr \quad (b) \\ + \frac{V}{2} \sum_M \sum_N \rho_M \rho_N u_{MN}(r) g_{MN}^{N_L}(r) dr \quad (c) \quad (30)$$

となる。この式はFig.6に示すような明瞭な直感的意味を持っている。つまり、実際の溶解過程は(a)~(c)の3段階に分けて考えることができるということである。(a)の過程は溶質粒子が溶液中にはいるための空間を作るものである。この効果は下線部(a)で表され、その第1項は体積変化の仕事、第2項は空間ができたための相互作用エネルギーの減少分である。(b)の過程は(a)の過程で生じた空間に溶質が入る過程である。この寄与は下線部(b)で表され、溶質溶媒間の相互作用エネルギーである。(c)の過程は溶質溶媒間相互作用のために生じた溶質の回りの溶媒構造の変化を表している。この描象は従来直感的に想像されていたものとはほぼ同じものであり、従来の考え方がほぼ妥当なものであったことを示している。ただし、従来の考えと全く同じではない。例えば、系の体積変化について従来であれば、(a)では溶質が入る大きさの穴を開け、最終的に(c)でもう一度体積が変化し、その合計が部分モル体積になるのだが、(30)式では(a)で既に部分モル体積だけの体積変化が取り入れられている。(30)式は厳密な理論式であり、従来の考えを完全に理論的に合理化しているわけではない。

では、2成分Lennard-Jones流体で、一方の成分が無限希釈の場合についてこの理論を適用した結果を以下に示そう。系は分子種AとBの混合系であり、Aは溶媒、Bは溶質である。相互作用パラメーターは溶媒分子については $\epsilon_{AA} = 1$, $\sigma_{AA} = 1$ とし、溶質分子の相互作用パラメーターを変化させ、

Table 1 Partial molar enthalpies of solute molecules at $p = 0.1114$, $T = 0.8$.¹⁵⁾

In this table, $U1$, $U2$ and $U3$ are the second, third and fourth terms of eq.(30), that is, $H_{T,p,N_A}^{N_B} = pV_{T,p,N_A}^{N_B} - U1 + U2 + U3$. The molar enthalpy of system 2 cannot be calculated by using the PY integral equation because the state of pure component B of system 2 at $p = 0.1114$, $T = 0.8$ is solid. Some mistakes are found in the table 2 of the reference 15. The values of this table is corrected ones.

system	Partial molar enthalpies of B					Molar enthalpies of B			H_B^E
	$H_{T,p,N_A}^{N_B}$	$pV_{T,p,N_A}^{N_B}$	$-U1$	$U2$	$U3$	H_B	pV_B	U_B	
1	- 5.80	0.130	5.93	- 11.86	0	- 5.80	0.130	- 5.93	0
2	- 9.95	0.0989	4.53	- 14.93	0.375				
3	- 0.41	0.172	7.86	- 7.90	- 0.543	- 0.237	0.516	- 0.754	- 0.18
4	- 5.67	0.219	10.02	- 15.09	- 0.82	- 5.76	0.222	- 5.98	0.09
5	- 5.70	0.0651	2.98	- 9.09	0.348	- 5.83	0.0668	- 5.90	0.13

system 1: $\epsilon_{BB} = 1.0$, $\sigma_{BB} = 1.0$, system 2: $\epsilon_{BB} = 1.5$, $\sigma_{BB} = 1.0$, system 3: $\epsilon_{BB} = 0.5$, $\sigma_{BB} = 1.0$,
 system 4: $\epsilon_{BB} = 1.0$, $\sigma_{BB} = 1.2$, system 5: $\epsilon_{BB} = 1.0$, $\sigma_{BB} = 0.8$

その効果を調べた。計算にはPY積分方程式を用いた。Fig.7に溶質の回りの溶媒構造の変化を表す分布関数 $g_{T,p,N_A}^{N_B}(r)$ に対する引力の効果を示した。計算した状態は三重点に比較的近い液体状態である。なお、 $\eta_A = \pi\rho_A\sigma_{AA}^3/6$ は溶媒の充填率である。実線は溶媒分子間の動径分布関数 $g_{AA}(r)$ 、破線は $\epsilon_{BB} = 1.5$ 、すなわち、溶質の引力が強い場合の $g_{T,p,N_A}^{N_B}(r)$ 、点線は $\epsilon_{BB} = 0.5$ 、すなわち、溶質の引力が弱い場合の $g_{T,p,N_A}^{N_B}(r)$ である。 $\epsilon_{BB} = 1.5$ の場合には動径分布関数と山と谷の位置が一致しており、 $\epsilon_{BB} = 0.5$ の場合には山と谷が完全に反対になっている。この結果は溶質の引力が強いときには溶質の回りの溶媒構造が強化され、溶質の引力が弱いときには逆に溶媒構造が弱められることを意味している。溶質Bの部分モルエンタルピーとその過剰量及び、それらを各種の寄与に分解したものをTable 1に示した。溶媒は計算した五つの系全てに共通で、Fig.7の場合と同じ状態である。system 1は溶質分子を溶媒分子と同じものにしたときの結果で、当然のことながら部分モルエンタルピーは純溶媒のモルエンタルピーと同じになっている。system 2では溶質は固体なので、溶質の純粋状態での計算はしていない。この表から部分モルエンタルピーに対する各寄与の中で $U3$ 、すなわち溶質分子の回りでの溶媒構造の変化の寄与は $U1$ 、 $U2$ それぞれに比べて小さいが、 $U1$ 、 $U2$ がかなりうち消し合って最終的には1割程度の寄与をしていることが分かる。過剰部分モルエンタルピーにしたときには純液体の寄与が更に働いて、ほとんどの寄与が打ち消し合うため残りのわずかな量が過剰量として出てくること分かる。過剰量から溶液構造を議論することの困難さがここからうかがわれると同時に、実験データを解析するときに理論が果たすべき役割の重要性が分かる。

5. まとめ

積分方程式理論の構成とその意味について極めて大雑把な紹介をした。詳しい内容については例えばHansen-MacDonaldのTheory of Simple Liquid等¹⁾を読んでもいただきたい。本文にも述べたとおり、積分方程式理論はまだ多くの課題を残しており、発展の可能性が大きく残された理論体系である。実際、ここでは十分紹介できなかったが、RISM理論を中心として現実的な複雑な溶液系への応用は近年飛躍的に発展してきており、溶液の熱力学量を解析するための重要な手段となりつつあることを最後に強調しておきたい。

文 献

- 1) 2, 3節の内容については例えば, J. P. Hansen and I. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids 2nd ed.*, Academic Press, London (1990); C. G. Gray and K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids Vol.1*, Clarendon Press, Oxford (1984) 等に詳しく書かれている。
- 2) BBGKYのヒエラルキーをどこかで断ち切ることができれば分布関数に関する閉じた方程式が得られ、分布関数を求めることができる。三体分布関数に対して重ね合わせの近似 $g^{(3)}(1,2,3) = g^{(2)}(1,2)g^{(2)}(2,3)g^{(2)}(3,1)$ を採用したとき得られる積分方程式をBBGKYの積分方程式という。2節の以下の議論はこの積分方程式を初期値を $g(r) = 0$ ($r < \sigma$ のとき) または 1 ($r > \sigma$ のとき) として逐次的に解いていくときの第1, 2近似解について述べたものである。

- 3) ズバーレフ著, 鈴木増雄, 山崎義武訳, 非平衡統計熱力学, 丸善 (1976).
- 4) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.* **19**, 774 (1951); F. P. Buff and R. Brout, *J. Chem. Phys.* **23**, 458 (1955).
- 5) D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **57**, 1930 (1972).
- 6) D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **59**, 2742 (1973).
- 7) K. Kojima and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1798 (1980).
- 8) M. Ohba and K. Arakawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2955 (1986); M. Ohba and H. Nomura, *Mol. Phys.* **77**, 689 (1992).
- 9) Y. Takebayashi, Y. Kimura, N. Hirota, and M. Ohba, *J. Chem. Phys.* **105**, 10084 (1996); Y. Takebayashi, Y. Kimura, and M. Ohba, *J. Chem. Phys.* **112**, 4662 (2000).
- 10) K. Kojima and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 1977 (1978).
- 11) D. E. Sullivan and C. G. Gray, *Mol. Phys.* **42**, 443 (1981); P. T. Cummings and G. Stell, *Mol. Phys.* **44**, 529 (1981); P. T. Cummings and G. Stell, *Mol. Phys.* **46** 383 (1982); P. T. Cummings and D. Sullivan, *Mol. Phys.* **46**, 665 (1982).
- 12) M. Ohba and K. Takahashi, 17th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Rostock, p.18 (2002).
- 13) T. Goto and M. Ohba, to be published.
- 14) M. S. Gruskiewicz, J. T. Sipowska, J. B. Ott, L. R. Lemon, P. R. Brown, and J. D. Moore, *J. Chem. Thermodynamics* **27**, 507 (1995); J. B. Ott, L. R. Lemon, J. T. Sipowska, and P. R. Brown, *J. Chem.*

Thermodynamics **27**, 1033 (1995).

- 15) M. Ohba and H. Nomura, *J. Phys., Chem.* **99**, 12355 (1995).

要 旨

溶液熱力学量の振る舞いを溶液構造との関わりで理解するためには、実験と理論が相補いながら研究を深めていく必要がある。本稿では溶液の熱力学量と溶液構造を総体として取り扱うことのできる理論の代表的なものである積分方程式理論について、基礎概念を中心に紹介した。初めに溶液の理論における最も重要な量である分布関数の基本的な性質について議論した。次に、分布関数と熱力学量を結びつける関係式、および分布関数に関する積分方程式理論について簡単に紹介し、その特徴を確認した。最後に、2成分系溶液の過剰エンタルピーと部分モルエンタルピーを例として、厳密な理論的な基礎に基づいて溶液挙動に対する直感的イメージを作り上げる試みを示した。

大場正春 Masaharu Ohba
 名城大学農学部応用生物化学科 教授,
 Dept. of Applied Biochemistry, Faculty
 of Agriculture, Meijo Univ., TEL. 052-
 832-1151 (ex. 6135), FAX. 052-835-
 7450, e-mail: ohba@ccmfs.meijo-u.ac.jp
 研究テーマ: 生体関連物質水溶液の熱統
 計力学的研究, 超臨界流体混合系の熱統
 計力学的研究
 趣味: 川釣り, 飲酒