

# 溶液物理化学特論

同志社大学工学部  
木村佳文



# I. 液体一般の通則

## (1)液体状態

Gibbs の相律 独立変数の数  $F$   
 相の数  $P$   
 成分の数  $C$

変数の数は示強変数(2)、おのおのの相について相対成分比( $C-1$ )なので  $2+(C-1)P$  で与えられる。一方で満足すべき熱力学関係式は各相間での自由エネルギーが等しいということなので  $(P-1)C$ 。よって自由度は  $F=2+(C-1)P-(P-1)C=C-P+2$ 。

三重点(triple point) G, L, S  
 臨界点(critical point) G, L の境界線の終点

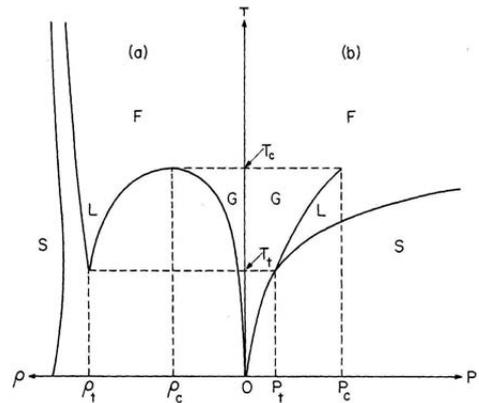


FIG. 1.1. Phase diagram of a typical monatomic substance, showing the boundaries between solid (S), liquid (L) and vapour (G) or fluid (F) phases; (a) is the projection in the  $\rho$ - $T$  plane and (b) is that in the  $P$ - $T$  plane. The subscript t stands for triple point and c for critical point.

## (2)液体の分類

### (a)分子性液体

希ガス、 $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ , etc  
 単純液体 構成分子が球で近似できるもの

蒸発熱( $L_v$ )と解離エネルギー( $D$ )  
 一般に  $L_v \ll D$  分子の独立性  
 $L_v \sim D$  分子?  $H_2O$ ,  $NH_3$  など

### (b)金属性液体

$Hg$ ,  $Li$ ,  $Na$ ,  $Cs$ ,  $Se$

### (c)イオン性液体

熔融塩  $NaCl$   
 分子性のイオン液体  
 不揮発性、高粘度 etc

表 1.2 蒸発熱  $L_v$  と解離熱  $D$  ( $kcal \cdot mol^{-1}$ )

	$L_v$	$D$	結合
$H_2$	0.220	109	H-H
$O_2$	2.08	117	O-O
$N_2$	1.69	225	N=N
$CO$	1.90	259	C-O
$CO_2$	6.44	—	—
$NH_3$	7.14	92.2	N-H
$HCl$	4.85	>126	H-Cl
$H_2O$	11.26	109.4	O-H
$CH_4$	2.3	98.2	C-H
$C_2H_6$	3.9	80	C-C
$CH_3OH$	9.2	79	C-O
$C_2H_5OH$	10.4	—	—
$C_3H_8$	4.5	—	—
炭素2重結合	—	145	C-C
アミン	—	66	C-N

## (3)液体の量子性

• 並進運動  
 ドブロイの熱波長  $\Lambda = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{1/2}$

$m$ : 分子の重さ  $k$ : ボルツマン定数

$\hbar = h/2\pi$   $h$ : プランク定数

$T$ : 絶対温度

$a$  を平均の原子間距離とすると  $a \sim \rho^{1/3}$   
 $\rho = N/V$  数密度

古典近似は  $a/\Lambda \ll 1$

• 回転運動

回転温度  $\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik} \ll T$  で古典近似

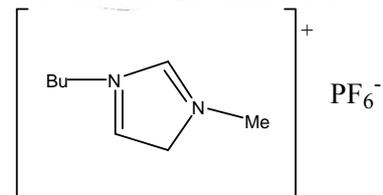


TABLE 1.1. Test of the classical hypothesis

Liquid	$T_t$ (K)	$\Lambda$ (Å)	$\Lambda/a$	$\Theta_{rot}/T_t$
$H_2$	14.05	3.3	0.97	6.1
$Ne$	24.5	0.78	0.26	
$CH_4$	90.7	0.46	0.12	0.083
$N_2$	63.3	0.42	0.11	0.046
$Li$	454	0.31	0.11	
$A$	84	0.30	0.083	
$HCl$	159	0.23	0.063	0.094
$Na$	371	0.19	0.054	
$Kr$	117	0.18	0.046	
$CCl_4$	250	0.09	0.017	0.0009

$\Lambda$  is the de Broglie thermal wavelength at the triple-point temperature and  $a = (V/N)^{1/3}$ .

(4)液体の通則

①Walden 則(P. Walden, Z. Phys. Chemie, 25, 385 (1908))

Tabelle 12  $\frac{d_c}{d_k} = 2.675$ .

Solvenzien	Siedepunkt	Dichte beim Siedepunkt $d_s$	Kritische Dichte $d_k$ gef.	$\frac{d_c}{d_k} = \text{konst.}$	Kritische Dichte	
					ber. $d_k = \frac{d_c}{2.675}$	Differenz
Stickstoff, $N_2$	-195.6°	0.791 Rams. 0.810 Baly-Don.	0.299 Math.	2.68	0.299	± 0.000
Methan, $CH_4$	-164	0.37 (Wrobl.) 0.415 (Olsz.)	0.145 "	2.55 } i. M. 2.86 } 2.70	0.1465	+ 0.0015
Stickoxydul, $N_2O$	-89.4	1.2257 Grunm.	0.454 Villard	2.70	0.458	+ 0.004
Chlormethyl, $CH_2Cl$	-23.7	0.9915 Vinc.	0.370 Centnerszwer	2.68	0.3707	+ 0.0007
n-Pentan, $C_5H_{12}$	+ 36.3	0.6120 Thorpe	0.354 Mathias	2.64	0.229	- 0.0033
Äther, $(C_2H_5)_2O$	34.5	0.695 Schiff	0.262 "	2.65		
Äthylformiat, $HCOOC_2H_5$	53.6	0.8730 "	0.260 Galitzine	2.67	0.260	± 0.000
Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	57	1.1141 "	0.258 Centnerszwer	2.69		
n-Hexan, $C_6H_{14}$	68	0.6142 "	0.3232 Young	2.70	0.326	+ 0.0028
10. Methylacetat, $CH_3COOCH_3$	55.3	0.8825 "	0.419 Nadejdine	2.66	0.417	- 0.002
Methylalkohol, $CH_3OH$	65.8	0.7475 "	(0.405 Mathias)	2.63	0.230	- 0.004
Chlorkohlenstoff, $CCl_4$	76.7	1.4802 "	0.234 Young	2.63	0.230	- 0.004
Benzol, $C_6H_6$	80	0.811 "	0.3252 "	2.71	0.329	+ 0.004
Äthylalkohol, $C_2H_5OH$	78	0.7881 "	0.277 "	2.70	0.279	+ 0.002
n-Propylalkohol, $C_3H_7OH$	97.1	0.7865 "	0.275 Centnerszwer	2.66	0.553	- 0.003
Fluorbenzol, $C_6H_5F$	85	0.9433 Young	0.556 Young	2.66	0.553	- 0.003
n-Propylformiat, $HCOOC_3H_7$	82.5	0.8075 Schiff	0.304 "	2.67	0.304	± 0.000
Methylpropionat, $C_3H_7NOOCH_3$	79.5	0.8422 "	0.275 Rams.-Young	2.68	0.275	± 0.000
Methylisobutyrat	92.4	0.8049 "	0.275 Young	2.68	0.275	± 0.000
20. Äthylpropionat	99	0.796 "	0.354 "	2.67	0.353	- 0.001
n-Heptan, $C_7H_{16}$	98.4	0.6139 Thorpe	0.305 Nadejdine	2.65	0.302	- 0.003
Methylbutyrat	102.5	0.8054 Schiff	0.305 Young	2.65	0.302	- 0.003
n-Propylacetat	102.5	0.7916 "	0.3124 Young	2.68	0.3143	+ 0.0024
Zinnchlorid, $SnCl_4$	114	1.983 Thorpe	0.3012 "	2.68	0.3009	- 0.0003
Essigsäure, $CH_3COOH$	118	0.9372 Kopp	0.297 "	2.68	0.297	± 0.000
n-Oktan, $C_8H_{18}$	125	0.6120 Thorpe	0.234 "	2.63	0.230	- 0.004
Chlorbenzol, $C_6H_5Cl$	132	0.9836 Rams.	0.300 "	2.68	0.301	+ 0.001
Brombenzol, $C_6H_5Br$	157	1.3085 Schiff	0.2957 "	2.68	0.2957	± 0.000
21. Jodbenzol, $C_6H_5J$	188.5	1.5612 "	0.712 "	2.67	0.711	± 0.001
			0.712 "	2.67	0.711	± 0.001
			0.3506 "	2.67	0.3504	- 0.002
			0.2327 "	2.63	0.229	- 0.0037
			0.367 "	2.68	0.3677	+ 0.0007
			0.486 "	2.69	0.489	+ 0.003
			0.5814 "	2.69	0.5836	+ 0.0022

i. M. 2.675

②融解熱(Richards の法則)

Solid-Liquid のエントロピー差

$$S_m = L_m / T_m = 2.1n \quad n: \text{分子を構成する原子数}$$

あまりよく成り立たない。

$S_m$  大 Solid と Liquid の分かれ方が大きい  
界面の凸凹が少ない

$S_m$  小 界面での凸凹が大きい。

表 1.3 Richards の法則  $S_m$

	$T_m$ (K)	$L_m$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$S_m = L_m/T_m$ (cal·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
Ar	83.0	0.280	3.38
N <sub>2</sub>	63.0	0.218	3.46
CO	68	0.200	2.94
CH <sub>4</sub>	90	0.224	2.49
O <sub>2</sub>	54	0.106	1.96
H <sub>2</sub> O	273	1.43	5.24
Na	371	0.63	1.70
K	336	0.58	1.72
Cu	1357	3.11	2.29
Zn	692	1.60	2.32
NaCl	1077	7.22	6.72
KCl	1045	6.41	6.15

③蒸発熱(Trouton の法則)

気-液

$$S_v = L_v / T_b = 21.8$$

沸点で比較するのは対応状態の原理(後述)として正しくないのであまり意味のある通則とはならない

表 1.4 Trouton の法則  $S_v$

	沸点 $T_b$ (K)	$L_v$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$S_v = L_v/T_b$ (cal·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
ネオン	27.2	0.415	15.3
窒素	77.5	1.36	17.6
アルゴン	87.5	1.50	17.2
酸素	90.6	1.66	18.3
エチルエーテル	307	6.47	21.1
二硫化炭素	319	6.97	20.4
クロホルム	334	7.14	20.8
四塩化炭素	350	7.35	20.4
ベンゼン	353	11.00	20.8
ヘリウム	4.29	0.022	5.1
水素	20.4	0.214	10.5
メチルアルコール	337.7	8.38	24.8
ギ酸	373.6	5.54	14.8
水銀	631	13.9	22.0
水	373	11.3	30.3

④融点付近での通則

圧縮率  $\kappa \propto \frac{V}{T_m}$

音速  $q \propto \sqrt{\frac{T_m}{M}}$

分子の振動数  $\nu \propto \frac{q}{V^{1/3}}$

$$\nu \propto M^{-1/2} V^{1/6} \kappa^{-1/2}$$

熱伝導率  $K = \frac{4k\nu}{a} \quad (k = \text{Boltzmann 定数})$

$$K = \frac{3kq}{a^2} \quad (a = \text{分子間距離})$$

$$K = 3.1 \times 10^{-3} \frac{T_m^{1/2}}{M^{1/2} V^{2/3}} \quad (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

粘性率  $\eta = \frac{4}{3} \frac{m\nu}{a} \quad (\text{Andrade})$

$$\eta = 5.1 \times 10^{-4} \frac{M^{1/2} T_m^{1/2}}{V^{2/3}}$$

(5)液体の連続性と対応状態の原理

1 モルの理想気体  $PV = RT$

分子のもつ大きさによる体積の減少

$$P = \frac{RT}{V-b}$$

→ van der Waals の式

分子間引力による圧力の減少  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  (c.f.  $A = A_0 - a/V$ )

・状態方程式のビリアル展開

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots\right)$$

van der Waals の状態方程式から  $B = b - a/RT$

一方で分子間のポテンシャルを  $u(r)$  とすると

$$B = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - \exp(-u(r)/kT)) r^2 dr$$

仮に

$$u(r) = \infty \quad r < \sigma$$

$$u(r) = u'(r) \quad r > \sigma$$

ならば

$$B = 2\pi N \int_0^{\sigma} r^2 dr + 2\pi N \int_{\sigma}^{\infty} (1 - \exp(-u'(r)/kT)) r^2 dr$$

$$\cong 2\pi N \frac{\sigma^3}{3} + 2\pi N \int_{\sigma}^{\infty} u'(r) r^2 / kT dr$$

$$b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$$

$$a = -2\pi N^2 \int_{\sigma}^{\infty} u'(r) r^2 dr$$

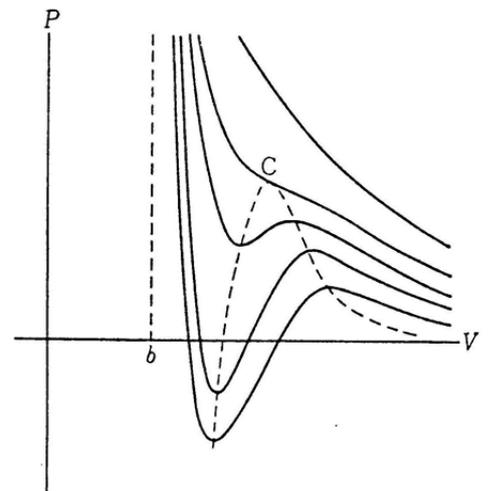


図 1.4 van der Waals の状態方程式の等温線

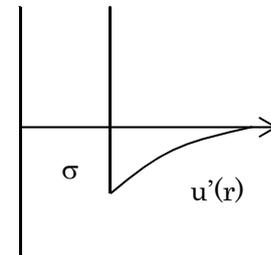


Table 1.5 Van der Waals constants

	$a/(\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-1})$	$b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$		$a/(\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-1})$	$b/(10^{-2} \text{ L mol}^{-1})$
Ar	1.363	3.219	He	0.03457	2.370
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.530	5.714	Kr	2.349	3.978
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.562	6.380	N <sub>2</sub>	1.408	3.913
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.24	11.54	Ne	0.2135	1.709
CH <sub>4</sub>	2.283	4.278	NH <sub>3</sub>	4.225	3.707
Cl <sub>2</sub>	6.579	5.622	O <sub>2</sub>	1.378	3.183
CO	1.505	3.985	SO <sub>2</sub>	6.803	5.636
CO <sub>2</sub>	3.640	4.267	Xe	4.250	5.105
H <sub>2</sub>	0.2476	2.661			
H <sub>2</sub> O	5.536	3.049			
H <sub>2</sub> S	4.490	4.287			

Data: HCP, JL

・対応状態の原理 臨界パラメーターでスケールするとよく似る

van der Waals 気体の臨界点

$$V_c = 3b, P_c = a/27b^2, T_c = 8a/27b$$

$$RT_c/P_c V_c = 8/3 = 2.67 \quad \text{Kamerlingh-Onnes の定数}$$

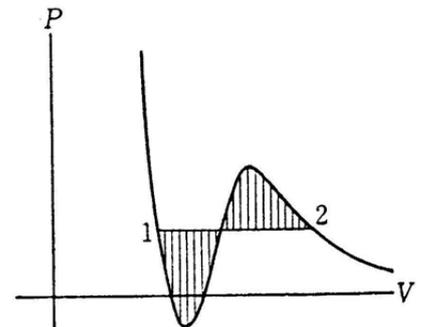
表 1.6 臨界点と Kamerlingh-Onnes の定数<sup>4)</sup>

	臨界温度 $T_c$ (°C)	臨界圧力 $P_c$ (気圧)	臨界密度 $\rho_c$ (g·cm <sup>-3</sup> )	Kamerlingh-Onnes の定数 $RT_c/P_c V_c$	液体の密度
水素	-240	12.8	0.0310	3.27	0.0754 (-258°C)
ヘリウム	-367.9	2.26	0.069	3.26	0.125 (-269°C)
ネオン	-228	25.9	0.484	3.42	—
窒素	-147	33.5	0.311	3.43	0.854 (-205°C)
O <sub>2</sub>	-119	49.7	0.430	3.42	1.25 (-205°C)
Ar	-122	48.0	0.53	3.42	1.42 (-190°C)
CO <sub>2</sub>	31.1	73.0	0.46	3.57	0.772 (20°C)
H <sub>2</sub> O	374	218	0.323	4.37	1 (0°C)
エチルエーテル	194	35.6	0.262	3.82	0.716 (18°C)

4) E. H. Kennard: *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill (1938).

表 1.8 対応状態の原理 ( $\theta = T/T_c$ )<sup>9)</sup>

	ネオン	アルゴン	クリプトン	キセノン
蒸発のエントロピー $S_v$ ( $\theta=0.56$ )	17.95	18.67	18.60	18.66
融解のエントロピー $S_m$	—	3.35	3.37	3.40
$T_B/T_c$ Boyle 点	2.75	2.73	—	—
$T_t/T_c$ 3重点	—	0.557	0.554	0.557



・直径線の法則

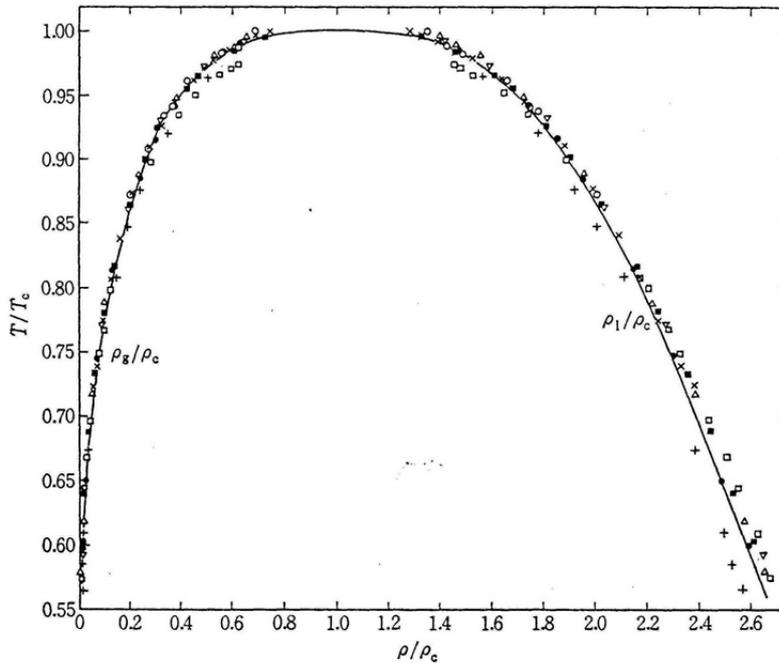


図 1.6 平衡する液相と気相の密度<sup>9)</sup>. 曲線は  $\beta=1/3$ . + Ne, ● Ar, ■ Kr, × Xe, Δ N<sub>2</sub>, ▽ O<sub>2</sub>, □ CO, ○ CH<sub>4</sub>

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{\rho_c} = 2 + \mu \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

## II. 熱力学・統計力学の復習

### (1) 熱力学の復習

#### ① 第一法則 + 第二法則

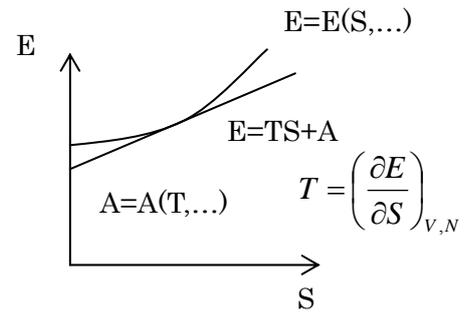
$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, P = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V}$$

示量変数  $E, V, N, S$  系の大きさに正比例する量  
 示強変数  $T, P, \mu$  系の大きさに依存しない量

$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$  両辺を  $\lambda$  で微分して  $\lambda = 1$  を代入すると

$$\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} N = E$$

つまり  $E = TS - PV + \mu N$  これより Gibbs-Duhem の式  
 $SdT - VdP + Nd\mu = 0$



#### ② Canonical Ensemble

独立変数の変換  $V, T, N$  にする  
 ヘルムホルツの自由エネルギー

$$A = E - TS$$

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN$$

#### ③ Grand Canonical Ensemble

独立変数を  $V, T, \mu$  にする

$$\Omega = A - \mu N = -PV$$

### (2) 統計力学の復習

#### ① Microcanonical Ensemble

$E, V, N$  defined

$\Omega(N, V, E) = N$  個の粒子、 $V$  の体積、 $E \sim E + dE$  にある状態の数

ある状態  $v$  にある確率  $P_v = 1/\Omega(N, V, E)$

エントロピーの定義  $S \equiv k \ln \Omega(N, V, E)$

このように定義された  $S$  は示量的 A と B の二つの system の和  $\Omega = \Omega_A \Omega_B$   
 また第二法則を満足する。

$N, V, E \rightarrow$  2つの substate に分ける  $N^{(1)}, V^{(1)}, E^{(1)}$ , および  $N^{(2)}, V^{(2)}, E^{(2)}$   
 ただし  $N^{(1)} + N^{(2)} = N$ , etc.

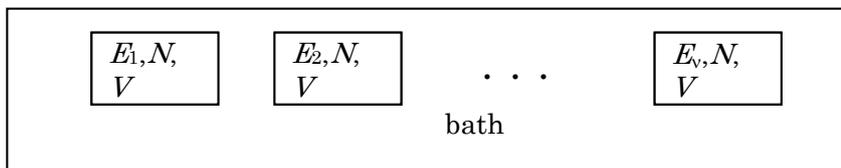
このとき  $\Omega(N, V, E) > \Omega(\text{two systems})$

統計力学的温度

$$\beta = 1/kT = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V}$$

#### ② Canonical Ensemble

$N, V, T$



マイクロカノニカルの子システムとして考える  
 $E_v \ll E_B$

Subsystem がひとつの場合を考えると  $E = E_B + E_v$   
あるエネルギー  $E_v$  の状態にサブシステムがあるとすると bath のとりうる状態の数は

$$\Omega_B(E_B) = \Omega(E - E_v)$$

したがって  $v$  という状態をとりうる確率は  $\Omega_B(E_B)$  に比例して

$$P_v \propto \Omega(E - E_v) = \exp[\ln \Omega(E - E_v)]$$

いま  $E_v \ll E_B$  なので

$$\ln \Omega(E - E_v) = \ln \Omega(E) - E_v \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} = \ln \Omega(E) - \beta E_v$$

$$\therefore P_v \propto \exp(-\beta E_v)$$

$$\text{規格化} \quad \sum_v P_v = 1 \quad \text{分配関数} \quad Q(\beta, V, N) = \sum_v \exp(-\beta E_v)$$

分配関数から種々の熱力学量を計算できる。

$$\text{e.g. } E = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}, \quad A = -kT \ln Q, \quad \text{etc}$$

◎エネルギーの揺らぎ

$$\begin{aligned} \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum_v P_v E_v^2 - \left( \sum_v P_v E_v \right)^2 \\ &= Q^{-1} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} - Q^{-2} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}^2 = \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{N,V} \end{aligned}$$

$$\text{一方で} \quad C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad \text{したがって} \quad \langle (\delta E)^2 \rangle = kT^2 C_V$$

・古典流体への適用

1成分N粒子系を考える。系の Hamiltonian が  $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

で表されるとき、分配関数は

$$Q(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp(-\beta H) dp_1 \dots dp_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Z(V, T) \quad (2.1)$$

ここで、古典流体では運動量と座標が分離されることを利用した。すなわち運動量部分の積分は

$$\frac{1}{h^3} \int \exp(-\beta \mathbf{p}^2 / 2m) d\mathbf{p} = \frac{1}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta p^2 / 2m) dp \right)^3 = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = \Lambda^{-3} \quad \text{c.f.} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

また、 $Z$  は配置分配関数と呼ばれ、

$$Z(V, T) = \int \dots \int_V \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.2)$$

系の Helmholtz の自由エネルギーは

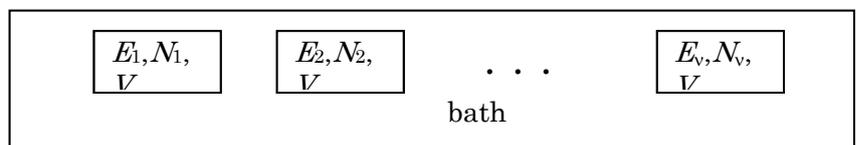
$$A = -kT \ln Q(V, T) = -kT \ln \frac{Z(V, T)}{N! \Lambda^{3N}} \quad (2.3)$$

で与えられる。

◎熱力学極限  $\rho$  を一定に保ちながら  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  とする。

③ Grand Canonical Ensemble

$V, T, \mu$   
で考える。



$$\Xi = \sum_{\nu} \exp(-\beta E_{\nu} + \beta \mu N_{\nu}) \quad P_{\nu} = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta E_{\nu} + \beta \mu N_{\nu})$$

$$\Omega = -kT \ln \Xi \quad (2.4)$$

・古典流体への適用

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N(V, T) e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} Z_N(V, T) z^N \quad (2.5)$$

ここで fugacity  $z = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta \mu}$  で定義する。

このとき状態方程式は  $\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln \Xi$

◎粒子数揺らぎ

系の平均的な粒子数  $\langle N \rangle$  は

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T) = \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \right)_{V, T} \quad (2.6)$$

$$\text{また} \quad \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} \right)_{V, T} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T) - \frac{1}{\Xi^2} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \ln z} \right)_{V, T} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{z^N}{N!} Z_N(V, T) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

ここで fugacity の定義より  $\left( \frac{\partial \ln z}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \beta$  なので

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{V} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_{V, T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \ln z} \right)_{V, T} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_{V, T} = kT \rho^2 \kappa_T$$

最後の部分で Gibbs-Duhem の関係式を用いた。よって、

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{V} = kT \rho^2 \kappa_T \quad (2.7)$$

④ Canonical Ensemble と Grand Canonical Ensemble の比較

Grand Ensemble  $\rho(z)$

Canonical Ensemble  $\mathcal{A}(\rho)$

$\rho \rightarrow 0$  で全ての系は ideal gas に近づく。

$$\mu_{id} = \left( \frac{\partial A_{id}}{\partial N} \right)_{V, T} = \frac{\partial}{\partial N} \left( NkT \ln \frac{N\Lambda^3}{eV} \right) = kT \ln \rho \Lambda^3 \quad \text{よって} \quad \frac{\mu}{kT} \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \ln \rho \Lambda^3$$

また定義から  $\frac{\mu}{kT} = \ln z \Lambda^3$  したがって  $\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{z}{\rho} = 1$

Grand Canonical Ensemble での熱力学極限  $\rho (\equiv \langle N \rangle / V)$  を一定に保ちながら  $\langle N \rangle \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  とする。

### III. 分布関数

#### (1) 動径分布関数のラフなイメージ

ある分子から距離  $r$  のところにある分子の平均的な数を数える。それが、均一に分布していると仮定した場合と比較してどれほど多いか少ないかを評価したもの。

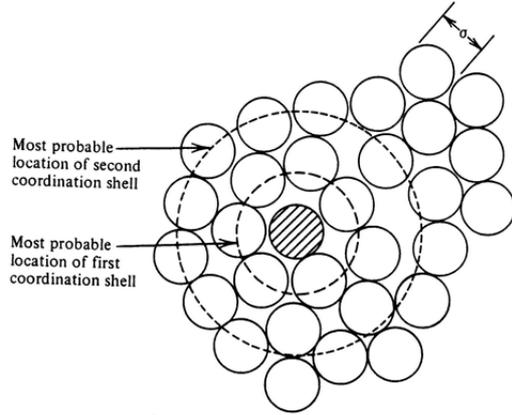
直接的な評価の方法 (カノニカルな系)

①すべてのペアについて分子間距離  $r_{ij}$  を計算し、適当な距離刻み  $dr$  で区切ったヒストグラムを計算する。(  $r+dr$  に入る粒子数をたとえば  $n_{\text{his}}(b)$  とする。)

②均一に分布していると仮定したときに  $r+dr$  に存在する粒子数は

$$n^{\text{id}}(b) = 4\pi\rho/3 [(r+dr)^3 - r^3]$$

③動径分布関数  $g(r)$  は  $g(r+dr/2) = n_{\text{his}}(b)/n^{\text{id}}(b)N$



#### (2) Canonical Ensemble

##### ① Specific distribution function

粒子の種類および場所を区別して、特定の位置に特定の粒子が存在する確率を  $P_N$  とすると

$$P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))$$

$P_N$  は次のように規格化されている。  $\int \dots \int_V P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 1$

また、互いに区別可能な粒子  $1, 2, \dots, n$  がそれぞれ地点  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$  に存在する確率は

$$P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \int \dots \int_V P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

##### ② Generic distribution function.

粒子の場所を区別するが、番号付けは問わない分布関数を一般的な分布関数として取り扱い、

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int_V \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.1)$$

として定義する。(  $N$  個から  $n$  個選ぶ場合の数をかければよい。 ) 規格化は

$$\int \dots \int_V \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (3.2)$$

理想気体の場合  $Z = V^N$  なので  $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{V^N} V^{N-n} = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{V^n}$

• 一体分布関数  $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = NP_N^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$

外場が存在しないと  $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N!}{(N-1)!} \frac{1}{V} = \frac{N}{V} = \rho$

• 二体分布関数  $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

(3.4)

1 と 2 に相関がなければ

$$g_N^{(2)} = 1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \xrightarrow{\text{熱力学極限}} 1$$

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} 1 + O\left(\frac{1}{N}\right)$$

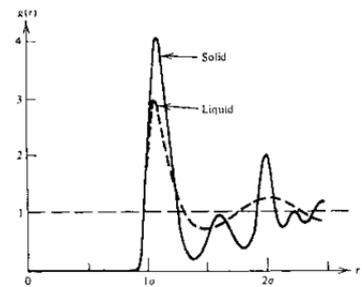


図 三重点付近の Ar の液体と固体の動径分布関数

ここで分布関数の別の表現を考えてみよう。

あるところに粒子が存在するかしないか？  $v^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$ ,

$$v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}')$$

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle v^{(1)}(\mathbf{r}) \rangle_N = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle \quad (3.5)$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle v^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle_N = \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') \right\rangle \quad (3.6)$$

### (3) Grand Canonical Ensemble

$P_N = \frac{z^N Z_N}{N! \Xi}$  とすると

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{N=n}^{\infty} \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) P_N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \dots \int_V \exp(-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.7)$$

規格化の因子  $\int \dots \int_V \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle = \langle N^n \rangle \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{\langle N \rangle}\right) \right\}$

よって  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{V^n} \int \dots \int_V \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \rho^n$

ここで密度揺らぎを議論するうえで重要な位置を占める圧縮率方程式を求めてみよう。

$$\iint_V \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N \rangle^2$$

$$\iint_V \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

したがって

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \iint_V \{ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.8)$$

熱力学極限をとって(2.7)と比較すると

$$\rho k T \kappa_T = 1 + \rho \int \{ g(r) - 1 \} d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

ここで  $g(r) = g^{(2)}(r)$  のこと。また粒子は球対称であると仮定した。

### (3) 熱力学量と分布関数

相互作用ポテンシャルが二体力でかけるシステムを考える。

$$U(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

①内部エネルギー  $\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \rho \int \frac{u(r)}{kT} g(r) d\mathbf{r}$

②圧力方程式  $\frac{P}{NkT} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d\mathbf{r}$

③化学ポテンシャル  $\frac{\mu}{kT} = \ln \rho \Lambda^3 + \frac{\rho}{kT} \int d\xi \int d\mathbf{r} u(r, \xi) g(r, \xi)$

④圧縮率方程式  $\rho k T \kappa_T = 1 + \rho \int \{ g(r) - 1 \} d\mathbf{r}$

⑤構造因子

構造因子はいわゆる X 線あるいは中性子線の散乱実験との対応を考える上で重要な量である。ここで X 線散乱について簡単に解説しよう。ある場所  $\mathbf{R}_s$  に存在する原子からの検出器方向への散乱波は

$$[\text{原子散乱因子}] |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_S|^{-1} \exp\{i[\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{R}_S + \mathbf{k}_{out} \cdot (\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_S)]\}$$

もし、検出器が散乱中心より十分遠ければ、散乱中心を  $\mathbf{R}_C$  として

$$|\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_S| = |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_C|$$

このとき原子散乱因子を  $f(\mathbf{k})$  として

$$f(\mathbf{k}) |\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_C|^{-1} \exp\{i[\mathbf{k}_{out} \cdot \mathbf{R}_D - \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_S]\}$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$$

散乱波は各原子からの重ねあわせでかけるので

$$f(\mathbf{k}) \frac{\exp(i\mathbf{k}_{out} \cdot \mathbf{R}_D)}{|\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_C|} \sum_j \exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

ゆえに検出される散乱強度は

$$f(\mathbf{k})^2 \frac{1}{|\mathbf{R}_D - \mathbf{R}_C|^2} NS(k) \quad \text{ただし}$$

$$S(\mathbf{k}) = N^{-1} \left\langle \sum_{i,j} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle = N^{-1} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \quad (3.10)$$

ここで密度  $\rho(\mathbf{r})$  のフーリエ変換を  $\rho_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$  とする。

$$(3.5) \text{式より} \quad \rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)。$$

$$(3.6) \text{式を用いて} \quad S(k) = 1 + \rho \int \{g(r) - 1\} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

と書ける。ただし、(2.21)では  $g(r)$  の長距離成分 ( $g(r)=1$ ) の寄与は  $\delta$  関数的寄与を与えるので差し引いてある。

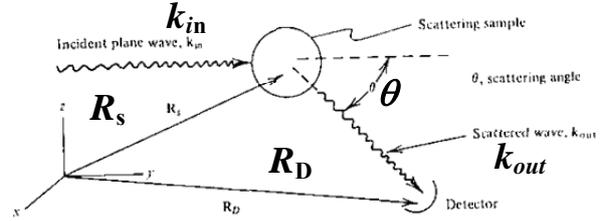


図 X線回折

## IV. 不均一系の統計力学(汎関数微分)

### (1)分配関数

いま相互作用ポテンシャルが次のように分子間の寄与と一粒子あたりの寄与でかけるとする。

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \psi(\mathbf{r}_i) + U_N'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.1)$$

系の分配関数は  $\Xi[\psi] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \int \dots \int_V e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ 。ここで  $z(\mathbf{r}) = z \exp[-\beta\psi(\mathbf{r})]$  とおくと

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \dots \int_V \prod_{i=1}^N z(\mathbf{r}_i) e^{-\beta U_N'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.2)$$

すなわち $\Xi$ は $z(\mathbf{r})$ の汎関数である。汎関数および汎関数微分の性質についてはA1に概説してある。

### (2)分布関数

$n$ 体の分布関数は、(3.7)式より

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-n)!} \int \prod_i z(\mathbf{r}_i) e^{-\beta U_N'} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

$\rho^{(n)}$ は $\Xi$ の汎関数微分で次のように表現される。

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{z(\mathbf{r})}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z(\mathbf{r})} = \frac{\delta \ln \Xi}{\delta \ln z(\mathbf{r})} \quad (4.3)$$

$$\text{同様にして } \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{z(\mathbf{r}_1) \dots z(\mathbf{r}_n)}{\Xi} \frac{\delta^n \Xi}{\delta z(\mathbf{r}_1) \dots \delta z(\mathbf{r}_n)} \quad (4.4)$$

◎(3.6)式、(3.7)式の物理的解釈について。

定義から  $\delta \ln z(\mathbf{r}) = -\beta \delta \psi(\mathbf{r})$ 。したがって

$$\frac{\delta \ln \Xi}{\delta \ln z(\mathbf{r})} = \frac{\delta \ln \Xi}{-\beta \delta \psi(\mathbf{r})} = \frac{\delta(-kT \ln \Xi)}{\delta \psi(\mathbf{r})} = \frac{\delta \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r})}。ここで \Omega = PV \text{ で Grand Potential。つまり}$$

$$\delta \Omega = \int \frac{\delta \Omega}{\delta \psi(\mathbf{r})} \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

これは、外場が $\delta\psi$ 変化したとき、ある場所 $\mathbf{r}$ での自由エネルギー変化に対する寄与が $\rho^{(1)}(\mathbf{r})\delta\psi(\mathbf{r})$ で与えられ、全領域で考えると $\delta\Omega$ となると解釈される。また

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta(-\psi(\mathbf{r}'))} &= z(\mathbf{r}') \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta z(\mathbf{r}')} = z(\mathbf{r}') \frac{\delta}{\delta z(\mathbf{r}')} \left\{ \frac{z(\mathbf{r})}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z(\mathbf{r})} \right\} \\ &= z(\mathbf{r}') \left\{ \frac{1}{\Xi} \frac{\delta \Xi}{\delta z(\mathbf{r})} \frac{\delta z(\mathbf{r})}{\delta z(\mathbf{r}')} - z(\mathbf{r}) \frac{\delta \Xi}{\delta z(\mathbf{r})} \frac{1}{\Xi^2} \frac{\delta \Xi}{\delta z(\mathbf{r}')} + \frac{z(\mathbf{r})}{\Xi} \frac{\delta^2 \Xi}{\delta z(\mathbf{r}) \delta z(\mathbf{r}')} \right\} \\ &= \rho^{(1)}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}') + \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \chi^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned}$$

つまり

$$\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(-\beta \psi(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}' \quad (4.6)$$

これは、一体ポテンシャル(外場)が、分布関数に及ぼす揺らぎは密度密度相関関数に比例することを意味する。平衡状態では

$$\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_0 \delta(-\beta \psi(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}'$$

フーリエ変換を施すと  $\delta \tilde{\rho}^{(1)}(\mathbf{k}) = \beta \tilde{\chi}(\mathbf{k}) \delta \tilde{\psi}(\mathbf{k}) = -\frac{\rho}{kT} S(\mathbf{k}) \delta \tilde{\psi}(\mathbf{k})$

◎Mayerの $f$ -関数による表現。

相互作用が2体のポテンシャルで記述される時、

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \exp[-\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] - 1 \quad (4.7)$$

で $f$ 関数が定義される。このとき

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int_V \prod_{i=1}^N z(\mathbf{r}_i) e^{-\beta \sum_{i>j} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int_V \prod_{i=1}^N z(\mathbf{r}_i) \prod_{i>j} [1 + f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (4.8)$$

これを用いると

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2\{1 + f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \left( \frac{\delta \ln \Xi}{\delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right)_z \quad (4.9)$$

いわゆる空孔分布関数を次式で定義すると

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (4.10)$$

次の関係が成立する。

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \left( \frac{\delta \ln \Xi}{\delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right)_z \quad (4.9')$$

空孔分布関数では分子同士の直接の相互作用は考えないので、いわゆる溶媒効果として生じる平均場の寄与を考えることになる。

### (3)直接相関関数

$$(4.6)式より \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta(-\psi(\mathbf{r}'))} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + J(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \text{ ここで } J(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}').$$

逆に、ある密度変化を引き起こすために必要な外場の変化量を考える。つまり  $\frac{\delta(-\psi(\mathbf{r}'))}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}$ 。これも同様

に直接の効果と間接の効果で表せると考え、次の式を仮定する。

$$\frac{\delta(-\psi(\mathbf{r}))}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} \equiv \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho^{(1)}(\mathbf{r})} - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.11)$$

ここで  $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は直接相関関数で、この式で定義されるものである。Chain Rule(A1.14)を用いると

$$\int \frac{\delta(-\psi(\mathbf{r}))}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}'')} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}'')}{\delta(-\psi(\mathbf{r}'))} d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

ここに式(3.16)と(3.17)を代入すると次の Ornstein-Zernike(OZ)の式が得られる。

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (4.12)$$

式(4.11)では直接相関関数に対するイメージがあまりわいてこないが、これは自由エネルギーの密度微分と密接に結びついた量である。(  $\ln z(\mathbf{r}) - \ln z = -\beta \psi(\mathbf{r})$  .  $\ln z = \beta \mu - 3 \ln \Lambda$  に注意)

#### ・直接相関関数のイメージ

直接相関関数という概念は、臨界現象を説明するために Ornstein と Zernike によって導き出された(1914年)。イメージ的には次のようなものを考えてよい。

問題としているのは実線で書いた1と2の間の相関  $h(r_1, r_2) = g(r_1, r_2) - 1$  なのだが、それは点線で書いた近距離の直接の相関  $c(r_i, r_j)$  の総和として表現できよう。こうした時  $h$  は

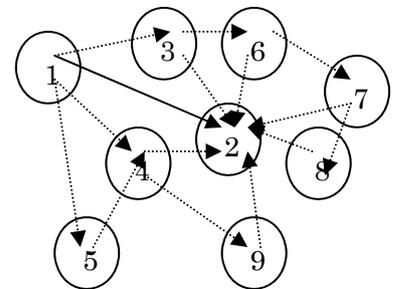
$$h(r_1, r_2) = c(r_1, r_2) + [\text{間接の相関の総和}]$$

でかける。ところで[間接の相関の総和]はよく考えてみると、 $h$  と  $c$  をつかって評価できる。

1からみたとき3の位置の密度はバルクの密度より  $ph(r_1, r_2)$  だけ大きい(あるいは小さい)。この密度の変動におうじて2の位置には  $c(r_3, r_2)$  に比例する密度の変動があると考えられる。してみると

$$[\text{間接の相関の総和}] = \int c(r_3, r_2) \rho(r_3, r_1) dr_3$$

で評価されるであろう。こうして Ornstein-Zernike の式が得られる。



#### ・臨界現象と直接相関関数

OZ 式をフーリエ変換して次の式を得る

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k)。つまり \tilde{c}(k) = \tilde{h}(k) / (1 - \rho \tilde{h}(k))。$$

$\tilde{h}(0)$  が実は  $\kappa_T k T - 1/\rho$  であることを思い出すと、 $\tilde{c}(0)$  は  $T \rightarrow$  大で  $\tilde{h}(0)$  に、 $T \rightarrow T_c$  で  $1/\rho$  に近づく量である。 $\tilde{c}(k)$  が有限の値に収まることは、 $c(r)$  が短距離の直接的な相関を見ていることに対応する。

$$\tilde{c}(k) \text{ を展開して 2 次までとり、} \tilde{c}(k) = \tilde{c}(0) + \tilde{c}_2(0) k^2 \text{ としたとき}$$

$$\rho \tilde{h}(k) = 1 / (1 - \rho \tilde{c}(0) - \rho \tilde{c}_2(0) k^2) - 1 = R^{-2} / (\kappa^2 + k^2) - 1$$

とかける。逆フーリエ変換をして  $h(r) = \frac{1}{R^2} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$  が得られる。

#### (4) 積分方程式

OZ 式はそのままでは閉じた関係にならないので、 $h$  と  $c$  を独立して求めるにはもうひとつ関係式が必要である。ここでは最も一般的な PY および HNC 近似を汎関数テーラー展開の方法によって導出する。これはテスト粒子を考える方法であるが、いわゆる溶媒効果を議論する有効な考え方のひとつでもある。

いま、ある粒子系において  $S$  個の粒子を固定することを考える。 $S$  個の粒子が、この配置に存在する確率密度は  $\rho^{(s)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S)$  で与えられる。このとき別の  $n$  個の分布を考えよう。これは条件付確率となつて

$$\rho^{(s+n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) / \rho^{(s)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S)$$

で与えられる。一方で見方を変えて、 $S$  個の粒子は系の外にあるとみなし、その及ぼすポテンシャルは外場であると考えられることもできる。このとき、分布関数は  $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n | U^{(s)})$  で与えられる。これは外場が  $U^{(s)}$  の時の分布関数を意味し、

$$U^{(s)}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^S u(\mathbf{r} - \mathbf{x}_k)$$

つまり外場として  $\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + U^{(s)}(\mathbf{r})$  と考えることに相当する。両者はおなじものなので、

$$\frac{\rho^{(s+n)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\rho^{(s)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S)} = \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n | U^{(s)})$$

が成立する。

ここで、 $\psi(\mathbf{r})$  を  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数と考えて、 $\psi(\mathbf{r})=0$  つまり  $\rho(\mathbf{r}|\psi) = \rho(\mathbf{r})$  の周りで任意の汎関数  $\Gamma[\psi]$  をテーラー展開する。

$$\Gamma[\psi] = \Gamma_0 + \int \frac{\delta \Gamma}{\delta \rho(\mathbf{r}|\psi)} \Big|_0 \{ \rho(\mathbf{r}|\psi) - \rho(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r} + \frac{1}{2!} \iint \frac{\delta^2 \Gamma}{\delta \rho(\mathbf{r}|\psi) \delta \rho(\mathbf{r}'|\psi)} \Big|_0 \{ \rho(\mathbf{r}|\psi) - \rho(\mathbf{r}) \} \{ \rho(\mathbf{r}'|\psi) - \rho(\mathbf{r}') \} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots$$

(4.13)

#### (a) HNC 近似

$S=1$  の場合を考える。 $\Psi = U^{(1)}$ 。汎関数として

$$\Gamma_1[U^{(1)}] = \ln \left\{ \rho(\mathbf{r}, U^{(1)}) e^{\beta U^{(1)}} \right\} = \ln \rho(\mathbf{r}, U^{(1)}) + \beta U^{(1)}$$

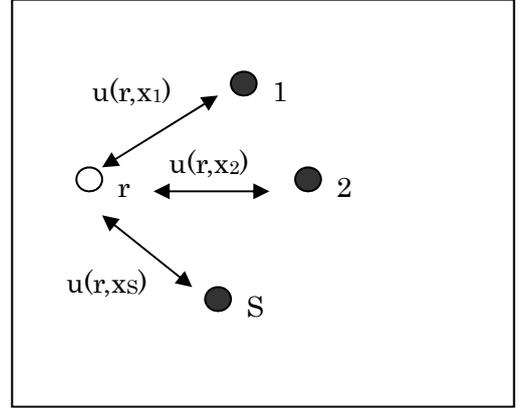
を考える。このとき  $\Gamma_0 = \ln \rho(\mathbf{r})$ 。また(4.11)から

$$\frac{\delta \Gamma_1}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho^{(1)}(\mathbf{r})} + \frac{\delta(\beta U^{(1)}(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

$$\text{一方で } \rho(\mathbf{r}, U^{(1)}) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \mathbf{x})$$

したがって(4.13)の1次までとると

$$\ln \rho(\mathbf{r}, U^{(1)}) e^{\beta U^{(1)}} = \ln \rho(\mathbf{r}) + \int c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ g(\mathbf{r}', \mathbf{x}) - 1 \} \rho^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'。$$



すなわち  $\ln\{h(\mathbf{r}, U^{(1)}) + 1\} + \beta u(\mathbf{r}, \mathbf{x}) = \int c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho^{(1)}(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}, \mathbf{x}) d\mathbf{r}'$

OZ 式(4.12)と比較して次の HNC 近似の式が得られる。

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \ln\{h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 1\} - \beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.14)$$

(b)PY 近似(Percus and Yevick 1962)

$$\Gamma_2[U^{(1)}] = e^{\Gamma_1[U^{(1)}]} = \rho(\mathbf{r}, U^{(1)}) e^{\beta U^{(1)}}$$

このとき  $\frac{\delta \Gamma_2}{\delta \rho(\mathbf{r}', U^{(1)})} = \frac{\delta e^{\Gamma_1}}{\delta \rho(\mathbf{r}', U^{(1)})} = \Gamma_2 \frac{\delta \Gamma_1}{\delta \rho(\mathbf{r}', U^{(1)})} = \Gamma_2 c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; U^{(1)})$

したがって  $\frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} e^{\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{x})} = \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left\{ \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}', \mathbf{x})}{\rho(\mathbf{x})} - \rho(\mathbf{r}') \right\}$

すなわち  $g(\mathbf{r}, \mathbf{x}) e^{\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{x})} = 1 + \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}', \mathbf{x})$

OZ 式と比較して次の PY 近似の式をうる。

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 + h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

or

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.15)$$

cf. MSA 近似

ここで汎関数微分の方法ではないが、剛体コアを持つ系に対してしばしば用いられる MSA 近似を紹介する。この近似では

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1 \quad r_{12} < d \quad (4.16)$$

$$c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad r_{12} > d \quad (4.17)$$

とおく。

(4.16)式は厳密に成り立つ。また(4.17)は長距離極限で正しい。この近似は解析解が求まることがあるので、しばしば活用されている。

### (5)単純流体の分布関数の形

#### (5-1)剛体球系の動径分布関数。

われわれがものごとを考える際に、ある基準系を持ってきてそれに対する摂動という見方をすると理解しやすいことが多い。液体構造を考えると、何を基準にするべきかということについては、さまざまな議論のあるところだろう。古くは固体構造を参考にしたセルモデルが頻繁に用いられる時代もあった。ここでは参照系としての剛体球流体の構造をこれまで議論してきた近似とからめて紹介する。

液体論の重要な発見のひとつは、単純液体の構造が分子間の斥力的相互作用で決まっているということである(Weeks et al. (1971))。こうした意味で、剛体球流体、すなわちパチンコ玉から構成されるような流体は、液体を議論する上で非常に重要な役割を演じることになる。たとえば図 4.1 に、三重点付近の Lennard-Jone(LJ)流体(ポテンシャルは(4.17)と剛体球流体の構造因子を比較したものを示す。図に示されるように、両者の構造因子はほとんど一致する。このように、剛体球流体は高密度流体のよい参照系となりうるのである。

このような参照系としての重要性から剛体球流体の構造については、シミュレーションや積分方程式の手法等で詳

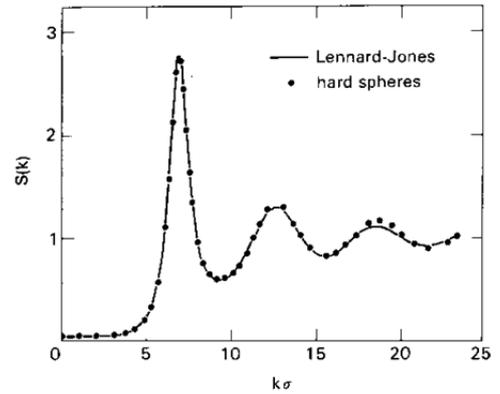


図 4.1 剛体球流体と LJ 流体の構造因子の比較。Verlet (1968)

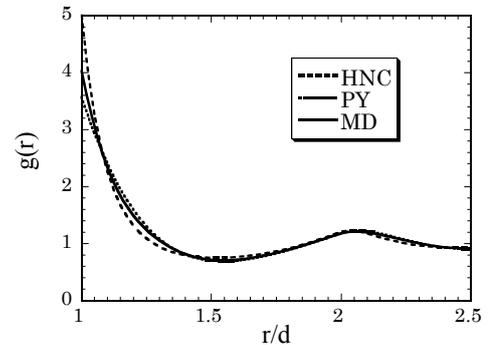


図 4.2 剛体球流体の動径分布関数。 $\rho d^3=0.8$

細に研究されている。図 4.2 に剛体球流体の動系分布関数を、先に述べた積分方程式からの計算結果と比較したものを示す。剛体系では MSA 近似は PY 近似と等価になる。また剛体球流体の PY 近似は解析解が知られている(Wertheim (1963), Thiele (1963))。PY 近似は真の値に対して PY、HNC ともまあまあの結果を出しているが、HNC はコア近傍を過大評価する傾向があり、PY は比較的ましたが、セカンドピーク付近の形状が異なる。これまでに真の値を再現する種々の経験的な式が作られている(Verlet and Wies (1972), Groot et al. (1987)など)。

(5-2)Lennard-Jones 流体

分布関数の例として Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルで相互作用する系を取り上げてみよう。LJ ポテンシャルは一般的に

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\} \quad (4.17)$$

とあらわされる。LJ ポテンシャルの系も、基準流体として状態図等が非常によく研究されている。たとえば LJ 流体の臨界温度、臨界密度は、換算量( $\rho^* = \rho\sigma^3$  および  $T^* = kT/\epsilon$ )でそれぞれ 0.31, 1.32 と見積もられている(Kofke (1993))。この LJ 流体の動系分布関数および直接相関関数がどのような形を示すかを描いた図(4.3)をしめす。RHNC は HNC 近似において省略されている Bridge 関数を自由エネルギーを最小にするように経験的に導入した近似であり、構造を非常によく再現することがわかっている(Lado et al. (1983))。動径分布関数は PY・HNC 近似ともおおむね形状が再現されているが、一般に短距離相互作用の系では PY 近似のほうがよい結果を与える。ただし、クーロン力のような長距離相互作用の働くようなシステムでは、HNC 近似を用いなければならない。これは HNC 近似が高次の相関においても電気的中性の原理を保証していることによる(Iyetomi (1984))。直接相関関数は動系分布関数と比較して  $r > \sigma$  の領域での構造性は小さい。これはその漸近系が

$$c(r) \cong -\beta u(r) \quad r \rightarrow \infty$$

であらわされることを反映している。

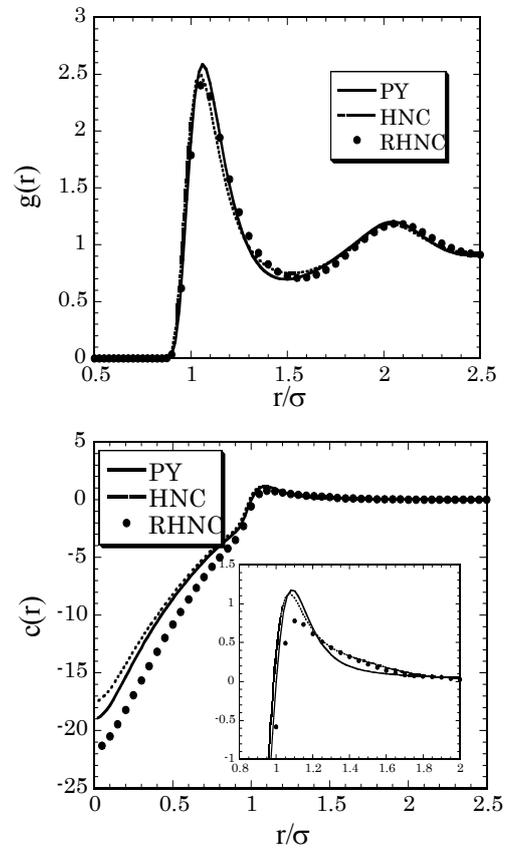


図 4.3 LJ 流体( $T^*=1.5, \rho^*=0.8$ )の動系分布関数と直接相関関数

## V. 不均一系の統計力学(グラフによる手法)

グラフの手法は、様々な場合に理解の助けとなることが多い。ここではグラフの手法によって、IV章と同様の近似を導き出してみよう。グラフの定義、分類およびその性質に関してはA2にある程度整理してある。

### (1) Fugacity 展開

(4.8)式の積分はグラフによると次のように整理される。

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int_V \prod_{i=1}^N z(\mathbf{r}_i) \prod_{i>j} [1 + f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ \begin{array}{l} z \bullet_{\mathbf{r}_1}, z \bullet_{\mathbf{r}_2}, \dots, z \bullet_{\mathbf{r}_N} \text{ および } f \text{ からなる} \\ \text{位相的に異なる全ての単一結合のグ} \\ \text{ラフの和} \end{array} \right\}$$

以下：位相的に異なる全ての単一結合のグラフ (simple diagram) を全てのグラフと表記する。

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \left\{ \begin{array}{l} N \text{ 個の } z \bullet \text{ およびいくつかの } f \text{ から} \\ \text{なる全てのグラフの和} \end{array} \right\} = 1 + \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 個以上の } z \bullet \text{ と } f \text{ からなる全てのグラフの和} \end{array} \right\}$$

$$= 1 + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ + \\ \bullet \\ + \\ \bullet \bullet \\ + \\ \bullet - \bullet \\ + \\ \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ | \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\ + \\ \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ | \\ \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\ + \\ \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\ + \\ \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \end{array}$$

ここで結合していないグラフを除くために Lemma3 を用いると、

$$\ln \Xi = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 個以上の } z \bullet \text{ と } f \text{ からなる} \\ \text{全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} = 1 + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ | \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \quad (5.1)$$

ここで(4.3)式と Lemma1 より

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) / z(\mathbf{r}) = 1 + \left\{ 1 \circ_{\mathbf{r}} \text{ といくつかの } z \bullet \text{ と } f \text{ からなる全ての結合したグラフの和} \right\}$$

$$= 1 + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ | \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} z \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \quad \bullet \\ \backslash \quad / \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \dots \quad (5.2)$$

cf. 状態方程式

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \frac{1}{V} \left\{ z \bullet + z \bullet - z \bullet + z \bullet - z \bullet - z \bullet + \dots \right\}$$

$\psi(\mathbf{r})=0$  とすると  $z(\mathbf{r})=z$  なので

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \frac{1}{V} (\bullet)_z + \frac{1}{V} (\bullet - \bullet)_z + \frac{1}{V} \left( \begin{array}{c} \bullet - \bullet - \bullet \\ + \bullet \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \end{array} \right)_z + \dots$$

したがって

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_{\ell=1}^{\infty} b_{\ell} z^{\ell} \quad b_{\ell} = \left\{ \begin{array}{l} \ell \text{ 個の } 1 \bullet \text{ といくつかの } f \text{ からなる全て} \\ \text{の結合したグラフの和} \end{array} \right\}$$

$b_{\ell}$  はクラスター積分と呼ばれる。

### (2) 密度展開 I

$z(\mathbf{r})$  を  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数と考える。(5.2) のなかで  $\circ$  が a.c. でないようなグラフの集合を N とする。



$$\ln \Xi = \int d\mathbf{r} \left\{ \rho(\mathbf{r}) \ln z(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r}) (\ln \rho(\mathbf{r}) - 1) \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{いくつかの } \rho \bullet, \text{---からなり、} a.c. \text{をも} \\ \text{持たない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} + \alpha \quad (5.7)$$

$\alpha$ は積分定数だが、 $\rho \rightarrow 0$ で $z \rightarrow 0$ 、 $\ln \Xi \rightarrow 0$ なので $\alpha=0$   
 右辺の第1項= $\beta\{G[\psi] - A_{id}[\psi]\}$

注：理想気体のヘルムホルツ自由エネルギーは $A_{id} = -kT \ln \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} = kTN (\ln \rho / \Lambda^3 - 1)$

一方で $\ln z = \beta\mu - \ln \Lambda^3$ 、 $PV = kT \ln \Xi$ なので上式の{ }内はいわゆる過剰自由エネルギーに対応する。

◎状態方程式(ビリアル展開)

$\psi(\mathbf{r})$ が壁を表しているとする。(5.7)より

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln \Xi = \frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{z(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \frac{1}{V} \left\{ \begin{array}{l} \text{いくつかの } \rho \bullet, \text{---からなり、} a.c. \text{をも} \\ \text{持たない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\}$$

$\ln(\rho(\mathbf{r})/z(\mathbf{r}))$ のグラフのうちで $\bullet$ が $k$ 個のものを $\rho^k \beta_k(\mathbf{r})$ とすると

$$\frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{r}) \ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{z(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \sum \frac{\rho^{k+1}}{V} \int d\mathbf{r} \beta_k$$

$$\beta_k \equiv \frac{1}{k!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_k \sum \prod f_{ij}$$

$$\text{一方で } \frac{1}{V} \{ \dots \} = \sum \frac{\rho^{k+1}}{V} \frac{1}{(k+1)!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{k+1} \sum \prod f_{ij} = \sum \frac{\rho^{k+1}}{V} \frac{1}{(k+1)!} \int d\mathbf{r} \beta_k$$

したがって

$$\frac{P}{kT} = \rho - \sum \rho^{k+1} \beta_k + \sum \frac{\rho^{k+1}}{k+1} \beta_k = \rho - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k}{k+1} \rho^{k+1} \beta_k$$

$$\beta_k = \left\{ \begin{array}{l} \text{ } \circ_r \text{ と } k \text{ 個の } \rho \bullet \text{ およびいくつかの } \text{---} \text{ からなり } a.c. \text{ のない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\}$$

### (3)密度展開 II

◎二体分布関数と積分方程式

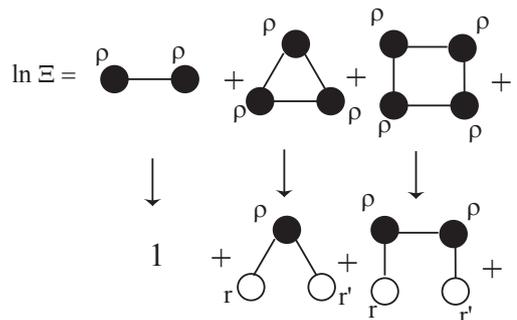
(4.9)、(5.7)および Lemma 2 より

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}')} 2 \left( \frac{\delta \ln \Xi}{\delta f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right)_{z, \rho} = 1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{ } \circ_r, \circ_{r'} \text{ といくつかの } \rho \bullet, \text{---} \text{ からなり、} \\ \text{ } a.c. \text{ および } \circ_r \text{ と } \circ_{r'} \text{ の間のボンドを持つ} \\ \text{持たない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} \quad (5.8)$$

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp(-\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) = y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{1 + f(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$$

$$= 1 + \left\{ \begin{array}{l} \text{ } \circ_r, \circ_{r'} \text{ といくつかの } \rho \bullet, \text{---} \text{ からなり、} a.c. \text{ を} \\ \text{持たない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} \quad (5.9)$$

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 = \{ \text{式 (5.9)} \} \quad (5.10)$$



◎Ornstein-Zernike の式

(5.10)式より  $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  グラフのうち、s.c.を持たないものの和が  $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  である。残りのグラフについて s.c.の数で分類していってみよう。

$$0 \Rightarrow \bigcirc_r \overset{c}{-} \bigcirc_{r'}$$

$$1 \Rightarrow \bigcirc_r \overset{f}{-} \bullet \overset{f}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \dots$$

$$= \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'}$$

$$2 \Rightarrow \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'}$$

したがって

$$\bigcirc_r \overset{h}{-} \bigcirc_{r'} = \bigcirc_r \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \dots$$

$$= \bigcirc_r \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \left\{ \bigcirc_r \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \dots \right\} = \bigcirc_r \overset{c}{-} \bigcirc_{r'} + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{h}{-} \bigcirc_{r'} \quad (5.11)$$

注：

たとえば s.c が 1 個のグラフは  $\Gamma$  を  $\bigcirc_r \overset{f}{-} \bullet \overset{f}{-} \bigcirc_{r'}$  とすると、直接相関関数のグラフの  $\bigcirc_r$  と  $\bigcirc_{r'}$  が、1 つのボンドの端に重なるようにボンドに挿入することで得られる。したがって、lemma 6 より s.c が 1 個のグラフは  $\bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{c}{-} \bigcirc_{r'}$  で与えられる。

◎平均力のポテンシャル

(5.8) の  $\{\dots\}$  のグラフのうち、 $\bigcirc$  同士が a.p. でないグラフの集合を  $N$  とすると、 $\{\dots\}$  のすべてのグラフは  $N$  および  $N$  の要素の任意の積である。ここで  $N$  の和を  $w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  とすると

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ \begin{array}{l} \bigcirc_r, \bigcirc_{r'}, \bullet, \overset{f}{-} \text{ からなり、} a.c. \text{ および白丸の間のボンドは持たず、白丸同士が} \\ a.p. \text{ でない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} \quad (5.12)$$

Lemma 4 より (5.8) を参考にして

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = e^{w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}$$

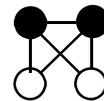
$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は平均力のポテンシャルの間接的な部分となる。

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \ln y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \ln g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{\beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = \ln g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\beta(W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) \quad (5.13)$$

◎HNC 近似

Bridge diagram の和  $b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  を次のように定義する。

$$b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \text{ のグラフのうちで、} s.c. \text{ を持たないグラフの和} \right\}$$



したがって (5.11) より

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \bigcirc_r \overset{c}{-} \bullet \overset{h}{-} \bigcirc_{r'} = b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

これを (5.13) に代入して

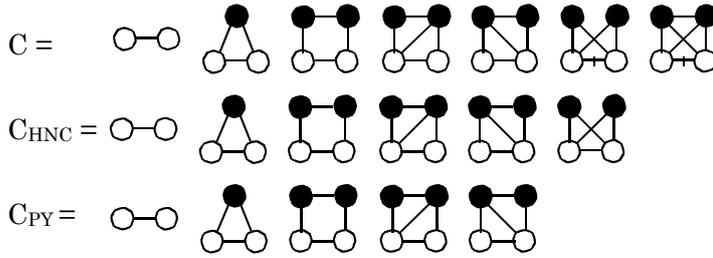
$$\ln g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \beta u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + b(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

ここで  $b(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$  としたのが HNC 近似

◎PY 近似

$$d(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \ln \{1 + h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$$

$$d(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ \begin{array}{l} \bigcirc_r, \bigcirc_{r'}, \bullet, \overset{f}{-} \text{ からなり、} a.c. \text{ および } s.c. \text{ がなくかつ白丸の間のボンドもない} \\ \text{全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\}$$



(4)展開パラメーターについて

① $\phi(\mathbf{r}) = -\beta u(\mathbf{r})$ での展開

$$-\beta\Delta A = \ln \frac{Z_N}{V^N} \ln \langle \exp(\sum \phi(ij)) \rangle = \langle \exp(\sum \phi(ij)) - 1 \rangle_c$$

$\langle \dots \rangle_c$ はキュムラント展開

得られる展開式は $\rho, f$ のグラフを以て + 置き換えたものに等しい。

$\int \phi^n d\mathbf{r} = \text{有限}$  でなければこの展開の各項が発散する。

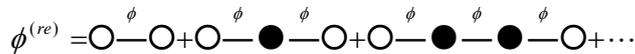
② $\rho, f$ 展開

hard core があると  $\int \phi^n d\mathbf{r} = \text{無限}$  となり $\rho, \phi$ 展開が使えない。このとき

$$f = \exp(\phi) - 1 = \phi + \frac{1}{2!}\phi^2 + \dots =$$

をつかって $\rho, f$ での展開にすれば発散しなくなる。しかし long range potential の場合は発散してしまう。

③long range potential の取り扱い



の和をとってみると、たとえば Coulomb 力の時

$$\phi^{(re)}(r) = -\frac{\beta q^2}{r} \exp(-\kappa r)$$

したがって $\rho, \phi^{(re)}$ による展開は収束する。

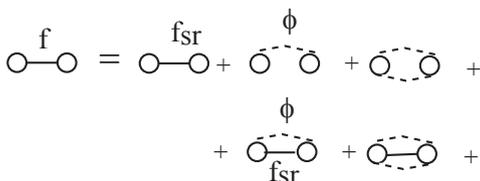
(5)Hard core repulsion と long range potential

ポテンシャルを Hard core の部分と long range の部分に分ける。

$$u(r) = u_{sr}(r) + u_{lr}(r)$$

$$f(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 = e^{-\beta u_{sr}(r)} e^{-\beta u_{lr}(r)} - 1 = (1 + f_{sr}) \sum_{n=0}^{\infty} \phi^n - 1 = f_{sr} + (1 + f_{sr}) \sum_{n=1}^{\infty} \phi^n$$

ただし $\phi = -\beta u_{lr}$ .



これを(5.10)に代入して

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\{ \begin{array}{l} \text{○}_r, \text{○}_{r'}, \text{および任意の数の} \bullet \text{からなり、任意の circle pair は} \text{○} \text{または} 1 \text{つの} \frac{f_{sr}}{r} \\ \text{および任意の} \phi \text{-ボンドで結ばれ} a.c. \text{のない全ての結合したグラフの和} \end{array} \right\} \quad (5.14)$$

このなかで $\phi$ -bond のないものの和は  $h_{sr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ となる。残りのグラフのうちどれか 1 本の $\phi$ -bond を取り除いても分離しないものの和を  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ とする。このとき $\Omega$ -vertex を次のように定義する。

$$\Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho^2 h_{sr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^2 H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \text{○} \text{---} \text{○}$$

(5.14)のグラフのうち  $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 以外のものについては  $\phi$ -bond に着目して和をとっていくと  $\Omega$ と  $\phi$ の simple chain となる。したがって

$\rho^2 h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho^2 h_{sr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^2 H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \{\Omega - \text{vertexと一本以上の } \phi\text{-bondからなる simple-chainの和}\}$   
ゆえに

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho^2 h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho^2 h_{sr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^2 H(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \{\} = \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} + \dots \\ &= \Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \iint d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \phi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \chi(\mathbf{r}''', \mathbf{r}') \end{aligned}$$

◎Renormalized potential

$$\phi^{(re)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{●} \text{---} \text{●} \text{---} \text{○} + \dots$$

フーリエ変換をとって

$$\tilde{\phi}^{(re)}(k) = \frac{\tilde{\phi}(k)}{1 - \tilde{\Omega}(k)\tilde{\phi}(k)}$$

c.f.近似

Mayer の Ionic Solution

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \rho\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\beta q^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ \tilde{\phi}^{(re)}(k) &= \frac{4\pi\beta q^2}{k^2 + \kappa^2} \\ \tilde{\phi}^{(re)}(r) &= -\frac{\beta q^2}{r} e^{-\kappa r} \quad \text{DHLL} \end{aligned}$$

## V. Mean Spherical Approximation(MSA 近似)

$$\begin{cases} h(1,2) = -1 & r < \sigma \\ c(1,2) = -\beta u(1,2) & r > \sigma \end{cases}$$

解析解が非常に多くの場合に得られているのでよく利用される。

◎Debye-Huckel の理論との関係

primitive model

$\sigma \rightarrow 0$  とすると  $c(1,2) \rightarrow -\beta q^2/r$

$$h = \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} + \dots \rightarrow \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} + \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} \text{---} \text{○} + \dots$$

DHLL

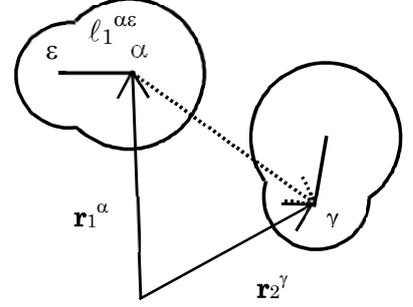
## VI. 分子性液体の理論(ISM)

我々が一般的に取り扱う分子の多くは、球対称ではなく異方的な相互作用を示す。すなわち、分子間相互作用は距離と配向に依存する。こうした問題を取り扱うための手法として、大まかに分けて、相互作用サイトモデルと球関数展開という、二つの異なる手法が使われてきた。ここではその一方の相互作用サイトモデル(ISM)を解説する。

### (1) Interaction Site Model(ISM)とは

分子をばらさず、分子をいくつかの相互作用サイトの集合と考え、分子間相互作用をサイト間相互作用の和と考える。Site-site 間の相互作用は距離依存性のみを考える。

$$U(1,2) = \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma}(|\mathbf{r}_1^{\alpha} - \mathbf{r}_2^{\gamma}|) \quad (6.1)$$



### (2) サイト-サイト相関関数

(2-1) 分子間サイト-サイト相関関数

$$g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\rho^2} \langle N(N-1) \delta(\mathbf{r}_1^{\alpha}) \delta(\mathbf{r}_2^{\gamma} - \mathbf{r}) \rangle = \int g(1,2) \frac{d1}{d\mathbf{r}_1^{\alpha}} \frac{d2}{d\mathbf{r}_2^{\gamma}} \quad (6.2)$$

ただし分子1がサイトをn個持つ場合、その分子内の配置を与える座標として  $\mathbf{1} = \{\mathbf{r}_1^1, \dots, \mathbf{r}_1^n\}$  とし、 $d1 = d\mathbf{r}_1^1 d\mathbf{r}_1^2 \dots d\mathbf{r}_1^n$  また  $h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) - 1$

(2-2) 分子内サイト-サイト相関関数

いま分子1のn個のサイト( $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ )が座標 $\{\mathbf{r}_1^{\alpha_1}, \dots, \mathbf{r}_1^{\alpha_n}\}$ を同時に占める確率を $S^{(n)}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1^{\alpha_1}, \dots, \mathbf{r}_1^{\alpha_n})$ とすると

$$S^{(n)}_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1^{\alpha_1}, \dots, \mathbf{r}_1^{\alpha_n}) = \prod_{i>j=1}^n (1 - \delta_{\alpha_i \alpha_j}) \int \frac{d1}{d\mathbf{r}_1^{\alpha_1} \dots d\mathbf{r}_1^{\alpha_n}} \rho^{(1)}(\mathbf{1}) \quad (6.3)$$

均一系では

$$S^{(1)}(\mathbf{r}) = 1 \quad (6.4)$$

$$S^{(2)}_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}_1^{\alpha}, \mathbf{r}_1^{\gamma}) = S^{(2)}_{\alpha\gamma}(r_{\alpha\gamma}) = (1 - \delta_{\alpha\gamma}) \frac{1}{\rho} \langle N \delta(\mathbf{r}^{\alpha}) \delta(\mathbf{r}^{\gamma} - \mathbf{r}) \rangle \quad (6.5)$$

(2-3) 密度密度相関関数

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{\alpha}) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j^{\gamma}) \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^{\alpha}) \right\rangle \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i^{\gamma}) \right\rangle \\ &= \rho \delta_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho S^{(2)}_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^2 h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho \omega_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \rho^2 h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (6.6)$$

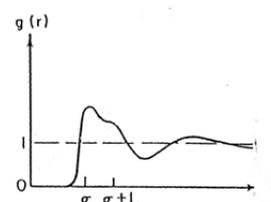
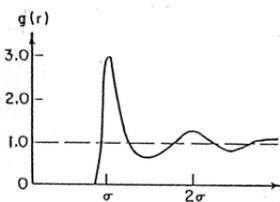
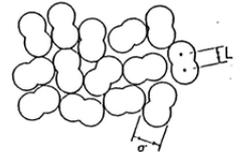
### (3) 熱力学量

$$a) \frac{U_{conf}}{NkT} = \frac{\rho}{2kT} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} \int d\mathbf{r} u_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) g_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

$$b) \rho kT \kappa = 1 + \rho \tilde{h}_{\alpha\gamma}(0) = S(0) \quad (6.8)$$

$$c) \rho S(k) = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\gamma} b_{\alpha} b_{\gamma} \tilde{\chi}_{\alpha\gamma}(k)}{(\sum_{\alpha} b_{\alpha})^2} \quad (6.9)$$

$b_{\alpha}$ は $\sigma$ -siteの散乱強度



(4)積分方程式(RISM-1 Type)

(4-1)site-site Ornstein-Zernike(SSOZ)方程式

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\omega} * \mathbf{c} * \boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}) + \rho \boldsymbol{\omega} * \mathbf{c} * \mathbf{h}(\mathbf{r}) \quad (6.10)$$

ここで

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \quad h_{\alpha\beta} = h_{\beta\alpha}$$

$c_{\alpha\gamma}(r)$ : サイトーサイト直接相関関数。式(6.10)で定義されるもの。Molecular direct correlation function  $c(1,2)$  とは直接関係はない。

(4-2)Closure relation

simple liquid の closure relation をそのまま持ち込む。

(4.15),(4.15)より

PY

$$c_{\alpha\gamma}(r) = y_{\alpha\gamma}(r) f_{\alpha\gamma}(r) \quad (6.11)$$

HNC

$$c_{\alpha\gamma}(r) = h_{\alpha\gamma}(r) - \ln y_{\alpha\gamma}(r) \quad (6.12)$$

ISA (MSA of RISM-1)

$$\begin{cases} h_{\alpha\gamma}(r) = -1 & r < \sigma \\ c_{\alpha\gamma}(r) = -\beta u_{\alpha\gamma}(r) & r > \sigma \end{cases} \quad (6.13)$$

RISM-1 は図 5.1 に示すように、流体構造を再現するのにかなりよい近似となっている。

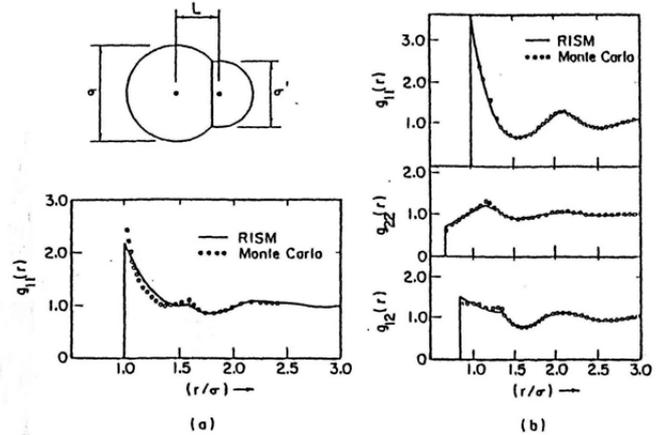


図 5.1 サイト・サイト相関関数の一例。Hard Dumbbell の場合。Chandler et al (1977)。

(4-3)問題点

i)遠距離での漸近系

Closure relation からは  $c_{\alpha\gamma}(r) \rightarrow -\beta u_{\alpha\gamma}(r) (r \rightarrow \infty)$

一方で Site-Site OZ 式からは

等核二原子分子	$\beta u_{\alpha\gamma}(r) (r \rightarrow \infty)$
異核二原子分子・ 曲がった三原子分子	A/r
直線三原子分子	Br

ii)低密度での漸近系

$$h_{\alpha\gamma}(r) \rightarrow f_{\alpha\gamma}(r) (\rho \rightarrow \infty)$$

これは正しくない。本当は  $\bar{f}_{\alpha\gamma}(r)$  (式(6.15)) に近づく。

(5)改良型 Closure

(5-1)Proper Integral Equation

RISM-1 型の積分方程式で記述される site-site OZ 式をグラフで表示したときに、本来含んではならないグラフを持つことがわかっている。これを正しいグラフのみを持つように表現しなおした方程式の組を作ることができる。これが Proper Integral Equation の方法である。式が非常に複雑で汎用的でない。

(5-2) Kovalenko-Hirata (KH) closure

$$h_{\alpha\gamma}(r) = d_{\alpha\gamma}(r) \quad d_{\alpha\gamma}(r) > 0$$

$$h_{\alpha\gamma}(r) = \exp(d_{\alpha\gamma}(r)) - 1 \quad d_{\alpha\gamma}(r) < 0 \quad (\text{HNC 近似と同じ})$$

ただし  $d_{\alpha\gamma}(r) = -\beta u_{\alpha\gamma}(r) + h_{\alpha\gamma}(r) - c_{\alpha\gamma}(r)$

HNC 近似において近距離で相互作用が過大になるところがうまく補正されており、実用上非常にシミュレーションに近い構造をあたえる経験的な近似式

## VII. 誘電率の巨視的定義と古典理論

### (1) 誘電率の定義

non-Polarizable な系を考える。

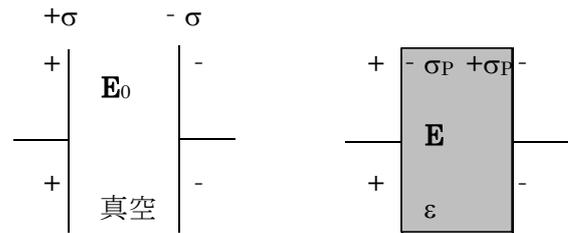
電気変位ベクトル  $\mathbf{D}$  と電場  $\mathbf{E}$  に対して

$$\text{def. } \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (7.1)$$

あるいは分極ベクトル  $\mathbf{P}$  を用いて

$$\text{def. } \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\epsilon\mathbf{P} \quad (7.2)$$

$$\text{したがって } \mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (7.3)$$



注意：これは応答関数の形をしているが、 $\mathbf{E}$  を外からの外場と考えてはいけない。

外から加えた電場と生じた電荷との和  $\mathbf{E} = 4\pi\sigma - 4\pi\sigma_P = \mathbf{E}_0 - 4\pi\mathbf{P} = \mathbf{D} - 4\pi\mathbf{P}$

つまり、 $\mathbf{D} = \mathbf{E}_0$  で、真電荷でありこれが外から加えた電場に相当する。

系全体の双極子モーメント  $\mathbf{M}$  は、分極が一様とすると  $\langle \Sigma \mu \rangle = \mathbf{M} = \mathbf{P}V$

### (2) Laplace Poisson の方程式

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad \psi \text{ は電位、} \rho \text{ は電荷密度}$$

境界条件

$$\textcircled{1} \psi_1 = \psi_2$$

$$\textcircled{2} \epsilon_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial n} - \epsilon_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial n} = 4\pi\sigma_{ap} \quad \sigma_{ap}: \text{真電荷}$$

### (3) Clausius-Mossotti-Debye の式

いま分子を半径  $r$  の球状の空孔と仮定する。周囲は誘電率  $\epsilon$  の連続誘電体とする。このとき分子の中心に働く電場  $\mathbf{F}$  は①外部電荷と誘電体の表面に生じる見掛けの電荷によるもの  $\mathbf{E}$  と、②空孔の表面に誘起される見かけの電荷によるもの  $\mathbf{E}_{sph}$  の和で表される。

$\mathbf{E}_{sph}$  の評価：

右図の ring 上の電荷は  $de = -2\pi r^2 \sin\theta d\theta P \cos\theta de$   
 $de$  による  $E$  方向への球の中心での電場の大きさは

$$dE = \frac{de}{r^2} \cos\theta$$

したがって球全体からの寄与は

$$E_{sph} = P \int_0^\pi 2\pi \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{4\pi}{3} P$$

よって

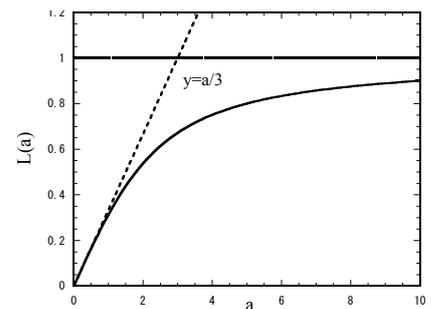
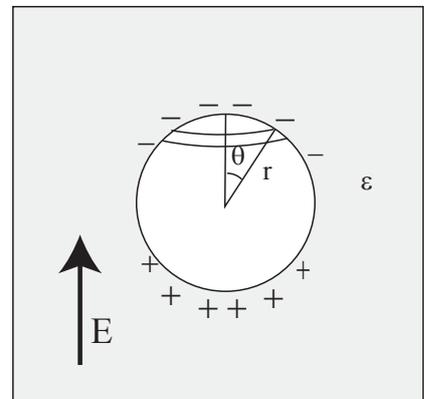
$$\mathbf{F} = \underbrace{4\pi\sigma}_{\text{極板上}} - 4 \underbrace{\pi\mathbf{P}}_{\text{誘電体の表面}} + \frac{4}{3} \underbrace{\pi\mathbf{P}}_{\text{球面上}} = \mathbf{E} + \frac{4}{3} \pi\mathbf{P} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E}$$

また、分子と場との相互作用エネルギーは

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = -\mu F \cos\theta$$

Boltzmann 因子で平均をとって

$$\langle -\mu_E \rangle = \frac{\int \mu \cos\theta e^{\beta\mu F \cos\theta} \sin\theta d\theta d\varphi}{\int e^{\beta\mu F \cos\theta} \sin\theta d\theta d\varphi} \approx \frac{\beta F}{3} \mu^2 = \frac{\epsilon + 2}{9} \beta \mu^2 E$$



$$\text{ゆえに } \mathbf{P} = \frac{N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle}{V} = \frac{\varepsilon + 2}{9} \rho \beta \mu^2 \mathbf{E}$$

ここで  $\rho$  は数密度 ( $N/V$ )。  $y = (4\pi\beta\rho\mu^2)/9$  として式(7.3)より

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = y \quad (7.4)$$

注：先の積分は正確には Langevin 関数  $L(a)$  でかける。

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad a = \beta \mu F$$

#### (4) Onsager の式

仮定 ①分子は半径  $a$  の球形をしている。

②近距離的な相互作用は無視。

分子に作用する局所電場  $\mathbf{f}$  とする。

$\mathbf{f}$  = 誘電率  $\varepsilon_1$  の連続媒体中に考えた半径  $a$  の球孔中(誘電率  $\varepsilon_2$ )での電場

= (i)外部にある源から生じた空孔電場  $\mathbf{G}$  + (ii)分子自身もつ能率  $\mathbf{m}$  による反作用場  $\mathbf{R}$

このとき次の Laplace の方程式  $\nabla^2 \Phi = 0$  をとく。解の一般形は

$$\Phi = -\left(\frac{A}{r^2} + Br\right) \cos \theta$$

であたえられる。ただし  $A, B$  はそれぞれ球の内部と外部で異なった値を持つ。

$r \rightarrow \infty$  で  $\Phi(r) = -E_\infty r \cos \theta$  (ただし  $E_\infty$  は外部電場)。したがって

$$\Phi = -\left(\frac{A_1}{r^2} + E_\infty r\right) \cos \theta \quad r > a \quad (7.5)$$

また  $r \rightarrow 0$  で  $\Phi(r) = (\mu/\varepsilon_2) \cos \theta / r^2$

$$\Phi = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_2 r^2} - B_2 r\right) \cos \theta \quad r < a \quad (7.6)$$

境界条件によって  $E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}$  は  $r=a$  で連続でなければならないので

$$\frac{A_1}{a^3} + E_\infty = -\frac{\mu}{\varepsilon_2 a^3} + B_2 \quad (7.7)$$

また  $r=a$  で  $D_r = D \cos \theta$  が連続でなければならないので  $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ ,  $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$  より

$$-2\varepsilon_1 \frac{A_1}{a^3} + \varepsilon_1 E_\infty = \frac{2\mu}{a^3} + \varepsilon_2 B_2 \quad (7.8)$$

(7.7)および(7.8)より

$$\frac{A_1}{a^3} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\infty - \frac{3}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\mu}{a^3} \quad B_2 = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_\infty + \frac{2}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\mu}{a^3}$$

いま  $\varepsilon_2 = 1$  の場合を考える。

$$(i) \mu = 0 \text{ の場合を考える} \text{と外場から寄与を評価することができて } \mathbf{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} = g\mathbf{E} \quad (7.9)$$

$$(ii) E = 0 \text{ のとき内部双極子の寄与を評価することができて } \mathbf{R} = 2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} = r\boldsymbol{\mu} \quad (7.10)$$

ゆえに  $\mathbf{f} = \mathbf{R} + \mathbf{G} = g\mathbf{E} + r\boldsymbol{\mu}$

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = -g\mu E_\infty \cos \theta - r\mu^2$$

$$\text{したがって } \langle \mu_E \rangle = \frac{\int d\Omega \mu \cos \theta e^{\beta \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}}}{\int d\Omega e^{\beta \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}}} = \frac{\int d\Omega \mu \cos \theta e^{\beta g \mu E \cos \theta}}{\int d\Omega e^{\beta g \mu E \cos \theta}} \cong \frac{g\mu^2 E_\infty}{3}$$

(7.3)より

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = y \quad (7.11)$$

(5)一般化された Kirkwood の式

永久双極子モーメント $\mu$ をもった分子からなる系に一様な外場 $\delta\mathbf{E}_0$ をかけたときの系の応答を考える。

(a)微視的表現

系のハミルトニアン $H = H_0 - \mathbf{M} \cdot \delta\mathbf{E}_0$

$H_0$  無摂動系でのハミルトニアン

$\mathbf{M} = \sum \mu_i$  系の全双極子能率

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \frac{\int d\tau \mathbf{M} e^{-\beta H}}{\int d\tau e^{-\beta H}} \quad (7.12)$$

(7.12)式を外場=0のまわりで汎関数テーラー展開を行う。

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \langle \mathbf{M} \rangle_0 + \int \frac{\delta \langle \mathbf{M} \rangle}{\delta \mathbf{E}_0(a)} \Big|_0 \cdot \delta \mathbf{E}_0(a) da + O(\delta E_0^2) \quad \text{ここで } \chi(a) \equiv \frac{\delta \langle \mathbf{M} \rangle}{\delta \mathbf{E}_0(a)} \Big|_0$$

は系の分極率テンソルに相当する。自発分極のない場合 $\langle \mathbf{M} \rangle_0 = 0$ 。したがって一様な外場の場合、

$$\langle \mathbf{M} \rangle = V \chi \cdot \delta \mathbf{E}_0 \quad (7.13)$$

(7.12)式より

$$\frac{\delta \langle \mathbf{M} \rangle}{\delta \mathbf{E}_0(a)} \Big|_0 = \frac{\delta}{\delta \mathbf{E}_0(a)} \left( \frac{\int d\tau \mathbf{M} e^{-\beta H_0} e^{\beta \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{E}_0}}{\int d\tau e^{-\beta H_0} e^{\beta \mathbf{M} \cdot \delta \mathbf{E}_0}} \right) \Big|_0 = \frac{\int d\tau_a \mathbf{M} \mathbf{M} e^{-\beta H_0} \int d\tau e^{-\beta H_0} - \left\{ \int d\tau \mathbf{M} e^{-\beta H_0} \right\}^2}{\left\{ \int d\tau e^{-\beta H_0} \right\}^2} \quad (7.14)$$

場が一様で $\langle \mathbf{M} \rangle_0 = 0$ ならば(7.14)より

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \beta \langle \mathbf{M} \mathbf{M} \rangle_0 \cdot \delta \mathbf{E}_0 \quad (7.15)$$

(7.15)と(7.13)を比較して

$$\chi = \frac{\beta}{V} \langle \mathbf{M} \mathbf{M} \rangle_0 \quad (7.16)$$

系が等方的なら $\chi = \chi \mathbf{1}$ 。よって $\text{tr} \chi = 3\chi$ 。また $\text{tr} \langle \mathbf{M} \mathbf{M} \rangle_0 = \langle M^2 \rangle_0$ 。すなわち $\chi = \frac{\beta}{3V} \langle M^2 \rangle_0$

ここで $\chi$ を分布関数を使って表現する。

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle_0 &= \langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} \rangle_0 = \left\langle \sum_i \mu(i) \cdot \sum_j \mu(j) \right\rangle_0 = \left\langle \sum_i \mu(i) \cdot \mu(i) \right\rangle_0 + \left\langle \sum_{i \neq j} \mu(i) \cdot \mu(j) \right\rangle_0 \\ &= N\mu^2 + \iint d\mathbf{1} d\mathbf{2} \mu(1) \cdot \mu(2) \rho^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = N\mu^2 + \frac{\rho^2 \mu^2}{\Omega^2} \iint d\mathbf{1} d\mathbf{2} \cos \theta_{12} g^{(2)}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) \\ &= N\mu^2 + \rho^2 \mu^2 \int d\mathbf{r} \frac{d\Omega_1}{\Omega} \frac{d\Omega_2}{\Omega} \cos \theta_{12} h(r, \Omega_1, \Omega_2) \end{aligned}$$

$$\text{したがって} \quad \chi = \frac{\rho \beta \mu^2}{3} \left\{ 1 + \rho \int d\mathbf{r} \frac{d\Omega_1}{\Omega} \frac{d\Omega_2}{\Omega} \cos \theta_{12} h(r, \Omega_1, \Omega_2) \right\} \quad (7.17)$$

(b)巨視的表現との比較

先ほどの Onsager の式の導出(7.9),(7.10)を考える。空孔内部が真空のとき、内部に生じる電場は

$$\mathbf{E}^0 = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + 1} \mathbf{E}_\infty$$

この電場は空孔を作ったことによる電場で、先の $\delta\mathbf{E}_0$ に対応する量となる。空孔内部が誘電率 $\varepsilon_2$ のとき

$$\text{内部に生じる電場 } \mathbf{E} \text{ は } \mathbf{E} = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mathbf{E}_\infty = \frac{2\varepsilon_1 + 1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mathbf{E}^0$$

また空孔内部の分極率は  $\mathbf{P} = \frac{\varepsilon_2 - 1}{4\pi} \mathbf{E}$ 。 よって

$$\mathbf{M} = V\mathbf{P} = \frac{V(\varepsilon_2 - 1)}{4\pi} \mathbf{E} = \frac{V}{4\pi} \frac{(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} \mathbf{E}^0$$

したがって 
$$\chi = \frac{(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1)}{4\pi(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} \quad (7.18)$$

(c)まとめ

(7.17)と(7.18)から

$$\frac{(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1)}{3(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} = yg(\varepsilon_1) \quad (7.19)$$

Kirkwood の g 因子

$$g = 1 + \rho \int d\mathbf{r} \frac{d\Omega_1}{\Omega} \frac{d\Omega_2}{\Omega} \cos\theta_{12} h(r, \Omega_1, \Omega_2) \quad (7.20)$$

(i)  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$  (無限系)

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = yg(\varepsilon) \quad (7.21)$$

(ii)  $\varepsilon_1 = 1, \varepsilon_2 = \varepsilon$

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = yg(1)$$

(iii)  $\varepsilon_1 \rightarrow \infty, \varepsilon_2 = \varepsilon$

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{3} = yg(\infty)$$

$h(r, \Omega_1, \Omega_2) = 1$  (ideal gas) とすると

(i) 
$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = y \quad \text{Onsager の式}$$

(ii) 
$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} = y \quad \text{Clausius-Mossoti の式}$$

(iii) 
$$\frac{(\varepsilon - 1)}{3} = y \quad (7.22)$$

実際に分布関数の表式を用いて、Dipolar Hard Sphere (DHS)の誘電率を計算した結果を図に示す。MSA 近似が Onsager の式を改善しているとはいえ、現実のものに対してかなり、過小評価しているのに対し、RHNC は誘電率に対するかなりよい近似となっている。一方で RISM-1 型は媒体の誘電的性質に対して trivial な解しか与えない(具体的には(7.22)となる)。

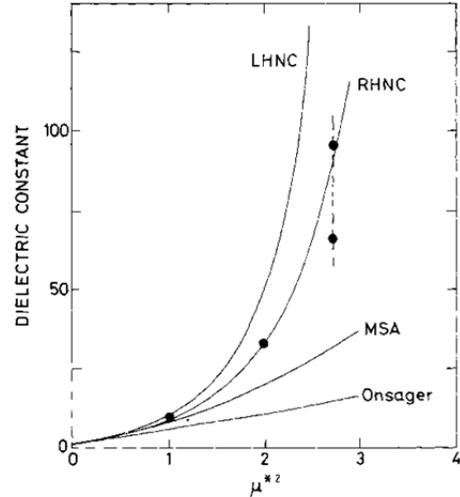


図 6.1 Dipolar Hard Sphere の誘電率計算。  $\rho d^3 = 0.8$ . Stell et al. (1981)

## VIII. 時間相関関数の周辺

### (1)時間相関関数

ある変数  $A$  の時間発展が  $A(t) \equiv A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)]$  で与えられるとする。このとき時間相関関数を次式で定義する。

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B(t'') \rangle \quad t' > t'' \quad (8.1)$$

$$\text{ここで } \langle A(t')B(t'') \rangle = \iint A[\mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(t')] B[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] f_0^{(N)}[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] d\mathbf{r}^N(t'') d\mathbf{p}^N(t'') \quad (8.2)$$

$$\text{あるいは } \langle A(t')B(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t'+t)B(t''+t) dt \quad (8.3)$$

時間相関関数は時間原点をどこにとっても同じなので次のように簡単化して書くことができる。

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle \equiv \langle A(t)B \rangle \quad (8.4)$$

◎相関関数の時間微分

$$\frac{d}{dt} \langle A(t)B \rangle = \langle \dot{A}(t)B \rangle = - \langle A(t)\dot{B} \rangle \quad (8.5)$$

$$\therefore \frac{d}{ds} \langle A(t+s)B(s) \rangle = \langle \dot{A}(t+s)B(s) \rangle + \langle A(t+s)\dot{B}(s) \rangle = 0$$

また

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle A(t)B \rangle = \langle \ddot{A}(t)B \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \ddot{A}(t+t')B(t') dt' \quad (8.6)$$

$$= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} [\dot{A}(t+t')B(t')]_0^\tau - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{A}(t+t')\dot{B}(t') dt' = - \langle \dot{A}(t)\dot{B} \rangle$$

◎ $A=B$  のとき自己相関関数は

$$C_{AA}(t) \equiv \langle A(t)A^* \rangle \quad (8.7)$$

で定義する。あきらかに

$$C_{AA}(-t) = C_{AA}(t) \quad (8.8)$$

であり、時間相関関数は偶関数である。

一般に時間相関関数は時刻無限大でゼロになるように次のように定義する。

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B - \langle B \rangle] \rangle \quad (8.9)$$

このとき相関関数のパワースペクトルすなわちフーリエ変換が定義できて

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C_{AB}(t) dt \quad (8.10)$$

またラプラス変換

$$\hat{C}_{AB}(z) = \int_0^{\infty} \exp(izt) C_{AB}(t) dt \quad (8.11)$$

が与えられる。ここで  $z$  は複素周波数である。 $\hat{C}_{AB}(z)$  と  $\tilde{C}_{AB}(\omega)$  には次の関係が成立する。

$$\hat{C}_{AB}(z) = \int_0^{\infty} dt \exp(izt) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \tilde{C}_{AB}(\omega) d\omega = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{C}_{AB}(\omega)}{z - \omega} d\omega \quad (8.12)$$

$C_{AA}(t)$  は(9.8)より偶関数なのでそのパワースペクトルは常に実数で  $\omega$  の偶関数となる。また

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \text{Re} \hat{C}_{AA}(\omega + i\varepsilon) \quad (8.13)$$

$$\therefore \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x - i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) + i\pi\delta(x)。 \text{ここで } P() \text{ は主値積分を表す。}$$

また自己相関関数のパワースペクトルは非負の値を持つ。

$$\begin{aligned} \therefore A_T(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2T}} \int_{-T}^T \exp(i\omega t) A(t) dt \\ \langle A_T(\omega) A_T^*(\omega) \rangle &= \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \int_{-T}^T dt' \exp[i\omega(t-t')] \langle A(t) A^*(t') \rangle \geq 0 \\ \lim_{T \rightarrow \infty} \langle A_T(\omega) A_T^*(\omega) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[i\omega t] C_{AA}(\tau) = C_{AA}(\omega) \geq 0 \end{aligned}$$

◎自己相関関数のテーラー展開

分子間相互作用が連続ポテンシャルで記述される時、次の形で自己相関関数がテーラー展開できる。

$$C_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} C_{AA}^{(2n)}(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \langle A^{(2n)} A^* \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} (-)^n \langle A^{(n)} A^{(n)*} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} (-)^n \langle (iL)^n A \rangle^2 \quad (8.14)$$

ここで L は変数の時間発展を記述する Liouville オペレーターで

$$\frac{dA}{dt} = iLA \quad (8.15)$$

である。また式(8.10)の逆変換を 2n 回微分すれば

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{AA} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2n} C_{AA}(\omega) d\omega = (-)^n C_{AA}^{(2n)}(0) \quad (8.16)$$

つまりスペクトル関数のモーメントは時間相関関数の時刻ゼロにおける値と結びついており、これは平衡の相関関数から計算することができる。同様にして

$$\hat{C}_{AA}(z) = \frac{i}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\langle \omega^{2n} \rangle_{AA}}{z^{2n}} \quad (8.17)$$

(2)速度相関関数の周辺

速度相関関数の定義は  $Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle$  (8.18)

明らかに  $Z(0) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m}$ 。また、拡散係数 D は次式で定義される。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (8.19)$$

このとき、ある時刻における座標  $\mathbf{r}(t)$  は、速度  $\mathbf{v}(t)$  の時間積分で表されることを考えると、D は速度相関関数と次式で関連付けられる。

$$D = \int_0^{\infty} Z(s) ds \quad (8.20)$$

図 8.1 は LJ 流体中の溶質分子の速度相関関数の溶媒密度変化を計算したものである。密度増加にともなって速度相関の減衰が速くなっていく様子が明らかである。

さて、分子間相互作用が連続ポテンシャルで記述される場合、(8.14)より、

$$Z(t) = \frac{kT}{m} \left( 1 - \Omega_0^2 \frac{t^2}{2} + \dots \right)$$

ここで式(8.16)より二次の項の係数は

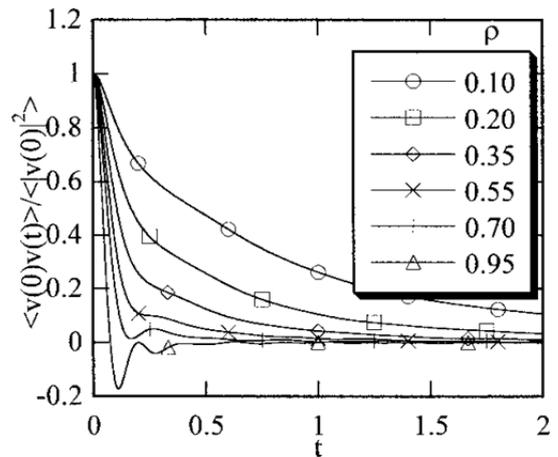


図 8.1 LJ 流体の速度相関関数。T\*=1.5。εsx = 2εss。Yamaguchi et al. (1998)。

$$\Omega_0^2 = \frac{1}{3} \left( \frac{m}{kT} \right) \langle \dot{\mathbf{v}} \cdot \dot{\mathbf{v}} \rangle = \frac{1}{3mkT} \langle |\mathbf{F}|^2 \rangle \quad (8.21)$$

ここで  $\mathbf{F}$  は粒子全体に作用する力である。いま外場のない系を考え、等方的な分子間相互作用を仮定すると、周りの粒子からくる力の和は  $\mathbf{F} = -\nabla U_N$  であらわされる。ここで

$$\langle |\nabla U_N|^2 \rangle = kT \langle \nabla^2 U_N \rangle \quad \text{なので}$$

$$\Omega_0^2 = \frac{1}{3m} \langle \nabla^2 U_N \rangle = \frac{\rho}{3m} \int \nabla^2 u(r) g(r) dr \quad (8.22)$$

◎剛体球系の場合

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle = \langle v^2 \rangle + t \left[ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle \right]_{t=0} + \dots = \langle v^2 \rangle (1 - \Omega_0 t + \dots)$$

$$\text{ここで } \Omega_0 = -\frac{1}{\langle v^2 \rangle} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \rangle}{\Delta t}$$

十分時間間隔を短くとれば、1回の衝突によるエネルギーのやりとりで記述できる。このとき

$$\frac{\langle \Delta \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \rangle}{\Delta t} = \rho \int d\Omega_\chi \int d\mathbf{w} w \sigma(\Omega_\chi, \mathbf{w}) f_{MB}(\mathbf{w}) \mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{v} = 2\pi\rho \frac{d^2}{4} \int_0^\pi \sin \chi (\cos \chi - 1) d\chi \int f_{MB}(\mathbf{w}) \frac{w^3}{4} d\mathbf{w}$$

ここで  $\mathbf{w}$  はぶつかってくる粒子の速度、 $f_{MB}$  は Maxwell-Boltzmann の速度分布、 $\chi$  は散乱角、 $\sigma(\Omega_\chi, \mathbf{w})$  は散乱微分断面積で直径  $d$  の剛体球の場合  $d^2/4$  となる。したがって

$$\Omega_0 = \frac{2}{3} \Gamma_0 = \frac{8\rho d^2}{3} \left( \frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} \quad (8.23)$$

とかける。ここで  $\Gamma_0$  は低密度極限における衝突頻度に相当する。(3)章で示すように、Gauss-Markov 的な確立変数の相関関数は指数関数的に減衰する。したがって、もし、剛体球の連続する衝突がまったく無相関であるならば速度相関関数は指数関数的に減衰し、そのテーラー展開の第1項により指数部分を評価できる。すなわち

$$Z_E(t) = \frac{kT}{m} \exp(-3|t|/2\tau_E) \quad (8.24)$$

$$\text{ここで } \tau_E = \Gamma^{-1} = \frac{1}{g(d)\Gamma_0} \quad (8.25)$$

$$\text{次の Enskog の式をうる。} \quad D_E = \frac{2}{3} \frac{kT}{m} \tau_E = \frac{3}{8\rho d^2 g(d)} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (8.26)$$

これは低密度極限で成立する。

### (3) Brown 運動と一般化 Langevin 方程式

いわゆる Langevin の方程式は

$$m\dot{\mathbf{v}}(t) = -m\xi\mathbf{v}(t) + \mathbf{R}(t) \quad (8.27)$$

と書ける。ここで  $\xi$  は摩擦係数、また  $\mathbf{R}(t)$  は粒子に作用する揺動力で次の条件を満足する。

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (8.28)$$

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = 0 \quad (8.29)$$

$$\langle \mathbf{R}(t+s) \cdot \mathbf{R}(s) \rangle = 2\pi R_0 \delta(t) \quad (8.30)$$

これらの条件は、先に述べた Gauss-Markov 過程に対応する。このとき摩擦係数と揺動力は次の揺動散逸定理によって結ばれる。

$$\xi = \frac{\beta}{3m} \int_0^\infty \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle dt \quad (8.31)$$

∴

(8.27)式の形式解は

$$m\mathbf{v}(t) = m\mathbf{v}(0) \exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \mathbf{R}(s) ds \quad (8.32)$$

で与えられる。これの平方をとって熱平均をおこない  $t$  が無限大の極限をとることによって式(8.31)をうる。

また式(8.27)の両辺に  $\mathbf{v}(0)$  をかけて熱平均をとると  $\dot{Z}(t) = -\xi Z(t)$ 。すなわち

$$Z(t) = \left( \frac{kT}{m} \right) \exp(-\xi t) \quad (8.33)$$

速度相関関数は指数関数的に減少する。このことは、先の(8.24)式の根拠となっている。また拡散定数と摩擦力を結ぶ次の関係式を得る。

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt = \frac{kT}{m\xi} \quad (8.34)$$

しかしながら、実際の速度相関関数は図 8.1 に示されるようにけっして単純な指数関数的な減衰を示さない。一般の溶液中で運動する粒子を記述するためには、摩擦係数に対して時間依存性を取りこむ、すなわち non-Markov 的な要素を取り入れる必要がある。こうして、次の一般化 Langevin 方程式が導かれる。

$$m\dot{\mathbf{v}}(t) = -m \int_0^t \xi(t-s) \mathbf{v}(s) ds + \mathbf{R}(t) \quad (8.35)$$

$\xi(t)$  は粒子に作用する摩擦力のメモリー関数である。式(8.35)の両辺に  $\mathbf{v}(0)$  をかけて、熱平均をとると

$$\dot{Z}(t) = - \int_0^t \xi(t-s) Z(s) ds \quad (8.36)$$

これは、(8.32)式的一般化である。ラプラス変換を行って

$$\hat{Z}(z) = \frac{kT/m}{-iz + \hat{\xi}(z)} \quad (8.37)$$

すなわち次の Einstein の関係式をうる。

$$D = \hat{Z}(0) = \frac{kT/m}{\hat{\xi}(0)} = \frac{kT}{m\xi} \quad (8.38)$$

$$\xi = \int_0^{\infty} \xi(t) dt$$

である。また先ほどの揺動散逸定理が同様に成立して

$$\xi(t) = \frac{\beta}{3m} \langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle \quad (8.39)$$

特に  $\xi(t) = \xi \delta(t)$  のとき式(7.35)は通常の Langevin 方程式となる。ここでは一般化 Langevin 方程式を経験的に導入したが、Mode Coupling の議論により、形式的に導き出すことが可能である。この点については参考文献等を参照されたい。

図 8.2 は先の速度相関関数を与える摩擦のメモリー関数を計算したものである。速度相関の場合と異なり、摩擦力のメモリー関数はその初期過程においてほとんど密度依存性を示さないが、長時間領域において顕著な密度変化が見られる。このことは初期過程が二体的な運動で決定されていることを示唆するものである。

#### (4)誘電緩和

ここでは、時間相関関数のもう一例として、誘電緩和関数を取り上げよう。変動電場に対する場の応答の式を(6.1)式を参考にして次式で定義する。

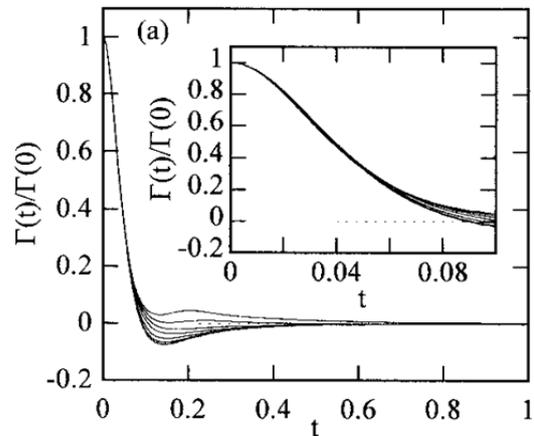


図 8.2 摩擦力のメモリー関数。Yamaguchi et al. (1998).

$$\mathbf{D}(t) = \int_0^{\infty} \varepsilon(s) \mathbf{E}(t-s) ds \quad (8.40)$$

ラプラス変換により  $\hat{\mathbf{D}}(p) = \hat{\varepsilon}(p) \hat{\mathbf{E}}(p)$ 。ここで習慣上ラプラス変換を

$$\hat{\varepsilon}(p) = \int_0^{\infty} \exp(-pt) \varepsilon(t) dt$$

で定義する。 $\hat{\varepsilon}(p)$  は複素誘電率。いわゆる静的な誘電率は電場が時間依存しない場合を考えて

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} \int_0^{\infty} \varepsilon(s) ds \quad \text{より} \quad \varepsilon_s = \int_0^{\infty} \varepsilon(t) dt = \hat{\varepsilon}(0) \quad (8.41)$$

で与えられる。ここで、高周波数誘電率を次の形で導入する。電場がステップ関数すなわち  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \Theta(t)$

として導入される場合  $\mathbf{D}(t) = \mathbf{E} \int_0^t \varepsilon(s) ds$  となる。ここで  $t \rightarrow 0$  の極限を考えると

$$\mathbf{D}(0) = \lim_{t \rightarrow 0} \mathbf{E} \int_0^t \varepsilon(s) ds = \lim_{p \rightarrow \infty} \mathbf{E} \int_0^{\infty} \exp(-ps) \varepsilon(s) ds = \varepsilon_{\infty} \mathbf{E} \quad (8.42)$$

誘電緩和関数において、最も単純なモデルは Debye 型の緩和である。これは単純な 2 準位系の速度式から導くことができるようなモデルであり、指数関数的な減衰を示す。すなわち

$$\varepsilon(t) = 2\varepsilon_{\infty} \delta(t) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\tau_D} \exp(-t/\tau_D) \quad (8.43)$$

$$\text{ラプラス変換を行うと} \quad \hat{\varepsilon}(p) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + p\tau_D} \quad (8.44)$$

#### ◎縦緩和時間

電荷の分布すなわち  $\mathbf{D}$  が与えられているときに逆の関係を仮定してみる。つまり

$$\mathbf{E}(t) = \int_0^{\infty} \gamma(s) \mathbf{D}(t-s) ds \quad (8.45)$$

ここで  $\gamma(t)$  について指数関数的減衰(縦緩和時間  $\tau_L$ ) を仮定して

$$\gamma(t) = \frac{2}{\varepsilon_{\infty}} \delta(t) + \frac{\varepsilon_s^{-1} - \varepsilon_{\infty}^{-1}}{\tau_L} \exp(-t/\tau_L) \quad (8.46)$$

$$\hat{\gamma}(p) = \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} + \frac{\varepsilon_s^{-1} - \varepsilon_{\infty}^{-1}}{1 + p\tau_L} \quad (8.47)$$

$$(8.40) \text{ と } (8.45) \text{ を比較して、仮に } \gamma(z) = \varepsilon(z)^{-1} \text{ だと思えば } \tau_L = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} \tau_D \quad (8.48)$$

一般に  $\varepsilon_{\infty}$  は 1 付近の値であり、 $\tau_L$  は  $\tau_D$  よりもかなり小さい値となる。

## VIII.時空相関関数の周辺

### (1)時空に依存する量

局所的な動変数  $A(\mathbf{r}, t)$  を次式で定義する。

$$A(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (9.1)$$

ここで  $a_i$  はどんな物理量であってもかまわない。  $A(\mathbf{r}, t)$  の空間的なフーリエ変換を次式で定義する。

$$A_{\mathbf{k}}(t) = \int A(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N a_i(t) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \quad (9.2)$$

局所変数は次の連続の式を満足するとき保存量となる。

$$\dot{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}^A(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.3)$$

ここで  $\mathbf{j}^A$  は  $A$  の流れに相当する。フーリエ成分で記述すると

$$\dot{A}_{\mathbf{k}}(t) + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^A(t) = 0 \quad (9.4)$$

e.g. 密度密度相関

$a_i = 1$  の場合  $A(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (9.5)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (9.6)$$

よって  $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \quad (9.7)$

$\mathbf{j}$  は縦波(longitudinal)と横波(transverse)の成分に分けることが可能

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_l(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_t(\mathbf{r}, t) \quad (9.8)$$

ここで  $\nabla \times \mathbf{j}_l(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.9) \quad \nabla \cdot \mathbf{j}_t(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.10)$

波数領域で考えると、 $\mathbf{j}_{kl}$  は  $\mathbf{k}$  に平行な成分であり、 $\mathbf{j}_{kt}$  は  $\mathbf{k}$  に垂直な成分となる。

### (2)時空相関関数

単純な時間相関関数の場合にならって  $C_{AB}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t', t'') = \langle A(\mathbf{r}', t') B(\mathbf{r}'', t'') \rangle$ 。

空間でのフーリエ変換は次のように定義する。

$$C_{AB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}''; t', t'') = \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{\mathbf{k}''}^*(t'') \rangle = \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{-\mathbf{k}''}(t'') \rangle \quad (9.11)$$

さらに均一な溶媒系では並進不変であり、時間も相対時間で記述できるので

$$C_{AB}(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; t', t'') = C_{AB}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'', t' - t'') \quad (9.12)$$

並進不変性により、フーリエ成分では  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}''$  のみ残るので、

$$C_{AB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}''; t', t'') = \langle A_{\mathbf{k}'}(t') B_{-\mathbf{k}''}(t'') \rangle \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}''} = C_{AB}(\mathbf{k}', t' - t'') \quad (9.13)$$

明らかに  $C_{AB}(\mathbf{k}, t) = \int C_{AB}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.14)$

式(8.16)に対応して(9.4)を用いると、次の sum rule が成立する。

$$\begin{aligned} \langle \omega^2 \rangle_{AA} &= -\frac{d^2}{dt^2} C_{AA}(\mathbf{k}, t) \Big|_{t=0} = \langle \dot{A}_{\mathbf{k}}(0) \dot{A}_{-\mathbf{k}}(0) \rangle = \langle -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^A(0) i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{-\mathbf{k}}^A(0) \rangle \\ &= k^2 \langle |\mathbf{j}_{\mathbf{k}}^A(0)|^2 \rangle \end{aligned} \quad (9.15)$$

一般化 Langevin 方程式は(7.36)を参考にして

$$\dot{C}_{AA}(t) + \int_0^t dt' \int d\mathbf{r}' M_{AA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') C_{AA}(\mathbf{r}', t') = 0 \quad (9.16)$$

空間的にフーリエ変換すると

$$\dot{C}_{AA}(\mathbf{k}, t) + \int_0^t dt' M_{AA}(\mathbf{k}, t-t') C_{AA}(\mathbf{k}, t') = 0 \quad (9.17)$$

◎例 van Hove の密度密度時空相関関数

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(0)] d\mathbf{r}' \right\rangle \quad (9.18)$$

古典系ではさらに簡略化できて

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{0}, 0) \rangle}{\rho} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (9.19)$$

時刻ゼロでは

$$G(\mathbf{r}, t=0) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \sum \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(0)] \right\rangle = \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r}) \quad (9.20)$$

G は一般に self part と distinct part に分かれて

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_d(\mathbf{r}, t) \quad (9.21)$$

ここで

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (9.22) \quad G_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \sum \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_i(t)] \right\rangle \quad (9.23)$$

中間散乱関数は次式で定義される。

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.24)$$

動的構造因子はその時間フーリエ変換であり、

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (9.25)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{k}, \omega) d\omega = F(\mathbf{k}, 0) = S(\mathbf{k}) \quad (9.26)$$

$S(k, \omega)$  は実験的には非弾性中性子散乱の実験によって求めることが可能である。図 9.2 に動的構造因子の一例を示す。 $k$  の比較的大きい領域でも Brillouin タイプのモードが見られる。

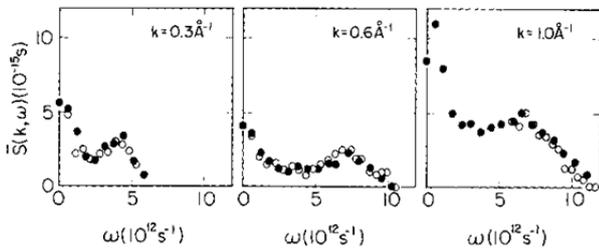


FIG. 8.5. Neutron-scattering results for the symmetrized dynamic structure factor of liquid rubidium. The open circles are energy-loss data and the filled circles represent energy gain. After Copley and Rowe (1974a).

図 9.2 中性子散乱より求めた Rb 液体の動的構造因子。Copley and Rowe (1974)。

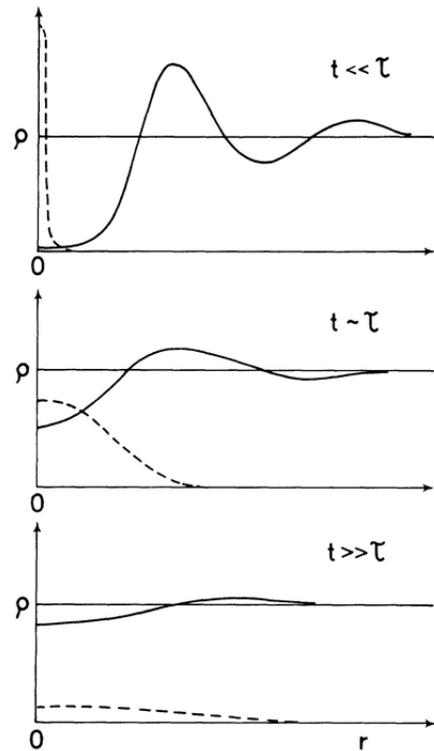


図 9.1 動的構造因子の典型的な時間変化の様子。

流体力学的な極限において、 $S(k, \omega)$  等がどのように振舞うかについては、いわゆる連続体モデルと分子論を比較する上で非常に重要な問題である。以下には例として、拡散方程式と  $S(k, \omega)$  の関係について

述べる。

#### (4)拡散

単一成分からなる流体中のある粒子(集団) (tagged particles, T 粒子) を色分けして、その拡散を考える。T 粒子は次の連続の式を満足する。

$$\dot{\rho}^{(s)}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}^{(s)}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (9.27)$$

また、流れは Fick の法則により自己拡散係数  $D$  を用いて

$$\mathbf{j}^{(s)}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla \rho^{(s)}(\mathbf{r}, t) \quad (9.28)$$

(9.37)、(9.38)より、次の拡散方程式をうる。

$$\dot{\rho}^{(s)}(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 \rho^{(s)}(\mathbf{r}, t) \quad (9.29)$$

$$k\text{-space で } \dot{\rho}_{\mathbf{k}}^{(s)}(t) = -Dk^2 \rho_{\mathbf{k}}^{(s)}(t) \quad (9.30)$$

$$\text{すなわち } \rho_{\mathbf{k}}^{(s)}(t) = \rho_{\mathbf{k}}^{(s)} \exp(-Dk^2 t) \quad (9.31)$$

この式の両辺に  $\rho_{-\mathbf{k}}^{(s)}$  をかけて、熱平均をとると

$$\frac{1}{n} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{(s)}(t) \rho_{-\mathbf{k}}^{(s)} \rangle = \frac{1}{n} \langle \rho_{\mathbf{k}}^{(s)} \rho_{-\mathbf{k}}^{(s)} \rangle \exp(-Dk^2 t) = \exp(-Dk^2 t)$$

$$\text{ここで } n \text{ は T 粒子の数。したがって } \lim_{k \ll 1, t \gg 1} F_s(k, t) = \exp(-Dk^2 t) \quad (9.32)$$

よって van Hove の自己相関関数の長波長、低振動極限は

$$G_s(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp(-r^2 / 4Dt) \quad (9.33)$$

$$\text{おなじ極限において } S_s(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2} \quad (9.34)$$

よって拡散係数は  $S(k, \omega)$  の次のような極限をとることで求まる。

$$D = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{k^2} S_s(k, t) \quad (9.35)$$

## X. 液体論の分子分光への応用例—溶媒和ダイナミクス

### (1) スペクトルの溶媒効果

従来、液相領域でのスペクトルのピークシフトの解釈には、もっぱら連続体モデルが用いられてきた。すなわち溶媒を均一な連続媒体とみなして、その誘電率および分極率とスペクトルの相関を考えるものである。ここで、吸収スペクトルの溶媒効果を例にとって示してみよう。基底状態で $\mu_g$ の双極子モーメントを持つ分子が光励起によって $\mu_e$ の双極子モーメントを持つ励起状態に変化したとする(図9.1参照)。このとき基底状態と励起状態の安定化エネルギーは溶媒の極性によって異なるので、溶媒によるスペクトルシフトが生じる。ただし注意しなければいけないのは、基底状態においては溶質分子は平衡状態にあるが、光吸収過程は非常に高速なので、励起状態は非平衡の状態にある。すなわち、基底状態と励起状態で溶質・溶媒分子間の相互作用が異なるために、おのおのの状態では溶媒の最安定配置が異なり、その構造が緩和するのに時間がかかる。この現象を一般に溶媒和ダイナミクスとよび、蛍光のストークスシフト・ホールバーニングあるいはホトシエコーのピークシフト法などの方法により研究が進められてきている。

連続体モデルの範囲では(式(8.44)参照)、溶媒の分子分極の部分すなわち誘電率のうち周波数無限大の成分は電子遷移とともに応答するが、静的な誘電率の部分は、光遷移の過程では緩和しない。これらを考慮して、溶質の分子分極が Onsager 半径  $a$ (式(8.10)参照)で見積もった分子体積の半分と仮定すると、吸収および蛍光スペクトルのピークは連続体モデルにおいては(たとえば McRae (1957))

$$\Delta\nu^{abs} = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + \frac{2\mu_g(\mu_g - \mu_e)}{4\pi\epsilon_0 a^3} F(\epsilon, n) \quad (10.1)$$

$$\Delta\nu^{fl} = -\frac{\mu_e^2 - \mu_g^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} - \frac{2\mu_e(\mu_e - \mu_g)}{4\pi\epsilon_0 a^3} F(\epsilon, n) \quad (10.2)$$

ここで

$$F(\epsilon, n) = \left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (10.3)$$

$\Delta\nu^{abs}$  および  $\Delta\nu^{fl}$  は  $n = \epsilon = 1$  の状態での吸収および蛍光スペクトルのピーク( $\nu_0$ )からのずれをあらわす。第1項が分子分極による寄与で、第2項が溶媒の再配向に伴うスペクトルシフトである。再配向に伴う安定化エネルギー(再配向エネルギー;  $\lambda_s$ )は

$$\lambda_s = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} F(\epsilon, n) \quad (10.4)$$

で与えられることになる。

図10.2は溶媒和ダイナミクスの研究にしばしば用いられる Coumarin 153(C153)の吸収および蛍光スペクトルのピークの値を  $F(\epsilon, n)$  と相関をとったもので、いくらかの溶媒種においては比較的よい相関が得られていることがわかる。一般的に、連続体モデルによる相関は、アセトニトリルやアセトンのような双極性の寄与の大きい溶媒については、Onsager 半径を調整することでよい相関のえられることが多いが、ベンゼンや THF のような多重極モーメントの関与する溶媒ではまったく無効である。

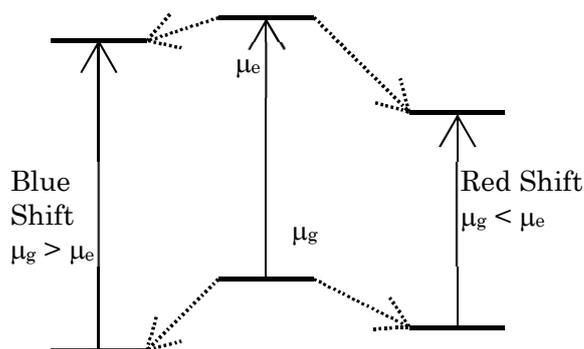


図9.1 スペクトルシフトのモデル図

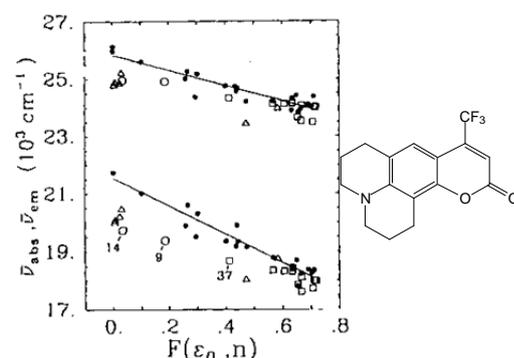


Figure 8. Average frequencies (first spectral moments) of the steady-state absorption and emission spectra of C153 in a range of solvents plotted versus the reaction field factor  $F(\epsilon_0, n)$  defined in eq 4.1. Circles indicate "simple" aprotic solvents, squares are hydrogen bond donating solvents, and triangles are aromatic solvents. The lines drawn through the points are the fits to the simple aprotic data shown as filled circles:  $\bar{\nu}_{abs} [10^3 \text{ cm}^{-1}] = 25.842 - 2.691F$  ( $R = 0.926$ ) and  $\bar{\nu}_{em} [10^3 \text{ cm}^{-1}] = 21.557 - 4.896F$  ( $R = 0.968$ ). Numbers denote the identity of several solvents which deviate from the correlation shown by other members of their grouping. Solvents 14, 9, and 37 are respectively 1,4-dioxane, dimethyl carbonate, and 1-decanol. (See Table 1 for a complete listing of solvents.)

図10.2 C153の吸収および蛍光スペクトルの連続体モデルでの相関。Horng et al. (1995).

## (2) 溶媒とダイナミクス

1980年代後半から、溶媒とダイナミクスはその時代のもっとも超高速のレーザーで測定され、これまでに多くの研究が積み重ねられてきた。その背景には、溶媒とダイナミクスが溶液中で起こる高速の反応、たとえば電子移動反応等に影響を及ぼすことが考えられるからである。測定方法としては、もっともオーソドックスな蛍光のダイナミックストークスシフト

(FDS)から、ホールバーニング(HB)、3パルスエコー(3PE)、あるいは3パルスエコーのピークシフト(3PEPS)など、種々の実験法が提案されている。これらの実験方法はそれぞれ一長一短あり、どれが特に優れているとはいえない。これらの実験手法の特徴はたとえば Joo et al. (1996)の論文などに書いてある。

これまでもっともよく調べられている系は C153 の FDS である。ここではまず、典型的な結果として Maroncelli らの仕事を紹介する(Horng et al. (1995))。図 10.3 は典型的な蛍光スペクトルの時間変化を示したものである。アップコンバージョン法により各波長での時間変化を詳細に求めてからスペクトルを再構築している。得られたスペクトルを log-normal 関数で最適化してそのピーク  $\nu(t)$  の時間変化より次のスペクトルシフトの相関関数を求める。

$$S(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (10.5)$$

得られた相関関数の一例を図 10.4 の実線に示す。スペクトル応答関数は、単純な指数関数的減衰ではなく、溶媒によって複雑な挙動を示すことが明らかである。

このスペクトルシフトを解釈するために、はじめに提案されたのが、溶質分子のエネルギー緩和関数に対して溶媒の誘電緩和を線形結合で結びつけて議論する方法である。とくに溶媒の分子性を考慮して、DHS に対する MSA 近似の解と結びつけて議論をおこなったもの(Wolynes (1987), Rips et al. (1988a,b))は、単純ではあるが実験事実をよく再現する。今日ではもっとも厳密な分子論モデルおよび近似レベルを上げた理論計算をおこなった結果も多く報告されている(たとえば Hirata et al. (1995), Biswas and Bagchi (1999))が、ここでの議論は DHS のモデルにとどめる。

理論の原理は、まず溶媒和のエネルギーを、溶質の多極子モーメント  $\Phi_m$  とそれに応答する溶媒の感受率  $\chi_m(\epsilon_S)$  の積でかけるとし

$$U_X = -\Phi_m^2 \chi_m(\epsilon_S) \quad (10.6)$$

とあらわす。たとえば溶質がイオン化して溶媒が連続体とみなされる場合であれば

$$\chi_0(\epsilon_S) = 1/a\epsilon_S \quad (10.7)$$

ここで線形応答が成り立つのであれば誘電率の時間依存性  $\epsilon(t)$  で  $S(t)$  が次のように記述される。

$$\hat{S}(p) \propto \{(\chi[\tilde{\epsilon}(0)] - \chi[\tilde{\epsilon}(p)]) / p\} \quad (10.8)$$

ここで  $\tilde{\epsilon}(p) = \hat{\epsilon}(i\omega)$ 。またラプラス変換は 7 章 4 節のコンベンションによる。したがって、誘電緩和と感受率が評価できれば溶媒とダイナミクスが記述できる。たとえば(10.7)のような場合で、誘電緩和が式(7.44)のような Debye 型の緩和で与えられるとすると、溶媒とダイナミクスは  $\tau_L$  で指数関数的に減衰することになる。

このようなモデルで溶質がイオニックな変化をすると仮定し(本当は双極子モーメントが変化するのが)、溶媒とエネルギーを MSA 的に計算して比較した結果が図 10.4 に載せてある。非常によく実験結果

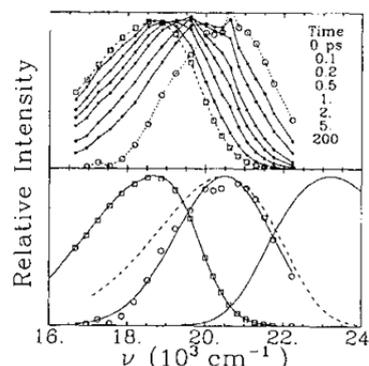


Figure 12. Time-resolved emission spectra of C153 in DMSO. The top panel shows normalized spectra at the times indicated from 0 (open circles) to 200 ps (open squares). The spectra shown here are representative of the quality of the spectra obtained in this study, but the point density is roughly twice as large as typically employed in order to better display the lack of structure in the spectra. (See Figure 5 for an example of a more typical data set.) The bottom panel of this figure shows the  $t = 0$  and  $t = 200$  ps data again, along with the steady-state emission spectrum (continuous curve through the 200 ps data), the estimated time-zero spectrum (dashed curve), and the absorption spectrum (bluemoost curve). The continuous curve passing through the  $t = 0$  data set shows the log-normal fit to these data.

図 10.3 C153 の蛍光スペクトルの時間変化。Horng et al. (1995)。

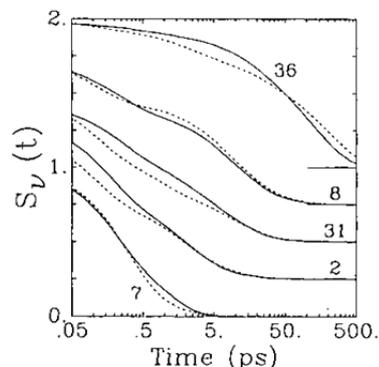


Figure 24. Observed spectral response functions (solid curves) compared to the predictions of the DMSA-i theory (dashed curves) for several solvents. The solvents shown are 1-pentanol (36), hexamethylphosphoramide (8), methanol (31), dimethyl sulfoxide (2), and acetone (7). Successive pairs of curves have been vertically displaced by 0.25 for clarity. Zero levels are indicated at the right of the figure.

図 10.4 スペクトル応答関数の実験と理論の対比。Horng et al. (1995)。

を再現していることがわかる。ただし、計算では仮想的に 0.1ps の減衰に相当する誘電緩和成分を導入している。これは、溶媒和ダイナミクスの初期過程が、基本的には溶媒の libration による運動に支配されていることを考慮したものである。実際、 $S(t)$ の初期過程はガウスのであり、その曲率が溶媒の実効的な慣性モーメントに支配されている。

MSA 近似において溶質の Dipole モーメントが変化するモデルでの計算も行われており、この場合も溶媒を変化させたときの速度の変化は実験と非常によく相関しているが、定量的にはかなり遅い緩和時間を与えてしまう。これらの結果は溶媒の誘電緩和が双極性溶媒においては、双極性分子の溶媒和ダイナミクスを近似するよい指標となっていることを示すものである。

# XI. 超臨界流体の定義と長距離相関

## (1) 超臨界流体とは

図 11.1 は単純物質の相図を模式的に示したものである。(a)はP-Tダイアグラムで、(b)はρ-Tダイアグラムである。気液の臨界点、および三重点によって、一般的な相領域(気相(G)・液相(L)・固相(S))が定義される。超臨界流体(SCF)の定義に関しては、人によってまちまちなどころがあるが、一般性を持たすには気液の臨界温度( $T_c$ )よりも高い温度の流体相ということで定義するのが妥当であると考えられる。

しかしながら、超臨界流体の溶媒特性を考えるにあたっては、超臨界流体という分類法がそれほど実態をよく反映した分類法であるとは、考えにくく、むしろ流体の密度を中心に考えたほうが流体の溶媒特性をよく反映する。図 11.2 は二酸化炭素の等温線を示したものである。一般的な超臨界流体の分類法に従えば、臨界温度よりも低い等温線はそれぞれ、低密度および高密度側で気相と液相に分類され、臨界温度よりも高い温度の等温線では超臨界流体に分類されることになる。しかしながら、等温線の挙動を見てみるとむしろ、臨界温度をはさんでも、308Kと298Kの高密度領域での挙動は非常に類似している。すなわち、むしろ密度を基準にして、低・中・高密度と流体を分類するほうが、その特性を理解しやすい。

## (2) 密度揺らぎとその周辺

### (2-1) 密度揺らぎと長距離相関

図 11.2 に示されるような等温線の挙動は、密度揺らぎを反映したものである(式(2.7)を参照)。この点をもう少し詳しく眺めてみよう。図 11.3 は Xe 流体の密度揺らぎを示したものである。密度揺らぎは臨界点近傍で増大し、臨界点においては発散する。また、中密度領域では温度に対して敏感である。このような中密度領域における臨界温度近傍での揺らぎの増大が、超臨界流体を特徴付けるひとつの重要な性質となっている。実際に密度揺らぎの大きい様子はたとえば、コンピューターシミュレーションなどからでてくるスナップショット等をみれば一目瞭然である。(図 11.4 参照)

式(3.8)によれば密度揺らぎは、溶媒分子間の動径分布関数を積分した量で与えられるので、これが増大することは動径分布関数の長距離成分が増大することに対応する。臨界点近傍で見られる臨界タンパク光はこの長距離相関を反映したものである。このような臨界密度近傍での長距離相関は OZ 式から定性的に説明される。臨界点近傍での Ornstein-Zernike の議論を現代風の用語で焼きなおすと次のようなものである(Ornstein and Zernike (1914))。OZ 式(3.12)をフーリエ変換して次の式を得る。

$$\tilde{h}(\mathbf{k}) = \tilde{c}(\mathbf{k}) + \rho \tilde{h}(\mathbf{k}) \tilde{c}(\mathbf{k}) \quad \text{つまり} \quad \tilde{c}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{h}(\mathbf{k})}{1 + \rho \tilde{h}(\mathbf{k})} \quad (11.1)$$

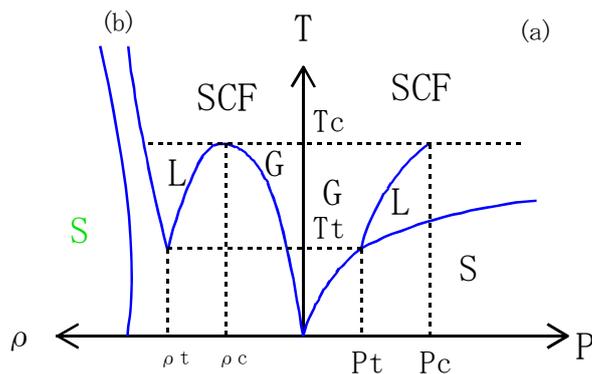


図 11.1 一般的な単純流体の相図

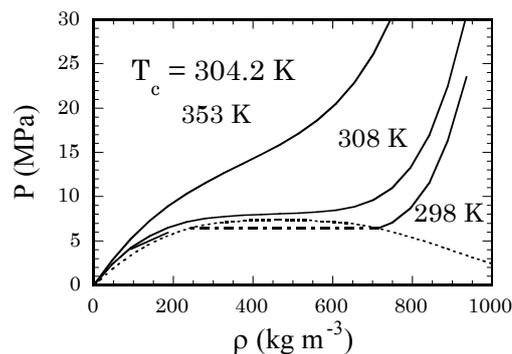


図 11.2 二酸化炭素の等

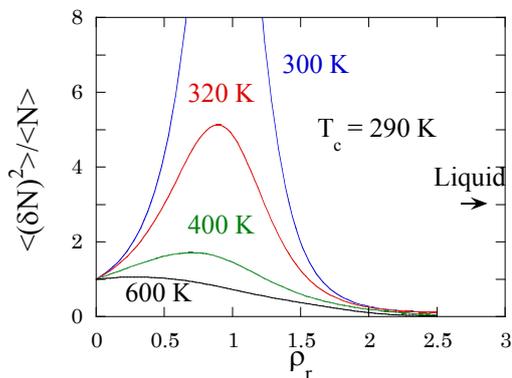


図 11.3 Xe の密度揺らぎ

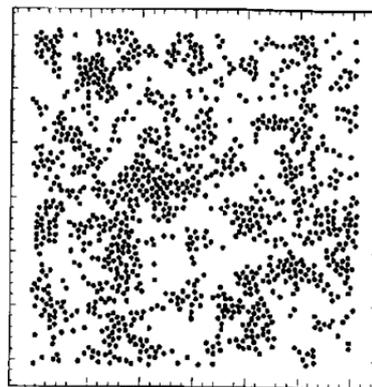


Figure 1. Configurational snapshot of a pure two-dimensional Lennard-Jones SCF at  $T^* = 1.17$  and  $\rho^* = 0.86$ .

図 11.4 超臨界流体の MD のスナップショット。Tucker (1998).

$\tilde{h}(0)$  が、実は  $\kappa_T kT / 1/\rho$  であること ((3.9)参照) を思い出すと、 $\tilde{c}(0)$  は  $T \rightarrow$  大で  $\tilde{h}(0)$  に、また  $T \rightarrow T_c$  で  $1/\rho$  に近づくような量である。また

$$\rho \tilde{c}(0) = \frac{\kappa_T kT - 1}{\rho} = 1 - \frac{1}{\kappa_T kT} \frac{\partial P}{\partial \rho}$$

なお  $\tilde{c}(k)$  をマクローリン展開して  $k$  の 2 次までとると (等方的な系を考えるので  $k$  の奇数次は存在しない)

$$\tilde{c}(k) = \tilde{c}(0) - \tilde{c}_2(0)k^2 + \dots$$

となる。特に 2 次のモーメント

$$R^2 \equiv \tilde{c}_2(0)\rho = \frac{1}{2} \rho \langle \cos^2 \theta \rangle \int r^2 c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

が臨界点付近でも存在するとすると

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - \rho \tilde{c}(k)} \text{ より}$$

$$\tilde{\chi}(k) = 1 + \rho \tilde{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(0) + \rho \tilde{c}_2(0)k^2} = \frac{R^2}{\kappa^2 + k^2} \quad (11.2)$$

とかける。ここで  $\kappa^2 \equiv \frac{1 - \rho \tilde{c}(0)}{R^2}$  かつ

$$h(r) = \frac{1}{4\pi\rho R^2} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \text{ となる。}$$

$\kappa^{-1}$  がいわゆる相関長であり、中密度領域での溶媒のクラスタリングのオーダーを表す。このような相関長の挙動は 70 年代前後に臨界現象とのからみで、光散乱の手法で研究された。現在では X 線の小角散乱を用いての研究もおこなわれている (たとえば Nisikawa and Morita (2000))。

流体中における溶質分子の諸性質を考える場合にこのような長距離相関が重要になるかどうかは、問題とする性質に大きく依存する。多くの場合

$$\int g_{SX}(\mathbf{1}) a(\mathbf{1}) d\mathbf{1}$$

のような積分が関与することになるが、問題とする関数  $a(\mathbf{1})$  の届く範囲によって、長距離相関の重要性は異なってくる。

## (2-2) 部分分子容の異常

ここで、長距離相関そのものが重要となる溶質の部分分子容の問題を考えてみることにしよう。超臨界流体を用いた化学の発展のきっかけのひとつが、超臨界流体中での溶質の部分分子容の異常性の発見であった。図は二酸化炭素中におけるナフタレンの部分分子容の測定例である。図 11.5 に示されるように、中密度領域において、その部分分子容が非常に大きな負の値を持つことがわかる。定性的には、ナフタレンが溶媒分子をひきつけることによって系全体の体積が収縮するものとして理解されうる。

さてこれを分布関数の観点から議論しよう。部分分子容の熱力学的表現は

$$V_X = \left( \frac{\partial V}{\partial N_X} \right)_{P,T,N_S} \quad (11.3)$$

であるが、これを分布関数の形で表現すると、溶質が無限希釈で解けている場合

$$V_X = \kappa_T RT - \int h_{SX}(\mathbf{1}) d\mathbf{1} \equiv \kappa_T RT + V_X^{conf} \quad (11.4)$$

と表現される。第 1 項が溶質の並進の自由度からくる項で溶質・溶媒の相互作用に依存しないが、第 2 項は溶質まわりの溶媒の配置で決まり、配置の体積変化 ( $V_X^{conf}$ ) と呼ぶ。  $\kappa_T RT$  は常に正の値を持つので、

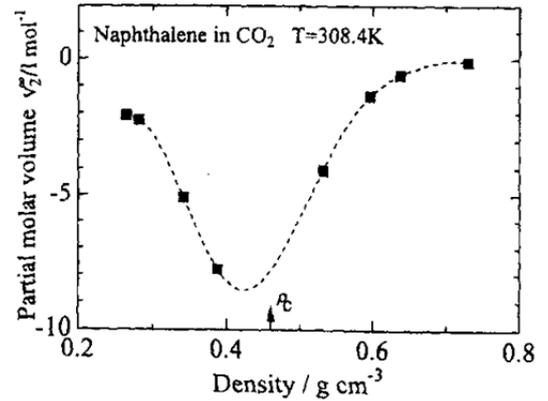


図 11.5 二酸化炭素中のナフタレンの部分分子容。Eckert et al. (1986).

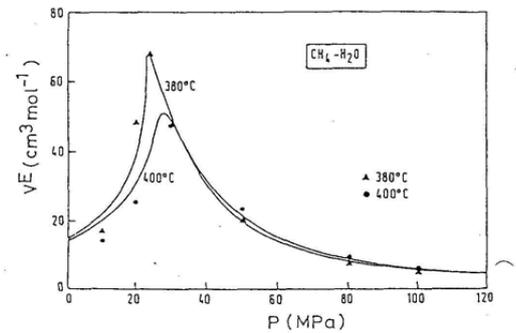


図 11.6 水中のメタンの過剰モル体積

$V_X < 0$  は  $V_X^{\text{conf}} < 0$  を意味する。では、実際に溶質・溶媒の動径分布関数は密度とともにどのような変化を示すのであろうか。このことを 12-6 の Lennard-Jones

(LJ) ポテンシャルで相互作用する系に対して具体的に計算した結果を図 11.7 に示す。計算は  $T^*(kT/\epsilon_{SS}) = 1.5$  の等温線に沿って行い、溶質のサイズ( $\sigma_X$ )は溶媒( $\sigma$ )の 1.5 倍とし、溶質溶媒の相互作用が、溶媒分子間よりも強い場合( $\epsilon_{SX} = 2\epsilon_{SS}$ )と、弱い場合( $\epsilon_{SX} = 0.75\epsilon_{SS}$ )について、HNC 近似(3.13)で計算した結果を示す。PY 近似(3.14)でも同様の結果が示される。

図 11.7 に示されるように、希薄領域では  $g_{SX}(r)$  はおおむね  $f_{SX}(r)$  (ここで  $f$  は Mayer の  $f$  関数) で記述され、溶質溶媒の 2 体の相互作用が支配的な因子となっている。一方、臨界密度付近の流体では、溶質・溶媒の相互作用が強い場合に、動径分布関数が非常に長い相関を示していることがわかる。高い密度領域では、相互作用の強さにかかわらず、分布関数は振動的な様相を示す。このことは高密度液体の構造が、もっぱら分子間の斥力的相互作用によって支配されていることを反映している(3章(5)節参照)。

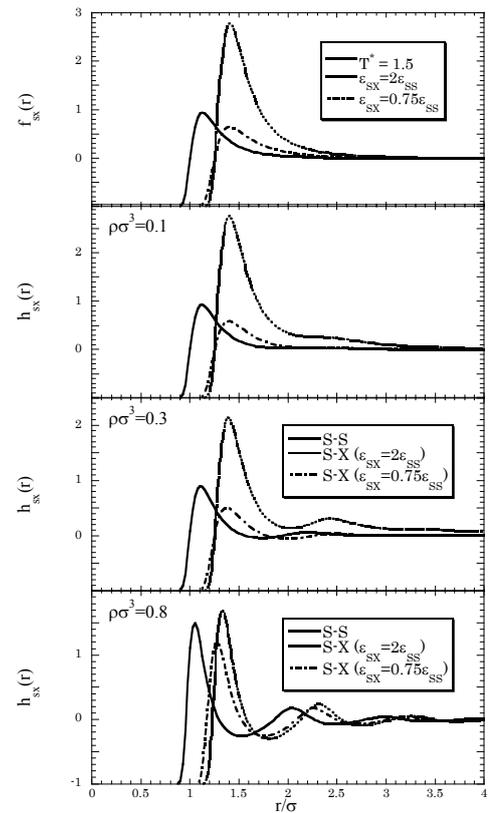


図 11.7 LJ 流体での動径分布関数の密度変化

## XII. 超臨界流体の局所構造とスペクトルシフト

### (1)局所密度

では、溶質分子近傍の溶媒分子の分布はどのように密度変化するのであろうか。図 12.1 は溶質分子周りの溶媒の配位数の密度変化を示したものである。ここで

$$n_s = \rho \int_0^{R_{\max}} g_{SX}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12.1)$$

計算は  $T^*=1.5, \sigma_X=\sigma$  の系に対して、 $\epsilon_{SX} = \epsilon_{SS}$  および  $\epsilon_{SX} = 2\epsilon_{SS}$  の二つの場合について行い、 $R_{\max}=1.5\sigma$  とした。図に示されるように、溶質・溶媒の相互作用が強くない場合には、配位数は密度にほぼ比例して増加するが、溶質・溶媒の相互作用が強い場合には配位数は逆 S 字型の依存性を示す。このような溶質近傍での溶媒分子数の平均密度からの増大がいわゆる局所密度増加と呼ばれる現象である。図には配位数の温度変化も同時に描いているが、臨界密度付近において顕著な温度変化を示し、その大きさが溶質・溶媒の引力の強さに大きく依存していることがわかる。

ここに述べた局所密度増加は先に述べた長距離相関あるいは密度揺らぎといった用語とともに、超臨界流体をもちいた化学の重要なキーワードであることには間違いないが、あとで述べるようにその取り扱いには注意事項をよく読んでからといった心構えが肝要である。

### (3)スペクトルシフトの局所密度による解釈

超臨界流体中のスペクトルのピークシフトに対して、局所密度の概念を適用した先駆的な仕事は、梶本らの DMABN (Dimethylamino-benzonitrile)の研究である。彼らは超臨界トリフルオロメタン中で DMABN の吸収スペクトルの密度変化を測定し、連続体モデルと相関をとると、中低密度領域で連続体モデルの予測から大きくずれることを見出した(図 12.2)。このような中密度領域でのスペクトルシフトの異常は、当時いくつか報告があった(その後山のように報告されている)が、定量的な評価は十分なされていなかった。彼らはこの結果を解釈するにあたって、図 12.3 に示すような Langmuir 型の吸着モデルを考えた。溶媒和殻中に収容できる最大数を  $n$ 、実際に存在する分子の数を  $m$ 、流体密度を  $\rho$  とし、溶質分子への吸・脱着速度をそれぞれ  $k_i$  および  $k_o$  とすると、平衡状態では、つりあいの条件から

$$k_o(m/n) = k_i(1 - m/n)\rho \quad (12.2)$$

となる。いま、 $m = 1$  が達成される溶媒密度を  $\rho_1$  とすると  $m$  個ついているときの溶媒数は

$$\rho_m = \rho_1 m(n-1)/(n-m) \quad (12.3)$$

で与えられる。図 12.2 の破線は  $n=7$  として一個あたりのシフトを  $225 \text{ cm}^{-1}$  として求めたものであり、実験結果をよく再現していることがわかる。このような、吸着モデルはその後、超臨界流体中の電子移動速度や振動緩和速度の解釈にも応用された。

### (4)吸着モデルをこえて

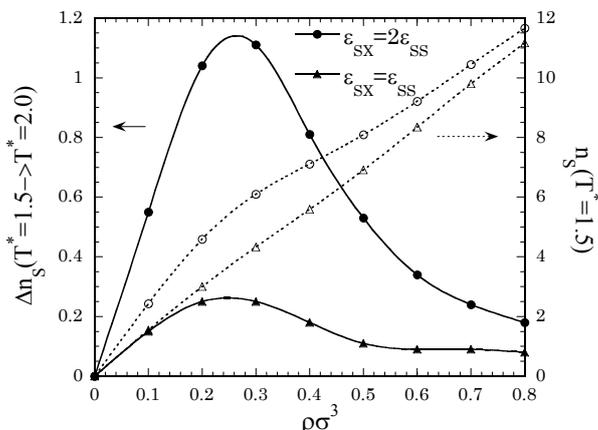


図 12.1 LJ 流体での配位数の密度変化とその温度変化

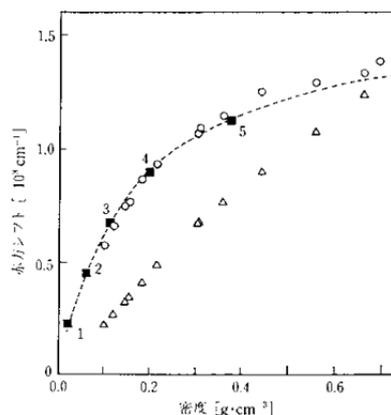


図 12.5  $\text{CF}_2\text{H}$  中に溶解した DMABN のスペクトルシフトの流体密度依存性  
○: 実測値, △: 連続体モデルによる計算値, ■: クラスターモデルによる計算値。数字はクラスターモデルを用いた際の溶媒和殻内の溶媒分子数。

図 12.2 DMABN のスペクトルシフト。Kajimoto, (1988)。

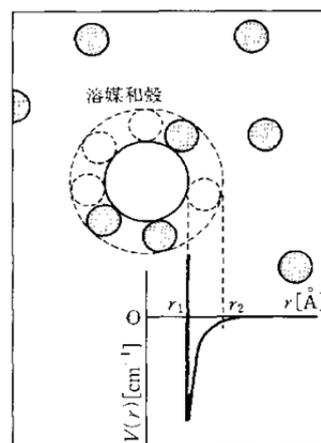


図 12.3 溶媒和殻のモデル。Kajimoto (1988)。

吸着モデルは、溶媒和の個数という概念がはっきりしているため、直感に訴えやすく理解しやすい。その反面、超臨界流体中での溶媒和が、硬いものという誤ったイメージを誘発しかねないので注意が必要である。また、よく考えると吸着モデルはいくつかの本質的な問題を内包している。ひとつには、溶媒1個あたりのシフト量が均一であるといった仮定である。超音速ジェットなどのクラスターの実験では、1:2のクラスターのシフト量が1:1クラスターのシフト量の倍にはならないことはしばしば存在する。もちろん室温付近では、さまざまな分布のボルツマン平均となるため、単純な比較はできない。もうひとつの問題は、吸着モデルでは溶媒分子間の引力的相関がまったく考慮されていないことである。これは超臨界流体の特性を考える上で重要な問題である。吸着モデルでは溶媒分子間の密度揺らぎは問題ではないことになる。

われわれは、この点を明らかにするために、ISMを使った簡単なモデル計算をおこなった (Takebayashi et al. (2000))。分子は Dipolar LJ dumbbell とし、溶質溶媒のサイズは同じと仮定し、また溶媒の双極子モーメントを 1.4D とする。このとき溶質の双極子モーメントが  $qL$  から  $QL$  へと変化したときの垂直遷移エネルギー ( $\Delta U_{\perp}$ ) および自由エネルギー変化 ( $\Delta A$ ) を、さまざまな溶媒密度でもとめた。実際の分子と対応させると、 $\Delta U_{\perp}$  は吸収スペクトルのピークの溶媒和による変化、また  $\Delta A$  は基底状態と励起状態の溶媒和エネルギー差に対応する。

計算には RISM 方程式を用いた。電荷の変化に対する自由エネルギー変化は、厳密に

$$\Delta A(qL \rightarrow QL) = \int_q^Q F(q') dq' \quad (12.4)$$

と書ける。ここで

$$F(q_x) \equiv \frac{U_{XS}^{elec}}{q_x} = \frac{1}{q_x} \int_0^{\infty} \frac{q_x q_s}{r} \cdot 2\rho_s [g_{XS}^{++}(r) - g_{XS}^{+-}(r)] \cdot 4\pi r^2 dr \quad (12.5)$$

は溶質電荷に対する溶媒からの反作用場である。連続体モデルでは

$$F(q_x) = \frac{L}{4\pi\epsilon_0 a^3} \cdot \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \cdot q_x L \quad (12.6)$$

となる。ただし RISM-1 型の積分方程式では次の解析的な表現も使える (Singer and Chandler (1985))。

$$A = \rho_s \cdot \int dr \left[ \sum_{X,S} \left( \frac{1}{2} h_{XS}^2(r) - \frac{1}{2} h_{XS}(r) \cdot c_{XS}(r) - c_{XS}(r) \right) \right] \quad (12.7)$$

積分方程式を用いるメリットのひとつには、このように溶質の自由エネルギーのようなシミュレーションでは計算しにくい量を簡便に求めることができることがあげられよう。垂直遷移のエネルギーは溶媒の構造をたもったまま溶質の電荷だけ変化するプロセスを考えればよいので

$$\Delta U_{\perp}(qL \rightarrow QL) = \int_q^Q F(q) dq = (Q - q) \cdot F(q) \quad (12.8)$$

溶媒の再配向エネルギーは両者にの差で計算される。すなわち

$$\lambda_s(qL \rightarrow QL) = \Delta U_{\perp}(qL \rightarrow QL) - \Delta A(qL \rightarrow QL) \quad (12.9)$$

計算結果を図 12.4 に示す。これは 1.4D から 4.2D に変えたときの様子である。低密度領域での密度変化が大きいという、実験的に見られるスペクトルシフトの挙動を定性的に再現していることがわかる。

そこで、さまざまな溶媒密度での溶媒和の状況を検討するために、溶質分子に作用する反作用場の大きさを溶質の双極子の大きさをかえて計算し、溶媒1個あたりの量にして比較した結果を図 12.5 に示す。0.5 以上の密度領域では、溶質の電荷に対して反作用場はおおむね線形に増大していくが、それよりも低い密度領域では非常に非線形性が強いことがわかる。また溶媒1個あたりの反作用場の大きさも密度によって異なる。このことは、溶媒和エネルギーに及ぼす溶質1個あたりの影響が密度、電荷の大きさによって大きく変化することを示しており、1個あたりのシフト量といった概念は必ずしも妥当ではないことを示すものである。

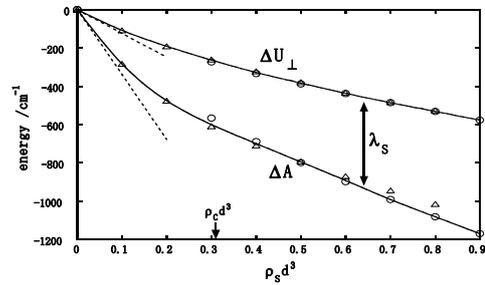


図 12.4 双極性ダンベル分子中の仮想的な電子遷移にともなう溶媒和エネルギー差の密度変化。Takebayashi et al. (2000)

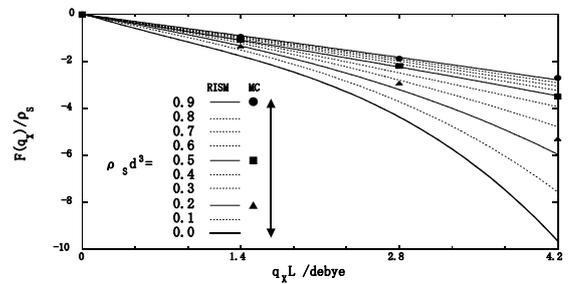


図 12.5. 溶質分子にたいする溶媒の単位密度あたりの反作用場  $F(q)/\rho_s$ . Takebayashi et al. (2000)

### XIII. 超臨界流体の局所構造と振動緩和・並進拡散

#### (1)序

ここでは、振動緩和過程に対する溶媒密度効果、すなわち超臨界流体中での振動緩和の話題に限って議論をおこなっていきたいと思う。

振動緩和は基本的には、溶媒分子との相互作用によるエネルギー移動であるから、溶質分子と溶媒分子の衝突といった概念は、この問題を語る上でひとつの重要な概念となる。実際に、希薄期待領域においては分子間の平均距離が相互作用の有効範囲と比較して十分大きいために、溶質と溶媒が十分接近したイベント、すなわち衝突によってしかエネルギー移動がおこらないことになる。したがって気相領域での振動緩和は Isolated (or independent) Binary Collision Model (IBC) モデルによって説明される。IBC モデルでは、振動緩和は衝突頻度( $Z$ )と衝突ごとに失うエネルギー( $\Delta E$ )の積でかかれる。すなわち

$$\frac{dE}{dt} = Z \cdot \Delta E \quad (13.1)$$

ここで  $E$  は振動余剰エネルギーであり、 $\Delta E$  は一般に  $E$  の関数である。気相での振動緩和の問題は  $\Delta E$  の  $E$  依存性、あるいは溶媒ガス依存性をあきらかにすることにあつた。

IBC モデルはシンプルでわかりやすい。しかしながら、この概念を凝縮相の振動緩和の問題に適用しようと考えると、衝突頻度をいかに定義するか、またどのように評価するかといった問題に直面する。平均分子間距離が有効距離と同じ位あるいはそれよりも短くなってくると、衝突というイベントは気相のように自明ではなくなる。また、たとえ衝突がうまく定義できても、凝縮相では連続する衝突に相関が生じ、Isolated な衝突でなくなる可能性がある。

超臨界流体は、振動緩和の問題をこうした観点から研究するには格好の溶媒である。IBC モデルが成立する気相から、成立しがたいと思われる液相領域まで連続的に溶媒密度を変化させることにより、振動緩和のメカニズムを探ることができると期待される。実際、このような観点で、古くは 1950 年代から議論が行われている。(もちろん当時は超臨界流体などという用語は存在しなかった)。最初に IBC モデルで流体の振動緩和を議論したのは Litovitz である(Litovitz (1956))。当時は振動緩和速度を測定するのに、音波の分散測定をおこなって評価した。彼らが二酸化炭素に対しておこなった実験結果を図 13.1 に示す。図に示されるように緩和周波数は単純に密度に比例するわけではなく、高密度領域でずれてくる。かれらは溶液に対するセルモデルを用いて、衝突頻度を評価し実験結果を再現することに成功した。しかしながら、セルモデルが実際の溶液構造を反映したものではないことも含めて、この解釈は実験結果を説明したとは言い難い。その後 IBC モデルに対するさまざまな議論が、賛否両論行われてきた。ここでは、超臨界流体中での振動緩和速度の密度変化の問題に対して今日的な観点から議論をしてみたいと思う。

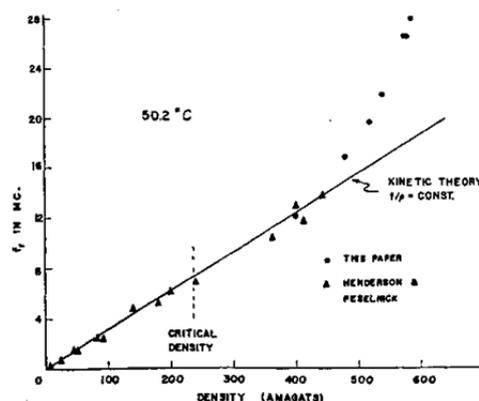


図 13.1 二酸化炭素の音速緩和周波数の密度変化。Madigosky and Litovitz (1961).

#### (2)振動緩和の古典論

今、二原子分子が溶媒に溶けているような場合を考える。溶質と溶媒の相互作用が弱い場合には、この溶質分子の振動緩和速度( $1/T_1$ )は、Landau-Teller の表式から、古典的レベルでは次のようにかける(たとえば Zwanzig (1961))。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2\mu kT} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle F(t)F \rangle \quad (13.2)$$

ここで  $\mu$  は換算質量であり、 $\omega$  は振動の周波数、 $F(t)$  は振動の座標方向に作用する溶媒からの揺動力に対応する。いま  $x$  方向に分子が振動していると仮定すると、一般化 Langevin 方程式(7.35)より、

$$\mu \ddot{x}(t) = - \left( \frac{\partial W}{\partial x} \right)_{x=x(t)} - \mu \int_0^t d\tau \xi(t-\tau) \dot{x}(t) + F(t) \quad (13.3)$$

と書くことが可能である。ここで  $W$  は平均場のポテンシャルである。 $F(t)$  の時間相関関数は揺動散逸定理(7.39)より摩擦のメモリー関数でかけることになる。すなわち

$$\xi(t) = \frac{1}{\mu kT} \langle F(t)F \rangle \quad (13.4)$$

仮に摩擦力を分子全体にかかる摩擦力に置き換えると、これは並進拡散で受ける摩擦力に相当する。これを全時間積分すれば、拡散係数の逆数に比例する量となる。

### (3)力の相関関数の評価

#### (3-1)メモリー関数の短時間展開

たとえば Aldemann らの議論によれば(Aldemann (1991))一般に溶媒による揺動力は並進の自由度からくると考えられるため、分子内振動の振動数よりゆっくりと変化することが期待される。したがって、 $\xi(t)$  のうち初期部分の関数形が密度に依存しなければ、

$$\frac{1}{T_1} \propto \xi(0) \quad (13.5)$$

とかける。時刻ゼロの値は平衡量のみで記述できる。たとえば、溶質・溶媒相互作用が等方的な場合には(7.22)より、

$$\xi(0) = \Omega_0^2 = \frac{\rho}{3m} \int \nabla^2 u(r) g(r) dr \quad (13.6)$$

これを実効的な衝突頻度とみなすことにより、IBC 的な描像となる。この式はポテンシャルの2次微分に動径分布関数をかけた形となっており、LJポテンシャルのようなものを考えたとき、斥力相互作用の部分の寄与が大きい。したがって衝突のイメージを反映したものとなっている。実際、溶質溶媒の相互作用においてハードコアが存在すれば、そこでの積分が主にきくことになって

$$\xi(0) \propto \rho(kT/\mu)^{1/2} g(d) \quad (13.7)$$

と書けることになる。

では、この議論はどこまで正当化できるのであろうか。Chesnoy と Weis は LJポテンシャルで相互作用する流体中に溶質分子をいれ、等方的な揺動力の相関関数を計算した(Chesnoy and Wies (1986))。溶質溶媒の相互作用としては指数関数的に減衰する斥力だけの場合と  $r^{-6}$  で減衰する引力を含めた系で計算を行った。結果の一例を図 13.2 に示す。これは、溶質溶媒間に斥力のみを仮定した場合の結果であるが、規格化されたパワースペクトルの  $25\text{cm}^{-1}$  より高波数部分にほとんど密度変化が見られないことがわかる。さらにこのパワースペクトルの形状が、ほとんど溶質分子と1個の溶媒分子の間の2分子間の相関関数  $f_s$  で決まっていることを示した。

さらに彼らは引力を含めた場合との比較をおこない、分子間引力の初期ダイナミクスに与える効果が小さいことを示した。その結果を図 13.3 に示す。引力部分は斥力部分に比べて、ゆっくりと減衰しその寄与は小さいことがわかる。ただし、溶質溶媒分子間の引力が極端に強くなるとこの描像は必ずしも成り立たない(Yamaguchi and Kimura (2000))。

このような揺動力の相関関数の初期ダイナミクスが、二体的で、形状が密度に鈍感であることは、その後、何度となく再発見されている。たとえば、Goodyear と Stratt は Instantaneous Normal Mode (INM) Analysis をとおして、LJ 流体中に溶けた二原子分子の振動の基準座標方向に作用する揺動力の相関関数を評価し、そのパワースペクトルの形状が密度に依存しないことを見出している(Goodyear and Stratt (1997))。

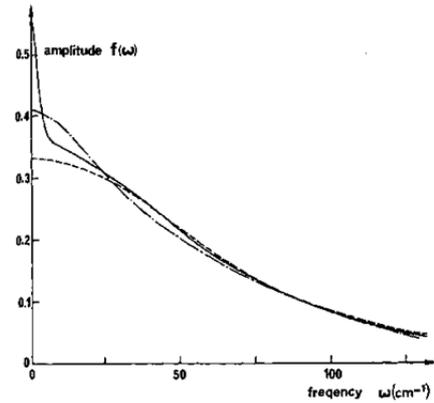


FIG. 3. Fourier transform (in reduced units) of the normalized total correlation function  $f(t)/f(0)$  for the short range vibrational potential  $u_1(r)$  as a function of density. Dash-dotted line:  $\rho^* = 0.3$ ; dashed line:  $\rho^* = 0.9$ . The solid line is the Fourier transform of the normalized self-correlation function  $f_s(t)/f_s(0)$  at  $\rho^* = 0.3$ . The frequency scale is for argon.

図 13.2 力の相関関数のパワースペクトル。Chesnoy and Weis (1986)。

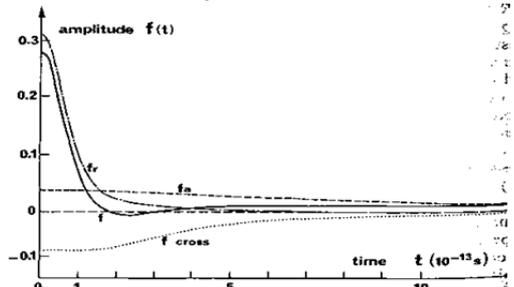


FIG. 7. Repulsive, attractive and cross contributions to the time correlation function at  $\rho^* = 0.3$  for the potential separation (48) of the vibrational potential  $u_{11}(r)$ .

図 13.3 力の相関関数における引力と斥力の寄与の分割。Chesnoy and Wies (1986)。

### (3) 実験と理論との対比

では、これまで述べてきたような理論で実験結果はどのように説明されるのであろうか。超臨界流体のバルクの系、すなわち溶媒分子自身に対しての研究例は 1960 年前後からある。しかし、前章での議論からわかるように、超臨界流体の溶媒特性として興味深い現象があらわれるのは、溶質分子を溶かした系であることを考えて、ここでは溶質を溶かした系に関するいくつかの代表的な研究例を紹介する。

#### (4-1) ヨウ素

超臨界流体中での溶質分子に対して振動緩和の研究をおこなった最初の例は  $I_2$  の研究例であると思われる (Paige and Harris (1990))。  $I_2$  は二原子分子であり IVR 等の問題を考慮しないでよいという点では、理想的な分子である。  $I_2$  は 530 nm 付近に吸収体を持ち、これを励起することで一部光解離を生じさせることができる。 Harris らは、キセノン中でジェミネート再結合した  $I_2$  のホットバンドの時間変化を調べることで、基底状態における振動緩和速度を決定した。彼らはまた MD シミュレーションを利用して、(13.7)式をつかって衝突頻度を計算し、IBC 的なエネルギー緩和速度を計算した。分子モデルとしては  $I_2$  も Xe も LJ 相互作用を仮定した。実験と計算の比較の一例を図 13.4 に示す。図に示されるように、適当なスケールリングを行うことによりシミュレーションで実験結果を再現することが可能であり、また実際の緩和時間の密度変化を衝突頻度の密度変化と対応付けることができた。しかしながら、測定をおこなった密度領域が、 $\rho_r > 1.8$  という比較的高密度の領域に限られており、必ずしも十分な検討がおこなえたわけではなかった。

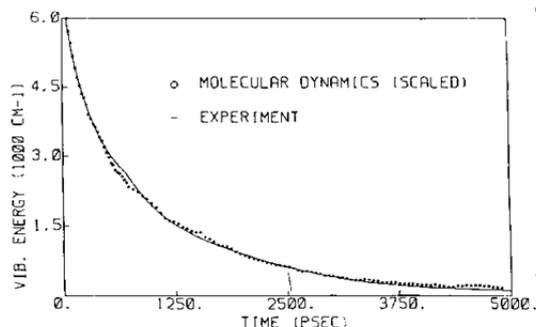


Fig. 16.  $I_2$  vibrational energy decay from the molecular dynamics simulations scaled to the experimental curve for 3.0 g/ml Xe at 280 K. The time axis of the molecular dynamics simulation curve has been multiplied by 12.4.

図 13.4  $I_2$  の振動緩和過程。実験とシミュレーションの比較。Paige and Harris (1990)

#### (4-2) アズレン

1990 年代後半に、超臨界流体中での振動緩和速度について詳細な実験がいくつか報告されるようになってきた。ここではアズレンに対する研究例を紹介する。Schwarzer らは、アズレンの基底状態における振動緩和速度を、種々の超臨界流体に対して決定した (Schwarzer, et al. (1996))。アズレン分子を  $S_1$  に励起すると数ピコ秒以内に IC が起こり基底状態の振動励起分子が生成する。この分子が振動緩和していく過程を、 $S_3$  への吸収のホットバンドの時間変化を測定することによって決定した。測定の結果えられた振動緩和速度の密度依存性の一例を図 13.5 に示す。図に示されるように、振動緩和速度は密度に対して、吸収スペクトルの密度依存性で見られるような逆 S 字型の依存性を示す。こうした挙動は図 6.1 で示したような

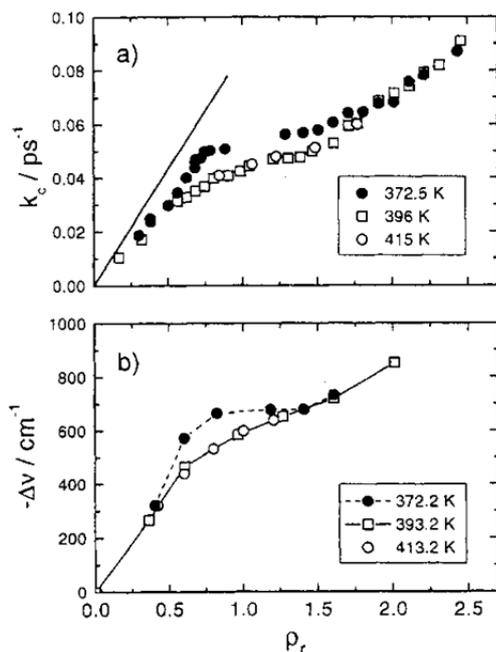


図 13.5 アズレン基底状態のプロパン中における振動緩和速度と吸収スペクトルの密度変化。Schwarzer et al. (1997)

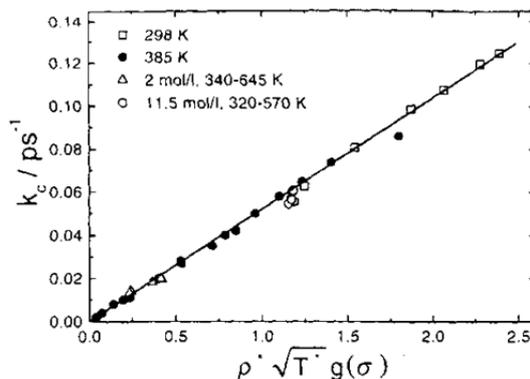


図 13.6 アズレンの基底状態の振動緩和速度とシミュレーションとの比較。Schwarzer et al. (1997)

配位数の密度依存性の挙動と類似しており、IBC 的な描像が期待される。実際、彼らはモデル系での MC シミュレーションを行い、(13.7)式に基づいて、振動緩和速度の密度変化を計算したところ、溶質・溶媒に強い引力的相互作用を仮定すると図 13.6 のように実験結果を再現できることを示した (Shwarzer et al. (1997))。

しかしながら、このような IBC 的な描像に疑問を投げかけるようなシミュレーションの結果がその後提出されている。Heidelbach らは分子内自由度を取り入れたモデルで、高密度および低密度の流体中のアズレン分子の振動緩和速度の、古典的 MD シミュレーションをおこない、実験的に見られる、振動緩和速度の相対変化を再現することに成功した (Heidelbach et al. (1999))。そして、おのおのの振動基準座標ごとに最終的に溶媒へ流れていったエネルギーの計算をおこなった。その結果の一例を図 13.7 に示す。低密度領域では、低振動モードからしかエネルギーが逃げていかないが (図中(a))、高密度領域では、比較的高振動モードからもエネルギーが逃げている (図中(b))ことがわかる。かれらは、高振動モードからぬけていく原因のひとつとして Solvent assisted IVR をあげている。

我々はアズレンの  $S_2$  状態の振動緩和の密度依存性を詳細に検討した (Yamaguchi et al. (2000))。アズレンの  $S_2$  状態における溶質・溶媒相互作用は、基底状態に置けるものと比較してそれほど大きく変化していないことが、吸収・蛍光スペクトルの溶媒効果からわかっている。したがって、これらの二つの状態における振動緩和速度を比較することで、同じ衝突頻度における振動緩和の違いを検討できると考えた。測定にはアズレンの  $S_2$  蛍光の線形が、分子のもつ余剰エネルギーに依存して変化する性質を利用し、時間分解蛍光スペクトルを評価することで、振動エネルギー緩和速度の評価をおこなった。図 13.8 は、基底状態と  $S_2$  状態での振動緩和速度の密度変化を比較した一例である。同一溶媒密度で比較すると基底状態の振動緩和速度は励起状態の 0.7 倍程度であるが、両者の密度依存性はおおむね等しいことがわかる。これは両者の密度依存性が衝突頻度  $Z$  に比例するという考え、すなわち IBC モデルと矛盾しない。

### (5)終わりに

これまでの種々の研究の成果を考え、溶質の振動緩和は主として、特別な相互作用がなければ短時間領域の摩擦力がきいていると考えられる。ただし、熱の流れが、振動緩和の速度に比較して十分遅ければ、熱の流れが律速となる現象が起こりうる。たとえば Iwata と Hamaguchi は *trans*-Stilbene の  $S_1$  状態における振動エネルギー緩和過程をピコ秒ラマン分光法で調べ、その減衰の時定数が、溶媒の熱拡散係数と非常によく相関することを見出している (Iwata and Hamaguchi, (1997)。 図 13.9 参照)。このような熱拡散的ふるまいが存在することは他の系でも指摘されている (たとえば Okazaki et al. (1999))。

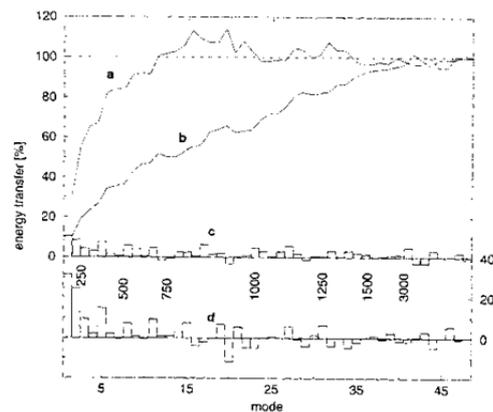


FIG. 3. The normal mode distribution of energy flux for an Az-CO<sub>2</sub> system at low [curve (a) and histogram (d)] and high [curve (b) and histogram (c)] pressure. Histograms show the distribution of energy flux among individual modes whereas curves represent cumulative energy transfer by all lower number modes. For comparison, some frequencies (in cm<sup>-1</sup>) are indicated along the abscissa. A big gap exists between the highest ring ( $\omega_{40} = 1542$  cm<sup>-1</sup>) and the lowest C-H stretch ( $\omega_{41} = 3028$  cm<sup>-1</sup>) frequencies.

図 13.7 基準振動モードごとのエネルギーの流れ。Heidelbach et al. (1999)

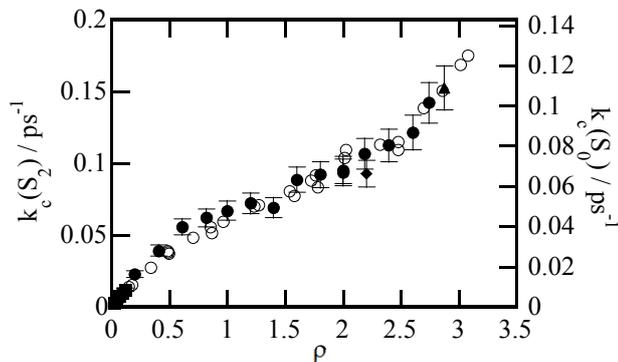


図 13.8  $C_2H_6$  中における アズレンの  $S_0$  状態と  $S_2$  状態における振動緩和速度の比較。Yamaguchi et al. (2000)

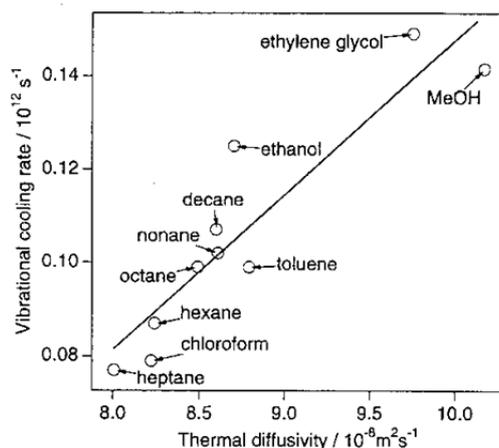


Figure 6. Relation between the observed cooling rate of  $S_1$  *trans*-stilbene and the thermal diffusivity of the solvent. There is a clear correlation between the two.

図 13.9 *trans*-Stilbene の  $S_1$  における振動緩和速度と溶媒の熱拡散との比較。Iwata and Hamaguchi (1997)

## XIV. イオン液体の溶媒和ダイナミクス

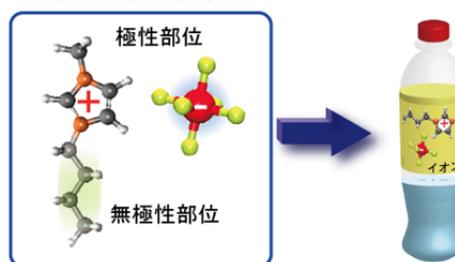
### (1)イオン液体

塩化ナトリウム（食塩）のような陽イオン(Na+)と陰イオン(Cl-)から構成されるような物質は、イオン間の強いクーロン相互作用のため、常温では普通固体として存在する。このような塩を液体状態にするには非常に高い温度(NaClで1081K)にするしか方法がなかった。ところが、近年、有機物の陽イオンと無機物の陰イオンを組み合わせることで、常温にもかかわらず液体状態で存在するイオンから構成される物質が作り出されるようになった。塩であるにもかかわらず、液体状態であるイオン液体は、従来存在しなかった全く新しい素材であり、これまでの液体の概念を覆し新しいサイエンスを提供している。

イオン液体の主な特徴としては、(1)電気が流れる、(2)揮発しにくい、(3)燃えにくい、など従来の有機液体にはない特徴がある。イオン液体は様々な物質を溶かすことが可能であり、(2)や(3)の特徴を生かして、環境にやさしい反応溶媒として着目されている。また(1)の特徴より電池やコンデンサなどでの利用、(2)を利用して高真空下で使える液体として、様々な場面での応用が検討されている。さらにはたんぱく質や生体素材をこわすことなく溶かすことのできるイオン液体も開発されており、生物科学の分野でも大いに期待されている

複雑な形状のカチオンと  
アニオンの組み合わせ

室温で液体!!!



### (2)イオン液体の溶媒和ダイナミクス

イオン液体中での溶媒和ダイナミクスは一般的な極性液体とどのように異なるのであろうか？イオン液体の場合、カチオンおよびアニオンの持つ電荷がそれぞれ溶質分子の双極子モーメントと相互作用することになるため、個々のカチオンやアニオンの回転運動ではなく、むしろ相対的な並進運動あるいは分子の入れ替わりが、溶質分子の安定化に重要な働きをすることが期待される。イオン液体の溶媒和ダイナミクスに関しては、イオン液体の研究の黎明期から多くの実験的(Karmakar (2002, 2003), Ito (2004), Ingram(2003), Arzhantsev(2003, 2007), Seth(2007), Jin(2007), Paul(2007), Samanta(2010)および理論的(Shin (2003, 2005), Kobrak (2006), Hu (2006), Kahsyap (2009, 2010))な検討が行われてきた。実験的にはこれまで通常溶媒中で用いられてきた様々な溶質分子(クマリン 153 など)を対象に、Samanta, Sarkar, Maroncelli

などのグループが精力的な研究を行い、イミダゾリウムカチオン系をはじめ、アンモニウム系、ホスホニウム系など多種のイオン液体での検討がおこなわれた。しかしながら、その多くは光子相関計測による時間分解能が比較的劣る手法によるものであり、イオン液体中での溶媒和ダイナミクスをサブピコ秒の超高速時間領域からナノ秒にわたる遅い時間領域まで完全に測定したのは Maroncelli のグループが最初である(Arzhantsev, 2007)。図 13.1 に典型的な溶媒和ダイナミクスの挙動を示す。これはプローブ分子として DCS (trans-4-dimethylamino-4'-cyanostilbene) を用い、[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]中で測定した結果である。図に示されるようにイオン液体中での溶媒和過程は非常に広範な時間領域においてダイナミクスを示す。励起直後から1ピコ秒までの間に、少なからぬピークのシフトが存在し、その後ナノ秒にわたる時間領域にかけてゆっくりとしたピークのシフトがみられる。速い時間領域のダイナミクスは指数関数で表現されその時定数は 0.5ps 前後である。一方で遅い時間のダイナミクスは単一指数関数で再現することはできず、Maroncelli らは引き伸ばされた指数関数 (stretched exponential function) で再現されることを示した。すなわち指数関数の項とあわせて溶媒和関数は次式で表現される。
$$S(t) = v_{\infty} + v_1 \exp(-t/\tau_1) + v_2 \exp\{- (t/\tau_2)^{\beta}\}$$

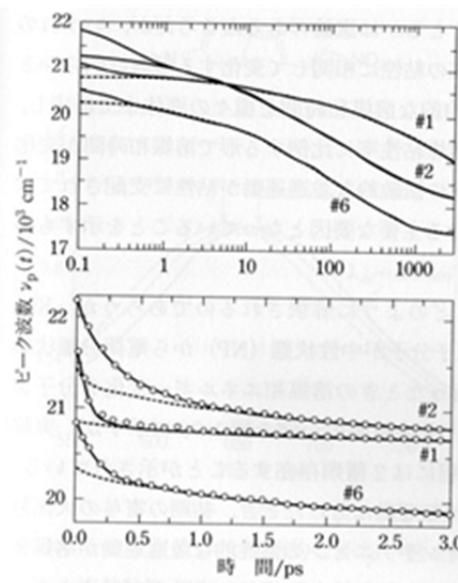


図 14.1. イオン液体中における DCS の蛍光スペクトルのピーク位置の時間変化。#1 [C<sub>6</sub>mim]Cl, #2 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], #6[C<sub>4</sub>mpr][NTf<sub>2</sub>].

一般的な引き伸ばされた指数関数表現の解釈によれば、 $\beta$ は緩和時間 $\tau_2$ の分布の広がりを表し、 $\beta$ が小さいほど $\tau_2$ の分布が大きいことを表している。Maroncelliらの結果によれば、 $\beta$ はおおむね0.5前後の値をとる。また $S(t)$ から求められる平均の溶媒和時間がイオン液体の粘性にほぼ比例して変化する。また溶媒和関数と誘電緩和関数の詳細な比較をおこなったところ、通常の極性液体の場合と異なりその相関が良くないことが示された。また、木村らは別のプローブ分子を用いて種々のイオン液体中の完全な溶媒和ダイナミクスの評価をおこない、同様の関数形で溶媒和ダイナミクスが記述できることを明らかにし(Kimura (2010)、この関数形がプローブ分子によらない一般的なものであることを示している。

遅い溶媒和過程だけに限っていえば、多くの研究の蓄積がある。いずれの研究でも溶媒和関数は単一指数関数では再現できず、引き伸ばされた指数関数あるいは指数関数の和で表現される。どのような関数形をとるかは議論のあるところだが、いずれの方式をとっても平均的な溶媒和時間は溶媒の粘性に相関して変化する傾向は明らかとなっている。たとえば Coumarin 153 の平均的な溶媒和時間を種々の液体中で測定した結果を、溶媒の粘性に対してプロットするとおおむね溶媒粘度に比例する形で溶媒和時間が変化することがわかった。これは溶媒イオンの拡散的な並進運動が粘性に支配されており、それが溶媒和ダイナミクスを決定づける主要な要因となっていることを示すものである。

ではこれらのダイナミクスは理論的にどのように解釈されるのであろうか? KIM らは $[C_2mim][PF_6]$ 系中でのモデル二原子分子が中性状態(NP)から電荷分離状態(IP)に変化する、あるいは逆の変化を行った時の溶媒和エネルギー変化を分子シミュレーションによって評価した(Shin, 2003, 2005, 2007)。その結果の一例を図13.2に示すが、

実験でみられたように初期において溶媒和過程には二種類存在することが示されている。そのエネルギー変化の寄与を並進運動と回転運動に分けたとき、初期の寄与の大部分は並進運動によるものであり、溶媒カチオンやアニオンの慣性的な並進運動が溶媒和ダイナミクスの初期過程を支配していることがわかる。一方で、イミダゾリウムカチオンの持つ双極子モーメントと溶質分子の双極子モーメントの間の相互作用が初期の緩和に重要であると主張する意見もあり、今後さらなる実験と理論との対応が望まれる。

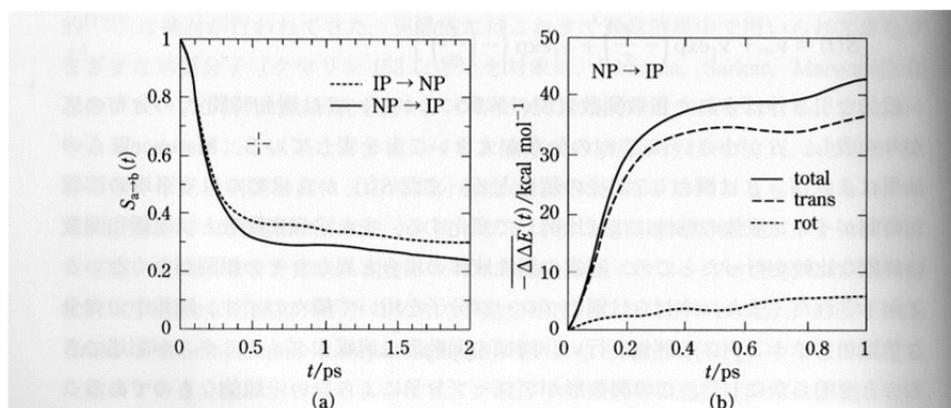


図 14.2 分子動力学計算による $[C_2mim][PF_6]$ での溶媒和ダイナミクスの振舞い。(a)中性から双極性(NP→IP)あるいはその逆をおこなったときの溶媒和関数。(b)溶媒和エネルギーの変化を並進エネルギー、回転エネルギーの寄与に分割したもの。

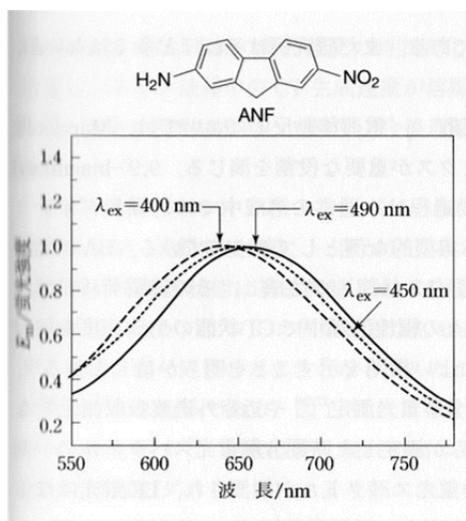


図 14.3  $[C_4mim][BF_4]$ 中で、異なる励起波長で観測した ANF の蛍光スペクトル。破線：400nm 励起 (吸収スペクトルのピーク位置に相当)。点線：450nm 励起。実線：490nm 励起。強度はピーク位置で規格化。

収のピークは 400nm 付近に存在するが、励起波長を 400nm から 500nm へと長波長側に変化させていくにしたがって、蛍光のピークが 643nm から 658nm へと大きく変化する。これはいわゆる蛍光のレッドエッジ効果と呼ばれるものである。吸収スペクトルが不均一効果によって広がっており、かつその緩和過程が非常に遅い場合、励起波長を変えて異なる溶媒和状態の分子を選択的に励起することにより、異なる蛍光スペクトルが観測されるわけである。ANF は比較的励起状態の寿命が短く、励起状態で平衡状態へ緩和する以前に励起状態が失活してしまうために、観測される蛍光スペクトルが励起波長に依存して変化するのである。その後 Maroncelli らは時間分解蛍光測定により、溶媒和ダイナミクスも励起波長によって変化することを示した(Jin (2007))。また木村らは Phenol blue や N,N,-dimethylamino-p-nitroaniline の電荷移動にかかわる振動バンドのラマンシフトが励起波長によって変化することを見出しており(Fujisawa (2006), Kimura (2007))、分子振動においても不均一溶媒効果が観測されている。

### (3)イオン液体中の超高速反応

溶媒和ダイナミクスと関連して、イオン液体中での超高速反応がどのような振る舞いを示すかは、非常に興味を持たれる問題である。まだ研究例はそれほど多くはないが、重要な研究成果のいくつかを紹介する。

#### (3-1) 電荷移動反応・プロトン移動反応

電荷移動反応においては、Marcus 理論に代表されるように溶媒和のダイナミクスが重要な役割を演じる。9,9'-binanthryl(BA)の電子励起状態における電荷移動過程は、通常の溶液中では溶媒和ダイナミクスによってその速度が支配されている典型的な例として知られている。BA は光励起されると一旦局在化した励起状態(LE 状態)が生成し、その後電荷移動状態(CT 状態)が生成する。Barbara らは種々の極性溶媒中で CT 状態の生成速度を検討し、それが平均的な溶媒和時間と非常に良い相関をしめすことを明らかにしている(Kang (1998))。イオン液体中での BA に関しては、時間分解蛍光測定(Nagasawa, 2008, 2009)や近赤外過渡吸収測定(Asami (2010))などによって評価された。図 14.3 に長澤らが測定した時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。装置応答関数以内に CT 状態の蛍光スペクトルが観測され、LE 蛍光はほとんど観測されない。この CT 蛍光は時間とともに低振動数側にシフトしていくが、これは溶媒和ダイナミクスによるものである。すなわち、イオン液体中での CT 状態の生成速度は平均的な溶媒和時間よりも非常に速く、必ずしも溶媒和ダイナミクスとは相関していないことを示している。このことは、反応座標が多次的であり、電荷移動反応を誘起する溶媒和座標が溶媒和ダイナミクスを支配する溶媒分子の並進的な運動モードではなく、溶媒和ダイナミクスの初期の慣性的な運動であることに起因するものと考えられている。

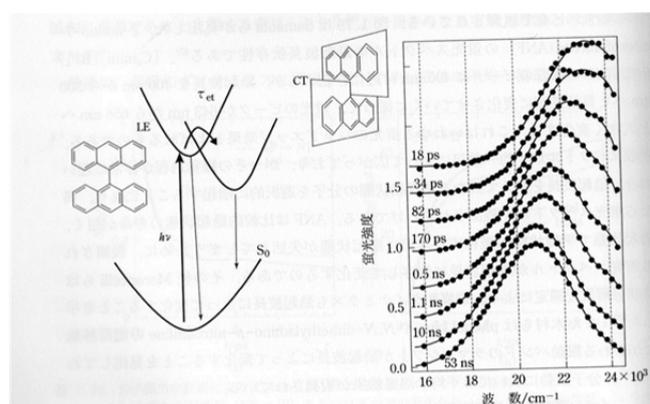


図 14.3 [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]中で観測された BA の時間分解蛍光スペクトル。

4'-N,N-ジエチルアミノ-3-フラボノール(DEAHF)は基底状態においては Normal 型であるが、光励起状態後、一部が分子内プロトン移動を起こし Tautomer 体となる。Normal 体の励起状態は基底状態と比べて電荷分離した状態にあり大きな双極子モーメントを持つが、プロトン移動をおこし Tautomer 体となると双極子モーメントは小さく基底状態と同様の大きさとなる。したがってこの反応は電荷移動とプロトン移動がカップルした系である。図 13.5 にはイオン液体中でこのプロトン移動過程を測定した一例を示す(Kimura (2010))。励起直

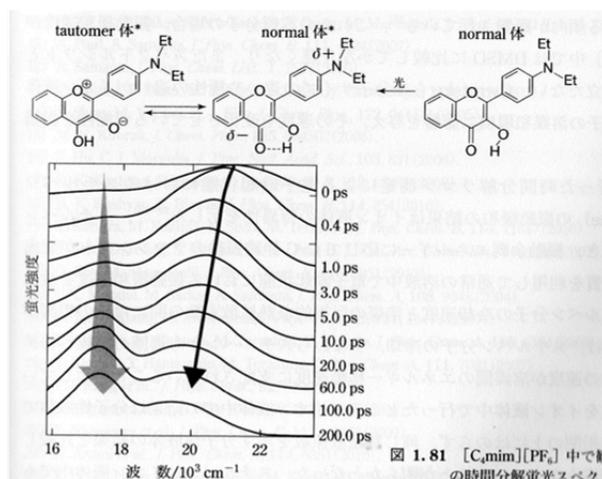


図 14.4 [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]中で観測された DEAHF の時間分解蛍光スペクトル。

後に現れる高エネルギー側の Normal 体の蛍光が、時間とともに溶媒和ダイナミクスにより低エネルギー側にストークスシフトしていく様子がわかる。また低エネルギー側の Tautomer の発光が、プロトン移動の進行とともにその強度を増していく。イオン液体の種類を変えても、ほぼ同様のダイナミクスが観測されるが、Normal 体の蛍光のシフトの様子や、Tautomer 体の立ち上がり速度がイオン液体の種類によって変化する。種々のイオン液体で検討した結果、励起状態におけるプロトン移動速度は遅い溶媒和ダイナミクスを決定しているメカニズムとは必ずしも相関がなく、BA の場合と同様反応座標方向の運動と溶媒和ダイナミクスのデカップリングが顕著に見られることが示された。

### (3-2) 振動緩和

光励起された分子の緩和プロセスや反応素過程において、分子のもつ振動余剰エネルギーが周りの媒体にどのように散逸していくかは、化学反応の収率にも影響を与える重要なプロセスである。一般に溶液中の振動緩和過程はサブピコ秒から十ピコ程度のオーダーでおこり、溶質溶媒分子間の衝突や引力的相互作用に強く影響を受ける。したがって分子間に強いクーロン相互作用の働くイオン液体中で振動緩和ダイナミクスがどのような振る舞いを示すか非常に興味を持たれる。

Owrutsky は赤外のポンププローブ分光法によりイオン液体中での  $N_3^-$ 、 $NCS^-$ あるいは  $N(CN)_2^-$ などの  $2000\text{cm}^{-1}$  に現れる伸縮振動モードの緩和速度の評価をおこなった(Dahl, 2005)。イオン液体中での振動緩和速度は極性の高い非水素結合性の溶媒と同様の振る舞いをする。例えば  $N_3^-$  の場合、 $[C_4mim][BF_4]$  中での緩和速度が  $9.8\text{ps}$  であるのに対し、DMSO 中での緩和時間は  $10.7\text{ps}$  である。彼らは振動緩和速度が振動数の溶媒によるシフトと線形に相関していることを示し、スペクトルシフトにみられる溶質・溶媒相互作用の強さがシフトを支配していると解釈している。一方で、比較的大きな溶質分子である  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$  や無極性の  $W(CO)_6$  の振動緩和過程については、全く異なる傾向が観測されている(Sando (2006))。これらの溶質分子の場合、振動緩和速度が  $[C_4mim][BF_4]$  中では DMSO に比較してかなり遅くなり、またスペクトルシフトとの相関も成り立たない。著者らは分子サイズの違いや極性の違いがイオン液体中での溶質分子の溶媒和環境に影響を与え、その速度を変化させている可能性を指摘している。

岩田らのおこなった時間分解ラマン測定による電子励起状態におけるスチルベン(trans-stilbene)の振動緩和の結果は同様の傾向を示すものである(Iwata, 2007)。スチルベンを光励起すると、振動余剰エネルギーに応じて  $C=C$  伸縮振動のラマンシフトが変化する。この性質を利用して通常の溶液中で電子励起状態における振動緩和速度を検討すると、スチルベン分子の冷却速度と溶媒の巨視的な熱拡散定数の間には正の相関がある(Iwata, 1997)<sup>1</sup>。これは、スチルベン分子の冷却、すなわちスチルベンから周囲の溶媒へのエネルギー移動の速度が溶媒間のエネルギー移動速度に支配されていることを示している。同じ測定をイオン液体中でおこなったところ、イオン液体中での結果は分子性液体でみられる直線相関の上にはのらず、同じ熱拡散係数を示す分子性液体の結果と比較してその緩和が速くなっていることが明らかとなった。スチルベンはイオン液体中でも通常の分子液体とあまり変わらない速度で冷却するが、多くのイオン液体の熱拡散定数は分子液体よりも小さい。イオン液体中では、溶媒の巨視的物性を示す量である熱拡散定数が溶質分子周辺的环境をよく表現してはいないことを示している。