

令和4年度 博士論文

中性粒子近傍における極性溶媒から得られる分極場ゆ
らぎの密度汎関数理論による研究

新潟大学大学院 自然科学研究科
数理物質科学専攻 物理学コース

F20J004A

野地 隼平

2023年2月20日

概要

この論文では中性溶質近傍の水の誘電率がバルクよりも低くなることに対して中性溶質近傍の数密度と排除体積の寄与を明らかにすることを目的とした。電氣的に中性と仮定した球形タンパク質が水分子に溶けている系では大きい中性溶質近傍において水の誘電率がバルクよりも低くなるのが分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて示されている。中性溶質近傍の誘電率の減少に対する様々な要因の寄与が議論されているが、本論文では特に溶質近傍の数密度と排除体積の寄与に注目する。数密度は溶質外側で溶媒分子の分布の程度、排除体積は溶質内側に溶媒分子が存在できないことを指す。これまでの研究でも中性溶質近傍の誘電率に対する溶質近傍の数密度と排除体積の寄与が議論されている。一方で、中性溶質近傍の誘電率に対する中性溶質近傍の数密度と排除体積の寄与の2つを比較してそれぞれがどの程度寄与しているのかが不明であるという問題があった。そこで本研究では統計力学を用いて中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの要因を独立に取り扱うことで、それぞれの要因の寄与を比較した。

中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの要因を独立に取り扱うために、数密度を自由に設定できる理論を用いた。一般に誘電率を得るために電場を印加した系の分極場に関する線形応答理論を用いており、電場を印加しない系の分極場のゆらぎから誘電率を計算している。誘電率は分極場のゆらぎよりも分子的な描像の情報が少ないため、本研究では分極場のゆらぎに注目した。溶質近傍の分極場の揺らぎを計算するためには少なくとも溶質粒子-溶媒粒子-溶媒粒子の3体の相関を考慮する必要がある。これまでの研究では直接理論で取り扱うことが難しいため、溶質との相関を無視した溶媒-溶媒の2体の相関とする近似を用いていた。そこで、電場を印加した系の分極場を密度汎関数理論することにより、直接分極場のゆらぎを計算する困難を避けた。しかし電場を印加した系の分極場の計算には分子の位置座標と分子配向に関する高次元の積分が必要で計算が困難という問題が存在するため、密度汎関数理論のみでは計算ができない。そこで回転不変量で展開することにより、位置座標の配向と分子配向の計算を解析的に行うことでこの問題を解決した。

この理論を具体的な系に適用し、分極場のゆらぎに対する中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの要因の影響を議論した。適用した系は点双極子モーメントを重心に持つ N 個の剛体球溶媒粒子の中に1個の中性溶質を浸した系である。本研究で用いる理論では1. 数密度、2. 双極子-双極子相互作用の強さを表すパラメータ、3. 溶質直径のインプットの3つのパラメータを決めれば、分極場のゆらぎが得られる。そこで3つのパラメータを独立と仮定し、双極子-双極子相互作用の強さを表すパラメータと溶質直径における数密度と排除体積の2つの要因の寄与を調べた。

まず MD シミュレーションに近いパラメータを用いて理論計算したところ、シミュレーションの結果を定性的に再現した。溶質が大きい場合の分極場のゆらぎはバルクに比べて小さくなり、分極場のゆらぎにおける溶質からの距離依存性が MD シミュレーションの結果と矛盾ない。一方で溶質が小さい場合の分極場のゆらぎはバルクに比べて大きくなり、溶質が大きい場合と同様に MD シミュレーションと矛盾ない結果が得られた。適用した系は MD シミュレーションの場合と溶媒間相互作用が異なるにもかかわらず、2つの場合のシミュレーションの結果を定性的に再現した。但し、理論計算した分極場のゆらぎの減少は MD シミュレーションの分極場のゆらぎよりも急激に減少した。

次に溶質が大きい場合の分極場のゆらぎの減少に対する双極子-双極子相互作用や溶質直径でどう変わるのかを調べた。その結果、双極子-双極子相互作用が大きい程分極場のゆらぎの減少が大きくなることが明らかになった。また、溶質直径が大きくなると分極場のゆらぎの減少が大きくなることも明らかになった。

最後に分極場のゆらぎに対する排除体積の寄与を人工的な数密度を用いて計算した。この人工的な数密度を用いることで、分極場のゆらぎに対する溶質外側の数密度の寄与を取り除いた。計算結果として排除体積の寄与のみで分極場のゆらぎが減少することが得られた。但し、数密度の寄与を除く前の方が減少量は大きくなった。そこで分極場のゆらぎの減少に対する排除体積の割合が双極子-双極子相互作用や溶質直径でどう変わるかを調べた。その結果、双極子-双極子相互作用が大きい程排除体積の割合が大きくなることが明らかになった。その割合は双極子-双極子相互作用に対して単調に増加しており、結果の中で最も大きい双極子-双極子相互作用と溶質直径で排除体積による割合が 0.57 まで増えた。また、溶質直径が大きくなると排除体積の割合が大きくなることも

明らかになった。

目次

1	Introduction	4
1.1	静電相互作用ポテンシャルと誘電率	4
1.2	溶質が溶けた液体とスケール	5
1.3	中性溶質近傍の誘電率	7
1.4	本論文の構成	8
2	分極場のゆらぎに関する先行研究	10
2.1	実験による先行研究	10
2.2	MD シミュレーションによる先行研究	11
2.3	先行研究の問題点	17
2.4	本研究の目的	18
3	本研究の理論と系	19
3.1	適切な研究手法の検討	19
3.2	線形応答理論	19
3.3	密度汎関数理論と電場を印加しない系における平衡状態周りの展開	21
3.4	回転不変量を用いた展開	22
3.5	系の詳細と設定	23
4	中性溶質近傍の極性溶媒における分極場のゆらぎの減少	25
4.1	平衡状態における溶媒の数密度場 $n(r)$ の寄与	25
4.2	双極子-双極子相互作用の強さ y と溶質直径 σ_u の効果	27
4.3	溶媒の数密度場 $n(r)$ と溶媒の排除体積の寄与	29
4.4	溶媒の排除体積で生じる分極場のゆらぎの減少に対する平均密度 ρ の影響	34
5	まとめと今後の課題	36
5.1	まとめ	36
5.2	今後の課題	37
付録 A	密度汎関数理論	38
付録 B	Ornstein-Zernike (OZ) 方程式	40
付録 C	Mean Spherical Approximation (MSA)	42
付録 D	本研究で用いた系における OZ 方程式と MSA を用いた定式化	44

1 Introduction

この研究では静電相互作用ポテンシャルの強さを決める溶液の誘電率を研究対象とするため、誘電率の概要を最初に説明する。特に溶液系の中でも溶質が溶媒分子の大きさに近く、溶質と溶媒の相互作用を無視できない場合の溶媒の誘電率に焦点を当てて研究した。空間に固定された溶質を考えると、溶質と溶媒の相互作用によって、誘電率が空間的に不均一となるが、この不均一な誘電率を理論で研究するためには統計力学が必要となる。この統計力学的に誘電率を計算するための手法を説明し、本研究で用いる電氣的に中性な粒子近傍の誘電率の研究を概説する。

1.1 静電相互作用ポテンシャルと誘電率

はじめに真空中の静電相互作用ポテンシャルを考える。電荷を持つ物質の体積を無視した点電荷が真空中に2つ静止しているとする。また点電荷はそれぞれ電荷 $+Q$ 、 $-Q$ とし、電荷間の距離を r 、真空誘電率を $\epsilon_0 (> 0)$ とする。このときにそれぞれの電荷間に働く静電相互作用ポテンシャルは

$$U(r) = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.1)$$

と定義される。

次に電荷を持つ物質というのは一般に物質中に存在しているため、真空中ではなく、物質中での点電荷間の静電相互作用ポテンシャルを得たい。そこで (1.1) の静電相互作用ポテンシャルを物質中でも適用できるように拡張する。但し、誘電体中の静電相互作用ポテンシャルの場合に限定して説明する。例えば誘電体中の電荷を持つ物質として、水中の球形タンパク質があげられる。我々の身体は細胞からできており、細胞を構成する物質を質量比から計算すると水が約 70% でタンパク質が約 17% となっている [1]。このことから、大量の水分子の中に存在する少量のタンパク質という系を理解することは我々の細胞の機能を理解するうえで重要と考えられる。この系を理解するために水ではなくタンパク質に注目し、タンパク質間の相互作用に焦点をあてる。

このタンパク質の系を露わに扱うことは難しいので、大量の水分子に2個のタンパク質が溶けている系 (図 1) を取り上げる。局所的に電荷を持つ球形タンパク質が誘電体の純水中に存在している時に、タンパク質間に働く静電相互作用ポテンシャルが知りたいという場合である。それぞれ電荷 $+Q$ 、 $-Q$ を局所的に持つ2つのタンパク質が存在し、電荷間の距離を r とする。またタンパク質は水分子よりも重いために水中で静止しており、電荷を持つ箇所以外で電氣的に中性と仮定する。

この時、(1.1) の静電相互作用ポテンシャルの表式の中で誘電体中で変更されるのは比誘電率 $\epsilon \geq 1$ であり、静電相互作用が

$$U(r) = -\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (1.2)$$

と与えられる。電荷 Q と距離 r を与えた時に静電相互作用ポテンシャルは比誘電率 ϵ によって変化するため、タンパク質間の相互作用を知るためには不可欠となる。また本論文では ϵ が空間的に均一な誘電体のことを連続誘電体と呼ぶ [2, 3]。以降では比誘電率のことを誘電率と省略して記す。水の場合は電場を印加しなくても双極子モーメント μ を水分子が持つ。この μ を永久双極子と呼び、その永久双極子による配向分極 \mathbf{P} を

$$\mathbf{P} = \frac{N \langle \mu_{i_1} \rangle'}{V} \quad (1.3)$$

と定義する。ここで N が水分子数、 $\langle \mu_{i_1} \rangle'$ が分子 i_1 の持つ双極子モーメントの平均値、 V が水の体積を表す。但し、電場を印加しない場合に水分子は双極子モーメントがランダムに配向しているため、 $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ である。一方で電場 \mathbf{E} を印加した時は永久双極子の応答として \mathbf{E} の方向に向くので、分極が生じる。そこで \mathbf{E} が十分に弱い時の分極 \mathbf{P}_E を

$$\mathbf{P}_E = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E} \quad (1.4)$$

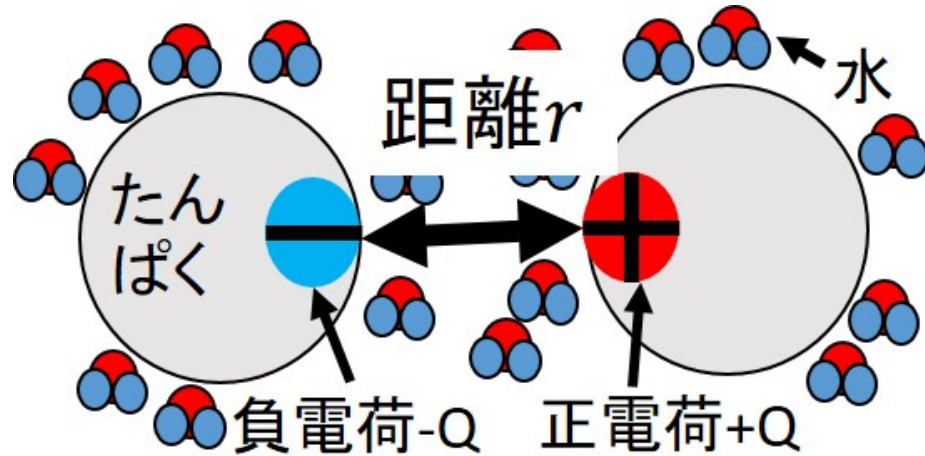


図1 大量の水の中に存在する2個の球形タンパク質の系の模式図。灰色の丸がタンパク質、赤丸と2つの青丸を1つに合わせたものが水分子を表す。それぞれ局所的に電荷 $+Q$ 、 $-Q$ を持つ2つのタンパク質は静止しており、電荷間の距離 r 離れている。

で定義すると、電場の応答量として誘電率 ϵ が現れる。つまり、 \mathbf{P}_E から ϵ が得られ、 ϵ から (1.2) の静電相互作用ポテンシャルの強さが得られる。

1.2 溶質が溶けた液体とスケール

図1のように溶媒に溶質を溶かした溶液を取り上げる。溶液とは溶質と溶媒を両方含めた液体のことであり、溶質が溶液の中で少数の物質、溶媒が液体状態の多数の物質を表す。1.1節と同様に溶質間の静電相互作用ポテンシャルに着目した時、その計算には溶媒の誘電率が必要になる。

この溶媒の誘電率は溶質の大きさによって理論的な取り扱いが異なり、連続誘電体として取り扱えない場合が存在する。例えば図1の溶質がタンパク質、溶媒が水分子の場合である。約 $nm = 10^{-9}m$ のタンパク質は約 $\text{\AA} = 10^{-10}m$ の水分子の直径に近く、溶媒分子スケールの溶質近傍の誘電率が重要になる。この時は溶質であるタンパク質と溶媒の水分子間の相互作用を無視できない。またタンパク質の方が水分子より重く、タンパク質は水分子に比べてほとんど動かないので、タンパク質が固定されている仮定する(図2)。この時、タンパク質との相互作用によりタンパク質近傍と遠方では水の環境が異なるので、水分子は空間的に不均一に分布する。同様に水の誘電率も相互作用の影響で空間的に不均一になるため、連続誘電体とは見なせない。

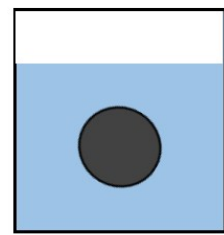
このように誘電率が空間的に不均一になる場合は統計力学的な手法を用いて溶質-溶媒間の相互作用を露わに取り扱う必要がある。この不均一な誘電率を得るために、(1.4)と同様に電場を印加したときの極性溶媒の分極に着目する。まず、1.1節と同様に電場を印加しない時の極性溶媒の分極から考える。(1.3)ではなく

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_{i_1=1}^N \langle \boldsymbol{\mu}_{i_1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_1}) \rangle \quad (1.5)$$

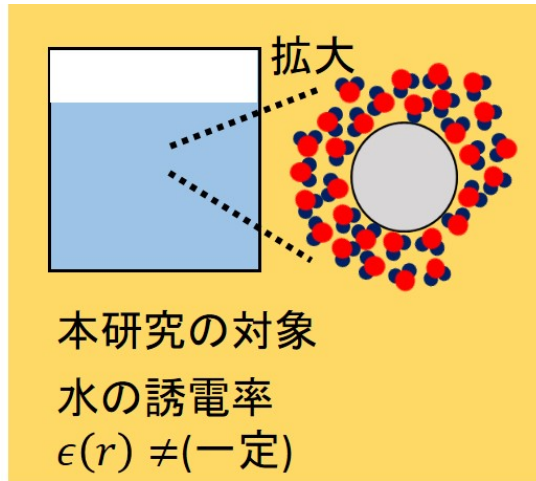
と定義される位置 \mathbf{r} に依存した微視的な分極場 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ を用いる。ここで、 $\langle \dots \rangle$ が統計平均、 $\boldsymbol{\mu}_{i_1}$ が分子 i_1 の持つ双極子モーメント、 \mathbf{r}_{i_1} が分子 i_1 の位置を表す。この分極場 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ を図3を用いて説明する。位置 \mathbf{r} の微小体積(黄色)に存在する極性溶媒の双極子モーメントの総和をとり、その微小体積で割った量が分極場 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ である。

次に十分に弱い電場 \mathbf{E} を印加した時の分極場 $\mathbf{P}_E(\mathbf{r})$ を

$$\mathbf{P}_E(\mathbf{r}) = \epsilon_0(\epsilon(\mathbf{r}) - 1)\mathbf{E} \quad (1.6)$$



連続誘電体
水の誘電率
 $\epsilon(\text{一定})$



本研究の対象
水の誘電率
 $\epsilon(r) \neq (\text{一定})$

図2 溶質が溶けた液体の電気的な性質におけるスケール問題の模式図。黒丸が水分子よりも十分に大きい溶質、水色が連続体と仮定した水、灰色の丸がタンパク質、赤丸と2つの青丸を1つに合わせたものが水分子を表す。左図では溶媒分子スケールの溶質近傍が重要ではないため、その近傍の領域を無視して水を連続誘電体と仮定した。本研究の対象は左図のように水の誘電率が空間的に一定の連続誘電体ではなく、右図のように水の誘電率が空間的に不均一な場合を対象とする。右図では水の誘電率が溶質と溶媒間の距離を r に依存する。

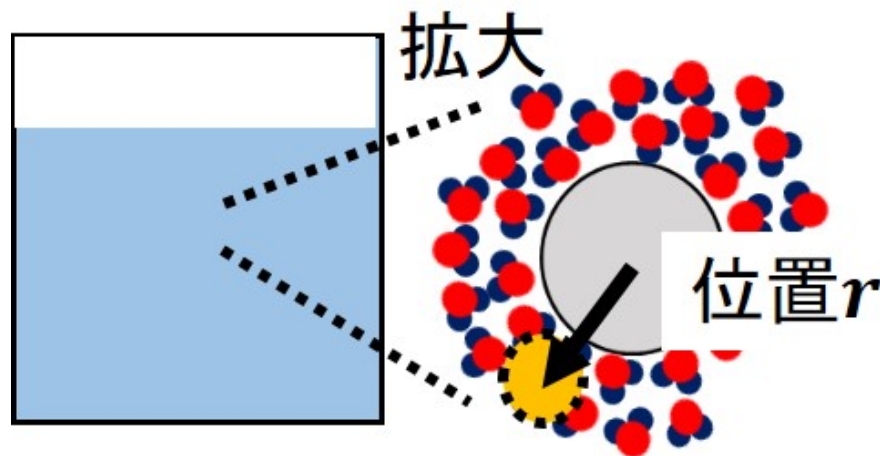


図3 (1.5) で定義される位置 \mathbf{r} に依存した分極場 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ の模式図。図2の右図と同じである。但し図2との違いは灰色のタンパク質中心を原点とし、位置 \mathbf{r} に存在する微小体積を黄色で表している点である。溶質が存在することにより、溶質近傍ではタンパク質と溶媒の水分子間の相互作用の影響を強く受けて、溶媒分子の密度が変わる。一方で、溶質から十分に離れるとその相互作用の影響は無視できるので、溶媒分子の密度は均一になる。このように溶質からの位置 \mathbf{r} によって、溶媒分子の密度だけではなく分極場も変化する。

と定義すると、(1.4) と同様に電場の応答量として誘電率 $\epsilon(\mathbf{r})$ が現れる。さらに線形応答理論を用いると、 $\mathbf{P}_E(\mathbf{r})$ は電場がない時の平衡状態における分極場 $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ のゆらぎ $\langle \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}') \rangle$ で表される。ここで、 $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ は(1.5) から統計平均を除いた

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \sum_{i_1=1}^N \mu_{i_1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_1}) \quad (1.7)$$

を表す。よって、 $\epsilon(\mathbf{r})$ を得るためには分極場 $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ のゆらぎが必要となる。

1.3 中性溶質近傍の誘電率

本研究では溶質が存在するために溶媒の誘電率が空間的に不均一になる場合に注目した。特に溶質が電的に中性の場合を取り扱う。この場合の誘電率が重要な理由として、連続誘電体のように誘電率が均一とする時と比べて静電相互作用ポテンシャルを精度よく計算する際に役立つという点が挙げられる。例えば図1のように、局所的に電荷を持っている場合における静電相互作用ポテンシャルを計算することを考える。この時、溶媒を連続誘電体とすると誘電率が空間的に均一としているため、誘電率の空間的な不均一性が全く考慮されていない。一方で中性溶質近傍の誘電率は空間的に不均一であり、連続誘電体と見なしたときの誘電率よりも真の誘電率との差が小さいと考えられる。そこで図1の静電相互作用ポテンシャルを計算するために、まず全体が電的に中性で局所的な電荷を無視したタンパク質近傍の溶媒の誘電率を計算する。その上でタンパク質の持つ電荷を考慮してタンパク質間の静電相互作用ポテンシャルを計算する。ここで局所的な電荷を無視したタンパク質近傍の溶媒の誘電率とすれば、タンパク質の持つ電荷を考慮した時もタンパク質間の静電相互作用ポテンシャルを計算できる(図4)。

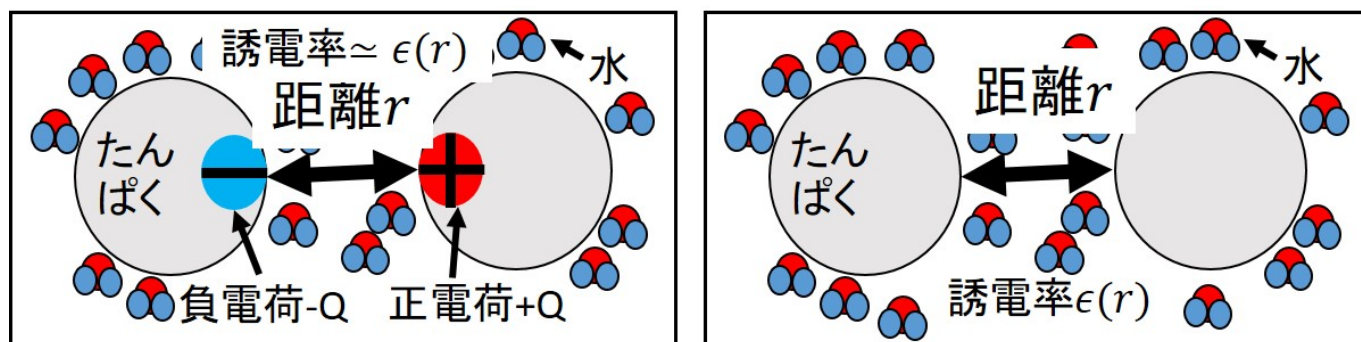


図4 中性溶質近傍の誘電率の応用例。左右図共に大量の水の中に存在する2個のタンパク質の系の模式図で灰色の丸がタンパク質、赤丸と2つの青丸を1つに合わせたものが水分子を表す。また、 r がタンパク質が持つ局所的な電荷間の距離、 $\epsilon(r)$ が局所的な電荷を無視した時の水の誘電率とする。ここで左図は図1と同じである。溶媒を連続誘電体とすると誘電率が空間的に均一としているため、誘電率の空間的な不均一性が全く考慮されていない。一方で中性溶質近傍の誘電率は空間的に不均一であり、連続誘電体と見なしたときの誘電率よりも真の誘電率との差が小さいと考えられる。以上の理由から、空間的に均一な誘電率と比べて $\epsilon(r)$ を用いた方が左図の電荷間の静電相互作用ポテンシャルを精度よく見積もることができる。

この研究は平衡統計力学の研究の中で理解が遅れている不均一系の誘電率の理解につながる。誘電率に関するこれまでの研究では空間的に不均一に分布する場合の誘電率の計算 [4] はほとんどない。また、1成分の溶媒が不均一に分布する場合でも誘電率を統計学的に取り扱うことが難しく、ほとんど不均一に分布する影響を考慮できていない。この点で均一に分布する場合よりも不均一に分布する場合の方が研究が遅れている。

このような電的に中性な溶質近傍の誘電率を研究するために、液体状態の大量の極性溶媒分子に電的に中性の球形溶質1個が溶けた系を本研究で対象とする。溶質分子の直径は溶媒直径の1-21倍とし、溶質分子は空間に固定されていると仮定する。溶質が溶媒分子の大きさに近く、溶媒分子は溶質分子との相互作用を無視できないため、溶媒分子が空間的に不均一に分布する。また溶媒分子は電場を印加していなくても分極するという配向分極を持つ。一方で電場を印加した際の電子の偏りによる電子分極はないと仮定している。

電的に中性な溶質近傍の誘電率に関する過去の研究では溶質と溶媒の相互作用による溶質近傍の溶媒の双極子配向 [5-10] や水素結合 [5, 6, 9, 11, 12] に対する寄与が議論されている。また、中性溶質近傍で数密度がバルクと比べて減少すること [5] や溶質の存在によって溶媒が存在できないという排除体積 [13] の寄与も研究されている。ここで排除体積とは溶質分子が存在することによって溶媒分子の重心が存在できない領域の体積のことを表す(図5)。溶質近傍に存在する1個の溶媒分子に注目したときに、その周囲の水分子が全く存在しない場所がある。このように溶質近傍では遠方に比べて近傍の溶媒分子が少ないことに起因して、溶質近傍と遠方で溶媒分子

間の相関が異なることを誘電率に対する排除体積の寄与としている。

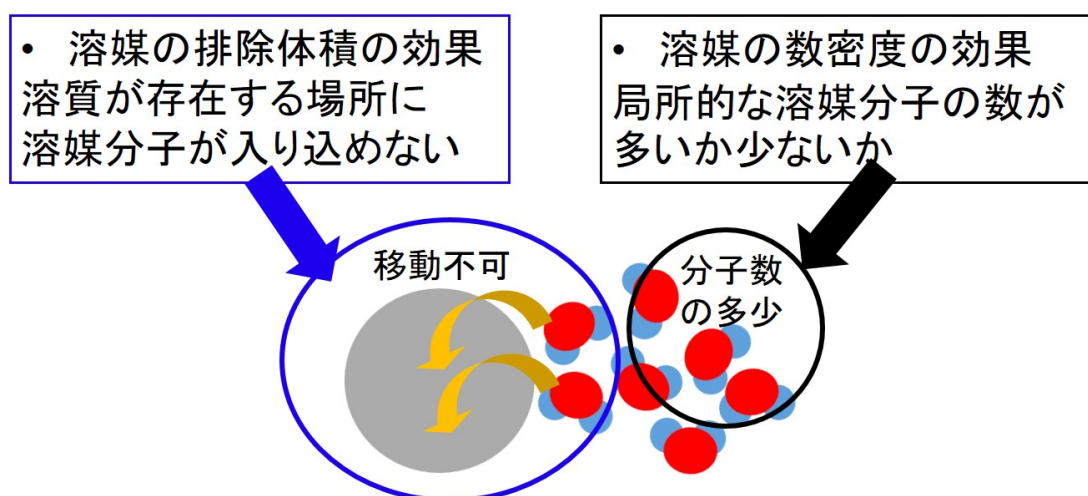


図5 中性溶質近傍における溶媒の排除体積と数密度の模式図。灰色の球が中性溶質、赤丸と水色の丸二つで水分子を表す。また、青丸で囲まれた部分が排除体積、黒丸で囲まれた部分が数密度を説明する部分を指している。

中性溶質近傍の誘電率に対して寄与を与える様々な要因が研究されている。このような様々な要因の中で本研究では中性溶質近傍の数密度と排除体積の寄与に注目した。これまでの研究では中性溶質近傍の誘電率に対する中性溶質近傍の数密度と排除体積の寄与の2つの効果に対する議論は各効果ごとに行われていた。つまり、誘電率に対して各々どのような効果があるのかは明らかになっている。一方で2つの効果を比較してそれぞれがどの程度誘電率に寄与しているのかが不明であるという問題があった。そこで本研究では統計力学を用いて中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの要因を独立に取り扱うことで、それぞれの要因の寄与を比較した。

1.4 本論文の構成

1節ではイントロダクションとして溶液の誘電率を取り上げた。1.1から1.2節では溶質分子と溶媒分子の大きさが近く、溶質と溶媒の相互作用が無視できないときの誘電率の取り扱いとその価値を説明した。また1.3節では特に中性物質が溶質の時に溶媒の誘電率が空間的に不均一になる場合に注目した。その溶質近傍の水の誘電率に関する先行研究を簡単にまとめて、本研究で議論する数密度と排除体積の2つの要因に触れた。

この1.3節を受けて、2節では中性物質近傍の水の誘電率の先行研究の中でも特に本研究に直接関係する論文を取り上げる。2.1節では中性物質近傍の水の誘電率を実験で測定した研究を紹介する。実験で測定された中性物質近傍の誘電率のみだと、中性物質近傍の水分子がどのような振る舞いをしているかわからない。そこで2.2節では水分子の振る舞いの情報を与えることが可能なMDシミュレーションによる研究を紹介する。その後、2.3節で先行研究の問題点をまとめて、2.4節で本研究の目的を説明する。

2.4節の本研究の目的を達成するために、3節では用いた理論と系を述べる。分極場のゆらぎは溶媒分子間の配向の情報を含んでおり、どの程度電場に応答したかを表す誘電率に比べて多くの溶媒分子の情報を含むと考えられる。本研究では誘電率ではなく分極場のゆらぎに注目し、分極場のゆらぎを計算するための理論を定式化した。理論は主に線形応答理論と密度汎関数理論で構成されており、3.2節で線形応答理論、3.3節で密度汎関数理論を記載する。また3.4節でその理論を応用した系の詳細を述べる。

4節では3節の理論を用いた中性溶質近傍の分極場のゆらぎの計算結果を示す。まず4.1節で本研究で用いる理論でも2.2.1節のSatoらのMDシミュレーションで指摘されている数密度の寄与を再現できるのかということを検証する。次に4.2節で数密度場と双極子-双極子相互作用の強さ、溶質直径を独立なインプットと仮定し、双極子-双極子相互作用の強さと溶質直径の影響を示す。その後4.3節で、2.2.1節で指摘されている $n(r)$ の寄

与と 2.2.3 節で指摘されている溶媒の排除体積の寄与を示し、それぞれどの程度分極場のゆらぎの減少に寄与しているのかを定量的に示す。4.4 節では数密度場の r 依存性と平均密度を独立なインプットと仮定し、溶媒の排除体積による分極場のゆらぎの減少の割合における平均密度の効果を示す。最後に 5 節で本論文の内容をまとめて、今後の課題を記載する。

2 分極場のゆらぎに関する先行研究

中性物質近傍の水の誘電率の先行研究 [5–21] の中でも特に本研究に直接関係する中性物質近傍の 1.3 節で取り上げた誘電率に関する先行研究 [5, 6, 13, 21] を紹介する。また取り上げる先行研究の中でも本研究と特に関係が深い部分のみ抜粋して紹介する。但し、連続誘電体として取り扱う時の巨視的な溶媒の誘電率ではなく、溶質近傍の分子スケールの誘電率である。この分子スケールの誘電率は電場をかけた時の分極場から計算でき、線形応答理論を用いて分極場のゆらぎから計算することができる。本研究では特に誘電率よりも分子的な描像の情報を多く含む分極場のゆらぎに注目する。

2.1 実験による先行研究

中性物質近傍の水の誘電率を実験で測定した Fumagalli らの研究 [21] を紹介する。この研究では実験では測定困難な $1nm$ 以下の誘電率を原子間力顕微鏡を用いて測定した。 $1nm$ は水分子を球形として見た時の有効半径 $\sigma = 0.28nm$ を用いると約水分子 3 個分の長さなので、この実験で測定した誘電率は分子スケールになる。原子間力顕微鏡は試料に分子スケールの短針を接触させることにより測定する。測定時に短針とくっついているカンチレバーにわずかな力がかかるが、この力をレーザー光を用いて検出することで測定結果を得る。Fumagalli らはグラファイトと六方晶窒化ホウ素 (hBN) という中性物質でチャンネルを作り、そのチャンネルの中の水で測定される力から電気容量の位置の変化量を得て、得られた変化量から水の誘電率を計算した。チャンネル内の水が直方体となる様にチャンネルの上面と側面が hBN、底面がグラファイトで構成されている (図 6)。チャンネルの幅 $W \approx 200nm$ となるように固定し、チャンネルの高さ h を変えた時のチャンネル内のチャンネルに垂直な方向の誘電率 ϵ_{\perp} を測定した (図 6)。その測定結果が Fumagalli らの論文の Fig.3 である。

特に注目すべき結果として、 $h \leq 1nm$ では電場に応答した電子の偏りによって生じる電子分極による誘電率 $\epsilon \approx 1.8$ 付近の点線に近い値を示している事である。但し電子分極の誘電率よりも測定値は大きいことから、分子内の原子が持つ電荷の偏りによって生じる配向分極によるものだと考えられる。また、 $h < 20nm$ でも溶質の影響が十分無視できるバルクの誘電率 $\epsilon_{bulk} \approx 80$ より十分に小さいが、 $h \approx 100nm$ になると誘電率が $\epsilon_{\perp} \approx 80$ になる。

以上の結果だと中性物質近傍の誘電率が低いことが読み取れるが、 h が小さくてもバルク水が存在する可能性があるため測定した誘電率は中性物質近傍の誘電率と読み替えられない。そこで Fumagalli らは連続誘電体のモデルを用いて中性物質近傍の誘電率を見積もった。MD シミュレーションから予測されているように、中性物質近傍の性質は h を変えてもほとんど変化しないかつ、グラファイトと hBN の近傍の性質は同じと仮定する。その仮定から上面と底面の中性物質から h_i だけ離れた距離までの領域が誘電率 ϵ_i のコンデンサで、残りの領域がバルク水の誘電率 $\epsilon_{bulk} = 80$ のコンデンサと考えることができる (図 7)。この計 3 つのコンデンサが直列につながっていると、 h を変えても考えると、チャンネル全体を誘電率 ϵ_{\perp} のコンデンサとしてみた時の電気容量 C_{\perp} 、バルク水の誘電率のコンデンサの電気容量 C_{bulk} 、上面と底面近傍のコンデンサの電気容量 C_i とすると電気容量の関係は以下でかける。

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{2}{C_i} + \frac{1}{C_{bulk}} \quad (2.1)$$

また、この系での各コンデンサの電気容量はコンデンサの表面積 S を用いて $C_{total} = (\epsilon_{\perp}S)/h$ 、 $C_{bulk} = (\epsilon_{bulk}S)/(h - 2h_i)$ 、 $C_i = (\epsilon_iS)/h_i$ となるので、(2.1) に代入すると以下の式になる。

$$\epsilon_{\perp} = h \left(\frac{2h_i}{\epsilon_i} + \frac{h - 2h_i}{\epsilon_{bulk}} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Fumagalli らは図 6 の様にチャンネル内の水全体の誘電率の実験データを用いて式 (2.2) の h_i と ϵ_i を決めた。図 7 の様に (2.2) で表されるモデルのフィッティングが行われたが、実験誤差を含めて $h_i \approx 7.5 \pm 1.5 \text{ \AA}$ 、 $\epsilon_i \approx 2.1$

としたときに、実験値をよく再現した。このパラメータでグラフを書いたものが Fumaggalli らの論文の Fig.3 における $\epsilon_i = 2.1, h_i = 6\text{\AA}$ の鎖線、 $\epsilon_i = 2.1, h_i = 9\text{\AA}$ の一点鎖線であり、データの誘電率を良く再現している。表面の誘電率は $\epsilon_i = 2.1$ で電子分極による誘電率 1.8 に近い値になっている。

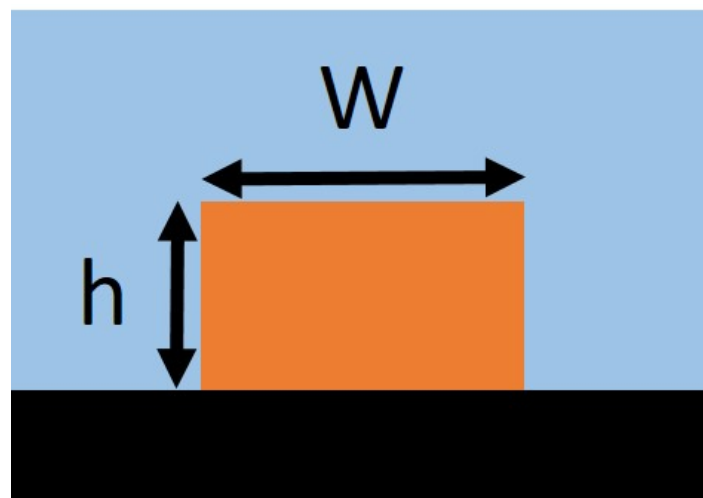


図6 Fumagalli らが実験で用いたチャンネルの模式図。水色が六方晶窒化ホウ素 (hBN)、黒色がグラファイト、チャンネル内の赤色の領域が水を表す。また W がチャンネルの幅、 h がチャンネルの高さを表す。



図7 グラフェン近傍のグラフェンの面に垂直な誘電率を得るために用いた理論モデルの模式図。このモデルでは上面と底面の中性物質から h_i だけ離れた距離までの緑色の領域が誘電率 ϵ_i のコンデンサで、残りの赤の領域がバルク水の誘電率 $\epsilon_{bulk} = 80$ としている。

2.2 MD シミュレーションによる先行研究

2.1 節で取り上げた実験のようにチャンネル全体の誘電率を測定し、連続誘電体モデルから中性溶質近傍の誘電率を見積もるだけでは中性溶質近傍での水分子の振る舞いが分からない。そのために誘電率が低くなるメカニズムが分からなかった。一方で MD シミュレーションはモデル化した溶媒分子のポテンシャルから各溶媒分子の運動方程式を計算するため、水分子がどのような振る舞いをしているのかという情報が分かる。そのため、MD シミュレーションは実験の結果に対して相補的に水分子がどのような振る舞いをしているかという情報を与えることが可能である。中性物質近傍の分極場のゆらぎを MD シミュレーションで研究したもののうち、特に本研究

と関係する 3 つの研究を紹介する。2.2 節では中性溶質からの距離に依存する分極場のゆらぎを MD シミュレーションで調べた先行研究を紹介する。2.2.1 節で数密度との関係、2.2.2 節で溶媒の種類との関係、2.2.3 節で排除体積の寄与との関係を調べた研究を述べる。

2.2.1 球状の中性溶質近傍の分極場のゆらぎ

Sato らは中性溶質表面を定義してその近傍の誘電率や物性調べて、誘電率が減少することを実証することにより、そのメカニズムを解明することを目的として研究した [5]。この研究の中で本研究と特に関係の深い誘電率と数密度の関係に関する結果を取り上げる。

理想的な中性物質として電氣的に中性であるという性質のみを持たせるために、溶質と水の間の相互作用は引力が働かないポテンシャルを用いる。そのために溶質と水の間の相互作用は Weeks-Chandler-Andersen(WCA) ポテンシャルのみを持つ WCA 粒子を考える。WCA ポテンシャル $U_{WCA}(r)$ は WCA 粒子と水分子の酸素原子間の距離 r を用いて以下で書ける。

$$U_{WCA}(r) = \begin{cases} 0 & (r > r_0) \\ \epsilon_{LJ} \left[1 - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] & (r \leq r_0) \end{cases} \quad (2.3)$$

ここで ϵ_{LJ} は引力と斥力からなる Lennard-Jones(LJ) ポテンシャル

$$U_{LJ}(r) = \epsilon_{LJ} \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.4)$$

の最小値の絶対値、 r_0 は LJ ポテンシャルの最小値の距離を表す。LJ ポテンシャルは経験的な 2 原子間の相互作用ポテンシャルであり、MD シミュレーションでよく用いられる。この LJ ポテンシャルの r_0 以上距離のポテンシャルは無視し、 r_0 より小さい距離のポテンシャルに ϵ_{LJ} を加えた斥力だけのポテンシャルが WCA ポテンシャルである。 ϵ_{LJ}, r_0 は代表的な中性分子のメタン-水間の LJ パラメータ ($\epsilon_{LJ} = 0.896 \text{ kJ/mol}, r_0 = 0.387 \text{ nm}$) を用いており、水-水間の LJ パラメータ $r_w = 0.355 \text{ nm}$ から WCA 粒子の半径を $r_0 - r_w/2$ と定義した。この WCA 粒子の半径を $r_0 - r_w/2$ から変化させて計算する際には半径の増加分 R_s の分だけ $U_{WCA}(r)$ を平行移動した $U_{WCA}(r - R_s)$ を用いている。

Sato らは周期境界条件の下で温度 300 K 、圧力 0.1 MPa の extended simple point charge model (SPC/E) の水の中に WCA 粒子がある系を時間刻み 2 fs で 6 ns の MD シミュレーションを実行した。溶質半径 $0.2, 1.0, 2.0 \text{ nm}$ の 3 つの場合の溶質近傍の水分子の MD シミュレーションから双極子モーメントの熱ゆらぎを計算し、この熱ゆらぎから誘電率を計算する。具体的には位置 \mathbf{x} の誘電率 $\epsilon(\mathbf{x})$ の計算は \mathbf{x} を中心とする半径 a の球の内側の水の全双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ の熱ゆらぎ $\langle \Delta \boldsymbol{\mu}(\mathbf{x})^2 \rangle$ 、真空誘電率 ϵ_0 、温度 T で表される Onsager-Kirkwood-Fröhlich (OKF) の公式を用いる。

$$\frac{(\epsilon(\mathbf{x}) - 1)(2\epsilon(\mathbf{x}) + 1)}{3\epsilon(\mathbf{x})} = \frac{\langle \Delta \boldsymbol{\mu}(\mathbf{x})^2 \rangle}{4\pi\epsilon_0 k_B T a^3} \quad (2.5)$$

Sato らは局所的な誘電率を調べるために、 a は十分に小さい値 0.2 nm にとり、誘電率を WCA 粒子表面からの距離 d の関数で表示したものが図 8 である。Original な OKF の公式は界面近傍のように溶媒の不均一性を全く考慮しておらず、局所的な誘電率が計算できないが、(2.5) では半径 a の球の内部で溶媒の不均一性がある場合でも計算できると仮定した上で局所的な誘電率での誘電率を計算できる表式に直している。WCA 粒子の半径が 2 nm の時、表面近傍の $d = 0.2 \text{ nm}$ の誘電率 ϵ がバルクの誘電率とみなせる $d = 1.0 \text{ nm}$ の値よりも小さくなっている。一方で WCA 粒子の半径が 0.2 nm の時は 2 nm の場合とは逆に、表面近傍の $d = 0.2 \text{ nm}$ の誘電率 ϵ がバルクの誘電率とみなせる $d = 1.0 \text{ nm}$ の値よりも大きくなっている。つまり、Sato らは大きさの異なる WCA 粒子の MD シミュレーションから WCA 粒子が大きさと表面近傍の誘電率の減少に相関があることを示した。

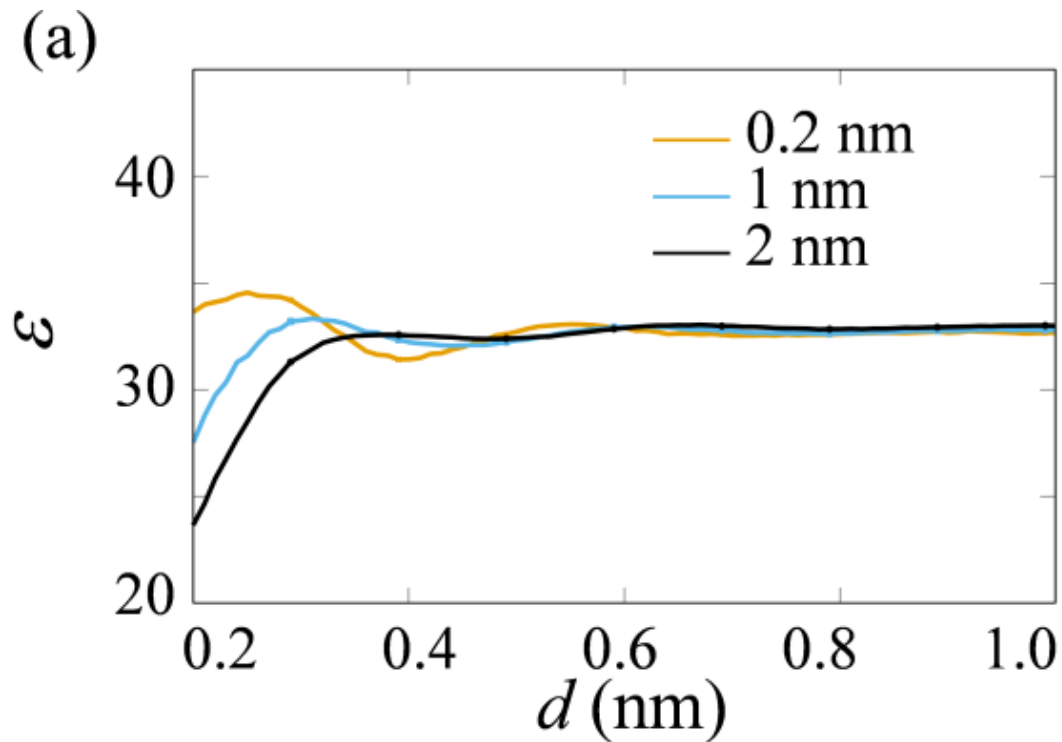


図8 WCA 粒子近傍における誘電率 ϵ の溶質表面からの距離 d nm 依存性 [5]。黄実線が溶質半径 0.2nm、水色実線が溶質半径 1nm、黒実線が溶質半径 2nm の誘電率を表す。

また Sato らは誘電率だけでなく、数密度も計算しており、数密度を WCA 粒子表面からの距離 d の関数で表示したものが図 9 である。図 9 で WCA 粒子の半径が 0.2nm の黄色実線は誘電率と同様に、表面近傍の $d = 0.2nm$ の数密度 ρ がバルクの数密度とみなせる $d = 1.0nm$ の値よりも大きくなっている。さらに WCA 粒子の半径が 2nm の黒色実線でも誘電率と同様に、表面近傍の $d = 0.2nm$ の数密度 ρ がバルクの数密度とみなせる $d = 1.0nm$ の値よりも小さくなっている。つまり、Sato らは WCA 粒子の半径が 0.2nm の時にはバルクよりも高い数密度が誘電率を高くする原因の一つであり、WCA 粒子の半径が 2nm の時にはバルクよりも低い数密度が誘電率を低くする原因の一つとなることを明らかにした。

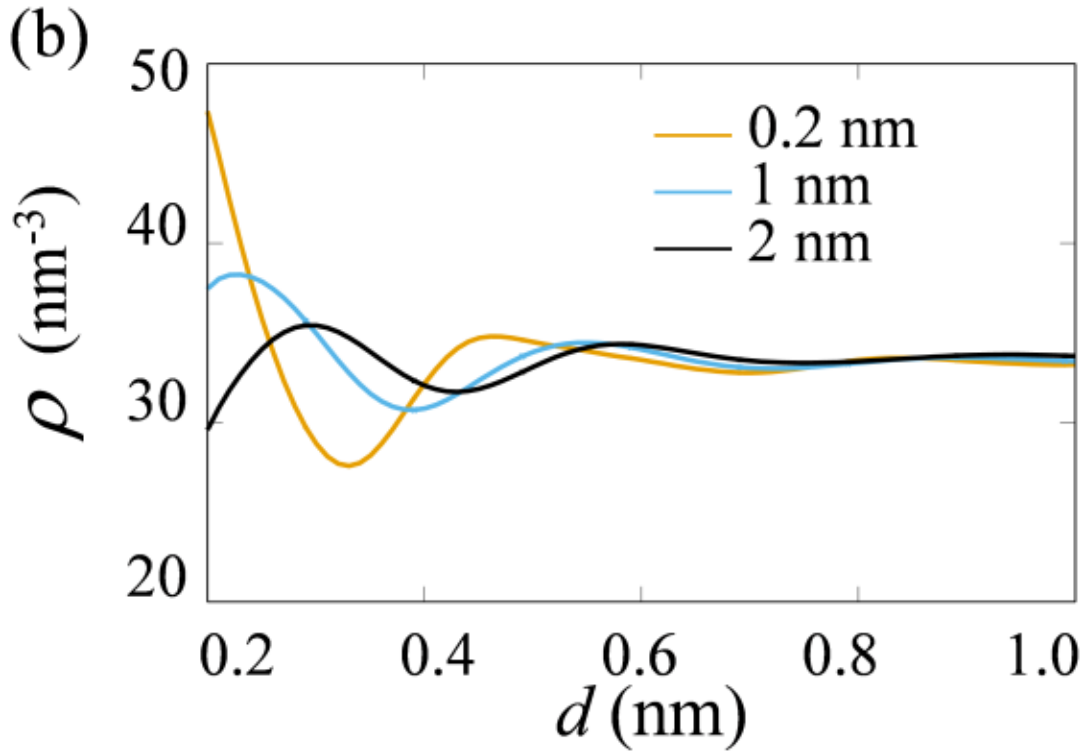


図9 WCA 粒子近傍における数密度 $\rho \text{ nm}^{-3}$ の溶質表面からの距離 $d \text{ nm}$ 依存性 [5]。線種は図8と同じである。

2.2.2 平面の中性物質近傍の誘電率と溶媒の種類

Mohammad らは中性のグラフェンで構成された2枚の平面に囲まれたグラフェンチャンネル (図10) 内の溶媒の MD シミュレーションを実行し、溶媒の分極場のゆらぎからチャンネル内の誘電率を計算した [6]。2.1 節の Fumagalli らの実験と同様にチャンネルの幅 h を変えてシミュレーションを実行することで、グラフェンの平面に垂直な成分の誘電率 ϵ_{\perp} の h 依存性を研究した。溶媒は配向分極があり、永久双極子モーメント μ を持つ水 (H_2O)、メタノール (CH_3OH)、アセトニトリル (CH_3CN)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2) の水と有機溶媒3種の合わせて4種類の溶媒を用い、温度 $T = 298\text{K}$ 、圧力 $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ とし、周期境界条件を用いた。

誘電率の計算には線形応答理論より得られる誘電率に関する式を用いる [7]。

$$\epsilon_{\perp}^{-1}(z) = 1 - \beta \epsilon_0^{-1} [\langle p_{\perp}(z) P_{\perp} \rangle - \langle p_{\perp}(z) \rangle \langle P_{\perp} \rangle] \quad (2.6)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は電場がない時の統計平均、 $p_{\perp}(z)$ は位置 z での垂直方向の分極密度、 P_{\perp} は

$$P_{\perp} = A \int_0^h p_{\perp}(z) dz \quad (2.7)$$

で定義される流体の全ての分極の垂直成分、 A が graphene の表面積を表す。また $p_{\perp}(z)$ は本論文で定義した (1.7) と同じである。(2.6) は溶媒が均一であるという仮定がなく、グラフェン近傍の不均一性を考慮した表式となっている。チャンネル全体の誘電率を計算するために、(2.7) をチャンネル全体の空間平均をとると、 $\epsilon_{\perp}^{-1}(z)$ の空間平均を ϵ_{\perp}^{-1} 、チャンネル全体の体積 V を用いて以下のように書ける。

$$\epsilon_{\perp}^{-1} = 1 - \frac{\langle P_{\perp}^2 \rangle - \langle P_{\perp} \rangle^2}{\epsilon_0 V k_B T} \quad (2.8)$$

(2.8) を用いて、チャンネルでの誘電率の計算を行った。

その結果、水と3種類の有機溶媒の全てでチャンネル幅 h が小さい程、グラフェンの平面に垂直な成分の誘電率 ϵ_{\perp} が小さくなっている (図11)。2.1 節の実験を踏まえると、図11の結果は水だけではなく、3種類の有機溶媒に対してもグラフェン近傍の誘電率がバルクに比べて小さいことを表している。

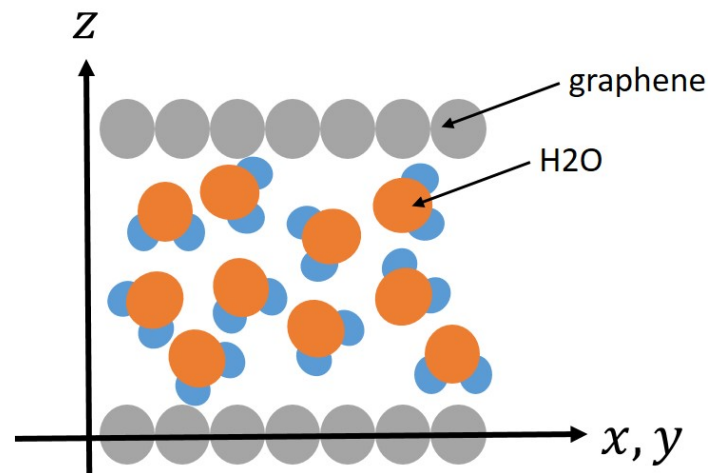


図 10 Mohammad らの用いた溶媒が H₂O の場合の系の模式図。グラフェン表面間の距離をチャンネル幅 h と定義し、 h を変えた時の z 方向の誘電率を計算している。その他にも有機溶媒 CH₃OH, CH₃CN, CH₂Cl₂ の 3 種の場合の計算も行っている。

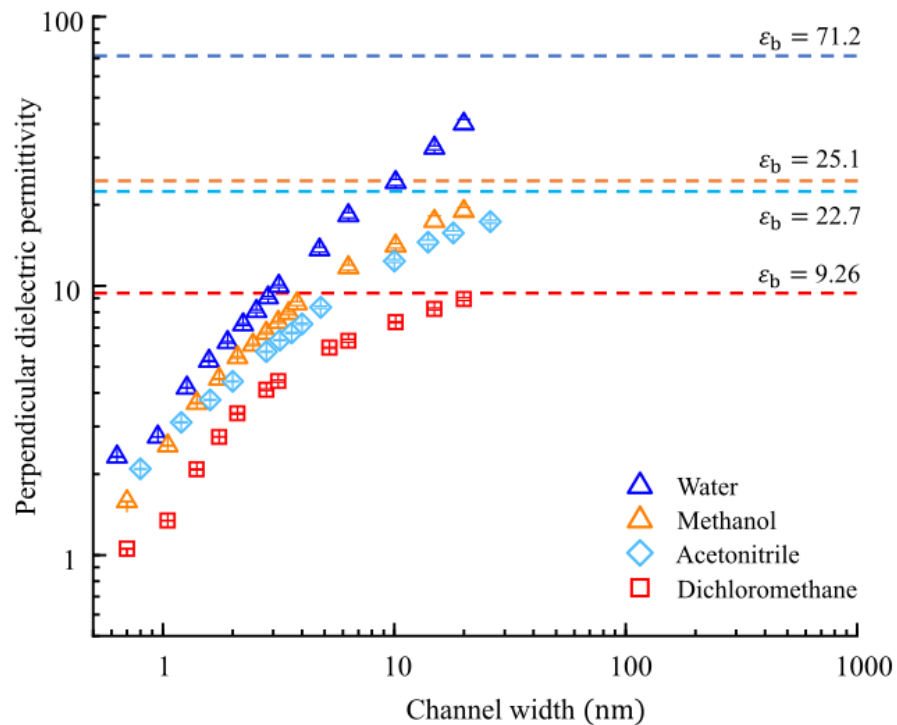


図 11 水 (H₂O)、メタノール (CH₃OH)、アセトニトリル (CH₃CN)、ジクロロメタン (CH₂Cl₂) の水と有機溶媒 3 種におけるグラフェンの平面に垂直な成分の誘電率 ϵ_{\perp} のチャンネル幅 h 依存性 [6]。青点線が水、橙点線がメタノール、水色点線がアセトニトリル、赤点線がジクロロメタンのバルクでの誘電率を表す。

2.2.3 平面の中性物質近傍の分極場のゆらぎと排除体積効果

Olivieri らは 2.1 節の Fumagalli らの結果を解釈するために、2.2.2 節の Mohammad らと同様に中性のグラフェンで構成された 2 枚の平面に囲まれたグラフェンチャンネル (図 10) 内の溶媒の MD シミュレーションを実行し、溶媒の分極場のゆらぎからチャンネル内の誘電率を計算した [13]。但し、Olivieri らは溶媒が水の場合のみ MD シミュレーションを実行している。ある水分子からの距離 r とグラフェン平面からの距離 z に依存する双極子のゆらぎと表面に垂直方向の誘電率を比較することにより、グラフェン平面近傍の表面に垂直方向の誘電率が低くなる原因を調べた。

シミュレーションは温度 $T = 300K$ で SPC/E モデルの水を用い、パッケージ Gromacs 2021 で $150ns$ の間のトラジェクトリーを取って $4.5\mu s$ の計算を行った。また $h = 110\text{\AA}$ のシミュレーションを行う系の体積 $V = L_x \times L_y \times L_z = 110.68 \times 110.76 \times 110\text{\AA}$ を用い、 x, y 方向に周期境界条件を用いた。ここで L_x は x 方向、 L_y は y 方向、 $L_z = h$ は z 方向の系の長さを表す。

誘電率の計算に用いる表式は一様等方の水における誘電率を計算する式 (2.5) を参考にしており、

$$G_K^\perp(r; z) = \frac{1}{\langle (\mu_\perp^{(i)})^2 \rangle_{z_i=z}} \left[\langle \mu_\perp^{(i)} M_\perp^{(i)}(r) \rangle_{z_i=z} - \langle \mu_\perp^{(i)} \rangle_{z_i=z} \langle M_\perp^{(i)}(r) \rangle_{z_i=z} \right] \quad (2.9)$$

で定義される z, r に依存する量を用いて、 z, r に依存する局所的な誘電率 $\epsilon_\perp(r; z)$

$$12\pi\beta\rho_N(z) \langle \mu_\perp^2(z) \rangle G_{K_C}^\perp(r; z) = \frac{(\epsilon_\perp(r; z) - 1)(2\epsilon_\perp(r; z) + 1)}{\epsilon_\perp(r; z)} \quad (2.10)$$

を定義する。ここで $\mu_\perp^{(i)}$ は分子 i の持つ双極子モーメント μ におけるグラフェン表面に垂直な方向の成分、 $M_\perp^{(i)}(r)$ が分子 i を中心とした半径 r の球内における全ての μ についてグラフェン表面に垂直な方向の成分を足し合わせたもの、 $\langle \dots \rangle_{z_i=z}$ が分子 i の位置 $z_i = z$ となる時の統計平均、 $\langle \mu_\perp^2(z) \rangle$ が (2.9) の $G_K^\perp(r; z)$ を $G_{K_C}^\perp(r; z)$ と置き換えた時の $\langle (\mu_\perp^{(i)})^2 \rangle_{z_i=z}$ に該当する量を表す。また、距離 r 、位置 z での $G_K^\perp(r; z)$ を

$$G_{K_C}^\perp(r; z) = G_K^\perp(r; z) - \frac{av(r)}{V} \quad (2.11)$$

で定義される量で補正する。ここで、 a がフィッティングパラメータ、 $\nu(r)$ が半径 r の球の体積を表す。 $G_K^\perp(r; z)$ の計算ではグラフェン表面に垂直な方向の電束密度が 0 という条件を用いており、この条件が誘電率や双極子ゆらぎに影響を与える。この影響を補正するために、(2.11) で補正した $G_{K_C}^\perp(r; z)$ を用いて局所的な誘電率の計算を行っている。また (2.6) を用いない理由は (2.6) のようにグラフェン近傍の不均一性を考慮した誘電率の表式を用いて誘電率の詳細を計算しようとする $4.5\mu s$ の相当長いシミュレーション時間でも収束困難であるためであり、その代わりに (2.5) の様な (2.10) を用いている。

Olivieri らは誘電率 $\epsilon_\perp(r; z)$ だけではなく、双極子のゆらぎ $G_K^\perp(r; z)$ を比較し、グラフェン平面近傍における誘電率の減少の原因を考察した。まず図 13 の $\epsilon_\perp(r; z)$ を見ると、グラフェンから十分に離れた $z = 45.0 - 55.0\text{\AA}$ の黒実線では r が大きい距離でバルクの誘電率の値に近い 71.5 になっている。またグラフェン近傍の $z = 2.5 - 5.0\text{\AA}$ の青実線では $\epsilon_\perp(r; z)$ の r 依存性の値が劇的に小さい値を取っている。これらの結果を Olivieri らは主に 2 つの効果の寄与によって生じていると考えた。1 つ目は双極子の z 成分の自己相関 $\langle \mu_\perp^2(z) \rangle$ であり、他の研究によると $\langle \mu_\perp^2(z) \rangle$ が表面で減少することが分かっている。その $\langle \mu_\perp^2(z) \rangle$ の減少量から誘電率の減少量を見積もると、 $\epsilon_\perp(r; z)$ が約 10 だけ減少していることになる。2 つ目は分子間相関であり、 $z = 5.0 - 8.5\text{\AA}$ の紫実線では $r = 50\text{\AA}$ で $\epsilon_\perp(r; z)$ の減少量を見積もると、 $\epsilon_\perp(r; z)$ が約 52 だけ減少していることになる。これは水分子が壁に置き換わることによって壁の隣の水分子の近くの水分子が減少し、壁付近の水分子はバルクと比べて近傍の水分子と相互作用しない。この効果によって双極子間で負の相関が生まれていると Olivieri らは考えた。まとめると、表面に垂直方向の誘電率の減少は水の双極子が作る電場の異方性と水分子が壁に置き換わることによる排除体積の寄与により双極子間で負の相関を持つという 2 つの効果で生じることを示した。

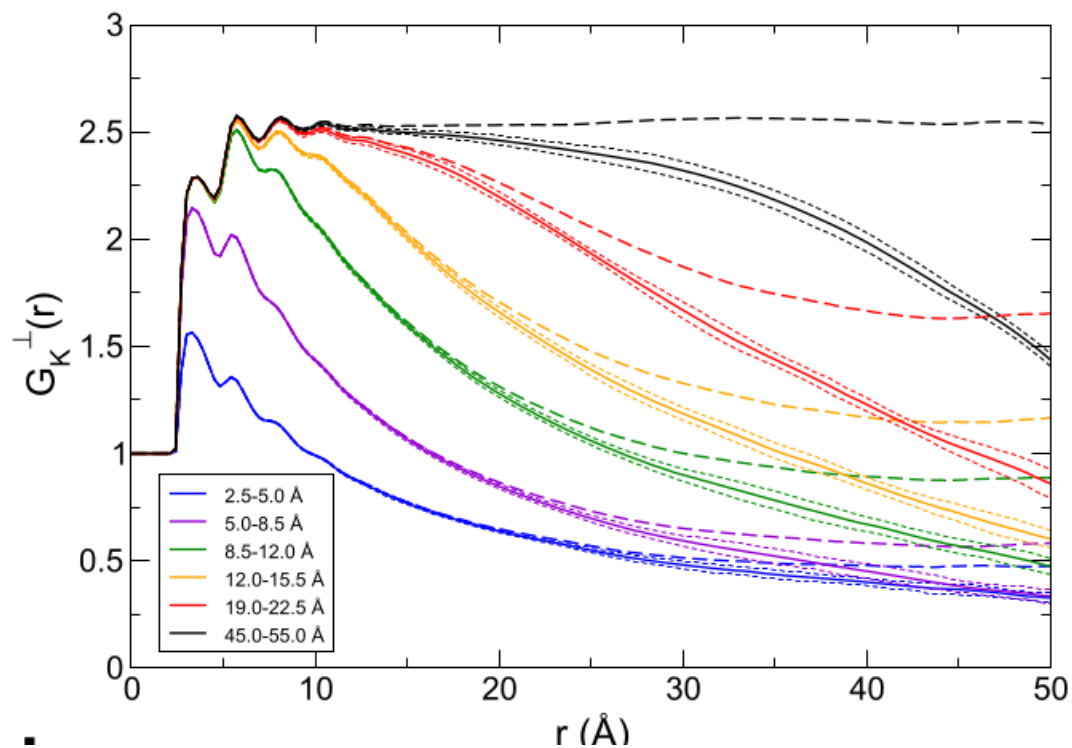


図 12 $G_K^\perp(r; z)$ と $G_{K_C}^\perp(r; z)$ の r と z 依存性 [13]。青線、紫線、黄色線、赤線、黒線はそれぞれ $z = 2.5 - 5.0 \text{ \AA}$, $5.0 - 8.5 \text{ \AA}$, $8.5 - 12.0 \text{ \AA}$, $12.0 - 15.5 \text{ \AA}$, $19.0 - 22.5 \text{ \AA}$, $45.0 - 55.0 \text{ \AA}$ での値を表す。また実線が $G_K^\perp(r; z)$ で鎖線が $G_{K_C}^\perp(r; z)$ を表す。

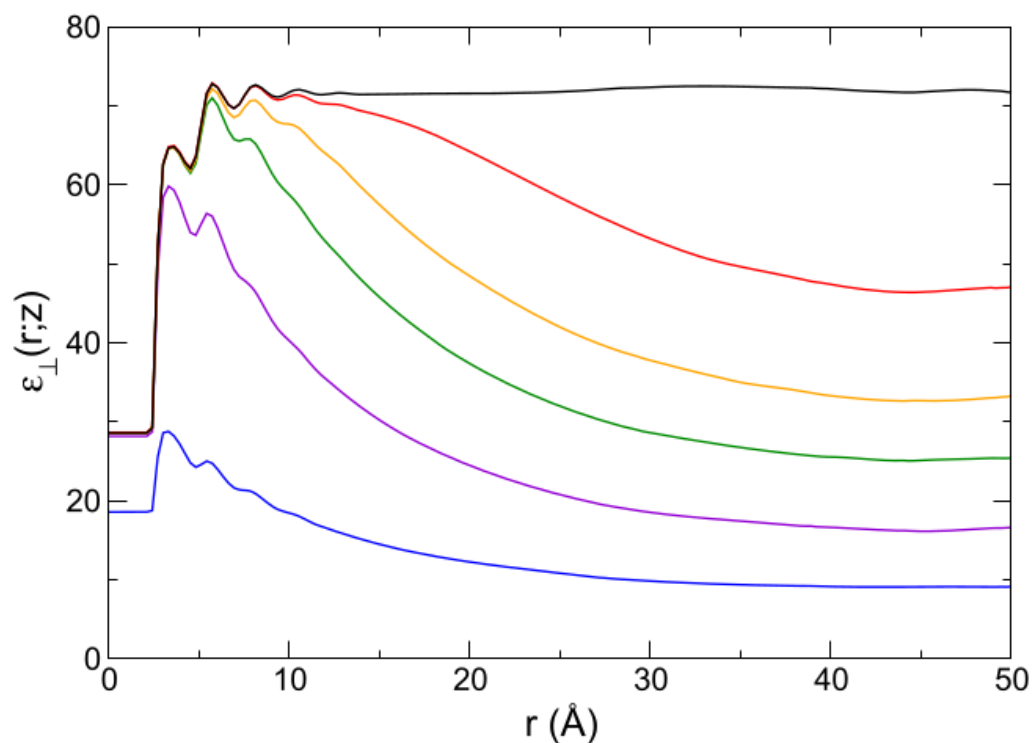


図 13 $\epsilon_\perp(r; z)$ の r と z 依存性 [13]。線の色は図 12 と同じ z の領域での値を表す。

2.3 先行研究の問題点

先行研究の問題点を挙げる前に 2.1 と 2.2 節で分かったことは

1. 中性物質近傍の誘電率が電子分極に近い程に誘電率が低くなる (2.1 節)
2. 中性物質近傍のバルクよりも低い数密度が誘電率を低くする原因の一つ (2.2.1 節)
3. 水だけではなく、3 種類の有機溶媒に対してもグラフェン近傍の誘電率がバルクに比べて低くなる (2.2.2 節)
4. 双極子の自己相関と排除体積に起因した双極子間の相関が長距離でも弱くなるという 2 つが誘電率が減少する原因として考えられる (2.2.3 節)

とまとめられる。

一方で問題点として 2.1 節の実験で「中性物質近傍の誘電率や分子的な描像が直接捉えられていない」ことがあった。この問題点は MD シミュレーションにより分子的な描像を含む双極子ゆらぎが捉えられており、この問題点は解決している。そこで、2.2 節の MD シミュレーションの問題点をまとめると

1. 中性物質近傍のバルクよりも低い数密度の寄与をそれ以外の寄与と比較した時に、その数密度が定量的にどの程度誘電率に寄与するのかが不明 (2.2.1 節)
2. 表面近傍の誘電率がだまかに低くなることは分かったが、より詳細な表面からの距離に依存した誘電率または分子の振る舞いが分からない (2.2.2 節)
3. 排除体積の寄与として指摘した量は双極子の自己相関の寄与も含んでおり、その 2 つがどの程度誘電率に寄与するのかが不明 (2.2.3 節)
4. 中性物質近傍での溶媒 1 分子がどれだけ存在するかを表す数密度の寄与と排除体積の寄与が不明 (2.2.3 節)

があげられる。

2.4 本研究の目的

2.2 節では全て分極場のゆらぎが関係しており、分極場のゆらぎから誘電率が計算できる。例えば 2.2.1 節から 2.2.3 節で基にしている (2.5) や (2.6)、(2.9) は双極子ゆらぎを含むが、この局所的な双極子を密度量に直すと分極場になるため、分極場のゆらぎに相当する。そこで誘電率よりも分子的な描像の情報を多く含む分極場のゆらぎに注目する。特に 2.2.1 節の Sato らの研究に注目し、分極場のゆらぎの振る舞いを調べることで、中性溶質近傍で誘電率が低くなるメカニズムを明らかにしたいと考えた。(1.6) と線形応答理論より、誘電率は電場がない時の平衡状態における分極場のゆらぎと比例関係があると考えてよい。2.2.3 節でも同様の理由で $\epsilon_{\perp}(r; z)$ と $G_{K_C}^{\perp}(r; z)$ が同様な振る舞いをしていたと考えられる。また 2.2.2 節の図 13 から溶媒分子の持つ双極子モーメントが中性物質近傍で誘電率が減少する原因に関係していると考えられるので、双極子モーメントのみ持つ溶媒分子の分極場のゆらぎをターゲットにして研究したいと考えた。

そこで 2.3 節の MD シミュレーションの問題点を解決するために、中性物質近傍の不均一性を露わに考慮しつつ、MD シミュレーションの先行研究で挙げられていた中性物質近傍の溶媒の分極場のゆらぎがバルクに比べて減少すると考えられる 2 つの寄与

1. 中性物質近傍でバルクよりも数密度が低い (2.2.1 節)
2. 中性物質が存在することにより、中性物質が存在する位置に溶媒分子が存在できないという排除体積 (2.2.3 節)

がどれくらい分極場のゆらぎの減少に寄与しているのかを明らかにすることを本研究の目的とした。この時、溶媒分子は双極子モーメントのみ持つ系を用いる。

3 本研究の理論と系

3 節では 2.4 節の本研究の目的に対して用いた理論と系の詳細を文献 [22] に基づいて説明する。まず初めに目的を達成するためにはシミュレーションではなく、理論計算を行うのが適切であることを述べる。次に中性物質近傍のような不均一環境下での分極場のゆらぎを計算するために用いた線形応答理論の説明をする。その後、線形応答理論の表式に現れる電場の下での分極場の計算に用いた密度汎関数理論と電場を印加しない系における平衡状態周りの展開について説明する。さらに展開後の表式に現れる高次元の積分を避けるために、回転不変量で展開する。最後に理論計算に用いる系の詳細を説明する。

3.1 適切な研究手法の検討

2.4 節で挙げた中性物質近傍で分極場のゆらぎがバルクよりも低い原因として

1. 中性物質近傍でバルクよりも数密度が低いという数密度の寄与
2. 中性物質が存在することにより、中性物質が存在する位置に溶媒分子が存在できないという排除体積の寄与

の 2 つが考えられる。1. 数密度の寄与は 2.2.1 節の Sato らの MD シミュレーション示されてるもので、物質近傍で数密度がバルクよりも低いことが寄与して誘電率が低くなることを指す。また 2. 排除体積の寄与は 2.2.3 節の Mohammad らの MD シミュレーションで指摘されているものである。溶質近傍では溶質の存在によって溶媒が存在できない排除体積が存在する。そのため、溶質近傍に存在する 1 個の溶媒分子に注目したときに、その周囲の水分子が全く存在しない場所がある。この寄与によって誘電率が低くなることを排除体積の寄与としている。この 2 つは独立な寄与ではないので、排除体積が変化すれば数密度が変化する。MD シミュレーションでは溶質内部に溶媒分子が入れないので、排除体積の寄与を考慮できる。しかし、溶質の外側では溶質との相互作用のために溶媒分子の密度がバルクと異なる。そのため、数密度の寄与も同時に存在する。以上より、MD シミュレーションを用いてこの 2 つの寄与を別々に調べることができない。

例えば排除体積の寄与のみ調べようとすると、 $n(r)$ はまず中性物質が存在する位置では溶媒分子が存在できないという排除体積の条件を含まないといけな。ここで、中性物質重心からの距離を r 、電場を印加しないときの溶媒分子の平衡状態の数密度場を $n(r)$ と表す。さらに溶媒が存在できる位置では排除体積以外の効果が存在しないため、バルクと等しい数密度の値をとるという条件を含まないといけな。バルクでは中性溶質と溶媒間の相互作用を無視できて、数密度場は空間的に均一である。つまり、溶媒が存在できる位置では $n(r)$ が空間的に均一となる。まとめると、排除体制の効果のみを調べるためには物質の内側では $n(r)$ が 0 で溶質の外側はバルクと等しい一定値という $n(r)$ の下でシミュレーションを実行する必要がある。しかしシミュレーションで得られる数密度は溶媒分子の疎密が生じるので、このような設定のシミュレーションを実行することは不可能である。一方で $n(r)$ を自由に設定できる理論を用いることができれば、排除体積の寄与のみ考慮した場合の分極場のゆらぎを計算できる。

そこで、本研究では MD シミュレーションを用いるのではなく、古典統計力学を用いて電場を印加しない時の平衡状態における分極場のゆらぎを計算することを考えた。本研究で用いる理論はインプットが平均密度 ρ 、 $n(r)/\rho$ 、温度 T 、双極子モーメントの大きさ μ であり、アウトプットの分極場のゆらぎである。インプットの $n(r)$ を中性物質が存在する位置では溶媒の数密度が 0 でそれ以外の場所ではバルクと等しい値に固定することにより、排除体積の寄与のみ考慮した場合の分極場のゆらぎが計算できる。

3.2 線形応答理論

電場を印加しない時の平衡状態における分極場のゆらぎを理論で取り扱った上で数値計算する。この分極場のゆらぎを直接理論で取り扱うためには少なくとも中性物質と 2 粒子の溶媒分子間の 3 体の相関を考慮する必要がある。

ある (図 14)。図 14 のように、分極場のゆらぎは黄色の両矢印で表される溶媒分子のうちの 2 分子の 2 体相関から計算できる。各溶媒分子は溶質分子と相互作用し、赤矢印で表される溶質と溶媒の相関があるので、溶媒間の 2 体相関の計算には最低でも溶質を含めた 3 体の相関を含む。電場を印加しない時の平衡状態における分極場のゆらぎのモード図。

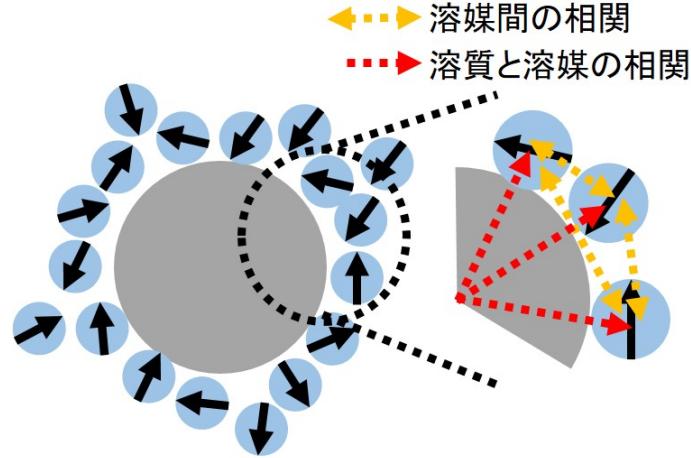


図 14 電場を印加しない時の平衡状態における分極場のゆらぎのモード図。灰色の球は電的に中性な溶質、水色の球が極性溶媒とし、溶媒が持つ矢印が重心に存在する点双極子モーメントを表す。分子間の相関は点線の矢印とし、黄色の両矢印が溶媒間の相関、赤矢印が溶質と溶媒の相関を表す。赤矢印の溶質と溶媒の相関によって、黄色の両矢印の溶媒間の相関を考えると、最低でも溶質を含めた 3 体の相関が必要となる。

らぎを直接理論で取り扱うことが難しいので、線形応答理論を用いることでこの困難を避け、電場を印加したときの分極場から分極場のゆらぎを計算できる。

電場を印加した時の分極場の z 成分 $\Delta P_E(\mathbf{r})$ における電場 $\mathbf{E}(r) = E(r)\mathbf{e}_z$ の応答は線形応答理論 [23] より

$$\Delta P_E(\mathbf{r}) = \beta \int d\mathbf{r}' \langle \Delta \hat{P}_z(\mathbf{r}) \Delta \hat{P}_z(\mathbf{r}') \rangle E(r') \quad (3.1)$$

となる。ここで $r = |\mathbf{r}|$ 、 $\beta = 1/(k_B T)$ がボルツマン定数 k_B と温度 T を用いた逆温度、 $\langle \dots \rangle$ が $\mathbf{E}(r) = 0$ における統計平均、

$$E(r) = \begin{cases} E_0 & r \leq r_{Emax} \\ 0 & r > r_{Emax}, \end{cases} \quad (3.2)$$

\mathbf{e}_z が z 方向の単位ベクトル、

$$\Delta \hat{P}_z(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i_1=1}^N \mu_z(\boldsymbol{\Omega}_{i_1}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_1}), \quad (3.3)$$

$\mu_z(\boldsymbol{\Omega}_{i_1})$ が $\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\Omega}_{i_1})$ の z 成分、 $\boldsymbol{\Omega}_{i_1}$ と \mathbf{r}_{i_1} が溶媒分子 i_1 の配向と位置ベクトル、 N が溶媒分子数を表す。但し、(3.3) は (1.5) とは異なり、電場を印加したときの分極場を表している。

(3.1) を用いて

$$PF(r) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \int \frac{d\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}}{4\pi} \int_V d\mathbf{r}' \langle \Delta \hat{P}_z(\mathbf{r}) \Delta \hat{P}_z(\mathbf{r}') \rangle \quad (3.4)$$

で定義した分極場のゆらぎを計算する。ここで、 $\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}$ が \mathbf{r} の配向、 V が $V = 4\pi r_{Emax}^3/3$ の \mathbf{r}' における積分領域を表す。(3.4) を (3.1) に代入すると

$$PF(r) = \frac{1}{\beta E_0} \lim_{r_{Emax} \rightarrow \infty} \int \frac{d\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}}{4\pi} \Delta P_E(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

となる。

3.3 密度汎関数理論と電場を印加しない系における平衡状態周りの展開

3.2 節では線形応答理論を用いることにより、分極場のゆらぎ (3.4) を直接計算する困難を避けて電場を印加したときの分極場 (3.5) から計算できるようになった。電場を印加しなければ、分極場は少なくとも中性物質と 1 粒子の溶媒分子間の 2 体の相関を考慮すればよく、理論での取り扱いが可能である。しかし、ここに電場を印加した時を理論で取り扱うという問題がある。そこでこの問題を解決するために、密度汎関数理論 [24–27] を用いる。3.3 節では密度汎関数理論の概要のみ説明し、詳細は付録 A に記載する。

密度汎関数理論とは分子間相互作用 V_N 、温度 T 、化学ポテンシャル μ' を決めた時に対象とする系の平衡状態の密度場を計算できる理論であり、

$$\left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \right|_{\rho=\rho^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} = \mu' \quad (3.6)$$

と書き表すことができる。ここで $F[\rho]$ が電場を印加した系の自由エネルギー汎関数、 $\rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ が密度場、 $\rho^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ が電場を印加した系の平衡密度場を表す。この理論の特徴として固液相転移や界面近傍等の空間的に不均一な性質を調べることができるという強みがある。本研究で対象とする系も中性物質近傍という溶媒分子の密度場が不均一となるので、密度汎関数理論を用いる。(3.6) で計算した $\rho^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ を用いると、電場を印加した時の分極場の z 成分 $\Delta P_E(\mathbf{r})$ は

$$\Delta P_E(\mathbf{r}) = \int \mu_z(\boldsymbol{\Omega}) \rho^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega} \quad (3.7)$$

となる。(3.6) と (3.7) より、 $F[\rho]$ またはその密度場に関する汎関数微分 $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})}$ を与えられれば、 $\Delta P_E(\mathbf{r})$ が計算できる。

次に $\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})}$ を与えるために、電場を印加しない系における平衡状態周りで展開する。

$$\Delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \equiv \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) - \rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \quad (3.8)$$

の冪で $F[\rho]$ を展開し、2 次以上の項を無視すると

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} = \left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \right|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} + \int \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')} \bigg|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \Delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}') d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\Omega}', \quad (3.9)$$

$$\left. \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \right|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} = \left. \frac{\delta F_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \right|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} - \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\Omega}) \cdot \mathbf{E}(r), \quad (3.10)$$

$$\left. \frac{\delta F_0[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \right|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} = \mu' \quad (3.11)$$

が導ける。ここで、 $F_0[\rho]$ は電場を印加しない ($\mathbf{E}(r) = 0$) の系の自由エネルギー汎関数を表し、化学ポテンシャルは $\mathbf{E}(r)$ に依存しないと仮定した。(3.9) に (3.10) を代入すると

$$\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) - \beta \boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\Omega}) \cdot \mathbf{E}(r) = 0, \quad (3.12)$$

$$\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \equiv \int \frac{\delta^2 \beta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')} \bigg|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})} \Delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}') d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\Omega}' \quad (3.13)$$

を導出できる。(3.12) を計算するために、 $\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ に含まれる $\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ と $\frac{\delta^2 \beta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')} \bigg|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})}$ を与えなければならない。そこで $\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ を $\boldsymbol{\Omega}$ に依存しないと仮定し、

$$\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) = \frac{n(r)}{4\pi}, \quad (3.14)$$

$$n(r) \equiv \int \rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) d\boldsymbol{\Omega} \quad (3.15)$$

と近似する。ここで $n(r)$ は電場を印加しない系の数密度場を表す。この時、 $\left. \frac{\delta^2 \beta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')} \right|_{\rho=\rho_0^{eq}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})}$ は不均一な直接相関関数 $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ を均一な直接相関関数 $c(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ とする近似を用いると

$$\left. \frac{\delta^2 \beta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) \delta \rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}')} \right|_{\rho=n(r')/(4\pi)} = \frac{4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\Omega}')}{n(r')} - c(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') \quad (3.16)$$

と計算できる。

(3.12)、(3.13)、(3.16) は平均密度 ρ 、 $n(r)/\rho$ 、温度 T 、双極子モーメントの大きさ μ 、直接相関関数 $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ 、溶質直径 σ_u を与えれば、計算ができる。このうち直接相関関数 $c(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ は Ornstein-Zernike (OZ) 方程式を用いて計算する。その計算で $c(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ を得るために、mean spherical approximation (MSA) [24, 28]

$$c(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') = -\beta v(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') \quad (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \sigma) \quad (3.17)$$

を使用した。ここで $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ は溶媒間の相互作用、 σ は溶媒分子の直径を表す。 $r \leq \sigma$ における $c(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ は $r < \sigma$ での動径分布関数 $g(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') = 0$ を用いて OZ 方程式から計算する。OZ 方程式は、 T 、 μ から計算できるため、本研究で用いる密度汎関数理論は ρ 、 $n(r)/\rho$ 、 T 、 μ 、 σ_u を与えれば、 $PF(r)$ を計算できる。ここで OZ 方程式の導出は付録 B に記載し、省略する。また、MSA の詳細は付録 C に記載する。

3.4 回転不変量を用いた展開

(3.12)、(3.13) の計算には \mathbf{r}' 、 $\boldsymbol{\Omega}'$ の 5 変数に関する高次元の積分が必要となり、計算が困難という問題が存在する。この困難を避けるために、回転不変量 $\Phi^{mnl}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}', \boldsymbol{\Omega}_r)$ [24, 29–32] で展開し、配向に関する積分を解析的に計算する。

$$\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}) = \sum_{mnl} \psi^{mnl}(r) \Phi^{mnl}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}_E, \boldsymbol{\Omega}_r), \quad (3.18)$$

$$\boldsymbol{\mu}(\boldsymbol{\Omega}) \cdot \mathbf{E}(r) = -\sqrt{3} \mu E(r) \Phi^{110}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}_E, \mathbf{0}), \quad (3.19)$$

$$\Phi^{mnl}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}', \boldsymbol{\Omega}_r) \equiv \sum_{\mu' \nu' \lambda'} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} D_{0\mu'}^m(\boldsymbol{\Omega}) D_{0\nu'}^n(\boldsymbol{\Omega}') D_{0\lambda'}^l(\boldsymbol{\Omega}_r) \quad (3.20)$$

ここで、 $\boldsymbol{\Omega}_E$ は $\mathbf{E}(r)$ の配向、 $\begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix}$ は 3-j 記号、 $D_{0\mu'}^m(\boldsymbol{\Omega})$ はメシア [33] で定義される一般化球面調和関数を表す。この一般化球面調和関数は完全系を成すため、一般化球面調和関数を用いて (3.18) と (3.19) を展開できる。さらに (3.18) と (3.19) は系の回転対称性を持つので、回転に対して値が変わらない回転不変量 (3.20) で展開した。

(3.18) と (3.19) を (3.12) に代入すると

$$\psi^{mnl}(r) + \sqrt{3} \beta \mu E(r) \delta_{m1} \delta_{n1} \delta_{l0} = 0, \quad (3.21)$$

$$\psi^{mnl}(r) = \frac{4\pi \Delta \rho^{mnl}(r)}{n(r)} - \phi^{mnl}(r), \quad (3.22)$$

$$\phi^{mnl}(r) = \frac{i^l}{2\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 j_l(kr) \phi^{mnl}(k), \quad (3.23)$$

$$\phi^{mnl}(k) = 4\pi \sum_{n_1 l_1 l_2} \frac{2l+1}{2n_1+1} (-1)^{m+n+n_1} \begin{bmatrix} l_2 & l_1 & l \\ m & n & n_1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c^{mn_1 l_1}(k) \Delta \rho^{n_1 n l_2}(k), \quad (3.24)$$

$$\Delta \rho^{mnl}(k) = 4\pi i^{-l} \int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) \Delta \rho^{mnl}(r), \quad (3.25)$$

$$c^{mnl}(k) = 4\pi i^{-l} \int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) c^{mnl}(r) \quad (3.26)$$

が得られる。ここで $i = \sqrt{-1}$ 、 $j_l(kr)$ が l 次の球ベッセル関数、 $\begin{bmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ が 6-j 記号 [29]、 $\Delta \rho^{mnl}(r)$ と $c^{mnl}(r)$ がそれぞれ $\Delta \rho(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega})$ と $c(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ の展開係数を表す。(3.24) の導出は付録 D に記載し、ここでは省略する。

ここで (3.5) に (3.7) を代入して計算すると、回転不変量の展開係数 $\Delta\rho^{mnl}(r)$ を用いて

$$\int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}}}{4\pi} \Delta P_E(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \mu \Delta\rho^{110}(r) \quad (3.27)$$

となるので、 $PF(r)$ の計算に (3.18) の $(m, n, l) = (1, 1, 0)$ が必要となる。

3.5 系の詳細と設定

溶媒分子の持つ双極子モーメントに注目した時の中性物質近傍の分極場のゆらぎの減少に注目し、そのメカニズムを明らかにするために、 N 粒子の点双極子モーメント μ を重心に持つ極性溶媒に電気的に中性な溶質 1 粒子を浸した系を扱う (図 15)。溶質と溶媒分子は共に球形とし、直径がそれぞれ σ_u, σ とする。以降この系を中性溶質-双極子剛体球溶媒系と呼ぶことにする。分子配向 Ω の分子と Ω' の分子が相対座標 \mathbf{r} に存在する時、この系における溶媒分子間の相互作用 $v(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ は

$$v(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') = v_{hs}(r) - 3 \frac{[\boldsymbol{\mu}(\Omega) \cdot \mathbf{r}][\boldsymbol{\mu}(\Omega') \cdot \mathbf{r}]}{r^5} + \frac{\boldsymbol{\mu}(\Omega) \cdot \boldsymbol{\mu}(\Omega')}{r^3} \quad (3.28)$$

で定義され、露わに取り扱う。ここで、 $v_{hs}(r)$ は距離 $r = |\mathbf{r}|$ における剛体球ポテンシャルを表す。

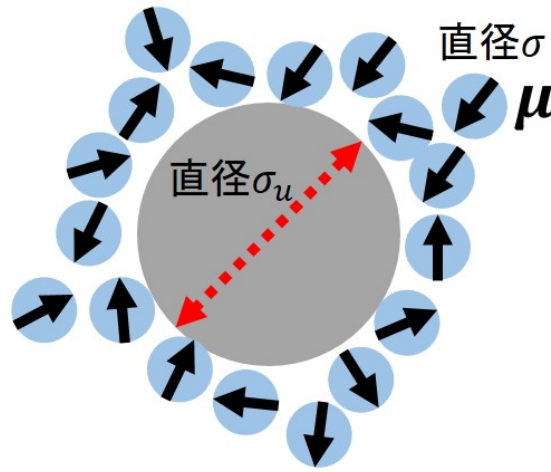


図 15 本研究で用いる中性溶質-双極子剛体球溶媒系の模式図。灰色の球は電気的に中性な溶質、水色の球が極性溶媒とし、溶媒が持つ矢印が重心に存在する点双極子モーメント μ を表す。また溶質と溶媒の直径はそれぞれ σ_u, σ と表す。

(3.28) で溶媒間の相互作用を与える時、MSA を用いると均一な直接相関関数 $c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ の展開係数は $c^{000}(r)$ 、 $c^{110}(r)$ 、 $c^{112}(r)$ 以外 0 となる [34] ため、(3.21) と (3.22) より

$$\Delta\rho^{110}(r) = \frac{n(r)}{4\pi} \left[\phi^{110}(r) - \sqrt{3}\beta\mu E(r) \right], \quad (3.29)$$

$$\Delta\rho^{112}(r) = \frac{n(r)}{4\pi} \phi^{112}(r) \quad (3.30)$$

が得られる。ここで、 $\phi^{110}(r)$ と $\phi^{112}(r)$ は (3.23) より逆ハンケル変換によって得ることができ、(3.24) より

$$\phi^{110}(k) = -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \left[c^{110}(k) \Delta\rho^{110}(k) + \frac{1}{5} c^{112}(k) \Delta\rho^{112}(k) \right], \quad (3.31)$$

$$\phi^{112}(k) = -\frac{4\pi}{3\sqrt{3}} \left\{ c^{112}(k) \Delta\rho^{110}(k) + \left[c^{110}(k) - \frac{1}{\sqrt{10}} c^{112}(k) \right] \Delta\rho^{112}(k) \right\} \quad (3.32)$$

となる。

(3.29)~(3.32) を用いて中性溶質近傍の分極場のゆらぎの減少における電場を印加しない時の数密度場 $n(r)$ 、双極子-双極子相互作用の強さと溶質直径 σ_u の効果を調べるために、それぞれ $n(r)$ 、双極子-双極子相互作用の強さ、 σ_u を独立なインプットとして与えられると仮定する。また、 $n(r)$ の寄与を ρ とその r 依存性の $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ に分割し、 $\hat{n}(r)$ が他のパラメータと独立と仮定する。 $c(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ は ρ と双極子-双極子相互作用の強さを表す無次元パラメータ

$$y = \frac{4\pi\mu^2\rho}{9k_{\text{B}}T} \quad (3.33)$$

のインプットから計算することができる。以上の仮定より、(3.29)~(3.32) は $\hat{n}(r)$ 、 ρ 、 y 、 σ_u の独立なインプットから計算する。

(3.29) と (3.30) を数値的に解くために動的密度汎関数理論 [26, 34-45]

$$\Delta\rho_{i+1}^{mnl}(r) = \Delta\rho_i^{mnl}(r) - \Delta t \frac{m(m+1)n(r)}{4\pi} \left[\psi_i^{mnl}(r) + \sqrt{3}\beta\mu E\delta_{m1}\delta_{n1}\delta_{l0} \right] \quad (3.34)$$

を用いる。ここで、 $\Delta\rho_i^{mnl}(r)$ と $\psi_i^{mnl}(r)$ はそれぞれ反復計算の i 回目における $\Delta\rho^{mnl}(r)$ と $\psi^{mnl}(r)$ 、 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-6}$ 、 $n_{\text{max}} = 11468800$ が反復回数、 $r_{E\text{max}} = 20\sigma$ とした。また (3.27) と (3.17) のハンケル変換は高速フーリエ変換を用いて計算し、空間刻み $\Delta r = 0.01\sigma$ 、空間の最大値 $r_{\text{max}} = 81.92\sigma$ とした。

4 中性溶質近傍の極性溶媒における分極場のゆらぎの減少

3節の中性溶質-双極子剛体球溶媒系と理論を用いた計算結果 [22] を示す。本研究で用いる仮定より、数密度場 $n(r)$ の r 依存性 $\hat{n}(r)$ 、平均密度 ρ 、双極子-双極子相互作用の強さ y 、溶質直径 σ_u をそれぞれ独立なインプットとした上で理論的に計算し、それぞれが中性溶質近傍における分極場のゆらぎの減少にどのような効果があるのかを研究した。まず本研究で用いる理論でも 2.2.1 節の Sato らの MD シミュレーションで指摘されている $n(r)$ の寄与を再現できるのかということを検証する。次に y と σ_u による影響を示す。その後、2.2.1 節で指摘されている $n(r)$ の寄与と 2.2.3 節で指摘されている溶媒の排除体積の寄与を示し、それぞれどの程度分極場のゆらぎの減少に寄与しているのかを定量的に示す。最後に溶媒の排除体積による分極場のゆらぎの減少の割合における ρ の効果を示す。

4.1 平衡状態における溶媒の数密度場 $n(r)$ の寄与

中性溶質-双極子剛体球溶媒系における溶質近傍の分極場のゆらぎの減少について $n(r)$ の寄与を調べるために、2.2.1 節の Sato らの MD シミュレーション [5] の $n(r)$ をインプットとして理論的に計算した (図 17、図 18)。図 9 の溶質半径 $2nm(\sigma_u = 14.4\sigma)$ と溶質半径 $0.2nm(\sigma_u = 1.5\sigma)$ に注目し、この MD シミュレーションの $n(r)$ をインプットとした。また $\rho = 0.74\sigma^{-3}$ 、 $y = 4.679$ と $\sigma_u = 13\sigma, \sigma$ とし、それぞれシミュレーションに近い値を用いた。但し、 $n(r)$ と σ_u を独立なパラメータとして与えるために、MD シミュレーションで得られた $n(r)$ の溶質外側の r 依存性を固定した上で、 σ_u を変えた (図 16)。

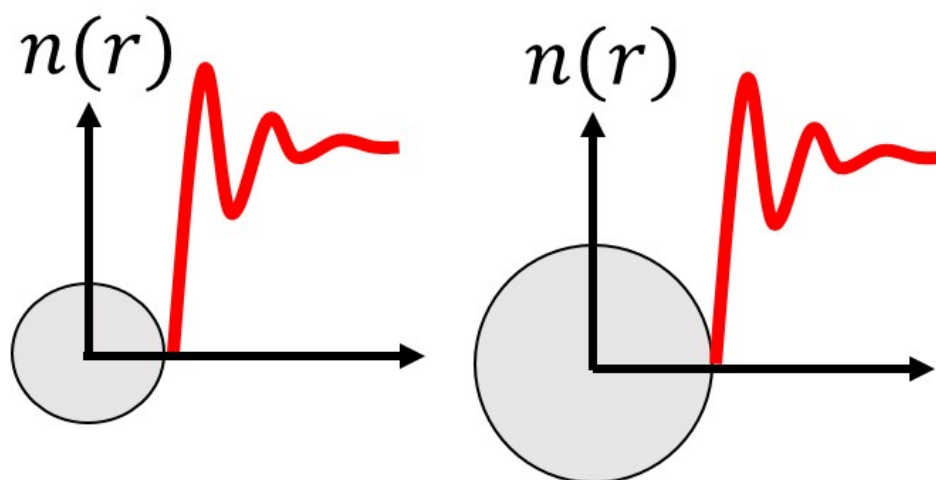


図 16 σ_u と独立に変化させた時の $n(r)$ の模式図。灰色の球が中性溶質、赤実線が $n(r)$ のグラフを表す。左図と右図では溶質直径が異なるが、溶質外側の $n(r)$ の r 依存性は同じである。

まず溶質が大きい $\sigma_u = 14.4\sigma$ における $PF(r)$ を理論的に計算した (図 17)。その溶質近傍の分極場のゆらぎ $PF(r)$ はバルク領域の $r = 15\sigma$ の値と比べて小さくなった。インプットとして用いた溶質近傍の $n(r)$ もバルク領域の $r = 15\sigma$ の値と比べて小さく、振動等の r 依存性が $PF(r)$ に似ており、Sato らの MD シミュレーションの結果と矛盾がない。

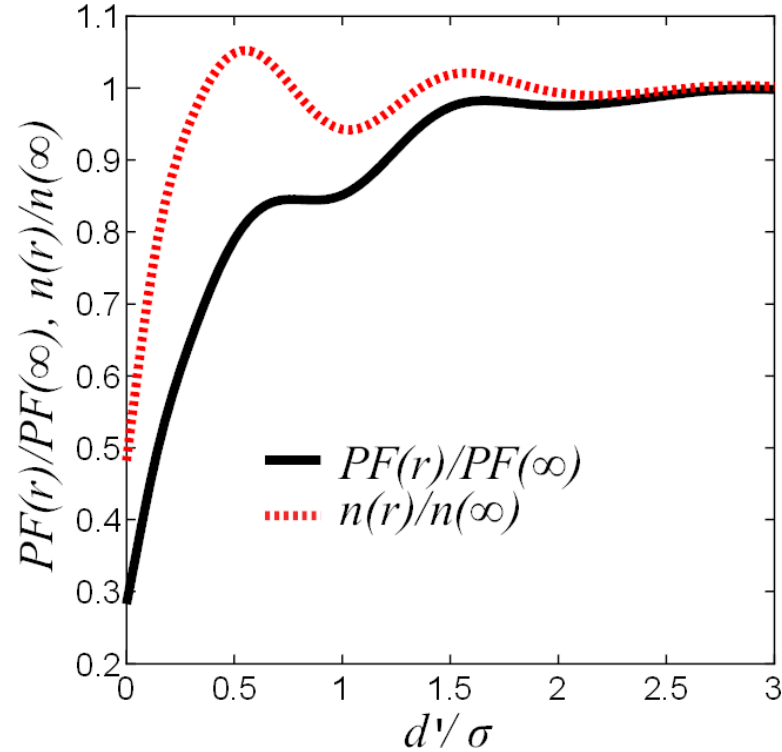


図 17 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF(r)$ の表面からの距離 d' 依存性 (黒実線) [22]。但し、溶質直径 $\sigma_u = 13\sigma$ 、 $\rho = 0.74\sigma^{-3}$ 、 $y = 4.679$ である。ここで $PF(r)$ は (3.5) で定義される分極場のゆらぎ、 y は (3.33) で定義される双極子-双極子相互作用の強さを表す。赤点線は MD シミュレーション [5] で得られた数密度場 $n(r)$ を表す。溶媒直径は $\sigma = 0.28\text{nm}$ と仮定し、距離 d' は $d' \equiv r - (\sigma_u + \sigma)/2$ で定義する。MD シミュレーションで得られた $n(r)$ の溶質外側の r 依存性を固定し、 σ_u を変えることにより、 $n(r)$ と σ_u を独立なパラメータとして与えた。この $PF(r)$ の計算では $\sigma_u = 14.4\sigma$ で計算された $n(r)$ を 0.7σ だけ平行移動することにより、 $\sigma_u = 13\sigma$ とした。これは半径分の平行移動を行っているので、 σ_u が「直径」であることに注意する。グラフの $PF(r)$ と $n(r)$ は共に $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化している。

次に溶質が小さい $\sigma_u = 1.5\sigma$ における $PF(r)$ を理論的に計算した (図 18)。その結果、溶質近傍の分極場のゆらぎ $PF(r)$ はバルク領域の $r = 15\sigma$ の値と比べて大きくなった。インプットとして用いた溶質近傍の $n(r)$ もバルク領域の $r = 15\sigma$ の値と比べて大きく、振動等の r 依存性が $PF(r)$ に似ており、溶質が大きい時と同様に Sato らの MD シミュレーションの結果と矛盾がない。

MD シミュレーションの場合と溶媒間相互作用が異なるにもかかわらず、2つの場合のシミュレーションの結果を定性的に再現した。一方で理論的に計算した分極場のゆらぎの減少は MD シミュレーションの分極場のゆらぎよりも急激に減少している。この原因は本研究で考慮していない水の四重極子モーメントと考えられる。

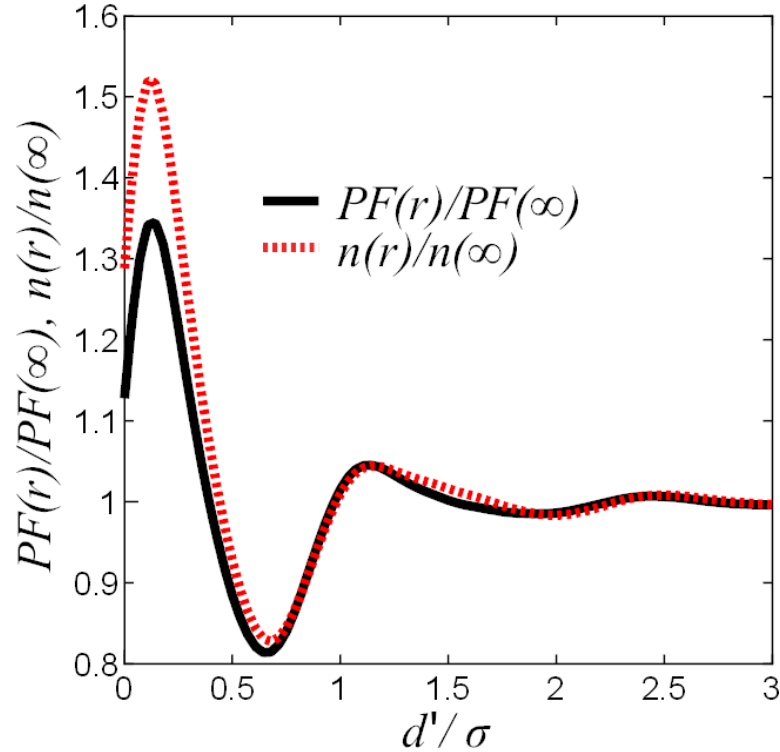


図 18 中性溶質–双極子剛体球溶媒系における $PF(r)$ の表面からの距離 d' 依存性 (黒実線) [22]。但し、溶質直径 $\sigma_u = \sigma$ とし、 σ_u 以外のパラメータは図 17 と同じである。ここで $PF(r)$ は (3.5) で定義される分極場のゆらぎ、 y は (3.33) で定義される双極子–双極子相互作用の強さを表す。MD シミュレーションで得られた $n(r)$ の溶質外側の r 依存性を固定し、 σ_u を変えることにより、 $n(r)$ と σ_u を独立なパラメータとして与えた。この $PF(r)$ の計算では $\sigma_u = 1.5\sigma$ で計算された $n(r)$ を 0.25σ だけ平行移動することにより、 $\sigma_u = \sigma$ とした。これは半径分の平行移動を行っているので、 σ_u が「直径」であることに注意する。グラフの $PF(r)$ と $n(r)$ は共に $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化している。

4.2 双極子–双極子相互作用の強さ y と溶質直径 σ_u の効果

次に中性溶質–双極子剛体球溶媒系における溶質近傍の分極場のゆらぎの減少について y と σ_u の影響を調べる。そのために図 17 の y または σ_u 以外のインプットを固定し、 y または σ_u を変化させて $PF(r)$ を理論的に計算した (図 19、図 20)。但し、溶質直径を $\sigma_u = 13\sigma$ とする。

まず図 17 の y 以外のインプットを固定した上で y を変化させた時の $PF(r)$ を理論的に計算した (図 19)。その結果、 y を大きくする程 $PF(r)$ が減少することが明らかになった。 $y = 0$ の場合は他の溶媒分子と相互作用しないため、 $PF(r)$ のうち他の分子が持つ双極子モーメントとは相関を持たない。つまり、分子自身の持つ双極子モーメントとの相関 (自己相関) のみが残る。自己相関は 1 分子がどの程度存在しやすいかという数密度 $n(r)$ で表すことができるので、 $PF(r)/PF(\infty)$ は $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ に等しくなる。

次に図 17 の σ_u 以外のインプットを固定した上で σ_u を変化させた時の $PF(r)$ を理論的に計算した (図 20)。 σ_u を大きくする程 $PF(r)$ が減少することが明らかになった。 $\sigma_u = 14.4\sigma$ の MD シミュレーションで得られた $n(r)$ について、 $\Delta r_u = \sigma_u/2 - 7.2\sigma$ とし、動径方向に平行移動させた $n(r - \Delta r_u)$ をこの計算で用いた (図 21)。この平行移動により、 $n(r)$ と σ_u を独立なパラメータとして与える。また、 $PF(r)$ の減少量は σ_u を σ から 5σ に変化させた時が最も大きく、 17σ より大きくしてもほとんど変化しなかった。

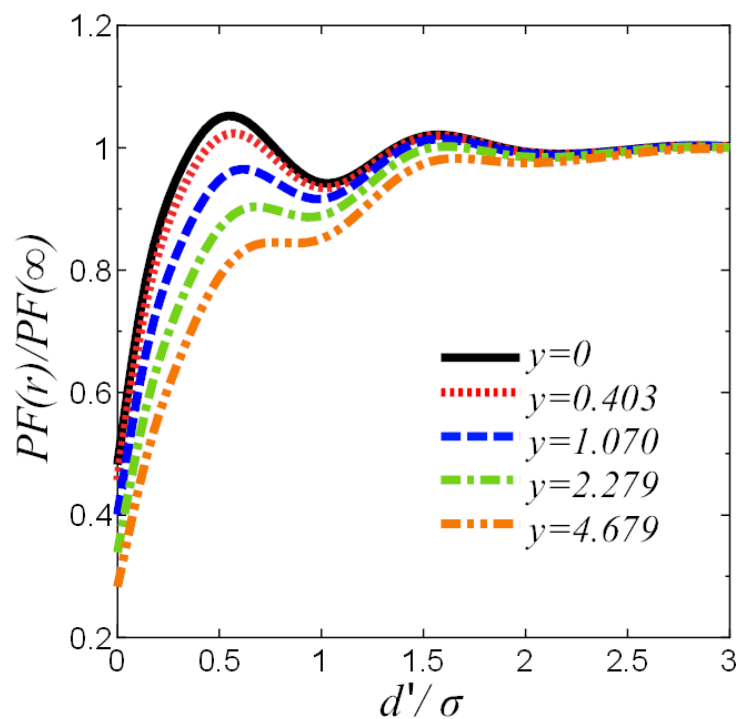


図 19 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF(r)$ の y 依存性 [22]。但し、溶質直径 $\sigma_u = 13\sigma$ である。ここで $PF(r)$ は (3.5) で定義される分極場のゆらぎ、 y は (3.33) で定義される双極子-双極子相互作用の強さを表す。黒実線、赤点線、青鎖線、緑一点鎖線、橙二点鎖線はそれぞれ $y = 0, 0.403, 1.070, 2.279, 4.679$ における $PF(r)$ を表す。 y 以外のパラメータと記号は図 17 と同じである。また $PF(r)$ と $n(r)$ は共に $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化した。

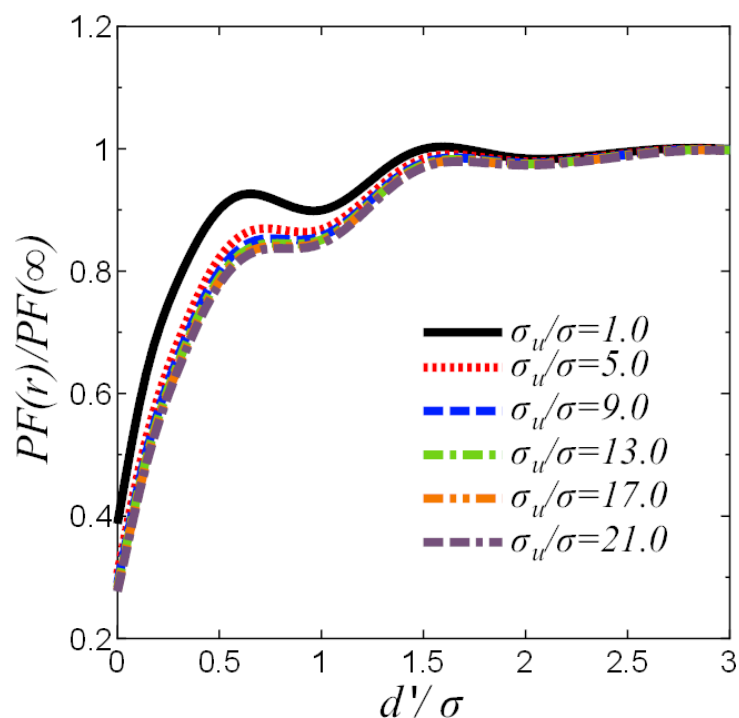


図 20 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF(r)$ の溶質直径 σ_u 依存性 [22]。ここで $PF(r)$ は (3.5) で定義される分極場のゆらぎを表す。黒実線、赤点線、青鎖線、緑一点鎖線、橙二点鎖線、紫一点二鎖線はそれぞれ $\sigma_u/\sigma = 1.0, 5.0, 9.0, 13.0, 17.0, 21.0$ における $PF(r)$ を表す。 σ_u 以外のパラメータと記号は図 17 と同じである。また $PF(r)$ と $n(r)$ は共に $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化した。

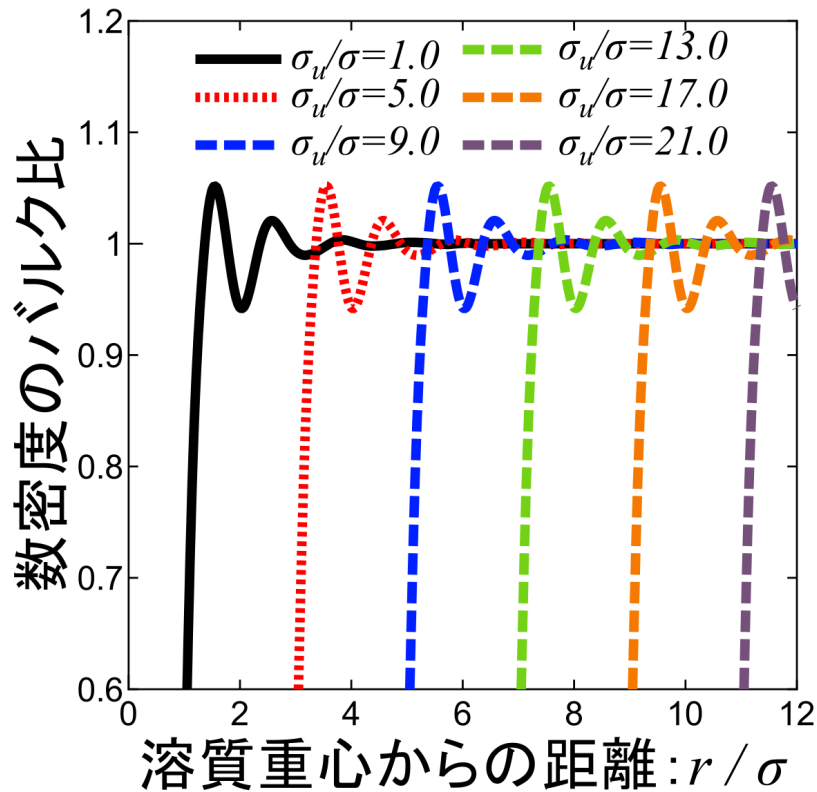


図 21 図 20 で用いた σ_u と独立に変化させた時の $n(r)$ 。但し、 $n(r)$ は $\sigma_u = 14.4\sigma$ の時に MD シミュレーションで得られた数密度場を表す。 $\Delta r_u = \sigma_u/2 - 7.2\sigma$ として動径方向に平行移動させることにより、 $n(r)$ の r 依存性を固定した上で σ_u を変化させた。黒実線、赤点線、青鎖線、緑一点鎖線、橙二点鎖線、紫一点二鎖線はそれぞれ $\sigma_u/\sigma = 1.0, 5.0, 9.0, 13.0, 17.0, 21.0$ における $n(r)$ を表す。また $n(r)$ は $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化した。

4.3 溶媒の数密度場 $n(r)$ と溶媒の排除体積の寄与

4.1、4.2 節の $n(r)$ の影響には溶質内側では $n(r) = 0$ となる溶媒の排除体積と溶質外側で溶媒が $n(r) \neq 0$ となる数密度場の 2 つの寄与を含む。図 22 の MD シミュレーションで得られた $n(r)$ を見ると、溶質の内側である d' が負の領域で $n(r) = 0$ となっている。そのため、溶質内側では $n(r) = 0$ となる溶媒の排除体積の寄与が存在している。この溶媒の排除体積の寄与を考慮する理由は溶質が存在しなければ溶質の存在している位置にも溶媒分子が存在し、溶質分子の外側の溶媒分子とも相互作用しているからである。この溶媒の排除体積の寄与と溶質外側の $n(r)$ の効果を独立に取り扱うために、

$$n(r) = \begin{cases} \rho & r \geq r_0 \\ 0 & r < r_0 \end{cases} \quad (4.1)$$

の $n(r)$ (図 22) をインプットとして分極場のゆらぎを理論的に計算する。ここで $r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ は溶媒の排除体積を表す球の半径である。(4.1) は溶質外側では $n(r)$ に空間的な変化がなく、バルクとの違いはないので、この数密度場をインプットとして理論的に計算すれば $PF(r)$ における排除体積による寄与のみが研究できる。また、溶質外側で (4.1) と異なる値であることが MD シミュレーションで得られた $n(r)$ の寄与と考えられる。具体的には図 22 の (4.1) と MD シミュレーションで得られた $n(r)$ を比較すると、MD シミュレーションで得られた $n(r)$ は溶質外側で一定値とならない。MD シミュレーションで得られた $n(r)$ は平均密度に比べて低い位置と高い位置がある。そのため、溶質内側の排除体積の寄与とは別に溶質外側で $n(r)$ の寄与が存在している。

(4.1) をインプットとして $PF(r)$ を計算したところ、バルクよりも減少した (図 23)。この結果は分極場のゆらぎ $PF(r)$ における排除体積による寄与が存在することを意味する。また MD シミュレーションで得られた $n(r)$

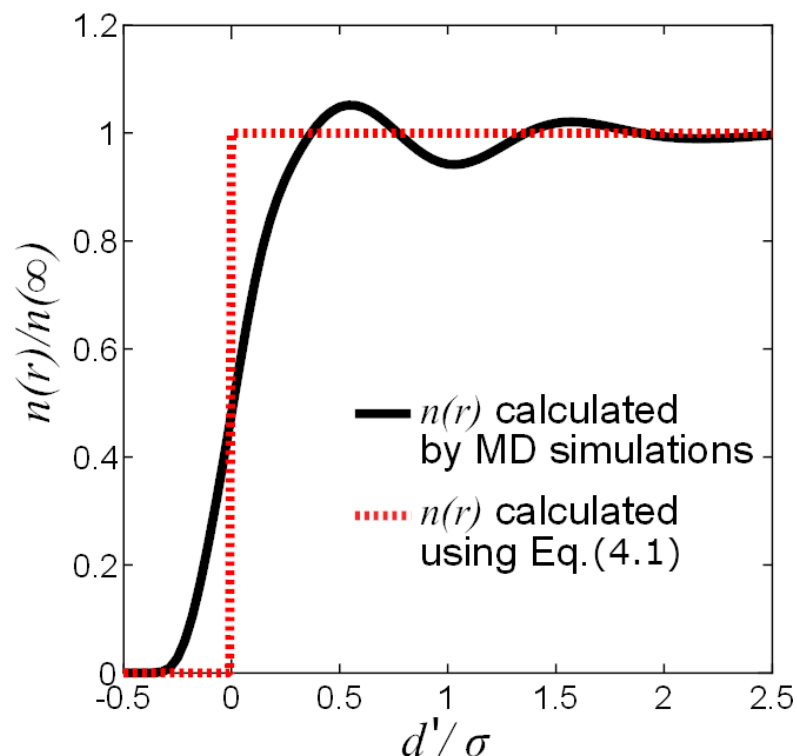


図 22 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における数密度場 $n(r)$ の溶質表面からの距離 d' 依存性 [22]。(3.5) で定義される $PF(r)$ を理論的に計算するためののインプットとして、 $n(r)$ を用いる。黒実線は溶質直径 $\sigma_u = 14.4\sigma$ において MD シミュレーションで得られた $n(r)$ を表しており、図 17 の赤点線と同じである。赤点線が (4.1) の $n(r)$ を表し、 $n(\infty) = \rho$ とした。また $n(r)$ は $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化しており、記号は図 17 と同じである。

を用いた時の $PF(r)$ と比較することで、2つの寄与の中で溶質外側の $n(r)$ の寄与を調査した。その結果、(4.1) の $n(r)$ を用いた時の $PF(r)$ の方が減少量が小さい。このことから、 $PF(r)$ における排除体積による寄与だけではなく、溶質外側の $n(r)$ による寄与も存在することを意味している。また、溶質外側で低い $n(r)$ は $PF(r)$ を低くする寄与があることが明らかになった。

そこで、 $PF(r)$ における溶質内側の排除体積の寄与と溶質外側の $n(r)$ の寄与を切り分けて、 y 、 σ_u 依存性を研究した。特に溶質表面の溶媒分子の距離 $r = r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ に注目し、 y と σ_u の値を変えて $PF(r)$ を計算した。以下では (4.1) の $n(r)$ を用いて計算した分極場のゆらぎを $PF_{ex}(r)$ 、MD シミュレーションで得られた $n(r)$ を用いて計算した分極場のゆらぎを $PF(r)$ と区別して記載する。まず $PF_{ex}(r_0)/PF_{ex}(\infty)$ と比較するために、2つの寄与を切り分ける前の $PF(r_0)/PF(\infty)$ の y と σ_u 依存性を理論的に計算した (図 24)。その結果、 y が大きい程 $PF(r_0)/PF(\infty)$ が小さくなった。この傾向は σ_u が大きい時の方が強く、 σ から 5σ に大きくした時に変化が大きくなった。

次に溶質内側の排除体積の寄与のみを切り分けた $PF_{ex}(r_0)/PF_{ex}(\infty)$ の y と σ_u 依存性を理論的に計算した (図 25)。まず y 以外のインプットを固定して y を大きくすると、 $PF_{ex}(r_0)/PF_{ex}(\infty)$ は $PF(r_0)/PF(\infty)$ よりも y が大きい時の減少が大きくなった。また σ_u 以外のインプットを固定して σ_u を大きくし、 $PF_{ex}(r_0)/PF_{ex}(\infty)$ の σ_u 依存性を計算した。その結果、 $PF(r_0)/PF(\infty)$ と同様に σ_u が大きい程この傾向が強くなる。特に σ から 5σ に大きくした時に減少が大きくなっており、 $PF(r_0)/PF(\infty)$ よりも σ_u の影響を受けやすいことが明らかになった。

さらに $PF_{ex}(r)$ が $PF(r)$ の減少量のうちどの程度を占めているのかを研究するために、以下の割合

$$\frac{PF_{ex}(\infty) - PF_{ex}(r)}{PF(\infty) - PF(r)} \quad (4.2)$$

を定義し、排除体積によって減少する分極場のゆらぎ $PF_{ex}(r)$ の寄与を研究する。ここで、 $PF_{ex}(\infty) - PF_{ex}(r)$

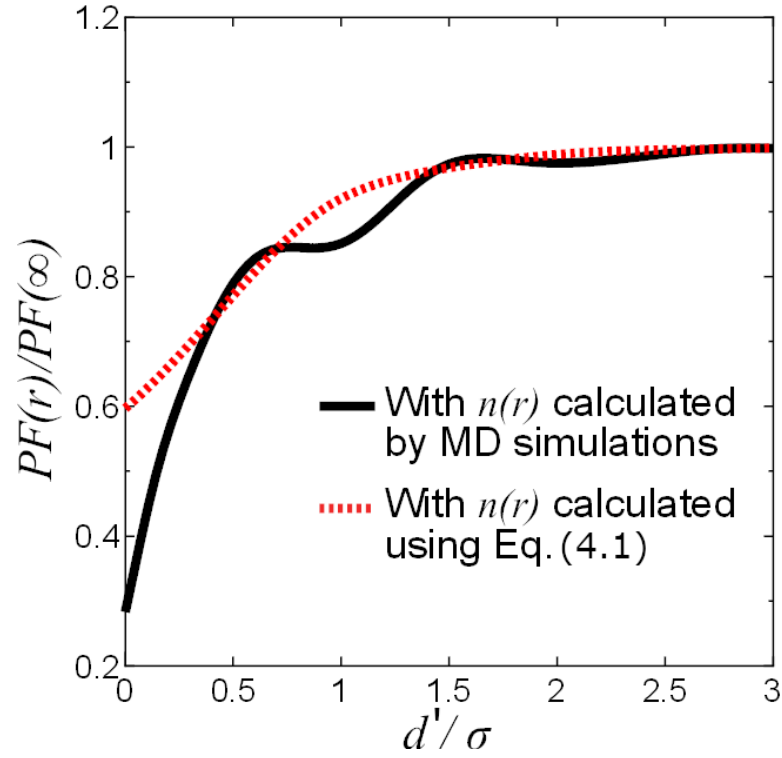


図 23 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF(r)$ の溶質表面からの距離 d' 依存性 [22]。ここで $PF(r)$ は (3.5) で定義される分極場のゆらぎを表す。黒実線は溶質直径 $\sigma_u = 14.4\sigma$ において MD シミュレーションで得られた $n(r)$ をインプットとして計算した $PF(r)$ を表し、図 17 の黒実線と同じである。赤点線が (4.1) の $n(r)$ をインプットとして計算した $PF(r)$ を表す。また $PF(r)$ は $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化しており、記号は図 17 と同じである。

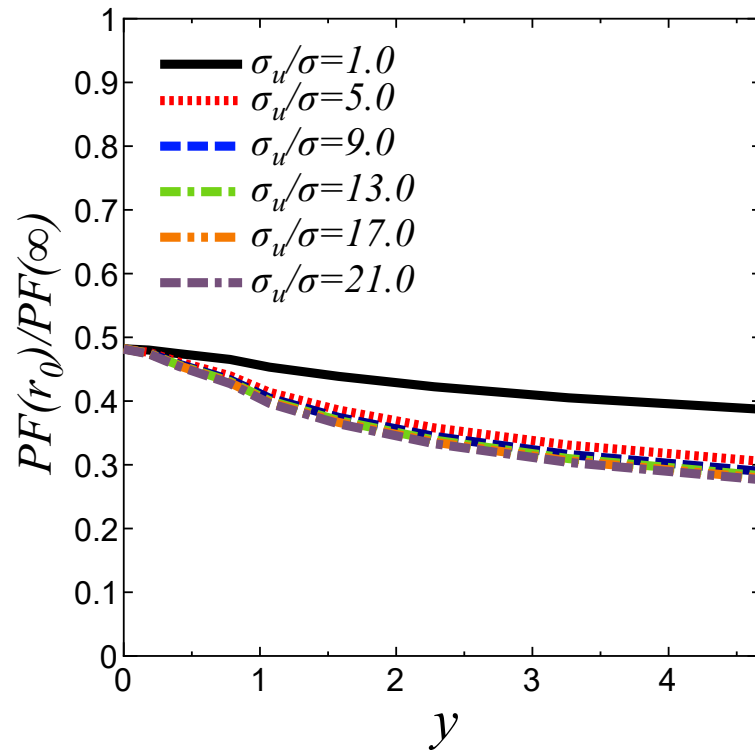


図 24 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF(r_0)$ の双極子-双極子相互作用の強さ y 依存性 [22]。ここで $r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ とした。また $PF(r)$ は $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化しており、 y 以外のパラメータと線種、記号は図 20 と同じである。

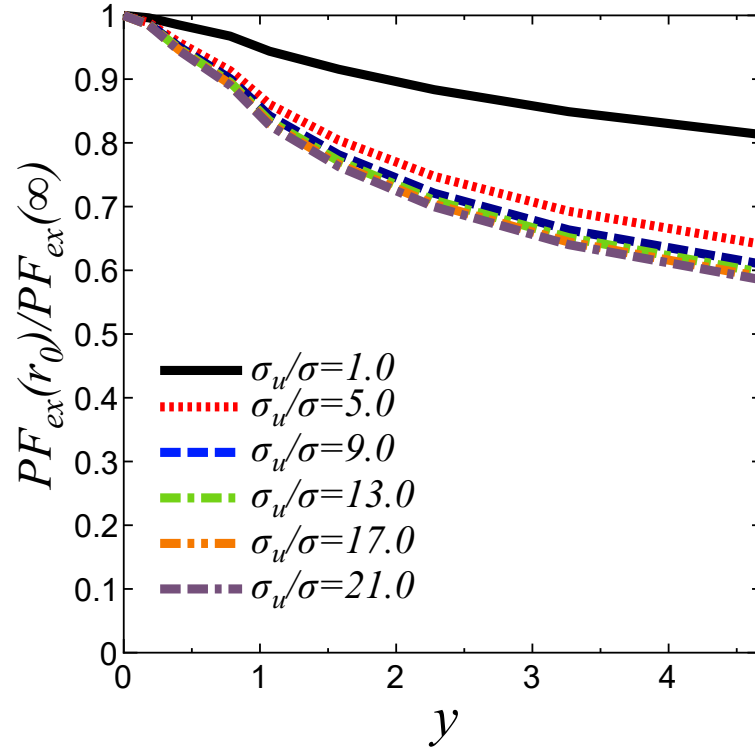


図 25 中性溶質-双極子剛体球溶媒系における $PF_{ex}(r_0)$ の双極子-双極子相互作用の強さ y 依存性 [22]。ここで $r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ 、 $PF_{ex}(r)$ が (4.1) の $n(r)$ を用いて理論的に計算した分極場のゆらぎとした。また $PF(r)$ は $r = 15\sigma$ のバルク領域の値で無次元化しており、 y 以外のパラメータと線種、記号は図 20 と同じである。

がバルクを基準とした排除体積による分極場のゆらぎの減少量、 $PF(\infty) - PF(r)$ がバルクを基準とした溶質内外の 2 つの効果を含む分極場のゆらぎの減少量を表す。(4.2) で定義した排除体積による分極場のゆらぎの減少量の割合の y と σ_u 依存性 (図 27) について理論的に計算した。その割合は y に対して単調に増加しており、図 27 の中で最も大きい $y = 4.7$ と $\sigma_u = 21\sigma$ で排除体積による割合が 0.57 まで増えた。また σ_u の依存性は σ_u が大きい程割合が大きくなっている。特に溶質直径 σ_u を 5σ より大きくした時と比べて、 σ から 5σ に大きくした時の割合の増加量が大きいことが明らかになった。この原因は図 26 で説明できる。溶質近傍ではバルクと比べて 1 個の溶媒分子が約 ρV_S 個との相互作用できない。ここで、中性溶質の体積を V_S とした。 y が大きくなると溶媒分子との相互作用が強くなるので、約 ρV_S 個相互作用できないという効果が強まる。また、 σ_u が大きくなると溶質の体積 $V_S = (\pi\sigma_u^3)/6$ が増えるため、溶質近傍ではバルクと比べて相互作用できない粒子数 ρV_S 個の数が多くなる。そのため、 σ_u を大きくしたときに排除体積による分極場のゆらぎの減少量が大きくなったと考えられる。

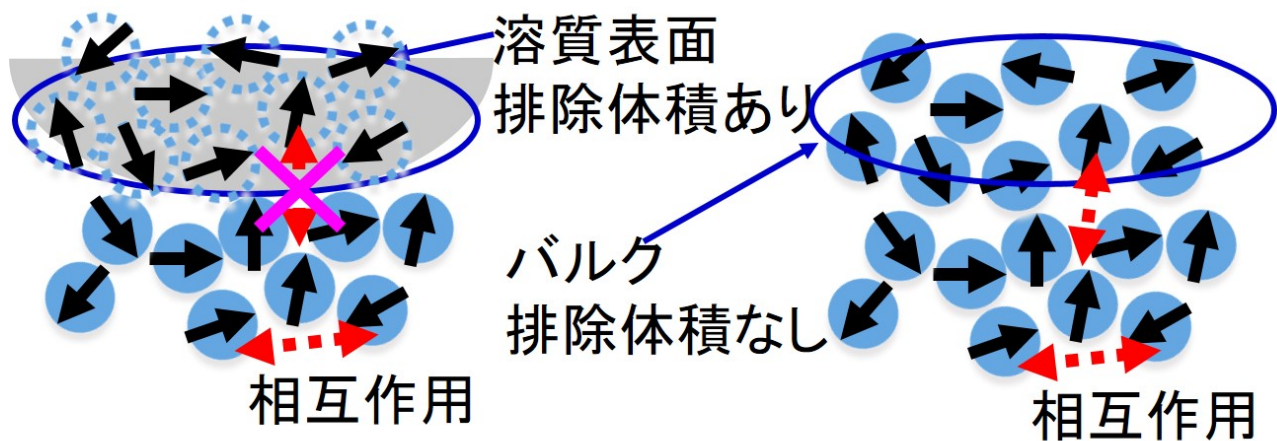


図 26 中性溶質近傍とバルクの違いを表す模式図。左図が溶質近傍、右図がバルクの模式図を表す。灰色が中性溶質、水色の球が極性溶媒とし、溶媒が持つ矢印が重心に存在する点双極子モーメント μ とした。赤の両矢印が溶媒間の相互作用、青丸が溶質近傍とバルクで異なる領域、紫のクロスが溶媒間の相互作用ができないことを表す。また中性溶質の体積を V_s とした。左図のように溶質が存在すると、溶質が無ければ存在するはずの溶媒分子と相互作用できない。一方で右図のように溶質が存在しない場合は自由に溶媒分子間で相互作用ができる。

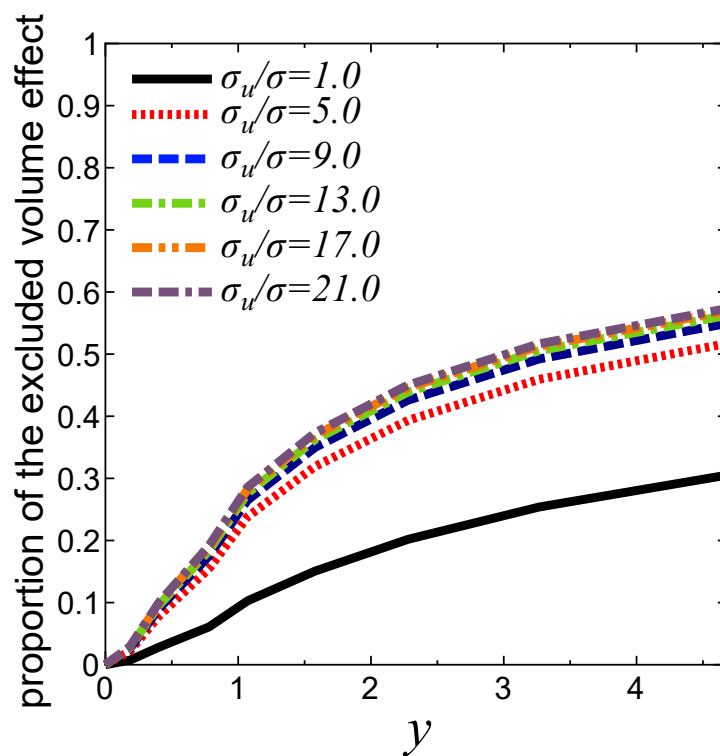


図 27 分極場のゆらぎの減少のうち、排除体積による減少の割合における双極子-双極子相互作用の強さ y 依存性 [22]。ここで、このグラフの排除体積による減少の割合が (4.2) で定義される $r = r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ の値である。また y 以外のパラメータ、線種、記号は図 20 と同じである。

4.4 溶媒の排除体積で生じる分極場のゆらぎの減少に対する平均密度 ρ の影響

最後に平均密度 ρ の依存性を調べるために、 $\hat{n}(r)$ と ρ を独立なパラメータとして与えた。 $\hat{n}(r)$ と ρ を独立とするために、 $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ は固定し、 ρ を $0.74\sigma^{-3}$ から $1.0\sigma^{-3}$ とした (図 28、図 29)。また、固定する $\hat{n}(r)$ は 2.2.1 節の Sato らの MD シミュレーション [5] のデータを用いた。例えばこれまでと同じく $\rho = 0.74\sigma^{-3}$ の場合は図 28 の赤点線、新たに $\rho = 1.0\sigma^{-3}$ とした場合は図 28 の黒実線の数密度場となる。その上で、図 27 と同様に y と σ_u を独立に変化させて、 y と σ_u 依存性を計算した。但し、計算したすべての y の値で双極子剛体球溶媒の密度 $\rho = 1.0\sigma^{-3}$ は液体と固体の共存密度なので、系が過冷却状態であると考えている。

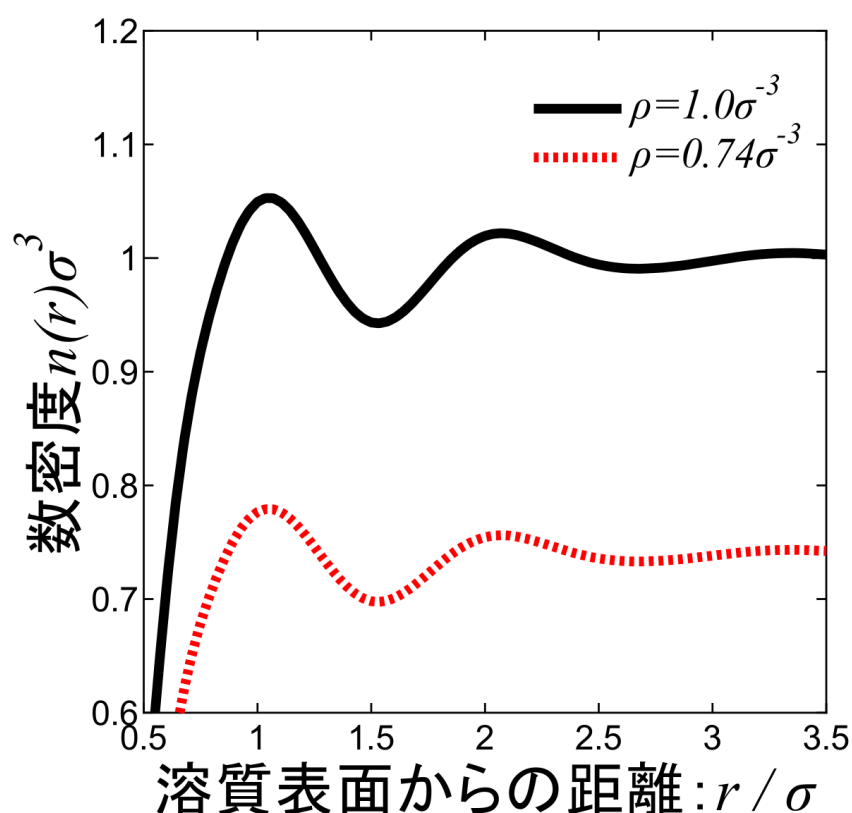


図 28 $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ と ρ を独立に変化させた時の $n(r)$ 。黒実線が $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ を固定して $\rho = 1.0\sigma^{-3}$ としたグラフ、赤点線が $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ を固定して $\rho = 0.74\sigma^{-3}$ としたグラフを表す。 $n(r)$ と溶質表面からの距離 r は σ を用いて無次元化している。

図 27 の $\rho = 0.74\sigma^{-3}$ と比べて大きい $\rho = 1.0\sigma^{-3}$ で (4.2) を理論的に計算した (図 30)。但し、 y と σ_u を独立に変化させて、 y と σ_u 依存性を計算している。その結果、 y と σ_u 依存性は図 27 と変わらないが、図 27 よりも排除体積による割合が大きくなった。具体的には図 30 の中で最も大きい $y = 4.7$ と $\sigma_u = 21\sigma$ で図 30 と比べて排除体積による割合が 13% 増えている。この結果も図 26 から説明できる。 ρ が増えると、溶質近傍ではバルクと比べて相互作用できない粒子数 ρV_S 個の数が増える。そのため、 ρ を大きくしたときに排除体積による分極場のゆらぎの減少量が大きくなったと考えられる。

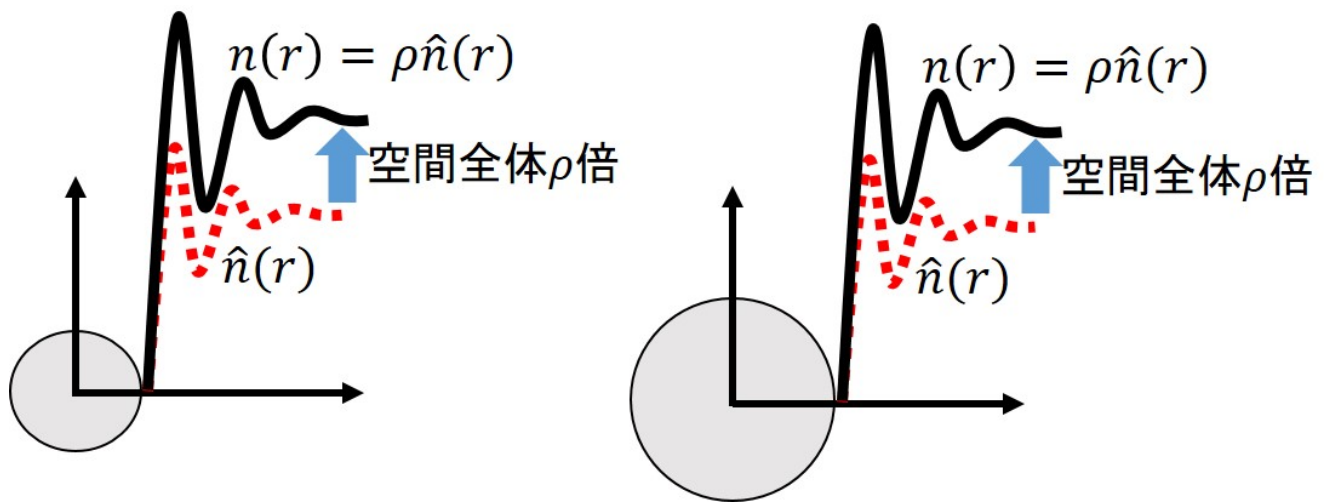


図 29 $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ と ρ を独立に変化させた時の $n(r)$ の模式図。灰色の球が中性溶質、赤点線が $n(r)$ のグラフ、黒実線が $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ を固定して ρ を大きくしたときのグラフを表す。左図と右図では溶質直径が異なるが、溶質外側の $n(r)$ の r 依存性は同じである。また黒実線と赤点線のグラフは ρ は異なるが、 $\hat{n}(r)$ が同じである。

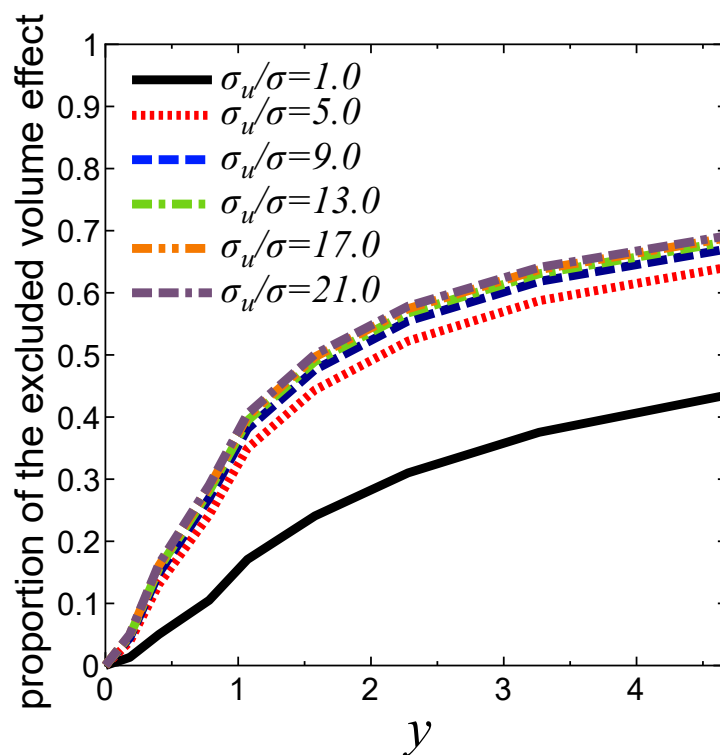


図 30 分極場のゆらぎの減少のうち、排除体積による減少の割合における双極子-双極子相互作用の強さ y 依存性 [22]。ここで平均密度 $\rho = 1.0\sigma^{-3}$ とし、このグラフの排除体積による減少の割合が (4.2) で定義される $r = r_0 = (\sigma_u + \sigma)/2$ の値である。また y と ρ 以外のパラメータ、線種、記号は図 20 と同じである。

5 まとめと今後の課題

5.1 まとめ

本研究では中性溶質近傍で水の誘電率がバルクと比べて減少することを対象とし、要因として中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つに着目した。一般に、電場を印加したときの分極場に関する線形応答理論を用いることにより、電場がない時の分極場のゆらぎから誘電率を計算できる。このため、誘電率だけではなく、分極場のゆらぎも同様に中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの寄与を含むと考えられる。また分極場のゆらぎは他の分子との関係性も露わに含むため、誘電率と比べて分子的な描像の情報を多く含む。この理由から、本研究では誘電率ではなく、分極場のゆらぎに対する中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの寄与を研究した。

その2つの寄与の研究により、以下の7つの結果が得られた。

1. 溶質直径が $\sigma_u = 13\sigma$ と大きい時に溶質近傍で分極場のゆらぎ $PF(r)$ が小さく、溶質直径が $\sigma_u = \sigma$ と小さい時に溶質近傍で $PF(r)$ が大きくなった。この2つの場合で得られた結果は Sato らの MD シミュレーションの結果と矛盾がない (4.1 節)。
2. $\sigma_u = 13\sigma$ と大きい時、双極子-双極子相互作用の強さ y を強くする程 $PF(r)$ がより大きく減少した (4.2 節)。
3. 溶質直径 σ_u を大きくする程 $PF(r)$ がより大きく減少した (4.2 節)。
4. $\sigma_u = 13\sigma$ と大きい時、溶媒の排除体積の寄与のみで $PF(r)$ が減少した (4.3 節)。
5. $\sigma_u = 13\sigma$ と大きい時、排除体積の寄与のみ含む分極場のゆらぎ $PF_{ex}(r)$ の減少の割合は y を強くする程大きくなった (4.3 節)。
6. σ_u を大きくする程 $PF_{ex}(r)$ の減少の割合が大きくなった (4.3 節)。
7. 平均密度 ρ を大きくすると、 $PF_{ex}(r)$ の減少の割合が大きくなった (4.4 節)。

以上の結果を以下で説明する。まず結果 1 では、4.1 節において MD シミュレーションの数密度 $n(r)$ をインプットとし、 $PF(r)$ を理論的に計算した (図 17)。 $\sigma_u = 13\sigma$ において、 $PF(r)$ は $n(r)$ と同様にバルク領域の $r = 15\sigma$ と比べて小さくなった。一方で $\sigma_u = \sigma$ で $PF(r)$ を理論的に計算したところ、 $PF(r)$ は $n(r)$ と同様にバルク領域の $r = 15\sigma$ と比べて大きくなった。(図 18)。この2つの場合で得られた $PF(r)$ は $n(r)$ の r 依存性が似ており、Sato らの MD シミュレーションの結果と矛盾がない。

結果 2 と 3 について、4.2 節では $\sigma_u = 13\sigma$ の $PF(r)$ の減少における数密度と排除体積の寄与を議論する前に、 y と σ_u 依存性を計算した (図 19、20)。まず y 以外のインプットを固定した上で y を大きくすると、 $PF(r)$ の減少が大きくなることが明らかになった (図 19)。次に σ_u 以外のインプットを固定した上で σ_u を大きくする程、溶質近傍で $PF(r)$ が減少した (図 20)。特に $PF(r)$ の減少量は σ_u を σ から 5σ に変化させた時が最も大きくなり、 17σ から変化させてもほとんど変化しなかった。

結果 4 と 5 について、本研究では 4.3 節において分極場のゆらぎ $PF(r)$ に対する中性溶質近傍の数密度と排除体積の2つの寄与を計算し、その y 依存性を計算した (図 27)。 $PF(r)$ における排除体積の寄与を計算するために、(4.1) の $n(r)$ (図 22) をインプットとした。その方法で計算した $PF(r)$ について、まず分極場のゆらぎに対する排除体積の寄与の y 依存性について議論する。 σ_u を固定して y を大きくすると排除体積による分極場のゆらぎの減少量の割合が単調に増加しており、図 27 の中で最も大きい $y = 4.7$ と $\sigma_u = 21\sigma$ で排除体積による割合が 0.57 まで増えた。この原因は図 26 を用いて説明できる。溶質近傍ではバルクと比べて 1 個の溶媒分子が約 ρV_S 個との相互作用できない。ここで、中性溶質の体積を V_S とした。 y が大きくなると溶媒分子との相互作用が強くなるので、約 ρV_S 個相互作用できないという効果が強まる。したがって、 y を大きくすると排除体積による分極場のゆらぎの減少量の割合が単調に増加したと考えられる。

次に結果 6 について、分極場のゆらぎ $PF(r)$ に対する排除体積の寄与の σ_u 依存性を計算した。 σ_u 依存性を計算するために、 y を固定して σ_u を大きくした。その排除体積の寄与は σ_u に依存し、 σ_u が大きい程排除体積に

よる分極場のゆらぎの減少量の割合が大きくなった。ただし σ_u を σ から 5σ まで変えた時の割合の増加量は σ_u を 5σ から 21σ まで変化させた時の割合よりも大きくなった。この原因も図 26 を用いて説明できる。溶質近傍ではバルクと比べて 1 個の溶媒分子が約 ρV_S 個との相互作用できない。 $V_S = (\pi\sigma_u^3)/6$ なので、 σ_u が大きくなる程相互作用ができない溶媒分子の数が増える。よって、 σ_u が大きい程排除体積による分極場のゆらぎの減少量の割合が大きくなったと考えられる。

最後に結果 7 について、4.4 節では中性溶質近傍の $PF(r)$ における排除体積の寄与に対して ρ 依存性を計算した (図 30)。 $PF(r)$ の ρ 依存性を計算するために、 $\hat{n}(r) = n(r)/\rho$ を固定し、 ρ を $0.74\sigma^{-3}$ から $1.0\sigma^{-3}$ とした。その上で図 27 と同様に y と σ_u を独立に変化させて、 y と σ_u 依存性を計算した。 y と σ_u 依存性は図 27 と変わらないが、図 27 よりも排除体積による割合が大きくなった。具体的には図 30 の中で最も大きい $y = 4.7$ と $\sigma_u = 21\sigma$ で図 30 と比べて排除体積による割合が 13% 増えている。この原因も図 26 から説明できる。 ρ が増えると、溶質近傍ではバルクと比べて相互作用できない粒子数 ρV_S 個の数が多くなる。そのため、 ρ を大きくしたときに排除体積による分極場のゆらぎの減少量が大きくなったと考えられる。

5.2 今後の課題

今後の課題は以下の 2 つが挙げられる。

1. 中性溶質近傍の誘電率の異方性の議論
2. 水の四重極子モーメントを考慮すること

1. 中性溶質近傍の誘電率の異方性の議論

Sato らは中性溶質近傍の誘電率が減少する事だけではなく、表面に垂直な方向の誘電率と平行な方向の誘電率が異なることも示している [5]。Sato らは MD シミュレーションによって得た表面に垂直な方向の誘電率は中性溶質近傍の誘電率よりも小さいという結果から、水分子間の双極子-双極子相関が垂直方向で弱くなることも中性溶質近傍の誘電率を低くする原因の一つであると結論付けている。また、2.1 節の実験では中性物質の平面に垂直な方向の誘電率を測定しているので、誘電率の異方性を議論することは実験結果の解釈においても重要と考えられる。本研究では溶質からの距離 r における球殻での平均量を計算しているため、表面に垂直な方向の分極場のゆらぎが分からない。そのため、溶質表面に垂直な方向に電場をかけることにより、応答として得られる表面に垂直方向の誘電率を得られるような定式化が必要である。その定式化を行った上で表面に垂直な方向の分極場のゆらぎを計算し、誘電率の異方性を調べる。但し、ガウスの法則を満たすように有限距離で 0 となる電場を用いなければならないと考えている。

2. 水の電気四重極子モーメントを考慮すること

本研究では点双極子モーメントのみ持つ溶媒分子を用いたが、実際の水分子は電気四重極子モーメントを持っている。水と同じ双極子モーメントの大きさを用いても点双極子モーメントのみ持つ溶媒分子だと水の誘電率を再現できない [24, 46] ことが分かっており、四重極子モーメントを考慮すると水を再現できることが明らかになっている。バルクの誘電率が変化することによってバルク比の減少量も大きく変わる可能性があるため、水の電気四重極子モーメントを考慮した溶媒分子で計算する必要がある。

付録 A 密度汎関数理論

文献 [26, 27] によると、密度汎関数理論とは実際の系には作用しない仮想的な外場ポテンシャルで定義される自由エネルギー汎関数を用いて実際の系の平衡状態における密度場を得ることのできる理論である。密度汎関数理論の中で実際の系に対する仮定は存在しないため、平衡状態における密度場を得る事が難しい固液界面等の密度場が不均一な場合に有効である。本研究でも系の密度場を得るために密度汎関数理論 (3.6) を用いているので、以下で文献 [26, 27] に基づいて説明する。

古典統計力学に従う粒子数 N の液体分子を対象とし、体積 V と温度 T 、化学ポテンシャル μ' 一定のグランドカノニカル分布を考える。この系のハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N)$ は

$$\mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N) = \sum_{i_1=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_{i_1}|^2}{2m} + \frac{|\mathbf{l}_{i_1}|^2}{2I} \right) + V_N(\mathbf{X}^N) + \sum_{i_1=1}^N \phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \quad (\text{A.1})$$

で定義される。ここで、分子 i の位置 \mathbf{r}_i と分子配向 Ω_i をまとめて $\mathbf{X}_i = (\mathbf{r}_i, \Omega_i)$ 、運動量 \mathbf{p}_i と角運動量 \mathbf{l}_i をまとめて $\mathbf{Y}_i = (\mathbf{p}_i, \mathbf{l}_i)$ で表し、 $(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N) = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N, \mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_N)$ とした。さらに m が分子質量、 I が分子の慣性モーメント、 $V_N(\mathbf{X}^N)$ が全分子間相互作用、 $\phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1})$ が分子 i_1 に実際に系に作用する外場ポテンシャルを表す。

密度汎関数理論では

1. 体積 V 、温度 T 、化学ポテンシャル μ' 、全分子間相互作用 $V_N(\mathbf{X}^N)$ の関数形は既知
2. $\phi'_{ext}(\mathbf{X}_{i_1})$ は系に仮想的に作用する外場ポテンシャルであり、対象とする系で作用していない ($\phi'_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) = 0$) こと

の2つを仮定する。仮定1より仮想的に作用する外場ポテンシャル $\phi'_{ext}(\mathbf{X})$ を用いて

$$\Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})] = -k_B T \ln \Xi[\phi'_{ext}(\mathbf{X})], \quad (\text{A.2})$$

$$\Xi[\phi'_{ext}(\mathbf{X})] = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu'N}}{N!h^{3N}} \int \exp \left[-\beta \left\{ \mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N) + \sum_{i_1=1}^N \phi'_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \right\} \right] d\mathbf{X}^N d\mathbf{Y}^N \quad (\text{A.3})$$

と定義されるグランドポテンシャル Ω_{gp} は $\phi'_{ext}(\mathbf{X})$ のみの汎関数となる。ここで、 Ξ が大分配関数、 $\phi'_{ext}(\mathbf{X}_i)$ が分子 i に仮想的に作用する外場ポテンシャル、 h がプランク定数を表す。(A.2) のグランドポテンシャルは $\phi'_{ext}(\mathbf{X}) \neq 0$ で非平衡状態の自由エネルギー汎関数であり、 $\phi'_{ext}(\mathbf{X}) = 0$ で平衡状態のグランドポテンシャルとなる。

(A.2) の両辺を $\psi'_{ext}(\mathbf{X})$ で汎関数微分すると

$$\frac{\delta \Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta \phi'_{ext}(\mathbf{X})} = \rho(\mathbf{X}), \quad (\text{A.4})$$

$$\rho(\mathbf{X}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{X}) \rangle_{\phi'_{ext}}, \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{\rho}(\mathbf{X}) = \sum_{i_1=1}^N \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_{i_1}) \quad (\text{A.6})$$

となる。ここで

$$\langle \dots \rangle_{\phi'_{ext}} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \dots \exp \left[-\beta \left\{ \mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N) + \sum_{i_1=1}^N \phi'_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \right\} \right] d\mathbf{X}^N d\mathbf{Y}^N \quad (\text{A.7})$$

が仮想的に作用する外場 ϕ'_{ext} の下での統計平均を表し、

$$\frac{\delta \phi'_{ext}(\mathbf{X}_{i_1})}{\delta \phi'_{ext}(\mathbf{X})} = \delta(\mathbf{X}_{i_1} - \mathbf{X}) \quad (\text{A.8})$$

を用いた。(A.4) より、 $\phi'_{ext}(\mathbf{X})$ を決めれば (3.9) の左辺が決まるので、密度が一意的に決まる。

次に密度に関する自由エネルギー汎関数 $F[\rho(\mathbf{X})]$ を定義するために、密度に関するグランドポテンシャル

$$\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})] = \Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})] - \int \phi'_{ext}(\mathbf{X})\rho(\mathbf{X})d\mathbf{X} \quad (\text{A.9})$$

を定義する。また (A.9) から自由エネルギー汎関数

$$F[\rho(\mathbf{X})] = \Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})] + \mu' \int \rho(\mathbf{X})d\mathbf{X} \quad (\text{A.10})$$

を定義する。

次に $\delta\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})]$ の密度に関する汎関数微分を計算すると、

$$\begin{aligned} \delta\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})] &= \delta\Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})] - \int [\phi'_{ext}(\mathbf{X})\delta\rho(\mathbf{X}) + \rho(\mathbf{X})\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X})] d\mathbf{X} \\ &= \delta\Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})] - \int \left[\phi'_{ext}(\mathbf{X})\delta\rho(\mathbf{X}) + \frac{\delta\Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X})}\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}) \right] d\mathbf{X} \\ &= - \int \phi'_{ext}(\mathbf{X})\delta\rho(\mathbf{X})d\mathbf{X} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

となり、

$$\frac{\delta\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X})} = -\phi'_{ext}(\mathbf{X}) \quad (\text{A.12})$$

が得られる。ここで仮定 2 より $\phi'_{ext}(\mathbf{X}) = 0$ で $\rho(\mathbf{X}) = \rho^{eq}(\mathbf{X})$ となるので、

$$\left. \frac{\delta\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X})} \right|_{\rho(\mathbf{X})=\rho^{eq}(\mathbf{X})} = 0, \quad (\text{A.13})$$

$$\left. \frac{\delta F[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X})} \right|_{\rho(\mathbf{X})=\rho^{eq}(\mathbf{X})} = \mu' \quad (\text{A.14})$$

となる。以上より、密度汎関数理論として用いた (3.6) が得られた。

最後に文献 [26] に基づいて、平衡状態では自由エネルギー $F[\rho(\mathbf{X})]$ がただ一つの最小値をとることを示す。但し、相転移点を除いて議論する。その証明のために、汎関数微分の公式

$$\int d\mathbf{X}_3 \frac{\delta\rho(\mathbf{X}_1)}{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_3)} \frac{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_3)}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)} = \delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \quad (\text{A.15})$$

を用いる。(A.4) を $\phi_{ext}(\mathbf{X}_1)$ で汎関数微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2\Omega_{gp}[\phi'_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_2)\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_1)} &= \frac{\delta\rho(\mathbf{X}_1)}{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_2)} \\ &= -\beta \langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{X}_1)\delta\hat{\rho}(\mathbf{X}_2) \rangle_{\phi'_{ext}}, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\delta\hat{\rho}(\mathbf{X}) = \hat{\rho}(\mathbf{X}) - \rho(\mathbf{X}) \quad (\text{A.17})$$

と計算できる。相転移点を除くと

$$\langle \delta\hat{\rho}(\mathbf{X}_1)\delta\hat{\rho}(\mathbf{X}_2) \rangle_{\phi'_{ext}} > 0 \quad (\text{A.18})$$

となるので、(A.16) に代入すると

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{X}_1)}{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_2)} < 0 \quad (\text{A.19})$$

が得られる。(A.19) を (A.15) に代入すると、 $-\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_3)/\delta\rho(\mathbf{X}_2)$ が正になる。また (A.12) の両辺を $\rho(\mathbf{X}_2)$ で汎関数微分すると

$$\frac{\delta^2\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)\delta\rho(\mathbf{X}_1)} = -\frac{\delta\phi'_{ext}(\mathbf{X}_1)}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)} \quad (\text{A.20})$$

が得られる。(A.20) の右辺は正より、 $\Omega_{gp}[\rho(\mathbf{X})]$ が $\rho(\mathbf{X})$ に関して下に凸の関数であることが示せた。よって (A.10) より、 $F[\rho(\mathbf{X})]$ も $\rho(\mathbf{X})$ に関して下に凸の関数であることが示せる。したがって、平衡状態では自由エネルギー $F[\rho(\mathbf{X})]$ が最小値をとることを示せた。

付録 B Ornstein-Zernike (OZ) 方程式

平衡状態の液体の物理において重要な役割を果たすのが動径分布関数 $g(\mathbf{X}^2)$ であり、それは

$$g(\mathbf{X}^2) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{X}^2)}{\rho(\mathbf{X}_1)\rho(\mathbf{X}_2)}, \quad (\text{B.1})$$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{X}^2) = \left\langle \sum_{i_1=1} \sum_{i_2 \neq i_1} \delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_{i_1}) \delta(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_{i_2}) \right\rangle \quad (\text{B.2})$$

で定義される。ここで、分子 i の位置 \mathbf{r}_i と分子配向 Ω_i をまとめて $\mathbf{X}_i = (\mathbf{r}_i, \Omega_i)$ とし、 $(\mathbf{X}^2) = (\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$ 、 $\langle \dots \rangle$ が統計平均と表す。なぜなら文献 [24] によると、動径分布関数 $g(\mathbf{X}^2)$ が既知であれば様々な熱力学量が得られるからである。例えば $g(\mathbf{X}^2)$ から等温圧縮率 χ_T が得られる。また全分子間相互作用 $V_N(\mathbf{X}^N)$ が 2 体の相互作用 $v(\mathbf{X}^2)$ の和で書き表すことができる

$$V_N(\mathbf{X}^N) = \sum_{i_1=1} \sum_{i_2 > i_1} v(\mathbf{X}_{i_1}, \mathbf{X}_{i_2}) \quad (\text{B.3})$$

と仮定すると、 $g(\mathbf{X}^2)$ から分子間相互作用によって生じるエネルギー U_{ex} や液体の圧力 P も得られる。

動径分布関数を得るために解く方程式が Ornstein-Zernike (OZ) 方程式 (B.23) であるので、以下ではその導出を行う。導出には汎関数微分の公式

$$\int d\mathbf{X}_3 \frac{\delta A_1(\mathbf{X}_1)}{\delta A_2(\mathbf{X}_3)} \frac{\delta A_2(\mathbf{X}_3)}{\delta A_1(\mathbf{X}_2)} = \delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \quad (\text{B.4})$$

を用いる。ここで、 A_1, A_2 は任意の関数である。この $A_1(\mathbf{X}_1)$ を $\rho(\mathbf{X}_1)$ 、 $A_2(\mathbf{X}_2)$ を $\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)$ とし、(B.4) 左辺の汎関数微分をグランドポテンシャルを用いて計算することにより、OZ 方程式を得る。 $\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)$ は以下の (B.8) で定義される。

まず考える系と分布を決める。古典統計力学に従う粒子数 N の液体分子について、体積 V と温度 T 、化学ポテンシャル μ' 一定のグランドカノニカル分布を考える。この系のハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N)$ は

$$\mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N) = \sum_{i_1=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_{i_1}|^2}{2m} + \frac{|\mathbf{l}_{i_1}|^2}{2I} \right) + V_N(\mathbf{X}^N) + \sum_{i_1=1}^N \phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \quad (\text{B.5})$$

で定義される。ここで、分子 $i (= 1 \sim N)$ の運動量 \mathbf{p}_i と角運動量 \mathbf{l}_i をまとめて $\mathbf{Y}_i = (\mathbf{p}_i, \mathbf{l}_i)$ で表し、 m が分子質量、 I が分子の慣性モーメント、 $\phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1})$ が分子 i に作用する外場ポテンシャルとした。グランドポテンシャル $\Omega_{gp}(V, T, \mu')$ は大分配関数 Ξ を用いて

$$\Omega_{gp}(V, T, \mu') = -k_B T \ln \Xi, \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu' N}}{N! h^{3N}} \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{X}^N, \mathbf{Y}^N)] d\mathbf{X}^N d\mathbf{Y}^N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp\left\{-\beta \left[V_N(\mathbf{X}^N) - \sum_{i_1=1}^N \psi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \right]\right\} d\mathbf{X}^N, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\psi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) = \mu' - \phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \quad (\text{B.8})$$

で定義される。ここで、 h をプランク定数と表し、解析的に計算可能な運動量と角運動量の平均と h^{-3N} をまとめて Λ^{-3N} とした。

次に (B.6) のグランドポテンシャルから、 $\delta \rho(\mathbf{X}_1) / \delta \psi_{ext}(\mathbf{X}_2)$ を計算する。(B.7) より、 $\Omega_{gp}(V, T, \mu')$ は $\psi_{ext}(\mathbf{X})$ の汎関数であるので、以下では $\Omega_{gp}(V, T, \mu') = \Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]$ とする。 $\Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]$ を $\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)$ で汎関数微分すると

$$\frac{\delta \Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta \psi_{ext}(\mathbf{X}_1)} = -\rho(\mathbf{X}_1) \quad (\text{B.9})$$

となる。ここで

$$\frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1})}{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)} = \delta(\mathbf{X}_{i_1} - \mathbf{X}_1) \quad (\text{B.10})$$

を用いた。さらに $\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)$ で汎関数微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2\Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)} &= -\frac{\delta\rho(\mathbf{X}_1)}{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)} \\ &= \frac{\rho(\mathbf{X}_1)}{\Xi} \frac{\delta\Xi}{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)} - \beta\rho(\mathbf{X}_1)\delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) - \beta\rho^{(2)}(\mathbf{X}^2) \\ &= -\beta[\rho(\mathbf{X}_1)\rho(\mathbf{X}_2)h(\mathbf{X}^2) + \rho(\mathbf{X}_1)\delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2)], \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$h(\mathbf{X}^2) = g(\mathbf{X}^2) - 1 \quad (\text{B.12})$$

となる。

その後、 $\rho(\mathbf{X})$ の汎関数である自由エネルギー $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]$ から $\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)/\delta\rho(\mathbf{X}_2)$ を計算する。 $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]$ は $\Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]$ のルジャンドル変換

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})] = \Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})] + \int d\mathbf{X}\rho(\mathbf{X})\psi_{ext}(\mathbf{X}) \quad (\text{B.13})$$

で定義される。 $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]$ を $\rho(\mathbf{X}_1)$ で汎関数微分すると、(B.9) と (B.10) より

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X}_1)} &= \frac{\delta\Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X}_1)} + \int d\mathbf{X} \left[\delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_1)\psi_{ext}(\mathbf{X}) + \rho(\mathbf{X})\frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X})}{\delta\rho(\mathbf{X}_1)} \right] \\ &= \int d\mathbf{X}_2 \frac{\delta\Omega_{gp}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]}{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)} \frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_2)}{\delta\rho(\mathbf{X}_1)} + \psi_{ext}(\mathbf{X}_1) + \int d\mathbf{X}\rho(\mathbf{X})\frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X})}{\delta\rho(\mathbf{X}_1)} \\ &= \psi_{ext}(\mathbf{X}_1) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

さらに $\rho(\mathbf{X}_2)$ で汎関数微分すると

$$\frac{\delta^2\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)\delta\rho(\mathbf{X}_1)} = \frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)} \quad (\text{B.15})$$

(B.15) より、 $\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)/\delta\rho(\mathbf{X}_2)$ を得るためには $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]$ を与えなければならない。そこで、解析的に与えられる理想気体での $\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})]$ を $\mathcal{F}_{id}[\rho(\mathbf{X})]$ とし、

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{X})] = \mathcal{F}_{id}[\rho(\mathbf{X})] + \mathcal{F}_{ex}[\rho(\mathbf{X})] \quad (\text{B.16})$$

で、解析的に与えられない部分を $\mathcal{F}_{ex}[\rho(\mathbf{X})]$ で表す。

$\mathcal{F}_{id}[\rho(\mathbf{X})]$ を計算するために、(B.6) から理想気体でのグランドポテンシャル $\Omega_{gp,id}[\psi_{ext}(\mathbf{X})]$ を計算すると

$$\begin{aligned} \Omega_{gp,id}[\psi_{ext}(\mathbf{X})] &= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int \exp\left\{\beta \sum_{i_1=1}^N \psi_{ext,id}(\mathbf{X}_{i_1})\right\} d\mathbf{X}^N \\ &= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left\{ \int d\mathbf{X} \exp[\beta\psi_{ext,id}(\mathbf{X})] \right\}^N}{N!\Lambda^{3N}} \\ &= -k_B T \frac{\int d\mathbf{X} \exp[\beta\psi_{ext,id}(\mathbf{X})]}{\Lambda^3} \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

が得られる。また (B.17) を $\psi_{ext}(\mathbf{X})$ で汎関数微分すると、(B.9) より

$$\psi_{ext,id}(\mathbf{X}) = k_B T \ln[\Lambda^3 \rho(\mathbf{X})] \quad (\text{B.18})$$

を得る。よって (B.17) と (B.18) を (B.13) に代入すると、

$$\mathcal{F}_{id}[\rho(\mathbf{X})] = k_B T \int d\mathbf{X}\rho(\mathbf{X}) \{ \ln[\Lambda^3 \rho(\mathbf{X})] - 1 \} \quad (\text{B.19})$$

となる。

(B.19) を (B.14) に代入すると

$$\frac{\delta\psi_{ext}(\mathbf{X}_1)}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)} = k_B T \left[\frac{\delta(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1)}{\rho(\mathbf{X}_2)} - c(\mathbf{X}^2) \right] \quad (\text{B.20})$$

となる。ここで、2体の直接相関関数 $c(\mathbf{X}^2)$ を

$$c(\mathbf{X}^2) = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}_{ex}[\rho(\mathbf{X})]}{\delta\rho(\mathbf{X}_2)\delta\rho(\mathbf{X}_1)} \quad (\text{B.21})$$

と定義した。

したがって、(B.11) と (B.20) を (B.4) に代入すると

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{X}_3 [\rho(\mathbf{X}_1)\rho(\mathbf{X}_3)h(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_3) + \rho(\mathbf{X}_1)\delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_3)] \left[\frac{\delta(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_3)}{\rho(\mathbf{X}_2)} - c(\mathbf{X}_3, \mathbf{X}_2) \right] \\ &= \delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) + \rho(\mathbf{X}_1) \left\{ h(\mathbf{X}^2) - \left[c(\mathbf{X}^2) + \int d\mathbf{X}_3 h(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_3)\rho(\mathbf{X}_3)c(\mathbf{X}_3, \mathbf{X}_2) \right] \right\} \\ &= \delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

となるので、OZ 方程式

$$h(\mathbf{X}^2) = c(\mathbf{X}^2) + \int d\mathbf{X}_3 h(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_3)\rho(\mathbf{X}_3)c(\mathbf{X}_3, \mathbf{X}_2) \quad (\text{B.23})$$

を導ける。

付録 C Mean Spherical Approximation (MSA)

この付録 C では文献 [24] に基づいて本研究で用いた (3.17) の Mean Spherical Approximation (MSA) の概要を説明する。(B.23) の OZ 方程式では $h(\mathbf{X}^2)$ と $c(\mathbf{X}^2)$ の 2 変数が未知であり、方程式を解いて 2 変数を得るためには $h(\mathbf{X}^2)$ と $c(\mathbf{X}^2)$ に関するもう一つの方程式が必要となる。このもう一つの方程式は OZ 方程式と異なり、近似が必要となるため、この近似の精度によって得られる $h(\mathbf{X}^2)$ と $c(\mathbf{X}^2)$ の精度が決まる。本研究では $h(\mathbf{X}^2)$ と $c(\mathbf{X}^2)$ を得るために MSA を用いた。

液体の理論でよく用いられる 2 体の分子間相互作用 $v(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ が

$$v(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') = v_{hs}(r) + v_1(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') \quad (\text{C.1})$$

の液体に絞って説明する。ここで、 \mathbf{r} が 2 分子間の相対位置、 Ω, Ω' が 2 分子それぞれの分子配向、 $v_{hs}(r)$ が剛体球ポテンシャル、 $v_1(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ が任意のポテンシャルを表す。この時に MSA は (3.17) のように

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= 0 & r < \sigma \\ c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= -\beta v_1(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') & r > \sigma \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

で定義される。ここで、 σ が剛体球の直径を表す。(C.2) は動径分布関数 $g(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ が厳密で、直接相関関数 $c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ に $r > \sigma$ 全体に近似が入っている。

この直接相関関数の近似の程度を具体的にするために、外場 $\phi_{ext}(\mathbf{X})$ に対する密度 $\rho(\mathbf{X})$ の線形応答を考える。ここで位置 \mathbf{r} と分子配向 Ω をまとめて $\mathbf{X} = (\mathbf{r}, \Omega)$ と簡略して表した。付録 B と同様にグランドカノニカル分布とする。簡単のため、外場のない一様等方性を持つ系を基準にとり、この系のハミルトニアンを \mathcal{H}_0 、密度を $\rho(\mathbf{X}) = \rho_0$ とする。この基準系に対して弱い外場ポテンシャル $\delta\phi_{ext}(\mathbf{X})$ が存在する系を対象とする。この系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{i_1=1}^N \delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) \quad (\text{C.3})$$

となり、密度を $\rho(\mathbf{X}_{i_1})$ とする。ここで \mathbf{X}_{i_1} は分子 i_1 における \mathbf{X} を表す。この対象とする系の密度における $\delta\phi_{ext}(\mathbf{X})$ の線形応答を計算すると、基準系の密度 ρ_0 との差

$$\delta\rho(\mathbf{X}) = \rho(\mathbf{X}) - \rho_0 \quad (\text{C.4})$$

を用いて

$$\delta\rho(\mathbf{X}_1) = \int d\mathbf{X}_2 \left. \frac{\delta\rho(\mathbf{X}_1)}{\delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_2)} \right|_{\phi_{ext}(\mathbf{X}_2)=0} \delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_2) \quad (\text{C.5})$$

が得られる。さらに (C.5) に (B.11) を代入すると Yvon 方程式

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{X}_1) &= - \int d\mathbf{X}_2 \beta[\rho(\mathbf{X}_1)\rho(\mathbf{X}_2)h(\mathbf{X}^2) + \rho(\mathbf{X}_1)\delta(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2)] \Big|_{\phi_{ext}(\mathbf{X}_2)=0} \delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_2) \\ &= -\beta\rho_0\delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_1) - \beta\rho_0^2 \int d\mathbf{X}_2 h(\mathbf{X}^2)\delta\phi_{ext}(\mathbf{X}_2) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

が得られる。

次に外場ポテンシャル $\delta\phi_{ext}(\mathbf{X})$ をある分子との相互作用と見なす方法 (Percus の方法) により、Yvon 方程式における直接相関関数を見積もる。まず原点 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ に分子配向 $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{0}$ の分子 $i = 0$ が固定されている ($\mathbf{X}_0 = \mathbf{0}$) とし、全分子間相互作用は 2 体ポテンシャル $v(\mathbf{X}_{i_1}, \mathbf{X}_{i_2})$ の和で書き表せると仮定する。今は分子 $i = 1 \sim N$ の N 分子系を考えているので、原点に存在する分子 $i = 0$ と $i = 1 \sim N$ の N 分子系の 2 体の分子間ポテンシャルは系の外から作用する外場となる。つまり、分子 i に作用する外場ポテンシャルは

$$\phi_{ext}(\mathbf{X}_i) = v(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_i) \quad (\text{C.7})$$

となる。(C.7) より、外場の下での $i = 1 \sim N$ の N 分子系の全ポテンシャルエネルギーは

$$\begin{aligned} V_N(\mathbf{X}^N) + \sum_{i_1=1}^N \phi_{ext}(\mathbf{X}_{i_1}) &= \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2>i_1}^N v(\mathbf{X}_{i_1}, \mathbf{X}_{i_2}) + \sum_{i_1=1}^N v(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_{i_1}) \\ &= V_{N+1}(\mathbf{X}^{N+1}) \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

と書き直すことができ、外場ポテンシャルが存在しない $i = 0 \sim N$ の $N + 1$ 分子系の全分子間相互作用ポテンシャルと見なせる。

(C.8) より Yvon 方程式 (C.6) に現れる外場の下での密度 $\rho(\mathbf{X})$ を外場が存在しない系の表記で書き直したい。そこで対象とする外場の下での $i = 1 \sim N$ の N 分子系における大分配関数 $\Xi[\phi_{ext}]$ を外場ポテンシャルが存在しない $i = 0 \sim N$ の $N + 1$ 分子系の大分配関数 Ξ_0 に書き換えると

$$\begin{aligned} \Xi[\phi_{ext}(\mathbf{X}_0)] &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu'N}}{N!\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta V_{N+1}(\mathbf{X}^{N+1})] d\mathbf{X}^N \\ &= \frac{\Lambda^3 \Xi_0}{e^{\beta\mu'}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\Xi_0} \frac{e^{\beta\mu'(N+1)}}{N!\Lambda^{3(N+1)}} \int \exp[-\beta V_{N+1}(\mathbf{X}^{N+1})] d\mathbf{X}^N \\ &= \frac{\Lambda^3 \Xi_0}{e^{\beta\mu'}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{\Xi_0} \frac{e^{\beta\mu'N}}{N!\Lambda^{3N}} \int \exp[-\beta V_{N+1}(\mathbf{X}^N)] d\mathbf{X}^{N-1} \\ &= \frac{\Lambda^3 \Xi_0}{e^{\beta\mu'}} \rho(\mathbf{X}_0) \\ &= \frac{\rho_0 \Lambda^3 \Xi_0}{e^{\beta\mu'}} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

となる。(C.9) を用いると、外場の下での $i = 1 \sim N$ の N 分子系における密度 $\rho(\mathbf{X})$ が外場ポテンシャルが存在しない $i = 0 \sim N$ の $N + 1$ 分子系の動径分布関数 $g^{(2)}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 | \phi_{ext} = 0)$ に書き換えられる。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{X}) &= \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 | \phi_{ext} = 0)}{\rho_0} \\ &= \rho_0 g^{(2)}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 | \phi_{ext} = 0) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

ここで、 $\rho^{(2)}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 | \phi_{ext} = 0)$ が外場ポテンシャルが存在しない $i = 0 \sim N$ の $N + 1$ 分子系における (B.2) を表す。

よって、(C.4) は (C.10) と (B.12) を用いると

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{X}_1) &= \rho(\mathbf{X}) - \rho_0 \\ &= \rho_0 \left[g^{(2)}(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1 | \phi_{ext} = 0) - 1 \right] \\ &= \rho_0 h(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

となり、Yvon 方程式 (C.6) に (C.11) と (C.7) を代入すると

$$h(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) = -\beta v(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) + \rho_0 \int d\mathbf{X}_2 h(\mathbf{X}^2) [-\beta v(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_2)] \quad (\text{C.12})$$

が得られる。最後に OZ 方程式 (B.23) と比較すると、

$$c(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) \approx -\beta v(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) \quad (\text{C.13})$$

が得られる。つまり、Yvon 方程式 (C.6) の仮定にあるように分子間相互作用が弱いときに直接相関関数は (C.13) となる。以上より、MSA(C.2) で直接相関関数に用いた近似は剛体球以外の分子間相互作用が弱いという近似であると示せた。

付録 D 本研究で用いた系における OZ 方程式と MSA を用いた定式化

本研究で用いた系における OZ 方程式と MSA を用いた定式化 (3.24) の導出を行う。以下のように定義される $c(\mathbf{k}, \Omega, \Omega')$ のフーリエ変換から出発する。

$$c(\mathbf{k}, \Omega, \Omega') = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') \quad (\text{D.1})$$

$\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を球面調和関数で展開すると k の角度 Ω_k 、 r の角度 Ω_r を使って

$$\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^{-l} j_l(kr) Y_l^{m*}(\Omega_k) Y_l^m(\Omega_r) \quad (\text{D.2})$$

と書くことが出来る [33]。 $c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega')$ を回転不変量で展開した

$$c(\mathbf{r}, \Omega, \Omega') = \sum_{mnl} c^{mnl}(r) \Phi^{mnl}(\Omega, \Omega', \Omega_r) \quad (\text{D.3})$$

と (D.2) を (3.26) に代入すると球面調和関数の直交性から

$$\begin{aligned}
c(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') &= \int d\mathbf{r} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^{-l} j_l(kr) Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \times \sum_{uvw} c^{uvw}(r) \Phi^{uvw}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}', \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \\
&= \int d\mathbf{r} 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^{-l} j_l(kr) Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \times \sum_{uvw} c^{uvw}(r) \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} u & v & w \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} \\
&\quad \cdot (-1)^{\mu'+\nu'+\lambda'} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2u+1)(2v+1)(2w+1)}} Y_u^{\mu'*}(\boldsymbol{\Omega}) Y_v^{\nu'*}(\boldsymbol{\Omega}') Y_w^{\lambda'*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \\
&= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{uvw} \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} u & v & w \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} i^{-l} (-1)^{\mu'+\nu'+\lambda'} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2u+1)(2v+1)(2w+1)}} \\
&\quad \cdot Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) Y_u^{\mu'*}(\boldsymbol{\Omega}) Y_v^{\nu'*}(\boldsymbol{\Omega}') \int dr r^2 j_l(kr) c^{uvw}(r) \int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_l^m(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) Y_w^{\lambda'*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{r}}) \\
&= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{uvw} \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} u & v & w \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} i^{-l} (-1)^{\mu'+\nu'+\lambda'} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2u+1)(2v+1)(2w+1)}} \\
&\quad \cdot Y_l^{m*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) Y_u^{\mu'*}(\boldsymbol{\Omega}) Y_v^{\nu'*}(\boldsymbol{\Omega}') \int dr r^2 j_l(kr) c^{uvw}(r) \delta_{lw} \delta_{m\lambda'} \\
&= 4\pi \sum_{uvw} \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} u & v & w \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} i^{-w} (-1)^{\mu'+\nu'+\lambda'} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2u+1)(2v+1)(2w+1)}} \\
&\quad \cdot Y_w^{\lambda'*}(\boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) Y_u^{\mu'*}(\boldsymbol{\Omega}) Y_v^{\nu'*}(\boldsymbol{\Omega}') \int dr r^2 j_w(kr) c^{uvw}(r) \\
&= \sum_{uvw} \left(4\pi i^{-w} \int dr r^2 j_w(kr) c^{uvw}(r) \right) \Phi^{uvw}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}', \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) \tag{D.4}
\end{aligned}$$

となる。ここで、*が複素共役を表し、

$$D_{0\mu'}^m(\boldsymbol{\Omega}) = (-1)^{\mu'} \sqrt{\frac{4\pi}{2m+1}} Y_m^{\mu'*}(\boldsymbol{\Omega}) \tag{D.5}$$

を計算に用いた [33]。 (3.26) を (D.4) に代入すると

$$c(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') = \sum_{uvw} c^{uvw}(k) \Phi^{uvw}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}', \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) \tag{D.6}$$

となる。 $c(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}')$ と同様の計算を $\Delta\rho(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, t)$ に対して行くと、

$$\Delta\rho(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}) = \sum_{uvw} \Delta\rho^{uvw}(k) \Phi^{uvw}(\boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}_E, \boldsymbol{\Omega}_{\mathbf{k}}) \tag{D.7}$$

となる。

次に (3.13) に (3.16) を代入したときに現れる

$$\phi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}, t) \equiv \int c(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') \Delta\rho(\mathbf{r}', \boldsymbol{\Omega}', t) d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\Omega}' \tag{D.8}$$

をフーリエ変換した

$$\phi(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, t) = \int d\boldsymbol{\Omega}' c(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}, \boldsymbol{\Omega}') \Delta\rho(\mathbf{k}, \boldsymbol{\Omega}', t) \tag{D.9}$$

に (D.6) と (D.7) を代入すると、 (D.9) の右辺は

$$\begin{aligned}
\int d\Omega' c(\mathbf{k}, \Omega, \Omega') \Delta\rho(\mathbf{k}, \Omega', t) &= \int d\Omega' \sum_{u_1 v_1 w_1} c^{u_1 v_1 w_1}(\mathbf{k}) \Phi^{u_1 v_1 w_1}(\Omega, \Omega', \Omega_k) \times \sum_{u_2 v_2 w_2} \Delta\rho^{u_2 v_2 w_2}(\mathbf{k}, t) \\
&\quad \cdot \Phi^{u_2 v_2 w_2}(\Omega', \Omega_E, \Omega_k) \\
&= \sum_{u_1 v_1 w_1} \sum_{u_2 v_2 w_2} \sum_{\mu_1 \nu_1 \lambda_1} \sum_{\mu_2 \nu_2 \lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(\mathbf{k}) \Delta\rho^{u_2 v_2 w_2}(\mathbf{k}, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \\
&\quad \cdot \begin{pmatrix} u_2 & v_2 & w_2 \\ \mu_2 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\mu_1 + \nu_1 + \lambda_1 + \mu_2 + \nu_2 + \lambda_2} \\
&\quad \cdot \sqrt{\frac{(4\pi)^6}{(2u_1 + 1)(2v_1 + 1)(2w_1 + 1)(2u_2 + 1)(2v_2 + 1)(2w_2 + 1)}} \\
&\quad \cdot Y_{u_1}^{\mu_1*}(\Omega) Y_{v_2}^{\nu_2*}(\Omega_E) Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\Omega_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\Omega_k) \int d\Omega' Y_{v_1}^{\nu_1*}(\Omega') Y_{u_2}^{\mu_2*}(\Omega')
\end{aligned} \tag{D.10}$$

ここで一般に

$$Y_{u_2}^{\mu_2*}(\Omega') = (-1)^{\mu_2} Y_{u_2}^{-\mu_2}(\Omega') \tag{D.11}$$

が成り立つ [33] ので、(D.10) に代入すると

$$\begin{aligned}
&\sum_{u_1 v_1 w_1} \sum_{u_2 v_2 w_2} \sum_{\mu_1 \nu_1 \lambda_1} \sum_{\mu_2 \nu_2 \lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(\mathbf{k}) \Delta\rho^{u_2 v_2 w_2}(\mathbf{k}, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_2 & v_2 & w_2 \\ \mu_2 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\mu_1 + \nu_1 + \lambda_1 + \mu_2 + \nu_2 + \lambda_2} \\
&\quad \cdot \sqrt{\frac{(4\pi)^6}{(2u_1 + 1)(2v_1 + 1)(2w_1 + 1)(2u_2 + 1)(2v_2 + 1)(2w_2 + 1)}} Y_{u_1}^{\mu_1*}(\Omega) Y_{v_2}^{\nu_2*}(\Omega_E) Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\Omega_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\Omega_k) \\
&\quad \cdot \int d\Omega' Y_{v_1}^{\nu_1*}(\Omega') Y_{u_2}^{\mu_2*}(\Omega') \\
&= \sum_{u_1 v_1 w_1} \sum_{u_1 v_2 w_2} \sum_{\mu_1 \nu_1 \lambda_1} \sum_{\mu_2 \nu_2 \lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(\mathbf{k}) \Delta\rho^{u_2 v_2 w_2}(\mathbf{k}, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_2 & v_2 & w_2 \\ \mu_2 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\mu_1 + \nu_1 + \lambda_1 + \nu_2 + \lambda_2} \\
&\quad \cdot \sqrt{\frac{(4\pi)^6}{(2u_1 + 1)(2v_1 + 1)(2w_1 + 1)(2u_2 + 1)(2v_2 + 1)(2w_2 + 1)}} Y_{u_1}^{\mu_1*}(\Omega) Y_{v_2}^{\nu_2*}(\Omega_E) Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\Omega_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\Omega_k) \\
&\quad \cdot \int d\Omega' Y_{v_1}^{\nu_1*}(\Omega') Y_{u_2}^{-\mu_2}(\Omega') \\
&= \sum_{u_1 v_1 w_1} \sum_{v_2 w_2} \sum_{\mu_1 \nu_1 \lambda_1} \sum_{\nu_2 \lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(\mathbf{k}) \Delta\rho^{v_2 w_2}(\mathbf{k}, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_2 & w_2 \\ -\nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\mu_1 + \nu_1 + \lambda_1 + \nu_2 + \lambda_2} \\
&\quad \cdot \sqrt{\frac{(4\pi)^6}{(2u_1 + 1)(2v_1 + 1)(2w_1 + 1)(2v_2 + 1)(2w_2 + 1)}} Y_{u_1}^{\mu_1*}(\Omega) Y_{v_2}^{\nu_2*}(\Omega_E) Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\Omega_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\Omega_k)
\end{aligned} \tag{D.12}$$

また、(D.9) の左辺を回転不変量で展開すると

$$\begin{aligned}
\phi(\mathbf{k}, \Omega, t) &= \sum_{uvw} \phi^{uvw}(\mathbf{k}) \Phi^{uvw}(\Omega, \Omega_E, \Omega_k) \\
&= \sum_{uvw} \phi^{uvw}(\mathbf{k}) \sum_{\mu'\nu'\lambda'} \begin{pmatrix} u & v & w \\ \mu' & \nu' & \lambda' \end{pmatrix} (-1)^{\mu'+\nu'+\lambda'} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2u+1)(2v+1)(2w+1)}} Y_u^{\mu'*}(\Omega) Y_v^{\nu'*}(\Omega_E) Y_w^{\lambda'*}(\Omega_k)
\end{aligned} \tag{D.13}$$

(D.12) と (D.13) は任意の Ω, Ω_E で成り立つので

$$\begin{aligned}
& \sum_w \sum_{\lambda'} \phi^{u_1 v_2 w}(k) \begin{pmatrix} u_1 & v_2 & w \\ \mu_1 & \nu_2 & \lambda' \end{pmatrix} (-1)^{\lambda'} \sqrt{\frac{4\pi}{(2w+1)}} Y_w^{\lambda'*}(\mathbf{\Omega}_k) \\
&= \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} \sum_{\nu_1 \lambda_1} \sum_{\lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 & v_2 & w_2 \\ -\nu_1 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\nu_1 + \lambda_1 + \lambda_2} \\
&\quad \cdot \frac{4\pi}{(2v_1+1)} \sqrt{\frac{(4\pi)^2}{(2w_1+1)(2w_2+1)}} Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\mathbf{\Omega}_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\mathbf{\Omega}_k)
\end{aligned} \tag{D.14}$$

(D.14) の両辺に $D_{0m}^{l*}(\mathbf{\Omega}_k)$ をかけて $\mathbf{\Omega}_k$ で積分すると (D.14) の左辺は

$$\begin{aligned}
& \sum_w \sum_{\lambda'} \phi^{u_1 v_2 w}(k) \begin{pmatrix} u_1 & v_2 & w \\ \mu_1 & \nu_2 & \lambda' \end{pmatrix} (-1)^{\lambda'+m} \sqrt{\frac{(4\pi)^2}{(2w+1)(2l+1)}} \int d\mathbf{\Omega}_k Y_w^{\lambda'*}(\mathbf{\Omega}_k) Y_l^m(\mathbf{\Omega}_k) \\
&= \phi^{u_1 v_2 l}(k) \begin{pmatrix} u_1 & v_2 & l \\ \mu_1 & \nu_2 & m \end{pmatrix} \frac{4\pi}{2l+1}
\end{aligned} \tag{D.15}$$

また、(D.14) の右辺は球面調和関数の結合関係

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{\Omega} Y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{\Omega}) Y_{l_2}^{m_2}(\mathbf{\Omega}) Y_{l_3}^{m_3}(\mathbf{\Omega}) \\
&= \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{D.16}$$

[33] より、(D.14) の右辺は

$$\begin{aligned}
& \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} \sum_{\nu_1 \lambda_1} \sum_{\lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 & v_2 & w_2 \\ -\nu_1 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} (-1)^{\nu_1 + \lambda_1 + \lambda_2 + m} \\
&\quad \cdot \frac{4\pi}{(2v_1+1)} \sqrt{\frac{(4\pi)^3}{(2w_1+1)(2w_2+1)(2l+1)}} \int d\mathbf{\Omega}_k Y_{w_1}^{\lambda_1*}(\mathbf{\Omega}_k) Y_{w_2}^{\lambda_2*}(\mathbf{\Omega}_k) Y_l^m(\mathbf{\Omega}_k) \\
&= \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} \sum_{\nu_1 \lambda_1} \sum_{\lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 & v_2 & w_2 \\ -\nu_1 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&\quad \cdot \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ -\lambda_1 & -\lambda_2 & m \end{pmatrix} (-1)^{\nu_1 + m} \frac{(4\pi)^2}{(2v_1+1)}
\end{aligned} \tag{D.17}$$

ここで一般に

$$\begin{aligned}
& \sum_{M_1 M_2 M_3} (-1)^{J_1 + J_2 + J_3 + M_1 + M_2 + M_3} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m_2 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{D.18}$$

と 3-j 記号 $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ の対称性の規則

1. 三つの列の円置換に対して不変である。
2. 二つの列を交換するとき、 $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ がかけられる。
3. m_1, m_2, m_3 の符号を変えるとき、 $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ がかけられる。

、3-j 記号 $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ の選択の法則 $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ をが成り立つ [33] ので、

$$\begin{aligned}
& \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} \sum_{\nu_1 \lambda_1} \sum_{\lambda_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ \mu_1 & \nu_1 & \lambda_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 & v_2 & w_2 \\ -\nu_1 & \nu_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& \cdot \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ -\lambda_1 & -\lambda_2 & m \end{pmatrix} (-1)^{\nu_1+m} \frac{(4\pi)^2}{(2v_1+1)} \\
& = \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & v_2 & u_1 \\ m & \nu_2 & \mu_1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} l & v_2 & u_1 \\ v_1 & w_1 & w_2 \end{bmatrix} \\
& \cdot (-1)^{v_1+w_1+w_2} \frac{(4\pi)^2}{(2v_1+1)} \\
& = \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 & v_2 & l \\ \mu_1 & \nu_2 & m \end{pmatrix} \begin{bmatrix} l & v_2 & u_1 \\ v_1 & w_1 & w_2 \end{bmatrix} \\
& \cdot (-1)^{v_1+u_1+v_2} \frac{(4\pi)^2}{2v_1+1} \tag{D.19}
\end{aligned}$$

(D.15) と (D.19) を比較すると

$$\begin{aligned}
\phi^{u_1 v_2 l}(k) &= 4\pi \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} l & v_2 & u_1 \\ v_1 & w_1 & w_2 \end{bmatrix} \\
& \cdot (-1)^{v_1+u_1+v_2} \frac{2l+1}{2v_1+1} \tag{D.20}
\end{aligned}$$

また、6-j 記号 $\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix}$ の対称の関係 [33]

1. 列を交換する
2. 第 1 行の二つの要素とそれらに対応する第二行の要素を交換する

の場合は 6j 記号が不変となる。

を使うと

$$\begin{aligned}
\phi^{u_1 v_2 l}(k) &= 4\pi \sum_{v_1 w_1} \sum_{w_2} \frac{2l+1}{2v_1+1} (-1)^{v_1+u_1+v_2} \begin{bmatrix} w_2 & w_1 & l \\ u_1 & v_2 & v_1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} w_1 & w_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& \cdot c^{u_1 v_1 w_1}(k) \Delta \rho^{v_1 v_2 w_2}(k, t) \tag{D.21}
\end{aligned}$$

となって、(3.24) を導出できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり多くの方々に助けいただきました。心より感謝申し上げます。

指導教員である吉森明教授には解析計算についてや理論の理解、計算結果の考察に至るまで丁寧にご指導いただきました。また、研究発表の前の発表準備の相談や発表で如何に伝えるかなど、研究だけでなく如何に研究を知ってもらえるか、興味を持ってもらえるかということまで教えていただきました。元々人前で物事を伝えることが苦手だったのですが、以前よりも人前で物事を伝えることに苦手意識がなくなったのは吉森教授のおかげです。改めて深く感謝申し上げます。

また、本研究を行う上で共同研究者の分子科学研究所の大貫隼助教授と早稲田大学の高野光則教授のご助力なしには行うことができませんでした。お二方にはシミュレーションのデータ提供や結果における議論等研究全般において的確で有益なご質問とコメントを頂きました。

同じ物性理論研究室の大野義章教授と奥西巧一准教授には物性理論コロキウムや修士論文発表会等の研究発表の場で有益な質問頂き、質問を受けて自分の研究を見直すことが出来ました。また、TA 業務や普段の生活の中で気さくに接していただき、楽しく生活することが出来ました。

新潟大学物性理論研究室における生活を振り返ると、研究室に配属されたばかりの学部4年生の時だけでしたが同期の和田大宗さん、竹屋匡皓さん、比嘉駿さんとは研究室で遅くまで残り、ゼミの内容で分からない点の議論させていただきました。博士前期課程では先輩である関孝一さん、土門薫さん、飯塚優人さんには研究に使うプログラムや申請書についての助言だけでなく、普段の研究生活についても支えていただきました。また同期の宇津木奏子さん、佐々木健人さんについては研究についての相談に応じてくれるだけではなく、普段の生活で気さくに接してくれました。博士後期課程では同期の荒井翔太さん、関川卓也さんは研究についての相談に応じてくれるだけではなく、有益な情報の共有頂き、大変に参考になりました。また普段の生活で気さくに接してもらい、大学生活が充実したものとなりました。吉森研究室の後輩である春日孝太郎さんも研究に関する議論をしていただき、お世話になりました。ここに書ききれませんが、後輩の博士後期課程の方や博士前期課程、学部の方々にもいろいろな場面でお世話になりました。

最後に大学入学から9年の間見守っていただいた家族に感謝致します。

参考文献

- [1] P. Rob, K. Jane, and T. Julie: 細胞の物理生物学 (共立出版, 2011), 笹井理生, 伊藤一仁, 千見寺浄慈, 寺田智樹 訳.
- [2] 高橋英明: アンサンブル **13** (2011) 33.
- [3] 吉田紀生: アンサンブル **14** (2012) 12.
- [4] V. Ballenegger and J.-P. Hansen: EPL (Europhysics Letters) **63** (2003) 381.
- [5] T. Sato, T. Sasaki, J. Ohnuki, K. Umezawa, and M. Takano: Physical review letters **121** (2018) 206002.
- [6] M. H. Motevaselian and N. R. Aluru: ACS nano **14** (2020) 12761.
- [7] V. Ballenegger and J.-P. Hansen: The Journal of chemical physics **122** (2005) 114711.
- [8] R. Blaak and J.-P. Hansen: The Journal of chemical physics **124** (2006) 144714.
- [9] S. Varghese, S. K. Kannam, J. S. Hansen, and S. P. Sathian: Langmuir **35** (2019) 8159.
- [10] J. Terrones, P. J. Kiley, and J. A. Elliott: Scientific reports **6** (2016) 1.
- [11] F. Despa, A. Fernández, and R. S. Berry: Physical Review Letters **93** (2004) 228104.
- [12] D. V. Matyushov: The Journal of Physical Chemistry B **125** (2021) 8282.
- [13] J.-F. Olivieri, J. T. Hynes, and D. Laage: The Journal of Physical Chemistry Letters **12** (2021) 4319.
- [14] O. Teschke and E. De Souza: Applied physics letters **82** (2003) 1126.
- [15] D. J. Bonthuis, S. Gekle, and R. R. Netz: Langmuir **28** (2012) 7679.
- [16] D. J. Bonthuis and R. R. Netz: The Journal of Physical Chemistry B **117** (2013) 11397.
- [17] C. Zhang: The Journal of chemical physics **148** (2018) 156101.
- [18] P. Loche, A. Wolde-Kidan, A. Schlaich, D. J. Bonthuis, and R. R. Netz: Physical review letters **123** (2019) 049601.
- [19] J. Ohnuki, T. Sato, T. Sasaki, K. Umezawa, and M. Takano: Physical Review Letters **123** (2019) 049602.
- [20] H. Jalali, H. Ghorbanfekr, I. Hamid, M. Neek-Amal, R. Rashidi, and F. Peeters: Physical Review E **102** (2020) 022803.
- [21] L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, et al.: Science **360** (2018) 1339.
- [22] J. Noji, A. Yoshimori, J. Ohnuki, and M. Takano: Journal of the Physical Society of Japan **91** (2022) 114602.
- [23] R. Kubo, M. Toda, and Hashitsume: Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [24] J. P. Hansen and I. R. MacDonald: Theory of Simple Liquids (Academic Press, London, 2006) 3 ed.
- [25] Y. Singh: Physics Reports **207** (1991) 351.
- [26] A. Yoshimori: Journal of Theoretical and Computational Chemistry **3** (2004) 117.
- [27] 原諒平: Dr. Thesis, 九州大学 (2017).
- [28] M. Wertheim: The Journal of Chemical Physics **55** (1971) 4291.
- [29] L. Blum and A. Torruella: The Journal of Chemical Physics **56** (1972) 303.
- [30] D. Levesque, J. Weis, and G. Patey: The Journal of Chemical Physics **72** (1980) 1887.
- [31] P. H. Fries and G. Patey: The Journal of chemical physics **82** (1985) 429.
- [32] F. Garisto, P. Kusalik, and G. Patey: The Journal of chemical physics **79** (1983) 6294.
- [33] A. Messiah: Quantum Mechanics (Wiley, New York, 1962), Vol. 2.
- [34] A. Chandra and B. Bagchi: The Journal of chemical physics **91** (1989) 1829.
- [35] Y. Uematsu and A. Yoshimori: Journal of the Physical Society of Japan **82** (2012) 013001.

- [36] J. Noji and A. Yoshimori: Journal of the Physical Society of Japan **90** (2021) 073801.
- [37] T. Munakata: Journal of the Physical Society of Japan **45** (1978) 749.
- [38] B. Bagchi and A. Chandra: Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, Vol. 100, 1988, pp. 353–357.
- [39] A. Chandra and B. Bagchi: Chemical physics letters **151** (1988) 47.
- [40] T. Munakata: Physical Review E **50** (1994) 2347.
- [41] A. Yoshimori: The Journal of chemical physics **105** (1996) 5971.
- [42] A. Yoshimori, T. J. Day, and G. Patey: The Journal of chemical physics **108** (1998) 6378.
- [43] A. Yoshimori, T. J. Day, and G. Patey: The Journal of chemical physics **109** (1998) 3222.
- [44] A. Yoshimori: Physical Review E **59** (1999) 6535.
- [45] A. Yoshimori: Physical Review E **71** (2005) 031203.
- [46] S. Carnie and G. Patey: Molecular Physics **47** (1982) 1129.