

①自己紹介  
連絡先:

吉森 明

e-mail yosi3scp@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

郵便番号812-8581

福岡市東区箱崎6丁目10番1号

九州大学 理学研究院物理学部門

TEL 092-642-2563

FAX 092-642-2553

講義をするのが下手なので、良く分からないと思います。夏の学校の間はもちろん、終わった後でも質問をもらえると嬉しいです。

経歴: 名古屋で生れる。

3歳で東京(板橋区)に引っ越す。

中学1年の時、千葉に親がマンションを買い、引っ越す。

中学2年の時、父親の仕事で大阪(豊中市)に引っ越す。千葉のマンションには1年だけしか住まなかった。父親は数ヶ月。

大阪府立豊中高校入学

名古屋大学理学部入学

物理学科に進学

理学博士をもらう。

国家I種の試験に合格して、水産庁の北海道区水産研究所(釧路)に入り、海洋の研究をする

水産庁を2年半で止め、名古屋大学物理教室に助手で拾ってもらう。

カナダのバンクーバーに文部省のお金で10ヶ月行く。G. Patey と共同研究。

九州大学理学部物理学科に助教授で行く。

## ②目次

### §1 講義の目的

- (1) 表面的な目的
- (2) 真の目的

### §2 液体のダイナミックスの理論的研究概観

#### §2-1 現在までの大まかな流れ

- (1) 1980年代まで
- (2) 1990年代
- (3) ~現在

#### §2-2 残された問題と展望

- (1) 局所応答
- (2) 全体的な問題(物理の立場から)

### §3 線形ランジュバン方程式

- (1) 確率と平均
- (2) ブラウン運動
- (3) 液体の緩和と直接相関関数

### §4 森理論

#### §4-1 射影演算子

- (1) 森理論の目的
- (2) 3次元空間での射影
- (3) 関数空間への拡張

#### §4-2 リュービル演算子

- (1) 位相空間
- (2) 物理量の時間発展

#### §4-3 森方程式

- (1) 方針
- (2) 具体的な計算
- (3) マルコフ近似

### §5 ランジュバン方程式の導出

#### §5-1 一般論

- (1) 確率分布
- (2) 内積
- (3) まとめ

#### §5-2 液体での導出

- (1) 計算
- (2) なぜ直接相関関数が出てくるのか

### §6 溶媒和ダイナミックスへの応用

### §7 補足

## ③各章ねらい、ポイント

### §1 講義の目的

講義の目的を理解する。

### §2 液体のダイナミックスの理論的研究概観

#### §2-1 現在までの大まかな流れ

現在までに良く分かっていることは何か。

- 80年代までは3つのグループがあった。
- 90年代は溶媒和ダイナミックスの爆発。これにより、局所応答の理解が進む。
- 現在は研究が拡散。

#### §2-2 残された問題と展望

個別の問題と私の問題意識を分かってもらおう。

- 溶媒和ダイナミックスでは、非線形応答が未解決。

- 液体のダイナミックスを一般的にあらわす理論はあるのか。
- 非平衡現象の階層性を理解する。

### §3 線形ランジュバン方程式

確率と線形ランジュバン方程式を理解する。さらに、ゆらぎと直接相関関数の関係を知る。

- 確率分布と平均の定義。
- ランジュバン方程式にはランダム力に条件がある。
- 時間相関関数の時間変化はゆらぎの減衰をあらわす。
- 直接相関関数は、密度場のゆらぎの逆数で定義できる。つまり、密度ゆらぎが大きければ、直接相関関数は小さい。
- ゆらぎの減衰はゆらぎが大きいのほど遅い。したがって、直接相関関数が小さいとゆらぎは大きいので、減衰は遅い。

### §4 森理論

#### §4-1 射影演算子

射影演算子をイメージできる。

- 森理論の目的は微視的なレベルからランジュバン方程式を導く。
- 射影演算子はある関数を部分空間に射影する演算子。

#### §4-2 リュービル演算子

位相空間とは何か。  $X_\mu(t) = e^{iLt} X_\mu(0)$ 。

- $N$ 個の粒子系に対して  $3N$ 個の組  $(q_i, p_i)$  で古典力学的な状態を表す時、それを変数に持つ関数を考えることができる。
- 物理量の時間変化はリュービル演算子で書ける。その形式解もリュービル演算子を使って得られる。

#### §4-3 森方程式

森方程式を導く。

- $\dot{X}(t)$  を射影演算子で3つの部分に分ける。
- 3つの部分は、 $\{X_\mu(t)\}$  に比例する項、過去の  $\{X_\mu(t)\}$  に比例する項とランダム力となる。
- 一般化されたランジュバン方程式は厳密。森方程式は近似。

### §5 ランジュバン方程式の導出

#### §5-1 一般論

平均の意味を理解する。内積をやらせでなく定義するにはどう考えれば良いか。

- 分布は初期値で与える。
- 森方程式がランジュバン方程式と同等になるためには、ランダム力の条件から内積を決める。

#### §5-2 液体での導出

密度のゆらぎの式に直接相関関数がなぜ出るか。

- 森理論を液体に応用するには  $\{X_\mu\} = \{\rho(\mathbf{r}), \mathbf{J}(\mathbf{r})\}$  とする。

- $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  を無視すると、 $\rho(\mathbf{r})$  の閉じた式が得られる。
- ゆらぎが大きいほど緩和が遅いのは、森理論の  $R_\mu(t)$  が任意の  $X_\mu$  でランダム力の条件を満たすため。

## §6 溶媒和ダイナミクスへの応用

解説した理論が化学現象に使えることを示す。

- 実験ではかれる量を計算することが出来る。
- 実験とシミュレーションで良く一致。

## ④参考文献

### §1 講義の目的

1. 「真の目的」で言いたかったことは、国際キリスト教大学(ICU)のリベラル・アーツと関係している。リベラル・アーツについては、「ICU〈リベラル・アーツ〉のすべて」絹川正吉編著 東信堂、に詳しい。また、critical thinkingという考え方があるが、それも関係していると思う。これについては、「クリティカル進化論」道田泰司・宮元博章著 北大路書房、という本を見かけたが、読んでないので、良いかどうか分からない。

### §2-1 現在までの大まかな流れ

1. 電子移動でノーベル賞を授賞した Marcus の論文は、R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966; 976. また、Marcus, R. A. and Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985) というレビューもある。これより、少し最近のものでは、T. Kakitani, N. Matsuda, A. Yoshimori and N. Mataga, *Prog. Reaction Kinetics*, 1995, Vol. 20, 347-381. 日本語では私の博士論文があるので、見たい人は連絡して下さい。また、「光・物質・生命と反応」垣谷俊昭著 丸善の下巻 20章 P93-132 にも詳しい解説が載っている。
2. 電子移動における溶媒の動的効果は、まず実験を挙げると、T. Gennett and D. F. Milner and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 89, (1985) 2787; E. M. Cosower and D. Huppert, *An. Rev. Phys. Chem.*, 37, (1986) 127; M. McGuire and G. McLendon, *J. Phys. Chem.*, 90, (1986) 2549; S.-G. Su and D. Simon, *J. Chem. Phys.*, 89, (1988) 908; R. M. Nielson and G. E. McManis and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 93, (1989) 4703; J. K. Farmer and T. Gennett and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 191, (1985) 357.  
理論的な研究は、L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **49**, 295 (1980); **80**, 29 (1983); D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3387 (1983); *J. Chem. Phys.* **78**, 470 (1983); H. Sumi and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4894; W. Nadler and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3906 (1987), などが有名。私も少し寄与している。A. Yoshimori and T. Kakitani, *J. Phys. Soc. Japan* 61 (1992) 2577.
3. 単純液体の平衡系の理論は、J. P. Hansen and I. R. MacDonald, 1986, *Theory of Simple Liquids*, Academic press, London に詳しく書いてある。
4. 単純液体の運動論やMCTの古典的な文献としては、L. Sjögren and A. Sjölander, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 12, (1979) 4369; Kirkpatrick, T. R. and Nieuwoudt, J. C., *Phys. Rev. A*, (1986), **33**, 2651-2657; 2658-2662. が挙げられるが、はっきり言って分かりにくい。U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquids State*, 1994, Oxford が評判が良いが、私はまだきちんと読んでいないので、分からない。

5. 溶媒和ダイナミクスについての文献は多い。レビューとしては、少し古いですが、(a) Maroncelli, M., 1993, J. Mol. Liquids, 57, 1, が良いと思う。ただし、私はいつもこの文献を挙げるので、Bagchi先生に怒られたことがある。そこで、彼の名誉のために書いておくと、動的密度汎関数法を使って最も早くから溶媒和ダイナミクスを研究したのは、Bagchiとその共同研究者であり、最も詳細に研究したのも彼らだ。そのBagchiもレビューを書いていると思うが、私は知らない。原著論文は、§6で挙げる。  
(b) 私も最近レビューを書いたので、興味のある人は、連絡下さい。(Journal of Theoretical and Computational Chemistry に投稿中)
6. とりあえず、時間分解蛍光の実験だけ挙げておく。Ronsenthal, S. J., Xie, X., Du, M., and Fleming, G. R., 1991, J. Chem. Phys., 95, 4715; Jimenez, R., Fleming, G. R., Kumar, P. V., and Maroncelli, M., 1994, Nature, 369, 471; Nagasawa, Y., Yortsev, A. P., Tominaga, K., Johnson, A. E., and Yoshihara, K., 1994, J. Chem. Phys. 101, 5717; Horng, M. L., Gardecki, J. A., Papazyan, A., and Maroncelli, M., 1995, J. Phys. Chem. 99, 17311. Chapman, C. F., Fee, R. S., and Maroncelli, M., 1995, J. Phys. Chem. 99, 4811.
7. 溶媒和ダイナミクスがバルクの誘電率でほぼ説明できると言うのは、(a) Roy, S., Komath, S., and Bagchi, B., J. Chem. Phys., 1993, 99, 3139; (b) Nandi, N., Roy, S., and Bagchi, B., 1995, *ibid.*, 102, 1390. にある。
8. イオンの易動度の分子論的研究は、R. Biswas, S. Roy, and B. Bagchi, Phys. Rev. Lett. 75, (1995) 1098.
9. 混合系の溶媒和ダイナミクスは、最近盛んになっている。理論的研究は、私のを挙げさせてもらおうと、Yoshimori, A., Day, T. J. F., and Patey, G. N., 1998, J. Chem. Phys., 108, 6378; 109, 3222. 実験は、Hallidy, L. A., and Topp, M. R., 1978, J. Phys. Chem. 82, 2415; Cichos, F., Willert, A., Rempel, U., and Borczyskowski, C. von, 1997, J. Phys. Chem. A, 101, 8179; K. Nishiyama and T. Okada, J. Phys. Chem. A, **102**, 9729 (1998); Sirota., H., and Castner., Jr., E. W., 2000, J. Chem. Phys. 112, 2367. 計算機シミュレーションもたくさんある。Skaf, M. S., and Ladanyi, B. M., 1995, J. Mol. Structure, 335, 181; 1996, J. Phys. Chem., 100, 18258; Day, T. J. F., and Patey, G. N., 1997 J. Chem. Phys., 106, 2782; 1999, J. Chem. Phys., 110, 10937. Laria, D., and Skaf, M. S., 1999, J. Chem. Phys., 111, 300.
10. 非線形分光は、何年か前の液体夏の学校でも取り上げられている。最近、実験とシミュレーションに大きな進展があった。シミュレーションについては、名大の斉藤さんが分子動力学の計算に成功している。それらは、ページ数とか分からないので、ここでは谷村さんの古い文献を挙げておく。Y. Tanimura and S. Mukamel, Phys. Rev. E, 47, (1993) 118; J. Chem. Phys. 99, (1993) 9496.
11. MCTの分子液体への拡張は、S.-H. Chong and F. Hirata, Phys. Rev. E, **57**, (1998) 1691 が最初でその後、山口さんが大量に論文を書いておられる。例えば、T. Yamaguchi and F. Hirata, J. Chem. Phys., **117**, (2002) 2216. 後は直接本人に聞いて下さい。
12. MCTの非平衡系の拡張は、K. Miyazaki and D. R. Reichman, Phys. Rev. E, 66, (2002) 050501.

## §2-2 残された問題と展望

1. 溶媒和ダイナミックスの非線形効果は、私が以前より研究していた。  
Yoshimori, A., 1996, J. Chem. Phys., 105, 5971.  
その後、スペクトルの幅について、阪大の西山さんが実験で初めて非線形効果をとらえた。  
K. Nishiyama, Y. Asano, N. Hashimoto, and T. Okada, J. Mol. Liquids **65/66** (1995) 41;  
K. Nishiyama and T. Okada: J. Phys. Chem. A **101** (1997) 5729; **102** (1998) 9729.
2. 非平衡現象の階層性は、例えば、D. Zubarev, V. Morozov, and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Akademie Verlag, Berlin, 1996), Vol. I, pp. 90-96 に詳しい説明が載っている。

### §3 線形ランジュバン方程式

1. ブラウン運動については、(a) 「非平衡系の統計力学」北原和夫著(岩波書店)P81-128 が学部学生向きで分かりやすい。(b) 現代物理学講座「統計物理学」戸田盛和、(c) 久保亮五編集(岩波書店)5章、は、古典的な教科書で計算も含め詳しく書いてある。また、歴史的なことについては、(d) 物理One Point 「ブラウン運動」米沢富美子(共立出版)が良い。
2. von Hove関数は、§2-1の文献3のP215からP230まで、わりと詳しく書いてある。de Gennes narrowingもP227に書いてある。直接相関関数については、P107-110に定義から説明してある。

### §4 森理論

1. 森理論は、森先生自身の論文(a) H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965) を読むことを薦めるが、日本語が良い人は、(b) 藤坂博一: 「非平衡系の統計力学」(産業図書、1998)P67-80、(c) 宗像豊哲: 「物理統計学」(朝倉、1996)P183-190、などを挙げておく。特に(c)は、古典力学に限らず一般的に導いている。また、§2-1の文献3も、P303-329に液体の場合も含めて書いてある。さらに、「物性研究」8月号(vol. 80, no. 5)に私がした森先生のインタビューが載る予定なので、参考にして欲しい。

#### §4-2 リュービル演算子

1. リュービル演算子も文献は多い。 $X(t) = e^{iLt} X(0)$ の証明は、§3の文献1(a)のP171-172にその本質的な部分がある。

#### §5-1 一般論

1. §5-1は、ほとんどオリジナルだ。この部分は、森理論を解説しているどの文献にも載っていない。§4の文献1(b)に似たような問題意識があるが、全体の流れが違う。しかし、厳密に議論をするめようとすると、やらせでない仮定がどうしても必要なことを分かって欲しい。

### §6 溶媒和ダイナミックスへの応用

1. Bagchiらの理論を勉強するのは、A. Chandra and B. Bagchi, J. Chem. Phys. **91**, 1829 (1989) が最も良いと思う。私のレビュー(§2-1文献5(b))も詳しく解説している。
2. 溶媒和ダイナミックスで実験やシミュレーションと理論を比較したBagchiらの研究は、ACNが§2-1文献7(a)、水が§2-1文献7(b)、Stockmayer液体が、Roy, S. and Bagchi, B., 1993, J. Chem. Phys., 99, 1310.  
メタノールがRoy, S. and Bagchi, B., J. Chem. Phys., 1993, 99, 9938; 1994, 101, 4150.