

水が奇妙な熱力学的振る舞いをする根源的起因の解明

琉大理 安富 允

Abstract

水は、大多数の通常の液体には見られない、様々な奇妙な熱力学的性質を持っている。その代表として、(a) 水の密度はなぜ 4°C で最大になるのか、(b) 氷の結晶はなぜ多様な構造を取るのか、(c) 等温圧縮率の奇妙な振る舞い、等を挙げることができる。現在では、これらの性質は、数値シミュレーションによって、高い精度で再現できるようになったが、その背後にある物理は、何世紀にもわたる世界中の大勢の研究者の努力にも関わらず解明できずにいた。しかし、我々は、(a) を引き起こす物理的機構を解明し、(b) の解明に繋がる多数の分子間相互作用を発見し、(c) を解明する分子間相互作用の形状を明らかにした。本研究では、他の奇妙な振る舞いの背後にある機構を解明するための数値解析手法を開発し、分子間相互作用の形状と関連づけて謎を解明する。

1. Introduction

水は地球上のあらゆる動植物にとって欠くことのできない物質であり、また、ほとんどの自然現象と深い関わりのある物質である。それにも関わらず、その熱力学的性質については、いまだに未解明の謎が多数残されている。(a) 通常物質は、温度を下げると単調に密度が増すが、水の場合は、冷やすと 4°C までは密度が増すが、それ以下に冷却すると膨張に転ずる。また、(b) 通常物質の結晶構造は単一であるが、氷は多様な結晶構造を取る。さらに、(c) 水の等温圧縮率は温度変化に伴って複雑に変化するなど、その他にも、種々の不思議な性質が知られている。本研究の目的は、これらの謎を水分子間相互作用の形状と関連づけてひとつずつ解明することであり、また、そのための数値解析手法を開発することである。

(a) の **density anomaly** については、何百年も昔から世界中の大勢の科学者によって、その根源的起因を解明するために多大な努力が傾注され、様々な説が提唱されてきた。レントゲン[1]は、水は高密度と低密度の2つの成分で構成されており、その成分比が温度とともに変化することによって **density anomaly** が説明できると提唱した。水を冷やすと水分子の熱運動エネルギーが減少するので、分子間引力に逆らう力が弱まり、高密度成分の低密度成分に対する比率が増し、密度が高くなるであろうことは容易く理解できる。しかし、 4°C 以下で冷却すると、反転して低密度成分が増す理由については何も説明されていない。また、別の説として、水分子は **ice-like network** を形成し、その隙間に単独の水分子が出入りすることによって、**density anomaly** が生じるとする説がある[2]。この場合についても、冷却すると単独分子が **network** の隙間に落ち込んで密度が増すのは理解できるが、 4°C 以下で冷却すると、落ち込んだ分子が何故その隙間から外へ飛び出し、密度を減少させ得るかについては、何も説明されていない。これらの二説以外の他のどの説についても同様であり、**negative thermal expansion** が如何なる機構によって引き起こされるかにつ

いての説明はまったくなされていない。

今日では、これらの様々な熱力学的現象を数値シミュレーションによって、高い精度で再現できるようになったが[3,4]、その背後にある熱力学的機構については、未だに解明されていない。実験結果を数値シミュレーションで正確に再現しただけでは、水の不思議な熱力学的性質の根源的原因を解明したとはいえない。これらの手法では、水分子の形状や電荷分布を模した現実に近い相互作用をする水分子モデルが使用されており、それらの有限個の分子集団に対する数値シミュレーションがなされている。しかし、この方法では、水分子がもつ種々雑多な性質がモデルに取り込まれているために、その中のどの性質が根源的であるかについては、反って不鮮明になるだけである。また、限られた数の分子集団の振る舞いに生じた粒子分布のばらつきにどのような物理的意味があるかは必ずしも明快とはいえない。

物質の熱力学的性質は、その物質を構成している分子間相互作用が解明されれば、熱力学と統計力学を用いて導き出すことができる。水の不思議な性質の背後にある物理を解明するためには、水分子が持つ種々雑多な性質の中から、本質的でないと思われる性質は除外し、根源的であると思われる効果のみを取り込んだモデルを構築する必要がある。このような目的で考案されたモデルを **simplified model** あるは **core-softened model** といい、様々なモデルが提案されている[5,6]。これまでの方法では、様々な形状の球対称分子間相互作用に対して、数値シミュレーションを実行するというやり方がなされており、**density anomaly** の実験結果を定性的に再現する様々な形状の球対称相互作用が報告されている。しかし、定量的比較は全くなされておらず、現象の背後にある熱力学的機構や、相互作用の形状が如何なる効果をもたらしているかについてはほとんど何も解明されていない。

2. 本研究の特色

本研究では、数値シミュレーションを必要としない **Self-Consistent Ornstein-Zernike Approximation (SCOZA)** を使う[7-10]。SCOZA は液体の熱力学的性質を高い精度で再現できる理論として良く知られており、水の奇妙な熱力学的振る舞いを生み出す物理的機構を解明する方法として最適といえる。SCOZA では、分子間力として **hard-core repulsion** と **tail** からなる球対称相互作用を考える。**Tail** として、べき級数型関数[8]あるいは **Yukawa** 型関数[7,9,10]を用いれば、解析解が存在するので、モンテカルロ法や分子動力学法に比べると大量の計算を効率よく短時間で処理することができるという利点がある。また、任意の滑らかな相互作用は、この2種類の関数で高い精度で近似できるので、様々な形状の相互作用を扱うことができる。本研究ではもっぱら **Yukawa** 型関数を使う。任意の滑らかな関数を、**Yukawa terms** で近似する場合、項数を増やせば近似の精度は高くなるが、従来の方法だと **fitting parameters** を決定するだけで数年から数十年を要するので実用的ではなかったが[7,8]、我々はそれを僅か数分で決定できる新しい **fitting** 方法を発見し、この手法を使って、同一の状態方程式を満たす分子間相互作用が多数存在することを発見した[8-10]。こ

これは、氷の結晶構造の多様性の謎を解明する上で重要である。また、**density anomaly** については、冷却に伴って、4℃以上では密度増加を引き起こすが、それ以下では膨張に転じさせる熱力学的機構を分子間相互作用の形状と関連づけて解明した[10]。また、分子間相互作用の形状と等温圧縮率との関係を明らかにし、圧縮率の温度変化に対する不思議な振る舞いの謎を解明しつつある[11,12]。我々の研究成果は、様々な分野の国際会議から高い関心が寄せられている。特に、“4th International Conference on Nanotek & Expo during December 01-03, 2014 at San Francisco, USA”で行った招待講演に対しては、「優れた研究である」という趣旨の賞状を授かった。それには、⁶⁰C の発見でノーベル賞を受賞した **Sir Harold Kroto** のサインが記されている。また、講演 **video** は **web** 上で公開される予定である。水がもつ奇妙な熱力学的性質について、水分子間相互作用の形状と関連付けて、その背後にある物理的機構を解明したのは我々が唯一であり[9,10]、これは本研究の学術的な特色・独創的な点であり、また、他の未解明な謎も同様にして解明できるはずであり、従来の他の手法では成し得ない大きな意義といえる。本研究では、水に関する残された多くの謎をひとつずつ解明するために、数値解析手法の効率化を図り、それを使って水分子間相互作用の形状と関連づけて、水の奇妙な振る舞いの根源的原因を明らかにしていく。水を4℃以下でさらに冷却すると膨張から、再び収縮に転ずることが知られているが、その機構および圧縮率の謎について解明する予定である。本研究の成果については、“**International Nanotechnology Conference & Expo, April 4-6, 2016 at Baltimore, USA**”で招待講演を行う予定であり、国際的に高い関心が寄せられている。

参考文献

- [1] W.C. Rontgen, :Ueber die Constitution des flussigen Wassers. Ann. Phys., **281**, 91-97 (1892)
- [2] O.Ya. Samoilov, :A new approach to the study of hydrogen of ions in aqueous solutions. Discuss. Faraday Soc., **24**, 141-146 (1957)
- [3] J. L. F. Abascal, C. Vega, J. Chem. Phys., **123**, 234505 (2005)
- [4] J. Russo, H. Tanaka, Nat. Commun., (2014) DOI: 10.1038/ncomms4556
- [5] A. B. De. Oliveira, P. A. Netz, M. C. Barbosa, EPL, **85**, 36001 (2009)
- [6] G. Malescio, S. Prestipino, F. Saija, Mol. Phys., **109**, 2837-2844 (2011)
- [7] D. Pini, G. Stell, N. B. Wilding, Mol. Phys., **95**, 483-494 (1998)
- [8] M. Yasutomi, J. Chem. Phys., **133**, 154115 (2010)
- [9] M. Yasutomi, Front. Phys., (2014) doi: 10.3389/ fphy. 2014. 00064
- [10] M. Yasutomi, Front. Phys., (2015) doi: 10.3389/ fphy. 2015. 00008
- [11] M. Yasutomi, 4th International Conference on Nanotek & Expo, 2014, San Francisco, USA
- [12] M. Yasutomi, 5th Annual World Congress of Advanced Materials-2015, Chongqing, China.