



相転移に伴う臨界ゆらぎに着目して 水の比熱を解釈する新たな枠組み構築の試み

梶原行夫 (広島大学)

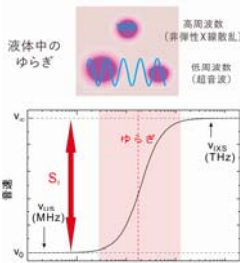
経緯と目的

- ✓ 常温常圧付近の水の様々な熱力学異常を説明するモデルとして**液体-液体相転移(LLT)シナリオ**が有力視されている
 - ✓ 最近の我々の「動的ゆらぎ」測定により、**LLT臨界ゆらぎ**について以下のことが明らかとなった
 - ①**存在検証**、②**定積比熱との温度圧力変化の連動性**、③**影響は実は全温度圧力領域に広がっている**
 - ✓ 液体-気体相転移(LGT)臨界ゆらぎが比熱を増大させることは、相転移論(統計力学)で確立した事実
- 臨界ゆらぎに着目することで、水だけではなく**液体の比熱/熱力学をユニバーサルに理解する新たな枠組みの構築**を目指す

水のLLTシナリオ^{1,2}

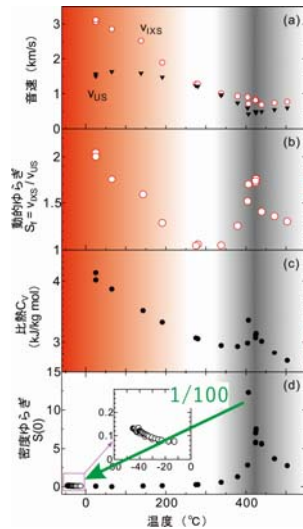
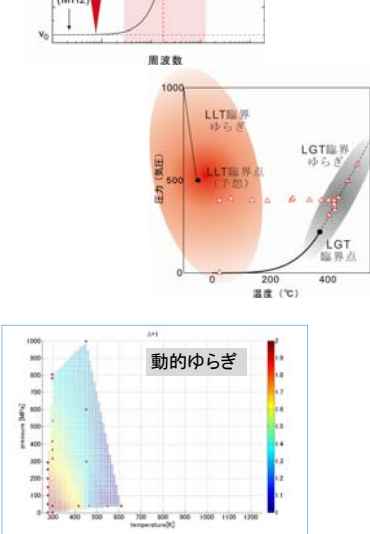
- ✓ 実は水には2つの相(低密度相、高密度相)が存在する
- ✓ 過冷却域で一次相転移(LLT)を起こす
- ✓ 常温常圧付近の水は、このLLTの超臨界領域に位置し、臨界ゆらぎの影響を受けることで通常とは異なる熱力学物性を示す
- ✓ 過冷却域の実験は不可能なため、LLTの存在は検証されてない

水の「動的ゆらぎ」測定³



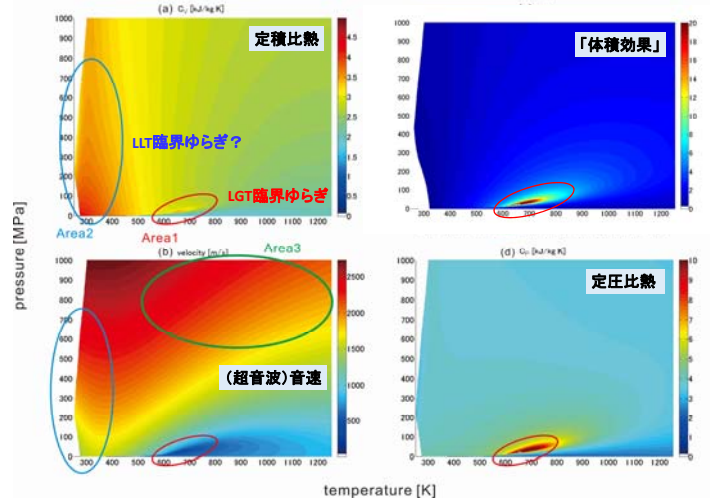
原理: 音波を利用

- ✓ 物質中になんらかの「ゆらぎ」が存在すると、音速に周波数依存性が表れる
- ✓ 十分速い/遅い周波数の音速測定を併用することで、この「動的ゆらぎ」の強度を抽出することができる



運動

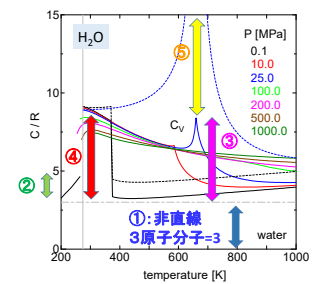
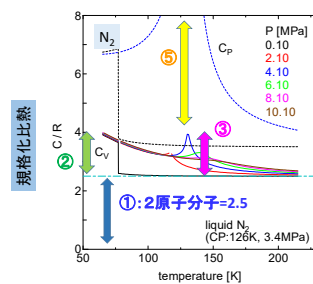
IAPWS-95⁴による 水の熱力学量の温度圧力依存性



今回の枠組み & 水および窒素への適用

部位	粒子内	粒子間
比熱の起源	① 粒子構造の自由度	② 粒子間相互作用 (ポテンシャルエネルギー) ③ 液体-気体相転移 ④ 液体-液体相転移 ⑤ 体積効果
特定方法	計算 分光測定	(密度・温度でスケール) 動的ゆらぎ測定 / 密度ゆらぎ測定 状態図
気体	→	→
液体	→	→
固体	→	→

体積効果:
$$\frac{C_p - C_v}{R} = VT \frac{\alpha_p^2}{\beta_T}$$

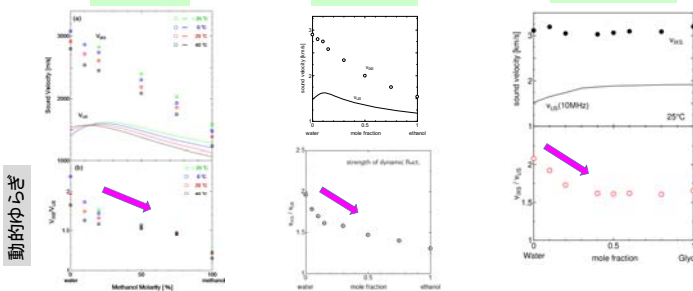


水-アルコール混合系の「動的ゆらぎ」測定

メタノール

エタノール

グリセロール



- ✓ アルコールを混ぜると、徐々に水自体の「ゆらぎ」が解消されていく
- ⇨ 従来の認識: アルコールと水は特殊な混ざり方をする

まとめ

- ✓ 水の比熱は、2つの相転移(LGT, LLT)の臨界ゆらぎの影響を考慮することで定性的には解釈可能
- ✓ ゆらぎに着目することで、水溶液系の熱力学物性にも統一的理解の道筋が



文献

- [1] 三島、高圧力の科学と技術2007, 17, 352
- [2] P. Gallo et al., Chem. Rev. 2016, 116, 7463
- [3] Y. Kajihara et al., Phys. Rev. Research 2023, 5, 013120
- [4] W. Wagner et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 2002, 31, 387-535

共同実験者

乾雅祝(広島大)、松田和博(熊本大)、筒井智嗣、石川大介(JASRI)、アルフレッド・バロン(RIKEN/JASRI)