

# 液体水－アルコール混合系の熱力学異常：再考

(広大院総合科) 梶原行夫\*

## 1. はじめに

水やアルコールは日常でも最もありふれた液体である。ただ、この両者を混ぜるといくつかの異常が熱力学量に現れることが古くから知られている。少なくとも1960年代には代表的なレビューが発行されており、その時代に既に問題が広く認識されていたことがわかる。しかしながらそれから半世紀も立つのに、この異常のメカニズムが解明されたとは言い難い状態にある。正直言って（不遜な言い方かも知れないが）、「こんなありふれた液体なのに？」、「分子が2種類しかないという単純な系なのに？」との感想が湧いてくる。「実は既存のモデルは根本的なところになにか間違いがあるのでは？」、と考えることもなる。

我々は元々いわゆる「液体金属」を研究していた物理屋であり、水－アルコール混合系の専門家ではない。ただ近年は（液体の）水の熱力学異常を解明するために、テルルやセレンと言った液体金属／半導体との共通点に着目し、液体の普遍的なモノの見方の確立を目指している。このような門外漢の利点は、業界の主流に惑わされずに、ゼロベースで物事を見つめることができる点にあると信じている。そのような人間が水－アルコール混合系を眺めてみると、従来のモデルには暗黙の前提である「仮定」が存在し、実はその仮定が正しくないことに気づく。この問題点を修正するだけで、本系の異常はシンプルな解釈が可能になる。

本講演では、水－アルコール混合系を始めとして、いくつか関連した系の我々の実験結果を示すことで、従来とは異なる視点を提供したい。その中では、非弾性X線散乱（IXS）という、1990年代から登場した第3世代放射光施設で初めて可能になった実験手法の威力が大きい。本系だけではなく、水溶液系などの熱力学の理解について、再考を促す契機になれば幸いである。

## 2. 研究背景

水－アルコール混合系はいくつかの熱力学異常を示す。最も顕著なのは超音波音速  $v_{US}$  の組成依存性で、あるアルコール濃度（エタノールで約15モル%、メタノールではやや温度依存して10-30モル%付近）で極大を示す（図1(a)参照）。密度の組成依存性がほぼ直線的（緩やかに上に凸、水リッチ組成4℃付近を除く）で、大きな異常が見られないにもかかわらず、である。異常の原因については、両者の特殊な混合様式によるものと広く認識されているようである<sup>1)</sup>。あるいは固体結晶に見られるクラスレート構造との関連<sup>2)</sup>

や、水和という言葉を用いた議論も数多くなされてきた。近年では、シミュレーション手法や量子ビーム（放射光、中性子）手法の発達により、クラスターなど高次の構造も導出できるようになってきた<sup>3,4)</sup>。しかしながら結局、それらの混合様式／構造と熱力学異常との関係は直接議論されておらず、異常のメカニズムの解明には至っていない。

一方、水単体にも様々な熱力学異常が存在することは、研究者のみならず一般の人にもよく知られている。密度の温度依存性が4℃で極大を示す、固体よりも液体の方が密度が高い、 $v_{US}$  が温度上昇と共に上昇する、などなど。1990年代に提唱された液体－液体臨界点仮説<sup>5)</sup>は、様々な異常を包括的に説明できる有力な説として広く認知され、期待もされていると思われるが、20年以上立っても直接的な実験証拠は得られておらず、仮説の域は出ていない。ただ重要な問題点は、この水自身の異常は、果たして混合系ではどう振る舞うのか？と言った素朴な疑問が、ほとんど議論の遡上に上がらないことにある。

また別の素朴なアイデアとして、熱力学異常を理解すべきであれば、構造などの間接的なデータではなく、もっと直接的なデータを議論に用いるのが筋なはずである。超音波音速に異常が見られるのであれば、別の手法（もちろん超音波と同値ではない手法）で音速を測ってみるのもよい。実はIXSを用いると音速を見積もることができる。液体の水については、測定手法によって音速に2倍以上の大きな相違が存在し、「速い音速」問題として一時期大きな論争となっていた<sup>6)</sup>が、現在は「緩和現象」による音速の分散という解釈で決着を見ている。ただ一番素朴な疑問「なぜそんな大きな緩和強度を持った緩和現象が存在するのか？」については、全く議論されていないのが実情である。

ともすれば断片的に思える上記の背景を丁寧に結びつけていくと、水－アルコール混合系の熱力学異常について解が見えてくる。我々はこのような背景の元に研究を行った。

## 2. 実験方法

我々は、水－アルコール混合系を対象として、超音波測定あるいは非弾性X線散乱測定を行った。測定対象のアルコールとしては、1価のエタノール、メタノール、あるいは3価のグリセロールを取り上げた。

超音波測定については、通常のパルス・エコー方式で、反射条件での測定となっている。装置については、高温液体金属用の測定装置<sup>7)</sup>を改造し、液体冷媒フ

リーの冷凍機 (Twinbird SC-UE15R) を取り付け、液体水-アルコール混合系のほぼ全温度領域 (-120°C から +100°C) をカバーできるようになっている。超音波の周波数は10MHz である。

IXS 測定については、兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 の BL35XU で行った。エネルギー分解能は約 1.5meV であり、基本的に THz 帯でのダイナミクスが測定できる。得られた動的構造因子をモデル関数でフィットすることによって、音波モード (縦波、横波) の分散関係を得ることができる。縦波モードの分散関係から音速を見積もることができるが、この音速は THz 帯に対応したものであり、必ずしも MHz 帯の超音波速度とは一致しない。常温常圧付近の水では 2 倍<sup>6)</sup>、超臨界流体水銀では 3 倍<sup>8)</sup> も異なることもあるが、この点が重要なポイントとなる。

### 3. 実験結果と議論

図 1 (a) に水-エタノール混合系の超音波測定および IXS 測定で得られた音速  $v_{US}$ ,  $v_{IXS}$  を示す。 $v_{US}$  がエタノールモル濃度 15% 程度で極大を持つものに対して、 $v_{IXS}$  は組成に対してほぼ単調な変化、しかもはるかに大きな値を示している。水で結論づけられているように、この 2 つの音速の違いを理解するためには、図 2 に示すような周波数 (あるいは波数) 依存の音速を考える必要がある。超音波の周波数は 10MHz であり、IXS は THz である。これらの音速に違いがあると言うことは、それらの周波数の間に特徴的な緩和時間  $\tau_\alpha$  を持った緩和現象が存在することを意味する。ここで 2 つの音速の比  $v_{IXS}/v_{US}$  は、その緩和強度の良い指標となる。図 1 (b) にこの比を示すが、水単体で最大、アルコール濃度と共に徐々に減少していることがわか

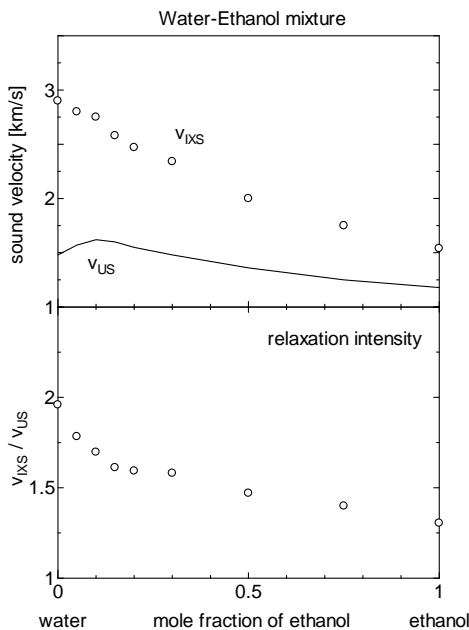


図1. 水-エタノール混合系の、(上図)超音波音速および IXS 音速。(下図)両音速の比

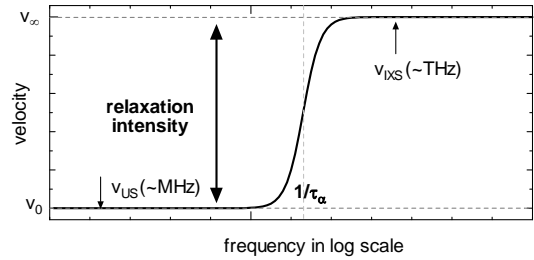


図2. 音速の周波数依存性と緩和強度

る。つまり超音波音速は緩和によって減速し、その減速度合い (強度) は水が一番大きい。端的に言うと、超音波音速の異常は混合状態の特殊性ではなく、水自身の異常でした、となる。この解釈はエタノールだけではなく、メタノールあるいはグリセロールに対する混合系についても成り立つ普遍的な解釈となっている。

では、水自身の大きな緩和現象の起源はなにか? との疑問も湧いてくるかと思うが、これについては、水の広い温度圧力範囲の測定を行い、過冷却下に存在するとされている液体-液体臨界点の影響によって、系にゆらぎがあるとの結果を得ている。つまり水単体の状態で既に、低密度相と高密度相の混合状態となっているのである<sup>9)</sup>。

### 4. まとめ

今回水-アルコール混合系の熱力学異常について、「実は水自身が異常の原因でした」という、非常にシンプルな解釈を提案した。従来のモデルは混ぜる前の両物質 (水、アルコール) が「均質な」状態にあることを暗黙の前提としているが、実はこれは正しくないことになる。実はこういったアイデアは、我々が全く初めて提唱したモノではなく、一部の研究者は早い段階からここに問題があることに着目していた<sup>10)</sup>。ただ当時はそれを立証する実験的証拠がなく、時代とともに消えて言ったものと思われる。今回の我々の実験データは、非常にクリアにこの証拠を提供できたと思っているが、本概要の読者の方はどうお考えになるだろうか? 興味を持っていただけたなら、是非当日の講演に来ていただき、いろいろ議論していただければと思っている。

### 参考文献

- 1) F. Franks *et al.*, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **20**, 1 (1966).
- 2) D. N. Glew, *Nature*, **185**, 698 (1962).
- 3) L. Dougan *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 6456 (2004) and references therein.
- 4) T. Takamuku *et al.*, *J. Mol. Liq.* **119**, 133 (2005)
- 5) 日本語の解説として、三島修、*高圧力の科学と技術* **17**, 352 (2007)
- 6) G. Ruocco *et al.*, *Condes. Mat. Phys.* **11**, 29 (2008)
- 7) Y. Tsuchiya *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.* **353**, 3000 (2007)
- 8) D. Ishikawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097801 (2004)
- 9) 梶原行夫、*高圧力の科学と技術* **26**, 288 (2016)
- 10) O. Conde *et al.*, *J. Chem. Phys.* **76**, 3747 (1982)