

模擬講義

液体の物理学 ～実はとっても不思議な液体、水～



物理科学概論(2024年度)

液体とガラスの物理学

水(広島大銘水)

牛乳(ミルククラウン)

梶原行夫

1

大学生1年生向け授業「物理科学概論」を元に

「物理学」ですが、
基本的に式は使いま
せん。「概念」を理
解することが重要

広島大学 先進理工系科学研究科／総合科学部
梶原行夫



液体の代表例：水

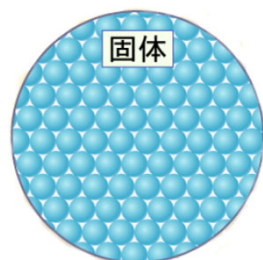


氷が水に浮かんでいる

これって、よく考えると不思議
じゃないですか？

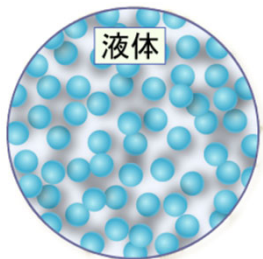
氷（**固体H₂O**）の方が、水（**液体H₂O**）よりも軽い（**密度が小さい**）

原子分子レベルで見ると、、、



固体（結晶）：分子が密に詰まってて（規則的／周期的に並んでいて）、**密度が大きい**

密度を比較すると



液体：分子の並びは乱雑で、**固体ほど密度は大きくなる**らない

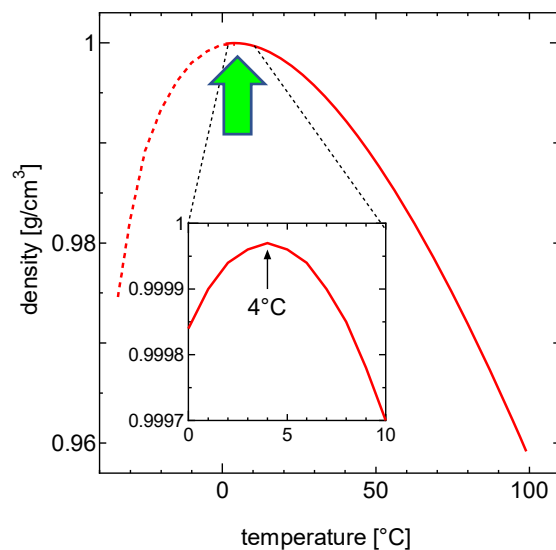
固体の方が液体より密度が小さいことをどう理解すればよいのか？



「異常液体」水

- 実はこれ以外にも、液体の水は不思議な熱力学的性質をいくつも示す

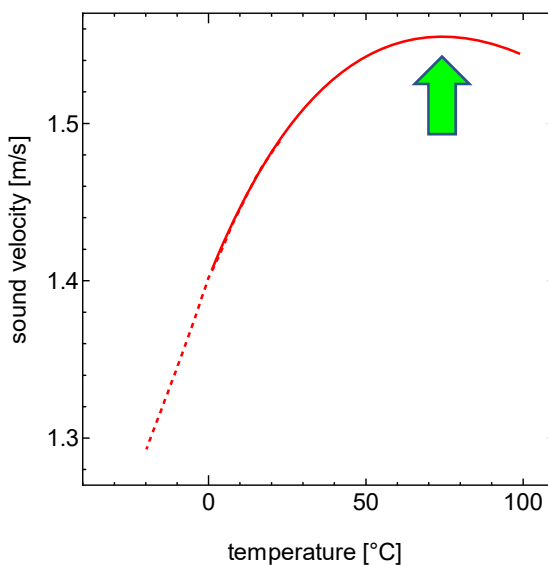
密度



- ✓ 4°Cで極大

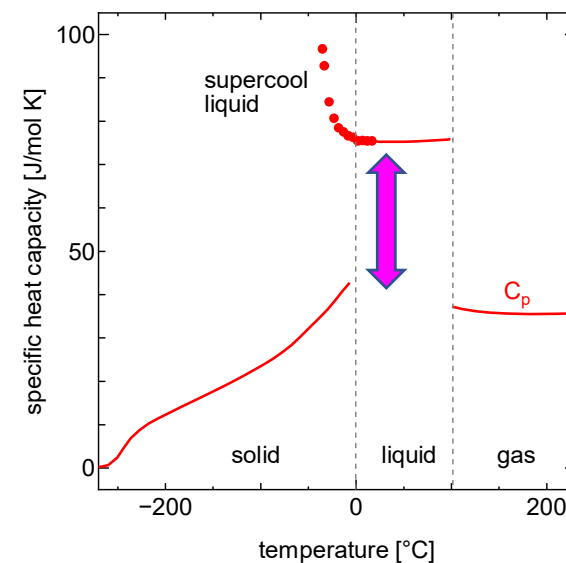
[「4°Cで密度極大」を示す
“kitchen experiment”
by 三島修 & 鈴木芳治](#)

音速



- ✓ 75°Cで極大

比熱



- ✓ 比熱の値が非常に大きい（他の液体と比較して。固体、気体と比較しても）
- ✓ 過冷却域（0度以下）で急激に増大



「液体の物理学」：講義の内容

- 液体の水の不思議
 - ✓ 「異常液体」水

- 基礎知識：液体は物理学としてどのように理解されるのか？
 - ✓ 物質の3態（相） = {固体、**液体**、気体} と原子／分子描像
 - ✓ 相転移と相図
 - ✓ 液体－気体相転移に伴う「臨界密度ゆらぎ」

- 研究トピックス：液体の水の不思議
 - ✓ 液体－液体相転移仮説
 - ✓ 液体－液体相転移に伴う「臨界ゆらぎ」

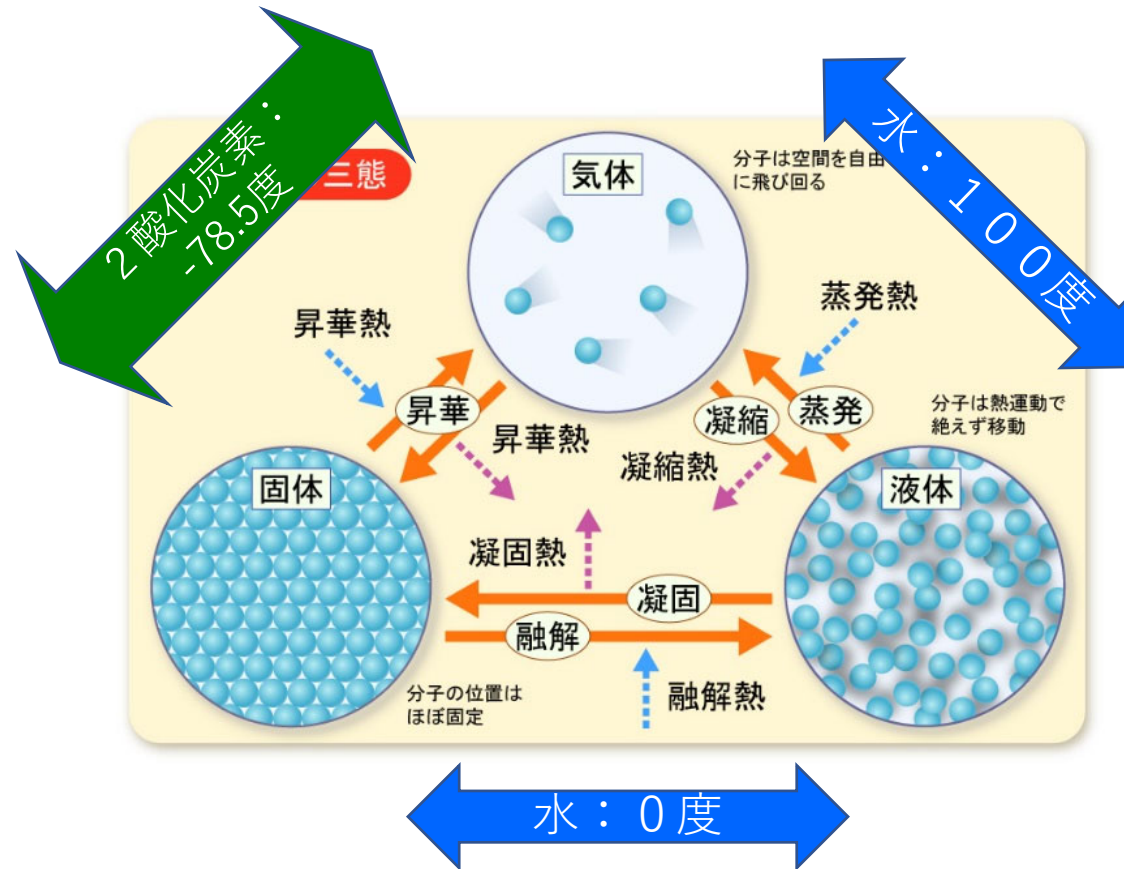
- まとめとメッセージ



「液体」は物理学としてどのように理解されるのか？



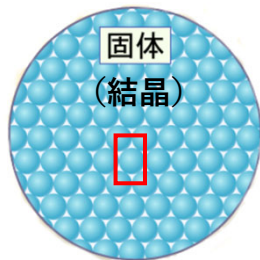
物質の3態（相）：固体、液体、気体



各相の物理学としての取り扱い

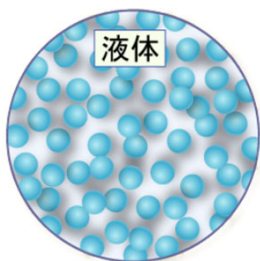
※物理学とは

マクロな物性 (密度、比熱、粘弾性率、音速、etc) を
ミクロな観点 (原子・分子描像) から説明する



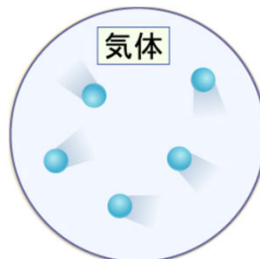
粒子 (原子・分子) は規則正しく、周期的に並んでいる

→ 単位格子 × 周期性、逆格子空間



それぞれの粒子はお互い強く相互作用している (独立ではない)
 かといって、周期的ではない

→ **どう取り扱うべき？**

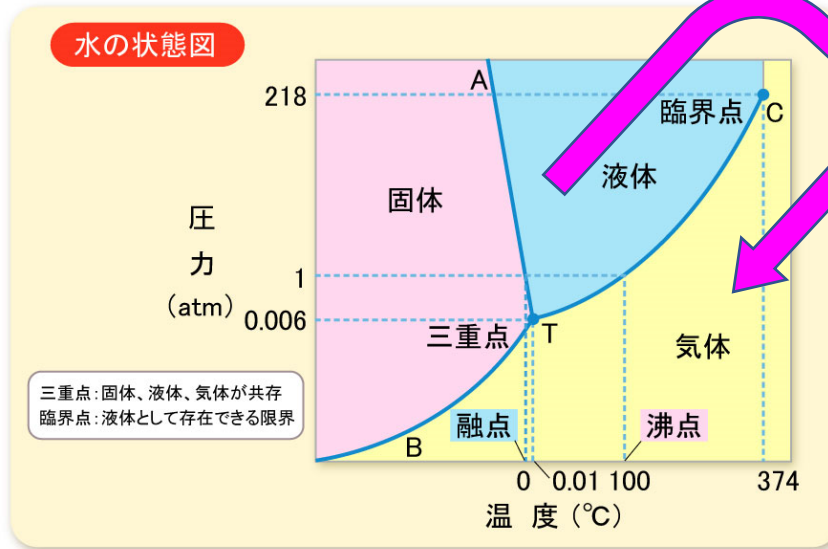


各々 (ほぼ) 独立な粒子

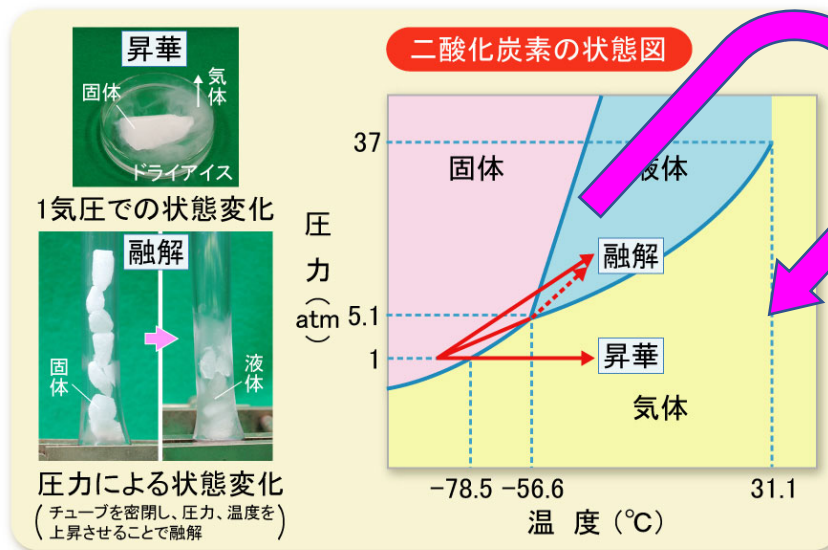
→ N_A 個 (アボガドロ数 $\sim 10^{23}$) の集団



相図 (状態図)



- ✓ 相の変化では、温度だけではなく圧力も重要
- ✓ 温度圧力を変化させた際にどのような相が実現されるか (最安定か) を示したのが、相図



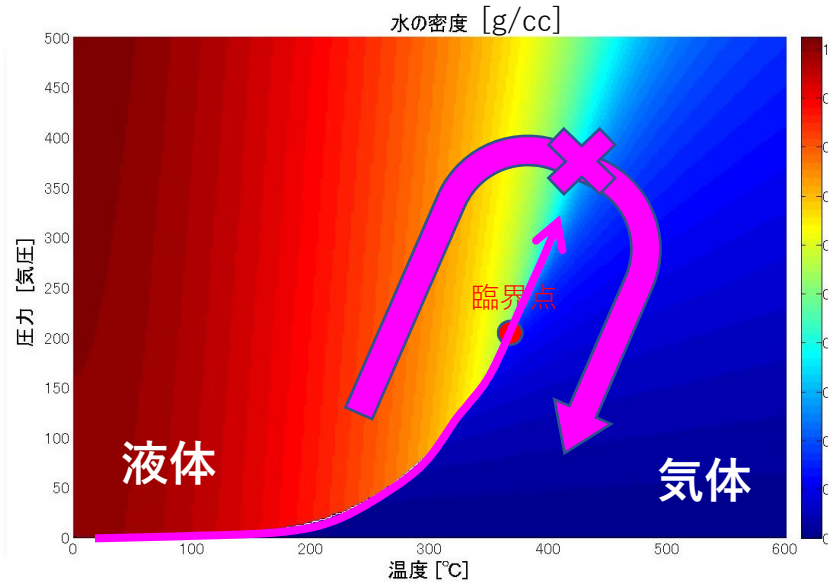
- ✓ 液体/気体の共存曲線には終端 (臨界点) が存在
- ✓ 温度圧力を臨界点を迂回するように変化させると、液体から気体へ連続的に変化させることができる

↓

✓ 実は液体と気体は同じ「相」?



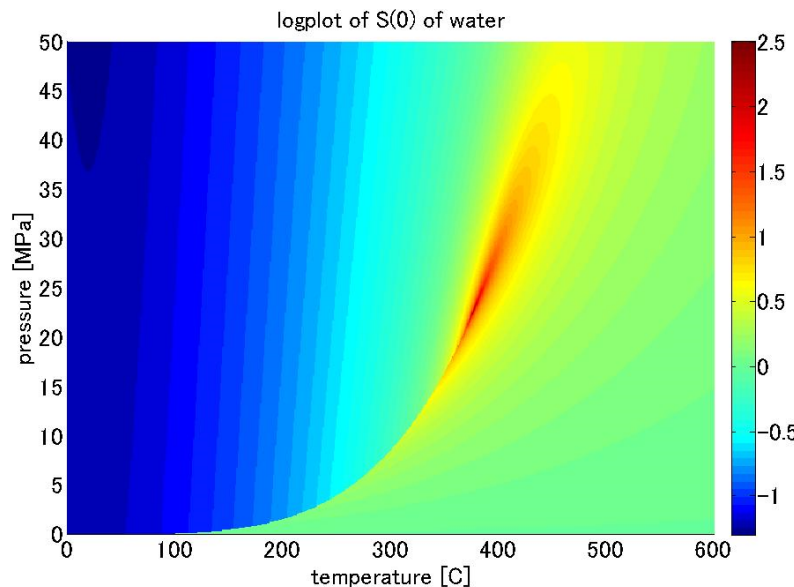
液体と気体の中間状態：超臨界流体



- ✓ 臨界点を迂回して変化させると、高密度の液体から低密度の気体へと連続的に変化（2次相転移）していく
- ✓ 途中段階は、中密度の流体（液体／気体）なのか？

共存線上を温度変化させた場合の変化のビデオ（臨界タンパク光）

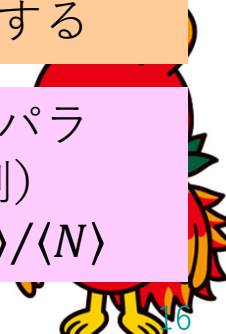
（※ビデオは水ではなく二酸化炭素ですが、本質的な違いはありません）



- ✓ 途中段階は、超臨界流体と呼ばれる特殊な状態
- ✓ かなり大きなクラスターが形成されている（臨界密度ゆらぎ）
- ✓ 光（電磁波）を強く散乱する

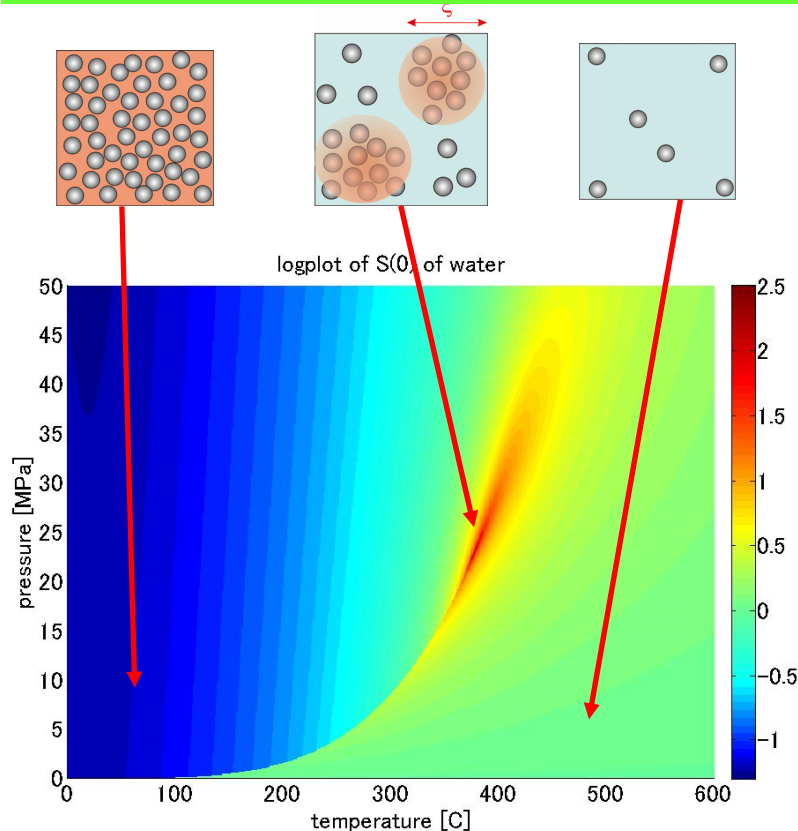
- ✓ 密度ゆらぎの強度を表すパラメータ（圧縮率 κ_T に比例）

$$S(0) = \rho k_B T \kappa_T \propto \langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle$$



液体と気体の中間状態：超臨界流体

- ✓ 途中段階は、**液体と気体の混ぜ物**と理解できる

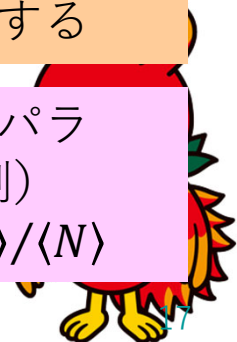


- ✓ 臨界点を迂回して変化させると、**高密度の液体**から**低密度の気体**へと連続的に変化（2次相転移）していく
- ✓ 途中段階は、**中密度の流体**（液体／気体）なのか？

- ✓ 途中段階は、超臨界流体と呼ばれる特殊な状態
- ✓ かなり大きなクラスターが形成されている（臨界密度ゆらぎ）
- ✓ 光（電磁波）を強く散乱する

- ✓ 密度ゆらぎの強度を表すパラメータ（圧縮率 κ_T に比例）

$$S(0) = \rho k_B T \kappa_T \propto \langle (\Delta N)^2 \rangle / \langle N \rangle$$



液体－気体相転移と臨界ゆらぎ

- ✓ 液体と気体は別の「相」である
- ✓ 共存曲線を横切るように温度圧力を変化させることで、液体と気体は不連続に変化する（1次相転移）
- ✓ 共存曲線を迂回することで、連続的に状態を変化させる（2次相転移）ことができるが、途中状態は両相の混ぜ物状態＝臨界ゆらぎ状態になっている（「相」とは呼べない）



液体の基本的知識を踏まえたうえで、
水の不思議に戻ります



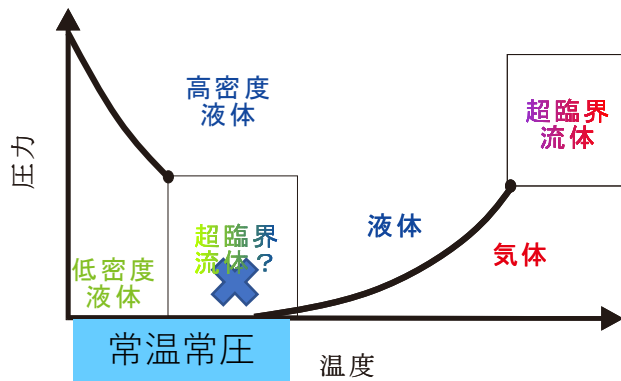
水の不思議の理解：液体－液体相転移（臨界点）仮説



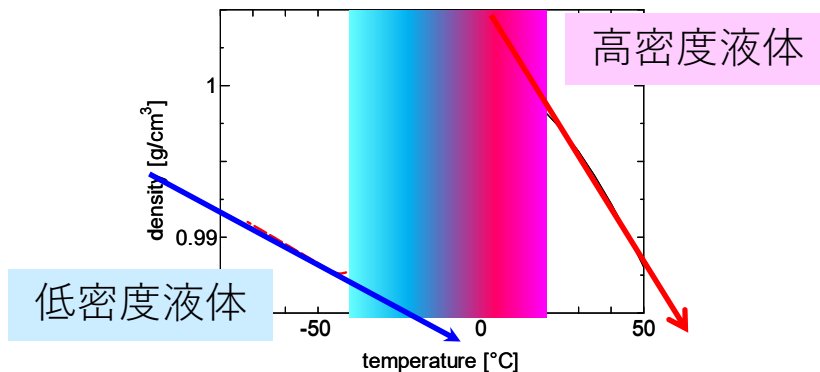
液－液臨界点による「水のお不思議」の解釈
 Explanation of "the Mysteries of Water" by a Liquid-Liquid Critical Point

三島 修
 Osamu MISHIMA

According to the liquid-liquid critical point hypothesis of water, liquid water separates into low- and high-density liquid phases at low temperature and high pressure, and these liquid phases become the known low- and high-density amorphous ices below their glass transition temperatures. An accumulation of experimental and theoretical results seems to support this hypothesis, and this hypothesis may virtually explain "the mysteries of water" including the density maximum at 277 K. Aqueous solutions and the confined water appear to be readily interpreted on the hypothesis. [polymorphism, amorphous ice, liquid-liquid phase transition, second critical point, aqueous solution, phase separation]



「超臨界状態」



1990年代に、シミュレーション屋（アメリカPoole博士）および実験屋（三島博士）によって提唱された仮説

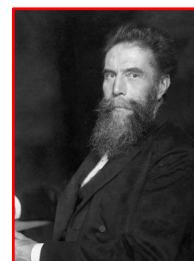
- ✓ 実は液体の水には2つの「相」（高密度液体と低密度液体）がある
- ✓ 2つの相は過冷却域（0度以下）で1次相転移（液体－液体相転移）を起こし、臨界点が存在する
- ✓ 常温常圧付近はこの液体－液体相転移の「超臨界領域」に位置し、この臨界ゆらぎの影響を受けて熱力学物性が様々な異常を示す



液体の水の 2 流体性

VIII. *Ueber die Constitution des flüssigen Wassers;* *von W. C. Röntgen.*

1892年



X線写真で有名な
レントゲン教授
(1901年ノーベル
物理学賞)

VIII. 液体の水の構成について；

W.C.レントゲン著.

初期温度が約 4°Cを超えない場合、冷却によって水の体積が増加するという事実は、以前から知られていた。近年、水の物理的挙動におけるさらなる異常が発見された。

1. グラッソ、バリアーノ、ヴィ・チェンティーニ、レントゲン、シュナイダーの実験から、0度から50度までの温度区間における水の圧縮率は温度の上昇とともに減少するが、調査された他の単純液体の圧縮率は温度の上昇とともに増加する。

2. 圧力による熱膨張係数の変化に関するアマガットの見事な研究により、0~10度、0~30度、0~50度から2500~3000気圧までの水の平均膨張係数は、圧力とともに連続的に増加し、温度が低いほど、また圧力が低いほど、より強く増加するという結果が得られた。一方、エーテル、二硫化炭素、アルコールは逆の挙動を示し、これらの液体の膨張係数は常に圧力の上昇とともに減少する。

3. 著者、ワールブルグとサックスの観察によると、約18度の水の粘度は圧力によって減少する。WarburgとSachsによると、ベンゼン、エーテル、液体炭酸は逆の挙動を示し、これらに限らず、液体の大部分は圧力によって粘性が増すようである。

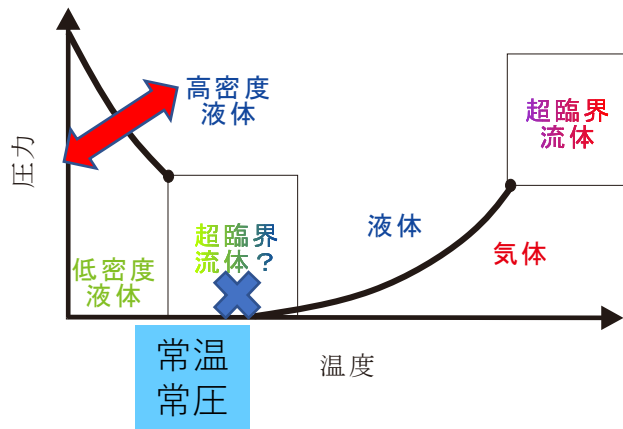
そしてそのような説明は、液体の水が2種類の分子の集合体から構成されているという仮説の中に見出されると私は考えている。最初の種類の分子(氷の性質を持つことから氷分子と呼ぶことにする)は、熱を加えると2番目の種類の分子に変化する。過冷却でない水は、どの温度でも飽和している氷分子の溶液であり、温度が低いほど濃縮されると考える。

✓ 水の熱力学物性の異常がいくつか列挙され、2種類の分子 = 2相の存在を仮定する説を提唱している

翻訳 by 「DeepL」 翻訳ツール



液体－液体相転移仮説をどうやって立証するか？



低密度構造
の固体



高密度構造
の液体



1. 2つの相（高密度液体相と低密度液体層）が不連続に相転移することを観測

不連続相転移は極度の過冷却域（no-man's land）のため、実験不可能

2相の存在立証 by 三島

（※ただし液体ではなくアモルファス固体）

2. 相転移に伴う「臨界ゆらぎ」を観測

到達可能な温度圧力領域では、有意な「密度ゆらぎ」は観測されていなかった

最新鋭の実験技術を用いることで極度の過冷却域に到達 by スウェーデンのNilssonらのグループ（2017年）

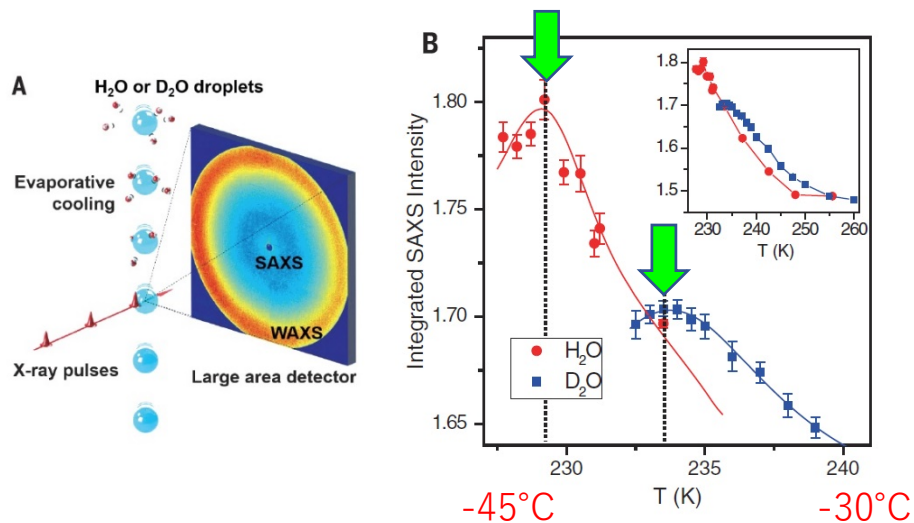


液体－液体相転移に伴う臨界密度ゆらぎを検出する

- ✓ 液体－気体相転移臨界ゆらぎは、臨界タンパク光（光散乱）で可視化することができた
- ✓ 光散乱と同じ原理で、X線小角散乱測定法がある $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$
 Q : 移行運動量, θ : 散乱角, λ : 波長（可視光~500nm, X線~0.2nm）
- ✓ これらの手法では、密度のゆらぎ（濃淡）を検知することが可能

Nilssonら（Science誌、**2017年**）の実験：

- ✓ **最新鋭のX線自由電子レーザー**を用いた小角散乱測定
- ✓ 極度の過冷却状態を実現可能
- ✓ 液体が固まるより速く（ 10^{-15} 秒）測定
- ✓ **密度ゆらぎ強度の極大**



- ✓ 液体－液体相転移の存在立証としては大きな証拠

ただし。

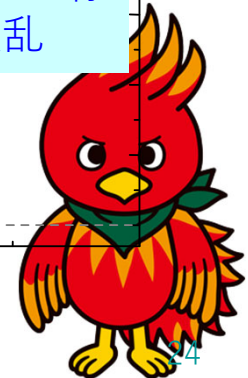
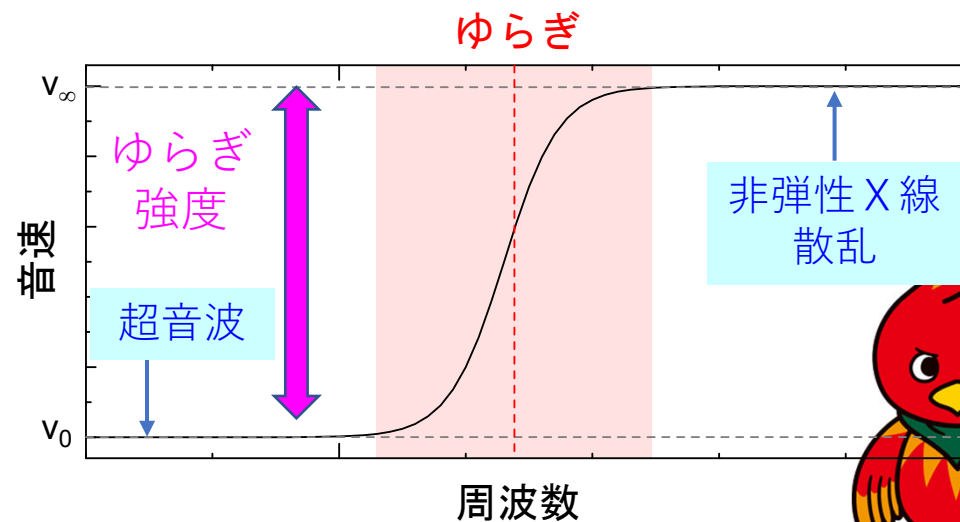
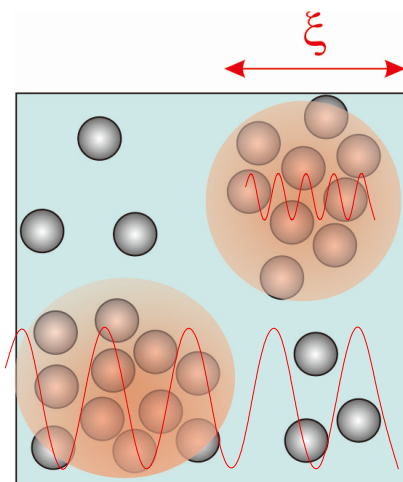
- ✓ 密度ゆらぎが観測されたのは、**過冷却域のみ**
- ✓ **常温常圧付近の熱力学異常との関係はやや不明**



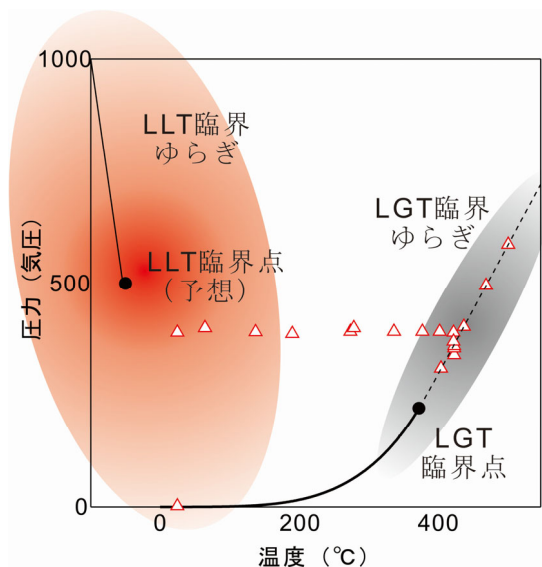
液体－液体相転移に伴う「動的臨界ゆらぎ」を検出する

梶原提案（2008年、2023年）：

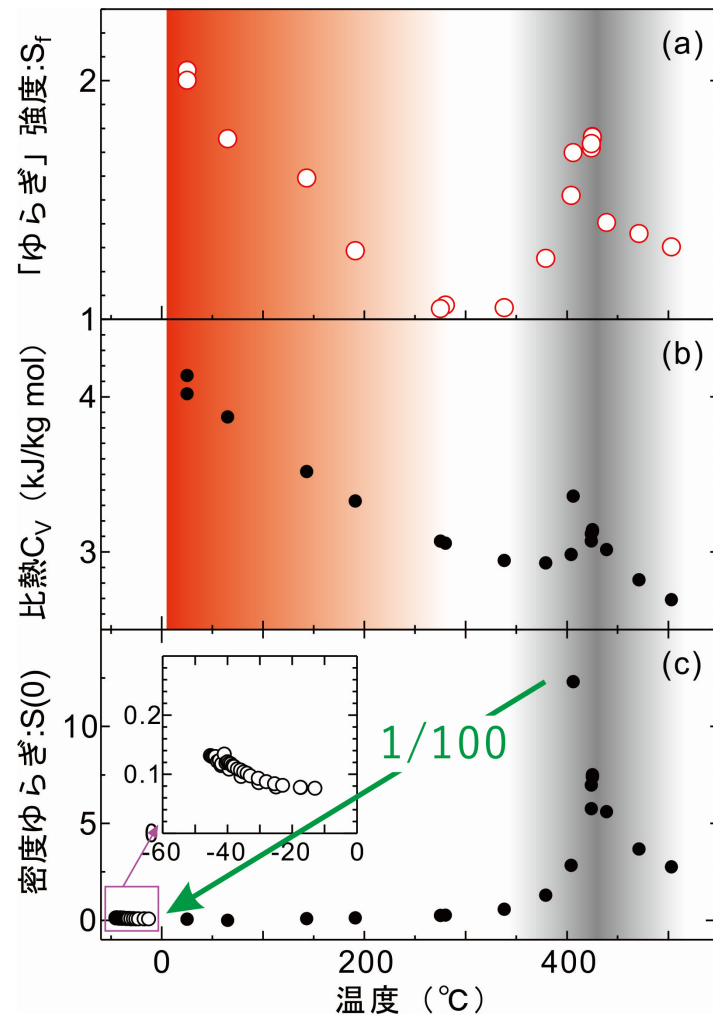
- ✓ **音波（音速の周波数依存性）を利用して**、流体中の「動的なゆらぎ＝粒子の動き状態のゆらぎ」の強度を測定する方法
- ✓ ゆらぎが存在するとき、高周波の音速は変化しないが、低周波の音速のみが低下することを利用
- ✓ アイデア自体は1950年代からあったが、高周波数の測定手法が無かったため実現していなかった。1990年代に**非弾性X線散乱測定手法**が確立され可能になった
- ✓ **単なる密度の濃淡以上のもの**を検知することが可能



動的ゆらぎ測定の結果



- ✓ 動的ゆらぎ強度に顕著な二つの増加：液体－液体相転移 (LLT) および液体－気体相転移 (LGT) 臨界ゆらぎ
- ✓ 比熱 C_V と連動した変化
⇒ 大きな比熱の起源はこの動的ゆらぎ！
- ✓ LLTによる密度ゆらぎ強度は実は非常に小さい



連動

梶原ら (2023年)
広島大学プレスリリース



水の不思議と液体－液体相転移仮説

- 液体の水に **2つの相**（低密度相、高密度相）があると仮定すると、水の不思議はほぼ説明できる
 - ✓ 氷（低密度固体）が液体の水（高密度液体）に浮く
 - ✓ 密度の温度依存性の極大は **2つの相の割合変化**で解釈
 - ✓ 音速の温度依存性の極大は、**臨界ゆらぎによる音速減速**で説明可
 - ✓ 水の比熱が異常に大きいのは、**臨界ゆらぎ**によるもの
- 液体－液体相転移仮説は、完全に立証された訳ではないが、**有力な証拠**がかなり揃ってきている
 - ✓ アモルファス固体に2つの別の相
 - ✓ **密度ゆらぎ強度**の温度依存性の極大
 - ✓ 広範囲の温度圧力領域における**動的ゆらぎ強度**の存在
 - ✓ **動的ゆらぎ強度**と比熱の連動性

✓ **100年来の液体の水の不思議は、現在まさに完全に解明されようとしている現在進行形の研究！**

✓ みなさんも自分がプレーヤー（研究者）になってみませんか？



みなさん長時間の講義おつかれさまでした

素朴な感想、疑問／質問、歓迎します

梶原行夫
(kajihara@hiroshima-u.ac.jp)

大型放射光（X線）施設
SPring-8 @兵庫県



低温高圧液体の
非弾性X線散乱装置

