

岡山大学院自然科学

松本 正和、矢ヶ崎 琢磨、田中 秀樹

**Liquid-liquid coexistence in supercooled liquid water***Okayama Univ. Grad. School of Natural Sci. and Tech.*

M. Matsumoto, T. Yagasaki, and H. Tanaka

計算機シミュレーションによって、実験では到達不可能な深過冷却水の物性が詳しく調べられており、様々な傍証から、過冷却水には2種類の液相が存在することが確実視されている[1]。低密度水は高密度水よりも粘度が2桁以上高く、エントロピーが小さく、より氷に近い性質を持つ。しかし、2相が共存する熱力学条件においても、明確な液液相分離は観測されることがなく、そのことが水の液液転移説に対する根強い疑念を招いた [2]。

最近、我々は、シミュレーション方法を工夫することにより、水がこの熱力学条件で自発的に液液相分離する確証を得た[3]。通常の溶液の相分離と違い、分子拡散を待たずに相分離が進行するため、相界面の移動は速い。また臨界点以上に昇温した時の再混合も極めて短時間に完了する。

液液相転移では、気液相転移のような大きな密度変化も、結晶化相転移のような長距離秩序の形成もおこらないので、2つの液体を識別する方法を知らずにシミュレーション結果を観察しても、2つの液体は容易には見分けられないが、シミュレーションで相界面を再現できたことで、2つの液体を峻別する指標が得られる。(図)

単成分の液体の液液相転移が観測された例はまだ少ない。分子性液体が液液分離したという報告もあるが、分子スケールでの分離機構は未解明であり、本当に分子レベルで相分離しているのか、微結晶化ではないかという疑念を持たれているケースもある。分子スケールでの水の液液界面の自発的形成を再現した今回のシミュレーショ

ンにより、水の物性の理解が進むのみならず、液液相転移現象の理解も飛躍的に進むことを期待する。

1. P.G. Debenedetti, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669 (2003).
2. D.T. Limmer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **135**, 134503 (2011).
3. T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, unpublished data (2013).

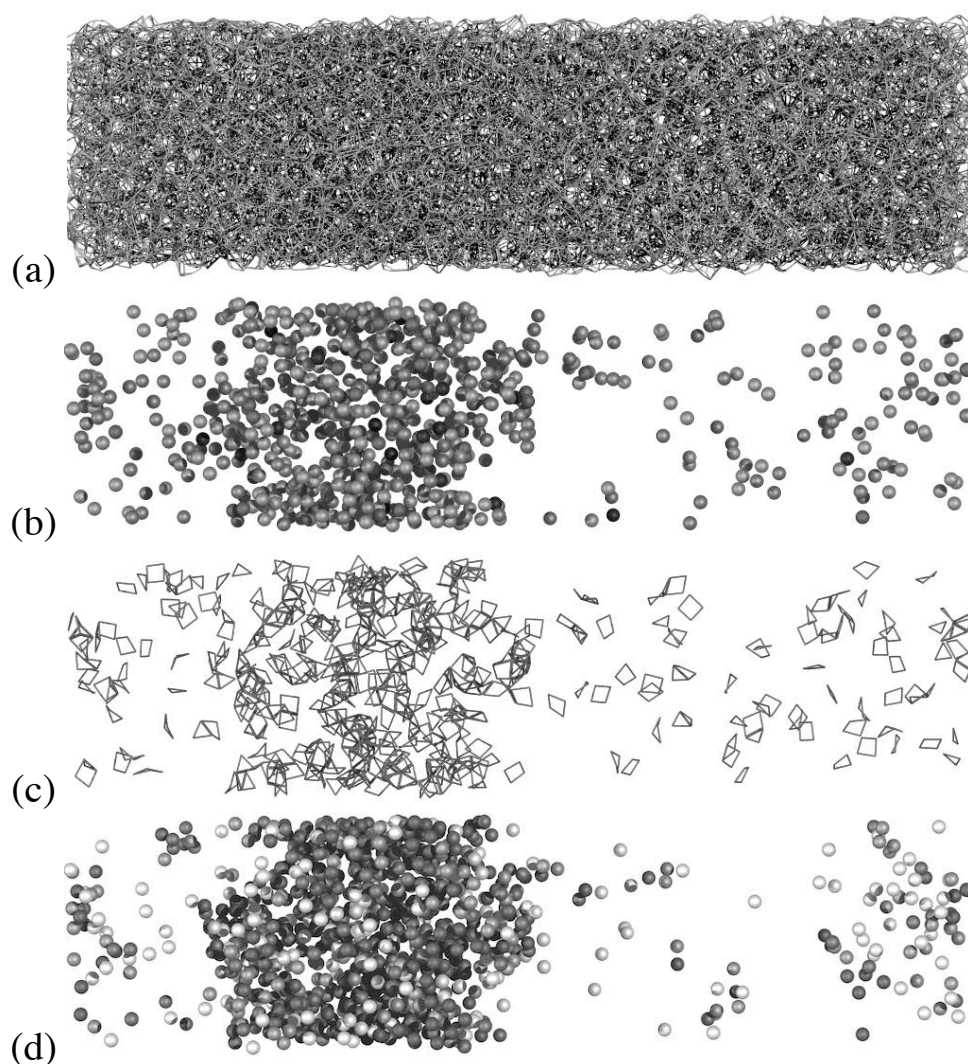


図: 液液共存状態のスナップショットの局所構造情報。

- (a) Voronoiセルの辺。低密度水、高密度水は判別できない。
- (b) Voronoiセルの体積が閾値よりも小さい水分子を球で表現。
- (c) 水素結合ネットワークの作る3、4員環のみを描画。
- (d) 水素結合の結合本数が4本でない水分子のみを球で表現。