

Fermi-Jagla モデルにおける水型液体の
液液相転移の熱力学および動力学的異常の解明

¹新潟大院理, ²阪大院基礎工
○加藤大貴¹, 樋口沙希¹, 淡路大輔¹, 金鋼²

**Connecting thermodynamic and dynamical anomalies of water-like
liquid-liquid transition in Fermi-Jagla model**

○Daiki Kato¹, Saki Higuchi¹, Daisuke Awaji¹, Kang Kim²
¹*Department of Physics, Niigata University, Japan*
²*Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, Japan*

【Abstract】

There are many anomalies in liquid water that are not observed in normal liquids such as the density maximum at 4 ° C. As a theory of elucidation of the anomalies of such a water type liquid, a liquid-liquid phase transition hypothesis is proposed after the discovery of two types of amorphous ice with different densities at low temperature and high pressure. In the present study, the coarse-grained model, which is referred to as Fermi-Jagla mode, using an isotropic and short-ranged potential is introduced in molecular dynamics simulation. We confirmed the liquid-liquid phase transition in this model. Furthermore, it was found that the region showing the density, dynamic, and thermodynamic anomalies exhibit the nested structure. That is, the anomalous regions in the phase diagram exist in order of density, diffusion coefficient and excess entropy.

【序】

水には氷が水に浮くといった密度の異常性など通常の液体には存在しない異常な性質が多数存在する。密度異常性の他にも拡散係数や構造などにも異常性が見られる。このような水の異常性は低温で水素結合によって正四面体構造をつくることに起因していることが知られているが、水素結合ネットワークだけで水のすべての異常性を解明することはできない。また約 20 年前に実験で低温高压の条件下で密度の異なる 2 種類のアモルファス氷が発見されたことにより、2 つのアモルファス氷の存在を统一的に説明する理論として低密度水(LDL: Low Density Liquid)と高密度水(HDL: High Density Liquid)に相分離する第二の臨界点が存在するという液液相転移仮説が提唱され、この仮説によって水の異常性を解明する研究が行われている。液液臨界点が存在すると考えられている領域は自発的に結晶化してしまう領域であり実験での観測が困難であり、このような領域ではシミュレーションが有効な手法である。

本研究では単成分、球対称ポテンシャルである core-softened ポテンシャルを用いる [1]。このポテンシャルは水の有効ポテンシャルに見られる 2 つの井戸に対応する長さスケールをもつという特徴がある。core-softened ポテンシャルは様々に研究されているが中でも水の異常性をよく再現している Fermi-Jagla ポテンシャル [1] を用いて分子動力学シミュレーションを行った。

【結果・考察】

まず、Fermi-Jagla モデルにおける液液相転移の存在が確認され、HDL と LDL の共存線の傾きはわずかに負であることがわかった。この負の共存線は過冷却水でも確認されており、本モデルが水の異常性を説明する最も基礎的なモデルになる証左であることがわかった(Fig. 1)。

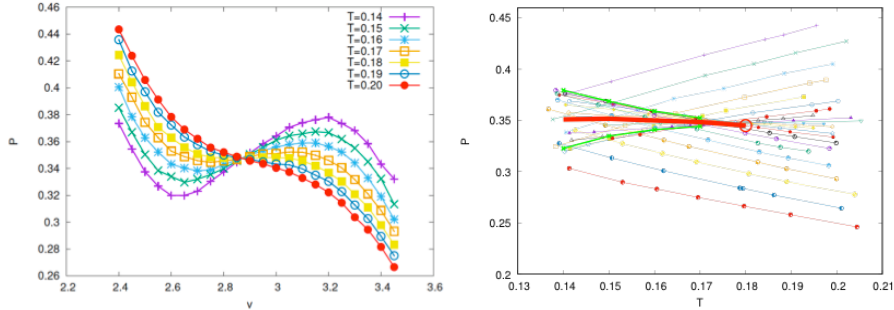


Fig. 1: (Left) p - v curves obtained in Fermi-Jagla model. At low temperatures, van der Waals loops are observed. This is a direct evidence of the liquid-liquid phase transition of Fermi-Jagla model. A critical point is estimated as $T_c \sim 0.18, p_c \sim 0.35, v_c \sim 2.9$. (Right) p - T phase diagram of Fermi-Jagla model. Thin lines are homalographic lines. Red line represents the coexistence line between HDL and LDL. Topside and down size green lines are HDL and LDL spinodal lines, respectively. Slope of coexistence line is estimated by a slightly negative value $dp/dT \sim -0.08$.

また、本研究では密度、拡散係数、粘性係数の異常性について系統的に解析している。また、構造の異常性については過剰エントロピーを計算することによって求めた。その結果、異常性を示す領域がそれぞれ存在し(Fig. 2)、 p - T 相図上で内から順に密度、粘性係数、拡散係数、構造の順で存在していることがわかった。また過剰エントロピーと輸送係数の半定量的な関係を表している Rosenfeld の関係式を用いることによって構造、熱力学、動力学が互いに関係しあっていることを見出した[2]。

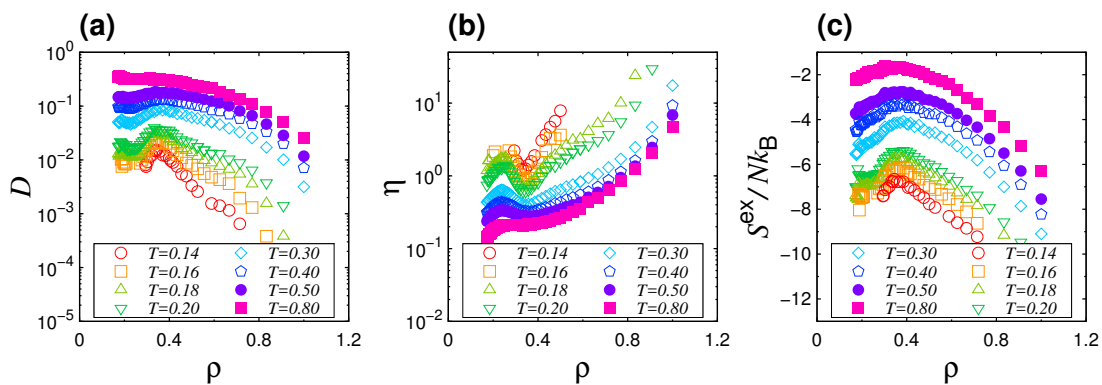


Fig. 2: The figure shows the density dependence of diffusion coefficient (a), viscosity (b) and excess entropy (c). Anomalies are characterized by $\left(\frac{\partial D}{\partial \rho}\right)_T > 0$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho}\right)_T < 0$, $\left(\frac{\partial S_{ex}}{\partial \rho}\right)_T > 0$, respectively.

【参考文献】

- [1] Abraham, J. Y., Buldyrev, S. V. & Giovambattista, N., J. Phys. Chem. B **115**, 14229-14239 (2011).
- [2] Higuchi, S., Kato, D., Awaji, D. & Kim, K. in preparation.