

水の二重構造を考慮した水中の浮力に関する新規分子モデル

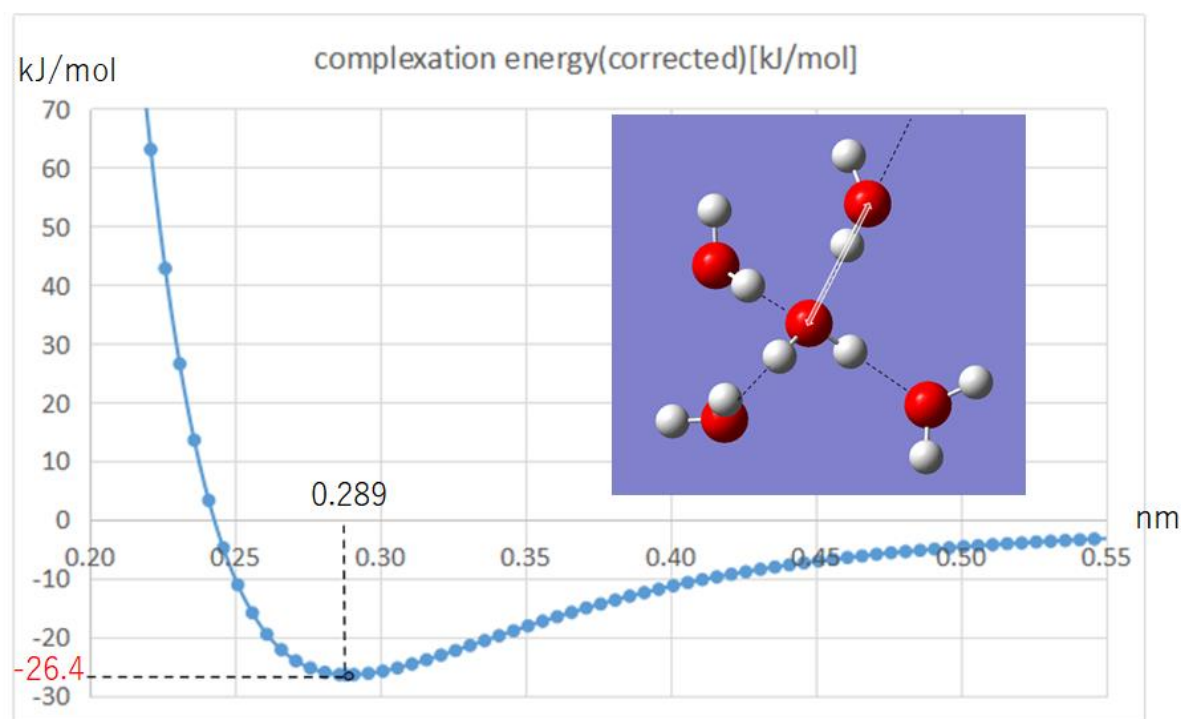
大谷高等学校 (科学部)

吹田瑞希・大本理子・金沢 真

指導教員：森 展之

研究概要

私達は水中における浮力の起源について、分子衝突理論に基づく説明を試みた。水分子同士が高密度で近接している液体においては、水素結合を含む分子間力や分子間の衝突、分子の排除体積を無視できない。また、水には低密度のクラスターと高密度のランダム配向分子による二重構造も存在する。本研究ではまず、これらを含まない単純分子衝突理論に基づく水中の浮力の計算から出発し、その限界を明らかにした上で、重力場における水分子の数密度勾配が分子間衝突及びクラスター構造によって緩和されるのを補って、①分子間相互作用エネルギーによる衝突エネルギーの増大、②排除体積の増加による1分子当たりの衝突頻度の上昇、③クラスター構造の減少に伴うランダム配向分子の増加が、物体の下面での分子衝突を増し、浮力の原動力となりうることを示した。特に、第一原理分子軌道法による計算結果は、1分子（1クラスター）あたり、平均運動エネルギーの最大 1.4 倍のエネルギーが衝突に上乗せされる可能性を示した。



第一原理計算（MP2/cc-pVTZ 法）によるクラスター-水分子間の相互作用ポテンシャル図。中は MP2 計算で用いた水分子の配置図で、白矢印の向きに酸素原子間距離を変化させた。

1. 背景と目的

水中の浮力の起源については、日本の教育界において 1960 年代から論争があった。いわく、「水底に密着した凹凸のない物体にも浮力が生じるのか」^{[1][3]}。衝突理論から考えると、密着した物体に浮力は生じない。私達の研究は、この論争に理論的決着を付けることが目的である。しかし水中の浮力のメカニズムは、以前に私達が衝突理論で証明した大気中の浮力^[4]ほど単純ではない。水中では分子同士が高密度で近接しているため、水素結合を含む分子間力や分子間の衝突、及び分子の排除体積を無視することができない。また、水素結合で正四面体形にクラスター化した低密度の部分と、相対的に密度の大きなランダム配向部分の二重構造を持つことが、近年明らかにされている^[5]。二重構造は粘性等の物性に影響を与えている^{[6][7]}が、壁面への分子衝突が分子論的には浮力の起源であることを考えると、浮力にも関係すると考えられる。私達の知る限り、水中の浮力の起源について、水の二重構造と絡めて分子衝突理論で考察した例はない。

2. 計算方法

水分子の密度勾配については、重力場における分子のボルツマン分布モデルと、4 °Cでの圧縮率をもとにした Macdonald の水の状態方程式^{[8][9]}による計算を行い、結果を比較した。分子間相互作用エネルギーについては、レナード・ジョーンズポテンシャルによる予測を行った上で、MP2/cc-pVTZ 法による高精度で定量的な見積もりを行った。分子軌道計算プログラムには 32bit 版 Gaussian16 を用いた^[10]。

3. 結果と考察

3-1 単純分子衝突理論の水中の浮力への適用とその限界

温度が一定の空間では、水中においても分子の平均運動エネルギーはマクスウェル・ボルツマン分布に従う^[11]。そこで、分子間相互作用と分子体積を無視した単純分子衝突理論による水中の浮力の式は、以前に報告したように^[4]、理想気体の状態方程式と同じになる。約 4 °Cの水中で 1 m³の立方体にはたらく浮力を再現する場合、重力場におけるボルツマン分布モデルに基づく水分子の数密度勾配は、水深 1 m 差で約 77 g/m³と計算される。一方、水の状態方程式による計算では、水深 1 m 差の密度差は約 5 g/m³しかなく、実際の密度勾配は重力場のみを考慮した場合の 1/15.4 ほどである。この原因について、私達は、①水中で水分子同士が激しく衝突を繰り返しており、重力場による数密度勾配を緩和している。また、②隙間の大きなクラスター構造が存在することも数密度の増加を妨げている、と考えた。密度勾配がこのように小さいならば、浮力を単純に物体の上下面での分子の衝突回数差で単純に示すことはできない。

3-2 レナード・ジョーンズポテンシャルモデルによる分子の衝突エネルギーの考察

分子の平均運動エネルギーは絶対温度で決まり、深さによって差は生じないはずである。では、分子間力による相互作用エネルギーが深さによって変化して、分子の壁面への衝突エネルギーに影響しているのではないだろうか。そこで、物体の壁面に最近接する分子が壁面に衝突する直前にもう 1 つの分子と正面で弾性衝突し、その後に対向方向の壁面に衝突する一次元モデルで考えてみた。水分子間には分子間力がはたらく結果、分子同士が弾性衝突する直前まで分子は加速され、衝突直前に最高速に達する。衝突後は、反対向きに最高速に達したあと、分子間力で減速されながら遠ざかっていく。壁面への平均衝突エネルギーは、絶対温度以外にも、壁面に衝突するまでに移動する距離である平均自由行程と分子間相互作用ポテンシャルの深さとの関係で決まるであろう。そこで、レナード・ジョーンズポテンシャルモデルに基づいて、1 対 1 の分子間衝突

について考察した。Narten らの X 線構造解析によれば、水は 0.282 nm に動径分布関数のピークがあり^[12]、ここから水分子を半径 $r = 0.282$ nm の球として取り扱うことができるとされる^[13]。これを衝突直径とすると、レナード・ジョーンズポテンシャルモデルでの最安定分子間距離は衝突直径の 1.12 倍の 0.316 nm の位置にある。そこでは水分子にはたらく引力と斥力の合力は 0 になり、ポテンシャルエネルギーは最低になって分子の並進速度は最高速度に達する。その地点を超えて壁面に向かって進むならば、分子間力による引力の影響が上回り、減速することになる。分子の平均速度がマクスウェル・ボルツマン分布に従う場合、有効断面積 $S = 4\pi r^2$ [m²]を用いて 4 °C、1 気圧での水の密度から平均自由行程を計算すると 0.085 nm となり、その時の分子間距離は 0.367 nm となった。これは最安定分子間距離よりも長く、分子は減速を受けた状態で壁面に衝突していると考えられる。水深が深まって水分子の数密度が増すと平均自由行程が短くなるので、衝突速度は最高速度に近づくと予想される。

3-3 *ab initio* MP2 法による分子間力の高精度計算と衝突エネルギーの見積もり

私達の考えでは、液体分子の衝突エネルギーは分子の内部エネルギーから回転と振動のエネルギーを除いたものに等しい。平均の運動・回転・振動エネルギーはいずれも絶対温度で決まるため、熱平衡状態の空間内では変化しない。内部エネルギーのうち分子間相互作用エネルギーの項のみ、分子間距離によって変化する。分子間相互作用エネルギーの大部分は凝縮時に熱 (25 °C で 44.0 kJ/mol) として外部に放出されてしまうが、重力場の影響によって分子間距離が変化することで相互作用エネルギーが増加するならば、その増加分は衝突エネルギーに上乗せされることになる。複数の分子間での水素結合を含む相互作用エネルギーポテンシャルを高精度で計算するには、レナード・ジョーンズポテンシャルモデルとは異なるアプローチが必要である。論文等を調べ、第一原理計算の手法を使えば、水素結合を含む多体間の分子間相互作用も高精度で定量的に見積もることができることがわかった。MP2/cc-pVQZ 法は、水素結合を正しく再現できる方法として知られている^[14]。しかし、計算時間の問題で、今回は基底関数に cc-pVTZ を用いて計算を行った。先ほどの 1 対 1 の衝突モデルを拡張し、1 個の水分子が水分子クラスターに衝突する際のエネルギーポテンシャルについて考察した。まず、氷の結晶構造から正四面体形を構成する 5 分子を取り出し、そのうち 1 分子だけ O-H...O 間の角度を 180°に保ったまま距離を少しずつ変化させて、分子間相互作用エネルギーを計算した。クラスターと水分子の間の相互作用の計算には超分子法を用いた。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は Counterpoise 法で補正を行った。その結果、4 分子クラスターと水分子の酸素原子間最安定距離は 0.289 nm であり、そのときの分子間力による安定化エネルギーは -26.4 kJ/mol と求まった。次に、4 °C 1 気圧での壁面への衝突距離における分子間相互作用エネルギーを知るため、ランダム配向部分での水分子の平均自由行程を次のように見積った。仮に正四面体形クラスターの密度が氷と同じ 0.917 g/cm³ であり、ランダム配向部分との割合が 50% ずつであれば、4 °C の水の密度が 1 g/cm³ であることから、ランダム配向部分の密度は 1.08 g/cm³ と予測される。その場合の平均自由行程は 0.079 nm となり、壁面へ衝突する際の分子間距離は 0.361 nm となる。その距離での分子間力相互作用エネルギーは -16.5 kJ/mol であり、最安定距離におけるエネルギーと 9.9 kJ/mol の差があった。一方で、4 °C の水での分子の平均運動エネルギーを計算すると、3.44 kJ/mol であった。つまり、深度が深まって密度が増加し、平均自由行程が短くなると、水分子は最大で 1 分子 (1 クラスター) あたり平均運動エネルギーの $9.9 \div 3.44 \div 2 = 1.4$ 倍程度の分子間相互作用エネルギーを衝突エネルギーとして得る可能性がある。

3-4 水分子の排除体積が衝突頻度に与える影響

水分子を半径 $r = 0.282$ nm の球として扱うと、4 °C 1 気圧の下で水分子の体積は全体積の約 39%

を占める。最密充填構造（充填率 74%）を排除体積 100%の状態と考えると、水中での水分子の排除体積は 50%以上を占めると見積られる。排除体積を考慮すると、1 分子当たりの衝突頻度は単純分子衝突理論で見積もったときの 2 倍以上になる。水深が深まると水の密度が増えるため、排除体積が増えて自由に動き回れる空間が狭まり、1 分子あたりの衝突頻度が増すことになる。

3-5 水の二重構造が分子の壁面への衝突に与える影響

私達は、水深が増して水の密度が増えると、低密度のクラスターの規模が小さくなる一方で、高密度のランダム配向分子が増えると考えた。実際、水は加圧によって粘性が下がることが知られている^[6]。これは水深が深まるとクラスターが減少することを示唆している。クラスターは数密度を減少させると同時に、ランダム配向分子の壁面への衝突を阻害する要因であるが、深い場所ほど衝突の障害物であるクラスターがサイズダウンする一方で、壁面に衝突するランダム配向分子が増える結果、分子の壁面への衝突回数が増えると考えた。

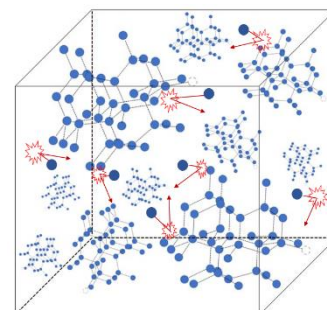


図 1. 水中でのランダム配向分子による壁面への分子衝突モデル

4. 結論及び今後の課題

水中の浮力については、①水深が増すにつれて数密度が増加することに加えて、②分子間力による衝突エネルギーの増加と、③分子の排除体積が増すことによる 1 分子当たりの衝突頻度の増加、及び、④低密度のクラスター構造のサイズダウンと高密度のランダム配向分子の増加を考慮することで、分子衝突理論でも説明が可能であると思われる。分子衝突理論に基づき、以上のように水中の浮力に関する新規理論モデルを提唱した。現在、精度を上げた MP2/cc-pVQZ 法による分子間相互作用エネルギーの計算と解析を進めており、その結果も当日に発表する。

5. 参考文献

- [1] 板倉聖宣 月刊誌「たのしい授業」仮説社 1999 年 12 月号
- [2] 松川利行「水の底にピタリと着床すれば浮力はなくなるの？」奈良県高等学校理化学会会報 2010 年第 50 号 This document is available at <http://matsukawa.secret.jp/huryoku.pdf>
- [3] 石井信也「浮力で自然をながめる」高橋金三郎編「中学理科学び方教え方 1 年第 1 分野」国土社 pp.195
- [4] 谷村実紅, 知久平瞳 日本物理学会第 14 回 Jr.セッション「大気圧の鉛直構造の高精度シミュレーション計算法の開発及び金星大気の特性と大気中の浮力の起源の分子論的考察」(2018)
- [5] 国立研究開発法人理化学研究所 (RIKEN) HP 「いまだ謎多き水分子の世界—その意外な構造と運動様態の秘密に迫る—」
- [6] 田中肇「液体中の水分子の動きやすさは何が決めているか」プレスリリース 2018 年 9 月 4 日
- [7] 田中肇「液体の水の中には 2 種類の構造が存在する」 プレスリリース 2020 年 1 月 31 日
- [8] Macdonald, J. R.; *Reviews of Modern Physics*, **1966**, 38, 669-679.
- [9] 春日悠「水の圧縮性」(2014) This document is available on the internet.
- [10] Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [11] 吉村洋介「液体の化学」3 章「液体中の分子の速度」(2004)
- [12] A.H. Narten, M.H. Danford, H.A. Levy: *J. Chem. Phys.*, **46**, 4875 (1967)
- [13] 上平恒「水の物性と構造」化学と教育 43 巻 8 号(1995)
- [14] 都築誠二, 本田一匡「*ab initio* 法を用いた分子間相互作用の精密計算の現状」日本結晶学会誌