

## 2nd Mini-Symposium on Liquids

— Van der Waals 描像の周辺 —

開催日：2008年10月3日

場所：九州大学箱崎地区理学部化学第3講義室

2007年5月11日に岡山大学で行われた“International Mini-Symposium on Liquids”開催時に再開催の希望があり、液体の物理・化学についての密度の高い議論の場の必要性を感じた。そこで、今後年1回のペースでコンパクトではあるが、液体に関する科学のシンポジウムを企画してゆく事にした。昨年を第1回と考えると、今回を第2回とした[1]。

今回のシンポジウムは『Van der Waals Pictureの周辺』と題して6人の口頭講演者と5件のポスター発表で構成された。『Van der Waals 描像とは、古めかしいタイトルを付けたものだ。』と思われる方もいると思う。実際この描像は130年以上前に発表された van der Waals の状態方程式 (1873) にまで遡る [2]。この状態方程式は、

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (1)$$

と表されるが、変形する事で次の様に

$$P(n, T) = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (2)$$

と書く事が出来る [3]。ここで、 $V$  は体積、 $P$  は圧力、 $n$  は分子のモル数、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $a$  は分子の引力に由来する定数、 $b$  は分子の斥力 (体積) に由来する定数である。 $a$ 、 $b$  は気体ごとに決まる。式 (2) の右辺1項目が分子間相互作用の斥力のみに着目して見積もられた圧力である [4]。分子の大きさの為に系の実効体積が減少し、理想気体より圧力が上がる効果が考慮されている。一方で第2項は、分子間引力相互作用に起因する流体の配置エネルギーを平均場近似したものであり、その結果引き起こされる圧力の低下を表している。改めて述べるまでもない事であるが、式 (1) は実在気体の状態方程式として大学初年度の講義に現れ、その気-液転移の議論に喜びを感じた方もいると思う。しかし、この描像はその後の液体の統計力学に大きな影響を及ぼし続けている。例えば、1960年代に Longuet-Higgins と Widom は、式 (2) の右辺第1項 (斥力項) をシミュレーションから求められた3次元剛体球系の結果に置き換える事で固-液転移の問題を扱い [5]、それに付随する多くの研究が続いた。また1970年代には、Chandler らによっていわゆる WCA 理論が提出された [6]。彼らの研究において分子間相互作用の分割法が示され、その斥力部分の重要性が議論されている。さらに、最近でも多成分剛体球系の相分離、1成分フ

ラズマ系での近距離と遠距離の相互作用の分割（古沢氏の講演が関連）、あるいは生体分子の安定性の議論（入佐氏、Roth氏、吉留氏の講演が関連）など、斥力部分に軸足を置いた研究、あるいは源流をこの描像に求め得る研究は依然として活発である。また溶液内のダイナミクスにおける斥力部分の役割に対する見方も与えつつある（吉森氏、山口氏の講演が関連）。その一方で、分子間斥力に着目した議論は、ともすると液体論研究者のマニアックな取り組みと看做されている様に感じる事もある。それは、この描像を軸にして発展した液体論の歴史が、必ずしも十分認識されていないからかもしれない。しかし、この描像は実在系の理解の為にこそ役立ってきた描像である。そうした歴史と現状を振り返ったとき、130年以上前に van der Waals が看破した液体の基本描像は2回目のテーマとしてふさわしいと考えた。

今回のシンポジウムの発表タイトル一覧を以下に紹介するが、講演者の方に無理を言って少し前の研究内容を中心に発表していただいたものもある。例えば、山口氏の講演は実に10年ほど前の大学院時代の内容である。これは、必ずしも最新の結果にこだわらず、基盤的な考えから現在の研究にどう繋がるのかを考えなおすシンポジウムとしてゆきたいからである。また、そうした企画者の意図を汲んで発表をしていただいた発表者の方々に感謝したい。

最後に、今回は準備のため10月の開催となったが、第3回目は2009年6月20日に岡山において行う事が予定されている。ウェブページを参照してほしい [7]。

世話人

九州大学 理学部 秋山良

岡山大学 理学部 甲賀研一郎

## 謝辞

この研究会は九州大学教育研究拠点『非平衡複雑系の科学』のシンポジウムも兼ねており、財政援助を受けている。ここに感謝したい。また、特に九州大学の狩野康人氏、井手雄治氏には会場設営等お世話になった。ここに感謝したい。

## 参考文献

[1] 参考までに、“第1回”の口頭講演者と講演タイトルを列举すると、

N. Matubayasi (Kyoto University): “Free-energy of solvation in the energetic perspective”

R. Akiyama (Kyushu University): “Crowding Problems in Cytoplasm and Interaction Arising from Translational Motion of Solvent Molecules”

S. Saito (Institute for Molecular Science): “Theoretical two-dimensional vibrational spectroscopy of water”

B. Widom (Cornell University): “Effect of a Solute on the Structure and Energetics of the Solvent”

H. Furusawa (Kochi University of Technology): “Can field theory describe liquids without input?”

J. Inekeu (Katholieke Universiteit Leuven): “The ubiquitous wetting phase transition”

K. Okumura (Ochanomizu University): “Wetting on textured surfaces and fate of a two-dimensional bubble”

であった。世話人は甲賀研一郎、田中秀樹（岡山大学）であった。

[2] J.D. van der Waals, (Thesis (1873). Universiteit Linden), この学位論文には各国語訳がある。英語訳の1つ “On the Continuity of the Gaseous and Liquid States” が、Ed. J.S. Rowlinson で Dover から出版されている。

[3] もっとも、Boyle の法則における  $V$  を  $(V - nb)$  で置き換える提案は、18世紀に Bernoulli によってされていたようだし、Hirn によって  $(P + \Phi)(V - nb) = nRT$  の形の式も書き下されていたようである。そうした、van der Waals の状態方程式の位置づけは、J.S. Rowlinson の “Legacy of van der Waals” (Nature, **244**(1973)414) にまとめられている。

[4] 剛体球流体の圧力の近似式。1次元の場合は、これで厳密である。

[5] H.C. Longuet-Higgins, B. Widom, Mol. Phys., **8** (1964) 549.

[6] D.Chandler, J.D. Weeks, H.C. Andersen, Science, **220** (1983) 787.

[7] <http://mole.rc.kyushu-u.ac.jp/~akiyama/lqsym.html>, “Some Like It “Dense”” で検索すると出てくる。

## プログラム

13:30-13:40 秋山良（九州大学）

はじめに

13:40-14:10 入佐正幸（九州工業大学）

Van der Waals Picture of Solvation Based on Scaled Particle Theory

14:10-14:50 Roland Roth（マックスプランク研究所、シュトットガルト大学）

From the Physics of Confined Fluids to a Mechanism for Gating in Ion Channels

14:50-15:30 古沢浩（高知工科大学）

Lower Bound Approach to the van der Waals Theory of Strongly Coupled Coulomb Fluids

15:30-15:50 ポスター プレヴェュー

15:50-16:50 ポスター セッション / コーヒー ブレイク

16:50-17:20 吉森明（九州大学）

Yamaguchi Theory and van der Waals Picture

17:20-17:50 吉留崇 (京都大学)

Entropic Effect Arising from Complex Solute-Solvent Correlations

17:50-18:20 山口毅 (名古屋大学)

How the Attractive Interaction Affects the Solute Diffusion?

## ポスターセッション タイトル

P1: A. Hirai (Kyushu Univ., Japan)

Title: Study of solid-liquid transition using a perturbation theory

P2: Y. Inayoshi (Kyushu Univ., Japan)

Title: Diffusion of a large particle and radial distribution function

P3:D. Takaiwa (Okayama Univ., Japan)

Title: Structure and phase behavior of quasi-one dimensional water : a model of water in carbon nanotubes

P4:Y. Hamada (Okayama Univ., Japan)

Title: Phase behavior and fluid-wall interfacial tension of confined fluids

P5: Y. Karino (Kyushu Univ., Japan)

Title: Effect of solvent molecules on activity coefficient of macromolecules in solution