

微小溶液の混合自由エネルギーを決定する仕事関係式 ——ジャルジンスキー等式・錬金術的操作・分子の識別可能性

吉田 旭 〈茨城大学大学院理工学研究科 a.yoshida.phys@gmail.com〉

中川 尚子 〈茨城大学大学院理工学研究科 naoko.nakagawa.phys@vc.ibaraki.ac.jp〉

微細加工技術の発達により、マイクロメートルサイズの小さな空間に閉じ込められた溶液への注目が高まっている。溶液を微小サイズにするだけで新規な性質を引き出すことができるのか、より精細な定量的研究が必要な段階に至っている。一般に溶液の熱力学的性質を定量化するためには熱力学測定が必要であるが、従来の熱力学測定の対象はマクロ溶液に限られていた。熱力学は19世紀に確立されたマクロ系の自然現象体系だが、その理論はこの20年間で確率熱力学や情報熱力学といった微小系へ適用できる枠組みへと進歩を遂げており、微小サイズ溶液の熱力学測定にも応用可能な方法論が整ってきている。

水に食塩を溶かすなど、複数の物質を混ぜ合わせることで、元の物質にはない性質が現れることはよく知られている。この混合過程で発生する**混合自由エネルギー**を把握すれば、混合によってもたらされる新しい性質を予測することができる。溶液の濃度が希薄な場合は混合自由エネルギーの決定に有効な理論がいくつかあるが、混合によって相転移や構造化が引き起こされる高濃度溶液に使える方法論は未発達である。

そこで我々は、数値実験で利用可能な、混合自由エネルギー決定のための公式を導いた。特に全分子数が1モルよりもはるかに少ない微小系での公式利用を念頭に置き、操作仕事が大きくゆらぐ場合にも自由エネルギーを計算できる**ジャルジンスキー等式**を利用した。公式を導くために、**錬金術的操作**と呼ばれる数値実験でのみ実現可能な操作を導入する。導入する錬金術的操作は二種類ある。一つは、溶媒にあたる純物質を個々の分子に番号がついた区別できる分

子とし、その中の一部の分子を錬金術的に溶質分子に変化させて混合物を作り出す操作であり、もう一つは溶媒分子すべてを溶質分子へと変化させる錬金術的操作である。この二種類の錬金術的操作を組み合わせることで、混合自由エネルギーの表現を得た。公式利用のデモンストレーションとして、濃度変化によって生じる相転移を取り上げた。アルゴンとクリプトンの混合物は、濃度を変化させることで気液転移を起こすことが知られている。本公式を利用して、全分子数500として混合自由エネルギーを計算したところ、気液転移を特徴づける構造が現れた。この結果は、提案した公式が微小系の集団効果を熱力学特性として引き出せることを示している。

公式を探索する過程で、混合物そのものの自由エネルギー（標準自由エネルギー）を決める熱力学的操作には、錬金術的操作を使うものと使わないものの二通りがあることに気づいた。それぞれで得られる自由エネルギーを比較したところ、**ギブスの階乗因子**が現れた。熱力学的観測量でギブスの階乗因子を評価できた例は初めてである。すべての数値実験は古典系で設計され、量子力学は使われていない。この結果から、古典系への力学的操作に要する仕事からギブスの階乗因子を導けるという着想を得た。分子の置換対称性を考慮しながら系を二つに分離する操作を多体ポテンシャルで表現し、理論的に階乗因子を導出した。これらの結果によって、ギブスの階乗因子は古典系への熱力学的操作だけで理解でき、量子力学における同種分子の識別不可能性は本質ではないことがわかった。

用語解説

混合自由エネルギー：

複数の純物質を混合して溶液を作り出す過程での自由エネルギー変化。溶液の平衡物性を決める重要な量であり、浸透圧や平衡定数などの物性値が把握できる。混合自由エネルギーは活量係数、あるいはフガシティーで表現される。フガシティーは、活量係数に基準圧力（大気圧や飽和蒸気圧）をかけたものである。

ジャルジンスキー等式：

操作仕事と自由エネルギー差を結びつける等式。熱力学第二法則の等式表現であると同時に、準静的でない操作や、操作仕事が大きくゆらぐ状況でも自由エネルギー差を決定できる。

錬金術的操作：

分子の質量や相互作用パラメータを変化させ、別の分子へと作り替える操作。

ギブスの階乗因子：

古典統計力学での自由エネルギーと分配関数の関係式に現れる $1/N!$ の因子。分子の識別可能性に関わっており、階乗因子がなぜ古典系でのみ現れるのかという問題はギブスのパラドクスとして知られている。