

B 8

## 固・液界面自由エネルギー

北大理 下地光雄

固相と液相が共存するとき、両相の間には界面ができる。この界面の熱力学的性質を論ずる際、最も基本的な量は界面自由エネルギー  $\sigma_{SL}$  である。界面エネルギーは  $\sigma_{SL}$  の温度変化を知ることによって評価できる。この界面自由エネルギーは、融体からの結晶成長、凝固など、液体 → 固体相転移現象で重要な役割を持つ物理量であるが、その正確な測定<sup>1)</sup> はあまり容易ではなく、報告の数も非常に少ない。気・液界面の自由エネルギー（表面張力） $\sigma_{LG}$  の場合とは対照的である。

原理的には、 $\sigma_{SL}$  の測定は Gibbs-Thomson 式にもとずいて行われている。簡単のために温度  $T$  で融体の中に半径  $r$  の球型の固相が出現している場合を考えてみよう。熱力学的には

$$T_f - T = \frac{2\sigma_{SL}}{r} \frac{V_S}{\Delta S_f} \quad (1)$$

と書けることを利用することになる。 $T_f$  は通常の意味 ( $r \rightarrow \infty$ ) での融点、 $V_S$  は固相の原子容積、 $\Delta S_f$  は融解のエントロピーである。実際には、微小結晶の融解などが観測の対象になり、もっと複雑な理論式が使われる。grain boundary の凝固成長の観測なども  $\sigma_{SL}$  の測定に用いられる。

これまで  $\sigma_{SL}$  に対する理論としては、Skapski<sup>2)</sup>, Jackson and Chalmers<sup>3)</sup>, Jackson<sup>4)</sup>, Ewing<sup>5)</sup> などの試みがあるが、いずれも直観的なものである。この中で固液両相の寄与を考慮した Ewing の理論をとりあげてみよう。 $\sigma_{SL}$  に対する固相からの寄与  $\sigma_{SL}''$  は

$$\sigma_{SL}'' = n \Delta H_f / 4 N_A \quad (2)$$

であたえられている。ここで  $n$  は界面における原子数密度、 $\Delta H_f$  は融解熱、 $N_A$  は Avogadro 数である。(2) 式は気・液界面の表面エネルギーに対する Stephan ratio の式（この場合は  $\Delta H_f$  の代わりに蒸発エネルギーが入る）に類似している。一方液相より

下地光雄

の寄与は,

$$\sigma'_{SL} = -T_f S' \quad (3)$$

$$S' = - (Nk_B/b) \int_0^b W(y) \ln W(y) dy \quad (3')$$

であるとする。b は液相の界面層の長さ (界面に直角な方向), N はその領域の原子数 (単位面積当り), W(y) は液体の pair correlation function である。σ<sub>SL</sub>' の値は最終的に

$$\sigma_{SL} = \sigma'_{SL} + \sigma''_{SL} \quad (4)$$

となり, 別表のような値を示す。実験結果とよい一致を見ている。

表 ( 固液界面自由エネルギー )

	Ag	Al	Na	Li	Pb
σ' <sub>SL</sub>	72	59	11.6	15.8	
σ'' <sub>SL</sub>	64	62	8.4	13.9	
σ(calc)	136	121	20	29.7	53
σ(exp)	126	122	20	30	33(55)

単位は ergs/cm<sup>2</sup>

しかし理論的にはもっと基本的な考察が必要である。たとえば金属の場合は, pseudo-potential 理論による検討が可能である。気・液界面の表面張力およびエネルギーについては, Evans<sup>6)</sup> による議論があるが, 同様の表現を固・液界面エネルギーに対しても形式的に書くことができる。すなわち, structure-independent であるが density-dependent な項, および structure-dependent な項より成る表現が得られる。この場合, イオンと電子, それぞれの界面における濃度変化は, 気・液界面の場合にくらべはるかに小さいの

で、所謂 neutral pseudo-atom の概念が、気・液界面のときよりも無理なく適用できよう。得られる結果は界面層の厚さをどのようにとるか、さらに界面層でその密度ならびにイオン配位がどのように変化するかに依存する。この間の事情は、気・液界面の表面張力に対する議論と共通点がある。定量的な議論を進めるためには界面構造に関するもっと的確な知識が必要である。

## 参 考 文 献

- 1) D. R. H. Jones, J. Materials Science, 9 (1974) 1.
- 2) A. S. Skapski, Acta Met. 4 (1956) 576.
- 3) K. A. Jackson and B. Chalmers, Can. J. Phys. 34 (1956) 473.
- 4) K. A. Jackson, Liquid Metals and Solidification (Am. Soc. Metals, 1958) p.174.
- 5) R. H. Ewing, J. Crystal Growth, 11 (1971) 221; Phil. Mag., 25 (1972) 779.
- 6) R. Evans, J. Phys. C: Solid State Phys., 7 (1974) 2808.

## B 9

## 2次元 soft-core model の計算機実験

京大工 船 越 満 明  
上 田 顕

高密度液相での分子の協力運動を調べるために行った計算機実験の結果を報告する。2次元系を採るのは、分子運動を視覚的に把え易いからであって、2次元系の特徴がそのまま3次元系にあてはまらなくても、ある示唆は得られるであろう。

転移は  $\rho^* = 0.94 \sim 0.95$  で起るので、その近傍をねらい、粒子数  $N=90, 810$  で実験を行った(表1)。各密度状態での分子運動をみるため、粒子の100ステップ ( $A_r$  では約  $10^{-12}$  秒) にわたる平均位置を100ステップ毎に折れ線をつないだものを図1, 2に示す。こうして粒子の短周期の振動モードを除去し、比較的長周期の運動モードを見易くしている。特徴的協力運動として次のものがみられる。