

15. 格子気体模型による表面融解の研究

木 下 郁一郎

表面融解とは、融点以下では液体相が熱力学的に不安定であるにも拘わらず、融点に近い温度で固体表面がわずかに融ける現象である。本論文では、分子場近似やモンテカルロ・シミュレーションにより、固体と気体が共存する条件のもとで、三重点 T_3 付近の温度における表面融解を調べる。ここで、物質の三態 (固体、液体、気体) を表せるような簡単な模型として、3 状態 Potts 格子気体模型を導入し、物質の三態は 2 個の秩序変数 (密度 ρ 、結晶化度 c) で識別する。平衡状態での固体-気体界面に生じる融解層の厚さ d は、系の自由エネルギーが最小になるように決まる。

分子場近似では、短距離力の例として最近接相互作用の系と長距離力の例として van der Waals 力の系の 2 通りの相互作用を扱った。その結果、最近接相互作用の場合には、 d の温度依存性は、 $d \sim -\ln(T_3 - T)$ となった。これは、 ρ, c の空間変化による自由エネルギーの低下と融解層の生成による自由エネルギーの上昇の競合として理解される。Van der Waals 力の場合は、分子間相互作用による d^{-2} に比例する自由エネルギーの低下と融解層が生じることによる厚さ d に比例する自由エネルギーの上昇の寄与のために、 T_3 にごく近い温度では $d \sim (T_3 - T)^{-\frac{1}{2}}$ となった。 T_3 からやや離れた温度では $d \sim (T_3 - T)^{-\frac{1}{2}}$ となった。これは ρ, c が界面付近で緩和している影響が現われたためと理解される。

モンテカルロ・シミュレーションでは、2 次元正方格子で、系内の粒子数が保存する場合の固体-気体界面について調べた。秩序変数のプロファイルから求めた d の温度依存性は、ほぼ $d \sim -\ln(T_3 - T)$ となった。しかし、ある時刻での系の様子からは、固体-気体界面において融解よりはむしろ界面の荒れが見いだされた。