

How soft interfaces get wet

岡山大学 理学部 甲賀 研一郎¹

1 濡れ転移とは何か

濡れ転移は、界面が流体によって濡れていない状態と濡れた状態との間の相転移である。その多くは界面構造が転移点で不連続に変化する一次相転移であるが、連続相転移として観測される場合もある。本稿では、4種類の濡れ転移を示す平均場密度汎関数モデルを提示し、モデルに含まれる二つの場の変数と濡れ転移のタイプとの関係を論じる。

三つの流体相 (α, β, γ) が平衡にある系を考える。具体的には、液相 I+液相 II+気相あるいは液相 I+液相 II+液相 III 等の三相平衡系である。このとき、二相界面に第三の相がレンズ状に存在する場合（非濡れ状態）と第三相が二相界面を完全に濡らし、巨視的な層として存在する場合（濡れ状態）のいずれかの状態が実現する。一成分系ならば、3相平衡状態は“濡れ”または“非濡れ”状態のいずれかでしかありえない（三重点の自由度は0）。例えば、水の三重点における氷表面は水で濡れた状態にある。多成分系（成分数 $c \geq 2$ ）では、3相平衡状態に熱力学的自由度があり（三重点の自由度は $c-1$ ）、適当な熱力学的場の変数の変化に伴い、非濡れ状態と濡れ状態間の変化が起こる可能性がある。この変化が濡れ転移である。

非濡れ状態においては三つの界面（それらの界面張力を $\sigma_{\alpha\beta}, \sigma_{\beta\gamma}, \sigma_{\alpha\gamma}$ とする）が存在し、ある接触角をもって接触線で交わる。いま、 $\alpha\gamma$ 界面が β 相によって濡らされる転移を考える。非濡れ状態では $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} > 0$ であり、濡れ転移点において $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} = 0$ となる。温度、化学ポテンシャル等の場の変数を b 、濡れ転移点における値を b_w とすると、 $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma}$ が $b - b_w$ の関数としてどのように0に近づくかによって濡れ転移の次数は定義される。すなわち、 $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} \sim (b - b_w)^p$ のとき、その濡れ転移は p 次と呼ばれる。広範な系で観測される濡れ転移の多くは一次転移であるが、二次転移あるいは高次転移を示す場合も報告されている。濡れ転移の次数と分子間相互作用の強さおよび範囲との関連については多くの理論的研究がある [1]。しかしモデルの詳細に依存しない結果はあまり得られていない。

2 平均場密度汎関数モデル

ここで取り扱う平均場密度汎関数モデルは、J. D. van der Waals の先駆的論文にその起源があり [2], B. Widom らによって拡張され [3], それに基づき三相平衡系の諸問題（ソフト界面の構造、濡れ転移、線張力等）での有効性を発揮している [4, 5]。多成分流体系の記述するこの種の密度汎関数モデルでは、次のような局所過剰自由エネルギー F を考える。

$$F = \phi(\rho_1, \rho_2, \dots) - \sum_i \mu_i \rho_i + p(\mu_1, \mu_2, \dots)$$

¹E-mail: koga@cc.okayama-u.ac.jp

ここで ϕ は平均場エネルギー密度であり、局所密度 $\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), \dots$ (局所エントロピー密度 $\eta(\mathbf{r})$ を含む) の解析関数である。 $\mu_1, \mu_2, \dots$ (温度 T を含む) は局所密度に共役な熱力学的場の変数である。圧力 p は平衡圧力であり、 $\mu_1, \mu_2, \dots$ により定まる。相 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ が平衡にあるときの $F(\rho_1, \rho_2, \dots)$ は、密度変数が各相の平衡密度に等しいとき極小であり、かつ $F = 0$ となる。このような F に密度 ρ_i の非局所汎関数 K を加えたものが極小化すべき汎関数 $\Psi = F + K$ である。

ここで提案する三相平衡系の密度汎関数モデルは、汎関数 $\Psi = F + K$ の局所過剰自由エネルギー密度を

$$F(\rho_1, \rho_2; b) = \left[(\rho_1/a)^2 + (\rho_2 - b)^2 \right] \left[(\rho_1 - 1)^2 + \rho_2^2 \right] \left[(\rho_1 + 1)^2 + \rho_2^2 \right],$$

非局所項を $K = \frac{1}{2}(|\nabla \rho_1|^2 + |\nabla \rho_2|^2)$ とするものである。 a, b は三相平衡条件のもとで系の熱力学状態を変化させる場の変数 (例えば $\mu_1, \mu_2, \dots$ のいずれか二つ) である。共存相 α, β, γ の密度はそれぞれ $(\rho_1, \rho_2) = (-1, 0), (0, b), (1, 0)$ である。 $\alpha\beta, \beta\gamma, \alpha\gamma$ 界面の界面張力は

$$\sigma = \min \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi[\rho_1(z), \rho_2(z)] dz$$

で与えられる。 $\min$ は適切な境界条件の下で右辺の積分を極小化することを意味する。そのときの $\rho_1(z), \rho_2(z)$ が界面の平衡密度プロファイルである。

各界面の密度プロファイル $\rho_1(z), \rho_2(z)$ から z を消去すると、 ρ_1, ρ_2 面上における軌道が得られる。図1に $\alpha\beta, \beta\gamma, \alpha\gamma$ 界面に対応する三つの軌道と F の等高線を示した。この軌道を用いると界面張力は

$$\sigma = \int \sqrt{2F[1 + (d\rho_2/d\rho_1)^2]} d\rho_1$$

で与えられる。

このモデルでは $\alpha\gamma$ 界面の非濡れ状態と濡れ状態が得られる。非濡れ状態では、 ρ_1, ρ_2 面上の $\alpha\beta + \beta\gamma$ 軌道 (濡れ軌道) と $\alpha\gamma$ 軌道 (非濡れ軌道) は一致せず、前者の軌道の界面張力は後者よりも大きい: $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} > \sigma_{\alpha\gamma}$ 。濡れ転移点では、定義により $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma}$ となるが、それが一次転移ならば $\alpha\beta + \beta\gamma$ 軌道と $\alpha\gamma$ 軌道は異なり、連続転移ならば両軌道は転移点が近づくにつれ限りなく近づく。

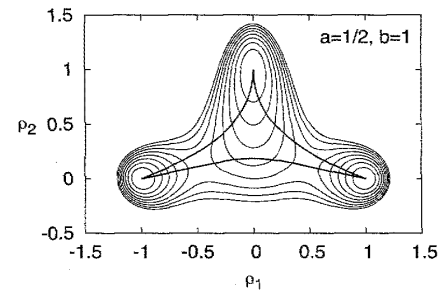


図1 F の等高線とその上の軌道

3 4種類の濡れ転移

場の変数の一つである a を固定し、 b の変化に伴う $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma}$ の変化を数値計算によって求めると、三種類の濡れ転移の存在が確認される。

$$a > 1: \text{一次}, \quad a = 1: \text{二次}, \quad a < 1: \frac{2}{1-a} \text{ 次}$$

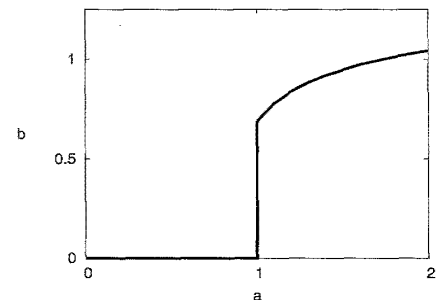


図2 濡れ転移の相図

このように、 a によって濡れ転移の次数が異なり、 $a < 1$ のときには非普遍的指数があらわれる。では、このモデルにおける a は何を意味するのか。界面を濡らす相 (β) に対応する点で $F(\rho_1, \rho_2)$ は極小であり、その近傍の等高線は一般に楕円形であるが、 a は楕円の長軸 a_1 (ρ_1 方向) と短軸 a_2 (ρ_2 方向) の比 a_1/a_2 に等しい。それと同時に、 β 相の密度へと減衰する密度プロファイル $\rho_1(z), \rho_2(z)$ の減衰長の比でもある。例えば、 $a = 1$ のとき β 相近傍の等高線は円であり、 β 相への二成分の減衰長が等しく、濡れ転移は二次転移になる。 $a > 1$ のときには等高線は ρ_1 軸方向に長い楕円であり、一次の濡れ転移が生じる。 $a < 1$ のとき濡れ転移の指数 p は a と共に連続的に変化し、 $a \rightarrow 0$ のとき $p \rightarrow 2$ となり、 $a \rightarrow 1$ のとき $p \rightarrow \infty$ (無限次濡れ転移) となる。このように、 β 相近傍の過剰自由エネルギー等高線の形状が濡れ転移の種類を分けることを数値計算は示唆している。

濡れ転移点 $b = b_w$ も a に依存し、 $a \geq 1$ のとき有限の値 (特に $a = 1$ のとき $b_w = \sqrt{2\sqrt{3}-3} = 0.681\dots$)、 $a < 1$ のとき 0 となる。図 2 に $b = b_w(a)$ を示した。この曲線の上側では $\alpha\gamma$ 界面は非濡れ状態、下側では濡れ状態にある。 b_w は $a = 1$ で不連続であり、垂直線 $a = 1$ ($0 \leq b \leq 0.681\dots$) は非濡れ相と濡れ相を分ける。この相境界に非濡れ相から近づくと無限次の濡れ転移が現れる。 b を 0.681... 以下の値に固定して a を下から 1 に近づけると、

$$\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} \sim e^{-\frac{A}{1-a}}$$

となることが数値計算で示される。これは $\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} \sim b^{2/(1-a)}$ において b を定数、 a を変数としたものに一致する。これが第四の濡れ転移である。このように、ここで取り上げた平均場密度汎関数モデルは四種類の濡れ転移を示し、その条件は熱力学的場の変数 a, b 平面上の相図として与えられる。

謝辞

共同研究者の B. Widom (Cornell) および J. O. Indekeu (Leuven) に感謝する。

参考文献

- [1] S. Dietrich, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J.L. Lebowitz (Academic, 1988), Vol. 12, Chap. 1, pp.1-218.
- [2] J. S. Rowlinson, *J. Stat. Phys.*, **20** (1979), 197.
- [3] J. S. Rowlinson and B. Widom, in *Molecular Theory of Capillarity*, (Dover Edition, 2002), Chap. 8, pp.207-248.
- [4] K. Koga and B. Widom, *J. Chem. Phys.* **127** (2007), 064704.
- [5] K. Koga and B. Widom, *J. Chem. Phys.* **128** (2008), 114716.