

連続濡れ転移の特長と条件

(岡山大院自然) 甲賀 研一郎

【はじめに】

3流体相 (α , β , γ) が共存する仕方には二通りある. 一つは2相界面 ($\alpha\gamma$ 界面) を β 相が濡らすもの, もう一つは α , β , γ 相が接触線で互いに接するものである(図1). 後者の系を巨視的に見れば, $\alpha\gamma$ 界面に β 相がレンズ状に存在し, レンズの縁=接触線で三相が互いに接している, という状況が一般的である. 図1ではその接触線が紙面に垂直に走っている. 温度, 化学ポテンシャル等の熱力学的場の変数を変化させることにより, 3相共存系の状態が一方から他方へ変化することがある. これが濡れ転移である. $\alpha\gamma$ 界面に注目すれば, 巨視的 β 相で濡れていない界面と濡れた界面間の相転移と考えられる. 濡れ転移には一次転移と連続転移があることが知られている. また次数の異なる多様な連続濡れ転移が実験的研究により報告されている.

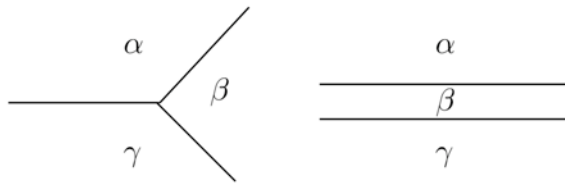


図1 $\alpha\gamma$ 界面が濡れていない状態 (左) と濡れた状態 (右).

分子間相互作用の強さと範囲の違いによって濡れ転移の次数に違いが現れるメカニズムについてはこれまでも議論されてきた(1). ここでは平均場密度汎関数理論の枠組みの中で, 一次濡れ転移を示すモデルと二次濡れ転移を示すモデル(2)を対比し, それぞれの特長をみる. さらに, 一次から様々な次数の連続濡れ転移までを実現する単一のモデルを考察する.

【モデル】

界面と接触線における密度不均一性に起因する過剰自由エネルギー密度をあたえる自由エネルギー汎関数 Ψ は二つの密度 ρ_1, ρ_2 と場の変数 b の汎関数とする.

$$\Psi = F[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}); b] + \frac{1}{2}(|\nabla\rho_1(\mathbf{r})|^2 + |\nabla\rho_2(\mathbf{r})|^2)$$

$$\text{Model A: } F = 16\rho_2^2(\rho_2 - b)^2 + [(\rho_2 - b\rho_1)^2 - b^2]^2 + [(\rho_2 + b\rho_1)^2 - b^2]^2$$

$$\text{Model B: } F = [(\rho_1 + 1)^2 + \rho_2^2] [(\rho_1 - 1)^2 + \rho_2^2] [\rho_1^2 + (\rho_2 - b)^2]$$

$$\text{Model B': } F = [(\rho_1 + 1)^2 + \rho_2^2] [(\rho_1 - 1)^2 + \rho_2^2] [(\rho_1/a)^2 + (\rho_2 - b)^2]$$

共存する3相 α, β, γ は界面と接触線から十分遠い場所で次の密度をもつ:

$$\alpha : (\rho_1, \rho_2) = (-1, 0); \quad \beta : (1, 0); \quad \gamma : (0, b)$$

各バルク相の組成において F 及びその密度偏微分は0であり, それ以外の組成では $F > 0$ である. 変数 b は温度または化学ポテンシャル等に対応するもので, 濡れ転移を駆動する.

【結果と考察】

これらのモデルは見かけ上極めて似通っており、空間的に変化する密度がバルク相の値へ減衰する形は指数関数的であることから、短距離相互作用モデルと考えられる。それにも係わらず、Model Aは一次濡れ転移を示し、Model Bは二次濡れ転移を示す。さらにModel B'はそのパラメータ a を変化させることにより、一次、二次、高次濡れ転移を示す。

各モデルの特長は、濡れた界面と非濡れ界面の密度プロファイル $\rho_1(z)$, $\rho_2(z)$ に対応する密度平面の軌道に現れる。バルク γ 相の組成付近において、濡れ軌道は

$$\rho_2 = b - A|\rho_1|^n$$

で与えられる。Model Aでは濡れ転移付近で $n=2$ 、Model Bでは $n=1$ である。Model B'では $n=a$ である。さらに数値計算の結果から、Model B'では、 $a > 1$ のとき一次転移、 $a=1$ のとき二次転移 (Model Bとなるから)、 $0 < a < 1$ のとき $2/(1-a)$ 次の転移を示すことが認められる。以上より、濡れ軌道の特長づける n により、一次転移 ($n > 1$)、二次転移 ($n=1$)、 $2/(1-n)$ 次転移 ($n < 1$) となることが予想される。

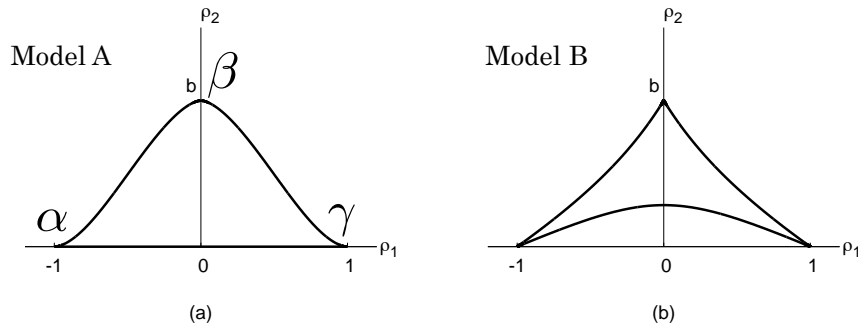


図2 密度平面上における濡れ及び非濡れ軌道。

連続濡れ転移を示すモデルに関しては、濡れ転移付近の濡れ軌道と非濡れ軌道についてスケーリング仮説を提案する。1) 非濡れ軌道の $\rho_1=0$ における ρ_2 の値を b_0 、濡れ軌道の $\rho_2 = b_0$ における ρ_1 の値を a_0 とすると、濡れ転移付近では、比 $k = a_0/(b - b_0)$ は b に依存せず一定となる。2) バルク γ 相の組成付近において濡れ軌道、非濡れ軌道ともに $b - \rho_2$ は ρ_1 , $b - b_0$ に関する1次の同次関数である。具体的には、 $x = \rho_1 / (b - b_0)$ として、

$$b - \rho_2 = k^n (b - b_0) x^n \quad \text{wetting}$$

$$b - \rho_2 = (b - b_0) f(x) \quad \text{non-wetting}$$

となる。Model B'の数値計算の結果、 $0 < a < 1$ のとき、濡れ転移の次数に係わらず、

$$\sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta\gamma} - \sigma_{\alpha\gamma} \sim (b - b_0)^2$$

が成立することが認められる。

【参考文献】

- (1) S. Dietrich, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, New York 1988), Vol. 12, Chap. 1, pp. 1-218.
- (2) K. Koga and B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **128**, 114716 (2008).