ソフトな界面における一次および連続濡れ転移の発現機構の解明

岡山大学大学院自然科学研究科・教授　甲賀　研一郎

成果概要

ソフト界面における濡れ転移に関して，標準的な密度汎関数モデルに基づき，連続濡れ転移の必要条件を明らかにし，一次，二次，高次濡れ転移が発生すること，また標準的な変数領域で無限次の転移が存在することを数値的および解析的計算によって示した [1]。

１． 濡れ転移の密度汎関数モデル

濡れ転移の多くは１次相転移であるが，理論的には連続濡れ転移の存在は早くから指摘されており，実験による報告もなされている。しかし分子間相互作用と濡れ転移の関係には未解決な部分が多く残っている。我々は濡れ転移の平均場密度汎関数モデルを調べることにより，新規な濡れ転移を含むグローバルな濡れ転移の相図を提案した。平均場密度汎関数モデルでは、三相共存系の自由エネルギー汎関数を次のように選ぶ：

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

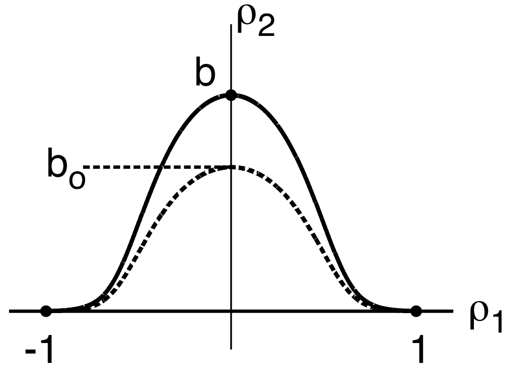
ここで F は平均場過剰自由エネルギーである。ρ_1，ρ_2 は２成分の密度である。界面垂直方向の平衡密度プロファイルは Ψ の空間積分を極小化することにより得られ，そのときの積分が界面張力を与える。共存する三相 α, β, γ に対応する ρ_1，ρ_2 面上の三点で F は極小かつ 0，それ以外では $F > 0$ である。F として

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

を採用した。ここで，b は温度，化学ポテンシャルなどの熱力学的場の変数であり，この変数を変化させることにより，非濡れ状態と濡れ状態間の転移を起こすことができる。また a は非等方性パラメータであり，ρ_1，ρ_2 の値がバルクの濡れ相に漸近するときの空間的長さスケールの比に関連する。

２． 連続濡れ転移の条件

右図は ρ_1，ρ_2 平面の軌道として，これらの密度が三界面を通じていかに変化するかを模式的に示したものである。実線は $\alpha\beta$ 界面と $\beta\gamma$ 界面の軌道であり，別の見方をすれば，β 相によって濡れた $\alpha\gamma$ 界面の軌道である。破線は濡らされていない $\alpha\gamma$ 界面の軌道である。



ρ_1，ρ_2 平面の軌道が満たす一般的微分方程式を β 相近辺で解くことにより，濡れ軌道と非濡れ軌道が次の形を取ることがわかる。

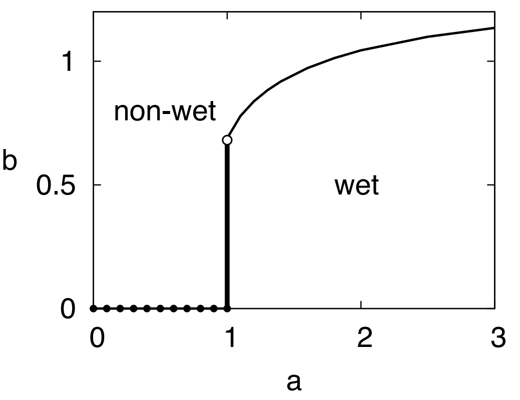
濡れ軌道 $$b - \rho_2 = A|\rho_1|^{a_1/a_2}$$ 非濡れ軌道 $$b_0 - \rho_2 \sim \frac{1}{2(b-b_0)}{\rho_1}^2.$$

ここで a_1/a_2 は非等方性パラメータ a である。連続濡れ転移が起こる転移点 $b=b_w$ では，これら二つの軌道が一致する。またそのとき，b_0 も b_w に一致する。（一次転移では一致せず，かつ展性係数が 0 となる。）これは，第二式より，連続濡れ転移点で非濡れ軌道に関し ρ_2 の ρ_1 に関する二次導関数が発散することを意味する。これより，第一式より，連続濡れ転移の必要条件が $a_1/a_2 = a < 2$ であることが得られる。

３． 濡れ転移の相図

数値解析の結果，以下の図に示すように濡れ転移点の軌跡を変数面上で決定することができた。図中の転移点の軌跡よりも上および左の状態では，$\alpha\gamma$ 界面は β 相によって濡れていない。下および右の状態では $\alpha\gamma$ 界面は β 相によって濡れる。太線で示した垂直線分は a=1 かつ $0 < b < b_{w2}$ であり，白丸で示した点で濡れ転移は高次（$0 < a < 1$）から一次（$1 < a$）へと変化する。以前の研究 [2] から a = 1 のときには古典的な二次転移であることが知られている。$0 < a < 1$ のときに起こる連続濡れ転移は，数値計算の結果，$2/(1-a)$ であることがわかった。指数が普遍的でなく，a に依存することに注意されたい。さらに，濡れ転移点の軌跡の中で垂直な線分 a=1 に当たる状態に $a < 1$ から近づくとき，展性係数は $\exp[-c/(1-a)]$ に比例して 0 になる。すなわち，これらの濡れ転移はすべて無限次である。

われわれは解析的に解くことのできるモデルを提案し，密度汎関数モデルが示す高次および無限次の濡れ転移が得られることを明らかにした。



以上を纏めると，標準密度汎関数モデルにおいて，二次濡れ転移は特異な点でのみ発生すること，一次転移および非普遍的高次濡れ転移は温度などの変数を変化させることにより観測されること，そして無限次濡れ転移は温度等の場の変数を変化させずに非等方性を定める変数を変化させることにより生じることを明らかにした。

＜参考文献＞

1) K. Koga, J. O. Indekeu, and B. Widom, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 036101 (2010).
2) K. Koga and B. Widom, *J. Chem. Phys.*, **128**, 114716 (2008).