

表面張力と表面エネルギー

東京工業大学

高橋 邦夫

1 はじめに

表面張力は物体と真空との間の界面張力であり、表面エネルギーは物体と真空との間の界面エネルギーである。絶対真空を得る事はほとんど不可能なので、表面張力や表面エネルギーというよりも界面張力や界面張^{エネルギー}と呼ぶべきかも知れない。しかしながら、減圧雰囲気や大気との界面も感覚的に表面と呼ばれることが多い。

表面張力や表面エネルギーはろう付やはんだ付における「ぬれ性」を決める重要な物性値である。最近、表面張力の温度依存性が溶融溶接における溶融池内の対流方向を逆にし、その結果、溶接部の溶込み形状が大きく変化することも明らかになった。また、宇宙空間における無重力実験も以前より身近になったせいも、溶接接合分野においてもまたその他の科学技術分野においても表面張力や表面エネルギーに対する関心が高まっているように見える。

ろう付や溶接に限らず、われわれが日常的に体験する多くの現象が表面張力によって引き起こされる。例えば、液体に細い管を立てると、図1のように管内の液面上昇する。この現象を毛細管現象もしくは毛管現象と言う。この現象は14世紀にレオナルド・ダ・ヴィンチによって観察されたとされているが、布や砂に水がしみ込む現象はさらに昔から一般の人々によって経験されていたはずである。これらの現象から表面張力と言う力の存在が明らかにされたのは18世紀初めでトーマス・ヤングによると言われているが、ヤングの論文には数式は用いられていない。その議論がヤングの式を用いて説明されたのは18世紀終わりとされている。このヤングの式については前号にて『「ぬれ」とはなにか』と題し、雀部氏が非常にわかりやすく解説されている²⁾。氏の解説の要点は、表面（界面）張力を単純な力と理解すると混乱を招く場合があり、表面（界面）張力はエネルギーとして理解することが混乱を避けやすく、そのエネルギーは原子間の相互作用に由来していると言う点にある。

表面張力を単純な力と理解すると確かに混乱を招く場

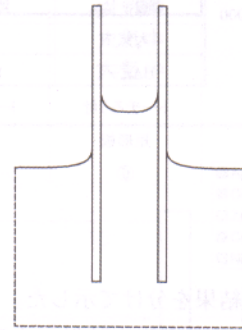


図1 毛細管現象もしくは毛管現象

合もあるが、表面を小さくする力は確かに存在している。今回、表面張力と表面エネルギーについてとことん考える原稿を依頼されたので、本稿では、その表面エネルギーと表面張力の関係をもう少し深く掘り下げてみることにする。ただし、両者の本質をもう少し深く掘り下げようとすると、どうしても統計熱力学の用語が必要になる。定量的な表現には数学の表記も必要になる。統計熱力学の考え方や数式の意味も含めてなるべくわかりやすく本質を解説してみる。

2 表面張力のメカニズム

2.1 表面張力に対する誤解の例

誤解のもととなるのは雀部氏が例にあげたヤングの式だけではない。図2の固体表面原子の概略図もその一つである。図2に対する誤った説明では、横向きの矢印で固体最表面の原子同士がお互いに引き合って張力が存在することを感覚的に認識させた上で、「上下方向にも引力があるので最表面の原子は固体の中に引き込まれ、その結果物体は丸くなる」と説明されていたりする。

多くの聡明な読者はこの説明の誤りに気づいていると思う。そもそも、Aの原子は周りの原子によって下に引っ張られてはいない。引っ張られる位置に原子Aがあれば、引っ張られる方向に位置がずれて安定な位置に落ち着く。また、ずらしすぎると斥力を受ける。量子力学計

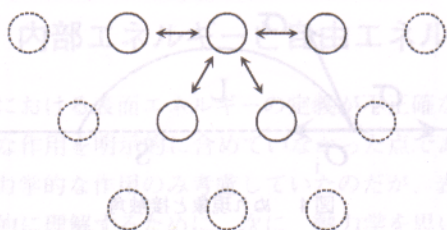


図2 表面原子の概念図

算でもその他の方法でも何でもよいので、表面の原子Aの位置のみを変化させて系全体のエネルギーを計算してみると明快である。原子Aはそのエネルギーを最小にする位置に落ち着く。原子Aに働く力はこのエネルギーの位置の変化に関する変化率すなわちエネルギーを位置で微分した値で、エネルギーが減少する方向に働く。

したがって、エネルギーが極小になる位置にある原子には力は働かない。これはすべての原子に対して同じである。すなわち安定に存在する凝集体の構成原子には力が働いていない。「あれっ？確かに表面を小さくしようとする力が働いているはずなのに…？？」

2.2 誤解解消ためのポイント

上述の混乱を解消する最初のポイントは統計力学的効果である。各原子はエネルギーを極小にする位置で停止している訳ではなく、その周辺で振動している。温度が上昇するとその振動は激しくなる。その際、すべての原子が同じ振幅（エネルギー）を持って振動している訳ではない。

振動している周囲の原子との衝突（相互作用）のために、たまたま非常に大きいエネルギーを持った原子もあれば、小さなエネルギーしか持たない原子もいる。あるものは他の原子にも束縛を振り切って固体もしくは液体から離れて気体となる。ちなみに、これが気化もしくは蒸発現象である。気体のなかでも衝突を繰り返し、あるものは固体もしくは液体に帰り、あるものは気体として残る。

固体もしくは液体から飛び出すものと帰るものの数が釣り合う状態が平衡状態で、そのときの気体の圧力が平衡蒸気圧である。固体に対しても平衡蒸気圧はゼロではない。原子間の結合エネルギーに比べて温度（つまり振動のエネルギー）が十分に低い場合は平衡蒸気圧は著しく低い。しかしゼロではない。頻度は低い飛び出すものが存在する。固体の内部においても同様である。さまざまなエネルギーを持った原子があるので、いたるところで絶えず空孔が生成と消滅を繰り返している。その際の空孔の濃度は平衡空孔濃度と呼ばれ、これが空孔機構による拡散を引き起こしている。話がそれそうなので元

に戻そう。

気体になったり空孔ができたりする程のエネルギーを持った原子が存在すると言うことは、物質はじわじわと形を変えることができると言うことを意味している。液体の場合、形が変わることは容易に観測できるが、温度のエネルギーに比較して原子間の結合エネルギーははるかに大きい固体の場合は、形の変化を観測するには天文学的な時間がかかり、観測は現実的に難しい。

しかし、もし長時間計測を続けることができれば、形の変化が観察されるはずである。冷凍庫の中の氷を製氷皿から取り出し、冷凍庫の中で長期間放置した場合、氷の角は丸くなっていく。食品の出し入れにともなう水分子数の増減はあるが、形が変わることは観測できることがわかる。温度のエネルギーに比較して原子間の結合エネルギーが低い固体の場合は比較的短時間で形が変わる。

2.3 正しい定性的解釈

固体または液体中の原子のイメージがクリアになってきたところで図3を御覧いただきたい。図の原子集団はとりあえず固体とし、(a)、(b)どちらも同じ数の同じ種類の原子から構成されているとしよう。ただし、天文学的な数の原子からできている。各原子がとまっている場合、(a)と(b)どちらの構成原子もエネルギー極小の位置にある。

しかし、原子集団全体のエネルギーは(a)よりも(b)の方が低くなる。これは、量子力学に基づいて面倒な計算をすれば得られるのであるが、各原子の結合の手が(b)よりも(a)でたくさん余っていることから感覚的に想像できる。先に述べたように、実際の原子は固体中でも振動している。(a)の状態の各原子はエネルギー極小の位置の近くで振動している。統計力学的にエネルギーの高い原子もある確立で発生するので、振動により徐々に形を変えることができる。その結果、(a)のような形状は(b)のようなよりエネルギーの低い形状に変化していく。これ

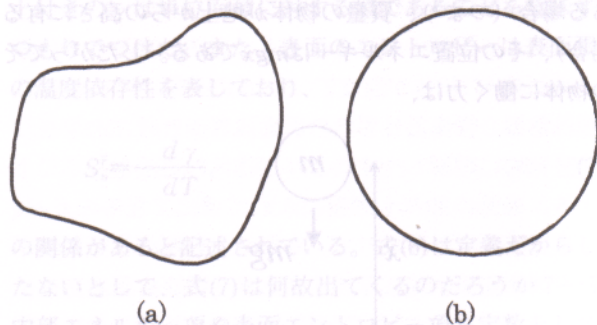


図3 表面をもつ原子の集まり。どちらも同じ数の原子からなる(a)いびつな形状、(b)球状

が表面張力による変形のメカニズムである。

ここで注意していただきたいのであるが、エネルギーの高い状態からより低い状態へ遷移する原子が存在すると同時に、エネルギーの低い状態から高い状態へ遷移する原子も存在する。蒸気圧平衡や拡散の場合と似ているかも知れない。エネルギーの低い原子は高い原子よりも多く存在するので、後者の遷移より前者の遷移の頻度が高いため、全体的には徐々にエネルギーの低い(b)の形へ収れんしていく。(b)の状態になっても原子の振動は続いている。ぬれ現象(図4参照)についても同様の定性的な解釈ができる。

3 表面張力と表面エネルギーの意味と定義

3.1 エネルギーと力の関係

前節までの説明で、表面張力発生メカニズムを定性的に理解できたと思う。次は、表面張力の正しい定義とその意味するところを理解してみよう。そのために、まず、力とエネルギーの関係について思い出そう。

力はエネルギーの勾配で定義できる。勾配は位置に関する微分より得られる。つまり、力を f 、エネルギーを E 、位置 x をとして、

$$f = - \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

である。力の向きは x 軸の向きにとっているの、マイナスの符号は力がエネルギーの減る方向に力が働くことを意味している。力に抗して単位長さの変位を与えたとき、つまり仕事を加えたときに蓄積されるエネルギー^{仕事}と言い換えることもできる。また、変位を許すことによってエネルギーを取り出す際、単位長さの変位あたりに取り出されるエネルギーが力だと言い換えることもできる。

例を挙げよう。図5のように、質量 m の物体が一様な重力場 g の中にあり、基準の高さよりも x だけ高い位置にある場合(つまり、質量の物体が地上からの高さにある場合)、その位置エネルギーは mgx である。したがってその物体に働く力は、

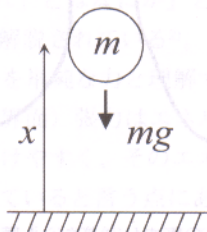


図5 エネルギーと力の関係：位置エネルギーと重力の例

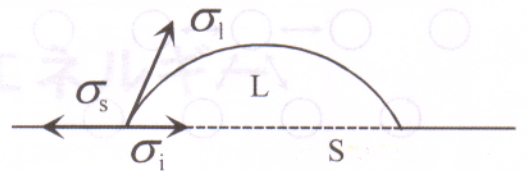


図4 ぬれ現象と接触角

$$f = - \frac{dE}{dx} = -mg \quad (2)$$

である。重力に沿って単位長さ分だけ変位させた際、取り出したエネルギーが重力 mg と等しいとも言換えることができる。

次の例に移ろう。図6(a)はコの字型の針金とI字型の針金を組み合わせたものに液体の膜を張ったものである。液体としては石鹼水をイメージしてほしい。完全に平らな状況を仮定する。表面エネルギー γ (不正確ではあるが)仮に「単位表面を創出するために必要なエネルギー」としよう。不正確な理由と厳密な定義は後で説明する。

上下両面に表面が存在するために液膜は $(lx \times 2)$ の面積を有する。したがって、系のエネルギーは

$$E = \gamma \times (lx \times 2) \quad (3)$$

だけ高い状態にある。表面エネルギーによってI字型の針金に働く力は、

$$f = - \frac{dE}{dx} = -2\gamma l \quad (4)$$

となる。この力は液膜の断面図に見るように、上下両面に働く力を合わせたものなので、片方の表面に働く力はその半分の γl である。したがって、単位長さあたりに働く力は γ である。表面エネルギーの大きさは単位長さあたりに働く力と等しいことがわかる(繰り返すが、これは厳密には正しくない点には注意して頂きたい)。

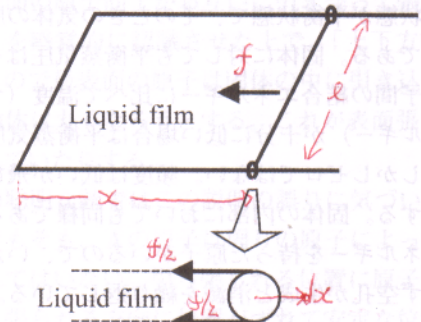


図6 エネルギーと力の関係：コの字型のとI字型の針金に張られた液膜の例

3.2 内部エネルギーと自由エネルギー

前節における表面エネルギーの定義が不正確な点は熱力学的な作用を明示的に含めていなかった点である。ここまで力学的な作用のみ考慮していたのだが、表面張力を定量的に理解するために、次に、熱力学を思い出していただきたい。

力学的な系の場合、力を用いて変位を与えることで(仕事を与えることで)内部エネルギーを蓄積することができ、またその内部エネルギーをすべて使って力を発生させ、仕事を取り出すことができた。熱力学第1法則に含まれるエネルギー保存則である。一般の(熱力学的な)系の場合、エントロピーの増大により取り出せなくなるエネルギーが出てくる。熱力学第2法則である。

われわれが取り出すことのできる(仕事に変えることのできる)エネルギーは自由エネルギーと呼ばれる。ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F=U-TS \quad (5)$$

と表されることを思い出していただきたい。ここで U は内部エネルギーであり、 T は絶対温度、そして S はエントロピーである。 TS に相当するエネルギーは仕事として取り出すことができない。表面張力はれっきとした力であり、それによって仕事をさせることができるので、表面張力をエネルギーから定義するには、仕事として取り出すことができない分も考慮に入れた自由エネルギーを用いて定義する必要がある。

以後、単にエネルギーと書くことはやめて内部エネルギーなのか自由エネルギーか明示するので、注意して頂きたい。

3.3 表面張力および表面エネルギーの厳密な定義

以上の予備知識に則り、物理学辞典³⁾を紐解くと、表面張力に対する定義は

「表面張力は(平らな)単位表面あたりのヘルムホルツ自由エネルギーである。」

とある。ヘルムホルツ自由エネルギーのかわりにギブス自由エネルギーとしても良い。ギブス自由エネルギーは pV 仕事(圧力と体積の積)に相当する項が含まれるが、体積の無い表面に関してはこの項は発生し得ないからである。また物理学辞典³⁾には「(平らな)」と言う記述はないが、これは暗黙の了解事項であるので、誤解を避け

るために記述した。曲がった表面には余分なエネルギーが含まれるのである。

さらに、物理学辞典³⁾にあるように、表面エネルギーは次のように定義される。

「表面エネルギーは単位面積の表面を創出する事による系の内部エネルギーの変化分である。」

物体を切断して新たに表面を作ると、原子間の結合が切れたことにより電子状態の変化や原子配置の緩和が生じる。その結果、系の内部エネルギーが変化する。その変化した内部エネルギーの単位面積あたりの値が表面エネルギーである。

厳密には、表面エネルギーは表面張力と異なるのである。表面張力と表面エネルギーとでは何が異なるかと言えば、前者が自由エネルギーであるのに対し後者が内部エネルギーである点である。表面張力は「力」として仕事を取り出せることを意味しているのでエントロピーの増大を考慮した自由エネルギーを用いて定義する必要があるのである。表面エネルギーは表面エンタルピーとも呼ばれる。表面張力をギブス自由エネルギーと定義すると非エントロピー項と言う意味でエンタルピーと呼んでしまうのであろうが、先にも述べたとおり表面には pV 仕事の項は存在し得ないので、この場合、エンタルピーは内部エネルギーに等しくなる。物理学辞典では誤解を避けるため、必要十分な表現として表面張力はヘルムホルツ自由エネルギーであると明確に記述しているのであろう。

定義に従い、(5)式の中の表面に起因する項だけを取り出し、単位面積当たりの値として書き直すと、表面張力 γ 、表面エネルギー U_s^γ 、および表面エントロピー U_s^γ の関係は、

$$\gamma = U_s^\gamma - TS_s^\gamma \quad (6)$$

として表せる。下付きの s は表面に起因する項を意味し、上付きの γ は単位面積に対する値であることを意味するつもりでつけた。また、表面のエントロピーは表面張力の温度依存性を表しており、

$$S_s^\gamma = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (7)$$

の関係があると記述されている。式(6)は定義だからしかたないとして、式(7)は何故出てくるのだろうか? 一見、内部エネルギー項や表面エントロピー項を定数として扱っているようにも見える(実はそうではないことは後に

導出する)。内部エネルギー項や表面エントロピー項も温度依存性があるはずなので、式(7)が成り立つと言うことは何か重要な意味が含まれているはずだと予想もされるのだが、式(7)の導出やその意味まではなかなか明記されていない。

4 表面張力と表面エネルギーの定量的記述

先に述べた通り、(6)式は単にヘルムホルツ自由エネルギーが内部エネルギー項とエントロピーに起因する項の差であること以外何も意味しておらず、各量の定義以上の意味はない。むしろ「表面エントロピーって何だろう?」と言う疑問が湧いてくる。(7)式を見せられて、「表面張力の温度勾配です」といわれても、「だから、その式は何故出てくるの?」と聞きたくなる。熱力学っぽい表記で表面エネルギーに関していろいろな検討を紹介するテキストはあるのだが、理論的に根本的な点をクリアに記述したテキストはほとんどない。そもそも表面張力のテキストが少ないのが混乱の多い元凶のようにも思えてくる。

表面張力や表面エネルギーの本質を理解するため、熱力学の原点である第1、第2法則および「表面張力は表面の単位長さあたりに働く(仕事を取り出す際に利用できる)力である」と言う定義から出発して、(6)式や(7)式、さらに本質的な意味のある関係式を導出しよう(実は、この導出は著者が行った物である。当初、不安もあったので、正しいかどうか確認すべく多くの教科書を探してみたのだが、未だ同様の関係式を記述した物には巡り会っていない。しかし、物理学事典や他の多くのテキストにある記述とまったく矛盾はしていないので、今では自信を持っている。この導出は表面張力を考察する上で全くのスタート点なので、過去に同様の導出をした研究者は間違いなく非常に数多くいるはずである。何故、テキストになっていないのか疑問に思っている。もし、同じ関係式が記述されている教科書等をご存じの方は、是非、教えて頂きたい)。

とにかく、図7の系を考えよう、自由に変形する体積 V_b 、表面積 A の物体が温度 T 、圧力 p の外界と平衡状態にあるとする。物体と外界との界面は界面と呼ぶのが正しいが感覚的に理解しやすいように物体の表面と呼ぶことにする。表面の曲率も考慮に入れて導出できるのだが、式を複雑にするだけなので、本質的な理解のために曲率は無視できると仮定しよう。「表面の単位長さあたりに働く張力を γ とする。」こう定義することによって、張力 γ は仕事として取り出すことのできるエネルギー、す

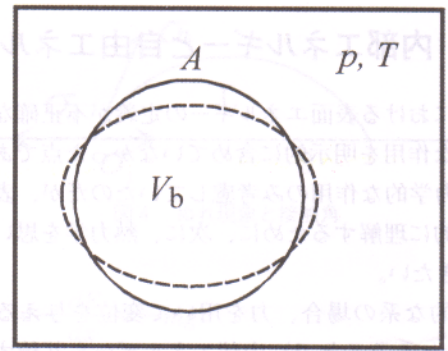


図7 表面を有する固体のモデル

なわち、自由エネルギーを用いて定義したことと等価になる。物体と物体の表面からなる系の全内部エネルギーと全エントロピーを U_{tot} および S_{tot} とすると、熱力学第1法則と第2法則は、

$$dU_{tot} = TdS_{tot} - pdV_b + \gamma dA \quad (8)$$

と表せる。 U_{tot} および S_{tot} にはバルクの寄与分と界面の寄与分があるので、両者を分けて

$$U_{tot} = U_b + U_s \quad (9)$$

$$S_{tot} = S_b + S_s \quad (10)$$

と表そう。バルクの部分に対しては表面の有無と大小に関わらず

$$dU_b = TdS_b - pdV_b \quad (11)$$

が成り立たなければならない。もし成り立たなければ材料の熱力学が破綻してしまう。式(11)の関係性を元にバルク材料に対する多くの関係式が導出され、多くの分野で実際の技術として活用されている。全系の関係式(8)よりバルクに対する関係式(11)を差し引くと、表面の寄与分に関してのみの関係を得ることができ、

$$dU_s = TdS_s + \gamma dA \quad (12)$$

が成立する。内部エネルギーとエントロピーの表面寄与分は表面積に比例するはずなので、

$$U_s = U_s' A \quad (13)$$

$$S_s = S_s' A \quad (14)$$

を満たす変数 U_s' 、 S_s' が定義できる。ただし、両変数は T と p のみの関数である。式(12)~(14)より、

$$(U_s' - TS_s' - \gamma)dA + A(dU_s' - TdS_s') = 0 \quad (15)$$

の関係が得られ、この関係が任意の表面積に対して成り

立つ必要があるので、先ず、第1項より、

$$\gamma = U_s^\gamma - TS_s^\gamma \quad (16)$$

が得られる。式(6)が得られた。表面張力は絶対零度において表面エネルギーと一致することが分かる。同時に式(15)の第2項より、

$$dU_s^\gamma = TdS_s^\gamma \quad (17)$$

も得られる。式(16)よりは、さらに、

$$d\gamma = dU_s^\gamma - TdS_s^\gamma - S_s^\gamma dT \quad (18)$$

が得られるので、式(17)と(18)を組み合わせることにより、

$$S_s^\gamma = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (19)$$

が得られる。これは式(7)とまったく同じ式である。

以上の導出より、「表面張力は表面の単位長さあたりに働く（仕事を取り出す際に利用できる）力である」と言う定義と熱力学の第1、第2法則のみから、式(6)と式(7)が得られたことになる。すなわち、統計熱力学の本質さえ見誤らなければ、

「表面張力は表面の単位長さあたりに働く
（仕事を取り出す際に利用できる）力である。」

と定義しても何ら問題はなかったのである。もう、図2で、上下方向の力が釣り合わないことが気になる方はいないと思う。表面張力は仕事を取り出す際に利用できる力なのである。

さらに統計熱力学の本質に基づいて導出した式(16)および式(17)より、表面エントロピーの1つの描像が浮かび上がる。すなわち、

$$\gamma U_s^\gamma - TS_s^\gamma = U_s^\gamma - T \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_s^\gamma}{\partial T} \right) dT \quad (20)$$

が得られる。表面エネルギー U_s^γ の温度依存性から表面張力の温度依存性を知ることができるのである。式(20)の表面エントロピー項の積分が有界である事は熱力学第3法則によって保証されている。つまり、表面エネルギーが仮に

$$U_s^\gamma(T) = U_s^\gamma(0) (1 + \alpha T^\beta) \quad (21)$$

と表せるとすると、熱力学第3法則より表面エントロピーは絶対零度でゼロとなるので、 $\beta > 1$ である。また、実

験事実によると、表面エネルギーは温度上昇にともない減少するので $\alpha > 0$ のはずである。したがって、 U_s^γ は温度の1次関数より大きい次数で増加するはずである。熱力学の基本に立ち返ることにより、表面張力や表面エントロピー等々…いろいろな知見がクリアになってきた。

5 表面張力の温度依存性

5.1 表面エネルギーをふりかえると

式(20)から分かるように、表面エネルギー U_s^γ の温度依存性さえ分かれば、表面張力の温度依存性も計算することができて表面エントロピーも得ることができる。では、その表面エネルギー U_s^γ は何なのか、もう一度振り返ってみよう。

表面エネルギー U_s^γ は、系の内部エネルギーのうち、表面の存在に起因する分（式(9)参照）の単位面積あたりの値であった。構成原子の核分裂や核融合が起こらなければ、絶対零度における物質の内部エネルギーは原子間結合エネルギーということになる。原子間結合エネルギーは電子を介した原子核イオン間のクーロン力であるので、量子力学的に計算することができる。

5.2 0Kにおける表面張力=表面エネルギー

絶対零度における内部エネルギーを計算するにはシュレディンガー方程式を解けば良い。しかし、実はこれが簡単ではない。量子力学はまったく単純でシュレディンガー方程式も簡単に記述できるのであるが、それを解くことはごく僅かな特殊な場合を除いてほとんど不可能である。そこで、様々な近似手法が提案されているのだが、量子力学計算はその近似手法が複雑なのである。量子力学は決して複雑ではない。

シュレディンガー方程式は森羅万象を司る自然法則の一般的で普遍的な形式を求めて来た結果得られた方程式なので、単純でないはずが無い。難しいのは近似手法であり、疑問を抱くのは近似が激しすぎる場合に多い。量子力学の近似計算は常に改良されており詳細を書き始めるときが無いので、ここでは文献を紹介しながら結果のみ説明するにとどめよう。

先ず0Kにおける表面張力に対する代表的な理論的検討を以下に述べるが、これらはボジュシエコフスキ（Wojciechowski）によって比較検討されたもので有ることを申し添えておく。

密度汎関数近似と呼ばれる量子力学の近似計算法を提案してのちにノーベル賞を獲得したコーン（Kohn）はラング（Lang）とともに、その近似手法を絶対零度にお

る表面張力すなわち表面エネルギーの計算に応用している⁹⁾。細かいことを言うと、自己無撞着場 (Self Consistent Field) によるジェリウム (Jellium) 近似を用いている。大雑把に説明すると、金属をある電子密度をもった電子ガスと見なす近似である。表面張力の計算結果は電子密度の関数として得られる。各金属の固体はなんらかの電子密度を持っており、実験値は図8に示すような値をとる。

ラングとコーンの結果は波線 (SCF-Jellium) で示す。縦軸が表面張力であり、横軸は半径パラメーターである。半径パラメーターは電子1個が占める体積を球とした際の半径であるので、電子密度と対応している。半径パラメーターが小さいほど、つまり、図8の左側ほど電子密度が大きい物質であることになる。

しかし残念ながら、ラングとコーンの結果は高電子密度物質に対して負の表面エネルギーとなってしまうている。負の表面エネルギーを持つと言うことは、表面のない固体にいるよりも表面を増やした方が安定になることを意味してしまう。固体を構成する物質の表面エネルギーが負であることはよほど特殊事情が無い限り (特殊なメカニズムが働かない限り) あり得ない。多くの金属材料に対する実験値とも一致していない。

パーデュ (Perdew) らはジェリウム近似の問題点を修正したスタビライズドジェリウム (Stabilized Jellium) と言う近似方法を提案した⁹⁾。その結果を図8に重ねて示す。計算結果はラングとコーンの結果より実験値側に接近しており、計算理論の修正により近似が改善されていることがわかる。

著者らは、フェルミエネルギーと仕事関数が実在する物質では大して変わらない事実を利用し、逆にモデルを単純化することに成功した⁷⁾。それによって計算した表面エネルギーを図8に重ねて示す。

ボジュシエコフスキも指摘しているとおり、著者らの理論が実験値の傾向を最も適切に近似していることがわかる。これらの結果より、少なくとも絶対零度における表面張力 (すなわち、表面エネルギーまたは表面エンタールピー) は電子の振る舞いに起因する原子間相互作用から見積もることができるという点は間違いないと言える。

5.3 表面張力の温度依存性に関する理論的検討

では、温度の上昇とともに表面エネルギーはどのように変化するのであろうか? 先述の量子力学に基づく検討から、ある近似の下ではあるにせよ、電子の波動関数が

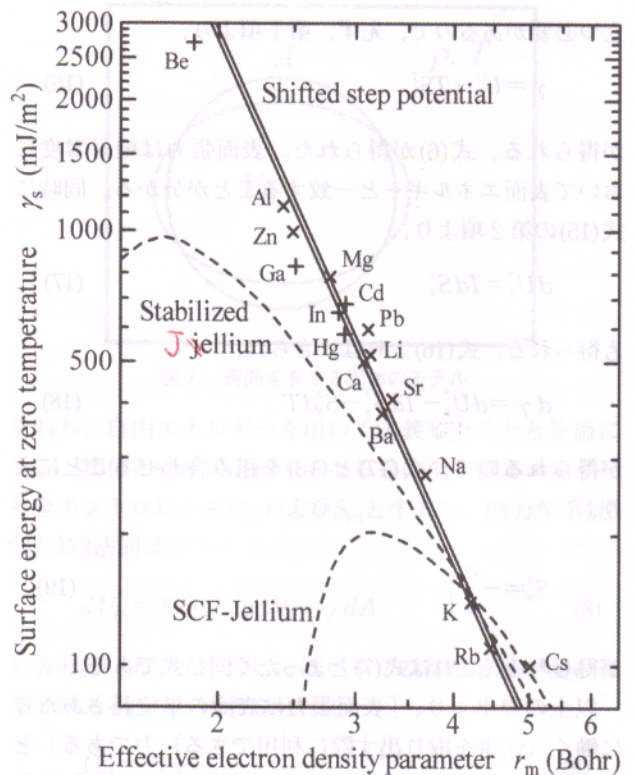


図8 温度0Kにおける表面張力すなわち表面エネルギーに対する幾つかの理論

得られている。温度上昇にともなう電子軌道配置の変化を考慮にいれば温度依存性を得ることができる。ここでは詳しく述べないが著者らもその方法を検討している⁹⁾。

しかし、これで見積もることができるのは電子の寄与のみである。温度が上がると、電子による寄与だけでなく格子振動 (フォノン) による寄与も内部エネルギーの中に入ってくる。さらに、固体表面はシリコンの7×7構造に代表される様に特殊な構造をとるものがある⁹⁾。一般的なFCC (Face Centered Cubic) 材料の中でも約半分が (110) 表面に特殊な構造をもつことが知られている¹⁰⁾。

これらは表面における一種の相変態が有ることを意味している。これらが表面の内部エネルギーの上昇に対してどのように影響してくるか? 非常に悩むところである。また、単純に固体表面が液体表面に相変態する際の取り扱いも面倒である。熱膨張等々…、それ以外にも考慮すべき問題も出てくるかも知れない。そのせいか、実は、0K以上の温度における表面エネルギーの温度依存性に関する理論的検討はほとんどなされていない。すなわち、

$$U_s^\gamma(T) = U_{s,\text{electron}}^\gamma(T) + U_{s,\text{phonon}}^\gamma(T) + U_{s,\text{phase.trans.}}^\gamma(T) + \dots \quad (22)$$

* 実験値は液体金属に対する表面張力の外挿値である

→ Perdewの計算悪くない

の右辺第1項以外に対する理論的な検討はほとんど無い。電子、格子振動（フォノン）、等々…の温度依存性さらに相変態、等々…は各々の検討がそれぞれ重要な研究テーマなのかも知れない。

しかしながら、近年の計算機における演算速度の進展には、過去に人類が経験したことのない程めざましいものがある。また、表面張力と言う物性値の重要性はさまざまなテクノロジーにおいて疑うべくもない。今後の進展を期待する限りである。著者も最大限貢献しようと考えている。協力してくれる方々がいらっしやれば心強いことこの上ない。

5.4 表面張力の温度依存性に関する実測値

一方、表面張力の温度依存性に関する経験式はいくつか提案されているが、歴史的に重要な最初に提案されたものは、エトベッシュ（Eotvos）の方程式

$$\gamma = \frac{1}{V_L^{2/3}} (T - T_c) \quad (23)$$

である。 V_L は液体のモル体積であり、 T_c は臨界温度と呼ばれる。表面張力は臨界温度でゼロとなる。その後、いろいろな改良を加えた実験式も提案されている。

参考までに、いくつかの単純金属の液体に対する表面張力の温度依存性を図8に示す。温度の上昇とともに表面張力が減少していることがわかる。液体金属に対する表面張力の計測は、金属液体のドロップを作り、その質量、体積および表見形状を測ることにより求めることができる。しかし、表面張力が液体表面の状態に敏感であることには注意する必要がある。どうしても雰囲気中のガスによって酸化等の影響を受けやすいので、細心の注意が必要になる。

固体に対する表面張力測定法には、ゼロクリーブ法や粒界溝成長を測る方法があるが、いずれも、融点に近い温度域でしか使うことができない。低温で計測する方法としては、くさびによる劈開に必要な仕事を測る方法や固体間凝着力を測る方法があるが、いずれも、計測誤差が非常に大きい。

6 おわりに

表面張力に関して誤解されていると感じることは意外に多い。機械系の方々との付き合う機会が多いせいかも知れない。ナノテクやバイオテクノロジーばやりのせいか、様々な専攻で量子力学の知識が求められ、熱力学に関しても本質的な理解が求められている。

最近、職場の後輩や学生達に請われて量子力学や統計

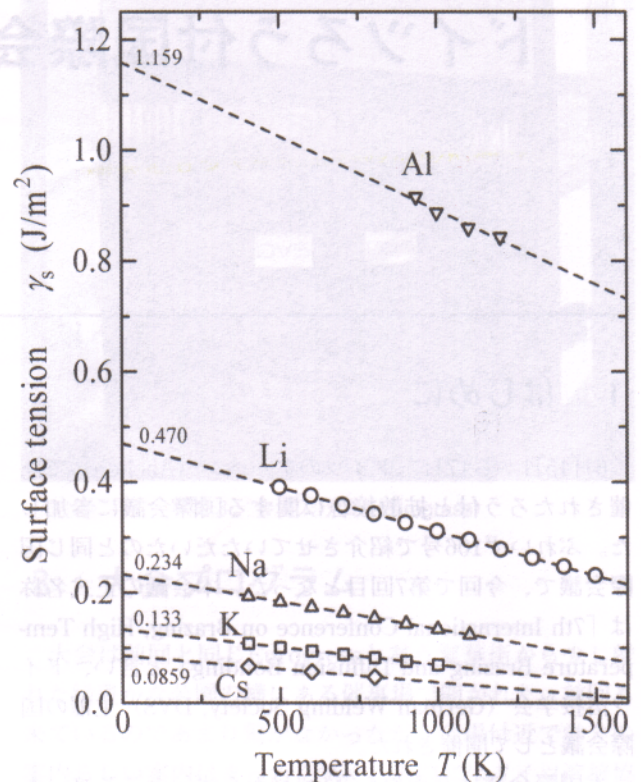


図9 いくつかの液体金属に対する表面張力の温度依存性

熱力学のボランティア講義をしている。演習問題は解けても本質的な理解を欠くと現実問題への応用にはまったく役立たない。各々1日近くかけて、本質的な部分のエッセンスのみ解説しているが好評のようである。他大学から来た学生もいた。良い教科書が少ないことも問題だと思う。時間を捻出するのが大変なのだが、単位にもならない講義を聞きに来る学生は熱心でやりがいを感じる。この解説によっても、より多くの方々が表面張力に関して理解を深められることを期待している。

参考文献

- 1) 小野周著、物理学OnePoint-9 表面張力、共立出版
- 2) 雀部、ふれいず、37巻、108号、pp.40-47 (2004)
- 3) 物理学事典編集委員会編、物理学事典、培風館
- 4) K.F.Wojciechowski, Surface Science, v.437, pp.285-288 (1999)
- 5) N.D.Lank and W. Kohn, Physical Review B, v.1, pp.4555-4568 (1970)
- 6) J.P.Perdew, H.Q.Tran, and E.D.Smith, Physical Review B, v.42, pp.11627-11636 (1990)
- 7) K.Takahashi and T.Onzawa, Physical Review B, v.48, pp.5689-5691 (1993)
- 8) 高橋、恩澤、溶接学会全国大会講演概要、第69集pp.248-249 (2001)
- 9) K.Takahashi, C.Nara, T.Yamagishi, and T.Onzawa, Applied Surface Science, v.151, pp.299-301, (1999)
- 10) T.Yamagishi, K.Takahashi and T.Onzawa, Surface Science, vol.445, no.1, pp.18-22, (2000)

BRAZE

社団法人日本溶接協会
貴金属ろう部会

第38巻 109号

2004年

ぶれいず

