



研究ノート

模型理論による蒸発現象の研究

飯田孝道*, 喜多善史**

1. はじめに

近年, 新機能性材料あるいは新物性材料の製造・創製のために, PVDやCVDなど気相を経過するプロセスが盛んに用いられるようになってきた。また金属の精製による高純度化, 金属工業におけるスクラップの再利用時の不純物除去において気相を経過する新しいプロセスの開発が進められている。これらのプロセスの高度化・精密化をはかるためには, 蒸発・反応・凝縮などの現象を種々の観点から解明することが重要である。

蒸発現象に関しては, 統計力学理論に基づいたSackur-Tetrodeの式があり, 同式は単原子の蒸発のエンタルピーと蒸気圧との関係を与えているが, 蒸気圧またはエンタルピーの計算には液体の比熱を必要とする。しかしながら, これまで蒸発現象についてはClausius-Clapeyronの式による熱力学的取り扱いと気体分子運動論的な取り扱いが主として行われてきた。

われわれは液体金属ならびに溶融塩などの蒸発現象を材料物理化学的あるいは物性工学的立場から体系化することを目標に研究を進めてきた。すなわち, 第一原理からの取り扱いだけを強調しすぎては材料のような複雑な問題を解決できないとの考えから, 取り扱いの厳密さはある程度犠牲にし単純化したモデルを導入することによって, 材料の製造に関与する物性値や現象を少数の基本的な物理量で定式化した¹⁻⁴⁾。それによって, たとえば第一原理からの計算が困難

な合金や化合物についても蒸気圧や蒸発のエンタルピーを計算し, 推算することが可能と考えられる。

ここでは, 従来の統計力学理論において提示されている格子理論に基づいた蒸気圧の式を用い, 同式中のパラメータを数値計算が容易に行えるようなものに置き換えて, 液体金属および溶融塩の蒸発のエンタルピーを計算し, 実測値との比較を行った。

2. 調和振動子モデルを用いた格子理論による蒸気圧の式

すでに1940年頃に統計力学の発展の中で, 調和振動子モデルは, 取り扱いがきわめて簡単であるが実態を比較的よく表すモデルとして液体に対しても広く用いられるようになっていた。このような模型理論は, 第一原理からの計算が困難な場合にきわめて有効な手法であると考えられる。

一般に液体においては構成分子は中心位置(固体のような格子点を考える)の周りで振動を繰り返した後移動する。しかしながら, 調和振動子モデルにおいては, 液体を構成する分子が自由体積の中心の格子点に位置し, その周りの自由体積の中で, パラボリックなポテンシャルの下で, 互いに独立に同一の振動数 ν で調和振動を行うと仮定し, 取り扱いを単純化する。ここで, パラボリックなポテンシャルの仮定や構成分子の特性振動数の導入は, 実際には複雑な分子間相互作用(ポテンシャル)を単純化する一つの巧妙な表現方法であるといえる。このような模型における特性振動数は, 有効振動数すなわち見かけの振動数である。このとき, 統計力学理論に従って, 分配関数から求められる液体の化学ポテンシャルが, 平衡する蒸気のそれに

*飯田孝道(Takamichi IIDA), 大阪大学工学部, 材料開発工学科, 教授, 工学博士, 材料物理化学

**喜多善史(Yoshifumi KITA), 大阪大学工学部, 材料開発工学科, 助手, 理学修士, 材料物理化学

等しいと置くと、結局、蒸気圧 p は蒸発のエンタルピー ΔH_v 、特性振動数 ν などを用いて次式のように表される⁵⁾

$$p = (2 \pi m)^{3/2} (kT)^{-1/2} \nu^3 \exp(-\Delta H_v / NkT) \quad (1)$$

ここで、 m は分子の質量、 N はアヴォガドロ定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度を表す。特性振動数を適切に評価することによって、(1)式を用いて蒸発のエンタルピーまたは蒸気圧の一方から他方を算出することができる。このような調和振動子模型を用いる際には、分子の特性振動数をいかに適切かつ巧妙に評価するかが最も重要な問題である。

3. 融点における液体金属および溶融塩の特性振動数の評価

1910年にLindemann⁶⁾ は融解現象を分子論的に考察し、融点における固体の特性振動数に対する式を提出したが、Lindemannの式は液体にもしばしば適用されてきた。1940年代に原島ら^{7, 8)} は、特性振動数をX線回折実験で得られた動径分布関数の第一ピークの形状から求めている。ごく最近になって、Sinhaら⁹⁾ は原島らと類似した考察に基づき、実測された構造因子の第一ピークの高さを再現するように特性振動数を求めた。また荒井と横山^{10, 11)} はPercus-Yevickのフォノンモデルにおける独立フォノンの角振動数の式から、特性振動数を見積っている。

著者の一人は以前に少数の基本的な物理量を用いて液体金属の表面張力を定式化した¹⁾が、それに伴って次のような“修正されたLindemannの式”を提出した¹⁾

$$\nu = c (\sigma / Nm)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 c は液体金属と溶融塩の各々に対して半経験的に決められた定数、 σ は表面張力を表す。(1)、(2)式から、次式が得られる。

$$p = C \sigma^{3/2} T^{-1/2} \exp(-\Delta H_v / NkT) \quad (3)$$

ここで、 C は定数であり、SI単位で表すと液体金属に対しては $C = 3.0 \times 10^{12}$ 、溶融塩に対しては $C = 4.2 \times 10^{12}$ となる。(3)式から明らかなよ

うに、蒸気圧は、測定が比較的容易な表面張力の関数として与えられる。また分子の質量 m が消去されているので、(3)式は溶融塩のように m の評価が困難な液体に対しても容易に適用することができる。

4. 液体金属および溶融塩の蒸発のエンタルピーの計算値と実測値との比較

上記の(3)式により、蒸気圧¹²⁾ および表面張力^{2, 13, 14)} の実測値を用いて求めた、液体金属および溶融塩の融点における蒸発のエンタルピーの計算値を、蒸気圧から熱力学的に求められている蒸発のエンタルピーの実測値¹²⁾ と比較して、図1および図2に示した。これらの図からわか

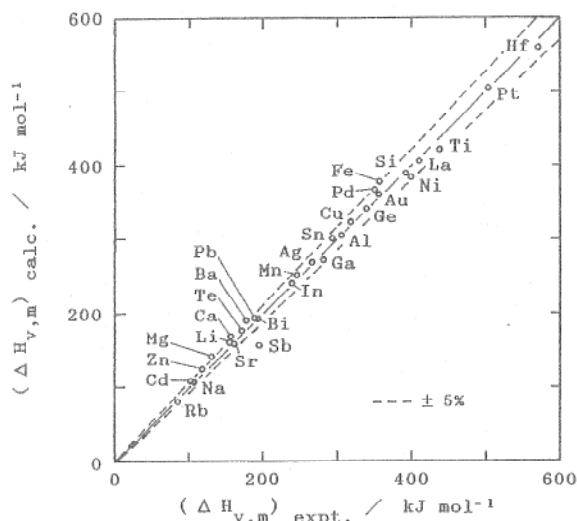


図1 融点における液体金属の蒸発エンタルピーの実測値と計算値の比較

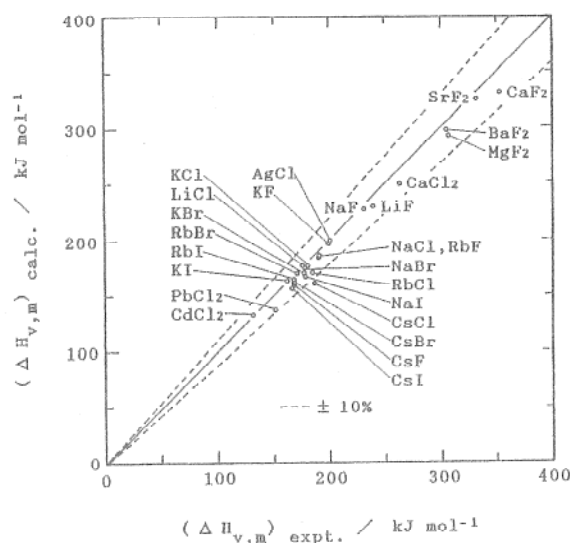


図2 融点における溶融塩の蒸発エンタルピーの実測値と計算値の比較

るように、計算値は、熱力学的に求められた実測値と各々±5%, ±10%の範囲内で一致している。したがって、(3)式を用いると、蒸気圧が既知の、たとえば沸点における、液体金属や熔融塩の蒸発のエンタルピーを推算することができる。

5. おわりに

以上、調和振動子模型を用いた格子理論による、液体金属および熔融塩の蒸気圧の式および蒸発のエンタルピーについて研究の概要を述べた。二元系、多元系に対しては、混合のエンタルピーなどを考慮することによって上記の式を拡張することが可能と思われる。またここでは触れなかったが、上記の特性振動数を用いた、粘度や音速の計算結果は実測値とよく一致しており、このような模型理論による取り扱いの有効性を示しているものと思われる。第一原理からの計算だけを強調しすぎては材料のような複雑な問題を解決することは困難であり、このような認識は最近高まってきたように思われる¹⁵⁾。材料工学の分野では、現象の特徴を(直観的に)捕えた単純な模型が重要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 飯田孝道, 笠間昭夫, 三沢正勝, 森田善一郎: 日本金属学会誌, 38 (1974), 177.
- 2) T. Iida and R.I.L. Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1988).
- 3) 飯田孝道, 岡田一隆, 森田善一郎: 日本金属学会講演概要, (1987. 10), p. 533.
- 4) 飯田孝道, 喜多善史: 日本金属学会講演概要, (1990. 4), p. 354
- 5) たとえばR.H. Fowler and E.A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, (1956), p. 336,
- 6) F.A. Lindemann: *Phys. Z.*, 14(1910), 609
- 7) A. Harashima and H. Oguri: *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, 25 (1943), 435.
- 8) A. Harashima: *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, 25 (1943), 534.
- 9) S. Sinha, P.L. Srivastava and R.N. Singh: *J. Phys.: Condens. Matter*, 1 (1989), 1695.
- 10) 荒井隆, 横山功: 日本金属学会講演概要, (1990. 4), p.355.
- 11) 荒井隆, 横山功: 私信
- 12) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1979)
- 13) G.J. Janz: *Molten Salts Handbook*, Academic Press, (1967).
- 14) 荻野和己, 原茂太: 鉄と鋼, 64(1978), 523.
- 15) たとえば堂山昌男: 日本金属学会会報: 29 (1990), 327.