

## 第8章 表面張力

相平衡では2相の境界面が存在することによる表面張力が出現する。表面張力は単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーである。液体ヘリウムの表面張力を紹介する。

### 8.1 はじめに

純粋物質では気体 (gas)、液体 (liquid)、固体 (solid) の3相が知られているが、共存している2相の相境界面はどちらの相に属するとも言えない。この境界面だけを熱力学的に議論するために、境界面の単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギー $F_\sigma$ を考える。ここでは境界面の単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーを自由エネルギーと略称する。境界面の面積が $A$ なら境界面の全自由エネルギーは $AF_\sigma$ である。

温度が指定されると、境界面の全自由エネルギー $AF_\sigma$ が最小になるように表面積が決まる。自由エネルギー $F_\sigma$ が負なら、 $AF_\sigma$ は境界面の面積 $A$ の減少関数なので $A$ が最大になるように表面積が拡大され、2相の境界面は意味を失う。しかし、 $F_\sigma$ が正なら、 $AF_\sigma$ は表面積 $A$ の増加関数なので、表面積 $A$ が最小になるように表面形状が決まる。例えば、液体の水の中に発生した気泡のように重力を無視するなら境界面は球面になる。こういうわけで2相の境界面が存在するなら自由エネルギー $F_\sigma$ は正である。以下の議論では境界面が存在する場合に限定するので、自由エネルギー $F_\sigma$ が負になることはない。

自由エネルギー $F_\sigma$ は正なので、境界面の面積 $A$ が小さくなるように、境界面には張力(収縮力)が働いているとみなすことが出来る。このために境界面の自由エネルギー $F_\sigma$ は界面張力 (interfacial tension) あるいは表面張力 (surface tension) と呼ばれている。添え字 $\sigma$ はsurfaceの頭文字sに対応するギリシャ文字である。なお、表面張力という言葉はエネルギーという言葉を導入したヤング (Thomas Young, 1773-1829年) が導入した言葉らしい。

結晶と気相（あるいは液相）との境界面にも表面張力があるが、結晶面により表面張力の大きさが違う。固相と気相（あるいは液相）との境界面での表面張力を測定することは困難だが、結晶が成長したり融けたりする様子を注意深く観察すると、結晶面に依存する表面張力の大小関係だけは判る。結晶の成長過程は決して熱力学的平衡状態ではないが、結晶がゆっくり成長する場合には熱力学的平衡状態に近いだろう。従って、結晶がゆっくり成長する場合には表面張力の小さい結晶面が広くなるように結晶が成長する。逆に、結晶をゆっくり融かす場合には、表面張力の大きい結晶面が狭くなるように融ける。

シャボン玉ではシャボン球の表面積が小さくなるような張力が働く。このためにシャボン玉の形状は球に近い。大きいシャボン玉と小さいシャボン玉をストローでつなぐ（図8.1）と、小さいシャボン玉はますます小さくなり大きいシャボン玉はますます大きくなる。シャボン球の体積が同じなら、表面積を最小にするには2つの球よりも一つの球のほうが表面積が小さいからである。2つのシャボン玉の大きさが等しい場合には不安定であり、何かの弾みでシャボン玉の大きさが変わると、小さいシャボン玉はますます小さくなり大きいシャボン玉はますます大きくなる。

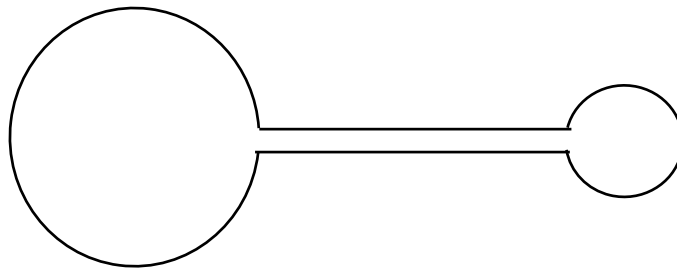


図8.1 2つのシャボン玉をストローでつなぐ。

以下では気相液相の境界面の表面張力を議論する。従って、以下の議論で表面張力と言えば、気相液相の境界面の表面張力を指す。

## 8.2 表面張力の測定

水（液体）中に細いガラス管を立てると、ガラス管の中の水が上昇するのが見える。このことは毛細管現象（capillarity）の名で知られている。この時、ガラス管の中の水面は下に凸になっている。水銀（液体）中に細いガラス管を立てると、ガラス管の中の水銀が下降するのが見える。この時、ガラス管の中の水銀面は上に凸になっている。細いガラス管の中の液体が上昇するか下降するかは液面の形状に依存し、下に凸なら上昇し、上に凸なら下降する（図8.2）。細いガラス管内の液面形状が上に凸になるか下に凸になるかは、ガラスと液体との馴染み易さに依存する。

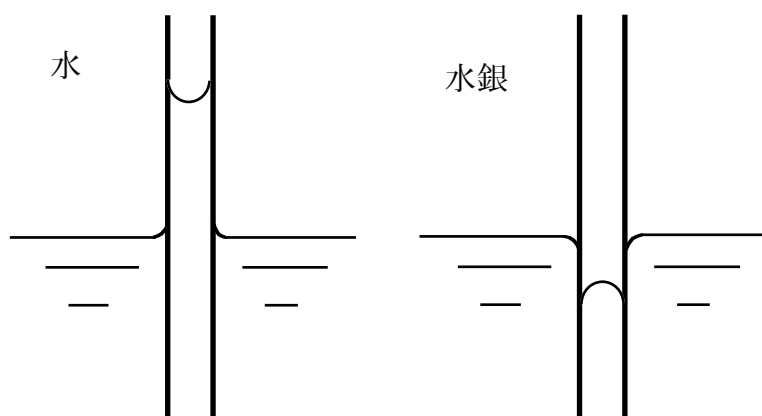


図8.2 毛細管現象

液面（境界面）の形状を特徴づけるパラメーターとして曲率半径が便利である。例えば液面が半球状なら、半球の半径が曲率半径である。曲率半径を  $R$  とすると、気相液相の境界面には

$$\Delta p = \frac{F_{\sigma}}{R} \quad (8.1)$$

だけの圧力差が生じる。 $R$  が無限大なら境界面は平面であり圧力差がない。この式はラプラスの式と呼ばれている。

毛細管現象で容易に観測されるガラス管内外の液面の差は、圧力差  $\Delta p$  によるモノである。ガラス管が細くて、液面の形状がガラス管の半径に等しい球面の場合には、 $R$  と  $\Delta p$  とを測定することで(8.1)を使って、表面張力  $F_{\sigma}$  を推定

することが出来る。この方法は毛細管法と呼ばれている。

図8.3のように、2枚のガラス板を立てて、片側でガラス版を接触させ他端を少し開いておくと、 $\Delta p$ の曲率半径依存性が一目瞭然となる。ガラス板の間隔が狭ければ、境界面の曲率半径はガラス板の間隔に近いからである。

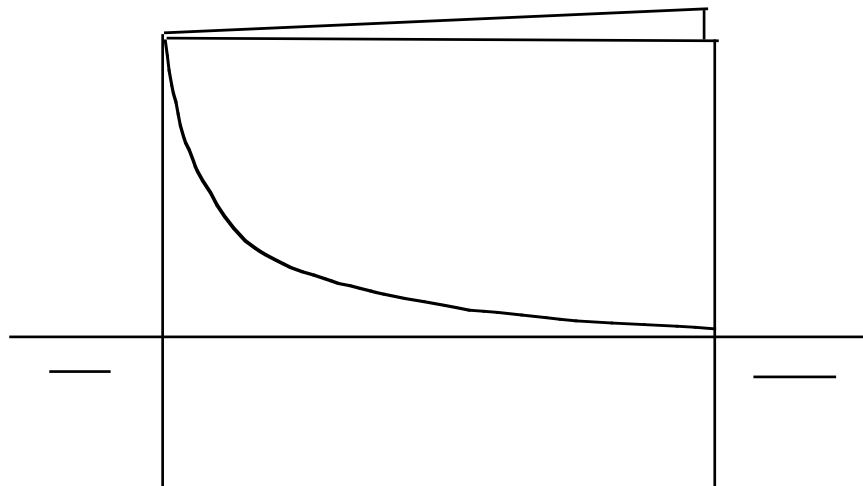


図8.3  $\Delta p$ の曲率半径依存性の視覚化

シャボン玉の半径を $R$ とし、石鹸膜の張力を $\sigma$ とするとシャボン玉の中の圧力はシャボン玉の外の圧力よりも

$$\Delta p = \frac{\sigma}{R}$$

だけ大きい。石鹸膜の張力 $\sigma$ がシャボン玉の半径 $R$ に依存しないなら、シャボン玉の半径が小さい方が圧力差 $\Delta p$ が大きい。このために大きいシャボン玉と小さいシャボン玉をストローでつなぐと、シャボン玉の内圧に差が出来るので中の空気が小さいシャボン玉から大きいシャボン玉へ移動し、小さいシャボン玉はますます小さくなり大きいシャボン玉はますます大きくなる。

シャボン玉では薄い石鹸水の膜を境として、シャボン玉の内外に圧力差がある。シャボン玉を球とし、内半径を $R$ とする。石鹸水の膜の厚さを $\Delta R$ とするとシャボン玉の外半径は $R + \Delta R$ である。従って石鹸水の圧力はシャボン玉の外の圧力より

$$\Delta p_1 = \frac{F_\sigma}{R + \Delta R}$$

だけ大きい。ここで $F_\sigma$ は石鹸水の表面張力である。シャボン玉の中の圧力は石鹸水の圧力よりも、

$$\Delta p_2 = \frac{F_\sigma}{R}$$

だけ大きい。従って、シャボン玉の中の圧力はシャボン玉の外より

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 = \left( \frac{1}{R + \Delta R} + \frac{1}{R} \right) F_\sigma = \left( \frac{1}{1 + \frac{\Delta R}{R}} + 1 \right) \frac{F_\sigma}{R}$$

だけ大きい。シャボン玉では石鹸水の膜の厚さ $\Delta R$ はシャボン玉の内半径 $R$ に比べて充分小さいので、良い近似で

$$\Delta p = 2 \frac{F_\sigma}{R}$$

となる。従って、石鹸膜の張力 $\sigma$ と石鹸水の表面張力 $F_\sigma$ との関係は

$$\sigma = 2 F_\sigma$$

となる。ここに現れた2はシャボン玉の石鹸膜では内面と外面の2つの面があることの表れである。

液面に接触させた金属（白金など）の輪を静かに引き上げて表面張力を測定することもある。

漣（さざなみ）では表面張力と重力とが関わる。流体力学的議論を行うと、粘性によるエネルギー散逸が小さい場合には、漣の波数 $k$ と角周波数 $\omega$ との関係は

$$\left( \frac{\omega}{k} \right)^2 = \frac{\frac{\rho_L g}{k} + F_\sigma k}{\rho_L \coth(k d_L)}$$

となる。ここで $g$ は重力の加速度であり、 $\rho_L$ は液体密度、 $d_L$ は液の厚さである。 $\omega/k$ は波の位相速度である。 $\coth$ は双曲線関数の一つである。気体の密

度 $\rho_G$ と厚さ $d_G$ をも考慮すると

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 = \frac{\frac{(\rho_L - \rho_G)g}{k} + F_\sigma k}{\rho_L \coth(k d_L) + \rho_G \coth(k d_G)} \quad (8.2)$$

となる。一般に波の波数と角周波数との関係は分散関係と呼ばれている。

分散関係を調べよう。分散関係(8.2)の分子に着目すると、これが最小となるような波数 $k_0$ が存在し、

$$k_0 = \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G)g}{F_\sigma}}$$

である。 $k \ll k_0$ の場合には、重力の加速度に比例する項が主項となるので、重力波と呼ばれている。逆に、 $k \gg k_0$ の場合には、表面張力に比例する項が主項となるので表面張力波 (capillary wave) と呼ばれている。表面張力の研究が毛細管現象の研究から始まったという歴史的事情がcapillary waveという言葉に残されている。 $k_0$ に対応する波長は通常の水では1.73cmである。

波数 $k$ が $k_0$ に比べて非常に小さい場合 (長波長) の分散関係は

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 = \frac{1 - \frac{\rho_G}{\rho_L}}{1 + \frac{d_L \rho_G}{d_G \rho_L}} g d_L$$

となる。特に $\rho_G/\rho_L$ が非常に小さいなら

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 = g d_L$$

となる。これは波の位相速度が $\sqrt{g d_L}$ であることを示している。津波は典型的な重力波であり、津波の位相速度から水深を推定することが出来るし、水深が判っていれば津波の位相速度を推定することが出来る。例えば津波の位相速度は水深200mの大陸棚では13km/sだが、太平洋の水深を5000mとすると津波の位相速度は220km/sとなり新幹線並の速さになる。

逆に、波数 $k$ が $k_0$ に比べて非常に大きい場合の分散関係は

$$\left(\frac{\omega}{k}\right)^2 = \frac{F_\sigma k}{\rho_L + \rho_G} \quad (8.3)$$

となる。従って、波数 $k$ が $k_0$ に比べて非常に大きい場合の分散関係を測定すると、表面張力が推定できる。しかしこの分散関係は粘性散逸が小さい場合にのみ意味があることに注意して欲しい。

このように表面張力は測定可能である。表面張力の値の例を表8.1に示す。表面張力は物質に依存し、液体金属ではかなり大きい。また表面張力は温度に依存し、温度の減少関数である。

表8.1 表面張力の値。主な出典は飯田修一、大野和郎、陣崎 熙、熊谷寛夫、沢田正三共編『新版物理定数表』(朝倉書店、1978)

物質	接触気体	温度 ℃	表面張力 $10^{-3} \text{ J m}^{-2}$	物質	接触気体	温度 ℃	表面張力 $10^{-3} \text{ J m}^{-2}$
He <sup>4</sup>	蒸気	-271.5	0.31	Ga	CO <sub>2</sub>	30	358
	蒸気	-269	0.12	Sb	H <sub>2</sub>	640	368
H <sub>2</sub>	蒸気	-255	2.31		H <sub>2</sub>	750	350
Ne	蒸気	-248	5.50	Bi	H <sub>2</sub>	300	388
N <sub>2</sub>	蒸気	-203	10.53		H <sub>2</sub>	583	354
	蒸気	-183	6.6		CO	700 ~800	346
O <sub>2</sub>	蒸気	-203	18.3	K	CO <sub>2</sub>	62	411
	蒸気	-183	13.2	Pb	H <sub>2</sub>	350	453
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	空気	0	24.05		H <sub>2</sub>	750	423
	蒸気	30	21.89	Hg	蒸気	0	480
Cl <sub>2</sub>	蒸気	-60	31.2		空気	15	487
	蒸気	20	18.4		H <sub>2</sub>	19	470
Br <sub>2</sub>	空気、 蒸気	20	41.5		蒸気	60	467
H <sub>2</sub> O	空気	10	74.22	Sn	H <sub>2</sub>	253	526
	空気	30	71.18		H <sub>2</sub>	878	508
	空気	50	67.91	Cd	H <sub>2</sub>	320	630
	空気	70	64.4	Ag	空気	970	800
	空気	100	58.9	Al	空気	700	840
Na	CO <sub>2</sub>	90	294	Au	H <sub>2</sub>	1070	580 ~1000
	蒸気	100	206	Pt	空気	2000	1819
	蒸気	250	200				



### 8.3 表面張力の温度依存性

表面張力 $F_\sigma$ の温度依存性の概形を図8.4に示す。表面張力 $F_\sigma(T)$ は温度の減少関数であり、気相液相の臨界点 $T_c$ で零になる。表面張力 $F_\sigma(T)$ が臨界点で零になることは、臨界点以上では気相液相の境界面が存在しないことに対応している。表面張力 $F_\sigma(T)$ は低温では上に凸で、臨界点近傍では下に凸である。従って、 $F_\sigma(T)$ には変曲点が存在する。 $F_\sigma(T)$ の変曲点に対応する温度を $T_F$ とする。

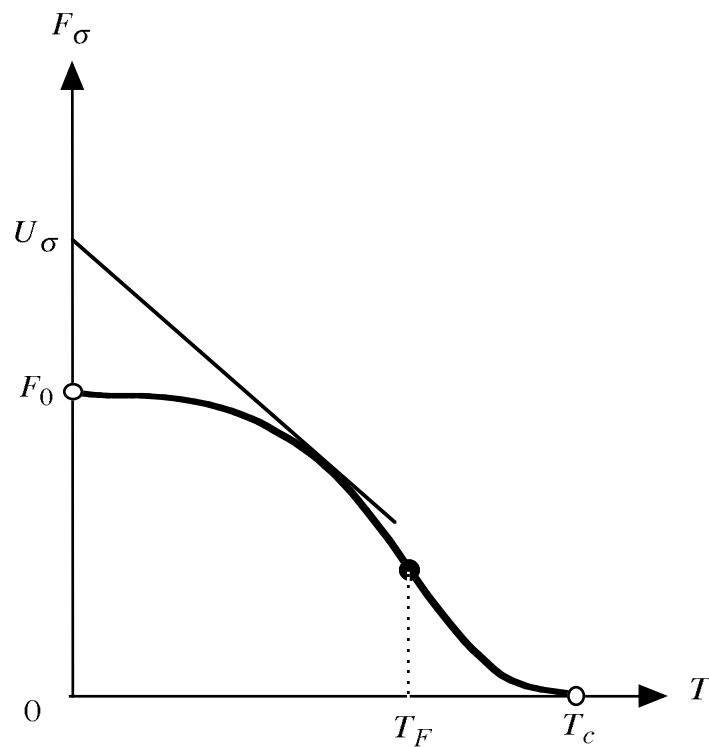


図8.4 表面張力 $F_\sigma$ の温度依存性。黒丸は変曲点を表す。接線の $F_\sigma$ 切片は $U_\sigma$ であり、接線の傾きの大きさは $S_\sigma$ である。

通常の熱力学的実験では示量性状態量の変化は判っても示量性状態量の大きさは判らないが、表面張力は境界面の単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーだから、表面張力の実験には示量性状態量の値が判るという重要な意味がある。

表面張力 $F_\sigma$ の温度依存性の概形が図8.4の場合を議論しよう。

表面張力は境界面の単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーだから

$$S_\sigma \equiv -\frac{dF_\sigma}{dT} \quad (8.4)$$

は単位面積あたりの境界面のエントロピーである。これは $F_\sigma(T)$ の接線の傾きの大きさが $S_\sigma$ であることを意味している。 $F_\sigma(T)$ が温度の減少関数なら(8.4)に注意すると $S_\sigma$ は負になることがない。 $S_\sigma(T)$ は変曲点 $T_F$ で最大になる。

単位面積あたりの境界面のエネルギー $U_\sigma$ は、

$$U_\sigma \equiv F_\sigma + T S_\sigma = F_\sigma - T \frac{dF_\sigma}{dT} \quad (8.5)$$

となる。これは、 $F_\sigma(T)$ の接線の $F_\sigma$ 切片が $U_\sigma$ であることを意味する。 $U_\sigma(T)$ も変曲点 $T_F$ で極大になる。単位面積あたりの境界面の熱容量は

$$C_\sigma \equiv \frac{dU_\sigma}{dT} = T \frac{dS_\sigma}{dT} = -T \frac{d^2F_\sigma}{dT^2} \quad (8.6)$$

となる。 $C_\sigma(T)$ は変曲点 $T_F$ で0になり、 $T_F$ の前後で符号を変える。 $C_\sigma(T)$ は、 $T_F$ よりも低温なら正だが、 $T_F$ 以上では負になる。

通常の熱力学的実験ではエネルギーやエントロピーの変化は判ってもエネルギーやエントロピーの大きさは判らないが、境界面の単位面積あたりのエネルギーやエントロピーは表面張力とその温度依存性を調べることで大きさまで決まる。このために表面張力の温度依存性の実験には重要な意味がある。

(8.4)、(8.5)、(8.6)から

$$\frac{dU_\sigma}{dS_\sigma} = \frac{\frac{dU_\sigma}{dT}}{\frac{dS_\sigma}{dT}} = T \quad (8.7)$$

となる。

表面張力の研究は主に臨界点近傍と変曲点よりも充分低い温度領域について行われている。充分低温では熱力学第三法則との関わりで興味深い。変曲点の近くについては詳細な研究報告がみあたらない。

### 8.3.1 臨界点近傍

まず臨界点近傍を調べる。臨界点 $T_c$ の近くでの実験式は

$$F_\sigma = a_c (T_c - T)^{1 + \varepsilon}$$

である。ここで $a_c$ と $\varepsilon$ は温度に依らない正の定数である。従って、臨界点近傍では

$$\begin{aligned} S_\sigma &\equiv -\frac{d}{dT} F_\sigma = (1 + \varepsilon) a_c (T_c - T)^\varepsilon \\ U_\sigma &\equiv F_\sigma + T S_\sigma = (T_c + \varepsilon T) a_c (T_c - T)^\varepsilon = \frac{T_c + \varepsilon T}{1 + \varepsilon} S_\sigma \\ C_\sigma &\equiv -\frac{d^2}{dT^2} F_\sigma = -\varepsilon (1 + \varepsilon) a_c (T_c - T)^{\varepsilon - 1} \end{aligned}$$

となる。実験<sup>注1</sup>によれば、 $\varepsilon$ は0.3程度なので、臨界点 $T_c$ に近づくと $S_\sigma$ と $U_\sigma$ とは零に近づく。臨界点近傍では境界面の熱容量 $C_\sigma$ は負で、 $\varepsilon - 1 < 0$ なので、臨界点に近づくと $C_\sigma$ の大きさは発散する。

### 8.3.2 0Kの近傍

ヘリウムでは、どんなに温度が低くても液相が存在するので、充分低温での表面張力を調べる事が出来る。

変曲点 $T_F$ よりも充分低温での実験式は、 $a_0$ を正の定数として、

$$F_\sigma(T) = F_0 - a_0 T^{2 + \alpha} \quad (8.7)$$

である。ここで $F_0$ は0Kの極限での表面張力である。 $F_\sigma(T)$ が温度の単調減少関数で上に凸なので、

$$\alpha > -1$$

<sup>注1</sup> 例えば、M.Iino, M. Suzuki, and A. Ikushima, : Surface Tension of <sup>3</sup>He and <sup>4</sup>He near the Liquid-Gas Critical Point, J. Low Temp. Phys. **63** (1986) pp.405-506

である。(8.7)を使うと

$$\frac{dF_\sigma}{dT} = -(2 + \alpha) a_0 T^{1 + \alpha}$$

$$\frac{d^2F_\sigma}{dT^2} = -(1 + \alpha)(2 + \alpha) a_0 T^\alpha$$

なので、

$$S_\sigma = (2 + \alpha) a_0 T^{1 + \alpha}$$

$$C_\sigma = (1 + \alpha)(2 + \alpha) a_0 T^{1 + \alpha} = (1 + \alpha) S_\sigma$$

$$U_\sigma = F_0 + (1 + \alpha) a_0 T^{2 + \alpha} = F_0 + \frac{1 + \alpha}{2 + \alpha} T S_\sigma$$

となる。

$T_F$ より充分低温では $U_\sigma(T)$ は、 $F_0$ より大きく、下に凸である。 $U_\sigma(T)$ は $T_F$ で極大なので、 $T_F$ よりも低い温度のところに $U_\sigma(T)$ の変曲点 $T_U$ が存在する。 $U_\sigma(T)$ の接線の傾きは $C_\sigma$ なので、 $U_\sigma(T)$ の変曲点 $T_U$ で $C_\sigma(T)$ は極大になる。こういうわけで、 $T_F$ より充分低温とは $T_U$ よりも充分低い温度を意味する。

$T_U$ よりも充分低い温度で $S_\sigma(T)$ と $C_\sigma(T)$ とを議論しよう。 $\alpha > -1$ なので、 $S_\sigma(T)$ と $C_\sigma(T)$ とは比例する。 $-1 < \alpha < 0$ の場合には、ネルンストの熱定理に反するので、 $\alpha \geq 0$ であろう。 $\alpha > 0$ の場合には $S_\sigma(T)$ と $C_\sigma(T)$ とは下に凸である。 $T_U$ で $C_\sigma(T)$ が極大となるので、 $T_U$ よりも低い温度のところに $S_\sigma(T)$ の変曲点 $T_S$ がある。従って、 $\alpha > 0$ の場合には、 $T_U$ よりも充分低い温度とは $T_S$ よりも充分低い温度を意味する。

#### 8.4 境界面のエネルギー、エントロピー、熱容量の温度依存性

以上を念頭に置くと、 $U_\sigma(T)$ 、 $S_\sigma(T)$ 、 $C_\sigma(T)$ の概形が判る。

$U_\sigma$ は正で、臨界点 $T_c$ で零になる。 $U_\sigma(T)$ は臨界点で直線 $T = T_c$ に接する。 $U_\sigma(T)$ は $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ で極大になる。 $T_F$ よりも低い温度のところに $U_\sigma(T)$ の変曲点 $T_U$ があり、 $U_\sigma(T)$ は、 $T > T_U$ では上に凸だが、 $T < T_U$ では下に凸である。 $U_\sigma(T)$ は0Kの極限で、直線 $U_\sigma = F_0$ に接する。この様子を図8.5に示す。

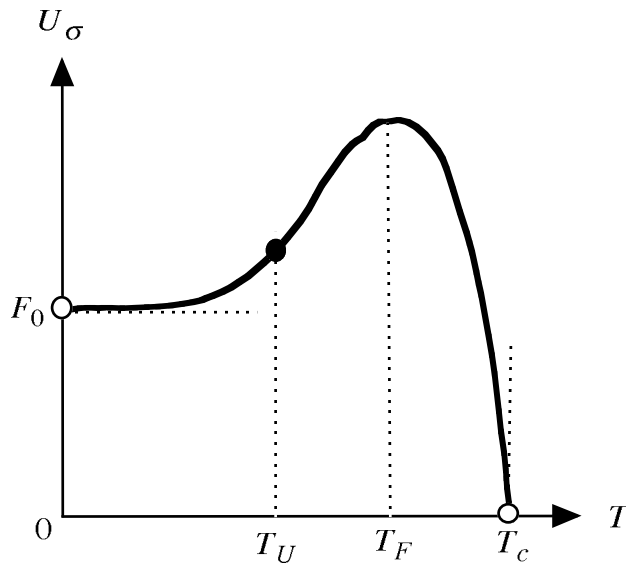


図8.5  $U_\sigma$ の温度依存性。黒丸は $U_\sigma(T)$ の変曲点である。

$S_\sigma$ も正で、臨界点 $T_c$ で零になる。 $S_\sigma(T)$ も臨界点で直線 $T = T_c$ に接する。 $S_\sigma(T)$ も $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ で極大になる。 $S_\sigma(T)$ は0Kの極限で零になる。 $\alpha = 0$ なら、 $S_\sigma(T)$ は、上に凸で、 $T_U$ よりも充分低い温度では温度に比例する。 $\alpha > 0$ なら、 $T_U$ よりも低い温度のところに $S_\sigma(T)$ の変曲点 $T_S$ があり、 $S_\sigma(T)$ は、 $T > T_S$ では上に凸だが、 $T < T_S$ では下に凸である。 $\alpha > 0$ の場合には $S_\sigma(T)$ は0Kの極限で、直線 $S_\sigma = 0$ に接する。 $S_\sigma(T)$ の様子を図8.6に示す。

$C_\sigma$ は、 $T < T_F$ では正だが、 $T > T_F$ では負である。臨界点 $T_c$ に近づくとつれて $C_\sigma$ の大きさは無限に大きくなる。 $C_\sigma(T)$ は、 $T_U$ で極大になる。 $\alpha = 0$ なら、 $C_\sigma(T)$ は、上に凸で、 $T_U$ よりも充分低い温度では温度に比例する。 $\alpha > 0$ なら、 $C_\sigma(T)$ は、 $T > T_S$ では上に凸だが、 $T < T_S$ では下に凸である。 $\alpha > 0$ の場合には $C_\sigma(T)$ は0Kの極限で、直線 $C_\sigma = 0$ に接する。 $C_\sigma(T)$ の様子も図8.6に示す。

温度領域 $T > T_F$ はかなり異常である。 $S_\sigma$ が温度の減少関数となり、 $C_\sigma$ が負である。臨界点 $T_c$ の存在による臨界異常であろう。温度領域 $T_U < T < T_F$ も異常である。通常の熱容量は温度の増加関数なのに $C_\sigma$ は温度の減少関数になっている。

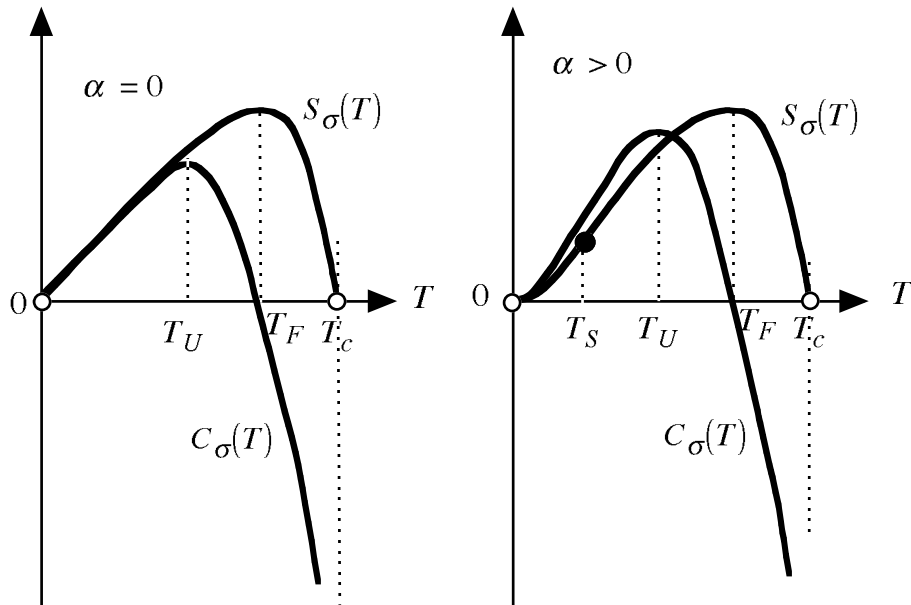


図8.6  $S_\sigma$ と $C_\sigma$ の温度依存性。左の図は $\alpha = 0$ の場合であり、右の図は $\alpha > 0$ の場合である。黒丸は $S_\sigma(T)$ の変曲点である。

### 8.5 平衡曲線

以上を念頭に置くと、平衡曲線 $U_\sigma(S_\sigma)$ の見当がつく。平衡曲線 $U_\sigma(S_\sigma)$ の概念図を図8.7に示す。接線の $U_\sigma$ 切片が $F_\sigma$ であり、接線の傾きが温度である。この図の原点は臨界点に対応するので、原点での接線の傾きは臨界温度 $T_c$ である。平行曲線は2本の曲線からなる。両者の接点は $F_\sigma(T)$ の変曲点に対応するので、2つの曲線の接点での傾きは $T_F$ である。上の曲線は $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ よりも低い温度に対応して下に凸であるが、下の曲線は $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ よりも高い温度に対応して上に凸である。下の曲線が臨界異常に対応する。

$T_F$ よりも低い温度に対応する上の曲線は黒体放射の平衡曲線に似ていて、OKの極限でエントロピーが零になる。

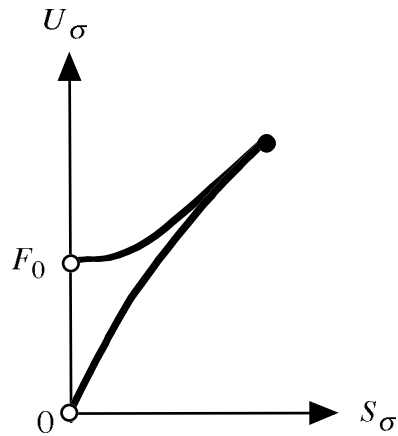


図8.7 平衡曲線 $U_\sigma(S_\sigma)$ 。黒丸は $F_\sigma(T)$ の変曲点に対応する。

## 8.6 ヘリウムの表面張力

ヘリウムの表面張力については少し古いが良いレビュー<sup>注2</sup>がある。ヘリウムでは質量数3と4の2つの同位元素があり。ヘリウム3とヘリウム4とはかなり熱力学的性質が異なる。

ヘリウム4では、0.3 K以上の実験によれば、1 K以下では、 $\alpha = 1/3$ であり、

$$F_\sigma = F_0 - a_0 T^{7/3}$$

となる。ここで $F_0 \approx 0.38 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ である。 $\alpha = 1/3$ は第二量子化された表面波というモデルで記述できる。ヘリウム4では $T_S$ 、 $T_U$ 、 $T_F$ の値はよく分からない。 $T_c$ は5.19 K程度である。液体ヘリウム4はラムダ点(約2.17 K)で超流動相から常流動相へと相転移する。この相転移に伴い、表面張力 $F_\sigma(T)$ が折れ曲がるように見える。

<sup>注2</sup> D.O. Edwards, and W.F. Saam : The Free Surface of Liquid Helium, Progress in Low Temperature Physics, VII A (1978) Chapter 4, pp. 283-369

ヘリウム3の表面張力の測定例<sup>注3</sup>を図8.8に示す。0.3K以下は0.3K以上のデータを外挿したので、0.3K以下は怪しい。 $T_F$ は2.3K程度であり、 $T_c$ は3.32K程度である。1K以下では、 $\alpha = 0$ であり、

$$F_\sigma = F_0 - a_0 T^2$$

である。ここで、 $F_0 \approx 0.16 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ 、 $a_0 \approx 0.022 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ である。ヘリウム3では $T_U$ の値はよく分からないが1.5~2K程度だろう。 $T_U$ の値を決めるにはより精度の高いデータが必要である。

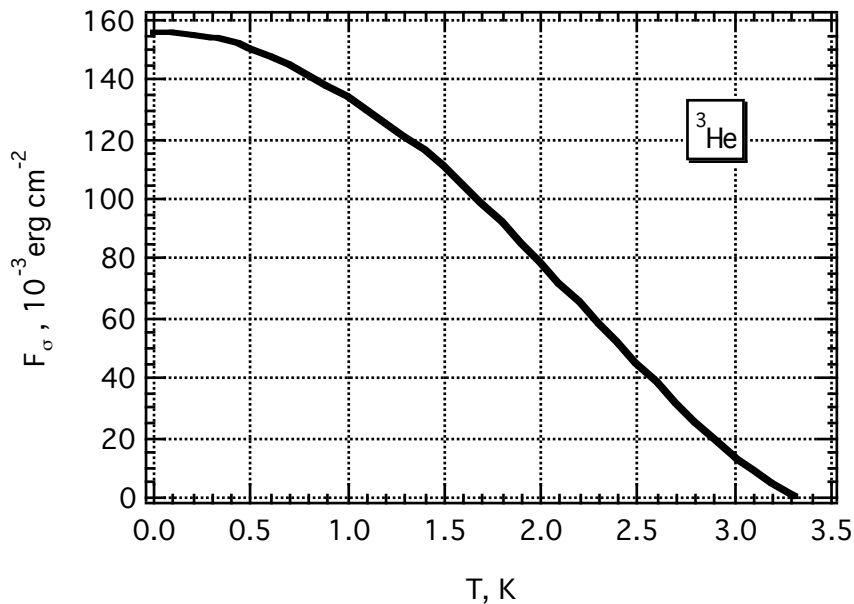


図8.8 ヘリウム3の表面張力の測定例

図8.8のデータを基にしてヘリウム3の表面に関わる平衡曲線を描くと図8.9のようになる。上の曲線は $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ よりも低い温度に対応して下に凸であるが、下の曲線は $F_\sigma(T)$ の変曲点 $T_F$ よりも高い温度に対応して上に凸である。下の曲線が臨界異常に対応する。 $\alpha = 0$ では熱力学第三法則に抵触するが、液体ヘリウム3は1mK以下で超流動相に転移するので、充分低温

<sup>注3</sup> 表面張力波の分散関係を使った測定。 M. Iino, M. Suzuki, A. Ikushima and Y.Okuda : Surface Tension of Liquid  $^3\text{He}$  down to 0.3 K, J. Low Temp. Phys. **59** (1985) pp.291-304



では $\alpha > 0$ になる可能性がある。

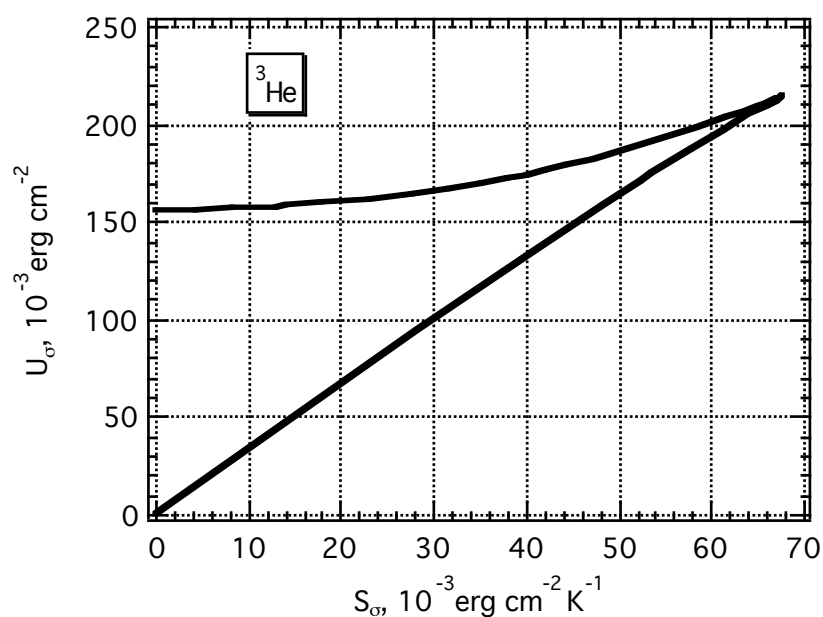


図8.9 ヘリウム3の表面の平衡曲線

ヘリウム3とヘリウム4との混合溶液は低温で相分離する。この相境界面の表面エネルギーも1970年代に測定されている。値は異なるが、その温度依存性はヘリウム3の表面張力とよく似た形をしている。

より低温でのヘリウム3の表面張力が測定された<sup>注4</sup>のはつい最近のことである。低温では液体ヘリウム3の粘性散逸が大きいので、毛細管法による測定である。低温でのヘリウム3の表面張力はかなり複雑である。 $F_\sigma(T)$ は0.12Kで毛細管法の測定結果の外挿と一致し、0.1K付近で極大になり、0.035K付近で極小になるように見える。従って、0.035Kと0.1Kとの間に $F_\sigma(T)$ の第2の変曲点 $T_{F,2}$ が存在し、0.035K以下に $F_\sigma(T)$ の第3の変曲点 $T_{F,3}$ が存在する可能性がある。ヘリウム3では $F_\sigma(T)$ の変曲点が複数あることはヘリウム4とはかなり大きな相違である。 $U_\sigma(T)$ と $S_\sigma(T)$ とは $T_{F,2}$ で極小になる。0.035K  $< T <$  0.1Kでは、 $F_\sigma(T)$ は温度の増加関数なので、 $S_\sigma(T) < 0$ と

<sup>注4</sup> K. Matsumoto, Y. Okuda, M. Suzuki and S. Misawa : Surface Tension Maximum of Liquid <sup>3</sup>He -Experimental Study-, J. Low Temp. Phys. **125** (2001) 59-67

なる。負の $S_\sigma$ もヘリウム4とは異なる。 $S_\sigma(T) < 0$ の温度領域では $F_\sigma > U_\sigma$ である。0.035Kと0.1Kでは $S_\sigma = 0$ なので、 $F_\sigma = U_\sigma$ である。低温でのヘリウム3の表面張力と平衡曲線をかなり誇張して図8.10に示す。

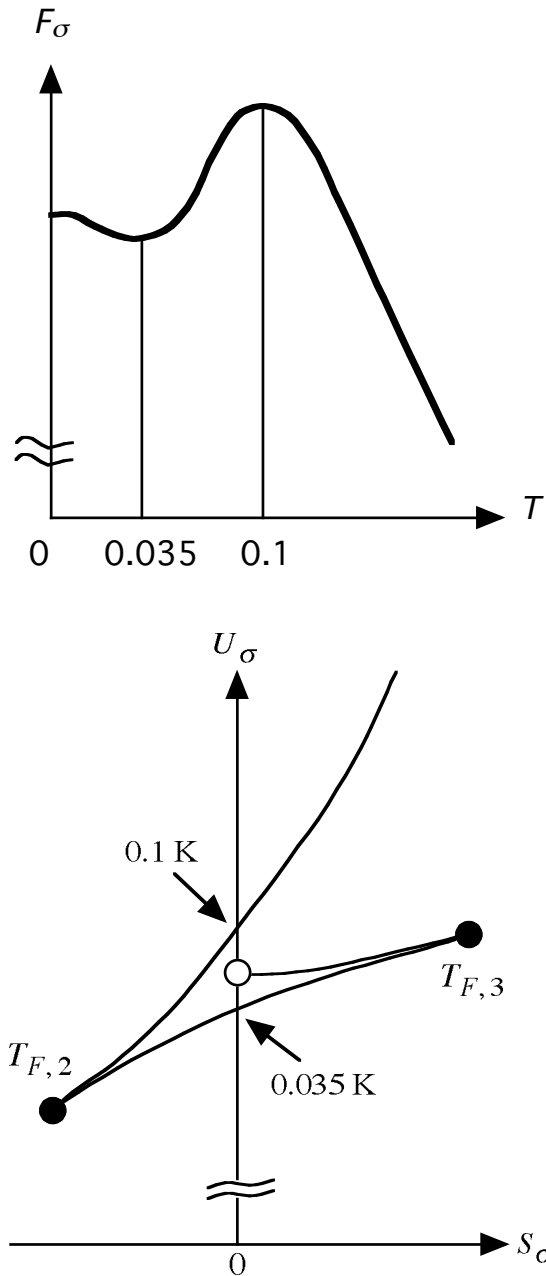


図8.10 低温でのヘリウム3の表面張力と平衡曲線

ヘリウム3の表面張力に関する限り、低温とは第3の変曲点 $T_{F,3}$ よりも充分

低温であろう。充分低温では $\alpha > 0$ となり熱力学第三法則を満足するに相違ない。

## 8.7 まとめ

表面（あるいは界面）にはヘルムホルツの自由エネルギー $F_\sigma > 0$ が存在し、表面張力（あるいは界面張力）は表面（あるいは界面）の単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーに等しい。

液体ヘリウムの表面張力の測定結果を紹介した。表面張力 $F_\sigma$ の温度依存性を調べると表面エネルギー $U_\sigma(T)$ や表面エントロピー $S_\sigma(T)$ が判る。平衡曲線（ $U_\sigma$ と $S_\sigma$ の関係）は少し複雑である。表面エネルギー $U_\sigma(T) > 0$ は、臨界点でゼロになるが、零度の極限では有限である。表面エントロピー $S_\sigma(T) > 0$ は臨界点でもゼロになり、充分低温では熱力学第三法則を満足しているように見える。表面エントロピー $S_\sigma(T)$ には極大があり、 $S_\sigma(T)$ の極大点以上の温度では表面比熱 $C_\sigma$ が負になる。