部分溶融物質におけるぬれ角のふるまい (I) 界面張力の格子モデル

Change of dihedral angles in partially molten systems. (I) Calculation of interfacial tension with a lattice-like model

武井 康子 [1], 清水 以知子 [2]

Yasuko Takei [1], Ichiko Shimizu [2]

[1] 東大・地震研, [2] 東大・理・地質

[1] ERI, Univ. Tokyo, [2] Geological Inst., Univ. Tokyo

部分溶融物質におけるぬれ角は、液相の存在形態を通じてマクロな力学物性や輸送係数に大きな影響を与えるパラメータである。二成分共融系において報告されたぬれ角のふるまいを広い範囲の物質についてコンパイルし、液相中の固相物質成分の濃度とぬれ角との間に顕著な負の相関があることを明らかにした。この相関の物理的実体を解明するために、二成分共融系の界面張力を格子モデルを用いて理論的に導出した。その結果、結合の非理想性によって固-液間の組成差と界面張力との間に強い正の相関が生じることが明らかになり、観察されたぬれ角のふるまいが理論的にも良く説明できることが分かった。

地殻深部の水やマントル部分溶融相におけるメルトは、ぬれ角によってその存在形態が大きく変化する。この形態の違いは弾性波速度やパーミアビリティといったマクロな力学物性や輸送係数に大きく影響するため、地球内部の様々な物質についてそのぬれ角を測定する実験が精力的になされてきた。最近では、単にぬれ角を測定するだけでなく、ぬれ角のふるまいを支配する物理を解明することを目指して、ぬれ角の温度、圧力、組成依存性を系統的に調べる実験もなされるようになってきた。本研究では、二成分共融系において報告されたぬれ角のふるまいを広い範囲の物質についてコンパイルし、液相中の固相物質成分の濃度とぬれ角との間に顕著な負の相関があることを明らかにした。この相関の物理的実体を解明するために、二成分共融系の界面張力を格子モデルを用いて理論的に導出した。その結果、結合の非理想性によって固-液間の組成差と界面張力との間に強い正の相関が生じることが明らかになり、観察されたぬれ角のふるまいが理論的にも良く説明できることが分かった。格子モデルは、吸着や界面張力のふるまいをより基本的な熱力学法則から予測することを可能にするため、地球内部におけるぬれ角のふるまいを解明する上で非常に有効である。

まず二成分共融系に対して、様々な実験条件下で測定されたぬれ角を、広い範囲の物質（シリケート-水、合金、有機物）についてコンパイルした。その結果、「液相の中に固相物質成分が多く含まれているほどぬれ角が小さくなる」という傾向が普遍的に認められることが分かった。この傾向は、一定圧力下で温度を変化させた実験（タイプA、クオーツ-水、Al-Sn、Zn-Sn、ボルネオール-ジフェニルアミン）、一定温度下で圧力を変化させた実験（タイプB、フォルステライト-水）、さらにほぼ一定の温度・圧力下で物質の異なる系について比較した時（タイプC、Al-Sn と Zn-Sn、あるいは、ショウノウ-安息香酸とボルネオール-ジフェニルアミン）のいずれの場合についても認められる。さらにタイプAとBの実験では、液相の組成が急激に変化する時にぬれ角の変化も急になるという傾向が認められ、変化の符号のみならず傾きにも良い相関があることが分かった。これらの事実は、観測されたぬれ角の変化に対して、液相の組成の影響が温度や圧力の影響よりも支配的であることを強く示唆している。

上記で得られた液相の組成とぬれ角の間の強い負の相関は、我々の物理的直観に良く合う。すなわち、結合の非理想性により、同一分子（原子）間の結合は異分子（原子）間の結合よりも安定であることを考えれば、固相-液相間の組成差が小さい程二相の境界にいる分子（原子）は安定になり、界面張力が小さくなることが期待されるからである。そこで、分子（原子）が格子点状に配置された固-液界面のモデルを考え、二成分共融系における固液間の界面張力を理論的に導出した。

モデルでは、一成分(A)の固相に二成分(A,B)の液相が接している系を考え、隣り合う分子同志の結合エネルギーと混合のエントロピーを考慮して系の自由エネルギーを計算した。固相と接している液相第一層の組成は吸着平衡を考慮して決定した。この系に対して自由エネルギーの表面過剰を計算し、熱力学的定義に従って界面張力を求めた。その結果、当初の予想通り、結合の非理想性によって固液間の組成差と界面張力との間に強い正の相関が生じることが明らかになった。さらに、液相の臨界温度（液相の自由エネルギー曲線がただ一つの極小値を持つようになる温度）を T_c とすると、吸着や界面張力のふるまいの様相が T/T_c によって変化することも分かった。 $T > T_c$ では、吸着量は小さく、定圧下における界面張力の変化（上記タイプA）に対しては液相の組成の影響が温度の影響よりも支配的になる（高温型）。最初に述べた液相の組成とぬれ角の間の顕著な相関は、高温型で特に顕著になる。 $T < T_c$ では、吸着量が大きく、定圧下における界面張力の変化は液相の組成の影響と温度の影響との兼ね合いによって決まるためリキダス曲線の形に依存したやや複雑なふるまいをする（低温型）。コンパイルされた実験データは系の相図（共融点と T_c との相対関係）から高温型と低温型に分類することができ、各々のグループの実験結果が理論的に予測されるふるまいにほぼ良く合っていることも分かった。