

ぬれ角と溶解度の関係～経験則、物理メカニズム、熱力学的位置付け～

Effect of solubility on the dihedral angles: Empirical law, physics, and thermodynamic treatment.

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

水やメルトなどの流体が地殻深部やマンツルの流動・破壊や物質移動に果たす役割は大きい。流体の影響を考える際にとりわけ重要なファクターでありながら非常に未知であるのがその存在形状である。系の応力状態が静水圧に近い場合には、流体は「ぬれ角」という物性量により決定される平衡形状をとる。従ってぬれ角を知るとは流体形状を知る第一歩であり、この15～20年の間に精力的なぬれ角測定実験が行なわれてきた。この過程で、ぬれ角は固相物質の液相への溶解度と強い相関があることが経験的に分かってきた。すなわち、溶解度が大きく、固相と液相の化学組成の差が小さい程ぬれ角は小さくなる傾向がある。本研究の目的は、この関係がどのような物理的メカニズムで生じるのかを解明すること、そして、この現象が界面張力を扱う既存の熱力学的体系の中でどのように位置付けられるのかを明らかにすることである。我々はまず二成分系の固-液界面を表す単純な格子モデルを提案し、観測されたような溶解度との強い相関が結合エネルギーの非理想性によって生じることを明らかにした。さらに、固液界面張力と溶解度の関係は、相対吸着量と界面活性に基づく既存の理論的枠組みの中では取り扱えない現象であり、新たなフレームワークの構築を必要とする現象であることも明らかになった。これらの成果を報告するとともに、本研究で用いた格子モデルというメソスケールモデルのまとめを行なってその有用性を議論したい。

本研究が提案するのは、分子（原子）が格子点状に配置された固-液界面のモデル（格子モデル）である。（ぬれ角には固-固界面張力も影響を与えるが、本研究では扱わない。）簡単のため一成分(A)の固相に二成分(A,B)の液相が接している系を考え、固相と接する側の液相第一層では吸着によりバルク相とは組成が異なってもよいとする。詳細は武井・清水（1999年、地球惑星合同学会）に詳しいが、今回はさらに異なる相および成分の間の部分モル体積の差異を考慮してモデルの拡張を行ない、圧力の影響を取り扱うことも可能にした。温度、圧力、液相組成が二成分系の固液界面張力に与える影響を明らかにし、観測された経験則を良く説明する結果を得た。

格子モデルでは吸着層の結合エネルギーの設定に任意性があり、吸着層が液体状態に近いと考える点に我々のモデルの特徴がある。類似の問題を扱った過去の研究に Eustathopoulos et al. [1972, 1974]があるが、彼等は吸着層を固相と液相の中間状態と考えし、吸着相と固相（液相）との結合エネルギーは固相（液相）のそれに等しいと仮定した。界面における結合の非理想性の大きさは系の特性温度を決定する。この特性温度に比べて系が十分低温である場合、非理想性に起因する溶解度との相関は観測できなくなることが分かった。我々のモデルでは特性温度が液相の臨界温度（液相不混和を生じる温度）に一致するため、多くの系の固液共存領域がこの特性温度と同等かそれ以上の温度になる。一方、Eustathopoulos et al. [1972, 1974]では特性温度が固相の非理想性に相当する非常に高い温度になるので、多くの系では固液共存領域が特性温度よりも十分低温になる。従って、彼等のモデルでは非理想性に起因する単純な液組成との相関は実現せず、上述のような経験則の存在を説明することは難しい。またここで得た結果は、格子モデルの結果が吸着層の結合エネルギーの仮定に大きく依存することを示している。仮定そのものは是非を議論するためにはさらにミクロな取り扱いが必要であり、格子モデルというメソスケールモデルの限界を明確にしている点でも重要である。

気-液界面張力の研究には長い歴史があり、液組成への依存性は相対吸着量（成分Aの吸着が0になるような分割面に対する成分Bの吸着量）により決まることが分かっている。「界面活性」とは、この量の正負と大小を表わす言葉である。溶解度とぬれ角の間に経験的な相関があることを地球科学の分野においていち早く指摘した Holness は、この体系に沿って現象を説明しようとしている。我々は格子モデルを用いて実際に固液界面の相対吸着量を計算し、固液界面張力の液組成（溶解度）依存性が相対吸着量の正負・大小とは対応していないことを明らかにした。固液界面に対する溶解度の影響を取り扱うためには、気液界面とは異なる新たな理論的体系が必要である。地球科学において明かにされたぬれ角の振るまいは、今後このような体系化においても重要な役割を果たすであろう。