

## 固液 2 面角と相図の関係：多層吸着の影響

### Relation between dihedral angles and phase diagrams: Effects of multilayered adsorption

# 清水 以知子[1]; 武井 康子[2]

# Ichiko Shimizu[1]; Yasuko Takei[2]

[1] 東大・理・地惑; [2] 東大・地震研

[1] Dept. Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo; [2] ERI, Univ. Tokyo

部分熔融系や岩石-流体系における固液 2 面角は、地下深部におけるメルトや流体移動を考える上で重要である。金属、珪酸塩および有機結晶の実験において、固液 2 面角が温度圧力および液組成によって系統的な変化を示すことが明らかにされている。二元共融系金属では、温度が上がり液相中の固相成分(A)の増加するとともに二面角が減少する傾向がみられる。一方、石英-水系では温度が上昇する（シリカが増える）とともに、界面エネルギーがいったん増加し、ふたたび減少する (Holness, 1993)。固液 2 面角は固液の界面張力（単位面積あたりの界面エネルギー）と結晶粒界の張力（単位面積あたり粒界エネルギー）の比によって決まるが、粒界エネルギーは直接液組成に依存しないので、2 面角の組成依存性は主に界面エネルギー変化によるものと考えられる。Takei & Shimizu (2003) は界面吸着が液相側の 1 原子層でのみ起こると仮定し、格子液体モデルをもちいて界面エネルギーを計算した。このモデルでは二元金属の 2 面角の変化をよく説明することができたが、石英-水系における二面角の挙動は十分に説明しきれなかった。

界面エネルギーの変化と相図の関係を調べるために、Cahn-Hilliard の熱力学理論を 2 成分共融系および偏晶系に適用した。固相を純粋結晶、液相を正則溶液として、吸着層における濃度変化を連続的なものとみなしたとき（連続溶体モデル）、界面エネルギーおよび界面吸着層の厚さと界面エネルギーは、液組成  $x$  と温度  $T$  の関数として求まる。そこでバルクの固相-液相の平衡条件を融解温度  $T_m$  および融解エントロピー  $S_m$  で近似的に表わし、リキダス線に沿った変化を計算した。

共融系では多くの場合、吸着層は 1 原子層以下であり、連続溶体モデルの仮定そのものが成り立たない。そこでこの領域を表現するために、Cahn-Hilliard の式を離散化して吸着層が 1 原子層という制約のもとで界面エネルギーを導出した（1 層吸着モデル）。1 層吸着モデルの結果は格子液体モデルの結果と概ね調和的であり、溶液の非理想性が比較的小さいときは、液相の過剰相互作用パラメータ  $W$  の効果により、界面エネルギーは液組成に従って単調に変化する。一方、溶液の非理想性の大きい偏晶系では、液相不混和の領域において吸着層の厚さが無限大になり、界面エネルギー変化はネガティブとなる。この変化には界面エントロピーの項が大きく寄与している。

金属-メルトの系についての熱力学データをもちいた計算では、偏晶系における固液 2 面角の挙動が不混和領域近傍における多層吸着の効果でよく説明することができた。石英-水系の二面角の温度圧力変化も同様のメカニズムで定性的に理解することができる。

文献：

Takei, Y. and Shimizu, I., 2003, The effects of liquid composition, temperature, and pressure on the equilibrium dihedral angles of binary solid-liquid systems inferred from a lattice-like model, Phys. Earth Planet. Inter., 139, 225-242.