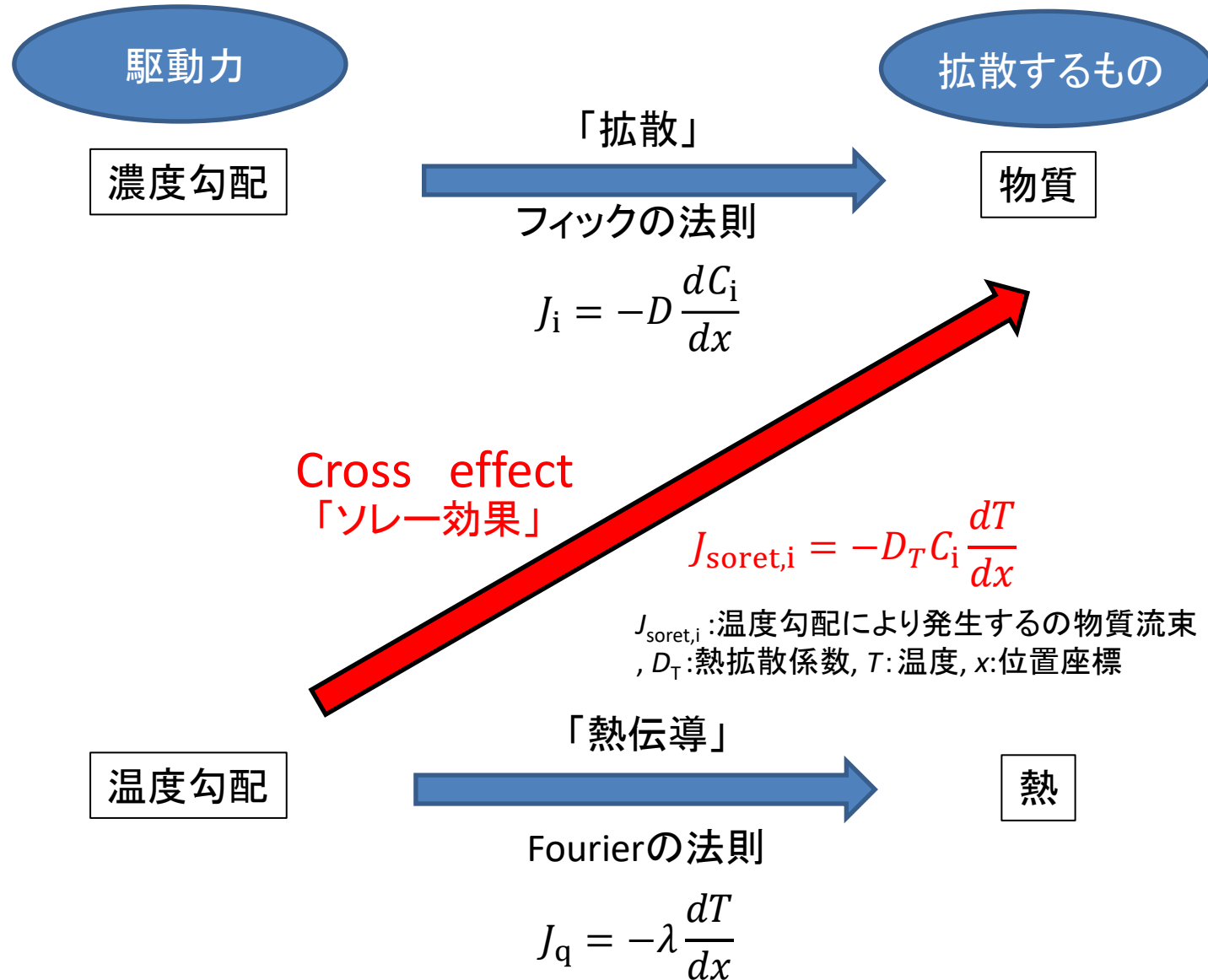


# 物質と熱の拡散現象におけるソレー効果



# ソレー効果

## 温度勾配を駆動力とした物質の拡散

1856 C. Ludwig, *Sitz. Math. Naturwiss. Classe Kaiserlichen Akad. Wiss.*, **20**, 539(1856)

1879 C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, **2**, 48-61(1879)

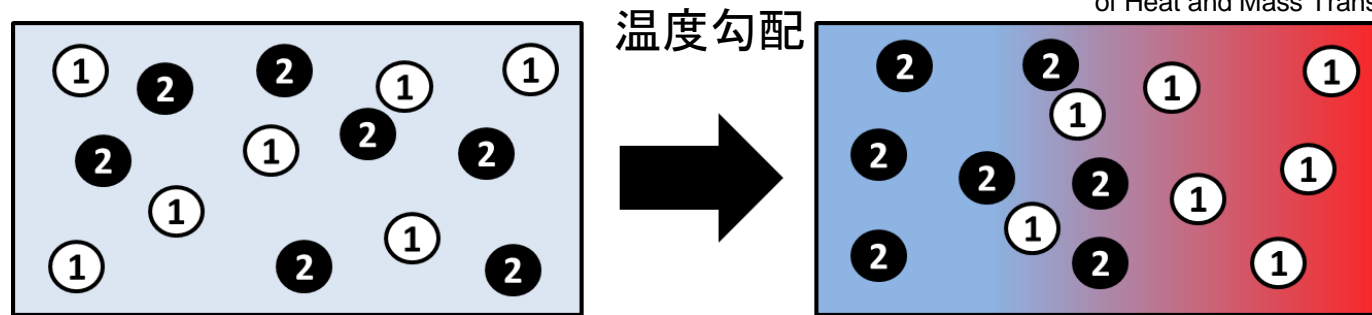


(a) Carl Ludwig in 1859



(b) Charles Soret

M.A. Rahman, M.Z. Saghir, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **73**, 693-705(2014)



温度勾配下での二成分系の物質輸送の現象論的方程式

$$J_1 = -c \left[ D_M \left( \frac{\partial n_1}{\partial x} \right) + n_1 n_2 D_T \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right]$$

濃度勾配

温度勾配(ソレー効果)

Gas

重い分子→低温側へ  
大きい分子→低温側へ

S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases Third Edition*(Cambridge University Press, 1970)

Liquid and Solid

?

拡散種間の強くかつ複雑な相互作用

# ソレー係数

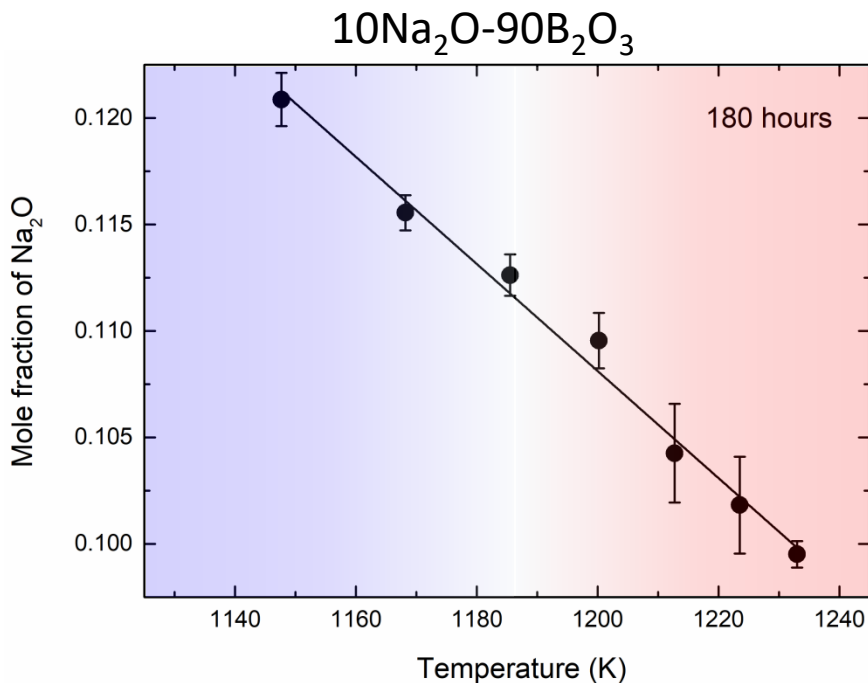
$$\text{定常状態: } J_1 = -c \left[ D_M \left( \frac{\partial n_1}{\partial x} \right) + n_1 n_2 D_T \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] = 0$$

式変形

ソレー係数

$$\sigma_{\text{soret},1} = \frac{D_T}{D_M} = - \frac{1}{n_1(1-n_1)} \frac{dn_1}{dT}$$

$n$  : mole fraction,  $T$  : temperature



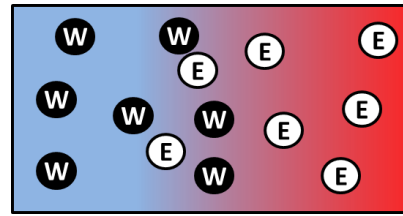
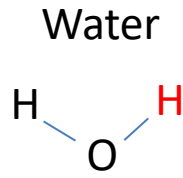
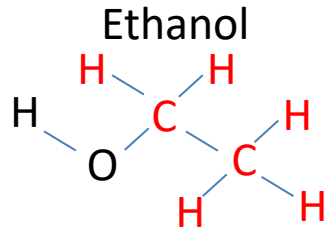
低温側で高濃度

$$\sigma_{\text{soret,Na2O}} = +2.66 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

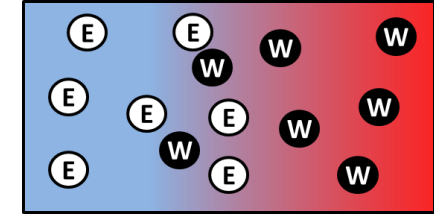
100 Kあたり2.4 mol%  
の濃度差

ソレー係数は移動方向と移動量の両方を同時に表す

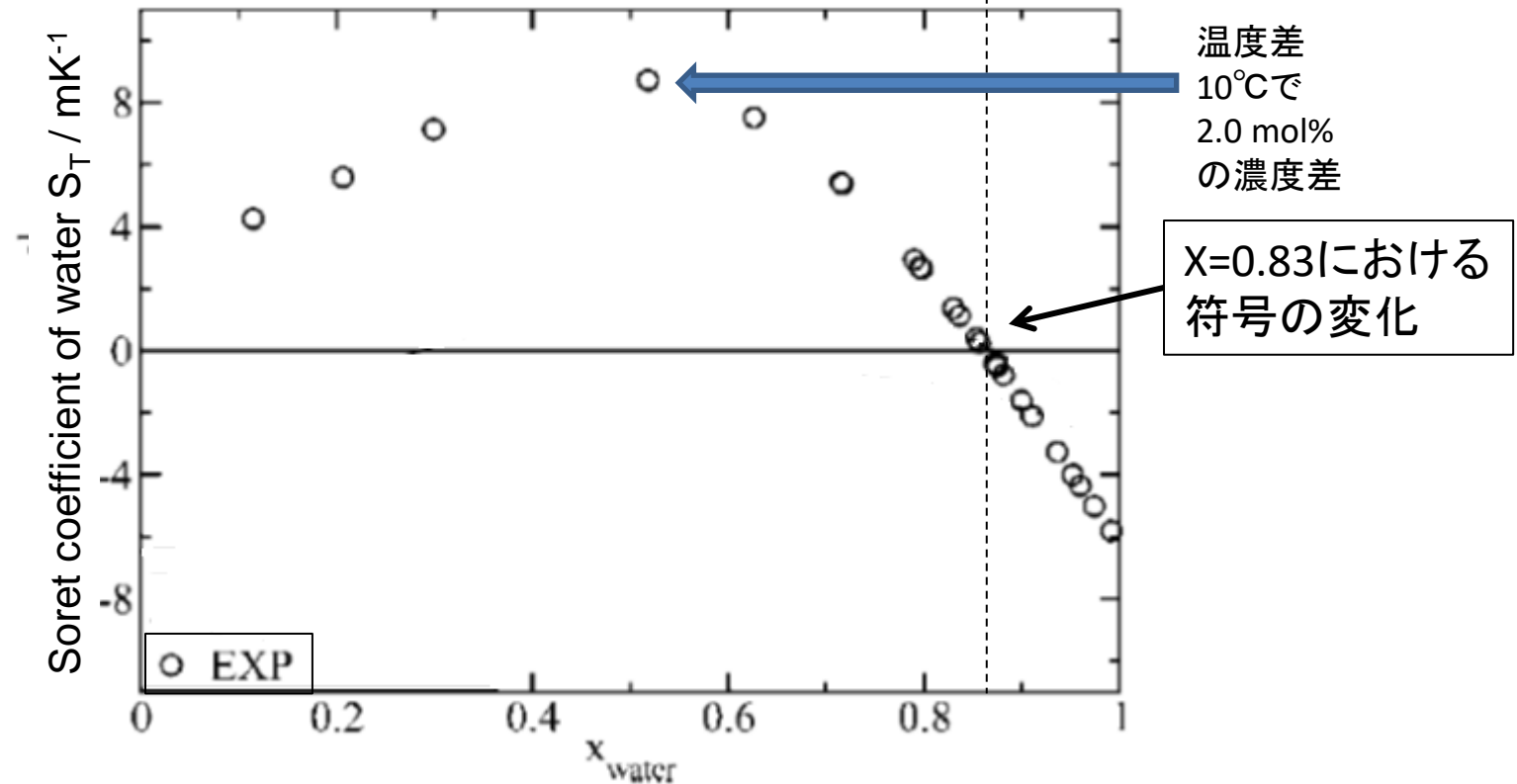
# ソレー効果の例: 水-エタノール



水が低温側へ移動



水が高温側へ移動



P. A. Artola, B. Rousseau, and G. Galliero, JACS, **130**, 10963-10969(2008)

移動方向は組成に依存する

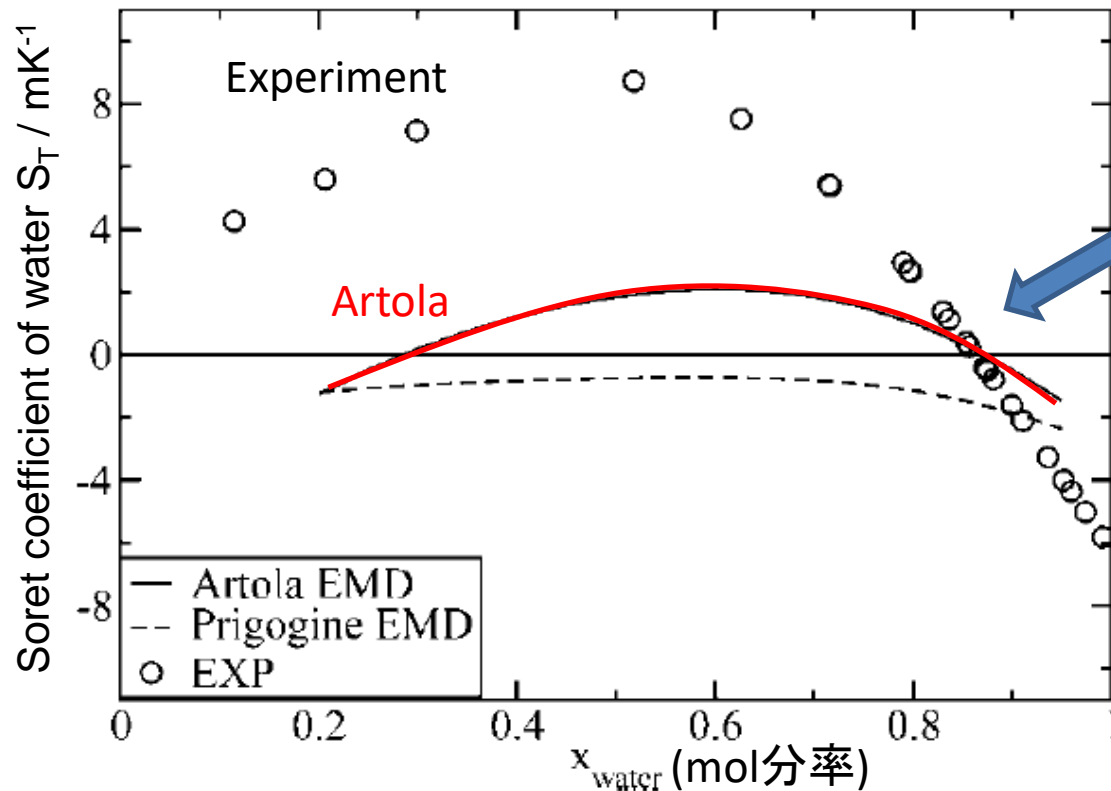
# 水-エタノール系のソレー効果の理論

予測力のあるモデル(Artolaのモデル)

P. A. Artola, B. Rousseau, and G. Galliero, JACS, **130**, 10963-10969(2008)

$$S_{T,\text{theory}} = 2 \frac{M_1 \Delta G_1 - M_2 \Delta G_2}{(M_1 + M_2) R T^2}$$

(T:絶対温度、R:気体定数、 $\Delta G$ :自己拡散の活性化エネルギー、M:拡散種の重量)

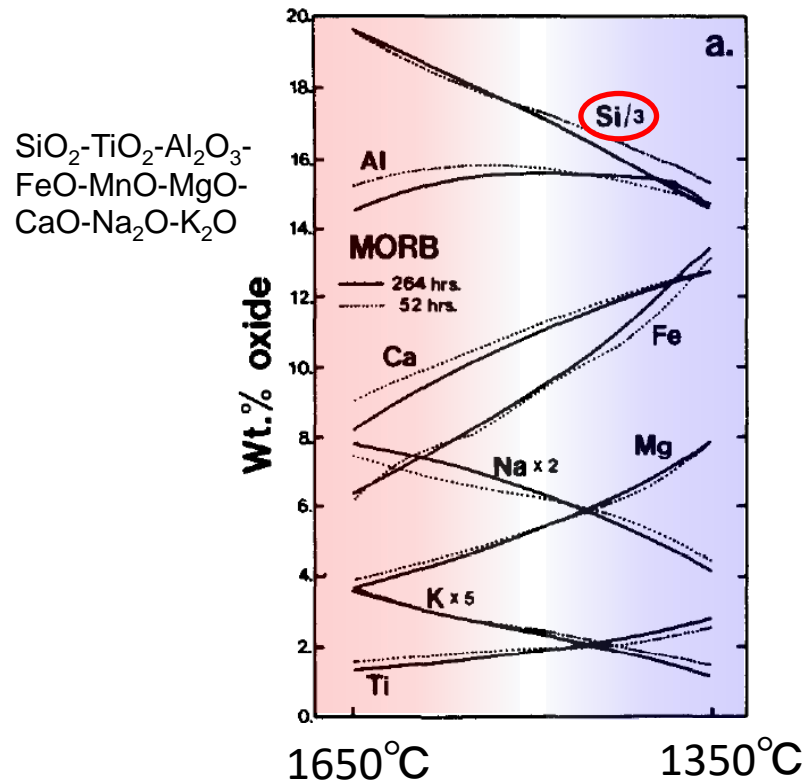


X=0.83における符号の変化を再現できている

水-エタノールのような単純な系でもソレー係数の定量的な予測できていない

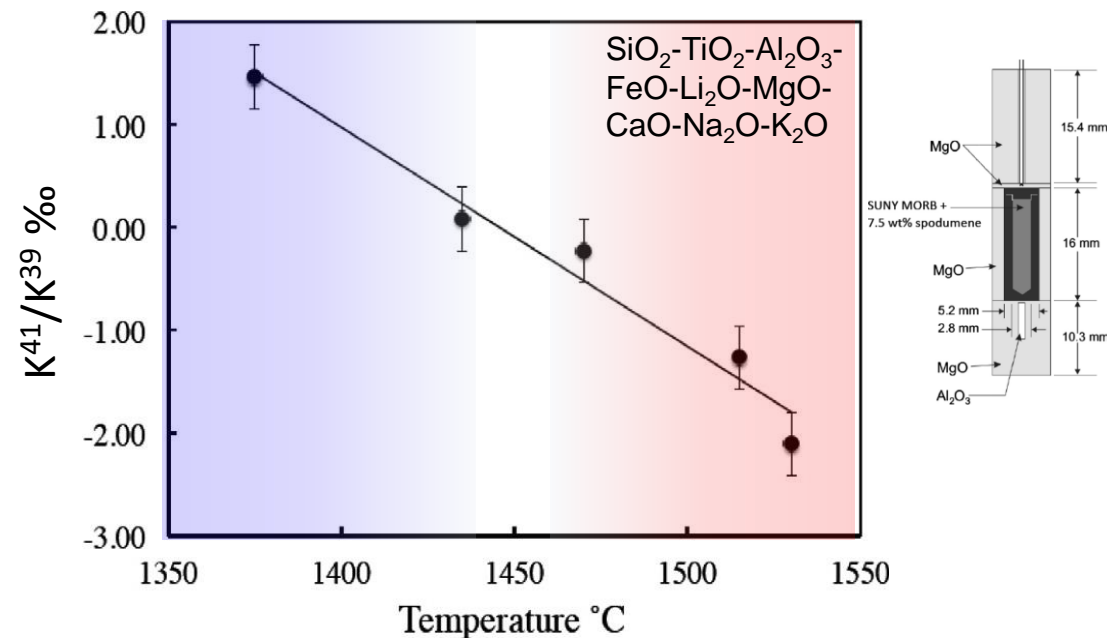
# 多成分ケイ酸塩融液におけるソレー効果

- 1982 Magma differentiation by Soret effect(D. Walker, et al., *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **79**, 231-240(1982))  
 1986 Soret effect in mineral melts(C. E. Lesher, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1397-1411(1986)  
 ※17 mol% difference of  $\text{SiO}_2$ , 1350°C~1650°C,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MnO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ (9 components)  
 2010 Isotope fractionation by Soret effect (F. Huang, et al., *Nature*, **464**, 396-400(2010)  
 2011 Isotope fractionation by Soret effect (G. Dominquez, et al., *Nature*, **473**, 70-73(2011)  
 2012 Isotope fractionation by Soret effect (D. J. Lacks, et al., *Physical Review Letters*, **108**, 065901(2012)



C. E. Lesher, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1397-1411(1986)

①  $\text{SiO}_2$  が高温側に移動する  
(未説明)

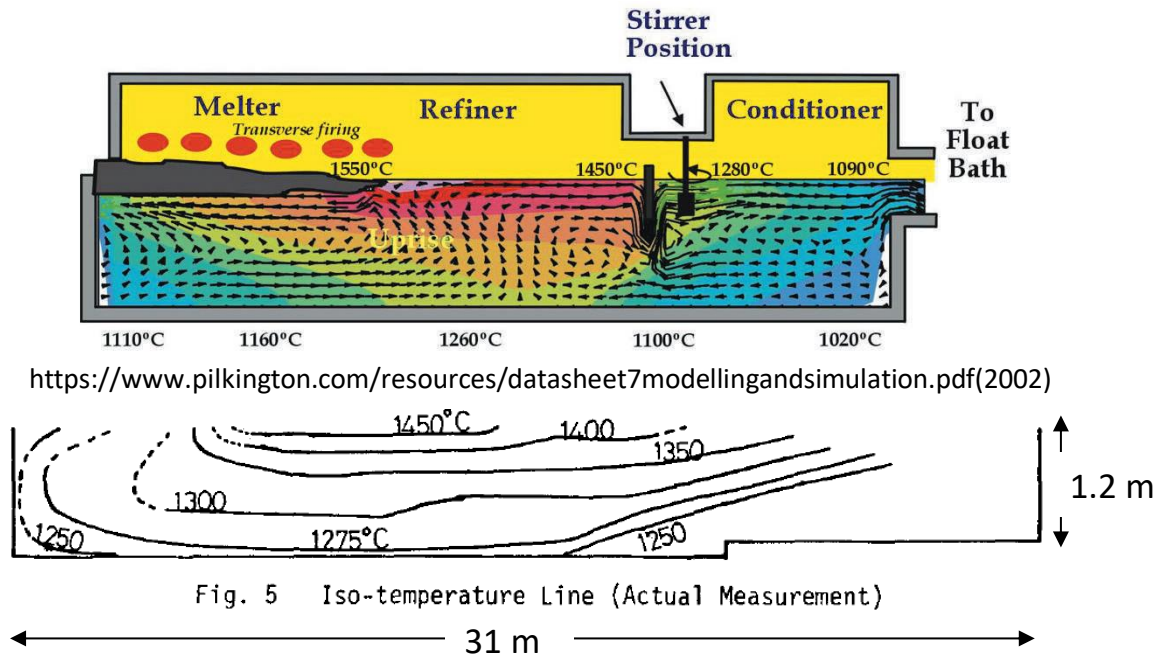


F.M. Richter, et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **138**, 136-145 (2014)

② 重い同位体がより低温側に移動する  
(説明済 by D. J. Lacks in 2012, PRL)

# ソレー効果のガラス分野における重要性

## 1. ガラス溶融炉・るつぼ内での濃度不均一性の予測・理解

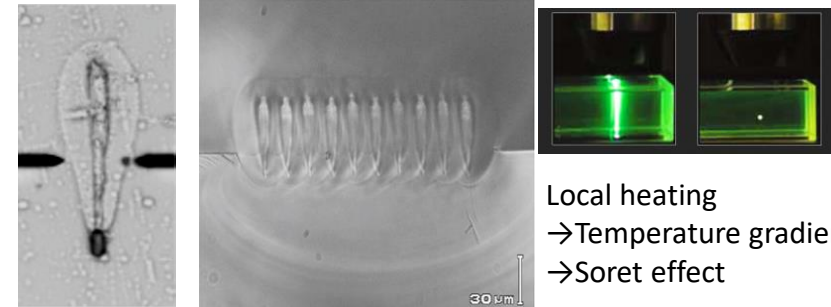


<https://www.pilkington.com/resources/datasheet7modellingandsimulation.pdf>(2002)

H. Mase, et al., *Journal of non-crystalline solids*, **38&39**, 807-8012(1980)

M. Yamane, *Handbook of the glass technology*, pp. 247-272(2010)

## 2. レーザー融着・切断時のダメージの予測・理解



I. Miyamoto, et al., *Optics Express*, **21**, 14291-14302(2013)

I. Miyamoto, et al., *Applied Physics A*, **114**, 187-208(2014)

S. Shimizu, et al., *New glass*, **23**, 3-6(2008)

残留応力や屈折率変化による光散乱が生じる可能性

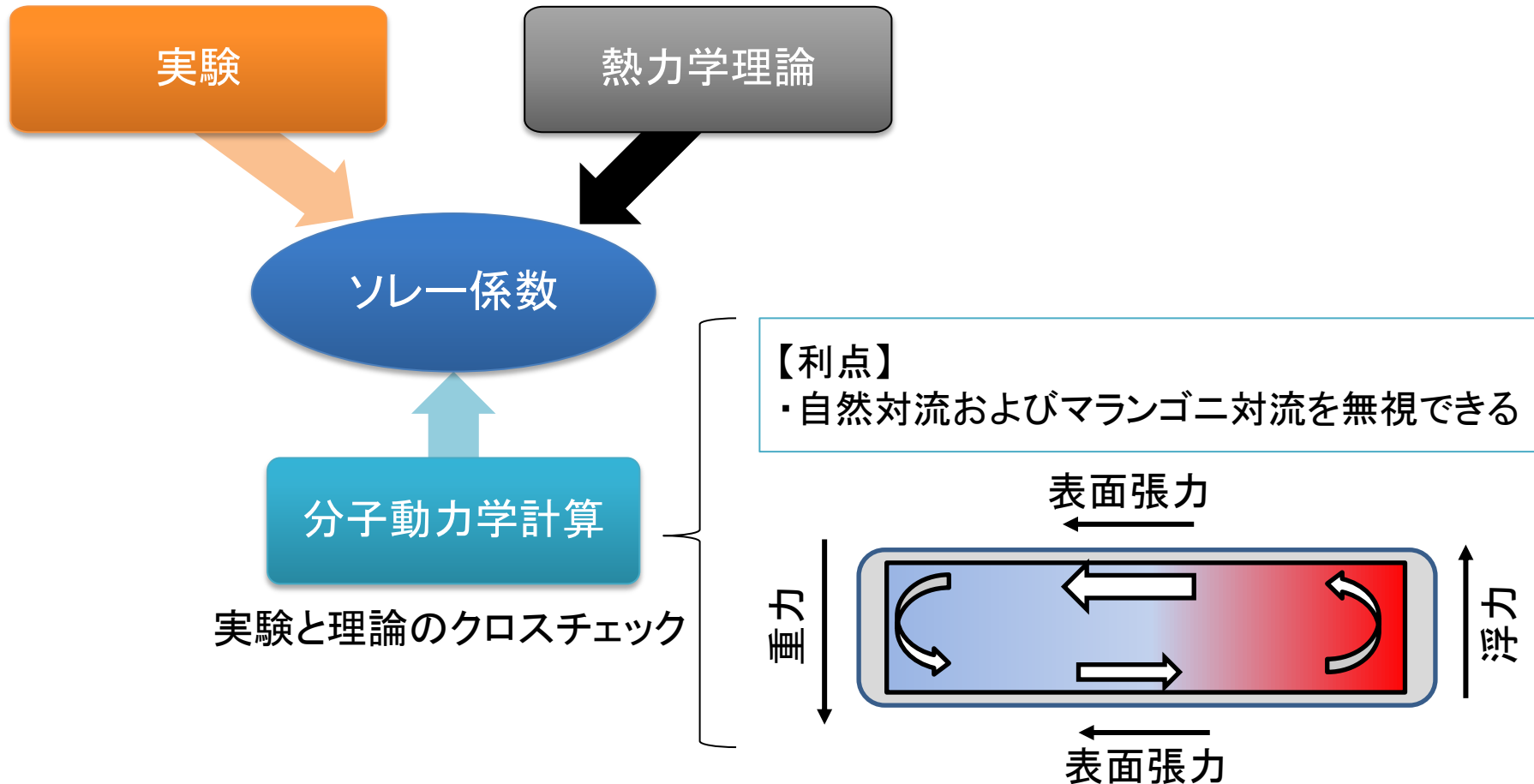
ガラスの物理・化学的な性質やガラス融液の結晶化挙動に影響する可能性

ソレー効果の機構を明らかにし、ソレー効果が組成分布に及ぼす影響を把握することは工業的に重要である

ガラス融液のソレー係数の予測式はこれまで提案されていない

# 目的と方針

目的: ガラス形成酸化物融液のソレー効果を定量的に説明できる理論を提示すること



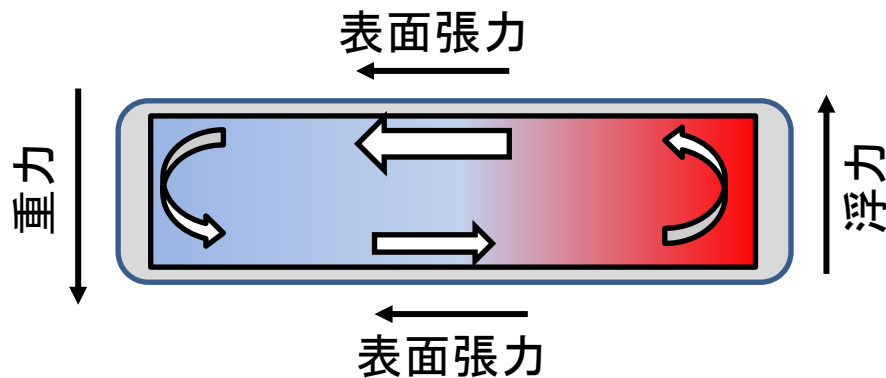
物性値が揃っている単純な二成分系ガラス融液に着目する



# ①ガラス融液のソーレー係数測定実験

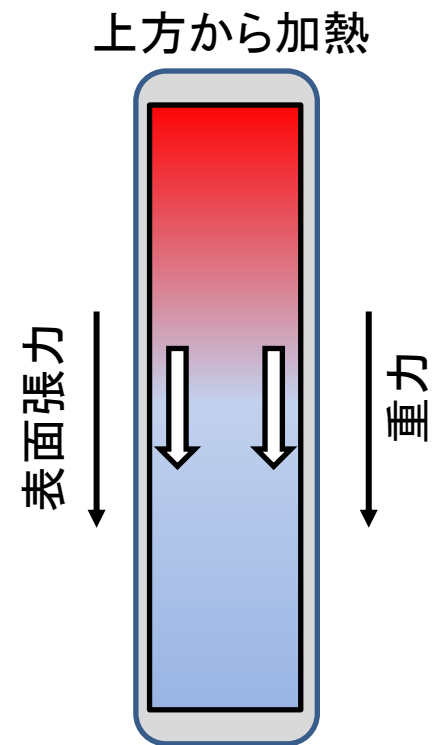
# ソレー係数測定実験における対流の寄与

## 重力 $\perp$ 温度勾配



先行研究：自然対流とマランゴニ対流により循環流が発生

## 重力 $\parallel$ 温度勾配



本研究：マランゴニ対流のみ

こちらを採用

# 実験：試料作製

着目したガラス組成：10Na<sub>2</sub>O-90B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%)、30Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub>(mol%)

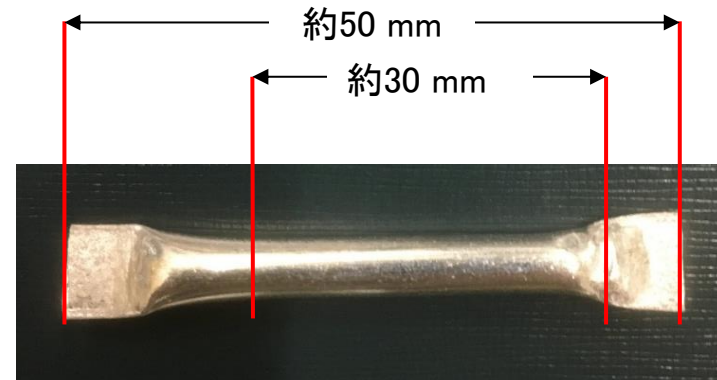
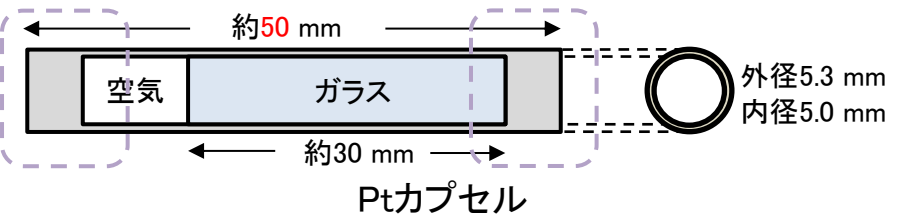
## ガラス作製

10Na<sub>2</sub>O-90B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)  
溶融急冷法  
(1,300 °C、30 min加熱)



## 白金カプセル作製

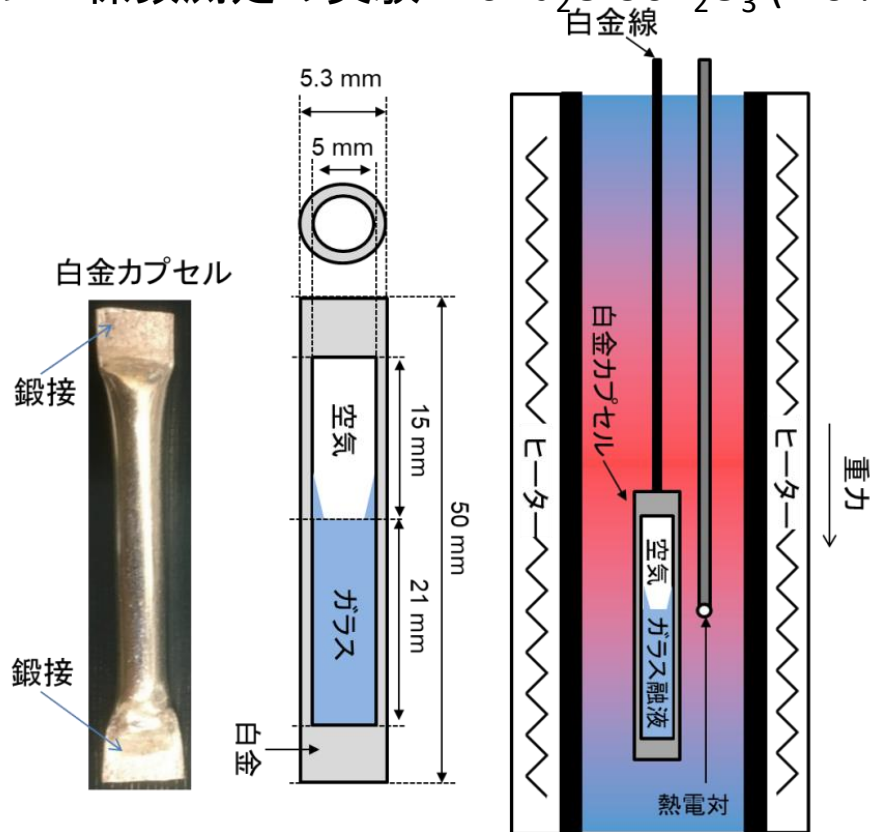
ガラスを粉砕して入れ、鍛接で密封



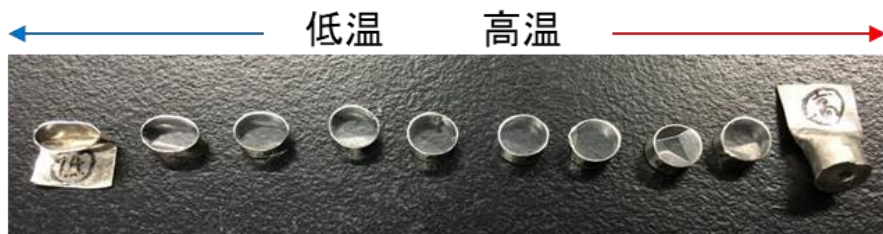
白金サンプル

# ソレー係数の測定実験

ソレー係数測定の実験 10Na<sub>2</sub>O-90B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%)

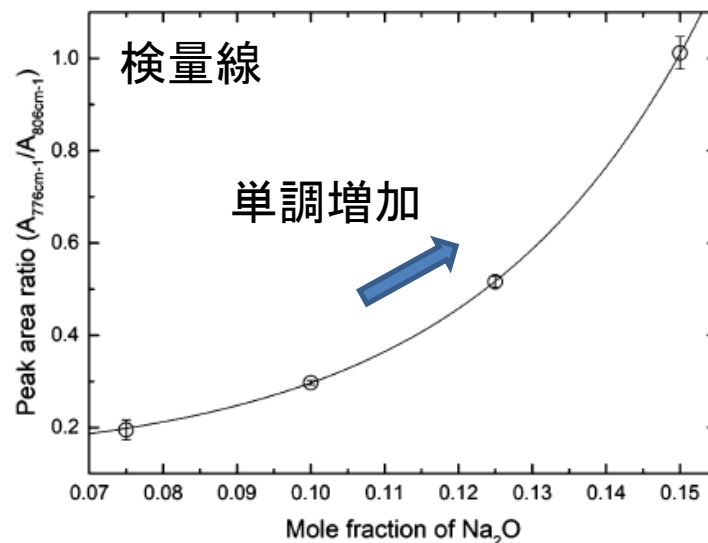
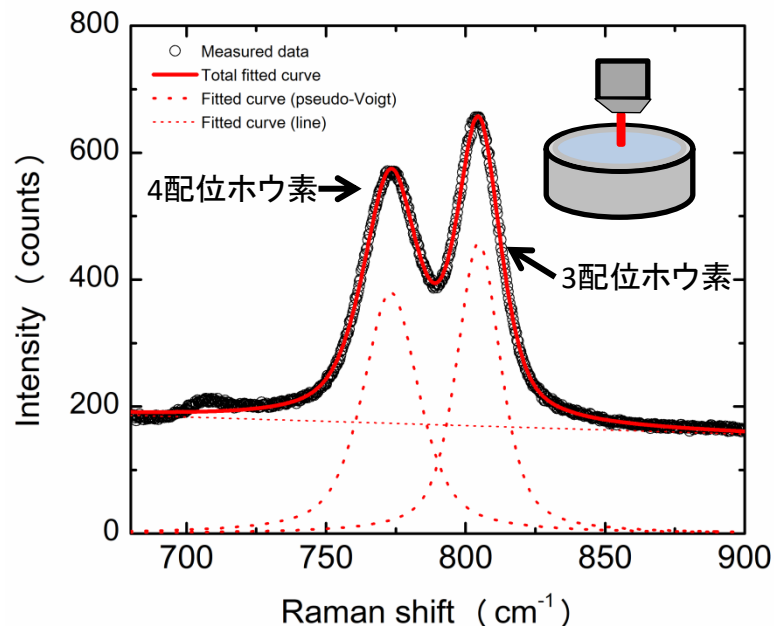


液相温度以上の温度勾配下で90時間、180時間の熱処理



熱処理後に切断したサンプル

共焦点顕微ラマン分光法による濃度決定



## ②ガラス形成酸化物融液のソレー効果 の理論モデルの提案

ガラス融液には熱力学的なアプローチが良い  
(1つ1つの拡散種を特定して、その活性化エネルギーを決めるのは難しい)

# 平衡の条件

温度勾配のない系を考える

$F$ : 自由エネルギー

$T$ : 温度

$N$ : 分子数

$V$ : 体積

$Z$ : 分配関数

$$Z = \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right)$$

体積・温度一定での平衡条件

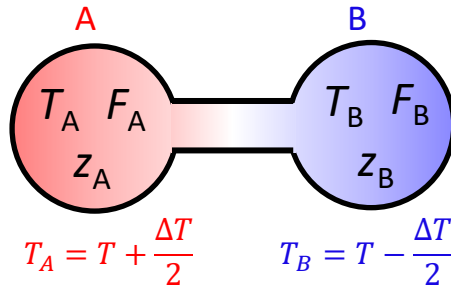
$\Leftrightarrow \{F\}$  最小

$\Leftrightarrow \left\{ \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right) \right\}$  最大

$\Leftrightarrow \{Z\}$  最大

# ガラス融液におけるソレー効果の理論の提案

Kempersの仮定：温度勾配下の気体の非平衡定常状態において分配関数が最大になる



$$Z_{\text{total}} = z_A \times z_B = \exp \left( - \left( \frac{F_A}{kT_A} + \frac{F_B}{kT_B} \right) \right)$$

$$\text{定常状態} \Leftrightarrow \left( \frac{F_A}{T_A} + \frac{F_B}{T_B} \right) \text{ 最小}$$

$F$  : ヘルムホルツ自由エネルギー、 $z$  : カノニカル分配関数

$$\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{Kempers}} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{\frac{h_2 - h_2^\circ}{v_2} - \frac{h_1 - h_1^\circ}{v_1}}{T n_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}}$$

$n$ : モル分率,  $v$ : 部分モル体積,  
 $h$ : 部分モルエンタルピー,  $\mu$ : 化学ポテンシャル,  
 $T$ : 温度,  $^\circ$ : 純物質の理想気体状態

問題点①:  $\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{Kempers}}$  は部分モルエンタルピーの基準状態の取り方に依存する

問題点②:  $\mu_1$  は実験では得られない(測定値は基準状態からの差として得られる)

私は液体状態での混合による分配関数変化にのみ着目した

修正Kempersモデル：全ての熱力学パラメータの基準状態を純物質の液体状態とする。

$$\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{Modified Kempers}} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{\frac{h_2 - h_2^{\text{Pure liquid}}}{v_2} - \frac{h_1 - h_1^{\text{Pure liquid}}}{v_1}}{T n_1 \frac{\partial (\mu_1 - \mu_1^{\text{Pure liquid}})}{\partial n_1}} \rightarrow h_1^{\text{Mix}}$$

### ③分子動力学計算によるソレー効果の再現



# 分子動力学計算の役割

実験

熱力学理論

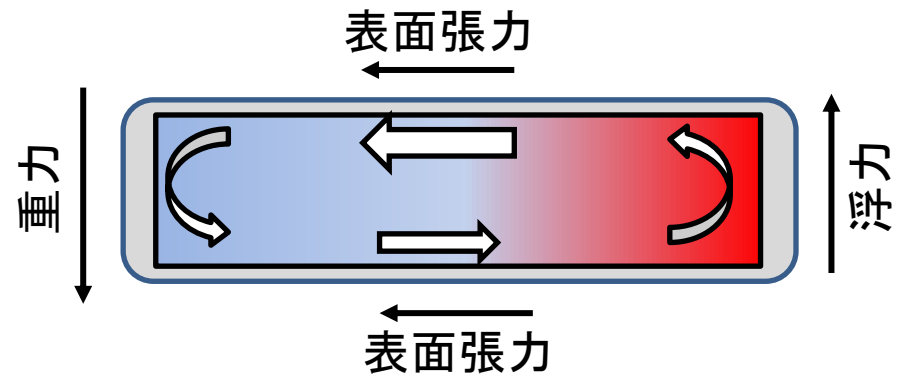
ソレー係数

分子動力学計算

実験と理論のクロスチェック

## 【利点】

- ・自然対流およびマランゴニ対流を無視できる



## 【欠点】

- ・原子間ポテンシャルの信頼性に注意する必要がある

# 分子動力学計算(MD)

## 計算過程

原子を配置

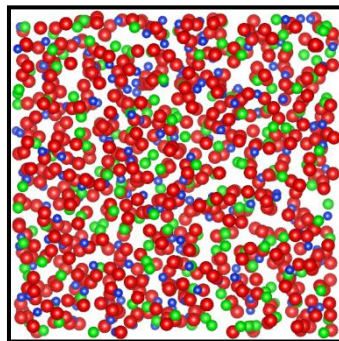
②力を計算

繰り返し

③原子を移動

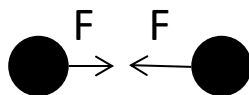
定常状態

④構造, 動的もしくは熱力学的パラメータを算出



例えば,  
O:600個, Si:200個, Ca:200項

Interatomic Force can be calculated from the potential



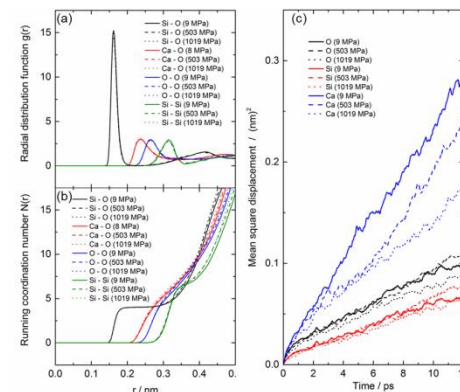
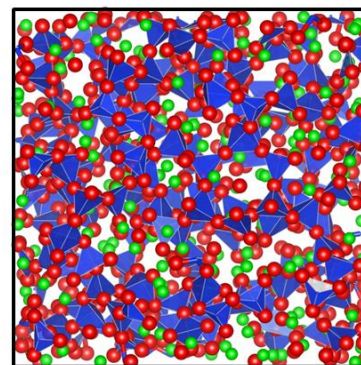
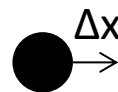
$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r} + f(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r^6}$$

クーロン  
項

近接反発  
項

近接引力  
項

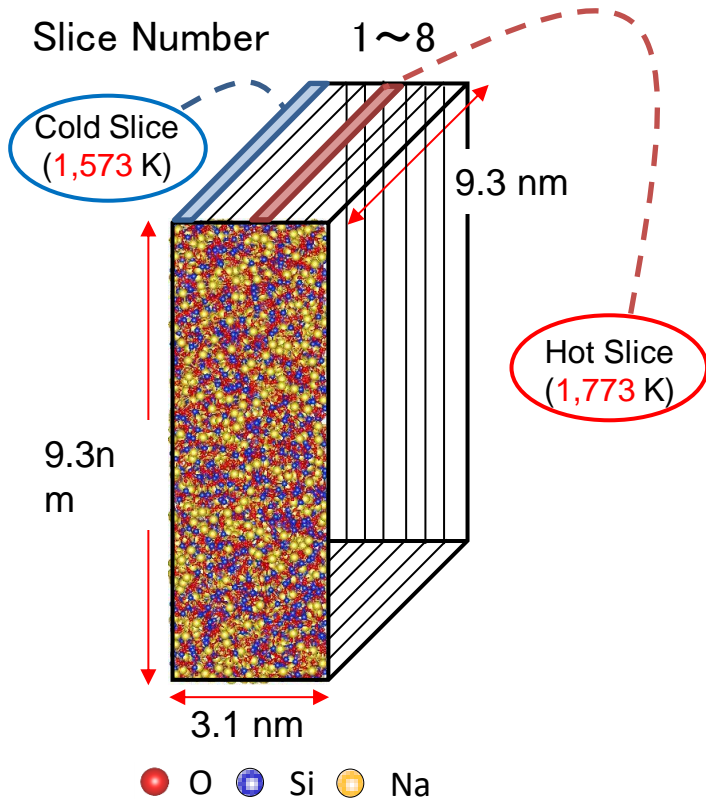
$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i$$



# ソレー効果の分子動力学計算方法

30(mol%)Na<sub>2</sub>O-70SiO<sub>2</sub>

原子数: 18,000(10200O、4200Si、3600Na)



- MD code constructed by us
- VC++ with OpenMP
- Leap-frog Verlet algorithm
- Ewald method
- Periodic boundary condition
- 1.0 fs / step
- 18000 particles
- Cubic box
- Velocity scaling method

M. Shimizu, et al., *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **125**, 180-184(2017)

定常状態到達時間

$$t_{\text{steady state}} = \frac{|x_{\text{hot}} - x_{\text{cold}}|^2}{\pi D}$$

( $D$ : 拡散係数( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ))

S. R. de Groot and P. Mazur,

*Non-Equilibrium Thermodynamics*, 278(1984)

C. Guy and J. Schott,

*Applied Geochemistry*, **1**, 33-40(1992)

Teter potential A. N. Cormack, J. Du, and T. R. Zeitler, *Phys Chem Chem Phys*, **4**, 3193-3197(2002)

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

クーロン項                      近接斥力項                      近接引力項

Ion pair	$A_{ij}$ [kJ(mol) <sup>-1</sup> ]	$B_{ij}$ [(nm) <sup>-1</sup> ]	$C_{ij}$ [kJ(mol) <sup>-1</sup> (nm) <sup>6</sup> ]
O <sup>-1.2</sup> -O <sup>-1.2</sup>	195788.3157	29.09979776	0.01858798
O <sup>-1.2</sup> -Si <sup>+2.4</sup>	1322117.9370	51.59506132	0.00527786
O <sup>-1.2</sup> -Na <sup>+0.6</sup>	423123.6411	41.01083506	0.00296319
Si <sup>+2.4</sup> -Si <sup>+2.4</sup>	0.0000	0.00000000	0.00000000
Si <sup>+2.4</sup> -Na <sup>+0.6</sup>	0.0000	0.00000000	0.00000000
Na <sup>+0.6</sup> -Na <sup>+0.6</sup>	0.0000	0.00000000	0.00000000