

酸化物ガラス融液における温度勾配下の物質拡散の微視的・熱力学的解釈

(京大院工¹⁾) ○清水雅弘¹

Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Masahiro Shimizu¹

The temperature gradient is a general external field in high temperature processes of glass forming oxide melts. However, in the glass forming oxide melts, the atomic diffusion driven by the temperature gradient has not been investigated sufficiently. Here, we propose a thermodynamic model of the temperature-gradient driven atomic diffusion of oxide melts and interprets the diffusion direction (to hot side or cold side) of a component in the view of molecular structure. The model, called modified Kempers model, can predict the Soret coefficient, which is the quantitative factor to express the separation degree and diffusion direction at steady state under a temperature gradient, of experimental results better than order of magnitude accuracy.

Keywords : diffusion; temperature gradient; oxide glass melts; molecular dynamics; Soret effect

ガラス形成酸化物融液の高温プロセスにおいて温度勾配はありふれた外場であり、温度勾配下に置かれた多成分融液において、どの成分がどれだけ高温側もしくは低温側で高濃度となるかを定量的に把握することは工学的に重要である。一般に、温度勾配を駆動力とした拡散現象を「ソレー効果」と呼び、液体・固体の系においては拡散種間の強くかつ複雑な相互作用により、その機構は明らかになっていない。我々の研究グループでは、2018年に、ガラス融液のソレー効果の理論モデルである修正 Kempers モデルを提案した^{1,2)}。このモデルは、Kempers らによって提案されたソレー効果の熱力学モデル³⁾において、熱力学パラメータの基準状態を純物質の液体状態としたモデルであり、二成分系融液における成分1のソレー係数は次式で与えられる。

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

ここで下付き文字 1, 2 は二成分系融液の各成分に対応し、上付き文字 PL は純物質の液体状態(Pure Liquid)を示す。 v, h, T, μ, x はそれぞれ部分モル体積、部分モルエンタルピー、絶対温度、化学ポテンシャル、モル分率を表す。本講演では、ソレー係数の実験値および非平衡分子動力学による計算値を、修正 Kempers モデルによる理論値と比較し、当該モデルが実験値・計算値をオーダー以上の精度で予測できることを示すとともに、微視的な融液の構造とソレー効果の関係を考察する。

1) M. Shimizu, et al., *Sci. Rep.* **2018**, 8, 15489.

2) M. Shimizu, et al., *J. Chem. Phys.* **2021**, 154, 074501.

3) L. J. T. M. Kempers, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6330–6341.