

混合流体に外場として安定な温度勾配を付与すると、温度勾配をドライビングフォースとする成分の拡散が生じ濃度勾配が形成される（図 1）。これはルードヴィッヒ・ソレー効果（Ludwig-Soret effect）とも呼ばれ、測定手法の進歩とともにこの現象を特徴づける輸送係数が高分子やコロイドなどソフトマターにおいても得られるようになってきた。2 成分の混合流体を考えると、成分 1 の流束  $\mathbf{J}_1$  は、濃度勾配  $\nabla c_1$  と温度勾配  $\nabla T$  を用いて現象論的方程式  $\mathbf{J}_1 = -D\nabla c_1 - c_1 D_T \nabla T$  によって記述される【1】。ここで  $D$  と  $D_T$  はそれぞれ相互拡散係数と熱（物質）拡散係数である。温度勾配による単一の粒子の輸送速度  $v_1$  は、熱（物質）拡散係数  $D_T$  を用いて  $v_1 = -D_T \nabla T$  であるが、高分子鎖などの  $v_1$  の直接計測は困難である。そこで定常状態にある溶液の濃度勾配の大きさを計測することが多い。定常状態ではみかけ上流束が消失し ( $\mathbf{J}_1 = 0$ )、 $D_T$  と  $D$  の比が  $D_T/D = -(1/c_1)(dc_1/dT)$  となり、ここでソレー係数  $S_T$  が  $S_T \equiv D_T/D$  と定義される。ソレー係数  $S_T$  は、系に固有な値を持ち、形成された濃度勾配の大きさと向きを特徴づけるパラメータである。

ソフトマターの水溶液では、輸送係数が温度や濃度などに大きく依存し結果の解釈が困難な場合がある。それは水素結合などといった分子間相互作用が系のふるまいに大きな影響を

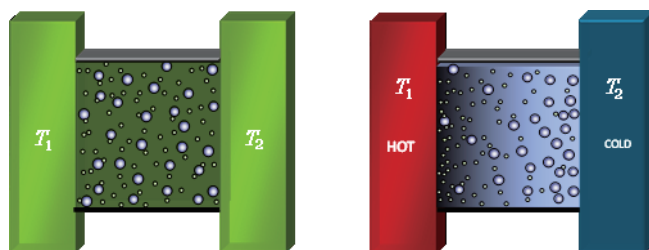


図 1. ルードヴィッヒ・ソレー効果の模式図。  
温度勾配により濃度勾配が形成される。

与えていることが原因であると考えられる。そこで本研究が目的とするのは、ソフトマター水溶液の温度勾配

下での分子拡散と構造形成現象をシステムティックに調べ、物質流やエネルギー流に与える分子レベルの相互作用の効果を明らかにし、このような一連の研究によりルードヴィッヒ・ソレー効果の普遍性の探求と同時に、ソフトマターの非平衡系分子物性解析を実施することである。

ここでは測定対象の溶質成分としてメタノール、エチレングリコール、グリセロール、エチレングリコールオリゴマー（6 種類）、クラウンエーテル（3 種類）を用いた研究結果について報告する。溶媒は蒸留と脱イオン処理を施した超純水を用いた。濃度依存性の実験は 25 °C において 0.1 ~ 95 wt% の範囲で、温度依存性の実験は溶質濃度 1.0 wt% に調製した水溶液を用いて 13 ~ 65 °C の範囲で行った。ソレー係数は、熱拡散型強制レイリー散乱法を用いて決定した【2】。

図 2 にソレー係数の濃度依存性の測定例としてエチレングリコール水溶液の結果を示す。

【3】ソレー係数はエチレングリコールの濃度増加に伴い減少し、溶質の重量分率  $w=0.65$  においてゼロとなり、さらなる濃度増加によって負の値を示した。正のソレー係数は、エチレ

ングリコールが温度勾配の低温側へ拡散したことを意味する。一方、高濃度域での負のソレー係数はエチレングリコールが温度勾配の高温側へ拡散したことに対応する。ソレー係数の値がゼロとなる濃度では濃度勾配が形成されていない。他のサンプルにおいても類似なソレー係数の濃度依存性および符号反転を示したことから、各サンプルの符号反転濃度（ソレー係数がゼロとなる濃度）をすべての系を用いて評価した一例を図 3 に示す。ソレー係数の符号反転濃度（モル分率）を溶質 1 分子あたりの水酸基数密度に対してプロットしており、エチレングリコール水溶液およびアルコール水溶液で 1 本のマスターカーブが得られた。また、親水・疎水性の指標として分配係数を用いた解析においても符号反転温度と分配係数の間に良い相関があった。他の解析も考え合わせるとアルコールとエチレングリコール水溶液における濃度に対するソレー係数の符号反転現象には、水素結合性の相互作用が支配的な役割を果たしていることが示唆された。

比較対象として 10 種類の有機溶媒を用いた 2 成分系（等モル比溶液）の報告がある【4】。この報告では、ソレー係数の実測値とモデル計算値とから、輸送される熱量と濃度勾配の大きさとの相関を見積もる試みがなされており、有機溶媒は温度勾配下で“親熱的”であると考察されている。これに対して本研究において調べた水分子は“疎熱的”であることが分かった。今後は、高分子やコロイドなどを用い、溶質の分子量や分子サイズの影響を含めた議論を行っていく予定である。

比較対象として 10 種類の有機溶媒を用いた 2 成分系（等モル比溶液）の報告がある【4】。この報告では、ソレー係数の実測値とモデル計算値とから、輸送される熱量と濃度勾配の大きさとの相関を見積もる試みがなされており、有機溶媒は温度勾配下で“親熱的”であると考察されている。これに対して本研究において調べた水分子は“疎熱的”であることが分かった。今後は、高分子やコロイドなどを用い、溶質の分子量や分子サイズの影響を含めた議論を行っていく予定である。

#### 参考文献:

- (1) S. R. de Groot and P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics. (Dover, New York, 1984).
- (2) W. Koehler and R. Schaefer, New Developments in Polymer Analytics II; **151**, 1 (Springer, Berlin, 2000).
- (3) K. Maeda, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Wiegand, and R. Kita, Eur. Phys. J. E **37**, 94 (2014).
- (4) S. Hartmann, G. Wittko, W. Köhler, K. I. Morozov, K. Albers, and G. Sadowski, Phys. Rev. Lett. **109**, 065901 (2012).

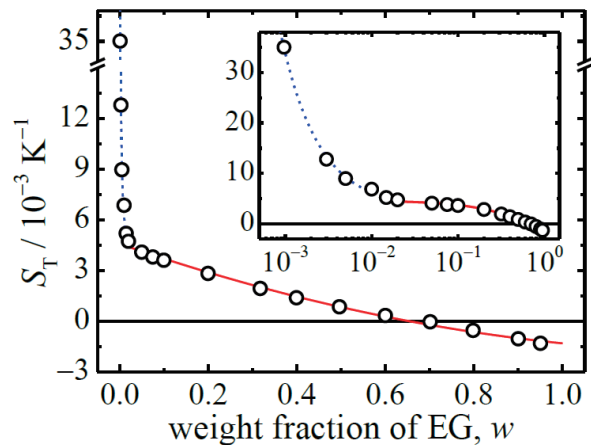


図 2. エチレングリコール水溶液におけるエチレングリコールのソレー係数（濃度依存性）。

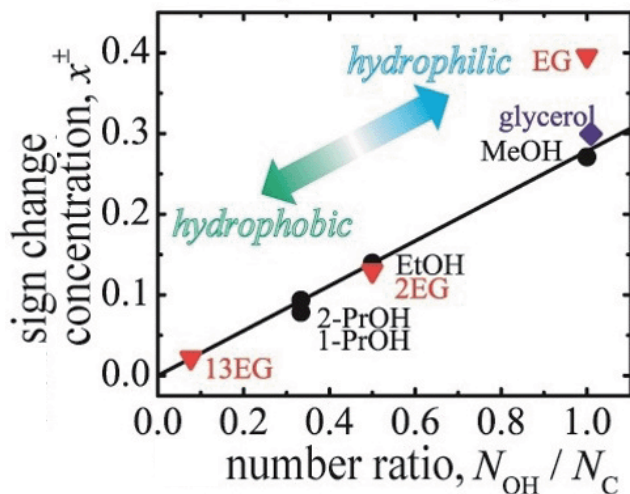


図 3. 様々な系においてソレー係数の符号反転濃度を水酸基数密度に対してプロットした結果【3】。