

名古屋大学図書



20123107

粘土中における拡散吸着現象の物理化学とミクロ・マクロ解析

14350256

平成14年度～平成17年度科学研究費補助金
(基盤研究(B))研究成果報告書

名古屋大学図書



20123107

平成 18 年 5 月

研究代表者 市川 康 明
名古屋大学大学院環境学研究科助教授

粘土中における拡散吸着現象の物理化学とマイクロ・マクロ解析
平成14年度～平成17年度科学研究費補助金（基盤研究(B)）研究成果報告書

はしがき

廃棄物を安全に処分する技術を確立することが、緊急の社会的要請となっている。有害な物質を含んだ大量の廃棄物は、地層中に隔離材を設置して埋め立てることになる。この隔離材料として期待されているのが、各種の粘土材料（特に、ベントナイト）であり、鍵を握るのが、有害物質が環境中に流出することを阻止する隔離材料の物理化学的な性能である。欧米では粘土材料を隔離材として用いる技術が広く採用されつつあるが、安全確保上の性能を評価する際に最大の問題点は、有害物質の移動を抑制する粘土系材料の性能と挙動を推定する手法が確立されていないことにある。従来は、分配係数を含んだ拡散方程式を導入するマクロ現象論的アプローチが提案されているが、分子レベルからマクロレベルに渡る現象が関与する物質移動や長期の挙動を予測する問題に対して、これらの現象論的手法は物理化学的挙動の本質を明らかにしていない。また、使用されたモデルに対して科学的な確証を与えることのできる実験法（確証実験）についても、課題として残されている。本研究では、廃棄物中で特に有害性が問題とされる数種の金属イオンについて、粘土中の吸着・拡散特性を分子レベルから実際の地盤中に設置された隔離材のマクロ挙動まで一貫して解析し、検証している。また、実際の地盤における有害物質の拡散挙動を想定して、泥岩のマイクロ形態とその物性についての解析を実施した。

研究組織

研究代表者 : 市川 康明 (名古屋大学大学院環境学研究科助教授)
研究分担者 : 河村 雄行 (東京工業大学大学院理工学研究科教授)

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成14年度	4,000,000	0	4,000,000
平成15年度	2,400,000	0	2,400,000
平成16年度	2,500,000	0	2,500,000
平成17年度	2,600,000	0	2,600,000
総計	11,500,000	0	11,500,000

研究発表

(1) 学会誌等

- 1) Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N., Theramast, N.: "Molecular dynamics and multiscale homogenization analysis of seepage/diffusion problem in bentonite clay", *Int. J. Numer. Meth. Engng*, **54**, 1717-1749 (2002).
- 2) 北山一美, 藤井直樹, 鈴木 覚, 柴田雅博, 河村雄行, 市川康明: 「マイクロ非均質材料の拡散現象: 粘土から泥岩へ向けて」, *材料*, **52**(5), 458-465 (2003).
- 3) Fujii, N., Ichikawa, Y., Kawamura, K., Suzuki, S., Kitayama, K.: "Micro-structure of bentonite clay and diffusion coefficient given by multiscale homogenization analysis", *Mater. Sci. Res. Int.*, **9**(2), 117-124 (2003).
- 4) 鈴木 覚, 河村雄行, 中島善人, 市川康明: 「粘土鉱物-水界面における水の分光学的性質と動的性質の関係」, *資源と素材*, **119**, 581-586 (2003).
- 5) Nakano, M., Kawamura, K., Ichikawa, Y.: "Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations", *Appl. Clay Sci.*, **23**, 15-23 (2003).



- 6) Ichikawa, Y., Kawamura, K., Fujii, N., Kitayama, K.: "Microstructure and micro/macro- diffusion behavior of tritium in bentonite", *Appl. Clay Sci.*, **26**, 75-90 (2004).
 - 7) Nakaoka, K., Yamamoto, S., Hasegawa, H., Kawamura, H., Kitayama, K., Saito, N., Ichikawa, Y., Kawamura, K., Nakano, M.: "Long-term consolidation mechanisms based on micro/macro behavior and in situ XRD measurement of basal spacing of clay minerals", *Appl. Clay Sci.*, **26**, 521-533 (2004).
 - 8) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Kawamura, K., Chae, B.G., Kitayama, K.: "Water flow and diffusion problem in bentonite: Molecular simulation and homogenization analysis", in *Coupled Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Geo-systems*, ed. O. Stephansson et al., Elsevier, 457-464 (2005).
 - 9) Suzuki, S., Prayongphan, S., Ichikawa, Y., Chae, B.G.: "Swelling of bentonite in contact with NaCl solutions by using the confocal laser scanning microscope", *Appl. Clay Sci.*, **29**, 89-98 (2005).
 - 10) Prayongphan, S., Ichikawa, Y., Kawamura, K., Suzuki, S., Chae, B.G.: "Diffusion with micro-sorption in bentonite: Evaluation by molecular dynamics and homogenization analysis", *Comp. Mech.*, **37**, 369-380 (2006).
- (2) 口頭発表
- 1) Ichikawa, Y., Theramast, N., Kawamura, K.: "Micro-structure and long-term consolidation behavior of bentonite", *Proc. Environmental Geomechanics*, Monte Verita, 193-200 (2002).
 - 2) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Nattavut, T., Kawamura, K.: "Long-term consolidation of bentonite", *Proc. Int. Conf. Computational Plasticity VII*, ed. E. Onato and D.R.J. Owen, Barcelona April 7-10 (2003).
 - 3) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Kawamura, K., Kitayama, K.: "Water flow and diffusion problem in bentonite: molecular simulation and homogenization analysis", *Proc. Int. Conf. Coupled T-H-M-C Processes in Geosystems*, ed. O. Stephansson, October 13-15 (2003).
 - 4) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Kawamura, K.: "Micro-sorption in bentonite clay", *Proc. ALERT Workshop Geomaterials*, ed. F. Darve, Assois (France), October 6-8 (2003).
 - 5) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Suzuki, S., Kawamura, K.: "Nano/macro-based cation/water transport and adsorption in bentonite", *Proc. Int. Workshop Bentonite-Cement Interaction in Repository Environment*, ed. R. Metcalfe and C. Walker, Tokyo, April 14-16, A3/95-101 (2004).
 - 6) Ichikawa, Y., Prayongphan, S., Suzuki, S., Kawamura, K.: "Micro-sorption mechanism in clay hydrate", *Proc. 6th World Congress Comp. Mech. (WCCM VI) in conjunction with APCOM'04*, Beijing, ed. Z.H. Yao, et. al, Beijing, Sept. 5-10 (2004).
 - 7) Ichikawa, Y., Nakaoka, K., Saito, N., Nattavut, T., Kawamura, K.: "Consolidation of bentonite: experiments and nano/macro analysis", *Proc. 6th World Congress Comp. Mech. (WCCM VI) in conjunction with APCOM'04*, Beijing, ed. Z.H. Yao, et. al, Beijing, Sept. 5-10 (2004).
 - 8) Ichikawa, Y., Kitayama, K., Kawamura, K., Prayongphan, S.: "What is the dominant phenomenon in bentonite: Chemical transfer or water flow?", *Proc. Korea - Japan Joint Workshop on Radioactive Waste Disposal 2004: The Role of Geology*, Taejong, Korea, 82-95 (2004).
 - 9) Ichikawa, Y., Kim, B.-C., Theramast, N., Saito, N., Nakaoka, K., Kawamura, K.: "From microscale to macroscale in constitutive in consolidation of clay", *Proc. 11th Int. Conf. Int. Assoc. Comp. Meth. Anal. Geomech.(IACAMG)*, Trino, Italy, 213-222 (2005).
 - 10) Ichikawa, Y., Kawamura, K., Anwar, A.H.M.F., Choi, J.-H., Kitayama, K.: "A similitude law for transport phenomena in clay: Micro/macro characteristics", *Proc. Int. Conf. Comp. Exp. Eng. Sci. (ICES'05)*, Chennai, India, 2009-2014 (2005).

目次

1	はじめに	1
2	分子動力学法を用いたスメクタイト分子近傍でのイオンの存在状態と移行挙動に関するデータ取得と考察	2
2.1	原子・分子間相互作用モデル	2
2.1.1	H ₂ O の分子モデルの改善	2
2.1.2	スメクタイト等の相互作用モデルの改良と拡充	4
2.1.3	各種層状けい酸塩鉱物における構造再現性	4
2.2	種々の交換性陽イオンのバイデライトの膨潤挙動と層間における H ₂ O 分子と陽イオンの拡散係数	9
2.2.1	膨潤挙動：層間距離と混合エンタルピー	10
2.2.2	層状けい酸塩鉱物の水和挙動：muscovite および pyrophyllite との比較	36
2.2.3	層間水と交換性陽イオンの自己拡散係数	48
2.2.4	陽イオンの水和 H ₂ O 分子の交換速度	51
2.3	Na-Ca 混合系のバイデライト	54
2.4	粘土分子端面近傍の挙動：飽和系と不飽和系	58
2.5	温湿度制御その場 X 線回折実験	59
3	連続体力学の基礎	70
3.1	Newton 力学	70
3.2	変形する物体の運動	71
3.2.1	物体の運動と形態	71
3.2.2	座標系の変換と変換不変量 ♣	74
3.2.3	変形勾配、ひずみ、ひずみ速度	76
3.2.4	輸送定理と跳躍条件	81
3.3	質量保存則	85
3.4	運動量保存則と応力、運動方程式	86
3.4.1	現在形態記述	86
3.4.2	基準形態記述 ♣	88
3.5	角運動量保存則と応力の対称性	89
3.6	増分平衡方程式：全 Lagrange 形式と更新 Lagrange 形式 ♣	90
3.6.1	全 Lagrangian 形式	90
3.6.2	更新 Lagrange 形式	91
3.7	物質の応答	92
3.7.1	物質応答の基本原則	92
3.7.2	物質応答の例：Newton 流体	93
3.8	微小ひずみ弾性固体と粘性流体の運動	96
3.8.1	弾性固体の Hooke 則と Navier 式	96
3.8.2	粘性流体の Stokes 則と Navier-Stokes 式	98
4	非平衡連続体熱力学の基礎	99
4.1	エネルギーの保存：熱力学第一法則	99
4.1.1	Stokes の仕事率式：力学エネルギーの保存則	100

4.1.2	熱力学第一法則：力学エネルギーと熱エネルギーの保存則	102
4.1.3	連続体の熱力学第一法則	103
4.2	エントロピーの増大：熱力学第二法則	107
4.2.1	Carnot サイクル	107
4.2.2	エントロピーと熱力学第二法則	110
4.2.3	内部散逸過程とエントロピー生成	112
4.2.4	熱力学第二法則とエネルギー最小原理	115
4.2.5	連続体の熱力学第二法則	115
4.3	Legendre 変換と熱力学関数	116
4.3.1	Legendre 変換と凸関数	116
4.3.2	ひずみ/応力とエントロピー/温度の場における熱力学関数	117
4.3.3	熱力学関数と有限変形超弾性体の構成則	119
4.4	化学変化と熱力学	120
4.4.1	化学変化の場における熱力学関数	120
4.4.2	熱力学関数の物質記述	127
4.5	化学変化の物質記述	129
4.5.1	反応熱とエンタルピー変化：エンタルピーとは何か？	129
4.5.2	エントロピー変化	130
4.5.3	Gibbs エネルギー変化と化学ポテンシャル	136
4.5.4	気体の熱力学	136
4.5.5	分子間相互作用のない溶液の拡散挙動	138
4.5.6	電解質溶液の拡散挙動	140
4.5.7	化学平衡と平衡定数	147
4.5.8	非平衡化学反応の現象論記述	148
4.6	多成分混合体の拡散・反応場の連続体理論	153
4.6.1	質量保存則	153
4.6.2	運動量保存則および角運動量保存則	155
4.6.3	熱力学第一法則：エネルギーの保存	156
4.6.4	熱力学第二法則：エントロピーの増大	158
4.6.5	熱力学法則と構成則	160
5	多孔質体中における拡散問題の古典理論	162
5.1	飽和多孔質媒体中における多成分混合溶液の拡散方程式	162
5.2	Fick の法則と拡散係数の評価	163
5.3	吸着等温式と分配係数	165
5.4	緩和係数と拡散場の方程式	168
6	均質化理論概説	169
6.1	一次元弾性問題	169
6.2	マクロ・ミクロ座標系の導入	169
6.3	微視問題、巨視問題	170

7	多孔質体における拡散問題と均質化法	172
7.1	ミクロ非均質多孔質体と拡散方程式	172
7.2	二重構造を有する多孔質体の拡散理論	174
7.2.1	均質化法と多孔質体の拡散場	175
7.2.2	透過拡散試験のシミュレーション	178
7.2.3	高次微分まで拡張した均質化拡散方程式	182
7.3	多重構造を有する多孔質体の拡散理論	184
7.3.1	多孔質体の拡散場に対する多段階均質化法	184
7.3.2	ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張：高次微分まで拡張した微視方程式	188
7.4	圧縮ベントナイトの微視構造を考慮した拡散係数の評価	190
7.4.1	ベントナイトの微視構造と物理特性	190
7.4.2	拡散実験による拡散係数の評価	192
7.4.3	微視問題の均質化解析	194
7.5	高 pH 環境下におけるスメクタイト鉱物溶解の均質化解析	208
7.5.1	スメクタイト鉱物の溶解機構	209
7.5.2	溶解速度式	209
7.5.3	スメクタイト溶解量の均質化解析	211
8	おわりに	225
8.1	研究のまとめ	225
8.2	現状の問題点と今後の課題	226

1 はじめに

廃棄物を安全に処分する技術を確立することが、緊急の社会的要請となっている。有害な物質を含んだ大量の廃棄物は、地層中に隔離材を設置して埋め立てることになる。この隔離材料として期待されているのが、各種の粘土材料（特に、ベントナイト）であり、鍵を握るのが、有害物質が環境中に流出することを阻止する隔離材料の物理化学的な性能である。欧米では粘土材料を隔離材として用いる技術が広く採用されつつあるが、安全確保上の性能を評価する際に最大の問題点は、有害物質の移動を抑制する粘土系材料の性能と挙動を推定する手法が確立されていないことにある。従来は、分配係数を含んだ拡散方程式を導入するマクロ現象論的アプローチが提案されているが、分子レベルからマクロレベルに渡る現象が関与する物質移動や長期の挙動を予測する問題に対して、これらの現象論的手法は物理化学的挙動の本質を明らかにしていない。また、使用されたモデルに対して科学的な確証を与えることの出来る実験法（確証実験）についても、課題として残されている。本研究では、廃棄物中で特に有害性が問題とされる数種の金属イオンについて、粘土中の吸着・拡散特性を分子レベルから実際の地盤中に設置された隔離材のマクロ挙動まで一貫して解析し、検証している。また、実際の地盤における有害物質の拡散挙動を想定して、泥岩のミクロ形態とその物性についての解析を実施した。

本研究においては、具体的に以下の項目を実施している。

1. 分子動力学計算による膨潤特性および拡散係数導出

改良された分子モデルを用い、粘土分子近傍での陽イオンと H₂O 分子の挙動を精密にシミュレーションする。解析の目的とする粘土鉱物は、スメクタイトの一種である Na バイデライト (beidellite) であり、その層間水和物の分子動力学法計算を行って膨潤特性、層間水の拡散挙動や粘性特性等を求める。また、Na バイデライトの Cs および Ca 置換体の層間水和物の分子動力学法計算を行い、陽イオン種の違いによる膨潤挙動と陽イオンの拡散挙動の詳細を調べる。

2. 均質化手法を用いた微視吸着現象を伴う拡散現象のシミュレーションと実験の確認

収着イオンの種類、溶液条件等を系統的に変化させて、顕微鏡観察下でベントナイト粒子の膨張特性を観察する。既存のスメクタイト結晶の底面変化の情報等を併せ、緩衝材中の間隙構造の化学環境（スメクタイトのイオン型、溶液条件）依存性について考察する。さらに、均質化手法を用いた緩衝材材料全体での特性値の導出についての検討を行ない、収着拡散パラメータの評価等を試みる。また、粘土鉱物の溶解反応についての実験・解析を実施している。

2 分子動力学法を用いたスメクタイト分子近傍でのイオンの存在状態と移行挙動に関するデータ取得と考察

粘土分子近傍での陽イオンと H₂O 分子の挙動を精密にシミュレーションするために、最初に H₂O の分子モデルの精密化を行なった。次に、粘土分子・結晶内の原子間相互作用モデルの改良を行った。これにより、

粘土分子： O, Si, Al, Mg, H
交換性陽イオン： Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La
H₂O 分子： O, H

の各パラメータが決定された。ただし Mg は粘土分子と交換性陽イオンで共通であり、H 原子のモデルパラメータは粘土分子と H₂O のものと異なる。

これらを用いて、スメクタイトの一種であるバイデライト (beidellite) について、交換性陽イオンを、Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, および La に置換して、層間水和物の分子動力学法計算 (MD 計算) を行い、陽イオン種の違いによる膨潤挙動 (水和数に対する底面間隔、陽イオンの配位数、混合エンタルピーなど) の詳細を調べた。さらに、白雲母 (muscovite) と葉ろう石 (pyrophyllite) についても同様に水和・膨潤挙動の詳細を MD 計算により検討した。それらの結果を総合して、5 種の鉱物の水和・膨潤挙動の比較を行なった。

さらに、単結晶バイデライトにおける層間水と交換性陽イオンの自己拡散係数を求めた。さらに Na⁺ と Ca²⁺ のイオン混合における拡散挙動を求めた。また、端面を持つ粘土分子積層体について、水に不飽和と飽和系の 2 通りの場合での、イオン水和構造と拡散挙動を検討した。

最後に、beidellite について、端面を持つ粘土分子-水-気体、すなわち固-液-気体 3 相系の MD 計算を行い、粘土分子端面近傍での陽イオンと水の挙動を検討した。

2.1 原子・分子間相互作用モデル

2.1.1 H₂O の分子モデルの改善

H₂O 系の分子シミュレーションのための原子間相互作用モデルを 1994 年に発表した第一次モデル (Kumagai, Kawamura and Yokokawa 1994) 以来改良してきた。最初のモデルでは、水と氷の密度と分子振動スペクトル、氷 Ih の結晶構造がよく再現された。次に、水と氷の状態方程式の再現性は第 2 次モデルで再現された (Ikeda-Fukazawa, Kawamura and Hondoh 2004; Sakuwa, Tsuchiya, Kawamura and Otsuki 2004; Nakanno, Kawamura, and Emura 2004)。このとき水の自己拡散係数も良く再現された。しかし、電解質水溶液の挙動に決定的な影響を持つ、水の誘電率については、実験値の半分程度 (室温の実験値の 80 に対して約 40) しかなかった。今回、第 3 次モデルとして、これまでの種々の物性の再現性をなるべく維持して、誘電率の再現性を改善した。

原子間相互作用の数式モデルは、第 2 次モデルと同様であり、2 体中心力項と 3 体力項からなる。2 体中心力項は、次に示す式の右辺に現れる項の順序に従うと、静電相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、近接反発相互作用、および共有結合項よりなる。また、3 体力項は共有結合の角度依存を表すものである。

$$\begin{aligned} \text{2 体中心力項: } U_{ij}(r_{ij}) = & \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \\ & + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij} r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij} r_{ij}) + D_{3ij} \exp(-\beta_{3ij}(r_{ij} - r_{3ij})^2) \end{aligned}$$

3 体力項: $U_{jij}(\theta_{ijk}, r_{ij}) = -f_k \{\cos[2(\theta_{jij} - \theta_0)] - 1\} \sqrt{k_1 k_2}$

$$k_1 = \frac{1}{\exp\{g_r(r_{ijl} - r_m)\} + 1}$$

これらの式に含まれるパラメータの決定には、氷多形と水についての分子シミュレーションを用いた試行錯誤による最適化を行った。また分子軌道法による計算結果も参考にした。なお、電荷は形式電荷の 40% (第 1 次モデル)、34% (第 2 次モデル) であったものが、第 3 次モデルでは 46% となった。

結果として、室温付近での約 80 の誘電率と 100°C でのそれとが定量的に再現できた (図 2.1)。このモデルを用いて、海水濃度の NaCl 水溶液の分子動力学計算を行ったところ、溶質は主として単原子イオン、Na⁺ と Cl⁻ として存在し、従来の溶液化学の知見と一致した。

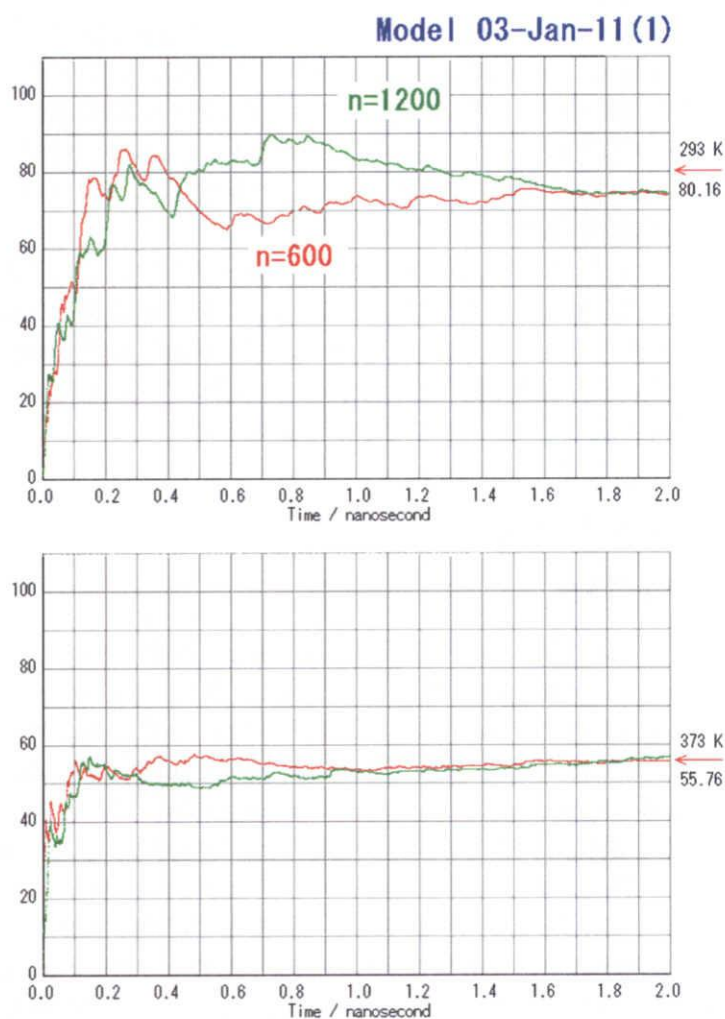


図 2.1: 新しい H₂O 系の原子間相互作用モデルを用いた MD 計算による水の誘電率の計算。

このような経験的モデルポテンシャルの作成には大変な手間を必要とする。また多くの物性の再現を同時に考慮することは困難である。第一原理電子状態計算を用いて、より精密なモデルを、非経験的に作製できる可能性がある。更に、相互作用の多体性を考慮したモデルが、さらなる汎

用性には不可欠であろう。電荷変動 MD 法はその 1 つの可能性であり、その発展が必要である。

2.1.2 スメクタイト等の相互作用モデルの改良と拡充

H₂O 系の原子分子間相互作用モデルの改良に続いてその他の原子間相互作用モデルも精密化する必要がある。粘土鉱物結晶に関する原子間相互作用モデルに関しては、白雲母を用いて決定し、スメクタイトの内のバイデライトで合理的であることを確認したのみであったので、他の粘土鉱物では、格子定数などの再現性に問題があることが明らかとなってきた。また、モンモリロナイトやその他の粘土鉱物の分子シミュレーション計算を可能とするためにパラメータセットを他の元素についても拡充していく必要もある。今回は、スメクタイトを主とする粘土鉱物および層状けい酸塩鉱物の結晶構造や物性の再現性をさらに高める改良を行うとともに、いくつかの元素のパラメータセットの追加を行った。

結晶構造が精密に理解されている [アルカリ金属]-Mg-Al-Si-H-O 系の層状ケイ酸塩鉱物結晶として次のようなものがある。

白雲母	muscovite	KAl ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]
金雲母	phlogopite	KMg ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]
ソーダ雲母	paragonite	NaAl ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]
葉ろう石	pyrophyllite	Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]
滑石	talc	Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]
カオリナイト	kaolinite	Al ₂ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅]

これらの結晶構造を 1 組のパラメータセットを用いて同時に精度よく再現するように相互作用モデルのパラメータを改良した。

原子間相互作用モデルは、H₂O 分子についてのものとおなじもので、全ての原子・分子間相互作用を、原子-原子間相互作用で表す。これらは 2 体中心力項 $u_{ij}(r_{ij})$ と 3 体力項 $u_{jik}(\theta_{jik}, r_{ij}, r_{ik})$ よりなる。

このモデルはすべての原子間相互作用を記述するもので、分子内、分子間の区別はない。H₂O 系の場合、この式中に現れるパラメータ ($z, a, b, c, D_1, D_2, D_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, f_0, \theta_0, r_m$) は酸化物結晶や水の構造と物性を再現するように、かつ化学結合の知見に基づいて経験的に決めている。このようなモデルを用いることにより様々な複雑な系の分子シミュレーション計算が容易に実現できる。改良されたパラメータを H₂O 系のものとともに表 2.1 に SI 単位系のもの、表 2.2 に MXDORTO/MXDTRICL への入力値を示す。

2.1.3 各種層状けい酸塩鉱物における構造再現性

各種層状けい酸塩鉱物での結晶構造の格子定数の再現性を表 2.3 に示す。白雲母、フロゴパイト、およびパラゴナイトにおいて層間距離を含め格子定数がよく再現されていることがわかる。一方、層間に陽イオンを持たない pyrophyllite、talc、および kaolinite において、実験よりも層間距離が小さくなっている。層内の電荷分布や共有結合相互作用などにおいて依然として改良の余地があるものとする。

本研究の開始時 (I) において H₂O 系のための原子・分子間相互作用モデルを作成し、2 年次目 (II) において粘土分子・結晶の原子間相互作用モデルの改良を行った。本年度の研究 (III) では、これまでに決定してきた Na-バイデライトの構成元素、Na, Si, Al, O, H、および、H₂O, Cs, Ca に加えて、Li, Rb, Mg, La の原子間相互作用のパラメータを作成した。

表 2.1: 原子間相互作用パラメータ

atom	w [10^{-3} kg/mol]	z [e]	a [nm]	b [nm]	c [(kJ/mol) $^{1/2}$ nm $^{-3}$]
O(w)	16.00	-0.92	0.1728	0.01275	0.05606
H(w)	1.008	0.46	0.0035	0.00440	0.0
O	16.00	-1.125278	0.1868	0.0151	0.05524
Si	28.09	2.10	0.0987	0.0083	0.0
Al	26.98	1.95	0.1089	0.0088	0.0
H	1.01	0.46	0.0074	0.0032	0.0
Li	6.941	1.00	0.111	0.011	0.00614
Na	22.99	1.00	0.1314	0.0115	0.01637
K	39.10	1.00	0.1546	0.0115	0.02864
Rb	85.468	1.00	0.17	0.012	0.03478
Cs	132.90	1.00	0.1884	0.0130	0.04501
Mg	24.305	1.47	0.1137	0.0101	0.00614
Ca	40.08	2.00	0.1494	0.0094	0.01228
Sr	87.62	2.00	0.1625	0.0097	0.02251
Ba	137.327	2.00	0.183	0.0102	0.02660
La	138.9055	1.687917	0.1436	0.0108	0.00409
Cl	35.45	-1.0	0.2061	0.0190	0.05729

Atom-atom	D_1 [kJ/mol]	β_1 [nm $^{-1}$]	D_2 [kJ/mol]	β_2 [nm $^{-1}$]	D_3 [kJ/mol]	β_3 [nm $^{-1}$]	r_3 [nm]
O(w)-H(w)	57394.9	74.0	-2189.3	31.3	34.74	128.0	0.1283
Si-O	205951.2	50.0	-13734.3	22.4	0.0	0.0	0.0
Al-O	151533.2	50.0	-8104.1	22.4	0.0	0.0	0.0
H-O	57394.9	74.0	-3277.6	31.3	34.74	128.0	0.1283

Atom-atom-atom	f_k [10^{-19} J]	θ_0 [$^\circ$]	r_m [nm]	g_r [nm $^{-1}$]
H(w)-O(w)-H(w)	1.15	99.5	0.143	92.0
Si-O-Si	0.61	120.0	0.177	168.0

表 2.2: MXDORTO/MXDTRICL の入力パラメータ

atom	w [10^{-3}kg/mol]	z [e]	a [\AA]	b [\AA]	c [$(\text{kcal/mol})^{1/2}\text{\AA}^{-3}$]
O(w)	16.00	-0.92	1.728	0.1275	27.40
H(w)	1.01	0.46	0.035	0.0440	0.0
O	16.00	-1.125278	1.868	0.151	27.00
Si	28.09	2.10	0.987	0.083	0.0
Al	26.98	1.95	1.089	0.088	0.0
H	1.01	0.46	0.074	0.032	0.0
Li	6.941	1.00	1.11	0.11	3.0
Na	22.99	1.00	1.314	0.115	8.0
K	39.10	1.00	1.546	0.115	14.0
Rb	85.468	1.00	1.7	0.12	17.0
Cs	132.90	1.00	1.884	0.130	22.0
Mg	24.305	1.47	1.137	0.101	3.0
Ca	40.08	2.00	1.494	0.094	6.0
Sr	87.62	2.00	1.625	0.097	11.0
Ba	137.327	2.00	1.83	0.102	13.0
La	138.9055	1.687917	1.436	0.108	2.0
Cl	35.45	-1.0	2.061	0.190	28.0

Atom-atom	D_1 [kcal/mol]	β_1 [\AA^{-1}]	D_2 [kcal/mol]	β_2 [\AA^{-1}]	D_3 [kcal/mol]	β_3 [\AA^{-1}]	r_3 [\AA]
O(w)-H(w)	13711.0	7.40	-523.0	3.13	8.3	12.80	1.283
Si-O	49200.0	5.0	-3281.0	2.24	0.0	0.0	0.0
Al-O	36200.0	5.0	-1936.0	2.24	0.0	0.0	0.0
H-O	13711.0	7.40	-783.0	3.13	8.3	12.8	1.283

Atom-atom-atom	f_k [10^{-11}J]	θ_0 [$^\circ$]	r_m [\AA]	g_r [\AA^{-1}]
H(w)-O(w)-H(w)	0.000115	99.5	1.43	9.2
Si-O-Si	0.000061	120.0	1.77	16.8

表 2.3: 各種層状けい酸塩鉱物の格子定数について、実験によるものと MD 計算によるものとの比較。

Mineral		Lattice parameters					
		a/A	b/A	c/A	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
Muscovite	Expt	5.157	8.9505	20.071	90	95.75	90.0
KAl ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]	MD	5.179(2)	8.963(4)	20.080(11)	90.14(6)	95.34(5)	90.00(3)
Phlogopite	Expt	5.3158	9.2036	10.3100	90	99.891	90.0
KMg ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]	MD	5.328(2)	9.225(4)	10.285(8)	90.06(13)	99.51(12)	89.99(2)
Paragonite	Expt	5.13	8.90	19.29	90	94.3	90.0
NaAl ₂ (OH) ₂ [Si ₃ AlO ₁₀]	MD	5.130(2)	8.878(4)	19.302(10)	90.18(7)	94.06(5)	90.03(3)
Pyrophyllite	Expt	5.16	8.966	9.347	91.18	100.46	89.64
Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	MD	5.160(2)	8.965(5)	9.009(5)	90.48(3)	100.59(2)	90.16(2)
Talc	Expt	5.290	9.173	9.460	90.46	98.68	90.09
Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	MD	5.319(1)	9.266(5)	9.023(5)	90.78(2)	100.55(3)	90.45(2)
Kaolinite	Expt	5.14	8.93	7.37	91.8	104.5	90.0
Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	MD	5.187(2)	8.970(4)	7.365(5)	90.67(4)	104.26(5)	90.09(3)

新たに決定したパラメータを含めて、すべてのパラメータを表 2.1 に示す。また、我々が開発し整備している Mxdorto/Mxdtricl システムの入力データとしてのパラメータを表 2.2 に示す。

表 2.4 では、水和数 $n = 5$ における層間における交換性陽イオンの水和構造 (M-O(H₂O) 距離と配位数) を、Shannon のイオン半径と比較して示した。これらの水和構造がこれまでの結晶化学的知識と調和的であることが示されている。

表 2.4: 水和数 $n = 5$ の各陽イオン置換バイデライトにおける陽イオンの水和構造。距離の単位は Å。

陽イオン	結合距離	配位数	Shannon イオン半径		
			4 配位	6 配位	8 配位
Li ⁺	2.073	3.55	0.59	0.76	0.92
Na ⁺	2.369	5.37	0.99	1.02	1.18
K ⁺	2.682	5.70	1.37	1.38	1.51
Rb ⁺	2.878	5.13		1.52	1.61
Cs ⁺	3.116	5.49		1.67	1.74
Mg ²⁺	2.127	6.00	0.57	0.72	0.89
Ca ²⁺	2.508	7.60		1.00	1.12
Sr ²⁺	2.639	8.08		1.18	1.26
Ba ²⁺	2.880	8.80		1.35	1.42
La ³⁺	2.414	6.70		1.032	1.160

2.2 種々の交換性陽イオンのバイデライトの膨潤挙動と層間における H₂O 分子と陽イオンの拡散係数

膨潤挙動の本質と層間イオンの挙動を解明するために、バイデライト (beidellite) スメクタイトとして、次に示すイオン交換体について、層間水和の MD シミュレーションを行った。

Li-beidellite	(Li _{1/3} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Na-beidellite	(Na _{1/3} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
K-beidellite	(K _{1/3} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Rb-beidellite	(Rb _{1/3} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Cs-beidellite	(Cs _{1/3} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Mg-beidellite	(Mg _{1/6} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Ca-beidellite	(Ca _{1/6} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Sr-beidellite	(Sr _{1/6} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
Ba-beidellite	(Ba _{1/6} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)
La-beidellite	(La _{1/9} Al ₂ [Si _{11/3} Al _{1/3} O ₁₀].nH ₂ O)

これらそれぞれについて、MD シミュレーションの結果を示した後、他の層状けい酸塩鉱物の水和挙動との比較を行う。その上で、Na 型、Cs 型、および Ca 型のバイデライトについて、拡散挙動の検討を行った。

これまでのバイデライトの分子動力学シミュレーションにおいては、白雲母の結晶単位格子の a 軸、b 軸、および c 軸をそれぞれ、6 倍、4 倍、および 1 倍したもの（およそ 31Å×36Å×20Å）のみを、無水物の基本セル（3 次元周期境界条件の単位）として用いてきた。周期境界条件の単位格子内に粘土分子層を 2 枚含むものである。アルカリ金属イオン（1 価）とアルカリ土類金属イオン（2 価）については特に問題はないものとしてきたが、基本セル内の陽イオン数がそれぞれ 3 2 個および 1 6 個であり、層間水層が 2 枚であるため、層間水和層 1 層あたり 1 6 個あるいは 8 個となり、3 価の陽イオンを扱うには割りきれず、不都合が生じた。また層間陽イオンの拡散挙動を精度よく求めるためには、陽イオン個数が 32 個/16 個では統計的サンプリングとしては少なすぎる。従って、そのような統計量を必要とする目的のためにはさらに大きな MD 基本セルを採用する必要がある。その結果、本研究では次の 3 種類の基本セルを使い分けることとした。

S:(6 倍,4 倍,1 倍)cell	1 価と 2 価陽イオン	31×36×19Å ³
M:(9 倍,4 倍,1 倍)cell	3 価陽イオン	46×36×19Å ³
L:(10 倍,6 倍,1 倍)cell	精密拡散係数	52×54×19Å ³
	陽イオン混合系	

このため、計算に用いた系は次の 12 種類となった。

	交換性陽イオン数	無水物のおよその基本セル (MD 計算)
Li-S	32	30.98×35.77×18.43Å ³
Na-S	32	31.01×35.82×18.89Å ³
Na-L	80	51.71×53.67×18.93Å ³
K-S	32	31.01×35.81×19.57Å ³
Rb-S	32	31.07×35.88×20.64Å ³
Cs-S	32	31.07×35.86×22.23Å ³
Mg-S	16	31.04×35.86×18.17Å ³
Ca-S	16	31.04×35.91×18.82Å ³

Ca-L	40	51.68×53.75×19.32Å ³
Sr-S	16	31.02×35.86×19.36Å ³
Ba-S	16	31.11×35.93×20.44Å ³
La-M	16	46.41×35.80×20.07Å ³

分子動力学法計算には河村の開発してきた MXDORTO/MXDTRICL を用いた。静電相互作用の計算には EWALD 法を用いた。ほとんどの計算には (NPT) アンサンブルを用い、その温度と圧力の制御には強制スケーリング法を用いた。原子の運動方程式の差分方程式 (速度 Verlet アルゴリズムを使用) の積分時間間隔を H 原子の運動を誤差少なくして表現できるように、0.4 フェムト秒/ステップとした。膨潤挙動の計算には 5 万ステップから 20 万ステップ、拡散挙動の計算には 50 万ステップから 100 万ステップの計算を行って、そのアンサンブル平均から、全エネルギー、基本セルの形状パラメータ、原子間距離や配位数、拡散係数などを導出した。100 万ステップの MD 計算ではその全時間間隔は 0.4 ナノ秒となる。

2.2.1 膨潤挙動：層間距離と混合エンタルピー

層間距離は、十分に平衡化したそれぞれの陽イオン交換バイデライト系について、5 万ステップから 20 万ステップの (NPT)MD 計算を行い、基本セルの単位格子ベクトル、 A 、 B 、および C をアンサンブル平均として求めて、

$$C^* = \frac{A \times B}{(A \times B) \cdot C}$$

により、 $|C^*|$ の逆数の 1/2 (MD 基本セルに 2 層含まれている) として導出した。

結合距離と配位数は交換性陽イオンについて調べた。Na 型 ($n = 2.5$) を例に示す。図 2.2 に示すように、Na-H₂O の 2 体相関関数 (p.c.f) は 2.25Å でピークを持ち、3.18Å で極小を持つ。結合距離と配位数は、この区間の p.c.f. のそれぞれ重心および積分として求めた。2Na-H₂O 距離は 2.303Å で、配位数は 3.84 となる。

M-beidellite-H₂O 系の混合過剰エンタルピー、 ΔH^{mix} は、M-beidellite- n H₂O について次のように表される。

$$\Delta H^{mix} = H(\text{M-beidellite-}n\text{H}_2\text{O}) - \left[\frac{1}{n+1} H(\text{M-beidellite}) + \frac{n}{n+1} H(\text{H}_2\text{O}) \right]$$

$H(\text{M-beidellite})$ は無水和状態について、 $H(\text{H}_2\text{O})$ については純水の MD 計算によりあらかじめ求めておく。混合過剰自由エネルギーのもう 1 つの成分である混合過剰エントロピーは MD 法では計算できない。混合過剰エンタルピーが、その水和数の状態の化学的安定さを示す目安となる。

これらの量は室温 (293K, 20°C)、1 気圧 (0.1 MPa) 下で計算され、系により高温 (393K, 120°C)、1 気圧 (0.1 MPa) 下でも計算された。

層間距離 (底面間隔) の水和数に対する挙動は Na-S, Na-L, Cs-S, Mg-S, Ca-S および La-M の各系について詳細に計算された。これら以外の系については、0 層、1 層 ($n=2$ と $n=2.5$)、および 2 分子層水和 ($n=5$) についてのみ計算された。ただし、Sr 型と Ba 型では $n=2.5$ においてすでに 2 分子層水和状態になっている。

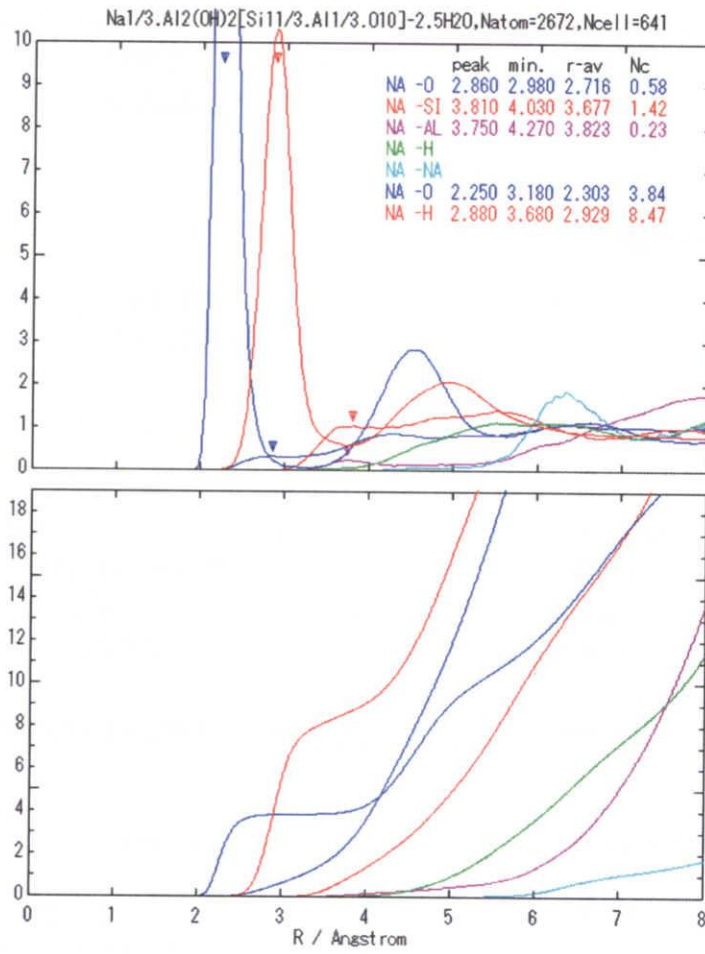


図 2.2: Na 型バイデライト、 $n = 2.5$ の 2 体相関関数 (p.c.f., 上) と積算配位数 (r.c.n., 下)

(1) Li バイデライト

Li 型バイデライトでは、 $n = 2$ と $n = 2.5$ はいずれも 2 分子層水和状態である (図 2.3)。水和構造の結合距離と配位数を次に示す。

$n(\text{H}_2\text{O})$	$r(\text{Li-OH}_2)$	$n(\text{Li-OH}_2)$
2	2.030	3.09
2.5	2.073	3.55
5	2.090	4.38

(2) Na バイデライト

Na 型バイデライトの水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーを図 2.4 に示す。

S 系と L 系とで、水和数に対する底面間隔の挙動はほとんど変わらない。

しかし、混合過剰エンタルピーについては差が見られる。すなわち、 n の小さな領域で、S 系では大きな正の過剰エンタルピーが現れているが、L 系ではほとんど正になっていない。また、L 系においては、 $n = 1$ 付近の下に凸の部分がより顕著である。 $n = 5$ 付近 (2 分子層水和状態) の極小は両系で明瞭に見られ、また、 $n = 7.5$ 付近 (3 分子層水和状態) の極小も認められる。

配位数の水和数に対する挙動は、S 系と L 系でほとんど差がない (図 2.5)。 $n = 0$ から $n = 5$ まで、水和数と共に配位数は 0 から 3 まで比例して増大している。 $n = 0.5$ から $n = 3$ までにおいても、傾きは異なるが水和数に対して線形に変化して、4 配位に達する。 $n = 3$ と $n = 3.5$ の間では配位数にギャップがあり、 $n = 3$ より大きな水和数では、配位数はほぼ 6 弱で一定している。

各水和数における構造のスナップショットを図 2.6 に示す。2 分子層水和状態において (図 2.6(b)、 $n = 3.5$ から $n = 5.5$)、ほとんどの Na^+ イオンは水和層の中央に位置している。それ以上の水和数においても、 Na^+ イオンが水和層と粘土分子表面の間に位置することはない。

(3) K バイデライト

K バイデライトでは、 $n = 2$ と $n = 2.5$ のいずれでも 1 層水和状態である (図 2.7)。配位数は次に示すように、2 分子層水和で約 6 であり、Na 型と同じである。

$n(\text{H}_2\text{O})$	$r(\text{K-OH}_2)$	$n(\text{K-OH}_2)$
2	2.634	3.66
2.5	2.609	4.02
5	2.682	5.70

2 分子層水和状態における K^+ イオンの層間における分布は、Na 型の場合とやや異なって、 K^+ イオンは必ずしも層間水和層の中央付近にはいない。

(4) Rb バイデライト

Rb バイデライトにおいても、 $n = 2$ と $n = 2.5$ のいずれでも 1 層水和状態である (図 2.8)。配位数は次に示すように、2 分子層水和で約 6 であり、Na 型と同じである。

$n(\text{H}_2\text{O})$	$r(\text{Rb-OH}_2)$	$n(\text{Rb-OH}_2)$
2	2.846	3.87
2.5	2.839	4.25
5	2.878	5.13

2 分子層水和状態における Rb^+ イオンの層間における分布は、Na 型の場合とかなり異なって、 Rb^+ イオンは層間水和層の層に垂直な方向で広く分布している。

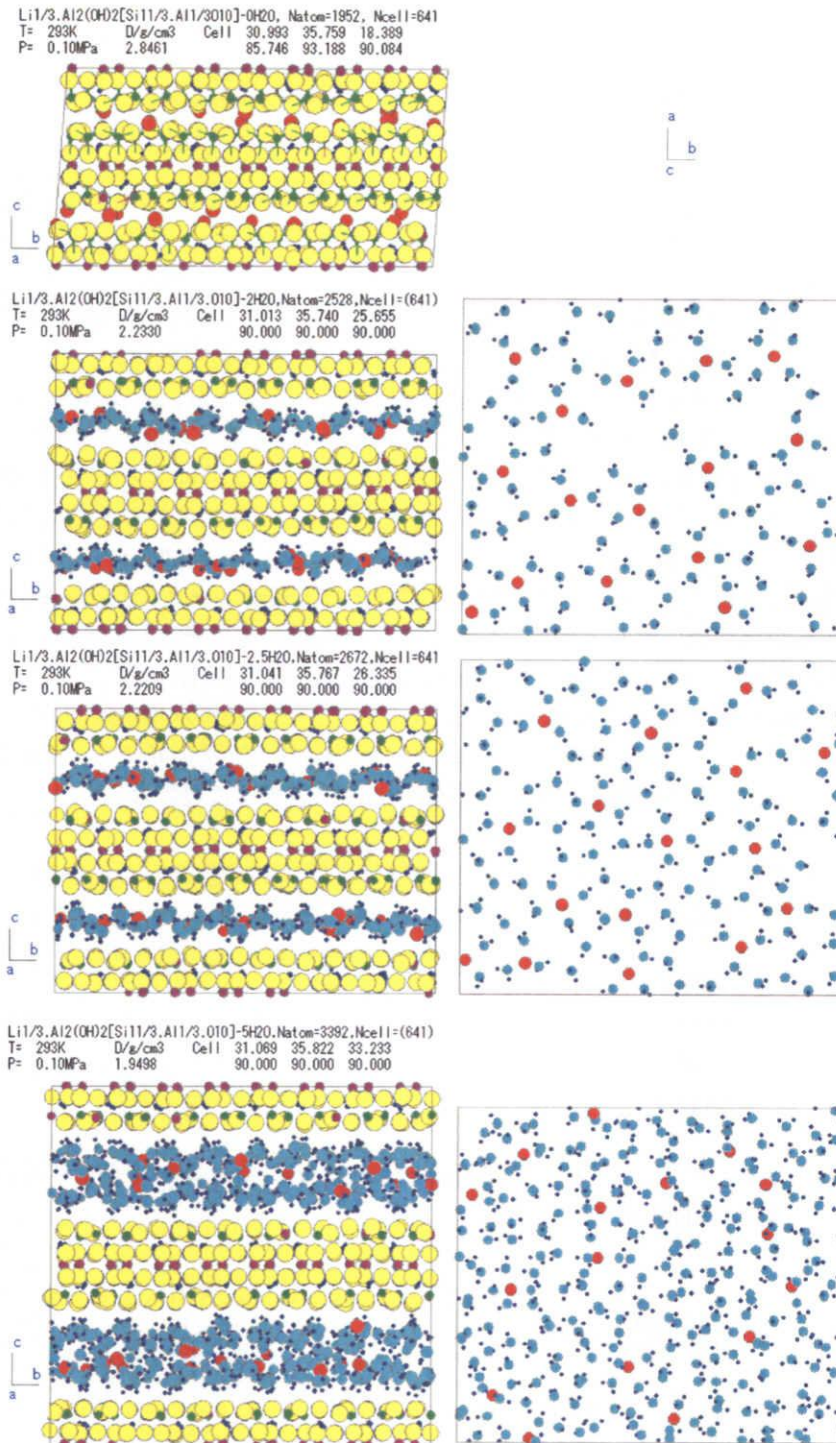


図 2.3: Li バイデライトの $n = 0, 2, 2.5, 5$ における構造のスナップショット。右に層間水 (溶液) の構造を示す。

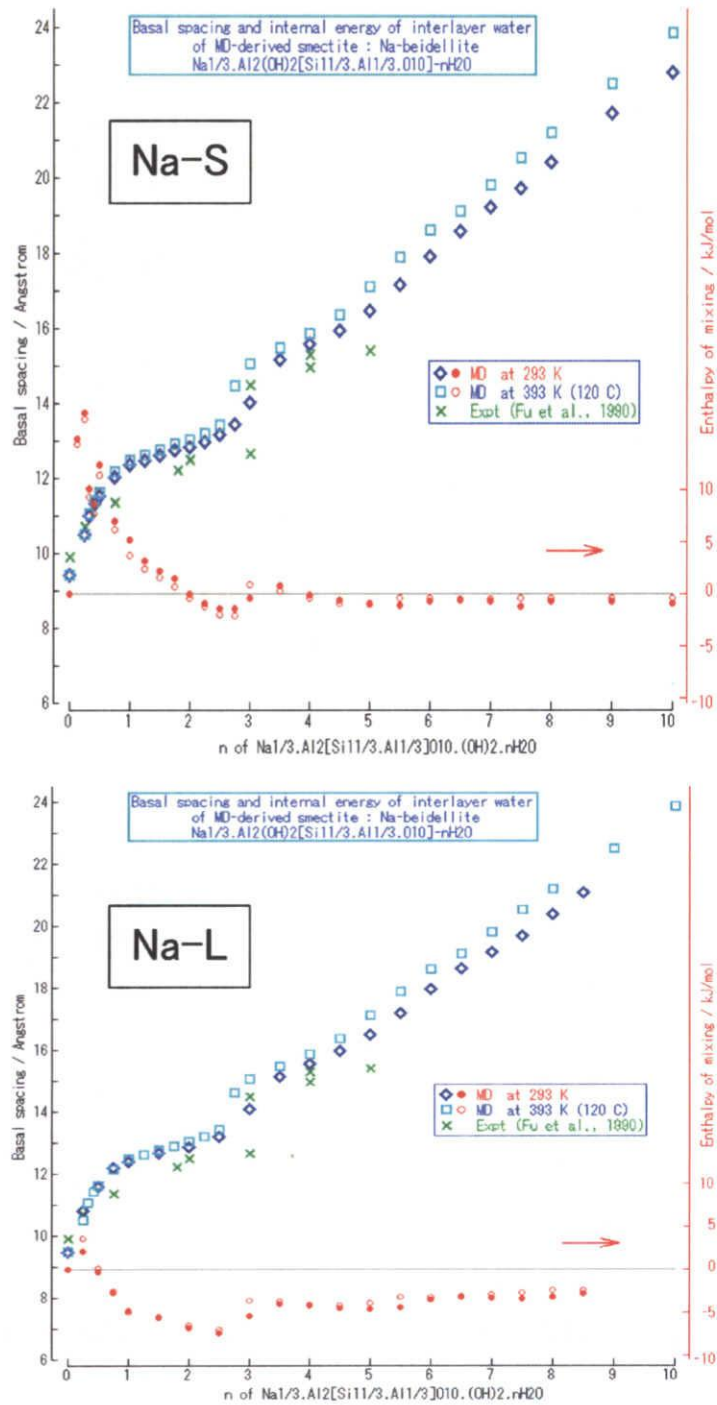


図 2.4: Na バイデライトの、水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピー。

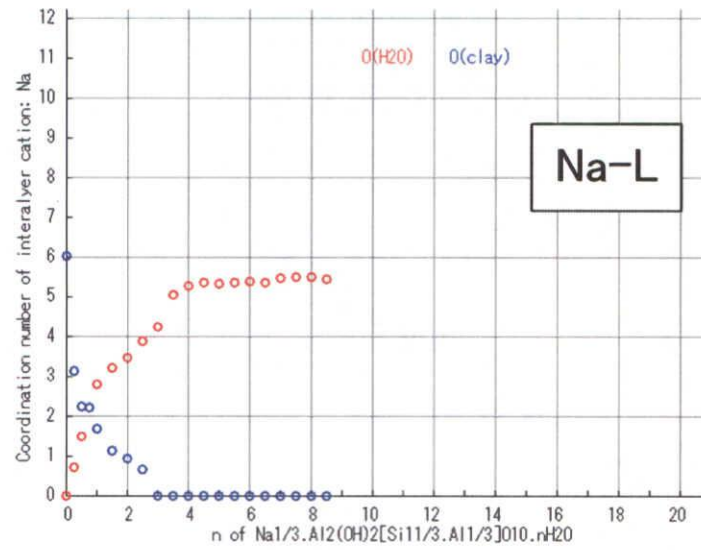
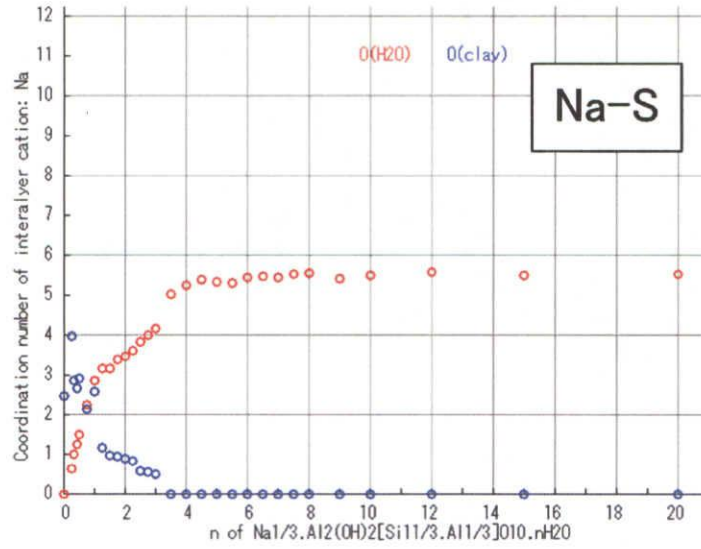


図 2.5: Na バイデライトの水和数 n に対する Na^+ イオンの配位数。赤丸は H_2O 分子、青丸は粘土分子の酸素を示す。

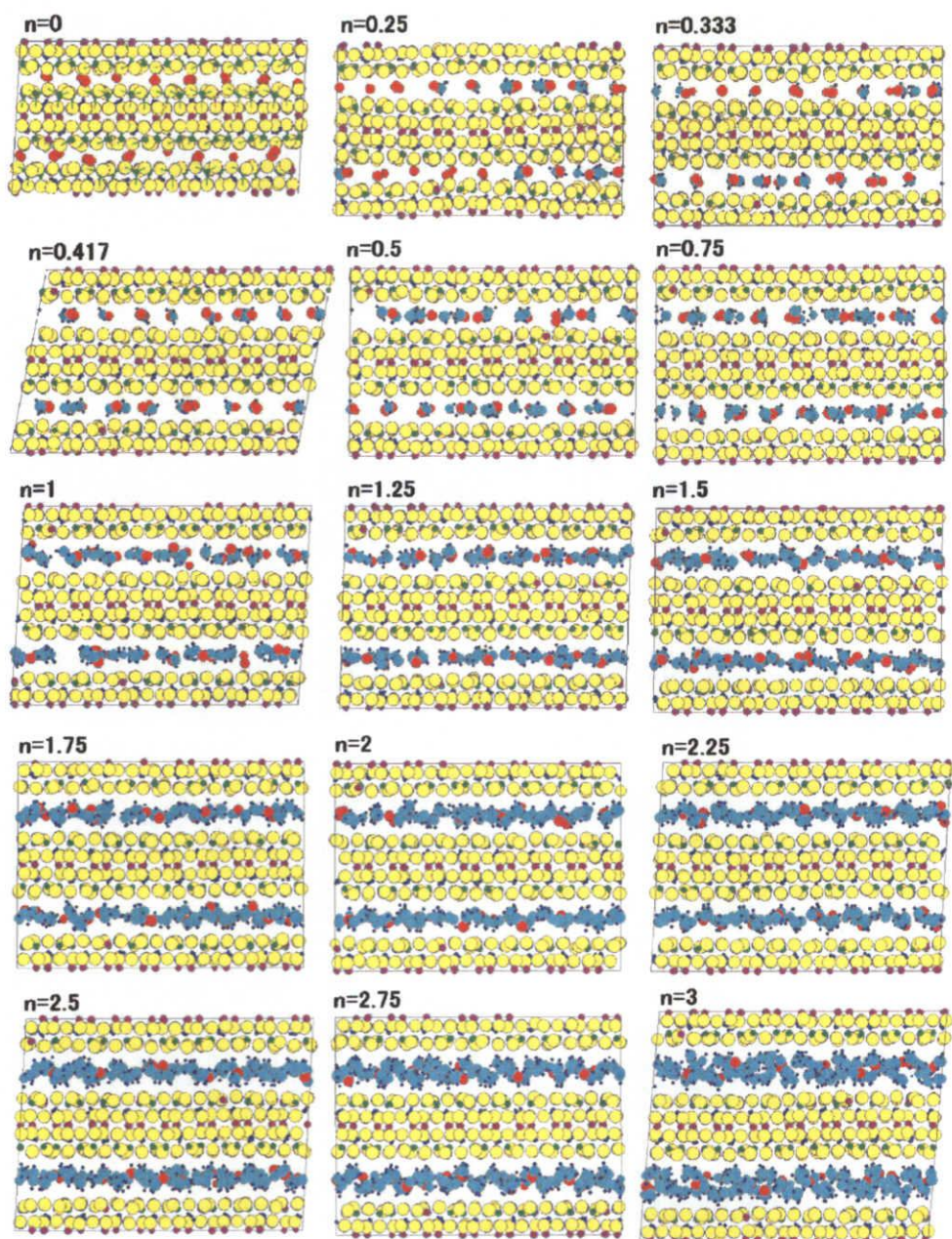


図 2.6: (a). Na バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 0$ から $n = 3$ 。

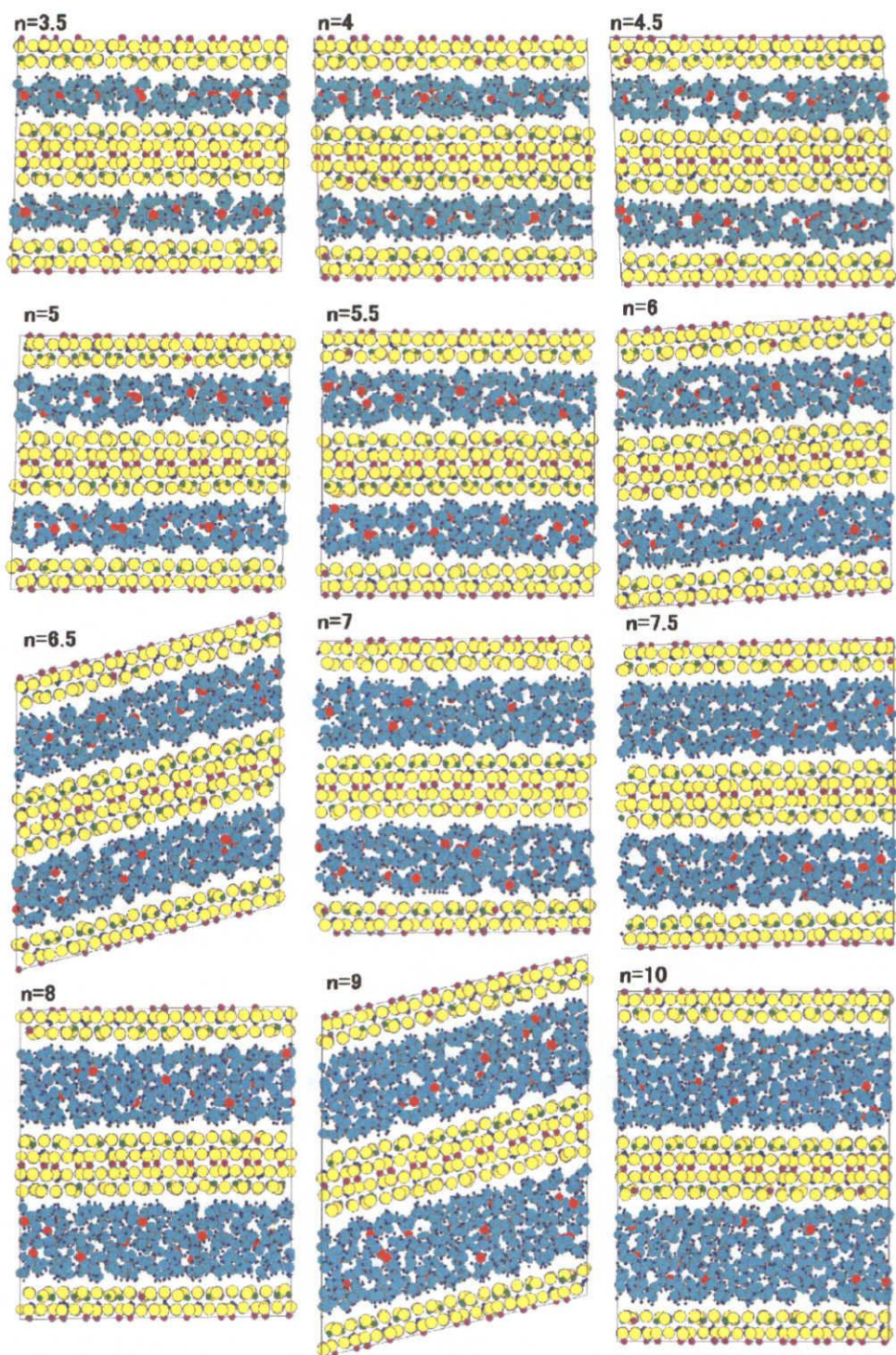


図 2.6: (b). Na バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 3.5$ から $n = 10$ 。

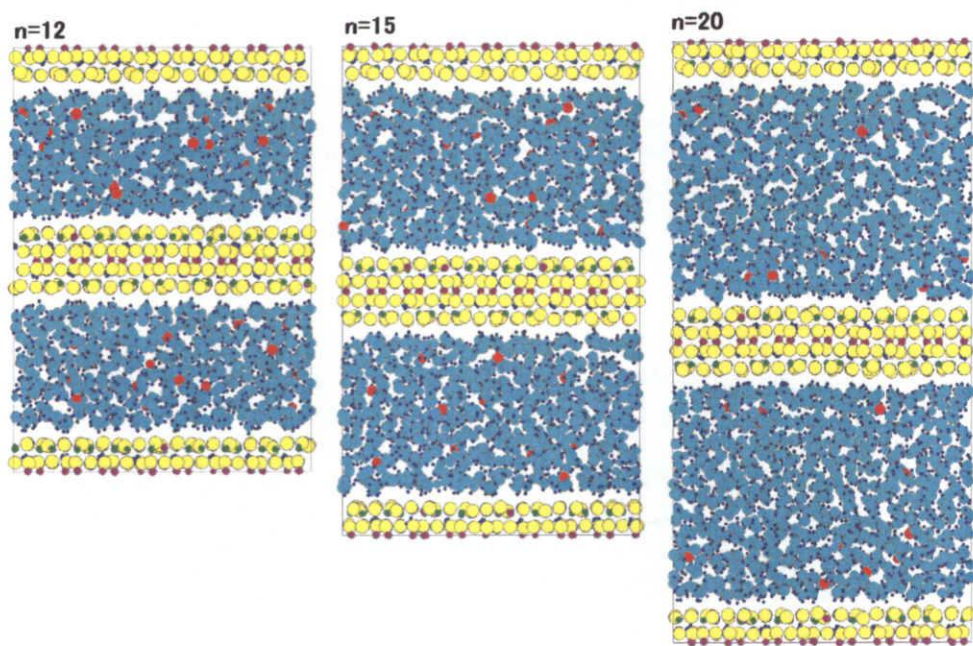


図 2.6: (c). Na バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 12$ から $n = 20$ 。

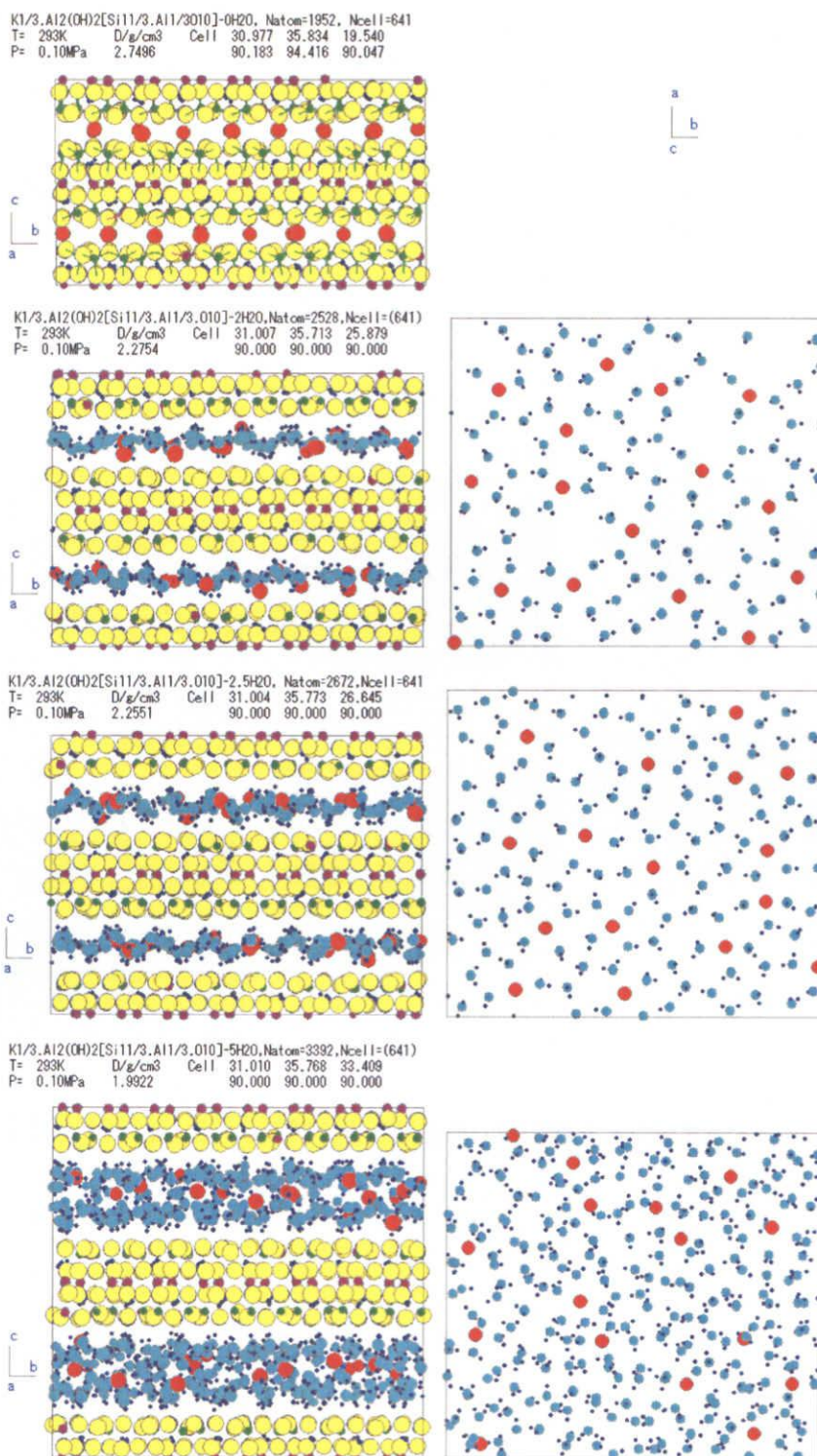


図 2.7: K バイデライトの $n = 0, 2, 2.5, 5$ における構造のスナップショット。右に層間水 (溶液) の構造を示す。

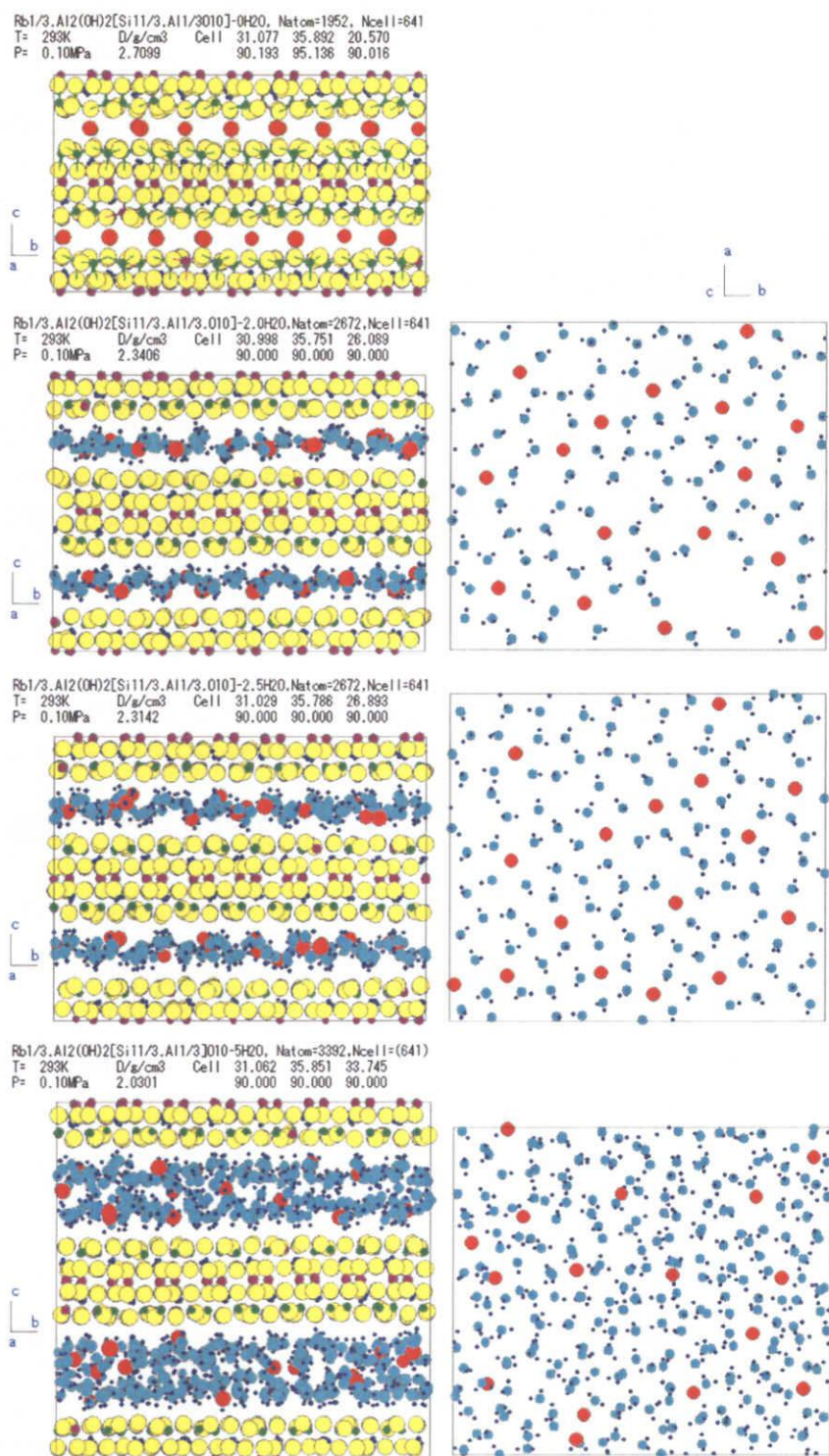


図 2.8: Rb バイデライトの $n = 0, 2, 2.5, 5$ における構造のスナップショット。右に層間水（溶液）の構造を示す。

(5) Cs バイデライト

Cs 型バイデライトの水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーを図 2.9 に示す。Na 型と同様な挙動であるが、 $n = 0$ において、Cs の大きなイオン半径のために、底面間隔は 11Å になっている。

混合過剰エンタルピーも Na と大きく変わらないが、Na-L で見られた $n = 1$ 付近での下に凸の挙動はほとんどない。Na 型で 1 層水和状態の極小が $n = 2.5$ 付近であったのに対し、Cs 型では $n = 2$ 付近となっている。 $n = 5$ 付近（2 分子層水和状態）の極小は両系で明瞭に見られ、また、 $n = 7.5$ 付近（3 分子層水和状態）の極小も認められる。

配位数の水和数に対する挙動を図 2.10、構造のスナップショットを図 2.11 に示す。

(6) Mg バイデライト

Mg 型バイデライトの水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーを図 2.12 に示す。

室温と 120°C で 1 層水和状態から 2 層水和状態への変化の様子が異なる。120°C では底面間隔に大きな飛びが見られる。

水和数に対する混合過剰エンタルピーの挙動では、アルカリ金属の場合と異なり、1 層水和状態に対応する極小がほとんどない。2 層水和状態の極小も Na 型に比べてより顕著ではない。

配位数は $n = 2.5$ 以上で 6 となっており、Mg の水和構造が明確な 6 配位状態であることを示している（図 2.13）。

構造のスナップショットを図 2.14 に示す。

(7) Ca バイデライト

Ca 型バイデライトの水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーを図 2.15 に示す。

Mg 型と同様に、室温と 120°C で 1 層水和状態から 2 層水和状態への変化の様子が異なる。120°C では底面間隔に大きな飛びが見られる。

水和数に対する混合過剰エンタルピーの挙動では、1 層水和状態と 2 層水和状態の極小が連続的であることが特徴である。

配位数は $n = 4.5$ 以上で 8 となっており、Ca の水和構造が明確な 8 配位状態であることを示している（図 2.16）。

構造のスナップショットを図 2.17 に示す。

(8) Sr バイデライト

Sr バイデライトにおいては、 $n = 2$ で 1 層水和であり、 $n = 2.5$ では 2 層水和状態である（図 2.18）。配位数は次に示すように、2 分子層水和で約 8 である。

$n(\text{H}_2\text{O})$	$r(\text{Sr-OH}_2)$	$n(\text{Sr-OH}_2)$
2	2.578	5.00
2.5	2.626	7.60
5	2.639	8.08

$n = 2$ の 1 層水和状態において、全ての Sr イオンが 5 配位である。 $n = 2.5$ ではほとんどの Sr イオンが 8 配位になっている。

(9) Ba バイデライト

Ba バイデライトにおいても、 $n = 2$ で 1 層水和であり、 $n = 2.5$ では 2 層水和状態である（図 2.19）。配位数は次に示すように、2 分子層水和で約 8 である。

$n(\text{H}_2\text{O})$	$r(\text{Sr-OH}_2)$	$n(\text{Sr-OH}_2)$
2	2.817	5.00
2.5	2.851	7.79
5	2.880	8.80

Sr型と同様に、 $n = 2$ の1層水和状態ではBaイオンは5配位であり、 $n = 2.5$ ではほとんどのBaイオンが8配位となっている。

(10) La バイデライト

La型バイデライトの水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーを図2.20に示す。

$n = 1$ において、すでに2層水和状態となっている。Laイオンは水和層の中に位置し、 $n = 1$ 以上では完全に水和している。

$n = 2.5$ 以上で水和構造の配位数はおおよそ7となっている(図2.21)。

構造のスナップショットを図2.22に示す。

(11) 陽イオンに対するバイデライトの比較

アルカリ金属イオンに関しては、膨潤挙動に関しては、Li型からCs型まで大きな違いはない。ただしCsバイデライトの場合には、無水状態($n = 0$)においても、層間距離は、Naバイデライトの無水に比べ、約1.2Åだけ大きくなっている。表2.4で示したように、 Na^+ と Cs^+ のイオン半径の差が約0.6Åであるので、その2倍となっており(イオン直径の差に相当)、定量的に合理的である。

アルカリ土類では、Mg型とCa型の120°Cで、1層水和から2層水和状態の変化に対して、底面間隔の飛びが見られる。混合過剰エンタルピーでは1層水和状態の極小と2層水和状態のそれとが連続的になる傾向が見られる。

アルカリ金属型とアルカリ土類型の比較では、アルカリ金属型に比べて、アルカリ土類金属型ではより低水和数で0層水和から1層水和の状態に移行する傾向が見られる。120°C(393K)においては、それがより顕著である。

さらに、3価であるLa型では非常に小さい水和数、 $n = 1$ ですでに1層水和状態に完全に移行している。

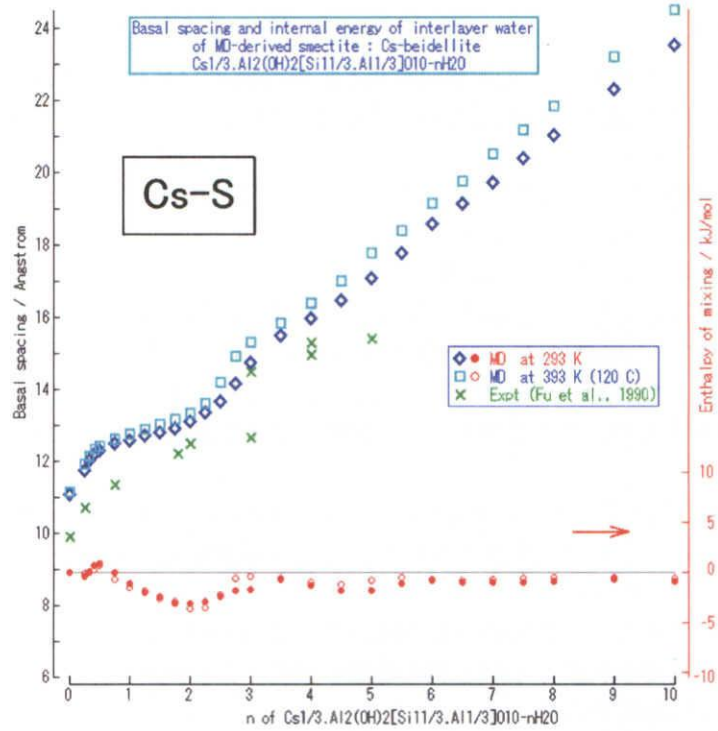


図 2.9: Cs バイデライトの、水和数に対する、層間距離と混合過剰エンタルピー。

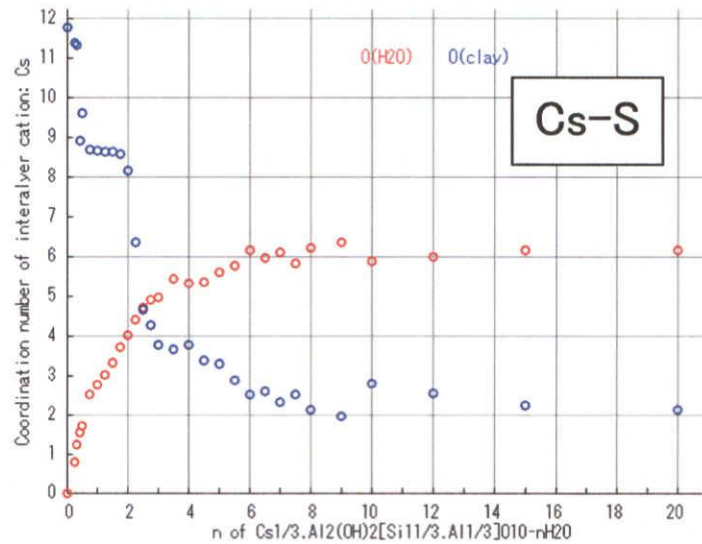


図 2.10: Cs バイデライトの水和数 n に対する Cs^+ イオンの配位数。赤丸は H_2O 分子、青丸は粘土分子の酸素を示す。

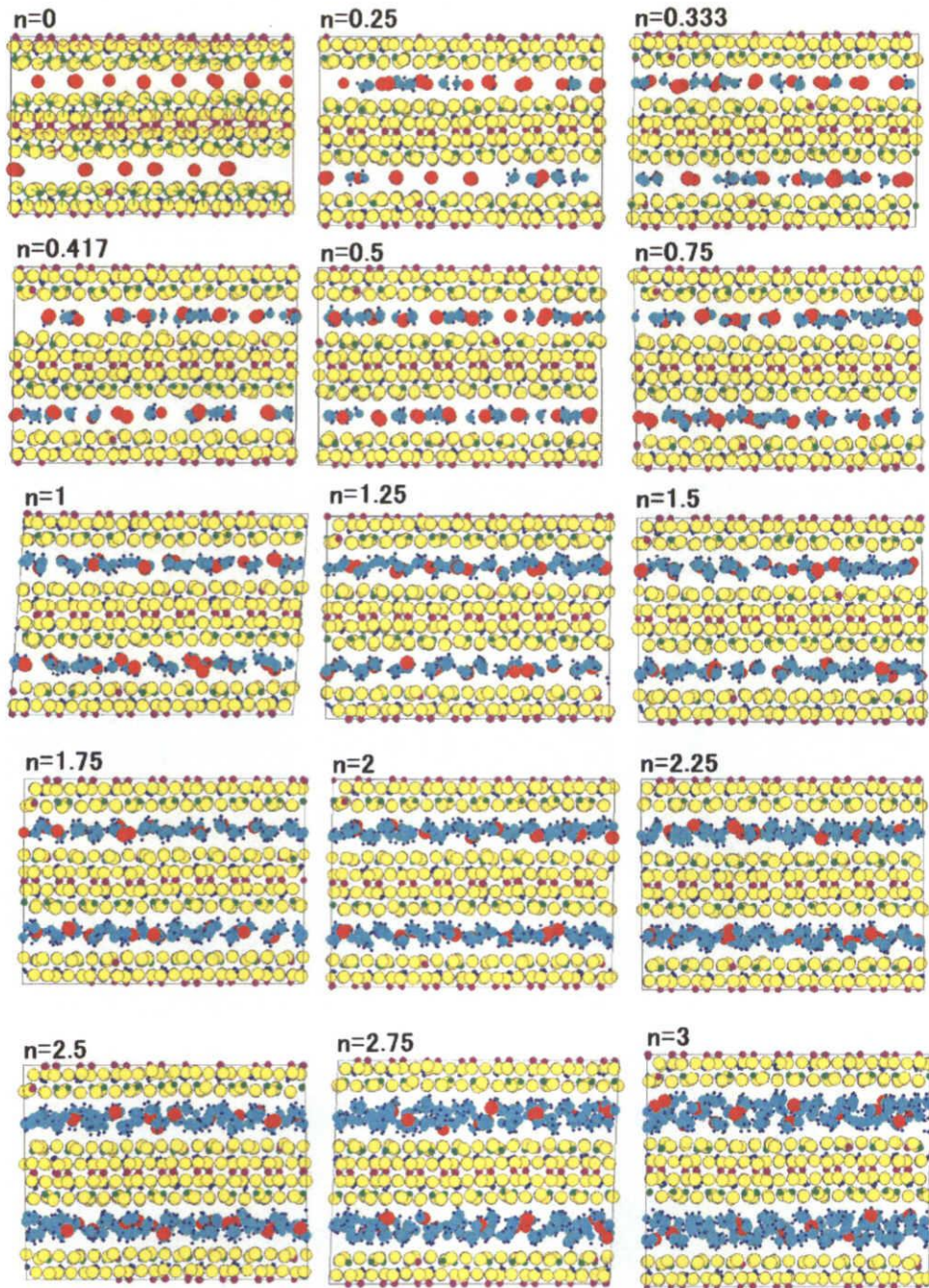


図 2.11: (a). Cs パイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 0$ から $n = 3$ 。

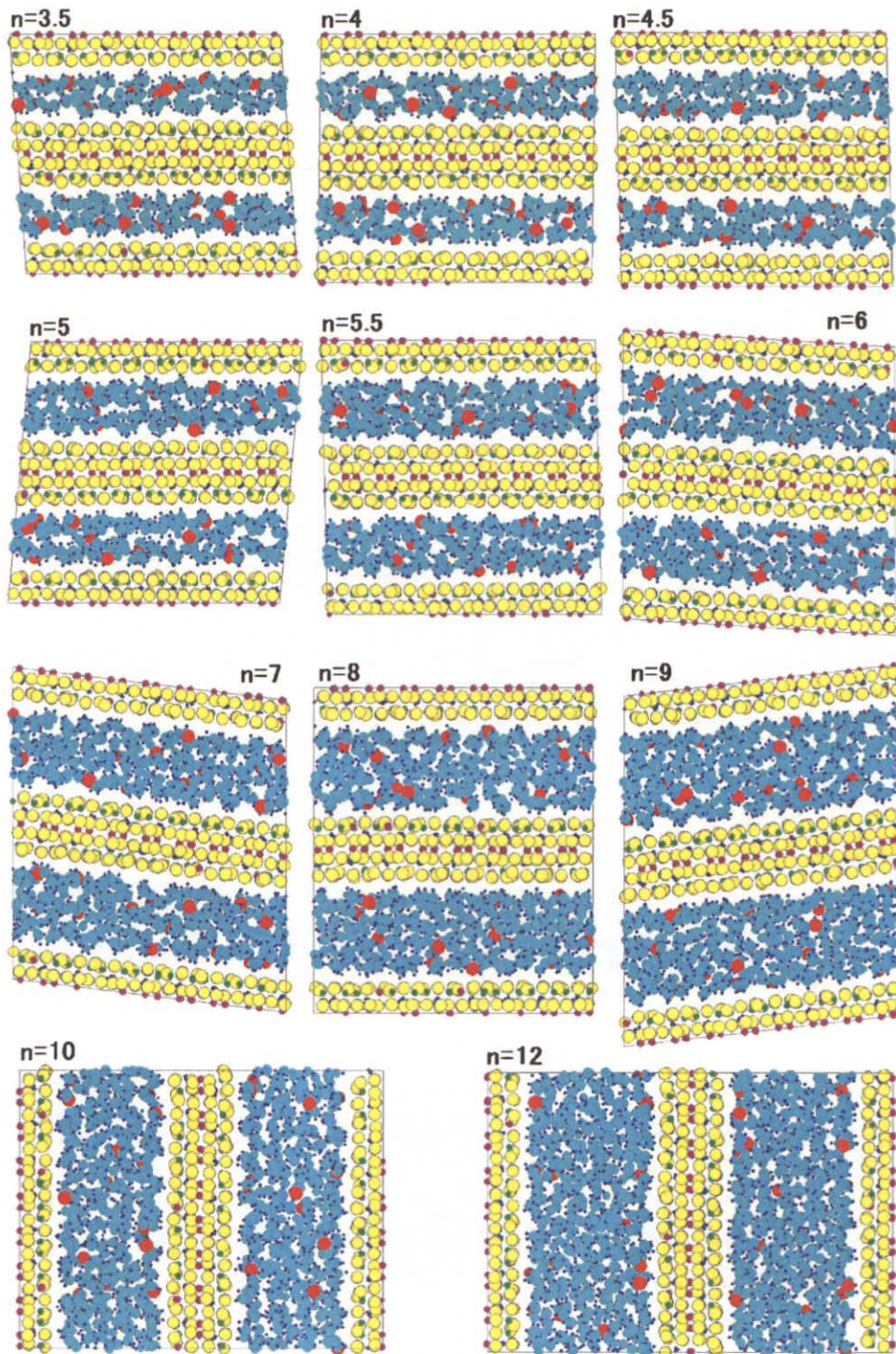


図 2.11: (b). Cs バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 3.5$ から $n = 12$ 。

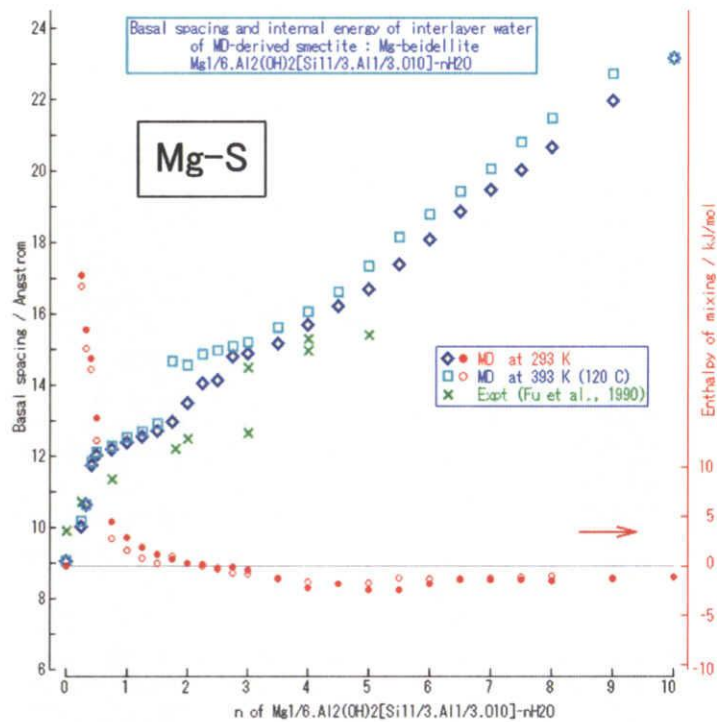


図 2.12: Mg バイデライトの、水和数に対する、層間距離と混合過剰エンタルピー。

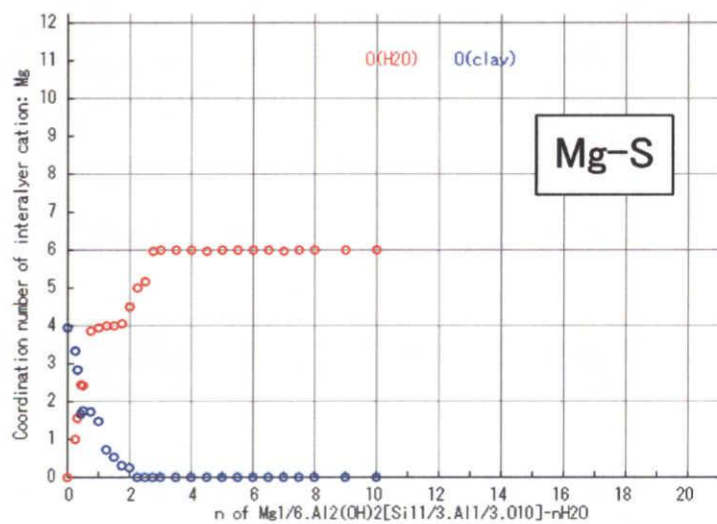


図 2.13: Mg バイデライトの水和数 n に対する Mg^{2+} イオンの配位数。赤丸は H_2O 分子、青丸は粘土分子の酸素を示す。

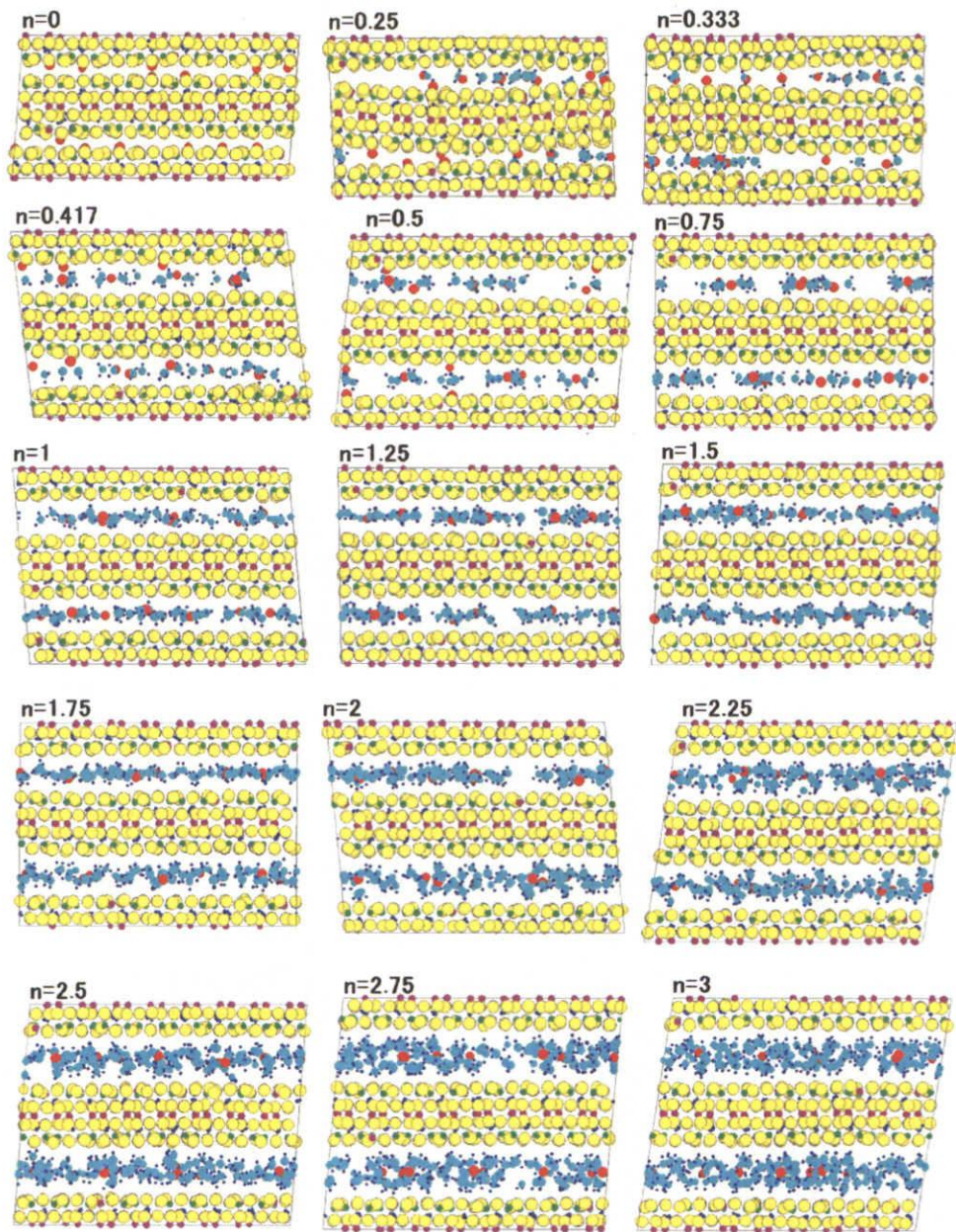


図 2.14: (a). Mg バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 0$ から $n = 3$ 。

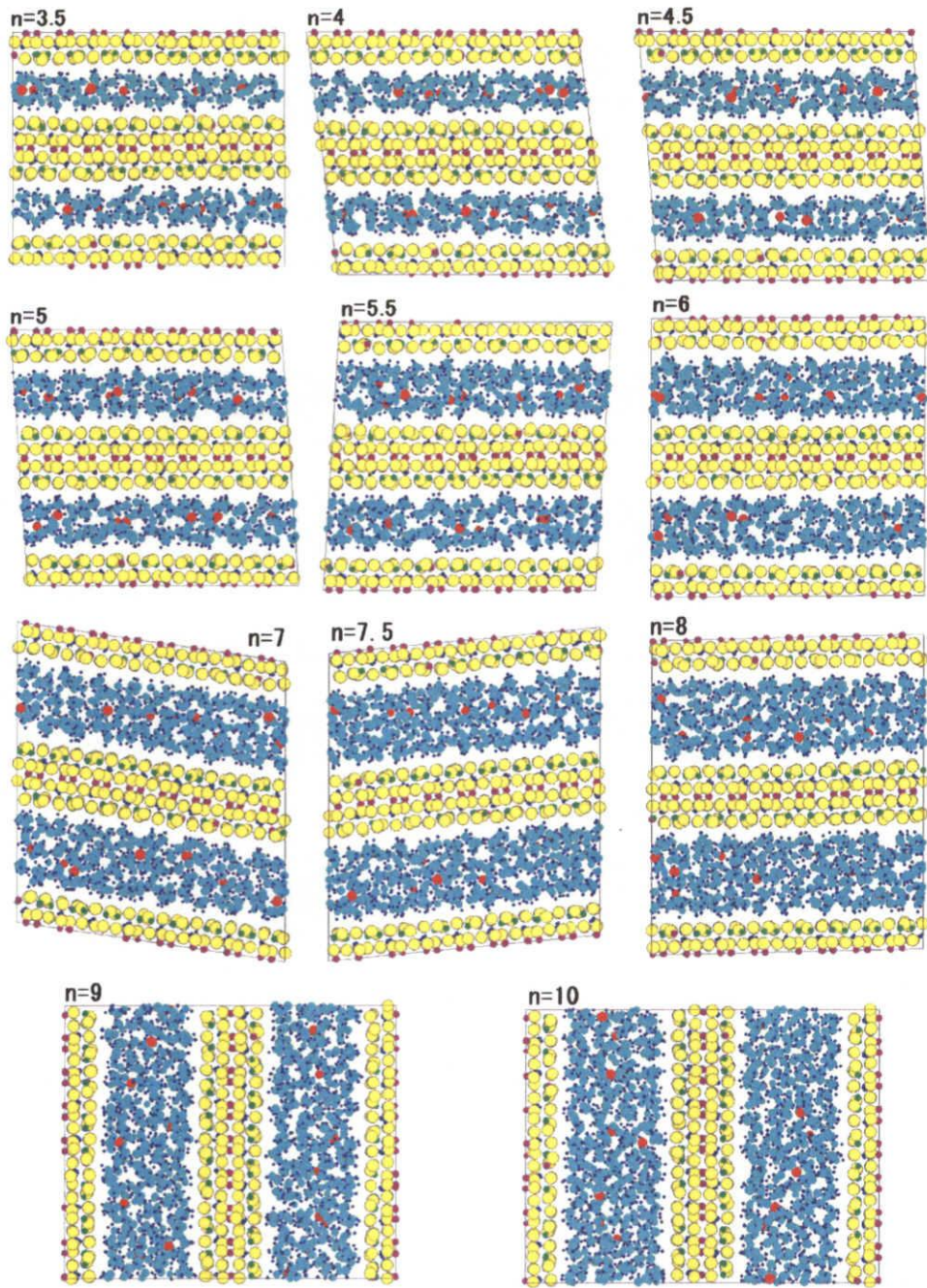


図 2.14: (b). Mg バイデライト水和物の構造のスナップショット : $n = 3.5$ から $n = 10$ 。

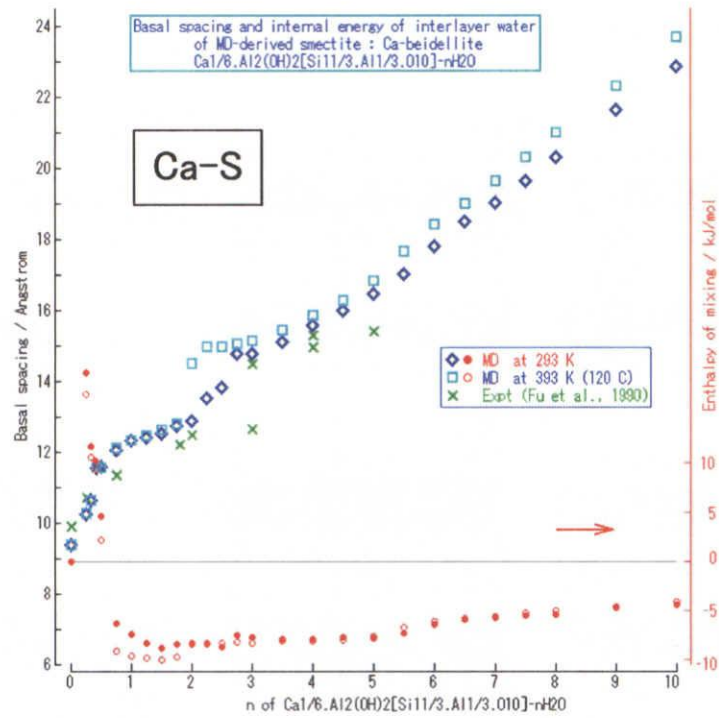


図 2.15: Ca バイデライトの、水和数に対する、層間距離と混合過剰エンタルピー。

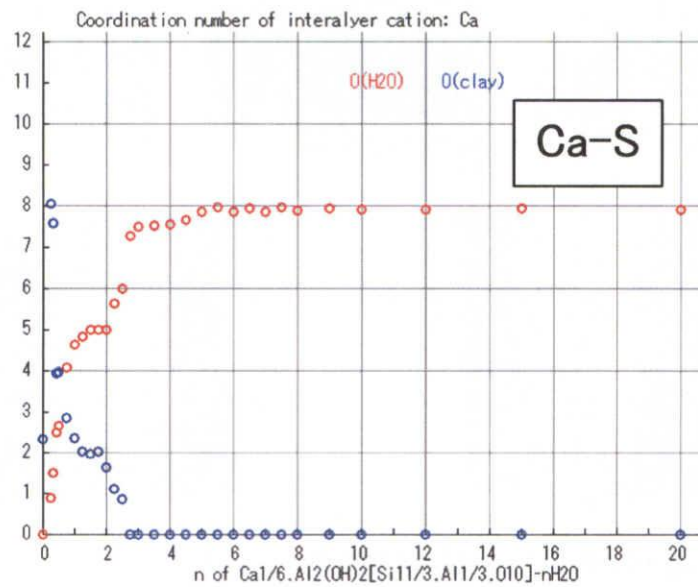


図 2.16: Ca バイデライトの水和数 n に対する Ca^{2+} イオンの配位数。赤丸は H_2O 分子、青丸は粘土分子の酸素を示す。

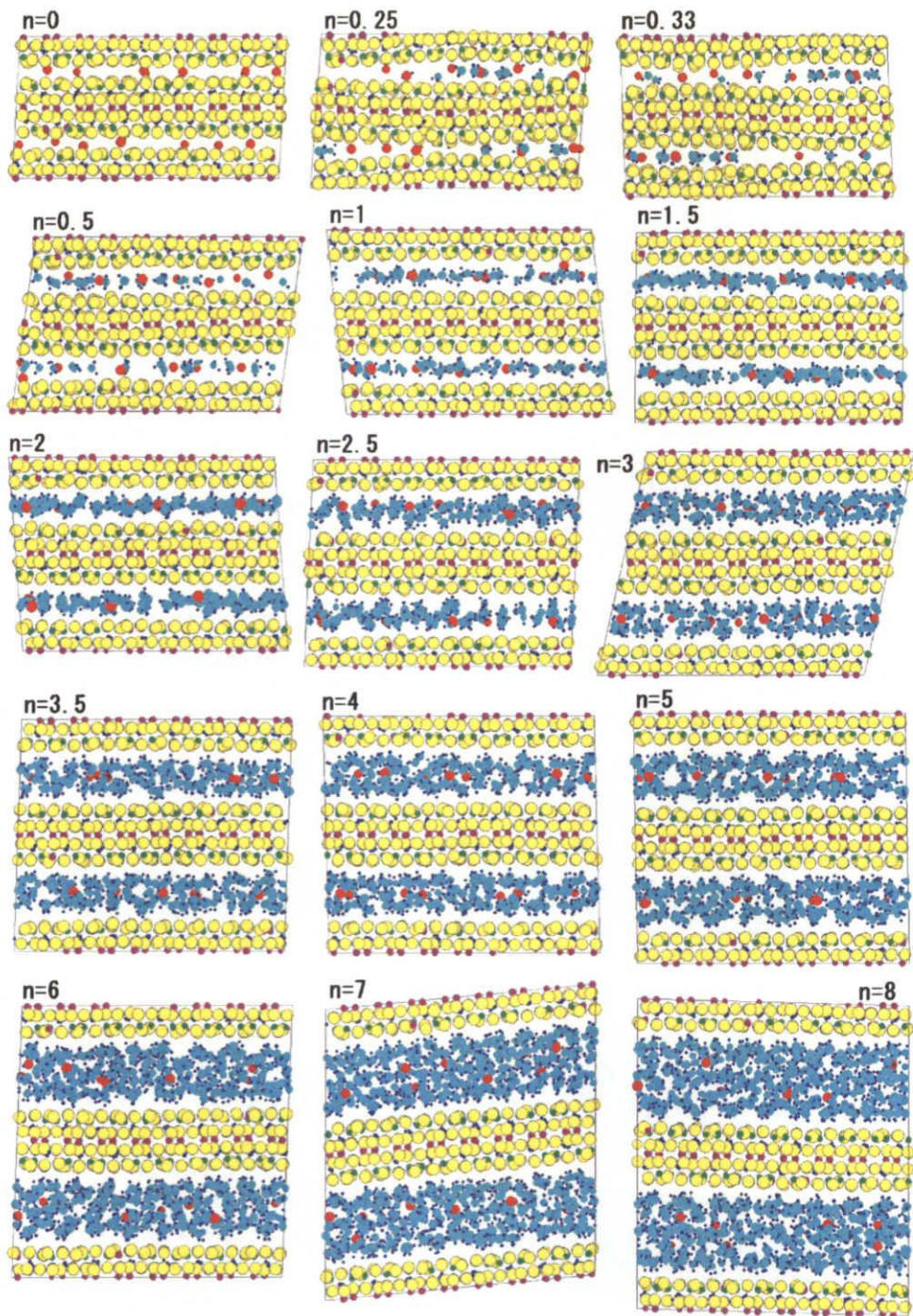


図 2.17: Ca バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 0$ から $n = 8$ 。

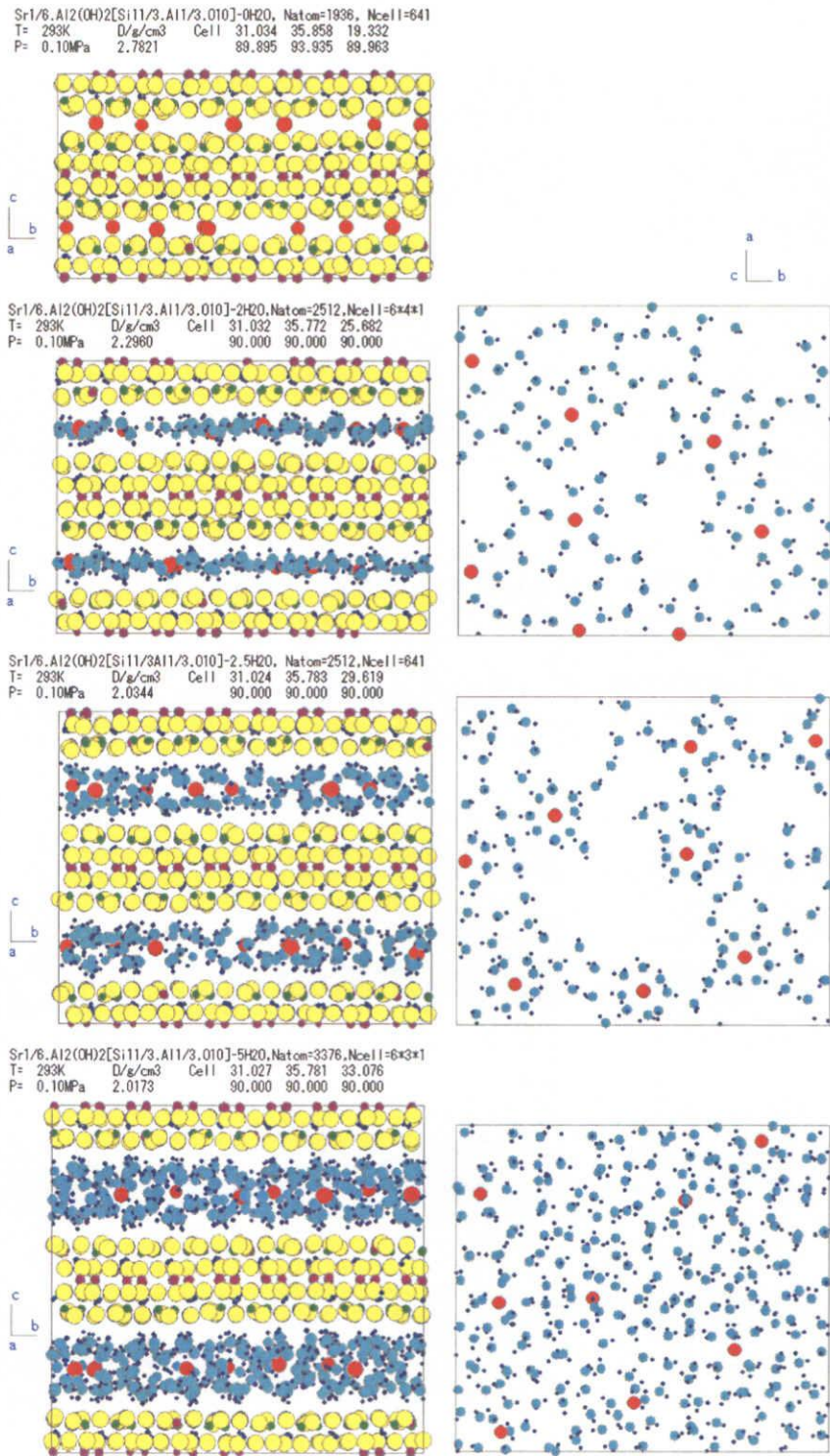


図 2.18: Sr バイデライトの $n = 0, 2, 2.5, 5$ における構造のスナップショット。右に層間水 (溶液) の構造を示す。

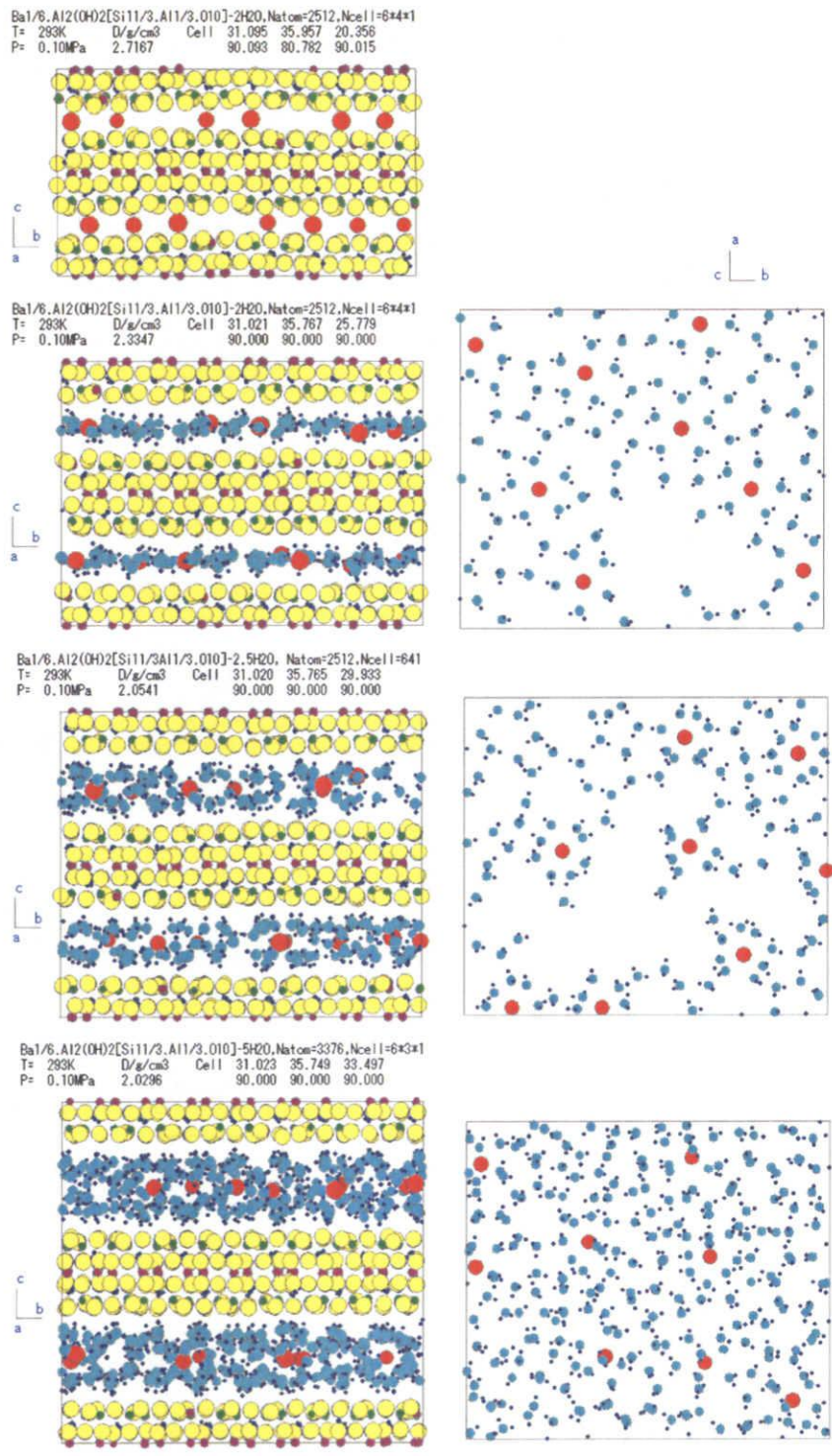


図 2.19: Ba パイデライトの $n = 0, 2, 2.5, 5$ における構造のスナップショット。右に層間水（溶液）の構造を示す。

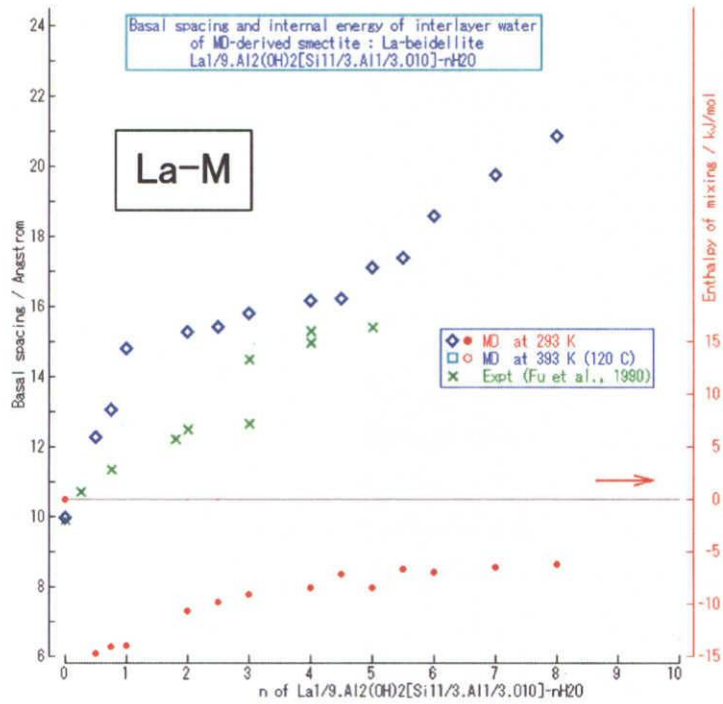


図 2.20: La バイデライトの、水和数に対する、層間距離と混合過剰エンタルピー。

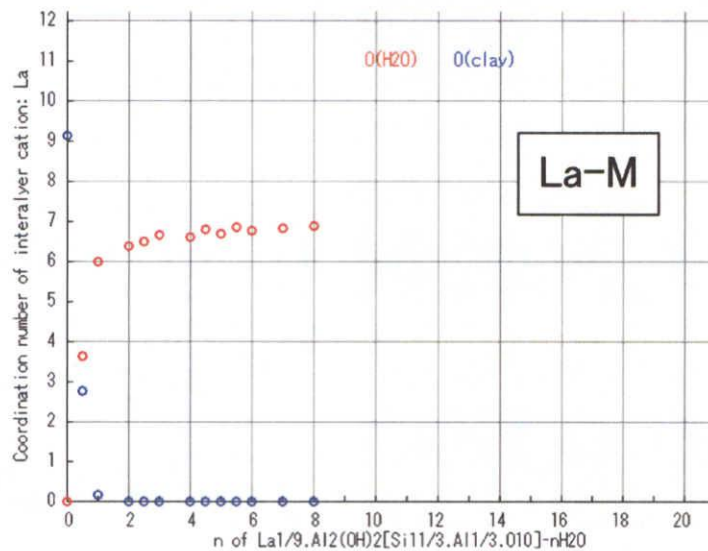


図 2.21: La バイデライトの水和数 n に対する La^{3+} イオンの配位数。赤丸は H_2O 分子、青丸は粘土分子の酸素を示す。

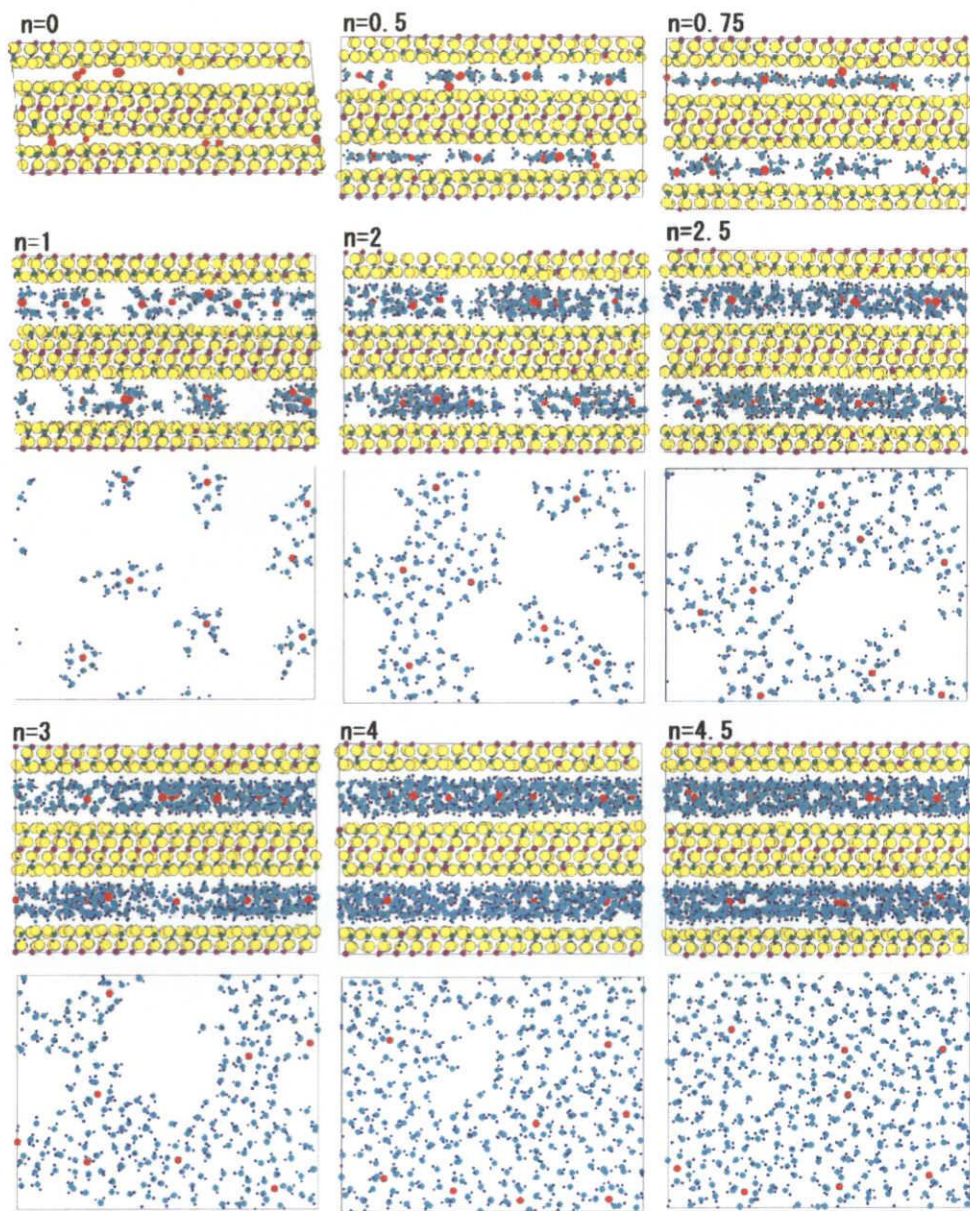


図 2.22: (a). La バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 0$ から $n = 4.5$ 。

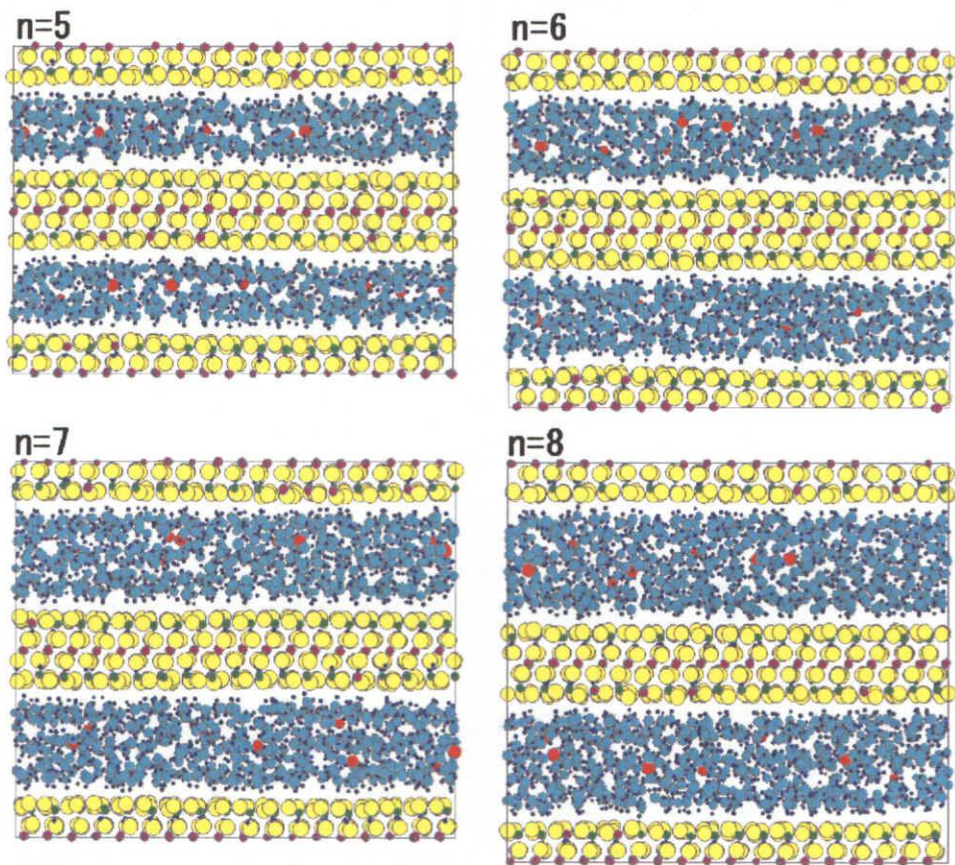


図 2.22: (b). La バイデライト水和物の構造のスナップショット： $n = 5$ から $n = 8$ 。

2.2.2 層状けい酸塩鉱物の水和挙動：muscovite および pyrophyllite との比較

(1) Muscovite ($K_2Al_2(OH)_2[Si_3AlO_{10}]$)

$n = 0$ から $n = 8$ までの各水和物の MD シミュレーション結果の構造のスナップショットを図 2.23 に示す。Cs-bidellite の Cs^+ イオンと同様に、 K^+ イオンは無水で、層間の中央に見えている。0.5 分子層水和はみられなかった。 $n = 0.5$ では H_2O 分子は K^+ イオンと同じ層間高さに位置している。 $n = 1$ と 1.5 では K^+ イオンと H_2O の配置は層間水位置から少しずれているように見え、 $n = 2$ 以上の計算したすべての水和数で K^+ イオンは muscovite 分子表面と層間水の間に位置し、 K^+ イオンは内圏錯体として、直接 muscovite 分子表面に吸着している。

水和数に対する層間距離のプロット (図 2.24) から、1 分子層水和状態に対する膨潤曲線のステップが明確に見え、2 分子層水和のステップも見えるが、2 分子層水和と 3 分子層水和の間は明確ではない。

混合過剰エンタルピーは、水和物について常に負で大きな絶対値を示し、極小、極大は見られなかった。

(2) Pyrophyllite ($Al_2OH_2[Si_4O_{10}]$)

$n = 0$ から $n = 8$ までの各水和物の MD シミュレーション結果の構造のスナップショットを図 2.25 に示す。

$n = 0.5$ で 1 分子層水和になっている。0.5 分子層水和は見られなかった。 $n = 1, 1.5, \text{ および } 2.5$ では 1 分子層水和で、 $n = 2$ と、 $n = 3$ から 5 で 2 分子層水和状態となっている。 $n = 1, 2, \text{ および } 3$ で見られるように、層間を 1 層または 2 層の H_2O 層で十分に埋るに足りない H_2O 分子数の場合には、 H_2O 分子は層間クラスターを形成しており、層間でスラスタ間に真空の隙間を置いて分布する。

水和数に対する、層間距離と層間水の内部エネルギーのプロット (図 2.26) から、混合過剰エンタルピーは常に正で、極小、極大を持たない。Pyrophyllite が水和しにくいことと調和的である。

(3) 鉱物の水和挙動の比較

Na 型、Cs 型、Mg 型、Ca 型、La 型の各 beidellite、muscovite、および pyrophyllite の 7 種の層状けい酸塩鉱物の層間水和について、水和数に対する層間距離と混合過剰エンタルピーの挙動の比較により議論を行う。

La 型を除く beidellite 4 種のそれぞれの陽イオンを層間に持つ beidellite は層間距離のプロット (図 2.27) において大きな差はなく、1 分子層と 2 分子層ステップが $n = 2$ から 2.5 付近に見える。0.5 分子層水和は交換性陽イオンが Na^+ イオン、 Mg^{2+} イオン、あるいは Ca^{2+} イオンの場合のみに見られる。 Cs^+ イオンとの違いはこれら 3 種の陽イオンのイオン半径が比較的小さく、かつ Na^+ と Ca^{2+} のイオン半径は同じ程度、 Mg^{2+} イオンはそれらより小さいものであるということである。

これらの beidellite 系に対して、muscovite の層間距離の変化は連続的である。Muscovite の大きな負の層電荷によりこのような違いが出現するものと考えられる。言うまでもないが、実際には大きな層電荷と、層間の多くの K^+ イオンのため層間は強く結合しており、少なくとも 1 気圧で水に不飽和の条件では、muscovite は決して膨潤することがない。

Pyrophyllite では 1 分子層水和と 2 分子層水和の層間距離の差は明確で、より精密な計算をすれば、明確なステップが見えるものと考えられる。これは、pyrophyllite 分子表面がこれら beidellite と muscovite にくらべ疎水的であることによる。2:1 層分子の層電荷と層間の陽イオンの存在と数が水和挙動を支配している。

混合過剰エンタルピーの挙動 (図 2.28) については、muscovite と pyrophyllite は beidellite と著しく異なった挙動をしている。すなわち、muscovite (図 2.28 ではプロットの範囲を下に大きく超えている) は単調増加で、pyrophyllite は単調減少となっており、いずれも極大や極小を持たない。

Beidellite のなかでは、La 型が唯一極小を持っておらず、負の混合過剰エンタルピーを示し、単調増加している。Ca-beidellite が顕著な違いを示している。これは陽イオン電荷が 2 価であるための強い水和によるものと考えられる。水和数の大きいところでは、muscovite と Ca-beidellite は同様な挙動をしており、粘土分子やイオンの作る強い電場によるものが、この領域では平均として同じような挙動を生じさせるものと考えられる。両アルカリ型の beidellite が 1 分子層、2 分子層、3 分子層のそれぞれで極小を示しているのに対して、アルカリ土類型は 3 分子層に対応する極小がなく、1 分子層と 2 分子層の極小の間が連続的である。

Na 型、Cs 型、Mg 型、および Ca 型の 4 種の beidellite について、交換性陽イオンの水和構造の詳細を見ると（表 2.5）、Na-beidellite と Cs-beidellite の結合距離と配位数の違いはイオン半径の差と調和的である。Mg-と Ca-beidellite については、これら 2 価イオンの個数が Na-beidellite と Cs-beidellite におけるアルカリイオンの半分であるため、 H_2O/Ca 比による大きな配位数もあるが、2 価の陽イオンの強い電場の寄与も大きい。

水和挙動の違いを顕著に説明するものとして、muscovite、Na-beidellite、および pyrophyllite の $n = 2$ の場合の構造のスナップを並べて図 2.29 に示した。Muscovite では層間陽イオンは層表面と層間水の上に位置し、内圏錯体となっている。これに対し、Na-beidellite では層間陽イオンは 2 枚の水和水層にはさまれて分布して H_2O 分子が陽イオンに強くは配位している。鉱物の 2:1 層構造の層状分子の化学式あたりの -2 価と -1/3 価の層電荷の違いによるものである。層電荷がゼロの pyrophyllite では、層間水は互いに寄り集まり、 H_2O クラスターを形成する傾向にある。

表 2.5: 4 種の beidellite における陽イオンの水和構造。

$n\text{H}_2\text{O}$	A-H ₂ O distance (Å) / coordination number			
	Na-beidellite Na-O	Cs-beidellite Cs-O	Mg-beidellite Mg-O	Ca-beidellite Ca-O
0.25	2.225 /0.65	3.185 /0.82	2.002 /1.00	2.425 /0.90
0.333	2.230 /1.00	3.161 /1.20	2.006 /1.56	2.425 /1.49
0.417	2.231 /1.25	3.121 /1.54	1.986 /2.44	2.409 /2.50
0.5	2.237 /1.50	3.128 /1.74	2.008 /2.43	2.446 /2.66
0.75	2.240 /2.25	3.107 /2.53	2.045 /3.85	2.434 /4.07
1	2.263 /2.85	3.079 /2.78	2.042 /3.94	2.462 /4.65
1.25	2.273 /3.18	3.083 /3.08	2.039 /4.00	2.455 /4.82
1.5	2.274 /3.18	3.096 /3.36	2.035 /4.00	2.455 /5.00
1.75	2.287 /3.38	3.099 /3.63	2.030 /4.06	2.449 /5.00
2	2.294 /3.47	3.088 /3.97	2.048 /4.50	2.440 /5.00
2.25	2.301 /3.61	3.081 /4.43	2.061 /5.00	2.455 /5.63
2.5	2.303 /3.84	3.083 /4.69	2.076 /5.18	2.460 /6.00
2.75	2.296 /3.99	3.100 /4.90	2.125 /5.96	2.489 /7.27
3	2.305 /4.17	3.104 /4.99	2.127 /5.99	2.500 /7.51
3.5	2.347 /5.02	3.138 /5.45	2.129 /6.00	2.500 /7.53
4	2.359 /5.24	3.118 /5.28	2.130 /6.00	2.498 /7.55
4.5	2.371 /5.38	3.105 /5.10	2.129 /5.98	2.507 /7.67
5	2.367 /5.34	3.111 /5.52	2.127 /6.00	2.516 /7.86
5.5	2.360 /5.31	3.121 /5.77	2.125 /6.00	2.519 /7.97
6	2.371 /5.44	3.132 /5.90	2.125 /6.00	2.514 /7.87
6.5	2.373 /5.47	3.134 /5.89	2.126 /6.00	2.519 /7.95
7	2.371 /5.44	3.137 /6.23	2.125 /5.98	2.514 /7.86
7.5	2.376 /5.52	3.122 /5.83	2.126 /6.00	2.520 /7.96
8	2.373 /5.56	3.123 /5.96	2.125 /6.00	2.514 /7.89

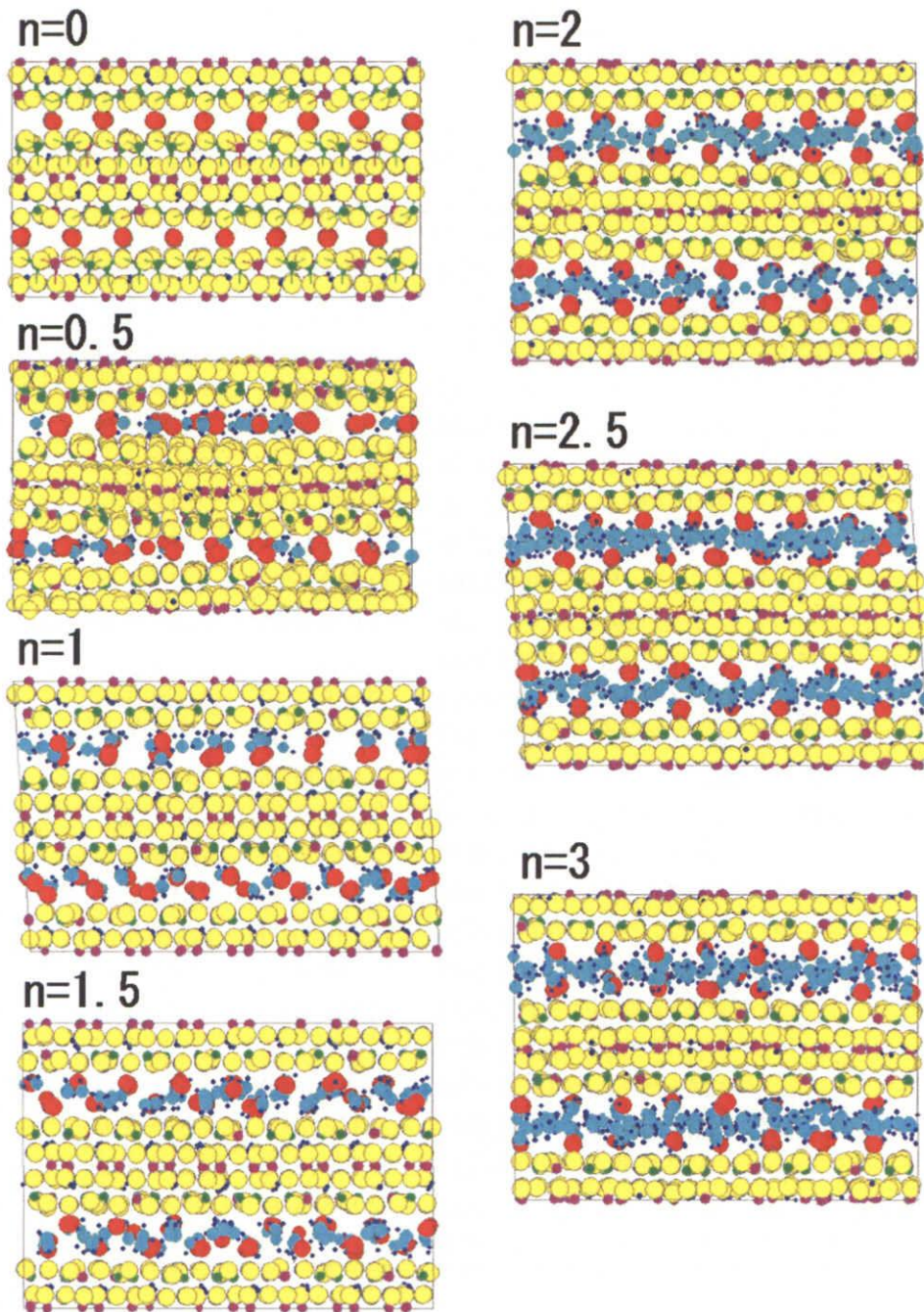


図 2.23: (a). Muscovite の構造のスナップショット。赤色の円は K 原子を示す。 $n = 0$ から $n = 3$ 。

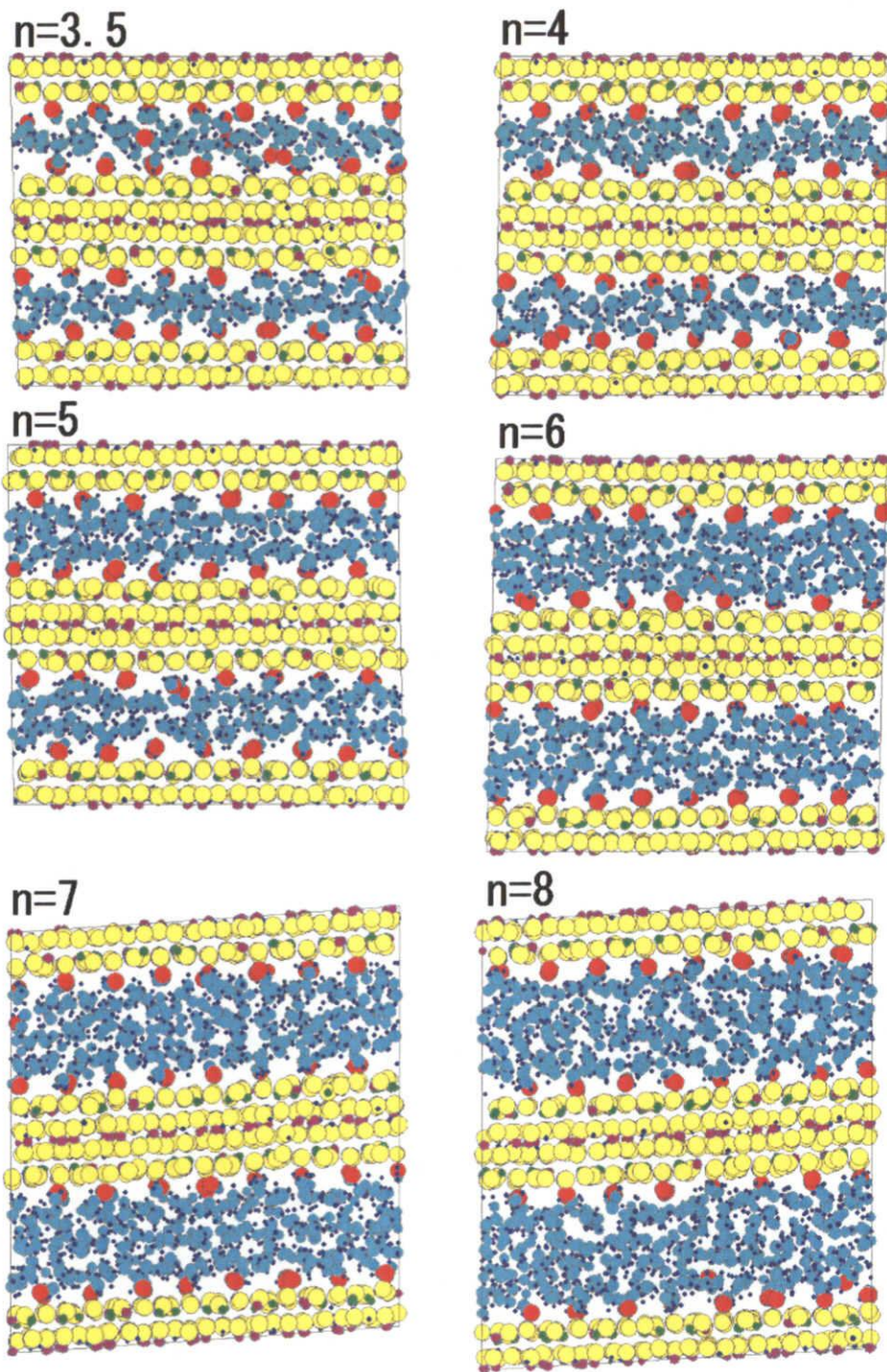


図 2.23: (b). Muscovite の構造のスナップショット。 $n = 3.5$ から $n = 8$ 。

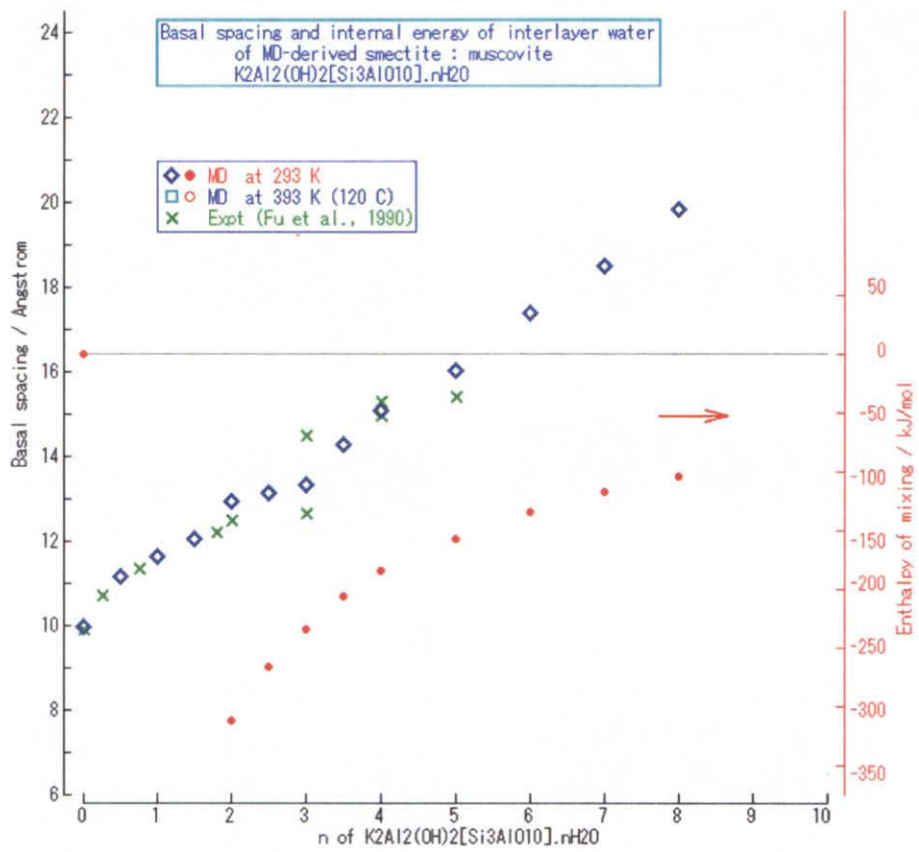


図 2.24: Muscovite の水和数に対する層間距離と層間水の内部エネルギーのプロット。

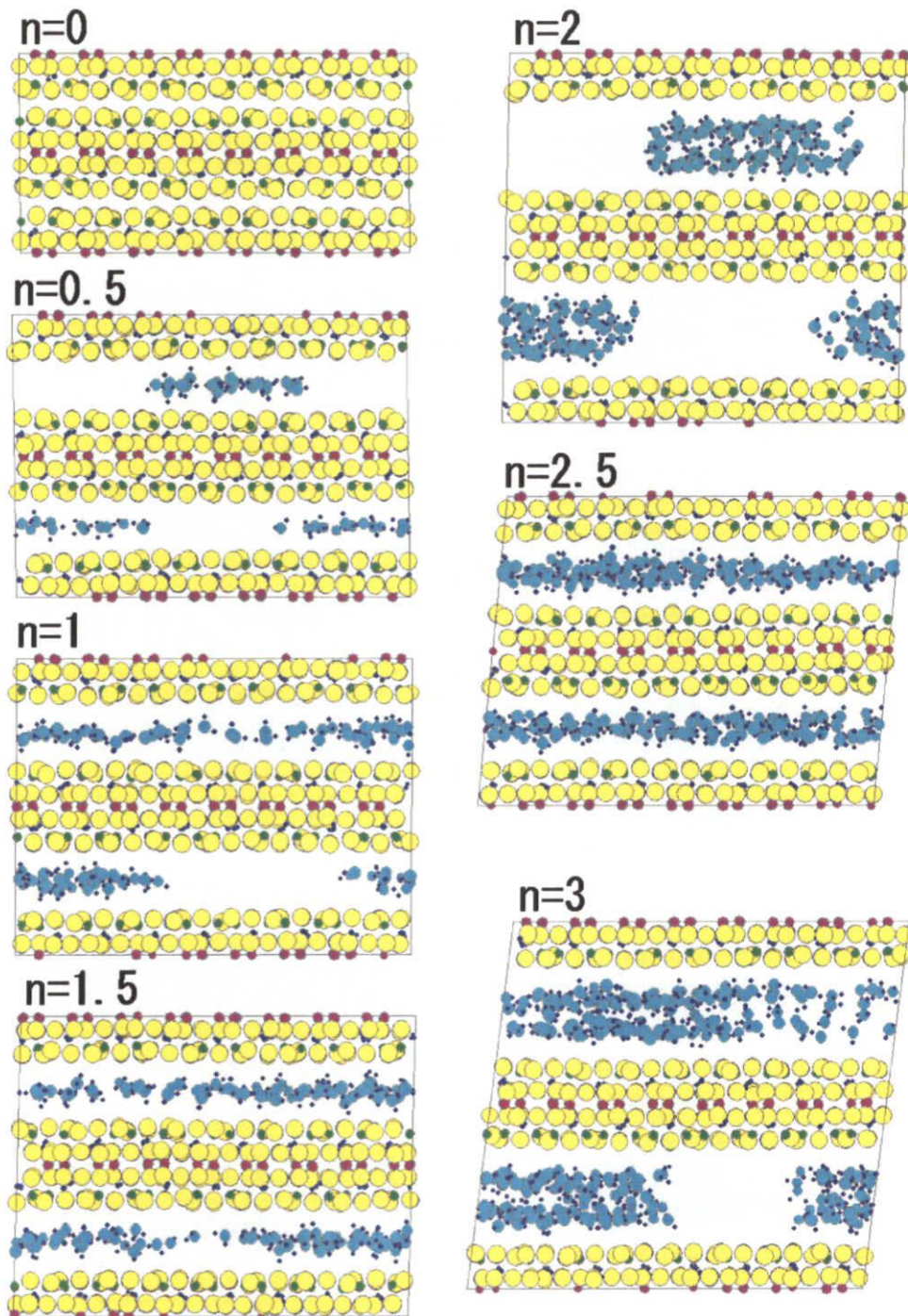


図 2.25: (a). Pyrophyllite の構造のスナップショット。 $n = 0$ から $n = 3$ 。

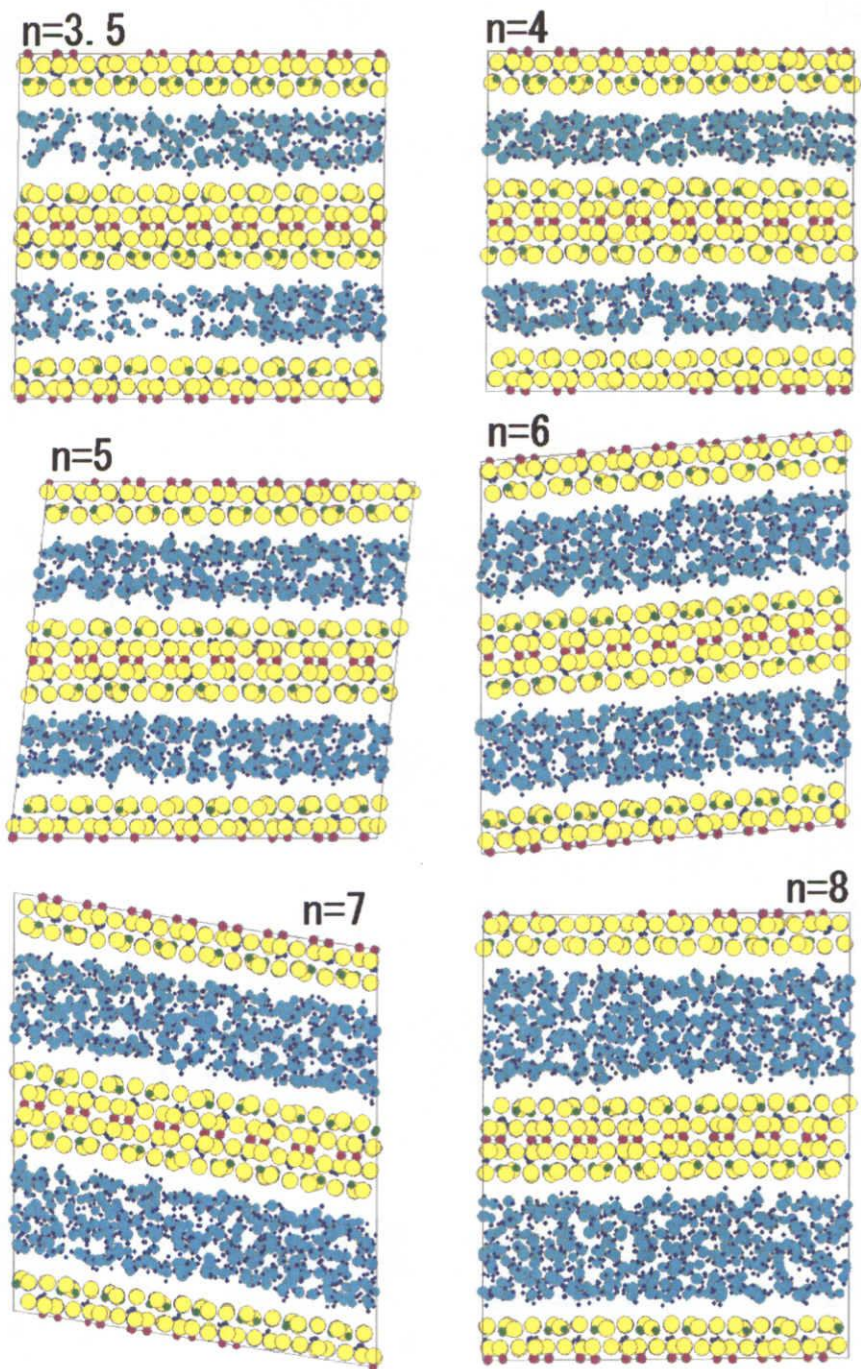


図 2.25: (b). Pyrophyllite の構造のスナップショット。 $n = 3.5$ から $n = 8$ 。

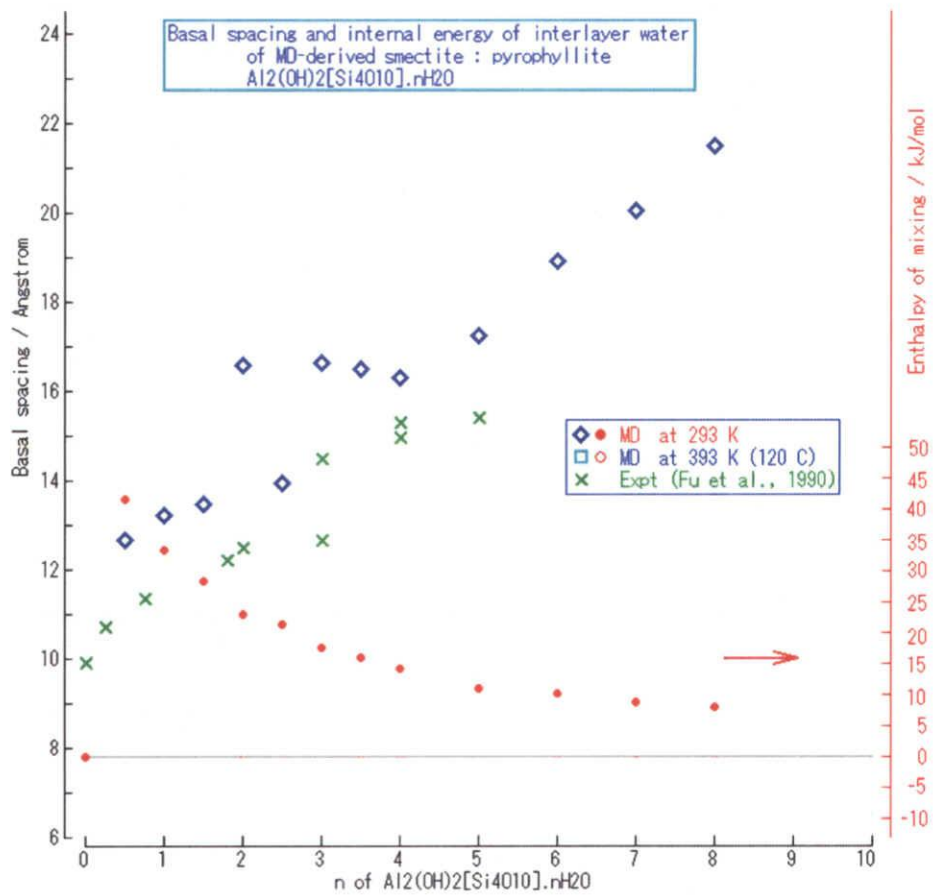


図 2.26: Pyrophyllite の水和数に対する層間距離と層間水の内部エネルギーのプロット。

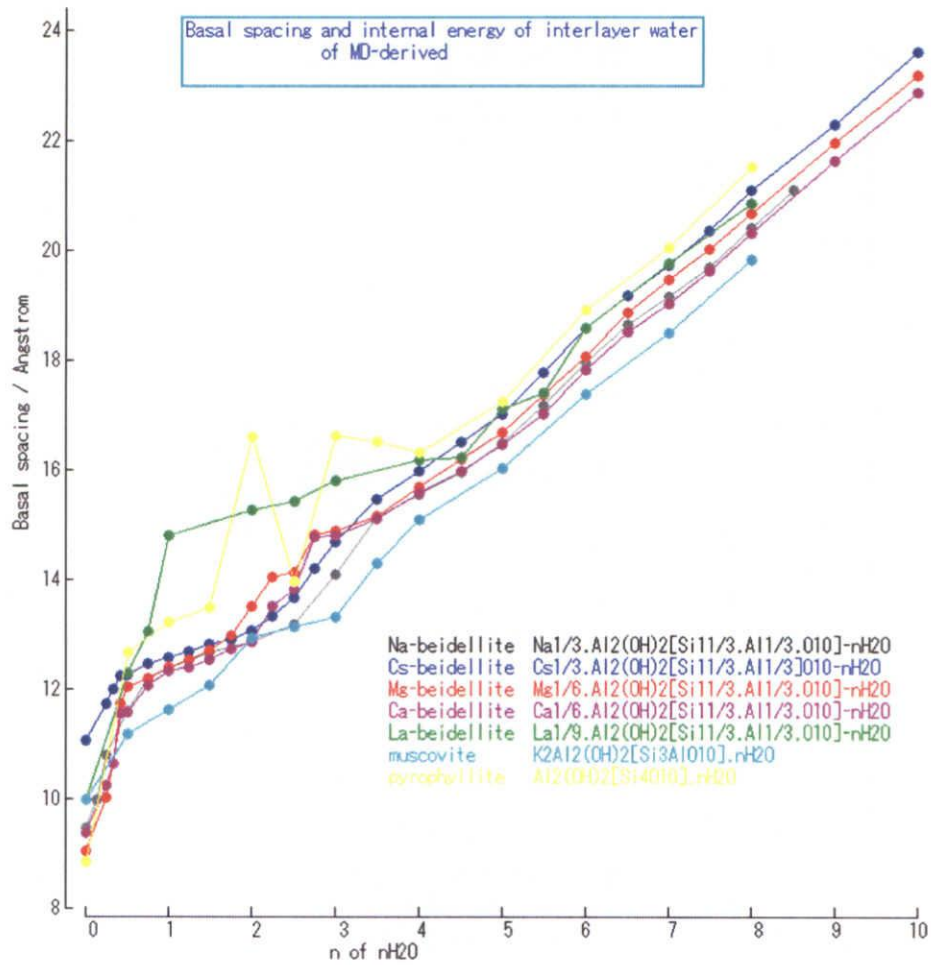


図 2.27: 7 種の鉱物の水和挙動の比較：水和数一層間距離。

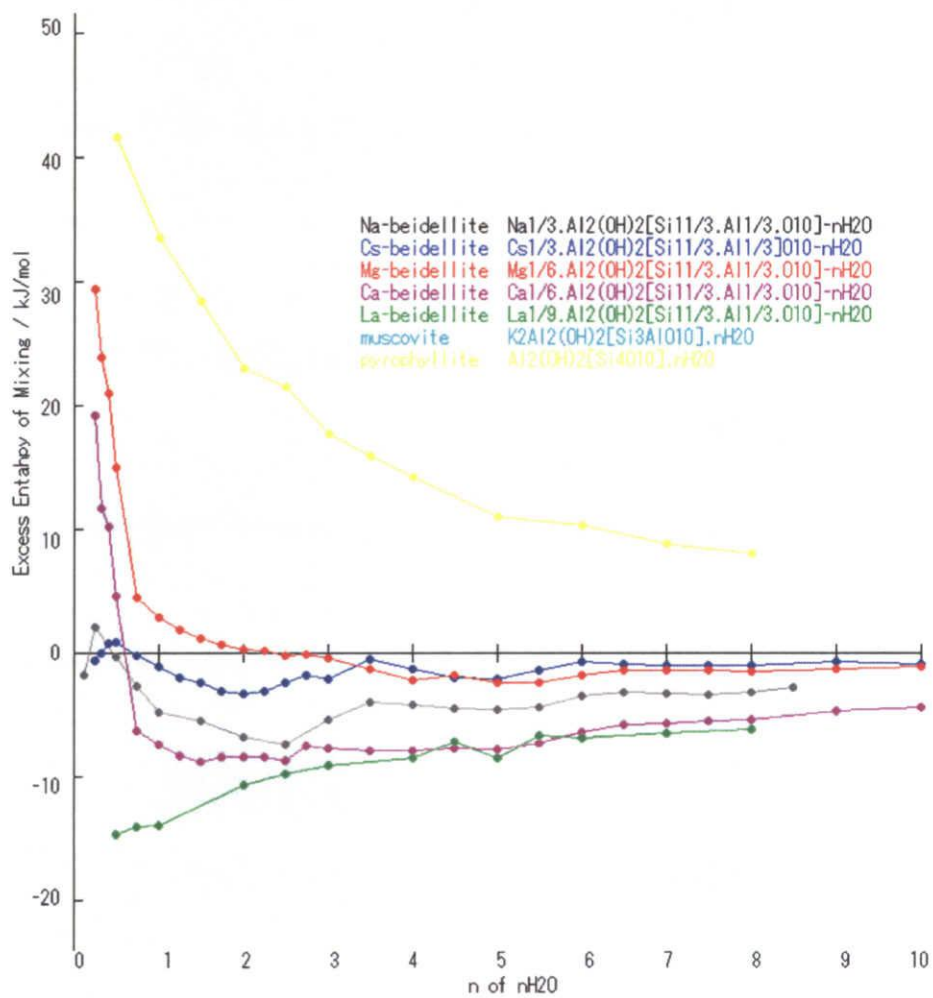
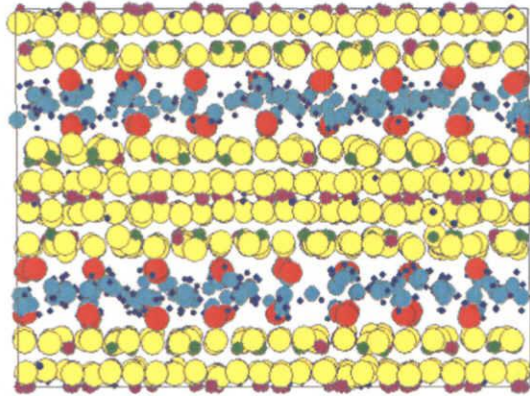
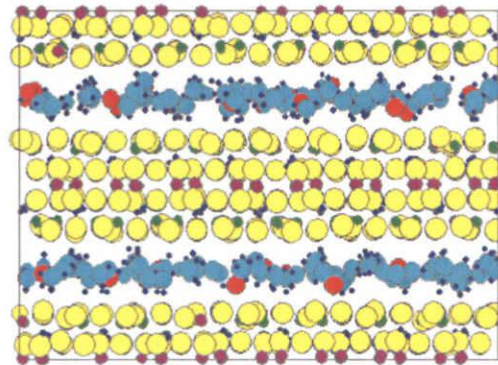


図 2.28: 6 種の鉱物の水和挙動の比較：水和数一層間水の内部エネルギー。

muscovite



beidellite



pyrophyllite

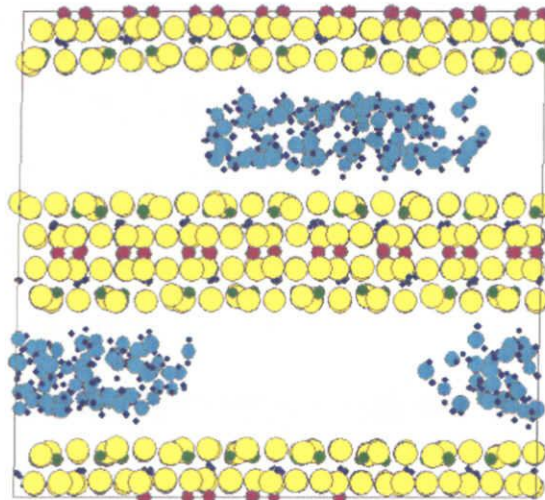


図 2.29: 3種の鉱物の水和物 ($n = 2$) の構造のスナップショット。

2.2.3 層間水と交換性陽イオンの自己拡散係数

拡散係数は変位の自己相関関数から、その時間に対する傾きを用いて求められる (Einstein の式、3次元)。

$$D = \frac{1}{6} \frac{d}{d\tau} \langle [r(t_0) - r(t_0 + \tau)]^2 \rangle$$

1次元の拡散係数, D_x は

$$D_x = \frac{1}{2} \frac{d}{d\tau} \langle [x(t_0) - x(t_0 + \tau)]^2 \rangle.$$

ここでは、層間における陽イオンと H₂O 分子について、層に平行な方向の自己拡散係数として、 x 方向の拡散係数 D_x と y 方向の拡散係数 D_y の平均から D_{xy} が求められる。図 2.30 と図 2.31 に Na-S 系、Na-L 系、Cs-S 系、および Ca-S 系の自己拡散係数を水和数 n に対してプロットした。拡散係数は層間距離に対して単調に増加するのではなく、2.2.1 項に示した混合過剰エンタルピーの極小と同様に極小を持つ。均質化解析 (ミクロ-マクロ解析) のための拡散係数を表 2.6 に示す。出現する水和状態として、混合過剰エンタルピーの極小の水和数の状態を用いた。これは図 2.30 と図 2.31 の自己拡散係数の極小値と一致している。

表 2.6: 均質化解析のための層に平行な拡散係数

系	水和状態	陽イオン (cm ² /sec)	H ₂ O (cm ² /sec)	層間距離 (Å)
Na-S	1 層水和 ($n=2.5$)	6.4E-7	16.9E-7	13.17
	2 層水和 ($n=5.5$)	21.0E-7	55.9E-7	17.20
	3 層水和 ($n=8$)	26.4E-7	83.1E-7	20.38
Na-L	1 層水和 ($n=2.5$)	11.0E-7	19.8E-7	13.18
	2 層水和 ($n=5.5$)	26.0E-7	63.2E-7	17.19
	3 層水和 ($n=7.5$)	31.4E-7	63.6E-7	19.21
Cs-S	1 層水和 ($n=2.75$)	13.1E-7	54.2E-7	14.18
	2 層水和 ($n=5.0$)	20.4E-7	57.0E-7	17.01
	3 層水和 ($n=7.5$)	28.0E-7	90.5E-7	20.36
Ca-S	1 層水和 ($n=2$)	0.4E-7	29.5E-7	12.87
	2 層水和 ($n=5$)	4.1E-7	30.7E-7	16.42
	3 層水和 ($n=8$)	6.9E-7	58.0E-7	20.26

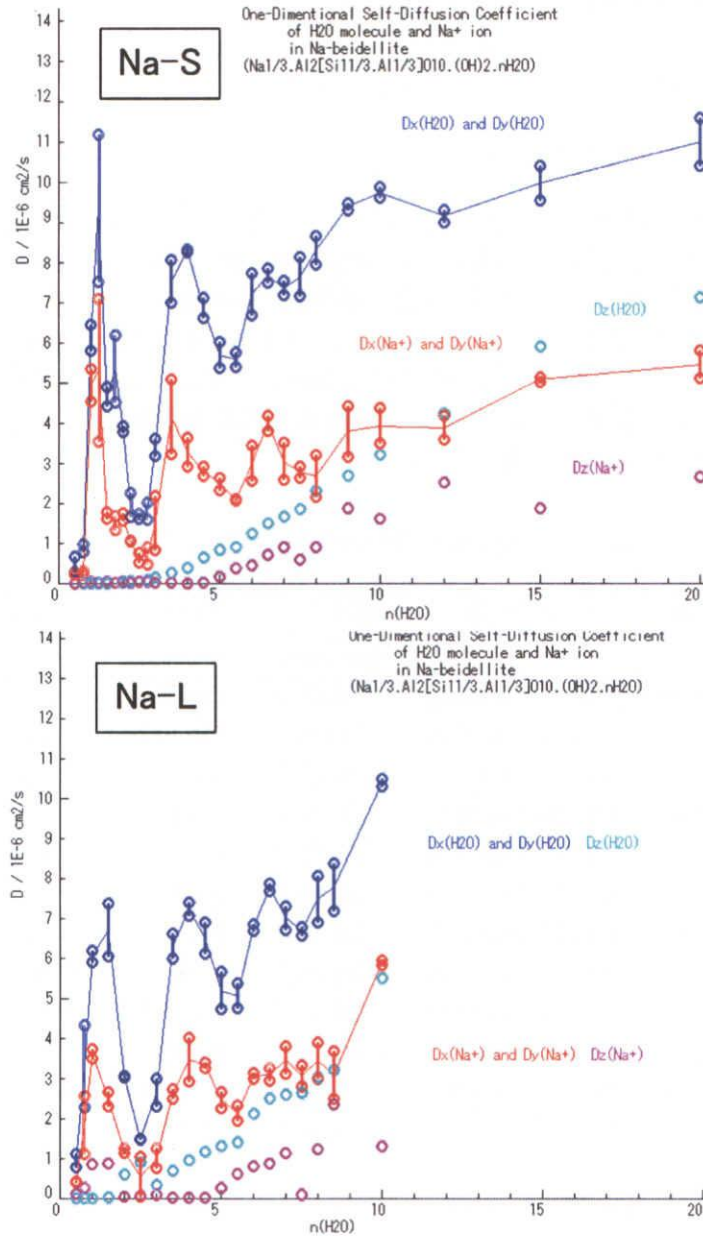


図 2.30: Na バイデライト、Na-S 系と Na-L 系における陽イオンと H₂O の水和数に対する 1 次元自己拡散係数のプロット、層面に平行な x 方向と y 方向の自己拡散係数を垂直な線で結んでいる。

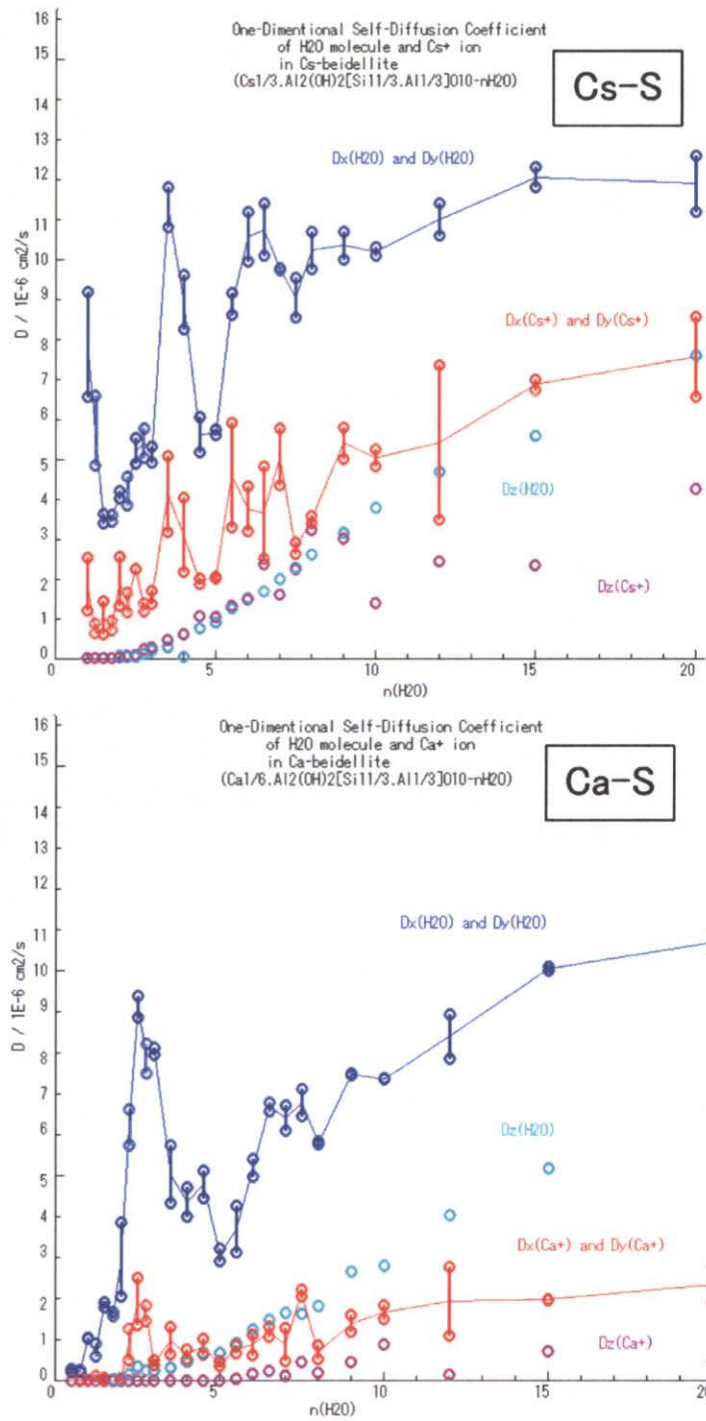


図 2.31: Cs 型と Ca 型バイデライト、Cs-S 系と Ca-S 系における陽イオンと H₂O の水和数に対する 1 次元自己拡散係数のプロット、層面に平行な x 方向と y 方向の自己拡散係数を垂直な線で結んでいる。

2.2.4 陽イオンの水和 H₂O 分子の交換速度

いずれの陽イオンの系においても、交換性陽イオンは2層水和状態以上では水和して層間に存在している。1層膨潤状態では陽イオンと H₂O 分子は粘土分子層面と平行な層間の中央の同一面内に位置して平面配位構造で水和している。

Na-S系、Na-L系、Cs-S系、Mg-S系、およびCa-S系について、水和数に対して1個の陽イオン当たり1 ps間に結合の解裂・再結合のあった回数をプロットしたものが図2.32と図2.33である。このグラフより、1層膨潤状態および2-3層膨潤状態における水和結合の交換頻度をまとめたものを表2.7に示す。

表 2.7: 1 個の陽イオンについて 1 ps あたりの水和結合の交換頻度

	1 層膨潤状態	2-3 層膨潤状態
Na-S 系	0.3	1.7
Na-L 系	0.6	4
Cs-S 系	3	7
Ca-S 系	0.1	0.2
Mg-S 系	0.3	0.5

容易に予測できるように、水和結合の強さに伴って、交換速度が1桁以上に変化している。一方、Na-S系とNa-L系で交換頻度に2倍の差があることは、系の大きさがこの挙動に大きな影響を与えていることを示唆している。またMgとCaの交換頻度は水和結合強度に逆転していることから、これら2価の陽イオンの原子間相互作用モデルパラメータについて、再検討する必要があるものと考えられる。

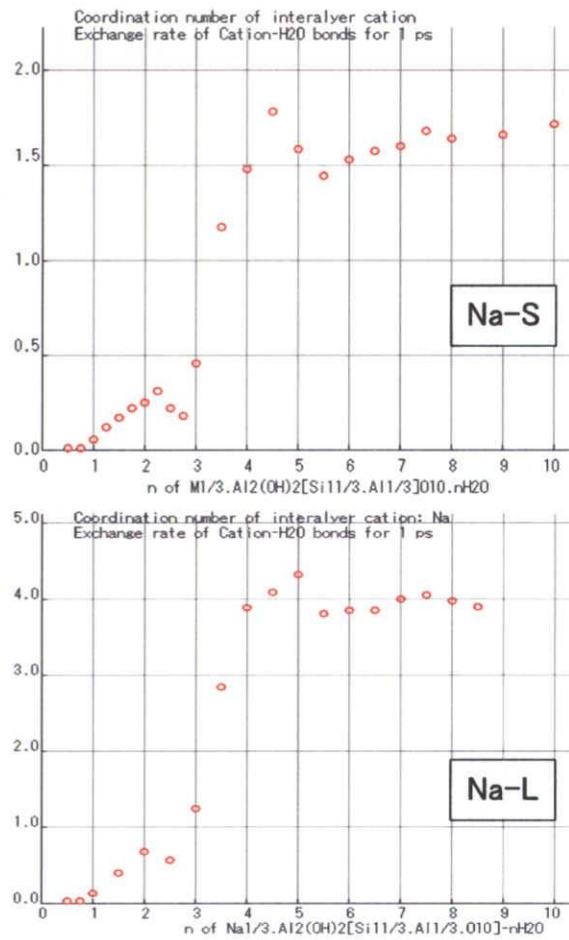


図 2.32: Na-S (上) 系と Na-L 系 (下) の水和数に対する水和結合交換頻度。

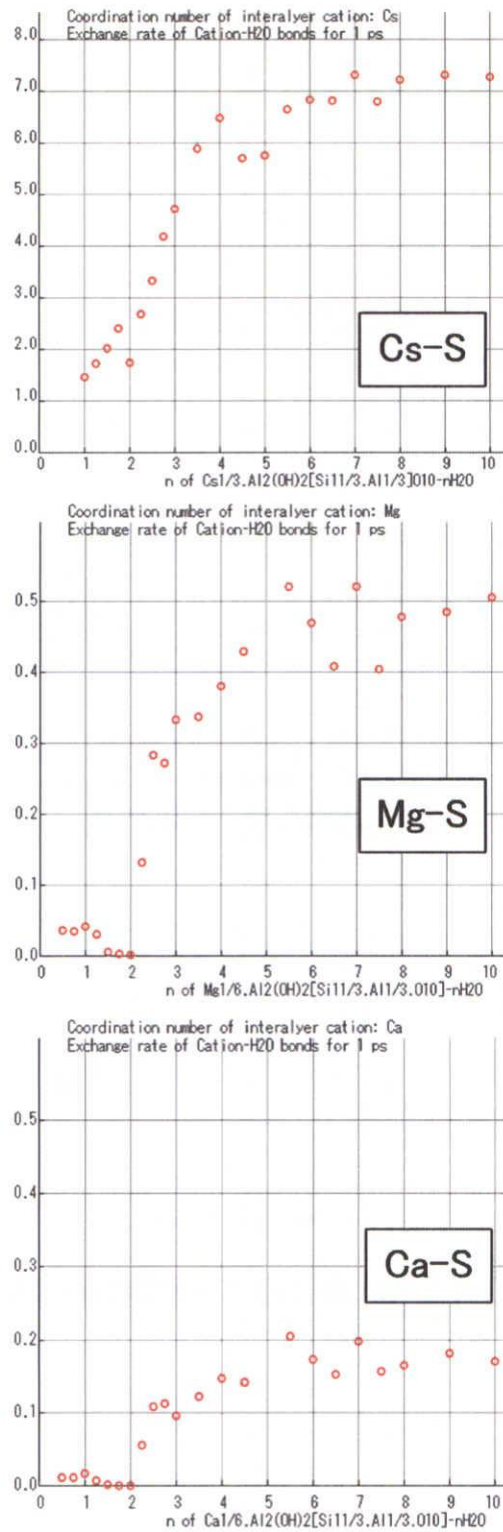


図 2.33: Cs-S 系 (上)、Mg-S 系 (中)、および Ca-s 系 (下) の水和数に対する水和結合交換頻度。

2.3 Na-Ca 混合系のバイデライト

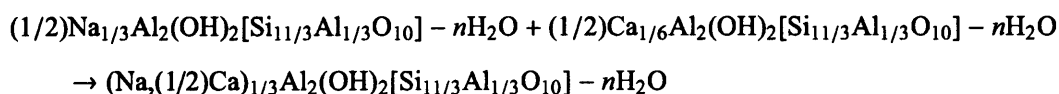
交換性陽イオンを混合して、その中間組成で拡散挙動などを調べるためには、より大きな単結晶モデルを用いる必要がある。すなわち、これまで主に用いてきた S サイズセルでは、基本セルに Na イオンを 32 個含んでおり、Ca 型の場合には 16 個に過ぎない。統計的母集団としては、少なくとも 100 個程度必要である。系のサイズ（原子数）が 3 倍になれば計算量は約 9 倍になるので、1 日で計算できていたものが 1 週間以上必要になる。ここでは、計算実行性を考えて、これまでの (6,4,1) セルから (10,6,1) セルとし、1 価の陽イオン数として 80 個となる基本格子を採用した。

陽イオン混合系として、Na 型スメクタイトに Ca イオンを含んだ地下水が作用する場合を想定し、Na-Ca 混合系を扱った。本研究では組成は、両端成分組成に加えて、原子数比は Na : 2Ca = 3:1, 1:1, および 1:3 について検討した。すなわち陽イオン個数は次のとおりとなる。

	Na	3:1	1:1	1:3	Ca
Na 個数	80	60	40	20	0
Ca 個数	0	10	20	30	40

また水和数は、1 層、2 層、および 3 層水和に対応するものとして、 $n = 2, 2.5, 5$, および 7.5 についておこなった。

溶液や固溶体についての原子レベルでの混ざり方を議論するためには、混合過剰自由エネルギーで議論することが適切である。一方、分子動力学法では、エントロピーの導出は困難ないし不可能である。従って、ここでは混合エンタルピーに関する議論を行う（固溶体では原子の入る席が規定されており、その配置のエントロピーを相互作用ポテンシャルから議論することが可能であるが、ここでは層間水溶液であるので席が規定できない）。混合過剰エンタルピー ΔH_{mix} は、



の反応のエンタルピー変化として与えられる。

$$\Delta H^{mix} = H\left(\text{Na}_x, \frac{1}{2}\text{Ca}_{1-x} - \text{beidelite}\right) - \left[xH(\text{Na} - \text{beidelite}) + (1-x)H(\text{Ca} - \text{beidelite})\right]$$

ここで、エンタルピー H は、酸素の個数を 1 とする化学式で与えられている。上の反応式に対しては 12 倍する必要がある。

各組成でのエンタルピーと中間組成の混合過剰エンタルピーを表 2.8 に示す。

混合過剰エンタルピー（表 2.8 と図 2.34）の絶対値は大きくはなく、2, 3 層水和ではわずかに負の値を示している。これら 2 つの端成分がわずかに混ざりやすい傾向にあることを示している。

1 層、2 層、および 3 層膨潤状態における層間水と陽イオンの自己拡散係数を表 2.9 に示す。

H_2O の拡散係数については、全体としての近似として、端成分の按分比例したものとして扱って良いように思える。陽イオンについては、いずれも 1 分子層水和状態である $n = 2$ と $n = 2.5$ において、Na の自己拡散係数は端成分のものに比べ、 $n = 2.5$ では中間成分で 2 倍に大きくなっている（表 2.9 と図 2.35）。一方 Ca の自己拡散係数もやや大きくなっている。溶液化学において、このような現象は知られており、Schemula 効果と呼ばれている。組成・系などについて系統的でより大規模な計算をおこない、このような非線形の挙動を理解し、データ取得する必要がある。

表 2.8: エンタルピーと混合過剰エンタルピー

$n(\text{H}_2\text{O})$	$(\text{Na}_x, (1/2)\text{Ca}_{1-x})_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]-n\text{H}_2\text{O}$						
	n	kJ/mol	$x = 1.0$	0.75	0.5	0.25	0.0
0.0	H		-2183.2116	-2186.6471	-2188.2152	-2189.7094	-2191.2707
	ΔH_{mix}		—	-1.4207	-0.9741	-0.4535	—
2.0	H		-2355.3870	-2357.4355	-2359.4208	-2361.5242	-2363.5020
	ΔH_{mix}		—	-0.0198	-0.0237	-0.0510	—
2.5	H		-2398.5414	-2400.5145	-2402.4742	-2404.5513	-2406.5295
	ΔH_{mix}		—	0.0240	0.0613	-0.0188	—
5.0	H		-2611.8153	-2614.1575	-2616.5112	-2618.8607	-2621.1368
	ΔH_{mix}		—	-0.0118	-0.0352	-0.0543	—
7.5	H		-2825.0041	-2827.3097	-2829.6441	-2831.9580	-2834.2726
	ΔH_{mix}		—	0.0115	-0.0058	-0.0025	—

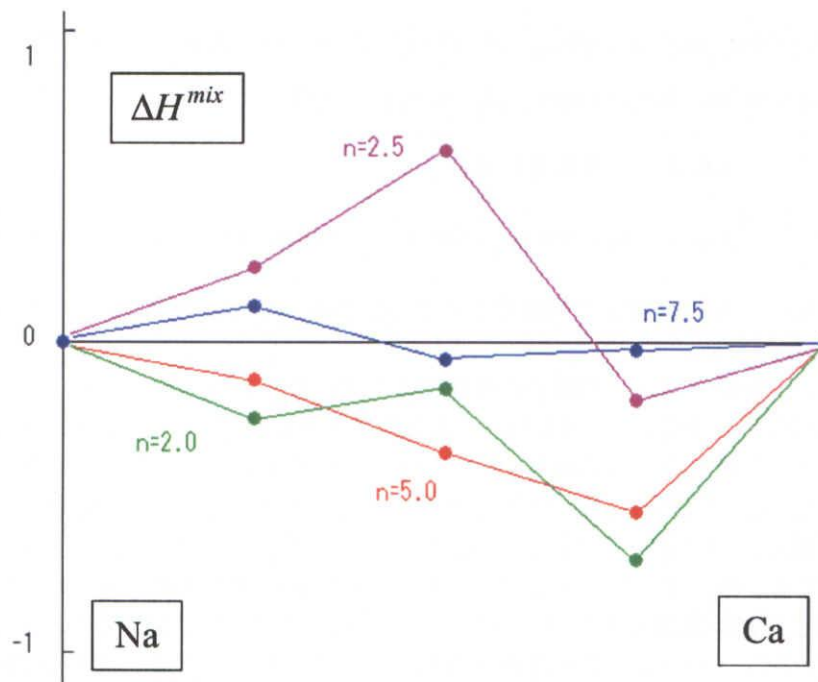


図 2.34: Na 系と Ca 系のバイデライトの混合過剰エンタルピー。

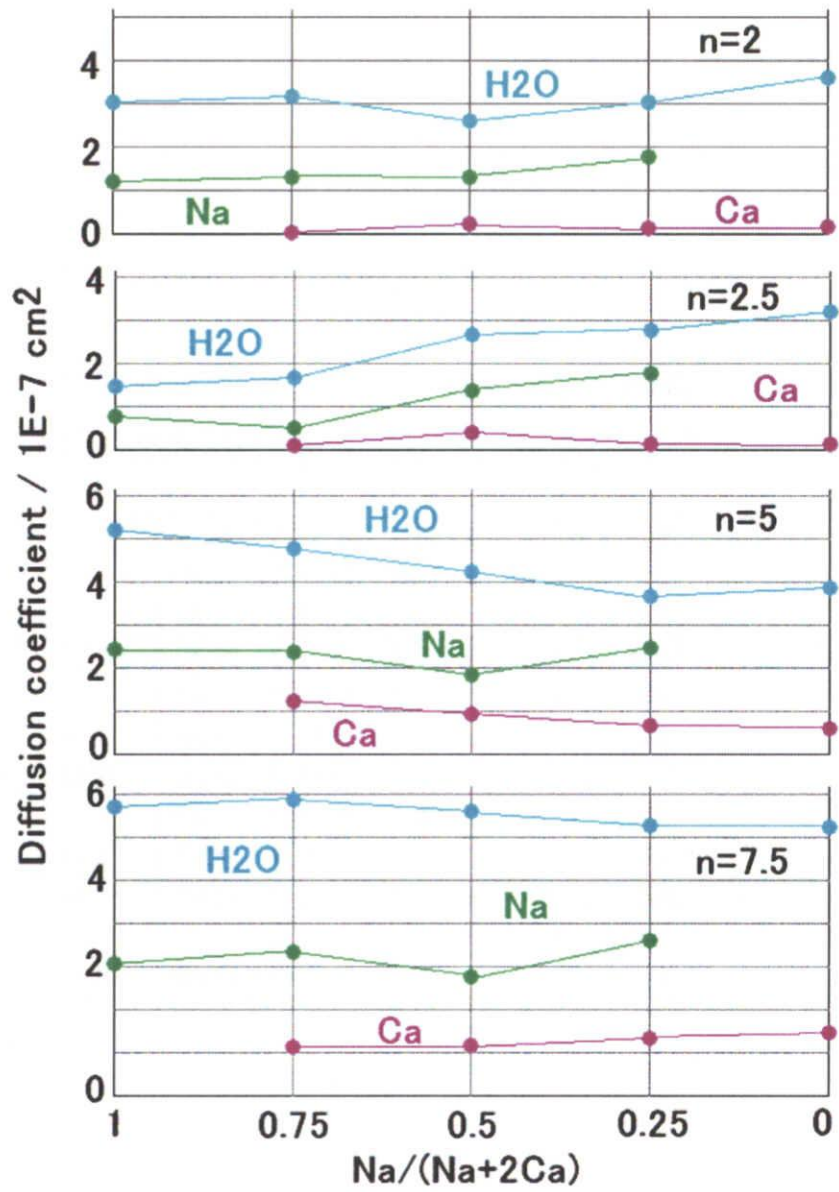


図 2.35: Na-Ca 型バイデライトにおける陽イオン (Na と Ca) と H₂O 分子の層に平行な方向の拡散係数の組成依存性。

表 2.9: 層間水と陽イオンの自己拡散係数 cm^2/s

$n(\text{H}_2\text{O})$		$(\text{Na}_x, (1/2)\text{Ca}_{1-x})_{1/3}\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{11/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_{10}]-n\text{H}_2\text{O}$				
		$x = 1.0$	0.75	0.5	0.25	0.0
2.0	H ₂ O	30.5E-7	35.4E-7	40.9E-7	29.2E-7	30.0E-7
	Na	12.0E-7	14.7E-7	24.5E-7	24.2E-7	—
	Ca	—	0.2E-7	4.2E-7	3.2E-7	4.0E-7
2.5	H ₂ O	14.8E-7	16.8E-7	26.7E-7	27.7E-7	32.1E-7
	Na	7.5E-7	4.9E-7	13.6E-7	17.6E-7	—
	Ca	—	1.0E-7	4.1E-7	1.2E-7	1.3E-7
5.0	H ₂ O	52.0E-7	47.8E-7	42.4E-7	36.8E-7	38.6E-7
	Na	24.2E-7	23.8E-7	18.5E-7	24.6E-7	—
	Ca	—	12.2E-7	9.2E-7	6.6E-7	6.1E-7
7.5	H ₂ O	66.9E-7	68.6E-7	65.9E-7	62.6E-7	62.3E-7
	Na	30.8E-7	33.4E-7	27.8E-7	36.126	—
	Ca	—	11.3E-7	11.8E-7	13.4E-7	14.7E-1

2.4 粘土分子端面近傍の挙動：飽和系と不飽和系

端面を持つ粘土分子-水-気体系（不飽和系）および粘土分子-水系（飽和系）の分子動力学シミュレーションを行い、端面近傍における陽イオンや H_2O 分子の構造と動的挙動を検討した。粘土分子の水和は2層膨潤状態とし、不飽和系は高湿度環境下、飽和系は冠水した圧密状態を想定した。用いた系は次の2種のものである。

1) 端面を持つ粘土分子3枚+3000 H_2O 分子+150Ar：不飽和系 図 2.36(a)

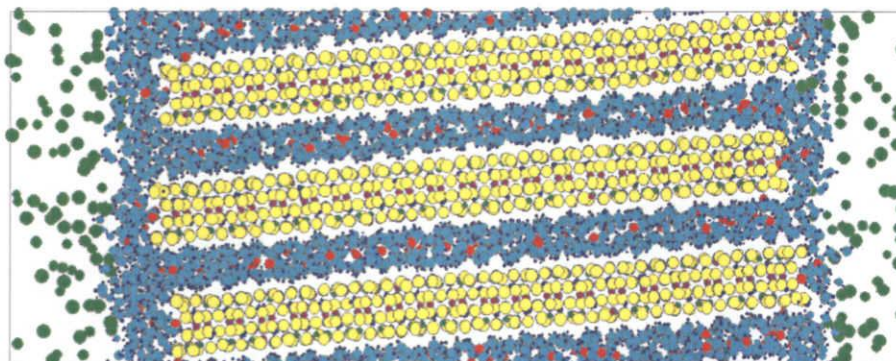
原子数 18858 乾燥密度 1.13 g/cm^3

2) 端面を持つ粘土分子3枚+3000 H_2O 分子：飽和・圧密系 図 2.36(b)

原子数 18708 乾燥密度 1.45 g/cm^3

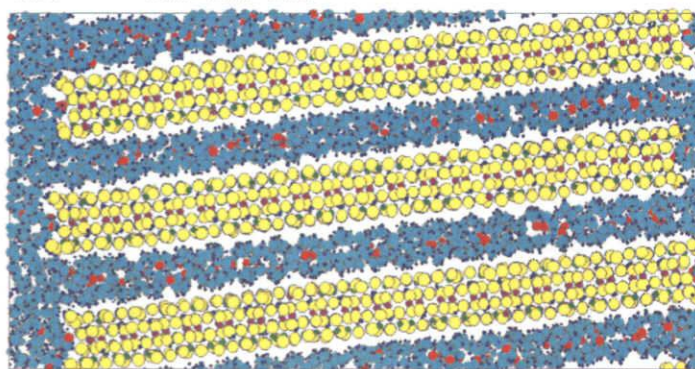
現在、この2種のモデル系を用いて、層間領域、層間-外部水境界、端面特異吸着（と考えられる）サイト、端面近傍外部薄膜水（不飽和）、端面近傍外部間隙水（飽和）などの各領域について、陽イオンと H_2O 分子の構造と動的挙動を検討中である。これを実行するための重要な問題は、これらの領域をどのようにして区画するかということであり、そのうえで、これまで用いてきた粘土分子表面-外部水系の表面からの距離に対する局所自己拡散係数と局所粘性係数の導出手法を援用して、局所物性の導出を行う。

```
Beidellite-edges +H2O molecules +Ar, Natom=(3236+3000)*3+150  
T= 293K D/g/cm3 Cell 41.361 125.205 48.928  
P= 0.10MPa 1.5202 90.000 90.000 90.000
```



(a) 不飽和系

```
Na-Beidellite-edges +H2O molecules, Natom=(3236+3000)*3  
T= 293K D/g/cm3 Cell 41.381 96.814 49.509  
P= 0.10MPa 1.9043 90.000 90.000 90.000
```



(b) 飽和・圧密系

図 2.36: 端面を持つ系

2.5 温湿度制御その場 X 線回折実験

本報告書で示した計算結果との比較のため、温湿度制御その場 X 線回折実験による、70°C における Li 型、Na 型、K 型、Cs 型、Mg 型、Ca 型、Sr 型、Ba 型、および La 型クニピア F の X 線回折パターンと、Na 型、Ca 型、Cs 型についての水上気圧に対する底面間隔と (001) 回折ピークの半値幅を示す。

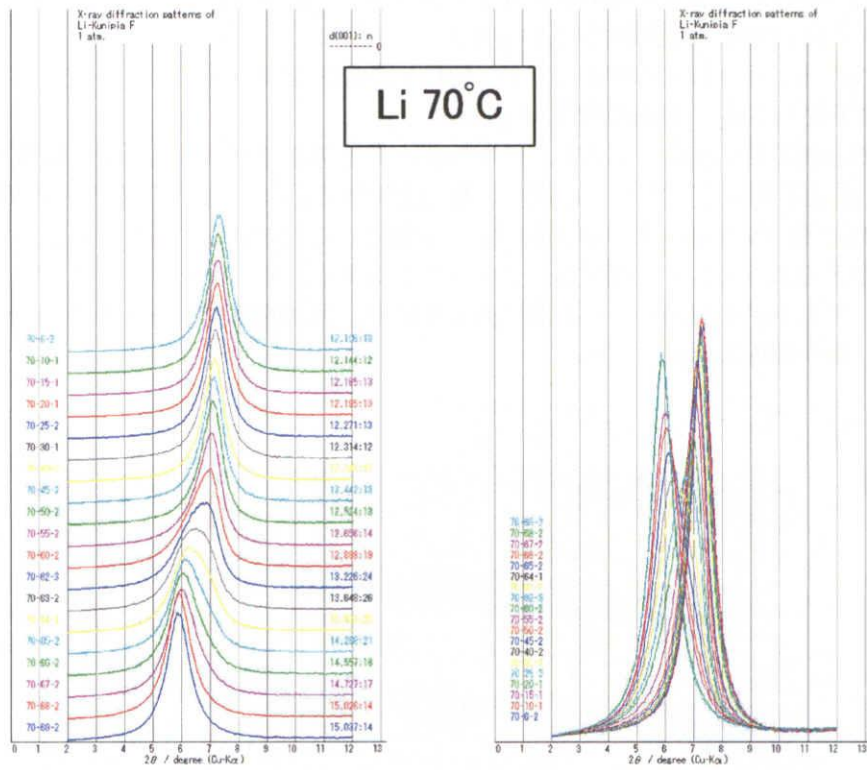


図 2.37: 環境その場 X 線回折法観察による Li バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

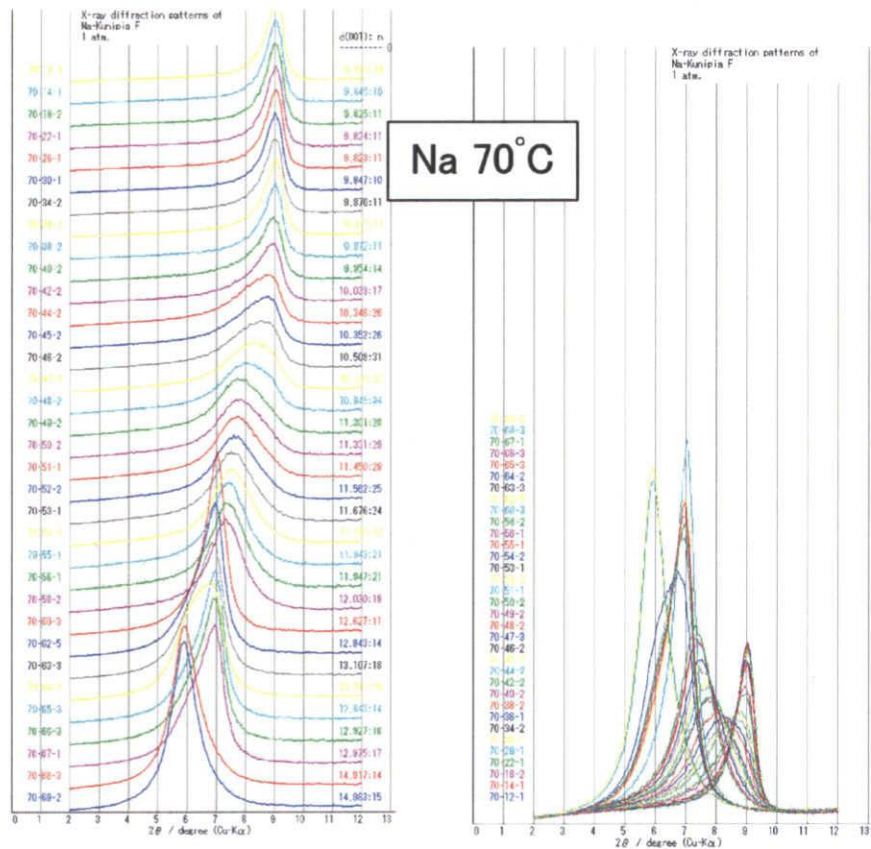


図 2.38: 環境その場 X 線回折法観察による Na バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

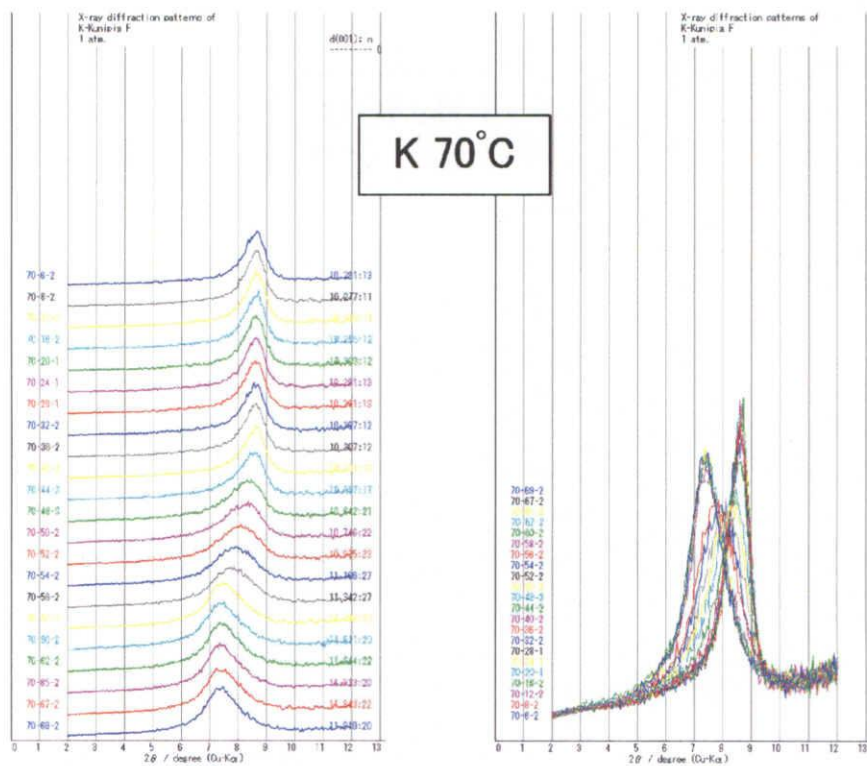


図 2.39: 環境その場 X 線回折法観察による K バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

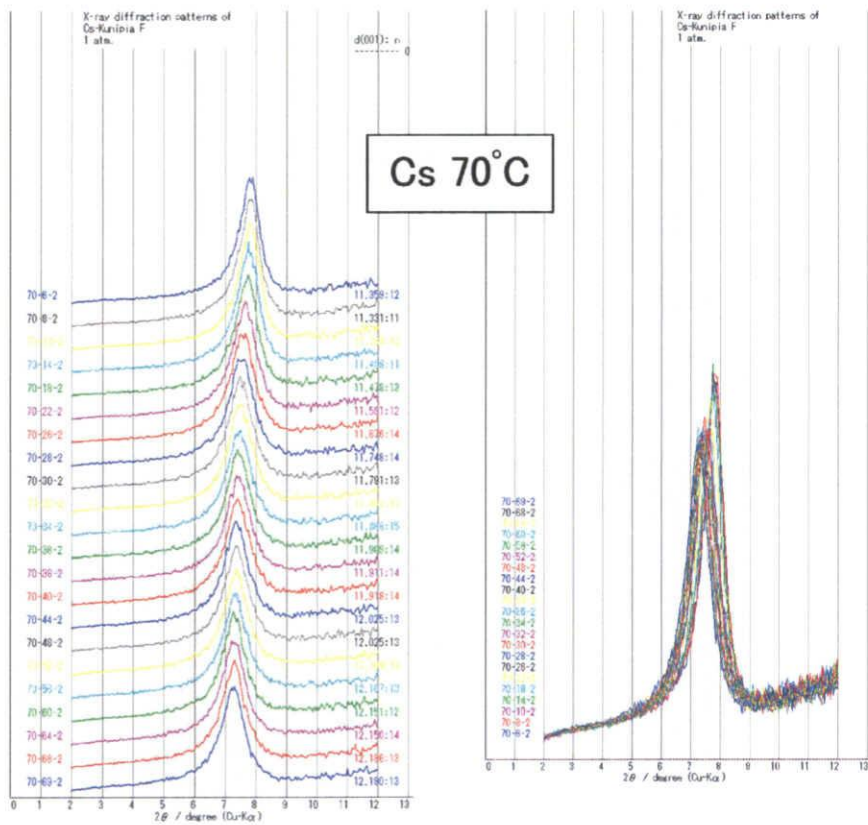


図 2.40: 環境その場 X 線回折法観察による Cs バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

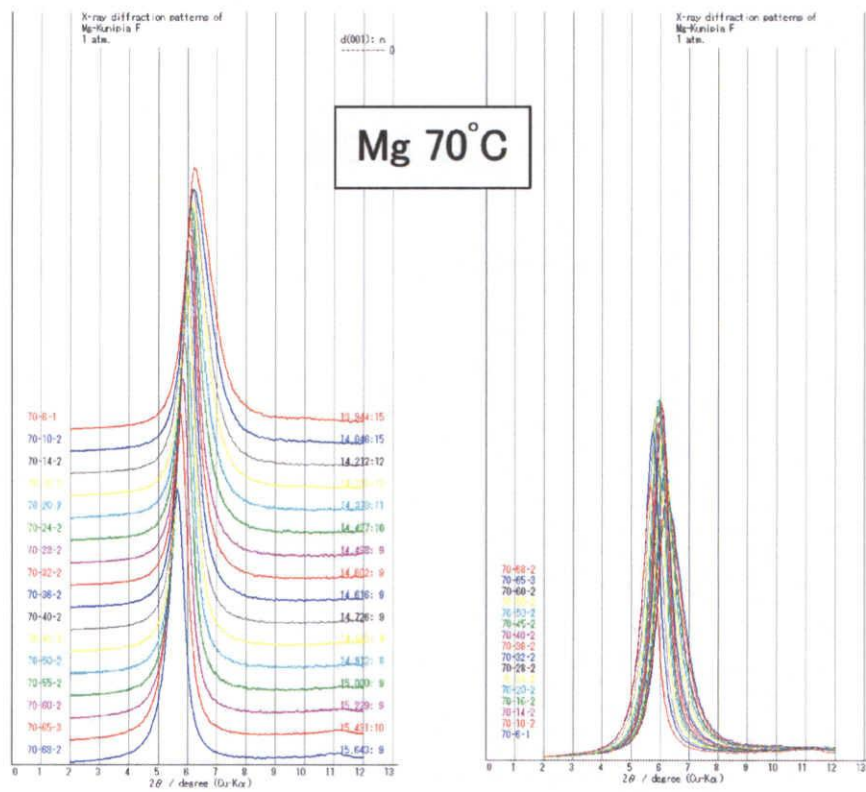


図 2.41: 環境その場 X 線回折法観察による Mg バイドライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

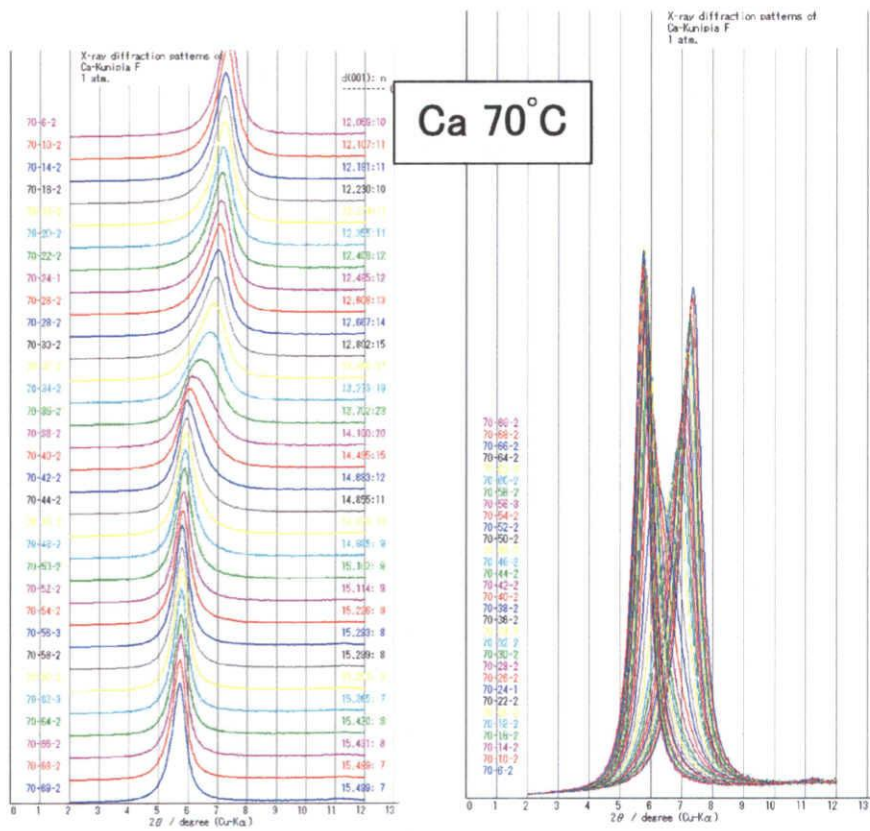


図 2.42: 環境その場 X 線回折法観察による Ca バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

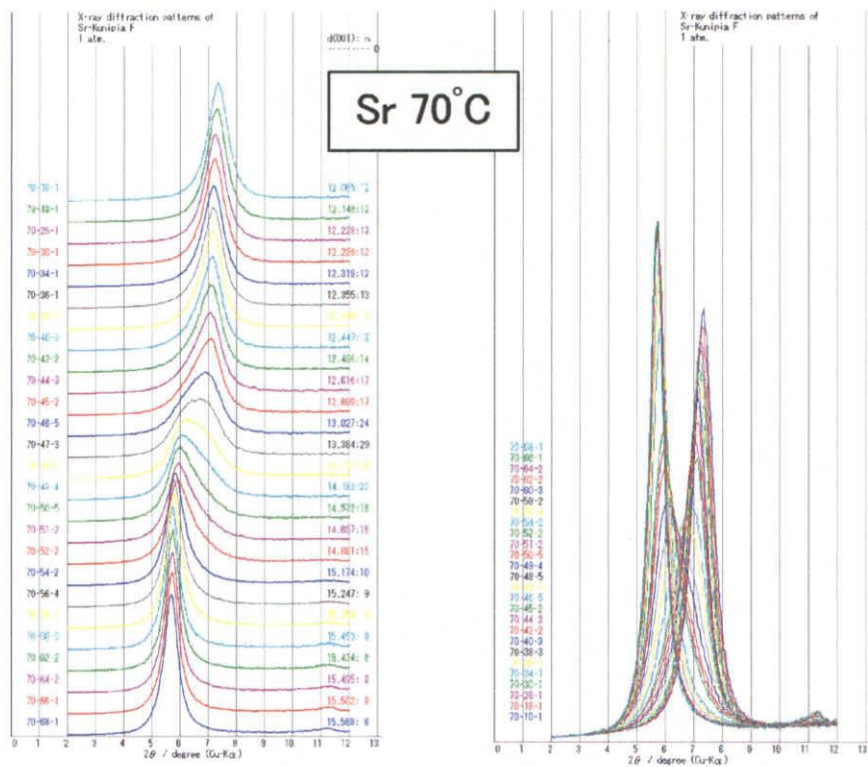


図 2.43: 環境その場 X 線回折法観察による Sr バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

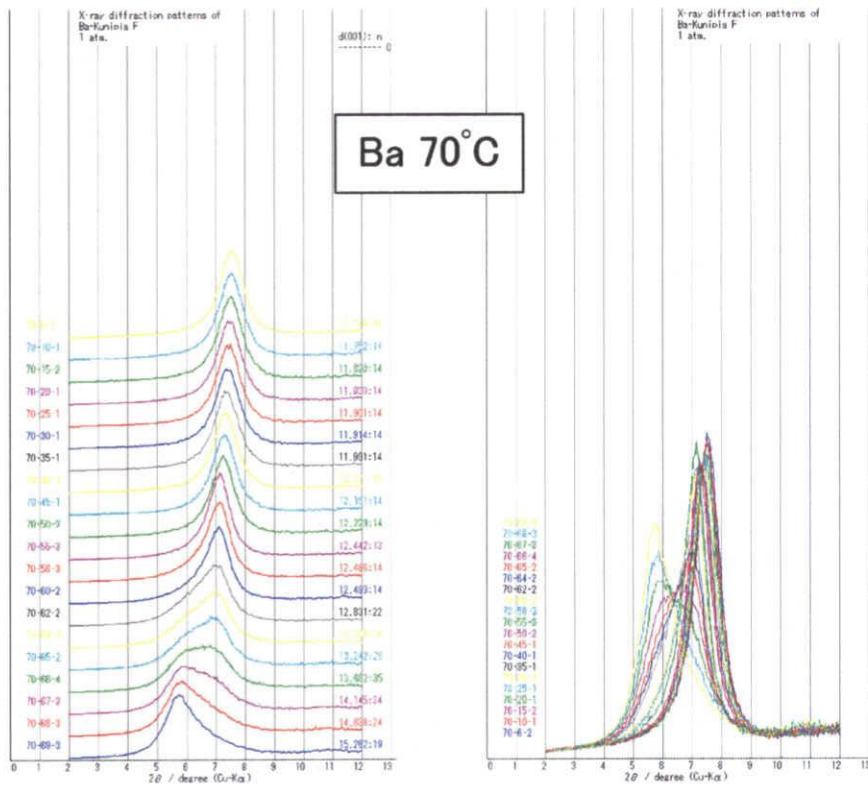


図 2.44: 環境その場 X 線回折法観察による Ba バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

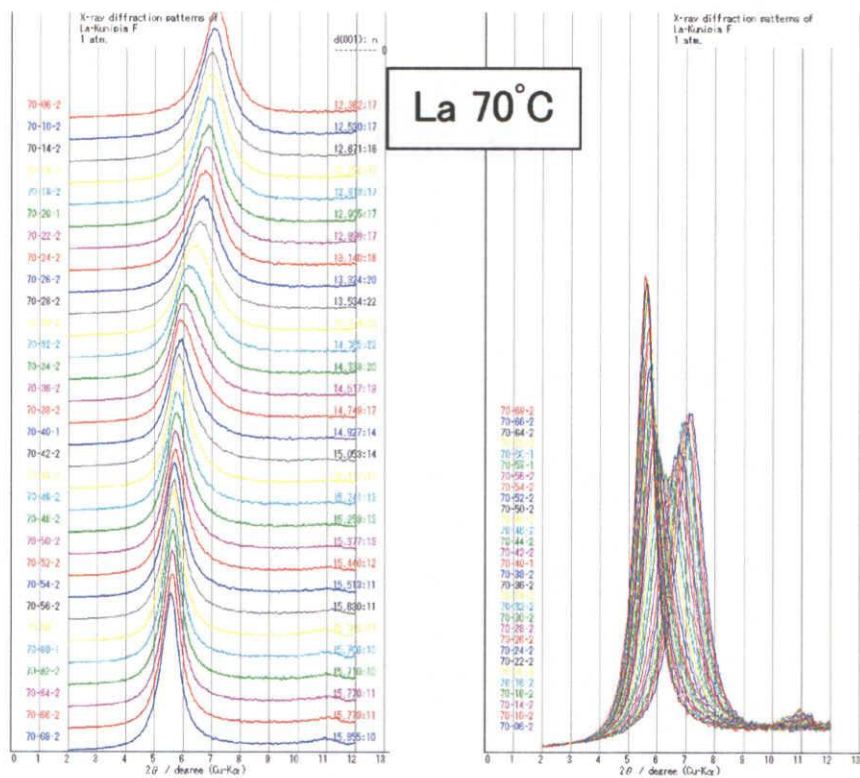


図 2.45: 環境その場 X 線回折法観察による La バイデライトの 70°C における各水蒸気圧での回折パターン

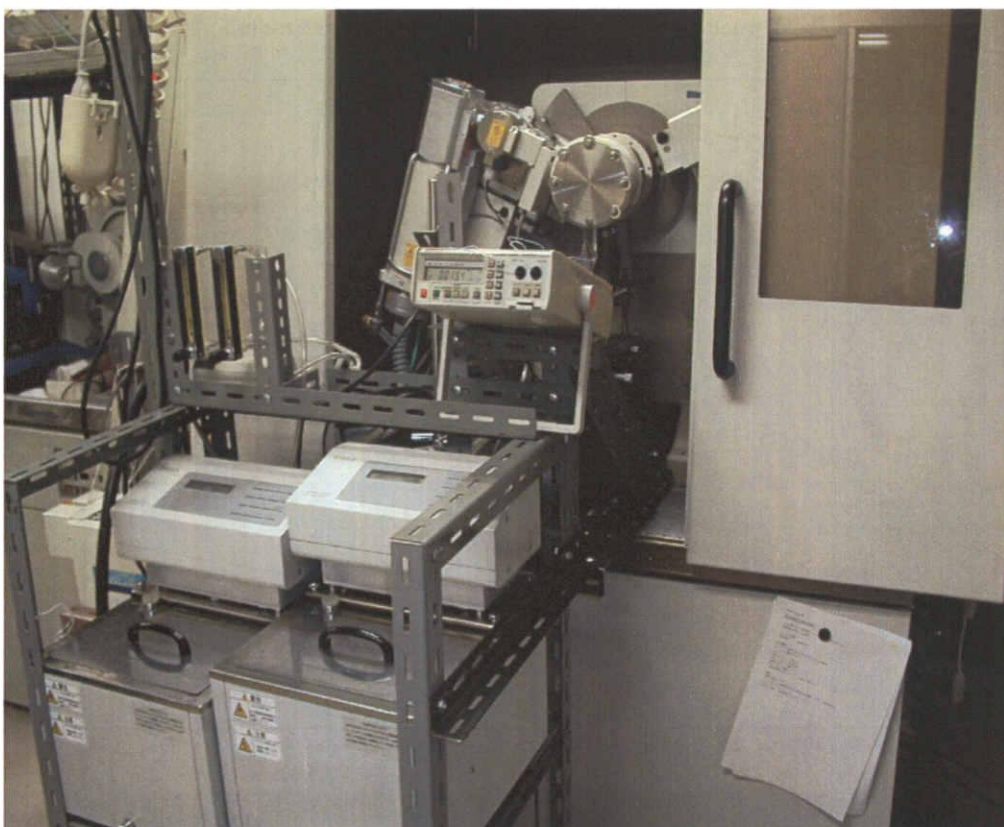


図 2.46: 環境その場 X 線回折装置の写真

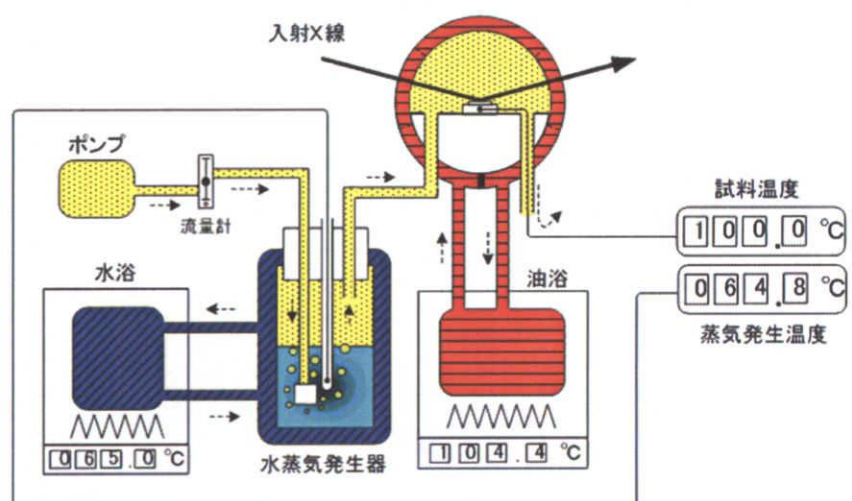


図 2.47: 環境制御システムの模式図

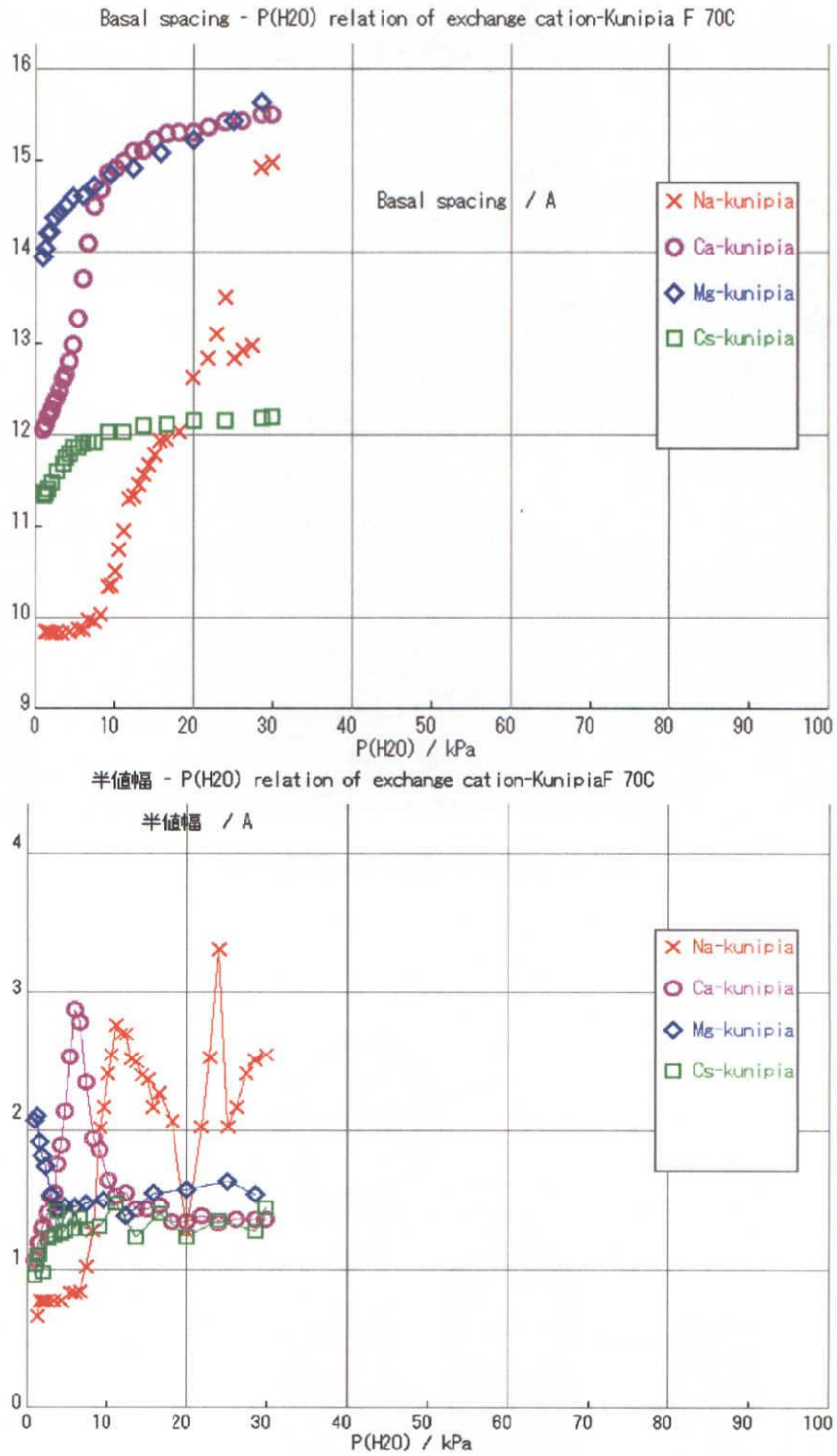


図 2.48: 70°Cにおける、Na、Ca、Mg、およびCs型バイデライトの、水蒸気圧に対する底面間隔の変化(上)と、回折ピークの半値幅の変化(下)

3 連続体力学の基礎

物体の変形・運動も本章で扱う範囲においては、Newton 力学と Newton 力学に基礎を置く熱力学の法則に従う。すなわち、

- 1) 質量保存則
- 2) 運動量保存則 (Newton の第二法則)
- 3) 角運動量保存則
- 4) エネルギー保存則 (熱力学の第一法則)
- 5) エントロピー増大則 (熱力学の第二法則)

が成立する。この章では、Newton 力学に基づく連続体力学の基礎について述べる。

3.1 Newton 力学

Newton 力学はつぎの3法則から構成される：

- 1) 第一法則 (慣性則)
- 2) 第二法則 (運動量保存則)
- 3) 第三法則 (作用・反作用則)

第一法則では慣性座標系が定義される。いま、同一の物質点の位置ベクトルが2つの座標系で (x, t) および (x^*, t^*) で与えられているとする。両座標系は、Galileo 変換

$$x^* = x + Vt, \quad t^* = t + a \quad (3.1)$$

の下で、等価な慣性座標系(inertia systems)となっている (Galileo の相対性原理)。ここで、 V は両座標系の相対速度を表す定数ベクトルであり、 a も定数である。

物体の質量を m 、速度を v とすると、運動量は mv で与えられる。第二法則 (運動量保存則) は、この慣性座標系において運動量保存則

$$f = \frac{d(mv)}{dt} = m \frac{dv}{dt} \quad (3.2)$$

が成立するとしている。ここで、 f は作用力である。また、質量は保存されるとしている。

式(3.1)は、実は第二法則(3.2)が両座標系 (x, t) , (x^*, t^*) で成立する条件を与えている。すなわち、

$$v^* = \frac{dx^*}{dt^*} = \frac{dx}{dt} + V = v + V$$

であり、これは質量保存則 $m^* = m$ の下で、慣性座標系同士では

$$f^* = m^* \frac{dv^*}{dt^*} = m \frac{dv}{dt} = f \quad (3.3)$$

が成立することを意味している。ただし、力は変わらないとする ($f = f^*$)。

第三法則 (作用・反作用則) は2体問題に対する作用力を定めており、連続体力学でも接触作用力として外力を導入する際に適用されるが、この本では言及しない。

注 3.1: 慣性座標系と相対性原理

慣性則 (第一法則) は、Galileo の相対性原理の下で一定の相対速度 V で相対運動をしている2座標系が同等の慣性座標系となっている条件を与えており、この条件下で両座標系で同じく運動量保存則 (第二法則) が成立することを保証している。したがって、両座標系が一般的な運動をしている場合に、等しく運動量保存則が成立する訳で

はない。事実、回転運動を含めて加速度運動をしている座標系上では遠心力や Coriolis 力が働いている。ただし、これらの力は（静止した）特定の座標系から見た場合に観察される相対的な運動に付随した力である。一般的な座標変換と変換不変量に関しては 3.2.2 項で詳細を述べるが、これは観測者がどの立場で物質応答を記述するかという構成則の基本原則に関連している（3.7 節）。

Galileo 変換 (3.1) における座標間の相対速度 V が光速 c に近づくと、時間の不変性が崩れ、物体の運動場は Lorentz 変換に基づく Einstein の特殊相対性原理に拡張される。この場合、Maxwell の電磁場方程式が普遍的な保存場を与え、Newton の運動量保存則は修正される。■

3.2 変形する物体の運動

変形する物体の運動を考える場合、物体を構成する分子や原子の離散的な粒子運動を直接的に取り扱うことは、その膨大な数のために不可能である。このため、物体を実数空間に写像して、その像に Newton 力学を適用して変形と運動を考える。その理論を「連続体力学」(Continuum Mechanics) と呼ぶ。「連続体」とは実数の連続性に由来する。なお、特に断らない限り、以下では添字の総和規約を用いる（補遺 A 参照）。

3.2.1 物体の運動と形態

物体 (material body) \mathcal{B} を n 次元実数空間 \mathbb{R}^n に写した像 $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ を形態(configuration) と名付ける^b。いま、時刻 $t = t_0$ における形態 Ω_0 を基準形態(reference configuration) に選び、時刻 t における現在形態(current configuration) Ω に関する変形と運動を考えることにする（図 3.1）。

基準形態内の点 $X \in \Omega_0$ が対応する現在形態内の点 $x \in \Omega$ に移動したとすると、その運動は

$$x = x(X; t) \quad (3.4)$$

の軌跡で表され、特定の粒子点 X に着目した時の時間変化 $x(X; t)$ が跡線 (trajectory: 流体の場合は流跡線) を与える。この粒子点の速度 v は

$$v(X; t) = \frac{dx}{dt}(X; t) \quad (3.5)$$

となる。 $x(X; t)$ は粒子点 X と時間 t の関数であるが、 X は時間非依存であるので、速度 v は式 (3.5) の形でしか書けないことに注意する。ところで、跡線は他の跡線と交わることがないので、式 (3.4)

^b連続体力学の教科書（例えば、Leigh, 1968 参照）では、物体 \mathcal{B} における全ての物質点 X を実数空間内の点 z に写す連続かつ逆像が存在する写像を形態 (configuration) と定義している。物体の運動を考えるのであるから、形態は物質点 X と時間 t の関数である。時刻 t_0 における形態を基準形態 κ とし、 X に対応する実数空間内の点 X とすると、

$$X = \kappa(X), \quad X = \kappa^{-1}(X)$$

である (κ^{-1} は κ の逆像)。時刻 t における形態を現在形態 χ とし、 X に対応する実数空間内の点 x とすると、

$$x = \chi(X, t), \quad X = \chi^{-1}(x, t)$$

である。合成写像 $\chi_\kappa = \chi \circ \kappa^{-1}$ は

$$x = \chi(\kappa^{-1}(X), t) = \chi_\kappa = \chi \circ \kappa^{-1}(X, t) = \chi_\kappa(X, t)$$

であり、基準形態における位置ベクトル X と現在形態における位置ベクトル x との対応を与える。なお、このような、公式的な手続きは厄介であるので、この本では本文中の議論に簡略化して扱っている。

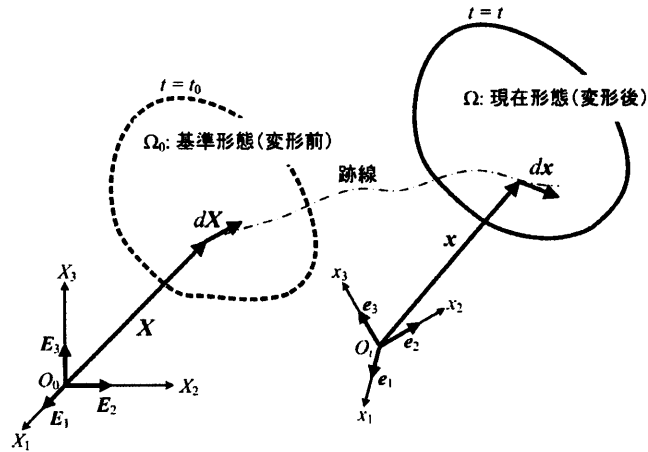


図 3.1: 物体の変形

の逆関係

$$X = X(x; t) \tag{3.6}$$

が存在する。したがって、速度 $v(X; t)$ は x の関数として

$$v(X(x; t); t) = v(x; t). \tag{3.7}$$

と書くことが出来る。

これを一般化し、関数 ϕ を $(X; t)$ の関数として表現する場合を Lagrange 記述、 $(x; t)$ の関数として表現する場合を Euler 記述と呼ぶ。どちらの記述を選ぶかは任意であるが、一般に、固体では Lagrange 記述、流体では Euler 記述が用いられる。これは、固体では表面にラベルを付けて粒子点 X を特定し、その時間変化を追いかけるのが容易であるので Lagrange 記述が適するのに対して、流体では一般に変形後の現在の位置 x でしか各々の粒子の速度 v や圧力 p を計ることができず、必然的に Euler 記述にならざるを得ないという事情による（流体では x に対応する物質点 X を知ることは相当に困難である）。

基準形態 Ω_0 を記述するために導入する座標系（基底ベクトル $\{E_\alpha\}$ ）と現在形態のための座標系（基底ベクトル $\{e_i\}$ ）は、図 3.1 に示したように、一般には異なっても構わない：

$$X = X_\alpha E_\alpha, \quad x = x_i e_i. \tag{3.8}$$

ただし、ここでは直角直交座標系 $\{E_\alpha\}$, $\{e_i\}$ を用いていることに注意されたい（注 3.4 参照）。更に、以下では簡単のために、特に断らない限り、両形態で同一の直角直交座標系 $\{E_i\} = \{e_i\}$ を導入する。この場合、基底として $\{e_i\}$ を使用する。したがって、位置ベクトル X, x は、それぞれ、

$$X = X_i e_i, \quad x = x_i e_i$$

と書ける。

Lagrange 記述による関数 $\phi(X; t)$ の時間微分 $\dot{\phi}$ は、 X が時間非依存であるので

$$\dot{\phi}(X; t) = \frac{d\phi}{dt} \tag{3.9}$$

と書かれる。これを関数 $\phi(X; t)$ の物質微分 (material derivative) と呼ぶ。これに対して、Euler 記述による関数 $\phi(x; t)$ の全微分 $d\phi(x; t)$ が

$$d\phi(x; t) = \frac{\partial \phi}{\partial t} dt + \frac{\partial \phi}{\partial x_i} dx_i,$$

であり、 $v_i = dx_i/dt$ であることから、

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\partial \phi}{\partial t} + v_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} = \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \phi. \quad (3.10)$$

という関係になる。ここで、記号 ∇ は

$$\nabla = \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$$

を意味する^c。式 (3.10) の右辺第 2 項は移流項 (convective term) と呼ばれる。

速度 \mathbf{v} についても Lagrange 記述および Euler 記述のいずれかを採用することができる。したがって、加速度 \mathbf{a} は

$$\mathbf{a}(X; t) = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \mathbf{a}(x; t) \quad (3.11)$$

と表される。成分表示では

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (3.12)$$

である。

注 3.2: ベクトル関数とテンソル関数の微分

ベクトル関数 $\mathbf{u} = u_i \mathbf{e}_i$ および 2 階テンソル関数 $\mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$ を考える。その勾配 $\text{grad } \mathbf{u}$, $\text{grad } \mathbf{T}$ はつぎの 2 種類の形式を取り得ることが判る:

$$\text{grad } \mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u} \otimes \nabla = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \\ \nabla \otimes \mathbf{u} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_i, \end{cases} \quad \text{grad } \mathbf{T} = \begin{cases} \mathbf{T} \otimes \nabla = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_k} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_k, \\ \nabla \otimes \mathbf{T} = \frac{\partial T_{jk}}{\partial x_i} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_k. \end{cases}$$

前者を右形、後者を左形と呼ぶ。発散 $\text{div } \mathbf{u}$, $\text{div } \mathbf{T}$ と回転 $\text{rot } \mathbf{u}$, $\text{rot } \mathbf{T}$ の右形・左形は、各々、

$$\text{div } \mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u} \cdot \nabla = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}, \\ \nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}, \end{cases} \quad \text{div } \mathbf{T} = \begin{cases} \mathbf{T} \cdot \nabla = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \mathbf{e}_i, \\ \nabla \cdot \mathbf{T} = \frac{\partial T_{ji}}{\partial x_i} \mathbf{e}_i, \end{cases}$$

^c勾配 ∇ は、現在形態の座標系 $\{\mathbf{e}_i\}$ に関して微分をとる場合に上記のように用いるが、これを明示的に示す場合は、

$$\text{grad} = \nabla_x = \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial x_i}$$

と書く。また、基準形態の座標系 $\{\mathbf{E}_\alpha\}$ に関して微分をとる場合にはつぎのように書く:

$$\text{Grad} = \nabla_X = \mathbf{E}_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\alpha}$$

$$\text{rot } \mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u} \wedge \nabla = e_{ijk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_k, \\ \nabla \wedge \mathbf{u} = e_{jik} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_k, \end{cases} \quad \text{rot } \mathbf{T} = \begin{cases} \mathbf{T} \wedge \nabla = e_{jkl} \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \\ \nabla \wedge \mathbf{T} = e_{ikl} \frac{\partial T_{lj}}{\partial x_k} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \end{cases}$$

となる。この本では基本的に右形を採用し、混乱の無い限り勾配・発散・回転の右形・左形を区別せずに、象徴的に

$$\begin{aligned} \text{grad } \mathbf{u} &= \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, & \text{grad } \mathbf{T} &= \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_k} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_k, \\ \text{div } \mathbf{u} &= \frac{\partial u_i}{\partial x_i}, & \text{div } \mathbf{T} &= \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} \mathbf{e}_i, \\ \text{rot } \mathbf{u} &= e_{ijk} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathbf{e}_k, & \text{rot } \mathbf{T} &= e_{jkl} \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_l} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \end{aligned}$$

と書く。なお、2階テンソル関数 $\mathbf{T} = T_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$ の右形発散が上記のように書かれると、発散定理は

$$\int_G \text{div } \mathbf{T} \, dv = \int_G \nabla \cdot \mathbf{T} \, dv = \int_{\partial G} \mathbf{T} n \, ds$$

与えられる。また、 \mathbf{u} , \mathbf{T} が基準形態の関数として $\mathbf{u} = u_\alpha(\mathbf{X}) \mathbf{E}_\alpha$, $\mathbf{T} = T_{\alpha\beta}(\mathbf{X}) \mathbf{E}_\alpha \otimes \mathbf{E}_\beta$ と書かれるときは、

$$\begin{aligned} \text{Grad } \mathbf{u} &= \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} \mathbf{E}_\alpha \otimes \mathbf{E}_\beta, & \text{Grad } \mathbf{T} &= \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial X_\gamma} \mathbf{E}_\alpha \otimes \mathbf{E}_\beta \otimes \mathbf{E}_\gamma, \\ \text{Div } \mathbf{u} &= \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\alpha}, & \text{Div } \mathbf{T} &= \frac{\partial T_{\alpha\beta}}{\partial X_\beta} \mathbf{E}_\alpha, \\ \text{Rot } \mathbf{u} &= e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial u_\alpha}{\partial X_\beta} \mathbf{E}_\gamma, & \text{Rot } \mathbf{T} &= e_{\beta\gamma\delta} \frac{\partial T_{\alpha\gamma}}{\partial X_\delta} \mathbf{E}_\alpha \otimes \mathbf{E}_\beta \end{aligned}$$

である。■

3.2.2 座標系の変換と変換不変量 *

現在形態内の2点 \mathbf{x} , \mathbf{x}_0 を結ぶベクトル $\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ の長さ $|\mathbf{u}| = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u})^{1/2}$ は、異なった座標系から見ても同じである。これを、ベクトル \mathbf{u} が変換不変(frame indifference)であるという。変換不変性は、ひずみと応力を結ぶ構成式を導入する場合に、極めて重要な概念である(3.7節を参照)。

2点ベクトル $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ が変換不変ベクトルであることは、以下によって示すことができる。いま、現在形態に導入された座標系 $\{\mathbf{e}_i\}$ (座標系1と呼ぶ)と、別の座標系 $\{\mathbf{e}_i^*\}$ (座標系2と呼ぶ)を考える(図3.2)。座標系1から見た2点ベクトル $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ と時間 t は、座標系2から見たときに、それぞれ、 $\mathbf{x}^* - \mathbf{x}_0^*$, t^* と書けるとすると、Newton力学系では両者は

$$\mathbf{x}^* - \mathbf{x}_0^* = \mathbf{Q}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \tag{3.13}$$

$$t^* = t - a \tag{3.14}$$

と関係付けられる。ここで、 $\mathbf{Q} = Q_{ij} \mathbf{e}_i^* \otimes \mathbf{e}_j$ は座標変換テンソル

$$\mathbf{e}_i^* = \mathbf{Q} \mathbf{e}_i \tag{3.15}$$

であり、正規直交性を有する：

$$\mathbf{Q}\mathbf{Q}^T = \mathbf{I}^*, \quad \mathbf{Q}^T\mathbf{Q} = \mathbf{I} \quad (3.16)$$

(\mathbf{I} は座標系 1 における単位テンソル、 \mathbf{I}^* は座標系 2 における単位テンソルである)。また、式 (3.14) における a は定数である。ベクトル $x - x_0$ の長さが座標変換によって不変であることは、式 (3.13), (3.16) から

$$|x^* - x_0^*|^2 = (x - x_0) \cdot \mathbf{Q}^T\mathbf{Q}(x - x_0) = |x - x_0|^2 \quad (3.17)$$

であるので、直ぐに理解できる。

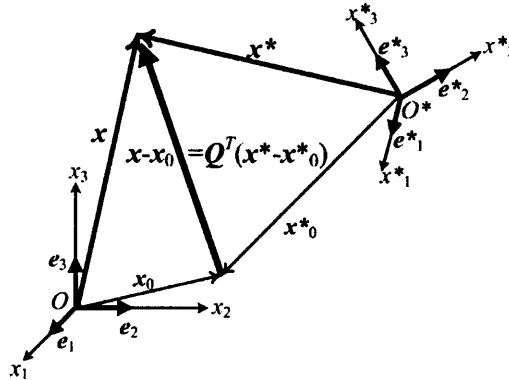


図 3.2: 座標系の変換と変換不変ベクトル

一般に、変換不変スカラー関数 (frame-indifferent scalar function) f は

$$f^*(x^*) = f(x) \quad (3.18)$$

と定義される。変換不変ベクトル関数 (frame-indifferent vector function) u は、前述のように

$$u^*(x^*) = \mathbf{Q}u(x), \quad u(x) = \mathbf{Q}^T u^*(x^*) \quad (3.19)$$

である。

2階テンソル関数 T が変換不変 (frame-indifferent second-order tensor function) であるとは、変換不変ベクトル関数 u を T によって写像したベクトル関数 v が変換不変である場合をいう。すなわち、

$$v = T u, \quad v^* = T^* u^*$$

であるとして、座標変換 $u^* = \mathbf{Q}u$ の下で $v^* = \mathbf{Q}v$ であれば、 T は変換不変である。いま、

$$v^* = \mathbf{Q}^* v = T^* u^* = T^* \mathbf{Q}u \quad \Rightarrow \quad v = \mathbf{Q}^T T^* \mathbf{Q}u$$

と計算されるので、変換不変 2階テンソル関数 T は

$$T = \mathbf{Q}^T T^* \mathbf{Q}, \quad T^* = \mathbf{Q}T\mathbf{Q}^T \quad (3.20)$$

であればよい。

Newton 力学における荷重ベクトル f が変換不変であることは、基本的仮説である：

$$f^* = Qf. \quad (3.21)$$

位置ベクトル x の座標変換は、式 (3.13) より

$$x^* = x_0^*(t) + Q(t)(x - x_0) \quad (3.22)$$

で与えられる。 x_0 は座標系 O の原点、 $x_0^*(t)$ は座標系 O^* の原点を与えていると考えてよい。式 (3.22) の物質微分を取ることによって速度が

$$v^* = \frac{dx_0^*}{dt} + \frac{dQ}{dt}(x - x_0) + Qv = \frac{dx_0^*}{dt} + \Omega Q(x - x_0) + Qv, \quad \Omega = \frac{dQ}{dt}Q^T \quad (3.23)$$

と求まる。あるいは、これに式 (3.13) の逆関係を代入して

$$v^* = \frac{dx_0^*}{dt} + \Omega(x^* - x_0^*) + Qv \quad (3.24)$$

である。式 (3.23) あるいは式 (3.24) は、速度 v が変換不変ベクトルではないことを示している。なお、式 (3.16)₁ を微分することによって、2 階テンソル Ω は反対称であることが示される：

$$\Omega = \frac{dQ}{dt}Q^T = -Q\frac{dQ^T}{dt} = -\Omega^T. \quad (3.25)$$

加速度は、式 (3.23) あるいは式 (3.24) の物質微分によって

$$\frac{dv^*}{dt} = \frac{d^2x_0^*}{dt^2} + \frac{d\Omega}{dt}Q(x - x_0) + \Omega^2Q(x - x_0) + 2\Omega Qv + Q\frac{dv}{dt} \quad (3.26)$$

$$= \frac{d^2x_0^*}{dt^2} + 2\Omega\left(v^* - \frac{dx_0^*}{dt}\right) + \left(\frac{d\Omega}{dt} - \Omega^2\right)(x^* - x_0^*) + Q\frac{dv}{dt} \quad (3.27)$$

となる。したがって、加速度も変換不変ベクトルではない。いま、原座標系回りの回転ベクトルを

$$\omega_i = -\frac{1}{2}e_{ijk}\Omega_{kj} = \frac{1}{2}e_{ijk}\Omega_{jk} \quad (3.28)$$

と定義すると、任意のベクトル a に対して

$$\Omega a = \omega \wedge a \quad (3.29)$$

である。したがって、式 (3.26) は

$$\frac{dv^*}{dt} = \frac{d^2x_0^*}{dt^2} + \frac{d\Omega}{dt}Q(x - x_0) + \omega \wedge [\omega \wedge Q(x - x_0)] + 2\omega \wedge Qv + Q\frac{dv}{dt} \quad (3.30)$$

と書くことができる。右辺第 3 項は遠心力であり、第 4 項は Coriolis 力と呼ばれる。

3.2.3 変形勾配、ひずみ、ひずみ速度

本項では、基準形態と現在形態の関係を明示的に示すために、基準形態の座標系 $\{E_\alpha\}$ と現在形態の座標系 $\{e_i\}$ を区別して記述する。

変形後の物体 Ω 内の物質点 x の増分ベクトル $dx = dx_i e_i$ は、変形前の同じ物質点 X の増分ベクトル $dX = dX_\alpha E_\alpha$ と

$$dx = F dX \quad (3.31)$$

によって関係付けられる (図 3.1 参照)。ここで、両形態を局所的に関連付ける 2 階テンソル F は

$$F = \text{Grad } x = F_{i\alpha} e_i \otimes E_\alpha, \quad F_{i\alpha} = \frac{\partial x_i}{\partial X_\alpha}, \quad \text{Grad} = \nabla_X = E_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \quad (3.32)$$

であり、**変形勾配**(deformation gradient) と呼ばれる。式 (3.32) で判るように、変形勾配 F は E_α から e_i への座標変換の役割も担っている。変形によって物質点が消滅するようなことはないので、 F には逆行列が存在する：

$$F^{-1} = \text{grad } X = F_{\alpha i}^{-1} E_\alpha \otimes e_i, \quad F_{\alpha i}^{-1} = \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_i}, \quad \text{grad} = \nabla_x = e_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (3.33)$$

物体の変形の程度を測るにはどのようにしたらよいであろうか？ いま、図 3.1 のように変形前の点 X と変形後の点 x で微小ベクトル dX および dx を考え、その長さの変化を考えるとこれがこの点のまわりの変形の程度を表すであろう。ここでは、微小ベクトルの長さの 2 乗の差

$$|dx|^2 - |dX|^2 = dx \cdot dx - dX \cdot dX$$

を考える。変形勾配 F を用いると

$$dx \cdot dx = dX \cdot F^T F dX = dX \cdot C dX, \quad dX \cdot dX = dx \cdot F^{-T} F^{-1} dx = dx \cdot B^{-1} dx$$

である (F^{-T} は $(F^{-1})^T$ の意)^d。ここで、

$$C = F^T F = F_{k\alpha} F_{k\beta} E_\alpha \otimes E_\beta, \quad B = F F^T = F_{i\alpha} F_{j\alpha} e_i \otimes e_j \quad (3.34)$$

とした。 C は右 Cauchy-Green テンソル、 B は左 Cauchy-Green テンソルと呼ばれている。これらの下で、変形の程度は

$$|dx|^2 - |dX|^2 = dX \cdot E dX = dx \cdot E^\dagger dx \quad (3.35)$$

と書くことができる。ここで、

$$E = F^T F - I = C - I = (C_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) E_\alpha \otimes E_\beta, \quad (3.36)$$

$$E^\dagger = I - F^{-T} F^{-1} = I - B^{-1} = (\delta_{ij} - B_{ij}^{-1}) e_i \otimes e_j \quad (3.37)$$

と置いた。ただし、 $I = \delta_{\alpha\beta} E_\alpha \otimes E_\beta$ は基準形態における単位行列、 $i = \delta_{ij} e_i \otimes e_j$ は現在形態における単位行列である。 E は **Lagrange ひずみ**あるいは **Green ひずみ**、 E^\dagger は **Euler ひずみ**と呼ばれる。

変形勾配 F は逆変換が存在し、正定値 ($\det F > 0$) であるので、つぎのような極分解 (polar decomposition) を導入することができる：

$$F = RU = VR \quad (3.38)$$

ここで、

$$R = R_{i\alpha} e_i \otimes E_\alpha, \quad U = U_{\alpha\beta} E_\alpha \otimes E_\beta, \quad V = V_{ij} e_i \otimes e_j. \quad (3.39)$$

^d右形を採用した場合の変形勾配に関して、以下のように直接記法で書かれる：

$$F = \frac{\partial x_i}{\partial X_\alpha} e_i \otimes E_\alpha, \quad F^T = \frac{\partial x_i}{\partial X_\alpha} E_\alpha \otimes e_i, \quad F^{-1} = \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_i} E_\alpha \otimes e_i, \quad F^{-T} = \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_i} e_i \otimes E_\alpha.$$

と成分表示される。 R は回転テンソル(rotational tensor)、 U は右伸縮テンソル(right stretch tensor)、 V は左伸縮テンソル(right stretch tensor)と呼ばれる。 R は正規直交性を有しており($R^T R = I, R R^T = I$)、 C および B^{-1} の主軸回転を与える。また、 U と V は式(3.40)から判るように対称かつ正定値である。この極分解の下で

$$C = U^2, \quad B = V^2 \quad (3.40)$$

と書けるのは明らかである。

注3.3: 微小ひずみ論

一般の弾性学の教科書では変位ベクトルを $u = x - X$ と定義しているが、 $x = x_i e_i$ 、 $X = X_\alpha E_\alpha$ であり、両基底間の変換は局所的に変形勾配 F によって定義されるので、広域的な変位ベクトルを定義することは、共通の直交座標系を採用していない限り困難である。したがって、共通基底 e_i を用い、増分形で

$$du = dx - dX = (F - i) dX = H dX \quad (3.41)$$

と定義する。ここで、

$$H = \frac{\partial u}{\partial X} = F - i = (F_{ij} - \delta_{ij}) e_i \otimes e_j \quad (3.42)$$

と置いた。このとき、Green ひずみは

$$E = \frac{1}{2}(H + H^T + H^T H) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} + \frac{\partial u_k}{\partial X_i} \frac{\partial u_k}{\partial X_j}\right) e_i \otimes e_j \quad (3.43)$$

となる。

このひずみを与える式の最後の項は2次の微小項であるから、微小変形理論ではひずみを

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \quad (3.44)$$

と書く。ただし、ここで座標 X_i と x_i を同一視した。

なお、式(3.44)で定義された成分を有するひずみをテンソルひずみと呼び、そのせん断成分を

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y}, \quad \gamma_{zx} = \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}$$

と変えたものを工学ひずみと呼ぶ。工学ひずみを採用した場合、ひずみはベクトル形で

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}]^T \quad (3.45)$$

と書かれる。■

注3.4: 埋込み座標*

固体の力学では、表面にラベルを付して粒子点 X を追跡することができる(前述)。この時、図3.3に示したように、変形が進んでも座標“値”は変わらずに($x^i = X^i$)、基底座標 G_i が g_i に変化するという埋込み座標(Embedded coordinate system)を導入することができる。

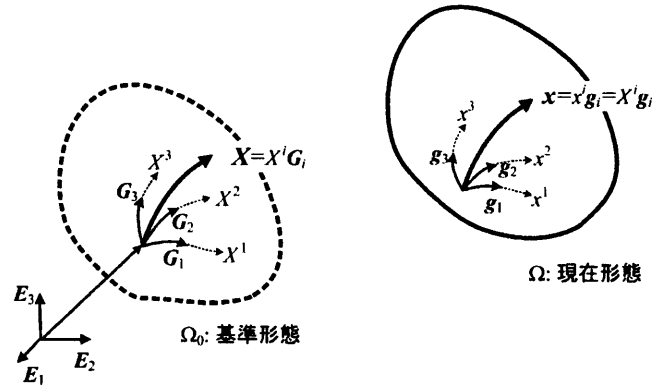


図 3.3: 埋込み座標系

埋込み座標系では、基底の変換が

$$\mathbf{g}_i(t) = \mathbf{F}(t)\mathbf{G}_i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{F}(t) = \mathbf{g}_i(t) \otimes \mathbf{G}^i \quad (3.46)$$

と書かれる。関係式

$$\mathbf{F}^{-1} = \mathbf{G}_i \otimes \mathbf{g}^i, \quad \mathbf{G}_i = \mathbf{F}^{-1} \mathbf{g}_i, \quad \mathbf{F}^{-T} = \mathbf{g}^i \otimes \mathbf{G}_i, \quad \mathbf{g}^i = \mathbf{F}^{-T} \mathbf{G}^i \quad (3.47)$$

が導かれることは、明らかであろう。■

注 3.5: 一般化ひずみ測度(Hill, 1978)*

$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F}$ は実対称行列であるので、3個の実固有値が存在する。それを、 λ_i^2 ($i = 1, 2, 3$) とし、対応する固有ベクトルを N_i とすると、

$$(\mathbf{F}^T \mathbf{F})N_i - \lambda_i^2 N_i = \mathbf{0}, \quad N_i \cdot N_j = \delta_{ij} \quad (i: \text{not summed}) \quad (3.48)$$

である。いま、 N_i に沿った物質繊維 (material fiber) を dX_i とすると

$$dX_i = dX_i N_i \quad \Rightarrow \quad (\mathbf{F}^T \mathbf{F})dX_i = \lambda_i^2 dX_i \quad (i: \text{not summed}) \quad (3.49)$$

と書くことができる。ここで、 λ_i は主伸張 (principal stretch) と呼ばれ、 N_i ($i = 1, 2, 3$) が Lagrange の繊維基底 (Lagrangian triad) を形成している。式 (3.40)₁ に注意すると右伸縮テンソル U は

$$\mathbf{U} = \sum_i \lambda_i N_i \otimes N_i \quad (3.50)$$

と書けることが理解できる。式 (3.39)₁ の回転テンソル R はこの Lagrange の繊維基底 N_i を Euler の繊維基底 (Eulerian triad) n_i に変換する：

$$\mathbf{n}_i = \mathbf{R} N_i, \quad \mathbf{R} = \sum_i \mathbf{n}_i \otimes N_i. \quad (3.51)$$

したがって、式 (3.39)₃ の左伸縮テンソル V は

$$\mathbf{V} = \sum_i \lambda_i \mathbf{n}_i \otimes \mathbf{n}_i \quad (3.52)$$

となる。

Hill (1978) に従うと、一般化 Lagrange ひずみ測度 (generalized Lagrangian strain measure) は、

$$E = \sum_i f(\lambda_i) N_i \otimes N_i \quad (3.53)$$

と書くことができる。ここで、 $f(\lambda_i)$ は条件

$$f(1) = 0, \quad f'(1) = 1$$

を満足する尺度関数 (scale function) である。具体的な例を挙げると、

$$f(z) = \frac{z^{2n} - 1}{2n} \quad (3.54)$$

とすることができるので、 n に依存した Lagrange ひずみ群 $E(n)$ を

$$E(n) = \sum_i \frac{(\lambda_i)^{2n} - 1}{2n} N_i \otimes N_i \quad (3.55)$$

と定義することができる。こうして、式 (3.36) で与えられた Green ひずみは $E(1)$ に相当することが判る。また、式 (3.54) から

$$\lim_{n \rightarrow 0} \frac{(\lambda_i)^{2n} - 1}{2n} = \ln \lambda_i$$

であるので、対数ひずみ $E(0)$ が $n \rightarrow 0$ の極限として

$$E(0) = \ln U = \sum_i \ln(\lambda_i) N_i \otimes N_i \quad (3.56)$$

と与えられる。一方、一般化 Euler ひずみ測度 (generalized Eulerian strain measure) は、

$$e = \sum_i f(\lambda_i) n_i \otimes n_i = R E R^T \quad (3.57)$$

で与えられ、 $e(n)$ は

$$e(n) = \sum_i \frac{(\lambda_i)^{2n} - 1}{2n} n_i \otimes n_i, \quad e(0) = \ln V = \sum_i \ln(\lambda_i) n_i \otimes n_i \quad (3.58)$$

と書くことができる。■

変形勾配 F の時間微分は、微分連鎖則によって

$$\dot{F} = L F \quad (3.59)$$

と書くことができる。ここで、

$$L = \nabla v = \frac{\partial v_i}{\partial x_k} e_i \otimes e_k \quad (3.60)$$

は速度勾配(velocity gradient) と呼ばれる。この L は対称部分である伸縮率テンソル(stretching tensor/rate-of-deformation tensor) D と反対称部分である回転率テンソル(spin tensor) W に分解することができる：

$$L = D + W, \quad (3.61)$$

$$D = \frac{1}{2}(L + L^T), \quad W = \frac{1}{2}(L - L^T). \quad (3.62)$$

Green ひずみ E の時間微分は、式 (3.36) の物質微分をとると

$$\dot{E} = \frac{1}{2}(\dot{F}^T F + F^T \dot{F}) = F^T L F \quad (3.63)$$

となる。ここで、式 (3.59) の関係を使った。

変形勾配 F が式 (3.38) のように極分解できる場合は、

$$\dot{F} = \dot{R}U + R\dot{U}$$

であるから、式 (3.59) の関係を使って

$$L = \dot{F}F^{-1} = \dot{R}R^T + R\dot{U}U^{-1}R^T \quad (3.64)$$

と書ける。 $RR^T = i$ の物質微分をとると $\dot{R}R^T + R\dot{R}^T = 0$ であるので、 $\dot{R}R^T$ は反対称であることが判り、また、 U, \dot{U} は共に対称なので、

$$D = \frac{1}{2}R(\dot{U}U^{-1} + U^{-1}\dot{U})R^T, \quad W = \dot{R}R^T + \frac{1}{2}R(\dot{U}U^{-1} - U^{-1}\dot{U})R^T \quad (3.65)$$

となる。

3.2.4 輸送定理と跳躍条件

変形勾配 F の行列式 $J = \det F$ を用いると、 Ω_0 内の体積要素 dV と Ω 内の体積要素 dv の関係は

$$dv = J dV \quad (3.66)$$

と結び付けられる。ここで

$$J = \det F = \left| \frac{\partial x_i}{\partial X_\alpha} \right| = e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial x_1}{\partial X_\alpha} \frac{\partial x_2}{\partial X_\beta} \frac{\partial x_3}{\partial X_\gamma} \quad (3.67)$$

はであり、ヤコビアン (Jacobian) と呼ばれる。いま

$$e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial x_2}{\partial X_\alpha} \frac{\partial x_2}{\partial X_\beta} \frac{\partial x_3}{\partial X_\gamma} = 0, \quad \dots$$

であることに注意すると、このヤコビアンの物質導関数は

$$j = J \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \quad \Rightarrow \quad j = J \nabla \cdot v = J \operatorname{tr} L = J \operatorname{tr} D \quad (3.68)$$

と書ける。

式 (3.68) の関係を使うと、任意関数 ϕ の積分に対する物質導関数が

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi dv = \frac{d}{dt} \int_{\Omega_0} \phi J dV = \int_{\Omega_0} \left(\frac{d\phi}{dt} J + \phi \frac{dJ}{dt} \right) dV = \int_{\Omega} \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) dv$$

であるから

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi dv &= \int_{\Omega} \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \nabla \cdot \mathbf{v} \right) dv = \int_{\Omega} \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \operatorname{tr} L \right) dv \\ &= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{v}) \right) dv = \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} dv + \int_{\partial \Omega} \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} ds \end{aligned} \quad (3.69)$$

と求まる。この関係は **Reynolds の輸送定理**(Reynolds' transport theorem) と呼ばれている。

つぎに、表面積分に対する輸送定理を考える。(3×3)-行列 A の行列式は

$$e_{rst} \det A = e_{ijk} A_{ir} A_{js} A_{kt}$$

と書けるので、変形前後の体積要素の関係式 (3.66) より

$$e_{ijk} J^{-1} = e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial x_i} \frac{\partial X_{\beta}}{\partial x_j} \frac{\partial X_{\gamma}}{\partial x_k}, \quad e_{\alpha\beta\gamma} J = e_{ijk} \frac{\partial x_i}{\partial X_{\alpha}} \frac{\partial x_j}{\partial X_{\beta}} \frac{\partial x_k}{\partial X_{\gamma}}$$

である。線要素 dX と δX がつくる変形前 (基準形態) の面積要素 $dS = dX \wedge \delta X$ が変形後 (現在形態) に線要素 dx と δx がつくる面積要素 $ds = dx \wedge \delta x$ に変わったとし、各々の外向き法線ベクトルを N , \mathbf{n} とすると、図 3.4 のように

$$dS = N dS = dX \wedge \delta X, \quad ds = \mathbf{n} ds = dx \wedge \delta x \quad (3.70)$$

である。式 (3.70)₁ の成分表示より

$$N_{\alpha} dS = e_{\alpha\beta\gamma} dX_{\beta} dX_{\gamma} = e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial X_{\beta}}{\partial x_j} \frac{\partial X_{\gamma}}{\partial x_k} dx_j dx_k$$

であるので、

$$\frac{\partial X_{\alpha}}{\partial x_i} N_{\alpha} dS = e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial x_i} \frac{\partial X_{\beta}}{\partial x_j} \frac{\partial X_{\gamma}}{\partial x_k} dx_j dx_k = J^{-1} n_i ds \quad \Rightarrow \quad n_i ds = J \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial x_i} N_{\alpha} dS$$

となり、ベクトル表示では

$$ds = \mathbf{n} ds = J \mathbf{F}^{-T} N dS = J \mathbf{F}^{-T} dS \quad (3.71)$$

となる。これを、**Nanson 式**という。一方、 $\mathbf{F} \mathbf{F}^{-1} = \mathbf{i}$ の物質時間微分を取り、式 (3.59) の関係 $\dot{\mathbf{F}} = \mathbf{L} \mathbf{F}$ を利用すると

$$\dot{\mathbf{F}}^{-1} = -\mathbf{F}^{-1} \mathbf{L}$$

であるので、式 (3.71) の物質時間微分は

$$\frac{d}{dt} (ds) = (\dot{\mathbf{F}}^{-1})^T J N dS + (\mathbf{F}^{-1})^T J N dS = [(\operatorname{tr} L) \mathbf{i} - L^T] ds$$

となる。したがって、面積積分に対する輸送定理が

$$\frac{d}{dt} \int_S \phi ds = \int_S \left[\frac{d\phi}{dt} + \phi \operatorname{tr} L - \phi L^T \right] ds \quad (3.72)$$

と求まる。なお、ベクトル \mathbf{q} に対しては、 $\mathbf{q} \cdot L^T ds = L \mathbf{q} \cdot ds$ と

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} + \mathbf{q} \operatorname{tr} L - L \mathbf{q} = \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \nabla \wedge (\mathbf{q} \wedge \mathbf{v}) + \mathbf{v} (\nabla \cdot \mathbf{q})$$

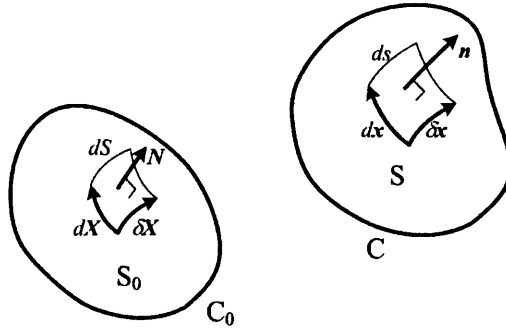


図 3.4: 面積要素

に気をつけると、輸送定理 (3.72) は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_S \mathbf{q} \cdot d\mathbf{s} &= \int_S \left[\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \nabla \wedge (\mathbf{q} \wedge \mathbf{v}) + \mathbf{v}(\nabla \cdot \mathbf{q}) \right] \cdot d\mathbf{s} \\ &= \int_S \left[\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{q}) \mathbf{v} \right] \cdot d\mathbf{s} + \int_C (\mathbf{v} \wedge \mathbf{q}) \cdot d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.73)$$

となる。ここで、 C は面積 S を囲む曲線である。

さらに、線積分に対する輸送定理を考える。変形勾配の定義式 $d\mathbf{x} = \mathbf{F} d\mathbf{X}$ および式 (3.59) の関係 $\dot{\mathbf{F}} = \mathbf{L}\mathbf{F}$ を利用すると

$$\frac{d}{dt}(d\mathbf{x}) = \dot{\mathbf{F}} d\mathbf{X} = \mathbf{L} d\mathbf{x}$$

である。したがって、線積分に対する輸送定理が

$$\frac{d}{dt} \int_C \phi d\mathbf{x} = \int_C \left(\frac{d\phi}{dt} + \phi \mathbf{L} \right) d\mathbf{x} \quad (3.74)$$

と求まる。なお、ベクトル \mathbf{q} に対しては

$$\frac{d}{dt} \int_C \mathbf{q} \cdot d\mathbf{x} = \int_C \left(\frac{d\mathbf{q}}{dt} + \mathbf{L}^T \mathbf{q} \right) \cdot d\mathbf{x} \quad (3.75)$$

である。

物体内に領域 Ω^+ と領域 Ω^- を隔てる特異曲面 Σ が存在する場合 (図 3.5) の輸送定理を考える。物理的には、この特異曲面は超音速飛行体が引き起こすソニックブームや凍結・融解前面に相当している。いま、特異曲面 Σ の移動速度を V 、領域 Ω^+ の Σ を除く境界を $\partial\Omega^+$ 、領域 Ω^- のそれを $\partial\Omega^-$ とする。なお、特異曲面上の単位法線ベクトルは、図に示したように領域 Ω^+ に向かう方向を正にとる。

物理量 ϕ の保存則を考える。 ϕ^+ を Ω^+ から近づいたときの Σ 上における ϕ の値、 ϕ^- を Ω^- から近づいたときの Σ 上における ϕ の値とする。輸送定理 (3.69) により、 Σ で分断された各領域において

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{\Omega^+} \phi dv &= \int_{\Omega^+} \frac{\partial \phi}{\partial t} dv + \int_{\partial\Omega^+} \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} ds - \int_{\Sigma} \phi^+ V \cdot \mathbf{n} ds \\ \frac{d}{dt} \int_{\Omega^-} \phi dv &= \int_{\Omega^-} \frac{\partial \phi}{\partial t} dv + \int_{\partial\Omega^-} \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} ds + \int_{\Sigma} \phi^- V \cdot \mathbf{n} ds \end{aligned}$$

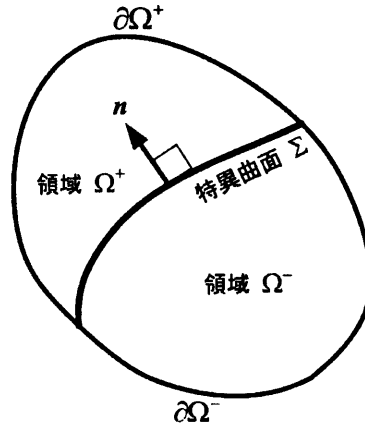


図 3.5: 相変化を与える特異曲面

が成立する。ここで、 \mathbf{v} は対応点の粒子速度である。 $V_n = \mathbf{V} \cdot \mathbf{n}$ として両式を加え合わせると、特異曲面を含む物体に対する Reynolds の輸送定理が

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \phi \, dv = \int_{\Omega} \frac{\partial \phi}{\partial t} \, dv + \int_{\partial \Omega} \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} \, ds - \int_{\Sigma} [[\phi]] V_n \, ds \quad (3.76)$$

と求まる。ここで、

$$[[\phi]] = \phi^+ - \phi^- \quad (3.77)$$

は、関数 ϕ の Σ 上における跳躍(jump)を表す。

3.3-3.5 節で具体的に述べるように、物理保存則は、一般に、

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \phi \, dv = \int_{\Omega} \rho s \, dv + \int_{\partial \Omega} q \, ds \quad (3.78)$$

と書ける。ここで、 s は物理量 ϕ の単位質量当りの湧き出し、 q は表面から流入するフラックスである。図 3.6 で示した特異曲面 Σ を挟む微小領域 Δ (境界 $\partial \Delta$) に、式 (3.78) と特異曲面の輸送定理 (3.76) を適用すると、

$$\int_{\Delta} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} \, dv + \int_{\partial \Delta} \rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} \, ds - \int_{\Sigma} [[\rho\phi]] V_n \, ds = \int_{\Delta} \rho s \, dv + \int_{\partial \Delta} q \, ds$$

である。いま、この微小領域 Δ の厚さ δ をゼロとする極限を考えると、体積積分の項は消滅して特異曲面 Σ 上の表面積分項のみが残り、

$$\int_{\Sigma} [[\rho\phi(\mathbf{V} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} + q]] \, ds = 0$$

を得る。すなわち、保存則 (3.78) が成立しているときの特異曲面の方程式は

$$[[\rho\phi(\mathbf{V} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n} + q]] = 0 \quad (3.79)$$

で与えられる。

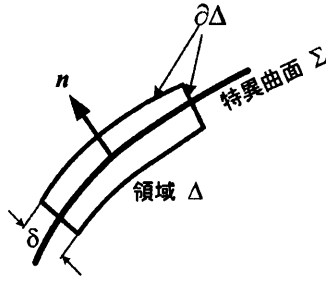


図 3.6: 跳躍条件を考える微小領域

3.3 質量保存則

再び図 3.1 を参照して、変形前の物体 Ω_0 における密度を ρ_0 、変形後の物体 Ω における密度を ρ とすると、全質量 M が保存されるとする質量保存則は

$$M = \int_{\Omega_0} \rho_0 dV = \int_{\Omega} \rho dv \quad (3.80)$$

と書かれるが、式 (3.66) の関係により

$$\rho_0 - \rho J = 0 \quad (3.81)$$

が導かれる。さらに、式 (3.80) の両辺に物質微分を施すと左辺は 0 であるから、右辺に輸送定理 (3.69) を適用して

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho dv = \int_{\Omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} dv + \int_{\partial \Omega} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} ds = 0,$$

あるいは局所形で

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.82)$$

を得る。これらは連続の式とも呼ばれる。なお、物体が非圧縮の場合には $\rho = \text{一定}$ であるから、質量保存則 (3.82) は

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.83)$$

と書かれる。これを、非圧縮条件式と呼ぶ。

質量保存則 (3.82) が成り立つ場合、Reynolds の輸送定理 (3.69) は、質量 ρ を乗じた関数 $\rho \phi$ に対して

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \phi dv = \int_{\Omega} \rho \frac{d\phi}{dt} dv \quad (3.84)$$

と書けることに注意する。

3.4 運動量保存則と応力、運動方程式

3.4.1 現在形態記述

Newton (ニュートン) の第二法則によると、慣性系においては物体の運動量の変化率は作用力の合計に等しい。いま、物体 Ω の運動量は

$$\mathcal{L} = \int_{\Omega} \rho \mathbf{v} dv$$

である。一方、境界 $\partial\Omega$ に働く外力を \mathbf{t} 、単位質量当りの物体力を \mathbf{b} とすると、全作用力は

$$\mathcal{F} = \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} ds + \int_{\Omega} \rho \mathbf{b} dv$$

であるので、Newton の運動法則は $\dot{\mathcal{L}} = \mathcal{F}$ 、すなわち

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \mathbf{v} dv = \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} ds + \int_{\Omega} \rho \mathbf{b} dv \quad (3.85)$$

と表される。物体力 $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ の例はつぎのようである。鉛直上向きを $+z$ とした場合、 $-z$ 方向に重力 $\gamma = \rho g$ (ρ は物体の密度、 g は重力加速度、 γ は単位体積重量) が働くので、 $\rho \mathbf{b} = (0, 0, -\gamma)$ と書かれる。

つぎに、図 3.7 のように物体 Ω 内において面 S を切り出して、片方を Ω^+ 、他方を Ω^- とし、 Ω^+ から見た外向き法線ベクトルを \mathbf{n} とする。この S の一部を取り込む厚さ δ の微小体積要素を考える。この体積要素の \mathbf{n} 向きの面を ΔS^+ 面、その反対面を ΔS^- 面、他の側面を ΔS^δ とし、各々の面に働く単位面積当たりの力 (トラクションあるいは応力ベクトルと呼ぶ) を \mathbf{t}^+ 、 \mathbf{t}^- 、 \mathbf{t}^δ とする。また、 ΔS^+ 面および ΔS^- 面の面積を ΔS 、側面の総面積を ΔS^δ とする。この微小体積要素に Newton の運動法則 (3.85) を適用すると

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} \delta \Delta S = \mathbf{t}^+ \Delta S + \mathbf{t}^- \Delta S + \mathbf{t}^\delta \Delta S^\delta + \rho \mathbf{b} \delta \Delta S$$

である。いま、 ΔS を一定に保ったまま $\delta \rightarrow 0$ とすると、体積積分に関する項と側面に関する項は消滅するので

$$\mathbf{t}^- = -\mathbf{t}^+ \quad (3.86)$$

を得る。この関係は Cauchy の補題 (Cauchy's lemma) として知られている。

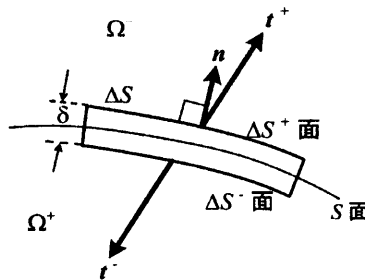


図 3.7: 面上で定義された応力ベクトル

つぎに、図 3.8 のように物体 Ω から切り出した微小四面体 $OABC$ を考える。面 ABC の面積を ds 、この面の外向き単位法線ベクトルを \mathbf{n} 、点 O においてこの面に働く単位面積当たりの力を \mathbf{t} 、点

O から面 ABC への足の長さを h とする。面 OBC の面積を ds_1 、面 OCA の面積を ds_2 、面 OAB の面積を ds_3 とすると

$$ds_i = ds \cos(\mathbf{n}, x_i) = n_i ds \quad (i = 1, 2, 3)$$

である。一方、この四面体の体積は、 $dv = h ds/3$ である。いま、点 O における x^+ 面すなわち面 OBC の i_1 方向の面に働く単位面積当りの力を $t^x = t^1$ 、同じく y^+ 面に働く力を $t^y = t^2$ 、 z^+ 面に働く力を $t^z = t^3$ とする。ところで、この四面体 $OABC$ の面 OBC の外向き単位法線ベクトルは $-e_1$ である。したがってこの面は x^- 面であり、この面に働く力は式 (3.86) により

$$-t^x ds_1 = (-t_1^x, -t_2^x, -t_3^x)^T n_1 ds$$

である。他の面に対しても同様である。また、点 O における物体力を \mathbf{b} 、運動量を $\rho \mathbf{v}$ とすると、この四面体に対する運動量保存則は

$$-t^x n_1 ds - t^y n_2 ds - t^z n_3 ds + t ds + \rho \mathbf{b} \frac{1}{3} h ds = \rho \mathbf{v} \frac{1}{3} h ds.$$

である。ここで、 $h \rightarrow 0$ とすると

$$\mathbf{t} = t^x n_1 + t^y n_2 + t^z n_3$$

を得る。書き換えると

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{n} = \sigma_{ji} n_i \mathbf{e}_j, \quad \boldsymbol{\sigma} = \sigma_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (3.87)$$

である。ただし、 $\sigma_{ij} = t_j^i$ と置いた。この (σ_{ij}) を成分とするテンソル $\boldsymbol{\sigma}$ を **Cauchy 応力**(Cauchy's stress) あるいは単に応力と呼ぶ。式 (3.87) によると、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ とは物体内の任意の面を定める法線ベクトル \mathbf{n} をその面上のトラクション \mathbf{t} に写像する働きをしていることが判る。

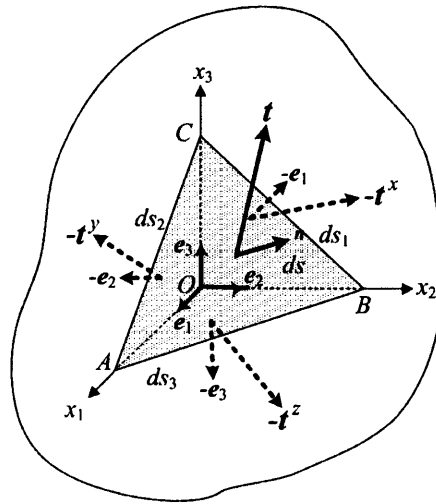


図 3.8: 応力を定義する微小四面体

再び、運動量保存則 (3.85) に戻る。質量保存則が成立している場合の Reynolds の輸送定理 (3.84) により

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \mathbf{v} dv = \int_{\Omega} \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} dv$$

である。また、式 (3.85) 右辺第 1 項に式 (3.87) を代入して発散定理を適用すると

$$\int_{\partial\Omega} \boldsymbol{t} \, ds = \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{\sigma}^T \boldsymbol{n} \, ds = \int_{\Omega} \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}^T \, dv$$

であるから、結局、現在形態における Euler 型運動方程式

$$\rho \frac{d\boldsymbol{v}}{dt}(\boldsymbol{x}; t) = \rho \left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \boldsymbol{v} \right) = \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}^T(\boldsymbol{x}; t) + \rho \boldsymbol{b}(\boldsymbol{x}; t) \quad (3.88)$$

を得る。ここで、

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}^T = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^T = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} \boldsymbol{e}_i$$

である。成分表示をすると、式 (3.88) は

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial \sigma_{ji}}{\partial x_j} + \rho b_i \quad (3.89)$$

と書くことができる。

静的平衡問題では、境界条件と併せて微分方程式系 (Euler 型平衡方程式) が

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^T + \rho \boldsymbol{b} = \mathbf{0} \quad (3.90)$$

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}) = \hat{\boldsymbol{u}} \quad \text{on } \partial\Omega_u, \quad (3.91)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^T \boldsymbol{n}(\boldsymbol{x}) = \hat{\boldsymbol{t}} \quad \text{on } \partial\Omega_t \quad (3.92)$$

と与えられる。

3.4.2 基準形態記述 *

いま、現在形態 (基底 $\{\boldsymbol{e}_i\}$) で定義された Cauchy 応力 $\boldsymbol{\sigma}$ と、基準形態 (基底 $\{\boldsymbol{E}_\alpha\}$) で定義された第 1 Piola-Kirchhoff 応力 (first Piola-Kirchhoff stress) $\boldsymbol{\Pi}$ の関係を

$$\boldsymbol{t} \, ds = \boldsymbol{\sigma}^T \boldsymbol{n} \, ds = \boldsymbol{t}^0 \, dS = \boldsymbol{\Pi}^T \boldsymbol{N} \, dS \quad (3.93)$$

と導入する。ここで、 \boldsymbol{n} は現在形態における面積要素 ds 上の外向き単位法線ベクトル、 \boldsymbol{N} は基準形態に面積要素 dS 上の外向き単位法線ベクトル、 \boldsymbol{t} は現在形態における面積要素 ds 上の応力ベクトル、 \boldsymbol{t}^0 はそれを基準形態における面積要素 dS 上にシフトした仮想的な応力ベクトルである (図 3.9 参照)。これに式 (3.71) で得られた Nanson の関係 ($\boldsymbol{n} \, ds = J \boldsymbol{F}^{-T} \boldsymbol{N} \, dS$) を適用すると、第 1 Piola-Kirchhoff 応力は

$$\boldsymbol{\Pi} = \Pi_{\alpha i} \boldsymbol{E}_\alpha \otimes \boldsymbol{e}_i = J \boldsymbol{F}^{-1} \boldsymbol{\sigma}; \quad \Pi_{\alpha i} = J \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_j} \sigma_{ji} \quad (3.94)$$

と求められる。この第 1 Piola-Kirchhoff 応力の転置 $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{\Pi}^T$ は公称応力 (nominal stress) と呼ばれる:

$$\boldsymbol{S} = S_{i\alpha} \boldsymbol{e}_i \otimes \boldsymbol{E}_\alpha = J \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{F}^{-T}; \quad S_{i\alpha} = J \sigma_{ij} \frac{\partial X_\alpha}{\partial x_j} \quad (3.95)$$

なお、文献によっては第 1 Piola-Kirchhoff 応力と公称応力の関係を逆に定義していることがあるので、注意が必要である (例えば、北川 (1987), p.33)。

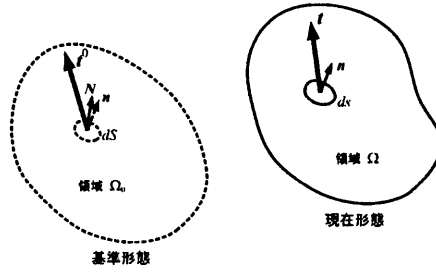


図 3.9: 現在形態と基準形態における応力ベクトル

式 (3.94) から判るように、第 1 Piola-Kirchhoff 応力 Π は対称性を有していないので、これを対称化した第 2 Piola-Kirchhoff 応力 T を

$$T = JF^{-1}\sigma F^{-T} = \Pi F^{-T} = F^{-1}S \quad (3.96)$$

と定義しておく。

式 (3.93) に注意すると、Newton の運動法則 (3.85) は基準形態では

$$\int_{\Omega_0} \rho \frac{dv}{dt}(X; t) J dV = \int_{\partial\Omega_0} \Pi^T N(X; t) dS + \int_{\Omega_0} \rho b(X; t) J dV$$

と書くことができる。 $J = \rho_0/\rho$ に注意し、右辺第 1 項に発散定理を適用すると、基準形態における Lagrange 型運動方程式が

$$\rho_0 \frac{dv}{dt}(X; t) = \text{Div } \Pi^T(X; t) + \rho_0 b(X; t) \quad (3.97)$$

と求められる。ここで、

$$\text{Div } \Pi^T = (\Pi_{\alpha i} e_i \otimes E_\alpha) \left(E_\beta \frac{\partial}{\partial X_\beta} \right) = \frac{\partial \Pi_{\alpha i}}{\partial X_\alpha} e_i$$

である。式 (3.97) の成分表示は、下記のように表わされる：

$$\rho_0 \frac{dv_i}{dt} = \frac{\partial \Pi_{\alpha i}}{\partial X_\alpha} + \rho_0 b_i \quad (3.98)$$

静的平衡問題では、境界条件と併せて微分方程式系 (Lagrange 型平衡方程式) が

$$\text{Div } \Pi^T(X) + \rho_0 b(X) = \mathbf{0} \quad (3.99)$$

$$u(X) = \hat{u}^0 \quad \text{on } \partial\Omega_u, \quad (3.100)$$

$$\Pi^T N(X) = \hat{t}^0 \quad \text{on } \partial\Omega_t \quad (3.101)$$

と与えられる。

3.5 角運動量保存則と応力の対称性

物体 Ω 内の任意の点における位置ベクトルは x であるので、原点 O に関する角運動量は

$$\mathcal{H} = \int_{\Omega} x \wedge \rho v dv$$

と定義される。一方、外力 t と物体力 b によるトルクは

$$\mathcal{T} = \int_{\partial\Omega} x \wedge t ds + \int_{\Omega} x \wedge \rho b dv$$

であるので、角運動量保存則は $\dot{\mathcal{H}} = \mathcal{T}$ 、すなわち

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} x \wedge \rho v dv = \int_{\partial\Omega} x \wedge t ds + \int_{\Omega} x \wedge \rho b dv \quad (3.102)$$

と書かれる。

いま、この式の左辺に輸送定理 (3.69) を適用し、 $dr/dt \wedge v = v \wedge v = 0$ であることに注意して成分表示すると

$$e_{ijk} x_j \rho \frac{dv_k}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_l} (e_{ijk} x_j \sigma_{lk}) + e_{ijk} x_j \rho b_k$$

である。書き直すと、

$$e_{ijk} x_j \left(\rho \frac{dv_k}{dt} - \frac{\partial \sigma_{lk}}{\partial x_l} - \rho b_k \right) - e_{ijk} \sigma_{jk} = 0$$

を得る。この式の () 内は運動量保存則 (3.88) によって 0 であるから、結局

$$e_{ijk} \sigma_{jk} = 0$$

となり、これは

$$\sigma_{jk} = \sigma_{kj} \quad (3.103)$$

であることを意味する。すなわち、角運動量保存則が成立していると、応力テンソルは対称となる。この対称性の仮定の下で運動方程式 (3.88) は

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla \cdot \sigma + \rho b \quad (3.104)$$

と書ける。

3.6 増分平衡方程式：全 Lagrange 形式と更新 Lagrange 形式 *

弾塑性応答を示すような材料を対象とした非線形問題を解く場合には、現在形態から更に変化した増分形の平衡状態を考慮する必要がある。この場合、増分形平衡方程式を基準形態で記述する**全Lagrange形式**(total Lagrangian form) と現在形態で記述する**更新Lagrange形式**(updated Lagrangian form) を考えることができる。

3.6.1 全 Lagrangian 形式

全 Lagrange 形式の増分平衡方程式は、式 (3.99) を直接時間微分することにより求められる。従って、境界条件と併せた微分方程式系としては

$$\text{Div } \dot{\Pi}^T(X) + \rho_0 \dot{b}(X) = 0, \quad (3.105)$$

$$v(X) = \hat{v}^0 \quad \text{on } \partial\Omega_u, \quad (3.106)$$

$$\dot{\Pi}^T N(X) = \dot{t}^0 \quad \text{on } \partial\Omega_t \quad (3.107)$$

と与えられる。ここで、 $\boldsymbol{v} = \dot{\boldsymbol{u}}$ である。成分表示ではこれは

$$\frac{\partial \dot{\Pi}_{\alpha i}}{\partial X_\alpha}(\boldsymbol{X}) + \rho_0 \dot{b}_i(\boldsymbol{X}) = 0, \quad (3.108)$$

$$\boldsymbol{v}_i(\boldsymbol{X}) = \hat{v}_i^0 \quad \text{on } \partial\Omega_u, \quad (3.109)$$

$$\dot{\Pi}_{\alpha i} N_\alpha(\boldsymbol{X}) = \hat{i}_i^0 \quad \text{on } \partial\Omega_t \quad (3.110)$$

と書かれる。

3.6.2 更新 Lagrange 形式

Nanson の関係式 $\boldsymbol{n} ds = J \boldsymbol{F}^{-T} \boldsymbol{N} dS$ を積分することにより

$$\mathbf{0} = \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{n} ds = \int_{\partial\Omega_0} J \boldsymbol{F}^{-T} \boldsymbol{N} dS = \int_{\Omega_0} \text{Div}(J \boldsymbol{F}^{-T}) dV,$$

$$\mathbf{0} = \int_{\partial\Omega_0} \boldsymbol{N} dS = \int_{\partial\Omega} J^{-1} \boldsymbol{F}^T \boldsymbol{n} ds = \int_{\Omega} \text{div}(J^{-1} \boldsymbol{F}^T) dv,$$

であるから、

$$\text{Div}(J \boldsymbol{F}^{-T}) = \frac{\partial}{\partial X_\alpha} (J F_{\alpha i}^{-1}) \boldsymbol{e}_i = \mathbf{0}, \quad \text{div}(J^{-1} \boldsymbol{F}^T) = \frac{\partial}{\partial x_i} (J^{-1} F_{i\alpha}) \boldsymbol{E}_\alpha = \mathbf{0} \quad (3.111)$$

を得る。つぎに、式 (3.94) より

$$J\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{F}\boldsymbol{\Pi}$$

であるので、この時間微分をとることにより、公称応力速度 (nominal stress rate) $\dot{\boldsymbol{\Pi}}$ を

$$\dot{\boldsymbol{\Pi}} \equiv J^{-1} \boldsymbol{F} \dot{\boldsymbol{\Pi}} = \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \boldsymbol{L}\boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \text{tr} \boldsymbol{D} \quad (3.112)$$

と定義する。式 (3.112) が意味するところは、 $\dot{\boldsymbol{\Pi}}$ は $J^{-1} \boldsymbol{F}$ によって $\dot{\boldsymbol{\Pi}}$ を基準形態から現在形態に写像したものであるということである。なおこの式は成分表示では

$$\dot{\Pi}_{ij} = J^{-1} F_{i\alpha} \dot{\Pi}_{\alpha j} \quad (3.113)$$

と書ける。式 (3.111)₂ に注意してこの式の現在形態における発散をとると、

$$\frac{\partial \dot{\Pi}_{ji}}{\partial x_j} = J^{-1} F_{j\alpha} \frac{\partial \dot{\Pi}_{\alpha i}}{\partial x_j} = J^{-1} \frac{\partial x_j}{\partial X_\alpha} \frac{\partial \dot{\Pi}_{\alpha i}}{\partial x_j} = J^{-1} \frac{\partial \dot{\Pi}_{\alpha i}}{\partial X_\alpha}$$

である。 $J = \rho_0/\rho$ であるので、式 (3.108) は現在形態においては

$$\frac{\partial \dot{\Pi}_{ji}}{\partial x_j} + \rho \dot{b}_i(\boldsymbol{x}) = 0 \quad (3.114)$$

と変換されることになる。これを境界条件と共にベクトル形で書くと、現在形態における更新 Lagrange 型増分平衡方程式 (updated Lagrangian incremental equilibrium equation) が

$$\text{div} \dot{\boldsymbol{\Pi}}^T(\boldsymbol{x}) + \rho \dot{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{x}) = \mathbf{0}, \quad (3.115)$$

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}) = \hat{\boldsymbol{v}} \quad \text{on } \partial\Omega_u, \quad (3.116)$$

$$\dot{\boldsymbol{\Pi}}^T \boldsymbol{n}(\boldsymbol{x}) = \hat{\boldsymbol{i}} \quad \text{on } \partial\Omega_t \quad (3.117)$$

と求められる。

3.7 物質の応答

物質の応答を支配する物理方程式は、エネルギー保存を考えなければ、質量保存則 (3.82) と運動量保存則 (3.88) である。ただし、角運動量保存則が成立しており、応力テンソルは対称とする。また、質量変化が小さく既知であるとする、式 (3.88) が解くべき方程式として残る。ところで、この式には未知関数として速度 \mathbf{v} (あるいは変位 \mathbf{u}) と、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ が含まれる。その成分は、速度 \mathbf{v} (あるいは変位 \mathbf{u}) の 3 個と応力 $\boldsymbol{\sigma}$ の 6 個 (対称なので) の合計 9 成分である。式 (3.88) は 3 成分からなるので、9 成分の未知関数から成るこの方程式を解くことはできない。したがって、変位 \mathbf{u} あるいは速度 \mathbf{v} と応力 $\boldsymbol{\sigma}$ を結びつける何らかの関係式が必要で、これが構成式の理論と呼ばれている。

3.7.1 物質応答の基本原則

構成式は物質毎に成立し、経験則である。ただし、構成式が成立するために、以下の物理的要件が必要とされる。

決定性の原理(Principle of determinism) :

応力は、物体がそれまでに受けた履歴によって決定される。

局所作用の原理(Principle of local action) :

物体内のある点の応力は、その点の近傍から離れた場所からの運動の影響を受けない。

変換不変性の原理(Principle of frame indifference) :

物体の応答は、変換不変性 (3.2.2 項) の下で記述されなければならない。

変換不変性の原理は、また、**客観性(objectivity)**とも呼ばれている。

いま、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ が現在形態内の物質点 \mathbf{x} と時間 t の関数として

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) \quad (3.118)$$

と書けたとする。現在形態の座標変換を式 (3.14) のように

$$\mathbf{x}^* = \mathbf{x}_0^* + \mathbf{Q}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0), \quad t^* = t - a \quad (3.119)$$

と導入すると、応力 $\boldsymbol{\sigma}$ が変換不変性を有するとは

$$\boldsymbol{\sigma}^*(\mathbf{x}^*, t^*) = \mathbf{Q}(t) \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{x}, t) \mathbf{Q}^T(t) \quad (3.120)$$

が成立することであるのは言うまでもない。

変形勾配 \mathbf{F} は、

$$\mathbf{F}^* = \mathbf{Q} \mathbf{F}, \quad \mathbf{Q} = Q_{ij} \mathbf{e}_i^* \otimes \mathbf{e}_j \quad (3.121)$$

であるから、変換不変性を有しない。3.2.3 項で導入した諸量に変換不変であるか否かは、以下のようにかめることができる：

$$C^* = F^{*T} F^* = (QF)^T (QF) = F^T F = C, \quad (3.122)$$

$$B^* = F^* F^{*T} = (QF)(QF)^T = Q B Q^T, \quad (3.123)$$

$$E^* = F^* F^{*T} - I^* = (QF)^T (QF) - I = E, \quad (3.124)$$

$$L^* = \dot{F}^* (F^*)^{-1} = (Q\dot{F} + \dot{F}Q)(QF)^{-1} = Q L Q^T + \Omega, \quad (3.125)$$

$$D^* = \frac{1}{2}(L^* + L^{*T}) = Q D Q^T, \quad (3.126)$$

$$W^* = \frac{1}{2}(L^* - L^{*T}) = Q W Q^T + \Omega. \quad (3.127)$$

右 Cauchy-Green テンソル C や Green ひずみ E は変換不変ではなく、変換に対しては不変量であることに注意されたい。

ベクトル関数および 2 階テンソル関数の時間微分は、例え元の関数が変換不変であっても、一般には変換不変ではない。このため、変換不変性を有する各種の時間微分が考えられる。いま、ベクトル関数 u および 2 階テンソル関数 T に対して共変微分(covariant derivative) または下対流微分(lower convected rate) を

$$\overset{\triangleright}{u} = \dot{u} + L^T u, \quad \overset{\triangleright}{T} = \dot{T} + L^T T + T L \quad (3.128)$$

と定義する。これらの共変微分は

$$\overset{\triangleright}{u}^* = \frac{du^*}{dt^*} + L^{*T} u^* = \frac{d(Qu)}{dt} + (Q L^T Q^T - \Omega)(Qu) = Q \overset{\triangleright}{u}$$

$$\overset{\triangleright}{T}^* = \frac{dT^*}{dt^*} + L^{*T} T^* + T^* L^* = \frac{d(QTQ^T)}{dt} + (Q L^T Q^T - \Omega) QTQ^T + QTQ^T (Q L Q^T + \Omega) = Q \overset{\triangleright}{T} Q^T$$

であり、変換不変性を有することが判る。例えば、応力 σ に関しても、その時間微分 $\dot{\sigma}$ は変換不変ではないが、共変微分 $\overset{\triangleright}{\sigma}$ は変換不変である。同様に、反変微分(contravariant derivative) または上対流微分(upper convected rate) を

$$\overset{\triangleleft}{u} = \dot{u} - L^T u, \quad \overset{\triangleleft}{T} = \dot{T} - L^T T - T L \quad (3.129)$$

と定義する。また、Jaumann 共回転微分(Jaumann co-rotational derivative) を

$$\overset{\nabla}{u} = \dot{u} + W u, \quad \overset{\nabla}{T} = \dot{T} + W T - T W \quad (3.130)$$

と定義する。反変微分および Jaumann 共回転微分も、また、変換不変性を有する。

3.7.2 物質応答の例：Newton 流体

簡単のために、ここでは質量 ρ を除いて記述する。応力 $\sigma(x, t)$ が現在形態で定義されているので、Euler 記述での最も簡単な物質応答を与えることにする。前項で述べた決定性の原理と局所作用の原理を満足するには、応力 $\sigma(x, t)$ がその点における v と ∇v の関数として書ければよい：

$$\sigma = \sigma(v, \nabla v). \quad (3.131)$$

応力 $\sigma(x, t)$ が変換不変性を有することは、力が変換不変であることから帰結される Newton 力学の条件であった。式 (3.126) から伸縮率テンソル D は変換不変である。したがって、式 (3.131) の ∇v の替りに D を用いる。また、式 (3.24) より

$$v^* = \frac{dx_0^*}{dt} + \frac{dQ}{dt}(x - x) + Qv$$

であるので、変換不変性は

$$\sigma^*(v^*, D^*) = Q\sigma(x_0^* + \dot{Q}(x - x) + Qv, QDQ^T)Q^T$$

であることを要求する。いま、 x_0^* を

$$x_0^* = -\dot{Q}(x - x) - Qv$$

であるように選ぶことができるので、結局、

$$Q\sigma(D)Q^T = \sigma(QDQ^T) \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sigma(D) \quad (3.132)$$

であれば、前項で述べた基本原理は満足される。 D が正値対称なので、この最も一般的な表現形は

$$\sigma = \phi_0 i + \phi_1 D + \phi_2 D^2 \quad (3.133)$$

と表されることが知られている (Truesdell and Noll 1965, p.32; Malvern 1969, p.194)。ここで、 ϕ_i ($i = 0, 1, 2$) は D の不変量 I_i^D ($i = 1, 2, 3$) の関数である：

$$\phi_i = \phi_i(I_1^D, I_2^D, I_3^D). \quad (3.134)$$

なお、不変量 I_i^D は固有値 ζ を求めるための固有方程式によって定められる：

$$\det(D - \zeta i) = -\zeta^3 + I_1^D \zeta^2 - I_2^D \zeta + I_3^D = 0, \quad (3.135)$$

$$I_1^D = \text{tr } D = \nabla \cdot v,$$

$$I_2^D = \frac{1}{2}[(I_1^D)^2 - \text{tr}(D^2)], \quad I_2^D = \text{tr}(D^2),$$

$$I_3^D = \det D$$

式 (3.133) の右辺第 3 項を落として線形化すると

$$\sigma = (-p + \lambda \text{tr } D)i + 2\mu D \quad (3.136)$$

を得る。ここで、 λ, μ は粘性定数である。また、 p は圧力と呼ばれ、式 (3.136) にこの項が現れるのは、 v (したがって、 D も) が現在形態における物質点の位置ベクトル x の物質時間微分であり、その積分定数を必要とするためである。なお、式 (3.136) で圧力 p が負符号となっているのは、通常、圧力は圧縮を正とするからである。式 (3.136) に従う物質を、Newton 流体と呼ぶ。

注 3.6: 応力テンソルの偏差・体積・Lode 角成分

応力 σ は互いに直交する偏差成分 σ' ・体積成分 $\bar{\sigma}$ ・Lode 角成分 σ_θ に分解することができる。この 3 成分は応力の 3 個の主値、すなわち、3 主応力に対応している。ここで、2 階テンソル A, B が直交するとは、 $A : B = \text{tr}(A^T B) = A_{ij} B_{ij} = 0$ という意味である。

下記のように、応力に関する変数を定義する：

$\bar{\sigma} = I_1^\sigma / 3 = I_1^\sigma / 3$	体積応力
$I_1^\sigma = \text{tr}(\sigma) = I_1^\sigma / \sqrt{3}$	応力の1次不変量
I^σ	応力空間における単位テンソル
$\bar{\sigma} = I_1^\sigma / \sqrt{3}$	体積応力の大きさ
$\sigma' = \sigma - \bar{\sigma}$	偏差応力
$\sigma' = \ \sigma'\ = (\sigma' : \sigma')^{1/2}$	偏差応力の大きさ
$\sigma_\theta = \frac{1}{3} \cos^{-1} \{3\sqrt{3}J_3^\sigma / 2(J_2^\sigma)^{3/2}\}$	応力 Lode 角
$J_2^\sigma = \sigma' : \sigma' / 2$	偏差応力の2次不変量
$J_3^\sigma = \det(\sigma')$	偏差応力の2次不変量

いま、現在形態における基底ベクトルを e_i とすると、応力は (3.87) で示したように、

$$\sigma = \sigma_{ij} e_i \otimes e_j$$

である。 σ は実対称成分を有しているので、3実固有値が存在する。この固有値を $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ (主応力と呼ぶ)、対応する固有ベクトルを e'_1, e'_2, e'_3 とすると、

$$e'_i = Q e_i, \quad Q = e'_i \otimes e_j, \quad Q^T \sigma Q = \Sigma, \quad \Sigma = \sum_{i=1}^3 \sigma_i e'_i \otimes e'_i$$

である。この $e'_i \otimes e'_i$ を改めて g_i と書くと、この g_i を基底ベクトルとする主応力空間で、任意の応力ベクトルは図 3.10 の σ として描くことができる。

一方、ひずみ速度に相当する伸縮率テンソル D は (3.60), (3.62) から

$$D = D_{ij} e_i \otimes e_j = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) e_i \otimes e_j$$

である。

■

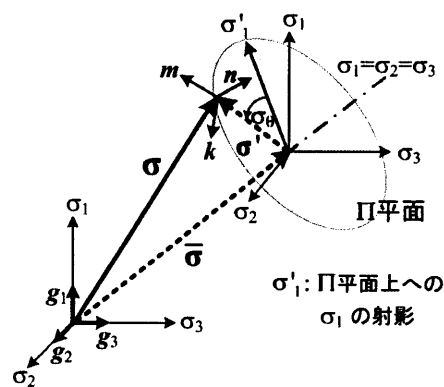


図 3.10: 主応力空間と偏差成分・体積・Lode 角応力

応力 σ および伸縮率テンソル D をつぎのように直和分解する：

$$\sigma = \bar{\sigma} + \sigma', \quad (3.137)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\text{tr } \sigma)i, \quad \sigma' = \sigma - \bar{\sigma}, \quad (3.138)$$

$$D = \bar{D} + D', \quad (3.139)$$

$$\bar{D} = \frac{1}{3}(\text{tr } D)i, \quad D' = D - \bar{D}. \quad (3.140)$$

$\bar{\sigma}$, \bar{D} はそれぞれの体積成分、 σ' , D' は偏差成分（あるいはせん断成分）と呼ばれ、体積成分と偏差成分はつぎの意味で直交する：

$$\bar{\sigma} : \sigma' = \text{tr}(\bar{\sigma}^T \sigma') = 0, \quad \bar{D} : D' = \text{tr}(\bar{D}^T D') = 0. \quad (3.141)$$

いま、 $(\nabla \cdot v)i = 3\bar{D}$ であることに注意して式 (3.136) を書き直すと

$$\bar{\sigma} + \sigma' = -pi + 3\left(\lambda + \frac{2}{3}\mu\right)\bar{D} + 2\mu D'$$

であるが、体積成分と偏差成分の直交性を利用すると、それぞれ、

$$\bar{\sigma} = -pi + 3\kappa\bar{D}, \quad \sigma' = 2\mu D' \quad (3.142)$$

のように独立した応答で書かれることが判る。このことが、物質の等方性を意味する。式中

$$\kappa = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (3.143)$$

は体積粘性係数である。また、 μ はせん断粘性係数であることが判る。

3.8 微小ひずみ弾性固体と粘性流体の運動

前節の一般論から離れて、本節では微小ひずみの仮定の下に、現象論的な構成式の記述法について述べる。なお、「固体」とは応力 σ とひずみ ε の関係、あるいは、応力増分 $d\sigma$ とひずみ増分 $d\varepsilon$ の関係が与えられる物体のことである。一方、「流体」は、応力 σ とひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ の関係が与えられる物体である。この場合、時間微分に対する積分定数を導入する必要があり、これを圧力 p と称する。

3.8.1 弾性固体の Hooke 則と Navier 式

最も簡単な弾性固体は、応力 σ とひずみ ε との間に線形関係を与える Hooke (フック) 弾性体である：

$$\sigma = D^e \varepsilon \quad (3.144)$$

ここで、4階のテンソル D^e は一般化された Hooke (フック) の係数である。いま、物体が等方性を有すると

$$D_{ijkl}^e = \lambda\delta_{ij}\delta_{kl} + \mu(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \nu(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (3.145)$$

と書くことができる。ところで、 σ および ε は対称 ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) なので、 $\nu = 0$ である。したがって、式 (3.144) は

$$\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (3.146)$$

まで縮約することができる。ここで、 λ , μ は Lamè (ラム) の定数と呼ばれる。この λ , μ と弾性係数 E , ポアソン比 ν , せん断弾性係数 G , 体積弾性係数 K との関係は

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)} = G, \quad K = \lambda + \frac{2}{3}\mu = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (3.147)$$

で与えられる。

ここで、3.7.2 項のように応力とひずみを体積成分と偏差成分に直和分解して、式 (3.146) を各成分の応答に書き表す：

$$\bar{\sigma} = 3K\bar{\varepsilon}, \quad s = 2Ge \quad (3.148)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\text{tr } \sigma)\mathbf{i}, \quad s = \sigma - \bar{\sigma}, \quad (3.149)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3}(\text{tr } \varepsilon)\mathbf{i}, \quad e = \varepsilon - \bar{\varepsilon}. \quad (3.150)$$

なお、これ以降の記号の統一を考えて、偏差応力を s 、偏差ひずみを e と表している。

式 (3.146) の逆関係はつぎのようである：

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{kk}\delta_{ij} + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij}. \quad (3.151)$$

二次元平面問題では平面ひずみ状態 ($\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{yz} = 0$) と平面応力状態 ($\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0$) という典型的な状態を考えることができる。この条件を入れて等方弾性物体の Hooke 弾性則を書き直すと、応力、ひずみをベクトル形として

$$\sigma = D^e \varepsilon; \quad \sigma = [\sigma_{xx} \sigma_{yy} \sigma_{xy}]^T, \quad \varepsilon = [\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} \gamma_{xy}]^T \quad (3.152)$$

$$\text{平面ひずみ: } D^e = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \nu & 0 \\ \nu & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix} \quad (3.153)$$

$$\text{平面応力: } D^e = \frac{E}{1-\nu^2} \begin{bmatrix} 1 & \nu & 0 \\ \nu & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\nu}{2} \end{bmatrix} \quad (3.154)$$

と求まる。式 (3.152) では工学ひずみ γ_{xy} を用いたことに注意されたい。式 (3.152) の応力およびひずみを縮約表現と呼ぶ。

物体中に初期応力 σ_0 あるいは初期ひずみ ε_0 が存在する場合には、Hooke 則 (3.144) は

$$\sigma = D^e(\varepsilon + \varepsilon_0) + \sigma_0 \quad (3.155)$$

に変更される。初期ひずみとして温度変化 $T - T_0$ がある場合は、 $\varepsilon_0 = \alpha(T - T_0)\mathbf{i}$ であるので、式 (3.151) は

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{kk}\delta_{ij} + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} + \alpha(T - T_0)\delta_{ij} \quad (3.156)$$

となる。ここで、 T_0 は基準温度、 α は線膨張係数である。

Hooke 構成則 (3.146) を運動方程式 (3.88) に代入すると、変位 \mathbf{u} を未知関数とした運動方程式

$$\rho \frac{d^2 u_i}{dt^2} = (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + \rho b_i \quad (3.157)$$

が得られる。これを Navier (ナビア) 式と呼ぶ。

3.8.2 粘性流体の Stokes 則と Navier-Stokes 式

3.7.2 項で述べたように、最も基本的な流体の構成則は、応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon} = \mathbf{D}$ との間に線形関係を与える Newton 流体であり、その構成則はまた、Stokes 則とも呼ばれている：

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \lambda \dot{\epsilon}_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \dot{\epsilon}_{ij} \quad (3.158)$$

ここで、 λ と μ は粘性係数である。

Stokes 則 (3.154) を運動方程式 (3.88) に代入し、Euler 記述を採用した上で流速 \mathbf{v} を未知関数とした運動方程式を求めると

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_i \partial x_j} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j \partial x_j} + \rho b_i \quad (3.159)$$

が得られる。これを Navier-Stokes (ナビア・ストークス) 式と呼ぶ。

流体が非圧縮ならば、条件 (3.83) を適用し、

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j \partial x_j} + \rho b_i \quad (3.160)$$

を得る。

4 非平衡連続体熱力学の基礎

本章では、熱力学第一法則、即ちエネルギー保存則と、熱力学第二法則、即ちエントロピー増大則を連続体力学の立場から考察するとともに、化学変化における熱力学の取り扱い方について考察する。

4.1 エネルギーの保存：熱力学第一法則

エネルギーは様々な形態で存在し、相互に変換される（図 4.1）。本節では、力学エネルギーと熱エネルギーを代表として取り上げて、エネルギー保存則（熱力学第一法則）について考える。この場合、熱力学第一法則は、力学的なエネルギーと熱的なエネルギーが分離され、しかも、相互に変換され得ることを示すものである。なお、ここでは熱力学の慣習に従って、系が外部から受け取るエネルギーや仕事、熱を正として扱う。

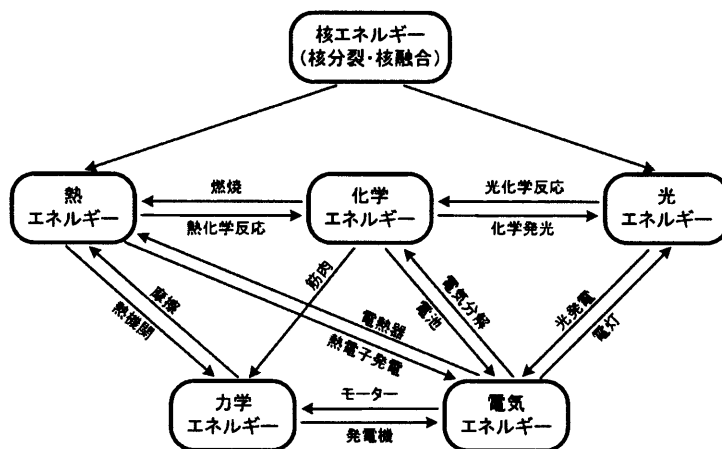


図 4.1: エネルギーの様々な形態と相互変換 (渡辺・中林, 1996)

最初に、熱力学の基本概念をいくつか導入する。

熱力学系 (thermodynamical system) として、以下の系を考える：

- 1) **孤立系**(isolated system): 周囲の環境といかなる相互作用をも持たない系である。したがって、孤立系では内部エネルギー U や質量 M (粒子数 N) は保存量であり ($dU = 0, dM = 0, dN = 0$)、内部エネルギー U は全エネルギー E と一致する。
- 2) **閉鎖系**(closed system): 周囲の環境とエネルギーの交換はするが、物質交換はない系である。したがって、閉鎖系では内部エネルギー U は保存量でないが、質量 M (粒子数 N) は保存量である ($dU \neq 0, dM = 0, dN = 0$)。
- 3) **開放系**(open system): 周囲の環境とエネルギーおよび物質の交換をする系である。したがって、開放系では内部エネルギー U と質量 M (粒子数 N) は共に保存量でない ($dU \neq 0, dM \neq 0, dN \neq 0$)。

系の状態を記述する変数には示量変数 (extensive or additive variable) と示強変数 (intensive variable) があり、組合わさってエネルギーが形成される。本章では、このことを物理的に確認していくことにする。

- 1) **示量変数**: 系内の物質に比例する変数である。ひずみやエントロピーが該当する。
- 2) **示強変数**: 系内の物質に比例しない変数である。応力や温度が該当する。

4.1.1 Stokes の仕事率式：力学エネルギーの保存則

最初に、運動方程式

$$\rho \frac{dv}{dt}(\mathbf{x}; t) = \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma}^T(\mathbf{x}; t) + \rho \mathbf{b}(\mathbf{x}; t)$$

から導かれる力学エネルギーの保存則を考える。孤立系および閉鎖系では質量保存則の下、運動量保存則が成り立っているとす。物体力 \mathbf{b} による位置 $\mathbf{x} \in \Omega$ における単位体積 $d\Omega \subset \Omega$ 当りの仕事は

$$\int_{\mathbf{x} \in d\Omega} \rho \mathbf{b} \cdot d\mathbf{x} = \int_t \rho \mathbf{b} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt} dt = \int_t \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dt$$

であり、表面力 $\mathbf{t} \in \partial\Omega$ による位置 \mathbf{x} における単位面積 $d(\partial\Omega) \subset \partial\Omega$ 当りの仕事は

$$\int_{\mathbf{x} \in d(\partial\Omega)} \mathbf{t} \cdot d\mathbf{x} = \int_t \mathbf{t} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{dt} dt = \int_t \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} dt$$

となるので、表面 $\partial\Omega$ を有する物体 Ω に働く全外部仕事 \mathcal{W} は

$$\mathcal{W} = \int_{\Omega} \left(\int_t \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dt \right) dv + \int_{\partial\Omega} \left(\int_t \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} dt \right) ds = \int_t \left(\int_{\Omega} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dv + \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} ds \right) dt$$

と書ける。従って、現在形態における外部仕事率 (power input) は

$$\frac{d\mathcal{W}}{dt} = \int_{\Omega} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dv + \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} ds \quad (4.1)$$

となる。

一方、現在形態 Ω において Euler 型運動方程式が成り立っているとすると、両辺に速度 $\mathbf{v}(\mathbf{x}; t)$ を内積し、応力の対称性を利用して

$$\rho \frac{dv}{dt} \cdot \mathbf{v} = \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right), \quad (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{v} = \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{v}) - \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}$$

であることに注意し、積分を施すと

$$\int_{\Omega} \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) (\mathbf{x}; t) dv = \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} ds + \int_{\Omega} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dv - \int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} dv \quad (4.2)$$

を得る。ただし、 $\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} = \operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{D}) = \sigma_{ij} D_{ij}$ であり、 $\mathbf{D} = (\dot{\mathbf{F}} \mathbf{F}^{-1})_{sym} = (\nabla \mathbf{v})_{sym}$ は式 (3.62) で定義した伸縮率テンソルである (ここで $(\cdot)_{sym}$ は対称部分を意味する)。なお、右辺第 1 項には発散定理を適用し、 $\boldsymbol{\sigma} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{n} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}$ であることを利用した。式 (4.2) を Euler 型の Stokes の仕事率式 (Stokes' power formula) と呼ぶ。

いま、運動エネルギー (kinetic energy) を

$$\mathcal{K} = \int_{\Omega} \rho \kappa(\mathbf{x}; t) dv, \quad \kappa(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}, \quad (4.3)$$

とする。ここで、 $\kappa(\mathbf{x}; t)$ は現在形態における単位質量当り運動エネルギーである。一方、応力仕事率 (working of internal stress or stress power) \mathcal{U}_e およびその質量密度関数 $u_e(\mathbf{x}; t)$ を

$$\frac{d\mathcal{U}_e}{dt} = \int_{\Omega} \rho \frac{du_e}{dt}(\mathbf{x}; t) dv, \quad \rho \frac{du_e}{dt}(\mathbf{x}; t) = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} = \rho \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} \quad \Rightarrow \quad \frac{du_e}{dt}(\mathbf{x}; t) = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} \quad (4.4)$$

と定義する。ここで、 \mathcal{U}_ε はひずみエネルギーと呼ばれる。 $u_\varepsilon(\mathbf{x}; t)$ は現在形態における単位質量当りひずみエネルギーであり、

$$\hat{\sigma}(\mathbf{x}; t) = \frac{\sigma(\mathbf{x}; t)}{\rho} \quad (4.5)$$

は単位質量当りの Cauchy 応力である (4.3 項参照)。 u_ε は式 (4.4) から判るように伸縮率テンソル \mathbf{D} あるいは変形勾配 \mathbf{F} の関数である：

$$u_\varepsilon = u_\varepsilon(\mathbf{D}) \quad \text{or} \quad u_\varepsilon = u_\varepsilon(\mathbf{F}). \quad (4.6)$$

なお、 u_ε は熱エネルギーがない場合の単位質量当り内部エネルギー、すなわち、機械的な内部エネルギーに相当する。

上記の定義の下で、Stokes の仕事率式 (4.2) は

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d\mathcal{K}}{dt} + \frac{d\mathcal{U}_\varepsilon}{dt} = \frac{d\mathcal{W}}{dt} \quad (4.7)$$

となる。ここで、 $\mathcal{E} = \mathcal{K} + \mathcal{U}_\varepsilon$ は全エネルギーである。あるいは、増分形で

$$d\mathcal{E} = d\mathcal{K} + d\mathcal{U}_\varepsilon = d\mathcal{W} \quad (4.8)$$

と書く。ここでは熱による仕事は考慮されていないことに注意されたい。Stokes の仕事率式は、熱供給がない場合の【全エネルギー＝運動エネルギー＋内部エネルギー】と【外部仕事率】の関係を表している。すなわち、エネルギーの変化 (時間微分) が対応するエネルギー流束 (この場合は外部仕事率) に等しいという関係を与える。

・微小ひずみ理論

いま、微小ひずみ理論を仮定すると、

$$\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad \text{or} \quad \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$$

であるから、式 (4.4) は

$$\rho \frac{du_\varepsilon}{dt} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} = \boldsymbol{\sigma} : \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} \quad \Rightarrow \quad \rho du_\varepsilon = \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.9)$$

または、

$$\frac{d\hat{u}_\varepsilon}{dt} = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} \quad \Rightarrow \quad d\hat{u}_\varepsilon = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.10)$$

となる。これより、微小ひずみの表記の下では u_ε の変数はひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ であり、示量変数であるひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ の増分 $d\boldsymbol{\varepsilon}$ と示強変数である応力 $\boldsymbol{\sigma}$ が対になって du_ε を構成していることが判る。ただし、これは飽くまでひずみエネルギー、すなわち、機械的な内部エネルギーの変化率を du_ε と書くときの表記法の問題であり、有限ひずみを扱うときには、元の微分表現 $\rho du_\varepsilon/dt = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \Rightarrow \rho du_\varepsilon = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} dt$ 、あるいは、 $d\hat{u}_\varepsilon/dt = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} \Rightarrow d\hat{u}_\varepsilon = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} dt$ に立ち返ればよい。微小ひずみ理論では、簡易な表記法として du_ε を用いるという立場であることを銘記されたい。

・基準形態における Stokes の仕事率式

式 (3.71) で与えられた Nanson の関係 $n ds = J F^{-T} N dS$ および $\rho_0 = \rho J$ であることを思い起こすと、式 (4.1) の外部仕事率は、基準形態において

$$\frac{d^*W}{dt} = \int_{\Omega_0} \rho_0 \mathbf{b} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{X}; t) dV + \int_{\partial\Omega_0} \mathbf{t}^0 \cdot \mathbf{v}(\mathbf{X}; t) dS \quad (4.11)$$

と書くことができる。ここで、式 (3.93) で定義したように $\mathbf{t}^0 = \mathbf{\Pi}^T \mathbf{N}$ である ($\mathbf{\Pi} = J F^{-1} \boldsymbol{\sigma}$ は第 1 Piola-Kirchhoff 応力)。したがって、基準形態において Lagrange 型の Stokes の仕事率式が

$$\int_{\Omega_0} \rho_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) (\mathbf{X}; t) dV = \int_{\Omega_0} \rho_0 \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} dV + \int_{\partial\Omega_0} \mathbf{t}^0 \cdot \mathbf{v} dS - \int_{\Omega_0} \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D} dV \quad (4.12)$$

と求められる。ここで、

$$\boldsymbol{\tau} = J \boldsymbol{\sigma} \quad (4.13)$$

は、Kirchhoff 応力と呼ばれている。

式 (4.12) の右辺最終項は、式 (4.4) で述べたように応力仕事率を表している。式 (4.12) ではこれは Kirchhoff 応力 $\boldsymbol{\tau}$ と伸張率テンソル \mathbf{D} の内積で与えられているのであるが、式 (4.4) の操作と同様に、単位質量当りの Cauchy 応力を $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \boldsymbol{\sigma} / \rho$ と定義すると、

$$\frac{d^*U_e}{dt} = \int_{\Omega_0} \rho_0 \frac{du_e}{dt} (\mathbf{X}; t) dV, \quad \rho_0 \frac{du_e}{dt} (\mathbf{X}; t) = \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D} = \rho_0 \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} \Rightarrow \frac{du_e}{dt} (\mathbf{X}; t) = \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \mathbf{D} \quad (4.14)$$

となる。

4.1.2 熱力学第一法則：力学エネルギーと熱エネルギーの保存則

力学場に加えて熱供給 Q がある場合のエネルギー場を考える。物体に熱供給率 dQ/dt が付与されると、内部エネルギー U はひずみによる部分と熱による部分から構成されることになり、エネルギー保存則 (4.7) は

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dK}{dt} + \frac{dU}{dt} = \frac{d^*W}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (4.15)$$

と変更される。あるいは、増分形で

$$dE = dK + dU = d^*W + dQ \quad (4.16)$$

と書く。これが、エネルギー保存を意味する熱力学第一法則 (Thermodynamics First Law) である。なお、熱供給率 dQ/dt は熱によるエネルギー流束 (energy flux) を意味している。

dU は前述のように、ひずみに基づく部分 dU_e と、熱に基づく部分 dU_q から成る：

$$dU = dU_e + dU_q. \quad (4.17)$$

Stokes の仕事率式 (4.7a), 式 (4.17) をエネルギー保存則 (4.15a) に代入すると

$$dU_q = dQ \quad (4.18)$$

であることが判る。

化学エネルギーや電磁気エネルギーが追加された場合の熱力学第一法則 (エネルギー保存則) も、式 (4.15) と同様な構造をしている。すなわち、エネルギー保存則は、一般に、右辺に当該エネルギーに関するエネルギー流束が追加されると、左辺にそれに相当する内部エネルギーの変化分が追加されるという構造となっている (力学問題では仕事率がエネルギー流束になっていることに注意)。

4.1.3 連続体の熱力学第一法則

いま、内部エネルギー \mathcal{U} に質量密度関数 u が存在すると仮定すると

$$\mathcal{U} = \int_{\Omega} \rho u \, dv \quad (4.19)$$

と書ける ($\rho u = \bar{u}$)。また、熱供給率 dQ/dt は

$$\frac{dQ}{dt} = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, ds + \int_{\Omega} \rho r \, dv \quad (4.20)$$

と与えられる。ここで、 \mathbf{q} は表面から流出する熱流束 (heat flux)、 r は単位質量当りの熱源 (heat source) である (熱力学の約束で \mathbf{q} は流出が正符号になっている)。この結果、熱力学第一法則 (4.15) は

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} + \rho u \right) dv = \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \, ds + \int_{\Omega} \rho \mathbf{b} \cdot \mathbf{v} \, dv - \int_{\partial\Omega} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, ds + \int_{\Omega} \rho r \, dv \quad (4.21)$$

と書かれる。この右辺第3項に発散定理を適用し、Stokesの仕事率式 (4.2) を代入すると現在形態における局所形の熱力学第一法則 (Euler型エネルギー平衡方程式: Local balance of energy) がつぎのように決定される:

$$\rho \frac{du}{dt}(\mathbf{x}; t) = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r. \quad (4.22)$$

Nansonの関係 $\mathbf{n} \, ds = J \mathbf{F}^{-T} \mathbf{N} \, dS$ と基準形態におけるStokesの仕事率式 (4.12) を式 (4.21) に適用すると、基準形態における局所形の熱力学第一法則 (Lagrange型エネルギー平衡方程式) が

$$\rho_0 \frac{du}{dt}(\mathbf{X}; t) = \boldsymbol{\tau} : \mathbf{D} - \operatorname{Div} \mathbf{q}^0 + \rho_0 r \quad (4.23)$$

と求められる。ここで、

$$\mathbf{q}^0 = J \mathbf{F}^{-1} \mathbf{q} \quad (4.24)$$

である。

注 4.1: 非平衡熱力学

保存則 (4.21) は現在形態全体で成り立っている。この Ω が実は任意の領域で取れるので、局所系の微分方程式 (4.22) が得られる。この「部分系で成立している運動エネルギーも取り扱う熱力学」であることを強調して、局所系微分方程式で表される熱力学を非平衡熱力学 (Non-equilibrium Thermodynamics) ということがある (北原・吉川 1994)。■

式 (4.17) は質量密度関数形で

$$\int_{\Omega} \rho \frac{du}{dt} \, dv = \int_{\Omega} \rho \frac{du_{\epsilon}}{dt} \, dv + \int_{\Omega} \rho \frac{du_q}{dt} \, dv$$

と与えられる。あるいは、局所形で

$$du = du_{\epsilon} + du_q \quad (4.25)$$

と書く。 du_ε は前述のように D や F の関数であるが、微小ひずみの表記の下ではひずみ増分 $d\varepsilon$ と応力 σ の内積で与えられる。一方、熱による内部エネルギー u_q の変数は示量変数であるエントロピー s (単位質量当り) であり、示強変数である温度 T と ds が対になって du_q を構成する：

$$du_q = T ds. \quad (4.26)$$

微小ひずみの表記の下では【力学場+熱エネルギー場】における内部エネルギー密度関数 u (以降、改めて内部エネルギーと呼ぶ) の変数は、示量変数であるひずみ ε とエントロピー s であり、内部エネルギー増分 $du(\varepsilon, s)$ は、

$$\rho du(\varepsilon, s) = \rho du_\varepsilon + \rho du_q = \sigma : d\varepsilon + \rho T ds, \quad (4.27)$$

$$\sigma = \rho \frac{du_\varepsilon}{d\varepsilon} = \rho \frac{\partial u}{\partial \varepsilon}, \quad T = \frac{du_q}{ds} = \frac{\partial u}{\partial s} \quad (4.28)$$

と書かれる^b。

注 4.2: 応力/圧力の符号と内部エネルギー

連続体力学の立場からは引張応力・体積膨張を正符号とし、 $\sigma : d\varepsilon$ で内部仕事率を与える。一方、物理化学や熱力学の教科書では理想流体を扱うことが多いので、粘性的な影響を無視し、応力として圧力 p (圧縮力が正: $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$) のみを考えて内部仕事率を $\sigma : d\varepsilon = -p dv$ としていることが多い。ここで、 dv は

$$dv = d\varepsilon_{ii} = \frac{dV}{V}$$

であり、体積ひずみ (体積膨張が正) を意味する (V は体積、 dV は体積増分)。この場合、式 (4.22), (4.22a) の内部エネルギーは、

$$\rho du(v, s) = -p dv + \rho T ds, \quad d\bar{u}(v, \bar{s}) = -p dv + T d\bar{s} \quad (4.29)$$

と書かれる。■

注 4.3: 単位質量当り Cauchy 応力

式 (4.28) を見ると、単位質量当りひずみエネルギー $u(\varepsilon, s)$ を用いる場合は、Cauchy 応力 σ の替りに単位質量当り応力 $\hat{\sigma}$ を

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{\rho}$$

と導入するのが、後に熱力学関数を導入する際に都合がよい (4.3.2 節)。この場合、式 (4.27), (4.28) は

$$du(\varepsilon, s) = du_\varepsilon + du_q = \hat{\sigma} : d\varepsilon + T ds, \quad (4.30)$$

$$\hat{\sigma} = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon}, \quad T = \frac{\partial u}{\partial s} \quad (4.31)$$

と修正される。■

^b式 (4.25) と式 (4.27), (4.28) を見比べて、

$$du_\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} : d\varepsilon, \quad du_q = \frac{\partial u}{\partial s} ds$$

としていることが理解できる。

単位体積当りの内部エネルギー \bar{u} と単位体積当りのエントロピー \bar{s} を使うと、微小ひずみの下では内部エネルギー増分 $d\bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon}, \bar{s})$ は、

$$d\bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon}, \bar{s}) = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} : d\boldsymbol{\varepsilon} + \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} d\bar{s} = \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} + T d\bar{s}, \quad (4.32)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}, \quad T = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \quad (4.33)$$

と書かれる。

応用例 1: 微小ひずみ超弾性体 式 (4.33) から判るように、温度変化のない弾性固体の変形問題では、内部エネルギー \bar{u} はひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ のみの関数となり、これをひずみエネルギー (strain energy) と名づけて $\bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon})$ と書く。すなわち、

$$\bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \int_0^{\boldsymbol{\varepsilon}} \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\varepsilon}) : d\boldsymbol{\varepsilon} \quad \Longleftrightarrow \quad d\bar{u} = \boldsymbol{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.34)$$

である。このひずみエネルギー $\bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon})$ に Legendre 変換 (4.3.1 項参照)

$$\bar{w}(\boldsymbol{\sigma}) = \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} - \bar{u}(\boldsymbol{\varepsilon})$$

を施すと、補ひずみエネルギー (complementary strain energy) $\bar{w}(\boldsymbol{\sigma})$ が得られる:

$$\bar{w}(\boldsymbol{\sigma}) = \int_0^{\boldsymbol{\sigma}} \boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\sigma}) : d\boldsymbol{\sigma}. \quad \Longleftrightarrow \quad d\bar{w} = \boldsymbol{\varepsilon} : d\boldsymbol{\sigma} \quad (4.35)$$

これら相互の関係は、1次元問題に対して図 4.2 に示してある。式 (4.34), (4.35) と

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\partial \bar{w}}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \quad (4.36)$$

が等価であることは、言うまでもない。

物体が超弾性 (hyperelastic) であるとは、

$$\sigma_{ij} = A_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad A_{ijkl} = \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (4.37)$$

$$\varepsilon_{ij} = B_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad B_{ijkl} = \frac{\partial^2 \bar{w}}{\partial \sigma_{ij} \partial \sigma_{kl}} \quad (4.38)$$

であることをいう。ここで、弾性係数 A とコンプライアンス B とは互いに逆関係にある ($B_{ijkl} = A_{ijkl}^{-1}$, $A_{ijkl} = B_{ijkl}^{-1}$)。このとき、

$$\bar{u} = \frac{1}{2} A_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad \bar{w} = \frac{1}{2} A_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl}$$

である。式 (4.37), (4.38) において微分順序が変更できることから、弾性係数 A とコンプライアンス B はつぎのように対称性を有する:

$$A_{ijkl} = A_{klij}, \quad B_{ijkl} = B_{klij}.$$

等方性を有する線形弾性体に対しては、

$$A_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (4.39)$$

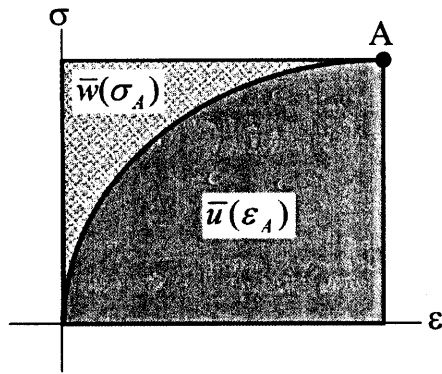


図 4.2: ひずみエネルギーと補ひずみエネルギー

が成り立つ。ここで、 λ, μ は Lamé 定数と呼ばれる。この場合、ひずみエネルギー \bar{u} と補ひずみエネルギー \bar{w} は

$$\bar{u} = \frac{1}{2}(\lambda \varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj} + 2\mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij}), \quad \bar{w} = \frac{1}{2}\left(\frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{ii} \sigma_{jj}\right) \quad (4.40)$$

と書かれる。ここで、 E, ν は、それぞれ、Young 弾性係数と Poisson 比であり、

$$\mu = G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \quad (4.41)$$

である (G はせん断弾性係数)。

応用例 2: 熱伝導問題と Fourier 則、比熱 エネルギー平衡方程式 (4.22) は熱伝導問題の基礎式を与えている。体積変形は熱に影響しないとすると、式 (4.22) 右辺第 1 項を無視して、

$$C_v \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{K} \nabla T + \rho r \quad (4.42)$$

と書ける。これが、**熱伝導方程式**(heat conduction equation) であり、放物型の微分方程式となっている。ここで、温度勾配と熱流束を結びつける Fourier 則

$$\mathbf{q} = -\mathbf{K} \nabla T \quad (4.43)$$

を採用した。 \mathbf{K} は熱伝導テンソルと呼ばれる 2 階のテンソルであり、物体が等方性を有していれば $K_{ij} = k \delta_{ij}$ となり、 k が熱伝導率である。Fourier 則では温度 T はポテンシャルの役割を果たしていることに注意されたい。また、 C_v は体積 v 一定の条件下で求められる比熱であり、

$$C_v = \rho \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (4.44)$$

と計算され、定容比熱または定容熱容量 (heat capacity at constant volume) と呼ばれている^c。

比熱には圧力 p 一定条件下における定圧比熱 C_p (heat capacity at constant pressure) も定義されるが、これはエンタルピー h (4.3.2 項) を使って

$$C_p = \rho \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \quad (4.45)$$

^c熱力学では $\left. \frac{\partial A}{\partial x} \right|_{a,b}$ は、 a, b 一定の下で A の x -微分を計算することを示している。

となるが、ここでは式(4.27a)を適用して相互の関係を導く。

熱供給 dQ がある場合、式(4.18)を考慮すると式(4.27a)は

$$\rho du = dQ - p dv = \rho \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \rho \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T dv \quad (4.46)$$

と書けるので、

$$dQ = \rho \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v dT + \left(p + \rho \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T \right) dv \quad (4.47)$$

である。体積一定の定容条件下では内部エネルギー変化は熱供給に等しいので

$$C_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_v = \rho \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (4.48)$$

となる。一方、定圧条件下では式(4.47)から

$$C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p = \rho \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v + \left(p + \rho \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T \right) \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (4.49)$$

と求まる。したがって、

$$C_p - C_v = \left(p + \rho \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T \right) \rho \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (4.50)$$

である。この結果より、 C_p は常に C_v より大きく、定圧の下で吸収される熱の一部は系の膨張に費やされていることが判る。

4.2 エントロピーの増大：熱力学第二法則

摩擦等によって機械エネルギーが熱エネルギーに変わることは、良く知られている。この相互変換を考えたとしても、系内の原子・分子状態の秩序を乱す方向に働く系に内在したメカニズムが存在する。それがエントロピーの増大を意味する熱力学第二法則である。エントロピー増大則はエネルギー保存則に先立って Carnot(1924) の驚異的な洞察力により発見されている (Feynman 1969 Vol.I Chapter 44; 邦訳 II 19 章 参照)。本節では、エントロピー増大則の基本概念を Carnot に基づいて説明すると共に、エンタルピーや自由エネルギー等の熱力学関数を導入する。

4.2.1 Carnot サイクル

最初に、高熱源 T_1 から熱 Q_1 を受け取って一部を仕事 \mathcal{W} に変換し、低熱源 T_2 に熱 Q_2 を渡す熱エンジン (heat engine) を考える (図 4.3)。エンジンを動かす作業物質に対して熱力学第一法則を適用する。この作業物質には何等の熱損失も生じないとすると、内部エネルギーの変化がなく、渡した熱量 Q_2 は受け取った熱量 Q_1 から仕事 \mathcal{W} を差し引いたものになる：

$$dU = Q_1 - Q_2 - \mathcal{W} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_2 = Q_1 - \mathcal{W} \quad (4.51)$$

(4.1.2 項で述べた熱力学第一法則の立場からは Q_1, Q_2 はそれぞれ dQ_1, dQ_2 とし、 \mathcal{W} は $d\mathcal{W}$ と書くべきであろうが、簡略のためにこの節では増分を取り去った表現にしておく)。この熱エンジンの効率

$$\eta = \frac{\mathcal{W}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4.52)$$

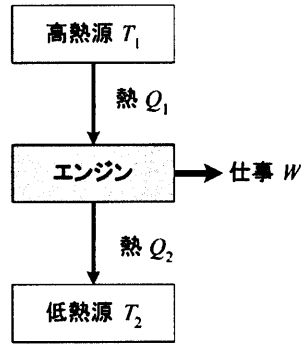


図 4.3: 熱エンジン

と定義される。摩擦などのない理想的なエンジンを可逆エンジン (reversible engine) という。この可逆エンジンを動かすと、 $Q_2 = 0$ であり、エンジン効率は $\eta = 1$ となる。なお、可逆エンジンの作業物質は理想気体でなくてもよい。

熱エンジンに対する Carnot サイクルは、図 4.4(a) のように示される。すなわち、(1) 温度 T_1 の熱浴に浸し、温度 T_1 を維持したままピストンを引き上げ熱浴から熱 Q_1 を吸収する吸収等温膨張過程、(2) 熱浴から外れて更にピストンを引き上げ、温度が T_1 から T_2 に降下する断熱膨張過程、(3) 温度 T_2 の熱浴に浸し、温度 T_2 を維持したままピストンを押し下げ熱浴へ熱 Q_2 を放出する等温圧縮過程、(4) 熱浴から外れて更にピストンを押し下げ、温度が T_2 から T_1 に上昇する断熱圧縮過程である。図 4.4(b) で示した Carnot サイクル $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ の間でエンジンが成す仕事は、圧力 p と体積変化 dv の積分で

$$W = \int p dv \quad (4.53)$$

と表すことができる。Carnot サイクルによってエンジンの完全なサイクル運転が可能であることが判る。この Carnot サイクルを動く可逆エンジンの効率は $\eta = 1$ とする。

つぎに、可逆エンジン A と任意の効率を有するエンジン B の並列運転を考える (図 4.5)。エンジン B は高熱源 T_1 から熱 Q_1 を受け取って仕事 W^* を成すが、この内から仕事 W を並列運転をしているエンジン A に渡すとする。いま仮に、 $W^* > W$ であるとすると、エンジン B は残り $W^* - W$ で外部に対して仕事をすることができる。なお、エンジン B が低熱源 T_2 に渡す熱は $Q_1 - W^*$ である。エンジン A は可逆エンジンであるから、エンジン B から受取った仕事 W を用いて Carnot サイクルを逆回転させ、低熱源 T_2 から $Q_1 - W$ の熱を汲み上げて Q_1 を高熱源 T_1 に渡すことができる。この過程をエンジン A+B から成るシステム全体から見ると、高熱源 T_1 から熱を汲み出して永久に仕事 $W^* - W$ を続けることのできる永久機関 (perpetual motion) が成立していることになる。Carnot はこれを不可能であると結論した。したがって、

$$W^* \leq W \quad (4.54)$$

である。すなわち、どのようなエンジンも可逆エンジンより大きな仕事をすることはできない。いま、エンジン B も可逆であったとすると、上記の議論は A と B を入れ替えることができる。Carnot の結論は、「エンジンが可逆であれば、全てのエンジンの成し得る仕事は同一となり、それは温度 T_1 と T_2 にのみ依存して決まる」ということである。このとき、エンジンの効率は

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - f(T_1, T_2) \quad (4.55)$$

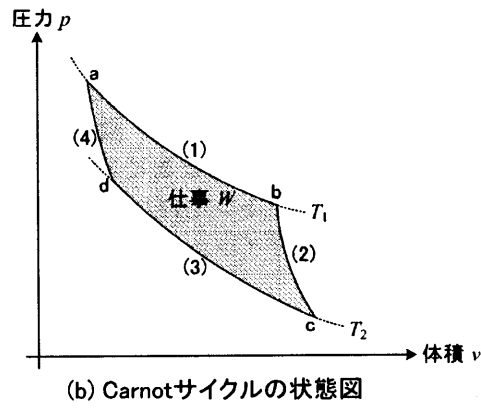
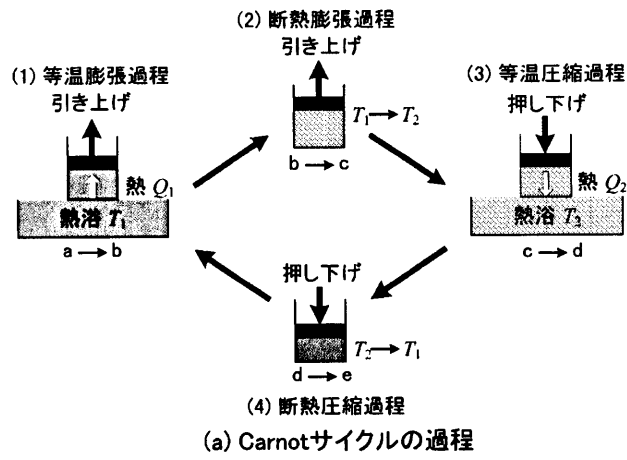


図 4.4: Carnot サイクル

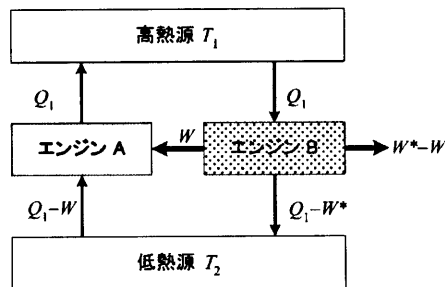


図 4.5: 熱エンジンの並列運転 (Feynman, 1963)

と書くことができる。 $f(T_1, T_2)$ を仮に効率関数と呼ぶ。

図 4.6 で示した二重 Carnot サイクル (1), (2) を考える。サイクル (1) は $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow f \rightarrow a$ を動き、その効率関数が

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

として表される。一方、サイクル (2) は $f \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ を動き、その効率関数が

$$\frac{Q_3}{Q_2} = f(T_2, T_3)$$

として表される。ここで、サイクル (1)+(2) を考えると、 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f \rightarrow a$ を動くので、効率関数は

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3)$$

である。この関係が成立するためには、

$$f(T_1, T_2) = \frac{F(T_2)}{F(T_1)}$$

となる関数 $F(T)$ が存在する必要がある。そうすると、サイクル (1)+(2) の効率関数は

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2 Q_3}{Q_1 Q_2} = \frac{F(T_2) F(T_3)}{F(T_1) F(T_2)} = \frac{F(T_3)}{F(T_1)}$$

となり、二重 Carnot サイクルの効率を正しく記述することができる。Lord Kelvin (W. Thomson) に従って、この関数 $F(T)$ を改めて絶対温度 T と定義する ($F(T) = T$)。エンジン効率 η は、従って

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.56)$$

と書くことができる。これを書き換えると

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

であり、最大効率を有する可逆エンジンでは全サイクルに対して

$$\frac{Q}{T} = \text{constant} \quad \Rightarrow \quad \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.57)$$

であることが判る。ここで、温度 T は熱供給側の温度である (T_1 に相当)。

4.2.2 エントロピーと熱力学第二法則

式 (4.57) は、初期状態と最終状態にのみ依存したエントロピー(entropy) S と呼ばれる状態変数

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.58)$$

が定義できることを示している。すなわち、図 4.7 のように初期状態 A から最終状態 B に至る 2 通りの積分経路 1, 2 を考えると

$$\int_{A,1}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,2}^A \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{A,1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A,2}^B \frac{dQ}{T}$$

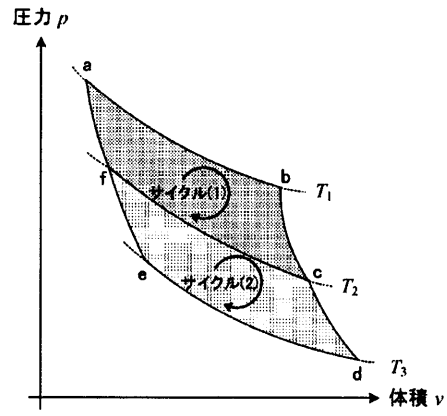


図 4.6: 二重 Carnot サイクル

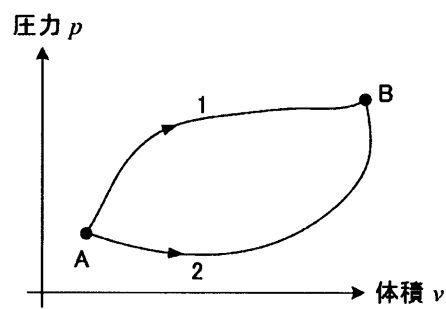


図 4.7: 積分経路とエントロピー

であるから、積分経路に依存せず状態 A と状態 B でのみ決まる関数 S が

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (4.59)$$

と定まる。エントロピー S は 1850 年に Clausius によって導入された。

不可逆過程においてはエンジン効率は必ず 1 より小さい。すなわち、不可逆過程では高温熱浴から吸収された熱 Q_1 が仕事に変換される割合が小さくなり、結局、低温熱浴に排出される熱 Q_2^{irr} が大きくなるので、式 (4.56) より

$$\eta = 1 - \frac{Q_2^{\text{irr}}}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2^{\text{irr}}}{T_2}$$

である。換言すれば、これは、不可逆過程ではエントロピーが増大することを意味している。すなわち、不可逆過程では

$$dS > \frac{dQ}{T}, \quad \oint dS = 0, \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (4.60)$$

である (Clausius の不等式)。一方、可逆サイクルでは、当然ながら

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad \oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.61)$$

である。

まとめると、不可逆過程で交換される熱 dQ^{irr} は、可逆過程で交換される熱 dQ^{rev} よりも常に少ない:

$$dQ^{\text{irr}} < dQ^{\text{rev}} = T dS. \quad (4.62)$$

孤立系では $dQ^{\text{rev}} = 0$, すなわち、 $dS = 0$ であるので、エントロピー S は熱平衡状態における極値を有する。すなわち、孤立系の平衡状態では

$$dS = 0 \quad \text{at} \quad S = S_{\text{max}} \quad (4.63)$$

が成立し、不可逆過程ではこのエントロピー最大状態に向かって

$$dS > 0 \quad (4.64)$$

となる (エントロピーの増大)。これが、熱力学第二法則 (Thermodynamics Second Law) である。

4.2.3 内部散逸過程とエントロピー生成

内部構造の散逸の観点から熱力学第二法則を考えてみる。エントロピーの定義式 (4.58) を参照し、 $T dS$ は熱による内部エネルギーに相当すること、 Q は外部からの熱供給であることを考慮すると

$$dD = T dS - dQ \quad (4.65)$$

は、可逆過程・不可逆過程を問わず熱による物体の内部散逸 (internal dissipation) の程度を表していると考えることができる。熱力学第二法則はこの内部散逸が負値でないことを要求している:

$$dD = T dS - dQ \geq 0 \quad (4.66)$$

これを **Clausius-Duhem 不等式**(Clausius-Duhem inequality) と呼ぶ。ここで等号は可逆過程に関するものであり、不等号は不可逆過程に関するものである。

Prigogine に従って、エントロピーの立場からこれを再考する (Prigogine 1967; Kondepudi and Prigogine 1998)。エントロピー変化 dS を外界との物質およびエネルギー交換による部分 $d_e S$ と系内部の不可逆過程により変化した部分 $d_i S$ に分割する：

$$dS = d_e S + d_i S \quad (4.67)$$

$d_i S$ をエントロピー生成 (entropy production) と呼ぶ。式 (4.66) を変形すると

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

であるが、

$$d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (4.68)$$

であるので、Clausius-Duhem 不等式で与えられる熱力学第二法則は、結局、孤立系、閉鎖系、開放系を問わずエントロピー生成 $d_i S$ が正であることを意味している：

$$\text{熱力学第二法則：} \quad d_i S \geq 0 \quad (4.69)$$

式 (4.69) は系がたとえ孤立していたとしても、内部では何らかの変化を生じていることを示している。孤立系の平衡状態では

$$\text{孤立系平衡状態：} \quad dS = 0 \quad (4.70)$$

であるから、孤立系では平衡に向かう不可逆過程でエントロピーが増大し ($dS > 0$)、平衡に達したときに最大値となる。なお、閉鎖系や開放系ではエントロピーが減少することもあり得ることに注意する。

閉鎖系を対象に、式 (4.15a) を参考にして熱力学第一法則およびエントロピー生成に基づく熱力学第二法則を書くと

$$dE = dK + dU = dW + dQ \quad (4.71)$$

$$dS = d_i S + d_e S \quad (4.72)$$

$$d_i S \geq 0, \quad d_e S = \frac{dQ}{T} \quad (4.73)$$

となる (図 4.8)。

これまでの議論は、エントロピー変化を与えるものであり、エントロピーの絶対値を与えていない。1918 年に Nernst は絶対温度 0 の全て均一な状態では、エントロピーが 0 であることを示した (英語版: Nernst 1969)。これが**熱力学の第三法則**(Thermodynamics Third Law) である。

応用例: 熱伝導問題 部分系 1 と 2 から成る孤立系を考える (図 4.9)。部分系 1 の温度を T_1 、部分系 2 の温度を T_2 ($T_1 > T_2$)、部分系 1 から部分系 2 へ流れる熱量を dQ とする。孤立系では外部との熱交換も体積変化もないので、 $d_e S = 0$ 、 $dW = 0$ である。したがって、各部分の内部エネルギーの変化は熱量の変化と一致する：

$$dU_1 = dQ_1, \quad dU_2 = dQ_2.$$

宇宙(universe)

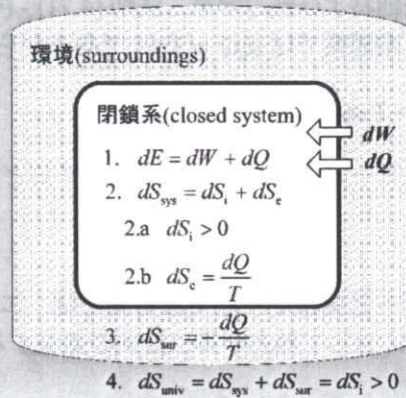


図 4.8: 閉鎖系における散逸構造

系全体に熱力学第一法則を適用すると、 $dQ = dQ_2 = -dQ_1$ であることが判る。これより系全体のエントロピー生成は

$$d_i S = -\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)dQ, \quad \text{or} \quad \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\frac{dQ}{dt} \quad (4.74)$$

と表される。

熱流束 $q = dQ/dt$ は Fourier 則 (4.38) によって温度勾配と関連付けられる。部分系 1, 2 間の電熱に
関与する距離を仮に Δx とすると、 $dT/dx = (T_1 - T_2)/\Delta x$ が負であるので、Fourier 則は、 $k > 0$
を熱伝導率として

$$\frac{dQ}{dt} = k \frac{T_1 - T_2}{\Delta x}$$

と書ける (ただし、図 4.9 のように温度 T_1 の部分系 1 と温度 T_2 の部分系 2 が截然と並立している
仮想的な系では、 $dQ/dt = k(T_1 - T_2)$ と考えてよい)。エントロピー生成は式 (4.74) から

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)k \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} = \frac{k(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2 \Delta x} \geq 0 \quad (4.75)$$

と求まるので、エントロピー生成が常に正であることが判る。最終的な平衡状態では、两部分系
の温度は等しくなり、エントロピー生成は 0 となる。

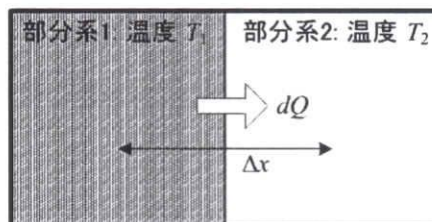


図 4.9: 孤立系の熱伝導問題

4.2.4 熱力学第二法則とエネルギー最小原理

閉鎖系における熱力学第一法則および熱力学第二法則 (4.71) - (4.73) から、エネルギー最小の原理が得られることを証明する。閉鎖系では $d_e Q = T dS$ であるから、

$$dE = T d_e S + dW = T dS - T d_i S + dW \quad (4.76)$$

である。ここで、系のエントロピーと体積が一定であるとする、 $dS = 0$, $dW = 0$ であるから、

$$dE = -T d_i S \leq 0 \quad (4.77)$$

となる。すなわち、エントロピーと体積が一定である系では、エネルギーが最小となる方向に変化が進む。これが、不可逆過程に対して熱力学第二法則の意味するエネルギー最小原理 (Minimum Engery Principle) である。

4.2.5 連続体の熱力学第二法則

エントロピー S に対して単位質量当りのエントロピー密度関数 s あるいは単位体積当りのエントロピー密度関数 \bar{s} が存在して

$$S = \int_{\Omega} \rho s dv = \int_{\Omega} \bar{s} dv \quad (4.78)$$

と書けるとする ($\rho s = \bar{s}$)。Clausius-Duhem 不等式 (4.66) は

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{T} \right)$$

を意味し、このエントロピー密度関数 s を使うと、連続体に対して

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho s dv \geq - \int_{\partial\Omega} \frac{\mathbf{q}}{T} \cdot \mathbf{n} ds + \int_{\Omega} \rho \frac{r}{T} dv \quad (4.79)$$

と書ける。局所形では、これは

$$\rho \frac{ds}{dt} \geq -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) + \rho \frac{r}{T} \quad (4.80)$$

あるいは

$$\frac{d\bar{s}}{dt} + \bar{s} \nabla \cdot \mathbf{v} \geq -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{T} \right) + \frac{\bar{r}}{T} \quad (4.81)$$

となる。これが、連続体に対する熱力学第二法則 (Thermodynamics Second Law) あるいは Clausius-Duhem 不等式である。等号は可逆過程に関するものであり、不等号は不可逆過程に関するものであることは、以前と同様である。

不等式 (4.80) に温度 T を掛け、熱力学第一法則 (4.22) を差し引くと、

$$\rho \left(\frac{du}{dt} - T \frac{ds}{dt} \right) - \sigma : \mathbf{D} + \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \leq 0 \quad (4.82)$$

が得られる。

いま、内部エネルギー変化は

$$\frac{du}{dt} = \hat{\sigma} : \mathbf{D} + T \frac{ds}{dt}, \quad \sigma : \mathbf{D} = \rho \hat{\sigma} : \mathbf{D}$$

であるから、式 (4.82) に代入・整理すると、Clausius-Duhem 不等式は結局のところ

$$-q \cdot \nabla(\ln T) \geq 0 \quad (4.83)$$

を意味している。

内部散逸構造を考えた場合、エントロピー変化 ds は外界との物質およびエネルギー交換によるエントロピー変化 $d_e s$ と系内部のエントロピー生成 $d_i s$ に分けられ、可逆過程では $d_i s = 0$ であるのに対して不可逆過程ではエントロピー生成は常 $d_i s > 0$ である。したがって、連続体に対しても、熱力学第二法則は以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \text{熱力学第二法則：} \quad ds &= d_e s + d_i s \\ d_i s &\geq 0 \end{aligned} \quad (4.84)$$

閉鎖系では、式 (4.3) で定義された運動エネルギー密度関数 κ および内部エネルギー密度関数 u を用いると、不等式 (4.77) から

$$d\kappa + du = -T d_i s \leq 0 \quad (4.85)$$

が得られ、連続体に対しても熱力学第二法則がエネルギー最小原理を意味することが理解される。

4.3 Legendre 変換と熱力学関数

内部エネルギーは Legendre 変換を通して目的に応じたエネルギー形式（熱力学関数）に変換される。ここでは、各種エネルギー形式とそれらの間の関係について考える。

4.3.1 Legendre 変換と凸関数

微分可能な 2 つのポテンシャル関数 $\phi(x)$ と $\psi(y)$ が、

$$y = \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad x = \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad (4.86)$$

という関係で結ばれているとき、 $\phi(x)$ と $\psi(y)$ はお互いに「共役 (conjugate)」であるという。この関係が、

$$\phi(x) = \int_0^x y \cdot dx, \quad \psi(y) = \int_0^y x \cdot dy \quad (4.87)$$

と同値であることは、言うまでもない。このとき、 $\phi(x)$ と $\psi(y)$ は Legendre 変換 (Legendre transformation)

$$\phi(x) = x \cdot y - \psi(y), \quad \psi(y) = x \cdot y - \phi(x) \quad (4.88)$$

によって相互に関係付けられる。

一方、関数 $\phi(x)$ が「下に凸」(convex) であるとは、 x_1 と x_2 を与えた場合に、任意の実数 $\lambda \in [0, 1]$ に対して

$$\phi((1-\lambda)x_1 + \lambda x_2) \leq (1-\lambda)\phi(x_1) + \lambda\phi(x_2) \quad (4.89)$$

が成り立つ場合をいう (図 4.3.1)。

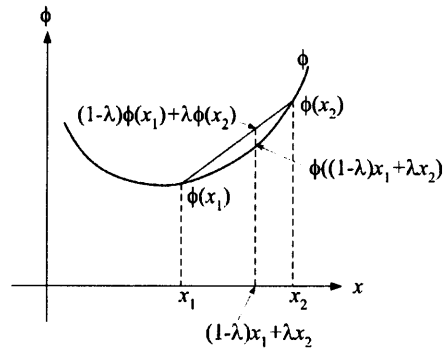


図 4.10: 凸関数

ここで、関数 ϕ の x における $(y-x)$ -方向微分を

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda} [\phi(x + \lambda(y-x))] \equiv \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot (y-x) \quad (4.90)$$

と定義する。これは、Gateaux 微分とも呼ばれる。

不等式 (4.89) を

$$\phi(x_2) - \phi(x_1) \geq \frac{1}{\lambda} [\phi((1-\lambda)x_1 + \lambda x_2) - \phi(x_1)]$$

と変形し、 $\lambda \rightarrow 0$ の極限をとって定義式 (4.90) を代入すると

$$\phi(x_2) - \phi(x_1) \geq \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \cdot (x_2 - x_1) \quad (4.91)$$

を得る。この x_1 と x_2 の役割を入れ替えると

$$\phi(x_1) - \phi(x_2) \geq \frac{\partial \phi}{\partial x_2} \cdot (x_1 - x_2) \quad (4.92)$$

である。式 (4.91) と式 (4.92) を辺々加え合わせると

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x_2} - \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right) \cdot (x_2 - x_1) \geq 0 \quad (4.93)$$

を得るが、勾配 $\partial \phi / \partial x$ のこの性質を「単調性 (monotonisity)」という。

関数 ϕ が微分可能であると、関数 ϕ が下に凸であることと勾配 $\partial \phi / \partial x$ が単調であることは等価であることは、以上の議論から理解される。

なお、関数 $\phi(x)$ が x に関して下に凸であると、その共役関数 $\psi(y) = y \cdot x - \phi(x)$ も下に凸となる。証明は簡単なので、読者に委ねる。

4.3.2 ひずみ/応力とエントロピー/温度の場合における熱力学関数

4.1 節で述べたように、微小ひずみの表記法の下で単位質量当り内部エネルギー $u(\epsilon, s)$ あるいは単位体積当り $\bar{u}(\epsilon, \bar{s})$ の変化は

$$du(\epsilon, s) = \hat{\sigma} : d\epsilon + T ds, \quad \hat{\sigma} = \frac{\partial u}{\partial \epsilon}, \quad T = \frac{\partial u}{\partial s} \quad (4.94)$$

$$d\bar{u}(\epsilon, \bar{s}) = \sigma : d\epsilon + T d\bar{s}, \quad \sigma = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \epsilon}, \quad T = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \quad (4.95)$$

と書かれる。ここで、 $\hat{\sigma}$ は式 (4.5) で定義された単位質量当り応力である。

注 4.4 : 圧力・体積変化の表記について

注 4.2 で述べたように、通常の熱力学の教科書では理想流体を扱うことが多いので、 $\sigma = -pi$ (p は圧力であり、圧縮が正であることに注意) と取り扱われる。したがって、式 (4.95) は

$$d\bar{u}(v, \bar{s}) = -p dv + T d\bar{s}, \quad p = -\frac{\partial \bar{u}}{\partial v}, \quad T = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}}$$

と解釈される。ここで、 $dv = d\varepsilon_{ii}$ は体積ひずみ増分である。以下、必要に応じて同様の解釈をする。 ■

Helmholz の自由エネルギー(free energy) $f(\varepsilon, T)$ はひずみ ε と温度 T を変数とするので、Legendre 変換を用いて

$$f(\varepsilon, T) = u(\varepsilon, s) - T s \quad (4.96)$$

と定義される。ただし、慣用から通常の Legendre 変換と符号を逆に定義している。自由エネルギーは内部エネルギーから温度による影響分を差し引いたものと解釈しても良い。こうして、自由エネルギーの定義式 (4.96) より

$$df = du - d(Ts) = \hat{\sigma} : d\varepsilon - s dT, \quad \hat{\sigma} = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}, \quad s = -\frac{\partial f}{\partial T} \quad (4.97)$$

であることが判る。

エンタルピー(enthalpy) $h(\hat{\sigma}, s)$ は応力 $\hat{\sigma}$ とエントロピー s を変数とするので、Legendre 変換により

$$h(\hat{\sigma}, s) = u(\varepsilon, s) - \hat{\sigma} : \varepsilon \quad (4.98)$$

と定義される。エンタルピーは内部エネルギーから力学的影響分を差し引いたものと解釈しても良い。こうして、エンタルピーの定義式 (4.98) より

$$dh = du - d(\hat{\sigma} : \varepsilon) = T ds - \varepsilon : d\hat{\sigma}, \quad \varepsilon = -\frac{\partial h}{\partial \hat{\sigma}}, \quad T = \frac{\partial h}{\partial s} \quad (4.99)$$

であることが判る。

Gibbs 自由エネルギー(Gibbs free energy) あるいは **Gibbs エネルギー**(Gibbs energy) $g(\hat{\sigma}, T)$ は応力 $\hat{\sigma}$ と温度 T を変数とするので、Legendre 変換により

$$g(\hat{\sigma}, T) = h(\hat{\sigma}, s) - T s = f(\varepsilon, T) - \hat{\sigma} : \varepsilon = u(\varepsilon, s) - \hat{\sigma} : \varepsilon - T s \quad (4.100)$$

と定義される。Gibbs エネルギーは内部エネルギーから温度並びに力学的影響分を差し引いたものと解釈しても良い。こうして、Gibbs 自由エネルギーの定義式 (4.100) より

$$dg = du - d(\hat{\sigma} : \varepsilon) - d(Ts) = -\varepsilon : d\hat{\sigma} - s dT, \quad \varepsilon = -\frac{\partial g}{\partial \hat{\sigma}}, \quad s = -\frac{\partial g}{\partial T} \quad (4.101)$$

であることが判る。

4.3.3 熱力学関数と有限変形超弾性体の構成則

連続体に対する Clausius-Duhem 不等式 (4.80) に温度 T を掛け、熱力学第一法則 (4.22) を差し引くと、式 (4.82) で述べたように不等式

$$\rho \left(\frac{du}{dt} - T \frac{ds}{dt} \right) - \sigma : \mathbf{D} + \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \leq 0 \quad (4.102)$$

が得られる。

ここで、Legendre 変換によって Helmholtz の自由エネルギー f を

$$f = u - T s \quad (4.103)$$

と導入するが、これを微分して式 (4.102) に代入し

$$\rho \left(\frac{df}{dt} + s \frac{dT}{dt} \right) - \sigma : \mathbf{D} + \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \leq 0 \quad (4.104)$$

を得る。いま、考えているのが固体であるので、この f が変形勾配 \mathbf{F} と温度 T の関数であると仮定する：

$$f = f(\mathbf{F}, T). \quad (4.105)$$

微分連鎖則によって

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{F}} : \frac{d\mathbf{F}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial T} \frac{dT}{dt}$$

であり、また、式 (3.59) から

$$\dot{\mathbf{F}} = \mathbf{L}\mathbf{F} = (\nabla \mathbf{v})\mathbf{F}$$

であるので、不等式 (4.105) は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} + s \right) \frac{dT}{dt} - \left(\sigma - \rho \frac{\partial f}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{F}^T \right) : \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \leq 0 \quad (4.106)$$

となる。ただし、応力の対称性を利用した。

不等式 (4.106) における関数 dT/dt , $\nabla \mathbf{v}$ は任意の時間、場所で任意の値を取れるので、不等式 (4.106) に意味するところは

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}, \quad \sigma = \rho \frac{\partial f}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{F}^T \quad (4.107)$$

である。式 (4.107)₂ が成立する物質を有限変形下における超弾性固体(hyperelastic solid)と呼ぶ。なお、式 (4.107)₂ を観察すると、式 (4.5) によって単位質量当り応力 $\hat{\sigma}$ を定義することの妥当性が理解できる。すなわち、有限変形超弾性固体では

$$\hat{\sigma} = \frac{\partial f}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{F}^T \quad (4.108)$$

によって単位質量当り応力が与えられる。

4.4 化学変化と熱力学

熱力学系に n mole の同じ物質を加える場合を考える。この時、加えた粒子が他の粒子と同様の運動をする必要があるため、その内部エネルギーを

$$du_c = \mu dn \quad (4.109)$$

として、これを全体の内部エネルギーに追加する。 μ は化学ポテンシャルと呼ばれ、熱力学系に 1 mole の物質を追加するときの抵抗を表す。このとき、物質質量 n が示量変数、化学ポテンシャル μ が示強変数となっている。これが質量変化、すなわち、化学変化に伴う内部エネルギーの変化を表す。ただし、これは n mole の物質質量を対象とした物質質量表記である。化学の教科書では一般にこの表記が用いられているが、連続体力学では、これを単位質量当たりまたは単位体積当りの表記に直して議論する必要がある。

本節では、質量変化がある場合の熱力学関数の取り扱いについて、連続体力学の立場から考察する。

4.4.1 化学変化の場における熱力学関数

現在形態における物体 Ω に含まれる全物質質量を N mole とすると、その質量密度関数 \hat{c} あるいは体積密度関数 c は

$$N = \int_{\Omega} \rho \hat{c} dv = \int_{\Omega} c dv \quad (4.110)$$

と導入することができる。同様に、この物体の全化学ポテンシャルを \mathcal{G} とすると、その質量密度関数 $\hat{\mu}$ あるいは体積密度関数 $\bar{\mu}$ が

$$\mathcal{G} = \int_{\Omega} \rho \hat{\mu} dv = \int_{\Omega} \bar{\mu} dv \quad (4.111)$$

と書かれる（化学ポテンシャル $\bar{\mu}$ は $c = 1$ の場合の Gibbs エネルギーに相当することが、この後の議論で理解されるであろう）。

注 4.5: 物質質量表記との関連について

化学の教科書で使われる表記法では、均質一様な物体を仮定している。現在形態におけるその体積を V とし、 n mole の物質が含まれているとする。この物質の分子量 (molecular weight) を m 、質量密度を ρ とすると、 $nm = \rho V$ であり、単位質量当りの濃度 \hat{c} と単位体積当りの濃度 c が、それぞれ、

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{m}, \quad \hat{c} = \frac{n}{\rho V} = \frac{1}{m}, \quad c = \rho \hat{c}$$

とされる。また、式 (4.109) における化学ポテンシャル μ も全体積に対する量であるから、 $\hat{\mu}$, $\bar{\mu}$ は

$$\hat{\mu} = \frac{n\mu}{\rho V} = \frac{\mu}{m}, \quad \bar{\mu} = \frac{n\mu}{V}, \quad \bar{\mu} = \rho \hat{\mu}$$

と考えればよい。 ■

示量変数である濃度 \hat{c} あるいは c と示強変数である化学ポテンシャル $\hat{\mu}$ あるいは $\bar{\mu}$ を組み合わせて、化学変化に伴う内部エネルギー変化はつぎのように表される：

$$du_c = \hat{\mu} d\hat{c}, \quad d\bar{u}_c = \bar{\mu} dc. \quad (4.112)$$

N -成分から成る多成分系の物質について考える。多成分系における α -成分の質量密度を ρ_α とすると

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \quad (4.113)$$

はこの物質系の平均質量密度である（ギリシャ添字 α はこの多成分物質系の α -成分を表す）。 α -成分と全体の質量密度の比を質量分率 (mass fraction) と呼び、 ω_α と記す：

$$\omega_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\rho}. \quad (4.114)$$

この物体の一部 $\Delta V \in \Omega$ に含まれる α -成分の物質量を n_α mole、物質量を n mole とすると、ある点 $x \in \Delta V$ におけるモル分率 (molar fraction) は

$$x_\alpha(x) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{n_\alpha}{n} \quad (4.115)$$

と定義される。

全物体に含まれる α -成分の物質量を N_α mole とし、その質量密度関数 \hat{c}_α あるいは体積密度関数 c_α が存在すれば

$$N_\alpha = \int_{\Omega} \rho \hat{c}_\alpha dv = \int_{\Omega} c_\alpha dv \quad (4.116)$$

である（質量密度関数は平均質量密度 ρ に対して定義されたことに注意する）。 c_α は単位体積当りのモル数すなわち体積モル濃度（あるいは、単に濃度: volume-molar density/concentration）、 \hat{c}_α は単位質量当りのモル数すなわち質量モル濃度 (mass-molar density) と呼ばれる。同様に、化学ポテンシャル \mathcal{G}_α も密度関数が存在するとして

$$\mathcal{G}_\alpha = \int_{\Omega} \rho \hat{\mu}_\alpha dv = \int_{\Omega} \bar{\mu}_\alpha dv \quad (4.117)$$

と書く。 N_α には加法性があるので、その密度関数にも加法則が成り立つ：

$$N = \sum_{\alpha=1}^N N_\alpha \Rightarrow c = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha, \quad \hat{c} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{c}_\alpha. \quad (4.118)$$

この体積モル濃度 c_α は、質量密度 ρ_α と分子量 (molar weight) m_α に対して

$$c_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{m_\alpha} \quad (4.119)$$

と関係付けられる。

表 4.1 にこの多成分系を記述するのに必要な変数を纏める。多成分溶液中の拡散問題の詳細については 4.6 節で詳述する。

化学変化に伴う内部エネルギー変化は、この多成分系に対しては

$$du_c = \sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha d\hat{c}_\alpha, \quad d\bar{u}_c = \sum_{\alpha=1}^N \bar{\mu}_\alpha dc_\alpha \quad (4.120)$$

と修正される。

表 4.1: 多成分系における変数

n_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$)	α -成分のモル数
$n = \sum_{\alpha=1}^N n_\alpha$	物質系の全モル数
$x_\alpha = n_\alpha/n$	α -成分のモル分率
m_α	α -成分の分子量
$m = \sum_{\alpha=1}^N x_\alpha m_\alpha$	モル平均分子量
$\rho_\alpha (= n_\alpha m_\alpha/V)$	α -成分の質量密度 (V : 均質物質系が現在形態で占める体積)
$\rho = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha$	物質系の平均質量密度
$\omega_\alpha = \rho_\alpha/\rho$	α -成分の質量分率
$c_\alpha = \rho_\alpha/m_\alpha (= n_\alpha/V)$	α -成分の体積モル濃度
$c = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha (= n/V)$	物質系の体積モル濃度
$\hat{c}_\alpha = c_\alpha/\rho = x_\alpha \hat{c}$	α -成分の質量モル濃度
$\hat{c} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{c}_\alpha = 1/m$	物質系の質量モル濃度
$\hat{\mu}_\alpha$	α -成分の単位質量当り化学ポテンシャル
$\bar{\mu}_\alpha$	α -成分の単位体積当り化学ポテンシャル

注 4.6: 濃度変数の独立性について

体積モル濃度 c_α と質量モル濃度 \hat{c}_α はモル分率 x_α と

$$c_\alpha = x_\alpha c, \quad \hat{c}_\alpha = \frac{c_\alpha}{\rho} = x_\alpha \hat{c} \quad (4.121)$$

と関連付けられる。なお、

$$\sum_{\alpha=1}^N x_\alpha = 1 \quad (4.122)$$

であるから、 N -個の c_α あるいは \hat{c}_α は独立に定まるのではなく、 $(N-1)$ -個のみが独立となる。■

物質質量変化による内部エネルギー変化が式 (4.120) となる場合、可逆変化に対する全内部エネルギー変化は、単位質量当りおよび単位体積当りそれぞれに

$$du(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha) = \hat{\sigma} : d\varepsilon + T ds + \sum_{\alpha} \hat{\mu}_\alpha d\hat{c}_\alpha, \quad \hat{\sigma} = \left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{s, \hat{c}_\alpha}, \quad T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{\varepsilon, \hat{c}_\alpha}, \quad \hat{\mu}_\alpha = \left. \frac{\partial u}{\partial \hat{c}_\alpha} \right|_{\varepsilon, s} \quad (4.123)$$

$$d\bar{u}(\varepsilon, \bar{s}, c_\alpha) = \sigma : d\varepsilon + T d\bar{s} + \sum_{\alpha} \bar{\mu}_\alpha dc_\alpha, \quad \sigma = \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial \varepsilon} \right|_{\bar{s}, c_\alpha}, \quad T = \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}} \right|_{\varepsilon, c_\alpha}, \quad \bar{\mu}_\alpha = \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial c_\alpha} \right|_{\varepsilon, \bar{s}} \quad (4.124)$$

と与えられる^c。本節では、これ以後の議論では、表記の煩雑さを避けるために、特に断らない限り、単位質量当りの記述のみを示す。

^c式 (4.123), (4.124) で現れる微分量

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \hat{c}_\alpha} \right|_{\varepsilon, s}, \quad \left. \frac{\partial \bar{u}}{\partial c_\alpha} \right|_{\varepsilon, \bar{s}}$$

をそれぞれ、関数 u の部分質量変数（この場合は部分質量内部エネルギー）、関数 \bar{u} の部分モル変数（この場合は部分モル内部エネルギー）と呼ぶことがある（Slattery 1999, p.447 参照）。

示量状態 $(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha)$ が k 倍になれば、内部エネルギーも k 倍になる。すなわち、内部エネルギー $u(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha)$ は示量変数の 1 次の同次関数である：

$$u(k\varepsilon, ks, k\hat{c}_\alpha) = k u(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha) \quad (4.125)$$

この式で $k = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$) とし、Taylor 展開を導入すると

$$u((1 + \varepsilon)\varepsilon, (1 + \varepsilon)s, (1 + \varepsilon)\hat{c}_\alpha) = u + \varepsilon \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon} : \varepsilon + \frac{\partial u}{\partial s} s + \sum_\alpha \frac{\partial u}{\partial \hat{c}_\alpha} \hat{c}_\alpha \right) = u + \varepsilon (\hat{\sigma} : \varepsilon + T s + \sum_\alpha \hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha)$$

である。ここで、式 (4.123) を使用した。一方、 $u(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha)$ が 1 次同次関数であるので

$$u((1 + \varepsilon)\varepsilon, (1 + \varepsilon)s, (1 + \varepsilon)\hat{c}_\alpha) = (1 + \varepsilon)u = u + \varepsilon u$$

である。これらの右辺を比較して

$$u = \hat{\sigma} : \varepsilon + T s + \sum_\alpha \hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha \quad (4.126)$$

を得る。これを **Euler 方程式** という。この式の全微分をとって式 (4.123) の関係を代入すると

$$\varepsilon : d\hat{\sigma} + s dT + \sum_\alpha \hat{c}_\alpha d\hat{\mu}_\alpha = 0 \quad (4.127)$$

である。これを **Gibbs-Duhem の関係** といい、 $(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha)$ と共役な状態量 $(\hat{\sigma}, T, \hat{\mu}_\alpha)$ が互いに独立ではないことを表している。以下、質量変化を伴う物体について各種の熱力学関数を求める。

注 4.7: 同次関数と Euler の定理

関数 $\phi(x)$ が n -次の同次関数 (homogeneous function) であるとは、スカラー k に対して

$$\phi(kx) = k^n \phi(x) \quad (4.128)$$

が成り立つ場合をいう。 ϕ が n -次の同次関数であると、つぎの Euler の定理が成立する：

$$x \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} = n \phi(x). \quad (4.129)$$

証明：式 (4.128) の両辺を k の関数と見做して微分すると

$$\frac{\partial \phi}{\partial k} = \frac{\partial \phi}{\partial(kx)} \cdot \frac{\partial(kx)}{\partial k} = \frac{\partial \phi}{\partial(kx)} \cdot x = n k^{n-1} \phi(x)$$

であるので、 $k = 1$ と置けば式 (4.129) が得られる。■

単位質量当り自由エネルギー $f(\varepsilon, T, \hat{c}_\alpha)$ は式 (4.96), (4.126) から

$$f(\varepsilon, T, \hat{c}_\alpha) = u(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha) - T s = \hat{\sigma} : \varepsilon + \sum_\alpha \hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha \quad (4.130)$$

となる。したがって、

$$df = \hat{\sigma} : d\varepsilon - s dT + \sum_\alpha \hat{\mu}_\alpha d\hat{c}_\alpha, \quad \hat{\sigma} = \left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right|_{T, \hat{c}_\alpha}, \quad s = - \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{\hat{c}_\alpha, \varepsilon}, \quad \hat{\mu}_\alpha = \left. \frac{\partial f}{\partial \hat{c}_\alpha} \right|_{\varepsilon, T} \quad (4.131)$$

である。

単位質量当りエンタルピー $h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_\alpha)$ は式 (4.98), (4.126) から

$$h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_\alpha) = u(\boldsymbol{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha) - \hat{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} = T s + \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} \hat{c}_{\alpha} \quad (4.132)$$

となる。したがって、

$$dh = -\boldsymbol{\varepsilon} : d\hat{\sigma} + T ds + \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} d\hat{c}_{\alpha}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = -\left. \frac{\partial h}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{s, \hat{c}_{\alpha}}, \quad T = \left. \frac{\partial h}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}}, \quad \hat{\mu}_{\alpha} = \left. \frac{\partial h}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, s} \quad (4.133)$$

である。

単位質量当り Gibbs エネルギー $g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$ は式 (4.100), (4.126) から

$$g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha) = h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_\alpha) - T s = u(\boldsymbol{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha) - T s - \hat{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} = \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} \hat{c}_{\alpha} \quad (4.134)$$

となる。したがって、

$$dg = -\boldsymbol{\varepsilon} : d\hat{\sigma} - s dT + \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} d\hat{c}_{\alpha}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = -\left. \frac{\partial g}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{T, \hat{c}_{\alpha}}, \quad s = -\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}}, \quad \hat{\mu}_{\alpha} = \left. \frac{\partial g}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, T} \quad (4.135)$$

である。

単位質量当り グランドポテンシャル $\phi(\boldsymbol{\varepsilon}, T, \hat{\mu}_\alpha)$ は

$$\phi(\boldsymbol{\varepsilon}, T, \hat{\mu}_\alpha) = u(\boldsymbol{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha) - T s - \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} \hat{c}_{\alpha} = \hat{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (4.136)$$

となる。したがって、

$$d\phi = \hat{\sigma} : d\boldsymbol{\varepsilon} - s dT - \sum_{\alpha} \hat{c}_{\alpha} d\hat{\mu}_{\alpha}, \quad \hat{\sigma} = \left. \frac{\partial \phi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \right|_{T, \hat{\mu}_{\alpha}}, \quad s = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial T} \right|_{\hat{\mu}_{\alpha}, \boldsymbol{\varepsilon}}, \quad \hat{c}_{\alpha} = -\left. \frac{\partial \phi}{\partial \hat{\mu}_{\alpha}} \right|_{\boldsymbol{\varepsilon}, T} \quad (4.137)$$

である。

注 4.8: 熱力学関数の解釈

式 (4.126), (4.130), (4.132), (4.134), (4.136) から各熱力学関数は以下のような意味があることが判る：

内部エネルギー	$u(\boldsymbol{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha)$:	力学・熱・化学エネルギーの和
自由エネルギー	$f(\boldsymbol{\varepsilon}, T, \hat{c}_\alpha)$:	力学・化学エネルギーの和
エンタルピー	$h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_\alpha)$:	熱・化学エネルギーの和
Gibbs エネルギー	$g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$:	化学エネルギー
グランドポテンシャル	$\phi(\boldsymbol{\varepsilon}, T, \hat{\mu}_\alpha)$:	力学エネルギー

式 (4.134) は、各成分の化学ポテンシャルの和 $\hat{\mu} = \sum \hat{\mu}_{\alpha}$ が濃度 $\hat{c}_{\alpha} = 1$ (単位質量当り 1 mole) のときの Gibbs エネルギーであることを示している。 ■

なお、内部エネルギー $u(\boldsymbol{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha)$ の全ての変数を $(\hat{\sigma}, T, \hat{\mu}_\alpha)$ に変える変換

$$\psi = u - T s - \hat{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} - \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} \hat{c}_{\alpha}$$

は、Euler 方程式 (4.126) を適用すると $\psi \equiv 0$, $\bar{\psi} \equiv 0$ となるので無意味である。このことは、Gibbs-Duhem の関係 (4.127) が示唆することでもある。

内部エネルギー $u(\hat{\varepsilon}, s, \hat{c}_\alpha)$ の変化を与える式 (4.123) は

$$du = \hat{\sigma} : d\varepsilon + T ds + \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha} d\hat{c}_{\alpha} = \left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{s, c_{\alpha}} : d\varepsilon + \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon} ds + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial u}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, s} d\hat{c}_{\alpha}$$

であるが、微分順序が変更できるので

$$\frac{\partial}{\partial s} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{s, \hat{c}_{\alpha}} \right)_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon} \right)_{s, \hat{c}_{\alpha}}$$

等の関係が得られ、これらより、 $(\hat{\sigma}, T, \hat{\mu}_{\alpha})$ を相互に求める関係式

$$\left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon} = \left. \frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right|_{s, \hat{c}_{\alpha}}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, s} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon}, \quad \left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial c_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, \bar{s}} = \left. \frac{\partial \bar{\mu}_{\alpha}}{\partial \varepsilon} \right|_{\bar{s}, c_{\alpha}} \quad (4.138)$$

が求められる。同様に、自由エネルギー $f(\varepsilon, T, \hat{c}_{\alpha})$ の関係式 (4.131) から

$$\left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon} = - \left. \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right|_{T, \hat{c}_{\alpha}}, \quad - \left. \frac{\partial s}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, T} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \varepsilon}, \quad \left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, T} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial \varepsilon} \right|_{T, \hat{c}_{\alpha}} \quad (4.139)$$

が求められる。エンタルピー $h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_{\alpha})$ の関係式 (4.133) からは

$$- \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}} = \left. \frac{\partial T}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{s, \hat{c}_{\alpha}}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, s} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial s} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}}, \quad - \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, s} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{s, \hat{c}_{\alpha}} \quad (4.140)$$

が求められる。Gibbs エネルギー $g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_{\alpha})$ の関係式 (4.135) からは

$$- \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}} = - \left. \frac{\partial s}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{T, \hat{c}_{\alpha}}, \quad - \left. \frac{\partial s}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, T} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}, \hat{\sigma}}, \quad - \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{c}_{\alpha}} \right|_{\hat{\sigma}, T} = \left. \frac{\partial \hat{\mu}_{\alpha}}{\partial \hat{\sigma}} \right|_{T, \hat{c}_{\alpha}} \quad (4.141)$$

が求められる。グランドポテンシャル $\phi(\varepsilon, T, \hat{\mu}_{\alpha})$ の関係式 (4.137) からは

$$\left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial T} \right|_{\hat{\mu}_{\alpha}, \varepsilon} = - \left. \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right|_{T, \hat{\mu}_{\alpha}}, \quad - \left. \frac{\partial s}{\partial \hat{\mu}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, T} = - \left. \frac{\partial \hat{c}_{\alpha}}{\partial T} \right|_{\hat{\mu}_{\alpha}, \varepsilon}, \quad \left. \frac{\partial \hat{\sigma}}{\partial \hat{\mu}_{\alpha}} \right|_{\varepsilon, T} = - \left. \frac{\partial \hat{c}_{\alpha}}{\partial \varepsilon} \right|_{T, \hat{\mu}_{\alpha}} \quad (4.142)$$

が求められる。式 (4.138)-(4.142) は **Maxwell の関係** と呼ばれる。

閉鎖系では $d\hat{c}_{\alpha} = dc_{\alpha} = 0$ であるので、式 (4.123) から

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{1}{T} \hat{\sigma} : d\varepsilon = \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_T - \hat{\sigma} \right) : d\varepsilon + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{\varepsilon} dT$$

となる。ただし、エントロピーが温度の関数であるとして $(s(T), \bar{s}(T))$ 、 u は T の関数として取り扱っている。一方、エントロピーの全微分は

$$ds = \left. \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right|_T : d\varepsilon + \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_{\varepsilon} dT$$

であるので、両式を比較して

$$\left. \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \right|_T = \frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_T - \hat{\sigma} \right), \quad \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_{\varepsilon} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{\varepsilon} \quad (4.143)$$

を得る。また、微分順序の交換則

$$\left. \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial \varepsilon} \right|_{\hat{c}_{\alpha}} = \left. \frac{\partial^2 s}{\partial \varepsilon \partial T} \right|_{\hat{c}_{\alpha}}$$

であるので、式(4.143)を微分して

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right) - \hat{\sigma} \right\} \right]_{\varepsilon} = \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial T} \right) \right]_{\varepsilon} = \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{s}{T} \right) \right]_{\varepsilon} = 0$$

である。したがって、閉鎖系ではつぎに示す **Helmholz** の関係が得られる：

$$\frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \Big|_T = -T^2 \frac{\partial (\hat{\sigma}/T)}{\partial T} \Big|_{\varepsilon} \quad (4.144)$$

Gibbs エネルギー $g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$ は式(4.134), (4.135) から、

$$g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha) = h(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha) + \frac{\partial g}{\partial T} \Big|_{\hat{c}_\alpha, \hat{\sigma}} T$$

と書ける。この式を変形すると

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g}{T} \right) = -\frac{h}{T^2}$$

となる。これを反応前後のエンタルピー変化 Δh および Gibbs エネルギー変化 Δg で書き直すと、つぎに示す **Gibbs-Helmholz** の関係が得られる：

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta g}{T} \right) = -\frac{\Delta h}{T^2} \quad (4.145)$$

注 4.9: Gibbs の相律

式(4.134)から判るように、化学ポテンシャル $\hat{\mu}_\alpha$ は各成分の濃度が1の場合 ($\hat{c}_\alpha = 1$) の Gibbs エネルギー $g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$ である。したがって、化学ポテンシャルを決めるための未知パラメータは、温度 T 、応力 $\hat{\sigma}$ 、濃度 \hat{c}_α であり、それらの個数は、温度 T が1、応力 $\hat{\sigma}$ が6、濃度 \hat{c}_α が $N-1$ (注4.6を参照) である (ただし、化学系の教科書では、通常、応力として圧力 P のみを取り扱うので、応力に関する未知数は1としている)。いま、各々の成分は p 個の相から成り、相 a における化学ポテンシャルを $\hat{\mu}_\alpha^{(a)}$ とすると、未知パラメータの数は $p(N-1)$ である。各相は化学平衡状態にあるとすると、各相の化学ポテンシャルは等しい：

$$\begin{cases} \hat{\mu}_1^{(1)} = \hat{\mu}_1^{(2)} = \dots = \hat{\mu}_1^{(p)} \\ \vdots \\ \hat{\mu}_N^{(1)} = \hat{\mu}_N^{(2)} = \dots = \hat{\mu}_N^{(p)}. \end{cases}$$

この相平衡のための条件数は $N(p-1)$ である。したがって、この系全体の自由度は

$$f = 1 + 6 + p(N-1) - N(p-1) = 7 + N - p \quad (4.146)$$

となる。あるいは、圧力 P のみを取り扱う場合は、

$$f = 1 + 1 + p(N-1) - N(p-1) = 2 + N - p \quad (4.147)$$

である。式(4.146)あるいは式(4.147)で与えられる系の自由度条件を **Gibbs の相律**(Gibbs' phase rule) と呼ぶ。

自由度0の系を不変系 (non-variant system)、自由度1の系を不変系 (monovariant system)、自由度2の系を不変系 (divariant system)、自由度3の系を不変系 (trivariant system) と呼ぶ。例えば、1成分系 ($N=1$) で圧力のみを扱う場合を考えると、 $f = 3 - p$ であり、気相・液相・固相が共存する条件は $f = 0$ となり、三重点と呼ばれる。■

4.4.2 熱力学関数の物質記述

物理化学や熱力学の多くの教科書では、連続体力学的な単位質量や単位体積当りの諸量ではなく、単位物質質量 (mole) 当りの記述を用いている^b。ここでは、物質記述による熱力学表現を挙げておく。

場変数	(単位質量記述)	(単位体積記述)	(単位物質質量記述)
ひずみ/体積 ^c	ϵ	$\bar{\epsilon}$	V
応力/圧力 ^c	$\hat{\sigma}$	σ	P
エントロピー	s	\bar{s}	S
温度	T	T	T
化学ポテンシャル	$\hat{\mu}_\alpha$	$\bar{\mu}_\alpha$	μ_α
濃度/物質質量	\hat{c}_α	c_α	n_α
熱供給	dq	$d\bar{q}$	dQ

(1) 体積/圧力とエントロピー/温度の場合

熱力学関数	(単位質量記述)	(単位体積記述)	(単位物質質量記述)
内部エネルギー	$u(\epsilon, s)$	$u(\bar{\epsilon}, \bar{s})$	$U(V, S)$
自由エネルギー	$f(\epsilon, T)$	$\bar{f}(\bar{\epsilon}, T)$	$F(V, T)$
エンタルピー	$h(\hat{\sigma}, s)$	$\bar{h}(\sigma, \bar{s})$	$H(P, S)$
Gibbs エネルギー	$g(\hat{\sigma}, T)$	$\bar{g}(\sigma, T)$	$G(P, T)$

内部エネルギーの変化

$$dU(V, S) = -P dV + T dS, \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}. \quad (4.148)$$

Helmholz の自由エネルギー

$$F(V, T) = U(V, S) - T S, \quad (4.149)$$

$$dF = dU - d(T S) = -P dV - S dT, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.150)$$

エンタルピー

$$H(P, S) = U(V, S) + P V, \quad (4.151)$$

$$dH = dU - d(P V) = T dS + V dP, \quad V = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad T = \frac{\partial H}{\partial S}. \quad (4.152)$$

Gibbs エネルギー

$$G(P, T) = H(P, S) - T S = F(V, T) + P V = U(V, S) + P V - T S, \quad (4.153)$$

$$dG = dU + d(P V) - d(T S) = V dP - S dT, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}, \quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}. \quad (4.154)$$

^b 単位体積当りの内部エネルギー \bar{u} (kJ/dm³) と単位質量当りの内部エネルギー u (kJ/kg) は質量密度を ρ (kg/dm³) として $\rho u = \bar{u}$ で関連しているのに対して、単位物質質量当りの内部エネルギー U (kJ/mol) と単位質量当りの内部エネルギー u は分子量を m (kg/mol) として $mu = U$ で関連付けられる。

^c 物質記述を採用した物理・化学の教科書では、通常、変数場として応力 σ (引張：正) ではなく圧力 p (圧縮：正) を採用している (4.1.2 項参照)。本項の議論でも、物質表示として圧力 P (圧縮：正) と体積 V (膨張：正) を用いる。

(2) 質量変化を伴う場

熱力学関数	(単位質量記述)	(単位体積記述)	(単位物質記述)
内部エネルギー	$u(\varepsilon, s, \hat{c}_\alpha)$	$\bar{u}(\varepsilon, \bar{s}, c_\alpha)$	$U(V, S, n_\alpha)$
自由エネルギー	$f(\varepsilon, T, \hat{c}_\alpha)$	$\bar{f}(\varepsilon, T, c_\alpha)$	$F(V, T, n_\alpha)$
エンタルピー	$h(\hat{\sigma}, s, \hat{c}_\alpha)$	$\bar{h}(\sigma, \bar{s}, c_\alpha)$	$H(P, S, n_\alpha)$
Gibbs エネルギー	$g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$	$\bar{g}(\sigma, T, c_\alpha)$	$G(P, T, n_\alpha)$
グランドポテンシャル	$\phi(\varepsilon, T, \hat{\mu}_\alpha)$	$\bar{\phi}(\varepsilon, T, \bar{\mu}_\alpha)$	$\Phi(V, T, \mu_\alpha)$

内部エネルギーの変化

$$dU(V, S, n_\alpha) = -P dV + T dS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}, \quad P = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n_{\alpha}}, \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n_{\alpha}}, \quad \mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_{\alpha}} \right|_{V, S} \quad (4.155)$$

Euler 方程式

$$U = -PV + TS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha} \quad (4.156)$$

Gibbs-Duhem の関係

$$-V dP + S dT + \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\mu_{\alpha} = 0 \quad (4.157)$$

Helmholz の自由エネルギー

$$F(V, T, n_{\alpha}) = U(V, S, n_{\alpha}) - TS = -PV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha} \quad (4.158)$$

$$dF = -P dV - S dT + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}, \quad P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, n_{\alpha}}, \quad S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{n_{\alpha}, V}, \quad \mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_{\alpha}} \right|_{V, T} \quad (4.159)$$

エンタルピー

$$H(P, S, n_{\alpha}) = U(V, S, n_{\alpha}) + PV = TS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha} \quad (4.160)$$

$$dH = V dP + T dS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, n_{\alpha}}, \quad T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{n_{\alpha}, P}, \quad \mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_{\alpha}} \right|_{P, S} \quad (4.161)$$

Gibbs エネルギー

$$G(P, T, n_{\alpha}) = H(P, S, n_{\alpha}) - TS = U(V, S, n_{\alpha}) - TS + PV = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha} \quad (4.162)$$

$$dG = V dP - S dT + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_{\alpha}}, \quad S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{n_{\alpha}, P}, \quad \mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_{\alpha}} \right|_{P, T} \quad (4.163)$$

グランドポテンシャル

$$\Phi(V, T, \mu_{\alpha}) = U(V, S, n_{\alpha}) - TS - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} n_{\alpha} = -PV \quad (4.164)$$

$$d\Phi = -P dV - S dT - \sum_{\alpha} n_{\alpha} d\mu_{\alpha}, \quad P = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu_{\alpha}}, \quad S = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{\mu_{\alpha}, V}, \quad n_{\alpha} = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_{\alpha}} \right|_{V, T} \quad (4.165)$$

Maxwell の関係

$$\left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{n_\alpha, V} = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S, n_\alpha}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial n_\alpha} \right|_{V, S} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial S} \right|_{n_\alpha, V}, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial n_\alpha} \right|_{V, S} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} \right|_{S, n_\alpha}, \quad (4.166)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{n_\alpha, V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, n_\alpha}, \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial n_\alpha} \right|_{V, T} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right|_{n_\alpha, V}, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial n_\alpha} \right|_{V, T} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial V} \right|_{T, n_\alpha} \quad (4.167)$$

$$- \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{n_\alpha, P} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S, n_\alpha}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial n_\alpha} \right|_{P, S} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial S} \right|_{n_\alpha, P}, \quad - \left. \frac{\partial V}{\partial n_\alpha} \right|_{P, S} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right|_{S, n_\alpha}, \quad (4.168)$$

$$- \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{n_\alpha, P} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T, n_\alpha}, \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial n_\alpha} \right|_{P, T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{n_\alpha, P}, \quad - \left. \frac{\partial V}{\partial n_\alpha} \right|_{P, T} = \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right|_{T, n_\alpha}. \quad (4.169)$$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{\mu_\alpha, V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu_\alpha}, \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial \mu_\alpha} \right|_{V, T} = - \left. \frac{\partial n_\alpha}{\partial T} \right|_{\mu_\alpha, V}, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial \mu_\alpha} \right|_{V, T} = - \left. \frac{\partial n_\alpha}{\partial V} \right|_{T, \mu_\alpha}. \quad (4.170)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = -T^2 \left. \frac{\partial (P/T)}{\partial T} \right|_V \quad (4.171)$$

Gibbs-Helmholz の関係

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = - \frac{H}{T^2} \quad \text{or} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (4.172)$$

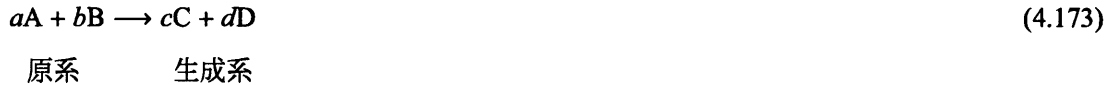
4.5 化学変化の物質記述

本節では、従来の教科書にある物質記述の立場で化学変化の取扱い方を復習し、次節の連続体記述に繋げることにする。

4.5.1 反応熱とエンタルピー変化：エンタルピーとは何か？

4.4.2 項を参照しながら、反応熱とエンタルピー変化について意味を考えてみる。エンタルピー $H(\sigma, S, n_\alpha)$ は、式 (4.160) の右辺が示すように、系に出入りする熱と物質によるエネルギーを表している (注 4.8 参照)。燃焼、生成、融解、蒸発などの反応熱を伴う反応の化学式は、このエンタルピー変化 ΔH を伴って書かれる。

標準状態 ($P^\ominus = 0.1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$, $T^\ominus = 25^\circ \text{C} = 298.15 \text{ K}$) における反応



を考える。物質 α ($\alpha = A, B, C, D$) の標準状態におけるエンタルピーを H_α^\ominus とすると、この反応に伴うエンタルピー変化は

$$\Delta H^\ominus = (H_C^\ominus + H_D^\ominus) - (H_A^\ominus + H_B^\ominus) \quad (4.174)$$

である (化学変化におけるエンタルピー変化等の諸量は、生成系あるいは反応系 (formation or reaction system: 右辺) から原系 (original system: 左辺) を引いた量で表すのが通例である)。 ΔH^\ominus は標準エンタルピー変化と呼ばれる。なお、反応式 (4.173) を一般化し、 N_o 個の成分から成る原系と N_r 個の成分から成る反応系における化学反応が

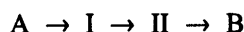


とすると、標準エンタルピー変化は

$$\Delta H^\ominus = \sum_{\alpha=1}^{N_r} b_\alpha H_{B_\alpha}^\ominus - \sum_{\alpha=1}^{N_o} a_\alpha H_{A_\alpha}^\ominus \quad (4.176)$$

となる。

原系 A から生成系 B への反応が中間反応を伴う場合、例えば、



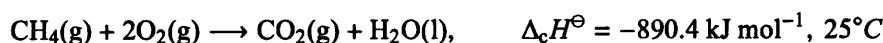
となる場合、反応 A→B のエンタルピー変化は

$$\Delta H_{A \rightarrow B}^\ominus = \Delta H_{A \rightarrow I}^\ominus + \Delta H_{I \rightarrow II}^\ominus + \Delta H_{II \rightarrow B}^\ominus \quad (4.177)$$

と計算される。当然、 $\Delta H_{A \rightarrow I}^\ominus = H_I^\ominus - H_A^\ominus$ である。他も同様である。これを **Hess の法則**(Hess's law) と呼ぶ。

表 4.2 に示すように、反応の種類に応じて様々な標準エンタルピー変化が考えられる。以下で、代表的な標準エンタルピー変化を取り上げる。

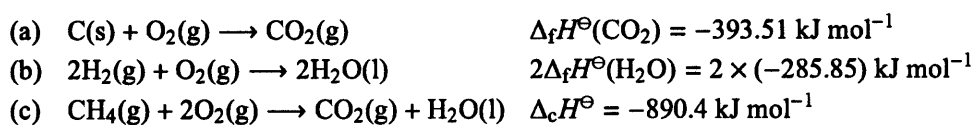
定圧下で物質が燃焼するときの反応熱を燃焼エンタルピーという。特に、反応前後が標準状態のとき、 $\Delta_c H^\ominus$ と記して標準燃焼熱あるいは標準燃焼エンタルピー (standard enthalpy of combustion) と呼ぶ。例えば、メタンの燃焼反応は



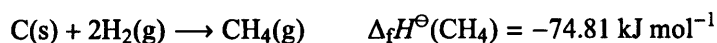
と書ける。ここで、各項の右の (g) は気体状態、(l) は液体状態を表す (因みに、固体状態は (s) とする)。なお、上記反応は発熱現象で、右向きに反応が進むとエンタルピーは減少するので、 $\Delta_c H^\ominus$ が負値となっている。

化合物が単体から生成するときの反応熱を生成エンタルピーという。特に、反応前後が標準状態のとき、これを $\Delta_f H^\ominus$ と記して標準生成エンタルピー (standard enthalpy of formation) と呼ぶ。表 4.3 に標準生成エンタルピーの例を示す。

メタンの標準生成エンタルピーは、表 4.3 で示した CO_2 と H_2O の標準生成エンタルピーおよびメタンの標準燃焼エンタルピーから計算することができる。すなわち、



であるので、Hess の法則を適用すると、(a)+(b)-(c) から



である。

4.5.2 エントロピー変化

系の状態は、4.1 節と 4.2 節で述べたように、熱力学第一法則 (エネルギー保存則) と同時に熱力学第二法則 (エントロピー増大則) により支配されている。すなわち、物質の反応は一般に、エネルギーが低い状態に向かい発熱を伴う方向 ($-\Delta H$) に変化する傾向と同時に、乱雑化の方向 ($+\Delta S$) へ変化する傾向があり、両者が闘ぎあって現象が進行する。

表 4.2: 各種の標準エンタルピー変化 (Atkins and Paula, 2002)

変化の種類	過程	記号 [†]
反応 (reaction)	反応系 (原系) → 生成系	$\Delta_r H^\ominus$
生成 (formation)	単体 → 化合物	$\Delta_f H^\ominus$
燃焼 (combustion)	燃料 (g,l,s)+O ₂ (g)→CO ₂ (g),H ₂ O(l,g)	$\Delta_c H^\ominus$
原子化 (atomization)	分子 → 原子	$\Delta_{at} H^\ominus$
イオン化 (ionization)	X(g)→X ⁺ (g)+e ⁻	$\Delta_{ion} H^\ominus$
陰極反応 (cathode reaction) [‡]	X(g)+e ⁻ → X ⁻ (g)	$\Delta_{eg} H^\ominus$
活性化 (activation)	反応系 (原系) → 遷移状態 (活性錯体)	$\Delta^\ddagger H^\ominus$
相転化 (transition)	相 α → 相 β	$\Delta_{trs} H^\ominus$
融解 (fusion)	s→l	$\Delta_{fus} H^\ominus$
気化 (vaporization)	l→g	$\Delta_{vap} H^\ominus$
昇華 (sublimation)	s→g	$\Delta_{sub} H^\ominus$
混合 (mixing)	純液 → 混合溶液	$\Delta_{mix} H^\ominus$
溶解 (solution)	溶質 → 溶液	$\Delta_{sol} H^\ominus$
水和 (hydration)	X [±] (g)→X [±] (aq)	$\Delta_{hyd} H^\ominus$

[†]IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)の標準記号。

[‡]陰極反応は電子の獲得 (electron gain) である。 $\Delta_{eg} H^\ominus$ は electron gain を意味する。

表 4.3: 熱力学データの例 (298 K) (Atkins and Paula, 2002)

物質 (状態)	モル質量 g/mol	$\Delta_f H^\ominus$ kJ/mol	$\Delta_f G^\ominus$ kJ/mol	S^\ominus J/mol K	C_p J/mol K
CO ₂ (g)	44.010	-393.51	-394.36	213.74	37.11
CH ₄ (g)	16.04	-74.81	-50.72	186.26	35.31
H ₂ O(l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91	75.291
H ₂ O(g)	18.015	-241.82	-228.57	188.83	33.58
HCl(g)	36.46	-92.31	-95.30	186.91	29.12
CaCO ₃ (g)	100.09	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88
NaCl(s)	58.44	-411.15	-384.14	72.13	50.50
SiO ₂ (s, α)	60.09	-910.94	-856.64	41.84	44.43
Fe ₃ O ₄ (s,magnetite)	231.54	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43

(a) 化学反応の進行とエントロピー変化

化学量論 (stoichiometry) では、反応式 (4.175) の左辺を右辺に移項して

$$\sum_{\alpha=1}^N \nu_{\alpha} X_{\alpha} = 0, \quad (4.178)$$

$$\nu_{\alpha} = \begin{cases} -a_{\alpha} & \text{原系に対して} \\ b_{\alpha} & \text{反応系に対して} \end{cases}; \quad X_{\alpha} = \begin{cases} -A_{\alpha} & \text{原系に対して} \\ B_{\alpha} & \text{反応系に対して} \end{cases} \quad (4.179)$$

と書く ($N = N_o + N_r$)。この ν_{α} は化学量論係数 (stoichiometry coefficient) と呼ばれている。

この反応は全ての成分 X_{α} に対して同時に進むことから、成分 X_{α} のモル数変化 dn_{α} にはつぎの化学量論関係が成り立っている：

$$\frac{dn_{\alpha}}{\nu_{\alpha}} \equiv d\xi \quad (\alpha: \text{not summed}). \quad (4.180)$$

変数 ξ は反応進度 (extent of reaction) と呼ばれ、反応速度 w はこの反応進度の時間微分として与えられる：

$$w = \frac{d\xi}{dt}. \quad (4.181)$$

反応開始時の物質 X_{α} のモル数を $n_{\alpha 0}$ とすると、反応進度 ξ におけるモル数 n_{α} は

$$n_{\alpha} = n_{\alpha 0} + \nu_{\alpha} \xi \quad (4.182)$$

と表せる。反応進行途上における各成分のモル数 n_{α} が式 (4.182) で表せ、また、 $n_{\alpha 0}$, ν_{α} は定数であるので、このときの内部エネルギーは

$$U(V, S, n_{\alpha}) \rightarrow U(V, S, \xi) \quad (4.183)$$

とすることができる。この場合、反応進度 ξ はモル数 n_{α} に替って状態変数となっている。また、反応熱 r はエンタルピー $H(P, S, \xi)$ から

$$r = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{P, T} \quad (4.184)$$

と求めることができる。

4.4.2 項で、エントロピー変化 dS が外界との物質およびエネルギー交換による部分 $d_e S$ と系内部の内部散逸過程による部分 $d_i S$ (エントロピー生成) に分けられることを示した：

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (4.185)$$

いま、モル数の変化 dn_{α} を同じように外界との物質交換による部分 $d_e n_{\alpha}$ と系内部の内部散逸過程による部分 $d_i n_{\alpha}$ に分ける：

$$dn_{\alpha} = d_e n_{\alpha} + d_i n_{\alpha}. \quad (4.186)$$

内部エネルギーの変化を与える式 (4.155) を思い出すと、

$$dU(V, S, n_{\alpha}) = -P dV + T dS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} \quad (4.187)$$

であり、式 (4.185), (4.186) より

$$d_e S = \frac{dU + P dV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} d_e n_{\alpha}, \quad d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} d_i n_{\alpha} \quad (4.188)$$

であると理解される。熱力学第二法則（エントロピー増大則）が

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} d_i n_{\alpha} > 0 \quad (4.189)$$

を意味していることは言うまでもない。なお、 α に関する総和規約を使用した。

閉鎖系では $d_e n_{\alpha} = 0$ であるので、

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha}, \quad d_i S = -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} > 0 \quad (4.190)$$

であり、物質質量 dn_{α} を測ればエントロピー生成 $d_i S$ が判る。

(b) 親和力と反応の方向

閉鎖系を考える ($d_e S = 0 \Rightarrow dS = d_i S$)。式 (4.180) で与えられた化学量論関係式

$$dn_{\alpha} = \nu_{\alpha} d\xi$$

を式 (4.190) に代入すると、

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} + \frac{A}{T} d\xi, \quad d_i S = \frac{A}{T} d\xi > 0 \quad (4.191)$$

を得る。ここで、

$$A = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \nu_{\alpha} \quad (4.192)$$

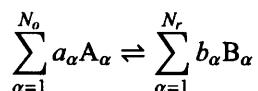
は親和力(affinity)と呼ばれる関数であり、エントロピー生成に伴う化学反応の駆動力を表わしている。

化学平衡の状態ではエントロピー生成は消滅 ($d_i S = 0$) するので、

$$\text{平衡状態: } A = -\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \nu_{\alpha} = 0 \quad (4.193)$$

が成り立っている。

式 (4.181) で反応速度が $w = d\xi/dt$ で与えられることを示した。 $d\xi/dt > 0$ であれば、式 (4.175) の反応



は右に進み、 $d\xi/dt < 0$ であれば反応は左に進む。一方、熱力学第二法則は $A d\xi/dt \geq 0$ を要求するので、結局、 $A > 0$ のとき反応は右方向に進み、 $A < 0$ のとき反応は左方向に進むことになる。

(c) エントロピー生成と拡散過程

同じ物質で濃度の異なる二つの部分系 1, 2 を接続すると、高濃度側 1 から低濃度側 2 に向かって拡散が起こることを、熱力学第二法則に基づいて証明する (図 4.11)。ただし、全体は閉鎖系であり、两部分系の温度 T は等しく、各々の部分系における化学ポテンシャルが μ_1, μ_2 ($\mu_1 > \mu_2$)、モル数が n_1, n_2 であるとする。この場合、部分系 1 の化学量論係数は -1、部分系 2 の化学量論係数は 1 として良いので、反応進度 $d\xi$ は

$$d\xi = -dn_1 = dn_2$$

となる。いま、 $dU = dV = 0$ であるとする、式 (4.189) より

$$dS = d_1S = -\frac{\mu_2 - \mu_1}{T} d\xi > 0 \quad (4.194)$$

を得る。すなわち、熱力学第二法則に基づくと、化学ポテンシャルが高い部分系 2 より低い部分系 1 へ自発的な粒子移送が起こることを示している。これは、エントロピー生成によって高濃度領域から低濃度領域へと拡散過程が生ずることを意味している。

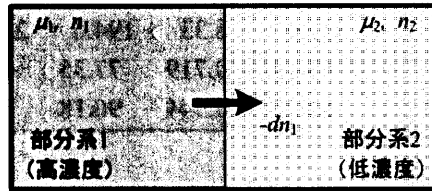


図 4.11: 閉鎖 2 部分系における拡散問題

(d) 温度・圧力変化および相変化とエントロピー

閉鎖系 ($dn_\alpha = 0$) を考える。式 (4.155), (4.161) から

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = T^{-1}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_P = T^{-1}$$

であるので、体積一定および圧力一定の場合のエントロピー変化は

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T^{-1} C_v, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_P \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = T^{-1} C_p$$

と計算される。したがって、 C_v, C_p が温度の関数として判っていると、エントロピーが

$$\text{体積一定: } S = \int_0^T C_v(T) d(\ln T), \quad \text{圧力一定: } S = \int_0^T C_p(T) d(\ln T) \quad (4.195)$$

と求められる。ただし、熱力学第三法則により 0 K のときのエントロピーが零であるとする。

物質が相転移をするときには、温度一定で熱を吸収または放出する。一般に、この変化は定圧で起こるので、 $\Delta Q = \Delta H$ である。各種の物質の融解時における温度 T_{fus} とエンタルピー変化 $\Delta_{\text{fus}}H$ 、気化時における温度 T_{vap} とエンタルピー変化 $\Delta_{\text{vap}}H$ が表 4.4 に示してあり、これから融解時および気化時のエントロピー変化が

$$\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}}, \quad \Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} \quad (4.196)$$

と求まる。因みに、水の融解時および気化時のエントロピー変化は

$$\Delta_{\text{fus}}S(\text{H}_2\text{O}) = 21.995 \text{ J/K mol}, \quad \Delta_{\text{vap}}S(\text{H}_2\text{O}) = 108.953 \text{ J/K mol}$$

と計算される。水のエントロピー変化の様子を模式的に図 4.12 に示す。

表 4.4: 融解時および気化時のエンタルピー変化

物質	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H$ kJ/mol	T_{vap} K	$\Delta_{\text{vap}}H$ kJ/mol
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656
CH ₃ OH	175.2	3.16	337.2	35.27
C ₂ H ₅ OH	156	4.60	351.4	38.56
CH ₄	90.68	0.941	111.7	8.18
CO ₂	217.0	8.33	194.6	25.23
N ₂	63.15	0.719	77.35	5.586
O ₂	54.36	0.444	90.18	6.820

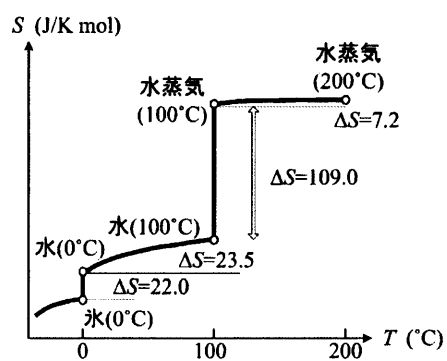


図 4.12: 水のエントロピー変化

4.5.3 Gibbs エネルギー変化と化学ポテンシャル

Gibbs エネルギーを与える式 (4.163) は、

$$G(P, T, n_\alpha) = H(P, S, n_\alpha) - TS = \sum \mu_\alpha n_\alpha \quad (4.197)$$

であるが、この右辺が示すように、系に出入りする物質によるエネルギーを表している。 ΔG は、エネルギー変化のうち、熱として逃げるのではなく、仕事に変換できる部分を表しているといえることができる。なお、 $\Delta G < 0$ を発エルゴン反応、 $\Delta G > 0$ を吸エルゴン反応と呼ぶ場合がある（エルゴンは仕事の意）。

反応前後が標準状態であり、エントロピー変化が ΔS^\ominus （標準エントロピー変化）であったとすると、標準 Gibbs エネルギー変化は

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (4.198)$$

で与えられる。特に、化合物が構成元素の単体から生成し反応前後が標準状態のとき、これを $\Delta_f G^\ominus$ と記して標準生成 Gibbs エネルギー (standard Gibbs energy of formation) と呼ぶ：

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T\Delta_f S^\ominus \quad (4.199)$$

表 4.3 に標準生成 Gibbs エネルギーの一部を示す。

反応式 (4.175) で、原系および生成系の各成分の標準生成 Gibbs エネルギー変化 $\Delta_f G_{A_\alpha}^\ominus$, $\Delta_f G_{B_\alpha}^\ominus$ が判っていると、この反応前後における標準 Gibbs エネルギー変化 ΔG^\ominus は

$$\Delta G^\ominus = \sum_{\alpha=1}^{N_r} b_\alpha \Delta_f G_{B_\alpha}^\ominus - \sum_{\alpha=1}^{N_o} a_\alpha \Delta_f G_{A_\alpha}^\ominus \quad (4.200)$$

と計算される。

化学ポテンシャル μ_α が物質 1 mole の Gibbs エネルギーと等しいことは、式 (4.163) から直ぐに理解される。あるいは、

$$\mu_\alpha = \frac{\partial G}{\partial n_\alpha} \quad (4.201)$$

である。Gibbs-Helmholz の関係 (4.172) を n_α で微分し、上式を適用すると

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_\alpha}{T} \right) = -\frac{H_{m\alpha}}{T^2}; \quad H_{m\alpha} = \frac{\partial H}{\partial n_\alpha} \quad (4.202)$$

を得る。ここで、 $H_{m\alpha}$ は成分 α の部分モルエンタルピー (partial molar enthalpy) と呼ばれる (4.4.1 項の脚注参照：Kondepudi and Prigogine 1998, Sec. 5.3, p.137 and Sec. 5.5, p.142-143)。

4.5.4 気体の熱力学

状態方程式

$$\frac{PV}{T} = nR = Nk_B \quad (4.203)$$

が成り立つ気体は、理想気体 (ideal gas) と呼ばれる。ここで、 P は圧力、 V は体積、 n はモル数、 N は系に含まれる粒子数、 $R = N_A k_B = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は気体定数、 $N_A = 6.0221367$ は Avogadro 数 (1 mole 中の粒子数)、 $k_B = R/N_A = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ は Boltzmann 定数である。

断熱容器内に閉じ込めた理想気体を真空中へ放出しても温度変化は起こらない。これは、理想気体の内部エネルギー U が分子運動に基づく温度場だけで決まることに由来している。このことは、以下のように示すことができる。

一辺が L の剛体壁でできた立方体中に閉じ込められた理想気体を考える。気体分子 1 個の質量を m とする。 x 方向の剛体壁で気体分子が弾性衝突を繰り返し、その平均速度が \bar{v}_x であると仮定すると、衝突前後の運動量変化は $2m\bar{v}_x$ 、平均自由行程は $2L$ 、単位時間に壁に衝突する回数は $\bar{v}_x/2L$ であるから、壁に及ぼす圧力は

$$P_x = \frac{\text{全分子の運動量変化} \times \text{単位時間の衝突回数}}{\text{壁面積}} = n N_A \times 2m\bar{v}_x \times \frac{\bar{v}_x}{2L} \times \frac{1}{L^2}$$

である。気体分子の運動は全方向に統計的に均一であるので、平均速度 \bar{v} は

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$$

としてよい。この場合、 $P = P_x$ であるので、

$$PV = \frac{1}{3}n N_A m \bar{v}^2$$

となる ($V = L^3$)。一方、理想気体では状態方程式 (4.203) が成立しているので、 n mole の気体の運動エネルギーは

$$K = \frac{1}{2}n N_A \times m \bar{v}^2 = \frac{3}{2}nRT$$

と求まり、温度だけの関数となる。理想気体の内部エネルギー U は運動エネルギー K のみであり、したがって、内部エネルギーが温度のみの関数となり、

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad (4.204)$$

が得られる。なお、1 分子当りの運動エネルギーは

$$\frac{3}{2}k_B T$$

であるので、Boltzmann 定数が

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314510}{6.0221367 \times 10^{23}} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

と計算される。

理想気体の可逆過程では、式 (4.41), (4.43) および状態方程式 (4.203) より

$$dQ = dU + P dV = C_v dT + \frac{nRT dV}{V} \quad (4.205)$$

が成り立つ。これより、

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \quad (4.206)$$

なので、状態 1, 2 の間のエントロピー変化は

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 C_v d(\ln T) + \int_1^2 nR d(\ln V)$$

と計算される。 C_v が温度に無関係であるとする

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.207)$$

である。

n mole の理想気体に対しては、Gibbs-Duhem 関係 (4.157) から

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP, \quad S_m = \frac{S}{n}, \quad V_m = \frac{V}{n} \quad (4.208)$$

である。ここで、 S_m , V_m はそれぞれ、単位モル当りエントロピー、単位モル当り体積である。いま、ある圧力 P_0 と任意の温度 T に対して化学ポテンシャル $\mu(P_0, T)$ が既知であるとする、 $dT = 0$ として式 (4.208) を積分して

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_m(P', T) dP'$$

である。理想気体に対しては $V_m = RT/P$ であるから、これを上式に代入すると

$$\mu(P, T) = \mu^0(P_0, T) + RT \ln(P/P_0) \quad (4.209)$$

を得る。実在気体では補正係数 γ を導入して

$$\mu(f, T) = \mu^0 + RT \ln \gamma P/P_0 = \mu^0 + RT \ln f/P_0 \quad (4.210)$$

と書く。 $f = \gamma P$ はフガシティー (fugacity) である。

理想気体同志を混合した理想混合気体を考える。この場合、全エネルギーは各成分のエネルギーの和となり、 α -成分に対して

$$\mu(P, T) = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}(P, T), \quad \mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\alpha}^0(T) + RT \ln P_{\alpha}/P_0 \quad (4.211)$$

としてよい。ここで、モル分率を $x_{\alpha} = n_{\alpha}/n$ とすると、分圧は $P_{\alpha} = x_{\alpha}P$ であるので、 α -成分の化学ポテンシャルは

$$\mu_{\alpha}(P, T, x_{\alpha}) = \bar{\mu}_{\alpha}(P, T) + RT \ln x_{\alpha}/P_0, \quad \bar{\mu}_{\alpha}(P, T) = \mu_{\alpha}^0(T) + RT \ln P/P_0 \quad (4.212)$$

となる。ここで、 $\bar{\mu}_{\alpha}(P, T)$ は α -成分からのみ成る純気体の化学ポテンシャルである。実在の混合気体に対しては、 α -成分のフガシティー $f_{\alpha} = P_{\alpha}/P$ を用いて

$$\mu_{\alpha}(P, T, f_{\alpha}) = \bar{\mu}_{\alpha}(P, T) + RT \ln f_{\alpha}/P_0 \quad (4.213)$$

と書く。

4.5.5 分子間相互作用のない溶液の拡散挙動

本項では、希薄溶液を中心テーマとして、溶質同士の分子間相互作用のない溶質の拡散挙動、特に拡散係数の評価手法について述べる。

(a) 化学ポテンシャル

分子間相互作用のない理想溶液の化学ポテンシャルは、式(4.212)の理想気体と同じ形で

$$\mu_{\alpha}^{\text{id}}(P, T, x_{\alpha}) = \mu_{\alpha}^0(P, T) + RT \ln x_{\alpha} \quad (4.214)$$

と書ける。ここで、 $\mu_{\alpha}^0(P, T)$ は基準状態の化学ポテンシャルである。

実際の溶液では、活量(activity) a_{α} を

$$a_{\alpha} = \gamma_{\alpha} x_{\alpha} \quad (4.215)$$

と定義して、これを式(4.214)の x_{α} に代入し、化学ポテンシャルを

$$\mu_{\alpha}(P, T, a_{\alpha}) = \mu_{\alpha}^0(P, T) + RT \ln \gamma_{\alpha} x_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0(P, T) + RT \ln a_{\alpha} \quad (4.216)$$

と書く。ここで、 γ_{α} は活量係数(activity coefficient)と呼ばれる。なお、実際の溶液と理想溶液の化学ポテンシャルの差を過剰化学ポテンシャル μ_{α}^{E} と呼ぶ：

$$\mu_{\alpha}^{\text{E}} = \mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^{\text{id}} = RT \ln \gamma_{\alpha}. \quad (4.217)$$

これらの関係が図4.13に示されている。

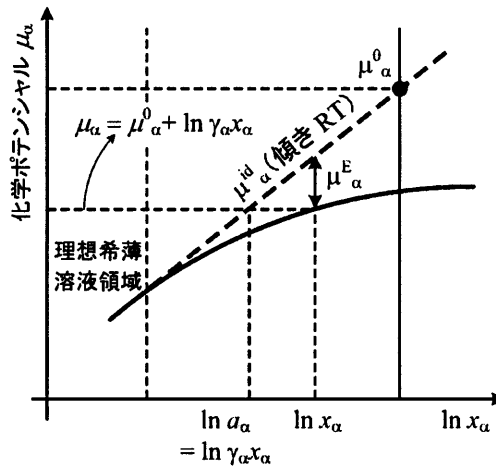


図 4.13: 化学ポテンシャルと濃度

(b) 理想溶液中における拡散係数：Stokes-Einstein 則

溶液が希薄で、溶質の分子同士が衝突しないと仮定すると、粘性を有する一様連続な溶媒中を溶質分子が粘性抵抗を受けて移動している状況と近似することができる。2元溶液（溶質1、溶媒1）を考え、分子が半径 R_0 の球形であるとする、Stokes 則により受ける抵抗力は溶媒の粘性を η 、粘性抵抗係数を f として $f v_1 = (6\pi \eta R_0) v_1$ である。この力が溶質の化学ポテンシャル μ_1 の負勾配に等しいとする：

$$-\nabla \mu_1 = f v_1 = (6\pi \eta R_0) v_1. \quad (4.218)$$

いま、溶質の濃度を c_1 、溶媒の濃度 c_2 をとする。溶液は十分に希薄であり、理想溶液で近似できるとすると、

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 = \mu_1^0 + RT \ln \frac{c_1}{c_1 + c_2} \approx \mu_1^0 + RT \ln c_1 - RT \ln c_2. \quad (4.219)$$

である。ここで、 $c_1 \ll c_2$ であり、 c_2 は一定であると考えて良いので、この式の微分をとると

$$\nabla\mu_1 = \frac{RT}{c_1} \nabla c_1 \quad (4.220)$$

である。これを式(4.218)に代入し、平均質量流速は v は零であるとして、質量濃度流束（後述：式(4.317)）を計算すると

$$\hat{j}_1 = c_1 v_1 = -\frac{RT}{6\pi\eta R_0} \nabla c_1 \quad (= -D\nabla c_1) \quad (4.221)$$

となる。こうして、拡散係数 D が

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta R_0} \quad (4.222)$$

と求まる。これが、**Stokes-Einstein 則**である。ただし、この法則を実際の希薄溶液に適用したときの精度はそれ程良くないので、

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta R_0} (1 + 1.5\phi_1 + \dots) \quad (4.223)$$

という修正が施されることがある。ここで、 ϕ_1 は溶質の体積分率 (volume fraction) である。詳細は、Cusseler (1997) Chapter 5 を参照されたい。

(c) 分子間相互作用のない溶液の拡散係数

理想溶液でない2元溶液に対しては、化学ポテンシャルが

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1 \approx \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 c_1 - RT \ln \gamma_1 c_2. \quad (4.224)$$

と書ける。ここで、式(4.218)から溶質の流速を

$$v_1 = -\frac{1}{f} \nabla\mu_1 = -\frac{D_0}{RT} \nabla\mu_1 \quad (4.225)$$

とする。 D_0 は定数である。式(4.224)を微分して質量濃度流束を計算すると

$$\hat{j}_1 = c_1 v_1 = -c_1 D_0 \left(\frac{\nabla c_1}{c_1} + \frac{\nabla \gamma_1}{\gamma_1} \right) = -D_0 \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right) \nabla c_1 \quad (4.226)$$

となる (**Fick の法則**)。したがって、拡散係数が

$$D = D_0 \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right) \quad (4.227)$$

と評価される。

4.5.6 電解質溶液の拡散挙動

本項では、溶質同士の分子間相互作用の影響が強い電解質 (electrolyte) 溶液中における溶質の拡散挙動、特に拡散係数の評価手法について述べる。

(a) 電解質溶液の化学ポテンシャル

4.1.2 項では内部エネルギーが力学エネルギーと熱エネルギーの和で表されることを説明した。ここでは、更に、静電場 ϕ による内部エネルギーの変化 dU_e を考える（この項では物質表示とする）。

電気量 dQ の電荷が静電場 ϕ の中を移動した場合の静電的内部エネルギー変化は

$$dU_e = \phi dQ \quad (4.228)$$

と書くことができる（ただし、静電場 ϕ は基準電位からの差である）。いま、対象とする電解質溶液の系に電荷数 z_α のイオン種 α が物質質量 dn_α だけ追加されるとすると、内部エネルギー増加量は

$$dU_e = z_\alpha F \phi dn_\alpha$$

となる。ここで、 $F = 9.64853 \times 10^4$ C/mole は Faraday 数である。したがって、この電荷による化学ポテンシャルの変化量は $z_\alpha F \phi$ となり、式 (4.216) で定義された化学ポテンシャル μ_α は

$$\tilde{\mu}_\alpha = \mu_\alpha + z_\alpha F \phi \quad (4.229)$$

と変更される。 $\tilde{\mu}_\alpha$ を電気化学ポテンシャル (electrochemical potential) と呼ぶ。

注 4.10: 電気化学ポテンシャルの表現について

式 (4.229) では、電気化学ポテンシャルが化学ポテンシャル μ_α と静電エネルギーの変化分 $z_\alpha F \phi$ の和で表されるとしたが、これは飽くまで便宜的な表現である。物理的あるは測定可能性の意味からすると、電気的および化学的寄与分を完全に分離することはできない。しかしながら、式 (4.229) の表現でほとんどの電気化学現象は説明できるので、ここでも上記表現を用る。

このように、電離した個々のイオンの活量や活量係数等の熱力学量は物理的な意味を持たないので、元の電気的中性物質の熱力学量を関連付けておくと便利である。いま、電解質 A の 1 mole が電荷数 z_+ のカチオン ν_+ mole と電荷数 z_- のアニオン ν_- mole に電離したとすると、電気的中性の法則により

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \quad (4.230)$$

である。電解質 A (中性) の化学ポテンシャル μ_A は、電離した各イオンの電気化学ポテンシャルの和であるが、溶液の内部電位は一定であるとすると、静電的な項 $z_\alpha F \phi$ は相殺するので、

$$\mu_A = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_- = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-, \quad \mu_A^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \quad (4.231)$$

である。各化学種の化学ポテンシャルが式 (4.216) で書けるとすると、電解質 A の化学ポテンシャル μ_A と活量 a_A が

$$\mu_A = \nu_+ (\mu_+^0 + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^0 + RT \ln a_-) = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (4.232)$$

$$a_A = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad (4.233)$$

と求まる。電解質 A、カチオン、アニオンのモル分率を、それぞれ、 x_A, x_+, x_- とすると

$$x_+ = \nu_+ x_A, \quad x_- = \nu_- x_A$$

であるので、 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ と置くと、活量 a_A は

$$a_A = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) x_A^\nu \quad (4.234)$$

と書くことができる。 γ_+ 、 γ_- はカチオンとアニオンの活量係数である。これより、電解質 A の平均活量 a_\pm 、平均イオン活量係数 γ_\pm 、平均イオンモル分率 x_\pm を

$$a_\pm = (a_A)^{1/\nu}, \quad \gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \quad x_\pm = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} x_A \quad (4.235)$$

と定義すると、式 (4.234) は

$$a_\pm = \gamma_\pm x_\pm \quad (4.236)$$

と書くことができる。■

(b) イオン分布による静電場と活量係数：Debye-Hückel 理論

電気化学ポテンシャルを決定するに際しては、静電場 ϕ が判っていなければならないが、これを知ることは困難である。この問題を避けるために、溶液の電気化学では、一般に、予めイオンの分布状態を仮定して静電場を決定する (玉虫 1991)。

いま、任意の点 p の周囲において電荷 z_α を持つイオン α の数濃度 n_α (単位体積当りのイオン数) の分布が Boltzmann 分布則に従うとすると

$$n_\alpha = n_\alpha^0 \exp\left(-\frac{z_\alpha e \phi}{k_B T}\right) \quad (4.237)$$

と表される^b。ここで、 n_α^0 は $\phi = 0$ における数濃度、 $e = 1.60217733 \times 10^{19}$ C は電気素量、 k_B は Boltzmann 定数である。この n_α による電荷は $\rho_\alpha = z_\alpha e n_\alpha$ であるから、着目点 p における電荷 ρ は全ての分布電荷を総和して求められる：

$$\rho = \sum_\alpha \rho_\alpha = \sum_\alpha z_\alpha e n_\alpha^0 \exp\left(-\frac{z_\alpha e \phi}{k_B T}\right). \quad (4.238)$$

電場を E とすると、静電場では $\nabla \wedge E = 0$ であるから電磁ポテンシャル $E = -\nabla \phi$ が存在する ($\nabla \wedge \nabla \phi \equiv 0$)。電束密度を $D = \epsilon E$ ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$; ϵ は誘電率、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_r は比誘電率) とすると、電荷の保存則、すなわち、Coulomb 則 $\nabla \cdot D = \rho$ から

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (4.239)$$

を得る ($\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$ は Laplace 演算子)。静電エネルギーが熱エネルギーより小さいこと ($z_\alpha e \phi / k_B T \ll 1$) を仮定して式 (4.239) の右辺を Taylor 展開すると

$$-\frac{e}{\epsilon} \sum_\alpha z_\alpha e n_\alpha^0 \exp\left(-\frac{z_\alpha e \phi}{k_B T}\right) \simeq -\frac{e}{\epsilon} \sum_\alpha z_\alpha n_\alpha^0 \left(1 - \frac{z_\alpha e \phi}{k_B T}\right) = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_\alpha n_\alpha^0 z_\alpha^2 \phi$$

を得る。ただし、最右辺を導くときに電気的中性の法則を適用して $\sum_\alpha z_\alpha e n_\alpha^0 = 0$ とした。この結果、式 (4.239) は

$$\nabla^2 \phi = \kappa^2 \phi \quad (4.240)$$

^b イオンが点電荷であり、その分布が Boltzmann 則に従うということは、仮定である。なお、数濃度 n_α と表 4.1 で定義した体積濃度 c_α とは $n_\alpha = N_A c_\alpha$ の関係がある。 N_A は Avogadro 数である。

と近似できることになる。ここで、

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_{\alpha} n_{\alpha}^0 z_{\alpha}^2 = \frac{2N_A^2 e^2}{\epsilon RT} I, \quad I = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha} z_{\alpha}^2, \quad c_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}^0}{N_A} \quad (4.241)$$

であり、 κ^{-1} は Debye 半径、 I はイオン強度と呼ばれる。

電荷 ρ の周りの球対称座標系で考える。この系では、微分方程式 (4.240) は

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \kappa^2 \phi \quad (4.242)$$

となる。 $r \rightarrow 0$ のときに $\phi \rightarrow 0$ であるとする、この解は

$$\phi = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

となる (A は定数)。これを式 (4.239), (4.240) に代入・比較すると

$$\rho = -A \epsilon \kappa^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.243)$$

である。平均イオン直径 (mean ionic diameter) を a として、他のイオンが $a/2$ の内側に入れないとすると、電気的中性の法則により

$$\int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = -z_{\alpha} e$$

であるので、式 (4.243) を代入して A を計算すると

$$A = \frac{z_{\alpha} e}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a}$$

となる。したがって、静電ポテンシャル ϕ は

$$\phi(r) = \frac{z_{\alpha} e}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.244)$$

となる。希薄溶液中では $\kappa a \ll 1$ であるので、 ϕ は

$$\phi(r) = \frac{z_{\alpha} e}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.245)$$

と求めることができる。この静電ポテンシャルには中心イオン α による電位

$$\phi_{\alpha}(r) = \frac{z_{\alpha} e}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{1}{r} \quad (4.246)$$

が含まれているので、残りの部分

$$\phi_r(r) = \phi(r) - \phi_{\alpha}(r) = -\frac{z_{\alpha} e}{4\pi \epsilon} \cdot \frac{1 - e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.247)$$

が周囲に分布しているイオンによる寄与 (外部電位) である。 $r \ll \kappa^{-1}$ であれば、外部電位は

$$\phi_r(r) = -\frac{z_{\alpha} e \kappa}{4\pi \epsilon} \quad (4.248)$$

となる ($r \rightarrow 0$ として式 (4.247) の右辺を計算すればよい)。

Debye-Hückel 理論を用いて活量係数を評価する方法について考える。過剰化学ポテンシャル μ_α^E は式 (4.217) で与えられていた：

$$\mu_\alpha^E = RT \ln \gamma_\alpha. \quad (4.249)$$

電解質溶液中で理想溶液からのこのずれが発生する最大の要因は、イオン間の静電的作用によるものと考えることができる。いま、電荷数 z_α のイオン種 α のモル分率が x_α であり、このときのイオン単一粒子の持つ内部エネルギーを $u_e(x_\alpha)$ 、モル分率が零（無限希釈時）の内部エネルギーを $u_e(x_\alpha=0) = u_e^0$ とすると、

$$\mu_\alpha^E = N_A (u_e(x_\alpha) - u_e^0) \quad (4.250)$$

とすることができよう (N_A は Avogadro 数)。イオン種 α の単一粒子を付加することによる内部エネルギーは、式 (4.245) で求められた電位 ϕ を使って

$$u_e(x_\alpha) = \int_0^{z_\alpha e} \phi dQ$$

と書ける ($Q = z_\alpha e$)。一方、無限希釈時には $\phi_r = 0$ と考えられるので

$$u_e^0 = \int_0^{z_\alpha e} \phi_\alpha dQ$$

である。したがって、 μ_α^E は

$$\mu_\alpha^E = N_A \int_0^{z_\alpha e} \phi_r dQ \quad (4.251)$$

と評価することができる。すなわち、過剰化学ポテンシャルは周囲に分布しているイオンによるものと考えられる。

式 (4.251) に式 (4.248) を代入して積分を実行すると

$$\mu_\alpha^E = -N_A \frac{z_\alpha^2 e^2 \kappa}{8\pi\epsilon} \quad (4.252)$$

を得る。さらに、式 (4.249) から $\ln \gamma_\alpha$ を求めると

$$\ln \gamma_\alpha = -\frac{z_\alpha^2 e^2 \kappa}{8\pi\epsilon k_B T} = -A z_\alpha^2 \sqrt{I}, \quad A = \frac{(2N_A)^{1/2} e^3}{8\pi(\epsilon k_B)^{3/2}} \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \quad (4.253)$$

となる。ここで、式 (4.241) の関係を使った。この式から、荷数 z_1 のカチオンと荷数 z_2 のアニオンに電離される強電解質溶液の平均イオン活量係数は

$$\ln \gamma_\pm = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (4.254)$$

と表せることが判る。式 (4.253), (4.254) は強電解質の希薄溶液を対象としたもので、Debye-Hückel の極限法則と呼ばれる。

式 (4.253), (4.254) は式 (4.245) の近似静電ポテンシャルを用いて求められた。この精度を改良するには希薄溶液の近似 $\kappa a \ll 1$ を適用する前の式 (4.244) を用いればよい。その結果は以下のように求められる：

$$\ln \gamma_\alpha = -\frac{A z_\alpha^2 \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}, \quad \ln \gamma_\pm = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}}, \quad B = \left(\frac{2e^2 L}{k_B \epsilon} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{I}}. \quad (4.255)$$

(c) 電解質溶液中におけるイオンの拡散

4.5.5 項 (b), (c) で示したように、中性化学種の拡散挙動は化学ポテンシャルの勾配で記述されるが、電解質溶液中におけるイオンの電氣的移動・拡散は、同様にして式 (4.229) で表される電気化学ポテンシャルの勾配で記されることになる。

式 (4.218) で係数 f は粘性抵抗係数であると記した。その逆数 $u = 1/f$ は、電解質溶液で考えるとイオンの可動度 (mobility) を表すであろう。このことを念頭に、イオン種 α の流速を

$$v_\alpha = -u_\alpha \nabla \tilde{\mu}_\alpha = -u_\alpha (\nabla \mu_\alpha + z_\alpha F \nabla \phi), \quad (\alpha: \text{not summed}) \quad (4.256)$$

とすることができる。式 (4.256) の右辺第 1 項は拡散、第 2 項は電氣的泳動 (electric migration) に起因する項である。

いま、電解質 A の 1 mole が電荷数 z_+ のカチオン v_+ mole と電荷数 z_- のアニオン v_- mole に電離し、最終的に等速度 v_A で流れるとすると、

$$v_A = -u_+ (\nabla \mu_+ + z_+ F \nabla \phi) = -u_- (\nabla \mu_- + z_- F \nabla \phi) \quad (4.257)$$

である。ここで、 μ_+ , μ_- は、それぞれ、カチオン、アニオンの化学ポテンシャル、 u_+ , u_- はそれぞれの可動度である。この式から電氣的泳動項を消去し、電氣的中性の法則 $v_+ z_+ + v_- z_- = 0$ を代入すると

$$v_A = -\frac{u_+ u_-}{u_+ z_+ - u_- z_-} (z_+ \nabla \mu_- - z_- \nabla \mu_+) = -\frac{u_+ u_-}{u_+ z_+ - u_- z_-} \nabla \mu_A \quad (4.258)$$

となる。この最後の部分を導くときには

$$\mu_A = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (4.259)$$

であることを使った。一方、 \hat{j}_A を質量濃度流束、 D_A を拡散係数として、Fick 則は

$$\hat{j}_A = c_A v_A = -D_A \nabla c_A \quad (4.260)$$

と書けるので、式 (4.258) と併せて

$$D_A = \frac{u_+ u_-}{u_+ z_+ - u_- z_-} c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \quad (4.261)$$

と求められる。

(d) 電解質溶液中における電氣伝導

溶液中でイオンが流れることは、電流が発生することを意味している。いま、イオン種 α が移動することによって発生する電流密度を i_α とすると、

$$i_\alpha = z_\alpha F v_\alpha = -z_\alpha F c_\alpha u_\alpha \nabla \tilde{\mu}_\alpha = i_\alpha^{\text{dif}} + i_\alpha^{\text{mig}} \quad (4.262)$$

$$i_\alpha^{\text{dif}} = -z_\alpha F c_\alpha u_\alpha \nabla \mu_\alpha, \quad i_\alpha^{\text{mig}} = -z_\alpha^2 F^2 c_\alpha u_\alpha \nabla \phi \quad (4.263)$$

となる。ここで、 i_α^{dif} は拡散、 i_α^{mig} は電氣的泳動 (electric migration) による電流項である。溶液中を流れる全電流 i は、式 (4.262) の和をとって

$$i = \sum_\alpha i_\alpha \quad (4.264)$$

となる。

電場 E と電流密度 i_α は

$$i_\alpha = \kappa_\alpha E \quad (4.265)$$

と関連付けられる。ここで、 κ_α はイオン α の伝導率 (conductivity) である。 i_α^{mig} に対しては、 $E = -\nabla\phi$ であるから

$$\kappa_\alpha = z_\alpha^2 F^2 c_\alpha u_\alpha \quad (4.266)$$

である。伝導率 κ_α は濃度 c_α の関数であるので、モル伝導率 (molar conductivity) を

$$\lambda_\alpha = \frac{\kappa_\alpha}{c_\alpha} = z_\alpha^2 F^2 u_\alpha \quad (4.267)$$

と定義する。モル伝導率の単位は $\text{S m}^2 \text{ mole}^{-1}$ である。したがって、部分電流の式 (4.265) および全電流に対して

$$i_\alpha = \kappa_\alpha E = \lambda_\alpha c_\alpha E, \quad i = \kappa E; \quad \kappa = \sum_\alpha \kappa_\alpha = \sum_\alpha \lambda_\alpha c_\alpha \quad (4.268)$$

と書かれる。

電解質溶液中を流れる全電流 i と特定のイオンによる寄与分 i_α の比 t_α を輸率 (transport or transference number) または Hittorf 数という：

$$i_\alpha = t_\alpha i \quad \Rightarrow \quad t_\alpha = \frac{\lambda_\alpha c_\alpha}{\sum \lambda_\alpha c_\alpha} \quad (4.269)$$

例えば、1 種類の電解質 A のみを溶媒 S に溶かした系においては、カチオンの輸率 t_+ とアニオンの輸率 t_- は、電気的中性の法則 $z_+ c_+ + z_- c_- = 0$ が成り立つので、

$$t_+ = \frac{\lambda_+ c_+}{\lambda_+ c_+ + \lambda_- c_-} = \frac{\lambda_+ / z_+}{\lambda_+ / z_+ - \lambda_- / z_-}, \quad t_- = \frac{\lambda_- c_-}{\lambda_+ c_+ + \lambda_- c_-} = -\frac{\lambda_- / z_-}{\lambda_+ / z_+ - \lambda_- / z_-} \quad (4.270)$$

と求められる。このときの溶液 (電解質 A+ 溶媒 S) および電解質 A の伝導率は

$$\kappa = \kappa_S + \kappa_A, \quad \kappa_A = c_+ \lambda_+ + c_- \lambda_-$$

である。

電解質 A の 1 mole が電荷数 z_+ のカチオン ν_+ mole と電荷数 z_- のアニオン ν_- mole に完全に電離した場合 (完全解離型)、各々のイオンの濃度は

$$c_+ = \nu_+ c_A, \quad c_- = \nu_- c_A$$

であるので、電気的中性則 $z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0$ を用いて、完全解離型溶液の伝導率は

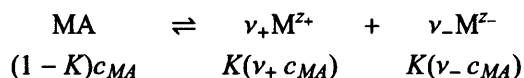
$$\kappa_A = c_A (\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-) = \nu_+ z_+ c_A \left(\frac{\lambda_+}{z_+} - \frac{\lambda_-}{z_-} \right) \quad (4.271)$$

と計算される。したがって、モル伝導率も

$$\Lambda_A = \frac{\kappa_A}{c_A} = \nu_+ z_+ \left(\frac{\lambda_+}{z_+} - \frac{\lambda_-}{z_-} \right) \quad (4.272)$$

となる。

溶液中でイオン対 (ion-par) ができて溶媒和 (solvation) が形成されるような不完全解離型電解質について考える。この弱電解質 MA の 1 mole が電荷数 z_+ のカチオン ν_+ mole と電荷数 z_- のアニオン ν_- mole に解離定数 K で解離平衡に達した場合、



となっている。カチオンの濃度は $c_+ = K(\nu_+ c_{MA})$ 、アニオンの濃度は $c_- = K(\nu_- c_{MA})$ であるから、電解質 MA の伝導率は

$$\kappa_{MA} = K c_{MA} (\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-) = K \nu_+ z_+ c_{MA} \left(\frac{\lambda_+}{z_+} - \frac{\lambda_-}{z_-} \right) \quad (4.273)$$

と計算される。ここで、電気的中性則 $K(z_+ \nu_+) + K(z_- \nu_-) = 0 \Rightarrow z_+ \nu_+ + z_- \nu_- = 0$ を用いた。この電解質 MA のモル伝導率は

$$\Lambda_{MA} = \frac{\kappa_{MA}}{c_{MA}} = K \nu_+ z_+ \left(\frac{\lambda_+}{z_+} - \frac{\lambda_-}{z_-} \right) \quad (4.274)$$

となる。

モル伝導率 λ_+ , λ_- を用いて式 (4.261) の拡散係数 D_A を評価しよう。式 (4.267) から可動度 u_+ , u_- はモル伝導率と

$$u_+ = \lambda_+ / z_+^2 F^2, \quad u_- = \lambda_- / z_-^2 F^2$$

の関係があるので、拡散係数は、結局、モル伝導率を測ることにより

$$D_A = \frac{\lambda_+ \lambda_-}{F^2 z_+ z_- (\lambda_+ z_- - \lambda_- z_+)} c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \quad (4.275)$$

と評価される。

4.5.7 化学平衡と平衡定数

いま、化学平衡時の反応式を化学量論関係式によって

$$\sum_{\alpha=1}^N \nu_{\alpha} X_{\alpha} = 0 \quad (4.276)$$

と記すことにする。式 (4.180) で定義したように反応進度 ξ はこの反応中では一様であって、

$$\nu_{\alpha} d\xi = dn_{\alpha} \quad (4.277)$$

で定義される。一方、式 (4.197) から判るように、Gibbs エネルギー $G(P, T, n_{\alpha}) = \sum \mu_{\alpha} n_{\alpha}$ は化学エネルギーを表しているが、化学平衡時には正反応と逆反応が釣り合っ見かけ上反応が止まっているので、Gibbs エネルギー G は

$$dG = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} = 0 \quad (4.278)$$

となり、極小値をとる。式 (4.277) を式 (4.278) に代入し、共通項 $d\xi$ を省くと、

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0 \quad (4.279)$$

を得る。また、溶液中では化学ポテンシャル μ_α は式 (4.216) のように $\mu_\alpha(P, T, a_\alpha) = \mu_\alpha^0(P, T) + RT \ln a_\alpha$ と与えられるので、これを式 (4.279) に代入し、標準状態における反応 Gibbs エネルギー ΔG^\ominus を

$$\Delta G^\ominus = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 = -RT \sum_{\alpha} \ln a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \quad (4.280)$$

と書くことができる。これより、平衡定数 K を

$$K \equiv e^{-\Delta G^\ominus/RT} = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \quad (4.281)$$

と定義する。式 (4.198) で与えたように $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ であるので、この式は

$$K = e^{-\Delta H^\ominus/RT} e^{\Delta S^\ominus/R} \quad (4.282)$$

とも書くことができる。溶液が希薄な場合は $\gamma_\alpha = 1 \Rightarrow a_\alpha = \gamma_\alpha x_\alpha = x_\alpha$ としてよく、平衡定数は式 (4.281) から

$$K = \sum_{\alpha} x_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \quad (4.283)$$

となる。以上の関係を質量作用の法則 (law of mass action) と呼ぶ^b。

気体に対しては式 (4.211), (4.213) で定義した化学ポテンシャルを用いればよく、ここでは具体的には触れない。

4.5.8 非平衡化学反応の現象論記述

化学反応は、現代量子化学の観点からすると、電子雲 (electron cloud) の結合・乖離に関連した複雑な過程である。様々な化学反応を簡単な数式に書き下すことは不可能であり、個々の現象を簡易な実験式に書き下す現象論記述が往々にして用いられる。ここでは、現象論記述を中心とした化学反応理論の大略を纏めておく (関 1997, p.322-331)。

(a) 反応速度と反応次数

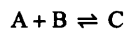
前項と同じく化学量論関係式を式 (4.276)、反応進度 ξ を式 (4.277) で導入する。式 (4.181) で述べたように、反応速度 w はこの反応進度 ξ を用いて

$$w = \frac{d\xi}{dt} \quad (4.284)$$

と書かれる。成分 X_α のモル濃度を $[X_\alpha]$ とすると、上記反応が平衡でない場合の反応速度は、現象論記述として

$$w = \frac{1}{\nu_\alpha} \frac{d[X_\alpha]}{dt} = k \prod_{\alpha} [X_\alpha]^{p_\alpha}, \quad p = \sum_{\alpha} p_\alpha \quad (4.285)$$

^b平衡定数 K は反応前後の質量の関係を与えていることが、式 (4.283) によって判る。具体的に、反応



において、全ての成分に関して 1 次反応である ($\nu_\alpha = 1$) とすると、式 (4.283) から

$$K = \frac{[C]}{[A] + [B]}$$

であることが理解されよう。

と与えられることが多い ($\prod [X_\alpha]^{p_\alpha} = [X_1]^{p_1} \cdot [X_2]^{p_2} \cdot [X_3]^{p_3} \dots$)。ここで、 p_α は成分 X_α の反応次数 (reaction order)、 p は全反応次数 (overall reaction order) と呼ばれる。 k は反応速度定数 (reaction rate constant) と呼ばれ、一般に温度の関数となる (後述)。式 (4.285) から明らかなように、反応式は一般に非線形方程式となる。

[例 1] 全反応次数が 1 である 1 次反応 (first order reaction) を与える最も簡単な反応式



を考える。時刻 t において消費された反応物質 A の量を x とする。 $t = 0$ における A の濃度が初期条件として a と与えられていると、時刻 t における A の濃度は $a - x$ 、反応生成物 B の濃度は x である。反応が 1 次反応であるので、A の濃度に関する微分方程式は

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (4.287)$$

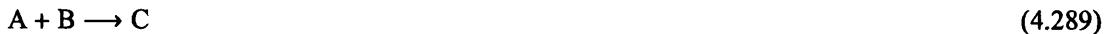
と書くことができる。初期条件 $x(t=0) = 0$ の下でこの微分方程式を解くと、A の濃度が

$$[A] = a - x = a e^{-kt} \quad (4.288)$$

と求まる。

反応物質 A の濃度が半分になる時間を半減期 (half-life) といい、 $t_{1/2}$ と記す。上述の 1 次反応の半減期は $t_{1/2} = \ln 2/k$ であり、初期濃度に依存しない。

[例 2] 2 次反応 (second order reaction) を与える反応式



を考える。時刻 t における反応生成物 C のモル濃度を x とする。A, B の初期濃度を、それぞれ、 a, b とすると、時刻 t では A, B の濃度は $a - x, b - x$ となる。したがって、2 次反応 (A, B に関して各 1 次) を与える反応方程式は

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (4.290)$$

と書くことができる。

A と B の初期濃度が等しい場合 ($a = b$)、方程式 (4.290) の解は

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (4.291)$$

と与えられる。その半減期は $t_{1/2} = 1/kt$ であり、初期濃度に反比例する。

B の初期濃度が A の濃度に比べて著しく大きい場合 ($b \gg a$)、 x は a を超えることがないので、 $b \gg x$ であり、 $b - x \approx b$ が成立する。したがって、方程式 (4.290) は

$$\frac{dx}{dt} \approx kb(a-x) = k'(a-x), \quad k' = kb \quad (4.292)$$

と近似され、1 次反応式 (4.287) と同じ形になる。 k' を擬 1 次反応定数 (pseudo-first order rate constant) と呼ぶ。

(b) 素反応と複合反応

化学反応は、一般に簡単な素反応 (elementary reaction) が組み合わさって形成される複合反応 (complex or composite reaction) であることが多い。素反応を表す反応式の左辺にある反応物質の分子数は、1 分子から 3 分子であり、それぞれ、単分子反応・2 分子反応・3 分子反応 (unimolecular/bimolecular/termolecular reaction) と言われる。単分子反応は 1 次、2 分子反応は 2 次、3 分子反応は 3 次の反応次数であると考えられる。逆に、1 次の反応次数を有する反応が単分子反応であるとは限らない (2 次・3 次の反応次数についても同様)。

[例 3] 2 過程の単分子反応から成る素過程



を考える。ここで、 k_1, k_2 はそれぞれの素過程の反応定数である。A の時刻 t における消費量を x 、初期濃度を a とすると、例 1 で示したように第 1 の素過程の濃度は

$$[A] = a - x = a e^{-k_1 t} \quad (4.294)$$

で与えられる。一方、B の濃度を $y = [B]$ とすると、B の収支は両過程を併せて

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x) - k_2 y$$

と書くことができる。これに式 (4.294) を代入すると、B の濃度 y に関する微分方程式が

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 a e^{-k_1 t} \quad (4.295)$$

と得られる。 $t = 0$ における初期条件は $y = 0$ であるので、 $k_1 \neq k_2$ の場合、微分方程式 (4.295) の解は

$$y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (4.296)$$

となる。この $y(t)$ は $t_{\max} = \ln(k_1/k_2)/(k_1 - k_2)$ のときに最大値をとる。なお、C の濃度 $z = [C]$ は $x + y + z = a$ から求められる。

$k_1 \gg k_2$ の場合、第 1 過程の反応が律速 (rate-determining) となり、逆の場合は第 2 過程が律速となるのは明らかであろう。

[例 4] 平衡状態で中間体 (intermediate) C が生成される 2 素過程より成る反応



を考える。ここで、第 1 反応式の正反応の反応定数が k_1 、逆反応の反応定数が k_{-1} 、第 2 反応式の反応定数が k_2 であるとする。

いま、中間体 C は平衡状態で定常的に生成されているので

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0$$

である。これより、

$$[C] = K[A][B], \quad K = \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (4.298)$$

を得る。ここで、 K は平衡定数である。一方、第2反応式から

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C] = k[A][B], \quad k = k_2 K = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad (4.299)$$

である。したがって、反応物質 A, B から反応生成物 D を得るという全体反応の観点からは、上記反応は2次であり、反応定数が $k = k_2 K$ で与えられる。

(c) 反応速度の温度依存性：Arrhenius プロット

反応速度定数 k は、一般に温度 T に依存して変化し、実験的に

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.300)$$

と書けることが知られている。ここで、 R は気体定数であり、 A は頻度因子 (frequency factor) と呼ばれる。 E_a は活性化エネルギー (activation energy) であり、原系から遷移状態を経て生成系に移る過程における遷移状態と原系の状態とのエネルギー差に相当する。図 4.14 に反応の進行に伴うポテンシャルエネルギー変化を模式的に示す。なお、反応の進捗は統計熱力学的には反応系の原子配置の変化を表している。

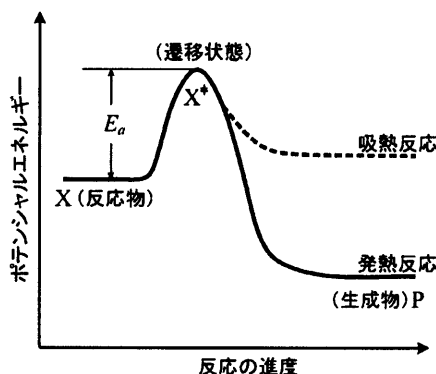


図 4.14: 反応座標：反応の進捗とポテンシャルエネルギーの変化

式 (4.300) の自然対数をとると

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.301)$$

である。したがって、実験値から $\ln k$ と $1/T$ の図を作成すると、切片から A 、傾きから E_a が求められる (Arrhenius プロット：図 4.15)。なお、反応定数 k の分子レベルの意味付けが遷移状態理論でなされている。

(d) 遷移状態理論

例 4 で示した中間体が平衡状態で生成されるという仮定は、Eyring 等による遷移状態 (transition state) 理論に繋がっており、中間体は活性錯合体 (activated complex) に相当している。

原系 A, B から生成系 P を生じる 2 分子反応で、中間体である活性錯合体 AB^\ddagger が生じる反応を考える (遷移状態を表す記号として \ddagger を付す)：



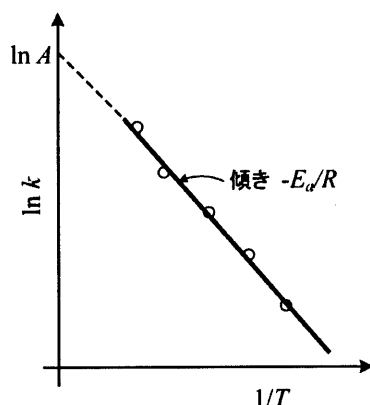


図 4.15: Arrhenius プロット

$A+B \rightleftharpoons AB^\ddagger$ は平衡反応であり、その平衡定数を K^\ddagger とすると、式 (4.298) より

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (4.303)$$

である。活性錯合体 AB^\ddagger の存続時間 (lifetime) は極めて短く、 10^{-13} 秒以下であるので、 $A+B \rightarrow P$ を 1 反応過程と見做してその反応定数を k とする：



一方、 $AB^\ddagger \rightarrow P$ の反応定数を k^\ddagger とすると、 P の生成反応速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = k^\ddagger[AB^\ddagger] \quad (4.305)$$

と書くことができる。式 (4.299) より

$$k = k^\ddagger K^\ddagger \quad (4.306)$$

である。この平衡定数 K^\ddagger は、式 (4.282), (4.283) より、遷移状態の標準反応 Gibbs エネルギー ΔG^\ddagger 、標準反応エンタルピー ΔH^\ddagger 、標準反応エントロピー ΔS^\ddagger を使って

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (4.307)$$

と表すことができる。

一方、Eyring 等は図 4.14 で示したポテンシャルエネルギーの微視レベルのパスを議論して反応定数 k^\ddagger が

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (4.308)$$

と求まることを示した (詳細は Glosstone, Laidler & Eyring 1941, Chap. 4 および Barrow 1996, Sec.16.6 参照)。ここで、 $k_B = R/N_A$ は Boltzmann 定数、 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s は Plank 定数である。したがって、式 (4.306) の反応定数は

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} = \left(\kappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \right) e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (4.309)$$

と表せることになる。ただし、遷移状態の反応の不安定性を考慮して、透過係数 (transmission coefficient) $\kappa < 1$ を導入した。

4.6 多成分混合体の拡散・反応場の連続体理論

N -成分から成る多成分混合体 (multi-component mixture) を考える。ここで、混合体は液体でも気体でも良いが、平均流速を質量平均 (後述) で取り扱っているの、主として液体が対象となる。溶液の場合で、溶質 (solute) と溶媒 (solvent) という考えからすると、例えば第1成分が溶媒であり、第(2, 3, \dots , N)-成分が溶質であるとする。この多成分混合系を対象に、表4.1の変数を導入して反応・拡散場を記述する。

4.6.1 質量保存則

多成分混合物質系の α 成分の質量保存則は、 α 成分の全質量を M_α 、化学反応等に伴う質量変化を \mathcal{R}_α とすると、

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = \mathcal{R}_\alpha, \quad M_\alpha = \int_{\Omega} \rho_\alpha dv, \quad \mathcal{R}_\alpha = \int_{\Omega} q_\alpha dv = \int_{\Omega} \rho_\alpha \hat{q}_\alpha dv \quad (4.310)$$

と書ける。ここで、 q_α は \mathcal{R}_α の体積密度関数、 \hat{q}_α は質量密度関数である。式(4.310)に Reynolds の輸送定理を適用すると、局所形で

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = q_\alpha = \rho_\alpha \hat{q}_\alpha \quad (4.311)$$

と書かれる。ここで、 \mathbf{v}_α は α -成分の粒子速度である。

全成分 N に対して式(4.311)の和をとると、反応による質量変化項は互いに打ち消しあって零になるので、全質量保存則

$$\frac{dM}{dt} = 0, \quad M = \sum_{\alpha} M_\alpha$$

を得る。これは、局所形で

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0 \quad (4.312)$$

である。ここで、 ρ は式(4.113)で定めた平均質量密度であり、

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N \omega_\alpha \mathbf{v}_\alpha \quad (4.313)$$

は質量平均流速 (mass-averaged velocity) である。

式(4.311)を m_α で割ると、濃度 $c_\alpha = \rho_\alpha/m_\alpha$ に関する質量保存則

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot c_\alpha \mathbf{v}_\alpha = c_\alpha \hat{q}_\alpha \quad (4.314)$$

が得られる。

いま、 α -成分の拡散質量流束 (diffusing mass flux) \mathbf{j}_α を

$$\mathbf{j}_\alpha \equiv \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}) \quad (4.315)$$

と定義する。この式の意味は、「 α -成分の質量拡散は質量平均流速 \mathbf{v} からの乖離分 $\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}$ によって定められる」ということである。この質量流束を用いると、式(4.311)は

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha + \nabla \cdot \rho_\alpha \mathbf{v} = q_\alpha \quad (4.316)$$

となる。または、濃度で書くと

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \hat{j}_\alpha + \nabla \cdot c_\alpha \mathbf{v} = c_\alpha \hat{q}_\alpha, \quad \hat{j}_\alpha = c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}) \quad (4.317)$$

である。 $\hat{j}_\alpha = j_\alpha/m_\alpha$ は拡散濃度流束である。ここで、式(4.316)左辺の第1項と第3項は

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_\alpha \mathbf{v} = \frac{d\rho_\alpha}{dt} + \rho_\alpha \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{d\rho_\alpha}{dt} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{d\omega_\alpha}{dt}$$

と変形されるので ($\omega_\alpha = \rho_\alpha/\rho$ は質量分率)、式(4.316)は結局、

$$\rho \frac{d\omega_\alpha}{dt} + \nabla \cdot j_\alpha = q_\alpha \quad (4.318)$$

と書くことができる (Slattery 1999, p.430)。なお、多成分混合体全体で非圧縮 ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$) であれば

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt} + \nabla \cdot j_\alpha = q_\alpha \quad \text{or} \quad \frac{dc_\alpha}{dt} + \nabla \cdot \hat{j}_\alpha = c_\alpha \hat{q}_\alpha \quad (4.319)$$

と簡略化される。

注 4.11: 反応速度による湧き出し項の評価

いま、 r -段階の反応状態にあるとして、式(4.181)で導入した反応速度を $w_r = d\xi_r/dt$ とする。 α -成分のこの反応段階における化学量論係数を ν_{ar} とすると、全反応過程に対する α -成分の生成質量は

$$q_\alpha V = \rho_\alpha \hat{q}_\alpha V = \sum_r m_\alpha \nu_{ar} w_r$$

である (V は対象とする体積)。ここで、 m_α は α -成分の分子量である。 $n_\alpha m_\alpha = \rho_\alpha V$ という関係を使って q_α を評価すると

$$q_\alpha = \rho_\alpha \hat{q}_\alpha = \sum_r \rho_\alpha \hat{\nu}_{ar} w_r, \quad \hat{\nu}_{ar} = \frac{\nu_{ar}}{n_\alpha} \quad (4.320)$$

となる。 $\hat{\nu}_{ar}$ は1 mole当りの化学量論係数である。

化学反応論に関する4.5.8項の式(4.285)で述べたように、反応速度 w は反応次数に応じた多項式で記述されることが多い。したがって、式(4.320)の右辺は

$$\rho_\alpha \hat{q}_\alpha = \sum_r \rho_\alpha \hat{\nu}_{ar} w_r = \sum_r \rho_\alpha \hat{\nu}_{ar} k_r \prod_\alpha (c_\alpha^r)^{\nu_\alpha^r} \quad (4.321)$$

と書かれることになる。ここで、添字 r は r -段階の反応状態を意味し、 k_r はその反応定数、 c_α^r は化学種 α の濃度、 ν_α^r は化学種 α の反応次数を表す。■

注 4.12: 平均流速について

ここでは式(4.313)の質量平均流速を用いて現象を記述しているが、モル平均流速 (molar-averaged velocity) \mathbf{v}° を用いたほうが都合の良い場合がある：

$$\mathbf{v}^\circ = \sum_{\alpha=1}^N x_\alpha \mathbf{v}_\alpha. \quad (4.322)$$

例えば、図4.16(a)で示したように、等温・等圧条件化で細管を通じて2球に詰めた気体が拡散する問題を考える。左側のガラス球に窒素 (N_2)、右側には水素 (H_2)を詰め

て、最初は中央の栓を閉めておく。両気体のモル数は同じで、分子量は窒素が 28.02、水素が 2.016 であるので、このときの質量中心は窒素側に偏っている。栓を開いて十分に時間が経つと両ガスは均等に混じり合い、質量中心は栓の中央に移動する。したがって、この場合の質量平均流速は有限な値を持つ。一方、モル中心は初期状態も最終状態も栓の中央から動かないので、モル平均流速は零である。

これに対して、図 4.16(b) で示した 50 wt% のグリセリン水溶液の拡散問題では、この水溶液の質量密度約 1.1 g/cm^3 が水の質量密度 1.0 g/cm^3 と比べて差が小さく、質量平均流速はほとんど零となる（グリセリン： $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、分子量 92.09、比重 1.26362 (20°C)）。一方、この水溶液のモル濃度は 33.21 mole/l であり、水のモル濃度 55.56 mole/l に比べて小さく、モル平均流速は有限の値となる。

本書では、主として溶液を対象とするので、質量平均流速を用いて議論する。モル平均流速を用いた場合については、Slattery (1999) Chapter 8 を参照されたい。なお、体積平均流速に言及している文献もあるが、多成分混合流体では各成分の体積（特に、混合後）は測り難く、各成分および全体の非圧縮性を仮定しない限り、体積平均流速を用いた記述は困難である。■

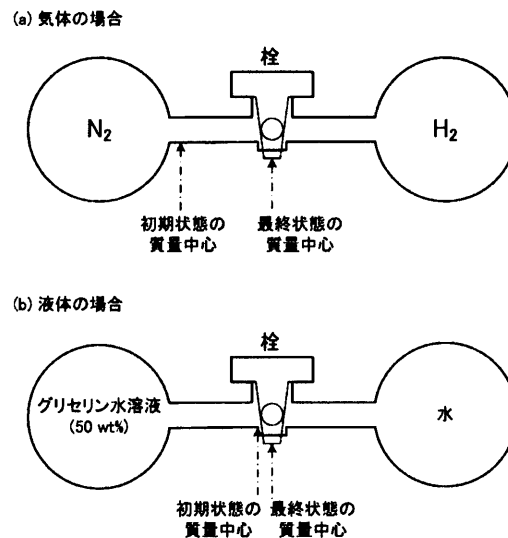


図 4.16: 平均流速を評価するための拡散実験 (Cusseler 1997, Fig. 3.1-2 より)

4.6.2 運動量保存則および角運動量保存則

多成分混合体に働く外力 \mathbf{t} は全ての成分に対して共通に働き、同一の値であるとする、 α -成分に対して運動量保存則

$$\frac{d\mathcal{L}_\alpha}{dt} = \mathcal{F}_\alpha, \quad \mathcal{L}_\alpha = \int_{\Omega} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha dv, \quad \mathcal{F}_\alpha = \int_{\partial\Omega} \mathbf{t} ds + \int_{\Omega} \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha dv \quad (4.323)$$

が成立する。ここで、 \mathbf{b}_α は各成分に働く物体力である。この式の α に関する和を取り、 $\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma}^T \mathbf{n}$ であることと平均流速の式 (4.313) を思い出し、また、質量平均物体力 (mass-averaged body force) を

$$\mathbf{b} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \mathbf{b}_\alpha \quad (4.324)$$

と定義すると、多成分混合体の運動量保存則は、

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt} = \mathcal{F}, \quad \mathcal{L} = \sum_{\alpha} \mathcal{L}_{\alpha}, \quad \mathcal{F} = \sum_{\alpha} \mathcal{F}_{\alpha}$$

となる。したがって、局所形では均質物体に対する式 (3.88) と同じく

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla \cdot \sigma^T + \rho b \quad (4.325)$$

と書くことができる。ただし、これら σ , v , b の諸量は多成分系に対する質量平均量であることに注意されたい。

角運動量保存則も 3.5 節と全く同様に展開することができ、その結果、多成分系に対する平均量である応力 σ も対称となる：

$$\sigma = \sigma^T. \quad (4.326)$$

4.6.3 熱力学第一法則：エネルギーの保存

多成分混合体に働く外力 t と応力 σ は前項と同じく共通であるとする、各成分に対して Stokes の仕事率式 (4.2) が成立する：

$$\frac{d\mathcal{E}_{\alpha}}{dt} = \frac{d\mathcal{K}_{\alpha}}{dt} + \frac{d(\mathcal{U}_{\varepsilon})_{\alpha}}{dt} = \frac{d\mathcal{W}_{\alpha}}{dt}, \quad (4.327)$$

$$\mathcal{K}_{\alpha} = \int_{\Omega} \rho_{\alpha} \frac{1}{2} v_{\alpha} \cdot v_{\alpha} dv, \quad \frac{d\mathcal{W}_{\alpha}}{dt} = \int_{\partial\Omega} t \cdot v_{\alpha} ds + \int_{\Omega} \rho_{\alpha} b_{\alpha} \cdot v_{\alpha} dv,$$

$$\frac{d(\mathcal{U}_{\varepsilon})_{\alpha}}{dt} = \int_{\Omega} \sigma : D_{\alpha} dv, \quad D_{\alpha} = \frac{1}{2} (v_{\alpha} + v_{\alpha}^T)$$

この和をとると、つぎの混合体全体に対する Stokes の仕事率式を得る：

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d\mathcal{K}}{dt} + \frac{d\mathcal{U}_{\varepsilon}}{dt} = \frac{d\mathcal{W}}{dt}, \quad (4.328)$$

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{E}_{\alpha}, \quad \mathcal{W} = \sum_{\alpha=1}^N \mathcal{W}_{\alpha}, \quad \mathcal{U}_{\varepsilon} = \sum_{\alpha=1}^N (\mathcal{U}_{\varepsilon})_{\alpha} = \int_{\Omega} \sigma : D dv, \quad D = \sum_{\alpha=1}^N D_{\alpha}$$

熱力学第一法則に関しては、各成分の相互作用が強いと考えられるために、各成分に対する熱力学第一法則が成立するとは考えず、全体系に対する熱力学第一法則をつぎのように考える：

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{d\mathcal{K}}{dt} + \frac{d\mathcal{U}}{dt} = \frac{d\mathcal{W}}{dt} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dQ_C}{dt}. \quad (4.329)$$

ここで、 \mathcal{U} は機械的仕事・熱・化学作用を含んだ内部エネルギーであり、その質量密度関数 u および体積密度関数 \bar{u} が存在すると仮定する：

$$\mathcal{U} = \int_{\Omega} \rho u dv = \int_{\Omega} \bar{u} dv. \quad (4.330)$$

熱供給率 dQ/dt は

$$\frac{dQ}{dt} = - \int_{\partial\Omega} q \cdot n ds + \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega} \rho_{\alpha} r_{\alpha} dv \quad (4.331)$$

である。ここで、 r_α は α -成分の熱源であるが、熱源に関しては α -成分で発生した熱 $\rho_\alpha r_\alpha$ の和が全体の発熱量と一致すると考えられるので、

$$r = \sum_{\alpha=1}^N r_\alpha, \quad \rho = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \quad \Rightarrow \quad \rho r = \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha r_\alpha \quad (4.332)$$

である。また、質量流束に伴うエネルギー供給率 dQ_C/dt は、 α 成分の質量保存則 (4.311) の右辺に現れる質量変化項 \hat{q}_α と化学ポテンシャル $\hat{\mu}_\alpha$ の積として

$$\frac{dQ_C}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega} \rho_\alpha \hat{\mu}_\alpha \hat{q}_\alpha dv \quad (4.333)$$

と与えられる。この質量変化項に関しては、式 (4.320) から $\rho_\alpha \hat{q}_\alpha = \sum_r \rho_\alpha \hat{v}_{ar} w_r$ とし、さらに、式 (4.192) から r -反応過程における親和力 A_r を

$$A_r = - \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha \hat{v}_{ar} \hat{\mu}_\alpha \quad (4.334)$$

と定義すると、 dQ_C/dt 項は

$$\frac{dQ_C}{dt} = \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega} \rho_\alpha \hat{\mu}_\alpha \hat{q}_\alpha dv = - \sum_r \int_{\Omega} A_r w_r dv \quad (4.335)$$

となる。

以上の準備の下で式 (4.329) から式 (4.328) を差し引くと、局所形の熱力学第一法則がこの混合体に対して

$$\rho \frac{du}{dt} = \sigma : D - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho r - \sum_r A_r w_r \quad (4.336)$$

と得られる。式 (4.25) のように内部エネルギー変化 du を力学に起因する部分 du_e と熱に起因する部分 du_q 、質量変化に起因する部分 du_c に分けて考えると、式 (4.336) は

$$\rho \frac{du_e}{dt} = \sigma : D, \quad \rho \frac{du_q}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \rho r, \quad \rho \frac{du_c}{dt} = - \sum_r A_r w_r \quad (4.337)$$

であることを表している。

一方、質量平均流速 \mathbf{v} に対する運動方程式 (4.325) から出発して Stokes の仕事率式を構成し、さらに、熱力学第一法則を構成すると、

$$\rho \frac{du^*}{dt} = \sigma : D^* - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho r - \sum_r A_r w_r \quad (4.338)$$

を得る。ただし、内部エネルギー u^* は平均流速 \mathbf{v} によって構築されたものであり、 D^* は質量平均流速 $\mathbf{v} = \sum \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha / \rho$ から作られたものである：

$$D^* = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T). \quad (4.339)$$

なお、局所的な反応によるエネルギー変化 $\sum_r A_r w_r$ はここでも観測可能であると仮定した。

式 (4.336) と式 (4.338) の差を取ると

$$\rho \frac{d(u - u^*)}{dt} = \sigma : (D - D^*) \quad (4.340)$$

であることが判る。ここで、式 (4.315) の拡散質量流束 j_α を使うと

$$\sigma : (D - D^*) = \sigma : \sum_{\alpha=1}^N \nabla(v_\alpha - v) = \sigma : \sum_{\alpha=1}^N \nabla \frac{1}{\rho_\alpha} j_\alpha$$

であるので、

$$\rho \frac{d(u - u^*)}{dt} = \sigma : \sum_{\alpha=1}^N \nabla \frac{1}{\rho_\alpha} j_\alpha \quad (4.341)$$

となる。

4.6.4 熱力学第二法則：エントロピーの増大

多成分混合体中においては温度 T および熱流束熱 q は前項と同じく共通であるとし、Clausius-Duhem 不等式 (4.66) が各成分の和に対して成立すると仮定する：

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{d(Q)}{dt}, \quad S = \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega} \rho_\alpha s_\alpha dv, \quad \frac{d(Q)}{dt} = - \int_{\partial\Omega} \frac{q}{T} \cdot n ds + \sum_{\alpha=1}^N \int_{\Omega} \rho_\alpha \frac{r_\alpha}{T} dv. \quad (4.342)$$

いま、質量平均エントロピーを

$$s = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha s_\alpha \quad (4.343)$$

と定義し、また、全熱源項が式 (4.332) で評価されるとすると、熱力学第二法則 (Clausius-Duhem 不等式) が均質物体に対する式 (4.80) と同じ形で

$$\rho \frac{ds}{dt} \geq -\nabla \cdot \left(\frac{q}{T} \right) + \rho \frac{r}{T} \quad (4.344)$$

と与えられる。

この不等式 (4.344) に温度 T を掛け、熱力学第一法則 (4.336) を差し引くと、不等式

$$\rho \left(\frac{du}{dt} - T \frac{ds}{dt} \right) - \sigma : D + \frac{1}{T} q \cdot \nabla T + \sum_r A_r w_r \leq 0 \quad (4.345)$$

が得られる。

いま、内部エネルギー変化は式 (4.123) から

$$\frac{du}{dt} = \hat{\sigma} : D + T \frac{ds}{dt} + \sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha \frac{d\hat{c}_\alpha}{dt}, \quad \sigma : D = \rho \hat{\sigma} : D$$

であるから、式 (4.345) に代入・整理すると

$$\rho \sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha \frac{d\hat{c}_\alpha}{dt} + \frac{1}{T} q \cdot \nabla T + \sum_r A_r w_r \leq 0 \quad (4.346)$$

である。ここで、 $\hat{c}_\alpha = c_\alpha / \rho = \omega_\alpha / m_\alpha$ であることを思い出して左辺第 1 項に質量保存則 (4.318) を代入し、また、親和力 A_r の式 (4.334) を思い出すと、多成分混合体に対する Clausius-Duhem 不等式は、結局、

$$\sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha \nabla \cdot \hat{j}_\alpha - q \cdot \nabla (\ln T) \geq 0 \quad (4.347)$$

と書くことができる。これを、質量・熱不等式 (Mass-heat inequality) と呼ぶことにする。

注 4.13: 質量・熱不等式と微視平均化

熱力学第二法則から導かれる質量・熱不等式 (4.347) の左辺は、各項に現れる微分次数の観点からすると奇妙なことに気付く。すなわち、質量に関する左辺第 1 項は化学ポテンシャル $\hat{\mu}_\alpha$ と質量流束の微分 $\nabla \cdot \hat{j}_\alpha$ を掛け合わせているのに対して、熱に関する左辺第 2 項は熱流束 q と温度の微分 ∇T を掛け合わせており、両現象に対して同じ形式になっていない。この結果、熱伝導現象に対しては構成則である Fourier 則

$$q = -k \nabla T$$

を仮定すれば、式 (4.347) から直ぐに (∇T は任意に選べるので) 熱伝導係数 k の非負定値性 $k \geq 0$ が導かれるのに対して、質量移送現象に関しては、同じように、Fick 則

$$\hat{j} = -\hat{c} \frac{D}{RT} \nabla \hat{\mu} = -D \nabla \hat{c}$$

を仮定しても、拡散係数 D の非負定値性を単純に帰結することができない。これは、重要な物理的事実を指し示しているのではないだろうか？

そもそも、ミクロレベルである種の構造を持っていると考えられるこのような混合体に対して、式 (4.336) や式 (4.347) のような局所的な微分方程式を成立させるためには、何等かの局所平均化の操作が必要となる (均質場において平均化を実施しても同じ方程式を得る)。その局所平均化操作の理論が、混合体理論や均質化理論であるが、ここでは、周期境界条件と微視平均化の考え方をを用いて不等式 (4.347) の意味を考えてみる。

いま、図 4.17 のように、ミクロ的な周期構造を持ったマクロ場を考える。マクロ領域を Ω_0 、マクロ場に導入した座標系を x^0 、ミクロ領域を Ω_1 、ミクロ場に導入した座標系を x^1 、ミクロ場の周期構造は X^1 で表されるとする。関数 $\varphi(x^0, x^1)$ が微視的周期性を有するとは

$$\varphi(x^0, x^1) = \varphi(x^0, x^1 + X^1) \quad (4.348)$$

であることをいう。

質量・熱不等式 (4.347) における関数 $\hat{\mu}_\alpha$, \hat{j}_α およびそれらの積 $\hat{\mu}_\alpha \hat{j}_\alpha$ は微視的周期性を有するものとする。また、質量・熱不等式 (4.347) はミクロ領域 Ω_1 で積分した形で成立しているものとする：

$$\int_{\Omega_1} \left[\sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha \nabla \cdot \hat{j}_\alpha - q \cdot \nabla (\ln T) \right] dv^1 \geq 0$$

この式の左辺第 1 項に発散定理を適用すると

$$\int_{\partial\Omega_1} \left[\sum_{\alpha=1}^N \hat{\mu}_\alpha \hat{j}_\alpha \cdot n ds^1 - \int_{\Omega_1} \left[\sum_{\alpha=1}^N \nabla \hat{\mu}_\alpha \cdot \hat{j}_\alpha + q \cdot \nabla (\ln T) \right] dv^1 \right] \geq 0$$

を得るが、 $\hat{\mu}_\alpha \hat{j}_\alpha$ の周期境界条件のために表面積分の項は消える。(例えば、 x_1^1 方向では $x_1^1 = 0$ において $n_1 = -1$ であり、 $x_1^1 = X_1^1$ において $n_1 = +1$ である。関数 $\hat{\mu}_\alpha \hat{j}_\alpha$ の周期性を適用すると、両境界で関数値は同じで n が逆符号なので、 $\hat{\mu}_\alpha \hat{j}_\alpha \cdot n$ がキャンセル

ルされる。) こうして、つぎのようなマイクロ周期構造を導入した微視平均質量・熱不等式(Micro-averaged mass-heat inequality) が成立する：

$$-\int_{\Omega_1} \left[\sum_{\alpha=1}^N \nabla \hat{\mu}_\alpha \cdot \hat{j}_\alpha + \mathbf{q} \cdot \nabla (\ln T) \right] dv^1 \geq 0. \quad (4.349)$$

この微視平均質量・熱不等式の意味で、拡散係数 D の非負定値性 $D \geq 0$ が保証されることになる。

以上の結果を纏めてみる。Clausius-Duhem 不等式 (4.342) あるいは (4.344) は、熱現象に関する基本原理を与えており、運動量の場合や質量変化 (化学変化) の場合はアドホックな場である。この結果、熱力学不等式に例えば質量変化による熱的影響を導入すると、一旦、微視平均を施した形によってのみ熱の項と同等な形が得られることになる。これが、微視平均質量・熱不等式の意味である。■

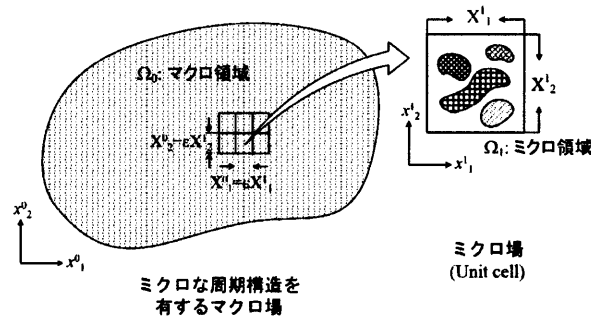


図 4.17: ミクロ・マクロ問題と周期境界条件

4.6.5 熱力学法則と構成則

混合物において質量保存・運動量保存・エネルギー保存場が連成した問題は、諸現象が複雑に絡まり合い、構成則の理論も煩雑とならざるを得ない。ここでは、質量保存場とエネルギー保存場を対象にした構成則の例を挙げておく。

化学変化を伴う混合物の構成則理論で重要なことは、熱力学からの諸要求、例えば、熱力学第二法則や Gibbs-Duhem 関係 (4.127)、質量・熱不等式 (4.347) または (4.349) を満足させつつ、実験で得られた現象を再現することである。

最初に、Gibbs-Duhem 関係

$$\varepsilon : d\hat{\sigma} + s dT + \sum_{\alpha=1}^N \hat{c}_\alpha d\hat{\mu}_\alpha = 0 \quad (4.350)$$

を満足させることを考える。

単位質量当り Gibbs エネルギー $g(\hat{\sigma}, T, \hat{c}_\alpha)$ は定義式 (4.134)

$$g(\hat{\sigma}, T; \hat{c}_1, \dots, \hat{c}_\alpha, \dots, \hat{c}_N) = \sum_{\alpha} \hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha \quad (4.351)$$

から、 α -番目の質量モル濃度 \hat{c}_α のみを残し、他を零とすると、これが $\hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha$ となっていることが判る：

$$g(\hat{\sigma}, T; 0, \dots, \hat{c}_\alpha, \dots, 0) = \hat{\mu}_\alpha \hat{c}_\alpha. \quad (4.352)$$

一方、式(4.135)から

$$\varepsilon = -\frac{\partial g}{\partial \hat{\sigma}} \Big|_{T, \hat{c}_\alpha}, \quad s = -\frac{\partial g}{\partial T} \Big|_{\hat{c}_\alpha, \hat{\sigma}} \quad (4.353)$$

であるので、部分モルひずみ(partial molar strain) ε_α および部分モルエントロピー(partial molar entropy) s_α を

$$\begin{aligned} \varepsilon_\alpha &= -\frac{\partial}{\partial \hat{\sigma}} g(\hat{\sigma}, T; 0, \dots, \hat{c}_\alpha, \dots, 0) \Big|_{T, \hat{c}_\alpha} = -\frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial \hat{\sigma}} \hat{c}_\alpha, \\ s_\alpha &= -\frac{\partial}{\partial T} g(\hat{\sigma}, T; 0, \dots, \hat{c}_\alpha, \dots, 0) \Big|_{\hat{c}_\alpha, \hat{\sigma}} = -\frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial T} \hat{c}_\alpha \end{aligned} \quad (4.354)$$

と定義することができる。式(4.351)-(4.354)から判るように

$$\varepsilon = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha = \sum_\alpha -\frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial \hat{\sigma}} \hat{c}_\alpha, \quad s = \sum_\alpha s_\alpha = -\sum_\alpha \frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial T} \hat{c}_\alpha \quad (4.355)$$

である。また、Maxwell 関係(4.141)から

$$-\frac{\partial s}{\partial \hat{c}_\alpha} \Big|_{\hat{\sigma}, T} = \frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial T} \Big|_{\hat{c}_\alpha, \hat{\sigma}}, \quad -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{c}_\alpha} \Big|_{\hat{\sigma}, T} = \frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial \hat{\sigma}} \Big|_{T, \hat{c}_\alpha} \quad (4.356)$$

である。以上より、

$$d_\alpha = \hat{c}_\alpha \left(\nabla \hat{\mu}_\alpha - \frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial \hat{\sigma}} : \nabla \hat{\sigma} - \frac{\partial \hat{\mu}_\alpha}{\partial T} \nabla T \right) = \hat{c}_\alpha \left(\nabla \hat{\mu}_\alpha + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{c}_\alpha} : \nabla \hat{\sigma} + \frac{\partial s}{\partial \hat{c}_\alpha} \nabla T \right) \quad (4.357)$$

と定義すると、Gibbs-Duhem 関係(4.350)は

$$\sum_\alpha d_\alpha = 0 \quad (4.358)$$

を意味することが理解できる。

以上の準備の下で、**拡張Fick 則**(generalized Fick's law)を

$$\hat{j}_\alpha = -\sum_\beta \mathbf{D}_{\alpha\beta} d_\beta \quad (4.359)$$

と導入する。ここで、 $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ は材料試験から求まる係数である。こうして、 $\mathbf{D}_{\alpha\beta} = k\delta_{\alpha\beta}$ ($k > 0$: α -成分と β -成分に相互作用がない場合に相当)であれば、Gibbs-Duhem 関係は自動的に満足されることになる。

5 多孔質体中における拡散問題の古典理論

本章では、多成分混合溶液が多孔質媒体中を拡散する問題について、混合体理論の立場から考察する。

5.1 飽和多孔質媒体中における多成分混合溶液の拡散方程式

飽和多孔質媒体の中を多成分希薄混合溶液が拡散する移流拡散問題を考える。多孔質体の空隙率は n である。なお、ここでは簡単のために温度変化や骨格系の変形は基本的には考えないことにする。

多孔質体中のミクロレベルにおける固液境界面を Γ_{fs} とし、溶液から固体表面に吸着された α -成分の単位面積当りの質量を ζ_α とする。式 (4.316) を参考にすると、溶液中の α -成分の質量保存則は

$$\begin{aligned} \frac{d^\alpha}{dt} \int_{\Omega} n\rho_\alpha dv + \int_{\Omega} n\dot{\gamma}_\alpha dv - \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_\alpha^\alpha n_i ds \\ = \int_{\Omega} \left[\frac{\partial(n\rho c_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (n\rho c_\alpha v_i^\alpha) + n\dot{\gamma}_\alpha \right] dv - \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_\alpha^\alpha n_i ds = 0 \quad (5.1) \end{aligned}$$

と書ける。ここで、 c_α は α -成分の質量パーセント濃度、 ρ は式 (4.113) で定義される溶液の平均質量密度、 v^α は α -成分の粒子速度、 $\dot{\gamma}_\alpha$ は溶液中における α -成分の単位体積当りの湧き出し項（反応等によって生成・消滅する量）、 n_i は Γ_{fs} 上における外向き単位法線ベクトルである。いま、平均流速 v を式 (4.313) で定義し、 α -成分の分子拡散に関する質量流束を

$$j_\alpha \equiv n\rho c_\alpha [v_\alpha - (v - v^s)] = n\rho c_\alpha [v_\alpha - (v - v^s)] \quad (5.2)$$

とする。 v^s は固体部分の粒子速度である。ただし、 v^s は通常、大変小さい ($|v^s| \ll 1$) ので、

$$j_\alpha = n\rho c_\alpha (v_\alpha - v). \quad (5.3)$$

としてよい。

ここで、図 5.1 で示したように、多孔質体中における局所的な流れによって溶質の α -成分が機械的分散 (mechanical dispersion) を強制されたとする。この場合、流速 v と濃度 c_α の平均値と偏差を考えると、

$$\overline{c_\alpha v} = \overline{c_\alpha} \bar{v} + \overline{c_\alpha' v'} \quad (5.4)$$

である ($\overline{c_\alpha' \bar{v}} = \bar{v} \overline{c_\alpha'} = 0$)。この式の右辺第 2 項から機械的分散による質量流束 (dispersive flux) が

$$j^{m\alpha} = \overline{c_\alpha' v'} \quad (5.5)$$

と定義される。平均流速 \bar{v} と平均濃度 $\overline{c_\alpha}$ を更めて v , c_α と書くと、式 (5.3) より

$$n\rho c_\alpha v^\alpha = j^\alpha + j^{m\alpha} + n\rho c_\alpha v \quad (5.6)$$

である。さらに、溶液の非圧縮性 $\partial v_i / \partial x_i = 0$ を仮定すると、式 (5.1) は

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial(n\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (n\rho c_\alpha) + \frac{\partial \tilde{j}_i^\alpha}{\partial x_i} + n\dot{\gamma}_\alpha \right] dv - \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_\alpha^\alpha n_i ds = 0 \quad (5.7)$$

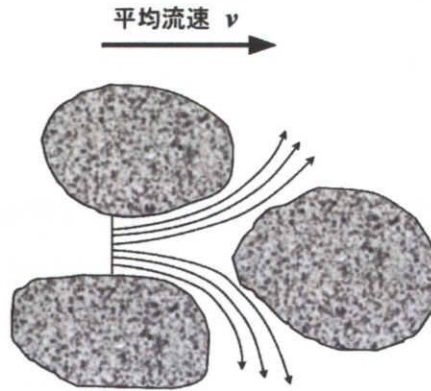


図 5.1: 機械的分散

となる。ここで、 $\tilde{j}^\alpha = j^\alpha + j^{m\alpha}$ と置いた。

一方、溶液の n^* -番目の成分が水であることに注意して、 $(n^* - 1)$ -個の成分が固体中に移動する場合を考える。すなわち、溶液から固体表面に吸着された α -成分が暫時固体中に移動していくとする。ただし、このような固体拡散的な現象が実際に起こっていると考えている訳ではない。後で明らかとなるように、このように表現することで「分配係数」の概念を用いて吸着現象が簡易に表されるのである。また、以下の仮定を導入する：

- 1) α -成分の移動量は少なく、固体の単位体積質量 ρ_s はほとんど変化しない。
- 2) 固体の粒子速度 v^s は大変小さい ($|v^s| \ll 1$)。
- 3) 固体中における α -成分の分子拡散は考慮しなくてよい。

この場合、 α -成分の質量保存則は

$$\int_{\Omega} \left[\frac{\partial(1-n)\rho_s c_\alpha^*}{\partial t} + (1-n)\dot{\gamma}_\alpha^s \right] dv + \int_{\Gamma_{fs}} \zeta_i^\alpha n_i ds = 0 \quad (5.8)$$

と書ける。ここで、 c_α^* は固体中における α -成分の質量パーセント濃度、 $\dot{\gamma}_\alpha^s$ は固体中における α -成分の単位体積当りの湧き出し項（反応等によって生成・消滅する量）である。

式(5.7)と式(5.8)の和をとると、各々の式の左辺最終項は互いにキャンセルされる。また、全ての項が体積積分の内に括れるので、積分をはずすことができ、局所形の微分方程式

$$\frac{\partial(n\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} (n\rho c_\alpha) + \frac{\partial \tilde{j}_i^\alpha}{\partial x_i} + n\dot{\gamma}_\alpha + \frac{\partial(1-n)\rho_s c_\alpha^*}{\partial t} + (1-n)\dot{\gamma}_\alpha^s = 0 \quad (5.9)$$

が得られる。

5.2 Fickの法則と拡散係数の評価

有効空隙率（拡散に直接関与する空隙率）を n とする。等方的な拡散現象を考える ($D_{ij}^{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}\delta_{ij}$) と、溶質の α -成分の分子拡散は Fick の第一法則で書くことができる：

$$J_i^\alpha = -\rho n \sum_{\beta=1}^{n^*} D_{\alpha\beta}^e \frac{\partial c_\beta}{\partial x_i} \quad (5.10)$$

ここで、 ρ は溶液の平均質量密度である。 $D_{\alpha\beta}^e$ は有効拡散係数であり、溶液中における分子拡散係数 $D_{\alpha\beta}$ とは

$$D_{\alpha\beta}^e = \frac{\delta}{\tau} D_{\alpha\beta} \quad (5.11)$$

と関連付けられる。 $\tau (> 1)$ は屈曲度 (tortuosity) と呼ばれ、拡散の最短経路長 l と有効経路長 l_e との間で

$$\tau = \left(\frac{l_e}{l}\right)^2 > 1 \quad (5.12)$$

と定められる。また、 $\delta (\leq 1)$ は空隙の収斂度 (constrictivity) と呼ばれており、溶質の分子径 d_m と比べられるような極めて微細な空隙 (平均径を d_p とする) が存在する場合にその影響を考慮するものである。すなわち、

$$\lambda_p = \frac{d_m}{d_p} < 1 \quad (5.13)$$

とした場合に、実験式として

$$\delta = (1 - \lambda_p)^2 (1 - 2.104\lambda_p + 2.09\lambda_p^3 - 0.95\lambda_p^5) \quad (\text{Renkin 1954})$$

$$\delta = (1 - \lambda_p)^4 \quad (\text{Beck and Schlitz 1970})$$

$$\delta = \exp(-4.6\lambda_p) \quad (\text{Satterfield and Colton 1973})$$

$$\delta = 1.03 \exp(-4.5\lambda_p) \quad (\text{Chantong and Massoth 1983})$$

のような関係が与えられている。式 (5.10), (5.11) で係数を統合して

$$F = n \frac{\delta}{\tau}$$

を構成係数 (formation factor) とよぶことがある。構成係数は代表要素 REV の幾何形状に関連した係数であることに注意されたい。また、純水中における α -成分の拡散係数を D_0^α とし、 α -成分と β -成分間の相互作用効果が等しいとして、

$$D_{\alpha\beta} = \alpha^* D_0^\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (\alpha : \text{not summed})$$

と定めることがある。ここで、係数 α^* は溶質係数である。この場合、Fick 則 (5.10) は

$$j_i^\alpha = -\rho D^e(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} = -\rho n D^{e*}(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} \quad (5.14)$$

$$D^e(c^\alpha) = n D^{e*}(c^\alpha) = \alpha^* F D_0^\alpha = \alpha^* n \frac{\delta}{\tau} D_0^\alpha \quad (\alpha : \text{not summed}) \quad (5.15)$$

と書かれる。

機械的分散による流束 $j^{m\alpha}$ に関しても、Fick の第一法則と同じ形で書けるという作業仮説を導入する。ただし、拡散の異方性を考慮しなければならないので

$$j_i^{m\alpha} = -\rho D_{ij}^{me}(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} = -\rho n D_{ij}^{me*}(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \quad (5.16)$$

$$D_{ij}^{me}(c^\alpha) = n D_{ij}^{me*}(c^\alpha) \quad (5.17)$$

となる。この係数 $D_{ij}^{me}(c^\alpha)$ は実験的な考察より

$$D_{ij}^{me}(c^\alpha) = \left\{ a_T v \delta_{ij} + (a_L - a_T) \frac{v_i v_j}{v} \right\} f(\text{Pe}, \delta, c^\alpha) \quad (5.18)$$

であると考えられている (Bear and Verruijt, 1997)。ここで、 a_T a_L はそれぞれ、流線の横方向分散係数と縦方向分散係数と呼ばれている。また、 $v = |\mathbf{v}|$, Pe は Peclet 数, δ は収斂度である。関数 $f(\text{Pe}, \delta, c^\alpha)$ は

$$f(\text{Pe}, \delta, c^\alpha) = \frac{\text{Pe}}{(\text{Pe} + 2 + 4\delta^2)}$$

といった式が実験的に提案されている (Bear and Bachmat, 1967) が、通常は

$$f(\text{Pe}, \delta, c^\alpha) \approx 1$$

として差し支えない。

分子拡散と機械的分散を併せた質量流束 $\tilde{\mathbf{j}}^\alpha$ は

$$\tilde{\mathbf{j}}_i^\alpha \equiv \mathbf{j}_i^\alpha + \mathbf{j}_i^{m\alpha} = -\rho \tilde{D}_{ij}^e(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} = -\rho n \tilde{D}_{ij}^{e*}(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \quad (5.19)$$

$$\tilde{D}_{ij}^e(c^\alpha) = D^e(c^\alpha) \delta_{ij} + D_{ij}^{me}(c^\alpha), \quad \tilde{D}_{ij}^{e*}(c^\alpha) = D^{e*} \delta_{ij}(c^\alpha) + D_{ij}^{me*}(c^\alpha). \quad (5.20)$$

と書かれる。

5.3 吸着等温式と分配係数

多孔質体における吸着 (adsorption) は、多孔質体を構成する各種鉱物 (固体) 表面に特定の成分が溶液中から析出して付着する現象である。吸着には、静電気力 (Coulomb 力) や van der Waals 力による物理吸着 (physical adsorption または physisorption) と、表面化合物の生成を伴う化学吸着 (chemisorption) がある (Moore, 1972)。SiO₂ に対する N₂ (気体) の吸着は物理吸着であり、活性炭に対する O₂ (気体) の吸着や Ni 金属に対する H₂ ガスの吸着は化学吸着である。物理吸着は一般に可逆的であり、化学吸着は非可逆的であり吸着した物質を取り去るには高真空下で加熱する必要がある。化学吸着ではその際、離脱する物質は吸着した物質と同じものでない場合がある。物理吸着では固体表面には吸着された媒質が数分子層も形成されるのに対して、化学吸着では固体表面全体に単分子層が形成された時点で吸着は終了する。ただし、化学吸着が終わった固体表面に続けて物理吸着が起こる場合がある。物理吸着に伴う吸着エネルギーは 1 mol あたり 300~3000 J/mol 程度であるのに対して、化学吸着に伴う吸着エネルギーは 1 mol あたり 40~400 KJ/mol に達する。吸着現象には、温度や水素イオン指数 pH と酸化還元電位 (redox potential) Eh の条件が強く関与している。

注 5.1: van der Waals 力

無極性分子でも瞬間的にはわずかの電荷の片寄りにより極性を生じる。この電場により近傍の分子が分極させられるが、この場合、お互いの間に引力が働くように分極する方が斥力が働くように分極するよりも系のエネルギーレベルが低くなるので、結果として、無極性分子間に極めて弱い引力が働く。二酸化炭素 CO₂ の結晶であるドライアイスやヨウ素 I₂ の結晶は van der Waals 力によって結晶をつくっている。これを分子結晶という。van der Waals 力は方向性がないので、分子結晶は最密構造となる。van der Waals 力は分子間距離 r の約 6 乗に反比例する。すなわち、分子間ポテンシャルが $V(r) = -C/r^6$ と表される。van der Waals 力は化学結合 (イオン結合、共有結合、金属結合) の力に比べて極めて小さい (1/100 以下)。■

吸着には、平衡状態で反応が進行すると考えてよい**平衡吸着等温** (equilibrium adsorption isotherm) と、反応速度が問題となる**非平衡吸着等温** (nonequilibrium adsorption isotherm) がある。熱力学は本質的に平衡状態を記述するので、非平衡吸着については現象論的に記述されることが多いことは、4.5.7, 4.5.8 項で論じたとおりである。なお、現時点における吸着層の体積を V , 反応が全て完了した時点の吸着層の体積 (飽和吸着量) を V_∞ とし、吸着率 θ を

$$\theta = \frac{V}{V_\infty} \quad (5.21)$$

と定義する。

(a) **Langmuir 平衡吸着等温式**: 固体に対する気体の吸着は、Langmuir(1916, 1918) によって最初に定量的に評価された。その吸着モデルではつぎの仮定をもとにした。

- 1) 単分子吸着層が形成される。
- 2) 完全に平坦な固体表面に一定数 N の吸着点があり、吸着の条件は全ての吸着点で同一である。
- 3) 異なった吸着点で吸着された分子間での相互作用はない。吸着された分子は隣接した分子の吸着条件に影響を及ぼさない。

いま、分圧 P_α の下における気体中の成分物質 α の吸着率を k_a , 脱離率を k_d とする。4.5.7, 4.5.8 項で述べた反応理論に従うと、吸脱着平衡反応が

$$-\frac{d(1-\theta)}{dt} = \frac{d\theta}{dt} = k_a P_\alpha N(1-\theta) - k_d N\theta = 0 \quad (5.22)$$

と書ける。これより、

$$\theta = \frac{k_a P_\alpha}{k_d + k_a P_\alpha} = \frac{b P_\alpha}{1 + b P_\alpha} \quad (5.23)$$

が得られる。ここで、

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (5.24)$$

は吸着係数と呼ばれる。

分圧 P_α と吸着率 θ の関係をプロットすると双曲線になるが、式 (5.23) を

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{b P_\alpha} \quad (5.25)$$

と書き換えると、 $1/\theta$ と $1/P_\alpha$ は直線関係となり、その傾きから b が求められる。

式 (5.23) で $b P_\alpha \ll 1$ のとき、すなわち、分圧が非常に小さいか、吸着率が小さい場合には

$$\theta = b P_\alpha \quad (5.26)$$

となり、これは線形吸着等温式として知られる。一方、 $b P_\alpha \gg 1$ のとき、すなわち、高圧または強い吸着を示すときには

$$1 - \theta = \frac{1}{b P_\alpha} \quad (5.27)$$

となる。

理想気体あるいは希薄溶液では質量パーセント濃度 c_α は分圧 P_α に比例する。したがって、多孔質体中を多成分溶液が流れる場合には、式 (5.23) は

$$c_\alpha^* = \frac{b c_\alpha}{1 + b c_\alpha} \quad (5.28)$$

と解釈される。ここで、 c_α^* は式 (5.9) における固体中における α -成分の濃度であり、 c_α は溶液中の α -成分の濃度である。また、 $b c_\alpha \ll 1$ の場合の線形吸着等温式 (5.28) は

$$c_\alpha^* = K_d c_\alpha \quad (5.29)$$

である。この $K_d (= b)$ を分配係数 (distribution coefficient または partitioning coefficient) と呼ぶ。式 (5.29) を更に変更して

$$c_\alpha^* = k_1 c_\alpha + k_2 \quad (5.30)$$

として用いることもある (k_1, k_2 は定数)。この式は非線形平衡吸着等温式であることに注意されたい。

実際の溶液を扱う場合、濃度 c_α の代わりに式 (4.215) で定義した活量 a_α を用いる。この場合、式 (5.28), (5.29) は以下のように書かれる:

$$c_\alpha^* = \frac{b a_\alpha}{1 + b a_\alpha}, \quad (5.31)$$

$$c_\alpha^* = K_d a_\alpha. \quad (5.32)$$

なお、以下の Freundlich 平衡吸着等温式や Temkin 平衡吸着等温式等でも、実際の溶液に対しては同様の変換を行えばよい。

式 (5.28), (5.31) 中の b は、式 (5.24) で判るように吸脱着に関わる平衡係数を表している ($b = k_d/k_d$)。したがって、4.5.7 項の式 (4.282) を用いて

$$b = B e^{-\Delta H^\circ/RT}, \quad B = e^{\Delta S^\circ/R} \quad (5.33)$$

と書くことができる。

(b) Freundlich 平衡吸着等温式: 結晶表面には結晶構造の転位に関連した欠陥が存在する。このような不均一表面では Freundlich (1926) の実験式

$$\theta = k(P_\alpha)^{1/m} \quad (5.34)$$

が当てはまることが知られている (非線形平衡吸着等温式)。 k は定数、 m は 1 より大きい定数である。

固体の濃度 c_α^* 、溶液中の α -成分の濃度 c_α で書き表すと

$$c_\alpha^* = k(c_\alpha)^{1/m} \quad (5.35)$$

である。 $m = 1$ の場合には式 (5.17) と同じく線形吸着等温式が得られる。

(c) Temkin 平衡吸着等温式: 対数式で与えられる非線形平衡吸着等温式

$$\theta = c_1 \ln(c_2 P_\alpha) \quad (5.36)$$

が用いられることがある (c_1, c_2 は定数)。この場合、吸着に関与するエンタルピーが分圧 P_α に対して線形に変化することが知られている。

固体の濃度 c_α^* 、溶液中の α -成分の濃度 c_α で書き表すと

$$c_\alpha^* = c_1 \ln(c_2 c_\alpha) \quad (5.37)$$

である。

(d) Langmuir 非平衡吸着等温式: 反応速度が問題となる非平衡な吸着では、式 (5.28) に対応する Langmuir 型非平衡吸着等温式 (Hendricks, 1972) が

$$\frac{\partial c_\alpha^*}{\partial t} = k \left(\frac{b c_\alpha}{1 + b c_\alpha} - c_\alpha^* \right) \quad (5.38)$$

と与えられる (k, b は定数)。 $b c_\alpha \gg 1$ のときは明らかに非平衡線形吸着等温式

$$\frac{\partial c_\alpha^*}{\partial t} = k c_\alpha \quad (5.39)$$

が得られる (k は定数)。あるいは、式 (5.30) に対応して非平衡非線形吸着等温式 (Lapidus and Amundson, 1952)

$$\frac{\partial c_\alpha^*}{\partial t} = k(k_1 c_\alpha + k_2 - c_\alpha^*) \quad (5.40)$$

が得られる (k, k_1, k_2 は定数)。

(e) Freundlich 非平衡吸着等温式: Freundlich 平衡吸着等温式 (5.35) に対応する非平衡吸着等温式 (Genuchten *et al.*, 1974) が

$$\frac{\partial c_\alpha^*}{\partial t} = k(k_1 (c_\alpha)^{1/m} - c_\alpha^*) \quad (5.41)$$

と与えられる (k, k_1, m は定数)。

5.4 緩和係数と拡散場の方程式

いま、流体も固体実質部分も非圧縮 ($\rho = \text{constant}$, $\rho_s = \text{constant}$) であり、骨格系の変形も考えなくてよとする ($n = \text{constant}$)。Fick の法則 (5.19) と線形吸着等温式 (5.29) を拡散方程式 (5.9) に代入すると、縮約された拡散場の微分方程式

$$R_d \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + v_i \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\bar{D}_{ij}^{e*}(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha^* = 0 \quad (5.42)$$

または、

$$\bar{R}_d \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} + \bar{v}_i \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\bar{D}_{ij}^e(c^\alpha) \frac{\partial c_\alpha}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha^\dagger = 0 \quad (5.43)$$

が得られる。ただし、 \bar{v} は

$$\bar{v}_i = n v_i \quad (5.44)$$

で定義される浸透流速である。なお、

$$R_d = 1 + \frac{(1-n)K_d \rho_s}{n\rho}, \quad \bar{R}_d = n + \frac{(1-n)K_d \rho_s}{\rho} \quad (5.45)$$

とした。 R_d は緩和係数 (retardation factor) と呼ばれている。また、

$$\dot{\gamma}_\alpha^\dagger = n \dot{\gamma}_\alpha^* = \frac{n}{\rho} \left[\varphi_\alpha \dot{\gamma}_\alpha + \frac{1-n}{n} \varphi_\alpha^s \dot{\gamma}_\alpha^s \right]$$

である。

6 均質化理論概説

マイクロ非均質性を有する一次元弾性問題（弾性棒）を例に、均質化法について説明する。

6.1 一次元弾性問題

一次元弾性棒の問題を例に、均質化法の概要を以下に述べる。一次元弾性問題は

$$\frac{d}{dx} \left(E \frac{du^\varepsilon(x)}{dx} \right) = f \quad (6.1)$$

と書ける。ここで、 $u^\varepsilon(x)$ は変位（ ε は変数 \bullet が局所的に急激に変化することを表す）、 E は弾性係数、 f は単位体積当りの物体力を表す。

6.2 マクロ・マイクロ座標系の導入

微視的スケールにおいて周期構造を有する物質を考える（図 6.1）。

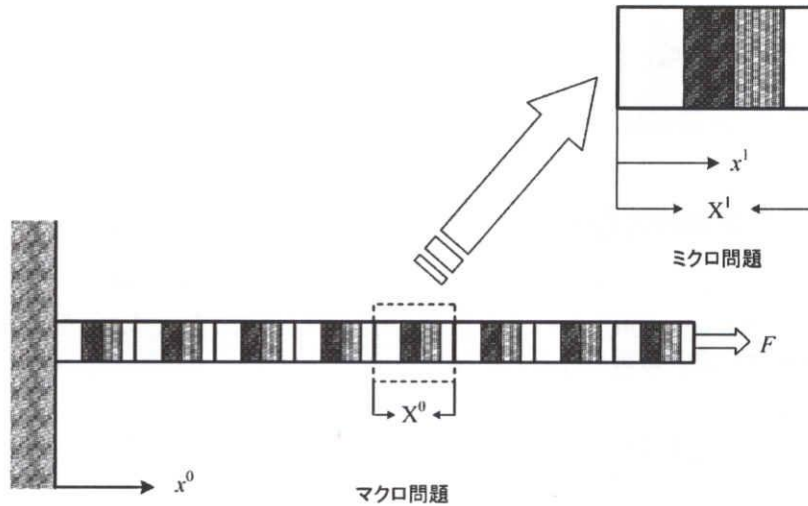


図 6.1: 微視的周期構造を有する一次元弾性棒問題

ここで、マクロ場の座標系 x^0 とマイクロ場の座標系 x^1 を導入する:

$$x = x(x^0, x^1); \quad (6.2)$$

この2つの座標系は $x^1 = x^0/\varepsilon$ と関連づけられているとする:

$$x^1 = \frac{x^0}{\varepsilon} \quad (6.3)$$

$\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を考えると、(6.1) の微分は

$$\frac{d}{dx} = \frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{\partial}{\partial x^1} \frac{\partial x^1}{\partial x^0} = \frac{\partial}{\partial x^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x^1} \quad (6.4)$$

と変更される。なお、 x^0 は巨視変数、 x^1 は微視変数と呼ばれる。また、周期構造の基本単位である基本構造をユニットセルと呼ぶ。均質化法では対象構造物を十分小さい周期構造と仮定して、 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限をとれば、微視構造を考慮に入れた平均的な挙動が得られることになる（詳細は後述）。

6.3 微視問題、巨視問題

変位関数 $u^\varepsilon(x)$ を

$$u^\varepsilon(x) = u_0(x^0, x^1) + \varepsilon u_1(x^0, x^1) + \varepsilon^2 u_2(x^0, x^1) \cdots \quad (6.5)$$

と摂動展開する。ここで、 $u_0(x^0, x^1)$, $u_1(x^0, x^1)$, $u_2(x^0, x^1)$, \cdots は x^0, x^1 両座標系に関して摂動展開された関数であり、また、 x^1 に関してはユニットセルの大きさ X^1 で周期的である (X^1 -周期関数と呼ぶ)：

$$u_i(x^0, x^1) = u_i(x^0, x^1 + X^1); \quad i = 0, 1, 2, \cdots \quad (6.6)$$

変位 u^ε に対するこの摂動展開の意味は変位 u^ε がマクロ座標系 x^0 で変動する成分とそれに乗ってミクロ領域で周期的に変動する成分の和で与えられるということである (図 6.2)。

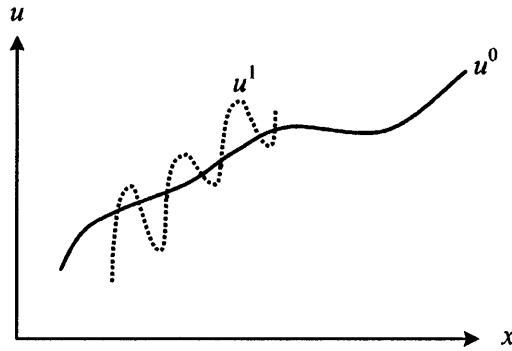


図 6.2: 微視的周期変動関数

式 (6.4), (6.5) を支配方程式 (6.1) に代入すると、展開式

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^1} \right) + \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^0} \right) + \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right) \right] \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial x^0} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^0} \right) + \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^0} \right) + \frac{\partial}{\partial x^0} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \right) - f(x^0) \right] \\ & + \cdots = 0 \end{aligned} \quad (6.7)$$

が得られる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ の時に ε の各べき乗項がゼロである必要があるので、以下の一連の方程式を得ることができる。

$$\varepsilon^{-2}\text{-項: } \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^1} \right) = 0 \quad (6.8)$$

これは、結局、 u_0 が x^0 のみの関数であることを意味している：

$$u_0 = u_0(x^0). \quad (6.9)$$

$$\varepsilon^{-1}\text{-項: } \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right) = -\frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^0} \right) \quad (6.10)$$

この式は、もし $u_0(x^0)$ が既知であるとする $u_1(x^0, x^1)$ を求めるための x^1 に関する微分方程式である。従って、変数分離

$$u_1(x^0, x^1) = N(x^1) \frac{\partial u_0(x^0)}{\partial x^0} \quad (6.11)$$

を代入すると、関数 $N(x^1)$ (特性関数 characteristic function と呼ばれる) を求めるための x^1 に関する微分方程式

$$\frac{d}{dx^1} \left\{ E(x^1) \frac{d}{dx^1} (N(x^1) + x^1) \right\} = 0 \quad (6.12)$$

が得られる。これを、**微視方程式 (Microscale equation)** と呼ぶ。

$$\varepsilon^0\text{-項: } \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_2}{\partial x^1} \right) = f(x^0) - \frac{\partial}{\partial x^0} \left(E \frac{\partial u_0}{\partial x^0} \right) - \frac{\partial}{\partial x^1} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^0} \right) - \frac{\partial}{\partial x^0} \left(E \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \right) \quad (6.13)$$

ここで、大きさが $|X^1|$ であるユニットセルに対する関数 $\phi(x^1)$ の平均操作

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{|X^1|} \int_0^{X^1} \phi dx^1$$

を導入するが、 ϕ が X^1 -周期関数である場合は

$$\left\langle \frac{d\phi}{dx^1} \right\rangle \equiv 0$$

であるので、式 (6.13) のユニットセル平均は、結局、

$$\frac{d}{\partial x^0} \left(E^* \frac{du_0}{dx^0} \right) = f(x^0) \quad (6.14)$$

となる。これを、**巨視方程式 (Macroscale equation)** と呼ぶ。ただし、

$$E^* = \left\langle E(x^1) + E(x^1) \frac{dN}{dx^1} \right\rangle \quad (6.15)$$

は平均弾性係数である。

纏めると、周期境界条件 (6.6) の下で微視方程式 (6.12) を解いて特性関数 $N(x^1)$ を求め、これを使って式 (6.15) で平均弾性係数 E^* を計算し、巨視方程式 (6.14) を解いて1次項 $u_0(x^0)$ を求める。 $u_1(x^0, x^1)$ は $u_0(x^0)$ と $N(x^1)$ から式 (6.11) で求めることができるので、関数 $u^\varepsilon(x^0)$ の第1近似は

$$u^\varepsilon(x^0) \simeq u_0(x^0) + \varepsilon u_1(x^0, x^1) \quad (6.16)$$

であり、ひずみは

$$\varepsilon_x = \frac{du^\varepsilon(x^0)}{dx^0} \simeq \frac{\partial u_0}{\partial x^0} + \varepsilon \frac{\partial u_1}{\partial x^0} + \frac{\partial u_1}{\partial x^1} \quad (6.17)$$

となる。また、応力がこの ε_x を使って

$$\sigma = E \varepsilon_x \quad (6.18)$$

と表されることは明らかである。

7 多孔質体における拡散問題と均質化法

本章では、多孔性地盤中の汚染物質の拡散問題に均質化理論を導入して数値解析し、ミクロレベルにおける移流、拡散、吸着現象と、これら微視的な物性が反映された全体の拡散現象を明らかにする。すなわち、緩衝材として用いられるベントナイトが微視的レベルにおいて確率的に周期構造を持つとし、その微視的構造と巨視的な挙動を結びつけることができる均質化理論を導入して拡散問題の数値解析を試みる。

7.1 ミクロ非均質多孔質体と拡散方程式

拡散方程式 (5.42) または (5.43) を導く過程で明らかにされたように、吸着現象は線形吸着等温式 (5.29) を介して固体相の濃度に変換され、分配係数 K_d で評価されて拡散方程式の貯留係数に組み込まれる。実際の物理化学現象としての吸着は、このような「貯留」の形式で惹起されているのではなく、「吸収源」(source) として働くのではないか。このような立場は、しかしながら、ミクロ現象とマクロ挙動を結びつける理論が一体となって初めて意味を持つ。なぜならば、従来のマクロ現象論に依る限り、実験的に吸着項を評価する手段が分配係数以外では困難であるからである。本章では、分子シミュレーションと結びつけて均質化法を論じ、新しい吸着現象理論について考えることにする。

多成分混合溶液の多孔質体中における拡散問題を考える。ただし、骨格系の変形についてはここでは考えないことにする。この場合は、流れの領域のみ取り扱えばよい。したがって、式 (4.317) を参考に、質量保存則が

$$\int_{\Omega_f} \left[\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho c_\alpha v_i^\alpha) + \dot{\gamma}_\alpha^* \right] dv + \int_{\Omega_{ad}} \dot{\gamma}_\alpha^{ad} dv = 0 \quad (7.1)$$

と書ける。ここで、 c_α は α -成分の質量パーセント濃度であり、 ρ は式 (4.113) で定義される平均質量密度、 v^α は α -成分の粒子速度、 $\dot{\gamma}_\alpha^*$ は化学反応等による α -成分の湧き出し、 Ω_{ad} はイオンが吸脱着される微視領域、 $\dot{\gamma}_\alpha^{ad}$ は領域 Ω_{ad} における吸脱着に起因した α -成分の湧き出し（吸着は正、脱着は負）である。

溶液の平均流速 \mathbf{v} は式 (4.313)、 α -成分の拡散質量流束 (diffusing mass flux) \mathbf{j}_α は式 (4.315) と同様に定義される：

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha=1}^{n^*} \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{n^*} c_\alpha \mathbf{v}_\alpha, \quad (7.2a)$$

$$\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}) = \rho c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}). \quad (7.2b)$$

さらに、式 (7.1) の左辺第 2 項に拡散に関する Fick の第一法則を適用すると、

$$\int_{\Omega_f} \left[\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\beta=1}^{n^*} \rho D_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\partial c_\beta}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha^* \right] dv + \int_{\Omega_{ad}} \dot{\gamma}_\alpha^{ad} dv = 0 \quad (7.3)$$

である。こうして、領域 Ω_f ではつぎの拡散方程式が得られる：

$$\frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial t} + v_i \frac{\partial(\rho c_\alpha)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{\beta=1}^{n^*} \rho D_{ij}^{\alpha\beta} \frac{\partial c_\beta}{\partial x_j} \right) + \dot{\gamma}_\alpha = 0 \quad \text{in } \Omega_f. \quad (7.4)$$

ここで、 $\dot{\gamma}_\alpha = \dot{\gamma}_\alpha^* + \dot{\gamma}_\alpha^{ad}$ とした。

図 7.1 に模式化して示したような飽和粘土鉱物周辺の吸着・拡散機構について考える。2 層の四面体シートの間には八面体シートを挟み込んだ 2 : 1 型鉱物であるモンモリロナイトは、端面で陽イオンを吸着し、層間では陽イオンは層間表面近傍に集中して表面方向にのみ拡散（表面拡散）することが、分子シミュレーションの結果などから明らかにされてきた。 n^* -種類の化学種を含む溶液中での α -番目の化学種に対する粘土鉱物端面領域 Ω_{ad} における（化学）吸着の条件は

$$\dot{\gamma}_\alpha^{ad} = \begin{cases} \sum_{\beta=1}^{n^*} s_{\alpha\beta}(c_\beta^l - c_\beta), & \text{if } c_\beta < c_\beta^l \\ 0, & \text{if } c_\beta \geq c_\beta^l \text{ (} c_\beta = c_\beta^l \text{)} \end{cases} \quad \text{in } \Omega_{ad} \quad (7.5)$$

と書ける。ここで、 $s_{\alpha\beta}$ は α -化学種に対する β -化学種の吸着係数であり、水素イオン濃度 pH 等の関数となる。また、 c_β^l は吸着限界濃度を表し、これも水素イオン濃度 pH 等の関数となる。

層間表面 Γ_i では吸着（主に、物理吸着）が起こる場合と、吸着が起こらずに単に拡散が遅延される場合がある。吸着が起こる場合は、上記の端面領域 Ω_{ad} と同様の吸着条件式を導入すればよい。吸着が起こらない場合は、 $\dot{\gamma}_\alpha^{ad} = 0$ である。また、この層間表面近傍の 1 分子層程度の領域 Ω_{sd} では表面拡散が起きているので、図 7.1 の局所座標系 $x^{2'}$ に対して拡散行列が

$$(D_{ij}^{\alpha\beta})_{\text{local}} = \begin{pmatrix} D_s^{\alpha\beta} & 0 & 0 \\ 0 & D_s^{\alpha\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{in } \Omega_{sd} \quad (7.6)$$

と書ける。ここで、 $D_s^{\alpha\beta}$ は局所座標系 $x^{2'}$ における表面拡散係数であり、分子シミュレーションの結果などから決められる。層間では拡散層 Ω_{sd} 以外の領域については拡散係数は 0 とする。

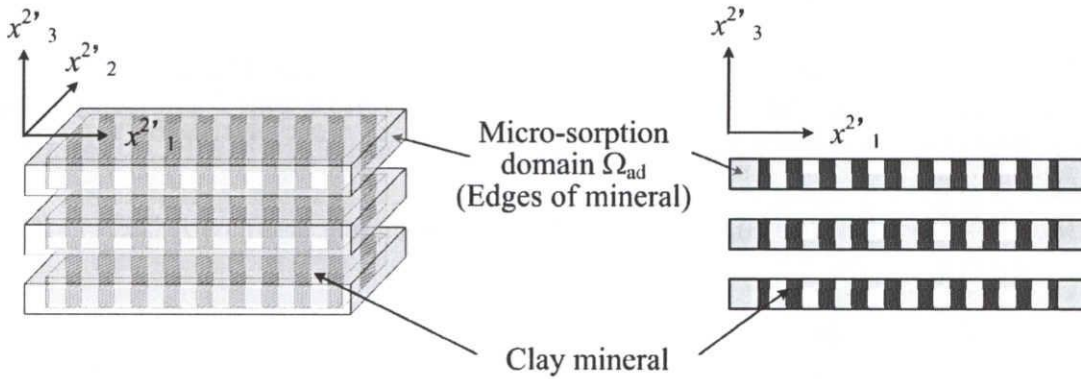


図 7.1: 粘土鉱物の微視吸脱着領域の構造

以下では簡単のために、 α -成分と β -成分間の相互作用効果が等しい ($D_{ij}^{\alpha\beta} = D_{ij}\delta_{\alpha\beta}$) とした上で 1 種類の化学種のみを取り扱うことにし ($\alpha = 1$)、濃度を $c^\epsilon = c_\alpha$ 、湧き出しを $\rho f^\epsilon = \dot{\gamma}_\alpha$ とする。ここで、上添字 ϵ は当該関数がユニットセルのスケールで変化することを意味している。この場合、溶液の非圧縮性条件 ($\rho = \text{constant}$, $\partial v_i^\epsilon / \partial x_i = 0$) の下、以下の微分方程式系が得られる：

支配方程式

$$\frac{\partial c^\epsilon}{\partial t} + v_j^\epsilon \frac{\partial c^\epsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij}^\epsilon \frac{\partial c^\epsilon}{\partial x_j} \right) + f^\epsilon = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (7.7)$$

境界条件

・第1種 (Dirichlet) 境界

$$c^\varepsilon(x^0, t) = \hat{c}^\varepsilon(t) \quad \text{on } \partial\Omega_c \quad (7.8)$$

・第2種 (Neumann) 境界

$$-D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} n_i = \hat{q}(t) \quad \text{on } \partial\Omega_q \quad (7.9)$$

微視吸脱着条件

$$\gamma_\alpha^{ad} = \begin{cases} s(c^l - c^\varepsilon), & \text{if } c^\varepsilon < c^l \\ 0, & \text{if } c^\varepsilon \geq c^l \quad (c^\varepsilon = c^l) \end{cases} \quad \text{in } \Omega_{ad} \quad (7.10)$$

初期条件

$$c^\varepsilon(x, t=t_0) = c_0^\varepsilon(x) \quad (7.11)$$

7.2 二重構造を有する多孔質体の拡散理論

二重構造のみを有する多孔質体のマクロ問題とミクロ問題を考える (図 7.2)。この多孔質媒体では液体相 Ω_f 、固体相 Ω_s 、固液境界 Γ およびミクロ問題における流体部分の周期境界 $\partial\Omega_f$ が定義されている。

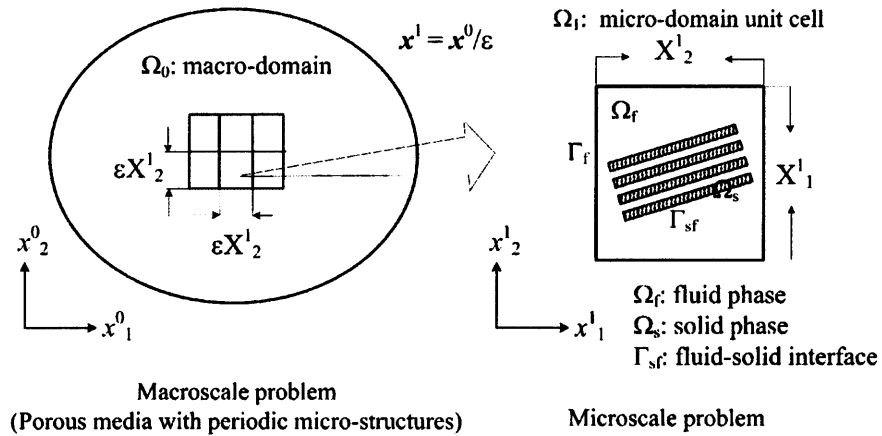


図 7.2: 二重構造を有する多孔質体

均質化法の理論に従って、元の座標系 x に対しマクロ場の座標系 x^0 とミクロ場の座標系 x^1 を導入する:

$$x = x(x^0, x^1) \quad (7.12)$$

両座標系は

$$x^1 = \frac{x^0}{\varepsilon} \quad (7.13)$$

の関係で結ばれているとする。ここで、 ε は微小パラメータである。

$\varepsilon \rightarrow 0$ の極限を考えると、微分はつぎのように変更される:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_i^1}. \quad (7.14)$$

7.2.1 均質化法と多孔質体の拡散場

いま、濃度関数 $c^\varepsilon(x^0; t)$ をつぎのように摂動展開する。

$$c^\varepsilon(x^0; t) = c^0(x^0, x^1; t) + \varepsilon c^1(x^0, x^1; t) + \varepsilon^2 c^2(x^0, x^1; t) + \dots \quad (7.15)$$

ここで、 c^i は x^1 に関して“ X^1 -periodic”な関数である。すなわち、 x^1 方向のユニットセルの大きさを X^1 として

$$c^i(x^0, x^1 + X^1; t) = c^i(x^0, x^1; t) \quad (7.16)$$

が成り立つ。

ここで、微視領域 Ω_{ad} における微視吸脱着現象を表現するために、通常のソース項 $f^0(x^0)$ の他に微視吸脱着項(micro-sorption term) $\Gamma_i(x^1)$ を

$$f^\varepsilon = f^0(x^0) + \varepsilon^{-1} \dot{\gamma}^{ad}(x^1, t), \quad \dot{\gamma}^{ad}(x^1, t) = \Gamma_i(x^1) \frac{\partial c^0}{\partial x_i^0} \quad (7.17)$$

と導入する。

式(7.14), (7.15)から濃度関数 c^ε の微分が

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j^0} &= \left(\frac{\partial}{\partial x_j^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_j^1} \right) (c^0 + \varepsilon c^1 + \varepsilon^2 c^2 + \dots) \\ &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) + \varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + \dots \end{aligned}$$

となることに留意して支配方程式(7.4)を摂動展開し、 ε の各項について整理すると

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial c^0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c^1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial c^2}{\partial t} + \dots \right) \\ & + \left[\frac{1}{\varepsilon} v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) + \varepsilon v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + \dots \right] \\ & - \left[\frac{1}{\varepsilon^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) \right\} + \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right) \right\} \right. \\ & \quad \left. + \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right) \right\} + \varepsilon \{ \dots \} + \dots \right] \\ & + f^0(x^0) + \frac{1}{\varepsilon} \Gamma_i(x^1) \frac{\partial c^0}{\partial x_i^0} = 0 \quad (7.18) \end{aligned}$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ の極限において上記の ε の各項は0に収束する必要があるので、以下が求まる。

$O(\varepsilon^{-2})$ 項について:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) = 0 \quad (7.19)$$

が成り立つ。これは結局

$$c^0(x^0, x^1; t) = c^0(x^0; t) \quad (7.20)$$

であること、すなわち、摂動展開した第1項 c^0 は微視座標 x^1 には影響されず、大域座標 x^0 のみの関数となることを意味する。

$O(\varepsilon^{-1})$ 項について：微視方程式の導出

$$v_j^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} + \Gamma_i(x^1) \frac{\partial c^0}{\partial x_i^0} = 0 \quad (7.21)$$

となるが、式 (7.20) の条件を代入すると

$$\frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} - \Gamma_i(x^1) \frac{\partial c^0}{\partial x_i^0} = 0 \quad (7.22)$$

となる。ユニットセル内においては $c^0(x^0; t)$ は一定であることより上式を $\partial c^0 / \partial x_j^0$ で正規化 (normalize) することを考えて、

$$c^1(x^0, x^1; t) = -N_1^k(x^1) \frac{\partial c^0(x^0; t)}{\partial x_k^0} + C_1(x^0; t) \quad (7.23)$$

とおく。ここで、 N_1^k は特性関数 (characteristic function) と呼ばれる。式 (7.23) を式 (7.22) に代入して

$$\left[\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \right\} - \Gamma_k \right] \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} = 0,$$

すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left[D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \right] - \Gamma_k = 0 \quad (7.24)$$

が得られる。この式が N_1^k を未知関数とするユニットセル問題の微視方程式 (microscale equation) である。境界条件は周期条件式 (7.16) である。なお、式 (7.24) を周期条件に留意して弱形式化、発散定理を適用すると

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V_k}{\partial x_i^1} dx^1 - \int_{\Omega_1} \left(D_{ik}^\varepsilon \frac{\partial V_k}{\partial x_i^1} - \Gamma_k V_k \right) dx^1 = 0 \quad (7.25)$$

となる。ここで、 $V_k(x^1)$ は X^1 -periodic な任意ベクトル関数である。したがって、ユニットセルにおける微視問題は周期条件 (7.16) の下で弱形式の微視方程式 (7.25) を解いて N_1^k を求めることに帰着されることがわかる。なお、微視吸脱着条件 (7.10) を考慮する場合は、微視場を巨視場から完全に独立させることができないので、非線形の繰返し計算が必要になる。これについては、後で述べる。

$O(\varepsilon^0)$ 項について：大域方程式の導出

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} + f^0 = 0 \end{aligned} \quad (7.26)$$

が成り立つ。まず、式 (7.26) に平均化を施すと左辺第 4 項は発散定理により

$$\begin{aligned} & \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} dx^1 \\ &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\partial\Omega_1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) \right\} n_i ds^1 = 0 \end{aligned} \quad (7.27)$$

となる。ここで、 c^1 および c^2 が X^1 -periodic 関数であり、 n_i はユニットセルの両側で反対の符号となることより積分の値は零となった。なお、 $|\Omega_1|$ はユニットセルの体積を表す。式 (7.26) 全体をユニットセルについて平均化を行うと、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial c^0}{\partial t} dx^1 + \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) dx^1 \\ & - \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} \right) \right\} dx^1 + \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} f^0 dx^1 = 0 \end{aligned} \quad (7.28)$$

となり、これに式 (7.23) の仮定を代入すると

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} \right) + f^H = 0 \quad (7.29)$$

を得る。この式が大域座標系 x^0 で表された全体構造物の大域方程式 (macroscale equation) である。ここで、

$$D_{ij}^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} D_{ik}^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) dx^1 \quad (7.30)$$

は均質化拡散係数であり、また

$$v_j^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_k^\varepsilon \left(\delta_{kj} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) dx^1; \quad f^H \equiv \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} f^0 dx^1 \quad (7.31)$$

と置いた。なお、式 (7.5), (7.6) の境界条件を適用して式 (7.29) を弱形式化すると

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega_0} \frac{\partial c^0}{\partial t} W dx^0 + \int_{\Omega_0} v_j^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} W dx^0 + \int_{\Omega_0} D_{ij}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} \frac{\partial W}{\partial x_i^0} dx^0 + \int_{\Omega_0} f^H W dx^0 \\ &= \int_{\partial\Omega_0} \hat{q} W ds^0 \quad \forall W(x^0; t) \quad (W = 0 \text{ on } \partial\Omega_c) \end{aligned} \quad (7.32)$$

となる。したがって全体構造物における巨視問題はユニットセルにおいて平均化された式 (7.30), (7.31) の各値を用いて式 (7.32) を解き、 c^0 を求めることに帰着する。

こうして、ユニットセル内における局所濃度分布を

$$c^\varepsilon(x; t) \simeq c^0(x^0; t) + \varepsilon c^1(x^0, x^1; t) = c^0(x^0; t) - \varepsilon N_1^k(x^1) \frac{\partial c^0(x^0; t)}{\partial x_k^0} \quad (7.33)$$

として近似的に決定することができる。

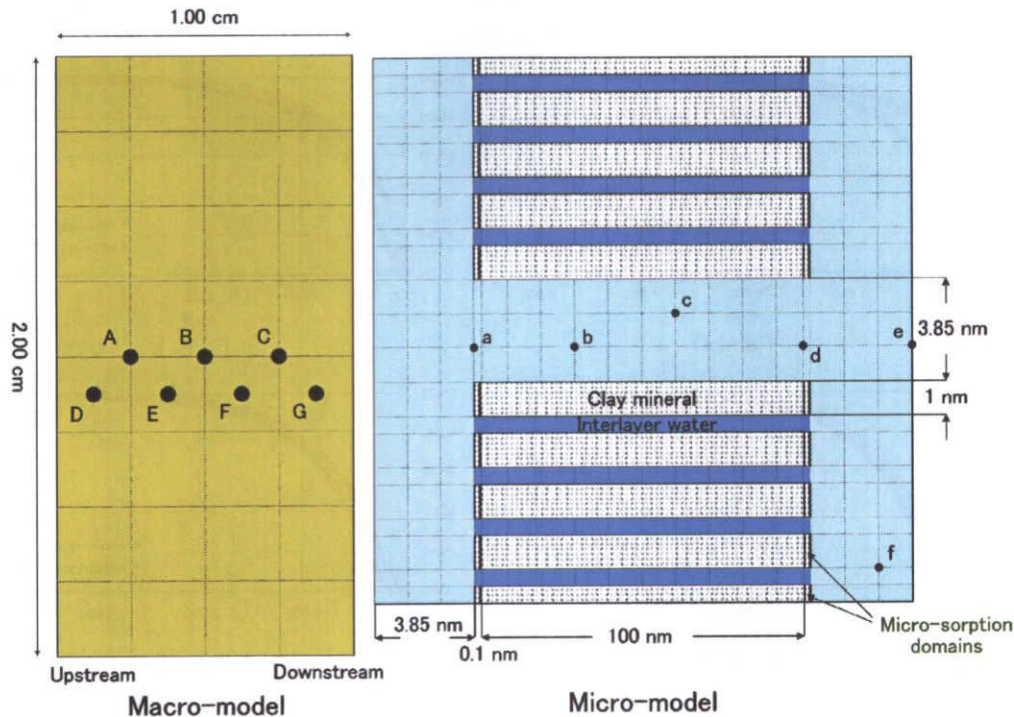


図 7.3: 純粋スメクタイト粘土に対する透過拡散試験の巨視モデルと微視モデル

7.2.2 透過拡散試験のシミュレーション

微視吸脱着場を含む多孔質体に対する均質化理論の妥当性を検証するために、純粋スメクタイト粘土 (Kunipia F) を対象とした透過拡散試験のシミュレーションを実施した。その巨視モデルと微視モデルを図 7.3 に示す。

セシウム (Cs) の吸着拡散に関するデータをつぎのように定めた。単一鉱物の大きさは $100 \times 100 \times 1$ nm とする。吸着サイトとなる結晶端面の面積は、Baeyens and Bradbury (1997) を参考に、BET のデータから $35 \text{ m}^2/\text{g}$ とした。セシウムの原子半径は 3.34 Å であるので、単原子層吸着を仮定して、端面における吸着領域の幅を 0.67 nm とする。この吸着領域における最大吸着量は $6.51 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ である。層間水の分子数 n は 2.5 とする。自由水中のセシウムの拡散係数は $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり、層間水中のセシウムの拡散係数は分子動力学計算から $2.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と求まっている。巨視モデル上流側の濃度 (Dirichlet 境界条件) を

- (1) 10^{-2} mol/l ,
- (2) 10^{-3} mol/l ,
- (3) 10^{-4} mol/l

の 3 ケースを設定した。

ケース (1) に関する巨視モデル各点における破瓜曲線を、吸着を考えない場合と共に図 7.4 に示す。同様に、ケース (2) については図 7.5、ケース (3) については図 7.6 に示す。上流側に高濃度の溶液を想定したケース (1) では早々に吸着端部が飽和して早目に破瓜曲線が立ち上がるのに対して、低濃度のケース (3) では破瓜曲線の立ち上がりが遅れており、想定した現象が表現されていると言える。

ケース (1) について、十分に時間が経過した後の微視モデルの濃度分布を求めたのが図 7.7 である。同様に、ケース (2) については図 7.8、ケース (3) については図 7.9 に微視場の濃度分布が描か

れている。

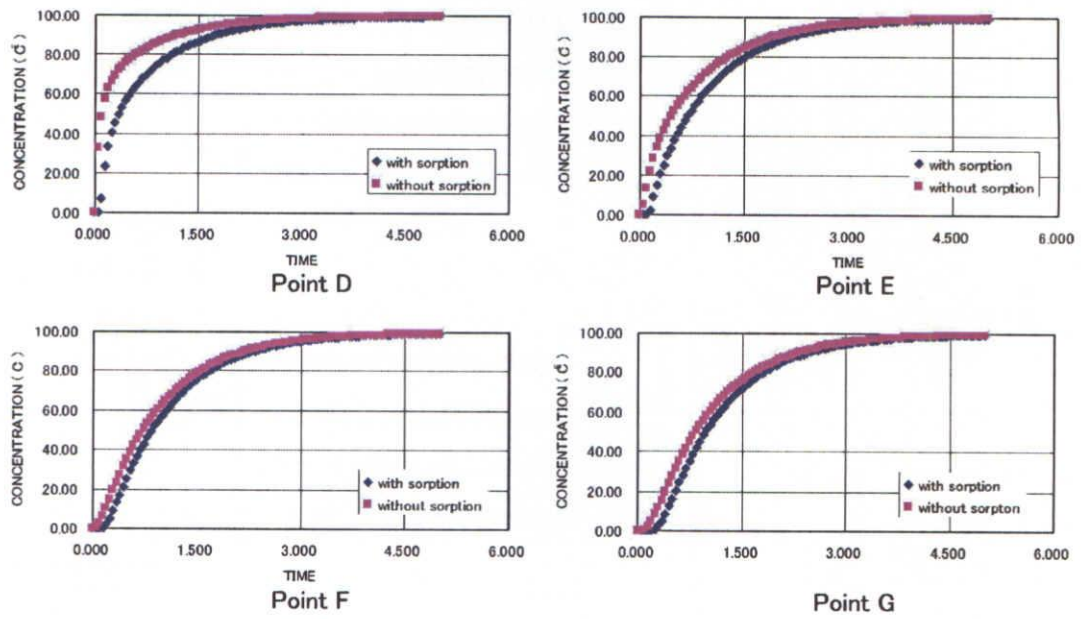


図 7.4: 巨視モデルの各点における破瓜曲線：ケース (1)

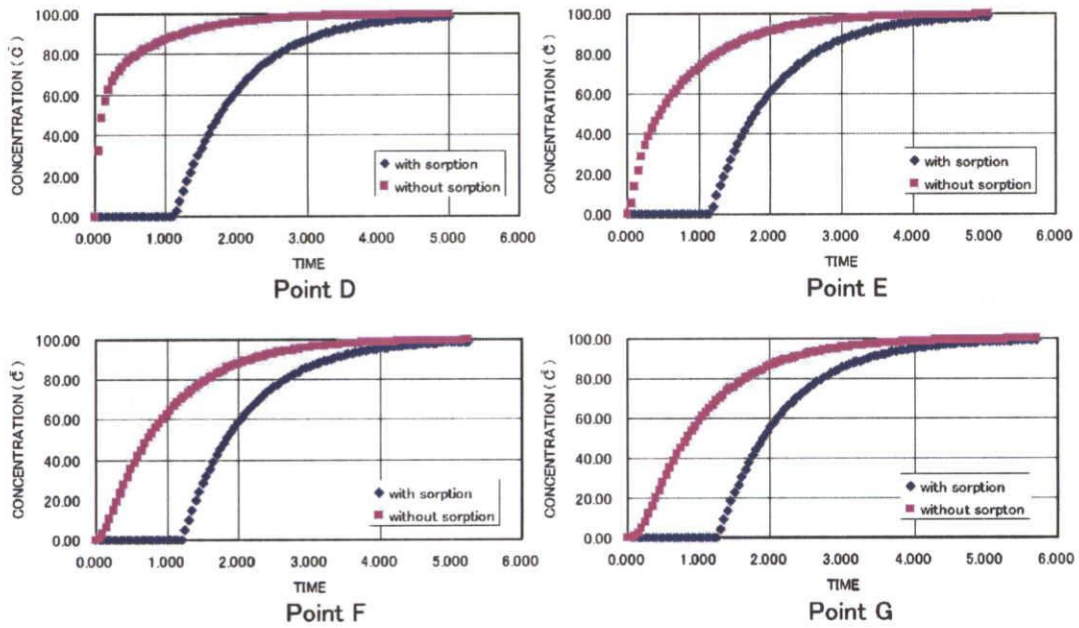


図 7.5: 巨視モデルの各点における破瓜曲線：ケース (2)

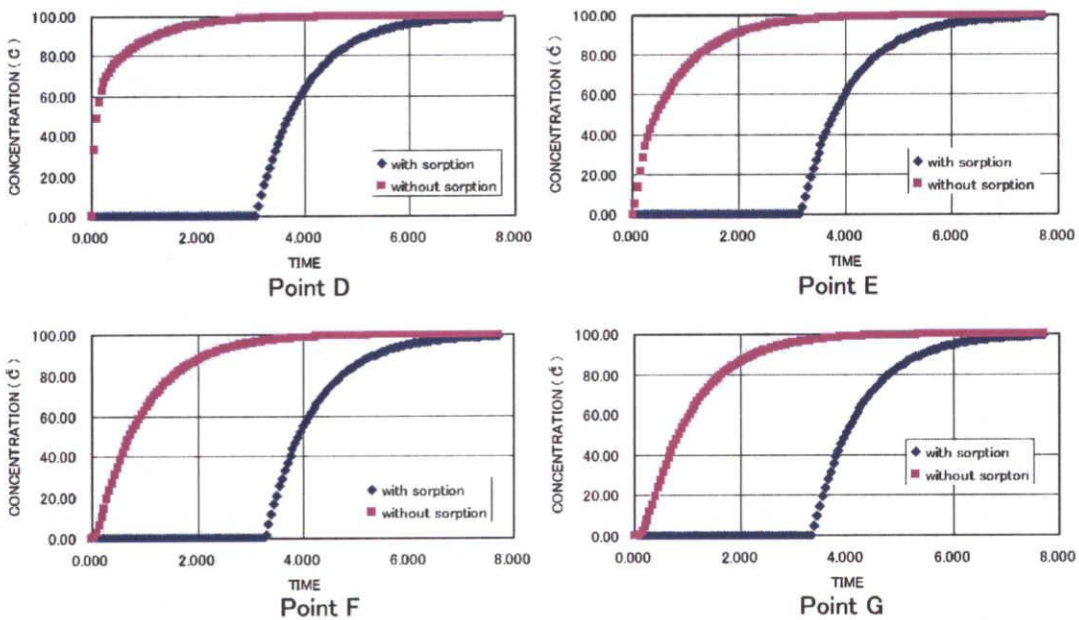


図 7.6: 巨視モデルの各点における破瓜曲線：ケース (3)

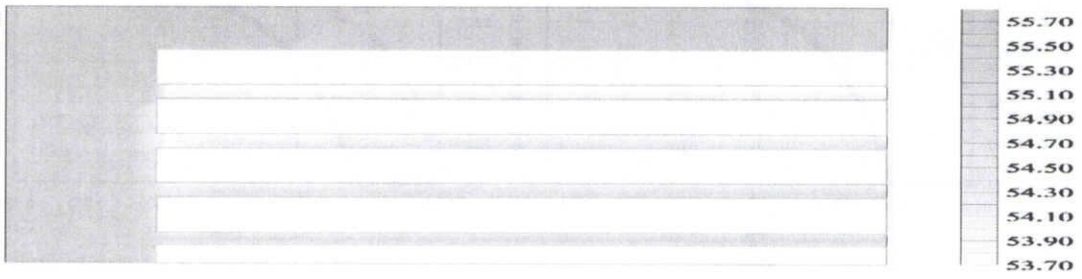


図 7.7: 微視モデル (ただし、1 / 4) における濃度分布 : ケース (1)

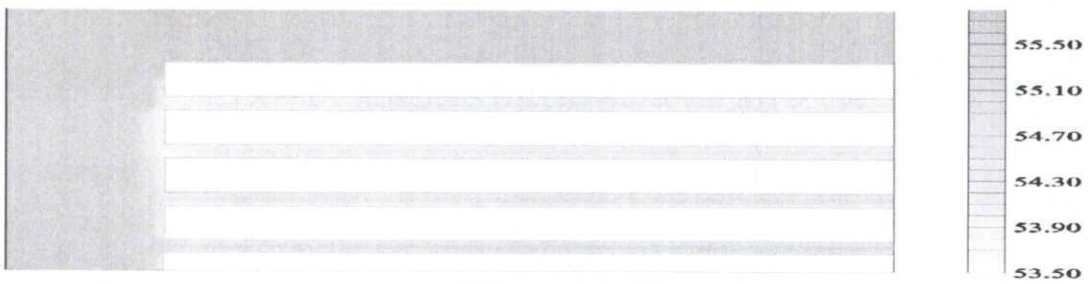


図 7.8: 微視モデル (ただし、1 / 4) における濃度分布 : ケース (2)

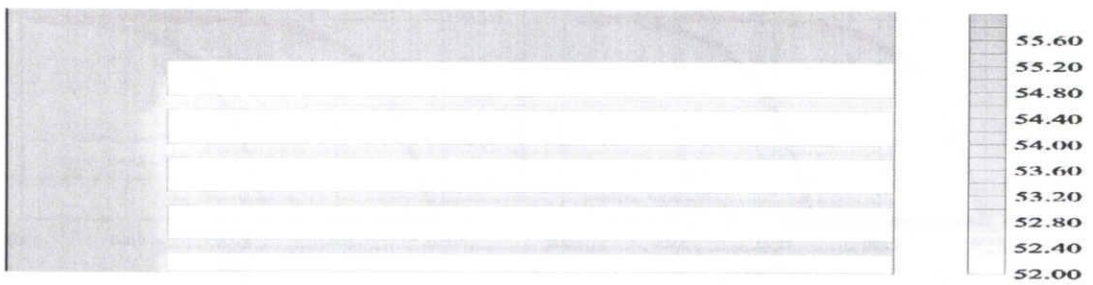


図 7.9: 微視モデル (ただし、1 / 4) における濃度分布 : ケース (3)

7.2.3 高次微分まで拡張した均質化拡散方程式

微視レベルでの移流や吸着を含む問題を考える場合、微視レベルの構造から決まる c^1 項まででなく c^2 項までの近似をする必要がある。そこで、式 (7.26) の未知関数 c^2 に着目してみると、式 (7.25) の仮定を代入することにより、ユニットセルにおける高次 (2次) の微視方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_k^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^j}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial}{\partial x_j^0} \left(N_1^k \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} \right) + f^\varepsilon = 0 \end{aligned} \quad (7.34)$$

が得られる。ここで、2変数関数 c^2 を

$$\begin{aligned} c^2(x^0, x^1; t) = N_{21}^{kl}(x^1) \frac{\partial^2 c^0(x^0; t)}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{22}^k(x^1) \frac{\partial c^0(x^0; t)}{\partial x_k^0} \\ + N_{23}(x^1) \frac{\partial c^0(x^0; t)}{\partial t} + N_{24}(x^1) + \bar{c}^2(x^0; t) \end{aligned} \quad (7.35)$$

とおく。ただし、 $N_{21}^{kl}(x^1)$ は場所の微少変化を司る特性関数、 $N_{22}^k(x^1)$ は移流を司る特性関数、 $N_{23}(x^1)$ は時間依存の特性関数、 $N_{24}(x^1)$ は吸着を司る特性関数、 $\bar{c}^2(x^0; t)$ は積分定数である。

式 (7.35) を式 (7.34) に代入して弱形式化すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{21}^{kl}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 - \int_{\Omega_1} D_{il}^\varepsilon N_{21}^k \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 - \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V dx^1 \right\} \\ + \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{22}^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 + \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V dx^1 \right\} \\ + \frac{\partial c^0}{\partial t} \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{23}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 + \int_{\Omega_1} V dx^1 \right\} \\ + \left\{ \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{24}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 + \int_{\Omega_1} f^\varepsilon V dx^1 \right\} = 0 \end{aligned} \quad (7.36)$$

式 (7.36) を満たすためには各項は 0 となる必要があることにより、 $N_{21}^{kl}(x^1)$, $N_{22}^k(x^1)$, $N_{23}(x^1)$, $N_{24}(x^1)$ はつぎのように書くことができる。

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{21}^{kl}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 = \int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V dx^1 + \int_{\Omega_1} D_{il}^\varepsilon N_{21}^k \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 \quad (7.37)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{22}^k}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 = - \int_{\Omega_1} v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_1^k}{\partial x_j^1} \right) V dx^1 \quad (7.38)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{23}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 = - \int_{\Omega_1} V dx^1 \quad (7.39)$$

$$\int_{\Omega_1} D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{24}}{\partial x_j^1} \frac{\partial V}{\partial x_i^1} dx^1 = - \int_{\Omega_1} f^\varepsilon V dx^1 \quad (7.40)$$

ここで、 $V(x^1)$ は X^1 -periodic な任意スカラー関数である。拡散係数については等方性 ($D_{ij}^\varepsilon = D\delta_{ij}$) を仮定することが多い。式 (7.37) において式 (7.25) より求めた N_1^k を代入すると N_{21}^{kl} が求まるこ

とに注意されたい。なお、式 (7.40) の右辺には局所的な吸着 f^e に関する項が入っている。こうして、ユニットセルにおける 2 次微視問題は、式 (7.37), (7.38), (7.39), (7.40) を解くことにより N_{21}^k , N_{22}^k , N_{23} , N_{24} を求める問題となる。

2 段階均質化理論によって放射性核種の拡散濃度分布を求める解析手順を、以下に取りまとめて示す。

- 1) 微視方程式 (7.25) を解いて特性関数 N_i^k の分布を求める。
- 2) この特性関数を式 (7.30) に代入して均質化拡散係数 D_{ij}^H を求める。
- 3) 大域方程式 (7.32) を解いて c^0 の分布を求める。
- 4) 2 次微視方程式 (7.37) ~ (7.40) を解いて N_{21}^k , N_{22}^k , N_{23} , N_{24} の分布を求める。
- 5) ユニットセル内における局所濃度分布を

$$\begin{aligned}
 c^e(\mathbf{x}^0; t) &\simeq c^0(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon c^1(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) + \varepsilon^2 c^2(\mathbf{x}^0, \mathbf{x}^1; t) \\
 &= c^0(\mathbf{x}^0; t) - \varepsilon N_1^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} \\
 &\quad + \varepsilon^2 \left\{ N_{21}^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial^2 c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{22}^k(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial x_k^0} + N_{23}(\mathbf{x}^1) \frac{\partial c^0(\mathbf{x}^0; t)}{\partial t} + N_{24}(\mathbf{x}^1; t) \right\} \quad (7.41)
 \end{aligned}$$

として決定する。

7.3 多重構造を有する多孔質体の拡散理論

ベントナイトが、一般には、石英粒などのミクロンオーダーの粒子とナノメータオーダーの粘土鉱物から成る多重構造を有する非均質物質であることは、前に述べたとおりである。ここでは、このような多重構造を有する多孔質体中における拡散現象の均質化理論について述べる。

マクロスケール・メソスケール・ミクロスケールの多重階層構造（この場合は3階層）を有する多孔質物体を考える。ここで、流体相を Ω_f 、固体相を Ω_s 、メソスケールにおける固液混合相（モンモリロナイト層状体と流体の混合領域）を Ω_{sf} 、固液境界を Γ_{sf} 、液相の周期境界を Γ_f とした。

マクロスケール・メソスケール・ミクロスケールに導入する座標系を x^0, x^1, x^2 とする。我が国における典型的なベントナイトであるクニゲル V1 の室内実験を考えると、メソスケールで対象とする石英粒の大きさは 10^{-4}m 程度であるのに対して、マクロスケールの供試体のサイズは 10^{-1}m 程度、ミクロスケールのモンモリロナイト層状体のサイズは 10^{-8}m 程度であり、 $\varepsilon = 10^{-4}$ として以下の座標系間の関係を導入することができる：

$$x^1 = \frac{x^0}{\varepsilon}, \quad x^2 = \frac{x^1}{\varepsilon}. \quad (7.42)$$

多段階座標系 x^0, x^1, x^2 を導入したので、元の座標系 x は

$$x = x(x^0, x^1, x^2), \quad (7.43)$$

と書かれ、微分は

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i^0} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial x_i^1} + \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial}{\partial x_i^2} \quad (7.44)$$

となる。

7.3.1 多孔質体の拡散場に対する多段階均質化法

濃度 $c^\varepsilon(x; t)$ に対してマクロ・メソ・ミクロスケール座標系 x^0, x^1, x^2 に関する摂動

$$c^\varepsilon(x; t) = c^0(x^0; t) + \varepsilon c^1(x^0, x^1, x^2; t) + \dots \quad (7.45)$$

を導入する。ここで、 $c^\alpha s$ ($\alpha = 0, 1, 2, \dots$) は X^1 -/ X^2 -周期関数である：

$$c^\alpha(x^0, x^1, x^2; t) = c^\alpha(x^0, x^1 + X^1, x^2; t), \quad c^\alpha(x^0, x^1, x^2; t) = c^\alpha(x^0, x^1, x^2 + X^2; t).$$

微分は式 (7.44) のように変換される。濃度 c^ε に対する微分は

$$\frac{\partial c^\varepsilon}{\partial x_j} = \varepsilon^{-2} \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} + \varepsilon^{-1} \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) + \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) + \varepsilon(\dots) + \dots \quad (7.46)$$

と書かれることになる。支配方程式 (7.7) はこうして

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial c^0}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c^1}{\partial t} + \varepsilon^2 \frac{\partial c^2}{\partial t} + \dots \right) \\
& + \left[\varepsilon^{-2} v_j^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} + \varepsilon^{-1} v_j^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) + v_j^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) + \dots \right] \\
& - \left[\varepsilon^{-4} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) \right\} + \varepsilon^{-3} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \right. \\
& + \varepsilon^{-2} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \\
& + \varepsilon^{-1} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \\
& + \left. \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^2}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right) \right) \right\} \right. \\
& \left. + \varepsilon \{ \cdot \} + \dots \right] + f^e = 0.
\end{aligned}$$

と変換される。したがって、 ε にべき乗の各項に対応して以下の方程式群が得られる:

$O(\varepsilon^{-4})$ -項:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) = 0.$$

c^0 は x^0 のみの関数であるので、この式は自動的に満足される。

$O(\varepsilon^{-3})$ -項: 第1種特性関数

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0.$$

項 $\partial c^0 / \partial x_j^2$ と $\partial c^0 / \partial x_j^1$ はゼロであるので、 c^1 は x^0 と x^1 のみの関数である。このことは、 c^1 に対してつぎの第1種特性関数 $N_1^k(x^1)$ を導入できることを示している:

$$c^1 = c^1(x^0, x^1; t) = -N_1^k(x^1) \frac{\partial c^0(x^0; t)}{\partial x_k^0} + \bar{c}^1(x^0; t). \quad (7.47)$$

ここで $\bar{c}^0(x^0; t)$ 積分定数である。

$O(\varepsilon^{-2})$ -項: 第2種特性関数と微視方程式 [MiSE]

$$\begin{aligned}
& v_j^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{ij}^e \frac{\partial c^0}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\
& - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0.
\end{aligned}$$

最初の3項はゼロであるので、つぎのミクロ領域における微分方程式が得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0. \quad (7.48)$$

項 $\partial c^0/\partial x_j^0 + \partial c^1/\partial x_j^1$ は x^0 と x^1 のみの関数であるので、第2種特性関数 $N_2^k(x^2)$ を

$$\begin{aligned} c^2(x^0, x^1, x^2; t) &= -N_2^k(x^2) \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_k^1} \right) + \bar{c}^2(x^0, x^1; t) \\ &= -N_2^k(x^2) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \bar{c}^2(x^0, x^1; t) \end{aligned} \quad (7.49)$$

と導入することができる。このとき、式(7.47)の関係を用いた。こうして、関係式

$$D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) = D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_k^0} \quad (7.50)$$

が得られ、これを式(7.48)に代入すると、ミクロ領域 Ω_2 における微視方程式(microscale equation) [MiSE] が得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0 \quad \text{in } \Omega_2. \quad (7.51)$$

この微視方程式は X^2 -周期条件の下で解かれることは言うまでもない。

$O(\varepsilon^{-1})$ -項: メソ方程式 [MeSE]

$$\begin{aligned} v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0. \end{aligned}$$

この式の最初の2項は消えるので、方程式

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} = 0. \quad (7.52)$$

を得る。この方程式に対してミクロ領域 Ω_2 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_2$ を導入すると、 X^2 -周期条件から最後の項が消える。式(7.50)をこれに代入すると、最終的にメソ領域 Ω_1 におけるメソ方程式(mesoscale equation) [MeSE] が X^1 -周期条件の下で得られる:

$$\frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \right\} = 0 \quad \text{in } \Omega_1 \quad (7.53)$$

$$D_{ik}^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) dx^2. \quad (7.54)$$

ここで、 $D_{ik}^{H_2}$ はメソ拡散係数である。

$O(\varepsilon^0)$ -項: 巨視方程式 [MaSE]

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^0}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^1}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial x_i^2} \left\{ D_{ij}^\varepsilon \left(\frac{\partial c^2}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right) \right\} \\ + f^\varepsilon = 0. \end{aligned} \quad (7.55)$$

これに式 (7.50) を代入し、ミクロ領域 Ω_2 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_2$ を導入すると、 X^1 -周期条件から x^2 に関する微分項が消えるので

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_k^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left\{ D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \right\} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i^1} \left\{ D_{ij}^e \left(\frac{\partial c^1}{\partial x_j^0} + \frac{\partial c^2}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right) \right\} + f^{H_2} = 0 \end{aligned}$$

を得る。ここで、

$$v_k^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} v_j^e \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) dx^2, \quad f^{H_2} = \frac{1}{|\Omega_2|} \int_{\Omega_2} f^e dx^2 \quad (7.56)$$

である。この式に対して、さらに、メソ領域 Ω_1 における積分平均 $\langle \cdot \rangle_1$ を導入すると、巨視方程式 (macroscale equation) [MaSE] が定められる:

$$\frac{\partial c^0}{\partial t} + v_l^H \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} - \frac{\partial}{\partial x_i^0} \left(D_{il}^H \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \right) + f^H = 0 \quad \text{in } \Omega_0 \quad (7.57)$$

ここで、

$$\begin{aligned} D_{il}^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} D_{ik}^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) dx^1, \\ v_l^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_1} v_k^{H_2} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) dx^1, \\ f^H &= \frac{1}{|\Omega_1|} \int_{\Omega_2} f^{H_2} dx^1. \end{aligned} \quad (7.58)$$

であり、 D_{il}^H はマクロ均質化拡散係数である。巨視方程式 [MaSE] は境界条件 (7.8), (7.9), 初期条件 (7.11) の下で解くことができる。

多段階均質化法によって拡散問題を解く手順を以下に要約する (ただし、ミクロスケールの吸着項は含まない):

- 1) 微視方程式 [MiSE] (7.51) を X^2 -周期条件の下で解いて第 2 特性関数 N_2^k を求める。
- 2) 式 (7.54) によってメソ拡散係数 $D_{ik}^{H_2}$ を定め、さらに、 X^1 -周期条件の下でメソ方程式 [MeSE] (7.53) を解いて第 1 特性関数 N_1^l を求める。
- 3) メソスケール流速 $v_k^{H_2}$ とメソスケール吸収源 f^{H_2} を式 (7.56) から定める。
- 4) マクロ拡散係数 D_{il}^H 、マクロスケール流速 v_l^H 、マクロスケール吸収源 f^H を式 (7.58) から定め、巨視方程式 [MaSE] (7.57) を境界条件 (7.8), (7.9), 初期条件 (7.11) の下で解いて c^0 を求める。
- 5) 真濃度 c^e の第 1 近似が

$$\begin{aligned} c^e(x; t) &\approx c^0(x^0; t) + \varepsilon c^1(x^0, x^1; t) + \varepsilon^2 c^2(x^0, x^1, x^2; t) \\ &= c^0 - \varepsilon \left\{ N_1^l + \varepsilon N_2^k \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \right\} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0}. \end{aligned} \quad (7.59)$$

によって求められる。

7.3.2 ミクロ吸着項を含む問題への近似の拡張：高次微分まで拡張した微視方程式

ミクロスケールにおける吸着現象を考える場合、ミクロ場における濃度分布を必要とするため、 c^0 と c^1 項のみを取り扱う理論では不十分であり、高階の近似を導入する必要がある。

ミクロ領域 Ω_2 において式 (7.52) の弱形式を X^2 -周期性の下で考えると

$$\begin{aligned} & \left\langle D_{ij}^e \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \frac{\partial^2 N_1^l}{\partial x_i^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0}, w \right\rangle \\ & + \left\langle D_{ij}^e \left(-N_1^k \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_k^0} + N_2^k \frac{\partial^2 N_1^l}{\partial x_j^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^2} \right), \frac{\partial w}{\partial x_i^1} \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad \forall w \in V_{X^2} \quad (7.60)$$

である。ここで、

$$V_{X^2} = \left\{ w \in H^1(\Omega_2); X^2\text{-periodic} \right\}.$$

である。いま、拡散係数 D_{ij}^e がミクロ領域 Ω_2 で高々局所的に定数であるとする ($D_{ij}^e(x^2)$)。このとき、弱形式 (7.60) は c^3 に関して下記の形式を導入できることを示唆している：

$$\begin{aligned} c^3(x^0, x^1, x^2; t) = & N_{31}^{kl}(x^2) \frac{\partial^2 N_1^m}{\partial x_k^1 \partial x_l^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_m^0} \\ & + N_{32}^{kl}(x^2) N_1^l(x^1) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_i^0 \partial x_k^0} + c^3(x^0, x^1; t) \end{aligned} \quad (7.61)$$

ここで、 $N_{31}^{kl}(x^2)$, $N_{32}^{kl}(x^2)$ は特性関数である。これを式 (7.60) 代入すると、項

$$\frac{\partial^2 N_1^m}{\partial x_k^1 \partial x_l^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_m^0}, \quad N_1^l(x^1) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_i^0 \partial x_k^0}$$

はミクロ領域 Ω_2 では定数なので、これらの特性関数を定めるための弱形式微分方程式

$$\left\langle D_{ij}^e \frac{\partial N_{31}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^1} \right\rangle = - \left\langle D_{ik}^e N_2^l, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle - \left\langle D_{kj}^e \left(\delta_{jl} - \frac{\partial N_2^l}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \quad (7.62)$$

$$\left\langle D_{ij}^e \frac{\partial N_{32}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^1} \right\rangle = \left\langle D_{ik}^e, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle \quad (7.63)$$

が得られる。

一方、式 (7.55) からは弱形式

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{\partial c^0}{\partial t} + v_j^e \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0}, w \right\rangle \\ & - \left\langle D_{ij}^e \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_i^0 \partial x_l^0}, w \right\rangle \\ & - \left\langle D_{ij}^e \left(-\frac{\partial N_1^k}{\partial x_i^1} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_k^0} + N_2^k \frac{\partial^3 N_1^l}{\partial x_i^1 \partial x_j^1 \partial x_k^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} + \frac{\partial^2 c^3}{\partial x_i^1 \partial x_j^2} \right), w \right\rangle \\ & + \left\langle D_{ij}^e \left\{ -N_2^k \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_j^0 \partial x_l^0} + \frac{\partial c^3}{\partial x_j^1} + \frac{\partial c^4}{\partial x_j^2} \right\}, \frac{\partial w}{\partial x_i^1} \right\rangle \\ & = 0, \quad \forall w \in V_{X^2} \end{aligned} \quad (7.64)$$

が得られる。この弱形式は、 c^4 が

$$\begin{aligned}
c^4(x^0, x^1, x^2; t) = & N_{41}^{klm}(x^2) \frac{\partial^3 N_1^n}{\partial x_k^1 \partial x_l^1 \partial x_m^1} \frac{\partial c^0}{\partial x_n^0} + N_{42}^{kl}(x^2) \frac{\partial N_1^m}{\partial x_k^1} \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_m^0 \partial x_l^0} \\
& + N_{43}^{kl}(x^2) \frac{\partial^2 c^0}{\partial x_k^0 \partial x_l^0} + N_{44}^k(x^2) \left(\delta_{kl} - \frac{\partial N_1^l}{\partial x_k^1} \right) \frac{\partial c^0}{\partial x_l^0} \\
& + N_{45}(x^2) \frac{\partial c^0}{\partial t} + N_{46}(x^2; t) + \bar{c}^4(x^0, x^1; t)
\end{aligned} \tag{7.65}$$

と書けることを示唆している。ここで、 $N_{41}^{kl}(x^2), \dots, N_{46}^k(x^2)$ は特性関数群である。これらを式(7.64)に代入すると、ミクロ領域 Ω_2 では x^0, x^1 に関する各項は定数なので、これらの特性関数を定めるための弱形式微分方程式

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{41}^{klm}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = - \left\langle D_{im}^\varepsilon N_{31}^{kl}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle + \left\langle D_{mj}^\varepsilon \left(N_2^k \delta_{lj} + \frac{\partial N_{31}^{kl}}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \tag{7.66}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{42}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = & - \left\langle D_{ik}^\varepsilon N_{32}^l + D_{il}^\varepsilon N_2^k, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle \\
& - \left\langle D_{kj}^\varepsilon \left(\delta_{lj} - \frac{\partial N_{32}^l}{\partial x_j^2} \right) + D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle
\end{aligned} \tag{7.67}$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{43}^{kl}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = \left\langle D_{il}^\varepsilon N_2^k, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle + \left\langle D_{ij}^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \tag{7.68}$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{44}^k}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = - \left\langle v_j^\varepsilon \left(\delta_{jk} - \frac{\partial N_2^k}{\partial x_j^2} \right), w \right\rangle \tag{7.69}$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{45}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = \langle 1, w \rangle \tag{7.70}$$

$$\left\langle D_{ij}^\varepsilon \frac{\partial N_{46}}{\partial x_j^2}, \frac{\partial w}{\partial x_i^2} \right\rangle = - \langle f^\varepsilon, w \rangle \tag{7.71}$$

が得られる。

7.4 圧縮ベントナイトの微視構造を考慮した拡散係数の評価

ベントナイトはスメクタイト系粘土鉱物に属するモンモリロナイトを主成分とし、図 7.10 のようにモンモリロナイト、石英等のマクロ粒子、水、空隙等からなるミクロ非均質材料である。特に、積層体構造をもつモンモリロナイトはその層間に水を取り込むことにより膨潤し、このモンモリロナイトの膨潤性が先に挙げたベントナイトの止水性、自己シール性などの主因と考えられている。

ベントナイト中のイオンの拡散係数の実験的なアプローチは数多く報告されている (Gillham *et al.*, 1983; Miyahara *et al.*, 1991; Sato *et al.*, 1992; 佐藤他, 1992; Oscarson *et al.*, 1994; 佐藤・澁谷, 1994; 佐藤, 1998-1; Kozaki *et al.*, 1999)。しかしながら、実験的に得られた拡散係数の物理化学的な意味に関して十分に系統的な評価がなされてきたとは言いがたく、また、長期挙動を予測できるような精密なデータベースも用意されていない。ベントナイトは、その微視的な性質が全体の物理化学挙動に大きく影響を与えると考えられるため、長期挙動の評価に耐える信頼性のある拡散係数を求めるためには、マクロ実験による拡散・分配係数の測定だけでなく、分子レベルからのアプローチも必要である。

ミクロ構造を正確に反映した材料の挙動を表現することができる均質化法を用いて拡散係数を求めることは、ミクロレベルからのベントナイトに対するアプローチという観点からも有効である。均質化法を適用する場合、ミクロ構造と共に材料のミクロレベルの物性分布を知ることが不可欠であり、これは、分子動力学法による分子レベルのシミュレーション計算によって対処することが可能である。

本節では、ベントナイトが微視的周期構造を有するとし、分子動力学法-均質化法 (MD-HA) による結合解析によって均質化拡散係数を求める。すなわち、ミクロレベルの拡散係数分布を MD 計算によって用意し、均質化法による有限要素解析を実施する。この際、ミクロレベルの物理的、化学的要因を明確にするため均質化法では数種類のユニットセルを用意し、その結果得られたマクロ均質化拡散係数について実験との比較、考察を行う。

7.4.1 ベントナイトの微視構造と物理特性

多重バリアシステムでベントナイト粘土は、物理的および化学的緩衝材として核種の拡散・移行を遅延させるための鍵となる物質である。それはベントナイトが、(a) 非常に低い透水性を示し緩衝在中での水の動きを抑制する優れた性能を有している (止水性)、(b) 水の浸潤にともない膨潤し緩衝材の隙間や隣接する岩盤中の割れ目を充填する (自己シール性)、(c) 陽イオン交換能を有し陽イオン核種を吸着する能力を有している (核種吸着遅延性) という性質により地層処分の緩衝材として適していると見えるからである。

ベントナイトをミクロレベルで見ると、図 7.10 のように粘土鉱物、石英粒等のマクロ粒子、水、空隙等からなる典型的なミクロ非均質材料である。表 7.1 に我が国の地層処分研究で幅広く使用されているクニゲル V1 とそれを精製したクニピア F の組成を示す。ベントナイトはスメクタイト系粘土鉱物に属するモンモリロナイトを主成分としており、ベントナイトの止水性、自己シール性、核種吸着遅延性といった特異な性質はモンモリロナイトの物理化学的性質に起因するものと考えられている (Pusch *et al.*, 1990)。

図 7.11 にモンモリロナイトの結晶構造の模式図を示す。モンモリロナイトは、Si と O 原子がつくる四面体が並んだシート 2 枚が、O, OH と Mg ないし Al 原子がつくる八面体が並んだシート 1 枚をサンドイッチ状に挟んでできた層状体を単位の結晶とし、これが積み重なって重層体を作り層間に水を保持する。モンモリロナイトは水が存在すると層状体の間に水を吸い込んで層間を広

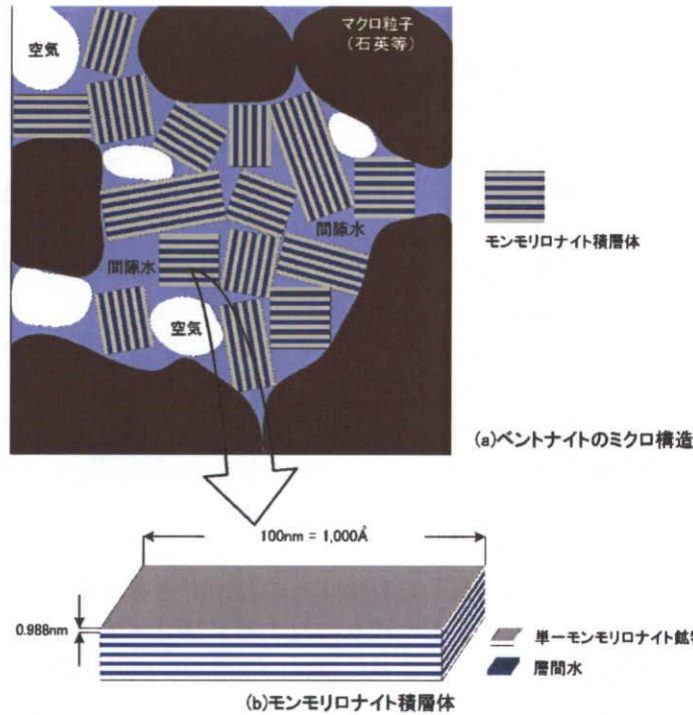


図 7.10: ベントナイトのマイクロ構造

げ、全体の体積を増大させる（膨潤性）。この膨潤は、熱力学的には、層状体構成分子と水分子の間に働く分子間力、層間水が含む陽イオンの作る電場の強さ、層間水が溶質を含むことなどにより層間水の化学ポテンシャルが低下し、周囲から層間に水が侵入するために起こる。この性質は他の粘土鉱物に比べてモンモリロナイトにおいては著しく、ベントナイトが止水性や自己シール性を示す主要因と考えられている。モンモリロナイトの層間は気乾状態では2層の水分子層が存在し、水を積極的に与えると50層もの分子層が形成される。これはおよそ0.552nm および13.8nmの水の厚さに相当する。ベントナイトが乾燥を受けると最初はマクロ空隙中の間隙水が蒸散するが、最後にはモンモリロナイト層状体の層間水が蒸発して収縮し、体積が減少する。

表 7.1: ベントナイトの組成 (伊藤他, 1993)

	モンモリ ロナイト	石英・ 玉髄	長石類	方解石	苦灰石	方沸石	黄鉄鉱	有機物
クニゲル V1	46~49	29~38	2.7~5.5	2.1~2.6	2.0~2.8	3.0~3.5	0.5~0.7	0.31~0.34
クニピア F	98~99	<1	-	<1	-	-	-	-

単位 [wt%]

モンモリロナイト結晶の理想構造式は



である。一般に、スメクタイト系の粘土鉱物の化学組成は、含水珪酸アルミニウムであり、アルミニウムの一部または全部が Mg や Fe に置換したものがある。他に Na や K などのアルカリ金属、Mg や Ca などのアルカリ土類金属を伴っている。モンモリロナイトの単位結晶格子は、前述のよ

うに、1枚のアルミナ八面体シートを2枚の珪酸四面体シートで挟み込んだ構造を有しており、八面体シートのAlがMgやFeで一部置換されている。この結果、三層構造に陽電荷の不足が発生し、結晶格子は全体的に負電荷をもつ。この陽電荷の不足を補うために交換性陽イオンが結晶格子間に吸着している。これが、ベントナイトの核種遅延性を有す原因と考えられる。

モンモリロナイト層状体の層間には、交換性陽イオンであるアルカリ金属の Na^+ やアルカリ土類金属の Mg^{2+} , Ca^{2+} イオンなどが存在している。モンモリロナイトは、この交換性陽イオンの種類によりNa型やCa型などと呼ばれている。Na型モンモリロナイトを含有するベントナイトはNa型ベントナイトと呼ばれる。四面体の層電荷が増加し、層間に K^+ が固定されている場合はイライトと呼ばれる粘土鉱物となり、著しく膨潤力が低下し、透水係数が増加する。

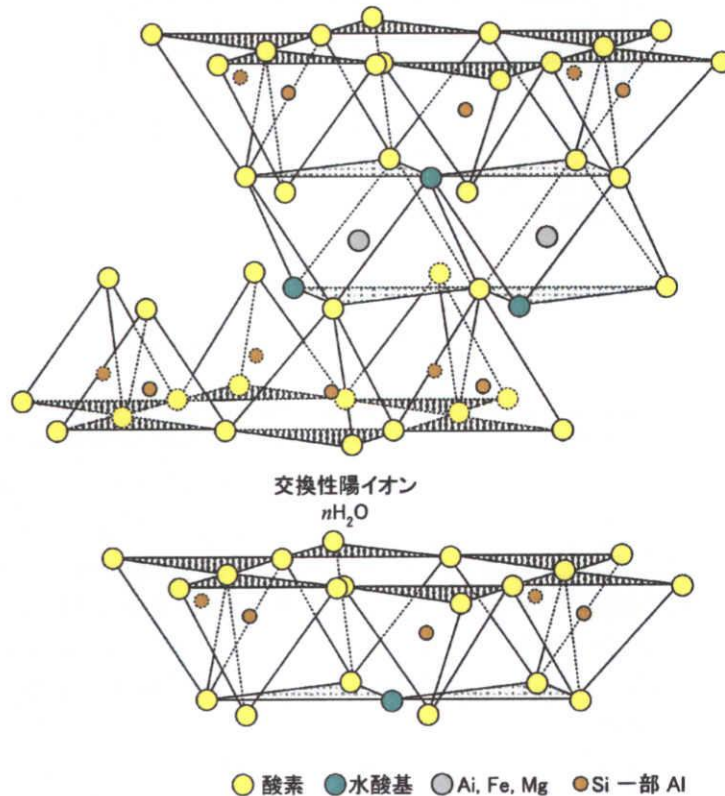


図 7.11: モンモリロナイトの結晶構造

7.4.2 拡散実験による拡散係数の評価

ベントナイト中における核種の拡散係数は、ほとんどの場合、室内実験によって求められている(佐藤・澁谷, 1994; Kozaki *et al.*, 1999)。拡散実験は、非定常状態における拡散係数を求める方法と、定常状態における拡散係数を求める方法の2つのタイプに大きく分けられる。

非定常拡散実験の方法としてインディフュージョン法(in-diffusion法, 濃度プロファイル法とも言う)がよく知られている。インディフュージョン法は図 7.12 に示した実験装置を用いて、所定の期間拡散させた後、試料を薄く(0.5~1mm程度)スライスし、各スライス片中の放射能あるいはトレーサー元素量を測定してベントナイト中の濃度分布を求めるものである。各スライス片の濃度の分布から Fick 則に従う拡散係数が求まる。この方法により得られた拡散係数は、見掛け拡

散係数 (apparent diffusion coefficient) と呼ばれる。

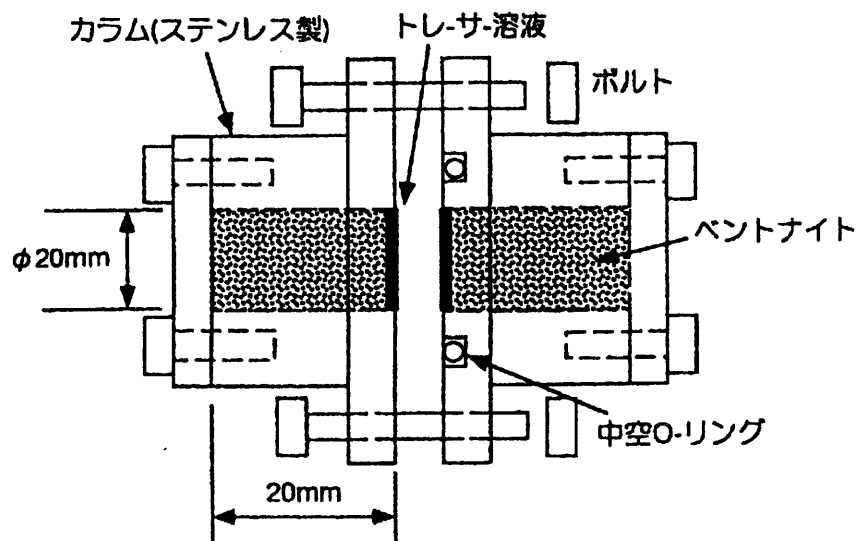


図 7.12: 非定常拡散実験装置 (In-diffusion 法)

定常拡散実験の方法としては、透過拡散法 (through-diffusion 法) が知られている (図 7.13)。この方法では、所定の時間毎に測定セルより少量のサンプリングを行い、測定セル内の溶液中の核種の濃度の経時変化を調べる。定常状態では測定セル中の濃度が時間に対し直線的に増加する。この濃度の経時変化がフラックスに相当することから、濃度変化の傾きより拡散係数を求めるものである。透過拡散法で得られた拡散係数は実効拡散係数 (effective diffusion coefficient) と呼ばれる。

インディフュージョン法により得られた見かけの拡散係数の結果を表 7.2, 7.3 に、透過拡散法により得られた実効拡散係数の結果を表 7.4 示す。すべての結果に共通しているのは拡散係数と乾燥密度とが相関を持っていることであるが、これはベントナイト中における拡散の物理的なメカニズムから考えて当然の結果である。

実効拡散係数の大きさは、陽イオン、中性種、陰イオンの順となっている。この理由として、陽イオンが鉱物表面で表面拡散するのに対して、陰イオンは鉱物表面でイオン排除されるためであるというのが一般的な考察である。ただし、粘土鉱物表面が負に帯電を有していることから陽イオンは物理的吸着を受け、見かけの拡散係数は小さくなる。

表 7.2 は精製ベントナイト、表 7.3, 7.4 は粗製ベントナイトを用いた結果である。精製ベントナイト、粗製ベントナイトはそれぞれ製品名でクニピア F、クニゲル V1 と呼ばれ、その化学組成は表 7.1 に示してある。表 7.2 と表 7.3 との比較から、同一乾燥密度においては、モンモリロナイトの含有率の高いクニピア F 中の見かけの拡散係数の方がクニゲル V1 のそれよりも小さいことがわかる。

一方、表 7.3 と表 7.4 の比較からは見かけの拡散係数と実効拡散係数の差がわかる。なお、見かけの拡散係数 D_a 、実効拡散係数 D_e は自由水中の拡散係数 D_0 を用いて次式で表せる。

$$D_a = \frac{n}{n + (1 - n)\rho K_d \tau} \delta D_0 \quad (7.72)$$

$$D_e = n \frac{\delta}{\tau} D_0 \quad (7.73)$$

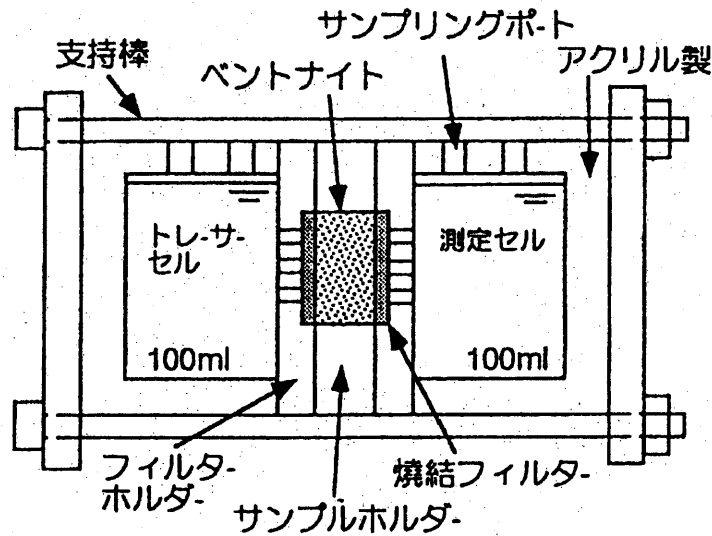


図 7.13: 定常拡散実験装置 (Through-diffusion 法)

ここで、 n は間隙率、 ρ はモンモリロナイトの真密度 (2.7Mg/m^3)、 δ は空隙の収斂度、 τ は屈曲度である。

見かけの拡散係数 D_a と実効拡散係数 D_e には

$$D_a = \frac{1}{n + (1 - n)\rho K_d} D_e \quad (7.74)$$

の関係が成り立つ。式 (7.72) から明らかなように、見かけの拡散係数には分配係数 K_d が含まれる。すなわち、見かけの拡散係数 D_a は吸着の影響を含んだ拡散係数を簡易的に表したものである。一方、実効拡散係数 D_e は吸着の影響を含まない。厳密に言うと、線形吸着で表される吸着項を含まない値である。

非吸着性の HTO では $K_d = 0$ と見なせるので、式 (7.74) は

$$D_a = \frac{1}{n} D_e \quad (7.75)$$

と表せ、HTO の見かけの拡散係数と実効拡散係数は間隙率分だけ異なることがわかる。

7.4.3 微視問題の均質化解析

ここでは、均質化法を実際のベントナイトの拡散問題に適用し、均質化拡散係数を求めて実験と比較する。大部分がモンモリロナイトから構成される精製ベントナイト (クニピア F) に対しては 2 段階均質化法を適用し、微視方程式 (7.25) を有限要素法で解いて式 (7.30) で表される均質化拡散係数を求める。一方、マクロ粒子を含む粗製ベントナイト (クニゲル V1) に対しては、多段階均質化法を適用し、微視方程式 (7.51)、メソ方程式 (7.53) を解いて、式 (7.58) のマクロ均質化係数を求めることになる。両者の微視方程式の数値解析に必要なマイクロ拡散係数は MD 計算の結果を用いる。この MD-HA 結合解析の結果から、ユニットセルの構造や物性の違いと均質化拡散係数の関係や実験値との差について考察する。

(1) 純粋スメクタイト中のトリチウムの拡散係数

表 7.2: 精製ベントナイト（クニピア F）中の見かけの拡散係数 (佐藤, 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)							
	800	1000	1200	1400	1500	1600	1800	2000
HTO	4.8E-10		1.8E-10			9.5E-11		
⁹⁰ Sr		7.6E-12	7.6E-12		5.4E-12			4.3E-12
⁹⁹ Tc		1.3E-10		3.2E-11			1.2E-11	1.0E-11
¹²⁹ I	2.6E-10			8.5E-11				2.4E-11
¹³⁷ Cs	6.6E-12	4.8E-12	3.2E-12	2.2E-12		1.3E-12	7.9E-13	4.0E-13
²³⁷ Np	5.0E-12	2.0E-12	1.0E-12	3.0E-13		2.0E-13	1.0E-13	3.0E-14

単位: (m²/s)

表 7.3: 粗製ベントナイト（クニゲル V1）中の見かけの拡散係数 (佐藤, 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)					
	800	1000	1400	1600	1800	2000
HTO	9.9E-10		5.8E-10	4.2E-10		2.3E-10
⁹⁹ Tc	7.2E-10	4.7E-10		1.8E-10	1.2E-10	4.4E-11
¹³⁷ Cs	1.4E-11		7.8E-12			5.2E-12
²³⁷ Np	7.0E-12		1.5E-12			2.0E-13

単位: (m²/s)

表 7.4: 粗製ベントナイト（クニゲル V1）中の実効拡散係数 (佐藤, 1998-1)

核種	ベントナイト乾燥密度 (kg/m ³)						
	800	1000	1300	1400	1500	1800	2000
HTO		3.6E-10			1.4E-10		4.2E-11
		5.6E-10			1.9E-10		5.1E-11
⁹⁹ Tc			4.4E-11			9.3E-12	1.4E-12
			4.9E-11				1.9E-12
¹³⁷ Cs	8.6E-10			3.9E-10		2.5E-10	3.2E-11
					1.6E-10	4.3E-11	
²³⁷ Np	1.2E-10			2.5E-11		2.5E-12	

単位: (m²/s)

最初に、クニピアFのようにモンモリロナイトと層間水・外部水のみで構成される飽和した純粋スメクタイトについて考える(表7.1)。モンモリロナイトが積層構造を持つ(積層体)ことを考慮し、1方向に単純化したユニットセルを導入する(図7.14)。モンモリロナイト鉱物表面近傍の水分子は鉱物表面の荷電状態に強く影響され、拡散係数や粘性係数などの物性が表面からの距離により異なることは、分子動力学計算の項で述べたとおりである。鉱物表面近傍において拡散係数が非常に小さいことに注意されたい。

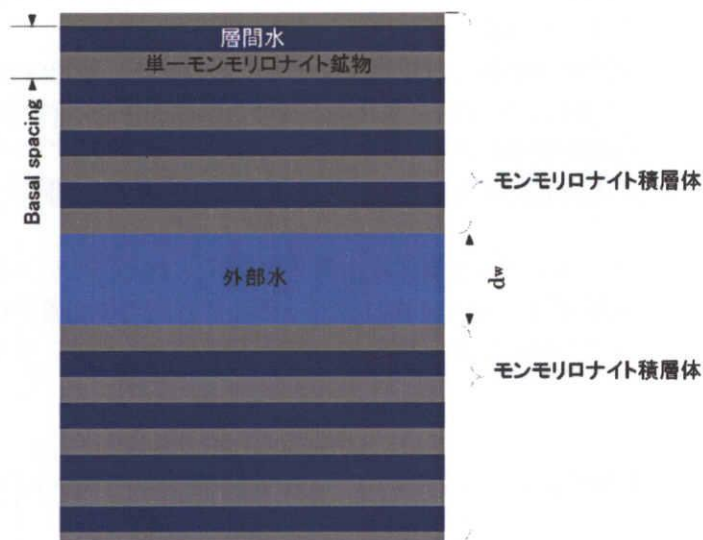


図7.14: ユニットセル (8層)

トリチウム水 HTO($^3\text{H}_2\text{O}$) は、水素の放射性同位体であるトリチウム (tritium:三重水素) と水素・酸素の化合物であり、軽水 H_2O と化学的性質がほとんど等しいので、飽和ベントナイト中では非吸着性物質として振舞う。また、トリチウムが β 崩壊をする(半減期 12.33年)ため、トレーサーとして利用し易く、拡散係数を評価するのに都合がよい。このため、ベントナイト中における非吸着性の拡散場を評価するには最も適切な物質であり、均質化解析によって求めたマクロ拡散係数と拡散実験の結果を直接比較することができる。

表7.5に、ベントナイト(クニピアF)中におけるトリチウム水の均質化解析の解析条件を示す。

表7.5: 解析条件

ベントナイト	クニピアF
充填密度(乾燥)	1.6, 2.0 (Mg/m^3)
間隙率(乾燥密度)	0.41(1.6), 0.26(2.0)
飽和度	100(%)
温度	室温 (25°C)
核種	HTO(トリチウム水)
間隙水	蒸留水

飽和ベントナイト中の水は、通常、マクロ空隙を満たす間隙水(外部水とも呼ばれる)と積層体の層間に入っている層間水とに分類されているが、その物理化学的性質はモンモリロナイト鉱

物表面の荷電状態と層間に分布する陽イオンの影響を強く受けており、間隙水・層間水の区別に依らず粘土表面からの距離や温度に依存して拡散係数の値が変化すると考えてよい。図 7.15 に分子動力学法で計算した粘土表面からの距離と水の拡散係数との関係を示す。

ここで、モンモリロナイト鉱物（層状体）表面近傍のトリチウム水 HTO の拡散係数分布のプロファイルが通常水のそれと等しと仮定する。ただし、自由水中における HTO の拡散係数は実験から求められているので、その値（25°C で $2.44 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$: Klitzsche *et al.*, 1976）を図 7.15 で示した拡散係数の上限値と置き換えて用いる。粘土鉱物内の拡散係数は当然ながら 0 である。

均質化解析のミクロモデルにおけるユニットセルでは、単一モンモリロナイト鉱物層（層状体）、層間水、外部水の幅は均質化拡散係数の計算結果に大きく影響する。層状体の厚さは 1nm 程度である（中野, 1991）。層間水の幅は、分子動力学計算で求めた膨潤曲線から層間水の水分量に応じて求めるが、ここでは、層間の水分子数を $n = 2$ とした。ベントナイトの乾燥密度と積層体を構成するモンモリロナイト鉱物の数を決めると、外部水の間隙幅（外部水平平均間隔と呼ぶ） d_w も決定される。

ベントナイト中のモンモリロナイト積層体は、図 7.10 で示したようにランダムな方向に分布していると考えられる。本解析では、図 7.14 のユニットセルが周期的に配置された擬似 1 次元モデルに単純化し、この擬似 1 次元解析で得られた x_1 -方向拡散係数 D_{11}^H の 1/3 を等方的な拡散係数であるとした ($D^H = D_{11}^H/3$)。

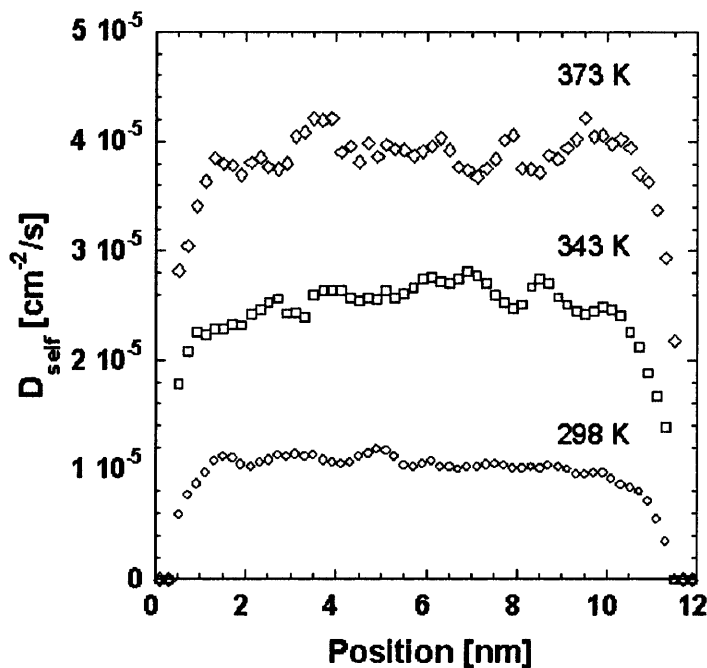


図 7.15: ベントナイトの間隙水の拡散係数

図 7.14 で示したモデルを用い、表 7.5 の条件下で、積層体を構成する層状体の数が 4~10 の 4 ケースについて解析した結果を表 7.6、図 7.16 に示す。拡散係数が一定 ($2.44 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) である条件でも計算したが、この場合はベントナイトの密度が決まれば、層状体の数や外部水平平均間隔の変化に依らず均質化拡散係数は同じ値となった。ミクロレベルの拡散係数が鉱物表面で低下するモデルと一定のモデルでは均質化拡散係数の値は大変異なり、HTO 分子と粘土鉱物との相互作用

用力が実効拡散係数に大きく影響することが判る。

積層体の層間は狭く粘土鉱物との距離が近いので、層間水は粘土鉱物表面の影響を強く受ける。このため、マクロ的に見た拡散係数（均質化拡散係数）は小さくなる。Stokes 流の均質化解析から透水係数を算定すると、均質化拡散係数と同じメカニズムが働いてベントナイトの透水係数は極めて小さい値をとる。両者が複合した結果、モンモリロナイト層状体中ではマクロ的な拡散が著しく制約される。すなわち、拡散質量流束の定義

$$j^{\alpha} = n\rho c_{\alpha}(v^{\alpha} - v) \quad (7.76)$$

から、層間水の流速が外部水の流速に比べて著しく小さい場合 ($v^{\alpha} \ll 1$)、拡散流束は

$$j^{\alpha} \ll 1 \quad (7.77)$$

となる。これを確認するため、層間水の拡散を考慮した場合と層間水では拡散しない場合の2ケースを考え、その解析結果を表 7.6 に示した。両者の実効拡散係数の差はそれほど顕著ではないが、乾燥密度 1.6 よりも 2.0 のほうがその差が概ね大きく、また、層状体数が増すほど大きくなる傾向にある。これは層間水の拡散が外部水平平均間隔に依存することを示している。したがって、外部水平平均間隔が層間水の幅に比べて十分大きく層間水の拡散の影響が小さいときは、HTO の拡散移動のメインパスが外部水であるといえる。

表 7.6: 純粋スメクタイト中の HTO の実効拡散係数の均質化解析の結果

層状体数	ベントナイト乾燥密度 (Mg/m ³)					
	1.6			2.0		
	外部水平均間隔	実効拡散係数 D^H [m ² /s]		外部水平均間隔	実効拡散係数 D^H [m ² /s]	
d_w [nm]	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	d_w [nm]	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	
4	2.48	1.10×10^{-10}	1.11×10^{-10}	4.87	3.57×10^{-11}	4.82×10^{-11}
6	3.54	1.42×10^{-10}	1.52×10^{-10}	6.96	4.94×10^{-11}	6.25×10^{-11}
8	4.61	1.79×10^{-10}	1.90×10^{-10}	9.05	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}
10	5.67	2.07×10^{-10}	2.18×10^{-10}	11.14	7.13×10^{-11}	8.49×10^{-11}
拡散分布なし		3.31×10^{-10}			2.11×10^{-10}	

(2) ベントナイトの多段階均質化解析

表 7.5 と同じ解析条件でクニゲル V1 を想定した多段階均質化解析を行う。ただし、クニゲル V1 は表 7.1 に示したように重量比で約半分のマクロ粒子を含むので、モンモリロナイト積層体とマクロ粒子（石英）のみで構成されていると単純化すると、体積比に換算し 2/3 がモンモリロナイト積層体、1/3 がマクロ粒子となる。図 7.17(a) で示した模式図はメソスケールのユニットセルであり、マクロ粒子と周期的に配置されたモンモリロナイト積層体+外部水により構成されている。マクロ粒子内の拡散係数は 0 である。(b) で示したミクロスケールのユニットセルは、積層体に対しては前述の純粋スメクタイトのケースと同一である。ここでは、ベントナイトの間隙構造が極めて微細な構造に由来しているので、ミクロレベルの積層体中に空隙が集約されるとした。すなわち、メソスケールではマクロ粒子と積層体のみが存在していると仮定した。

(2.a) 層状体数と実効拡散係数

乾燥密度 2.0 のクニゲル V1 を対象に、前述の純粋スメクタイトと同様、層状体数 4~10 の 4 ケースについて多段階均質化解析を行った。その結果を純粋スメクタイトの結果とともに表 7.7、

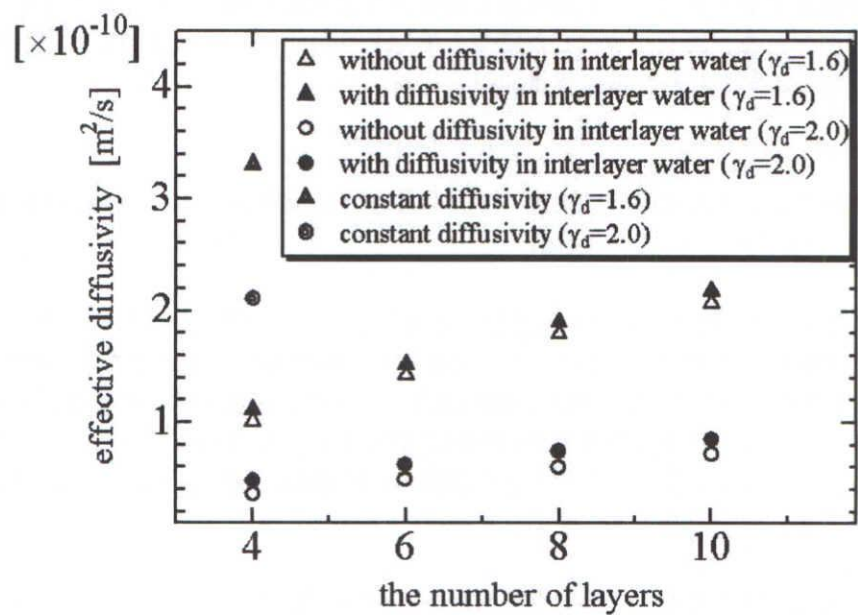


図 7.16: 純粋スメクタイト中の実効拡散係数と層状体数

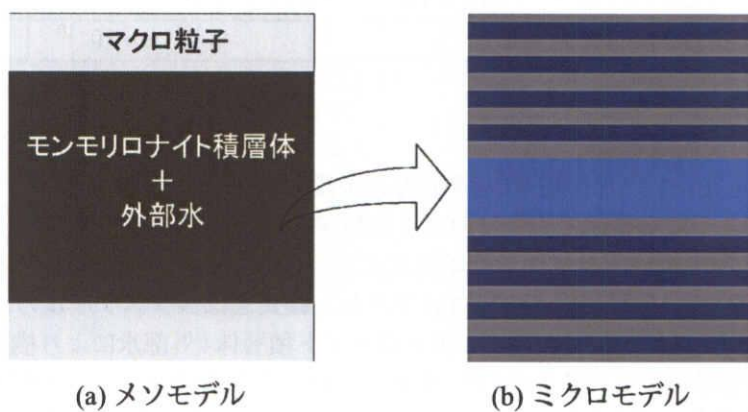


図 7.17: 多段階均質化法におけるメソ・マイクロモデル

図 7.18 に示す。また、自己拡散問題では均質化拡散係数と定常拡散実験における実効拡散係数は等価であるので、定常拡散実験で得られた実効拡散係数を解析結果とともに示した。

クニゲル V1 の実験結果と解析結果を比較すると、均質化拡散係数と定常拡散実験の実効拡散係数がよく一致している。純粋スメクタイトとクニゲル V1 との比較では、同じ乾燥密度 2.0 である純粋スメクタイトよりマクロ粒子等を含んだクニゲル V1 の実効拡散係数が大きいことが判る。拡散実験 (佐藤, 1998-1) では、クニゲル V1 における HTO の見かけ拡散係数がクニピア F よりも数倍大きいとの結果が得られている (乾燥密度 1.6 で約 4 倍)。均質化解析の結果では 1.2~1.3 倍である。この理由としては、純粋スメクタイトのほうが屈曲度が大きくなること、さらに間隙率が小さくなることが考えられる。

モンモリロナイトの層状体数は平均して 8 枚程度であると報告されている (藤井・中野, 1984) が、屈曲度や間隙率を考慮すると、多段階均質化解析による結果からも 8 枚程度であると推定することができる。また、層状体数の増加、すなわち外部水平平均間隔の増加とともに実効拡散係数が増加するのは両者とも一致している。

表 7.7: 飽和ベントナイトおよび純粋スメクタイトにおける HTO の実効拡散係数と層状体数

層状体数	実効拡散係数 D^H [m^2/s]			
	クニピア F		クニゲル V1	
	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮
4	3.57×10^{-11}	4.82×10^{-11}	5.10×10^{-11}	5.81×10^{-11}
6	4.94×10^{-11}	6.25×10^{-11}	6.62×10^{-11}	7.38×10^{-11}
8	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}	9.00×10^{-11}	9.77×10^{-11}
10	7.13×10^{-11}	8.49×10^{-11}	1.06×10^{-10}	1.14×10^{-10}
実験値 (佐藤・澁谷, 1994)			4.2×10^{-11} 5.1×10^{-11}	

(2.b) モンモリロナイトの膨潤による拡散係数への影響

ベントナイトの膨潤は、モンモリロナイト重層体の層間に水が入ることによって見かけ上の体積が増加する現象である。ベントナイトが拘束されている場合、マクロレベルでは膨潤による変形は小さい。しかしながら、ミクロレベルにおいては膨潤に伴い間隙が充填され (図 7.19)、その結果、外部水平平均間隔が小さくなると考えられる。

ここでは、モンモリロナイトの膨潤作用とによりベントナイトの拡散係数にどの程度の影響を及ぼすのかを MD-HA 結合解析によって求める。図 7.20 にユニットセルを示す。乾燥密度は 2.0、層状体数は 8 とした。このユニットセルモデルでは、間隙率一定の条件下ではモンモリロナイトの層間が広がると相対的に外部水平平均間隔が減少する。モンモリロナイトの層間距離は層間に含む水分子の数によって変化する。層間距離と水分子数の関係は MD 解析から得られているため、これを用いた。

表 7.8、図 7.21 に解析結果を示す。膨潤が起きた結果、すべてのモデルケースで外部水平平均間隔が減少し実効拡散係数が減少する傾向が見られる。この結果から、変位拘束したベントナイトでは膨潤性によって拡散を抑制できることがわかる。層間で拡散がないとしたモデルでは層間水分子の増加に伴い実効拡散係数が著しく減少している。逆に層間の拡散があるモデルでは減少率が少なく、特に $n \geq 4$ では両モデルの差が大きい。このことから、外部水だけでなく層間水も拡散移動のパスになっていると考えられる。実際、乾燥密度 2.0 のベントナイトモデルでは外部水の空

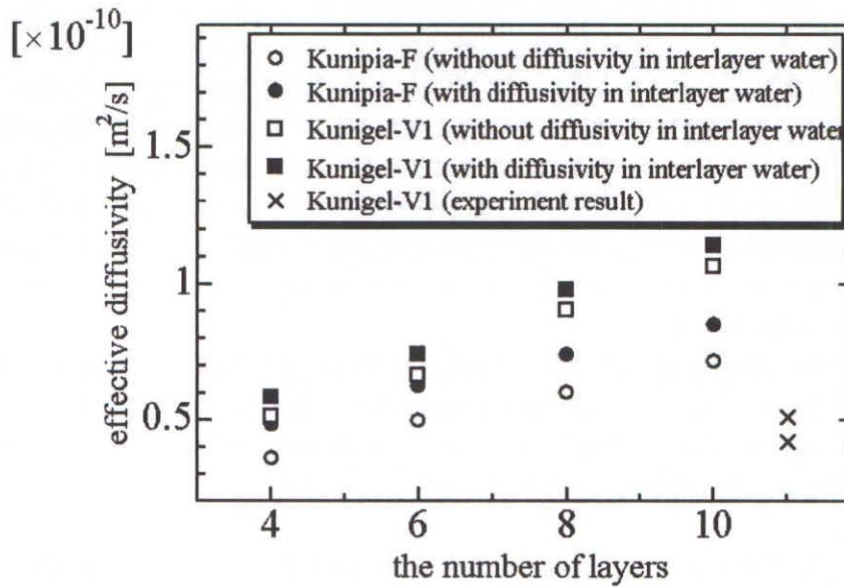


図 7.18: ベントナイト（乾燥密度 2.0）の実効拡散係数と層状体数

隙が非常に小さく、層間水の幅と比べて大差がなかった。これらのことから、ベントナイト中における陽イオンの拡散解析においては、層間水中の拡散は考慮すべきであると言える。

層間に存在する水分子数の違いにより実効拡散係数は図 7.21 のように大きく変わる。均質化法を用いて拡散係数を算出する場合、水分子数を定量的に評価することが重要である。水分子数と層間の幅との関係は MD 解析でも詳しく調べられている。層間の幅を直接測るには X 線回折測定が一般的に用いられる (鈴木他, 2001-1; 鈴木他, 2001-2; Kozaki *et al.*, 1998)。これは、含水飽和したモンモリロナイトの X 線回折パターンピークを観測して結晶間隔を測る方法である。

(2.c) ベントナイトの乾燥密度と拡散係数

ベントナイト中の核種の実効拡散係数はベントナイトの乾燥密度に依存し、表 7.4 で示したように乾燥密度の増加とともに実効拡散係数が小さくなることが知られている。そこで、前述と同じユニットセル (図 7.17) を用いて、ベントナイトの乾燥密度と実効拡散係数の関係を MD-HA 結

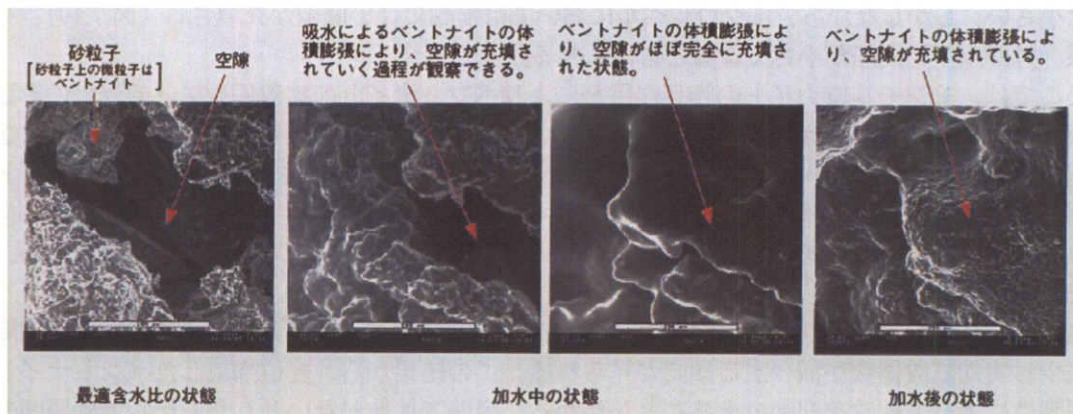


図 7.19: 砂・ベントナイト混合材料中のベントナイトの膨潤挙動 (小峯・緒方, 1998)

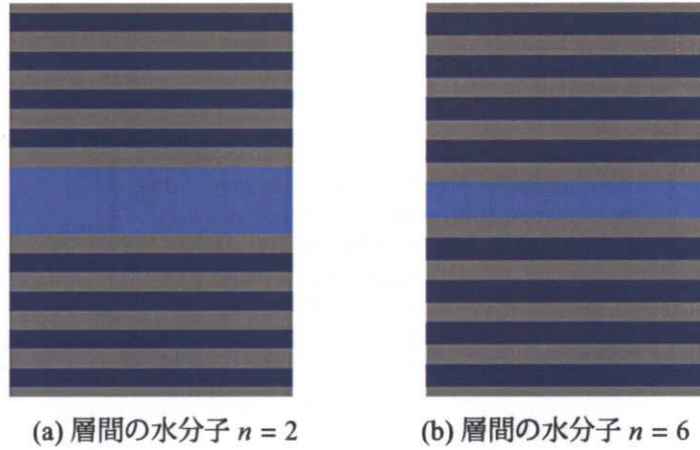


図 7.20: 膨潤を考慮したユニットセルモデル

表 7.8: 膨潤を考慮したベントナイト中の HTO の実効拡散係数

層間の水分子数	実効拡散係数 D^H [m^2/s]			
	クニピア F		クニゲル V1	
	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮	層間水の拡散なし	層間水の拡散を考慮
$n = 2$	6.02×10^{-11}	7.37×10^{-11}	9.00×10^{-11}	9.77×10^{-11}
$n = 3$	2.76×10^{-11}	4.62×10^{-11}	5.61×10^{-11}	6.67×10^{-11}
$n = 4$	1.90×10^{-11}	3.94×10^{-11}	4.25×10^{-11}	5.42×10^{-11}
$n = 5$	1.02×10^{-11}	3.27×10^{-11}	3.49×10^{-10}	4.78×10^{-10}
$n = 6$	1.97×10^{-12}	2.83×10^{-11}	2.12×10^{-10}	3.64×10^{-10}

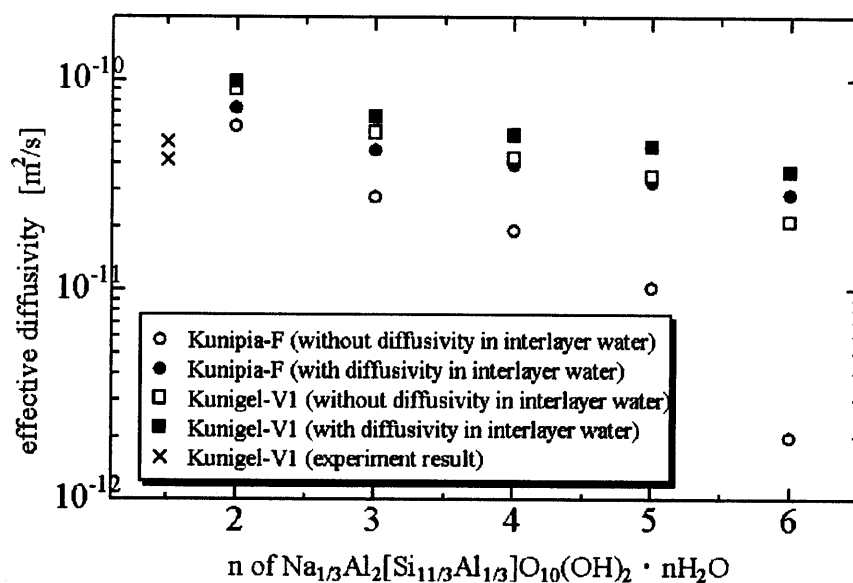


図 7.21: ベントナイト（乾燥密度 2.0, 層状体数 8）の実効拡散係数と層間の水分子数

合解析により調べた。ユニットセルは層状体数 8 のモデルを用い、層間の水分子数は $n = 2$ とした。層間水中の拡散は考慮している。

表 7.9、図 7.22 に解析結果を示す。クニピア F、クニゲル V1 とともに乾燥密度の減少に従って実効拡散係数が増大するという結果が得られた。これは乾燥密度の減少に伴う外部水平平均間隔の減少に起因しており、実験結果でも同じ傾向がみられる。MD-HA 結合解析法を適用すれば、ベントナイトの乾燥密度と拡散係数の関係を明らかにすることが可能であるといえる。

クニピア F とクニゲル V1 の解析結果には顕著な差が見られる。乾燥密度の大きい領域においては、 $D_{クニゲル V1}^H > D_{クニピア F}^H$ となり、これは実験結果とも一致する。しかし、低密度の領域においては両者の関係が逆転し、 $D_{クニゲル V1}^H < D_{クニピア F}^H$ となった。これはメソスケールのユニットセルによる影響によるものと考えられる。多段階均質化法におけるメソモデルは、マクロ粒子と周期的に配置されたモンモリロナイト水和物で構成されている。このとき、拡散移動に支配的な間隔がメソレベルでは存在しないことを仮定している。しかしながら、解析結果と実験結果を総合して判断すると、低密度領域においてはこのような仮定が成り立たず、メソレベルにおいて間隙構造が存在するモデルを導入する必要があると考えられる。

実験結果と解析結果を比較すると、実効拡散係数の乾燥密度の違いによる差は実験結果が大きい。均質化解析において屈曲度を考慮していないことがこの理由の一因として挙げられる。屈曲度を直接計測することは困難であるが、屈曲度には密度依存性があり、密度が高くなるほど間隙構造が複雑になり屈曲度が大きくなると考えられている。したがって、屈曲度を考慮すると解析結果が実験値にさらに近くなるであろう。

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、安定性や経済性からベントナイトにケイ砂を混合した材料を緩衝材として使うことを想定しているが、このように粒径の違うケイ砂混合ベントナイトにも多段階均質化法を適用することが可能である。クニピア F とクニゲル V1 との屈曲度の差は明らかではないが、両者の実効拡散係数の差はオーダー単位で変わるほど大きくはない。このこと

表 7.9: ベントナイトの乾燥密度と実効拡散係数

乾燥密度 ρ_d [Mg/m ³]	実効拡散係数 D^H [m ² /s]		
	クニピア F	クニゲル V1	実験値 (クニゲル V1) (佐藤・澁谷, 1994)
2.0	7.37×10^{-11}	9.77×10^{-11}	$4.2 \times 10^{-11} \sim 5.1 \times 10^{-11}$
1.8	1.20×10^{-10}	1.52×10^{-10}	
1.6	1.90×10^{-10}	2.05×10^{-10}	
1.5	2.30×10^{-10}	2.32×10^{-10}	$1.4 \times 10^{-10} \sim 1.9 \times 10^{-10}$
1.4	2.66×10^{-10}	2.56×10^{-10}	
1.2	3.39×10^{-10}	3.04×10^{-10}	
1.0	4.24×10^{-10}	3.49×10^{-10}	$3.6 \times 10^{-10} \sim 5.6 \times 10^{-10}$

から、地層処分で考えられている乾燥密度 1.6~1.8 の高密度領域では、ケイ砂混合ベントナイトの実効拡散係数も、単体のベントナイトと比較してそれ程大きくはならないことが予測される。

(2.d) 拡散係数の温度依存性

拡散係数は温度依存性があり、その温度変化は一般に次式で表されている (化学便覧, 1984)。

$$D = D' \exp(-Q/RT) \quad (7.78)$$

ここで、 D' は頻度因子、 Q は拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

MD-HA 結合解析によりベントナイト中の実効拡散係数の温度依存性について調べてみる。ミクロレベルにおける間隙水中の拡散係数は、MD 解析で得られたように (図 7.15) 温度に依存して大きく変わる。いま、HTO の拡散係数が図 7.15 と同じプロファイルで分布するものとする。ベントナイトとしてクニゲル V1 を考え、ミクロレベルのユニットセルは層状体数 8、層間の水分子数 2 とし、層間水の拡散は考慮したモデルを用いた。

表 7.10 に解析結果を示す。圧縮ベントナイト中の HTO の拡散係数が温度により大きく変わることがわかる。室温 (25°C) と比較して、70°C では 2.4~3.6 倍、100°C では 3.8~6.2 倍程度、拡散係数が大きくなっている。また、乾燥密度が高いほどその比が大きくなる傾向にある。

実効拡散係数の温度依存性に関しては、定量的な実験データが不足している。MD-HA 結合解析の結果から判断して、拡散係数が数倍大きくなることが予測されることをから、温度の影響に関する研究が今後重要である。

表 7.10: ベントナイトの実効拡散係数の温度依存性

温度	乾燥密度 ρ_d [Mg/m ³]		
	1.6	1.8	2.0
25°C	2.05×10^{-10} [m ² /s]	1.52×10^{-10} [m ² /s]	9.77×10^{-11} [m ² /s]
70°C	4.83×10^{-10} [m ² /s]	4.18×10^{-10} [m ² /s]	3.52×10^{-10} [m ² /s]
100°C	7.82×10^{-10} [m ² /s]	6.99×10^{-10} [m ² /s]	6.10×10^{-10} [m ² /s]

(3) モンモリロナイト積層体の配向を考慮した 2 次元均質化解析：ベントナイトの異方性

高レベル放射性廃棄物の地層処分では、ベントナイトは所定の乾燥密度に圧縮成型される。また、埋設後もキャニスターの自重により圧縮あるいは圧密される。このとき、圧縮方向に対して鉛

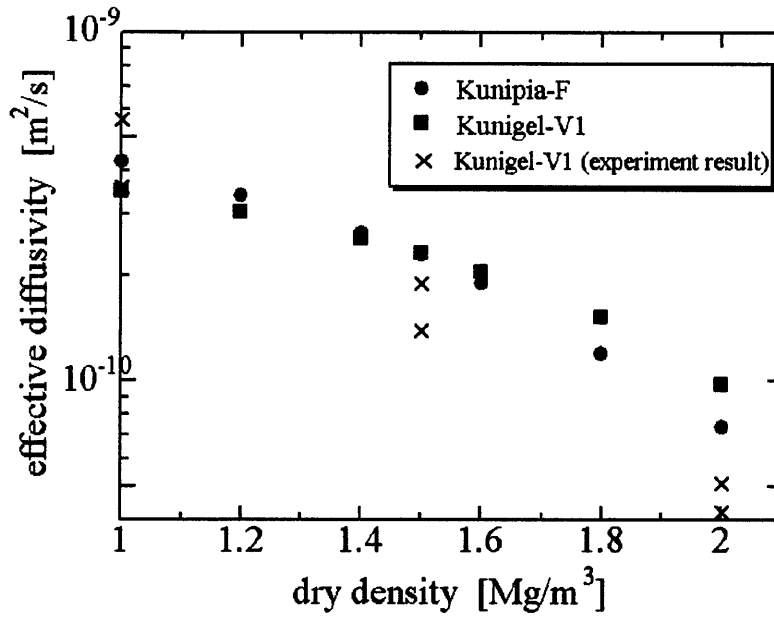


図 7.22: ベントナイト（層状体数 8, 層間の水分子数 2）の乾燥密度と実効拡散係数

直方向にモンモリロナイト層状体の配向構造ができることが確認されている（鈴木他 2001-2）。圧縮によるスメクタイト鉱物の配向が実効拡散係数に依存することは、実験的に Sato (1999) によって報告されている。この場合、配向方向とそれに直交方向の拡散係数が異なる。すなわち、実効拡散係数が異方性を示す。

2次元 MD-HA 結合解析により配向による拡散係数への影響を調べる。この場合、均質化解析により得られた2次元問題の均質化拡散係数行列 D_{2D}^H と、3次元に拡張した均質化拡散係数行列 D_{3D}^H は、それぞれ

$$D_{2D}^H = \begin{pmatrix} D_{11}^H & 0 \\ 0 & D_{22}^H \end{pmatrix} \quad (7.79)$$

$$D_{3D}^H = \begin{pmatrix} D_P^H & 0 & 0 \\ 0 & D_P^H & 0 \\ 0 & 0 & D_N^H \end{pmatrix} \quad (7.80)$$

と表される。モンモリロナイト層状体が z 方向に垂直な面 (xy 面) に配向する場合、3次元拡散係数行列 D_{3D}^H の異方性は、 z 方向のみが異なり、 x 方向と y 方向成分は等しいという“面外異方性”となることに注意されたい。図 7.23(b) のように粘土鉱物が完全に配向されたと仮定すると、3次元拡散係数行列の各要素は、2次元の拡散係数行列の要素と次式のように関係づけられる。

$$D_P^H = \frac{D_{11}^H}{\sqrt{2}}, \quad D_N^H = D_{22}^H \quad (7.81)$$

モンモリロナイト層状体の配向が全くない場合、等方拡散係数は対角要素の平均として、

$$D_{AV}^H = \frac{1}{3} \sqrt{2(D_P^H)^2 + (D_N^H)^2} = \frac{1}{3} \sqrt{(D_{11}^H)^2 + (D_{22}^H)^2} \quad (7.82)$$

と表される。

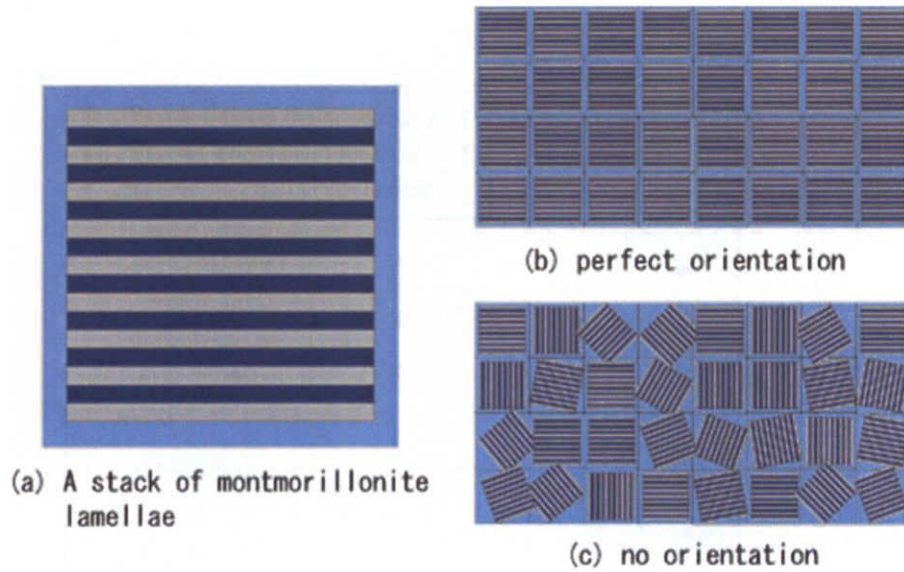


図 7.23: 配向を考慮した 2 次元モデル

図 7.24 に配向を考慮した 2 次元モデルのベントナイトの実効拡散係数と乾燥密度の関係を示す。ここで、 D_p^H , D_N^H , D_{AV}^H は式 (7.81), (7.82) で表した拡散係数で、それぞれ、配向しているケースの配向方向均質化拡散係数および鉛直方向均質化拡散係数、配向していないケース (図 7.23 (c)) の均質化拡散係数である。解析結果から、 $D_p^H > D_N^H$ となり、配向した方向の成分がそれに垂直な方向の成分よりも大きくなる傾向があることがわかる。これは実験結果とも一致する (Sato, 1999)。また、配向を考慮した場合でも密度依存の傾向が確かめられた。

圧縮によってモンモリロナイト鉱物が配向されたとしても、以上のように、ベントナイトの拡散係数を均質化解析によって求めることができた。さらには、モンモリロナイト積層体の方向に確率分布を与えてその影響を考えることも可能である。

(4) 屈曲度を考慮した 2 次元均質化解析：物質移動経路の影響

物質移動の経路となる間隙構造の複雑さの程度は、実効拡散係数に大きく影響することが知られている。このような経路の影響は、均質化法ではユニットセルのモデルを用いて直接計算することができる。

経路の影響を調べるための 2 次元ユニットセルモデルを図 7.25 に示す。外部水平平均間隔が実効拡散係数に大きく影響することは前に述べた。ここでは、すべてのモデルにおいて乾燥密度 2.0 Mg/m^3 、間隙率 0.27 でモンモリロナイト積層体が 6 層モデルのクニゲル V1 であると仮定して、外部水平平均間隔を 3.82 nm に固定した。他の条件は表 7.5 と同様である。なお、粘土鉱物表面の影響を受けて間隙水の拡散係数が分布するケースと粘土表面の影響を受けずに一定であるケースの 2 通り条件で解析を行っている。

表 7.11 に解析結果を示す。ここで示した均質化拡散係数は、3 次元等方構造の拡散係数と比較するため、 $D^H = \sqrt{2/3} D_{11}^H$ とした。ただし、 D_{11}^H は上記モデルで直接計算された 11-方向 (図 7.25 中の横方向) の拡散係数である。また、Type 1~Type 4 の各モデルは等方性であるので $D_{11}^H = D_{22}^H$ となる。経路に屈曲がある Type 2~Type 4 のモデルでは明らかにその影響があり、実効拡散係数は Type 1 に比べて小さい。経路に袋小路がある Type 4 はさらに小さくなっている。直線と屈曲の両経路が混在する Type 3 は Type 2 よりはやや大きい。

多孔質体に対する従来の拡散理論では、拡散経路の複雑さは屈曲度 τ で表され、実効拡散係数

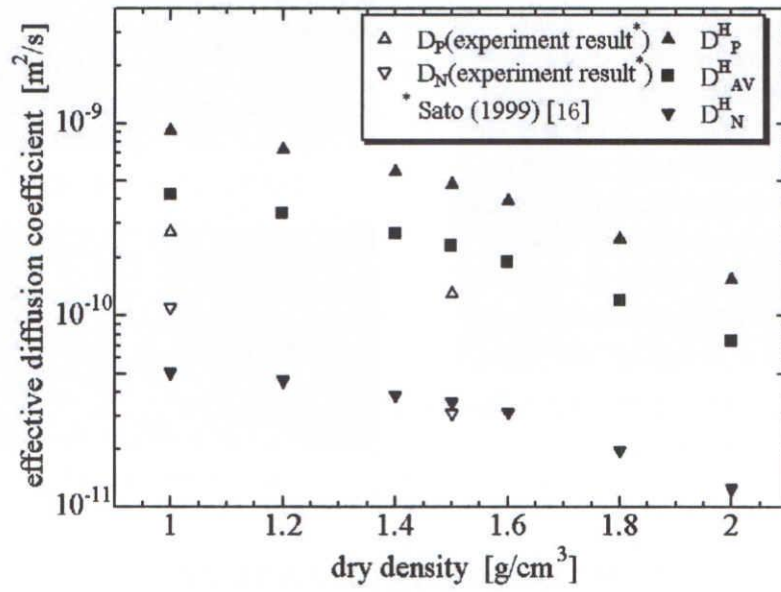


図 7.24: 配向モデルの実効拡散係数と乾燥密度

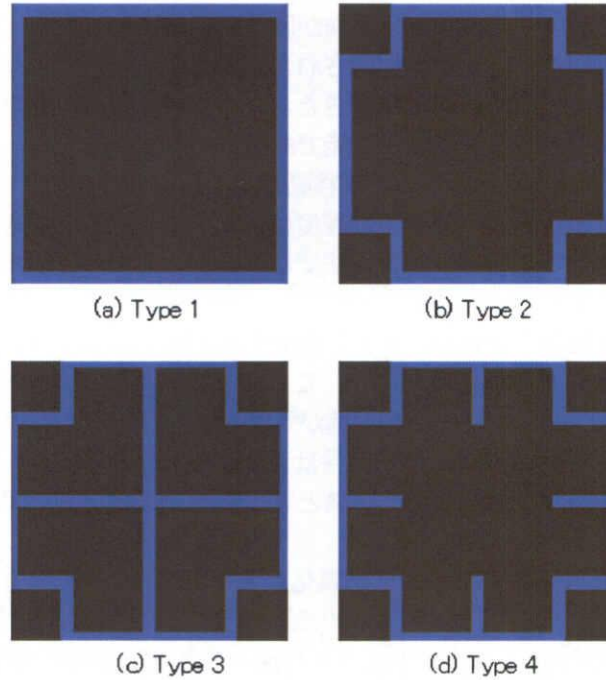


図 7.25: ユニットセルの2次元モデル

D_e との関係が次式で表現されている。

$$D_e = n \frac{\delta}{\tau} D_0 \quad (7.83)$$

ここで、屈曲度 τ は

$$\tau = \left(\frac{l_e}{l} \right)^2 \geq 1 \quad (7.84)$$

と定義されている。一般には、屈曲度 τ は非吸着性物質をトレーサーとした拡散実験によって求められる。また、収斂度 δ は吸着質と吸着剤（この場合はモンモリロナイト）表面との相互作用を表わす係数で、電気二重層理論（北原・渡辺, 1972; Israelachvili, 1996）等により決められるが、HTO のような非吸着性拡散物質では相互作用がないとして $\delta = 1$ と扱われている。しかしながら、MD 計算結果等によると粘土表面近傍では HTO は相互作用の影響を受けており、マイクロ物理論の立場からはこの近似が正しいとはいえない。

MD-HA 結合解析では均質化法のユニットセルモデルにおいて、従来のマクロ理論の収斂度に相当する項を局所的に分布する拡散係数の形で表わし、屈曲度を幾何学的に直接表現することができる。Type 1 は屈曲がなく、式 (7.84) において $l_e = l$ で表される最短経路をもつユニットセルである。したがって、Type 1 の屈曲度を 1 として他のモデルの屈曲度を求めると、表 7.11 となった。この表には粘土表面の影響を受けて拡散係数が分布する場合と拡散係数が一定の場合のそれぞれのケースについて屈曲度を求めているが、粘土鉱物表面の影響を考慮して得られた屈曲度は式 (5.11) における収斂度 δ を含む値であるので、従来型マクロ理論における屈曲度に相当するのは拡散係数が一定である条件での値であると考えられる。

現実の 3 次元状態における経路の複雑さは、ここで仮定した 2 次元モデルよりもはるかに自由度が大きく、より複雑な経路をもつと想像される。このため、実際のベントナイトの屈曲度はさらに大きくなり、均質化法で屈曲度を表現するためには、3 次元解析を考える必要性があらう。

表 7.11: 2 次元均質化解析の結果

ユニットセル	粘土鉱物表面の影響を考慮		粘土鉱物表面の影響を考慮しない	
	実効拡散係数 [m ² /s]	屈曲度	実効拡散係数 [m ² /s]	屈曲度
type1	6.72×10^{-11}	1	2.51×10^{-10}	1
type2	6.15×10^{-11}	1.09	1.93×10^{-10}	1.30
type3	6.24×10^{-11}	1.07	2.09×10^{-10}	1.20
type4	4.98×10^{-11}	1.35	1.55×10^{-10}	1.62

7.5 高 pH 環境下におけるスメクタイト鉱物溶解の均質化解析

放射性廃棄物の地層処分では、ベントナイト緩衝材だけでなく、セメント材料の使用も予定されている。このセメント系材料によって生じる高 pH 水溶液を含んだ地下水によって、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトが溶解、変質して緩衝材として期待されている性能が失われる危険性がある。本節では、このような環境下におけるスメクタイト溶解の長期的な変化を定量的に把握するため、OH⁻ イオンの拡散と溶解のカップリング問題の均質化解析により、スメクタイト溶解量を評価する。

7.5.1 スメクタイト鉱物の溶解機構

スメクタイトは、2価または3価の金属イオンに O^{2-} 、または OH^- が配位してできる八面体シートを珪素イオンに O^{2-} が配位してできる四面体シートで挟み込んだ構造を有しており、その表面は層に平行な基底面と端面によって構成されている。スメクタイトの溶解については、原子間力顕微鏡 (AFM) によるその場観察によって、溶解は端面から優先的に起こり、基底面はほとんど溶解に寄与しないことが明らかにされている。スメクタイト等の層状珪酸塩鉱物は、その粒子表面に水酸基をもっており、四面体シート縁辺部の Si-OH 基はシラノール基、八面体シート縁辺部の Al-OH 基はアルミノール基と呼ばれる (図 7.26)。

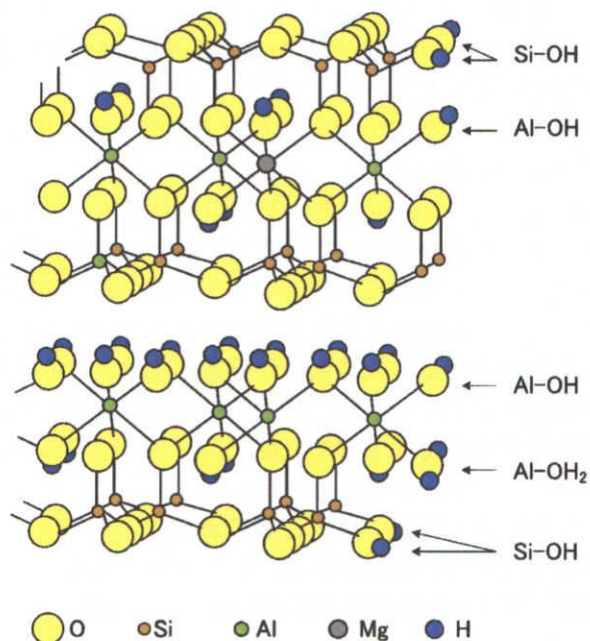


図 7.26: 層状珪酸塩鉱物における表面水酸基

スメクタイトの溶解反応は、これらのシラノール基およびアルミノール基にプロトン (H^+) が吸着し、シラノール基およびアルミノール基が壊されることで起こると考えられている。

7.5.2 溶解速度式

一般的な鉱物の溶解速度式として Lasaga (1995) は次式を提案している。

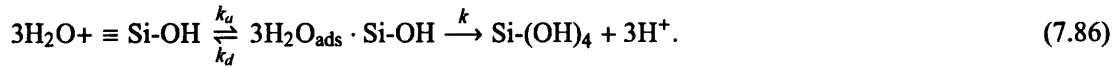
$$w = k_0 \cdot A_r \cdot \exp^{-E_a/RT} \cdot a_{H^+}^{\nu_{H^+}} \cdot \prod_i a_i^{\nu_i} \cdot g(I) \cdot f(\Delta G) \quad (7.85)$$

ここで、 k_0 は定数、 A_r は鉱物の反応面積、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_i 、 a_{H^+} は化学種 i およびプロトンの活量および ν_i 、 ν_{H^+} はそれぞれの反応次数、 $g(I)$ はイオン強度 I の関数、 $f(\Delta G)$ は反応 Gibbs エネルギーの関数 ΔG であることを示す。式 (7.85) において $\exp^{-E_a/RT}$ は温度の影響、 $a_{H^+}^{\nu_{H^+}}$ は pH の影響、 $\prod_i a_i^{\nu_i}$ は触媒作用の影響、 $g(I)$ は反応溶液のイオン強度の影響、 $f(\Delta G_r)$ は平衡からのずれを表している。

Cama *et al.* (2002) は酸性環境下におけるカオリン (kaolinite) の溶解について、温度と pH の影響を考慮した溶解速度式を提案している。溶解速度式は以下の 3 つの仮定に基づいて見積もられている。

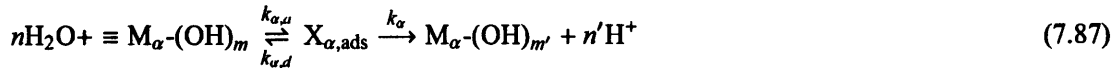
- 1) 溶解速度は 2 つの独立した並列の反応によって制御される (two parallel reaction paths モデル)。
- 2) 各反応は鉱物表面種へのプロトン吸着からなる。
- 3) 表面種へのプロトン吸着は単純な独立したラングミュア吸着等温線によって説明される。スメクタイトについても同様の溶解反応が起こると考えている。

例えば、シラノール基への「水分子」(H⁺+OH⁻)の吸着によって生ずる溶解反応は、形式的に以下のものであると考えられる (多段階の素反応を纏めている) :



ここで、添え字の (·)_{ads} は吸着状態であることを表し、中間体として 3H₂O_{ads} · Si-OH が平衡状態で生じるとしている (4.5.8 項の例 4 を参照)。また、 k_a , k_d はそれぞれ吸着および脱離の反応定数、 k は中間体から溶解した水酸化ケイ素 Si-(OH)₄ の生成反応速度である。これらの反応形式は、アルミノール基の場合も同様である。

いま、水酸基で修飾された端面の金属イオン M_α に対し、これらの溶解反応をまとめて



と書く (ボンドの数 n や m , n' , m' は形式的)。この吸脱着反応の平衡定数 K_α は、中間体の生成反応としては式 (4.298) のように書くことができるが、ここでは 5.3 節で述べた Langmuir の平衡吸着式 (5.31) を引用して

$$[\text{X}_{\alpha,\text{ads}}] = F_\alpha \frac{b_\alpha \cdot a_{\text{H}^+}}{1 + b_\alpha \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (7.88)$$

とする。ここで、 F_α は反応サイト α においてプロトン化した表面種の最大モル値、 $b_\alpha = k_{\alpha,a}/k_{\alpha,d}$ は吸着係数、 a_{H^+} は溶液中のプロトンの活量である。この b_α は式 (5.33) で述べたように、標準反応エンタルピー $-\Delta H_\alpha^\ominus$ を用いて

$$b_\alpha = B_\alpha e^{-\Delta H_\alpha^\ominus/RT} \quad (7.89)$$

と書くことができる (B_α は係数)。

中間体 $\text{X}_{\alpha,\text{ads}}$ から $\text{M}_\alpha\text{-(OH)}_{m'}$ を生成する反応の速度、すなわち、スメクタイトの溶解速度を w_α とすると

$$w_\alpha = \rho_r k_\alpha [\text{X}_{\alpha,\text{ads}}] \quad (7.90)$$

である (式 (4.299) 参照)。ここで、 ρ_r は反応サイトの表面種密度である。この反応定数 k_α に Arrhenius 式 (4.300)

$$k_\alpha = A_\alpha e^{-E_{\alpha,a}/RT} \quad (7.91)$$

を適用する。 A_α は頻度因子、 $E_{\alpha,a}$ は活性化エネルギーである。

式 (7.88), (7.91) を式 (7.90) に代入すると、化学種 α の溶解速度が

$$w_\alpha = \rho_r A_\alpha e^{-E_{\alpha,a}/RT} F_\alpha \frac{B_\alpha e^{-\Delta H_\alpha^\ominus/RT} \cdot a_{\text{H}^+}}{1 + B_\alpha e^{-\Delta H_\alpha^\ominus/RT} \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (7.92)$$

と求められる。これを全ての化学種に対して加え合わせて、スメクタイトの溶解反応速度式を

$$w = \rho_r \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-E_{\alpha,a}/RT} F_{\alpha} \frac{B_{\alpha} e^{-\Delta H_{\alpha}^{\ominus}/RT} \cdot a_{\text{OH}^{-}}}{1 + B_{\alpha} e^{-\Delta H_{\alpha}^{\ominus}/RT} \cdot a_{\text{OH}^{-}}} \quad (7.93)$$

と書くことができる。ただし、ここでは水のイオン積を通してプロトンの活量 $a_{\text{H}^{+}}$ を水酸基の活量 $a_{\text{OH}^{-}}$ に書き換えている（係数 A_{α} , B_{α} , F_{α} はプロトンに対する値とは異なるが、同じ表現にしている）。

図 7.27 に透過拡散試験によって求めたモンモリロナイトの溶解速度を示す。表 7.12 はこの実験結果に対して最小二乗近似を施して得られた値を示す。。ただし、 $\alpha = 1$ はシラノール基、 $\alpha = 2$ はアルミノール基に対応している。

表 7.12: 式 (7.93) 中の定数; Sato *et al.* (2004)

	$\rho_r \cdot A_{\alpha} \cdot F_{\alpha}$ [mol/m ² ·s]	$E_{\alpha,a}$ [KJ/mol]	B_{α}	$-\Delta H_{\alpha}^{\ominus}$ [KJ/mol]
シラノール基 ($\alpha=1$)	4.74×10^{-6}	39.57	177.0	20.37
アルミノール基 ($\alpha=2$)	1.70	69.67	0.0297	23.53

7.5.3 スメクタイト溶解量の均質化解析

ここでは高 pH 環境下におけるスメクタイトの溶解量を溶解速度式および均質化解析により決定する。すなわち、ベントナイト中を拡散支配によって移行する水酸基 (OH^{-}) の時間的変化を均質化解析によって求め、それによって得られる水酸基の活量 ($a_{\text{OH}^{-}}$) と溶解速度式 (7.93) からもとめられる溶解量を時間ステップごとに足し合わせる。これにより、スメクタイト溶解量の時間的変化を知ることができる (図 7.28 参照)。なお、スメクタイトの溶解量は式 (7.93) から得られる溶解速度にスメクタイトの反応表面積 (A_r) をかけることによって求められる。拡散問題の均質化解析は、これまでと同じ手法であるので、ここでは触れない。

(1) 解析条件

供試体として図 7.29 のような一次元の形状を考え、数値解析を実施した (解析は二次元)。解析条件および解析で用いた水酸基の拡散係数を表 7.13, 7.14 に示す。供試体モデル (図 7.29) では、左端面においてセメント系材料と接触しているとし、その接触面から水酸基 (OH^{-}) が緩衝材間隙水中に浸出するとした。また、セメント空隙に含まれる水の pH は 12.5~13.0 を示すため、境界条件として左端面での水酸基のイオン濃度を 1.0×10^{-1} [mol/l] (pH=13) に固定した。

表 7.13: 解析条件

試料	ベントナイト (スメクタイト含有率 100 %)
乾燥密度 [Mg/m ²]	1.2, 1.6, 2.0
間隙率 (乾燥密度)	0.556(1.2), 0.407(1.6), 0.259(2.0)
飽和度 [%]	100
温度 [°C]	20, 70
反応表面積 (乾燥密度)[m ² /mm ³]	6.47×10^{-3} (1.2), 8.63×10^{-3} (1.6), 1.08×10^{-2} (2.0)

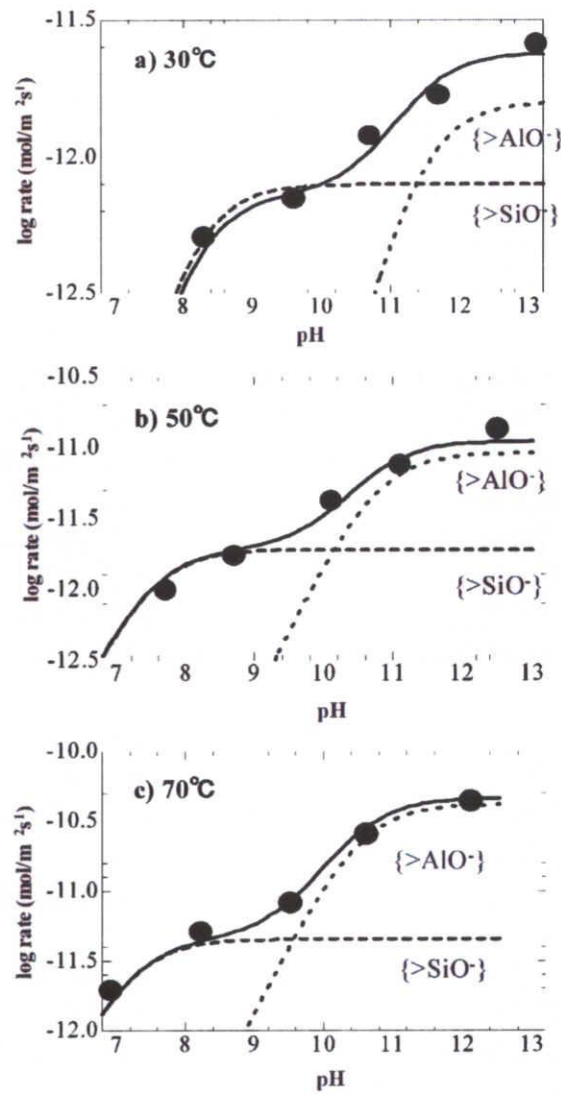


図 7.27: 透過拡散試験によって求めたモンモリロナイトの溶解速度 (Sato *et al.*, 2004)

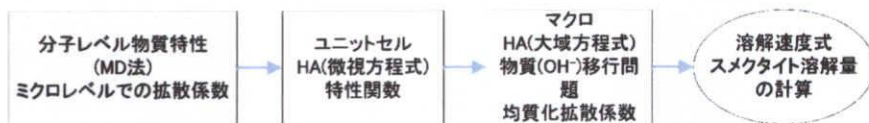


図 7.28: 解析のフロー図

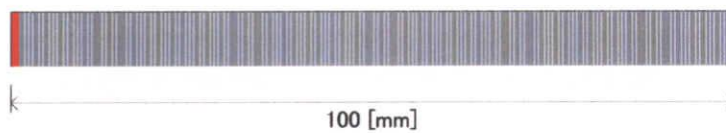


図 7.29: 解析モデル

表 7.14: 水酸基の拡散係数

	T=20[°C]	T=70[°C]
層間水 (水分子 2 層)	4.79×10^{-6} [cm ² /s]	2.28×10^{-5} [cm ² /s]
層間水 (水分子 3 層)	6.78×10^{-6} [cm ² /s]	3.04×10^{-5} [cm ² /s]
外部水	2.14×10^{-5} [cm ² /s]	5.83×10^{-5} [cm ² /s]

解析条件において、反応表面積はスメクタイト溶解量を正確に算定するための重要な変数である。スメクタイトの層間内表面積を含めた総表面積は EGME 法 (EGME: Ethylene Glycol Methyl Ether) による比表面積測定から 700 [m²/g] であるとした (小崎, 2003)。また前述のように、スメクタイト溶解のほとんどはスメクタイト層の端面で起きているため、反応表面積としてはスメクタイト層の端面表面積を考える必要がある。原子間力顕微鏡 (AFM) によるスメクタイト溶解のその場 (in situ) 観察から (Sato *et al.*, 2004)、スメクタイト層 1 枚あたりの表面積は端面表面積 (edge surface) が 987 [nm²]、総表面積 (total surface) が 128,164 [nm²] と報告されている。本解析では、スメクタイト層 1 枚での端面表面積と総表面積の比から、単位重量当たりの端面表面積を求め、これをそれぞれの乾燥密度について単位体積当たりの端面表面積に換算したものを反応表面積として用いている。

表 7.14 に示した拡散係数は、分子動力学法 (Molecular Dynamics method: MD 法) による数値解析によって求められるマイクロレベルでの拡散係数である (Kawamura & Ichikawa, 2001)。本解析では、MD 法によって求められたマイクロレベルでの拡散係数を用いて、多孔質体の実効拡散係数に相当する均質化拡散係数が定められる。また、外部水の拡散係数は、外部水が粘土表面の影響をほとんど受けないと考え、実験によって求められた水酸基の自己拡散係数をマイクロレベルにおける外部水の拡散係数として用いている。

均質化法では図 7.29 で考える材料全体の構造が微視的周期構造を有すると仮定し、マイクロ・マクロの挙動を統一的に表現する。これにより、材料が有するマイクロ特性 (ユニットセルの特性) をマクロ挙動に反映させることができる。図 7.30 に本解析で用いたスメクタイトの積層構造と粒子間の外部間隙 (飽和ベントナイトでは外部水) を考慮したユニットセルモデルを示す。

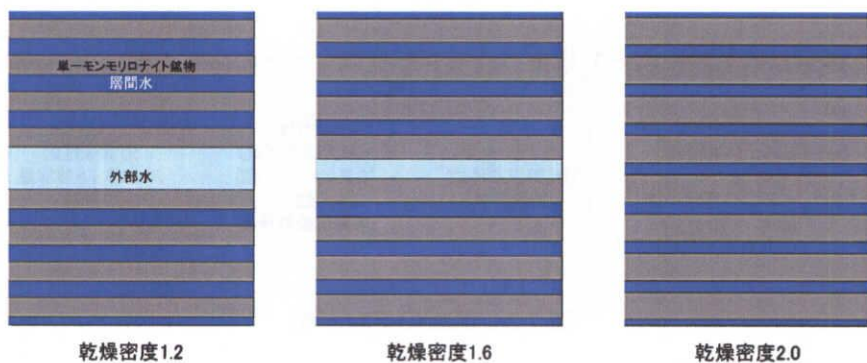


図 7.30: ユニットセルモデル (8 層積層体モデル)

スメクタイト積層体を構成する単一スメクタイト鉱物 1 層の厚さは、その分子構造から 0.988 [nm] である。また、層間水の間隔は X 線回析によるスメクタイトの底面間隔の測定から、乾燥密度 1.0~1.3 [Mg/m³] では 0.89 [nm] (水分子 3 層分の幅)、乾燥密度 1.6 [Mg/m³] 以上では 0.57 [nm] (水

分子2層分)、乾燥密度 1.4~1.5 [Mg/m³] では3水分子と2水分子の共存が報告されている(小崎, 2003)。図 7.30 で示したユニットセルモデルはそれぞれの乾燥密度について、スメクタイト鉱物1層の厚さ、層間水の厚さ、間隙率から、つぎの式から外部水の平均間隔を求めることによって作成した:

$$L = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} (d_c \times n) - [d_w \times (n - 1)] \quad (7.94)$$

ここで、 L は外部水の平均間隔、 ε は間隙率、 n は積層体数、 d_c はスメクタイト鉱物1層の厚さ、 d_w は層間水の厚さである。また、乾燥密度 2.0 [Mg/m³] のユニットセルモデルでは、層間水幅は水分子2層 (0.57 [nm]) として式 (7.94) から外部水の平均間隔を算定すると L の値が負になる。しかし、現実として乾燥密度 2.0 の供試体は存在するので、層間水幅は水分子2層分よりもやや小さくなっていると考え、外部水を考えずに間隙率から各層間水の幅を均等に縮ませることでユニットセルモデルを作成した(層間水幅を 0.34 [nm] とした)。

(2) 解析結果と考察

均質化解析により得られた水酸基の濃度の変化を図 7.31~図 7.34 に、スメクタイトの溶解速度を図 7.35~図 7.38 に、スメクタイト溶解量を図 7.39~図 7.42 に示す。ここで L はセメント材料との境界からの距離である。また、スメクタイト溶解量はモンモリロナイトの一般的な分子式 $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ から、分子量を 367.02 [g/mol] として [g] に換算して表している。

図 7.31~図 7.34 はセメント境界からの距離と水酸基の拡散による pH の変化であるが、乾燥密度による水酸基濃度の差が見られ、乾燥密度の減少にともない水酸基の拡散が進んでいることが分かる。図 7.34 ($t = 1$ [year], $T = 70$ [°C]) では乾燥密度 1.2 の pH が全ての点で 12 以上となっている。また、図 7.31 と図 7.33 および図 7.32 と図 7.34 の比較より、水酸基濃度の変化における温度の影響が大きいことが分かる。図 7.31~図 7.34 で示される曲線の傾きは、各点における濃度勾配を表しているが、時間の経過にともない曲線は緩やかな挙動を示すようになる。このことから、水酸基の拡散は時間初期において急速に進み、時間が経過するにしたがい各点の濃度勾配が小さくなり、水酸基の拡散も緩やかになっていくことが分かる。

図 7.35~図 7.38 はセメント境界からの距離と各点における溶解速度 (Rate) であるが、溶解速度についても水酸基濃度の変化と同様に乾燥密度の減少にともない、溶解速度は増加している。温度による影響は水酸基濃度の変化に比べ、より顕著に現れている。各乾燥密度において、温度による溶解速度の差が 40 倍程度にもなり、温度 70 [°C] における溶解速度は温度 20 [°C] における溶解速度に比べ非常に大きい。

図 7.39~図 7.42 はセメント境界からの距離と各点でのスメクタイトの溶解量である。図 7.31~図 7.34 おける pH の変化では乾燥密度の増加に伴い、各点での pH は低い値を示していたが、セメント境界に近い点でのスメクタイト溶解量は乾燥密度の増加にともない大きくなっている。これは、乾燥密度が大きいほど溶解反応に寄与する反応表面積が大きくなるためだと考えられる。境界条件として、セメント境界の pH は 13 に固定しているため、境界に近い点においては乾燥密度の増加による水酸基の拡散抑制の影響よりも反応表面積の影響が勝っていると考えられる。逆に境界からの距離が離れるほど、乾燥密度の増加の影響により、スメクタイト溶解量が小さくなっている。また、乾燥密度の増加にともない、曲線の形状は境界に向かって鋭く立った形状になっている。これらのことから乾燥密度の増加にともない、スメクタイトの溶解が遅延されているのが分かる。図 7.39 と図 7.41 および図 7.40 と図 7.42 の比較から、温度による溶解量の差が約 4 桁あり、温度によるスメクタイト溶解量への影響が極めて大きいことが分かる。これは温度による影響が水酸基の拡散移行だけでなく、スメクタイトの溶解速度にも大きく影響しているためだと考えられる。

図 7.43~図 7.46 は各条件下におけるスメクタイト溶解量の分布図を示したものである。これらの

図からも、乾燥密度の増加によるスメクタイト溶解への遅延効果が確認できる。また、図 7.47($\rho=1.6$, $t=100$ [days]) および図 7.48($\rho=1.6$, $t=1$ [year]) ではスメクタイト溶解量に対する温度の影響を視覚的に確認するため、 $T=20$ [°C] および $T=70$ [°C] における溶解量を比較している。図 7.47、図 7.48 からスメクタイト溶解量に対する温度の影響が非常に大きいことが確認できる。

スメクタイト中の拡散現象と溶解速度式を組み合わせた均質化解析により、スメクタイト溶解における乾燥密度の影響に比べおおよび温度による影響を明らかにすることができた。また、スメクタイトの微視的構造およびマイクロレベルでの特性がスメクタイトの溶解現象においても大きな影響を与えることが確認された。

本研究では水酸基の拡散現象とそれによるスメクタイトの溶解現象に焦点を当てるため、溶液中における化学反応等は基本的に考慮していない。しかし、溶解したスメクタイト成分はセメント系材料の成分との反応により、2次鉱物を生成する可能性が指摘されており、このような2次鉱物の生成による空隙率や膨潤性、反応表面積の変化などがスメクタイトの溶解に影響を与える可能性がある。今後の課題として、このような化学反応による影響も考慮することが必要であると考える。

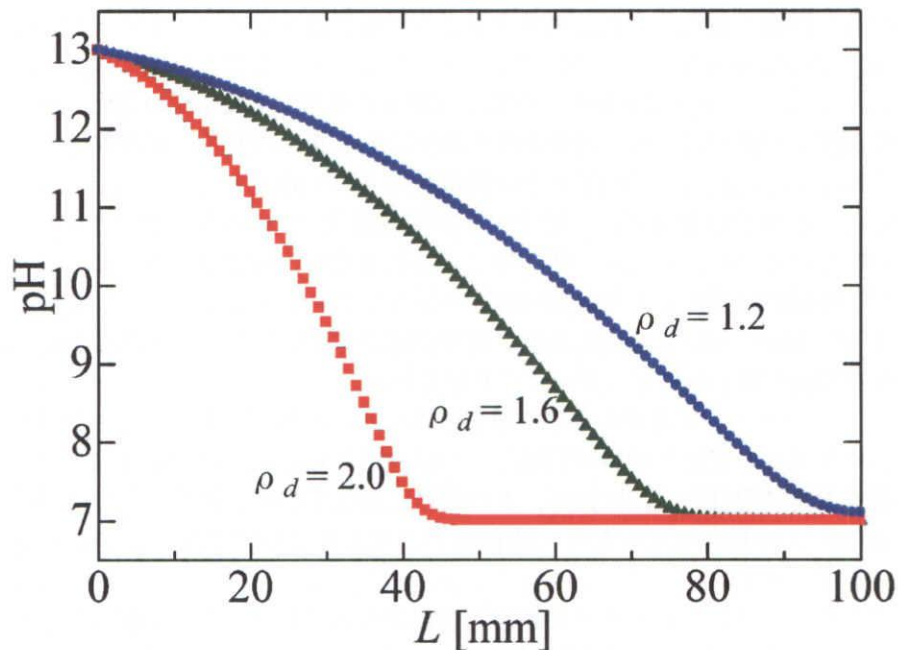


図 7.31: 水酸基濃度の変化 ($t=100$ days, $T=20$ °C)

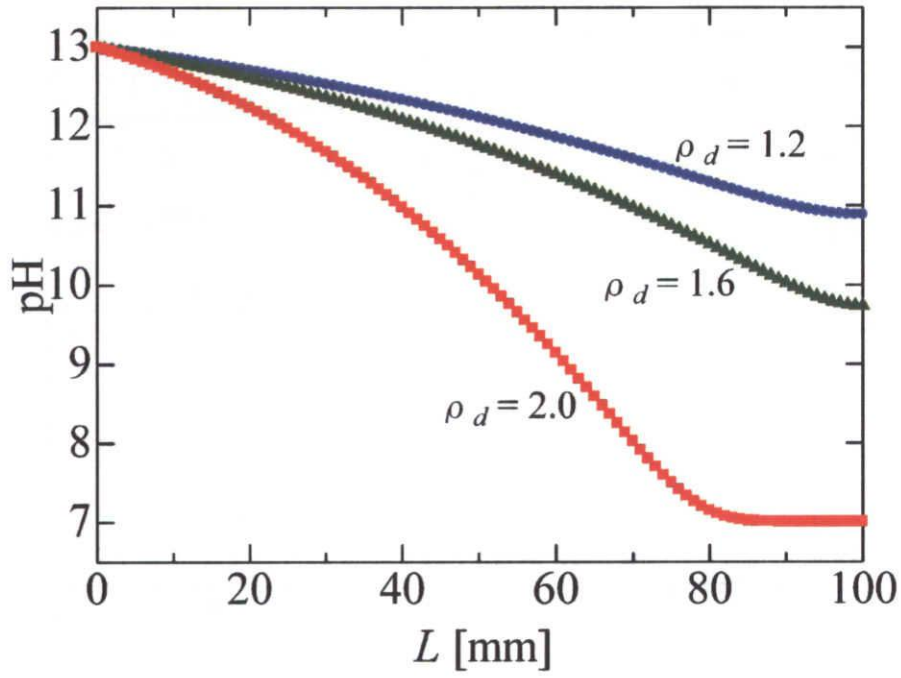


図 7.32: 水酸基濃度の変化 ($t = 1 \text{ year}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

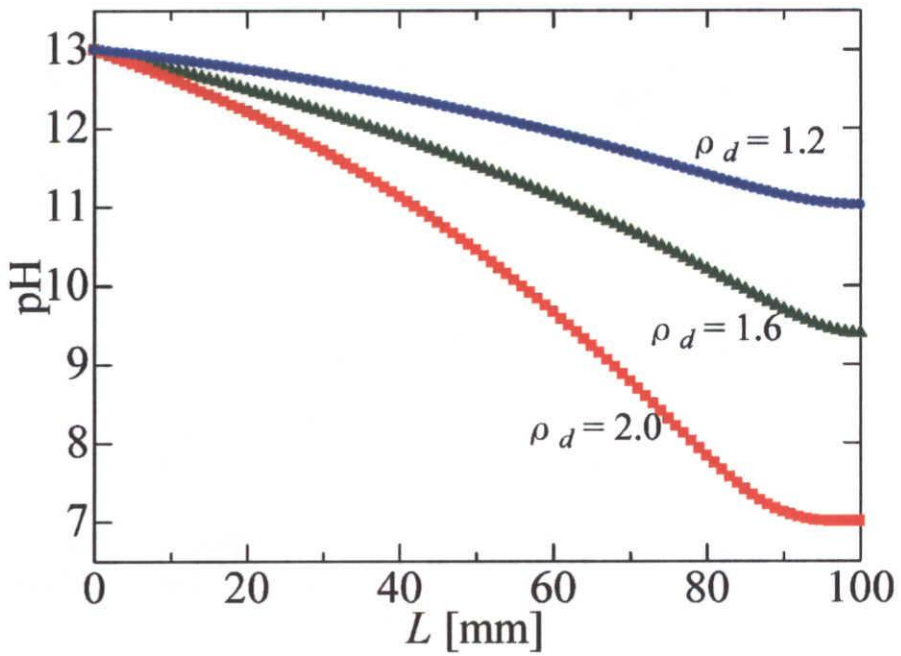


図 7.33: 水酸基濃度の変化 ($t = 100 \text{ days}$, $T = 70^\circ\text{C}$)

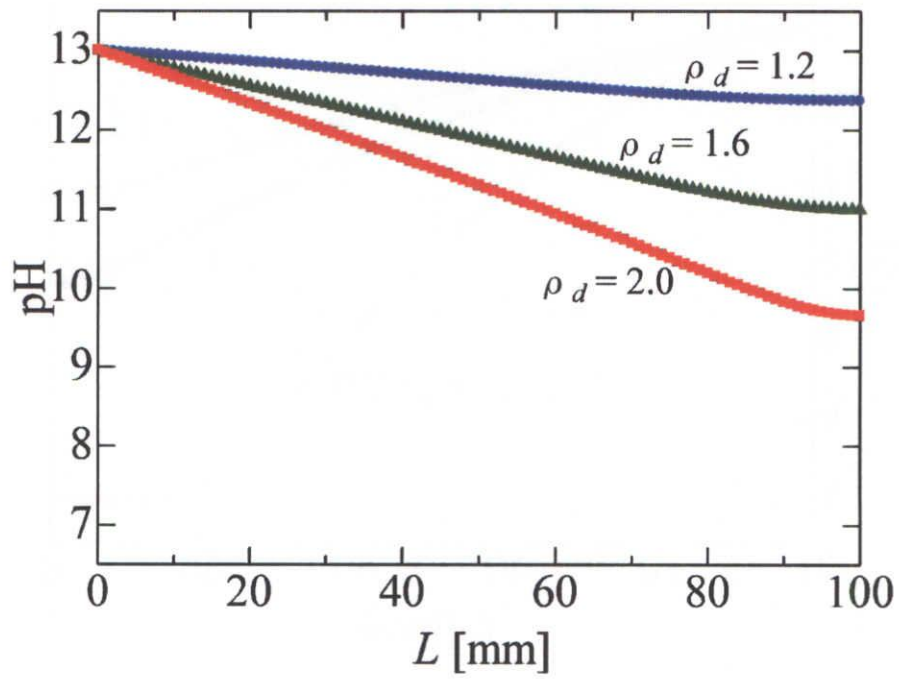


図 7.34: 水酸基濃度の変化 ($t = 1$ year, $T = 70^\circ\text{C}$)

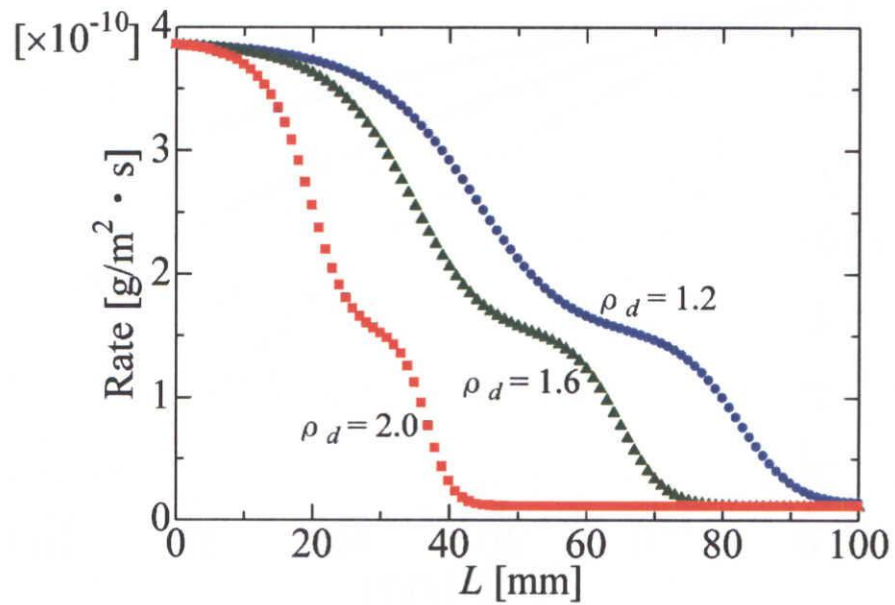


図 7.35: スメクタイト溶解速度 ($t = 100$ days, $T = 20^\circ\text{C}$)

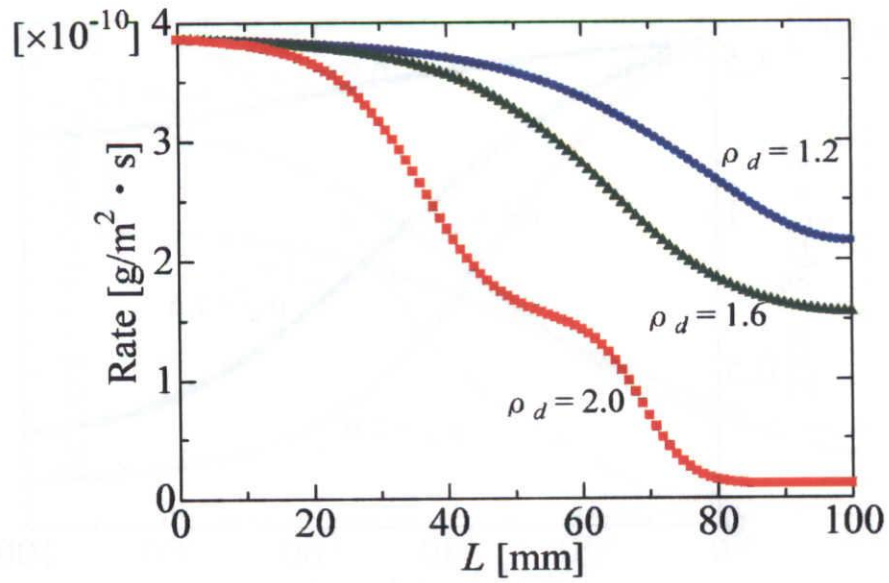


図 7.36: スメクタイト溶解速度 ($t = 1$ year, $T = 20^\circ\text{C}$)

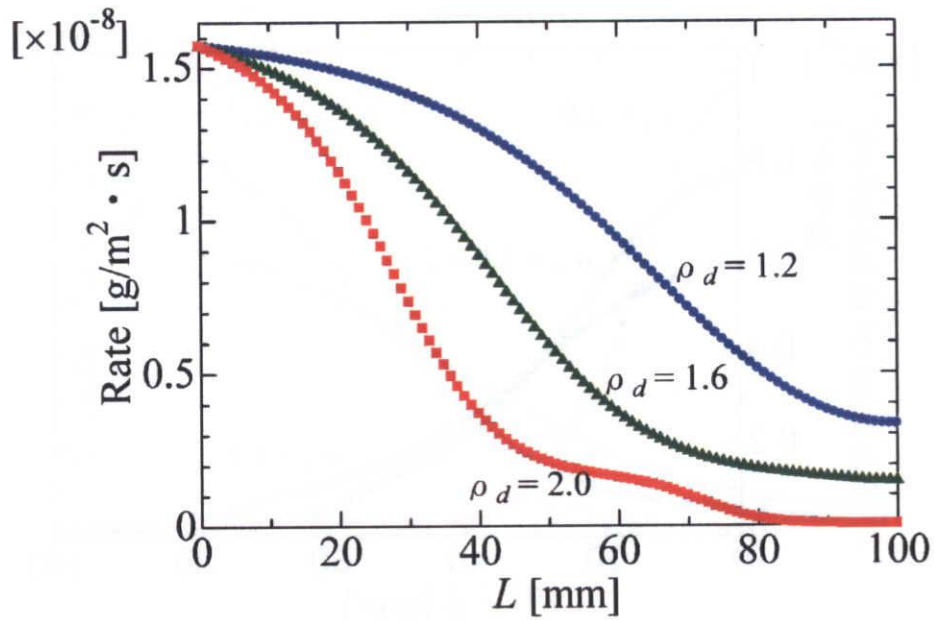


図 7.37: スメクタイト溶解速度 ($t = 100$ days, $T = 70^\circ\text{C}$)

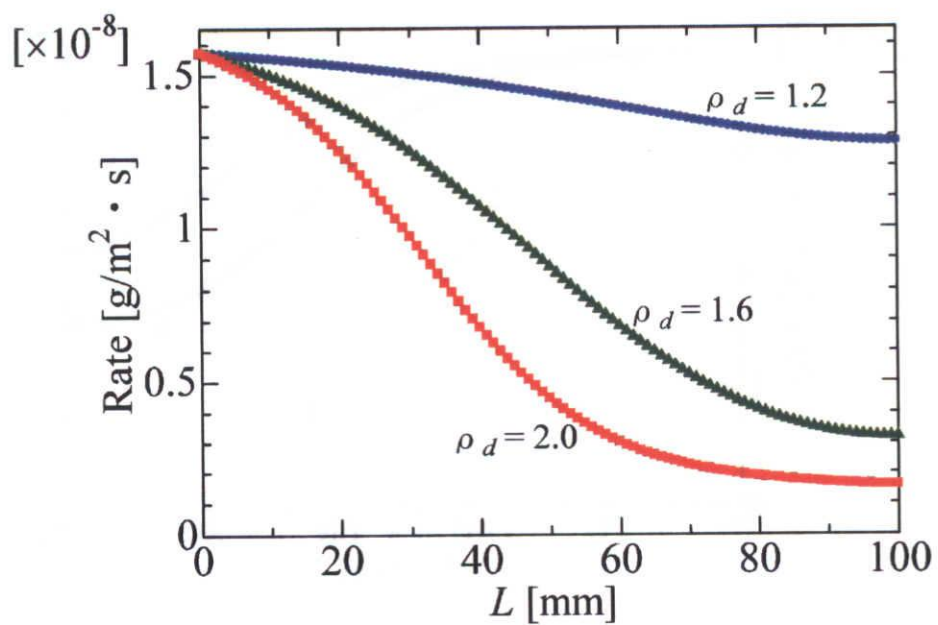


図 7.38: スメクタイト溶解速度 ($t = 1$ year, $T = 70^\circ\text{C}$)

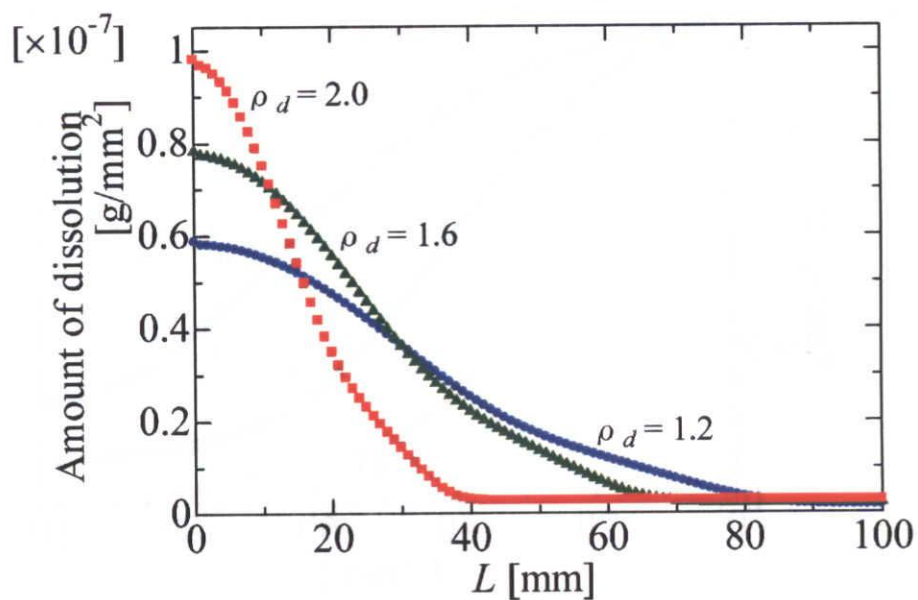


図 7.39: スメクタイト溶解量 ($t = 100$ days, $T = 20^\circ\text{C}$)

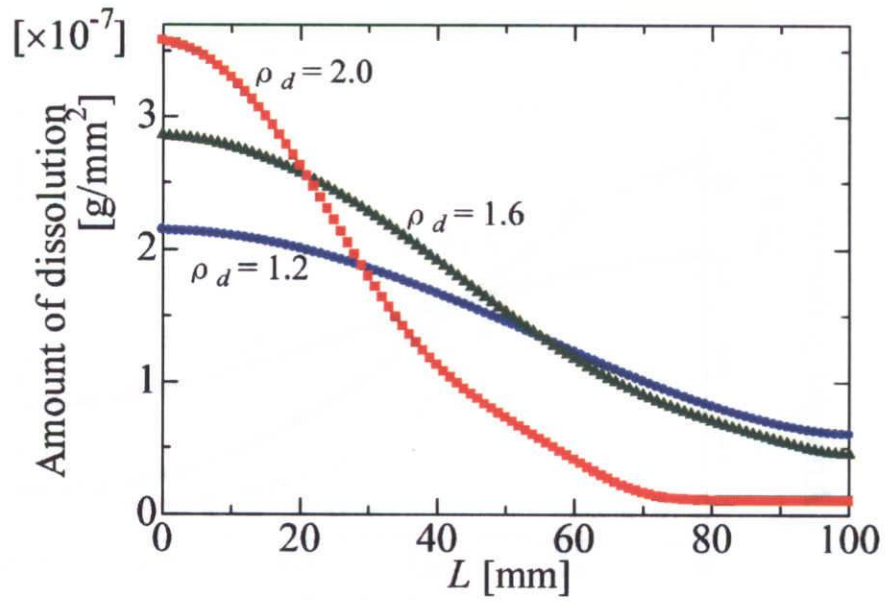


図 7.40: スメクタイト溶解量 ($t=1$ year, $T=20^\circ\text{C}$)

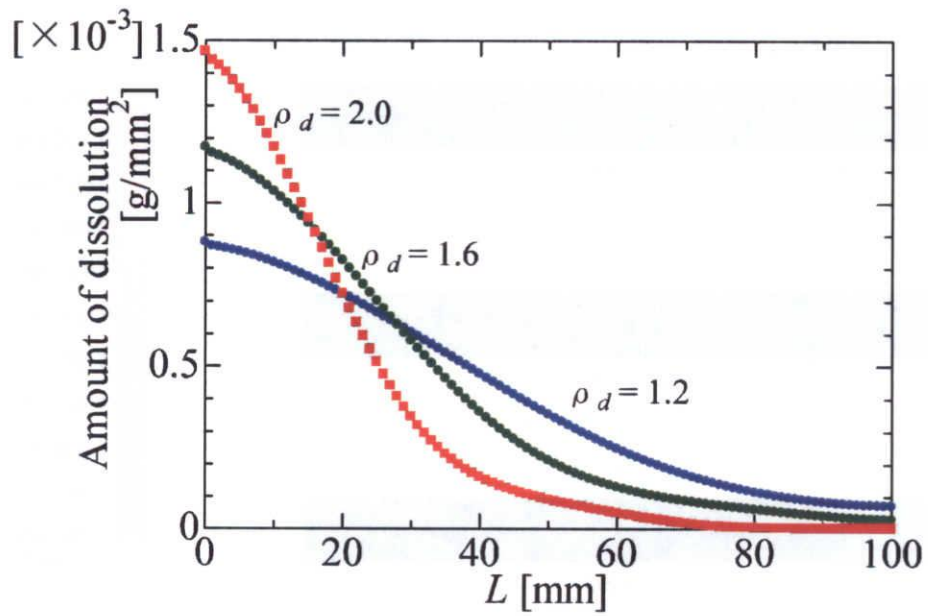


図 7.41: スメクタイト溶解量 ($t=100$ days, $T=70^\circ\text{C}$)

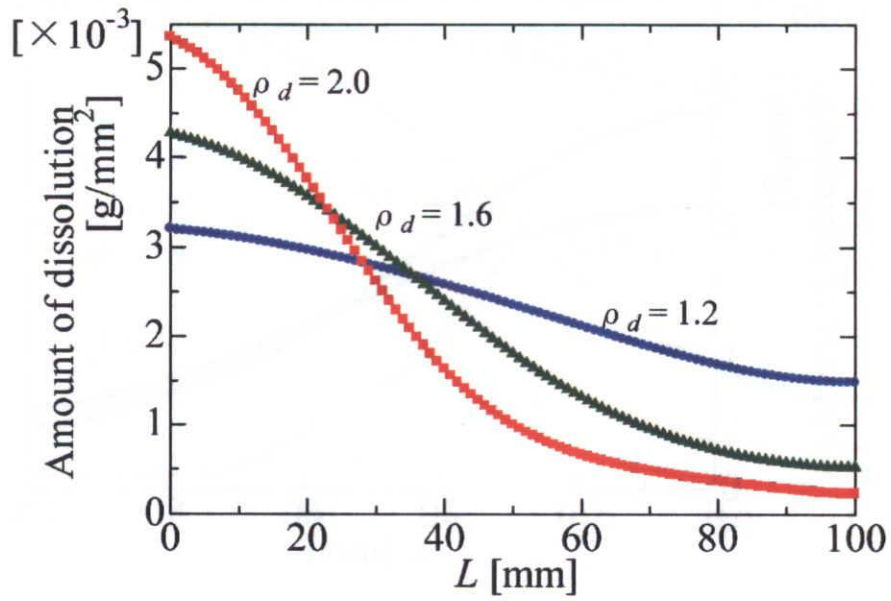


図 7.42: スメクタイト溶解量 ($t=1$ year, $T = 70^\circ\text{C}$)

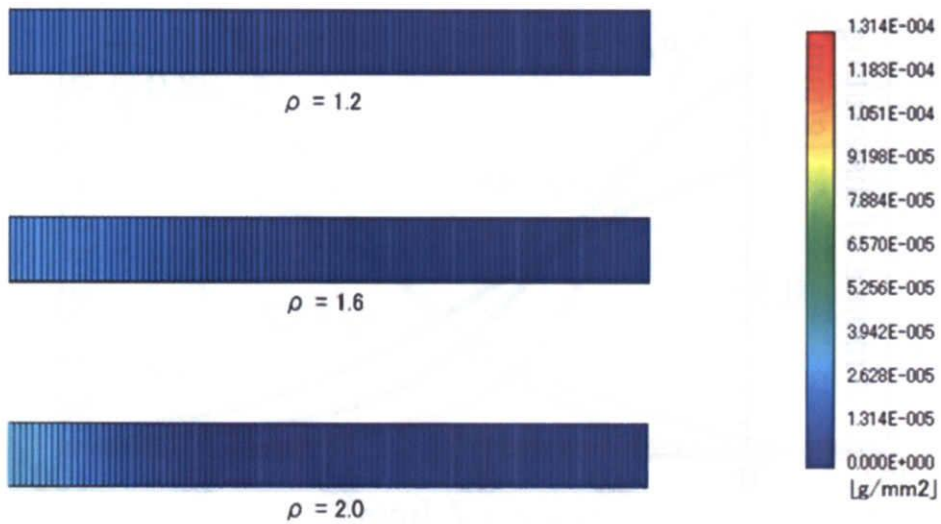


図 7.43: スメクタイト溶解量 ($t=100$ days, $T = 20^\circ\text{C}$)

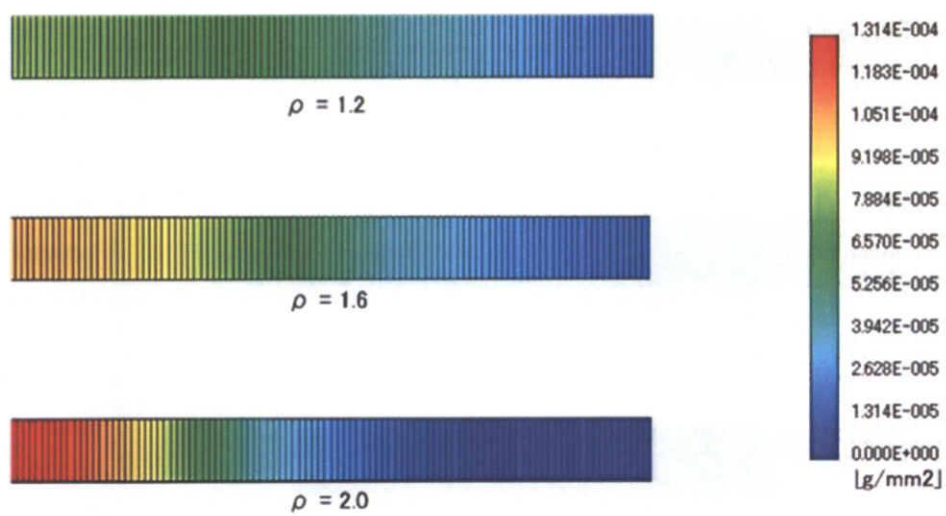


図 7.44: スメクタイト溶解量 ($t = 1$ year, $T = 20^\circ\text{C}$)

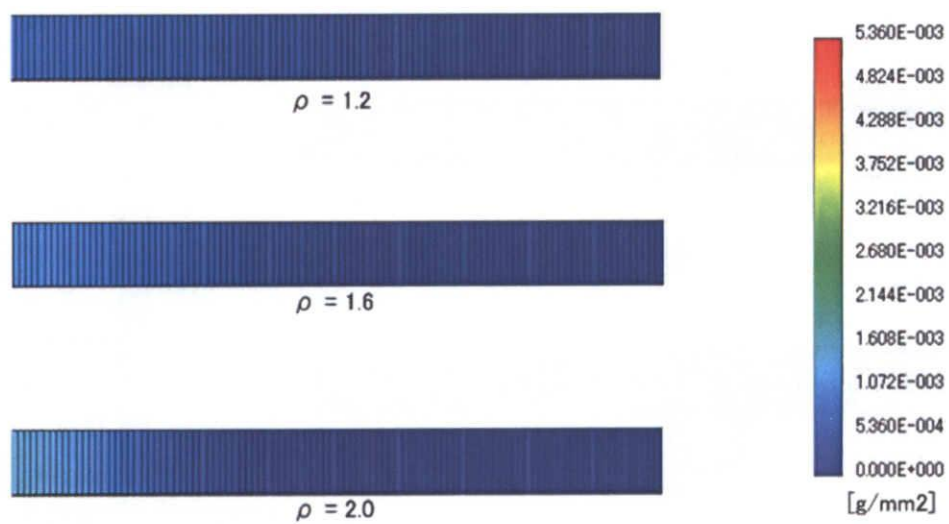


図 7.45: スメクタイト溶解量 ($t = 100$ days, $T = 70^\circ\text{C}$)

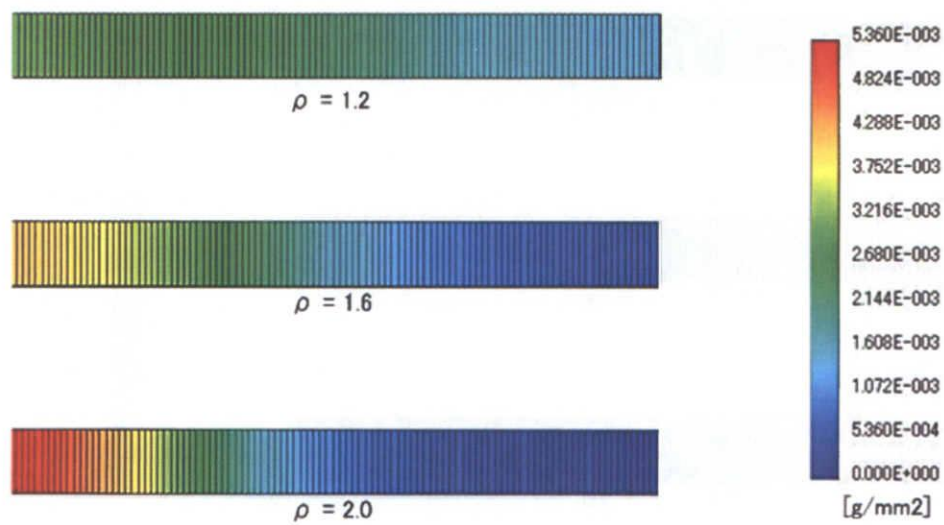


図 7.46: スメクタイト溶解量 ($t = 1$ year, $T = 70^\circ\text{C}$)

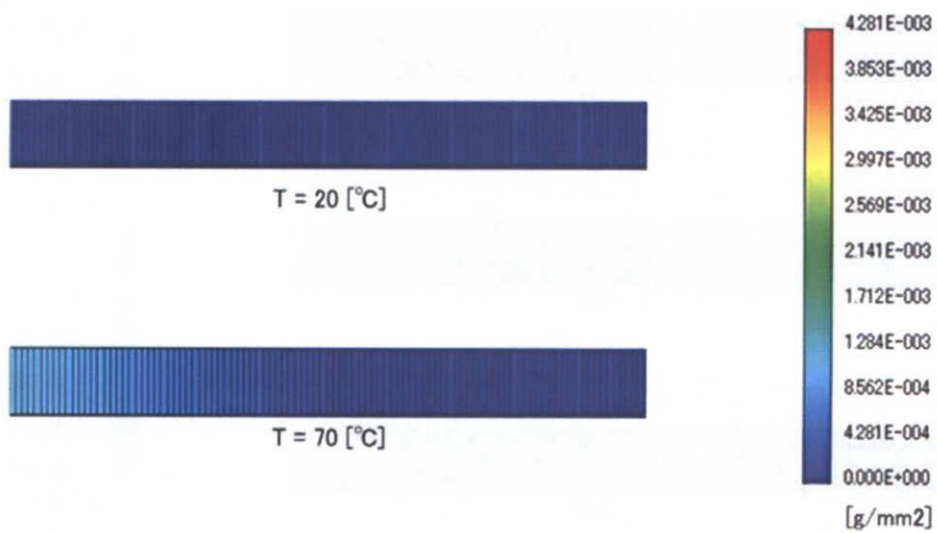


図 7.47: スメクタイト溶解量 ($\rho = 1.6$, $t = 100$ days)

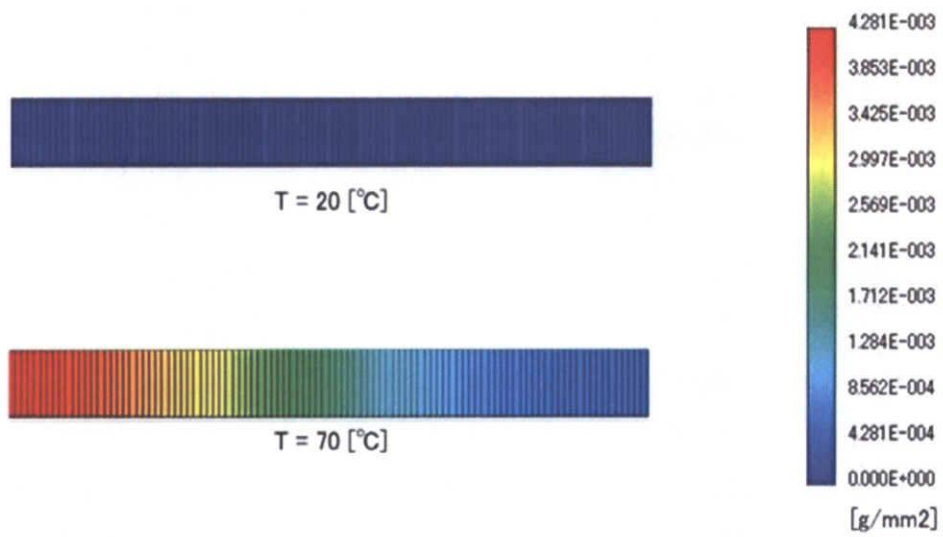


図 7.48: スメクタイト溶解量 ($\rho=1.6, t=1 \text{ year}$)

8 おわりに

8.1 研究のまとめ

1. 分子動力学計算による膨潤特性および拡散係数導出

・各種層状けい酸塩鉱物での結晶構造の格子定数の再現性を表 2.2 に示した。白雲母、フロゴパイト、およびパラゴナイトにおいて層間距離を含め格子定数がよく再現されていることがわかる。一方、層間に陽イオンを持たない pyrophyllite、talc、および kaolinite において、実験よりも層間距離が小さくなっている。層内の電荷分布や共有結合相互作用などにおいて依然として改良の余地があるものとする。

・3種 (Na, Ca, Cs 型) のバイデライトについて、水和状態に対する H₂O と交換性陽イオンの自己拡散係数についてまとめると次のようになる (単位: cm²/s)。

H ₂ O	1 分子層水和状態		2 分子層水和状態		3 分子層水和状態	
Na	1.7E-6	2.0E-6	5.6E-6	6.3E-6	8.3E-6	6.4E-6
Ca	3.0E-6		3.1E-6		5.8E-6	
Cs	5.4E-6		5.7E-6		9.1E-6	
陽イオン	1 分子層水和状態		2 分子層水和状態		3 分子層水和状態	
Na	0.6E-6	1.1E-6	2.1E-6	2.6E-6	2.6E-6	3.1E-6
Ca	0.04E-6		0.4E-6		0.7E-6	
Cs	1.3E-6		2.0E-6		2.8E-6	

2 分子層水和状態から 3 分子層水和状態にかけて、H₂O と交換性陽イオンの拡散係数は、3 種のバイデライトに関して、全体的にはおおよそ次の関係がある。

$$D(\text{H}_2\text{O}:\text{Ca}) < D(\text{H}_2\text{O}:\text{Na}) < D(\text{H}_2\text{O}:\text{Cs})$$

$$D(\text{Ca}) < D(\text{Na}) < D(\text{Cs})$$

この結果はイオン価数とイオン半径の観点から合理的である。しかし、1 水和状態では、Ca バイデライトの方が Na バイデライトより H₂O の自己拡散係数が大きく、かつ極大になっているなど複雑な挙動が見られる。

各種イオン交換バイデライトについて、膨潤や拡散などのマクロな実験観察との比較可能な挙動に対して、原子・分子レベル (ナノスケール) での理解と機構解析のための分子モデルが構築できた。層間に存在する 2 次元ナノ薄膜水溶液の構造と物性、さらにはダイナミクス理解が大きく進むと共に、交換性陽イオンの混合や、バイデライトーモンモリロナイトーサポナイト系などにおけるより多成分の水和粘土鉱物系についての予測的な計算、すなわち原子・分子間相互作用からの水和粘土鉱物の物性予測が可能になってきた。

2. 均質化手法を用いた微視吸着現象を伴う拡散現象のシミュレーション

・微視レベルにおける移流、拡散、吸着現象と、これら微視的な物性が反映された全体の拡散現象を明らかにするために、ベントナイトが微視的レベルにおいて確率的に周期構造を持つとし、均質化法を導入した。吸着現象は、従来の分配係数 K_d で評価されて拡散方程式の貯留係数に組み込まれる方式ではなく、吸収源 (source) であるとして「微視吸着項」(micro-sorption term) として評価される。

・純粋スメクタイト粘土 (Kunipia F) を対象とした透過拡散試験のシミュレーションを実施した。巨視モデルの破瓜曲線は吸着現象をよく表現している。また、微視的濃度分布も計算することができた。

8.2 現状の問題点と今後の課題

1. 分子動力学計算による膨潤特性および拡散係数導出

有効で精度の良いアンサンブル平均により自己拡散係数を求めるためには、より長時間・大規模な計算が必要である。今回の系は、1枚の水和層あたり、NaとCsで16個、Caで8個、あるいは80個と40個の交換性陽イオンのみを含むもので、十分な統計をとるためには少なすぎる。数倍、すなわち交換性陽イオン数に関して100個程度の大きさの系が必要である。本研究で用いた系の原子個数が2000から7000個程度であるので、より精度の良い拡散係数を求めるためには数万個程度の系が必要となる。コンピュータはますます高速化しており、また並列計算も可能であるので、そのような大規模な系を有効に計算することは十分に可能である。

また、本研究では、交換性陽イオンに関して純粋なものとして取り扱った。従来、アルカリ塩化物熔融体などで、アルカリ混合効果（Schemula効果）が知られている。すなわち混合系の拡散係数は純粋系に比べて自己拡散係数が小さくなるというものである。天然に産出するスメクタイトの交換性陽イオンは単一な種類に限らず、さらに核種移行評価においても層間にNaやCaが混在して存在する場でのCsなど他元素の拡散移行が問題となることなどからも、アルカリ・アルカリ土類の混合効果の確認は重要である。層間でのアルカリ、アルカリ土類のイオン種が混合した場合における自己拡散係数への影響を評価するためには、元素1種あたりの個数が小さくなるのでさらに大きな系での評価の必要がある。

さらに、純粋な水の拡散係数が実験値に比べ60%から90%程度と、系統的に小さくなっており、定量的な議論を高めるためにはこのことに対する改善が必要である。H₂Oに関する原子間相互作用モデルの開発には、その分子構造、振動スペクトル、圧縮率、水と水の密度、拡散係数、誘電率などをすべて同時に再現するように決めている。しかしながらそれらを十分に満足するにはいたっていない。前年の水の相互作用モデルの改善において、特に誘電率に関して修正を行ったのであるが、原子に置く電荷を大きくしたために、分子間のクーロン相互作用が大きくなり拡散係数が小さくなりがちであった。分子周辺のイオン等の刻々と変わる配置に対応して原子上の電荷が移動するというモデル（dynamic fluctuating MD）で改善できる可能性があり、今後の重要課題である。ただし、アルカリイオンの拡散係数に関しては、誘電率がよく再現されているので、イオンの溶解の挙動は再現されているものと考えており、相対的な議論は有効であると考えている。

本研究の分子モデルでは、単結晶水和粘土鉱物を主として扱ってきたが、多結晶体、すなわち粒界と間隙水を含む系の分子シミュレーションモデルの構築を行わなければならない。これを実行するためには、より大規模な計算を可能とすることも必要であるが、より本質的なことは組織構造モデルを原子・分子分解能で記述することである。単結晶の場合と異なり、粘土分子端面を合理的に設計し、さらに粘土分子間の相対配置をデザインしなければならない。このためには実験観察の高度化、実験と理論計算とのより緊密な連携等が不可欠である。すなわち、粘土分子形状のFE-SEMにより系統的な観察、X線回折パターン・小角散乱データの詳細な解析による組織構造情報の取得、NMRによる端面化学種の構造とダイナミクスの取得などである。これらの観察計測を行い、その結果により分子モデル（分子シミュレーションと電子状態計算）を試行構築し、それによる理論計算結果を実験観察に反映するということを繰り返して、より精密な組織構造モデルに仕上げていくプロセスが必要である。このような分子モデルは数10万原子からなることになるが、超並列コンピュータの利用によりすでに計算可能な規模となっている。

2. 均質化手法を用いた微視吸着現象を伴う拡散現象のシミュレーション

粘土鉱物の層間における陽イオンの挙動は、現在、分子動力学計算で得られた拡散係数を用い、濃度差による拡散現象を表現しているだけである。しかしながら、粘土鉱物表面における電荷分布に起因する陽イオンの遅延拡散効果（見掛け上“物理”吸着として現れる）は、今後の重要な研究課題である。

また、Cs イオンなどの等温吸着曲線が表現できるように改良することも、課題である。なお、分子シミュレーションにおける計算機からの制限で端面周辺の吸着・拡散挙動が精密に計算できない場合は、実験で得られた等温吸着曲線から端面および層間の吸着挙動を推定し、均質化解析にそれを反映することも必要と考える。

参考文献

1. Baeyens, B., Bradbury, M.: "A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurement", *J. Contaminant Hydrology*, Vol.27, pp.199-222 (1997).
2. Bear, J., Vejjujit, A.: *Modeling Groundwater Flow and Pollution*, D.Reidel Pub. (1987).
3. Carnot, S.: *Réflexions sur la Puissance Mottice de Feu et sur les Machines Propres à Développer cette Puissance* (1824).
4. Cusseler, E.L.: *Diffision: Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd ed, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1975).
5. Feynmen, R.P., Leighton, R.B., Sands, M.: *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1, Addison-Wesley Pub. (1963).
6. Freundlich, C.G.L. : *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London (1926).
7. 藤井克巳, 中野政詩: 「ベントナイト吸着水の化学ポテンシャルについて」, *農業土木学会論文集*, Vol.112, pp.43-53 (1984).
8. Gillham, R.W., Robin, M.J.L., Dytynshyn, D.J.: *Diffusive Transport of Strontium-85 in Sand-bentonite Mixtures*, AECL-6838, Atomic Energy of Canada Ltd. (1983).
9. Hendricks, D.W.: "Sorption in flow through porous media", in J. Bear ed., *Transport Phenomena in Porous Media*, Elsevier, pp.384-392 (1972).
10. Ikeda-Fukazawa, T., Kawamura, K., Hondoh, T.: "Diffusion of nitrogen gas in ice Ih". *Chem. Phys. Let*, Vol.385, pp.467-471 (2004).
11. Israelachvili, J.N.: 分子間力と表面力 第2版, 近藤保・大島広行 (訳), 朝倉書店 (1996).
12. 伊藤雅和 他: ベントナイトの鉱物組成分析, 動燃 PNC TN8430 93-003 (1993).
13. 北原文雄, 渡辺昌: 界面電気現象—基礎・測定・応用—, 共立出版 (1972).
14. 核燃料サイクル開発機構: "わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性—地層処分研究開発第2次取りまとめ—", 分冊3 地層処分システムの安全評価, JNC TN1400 99-023 (1999).
15. Kawamura, K., Ichikawa, Y.: "Physical properties of clay minerals and water -By means of molecular dynamics simulations-", *東京大学地震研究所彙報*, Vol.76(3), pp.311-320 (2001).
16. 北原和夫, 吉川研一: 非平衡系の科学 I: 反応・拡散・対流の現象論, 講談社 (1994).
17. Klitzsche, C.S., Weistroffer, K., Elshasly, E.M.: "Grundwasser der Zentralsahara: Fossile Vorräte", *Geol. Rundschau*, Vol.65, pp.264 (1976).
18. 小峯秀雄, 緒方信英: 「ベントナイトを含有する緩衝材の膨潤評価式と自己シール性評価」, *土と基礎*, No.489/46(10), pp.23-26 (1998).
19. Kondepudi, D., Prigogine, I.: *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons (1998).

20. Kozaki, T., Sato, Y., Nakajima, M., Kato, H., Sato, S., Ohashi, H.: "Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite", *J. Nucl. Mater.*, Vol.270, pp.265-272 (1999).
21. Kumagai, N., Kawamura, K., Yokokawa, T.: "An interatomic potential model for H₂O systems and the molecular dynamics applications to water and ice polymorphs", *Molecular Simulation*, Vol.12(3-6), pp.177-186 (1994).
22. Langmuir, I.: "Chemical reaction at low temperatures", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.37, pp.1139 (1915).
23. Langmuir, I.: "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.40, pp.1161-1403 (1918).
24. Lapidus, L., Amundson, N.R.: "Mathematics of adsorption in beds VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns", *J. Phys. Chem.*, Vol.56, pp.984-988 (1952).
25. Miyahara, K., Ashida, T., Kohara, Y., Yusa, Y., Sasaki, N.: "Effect of bulk density on diffusion for cesium in compacted sodium bentonite", *Radiochimica Acta*, Vol.52/53, pp.293-297 (1991).
26. Moore, W.J.: *Physical Chemistry*, 4th ed. Printice-Hall (1972) (藤代亮一訳(1974): 物理化学, 東京化学同人).
27. 中野政詩: 土の物質移動学, 東京大学出版会 (1991).
28. Nakanno, M., Kawamura, K., Emura, S.: "Local structural information from EXAFS analyses and adsorption mode of strontium on smectite", *Clay Science*, Vol.12, No.5, pp.311-319 (2004).
29. Nernst, W.: *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes*, Knapp (1918)(English translation: *The New Heat Theorem*, 1926; Dover ed. 1969).
30. Oscarson, D.W., Hume, H.B.: "Diffusion of ¹⁴C in dense saturated bentonite under steady-state conditions", *Trans. Porous Media*, Vol.14, pp.73-84 (1994).
31. Prigogine, I.: *Etude Thermodynamique des Processus Irreversible*, 4th ed., Desoer, Liège (1967).
32. Pusch, R., Karland, O., Hökmark, H.: *GMM - A General Microstructural Model for Qualitative and Quantitative Studies of Smectite Clays*, Clay Technology AB, Lund, Sweden (1990).
33. Sakuwa, H., Tsuchiya, T., Kawamura, K., Otsuki, K.: "Local behavior of water molecules on brucite, talc, and halite surfaces: A molecular dynamics study", *Molecular Simulation*, Vol.30(13-15), pp.861-871 (2004).
34. Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M., Sasaki, N.: "Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite", *J. Nucl. Sci. Tech.*, Vol.29(9), pp.873-882 (1992).
35. 佐藤治夫, 芦田敬, 小原幸利, 油井三和, 梅木博之, 石黒勝彦: ベントナイト及び岩石中での核種の実効拡散係数, 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC TN8410 92-164 (1992).
36. 佐藤治夫, 澁谷朝紀: 「緩衝材および岩石への核種の吸着・拡散メカニズム」, 動燃技報, Vol.91, pp.71-88(1994).

37. 佐藤治夫: 放射性廃棄物地層処分における緩衝材および岩体中の核種移行に関する研究, 動力炉・核燃料開発事業団技術資料, PNC TN8410 97-202 (1998).
38. Sato, H.: "Effects of ionic charge on effective diffusion coefficient in compacted sodium bentonite", Smith, R.W. and Shoosmith, D.W.(Ed.), *Materials Research Society Symp. Proc.*, Vol.608, pp.267-274 (1999).
39. Slattery, J.C.: *Advanced Transport Phenomena*, Cambridge Univ. Pr. (1999).
40. 鈴木 覚, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹, 柴田雅博, 佐藤治夫, 北山一美: 「圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用」, 粘土科学, Vol.41(2), pp.43-57 (2001-1).
41. 鈴木 覚, 藤島敦, 上野健一, 市川康明, 河村雄行, 藤井直樹: 圧縮ベントナイトの微細構造のモデル化と MD-HA 結合解析法の拡散問題への適用, 核燃料サイクル開発機構技術資料, Y8400 2001-003 (2001).
42. 玉虫伶太: **電気化学**, 第 2 版, 東京化学同人 (1991).
43. 渡辺 正, 中林誠一郎: 電子移動の化学—電気化学入門, 朝倉書店 (1996).
44. Yong, R. N.: "Soil suction and soil-water potentials in swelling clays in engineered clay barriers", *Eng. Geol.*, Vol.54, pp.3-14 (1999).