



**拡張 Poisson-Boltzmann 方程式による
圧縮ベントナイト中の拡散モデルの高度化検討**

Investigation of the Advanced Diffusion Model in Compacted Bentonite
Based on Modified Poisson-Boltzmann Equations

四辻 健治 舘 幸男 西巻 祐一郎

Kenji YOTSUJI, Yukio TACHI and Yuichirou NISHIMAKI

地層処分研究開発部門

地層処分基盤研究開発ユニット

Geological Isolation Research Unit

Geological Isolation Research and Development Directorate

February 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2012

拡張 Poisson-Boltzmann 方程式による圧縮ベントナイト中の拡散モデルの高度化検討

日本原子力研究開発機構 地層処分研究開発部門
地層処分基盤研究開発ユニット

四辻 健治^{*}, 舘 幸男, 西巻 祐一郎^{*}

(2011年12月12日受理)

放射性廃棄物地層処分の安全評価において、放射性核種の緩衝材／ベントナイト（人工バリア）および岩石（天然バリア）中での収着・拡散現象は、その移行遅延を支配する重要な現象である。処分環境における圧縮ベントナイト中の核種の拡散係数や収着分配係数等の統合的な推定評価を目指し、原子力機構では統合収着・拡散モデル（ISDモデル）の開発を進めてきた。圧縮ベントナイト中の拡散モデルは、狭隘間隙中での陽イオン濃集と陰イオン排除を電気二重層モデルによって表現することを基本とし、最初に構築された ISD2001 モデルによって、1価のカチオン／アニオンなど比較的単純なイオンの拡散係数のベントナイト密度依存性に対し、その適用性が確認された。さらに、ISD2001 に対して電粘性効果等を考慮した ISD2009 モデルによって、より多様な核種／環境条件への適用可能性が示されるとともに、多価カチオン／アニオン、錯体状化学種などの複雑な化学種に対してはモデルの適用が十分ではないという課題が抽出された。

そこで本報告では、より広範な処分条件へのモデルの適用、また圧縮系における拡散現象のさらなる理解を目的として、モデル高度化で考慮すべき影響要因、アプローチについて検討し、実際にそれら高度化要因の影響評価を試みた。検討の対象とする高度化要因としては、先行研究事例も踏まえつつ、従来のモデルでは考慮されていない溶媒の誘電飽和効果、イオンの有限体積効果およびイオン間静電相互作用（イオン雰囲気による遮蔽効果）とし、それぞれについて拡張された Poisson - Boltzmann 方程式に基づくモデルを評価・検討した。その結果、検討した高度化要因が Cs^+ , Sr^{2+} , I^- の実効拡散係数に与える影響は何れも小さく、したがって、多価イオンに対する実測データとの整合性の観点からは改善されたとはいえないが、本検討により、実測データとの不整合性は上記の高度化要因に起因するものではないことが示されたといえる。

本報告の一部は、経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」の成果である。
核燃料サイクル工学研究所（駐在）：〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

^{*}技術開発協力員

^{*} 株式会社 ヴィジブル インフォメーション センター

**Investigation of the Advanced Diffusion Model in Compacted Bentonite
Based on Modified Poisson-Boltzmann Equations**

Kenji YOTSUJI[✉], Yukio TACHI and Yuichirou NISHIMAKI^{*}

Geological Isolation Research Unit
Geological Isolation Research and Development Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received December 12, 2011)

Sorption and diffusion of radionuclides in engineered barrier materials and host rocks are the key processes in the safe geological disposal of radioactive waste, because migration of radionuclides in these barrier materials is expected to be diffusion-controlled and retarded by sorption processes. JAEA has developed integrated sorption and diffusion model (ISD model) for assessment of diffusion parameters consistent with sorption processes in compacted bentonite. The diffusion module in the ISD model accounts consistently for cation excess and anion exclusion in narrow pores in compacted bentonite by the electric double layer theory. The firstly developed ISD2001 model can predict the effective diffusivity of the univalent cation/anion in compacted bentonite as a function of dry density. This ISD model was modified by considering the visco-electric effect as ISD2009, and applied for diffusion data for various radionuclides measured under wide range of conditions (salinity, density, etc.). The ISD2009 model can give better quantitative agreement with diffusion data for univalent cation/anion, however, the model predictions still disagree with experimental data for multivalent cation/anion.

In this report we extract the additional key factors influencing diffusion model in narrow charged pores by reanalyzing the fundamental assumptions of the previous ISD models, and the effects of these factors were investigated to reach a better understanding of diffusion processes in compacted bentonite, and better applications under the wide disposal conditions. We incorporated the excluded volume effect, the dielectric saturation effect and the fluctuation potential effect caused by ion-ion electrostatic interaction into ISD2009 model and numerically solved these modified Poisson-Boltzmann equations. As results of numerical analysis of the models the considered factors influence hardly the effective diffusivity of $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+/\text{I}^-$. Therefore it was concluded that the disagreements with experimental data observed in previous ISD model applications are not caused by considered factors in this report.

Keywords: Radionuclide Migration, Diffusion Model, Modified Poisson-Boltzmann Equations

This study was partly funded by the Ministry of Economy, Trade and Industry of Japan.

[✉]Collaborating Engineer

^{*} Visible Information Center, Inc.

目 次

1. はじめに.....	1
2. 統合収着・拡散モデルの基本概念と開発の経緯.....	3
2.1 統合収着・拡散モデルの開発.....	3
2.2 ISDモデル拡散パートの基本思想.....	4
2.3 ISD2001モデルの圧縮系データへの適用性と課題.....	5
2.4 ISD2001モデルの基本仮定の再考および高度化要因の検討.....	7
2.5 ISD2009モデル拡散パートの構築.....	11
3. 高度化因子の影響評価.....	21
3.1 高度化因子を考慮したモデルのバリエーションとその定義.....	21
3.2 数値計算の概要.....	26
3.3 排除体積効果の影響.....	29
3.4 誘電飽和効果の影響.....	34
3.5 イオン間静電相互作用の影響.....	44
4. 解析結果の総括および今後の展開.....	58
謝 辞	61
参考文献	62
付録 A イオンサイズによる排除体積因子の導出.....	66
付録 B 誘電飽和式の導出.....	70
付録 C イオン雰囲気による揺らぎポテンシャルの導出.....	86
付録 D 準線形化反復法.....	102

Contents

1. Introduction	1
2. Basic concept and model development of integrated sorption and diffusion model.....	3
2.1 Development of integrated sorption and diffusion model.....	3
2.2 Basic concept of ISD diffusion model	4
2.3 Applications and problems of ISD2001	5
2.4 Basic hypotheses of ISD2001 and upgrading factors	7
2.5 Construction of ISD2009 diffusion model.....	11
3. Assessment of upgrading factors for ISD2009 model	21
3.1 Definition and variations of upgrading models.....	21
3.2 Outline of numerical calculation.....	26
3.3 Estimation of excluded volume effect.....	29
3.4 Estimation of dielectric saturation effect	34
3.5 Estimation of fluctuation potential effect.....	44
4. Conclusions and future challenges.....	58
Acknowledgement	61
References.....	62
Appedix A Derivation of excluded volume factor	66
Appedix B Derivation of dielectric saturation equation	70
Appedix C Derivation of fluctuation potential	86
Appedix D Quasi-linearisation iteration technique.....	102

1. はじめに

放射性廃棄物地層処分の安全評価において、放射性核種の緩衝材／ベントナイト（人工バリア）および岩石（天然バリア）中での収着・拡散現象は、その移行遅延を支配する重要な現象である。核種の収着・拡散現象は、固相の鉱物組成や間隙構造、地下水や緩衝材間隙水の液性、その中で核種の溶存状態（化学種）等の様々な物理化学的条件によって変化する。地層処分安全評価においては、対象となる地質環境や地球化学条件に対して、それらの条件の幅や変動要因なども考慮しつつ、核種の収着・拡散に関するパラメータを設定する必要がある。

この設定のために従来から採用されてきたアプローチは、様々な核種／固相系で取得された収着分配係数および拡散係数の実測データに基づき、収着分配係数や拡散係数の範囲、これらの地球化学的条件に対する傾向性等の情報を把握した上で、収着・拡散パラメータを設定する方法である。地層処分研究開発第2次取りまとめ（以下、「第2次取りまとめ」）においても、国内外の既往文献の調査ならびにデータ取得を行い、おもに実測値をベースとしてパラメータを設定した（核燃料サイクル開発機構，1999）。この目的のために、収着・拡散に関する実測データを収着分配係数データベース（SDB；Sorption Database）、拡散データベース（DDB；Diffusion Database）として整備してきた（澁谷ほか，1999；Sato et al., 1999）。この設定に際し、実際の処分環境である圧縮ベントナイト系で生じる収着・拡散の複合現象の統合的な取り扱いが重要と認識され、当時の知見に基づき、次のような取り扱いがなされた。例えば、緩衝材中の収着分配係数の設定においては、特に圧縮ベントナイト中の狭隘間隙中の実際の移行現象を捉えた拡散係数を主たるベースとし、密度、温度、バリア材共存影響などの様々な条件での拡散データを中心に、一部バッチ収着試験で得られた分配係数の傾向性も参照してパラメータ設定を行った（柴田ほか，1999）。

一方で、収着・拡散の現象理解に基づくモデル化の研究についても、ベントナイト系を中心として、これまで間隙水化学－収着－拡散挙動を一貫性のある考え方のもとでモデル化することを目指した統合収着・拡散モデル（Integrated Sorption and Diffusion Model, 以下 ISD モデル）の開発を進めてきた（例えば、Ochs et al., 2001）。ISD モデル拡散パートでは、圧縮ベントナイト中の間隙構造として、スメクタイトの単位構造が一定の間隔で配列した均質構造を仮定し、その狭隘間隙における電位分布／イオン濃度分布を電気二重層モデルによって評価し、その濃度の濃淡を“電氣的収れん度”として表現することで拡散係数を算出している。従来の ISD モデル（以下、ISD2001 モデル）では、この電位分布／イオン濃度分布を評価する際には、最もシンプルな Gouy - Chapman の拡散電気二重層理論に基づき、単純な重ね合せ境界条件で Poisson - Boltzmann 方程式の解析解を用いて評価してきた。こういった極めてシンプルなモデル解析によっても、ベントナイト中拡散係数のベントナイト密度依存性に関して実測データの傾向性を良く再現し、単原子から成る 1 価のカチオン／アニオンさらに中性化学種については、部分的ではあるが定量的にも実測データと一致する結果を得ている（Ochs et al., 2001）。

このように、実際の処分環境で生じる圧縮系での収着・拡散の複合現象に対する現象理解を深め、相互に関連付けて評価することは重要であり、その実験およびモデルによる評価手法を構築することは、核種移行パラメータ設定の信頼性を示すうえで重要である。このため、日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）では、圧縮ベントナイト系の現象論的収着・拡散モデル／データベースの開発を、上記 ISD2001 の改良と多様なデータへの適用性を確認しつつ進めてきた（日本原子力開発機構，2010；館ほか，2010；以下、ISD2009 と呼ぶ）。この ISD2009 モデルの構築においては、ISD2001 モデルに対して電粘性効果および荷電表面間の相互作用を考慮してモデルを改良することにより、モデルに内在していた付加的なフィッティング・パラメータを取り除くことができるとともに、Cs, Sr, I, Np, Ni, Am 等の電解質濃度や密度依存性といった多様な核種

／環境条件のデータへの適用可能性が示されている。しかしながら、多価カチオン／アニオン、錯体状化学種などのより複雑な化学種に対しては、依然としてモデルの適用が十分ではないという課題が抽出された。

そこで本報告では、より広範な処分条件へのモデルの適用、また圧縮系における拡散現象のさらなる理解を目的として、モデル高度化で考慮すべき影響要因、アプローチについて検討し、実際にそれら高度化要因の影響評価を試みた。検討の対象とする高度化要因としては、先行研究事例も踏まえつつ、従来のモデルでは考慮されていない溶媒の誘電飽和効果、イオンの有限体積効果およびイオン間静電相互作用(イオン雰囲気による遮蔽効果)とし、それぞれ拡張された Poisson - Boltzmann 方程式に基づくモデル評価を検討する。本報告の第2章では、まず ISD 2001 モデルの基本仮定に立ち返り、モデル高度化で考慮すべき影響要因とアプローチの検討、電粘性効果の導入や境界条件の取り扱い等の改良を加えた ISD2009 までの現状・経緯を整理する。そのうえで、第3章において、溶媒の構造、溶質の分子論的観点からモデルを高度化し、誘電飽和効果、イオンの有限体積効果およびイオン雰囲気による遮蔽効果に関する一連の影響評価の手法と結果を整理した。最後に第4章で、解析結果について総括し、今後の展開について検討した。

2. 統合収着・拡散モデルの基本概念と開発の経緯

2.1 統合収着・拡散モデルの開発

核種移行パラメータの設定あるいはそのためのモデル開発を進めるうえで、実際の処分環境である圧縮系での収着・拡散の複合現象の理解と、統合的な取り扱いが重要となる。このような観点から、原子力機構では、均質拡散モデルの開発とあわせて、間隙水化学モデルおよび収着モデルとの統合的統合を目指して、図 2.1-1 に示すような“統合収着・拡散モデル (ISD モデル; Integrated Sorption and Diffusion Model)”として検討を進めてきた (例えば, Ochs et al., 2001)。

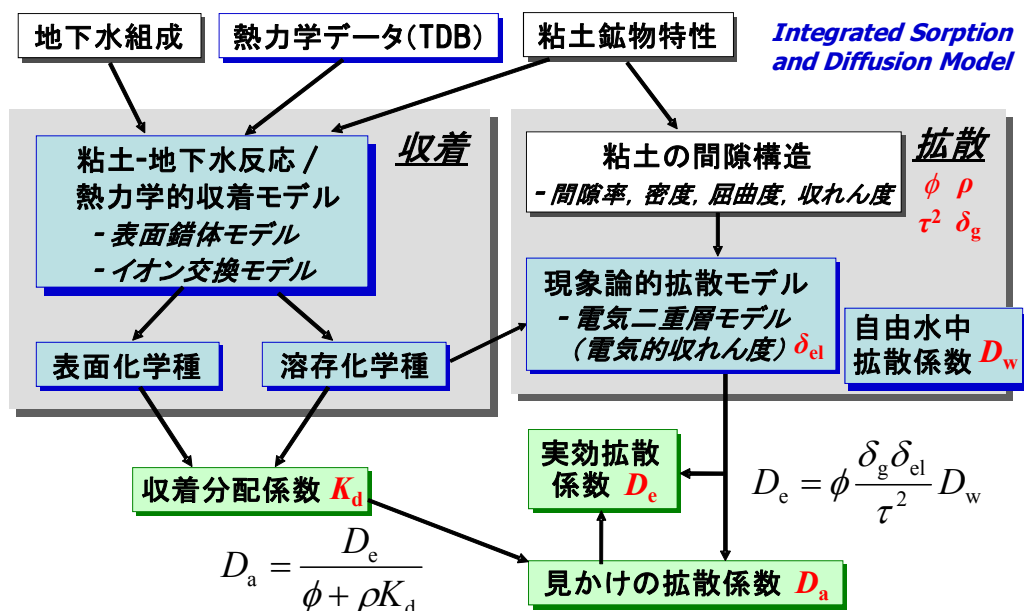


図 2.1-1 統合収着・拡散モデル (ISD モデル) の基本概念

この ISD モデルは、粘土の表面化学および収着に関するモデル化と拡散に関するモデル化の大きく 2 つのパートから構成され、地下水条件や固相条件、さらには熱力学データを入力条件として、間隙水化学、収着および拡散を一貫性と整合性をもって評価するものである。表面化学/収着モデルでは、イオン交換反応や表面錯体反応などを考慮したモデル/反応定数に基づいて、様々な環境での間隙水化学と核種の収着分配係数を評価する。一方、拡散モデルでは、間隙率や屈曲度といった間隙構造情報、圧縮ベントナイトの狭隙間隙中での固相表面との相互作用等、さらに表面化学/収着モデルとの統合的取り扱いも考慮し、実効拡散係数や見かけの拡散係数の評価を行うものである。

この ISD モデルのコンセプトは、「第 2 次取りまとめ」の際の間隙水化学モデルの考え方との整合も考慮しつつ、Cs のベントナイト/モンモリロナイト中の拡散データの密度依存性を主たる対象に検討が進められ、Ochs et al.(2001)において最初の体系として構築された。粘土の表面化学/収着モデルに関しては、「第 2 次取りまとめ」の間隙水化学モデルと統合的に、1 サイトのイオン交換モデル、1 サイトの表面錯体/拡散層モデルの組合せが採用された。また、拡散モデルについては、単純な Gouy - Chapman の拡散電気二重層理論を適用 (電気二重層の重なりや電粘性効果等は考慮せず) することで評価された。この際、Cs の収着と拡散の整合性を考慮し、シロキサン表面の永久電荷によって生じる収着反応を mobile part (拡散層) と immobile part (スターン層) に分け、この割合を、Cs の拡散係数の実測データと整合するようにフィッティングして得られた

値に固定して与えられた。このような考え方によって構築された ISD モデル (ISD2001 モデル) は、Cs の他に、Sr/Ra, Pb, Am 等への適用が検討された (Ochs et al., 2001; 2003)。

2.2 ISD モデル拡散パートの基本思想

これまでに圧縮ベントナイト中の拡散挙動に関し、様々な条件下で多くの核種のデータが蓄積されるなかで、一部のイオンについて、多孔質媒体中における間隙率や幾何学因子 (屈曲度や収れん度) を考慮した伝統的拡散モデルを用いて実験結果をうまく説明できないことが明らかにされてきた。これは陽イオンの拡散係数の増大と陰イオン排除の問題として共通的に認識されるに至り、これらの現象を説明するために、表面拡散モデルや有効間隙率モデルなど様々なモデルが検討されてきた。ISD モデルにおける基本思想は、負に帯電した鉱物表面から間隙中に広がった拡散層における過剰な陽イオンの存在による陽イオンの拡散係数の増大、陰イオンでは逆に拡散係数の減少傾向を、陽イオンおよび陰イオンの双方で一貫性のある考え方では表現するモデルである (Kato et al., 1995; Sato et al., 1995; Ochs et al., 2001)。すなわち、シロキサン表面の永久電荷による電場がスターン層のみならず拡散層にも分布していると仮定することによって、拡散層には永久電荷の影響を受けて表面近傍に移動可能な陽イオンが過剰に存在すること、一方で、陰イオンが拡散層において陰イオン排除の影響を受けることを表現している (Ochs et al., 2001)。その際、注意すべきは、電解質濃度の増減によって個々のイオンの拡散係数が変化することを言っているわけではないことである。ここでは拡散係数の電解質濃度依存性については考えない。鉱物層間におけるイオン濃度の増大 (減少) はバルク濃度に対する濃度勾配の増加 (減少) をもたらし、したがって拡散フラックスの増大 (減少) を生じさせる。このとき、濃度勾配の増加 (減少) を拡散係数そのものの増大 (減少) と読み替え、その増大 (減少) 分のファクターを評価するのである。このファクターを“電氣的収れん度”と呼ぶ。

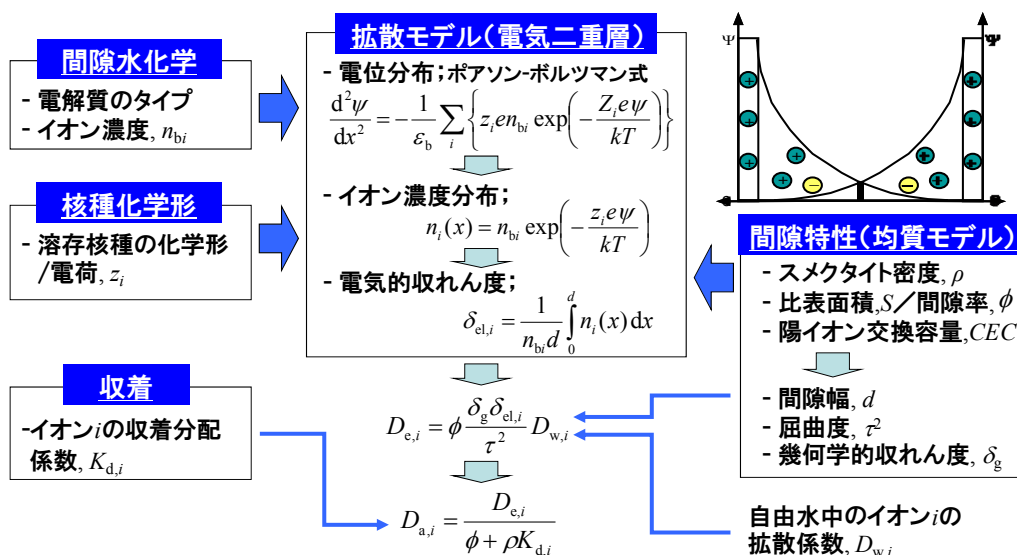


図 2.2-1 拡散モデルを中心とした ISD2001 モデルのフローと関連パラメータ

従来の ISD モデルである ISD2001 モデルのアプローチを、特に拡散モデルの概念と関連パラメータに着目して図 2.2-1 に示す。圧縮ベントナイト中の間隙は、モンモリロナイトの単位構造が一定の間隔で配列した均質化/単純化された構造を仮定して、その間隙における静電ポテンシャル

ル分布／イオン濃度分布を評価し，そのイオン濃度の濃淡が電氣的収れん度として拡散係数に反映される。間隙水化学モデル，収着モデルとの関係については，固相と表面化学の共通的な取り扱いによって整合的に関連付けられる。

2.3 ISD2001 モデルの圧縮系データへの適用性と課題

ISD2001 モデルの実際的な圧縮ベントナイト中の拡散データへの適用性については，従来から比較的単純なイオン系（すなわち，随伴鉱物や pH などの間隙水化学の条件に比較的影響を受けない溶存形態であり，かつ比較的単純な組成，形状のイオン系）に関しては検討がなされており，図 2.3-1 に示すように，陽イオンである Cs⁺，中性化学種の HTO，陰イオンの TcO₄⁻については，実効拡散係数の電荷依存の傾向性を説明することができ（図(a)），さらに，Cs については収着モデル（イオン交換）との統合により，見かけの拡散係数についても密度依存性を概ね説明可能である（(b)図）。

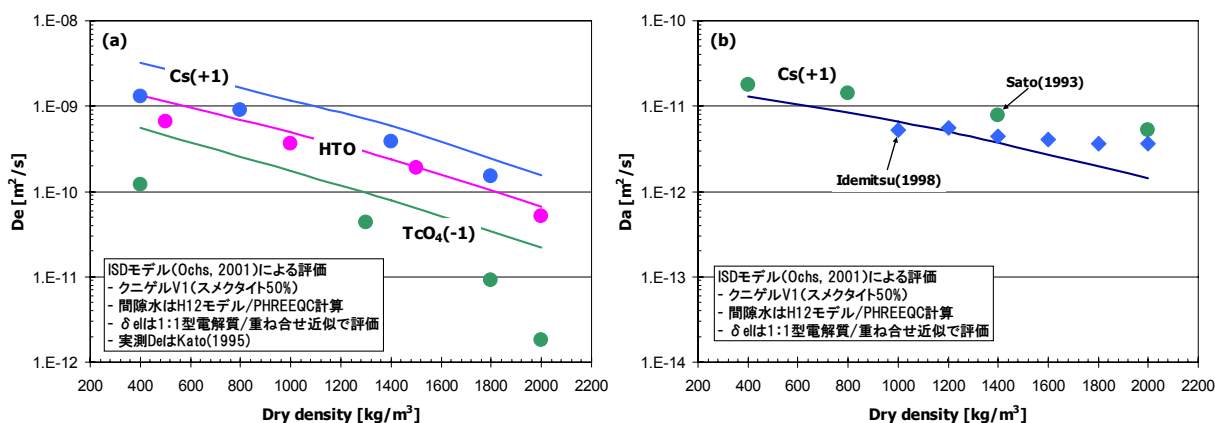


図 2.3-1 ISD2001 モデルによる Cs⁺/HTO/TcO₄⁻ の拡散データの評価；
(a)実効拡散係数 D_e ，(b)見かけの拡散係数 D_a

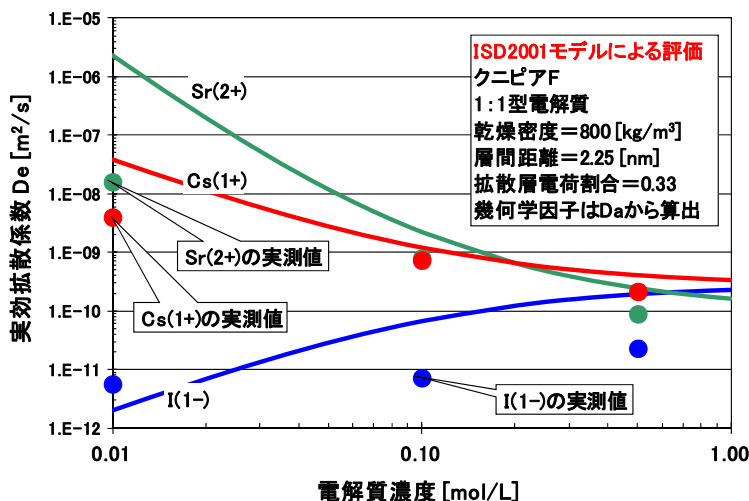


図 2.3-2 ISD2001 モデルによる Sr²⁺/Cs⁺/I⁻ の D_e の電解質濃度依存性

さらに海水系間隙水など多様な処分環境への適用を想定したモデル検証を踏まえ，ISD2001 モ

デルを用いた、実効拡散係数に対する電解質濃度依存性の計算結果を図 2.3-2 に示す。対象核種は単原子イオンの $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^{+}/\Gamma$ であり、またクニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880 [\text{kg m}^{-3}]$), 乾燥密度が $800 [\text{kg m}^{-3}]$ の設定条件で評価した。図に示された実測データは, Cs^{+}/Γ は Tachi et al.(2009), また Sr^{2+} は原子力機構(2009)の報告値である。ただし幾何学因子 (δ_g/r^2) は, HTO の見かけの拡散係数の実測データから算出した。図 2.3-2 から分かるように, 電解質濃度の上昇とともにカチオンの D_e は減少し, アニオンの D_e は増加するという実測データの示す傾向性をよく再現している。これは電解質濃度が低下するにしたがって“デバイ長さ”が長くなるため電気二重層が発達し, 静電ポテンシャル (の絶対値) の距離による減衰が妨げられて, カチオンの電氣的収れん度が大きくなる (アニオンでは小さくなる) 傾向性が, モデルでよく表現されているからである。しかしながら, カチオン, 特に 2 価カチオンである Sr^{2+} では低濃度側において実測値とモデル計算値との間に 2 桁に及ぶずれがあり, 一方アニオンも高濃度側で 1 桁程度のずれが見られ, 定量的な再現性が得られたとは言えない。

地層処分安全性評価において, 核種移行評価パラメータのモデルによる再現性をどの程度まで追究するかといった問題はあるが, 収着・拡散現象の理解を深めるため, 少なくともモデルと実測値とのずれの原因を明らかにする必要がある。ただしモデル化に際しては, なるべく基礎的な物性値のみを入力とし, より単純なモデルで十分な再現性が得られるものが優れたモデルであり, モデル高度化の影響因子の考慮は, 必要最小限にすべきである。

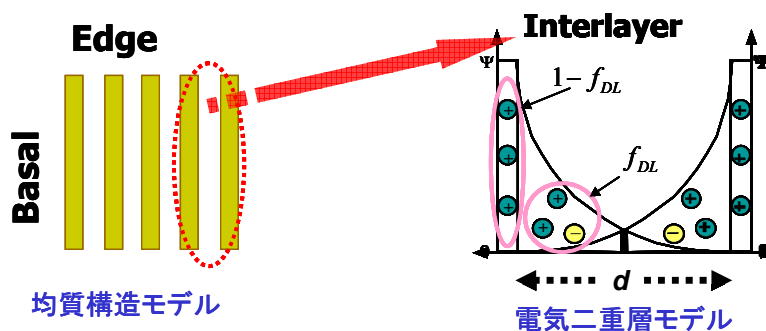


図 2.3-3 拡散層電荷割合 f_{DL} 説明のための概念図

このようなモデル化に対する基本思想に鑑みて, 現状 ISD2001 モデルのキーパラメータである拡散層電荷割合 f_{DL} の導入の問題は, モデル改善/高度化の最大の動機といえる。電気二重層理論の Poisson - Boltzmann 方程式 (以下, P-B 方程式) を解く際, 鉱物表面側の境界条件としてイオン交換容量 CEC を表面電荷密度に換算してそのまま与えたのでは, 拡散層静電ポテンシャル分布の過剰評価をもたらす。そこで CEC の表面電荷を相殺するカウンターイオンを mobile part と immobile part に分け, mobile part の割合として拡散層電荷割合 f_{DL} を定義する (Ochs et al., 2001)。P-B 方程式の鉱物表面側境界条件は, この f_{DL} を用いて $f_{DL} \times CEC$ とする。さらに見かけの拡散係数 D_a を算出するのに必要な分配係数 K_d は, “有効陽イオン交換容量”を $(1-f_{DL}) \times CEC$ として, 地球化学計算における鉱物と間隙水の化学平衡計算に用いる (図 2.3-3 参照)。ISD2001 モデルでは, こういったプロセスで収着と拡散の統合的統合化を行っているが, その際 f_{DL} はクニピア F (乾燥密度 $400[\text{kg/m}^3]$) における Cs^{+} の見かけの拡散係数が実測値と一致するようにフィッティングしている。したがって f_{DL} は普遍的な値ではなく, 一般に設定条件に応じて変化するものと考えられる。また f_{DL} は, 様々な影響因子が全て包含されたパラメータであり, その物理的意味が明白で

ない。そこで、より広範な処分条件への適用を想定してモデルを改良し、さらに付加的なフィッティング・パラメータを導入しないモデルに改善するため、ISD2001モデルの基本仮定に立ち返り、モデル高度化で考慮すべき影響要因、アプローチについて検討する。

2.4 ISD2001モデルの基本仮定の再考および高度化要因の検討

従来のISD2001モデル拡散パートは、様々な単純化された概念／仮定に基づいており、その主要なものは以下のような仮定である。

- ① 均質な多孔質媒体による近似
- ② 鉱物固相の表面電位は陽イオン交換容量に基づいて算出
- ③ 層間ポテンシャルはP-B方程式の孤立平板解の単純重ね合せ近似
- ④ 間隙水中の支配化学種として1:1型電解質を想定
- ⑤ Gouy - Chapmanのシンプルな電気二重層モデル

① 均質な多孔質媒体による近似

圧縮ベントナイトの間隙構造モデルは、現状のISDモデルで検討している均質多孔質媒体モデル（例えば、Ochs et al., 2001 ; Lehtikoinen, 1999）と、より現実的に不均質な間隙構造を考慮した不均質モデルの大きく2つに分けられ、最近では後者のより複雑なモデルも検討されている（例えば、Bradbury and Baeyens, 2003 ; Bourg et al., 2006, 2007 ; Kozaki et al., 2008）。ISDモデル発展の現段階では、より単純で明快なモデル化という基本思想に基づき、またシンプルな均質多孔質媒体モデルの限界を明らかにすることを目的として、本研究においては当面①の仮定を踏襲することとする。

② 鉱物固相の表面電位は陽イオン交換容量に基づいて算出

仮定②は、層間ポテンシャルのP-B方程式を解く際に必要な境界条件の一つの候補である。ISD2001モデルでは固相表面の境界条件として、陽イオン交換容量CECからモンモリロナイト比表面積および拡散層電荷割合を考慮して表面電荷密度に換算し、さらに1:1型電解質のGouy - Chapmanモデルを仮定して算出した表面電位を採用している。粘土鉱物の表面としてはシロキサン表面のほかにエッジ表面も寄与するため、②はかなり大胆な仮定ではあるが、ずり面におけるゼータ電位の実測データとも整合的であることが分かっている（Ochs et al., 1998）。したがって、②の仮定はそのまま踏襲することとする。ただし、拡散層電荷割合の概念は導入しない（すなわち $f_{DL}=1$ ）。

③ 層間ポテンシャルはP-B方程式の孤立平板解の単純重ね合せ近似

この仮定は、狭隘間隙における静電ポテンシャルの解の精度に関するものである。P-B方程式の境界条件として厳密には、対称性から2枚の平行平板の中間点における電位勾配がゼロという条件、および表面側境界条件を設定して解くことになる。しかしながら、この境界条件での解析解は一般に特殊関数になり、実際には数値的に解く必要がある。そこで解析を容易にするために、1枚の荷電表面に対して無限遠方での電位をゼロとする境界条件でP-B方程式を解き、その解を単純に重ね合せたものを、2枚の表面間の静電ポテンシャルとして扱うのが③の仮定である。この簡易な境界条件は、層間距離が十分に大きい場合は精度の高い解になるが、ベントナイトの密度や間隙水の電解質濃度の条件によっては過剰な評価になる（2.5節参照）。したがって拡散モデルの修正版では、この仮定を変更し、厳密な境界条件で静電ポテンシャルを評価することにする。

④ 間隙水中の支配化学種として 1:1 型電解質を想定

この仮定は、想定し得る処分環境における間隙水中の支配化学種に関するものであるが、支配化学種の電解質タイプによって層間の静電ポテンシャルは変化する。静電ポテンシャルの電解質タイプ依存性を見るため、クニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m⁻³]) の系で、乾燥密度が 2000 [kg m⁻³] (層間距離 = 0.381 [nm]) および 400 [kg m⁻³] (層間距離 = 5.37 [nm]), イオン強度を 0.01 [mol dm⁻³] および 0.5 [mol dm⁻³] とした条件を例にして、これら 4 ケースの狭隙間隙の静電ポテンシャル分布を評価した結果を図 2.4-1, 2.4-2 に示す。

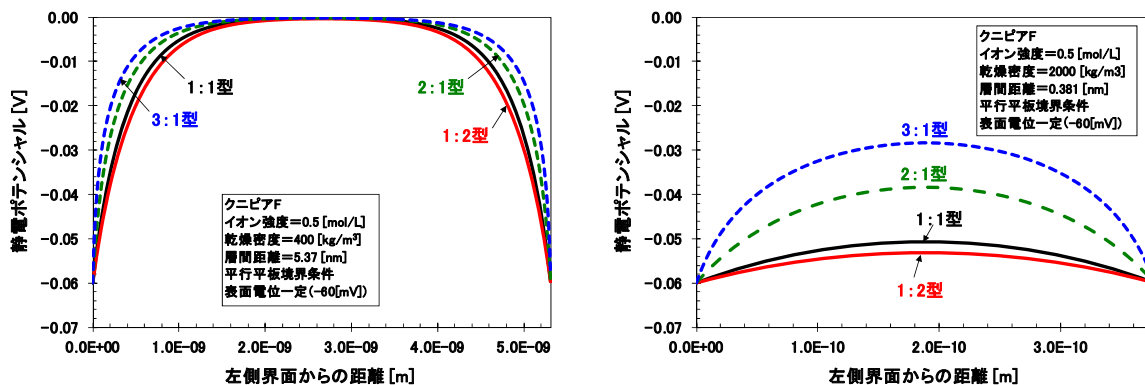


図 2.4-1 層間における静電ポテンシャル分布の電解質タイプ依存性 (0.5 [mol dm⁻³])
乾燥密度 400 [kg m⁻³] (左図) および乾燥密度 2000 [kg m⁻³] (右図)

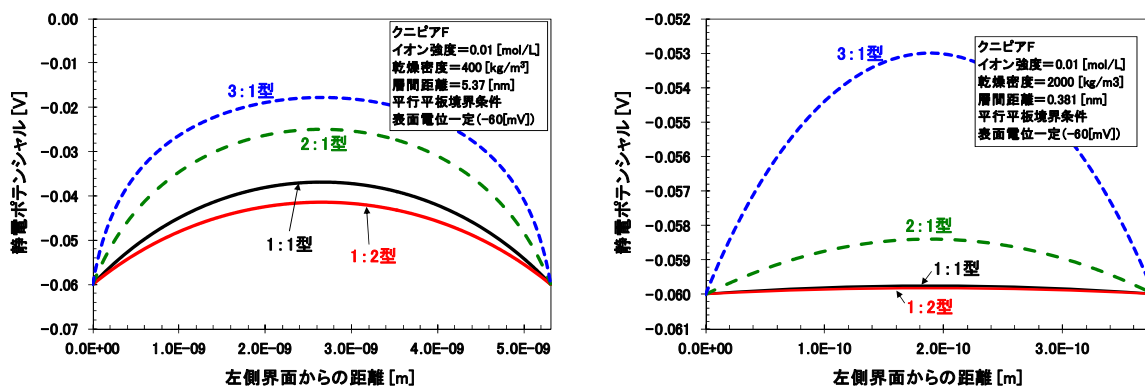


図 2.4-2 層間における静電ポテンシャル分布の電解質タイプ依存性 (0.01 [mol dm⁻³])
乾燥密度 400 [kg m⁻³] (左図) および乾燥密度 2000 [kg m⁻³] (右図)

ただし P-B 方程式の境界条件は、厳密な平行平板境界条件を設定した。図からわかるように、ポテンシャル分布形状の乾燥密度およびイオン強度による依存性はあるものの、1:1 型タイプを基準として、カチオンの価数による差異に比べ、アニオンの価数による差異は比較的小さいと言える。乾燥密度とイオン強度の条件バリエーションによる電解質タイプの差異をより鮮明に示すため、層間における静電ポテンシャル $\psi(x)$ [V] の平均値を図 2.4-3 にプロットした。ただし静電ポテンシャルの平均値は、次式で評価した。

$$\bar{\psi} := \frac{1}{d} \int_0^d \psi(x) dx \quad (2.4-1)$$

図 2.4-3 の横軸はデバイ長さの逆数 κ [m⁻¹]と層間距離 d [m]の積であり、イオン強度と乾燥密度の依存性を一つの無次元パラメータで表した量である。ただし κ とイオン強度 I [mol dm⁻³]は、次の関係にある。

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_b k T} \sum_j z_j^2 n_{b,j} = \frac{2e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_b k T}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 n_{b,j} \quad (2.4-2)$$

ここで ϵ_b はバルク水の比誘電率[-], ϵ_0 は真空の誘電率[C V⁻¹ m⁻¹], e は電気素量[C], z_j はイオン j の価数[-], $n_{b,j}$ はバルク水におけるイオン j の数密度[m⁻³], k は Boltzmann 定数[J K⁻¹], T は絶対温度[K]を表す。図 2.4-3 には、「第 2 次取りまとめ」の緩衝材条件および地下水条件（降水系/海水系）等を念頭に、想定すべき条件範囲を矢印で示した。図 2.4-3 より、広い範囲の条件バリエーションにおいて、静電ポテンシャルの平均値はカウンターイオンであるカチオンの価数には大きく依存するが、アニオンの価数による違いは比較的小さいと結論できる。実際の処分環境条件を考慮すると、2 価以上のカチオンが支配化学種となることは考えにくく、したがって 1:1 型電解質を想定した解析を踏襲するものとする。ただし、想定し得る処分環境条件の範囲において、1:1 型タイプと 1:2 型タイプのポテンシャルには、小さいとはいえ有意な差が認められるため、今後のモデル高度化における懸案事項として保留する。

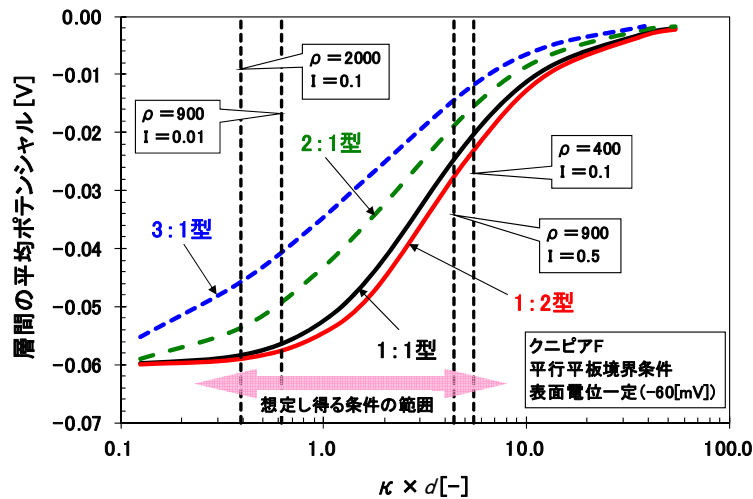


図 2.4-3 層間ポテンシャル平均値の電解質タイプ依存性

⑤ Gouy - Chapman のシンプルな電気二重層モデル

最後に⑤について検討する。従来の ISD2001 モデルでは、最もシンプルな Gouy - Chapman の拡散電気二重層モデルに基づいて、狭隘間隙中の静電ポテンシャル分布/イオン濃度分布を評価している。このモデルでは、鉱物固相の構造電荷は固液界面上に 2 次的に電荷が連続分布している。また溶媒は、誘電率一定、粘性係数一定の連続媒体近似であり、そこに内部構造は存在しない。単なるバックグラウンドである。さらに、溶質は連続的な荷電流体であり、電荷の密度分布は変化し得る。すなわち、全ての領域において連続体近似であり、分子的描像/構造は考慮されていない。したがって ISD 拡散パートのモデル高度化に当たっては、連続体近似を補正し得る影響因子を列挙して、拡散係数評価への影響度合いを見積もり、その影響度によっては ISD モデルに組み込んでより精緻な評価をする必要がある。

粒子的な構造を反映した影響因子として、以下のようなものが考えられる。

●固相の構造を反映した効果

- 鉱物厚さの考慮・・・鉱物の構造電荷（永久電荷）は、四面体シートあるいは八面体シートにおける同形置換に起因する。モンモリロナイトのように八面体シートで同形置換する場合、表面から電荷までの距離は 0.3 ~ 0.5 nm 程度になり、圧縮度の高いベントナイトでは層間距離と比較して無視できない距離である。この厚さにより、表面電位に影響を及ぼすことが考えられる。
- 表面電荷分布の離散化・・・鉱物の構造電荷は、ナノスケールではもちろん離散的に分布しており、界面近傍においても一定密度で連続的に分布しているわけではない。したがって電荷の局在性により、鉱物表面近傍での拡散に影響を及ぼす可能性がある。

●溶媒の構造を反映した効果

- 電場分布による粘性の変化・・・一般に、外部電場の下で極性溶媒の双極子モーメントが影響を受けて、溶媒の粘性が変化する現象が知られている。この現象は電粘性効果 (viscoelectric effect) と呼ばれる（界面動電現象に関連した electroviscous 効果とは異なる。なお、これらの粘性効果については、例えば Low(1961)を参照のこと）。狭隘間隙中においても、バルク溶液中と同様に Einstein - Stokes の関係式が成り立つものと仮定すると、電粘性効果により拡散係数が変化し得る。ただし電粘性効果は、拡散粒子の動的性質への影響であり、平衡系の静電ポテンシャルを求める段階では影響しないと考えられる。
- 電場分布による誘電率の変化・・・一般に、強い電場の下では極性溶媒の誘電率は低下することが確認されており、この現象は誘電飽和効果 (dielectric saturation effect) として知られている (Malsch, 1928)。誘電飽和効果によって、系の化学ポテンシャルに補正項（静電的水和エンタルピー項）が加わり、その結果 Boltzmann 分布が修正される。さらに Poisson 方程式は、静電場の Maxwell 方程式に立ち返って解く必要がある。誘電率を電場の関数として表わす試みは、Debye(1929), Booth(1951)などによって展開された。また誘電飽和効果を考慮した電気二重層モデルの解析は、たとえば Grahame(1950), Gur et al.(1978a; 1978b), Basu and Sharma(1994)などによって行われた。
- 電場分布による溶媒の比体積の変化・・・上記 2 つの溶媒効果と同様に、帯電した鉱物表面近傍における電場の影響により水の構造が変化し、層間水の比体積（密度の逆数）が変化することが考えられる。溶媒の密度変化が層間の静電ポテンシャル、あるいは溶質の拡散挙動に与える影響は明らかでない。

●溶質の分子論的効果

- 溶質粒子間の短距離相互作用の考慮・・・中性粒子も含め溶質粒子の間には、量子力学的な効果として短距離相互作用が働く。この効果を考慮するため、系の化学ポテンシャルに幾何学的な排除体積項を導入し、Boltzmann 分布を修正して Poisson 方程式を解くことになる。排除体積効果により表面近傍におけるカチオンの過剰濃度が緩和され、溶質の濃度分布に影響を及ぼすことが考えられる。イオンの排除体積効果は、Kirkwood(1934)などにより解析が開始された。
- イオン間静電相互作用の考慮・・・溶質イオン間の静電相互作用を考慮した解析である。個々のイオンは周囲のイオン雰囲気と相互作用することにより、その分布に影響すると考えられる。イオン間静電相互作用を取り入れた解析は、たとえば Kirkwood(1934), Loeb(1951),

Williams(1953), Bell and Levine(1966), Outhwaite(1970)などにより、電気二重層の統計力学理論として展開された。実際にこの効果を考慮して P-B 方程式を解くことは、強い非線形性のために数値解析でも容易ではないが、その本質はバルク溶液中での Debye - Hückel 理論を荷電表面近傍で展開することにある。

- イオンの分極効果・・・外部電場中にイオンあるいは中性粒子が置かれたとき、本来原子核の周囲に対称に分布していた電子が非対称に変形し、双極子モーメントが発生する。この現象は電子分極と呼ばれる。これは溶質粒子の内部構造に起因した効果であり、極性溶媒との相互作用などに影響を及ぼすことが考えられる。

もちろん上記に掲げた影響因子が全てではない。さらに固相、溶媒および溶質の三者間の相互作用影響も影響因子として検討すべきである。固相－溶媒間の相互作用として、例えば鉱物表面の酸素原子と極性溶媒分子との水素結合などの局所的相互作用がある。この相互作用により、たとえ構造電荷がない鉱物でも、狭隘間隙の表面近傍では溶媒の構造が変化して粘性の変化、誘電率の変化が起こりうる。溶媒－溶質間の相互作用の例としては、イオンの水和による物性の変化などがある。また溶質－固相間の相互作用として、イオンの特異収着、固相内部に生起する鏡像電荷の影響などが考えられる。さらに狭隘間隙水とバルク溶液の関係として、電荷／マスバランス、化学ポテンシャルの補正に伴う活量係数の影響など検討すべき課題がある。

上記に掲げた Gouy - Chapman 電気二重層モデルを補正する高度化因子のうち、先行研究による評価解析（例えば、高橋, 1989; Kato et al., 1995; Lehtikoinen, 1999）や評価方針の難易度を踏まえ、まずは電粘性効果の影響度合いについて検討し、ISD2001 モデルの改良版（以下、ISD2009 モデル）を構築する。その他の高度化因子のうち、その影響度合いが大きいと考えられる因子については第 3 章で詳細に検討する。

2.5 ISD2009 モデル拡散パートの構築

前節の検討を踏まえ、①P-B 方程式の境界条件の厳密な設定、②電粘性効果、を考慮することにより ISD2001 モデル拡散パートを改良する。

1) Poisson - Boltzmann 方程式の境界条件の厳密な設定

前節の検討を踏まえ、まずは P-B 方程式における境界条件の違いによる影響を定量的に評価する。基礎となる Poisson 方程式は、以下で与えられる。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_b \epsilon_0}, \quad \rho(x) = \sum_j e z_j n_j(x) \quad (2.5-1)$$

ここで x は層間における左側界面からの距離[m], $\psi(x)$ は左側界面からの距離 x の位置における静電ポテンシャル[V], $\rho(x)$ は位置 x における電荷密度[C m⁻³], ϵ_b はバルク水の比誘電率[-], ϵ_0 は真空の誘電率[C V⁻¹ m⁻¹], e は電気素量[C], z_j はイオン j の価数[-], $n_j(x)$ はイオン j の数密度[m⁻³]を表す。ただし、現段階の拡散モデルにおいては、溶液の比誘電率は電場の影響を受けないものとする。次に $n_j(x)$ は、静電ポテンシャル中でイオン j が熱平衡状態にあることを仮定して、以下のような電気化学ポテンシャルで定められる（3.1 節参照）。

$$\mu_j(x) = \mu_j^0 + kT \ln n_j(x) + e z_j \psi(x) \quad (2.5-2)$$

ここで $\mu_j(x)$ は位置 x におけるイオン j の電気化学ポテンシャル[J], μ_j^0 は液相中におけるイオン j の標準化学ポテンシャル, k は Boltzmann 定数[J K⁻¹], T は絶対温度[K]である。系が平衡状態に

あるならば、バルク溶液中および荷電表面近傍での電気化学ポテンシャルは等しいので、バルク溶液中での静電ポテンシャルをゼロとして、式(2.5-2)より $n_j(x)$ は以下の Boltzmann 分布となる。

$$n_j(x) = n_{b,j} \exp\left(-\frac{ez_j\psi(x)}{kT}\right) \quad (2.5-3)$$

ここで $n_{b,j}$ はバルク溶液中のイオン j の数密度を表す。

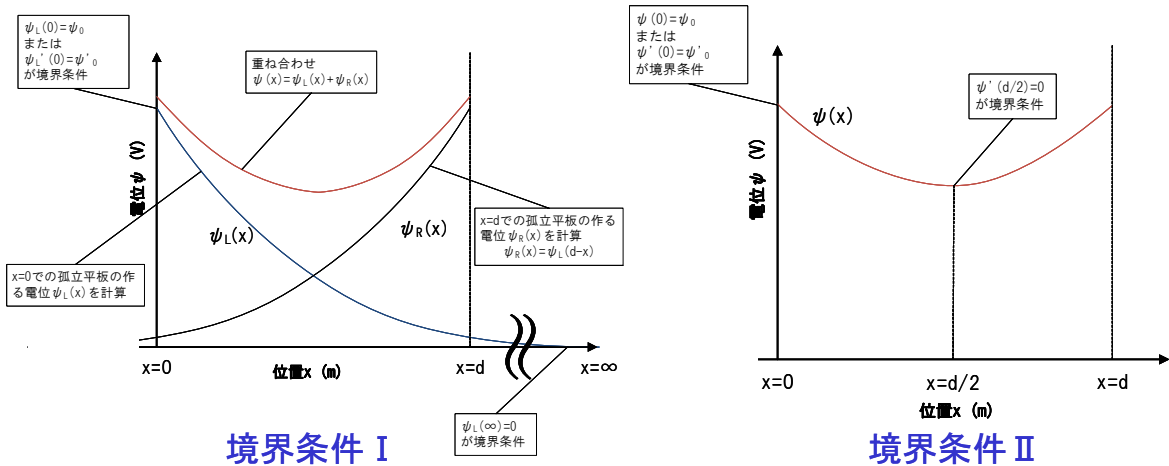


図 2.5-1 P-B 方程式の境界条件の概念図

“重ね合せ”境界条件（左図）および“平行平板”境界条件（右図）

Poisson - Boltzmann 方程式(2.5-1), (2.5-3)を、2種類の境界条件を設定して解くことを考える（図 2.5-1 参照）。図 2.5-1 の境界条件 I は、現状の ISD モデル（ISD2001）において採用している簡略化された方法であり、表面電位が一定の荷電表面を 1 枚置いて、表面から無限遠方での電位をゼロとする境界条件で P-B 方程式を解き、その解を 2 枚の平板を距離 d の間隔で単純に“重ね合せ”たものを、2 枚の表面間の静電ポテンシャルとする近似である。すなわち、境界条件として以下のように設定する。

$$\psi(x)|_{x=0} = \psi_0, \quad \psi(x)|_{x=\infty} = 0 \quad (2.5-4)$$

ここで ψ_0 は荷電表面における静電ポテンシャルである。1:1 型電解質の場合に、 $z_+ = -z_- = 1$, $n_{b+} = n_{b-} = n_b$ として(2.5-1), (2.5-3), (2.5-4)を解くと、孤立平板による（左側）解として以下を得る。

$$\psi_L(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right] \quad (2.5-5)$$

したがって重ね合せ近似による解析解は、式(2.5-5)の解を距離 d [m]の間隔で左右重ね合せた次式になる。ただし γ は表面電位 ψ_0 で決まる無次元パラメータ、 κ はデ바이長さの逆数[m⁻¹]である。

$$\psi(x) = \psi_L(x) + \psi_R(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{\{1 + \gamma \exp(-\kappa x)\} \{1 + \gamma \exp(\kappa(x-d))\}}{\{1 - \gamma \exp(-\kappa x)\} \{1 - \gamma \exp(\kappa(x-d))\}} \right] \quad (2.5-6)$$

$$\gamma := \frac{\exp(e\psi_0/2kT) - 1}{\exp(e\psi_0/2kT) + 1} = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right), \quad \kappa := \sqrt{\frac{2e^2 n_b}{\epsilon_b \epsilon_0 kT}} \quad (2.5-7)$$

界面側の境界条件として表面電位 ψ_0 ではなく、表面電荷密度 σ_0 [C m^{-2}] が与えられた場合、溶液側電荷量と表面電荷量との電荷バランスの条件より、界面側の境界条件として次式を使う。

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_b \varepsilon_0} \quad (2.5-8)$$

ちなみに重ね合せ近似で 1:1 型電解質の場合、表面電荷密度と表面ポテンシャルの関係は、次式で与えられる。

$$\sigma_0 = \sqrt{8\varepsilon_b \varepsilon_0 k T n_b} \cdot \sinh\left(\frac{e\psi_0}{2kT}\right) \quad (2.5-9)$$

ISD モデルでは、表面電荷密度を陽イオン交換容量 CEC [C kg^{-1}] およびモンモリロナイト比表面積 S [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$] から次式で算出して用いる。

$$\sigma_0 = \frac{CEC}{S} \quad (2.5-10)$$

ただし、拡散層電荷割合は導入しない。

一方、図 2.5-1 の境界条件 II は、表面ポテンシャルが一定の 2 枚の荷電表面をはじめから距離 d の間隔で配置した“平行平板”に対し、系の対称性から中間点での電位勾配をゼロと設定して P-B 方程式を解く。すなわち、表面側境界条件として表面ポテンシャル ψ_0 が与えられた場合

$$\psi(x)|_{x=0} = \psi_0, \quad \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=d/2} = 0 \quad (2.5-11)$$

を境界条件として、また表面電荷密度 σ_0 が与えられた場合

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma_0}{\varepsilon_b \varepsilon_0}, \quad \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=d/2} = 0 \quad (2.5-12)$$

を境界条件として、それぞれ P-B 方程式(2.5-1), (2.5-3)を数值的に解くことになる。境界条件 II の場合、電気二重層間の相互作用を考慮したより厳密な取り扱いではあるが、一般に解析解を初等関数で表すことができず、数値解析に頼らざるを得ない。

静電ポテンシャル分布の境界条件による違いを見るため、クニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m^{-3}]) の系で、乾燥密度が 2000 [kg m^{-3}] (層間距離 = 0.381 [nm]) および 400 [kg m^{-3}] (層間距離 = 5.37 [nm]), イオン強度を 0.01 [mol dm^{-3}] および 0.5 [mol dm^{-3}] とした条件を例にして、これら 4 ケースの狭隙間隙の静電ポテンシャル分布を評価した結果を図 2.5-2, 2.5-3 に示す。ただし電解質のタイプは 1:1 型とする。図からわかるように、乾燥密度が低い、すなわち層間距離が大きい条件では、境界条件による差は比較的小さいが、乾燥密度が高い条件では差が顕著になる。この解析では、表面ポテンシャルを -0.06 [V] の条件に設定していることを考えると、“重ね合せ” 近似のポテンシャルが過剰に評価されていることがわかる。

乾燥密度とイオン強度の条件バリエーションによる P-B 方程式境界条件の差異をより鮮明に示すため、層間における静電ポテンシャルの平均値を図 2.5-4 にプロットした。横軸はデバイ長さの逆数 κ と層間距離 d の積である。図 2.4-3 と同様に、処分環境として想定すべき条件範囲を矢印で示した。想定し得る条件では、“重ね合せ” 近似のポテンシャルが過剰に評価されることは明らかであり、したがって“平行平板”境界条件による厳密な解析が必要であるといえる。ISD2009 モデルパートの構築では、この解析結果を踏まえ、ISD2001 モデルの仮定を変更し、平行平板での厳密な境界条件で静電ポテンシャルを評価することとする。

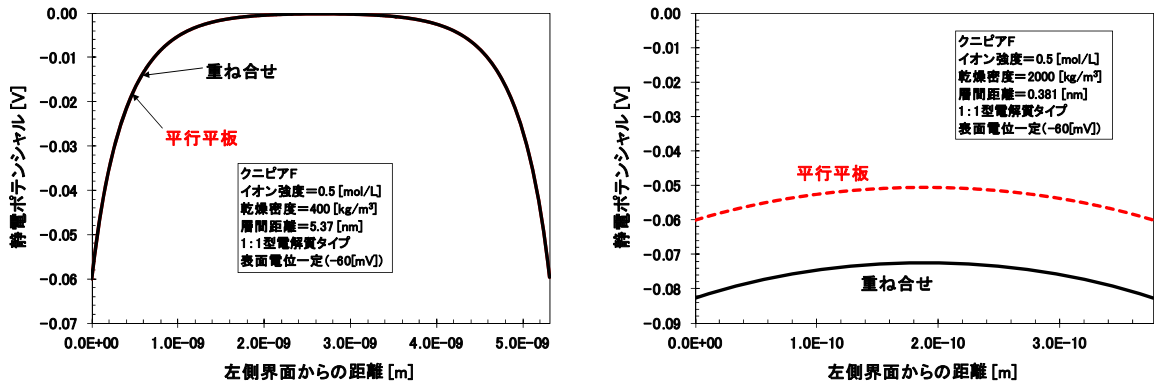


図 2.5-2 層間における静電ポテンシャル分布の異なる境界条件での比較 (0.5 [mol dm⁻³]
乾燥密度 400 [kg m⁻³] (左図) および乾燥密度 2000 [kg m⁻³] (右図)

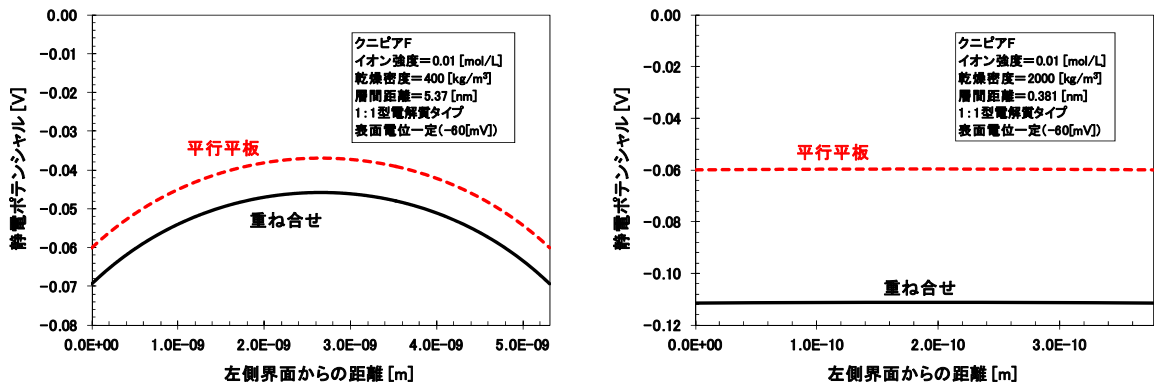


図 2.5-3 層間における静電ポテンシャル分布の異なる境界条件での比較 (0.01 [mol dm⁻³]
乾燥密度 400 [kg m⁻³] (左図) および乾燥密度 2000 [kg m⁻³] (右図)

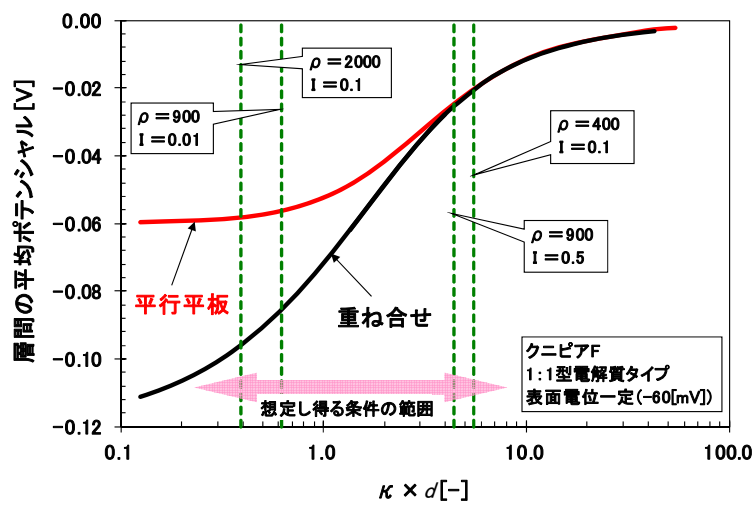


図 2.5-4 層間ポテンシャル平均値の異なる境界条件での比較

2) 電粘性効果

水は比較的強い極性を持つ分子から成る溶媒である。液相なので個々の水分子の向きは一見ランダムに思えるが、平均的な構造は、水素結合によって四面体構造をとる氷の結晶構造に近い。氷と水との違いは、平均的な配位数(氷は約 4, 水は約 4.5)と構造の平均寿命である(上平, 1998)。帯電した鉱物表面近傍における電場が十分強くなると、水素結合の結合エネルギーよりも静電エネルギーの方が高くなり、水素結合を破壊して水構造の転移が起こる可能性がある。溶媒の粘性のメカニズムは、溶媒分子と溶質粒子との力学的相互作用だから、水構造の転移が粘性に影響を及ぼすことが考えられる。したがって、電場の影響により溶媒の粘性係数が変化する可能性がある。実際、Andrade and Dodd(1946)は極性有機溶媒系における粘性係数の電場強度依存性に関する実験を行い、電場強度が概ね 2×10^6 [V m⁻¹]以下では次のような実験式を得た。

$$\eta(E) = \eta_0(1 + f_{ve} E^2), \quad E(x) = -\frac{d\psi}{dx} \quad (2.5-13)$$

ここで E は電場 (電位勾配) [V m⁻¹], $\eta(E)$ は電場 E における溶媒の (静的) 粘性係数 [N s m⁻²], η_0 は電場ゼロのバルクにおける溶媒の粘性係数, f_{ve} は電気粘性係数[V² m⁻²]である。Lyklema and Overbeek(1961)は、有機溶媒系の実測データおよび誘電体理論による考察に基づき、水の電気粘性係数を $f_{ve} = 1.02 \times 10^{-15}$ [V² m⁻²]と評価した。また Hunter and Leyendekkers(1978)は、モンモリロナイト層間における水の粘度の面間隔依存性に関する実測データ (Low, 1976) とのフィッティングにより、 $f_{ve} = (0.5 \sim 1.0) \times 10^{-15}$ [V² m⁻²]と評価した。本解析では、先行研究による評価解析 (高橋, 1989; Kato et al., 1995; Lehtikoinen et al., 1998) を考慮して、 $f_{ve} = 1.02 \times 10^{-15}$ [V² m⁻²]の値を用いた。

一般に、溶質イオンの拡散係数 D [m² s⁻¹]と溶液の粘性係数 η [N s m⁻²]の関係は Stokes - Einstein の関係式として知られており、完全剛体球の場合は次式で与えられる。

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta} \quad (2.5-14)$$

ここで r は剛体球で近似した拡散イオンの半径[m]である。電場 E が存在する電気二重層中においても、Stokes - Einstein の関係式が成り立つものと仮定すると式(2.5-14)より次式が成り立つ。

$$D(E) = \frac{\eta_0}{\eta(E)} D_0 \quad (2.5-15)$$

ここで D_0 は電気二重層中の電場がゼロになる点(すなわち層間の中点)における拡散係数であり、バルク溶液中 (自由水中) の拡散係数とは必ずしも一致しない (電場がゼロでも電位がゼロとは限らない)。ISD モデル拡散パートの核心部分は、電気二重層における静電ポテンシャルの存在により、電位ゼロの自由水中に対する濃度変化分の割合に比例して拡散係数が変化するところにある。したがって層間の中点における拡散係数を基準にすると、層間のある位置 x における拡散係数は、中点に対する濃度の変化分と粘性係数の変化分を同時に考慮したものとして得られる。すなわち位置 x におけるイオン i の拡散係数 $D_i(x)$ は、次式により得られる。

$$D_i(x) = \frac{\eta_0}{\eta(x)} \cdot \frac{n_i(x)}{n_i(d/2)} D_i(d/2) \quad (2.5-16)$$

ここで $n_i(d/2)$ は層間中点におけるイオン i の数密度である。一方、層間中点におけるイオン i の拡散係数 $D_i(d/2)$ は、バルクの数密度 $n_{b,i}$ と自由水中拡散係数 $D_{w,i}$ で表すと次式になる。

$$D_i(d/2) = \frac{n_i(d/2)}{n_{b,i}} D_{w,i} \quad (2.5-17)$$

したがって拡散係数 $D_i(x)$ は、(2.5-3), (2.5-13), (2.5-16), (2.5-17) より次式で評価できる。

$$D_i(x) = \frac{\eta_0}{\eta(x)} \cdot \frac{n_i(x)}{n_{b,i}} D_{w,i} = \frac{1}{1 + f_{ve} (d\psi/dx)^2} \exp\left(-\frac{ez_i\psi(x)}{kT}\right) D_{w,i} \quad (2.5-18)$$

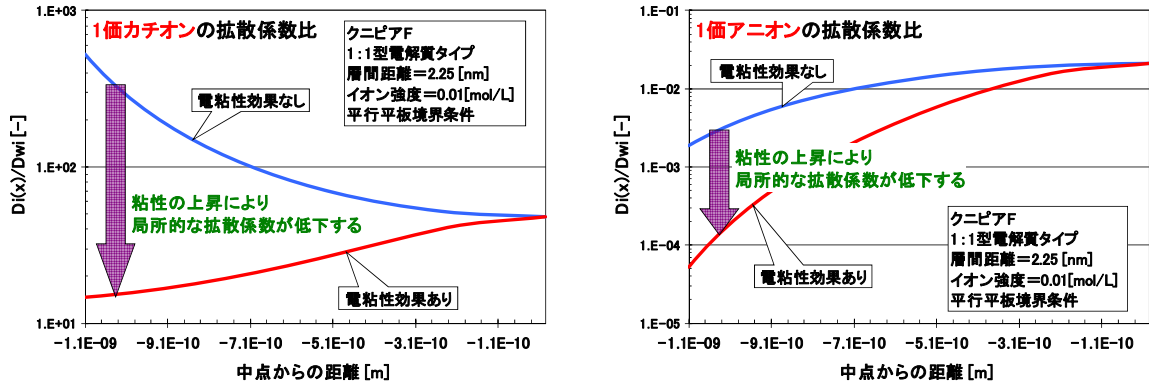


図 2.5-5 電粘性 on/off の違いによる拡散係数の比較
1 価カチオンの場合 (左図) および 1 価アニオンの場合 (右図)

電粘性の効果を見るため、クニピアF(モンモリロナイト含有率99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m⁻³]), 1:1 型電解質, 乾燥密度が 800 [kg m⁻³] (層間距離 = 0.225 [nm]), イオン強度を 0.01 [mol dm⁻³] の条件を例にして, 1 価カチオンおよびアニオンの層間と自由水中拡散係数の濃度比 $D_i(x)/D_{w,i}$ を図 2.5-5 に示す。比較のため, 電粘性を考慮しない場合 (式(2.5-16)で電気粘性係数 f_{ve} をゼロとする場合) も示した。式(2.5-16)が示すように, 界面近傍の電場が強い領域で, より電粘性効果が高いことが図 2.5-5 から分かる。ISD2009 モデル拡散パートの構築では, この解析結果を踏まえ, 電粘性効果を考慮した解析を実施することとする。

3) ISD2009 モデル拡散パートの構築と適用例; Sr²⁺, Cs⁺, I⁻

前節で示したように, ISD2009 モデル拡散パートを構築するに当たって, 前提となる ISD2001 モデル拡散パートの基本仮定の変更点, ①P-B 方程式の境界条件の厳密な設定, ②電粘性効果, に注意して比較・整理したものを図 2.5-6 に示す。ここに示されたモデルの変更点は, ISD モデルのキー・パラメータである電氣的収れん度 δ_{el} に直接反映する。ISD2001 モデルの電氣的収れん度は, イオン i のバルク濃度に対する層間濃度の割合の平均値として評価する。すなわち式(2.5-3)より, 次式で与えられる。

$$\delta_{el,i} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{n_i(x)}{n_{b,i}} dx = \frac{1}{d} \int_0^d \exp\left(-\frac{ez_i\psi(x)}{kT}\right) dx \quad (2.5-19)$$

一方 ISD2009 モデルの電氣的収れん度は, バルク濃度に対する層間濃度の割合にさらに粘性係数の変化を考慮して平均化する。すなわち式(2.5-18)より, 次式で与えられる。

$$\delta_{el,i} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{\eta_0}{\eta(x)} \cdot \frac{n_i(x)}{n_{b,i}} dx = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{1}{1 + f_{ve}(d\psi/dx)^2} \cdot \exp\left(-\frac{ez_i\psi(x)}{kT}\right) dx \quad (2.5-20)$$

ただし式(2.5-19), (2.5-20)の静電ポテンシャル $\psi(x)$ は, 乾燥密度, イオン強度, P-B 方程式の境界条件, 電解質タイプなどの諸条件により, 当然異なるものである。

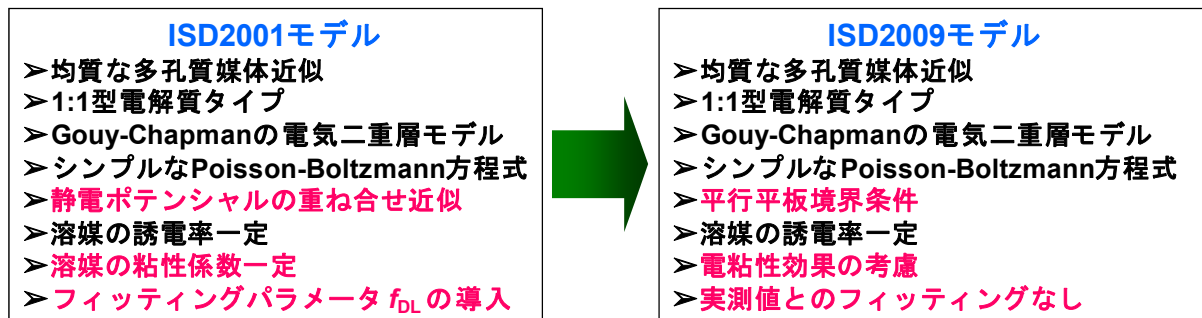


図 2.5-6 ISD2001 モデルおよび ISD2009 モデルの前提条件の比較・整理

ISD2001 モデルの前提条件の変更が電氣的収れん度に及ぼす影響度合いを明示するため, 前提条件を変えた 4 種類のモデルで電解質濃度 (イオン強度) 依存性を評価した。クニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m⁻³]), 1:1 型電解質, 乾燥密度が 800 [kg m⁻³] (層間距離 = 0.225 [nm]) の条件の下で, 例として 1 価カチオン及びアニオンの場合を図 2.5-7 に示す。

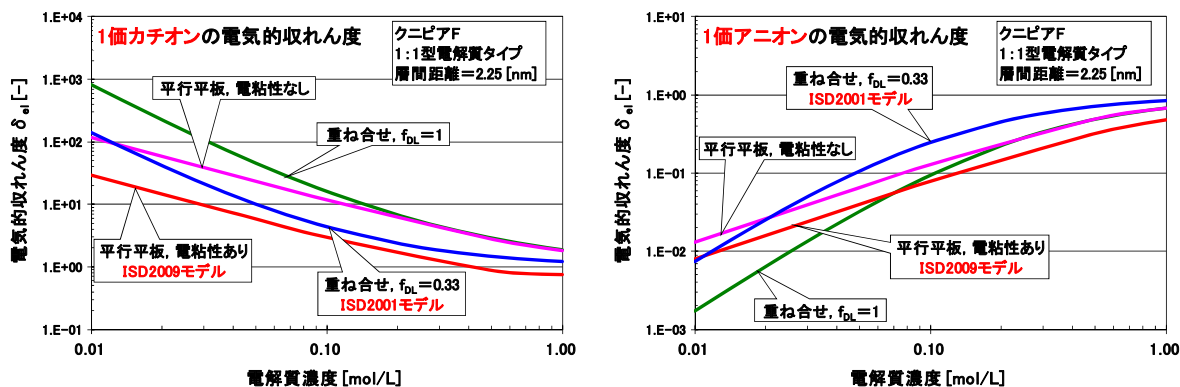


図 2.5-7 前提条件が異なるモデルによる電氣的収れん度の比較
1 価カチオンの場合 (左図) および 1 価アニオンの場合 (右図)

図中の“重ね合せ, $f_{DL} = 0.33$ ” (モデル A) は ISD2001 モデルそのものであり, “重ね合せ, $f_{DL} = 1$ ” (モデル B) は拡散層電荷割合の概念を導入しないモデルである。また“平行平板, 電粘性なし” (モデル C) は P-B 方程式の境界条件は厳密な平行平板境界条件であり, かつ電粘性効果は考慮しないケースである。もちろん, $f_{DL} = 1$ とする。さらに“平行平板, 電粘性あり” (モデル D) は平行平板境界条件かつ電粘性効果を考慮するケース, すなわち ISD2009 モデルである。まずモデル A と B を比べると, 拡散層電荷割合の概念を導入しなければ, カチオンは過剰評価され, 逆にアニオンは過小評価されることが分かる。次にモデル B と C を比べると, P-B 方程式の境界条件の違いは, 電解質濃度が薄い系でより顕著になっている。これはイオン強度が小さくなるに従

って電気二重層がより発達し、左右両界面からの電気二重層の重なりがより大きくなるためである。このことは2.5節1)の解析結果とも整合的である。さらにモデルCとDを比べると、電粘性の効果により、電氣的収れん度が軒並み減少していることが分かる。なお、アニオンの方が電氣的収れん度の減少率が低いのは、界面に近いほどアニオン濃度が低くなり、したがって電粘性の効果のカチオンに比べあまり効かなくなるためである。モデルA, Bの差およびモデルC, Dの差を比較すると、電粘性の効果は、拡散層電荷割合を導入して実測データとのフィッティングを行った効果と同程度であることが分かる。

上記で構築したISD2009モデルを用いて、イオン*i*の実効拡散係数 $D_{e,i}$ を算出する。ISDモデルにおける実効拡散係数の評価式は、次式で与えられる。

$$D_{e,i} = \phi \frac{\delta_g \delta_{cl,i}}{\tau^2} D_{w,i} \quad (2.5-21)$$

ここで ϕ はベントナイトの間隙率[-]であり、ベントナイトの真密度および乾燥密度[kg m^{-3}]をそれぞれ ρ_s, ρ_b として、次式で与えられる。

$$\phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2.5-22)$$

また δ_g は幾何学的収れん度[-]であり、 $\delta_g > 1$ ならば拡散経路方向に沿って間隙幅が広がることを示し、逆に $\delta_g < 1$ ならば間隙幅は狭まる。現状の均質な多孔質媒体近似モデルでは、間隙幅が増大する経路と狭まる経路の数が平均して等しいと仮定して、 $\delta_g = 1$ とする (Ochs et al., 1998; 2001)。さらに τ^2 はベントナイトの屈曲度[-]であり、実際に拡散移行した経路の長さ、幾何学的に可能な限り最も短い拡散移行距離 (拡散媒体の厚さに相当) の比で表され、HTOなど拡散媒体と相互作用を起こさないトレーサを用いて評価できる (佐藤, 2002)。例えば、中性粒子であるHTOの自由水中拡散係数 $D_{w,HTO}$ および見かけの拡散係数 $D_{a,HTO}$ の実測データを用いて、次のように評価できる。

$$\tau^2 = \frac{D_{w,HTO}}{D_{a,HTO}} \quad (2.5-23)$$

HTOの自由水中拡散係数 $D_{w,HTO}$ としては、既存の文献値 (例えば、日本化学会編化学便覧, 2004) を用いる。従来のISD2001モデルでは τ^2 の値として、クニゲルV1はSato et al. (1993)から、またクニピアFはSato et al. (1992)からそれぞれ見かけの拡散係数の実測データを引用し、以下のような経験式を導出して用いた。

$$\text{クニゲル V1 } (\rho_s = 2700 [\text{kg m}^{-3}]) : \tau^2 = 0.926228 \cdot \exp(0.00113693 \cdot \rho_b) \quad (2.5-24)$$

$$\text{クニピア F } (\rho_s = 2880 [\text{kg m}^{-3}]) : \tau^2 = 1.423897 \cdot \exp(0.00169875 \cdot \rho_b) \quad (2.5-25)$$

図2.3-2中でのモデルによる評価式も、式(2.5-25)を用いて算出した。ところで屈曲度 τ^2 の評価には、HTOの実効拡散係数 $D_{e,HTO}$ を用いることもできる。

$$\frac{\delta_g}{\tau^2} = \frac{D_{e,HTO}}{\phi D_{w,HTO}} \quad (2.5-26)$$

この表式において、幾何学的収れん度および屈曲度は独立には評価せず、幾何学因子 (δ_g/τ^2) を拡散係数の比として評価した。幾何学的収れん度や屈曲度などの媒体に依存した幾何学的な形状

ファクターは、本来個別に評価することが困難であり、屈曲度の評価に拡散係数の実測データを用いる以上、 $\delta_g = 1$ と仮定することにあまり意味はない。ただし、幾何学的収れん度および屈曲度を、拡散媒体の形状などから完全にモデル化して評価することは、興味ある課題である。

幾何学因子の評価において、HTOの見かけの拡散係数を用いる(2.5-23)式と実効拡散係数を用いる(2.5-26)式の結果は、本来整合的であるのが理想だが、実際には拡散試験手法の違いに由来する差異が現れる。本報告では、以下でモデル高度化の影響を評価する際、種々のモデルで算出された実効拡散係数の電解質濃度依存性をおもに比較する。したがって、上記で構築したISD2009モデルは、HTOの実効拡散係数の最新データを用いて幾何学因子を評価することとし、そのため従来のISD2001モデルとの比較においても、図2.3-2中のISD2001モデルの場合と異なり、ここでは式(2.5-26)を用いて評価した(図2.5-8参照)。なおISD2009モデルにおける幾何学因子を算出する際には、HTOの実効拡散係数に対する電粘性の効果を考慮して、HTOの電氣的収れん度 $\delta_{el,HTO}$ で割った量を用いる必要がある。

$$\frac{\delta_g}{\tau^2} = \frac{(D_{e,HTO}/\delta_{el,HTO})}{\phi D_{w,HTO}} \quad (2.5-27)$$

ベントナイトの細孔幅(層間距離) d [m]は、ベントナイトの空隙にモンモリロナイトが均質に占有すると考えて、次式で算出する。

$$d = \frac{2(\rho_s - \rho_b)}{\rho_s \rho_b S r} \quad (2.5-28)$$

ここで S はモンモリロナイトの比表面積 [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$], r はベントナイト中のモンモリロナイト含有率 [-]を表す。さらにイオン i の自由水中拡散係数 $D_{w,i}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]は、次式のように Nernst の評価式 (Robinson and Stokes, 1959) を用いて算出する。

$$D_{w,i} = \frac{RT\lambda_i^\infty}{F^2 |z_i|} \quad (2.5-29)$$

ここで R は気体定数 [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], F はファラデー定数 [C mol^{-1}], λ_i^∞ は極限モル伝導率 [$\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$]である。なお、Nernst の評価式としてここでは Robinson and Stokes(1959)から引用し、極限モル伝導率も同書に準じた値を用いているが、文献によっては式(2.5-29)において価数の1乗ではなく2乗で割った式で定義しているものがある。その場合には、極限モル伝導率があらかじめ価数(の絶対値)を乗じて定義してある(例えば、日本化学会編化学便覧, 2004)ので、文献によっては注意を要する。

ISD2009 モデルの電氣的収れん度 $\delta_{el,i}$ を用いて、式(2.5-21)により $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+/\Gamma$ の実効拡散係数 $D_{e,i}$ を計算した結果を図 2.5-8 に示す。クニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m^{-3}]), 乾燥密度が 800 [kg m^{-3}] の条件で電解質濃度依存性を評価した。また、ベントナイトの陽イオン交換容量は $CEC = 1.042 \times 10^5$ [C kg^{-1}], モンモリロナイト比表面積は $S = 8.1 \times 10^5$ [$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$], 水の電気粘性係数は $f_{ve} = 1.02 \times 10^{-15}$ [$\text{V}^2 \text{m}^{-2}$] を用いて計算した。さらに、極限モル伝導率 λ_i^∞ [$\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$] は日本化学会編化学便覧(2004)のデータに基づいて、 $\text{Sr}^{2+}: 5.946 \times 10^{-3}$, $\text{Cs}^+: 7.73 \times 10^{-3}$, $\Gamma: 7.69 \times 10^{-3}$ の値を用いた。幾何学因子の計算には、HTO の実効拡散係数 $D_{e,HTO} = 7.383 \times 10^{-11}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] (電解質濃度が $0.01, 0.1, 0.5$ [mol dm^{-3}] の3点における実測データの平均値, 日本原子力研究開発機構, 2011), HTO の自由水中拡散係数 $D_{w,HTO} = 2.27 \times 10^{-9}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] として、式(2.5-27)を用いた。その際、HTO の電氣的収れん度 $\delta_{el,HTO}$ については、比 $D_{e,HTO}/\delta_{el,HTO}$ が電解質濃度にはほとんど依存しないことを確認して、HTO の実効拡散係数の場合と同様に、電解質濃度が $0.01, 0.1, 0.5$ [mol

dm^{-3}]の3点における $\delta_{\text{el,HTO}}$ の平均値 0.45531 を用いた。

比較のために ISD2001 モデルの解析結果（ただし、幾何学因子は式(2.5-26)を用いて算出）を点線で示した。図 2.5-7 の結果と合わせて考察すると、カチオンの低濃度側では、おもに P-B 方程式の境界条件を厳密なものに修正した効果により、モデルによる評価が改善されていることが分かる。またアニオンの高濃度側では、拡散層電荷割合の概念を排除し、かつ電粘性効果を考慮したことによりモデルが改善されたことが分かる。このことから、乾燥密度 $400 [\text{kg m}^{-3}]$ のクニピア F で Cs^+ の見かけの拡散係数に対するフィッティングによって得られた拡散層電荷割合 f_{DL} は、決して普遍的な値ではなく、一般に他のイオン種には適用できないことを示している。

以上のように、ISD2009 モデルの構築により実測データとの整合性が良くなり、またモデルの構造的な問題は改善されたと言えるが、図 2.5-8 を見る限りでは、多価カチオンおよびアニオンの低濃度側での定量的な再現性が依然良くない。また、式(2.5-29)から分かるように、自由水中拡散係数には極限モル伝導率を通してイオン種による違いが反映されているが、式(2.5-20)に基づく電気的収れん度の評価ではイオンの価数による違いしか反映されていない。次章では、これら不満足な点の本質的な要因を解明し、さらなるモデルの改善を目指して、個々の高度化因子の影響評価を実施する。

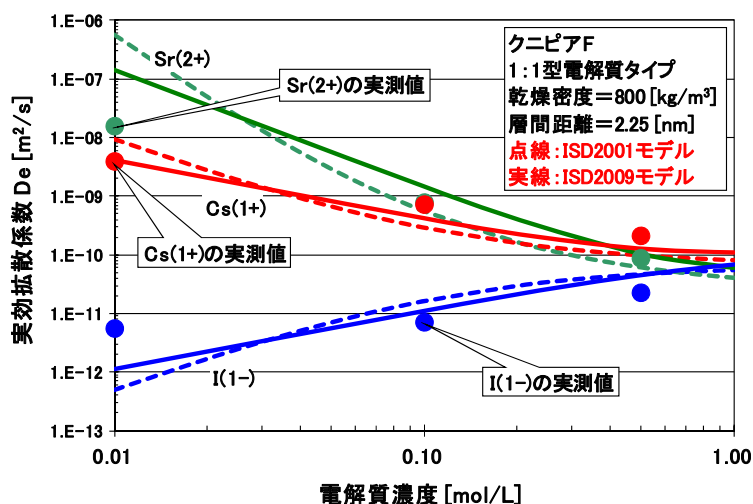


図 2.5-8 ISD2009 モデルによる $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+/\text{I}^-$ の D_e の電解質濃度依存性

3. 高度化因子の影響評価

3.1 高度化因子を考慮したモデルのバリエーションとその定義

第2章で構築した ISD2009 モデル拡散パートでは、圧縮ベントナイト中の狭隘間隙におけるトレーサー核種の濃淡を表現した電氣的収れん度が最も重要なパラメータと言える。その電氣的収れん度の評価には、最もシンプルな Gouy - Chapman の拡散電気二重層モデル (G-C モデル) が採用された。本章では Gouy - Chapman の拡散電気二重層モデルに基づく Poisson - Boltzmann 方程式 (P-B 方程式) を拡張するに当たって、既往研究の成果 (高度化因子を列挙して解析した文献として、例えば Levine(1975)参照) も踏まえつつ、溶媒の構造および溶質の分子論的効果を考慮した高度化因子として、特に溶媒の誘電飽和効果、イオンの有限体積効果およびイオン間静電相互作用 (イオン雰囲気による遮蔽効果) に着目し、それらの影響評価を試みた。

この節ではまず、それぞれの高度化因子を取り入れたモデル、さらに高度化因子を組み合わせ取り入れたモデルについて定義/整理する。なお P-B 方程式を解く際の境界条件は、前章 2.5 節の結果を踏まえて可能な限り“平行平板”境界条件を設定し、また表面側境界条件としては基本的に表面電荷密度を与えるものとする。

① モデル I : オリジナルの Gouy - Chapman モデル

モデル I は、Gouy - Chapman の拡散電気二重層モデルであり、以降のモデル II ~ VII のベースとなる基礎モデルである。G-C モデルにおいては、溶媒は誘電率および粘性が一定の連続媒体であり、また溶質はイオンを点電荷とする連続荷電体であると仮定する。すなわちイオン性溶液論の基礎である平均場描像を仮定している (伊勢・曾我見, 2004)。この G-C モデルに電粘性効果を考慮した ISD モデルが、第2章で構築した ISD2009 モデルである。したがって、モデル I に関する解析結果はすでに述べた通りであるが、ここでは溶液中における Maxwell 方程式およびイオンの運動方程式から出発し、平均場描像の仮定に基づいて P-B 方程式を定式化する。

イオン性溶液では、各イオンの速度は光速に比べてはるかに小さいので、Lorentz 力の磁場成分は無視することができる。したがって溶液中で電場が関係する Maxwell 方程式は、

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \sum_j e z_j f_j(\mathbf{r}, t) \quad (3.1-1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (3.1-2)$$

である。ここで \cdot はベクトルの内積、 \times はベクトルの外積を表わす。また e は電気素量 [C], z_j はイオン j の価数 [-], $f_j(\mathbf{r}, t)$ は位置 \mathbf{r} , 時刻 t におけるイオン j の分布関数 [m^{-3}] を表す。さらに ∇ はベクトル微分演算子

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.1-3)$$

であり、 \mathbf{e}_i は i 方向の単位ベクトルを表わす。平均場描像の下では溶媒は比誘電率 ϵ_r の連続媒質を形成すると見なされるため、電束密度 $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ [C m^{-2}] および電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ [V m^{-1}] は、次式の関係が成り立つ。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (3.1-4)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率 [$\text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$] である。式(3.1-2)を満たしている電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ は、静電ポテンシャル $\Psi(\mathbf{r}, t)$ [V] の勾配として次式で表わすことができる。

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\nabla\Psi(\mathbf{r},t) \quad (3.1-5)$$

これを式(3.1-1)に代入すると、静電ポテンシャルに対する Poisson 方程式

$$\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{1}{\varepsilon_r\varepsilon_0} \sum_j e z_j f_j(\mathbf{r},t) \quad (3.1-6)$$

が得られる。ただし比誘電率 ε_r は、この系内では一定であると仮定した。なお系の各瞬間における静電エネルギー $E_{el}(t)$ [J] は、式(3.1-6)を解いて得られた $\Psi(\mathbf{r},t)$ から、次式の形で得られる。

$$E_{el}(t) = \frac{1}{2} \int_V \mathbf{D}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r},t) d^3r = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{2} \int_V [\nabla\Psi(\mathbf{r},t)]^2 d^3r \quad (3.1-7)$$

ここで V は対象とする領域の体積である。したがって、溶液中でのイオンの運動を反映して静電ポテンシャルが時間に依存し、系の静電エネルギーも時間的な揺らぎをもつことになる。

ところで希薄な溶液中でのイオンの運動は、Newton の運動方程式に支配された古典的粒子の運動と見なすことができる。このとき各イオンに作用する力として、電場に比例した Coulomb 力の他に、溶媒から受ける速度に比例した抵抗力、さらにイオン間には平均的な多体相互作用が存在する。このイオン間多体相互作用の効果を（平均場描像の範囲で）取り入れるため、熱力学的手法を利用して、化学ポテンシャルを導入する。いま溶質 j が中性粒子の場合、その化学ポテンシャル μ_j [J] は

$$\mu_j = \mu_j^0 + kT \ln c_j \quad (3.1-8)$$

であり、溶質の濃度 c_j の関数となる。ここで μ_j^0 は溶質 j の標準化学ポテンシャルであり、溶媒に j 種の溶質分子 1 個だけ加えた場合の Gibbs 自由エネルギーの増分である。また k は Boltzmann 定数 [J K⁻¹]、 T は絶対温度 [K] である。この表式は溶液の相ごとに平均的に成り立つものであるが、ここでは溶質 j の分布が場所によって変化しているような状況でも成り立つと拡張解釈して適用する。すなわち、濃度 c_j を平均分布関数（数密度） $n_j(\mathbf{r})$ [m⁻³] で置き換え、局所的な関係

$$\mu_j(\mathbf{r}) = \mu_j^0 + kT \ln n_j(\mathbf{r}) \quad (3.1-9)$$

が成立することを要請する。このとき、化学ポテンシャル $\mu_j(\mathbf{r})$ [J] は値が大きい所から小さい所へ溶質粒子の“移動しやすさの尺度”であると解釈できる。すなわち、化学ポテンシャルの勾配が減少する向きに、溶質粒子を拡散させようとする力が生ずると見なせる。この熱力学的な拡散力は、中性粒子にもイオンにも作用すると考えられる。したがって溶液中におけるイオン j の運動を支配する方程式は、電場による駆動力、溶媒からの抵抗力および熱力学的な拡散力を考慮して、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} m_j \frac{d\mathbf{v}_j}{dt} &= -e z_j \nabla\Psi(\mathbf{r},t) - \lambda_j \mathbf{v}_j - \nabla\mu_j(\mathbf{r}) \\ &= -e z_j \nabla\Psi(\mathbf{r},t) - \lambda_j \mathbf{v}_j - kT \nabla \ln n_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.1-10)$$

ここで m_j および \mathbf{v}_j は、それぞれイオン j の質量 [kg] および速度 [m s⁻¹] であり、また λ_j は抵抗力の比例係数 [kg s⁻¹] である。

溶液中でイオンの運動が“力学的平衡状態”に達すると、イオンの加速度は消えて式(3.1-10)の左辺はゼロとなる。さらに“熱力学的平衡状態”に達すると、イオンの速度の時間平均もゼロになり、また静電ポテンシャル $\Psi(\mathbf{r},t)$ は時間平均された平均ポテンシャル $\psi(\mathbf{r})$ [V] で置き換えられる。

$$\overline{\mathbf{v}_j(t)} = 0, \quad \overline{\Psi(\mathbf{r}, t)} =: \psi(\mathbf{r}) \quad (3.1-11)$$

ここで時間平均は

$$\overline{(\dots)} := \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} (\dots) dt \quad (3.1-12)$$

によって評価している。したがって熱平衡状態に達すると、式(3.1-10)により次式が成り立つ。

$$0 = -ez_j \nabla \psi(\mathbf{r}) - kT \nabla \ln n_j(\mathbf{r}) \quad (3.1-13)$$

この式は、熱平衡状態における系の電気化学ポテンシャル $\mu_j(\mathbf{r})$ を定義する式と見なせる。

$$\mu_j(\mathbf{r}) = \mu_j^0 + kT \ln n_j(\mathbf{r}) + ez_j \psi(\mathbf{r}) \quad (3.1-14)$$

このとき $\mu_j(\mathbf{r})$ は、位置 \mathbf{r} に依存しない定数となる。なお以下で解析する高度化要因を考慮したモデルにおいては、考慮する高度化因子に対応した付加的なポテンシャル項が式(3.1-14)右辺に加算されることになる。平均静電ポテンシャル $\psi(\mathbf{r})$ がゼロである領域での平均分布関数を $n_{b,j}$ とおくと、式(3.1-13)を積分することにより、イオン j の平衡分布として次式の Boltzmann 分布を得る。

$$n_j(\mathbf{r}) = n_{b,j} \exp\left(-\frac{ez_j \psi(\mathbf{r})}{kT}\right) \quad (3.1-15)$$

同様に Poisson 方程式(3.1-6)の時間平均をとると、平均ポテンシャル $\psi(\mathbf{r})$ に対する Poisson 方程式が得られる。

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_j ez_j n_j(\mathbf{r}) \quad (3.1-16)$$

ただしイオン j の分布関数 $f_j(\mathbf{r}, t)$ と平均分布関数 $n_j(\mathbf{r})$ の間には、次式が成り立つことを要請した。

$$\overline{f_j(\mathbf{r}, t)} = n_j(\mathbf{r}) \quad (3.1-17)$$

式(3.1-15)および(3.1-16)が、平均場描像で中心的役割を果たす Poisson - Boltzmann 方程式である。この非線形方程式を解くことにより、溶液中の平均ポテンシャル $\psi(\mathbf{r})$ と粒子の平均分布関数 $n_j(\mathbf{r})$ が自己無撞着に決まる。

② モデルⅡ：誘電飽和効果を考慮した G-C モデル

極性溶媒など誘電体において、強力な背景電場が存在するとき、一般に誘電分極が起これにくくなることにより、溶媒の比誘電率が低下する現象が起こる。この現象は誘電飽和効果 (dielectric saturation effect) として知られている (Malsch, 1928)。負に帯電した粘土鉱物等の界面近傍では、この誘電飽和現象が起きていると考えられる (図 3.1-1 参照)。

そこでオリジナルの G-C モデルに、高度化因子として誘電飽和効果のみを取り入れたモデルをモデルⅡとする。誘電飽和効果によって、系の化学ポテンシャルに補正項 (静電的水和エンタルピー項) が加わり、その結果 Boltzmann 分布が修正される。さらに Poisson 方程式は、静電場の Maxwell 方程式に立ち返って解く必要がある。

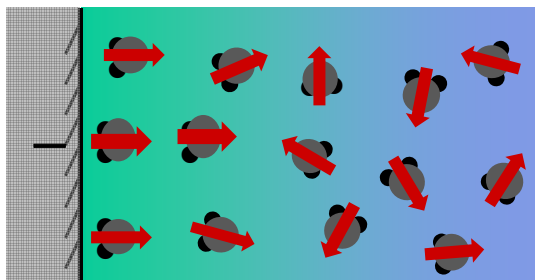


図 3.1-1 負に帯電した界面近傍における溶媒の誘電飽和の概念図

③ モデルⅢ：誘電飽和効果および液相でのイオンサイズ効果を考慮した G-C モデル

中性粒子も含め溶質粒子の間には、量子力学的な効果として斥力の短距離相互作用が働く。したがって十分に狭い狭隙間隙では、溶質イオン同士が接近して強い斥力により排除効果が生まれる。これがイオンサイズ効果（排除体積効果，図 3.1-2 参照）であり，この効果を考慮するため，系の化学ポテンシャルに幾何学的な排除体積項を導入し， Boltzmann 分布を修正して Poisson 方程式を解くことになる。このイオンサイズ効果としては，界面からのイオンの排除（イオンの中心は界面からイオン半径以内には侵入できない）も当然含まれるのだが，このような界面での排除効果を無視してモデルⅡにイオンサイズ効果を取り入れたものをモデルⅢと定義する。界面から十分に離れた希薄な溶液中では，系全体の短距離相互作用を 2 体相互作用の総和として近似できるので，互いに接近したイオン 1 対あたりの平均排除体積はイオン体積の 8 倍になる（図 3.1-2 参照）。

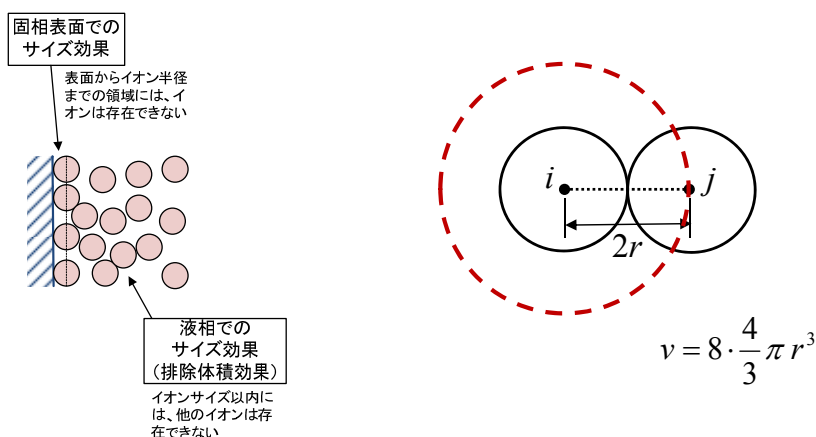


図 3.1-2 界面近傍および溶液相におけるイオンサイズ効果と排除体積の概念図

④ モデルⅣ：イオン間静電相互作用を考慮した G-C モデル

溶質イオン間の相互作用として，長距離力である静電相互作用，および斥力として働く短距離相互作用を考慮する必要がある。個々のイオンは周囲のイオン雰囲気との相互作用，および短距離相互作用することにより，拡散層におけるイオン濃度分布と平均静電ポテンシャルが決まるのだが，その効果は(1)イオンの有限サイズによる排除体積効果および Cavity 効果，(2)界面近傍におけるイオン分布の不均質性からくる Debye - Hückel パラメータの局所依存性（狭義のイオン雰囲気効果），(3)異なる誘電体間における電場等の連続性に起因した鏡像電荷効果，として現れる。モデルⅣは，イオン半径をゼロとする極限モデル，すなわち(2)および(3)の効果のみを考慮したモ

デルとして定義する（図 3.1-3 参照）。なおモデルIVの派生モデルとして、(3)だけを取り入れたモデルをモデルIVa、(2)だけを取り入れたモデルをモデルIVb と定義しておく。

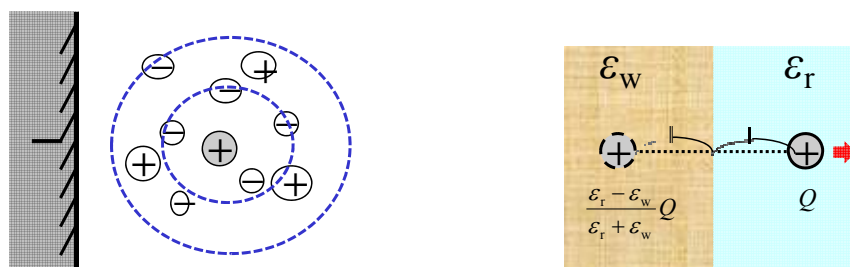


図 3.1-3 界面近傍におけるイオン雰囲気（左）および鏡像電荷効果（右）の概念図

⑤ モデルV：イオン間静電相互作用および短距離相互作用を考慮した G-C モデル

モデルVは、溶質イオン間の相互作用として、オリジナル G-C モデル（モデル I）に静電相互作用および短距離相互作用をともに取り入れたモデルであり、モデルIVで説明したように、(1)イオンの有限サイズによる排除体積効果および Cavity 効果、(2)界面近傍におけるイオン分布の不均質性からくる Debye - Hückel パラメータの局所依存性（狭義のイオン雰囲気効果）、(3)異なる誘電体間における電場等の連続性に起因した鏡像電荷効果、をすべて考慮したモデルである。

⑥ モデルVI：イオンサイズ効果を考慮した G-C モデル

オリジナル G-C モデルに、イオンサイズ効果のみを取り入れたモデルをモデルVIと定義する。なおモデルVIでは、モデルIIIで取り入れた排除体積効果に加え、モデルIIIでは無視されていた界面からの排除効果も考慮している。

⑦ モデルVII：誘電飽和効果およびイオンサイズ効果を考慮した G-C モデル

モデルVIIは、モデルVIに誘電飽和効果を取り入れたモデルとして定義する。したがってこのモデルは、界面からの排除体積効果を考慮してモデルIIIを拡張したモデルと見ることもできる。

以上で定義したモデル I ～ VII を整理すると、表 3.1-1 のようになる。

表 3.1-1 各モデルに取り入れられているた高度化因子

	誘電飽和効果	液相での排除体積効果	界面からの排除体積効果	Cavity効果	狭義のイオン雰囲気効果	鏡像電荷効果	対応する章節
モデル I	—	—	—	—	—	—	2.5
モデル II	○	—	—	—	—	—	3.4
モデル III	○	○	—	—	—	—	3.4
モデル IV	—	—	—	—	○	○	3.5
モデル IVa	—	—	—	—	—	○	3.5
モデル IVb	—	—	—	—	○	—	3.5
モデル V	—	○	○	○	○	○	3.5
モデル VI	—	○	○	—	—	—	3.3
モデル VII	○	○	○	—	—	—	3.4

3.2 数値計算の概要

本節では、2 階の非線形常微分方程式を解くため、本解析で適用した数値解析手法およびそのアルゴリズムについて概説する。なお数値解析に際しては、微分方程式の境界条件として平行平板境界条件だけでなく、計算の効率化、さらに検証解析も考慮して、重ね合せ境界条件の場合も計算できるようにした。

1) 2 階常微分方程式の解法

前節で定義した各モデルの電氣的収れん度を求めるために必要なものは、狭隘間隙における静電ポテンシャル分布およびイオン濃度分布である。一方で Poisson - Boltzmann 方程式は、静電ポテンシャル $\psi(x)$ の 2 階導関数とイオン濃度分布 $n(x)$ を組み合わせた方程式である。この濃度分布 $n(x)$ は静電ポテンシャル $\psi(x)$ についての関数として書き下されるため、結局、電氣的収れん度を求めるためには、P-B 方程式を $\psi(x)$ に関する 2 階の非線形常微分方程式とみなして解き、求めた $\psi(x)$ を用いてイオン濃度分布を計算する手順が必要となる。

ここでは、次式のような一般的な形の $\psi(x)$ に関する 2 階の非線形常微分方程式について、その境界値問題に関する数値解法を考える。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = F\left(\psi, \frac{d\psi}{dx}, x\right) \quad (3.2-1)$$

高階の常微分方程式を数値的に解く場合には、1 階の連立常微分方程式に置き直して解くのが一般的な手法である。P-B 方程式の場合は、

$$\frac{d\psi}{dx} = \zeta(x) \quad (3.2-2)$$

と置くことにより、2 階の常微分方程式(3.2-1)は $\zeta(x)$ に関する 1 階の常微分方程式と見なすことが出来る。したがって、解くべき連立 1 階常微分方程式は、次のようになる。

$$\begin{cases} \frac{d\zeta}{dx} = F(\psi, \zeta, x) \\ \frac{d\psi}{dx} = G(\psi, \zeta, x) = \zeta(x) \end{cases} \quad (3.2-3)$$

ここで関数 F は、具体的には P-B 方程式の右辺である。この連立常微分方程式は、 $\psi(x)$ および $\zeta(x)$ の境界値

$$\psi(0) =: \psi_0, \quad \zeta(0) = \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=0} =: \zeta_0 \quad (3.2-4)$$

を与えれば、適当な常微分方程式の境界値問題の解法を用いて解くことができる。本解析で適用した数値解析手法では、1 階非線形連立微分方程式の境界値問題の解法として Runge - Kutta 法(大野・磯田, 1990) を用いている。したがって P-B 方程式(3.2-1)を解くことは、1 階非線形連立微分方程式(3.2-3)の境界値 ψ_0 および ζ_0 を求めることに帰着する。本解析での数値解析手法においては、これら 2 つの境界値 ψ_0, ζ_0 のいずれか片方は、入力データを指定することにより求めることが出来る。一方、他方の境界値は未定であるが、代わりに沖合の境界条件が与えられる。この未定の境界値は、本解析での数値解析手法では、Shooting 法(狙い撃ち法; 大野・磯田, 1990) によって求めている。

2) 重ね合せ境界条件と平行平板境界条件

狭隘間隙の静電ポテンシャル分布を計算する場合は、P-B 方程式が 2 階の常微分方程式であるため、表面での電位（静電ポテンシャル）または電位勾配の値の他に、沖合での境界条件を設定する必要がある。この境界条件設定として、本解析で適用した数値解析手法では、(1)重ね合せ境界条件、(2)平行平板境界条件、の 2 種類の条件で解けるように設定した。重ね合せ境界条件では、表面境界条件として、固相表面での電位または電位勾配を与え、他方の沖合境界条件としては、固相表面から無限遠方（実際の数値解析上では、間隙幅に比べて十分に長いと見なせる距離を設定する）での電位を 0 とし、孤立平板の作る静電ポテンシャル分布を計算した後に、反対側固相が作る静電ポテンシャル分布と重ね合せ、狭隘間隙の静電ポテンシャル分布とみなす考え方である。一方、平行平板境界条件では、狭隘間隙の中間点の電位勾配をゼロとみなし、これを沖合の境界条件として計算する考え方である。それぞれの境界条件による解法の概念図を、図 3.2-1 および図 3.2-2 に示す。

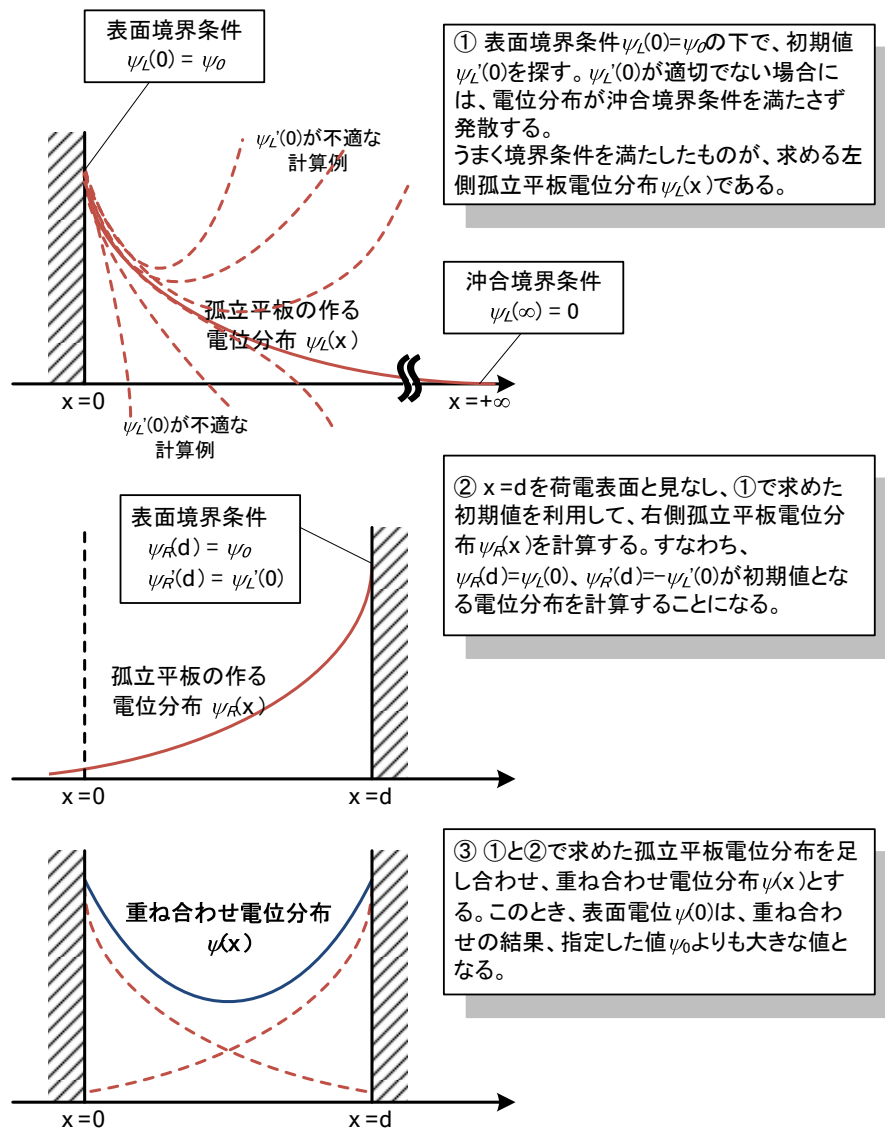


図 3.2-1 重ね合せ境界条件による解法の説明図

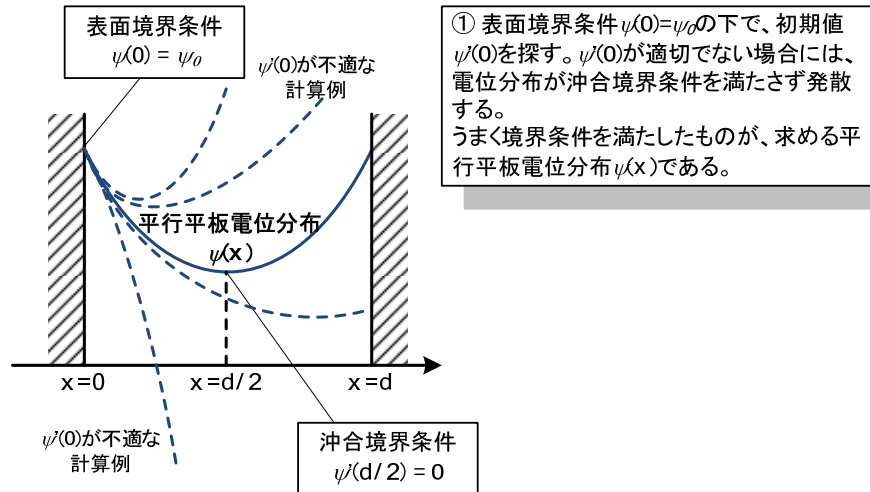


図 3.2-2 平行平板境界条件による解法の説明図

3) Shooting 法

上記で述べたように、P-B 方程式は電位分布 $\psi(x)$ についての 2 階の非線形常微分方程式となっており、これを解くためには境界値 ψ_0 および ζ_0 が必要であった。しかし、計算時に与えられる条件は、境界値が ψ_0 または ζ_0 のいずれか 1 つであり、もう一方の境界値は未定である。ただし、それに代わり得る独立な境界条件として沖合境界条件 ($\psi(x=\infty) = 0$: 重ね合せ境界条件, または $\zeta(x=d/2) = 0$: 平行平板境界条件) が与えられている。

一般に 2 点境界値問題を解く際には、ある初期値を仮定して計算を進め、もう一方の終端値を確認し、終端値と設定した境界条件のずれから新たに初期値を微調整し、という手順を繰り返していき、うまく境界条件を満たすものを探索する手法を採ることが多い。この手法は、射撃において試射の着弾点から射角や射出速度などの初期値を微調整し、的に命中させることから連想して、Shooting 法と呼ばれている。Shooting 法で闇雲に初期値を探索するのは効率が悪いので、本解析で適用した数値解析手法では初期値範囲を限定し、その範囲内で二分法で探索して計算の効率化を図っている。例として重ね合せ境界条件の場合に、二分法を用いた Shooting 法のアルゴリズムを以下に示す (大野・磯田, 1990)。

アルゴリズム

$\psi_\infty = \psi(\infty) = 0$ を境界条件とする。 $\psi_\infty = \psi_\infty(y_0)$ とみなすと、 y_0 は $\psi_\infty(y_0) = 0$ の解である。 $y_l < y_0 < y_u$ であるような y_l, y_u を定め、この y_l と y_u の間では ψ_∞ の値は単調に変化すると仮定して、この方程式の数値解を二分法で解く。

- ① $y_0 = y_l$ とし、連立一次常微分方程式から Runge - Kutta 法を用いて $\psi_\infty(y_l)$ を求める。
- ② $y_0 = y_u$ とし、連立一次常微分方程式から Runge - Kutta 法を用いて $\psi_\infty(y_u)$ を求める。
- ③ $y_0 = y_m = (y_l + y_u)/2$ (y_l と y_u の中点) とし、連立一次常微分方程式から Runge-Kutta 法を用いて $\psi_\infty(y_m)$ を求める。
- ④ もし $\psi_\infty(y_l)$ と $\psi_\infty(y_m)$ が同符号ならば、 y_l を y_m で置き直す。
- ⑤ もし $\psi_\infty(y_u)$ と $\psi_\infty(y_m)$ が同符号ならば、 y_u を y_m で置き直す。
- ⑥ ①～⑤を繰り返し、 $|y_{m,n} - y_{m,n-1}|$ が指定した収束条件値よりも小さくなったときの $y_{m,n}$ を y_0 とする。

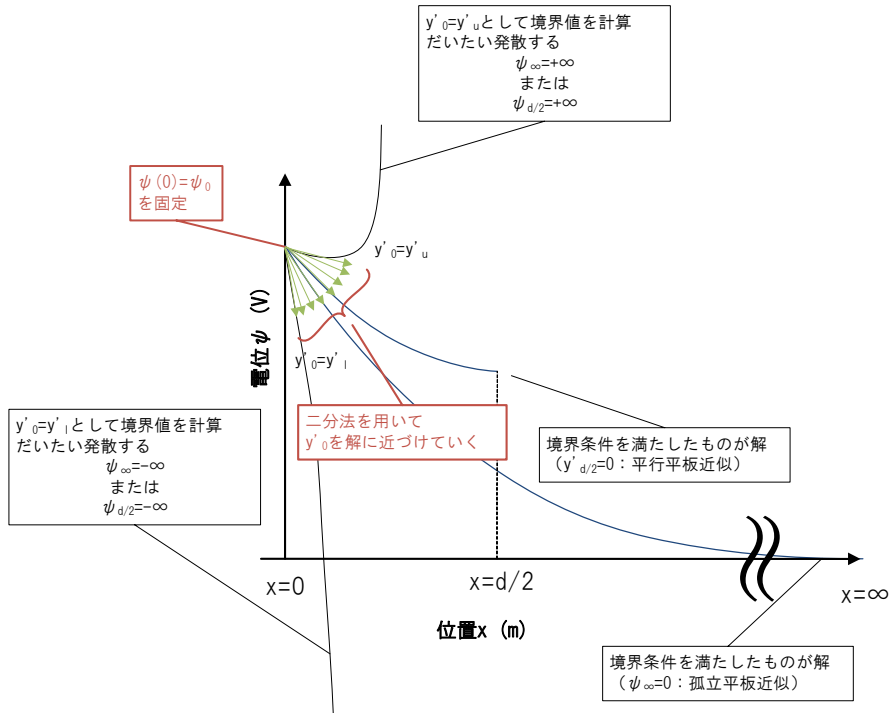


図 3.2-3 二分法を用いた Shooting 法のイメージ (表面電位一定の場合)

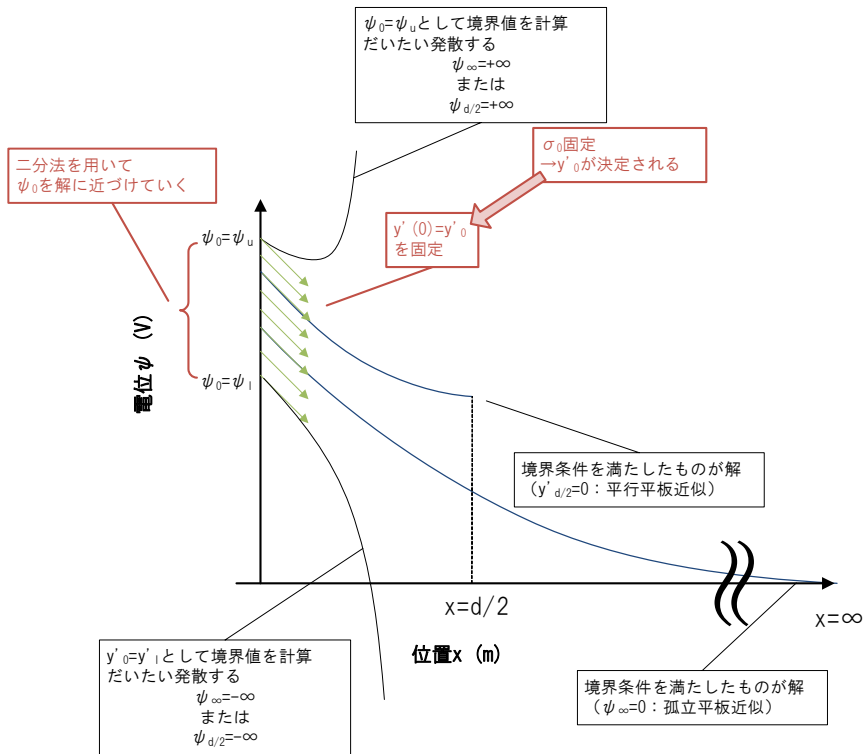


図 3.2-4 二分法を用いた Shooting 法のイメージ (表面電位勾配一定の場合)

3.3 排除体積効果の影響

本節では、オリジナル G-C モデルにイオンサイズ効果のみを取り入れたモデル、すなわちモデ

ルVIの解析結果について報告する。排除体積効果については、Kirkwoodの統計力学的アプローチに始まり、種々の近似/モデル化が存在するが、本解析では既往研究の一つである Paunov et al. (1996)にしたがって定式化する。

3.1節での定式化と同様に、熱平衡状態に達したあと、界面からの距離 x におけるイオン i の、排除体積効果を考慮した電気化学ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + ez_i \psi(x) - kT \ln \zeta_i(x) \quad (3.3-1)$$

ここで右辺第4項目が排除体積項であり、イオン i とイオン j の短距離相互作用に対する排除体積を v_{ij} とすると、次式で表わされる (Levine and Bell, 1960)。

$$\ln \zeta_i(x) = - \sum_j v_{ij} n_j(x) \quad (3.3-2)$$

ここで解析を簡単化するために、すべてのイオン種は同じ半径を有する (restricted primitive model) と仮定すると、排除体積はイオンの種類に依らず次のように近似できる。

$$\zeta(x) \approx 1 - v \sum_k n_k(x) \quad (3.3-3)$$

したがって式(3.3-3)を式(3.3-1)に代入し、バルク中 (電場ゼロ) での電気化学ポテンシャルと比較することにより、次式に示す Bikerman の式 (Bikerman, 1942) を得る (付録 A 参照)。

$$n_i(x) = \xi(x) n_{b,i} \exp\left(-\frac{ez_i \psi(x)}{kT}\right), \quad \xi(x) := \frac{1 - v \sum_k n_k(x)}{1 - v \sum_k n_{b,k}} \quad (3.3-4)$$

ここで v は接近したカウンターイオン 1 対あたりの平均排除体積 [m^3] であり、本解析で採用した restricted primitive model の仮定では、カウンターイオン 1 個の体積の 8 倍となる (図 3.1-2 参照)。この 8 倍とする考えは、十分希薄な溶液では系全体の短距離相互作用を 2 体相互作用の総和としてよく近似できることに基づいており、この近似が任意の濃度においても成り立つと仮定している。式(3.3-4)からわかるように、排除体積因子 $\xi(x)$ は界面近傍およびバルク溶液中において、イオンが自由に動き得る“自由体積”の比になっている。なお電解質として NaCl を仮定した本解析では、カウンターイオンである Na^+ イオンの体積は、 Na^+ イオンの Stokes 半径である 1.84×10^{-10} [m] (Nightingale, 1959) から計算した。

式(3.3-4)を $n_i(x)$ について解き整理すると、排除体積効果を考慮して修正された P-B 方程式は次式になる。

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = - \frac{1}{\epsilon_b \epsilon_0} \sum_i ez_i n_i(x) \quad (x \geq a/2) \quad (3.3-5)$$

$$n_i(x) = \frac{n_{b,i}^* \exp[-ez_i \psi(x)/kT]}{1 + v \sum_j n_{b,j}^* \exp[-ez_j \psi(x)/kT]}, \quad n_{b,i}^* = \frac{n_{b,i}}{1 - v \sum_k n_{b,k}}$$

ただし $a/2$ は Na^+ イオンの結晶半径 = 1.16×10^{-10} [m] (Shannon, 1976) であり、カウンターイオンである Na^+ イオンはたとえ脱水和しても、その中心は界面から 1.16×10^{-10} [m] 以内には近づけない。したがって P-B 方程式(3.3-5)は、領域 $x \geq a/2$ での静電ポテンシャル $\psi(x)$ に対する微分方程式であり、境界条件として平行平板境界条件 (層間中点の電場がゼロ) および表面電荷密度 σ_0 が一定の条件を課すと、次式のようになる。

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=d/2} = 0, \quad \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=a/2} = -\frac{\sigma_0}{\epsilon_b \epsilon_0} \quad (3.3-6)$$

一方 $0 \leq x < a/2$ の領域では、静電ポテンシャルを次式のように線形近似で評価した。

$$\psi(x) = \psi(0) + x \cdot \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=a/2} = \psi(0) - \frac{\sigma_0}{\epsilon_b \epsilon_0} x \quad (0 \leq x < a/2) \quad (3.3-7)$$

ただし $\psi(0)$ は、P-B 方程式(3.3-5), (3.3-6)を解いて $\psi(a/2)$ が得られた後に、 $x = a/2$ におけるポテンシャルの連続性から以下のように求まる。

$$\psi(0) = \psi(a/2) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_b \epsilon_0} \cdot \frac{a}{2} \quad (3.3-8)$$

次に、解析条件を電解質濃度 $0.01 \text{ [mol dm}^{-3}]$ 、乾燥密度 $800 \text{ [kg m}^{-3}]$ のクニピア F (モンモリロナイト含有率 99%、真密度 $\rho_s = 2880 \text{ [kg m}^{-3}]$) として、修正された P-B 方程式(3.3-5)を数値解析した結果を示す。図 3.3-1 の左図は、排除体積モデルと ISD2009 モデルで Na^+ イオンの濃度分布を比較した図である (すなわち、モデル I とモデル VI の比較)。排除体積モデルでは、 Na^+ イオンの界面からの排除効果が正しく評価されており、イオン分布は拡散層へシフトしている。しかしながら、 Na^+ イオンの半径が Stokes 半径程度ならば層間での電気中性条件が成り立つため、層間における正味の電荷量は鉱物表面の電荷密度だけで決まる。したがって、モデル I とモデル VI とでは濃度分布は異なるが、その積分量はほとんど変わらない。図 3.3-1 の右図は、モデル I およびモデル VI の静電ポテンシャル分布の比較図である。モデル VI はモデル I に比べ、界面から沖合でカウンターイオンの濃度分布にピークをもつため電気二重層を強調する結果となる。そのため、モデル VI はモデル I に比べて表面電位および電位勾配の絶対値が大きくなったものと考えられる。

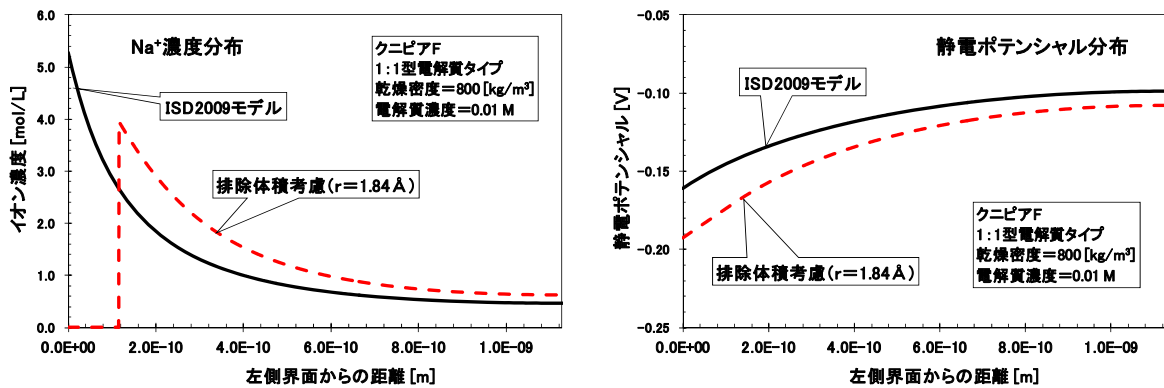


図 3.3-1 モデル I とモデル VI の比較図 (イオン半径 = 1.84 Å)
 Na^+ 濃度分布 (左図) および静電ポテンシャル分布 (右図)

図 3.3-2 は、実効拡散係数の電解質濃度依存性をモデル I とモデル VI で比較した図である。モデルごとの実効拡散係数の差は、基本的に電氣的収れん度の差、したがってトレーサーイオンの濃度分布に依存する (その他に、電粘性の違いなどが影響する)。式(3.3-4)からわかるように、トレーサーイオンの濃度分布に対するモデル I とモデル VI の違いは、排除体積因子 $\zeta(x)$ と静電ポテンシャル $\psi(x)$ に起因する。排除体積因子 $\zeta(x)$ を比較すると、まずモデル I はもちろん $\zeta(x) = 1$ である。一方モデル VI の場合、電解質濃度が $0.01 \text{ [mol dm}^{-3}]$ 、イオン半径が Stokes 半径 ($1.84 \times 10^{-10} \text{ [m]}$)

ならば、排除体積因子の分母および分子はそれぞれ $(1 - 2.5 \times 10^{-3})$ および $(1 - 3 \times 10^{-1})$ 程度の値となり、したがって排除体積因子 $\zeta(x)$ は平均すると 0.7 程度の値になる。つまり、排除体積因子に起因するトレーサーイオン濃度の違いは、モデルVIの方がモデルIの0.7倍程度になると見積もれる。一方、静電ポテンシャル $\psi(x)$ から得られる Boltzmann 因子の値は、1価カチオンの場合、モデルVIの方がモデルIより平均して2.3倍程度大きくなる。したがって、電解質濃度が $0.01 \text{ [mol dm}^{-3}]$ の条件で Cs^+ の場合は、単純計算で1.6倍程度モデルVIの方が大きくなる。2価カチオン、アニオンについても同様に評価することができ、その結果として図3.3-2のようになったと考えられる。

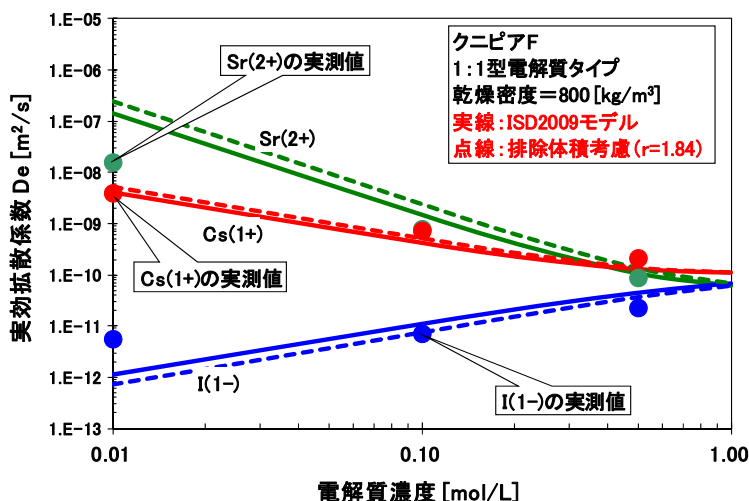


図 3.3-2 モデル I とモデルVIの比較図 (イオン半径 = 1.84 Å)
実効拡散係数の電解質濃度依存性

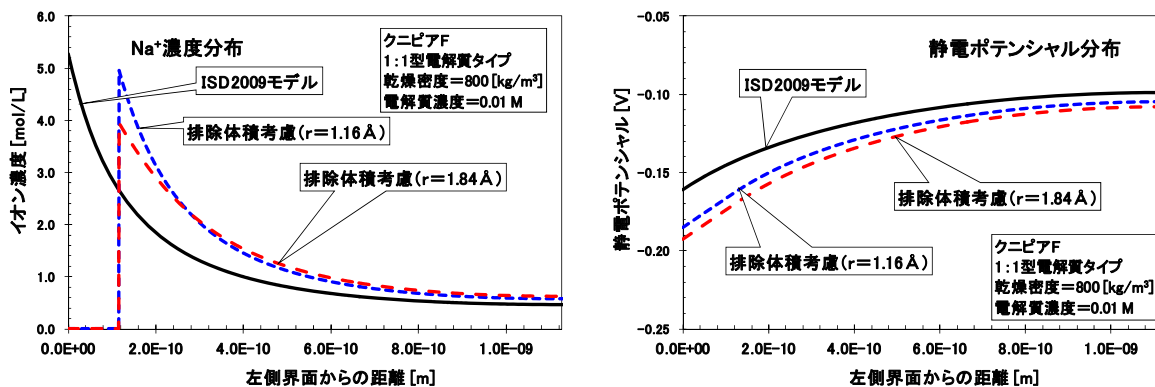


図 3.3-3 モデル I とモデルVIの比較図 (イオン半径 = 1.16 Å, 1.84 Å)
 Na^+ 濃度分布 (左図) および静電ポテンシャル分布 (右図)

上記の解析では、静電ポテンシャル分布を支配するカウンターイオン Na^+ の半径として Stokes 半径を採用したが、実際に溶液中で移動しているイオンの半径を特定することは、一般に困難な問題が伴う。流体力学における Stokes の法則から得られた Stokes 半径は、イオンが溶液中を移動する際の水和半径と考えられるが、イオンによっては結晶半径よりも水和半径の方が小さくなる (例えば、大滝, 1990 ; 上平, 1998)。特に粘土鉱物などの層間では、イオンの形状を予測するこ

とはさらに困難である。そこでここでは、上記の解析結果と比較するため Na^+ イオンの溶液中での半径として、2つの極端なケースを設定した。1つ目のケースは、 Na^+ イオンの半径として結晶半径 (1.16×10^{-10} [m]) を設定する場合であり、その解析結果を図 3.3-3 および図 3.3-4 に示す。 Na^+ イオンの界面からの排除効果は当然同じであるが、イオン半径が小さくなった分、排除体積の効果は小さく現れている。

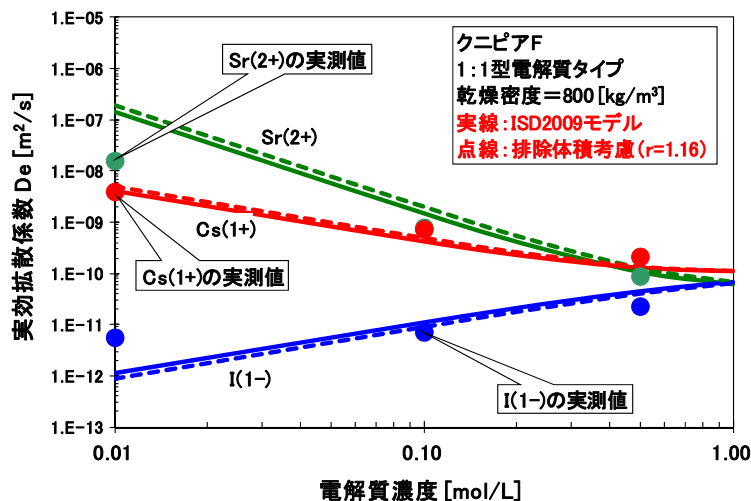


図 3.3-4 モデル I とモデル VI の比較図 (イオン半径 = 1.16 Å)
実効拡散係数の電解質濃度依存性

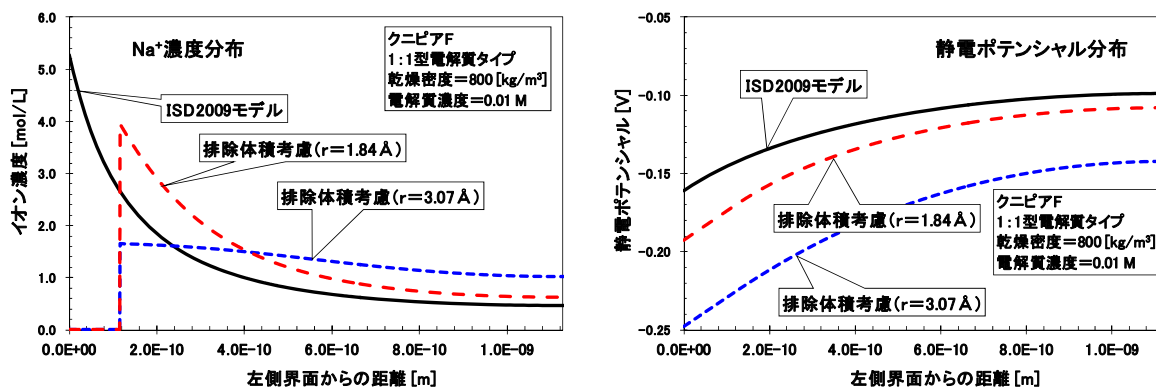


図 3.3-5 モデル I とモデル VI の比較図 (イオン半径 = 3.07 Å, 1.84 Å)
 Na^+ 濃度分布 (左図) および静電ポテンシャル分布 (右図)

もう1つのケースは、水和の Gibbs 自由エネルギーに関して、Born の静電理論を改善して求めた水和半径を設定した (Osakai and Ebina, 1998)。この場合、 Na^+ イオンの水和数を 3.8 個として (Osakai et al., 1997)、それにより Na^+ のイオン半径は 3.07×10^{-10} [m] と評価される。このケースの解析結果を図 3.3-5 および図 3.3-6 に示す。この程度のイオン半径になると排除体積因子 $\zeta(x)$ の寄与も大きくなるが、それ以上に静電ポテンシャル $\psi(x)$ から寄与が大きいため図 3.3-6 のような結果になったと考えられる。しかしながらこのケースでは、イオンの直径が層間距離の 4 分の 1 程度になり、バルクと同じ水和構造を保って層間に存在するとは考えにくい。現時点においては、イオン半径として Stokes 半径を仮定し、現状の ISD2009 モデルに対して排除体積効果はそれほど顕著ではないと考えるのが妥当である。

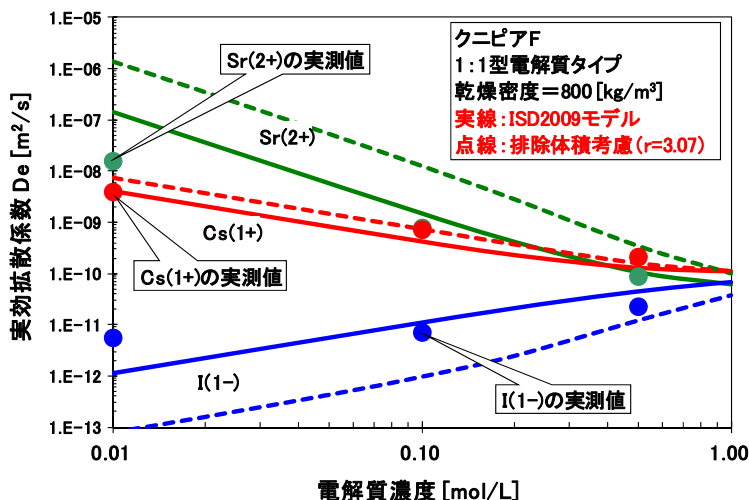


図 3.3-6 モデル I とモデル VI の比較図 (イオン半径 = 3.07 Å)
実効拡散係数の電解質濃度依存性

3.4 誘電飽和効果の影響

本節では、オリジナル G-C モデルに誘電飽和効果を取り入れたときの影響について報告する。ここで考察するモデルとしては、1) 誘電飽和効果のみを考慮したモデル (モデル II)、2) 誘電飽和効果および液相での排除体積効果を考慮したモデル (モデル III)、3) 誘電飽和効果および界面からの排除効果も含む排除体積効果を考慮したモデル (モデル VII)、の 3 種類を考える。イオンの有限サイズを考慮するにもかかわらず界面からの排除効果を無視するモデル III は、はなはだ中途半端なモデルといえるが、Paunov et al. (1996), Lehtikoinen et al. (1998), Ohe (2006) 等の先行研究ではこのモデルが扱われており、解析結果に対する検証の一つになることからここで合せて考察する。

誘電率の電場依存性については、静的誘電率に関する Onsager 式 (Onsager, 1936) あるいは Kirkwood 式 (Kirkwood, 1939) を強電場領域に拡張したモデルなど種々の評価式が定式化されている (Booth, 1951 ; 付録 B 参照)。ここでは誘電飽和効果を電気二重層理論に取り入れた先行研究である Basu and Sharma (1994), Gur et al. (1978a,b) を参考にして、次式を採用する。

$$\varepsilon_r(E) = n^2 + (\varepsilon_b - n^2) \frac{3}{\beta E} \left[\coth(\beta E) - \frac{1}{\beta E} \right] \quad (E \geq 2.0 \times 10^7 \text{ [V m}^{-1}\text{)})$$

$$\varepsilon_r(E) = \frac{\varepsilon_b}{E\sqrt{b}} \arctan(E\sqrt{b}) \quad (E < 2.0 \times 10^7 \text{ [V m}^{-1}\text{)}) \quad (3.4-1)$$

$$E(x) = -\frac{d\psi}{dx}, \quad \beta = \frac{5\mu(n^2 + 2)}{2kT}, \quad b = 1.2 \times 10^7 \text{ [m}^2\text{V}^{-2}\text{]}$$

ここで $\varepsilon_r(E)$ は界面からの電場 $E \text{ [V m}^{-1}\text{]}$ が印加された溶媒の比誘電率[-], ε_b はバルク水 (電場ゼロ) の比誘電率, n は水の屈折率 (= 1.33287 [-] (25°C)), μ は水分子 (気相分子) の永久双極子モーメント (= $6.187545 \times 10^{-30} \text{ [C m]}$) の大きさ, k は Boltzmann 定数 [J K^{-1}], T は絶対温度 [K] である。ただし、水の気相分子の永久双極子モーメントは付録 B では μ_v と表記したが、ここでは単に μ と書いた。式(3.4-1)の強電場領域 ($E \geq 2.0 \times 10^7 \text{ [V m}^{-1}\text{]}$) の式は、付録 B で示した Booth の誘電飽和式

(B.3-5)の強電場極限式(B.3-7)を用いて、なおかつ電場ゼロの極限ではバルクの比誘電率 ϵ_b が再現されるように実測データで繰り込んだ評価式になっている。Kirkwood の誘電飽和式(B.2-30)にしても Booth の誘電飽和式(B.3-5)にしても $E \rightarrow 0$ の極限でバルク誘電率の実測値を再現しないため、何らかの補正操作が必要になる。なお文献によっては、式(3.4-1)の強電場領域における式、あるいは付録 B の式(B.2-30)を称して Booth の誘電飽和式と呼んでいるものがあるが、これは正しくない。Booth の誘電飽和式と呼べるのは、あくまでも式(B.3-5)であり、他の式を“Booth の誘電飽和式”と呼ぶ場合は注意書きが必要である。

一方、Grahame(1950, 1953)は誘電飽和に関する Malsh(1928)の実測データに基づいて次のような経験式を導いた (Malsh - Grahame の評価式)。

$$\epsilon_r(E) = \frac{\epsilon_b - C}{E\sqrt{b}} \arctan(E\sqrt{b}) + C \quad (3.4-2)$$

$$b = 1.2 \times 10^7 [\text{m}^2\text{V}^{-2}]$$

ここで C は不定のパラメータであり、 $E \rightarrow \infty$ の極限における比誘電率に相当する。一般に強電場領域における誘電率の測定は非常に困難であり、Malsh の実測データでは $E < 2.0 \times 10^7 [\text{V m}^{-1}]$ の領域の値である (Malsh, 1928)。したがって C の不定性はそのまま残り、ここでは鈹物表面近傍の比誘電率を $\epsilon_r = 6$ と仮定して (Bockris, 1963)、 $C = 6$ と定めた。なお誘電飽和式(3.4-1)の弱電場領域 ($E < 2.0 \times 10^7 [\text{V m}^{-1}]$) における評価式は、Booth 誘電飽和式の強電場極限式からのずれを修正するため、Malsh - Grahame の評価式を参考に外挿されたものである。ここでは誘電飽和式(3.4-1)を“Booth の補正式”と呼ぶことにする。

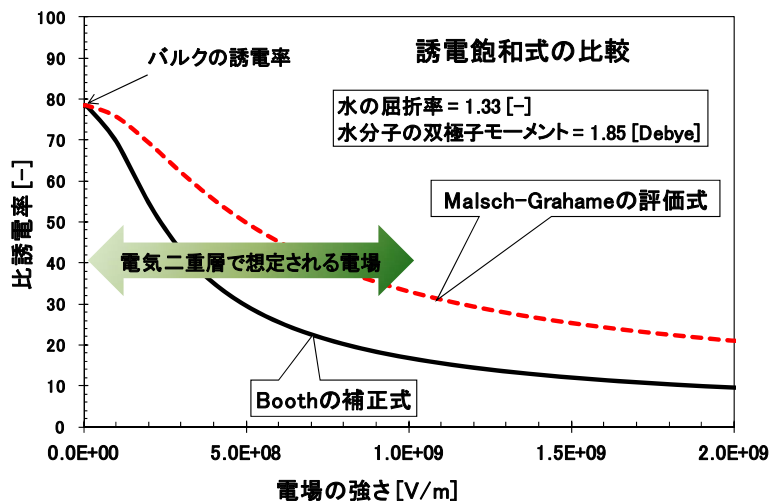


図 3.4-1 誘電飽和式の電場依存性

図 3.4-1 に Booth の補正式(3.4-1)および Malsh - Grahame の評価式(3.4-2)を図示する。Booth の補正式の方が飽和性が顕著に現れる。また実際の電気二重層内で想定される電場強度では、誘電飽和効果を考慮して影響評価を行う必要があることがわかる。ちなみに 1 価イオンを真空中に置いたとき、その中心から $3 \times 10^{-10} [\text{m}]$ 離れた地点での電場強度は $1.6 \times 10^{10} [\text{V m}^{-1}]$ 程度にもなる。誘電飽和の評価式としてどの式を採用するかは、対象とする系にも依存し議論の余地はあるが、本解析では Booth の補正式(3.4-1)および Malsh - Grahame の評価式(3.4-2)をともに採用し、比較評価を行うものとする。

1) モデルⅡの解析結果および ISD2009 モデルとの比較

まずはじめに G-C モデルに誘電飽和効果のみを考慮したモデルⅡの解析結果を示す。3.1 節での定式化と同様に、熱平衡状態に達したあと、界面からの距離 x [m]におけるイオン i の、誘電飽和効果を考慮した電気化学ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + ez_i\psi(x) + \frac{A_i}{\epsilon_r(x)} \quad (3.4-3)$$

ここで右辺第 4 項目は、溶媒の比誘電率が場所によって変化するために現れた、水和の Gibbs 自由エネルギー項（水和力項）[J]であり、比誘電率 ϵ_r の媒質中における電荷 $z_i e$ [C]のイオンの静電自由エネルギー（Born エネルギー）である。この量は水和の自由エネルギーに関する Born の静電理論を用いて評価することができる。すなわち、比誘電率が ϵ_r の媒質中に半径 a_i [m]の空洞があり、そこに電荷 q [C]が蓄えられているとする。その空洞に、新たに dq [C]の電荷を無限遠方 ($r = \infty$) から $r = a_i$ まで移動させるのに必要なエネルギーは、 $qdq/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r a_i)$ [J]となるので、半径 a_i の空洞にゼロから $z_i e$ まで充電させるのに必要な全自由エネルギーは次のようになる。

$$\frac{A_i}{\epsilon_r} = \int_0^{z_i e} \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a_i} dq = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r a_i} \quad (3.4-4)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率 [$C V^{-1} m^{-1}$]である。したがって、電荷 $z_i e$ のイオンを真空中 ($\epsilon_r = 1$) から比誘電率が ϵ_b の溶媒中へ移動するのに必要な自由エネルギーは

$$\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b a_i} - \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_i} = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_b}\right) = -A_i \left(1 - \frac{1}{\epsilon_b}\right) \quad (3.4-5)$$

となり、この量が実測されるべき、水和の Gibbs 自由エネルギー ΔG_i [J]と考えられる。しかしながら、Born の静電理論が古典電磁気学に基づいたあまりにも素朴な理論であることや、イオン半径と考えられる半径 a_i の与え方など様々な問題が存在し (Noyes,1962; Stokes,1964; Osakai and Ebina,1997; Osaki et al.,1998), 式(3.4-5)では ΔG_i の実測値をうまく再現できない。そこで本解析では、水和力項のパラメータ A_i [J]を式(3.4-4)から算出するのではなく、水和の Gibbs 自由エネルギー ΔG_i の実測値を用いて、式(3.4-5)から求めることにする (Basu and Sharma,1994; Gur et al.,1978a,b)。すなわち、式(3.4-5)の右辺最後の式が ΔG_i に等しいと置くことにより、次式を得る。

$$A_i = -\Delta G_i \frac{\epsilon_b}{\epsilon_b - 1} \quad (3.4-6)$$

ΔG_i の実測データとして、本解析では Marcus(1997)を用いた。式(3.4-3)とバルク中（電場ゼロ）における電気化学ポテンシャルとの比較により、誘電飽和効果を考慮して修正された Poisson - Boltzmann 方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_r(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_i ez_i n_i(x) \quad (3.4-7)$$

$$n_i(x) = n_{b,i} \exp \left(-\frac{ez_i\psi(x)}{kT} - \frac{A_i}{kT} \left\{ \frac{1}{\epsilon_r(x)} - \frac{1}{\epsilon_b} \right\} \right)$$

ここで $\psi(x)$ は左側界面からの距離 x [m]の位置における静電ポテンシャル[V], z_i はイオン i の価数

$[-]$, $n_i(x)$ は位置 x におけるイオン i の数密度 $[m^{-3}]$, $n_{b,i}$ はバルク溶液中のイオン i の数密度を表す。修正された Poisson - Boltzmann 方程式(3.4-7)は、電場に依存する比誘電率の式(3.4-1)あるいは式(3.4-2)と連立させ、3.2節で説明した Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用して解くことになる。

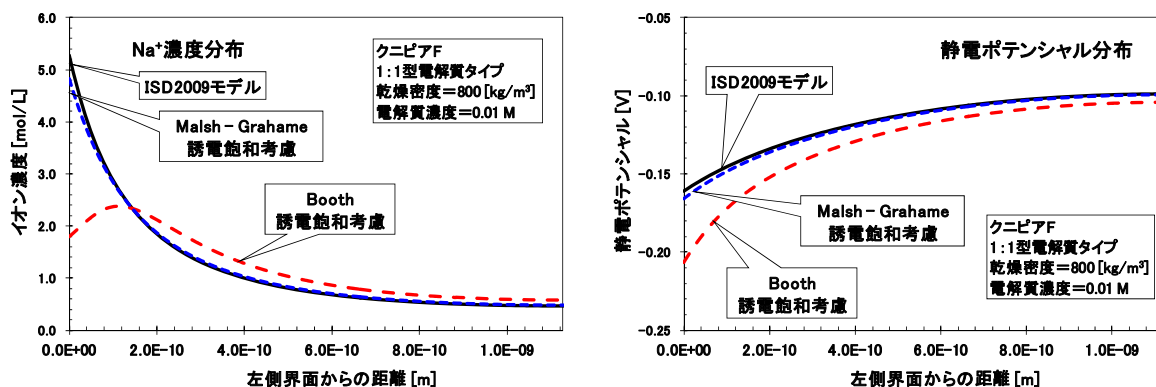


図 3.4-2 モデル I とモデル II の比較図（誘電飽和式は(3.4-1)式および(3.4-2)式）
Na⁺濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

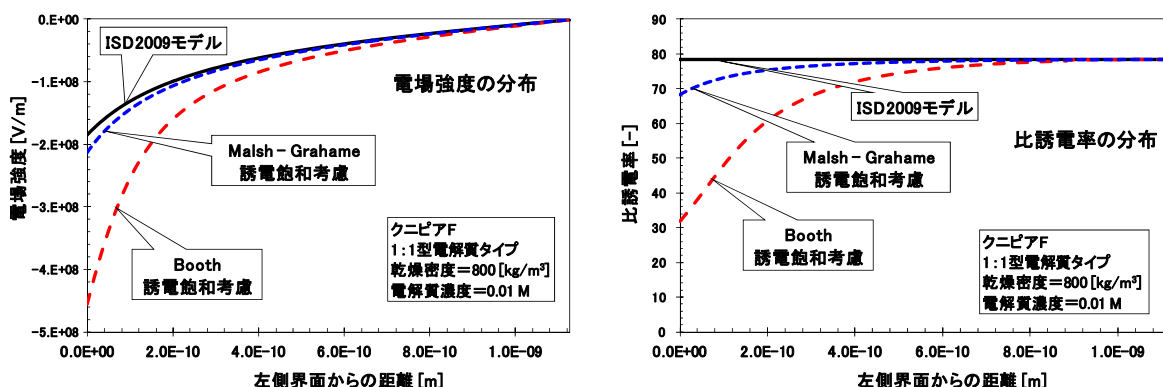


図 3.4-3 モデル I とモデル II の比較図（誘電飽和式は(3.4-1)式および(3.4-2)式）
電場強度の分布（左図）および比誘電率分布（右図）

解析条件として、電解質濃度 $0.01 [mol dm^{-3}]$, 乾燥密度 $800 [kg m^{-3}]$ のクニピア F（モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880 [kg m^{-3}]$ ）を設定した解析結果を、図 3.4-2 および図 3.4-3 に示す。境界条件は、平行平板境界条件および表面電荷密度一定としている。各図において、Booth の補正式(3.4-1)と Malsh - Grahame の評価式(3.4-2)を用いたモデル II（Booth モデルと Malsh モデル）、およびモデル I（ISD2009 モデル）の結果をそれぞれ比較した。図 3.4-2 の左図は、それぞれのモデルで Na⁺イオンの濃度分布を、また右図は静電ポテンシャル分布を比較した図である。さらに図 3.4-3 の左図では、電場強度の分布を、右図で比誘電率の変化を示している。異なる誘電飽和式のモデルを比較すると、Booth モデルでは Na⁺イオン濃度がより特徴的な分布を示している。これは Na⁺イオンに作用するポテンシャルバランスから考えると、表面電荷による引力の効果は界面近傍ほどエネルギー的に有利であるが、一方で誘電飽和による界面近傍での誘電率の低下はイオンの存在を排除する方向に働く。したがって、電気化学ポテンシャルの各項の競合により、Na⁺イオンが最も存在しやすい位置として濃度の極大値が現れることになる。こうしたカウ

ンターイオンの濃度分布により、電気二重層が強調され界面近傍での静電ポテンシャルの変化率が大きくなる。このポテンシャルの変化は、電場強度の分布に正しく反映している。またこの電場強度分布の違いを反映して、特に Booth モデルでは界面近傍で比誘電率が非常に小さくなる。一般に誘電率が高い媒質よりも低い媒質の方が、イオンの存在としてはエネルギー的に不安定である。したがって、Booth モデルでは静電ポテンシャルの絶対値が上昇した分、濃度も上昇するが、それ以上に水和力項がマイナスで効くため界面近傍で Na^+ イオンが排除されている。その結果、ポテンシャルエネルギーに起因する Boltzmann 分布と界面からの排除効果が競合して、界面から沖合にピークをもつ特徴的な濃度分布を示した。このような濃度分布は誘電飽和式として Booth の補正式を採用した解析では特徴的に現れ、Lehikoinen et al. (1998)や Ohe(2006)の解析結果とも整合している。

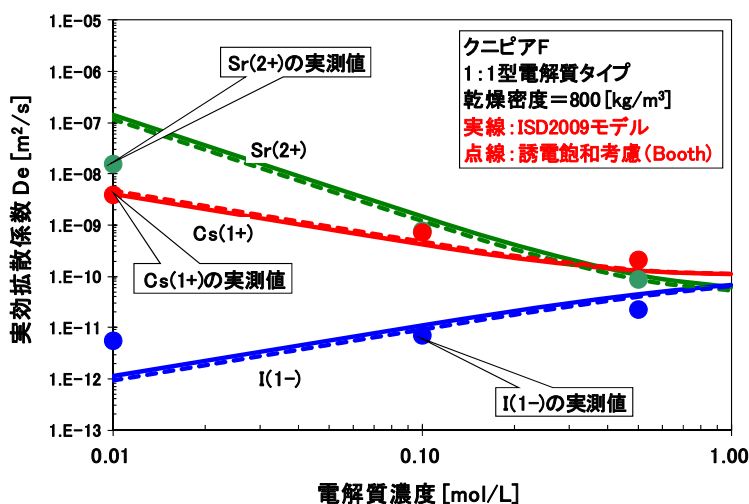


図 3.4-4 モデル I とモデル II (Booth モデル) の比較図
実効拡散係数の電解質濃度依存性

図 3.4-4 は、Booth モデル (モデル II) と ISD2009 モデル (モデル I) で実効拡散係数の電解質濃度依存性を比較した図である。Cs⁺ の場合、Booth モデルでは、ISD2009 モデルに比べて静電ポテンシャル項がプラスで効くとともに水和力項がマイナスで効いている。また Sr²⁺ も同様に静電ポテンシャル項がプラスで効くが水和エンタルピー項のマイナス効果が大きく効き、結果的に Booth モデルの方が ISD2009 モデルより若干小さくなる。一方 I⁻ は、静電ポテンシャル項がマイナスで効くとともに水和エンタルピー項もマイナスで効くため、Booth モデルの方が ISD2009 モデルよりも小さくなっている。何れにしてもこれらの核種に対しては、図 3.4-4 からわかるように誘電飽和効果の影響はほとんど無いと結論できる。なお Malsh モデルで実効拡散係数を評価した場合、ISD2009 モデルの結果とほぼ一致し差が現れない。

2) モデル III の解析結果および先行研究との比較

次にモデル III、つまり誘電飽和効果と液相での排除体積効果を考慮した G-C モデルの解析結果を示す。界面からの距離 x におけるイオン i に対するモデル III の電気化学ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + ez_i\psi(x) + \frac{A_i}{\varepsilon_r(x)} - kT \ln \zeta_i(x) \quad (3.4-8)$$

右辺第4項目は水和の Gibbs 自由エネルギー項（水和力項）であり，また第5項目は排除体積項を表わしている。式(3.4-8)から，誘電飽和効果および排除体積効果を考慮して拡張された Boltzmann 分布は，次のように得られる。

$$n_i(x) = \zeta(x)n_{b,i} \exp[-U_i(x)] , \quad \zeta(x) := \frac{1 - v \sum_k n_k(x)}{1 - v \sum_k n_{b,k}} , \quad (3.4-9)$$

$$U_i(x) := \frac{ez_i\psi(x)}{kT} + \frac{A_i}{kT} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_r(x)} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right\} , \quad A_i = -\Delta G_i \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_b - 1}$$

したがって，式(3.4-9)を $n_i(x)$ について解き整理すると，モデルⅢに対する拡張された P-B 方程式は次式になる。

$$\frac{d}{dx} \left(\varepsilon_r(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i ez_i n_i(x) \quad (3.4-10)$$

$$n_i(x) = \frac{n_{b,i}^* \exp[-U_i(x)]}{1 + v \sum_j n_{b,j}^* \exp[-U_j(x)]} , \quad n_{b,i}^* := \frac{n_{b,i}}{1 - v \sum_k n_{b,k}}$$

ただし $U_i(x)$ は，式(3.4-9)に与えられている。また誘電飽和式としては，既往文献との比較のため Booth の補正式(3.4-1)を用いる。境界条件として平行平板境界条件および表面電荷密度一定条件を与え，Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用して P-B 方程式(3.4-10)を解く。なおモデルⅢではモデルⅦと異なり， $0 \leq x \leq d/2$ の領域で P-B 方程式を解くことになる。

表 3.4-1 Lehtikoinen et al. (1998)に基づく解析条件

沖合境界条件	平行平板境界(間隙中点電場ゼロ)
表面境界条件	表面電荷密度一定(CEC指定)
陽イオン交換容量 CEC	104.94 [meq (100g) ⁻¹]
スメクタイト間隙幅	2.0 × 10 ⁻⁹ [m]
スメクタイト比表面積	8.1 × 10 ⁵ [m ² kg ⁻¹]
バルク水中比誘電率	78.46 [-]
間隙水温度	298.15 [K]

ここでは既往研究 Lehtikoinen et al. (1998)と比較するするため，解析条件を表 3.4-1 のように設定する。なお陽イオン交換容量 CEC は，文献にしたがって表面電荷密度が $\sigma_0 = -0.125$ [C m⁻²] になるように算出した。Lehtikoinen et al. (1998)にしたがって，はじめにモデルⅠとモデルⅡを比較する。各モデルのオプション設定および評価対象イオンの解析条件は表 3.4-2 に示した。この条件によって得られた解析結果を，図 3.4-5 に示す。左図は本解析によるイオン濃度分布であり，Lehtikoinen et al. (1998)の対応する解析結果を右図に並べた。モデルⅠの場合，1価カチオンに対してイオンごとの差が出ないため全て同じ曲線になる（図中のモデルⅠ）。一方モデルⅡでは，イオンごとに水和の自由エネルギーが異なるため，その大小にしたがって濃度分布にも差が現れてい

る。図 3.4-5 を見る限り、我々が実施した数値解析の結果は Lehtikoinen et al. (1998)の計算結果とよく一致しており、両者の数値解析は整合的であるといえる。

表 3.4-2 各モデルのオプション設定（左）および評価対象イオンの解析条件（右）

モデル	誘電飽和式	イオン	バルク濃度 [mol dm ⁻³] (× 10 ⁻³)	水和自由エネルギー [kJ mol ⁻¹]
モデル I	—	Na ⁺	1.0	-425.7
モデル II	Boothの補正式	Cs ⁺	1.0	-298.2
		K ⁺	1.0	-351.7
		Li ⁺	1.0	-525.3
		Cl ⁻	4.0	-292.7

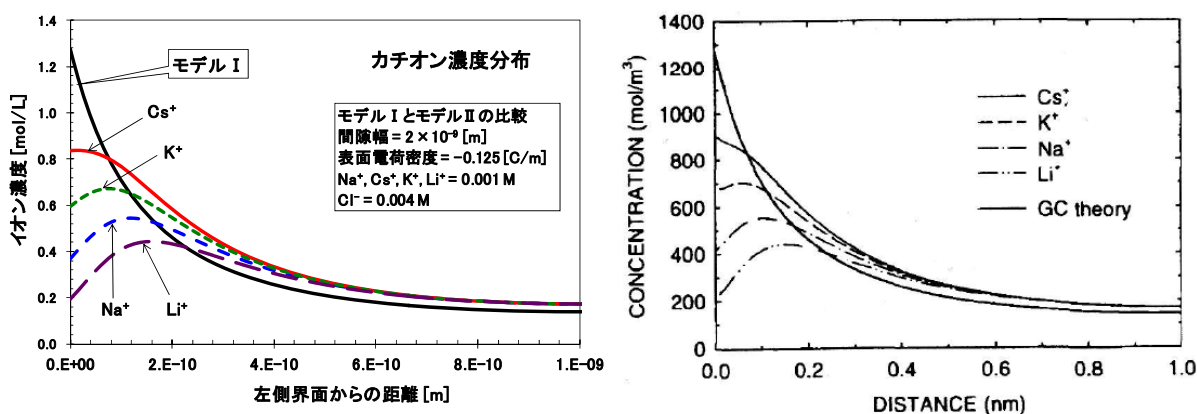


図 3.4-5 モデル I とモデル II の比較図

本解析による結果（左図）および Lehtikoinen et al. (1998)の結果（右図）

表 3.4-3 各モデルのオプション設定（左）および評価対象イオンの解析条件（右）

モデル	誘電飽和式	カチオン半径	イオン	バルク濃度 [mol dm ⁻³] (× 10 ⁻³)	水和自由エネルギー [kJ mol ⁻¹]
モデル I	—	—	Na ⁺	1.0	-425.7
モデル II	Boothの補正式	—	Cl ⁻	1.0	-292.7
モデル III	Boothの補正式	3.36 Å			

次にモデル I およびモデル III の解析結果を、Lehtikoinen et al. (1998)の結果と比較する。各モデルのオプション設定、評価対象イオンの解析条件および種々の設定条件は、表 3.4-3 および表 3.4-1 に示す通りである。Lehtikoinen et al. (1998)にしたがい、モデル II も合わせて比較した。解析結果を図 3.4-6 および図 3.4-7 に示す。図 3.4-6 は、Na⁺イオンの濃度分布（左図）と Cl⁻イオンの濃度分布（右図）である。Cl⁻イオンの場合は、濃度のオーダーがモデルによって相当異なるため、縦軸は対数目盛りとした。モデル III では、カウンターイオンである Na⁺のイオン半径を 3.36 × 10⁻¹⁰ [m] という相当極端な水和半径に設定しているため、層間全体に亘って Na⁺イオンがほぼ均質に分布するといった結果になっている。また図 3.4-7 は、静電ポテンシャル（左図）と比誘電率の層間分布（右図）である。図からはわかりにくいですが、モデル II とモデル III では静電ポテンシャルの勾配が位置によって異なり、そのため比誘電率の分布にも違いが現れている。図 3.4-8 および図 3.4-9

に, Lehtikoinen et al. (1998)によるモデル間の比較結果を引用した。図の配置や軸のスケールなど, 表記の仕方が本解析と若干異なるため注意を要するが, ほぼ一致する結果が得られている。したがって, モデルⅢについても両者の数値解析は整合的であるといえる。

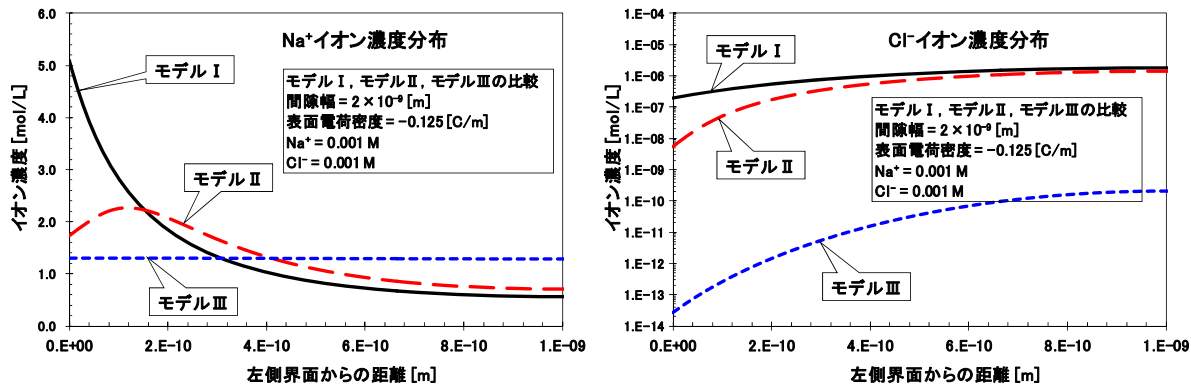


図 3.4-6 モデルⅠ, モデルⅡおよびモデルⅢの比較図
Na⁺イオン濃度分布 (左図) および Cl⁻イオン濃度分布 (右図)

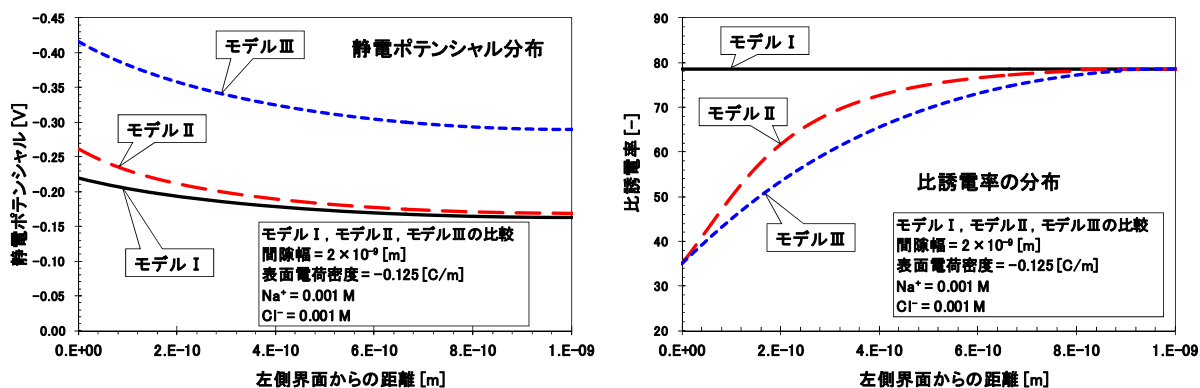


図 3.4-7 モデルⅠ, モデルⅡおよびモデルⅢの比較図
静電ポテンシャル分布 (左図) および比誘電率の分布 (右図)

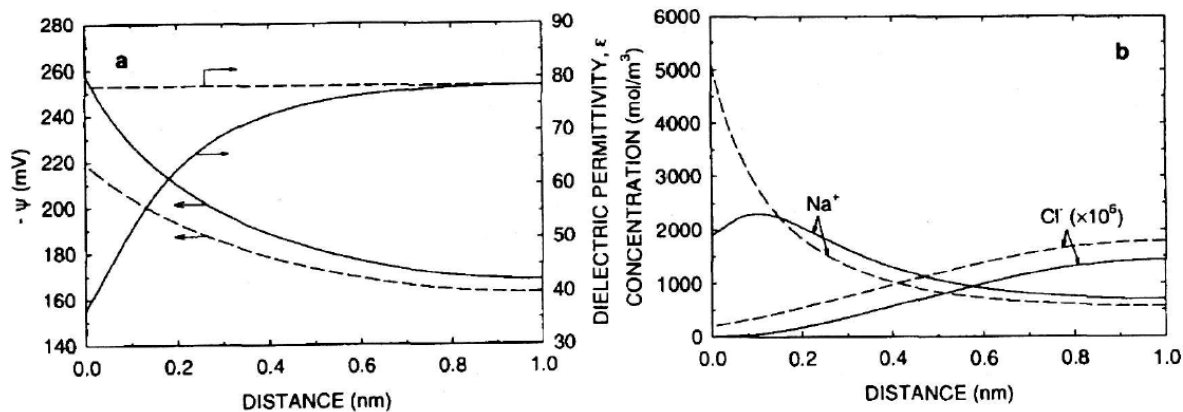


図 3.4-8 Lehtikoinen et al. (1998)におけるモデルⅠとモデルⅡの比較図
静電ポテンシャルと比誘電率の分布 (左図) および Na⁺, Cl⁻イオン濃度分布 (右図)

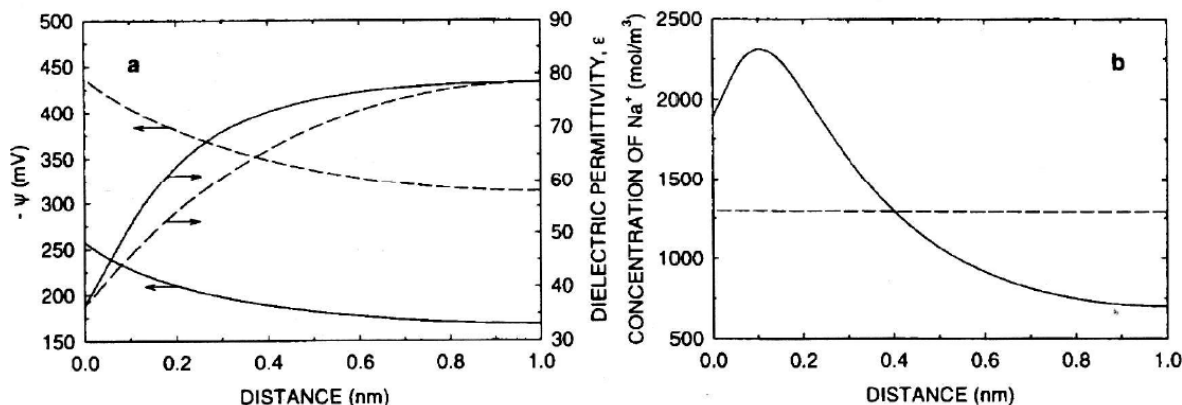


図 3.4-9 Lehtikoinen et al. (1998)におけるモデルⅡとモデルⅢの比較図
静電ポテンシャルと比誘電率の分布（左図）および Na^+ イオン濃度分布（右図）

3) モデルⅦの解析結果および ISD2009 モデルとの比較

次にモデルⅦ，つまり誘電飽和効果および界面からの排除効果も含む排除体積効果を考慮した G-C モデルに関する解析結果を示す。このモデルについては，先行研究の例が知られていない。モデルⅦに対する拡張された P-B 方程式は，モデルⅢと基本的に同じであり，式(3.4-11)のようになる。ただしこの方程式はモデルⅥの場合と同様に，領域 $x \geq a/2$ での静電ポテンシャル $\psi(x)$ に対する微分方程式であり，平行平板境界条件（層間中点の電場がゼロ）および表面電荷密度 σ_0 が一定の条件を課すと，境界条件は(3.3-6)式になる。

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_r(x) \frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_i e z_i n_i(x)$$

$$n_i(x) = \frac{n_{b,i}^* \exp[-U_i(x)]}{1 + \nu \sum_j n_{b,j}^* \exp[-U_j(x)]}, \quad n_{b,i}^* := \frac{n_{b,i}}{1 - \nu \sum_k n_{b,k}}, \quad (3.4-11)$$

$$U_i(x) := \frac{e z_i \psi(x)}{kT} + \frac{A_i}{kT} \left\{ \frac{1}{\epsilon_r(x)} - \frac{1}{\epsilon_b} \right\}, \quad A_i = -\Delta G_i \frac{\epsilon_b}{\epsilon_b - 1}$$

一方モデルⅢと異なるのは， $0 \leq x < a/2$ の領域における解を，方程式(3.4-11)の解を用いて次式で近似するところにある。

$$\psi(x) = \psi(a/2) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_b \epsilon_0} \left(\frac{a}{2} - x \right) \quad (0 \leq x < a/2) \quad (3.4-12)$$

解析条件として，電解質濃度 $0.01 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$ ，乾燥密度 $800 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$ のクニピア F（モンモリロナイト含有率 99%，真密度 $\rho_s = 2880 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$ ）を設定した解析結果を，図 3.4-10 および図 3.4-11 に示す。いずれの図もモデルⅠ（ISD2009 モデル）とモデルⅦを比較したものであるが，参考までにモデルⅡ（誘電飽和効果のみ考慮したモデル）も合わせて図示した。なお評価解析で採用した誘電飽和式は，誘電飽和効果がより顕著に現れる Booth の補正式(3.4-1)とし，また Na^+ のイオン半径は基準として Stokes 半径 ($1.84 \times 10^{-10} \text{ [m]}$) を用いた。図 3.4-10 は，各モデルでの Na^+ イオンの濃度分布（左図）と静電ポテンシャル分布（右図）の比較である。本節の 1) で見たようにモデル

IIの Na^+ イオン濃度分布では、誘電飽和効果により界面近傍にイオン濃度の極大値が現れる。またモデルVIIでは、界面からの排除体積効果によりイオン濃度の極大値が沖合にずれて現れている。ただイオン半径として Stokes 半径を想定する限り、排除体積因子 $\zeta(x)$ の寄与はあまり大きくなく、イオン濃度分布の形状自体はほとんど変化しない。

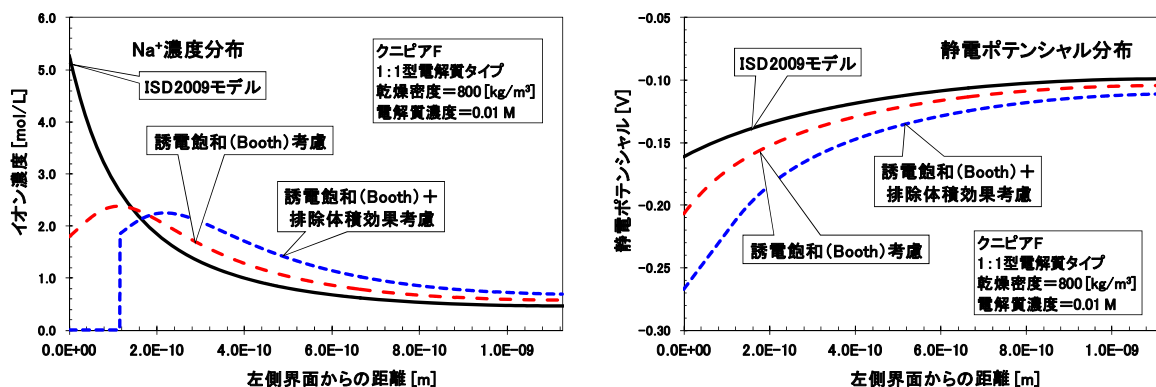


図 3.4-10 モデル I，モデル II およびモデル VII の比較図
 Na^+ イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

上記で求めた静電ポテンシャルのもとで、例として Sr^{2+} および Γ^- の濃度分布を示したのが図 3.4-11 である。モデル II とモデル VII を比較すると、 Sr^{2+} の分布形状が比較的似ているのは、界面近傍で誘電飽和効果が効いているためである。またモデル VII の方がイオン濃度の極大値が大きいのは、価数が 2 であるために静電ポテンシャルの差が濃度分布に大きく効いているためである。一方 Γ^- の場合は、排除体積効果と静電ポテンシャルの差がどちらも濃度を低下させる方向に働くため、モデル II よりもモデル VII のイオン濃度の方が大きく下回る。

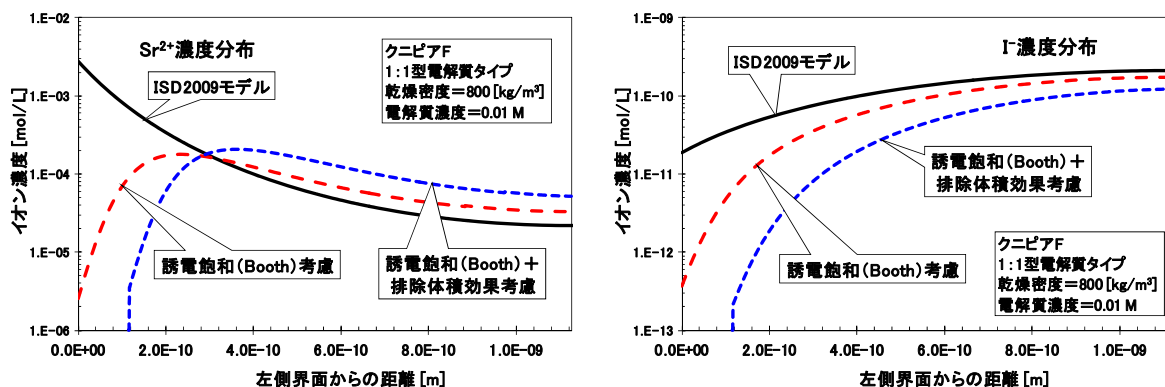


図 3.4-11 モデル I，モデル II およびモデル VII の比較図
 Sr^{2+} イオン濃度分布（左図）および Γ^- イオン濃度分布（右図）

Sr^{2+} , Cs^+ および Γ^- の実効拡散係数をモデル I およびモデル VII で比較したものが図 3.4-12 である。ベントナイトの条件設定は上記と同じにし、電解質濃度を $0.01 \sim 1.0 \text{ [mol dm}^{-3}]$ まで変化させて評価した。図 3.4-12 の左図は、 Na^+ のイオン半径として Stokes 半径 ($1.84 \times 10^{-10} \text{ [m]}$) を採用した場合であるが、これは誘電飽和効果のみを考慮した場合の図 3.4-4，および排除体積効果のみを考慮

した場合の図 3.3-2 を見ると、それぞれの効果が加算された形で現れていることがわかる。また図 3.4-12 の右図は、比較のために Na^+ のイオン半径を水和半径 (3.07×10^{-10} [m]) に設定した場合の結果である。左図と同様に、誘電飽和効果がほとんど効かないため、排除体積効果のみを考慮した図 3.3-6 の特徴をよく反映しており、妥当な結果であるといえる。

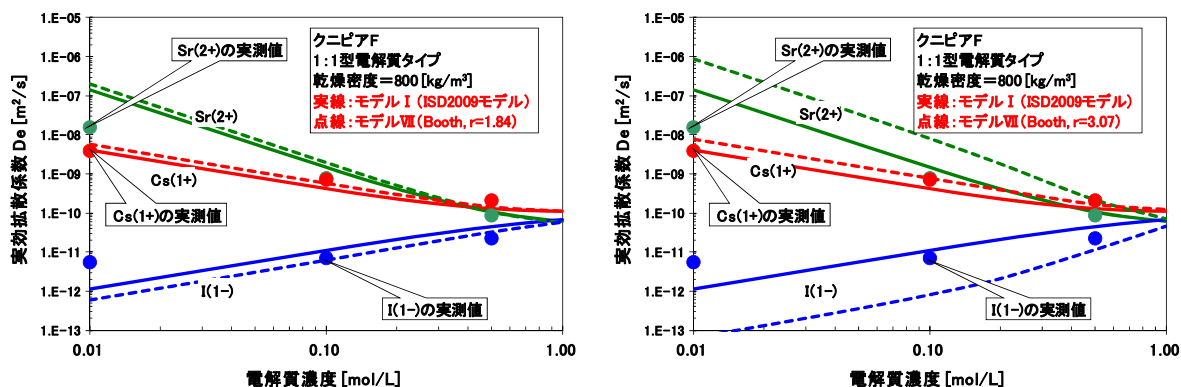


図 3.4-12 モデル I およびモデル VII (イオン半径 = 1.84 Å (左), 3.07 Å (右)) の比較図
実効拡散係数の電解質濃度依存性

誘電飽和効果および排除体積効果の影響度合いについては上記に示された如くであるが、実測値との整合性の観点からはモデルに取り入れるべきかどうかの判断が難しい。種々のモデルの解析結果を総合して鑑みると、誘電飽和効果の影響はほとんど現れず、排除体積効果の影響が支配的に現れているといえる。その際、カウンターイオンである Na^+ のイオン半径を如何に設定するか重要である。何れにしても実効拡散係数の電解質濃度依存性を見る限り、誘電飽和効果および排除体積効果が、電解質濃度の低い条件で多価カチオンおよびアニオンの実測値を再現する方向に働いているとはいえないようである。

3.5 イオン間静電相互作用の影響

オリジナルな Gouy - Chapman モデルは、界面近傍の拡散領域におけるイオンに作用する平均力 (mean force) のポテンシャルが、イオン電荷が位置する点における平均静電ポテンシャルに比例するという極めて大胆な近似/仮定に基づいたモデルである。しかしながら実際には、あるイオンの周囲には同符号のイオンよりも逆符号のイオンがより多く存在することが考えられ、その結果として局所的な self - atmosphere (イオン雰囲気) を形成する (Debye - Hückel の遮蔽効果)。したがって、あるイオンの近傍点における静電ポテンシャルは、その点での平均静電ポテンシャルに対して “揺らぎポテンシャル (fluctuation potential)” の補正を受けることになる。バルク電解質溶液の場合、イオンの平均濃度は一定であり Debye - Hückel パラメータは定数であるが、界面近傍の拡散領域ではイオンの平均濃度が場所によって異なり、その結果 Debye - Hückel パラメータは界面からの距離に依存した局所的パラメータとなる。また界面における誘電率の不連続性に起因した鏡像電荷効果 (image charge effect), さらにイオンの有限サイズに起因した電荷の移動による cavity 効果 (cavity effect), および局所的なイオン濃度とそのバルク値との差に起因した直接的な効果としての排除体積効果 (excluded volume effect) が現れる (例えば, Bell and Rangecroft (1972)参照)。したがって本節では、現状 ISD モデルに対する高度化要因の一つとして、オリジナル G-C モデルに静電相互作用等のイオン間相互作用を採り入れ、その影響評価を試みる。

イオン間相互作用を取り入れた解析は、Kirkwood(1934), Loeb(1951), Williams(1953)などにより、電気二重層理論における Poisson - Boltzmann 方程式を古典統計力学を用いて基礎付ける研究が開始され、その後 Levine and Bell(1960), Bell and Levine(1966), Outhwaite et al. (1970, 1980), Bell and Rungcroft(1972), Outhwaite and Bhuiyan(1982, 1983)などにより評価解析が実施された。その解析の本質はバルク溶液中での Debye - Hückel 理論を荷電表面近傍で展開することにあるのだが、すでに述べたように平均静電ポテンシャルへの補正として揺らぎポテンシャルを評価することになり、その効果は(1)イオンの有限サイズによる排除体積効果および Cavity 効果、(2)界面近傍におけるイオン分布の不均質性からくる Debye - Hückel パラメータの局所依存性（狭義のイオン雰囲気効果）、(3)異なる誘電体間における電場等の連続性に起因した鏡像電荷効果、として現れる。以下では、揺らぎポテンシャルの評価に付随した種々の派生モデルを定義しつつ、各モデルによる評価解析の現状について述べる。

1) モデルVの予察的解析および派生モデルの定義

ここではまずモデルVを定義し、種々の派生モデルとの関係性について述べる。さらにモデルVの特別なケースについて予察的な解析結果を示す。モデルVは、オリジナルの C-G モデルに揺らぎポテンシャルおよび排除体積因子をすべて考慮したモデルであり、界面からの距離 x [m]におけるイオン i の電気化学ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + z_i e \psi(x) + \tau_i(x) - kT \ln \zeta_i(x) \quad (3.5-1)$$

ここで μ_i^0 は標準状態の化学ポテンシャル[J], k は Boltzmann 定数[J K⁻¹], T は絶対温度[K], $n_i(x)$ はイオン種 i の数密度[m⁻³], z_i はイオンの価数[-], e は電気素量[C], $\psi(x)$ は平均静電ポテンシャル[V], $\tau_i(x)$ は揺らぎポテンシャル項[J], $\zeta_i(x)$ は排除体積項を表わす。付録 C で導出したように、熱力学的平衡状態に達した後の、バルク溶液中における対応する電気化学ポテンシャル

$$\mu_i(x = \infty) = \mu_i^0 + kT \ln n_{b,i} + \tau_{b,i} - kT \ln \zeta_{b,i} \quad (3.5-2)$$

と比較することにより、拡張された Poisson - Boltzmann 方程式が次のように定式化できる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} &= -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_b} \sum_j z_j e n_j(x) \\ &= -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \xi_j(x) \exp\left(-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right), \quad \xi_j(x) := \frac{\zeta_j(x)}{\zeta_{b,j}} \end{aligned} \quad (3.5-3)$$

$$\eta_j(x) := \frac{z_j^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_b kT a} \{F[\kappa(x), x] - F_b\} + \frac{z_j e}{kT} L[\psi(x)] \quad (3.5-4)$$

$$L[\psi(x)] := \frac{F[\kappa(x), x]}{2} \{\psi(x+a) + \psi(x-a)\} - \psi(x) - \frac{F[\kappa(x), x] - 1}{2a} \int_{x-a}^{x+a} \psi(z) dz \quad (3.5-5)$$

ここで $F[\kappa(x), x]$ の形は x の領域により異なり、以下のように定義される。ただし a は溶質イオンの直径[m]である（本解析では、すべてのイオンで共通）。

$$\begin{cases} F[\kappa(x), x] := \frac{1 + f_{ic}\delta_2(x)}{\{1 + \kappa(x)a\} \{1 - f_{ic}\delta_1(x)\}}, & x \geq \frac{3}{2}a \\ F[\kappa(x), x] := \frac{4 + f_{ic}\delta_3(x)}{4 + (a + 2x)\kappa(x) + f_{ic}\delta_4(x)}, & \frac{1}{2}a \leq x \leq \frac{3}{2}a \end{cases} \quad (3.5-6)$$

$$\delta_1(x) := \frac{\{\kappa(x)a\} \cosh[\kappa(x)a] - \sinh[\kappa(x)a]}{\{1 + \kappa(x)a\} \sinh[\kappa(x)a]} \delta_2(x) \quad (3.5-7)$$

$$\delta_2(x) := \frac{\exp[(a - 2x)\kappa(x)] \sinh[\kappa(x)a]}{2x\kappa(x)} \quad (3.5-8)$$

$$\delta_3(x) := \frac{1}{x} \left[a - 2x + (a^2 + 2ax)^{1/2} + \frac{1}{\kappa(x)} \left(1 - \exp[\kappa(x)\{(a^2 + 2ax)^{1/2} - a - 2x\}] \right) \right] \quad (3.5-9)$$

$$\delta_4(x) := \delta_3(x) - \frac{a}{x} \left(1 + \exp[\kappa(x)\{(a^2 + 2ax)^{1/2} - a - 2x\}] \right) \quad (3.5-10)$$

また $\kappa(x)$ は界面からの距離 x [m] に依存した局所的 Debye - Hückel パラメータ [m^{-1}], F_b は $F[\kappa(x), x]$ のバルクでの値, さらに f_{ic} は固相部分の物性に依存する係数[-]であり, 次式で定義される。

$$\kappa^2(x) := \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_b kT} \sum_j z_j^2 n_j(x), \quad \kappa_b^2 := \lim_{x \rightarrow \infty} \kappa^2(x) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_b kT} \sum_j z_j^2 n_{b,j} \quad (3.5-11)$$

$$F_b := \lim_{x \rightarrow \infty} F[\kappa(x), x] = \frac{1}{1 + \kappa_b a}, \quad f_{ic} := \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_w}{\varepsilon_b + \varepsilon_w}$$

ここで κ_b はバルクにおける Debye - Hückel パラメータ [m^{-1}], ε_b はバルク溶液の比誘電率[-], ε_w は鉍物固相の比誘電率である。ただし $0 \leq x \leq a/2$ の領域では $n_i(x) = 0$ なので, 次の線形近似によって平均ポテンシャル $\psi(x)$ を評価する。

$$\psi(x) = \psi(0) + x \cdot \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0}, \quad 0 \leq x \leq \frac{1}{2}a \quad (3.5-12)$$

さらにこれらの方程式の境界条件として, 界面上では表面電位一定あるいは表面電荷密度一定の条件を設定できるが, 沖合では今のところ $x \rightarrow \infty$ で電位ゼロとする片側平板の条件でしか計算できない。

拡張された P-B 方程式(3.5-3)の $\eta_j(x)$ が揺らぎポテンシャル項であり, また $\xi_j(x)$ は排除体積因子である。排除体積因子 $\xi_j(x)$ については, まず Levine and Bell(1960)で $\xi_j(x)$ をバルク電解質濃度の冪で展開することによって解析が行われた。さらに Outhwaite et al. (1980)等では排除体積因子を種々の近似レベルによって分類し, 各レベルでの排除体積因子を考慮した拡張 P-B 方程式(3.5-3)を解析した。本解析では, 揺らぎポテンシャル項 $\eta_j(x)$ の影響度合いを個別に評価することを目的とするため, また解析を必要以上に煩雑にしないようにするため, ここでは排除体積の効果は無視する(すなわち, $\xi_j(x) = 1$ とする)。これは Outhwaite et al. (1980)における“MPB1 モデル”に相当するモデルであり, 本解析では“排除体積効果は無視したモデルV”と呼ぶことにする。なお本報告では, 排除体積効果を考慮したモデルとして, すでに Bikerman の式(3.3-4)による評価解析を実施している(3.3節参照)。これは, $\xi_j(x)$ のバルク電解質濃度による冪展開の第1近似に相当するものである。また排除体積効果は無視したモデルVは, 排除体積の効果は無視するがイオンサイ

ズをゼロとするわけではないので、Cavity 効果は依然として考慮されている。

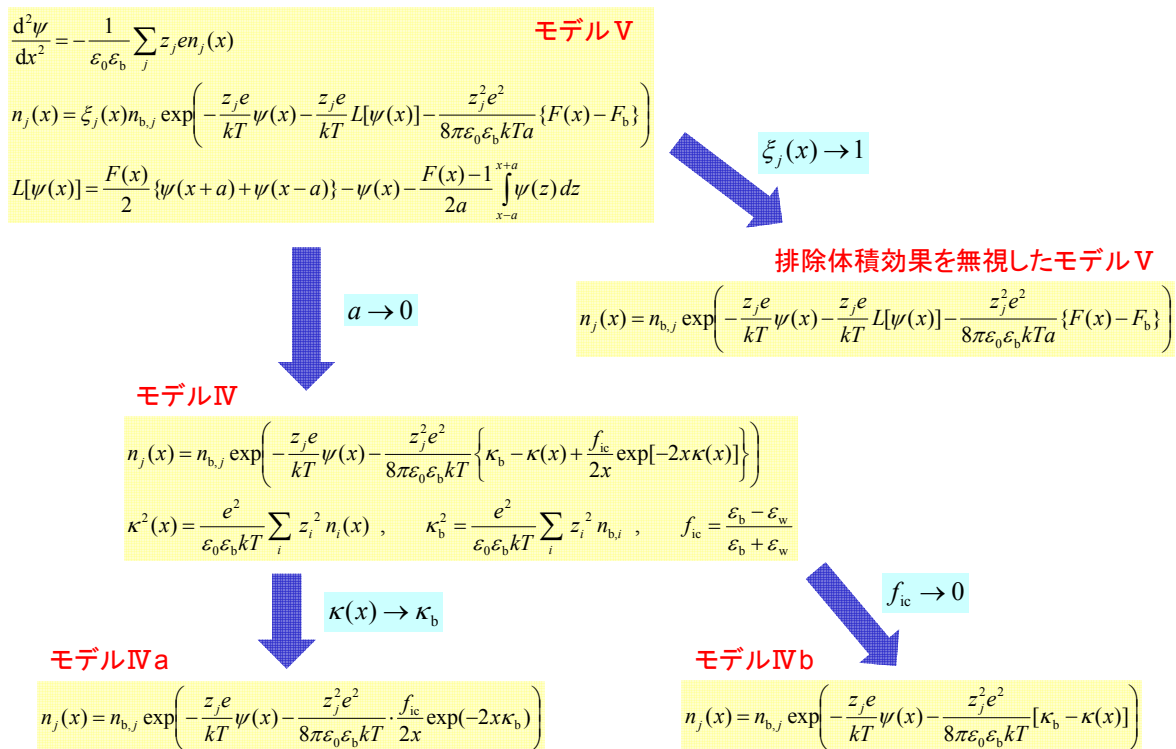


図 3.5-1 モデルVから派生したモデル間の関係図

次に特別なケースとして、イオンサイズがゼロの極限： $a \rightarrow 0$ のモデルを考える。すなわち点電荷モデルである。この場合、付録Cで導出したように、揺らぎポテンシャル項(3.5-4)は次式になる。

$$\eta_i(x) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \left(\kappa_b - \kappa(x) + \frac{f_{ic}}{2x} \exp[-2x\kappa(x)] \right) \quad (3.5-13)$$

これがモデルIVであり、上述したように揺らぎポテンシャルの効果としては、界面近傍におけるイオン分布の不均質性からくる Debye - Hückel パラメータの局所依存性（狭義のイオン雰囲気効果）、および異なる誘電体間における電場等の連続性に起因した鏡像電荷効果を考慮したモデルである。さらにモデルIVで $\kappa(x) \rightarrow \kappa_b$ の極限をとったモデル、すなわち鏡像電荷効果のみを考慮したモデルを、モデルIVaとする。このモデルの揺らぎポテンシャル項は、次式になる。

$$\eta_i(x) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \cdot \frac{f_{ic}}{2x} \exp(-2x\kappa_b) \quad (3.5-14)$$

またモデルIVで $f_{ic} \rightarrow 0$ の極限をとったモデル、すなわち狭義のイオン雰囲気効果のみを考慮したモデルを、モデルIVbとする。このモデルの揺らぎポテンシャル項は、次式になる。

$$\eta_i(x) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} [\kappa_b - \kappa(x)] \quad (3.5-15)$$

揺らぎポテンシャルを考慮したこれら一連のモデルの関係図を、図 3.5-1 に示す(表 3.1-1 参照)。

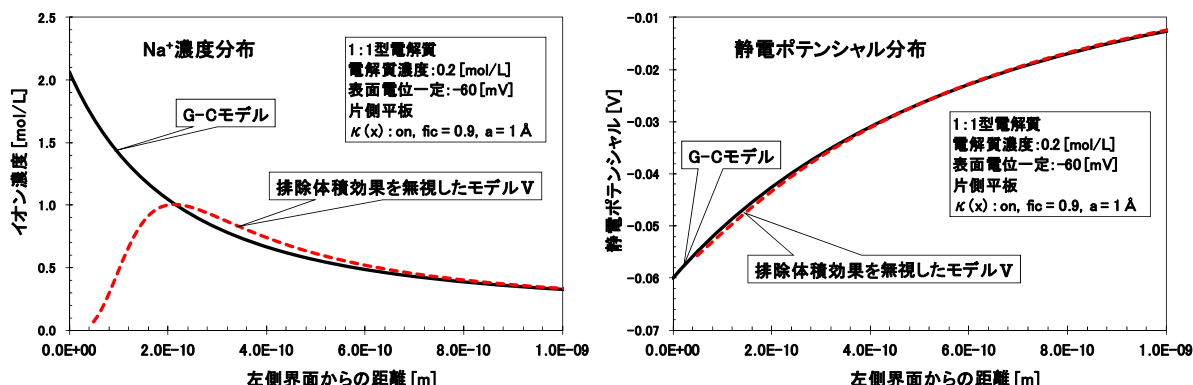


図 3.5-2 G-C モデルおよび排除体積効果を無視したモデルVの比較図（電解質濃度 = 0.2 M）
Na⁺イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

次に、排除体積効果を無視したモデルVの解析例を図 3.5-2 に示した。このモデルでは、上述したように排除体積因子 $\xi_j(x)$ を 1 として単純化した P-B 方程式(3.5-3)を解くのであるが、複雑な微分差分積分方程式であり、これまでのモデルのように Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用した解法では解くことができない。方程式(3.5-3)から $\psi(x)$ を計算するためには式(3.5-5)の $L[\psi(x)]$ を計算する必要があるが、そのためには事前に $x - a$ から $x + a$ までの $\psi(x)$ の情報が必要であるため、Runge - Kutta 法を用いて逐次的に x 積分を実行することができないのである。そこでここでは、付録 D で概説した準線形化反復法 (quasi-linearisation iteration technique) を用いて解析を実施する (Outhwaite et al., 1980 ; 付録 D 参照)。ただし境界条件は、前述したように沖合の条件については数値解法上の困難のため、今のところ $x \rightarrow \infty$ で電位ゼロとする片側平板の条件でしか計算できない。また界面上での境界条件は、解の収束性の観点から、表面電荷密度一定ではなく表面電位一定 ($\psi_0 = -60$ [mV]) として解析した。その他の条件設定として、濃度 $n_b = 0.2$ [mol dm⁻³] の 1:1 型電解質 (NaCl) を想定し、電解質イオンの直径は $a = 1 \times 10^{-10}$ [m]、鈹物固相の比誘電率は $\epsilon_w = 4.124$ [-] ($f_{ic} = 0.9$ [-] に相当) とした。また Debye - Hückel パラメータの局所依存性は、もちろん考慮している。図 3.5-2 には、比較のため同じ境界条件で解いた G-C モデルの解析解

$$\psi(x) = \frac{2kT}{e} \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-\kappa_b x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa_b x)} \right], \quad \gamma = \tanh \left(\frac{e\psi_0}{4kT} \right), \quad \kappa_b = \sqrt{\frac{2e^2 n_b}{\epsilon_b \epsilon_0 kT}} \quad (3.5-16)$$

$$n_+(x) = n_b \exp \left(-\frac{e}{kT} \psi(x) \right) \quad (3.5-17)$$

を図示した。静電ポテンシャル分布 (図 3.5-2 右) を見る限り、上記の設定条件ではほとんど G-C モデルと変わらない結果である (ただし排除体積効果を無視したモデルVの静電ポテンシャル分布図については、 $x \geq a/2$ の領域で描いた。 $0 \leq x \leq a/2$ の領域については、いまの場合 $x = 0$ で $\psi_0 = -60$ [mV] に外挿されるため G-C モデルとほぼ一致する。以下の図においても同様である)。しかしながら Na⁺イオン濃度分布の比較 (図 3.5-2 左) では、誘電飽和効果の影響評価で見られたような、界面からの排除効果が現れている。その原因を明らかにするため、Cavity 効果、狭義のイオン雰囲気効果および鏡像電荷効果の 3 つの効果について、それぞれの効果の感度解析を行った。

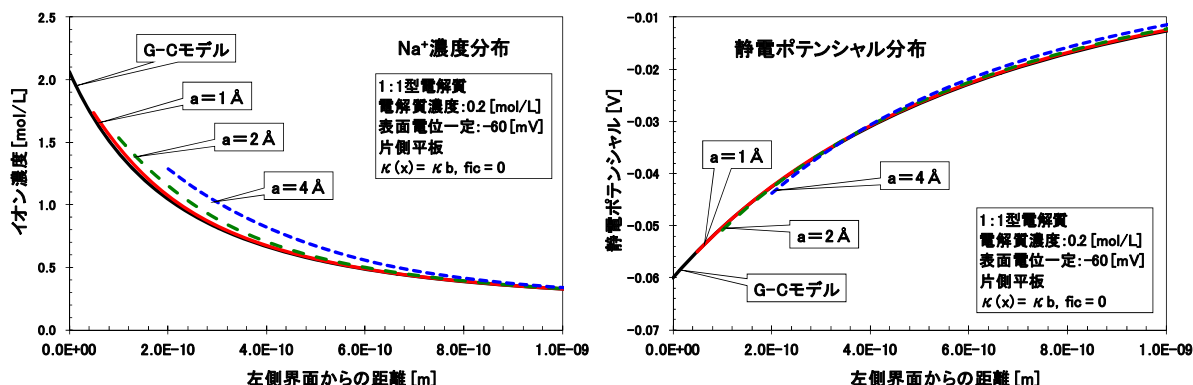


図 3.5-3 排除体積効果を見ないモデルVのイオンサイズ依存性（電解質濃度 = 0.2 M）
Na⁺イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

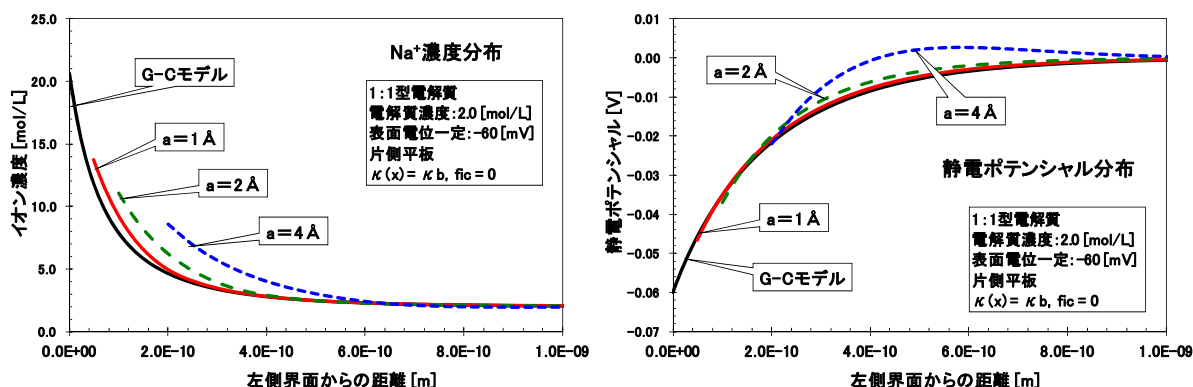


図 3.5-4 排除体積効果を見ないモデルVのイオンサイズ依存性（電解質濃度 = 2.0 M）
Na⁺イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

図 3.5-3 では、狭義のイオン雰囲気効果および鏡像電荷効果を考慮しない設定 ($\kappa(x) = \kappa_b, f_{ic} = 0$) とし、Cavity 効果の影響を見るため電解質イオンの直径を $a = 1 \sim 4 \times 10^{-10}$ [m] と変化させて計算した。静電ポテンシャル分布（図 3.5-3 右）にはほとんど変化は見られないが、有限のイオンサイズによる界面からの排除体積効果のため、Na⁺イオン濃度分布（図 3.5-3 左）では予期されたように沖合へのシフトが見られる。また図 3.5-4 は、電解質濃度を $n_b = 2.0$ [mol dm⁻³] と設定したこと意外はすべて同じ条件での解析結果である。この図で特徴的なのは、少し分かりづらいが、イオン直径が $a = 4 \times 10^{-10}$ [m] のケースでは界面からの距離とともに分布が振動しながら減衰していることである。すなわち Na⁺イオン濃度分布（図 3.5-4 左）では 2.0 [mol dm⁻³] を中心として振動しながら減衰し、一方静電ポテンシャル分布（図 3.5-4 右）では 0 [V] を中心に減衰振動している。これは $\kappa_b a > 1.24117$ の条件で発生する特異な現象であり、荷電表面近傍において正と負の電解質イオンが交互に層状化していることに起因する (Outhwaite et al., 1980)。この臨界値 $\kappa_b a = 1.24117$ は、準線形化反復法の過程のなかで γ に関する超越方程式

$$\gamma^3(1 + y_b) - y_b^2 \gamma \cosh \gamma - y_b^3 \sinh \gamma = 0 \quad (D-23)$$

の解のうち、最も小さい正の 2 実根がちょうど一致する条件として得られる（付録 D 参照）。ここで $y_b \equiv \kappa_b a$ で定義されるパラメータであり、電解質濃度 n_b および電解質イオンの直径 a から決まる。 $n_b = 2.0$ [mol dm⁻³], $a = 4 \times 10^{-10}$ [m] の条件では $\kappa_b a = 1.8612$ となり臨界値に達しているが、た

例えば $n_b = 2.0 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$, $a = 2 \times 10^{-10} \text{ [m]}$ ならば $\kappa_b a = 0.9306$, また $n_b = 0.2 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$, $a = 4 \times 10^{-10} \text{ [m]}$ ならば $\kappa_b a = 0.5886$ などとなり臨界値には達しない。したがってここでのケースでは, $n_b = 2.0 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$, $a = 4 \times 10^{-10} \text{ [m]}$ の場合にだけ現れたのである。

次に鏡像電荷効果だけを見るため, 狭義のイオン雰囲気効果を無視し ($\kappa(x) = \kappa_b$), また電解質イオンの直径を $a = 1 \times 10^{-10} \text{ [m]}$ に固定して, $f_{ic} = 0.9$ ($\epsilon_w = 4.124 \text{ [-]}$ の誘電体を想定), $f_{ic} = 0$ ($\epsilon_w = 78.36 \text{ [-]}$) および $f_{ic} = -0.5$ ($\epsilon_w = 235.08 \text{ [-]}$ の導体を想定) と変化させて計算した。Na⁺イオン濃度分布および静電ポテンシャル分布を図 3.5-5 に示す。鏡像電荷効果は, 溶液側に電荷 Q が存在すると界面に対して固相側の対称な点に電荷 $f_{ic}Q$ の鏡像電荷があたかも存在する現象であるため, $f_{ic} > 0$ ならば鏡像電荷は電解質イオンの電荷と同符号となり, 逆に $f_{ic} < 0$ ならば鏡像電荷は電解質イオンの電荷と異符号となる。したがって, $f_{ic} > 0$ ならば電解質イオンは界面から斥力を受けて排斥され, 界面近傍では $f_{ic} = 0$ の場合に比べてイオン濃度が減少する。一方 $f_{ic} < 0$ ならば界面から引力を受けることになり, 界面近傍では $f_{ic} = 0$ の場合に比べてイオン濃度が上昇する。Na⁺イオン濃度の分布図 (図 3.5-5 左) には, この現象がよく現れている。しかしながら静電ポテンシャル分布 (図 3.5-5 右) には, それほど影響しないことが分かる。

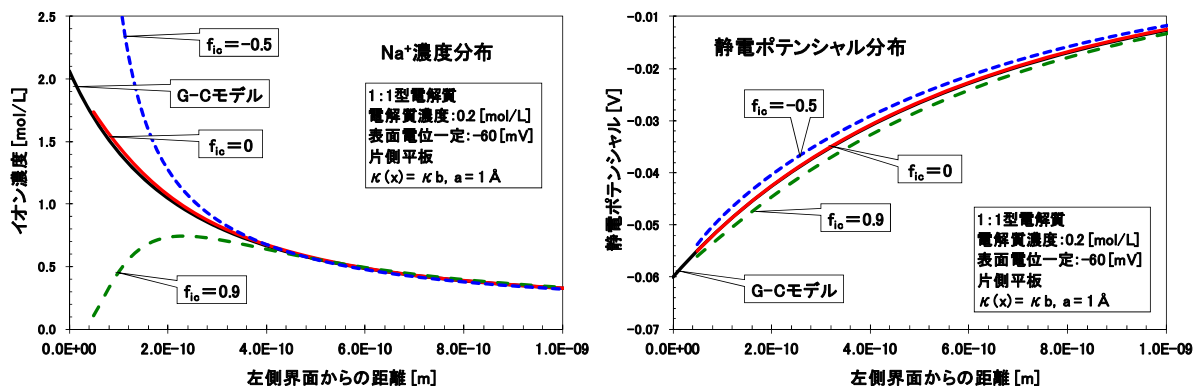


図 3.5-5 排除体積効果を見無視したモデルVの鏡像電荷依存性 (電解質濃度 = 0.2 M) Na⁺イオン濃度分布 (左図) および静電ポテンシャル分布 (右図)

最後に狭義のイオン雰囲気効果だけを見るため, 鏡像電荷効果を見無視し ($f_{ic} = 0$), また電解質イオンの直径を $a = 1 \times 10^{-10} \text{ [m]}$ に固定して, Debye - Hückel パラメータ (以下, D-H パラメータ) の局所依存性を考慮する場合と, 狭義のイオン雰囲気効果を見無視して $\kappa(x) = \kappa_b$ とおく場合とで比較した。Na⁺イオン濃度分布および静電ポテンシャル分布を図 3.5-6 に示す。一般に界面近傍では, 電解質イオン濃度がバルク溶液中の濃度と異なるため, 界面近傍での D-H パラメータとして本来 κ_b を使うべきでない。負に帯電した鉱物固相の場合, カウンターイオンである Na⁺イオン濃度が Cl⁻イオン濃度の減少分と比べて大きく上昇し, 式(3.5-11)で計算される $\kappa(x)$ は κ_b より大きくなる。したがって揺らぎポテンシャル項の効果は, 平均ポテンシャル項に対してプラスで効き (式(3.5-3), (3.5-4)参照), イオン雰囲気を見無視して $\kappa(x) = \kappa_b$ とおく場合に比べて, 電解質イオン濃度が上昇する。この効果が, Na⁺イオン濃度の分布図 (図 3.5-6 左) には示されている。

結局, 図 3.5-2 の左図に示されたような, 排除体積効果を見無視したモデルVの Na⁺イオン濃度分布の形状は, 鏡像電荷効果および狭義のイオン雰囲気効果による相乗効果の結果であると結論できる。また上記一連の感度解析において, 静電ポテンシャル分布が G-C モデルの結果とそれほど違いが現れなかったのは, 表面電位一定の境界条件が影響していると考えられる。

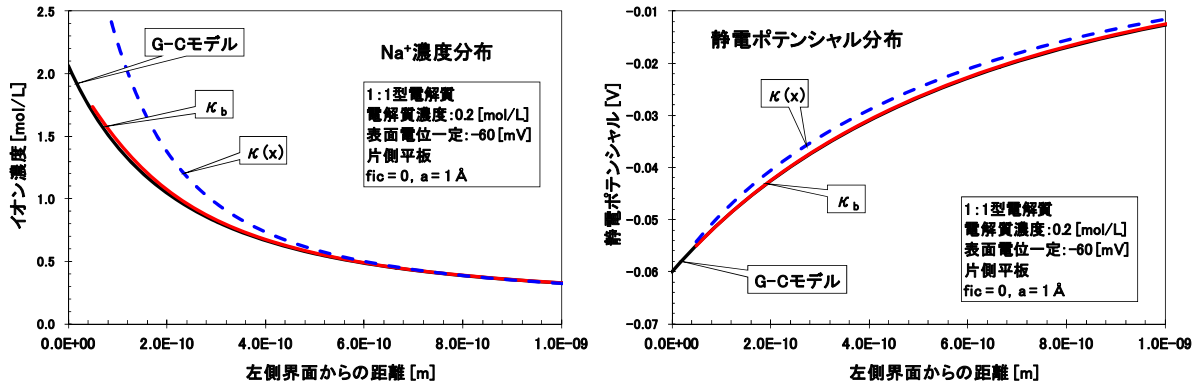


図 3.5-6 排除体積効果を見無視したモデルVの局所 D-H パラメータ依存性 (電解質濃度 = 0.2 M) Na⁺イオン濃度分布 (左図) および静電ポテンシャル分布 (右図)

排除体積効果を見無視したモデルVに関する上記の結果は、Outhwaite et al. (1980)等の既往研究とも整合的であり、拡張された P-B 方程式(3.5-3)の数値解析は正しく遂行されていると思われる。しかしながら、表面電荷一定および片側平板のみの現在の解析条件では、電氣的収れん度、また拡散係数への影響評価は不十分であり、何らかの工夫が必要である。そこで以下では、数値解析のネックであった Cavity 効果の考慮を犠牲にし (上記一連の感度解析により、Cavity 効果の影響は比較的小さいと認識できる)、イオンサイズを見無視した点電荷モデルで鏡像電荷効果および狭義のイオン雰囲気効果 (局所 D-H パラメータの効果) に関する拡散係数への影響評価について検討する。

2) モデルIVb の解析手法に関する検討

ここでの評価対象となるモデルは、モデルIVおよびその特殊モデルであるが、イオンサイズを見無視した点電荷モデルであり、拡張された P-B 方程式(3.5-3)において $a \rightarrow 0$ の極限をとることにより次式で定義される。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j e n_j(x) \\ &= -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left(-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right) \end{aligned} \quad (3.5-17)$$

$$\begin{aligned} \eta_j(x) &= \frac{z_j^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \left(\kappa_b - \kappa(x) + \frac{f_{ic}}{2x} \exp[-2x\kappa(x)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{f_{ic}}{2(d-x)} \exp[-2(d-x)\kappa(x)] \right) \end{aligned} \quad (3.5-18)$$

$$\kappa^2(x) = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_b kT} \sum_i z_i^2 n_i(x), \quad \kappa_b^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_b kT} \sum_i z_i^2 n_{b,i}, \quad f_{ic} = \frac{\epsilon_b - \epsilon_w}{\epsilon_b + \epsilon_w} \quad (3.5-19)$$

ここで式(3.5-18)では、面間隔 d [m]の平行平板を想定して両側の固相に現れる鏡像電荷の項が考慮されている。すなわち、式(3.5-18)括弧内の第3項目は左側固相内に生じた鏡像電荷による効果を表わし、第4項目は右側固相内に生じた鏡像電荷による効果を表わす (図 3.5-7 参照)。

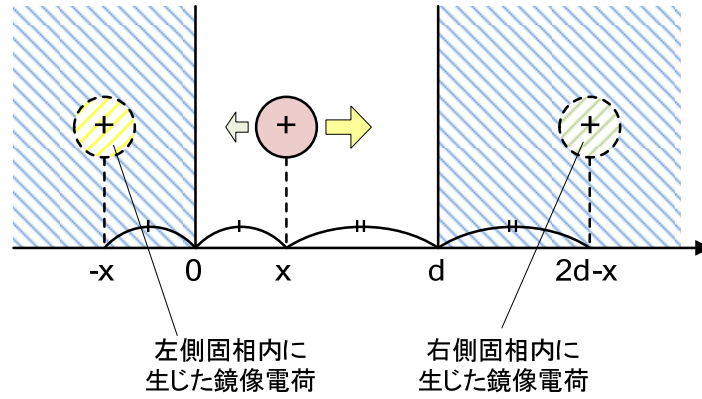


図 3.5-7 両側の鉱物固相内に生じた鏡像電荷の概念図

また境界条件としては、表面電荷密度 σ_0 が与えられた場合を想定して次式で与える。

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{\sigma_0}{\epsilon_b \epsilon_0}, \quad \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=d/2} = 0 \quad (3.5-20)$$

さて P-B 方程式(3.5-17)～(3.5-20)を Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用した手法で解きたいのだが、式(3.5-18), (3.5-19)からわかるように $\kappa(x)$ が $n_i(x)$ を再帰的に含む構造になっているため、極めて不安定な形式になっており、実際に数値解析を試みたところ、妥当な解を得ることができなかった。そこでさらに特殊な場合に限定したサブモデルを設定し、それぞれのモデルで評価解析を実施する。すなわち、鏡像電荷効果だけを考慮したサブモデルとしてモデルIVaを、また狭義のイオン雰囲気効果(局所 D-H パラメータの効果)だけを考慮したサブモデルとしてモデルIVbを定義する。

まずモデルIVbについてだが、Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用した手法では、どのように初期値を与えても最初の数ステップで発散し、解を得ることができなかった。この原因を探るため、電解質タイプを 1:1 型に限定し、定式化をより簡単にして検証解析を行った。モデルIVbで 1:1 型電解質の場合、基礎方程式は式(3.5-17)～(3.5-19)より次のようになる。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_b \epsilon_0} [n_+(x) - n_-(x)] \quad (3.5-21)$$

$$n_{\pm}(x) = n_b \exp\left(\mp \frac{e}{kT} \psi(x) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_b \epsilon_0 kT} [\kappa_b - \kappa(x)]\right) \quad (3.5-22)$$

$$\kappa^2(x) = \frac{e^2}{\epsilon_b \epsilon_0 kT} [n_+(x) + n_-(x)], \quad \kappa_b^2 = \frac{2e^2 n_b}{\epsilon_b \epsilon_0 kT} \quad (3.5-23)$$

ただし 1:1 型電解質を想定して $z_+ = -z_- = +1$, $n_{b+} = n_{b-} \equiv n_b$ とおいた。さらに次の無次元パラメータ

$$\frac{e\psi(x)}{kT} =: \varphi, \quad \kappa_b x =: y, \quad \kappa_b d =: \delta, \quad \frac{\kappa(x)}{\kappa_b} =: \lambda, \quad \frac{e^2 \kappa_b}{8\pi\epsilon_b \epsilon_0 kT} =: \beta \quad (3.5-24)$$

を導入して基礎方程式を整理すると、次式を得る。

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2} = \exp\{-\beta(1-\lambda)\} \cdot \sinh \varphi \quad (3.5-25)$$

$$\lambda^2 = \exp\{-\beta(1-\lambda)\} \cdot \cosh \varphi \quad (3.5-26)$$

また境界条件は、式(3.5-20)より次のようになる。

$$\left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=0} = \frac{e}{kT\kappa_b} \cdot \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{e\sigma_0}{\varepsilon_b \varepsilon_0 kT\kappa_b} =: \eta \quad (3.5-27)$$

$$\left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=\delta/2} = \frac{e}{kT\kappa_b} \cdot \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=d/2} = 0 \quad (3.5-28)$$

ただし無次元パラメータ η を導入した。いま式(3.5-26)において λ は φ の関数と考えるのだが、 φ の解析関数として陽に表現することは困難である。そのため、逆に φ を λ の関数とみなして $\lambda(y)$ に関する微分方程式に持ち込むことを考える。式(3.5-26)で φ について解くと、

$$\exp \varphi = \lambda^2 \exp\{\beta(1-\lambda)\} \pm \sqrt{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1} \quad (3.5-29)$$

となる。いまの条件では φ は負なので、根号の前の符号はマイナスをとる。したがって、

$$\varphi(\lambda) = \ln\left(\lambda^2 \exp\{\beta(1-\lambda)\} - \sqrt{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1}\right) \quad (3.5-30)$$

である。また $\cosh^2 \varphi - \sinh^2 \varphi = 1$ の関係より、

$$\sinh \varphi = -\sqrt{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1} \quad (3.5-31)$$

となる。次に $\varphi(y)$ に関する微分方程式を $\lambda(y)$ に関する微分方程式にするため、

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2} = \frac{d\varphi}{d\lambda} \cdot \frac{d^2\lambda}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} \cdot \left(\frac{d\lambda}{dy}\right)^2 \quad (3.5-32)$$

の関係を使う。式(3.5-30)を微分して、

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = -\frac{\lambda(2-\beta\lambda)\exp\{\beta(1-\lambda)\}}{\sqrt{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1}} \quad (3.5-33)$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\lambda^2} = \frac{[2\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} + 2 - 4\beta\lambda + \beta^2 \lambda^2] \exp\{\beta(1-\lambda)\}}{[\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1]^{3/2}} \quad (3.5-34)$$

である。式(3.5-31)~(3.5-34)を式(3.5-25)に代入して整理すると、次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\lambda}{dy^2} = & \frac{2\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} + 2 - 4\beta\lambda + \beta^2 \lambda^2}{\lambda(2-\beta\lambda)[\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1]} \cdot \left(\frac{d\lambda}{dy}\right)^2 \\ & + \frac{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\} - 1}{\lambda(2-\beta\lambda)\exp\{2\beta(1-\lambda)\}} \end{aligned} \quad (3.5-35)$$

また境界条件については、

$$\frac{d\lambda}{dy} = \frac{d\lambda}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dy} \quad (3.5-36)$$

の関係を用いて、まず式(3.5-27)より

$$\left. \frac{d\lambda}{dy} \right|_{y=0} = \left. \frac{d\lambda}{d\varphi} \right|_{y=0} \cdot \left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=0} = - \frac{\sqrt{\lambda^4 \exp\{2\beta(1-\lambda)\}} - 1}{\lambda(2-\beta\lambda) \exp\{\beta(1-\lambda)\}} \Big|_{y=0} \cdot \eta \quad (3.5-37)$$

となるので、 $\lambda(y=0) = \lambda_0$ とおくと

$$\left. \frac{d\lambda}{dy} \right|_{y=0} + \frac{\eta \sqrt{\lambda_0^4 \exp\{2\beta(1-\lambda_0)\}} - 1}{\lambda_0(2-\beta\lambda_0) \exp\{\beta(1-\lambda_0)\}} = 0 \quad (3.5-38)$$

を得る。一方、式(3.5-28)より

$$\left. \frac{d\lambda}{dy} \right|_{y=\delta/2} = \left. \frac{d\lambda}{d\varphi} \right|_{y=\delta/2} \cdot \left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=\delta/2} = 0 \quad (3.5-39)$$

となる。以上により、これまでと同様に Shooting 法によって λ_0 を求めた上で、微分方程式(3.5-35)を解くことができるはずである。具体的には、 λ_0 を仮定して式(3.5-39)の左辺を計算し、この値が沖合境界条件 (= 0) を満たすような λ_0 を探索する。得られた λ_0 によって、再度微分方程式(3.5-35)を解けば $\lambda(y)$ が求まり、結局式(3.5-30)により y の関数として $\varphi(y)$ が求まる。

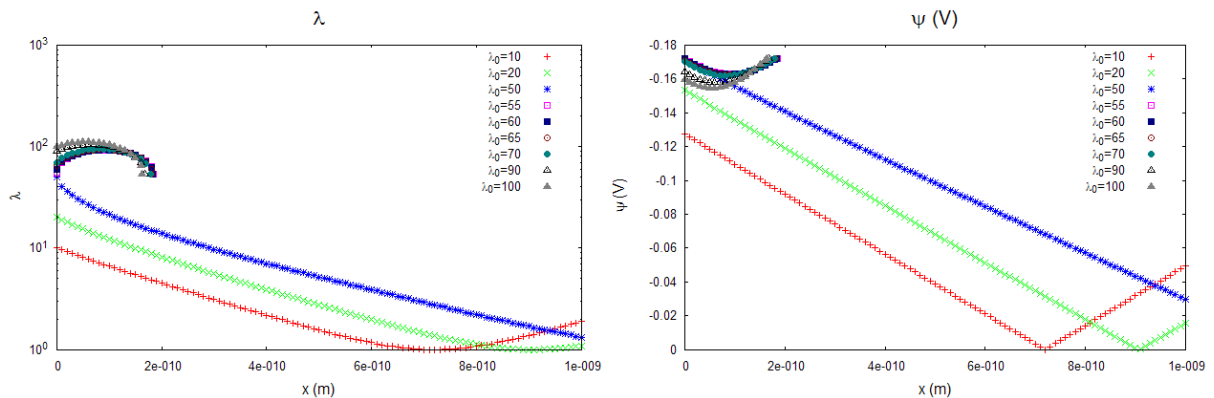


図 3.5-8 $\lambda(x)$ および $\psi(x)$ の初期値 λ_0 依存性

このような方法により、本解析での数値解析手法を適用したが、得られた静電ポテンシャル分布 $\psi(x)$ は物理的に妥当な結果ではなかった。そこでさらに初期値 λ_0 をパラメータとして変動させ、 λ_0 の値によって $\lambda(x)$ および $\psi(x)$ がどのように変化するかを調べた。その結果を図 3.5-8 に示す。解析条件として、平行平板の面間隔 $d = 2 \times 10^{-9}$ [m]、バルク電解質濃度 $n_b = 0.001$ [mol dm⁻³] および表面電荷密度 $\sigma_0 = -0.125$ [C m⁻²] とした。初期値 λ_0 が 50 ~ 55 の間で、曲線の挙動が特異的に変わることがわかる。詳細に調べた結果、 $\lambda_0 = 2/\beta$ 付近で挙動が異なることが判明した。この値は、式(3.5-38)の特異点となっている。したがって、初期値として $\lambda_0 = 2/\beta = 53.7515$ ($n_b = 0.001$ [mol dm⁻³]) の場合が正しい値であると推測できるが、いまの解析手法では $\psi(x)$ を評価することが不可能である。前述したモデル V の解析から予測されるように、局所 D-H パラメータの効果だけを考慮した場合、表面近傍で $\kappa(x)$ やイオン濃度分布が無限大に発散すると思われる。したがって、このモデル IVb の場合は点電荷モデルにしたことで、かえって数値解析が困難になったと考えられる。

この問題をさらに検証するためには、点電荷近似を維持した状態で、界面近傍での排除体積効果を考慮するなど、何らかの正則化を導入する必要がある。

3) モデルIVa の解析結果

次にモデルIVa (すなわち、鏡像電荷効果だけを考慮したサブモデル) について、Runge - Kutta 法および Shooting 法を併用した手法で解析することを検討する。モデルIVa の基礎方程式は次式であり、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j e n_j(x) \\ &= -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left(-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right) \end{aligned} \quad (3.5-40)$$

$$\eta_j(x) = \frac{z_j^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \left(\frac{f_{ic}}{2x} \exp[-2x\kappa_b] + \frac{f_{ic}}{2(d-x)} \exp[-2(d-x)\kappa_b] \right) \quad (3.5-41)$$

$$\kappa_b^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_b kT} \sum_i z_i^2 n_{b,i}, \quad f_{ic} = \frac{\epsilon_b - \epsilon_w}{\epsilon_b + \epsilon_w} \quad (3.5-42)$$

また境界条件は、式(3.5-20)で与えられる。

このモデルIVa の場合、モデルIVb のときのような P-B 方程式の再帰構造的な問題はなく、これまでのモデルと同様に Shooting 法を用いて解析できる。ただし、常微分方程式の解法としてはこれまでの Runge - Kutta 法ではなく、既存の常微分方程式ソルバーパッケージ ODEPACK (ソルバー: LSODE) を用いた (Hindmarsh, 1980)。モデルIVに関連した点電荷モデルは、微分方程式自体が極めて不安定な構造をもち、これまで本解析の数値解析手法で適用してきた Runge - Kutta 法では、相当に計算ステップ幅を小さく取らないとすぐに発散してしまうためである。微分方程式ソルバーLSODE は、指定した精度内で、変化が大きなところはステップ幅を小さくし、変化が小さなところではステップ幅を大きくするといったステップ幅自動調整機能を備えており、Runge - Kutta 法のような等間隔ステップ計算よりも大幅に計算コストが削減できる。ただし、既存のソルバーであるため、計算終了条件などをこれまでのように任意には決めることができず、その結果、計算に失敗するパターンが多くなる。そのため、初期値探索範囲など数値解析のための設定パラメータを、これまでよりも慎重に設定する必要がある。また式(3.5-41)からわかるように、数式の構造上、計算開始点を $x = 0$ とすると計算は発散するため、数値解析に際しては、表面から十分近い距離 (入力値として指定する) を初期値点と見なして計算を開始している。なおモデルIVa では、モデルVの場合と異なり、鏡像電荷効果のパラメータを $f_{ic} < 0$ に設定すると、表面近傍でイオン分布が無限大に発散するため数値計算が収束せず、解が見つからない。したがって、数値解析の適用範囲としては $f_{ic} \geq 0$ の条件とした。

以下に、モデルIVa の解析結果を示す。はじめに排除体積効果を無視したモデルVの結果と比較するため、電解質濃度 $0.2 \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$ 、鏡像電荷効果のパラメータを $f_{ic} = 0.9$ ($\epsilon_w = 4.124$ [-]) に設定したモデルIVa の解析結果を図 3.5-9 に示す。ただし、固相側境界条件として乾燥密度 $800 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$ のクニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$) を想定し、もちろん表面電荷密度一定とする。また沖合条件は、平行平板境界条件である。なお比較のため ISD2009 モデルの結果も合わせて図示した。図 3.5-5 における $f_{ic} = 0.9$ の図と比較すると、 Na^+ イオン濃度分布の特徴は同じであるが、界面および沖合での境界条件の相違、また Cavity 効果の有無による違

いが現れている。特に静電ポテンシャル分布を見ると、図 3.5-5 では表面電位一定条件のため G-C モデルとモデルVの分布がほぼ一致する。一方図 3.5-9 の場合は、境界条件より表面での電位勾配は一致するが、 Na^+ イオン濃度分布（図 3.5-9 左）からわかるように ISD2009 モデルよりもモデルIVaの方が電気二重層が際立ち、そのため表面電位に差が現れるのである。

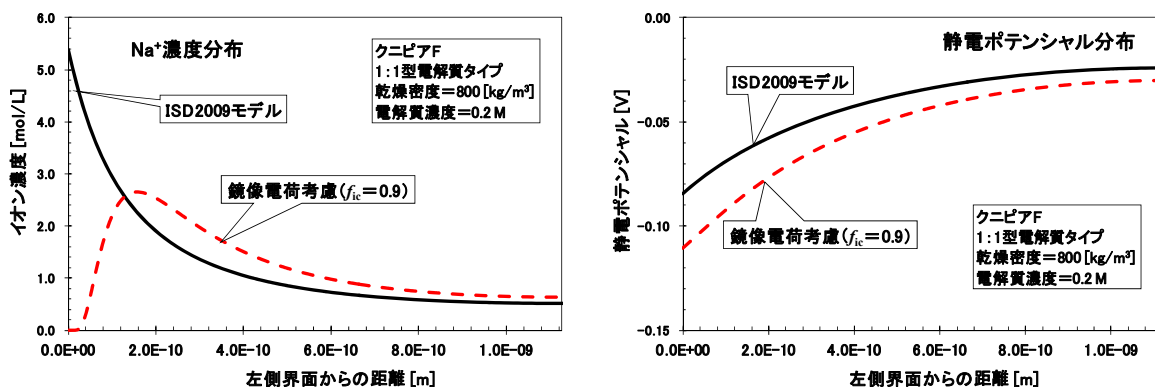


図 3.5-9 ISD2009 モデルとモデルIVa ($f_{ic} = 0.9$) の比較図（電解質濃度 = 0.2 M）
 Na^+ イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

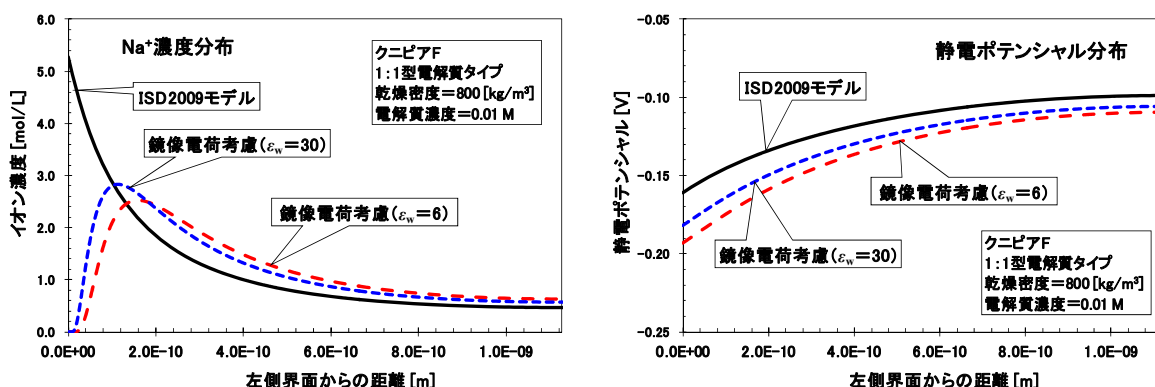


図 3.5-10 ISD2009 モデルとモデルIVa の比較図（電解質濃度 = 0.01 M）
 Na^+ イオン濃度分布（左図）および静電ポテンシャル分布（右図）

次に、解析条件を電解質濃度 $0.01 \text{ [mol dm}^{-3}]$ 、乾燥密度 $800 \text{ [kg m}^{-3}]$ のクニピア F（モンモリロナイト含有率 99%，真密度 $\rho_s = 2880 \text{ [kg m}^{-3}]$ ）として、鉱物固相の比誘電率を $\epsilon_w = 6$ ($f_{ic} = 0.8578$) および $\epsilon_w = 30$ ($f_{ic} = 0.4463$) に設定した解析結果を図 3.5-10 に示す。モンモリロナイトの比誘電率に関する文献が見当たらないのだが、同じ 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物である白雲母（muscovite）の場合、比誘電率は 6 ~ 7[-]であることが知られている。また Bockris et al. (1963)によると、電極表面近傍の第 1 水和層では比誘電率を 6 とするのが妥当であるとしている。そこでここでは、鉱物固相の比誘電率として $\epsilon_w = 6$ を仮定した。また最近の研究によると、水和した鉱物固相近傍の比誘電率として $\epsilon_w \approx 30$ の値が実測されている（大江, 2010）。そこで参考までに、 $\epsilon_w = 30$ のケースでも計算した。モデルVの感度解析でも示されたように、 $f_{ic} > 0$ のとき電解質イオンは界面から斥力を受けて排斥され、界面近傍では $f_{ic} = 0$ の場合に比べてイオン濃度が減少する。また $f_{ic} \rightarrow 0$ ($\epsilon_w \rightarrow 78.36$) の極限において、モデルIVaは ISD2009 モデルに一致する。したがって図 3.5-10 の解析結果は、妥当な結果であるといえる。

さらに実効拡散係数の電解質濃度依存性について、ISD2009モデルとモデルIVaとの比較を図3.5-11に示す。モデルIVaについては、鏡像電荷の影響がより強く現れる $\epsilon_w = 6$ のケースで比較した。 $f_{ic} > 0$ の場合、式(3.5-40)の揺らぎポテンシャル項が静電ポテンシャル項に対してマイナスで効くため、3.4節で詳述した誘電飽和効果の場合とほぼ同様な考察ができ、したがって実効拡散係数に対しても定性的に同じ結果を得る。また定量的にも誘電飽和効果の場合と同様、ISD2009モデルに対しては鏡像電荷効果が小さいといえる。

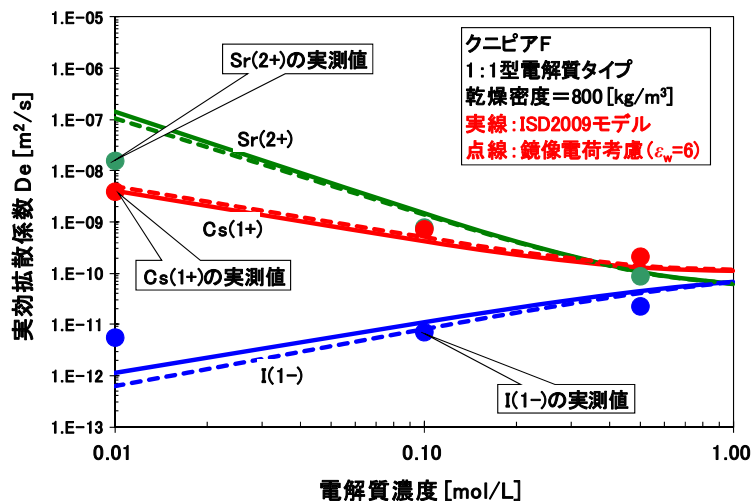


図 3.5-11 ISD2009 モデルとモデルIVa の比較図
 実効拡散係数の電解質濃度依存性

4. 解析結果の総括および今後の展開

処分環境における圧縮ベントナイト中の核種の拡散係数や収着分配係数等の総合的な推定評価を目指し、原子力機構では ISD モデルの開発を進めてきた。従来の ISD モデルである ISD2001 モデルは、特に単原子から成る 1 価のカチオン／アニオンさらに中性化学種について、ベントナイト中拡散係数のベントナイト密度依存性、また電解質濃度依存性に関して実測データの傾向性を良く再現し、部分的ではあるが定量的にも実測データと一致する結果を得ている。しかしながら、従来の ISD2001 モデルでは、多価カチオン／アニオン、錯体状化学種などの複雑な化学種に対してはモデルの適用が十分でないこと、またモデルの構造上、物理的意味が明確でない付加的なフィッティング・パラメータの導入が必要であることなどの問題があり、モデルの改良が望まれる。

そこで本報告では、より広範な処分条件へのモデルの適用、また圧縮系における拡散現象のさらなる理解を目的として、ISD2001 モデルの基本仮定に立ち返ることにより、モデル高度化で考慮すべき影響要因、アプローチについて検討し、実際にそれら高度化要因の影響評価を試みた。その結果は、以下のようにまとめられる。

- 第 2 章では、まず ISD2001 モデルの基本仮定に立ち返り、課題を抽出した。また考慮すべき高度化要因を列挙／整理した。
- Poisson - Boltzmann 方程式の境界条件の厳密な設定、および電粘性効果を考慮することにより ISD2001 モデル拡散パートを拡張し、ISD2009 モデルを構築した。その結果、ISD2001 モデルに必要であった付加的なフィッティング・パラメータを取り除くことができた。
- ISD2009 モデルの構築により実測データとの整合性が良くなり、またモデルの構造的な問題は改善されたが、多価カチオンおよびアニオンに対する定量的な再現性は依然良くない。
- 第 3.1 節では、種々の高度化因子を採り入れたモデルを定義した。また第 3.2 節では、本検討において適用された主要な数値解析手法について概説した。
- 第 3.3 節では、Gouy - Chapman モデルに排除体積効果を考慮してモデル化し（モデルⅥ）、実効拡散係数に対する影響評価を実施した。電解質イオンのサイズとして Stokes 半径を仮定する限り、ISD2009 モデルに対して排除体積効果は顕著であるとはいえなかった。
- 第 3.4 節では、Gouy - Chapman モデルに誘電飽和効果を考慮してモデル化し（モデルⅡ、モデルⅢ、モデルⅦ）、実効拡散係数に対する影響評価を実施した。誘電飽和効果のみを考慮したモデル、また誘電飽和効果および排除体積効果を同時に考慮したモデルともに、ISD2009 モデルが改善される結果は得られなかった。
- 第 3.5 節では、Gouy - Chapman モデルにイオン間静電相互作用の影響（揺らぎポテンシャルの影響）を考慮したモデルを構築し（モデルⅣ、モデルⅣa、モデルⅣb、モデルⅤ）、現状の ISD2009 モデルに対する影響評価の予察的解析を実施した。特に鏡像電荷効果だけを考慮したサブモデル（モデルⅣa）について実効拡散係数を評価したが、ISD2009 モデルが改善される顕著な結果は得られなかった。

上記の結果を総括すると、本報告における解析条件の範囲においては、誘電飽和効果、排除体積効果および鏡像電荷効果に関して、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Γ の実効拡散係数に与える影響は何れも小さかった。したがって、多価カチオン／アニオンに対する実測データとの整合性の観点からは改善されたわけではないのだが、本検討により、実測データとの不整合性は本報告で取り上げた高度化要因に起因するものではないことは示されたといえる。これら一連の解析結果に至った理由としては、①高度化要因として考慮した補正因子によりイオンの濃度分布は変化するが、電気的中性条件により間隙内の電荷の総量はモデルによらないこと、②高度化要因として考慮した補正因子に

より平均静電ポテンシャルは変化するが、その補正項が平均静電ポテンシャルの変化の影響を打ち消していること、などが考えられる。

上記の結果を踏まえ、今後の課題について述べておく。まずイオン間静電相互作用に関する影響評価についてはいまだ研究途上であり、特にモデルVあるいはモデルIVbについては平行平板境界条件での解析手法を確立して、実効拡散係数への影響度合いを評価する必要がある。また2.4節の高度化要因の検討でも指摘したが、鉱物表面上の電荷の局在性など鉱物固相側の分子構造を考慮したモデル化も今後検討する必要がある。さらに、現状のISDモデルにおける実効拡散係数の評価式は2.5節の式(2.5-21)で与えられるが、この式にはトレーサーイオンのサイズ等の形状を考慮した因子が含まれていない。排除体積効果を考慮したモデルにおいても、排除体積因子を支配的に決めるのは電解質イオンの排除体積効果であり、評価されるべき個々のトレーサーイオンの形状に関する情報は反映されていない。そこで例えば、トレーサーイオン*i*に付随した“イオン形状因子 γ_i ”を導入して、実効拡散係数を次式のように評価することが考えられる。

$$D_{e,i} = \gamma_i \phi \frac{\delta_g \delta_{cl,i}}{\tau^2} D_{w,i} \quad (4-1)$$

イオン形状因子は、トレーサーイオン*i*の層間間隙への“入りやすさ”を表わす因子と考えられ、したがって $\gamma_i \phi$ はイオン*i*ごとに定まった“有効間隙率”と見なすことができる。この因子は、複雑な形状をもつ錯体状イオンなどの移行評価では特に重要になると考えられる。その他に、ISD2009モデルの適用限界をさらに調べるためにも、本解析で評価した以外の単原子イオン、またアクチノイド系化学種への適用を試みる必要がある。

以上は均質媒体を仮定した上での課題であるが、さらに鉱物媒体不均質系へのISDモデルの適用に向け、化学種の拡散経路となり得る間隙の不均質構造/多重間隙を考慮したモデル化の検討が課題となる。これについても多くの既往研究があり、例えば最近の研究例としてBourg et al. (2006, 2007)では、スメクタイト層間の“nanopore”と鉱物粒子間の“macropore”を考慮して核種移行を評価している。1種類の拡散経路を仮定し均質構造に基づく現状のISDモデルに対して、このように“macropore”を区別して考慮することは、特にアニオンの拡散評価に影響を与える可能性がある。しかしながら、異なる間隙の体積割合の情報など粘土鉱物媒体のナノスケールでの分析情報が必要であり、分析データの調査とともにさらなるモデル化の検討が必要である。

モデル改善の可能性の一つとして、Poisson - Boltzmann方程式を修正するこれまでのアプローチとは異なるが、溶質-溶媒間の相互作用を反映したイオンの“有効電荷”のアイデアについて言及しておく。これは古典電磁気学に基づくP-B方程式との一貫性から、イオンの水和自由エネルギーを古典的にモデル化し、量子論的な補正効果を有効電荷で調整するアプローチである。水和のGibbs自由エネルギーの古典モデルとしては、Stokesの修正Born式(Stokes, 1964)を参考に次式で与える。

$$\Delta G_i = -\frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{z_i^2}{r_{v,i}} - \frac{z_{eff,i}^2}{\epsilon_{eff,i} r_{c,i}} \right), \quad \frac{1}{\epsilon_{eff,i}} := \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_{surf,i}} + \frac{1}{\epsilon_b} \right) \quad (4-2)$$

ここで ΔG_i はイオン*i*の水和のGibbs自由エネルギー[J mol⁻¹], N_A はAvogadro数[mol^{-1}], z_i はイオン*i*の形式電荷に基づく価数[-], $r_{v,i}$ はvan der Waals半径[m], $r_{c,i}$ は結晶半径[m]である。また $\epsilon_{eff,i}$ はイオン*i*の近傍における水の比誘電率であり、イオン表面上の比誘電率 $\epsilon_{surf,i}$ とバルクの比誘電率との調和平均で定義する。そして $z_{eff,i}$ が、式(4-2)から評価されるイオン*i*の有効電荷である。すなわち、古典電磁気学に基づくPoisson - Boltzmann方程式との一貫性から、水和のGibbs自由

エネルギー ΔG_i の実測データを再現するように修正 Born 式(4-2)を用いて溶液中における有効電荷 $z_{\text{eff},i}$ を評価するのである。なお計算に必要な種々の実測データは Marcus のデータ (Marcus, 1997)を用いた。またイオン表面上の比誘電率 $\epsilon_{\text{surf},i}$ の算出には Booth の補正式(3.4-1)を採用した。

このようにして算出された有効電荷と、その有効電荷を用いて現状の ISD2009 モデルで評価した実効拡散係数の電解質濃度依存性を図 4-1 に示す。ただし計算に際して、全系の電気的中性条件および電解質イオンのバルク濃度が一定であることから、電解質イオンについては形式電荷をそのまま適用し、トレーサーイオンに対してだけ有効電荷を適用した。またベントナイトの条件は、乾燥密度 800 [kg m⁻³]のクニピア F (モンモリロナイト含有率 99%, 真密度 $\rho_s = 2880$ [kg m⁻³])である。図 4-1 の左表を見ると、1 価カチオンの有効電荷は形式電荷にほぼ等しいが、価数の高いカチオンでは水分子との強い相互作用により、溶液中での実効的な電荷が小さくなったと考えることができる。またこの有効電荷を用いると、実効拡散係数の実測データをよりよく再現していることがわかる(図 4-1 の右図)。このことは、電解質溶液中での反応に寄与する有効な濃度(活量)が実際の濃度と異なるように、イオンの平衡分布に対しては、イオンは水和により有効電荷を持った粒子のように振舞うのではないかと考えることができる。溶液中におけるイオンの有効電荷については、理論/実験双方からのさらなる検証が必要である。

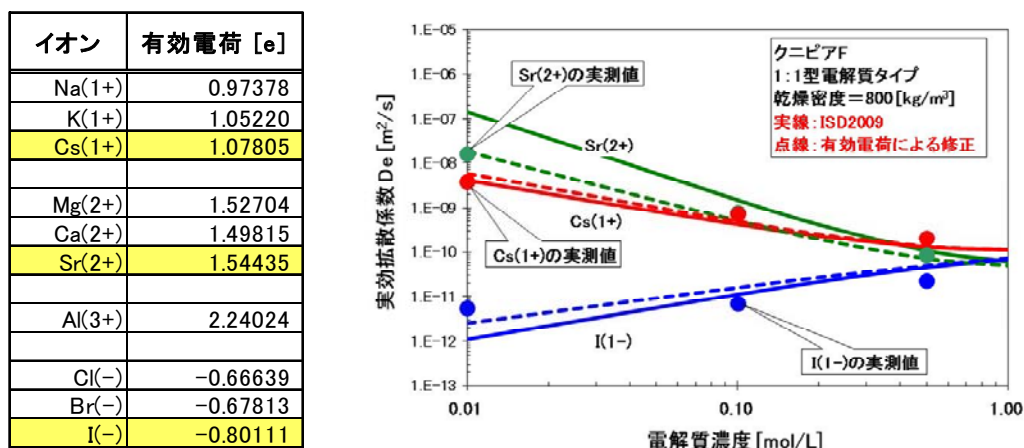


図 4-1 おもなイオンの有効電荷 (左) および実効拡散係数の電解質濃度依存性 (右)

理論物理学者の S. Hawking は、“良いモデル”の条件として次の 4 点を挙げている (Hawking and Molodinow, 2010)。①簡潔である。②任意の、あるいは調節のできる要素が少ない。③すべての観測事実を矛盾なく説明できる。④将来の観測に関する予言、特にその内容が観測結果に合わなければモデルが間違っているとわかるような詳細な予言ができる。①はすなわち、シンプルな理論に基づくモデルであること。②は要するにフィッティング・パラメータが少ないモデルといえる。③については、我々の立場ではいわゆる“万物の理論”を作っているわけではないので、より適用範囲の広いモデルということである。④はモデルの予言能力、それに伴ったモデルの検証可能性のことである。モデルが検証可能でないと“間違っただけのモデル”になりかねない。

個々の化学種、液性条件、拡散媒体の構造/物性など変化するパラメータは余りにも多く、考慮すべき高度化要因は多岐にわたるが、本報告で取り上げた高度化因子の評価解析結果を見る限りでは、Hawking のモデル良否判定基準に則して言えば、仮定されている処分環境条件の下で、現状の ISD2009 モデルは“十分に良い拡散移行のモデル”であると評価できる。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省からの委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」の成果の一部である。ISD2009 モデルの構築，さらに拡散モデルに関する高度化要因の検討にあたっては，スイス BMG 社の Michael Ochs 氏，東海大学の大江俊昭教授，三菱マテリアルの加藤博康氏にご協力を頂いた。また日本原子力研究開発機構の地層処分研究部門の吉川英樹グループリーダー，同部門特定課題推進員の清田佳美氏には，研究の内容や進め方についてご教示を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表します。

参考文献

- Andrade, E. N. C. and Dodd, C. (1946) : The effect of an electric field on the viscosity of liquids, Proc. Roy. Soc., A187, pp.296-337.
- Basu, S. and Sharma, M. M. (1994) : Effect of Dielectric Saturation on Disjoining Pressure in Thin Films of Aqueous Electrolytes, J. Colloid Interface Sci., 165, pp.355-366.
- Bell, G. M. and Levine, S. (1966) : A Modified Poisson-Boltzmann Equation in Electric Double Layer Theory, in Chemical Physics of Ionic Solutions, Wiley, New York, pp.409-454.
- Bell, G. M. and Rangecroft, P. D. (1972) : A linearized potential equation for the interfacial region in an unsymmetrical electrolyte, Molecular Physics, 24, pp.255-267.
- Bikerman, J. J. (1942) : Structure and capacity of electrical double layer, Philos. Mag., 33, pp.384-397.
- Bockris, J. O'M., Devanathan, M. A. V. and Muller, K. (1963) : On the structure of charged interfaces, Proc. Roy. Soc. London, A, 274, pp.55-79.
- Booth, F. (1951) : The Dielectric Constant of Water and the Saturation Effect, J. Chem. Phys., 19, pp.391-394, pp.1327-1328, p.1615.
- Bourg, I.C., Sposito, G. and Bourg, A.C.M. (2006) : Tracer diffusion in compacted water-saturated bentonite, Clays Clay Miner., 54, pp.363-374.
- Bourg, I.C., Sposito, G. and Bourg, A.C.M. (2007) : Modeling cation diffusion in compacted water-saturated bentonite at low ionic strength, Environ. Sci. Technol., 41, pp.8118-8122.
- Bradbury, M.H. and Baeyens, B. (2003) : Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite, J. Contaminant Hydrology, 61, pp.329-338.
- Burley, D. M., Hutson, V. C. L. and Outhwaite, C. W. (1972) : Calculation of the thermodynamic properties of electrolyte solutions using a modified Poisson-Boltzmann equation, 23, pp.867-886.
- Burley, D. M., Hutson, V. C. L. and Outhwaite, C. W. (1974) : A treatment of the volume and fluctuation term in Poisson's equation in the Debye-Hückel theory of strong electrolyte solutions, 27, pp.225-236.
- Debye, P. (1929) : Polar Molecules, Chemical Catalogue Company, Reinhold, New York, 172p.
- Fröhlich, H. (1948) : General Theory of The Static Dielectric Constant, Trans. Faraday Soc., 44, pp.238-243.
- Grahame, D. C. (1950) : Effects of Dielectric Saturation upon the Diffuse Double Layer and the Free Energy of Hydration of Ions, J. Chem. Phys., 18, pp.903-909.
- Grahame, D. C. (1953) : Diffuse Double Layer Theory for Electrolytes of Unsymmetrical Valence Types, J. Chem. Phys., 21, pp.1054-1060.
- Gur, Y., Ravina, I. and Babchin, A. J. (1978a) : On the Electrical Double Layer Theory. Part I : A Numerical Method for Solving a Generalized Poisson-Boltzmann Equation, J. Colloid Interface Sci., 64, pp.326-332.
- Gur, Y., Ravina, I. and Babchin, A. J. (1978b) : On the Electrical Double Layer Theory. Part II : The Poisson-Boltzmann Equation Including Hydration Forces, J. Colloid Interface Sci., 64, pp.333-341.
- Hindmarsh, A. C. (1980) : Lsode and lsodi, two new initial value ordinary differential equation solvers, Acm-Signum Newsletter, 15, pp.10-11.
- Hawking, S. and Molodinow, L. (2010) : The Grand Design, Bantam, New York, 208p.
- Hunter, R. J. and Leyendekkers, J. V. (1978) : Viscoelectric coefficient for water, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 74, pp.450-455.
- 伊勢典夫, 曾我見郁夫 (2004) : 高分子物理学－巨大イオン系の構造形成, 朝倉書店, 381p.

- 核燃料サイクル開発機構（1999）：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，サイクル機構技術資料，JNC TN1400 99-023.
- Kato, H., Muroi, M., Yamada, N., Ishida, H. and Sato, H. (1995) : Estimation of effective diffusivity in compacted bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, pp.277-284.
- Kirkwood, J. G. (1934) : On the Theory of Strong Electrolyte Solutions, *J. Chem. Phys.*, 2, pp.767-781.
- Kirkwood, J. G. (1939) : The Dielectric Polarization of Polar Liquids, *J. Chem. Phys.*, 7, pp.911-919.
- Kozaki, T., Liu, J. and Sato, S. (2008) : Diffusion mechanism of ions in compacted montmorillonite under different NaCl concentration, *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, pp.957-961.
- Lehikoinen, J. (1999) : Ion diffusion in compacted bentonite, POSIVA technical report, POSIVA 99-21.
- Lehikoinen, J., Muurinen, A. and Olin, M. (1998) : Ionic transport in compacted bentonite : Preliminary equilibrium results, POSIVA technical report, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 506, pp.383-390.
- Levine, P. L. (1975) : The Solution of a Modified Colloidal Particles Poisson-Boltzmann Equation in Electrolyte Solutions, *J. Colloid Int. Sci.*, 51, pp.72-86.
- Levine, S. and Bell, G. M. (1960) : Theory of a modified Poisson-Boltzmann equation. I. The volume effect of hydrated ions, *J. Phys. Chem.*, 64, pp.1188-1195.
- Loeb, A. L. (1951) : An Interionic Attraction Theory Applied to the Diffuse Layer Around Colloid Particles. I, *J. Colloid Sci.*, 6, pp.75-91.
- Low, P. F. (1961) : Physical Chemistry of Clay-Water Interaction, *Advances in Agron.*, 13, pp.269-327.
- Low, P. F. (1976) : Viscosity of Interlayer Water in Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 40, pp.500-505.
- Lyklema, J. and Overbeek, J. Th. G. (1961) : On The Interpretation of Electrokinetic Potentials, *J. Colloid Sci.*, 16, pp.501-512.
- Malsch, J. (1928) : *Physik. Zeits.*, 29, p.770 ; *ibid*, 30, p.837.
- Marcus, Y. (1997) : *Ion Properties*, Marcel Dekker, Inc., New York, 272p.
- Nightingale, Jr. E. R. (1959) : Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions, *J. Phys. Chem.*, 63, pp.1381-1387.
- 日本原子力研究開発機構（2009）：平成20年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連 処分システム化学影響評価高度化開発報告書。
- 日本原子力研究開発機構（2010）：平成21年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連 処分システム化学影響評価高度化開発報告書。
- 日本原子力研究開発機構（2011）：平成22年度地層処分技術調査等委託費高レベル放射性廃棄物処分関連 処分システム化学影響評価高度化開発報告書。
- 日本化学会編化学便覧（2004）：化学便覧（基礎編，改定5版），丸善株式会社。
- Noyes, R. M. (1962) : Thermodynamics of Ion Hydration as a Measure of Effective Dielectric Properties of Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, pp.513-522.
- Ochs, M., Boonekamp, M., Wanner, H., Sato, H., and Yui, M. (1998) : A Quantitative Model for Ion Diffusion in Compacted Bentonite, *Radiochim. Acta*, 82, pp.437-443.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Wanner, H., Sato, H., and Yui, M. (2001) : An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite, *J. Contam. Hydrol.*, 47, pp.283-296.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., Sato, H., and Yui, M. (2003) : Sensitivity analysis of radionuclide migration in compacted bentonite: a mechanistic model approach, *J. Contam. Hydrol.*, 61, pp.313-328.

- Ohe, T. (2006) : The effect of compaction of Na-montmorillonite on the solubility, diffusivity, and sorption capability of ions due to specific pore water chemistry, *Clay Science*, 12, Supplement 2, pp.211-216.
- 大江俊昭 (2010) : 私信.
- Onsager, L. (1936) : Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, pp.1486-1493.
- 大野豊, 磯田和男 (1990) : 新版 数値計算ハンドブック, オーム社, 1153p.
- 大瀧仁志 (1990) : イオンの水和, 共立出版, 104p.
- Osakai, T. and Ebina, K. (1998) : Non-Bornian Theory of the Gibbs Energy of Ion Transfer between Two Immiscible Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 102, pp.5691-5698.
- Osakai, T., Ogata, A. and Ebina, K. (1997) : Hydration of Ions in Organic Solvent and Its Significance in the Gibbs Energy of Ion Transfer between Two Immiscible Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp.8341-8348.
- Outhwaite, C. W. (1970) : A Modified Poisson-Boltzmann Equation in the Double Layer, *Chem. Phys. Letters*, 7, pp.636-638.
- Outhwaite, C. W. (1971) : Partial treatment of the fluctuation potential in the Debye-Hückel theory of electrolyte solutions, *Molec. Phys.*, 20, pp.705-711.
- Outhwaite, C. W. and Bhuiyan, L. B. (1982) : A Further Treatment of the Exclusion-volume Term in the Modified Poisson-Boltzmann Theory of the Electric Double Layer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 78, pp.775-785.
- Outhwaite, C. W. and Bhuiyan, L. B. (1983) : An Improved Modified Poisson-Boltzmann Equation in Electric Double Layer Theory, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 79, pp.707-718.
- Outhwaite, C. W., Bhuiyan, L. B. and Levine, S. (1980) : Theory of the Electric Double Layer using a Modified Poisson-Boltzmann Equation, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 76, pp.1388-1408.
- Paunov, V. N., Dimova, R. I., Kralchevsky, P. A., Broze, G. and Mehreteab, A. (1996) : The Hydration Repulsion between Charged Surfaces as an Interplay of Volume Exclusion and Dielectric Saturation Effects, *J. Colloid Interface Sci.*, 182, pp.239-248.
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H. (1959) : *Electrolyte Solutions* (2nd ed.), Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, 590p.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y., Yui, M. and Sasaki, N. (1992) : Effect of Dry Density on Diffusion of Some Radionuclides in Compacted Sodium Bentonite, *J. Nucl. Sci. Technol.* 29, pp.873-882.
- Sato, H., Ashida, T., Kohara, Y. and Yui, M. (1993) : Study on Retardation Mechanism of H-3, Tc-99, Cs-137, Np-237 and Am-241 in Compacted Sodium Bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 294*, pp.403-408.
- Sato, H., Yui, M., Yoshikawa, H. (1995) : Diffusion behaviour for Se and Zr in sodium-bentonite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 353, pp.269-276.
- Sato, H. (1999) : Diffusivity Database (DDB) for Major Rocks: Database for the Second Progress Report, Japan Nuclear Cycle Development Institute Technical Report, JNC TN8400 99-065 (1999).
- 佐藤治夫 (2002) : 圧縮ベントナイト中の拡散移行経路の異方性に関する基礎的研究, サイクル機構技報 No.16, pp.125-136.
- Shannon, R. D. (1976) : Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, pp.751-767.
- 柴田雅博, 佐藤治夫, 小田治恵, 油井三和 (1999) : 地層処分研究開発第2次取りまとめにおける緩衝材への放射性元素の分配係数の設定, サイクル機構技術資料, JNC TN8400 99-072.
- 澁谷朝紀, 陶山忠宏, 柴田雅博 (1999) : 核種のベントナイトおよび岩石に対する収着データベ

- ース, サイクル機構技術資料, JNC TN8410 99-050.
- Stillinger, F. H. and Kirkwood, J. G. (1960) : Theory of the Diffuse Double Layer, J. Chem. Phys., 33, pp.1282-1290.
- Stokes, R. H. (1964) : The van der Waals Radii of Gaseous Ions of the Noble Gas Structure in Relation to Hydration Energies, J. Am. Chem. Soc., 86, pp.979-982.
- Tachi, Y., Yotsuji, K., Seida, M. and Yui, M. (2009): Diffusion of Cesium and Iodine in Compacted Sodium Montmorillonite Under Different Saline Conditions, In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXIII, Mat. Res. Soc. Sym. Proc., Vol.1193, pp.545-552.
- 館幸男, 四辻健治, 陶山忠宏, Ochs, M., 油井三和 (2010) : 地層処分安全評価のための現象論的収着・拡散モデル/データベースの開発, 日本原子力研究開発機構技術資料, JAEA-Research 2009-069.
- 高橋正典 (1989) : 放射能移行に関連する界面現象の研究, 博士論文, 東京大学.
- 上平恒 (1998) : 水の分子工学, 講談社サイエンティフィック, 196p.
- Williams, W. E. (1953) : Solution of a Modified Poisson-Boltzmann Equation for a Single Plane Double Layer, Proc. Phys. Soc., A66, pp.372-381.

付録A イオンサイズによる排除体積因子の導出

付録 A では、電気二重層におけるイオンの排除体積効果を評価するため、素朴かつ単純ではあるが解析が比較的容易な Bikerman(1942)による自由体積のアプローチを用いて排除体積因子を導出する。

いま m 種類の成分からなる理想溶液を考える。成分 j の化学ポテンシャル[J]は、

$$\mu_j^{\text{id}} = \mu_j^0 + kT \ln \frac{N_j}{N}, \quad N := \sum_{j=1}^m N_j \quad (\text{A-1})$$

で表わされる。ここで μ_j^0 は成分 j の純粋液体での化学ポテンシャル、 N_j は成分 j の粒子数[-]、 N は系内の全粒子数を表わす。また k は Boltzmann 定数[J K⁻¹]、 T は絶対温度[K]である。この理想溶液がその蒸気と平衡にあり、かつ蒸気が理想気体とみなせる場合には、この蒸気における成分 j の分圧を p_j とすると、Raoult の法則により次式が成り立つ。

$$p_j = \frac{N_j}{N} p_j^0 \quad (\text{A-2})$$

ここで p_j^0 は成分 j の純粋液体での飽和蒸気圧[J m⁻³]である。したがって式(A-1)は、

$$\mu_j^{\text{id}} = \mu_j^0 + kT \ln \frac{p_j}{p_j^0} \quad (\text{A-3})$$

となり、またこの理想溶液に対する Gibbs の自由エネルギー[J]は、

$$G^{\text{id}} = \sum_j \mu_j^{\text{id}} = \sum_j N_j \mu_j^0 + \sum_j N_j kT \ln \frac{p_j}{p_j^0} \quad (\text{A-4})$$

で与えられる。ただし成分 j の流体はすべて理想気体とみなせる状況を仮定して、次の状態方程式を満たすものとする。

$$p_j V = N_j kT \quad (\text{A-5})$$

ここで V は、この溶液の体積[m³]である。

次に、溶液を構成する粒子のサイズを考慮した場合、成分 j の化学ポテンシャルは式(A-3)に対応して、

$$\mu_j = \mu_j^0 + kT \ln \frac{p'_j}{p_j^0} \quad (\text{A-6})$$

となる。ここで p'_j は粒子のサイズを考慮した場合の成分 j に関する分圧を表わしており、式(A-5)に対応して次の状態方程式を満たすものとする。

$$p'_j (V - Nb) = N_j kT \quad (\text{A-7})$$

ここで b は排除体積を表わすパラメータである。流体を形成する粒子をある特徴的なサイズの剛体球で近似すると、 b の値は接近した任意の 2 粒子間の最近接距離を半径とする排除球の体積の 1/2 で近似される。本解析でベースとしている restricted primitive model では、すべての粒子は等しい半径を持つ剛体球であり、この場合 b の値は剛体球体積の 4 倍となる。

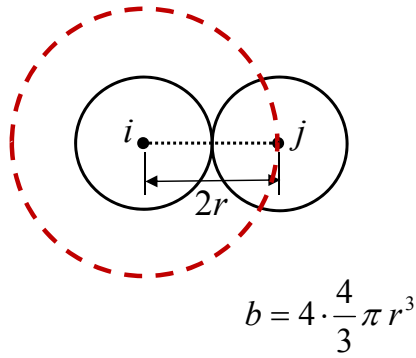


図 A-1 排除体積の概念図とパラメータ b

ここで採用した b の値に対する評価の仕方は、十分希薄な溶液においては系全体の短距離相互作用を 2 体相互作用の総和としてよく近似できることに基づいており、この近似が任意の濃度においても成り立つと仮定している。 $(V - Nb)$ がいわゆる自由体積である。式(A-7)は、粒子間の相互作用として短距離相互作用（すなわち粒子のサイズ）のみを考慮した場合の van der Waals 状態方程式に相当する。式(A-2), (A-5), (A-7)より、次式が成り立つ。

$$p'_j = \frac{N_j}{N} p_j^0 \frac{V}{V - Nb} \quad (\text{A-8})$$

粒子のサイズを考慮することによって修正された Gibbs の自由エネルギーは、

$$G = \sum_j \mu_j = \sum_j N_j \mu_j^0 + \sum_j N_j kT \ln \frac{p'_j}{p_j^0} = \sum_j N_j \mu_j^0 + \sum_j N_j kT \ln \frac{p_j}{p_j^0} \frac{V}{V - Nb} \quad (\text{A-9})$$

となり、式(A-4)の理想溶液に対する Gibbs の自由エネルギー G^{id} を使って次式を得る。

$$G = G^{\text{id}} - NkT \ln \left[1 - \frac{Nb}{V} \right] \quad (\text{A-10})$$

定義にしたがって、成分 i の粒子サイズを考慮した化学ポテンシャルは、式(A-10)を粒子数 N_i で偏微分して以下のようなになる。

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial G^{\text{id}}}{\partial N_i} - \frac{\partial}{\partial N_i} \left(NkT \ln \left[1 - \frac{Nb}{V} \right] \right) \\ &= \frac{\partial G^{\text{id}}}{\partial N_i} - kT \ln \left[1 - \frac{Nb}{V} \right] + kT \frac{Nb}{V - Nb} \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

右辺第 1 項目は式(A-2), (A-4), (A-5)を使うと、次のように評価できる。

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial G^{\text{id}}}{\partial N_i} &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_j N_j \mu_j^0 \right) + \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_j N_j kT \ln \frac{p_j}{p_j^0} \right) \\
 &= \sum_j \delta_{ij} \mu_j^0 + kT \sum_j \delta_{ij} \ln \frac{p_j}{p_j^0} + kT \sum_j N_j \frac{1}{p_j} \frac{\partial p_j}{\partial N_i} \\
 &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{p_i}{p_i^0} + kT \sum_j N_j \frac{1}{p_j} \frac{p_j^0}{N} \delta_{ij} - kT \sum_j N_j \frac{1}{p_j} \frac{p_j^0}{N^2} N_j \\
 &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{p_i}{p_i^0} + kT - kT \sum_j \frac{N_j}{N} \\
 &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \\
 &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{N_i kT}{p_i^0 V}
 \end{aligned} \tag{A-12}$$

したがって式(A-11)は,

$$\begin{aligned}
 \mu_i &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{N_i kT}{p_i^0 V} - kT \ln \left[1 - \frac{Nb}{V} \right] + kT \frac{Nb}{V - Nb} \\
 &= \mu_i^0 + kT \left(\ln \frac{n_i}{1 - nb} + \frac{nb}{1 - nb} + \ln \frac{kT}{p_i^0} \right)
 \end{aligned} \tag{A-13}$$

となる。ここで、粒子数密度[m⁻³]を以下のように定義した。

$$n_i := \frac{N_i}{V}, \quad n := \frac{N}{V} = \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{V} \tag{A-14}$$

$nb \ll 1$ の条件のもとで,

$$\frac{nb}{1 - nb} \approx \ln \left[1 + \frac{nb}{1 - nb} \right] = \ln \frac{1}{1 - nb} \tag{A-15}$$

となるから、式(A-13)は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
 \mu_i &\approx \mu_i^0 + kT \left(\ln \frac{n_i}{1 - nb} + \ln \frac{1}{1 - nb} + \ln \frac{kT}{p_i^0} \right) \\
 &= \mu_i^0 + kT \left(\ln \frac{n_i}{(1 - nb)^2} + \ln \frac{kT}{p_i^0} \right) \\
 &\approx \mu_i^0 + kT \left(\ln \frac{n_i}{1 - 2nb} + \ln \frac{kT}{p_i^0} \right)
 \end{aligned} \tag{A-16}$$

したがって、排除体積項のみを考慮した、界面からの距離 x における電気化学ポテンシャルは,

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + ez_i \psi(x) - kT \ln \left[1 - v \sum_k n_k(x) \right] + kT \ln \frac{kT}{p_i^0} \tag{A-17}$$

となる。ただし、 $2b = v$ とした。バルク中での電気化学ポテンシャルと比較することにより、化

学種 i の数密度に対する次の表式を得る。

$$n_i(x) = \xi(x) n_{b,i} \exp\left[-\frac{ez_i}{kT} \psi(x)\right], \quad \xi(x) := \frac{1 - \nu \sum_k n_k(x)}{1 - \nu \sum_k n_{b,k}} \quad (\text{A-18})$$

ここで $\xi(x)$ は排除体積効果のファクターであり、イオンの可動領域が制限されるという効果が系の電気化学ポテンシャルに反映して生じたファクターである。式(A-18)を $n_i(x)$ について解くと、次のような修正された Poisson - Boltzmann 方程式を得る。

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_b} \sum_j ez_j n_j(x)$$

$$n_j(x) = \frac{n_{b,j}^* \exp\left[-\frac{ez_j}{kT} \psi(x)\right]}{1 + \nu \sum_i n_{b,i}^* \exp\left[-\frac{ez_i}{kT} \psi(x)\right]}, \quad n_{b,i}^* = \frac{n_{b,i}}{1 - \nu \sum_k n_{b,k}} \quad (\text{A-19})$$

付録 B 誘電飽和式の導出

付録Bでは、Booth(1951)にしたがって種々のモデルに対する誘電飽和式を導出する。極性分子の双極子モーメントなどの基本的物理量を用いて、極性溶媒の誘電率を分子論的に評価する研究に着手し、さらに強い電場を考慮した極性液体に対する誘電率について検討を始めたのはDebye(1929)である。電解質溶液中のイオンの半径は非常に小さいため、その近傍の電場は一般に非常に強くなる。そのような強い電場領域における溶媒の誘電率は、飽和効果によって純粋溶媒中での誘電率に比べ小さくなると考えられる。Debyeはこの効果を評価するため、単純にLangevinの表式における電場 E をLorentz電場(Lorentz field) $F = E + P/(3\epsilon_0)$ で置き換えた。ここで P は分極[C m⁻²]である。この評価法では、Lorentz球(Lorentz sphere)の中心において、球体自身の分極による電場が考慮されていないため、結果的には正しくないことが知られている。また、極性液体に対する実験結果とも整合しない。そもそもこの理論では、Clausius - Mossottiの法則に従わないのである。その後Onsager(1936)によって理論は改善されたが、水のような極性の強い液体の誘電率を再現するには至らなかった。Onsager理論では、中心分子に対して十分遠方の双極子からの相互作用は取り入れていたが、近接分子からの相互作用が考慮されていなかった。そこでKirkwood(1939)は、Onsager理論で用いられた仮定から離れ、近距離相互作用も考慮して、統計力学を用いて再定式化し、純粋な極性溶媒に対する誘電率を比較的精度よく求めた。しかしながら元来、Onsager理論もKirkwood理論もともに、電場 E が十分小さいという限られた条件で評価したものであり、誘電飽和効果が現れるような強い電場中の水の誘電率に関する評価はなされていない。そこで以下では、Onsager理論およびKirkwood理論を強い電場の場合にも適用できるように拡張する。

B.1 Onsager 理論の拡張

Onsagerの理論は、後にKirkwoodの理論によって全面的に取って代わられるのであるが、よりシンプルな理論であるため、はじめにOnsager理論を拡張する。Onsager理論は特に、双極子モーメントが小さい場合や、高温の条件では十分に有効である。ここで我々は、短距離相互作用を無視し、さらに球形分子の場合を仮定する。外部電場内にある分子の分極 P は、おもに永久双極子モーメント(permanent dipole moment)が電場の方向に配向しようとする配向分極と、変位分極の一種である電子分極(electronic polarization, 電場の作用により原子内の電子が変位することによる分極)の和として表わされ、特に外部電場が弱い場合には、分極は電場に比例すると仮定されている($P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E$)。電子分極を考慮するために、誘電率が n^2 の媒質に永久双極子が埋め込まれていると仮定する。このとき、体積 V [m³]の領域の平均双極子モーメントを $\langle M_E \rangle$ [C m]で表わすと次のようになる。

$$(\epsilon_r - n^2)\epsilon_0 = \frac{\langle M'_E \rangle}{VE} \quad (\text{B.1-1})$$

ここで ϵ_r は水の比誘電率[-], n は純水の光学的屈折率(optical refractive index) [-], ϵ_0 は真空の誘電率[C V⁻¹ m⁻¹], また E は電場 E [V m⁻¹]の強さである。ただし $\langle M'_E \rangle$ には、永久双極子モーメントの寄与と、電場 E によって誘起された、電子分極以外の変位分極の効果を含むものとする。すなわち、 $\langle M'_E \rangle$ には電子分極の効果は含まれておらず、その効果は n^2 に現れている。いま $\langle M'_E \rangle$ を見積もるために分子1つに注目する。真空中における気体分子の永久双極子モーメントを μ_v [C m]とすると、誘電率が n^2 の球形の連続媒質中における分子の永久双極子モーメント μ は、次のようになる。

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{n^2 + 2}{3} \boldsymbol{\mu}_v \quad (\text{B.1-2})$$

Onsager による内部電場 \boldsymbol{F} [V m^{-1}]は, \boldsymbol{G} を空洞電場 (cavity field), \boldsymbol{R} を反作用電場 (reaction field) として, 次式で与えられる。

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{G} + \boldsymbol{R}, \quad \boldsymbol{G} = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \boldsymbol{E}, \quad \boldsymbol{R} = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + 1} \cdot \frac{\boldsymbol{m}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \quad (\text{B.1-3})$$

ここで空洞は, その中心に 1 個の極性分子を含む半径 a [m]の球形空洞 (Onsager の球) とし, 空洞内の比誘電率は 1 (真空), 空洞の外側は比誘電率 ε_r の巨視的な誘電体とする。液体をこのようにモデル化すると, 1 個の液体分子が持つ双極子モーメントが \boldsymbol{m} である。空洞電場 \boldsymbol{G} は, 空洞の中心に極性分子が存在しない場合に, 外部電場 \boldsymbol{E} によって生ずる空洞内の電場を表わす。一方, 反作用電場 \boldsymbol{R} は外部電場 \boldsymbol{E} が存在しない場合に, 空洞の中心にある極性分子 \boldsymbol{m} が周囲の誘電体を分極し, その結果として空洞内に生ずる電場を表わす。

いま液体分子の分極率を α [$\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$]とすると, 空洞内の電場 $\boldsymbol{G}, \boldsymbol{R}$ によって中心の双極子には $\alpha\boldsymbol{G}$ および $\alpha\boldsymbol{R}$ の誘起双極子モーメントが生じているはずであり, これらと気体分子の永久双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_v$ のベクトル和が液体分子の双極子モーメント \boldsymbol{m} になる。すなわち双極子モーメント \boldsymbol{m} の自己無矛盾性により, 次式が成り立つ。

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{\mu}_v + \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \alpha \boldsymbol{E} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + 1} \alpha \frac{\boldsymbol{m}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \quad (\text{B.1-4})$$

これを \boldsymbol{m} について解くと,

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{\mu}' + \beta \boldsymbol{E} \quad (\text{B.1-5})$$

と書ける。ここで $\boldsymbol{\mu}'$ と β は,

$$\boldsymbol{\mu}' = \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon_r + 1)}{3(2\varepsilon_r + n^2)} \boldsymbol{\mu}_v, \quad \beta = \frac{\varepsilon_r(n^2 - 1)}{2\varepsilon_r + n^2} 4\pi\varepsilon_0 a^3 \quad (\text{B.1-6})$$

である。ただし分極率 α は次式により, 純水の光学的屈折率 n を用いて表わした。

$$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (\text{B.1-7})$$

したがって内部電場 \boldsymbol{F} は, 気体分子の永久双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_v$ を用いて表わすと次式になる。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{F} &= \frac{\varepsilon_r(n^2 + 2)}{2\varepsilon_r + n^2} \boldsymbol{E} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)(n^2 + 2)}{3(2\varepsilon_r + n^2)} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}_v}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \\ &= \frac{\varepsilon_r(n^2 + 2)}{2\varepsilon_r + n^2} \boldsymbol{E} + \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + n^2} \cdot \frac{\boldsymbol{\mu}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \end{aligned} \quad (\text{B.1-8})$$

次に, 各液体分子の偶力によるポテンシャル・エネルギー U を求めたい。いまの場合, 式(B.1-3) の ε_r は電場 \boldsymbol{E} に依存し複雑になるため, ここでは $\varepsilon_r \gg n^2$ の特別な場合を考える。

$$\boldsymbol{F} = \frac{3}{2} \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{m}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \quad (\text{B.1-9})$$

このとき、双極子モーメント m の極性分子が内部電場 F によって受ける偶力のモーメント Q [J] は、式(B.1-5), (B.1-9)より次のようになる。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{m} \times \mathbf{F} = \mathbf{m} \times \left(\frac{3}{2} \mathbf{E} + \frac{\mathbf{m}}{4\pi\epsilon_0 a^3} \right) = \frac{3}{2} (\boldsymbol{\mu}' + \beta \mathbf{E}) \times \mathbf{E} = \frac{3}{2} \boldsymbol{\mu}' \times \mathbf{E} \quad (\text{B.1-10})$$

したがって $\boldsymbol{\mu}'$ と \mathbf{E} のなす角を θ とすると、

$$Q = \frac{\partial U}{\partial \theta} = \frac{3}{2} \mu' E \sin \theta \quad (\text{B.1-11})$$

なので、ポテンシャル・エネルギー U [J] は次式になる。

$$U = -\frac{3}{2} \mu' E \cos \theta \quad (\text{B.1-12})$$

双極子モーメント m の電場 \mathbf{E} 方向の成分 m_E は、式(B.1-5)より

$$m_E = \mu' \cos \theta + \beta E \quad (\text{B.1-13})$$

となる。したがって、 m_E の電子分極を含まない成分 $m_{E'}$ (式(B.1-13)の第1項目) の平均値は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle m_{E'} \rangle &:= \frac{\int m_{E'} \exp\left(-\frac{U(\theta)}{kT}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{U(\theta)}{kT}\right) d\Omega} = \frac{\mu' \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(\frac{3\mu' E \cos \theta}{2kT}\right) d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \cdot \exp\left(\frac{3\mu' E \cos \theta}{2kT}\right) d\theta} \\ &= \frac{\mu' (2C^{-1} \cosh C - 2C^{-2} \sinh C)}{2C^{-1} \sinh C} = \mu' L(C) = \mu' L\left(\frac{3\mu' E}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.1-14})$$

ただし、

$$L(x) := \coth x - \frac{1}{x} \quad (\text{B.1-15})$$

は、Langevin 関数である。また式変形の途中で $C = 3\mu' E / (2kT)$ とした。

体積 V の領域における (電子分極を含まない) 平均双極子モーメント $\langle M'_E \rangle$ と、液体分子 1 個に対する双極子モーメント $\langle m'_E \rangle$ の間には、

$$\langle M'_E \rangle = N_0 V \langle m'_E \rangle = N_0 V \mu' L\left(\frac{3\mu' E}{2kT}\right) \quad (\text{B.1-16})$$

なる関係があるので、結局式(B.1-1)より

$$\epsilon_r = n^2 + \frac{N_0 \mu'}{\epsilon_0 E} L\left(\frac{3\mu' E}{2kT}\right) = n^2 + \frac{N_0 (n^2 + 2) \mu_v}{3\epsilon_0 E} L\left(\frac{(n^2 + 2) \mu_v E}{2kT}\right) \quad (\text{B.1-17})$$

ここで $\epsilon_r \gg n^2$ を考慮して、式(B.1-6)で $\mu' = (n^2 + 2) \mu_v / 3$ とした。また N_0 は水分子の数密度 [m^{-3}] である。これが Onsager の誘電飽和式 (Onsager モデル) である。Langevin 関数は $x = 0$ の周りで Taylor 展開すると、

$$L(x) = \frac{1}{3} x - \frac{1}{45} x^3 + \dots \quad (\text{B.1-18})$$

となるので、電場 E が十分弱い場合、第1項のみで近似すると次のようになる。

$$\epsilon_r \approx n^2 + \frac{N_0 \mu_v^2}{2\epsilon_0 kT} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \quad (\text{B.1-19})$$

これはまさに Onsager の式 (Onsager, 1936) で $\epsilon_r \gg n^2$ を考慮したものになっている。しかしながら Onsager 式では、実測されている水の誘電率が再現できないという問題がある。

B.2 Kirkwood 理論の拡張

次に Kirkwood 理論 (Kirkwood, 1939) の拡張を考えるが、ここではより一般的な定式化である Fröhlich の方法 (Fröhlich, 1948) を用いることにする。いま無限に大きな誘電体の内部に体積 $V [\text{m}^3]$ なる球形の巨視的領域を考える。この球形領域は Onsager の球に比べると十分大きいものとする。電子分極の効果を考慮するため Onsager の場合と同様に、誘電率が n^2 の媒質に永久双極子が埋め込まれていると仮定しよう。前と同様に $\epsilon_r \gg n^2$ の特別な場合を考えると、領域 V 内の空洞電場 $\mathbf{G} [\text{V m}^{-1}]$ は

$$\mathbf{G} = \frac{3}{2} \mathbf{E} \quad (\text{B.2-1})$$

とおける。領域 V 内の 1 つの分子の永久双極子モーメントは式(B.1-2)で与えられるが、この系の全永久双極子モーメント $\mathbf{M} [\text{C m}]$ は次式で与えられる。

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \quad (\text{B.2-2})$$

ここで N は領域 V 内の全分子数であり、また $\boldsymbol{\mu}_i$ は i 番目の分子の永久双極子モーメントである。領域 V 内の分子間力による系のポテンシャル・エネルギーを $U_N [\text{J}]$ とすると、系の全ポテンシャル・エネルギー A は次式で与えられる。

$$A = U_N - (\mathbf{M} \cdot \mathbf{G}) \quad (\text{B.2-3})$$

ただし、ここではベクトルの内積を (\cdot) で表わした。式(B.2-3)の第 2 項目は、領域 V の外側領域からの影響を反映した項と考えられる。永久双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}_i$ の電場 \mathbf{E} 方向成分の平均値は、古典統計力学にしたがって、次式で計算できる。

$$\langle (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \rangle = \frac{\iiint_N (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dx_1 \cdots dx_N}{\iiint_N \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) dx_1 \cdots dx_N} \quad (\text{B.2-4})$$

ここで \mathbf{e} は電場 \mathbf{E} 方向の単位ベクトルである。また dx_k は k 番目の分子の位置および配向を決める空間内の積分測度である。式(B.2-1)を代入して、式(B.2-4)の 2 項目を展開すると以下のように変形できる。

$$\langle (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^n \iiint_N (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e})(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n \exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right) dX}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^n \iiint_N (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n \exp\left(-\frac{U_N}{kT}\right) dX} \quad (\text{B.2-5})$$

ただし X は、全分子のある配位 (x_1, x_2, \dots, x_N) を集合的に表わしたものであり、

$$dX := dx_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (\text{B.2-6})$$

である。さらに次の積分を定義すると、

$$I[X; f(X)] := \iiint_N f(X) \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX \quad (\text{B.2-7})$$

式(B.2-5)は次のようになる。

$$\langle (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^n \frac{1}{n!} I[X; (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e})(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^n \frac{1}{n!} I[X; (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n]} \quad (\text{B.2-8})$$

である。

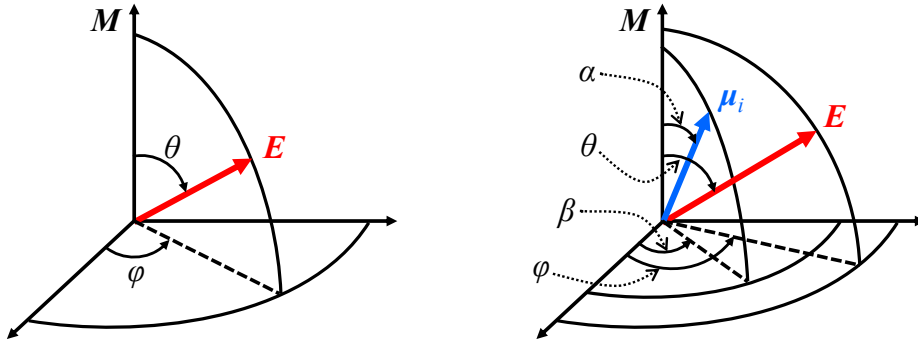


図 B.2-1 電場 E の極座標表示 (左図) および E と μ_i の極座標表示 (右図)

式(B.2-8)の分母に現れた積分 $I[X; (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n]$ は、図 B.2-1 左図のようにベクトル \mathbf{M} を固定して電場 \mathbf{E} を極座標で表わし、電場 \mathbf{E} の方向に関して平均化すると以下のようなになる。

$$\begin{aligned} I[X; (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n] &= \iiint_N M^n(X) (\cos \theta)^n \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX \\ &= \overline{(\cos \theta)^n} \iiint_N M^n(X) \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX \end{aligned} \quad (\text{B.2-9})$$

$$\overline{(\cos \theta)^n} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} (\cos \theta)^n \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta} = \frac{1 + (-1)^n}{2(n+1)} \quad (\text{B.2-10})$$

ここで M は、ベクトル \mathbf{M} の大きさである。したがって、

$$I[X; (\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n] = \begin{cases} \frac{1}{n+1} I[X; M^n] & (n: \text{even}) \\ 0 & (n: \text{odd}) \end{cases} \quad (\text{B.2-11})$$

同様に、式(B.2-8)の分子に現れた積分 $I[X; (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e})(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n]$ については、図 B.2-1 右図のようにベクトル \mathbf{M} および $\boldsymbol{\mu}_i$ を固定し、電場 \mathbf{E} の方向に関して平均化する。その際、 $\boldsymbol{\mu}_i$ と \mathbf{E} の成す角を τ とすると、球面三角法の余弦法則により、

$$(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) = \mu_i \cos \tau = \mu_i \{ \cos \alpha \cdot \cos \theta + \sin \alpha \cdot \sin \theta \cdot \cos(\varphi - \beta) \} \quad (\text{B.2-12})$$

となる。このとき φ に関する積分を実行すると、式(B.2-12)の右辺第 2 項目はゼロとなり、したがって次式を得る。

$$\begin{aligned} I[X; (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e})(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e})^n] &= \iiint_N \mu_i(x_i) M^n(X) \cos \tau (\cos \theta)^n \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX \\ &= (\cos \theta)^{n+1} \iiint_N \mu_i(x_i) M^n(X) \cos \alpha \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX \\ &= \begin{cases} 0 & (n: \text{even}) \\ \frac{1}{n+2} I[X; \mu_i M^n \cos \alpha] & (n: \text{odd}) \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{B.2-13})$$

以上により、式(B.2-8)は次のようになる。

$$\langle (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!(2n+3)} I[X; (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{M}) M^{2n}]}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} I[X; M^{2n}]} \quad (\text{B.2-14})$$

式(B.2-14)の分母、分子に現れる積分については、Kirkwood にしたがって (Kirkwood, 1939)、まず i 番目の分子を固定しておいて他のすべての分子に関する配位積分を実行し、その後分子 i に関する積分を行う。その処方を念頭に置いて、式(B.2-14)を次式のように書き表す。

$$\langle (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{e}) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!(2n+3)} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot A_i[M^{2n+1}])}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT}\right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} A_i[M^{2n}]} \quad (\text{B.2-15})$$

ただし、

$$(\boldsymbol{\mu}_i \cdot A_i[M^{2n+1}]) := \frac{\iiint_{N-1} (\boldsymbol{\mu}_i(x_i) \cdot \mathbf{M}(X)) M(X)^{2n} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i}{\iiint_{N-1} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i} \quad (\text{B.2-16})$$

$$A_i[M^{2n}] := \frac{\iiint_{N-1} M(X)^{2n} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i}{\iiint_{N-1} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i} \quad (\text{B.2-17})$$

$$dX_i := dx_1 dx_2 \cdots dx_{i-1} dx_{i+1} \cdots dx_N \quad (\text{B.2-18})$$

ここで考えている領域の体積 V が十分に大きいとし、その中心近傍においては等方的でかつ均質

性が保たれていると仮定すると，分子 i の位置とその向きを固定しても一般性を失わないことを利用して分子 i に関する配位積分を省いた。一般に $A_i[f]$ は，分子 i の配位を固定した上での物理量 f の平均値を表わしている。式(B.2-15)の平均量はすべての分子に対して等しいので，添字の i は以後明記しない。

結局式(B.1-1)より，比誘電率 ϵ_r に対する一般的表式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= n^2 + \frac{N_0 \langle (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}) \rangle}{\epsilon_0 E} \\ &= n^2 + \frac{N_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n+1} \frac{1}{(2n+1)!(2n+3)} (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}])}{\epsilon_0 E \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{3E}{2kT} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} A[\mathbf{M}^{2n}]} \end{aligned} \quad (\text{B.2-19})$$

式(B.2-15)は，分子間相互作用の種々のモデルに依存せず，一般的に成り立つ式であり，個々のモデルに対して式(B.2-16)および(B.2-17)を評価することになる。モデルの一例として，すべての短距離相互作用を無視したモデル，すなわち考えている領域 V にただ1つの分子が存在するモデルの場合， $\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}$ となるので式(B.2-16), (B.2-17)は次のようになる。

$$(\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) = \mu^{2n+2}, \quad A[\mathbf{M}^{2n}] = \mu^{2n} \quad (\text{B.2-20})$$

したがって式(B.2-19)を計算すると，Langevin 関数を $L(x)$ として次のようになる。

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= n^2 + \frac{N_0 \mu \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right)^{-1} \left[\cosh \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right) - \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right)^{-1} \sinh \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right) \right]}{\epsilon_0 E \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right)^{-1} \sinh \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right)} \\ &= n^2 + \frac{N_0 \mu}{\epsilon_0 E} L \left(\frac{3\mu E}{2kT} \right) = n^2 + \frac{N_0 (n^2 + 2) \mu_v}{3 \epsilon_0 E} L \left(\frac{(n^2 + 2) \mu_v E}{2kT} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.2-21})$$

これは Onsager 理論による表式(B.1-17)と同じもの (Onsager モデル) である。すなわち，このモデルにおける領域 V は “Onsager の球” そのものである。

さらに良い近似を得るため，次に Kirkwood の手法 (Kirkwood, 1939) を用いる。液体状の水では，各分子の近傍では相当高い秩序が保たれているが，それは非常に限られた領域であり，距離とともに急速に秩序が減衰すると考えられる。そこで，中心分子に対して最隣接分子までだけ完全な秩序が保たれていると仮定し，それより遠い分子との相互作用は無視して単にバルクの影響として考慮するモデルを考察する。水の構造として，正確に4配位の正四面体モデルを考えると，最隣接分子は4個存在する。図 B.2-2 のように中心分子の双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ を固定すると，例えば分子1の双極子の向きは，水素結合が完全であると仮定して $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\mu}_a$ および $\boldsymbol{\mu}_b$ の3通りが考えられる。したがって中心分子と分子1の双極子モーメントが成す角を γ とすると，

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu} = \mu^2 \cos \gamma = \mu^2, \quad \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_a = 0, \quad \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_b = 0 \quad (\text{B.2-22})$$

なので分子1に対する γ の平均は， $\cos \gamma = 1/3$ となる。他の最隣接分子との成す角についても，同様にして $\cos \gamma = 1/3$ である。したがって，中心分子と最隣接分子との成す角の単純平均は，

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{1}{3} \quad (\text{B.2-23})$$

と評価できる。

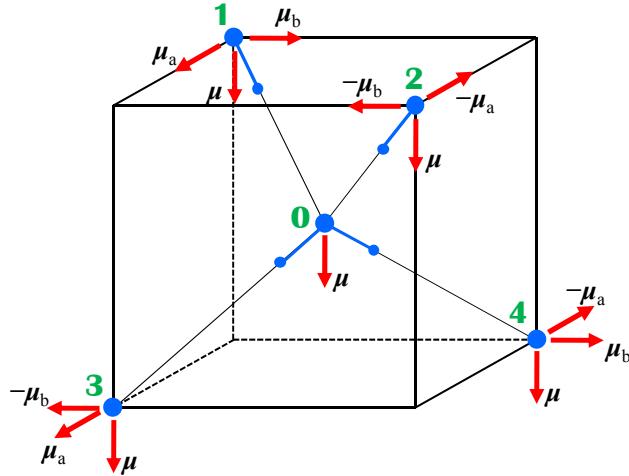


図 B.2-2 中心分子と4個の最隣接分子, および双極子ベクトルの可能な向き

次に, この領域内での最隣接分子間の相関を評価する。例えば分子1と分子2に注目すると, それらの双極子間の内積は,

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu} &= \mu^2, \quad \boldsymbol{\mu}_a \cdot (-\boldsymbol{\mu}_a) = -\mu^2, \quad \boldsymbol{\mu}_b \cdot (-\boldsymbol{\mu}_b) = -\mu^2, \\ \boldsymbol{\mu} \cdot (-\boldsymbol{\mu}_a) &= \boldsymbol{\mu} \cdot (-\boldsymbol{\mu}_b) = \boldsymbol{\mu}_a \cdot (-\boldsymbol{\mu}_b) = \boldsymbol{\mu}_a \cdot \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_b \cdot (-\boldsymbol{\mu}_a) = \boldsymbol{\mu}_b \cdot \boldsymbol{\mu} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.2-24})$$

となるから, 分子1と分子2の成す角を δ_{12} とすると, その平均は $\cos \delta_{12} = -1/9$ となる。同じように他の分子間の成す角をそれぞれ $\delta_{13}, \delta_{14}, \delta_{23}, \delta_{24}, \delta_{34}$ として計算すると,

$$\cos \delta_{13} = \cos \delta_{14} = \cos \delta_{23} = \cos \delta_{24} = +\frac{1}{9}, \quad \cos \delta_{12} = \cos \delta_{34} = -\frac{1}{9} \quad (\text{B.2-25})$$

となる。したがって, 最隣接分子間の成す角の単純平均は次のようになる。

$$\langle \cos \delta \rangle = \frac{1}{27} \quad (\text{B.2-26})$$

いま式(B.2-16), (B.2-17)の積分を考えると, 領域内の全分子の位置は固定しているので, 双極子の配向に関する配位積分だけを実行すればよい。したがって, 中心分子および4つの最隣接分子の双極子モーメントをそれぞれ $\boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\mu}_1, \boldsymbol{\mu}_2, \boldsymbol{\mu}_3, \boldsymbol{\mu}_4$ とすると, 式(B.2-16)および(B.2-17)は以下のようになる。

$$\begin{aligned} A[M^{2n}] &= \frac{\iiint_{N-1} (\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4)^{2n} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i}{\iiint_{N-1} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i} \\ &= (\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4)^{2n} \\ &= \{(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}) + (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_1) + (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{\mu}_2) + (\boldsymbol{\mu}_3 \cdot \boldsymbol{\mu}_3) + (\boldsymbol{\mu}_4 \cdot \boldsymbol{\mu}_4) \\ &\quad + 2[(\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_1) + (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_2) + (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_3) + (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mu}_4)] \\ &\quad + 2[(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2) + (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_3) + (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_4) + (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{\mu}_3) + (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{\mu}_4) + (\boldsymbol{\mu}_3 \cdot \boldsymbol{\mu}_4)]\}^n \\ &= \mu^{2n} (5 + 8\langle \cos \gamma \rangle + 12\langle \cos \delta \rangle)^n \end{aligned} \quad (\text{B.2-27})$$

$$\begin{aligned}
 (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) &= \frac{\iiint_{N-1} (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{M}) M^{2n} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i}{\iiint_{N-1} \exp\left(-\frac{U_N(X)}{kT}\right) dX_i} \\
 &= (\boldsymbol{\mu} \cdot [\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4]) (\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4)^{2n} \quad (\text{B.2-28}) \\
 &= \mu^2 (1 + 4\langle \cos \gamma \rangle) \cdot \mu^{2n} (5 + 8\langle \cos \gamma \rangle + 12\langle \cos \delta \rangle)^n
 \end{aligned}$$

ここで式(B.2-23), (B.2-26)の結果を用いると, 次式を得る。

$$A[\mathbf{M}^{2n}] = \left(\frac{73}{9}\right)^n \mu^{2n}, \quad (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) = \frac{7}{3} \left(\frac{73}{9}\right)^n \mu^{2n+2} \quad (\text{B.2-29})$$

これらの結果を式(B.2-19)に代入して, 比誘電率を計算すると Kirkwood の誘電飽和式 (Kirkwood モデル) を得る。

$$\varepsilon_r = n^2 + \frac{7N_0(n^2 + 2)\mu_v}{3\sqrt{73}\varepsilon_0 E} L\left(\frac{\sqrt{73}(n^2 + 2)\mu_v E}{6kT}\right) \quad (\text{B.2-30})$$

電場 E が十分に低い極限では, Langevin 関数の Taylor 展開

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} = \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \dots \quad (\text{B.2-31})$$

に注意して, 次式のようになる。

$$\varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow 0} n^2 + \frac{7N_0(n^2 + 2)^2 \mu_v^2}{54\varepsilon_0 kT} \left[1 - \frac{73(n^2 + 2)^2 \mu_v^2 E^2}{540k^2 T^2} \right] \quad (\text{B.2-32})$$

電場 E がゼロの極限では実測されている比誘電率 78.36[-] (298.15[K]) を再現することが期待されるが, 永久双極子モーメント μ_v として気体分子の値 (6.1875×10^{-30} [C m]) を直接代入すると $\varepsilon_r = 66.50$ となり, 少し小さい。逆にゼロ電場極限で実測値を再現するためには, 双極子モーメント μ_v として 6.73×10^{-30} [C m]の値が必要である。

一方, 式(B.2-30)の高電場極限では, Langevin 関数を漸近的に展開した式

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} = 1 - \frac{1}{x} + 2 \exp(-x) + \dots \quad (\text{B.2-33})$$

を用いて, 次式のようになる。

$$\varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow \infty} n^2 + \frac{7N_0(n^2 + 2)\mu_v}{3\sqrt{73}\varepsilon_0 E} \left[1 - \frac{6kT}{\sqrt{73}(n^2 + 2)\mu_v E} \right] \quad (\text{B.2-34})$$

ちなみに, Onsager の誘電飽和式(B.2-17)に対する低電場および高電場極限は,

$$\varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow 0} n^2 + \frac{N_0(n^2 + 2)^2 \mu_v^2}{18\varepsilon_0 kT} \left[1 - \frac{(n^2 + 2)^2 \mu_v^2 E^2}{60k^2 T^2} \right] \quad (\text{B.2-35})$$

$$\varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow \infty} n^2 + \frac{N_0(n^2 + 2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} \left[1 - \frac{2kT}{(n^2 + 2)\mu_v E} \right] \quad (\text{B.2-36})$$

である。電場ゼロ極限では $\varepsilon_r = 29.52$ となり, 当然のことながら近似は悪くなる。

B.3 Booth の誘電飽和式

Kirkwood の誘電飽和式(B.2-30)を導出する際、式(B.2-16), (B.2-17)の配位積分では任意の n 次のケースに対して、双極子間の成す角の平均値をそのまま適用した。しかしながら平均値の適用が妥当なのは、式(B.2-16)では $n=0$ の場合、式(B.2-17)では $n=1$ の場合だけである。したがって式(B.2-16), (B.2-17)の評価を厳密に実行するには、中心分子の双極子の向きを固定した上で、他の4分子がとり得るすべての可能な配向に関する配位積分を実行する必要がある。ここでは式(B.2-16)および(B.2-17)の評価を厳密に実行し、Booth の誘電飽和式を導出する。

Kirkwood モデルの場合と同様に、中心分子が相互作用する分子を最隣接の4分子までとして相互作用領域 V を設定する。最隣接4分子の双極子がとり得る向きはそれぞれ3通りあるので、可能なすべての配位 (configuration) は $3^4 = 81$ 通りある。そのなかの1つの configuration として例えば、分子1から分子4の双極子モーメント $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4$ がそれぞれ $\mu_1 = \mu_a, \mu_2 = \mu, \mu_3 = -\mu_b, \mu_4 = \mu$ の場合、

$$\mathbf{M} = \mu + \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 = \mu + \mu_a + \mu - \mu_b + \mu = 3\mu + \mu_a - \mu_b \quad (\text{B.3-1})$$

であり、したがってこの configuration は式(B.2-16)および(B.2-17)の配位積分に対して次のような寄与を与える。

$$\begin{aligned} A[\mathbf{M}^{2n}] &\rightarrow \frac{1}{81} \mathbf{M}^{2n} = \frac{1}{81} (3\mu + \mu_a - \mu_b)^{2n} = \frac{\mu^{2n}}{81} \cdot 11^n, \\ (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) &\rightarrow \frac{1}{81} (\boldsymbol{\mu} \cdot [3\mu + \mu_a - \mu_b]) (3\mu + \mu_a - \mu_b)^{2n} = \frac{\mu^{2n+2}}{81} \cdot 3 \cdot 11^n \end{aligned} \quad (\text{B.3-2})$$

同様の計算をすべての configuration に対して実行しすべて足し上げると、以下の結果を得る。

$$\begin{aligned} A[\mathbf{M}^{2n}] &= \frac{\mu^{2n}}{81} (4 + 8 \cdot 3^n + 28 \cdot 5^n + 16 \cdot 9^n + 12 \cdot 11^n + 4 \cdot 13^n + 8 \cdot 17^n + 25^n), \\ (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) &= \frac{\mu^{2n+2}}{81} (4 + 8 \cdot 3^n + 52 \cdot 5^n + 40 \cdot 9^n \\ &\quad + 36 \cdot 11^n + 12 \cdot 13^n + 32 \cdot 17^n + 5 \cdot 25^n) \end{aligned} \quad (\text{B.3-3})$$

今これらの式を、

$$A[\mathbf{M}^{2n}] = \frac{\mu^{2n}}{3^4} \sum_{k=1}^8 a_k c_k^n, \quad (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) = \frac{\mu^{2n+2}}{3^4} \sum_{k=1}^8 b_k c_k^n \quad (\text{B.3-4})$$

と表記すると、式(B.2-19)に代入して次式を得る。

$$\varepsilon_r = n^2 + \frac{N_0 (n^2 + 2) \mu_v \sum_{k=1}^8 \frac{b_k}{c_k} \sinh\left(\frac{(n^2 + 2) \mu_v \sqrt{c_k} E}{2kT}\right) \cdot L\left(\frac{(n^2 + 2) \mu_v \sqrt{c_k} E}{2kT}\right)}{3 \varepsilon_0 E \sum_{k=1}^8 \frac{a_k}{\sqrt{c_k}} \sinh\left(\frac{(n^2 + 2) \mu_v \sqrt{c_k} E}{2kT}\right)} \quad (\text{B.3-5})$$

これが Booth の誘電飽和式である。ただし a_k, b_k および c_k は、表 B.3-1 の係数列である。

表 B.3-1 Booth の誘電飽和式に現れる係数列 a_k, b_k および c_k

k	1	2	3	4	5	6	7	8
a_k	4	8	28	16	12	4	8	1
b_k	4	8	52	40	36	12	32	5
c_k	1	3	5	9	11	13	17	25

式(B.3-5)の低電場極限は、分母・分子の \sinh 関数と L 関数をそれぞれ $E = 0$ 近傍で Taylor 展開し、表 B.3-1 の係数列を代入することにより、次のように展開される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow 0} & n^2 + \frac{N_0(n^2+2)^2 \mu_v^2}{18\varepsilon_0 kT} \left(\frac{\sum_k b_k}{\sum_k a_k} \right) \\ & \times \left[1 - \left\{ \frac{1}{6} \left(\frac{\sum_k a_k c_k}{\sum_k a_k} \right) - \frac{1}{10} \left(\frac{\sum_k b_k c_k}{\sum_k b_k} \right) \right\} \frac{(n^2+2)^2 \mu_v^2 E^2}{4k^2 T^2} \right] \quad (\text{B.3-6}) \\ & = n^2 + \frac{7N_0(n^2+2)^2 \mu_v^2}{54\varepsilon_0 kT} \left[1 - \frac{49(n^2+2)^2 \mu_v^2 E^2}{540k^2 T^2} \right] \end{aligned}$$

電場ゼロ極限では $\varepsilon_r = 66.50$ となり、Kirkwood モデルと一致するが、電場 E に関する高次項の係数が異なる。一方、高電場極限については、 L 関数は E の増大とともに 1 に近づくが、 \sinh 関数は E とともに発散するため、高電場では分母・分子ともに k に関する和のうち c_k が最大の項（第 m 項とする）のみが支配的になる。したがって次のように展開される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow \infty} & n^2 + \frac{N_0(n^2+2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} \left(\frac{b_m}{a_m \sqrt{c_m}} \right) \cdot L \left(\frac{\sqrt{c_m}(n^2+2)\mu_v E}{2kT} \right) \\ & \cong n^2 + \frac{N_0(n^2+2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} \left(\frac{b_m}{a_m \sqrt{c_m}} \right) \left[1 - \frac{2kT}{\sqrt{c_m}(n^2+2)\mu_v E} \right] \quad (\text{B.3-7}) \\ & = n^2 + \frac{N_0(n^2+2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} \left[1 - \frac{2kT}{5(n^2+2)\mu_v E} \right] \end{aligned}$$

この結果は、そもそも高電場極限においては、水素結合を保ちながら対象分子がすべて電場の方向を向くと考えると理解できる。すなわち、すべての分子が電場の方向を向くとすると

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2 + \boldsymbol{\mu}_3 + \boldsymbol{\mu}_4 = 5\boldsymbol{\mu} = \sqrt{c_m} \boldsymbol{\mu} \quad (\text{B.3-8})$$

となり、この configuration が支配的になるので、式(B.2-16)、(B.2-17)の配位積分は次のようになる。

$$A[\mathbf{M}^{2n}] = c_m^n \boldsymbol{\mu}^{2n}, \quad (\boldsymbol{\mu} \cdot A[\mathbf{M}^{2n+1}]) = \sqrt{c_m} c_m^n \boldsymbol{\mu}^{2n+2} \quad (\text{B.3-9})$$

したがってこの場合、式(B.2-19)から

$$\begin{aligned} \varepsilon_r \xrightarrow{E \rightarrow \infty} & n^2 + \frac{N_0(n^2+2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} L \left(\frac{\sqrt{c_m}(n^2+2)\mu_v E}{2kT} \right) \\ & \cong n^2 + \frac{N_0(n^2+2)\mu_v}{3\varepsilon_0 E} \left[1 - \frac{2kT}{\sqrt{c_m}(n^2+2)\mu_v E} \right] \quad (\text{B.3-10}) \end{aligned}$$

となって式(B.3-7)を再現する。ただし c_k の最大項 $k = m$ に対して

$$a_m = 1, \quad b_m = \sqrt{c_m} \quad (\text{B.3-11})$$

が一般に成り立つことに注意する。

B.4 空洞電場 G の導出

Onsager 球の中心に双極子が存在しないときに、外部電場 E [V m^{-1}] によって生ずる空洞内の電場を空洞電場と呼ぶ。Onsager 球は半径 a [m] の空洞とし、その内部は真空で比誘電率は 1 [-]、球の外部は比誘電率 ϵ_r [-] の一様な連続体とする。空洞の中心を原点とし、外部電場 E の方向を極軸とする極座標を図 B.4-1 のように設定する。

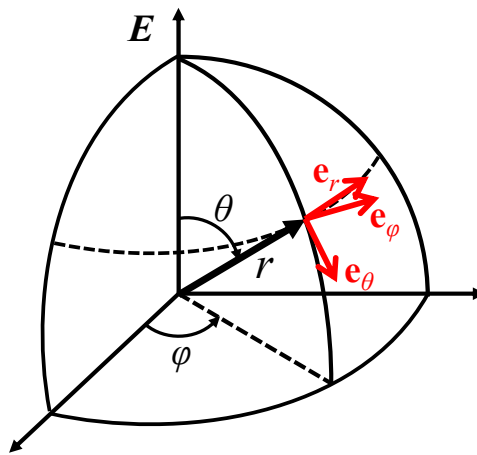


図 B.4-1 電場方向を極軸とした極座標

空洞の内部および外部における静電ポテンシャル[V]をそれぞれ ψ_i, ψ_e とおくと、いずれも次の Laplace 方程式を満たす。

$$\nabla^2 \psi_i(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (r < a) \quad (\text{B.4-1})$$

$$\nabla^2 \psi_e(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (r > a) \quad (\text{B.4-2})$$

境界条件として、球面上での電位の連続性および電束密度の連続性から次式が成り立つ。

$$\psi_i|_{r=a} = \psi_e|_{r=a} \quad (\text{B.4-3})$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial r} \Big|_{r=a} = \epsilon_r \frac{\partial \psi_e}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (\text{B.4-4})$$

誘電体中に真空の空洞が存在するときの空洞内への影響が評価したいので、空洞が存在しない場合の電位 ψ_0 [V] と、 ψ_e との差 $\psi_p \equiv \psi_e - \psi_0$ を定義しておく。空洞が存在しない場合に、一様な電場 E による、原点を基準とした位置ベクトル r だけ離れた点 $P(r)$ における電位 ψ_0 は、次式で与えられる。

$$\psi_0(r, \theta, \varphi) = \int_0^{P(r)} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = -Er \cos \theta \quad (\text{B.4-5})$$

このとき

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi_0 &= \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \varphi^2} \right) \\ &= -\frac{2E}{r} \cos \theta + \frac{1}{r^2} (Er \cos \theta + Er \cos \theta) \\ &= 0 \end{aligned}$$

となるので、式(B.4-2), (B.4-3)から次式が得られる。

$$\nabla^2 \psi_p(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (r > a) \quad (\text{B.4-6})$$

$$\psi_i|_{r=a} = \psi_p|_{r=a} = -Ea \cos \theta \quad (\text{B.4-7})$$

また境界条件(B.4-4)は、次のようになる。

$$\left. \frac{\partial \psi_i}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon_r \left. \frac{\partial \psi_p}{\partial r} \right|_{r=a} = -\epsilon_r E \cos \theta \quad (\text{B.4-8})$$

Laplace 方程式(B.4-1)の解を求める。いま外部電場 \mathbf{E} の方向を極軸にとっているので、対称性から ψ_i は φ に依存しない関数である。変数分離法で解くため、次の形の解を仮定する。

$$\psi_i(r, \theta) = R(r) \Theta(\theta) \quad (\text{B.4-9})$$

これを方程式(B.4-1)に代入して整理すると、

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dR}{dr} - C \frac{R}{r^2} = 0 \quad (\text{B.4-10})$$

$$\frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} + C\Theta = 0 \quad (\text{B.4-11})$$

となる。ここで C は未定定数である。まず方程式(B.4-10)は、 $C = n(n+1)$ とおくと Laguerre 型の微分方程式になり、独立な解として $R(r) = r^n, r^{-(n+1)}$ を得る。一方、方程式(B.4-11)については $C = n(n+1)$ とおくことにより2種類の Legendre 関数 $P_n(\cos \theta), Q_n(\cos \theta)$ が解の基本形をなす。 ψ_i は $r=0$ で有限、かつ θ の有界な連続関数であるため $r^{-(n+1)}$ および $P_n(\cos \theta)$ を用いた解は排除される。したがって方程式(B.4-1)の一般解は、

$$\psi_i(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos \theta) \quad (\text{B.4-12})$$

と書ける。全く同様にして Laplace 方程式(B.4-6)の一般解は、 $r \rightarrow \infty$ のとき $\psi_p \rightarrow 0$ となることに注意して、

$$\psi_p(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n r^{-(n+1)} P_n(\cos \theta) \quad (\text{B.4-13})$$

となる。ここで A_n, B_n は定数であり、境界条件(B.4-7), (B.4-8)を用いて決められる。まず境界条件(B.4-7)に式(B.4-12), (B.4-13)を代入すると、 $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$ に注意して次式を得る。

$$\left(\frac{B_0}{a} - A_0\right)P_0(\cos\theta) + \left(\frac{B_1}{a^2} - Ea - A_1a\right)P_1(\cos\theta) + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{B_n}{a^{n+1}} - A_n a^n\right)P_n(\cos\theta) = 0$$

この式が θ に関して恒等的に成り立つためには、各 $P_n(\cos\theta)$ の係数がすべてゼロでなければならない。したがって次の関係式を得る。

$$\frac{B_0}{a} - A_0 = 0, \quad \frac{B_1}{a^2} - Ea - A_1a = 0, \quad \frac{B_n}{a^{n+1}} - A_n a^n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (\text{B.4-14})$$

まったく同様にして、境界条件(B.4-7)に式(B.4-12), (B.4-13)を代入すると、次の関係式を得る。

$$\varepsilon_r \frac{B_0}{a^2} = 0, \quad \varepsilon_r \frac{2B_1}{a^3} + \varepsilon_r E + A_1 = 0, \quad \frac{(n+1)\varepsilon_r B_n}{a^{n+2}} + nA_n a^{n-1} = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (\text{B.4-15})$$

式(B.4-14), (B.4-15)を連立して解くと、次の結果を得る。

$$A_0 = 0, \quad A_1 = -\frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} E, \quad A_n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (\text{B.4-16})$$

$$B_0 = 0, \quad B_1 = -\frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} E a^2, \quad B_n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (\text{B.4-17})$$

したがって求める解は、次式になる。

$$\psi_i(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} E r \cos\theta \quad (\text{B.4-18})$$

$$\psi_p(r, \theta) = -\frac{\varepsilon_r - 1}{2\varepsilon_r + 1} E \frac{a^3}{r^2} \cos\theta \quad (\text{B.4-19})$$

式(B.4-18)で得られた $\psi_i(r, \theta)$ は、求める空洞電場 \mathbf{G} のポテンシャルにほかならないので、結局次式の結果を得る。

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= -\nabla \psi_i(r, \theta) = -\left(\frac{\partial \psi_i}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi_i}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi \right) \\ &= \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} E (\cos\theta \cdot \mathbf{e}_r - \sin\theta \cdot \mathbf{e}_\theta) = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} E \mathbf{e}_z = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \mathbf{E} \end{aligned} \quad (\text{B.4-20})$$

B.5 反作用電場 R の導出

外部電場 \mathbf{E} が無い場合に、Onsager 球の中心にある双極子が周囲の誘電体を分極しその結果として空洞内に生ずる電場を反作用電場と呼ぶ。空洞の中心に双極子モーメント \mathbf{m} [C m]をおき、そのモーメントの向きを極軸を選んで極座標を設定する。空洞電場 \mathbf{G} の場合と同様に、空洞の内部および外部のポテンシャルをそれぞれ ψ_i, ψ_e とすると、(B.4-1) ~ (B.4-4)の各式はそのまま成り立つ。周囲に誘電体が存在するときの空洞内への影響が評価したいので、誘電体が存在しない場合の双極子 \mathbf{m} による電位を ψ_0 とし、 $\psi_p \equiv \psi_i - \psi_0$ を定義しておく。周囲に誘電体が存在しない場合に、双極子 \mathbf{m} が作る静電ポテンシャルは次式で与えられる。

$$\psi_0(r, \theta, \varphi) = \frac{m}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta \quad (\text{B.5-1})$$

ここで m は双極子 m の大きさである。このとき、

$$\nabla^2 \psi_0 = \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial \psi_0}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial \varphi^2} \right) = 0$$

となるので、式(B.4-2), (B.4-3)から次式が得られる。

$$\nabla^2 \psi_p(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (r < a) \quad (\text{B.5-2})$$

$$\psi_e|_{r=a} = \psi_p|_{r=a} + \frac{m}{4\pi\epsilon_0 a^2} \cos \theta \quad (\text{B.5-3})$$

また境界条件(B.4-4)は、次のようになる。

$$\epsilon_r \frac{\partial \psi_e}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{\partial \psi_p}{\partial r} \Big|_{r=a} - \frac{2m}{4\pi\epsilon_0 a^3} \cos \theta \quad (\text{B.5-4})$$

空洞電場の場合と同様の議論により、Laplace 方程式(B.4-2)および(B.5-2)の一般解は

$$\psi_e(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^{-(n+1)} P_n(\cos \theta) \quad (\text{B.5-5})$$

$$\psi_p(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} B_n r^n P_n(\cos \theta)$$

と書ける。定数 A_n, B_n を決めるため、境界条件(B.5-3), (B.5-4)に代入して整理すると、次式を得る。

$$\begin{cases} \frac{A_0}{a} - B_0 = 0, & \frac{A_1}{a^2} - \frac{m}{4\pi\epsilon_0 a^2} - B_1 a = 0, & \frac{A_n}{a^{n+1}} - B_n a^n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \\ A_0 = 0, & \epsilon_r \frac{2A_1}{a^3} - \frac{2m}{4\pi\epsilon_0 a^3} + B_1 = 0, & \frac{(n+1)\epsilon_r A_n}{a^{n+2}} + nB_n a^{n-1} = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \end{cases} \quad (\text{B.5-6})$$

連立方程式(B.5-6)を解くと、次の結果を得る。

$$\begin{cases} A_0 = 0, & A_1 = \frac{3}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{m}{4\pi\epsilon_0}, & A_n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \\ B_0 = 0, & B_1 = -\frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{m}{4\pi\epsilon_0 a^3}, & B_n = 0 \quad (n = 2, 3, \dots) \end{cases} \quad (\text{B.5-7})$$

したがって求める解は、次式になる。

$$\psi_e(r, \theta) = \frac{3m}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos \theta \quad (\text{B.5-8})$$

$$\psi_p(r, \theta) = -\frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \cdot \frac{m}{4\pi\epsilon_0 a^3} r \cos \theta \quad (\text{B.5-9})$$

式(B.5-9)で得られた $\psi_p(r, \theta)$ は、求める反作用電場 \mathbf{R} のポテンシャルに対応するので、結局次式の結果を得る。

$$\mathbf{R} = -\nabla \psi_p(r, \theta) = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{2\varepsilon_r + 1} \cdot \frac{\mathbf{m}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} \quad (\text{B.5-10})$$

付録 C イオン雰囲気による揺らぎポテンシャルの導出

付録 C では、拡散層におけるイオン間静電相互作用を Gouy - Chapman モデルに採り入れるため、Bell and Rangecroft(1972)にしたがって、イオン雰囲気による揺らぎポテンシャルを評価し、拡張された Poisson - Boltzmann 方程式を導出する。

古典的な Gouy - Chapman 理論では、界面近傍の拡散領域におけるイオン（すなわち、特異吸着していないイオン）に作用する平均力（mean force）のポテンシャルは、イオン電荷が位置する点における平均静電ポテンシャルに比例するものと仮定しており、その近似の下で平均静電ポテンシャルは古典的な Poisson - Boltzmann 方程式に従う。しかしながら、あるイオンの周囲には同符号のイオンよりも逆符号のイオンがより多く存在するであろうことは十分考えられることであり、その結果として self - atmosphere（イオン雰囲気）をもたらす（Debye - Hückel 効果）。したがって、あるイオンの近傍点における静電ポテンシャルは、その点での平均ポテンシャルから“揺らぎポテンシャル（fluctuation potential）”分だけずれるて現れる。バルク電解質溶液の場合、self - atmosphere は球対称になるが、界面近傍の拡散領域では、界面における誘電率の不連続性に起因した鏡像電荷効果（image charge effect）によって self - atmosphere は変形される。それはまた、局所的なイオン濃度のバルク値からのずれによって影響され、さらに拡散領域に正味の電荷量が存在するならば、イオンの有限サイズに起因した電荷の移動による cavity 効果（cavity effect）が現れる。またイオンの有限サイズを考慮すること、および局所的なイオン濃度とそのバルク値との差に起因した直接的な効果として、排除体積効果（excluded volume effect）が現れる。こういった効果により、電解質のある濃度（臨界濃度）で、平均静電ポテンシャルの拡散領域における振る舞いが、指数関数的減衰（過減衰）から減衰振動になるという不安定性が発生する。この現象は cavity 効果を考慮した線形方程式の場合に、Stillinger and Kirkwood(1960)によって最初に指摘された。その後 Outhwaite(1971)は、バルク電解質の場合に同様の結果を得ている。

ここで我々が考察する対象として、電解質溶液中の無限に広がった荷電平板近傍における電気二重層を考える。その際、電解質は restricted primitive model を仮定する。すなわち溶媒は誘電率一定の連続媒体とし、溶質イオンは溶媒とは異なる誘電率をもつ球体を考えて、その中心に点電荷を置く。さらにその外側に同心の排除球を考え、他のイオンの中心はその排除球の内側には侵入できないものとする。排除球の半径は、すべてのイオンペアで同じと仮定する。拡散層における平均ポテンシャル $\psi(x)$ [V] は、固液界面からの距離 x [m] のみに依存するものとする。イオンの種類を i でラベルし、イオン種 i の電荷を $z_i e$ [C] とする。ここで z_i はイオンの価数[-]、 e は電気素量である。界面からの距離 x における単位体積あたりのイオン種 i の個数（数密度）を $n_i(x)$ [m^{-3}] で表わし、界面から十分に離れた ($x = \infty$) バルク溶液における数密度を $n_{b,i}$ で表わす。

距離 x における電荷密度 [C m^{-3}] は、次式になる。

$$\rho(x) = \sum_i e z_i n_i(x) \quad (\text{C-1})$$

一方、バルク溶液中での電気的中性条件は次式になる。

$$\sum_i e z_i n_{b,i} = 0 \quad (\text{C-2})$$

イオン種 i の電荷 $z_i e$ は、イオン半径 $r = a_i$ [m] の球の中心に置く。またイオン球内の比誘電率を ϵ_i [-] とし、バルク溶媒中の比誘電率 ϵ_b とは異なるものとする。排除球の半径は $r = a$ とする ($a > a_i$)。 a の値はすべてのイオン種に対して同一であるとする ($a = 2a_i$)。いま、イオン種 i の中心点が界面から距離 x_1 （位置ベクトル \mathbf{r}_1 ）に存在する場合に、イオン種 i の中心点近傍における任意の評価点 \mathbf{r} （中心点からの位置ベクトルが \mathbf{r} 、この点の界面からの距離は x ）での揺らぎポテンシャル

(fluctuation potential or image - self - atmosphere potential) を $\phi_i(\mathbf{r}, x_i)$ [V] とおくと、イオン種 i 近傍の任意の評価点 \mathbf{r} における平均ポテンシャル $\Psi_i(\mathbf{r}, x_i)$ は、次式で与えられる。

$$\Psi_i(\mathbf{r}, x_i) = \psi(x) + \phi_i(\mathbf{r}, x_i) \quad (\text{C-3})$$

$r < a_i$ の領域で、この平均静電ポテンシャル $\Psi_i(\mathbf{r}, x_i)$ が従う微分方程式は次式になる。

$$\nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}, x_i) = \nabla^2 \psi(x) + \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_i) = -\frac{z_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \delta(\mathbf{r}), \quad r < a_i \quad (\text{C-4})$$

ここで ϵ_0 は真空の比誘電率[-]である。一方 $a_i < r < a$ の領域では、次式に従う。

$$\nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}, x_i) = \nabla^2 \psi(x) + \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_i) = 0, \quad a_i < r < a \quad (\text{C-5})$$

また、電束密度に関する Gauss の法則により、一般に

$$\oint_S \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \int_V \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{C-6})$$

が成り立つ。ここで \cdot はベクトルの内積を表わす。静電ポテンシャル Ψ に対して、極座標表示(r, θ, φ)では

$$\mathbf{E} = -\nabla \Psi = -\left[\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \Psi \quad (\text{C-7})$$

となる。ここで $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta$ および \mathbf{e}_φ は、それぞれの方向に関する単位ベクトルである。球面上では $d\mathbf{S} = \mathbf{e}_r dS$ なので、結局(C-6)式の左辺は

$$\oint_S \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = -\epsilon_0 \epsilon \int_S \frac{\partial \Psi}{\partial r} dS \quad (\text{C-8})$$

となる。したがって今の場合、式(C-6)の表面 S として $r = a_i + 0$ 及び $r = a$ の球面をとると、式(C-6)の右辺はもちろん $z_i e$ となるので、式(C-3)よりの次式が得られる。

$$\epsilon_0 \epsilon_b \int_{r=a_i+0} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) dS = \epsilon_0 \epsilon_b \int_{r=a} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) dS = -z_i e \quad (\text{C-9})$$

ここで正数 δ に対して、記号

$$a_i + 0 := \lim_{\delta \rightarrow 0} (a_i + \delta) \quad (\text{C-10})$$

を導入した。イオン i の表面 $r = a_i$ を境に誘電率が変化し、 $\partial \phi_i / \partial r$ は不連続になる。

Kirkwood(1934)によってバルク電解質に対して展開された方法を、電気二重層における電解質に適用すると、界面からの距離 x におけるイオン i の(1粒子あたりの)電気化学ポテンシャルは、次式で表わされる。

$$\mu_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln n_i(x) + z_i e \psi(x) + \tau_i(x) - kT \ln \zeta_i(x) \quad (\text{C-11})$$

ここで μ_i^0 は標準状態の化学ポテンシャル[J], k は Boltzmann 定数[J K⁻¹], T は絶対温度[K], $\tau_i(x)$ は揺らぎポテンシャル[J], $\zeta_i(x)$ は排除体積因子を表わす。一方、バルク溶液中におけるイオン i の電気化学ポテンシャルは、以下のようなになる。

$$\mu_i(x = \infty) = \mu_i^0 + kT \ln n_{b,i} + \tau_{b,i} - kT \ln \zeta_{b,i} \quad (\text{C-12})$$

ただし、各項の対応するバルクでの値を下付きの b で示した。熱力学的平衡状態において両相の電気化学ポテンシャルは等しいので、平均力のポテンシャル $V_i(x)$ [J]は次のようになる。

$$V_i(x) = -kT \ln \frac{n_i(x)}{n_{b,i}} = z_i e \psi(x) + kT \eta_i(x) - kT \ln \frac{\zeta_i(x)}{\zeta_{b,i}} \quad (C-13)$$

ここで $\eta_i(x)$ は、

$$\eta_i(x) := \frac{1}{kT} \{ \tau_i(x) - \tau_{b,i} \} \quad (C-14)$$

であり、揺らぎポテンシャル $\tau_i(x)$ は、Kirkwood(1934), Loeb(1951), Williams(1953)等にしたがって次式で定義する。

$$\begin{aligned} \tau_i(x) &= e \int_0^{z_i} \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \phi_i(\mathbf{r}, x_1) - \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i r} \right\} dz'_i =: e \int_0^{z_i} \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dz'_i \\ \tau_{b,i} &= e \int_0^{z_i} \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \phi_i(\mathbf{r}, x_1 = \infty) - \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i r} \right\} dz'_i =: e \int_0^{z_i} \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty) dz'_i \end{aligned} \quad (C-15)$$

したがって、

$$\eta_i(x) = \frac{e}{kT} \int_0^{z_i} \lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)] dz'_i \quad (C-16)$$

となる。 $\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1)$ の $r \rightarrow 0$ とする極限は、界面の存在により変形された self - atmosphere の、イオン中心点におけるポテンシャルを表わしている。式(C-16)の積分は、界面近傍で self - atmosphere に抗して中性粒子を $z_i e$ まで充電するのに必要な仕事量と、バルク溶液中で self - atmosphere に抗して中性粒子を $z_i e$ まで充電するのに必要な仕事量との差である。

以下では、式(C-16)の $\eta_i(x)$ を平均ポテンシャル $\psi(x)$ だけの汎関数として表現することを目標として評価する。任意のベクトル場 $\chi(\mathbf{r})$, $\lambda(\mathbf{r})$ に対する Green の積分定理により、

$$\int_D [\chi(\mathbf{r}) \nabla^2 \lambda(\mathbf{r}) - \lambda(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi(\mathbf{r})] d^3 r = \oint_{\partial D} [\chi(\mathbf{r}) \nabla \lambda(\mathbf{r}) - \lambda(\mathbf{r}) \nabla \chi(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{S} \quad (C-17)$$

が成り立つ。いま $\chi(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1)$, $\lambda(\mathbf{r}) = 1/r$ として Green の定理を適用すると、

$$\int_D \left[\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \right] d^3 r = \oint_{\partial D} \left[\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \nabla \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \right] \cdot d\mathbf{S} \quad (C-18)$$

となる。領域 D として $0 < r < a_i$ の球体内部を考えると、 $d\mathbf{S}$ は r 方向の成分のみなので、式(C-18)の右辺は次のようになる。

$$\begin{aligned} \oint_{\partial D} \left[\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \nabla \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \nabla \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \right] \cdot d\mathbf{S} &= \int_{r=a_i} \left[\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \right] dS \\ &= -\frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS - \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS \end{aligned}$$

したがって式(C-18)は、

$$\begin{aligned}
 & - \int_{r < a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) d^3r \\
 & = \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) d^3r
 \end{aligned} \tag{C-19}$$

となる。 $\nabla^2(1/r)$ はデルタ関数になるので式(C-19)の左辺は、次のようになる。

$$- \int_{r < a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) d^3r = 4\pi \int_{r < a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \delta(\mathbf{r}) d^3r = 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \tag{C-20}$$

一方、右辺の第1項目と第2項目は、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS & = \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \left\{ \phi_i(\mathbf{r}, x_1) - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i r} \right\} dS \\
 & = \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS - \frac{1}{a_i^2} \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i a_i} 4\pi a_i^2
 \end{aligned} \tag{C-21}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) dS & = \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) - \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i r} \right) \right\} dS \\
 & = \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a_i} \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i a_i^2} 4\pi a_i^2
 \end{aligned} \tag{C-22}$$

となる。したがって、式(C-20), (C-21), (C-22)を式(C-19)に代入すると、次式を得る。

$$\begin{aligned}
 & 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) \\
 & = \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) d^3r
 \end{aligned} \tag{C-23}$$

次に、式(C-23)の第2項目を Gauss の発散定理を用いて変形すると、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS & = \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \nabla \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \cdot d\mathbf{S} \\
 & = \frac{1}{a_i} \int_{r < a_i} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3r
 \end{aligned} \tag{C-24}$$

となる。さらに式(C-24)右辺の被積分関数を、式(C-4)の電荷を $z'_i e$ で置き換えたものを使って変形すると、結局次式を得る。

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i-0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS & = -\frac{1}{a_i} \int_{r < a_i} \nabla^2 \psi(x) d^3r - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i a_i} \int_{r < a_i} \delta(\mathbf{r}) d^3r \\
 & = -\frac{1}{a_i} \int_{r < a_i} \nabla^2 \psi(x) d^3r - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i a_i}
 \end{aligned} \tag{C-25}$$

一方、式(C-23)の第3項目を変形すると、

$$\begin{aligned}
 - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) d^3 r &= - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \left\{ \phi_i(\mathbf{r}, x_1) - \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i r} \right\} d^3 r \\
 &= - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3 r + \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) d^3 r \quad (C-26) \\
 &= - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3 r - \frac{4\pi z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \delta(\mathbf{r}) d^3 r
 \end{aligned}$$

となる。さらに式(C-26)の右辺第1項目の被積分関数を、式(C-4)の電荷を $z'_i e$ で置き換えたものを使って変形すると、結局次式を得る。

$$\begin{aligned}
 - \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) d^3 r &= \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r + \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \delta(\mathbf{r}) d^3 r - \frac{4\pi z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \delta(\mathbf{r}) d^3 r \quad (C-27) \\
 &= \int_{r < a_i} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r + \frac{(1-4\pi)z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r}
 \end{aligned}$$

したがって式(C-23)は、式(C-25)、(C-27)より次のようになる。

$$\begin{aligned}
 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) &= \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \int_{r < a_i} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{a_i} \right) \nabla^2 \psi(x) d^3 r \quad (C-28) \\
 &\quad - \frac{z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i a_i} + \frac{(1-4\pi)z'_i e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r}
 \end{aligned}$$

次に $a_i < r < a$ の領域に対して、Green の積分定理を適用する。まず表面積分は、

$$\begin{aligned}
 &\oint_{\partial D} \left[\phi_i(\mathbf{r}, x_1) \nabla \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \nabla \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \right] \cdot d\mathbf{S} \\
 &= \int_{r=a} \left[\phi_i(\mathbf{r}, x_1) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \right] dS \\
 &\quad - \int_{r=a_i} \left[\phi_i(\mathbf{r}, x_1) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \right] dS \quad (C-29) \\
 &= -\frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS - \frac{1}{a} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS \\
 &\quad + \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i+0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS
 \end{aligned}$$

である。一方、体積積分については領域 D に $r=0$ を含まないので $\nabla^2(1/r)$ はゼロとなり、

$$\int_D \left[\phi_i(\mathbf{r}, x_1) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \right] d^3 r = - \int_{a_i < r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3 r \quad (C-30)$$

である。したがって次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i+0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS \\ = \frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{1}{a} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS - \int_{a_i < r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3r \end{aligned} \quad (C-31)$$

式(C-31)の左辺第2項目は、式(C-9)の電荷を $z_i'e$ で置き換えたものを使って書き換え、さらに Gauss の発散定理を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i+0} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS &= -\frac{z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_b a_i} - \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i+0} \frac{\partial}{\partial r} \psi(x) dS \\ &= -\frac{z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_b a_i} - \frac{1}{a_i} \int_{r=a_i+0} \nabla \psi(x) \cdot dS \\ &= -\frac{z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_b a_i} - \frac{1}{a_i} \int_{r < a_i} \nabla^2 \psi(x) d^3r \end{aligned} \quad (C-32)$$

となる。次に式(C-31)の右辺第2項目も同様に、式(C-9)を使って変形すると次式を得る。

$$\frac{1}{a} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS = -\frac{z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_b a} - \frac{1}{a} \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3r \quad (C-33)$$

さらに式(C-31)の右辺第3項目は、式(C-5)を用いて書き換えると、

$$- \int_{a_i < r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) d^3r = \int_{a_i < r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3r \quad (C-34)$$

となる。したがって式(C-31)は、式(C-32), (C-33), (C-34)より次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{a_i^2} \int_{r=a_i} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS &= \frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS + \frac{z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_b} \left(\frac{1}{a_i} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{a_i} \int_{r < a_i} \nabla^2 \psi(x) d^3r \\ &\quad - \frac{1}{a} \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3r + \int_{a_i < r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3r \end{aligned} \quad (C-35)$$

結局、式(C-28)は右辺第1項目を式(C-35)を用いて書き換えると、以下のようになる。

$$\begin{aligned} 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) &= \frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS - \frac{1}{a} \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3r + \int_{r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3r \\ &\quad - \frac{z_i'e}{\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_b a} - \frac{1}{\epsilon_b a_i} + \frac{1}{\epsilon_i a_i} \right) + \frac{(1-4\pi)z_i'e}{\epsilon_0 \epsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (C-36)$$

この結果を見ると、イオンの半径 a_i は定数項にしか現れていない。したがって、式(C-16)の揺らぎポテンシャル項には現れない（発散項が存在するが、バルク値と相殺する項であり、物理的意味はない）。

さらに計算を進めるため、 $\phi_i(\mathbf{r}, x_1)$ の具体的な形を定める。いま平均静電ポテンシャル $\psi(x)$ の補正項として揺らぎポテンシャル $\eta_i(x)$ だけを考慮すると、式(C-13)より、

$$n_i(x) = n_{b,i} \exp \left[-\frac{z_i'e}{kT} \psi(x) - \eta_i(x) \right] \quad (C-37)$$

となる。従って $r > a$ の領域に対し、 $\psi(x)$ が従うべき拡張された Poisson - Boltzmann 方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j e n_j(x) \\ &= -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right] \end{aligned} \quad (C-38)$$

となる。同様に、イオン種 i が界面から距離 x_1 に存在する場合の、任意の評価点 \mathbf{r} における平均ポテンシャルを表わす、高次の平均ポテンシャル $\Psi_i(\mathbf{r}, x_1)$ が従うべき P-B 方程式は、

$$\nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}, x_1) = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \Psi_i(\mathbf{r}, x_1) - \eta_j(x)\right] \quad (C-39)$$

となる。ただし、分布関数のヒエラルキーをこのレベルで閉じさせるため、Loeb(1951)にしたがって高次の揺らぎポテンシャル項を $\eta_i(x)$ で近似した。この式は式(C-3)を使って書き直すと、次式のようになる。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) = -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \{\psi(x) + \phi_i(\mathbf{r}, x_1)\} - \eta_j(x)\right] \quad (C-40)$$

したがって $r > a$ の領域で $\phi_i(\mathbf{r}, x_1)$ が満たすべき方程式は、式(C-38)、(C-40)より次のようになる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) &= -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right] \left\{ \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \phi_i(\mathbf{r}, x_1)\right] - 1 \right\} \\ &= -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_j(x) \left\{ \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \phi_i(\mathbf{r}, x_1)\right] - 1 \right\} \\ &\approx -\frac{e}{\varepsilon_0\varepsilon_b} \sum_j z_j n_j(x) \left\{ -\frac{z_j e}{kT} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \right\} \end{aligned} \quad (C-41)$$

最後の表式では、Debye - Hückel にしたがって線形近似を施した。ここで局所的 (local) Debye - Hückel パラメータを、

$$\kappa^2(x) = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_b kT} \sum_j z_j^2 n_j(x) \quad (C-42)$$

として定義すると、 $\phi_i(\mathbf{r}, x_1)$ が満たすべき線化された方程式として次式を得る。

$$\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}, x_1) = \kappa^2(x) \phi_i(\mathbf{r}, x_1) \quad (C-43)$$

なおバルク溶液における通常の Debye - Hückel パラメータ κ_b [m^{-1}] は、式(C-42)で $x \rightarrow \infty$ の場合に対応し、次式で与えられる。

$$\kappa_b^2 = \kappa^2(x = \infty) = \frac{e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_b kT} \sum_j z_j^2 n_{b,j} \quad (C-44)$$

次に方程式(C-43)を解きたいのだが、 $\kappa(x)$ が変数 x の関数なので簡単には解くことができない。そこで Loeb(1951)は $\kappa(x)$ を $\kappa(x_1)$ とみなし、方程式(C-43)のなかでは定数として解いても最終的な結果には影響しないと仮定して、次の近似解を $\phi_i(\mathbf{r}, x_1)$ の第一近似式として使った (実際、 $r \rightarrow 0$ の極限で $x \rightarrow x_1$ となる)。

$$\phi_i(\mathbf{r}, x_1) = B_0 \left(\frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] + \frac{f_{ic}}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) \quad (C-45)$$

ここで B_0 は方程式(C-43)の境界条件から決定される定数[V m]であり, r_1 はイオン i の鏡像電荷から評価点 \mathbf{r} までの距離である。また f_{ic} は固相部分の物性に依存する係数[-]であり, 固相の比誘電率を ϵ_w とすると次式で定義される。

$$f_{ic} := \frac{\epsilon_b - \epsilon_w}{\epsilon_b + \epsilon_w} \quad (C-46)$$

式(C-45)の第1項目は, 電荷が直接周囲に及ぼすよく知られた湯川型の解である。一方, 第2項目は, 異なる誘電率をもつ誘電体が接したとき, その界面における静電ポテンシャルおよび電束密度の連続性条件から, 溶液側に電荷 Q が存在すると界面に対して固体側の対称な点に電荷 $f_{ic}Q$ の鏡像電荷があたかも存在して, 溶液側に影響を及ぼす現象に起因する項である(図 3.1-3 参照)。

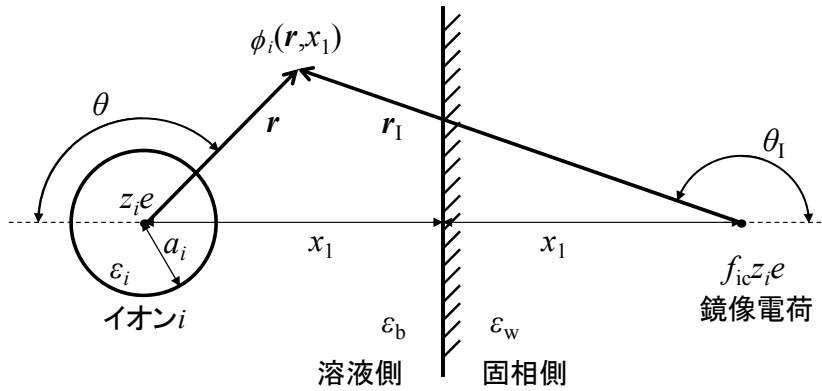


図 C-1 イオン i を中心とした極座標系および鏡像電荷

式(C-45)が解であることは, 以下のようにして確かめられる。まず図 C-1 のようにイオン i の中心を原点とする極座標系 (r, θ, φ) を設定すると, Laplace 演算子は,

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (C-47)$$

なので式(C-45)の第1項目は,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] \right) &= \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \left(\frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] \right) \\ &= \frac{\kappa^2(x_1)}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] \end{aligned} \quad (C-48)$$

となつてすぐに確かめられる。一方, 第2項目については,

$$r_1^2 = r^2 + 4x_1^2 + 4rx_1 \cos \theta$$

$$\frac{\partial r_1}{\partial r} = \frac{1}{r_1} (r + 2x_1 \cos \theta), \quad \frac{\partial^2 r_1}{\partial r^2} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_1^3} (r + 2x_1 \cos \theta)^2 \quad (C-49)$$

$$\frac{\partial r_1}{\partial \theta} = -2 \frac{r}{r_1} x_1 \sin \theta, \quad \frac{\partial^2 r_1}{\partial \theta^2} = -2 \frac{r}{r_1} x_1 \cos \theta - 4 \frac{r^2}{r_1^3} x_1^2 \sin^2 \theta$$

などの関係を使って、以下のように確かめることができる。

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) = \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) \quad (C-50)$$

$$= \frac{\kappa^2(x_1)}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1]$$

固相が金属の場合 ($\epsilon_w \rightarrow \infty$), 式(C-46)より $f_{ic} \rightarrow -1$ となる。一方, 固相が真空の誘電率に相当する極端な誘電体の場合 ($\epsilon_w \rightarrow 1$), 溶液の比誘電率を $\epsilon_b = 78.4$ とすると $f_{ic} = 0.975$ である。しかし現実には, 界面近傍の電場の影響による溶媒の誘電飽和効果により, 溶液の比誘電率 ϵ_b は平均ポテンシャルの空間分布を通して x に依存する複雑な関数であり, 従って係数 f_{ic} も x の関数である。線形近似の理論では (これは界面から $1/\kappa_b$ の数倍程度以上離れた領域で適用可能), 溶液の比誘電率 ϵ_b はバルク値 ($\epsilon_b = 78.4$) を使って問題なく, 従って係数 f_{ic} も定数とみなせる。

式(C-45)の解を使って, 式(C-36)の右辺第1項目を評価する。

$$\frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(r, x_1) dS = \frac{B_0}{a^2} \int_{r=a} \frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] dS + \frac{B_0 f_{ic}}{a^2} \int_{r=a} \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] dS \quad (C-51)$$

右辺第1項目は被積分関数が r のみの関数なので簡単に計算でき,

$$\frac{B_0}{a^2} \int_{r=a} \frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] dS = \frac{B_0}{a^2} \cdot \frac{1}{a} \exp[-\kappa(x_1)a] \cdot 4\pi a^2 \quad (C-52)$$

$$= \frac{4\pi B_0}{a} \exp[-\kappa(x_1)a]$$

となる。一方右辺第2項目は, 式(C-48)の関係を使って以下のように評価できる。

$$\frac{B_0 f_{ic}}{a^2} \int_{r=a} \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] dS = B_0 f_{ic} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \Big|_{r=a} \quad (C-53)$$

$$= \frac{\pi B_0 f_{ic}}{a x_1} \int_{2x_1-a}^{2x_1+a} \exp[-\kappa(x_1)r_1] dr_1$$

$$= \frac{4\pi B_0 f_{ic}}{a} \exp[-\kappa(x_1)a] \delta_2(x_1)$$

ここで,

$$\delta_2(x_1) := \frac{\exp[(a - 2x_1)\kappa(x_1)] \sinh[\kappa(x_1)a]}{2x_1 \kappa(x_1)} \quad (C-54)$$

と定義した。したがって式(C-51)は, 以下ようになる。

$$\frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS = \frac{4\pi B_0 \{1 + f_{ic} \delta_2(x_1)\}}{a \exp[\kappa(x_1)a]} \quad (C-55)$$

次に定数 B_0 を決めるために、境界 $r = a$ における条件として式(C-9)の關係を用いる。充電状態が $z_i' e$ の電荷に対して、

$$\int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS = -\frac{z_i' e}{\epsilon_0 \epsilon_b} - \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \quad (C-56)$$

であるが、左辺に解(C-45)を用いて計算を実行する。

$$\begin{aligned} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS \\ = B_0 \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] \right) dS + B_0 f_{ic} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) dS \end{aligned} \quad (C-57)$$

右辺第1項目はすぐに計算できる。

$$B_0 \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \exp[-\kappa(x_1)r] \right) dS = -4\pi B_0 \frac{1 + \kappa(x_1)a}{\exp[\kappa(x_1)a]} \quad (C-58)$$

一方右辺第2項目は、Gauss の発散定理を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} B_0 f_{ic} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) dS &= B_0 f_{ic} \int_{r=a} \nabla \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) \cdot d\mathbf{S} \\ &= B_0 f_{ic} \int_{r < a} \nabla^2 \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) d^3 r \end{aligned} \quad (C-59)$$

となる。さらに式(C-50)の結果を用いると次式を得る。

$$B_0 f_{ic} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) dS = B_0 f_{ic} \kappa^2(x_1) \int_{r < a} \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] d^3 r \quad (C-60)$$

右辺の積分は、式(C-49)の關係を用いて以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \int_{r < a} \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] d^3 r &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^a r^2 dr \cdot \frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \\ &= \frac{\pi}{x_1} \int_0^a dr \int_{2x_1-r}^{2x_1+r} dr_1 \cdot r \exp[-\kappa(x_1)r_1] \\ &= \frac{2\pi \exp[-2x_1\kappa(x_1)]}{x_1 \kappa(x_1)} \int_0^a r \sinh[\kappa(x_1)r] dr \\ &= \frac{4\pi \exp[-2x_1\kappa(x_1)]}{2x_1 \kappa^3(x_1)} (\{\kappa(x_1)a\} \cosh[\kappa(x_1)a] - \sinh[\kappa(x_1)a]) \end{aligned} \quad (C-61)$$

したがって式(C-60)は、

$$B_0 f_{ic} \int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r_1} \exp[-\kappa(x_1)r_1] \right) dS = 4\pi B_0 f_{ic} \frac{1 + \kappa(x_1)a}{\exp[\kappa(x_1)a]} \delta_1(x_1) \quad (C-62)$$

となり，さらに式(C-57)は，

$$\int_{r=a} \frac{\partial}{\partial r} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS = -4\pi B_0 \frac{1 + \kappa(x_1)a}{\exp[\kappa(x_1)a]} \{1 - f_{ic}\delta_1(x_1)\} \quad (C-63)$$

と評価できる。よって式(C-52)より，定数 B_0 は次式のように決まる。

$$B_0 = \left[\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} + \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \right] \frac{\exp[\kappa(x_1)a]}{4\pi \{1 + \kappa(x_1)a\} \{1 - f_{ic}\delta_1(x_1)\}} \quad (C-64)$$

ここで， $\delta_1(x_1)$ は次式で定義される無次元量である。

$$\delta_1(x_1) := \frac{\{\kappa(x_1)a\} \cosh[\kappa(x_1)a] - \sinh[\kappa(x_1)a]}{\{1 + \kappa(x_1)a\} \sinh[\kappa(x_1)a]} \delta_2(x_1) \quad (C-65)$$

式(C-64)を式(C-55)に代入して，

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^2} \int_{r=a} \phi_i(\mathbf{r}, x_1) dS &= \left[\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} + \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \right] \frac{1 + f_{ic}\delta_2(x_1)}{a \{1 + \kappa(x_1)a\} \{1 - f\delta_1(x_1)\}} \\ &= \left[\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} + \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \right] \left(\frac{1}{a} - g[\kappa(x_1), x_1] \right) \end{aligned} \quad (C-66)$$

となる。ここで $g[\kappa(x_1), x_1]$ は次式で定義された関数である。

$$\begin{aligned} g[\kappa(x_1), x_1] &:= \frac{1}{a} - \frac{1 + f_{ic}\delta_2(x_1)}{a \{1 + \kappa(x_1)a\} \{1 - f_{ic}\delta_1(x_1)\}} \\ &= \frac{\kappa(x_1)}{1 + \kappa(x_1)a} - f_{ic} \frac{\exp[2\kappa(x_1)a - 2x_1\kappa(x_1)]}{2x_1 \{1 + \kappa(x_1)a\}^2 \{1 - f_{ic}\delta_1(x_1)\}} \end{aligned} \quad (C-67)$$

結局，式(C-66)を式(C-36)に代入して整理すると，

$$\begin{aligned} 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) &= \left[\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} + \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \right] \left(\frac{1}{a} - g[\kappa(x_1), x_1] \right) - \frac{1}{a} \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \\ &+ \int_{r<a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_b a} - \frac{1}{\varepsilon_b a_i} + \frac{1}{\varepsilon_i a_i} \right) + \frac{(1-4\pi)z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \\ &= -\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} g[\kappa(x_1), x_1] - g[\kappa(x_1), x_1] \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \\ &+ \int_{r<a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 a_i} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) + \frac{(1-4\pi)z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (C-68)$$

式(C-16)の $\eta_i(x)$ を評価するため，式(C-68)のバルク ($x_1 \rightarrow \infty$) における対応量を計算する。まず $g[\kappa(x_1), x_1]$ は，次のようになる。

$$\lim_{x_1 \rightarrow \infty} g[\kappa(x_1), x_1] = g[\kappa_b, x_1 = \infty] = \frac{\kappa_b}{1 + \kappa_b a} =: g_b \quad (C-69)$$

また $x_1 \rightarrow \infty$ ともなつて $x \rightarrow \infty$ であり，このとき $\psi(x) \rightarrow 0$ なので $\nabla^2 \psi(x) \rightarrow 0$ となる。したがって式(C-68)に対応するバルク量は，

$$4\pi \lim_{r \rightarrow 0} \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty) = -\frac{z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_b} g_b - \frac{z'_i e}{\varepsilon_0 a_i} \left(\frac{1}{\varepsilon_i} - \frac{1}{\varepsilon_b} \right) + \frac{(1-4\pi)z'_i e}{\varepsilon_0 \varepsilon_i} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \quad (\text{C-70})$$

となる。よって式(C-16)の被積分関数は、次のようになる（発散項も相殺する）。

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)] = & -\frac{z'_i e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_b} \{g[\kappa(x_1), x_1] - g_b\} \\ & - \frac{g[\kappa(x_1), x_1]}{4\pi} \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r + \frac{1}{4\pi} \int_{r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r \end{aligned} \quad (\text{C-71})$$

式(C-71)の右辺第 3 項目は、イオンの有限サイズに起因した電荷の移動による平均ポテンシャルの変化を、また右辺第 2 項目は、同じく電荷の移動による揺らぎポテンシャルの変化を表わしている。一方右辺第 1 項目は、イオンの中心に存在する点電荷 $z'_i e$ の対応する効果を表わしている。したがって右辺第 2, 3 項は“cavity 効果”を表わしており、 $a \rightarrow 0$ とした点電荷モデルではこれらの項は現れない。すなわち点電荷モデルの場合、式(C-71)に対応する量は式(C-54), (C-65), (C-67), (C-69)より、次式のようになる。

$$\lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)]_{a=0} = \frac{z'_i e}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_b} \left(\kappa_b - \kappa(x_1) + \frac{f_{ic}}{2x_1} \exp[-2x_1 \kappa(x_1)] \right) \quad (\text{C-72})$$

このように、点電荷モデルにおける揺らぎポテンシャル効果は、式(C-71) 右辺第 1 項目に内在していることが分かる。

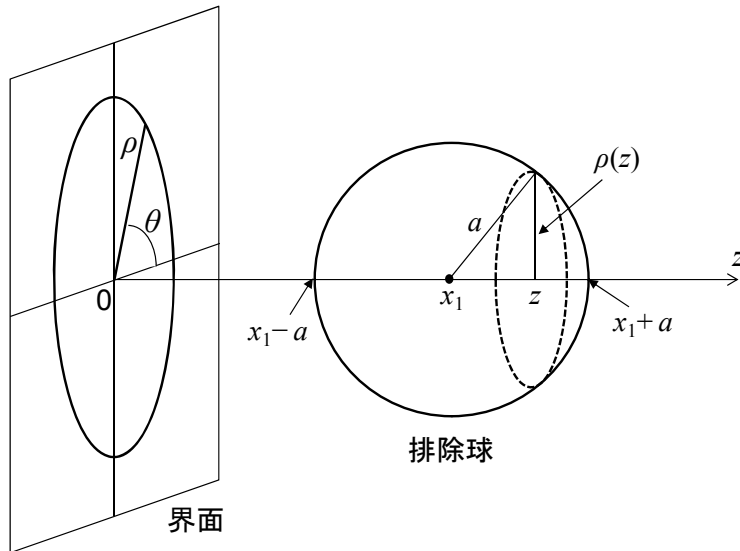


図 C-2 界面上に原点をもつ円柱座標系および排除球

次に式(C-71)の右辺第 2, 3 項目を評価するために、界面上に原点をもつ円柱座標系(ρ, θ, z)を設定する（図 C-2 参照）。この座標系での体積要素および Laplace 演算子は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} d^3 r &= \rho d\rho d\theta dz \\ \nabla^2 &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (\text{C-73})$$

界面から垂直な方向に z 軸をとると、平均ポテンシャル ψ は z のみの関数なので、

$$\nabla^2 \psi(z) = \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \quad (C-74)$$

となる。まず式(C-71)の右辺第2項目は、 $z = x_1$ を中心とする半径 a の球内を積分領域とする体積積分に関して、球面上で $a^2 = \rho^2 + (z - x_1)^2$ の関係に注意すると、次のように評価できる。

$$\begin{aligned} \int_{r < a} \nabla^2 \psi(x) d^3 r &= \int_{x_1-a}^{x_1+a} dz \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\sqrt{a^2 - (z-x_1)^2}} \rho d\rho \cdot \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \\ &= \pi \int_{x_1-a}^{x_1+a} \{a^2 - (z-x_1)^2\} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} dz \\ &= 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1+a} (z-x_1) \frac{d\psi(z)}{dz} dz \\ &= 2\pi a \{\psi(x_1+a) + \psi(x_1-a)\} - 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1+a} \psi(z) dz \end{aligned} \quad (C-75)$$

一方、式(C-71)の右辺第3項目は、被積分関数の r が3次元極座標系の動径方向を示す座標であり、円柱座標系の座標軸とは $r^2 = \rho^2 + (z - x_1)^2$ の関係にあることに注意すると、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \int_{r < a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3 r &= \int_{x_1-a}^{x_1+a} dz \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\sqrt{a^2 - (z-x_1)^2}} \rho d\rho \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z-x_1)^2}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \\ &= 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1+a} dz \int_0^{\sqrt{a^2 - (z-x_1)^2}} \rho d\rho \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z-x_1)^2}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \end{aligned} \quad (C-76)$$

ここで ρ に関する積分を実行するため、

$$\sqrt{\rho^2 + (z-x_1)^2} = t, \quad \rho d\rho = t dt \quad (C-77)$$

と変数変換すると、 $\rho = 0$ のとき、

$$\begin{cases} z \geq x_1 \rightarrow t = z - x_1 \\ z < x_1 \rightarrow t = x_1 - z \end{cases} \quad (C-78)$$

となるので、 z に関する積分領域に注意すると、式(C-76)は以下のように評価できる。

$$\begin{aligned} 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1+a} dz \int_0^{\sqrt{a^2 - (z-x_1)^2}} \rho d\rho \cdot \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z-x_1)^2}} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \\ = 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1} dz \int_{x_1-z}^a dt \cdot \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + 2\pi \int_{x_1}^{x_1+a} dz \int_{z-x_1}^a dt \cdot \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) \\ = 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1} \{a - (x_1 - z)\} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} dz + 2\pi \int_{x_1}^{x_1+a} \{a - (z - x_1)\} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} dz \end{aligned} \quad (C-79)$$

式(C-79)の右辺第1項目は、部分積分を実行すると次式のようになる。

$$\begin{aligned}
 & 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1} \{a - (x_1 - z)\} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} dz \\
 &= 2\pi \left[\{a - (x_1 - z)\} \frac{d\psi(z)}{dz} \right]_{x_1-a}^{x_1} - 2\pi \int_{x_1-a}^{x_1} \frac{d\psi(z)}{dz} dz \quad (C-80) \\
 &= 2\pi a \cdot \frac{d\psi(z)}{dz} \Big|_{z=x_1} - 2\pi\psi(x_1) + 2\pi\psi(x_1 - a)
 \end{aligned}$$

同様に式(C-79)の右辺第2項目は、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 & 2\pi \int_{x_1}^{x_1+a} \{a - (z - x_1)\} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} dz \\
 &= 2\pi \left[\{a - (z - x_1)\} \frac{d\psi(z)}{dz} \right]_{x_1}^{x_1+a} + 2\pi \int_{x_1}^{x_1+a} \frac{d\psi(z)}{dz} dz \quad (C-81) \\
 &= -2\pi a \cdot \frac{d\psi(z)}{dz} \Big|_{z=x_1} + 2\pi\psi(x_1 + a) - 2\pi\psi(x_1)
 \end{aligned}$$

結局、式(C-71)の右辺第2,3項目は、次式のように評価できる。

$$\begin{aligned}
 & -\frac{g[\kappa(x_1), x_1]}{4\pi} \int_{r<a} \nabla^2 \psi(x) d^3r + \frac{1}{4\pi} \int_{r<a} \frac{1}{r} \nabla^2 \psi(x) d^3r \\
 &= \frac{1}{2} (1 - g[\kappa(x_1), x_1] a) \{\psi(x_1 + a) + \psi(x_1 - a)\} - \psi(x_1) + \frac{g[\kappa(x_1), x_1]}{2} \int_{x_1-a}^{x_1+a} \psi(z) dz \quad (C-82) \\
 &=: L[\psi(x_1)]
 \end{aligned}$$

したがって式(C-71)では、 $r \rightarrow 0$ の極限で $x_1 \rightarrow x$ として変数を書き換えると

$$\lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)] = -\frac{z_i' e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_b} \{g[\kappa(x), x] - g_b\} + L[\psi(x)] \quad (C-83)$$

となり、さらに Güntelberg の充電処方 (charging process) を完結させると、最終的に式(C-16)は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \eta_i(x) &= \frac{e}{kT} \int_0^{\tilde{z}_i} \lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)] dz_i' \\
 &= -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \{g[\kappa(x), x] - g_b\} + \frac{z_i e}{kT} L[\psi(x)] \quad (C-84)
 \end{aligned}$$

ちなみに点電荷モデルの場合、揺らぎポテンシャル項は式(C-72)より次式のようになる。

$$\begin{aligned}
 \eta_i(x) &= \frac{e}{kT} \int_0^{\tilde{z}_i} \lim_{r \rightarrow 0} [\phi_i^*(\mathbf{r}, x_1) - \phi_i^*(\mathbf{r}, x_1 = \infty)] \Big|_{a=0} dz_i' \\
 &= \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kT} \left(\kappa_b - \kappa(x) + \frac{f_{ic}}{2x} \exp[-2x\kappa(x)] \right) \quad (C-85)
 \end{aligned}$$

この結果はもちろん、式(C-84)において $a \rightarrow 0$ としても得られる。

ここで実施した排除球の内部における揺らぎポテンシャルの評価法は、Outhwaite(1970)で用い

られた評価法と基本的に同じである。ただし Outhwaite(1970)では、より単純かつ非現実的な状況である $a_i = a$ の場合を取り扱った。なお Outhwaite(1970)等の文献では、関数 $g[\kappa(x), x]$ の代わりに、

$$F[\kappa(x), x] := 1 - g[\kappa(x), x]a = \frac{1 + f_{ic}\delta_2(x)}{\{1 + \kappa(x)a\}\{1 - f_{ic}\delta_1(x)\}} \quad (C-86)$$

を用いて揺らぎポテンシャル項が定義されている。ここで、 $\delta_1(x)$ および $\delta_2(x)$ はそれぞれ式(C-54)および式(C-65)で与えられる。またバルクの対応量としては、

$$\lim_{x \rightarrow \infty} F[\kappa(x), x] = F[\kappa_b, x = \infty] = 1 - g_b a = \frac{1}{1 + \kappa_b a} \equiv F_b \quad (C-87)$$

で定義される。これらを使うと、式(C-84)の揺らぎポテンシャルは、

$$\eta_i(x) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_b kTa} \{F[\kappa(x), x] - F_b\} + \frac{z_i e}{kT} L[\psi(x)] \quad (C-88)$$

となる。ただし $L[\psi(x)]$ は、次式で与えられる。

$$L[\psi(x)] = \frac{F[\kappa(x), x]}{2} \{\psi(x+a) + \psi(x-a)\} - \psi(x) - \frac{F[\kappa(x), x] - 1}{2a} \int_{x-a}^{x+a} \psi(z) dz \quad (C-89)$$

イオンの有限サイズ (イオン半径 = $a/2$) を考慮した上記の揺らぎポテンシャルの評価は、界面近傍では cavity と界面との接触による影響がでるため、厳密には界面からの距離が $x \geq 3a/2$ の条件で成立するものである。すなわち、式(C-13)で排除体積項を無視して揺らぎポテンシャルの効果だけを考慮して解析する場合でも、式(C-88)の揺らぎポテンシャル項を用いて次式の Poisson - Boltzmann 方程式を解いて得られる平均ポテンシャル $\psi(x)$ は、界面からの距離が $x \geq 3a/2$ の領域における解である。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j e n_j(x) \\ &= -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_b} \sum_j z_j n_{b,j} \exp\left[-\frac{z_j e}{kT} \psi(x) - \eta_j(x)\right] \end{aligned} \quad (C-90)$$

一方、 $0 \leq x \leq 3a/2$ の領域に対しては、3つの領域：(I) $0 \leq x \leq a/2$, (II) $a/2 \leq x \leq a$, (III) $a \leq x \leq 3a/2$ に場合わけして評価する必要がある。領域(I)では $n_i(x) = 0$ なので、次の線形近似によって平均ポテンシャル $\psi(x)$ を評価する。

$$\psi(x) = \psi(0) + x \cdot \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0}, \quad 0 \leq x \leq \frac{1}{2}a \quad (C-91)$$

また、領域(II)では半径 a の排除球が界面および $x = a/2$ (イオンの最近接距離) の排除面と交差すること、さらに領域(III)では排除球が排除面とだけ交差すること考慮して評価する。詳細な解析は省略して結果だけを示すと、 $a/2 \leq x \leq 3a/2$ の領域では関数 $F[\kappa(x), x]$ の形が式(C-86)とは異なり、次式のようになる (Outhwaite and Bhuiyan, 1983)。

$$F(x) = \frac{4 + f_{ic}\delta_3(x)}{4 + (a + 2x)\kappa(x) + f_{ic}\delta_4(x)}, \quad \frac{1}{2}a \leq x \leq \frac{3}{2}a \quad (C-92)$$

$$\delta_3(x) := \frac{1}{x} \left[a - 2x + (a^2 + 2ax)^{1/2} + \frac{1}{\kappa(x)} \left(1 - \exp[\kappa(x) \{ (a^2 + 2ax)^{1/2} - a - 2x \}] \right) \right] \quad (\text{C-93})$$

$$\delta_4(x) := \delta_3(x) - \frac{a}{x} \left(1 + \exp[\kappa(x) \{ (a^2 + 2ax)^{1/2} - a - 2x \}] \right) \quad (\text{C-94})$$

すなわち、この領域では式(C-92)の $F[\kappa(x), x]$ を式(C-88), (C-89)に代入し、Poisson - Boltzmann 方程式(C-90)を解いて平均ポテンシャル $\psi(x)$ を得ることになる。

付録 D 準線形化反復法

付録Dでは、揺らぎポテンシャルおよび排除体積因子を考慮することによって拡張された Poisson - Boltzmann方程式(3.5-3)を数値的に解くため、Outhwaite et al. (1980)にしたがって準線形化反復法 (quasi-linearisation iteration technique) の概要を述べる。ただし境界条件としては、界面上では表面電位一定あるいは表面電荷密度一定の条件を設定できるが、沖合の条件については数値解法上の困難のため、今のところ $x \rightarrow \infty$ で電位ゼロとする片側平板の条件でしか計算できない。また問題を単純化するため、電解質が1種類だけの単純化したケースについて概説する。

数値解法に乗せるため、まずP-B方程式および種々の物理量を無次元化しておく。界面からの距離 x と静電ポテンシャル $\psi(x)$ は、次のように無次元化する。ただし基本的なノーテーションは3.5節に従う。

$$X := \frac{x}{a}, \quad \varphi(X) := \frac{e}{kT} \psi(x) \quad (D-1)$$

また次の無次元パラメータを定義する。

$$\Gamma := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_b a kT}, \quad \alpha := \frac{\pi}{6} a^3 (n_{b,1} + n_{b,2}) \quad (D-2)$$

ここで e は電気素量(正の値)であり、また Γ はプラズマパラメータ (plasma parameter), α はパッキングフラクション (packing fraction) と呼ばれる。 α と Γ を組み合わせてできる重要なパラメータとして、次のパラメータを定義する。

$$y_b^2 := (\kappa_b a)^2 = -24\alpha\Gamma z_1 z_2 \quad (D-3)$$

ここで κ_b はバルクの Debye - Hückel パラメータ, z_1, z_2 は2つのイオン種の価数である。式(D-3)では、バルク溶液中における電気的中性条件: $z_1 n_{b,1} + z_2 n_{b,2} = 0$ から得られる次の関係を用いた。

$$\kappa_b^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_b kT} (z_1^2 n_{b,1} + z_2^2 n_{b,2}) = -\frac{e^2 z_1 z_2}{\epsilon_0\epsilon_b kT} (n_{b,1} + n_{b,2}) \quad (D-4)$$

次に P-B 方程式(3.5-3)を無次元形式で書くと次のようになる。

$$\frac{d^2\varphi(X)}{dX^2} = -\frac{y_b^2}{z_1 - z_2} \left(\frac{n_1(X)}{n_{b,1}} - \frac{n_2(X)}{n_{b,2}} \right), \quad X \geq \frac{1}{2} \quad (D-5)$$

$$\varphi(X) = \varphi(0) + X \cdot \left. \frac{d\varphi}{dX} \right|_{X=0}, \quad 0 \leq X \leq \frac{1}{2} \quad (D-6)$$

$$\frac{n_1(X)}{n_{b,1}} = \xi_1(X) \exp\left(-z_1\varphi(X) - \frac{1}{2}\Gamma z_1^2 \{F(X) - F_b\} - z_1 L[\varphi(X)]\right) \quad (D-7)$$

$$\frac{n_2(X)}{n_{b,2}} = \xi_2(X) \exp\left(-z_2\varphi(X) - \frac{1}{2}\Gamma z_2^2 \{F(X) - F_b\} - z_2 L[\varphi(X)]\right) \quad (D-8)$$

$$L[\varphi(X)] = \frac{F(X)}{2} \{\varphi(X+1) + \varphi(X-1)\} - \varphi(X) - \frac{F(X)-1}{2} \int_{X-1}^{X+1} \varphi(X') dX' \quad (D-9)$$

ここで $\xi_i(X)$ は与えられた排除体積因子を無次元量で表わし、また $F(X)$ は領域： $1/2 \leq X \leq 3/2$ および領域： $3/2 \leq X$ で場合分けして、式(3.5-6)を無次元量で表わしたものである。

準線形化反復法は、ある段階(i)での近似解として $\varphi^{(i)}$ が得られたならば、次の段階($i+1$)でのより勝れた近似解は $\varphi^{(i+1)} = \varphi^{(i)} + w^{(i)}$ と置くことによって得られるという仮定に基づいている。ここで $w^{(i)}$ は以下の手続きで求められる。すなわち、(1) $\varphi^{(i+1)} = \varphi^{(i)} + w^{(i)}$ を式(D-5)に代入して $w^{(i)}$ を含む項を線形化する、(2) 線形化された方程式を適当な方法で解く。この手続きを、 $w^{(i)}$ の値が要求された精度で十分に小さくなるまで繰り返す。

式(D-5)に $\varphi^{(i+1)} = \varphi^{(i)} + w^{(i)}$ を代入して、準線形化の手続きを実行すると次式を得る。

$$\frac{d^2 w^{(i)}}{dX^2} + \Lambda[\varphi^{(i)}] \cdot \{w^{(i)} + L[w^{(i)}]\} = \Omega[\varphi^{(i)}] - \frac{d^2 \varphi^{(i)}}{dX^2}, \quad X \geq \frac{1}{2} \quad (D-10)$$

$$w^{(i)}(X) = X \cdot \left. \frac{dw^{(i)}}{dX} \right|_{X=1/2}, \quad 0 \leq X \leq \frac{1}{2} \quad (D-11)$$

$$\Lambda[\varphi^{(i)}] := -\frac{y_b^2}{z_1 - z_2} \left(z_1 \frac{n_1[\varphi^{(i)}(X)]}{n_{b,1}} - z_2 \frac{n_2[\varphi^{(i)}(X)]}{n_{b,2}} \right) \quad (D-12)$$

$$\Omega[\varphi^{(i)}] := -\frac{y_b^2}{z_1 - z_2} \left(\frac{n_1[\varphi^{(i)}(X)]}{n_{b,1}} - \frac{n_2[\varphi^{(i)}(X)]}{n_{b,2}} \right) \quad (D-13)$$

$\varphi(0)$ と $d\varphi(0)/dX$ のどちらか一方が最初に与えられており、上記の繰り返し手続きによって $\varphi^{(i)}$ が分かっているならば、 $w^{(i)}$ の微分方程式(D-10)に未知の量はない。微分方程式(D-10)は、 $X \rightarrow \infty$ のとき $w^{(i)} \rightarrow 0$ の境界条件と、 $X = 1/2$ における $dw^{(i)}/dX$ の連続性を課して解かれる。初期解 $\varphi^{(0)}(X)$ としては、様々な選択が可能である。例えば、古典的 Gouy - Chapman 理論の解で $0 \leq X \leq 1/2$ の領域は線形近似式(D-6)で置き換えた解などが考えられる。

方程式(D-10)および(D-11)を解くために、Burley et al. (1972, 1974)の手法に類似した手法を採用する。はじめに、式(D-11)と $X = 1/2$ における $dw^{(i)}/dX$ の連続性から、微分方程式(D-10)は境界条件

$$w\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{dw}{dX} \right|_{X=1/2} \quad (D-14)$$

の下で $X \geq 1/2$ の半無限領域に対してだけ考えればよいことに注意しよう。ただし、以下では簡単のために、繰り返しステップ数を表す(i)を付けない。 b を整数として有限区間： $1/2 \leq X \leq b + 1/2$ のメッシュ点における数値で、未知関数 $w(X)$ を表現する。 b 個の単位区間を、さらに $2n$ 個の等間隔 h に分割する。すなわち $2nh = 1$ とする。またメッシュ点の合計数を N とすると、 $2nh + 1 = N$ である。 $X = 1/2$ の点 (メッシュ点 1) とその右側区間を除いて、2階微分 d^2w/dX^2 , $d^2\varphi/dX^2$ は3点差分公式で近似できる。 $L[w(X)]$ に現れる積分は、Simpson 則を用いて近似される。ただし評価区間におけるメッシュ点の総数が奇数ならば、最後の区間は Simpson 則と Trapezium 則を組み合わせたものを使用する。式(D-14)と dw/dX , d^2w/dX^2 の中心差分近似公式を組み合わせることによって、 $X = 1/2$ の点における $w(X)$ の2階差分公式を得ることができる。すなわち、

$$w\left(\frac{1}{2} - h\right) =: w_0, \quad w\left(\frac{1}{2}\right) =: w_1, \quad w\left(\frac{1}{2} + h\right) =: w_2, \quad w\left(\frac{1}{2} + 2h\right) =: w_3, \dots \quad (D-15)$$

などと置き、 $dw/dX, d^2w/dX^2$ を次のように差分化する。

$$\left. \frac{dw}{dX} \right|_{X=1/2} \approx w'_1 = \frac{1}{2h}(w_2 - w_0), \quad \left. \frac{d^2w}{dX^2} \right|_{X=1/2} \approx w''_1 = \frac{1}{h^2}(w_2 - 2w_1 + w_0) \quad (D-16)$$

これらの記号を使うと、式(D-14)は $2w_1 = w_1'$ となるので、この式と上の式を用いて w_0 を消去すると次式を得る。

$$w''_1 = \frac{2}{h^2} \{w_2 - (1 + 2h)w_1\} \quad (D-17)$$

$\varphi(X)$ についても同様に記号を定義し、式(D-6)から

$$\varphi_1 = \varphi(0) + \frac{1}{2}\varphi'_1 \quad (D-18)$$

の関係が得られることを使うと、 $X = 1/2$ の点における $\varphi(X)$ の2階差分式は次式で与えられる。

$$\varphi''_1 = \frac{2}{h^2} \{2h\varphi(0) - (1 + 2h)\varphi_1 + \varphi_2\} \quad (D-19)$$

式(D-19)では表面電位が境界条件として与えられた場合の表式である。一方、表面電場 $\varphi'(0)$ が境界条件として与えられた場合は、式(D-6)より $\varphi'_1 = \varphi'(0)$ となり次式が成り立つ。

$$\varphi''_1 = \frac{2}{h^2} \{\varphi_2 - \varphi_1 - h\varphi'(0)\} \quad (D-20)$$

右側端点を含む区間： $b - 1/2 \leq X \leq b + 1/2$ については、方程式のなかに“advanced argument”が存在するため取り扱いが困難になる。このことは、 $w(X)$ に関する方程式を閉じた形で得るためには、領域： $b + 1/2 \leq X \leq b + 3/2$ における $w(X)$ の情報が必要になることを意味する。ここではこの困難を回避するため、 $X \rightarrow \infty$ のとき $w \rightarrow 0$ となる境界条件により、 X が十分大きいときには $w(X)$ が次の線型方程式で近似できるものと仮定する。

$$\frac{d^2w}{dX^2} = \frac{y_b^2}{2(1 + y_b)} \left[w(X + 1) + w(X - 1) + y_b \int_{X-1}^{X+1} w(X') dX' \right] \quad (D-21)$$

この方程式の解は、主要な2項だけで近似すると次のようになる。

$$w(X) = \begin{cases} A_1 \exp(-\alpha_1 Y) + A_2 \exp(-\alpha_2 Y), & y_b < 1.241 \\ \exp(-\alpha_1 Y) [A_1 \cos(\alpha_2 Y) + A_2 \sin(\alpha_2 Y)], & y_b > 1.241 \end{cases} \quad (D-22)$$

$$Y := X - \left(b + \frac{1}{2} \right)$$

ここで α_1, α_2 は、次の方程式(D-23)の根のなかで最も小さい正の実部をもつ2つの根 γ_1, γ_2 から求められる。

$$\gamma^3(1 + y_b) - y_b^2 \gamma \cosh \gamma - y_b^3 \sinh \gamma = 0 \quad (D-23)$$

ちなみに方程式(D-23)は、微分方程式(D-21)の解として

$$w(X) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\gamma_n X) \quad (D-24)$$

を仮定して得られた γ に関する超越方程式である。 $y_b < 1.241$ のとき2つの根 γ_1, γ_2 は実数となり、このとき $\alpha_1 = \gamma_1, \alpha_2 = \gamma_2$ である。 $y_b = 1.241$ において2つの根 γ_1, γ_2 は一致し、さらに $1.241 < y_b < 7.83$ では互いに複素共役な2根： $\gamma_1 = \alpha_1 + i\alpha_2, \gamma_2 = \alpha_1 - i\alpha_2$ となる。定数 A_1, A_2 は、 $X = b + 1/2$ における

w および dw/dX の連続性を要求することにより得られる。 $X = b + 1/2$ において中心差分公式を用いると、次式が得られる。

$$\begin{cases} A_1 = \frac{2w_{N-1} - (2 + 2h\alpha_2 + h^2\alpha_2^2)w_N}{h^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2) + 2h(\alpha_1 - \alpha_2)} \\ A_2 = \frac{-2w_{N-1} + (2 + 2h\alpha_1 + h^2\alpha_1^2)w_N}{h^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2) + 2h(\alpha_1 - \alpha_2)} \end{cases}, \quad y_b < 1.241 \quad (\text{D-25})$$

$$\begin{cases} A_1 = w_N \\ A_2 = \frac{-2w_{N-1} + \{2 + 2h\alpha_1 + h^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)\}w_N}{2h\alpha_2 + 2h^2\alpha_1\alpha_2} \end{cases}, \quad y_b > 1.241 \quad (\text{D-26})$$

式(D-22)で表された $b + 1/2 \leq X \leq b + 3/2$ の領域における $w(X)$ の表式を用いて、 w_j ($j = 1, \dots, N$) についての N 元 1 次連立方程式が得られる。適当なソルバーを使ってこの連立方程式を数値的に解き、 $w_j^{(i)}$ ($j = 1, \dots, N$) が求めれば、新しい近似解 $\phi_j^{(i+1)}$ ($j = 1, \dots, N$) が得られる。

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s
電荷, 電気量	クーロン	C	s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	Vs
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C	K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)
放射線量	グレイ	Gy	J/kg
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq	s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg
酸素活性化	カタール	kat	s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位	
	名称	記号
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s
表面張力	ニュートンメートル	N m
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³
電表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²
誘電率	ファラド毎メートル	F/m
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s
放射線強度	ワット毎ステラジアン	W/sr
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

