

物性研究 41-6 (1984-3)

液体分子は、 $(1-P)$ の確率でそのまま準安定状態に留まり、このとき振巾の分布は平衡状態と同じレイリー分布に従う。残りの確率 P では素過程がおこって分子は秩序状態に移り、このときの振巾分布は $h(r)$ に対応する。遷移確率 P は、温度やまわりの分子状態によって決まるポテンシャル壁の形に大きく影響される。

本研究をすすめるにあたって、千葉大学の井上隆勝氏、田栗正章氏、統計数理研究所の種村正美氏、尾形良彦氏はじめ多くの方々から有益な助言をいただきました。ここに深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. Nyquist: Phys. Rev. **32** (1928) 110.
- 2) D. W. Davidson and R. H. Cole: J. Chem. Phys. **19** (1951) 1484.

凍上についてのノート

京大・理 恒 藤 敏 彦

(1983年12月27日受理)

はじめに

窮屈な所に入れると固体ができにくいという現象がある。アルミナの粉をかためて作った microfilter あるいは Vycor ガラス (間隙の大きさは $50 \sim 100 \text{ \AA}$) のなかに入れた液体 ^4He は、bulk では固体になる圧力 (温度) よりかなり大きな圧力 (低い温度) でないと固体にならない¹⁾。同じことは最近 ^3He の場合にも NMR と比熱の測定で確かめられた²⁾。図1はその相図である。この現象はもっと一般的であるようで、非常に身近な所でも見られる。すなわち凍上 (frost heave) とよばれる現象がそうであって、霜柱もその1つの現われである。この場合、粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ くらいの細かい粒子からできている粘土 (たとえば関東ローム層) のなかの水は、 0°C になっても凍らず、氷点下数十度でも粘土中に液体があることが確認され

ている³⁾。地上が氷点下で地下水の供給があると地表近くの土中に氷（アイスレンズとよばれる）が成長し、凍上が生じる。

粘土中の水がなぜ凍りにくいかという物理的理由はヘリウムの場合とは多分異と思われるが、現象としては同じと考えてよい。どちらの場合にも微視的な構造に立入ってその理由を解明するのは興味ある問題であるが、ここでは取上げない。この小論の目的は、極端に単純化した状況での凍上を現象論的な立場から議論し、高志 et. al.^{3), 6)}によって観測された凍上速度に関する事実を説明する1つの手がかりを与えることである。またヘリウムを使った実験が役に立つ可能性も指摘しておきたい。

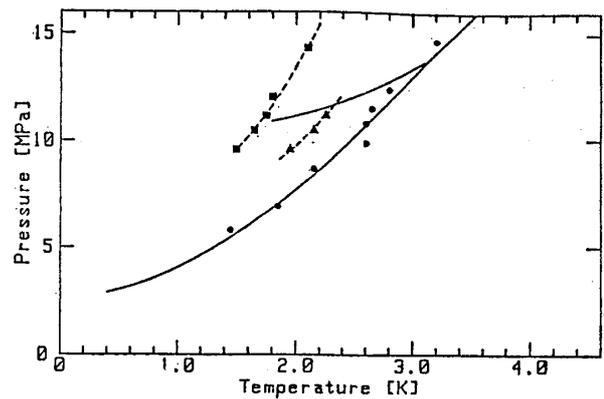


図1 ^3He の相図 ■は冷却したとき Vycor ガラス中の液体 ^3He が固定になる点。▲は温度を上げたとき固体が融解する点。実線は bulk ^3He の相図（傾斜の小さな線は bcc と hcp の境界。）文献3)より

非可逆過程の熱力学の適用

不均質な土のなかで生じる現実の凍上現象はきわめて複雑であるから、ここではきわめて理想化した図2に示す場合を考えよう。すなわち領域1は固体（micro-filter, Vycor ガラス, 粘土：以下では土とよぶ）の細隙中に液体がある領域であり、平面の境界で領域2の固体（氷, 固体 He）に接しているとする。もちろん細かく見ると境界は図3のようになっているであろう。

最初に平衡状態を考える。土があるから固体側の圧力 P と細隙中の液体の圧力 P_1 とは等しい必要はない。もちろん境界の近くの固体中には歪の場が生じているに違いないが、ここでは簡単のため境界から離れた所での圧力だけで話を進める。温度 T は、境界における液体側の圧力 P_1 での融点 $T_f(P_1)$ （bulk の値）よりも低いとする。液体および固体の化学ポテンシャルを μ_1, μ_s とすると、境界での平衡条件は

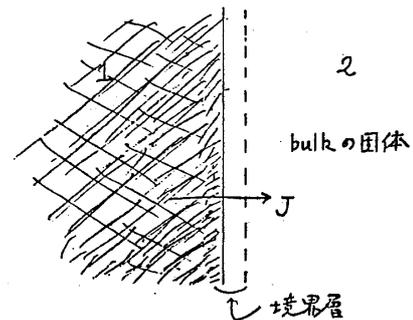


図 2

$$\mu_s(P, T) - \mu_1(P_1, T) \simeq \frac{Q_1}{T}(T - T_f(P_1)) + v_s(P - P_1) = 0 \quad (1)$$

恒藤敏彦

となる。ただし v_s は固体の1分子あたりの体積、 Q_1 は融解の潜熱であり、 $\mu_s = \mu_l$ となる $(T_f(P_1), P_1)$ からの展開で近似できるとした。式(1)をみたす圧力 P を P_m と表わそう。すなわち、

$$P_m - P_1 = \frac{Q_1}{v_s T} (T_f(P_1) - T) \quad (2)$$

固体側の圧力 P が P_m より小さく、領域1への液体の供給があると固体が成長し、凍上(図では右への流れ)が

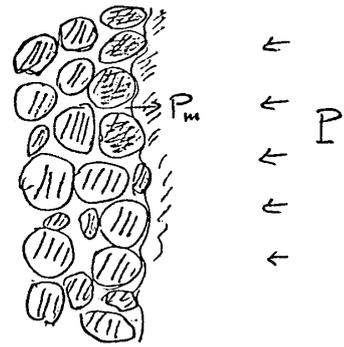


図 3

生じる。式(2)は凍上の研究で最大凍上力を与える変形された Clausius-Clapeyron の式とよばれる。水の場合(2)の係数は 11.1 kg/cm^2 である、この力が凍上の原動力である。

凍上が起っているときには必ず温度勾配があり、非平衡状態になっている。非可逆過程の熱力学を適用した研究はすでにあるが⁴⁾、その適用の仕方と結論は誤解を招くと思われるので、あらためて次のように考えなおすことにする。一般に物質の流れ J とエネルギーの流れ J_Q があるとき、エントロピー生成は

$$\frac{dS}{dt} = J_Q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - J \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$$

で与えられる。いわゆる reduced heat of transfer

$$J_Q^* = J_Q - hJ \quad (3)$$

を導入すると、上式は

$$\frac{dS}{dt} = J_Q^* \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{J}{T} \nabla \mu^* \quad (4)$$

と書ける。ただし h は1粒子あたりのエンタルピー $h = T\bar{s} + \mu$ (\bar{s} は1粒子あたりのエントロピー)であり、 $\nabla \mu^*$ は温度勾配以外の原因による μ の勾配である。流れと力の関係は

$$J_Q^* = L_{11} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{12} \frac{1}{T} \nabla \mu^* \quad (5)$$

$$-J = L_{21} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{22} \frac{1}{T} \nabla \mu^* \quad (6)$$

で与えられ、相反定理から $L_{12} = L_{21}$ である。ここで、エントロピー生成は

$$\frac{dS}{dt} = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 + \frac{1}{L_{22}} J^2 \quad (7)$$

とも書けることを注意しておく。

さて問題にしている系を図1のように3つの部分、すなわち領域1,2および境界層にわけて考えよう。境界層は土中の液体と bulk の固体が接する所であるが、上にも述べたようにその近くでは不均一な歪の場ができていられると思われる。ここでは大きな歪の場がある所も含めて境界層とみなす。いいかえると境界層の外では圧力だけを考えればよいとする（これはあくまでモデルであって、現実にとりだけ近いかは問題である）。境界層の厚さは余り大きくないとするとその両面での温度の差は無視してよいであろう。しかし μ は両側で異なる； $\mu_1 \neq \mu_s$ 。この意味で境界層は半透膜と同じ役割をする。したがって(6)式は

$$J = -L^{(b)} (\mu_s - \mu_1) \quad (8)$$

となる（温度差を無視したから(5)式にあたる式は考えなくてもよい）。次に領域1では

$$J_Q^* = L_{11}^{(1)} \nabla (1/T), \quad (9)$$

$$J = -L_{22}^{(1)} \nabla \mu_1^*/T \quad (10)$$

である。 $L_{11}^{(1)}$ は平均の熱伝導率、 $L_{22}^{(1)}$ は導水係数（d'Arcy 係数）で与えられる。また領域2でも同様に

$$J_Q^* = L_{11}^{(s)} \nabla (1/T) \quad (11)$$

$$J = -L_{22}^{(s)} \nabla (\mu_s^*/T) \quad (12)$$

としてよい。境界で潜熱が放出されるから、熱流に対する境界条件は

$$J_Q^{(s)} = J_Q^{(1)} \quad (13)$$

である。領域1,2の両端で温度と圧力が与えられた定常状態では、式(8)～(13)が境界での温度 T_b と土中での圧力 P_1 および流れ J_Q^* , J 等を定める。

熱電気効果との対比

恒藤敏彦

上の取扱いではどこでも cross 係数 ($L_{12} = L_{21}$) を無視した。その理由は領域 1 においても 2 においても流れが半導体におけるように hot carrier によるのではないからである。このことは熱電気効果と対比してみるとよくわかる。熱電気効果の場合、2種の導体の接点で放出あるいは吸収される熱を定める Peltier 係数は、各々の導体中での熱電気効果すなわち Thomson 効果を定める係数と本質的に同じ量で与えられる。そして後者は各導体中での電流と温度勾配 (その逆) を関係づける cross 係数で記述される。ところが今の問題では固体中あるいは土のなかの水で Thomson 効果にあたる効果が大きいと考える理由はないし、液体⇄固体の相変化は境界の所だけで生じている*)。したがって $L^{(b)}$ と $L^{(1)}$ および $L^{(s)}$ とは関係がない。

熱電気効果との対比で図4のようなループを考えてみると面白い。両端の温度を一定にたもつと ($T_2 < T_1 < T_f$) 流れ J が生じるであろう。1例として次の場合を考える。 $T_2 = T_1 = T$ のとき固体内の圧力が P 、土中の水の圧力が P_1 で平衡であったとする。次に、 T_2 を $T + \Delta T$ とし、端 1 における固体の圧力を P に保って定常状態に到達させる。このとき流れ J は

$$J = - \left[2 + L^{(b)} \left(\frac{1}{L_{22}^{(s)}} + \frac{1}{L_{22}^{(1)}} \right) \right]^{-1} L^{(b)} \frac{Q_1}{T} \Delta T \quad (14)$$

で与えられる。ただしこの場合、両端での温度を一定に保ったから、一端で熱が外部から供給され他端で取去られる。また図5のように中間を切断し、その両端を等しい温度にして圧力 P'_1, P'_2 を測れば ($J = 0$)、

$$P'_1 - P'_2 \simeq \frac{Q_1}{v_s T_f} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (15)$$

が検証できるであろう。He でも水でもこの形の実験はまだないようである。

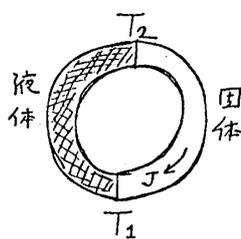


図4

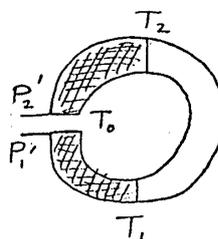


図5

*) 土のなかの水が凍結・融解をくり返して移動するときには平均してみると L_{12} が現われる⁵⁾。しかし物理的な機構を明らかにするにはまず分解して考えることが必要である。

境界層における散逸

高志 et al. は凍上速度の拘束応力依存性を調べた^{6),3)}。いまの理想化された状況で言うと、 J の P 依存性である。その結果によると図6のように J が余り大きくない範囲では J は $1/P$ に比例している（ここでは $P_1 \approx 0$ とする）。これは簡単には理解できない事実であって、現在まで何の説明も与えられていない。上の考察をもとにして1つの手がかりを掴んでみよう。

流れを与える式(8)に(1), (2)を代入すると

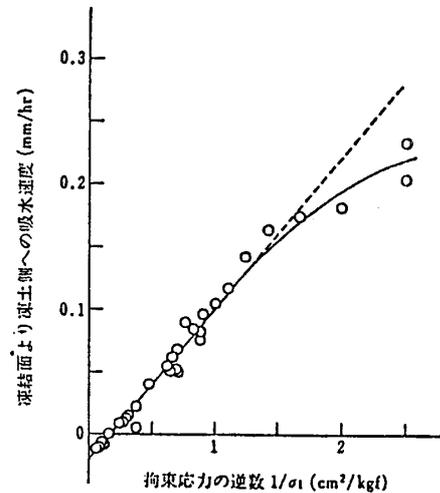
$$J = L^{(b)} v_s (P_m - P) \quad (14)$$

と表わせる。もし $L^{(b)}$ が P に逆比例するなら上の事実が説明できそうである。その可能性はあるか？ 境界層における散逸は(7)によると

$$T \frac{dS}{dt} = \frac{1}{L^{(b)}} J^2 = J v_s (P_m - P) \quad (15)$$

で与えられる。この式は次のように解釈できる。凍上力 P_m が単位時間にする仕事 $J v_s P_m$ は、固体にかかる圧力 P に抗して押上げる仕事 $J v_s P$ と散逸項の和である。したがって $1/L^{(b)}$ はマサツ係数である。それでは境界層での散逸はどんな機構で生じるか？ 可能性はいろいろ考えられるが、その1つを取上げてみよう。

図3で土の粒子の間隙中の液体と接している固体は P_m の圧力を受けているが、全体としての圧力は P であるから、前に述べたように境界の付近には歪の場ができています。歪があるとクリープが生じ、したがって散逸が起る。ここで歪は圧力 P が加えられていなければ生じないと思われる。上から押えていなければ結晶が自由に成長できるからである。したがって全体としての境界層でのマサツ係数 $1/L^{(b)}$ は $P = 0$ のとき0になるべきで、 P に比例すると考えてよいのではないか。そうすると $J \propto 1/P$ となる。もちろん J が大きくなると土中の導水係数等の効果の方が重要になってきて、この形からはずれるのであろう。言うまでもなくこれは単なる推測に過ぎず多分、見当はずれであろう。しかし不均一な面からの結晶成長など案外面白い問題かも知れない。またヘリウムを使った精密な実験から新しい知見がえられる可能性もあると思われる。なおこの文を書きおえてから、Vycor ガラス中で水素、重水素、ネオンについて同様な融点降下が観測された⁷⁾。



凍結面における吸水速度と拘束応力の逆数の関係
七尾シルト, 凍結速度 $U = 3.59 \sim 2.44$ mm/hr

図6 凍上速度と拘束応力（ここでは固体側の圧力 P にあたる）との関係。文献6)より。

物性研究 41-6 (1984-3)

おわりに

これは、故高志勤氏を中心に行われた凍上に関するすぐれた研究に接して考えたことを記したノートである。その機会を与えて下さった巽友正先生、凍上についていろいろと教示いただいた精研技術研究所の生頼考博、山本英夫の両氏、およびヘリウムについて議論してもらった水崎隆夫氏に厚く感謝しておきたい。

文 献

- 1) J. R. Beamish, A. Hikata, L. Tell and C. Elbaum, Phys. Rev. Lett, **50**, 425 (1983)
およびそこにあげられた文献。
- 2) M. Shimoda, T. Mizusaki, T. Suzuki and A. Hirai, to be published.
- 3) 木下誠一編 “凍上の物理学”, 森北出版, 1982, 第4章「凍上力と凍上機構」(高志勤)を参照
- 4) Tormod Fjørland, Proc. of The 2nd International Symposium on Ground Freezing (1980) 611.
- 5) B. D. Kay and P. H. Groenevelt, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **38**, 395 (1974).
- 6) 高志勤, 益田稔, 山本英夫, 雪氷 **36** (1974), 1.
- 7) J. L. Tell and M. J. Maris, Phys. Rev. **B 28** (1983), 5122.

エントロピー生成

東邦大・薬 高山光男

(1984年1月9日受理)

§ 1 はじめに

非平衡熱力学では、与えられた系のエントロピー変化は、

$$dS = d_i S + d_e S \quad (1)$$

と書くことによって、系の内側での変化 $d_i S$ と外部系との相互作用による変化 $d_e S$ とに区別される。 $d_i S$ はエントロピー生成と呼ばれ、決して負にはならない。プリゴジンのグループの著書^{1,2,3)}を見ると、 $d_i S$ についている略字 i は、内側 (inside) の略であって、孤立 (isolated) の略ではないことがわかる。しかしまた、別の著書⁴⁾では、「熱力学第二法則によ