

オンサーガーの 不可逆過程の熱力学

井口和基, Ph.D. 訳

まえがき

本書は、ラルス・オンサーガー博士（1903年11月27日－1976年10月5日）の不可逆過程の熱力学に関する古典的論文の日本語訳である。

かつて19世紀から20世紀初頭にかけて、アーノルド・ヨハネス・ゾンマーフェルト（1868年12月5日－1951年4月26日）は数学と物理学の両方を掌握した最後の学者と言われた。そして20世紀に入ると、エンリコ・フェルミ（1901年9月29日－1954年11月28日）が実験と理論の両方を行うことのできた最後の物理学者と言われた。20世紀後半になると、旧ソ連のレフ・ダビドヴィッチ・ランダウ（1908年1月22日－1968年4月1日）やアメリカ合衆国のリチャード・フィリップス・ファインマン（1918年5月11日－1988年2月15日）が理論物理学の全分野に通じた最後の学者と言われた。ラルス・オンサーガーは、そんな万能型理論物理学者の最後の例の一人であった。

オンサーガーは、化学や生物学から液体理論や流体力学、物性物理学や固体物理学、そして統計力学や数理物理学に至るまで幅広く活躍した偉大な理論物理化学者であった。研究分野の名前を書けば、不可逆過程、イジング模型、電解液、金属電子論、コロイド、誘電体、液体ヘリウム、超伝導、乱流、イオン再結合、揺らぎ理論、氷と水、生物学、マシュー関数、低温揺らぎ、プロパンの磁気共鳴、固体の表面比熱、液体中の電子などなどの多岐にわたる。そして、それぞれの分野で数多くの重要な古典的論文を残した。

中でも、1930年代のオンサーガーの相反定理と不可逆過程の熱力学、

1940年代の2次元イジングモデルの厳密解、1950年代の液体ヘリウム理論や揺らぎの理論などがつとに有名であり、各分野の金字塔になっている*1。

この中のオンサーガーの相反定理と揺らぎの理論は、不可逆過程の熱力学の分野における金字塔であり、いわゆる非平衡熱力学の線形領域の理論としてもっとも重要なものと考えられている。オンサーガーはこの研究業績によって、1968年にノーベル化学賞を受賞した。その後、非平衡熱力学では、オランダのプリゴジン学派が、このオンサーガーの研究を礎にして大きく進歩させた*2。

一方の平衡熱力学では、オンサーガーは1944年にイジング模型の厳密解という離れ業を行い、世界に衝撃を与えた。世界中に「イジング病」という名のブームを引き起こした。これは、2次元でイジング模型が解析的に解けるのなら、次は3次元イジング模型も解けるはずだという熱病であった。しかし未だに3次元イジング模型の厳密解は存在しない。その後、2次元イジング模型の厳密解析解は可積分系と呼ばれる新しいジャンルに発展し、数理解物理学の金字塔になったのである。

オンサーガー博士個人とその業績については、すでにたくさんのお弟子さんがいて、彼らによるたくさんの本や教科書がある。だから、そういった内容はそんな人々の書物を参照して頂きたいと思う。

さて、ここで私個人の見方についてちょっと述べさせてもらいたい。私は、我々が生命を理解しようとする場合、どうしても非平衡熱力学と真っ正面から取り組まなければならないと最近になって痛感する。このことを私自身のこの四半世紀の研究において確信するようになったのである。

通常、我々は平衡系の熱力学の枠組みで物事を捉える。無意識のうちに、

*1 editors P. C. Hemmer, H. Holden and S. Kjelstrup Ratkje, *The Collected Works of Lars Onsager(with commentary)*, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1996).

*2 P. グランスドルフ& I. プリゴジン著 (松本元、竹山協三共訳)、「構造・安定性・ゆらぎ — その熱力学的理論 —」、(みすず書房、東京、1977年)。I. プリゴジン& D. コンデプディ著 (妹尾学、岩元和敏共訳)、「現代熱力学 — 熱機関から散逸構造へ —」、(朝倉書店、東京、2001年)。

孤立系を前提にした平衡系の熱力学やそのミクロ版の統計力学的観点から出発する。陰に陽にそういうところから問題提起し、問題をモデル化してしまう。結局、これでは、たとえ今考えている系が非平衡の生物系であったとしても、我々が解析した結果は、平衡系の熱力学から逸脱したものにはならず、むしろ、平衡系の問題に帰着してしまう。どこに我々の問題点があるのか？

この問題について私はいくつかの分野を研究しながらずっと探索して来たのである。最初は DNA 電子論やタンパク質の電子論、次にタンパク質の折れ畳み問題、そしてネットワーク理論、そして進化の熱力学などをそれぞれに集中してそれぞれ数百以上の文献を読み、それなりにいくつかの論文も公表した。しかしながら、いくら勉強しても、いくらやっても、いつまで経っても、一向に生命の原理や非平衡の熱力学へのヒントは見つからなかった。そこで私は自分の考え方を必要に迫られた。

つまり、我々は平衡系理論から非平衡理論を目指すからいけないのではないのか？そもそも非平衡理論が先にあってそれから平衡系があるのではないのか？あるいは、非平衡系と平衡系はそもそもまったく無関係なのではないのか？だから、一旦は我々の知る熱力学（すなわちエネルギー保存則とエントロピー増大則）を忘れて、無から出発すべきではないのか？さもなくば、死んだ固体や流体は理解可能だが、生きている生物は理解できないに違いないと。

そのためには、いったいどこまで元へ戻れば良いのか？誰の研究まで遡るべきか？誰の研究から我々は誤った方向へ進むことになったのか？だれの研究が分岐点だったのか？こういった問題を考えるようになったのである。

そういう逆説的な観点に立つと、私はやはり真っ先にオンサーガーの不可逆過程の熱力学に行き着いた。しかし、通常のように、ここから非平衡に行くためというわけではなく、ひょっとしたらオンサーガー理論が非平衡系を線形系に射影してしまったのかもしれないという逆説的な意味においてである。言い換えれば、オンサーガー理論のどこかに問題がある。そのどこかに間違いが潜んでいるに違いない。そういう観点からである。

後にプリゴジンがやったような方法でオンサーガーの先を一步先んじるこ

とは可能であろう。これは「散逸構造」という概念を生み、「散逸構造の理論」という名称で一世風靡した。プリゴジンはこの業績によりノーベル化学賞を授与された。しかしそれでは生命現象は理解できないにちがいない。なぜなら、生命現象には「散逸構造」だけではなく、「創発構造」とよぶべきものが含まれるからである。

オンサーガー理論の背後にずっと存在する”何か”をつかむには、やはりオンサーガーの相反定理と揺らぎの理論の全体的な構想に着目しなくてはならない。そのためにも、私にとってオンサーガーの不可逆過程の熱力学を勉強することは必須なのであった。

そんなわけで、私はオンサーガーの仕事を日本語で読むということもそれなりに価値があることと考えた。多くの人たちにもオンサーガーの不可逆過程の熱力学の原論文を読んで欲しい。そして、ずっと先に行く人が現れて欲しい。そう考えて、非力ながらもオンサーガーの仕事を翻訳することにしたのである。

最後にこの場を借りて謝辞を述べたい。まず、私の妻和子に心からの感謝の意を表したい。いつも良き相談相手であり、話相手であり、経済的な援助と勇気づけに対して心から感謝する。加えて、我が家の息子たち、維作、条蒔にいつも我が家の光になってくれたことに対して感謝したい。ありがとう。また、これまでの永年の友人関係に対して山田弘明博士と木下修一博士(明治大)に感謝を捧げたい。日本語 LaTeX2e 情報を教えてくれたことなどに対して両人に心から感謝したい。最後になったが、私のパソコン環境を見かねて MacBook を贈ってくれた、私の両親の実と道子、弟の和弘と和明にも心から感謝したい。最新 Mac がなければ、アカデミックな活動は不可能であったからである。

井口和基 Ph.D.

平成25年5月21日 阿南の自宅にて

目次

まえがき	i
第 I 部 オンサーガーの相反関係式	3
第 1 章 同時不可逆過程	7
1.1 同時不可逆過程	8
1.2 同時不可逆過程	9
第 2 章 不可逆過程における相反関係式.I.	11
2.1 序文	12
2.2 不可逆過程の交相互作用の例	16
2.3 化学反応とのアナロジー	19
2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ	25
2.5 エネルギー散逸最小の原理	34
2.6 定常流と準熱力学	38
2.7 非可逆な系	41
第 3 章 不可逆過程における相反関係式.II.	45
3.1 序文	46
3.2 ゆらぎの一般論	52
3.3 ゆらぎの後退	58

vi	目次
3.4	相反関係式 60
3.5	エネルギー散逸最小の原理 62
3.6	非可逆な系 65
第 II 部	ゆらぎと不可逆過程の理論 67
第 4 章	ゆらぎと不可逆過程 71
4.1	序文 72
4.2	不可逆過程 75
4.3	ゆらぎ 79
4.4	ガウスのマルコフ過程 84
第 5 章	ゆらぎと不可逆過程 II. 運動エネルギーのある系 95
5.1	β 型変数 96
5.2	線形二次確率方程式 98
5.3	分布関数の積分形式 101
第 III 部	電解液中の不可逆過程 107
第 6 章	混合強電解液中の拡散, コンダクタンス, 粘性流 111
6.1	序文 112
6.2	イオン雰囲気のための基礎方程式 124
6.3	粘性率 135
6.4	コンダクタンスと拡散 181
6.5	まとめ 247
第 IV 部	電解液誘電体の不可逆過程 249
第 7 章	液体拡散の理論と問題 253

7.1	序文	254
7.2	系の記法	255
7.3	非電解液中の拡散	263
7.4	電解液	269
第 8 章	電解液中の運動論的分極欠乏	285
8.1	本文	286
8.2	引用文献	295
第 9 章	電解液中の誘電分散と誘電摩擦 I	297
9.1	序文	298
9.2	電氣的な散逸と応力；場の方程式	302
9.3	運動論的分極欠乏	310
9.4	誘電摩擦、イオン移動度、静的誘電率	313
9.5	誘電分散；粘性緩和	315
9.6	議論	317
第 V 部	生命と不可逆過程	321
第 10 章	熱力学と生物学のいくつかの分子論的観点	325
10.1	熱力学的関数の使用上の定義について	326
10.2	分子情報理論	328
10.3	生物学系	332
10.4	仮説的なイオン・チャンネル	335
第 11 章	原初の生命	337
11.1	序文	338
11.2	先カンブリア期についての最新の考え方	338
11.3	複製とエネルギー担体	340
11.4	界面起源？	344



ラルス・オンサーガー (Lars Onsager)
1903年11月27日 - 1976年10月5日

第 I 部

オンサーガーの相反関係式

第1章

同時不可逆過程

ラルス・オンサーガー
化学学部, ブラウン大学

1.1 同時不可逆過程

同時に二つ以上の不可逆過程（熱伝導、電気伝導、拡散）が生じる場合に対する、一番最初に明らかに熱力学的根拠に基づいて得られた、ある関係式が一般に知られている。「W. トムソン (W. Thomson)」は1854年にペルチェ効果とトムソン効果と熱素の起電力の間の一つの関係式を導いた。「H. ヘルムホルツ (H. v. Helmholtz)」は1876年に濃縮電池 (concentration cells) の起電力と電解液中の一イオンの輸率^{*1}との間の一つの関係式を導いた。（「W. ネルンスト (W. Nernst)」は、特別な運動学的観点から同じ関係式を導いた。）「イーストマン (Eastman)」は1926年にソレ (Soret) 効果に対する理論を公表した。

これらの理論に対して共通するものは、その証明において我々が可逆に実行できない周期過程を考えるとということである。それゆえ、「トムソンの関係式」、「ヘルムホルツの関係式」、「イーストマンの関係式」は二つの熱力学法則に基礎を置くことは不可能である。このことに基づいて、トムソンの理論は、最初に「L. ボルツマン (L. Boltzmann)」によって批判された。彼は、純粋に熱力学的根拠に基づくのでは、不等式以上の関係を導くことはだれにもできないと指摘したのである。後に、「マックイネス (Mac Innes)」と「ビーティー (Beattie)」はヘルムホルツの理論に対する類似の批判を一步先へ進めた。「イーストマン」は、彼の証明における弱点について十分に気づいていた。

通常、だれもが上述の関係式は正しいのだが十分には証明されていないと見なしていたということは明らかである。

私は、新しい根拠に基づいて、これらの関係式の十分な証明を発見したと信じるのである。私は統計的手法を使い、私の出発点を「A. アインシュタイ

*1 訳注：輸率 (transference numbers) とは、電解液中を流れる全電流のうち、指定のイオンの移動による電流の割合のこと。

1.2 同時不可逆過程

9

ン (A. Einstein) の揺らぎの理論」にとる。言うまでもなく、人は二つの熱力学法則に戻る必要は必ずしもないという、新しい仮定を導入しなくてはならない。もし人が熱力学の第二法則の統計的解釈を受け入れるのであれば、上述の全ての関係式は我々が知る限り正しいと思われる唯一の仮定から導出されるのである。我々は、粒子集団（しっかりとした動力的法則に忠実に従う分子やイオンなど）として、熱力学的意味で孤立した一つの系を想像できる。もし二つの熱力学法則が実際的な帰結として導かれるのであれば、これらの動力的法則は確かな条件を満足しなければならないということが知られている。いま我々は一つの付加的仮定を設ける、すなわち動力学で許されるどんな軌道も逆行する方向にもまた同じように運動できるという意味において、過去と未来は全く同じ基礎に立つという仮定を設ける。

よく知られているように、この仮定が正しくない場合 — すなわち、外部磁場が存在し、それと同時に系が運動電荷を含む場合のあらゆる状況や、さらに人が回転座標系を使うあらゆる状況 — などが存在する。

講演では、その証明の重要な部分の簡潔な記述を行う*2。

1.2 同時不可逆過程

同時不可逆過程に応用できる、ある一般的な定理が動力的法則が過去と未来に関して対称的であるという仮定に基づいて証明される。その証明は揺らぎの考察を含んでいる。時間に関して一次（または二次の）線形微分方程式に従う過程の適応は、レイリー卿 (Lord Rayleigh) の「エネルギー散逸最小の原理」の一つの拡張をもたらす。この結果は、ある確かな定理に対する満足のいく基礎を提供する。その定理は、一番最初に可逆操作が不可能であるという本質的な点において、熱力学で認められた周期過程 (cycles) とは異なる周期を考察することから最初に導かれたのである。これらの定理の一つ

*2 Instructor *Lars Onsager*, Brown University, Providence R.I.; p.t. Oslo: "Simultaneous irreversible processes", *Det 18. Skandinaviske Naturforskermøde 1929* (Frederiksberg Bogtrykkeri, Copenhagen, 1929) pp.440 – 441.

は、熱電気現象 (W. トムソン (W. Thomson)) に応用される。別の定理は、電解液中の液相界面電位 (liquid junction potential) (H. フォン・ヘルムホルツ (H. v. Helmholtz)) に応用される。三番目はソレ効果 (E. D. イーストマン (E. D. Eastman)) に応用される。そしてまた、拡散に応用できる一つの新しい定理も得られる。外部磁場は、過去と未来の直接の対称性を妨げる (回転座標系は同じ効果を生じる)。それらの場合には、時間と磁場の同時逆転に関連したもう一つの対称性条件が適用される。これに基づき、最初に P. W. ブリッジマン (P. W. Bridgeman) や H. A. ローレンツ (H. A. Lorentz) によって提案された、ネルンスト効果 (Nernst effect) とエッチングシャウゼン効果 (Ettingshausen effect) の関係が立証される^{*3}。

^{*3} Lars Onsager, "Simultaneous irreversible processes", Phys. Rev. **35** (1930) 666.

第2章

不可逆過程における相反関係式.I.

ラルス・オンサーガー
化学学部, ブラウン大学

要約

熱起電力現象、電解溶液中の移動現象、異方性媒質中の熱伝導のような不可逆過程群の連結した例が考察される。そのような相互作用のある場合に対して、相反関係式が以前の研究者たちによって導かれた。例えば、熱起電力現象のトムソン (Thomson) の理論や液相界面を持つ電解質電池の起電力に対するヘルムホルツ (Helmholtz) の理論。初期時代のこれらの導出は準熱力学的と分類される；実際、トムソン自身が彼の議論は不完全であり、彼の関係式は実験に基づいて立証されるべきであると指摘した。一般的な部類のそういう関係式が新しい理論的扱いによって微視的可逆性の原理から導出されるだろう (§§1-2)。単分子群の三角化学反応との類推が議論される；この場合では、微視的可逆性を仮定する単純な運動論的考察は、熱力学の要請を満たすためには必ずしも必要ではない相反関係式をもたらす (§3)。もしゆらぎに応用されるなら、異方性媒質中の熱伝導に対する相反関係式は、微視的可逆性の仮定から導出される (§4)。相反関係式はポテンシャル (すなわち散逸関数) の言葉で表現できる。レイリー卿 (Lord Rayleigh) の” エネルギー散逸最小原理” が異方性熱伝導の場合を含むように拡張される。さらなる一般化が公表される (§5)。定常流に対する条件が定式化される；以前の準熱力学的理論との関連が議論される (§6)。動力的可逆性の原理は (外部) 磁場またはコリオリ (Coriolis) 力がある場合には適用できず、相反関係式は破綻する。 (§7)。

2.1 序文

熱力学系において二つ以上の不可逆輸送過程 (熱伝導、電気伝導、拡散) が同時に生じる時、その過程はお互いに干渉し合う。こうして、異なる金属伝導体からなる一つの回路中の一電流は、一般に接合部で熱の生成または熱の吸収を引き起こす (ペルチェ (Peltier) 効果)。逆に、もし接合部が異なる温度を維持してれば、通常起電力がその回路内に現われる — 熱起電力効果：

熱流はそれに沿って電流を運ぶ傾向がある。

そのような場合では、力学の均衡理論や熱力学における、力と変位を結びつける相反関係式のアナロジーにより、相反関係式を疑ってみることが自然である。この類いの関係式は多くの著者たちによって提案されたり議論されて来た。それらの初期のものは W. トムソンに帰する*1：それは熱電気現象を扱っている。我々は、力と速度を関連づける関係のための単純な形の対称条件をトムソンの相反関係式として引用する。我々は電流を J_1 、熱流を J_2 と呼ぼう。電流は起電力で駆動される。これを我々は X_1 と呼ぼう。対応する単位系で、熱流を駆動する”力”は次のものであるだろう：

$$X_2 = -\frac{1}{T} \text{ grad } T,$$

ここで T は絶対温度（カルノー（Carnot））を表す。もし熱流と電流が完全に独立であれば、我々は以下のタイプの関係式を持つべきである：

$$\begin{aligned} X_1 &= R_1 J_1, \\ X_2 &= R_2 J_2, \end{aligned}$$

ここで、 R_1 は電気抵抗、 R_2 ”熱抵抗”である。しかしながら、その二つの過程はお互いに干渉するので、我々はもっと複雑な現象論的關係式

$$\begin{aligned} X_1 &= R_{11} J_1 + R_{12} J_2, \\ X_2 &= R_{21} J_1 + R_{22} J_2, \end{aligned} \tag{1.1}$$

を使わなければならない。ここでトムソンの主張は次のものである：

$$R_{12} = R_{21}. \tag{1.2}$$

トムソンは熱力学的理由からこの関係式に到達したが、彼は一つの付加的な仮定を行わなくてはならなかった。すなわち：「異なる金属からなる一つの回路における温度の不均衡や、その中を周回する電流の熱効果によって生成される起電力は、もしその回路の一部分から他の部分への熱伝導がな

*1 W. Thomson (Lord Kelvin), Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1854, p.123; Collected Papers I, pp. 237-41.

かったとしたら、熱の熱力学的理論の一般原理から導かれるはずの法則に従う。”」トムソンはこの仮定を非常にもっともらしいと考えた。そうであったとしても、彼の相反関係式 (2.1) は、実験によって確認されるか拒否されるかすべきものである、一つの予想 (conjecture) であると彼は注意深く考えた。なぜならそれはその当時に知られた基本原理からは完全には導出されなかったからである。現在では、トムソンの関係式は一般的に認められている。なぜなら、最良の実験における誤差の限界の範囲内で立証されているからである。理論に関して、しばしば同じ関係式が金属電子論の副産物の一つとして発見された。しかしながら、トムソンの関係式は認識された根本原理から完全に導出されたわけでもなく、また分子力学のどの一般法則がトムソンの奇妙な仮説の成功に対する決め手となるのかについて知られているわけでもない。

以下において、不可逆過程における一般的な部類の相反関係式が、「微視的可逆性の仮定 (assumption of microscopic reversibility)」から導出されるだろう。一般のゆらぎの理論から拝借した、ある確かな定理を除き、それ以上の仮定は必要ではない。導出されるべき関係式の中で、多くのものは以前に提案されたものだが、いくつかのものは新しい。これらの関係式の中で重要なグループは変分原理でまとめられている。これはレイリー卿の” エネルギー散逸最小の原理 (principle of the least dissipation of energy)” の一つの拡張である；我々はその名前をその拡張された原理に対して保持するつもりである。この定理に従うと、「エントロピーの増加率」はポテンシャルの役割を果たす。

トムソンの仮説は、我々が考えて行こうとしている場合のほんの一部をカバーしているにすぎない。そしてそれはもっと一般的な” エネルギー散逸最小の原理” と同じ結果をもたらす。この関連は §6 で議論されるだろう；しかしながら、ここで我々はトムソンの仮説の自然な解釈を補足しておくつもりである。なぜなら彼の定式化はいくぶんあいまいだからである：彼は存在する温度差は熱伝導によって一定のエネルギー減少を引き起こすように束縛されていると仮定する；もしもう一つの不可逆過程（電気伝導）が同時に起

これば、この過程は一つの余分なエネルギー減少を引き起こさなくてはならない。そしてそれは、エントロピーの全生成率をそれが熱伝導だけで生じる場合のものより大きくしなければならない。

微視的可逆性からのそういう結果の導出は、不可逆過程の理論になじみのある研究者にはまったく驚くことではないだろう。よく知られた多くの例では、この原理は統計的平衡を達成する異なる種類の分子過程が独立に均衡することを保証する。§3におけるように、実際に著者は、トムソン^{*1}、ヘルムホルツ^{*2}や他の人々による相反関係式をある化学反応の可逆性の条件と比べることから、相反関係式の新しい証明のアイデアを思いついたのである。

微視的可逆性の原理は熱力学の基本法則よりは一般性に欠ける；我々の相反関係式への必然的な限界は §7 で簡潔に記述されるだろう。トムソンの関係式が熱力学的必要性ではないことを示すのは簡単である。(1.2)によれば、導体の単位体積あたりのエントロピー生成率は以下のものに等しい：

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}(X_1 J_1 + X_2 J_2) = \frac{1}{T} (R_{11} J_1^2 + (R_{12} + R_{21}) J_1 J_2 + R_{22} J_2^2).$$

熱力学は、

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

だけを要請する。等価なことだが、 J_1 と J_2 が同時にゼロになる時を除き、または、単純な代数によって：

$$R_{12} + R_{21} < 2(R_{11}R_{22})^{1/2}. \quad (1.3)$$

この条件は（いくぶん異なる形で）ボルツマン (Boltzmann)^{*3}によって与えられた。

本論文では、唯一の特別な場合、すなわち異方性媒質（結晶）中の熱伝導の場合が適切に取り扱われるだろう (§4)。この極限は簡略化された証明を可能にする。にもかかわらず、これは新しい理論的取り扱いの本質的なアイ

^{*2} H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **3**, 201 (1876); Wiss. Abh. **1**, 840

^{*3} L. Boltzmann, Wien. Ber. **96**, 1253 (1887).

デアをはっきりと暴き出す。トムソンの相反関係式を含めて他の相反関係式の導出は、後の論文のためにとっておきましょう；ここでは我々は単に最も重要な場合だけを一つ一つ列挙するつもりである。

2.2 不可逆過程の交互相作用の例

R_{11} などの抵抗の言葉による不可逆過程の法則の定式化 (1.1) は熱力学的要請との比較によく採用される；しかし、概して、それらがコンダクタンス L_{11}, L_{12}, \dots の言葉で表される時に、そういう法則の物理的意味を見ることはいくぶん簡単になる：

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで：

$$L_{11} = R_{22}/(R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21})$$

などなど。相反関係式 (1.2) は次の形をとる：

$$L_{12} = L_{21}. \quad (2.2)$$

これまでのところ、我々は熱伝導と電気伝導の相互作用だけを述べた。混合気体や溶液では、第三番目の輸送過程（すなわち、拡散）が可能である。経験が示すことは、任意の二つの可能な輸送過程はある程度までお互いに干渉し合うということである。

第二種の導体内の電流は物質の輸送を生じるということがよく知られている。逆に、等価で可逆な二つの電極間の濃度勾配は起電力を生じる。”力”と速度の間関係式は再び (2.1) の形で表される。再び J_1 は電流、 X_1 は起電力である； J_2 を溶媒に相対的な溶質の流れ、 X_2 を溶質の熱力学的ポテンシャル μ の勾配 $-\text{grad } \mu = X_2$ とする。係数 $L_{11} \dots L_{22}$ は、我々が詳細に議論する必要のないやり方で、電気抵抗、拡散係数、”輸率 (transference number)”、与えられた濃度勾配によって生じた起電力と関連づけられる。通常、第4番目のものは言及されない。なぜなら、ヘルムホルツ^{*3}が相反関係式

2.2 不可逆過程の交相互作用の例

17

$$L_{12} = L_{21} \quad (2.2)$$

を導出したからである。彼の導出はトムソンの熱電気現象の取り扱いにまったく類似のものである。そして、同じ弱点に苦しむ。しかしながら、実験はその結果を確かなものとした。ネルンスト (Nernst)^{*4}はいくぶん特殊化された仮定から運動論的導出を与えた。そしてその定理は一般に受け入れられている。

伝導と拡散との間の相互作用に対して一つの相反定理がイーストマン (Eastman)^{*5}によって得られた；その場合は以前のものと同まったく類似のものである。温度勾配によって生じる拡散はソレ効果 (Soret effect) として知られている；逆の効果は混合気体に対して定性的な方法で示されてきた^{*6}。またイーストマンは電解液中の熱電気力を議論した。その場合には、同時に三つの異なる輸送現象過程が含まれる。その現象論的關係式は次の形で表現される：

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3. \end{aligned} \quad (2.3)$$

そして我々は $3 \cdot 2/2 = 3$ 個の相反関係式

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{13} = L_{31}, \quad L_{23} = L_{32} \quad (2.4)$$

を考えることができる。

同じ溶液中で同時にいくつかの物質の拡散が起こる場合は、等方性物体中の輸送過程の間の結合に対する可能性のリストを完全なものにする。

異方性物体中の輸送過程は、交相互作用 (mutual interaction) の二、三の興味深い例 (例えば、低い対称性の結晶内の熱伝導) を提供する。最も一般的な三斜結晶 (triclinic crystal) の場合では、現象論的關係式を (2.3) の形に書く

^{*4} W. Nernst, Zeits. f. physik. Chem. **2**, 613 (1888).

^{*5} E. D. Eastman, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1482 (1926); **50**, 283, 292 (1928).

^{*6} Dufour, Arch. d. sc. phys. et. nat. Genf **45**, 9 (1872); Pogg. Ann. **148**, 490 (1873).

ことができる。我々はデカルト座標系 x_1, x_2, x_3 を選ぶ；その時、 J_1, J_2, J_3 はこれらの軸に沿った熱流の成分であり、その”力”は $X_1 = -(1/T)\partial T/\partial x_1$ ^{*7} などである。楕円体：

$$L_{11}x_1^2 + (L_{12} + L_{21})x_1x_2 + \cdots + L_{33}x_3^2 = \lambda_1x_1^{*2} + \lambda_2x_2^{*2} + \lambda_3x_3^{*2} = \text{const.} \quad (2.5)$$

の主軸に平行の適切な座標系 x_1^*, x_2^*, x_3^* において、熱伝導方程式は次の形式をとる：

$$\begin{aligned} J_1^* &= \lambda_1 X_1^* + \omega_3 X_2^* - \omega_2 X_3^*, \\ J_2^* &= -\omega_3 X_1^* + \lambda_2 X_2^* + \omega_1 X_3^*, \\ J_3^* &= \omega_2 X_1^* - \omega_1 X_2^* + \lambda_3 X_3^*. \end{aligned} \quad (2.6)$$

もし相反関係式 (2.4) が正しければ、その時：

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 0 \quad (2.7)$$

そして、結晶の伝導的性質は楕円体 (2.5) によって完全に決定される；温度勾配がその軸の一つ x_1^* に平行であるときはいつでも、熱は厳密にそれと同じ方向に流れる。もし $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ がゼロでなければ、直接的熱流のそういう三つの方向がまだ存在するだろう。その場合には、これらの方向はもはやお互いに直交していないだろう。または、たった一つだけそういう方向があってもよい。例えば、四面体または六面体の系に属する結晶に対して、内在する対称性は軸 $x_1^* = x_1; x_2^* = x_2; x_3^* = x_3$ を固定する。そして、それらの係数の間の一定の関係式を必要とする。それゆえ、(2.3) と (2.6) は次の形式をとる：

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda_1 X_1 + \omega_3 X_2, \\ J_2 &= -\omega_3 X_1 + \lambda_1 X_2, \\ J_3 &= \lambda_3 X_3. \end{aligned} \quad (2.8)$$

もし x_3 軸の周りで時計回りまたは反時計回りの回転が等価であれば、 ω_3 は対称性の理由からゼロになる。しかし、いま問題である特定の種類の結晶学

^{*7} 訳者注：オンサーガーは、 $\partial T/\partial x_1$ などの偏微分を $\partial T/dx_1$ と書いている。本翻訳では現代的表記に変えた。

2.3 化学反応とのアナロジー

19

系はそういう対称性を持たない。 ω_3 がゼロでなければ、 x_1, x_2 平面内の熱流は、いつも温度勾配を伴って、角度：

$$\text{arc tan}(-\omega_3/\lambda_1)$$

を形成する。もし我々が、そんな結晶でできた、基底 (x_1, x_2 平面) に平行に切り取られた円盤をとり、そして円筒対称性を維持したままその中央を熱するのであれば、熱はらせん状に流れるだろう。このらせん運動を検証するための、ソレ (Soret) とヴォイト (Voigt) による試みは、非常に敏感な方法にもかかわらず、否定的結果を導いたのである*⁸。

非常に異方性の高い結晶中の電気伝導の場合は熱伝導とまったく類似である。そして、結晶中の熱電気現象は相反関係式に対するさまざまな可能性を提供する。我々は単にこれらの二つの場合のみを述べる必要がある；詳しい議論は一般的な問題の新しい様相を明らかにしはしないだろう。

2.3 化学反応とのアナロジー

我々が (2.3) を単分子三角化学反応 (chemical monomolecular triangle reaction) に対する方程式と比較するつもりである。一定の物質が三つの異なる形態 A, B, C の一様な相の状態が存在できると仮定する。さらに、これらのどの一つも、次の図式



に従って自発的に他のどれかに直接変換できると仮定する。我々は、その反応が単純な質量作用の法則に従うと仮定するだろう。すなわち、与えられた

*⁸ Ch. Soret, Arch. de Geneve **29**, no. 4 (1893); **32**, no. 12 (1894). W. Voigt, Gött, Nachr. **87**, (1903).

短時間 Δt で B に変化していく A 分子の割合は

$$k_{BA}\Delta t$$

である。ここで、 k_{BA} は定数である。その時、各総量 n_A, n_B, n_C の変化速度は次式で与えられる：

$$\begin{aligned}\frac{dn_A}{dt} &= -(k_{BA} + k_{CA})n_A + k_{AB}n_B + k_{AC}n_C, \\ \frac{dn_B}{dt} &= k_{BA}n_A - (k_{AB} + k_{CB})n_B + k_{BC}n_C, \\ \frac{dn_C}{dt} &= k_{CA}n_A + k_{CB}n_B - (k_{AC} + k_{BC})n_C.\end{aligned}\tag{3.2}$$

もし係数 k_{BA} などの一つまたはいくつかがゼロであれば、その場合は自明である；それゆえ、我々はそれらが ≥ 0 であると仮定するだろう。この条件は有限の平衡濃度 $\bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_C$ を保証するのにそれだけで十分である。これは関係式

$$\frac{d\bar{n}_A}{dt} = 0 = -(k_{BA} + k_{CA})\bar{n}_A + k_{AB}\bar{n}_B + k_{AC}\bar{n}_C,\tag{3.3}$$

により与えられる。ただし、全体量の保存を表す

$$\bar{n}_A + \bar{n}_B + \bar{n}_C = n_A + n_B + n_C = n.\tag{3.4}$$

を伴う。もし平衡比 $\bar{n}_A : \bar{n}_B : \bar{n}_C$ が知られていれば、これは六つの係数 $k_{AB}, k_{AC}, \dots, k_{CB}$ の間で二つの独立な関係式があること、そして四つが未定であることを意味している。

しかしながらここで、化学者は一つの非常に興味深い付加的な制約を課すことに慣れている。すなわち：平衡が達成されると各々の個別の反応はそれ自体で均衡しなければならないという制約である。化学者は変移 $A \rightarrow B$ は逆変移 $B \rightarrow A$ と同じ頻度で起こらなくてはならない、などなどと要請する。さて、もし $\bar{n}_A, \bar{n}_B, \bar{n}_C$ の間の比が知られているのであれば、詳細釣合

2.3 化学反応とのアナロジー

21

(detailed balancing) の条件は (3.3) によって表された二式の代わりに、 k らの間の三つの関係式、すなわち

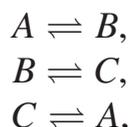
$$\begin{aligned} k_{BA}\bar{n}_A &= k_{AB}\bar{n}_B, \\ k_{CB}\bar{n}_B &= k_{BC}\bar{n}_C, \\ k_{AC}\bar{n}_C &= k_{CA}\bar{n}_A, \end{aligned} \quad (3.5)$$

を要請する。これらの相反関係式は (2.4) に類似である。(3.5) から我々は k_{AB} などの間でちょうど一つの関係式を得ることができる。すなわち、

$$k_{AC}k_{CB}k_{BA} = k_{AB}k_{BC}k_{CA}.$$

この関係式は熱力学的要請を満足するためには必ずしも必要ではない；それらは平衡が存在するやいなや達成される。そして、平衡の存在は $k_{AB} \cdots k_{CB}$ の任意の正值集合により保証されるからである。方程式の言葉では：(3.5) は (3.3) には含まれない。

仮に (3.5) が満たされなかったと仮定しよう。どのようにして平衡が維持されるだろうか？ 図式



に従ってお互いに直接均衡する一定数の変移に加えて、我々は周期



の周りに生じる余分の変移を持つべきである。

さて、(3.6) のような機構によって維持される平衡のアイデアは、全体であろうと一部であろうと、分子力学が通常の保存動力学系と多くの共通点をもつという我々の知見と調和しない。簡単に認識して解決できる一定の例外的な場合*⁹を除き、よく知られた保存系の動力学的法則はいつも可逆である。

*⁹ コリオリ力 (Coriolis force)、外部磁場 (と永久磁石)。§7 を見よ。

これは次のことを意味する：もしいま存在するすべての粒子の速度が同時に逆転されたとすると、粒子群はそれらの以前の経路を逆行するだろう；そして、粒子群は配置全体の進行を逆転するだろう。我々は原子の世界を支配する動力学的法則はいつも可逆であると考えたい。我々が原子について持つ情報は、我々のこの所信に対する重要な支持を与える。そして、もしあったとしても、我々は深刻な反例を持たない。もし孤立した分子系の動力学的法則が可逆なら、運動論は、長い目で見るとどの種の運動もその逆の運動と同じ頻度で生じなくてはならないということを要求する。なぜなら、その二種類の運動の合同はそれらを先験的に等価にするからである。これが意味することは、もし我々が熱力学的平衡を確かめられるまで長く待てば、最後にはどの種の運動もその逆運動とちょうど同程度に起こるということである。この「動力学的可逆性の原理 (principle of dynamical reversibility)」の一つの帰結は、一つの分子が配位 A から配位 B に 1 秒あたり一定の回数だけ変化する時、「直接の」逆変移 $B \rightarrow A$ は (3.5) で表されるように、同じ頻度で生じなければならないという条件である。

相反関係式 (3.5) と (2.4) の間の十分な類似を見るために、我々は化学反応 (3.1) に含まれる自由エネルギー変化に対する表式を見いださなくてはならない。分子 A, B, C が理想的な質量作用の公式 (3.2) に従って理想溶液を形成すると仮定すると、我々は”定圧自由エネルギー” Z の n_A, n_B, n_C 依存性を次の形に表現できる：

$$Z = Z_{min} + RT (n_A \log(n_A/\bar{n}_A) + n_B \log(n_B/\bar{n}_B) + n_C \log(n_C/\bar{n}_C)). \quad (3.7)$$

こうして

$$\delta Z_{(P,T,n)} = RT (\log(n_A/\bar{n}_A) \delta n_A + \log(n_B/\bar{n}_B) \delta n_B + \log(n_C/\bar{n}_C) \delta n_C).$$

我々は記法

$$x_A = n_A - \bar{n}_A \text{ etc.} \quad (3.8)$$

を導入し、そして次のように書く：

$$\delta Z = -X_A \delta x_A - X_B \delta x_B - X_C \delta x_C.$$

2.3 化学反応とのアナロジー

23

”力” X と変位 x との間の比例関係を得るために、我々は系がほとんど平衡にある場合、すなわち

$$x_A \ll \bar{n}_A \text{ etc}$$

の考察に限らなくてはならない。その時、我々は次式を得る：

$$\begin{aligned} X_A &= -RT \log(n_A/\bar{n}_A) \sim -\frac{RT}{\bar{n}_A} x_A, \\ X_B &\sim -\frac{RT}{\bar{n}_B} x_B, \\ X_C &\sim -\frac{RT}{\bar{n}_C} x_C. \end{aligned} \quad (3.9)$$

(3.3) と (3.8) を観察して、方程式 (3.2) は次の形

$$\dot{x}_A = \frac{dx_A}{dt} = -(k_{BA} + k_{CA})x_A + k_{AB}x_B + k_{AC}x_C,$$

に書くことができる。あるいは、(3.9) の助けで、最終的に

$$\begin{aligned} \dot{x}_A &= (k_{BA} + k_{CA})\frac{\bar{n}_A}{RT}X_A - \frac{k_{AB}\bar{n}_B}{RT}X_B - \frac{k_{AC}\bar{n}_C}{RT}X_C, \\ \dot{x}_B &= -\frac{k_{BA}\bar{n}_A}{RT}X_A + (k_{AB} + k_{CB})\frac{\bar{n}_B}{RT}X_B - \frac{k_{BC}\bar{n}_C}{RT}X_C, \\ \dot{x}_C &= -\frac{k_{CA}\bar{n}_A}{RT}X_A - \frac{k_{CB}\bar{n}_B}{RT}X_B + (k_{AC} + k_{BC})\frac{\bar{n}_C}{RT}X_C. \end{aligned} \quad (3.10)$$

(3.10) と (2.3) を比較して、(3.5) と (2.4) との間の完璧なアナロジーが明らかである*¹⁰。

*¹⁰ 厳密に言えば、 x_A, x_B, x_C が制約：

$$\begin{aligned} x_A + x_B + x_C &= 0 \\ \dot{x}_A + \dot{x}_B + \dot{x}_C &= 0 \end{aligned}$$

に支配されるためにその二つの場合の間には差があるとだれしも反対するかもしれない。(3.3) と (3.8) のため；それゆえ、(3.10) は実際に二つの独立変数だけを含んでいる。しかしながら、これは (3.10) は三つの代わりに二つの変数 J_1, J_2 に対して書き下された (2.3) の型の一組の方程式、すなわち一つの相反関係式 (2.2) のみを伴う (2.1)、に類似である。この主張は、方程式 (3.7) などにおける変数 x の一つ (例えば、 x_C) を消去することによって導かれる。全体の煩雑さは自明であり、我々ここではその計算の詳細に進むという大変さを避ける。

この比較が暗示することは、(2.4)の型の相反関係式は微視的可逆性の原理から導出されるということである。(3.5)の上の導出では、我々は特別な描像から出発した；しかし我々はこの描像は相反関係式(3.5)をもたらすにはそれだけでは不十分であるということが多少分かった。考察を非常に簡単化する特徴は、仮定された素変移の機構、可逆性または”詳細釣り合い”の条件を、各々の種類の変移に別々に適用できるようにするものであった。我々はすでに金属電子論から(1.2)(単に(2.4)のもう一つの形式)の導出における本質的要素を認識することができる。それらの導出では、マックスウェル(Maxwell)則に従って速度分布している粒子群の間の衝突によって、輸送過程速度が制限されていると仮定した。ところで、衝突とは、実際には、一つの速度の組 $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ で特徴づけられる状態からもう一つの状態 $(\mathbf{v}''_1, \mathbf{v}''_2)$ へ導く、一種の変移(transition)である。微視的可逆性の要請は次の条件を通じて入るのである：系が熱力学的平衡に達した時には、変移：

$$(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}''_1, \mathbf{v}''_2) \text{ と } (-\mathbf{v}''_1, -\mathbf{v}''_2) \rightarrow (-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2)$$

が同じ頻度で起こらなくてはならない。

(2.4)のような相反関係式の一般的な導出のために、我々はたとえどんなものであったとしても、どんな特殊な種類の機構にも言及するつもりはない。我々がすでに理解したことは、多くの独立な素変移の正味の結果として、一つの不可逆過程を表現するどんな機構も期待される関係式をもたらす責任があるということである；しかし、我々はそのような機構が合理的に仮定され得ないという、多くの事例を扱わなければならない。そういう理由のため、我々は不可逆過程によって含まれた累積変化のみを考えたい。同時に、我々は微視的可逆性の基本的仮定を応用したい。唯一可能なやり方がある：我々は、熱力学的平衡を普通に保証するに十分に長い時間孤立していた、一つの系の「ゆらぎ」を考えなくてはならない。

2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

我々は確固たる単純な事例においてどのように微視的可逆性の原理が輸送過程で相反関係式を要求するのかを示すつもりである。ゆらぎを考えることから、我々は、素変移に関するあからさまの仮定を行うことなく、異なる方向における変移の平均の結果として、定常の熱力学的平衡を取り扱うことができる。もちろん、我々はもっともらしい一般的仮定によってゆらぎを熱力学の巨視的法則や不可逆過程と結びつけなくてはならない。含まれる原理は新しくはない；それらは統計力学の古典的定理である。始めるにあたって、熱力学的観点を統計的観点と対比しよう。

熱力学において、我々は次のように仮定する：一つの系が十分に長い時間孤立したままであったとすると、その系は平衡状態に到達するだろう（ここでは目に見える性質は一定である）。この平衡への接近は不可逆である。

運動論は、熱力学の第二法則の統計的解釈だけを許す；動力学の基本的法則の可逆性は、絶対的に不可逆である過程とは相容れない。例えば、我々は、他のどの分布もあまりに見込みがないという単純な理由で、容器内の気体の一様分布は安定な平衡状態であるという見方をする。我々は、ある気体がいくつかのまれな偶然によって外部の助けなしに利用できる体積の半分に収縮できるという可能性を認める（そんな出来事を観測することはまったく期待しないけれども）；確率は極度に小さい、すなわち： 2^{-N} である。ここで N はいま存在する全分子数である。そのような標準からの大きな偏差は極度にまれなことだが、その一方で小さな偏差はずっと頻繁に起こる。そして容器のどちらか半分における平均の分子数からの共通の偏差（ズレ）は $(N)^{\frac{1}{2}}$ の大きさの程度である。

熱伝導理論との関連では、我々は熱平衡からのゆらぎの偏差を研究するのが自然であるだろう。例えば、我々はエネルギーの重心の位置における偏差

に従うことができる^{*11}。熱力学によれば、この点は熱力学的平衡が達成されると静止したままだろう。統計力学によれば、我々はわずかに非対称なエネルギー分布の連続を期待することができる。その時、その分布の重心運動は正当な研究対象である。

熱伝導の巨視的法則の普通のもの、熱の流量を与えられた任意の時刻における温度勾配に関係づける。それゆえ、どの一瞬のエネルギー分布も、続いて起こる分布のすべてを決定する。運動論の観点からは、この先験的な決定は絶対的なものとして解釈されることはない；例えば、我々は巨視的法則によって要請されるような永遠に運動のない完全に一様な分布を見いだせるとは期待しない。まだこれらの法則もまた運動論のかなりしっかりした意味を持つだろう。我々は同じエネルギー分布を何度も独立に再現すると仮定しよう。その時、続いて起こる分布はすべての場合において厳密に同じとは限らないだろう。また変化率も各々の個別の場合における巨視的法則に厳密に一致するとは限らないだろう；しかし、非常に多数の場合に対する平均変化率はきちんとした法則に従うだろう。そしてこれらの法則は熱伝導に対する巨視的法則に厳密に一致するだろう。

そしてまた我々は、非対称なエネルギー分布がゆらぎから偶然に生じようと適当な外部からの加熱や冷却を用いて意図的に起されようと、厳密に同じだろうと期待する。ひとたび与えられたエネルギー分布が実現すると、その歴史は問題ではなくなる、しかし我々が上で指摘したように、与えられた任意の時刻で存在する分布は、続いて起こる変化率に対する平均の期待値を決定する。全ての瞬間で、この熱輸送率に対する平均期待値は、熱伝導に対する通常の巨視的法則による瞬間の分布に関係がある。

我々は自明ではない最も簡単な場合を考えるだろう。すなわち：3-, 4-, 6-

^{*11} 座標 $\xi_1 = \alpha_1/E$; $\xi_2 = \alpha_2/E$ 、ここで α_1, α_2 は (4.3) で定義されている。もちろん我々は全エネルギー量 E について何らかの取り決めをしなくてはならない。

2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

27

回対称軸 (x_3)

$$x_1 + ix_2 \rightarrow (x_1 + ix_2)e^{2\pi im/n} \quad (n = 3, 4, \text{または } 6) \quad (4.1)$$

$$(m = 1, 2, \dots)$$

を持ち、 x_3 に垂直な対称面 ($x_3 \rightarrow -x_3$) と対称中心 (x_1, x_2 , または $x_3 \rightarrow -x_1, -x_2, -x_3$) を除いて他の対称要素は必要としない場合を考えるだろう。熱伝導に対する方程式は (2.8) の形式、または、

$$-TJ_1 = \lambda_1 \partial T / \partial x_1 + \omega_3 \partial T / \partial x_2,$$

$$-TJ_2 = -\omega_3 \partial T / \partial x_1 + \lambda_1 \partial T / \partial x_2, \quad (4.2)$$

$$-TJ_3 = \lambda_3 \partial T / \partial x_3,$$

をとる。なぜなら、時計回りと反時計回りの回転は等価ではなく、 $\omega_3 \geq 0$ であり、そして我々が §2 で言及した熱らせん運動が結晶の対称性によって許されるからである。しかしながら、もし我々が微視的可逆性に頼ることができれば、どの方向における運動状態も反対方向の運動状態と等価であり、その理由から ω_3 はゼロとなる。確かにこの議論と主張は不完全である。我々は、もしその場合が非常に対称的であったとしても、結果が全く簡単でもなければ、そんなに簡単な方法で理由づけることはできないだろう。しかしながら、もっと詳細な解析に着手しよう。

我々は一つの孤立した結晶のエネルギー分布のゆらぎを研究しよう。(4.1) と (4.2) で表された回転対称性の利便性を十分にとるために、我々は x_3 軸に回転対称な結晶の外形を与える。我々の座標系の原点を、結晶の重心に置くことができる；軸の向きはすでに対称性によって決められている。我々は与えられた熱分布の非対称性を以下のモーメントによって測る：

$$\alpha_1 = \int \epsilon \cdot x_1 dV, \quad (4.3)$$

$$\alpha_2 = \int \epsilon \cdot x_2 dV,$$

ここで $\epsilon = \epsilon(x_1, x_2, x_3)$ は局所的エネルギー密度である*¹²。そして積分は結

*¹² 厳密に言えば、結晶がどの方向にも熱膨張しない時にだけ熱はエネルギーと同一視でき

晶の全体積 V に渡って展開される。変位 α_1 と α_2 はゆらぎのためにほとんどの時間ゼロからわずかに異なるだろう；それらの平均はゼロだろう：

$$\overline{\alpha_1} = \overline{\alpha_2} = 0.$$

対称性のため、 α_1 と α_2 の二乗平均は等しくなければならない。そして、 x_1 と x_2 の方向の変位は独立であるだろう

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}; \quad \overline{\alpha_1\alpha_2} = 0. \quad (4.4)$$

同じエネルギー変位 (α_1, α_2) は、異なるエネルギー分布や、それに対応した異なる温度分布によって生成され得る。しかしながら、 x_1 方向におけるある平均の温度勾配

$$\overline{\frac{\partial T}{\partial x_1}}^{\alpha_1} = -T\overline{X_1}(\alpha_1)$$

は、各々の α_1 の値に対応するだろう。ただし、平均は α_1 が同じ値をとるあらゆるの場合に渡って行われ、そして、各場合は結晶の全体積要素に渡って行われるだろう。この平均の勾配は α_1 に比例するだろう：

$$\overline{\frac{\partial T}{\partial x_1}}^{\alpha_1} = -T\overline{X_1}(\alpha_1) = TC\alpha_1.$$

同様にして

$$\overline{\frac{\partial T}{\partial x_2}}^{\alpha_2} = -T\overline{X_2}(\alpha_2) = TC\alpha_2,$$

そしてもし我々が任意の方向で変位 (α_1, α_2) を考えるのなら：

$$\begin{aligned} -T\overline{X_1}(\alpha_1, \alpha_2) &= TC\alpha_1, \\ -T\overline{X_2}(\alpha_1, \alpha_2) &= TC\alpha_2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

る。一般に、熱は変形や膨張にかかる仕事より少ないエネルギーとして定義される。これは結果を変えることなく議論をわずかに複雑にする；しかし対称性条件 (4.4) と (4.5) は正しくあり続ける。

2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

29

因子 C はゆらぎの一般論に基づいて計算することができる^{*13}。この特殊な場合では、我々は、 x_1, x_2 平面内の反対方向の回転が等価ではないという事実にも関わらず、 α_1 が x_2 方向に温度勾配を引き起こさず、その逆もあり得るということを知ることには満足するだろう。その理由は、分布に関する問題では、結晶の異方性はとにかく問題にならず、そして結晶の外部境界だけが重要である。なぜなら、均一な結晶の体積要素のすべては、位置や相互の結びつきに無関係に等価であるからである。我々がエネルギー「交換速度」を考えるやいなや異方性が重要になる。

温度勾配は、(4.2) に従って平均熱輸送率を決定する

$$\bar{J}_1(\alpha_1, \alpha_2) = \lambda_1 \bar{X}_1(\alpha_1, \alpha_2) + \omega_3 \bar{X}_2(\alpha_1, \alpha_2) = -\lambda_1 C \alpha_1 - \omega_3 C \alpha_2, \quad (4.6)$$

$$\bar{J}_2(\alpha_1, \alpha_2) = -\omega_3 \bar{X}_1(\alpha_1, \alpha_2) + \lambda_1 \bar{X}_2(\alpha_1, \alpha_2) = \omega_3 C \alpha_1 - \lambda_1 C \alpha_2.$$

最後に、もし V が体積なら、 $V\bar{J}_1$ は x_1 方向における全熱輸送速度である：

$$\overline{\frac{d\alpha_1}{dt}} = V\bar{J}_1$$

そして我々は

$$\begin{aligned} \overline{\frac{d\alpha_1}{dt}} &= -\lambda_1 V C \alpha_1 - \omega_3 V C \alpha_2, \\ \overline{\frac{d\alpha_2}{dt}} &= \omega_3 V C \alpha_1 - \lambda_1 V C \alpha_2, \end{aligned} \quad (4.7)$$

を得る。さて、我々は非常に長い時間結晶を観察するとしよう。 x_1 方向におけるエネルギー変位がたまたま $\alpha_1 = \alpha'_1$ であるときはいつも、我々は x_2 方向における変位 α_2 を Δt 秒後に書き出す。我々は非常に多数のそういう観測の平均を

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1)$$

によって記述するだろう。対称性のため、

$$\bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = 0.$$

^{*13} A. Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1275 (1910).

なぜなら、この平均は輸送速度に依存するのではなく、異なるエネルギー分布の相対的確率 (α_1, α_2 の同時の値) にだけ依存するからである。それゆえ、 $\alpha_1 = \alpha'_1$ の分布に続く時間 Δt 内における α_2 の平均変化は

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) - \bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1).$$

もし Δt が十分に小さければ、我々はこの変化を (4.7) から計算できる：

$$\bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) = \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1) - \bar{\alpha}_2(0, \alpha'_1) = \overline{d\alpha_2/dt}^{\alpha'_1} \cdot \Delta t = \omega_3 VC \alpha'_1 \Delta t. \quad (4.8)$$

さて、我々は積の平均

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'' - t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t) dt$$

を計算できる。明らかに：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\Delta t)} = \overline{\alpha'_1 \bar{\alpha}_2(\Delta t, \alpha'_1)} = \omega_3 VC \overline{\alpha_1^2} \Delta t. \quad (4.9a)$$

同様にして、または、結晶の回転対称性 (4.1) を直接考慮して、我々は (4.9a) から直接に次式を得る：

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\Delta t)} = -\omega_3 VC \overline{\alpha_1^2} \Delta t = -\omega_3 VC \overline{\alpha_2^2} \Delta t. \quad (4.9b)$$

ここに

$$\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}.$$

微視的可逆性の原理は、まず x_1 方向におけるエネルギー変位 $\alpha_1 = \alpha'_1$ が起きて τ 秒後に x_2 方向における変位 $\alpha_2 = \alpha'_2$ が続くという場合は、まず $\alpha_2 = \alpha'_2$ が起きて τ 秒後に $\alpha_1 = \alpha'_1$ が続くという場合と同じ頻度で起こらなくてはならないということを要求する。結論として

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\tau)}, \quad (4.10)$$

ここで、 τ はどんな値 (例えば $\tau = \Delta t$) でもとることができる。(4.9a, b) を比べて、我々は次式を得る：

$$\omega_3 = 0, \quad (4.11)$$

2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

31

これは、不可逆過程における相反関係式の最も簡単な例である、ヴォイト (Voigt) の実験結果^{*14}と一致する。

ここで、我々は、 A と B の二つの (種類の) 配位の間の変移が、与えられた時間 τ 内で $A \rightarrow B$ と $B \rightarrow A$ の方向で等しく起こるべきであるという、我々がセクション 3 で行った主張を伴う微視的可逆性原理よりちょっとばかりそれを超えた。上で我々は異なるエネルギー分布の間の変移を議論した。我々は、エネルギーは素粒子の配置ばかりに依存するのではなく、それらの速度にもまた依存すると期待しなくてはならない；我々は厳密にはそれがどうしてかを知らない。しかしながら、微視的可逆性を仮定することで、エネルギーはどの形態の運動もその逆行運動と同じエネルギーをもつというやり方で速度に依存しなくてはならない；さもなくば、普通のエネルギーとは異なるが類似の保存の性質を持つ、“逆の” エネルギーが存在するだろう。そして、我々は系の状態の一意の関数としてエネルギーを知るべきではないだろう。もし我々がエネルギーの空間分布のことを言うことが出来るほどエネルギーが局在化できるのであれば、エネルギー分布は順方向の運動 (順運動) とその逆方向の運動 (逆運動) のそれぞれに対応する位相に対して同じでなければならないか、または、類似の不一致が生じるだろう。仮説により、想定されるあらゆる型の順運動と逆運動は一对として等しい頻度で起こるので、もし A と B が二つのエネルギー分布であれば、変移 $A \rightarrow B$ と $B \rightarrow A$ は (与えられた長さの時間 τ 内に) 等しい頻度で生じなければならない。

満足すべき解答の本質はロシュミット (Loschmidt) とボルツマン (Boltzmann) との有名な論争^{*14} から知られているのだけれども、我々は導出の前提に関する別の疑問について注釈しよう。我々は、微視的可逆性を仮定し、同時に我々は平均のゆらぎ減衰は通常の熱伝導法則に従うだろうと仮定した。我々が 1 次元熱伝導という最も簡単な場合を考える時、すでに明白な矛

^{*14} P. and T. Ehrenfest, *Enz. d. math. Wiss.* IV. 32 を見よ。

盾が生じる。 α を熱の変位としよう。その時：

$$\dot{\bar{\alpha}} = \frac{d\bar{\alpha}}{dt} = -K\alpha, \quad (4.12)$$

微視的可逆性は次式を要請する

$$\bar{\alpha}(\tau, \alpha') = \bar{\alpha}(-\tau, \alpha'). \quad (4.13)$$

明らかに

$$\dot{\bar{\alpha}}(\tau, \alpha') = -\dot{\bar{\alpha}}(-\tau, \alpha'),$$

そして：

$$\dot{\bar{\alpha}}(0, \alpha') = -\dot{\bar{\alpha}}(0, \alpha') = 0.$$

通常の熱伝導法則によれば、 $\bar{\alpha}$ は正の τ (もし $\alpha' > 0$ なら) に対して減少する。それから、(4.13) によれば、 $\bar{\alpha}$ は負の τ (平均のゆらぎの成長) に対して増加する。そして、 $\tau = 0$ に対して $\dot{\bar{\alpha}} = 0$ 。我々が (4.12) を $\tau > 0$ に対してのみゆらぎに応用し、そして $\tau \leq 0$ に対してでゆらぎに応用しないという、いくぶんはっとすることが起こるかもしれない。しかしこの場合にはまだ論理的矛盾はない — 我々は、 $\dot{\bar{\alpha}}$ は $\tau = 0$ に対して不連続を持つと不作法にかつ正直に述べた — しかしそういう言明は現実に我々の連続性の期待を台無しにするものである。しかしながら、熱流の加速のために必要な時間を無視すると、(4.12) は単に伝導過程の近似的な記述にすぎないと我々が認識する時に、その反論は取り除かれるのである。この時間 τ_0 はたぶんかなり小さい。例えば、気体では、それは一分子が二つの衝突の間に使われた平均時間と同じ大きさの程度であるとすべきである。実際的目的のためには、その時間差は研究されそうな熱伝導の全ての場合で無視することができる。この近似はいつも (4.12) や (4.7) や (4.2) のような法則の定式化に含まれる。これらの方程式の微分形式 (例えば、(4.8)) ですら正当化される；なぜなら、我々は通常時間 Δt を以下のように選ぶからである：

$$1 \gg K\Delta t \gg K\tau_0.$$

2.4 結晶中の熱伝導とエネルギー分布のゆらぎ

33

それから、 $t = \tau_0$ に従って、これは実際的には $t = 0$ と同じことであるが、我々は時間間隔 $\Delta t \gg \tau_0$ を持つ。この時間の中では、((4.12) によって) α とそれゆえ $d\alpha/dt$ はかなり一定である。そしてまた、我々はある物体中の温度の均等化に対して必要とされる時間は 1 次元 l の平方に比例する、すなわち：

$$K \sim \frac{1}{l^2}.$$

気体では、 $K\tau_0$ は l^2/λ^2 のオーダーであるべきである。ここで、 λ は平均自由行程 (mean free path) である。それゆえ、通常の熱伝導の法則は、 $l \gg \Lambda$ に対する漸近的法則である。

以前の (4.11) を導く考察は任意の対称性の結晶におけるもっと一般の熱伝導の場合に容易く拡張される。現象論的方程式は次の形式をとる：

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3, \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで、

$$TX_1 = -\frac{\partial T}{\partial x_1}; \quad TX_2 = -\frac{\partial T}{\partial x_2}; \quad TX_3 = -\frac{\partial T}{\partial x_3}. \quad (4.14)$$

我々は以下の相反関係式を導くだろう：

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{13} = L_{31}, \quad L_{23} = L_{32}. \quad (2.4)$$

我々は結晶の外形を球に選ぶ。結晶の異方性は熱分布には何もしないので、(4.5) と (4.6) を導く議論はこの場合にも等しく応用できる。そして、我々は以下を得る：

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_1^2} &= \overline{\alpha_2^2} = \overline{\alpha_3^2}; \quad \overline{\alpha_1\alpha_2} = \overline{\alpha_2\alpha_3} = \overline{\alpha_3\alpha_1} = 0; \\ -\overline{X_1}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_1, \\ -\overline{X_2}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_2, \\ -\overline{X_3}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) &= C\alpha_3. \end{aligned} \quad (4.15)$$

(4.6) と (4.7) の代わりに、我々は以下を見出す：

$$\overline{J_1}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = -L_{11}C\alpha_1 - L_{12}C\alpha_2 - L_{13}C\alpha_3, \text{ etc.}$$

$$\overline{\frac{d\alpha_1}{dt}} = -L_{11}V\alpha_1 - L_{12}V\alpha_2 - L_{13}V\alpha_3, \text{ etc.}$$

(4.8) の類似物は次のようになる：

$$\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1) = \overline{\frac{d\alpha_2}{dt}}^{\alpha'_1} \cdot \Delta t = -L_{21}VC\alpha'_1\Delta t,$$

そして (4.9) の代わりに我々は次式を得る：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t + \Delta t)} = \overline{\alpha'_1\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1)} = -L_{21}VC\overline{\alpha_1^2}\Delta t. \quad (4.16a)$$

同様にして、

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t + \Delta t)} = -L_{12}VC\overline{\alpha_1^2}\Delta t. \quad (4.16b)$$

微視的可逆性 (4.10) は次のものを要請する：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t + \Delta t)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t + \Delta t)}.$$

(4.16a, b) と (4.15) の比較は、(4.11) の一般化である次式をもたらす：

$$L_{12} = L_{21}.$$

(2.4) の他の二つの方程式も同様に導かれるということは明らかである。

2.5 エネルギー散逸最小の原理

力学や熱力学の相反関係式のような関係式 (2.4) はポテンシャルの言葉で表現でき、それは変分原理の定式化を可能にする。準備の一つとして、“力” X を “速度” J によって表現するように、我々は (2.3) と (4.14) を書き直す：

$$-\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} = X_1 = R_{11}J_1 + R_{12}J_2 + R_{13}J_3,$$

2.5 エネルギー散逸最小の原理

35

$$-\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_2} = X_2 = R_{21}J_1 + R_{22}J_2 + R_{23}J_3, \quad (5.1)$$

$$-\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_3} = X_3 = R_{31}J_1 + R_{32}J_2 + R_{33}J_3,$$

ここで、 R_{11}, \dots, R_{33} は (2.3) の L_{11}, \dots, L_{33} とよく知られた次の関係式によって関係づけられる：

$$\sum_{m=1}^3 L_{im}R_{mk} = \sum_{m=1}^3 R_{im}L_{mk} = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & (i = k) \\ 0 & (i \neq k) \end{cases},$$

そして、相反関係式 (2.4) は次のものに等価である：

$$R_{12} = R_{21}; R_{13} = R_{31}; R_{23} = R_{32}. \quad (5.2)$$

ここで、もし我々が次のように書けば：

$$2\phi(J, J) \equiv \frac{1}{T} \sum_{i,k} R_{i,k} J_i J_k, \quad (5.3)$$

関係式 (5.1) は次のように書くことができる：

$$\frac{X_k}{T} = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\partial \phi(J, J)}{\partial J_k}. \quad (5.4)$$

そしてまた我々は次のものに気づく：

$$2T\phi(J, J) \equiv \sum_{k=1}^3 T J_k \frac{\partial \phi}{\partial J_k} = J_1 X_1 + J_2 X_2 + J_3 X_3. \quad (5.5)$$

関数 $\phi(J, J)$ を我々は「散逸関数」と呼ぶだろう。それはレイリー卿^{*15}によって導入された関数の一般化であり、摩擦力の交相互作用に適用できる；それはそういう力に対する「ポテンシャル」の部分の役割を果たす。実際にレイリー卿は関数 $F(J, J) = T\phi(J, J)$ を使い、 F を散逸関数と呼んだ；我々の目

^{*15} Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. London **4**, 357,[363], (1873). Theory of Sound. (London, MacMillan Co., 1st ed. 1877), Vol. I, p. 78; (2nd ed. 1894), Vol. I, p. 102.

的に対して、我々は関数 ϕ がもっと一般的に有効であるということを見いだすだろう。我々がただちに見るように、 $2\phi(J, J)$ は (単位の大きさの) 体積要素を横切る熱流によるエントロピー生成速度に等しい。だから、 $2T\phi = 2F$ は自由エネルギーの”散逸”速度に等しいのである。

熱の局所的な累積速度は、

$$T \frac{ds}{dt} = -\text{div} \mathbf{J} = -\frac{\partial J_1}{\partial x_1} - \frac{\partial J_2}{\partial x_2} - \frac{\partial J_3}{\partial x_3}, \quad (5.6)$$

に等しい。ただし、局所的なエントロピー密度を s と書いている。そしてエントロピーの全増加率は次式に等しい：

$$\frac{dS}{dt} = \int \left(\frac{ds}{dt} \right) dV = \int \left(-\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J} \right) dV.$$

グリーンの定理によって：

$$\begin{aligned} \int \int \int (-\text{div} \mathbf{J}) \frac{1}{T} dV + \int \int \frac{J_n}{T} d\Omega &= \int \int \int \left(\mathbf{J}, \text{grad} \frac{1}{T} \right) dV \\ &= \int \int \int \left(J_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{1}{T} \right) + J_2 \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{1}{T} \right) + J_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{1}{T} \right) \right) dV, \end{aligned}$$

ここで、左辺の二重積分は問題となる物体の境界 Ω に渡って行われる。そして、 J_n はその境界上の熱流の垂直成分である。もし我々はその周辺に与えられたエントロピーを

$$\dot{S}^*(J_n) \equiv \int \int \left(\frac{J_n}{T} \right) d\Omega \quad (5.7)$$

と書き、そして適切な系のエントロピー変化を

$$\dot{S}(J) \equiv \int \int \int \left(-\frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J} \right) dV \quad (5.8)$$

と書けば、我々は ((4.14) を観察して) 以下を得る：

$$\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) \equiv \int \left(\mathbf{J}, \text{grad} \frac{1}{T} \right) dV \equiv \int \sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) dV \quad (5.9)$$

2.5 エネルギー散逸最小の原理

37

$$\equiv \int \frac{1}{T} \sum_k J_k X_k dV.$$

さて、(5.4) と (5.5) によって、

$$\int \sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) dV = \int \sum_k J_k \frac{\partial \phi(J, J)}{\partial J_k} dV = \int 2\phi(J, J) dV.$$

これを (5.9) に代入して、我々は次式を見いだす：

$$2\Phi(J, J) \equiv 2 \int \phi(J, J) dV = \dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n). \quad (5.10)$$

さて、我々は関係式 (5.4) が「変分原理 (variational principle)」

$$\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J) = \text{maximum} \quad (5.11)$$

と等価であるということを示すつもりである。ここで、温度分布 $T(x_1, x_2, x_3)$ は規定され、流れ $J(x_1, x_2, x_3)$ は変化し、関数 \dot{S}, \dot{S}^* と Φ はそれぞれ (5.7)、(5.8) と (5.10) によって定義されている ((\equiv) は ($=$) ではなく：“ J に等価である” と読む)。 (5.9) を観察して、我々は次式を持つ：

$$\begin{aligned} & \delta[\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J) - \Phi(J, J)] \\ &= \delta \int \left[\sum_k J_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) - \phi(J, J) \right] dV \\ &= \int \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial J_k} \phi(J, J) \right] \delta J_k dV, \end{aligned}$$

それゆえ、(5.4) は明らかに

$$\delta[\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J)] = 0$$

と等価である。ここで、 \dot{S} と \dot{S}^* は J の線形汎関数であり、 Φ は二次の同次汎関数であるので、括弧内の表式は単に一つの極値 (extremum) だけを持つことができる。この極値は最大値である。なぜなら、 $\Phi(J, J)$ が正定値でな

くてはならないからである（さもなくば、(5.10)は熱力学の第二法則と一致しないだろう）。

もし境界が孤立しているのなら、制限

$$J_n = 0 \quad (5.12)$$

が入る。そして、その時 $\dot{S}^*(J_n)$ がゼロとなるので、

$$\dot{S}(J) - \Phi(J, J) = \text{maximum}. \quad (5.13)$$

このようにして、熱流のベクトル場 J は、エントロピー増加率から散逸関数を差し引いたものが最大であるという条件によって記述されることになる。

応用では、定式化 (5.11) と (5.13) との差は自明である。根本的な観点から、(5.13) は非常に簡潔であるといういくつかの利点を持つ。なぜなら、それは孤立系にも応用できる。そして、このようにして、ゆらぎの理論とより直接的に関連するからである。上で我々は異方性熱伝導に対して (5.13) を証明した。あらゆる輸送過程（電気や熱の伝導や拡散）に応用できる、より一般的な定理を同様にして証明することができる。その時は、ただ一つ、エントロピー S と確率 W との間の古典的なボルツマンの関係式

$$S = k \log W + \text{const.}$$

を含む、ゆらぎの一般理論を最大限に使うことが必要である。この一般的な発展は次に続く論文まで延期されるだろう。

2.6 定常流と準熱力学

異方性の物体を通る熱の定常流に対する条件の簡単な議論は、(5.11) の興味深い簡単な帰結をもたらし、そして以前の不可逆過程の相反関係式の準熱力学的証明との関連に光を当てるだろう。

熱の定常流のための条件は、いま考慮している物体の内部に対して

$$\text{div} \mathbf{J} = \frac{\partial J_1}{\partial x_1} + \frac{\partial J_2}{\partial x_2} + \frac{\partial J_3}{\partial x_3} = 0, \quad (6.1)$$

2.6 定常流と準熱力学

39

である。内部には熱が蓄積しないので、 $\dot{S}(J) = 0$ である。こうして、(5.11) は次のようになる：

$$\dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J) = \text{maximum}. \quad (6.2)$$

方程式 (6.1) と (6.2) は、境界上の温度が規定されている時、内部の温度に加えて熱流の場 J を決定する。(起こりうる $\Phi(J, J)$ の温度依存性は変分： $\delta\phi(J, J) = \sum(\partial\phi/\partial J_k)\delta J_k$ が実行される時には無視されるべきである。) $\dot{S}(J) = 0$ の場合では、(5.10) は次のようになり：

$$\dot{S}^*(J_n) = 2\Phi(J, J), \quad (6.3)$$

そして我々は次式を得る：

$$2(\dot{S}^*(J_n) - \Phi(J, J)) = \dot{S}^*(J_n).$$

それゆえ、我々は (6.2) を制限 (6.1) と (6.3) をともなう、別の形式

$$\dot{S}^*(J_n) = \text{maximum} \quad (6.4)$$

で記述できる。

さて、ある内部面での変動熱流 J' に対して、次の型の制限を導入して：

$$J'_n = 0,$$

結晶中の亀裂 (crack) のような熱伝導を邪魔する効果を考えてみよう。最初の熱流場 J は、 J' にも課された制限の下で $\dot{S}^*(J_n)$ を最大にするので、我々は次の関係を持たなくてはならない：

$$\dot{S}^*(J_n) \geq \dot{S}^*(J'_n). \quad (6.5)$$

「制限は単にエントロピー生成速度を減少することができるか、または変化させない。」

(6.5) の型の「仮定」は、不可逆過程における相反関係に対して初期の著者たちによって提案されたすべての準熱力学的証明の中に含まれている。良い

典型的な例はトムソンの場合 (1.1) である。ここでは、 J_1 は電流であり、 J_2 は (同じ方向の) 熱流である。我々は一定温度勾配を $-TX_2$ に維持する間、 X_1 は変化できる。制限： $J_1 = 0$ は電気回路を切ることによって課することができる。エントロピー生成速度は

$$\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n) = \left(\frac{V}{T}\right)(X_1 J_1 + X_2 J_2)$$

に等しい ((5.9) を参照)。 (1.1) の助けで、我々はこの関係式を以下の形に変換する：

$$T(\dot{S}(J) + \dot{S}^*(J_n)) = \left(\frac{V}{R_{22}}\right) \left[X_2^2 + (R_{12} - R_{21})X_2 J_1 + (R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21})J_1^2 \right].$$

ここで、もし制限

$$J_1 = 0$$

が、与えられた X_2 ((6.2) 参照) に対して $\dot{S} + \dot{S}^*$ を最小にすると我々が仮定するのであれば、我々は次式を見いだす：

$$R_{12} - R_{21} = 0. \quad (1.2)$$

結論として、“エネルギー散逸最小の原理” と命名した場合を記述しよう。境界 Ω のあらゆる断面を横切る熱流 J_n が規定され、そして、制限

$$\int J_n d\Omega = 0$$

が満たされている。その時、(6.2) の $\dot{S}^*(J_n)$ は規定されている。そして、定常流に対する条件は次式に還元される：

$$\Phi(J, J) = \text{minimum}, \quad (6.6)$$

これは以下の制限を条件としている：

$$J_n, \text{ 規定} \quad (6.7)$$

$$\text{div } \mathbf{J} = 0. \quad (6.8)$$

これらの条件は J を決定し、温度をもし1点で知ることができれば、あらゆる場所で決定できる。

2.7 非可逆な系

(力学的な)力は座標だけに依存する限り、あるいはまた、もし力が速度にも依存すれば、力がこれらの偶関数である限り、動力学系は可逆 (reversible) である。我々はこの条件を満たさない「保存」系を知っている。(i) 磁場中を運動する荷電粒子は電荷と速度の積に比例する力によって曲がる。(ii) 回転座標系に関して、自由粒子は、遠心力に加えてあたかも質量と速度の積に比例する垂直な力 (コリオリ力) に左右されるかのように運動する。

磁力とコリオリ力が巨視的な運動の可逆性を破る時、我々は微視的運動も同じようなものだろうと期待しなくてはならない。相反関係式 (2.4) とそれらの等価な、エネルギー散逸最小の原理 (5.11) は、微視的可逆性の仮定から証明された。我々は、これらの関係式は、磁力またはコリオリ力が働く場合には破れるだろうと期待しなくてはならない。そしてそれらは破れる。コリオリ力の熱伝導への影響はおそらく小さく、簡単に研究できるものではない；しかし、磁場は金属中の熱流と温度勾配との関係を変化させることが知られている。最も簡単な場合である、等方性物体では、温度勾配は磁場がない限り熱流と同じ方向をとる。しかしながら、もし横磁場がかかると、温度勾配は熱流と磁場に垂直な第三の方向の成分を持つだろう。温度勾配の方向は、熱流に関連して磁場に平行な軸について回転する。この現象はリジ-レデュッチ効果 (Righi-Leduc effect) として知られている。もし金属円板が磁場に垂直に置かれ、その中心が熱せられ、周辺が冷やされているとすれば、熱は外側にらせん状に流れるだろう。熱流方程式は (2.8) の形式をとるか、または、むしろ次の形をとる：

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda X_1 + \omega X_2, \\ J_2 &= -\omega X_1 + \lambda X_2, \\ J_3 &= \lambda X_3, \end{aligned} \quad (7.1)$$

ここで、 ω は (弱い場に対して) 磁場の強度に比例する；磁場は x_3 方向に平行であると考えられている。エネルギー散逸最小の原理はもはや成り立た

ない；その円板内の動径方向の亀裂は、与えられた温度勾配に対する動径方向の熱輸送率を「増加する」だろう。

リジ-レデュッチ効果よりもっとよく知られているものはおそらくホール効果 (Hall effect) である。一定電流が金属導体中を流れる時、横磁場は両方に垂直な方向に起電力を生み出す。もし J_1, J_2, J_3 が電流成分を表し、 X_1, X_2, X_3 が電場成分を表すのであれば、(7.1) は等方的な場合を表している。

磁場が存在する場合には、微視的可逆性の原理は変形した形で応用される：全体の運動は動力学系を構成する全粒子の速度といっしょに磁場を逆転することによって逆転することができる。方程式 (7.1) はこの制限に一致する。

コリオリ力の類似した効果は流体力学で知られている。エネルギー散逸最小の原理は、運動が回転座標系に起因しない限り、非常に粘性の高い流体の運動に適用する（ストークス (Stokes) の極限の場合）。

2.7 非可逆な系

第3章

不可逆過程における相反関係式.II.

ラルス・オンサーガー
化学学部, ブラウン大学

要約

熱や電気の伝導そして拡散のような輸送過程に応用できる、一般的な相反関係式が微視的可逆性の仮定から導かれる。その証明では、ゆらぎの積の平均が考察される。エントロピーと確率との間の一般的な関係 $S = k \log W$ の帰結の一つとして、異なる（連結した）不可逆過程はエントロピー変化の言葉で比較されなくてはならない。もし熱力学的平衡からのズレが一組の変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ によって記述され、そして速度（変化率） $\dot{\alpha}_1, \dots, \dot{\alpha}_n$ と”力” $\partial S / \partial \alpha_1, \dots, \partial S / \partial \alpha_n$ との関係が線形であれば、二次の散逸関数が存在する：

$$2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \sum_{i,j} \rho_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j = \frac{dS}{dt} = \dot{S}(\alpha, \dot{\alpha}) \equiv \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} \right) \dot{\alpha}_j$$

(\equiv は定義を意味する)。微視的可逆性によって必要とされる対称性条件は変分原理

$$\dot{S}(\alpha, \dot{\alpha}) - \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \text{maximum}$$

と等価である。これは前もって与えられた $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ に対して $\dot{\alpha}_1, \dots, \dot{\alpha}_n$ を決定する。散逸関数はエントロピーのものに似た統計的意義を持つ。外部磁場やまたコリオリ (Coriolis) 力は、過去と未来の対称性を破る；場の反転を含む場合の相反関係式が定式化される。

3.1 序文

前の論文^{*1}では、異方性媒質中の熱伝導に対する相反定理が、ゆらぎに応用した微視的可逆性の原理から証明された。以下では、我々は一般の不可逆過程（特に輸送過程：電気伝導、熱伝導、拡散）に対する相反定理を証明するつもりである。

^{*1} L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931). 以下では (I) と引用する。

前のように、平均のゆらぎ後退 (regression) は、対応する巨視的な不可逆過程と同じ法則に従うだろうと我々は仮定する。(I) では、我々は”老齡”系 ("aged" systems)、すなわち、通常、熱力学的平衡を保証するのに十分に長い時間孤立したままの系におけるゆらぎを考えた。熱伝導を扱うに際して、我々は熱分布のゆらぎを考えるのが自然であった。そして、我々は量 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 = x_1, x_2, x_3$ 方向における全熱変位の振る舞いをそれぞれ研究した。

我々は、規定された時間間隔 τ で観測された二つのゆらぎ量 α_1 と α_2 の値の平均：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'' - t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)dt, \quad (1.1)$$

を研究することによって、不可逆過程の法則をゆらぎの理論にもたらした。微視的可逆性の条件を我々は次の形式で応用した：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\tau)}. \quad (1.2)$$

(1.1) の型の平均の計算はいくつかの段階を含む。まず第一に、ゆらぎ量 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ の値の分布について何かが知られていなければならない；我々は積平均（わずかに変化をとまなう）：

$$\overline{\alpha_1^2}, \overline{\alpha_1\alpha_2}, \dots \quad (1.3)$$

を計算するための標準的方法を採用しなくてはならない。加えて、我々は（量 $\alpha_2, \alpha_3, \dots$ の）平均の変化を知らなくてはならない。これは、量 α_1 の通常値 $\bar{\alpha}_1 (= 0)$ からの与えられたズレ α'_1 を伴う。これに基づいて、不可逆過程の一定の「初期状態 (initial state)」は、変位 $\alpha_1 = \alpha'_1$ と関係する；普通の状態への平均の後退は、そういう過程を支配する通常の巨視的法則に従うだろう。

平均後退は、以下の関数によって記述される：

$$\bar{\alpha}_i(\tau, \alpha'_j)$$

これは量 α_j の平均として定義され、（一つの老齡系に対してでたらめに選ばれた）あらゆる場合を引き継がれる。この中では、 τ 秒早く量 α_j は値 α'_j を

「取った」。これらの関数が α_j' の一次であるときはいつでも（これは合理的な変数 α が選ばれる時には普通の場合であるだろう）、平均 (1.3) の知識は (1.1) を評価するためには十分である。

(I) の §4 で、我々は最も一般的な（三斜晶系）結晶の伝導的性質が「対称テンソル」（楕円体）によって表現されることを示すことで、異方性物体中の熱伝導に対する相反関係式を証明した。その特別の場合では、必ずしも平均 (1.3) を計算する必要もなければ、変位 $\alpha_1 = \alpha_1'$ と関係する状態を完全に決定する必要もなかったのである。なぜなら、必要な情報は対称性の考察から導かれたからである。それでも、これらの考察は、与えられたエネルギー分布に対する確率に関して、「均一な」結晶の異なる体積要素（体素）は同等であるだろう、それゆえ、結晶の異方性はこの特殊な連結では無視されるだろうという、前提に基づいていた。この前提は、一般的な数学の道具の一部を不用にするけれども、統計力学の基本原理を含んでいる。

我々はその証明を簡単に復習するだろう。もし J_1, J_2, J_3 がそれぞれ座標軸 x_1, x_2, x_3 に沿った熱流を記述し、 T が絶対温度を表すのであれば、三斜晶系結晶内の熱伝導の現象論的關係式は次の一般的形式をとる：

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3, \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3, \end{aligned} \quad (1.4)$$

ここで、 X_1, X_2, X_3 は熱流に働く”力”の成分である：

$$X_1 = -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1}; \quad X_2 = -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_2}; \quad X_3 = -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_3} \quad (1.5)$$

(カルノー (Carnot))。相反関係式

$$L_{12} = L_{21}, \quad L_{23} = L_{32}, \quad L_{13} = L_{31}$$

を導くために、我々はエネルギー分布 $\epsilon = \epsilon(x_1, x_2, x_3)$ のゆらぎのモーメントを考えた：

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \int \epsilon \cdot x_1 dV, \\ \alpha_2 &= \int \epsilon \cdot x_2 dV. \end{aligned} \quad (1.6)$$

3.1 序文

49

我々が原点に中心のある結晶の外部境界を球形に選ぶとき、「瞬間の」エネルギー分布に付属するすべての疑問は球対称性を持つ（上を参照）。こうして、

$$\overline{\alpha_1} = \overline{\alpha_2} = 0; \quad \overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}; \quad \overline{\alpha_1 \alpha_2} = 0, \quad (1.7)$$

そして、同じ方向における温度勾配がエネルギー変位と関係する：

$$\begin{aligned} \frac{\overline{\partial T}^{\alpha'_1, \alpha'_2}}{\partial x_1} &= -T \overline{X_1}(\alpha'_1, \alpha'_2) = CT \alpha'_1, \\ \frac{\overline{\partial T}^{\alpha'_1, \alpha'_2}}{\partial x_2} &= -T \overline{X_2}(\alpha'_1, \alpha'_2) = CT \alpha'_2, \end{aligned} \quad (1.8)$$

ここで我々の当面の目的に対して C は単なる定数である。（変位 (α'_1, α'_2) と勾配 $(T \overline{X_1}, T \overline{X_2})$ との間の「線形」関係という仮定を正当化するためには、かなり自明な一定の考察が必要である。我々がそれを十分に当たり前だと思うのであれば、より特別の形 (1.8) が球対称性から導かれる。）

勾配 (1.8) は (1.4) に従って熱流 J を決定しする。そして、変位 α の変化速度 $\dot{\alpha}$ は全流量と同じである：

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_1(\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3) &= \frac{d\alpha_1}{dt} = \int J_1 dV = -CV(L_{11}\alpha'_1 + L_{12}\alpha'_2 + L_{13}\alpha'_3), \\ \dot{\alpha}_2(\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3) &= -CV(L_{21}\alpha'_1 + L_{22}\alpha'_2 + L_{23}\alpha'_3). \end{aligned} \quad (1.9)$$

その時、短い時間間隔 Δt 内で

$$\overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1) = \overline{\alpha_2}(0, \alpha'_1) + \dot{\alpha}_2(\alpha'_1) \Delta t = 0 - L_{21} CV \alpha'_1 \Delta t,$$

ここで、 $\overline{\alpha_2}(0, \alpha'_1)$ は対称性によってゼロになる。このことから、明らかに

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t + \Delta t)} = \overline{\alpha'_1 \overline{\alpha_2}(\Delta t, \alpha'_1)} = -L_{21} CV \alpha_1^2 \Delta t,$$

そして、アナロジーによって、

$$\overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t + \Delta t)} = -L_{12} CV \alpha_2^2 \Delta t.$$

(1.7): $\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}$ だから、微視的可逆性に対する要請：

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t + \Delta t)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t + \Delta t)}$$

は条件：

$$L_{12} = L_{21}$$

を課す。

等方性媒質中または異方性媒質中のもっと一般的な熱、電気、物質（拡散）の同時輸送の場合、我々は、結局は異なる方向における熱、電気、物質の変位を測定する一組のゆらぎ変数、 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ を考えることに導かれる。実際に、我々は平均 (1.3) を評価しなければならない；対称性の考察は上述のように、ほんの二、三の場合だけに必要な情報をもたらすことができる。(1.3) の計算は直接に以下のエントロピー S と確率 W と間のボルツマン (Boltzmann) の基礎的關係を含む：

$$S = k \log W + \text{constant.}$$

この関係のとてつもなく一般的な特徴は次の理由にある：不可逆過程の速度は、単に窮極の平衡ではない、相反的法則に左右される。この法則では、「異なる過程は複雑なエントロピー変化の言葉で比較されなくてはならない。」

もちろん、時々、別の熱力学的ポテンシャル、特に自由エネルギーのようなものを用いた方がもっと便利であるということがあるかもしれない。その主たる理由は、しばしば「力学的」平衡（圧力、弾性）の条件が不可逆過程の法則に入るということや、エネルギーの言葉による記述はもっとなじみある誘導関数（熱力学ポテンシャル、起電力、電気抵抗）を含むということである。上で我々は意図的に熱に働く”力”を考えたのだが、しかしその概念は必ずしも手にした問題を扱うことが、”力”の概念がなじみのあるものを超えてどのように拡張されるのかを示すために必ずしも必要というわけではなかった。

しかしながら、根本的には、「エントロピー」は熱力学的ポテンシャルの中では最も単純なものである。あらゆる場合に我々の目的を提供できる唯一

3.1 序文

51

のものである。熱変位 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ が考察された我々の例では、系の状態はこれらの変位によって決定されるので、

$$S = \sigma(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),$$

温度勾配は本質的に $\partial S / \partial \alpha_1$ などと同じものである、あるいは、むしろ

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_r} = \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\frac{1}{T} \right).$$

これを見るために、我々は基本的な熱力学関係式

$$\delta S = \frac{1}{T} (\delta E - \delta A) - \frac{\mu}{T} \delta m,$$

ここで、 E = エネルギー； A = 仕事； m = 物質量； μ = ギブズ (Gibbs) の熱力学的ポテンシャルである。体素に加えられた熱量は $\delta Q = \delta E - \delta A$ である。ところで、もし一様な温度勾配（または、 r 方向に $1/T$ ）があるのであれば、距離 Δx_r 輸送された熱量 δQ は総量

$$\delta S = \delta Q \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \delta Q \cdot \Delta x_r \cdot \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\frac{1}{T} \right) = \delta \alpha_r \cdot \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\frac{1}{T} \right),$$

のエントロピーを変化させる。ここで、 $\delta \alpha_r$ は熱変位（単位は $\text{cm} \times \text{cal}$ ）を測る。

同様にして、(x 方向における) 物質変位 α が考えられると、

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha} = - \frac{\partial}{\partial x_r} \left(\frac{1}{T} \right),$$

そしてもし α が電気変位であれば、

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha} = \frac{X}{T},$$

ここで、 X は電場強度である。

輸送過程の経験法則に従えば、物質や熱や電気の流量 J は対応する固有のポテンシャル勾配に比例する。すなわち、熱伝導では

$$J \sim -\text{grad } T,$$

電気伝導（オーム (Ohm) の法則）や等温拡散（フィック (Fick) の法則の別の形式）ではそれぞれ

$$J \sim X; J \sim -\text{grad } \mu$$

である。以下では、我々はこれらの経験的な関係式を一般的な形式に書く：

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = \dot{\alpha}_r \sim \frac{\partial S}{\partial \alpha_r}, \quad (1.10)$$

ここで、変位速度 $\dot{\alpha}$ は、(定義により) 体積因子を除いて本質的に流れ J と同じものである。異なる輸送過程がお互いに干渉し合う時にはいつでも、その単純な比例関係は線形関係式

$$\dot{\alpha}_r = G_{r1} \frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_1} + \cdots + G_{rn} \frac{\partial \sigma}{\partial \alpha_n}, \quad (r = 1, \cdots, n), \quad (1.11)$$

によって置き換えられる。ここで、再び $S = \sigma(\alpha_1, \cdots, \alpha_n)$ である。線形形式 (1.11) があたり前だと思うので、まだ我々は、たいていはなじみある経験則を使うつもりである。その経験則は、単純かつ等しく親しまれた非常に視野の広い運動学的考察から理解されたり期待されたりするものである。いくつかの実例は (I) の §§1-2 において一つ一つ列挙されたので、ここでは繰り返さない。

我々の目的は、微視的可逆性のための条件 (1.2) が次の一般的な相反関係式を導くことを示すことである：

$$G_{rs} = G_{sr}. \quad (1.12)$$

3.2 ゆらぎの一般論

L. ボルツマン (Boltzmann) が示したことは、分子力学理論は熱力学第二法則の統計的解釈を必要とするということである。熱力学的平衡は、素過程の統計的平衡として説明された。そしてボルツマンは、ある熱力学状態のエントロピー S と”熱力学的確率” W の間の直接的関係を与えた：

$$S = k \log W + \text{const.} \quad (2.1)$$

3.2 ゆらぎの一般論

53

ここで、 k は一分子あたりの気体定数 (1.371×10^{-16} erg/degree) である。熱力学的平衡と関係した見かけの静止状態は因子 k の小ささによって説明される。(2.1) によれば、通常そのような平衡に導く環境の下で、エントロピー変化 ΔS (必ず負) を含むズレに対する確率

$$e^{\Delta S/k}$$

は、 ΔS が (大きくとも) k の程度の大きさである時にだけ認められる。この制限によって許される「ゆらぎ」は非常に好ましい場合、たとえば、臨界点近傍での液体の白濁化現象 (opalescence)^{*2} や液体中の小粒子のブラウン運動^{*3} または繊細な弾性バネの鏡のブラウン運動^{*4} においてのみ観測される。

ボルツマンの原理 (2.1) の前提と帰結は A. アインシュタイン^{*5} によって實際上我々の目的にとって十分であるような程度にまで議論された。本質的なことは、エネルギーと外部パラメータ (体積など) の言葉で特徴づけられる熱力学的平衡状態は、分子論の観点からは不完全にしか特徴づけることが出来ない; 量 W は与えられた熱力学的状態を実現するための異なる可能性の数 (または範囲 (extent)) を測る、ということである。 W を計算するためには、手にする系の完全な (分子) 理論が必要である: もし分子が古典力学に従うと仮定すれば、 W は位相空間における範囲 (extension) に等しい。その一方、量子論の基礎に従うと W は規定されたエネルギーに対応する定常状態の数に等しい。しかしながら、アインシュタインが指摘したように、(2.1) に応じたゆらぎの計算は「素過程を支配することのできる法則に関する、あらゆる特別な仮定に独立である。」(もちろん、我々はこれらの法則がある種の統計的平衡を許すと仮定しなければならない。)

*2 M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik [4], **25**, 205 (1909). ゆらぎの一般的な議論を伴った理論は、A. Einstein, Ann. d. Physik [4], **33**, 1275 (1910) によって与えられた。

*3 A. Einstein, Ann. d. Physik [4], **17**, 549 (1905). M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik [4], **21**, 756 (1906)

*4 P. Zeeman and O. Houdyk, Proc. Acad. Amsterdam **28**, 52 (1925). W. Gerlach, Naturwiss. **15**, 15 (1927). G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, Phys. Rev. **34**, 145 (1929).

*5 アインシュタイン、文献2。

我々は老齡系 – すなわち熱力学的平衡を普通に保証するに十分な長さの時間孤立したままであったという系 – について、ある「一般的な仮定」を行わなければならないだろう。我々は、そういう系は時間の進行の中で孤立条件と両立する「すべての」(熱力学的) 状態 $\Gamma^1, \Gamma^2, \dots, \Gamma^l$ を通過するだろうと期待する。それゆえ、エネルギー、外部パラメータ (体積など) の値や不滅の素粒子 (原子、分子) の数は規定されている*⁶。長い時間 t の時間進行の中で、系は状態 Γ^r で全時間間隔 t_r の間過ごすだろう；我々は t_1, t_2, \dots, t_l は領域 W_1, W_2, \dots, W_l に比例すると期待するだろう。この主張は、 W_1, W_2, \dots が未知と考えられる時ですら、系の初期状態に独立に、 $t_1/t, t_2/t, \dots$ が系の性質 (と孤立条件) によって十分に決定されるだろうという一つの仮定を含んでいる。この仮定を認めるとしても、我々は系の詳細な理論に関係なく、 W_1, W_2, \dots を比率 $t_1/t, t_2/t, \dots$ と定義しても良いのである。(基本となる描像に基づき、あらゆる W はまだ大きな整数である。それは与えられた熱力学的状態に含まれる”微視的”状態の数に等しい。しかしながら、ここでは我々は W_1, W_2, \dots の比だけに興味がある。) ボルツマンの原理のこの応用に含まれるいくつかの仮定は以下の公式にまとめられる：

$$S_r = k \log \left(\frac{t_r}{t} \right) + \text{const}, \quad (2.2)$$

ここで、 S_r は状態 Γ^r のエントロピーである；我々は t_r/t をこの状態に対する「確率」として参照する。

熱力学的状態 $\Gamma^r = \Gamma(\alpha_1^r, \dots, \alpha_n^r)$ は、通常の手段によって測定し得るような変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ に対して与えられた値 $\alpha_1^r, \dots, \alpha_n^r$ によって定義できる。統計的観点から、我々はこの特徴づけにおける範囲 $\Delta\alpha_1, \dots, \Delta\alpha_n$ を許さなくてはならない (範囲ゼロの領域に対する確率はゼロに等しい)。我々は分布関数

$$f(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$$

*⁶ 含まれた基本的疑問の議論において、W. ショットキー (Schottky) は”抵抗集団 (resistant groups)”という言葉を導入する。Ann. d. Physik [4], **68**, 481 (1922).

3.2 ゆらぎの一般論

55

を導入しなければならない。そして、状態 Γ^r に対する確率は領域

$$\begin{aligned} \alpha_1^{(r)} < \alpha_1 < \alpha_1^{(r)} + \Delta\alpha_1 \\ \dots\dots\dots \\ \alpha_n^{(r)} < \alpha_n < \alpha_n^{(r)} + \Delta\alpha_n. \end{aligned}$$

にわたる $f(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ の積分に等しくなる。その時、(2.2) は次の形をとる：

$$S_r = k \log f(\alpha_1^{(r)}, \dots, \alpha_n^{(r)}) + k \log f(\Delta\alpha_1, \dots, \Delta\alpha_n) + \text{const.} \quad (2.3)$$

領域 $\Delta\alpha$ の適切な選択に対する我々の唯一の方向は、それらが状態 Γ^r における量 α の共通のゆらぎと同じ大きさの程度にとるべきであるということである。この約束は、すべての重要な場合を取り扱う；なぜなら、エントロピーの熱力学的測定は平衡状態に対してのみ可能だからである*7。もっと正確な $\Delta\alpha_1, \dots, \Delta\alpha_n$ の特徴づけは必要ではない。なぜなら、例えば各々の $\Delta\alpha$ を2倍にすることは (2.3) の右辺を量 $nk \log 2$ 変化させるだけだろう。ただし、 $k = 1.371 \times 10^{-16}$ erg/degree であり、この大きさのエントロピー変化はあまりに小さすぎてどんな測定にも影響を与えることができないからである。実際、合理的な変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ が選ばれるところでは、積 $\Delta\alpha_1 \Delta\alpha_2 \dots \Delta\alpha_n$ の大きさの程度は非常に小さく、二つの熱力学的状態の間のエントロピー差への寄与 $k \log(\Delta\alpha'_1 \dots \Delta\alpha'_n / \Delta\alpha''_1 \dots \Delta\alpha''_n)$ は、 $k \log(f(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n) / f(\alpha''_1, \dots, \alpha''_n))$ と比較して完全に無視できるのである；その因子 $f(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ が異なる熱力学的状態におけるとてつもない確率差を引き起こし、測定できるエントロピー差の原因となるのである。こうして、我々が S_r が測定可能なエントロピーであるという場合に制限する限り、我々は (2.3) の右辺の項 $k \log(\Delta\alpha_1 \dots \Delta\alpha_n)$ の変動を無視することができ、次のように書くことができる：

$$S_r = k \log f(\alpha_1^{(r)}, \dots, \alpha_n^{(r)}) + \text{const.} \quad (2.4)$$

これまで我々は、熱力学的（現象論的）観点から、変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ は手中の系の状態を「完全に」決定できると仮定した。アインシュタイン

*7 熱力学の慣習に従って、我々は平衡状態によってある方法で近似される状態を考えることができる。ショットキー (Schottky)、文献6参照。

(Einstein)^{*8}によって指摘されたように、関係式 (2.4) はこの定義が不完全であるというような場合においても正しいのである。単に我々は与えられた特徴を満足するあらゆる状態の中で最大のエントロピーを持つ状態を選ぶという約束を採用しなくてならない。再びまたこの定理は、異なる大きさの程度の、異なる状態に対する確率に依存するので、与えられた一組の $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ の値が、ずっと頻繁に選ばれた状態によって、いっしょに取られた他のすべての状態より多く実現されるだろう。我々はこれらの結果を後の応用のためにまとめるつもりである。変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ の値の与えられた一組 $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ によって許される最大のエントロピーを、我々は次のように表記する：

$$\sigma_{1\dots n}(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n).$$

対応する熱力学的状態を我々は次式で表現する：

$$\Gamma'_{1\dots n} = \Gamma_{1\dots n}(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n).$$

その時、

$$\sigma_{1\dots n}(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n) = k \log f(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n) + \text{const.} \quad (2.5)$$

は、「 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ が与えられた一組の $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ をとることを見いだすための確率を与える。實際上、 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ がこの値の集合を仮定する時はいつでも、系は状態 $\Gamma_{1\dots n}(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n)$ にあるだろう。」

我々は、以下の証明のために必要とされるだろう、一定の平均をただちに計算するつもりである。我々は変数 α_p に対する分布関数を $f_p(\alpha_p)$ によって表す。(2.5) によると、我々は次式を得る：

$$k \log f_p(\alpha_p) = \sigma_p(\alpha_p) + \text{const.}, \quad (2.6)$$

ここで、 $\sigma_p(\alpha'_p)$ は状態 $\Gamma_p(\alpha'_p)$ によって実現される、 $\alpha_p = \alpha'_p$ の時に可能な最大のエントロピーである。関数 f_p は条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_p(\alpha_p) d\alpha_p = 1,$$

^{*8} アインシュタイン (Einstein)、文献2。

3.2 ゆらぎの一般論

57

をともなって、(2.6)によって決定される。我々は(2.6)の微分により次式を得る：

$$k \frac{df_p}{d\alpha_p} = f_p(\alpha_p) \frac{d\sigma_p}{d\alpha_p},$$

ここで微分商が存在すると仮定している。我々はまた、平衡状態 Γ^0 に対応して、エントロピー $\sigma_p(\alpha_p)$ は α_p の有限値 α_p^0 に対して最大を達成するということと、 $(\alpha_p - \alpha_p^0) f_p(\alpha_p)$ は $|\alpha_p - \alpha_p^0|$ の大きな値に対してゼロに近づくということを仮定するつもりである*⁹。その時、次の平均

$$\begin{aligned} \overline{(\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma_p}{d\alpha_p}} &= \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma_p}{d\alpha_p} f_p(\alpha_p) d\alpha_p \\ &= k \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{df_p}{d\alpha_p} d\alpha_p. \end{aligned}$$

を計算することは簡単である。部分積分により、

$$k \left[(\alpha_p - \alpha_p^0) f_p(\alpha_p) \right]_{-\infty}^{\infty} - k \int_{-\infty}^{\infty} f_p(\alpha_p) d\alpha_p$$

である。第一項は消え、第二項は $-k$ に等しいから；こうして次式を得る：

$$\overline{(\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma_p}{d\alpha_p}} = -k. \quad (2.7)$$

同様なやり方で、我々は同じ仮定の下で以下を見いだす：

$$\begin{aligned} &\overline{(\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma_{1\dots n}}{d\alpha_p}} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} (\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma}{d\alpha_p} f_{1\dots n}(\alpha_p) d\alpha_1 \cdots d\alpha_n = -k, \end{aligned} \quad (2.8a)$$

と

$$\overline{(\alpha_p - \alpha_p^0) \frac{d\sigma_{1\dots n}}{d\alpha_p}} = 0 \quad (p \neq q). \quad (2.8b)$$

*⁹ そうでなければ、この関数は無限個の極大を持たねばならない。述べられたすべての条件は、 α_p が合理的な熱力学的変数であるときにはいつも満足されるのである。

以下で我々は単純公式 (2.7) を直接に応用することが便利であるということを見いだすだろう。しかしながら、積 $(\alpha_p - \alpha_p^0)(\alpha_q - \alpha_q^0)$ の平均に対する普通の公式との関連を見るのが望ましいように見える。我々は、エントロピー $\sigma_{1\dots n}$ は多重ベキ級数によって表現できると仮定しなければならない。そして、縮約されたテイラー (Taylor) 展開

$$\sigma_{1\dots n}(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = S_0 + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^n \eta_{p,q} (\alpha_p - \alpha_p^0)(\alpha_q - \alpha_q^0), \quad (2.9)$$

ただし、

$$\eta_{pq} = \eta_{qp} = \left[\frac{\partial^2 \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_p \partial \alpha_q} \right]_{\alpha_1=\alpha_1^0; \dots; \alpha_n=\alpha_n^0}, \quad (2.10)$$

が、どの平均 (2.8a, b) への寄与もともかく認められる、変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ の全領域において十分であると仮定しなければならない。($f \sim \exp(\sigma/k)$ であるので、 $f_{1\dots n}$ の最大は非常に鋭い。) その時、我々は次式：

$$\frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_p} = \sum_{q=1}^n \eta_{p,q} (\alpha_q - \alpha_q^0), \quad (2.11)$$

を (2.8a, b) に代入することができる。そして、我々は線形方程式系

$$\sum_{r=1}^n \eta_{p,r} \overline{(\alpha_r - \alpha_r^0)(\alpha_q - \alpha_q^0)} = -k\delta_{pq} = \begin{cases} -k & (p = q) \\ 0 & (p \neq q) \end{cases} \quad (2.12)$$

を得る。これによって、ゆらぎの自乗平均や積平均が計算できるのである。

3.3 ゆらぎの後退

我々は、孤立系に現われる不可逆過程の進行が、熱伝導の法則のような定まった法則に従って、熱力学の初期状態によって完全に決定されるということを観察することに慣れている。熱力学の第二法則の統計的解釈に基づいて、どんな過程も熱力学の初期状態によって前もって完全に決定されるということとはありえない；なぜなら、そんな状態それ自体は（分子論的観点か

3.3 ゆらぎの後退

59

ら；§2 参照) 不完全に定義されるからである。しかしながら、我々は通常のゆらぎの大きさの程度の範囲内で現実的な確かさを持って先験的な決定を理解することはできる。そしてそれによって、ずっと大きなズレは非常に稀なことだろう。この統計的観点から、不可逆過程の経験法則からの予測は数多くの類似の場合にわたる平均に対して正しいと我々はまだ理解することができる。これは、この関連においては同じ「熱力学の」初期状態から出発する不可逆過程の場合を意味する。

厳密に言えば、この規則は相対的に大まかな”巨視的な”観察から導かれた法則の、より洗練された”微視的な”(分子論的) 解釈を唯一に特徴づけるというわけではない。我々が、 $\bar{\alpha} = (\alpha' + \alpha'')/2$ の形の平均を取るか、 $\bar{\alpha} = [\alpha'^5 + \alpha''^5]^{1/5}$ 型の一つの平均をとるかで大きな差が出るのである。しかしながら、すべての重要な確固とした場合では、この問いに対する自然な答えは明らかである。例えば、もし α が熱の全変位(それ自体、変化が局所的条件に依存する多くの局所変位の和である)であれば、疑いなく線形平均 $\bar{\alpha} = (\alpha' + \alpha'')/2$ が正しいのである。

さて、我々はゆらぎの「平均後退 (average regression)」を予測するという問題を解くことができる：一定の孤立系で出発し、変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ のゆらぎを非常に長い時間見ると仮定しよう。 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ の値が偶然にも(同時に) $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ であるということが生じる時はいつでも、我々はそれらの値を記録する。それらの変数(とおそらく他の量 $\alpha_{n+1}, \dots, \alpha_{n+p}$) は「 τ 秒後」を仮定する。そのような記録の平均を我々は次のように表記する：

$$\overline{\alpha_1}(\tau, \alpha'_1, \dots, \alpha'_n), \dots, \overline{\alpha_{n+p}}(\tau, \alpha'_1, \dots, \alpha'_n).$$

我々は、 $\alpha_1 = \alpha'_1; \dots; \alpha_n = \alpha'_n$ であるほとんどすべての時刻で、系は(現象論的な) 状態 $\Gamma'_{1\dots n} = \Gamma(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n)$ にあり、そして、その状態に続く不可逆過程の平均の行程が関数

$$\overline{\alpha_1}(\tau, \Gamma'_{1\dots n}), \dots, \overline{\alpha_{n+p}}(\tau, \Gamma'_{1\dots n})$$

によって記述されるということを我々は巨視的な実験から知っている。これらの関数は、その状態 $\Gamma'_{1\dots n}$ の(拡張された意味での) 性質と考えられる。

ゆらぎ量 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ の規定された値 $\alpha'_1, \dots, \alpha'_n$ に対応する状態の”標準の (normal)” (共通の) 性質は確かに状態 $\Gamma'_{1\dots n}$ の性質である。”標準”の性質と平均の性質を交換することができるかどうかという問題は、上で概略されたように、個々の場合を考察することから決めなくてはならない。

変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ がこの意味で適切であると仮定して、不可逆過程の法則からゆらぎの平均後退を予測するための一般的な規則として、我々は次式を得る：

$$\overline{\alpha_i}(\tau, \alpha'_1, \dots, \alpha'_n) = \overline{\alpha_i}(\tau, \Gamma'_{1\dots n}), \quad (i = 1, \dots, n + p). \quad (3.1)$$

3.4 相反関係式

微視的可逆性の要請の議論のためには、平均

$$A_{ji}(\tau) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)} = \overline{\alpha'_j\alpha_i(\tau, \alpha'_j)} \quad (4.1)$$

は便利な攻略点を提供する。また量 $A_{ji}(\tau)$ は時間平均 (1.1)

$$A_{ji}(\tau) = \lim_{t'' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'' - t'} \int_{t=t'}^{t=t''} \alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau) dt$$

として定義されるかもしれない。以下において、次のように仮定するのが便利だろう：変数 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ は熱力学的平衡からのズレを測る。そしてそれによってこの状態（そしてまた”通常の”値 α_j^0 ）に対するそれらの平均値 $\overline{\alpha_1}, \dots, \overline{\alpha_n}$ はゼロになる：

$$\overline{\alpha_i} = \alpha_i^0 = 0, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (4.2)$$

微視的可逆性の仮定は次のことを要請する：もし α と β が分子と原子の配置だけに依存する二つの量であれば、「出来事 $\alpha = \alpha'$ (τ 秒後に出来事 $\beta = \beta'$ が続く) は、出来事 $\beta = \beta'$ (τ 秒後に出来事 $\alpha = \alpha'$ が続く) とちょうど同じ頻度で起こるだろう」。速度が反転された時に α と β が変化しないように (例えば、 α が系のエネルギー分布に依存する時)、もし α と β が素粒子の速

3.4 相反関係式

61

度に依存するのであれば、同じことが言えるだろう*10。もし α_j と α_i が一つの可逆系のそのような二つの”可逆変数”であれば、明らかに

$$A_{ji}(\tau) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t+\tau)} = \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)} = A_{ij}(\tau). \quad (4.3)$$

我々は、 $\Gamma_{1\dots n}$ の形の状態から出発する不可逆過程の行程が (1.11) の形式の一組の線形微分方程式系によって表記される場合を考えるつもりである：

$$\frac{d\bar{\alpha}_i}{dt} = \dot{\alpha}_i = \sum_{r=1}^n G_{ir} \frac{\partial \sigma_{1\dots n}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)}{\partial \alpha_r}, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (4.4)$$

(3.1) によれば、我々は次式を持つ：

$$\bar{\alpha}_i(\tau, \alpha'_j) = \bar{\alpha}_i(\tau, \Gamma'_j),$$

ここで、 Γ'_j は変数 α_j の与えられた値 α'_j に対する最大エントロピー状態である。数学的には、この状態は次の関係式によって特徴づけられる：

$$\begin{aligned} \alpha_j &= \alpha'_j, \\ \frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_r} &= 0, \quad (r \neq j), \end{aligned} \quad (4.5)$$

そして、これらの条件によって決定される一組の値 $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ に対して我々は次式を持つ：

$$\frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_r} = \left[\frac{d\sigma_j}{d\alpha_j} \right]_{\alpha_j=\alpha'_j}. \quad (4.6)$$

(4.4) から短い時間間隔 Δt 内で我々は次式を得る：

$$\bar{\alpha}_i(\Delta t, \alpha'_j) = \bar{\alpha}_i(0, \alpha'_j) + \dot{\alpha}_j \Delta t = \bar{\alpha}_i(0, \alpha'_j) + \sum_{r=1}^n G_{ir} \frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_j} \Delta t,$$

あるいはまた、(4.5) と (4.6) を代入して：

$$\bar{\alpha}_i(\Delta t, \alpha'_j) = \bar{\alpha}_i(0, \alpha'_j) + G_{ij} \frac{d\sigma_j(\alpha'_j)}{d\alpha'_j} \Delta t.$$

*10 (I) p. 418 参照。

(4.1) に従って平均 $A_{ji}(\Delta t)$ を計算すると、我々は次式を得る：

$$A_{ji}(\Delta t) = \overline{\alpha_j(t)\alpha_i(t + \Delta t)} = \overline{\alpha'_j\bar{\alpha}_i(0, \alpha'_j)} + G_{ij}\Delta t \alpha_j \overline{\frac{d\sigma_j}{d\alpha_j}},$$

または、(2.7) と (4.2) の約束を観察して：

$$A_{ji}(\Delta t) = A_{ji}(0) - k\Delta t G_{ij}. \quad (4.7)$$

もちろん、同様にして、

$$A_{ij}(\Delta t) = A_{ij}(0) - k\Delta t G_{ji}.$$

微視的可逆性に対する条件 (4.3) を適用して、§1 の最後に述べたように、我々は次式を得る

$$G_{ij} = G_{ji}. \quad (4.8)$$

この結果の導出のためにゆらぎを考えることの重要性はボルツマン定数 k が (4.7) に現れることから明らかである。

3.5 エネルギー散逸最小の原理

対称性関係式 (4.8) は輸送過程における重要な相反関係式を含んでいる。(4.8) のもう一つの形式は多くの応用に便利であり、かなり本質的な関心を引き。一組の同時不可逆過程の記述法 (4.4) は、次の形式に書き直される：

$$\frac{\partial \sigma_{1\dots n}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)}{\partial \alpha_i} = \sum_{r=1}^n \rho_{ir} \dot{\alpha}_r, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (5.1)$$

ここで、方程式

$$\sum_{r=1}^n \rho_{ir} G_{rj} = \sum_{r=1}^n G_{ir} \rho_{rj} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & (i = j) \\ 0, & (i \neq j) \end{cases} \quad (5.2)$$

に従って、係数 (ρ_{ij}) は (G_{ij}) (これは (4.4) に入る) の逆行列を作る。対称性関係式 (4.8) は等価な関係式：

$$\rho_{ij} = \rho_{ji}, \quad (i = 1, \dots, n), \quad (5.3)$$

3.5 エネルギー散逸最小の原理

63

によって置き換えられる。我々は「散逸関数」

$$\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j \quad (5.4)$$

を導入し、(5.1)の代わりに

$$\frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})}{\partial \dot{\alpha}_i} \quad (5.5)$$

と書くことによって、対称性関係式 (5.3) を不可逆過程の記述に組み込むのである。さらに、もし我々がエントロピーの増加率を表す、以下の関数を定義するのであれば、

$$\dot{S}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) \equiv \sum_{r=1}^n \frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_r} \dot{\alpha}_r, \quad (5.6)$$

我々は「変分原理」を定式化できる。すなわち、

$$\delta [\dot{S}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) - \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})] = 0. \quad (5.7)$$

我々の約束は、速度 $\dot{\alpha}_1, \dots, \dot{\alpha}_n$ だけが変化できるというものである。こうして、(5.5)に従って、

$$\delta [\dot{S}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) - \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})] = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \sigma_{1\dots n}}{\partial \alpha_i} - \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_i} \right) \delta \dot{\alpha}_i = 0.$$

変分原理 (5.7) は、これを我々は (I) の §6 で述べた理由から「エネルギー散逸最小の原理」と呼ぶつもりだが、相反関係式 (5.3) または (4.8) を不可逆過程の伝統に従った記述が無限個の変数（例えば、ある空間のすべての部分における温度）を含むという場合に変換するための便利な道具を提供する。散逸関数はエントロピー生成速度の半分である：

$$2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) = \dot{S}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}). \quad (5.8)$$

これは、(5.5), (5.6), (5.4) のために

$$\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\alpha}_i \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\alpha}_i}$$

と書くことができる。明らかなことは、(5.8)から $\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})$ は本質的に正（有限または半有限）でなくてはならないということである。なぜなら、熱力学第二法則は $\dot{S} \geq 0$ を要請するからである。それゆえ、(5.7)によって与えられる極大はいつも最大である：

$$\dot{S}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) - \Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) = \text{maximum}. \quad (5.9)$$

この原理の応用は後の公表論文において与えられるだろう；(I)の §§4-5 において一つの特別な結果が直接的方法によって導かれた。

散逸関数には直接的な統計的意義があるということを指摘することは価値がある。詳しい議論は、重要な定理の簡潔な紹介が目的である本論文の範囲外だろう。しかし、我々はボルツマンの原理 (2.1) の拡張であるその結果を証明無しに述べることはできる。熱力学平衡条件

$$S = \text{maximum}$$

は、最大確率状態を特徴づける。そして、状態 $\Gamma(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ に対する確率 W はボルツマンの原理

$$k \log W(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = S(\alpha_1, \dots, \alpha_n) + \text{const.}$$

によって与えられる；この定理の正確な解釈に対して我々は §2 における議論を参照しなければならない。同様のやり方で、式 (5.9) は不可逆過程の最大確率の行程を記述する。(5.5) と (2.12) を（同時に）導出するために必要な仮定と近似的に等価な仮定の下で、それぞれ時刻 t' と $t'' = t' + \Delta t$ で起こる状態 $\Gamma' = \Gamma(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n)$ と $\Gamma'' = \Gamma(\alpha''_1, \dots, \alpha''_n)$ に対する確率

$$W(\Gamma', \Delta t, \Gamma'') = W(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n, \Delta t, \alpha''_1, \dots, \alpha''_n)$$

は次の公式によって与えられる：

$$k \log W(\Gamma', \Delta t, \Gamma'') = S' + S'' - \frac{\Phi(\Delta\alpha, \Delta\alpha)}{\Delta t} + \text{const.}, \quad (5.10)$$

3.6 非可逆な系

65

ここで、 $S' = S(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n)$, $S'' = S(\alpha''_1, \dots, \alpha''_n)$ であり、

$$\Phi(\Delta\alpha, \Delta\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \rho_{ij}(\alpha''_i - \alpha'_i)(\alpha''_j - \alpha'_j).$$

(言うまでもないが、我々は老齡系を取り扱うことを仮定している。)

3.6 非可逆な系

(I) の §7 で述べられたように、我々は、巨視的な経験から、動力的可逆性を示さない一定の保存動力学系（すなわち、外部磁場が作用する系や運動が回転座標系に関して記述され、回転がコリオリ力の場に等価である系）を知っている。そのような、巨視的運動法則が反転できないという場合において、微視的な運動は可逆ではありえない。

この種の場合を取り扱う際、磁場やコリオリ場の強度を手にした系の外部可変パラメータと考えることが有利である。その時、外部磁場やコリオリ力に支配される巨視的動力学系は時間反転に関して次の対称性を持つ：もし $[q] = [Q(t - t_0)]$ が、強度 Θ の磁気（またはコリオリ）の場にそのまま置かれた系の可能な運動（配置 $[q]$ の連続）であれば、配置 $[q] = [Q(t_0 - t)]$ の反転の連続は、同じ系が強度 $-\Theta$ の場中に置かれた時に可能な運動である。さらに、その系のすべての速度が（同時に Θ で）反転された時にそれらの値が変化しないように、 α と β を手中の系の二つの状態（とパラメータ）の関数であるとしよう。それから、§4 におけるように、我々が老齡系におけるゆらぎを考える時、出来事 $\alpha = \alpha', \beta = \beta'$ の連続（それらの間に経過時間 τ が入る）は、出来事 $\beta = \beta', \alpha = \alpha'$ の連続（時間間隔 τ で）が、強度 $-\Theta$ の場に置かれた一つの系の中で生じるのとちょうど同じ頻度で、強度 $+\Theta$ の場に置かれた一つの系の中で生じるだろう。

もし我々がこの対称性条件を素粒子の運動に応用でき、そして α_i, α_j が二つの”可逆な”動力学変数であれば、平均 (4.1) は時間 τ と場の強度 Θ の関数であるだろう：

$$A_{ji}(\Theta, \tau),$$

そして、我々は以下の対称性条件を得る：

$$A_{ji}(\Theta, \tau) = A_{ji}(-\Theta, -\tau) = A_{ij}(-\Theta, \tau). \quad (6.1)$$

一定の不可逆過程が (4.4) の形式（ここで係数 G_{ji} は Θ の関数である）

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \dot{\alpha}_i = \sum_{j=1}^n G_{ij}(\Theta) \frac{\partial \sigma_{1\dots n}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)}{\partial \alpha_j}, \quad (i = 1, \dots, n) \quad (6.2)$$

に表現できると仮定すると、我々は前のように (4.7) を導くことができる：

$$A_{ji}(\Theta, \Delta t) = A_{ji}(\Theta, 0) - k\Delta t G_{ij}(\Theta),$$

$$A_{ij}(-\Theta, \Delta t) = A_{ij}(-\Theta, 0) - k\Delta t G_{ji}(-\Theta),$$

そして、対称性条件 (6.1) を適用すると、我々は次式を見いだす：

$$G_{ij}(\Theta) = G_{ji}(-\Theta). \quad (6.3)$$

この定理はネルンスト効果 (Nernst effect) とエッティンシャウゼン効果 (Ettingshausen effect) との間の相反関係式を含んでいる。これは以前に準熱力学に基づいて P. W. ブリッジマン (Bridgeman)^{*11}と H. A. ローレンツ (Lorentz)^{*12}によって導かれたものである。

^{*11} P. W. Bridgeman, Phys. Rev. **24**, 644 (1924); 第4回ソルベー会議 (“金属の電気伝導”) [Fourth Solvay Congress, ("Conductibilité Electrique des Metaux")], 352 (1924).

^{*12} H. A. Lorentz, 第4回ソルベー会議 (Fourth Solvay Congress), 354 (1924).

第II部

ゆらぎと不可逆過程の理論

第4章

ゆらぎと不可逆過程

L. オンサーガー
化学研究所, エール大学

S. マクラップ
スローン物理学研究所, エール大学

L. Onsager and S. Machlup, "Fluctuations and Irreversible Processes", *Physical Review* **91** (1953) pp. 1505 – 1512.

*本論文で報告される研究の大半は、Ph. D. 学位のための要請の部分的達成としてイエール大学大学院教職員に提出された、我々の一人 (S. M.) による博士論文の中にもっと詳しく現われる

要約

一つの状態を定義する巨視的変数がガウスのランダム変数（この平均的振る舞いは不可逆過程を支配する法則によって与えられる）であるという仮定に基づいて、自発的に揺らぐ熱力学系の（非平衡な）状態の与えられた進行の確率が計算される。

この確率は散逸関数の言葉で表現される；結果として生じる関係式は、これはボルツマンの原理の一つの拡張であるが、散逸関数の統計的意義を示している。この関係式の形から、エネルギー散逸最小の原理は精査によって明らかになる。

4.1 序文

不可逆過程の理論と平衡系の熱力学変数の自発的ゆらぎとの結びつきは我々のうちの一人による、以前の二つの論文の中で議論された^{*1}。ここでは、ゆらぎの理論は、不可逆過程に対する一つの定理 — 相反関係式：熱力学的”力” ("forces") と”流れ” ("fluxes") を関係づける、一組の線形微分方程式の係数行列の対称性 — を証明するために持ち込まれた。その関連は、与えられた非平衡状態から自発的ゆらぎによって生じた、一つの系の後退が、その時突然取り除かれるという制限によって後退が生じた時に、「概して」、その同じ状態から平衡へ戻る後退に対する（経験的な）法則に従うという仮説によってなされたのである。

本論文は RRIP II の Sec.5 で示唆された線にそって、その二つの分野の間のさらなる関係を確認するだろう。我々はそこでなされた仮定に次のことを加える：（ゆらぐ）熱力学変数は「ガウスの」ランダム変数 (*Gaussian*

^{*1} L. Onsager, "Reciprocal Relations in Irreversible Processes", *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931). ここから先、RRIP I と II として参照する。

random variables) である。それから、我々は自発的熱ゆらぎが起こる上で系は与えられた瞬間に与えられた一組の熱力学的状態を通る確率を計算する位置にいる。二種類の係数がこの確率表現に入る：係数 (s_{ij})、これは与えられた（非平衡）状態のエントロピーを選ばれた一組の熱力学変数の関数として与えるもの、そして、係数 (R_{ij})、これは不可逆過程の速度、すなわち状態自体が既知の時に熱力学的状態変数の変化速度を与えるもの。

議論は以下のようにちょっと先に進む：もし我々が一瞬だけに興味があれば、与えられた状態 Γ の確率はボルツマンの原理によって与えられる：

$$k \log \text{Prob}(\Gamma) = S(\Gamma) + \text{const.}, \quad (1.1)$$

これは、系が状態 Γ にあることを見いだす確率を Γ のエントロピーに関係づける。もし我々が時間的に非常に離れた二つの瞬間に関心があれば、各々の瞬間で与えられた状態の確率は個々の確率の積に等しい。長い時間経過は、状態群を統計的に独立にする^{*2}。それゆえ、連続の連結確率 (joint probability) は、その二つのエントロピーの和に関係する。しかし、もし時間経過が長くなければ、状態群は統計的に相関があるだろう。これらの法則をゆらぎの行程の平均と関連づける仮説のおかげで、それが正確に相関を教える不可逆過程の振る舞いに対する法則である。

これらの相関は、ゆらぎ変数の平均（平衡値）といっしょに、ゆらぎがガウス過程であるという仮定だけのおかげで、二つの瞬間に対する連結確率を決定するのに十分である。もし我々が瞬間のあらゆる組に対する相関を持つのであれば、任意の数の瞬間に対する連結確率が決定されるのである。

もし熱力学的変数が適切に選ばれるとすれば (§2 を見よ)、それらもまたマルコフのランダム変数になる。これが意味することは、系の未来の統計はその過去に依存するのではなく、現在の状態のみに依存するということであ

^{*2} もちろん、この主張は、意味が込められ、エルゴード性などについての念入りの予防策を必要とする。”理に適った”短時間における初期状態を”忘れる”系に対して成り立つと言われる。しかしながら、それはまさしく時間尺度の選択の問題である。十分に長い時間では、すべての物理系は”忘却する”。

る。熱力学変数の”適切な選択”が実際に意味することは、我々の取り扱いが正しいという系の種類に関する制限である。相反関係式 (RRIP I と II) の証明は、我々がここに保持する微視的可逆性の仮説に基づいていた。これは回転系 (コリオリ力) や外部磁場を持つ系を除外する。ガウスのランダム変数の仮定もまた限定的である: 我々の系は、数多くの”十分に”独立な粒子で構成されていなければならない、そして、平衡は少なくとも時間を測定する実験室の大きさの程度の時間は安定でなければならない。そしてこれはまた、我々が系を”老齡的” — それらの初期状態を”忘れてしまう”ほど十分に長い時間そのままにされた — と考えることができるために必要とされるのである。

それから、数学は定常ガウス-マルコフ過程の取り扱いを含むだろう。これは今では標準的である。^{*3} この領域で我々がオリジナルだと信じることは、式 (4-7) の型の変分表現を統計分布の記述に導入したことである。物理 — 熱力学的ゆらぎの理論と不可逆過程の理論 — は、RRIP (特に、II, pp.2265–2274 と Casimir^{*4}による解説記事を見よ) で扱われた概念を含んでいる。そしてそれは、アインシュタイン^{*5}によって与えられたゆらぎ理論に対する方法論的基礎づけを使用している。

RRIP では、「散逸関数」は不可逆過程のエントロピー生成速度を与える”流量”の二次形式として定義された。前もって決められた、熱力学状態の行程に対する確率の計算は、散逸関数^{*6}の統計的解釈をもたらすのである。

^{*3} 例えば、M. C. Wang and G. E. Uhlenbeck, *Revs. Modern Phys.* **17**, 323 (1945). あるいは、物理学への応用としては、J. E. Moyal, *J. Roy. Statist. Soc.* **B11**, 150 (1949) を見よ。最近現れた、J. L. Doob, *Stochastic Processes* (J. Wiley and Sons, New York, 1953) では、不必要なほどのさらなる数学文献が引用されている。

^{*4} H. B. Casimir, *Revs. Modern Phys.* **17**, 343 (1945).

^{*5} A. Einstein, *Ann. Physik* **33**, 1275 (1910), 特に Sec.I, "General Matters Relating to Boltzmann's Principle".

^{*6} RRIP II, Sec.5 では、統計的解釈は時間的に隣接した二つの瞬間に対する連結確率の言葉で示唆された。この種の微分表現の拡張は、最近 N. Hashitsume, *Prog. Theoret. Phys.* **8**, 461 (1952) によってマルコフの方法 (フォッカー-プランク (Fokker-Planck) 方程式) を使って行われた。

4.2 不可逆過程

75

よく知られるように、関数空間内の分布は密度によって記述されるのではなく、任意の有限次元への射影によってうまく記述されるのである^{*7}。したがって、関数 — または関数の有限集合 — が、任意に選ばれた連続的瞬間の有限集合で特定の範囲内に値を仮定する確率を問うことには意味がある。我々は「補助的な汎関数」の言葉で”ゆらぎ経路”に対する確率分布の記述に到達するつもりである。それゆえ、この関数の最大は、与えられた有限集合の明確化に対して、空間（この次元は選ばれた各々の瞬間におけるゆらぎ関数の別々の明確化に対応する）内の適切な確率密度を決定するのである。

4.2 不可逆過程

我々が考える不可逆過程は、RRIP II で取り扱われたタイプのものである：物質、熱、電気の流量 (flows)、これらの速度は対応する「熱力学的力」— 濃度勾配、温度勾配、起電力 — に線形に関係する。化学反応や局所的な緩和過程をとまなう系への拡張は、通常単に言葉の変化だけを含んでいる。我々は、閉じた系、すなわち平衡から離れ、そしてそれから”開放されて”元へ戻ることができるシステムを考える。しかし再び、開放系（と定常状態）への拡張は純粹に形式的なものである。

一つの系の熱力学的「状態」は、体積、エネルギー、物質質量、電荷のような量である、一組の示量変数 (extensive variables) $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ によって定義されるだろう。我々が示量変数を選択するのは、示強変数 (intensive variables) のゆらぎを論じる時に出くわす概念の難しさのためである。しかし、平衡にない系に対する熱力学的変数を定義することはともかくある種の洗練を必要とする。標準的な装置は、系がそれぞれ”局所的平衡”にある小さな部分系からなっていると仮定することである。これは、平衡からはるかに離れた場合や、あまりに緩和がゆっくりすぎて平衡概念それ自体が定義

^{*7} A. N. Kolmogoroff, *Foundations of the Theory of Probability*, (Chelsea Publishing Company, New York, 1950), Chap III, Sec.4 が、すべての有限次元分布関数の集合は無次元空間内のボレル (Borel) 集合に対する確率関数を決定するということを証明した。

するのが難しいという系では失敗する*⁸。熱力学的関数（例えば、エントロピー）は、経験的に、可逆的操作によって到達できる状態 — あるいは、部分系の集合 — に対してのみ測定される。

ここで発展させられた理論が応用可能である、 α 変数を選ぶための規則を定式化できる：

(1) それらは巨視的変数、すなわち、熱力学的に測定可能でなくてはならない。そして、それらは、多数の分子を含む部分系をに適用しなければならない。

(2) 運動モデルに基づいて、それらは分子変数の代数和でなければならない。それから、一種の中心極限定理によって、それらのゆらぎは平衡値の周りでガウス分布を持たねばならない。そしてまた、その規則は病的な変数（例えば、示量変数の、相加的でない関数）を消去しなければならない。

(3) それらは、分子速度のような、それらの分子変数の偶関数（時間の奇関数である）でなければならない。これが意味することは、時間の向きの逆転がそれらの値を変化させないだろうということや、微視的可逆性の仮定に必要であるということである。

我々は熱力学的関数が α の明確化によって完全に決定されると仮定するだろう。規則 (3) が意味することは、流量 (flows) の運動エネルギーが無視できるのは、これが速度の型の変数に依存するからであるということである。慣性（とそれゆえ運動エネルギー）が重要である — α の時間微分が熱力学的関数に入る — 場合は、次の論文で扱われるだろう*⁹。

このようにして、「エントロピー」は α 等の一つの関数である：

$$S = S(\alpha_1, \dots, \alpha_n) = S(\vec{\alpha}).$$

その最大（平衡）値は S_0 と記される。そして、 α 等は平衡状態に対してゼロになるように再定義されるだろう：

$$S_0 = S(0, \dots, 0).$$

*⁸ P. W. Bridgeman, Rev. Modern Phys. **22**, 56 (1950).

*⁹ S. Machlup and L. Onsager, following paper, Phys. Rev. **91**, 1512 (1953).

4.2 不可逆過程

77

系が平衡を探し求める傾向は、「熱力学的力」

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i}, \quad (2.1)$$

すなわち「回復力」によって測ることができる（これは明らかに α とともにゼロになる）*10。

（物質、熱、電気の）流束 (flux) は、 α の時間微分によって測ることができる。不可逆過程についての物理的に本質的な仮定は、それらが線形であるということである；すなわち、流束がそれらを引き起こす力に線形に依存するということである：

$$\sum_j R_{ij} \dot{\alpha}_j = X_i, \quad i = 1 \cdots n; \quad (2.2)$$

または、

$$\sum_j L_{ij} X_j = \dot{\alpha}_i, \quad (2.3)$$

ここで、行列 \mathbf{L} と行列 \mathbf{R} はお互に逆行列である。これらの方程式は、例えば、電気伝導のオーム (Ohm) の法則、熱伝導のフーリエ (Fourier) の法則、拡散のフィック (Fick) の法則や、これらの法則の相互作用する流れへの拡張、例えば、異方性伝導（熱、電気）、熱起電力、熱拡散などへの拡張を表している。微視的可逆性が保たれる系に対して（この論文はそこまでに限定している）、我々は次の「相反関係式」を持つ：

$$R_{ij} = R_{ji} \quad [\mathbf{R} = \mathbf{R}_{tr}], \quad (2.4)$$

ここで、下付き文字の tr は転置 (transpose) を意味する。

エントロピー生成速度は

$$\dot{S} = \sum_j \frac{\partial S}{\partial \alpha_j} \dot{\alpha}_j = \sum_j X_j \dot{\alpha}_j, \quad (2.1) \text{ 式による} \quad (2.5)$$

*10 なぜこれが特別の定義か？それが、望む形式：散逸速度は力と流量の積の和、(2.5) 式を与えるからである。X は状態（すなわち α ）の関数であることに注意しよう。

$$= \sum_{i,j} R_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j, \quad (2.2) \text{ 式による} \quad (2.6)$$

$$= \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j. \quad (2.3) \text{ 式による.} \quad (2.7)$$

流束の二次形式：

$$\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} R_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j, \quad (2.8)$$

すなわち散逸関数は、熱力学的力に対してポテンシャルとして働く。それゆえ、その明確化は現象論的方程式の知識に等価である。対応する、力の関数

$$\Phi(\vec{X}, \vec{X}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j, \quad (2.9)$$

は同じ性質を持つ。しかし、それが「状態」の関数であり、それゆえ、数値的に等しい $\Phi(d\vec{\alpha}/dt, d\vec{\alpha}/dt)$ は変化速度の関数であるということは注意すべきである。

もし我々がエントロピーを平衡の周りでテイラー級数に展開するのであれば、我々は次式を得る：

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} s_{ij} \alpha_i \alpha_j + \text{higher terms.} \quad (2.10)$$

高次の項を無視することは、ゆらぎがガウスのであることを意味する：というのは、ボルツマンの原理は、与えられたゆらぎの確率の対数はそのエントロピーに比例する、または、

$$\text{Prob.}\{\vec{\alpha}\} \propto \exp(S/k) \propto \exp \left[- \left(\frac{1}{k} \frac{1}{2} \sum_{i,j} s_{ij} \alpha_i \alpha_j \right) \right] \quad (2.11)$$

を主張するからである。その時、熱力学的力は次の線形の回復力になる：

$$X_i = - \sum_j s_{ij} \alpha_j. \quad (2.12)$$

そして、現象論的法則 (2.2) は次のようになる：

$$\sum_j (R_{ij}\dot{\alpha}_j + s_{ij}\alpha_j) = 0. \quad (2.13)$$

4.3 ゆらぎ

4.3.1 確率過程

決定論的方程式 (2.2) は「ランダム力」項の付加によってゆらぎを含むように修正される：

$$\sum_j R_{ij}\dot{\alpha}_j = X_i + \epsilon_i, \quad (3.1)$$

そして、それによって確率方程式 (stochastic equation) になる。現段階では、 ϵ の統計に関する唯一の明確化すべきことは、それらがゼロの平均を持つということだけである。方程式を見るもう一つの方法は、(3.1) の右辺を平均 X_i を持つランダム力と呼ぶことである。

我々はこれらのランダム力の”影響”の下にある時の α の経路に関心がある。我々の目的は、”任意の経路”の確率を計算することである。それゆえ、我々は経路に対する確率速度を定義しなければならない。簡単のため、我々は最初に単一変数 α を考え、有限の間隔 t にわたる経路 $\alpha(t)$ の確率を求め、ゼロでない確率を得るために、我々は次の問いを言葉にしなければならない：関数の集合が与えられた間隔内で与えられる時、自発的にゆらぐ変数 α がその間隔の間にこの集合の関数によって与えられる確率は何か？ それらの関数を明確化することには次の難しさがある：各々の関数は無限個の座標によって明確化される。もし振る舞いの良い関数や有限時間に制限されるのであれば、可算無限で十分だろう、例えば、 t のすべての有理数点またはすべてのフーリエ係数での関数値で十分だろう。しかし、もし明確化の集合が”漸近的に自明”でなければ、無限個の明確化によって特徴づけられた一つの出来事確率はいつもゼロである。そんなわけで、我々は有限個の座標を明確化することに制限しなければならない。

観察については、これはまったく十分である。というのは、我々は”無限回の観察に応じて記録装置から連続的な記録”を得ることができるけれども、あらゆる装置は本質的に有限時間の間隔にわたって時間平均をとる。これは、不可逆過程の緩和時間と比べると短い、分子の平均衝突時間と比べるといつも長い。本質的な点は、どの座標を明確化するか、すなわち、どの瞬間に観測を行うかを我々は自由に選ばなければならないということである。

我々は次の記法を使うだろう： p の瞬間 $t_1 < t_2 < \dots < t_p$ に対して、我々は累積分布関数 (cumulative distribution function, c. d. f.) を次のように書く：

$$F_p \left(\begin{array}{cccc} \alpha^{(1)} & \alpha^{(2)} & \dots & \alpha^{(p)} \\ t_1 & t_2 & \dots & t_p \end{array} \right) = \text{Prob.} \{ \alpha(t_k) \leq \alpha^{(k)}, k = 1 \dots, p \}. \quad (3.2)$$

そのような関数は、c.d.f. に対する通常 of 整合性関係式を満たす加法集合関数でなければならない*11。

我々は定常過程を c. d. f. が時間軸の任意の移動に対して不変であるものとして定義する：任意の τ に対して

$$F_p \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} & \dots & \alpha^{(p)} \\ t_1 & \dots & t_p \end{array} \right) = F_p \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} & \dots & \alpha^{(p)} \\ t_1 + \tau & \dots & t_p + \tau \end{array} \right). \quad (3.3)$$

物理的には、これは「老齡」系、すなわち、任意の初期状態が”古くなる”かまたは”忘れ去られる”のに十分な時間そのままにされた系を記述する。ゆらぎを扱う場合、我々はいつもこの定常性という仮定を課すだろう。これは平衡の統計的解釈の強い形式になる。こうして、我々はエントロピー生成を情報の損失と考える：散逸系は自身の過去を忘れる。

図解的には、関数 F_p は、経路 $\alpha(t)$ が対応する瞬間 t_1, \dots, t_p での”障壁” $\alpha^{(1)}, \dots, \alpha^{(p)}$ より下にある確率である。別の言葉では、経路が幅 $\Delta\alpha^{(k)}$ の狭

*11 例えば, Harald Cramér, *Mathematical Methods of Statistics*, (Princeton University Press, 1946) を見よ。

4.3 ゆらぎ

81

い”ゲート (gates)” を通る確率を求めることであるだろう：

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu_1, \dots, \mu_p=0}^1 (-1)^q F_p \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} + \mu_1 \Delta \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p)} + \mu_p \Delta \alpha^{(p)} \\ t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) \\ & \equiv f_p \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p)} \\ t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) \Delta \alpha^{(1)} \cdots \Delta \alpha^{(p)}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで、

$$q = p - \sum_{k=1}^p \mu_k.$$

関数 f_p は確率密度関数 (p.d.f.) である。今後はそれが存在するという暗黙の仮定をともなって使われるだろう。

先に p 個の出来事が与えられた $(p+1)$ 番目の出来事に対する条件付き p.d.f.

$$\begin{aligned} & F_1 \left(\begin{array}{c|ccc} \alpha^{(p+1)} & \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p)} \\ t_{p+1} & t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) \\ & = \text{Prob.}\{\alpha(t_{p+1}) = \alpha^{(p+1)} | \alpha(t_k) = \alpha^{(k)}, k = 1 \cdots, p\}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

は次の関係式によって定義される：

$$\begin{aligned} & F_{p+1} \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p+1)} \\ t_1 & \cdots & t_{p+1} \end{array} \right) \\ & = \int_{-\infty}^{\alpha^{(1)}} (p\text{-fold}) \int_{-\infty}^{\alpha^{(p)}} F_1 \left(\begin{array}{c|ccc} \alpha^{(p+1)} & x^{(1)} & \cdots & x^{(p)} \\ t_{p+1} & t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) \\ & \quad \times dF_p \left(\begin{array}{ccc} x^{(1)} & \cdots & x^{(p)} \\ t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right). \end{aligned} \quad (3.6)$$

我々は「マルコフ過程」を条件付き確率が直前の瞬間を除きすべて独立である過程として定義する：

$$F_1 \left(\begin{array}{c|ccc} \alpha^{(p+1)} & \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p)} \\ t_{p+1} & t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) = F_1 \left(\begin{array}{c|ccc} \alpha^{(p+1)} & \alpha^{(p)} & & \\ t_{p+1} & t_p & & \end{array} \right). \quad (3.7)$$

直感的に：この系は短期記憶を持つ。

任意のマルコフ過程に対して、式 (3.6) と (3.7) は次のものを与える：

$$f_p \left(\begin{array}{ccc} \alpha^{(1)} & \cdots & \alpha^{(p)} \\ t_1 & \cdots & t_p \end{array} \right) = f_1 \left(\begin{array}{c|c} \alpha^{(p)} & \alpha^{(p-1)} \\ t_p & t_{p-1} \end{array} \right) \\ \times f_1 \left(\begin{array}{c|c} \alpha^{(p-1)} & \alpha^{(p-2)} \\ t_{p-1} & t_{p-2} \end{array} \right) \cdots f_1 \left(\begin{array}{c|c} \alpha^{(2)} & \alpha^{(1)} \\ t_2 & t_1 \end{array} \right) f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right). \quad (3.8)$$

考慮された物理系に対して、この積の最後の因子、すなわち 1-ゲート p.d.f. は、ボルツマンの原理 (2.11) によってエントロピー関数から知られる。こうして、定常性の観点では、任意数のゲートのための分布関数に対して必要とされることの全ては、以下の条件付き p.d.f. を評価することである：

$$f_1 \left(\begin{array}{c|c} \alpha^{(2)} & \alpha^{(1)} \\ t+\tau & t \end{array} \right) \quad (3.9)$$

これは t に独立である： p -ゲート問題は 2-ゲート問題に帰着する。

上のすべては修正を加えることなく多変数の場合に拡張できる。

我々は式 (3.1) がマルコフ過程に対してどんな形式をとるのか知りたい。この結果は、ランダム力の項 ϵ_i が純粹にランダム”関数”であるということである；すなわち、異なる時刻での ϵ_i の値は全体に無相関である：

$$\langle \epsilon(t)\epsilon(t+\tau) \rangle = 0, \tau \neq 0.$$

そのような量は、確かに数学的には奇妙なものである：どこでも定義されず、二乗積分ですらなく、しかし見たところの困難は有限差分を使うもっと厳密な記法よりもむしろ微分記法の不適切な選択のみから生じる。もちろん、後者のみが物理的な観測には使用できる。なぜなら、連続的な測定は時間的にどこまでも近接することはできないからである。

「ガウスの」確率過程は、p.d.f. が多変数ガウス分布であるという確率過程である。我々は、ゆらぎはガウス過程であるという仮定を設けるだろう。このための物理的基礎は α 変数を選ぶための規則 2 (Sec.3) にある：もし分子変数が”十分に”独立 (弱結合) であれば、それらの代数和はガウスのラ

4.3 ゆらぎ

83

ンダム変数として振る舞うだろう。一方、数学的には以下の意味において、ガウス過程がいつも良い近似になるということを我々は知っている：一つの定理がある（ヒンチン-クラメル (Khinchin – Cramér) の定理^{*12}）。これは次のことを主張する。あらゆる確率 (L^2) 過程に対して、ガウス過程にユニタリー等価である一つのガウス過程が存在する。これは二つの過程に対してすべての1次と二次のモーメントが等しいということを意味している。

4.3.2 ゆらぎの後退

相反関係式の証明 (RRIP II) が基礎にした仮説は次のように記述される：与えられた非平衡状態からのゆらぎの平均後退 (mean regression) は対応する非可逆過程と同じ法則に従うだろう。

$\vec{\alpha}'$ からの平均後退 α_i (と呼ぼう) は、状態 $\vec{\alpha}$ (すべての α_i の値) が時刻 t で $\vec{\alpha}'$ であると「与えられた」時の、時刻 $t + \tau$ における α_i の条件付き平均、

$$\langle \alpha_i, t + \tau | \vec{\alpha}', t \rangle_{Av} = \int \cdots \int \alpha_i f_1 \left(\begin{array}{c} \vec{\alpha} \\ t + \tau \end{array} \middle| \begin{array}{c} \vec{\alpha}' \\ t \end{array} \right) d\vec{\alpha}, \quad (3.10)$$

を意味する。この仮説はこの量が現象論的法則 (2.2) に従うということを主張する。

直感的には、これは、平均的振る舞いに関する限り、ある状態が自発的ゆらぎの結果であろうと、または課された制約の結果であろうとなにも問題ないということを述べている。それは”明らかなる真実”に聞こえるかもしれない。例えば、ケイレン (Callen) とグリーン (Greene)^{*13}は、それを仮説という言葉で権威づけることすらしていない。しかしながら、それは非常に強いのである：一つのガウス過程に対して、それがマルコフの仮定と等価であることが示される。我々はこのことを直感的に以下の仮説を設けることによっ

*12 A. Khinchin, Math. Ann. **109**, 604 (1933).

*13 H. B. Callen and R. F. Greene, Phys. Rev. **86**, 702 (1952); **88**, 1387 (1952).

て理解することができる：系はどのようにしてそれが与えられた状態に到達したのかを覚えていない。

この証明の本質はドープ (Doop) によって与えられた^{*14}。(ボルツマンの原理、式 (2.11) から知られる) 1-ゲート分布をともなって、平均後退が定常ガウス過程の統計を完全に決定することを示すことは簡単に示される。我々は定常ガウス過程を持つ (この平均後退が定係数を持つ 1 次の線形微分方程式系 (2.13) に従う)。その時、共分散行列 (covariance matrix) $\mathbf{A}(\tau) \equiv \langle \vec{\alpha}_{tr}(t) \vec{\alpha}(t+\tau) \rangle$ は、”並進作用素” (translation operator) の性質を持つ：

$$\mathbf{A}(\tau_1)\mathbf{A}(\tau_2) = \mathbf{A}(\tau_1 + \tau_2), \quad (3.11)$$

これは、その過程がマルコフ過程であるための十分条件である。

ところで、我々は次の問いに答えなければならない：“あなたは、それがマルコフ過程であるために十分な変数 (系の十分な測定) をとったかどうかをどのようにして知ることができるのだろうか？” (例：2 網目 RC 回路は 2 網目電荷においてマルコフ過程であるが、単一変数ではそうではない。) もし我々がガウス過程の仮定と平均後退についての仮説を受け入れるのであれば、系の不可逆的振る舞いが形式 (2.2) の方程式によって与えられるという条件はマルコフ性のためには十分である。現象論的法則のこの”予言的性質”は、エントロピーを完全に決定するために十分な数の α 等がとられたという仮定 (Sec.2) に依存する。

4.4 ガウスのマルコフ過程

4.4.1 単一変数

我々は再び単一変数 α を考える。その変数は方程式

$$R\dot{\alpha} + s\alpha = \epsilon, \quad (4.1)$$

^{*14} 文献 3, V Sec.8.

4.4 ガウスのマルコフ過程

85

に従う（右辺は純粋にランダムである： α はマルコフ過程である）。我々は条件付き p.d.f. に対して次式を持つ：

$$f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(2)} \\ t + \tau \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t \end{array} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\frac{k}{s}(1 - e^{-2\gamma\tau})}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{s}{k} \frac{[\alpha^{(2)} - e^{-\gamma\tau}\alpha^{(1)}]^2}{(1 - e^{-2\gamma\tau})} \right\} \quad (4.2)$$

（ここで、 $\gamma = s/R$ ）。ゆえに目算によって以下のことが導かれる：(4.2) が正しい 1-ゲート分布 (2.11, $\tau \rightarrow \infty$) と正しい平均後退 ($\alpha^{(1)}e^{-\gamma\tau}$) を与える。今後は、記述を簡潔にするために規格化因子は省略されるだろう。(3.8) 式とともに、この公式は任意の経路の確率を見出すという問題の解を構成する。この論文の目的は、その公式を特別に興味ある形式に持って行くことにある。

区間 $(t, t + \tau)$ を p 個の小さな等しい部分区間、すなわち、 $p - 1$ 個の新しいゲート $t_1 = t, t_2 = t + \Delta t, \dots, t_{p+1} = t + \tau = t + p\Delta t$ に分割しよう。その時、我々は次式を得る：

$$f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(p+1)} \\ t_{p+1} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) = \int (p-1)\text{-fold} \int f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(p+1)} \\ t_{p+1} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(p)} \\ t_p \end{array} \right) \dots \\ \times f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(2)} \\ t_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) d\alpha^{(2)} \dots d\alpha^{(p)}. \quad (4.3)$$

これは、あらゆるマルコフ過程に対して正しい、チャップマン-コルモゴロフ (Chapman - Kolmogoroff) の関係式^{*15}である。明らかに、“積分消去できる”ゲートの数 ($p - 1$) に制限はない。その数は十分に大きくできる (Δt が十分に小さい) ので、確率微分方程式 (4.1) は以下の確率差分方程式によって適切に近似できる：

$$\alpha^{(k)} - \lambda \alpha^{(k-1)} = y^{(k)}, \quad (4.4)$$

ただし、 $\lambda = 1 - \gamma\Delta\tau$ と $y^{(k)} = \epsilon(t_k) \cdot \Delta\tau/R$ 。 y 等が平均 0 と分散 σ_y^2 を持つガ

*15 A. Kolmogoroff, Math. Ann. **104**, 415 (1931).

ウス分布であると仮定すると、(4.3) は次のようになる^{*16} :

$$f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(p+1)} \\ t_{p+1} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) \propto \int (p-1)\text{-fold} \\ \times \int \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma_y^2} \left[(\alpha^{(p+1)} - \lambda\alpha^{(p)})^2 + \dots \right. \right. \\ \left. \left. + (\alpha^{(2)} - \lambda\alpha^{(1)})^2 \right] \right\} d\alpha^{(2)} \dots d\alpha^{(p)}. \quad (4.5)$$

もしこの積分が順番に行われると、我々は再び (4.2) に到達する。ところで、我々は、各積分が指数内の対応する変数に関して最小をとることで置き換えてもよいことに注意する。 $\alpha^{(2)}, \dots, \alpha^{(p)}$ に関して、次式を得る：

$$f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(p+1)} \\ t_{p+1} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{2\sigma_y^2} \left[(\alpha^{(p+1)} - \lambda\alpha^{(p)})^2 + \dots \right. \right. \\ \left. \left. + (\alpha^{(2)} - \lambda\alpha^{(1)})^2 \right]_{\min} \right\}; \quad (4.6)$$

行われたことは、” 平均値 ” を ” 最も確からしい値 ” で置き換えることである。ガウス分布に対してはこれらは等価である。

p が増加するにつれて、指数内の和は積分になる。積分の値は、終点で与えられた α の値を条件としてその積分が最小であるという条件によって特徴づけられる。微分方程式に戻ると、(4.6) は次のようになる：

$$\alpha(t_1) = \alpha^{(1)}, \dots, \alpha(t_{p+1}) = \alpha^{(p+1)} \text{ を条件として、} \\ f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha^{(p+1)} \\ t_{p+1} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{4k} \left(\int_{t_1}^{t_{p+1}} R [\dot{\alpha}(t) + \gamma\alpha(t)]^2 dt \right)_{\min} \right\}. \quad (4.7)$$

この公式の直接的な証明 — これは正しい平均後退と 1-ゲート p.d.f. を与えるように見える — は、上の ” 総合的な ” 証明よりもっと簡単でありもっ

^{*16} これは α がガウス過程であると仮定することより強いが、(4.7) の証明に対しては必ずしも必要ではない。

4.4 ガウスのマルコフ過程

87

と一般的である。後退を見出すために、我々は再び平均とガウス分布の最頻値（モード）の一致を使う。それゆえ、値 $\alpha^{(1)}$ からの後退は次の条件で与えられるだろう：

$$f_1 \left(\alpha^{(2)} \mid \alpha^{(1)} \right) = \max, \quad (4.8)$$

ここで、変分は $\alpha^{(2)}$ に関するものである。(4.7) の被積分関数はいつも正かゼロであるので、積分もそうである。もしそれが値ゼロをとることができれば、これはその最小値である。しかし、これは被積分関数がいつもゼロの場合のみに可能である。すなわち、最小値のための条件は以下のものである：

$$\dot{\alpha} + \gamma\alpha = 0, \quad (4.9)$$

これは、平均後退のための式 (2.13) と見なされる。初期条件 $\alpha(t_1) = \alpha^{(1)}$ もまた一致するので、(4.7) は正しい後退を与える。

1-ゲート分布は条件付き p.d.f. から $t_1 = -\infty$ と $\alpha^{(1)} = 0$ をとることによって得られる。(確かに老齢系は過去のある時間平衡であった。) 我々は以下を証明したい：

$$f_1 \left(\alpha^{(2)} \mid \begin{matrix} 0 \\ -\infty \end{matrix} \right) \propto \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{k} s (\alpha^{(2)})^2 \right]. \quad (2.11)$$

$\mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}) = R[\dot{\alpha} - \gamma\alpha]^2$ とおいて、その積分の極値に対するオイラー-ラグランジュ (Euler-Lagrange) 方程式は次のようになる：

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = 0, \quad (4.10)$$

あるいは、

$$\ddot{\alpha} - \gamma^2 \alpha = 0, \quad (4.11)$$

この解は関数 $e^{-\gamma t}$ と関数 $e^{\gamma t}$ の重ね合わせである。 $t = -\infty$ での初期条件は指数関数的に後退する解を消去する。それは、 $t = t_2$ で $\alpha(t) = \alpha^{(2)} e^{\gamma t}$ を与える。そして、前に導かれたように、その積分は次のようになる：

$$\alpha(-\infty) = 0, \alpha(t_2) = \alpha^{(2)} \text{ を条件として、}$$

$$\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{t_2} R [\dot{\alpha}(t) + \gamma\alpha(t)]^2 dt_{min} = \frac{1}{2} s (\alpha^{(2)})^2. \quad (4.12)$$

4.4.2 多変数

二つの行列 \mathbf{s} と \mathbf{R} を同時に対角化するように α 等を線形変換する可能性は、数学は多変数に対してもそれほど難しくはないことを意味する。対角化表現では、ランダム衝撃関数 ϵ_i [式 (3.9)] は無相関でなくてはならないので、我々は n 個の独立なマルコフ過程を取り扱っていくということが示されている (脚注*の博士論文を見よ)。(4.7) の多変数への拡張は、被積分関数 \mathcal{L} の物理的意義を力説するだろう。

独立過程に対して連結 p.d.f. は簡単に多変数 p.d.f. の積である。このようにして、(4.7) の多変数への拡張においては、我々は指数部内の和を持つだろう。もし被積分関数が掛けあわされれば、そして積分が交差項

$$R[\dot{\alpha}(t) + \gamma\alpha(t)]^2 = R\dot{\alpha}^2 + \frac{1}{R}s^2\alpha^2 + \frac{d}{dt}(s\alpha^2), \quad (4.13)$$

に関して行われたとすれば、($\gamma = s/R$ を思い起こそう)、和はエントロピー関数と散逸関数によって書ける。というのは、対角化表示ではこれらは平方の和だからである：

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_i s_i \alpha_i^2, \quad [(2.10) \text{ を見よ}], \quad (4.14)$$

$$\Phi\left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt}\right) = \frac{1}{2} \sum_i R_i \dot{\alpha}_i^2, \quad [(2.8) \text{ を見よ}], \quad (4.15)$$

$$\Psi(\vec{X}, \vec{X}) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{R_i} X_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{R_i} s_i^2 \alpha_i^2, \quad [(2.9) \text{ を見よ}]. \quad (4.16)$$

その時、

$$\sum_i R_i [\dot{\alpha}_i + \gamma\alpha_i]^2 = 2\Phi\left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt}\right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) - 2\frac{d}{dt}S(\vec{\alpha}), \quad (4.17)$$

4.4 ガウスのマルコフ過程

89

そして多変数に対する条件付き p.d.f.(4.7) は次のようになる：

$$\begin{aligned} & \vec{\alpha}(t_1) = \vec{\alpha}^{(1)}, \vec{\alpha}(t_2) = \vec{\alpha}^{(2)} \text{ を条件として、} \\ & f_n \left(\begin{array}{c} \vec{\alpha}^{(2)} \\ t_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \vec{\alpha}^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) = \prod_i f_1 \left(\begin{array}{c} \alpha_i^{(2)} \\ t_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \alpha_i^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) \\ & \propto \exp \left\{ -\frac{1}{4} \frac{1}{k} \left(\int_{t_1}^{t_2} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) - 2\frac{d}{dt} S(\vec{\alpha}) \right] dt \right)_{min} \right\}. \quad (4.18) \end{aligned}$$

この形式では、もはや方程式は選ばれた表現に依存しない、すなわち、相互作用する変数に対してもまた正しい。 Φ は $\dot{\alpha}$ 等の関数である一方、明らかに X 等の関数である Ψ は、それゆえ α の (状態の) 関数であることに注意しなければならない。

連結 2-ゲート p.d.f. は類似の目立った形式を持つ：

$$\begin{aligned} & \vec{\alpha}(t_1) = \vec{\alpha}^{(1)}, \vec{\alpha}(t_2) = \vec{\alpha}^{(2)} \text{ を条件として、} \\ & f_{2n} \left(\begin{array}{cc} \vec{\alpha}^{(1)} & \vec{\alpha}^{(2)} \\ t_1 & t_2 \end{array} \right) = f_n \left(\begin{array}{c} \vec{\alpha}^{(2)} \\ t_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \vec{\alpha}^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) f_n(\vec{\alpha}^{(1)}) \\ & \propto \exp \left[\frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{2} S(\vec{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2} S(\vec{\alpha}^{(2)}) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{4} \left(\int_{t_1}^{t_2} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) \right] dt \right)_{min} \right\} \right]. \quad (4.19) \end{aligned}$$

この形式はまた任意数のゲートに対する p.d.f. の表式に適用される。(4.18) を (3.8) に使うと、我々は単に指数内の積分を足し合わせる：

$$\begin{aligned} & \vec{\alpha}(t_1) = \vec{\alpha}^{(1)}, \vec{\alpha}(t_2) = \vec{\alpha}^{(2)}, \dots, \vec{\alpha}(t_p) = \vec{\alpha}^{(p)} \text{ を条件として、} \\ & f_{pn} \left(\begin{array}{ccc} \vec{\alpha}^{(1)} & \dots & \vec{\alpha}^{(p)} \\ t_1 & \dots & t_p \end{array} \right) \propto \exp \left[\frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{2} S(\vec{\alpha}^{(1)}) + \frac{1}{2} S(\vec{\alpha}^{(p)}) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{4} \left(\int_{t_1}^{t_p} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) \right] dt \right)_{min} \right\} \right]. \quad (4.20) \end{aligned}$$

指摘すべきことは、被積分関数を最小にする経路は一般に各々のゲートで不連続な微分係数を持つということである。離れた2-ゲート経路はちょうど端と端が繋がれる。

無限時間の間隔にわたって積分を実行することによって、我々は (4.20) を特に簡単にすることができる。我々は次を主張する：

$\vec{\alpha}(-\infty) = 0 = \text{平衡}$, $\vec{\alpha}_1 = \vec{\alpha}^{(1)}$ を条件として、

$$\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{t_1} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) \right] dt_{min} = \frac{1}{2} S(\vec{\alpha}^{(1)}) + \text{const.} \quad (4.21)$$

これは、実際に（対角化形式で）それを行うことによって直接に調べることができる。しかしまた、次のことが分かる：積分の極値のためのオイラー-ラグランジュ方程式 (4.10) は、現象論的法則、式 (2.13) の大きさの程度の二倍である。それらは明らかに (2.13) の解と時間におけるこれらの鏡像 ($-t$ を t に置き換えた) によって満足される。前者は”平均経路”である。これに対して、(2.6) と (2.7) が成り立つ。しかし”鏡像”解だけが自明ではなく $t = -\infty$ という初期条件を満足することができる。これらに対して、

$$2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) = -2\dot{S}, \quad (4.22)$$

これから (4.21) が導かれる^{*17}。過去と未来の対称性から、類似の方程式が積分範囲 (t_p, ∞) に対して成り立つ。もし我々がこれらを (4.20) に代入すれば、我々は次式を得る：

$\vec{\alpha}(t_1) = \vec{\alpha}^{(1)}$, $\vec{\alpha}(t_2) = \vec{\alpha}^{(2)}$, \dots , $\vec{\alpha}(t_p) = \vec{\alpha}^{(p)}$ を条件として、

$$f_{pn} \left(\begin{array}{ccc} \vec{\alpha}^{(1)} & \dots & \vec{\alpha}^{(p)} \\ t_1 & \dots & t_p \end{array} \right) \propto \exp \left[-\frac{1}{4} \frac{1}{k} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) \right] dt \right)_{min} \right]. \quad (4.23)$$

*17 これは II, Sec.3 で行われた。

二、三のあまり関係ない注意はこの関係式の物理的内容を明確にできる。被積分関数を作るために、人はエントロピー関数に加えて散逸関数を知らなくてはならない；前者は熱力学的力 X_i を状態の関数として与えるために必要である。確率を計算する必要がある経路は望むほど近接に、すなわち、任意の数のゲートによって明確化できる。それに応じて、補助汎関数 (4.23) は確率分布汎関数の完全な記述を備えている。ゲート間では積分経路は、ある意味で”最もなめらかな”経路である。それは、過去と未来の対称性により要請されるように、減衰する指数関数と増大する指数関数の重ね合わせである。

証明された定理は、ボルツマンの原理に類似であることが分かる。後者は状態の確率をエントロピーの言葉で述べている；この定理は状態の時間的な連続の確率をエントロピー関数と散逸関数の言葉で述べるのである。

4.4.3 いくつかのゲートにおける不完全な明確化

表式 (4.23) の一つの重要な性質は、どの変数もその変数に関して指数関数を最小化することによって；すなわち、その積分の最小値に関する明確化の集合からその変数を取り除くことによって、簡単に”積分消去”できるということである。なぜなら、p.d.f. はあらゆる変数においてガウス過程だからである。こうして、我々は平均と最頻値の等価性を求めることができ、そして一変数にわたる積分を（それに関して平均をとる）その変数に関する指数関数を最大化にすることによって、すなわち、積分の最小値をとることによって置き換えることができる。「それに対応して、その状態が各々の瞬間で完全に明確化されるかどうかに関わらず、(4.23) は現状では正しいのである。」それゆえ、それは、必ずしもマルコフ過程ではないがマルコフ過程の集合（エントロピー関数と散逸関数の係数が知られている）の部分集合である、変数集合の統計を記述する。

4.4.4 散逸最小の原理 (Principle of least dissipation)

散逸最小の原理 (RRIP I)、すなわちレイリー (Rayleigh)^{*18}による流体力学における類似の原理の一般化は (4.18) から目算で導かれる。一つの状態 $\vec{\alpha}$ が与えられると、我々は $\dot{\alpha}$ 等の最も確からしい値を求める (そして、こうして時間における α 等の最も確からしい経路を求める)。 t_2 を t_1 に接近させると ($t_2 - t_1 = \Delta t = \text{小さい}$)、我々は指数部を最大化する状態 $\vec{\alpha}^{(2)}$ を求める。その積分は簡単な積になる：

$$-\frac{1}{4} \frac{1}{k} \left[2\Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) + 2\Psi(\vec{X}, \vec{X}) - 2 \frac{d}{dt} S(\vec{\alpha}) \right] \Delta t = \max. \quad (4.24)$$

もし我々が変分が $\dot{\alpha}$ 等に関してだけであることを思い起こせば、我々は次を得る：

$$\dot{S}(\vec{\alpha}) - \Phi \left(\frac{d\vec{\alpha}}{dt}, \frac{d\vec{\alpha}}{dt} \right) = \max. \quad (4.25)$$

この変分原理は形式的には現象論的法則 [(2.2)、相反関係式 (2.4) を含む] と等価である。

4.4.5 スペクトル記述

本研究と同じ分野におけるケイレン (Callen) と共同者の研究^{*19}との間の関係と呼び起こすことは役に立つ。扱われた系は同じタイプのものであり、同じ物理的仮定が系に対してとられた。しかし、本論文がゆらぎの行程の「時間的な」記述を使うのに対して、これらの他の研究は「スペクトルの」記述を使っているのである。この二つの記述は二種類の実験に対応している：近接した間隔で連続的な読み取りをするような時間的なもの、例えば、動く

*18 Lord Rayleigh(J. W. Scott), Phil. Mag. **26**, 776 (1913).

*19 脚注 13, また、H. Takasi, J. Phys. Soc. Japan **7**, 439 (1952). も見よ。

4.4 ガウスのマルコフ過程

93

テープの上を辿って行くようなもの；周波数解析機を用いて録音のスペクトルをとるようなもの。時間的な記述では、我々は散逸行列 \mathbf{R} で定義される、力と流量との間の線形関係を仮定する。一方、スペクトルの記述は、アドミタンス行列によって定義される、それらのフーリエ (Fourier) 変換の間の線形関係式を持っている。

第 5 章

ゆらぎと不可逆過程.II. 運動エネルギーのある系

S. マクラップ

スローン物理研究所, エール大学

L. オンサーガー

化学研究所, エール大学

S. Machlup and L. Onsager, "Fluctuations and Irreversible Processes. II. Systems with Kinetic Energy", *Physical Review* **91** (1953) pp. 1512 – 1515.

*本論文で報告される研究の大半は、我々の一人 (S. M.) による博士論文の中にもっと詳しく現われる。それは、Ph. D. 学位要請のための部分的達成としてエール大学大学院の教職員に提出されたものである。

要約

前の論文の結果が二次系、すなわち慣性を持つ系に拡張される。熱力学的力の一般的な定義を使って、不可逆過程を記述する方程式における散逸係数に対する相反関係式が導かれる。散逸関数が再び定義され、ゆらぎに対する確率汎関数を表現するために再び使われる。

5.1 β 型変数

この直前の同じ主題の論文^{*1}では、扱われた熱力学的変数は微視的可逆性の仮説を満たすものに限られていた。その制約は次のように記述された：運動モデルに関して、熱力学的変数は、(多数の) 分子変数の代数和であり、(分子速度のように) 時間の奇関数であるところの、それらの分子変数の「偶」関数でなくてはならない。こうして、時間の向きの変換はこれらの α 変数の値を変えないはずである。

仮定されたことは、すべての熱力学的関数 (特に、エントロピー S) は α 変数の関数として与えられ、不可逆過程は熱力学的力 $X_i = \partial S / \partial \alpha_i$ によって”引き起こされる”ということであった。しかしながら、もしさまざまな流れの運動エネルギー (例えば、電流の磁気エネルギー) が適切にエントロピーに寄与するのであれば、他の変数：”速度”変数、すなわち、時間の向きを反転するとこれらの符号が変わる変数、が考慮されなくてはならない。カシミア (Casimir)^{*2}はそれらを β 変数と呼ぶ。彼は、 α 等と β 等の両方を含む不可逆過程に対して、微視的可逆性の原理が意味することは、相反関係式が α 変数と β 変数との交差現象を与える係数に対して負の符号を持つということであると指摘した。

系の「慣性」から生じる β 変数は、 α 型変数の時間微分と表現できる。 α

^{*1} L. Onsager and S. Machlup, Phys. Rev. **91**, 1505 (1953). 一つ前の論文。

^{*2} H. B. Casimir, Rev. Modern Phys. **17**, 343 (1945).

5.1 β 型変数

97

変数と β 変数の一組の一次微分方程式であるはずの、不可逆過程に対する現象論的法則は、こうして α 等における一組の二次微分方程式として書くことができる。(例：インダクタンス、キャパシタンス、抵抗を含む、一つの単純な電気回路は、電荷と電流における二つの一次方程式か、または、電荷における一つの二次方程式によって記述できる。)

5.1.1 現象論的方程式

このようにして、いまエントロピーは α 等と $\dot{\alpha}$ 等の一つの関数である。いま両方とも状態変数 (variables of state) である。我々は再び以下の形式の現象論的法則を持ちたい：

$$\sum_j R_{ij} \dot{\alpha}_j = \xi_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.1)$$

これは熱力学的力を次のように定義することによって達成できる：

$$\xi_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial S}{\partial \dot{\alpha}_i}. \quad (1.2)$$

この和の第二の項は、力学におけるダランベール (d'Alembert) 力に類似である；それは (1.1) における二次の項である。 α 等はまだ平衡でゼロとなるようにとられている； $\dot{\alpha}$ 等はそれらの性質によってゼロになる。 $S_0 - S$ は再びすべての状態変数の二次の同次関数であるが、 α 等と $\dot{\alpha}$ 等との間の交差項はない。なぜなら、エントロピーは時間反転で変化してはならないからである：微視的記述では、ハミルトニアンは分子運動量の偶関数である。それゆえ、エントロピーは”ポテンシャル”の部分と”運動”の部分から構成されると考えることができる：

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_{ij} \alpha_i \alpha_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} m_{ij} \dot{\alpha}_i \dot{\alpha}_j. \quad (1.3)$$

(文字 m は「質量」とのアナロジーのために選ばれた。) 現象論的法則 (1.1) は次のようになる:

$$\sum_j (m_{ij}\ddot{\alpha}_j + R_{ij}\dot{\alpha}_j + s_{ij}\alpha_j) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.4)$$

あるいは、行列表現では、

$$m\ddot{\alpha} + R\dot{\alpha} + s\alpha = 0. \quad (1.4')$$

(これ以後、下付き文字のないものが現れる時、ギリシャ文字 α, ϵ, ξ はベクトルを表し、ローマ文字 s, m, R, A, B, C は行列を表す。)

5.2 線形二次確率方程式

再び我々は以下のように仮定する: 与えられた平衡状態からの平均後退は、対応する不可逆過程、すなわち現象論的法則 (1.4) と同じ法則に従うだろう。ここで、これは α 等「と」 $\dot{\alpha}$ 等の平均後退に適用される。もし我々がまた、ゆらぎがガウスの確率過程であると仮定すれば、I におけるように、それらは α 等と $\dot{\alpha}$ 等における - マルコフ過程 (Markoffian) であるという結論に達する。その時、それらは次の確率微分方程式に従う:

$$m\ddot{\alpha} + R\dot{\alpha} + s\alpha = \epsilon. \quad (2.1)$$

ただし、 ϵ 等は純粋にランダム衝撃である。 n 個の方程式 (1.4) が α 等と $\dot{\alpha}$ 等の $2n$ 個の一次方程式に分かれ; その時、I, Sec.3 で引用されたドーブ (Doop) の証明が再び適用できるということを考えることだけが必要である。

R 行列に対する相反関係式を証明するために、我々は二次モーメントを研究し、それらに微視的可逆性を適用しなければならない。4 個の共分散行列 (covariance matrix) がある:

5.2 線形二次確率方程式

99

$$\begin{aligned}
 A(\tau) &= \langle \alpha(t) \alpha_{tr}(t + \tau) \rangle, \\
 B(\tau) &= \langle \dot{\alpha}(t) \alpha_{tr}(t + \tau) \rangle, \\
 B'(\tau) &= \langle \alpha(t) \dot{\alpha}_{tr}(t + \tau) \rangle, \\
 C(\tau) &= \langle \dot{\alpha}(t) \dot{\alpha}_{tr}(t + \tau) \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

(行列表記： tr は転置 (transpose) を意味する。もし α が列ベクトルであれば、 α_{tr} は行ベクトルである—例えば、 $A_{ij}(\tau) = \langle \alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau) \rangle$ 。) これらは次のように関係づけられる：

$$B(\tau) = -B'(\tau), \quad \dot{B}(\tau) = -\dot{A}(\tau), \quad C(\tau) = \dot{B}(\tau). \tag{2.3}$$

もし我々が (2.1) に右から $\alpha_{tr}(t - \tau)$ をかけて平均をとれば、我々は次の行列方程式を得る：

$$m \left(\frac{d^2 A}{d\tau^2} \right)_{tr} + R \dot{A}_{tr} + s A_{tr} = 0, \tag{2.4}$$

ここで、仮説により、 ϵ 等は α 等や $\dot{\alpha}$ 等と無相関だから、右辺はゼロになる。同様にして、もし我々が $\dot{\alpha}_{tr}(t - \tau)$ をかければ、

$$m \left(\frac{d^2 B}{d\tau^2} \right)_{tr} + R \dot{B}_{tr} + s B_{tr} = 0. \tag{2.5}$$

もし我々が (2.3) を使うとすれば、これらの二組の n^2 個の同時二次方程式は、二組の $2n^2$ 個の同時一次方程式になる：

$$\dot{A}_{tr} + B_{tr} = 0, \tag{2.6}$$

$$s A_{tr} - m \dot{B}_{tr} - R B_{tr} = 0, \tag{2.7}$$

$$\dot{B}_{tr} + C_{tr} = 0, \tag{2.8}$$

$$s B_{tr} - m \dot{C}_{tr} - R C_{tr} = 0. \tag{2.9}$$

α 等と $\dot{\alpha}$ 等の 1-ゲート分布関数を、我々は (1.3) からボルツマンの原理によって知るのである。ガウス分布の二次モーメントは p.d.f.(確率密度関数) の二次形式を定義する行列の逆行列によって与えられる：

$$A(0) = ks^{-1}, \quad (2.10)$$

$$B(0) = B'(0) = 0, \quad (2.11)$$

((1.3) には交差項はない)

$$C(0) = km^{-1}. \quad (2.12)$$

これらの方程式は (2.6) から (2.9) に対する初期条件を与える。我々は、 $\tau = 0$ で共分散を見積もることについて注意しなければならない。なぜなら、それらの導関数は必ずしもそこで連続である必要がないからである。正の τ からの接近を明記し、(2.11) と (2.12) を代入すると、我々は (2.9) から次の係数 R_{ij} の統計的解釈を得る：

$$\dot{C}_{tr}(0+) = -km^{-1}Rm^{-1}. \quad (2.13)$$

もし我々が負の値から $\tau = 0$ へ接近すれば、我々はこの方程式で反対符号を得たはずだろう。 $A_{ij}(\tau)$ の導関数（慣性のない場合では $\tau = 0$ で不連続である）が、 m 行列が正定値である時、そこでいまゼロである：慣性は α 等の間の相関を”なめらかにする”。

5.2.1 相反関係式

微視的可逆性の原理は（RRIP II を見よ）、行列 $A(\tau)$ は対称であることを要請する；それゆえ、(2.3) によって、 $C(\tau)$ は対称である。 m は、二次形式の行列として、本来対称である。こうして、(2.13) から R_{ij} に対する相反関係式が成り立つ：

$$R = R_{tr}. \quad (2.14)$$

5.3 分布関数の積分形式

101

対称行列 R によって、散逸関数、

$$\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) = \frac{1}{2} \dot{\alpha}_{tr} R \dot{\alpha}, \quad (2.15)$$

が再度定義される、これは I の散逸関数の全ての性質を持っている。(1.1) に従う不可逆過程に対して、エントロピー生成速度は以下のものである：

$$\begin{aligned} \dot{S} &= - \sum_{ij} m_{ij} \dot{\alpha}_i \ddot{\alpha}_j - \sum_{ij} s_{ij} \alpha_i \dot{\alpha}_j, \\ &= - \sum_{ij} (m_{ij} \ddot{\alpha}_j + s_{ij} \alpha_j) \dot{\alpha}_i = \sum_{ij} \xi_i \dot{\alpha}_i, \\ &= 2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) = 2\Psi(\xi, \xi), \end{aligned} \quad (2.16)$$

ただし、関数

$$\Psi(\xi, \xi) = \frac{1}{2} \xi_{tr} R^{-1} \xi, \quad (2.17)$$

もまた、I のもう一方の項の自然な拡張である。

5.3 分布関数の積分形式

状態の与えられた連続の確率は再び、“ゆらぎ経路” に対して定義された補助汎関数を用いて、散逸関数の言葉で表現することができる。約束 (1.2) を使えば、公式は見かけ上は慣性のない場合に対するものと同じであるが、もちろんいまはそれらの項は異なる意味を持っている。重要な差は、一つの状態 Γ はいまはすべての α 等とすべての $\dot{\alpha}$ 等の値によって特定されるということである。I のように、もし我々が 2-ゲート条件付き p.d.f. で始めるのであれば、我々は任意の合成的証明を省略するだろう。そして、2-ゲート条件付き p.d.f. は次式によって与えられることを主張するだろう：

$\Gamma(t_1) = \Gamma^{(1)}, \Gamma(t_2) = \Gamma^{(2)}$ を条件として、

$$f_{2n} \left(\begin{array}{c} \Gamma^{(2)} \\ t_2 \end{array} \middle| \begin{array}{c} \Gamma^{(1)} \\ t_1 \end{array} \right) \propto$$

$$\exp \left\{ -\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{k} \left(\int_{t_1}^{t_2} [2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(\xi, \xi) - 2\dot{S}] dt \right) \right\}_{min}. \quad (3.1)$$

その証明は、その公式が正しい (1) 平均後退と (2) 一ゲート p.d.f. (確率密度関数) を導くということを示すことにあるだろう。なぜなら、これらがガウス過程を完全に決定するからである。実際に、今度は、我々は α 等と $\dot{\alpha}$ 等の両方の平均後退を調べなくてはならない。しかし、後退を与える方程式が実際に方程式系 (1.4) であり、同じ初期条件を持つということを実証することによって、我々は一気にこれを行うことができる。

慣性のない場合では、我々は R 行列と s 行列が同時に対角化できるという簡略化を持っていた。これは、現象論的法則に対して n 個の独立な方程式を与え、エントロピー関数と散逸関数を二乗の和にするものである。ここで、三つの行列 R, s, m は一般に同時対角化の形に持っていけないので、あらゆる変数は同時に扱われなければならない。

ガウス分布に対して平均と最頻値 (モード) が等しいことから、後退は (3.1) が $\Gamma^{(2)}$ に関して最大であるという条件によって与えられる。ここで、

$$\Gamma(t_1) = \Gamma^{(1)}, \Gamma(t_2) = \Gamma^{(2)} \text{ を条件として、} \\ \int_{t_1}^{t_2} [2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(\xi, \xi) - 2\dot{S}] dt_{min} = \min. \quad (3.2)$$

被積分関数はその正定値を示すように書ける：

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}, \ddot{\alpha}) &\equiv 2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(\xi, \xi) - 2\dot{S} \\ &= (\dot{\alpha} - R^{-1}\xi)_{tr} R (\dot{\alpha} - R^{-1}\xi) \\ &= (\dot{\alpha} + R^{-1}s\alpha + R^{-1}m\ddot{\alpha})_{tr} R (\dot{\alpha} + R^{-1}s\alpha + R^{-1}m\ddot{\alpha}). \end{aligned} \quad (3.3)$$

それゆえ、その積分の最小値はゼロである。この値は次式を与える：

$$\dot{\alpha} - R^{-1}\xi = 0, \quad (3.4)$$

あるいは、

$$\dot{\alpha} + R^{-1}s\alpha + R^{-1}m\ddot{\alpha} = 0, \quad (3.5)$$

5.3 分布関数の積分形式

103

これは前に示された。そしてまた初期条件 $[\Gamma(t_1) = \Gamma^{(1)}]$ が一致すれば、(3.1) が正しい後退を与えると分かるのである。

もし次の条件

$\Gamma(-\infty) = \Gamma^0 = \text{平衡}$ 、 $\Gamma(t_2) = \Gamma^{(2)}$ を条件として、

$$\int_{-\infty}^{t_2} \mathcal{L}(\alpha, \dot{\alpha}, \ddot{\alpha}) dt_{min} = S(\Gamma^{(2)}) + \text{const}, \quad (3.6)$$

であれば、条件付きでない 1-ゲート分布関数は正しいだろう。この積分の極値に対する方程式は次のものである：

$$\frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \ddot{\alpha}_i} \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\alpha}_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.7)$$

もし我々が (3.3) を使えば、これらは因数分解できる。すなわち、行列記法で、次のように書ける：

$$(D1 + R^{-1}s + D^2R^{-1}m)(D1 - R^{-1}s - D^2R^{-1}m)\alpha = 0, \quad (3.8)$$

ただし、 $D = d/dt$ 、 $1 = \text{単位行列}$ である。

この方程式の解はその因数から得られる方程式：

$$(D1 + R^{-1}s + D^2R^{-1}m)\alpha = 0, \quad (3.9)$$

$$(D1 - R^{-1}s - D^2R^{-1}m)\alpha = 0, \quad (3.10)$$

の解の重ね合わせである。(3.9) は、現象論的方程式 (1.4) の作用素形式である。一方、(3.10) はこれらから t の符号を変えることによって得られる。初期条件 $\Gamma(-\infty) = \Gamma^0$ 、すなわち $t = -\infty$ で $\alpha = 0, \dot{\alpha} = 0$ は、自明な (ゼロの) 解だけを持つことができる。なぜなら、我々は (2.16)

$$\dot{S} = 2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}),$$

から、変数が現象論的方程式に従う時にはエントロピーは減少できないということを知るからである。しかし、エントロピーはすでに $t = -\infty$ で最大値

を持っている。それゆえ、(3.9)の自明な解はほとんど除外される。こうして、(3.8)の許される解は(3.10)の解[(3.9)の鏡像解]である。

我々は(3.10)を使い、二次形式を構成する：

$$(\dot{\alpha} - R^{-1}s\alpha - R^{-1}m\ddot{\alpha})_{tr}R(\dot{\alpha} - R^{-1}s\alpha - R^{-1}m\ddot{\alpha}) = 0. \quad (3.11)$$

もし我々がそれを掛け合わせて、熱力学的力 ξ の定義(1.2)を思いだせば、我々は次式を得る：

$$2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(\xi, \xi) + 2\dot{S} = 0,$$

それゆえ、

$$\mathcal{L} \equiv 2\Phi + 2\Psi - 2\dot{S} = -4\dot{S}. \quad (3.12)$$

それから、 \dot{S} を時間にわたって積分すると(3.6)が得られる。我々は、(3.1)が正しい平均後退と正しい1-ゲート p.d.f. を導くこと；それゆえ、それが正しい2-ゲート条件付き p.d.f. であることを示した。

それから、任意数のゲートに対する連結 p.d.f. は、Iにおいてと同じ議論によって見出すことができる。我々は次式を得る：

$$\Gamma(t_1) = \Gamma^{(1)}, \Gamma(t_2) = \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma(t_p) = \Gamma^{(p)} \text{ を条件として、}$$

$$f_{2p} \left(\begin{array}{cccc} \Gamma^{(1)} & \Gamma^{(2)} & \dots & \Gamma^{(p)} \\ t_1 & t_2 & \dots & t_p \end{array} \right)$$

$$\propto \exp \left\{ -\frac{1}{4} \frac{1}{k} \left(\int_{-\infty}^{\infty} [2\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha}) + 2\Psi(\xi, \xi)] dt \right)_{min} \right\}. \quad (3.13)$$

経路(今は α と $\dot{\alpha}$ で与えられる)は、任意の望む精度(任意数のゲート)で明確化されるので、我々はゆらぎに対する確率「汎関数」を再び不可逆過程に対する散逸関数の言葉で得たのである。

その公式は状態が1以上のゲートで不完全に明記される時もまだ正しいという、Iにおける主張はここでもまた真実である。そして、p.d.f. がすべての変数でガウスのであるという同じ理由のために、ゆえに一変数にわたる積分

5.3 分布関数の積分形式

105

はその変数に関して積分の最小値をとることと等価なのである。実際に、 s または m のいずれかの行列が正定値でない時に (3.13) が自明でない意味を持つためには、そのような主張が必要なのである；なぜなら、この場合には、系は必ずしも現実的に $2n$ 個の自由度を持たないからである。行列等は第二法則により悪くても正の半定値である。行列 m は、一つの α 変数がエントロピーに現れ、対応する $\dot{\alpha}$ が現れない時には確かに半定値である。事実、もしすべての m_{ij} がゼロになるのであれば、我々がすべての $\dot{\alpha}$ 変数を積分消去する時には（これは、ゼロでない確率を得るために実際に我々がしなければならぬことである）、(3.13) は I の公式 (4.23) に帰着するのである。 $\dot{\alpha}$ 変数がエントロピー関数に現れ、対応する α 変数が現れない時はいつも、 s 行列は半定値であるだろう。我々はそのような系の二つの異なるタイプの例を持っている：(場のない) 無限媒質中のブラウン粒子に対して、その粒子の位置はエントロピー関数に入らないが、速度は入る。位置の任意の自明でない明確化はゼロの確率を導くのである。一方、キャパシタンスのないコイルの直列回路に対して、電荷の変化速度すなわち電流はエントロピー関数に入るけれども、電荷の明確化はまったく意味がないのである。

本論文における関数 $\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})$ と $\Psi(\xi, \xi)$ の役割が、I におけるものとは変わったということに注意すべきかもしれない。I の運動エネルギーのない系に対して、熱力学的力 $X_i = \partial S / \partial \alpha_i$ は状態 Γ の関数である。それゆえ、 $\Psi(X, X)$ は状態の関数である。一方、 $\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})$ はその時間変化に依存する。ここで考察した運動エネルギーを持つ系に対して、 α 等は状態 Γ の記述に属している。一方、熱力学的力 $\xi_i = \partial S / \partial \alpha_i + (d/dt)(\partial S / \partial \dot{\alpha}_i)$ は状態のみの関数ではない。それゆえ、 $\Phi(\dot{\alpha}, \dot{\alpha})$ は状態のみの関数であり、 $\Psi(\xi, \xi)$ は時間変化速度に依存するのである。

著者らは、1951–1952 アカデミックイヤーの間における、イングランド、ケンブリッジ大学王立協会モンド (Mond) 研究所の友好的なご招待に感謝の意を表したい。さらに、彼らは S. M. に授与された米原子エネルギー委員会学部奨学金制度と、L. O. に対するフルブライト法 (Fulbright Act) に基づく米政府予算に心から感謝いたします。これらが彼らのケンブリッジでの滞在

106 第 5 章 ゆらぎと不可逆過程.II. 運動エネルギーのある系

を可能にしました。

第 III 部

電解液中の不可逆過程

第 6 章

混合強電解液中の拡散, コンダクタンス, 粘性流

L. オンサーガーと R. M. フォス *

L. Onsager and R. M. Fuoss, "Irreversible Processes in Electrolytes. Diffusion, Conductance and Viscous Flow in Arbitrary Mixtures of Strong Electrolytes", J. Phys. Chem. **36** (1932) pp. 2689 – 2778.

* ブラウン大学化学研究所からの貢献。

6.1 序文

6.1.1 範囲と目的

電解液において、イオン間のクーロン力は系の熱力学的性質や他の物理的性質に影響するだろう；これらの効果は力の法則が知られているので計算可能である。含まれる数学的困難は最初にデバイ (Debye) とヒュッケル (Hückel)^{*1}によって乗り越えられた。彼らは分子の氷結点効果などの変化や濃度 c を持つ分子コンダクタンスの変化のすべてに対して、以下の形を持つ極限法則を導いた：

$$F(c) = F(0) - \alpha \sqrt{c}, \quad (1.1.1)$$

ここで $F(c)$ はこれらの性質を持つ任意のものを表す一方、 $F(0)$ と α は定数である。 $-\alpha \sqrt{c}$ の項はイオン力の影響を表している。それは因子 α が計算され得る理論の特徴である。不可逆過程を表している関数 $F(c)$ に対して、 α の値は一般的に（極限の）イオン移動度に依存するだろう；加えて、溶媒（と普遍定数）の性質の他に、イオン電荷とそれらの濃度比だけが含まれている。

本論文はコンダクタンス、拡散と粘性を扱う；(1.1.1) の型のあらわな表式が導かれる。二つのイオンだけを含む電解質に限定された初期の計算は、研究の範囲は「まだ全イオン濃度が低くなければならない」という条件によって制限されているけれども、任意の混合物の電解液に拡張される。数学的近似の一つの帰結として、我々は (1.1.1) 型の漸近的公式を最終的に得る。一方、含まれる数学的複雑さのために我々が試みなかったもっと完璧な計算は、次の型の表式を導く：

$$F(c) = F(0) + \alpha \sqrt{c} + \beta c \log c + \gamma c + \dots \quad (1.1.2)$$

「単純電解液」（すなわち、二種類のイオンだけを含む）のコンダクタン

^{*1} Debye and Hückel: I, Physik. Z., **24**, 185 (1923); II, **24**, 305 (1923).

6.1 序文

113

スと輸率^{*2}は以前の扱いにおいて我々のうちの一人により計算された^{*3}。これはデバイとヒュッケルにより与えられた最初の理論^{*4}の精密化と云っていい。

もっと一般的な混合物の電解液に対して計算された唯一の論文はベネヴィッツ (Bennewitz)、ワーグナー (Wagner) とキュッフラー (Küchler)^{*5}によって与えられた。彼らは非常にわずかな量の第三のイオン種の場合を考察した。

上で概略した限られた範囲内で、電解液の現代の静電理論は単純な描像に基いて実験データの複雑なパターンを説明することを驚くほどうまく成し遂げた^{*6}。現在の計算はこのようにして隠された現象の範囲を超えている。単純電解液に比べて、混合液中の電解液伝導と関連した、最も興味深い効果は、最初にブレイ (Bray) とハント (Hunt)^{*7}によって実験的に観測された。彼らは NaCl-HCl の混合液のコンダクタンスを測定し、等イオン原理 (iosionic principle) が成り立たない；すなわち、与えられた全イオン濃度（と同じ”全イオン強度”）に対するコンダクタンスはこの場合では相加的ではない、ということを示した。対応する効果は電解液の熱力学的振る舞いにおいては観測されていない。そして、十分に好奇心をそそることに、その理論はコールラウシュ (Kohlraush)^{*8}による経験則に対応して、「単純二成分電解液」に対

*2 訳注：輸率 (transference numbers) とは、電解液中を流れる全電流のうち、指定のイオンの移動による電流の割合のこと。

*3 Onsager: I, Physik. Z., **27**, 388 (1926); II, **24**, 277 (1927).

*4 Debye and Hückel: II, 上記引用論文。

*5 Bennewitz, Wagner and Küchler: Physik. Z., **30**, 623 (1929).

*6 この議論において、我々は手中にある問題に集中する。そして質量作用の法則または一般にイオン固有の相互作用を正しく評価するように見せかけるつもりはない。そのような効果を考慮する試みは全く明白である；含まれる疑問は何人かの著者たちによって取り上げられてきた。そして全般的に適切な考察が与えられた。以下を見よ：Bjerrum: Kgi. Danske Videnskab. Selskab. Math. fysis. Medd., VII, No.9 (1926); Gronwall, LaMer and Sandved: Physik. Z., **29**, 358 (1928).

*7 Bray and Hunt: J. Am. Chem. Soc., **33**, 781 (1911).

*8 Kohlraush and Holborn: "Leitvermögen der Elektrolyte"; MacInnes and Cowperthwaite: Trans. Faraday Soc., **23**, 400 (1927).

して与えられた濃度で任意のイオン移動度は、溶液中の相手のイオンとは無関係である；例えば、 Λ_{Cl} は 0.01n. KCl 中と 0.01n. HCl と全く同じであるということを予言する。HCl-KCl 混合液では、我々が以下に見るように、理論は速い H^+ イオンは通常より減速され、遅い K^+ イオンはイオンがお互いに過去に移動するように、”考えを横取りして出し抜きながら”、割合を加速するだろう。そして、 Cl^- イオンは（実際的に）通常で動くだろう。その効果の性質は、ベネヴィッツ、ワーグナーとキューフラー^{*9}によって認識された；これらの著者たちとロングスワース (Longsworth)^{*10}によって実験的に示された。現在の計算は理論と実験との間の定量的な比較を可能にする。例えば、0.1 n 濃度に対してかなり深刻となる数学的近似が正当に扱われる時は、実験的証明は十分に満足ということができる。

拡散の研究は、おそらく電解液理論への現在の貢献の最も重要な部分である。ここで、イオン間の静電気力の主要な効果は熱力学的効果である：熱力学的ポテンシャルの勾配、これはイオンに働く「駆動力」を表すが、同じ濃度勾配^{*11}に対する理想電解液におけるものよりずっと小さい。しかしながら、我々はまた与えられた「駆動力」に対する拡散速度はまた静電的（や流体力学的）イオン相互作用によって影響を受けるとということが分かるだろう。二種イオン以上があるところでは、後者の効果が重要性を増す（なぜなら、ゼロ電流条件はもはやすべてのイオンを同じ速度で動かす力がないからである。）基本的に、拡散と伝導の問題はいっしょに存在する；それゆえ、我々はもっと一般的なイオン移動を考える。この観点から、純粹伝導という特別な場合は少しも優先する資格はない。一般的問題は理論に余分な障害物を与えない：反対に、問題の本質的性質は不自然な特殊化を避けることによってもっと容易く認識されるのである。

^{*9} Bennewitz, Wagner and Kuchler: 上記引用論文。

^{*10} Longsworth: J. Am. Chem. Soc., **52**, 1897 (1930).

^{*11} 短距離斥力が顕著となる高濃度で、結果として増加が生じる。濃電解液の熱力学的性質に対して次のものを見よ。Harned: Trans. Faraday Soc., **23**, 462 (1927) と Hückel: Physik. Z., **26**, 93 (1925) (理論)。

多成分系における拡散（と伝導）の法則のもっと一般的な記述が定式化されるだろう。電解液の理論は現象論的方程式のすべての項が重要であるという良い例を提供する。我々は、単純電解液に対してさえ、変化する拡散係数を導く。そして、どんな実際的な場合に対してそれらを集積しようと試みられなかった微分方程式の定式化のみに関心がある。理論の実際的なテストのためには、理論で考えられる「微分」拡散係数を測定するために、相互拡散する溶液の濃度間の差が相対的に小さいという実験が実施される必要があるだろう。

拡散に対する微分方程式は「駆動力」、すなわち熱力学ポテンシャル勾配の言葉で表現するとき最も簡単な形をとる^{*12}。1つの線型方程式系

$$-J_i = \sum_{k=1}^s \Omega_{ik} \text{grad } \mu_k \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (1.1.3)$$

は、異種イオンの（溶媒と相対的な）速度 v_1, \dots, v_s を「全ポテンシャル」

$$\mu_i = \mu'_i + e_i \psi \quad (1.1.4)$$

の勾配と関係づける。ここで μ_i は通常ギブズの熱力学的ポテンシャル、 ψ は静電ポテンシャル、 e_i はイオン種の単位量あたりの電荷である。グッゲンハイム (Guggenheim) と他の人々^{*13}によって指摘されたように、和 (1.13) だけが熱力学関係式と拡散法則に入る。行列 Ω_{ik} は対称である：

$$\Omega_{ik} = \Omega_{ki}. \quad (1.1.5)$$

この関係は、これは移動をともなう濃淡電池 (concentration-cell) の輪率と起

^{*12} 注：W. ネルンスト (Nernst) は熱力学的ポテンシャルに直接に関係のある浸透圧の言葉で駆動力を表現した。Nernst: Z. physik. Chem., **2**, 613 (1888). 問題の熱力学関数は、以下のもの議論された。N. Bjerrum: Z. physik. Chem., **104**, 406 (1923).

^{*13} Guggenheim: J. Phys. Chem., **33**, 842 (1929); **34**, 1540, 1758 (1929); J. Am. Chem. Soc., **52**, 1315 (1930); P. B. Taylor: J. Phys. Chem., **31**, 1478 (1927).

電力との間のよく知られた関係に起因するのだが^{*14}、熱力学定理^{*15}ではなく、我々の巨視的経験に知られるもののような、分子動力学系が過去と未来の対称性をもつという非常に明確に理に適った仮定から導かれる^{*16}。

以下の計算はイオンの移動に対する抵抗のメカニズムに関するかなり良い一般的な仮定に基づかれるだろう。仮定されたメカニズムは微視的可逆性原理と互換性がある。そして、人が期待するように、その結果は(1.1.5)の形になる。(1.1.3)のもう一つの形は、対称関係(1.1.5)を取り入れて、“散逸関数”の構成によって得られる。

粘性の問題は、この取り扱いに含まれて来た。その主たる理由は、それが伝導—拡散問題と同じ数学的方法を導くからである。；それゆえ、我々は両方の問題に対して大半が同一である計算の重複を避ける。電解液の粘性 η への静電的寄与は、単純電解質に対する他の著者たちによって初期の理論や実験によって示されて来たように^{*17}、公式

$$\eta(c) - \eta(0) = \alpha \sqrt{c} \quad (1.1.6)$$

に従う。三種類以上のイオンが存在する場合へ理論を拡張する上では、我々は特別な新しい効果は期待されないということを見いだす。ある面で、粘性問題のこの取扱いは以前の計算と比べて簡単さをもたらす。物理的描像に関して、我々は幸運にも粘性に対して結果に影響を与えないという詳細に関して、ファルケンハーゲン (Falkenhagen)^{*18}には賛成しない。彼はイオンに対する速度勾配が溶媒に対する勾配とは異なり、我々の意見では、大きな差が生じるはずがない、という場合を考える。ファルケンハーゲンは、イオン

^{*14} H. v Helmholtz: Wied. Ann., **3**, 201 (1876); Wiss. Abh., **1**, 840; MacInnes and Beattie: J. Am. Chem. Soc., **42**, 1117 (1920).

^{*15} 注: J. W. Gibbs: "Collected Works" I, 425 (1928); W. D. Bancroft: J. Phys. Chem., **7**, 416 (1903).

^{*16} Onsager: Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).

^{*17} Grinnell Jones and M. Dole: J. Am. Chem. Soc., **51**, 2950 (1929); Falkenhagen and Dole: Z. physik Chem., **6**, 365, 745 (1931).

^{*18} Falkenhagen: Physik. Z., **32**, 365 (1931).

と溶媒の間の力の移動メカニズムを捜すという、彼の結論に到達した。それゆえ、我々は力の移動メカニズム、それ自体興味深い問題（実験家にとっては不毛なものであるけれども）を研究した。そして、我々は、以下のことを示すことが出来た。溶媒に相対的なイオンの移動が実際に存在しなければならぬが、ファルケンハーゲンによって提案されたものとは別のタイプのものである：任意の与えられた体積素中に起こる力の移動と、結果としての溶媒に相対的なイオンの局所流密度は「速度勾配の発散に比例する」だろう、ということを示すことが出来た。さらに、力の移動は境界層中に存在し得る；一定の速度勾配という単純な場合では、全体の力の移動は境界にそって生じるのである。

6.1.2 数学的方法における現在と可能な未来の発展

本研究では、理論物理の他の分野によく知られた、ある数学的方法を電解液の理論に初めて応用する。これだけに基づいて、数学的方法の簡単な概観が得策であるように見える；それと我々はもう一つ別のもっと重要な理由がある；本計算の範囲は展開 (1.1.2) の最初の \sqrt{c} の項だけを正しく得るために限られているだろうが、我々はこれらの計算の精密化は、大変ではあるが実行可能であるとう。そして我々はその方法についてのきちんとしたアイデアを持つ。

計算は二つの部分からなる：第一（セクション2で）は、ある近似によって簡単化された、「イオン雰囲気 (ionic atmosphere)」に対する基礎方程式の導出、そして第二（セクション3、4で）は、異なる場合（すなわち粘性の問題と伝導拡散の問題）が考えられるように、基礎方程式の特殊化と解である。

基礎方程式の導出はそれ自体で完璧であるり、デバイー-ヒュッケルによって与えられた、イオン雰囲気の”静力学 (statics)”を含む電解液の熱力学的性質に対する理論に親しむ読者には受け入れ易いだろう。我々は以前の取り

扱い^{*19}と比べられるような、ある種の簡単さの測りが歓迎されると信じる。

十分な数学的厳格さは電解液理論に対する距離のある理想だが、我々の意見では、この究極のゴールに向けたある発展が可能である^{*20}。不可避な近似を厳格に正当化することや、このようにして導入された誤差に対する上限を設定することはすでに非常に難しい。熱力学的平衡における電解液の「静力学的」理論は、さらに進められてきた^{*21}のだが、そこですら、微分方程式中のいわゆる「揺らぎの項」は無視されている^{*22}。そして、これらの項の効果は非常に計算するのが難しいのである。我々自身の試験的な計算は「揺らぎの項」はあまり重要ではないということを示すが、もっと注意深く問題に立ち入っていく必要があるだろう。

当分の間は、もし一つの方法が、収束の数学的証明は求めるのは無理かもしれないけれども、その方法は望まれた結果に収束するはずであるということをもっともらしくする一連の近似によって、“イオン雰囲気”の場を計算するために装備され得るのであれば、大きな前進、ある意味で、(クーロン力だけを扱う)電解液理論の完璧化であるだろう。

この意味で、デバイーヒュッケルの最初の計算、そして、不可逆過程の理論に対して本研究の計算は、一連の近似における第一段階であるとみなされるかもしれない。これは、その電荷(それらの電荷)のべき級数において、一つの特別のイオン、または「イオンの対や三つ組みなど」^{*23}の近傍におけるポテンシャルを発達させることによって続行する。二つの関数の集合が(「静力学」の場合に)ボルツマン原理とポアソン方程式によって結合

^{*19} Onsager: 上記引用論文。

^{*20} 我々は証明の数学的側面だけに興味があり、すべての経験的結果を適切に説明する物理的描像をデザインするという問題にはまだ興味はない。我々がもっともらしい描像に基づきしっかりした結論を導く数学的に信頼出来る理論を持つまでは、我々は実験が物理的描像、または単に我々の数学的巧妙さ、またはたぶん両方の当てにならない補足をテストするかどうかは知らないのである。

^{*21} Gronwall, LaMer and Sandved: *Physik. Z.*, **29**, 358 (1928).

^{*22} R. H. Fowler: *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 434 (1927); L. Onsager: II, 上記引用文献。

^{*23} 対、三つ組などの近傍を考えることによって、「揺らぎの項を計算する」ことが可能となる。

される。そして、べき級数の中の項が順々に計算される。そしてそれによって、各々の新しい項が前のものに対する補正を加える。この方法は、収束の観点から見込みがあるように見える。なぜなら、電荷の関数としての、計算されるべき関数は確かに整関数 (entire function) である。この級数は e^x のように収束する。そしてまた、その方法は、不可逆過程を取り扱うように拡張される見込みがあるように見える。それによって、(統計力学的意味において) 定常状態に対する条件である、連続の方程式はボルツマン原理に置き換わる。この計算法を電気伝導に応用する上で、一イオンに働く外力がその電荷に比例するために、複雑さが生じる。その複雑さは単に見せかけのものであり、静電気力を任意の外部力場によって一時的に置き換えることによって処理される。この力は、必要な禁じがなされるまで電荷の関数であるとは仮定されない。以下に採用されるはずの、この試みは、近似の原理の単純さと自己撞着性が明白になるために必要である。計算の一様性を強調するさらなる手段の一つとして、あらゆる近似は特別の問題：粘性や伝導+拡散に特化する前に導入されるだろう。事実、強電場中のコンダクタンス (ウィーン (Wien) 効果) を計算するための出発点は、ジュース (Joos) とブルメントリット (Blumentritt)*²⁴によって与えられたように、我々の (2.5.7) に見いだされる。これは参照されるべき近似を含むが、まだ弱電場に対して特化したものである。このようにして、ファルケンハーゲンによって計算されたように、コンダクタンスの分散は、証明を通じて、(0の代わりに) $\frac{\partial f}{\partial t}$ を連続の方程式の左辺に保つことによって我々の計算から得ることができる。

イオン雰囲気に対する微分方程式の使いやすい解を得るために、我々は行列記法を導入する。この強力な数学的道具が一度応用されると、我々はあたかもそうだったかのごとく、線形微分方程式系を扱うことができる。そして、単に二種イオンだけを含む電解液から s 種の場合への意図された一般化が自明になる。さらに「数値計算」に対する方法ですらそれらが行列記法で

*²⁴ Joos and Blumentritt: Physik. Z.,**28**, 836 (1927); Falkenhagen: Physik. Z.,**32**, 353 (1931). と比べよ。

現れるように、最終結果から最も容易く導くことができる。

上で示された線に沿う計算の可能なさらなる精錬改良に対して、一般的な s イオンの場合に対する第一次近似で現れる方程式の解を知る必要があるだろう。なぜなら、この方法の原理は、それらの電荷のベキ級数における各イオン種に付属するポテンシャルなどを発達させることだからである。これは、可変電荷とそれゆえ可変イオン種を意味する。(この計算方法に含まれる仮想的イオンを持つ何かを達成するために、我々は現実のイオンを取り扱うことができなければならない。)

6.1.3 物理的描像の概略

デバイとヒュッケルによって示されたように、イオン間クーロン力の電解液の性質への効果は、溶液中のイオンの乱雑な配置に抗する電気力に依存する。事実、各正イオンは、溶液の大半より平均としてより多くの負イオンとより少ない正イオンを含む”雰囲気”でそれ自身を取り囲むだろう。このようにして、その近傍に負電荷密度を誘起する。一方、負のイオンはそれ自身を正に帯電した”雰囲気”で取り囲むだろう。

イオン雰囲気の(平均の)全電荷は中心イオンのものと等しく反対符号を持つ。これは正確にイオンからの力線を消費するに十分である。それゆえ、雰囲気の限界を超えた電場は完全に遮蔽される。

イオン雰囲気に特徴的な最も重要な量は、その平均半径である。これは電気引力と熱膨張との間の平衡から近似的に $1/\kappa$ であると計算される、ここで

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_{k=1}^s n_k e_k^2. \quad (1.3.1)$$

ここで、電解液は、電荷 e_1, \dots, e_s 、濃度 n_1, \dots, n_s の $1, \dots, s$ 種のイオンを含むと仮定されている。一方、 D は誘電定数、 T は温度、 k はボルツマン定数、すなわちガス定数を意味する。電荷 e_j の一イオンの近傍にけるポテン

6.1 序文

121

シャルに対して、デバイとヒュッケルは次の公式を証明した：

$$\psi_j = \frac{e_j e^{-\kappa r}}{D r}. \quad (1.3.2)$$

これは、孤立したイオンに対する $\psi = \frac{e}{Dr}$ と比較されるべきである。(1.3.1)によれば、雰囲気逆平均距離 κ は、濃度 n の平方根に比例する、または、厳密に

$$\left(\sum_i n_i z_i^2 \right)^{1/2}.$$

に比例する。ここで、 z_1, \dots, z_s はイオンの価数である；それゆえ、電解液の理論では(1.1.1)のように、 $n^{1/2}$ のべきが非常によく現れる。例えば、(1.3.2)に基づき、その雰囲気による一イオンでのポテンシャルは

$$\psi_j = -\kappa e_j$$

であるだろう、そしてこの量は、静電気力の一イオンの熱力学的ポテンシャルへの寄与

$$\Delta\mu_j = \frac{1}{D} \int_{\epsilon=0}^{\epsilon=e_j} \bar{\psi}(\epsilon) d\epsilon = -\frac{\kappa e_j^2}{2D}$$

を決定する。

絶対温度 291 度の水中の一価の二成分電解質に対する κ の数値は

$$\kappa = 0.332 \times 10^8 \sqrt{c}$$

になる。ここで、 c はモル/リットルの濃度である。このようにして、 $c = 0.1$ に対して $1/\kappa = 10^{-7}$ cm、 $c = 1$ に対して $1/\kappa = 3 \times 10^{-8}$ cm である。

電解液理論において他の二つの長さの次元の量、イオンの直径 a (これは通常水中の小さい一価イオンに対して

$$2 \times 10^{-8} < a < 4 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

の範囲内にある) と距離

$$d_0 = \frac{e^2}{kT} \quad (1.3.3)$$

(この距離で電荷 e の二イオンが相互作用ポテンシャルエネルギー kT である)に興味がある。水中の一価イオンに対して近似的に

$$d_0 = 7 \times 10^{-8} \text{cm}$$

である。(1.3.2)に加えて、以下の計算で採用される近似は、イオン雰囲気半径 $1/\kappa$ が a と d_0 と比べて大きい限り容認されるだろう^{*25} ; (1.1.1)によれば、実際これは十分に低濃度に対する場合である。上に与えられた数値データから水中の一価の二成分電解質に対して、モル濃度 $c = 0.2$ に対して $1/\kappa = d_0$ 、モル濃度 $c \approx 1.0$ に対して $1/\kappa = a$ である。

我々はイオン雰囲気に関連してもう一つの量、すなわち「緩和時間」に一般的な関心がある。電解液中の不可逆過程に対してこの量の重要性は、デバイとヒュッケルによってすでに強調されてきた。電解液中のイオンが電場(伝導)または濃度勾配(拡散)の影響のもとで移動する時、イオン雰囲気の対称性は、人が一つの外力の影響下の二イオンを考えることによって可視化できるように乱されるだろう：イオンは雰囲気から逃げようとするだろう。これは中心イオンに関して反対称になる。

運動する電解液中の「速度勾配」は幾分違った擾乱の型を与える：薄層状の(laminar)運動では、球は楕円体に変形され、イオン雰囲気は対応する対称性を仮定するだろう。

さて、イオン雰囲気の「通常の」構造は、電気力と分子の熱攪拌(thermal agitation)との間の平衡である。これらの作用は引き続き働き、あらゆる擾乱の後に平衡を回復するだろう。

この「緩和」過程に必要な「時間」 τ は問題の領域の線形次元によって与えられる。ここに $1/\kappa$ と拡散係数、 kT/ρ 、ここで ρ は単位速度で運動する一イオンに働く粘性力である。

^{*25} イオン雰囲気の内部 d_0 (と a) である部分の我々の記述は不正確だろう；しかし $1/\kappa \gg d_0$ である限り、雰囲気の内部領域 ($r < d_0$) は残りとは比べて無視できる。問題の近似は、これは部分的にお互いに補いあうのだが、 $\exp(w/kT)$ のベキ級数展開の高次項を無視することになる。ここで $w = e^2/Dr$ はイオン対のポテンシャルエネルギーであり、イオン間の不可能な距離 ($< a$) を許容することができる。

拡散に対する一般方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{kT}{\rho} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

に基づき、緩和時間は、大きさ 1 の程度の可能な数値因子を除き

$$\tau = \frac{(1/\kappa)^2}{(kT/\rho)} = \frac{\rho}{\kappa^2 kT} \quad (1.3.4)$$

となる。絶対温度 291 度の水中の KCl の場合に対して、上の公式は

$$t = \frac{0.55}{c} \times 10^{-10} \text{sec} \quad (1.3.4)$$

を与える。有限の緩和時間のために、イオン移動のように定率で作用する擾乱は、イオン雰囲気のある一定の変形を保持するだろう。一般的な原理として、合力は原因となる擾乱に反対しようとする；それゆえ、イオン雰囲気中のクーロン力は溶液の電気抵抗や粘性などへの寄与を生じる。そんな効果やまたもう一つの効果”電気泳動 (electrophoresis)” (これはイオンの移動を修正する) の大きさは、異なる現象を扱う時に分離して議論されるだろう。最初に、緩和過程に対する基礎方程式が導出されるだろう。

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

6.2.1 分布関数

我々は一イオンあたり e_1, e_2, \dots, e_s e.s.u. の電荷を持ち、 cm^3 あたり n_1, n_2, \dots, n_s 個のイオン種 $1, 2, \dots, s$ を含む溶液が与えられている。我々の問題は、溶液中で起こる電解液の伝導や拡散または粘性流のような不可逆過程を記述する極限法則を見いだすことである。現代電解液理論を貫くアイデアは、溶液中の任意の点にある特別なイオンの存在が付近の点にある別のイオンを見出す確率に影響を与えるということである；言い換えれば、イオンの空間分布は、おそらく電気を帯びていない溶液の場合のように完全にでたらめにはならない。それゆえ、我々の議論のために、我々は溶液中の二つの特別な体素 (volume element) にある二つのイオンを見出す確率を与える関数を必要とするだろう。この関数は以下の考察によって特徴づけられる。

二つの体素 $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ と $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ が任意の原点から描かれたベクトル \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 の場所に位置するとしよう。(図1を見よ。) その時、第二のイオンは第一のイオンに関してベクトル

$$\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = -\mathbf{r}_{12} \quad (2.1.1)$$

に位置する (ここで下付き数字の順序は引き算の項の順序を意味する)。一般的議論の便利さのために、我々は \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 の成分に対して記法

$$\begin{aligned} q_1^1 &= x_1, \quad q_1^2 = y_1, \quad q_1^3 = z_1 \\ q_2^1 &= x_2, \quad q_2^2 = y_2, \quad q_2^3 = z_2 \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

を導入する。そして、 $k = 1, 2, 3$ に応じて $q_1^k(q_2^k)$ で x_1, y_1 または z_1 を意味するつもりである。その時、

$$q^k = q_{21}^k = q_2^k - q_1^k = -q_{12}^k \quad (2.1.3)$$

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

125

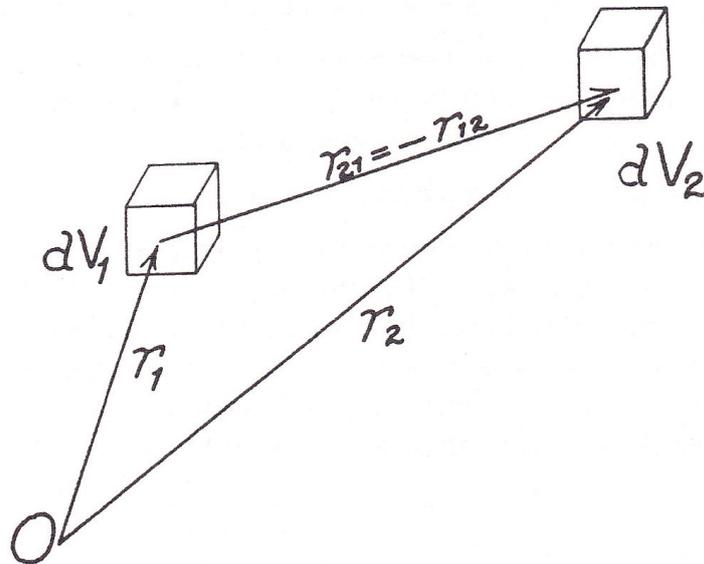


FIG. 1
Definition of Vectors

図 6.1 ベクトルの定義

は dV_1 の原点に関する dV_2 の座標を与える。そしてまた我々は 6 個の座標 x_1, \dots, x_6 の任意の一つを記述する記号を一時的に必要とするだろう；我々はこの目的のために ξ_m を利用する。ここで $m = 1, 2, \dots, 6$ 。

与えられた種類のイオンの存在はその直前のイオン濃度に影響を与えるだろうという仮説をおいた；我々はこれを j -イオンの近傍の i -イオンの（時間）平均濃度を n_{ji} と書いて明示的に示す。さて、一般に n_{ji} は考察される状況に応じて数変数に依存するだろう。(1) それはいつも i -イオンの濃度が求められた点と j -イオンとの間の距離 r に依存するだろう；(2) 力がイオンに働く時、空間の特別な方向が指定される。そして、 n_{ji} は r の方向に依存するだろう；(3) 最後に、可変速度勾配が液体（粘性）中に存在すれば、 n_{ji} は j -イオンの位置に依存するだろう。それゆえ、

$$n_{ji} = n_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}); \quad (2.1.4)$$

同様にして、

$$n_{ij} = n_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})$$

は \mathbf{r}_1 の距離にある i -イオンから \mathbf{r}_{12} の方向の距離 $|\mathbf{r}_{12}|$ における j -イオンの平均濃度を与える。

さて、体素 dV_1 と dV_2 の対 (一時的に \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 は固定) を時間 t の間 (これはイオンのブラウン運動に含まれる時間と比較して大きい) 観察しよう。我々は任意の二つの特別のイオン種 (i と j と呼ぼう) に注意を傾ける。我々の観測は三つの仮想的な時計 A, B, C によって行われる。時計 A は、一つの j -イオンが dV_1 に入る時にスタートし、そのイオンが出る時に止まるので、記録される全時間 t_j は、全観測時間 t のうち一イオンが実際に dV_1 の中にある間の間隔の和である。時計 B は、一つの i -イオンが dV_2 に入る時にスタートし、そのイオンが出る時に止まる。そしてこのようにして、 i -イオンが実際に dV_2 の中にある間の t_i を記録する。時計 C は、 j -イオンが dV_1 にある間に一つの i -イオンが dV_2 に入る時、または、 i -イオンが dV_2 にある間に一つの j -イオンが dV_1 に入る時にスタートし、そして、他のものが別の体素の中に留まる間にいずれかが対応する体素を出る時に止まる。こうして、時計 C は、 t_i と t_j に共通の t_{ji} を記録するので、 t_{ji} は t のうちの (我々が同時に j -イオンを dV_1 の中に持ち、 i -イオンを dV_2 の中に持つ) 全時間である。それから、我々は時間平均として濃度を計算するために我々の実験結果を使う。我々は次式を得る：

$$t_j/t = n_j dV_1, \quad t_i/t = n_i dV_2;$$

$$t_{ji}/t_j = n_{ji} dV_2, \quad t_{ji}/t_i = n_{ij} dV_1.$$

t_j と t_i を消去して、我々は次を得る：

$$t_{ji}/t = n_j n_{ji} dV_1 dV_2 = n_i n_{ij} dV_2 dV_1. \quad (2.1.5)$$

それから我々は (2.1.5) に表された関係式を使って我々の分布関数を定義することができる。なぜなら、それらは j -イオンを dV_2 にそして i -イオンを

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

127

dV_1 に同時に見出す確率を与えるからである。それに応じて、我々は

$$f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = n_j n_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = n_i n_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) = f_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}). \quad (2.1.6)$$

今しばらくの間、一つの正イオンが dV_1 に存在すると仮定して、我々はイオン間相互作用の描像をもっと正確にすることができる。その時、平均として、負イオンたちはより頻繁に dV_2 に入るだろう、そしてそれゆえ、全時間のもっと大きな割合で存在するだろう。その一方、正イオンたちは希になるだろう；正イオンの周りに持続する負イオンの余剰は、いわゆるイオン雰囲気形成する。擾乱されていない電解液では、その雰囲気は明らかに中心対称である。

6.2.2 連続の方程式

次に我々はどのように f が時間変化するかを研究するつもりである*26。この問題を都合よく考えるために、我々は6次元に座標 ξ_1, \dots, ξ_6 を描くので、6次元空間内の一点を指定することは解における点の組を指定する、すなわち、我々は体素 $d\xi_1, \dots, d\xi_6$ を観察することによって、同時に dV_1 と dV_2 の振る舞いに従うことができる。もし我々が j -イオンの前にある i -イオンの速度を \mathbf{v}_{ji} と書くのであれば、

$$\mathbf{v}_{ji} = \mathbf{v}_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) \quad (2.2.1)$$

は一般に j -イオンの前にある i -イオンの位置に依存するのに加えて、両方のイオンの位置に依存するだろう。同じようにして、

$$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}).$$

*26 $\partial f / \partial t$ の意味は、 f がすでに時間平均として定義されているので、奇妙に見えるかもしれない。しかしながら、我々は相対的に長時間の進行におけるこの平均の”永続的”変化をまだ求めることができる。早い変化（コンダクタンスの周波数変化）の考察に対して、関数 f はたくさんの似たような状況にある体素の組にわたる平均として再定義されなくてはならない。Debye and Falkenhagen: *Physik. Z.*, **29**, 401 (1928) を参照。

dV_1 にある j -イオンの平均の速度成分は 6 次元空間内の ξ_1, ξ_2, ξ_3 であり、 dV_2 にある i -イオンの平均の速度成分は ξ_4, ξ_5, ξ_6 である。さて、6 次元立方体を考えよう。この中心は、 ξ_1, \dots, ξ_6 にあり、その辺は $\Delta\xi_r$ ($r = 1, \dots, 6$) の長さである。その時、もし ξ_r が立方体の中心における速度の r -成分であり、 $f_{ji}(=n_j n_{ji})$ が同じ点での (6 次元空間の) 濃度であれば、 ξ_r 軸に垂直な面積 ΔS_r の 5 次元面を通るイオン流は

$$\left\{ \dot{\xi}_r f_{ji} \pm \frac{\partial(\dot{\xi}_r f_{ji})}{\partial \xi_r} \frac{\Delta \xi_r}{2} \right\} \Delta S_r$$

となるので、その立方体の面の組に対する流入と流出との差は単位時間あたり、 $-\frac{\partial(\dot{\xi}_r f_{ji})}{\partial \xi_r} \Delta \xi_r \Delta S_r$ となる。明らかに $\Delta \xi_1 \cdots \Delta \xi_6 = \Delta \xi_r \Delta S_r$ 。それゆえ、6 つの面の組のすべての全体の寄与は体素における濃度の時間変化

$$\frac{\partial f_{ji}}{\partial t} \Delta \xi_1 \cdots \Delta \xi_6 = - \sum_{r=1}^6 \frac{\partial(\dot{\xi}_r f_{ji})}{\partial \xi_r} \Delta \xi_r \Delta S_r \quad (2.2.2)$$

を与える。体素を割ると、我々は連続の方程式を得る。ここで右辺の微分は 6 次元の発散 (divergence) である。しかし、

$$\sum_r \frac{\partial}{\partial \xi_r} = \text{div}_1 + \text{div}_2,$$

ここで、下付き文字 1 と 2 はそれぞれ \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 の成分による微分を表している。(2.1.6) によって $f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = f_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})$ であり、 ξ_1, ξ_2, ξ_3 (ξ_4, ξ_5, ξ_6) は \mathbf{v}_{ij} (\mathbf{v}_{ji}) の成分であるので、(2.2.2) は次のように書くことができる：

$$-\frac{\partial f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})}{\partial t} = \text{div}_1(f_{ij} \mathbf{v}_{ij}) + \text{div}_2(f_{ji} \mathbf{v}_{ji}) = -\frac{\partial f_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})}{\partial t}. \quad (2.2.3)$$

任意の定常状態において、 f は時間に依存しないので、我々は定常の条件

$$\text{div}_1(f_{ij} \mathbf{v}_{ij}) + \text{div}_2(f_{ji} \mathbf{v}_{ji}) = 0 \quad (2.2.4)$$

を得る。

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

129

6.2.3 運動方程式

我々の問題では、三つの効果がイオンの運動に寄与する：(1) イオンに作用する力、(2) 熱運動、(3) 溶液自体の流量 (flow)。もし $\rho_i = 1/\omega_i$ が第 i 種の一イオンの摩擦係数であるとすれば、力 \mathbf{K}_i はそのイオンに速度 $\mathbf{K}_i\omega_i$ を与える。我々は、熱運動による速度を計算するためにブラウン運動に対する一般方程式^{*27}を使うつもりである。拡散係数は $kT\omega$ と仮定されるので、濃度勾配は強度 $-kT\omega \text{ grad } f$ の流れ (current) を引き起こすだろう。その時、平均の拡散速度は $-kT\omega \text{ grad } \ln f$ である。もし \mathbf{r}_2 により位置された点での溶液の体積速度が $\mathbf{V}(\mathbf{r}_2)$ であれば^{*28}、

$$\mathbf{v}_{ji} = \mathbf{V}(\mathbf{r}_2) + \omega_i(\mathbf{K}_{ji} - kT \text{ grad}_2 \ln f_{ji})$$

は (2.2.4) に現れる全速度 \mathbf{v}_{ji} を与える。我々は、 j -イオンの前の i -イオンに作用する (平均の) 力に対して \mathbf{K}_{ji} と書いた。

定常状態に対して指定された連続の方程式はいま、次の形を持つ：

$$\begin{aligned} & \text{div}_1 \left\{ f_{ij} \mathbf{V}(\mathbf{r}_1) + \omega_j (f_{ij} \mathbf{K}_{ij} - kT \text{ grad}_1 f_{ij}) \right\} \\ & + \text{div}_2 \left\{ f_{ji} \mathbf{V}(\mathbf{r}_2) + \omega_i (f_{ji} \mathbf{K}_{ji} - kT \text{ grad}_2 f_{ji}) \right\} = 0, \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

ここで、

$$\begin{aligned} f_{ji} &= f_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}), \quad f_{ij} = f_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) \\ \mathbf{K}_{ji} &= \mathbf{K}_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}), \quad \mathbf{K}_{ij} = \mathbf{K}_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}). \end{aligned}$$

^{*27} Debye and Hückel: II, 上記引用文献。

^{*28} ここで、我々は、 j -イオンが dV_1 で運動することによって生じる、流体の dV_2 における流体力学的運動を無視する。この近似は最終結果において $c \ln c$ のオーダーの項を落とす結果になる。

6.2.4 擾乱のない電解液に対するデバイ-ヒュッケルの結果

外力の作用がない状況下で静止している電解液の場合に対して、イオン雰囲気は中心イオンに関して球対称である。そして上に導入された関数は純粋に距離 $r = |\mathbf{r}_{21}| = |\mathbf{r}_{12}|$ だけの関数である。それゆえ、我々はこの状況を示すために

$$f_{ji}^0(r) = n_j n_{ji}^0(r) = n_i n_{ij}^0(r) = f_{ij}^0(r) \quad (2.4.1)$$

と書く。

誘電定数 D の液体中の電荷 e_j の一イオンは、ポテンシャル

$$\frac{e_j}{Dr}$$

から導かれる電場を生成する。電解液中では、さまざまなイオンによる電場は重合し、どの特別のイオンもその雰囲気中のイオンたちによって遮蔽される。我々は、一般的な場合における一イオンとその雰囲気によるポテンシャルを $\psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})$ によって指定し、そして擾乱のない場合に対する同じ物を $\psi_j^0(r)$ で指定する。ポテンシャルは、電荷密度

$$\sum_i n_{ji} e_i$$

とポアソン方程式

$$\Delta\psi_j = -\frac{4\pi}{D} \sum_i n_{ji} e_i \quad (2.4.2)$$

$$\Delta\psi_j^0 = -\frac{4\pi}{D} \sum_i n_{ji}^0 e_i \quad (2.4.3)$$

によって関係する。

もし我々が j -イオン付近の i -イオンの濃度 n_{ji}^0 がマックスウェル-ボルツマン分布により j -イオンの前の i -イオンエネルギー^{*29} E_{ji} から決定されると

^{*29} E_{ji} は力 \mathbf{K}_{ji} のポテンシャルであるために $\mathbf{K}_{ji} = -\text{grad } E_{ji}$ によって最も簡単に定義され

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

131

すれば、我々は次式を持つ：

$$n_{ji}^0 = n_i e^{-\frac{E_{ji}}{kT}}. \quad (2.4.4)$$

この平衡に対して、平均速度はゼロでなければならないので、

$$\mathbf{K}_{ji} = \mathbf{K}_{ij} = kT \text{grad} \ln f_{ji}^0. \quad (2.4.5)$$

(2.4.4) から、我々は

$$kT \text{grad} \ln f_{ji}^0 = -\text{grad} E_{ji} = -\text{grad} E_{ij} \quad (2.4.6)$$

を見出す。今のところ、近似はどこにも入っていない。もしいま我々が、ポテンシャルと結果としてお互いの近くの二つのイオンによって誘起された電荷密度（雰囲気を重ね合わせ）との「線形の」重ね合わせを仮定すれば、我々は $E_{ji} = e_i \psi_j^0$ と $E_{ij} = e_j \psi_i^0$ を仮定する。言い換えれば、一つのイオンに作用する平均の力はもう一つのイオンの雰囲気のパテンシャルによって与えられる。その時、(2.4.6) から、我々は我々の仮定が

$$e_i \psi_j^0 = e_j \psi_i^0$$

という結果を導くということを知る。これは一イオンの周りのポテンシャルがその電荷に「比例する」ということを意味する；こうして

$$\psi_j^0 = e_j F(r)$$

ここで $F(r)$ は e_j に無関係である。一方、もし我々が $E_{ji} = e_i \psi_j^0$ を (2.4.4) に代入し、後者を (2.4.3) に代入すれば、我々は近似的に

$$e^{-\frac{e_i \psi_j^0}{kT}} \approx 1 - \frac{e_i \psi_j^0}{kT} \quad (2.4.7)$$

る；(2.4.5) によれば、この力は実際ポテンシャルを持つ。また E_{ji} を考慮している「特別の」 j -イオンから十分離れた i -イオンを放電し、それをその j -イオンの雰囲気（仕事をすることなく）動かし、そして距離 r の i -イオンを再帯電する正味の仕事として定義することも可能である。

を得る。そしてもしこの近似が許されるのであれば、我々は線形方程式

$$\Delta\psi_j^0 = \kappa^2\psi_j^0 \quad (2.4.8)$$

を得る。ここで

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_{i=1}^s n_i e_i^2 \quad (2.4.9)$$

ψ_j^0 が小さいので、指数関数をベキ級数で切断することから生じる誤差は (j) イオンから大きな距離では小さい。中心のイオンのすぐ目の前では、すなわち

$$r \ll d_0 = \frac{e_j e_i}{DkT}$$

に対して ((1.3.3) 参照)、近似は悪い。しかしながら、「低濃度」に対して、イオン雰囲気半径 $1/\kappa$ (これは (2.4.9) によれば $c^{1/2}$ のように変化する) は大きくなり、 $1/\kappa \gg d_0$ に対して、最も内部領域の不正確な記述は我々の最終結果における無視しうる誤差を生じるだろう。(2.4.8) の積分は、境界条件を考慮して、次式を与える：

$$\psi_j^0 = \frac{e_j}{D} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.4.10)$$

この手順はデバイとヒュッケルによって発展させられた。上の近似 (2.4.7) によって、分布関数は次のようになる：

$$\begin{aligned} f_{ji}^0 &= n_j n_{ji}^0 = n_j n_i \left(1 - \frac{e_i \psi_j^0}{kT} \right) \\ &= n_j n_i \left(1 - \frac{d_0 e^{-\kappa r}}{r} \right) = n_j n_i \left(1 - \frac{e_j e_i}{DkT} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right). \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

6.2.5 イオン雰囲気摂動

もし力が考察化にある溶液中のイオンに働くとすれば、好まれる方向が存在する。そして、分布関数とポテンシャルの両方が非対称になる。我々は加

6.2 イオン雰囲気のための基礎方程式

133

えた力は弱いと仮定するつもりであるので、様々な関数が擾乱のない電解液におけるそれらの値から小さい摂動因子によって変化すると我々は考えることができる。それに応じて、我々は次のように置く：

$$\psi_j = \psi'_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) + \psi_j^0(r) \quad (2.5.1)$$

$$f_{ji} = f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) + f_{ji}^0(r). \quad (2.5.2)$$

小さい力に対して、(プライムのついた) 摂動項は、その力に比例するだろう。ポテンシャルに加わる非対称な部分は、ポアソン方程式：

$$\Delta\psi'_j = -\frac{4\pi}{D} \sum_i \frac{f'_{ji} e_i}{n_j} \quad (2.5.3)$$

によって f'_{ji} と関係する。摂動力は溶液における不可逆過程を起こし、そして当然、分布関数はいよいよボルツマン方程式によって与えられない。それゆえ、 \mathbf{v}_{ji} はもはやゼロではないので、一般条件 (2.2.4) を適用しなければならない。§2.4 の近似原理に対応して、我々は与えられたイオンの場に加わる非対称部分はそのイオンの「電荷に比例する」と仮定し、二つのイオンによる場を別々の場の線形重合によって計算することができると仮定するだろう。 j -イオンの前の i -イオンに作用する全力 \mathbf{K}_{ji} に対して、我々は

$$\mathbf{K}_{ji} = \mathbf{k}_i - e_i \text{grad}_2 \psi_i(0) - e_i \text{grad}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) \quad (2.5.4)$$

を持つ。ここで、 \mathbf{k}_i は加わる外力であり、 $-e_i \text{grad}_2 \psi_i(0)$ はそのイオン自身の雰囲気による力であり、 $-e_i \text{grad}_2 \psi_j$ は j -イオンと後者の雰囲気による力である。もし我々が (2.5.4) を (2.3.1) に代入するれば、我々は第一項に対して次式を得る：

$$\begin{aligned} \text{div}_2 (f_{ji} \mathbf{v}_{ji}) = & \text{div}_2 \left(f_{ji} \mathbf{V}(\mathbf{r}_2) + \omega_i (f_{ji} \mathbf{k}_i - e_i f_{ji} \text{grad}_2 \psi_i(0) \right. \\ & \left. - e_i f_{ji} \text{grad}_2 \psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) - kT \text{grad}_2 f_{ji} \right). \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

これを展開するために、我々は $\mathbf{V}(\mathbf{r}_2)$ と \mathbf{k}_i は無発散であり、以下の簡略化が行えることに注意する。それが e_i^2 の程度であるのに対し、他の項が e_i の程

度であるので、我々は項 $\text{grad}_2 \psi_i(0)$ を無視する。 $f_{ji} - n_j n_i \sim e_i$ であり、その項はすでに係数 e_i を持つので、我々は $\text{grad}_2 \psi_j$ の項の中の f_{ji} を $n_j n_i$ で置き換える。このようにして、我々は次の式を得る：

$$\begin{aligned} \text{div}_2 (f_{ji} \mathbf{v}_{ji}) &= (\mathbf{V}(\mathbf{r}_2), \text{grad}_2 f_{ji}) + \omega_i (\mathbf{k}_i, \text{grad}_2 f_{ji}) \\ &\quad - e_i \omega_i n_i n_j \Delta_2 \psi_j - \omega_i k T \Delta_2 f_{ji}. \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

さて我々は (2.5.1) と (2.5.2) を代入し、 $\mathbf{k}_i = 0$ と $\mathbf{v}_{ji} = 0$ に対して；ゆえに、仮説により消滅する二つのスカラー積の項におけるものを除き、 f^0 と ψ^0 の中の項はお互いに打ち消し合わなければならないということに注意する。我々は、これらの項の中の f を f^0 で近似する。このようにして、我々是我々の特別の問題に合うように特化した連続の方程式 (2.2.3) を以下の形で得る：

$$\begin{aligned} &(\mathbf{V}(\mathbf{r}_2), \text{grad}_2 f_{ji}^0) + (\mathbf{V}(\mathbf{r}_1), \text{grad}_1 f_{ji}^0) + \\ &\omega_i (\mathbf{k}_i, \text{grad}_2 f_{ji}^0) + \omega_j (\mathbf{k}_j, \text{grad}_1 f_{ij}^0) - e_i \omega_i n_i n_j \Delta_2 \psi'_j \\ &\quad - e_j \omega_j n_i n_j \Delta_1 \psi'_i - \omega_i k T \Delta_2 f'_{ji} - \omega_j k T \Delta_1 f'_{ij} = 0. \end{aligned} \quad (2.5.7)$$

この式の最初の四項は摂動因子 \mathbf{V} と \mathbf{k} を含む；最後の四項はそれによって生成されるポテンシャルと分布への非対称な寄与を表している。これは、 s^2 個の分布関数 f'_{ji} を s 個のポテンシャル ψ_j と既知の関数 $f^0(r)$ に結びつける s^2 個の微分方程式系を与える。後に続く証明における我々の一般的手順は、まず (2.5.7) を特別な問題に特化させ、ポアソン方程式 (2.5.3) により f'_{ji} を消去し、その結果として生じる s 個のポテンシャル ψ'_j のための微分方程式系を解くことである。

6.3 粘性率

6.3.1 問題の記述と方法

このセクションでは、我々は s 種類のイオンを含む溶液を考え、粘性率を与える関係式をいろいろな濃度の言葉で導出するつもりである。

問題の物理的条件を明確に定義するために、我々は、問題の流体は電解溶液であるという事実を思い起こしつつ、簡単に粘性流体中の運動理論を解説する。そして、最初に定性的にどのようにイオン間の静電気力がそういう運動に移行する力を加えるのかを示し、それらの大きさの程度を見積もるつもりである。我々は、二つの平行板の間に閉じ込められた溶液を図示する (図 2 を見よ)。この平行板は、 h cm 離れ、下部は固定され、上部は x 方向に速

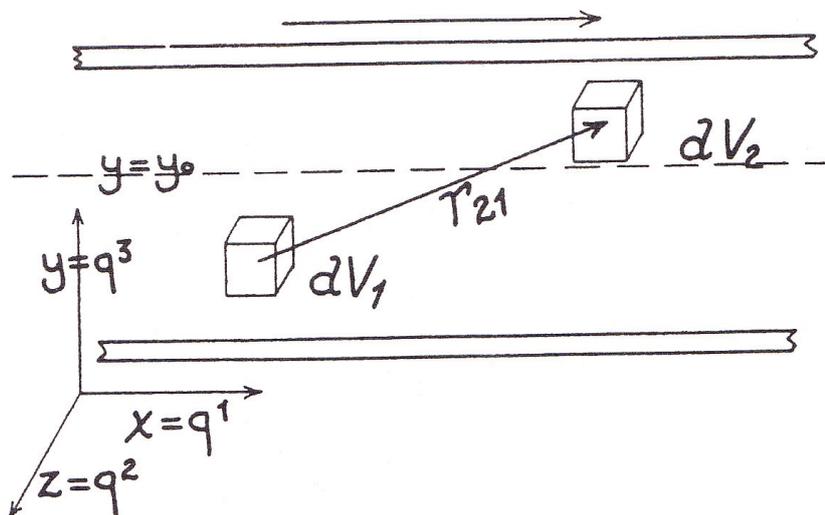


FIG. 2

Sketch for Viscosity Calculation

図 6.2 粘性率の計算のためのスケッチ

度 v' で動く。そして、我々はしばらく y 方向の一定の速度勾配

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{v'}{h}$$

を仮定するだろう。それゆえ、準位 y での速度は以下のようになるだろう：

$$v_x = (v'/h)y; v_y = 0, v_z = 0.$$

単位速度勾配あたりに移動する応力（ストレス）としての粘性係数 η の定義を思い起こすと、単位面積当たりの応力は

$$S_{xy} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

に等しく、これは液体の各層からその下の層に移動するだろう。電解液の場合では、我々は、この応力的一部分がイオン間の静電気力に起因することを示すだろう。擾乱のない電解液では、 $+e$ の電荷のイオンは平均距離 $(1/\kappa)$ で置かれた全電荷 $-e$ の雰囲気（イオンは特別の方向を持たないので、平均分布は球対称である）で取り囲まれるだろう。液体中の速度勾配は球を楕円体に変形し、それに応じてイオン雰囲気は変形されるだろう。平衡状態がイオン雰囲気の構造を決定する静電気力と熱運動は最初の構造を復元しようとするだろう。しかし、この緩和過程は瞬時には起こらないだろう。もし変形の相対速度と緩和時間が τ であれば、定常変形 $\tau \frac{\partial v_x}{\partial y}$ は持続するだろう。(1.3.4) で、 $\tau = \rho/(\kappa^2 kT)$ が示された。その時、イオン雰囲気の変形は以下の程度となるだろう：

$$\frac{\rho}{\kappa^2 kT} \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (3.1.1)$$

距離 $(1/\kappa)$ に置かれた電荷 e の二つのイオンはお互いに $e^2 \kappa^2 / D$ に等しいクーロン力がかかる。ここで D は誘電率であるので、イオンとその雰囲気との間の力（応力）の全移動は、 $(1/\kappa) \cdot (e^2 \kappa^2 / D) = e^2 \kappa / D$ となる。

イオン雰囲気の球対称性が乱されない限り、異なる方向の応力はお互いに補い合う。溶液中の速度勾配は上に示されたように (3.1.1) のオーダーの変形を引き起こすだろう。そして、我々は結果としての向き付けられた全応力

6.3 粘性率

137

の割合は同じ大きさの程度であるだろうと期待するかも知れない。これを基にして、一イオンとその雰囲気との間で移動した応力は

$$\frac{e^2 \kappa}{D} \frac{\rho}{\kappa^2 kT} \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{e^2 \rho}{\kappa D kT} \frac{\partial v_x}{\partial y}.$$

のオーダーであるだろう。そして、 κ^2 に (2.4.9) に代入し、数因子 8π を認めると、

$$S_{yx}^* \approx \kappa \rho \frac{\partial v_x}{\partial y}. \quad (3.1.2)$$

この結果は、比例因子（これはイオン雰囲気変形の厳密型を考えることによって見積もらなければならない）を除き、正しいと期待される。実際、我々の最終計算は s 種イオンの場合（ここで $\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_s = \omega = 1/\rho$ ）に対して応力：

$$S_{xy}^* = \frac{1}{480\pi} \kappa \rho \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.1.3)$$

を生じる。この応力は溶媒分子間の摩擦により移動する応力、すなわち、

$$S_{xy}^0 = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

に足される。結果として、静電気力は

$$\eta^* = \frac{1}{480\pi} \kappa \rho$$

を純粋溶媒の粘性率 η^0 に付加する。上の考察の結果は、ファルケンハーゲン^{*30}によって得られた結果と同一である。(3.1.3)における本質的様相は、因子 κ である；この因子のために、粘性率への静電気の寄与はイオン濃度の平方根のように変化するのである。例えば、25 °Cの水中の KCl に対して、

$$\eta^* = 44.7 \times 10^{-6} \sqrt{c} = 5.0 \times 10^{-3} \eta^0 \sqrt{c}.$$

25 °Cの 0.1n KCl に対して、粘性率の静電氣的増加は η_0 の 0.14% を与える。

^{*30} Falkenhagen: 上記引用論文。

イオン間の静電気力は摩擦によって溶媒に転送される。それによって、イオンと溶媒との相対運動がなければならない。この相対運動は溶液中の内部で（部分的に）生じる；しかしながら、我々が直ちに示すように、ある場合には、イオンと溶媒の相対運動は境界にそって、すなわち、速度勾配が内部全体で一定である時にのみ生じる。

もしいま我々が液体中の一般運動（ベクトル \mathbf{r} で示される位置にある点での速度 \mathbf{v} が v_x, v_y, v_z 成分を持つ）を考えるのであれば、 x 方向に垂直な面を横切る単位面積当たりの y 成分は

$$S_{xy} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) = S_{yx} \quad (3.1.4)$$

である。電解質溶液に対して、二つの因子が力の移動に寄与する：第一、溶媒に働く溶媒の摩擦、そして、第二、イオン間の静電気力の相互作用。我々が調べたいのは後者である。非圧縮性流体の運動方程式は

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \text{grad} p - \mathbf{F} \quad (3.1.5a)$$

$$\text{div} \mathbf{v} = 0, \quad (3.1.5b)$$

である。ここで p は圧力であり、 \mathbf{F} は単位体積当たりの力である。もし S_{mn}^0 が純粋溶媒中の運動に対する応力行列の一般成分であれば、

$$S_{mn} - S_{mn}^0 = S_{mn}^*$$

は、イオン力に起因する平均の重合応力を表す。そして、それに対応して、

$$\eta - \eta^0 = \eta^* \quad (3.1.6)$$

は、その溶媒の粘性率増加を超える溶液の粘性率増加を与える。これを運動方程式に導入すると、次の結果が現われる：

$$\eta^0 \Delta \mathbf{v} = \text{grad} p - (\mathbf{F} + \eta^* \Delta \mathbf{v}),$$

それゆえ、イオン間力の効果は体積力への付加項として解釈される。さらに、 $\Delta \mathbf{v}$ が液体内の内部領域のどこで消滅しようと、どんな力もイオンから

6.3 粘性率

139

その領域内の溶媒へ移動しないだろうという証拠がある。一定の速度勾配の場合は、上の我々の例におけるように、液体中の至る所で $\Delta \mathbf{v} = 0$ である。また、(単位面積当りの) 面 A と面 B に作用する力は、 $(\pm)\eta \partial v_x / \partial y$ に等しく、 $\eta^0 \partial v_x / \partial y$ に等しくない。その差 $\eta^* \partial v_x / \partial y$ は、もし我々がイオンは $(1/\kappa)$ の距離で境界にそって溶媒に相対的に運動し、他の場所では、必要とされる摩擦力を生成するに十分な速度で運動すると仮定すれば、説明することができる。

境界に沿うイオン流は、我々の上の議論はそのような試みがなければならぬということを示しているが、直接法によって簡単に計算できるものではない。しかしながら、我々は、溶液の内部にある、すなわち、 $\Delta \mathbf{v} \neq 0$ の時の、イオンと溶媒の相対運動を直接に計算するだろう。そして、我々は、非対称の”奇妙な”^{*31}イオン場のポテンシャルから導かれる力は応力 S_{mn}^* から計算された項 $\eta^* \Delta \mathbf{v}$ と一致するというを示すだろう。イオンの存在に起因する、応力への寄与 S_{mn}^* は、以下の方法によって計算されるだろう：ポアソン方程式 (2.5.3) と連続の方程式 (2.5.7) を用いて、我々はイオン場のポテンシャル決定する微分方程式系を導き、そしてそれらの解を s 種イオンの混合という一般の場合に対して与えるだろう。 S_{mn}^* は、存在するすべてのイオン対の間の電気力の成分の平均和として計算されるだろう。これは分布関数 $f_{ji}(\mathbf{r}_{21}) = f_{ij}(\mathbf{r}_{12})$ (j -イオンの前の i -イオンの平均濃度あるいはその逆を与える) を必要とするだろう。しかしながら、ポアソン方程式を用いて、 $f_{ji}(\mathbf{r}_{21})$ は微分方程式を解くことによって得られるポテンシャルで置き換えることができる。そして、我々は望む結果の明示的な形を得るだろう。

^{*31} 一定の速度勾配の場合では、イオン雰囲気中のポテンシャルは、 $\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z)$ という意味で、距離の「偶」関数である。変化する勾配は、その雰囲気の場合への「奇」関数の寄与を引き起こすだろう。

6.3.2 連続方程式中の速度項の計算

ベクトル場の性質に関連して前のパラグラフの考察に一致して、我々は速度を座標のテイラー級数に展開し、二次以上の高次項を無視するだろう。それゆえ、速度勾配はこの近似では、変数 $q^1 = x, q^2 = y, q^3 = z$ の線形関数になるだろう。その時、我々はベクトル \mathbf{r} で位置を示す一点における速度の一般成分に対して以下を得る：

$$v^l(\mathbf{r}) = v^l(0) + \sum_{\lambda=1}^3 q^\lambda \left(\frac{\partial v^l}{\partial q^\lambda} \right)_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\mu=1}^3 q^\lambda q^\mu \left(\frac{\partial^2 v^l}{\partial q^\lambda \partial q^\mu} \right)_{r=0}.$$

簡単のために、我々はギリシャ文字はいつも和をとるものという約束を使い、次の省略を導入するだろう：

$$a_m^l = \left(\frac{\partial v^l}{\partial q^m} \right)_{r=0}$$

$$b_{mn}^l = \left(\frac{\partial^2 v^l}{\partial q^m \partial q^n} \right)_{r=0} = b_{nm}^l,$$

そうすると、我々の展開は簡潔に以下のように書ける：

$$v^l(\mathbf{r}) = v^l(0) + a_\lambda^l q^\lambda + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^l q^\mu q^\nu. \quad (3.2.1)$$

イオン雰囲気中の運動を扱うために、我々は原点を（中心イオンの位置を指定する） \mathbf{r}_1 に移動することが便利であると分かる。もう一つの点 \mathbf{r}_2 （ここで別のイオンが見いだされるにちがいない）での速度は次のようになるだろう：

$$v^l(\mathbf{r}_2) = v^l(\mathbf{r}_1) + q_{21}^\lambda c_\lambda^l(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^l q_{21}^\mu q_{21}^\nu. \quad (3.2.2)$$

ただし、 $q_{21}^\lambda = x_2 - x_1$ などである。我々は $v^l(\mathbf{r}_2)$ と $v^l(\mathbf{r}_1)$ に対する (3.2.1) を (3.2.2) に代入することによって、そして係数の比較により、 c_m^l は

$$c_m^l(\mathbf{r}_1) = a_m^l + b_{m\sigma}^l q_1^\sigma \quad (3.2.2b)$$

6.3 粘性率

141

であると特定する。係数は、それらの定義により以下の性質を持つ：

$$a_\nu^\mu = a_\mu^\nu, \quad c_\nu^\mu = c_\mu^\nu. \quad (3.2.3)$$

そして、その解が非圧縮であるという要請 (3.1.5b)

$$0 = \operatorname{div} \mathbf{v} = a_\mu^\mu + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\mu q^\nu + \frac{1}{2} b_{\nu\mu}^\mu q^\nu = c_\mu^\mu \quad (3.2.3)$$

は、以下の余分の性質を与える：

$$a_\mu^\mu = 0; \quad b_{\mu\nu}^\mu = b_{\nu\mu}^\mu = 0; \quad c_\mu^\mu = 0. \quad (3.2.4)$$

連続の方程式中の速度項がいま計算される。定義 (2.1.6) により、 $f_{ji}^0(r) = f_{ij}^0(r)$ と $q_{21} = q_2 - q_1$ であるので、我々は以下を得る：

$$\begin{aligned} \operatorname{grad}_2^l f_{ji}^0(r) &= \left(\frac{\partial}{\partial q_2^l} f_{ji}^0(r) \right)_{r_1=\text{const}} = \frac{\partial}{\partial q_{21}^l} f_{ji}^0(r) \equiv D_l f_{ji}^0(r) \\ \operatorname{grad}_1^l f_{ij}^0(r) &= \left(\frac{\partial}{\partial q_1^l} f_{ij}^0(r) \right)_{r_2=\text{const}} = - \left(\frac{\partial}{\partial q_{21}^l} f_{ij}^0(r) \right) \equiv -D_l f_{ij}^0(r). \end{aligned}$$

これらと (3.2.2) を速度項に代入すると次式を得る：

$$\begin{aligned} &(\mathbf{V}(\mathbf{r}_2), \operatorname{grad}_2^l f_{ji}^0(r)) + (\mathbf{V}(\mathbf{r}_1), \operatorname{grad}_1^l f_{ij}^0(r)) \\ &= c_\mu^\lambda q^\mu D_\lambda f_{ji}^0(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda q^\mu q^\nu D_\lambda f_{ij}^0(r). \end{aligned}$$

この多項式は、以下のように、もっと便利な形式で書くことが出来る。(これは、(3.2.6) の代入と、(3.2.4) と $D_l f(r) = q^l \left(\frac{df(r)}{rdr} \right)$ という事実を使って証明できる)：

$$c_\mu^\lambda D_{\lambda\mu}^2 \zeta(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 \theta(r) - \frac{1}{2} b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda \zeta(r) \quad (3.2.5)$$

この時、関数 $\zeta(r)$ と $\theta(r)$ は

$$f_{ji}^0(r) = \frac{df(r)}{rdr} = \frac{d^2\theta(r)}{(rdr)^2} \quad (3.2.6)$$

で定義される。この装置は、以下に一貫して採用されるだろうが、かなりたちの悪い多項式を r だけの関数の微分の和に変換するに役立つ。この形式において、我々はさまざまな量が演算子係数を持つ r の関数である（これは、 $\Delta = D_{\lambda\lambda}^2$ のような、他の偏微分演算子と気持ちよく交換する）と考えることが出来る。

6.3.3 ベクトル変数変換

連続の方程式が二つの項（一つは体素 dV_1 、もう一方は dV_2 ）を含んだということを思い出すと、最終形 (2.5.7) が独立変数として、 \mathbf{r}_{21} と \mathbf{r}_{12} に加えて \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 の両方の関数を含むだろうことは明白である。関係式

$$\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_{21} = -\mathbf{r}_{12}$$

の助けで、我々はその項を独立変数 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_{21} の関数に変換するだろう。我々は、 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})$ 型（または、等価な $\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})$ 型）の関数を取り扱わなければならない。これらの関数は、 \mathbf{r}_1 (\mathbf{r}_2) に置かれた一イオンの雰囲気中でこのイオンから \mathbf{r}_{21} (\mathbf{r}_{12}) の距離にある時の条件を記述する。イオン雰囲気の非対称は速度勾配に比例するだろう。我々は、後者は位置に比例して変化すると仮定した。それゆえ、我々は関数 φ に対して同じ仮定、すなわち、 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})$ は \mathbf{r}_1 に線形であるという仮定をしてよい。

我々の仕事は、ある (\mathbf{r}_2 に線形の) 関数 $\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})$ を変数 $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})$ は \mathbf{r}_1 で表すことである。我々は、

$$\text{Grad}^l \varphi = \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial q_1^l} \right)_{\mathbf{r}_2} + \left(\frac{\partial}{\partial q_2^l} \right)_{\mathbf{r}_1} \right\} \varphi \quad (3.3.1)$$

で定義される演算子” Grad” を導入する。これは、一イオンとそれと一緒に随伴するイオン雰囲気の変位に起因する。その時、 $\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12})$ の変換は、

$$\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) = \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{21}) + (\mathbf{r}_{21}, \text{Grad} \varphi(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21})) \quad (3.3.2)$$

6.3 粘性率

143

になる。明らかに

$$\text{Grad}^l \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = \left(\frac{\partial}{\partial q_1^l} \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) \right)_{\mathbf{r}_{21} = \text{const.}}$$

(3.3.2) と次の事実

$$\Delta_1 \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial q_1^\lambda \partial q_1^\lambda} \right)_{q_2} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial q_{21}^\lambda \partial q_{21}^\lambda} \right)_{q_2} = \Delta \varphi$$

を使うと、我々は以下を得る：

$$\Delta_1 \psi'_i(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) = \Delta \psi'_i(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21}) + (\mathbf{r}_{21}, \text{Grad} \Delta \psi'_i(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21})). \quad (3.3.3)$$

対称性条件 (2.1.6)

$$\Delta_1 f'_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) = \Delta_1 f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}),$$

と恒等式

$$\Delta_1 \equiv \frac{\partial^2}{\partial q_1^\lambda \partial q_1^\lambda} \equiv \left(\text{Grad}^\lambda - \frac{\partial}{\partial q_2^\lambda} \right)^2,$$

から、我々は次の式を見出す：

$$\begin{aligned} \Delta_1 f'_{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) &= \Delta f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) + \text{Div Grad} f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) - 2 \frac{\partial^2}{\partial q_{21}^\lambda \partial q_1^\lambda} f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) \\ &= \Delta f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) - 2 \frac{\partial^2}{\partial q_{21}^\lambda \partial q_1^\lambda} f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}). \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

(我々は、 f'_{ji} は演算子 Div Grad によって消滅する \mathbf{r}_1 の一次関数であることを注意する。)

6.3.4 ポテンシャルのための微分方程式

さて、(3.2.5) と (3.3.3) と (3.3.4) が連続の方程式 (2.5.7) に代入され、外力 \mathbf{K}_i と \mathbf{K}_j がゼロであるとすれば、我々は s^2 個の微分方程式系：

$$\left(c_\mu^\lambda D_{\lambda\mu}^2 \zeta(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 \theta(r) - \frac{1}{2} b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda \zeta(r) \right) - e_i \omega_i n_i n_j \Delta \psi'_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21})$$

$$\begin{aligned}
& -e_j \omega_j n_i n_j \Delta \psi'_i(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21}) - (\omega_i + \omega_j) kT \Delta f'_{ji}(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21}) \\
& -e_j \omega_j n_i n_j (\mathbf{r}_{21}, \Delta \text{Grad } \psi'_i) + 2\omega_j kT \frac{\partial^2}{\partial q_{21}^\lambda \partial q_1^\lambda} f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = 0 \quad (3.4.1)
\end{aligned}$$

を得る。これは、電解液中に (3.2.1) によって記述される速度勾配が存在するが、イオン間に働く外力が存在しない場合に対して、 s^2 個の分布関数 f'_{ji} を s 個のポテンシャル ψ'_j に結びつける。系 (3.4.1) は、 s 個のポアソン方程式 (2.5.3) によって完全になる。

関数 ψ'_j と f'_{ji} は (ポテンシャルと分布関数の静溶液を特徴づける値 ψ_j^0 と f_{ji}^0 からのずれを表すが)、イオン対間の距離と方向に依存する。それゆえ、次の形

$$\sum_n A_n q^\lambda \cdots q^\mu g_n(r),$$

または、おそらくもっと便利な形 ((3.2.5) と比べよ)

$$\sum_n B_n D_\lambda^n \cdots D_\mu^n h_n(r)$$

に展開することができる。最初の線形速度勾配という仮定は、 r の既知の関数 (3.2.5) における三種類の項に導く。これは (3.4.1) 中に現れる。それゆえ、同じ近似で、我々は

$$\begin{aligned}
\psi'_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) &= b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda v_j(r) + c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \xi_j(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 u_j(r) \\
f'_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) &= b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda G_{ji}(r) + c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \varphi_{ji}(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 F_{ji}(r) \\
\psi'_j(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21}) &= -b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda v_i(r) + c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \xi_i(r) - \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 u_i(r) \quad (3.4.2)
\end{aligned}$$

と置くことができる。($\psi'_j(\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_{21})$) では、奇数項はマイナス符号を得る。なぜなら、 D で示される微分は $+\mathbf{r}_{21}$ の成分に関する微分だからである。) (3.4.2) の (3.4.1) への代入は、次の形の式を与える：

$$b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda L_1 \{U_1(r)\} + c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 L_2 \{U_2(r)\} + b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 L_3 \{U_3(r)\} = 0 \quad (3.4.3)$$

6.3 粘性率

145

(偏微分方程式の次数は問題ではないので)、ここで、 L たちは記号的に結果の方程式の三つの部分を表している。これは次の三つの方程式と同等である：

$$b_{\mu\mu}^{\lambda} D_{\lambda} L_1 \{U_1(r)\} = 0 \quad (3.4.4)$$

$$c_{\nu}^{\mu} D_{\mu\nu}^2 L_2 \{U_2(r)\} = 0 \quad (3.4.5)$$

$$b_{\mu\nu}^{\lambda} D_{\lambda\mu\nu}^3 L_3 \{U_3(r)\} = 0, \quad (3.4.6)$$

(3.4.3) に対して、座標の多項式はその係数がそれぞれゼロの場合にゼロとなることができる。

さて、応力 S_{lm}^* はイオン間力の和として計算されるべきである。そして、平均化の過程は座標の奇数次を含む和の項を消去するだろう。結果として、我々はその応力を計算するためにポテンシャルの偶数部 $c_{\nu}^{\mu} D_{\mu\nu}^2 \xi_j(r)$ だけを計算する必要があり、力の転送機構の特別な考察に対してだけ奇数項を必要とするだろう (付録 II)。それから、我々の目の前の問題は、次の式の解である：

$$c_{\nu}^{\mu} D_{\mu\nu}^2 L_2 \{U_2(r)\} = 0.$$

$L_2 \{U_2(r)\}$ は r の関数 $R(r)$ であるので、これは

$$c_{\nu}^{\mu} D_{\mu\nu}^2 q^{\mu} q^{\nu} \frac{d^2 R(r)}{(rdr)^2} = 0.$$

に等価である (なぜなら (3.2.4) のために $c_{\mu}^{\mu} = c_{\nu}^{\nu} = 0$ だからである)。そして、解

$$R(r) = A_1 r^2 + A_2, \quad (3.4.7)$$

を持つ。ここで、 A_1 と A_2 は、ポテンシャルが大きい r に対して消えるという境界条件で決定される。我々は (3.4.3) を (3.4.1) に代入し、偶数項を選択し、次式を得る：

$$c_{\nu}^{\mu} D_{\mu\nu}^2 \left\{ \zeta(r) - e_i \omega_i n_i n_j \Delta \xi_j - e_j \omega_j n_i n_j \Delta \xi_i - (\omega_i + \omega_j) kT \Delta \varphi_{ji} \right\} = 0 \quad (3.4.8)$$

((3.4.1) の最初の二項は座標の奇数次の関数を含む。)

分布関数 $\Delta\varphi_{ji}$ は、ポアソン方程式に (3.4.2) を代入し、偶数部を選んで得られる

$$c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \left(\Delta\xi_j + \frac{4\pi}{D} \sum_i \frac{e_i}{n_j} \varphi_{ji} \right) = 0 \quad (3.4.9)$$

によって (3.4.8) から消去される。この消去は、 s 個のポテンシャル ψ'_j の偶数部、すなわち、 $c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \xi_j(r)$ を決定するための、以下のような s 個の方程式を与える：

$$\begin{aligned} c_v^\mu D_{\mu\nu}^2 \left(\Delta\Delta\xi_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\xi_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{e_i e_j \omega_i n_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\xi_i \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{e_i}{n_j} \frac{\zeta(r)}{\omega_i + \omega_j} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.4.10)$$

$\zeta(r)$ の定義 (3.2.6)

$$\frac{d\zeta(r)}{rdr} = n_j n_i \left(1 - \frac{e_j e_i}{DkT} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

を思い出すと、積分により $\zeta(r)$ は

$$\zeta(r) = \frac{e_j e_i n_j n_i}{\kappa DkT} e^{-\kappa r} + \frac{n_j n_i}{2} r^2 + C_1$$

であることが見いだされる。これは (3.4.10) に代入され、積分 (3.4.7) が実行され、境界条件で要求されるように、定数 A_1 と A_2 は ζ の最後の二項を消すように選ばれる。こうして、我々は最終形として $\xi_j(r)$ を決める以下の方程式を得る：

$$\begin{aligned} \Delta\Delta\xi_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\xi_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{e_i e_j \omega_i n_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\xi_i \\ = -\frac{4\pi}{(DkT)^2} \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa} \sum_i \frac{n_i e_i^2 e_j}{\omega_i + \omega_j}. \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

6.3.5 行列の構成と解

変形したイオン雰囲気のパテンシャル ψ'_j の偶数部を決定する、 s 個の方程式 (3.4.11) は、二次形式の理論の助けで最も便利に取り扱うことができる。我々は、最初に (3.4.11) を以下の記述法を使いもっと簡潔な形に書くつもりである：

$$a_{ji} = \left(\delta_{ji} \sum_{k=1}^s \frac{n_k e_k^2 \omega_k}{\omega_k + \omega_j} + \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \right) \frac{4\pi}{DkT}, \quad (3.5.1)$$

$$t_j = \frac{-4\pi}{(DkT)^2 \kappa} \sum_{k=1}^s \frac{n_i e_i^2}{\omega_i + \omega_j} e_j, \quad (3.5.2)$$

ここで δ_{ji} はよく知られたクロネッカーのシンボル

$$\delta_{ji} = \begin{cases} 1, & \text{もし } j = i \text{ なら} \\ 0, & \text{もし } j \neq i \text{ なら} \end{cases}$$

である。この記法においては、(3.4.11) は以下のようになる：

$$\sum_{i=1}^s \Delta(\Delta\delta_{ji} - a_{ji})\xi_i = t_j e^{-\kappa r} \quad (3.5.3)$$

または、ギリシャ文字の引数が和（ここでは、もちろん、1 から s の和）を意味するという約束を使って、

$$\Delta(\Delta\delta_{j\sigma} - a_{j\sigma})\xi_\sigma = t_j e^{-\kappa r}. \quad (3.5.4)$$

いま我々が s 次元の空間を導入すると、 t_j はこの空間内の一つのベクトル \mathbf{t} の j 成分と考えられ、 a_{ji} は行列 A の j 番目の列の i 番目の要素として、または、テンソル演算子 \mathbf{A} の対応する要素と見なされる。また、 δ_{ji} は、単位行列 E の一般の成分である：

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} = (\delta_{ji})$$

これは単位テンソル $\mathbf{E} = \mathbf{1}$ に対応する。

その時、(3.5.4) は線形演算子

$$\Delta(\Delta - \mathbf{A})\mathbf{x} = \mathbf{t}e^{-kr}. \quad (3.5.5)$$

と解釈され得る。ここで、未知のベクトル \mathbf{x} (これは r の関数) に作用する $\Delta(\Delta - \mathbf{A})$ は、既知のスカラー関数 e^{-kr} を掛けた既知のベクトル \mathbf{t} を生成する。

我々は、後々行列 \mathbf{A} を議論する時に、その”固有値” $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$ がすべて正であることを示すつもりである。その場合であれば、行列 B が

$$B^2 = A : b_{j\lambda}b_{\lambda i} = a_{ji} \quad (3.5.6)$$

となるように見いだすことができ、この性質を持つ B は実であるだろう。方程式 (3.5.6) は実際に固有値 $\pm\sqrt{\alpha_1}, \dots, \pm\sqrt{\alpha_s}$ を持つ、いくつかの (一般に 2^s 個の) 解 B を持つ。これらの解の中で、我々は正の固有値 $+\sqrt{\alpha_1}, \dots, +\sqrt{\alpha_s}$ だけを持つ解を選択するだろう。そして、それを単に B と指定する。

さて、もし $\chi(r, \beta)$ が

$$\Delta(\Delta - \beta^2)\chi(r, \beta) = e^{-kr} \quad (3.5.7a)$$

の解であれば、その時^{*32}

$$\Delta(\Delta - \mathbf{B}^2)\chi(r, \mathbf{B}) = e^{-kr}\mathbf{1}, \quad (3.5.7b)$$

*32 多項式関数 $P(\mathbf{B})$ は

$$\text{もし } P(\beta) = \sum_{\nu=1}^n a_{\nu}\beta^{\nu} \text{ なら } \sum_{\nu=1}^n a_{\nu}\mathbf{B}^{\nu}.$$

のように定義される。

関数 $\chi(\mathbf{B})$ の双対 $(\chi(\mathbf{B}))^{-1}$ は $\chi(\mathbf{B})(\chi(\mathbf{B}))^{-1} = 1$ により定義される ($\chi(\mathbf{B})$ は縮退行列ではないと仮定する。すなわち、その行列式 $|\chi(\mathbf{B})|$ はゼロではない)。 n 乗根 $\mathbf{A}^{1/n}$ は、もちろん多価であるが、 $(\mathbf{A}^{1/n})^n = \mathbf{A}$ によって定義される。超越関数 (transcendental function) は収束すれば、べき級数によって定義できる。これは確かに整関数 (entire function)、例えば、指数関数、の場合である。このリストは我々が欲するすべての行列の関数を含む。

6.3 粘性率

149

それゆえ、 \mathbf{t} に作用する $\Delta(\Delta - \mathbf{B}^2)\chi(r, \mathbf{B})$ は、 \mathbf{t} に $e^{-\kappa r}$ を掛けることに等価である；すなわち、

$$\mathbf{x} = \chi(r, \mathbf{B})\mathbf{t} \quad (3.5.8)$$

は (3.5.5) の解である。したがって、我々は (3.5.7a) の解を研究する。

特解は

$$\chi(r, \beta) = \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{1}{\kappa^2(\beta^2 - \kappa^2)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

である。これに斉次方程式の一般解を加えなければならない。それが完全解を与える：

$$\chi(r, \beta) = \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{1}{\kappa^2(\beta^2 - \kappa^2)} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) + A_1 \frac{e^{-\beta r}}{r} + A_2 \frac{1}{r} + A_3 \frac{e^{\beta r}}{r} + A_4 r^2. \quad (3.5.9)$$

定数 A_1, \dots, A_5 は我々の境界条件から評価されねばならない。しばらくの間我々は、(3.4.2) との類推で、

$$c_\mu^\lambda D_{\lambda\mu}^2 \chi(r, \beta) \equiv O_2\{\chi(r, \beta)\} = c_1^1 \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + 2c_2^1 \frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y} + \dots + c_3^3 \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2}$$

と仮定しよう。ここで $c_\lambda^1 = c_1^1 + c_2^2 + c_3^3$ ((3.2.4) 参照のこと) は一イオンの近傍におけるポテンシャルを記述する ((3.5.5) の \mathbf{t} に対応する、定数因子を除く)。その時、次の境界条件が成り立たなければならない： $r = \infty$ に対して、 $O_2\{\chi\}$ は消えなければならない、または、そのイオンは無限遠でその存在を感じなければならない。 $r = 0$ に対しては、我々は $\chi(r)$ と $\Delta\chi(r)$ に対するべき級数は r の負のべきを含まなければならない： $\chi(r)$ の展開における $(1/r)$ の項はポテンシャル $O_2(\chi)$ における特異項 $O_2\{1/r\} = c_\mu^\lambda D_{\lambda\mu}^2(1/r)$ を導くだろう。ポテンシャル理論によれば、そのような項は $r = 0$ で四重極 (quadrupole) を表すが、これは、不適當である。 $\Delta\chi$ における項 $(1/r)$ は除外されなければならない。なぜなら、 $\Delta(O_2\{\chi\}) = O_2\{\Delta\chi\}$ は電荷密度に比例し、

$$O_2\{1/r\} = c_\mu^\lambda q^\mu q^\nu \frac{1}{r^3}$$

は $r = 0$ 付近で積分可能でなく、有限体積中に無限の電荷が存在することを意味するだろうからである。

それから、 $r = \infty$ に対する境界条件は、

$$A_3 = A_4 = 0$$

を要請する。 $\chi(r, \beta)$ に対するべき級数は、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{1}{\kappa^2(\beta^2 - \kappa^2)} \right) + A_1 + A_2 \right) \frac{1}{r}$$

で始まり、 $\Delta\chi$ に対する級数は

$$\left(\frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{1}{\beta^2 - \kappa^2} \right) + A_1 \beta^2 \right) \frac{1}{r}$$

で始まる。そして、考慮すべき他の負のべきはない。それゆえ、我々の境界条件を満足する必要充分条件は、次のものとなる：

$$A_1 = \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{-1}{\beta^2(\beta^2 - \kappa^2)} \right),$$

$$A_2 = \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{-1}{\beta^2 \kappa^2} \right).$$

これらの値を (3.5.9) に代入すると、我々は

$$\chi(r, \beta) = \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{\beta^2 e^{-\kappa r} - \kappa^2 e^{-\beta r} - (\beta^2 - \kappa^2)}{\beta^2 \kappa^2 (\beta^2 - \kappa^2) r} \right) \quad (3.5.10)$$

を得る。この解はすべての β の値に対して成り立つ。特別な場合 $\beta = \kappa$ を含むためには、分母の中の因子 $(\beta - \kappa)$ は、実際には分子のべき展開と割り切ために問題ないということを指摘すれば十分である。

さて、以下のものを考えよう：

$$\chi(r, \mathbf{B}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\kappa^{-2} (\mathbf{B}^2 - \kappa^2)^{-1} e^{-\kappa r} - \mathbf{B}^{-2} (\mathbf{B}^2 - \kappa^2)^{-1} e^{-\mathbf{B}r} - \kappa^{-2} \mathbf{B}^{-2} \right),$$

これは、ただ一つの行列、または、その関数だけが存在するという場合は代数法則*³³に影響しないので、(3.5.10) が (3.5.7b) の一つの解であるように、

*³³ 代数法則では、二つの行列の積は非可換になる。

6.3 粘性率

151

(3.5.7b) の (特別) 解であるだろう。さらに

$$\mathbf{x}(r) = \chi(r, \mathbf{B})\mathbf{t}$$

は (3.5.5) の特解である。

我々はすでに $\chi(r, \beta)$ の任意の係数をポテンシャルの境界条件を満たすように調節したので、我々は、 \mathbf{x} の成分 ξ_1, \dots, ξ_s (または、むしろ $c_\mu^\lambda D_{\lambda\mu} \xi_1$ など) は均等にみな好都合であるだろうと期待することができる。実際、我々は B のあらゆる固有値を正であると採ったので、 $\exp(-\mathbf{B}r)$ は $r = \infty$ で消える、そして同じことは $(\exp(-\mathbf{B}r), \mathbf{t})$ のあらゆる係数にも言えることである。十分に明らかなことは、 $\chi(r, \mathbf{B})$ における他の項は $r = \infty$ で消えるということである。 $r = 0$ に対する境界条件に関しては、我々はすでに $\chi(r, \beta)$ や $\Delta\chi(r, \beta)$ は r の負のべきを含まないと示した；同様に、 $\chi(r, \mathbf{B})$ も $\Delta\chi(r, \mathbf{B})$ も r の負のべきを含まないだろう。それから、同じことは、 $\xi_j(r)$ と $\Delta\xi_j(r)$ にも言える。これらは、それぞれ次のものの j 成分である：

$$\mathbf{x} = (\chi(r, \mathbf{B}), \mathbf{t}), \quad (3.5.11)$$

$$\Delta\mathbf{x} = (\Delta\chi(r, \mathbf{B}), \mathbf{t}). \quad (3.5.12)$$

このようにして、(3.5.11) は適切な境界条件を満足する (3.5.5) の解である。この解が唯一であることを示すことが残っている。その目的のために、我々は齊次方程式

$$\Delta(\Delta - \mathbf{B}^2)\mathbf{x}^* = 0$$

の最も一般解を考える。これは、

$$\mathbf{x}^* = \frac{1}{r} (e^{-\mathbf{B}r}, \mathbf{a}) + \frac{1}{r} \mathbf{b} + \frac{1}{r} (e^{\mathbf{B}r}, \mathbf{c}) + r^2 \mathbf{d}$$

である。ここで、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ や \mathbf{d} は任意ベクトルである。もし我々が \mathbf{x}^* (のあらゆる成分) が上の境界条件 (\mathbf{x}^* と $\Delta\mathbf{x}^*$ は $r = 0$ に対して特異的でなく、 $R \rightarrow \infty$ に対して $\mathbf{x}^* \rightarrow 0$ となる) を満たすようにベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{d}$ を見いだすことが出来れば、我々は (3.5.11) に \mathbf{x}^* を加えればよい。しかしながら、

そういう場合でなければ、(3.5.11)は唯一である。成分で書けば、(3.5.11)は次の形をとる：

$$\xi_j(r) = \chi(r, B)_{j\sigma} t_\sigma. \quad (3.5.13)$$

応力 S_{mn}^* を計算するためには、我々は $r = 0$ に対する $\Delta\xi_j$ の値だけを必要とすることが明らかになるだろう；それゆえ、我々はこの点で $\Delta\xi_j(0)$ を見積もることでいくぶん心配するだろう。(3.5.10)を微分して、我々は

$$\Delta\chi(r, \beta) = \frac{\partial}{\partial\kappa} \left(\frac{e^{-\kappa r} - e^{-\beta r}}{r(\beta^2 - \kappa^2)} \right) \quad (3.5.14)$$

と

$$\begin{aligned} \Delta\chi(0, \beta) &= \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial\kappa} \left(\frac{(1 - \kappa r + \frac{1}{2}\kappa^2 r^2 + \dots) - (1 - \beta r + \frac{1}{2}\beta^2 r^2 + \dots) + \dots}{r(\beta + \kappa)(\beta - \kappa)} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial\kappa} \left(\frac{1}{\beta + \kappa} \right) = \frac{-1}{(\beta + \kappa)^2}. \end{aligned} \quad (3.5.15)$$

を得る。同様にして、

$$\Delta\xi_j(0) = - \left((\mathbf{B} + \kappa)^{-2} \right)_{j\sigma} t_\sigma. \quad (3.5.16)$$

6.3.6 応力の計算

§3.1における我々の初歩的な考察に基づいて、我々は二つの板（一つは x 方向に動く）の間に閉じ込められた電解液（図2）を想像する。そして、 x 方向における平面 $y = y_0$ の面積 A を横切る静電力の全転送 AS_{yx}^* を調べる。我々は唯一の成分

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = a_2^1$$

を持つ速度勾配を仮定する。任意の二つのイオン間のクーロン力は

$$\frac{e_j e_i}{D} \frac{\mathbf{r}_{21}}{r^2}$$

6.3 粘性率

153

である。ここで、 \mathbf{r}_{21} は第一のイオンに関して第二のイオンを位置するベクトルである。さて、もし一組のイオンがその面を「横切る」応力 AS_{yz}^* に何らかの寄与をするとすれば、それらは明らかに面 $y = y_0$ の反対側になければならないので、もし \mathbf{r}_1 が第一イオンの位置を示し、 \mathbf{r}_2 が第二イオンの位置を示すのであれば、我々は座標が制限

$$y_1 < y_0 < y_2$$

を満たすイオン対だけを考えなければならない。さて、その面の反対側に位置する体素 dV_1 と dV_2 内にあるイオン間の相互の力を計算しよう。 dV_1 内の j イオンから dV_2 内の i イオン群に転送される力は

$$\frac{e_j}{D} \sum_i e_i n_{ji}(\mathbf{r}_{21}) dV_2 \frac{\mathbf{r}_{21}}{r^3}$$

である。その時、二つの体素中のあうべてのイオン対間の全相互作用は次のようになる：

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{n_j e_j}{D} dV_1 \sum_i e_i n_{ji}(\mathbf{r}_{21}) dV_2 \frac{\mathbf{r}_{21}}{r^3} &= \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}_{21}) dV_1 dV_2 \frac{\mathbf{r}_{21}}{r^3} \\ &= - \sum_{ji} \frac{e_i e_j}{D} f_{ij}(\mathbf{r}_{12}) dV_1 dV_2 \frac{\mathbf{r}_{12}}{r^3}. \end{aligned}$$

面 $y = y_0$ を横切る力の全転送は、条件 $y_1 < y_0 < y_2$ を満たすすべての体素に渡る積分によって得られる。こうして、面 $y = y_0$ の面積が $A = \int dz dx$ であれば、この面を横切って転送される力の x 成分は次のものに等しい*³⁴：

$$\begin{aligned} -AS_{yx}^* &= \int \int \int \int \int \int_{y_1 < y_0 < y_2} \sum \frac{e_i e_j}{D} f_{ji}(\mathbf{r}_{21}) \frac{x_{21}}{r^3} dV_1 dV_2 \\ &= \int \int \int \int \int \int_{\substack{y_{21} > 0 \\ y_0 - y_{21} < y_1 < y_0}} \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}_{21}) \frac{x_{21}}{r^3} dx_1 dy_1 dz_1 dV_{21}. \quad (3.6.1) \end{aligned}$$

*³⁴ 我々は、圧力は負、張力は正という、符号の慣習的な約束を使う。ここで我々ははっきりと圧力を取り扱わなくてはならない：記述上のクーロン力は斥力に対して正である。

x_1 と z_1 に渡る積分は因子 A を生む; y_1 に渡る積分は因子 y_{21} を生む。こうして、

$$-S_{yx}^* = \int \int \int_{y_{21}>0} \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}_{21}) \frac{x_{21} y_{21}}{r^3} dV_{21}$$

あるいは、いま我々は混乱を引き起こすことなく指数 21 を落とすことができるので、

$$-S_{yx}^* = \int \int \int_{+y>0} \frac{xy}{r^3} \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}) dV.$$

我々は、恒等式 $f_{ji}(\mathbf{r}) = f_{ij}(-\mathbf{r})$ を使うことによって積分領域を全空間に拡張することができるので、和の指数を交換して、

$$\frac{xy}{r^3} \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}) = \frac{(-x)(-y)}{r^3} \sum_{ji} \frac{e_i e_j}{D} f_{ji}(-\mathbf{r}).$$

この右手系と左手系の算術平均を (3.6.1) に導入して、我々は次式を得る：

$$S_{yx}^* = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{xy}{r^3} \sum_{ji} \frac{e_j e_i}{D} f_{ji}(\mathbf{r}) dV.$$

ポアソン方程式 (2.5.3) を用いて、ポテンシャルの和 $\sum_j \psi_j$ が代入される：

$$S_{yx}^* = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j n_j e_j \Delta \psi_j(\mathbf{r}_{21}) \frac{xy}{r^3} dV.$$

いま我々はこの積分を計算する。 $\psi_j(\mathbf{r}_{21}) = \psi_j^0(r) + \psi_j'(\mathbf{r}_{21})$ であるので、擾乱の無い状態の特征的ポテンシャル $\psi_j^0(r)$ の積分への寄与は、 $\Delta \psi_j$ は xy が掛けられているので、ゼロだろう。同様に、座標の奇関数である ψ_j' の項は平均してゼロとなるだろう。だから、積分は (3.4.2) の ξ_j の定義と (3.2.2) の c'_m の定義を考慮して、

$$S_{yx}^* = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j n_j e_j \left(a_\mu^\lambda D_{\lambda\mu}^2 \Delta \xi_j(r) \right) \frac{xy}{r^3} dV$$

6.3 粘性率

155

に帰する。考慮中の特別な場合、すなわち、 $a_\mu^1 = a_2^1$ それ以外は $a_\mu^1 = 0$ の場合に対して、我々は次式を得る：

$$\begin{aligned} S_{yx}^* &= \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_j n_j e_j \frac{xy}{r^3} a_2^1 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \Delta \xi_j(r) dV \\ &= \frac{a_2^1}{8\pi} \sum_j n_j e_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 y^2}{r^3} \frac{d^2 \Delta \xi_j(r)}{(rdr)^2} dV, \end{aligned}$$

または、極座標で

$$\begin{aligned} S_{yx}^* &= \frac{a_2^1}{8\pi} \sum_j n_j e_j \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^3 \sin^3 \theta \cos^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{d^2 \Delta \xi_j(r)}{(rdr)^2} dr d\varphi d\theta \\ &= \frac{a_2^1}{30} \sum_j n_j e_j \int_0^\infty \frac{d^2 \Delta \xi_j(r)}{(rdr)^2} r^3 dr. \end{aligned}$$

二回部分積分して、

$$S_{yx}^* = \frac{a_2^1}{15} \sum_j n_j e_j \Delta \xi_j(0).$$

ここで我々は (3.5.16) で得られた $\Delta \xi_j(0)$ の値を代入する

$$S_{yx}^* = -\frac{a_2^1}{15} \sum_j n_j e_j \left\{ (B + \kappa)^{-2} \right\}_{j\sigma} t_\sigma.$$

それゆえ、(3.1.4) と比べて、粘性における静電気の寄与に対して

$$\eta^* = -\frac{1}{15} \sum_{ji} n_j e_j \left\{ (B + \kappa)^{-2} \right\}_{ji} t_i. \quad (3.6.2)$$

便利な操作のためのベクトル記法では、

$$\eta^* = -\frac{1}{15} \mathbf{u} (\mathbf{B} + \kappa)^{-2} \mathbf{t}, \quad (3.6.3)$$

ここで、 \mathbf{u} は成分 $n_j e_j$ を持つベクトルである。

6.3.7 粘性に対する最終公式

粘性率 η^* における積 (3.6.3) の計算の数学的詳細は、物理的考察の連続性を破らないように、付録 I まで遅らせる。ここで、我々は結果のみを議論するために提出する。

s 種のイオンを含む溶液の一般の場合に対して、粘性率の静電的寄与は

$$\eta^* = \frac{1}{120\kappa DkT} \left(\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i} - 4\mathbf{p} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{q}^{(n)} \right) \quad (3.7.1)$$

$$= 0.362 \left(\frac{\Gamma}{DT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{S}^{(n)} \right), \quad (3.7.2)$$

ここで、 $c_n, \mu_i, \mathbf{r}, \mathbf{S}^{(0)}, \mathbf{S}^{(n)}$ はそれぞれ (3.8.25)、(3.8.32)、(3.8.42)、(3.8.43)、(3.8.45) で与えられている。実際の計算には二番目の形が便利である； $\Gamma_i = \sum_i \Gamma_i = \sum_i m_i z_i^2$ は全イオン強度、 z_i は価数、 m_i はモルパーリットル当たりの濃度、 Γ_i は通常単位 (等価物あたりの $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2$) で測定された等価コンダクタンスである。括弧内の第二項は、いろいろのイオンの移動度の差の二次ベキを含む補正項である；厳密計算のための公式は付録の (3.8.27) と (3.8.44) に与えられている。第一項は、平均の分数係数

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_i n_i e_i^2 \rho_i}{\sum_i n_i e_i^2}$$

に比例するが、 ρ が大きな (相対的) 差を示す時を除いて支配的である。この観察は、最初にファルケンハーゲン (Falkenhagen) により見いだされたものであるが、これによって一般の場合に拡張されるのである。(3.7.2) では、括弧内の項は、比としてを除いて濃度を含まない；それゆえ、全体の効果は与えられたイオンの混合に対する「濃度の平方根に比例する」。その時、これに関して、我々はまた単純電解質に対するファルケンハーゲンの結果を裏付けるのである。

6.3 粘性率

157

$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_s = \omega$ の時、補正項は消滅する。そして我々は

$$\eta^* = \frac{\kappa}{480\pi\omega} \quad (3.7.3)$$

を得る。これは、因子 60 を除いて §3.1 の我々の最初の計算結果である。この結果は、ストークスの公式を球状粒子の摩擦係数：

$$\rho = 6\pi\eta r$$

に代入することにより面白い形に与えられる。ここで、 r は見かけのイオンの半径である。その時、

$$\frac{\eta^*}{\eta} = \frac{\kappa r}{8} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta}, \quad (3.7.4)$$

これは第一近似において粘性率の相対変化がイオン半径とその雰囲気半径との比に比例することを示している。

物質的に異なる移動度を持つ二つのイオンの場合は、ファルケンハーゲンによって議論された。我々は、3 イオン、すなわち、25 °C の水中に H^+ 、 K^+ 、 Cl^- を含む混合物（それぞれ $\Lambda = 349.7, 73.5, 76.3$ ）の一例を数値的に計算した。図 3 は η^* を全イオン濃度 ($H^+ + K^+ + Cl^-$) に対する H^+ の比 μ_1 の関数として与える。後者の濃度は規定液で 0.2 である。比較のため、 $\eta^0 = 8950 \times 10^{-6}$ 。

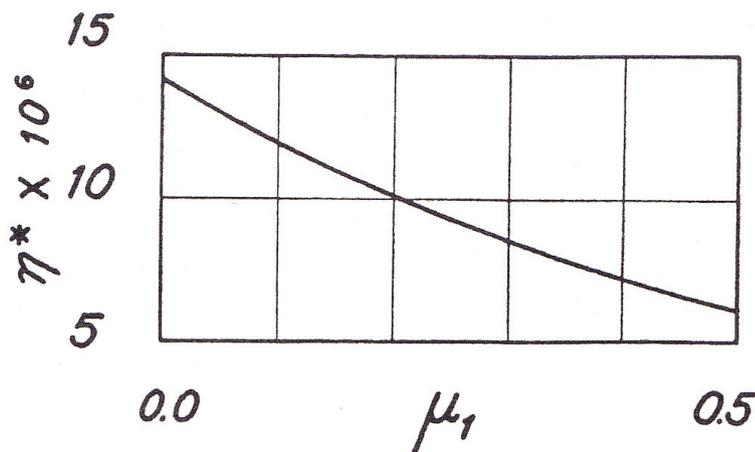


FIG. 3

Electrostatic Contribution to Viscosity of HCl-KCl Mixtures

図 6.3 HCl-KCl 混合溶液の粘性率に対する静電的寄与

6.3.8 付録 I. 行列の議論

(a) 固有値と固有ベクトル

さて我々は行列 A と B の性質を考えなければならない。特に、演算子 $(\mathbf{B} + \kappa)^{-2}$ を扱いやすくするために便利な形に変換しなければならない。後者の段階のための最終結果は、粘性率をイオン強度と移動度の陽な項 + 存在するいろんなイオンの移動度における「差」の「二乗」に依存するだろう補正項として与えることだろう。行列 A をもっと簡単に議論するために、我々はまず初めにそれを対称行列 K に変換するだろう：もし我々が後者の要素 k_{ji} を二次形式 $K(x, x)$ の係数と考えれば、我々はよく知られた二次形式の直交

6.3 粘性率

159

変換の理論^{*35}を適用できる。

A の一般の要素 (3.5.1) は次のように定義される

$$a_{ji} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\delta_{ji} \sum_k \frac{n_k e_k^2 \omega_k}{\omega_k + \omega_j} + \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \right).$$

変換

$$K = RAR^{-1}, \quad (A = R^{-1}KR)$$

$$r_{ji} = \delta_{ji} \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \quad (3.8.1)$$

を用いて、我々は対称行列 K を以下のように得る：

$$k_{ji} = k_{ij} = \sqrt{a_{ji}a_{ij}} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\delta_{ji} \sum_k \frac{n_k e_k^2 \omega_k}{\omega_k + \omega_j} + \frac{e_i e_j \sqrt{n_i n_j \omega_i \omega_j}}{\omega_i + \omega_j} \right). \quad (3.8.2)$$

二次形式の理論は、 K が線形演算子 L ^{*36} を用いて対角行列 D に変換できることを補償する：

$$D = LKL' = LRAR^{-1}L', \quad (3.8.3)$$

^{*35} クーラン-ヒルベルトの数理物理学 (Courant-Hilbert's Mathematische Physik) の第一章は、我々がほしい理論のすべてを完結な形で含んでいる。最高の、過不足ない説明は、A. March: "Die Grundlagen der Quantenmechanik", Chapter IV (1931) と E. Wigner: "Gruppentheorie", Chapter I-III (1931) に見られる。

^{*36} 対角行列は対角要素を除きすべての要素がゼロである。演算子 L は以下の条件を満たす (クーラン-ヒルベルト参照)：

$$LL' = L'L = E, \text{ または } L' = L^{-1},$$

$$\text{すなわち, } l_{p\sigma} l_{q\sigma} = \delta_{pq} \text{ と } l_{\sigma p} l_{\sigma q} = \delta_{pq}.$$

変数 x_i の線形変換

$$x_i = l_{i\sigma} y_\sigma$$

によって、二次形式 $K(x, x) = k_{\sigma\tau} x_\sigma x_\tau$ を二乗和 $K(x, x) = \alpha_\sigma y_\sigma y_\sigma$ に変換する。係数 α_j は行列 K の固有値と呼ばれ、 $D = (\delta_{ji} \alpha_{ji})$ の対角要素である。それらは次式の根である：

$$\begin{vmatrix} k_{11} - \alpha & k_{12} & \cdots & k_{1s} \\ k_{21} & k_{22} - \alpha & \cdots & k_{2s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{s1} & k_{s2} & \cdots & k_{ss} - \alpha \end{vmatrix} = 0.$$

ここで、変換 $LR = T$ が存在し、作用 (3.8.3) の結果の D は単一である。それから、(対称) 行列の性質は直交変換でそれから得られる対角行列を考えることによって最良に議論されるので、我々は D の要素、すなわち、固有値 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$ を調べるだろう。

最初に我々は、 K が正定値であり、それゆえすべての固有値 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_s$ が正であることを証明する（それによって、 A は実の平方根を持ち、その一つ (B) だけが正の固有値を持つことが正当化される）。 K に対応する二次形式は、

$$\frac{DkT}{4\pi} K(x, x) = \sum_{jk} \frac{n_k e_k^2 \omega_k}{\omega_k + \omega_j} x_j^2 + \sum_{ji} \frac{\sqrt{n_i n_j \omega_i \omega_j} e_i e_j x_i x_j}{\omega_i + \omega_j},$$

これは二重和の引数 k の名前を付け替えて以下のように書き直される：

$$\frac{DkT}{4\pi} K(x, x) = \sum_{ji} \frac{n_i e_i^2 \omega_i x_j^2 + \sqrt{n_j \omega_j} e_j \sqrt{n_i \omega_i} e_i x_j x_i}{\omega_i + \omega_j}.$$

二重和で許された項の再配列は以下のものを導く：

$$\begin{aligned} \frac{DkT}{4\pi} K(x, x) &= \sum_{ij} \frac{n_j e_j^2 \omega_j x_i^2 + 2 \sqrt{n_j \omega_j} e_j \sqrt{n_i \omega_i} e_i x_j x_i + n_i e_i^2 \omega_i x_j^2}{2(\omega_i + \omega_j)} \\ &= \sum_{ij} \frac{\left(\sqrt{n_j \omega_j} e_j x_i + \sqrt{n_i \omega_i} e_i x_j \right)^2}{2(\omega_i + \omega_j)} \\ &\geq \sum_j \frac{\left(2 \sqrt{n_j \omega_j} e_j x_j \right)^2}{4\omega_j} \\ &> 0 \text{ (いつも)}. \end{aligned}$$

このように、 $K(x, x)$ は正定値であり、その固有値は

$$\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha_s > 0. \quad (3.8.4)$$

を満たす。

6.3 粘性率

161

次に、我々は

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i^2 \quad (3.8.4b)$$

が固有値であり、実際にこれが他のどれよりも大きいことを証明する。

$$\begin{aligned} \frac{DkT}{4\pi} (K(x, x) - \kappa^2 E(x, x)) &= \sum_{jk} \frac{n_k e_k^2 \omega_k}{\omega_k + \omega_j} x_j^2 \\ &+ \sum_{ji} \frac{\sqrt{n_i n_j \omega_i \omega_j} e_i e_j x_i x_j}{\omega_i + \omega_j} - \sum_{ji} n_i e_i^2 x_j^2 \\ &= - \sum_{ji} \frac{(\sqrt{n_i \omega_j} e_i x_j - \sqrt{n_j \omega_i} e_j x_i)^2}{2(\omega_j + \omega_i)} \\ &\leq 0 \end{aligned}$$

は決して正にならず、せいぜいゼロである。等合は次の場合にだけ生じる：

$$\begin{aligned} \frac{x_j}{e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}}} &= \frac{x_i}{e_i \sqrt{\frac{n_i}{\omega_i}}} \\ x_j = l_{1j} &= \frac{e_j \sqrt{n_j \omega_j}}{\left(\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}\right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.8.5) \end{aligned}$$

これは固有値 $\alpha_1 = \kappa^2$ に対応する規格化された固有ベクトル \mathbf{l}_1 を与える^{*37}。

こうして、我々は、二次形式

$$K(x, x) - \kappa^2 E(x, x)$$

の固有値

$$\alpha_1 - \kappa^2, \alpha_2 - \kappa^2, \dots, \alpha_s - \kappa^2$$

^{*37} つまり、 $\mathbf{K}\mathbf{x} = \alpha_1 \mathbf{x}$ 、すなわち \mathbf{K} の \mathbf{x} への作用が (スカラー) 固有値 $\alpha_1 = \kappa^2$ を \mathbf{x} に掛けることに等価となるようなベクトル。 \mathbf{l}_1 の成分 l_{1j} は L の第一列の要素である。

の間で、唯一つがゼロであり、他はみな負である；

$$0 = \alpha_1 - \kappa^2 > \alpha_2 - \kappa^2 \geq \cdots \geq \alpha_s - \kappa^2,$$

あるいは、この結果を (3.8.4) と結びつけて

$$\kappa^2 = \alpha_1 > \alpha_2 \geq \cdots \geq \alpha_s > 0. \quad (3.8.6)$$

(b) 粘性率公式の簡略化

さて、我々は粘性率の表式 (3.6.3)

$$\eta^* = -\frac{1}{15} \mathbf{u} (\mathbf{A}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \mathbf{t} \quad (3.8.7)$$

を計算する実際的问题に入る。

$A + B = C$ や $AB = F$ のような行列関係式は、変換、例えば、

$$\begin{aligned} A &\rightarrow TAT^{-1}, \\ TAT^{-1}TBT^{-1} &= T(AB)T^{-1}, \end{aligned}$$

に対して不変であるので、我々は粘性率に対する公式 (3.8.7) を以下のように表現することができる：

$$-15\eta^* = \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \mathbf{Rt} \quad (3.8.8)$$

$$= \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{L}' (\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \mathbf{LRt}. \quad (3.8.9)$$

一般に、変換 \mathbf{L} や固有値 $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ に対する陽な表式を得ることは不可能である。しかしながら、 α_1 とそれに対応する固有ベクトル (3.8.5) の知見から、我々は、最終結果に大きく寄与する項を個別化することや残りのものの計算を簡略化することができる。

この簡略化はかなり複雑なベクトル \mathbf{Rt} とベクトル \mathbf{m}

$$m_j = \frac{e_j}{\omega_j} \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \quad (3.8.10)$$

6.3 粘性率

163

との間の関係に依存する。ここで後者は (3.8.7) にける系統的な研究の間に現れる。(3.8.1) と (3.5.2) により、 \mathbf{Rt} の成分は以下のものになる：

$$R_{jj}t_j = -\frac{4\pi}{\kappa(DkT)^2}e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i + \omega_j}. \quad (3.8.11)$$

\mathbf{Rt} と固有ベクトル \mathbf{l}_1 のスカラー積^{*38}は、

$$\begin{aligned} (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt}) &= -\frac{4\pi}{\kappa(DkT)^2}e_j \sum_{ji} e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} e_j \frac{\frac{n_i e_i^2}{\omega_i + \omega_j}}{\left(\sum_k \frac{n_k e_k^2}{\omega_k}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &= -\frac{4\pi}{\kappa(DkT)^2} \frac{\sum_{ji} \frac{n_j e_j^2 n_i e_i^2}{\omega_j(\omega_i + \omega_j)}}{\left(\sum_k \frac{n_k e_k^2}{\omega_k}\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &= -\frac{2\pi}{\kappa(DkT)^2} \left(\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (3.8.12)$$

であり、その時、 \mathbf{Rt} の \mathbf{l}_1 に”平行な”成分は以下のもので与えられる：

$$(\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt}) l_{1j} = -\frac{2\pi}{\kappa(DkT)^2}e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}. \quad (3.8.13)$$

成分

$$\begin{aligned} R_{jj}t_j - (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt}) l_{1j} &= -\frac{4\pi}{\kappa(DkT)^2}e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \sum_i n_i e_i^2 \left(\frac{1}{\omega_i + \omega_j} - \frac{1}{2\omega_i}\right) \\ &= \frac{2\pi}{\kappa(DkT)^2}e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i} \frac{\omega_j - \omega_i}{\omega_j + \omega_i} \end{aligned} \quad (3.8.14)$$

を持つ \mathbf{Rt} の残りは \mathbf{l}_1 に”垂直”である、すなわち、

$$(\mathbf{l}_1, \{\mathbf{Rt} - (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})\mathbf{l}_1\}) = 0.$$

^{*38} 我々は二つのベクトルのスカラー積 $a_\sigma b_\sigma$ を定義するために伝統的な記法 (\mathbf{a}, \mathbf{b}) を使う。

さて、 $(\mathbf{K} - \kappa^2)\mathbf{m}$ を計算しよう：

$$\begin{aligned} \frac{DkT}{4\pi}(\mathbf{K} - \kappa^2)_{j\sigma}m_\sigma &= \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \frac{e_j}{\omega_j} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \\ &+ \sum_i \sqrt{\frac{n_i}{\omega_i}} \frac{e_i}{\omega_i} \frac{e_j e_i \sqrt{n_j n_i \omega_j \omega_i}}{\omega_i + \omega_j} - \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \frac{e_j}{\omega_j} \sum_i n_i e_i^2 \\ &= e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_j - \omega_i}{\omega_i \omega_j + \omega_i}. \end{aligned} \quad (3.8.15)$$

(3.8.14) と (3.8.15) を比べて、ただちに

$$\begin{aligned} \mathbf{Rt} - (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})\mathbf{l}_1 &= \frac{1}{2DkT}(\mathbf{K} - \kappa^2)\mathbf{m}, \text{ または} \\ &= \frac{1}{2DkT}(\mathbf{K} - \kappa^2)\mathbf{m} + (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})\mathbf{l}_1. \end{aligned} \quad (3.8.16)$$

が明らかとなる。こうして、 \mathbf{Rt} は、ベクトル \mathbf{m} と固有ベクトル \mathbf{l}_1 の言葉で表現することができる。この結果が (3.8.8) に代入されると、次式が得られる：

$$\begin{aligned} -15\eta^* &= \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \left(\frac{(\mathbf{K} - \kappa^2)\mathbf{m}}{2\kappa DkT} + (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})\mathbf{l}_1 \right) \\ &= \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} (\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})\mathbf{l}_1 + \frac{1}{2\kappa DkT} \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}(\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-1}(\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} - \kappa)\mathbf{m}. \end{aligned} \quad (3.8.17)$$

\mathbf{l}_1 は固有値 $\alpha_1 = \kappa^2$ に対応する固有ベクトルであるので、(3.8.17) の第一項

$$(\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt}) \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{L}'(\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \mathbf{L}\mathbf{l}_1$$

は変換 L の直交性：

$$Ll_1 = l_{j\sigma}l_{1\sigma} = \delta_{j1}$$

により $(\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt}) \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{L}'(\alpha_1^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-2} \mathbf{L}\mathbf{l}_1 = \frac{(\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})}{4\kappa^2} \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{l}_1$ に還元する。

いまこの項は、(3.8.12)、(3.8.1)、(3.8.5) とそして (3.8.4b) によって、簡単に見積もることができる：

$$\frac{(\mathbf{l}_1, \mathbf{Rt})}{4\kappa^2} \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{l}_1 = \frac{-1}{8\kappa DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}. \quad (3.8.18)$$

6.3 粘性率

165

次のパラグラフで、我々は、(3.8.17) の第二項が以前に述べた補正項であるということを示すつもりである。すなわち、たったいま評価された項は、 η^* の主要な寄与である。実際、簡単な場合

$$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_s = \omega$$

に対して、その補正項は消滅し、

$$\eta^* = \frac{1}{120\kappa DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i} = \frac{\kappa}{480\pi\omega}, \quad (3.8.19)$$

これは、序文の (3.1.3) で告げた結果である。

(c) (3.8.17) の補正項の計算

まず第一に、我々は補正項

$$\begin{aligned} \delta\eta^* &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} (\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-1} (\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} - \kappa) \mathbf{m} \\ &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{u} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{L}' (\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-1} (\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} - \kappa) \mathbf{L} \mathbf{m} \end{aligned} \quad (3.8.20)$$

は、最大固有値 $\alpha_1 = d_{11} = \kappa^2$ が \mathbf{K} の場所に代入されると消滅することを注意しておこう。それゆえ、我々は \mathbf{m} または $\mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}$ に \mathbf{l}_1 の任意の倍数を加えてもよい (いつも $(\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} - \kappa) \mathbf{L} \mathbf{l}_1 = 0$ であるので)。これは、我々が (3.8.20) を数値計算のためのもっと簡潔な形に表現することを許すだろう。こうして、もし我々が二つのベクトル \mathbf{p} と \mathbf{q} を

$$\begin{aligned} q_j &= m_j - (\mathbf{m}, \mathbf{l}_1) l_{1j} = e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\frac{1}{\omega_j} - \frac{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i^2}}{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}} \right) \\ &= e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\rho_j - \frac{\overline{\rho^2}}{\overline{\rho}} \right) \end{aligned} \quad (3.8.21)$$

と

$$p_j = u_j R_{jj}^{-1} - (\mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}, \mathbf{l}_1) l_{1j} = e_j \sqrt{n_j \omega_j} - e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\frac{\sum_i n_i e_i^2}{\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i}} \right)$$

$$= e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\frac{1}{\rho_j} - \frac{1}{\bar{\rho}} \right) \quad (3.8.22)$$

によって定義すれば、 \mathbf{p} と \mathbf{q} は後者を変えることなく (3.8.20) の \mathbf{m} と $\mathbf{u} \mathbf{R}^{-1}$ を置き換えることができる。記号 $\bar{\rho}$ と $\bar{\rho}^2$ は、明らかにイオン強度に関して平均された、 $\rho_j = 1/\omega_j$ と ρ_j^2 の平均の省略記法である。すべての移動度が等しいという場合に対しては、(3.8.21) と (3.8.22) は消滅し、補正項はゼロである；この事実はまた、(3.8.5) と (3.9.10) から明らかである。これは、この場合に対して \mathbf{m} が固有ベクトル \mathbf{l}_1 に比例し、その時、 $(\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} - \kappa)\mathbf{Lm}$ が消えることを示す。上の段の結果を導入して、

$$\begin{aligned} \delta\eta^* &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{p} (\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} + \kappa)^{-1} (\mathbf{K}^{\frac{1}{2}} - \kappa) \mathbf{q} \\ &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{p} \left(1 - 2\{1 + \kappa^{-1}\mathbf{K}^{\frac{1}{2}}\}^{-1} \right) \mathbf{q}. \end{aligned} \quad (3.8.23)$$

(d) ベキ級数展開

行列 \mathbf{K} をベキ級数に展開するための出発点として、我々は対角行列

$$D = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \alpha_s \end{pmatrix}$$

関数

$$f(D) = \begin{pmatrix} f(\alpha_1) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f(\alpha_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f(\alpha_s) \end{pmatrix}$$

は、その要素を

$$f(\alpha_j) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (\alpha_j - a)^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\alpha_j - a)^n$$

6.3 粘性率

167

と展開することによってテイラー級数に展開することができる（もしこの級数が $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ に対して収束すると仮定されるのであれば）。この級数は行列形式で次のように記述される：

$$f(\mathbf{D}) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\mathbf{D} - a\mathbf{1})^n.$$

さて、もし

$$\mathbf{K} = L^{-1} \mathbf{D} L$$

であれば（ゆえに、もし L が直交行列、 $L^{-1} = L'$ であれば）、そしてもし我々が明らかに行列関数の自己一貫した定義

$$f(\mathbf{K}) = L^{-1} f(\mathbf{D}) L$$

それゆえ、例えば、

$$\mathbf{K}^n = L^{-1} \mathbf{D}^n L$$

を採用すれば、我々は

$$f(\mathbf{K}) = L^{-1} f(\mathbf{D}) L = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\mathbf{K} - a\mathbf{1})^n$$

を持つだろう。ただし、「この級数が \mathbf{K} のすべての固有値を \mathbf{K} の場所に代入した時に収束する」と仮定する。我々は特別に関数

$$f(\kappa^{-2} \mathbf{K}) = 1 - 2 \left(1 + \kappa^{-1} \mathbf{K}^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} \quad (3.8.24)$$

に関心がある。 $f(z)$ の $a = 1/2$ の周りのテイラー展開は、

$$z = \frac{1}{2} + t; \quad t = 2z - 1$$

$$\begin{aligned}
(1 + \sqrt{z})^{-1} &= (1 - z)^{-1} - \sqrt{z}(1 - z)^{-1} \\
&= 2(1 - 2t)^{-1} - \sqrt{2}(1 + 2t)^{\frac{1}{2}}(1 - 2t)^{-1} \\
&= \sqrt{2} \left\{ \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} (2t)^n - \sum_{p=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{p} (2t)^p \sum_{q=0}^{\infty} (2t)^q \right\} \\
&= \sqrt{2} \left\{ \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} (2t)^n - \sum_{n=0}^{\infty} (2t)^n \sum_{p=0}^n \binom{\frac{1}{2}}{p} \right\} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{2} \left\{ \sqrt{2} - \sum_{p=0}^n \binom{\frac{1}{2}}{p} \right\} (2z - 1)^n
\end{aligned}$$

または、

$$\begin{aligned}
c_0 &= 1 - 2\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1) = -3 + 2\sqrt{2} \\
c_n &= -2\sqrt{2} \left\{ \sqrt{2} - \sum_{p=0}^n \binom{\frac{1}{2}}{p} \right\}, \quad n \geq 1
\end{aligned}$$

$$1 - 2(1 + \sqrt{z})^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2z - 1)^n \quad (3.8.25)$$

$$\begin{aligned}
c_0 &= -0.1716, \quad c_3 = 0.0659 \\
c_1 &= 0.2427, \quad c_4 = -0.0447 \\
c_2 &= -0.1109, \quad c_5 = 0.0325
\end{aligned}$$

のようになり、 $0 \leq z \leq 1$ の区間で収束する。

(3.8.6) によれば、我々の行列 $\kappa^{-1}\mathbf{K}$ の固有値 $\alpha_1/\kappa^2, \dots, \alpha_s/\kappa^2$ はすべてこの領域にある。もちろん、最大固有値 $\alpha_1 = \kappa^2$ に対して、収束は遅いだろう；しかしながら、演算子級数が適用されるベクトル $\mathbf{q} = \mathbf{m} - \mathbf{l}_1(\mathbf{l}_1, \mathbf{m})$ は \mathbf{l}_1 に直交するので、展開

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n (2\kappa^{-2}\mathbf{K} - \mathbf{1})^n \mathbf{q} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sum_{p=1}^s \mathbf{l}_p (2\kappa^{-2}\alpha_p - 1)^n (\mathbf{l}_p, \mathbf{q}) \quad (3.8.26)$$

6.3 粘性率

169

における α_1 の変な振る舞いは害を及ぼさない。なぜなら、対応する項が決して入らないからである。残りの固有値 $\alpha_2, \dots, \alpha_s$ は、通常その級数が素早く収束するためには $\kappa^2/2$ に十分に近い。

もし我々がその級数展開 (3.8.26) を補正項 (3.8.23) に導入すれば、我々は

$$\begin{aligned} \delta\eta^* &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{p} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2\kappa^{-2}\mathbf{K} - \mathbf{1})^n \mathbf{q} \\ &= \frac{-1}{30\kappa DkT} \mathbf{p} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{q}^{(n)} \end{aligned} \quad (3.8.27)$$

を得る。ここで、 $\mathbf{q}^{(n)}$ は再帰公式：

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(0)} &= \mathbf{q}, \\ \mathbf{q}^{(n)} &= (2\kappa^{-2}\mathbf{K} - \mathbf{1})\mathbf{q}^{(n-1)}, \\ p_j &= e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\frac{1}{\rho_j} - \frac{1}{\bar{\rho}} \right), \\ q_j &= e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \left(\rho_j - \frac{\bar{\rho}^2}{\rho} \right), \end{aligned}$$

によって与えられる。それゆえ、粘性率への全静電氣的寄与は、

$$\eta^* = \frac{1}{120\kappa DkT} \left(\sum_i \frac{n_i e_i^2}{\omega_i} - 4 \left(\mathbf{p}, \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{q}^{(n)} \right\} \right) \right) \quad (3.8.28)$$

となる。

(e) 単純電解液に対する計算

$S = 2$ に対して我々の公式 (3.8.17) は、ファルケンハーゲンによって得られた結果を与える。永年方程式 (secular equation) を解くことによって得られる、 K の固有値は、

$$\alpha_1 = \kappa^2, \quad \alpha_2 = q\kappa^2,$$

ここで

$$q = \frac{n_1 e_1^2 \omega_1 + n_2 e_2^2 \omega_2}{(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2)(\omega_1 + \omega_2)}. \quad (3.8.29)$$

さて、我々の粘性率の公式

$$\eta^* = \frac{1}{120\kappa DkT} \left(\frac{n_1 e_1^2}{\omega_1} + \frac{n_2 e_2^2}{\omega_2} - 4\mathbf{p} \left(1 - \{2\kappa^{-1}\mathbf{K} + 1\}^{-1} \right) \mathbf{q} \right)$$

を計算する場合に、我々は \mathbf{q} が \mathbf{l}_1 に直交する、すなわち、 \mathbf{l}_2 に平行であることを思い出そう。

結果的に、

$$f(\mathbf{K})\mathbf{q} = f(\alpha_2)\mathbf{q}$$

そして、補正項は次のようになる：

$$-4\mathbf{p}f(\alpha_2)\mathbf{q} = -4f(\alpha_2)(\mathbf{p}, \mathbf{q}).$$

我々の値

$$f(\alpha_2) = \frac{q - 1}{(\sqrt{q} + 1)^2},$$

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{-n_1 e_1^2 n_2 e_2^2 (\omega_1 - \omega_2)^2}{(n_1 e_1^2 \omega_2 + n_2 e_2^2 \omega_1)\omega_1 \omega_2},$$

を代入すると、ゆえに、

$$\begin{aligned} -4f(\alpha_2)(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{-4n_1 e_1^2 n_2 e_2^2 (\omega_1 - \omega_2)^2}{(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2)(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 \omega_2)(\sqrt{q} + 1)^2} \\ &= \frac{-4z_1 z_2 (\rho_2 - \rho_1)^2}{(\sqrt{q} + 1)^2 (z_1 + z_2)^2 (\rho_1 + \rho_2)}, \end{aligned}$$

ここで、 z_1 と z_2 はイオンの価数である。その時、

$$\eta^* = \frac{\kappa}{480\pi} \left((1 - q)(\rho_1 + \rho_2) - \frac{4}{(\sqrt{q} + 1)^2} \frac{z_1 z_2}{(z_1 + z_2)^2} \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2}{(\rho_1 + \rho_2)} \right). \quad (3.8.30)$$

(f) 現実の単位系への変換

公式 (3.8.17) による η^* の数値計算は、イオン強度

$$\Gamma_i = m_i, \quad z_i^2 = \frac{1000}{N\epsilon^2} n_i e_i^2 \quad (3.8.31)$$

を導入することで簡単化できる。ここで、 m_i はモル濃度 (mol/L) であり、 z_i は価数である。(N = アボガドロ数、 ϵ = 電子の電荷。) 我々は、相対的イオン強度 μ_i を

$$\mu_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{n_i e_i^2}{\sum_i n_i e_i^2} \quad (3.8.32)$$

によって定義するので、

$$\kappa^2 = \frac{N\epsilon^2}{1000} \frac{4\pi}{DRT} \Gamma. \quad (3.8.33)$$

それから、変換

$$\begin{aligned} MKM^{-1} &= G', \\ m_{ji} &= \delta_{ji} e_j \sqrt{n_j \omega_j}, \end{aligned} \quad (3.8.34)$$

により、我々は要素

$$g'_{ji} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\delta_{ji} \sum_i n_i e_i^2 \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + n_j e_j^2 \frac{\omega_j}{\omega_i + \omega_j} \right)$$

を持つ新しい行列 G' を得る^{*39}。その時、 $\kappa^{-2}\mathbf{K}$ が (3.8.26) に現れるので、我々は新しい行列 H' を導入する。この要素は純粋の数である：

$$h'_{ji} = \frac{g'_{ji}}{\kappa^2} = \left(\delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \mu_j \frac{\omega_j}{\omega_i + \omega_j} \right). \quad (3.8.35)$$

さて、 ρ_j は j 種イオンに対する摩擦係数と定義されたので、

$$\frac{1}{\rho_j} = \omega_j = \frac{u_j}{|e_j|}, \quad (3.8.36)$$

^{*39} 我々はこの行列に対して $G' = (g'_{ji}) = (g_{ij})$ と書く。なぜなら、転置行列 $G = (g_{ji})$ はコンダクタンスの問題に現れるからである。そしてこれは非常によく使われるだろう。

ここで、 u_j は静電単位系の単位電場（強度1の電場）あたりの移動度である。1 V/cm の場に対する移動度 \bar{u}_j は、それに応じて $u_j/300$ であり、

$$\omega_j = \frac{300}{\epsilon} \frac{\bar{u}_j}{z_j}. \quad (3.8.37)$$

もし Λ_j が等価コンダクタンス、

$$\Lambda_j = 96500\bar{u}_j, \quad (3.8.38)$$

であり、

$$\omega_j = \frac{300}{96500} \frac{\Lambda_j}{z_j}; \quad (3.8.39)$$

そしてまた、

$$\frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} = \frac{\Lambda_i/z_i}{\Lambda_i/z_i + \Lambda_j/z_j}, \quad \text{純粋の数} \quad (3.8.40)$$

であれば、その時、

$$h'_{ji} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\Lambda_i/z_i}{\Lambda_i/z_i + \Lambda_j/z_j} + \mu_j \frac{\Lambda_j/z_j}{\Lambda_i/z_i + \Lambda_j/z_j}. \quad (3.8.41)$$

もしいま我々が変換 (3.8.34) を (3.8.27) に適用し、(3.8.35) を代入すると、我々は次式を得る：

$$\mathbf{p} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2\kappa^{-2}\mathbf{K} - \mathbf{1})^n \mathbf{q} = \mathbf{pM}^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2\mathbf{H}' - \mathbf{1})^n \mathbf{Mq},$$

ここで

$$(\mathbf{pM}^{-1})_j = \frac{\bar{\rho} - \rho_j}{\rho},$$

$$(\mathbf{Mq})_j = n_j e_j^2 \left(\rho_j - \frac{\bar{\rho}^2}{\rho} \right) = \frac{DkT\kappa^2}{4\pi} \mu_j \left(\rho_j - \frac{\bar{\rho}^2}{\rho} \right).$$

これは、二つの新しいベクトル

$$r_j = 1 - \frac{\rho_j}{\bar{\rho}} = 1 - \frac{z_j/\Lambda_j}{z/\Lambda}, \quad (3.8.42)$$

6.3 粘性率

173

$$s_j = \mu_j \left(z_j / \Lambda_j - \overline{(z/\Lambda)^2} / \overline{z/\Lambda} \right) \quad (3.8.43)$$

を定義することによって簡単化できる。というのは、

$$\delta\eta^* = \frac{-\kappa}{120\pi} \frac{96500}{300} \epsilon \mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{s}^{(n)}, \quad (3.8.44)$$

ここで、 $\mathbf{s}^{(n)}$ は、再帰公式

$$\mathbf{s}^{(0)} = \mathbf{s}; \quad \mathbf{s}^{(n)} = (2\mathbf{H}' - \mathbf{1}) \mathbf{s}^{(n-1)} \quad (3.8.45)$$

によって定義される。 η^* の二項に対する値を結びつけて、

$$\eta^* = \frac{\kappa}{480\pi} \frac{96500\epsilon}{300} \left(\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{s}^{(n)} \right), \quad (3.8.46)$$

これは、(3.8.33) を κ に代入して、次式になる：

$$\begin{aligned} \eta^* &= \frac{965N\epsilon^2}{144\sqrt{250\pi}} \sqrt{\frac{\Gamma}{DRT}} \left(\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{s}^{(n)} \right), \\ &= 0.362 \left(\frac{\Gamma}{DRT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_i \frac{\mu_i z_i}{\Lambda_i} - 4\mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{s}^{(n)} \right). \end{aligned} \quad (3.8.47)$$

6.3.9 付録 II. 力の転送機構

(a) 問題の陳述

我々の予備的な議論 (§3.1) において、我々は、流れる電解液中の速度勾配がイオン雰囲気の変形的な変形をその有限の緩和時間のために起こすということや、付加的な、体素間の力の転送がイオン雰囲気のパテンシャルの非対称性に起因して現れるということを示した。それから、我々は、この付加力は単位体積あたりの力の増加：

$$\mathbf{F}^* = \eta^* \Delta \mathbf{v} \quad (3.9.1)$$

に対応することを示した。

さて、我々の仮定が一貫性を持つのであれば、この力はポテンシャル ψ_j から導かれるべきである：その雰囲気の非対称性に起因する j -イオンに作用する力の x 成分は

$$-e_j \left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial x} \right)_{r=0}$$

であり、それゆえ、イオン種 $1, \dots, s$ の n_j 個のイオンを含む単位体積あたりの正味の力は、

$$\mathbf{F}_x^* = - \sum_j n_j e_j \left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial x} \right)_{r=0} \quad (3.9.2)$$

である。

我々は

$$s = 2; n_1 = n_2 = n; e_1 = -e_2 = e; \omega_1 = \omega_2 = \omega \quad (3.9.3)$$

の簡単な場合に対するポテンシャル ψ'_j を計算し、(3.9.2) に示された作用を実行する。その結果は、(3.2.2) を速度に代入することによって (3.9.1) から得られるもの：

$$\mathbf{F}_x^* = b_{\mu\mu}^1 \eta^* \quad (3.9.4)$$

と一致するだろう。そして、我々はイオン間力による応力の転送に関する厳密な情報を得るだろう。

我々は、ポテンシャル ψ'_j が

$$\psi'_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{21}) = b_{\mu\mu}^\lambda D_\lambda v_j(r) + c_\nu^\mu D_{\mu\nu}^2 \xi_j(r) + \frac{1}{2} b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 u_j(r) \quad (3.9.5)$$

によって与えられたことを思い出そう。ポテンシャル $\xi_j(r)$ の偶数部はすでに一般の場合 (3.5.13) に対して決定された；我々は、最初に特別な場合 (3.9.3) に対して計算するだろう。そしてそれから、(3.4.4) と (3.4.6) を解くことによって、関数 $u_j(r)$ と $v_j(r)$ が得られなければならない。

(b) 分布関数とポテンシャル

(3.5.13) と (3.8.3) によれば、

$$\xi_j(r) = \{\chi(r, B)\}_{j\sigma} t_\sigma = T_{j\mu}^{-1} \{\chi(r, D)\}_\mu T_{\mu\sigma} t_\sigma, \quad (3.9.6)$$

6.3 粘性率

175

ここで、行列 D ((3.8.29) を参照) は

$$D = \begin{pmatrix} \kappa^2 & 0 \\ 0 & \kappa^2/2 \end{pmatrix}.$$

$T = LR$ を得るために、我々は (3.8.5) から固有ベクトル \mathbf{l}_1 の成分

$$l_{1j} = \frac{e_j}{\sqrt{2e^2}}; \quad l_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad l_{12} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

をとる。そして、対称条件と直交条件 (3.8.3b) から、

$$l_{22} = -l_{11} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad \text{と} \quad l_{21} = l_{12} = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

それゆえ、

$$L = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}.$$

その時、 $T = LR$ 、すなわち、 $t_{ij} = l_{i\sigma} r_{\sigma j} = \sqrt{n/\omega} l_{ij}$ と $TT^{-1} = 1$ から、

$$T = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{n}{2\omega}} & -\sqrt{\frac{n}{2\omega}} \\ -\sqrt{\frac{n}{2\omega}} & -\sqrt{\frac{n}{2\omega}} \end{pmatrix}, \quad T^{-1} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\omega}{2n}} & -\sqrt{\frac{\omega}{2n}} \\ -\sqrt{\frac{\omega}{2n}} & -\sqrt{\frac{\omega}{2n}} \end{pmatrix}.$$

\mathbf{t} の成分は、

$$t_1 = \frac{-ke}{2\omega DkT} = -t_2.$$

これらの値を (3.9.6) に代入して、我々次式を得る：

$$\xi_j(r) = \frac{-ke_j}{2\omega DkT} \chi(r, \kappa^2).$$

(3.5.10) で与えられた表式 $\chi(r, \kappa^2)$ は、 $\beta^2 = \kappa^2$ に対して決定できないことになるが、

$$\lim_{\beta \rightarrow \kappa} \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{f(\beta) - f(\kappa)}{\beta - \kappa} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\kappa)}{\partial \kappa^2}$$

に注意することによりただちに計算できる。ゆえに、

$$\xi_j(r) = \frac{-e_j \kappa}{2\omega DkT} \frac{\partial}{\partial \kappa} \left(\frac{e^{-\kappa r} - 1}{\kappa^4 r} + \frac{e^{-\kappa r}}{2\kappa^3} \right) = \frac{-e_j \kappa}{2\omega DkT} X(r). \quad (3.9.7)$$

$\xi_j(r)$ に対応する $\left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial q^m}\right)$ の項は、 $D_{\mu\nu m}^3$ で示された微分を実行し、関係式 (3.2.4) に注意して、

$$\left(c_m^\mu q^\mu + c_v^m q^\nu\right) \frac{d^2 \xi_j}{(rdr)^2} + c_v^\mu q^\mu q^\nu q^m \frac{d^3 \xi_j(r)}{(rdr)^3} \quad (3.9.8)$$

となることを見いだされる。向きのある力に対するこの寄与は消滅する。なぜなら、それは、ポテンシャルの座標の偶数部分に起因するからである。実際に、

$$\frac{d^2 X(r)}{(rdr)^2} = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^n r^n}{n!(n+5)}$$

$$\frac{d^3 X(r)}{(rdr)^3} = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{n+1} r^{n-1}}{n!(n+6)}$$

であるので、我々は、これが現実に (3.9.8) の $r=0$ (もちろん、 $q=0$) の極限の場合であることが分かる：第一項は $q \sim r$ であり、第二項は r^2 のオーダーである。

ポアソン方程式の対応する項を用いて、 F_{ji} は (3.4.6) から消去される。そしてこれは次式を与える：

$$b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 \left(\Delta \Delta u_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta u_j + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \Delta u_i \right. \\ \left. - \frac{8\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \frac{d(r\xi_i(r))}{dr} + \frac{16\pi}{D} \sum_i \frac{e_i \omega_j}{n_j (\omega_i + \omega_j)} \varphi_{ji} \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{e_i \theta(r)}{n_j (\omega_i + \omega_j)} \right) = 0.$$

条件 $\omega_1 = \dots = \omega_s = \omega$ は φ_{ji} がポアソン方程式の偶数項を用いて消去されるようにできるので、

$$b_{\mu\nu}^\lambda D_{\lambda\mu\nu}^3 \left(\Delta \Delta u_j - \frac{2\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i^2 \Delta u_j + \frac{2\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i e_j \Delta u_i \right. \\ \left. - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i e_j \frac{d(r\xi_i(r))}{dr} - 2\Delta \xi_j + \frac{2\pi}{\omega DkT} \sum_i \frac{e_i \theta(r)}{n_j} \right) = 0. \quad (3.9.9)$$

6.3 粘性率

177

(3.9.7) を微分して、

$$\Delta\xi_j = \frac{-\kappa e_i}{4\omega DkT} \frac{\partial}{\partial\kappa} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{2\kappa} \right). \quad (3.9.10)$$

また、

$$\frac{dr\xi_i(r)}{dr} = \frac{\kappa e_i}{4\omega DkT} \frac{\partial}{\partial\kappa} \left((1 + \kappa r) \frac{e^{-\kappa r}}{2\kappa^3} \right). \quad (3.9.11)$$

そして、(3.2.6) の定義により、

$$\theta(r) = -\frac{n_i n_j e_i e_j}{\kappa^2 DkT} \left(r e^{\kappa r} + \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa} \right). \quad (3.9.12)$$

(ここで、§3.5 で議論された境界条件の観点では、数項が落とされた：(3.4.7) と (3.4.11) と比較せよ。) 我々は、たったいま (3.9.9) で得られた r の” 既知の” 関数を代入し、積分し、和をとる：

$$\begin{aligned} \Delta\Delta u_j - \frac{4\pi}{DkT} n e^2 \Delta u_j + \frac{2\pi}{DkT} n e e_j (\Delta u_1 - \Delta u_2) \\ = \frac{3e_j}{8\omega DkT\kappa} \left(1 + r\kappa - \frac{r^2\kappa^2}{3} \right) e^{-\kappa r}. \end{aligned}$$

j に値 1 と 2 を与えて、結果の方程式を加えると、我々は

$$\Delta(\Delta - \kappa^2/2)(u_1 + u_2) = 0$$

を得る。ゆえに、積分と境界条件の考察により、 $\Delta u_1 = -\Delta u_2$ 。

こうして、我々は $u_j(r)$ を決定する方程式として

$$\Delta\Delta u_j = \frac{3e_j}{8\omega DkT\kappa} \left(1 + r\kappa - \frac{r^2\kappa^2}{3} \right) e^{-\kappa r}$$

を得る。これは、次の解：

$$\begin{aligned} u_j(r) &= \frac{3e_j}{8\omega DkT\kappa} \left[\frac{1}{\kappa^5 r} \left\{ 16 - e^{-\kappa r} \left(16 + 11\kappa r + 3\kappa^2 r^2 + \frac{\kappa^3 r^3}{3} \right) \right\} \right] \\ &= \frac{3e_j}{8\omega DkT\kappa} Y(r), \end{aligned}$$

を持ち、これは $r = \infty$ と $r = 0$ に対するポテンシャルの境界条件を満足する。

力の公式 (3.9.2) における $u_j(r)$ を含む項は、以下のものに等しい：

$$\frac{1}{2} b_{\mu\nu}^{\lambda} D_{\lambda\mu\nu}^4 u_j(r) = \frac{1}{2} b_{\mu\mu}^m \frac{d^2 u_j(r)}{(rdr)^2} + O(r^2) \frac{d^3 u_j(r)}{(rdr)^3} + O(r^4) \frac{d^4 u_j(r)}{(rdr)^4},$$

ここで、記号 $O(r^2)$ は r^2 の大きさの程度の係数であることを意味する。以前のように、もし我々が $Y(r)$ を級数として記述し、微分すると、我々は

$$\frac{d^2 Y(r)}{(rdr)^2} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^n r^n (n-1)}{n! 3(n+5)},$$

$$\frac{d^3 Y(r)}{(rdr)^3} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{n+2} r^n}{n! 3(n+7)} = O(1)_{r=0},$$

そして

$$\frac{d^4 Y(r)}{(rdr)^4} = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{n+3} r^{n-1}}{n! 3(n+8)} = O(r^{-1})_{r=0}$$

を見い出す。ゆえに、 $r = 0$ の極限で我々は次式を得る：

$$\left(\frac{1}{2} b_{\mu\nu}^{\lambda} D_{\lambda\mu\nu}^4 u_j(r) \right)_{r=0} = b_{\mu\mu}^m \frac{e_j}{80\omega DkT\kappa}. \quad (3.9.13)$$

$u_j(r)$ を決める方程式は、ポアソン方程式からの対応する項を用いて、(3.4.4) から G_{ji} を消去することによって得られる。これは次式を与える：

$$b_{\mu\mu}^{\lambda} D_{\lambda} \left(\Delta \Delta v_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta v_j + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \Delta v_j + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \Delta \xi_i - \frac{2\pi}{DkT} \sum_i \frac{e_i \zeta(r)}{n_j (\omega_i + \omega_j)} \right) = 0.$$

$u_j(r)$ の方程式を簡単化する上で使われたものと類似の方法によって、我々は

$$\Delta \Delta v_j - \frac{4\pi}{DkT} n e^2 \Delta v_j + \frac{2\pi}{DkT} n e e_j (\Delta v_1 - \Delta v_2) = \frac{e_j \kappa}{16\omega DkT} (3 - \kappa r) e^{-\kappa r}$$

6.3 粘性率

179

を得る。そして、前と同じように、 $\Delta v_1 = -\Delta v_2$ 。その時、

$$\Delta\Delta v_j = \frac{e_j \kappa}{16\omega DkT} (3 - \kappa r) e^{-\kappa r}. \quad (3.9.14)$$

境界条件を満足する (3.9.14) の解は、

$$\begin{aligned} v_j(r) &= \frac{-e_j}{16\omega DkT} \left(\frac{re^{-\kappa r}}{\kappa^2} + \frac{5e^{-\kappa r}}{\kappa^3} + 8 \frac{e^{-\kappa r} - 1}{\kappa^4 r} \right) \\ &= \frac{-e_j}{16\omega DkT} Z(r). \end{aligned}$$

$v_j(r)$ に対応する $\frac{\partial \psi'_j}{\partial q^m}$ の項は、

$$b_{\mu\mu}^\lambda D_{\lambda m}^2 v_j(r) = b_{\mu\mu}^m \frac{dv_j}{rdr} + b_{\mu\mu}^\lambda q^m q^\lambda \frac{d^2 v_j}{(rdr)^2}.$$

$Z(r)$ をベキ級数に展開し、微分することによって、

$$\frac{dZ(r)}{rdr} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{n-1} r^n (n-1)(n+1)(n+2)}{(n+3)!},$$

と

$$\frac{d^2 Z(r)}{(rdr)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\kappa)^{n+1} r^n}{n! (n+5)}.$$

それから、その極限は

$$\left(b_{\mu\mu}^\lambda D_{\lambda m}^2 v_j(r) \right)_{r=0} = -b_{\mu\mu}^m \frac{e_j}{48\omega DkT \kappa}. \quad (3.9.15)$$

(c) 全体の力の計算

結果 (3.9.13) と (3.9.15) を結びつけて、

$$\left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial q^m} \right)_{r=0} = -b_{\mu\mu}^m \frac{e_j}{120\omega DkT \kappa}.$$

180 第6章 混合強電解液中の拡散, コンダクタンス, 粘性流

この結果はいま (3.9.2) に代入される。ゆえに我々は

$$F_x^* = - \sum_j n_j e_j \left(\frac{\partial \psi'_j}{\partial x} \right)_{r=0} = b_{\mu\mu}^1 \frac{\kappa}{480\pi\omega} = b_{\mu\mu}^1 \eta^*.$$

これは、静電粘性率に対する以前の値 (3.7.3) を持つ (3.9.4) である:

$$\eta^* = \frac{\kappa}{480\pi\omega}.$$

6.4 コンダクタンスと拡散

6.4.1 序論

我々は一般の一様な力場中を、すなわち、 $1, \dots, s$ 種類のイオンにそれぞれ作用する（イオンあたりの）外力 $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s$ と溶媒分子に作用する均衡力 (balancing force)

$$n_0 \mathbf{k}_0 = - \sum_{i=1}^s n_i \mathbf{k}_i \quad (4.1.1)$$

の中を移動するイオンの問題を研究するつもりである。

我々は、この力の系は電気的中性の制約

$$\sum_{i=1}^s e_i \text{grad } n_i \equiv -\text{grad} \sum_{i=1}^s n_i e_i = \text{grad } 0 = 0 \quad (4.1.2)$$

を条件として、一様電場 $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$ と一様濃度勾配 $\text{grad } n_1, \dots, \text{grad } n_s$ の任意の組み合わせに等価であるということを示すつもりである。

熱力学によれば、平衡は、この力の系といくつかの他の性質の「力」

$$-\mathbf{k}_0, -\mathbf{k}_1, \dots, -\mathbf{k}_s$$

これにより、

$$\mathbf{k}_i = -\text{grad } \mu_i = -\text{grad} (\mu'_i + e_i \varphi) \quad (4.1.3)$$

をさらに導入することによる勾配で保持されるだろう^{*40}。ここで、 μ'_i は普通の熱力学的ポテンシャル、 μ_i は一イオンまたは一分子の「全ポテンシャル」を意味する（仮説的力 $-\mathbf{k}_i$ なしで）。

^{*40} (4.1.1) で示されるように、お互いに釣り合わない力の系は、その液体の圧力勾配によって釣り合わなければならないだろう。熱力学的基礎の上で、圧力勾配に等価な力が分子とイオンとの間でそれらの部分体積に比例して分布するのであれば、存在する媒質の引き起される運動は同じだろう。

さて、移動の異なる原因に起因する速度は重ね合わせができると仮定することが安全である；それゆえ、ポテンシャル勾配 $-\text{grad } \mu_i$ ($i = 0, 1, \dots, s$) によって引き起こされる速度は等しい力 $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s$ (4.1.3) によって引き起こされる速度と同じでなければならない。なぜなら、いずれも系の力 $-\mathbf{k}_0, -\mathbf{k}_1, \dots, -\mathbf{k}_s$ と釣り合わなくてはならないからである。ギブズ-デュエム (Gibbs-Duhem) の定理

$$S \delta T - V \delta p + \sum_i n_i \delta \mu'_i = 0$$

(ここで、 $S =$ エントロピー、 $V =$ 体積、 $p =$ 圧力) に基づいて、(4.1.3) によって与えられた力は、定温定圧を仮定すると、平衡条件 (4.1.1) に一致する。そしてまた、 $(s - 1)$ 個の濃度勾配 ((4.1.2) と条件 $\text{grad } p = 0$ によって与えられる $\text{grad } n_s$) と電気ポテンシャル勾配の自由な選択は、 s 個の力 $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s$ (\mathbf{k}_0 は (4.1.1) で与えられる) の自由な選択と等価であることが分かる。分子理論によれば、 μ_i を μ'_i と $e_i \varphi$ に分解することが可能である；しかし、 $\mu_i = \mu'_i + e_i \varphi$ の和だけが熱力学関係式に入り、対応する実験によって測定されるのである。熱力学の目的のためには、もちろん首尾一貫していれば、その分離についての任意の約束が可能である。我々は、ポテンシャル勾配 $-\text{grad } \mu_i$ が均等な力と同じイオン移動を引き起こすことを上に示した。こうして定義された”力”は、明らかに全ポテンシャルに対する電氣的寄与について容認される約束による影響を受けない。そして、逆に、我々は、現実の電気ポテンシャルについての情報を拡散実験から得られると期待することはできないのである。

さて、我々は、イオン移動に働くイオン間力について研究するつもりである。一個の孤立したイオンは、速度

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{k}_i}{\rho_i} = \mathbf{k}_i \omega_i \quad (4.1.4)$$

で周囲の溶媒に相対的に運動するだろう。ここで、 ρ_i はその摩擦係数である。この法則は希薄溶液に対する接近法であるだろう。もし我々がイオンの

6.4 コンダクタンスと拡散

183

代わりに分子を扱っていると、そして、異なる種類の分子がほとんど十分に理想溶液に近い状態を形成をしているとすれば、我々はまた、有限濃度を保つために (4.1.4) に類似の法則を期待するに違いない。しかしながら、電解液の場合、イオン間のクーロン力は、イオン雰囲気の形成においてランダム分布からのズレを引き起こすだろう。そして、この理由のために、イオンはお互いの運動に影響を与えるだろう。

二つの異なる効果が考慮されるべきである。すなわち、イオン間の電気力の直接転送と流体力学的効果、いわゆる電気泳動 (electrophoresis) である。後者の効果は、デバイとヒュッケルによって認識された。一方、前者は電解液の性質をよく知るものたちによって長い間期待されてきたものである。

我々は力の効果についての一つのアイデアを得ることができる。そして、我々は力 \mathbf{k} の作用の下で運動する一個の特別のイオンを考えるのであれば、その大きさの程度を見積もることができる。その速度は (ほとんど)

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}}{\rho}$$

であるだろう。イオンが動き出す時、最初にその雰囲気が背後に取り残されるが；しかし、移動したイオンはすぐに遅れた雰囲気に電気引力を働かせるだろう。この力は、イオンが動くにつれてイオンの周りに形成し、背後で分散するように継続するだろう。イオンは、 τ 秒程度の進みを保持するだろう。ここで、 τ は、距離

$$v\tau = \frac{\mathbf{k}\tau}{\rho}$$

に応じた、その雰囲気の緩和時間 (1.3.4) である。この距離とイオン雰囲気の半径 $1/\kappa$ との比は、後者の相対的非対称性

$$\frac{\kappa\mathbf{k}\tau}{\rho}$$

を与える；こうして、イオンと雰囲気との間の全体の力 $e^2\kappa/D$ の方向成分 $\Delta\mathbf{k}$ は、そのイオンに関して、

$$-\left(\frac{e^2\kappa^2}{D}\right)\frac{\kappa\mathbf{k}\tau}{\rho} = -\frac{\mathbf{k}\tau e^2\kappa^3}{\rho D}$$

の大きさの程度であるだろう。(1.3.4)を緩和時間に代入して、我々は

$$\Delta \mathbf{k} \approx -\frac{e^2 \kappa \mathbf{k}}{DkT} = -\kappa d_0 \mathbf{k} \quad (4.1.5)$$

を得る。これは、実際に係数を除き、以前に得られた結果と一致する。

作用反作用の原理により、力(4.1.5)はその雰囲気内のイオンによって吸収される。そして、逆に、もしその雰囲気内のイオンのいくつかが、構造の一部を片側に”吹き飛ばし”ながら、外力の影響下で移動する原因になるのであれば、その結果生じた非対称性のために中心のイオンは一つの力を受けよう。そしてまた、我々は中心のイオンを他のイオン群の雰囲気の一部を形成するとみなすに違いない；近傍の関係式は相反的(reciprocal)である。この相反性を完全にするために、その中心イオンのブラウン運動を考える必要がある。それゆえ、そのブラウン運動はそれ自身の雰囲気の緩和に寄与する；我々の基礎方程式(2.5.7)において、当然の許可がこの効果に与えられるのである。

「電気泳動」は、電場 \mathbf{E} に対して、

$$\mathbf{k}_0 = 0; \quad \mathbf{k}_i = e_i \mathbf{E} \quad (i = 1, \dots, s)$$

である電気伝導の場合に最も簡単に記述でき、計算もできる。イオンの電荷 e_j の雰囲気は全電荷 $-e_j$ を含み、結果として電場 \mathbf{E} 内で全力 $-\mathbf{E}e_j$ に従うだろう。この力は雰囲気のイオン群が埋め込まれた液体によって吸収され、 $-\mathbf{E}e_j$ の力の方向に流体運動を引き起こすだろう。その効果の一つの見積として、我々は平均の半径 $1/\kappa$ に等しい距離で位置する雰囲気的全電荷 $-e_j$ が球殻上に一様に分布していると仮定することができる。その時、ストークスの法則に従って、球の内部は速度

$$\Delta \mathbf{v}_j = -\frac{\mathbf{E}e_j}{6\pi\eta\kappa^{-1}} = -\frac{\mathbf{E}e_j\kappa}{6\pi\eta} \quad (4.1.6)$$

で運動するだろう。ここで、 η は粘性率である。ただちに中心イオンを取り巻く液体は速度 $\Delta \mathbf{v}_j$ で動くだろう。そして、このイオンは電場中を移動する

6.4 コンダクタンスと拡散

185

につれて、(4.1.6) の大きさの逆流 (countercurrent) の中を泳がなければならぬ。もしそのイオンが雰囲気を持たなければ、それは速度

$$\frac{\mathbf{k}_j}{\rho_j} = \frac{\mathbf{E}e_j}{\rho_j}$$

で運動するだろう。雰囲気で取り囲まれると、イオンは (補正 (4.1.5) を用いて) 力 $\mathbf{k}_j - \Delta\mathbf{k}_j$ に左右される；しかしこの力に対応する速度、すなわち、

$$\frac{\mathbf{k}_j - \Delta\mathbf{k}_j}{\rho_j}$$

は、速度 $\Delta\mathbf{v}_j$ で動く近傍に相対的な運動を記述するので、正味の速度は

$$\mathbf{v}_j = \Delta\mathbf{v}_j + \frac{\mathbf{k}_j - \Delta\mathbf{k}_j}{\rho_j} \quad (4.1.7)$$

または、特別な電気的条件

$$\mathbf{v}_j = \frac{\mathbf{E}e_j - \Delta\mathbf{k}}{\rho_j} - \frac{\mathbf{E}e_j\kappa}{6\pi\eta}$$

の場合となるだろう。最初に、公式 (4.1.6) は、(極限 \sqrt{c} 公式に影響することなく) 可能な精密化を除き、電気泳動の効果に対する厳密な値を与える。そしてその公式はイオン雰囲気の半径に対する仮定された値に適用される。任意の力 $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_s$ という一般的な場合においてもまた、電気泳動効果があるだろう。なぜなら、イオン雰囲気中の濃度は、溶液の体積中の平均濃度 n_1, \dots, n_s とは異なるので、力の均衡 (4.1.1) は完全に乱され、その結果として生じる雰囲気中の力密度は流体力学的運動を引き起こすはずだからである。

(4.1.5) と (4.1.6) によれば、力の効果と電気泳動の両方が $\kappa \sim \sqrt{c}$ の因子のために濃度の平方根に比例する。その二つの効果は、通常は同程度の大きさである；それらはイオン半径 b の速度をそれぞれ

$$\frac{\kappa d_0 \mathbf{k}}{\rho} = \frac{\mathbf{k} \kappa d_0}{6\pi\eta b}$$

と

$$\frac{\mathbf{k}_k}{6\pi\eta}$$

の大きさの程度変化させる。そして、我々はすでに、(1.3.3)によれば、 $d_0 = e^2/DkT$ が通常のイオンの半径 b と同程度であることを指摘した。25°Cの水中で 0.001*n* 濃度の KCl に対して、力の効果は極限等価コンダクタンスの 0.75%、電気泳動はそれの 1.26% である。

6.4.2 電気泳動

このセクションでは、我々は、電気泳動に起因する一イオンの速度の現象の前の計算^{*41}を簡単にまとめ、その扱い方をイオン移動の一般的な場合へ拡張する。電解質伝導の場合では、与えられた一イオンは静止した媒質に関して動かないが、それは反対方向に動くイオン群の雰囲気を取り囲まれているので、実際には運動媒質に関して移動する。もし j -イオンにかけられた力が \mathbf{k}_j であれば、その時、前のパラグラフで指摘したように、イオン（と電荷）の移動を計算するために速度

$$\mathbf{v}_j = \mathbf{k}_j \omega_j$$

を使う代わりに、我々は $\mathbf{v}_j - \Delta\mathbf{v}_j$ を使わなければならない。ただし、 $\Delta\mathbf{v}_j$ はいわゆる電気泳動補正である。

電気泳動の効果は、一イオンを取り巻く液体中で攻撃する体積力に起因する。もし j 種イオン群の平均濃度が n_j であれば、溶液の単位体積あたりに含まれるイオン群に加えられる力は、次のものになる：

$$\sum_{j=1}^s n_j \mathbf{k}_j = n_\sigma \mathbf{k}_\sigma.$$

この力は、溶液単位体積あたり n_0 個の溶媒分子に転送される；平衡条件

^{*41} L. Onsager: Physik Z., 27, 388 (1926).

6.4 コンダクタンスと拡散

187

(4.1.1) は対称的に以下のように書かれる：

$$n_{\sigma}\mathbf{k}_{\sigma} + n_0\mathbf{k}_0 = 0. \quad (4.2.1)$$

しかし、一個の j -イオン付近で体素 dV 内にあるイオン群に作用する力は、一個の j -イオンの存在は静電的相互作用によって dV 内の平均濃度を変化させるので、 $n_{j\sigma}\mathbf{k}_{\sigma}dV$ である；溶媒に働く力は $n_0\mathbf{k}_0dV$ のままである。それゆえ、 dV には

$$(n_{j\sigma}\mathbf{k}_{\sigma} + n_0\mathbf{k}_0)dV = (n_{j\sigma} - n_0)\mathbf{k}_{\sigma}dV \quad (4.2.2)$$

に等しい正味の力が加わる。

電気泳動を計算する上で、我々はイオン雰囲気非対称性を無視するつもりである^{*42}。

(原点に j -イオンのある) 球座標では、 $dV = r^2 dr d\Omega$ 。それゆえ、中心のイオンから距離 r で溶液の球殻に作用する力は

$$4\pi r^2 (n_{j\sigma} - n_0)\mathbf{k}_{\sigma} dr \quad (4.2.3)$$

である。この力は、球殻上に一様に分布し、かかった力 \mathbf{k} の方向を向く。この力の分布は粘性率 η の液体を通して動く、半径 r の固体球に作用する力と同じである。それゆえ、我々はストークスの公式

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{P}}{6\pi\eta r} \quad (4.2.4)$$

を応用できる。上述のようにしてかけられた、力 \mathbf{P} は、その球殻内部にあるすべての点を「同一の」速度 \mathbf{V} で動く原因となる。

力密度を計算するために、我々はまず最初に $(n_{ji} - n_i)$ を r の関数として得なければならない。ボルツマン分布（と n_{ji} と ψ_{ji} の我々の定義）に従えば、

$$n_{ji} = n_i e^{-\frac{e_i\psi_j^0}{kT}}. \quad (4.2.5)$$

^{*42} 一時的な計算は、この近似は低濃度に対して極限法則に影響せず、このようにして無視された ($c \log c$ の大きさの程度の) 項は一般にたいした重要性をもたないだろうということを示した。拡散の場合には、これらの項は拡散ポテンシャルがないと、(4.2.14) の第一項 (\sqrt{c}) のように消滅し、後者に対する補正のように見なされる。

指数関数をベキ展開で近似すると、我々は e_i^2 を含む項を保有するだろう。なぜなら、拡散流への e_i 項の寄与は存在するイオン群の移動度の差（の二乗）に依存するだろうからである。この近似では、

$$n_{ji} \approx n_i \left\{ 1 - \frac{e_i \psi_j^0}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{e_i \psi_j^0}{kT} \right)^2 \right\}. \quad (4.2.6)$$

ポテンシャルに対して、我々はデバイの第二近似^{*43}

$$\psi_j^0 = \frac{e_j}{D} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.2.7)$$

を使うだろう。ここで、 a はそのイオンの雰囲気が始まる距離である。(4.2.7)を(4.2.6)に代入し、その結果を(4.2.3)に代入すると、我々は j -イオンの周りの球殻に作用する力に対して以下のものを得る：

$$\begin{aligned} \mathbf{F}dr &= 4\pi r^2 \left\{ \frac{-e_j}{Dk} \frac{e_\sigma}{T} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{e_j e_\sigma}{DkT} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-2\kappa r}}{r^2} \right\} n_\sigma \mathbf{k}_\sigma dr \\ &= 4\pi(-A_1 r e^{-\kappa r} + A_2 e^{-2\kappa r})dr. \end{aligned}$$

もし我々が今ストークスの公式(4.2.4)を適用すれば、この力は、その球殻とその中心のイオンに速度

$$d\mathbf{v}_j = \frac{\mathbf{F}dr}{6\pi\eta r} = \frac{2}{3\eta} \left(-A_1 e^{-\kappa r} + A_2 \frac{e^{-2\kappa r}}{r} \right) dr \quad (4.2.8)$$

を与えるように見える。全体のイオン雰囲気によって生成される全速度を得るために、我々は(4.2.8)を単純に積分する。ゆえに、

$$\Delta \mathbf{v}_j = \int_a^\infty \frac{2}{3\eta} \left\{ -A_1 e^{-\kappa r} + A_2 \frac{e^{-2\kappa r}}{r} \right\} dr$$

^{*43} それは、(4.2.6)中の e^2 の項を保有し、ポテンシャルに対する近似(4.2.7)の対応する項を落とすためにはつじつまがあわないかのように見えるかもしれない。しかしながら、我々は LaMer と Mason: J. Am. Chem. Soc., **49**, 420 (1927) で与えられたポテンシャルに対するその次の近似を使って、証明をやり遂げた。そして、最終結果はここで得られたものとは濃度の一次のベキのオーダーの項だけが異なる。さらに、それは小さい数の係数を持ち、対称的な電解質に対して消滅する。

6.4 コンダクタンスと拡散

189

$$= \frac{2}{3\eta} \left\{ -A_1 \frac{e^{-kr}}{\kappa} + A_2 \text{Ei}(2\kappa a) \right\} dr, \quad (4.2.9)$$

ここで、 $\text{Ei}(x)$ は次の指数積分関数である：

$$\text{Ei}(x) = \int_x^\infty e^{-t} \frac{dt}{t} = -0.5772 - \log x + x - \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots$$

もし我々が (4.2.9) の定数を置き換えれば、我々は速度に対する電気泳動補正を得る：

$$\Delta \mathbf{v}_j = -\frac{2}{3\eta} \frac{e_j e_\sigma n_\sigma \mathbf{k}_\sigma}{DkT\kappa(1+\kappa a)} + \frac{1}{3\eta} \left(\frac{e_j e_\sigma}{DkT} \frac{e^{\kappa a}}{1+\kappa a} \right)^2 n_\sigma \mathbf{k}_\sigma \text{Ei}(2\kappa a). \quad (4.2.10)$$

電気力 $\mathbf{k}_i = \mathbf{E}e_i$ と小さな κa に対して、第一項は

$$-\frac{\mathbf{E}e_j \kappa}{6\pi\eta} \quad (4.2.11)$$

となる。これがオンサーガーの結果である。

次に、我々はどのように電気泳動補正 (4.2.10) が単純電解液 ($s = 2$) の拡散（ここで、もし \mathbf{v} が正味の拡散速度であれば、 $\mathbf{k}_j = \mathbf{v}/\omega_j$ である）に影響するか見るつもりである。速度の補正は、

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{v}_j = & -\frac{2}{3\eta} \left(\frac{n_1 e_1}{\omega_1} + \frac{n_2 e_2}{\omega_2} \right) \frac{e_j \mathbf{v}}{DkT} \frac{1}{\kappa(1+\kappa a)} \\ & + \frac{1}{3\eta} \left(\frac{n_1 e_1^2}{\omega_1} + \frac{n_2 e_2^2}{\omega_2} \right) \frac{\mathbf{v}e_j^2}{(DkT)^2} \varphi(\kappa a), \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

ここで、

$$\varphi(\kappa a) = \frac{e^{2\kappa a}}{(1+\kappa a)^2} \text{Ei}(2\kappa a).$$

対応する力は、単位体積あたり、

$$\sum_j n_j \frac{\Delta \mathbf{v}_j}{\omega_j}.$$

この和を見積もるために、我々は (4.2.12) を代入し、和を実行し、以下の結果を使う：

$$n_1 e_1 + n_2 e_2 = 0, \quad (4.2.13a)$$

$$\bar{\rho} = \frac{n_1 e_1^2 / \omega_1 + n_2 e_2^2 / \omega_2}{n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2}, \quad (4.2.13b)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} (n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2). \quad (4.2.13c)$$

その時、

$$\sum_j n_j \frac{\Delta \mathbf{v}_j}{\omega_j} = -\frac{\mathbf{v}}{6\pi\eta} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} (\rho_1 - \rho_2)^2 + \frac{(\bar{\rho})^2 \mathbf{v} \kappa^4}{48\pi^2 \eta} \varphi(\kappa a).$$

それに応じて、イオンあたりの平均の力は、

$$\frac{\sum_j n_j \frac{\Delta \mathbf{v}_j}{\omega_j}}{n_1 + n_2} = \mathbf{v} \left(\frac{-1}{6\pi\eta} \frac{z_1 z_2}{(z_1 + z_2)^2} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} (\rho_1 - \rho_2)^2 + \frac{(\bar{\rho})^2}{48\pi^2 \eta} \frac{\kappa^4 \varphi(\kappa a)}{n_1 + n_2} \right), \quad (4.2.14)$$

ここで、我々は、第一項において価数 $z_1 = |e_1|/\epsilon$ と $z_2 = |e_2|/\epsilon$ を導入した。第一に、その補正項は速度に比例している（すなわち、作用する力に比例している。これは拡散の場合には、全化学ポテンシャル μ の勾配である。この点は、§4.13 で詳しく議論されるだろう。）。(4.2.14) の二項は反対符号である。最初の項は、濃度の平方根と存在する二つのイオンの移動度の「差」の二乗に依存している。第二項は、 $c \log c$ ($c =$ 濃度) の大きさの程度である。それ以外のものは、移動度の（イオン強度に関する）平均にのみ依存する。

後々の議論のために、我々は電気泳動に起因する拡散の寄与を必要とするだろう。拡散方向に垂直な単位面を通過する、一秒あたりの、対応するイオンの数は、次のものに等しい：

$$\begin{aligned} \Delta J_i &= n_j \Delta \mathbf{v}_j \\ &= \left(\frac{-2}{3\eta} \frac{n_j e_j n_\sigma e_\sigma}{DkT \kappa (1 + \kappa a)} + \frac{1}{3\eta} \frac{n_\sigma e_\sigma^2 n_j e_j^2 \varphi(\kappa a)}{(DkT)^2} \right) \mathbf{k}_\sigma. \end{aligned} \quad (4.2.15)$$

6.4 コンダクタンスと拡散

191

もし我々が $\Delta J_i = \Delta \Omega_{j\sigma} \mathbf{k}_\sigma$ と書けば、その時、

$$\begin{aligned} \Delta \Omega_{ji} &= \frac{\partial \Delta J_j}{\partial \mathbf{k}_i} \\ &= \frac{-2}{3\eta} \frac{n_j e_j n_i e_i}{DkT\kappa(1+\kappa a)} + \frac{1}{3\eta} \frac{n_i e_i^2 n_j e_j^2 \varphi(\kappa a)}{(DkT)^2}. \end{aligned} \quad (4.2.16)$$

この結果は、任意のイオン混合物に応用できる。我々は、必要とされるように (§4.15 を参照)、 $\Delta \Omega_{ji}$ は対称的であることに注意する。

単純電解液に対して、我々は (4.2.13) を使って以下の結果を得る：

$$\Delta \Omega_{11} = -\frac{n_1 z_1 \kappa}{6\pi\eta(1+\kappa a)(z_1+z_2)} + \frac{z_1^2 \kappa^4 \varphi(\kappa a)}{48\pi^2 \eta(z_1+z_2)^2}, \quad (4.2.17a)$$

$$\Delta \Omega_{12} = \frac{n_1 z_1 \kappa}{6\pi\eta(1+\kappa a)(z_1+z_2)} + \frac{z_1 z_2 \kappa^4 \varphi(\kappa a)}{48\pi^2 \eta(z_1+z_2)^2} = \Delta \Omega_{21}, \quad (4.2.17b)$$

$$\Delta \Omega_{22} = -\frac{n_1 z_1 \kappa}{6\pi\eta(1+\kappa a)(z_1+z_2)} + \frac{z_2^2 \kappa^4 \varphi(\kappa a)}{48\pi^2 \eta(z_1+z_2)^2}. \quad (4.2.17c)$$

6.4.3 イオン力に対する基礎方程式の特徴づけ

一般的な連続の方程式 (2.5.7) をコンダクタンス-拡散問題に採用する上で、我々は速度勾配が存在しないという特別の場合を考えるのが自然である。それに応じて、速度項は落ち、さらに ψ'_j と f_{ji} はもはや場所に依存しないので、我々は単純に $\psi'_j(\mathbf{r}_{21})$ の形の関数を取り扱わなければならない。その時、(2.5.7) は以下のようになる：

$$\begin{aligned} &\omega_i \left(\mathbf{K}_i, \text{grad}_2 f_{ji}^0(r) \right) + \omega_j \left(\mathbf{K}_j, \text{grad}_1 f_{ij}^0(r) \right) \\ &- e_i \omega_i n_i n_j \Delta_2 \psi'_j(\mathbf{r}_{21}) - e_j \omega_j n_i n_j \Delta_1 \psi'_i(-\mathbf{r}_{21}) \\ &- \omega_i kT \Delta_2 f'_{ji}(\mathbf{r}_{21}) - \omega_j kT \Delta_1 f'_{ij}(-\mathbf{r}_{21}) = 0. \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

上の方程式中の微分演算子はすべて $q^l = q_{21}^l (l = 1, 2, 3)$ に関する微分に還元されるので、もはや \mathbf{r}_1 または \mathbf{r}_2 の関数は存在しない。 $q_{21} = q_2 - q_1$ と $f_{ji}^0(r) = f_{ij}^0(r)$ であるので、我々は次のものを持つ：

$$\text{grad}_1 f_{ij}^0(r) = -\text{grad}_2 f_{ij}^0(r) = -\text{grad} f_{ji}^0(r)$$

と

$$\Delta_2 = \Delta_1 = \Delta_{21} = \Delta.$$

さて、もし我々が \mathbf{r}_{21} を \mathbf{r} と書き、 \mathbf{r}_{12} を $-\mathbf{r}$ と書れば、引数 1, 2 は落とすことができる。そして我々は以下を得る：

$$\begin{aligned} & \omega_i(\mathbf{K}_i, \text{grad} f_{ji}^0(r)) - \omega_j(\mathbf{K}_j, \text{grad} f_{ji}^0(r)) \\ & - e_i \omega_i n_i n_j \Delta \psi'_j(\mathbf{r}) - e_j \omega_j n_i n_j \Delta \psi'_i(-\mathbf{r}) \\ & - \omega_i k T \Delta f'_{ji}(\mathbf{r}) - \omega_j k T \Delta f'_{ji}(-\mathbf{r}) = 0. \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

我々は、§2.5 で ψ'_j と f'_{ji} をイオン雰囲気の対称性を破壊する任意の作用によって生じたポテンシャルと分布への非対称の付加項と定義した。それらは、非摂動状態の解に特徴的な関数 ψ_j^0 と f_{ji}^0 に関して小さいと仮定された。さて、ここで、我々は力 \mathbf{k} に起因する効果を考えるつもりである。そして、 ψ_j^0 と f_{ji}^0 はこの力に比例すると仮定するつもりである。その時、移動問題に対して、これは、我々が議論を比例性が適用する通常の場合の強度の下のコンダクタンスと拡散に制限することを意味する^{*44}。その結果として、その付加関数の一般形は

$$(\mathbf{r}, \mathbf{k})R(r) \quad (4.3.3)$$

でなくてはならない。ただし、 $R(r)$ はスカラー距離 r の関数であり、要請されたように、 \mathbf{k} の一次である (\mathbf{r}, \mathbf{k}) は方向依存性を与える。この型の関数は、以下の対称性条件を満たさなければならない：

$$\varphi(-\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r}), \text{すなわち}$$

^{*44} この極限に基づく議論は、最初にレッドリック (Redlich) によりデバヤー-ヒュッケル理論に関連して使用された。

$$\begin{aligned}\psi'_i(-\mathbf{r}) &= -\psi'_i(\mathbf{r}), \\ f'_{ji}(-\mathbf{r}) &= -f'_{ji}(\mathbf{r}) = -f'_{ij}(-\mathbf{r}); f'_{jj} = 0.\end{aligned}\quad (4.3.4)$$

もし我々がこれらを (4.3.2) に代入し、 $f'_{ij}(-\mathbf{r}) = f'_{ji}(\mathbf{r})$ を思い出せば、結果の方程式は \mathbf{r} の関数のみを含むだろう：

$$\begin{aligned}\omega_i(\mathbf{k}_i, \text{grad} f_{ji}^0) - \omega_j(\mathbf{k}_j, \text{grad} f_{ji}^0) - e_i \omega_i n_i n_j \Delta \psi'_j(\mathbf{r}) \\ + e_j \omega_j n_i n_j \Delta \psi'_i(\mathbf{r}) - (\omega_i + \omega_j) kT \Delta f'_{ji}(\mathbf{r}) = 0.\end{aligned}\quad (4.3.5)$$

これは、力 $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j$ が x -方向成分 k_i, k_j だけを持つという仮定により、実際の一般性を損なうことなく、さらにもっと簡単化できるかもしれない；その時、

$$(\mathbf{k}_i, \text{grad} f_{ji}^0) = k \frac{\partial f_{ji}^0}{\partial x}$$

そして、(4.3.5) は以下のようになる：

$$\begin{aligned}(\omega_i k_i - \omega_j k_j) \frac{\partial f_{ji}^0}{\partial x} - e_i \omega_i n_i n_j \Delta \psi'_j \\ + e_j \omega_j n_i n_j \Delta \psi'_i - (\omega_i + \omega_j) kT \Delta f'_{ji} = 0.\end{aligned}\quad (4.3.6)$$

関係式 (4.3.4) の観点では、独立の $\frac{1}{2}s(s-1)$ 個の分布関数 f'_{ji} がある；それに対応して、(4.3.6) はそれらを s 個のポテンシャルと関連付ける $\frac{1}{2}s(s-1)$ 個の微分方程式系である。

6.4.4 ポテンシャルに対する微分方程式

s 個のポアソン方程式

$$\Delta \psi'_j = -\frac{4\pi}{D} \sum_i \frac{e_i}{n_j} f'_{ji} \quad (4.4.1)$$

を用いて、系 (4.3.6) は完全になる。そして、いま我々は、(2.4.11) によって与えられる f_{ji}^0 の値を代入し、(4.4.1) を用いて (4.3.6) から分布関数を消去す

ることができる：

$$\begin{aligned} \Delta\Delta\psi'_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\psi'_j + \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_j}{\omega_i + \omega_j} \Delta\psi'_i \\ = -\frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{\omega_i k_i - \omega_j k_j}{\omega_i + \omega_j} \frac{e_i}{n_j} \frac{\partial f_{ji}^0}{\partial x} \\ = \frac{4\pi}{(DkT)^2} \sum_i \frac{\omega_i k_i - \omega_j k_j}{\omega_i + \omega_j} n_i e_i^2 e_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-kr}}{r} \right). \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

(4.4.2) に $n_j e_j$ を掛け算し、 j にわたって和をとることにより、

$$\sum_j n_j e_j \Delta\Delta\psi'_j = 0 \quad (4.4.3)$$

であることが以前に指摘されてきた^{*45}。そして、 ψ'_j と $\Delta\psi'_j$ は $r = \infty$ に対して消滅し、そして、いつも有限に留まらなければならないので、

$$\sum_j n_j e_j \Delta\psi'_j = 0.$$

もし最後の方程式で我々が j を i と書き、 $4\pi e_j / DkT$ を掛けるとすれば、我々は

$$\frac{4\pi}{DkT} \sum_i n_i e_i e_j \Delta\psi'_i = 0$$

を得る。これは、(4.4.2) から引き算される。その結果として生じる係数集合から、後々我々が行列定式化を導入する時、我々は粘性率問題で現れたものと同じ対称行列 K を得るだろう。それから、我々は、我々のこの問題における K の性質の情報を使うことができる。引き算の後に、我々はポテンシャル ψ'_j を決定する微分方程式として以下のものを得る：

$$\Delta\Delta\psi'_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\psi'_j - \frac{4\pi}{DkT} \sum_i \frac{n_i e_i e_j \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \Delta\psi'_i$$

*45 Onsager: 上記引用文献 p. 284.

6.4 コンダクタンスと拡散

195

$$= \frac{4\pi}{(DkT)^2} \sum_i \frac{\omega_i k_i - \omega_j k_j}{\omega_i + \omega_j} n_i e_i^2 e_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-kr}}{r} \right). \quad (4.4.4)$$

6.4.5 行列の形成と解

方程式群 (4.4.4) は行列記法と”イオン-空間”内の s 次元ベクトルを導入することによって、簡潔に書くことができる。再び我々は、この形式において、方程式群が s 種類のイオン群の一般的な場合に対して明示的に簡単に解くことができるということを見出すだろう。行列 C の要素が

$$c_{ji} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\frac{n_\sigma e_\sigma^2 \omega_\sigma}{\omega_\sigma + \omega_j} \delta_{ji} + \frac{n_i e_i e_j \omega_i}{\omega_i + \omega_j} \right) \quad (4.5.1)$$

により定義され、ベクトル \mathbf{h} の成分 h_j が

$$h_j = \frac{4\pi}{(DkT)^2} \left(\frac{\omega_\sigma k_\sigma - \omega_j k_j}{\omega_\sigma + \omega_j} n_\sigma e_\sigma^2 e_j \right) \quad (4.5.2)$$

により定義されるものとしよう (いつもギリシャ文字の引数は $\sigma = 1, 2, \dots, s$ にわたる和を意味する)。それから、我々は (4.4.4) を

$$\Delta (\Delta \delta_{j\tau} - c_{j\tau}) \psi'_\tau = h_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-kr}}{r} \right)$$

のように書くことができる。これは、もし \mathbf{y} が成分 ψ'_j を持つベクトルであれば、演算子方程式

$$\Delta (\Delta - \mathbf{C}) \mathbf{y} = \mathbf{h} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-kr}}{r} \right) \quad (4.5.3)$$

の成分形である。

行列 C は、以下の変換によって対称にできる：

$$K = PCP^{-1},$$

$$p_{ji} = \delta_{ji} \sqrt{n_j \omega_j},$$

$$k_{ji} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\frac{n_\sigma e_\sigma^2 \omega_\sigma}{\omega_\sigma + \omega_j} \delta_{ji} + \frac{e_i e_j \sqrt{n_i n_j \omega_i \omega_j}}{\omega_i + \omega_j} \right). \quad (4.5.4)$$

この変換の結果の K は、粘性率の問題で現れた行列 K と同じものである。我々は、その固有値 $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ はすべて正であり (3.8.4)、 $\alpha_1 = \kappa^2$ (3.8.6) がそれらの最大であることを示した。また、 α_1 に対応する固有ベクトル \mathbf{l}_1 は (3.8.5) によって与えられる：

$$l_{1j} = e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j} \left(\frac{n_\sigma e_\sigma^2}{\omega_\sigma} \right)^{-\frac{1}{2}}} \quad (4.5.5)$$

(4.5.1) により、行列 C は K と同じ固有値、実正数 ≥ 0 であるので；

$$\mathbf{G}^2 = C, \quad g_{j\sigma} g_{\sigma i} = c_{ji} \quad (4.5.6)$$

を満足する行列 G は、すべて実数である。これらの一つはすべての正の固有値 $\sqrt{\alpha_1}, \dots, \sqrt{\alpha_s}$ を持つだろう：我々はこの特別の行列を簡単に G と書くつもりである。

さて、もし $\varphi(r, \gamma)$ が

$$\Delta(\Delta - \gamma^2)\varphi(r, \gamma) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \quad (4.5.7)$$

の解であれば、行列関数の定義^{*46}に合わせて、

$$\Delta(\Delta - \mathbf{G}^2)\varphi(r, \mathbf{G}) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \mathbf{1} \quad (4.5.8)$$

であるので、 \mathbf{h} に作用する $\Delta(\Delta - \mathbf{G}^2)\varphi(r, \mathbf{G})$ はスカラー関数 $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$ を \mathbf{h} に掛けることと同じである。それゆえ、

$$\mathbf{y} = \varphi(r, \mathbf{G}) \mathbf{h} \quad (4.5.9)$$

は (4.5.3) の解である。

いま我々は、ポテンシャルが $r = \infty$ で消滅し、 r のすべての値で有限でなければならないという境界条件を満たす、(4.5.7) の解を見つけることを試み

^{*46} (3.5.7a) に続く脚注を見よ。

6.4 コンダクタンスと拡散

197

る。(ポテンシャルに対するその境界条件は、前のセクション §3.5 で詳細に議論された。) (4.5.7) の特別解は

$$\varphi(r, \gamma) = \frac{1}{\kappa^2(\kappa^2 - \gamma^2)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

である。我々はこれに斉次方程式の一般解を加える。(4.3.3) によれば、我々は $xR(x)$ 型の関数、または、同じ結果になるもの、 $\frac{\partial R(x)}{\partial x}$ の形式の解だけを考えなくてはならない。この制限で、(4.5.7) の最も一般的な解は、次のものになる：

$$\varphi(r, \gamma) = \frac{1}{\kappa^2 - \gamma^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r} + A_1 \frac{e^{\gamma r}}{r} + A_2 \frac{e^{-\gamma r}}{r} + A_3 r^2 + A_4 \frac{1}{r} \right).$$

$\Delta\varphi$ が $r = \infty$ で消えるためには、

$$A_1 = A_3 = 0,$$

そして、 $\Delta\varphi$ が $r = 0$ で有限に残るためには、

$$A_2 = -\frac{1}{\gamma^2}.$$

その時、これらの定数を代入して、 φ が $r = 0$ で有限に残るためには、我々は

$$A_4 = \frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\kappa^2}$$

であることが分かる。それに対応して、我々の解は以下のものになる：

$$\varphi(r, \gamma) = \frac{1}{\kappa^2 - \gamma^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1 - e^{-\gamma r}}{\gamma^2 r} - \frac{1 - e^{-\kappa r}}{\kappa^2 r} \right). \quad (4.5.10)$$

いま我々は行列方程式 (4.5.3) の解を以下のように書くことができる：

$$\mathbf{y} = \varphi(r, \mathbf{G}) \mathbf{h},$$

$$\psi'_j = \varphi(r, G)_{j\sigma} h_\sigma, \quad (4.5.11)$$

これは、 G はすべて正の固有値を持つので、問題の境界条件を満たす。そしてまた、我々は、この解が唯一の解であることを主張する；証明のために我々は §3.5 における完全に平行な場合を参照する。

コンダクタンス－拡散問題において、我々は特に $r = 0$ に対する場の強度 $-\text{grad}\psi'_j$ に興味があるだろう。指数関数をベキ級数に展開し、(4.5.10) に示される x についての微分を実行すると、我々は以下のものを得る：

$$\varphi(r, \gamma) = \frac{1}{\kappa^2 - \gamma^2} \left(\frac{\gamma - \kappa}{3} x + \frac{\kappa^2 - \gamma^2}{8} rx + O(r^2) \right)$$

と

$$\frac{\partial \varphi(r, \gamma)}{\partial x} = \frac{1}{\kappa^2 - \gamma^2} \left(\frac{\gamma - \kappa}{3} + \frac{\kappa^2 - \gamma^2}{8} r + \frac{\kappa^2 - \gamma^2}{8} \frac{x^2}{r} + O(r^2) \right).$$

$r = 0$ の極限で、これは

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{r=0} = -\frac{1}{3} \frac{1}{\kappa + \gamma}$$

になる。ゆえに、

$$\text{grad}_x \psi'_j(0) = -\frac{1}{3} \left\{ (\kappa + G)^{-1} \right\}_{j\sigma} h_\sigma. \quad (4.5.12)$$

6.4.6 行列解の簡単化

さて、もし我々が

$$h_j = \frac{1}{DkT} b_{j\sigma} k_\sigma \quad (4.6.1)$$

と書き、そして、(4.5.2) と比較して、要素 b_{ji} が

$$b_{ji} = \frac{4\pi}{DkT} \left(\frac{n_i e_i^2 \omega_i}{\omega_i + \omega_j} e_j - \delta_{ji} \frac{n_\sigma e_\sigma^2 \omega_j}{\omega_j + \omega_\sigma} e_j \right)$$

であると同一視すれば、かなり複雑なイオンベクトル \mathbf{h} が簡略化できる。最後の項で、我々は i または j を δ_{ji} に起因する引数として書くことができる；

6.4 コンダクタンスと拡散

199

その時、

$$\begin{aligned} b_{ji} &= \frac{4\pi}{DkT} \left(\frac{n_i e_i e_j \omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \delta_{ji} \frac{n_\sigma e_\sigma^2 \omega_\sigma}{\omega_j + \omega_\sigma} - \delta_{ji} n_\sigma e_\sigma^2 \right) e_i \\ &= (c_{ji} - \delta_{ji} \kappa^2) e_i. \end{aligned} \quad (4.6.2)$$

この値を (4.6.1) に代入して、

$$h_j = \frac{1}{DkT} (C - \kappa^2)_{j\sigma} e_\sigma k_\sigma$$

または

$$\mathbf{h} = \frac{1}{DkT} (\mathbf{C} - \kappa^2)_{j\sigma} \mathbf{m}, \quad (4.6.3)$$

ここで、 \mathbf{m} は成分 $e_\sigma k_\sigma$ を持つベクトルである。いま、(4.5.12) で与えられる $\text{grad}_x \psi'_j(0)$ の値は次のようになる：

$$\begin{aligned} \text{grad}_x \psi'_j(0) &= \frac{1}{3DkT} \left\{ (\kappa + C^{1/2})^{-1} \right\}_{j\tau} (\kappa^2 - C)_{\tau\sigma} e_\sigma k_\sigma \\ &= \frac{1}{3DkT} (\kappa - C^{1/2})_{j\sigma} e_\sigma k_\sigma \\ &= \frac{1}{3DkT} \frac{\kappa}{\sqrt{n_j \omega_j}} \left(1 - \kappa^{-1} K^{1/2} \right)_{j\sigma} \sqrt{n_\sigma \omega_\sigma} e_\sigma k_\sigma. \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

イオン雰囲気非対称性によって生じた場の強さに対するこの結果は、行列 C の平方根 $G = C^{1/2}$ を含む。数値計算を行なうことができる、いくつかの方法がある。一つの方法は、これはいつも適用できかつ多くの場合で便利なものだが、関数 $f(K) = (1 - \kappa^{-1} K^{1/2})$ をテイラー級数に展開することによって実行するものである。得られた級数は、その和の中の最大固有値 $\alpha_1 = \kappa^2$ に対応する項を除き、通常急速に収束する。級数のこの不便な振る舞いは、いくつかの仕組みのどれか一つで補正できる；我々は粘性率の問題で提供された同じものを好む。

我々は陽に固有ベクトル \mathbf{l}_1 (4.5.5) を持つ。行列 A の固有値 α_j に対応する固有ベクトル \mathbf{l}_j は定義により、次のようなベクトルである：

$$A \mathbf{l}_j = \alpha_j \mathbf{l}_j,$$

ここで、 \mathbf{l}_j にテンソル \mathbf{A} を作用させることは、スカラー α_j を掛けることと等価である。結果的に $(f(\mathbf{C}), \mathbf{l}_1)$ は消え、我々はその積の値を変えることなく、(4.6.4) 中の $t_i = e_i k_i \sqrt{n_i \omega_i}$ の成分を持つベクトル \mathbf{t} に \mathbf{l}_1 の任意の倍数を加えることができる。 \mathbf{t} の \mathbf{l}_1 に”平行な”成分は

$$(\mathbf{l}_1, \mathbf{t}) l_{1j} = e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \frac{n_\sigma e_\sigma^2 k_\sigma}{n_\tau e_\tau^2 / \omega_\tau}$$

によって与えられ、そしてそれから、 \mathbf{l}_1 に”垂直な”成分は

$$t_i - (\mathbf{l}_1, \mathbf{t}) l_{1j} = \sqrt{n_i \omega_i} e_i k_i - \sqrt{\frac{n_i}{\omega_i}} \frac{n_\sigma e_\sigma^2 k_\sigma}{n_\tau e_\tau^2 \rho_\tau} e_i = p_i \quad (4.6.5)$$

によって与えられる。その時、こうして決定されたベクトル \mathbf{p} は、(4.6.4) の \mathbf{t} を置き換える；しかし、構成により、 \mathbf{p} は \mathbf{l}_1 に直交しているので、 $\alpha_1 = \kappa^2$ に対応する項は、和が計算されるときにはけっして現れない。これを代入して、(4.6.4) は次のようになる：

$$\text{grad}_x \psi'_j(0) = \frac{\kappa}{3DkT} \frac{1}{\sqrt{n_j \omega_j}} \left(1 - \kappa^{-1} K^{1/2}\right)_{j\sigma} p_\sigma. \quad (4.6.6)$$

級数展開は、 $f(z) = 1 - \sqrt{z}$ を考えることから簡単に得られる。 $z = t + 1/2$ を代入すると、我々は以下の恒等式を得る：

$$\begin{aligned} 1 - \sqrt{z} &= (\sqrt{2} - \sqrt{1+2t}) 2^{-1/2}, \\ \sqrt{1+2t} &= \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{n} (2t)^n, \\ 1 - \sqrt{z} &= 2^{-1/2} \left\{ \sqrt{2} - \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{n} (2t)^n \right\}, \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2z-1)^n, \end{aligned} \quad (4.6.7)$$

ここで、

$$c_0 = \frac{1}{2} (2 - \sqrt{2}); n \geq 1 \text{ に対して } c_n = -\frac{\sqrt{2}}{2} \binom{\frac{1}{2}}{n}. \quad (4.6.8)$$

6.4 コンダクタンスと拡散

201

$$\begin{aligned} c_0 &= 0.2929 & c_3 &= -0.0442 \\ c_1 &= -0.3536 & c_4 &= 0.0276 \\ c_2 &= 0.0884 & c_5 &= -0.0193. \end{aligned}$$

その時、

$$f(\mathbf{K})\mathbf{p} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (2\kappa^{-2}\mathbf{K} - \mathbf{1})^n \mathbf{p}. \quad (4.6.9)$$

ベクトル \mathbf{p} は作用する力である。この事実を陽に示すために我々は

$$p_i = F_{i\sigma} k_\sigma \quad (4.6.10)$$

と書き、そして F_{ji} を

$$\begin{aligned} F_{ji} &= \frac{\partial p_j}{\partial k_i} = \sqrt{n_j \omega_j} e_j \delta_{ji} - e_j \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} \frac{n_i e_i^2}{n_\tau e_\tau^2 \rho_\tau} \\ &= e_j \sqrt{n_j \omega_j} \left(\delta_{ji} - \frac{n_i e_i^2 \rho_j}{n_\tau e_\tau^2 \rho_\tau} \right) \end{aligned} \quad (4.6.11)$$

であると同一視する。これらを (4.6.9) に代入し、結果を (4.6.6) に代入すれば、我々は最終的に以下を得る：

$$\text{grad}_x \psi'_j(0) = \frac{\kappa}{3DkT} \frac{1}{\sqrt{n_j \omega_j}} \sum_{n=0}^{\infty} c_n \left\{ (2\kappa^{-2}K - 1)^n \right\}_{j\sigma} F_{\sigma\tau} k_\tau. \quad (4.6.12)$$

6.4.7 実際的な単位への変換

実験と比べるためには、我々は公式 (4.6.12) を実際的な単位系で表す必要がある。我々は、粘性率問題で使われた変換を呼び戻す：

$$\Gamma_i = m_i z_i^2 = \frac{1000}{N\epsilon^2} n_i e_i^2, \quad (4.7.1)$$

$$\mu_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} = \frac{n_i e_i^2}{n_\sigma e_\sigma^2}, \quad (4.7.2)$$

$$\kappa^2 = \frac{N\epsilon^2}{1000} \frac{4\pi}{DkT} \Gamma, \quad (4.7.3)$$

$$\omega_j = \frac{300}{\epsilon} \frac{\bar{u}_j^0}{z_j} = \frac{300\Lambda_j^0}{96500 \epsilon z_j}, \quad (4.7.4)$$

$$MKM^{-1} = G', \quad m_{ji} = \delta_{ji} e_j \sqrt{n_j \omega_j}, \quad (4.7.5)$$

$$h_{ij} = h'_{ji} = \frac{g'_{ji}}{\kappa^2} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \mu_j \frac{\omega_j}{\omega_i + \omega_j}. \quad (4.7.6)$$

この移動問題 (migration problem) において、 H' の代わりに H を使う方がもっと便利だろう；我々は以下のものを持つ：

$$M^{-1}KM = G = \kappa^2 H, \\ h_{ji} = \frac{g_{ji}}{\kappa^2} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_j + \omega_i}. \quad (4.7.7)$$

行列 H は要素として純粋の数を持ち、それゆえ、 $(1 - \kappa^{-1}G^{1/2}) = (1 - H^{1/2})$ 。行列 H は対称行列ではない；この場合では、固有ベクトル \mathbf{x}_p とその随伴ベクトル \mathbf{x}_p^* は^{*47}、次の関係式により定義される：

$$\mathbf{H}'\mathbf{x}_p^* = \zeta_p \mathbf{x}_p^*, \quad \mathbf{H}\mathbf{x}_p = \zeta_p \mathbf{x}_p, \quad (\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_q^*) = \delta_{pq}, \quad (4.7.8)$$

ここで、 $\zeta_p = \alpha_p / \kappa^2$ は H の固有値である。 H の固有ベクトルは、以下の変換によって K の固有ベクトルに容易く結びつけることができる：

$$\mathbf{K}\mathbf{l}_j = \alpha_j \mathbf{l}_j = \kappa^2 \mathbf{M}\mathbf{H}\mathbf{M}^{-1} \mathbf{l}_j,$$

ゆえに、

$$\mathbf{H}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{l}_j = \zeta_j \mathbf{M}^{-1} \mathbf{l}_j \quad \text{と} \quad \mathbf{x}_j = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{l}_j. \quad (4.7.9a)$$

同じようにして、

$$\mathbf{K}'\mathbf{l}_j = \alpha_j \mathbf{l}_j = \kappa^2 \mathbf{M}^{-1} \mathbf{H}'\mathbf{M}\mathbf{l}_j,$$

^{*47} \mathbf{x}_p はスカラー λ_p を掛けることができるのに対し、 \mathbf{x}_p^* は同じ因子で割ることができる。だからこの定義には自明の曖昧さが残っている。ある特殊な場合では、その曖昧さは大きくなるが、我々の目的に関する限りまだ自明である。

6.4 コンダクタンスと拡散

203

ゆえに、

$$\mathbf{H}' \mathbf{M} \mathbf{l}_j = \zeta_j \mathbf{M} \mathbf{l}_j \quad \text{と} \quad \mathbf{x}_j^* = \mathbf{M} \mathbf{l}_j. \quad (4.7.9b)$$

拡散なしの伝導の場合に対し、力 k_j は $X e_j$ に等しい。ここで、 X はかけられた電場である。我々はこれを $\text{grad}_x \psi'_j(0) = -\Delta X_j$ に対する一般的な結果 (4.6.6) に代入し、次の結果を得る：

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta X_j}{X} &= \frac{\kappa}{3DkT} \frac{1}{\sqrt{n_j \omega_j}} \left\{ M (1 - H^{1/2}) M^{-1} \right\}_{j\sigma} F_{\sigma\tau} e_\tau \\ &= \frac{\kappa}{3DkT} e_j (1 - H^{1/2})_{j\sigma} \left(\delta_{\tau\sigma} - \frac{n_\tau e_\tau^2 \rho_\sigma}{n_\pi e_\pi^2 \rho_\pi} \right) e_\tau \\ &= \frac{\epsilon^3}{3} \sqrt{\frac{N\pi}{250k^3}} \frac{\Gamma^{1/2}}{(DT)^{3/2}} z'_j (1 - H^{1/2})_{j\sigma} r_{\sigma}, \end{aligned} \quad (4.7.10)$$

ここで、 \mathbf{r} は、次式によって定義されるベクトルである。

$$r_i = \left(\delta_{i\tau} - \frac{n_\tau e_\tau^2 \rho_i}{n_\pi e_\pi^2 \rho_\pi} \right) z'_\tau = z'_i - \frac{z'_\tau \mu_\tau}{\mu_\pi z_\pi / \Lambda_\pi^0} \frac{z_i}{\Lambda_i^0}. \quad (4.7.11)$$

価数 z'_i のプライム (') は、それらに対応するイオン電荷の符号を持つことを意味する。我々は、 r_i の第二項が対称電解液 ($z'_\tau \mu_\tau = 0$) では消滅することに注意する；この場合は、(4.6.5) のベクトル \mathbf{t} はすでに固有ベクトル \mathbf{l}_1 に直交している。数値計算上の便利さのために、我々はベクトル $\mathbf{r}^{(n)}$ を再帰公式を用いて定義する：

$$r_j^{(n)} = (2H - 1)_{j\sigma} r_\sigma^{(n-1)}; \quad r_j^{(0)} = r_j. \quad (4.7.12)$$

その時、我々の公式は、(4.7.10) 中の普遍乗数に数値 ($N = 6.06 \times 10^{23}$; $k = 1.371 \times 10^{-16}$ erg/K°; $\epsilon = 4.774 \times 10^{-19}$ e.s.u.) を代入して、

$$\frac{\Delta X_j}{X} = 1.971 \times 10^6 \frac{\Gamma^{1/2}}{(DT)^{3/2}} z'_j \sum_{n=0}^{\infty} c_n r_j^{(n)}, \quad (4.7.13)$$

ここで、 $(1 - H^{1/2})$ に対する級数展開の係数 c_n は (4.6.8) で与えられている。

6.4.8 混合電解液中のコンダクタンス

さて我々は s 種類のイオンの混合溶液内の伝導を計算するために準備万端である。一イオンに作用する正味の力は、 $X + \Delta X_j$ である。ただし、 ΔX_j はイオン雰囲気のある緩和時間によって生じた付加的な力である。電気泳動に起因して、イオンの速度 v_j は作用する力 $(X + \Delta X_j)e_j$ に対応するはずの $(X + \Delta X_j)e_j\omega_j$ より小さいので、我々は (4.2.11) を電気泳動補正に代入して、正味の速度に対して次のものを得る：

$$v_j = X \left(e_j \omega_j + \frac{\Delta X_j}{X} e_j \omega_j - \frac{e_j \kappa}{6\pi\eta} \right).$$

静電単位における移動度は $u_j = |v_j|/X$ であり、1V/cm というポテンシャル勾配に対する実際的な単位では、

$$\bar{u}_j = \frac{1}{300} X \left(|e_j| \omega_j + \frac{\Delta X_j}{X} |e_j| \omega_j - \frac{|e_j| \kappa}{6\pi\eta} \right).$$

量 $|e_j| \omega_j / 300$ は無限希薄に対する極限移動度 \bar{u}_j^0 である。等価コンダクタンスは $\Lambda_j = 96500 \bar{u}_j^0$ であるので、我々は次式を得る：

$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 + \frac{\Delta X_j}{X} \Lambda_j^0 - \frac{\epsilon^2 965}{18} \sqrt{\frac{N}{250 \pi k}} \frac{z_j \Gamma^{1/2}}{\eta (DT)^{1/2}}.$$

もし我々がいま (4.7.13) を代入し、その定数を計算すれば、最終結果として我々は次式を得る：

$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 - \left(\frac{1.971 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \Lambda_j^0 z_j' \sum_{n=0}^{\infty} c_n r_j^{(n)} + \frac{28.98 z_j}{\eta (DT)^{1/2}} \right) \Gamma^{1/2}. \quad (4.8.1)$$

25° の水溶液に対して、ドレイク (Drake)、ピアス (Pierce) とドウ (Dow)^{*48} の誘電定数値 $D = 78.57$ と 0.00895 を用いれば、水の粘性率に対して

$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 - \left(0.5502 \Lambda_j^0 z_j' \sum_{n=0}^{\infty} c_n r_j^{(n)} + 21.17 z_j \right) \Gamma^{1/2}, \quad (4.8.2)$$

^{*48} Drake, Pierce and Dow: Phys. Rev., **35**, 613 (1930).

6.4 コンダクタンスと拡散

205

そして、 18° に対し、 $D = 81.17$ と 0.01056 を使うと、

$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 - \left(0.5429 \Lambda_j^0 z_j' \sum_{n=0}^{\infty} c_n r_j^{(n)} + 17.85 z_j \right) \Gamma^{1/2}. \quad (4.8.3)$$

これらの公式は、 s 個の異なる種類の混合液中の j -種イオンのコンダクタンスに対する極限法則を与える。もちろん、電気泳動補正は、全イオン強度の平方根にのみ依存するが、緩和補正もまた移動度比とさまざまなイオンが存在する比 μ_1, \dots, μ_s に依存する。この依存性の本質は、我々はすでに (4.5.1) から”混合効果”が大きくなればなるほど移動度比がより大きく 1 からズレるということを見たのだけれども、いくつかの数値例を考えることで明確になるだろう。

6.4.9 計算の方法

$s = 2$ または 3 に対する最も便利な計算方法は、行列 H の固有値の (明示的または暗黙の) 評価で進めることである。 $s = 2$ では、固有値は $\zeta_1 = 1$ と $\zeta_2 = q$ である (粘性率問題における (3.8.29) と比較せよ); その時、 $(1 - \zeta_1) = 0$ であり、 $(1 - H^{1/2})_{j\sigma} r_{\sigma}$ は $(1 - \sqrt{q})r_j$ に還元する。この結果は、次の形で記述される:

$$\Lambda_j = \Lambda_j^0 - \left(\frac{1.971 \times 10^6}{(DT)^{3/2}} \frac{q}{1 + \sqrt{q}} z_1 z_2 \Lambda_j^0 - \frac{29.0 z_j}{\eta (DT)^{1/2}} \right) \Gamma^{1/2}. \quad (4.9.1)$$

これは以前我々のうちの一人により与えられた。

$s = 3$ に対して、 H は 3 個の固有値、 ζ_j を持つ、うち一つは 1 である。我々の公式では、 \mathbf{r} は \mathbf{H}' の固有ベクトル \mathbf{x}_1^* に直交する^{*49}。なぜなら、(4.6.5) の

^{*49} その証明は簡単である。構成により、

$$\mathbf{p} = (\mathbf{p}, \mathbf{l}_2) \mathbf{l}_2 + (\mathbf{p}, \mathbf{l}_3) \mathbf{l}_3,$$

ゆえに、

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{p} / X = \mathbf{r} &= (\mathbf{r}, \mathbf{M} \mathbf{l}_2) \mathbf{M}^{-1} \mathbf{l}_2 + (\mathbf{r}, \mathbf{M} \mathbf{l}_3) \mathbf{M}^{-1} \mathbf{l}_3, \\ &= (\mathbf{r}, \mathbf{x}_2^*) \mathbf{x}_2 + (\mathbf{r}, \mathbf{x}_3^*) \mathbf{x}_3, \end{aligned}$$

\mathbf{p} は K の固有ベクトル \mathbf{l}_1 に直交するように構成されているからである。その時、固有ベクトルの性質を使うことにより、

$$\begin{aligned} (\mathbf{1} - \mathbf{H}^{1/2}) \mathbf{r} &= (\mathbf{1} - \mathbf{H}^{1/2}) \{(\mathbf{x}_2^*, \mathbf{r}) \mathbf{x}_2 + (\mathbf{x}_3^*, \mathbf{r}) \mathbf{x}_3\} \\ &= (1 - \zeta_2^{1/2}) (\mathbf{x}_2^*, \mathbf{r}) \mathbf{x}_2 + (1 - \zeta_3^{1/2}) (\mathbf{x}_3^*, \mathbf{r}) \mathbf{x}_3. \end{aligned} \quad (4.9.2)$$

一般に直線 $y = a + bz$ は曲線 $y = 1 - z^{1/2}$ と二点で交差する；我々は $1 - z^{1/2} = a + bz$ と書けると仮定し、 a と b を決めるので、交差の点は ζ_2 と ζ_3 であるだろう；すなわち、我々は

$$\begin{aligned} 1 - \zeta_2^{1/2} &= a + b\zeta_2, \\ 1 - \zeta_3^{1/2} &= a + b\zeta_3 \end{aligned}$$

を a と b に対して解き、以下を得る：

$$a = 1 - \frac{\sqrt{\zeta_2 \zeta_3}}{\sqrt{\zeta_2} + \sqrt{\zeta_3}}, \quad b = -\frac{1}{\sqrt{\zeta_2} + \sqrt{\zeta_3}}. \quad (4.9.3)$$

それから再び固有ベクトルの性質と \mathbf{r} は \mathbf{x}_1^* に垂直であるという事実を使って、我々は ((4.9.3) を代入し (4.9.2) と比較することにより導かれるように)

$$(\mathbf{1} - \mathbf{H}^{1/2}) \mathbf{r} = (a + b\mathbf{H}) \mathbf{r} \quad (4.9.4)$$

と書き、数値計算のためにはこの公式に上の a と b の値を当てはめて使う。

我々は三次方程式

$$|h_{ji} - \delta_{ji}\zeta| = (\zeta - \zeta_1)(\zeta - \zeta_2)(\zeta - \zeta_3) = 0$$

を解いて固有値 ζ_j を得る。 $\zeta_1 = 1$ を知っているのので、我々は二つの根 ζ_2 と ζ_3 の和と積だけが必要となる。我々はその三次方程式を以下の形に書き、

$$\zeta^3 - I_1 \zeta^2 + I_2 \zeta - I_3 = 0,$$

そして、(4.7.8) により $(\mathbf{x}_1^*, \mathbf{x}_2) = (\mathbf{x}_1^*, \mathbf{x}_3) = 0$ であるので、 \mathbf{r} は \mathbf{x}_2 と \mathbf{x}_3 の平面内の成分だけを持つ。

6.4 コンダクタンスと拡散

207

行列 \mathbf{H} の二つの不変量 (invariants) を特定する：

$$I_1 = \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = h_{11} + h_{22} + h_{33} \quad (4.9.5)$$

と

$$\begin{aligned} I_2 &= \zeta_1\zeta_2 + \zeta_2\zeta_3 + \zeta_3\zeta_1 \\ &= h_{11}h_{22} + h_{22}h_{33} + h_{33}h_{11} - h_{12}h_{21} - h_{23}h_{32} - h_{31}h_{13}. \end{aligned} \quad (4.9.6)$$

$\zeta_1 = 1$ だから、

$$\zeta_2 + \zeta_3 = I_1 - 1, \text{ と } \zeta_2\zeta_3 = I_2 - I_1 + 1.$$

我々は、(4.9.5) と (4.9.6) を使って行列 H の要素から

$$\sqrt{\zeta_2\zeta_3} = (I_2 - I_1 + 1)^{1/2}, \quad \zeta_2 + \zeta_3 = I_1 - 1,$$

と

$$\sqrt{\zeta_2} + \sqrt{\zeta_3} = \sqrt{(\zeta_2 + \zeta_3) + 2\sqrt{\zeta_2\zeta_3}}$$

を計算しなければならない。これは、(4.9.4) の定数に対して次の値を与える：

$$a = 1 - \frac{\sqrt{I_2 - I_1 + 1}}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\sqrt{I_2 - I_1 + 1}}}, \quad (4.9.7)$$

$$b = \frac{-1}{\sqrt{I_1 - 1 + 2\sqrt{I_2 - I_1 + 1}}}. \quad (4.9.8)$$

価数 ± 1 の三つのイオンに対して、イオン比の一つ (μ_3 と呼ぼう) は $1/2$ である。ゆえに、 $\mu_2 = \frac{1}{2} - \mu_1$ 。そして、我々は H のすべての要素を μ_1 の言葉で表現することができる。もし我々が

$$\omega_{ji} = \frac{\omega_j}{\omega_i + \omega_j}, \text{ ここで } \omega_{ij} + \omega_{ji} = 1, \quad \omega_{jj} = \frac{1}{2}$$

と定義すれば、その時

$$h_{ji} = \mu_\sigma \omega_{\sigma j} \delta_{ji} + \mu_i \omega_{ij}. \quad (4.9.9)$$

6.4.10 計算例

さて、我々はこの方法を 18°C の 0.02 mol/L HCL と 0.08 mol/L KCL を含む溶液に対するコンダクタンスを計算することで例証したい。その時、コールラウシュ (Kohlrausch) の Λ_j^0 の値を使って、我々は以下のデータを持つ：

Ion	j	$m_j = \Gamma_j$	μ_j	Λ_j^0	
H ⁺	1	0.02	0.1	315	$\omega_{12} = 0.8298$
K ⁺	2	0.08	0.4	64.6	$\omega_{13} = 0.8279$
Cl ⁻	3	0.10	0.5	65.5	$\omega_{22} = 0.4965$

行列 H は

$$\begin{pmatrix} 0.2541 & 0.0681 & 0.0860 \\ 0.0830 & 0.7348 & 0.2518 \\ 0.0828 & 0.1986 & 0.7814 \end{pmatrix}$$

であり、その不変量は次のようになる：

$$I_1 = 1.6712 + 0.9910 \mu_1 = 1.7703,$$

$$I_2 = 0.7567 + 1.3772 \mu_1 + 0.2186 \mu_1^2 = 0.8966.$$

それから、(4.9.4)、(4.9.7) と (4.9.8) を使って、

$$(1 - H^{1/2}) = 0.7080 - 0.8217 H.$$

我々是对称的な電解液を取り扱っているので、(4.7.11) のベクトル \mathbf{r} の第二項は消え去り、 \mathbf{r} は成分 $r_1 = 1, r_2 = 1, r_3 = -1$ を持つ。積 (4.9.4) はいま容易に計算される：

$$\begin{aligned} (1 - H^{1/2})_{1\sigma} r_\sigma &= 0.7080 r_1 - 0.8217 H_{1\sigma} r_\sigma \\ &= 0.7080 - 0.8217 (0.2541 + 0.0681 - 0.0860) = 0.5139, \\ (1 - H^{1/2})_{2\sigma} r_\sigma &= 0.2429 \text{ と } (1 - H^{1/2})_{3\sigma} r_\sigma = -0.2971. \end{aligned}$$

(4.7.13) と (4.6.7) により、 $\Gamma = 0.2$ であれば、

$$-\frac{\Delta X_j}{X} = 0.5416 \Gamma^{1/2} z'_j (1 - H^{1/2})_{j\sigma} r_\sigma = 0.2423 z'_j (1 - H^{1/2})_{j\sigma} r_\sigma. \quad (4.10.1)$$

さて、 $\Delta X_j/X$ はコンダクタンスへの緩和補正を測る。電気泳動補正は μ_1 に独立であるから、我々は第一次補正に注意を払うのがもっとも面白いと分かるだろう。濃度 $\Gamma = 0.2$ にある純粋 HCl または純粋 KCl のいずれかに対し、イオンあたり^{*50}

$$-\frac{\Delta X_j}{X} = 0.159 \Gamma^{1/2} = 0.0711.$$

我々は考慮中の HCl と KCl の混合液に対して (4.10.1) を用いて計算された $\Delta X_j/X$ を下の表の第一列にまとめた；第二列 $\Delta\Lambda_j/\Lambda_j^0$ は、コンダクタンスの百分率変化と考えて、これらの数値と 0.0711 との差を与える。そして、第三列はコンダクタンスにおける対応する電荷 $\Delta\Lambda_j$ である。

表 1

j	$\Delta X_j/X$	$100 \Delta\Lambda_j/\Lambda_j^0$	$\Delta\Lambda_j$
1	0.1245	-5.34	-16.8
2	0.0589	+1.22	+0.79
3	0.0720	-0.09	-0.07

仮に我々の極限法則 (4.8.1) が濃度 $\Gamma = 0.2$ で正しかったと仮定して、4 対 1 混合液中の水素イオンコンダクタンスは、0.1 の HCl 規定液 ($\Gamma = 0.2$) 中よりも 16.8 単位「少ない」だろう。カリウム (Potassium) イオンのものは、0.1 の KCl 規定液中よりその値を超えて 0.8 単位増加するだろう。そして、塩化物 (Chloride) イオンは、0.1 単位ほど減少するだろう。実際に、この濃度は静電気理論の極限公式を応用するにはあまりに高いが、我々は、混合液中や同じイオン強度の単一溶質を含む溶液中のコンダクタンスの差は少なくとも正しい大きさの程度までは (4.8.1) で与えられ、与えられた一イオンに

^{*50} Onsager: II, 式 (65)。

対して計算された差は、全イオン濃度が下がれば下がるほどますます実験と一致をみせるだろうと仮定することができる。我々は次のセクションでこれらの予測を証明するつもりである。

$s = 4$ に対して、方程式 $|h_{ji} - \delta_{ji}\zeta| = 0$ (これが固有値を決定する) は四次方程式である。そして、これらの一つは 1 である ($\zeta_1 = 1$) ことが分かっている。一般に他のものを計算するのは不便である。関数 $(1 - H^{1/2})$ を級数展開することが最善の方法だと分かるだろう。我々は、0.04995 mol/L の HCl と 0.0502 mol/L の KCl を含む溶液中の 18° でのコンダクタンス変化を計算することによって、この方法を例証するつもりである； $s = 4$ のための方法は完全に類似的である。その時、我々のデータは以下のようになる：

Ion	j	$m_j = \Gamma_j$	μ_j	Λ_j^0
H ⁺	1	0.04995	0.2495	315
K ⁺	2	0.05016	0.2502	64.6
Cl ⁻	3	0.1001	0.5000	65.5

行列は次のようになる：

$$(h_{ji}) = \begin{pmatrix} 0.3782 & 0.0426 & 0.0860 \\ 0.2070 & 0.7094 & 0.2518 \\ 0.2066 & 0.1244 & 0.8310 \end{pmatrix},$$

$$(2h_{ji} - \delta_{ji}) = \begin{pmatrix} -0.2436 & 0.0853 & 0.1721 \\ 0.4140 & 0.4188 & 0.5036 \\ 0.4132 & 0.2488 & 0.6620 \end{pmatrix}.$$

再帰公式 (4.7.12) を用いて、我々はいまベクトル \mathbf{r} を計算する。例えば、

$$r_1^{(1)} = (2H - 1)_{1\sigma} r_\sigma = (-0.2346 + 0.0853 - 0.1721) = -0.3304.$$

6.4 コンダクタンスと拡散

211

以下の表が最初の四つを与える：

表 2

n	$r_1^{(n)}$	$r_2^{(n)}$	$r_3^{(n)}$
0	+1	+1	-1
1	-0.3304	0.3292	0.0000
2	0.1086	0.0011	-0.0546
3	-0.0358	0.0180	0.0091
4	0.0118	-0.0027	-0.0043

いま和 $\sum_{n=0}^{\infty} c_n r_j^{(n)}$ が (4.6.8) に与えられた係数 c_n の値を使って計算できる；級数の最初の五つの項はすでに四桁の精度を与える。その計算結果が下に与えられている。ここで、記号は表 1 のものと同じである。

表 3

Ion	j	$z_j \sum c_n r_j^{(n)}$	$\Delta X_j / X$	$100 \Delta \Lambda_j / \Lambda_j^0$	$\Delta \Lambda_j$
H ⁺	1	0.4212	0.1020	-3.09	-9.72
K ⁺	2	0.1758	0.0426	+2.85	+1.84
Cl ⁻	3	0.2982	0.0723	-0.12	-0.08

0.1 の KCl 規定液中の HCl の無限小量に対する水素イオンコンダクタンスの変化 $\Delta \lambda_1$ は、 μ_1 をゼロと置いて簡単に得られる：以下の数値が自己説明的である：

$$(h_{ji}) = \begin{pmatrix} 0.1712 & 0.0851 & 0.0861 \\ 0 & 0.7518 & 0.2518 \\ 0 & 0.2483 & 0.7483 \end{pmatrix},$$

$$I_1 = 1.6712; \quad I_2 = 0.7567,$$

$$(1 - H^{1/2}) = 0.7391 - 0.8922H = a + bH.$$

表4

j	r_j	$H_{j\sigma}r_\sigma$	$z'_j(a+bH)_{j\sigma}r_\sigma$	$\Delta X_j/X$	$100 \Delta\Lambda_j/\Lambda_j^0$	$\Delta\Lambda_j$
1	1	0.1702	0.5872	0.1423	7.13	22.4
2	1	0.5000	0.2930	0.0710	0	0
3	-1	0.5000	0.2930	0.0710	0	0

我々の結果は、0.1KClにおける水素イオンの極限等価コンダクタンスは0.1HClにおける水素イオンのコンダクタンスより22.4単位少ないというものである。これがベンネウィッツ、ワーグナーとキュッフラーにより計算された結果である。彼らは $s = 3$ の場合に対する一般式(4.4.2)の一つの解(イオンの一つが無限小量の時に正しい)を与えた。

6.4.11 実験との比較

”混合効果 (mixture effect)” に起因するコンダクタンスの変化が、公表されたデータのいくつかの組に対して計算された。ベンネウィッツ、ワーグナーとキュッフラー^{*51}は、18°CのBaCl₂とHClやKClとHClのさまざまな混合液中のB⁺⁺, H⁺, K⁺, Cl⁻の輸率^{*52}を計算した。計算法の説明で我々の二つの例で使った濃度は、かれらの値からとられたものである。表5はかれらの観測結果を我々の計算値と比べたものである：

表5

	0.05 KCl – 0.05 HCl		0.08 KCl – 0.02HCl	
	計算値	観測値	計算値	観測値
$\Delta\Lambda_1(\text{H}^+)$	-9.72	-10	-16.8	-12.8
$\Delta\Lambda_2(\text{K}^+)$	+1.84	+0.9	+0.8	—

*51 Bennewitz, Wagner and Kuchler: 上記引用論文。

*52 訳注：輸率 (transference numbers) とは、電解液中を流れる全電流のうち、指定のイオンの移動による電流の割合のこと。

6.4 コンダクタンスと拡散

213

ロングスワース (Longsworth)^{*53}は、25°C の HCl と KCl の混合液中（その中で塩化物イオン濃度が 0.1 規定液 ($\Gamma = 0.2$) で一定に保たれている）の個々のイオンの移動速度を測定した。表 6 は彼の結果と (4.8.2) を用いて計算した^{*54}結果を比べている。

表 6

μ_1	$\Delta\Lambda_1(\text{H}^+)$		$\Delta\Lambda_2(\text{K}^+)$		$\Delta\Lambda_2(\text{Cl}^-)$	Λ_3
	計算値	観測値	計算値	観測値	計算値	観測値
0.500 ^a	0.00	—	+ 3.86	(2.36)	0.000	66.32
0.375	-5.14	-2.56	3.00	2.06	0.063	66.19
0.250	-10.81	-5.06	2.09	0.96	0.097	66.07
0.125	-17.24	-8.06	1.10	0.56	0.086	65.83
0.000 ^b	-24.79	(-10.96)	0.00	—	0.000	65.75

^a 純粋 HCl^b 純粋 KCl

括弧内の”観測値”は、ロングスワースによって彼のデータを一次外挿して得られたものである。図 4 は H^+ について、図 5 は H^+ についての計算結果と観測結果をまとめてある。ベンネウィッツのデータはバツ (x)、ロングスワースの結果は白丸 (o)、理論値は黒丸 (●) で表されている。理論曲線は混合比にかなり複雑にしかたで依存する；両方のグラフはともにわずかながらの曲率を示している。ロングスワースの結果は、近似的に理論値と同じ形である、なめらかな曲線上に乗る。しかしながら、高濃度では数値は因子 2 ほど異なっている。ベンネウィッツ、ワグナーとキュープラーは彼らの結果をヒットーフ法 (Hittorf method) によって得た。一方、ロングスワースは運

^{*53} Longsworth: J. Am. Chem. Soc., **52**, 1897-1910 (1930).

^{*54} 我々は 25 °C の実験に対する結果を計算するために以下の値を使用した：

$$\Lambda_{\infty}(\text{HCl}) = 426.0, \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 126.42, \Lambda_{\infty}(\text{KCl}) = 149.84; t_{\kappa}(\text{KCl}) = 0.4905.$$

t_{κ} = KCl 中の K^+ の極限輸率。我々はマックインネス博士 (Dr. MacInnes)、ロングスワース博士とシェドロフスキー博士 (Dr. Shedlovsky) に彼らの公表より前にこれらの図を使用する許可に対して恩恵を受けている。

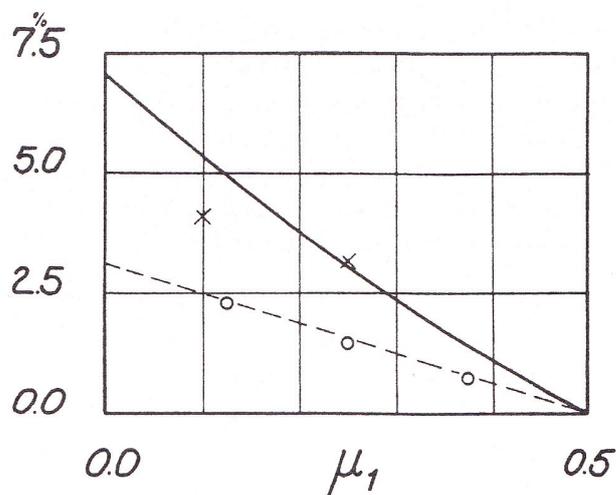


FIG. 4
Variation of Hydrogen Ion Conductance in HCl-KCl Mixtures

図 6.4 HCl-KCl 混合液中の水素イオンコンダクタンスの変化

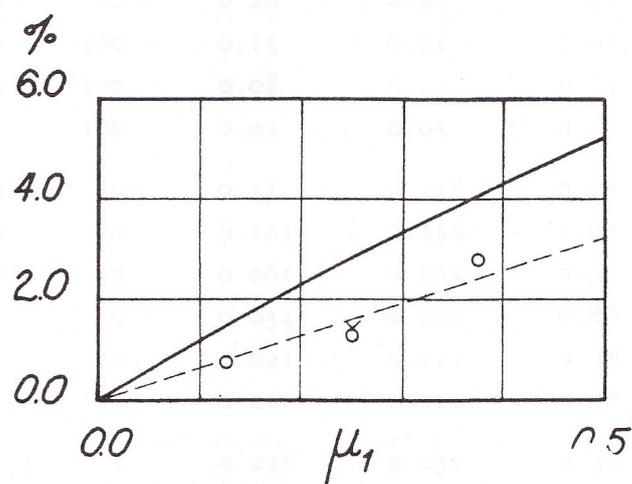


FIG. 5
Variation of Potassium Ion Conductance in HCl-KCl Mixtures

図 6.5 HCl-KCl 混合液中のカリウムイオンコンダクタンスの変化

動境界法 (method of moving boundaries) を駆使した。後者の方法は、おそらくより高い精度をもち、実際、ロングスワースによって測定された効果は、理論で許された数学的近似に理論上対応するに違いない量だけ計算値の下に落ちている。

6.4 コンダクタンスと拡散

215

図6は共通イオン (HCl と KCl 中の Cl^-) に対する計算された混合効果を示す；その効果は非常に小さくスケールを大きく (図4と5と比べて50倍) する必要があるほどであった。最大の効果は見かけ上実験誤差の範囲内であり、表6から分かるように、HCl と KCl との Λ_{Cl} の固有差でおおい隠された；それゆえ、我々は $\Delta\Lambda_3$ の代わりに Λ_3 を表にした。

最後の結果として、我々は 25°C の NaCl と HCl の混合液の比コンダクタンスに関するブレイ (Bray) とハント (Hunt) のデータ^{*55}を選んだ。もし混合効果がなかったすれば、人は m_1 mol/L の NaCl と m_2 mol/L の HCl を含む溶液の比コンダクタンス κ を、 m_1 mol/L の規定液中の NaCl のコンダクタンス Λ_{NaCl} と m_2 mol/L の規定液中の HCl のコンダクタンス Λ_{HCl} から公式

$$1000\kappa = m_1\Lambda_{\text{NaCl}} + m_2\Lambda_{\text{HCl}}$$

によって計算可能なのである。これらの値は純粋 NaCl と純粋 HCl 溶液に関するブレイとハントのデータから計算された。それから、観測された比コンダクタンスは、観測された“ $\Delta\kappa$ ” (混合効果に起因する付加性からのズレ) を得るために、付加コンダクタンスから差し引かれた。(4.8.2)を用いて、我々は以前のように三種類のイオンの存在に起因するコンダクタンスの変化を計算した。そして、それから、和 $m_1\Delta_1 + m_2\Delta_2 + m_3\Delta_3$ を“計算された $\Delta\kappa$ ”として計算した。結果は表7に与えられた：(ミリモル濃度)。星印 (*) で印された二つの実験は上で議論された KCl-HCl 混合液とおおよそ同じ濃度と混合比の範囲にある。再び、計算値は観測値の約2倍である。しかしながら、計算値は、 μ_1 と Γ が小さくなればなるほどますますよく実験値に一致するということを注意しておくべきだろう。そしてまた、 $\Delta\kappa$ に対する計算値は、NaCl と HCl の均等に混合した溶液で $\Delta\kappa$ の観測された平坦な最大値を再現する。

ブレイとハントの実験は、仮に混合液中の個々の移動度が低濃度で測定されたとすれば、混合効果の型ばかりでなく、絶対な大きさもまた理論と一致

^{*55} Bray and Hunt: J. Am. Chem. Soc., **33**, 781 (1911).

することが見いだされるだろうということを示している。

表7

濃度	濃度	$\Delta\kappa \times 10^3$	$\Delta\kappa \times 10^3$	%	%
HCl	NaCl	観測値	計算値	観測値	計算値
100	100	0.94	1.56	1.99	3.31
50*	100	0.50	0.95	1.72	3.29
20*	100	0.26	0.45	1.44	2.50
10	100	0.15	0.24	1.05	1.68
5	100	0.08	0.12	0.64	0.98
2	100	0.04	0.05	0.35	0.42
50	20	0.17	0.248	0.78	1.14
20	20	0.103	0.139	1.02	1.38
10	20	0.061	0.085	0.98	1.35
4	20	0.034	0.040	0.88	1.03
2	20	0.021	0.021	0.68	0.71
1	20	0.011	0.011	0.40	0.4
12.5	5	0.028	0.0311	0.50	0.55
5	5	0.020	0.0174	0.76	0.66
2.5	5	0.010	0.0106	0.62	0.65
1	5	0.005	0.0050	0.49	0.49

6.4.12 拡散の一般方程式

二成分系における拡散に対するフィックの法則は、通常

$$c\mathbf{v} = \mathbf{J} = -D\text{grad } c, \quad (4.12.1)$$

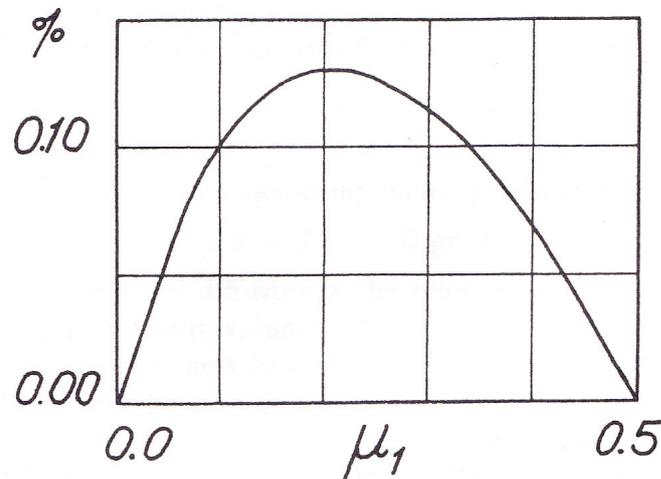


FIG. 6

Variation of Chloride Ion Conductance in HCl-KCl Mixtures

図 6.6 HCl-KCl 混合液中の塩化物イオンコンダクタンスの変化

と記述される。ここで、 D は溶質の拡散係数、 v は溶質の速度、 J は溶質の流量、そして c は溶質の（単位体積あたりの）濃度である。流量は通常溶液中に固定された平面（“静止状態にある”と仮定されている）に相対的に定義される。この約束は溶質と溶媒の間で差がなく、両方とも同一の拡散係数 D を伴った (4.12.1) に従うという美的利点がある。さらに、“自己拡散”（同位体の相互拡散 (interdiffusion)）の理想的な場合は、もっとも簡単にこの形に書ける； D は混合比に無関係になる。しかしながら、一般的な場合では、特に含有媒質の混合かなりの体積変化を引き起こす時には、拡散の間に溶液が“静止状態にある”と定義することはいくぶん注意を要するようになる。我々は、濃度勾配は溶質と溶媒の局所的な「相対的」流量だけを決定することや、他の条件に依存する、溶液の体積運動は重ね合わさるということを心に留めなければならない。

以下では、我々は一つ（溶媒）の成分の溶液が支配的な量で存在すると仮定するつもりである。任意の溶質成分の流れは、「溶媒といっしょに運動する局所座標系に相対的に」定義されるだろう。このより単純な約束は電解液の場合に明確に望ましく見える。これは任意の場合では溶質と溶媒の対称的な考察にほとんどなじまない。もし対称的定式化が望まれるのであれば、人

は”体積速度 (bulk velocity)” を定義できる：

$$\bar{v} = \sum \mathbf{J}_i \bar{V}_i = - \sum c_i \mathbf{v}_i \bar{V}_i, \quad (4.12.2)$$

ここで、 $(\bar{V}_0), \bar{V}_1, \dots, \bar{V}_s$ は成分 $(0), 1, \dots, s$ の分容積 (部分体積) である；明らかにこの選択のもっともらしい代替物はない。我々は、溶媒速度かまたは”体積速度” (4.12.2) のどちらかが流体力学の法則に従うと仮定する；その差はあまり重要ではない。

フィックの法則 (4.12.1) はもうひとつの形式で書くことができる：

$$\mathbf{J} = -\Omega \text{grad } \mu, \quad (4.12.3)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルであり、拡散係数は次式に等しい：

$$D = \Omega \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T}. \quad (4.12.4)$$

理想溶液という特別の場合では、

$$\frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{RT}{c}.$$

ゆえに、

$$RT\Omega = cD.$$

一般に、(4.12.4) は活量係数 (activity coefficient) の言葉で書くことができる：

$$cD = RT\Omega \left(1 + c \frac{\partial \log f}{\partial c} \right). \quad (4.12.5)$$

電解液の場合、いくつかの相対的に高濃度の場合を除き (§4.13 を参照)、 f を含む補正項は負である。 D の濃度変化は、この理想熱力学的振る舞いからのズレによって全体的に説明されるにちがいないということや、 $\Omega/c =$ 定数であることが提案されてきた。以下で我々が見るつもりであるように、 Ω/c もまた D よりはずっと小さいけれども濃度変化することを理論は予言する。(4.12.3) によれば、比 Ω/c は”移動度” すなわち単位力 $\mathbf{k} = -\text{grad } \mu$ で引き起こされる速度に等しい (§4.1 を参照)。

6.4 コンダクタンスと拡散

219

(4.12.3) の数種類の溶質物質の場合への自然な一般化は、

$$\mathbf{J}_i = - \sum_{k=1}^s \Omega_{ik} \text{grad}_k \mu, \quad (i = 1, \dots, s) \quad (4.12.6)$$

ただし、溶質物質 $1, 2, \dots, s$ に対し、速度とポテンシャル勾配との「線形」関係を仮定している。係数の行列 (Ω_{ik}) は対称的である：

$$\Omega_{ik} = \Omega_{ki}. \quad (4.12.7)$$

この相反関係は、第 3 成分の単位量あたりの単位力で生じる第 7 成分の流量は、第 7 成分の単位量あたりの単位力で生じる第 3 成分の流量に等しいことを述べている。この型の関係式は” エネルギー散逸最小の原理 (principle of the least dissipation of energy)” に含まれる。これは微視的可逆性の仮定から導かれた*56。我々はこのセクションの最後でエネルギー散逸最小の原理を仮定して、対称関係式 (4.12.6) は流量の座標系によらずに適用する（これはまったく自明ではない）ということを示すつもりである。

方程式系 (4.12.6) を $\text{grad } \mu_1, \dots, \text{grad } \mu_s$ について解くと、我々は興味あるもう一つの定式化、すなわち、

$$-\text{grad } \mu_i = \sum_{k=1}^s R_{ik} \mathbf{J}_k, \quad (i = 1, \dots, s) \quad (4.12.8)$$

を得る。ここで、係数 (R_{ik}) は (Ω_{ik}) の相反行列である。そして、後者の対称性を用いて、

$$R_{ik} = R_{ki}. \quad (4.12.9)$$

この対称性のおかげで、我々は「散逸関数 (dissipation function)」

$$2F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \sum_{i,k=1}^s R_{ik}(\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_k) = \sum_{i,k=1}^s n_i n_k R_{ki}((\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_0, \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_0)) \quad (4.12.10)$$

*56 L. Onsager: Phys. Rev., **37**, 405 (1931).

だけを必要とする。そして、(4.12.8) は次のように書かれる：

$$\text{grad } \mu_i + \frac{\partial F}{\partial \mathbf{J}_i} = 0, \quad (i = 1, \dots, s), \quad (4.12.11)$$

あるいは、便利な変換に対する変分原理の形で

$$\delta(T\dot{S} - F) = 0, \quad (4.12.12)$$

ここで、 \dot{S} はエントロピー生成率である；熱力学によれば、

$$T \frac{dS}{dt} = T\dot{S} \equiv - \sum_{i=1}^s (\mathbf{J}_i, \text{grad } \mu_i). \quad (4.12.13)$$

定式化 (4.12.12) はあらゆる審美的な要請を満足する。

$1, \dots, s$ のイオン種の溶質分子を含む理想溶液の場合、溶質分子は法則

$$\mathbf{J}_i = -\Omega_{ii} \text{grad}_i \mu, \quad (i = 1, \dots, s) \quad (4.12.14)$$

に従って「独立に」拡散すると期待できるにちがいない；そしてまた、移動度 Ω_{ii}/c_i は溶液の流動性より以上には濃度変化しないだろうという可能性がありそうにみえる。溶質物質間の化合物合成に起因する理想溶液からのズレを見せる溶液の場合では、我々は、一つの移動物質はそれに沿ってもう一つを運ぶはずであり、そして係数 $\Omega_{ik} (i \neq k)$ は必ずしもすべてが消えるのではないだろうと期待すべきである。この描像について、もし単純法則 (4.12.14) が、現実に存在する異なる種類の分子団や分子化合物群に対して正しければ、相反関係式 (4.12.14) が明らかに成立する。しかしながら、多くの場合には、すべての理想法則からのズレを分子化合物の言葉で記述しようという試みはひどい困難に遭遇し、通常その解釈は曖昧なものになる。それゆえ、どっちつかずの現象論的記述が十分ではないにちがいないというところでは、可能ならば、もっと詳しい物理的描像を構築し、そして、分子間力を陽に許容する方が好ましい。このことは特に電解液に言えるのである。

電解液を扱う場合には、伝導と拡散を一つの結合した形式で記述するのが便利であるので、(4.12.6) はいま「イオン種」 $1, \dots, s$ の流量 $\mathbf{J}_1, \dots, \mathbf{J}_s$ をイ

6.4 コンダクタンスと拡散

221

オン群の「全ポテンシャル」の勾配：

$$\mu_i = -\mu'_i + e_i\varphi \quad (4.12.15)$$

に関係づける。ここで、 φ は静電ポテンシャルである (§4.1 を参照)。電場がポテンシャルを持たないという場合への拡張は明らかである。低濃度極限では、イオン群は独立に (理想の場合) 移動する：

$$\Omega_{ik} = 0, \quad (i \neq k); \Omega_{ii} = n_i\omega_i,$$

ここで、 ω_i は単一イオンの”移動度”である。(この記法では、電解質移動度 (electrolytic mobility) は $e_i\omega_i$ である。ここで e_i は電荷である。) §§4.1-7 において我々の計算で示されたように、高濃度では、イオン群はお互いの運動に干渉しあうだろう；この効果の大きさの程度は次式で与えられる：

$$\Omega_{ik} = O\left(n_i n_k \frac{4\pi\omega d_0^2}{\kappa}\right) \pm O\left(n_i n_k \frac{d_0}{\kappa\eta}\right),$$

ここで、 $d_0 = |e_i e_k| / DkT$ であり、それ以外は §(1.3) と §(4.1) の記法のままである；第一項は力の直接転送に起因し、第二項は電気泳動に起因する。 Ω_{ii} にも類似の補正がある：

$$\Omega_{ii} = n_i\omega_i - O(n_i\omega_i\kappa d_0) - O\left(n_i^2 \frac{d_0}{\kappa\eta}\right).$$

$\kappa \sim n^{1/2}$ であるので、相互作用の相対的效果は、あらゆる濃度を二倍にすることはその効果を因子 $\sqrt{2}$ 増大させるという意味で、濃度の平方根に比例する。

もし我々が微視的可逆性原理を認めるのであれば、 (Ω_{ik}) に対する対称性条件 (4.12.7) はイオン移動に対しても同様に成立する。この仮定は我々の計算にはどこにも導入されていないので、我々はその結果が相反関係式 (4.12.7) と一致することが分かるだろう。もちろん、その理由は仮定されたイオン間の相互作用のメカニズムが一般原理にかなっているということである。事実：イオン間力はポテンシャルを持つ、そしてブラウン運動もそうである。

なぜなら、隣接関係式が相反関係式だからである；そしてまた、イオンの流体力学的相互作用は同じ相反関係に従う。なぜなら、エネルギー散逸最小の原理^{*57}は粘性流体の（低速）運動でも成り立つからである。

イオン移動の方程式は形式 (4.12.8) または (4.12.11-12) を与える；イオン群の場合では、(4.12.13) の μ_1, \dots, μ_s は全ポテンシャル (4.12.15) を意味する。我々の計算結果は散逸関数を構築することで簡潔にまとめられるだろう。

我々はエネルギー散逸最小の原理から (4.12.7) を証明すると約束した。我々はその等価物 (4.12.9) を得る方を好むだろう。単位断面積内の平行流の場合を考えよう。ゆえに、体素は $dV = dx$ である。流量 \mathbf{J}_i は溶媒速度または”体積速度” (4.12.2) で動くことができる座標系 (ξ, y, z) に相対的に定義される；後者の場合には、我々は $\xi = x$ と仮定するだろう。どんな場合でも、「散逸関数 (dissipation-function)」が存在する：

$$2F \equiv 2T\Phi \equiv \int \sum_{i,k} R_{ik} \mathbf{J}_i \mathbf{J}_k dx.$$

一般原理 (4.12.12)

$$\delta(\dot{S} - \Phi) = 0$$

を応用するために、我々は \dot{S} を変数群 \mathbf{J}_i で表現しなければならない。この目的のために、

$$n_k \frac{dx}{d\xi} = N_k$$

と書こう。その時、 $N_k d\xi$ は可変体素 $d\xi$ 内の k イオンの量である。熱力学によれば、

$$T(\dot{S} + \dot{S}^*) = - \int_{x'}^{x''} \sum_k \mu_k \frac{dN_k}{dt} d\xi - \sum_k [\mu_k \mathbf{J}_k]_{x'}^{x''};$$

^{*57} この原理は次のように述べられる：点 A で (1) の方向に加えられた強さ X の力が点 B で (2) の方向に速度 \mathbf{v} を引き起こす時、逆に、点 B で (2) の方向に加えられた強さ X の力は点 A で (1) の方向に速度 \mathbf{v} を引き起こすだろう。

6.4 コンダクタンスと拡散

223

ここで、括弧内の項に対応する \dot{S}^* は外部エントロピー変化を表す（簡単のため上には省略してある）。さて、連続の方程式

$$\frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial \xi} = -\frac{\partial N_k}{\partial t}$$

は可変座標系でもまた正しい。ゆえに、

$$\begin{aligned} T\dot{S} &= \int_{x'}^{x''} \sum_k \mu_k \frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial \xi} d\xi = \int_{x'}^{x''} \sum_k \mu_k d\mathbf{J}_k \\ &= \sum_k [\mu_k \mathbf{J}_k]_{x'}^{x''} - \int_{x'}^{x''} \sum_k \mathbf{J}_k d\mu_k, \end{aligned}$$

および、

$$T(\dot{S} + \dot{S}^*) = - \int_{x'}^{x''} \sum_k \mathbf{J}_k d\mu_k = - \int_{x'}^{x''} \sum_k \mathbf{J}_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x} dx.$$

さて、散逸最小の原理は以下を生む：

$$\begin{aligned} 0 &= T\delta(\dot{S} + \dot{S}^* - \Phi) \\ &= \int_{x'}^{x''} \sum_i \left(-\frac{\partial \mu_k}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{J}_i} \left(\sum_{k,j} R_{kj} \mathbf{J}_k \mathbf{J}_j \right) \right) \delta \mathbf{J}_i dx = 0. \end{aligned}$$

それゆえ、

$$-\frac{\partial \mu_k}{\partial x} = \sum_k R_{ik} \mathbf{J}_k,$$

ただし、

$$R_{ik} = R_{ki},$$

なぜなら線形形式はある二次式の微分で得られるからである。

6.4.13 単純電解液の拡散

たった二種類のイオンだけを含む電解液では、無電流のための条件は、アニオン（陰イオン）とカチオン（陽イオン）が同じ速度で移動することである：

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}; \quad \mathbf{J}_1 = n_1 \mathbf{v}_1; \quad \mathbf{J}_2 = n_2 \mathbf{v}_2. \quad (4.13.1)$$

低濃度極限では、（電流に抗する空間電荷を除き）イオン間相互作用は無視できる。そして我々は次式を持つ：

$$\mathbf{v} = \mathbf{k}_1 \omega_1 = \mathbf{k}_2 \omega_2 = -\omega_1 \text{grad } \mu_1 = -\omega_2 \text{grad } \mu_2. \quad (4.13.2)$$

この”第ゼロ”近似では、個々のイオンに作用する”力” \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 は(4.13.2)と

$$\mathbf{k} = \nu_1 \mathbf{k}_1 + \nu_2 \mathbf{k}_2 = -\text{grad } \mu$$

で与えられる。ここで、 μ は ν_1 個の陰イオンと ν_2 個の陽イオンに解離する一分子の化学ポテンシャルである。我々は以下を得る：

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{-\rho_1}{\nu_1 \rho_1 + \nu_2 \rho_2} \text{grad } \mu = \frac{-\omega_2}{\nu_1 \omega_2 + \nu_2 \omega_1} \text{grad } \mu; \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{\rho_2}{\rho_1} \mathbf{k}_1 = \frac{\omega_1}{\omega_2} \mathbf{k}_1, \end{aligned} \quad (4.13.3)$$

および

$$\mathbf{v} = \frac{-\omega_1 \omega_2}{\nu_1 \omega_2 + \nu_2 \omega_1} \text{grad } \mu. \quad (4.13.4)$$

ここに、もしその解が熱力学的性質に関して理想的である、ゆえに、

$$\text{grad } \mu = (\nu_1 + \nu_2) \frac{kT}{n} \text{grad } n$$

と仮定されるのであれば、ネルンストの公式^{*58}

$$\mathbf{J} = n \mathbf{v} = -\frac{(\nu_1 + \nu_2)}{\nu_1 \omega_2 + \nu_2 \omega_1} \omega_1 \omega_2 kT \text{grad } n \quad (4.13.5)$$

*58 Nernst: 上記引用論文。

が結果として導かれる。イオン間力が考慮される時、その主要な効果は熱力学ポテンシャルへの寄与を含んでいる；我々はいま次式を持つ：

$$\text{grad } \mu = (v_1 + v_2) kT \text{ grad } \log(fn), \quad (4.13.6)$$

ここで、 f は低濃度のための限界法則によって与えられるイオンの平均活量係数である：

$$\log f = \frac{e_1 e_2 \kappa}{2DkT}. \quad (4.13.7)$$

このようにして、我々は、拡散で分離するようにイオン群の”熱力学的”傾向を減少させるイオン間引力を見越しておくのである；移動するイオン群の移動度に働く相互作用の効果を計算することが残っている。

まず初めに我々は、「単純」電解液の拡散はデバイとヒュッケル^{*59}が”イオンの力 (ionic force)” と命名した効果、すなわちイオン雰囲気中の非対称場による移動イオンの緩和効果によって進路妨害されることはないだろうということに注意しておく。その理由は、あらゆるイオン群は同じ速度で移動するため、雰囲気は中心のイオンに従うように強制する必要がない；結果的に、その雰囲気は全体としてそのまま移動し、非対称性を発達させない。これはすでに我々の基本方程式 (4.3.2) に

$$\mathbf{k}_1 \omega_1 = \mathbf{k}_2 \omega_2$$

を代入することにより証明された；それから (4.3.2) の摂動項はお互いに消去しあう。(この効果のための第一次近似を計算する上で、我々は”第ゼロ”近似 (4.13.2) から摂動項を計算してもよい。) もちろん、我々の”イオンの力”のための最終公式はこの場合に対して消滅する効果を生じる；我々は以下の公式 (4.14.12) を参照することができる。

電気泳動を持つ他の場合では、この効果はイオン雰囲気中の攻撃する「体積力」に依存する。(4.2.2) と (4.2.6) によれば、もし j イオンから距離 r の

^{*59} Debye and Hückel: Physik. Z., **24**, 185 (1923).

ポテンシャルが $\psi_j(r)$ であれば、この距離での力密度は次のようになる：

$$\mathbf{F} = -(n_1 e_1 \mathbf{k}_1 + n_2 e_2 \mathbf{k}_2) \left(\frac{\psi_j}{kT} \right) + \frac{1}{2} (n_1 e_1^2 \mathbf{k}_1 + n_2 e_2^2 \mathbf{k}_2) \left(\frac{\psi_j}{kT} \right)^2 - \dots \quad (4.13.8)$$

(4.13.2) を代入して、(4.13.8) の第一項は $\omega_1 = \omega_2$ の時だけ消滅する；第二項はいつも正である。§4.2 では、我々は体積力 (4.13.8) のイオン群の運動への効果 ($\mathbf{k}_j = \mathbf{v} \rho_j$ を仮定して) を計算した。そして、付加的な合成速度 (4.2.12) に対して次式を見出した：

$$\Delta \mathbf{v}_j = \mathbf{v} \left(-\frac{2}{3\eta} (n_1 e_1 \rho_1 + n_2 e_2 \rho_2) \frac{e_j}{DkT\kappa(1+\kappa a)}, \right. \\ \left. + \frac{1}{3\eta} (n_1 e_1^2 \rho_1 + n_2 e_2^2 \rho_2) \left(\frac{e_j}{DkT} \right)^2 \varphi(\kappa a) \right), \quad (j = 1, 2), \quad (4.13.9)$$

ただし、

$$\varphi(\kappa a) = e^{2\kappa a} \frac{\text{Ei}(2\kappa a)}{(1+\kappa a)^2}. \quad (4.13.10)$$

この効果の究極の結果は、もちろん、両方のイオンを同じ速度 \mathbf{v} で移動する必要がある力 \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 を変化させることである：なぜなら、純粹の拡散の場合には、どんな速度差 $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ も電場（空間電荷）の再調整によって消滅しないだろうからである。両方のイオンは直に接して運動する環境に関して移動するので、我々はいま次式を得る：

$$\mathbf{k}_j = \rho_j (\mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}_j), \quad (j = 1, 2). \quad (4.13.11)$$

厳密に言えば、 $\Delta \mathbf{v}_j$ を計算するためには、この補正された力が (4.13.9) に代入されるべきである。しかし、我々の計算はこの精密化を補償するほど十分に正確なものではない。現状では、我々が \mathbf{k} への補正を計算するために (4.13.9) を使う時、我々は溶質分子あたりの”力”に対して ($n = n_1/\nu_1 = n_2/\nu_2$ mol/cm³)、次式を得る ((4.2.13-14) を参照)：

$$-\text{grad } \mu = \mathbf{k} = \nu_1 \rho_1 (\mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}_1) + \nu_2 \rho_2 (\mathbf{v} - \Delta \mathbf{v}_2)$$

$$\begin{aligned}
= \mathbf{v} & \left(v_1 \rho_1 + v_2 \rho_2 + (\rho_1 - \rho_2)^2 \frac{v_1 v_2}{(v_1 + v_2)} \frac{\kappa}{6\pi\eta(1 + \kappa a)} \right. \\
& \left. - \left\{ \frac{v_2 \rho_1 + v_1 \rho_2}{v_1 + v_2} \right\}^2 \frac{\kappa^4 \varphi(\kappa a)}{48\pi^2 \eta n} \right). \quad (4.13.12)
\end{aligned}$$

括弧内の第三項は、($\kappa a \ll 1$ に対して) \sqrt{n} に比例する”第一次の”電気泳動効果である。最後の項は $n \log n$ のオーダー（二次）であり、いつも負である。この効果の物理的解釈は興味深い。もしイオン群がランダムに配列したとすれば、全体として溶媒に抗して速度 \mathbf{v} で動くイオン群の集まりは、あたかもイオン群が分離した溶媒集団の中を動くかのように、同一の抵抗に出会うだろう；(4.13.12) の最後の二項は、連結した抵抗に影響するランダムな配列からのズレに起因する。 $(\rho_1 - \rho_2)^2$ に比例する、第一次効果の理由は、与えられた陰イオンの近傍にある陰イオン群が部分的に陽イオン群で置き換わり、そして陽イオンの付近ではその逆が起きているということである。もし陰イオンと陽イオンが同じ摩擦力にさらされているのであれば、すなわち、 $\rho_1 = \rho_2$ の時、その置換は問題にならない。しかしながら、イオン群の種類が他のものよりもっと動きやすい時、緩慢なイオン群は逆流 (countercurrent) ((4.13.9) の第一項を考えよ) の中を動くだろう。一方、運動イオンはそれらの環境の運動によって手助けされるだろう。そしてそれによって、

$$n_1 \Delta \mathbf{v}_1 + n_2 \Delta \mathbf{v}_2 = 0.$$

対応する力の補償は不完全である；ゆえに、(4.13.12) の第一次の項。第二次（最後の）項は、反対符号のイオン間の距離は同符号イオン間距離が増大するより以上に減少するという意味で、単に全般的なイオン間の平均距離の減少に依存する。この効果はいつも拡散に対する抵抗を減少させる；ここで我々は初めて「イオン間クーロン力が輸送過程を助ける」という場合に出会う。

我々は、(4.13.12) を \mathbf{v} について解いて n を掛けることにより、(4.12.3) の形の拡散方程式を得る。我々の計算の精度の範囲内で、我々はイオン間クーロン力に起因する補正項 $\Delta \mathbf{v}_1$ と $\Delta \mathbf{v}_2$ の二次以上の項を無視することができ

る。これは以下を与える：

$$\mathbf{J} = n\mathbf{v} = -\Omega \text{grad } \mu = -\left(\frac{n\omega_1\omega_2}{\nu_1\omega_2 + \nu_2\omega_1} + \Delta\Omega\right) \text{grad } \mu, \quad (4.13.13a)$$

ただし、ここでは、

$$\begin{aligned} \Delta\Omega = & -\left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\nu_1\omega_2 + \nu_2\omega_1}\right)^2 \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\kappa n}{6\pi(1 + \kappa a)} \\ & + \frac{(\nu_1\omega_1 + \nu_2\omega_2)^2}{(\nu_1 + \nu_2)^2(\nu_1\omega_2 + \nu_2\omega_1)^2} \frac{\kappa^4\varphi(\kappa a)}{48\pi^2\eta}. \end{aligned} \quad (4.13.13b)$$

この公式を巨視的単位系に変換する上で、我々は

$$n = N\bar{n}; \quad N\mu = \bar{\mu}$$

を思い出さなければならない。ここで、 N はアボガドロ数、 \bar{n} は $\text{g}\cdot\text{mol}/\text{cm}^3$ の濃度、そして、 $\bar{\mu}$ は $\text{erg}/\text{g}\cdot\text{mol}$ の化学ポテンシャルである；ゆえに、

$$\bar{\mathbf{J}} = \bar{n}\mathbf{v} = -\frac{\Omega}{N^2} \text{grad } \mu = \bar{\Omega} \text{grad } \bar{\mu}.$$

(3.8.40) を代入し、我々は

$$\bar{\Omega} = \frac{10^{-7} \bar{n}}{F^2} \frac{\Lambda_1\Lambda_2}{\nu_1z_1(\Lambda_1 + \Lambda_2)} + \Delta\bar{\Omega}' + \Delta\bar{\Omega}'' \quad (4.13.14)$$

を見出す。ここで、 $F = 96500 \text{ C(クーロン)}$ ^{*60}、第一次、第二次補正項はそれぞれ次のものになる：

$$\Delta\bar{\Omega}' = -\left(\frac{z_2\Lambda_1 - z_1\Lambda_2}{\Lambda_1 + \Lambda_2}\right)^2 \frac{1}{z_1z_2(\nu_1 + \nu_2)N} \frac{\kappa\bar{n}}{6\pi\eta(1 + \kappa a)}, \quad (4.13.15a)$$

$$\Delta\bar{\Omega}'' = \left(\frac{z_2^2\Lambda_1 + z_1^2\Lambda_2}{\Lambda_1 + \Lambda_2}\right)^2 N^2 \epsilon^4 \frac{(\bar{n})^2}{3\eta(DRT)^2} \varphi(\kappa a). \quad (4.13.15b)$$

^{*60} 訳注：これはファラデー定数と呼ばれる。これは、 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ の電荷を持つ電子が 1 mol ($N = \text{アボガドロ数個} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}$) 存在する場合の総電荷のことである。

6.4 コンダクタンスと拡散

229

我々はまだ省略を残している：

$$\kappa = N\epsilon \sqrt{\frac{4\pi}{DRT}} z_1 z_2 (\nu_1 + \nu_2) \bar{n}.$$

我々が普遍定数としてバージ (Birge)^{*61}が与えた値を導入し、 $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$ 、 $1000 \bar{n} = m$ (g·mol/L) と書く時には、我々は以下を得る：

$$\bar{\Omega} = 1.074 \times 10^{-20} \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\nu_1 z_1 \Lambda} m + \Delta\bar{\Omega}' + \Delta\bar{\Omega}'', \quad (4.13.16a)$$

$$\Delta\bar{\Omega}' = -\frac{(z_2 \Lambda_1 - z_1 \Lambda_2)^2}{\Lambda^2 z_1 z_2 (\nu_1 + \nu_2)} \frac{3.111 \times 10^{-19}}{\eta \sqrt{DT}} \frac{m \sqrt{\Gamma}}{1 + \kappa a}, \quad (4.13.16b)$$

$$\Delta\bar{\Omega}'' = \frac{(z_2^2 \Lambda_1 + z_1^2 \Lambda_2)^2}{\Lambda^2} \frac{9.18 \times 10^{-13}}{\eta (DT)^2} m^2 \varphi(\kappa a), \quad (4.13.16c)$$

$$\kappa = \frac{3.556 \times 10^9}{\sqrt{DT}} \sqrt{z_1 z_2 (\nu_1 + \nu_2)} m = \frac{3.556 \times 10^4}{\sqrt{DT}} \sqrt{\Gamma}. \quad (4.13.16d)$$

ここで、関数 $\varphi(\kappa a)$ は (4.13.10) で与えられ、 a は陰イオンと陽イオンの平均直径（最小接近距離）である。18°C の水が溶媒の時、我々は $T = 291.2$; $D = 81.1$; $\eta = 0.01055$; ゆえに、

$$\Delta\bar{\Omega}' = -\frac{(z_2 \Lambda_1 - z_1 \Lambda_2)^2}{\Lambda^2} \times 19.2 \times 10^{-20} \frac{m^2}{\sqrt{\Gamma} (1 + A \sqrt{\Gamma})}, \quad (4.13.17)$$

$$\Delta\bar{\Omega}'' = \frac{(z_2^2 \Lambda_1 + z_1^2 \Lambda_2)^2}{\Lambda^2} \times 15.6 \times 10^{-20} m^2 \varphi(A \sqrt{\Gamma}),$$

$$A' = 0.232 \times 10^8 a, \quad \Gamma = z_1 z_2 (\nu_1 + \nu_2) m,$$

そして一価の二成分電解液に対して、

$$10^{20} \frac{\bar{\Omega}}{m} = 1.074 \frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\Lambda} - 9.60 \left(\frac{\Lambda_1 - \Lambda_2}{\Lambda_1 + \Lambda_2} \right)^2 \frac{\sqrt{2m}}{1 + A \sqrt{2m}} + 15.6 m \varphi(A \sqrt{2m}). \quad (4.13.18)$$

*61 Birge: Phys. Rev. Supp., 1, 1 (1929).

230 第6章 混合強電解液中の拡散, コンダクタンス, 粘性流

拡散係数 (cgs 単位系) は、

$$D = \bar{\Omega} \frac{d\mu}{dn} = 10^3 \Omega \frac{d\mu}{dm}.$$

二成分電解液では、

$$m \frac{d\mu}{dm} = 2RT \left(1 + m \frac{d \log f}{dm} \right),$$

ここで、 f は適切な活量係数である；ゆえに、18°C で

$$D = 4.842 \times 10^{10} \frac{\bar{\Omega}}{m} \left(1 + m \frac{d \log f}{dm} \right). \quad (4.13.19)$$

ある有用な f の半経験的公式がかつてヒュッケル*62によって与えられた、すなわち、

$$\log f = \frac{-0.820 \sqrt{\Gamma}}{1 + A \sqrt{\Gamma}} + B\Gamma, \quad (4.13.20)$$

ここで、25°C の水溶液中の一価-一価強電解液 (uni-univalent electrolyte) に応用されると、 $A \sqrt{\Gamma} = \kappa a$ 。この公式を微分すると、我々は以下の式を得る：

$$1 + m \frac{d \log f}{dm} = 1 - \frac{0.410 \sqrt{2m}}{(1 + A \sqrt{2m})^2} + 2Bm. \quad (4.13.21)$$

我々の計算に基づき、因子 $1 + m d \log f / dm$ は D の拡散係数の濃度変化を説明すべきだろう。そして、我々は、(4.13.21) に対応して D は領域内のある濃度、0.1-1 n としよう、で最小値を仮定するだろうと期待できる。

我々の予言の実験的検証のため、微分拡散係数の直接測定が好ましい。そのような実験は比較的最近クラック (B. W. Clack)*63によって実行された。彼は干渉計を使用した。たいていの実験家は与えられた溶液が純粋溶媒に対して拡散する速度を測定することで満足してきた；この試みはあらゆる中

*62 Hückel: Physik. Z., **26**, 93 (1825). (27a) と (30) と合わせた公式 (100)。前者は濃度変換のためのもの。

*63 B. W. Clack: Proc. Phys. Soc. London, **36**, 313 (1929).

6.4 コンダクタンスと拡散

231

間濃度に対するある種の平均化された拡散係数を生じる。そして、その型の平均の仕方は、解析のために実験が中断する時間に依存する。我々は、エホルム (Öholm) のデータ^{*64}のいくつかのものを我々の D の計算値の適切な平均と比較した。彼の結果は理論的予測にちょっと似ているが、いくつかの場合 (KCl, NaCl) では、彼のデータの外挿は、電気泳動移動度から計算されたものより明確にずっと高い D の極限值を導く。そして、我々はこの不一致を解釈する方法をまだ知らないのである。これに関して、我々はエホルムの測定が 4°C から 18°C の全部の温度範囲で行われ、温度係数によって 18°C にまで減少したことを言うべきだろう。しかしながら、我々の印象では、外挿における不一致は温度係数の誤差のせいではないと思う。なぜなら、もっと高濃度でエホルムの値はクラックにより得られたものとかかなりよく一致しているからである。HCl の特殊な場合では、エホルムの D 値は”正しく”外挿し、0.003 n. から 0.06 n. の濃度範囲で理論によく一致する。しかし、もっともよく合う場合を選ぶのは公平ではない。我々は、エホルムのデータからのもっともらしい推測は、我々がそれらを研究した範囲では、我々がクラックの観測からまもなく導くつもりの描像を変えることはないと言述べることで満足するだろう。

クラックは、0.05 n. から飽和までの濃度範囲で NaCl, KCl, KNO₃ に対する拡散係数を測定した。最低濃度の 0.05 n. は我々の”極限法則”のテストを可能にしないのだが、我々の計算はクーロン力ほどの濃度でもそれほど(大きく) Ω/m に影響すべきではないということを示す。これは、相対的に高濃度溶液に対しても実験データの考察を正当化する。NaCl と KCl の場合、しかし KNO₃ の場合ではないが、e.m.f. (起電力) による熱力学的ポテンシャルの正確な測定が利用できる。ハーン (Harned)^{*65}は、彼のデータはヒュッケルの公式 (4.13.20) で非常によく表せることを見出した；定数 A

^{*64} Öholm: Z. physik. Chem., **50**, 309 (1904); **70**, 378 (1910).

^{*65} Harned: J. Am. Chem. Soc., **51**, 416 (1929).

と B に対する以下のデータは彼のデータから導かれた：

$$\text{NaCl} : A = 0.84; B = 0.129; a = 3.62 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{KCl} : A = 0.76; B = 0.071; a = 3.28 \times 10^{-8} \text{ cm.} \quad (4.13.22)$$

これらの値は 25°C に対して正しいのだが、クラックの拡散実験は 18°C で行われた；その差は、希釈熱 (heat of dilution)*⁶⁶から見積もることができるのだが、我々の目的に対しては無視できる。 Ω/m の計算のためには、ハーンドにより得られた A 値が採用された；ゆえに、 KCl に対しては、

$$10^{20} \Omega/m = 34.84 + 15.6 m \varphi(0.76 \sqrt{m}),$$

NaCl に対しては、

$$10^{22} \Omega/m = 28.01 - 0.39 \frac{\sqrt{2m}}{1 + 0.84 \sqrt{2m}} + 15.6 m \varphi(0.84 \sqrt{2m}).$$

これらの計算結果は図7に表されている。 KCl に対する曲線は単純に関数 $\varphi(\kappa a)$ のグラフである。図8では、実線が拡散係数に対する計算値 (cm^2/sec の単位) であり、一方、丸 (○) とバツ (×) はクラックの実験における異なる試行を示している。一般形の D と濃度の関係式は理論によって説明される。そして、低濃度に対する理論と実験との一致は申し分ない。 Ω/m の濃度変化に対する理論的予測に関して、その裏付けは否定的である。すなわち、実験は低濃度に対して Ω/m は理論で予測されるほどには変化しないのである。

高濃度では、我々は特に NaCl の場合にかかなり目立ったズレに出くわす。そして、 Ω/m に対する我々の理論は明らかに不適切である。この不一致はあまりに大きすぎてイオン間クーロン力のせいにはできない；我々の計算が高濃度溶液に対して不正確であるということ認めざるを得ないが、少なくともこれらの力に起因する効果の大きさの程度は正しく計算されるべきで

*⁶⁶ Wüst and Lange: Z. physik. Chem., **116**, 161 (1924).

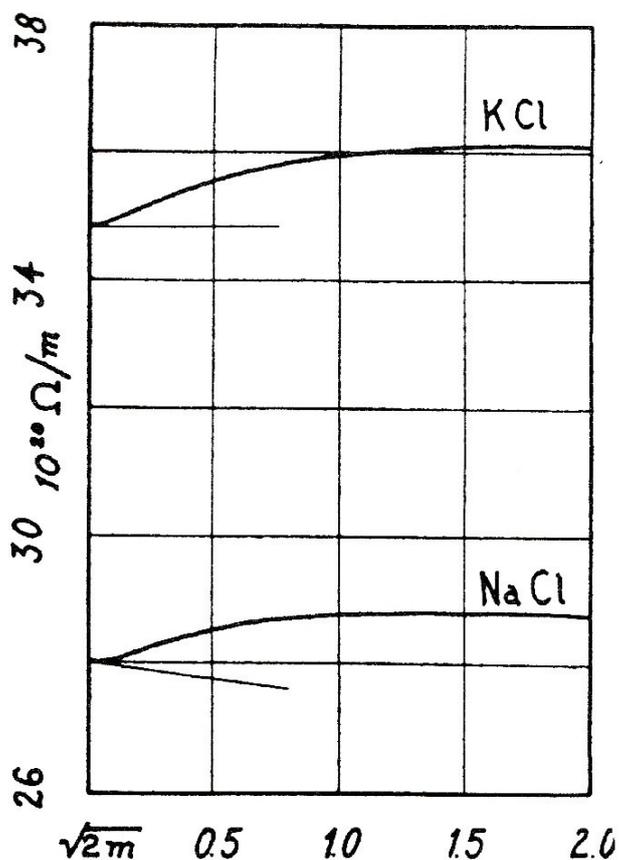


FIG. 7
Dependence of Mobility Ω/m on Concentration

図 6.7 移動度 Ω/m の濃度依存性

ある。 D に対する計算値と実測値との差は、ほとんど m の一次関数である。これは、それらがたぶん計算ではまだ許されてはいなかった電解液の個別の性質に起因することを示している。我々は二つの効果、すなわち粘性と”水和 (hydration)” を疑う。1 n. の濃度で、その差 (計算値－実測値) は、KCl の場合では (計算値の) 3.4 %、NaCl の場合では (計算値の) 12.5 % になる。1 n. KCl の流動性は 1.018、1 n. NaCl のものは 0.921 であり、純粹溶媒^{*67} に対しては 1 と計算されている。

*67 これらの数値は巨視的粘性率から計算された。これは、実際にはイオンに作用する”微

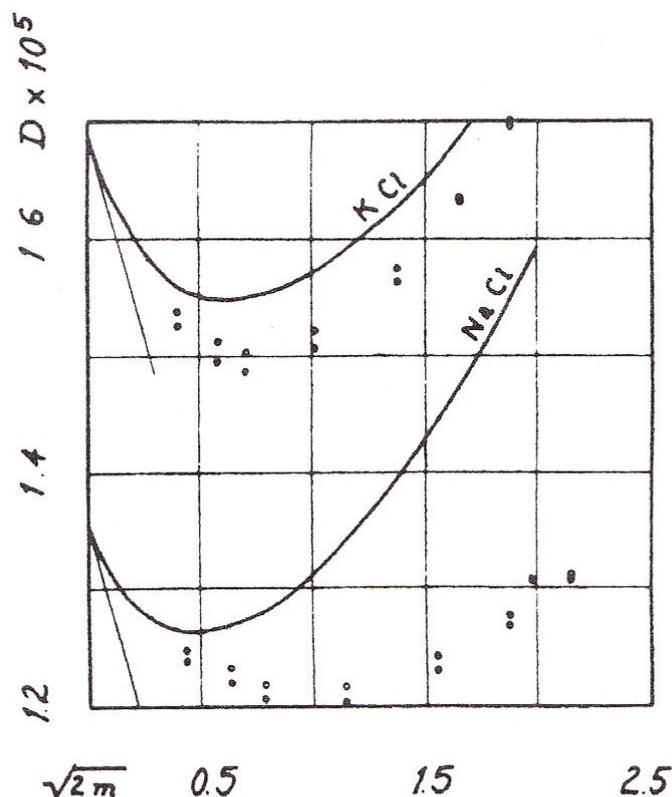


FIG. 8

Dependence of Coefficient of Diffusion
on Concentration

図 6.8 移動度 Ω/m の濃度依存性

もし移動度が流動性の一乗に比例しているとすれば、我々は KCl に対して 5.2%、NaCl(1 n. 濃度で) に対して 4.6% の D の残留効果を得る；この欠陥は他の原因（例えば、水和）に起因するとしなければならない。流動性の分数乗がもっと適切であるかもしれない^{*68}；その場合には、KCl に対する残留効果はずっと小さくなり、NaCl に対する残留効果はずっと大きくなる。

”水和”という言葉を使う上で、我々は必ずしも与えられた一イオンが明

視的”粘性率を計算する上では引き去られるべき静電気の寄与を含んでいる；しかし、その差はあまりに小さすぎてここでは重要ではない。

^{*68} この提案はコンダクタンスに関するデータの解釈のために他の研究者たちによって行われた。

確な数の固く接着した溶媒分子を伴っているということの意味するということではないが、単に各イオンを取り囲む領域（そこでは他のイオンが相対的にわずかである）が存在するということの意味する。単純化した描像では、我々は各イオンの周りに”禁制”領域を仮定するにちがいない。我々は、(4.13.22)における A と B の値から”禁制”体積を見積ることを試み、 10^{-22} cm^3 の大きさの値を得たのである。この値はごくわずか (3 個) の溶媒分子に対応する。一イオンあたり溶媒分子一個の固く結合した水和は、(または、ゆるく束縛したカップルは) 1 n. 濃度で Ω/m を 3.6% (すなわち、 $100 \times 2 \times 18.03/1000$) だけ減少するだろう。これに基いて、上でみたように、5% 程度の欠陥が水和に起因し得るとするのが非常にもっともらしく見えるのである。同時に、明らかなことは、厳密な計算は高濃度電解液の非常に詳細な情報を必要とするだろうということである。

6.4.14 単純電解液に対する散逸関数

これまでのところ、我々はあからさまに力で定義するイオンの速度を公式を一貫して考えてきた。ある目的に対して、特に伝導と核酸が連結した場合に対する法則の単純公式に対して、より便利なやり方は、以下のように、速度で”力”を表すことである：

$$-\text{grad } \mu_j = \mathbf{k}_j = \sum_{\sigma=1}^s R_{j\sigma} \mathbf{J}_\sigma. \quad (4.14.1)$$

非常に低濃度の極限では、溶媒の摩擦だけが考慮される必要があるので、

$$\mathbf{k}_j = \rho_j \mathbf{v}_j = \frac{\mathbf{v}}{\omega_j} = \frac{\mathbf{J}_j}{n_j \omega_j}. \quad (4.14.2)$$

有限の濃度では、イオン間の静電相互作用が考慮されなければならない；ゆえに、

$$\mathbf{k}_j = \rho_j \mathbf{v}_j - e_j \Delta X_j - \rho_j \Delta \mathbf{v}_j, \quad (4.14.3)$$

ここで、 ΔX_j は一イオンに作用するそのイオンの雰囲気に起因する電場である。 $\Delta \mathbf{v}_j$ は一イオンを取り囲む媒質の電気泳動流速であり、これは、周りの

溶液に関して $-\Delta \mathbf{v}_j$ をそのイオンの相対速度に加える。

単純電解液 ($s = 2$) の場合では、事実上すでに上で行ったように、非常に明示的な公式を導くことが可能である。イオン場を計算するために、我々は一般公式

$$-\Delta X_j = \text{grad} \psi'_j(0) = \frac{1}{3DkT} \frac{\kappa}{\sqrt{n_j \omega_j}} \left(1 - \kappa^{-1} K^{1/2}\right)_{j\sigma} \sqrt{n_\sigma \omega_\sigma} e_\sigma k_\sigma \quad (4.6.4)$$

で始めるのが便利である。(これには和の記号が省略してある。) 対称行列 $\kappa \cdot 1 - K^{1/2}$ はその固有ベクトルの言葉で展開できる：

$$\left(\kappa \cdot 1 - K^{1/2}\right)_{ji} = \sum_{\sigma=1}^{\infty} \left(\kappa \cdot 1 - \sqrt{\alpha_\sigma}\right) l_{\sigma j} l_{\sigma i}, \quad (4.14.4)$$

ここで、 $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ は固有値であり、 l_1, \dots, l_s は対応する K の固有ベクトルである。我々は、行列 K に対していつも以下のことが成り立つことを示した (§3.8)：

$$\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha_s > 0, \quad (3.8.4)$$

$$l_{1j} = e_j \sqrt{\frac{n_j \rho_j}{n_\sigma e_\sigma^2 \rho_\sigma}}. \quad (3.8.5)$$

$s = 2$ に対して、我々は簡単に次式を得る：

$$\left(\kappa - K^{1/2}\right)_{ji} = \left(\kappa - \sqrt{\alpha_2}\right) l_{2j} l_{2i}. \quad (4.14.5)$$

この特別の場合 (2次元) に対して、直交行列 (l_{ik}) は平面内の回転を表現し、次の形をとる：

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix},$$

ゆえに、

$$l_{21} = -l_{12} = -e_2 \sqrt{\frac{n_2 \omega_1}{(n_1 e_1^2 \omega_2 + n_2 e_2^2 \omega_1)}} \\ l_{22} = l_{11} = e_1 \sqrt{\frac{n_1 \omega_2}{(n_1 e_1^2 \omega_2 + n_2 e_2^2 \omega_1)}}. \quad (4.14.6)$$

6.4 コンダクタンスと拡散

237

そして $s = 2$ の場合に対しては次のことが分かる：

$$\alpha_2 = q \kappa^2 = \frac{n_1 e_1^2 \omega_1 + n_2 e_2^2 \omega_2}{(n_1 e_1^2 + n_2 e_2^2)(\omega_1 + \omega_2)} \kappa^2. \quad (3.8.29)$$

これらの公式を (4.6.4) に代入して、我々は次式を導く：

$$\Delta X = \Delta X_1 = \Delta X_2 = \frac{\kappa(1 - \sqrt{q})}{3DkT} \frac{e_1 e_2 (n_2 e_2)}{n_1 e_1^2 \omega_2 + n_2 e_2^2 \omega_1} (\omega_2 \mathbf{k}_2 - \omega_1 \mathbf{k}_1). \quad (4.14.7)$$

再度我々は ΔX が (κ と) \sqrt{n} に比例していることに注意する (n は濃度)。我々の他の主要結果のような、(4.14.7) は漸近的法則を表し、 $n^{1/2}$ より高次の n のべきは無視された。この”第一次”項を計算する上で、以下のように、我々は”第ゼロ次”近似を \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 に代入することができる：

$$n_2 e_2 (\omega_2 \mathbf{k}_2 - \omega_1 \mathbf{k}_1) = n_2 e_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) = n_2 e_2 \mathbf{v}_2 + n_1 e_1 \mathbf{v}_1 = e_1 \mathbf{J}_1 + e_2 \mathbf{J}_2. \quad (4.14.8)$$

イオン場 ΔX が陰イオンと陽イオンの速度の差に比例することが分かるのである。

(4.2.15) から $\varphi(\kappa a)$ の”第二次”の項を省いて我々は電気泳動補正を得るが；こうしてこの補正は次のようになる：

$$n_j \Delta \mathbf{v}_j = -\frac{2}{3\eta\kappa DkT} n_j e_j \sum_{\sigma=1}^2 n_\sigma e_\sigma \mathbf{k}_\sigma$$

または、 \mathbf{k}_1 や \mathbf{k}_2 に対する近似 (4.14.2) で

$$-\rho_j \Delta \mathbf{v}_j = \frac{2}{3\eta\kappa DkT} e_j \rho_j \sum_{\sigma=1}^2 e_\sigma \rho_\sigma \mathbf{J}_\sigma. \quad (4.14.9)$$

我々はこの公式を (4.14.7-8) といっしょに (4.14.3) に代入すると、次式を得る：

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_j = & \frac{\rho_j}{n_j} \mathbf{J}_j + \frac{\kappa(-e_1 e_2)(1 - \sqrt{q})}{3DkT (n_1 e_1^2 \omega_2 + n_2 e_2^2 \omega_1)} e_j (e_1 \mathbf{J}_1 + e_2 \mathbf{J}_2) \\ & + \frac{2}{3\eta\kappa DkT} e_j \rho_j (e_1 \rho_1 \mathbf{J}_1 + e_2 \rho_2 \mathbf{J}_2). \end{aligned} \quad (4.14.10)$$

(4.14.1) と比較して、相反関係式

$$R_{12} = R_{21}$$

が成立することが分かる。それから、我々は (4.14.10) を次の形式に書くことができる：

$$\mathbf{k}_j = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{J}_j}, \quad (4.14.11)$$

ただしここで、「散逸関数」は、

$$\begin{aligned} 2F = R_{12}\mathbf{J}_1^2 + 2R_{12}\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2 + R_{22}\mathbf{J}_2^2 &= \left(\frac{\mathbf{J}_1^2}{n_1\omega_1} \right) + \left(\frac{\mathbf{J}_2^2}{n_2\omega_2} \right) \\ &+ \frac{-e_1e_2\kappa}{3DkT} \frac{(1 - \sqrt{q})}{(n_1e_1^2\omega_2 + n_2e_2^2\omega_1)} (e_1\mathbf{J}_1 + e_2\mathbf{J}_2)^2 \\ &+ \frac{2}{3\eta\kappa DkT} (e_1\rho_1\mathbf{J}_1 + e_2\rho_2\mathbf{J}_2)^2. \end{aligned} \quad (4.14.12)$$

イオン場と電気泳動の両者は散逸関数に正の寄与をする。前者はすべてのイオンが等速度で移動する時に消える。これは、単純電解液の場合には電流がないことを意味する。電気泳動に起因する付加的な散逸は

$$e_1\rho_1\mathbf{J}_1 + e_2\rho_2\mathbf{J}_2 = n_1e_1(\mathbf{v}_1\rho_1 - \mathbf{v}_2\rho_2) = 0$$

の時に消滅する。すなわち、陰イオンと陽イオンが（両方が同方向へ移動して）単位イオンあたり同じ摩擦抵抗にであらう時である。

理論が、 \sqrt{n} 以上の高次（例えば、 $n \log n$ ）の散逸項を含むようにする場合は、描像はずっと複雑になる。我々が一次以上の次数の項を探すことに勢力を費やさない場合は、我々は公式 (4.2.15) の第二次の項

$$-\frac{\varphi(\kappa a)}{3\eta(DkT)^2} (e_1^2\rho_1\mathbf{J}_1 + e_2^2\rho_2\mathbf{J}_2)^2$$

が散逸関数に「負の」項を導入しようということを指摘することができる。

6.4.15 一般の電解液中の拡散と散逸関数

三つ以上のイオンを含む系における拡散は、注目に値するほどの興味ある分野である。もっとも注意をひく場合は、二つの異なる電解液の相互拡散速度である；両者の拡散速度と、特に、境界での起電力が研究された。不幸にも、たとえ活量係数や移動度の濃度変化が無視できる時でさえも、そういう場合に対する拡散方程式は積分するのが非常に困難なのである。イオン $1, \dots, s$ の速度は、電気的中性

$$\sum_i n_i e_i = 0 \quad (4.15.1)$$

を条件と電場によって濃度 n_1, \dots, n_s の勾配で決定される；後者は自動的にそれ自身を調整するので、溶液は (4.15.1) に合わせて至る所で電気的中性を保つ。イオン間クーロン力の効果は無視できる時、(電解液中の空間電荷に依存する巨視的電場を除いて)、拡散方程式は1次元の場合(平行流)に対して (4.15.1) に加えて

$$\mathbf{J}_i = \omega_i \left(n_i e_i \mathbf{X} - kT \frac{\partial n_i}{\partial x} \right). \quad (4.15.2)$$

電場は電流密度

$$\mathbf{i} = \sum_i e_i \mathbf{J}_i$$

と方程式

$$\lambda \mathbf{X} = \mathbf{i} + kT \sum_i e_i \omega_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \quad (4.15.3)$$

によって関係している。ここで、 λ はその溶液の比コンダクタンスである：

$$\lambda = \sum_i n_i e_i^2 \omega_i.$$

(4.15.2) と (4.15.3) に関する積分は、たいていが自明の特殊な場合を除いて閉じた形式で実行するのは困難なのである。うまく計算できる興味ある場合

は、与えられた（ほとんど一定）組成に対する微分拡散係数によって決定された、ほとんど同一組成の二つの電解液（混合液）の相互拡散である*69。この特殊な場合の計算は実行可能である。なぜなら、 n_1, \dots, n_s は（第一次近似として） $\partial n_1/\partial x, \dots, \partial n_s/\partial x$ を線形に含む方程式系の定係数と見なされるからである。必要であれば、 n_1, \dots, n_s の変化は連続近似により考慮することができる。

単純な理論は、微分拡散係数は n_1, \dots, n_s の「比」だけに依存し、濃度の割合が変化する時は一定のままであるということが必要とする。イオン間力が考慮される時、この単純な関係式はもはや成立しない；我々の対象は補正を計算することである。

我々は、イオン間のクーロン力を考慮し、基礎をなす物理的描像のもっとも重要な関係式を議論する微分方程式を発達させる。結果として起こる応用のために、我々の最終方程式を積分する必要があるだろう。これは、再び上述のような「微分」拡散の場合には実行可能なものである。この種の現実の実験が利用できない限り、我々はこれらの積分を実行するために労働や紙面を費やすことにそれほど価値があるとは見い出せなかった。

我々は、(4.12.15) を携えて一般形 (4.12.8)

$$\mathbf{k}_i = -\text{grad } \mu_i = \sum_{k=1}^s R_{ik} \mathbf{J}_k \quad (4.15.4)$$

に従事する。つまり、電場 X は $\text{grad } \mu$ に含まれる。こうして：

$$-\text{grad } \mu_i = -\text{grad } \mu'_i + e_i X.$$

$\text{grad } \mu$ を $e_i X$ と” 化学的” 部分 $\text{grad } \mu'$ に分離することは §4.2 で行われた。そこに示されたように、濃度勾配は $\text{grad } \mu_1, \dots, \text{grad } \mu_s$ を決めるための $n-1$ 個の関係式を生む；その決定を完璧にするために必要な n 番目の関係式は、

*69 例えば、一つは KCl(0.050N) と HCl(0.030N) を含有する溶液、もう一つは KCl(0.050N) と HCl(0.028N)。

電気的中性の条件 (4.15.1) から導出される。これは再び次式を導く：

$$\sum_i e_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = -\text{div} \sum_i e_i \mathbf{J}_i = -\text{div} \mathbf{i} = 0,$$

あるいは、平行流の場合には、

$$-\sum_i e_i \sum_k \Omega_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \sum_i e_i \mathbf{J}_i = \mathbf{i} = \text{一定}, \quad (4.15.5)$$

ここで \mathbf{i} は電流である。

“純粋” 拡散の場合は $\mathbf{i} = 0$ で定義される。この場合は、我々の目的のためには、実際には共通であることを除いて、重要な帰結のない特殊化にすぎない。

我々は一般公式 (4.14.3)

$$\mathbf{k}_i = \rho_j \mathbf{v}_j - e_j \Delta X_j - \rho_j \Delta \mathbf{v}_j \quad (4.15.6)$$

に従事する。ここで、右辺の項は、その順番で、溶媒に対するイオン摩擦、雰囲気の非対称電場、雰囲気の中での電気泳動速度を表している。我々は後者を前セクション (4.14.9) におけるように計算することができる。こうして、

$$-\rho_j \Delta \mathbf{v}_j = \frac{2}{3\eta\kappa DkT} e_j \rho_j \sum_{\sigma} e_{\sigma} \rho_{\sigma} \mathbf{J}_{\sigma} = R'_{j\sigma} \mathbf{J}_{\sigma}. \quad (4.15.7)$$

イオンの場に対して、我々は次の公式を使用する：

$$\begin{aligned} -\Delta X_j &= \text{grad} \psi'_j(0) \\ &= \frac{1}{3DkT \sqrt{n_j \omega_j}} (\kappa - K^{1/2})_{j\sigma} \sqrt{n_{\sigma} \omega_{\sigma}} e_{\sigma} k_{\sigma} \end{aligned} \quad (4.6.4)$$

または、“第ゼロ近似”

$$\mathbf{k}_i = \frac{\mathbf{v}_i}{\omega_i} = \frac{\mathbf{J}_i}{n_i \omega_i}$$

を力に代入して、

$$-e_j \Delta X_j = \frac{e_j}{3DkT \sqrt{n_j \omega_j}} (\kappa - K^{1/2})_{j\sigma} \frac{e_{\sigma}}{\sqrt{n_{\sigma} \omega_{\sigma}}} \mathbf{J}_{\sigma}. \quad (4.15.8)$$

さて、もし我々が

$$R_{ji} = \frac{\rho_j}{n_j} \delta_{ji} + R'_{ji} + R''_{ji}$$

(ただし R'_{ji} と R''_{ji} は (4.15.7-8) で与えられる) と書くのであれば、我々は (4.15.6) から次式を得る:

$$\mathbf{k}_i = R_{j\sigma} \mathbf{J}_\sigma = \frac{\rho_j}{n_j} \mathbf{J}_j + (R'_{j\sigma} + R''_{j\sigma}) \mathbf{J}_\sigma. \quad (4.15.9)$$

ここで、我々は一番最初のところで (4.12.9) で要請されるように、行列 R は対称的であると指摘するつもりである。(4.15.9) の最初の項は対角的である; (4.15.7) に従って $R'_{j\sigma}$ は対称的である。そして、(4.15.8) に従って行列 K の対称性を用いると $R''_{j\sigma}$ はやはり対称的である。

散逸関数は次の形を取る:

$$\begin{aligned} 2F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) &= \sum_{ji} R_{ji} \mathbf{J}_j \mathbf{J}_i \\ &= \sum_j \frac{\rho_j}{n_j} \mathbf{J}_j^2 + \frac{2}{3\eta\kappa DkT} \left(\sum_j e_j \rho_j \mathbf{J}_j \right)^2 + \frac{1}{3DkT} \left(\sum_j \frac{e_j^2 \kappa}{n_j \omega_j} \mathbf{J}_j^2 - \sum_{j,i} \frac{(K^{1/2})_{ji} e_j e_i}{\sqrt{n_j n_i \omega_j \omega_i}} \mathbf{J}_j \mathbf{J}_i \right). \end{aligned} \quad (4.15.10)$$

伝導と拡散が結合した基礎方程式は以下のものである:

$$-\text{grad } \mu_i = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{J}_i} = \sum_k R_{ik} \mathbf{J}_k. \quad (4.15.11)$$

散逸関数 (4.15.10) において、電気泳動の寄与 (第二次項) は単一の二乗項からなる。イオン場からの寄与 $2F'' = \sum R''_{ji} \mathbf{J}_j \mathbf{J}_i$ は $s - 1$ 個の二乗項を含んでいる。これは、二次形式

$$\kappa \sum x^2 - K^{1/2}(x, x) = \sum_{p=1}^s (\kappa - \sqrt{\alpha_p}) \left(\sum_i l_{pi} x_i \right)^2$$

の正の固有値数である。ここで、(3.8.4) に従えば、

$$\kappa^2 = \alpha_1 > \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha > 0.$$

6.4 コンダクタンスと拡散

243

これは、 F'' が K の固有ベクトル l_1 に対応して、ある自明でない $\mathbf{J}_1, \dots, \mathbf{J}_s$ の値の組み合わせに対して消滅することを意味している。(3.8.5) から F'' が

$$\mathbf{J}_1/n_1 = \mathbf{J}_2/n_2 = \dots = \mathbf{J}_s/n_s = \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2 = \dots = \mathbf{v}_s$$

の時、すなわちすべてのイオンの速度が等しい時に消えることが簡単に証明できる。これが我々が期待すべきことである。なぜなら、あらゆるイオンの同時変位はイオン雰囲気邪魔しないからである。それゆえ、我々は、もし我々が好めば、 F'' をもう 1 つの形式で表現することができる：

$$2F'' = -\frac{1}{2} \sum_{ji} R''_{ji} n_j n_i (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i)^2, \quad (4.15.12)$$

これは $\sum_{ji} R''_{ji} \mathbf{J}_j \mathbf{J}_i$ と同じである。なぜなら、(3.8.5)

$$\sum_i n_i R''_{ji} = \sum_i n_i R''_{ij} = 0$$

の助けで簡単に証明できるからである。

(4.15.10) 中の電気泳動項 F' の構築は見て明らかである；しかし、 F'' のある興味深い性質が隠れている。次に我々は F'' (すなわちイオン場の相互作用から生じる散逸関数への寄与) がイオンの全強度 Γ の $3/2$ 乗に比例することを示し、その比例因子が速度 $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s$ 、移動度 $\omega_1, \dots, \omega_s$ 、イオン強度の比 μ_1, \dots, μ_s によって決定されることを示すだろう。(4.5.20) によれば、我々は $2F''$ に対して次式を得る：

$$\begin{aligned} 2F'' &= \sum_j \sum_i R''_{ji} \mathbf{J}_j \mathbf{J}_i = \mathbf{J}_\sigma R''_{\sigma\tau} \mathbf{J}_\tau \\ &= \frac{\kappa}{3DkT} \sqrt{n_\sigma \rho_\sigma} e_\sigma \mathbf{v}_\sigma (1 - \kappa^{-1} K^{1/2})_{\sigma\tau} \sqrt{n_\tau \rho_\tau} e_\tau \mathbf{v}_\tau. \end{aligned} \quad (4.15.13)$$

いま変換 (4.7.5) を思い出そう：

$$M^{-1} f(\kappa^{-2} K) M = \kappa^{-2} f(G) = f(H), \quad m_{ji} = \delta_{ji} e_j \sqrt{n_j \omega_j}, \quad (4.7.5)$$

$$h_{ji} = \delta_{ji} \sum_i \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_i + \omega_j} + \mu_i \frac{\omega_i}{\omega_j + \omega_i}. \quad (4.7.7)$$

これを用いて我々は行列 H を導入した。ここで、要素はすべて純粋の数である。(4.7.5) を (4.15.13) に応用すると、我々は

$$2F'' = \frac{\kappa}{3DkT} n_{\sigma} e_{\sigma}^2 \mathbf{v}_{\sigma} (1 - H^{1/2})_{\sigma\tau} \mathbf{v}_{\tau} \rho_{\tau}$$

を得る。それから (4.7.1-3) を代入して、

$$2F'' = \left(\frac{N\epsilon^2}{1000k} \right)^{3/2} \frac{2\sqrt{\pi}}{3} \left(\frac{\Gamma}{DT} \right)^{3/2} \mu_{\sigma} \mathbf{v}_{\sigma} (1 - H^{1/2})_{\sigma\tau} \mathbf{v}_{\tau} \rho_{\tau} \quad (4.15.14)$$

(4.15.14) を用いた数値計算は、§4.7 で伝導問題に対して発展した方法と並行した試みにより行われる；ここでその扱いを繰り返す必要はない。(4.15.14) では、いろいろな種類のイオンの濃度群が比 $\mu_j = \Gamma_j/\Gamma$ だけで現れる一方、全体の濃度は因子 $\Gamma^{3/2} = (m_{\sigma} z_{\sigma}^2)^{3/2}$ で表現されている。移動度は H の要素にそれらの比 ((4.7.7) を参照) で入り、一イオンに働く力を表す $\mathbf{v}_{j\rho_j}$ の成分を持つベクトルに入るのである。

面白いことは、等しい移動度

$$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_s = \omega = 1/\rho$$

に対応した、ある特別の場合について散逸関数を計算することである。というのは、その場合、(4.15.10) のいろいろな項の性質を簡単に知ることができるからである。この場合では、項 $2F''$ は以下のように簡単になる：

$$2F'' = \frac{\kappa\rho}{3DkT} \sqrt{n_{\sigma}} e_{\sigma} \mathbf{v}_{\sigma} (1 - \kappa^{-1} K^{1/2})_{\sigma\tau} \sqrt{n_{\tau}} e_{\tau} \mathbf{v}_{\tau},$$

これは二次形式 $C(x, x)$ の言葉で書きなおすことができる：

$$2F'' = \frac{\kappa\rho}{3DkT} C(\sqrt{n} \mathbf{e} \mathbf{v}, \sqrt{n} \mathbf{e} \mathbf{v}). \quad (4.15.15)$$

二次形式 $C(x, x)$ は簡単に決定できる。なぜなら、 $\kappa^{-2} K$ の要素が

$$\kappa^{-2} k_{ji} = \frac{1}{2} \delta_{ji} + \frac{e_i e_j \sqrt{n_i n_j}}{2n_{\sigma} e_{\sigma}^2}$$

6.4 コンダクタンスと拡散

245

に還元できるからである。第二項は固有ベクトル \mathbf{l}_1 だけを含んでいる ((3.8.5) を参照)。こうして、

$$\kappa^{-2} k_{ji} = \frac{1}{2} \delta_{ji} + \frac{1}{2} l_{1j} l_{1i}.$$

それから我々は二次形式 $K(x, x)$ に対する特別な場合

$$K(x, x) = \kappa^2 (l_{1\sigma} x_\sigma)^2 + \sum_{p=1}^s \kappa^2 (l_{p\sigma} x_\sigma)^2$$

を持つので、その固有値は

$$\alpha_1 = \kappa^2, \quad \alpha_2 = \alpha_3 = \cdots = \alpha_s = \frac{\kappa^2}{2}.$$

その時、 $C = (1 - \kappa^{-1} K^{1/2})$ は同じ固有ベクトルを持ち、その固有値は

$$\xi_1 = 0, \quad \xi_2 = \xi_3 = \cdots = \xi_s = 1 - \sqrt{1/2} = (2 - \sqrt{2})/2$$

であり、そして

$$C(x, x) = \frac{2 - \sqrt{2}}{2} (x_\sigma^2 - (l_{1\sigma} x_\sigma)^2).$$

(4.15.16) を (4.15.15) に代入して、我々は次式を得る：

$$\begin{aligned} 2F'' &= \frac{\kappa\rho(2 - \sqrt{2})}{6DkT} \left\{ \sum_i n_i e_i^2 \mathbf{v}_i^2 - \left(\frac{\sum_i \sqrt{n_i} e_i \sqrt{n_i} e_i \mathbf{v}_i}{(\sum_k n_k e_k^2)^{1/2}} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{2 - \sqrt{2}}{6} \frac{\kappa\rho}{DkT} \sum_i n_i e_i^2 (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}})^2, \end{aligned} \quad (4.15.17)$$

ここで

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{n_\sigma e_\sigma^2 \mathbf{v}_\sigma}{n_\tau e_\tau^2}$$

はその雰囲気の平均の速度を表す。したがって、拡散係数 ($kT\omega$) があらゆるイオンで同一の時、全体の散逸関数は次の形式をとる：

$$2F(\mathbf{v}, \mathbf{v}) = \rho \sum_i n_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{2\rho}{3\eta\kappa DkT} \left(\sum_j n_j e_j \mathbf{v}_j \right)^2$$

$$+ \frac{2 - \sqrt{2}}{6} \frac{\kappa\rho}{DkT} \sum_i n_i e_i^2 (\mathbf{v}_i - \bar{\mathbf{v}})^2. \quad (4.15.18)$$

右辺の第一項はイオン群が溶媒に抗する摩擦力に起因するエントロピー生成(エネルギー散逸)の寄与である。第二項は電気泳動に起因する寄与を表す。そしてこれは近似的に溶媒の粘性率とは独立である。なぜなら、比 $\eta/\rho \sim$ イオン半径が入るからである((4.2.4)を参照)。最後の項はイオンの場の非対称性により生じる効果である。そして、それは疑われたかも知れないように、存在する様々な種類のイオン群の移動度の差に依存する。

6.5 まとめ

1. イオン間クーロン力の「輸送過程」への効果、すなわち：拡散、電解液伝導と粘性流が共通の観点から考察された。

2. 単純電解液に対して以前に得られた結果がどのようにして任意の数のイオン種を含む混合液に拡張できるかが示された。そして、一般的な極限定理が導かれた。単純電解液の場合におけるように、静電効果は「濃度の平方根に比例する」。

3. イオン雰囲気の基本方程式は「行列代数」で簡潔に取り扱われる微分方程式系を導いた。形式的結果の「数値」計算がいくつかの例で提示された。

4. 静電気の「粘性率」への寄与が一般的な場合にあらわに計算された。そして、いくつかの簡単な場合が詳細に議論された。「力転送」の機構が研究された。

5. 「混合溶液中の伝導」に対する一般的な極限法則が導かれた。単純二成分に対する極限法則としては正しい、電解液イオンの独立移動のコールラウシュの規則は、混合電解液に対して適用もできなければ、コンダクタンスが相加的でもない。

6. 「拡散の一般法則」が電解液と特別に関係して議論された。クーロン力の効果が、単純電解液と混合電解液にたいして計算された。前者の理論的結果が利用可能なデータと比較された。

7. 輸送過程におけるエントロピー生成速度は速度群の二次関数である。「散逸関数」の助けを借りて、拡散と電気伝導の結合法則が定式化され議論された。

第 IV 部

電解液誘電体の不可逆過程

第7章

液体拡散の理論と問題

L. オンサーガー

スターリング化学研究所, エール大学

ニューヘイブン, コネチカット州

7.1 序文

液体拡散の理論は相対的に未発達である。含まれる理論的問題の多くは複雑であり、根本的に重要性のある興味深い単純な結果は簡単に得られない。さらに理論家をはっきりさせることには、帰納法的方法に対する土台は広くもなければもしっかりもしていないのである。

さまざまな理論的考察は拡散と粘性の間の密接な関係を期待させる、そして、限られた数の証拠がこのことを裏付けている。粘性は非常に簡単に測定され、我々はそれらについてよく知るので、その相関はいろんな方法で有用である。粘性測定から、我々は拡散係数を大きさの程度まで見積もることができる。さらに、一つの現象に対して我々の経験から導かれる一般化は、一時的に他の現象へ拡張できる。そしてまた、濃縮溶液が考えられるところでは、それらの結合した性質が含まれるのである。

非常にイオン化した電解液中の拡散は、電場中のイオンの移動に親密に関係している。その二つの過程を同じ一般的な現象の異なる観点と扱うことは適切かつ便利である。いずれの場合もイオンは運動し、事実の問題として、拡散だけが電流を引き起こすことができる。

かなり低濃度の溶液ですら、電解液の性質は今ではイオン間のクーロン力の結果と見なされるいろいろな効果によって複雑である。これらの効果の定量的な理論的予言は、電解液に対する我々の理解を大きく前進させてきた。しかしながら、濃縮溶液の性質は、他の濃縮溶液の性質以上のものは得られていない。

二成分以上の系における拡散の定量的な研究に対する関心は、この拡散の一般的な場合はミクログラムからトンまでのあらゆるスケールで電気化学の多くの技術に不可避に含まれているにも関わらず、非常に低い。人は、実験的困難さがどのように研究を阻害して来たかを理解できる。しかしながら、長い不活発の期間は、おそらく心理的な抑制の要素も付け加えたに違いない。伝統の純然たる重みから、相対的に初歩的な理論結果に実際的な知識に

適切に付与されたいくつかの畏敬の念を与えやすい。

この分野には、拡散の一般的な場合を記述する価値のある現象論的方法のどの一つも広く知られていないという、共通の驚くべき無関心の症状がある。

7.2 系の記法

7.2.1 フィックの法則の一般化

二成分の液体系の拡散はフィック (Fick) の法則^{*1}に支配される：

$$\mathbf{J}_i = -D\nabla c_i; \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

ここで、 c_1, c_2 は単位体積当りの濃度、 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ は対応する単位系における流れである。方程式 (1) は、その二つの成分の相対運動のみを記述する。付加項

$$\mathbf{J}'_i = c_i \mathbf{v} \quad (2)$$

ここで、速度 \mathbf{v} は流体力学の法則に従う、一般に、重ね合わされるだろう。しかしながら、混合による体積変化が無視できると仮定される場合には、至る所で $\mathbf{v} = 0$ のような条件をおくことが可能である。仮定としてそういう設定が習慣的にとられる。

$s > 2$ 成分系に対して、フィックの法則の拡張として我々は異なる成分の相対速度が濃度勾配の線形関数であるだろうと仮定することができる。こうして、流体力学的流れ (2) はさておき、

$$\mathbf{J}_i = - \sum_k D_{ik} \nabla c_k. \quad (3)$$

我々は拡散は流体の体積運動を引き起こさないと要求することができる。式 (1) の場合のように、この条件は便利な定義以上のものではない。部分体積

^{*1} Fick, A. Pogg. Ann. **94**: 59, 1955.

$\bar{V}_1, \dots, \bar{V}_s$ の言葉で、液体の体積変位は

$$\mathbf{v} = \sum_i \bar{V}_i \mathbf{J}_i \quad (4)$$

となる。それゆえ、我々は式 (3) の係数に対して条件

$$\sum_i \bar{V}_i D_{ik} = 0 \quad (3a)$$

を課す。さらに定圧の濃度勾配は条件

$$K \nabla P \equiv \sum_i \bar{V}_i \nabla c_i = 0 \quad (5)$$

($K =$ 圧縮率) に左右されているので、我々はもう一つの慣習的な条件を課す。セット

$$\sum_k D_{ik} \nabla c_k = 0 \quad (3b)$$

が好まれる。なぜなら、それは応用するのが簡単で、拡散に応用できる相反関係に対して、特に簡単な形式を持つからである。

式 (3a) と (3b) の組は、共に $\{2s - 1\}$ 個の制約を含んでいる。両方合わせて

$$\sum_{i,k} \bar{V}_i D_{ik} \nabla c_k = 0$$

を意味するが、その他の場合には、それらの式は独立である。それに応じて、 s 成分系には $(s - 1)$ 個の独立な拡散係数がある*2。

$s = 2$ の場合では、我々は見かけ上以下を持つ式 (1) を得る：

$$D = D_{11}/\bar{V}_2 c_2 = -D_{12}/\bar{V}_2 c_1 = -D_{21}/\bar{V}_1 c_2 = D_{22}/\bar{V}_1 c_1. \quad (6)$$

$s = 2$ の場合に対して式 (1) に直接還元する単純な一般的記述法を発明するのは不可能であるように見える。我々は、式 (3a) より他のいくつかの条件によって恒等的に式 (4) を満足するように試みることができる。式 (5) のおかげで、これが可能になる；しかし、我々は $s = 2$ に対する場合を除いて十分とは言えないが、ただ一つだけ好きなようにできる任意の定数をもつ。

*2 Onsager, L. Phys. Rev. **37**: 405, 1931; **38**: 2265, 1931.

7.2.2 相反関係式、散逸関数

微視的可逆性の仮説から^{*3}、人は式 (3) の係数 D_{ik} によっておそらく満足するしっかりした対称性条件を導くことができる。問題の条件は試験されることがないので、熱力学的現象^{*4}、液体接合^{*5*6}のある電解液電池など^{*7}に応用する類似の関係が、多くの実験によって証明された。それゆえ、我々はこの一般的な型の理論的關係の確認のためには良い理由を持っている。

これらの相反関係式が正しい時、輸送過程の方程式は、熱力学的関数やいわゆる散逸関数の言葉で表現される。

後者は流速の同次二次関数

$$2F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) \equiv \sum_{i,k} R_{ik}(\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_k) \quad (7)$$

である。これは非常に工夫されているので、いつも自由エネルギーの熱エネルギー（例えば、ジュール熱のような）への変化速度に等しい。我々は、取り決め：

$$R_{ik} = R_{ki} \quad (7a)$$

を採用するのが自然である。熱力学の第二法則によって、我々は次式を持つ：

$$2F \geq 0.$$

等号 = は、すべての速度が等しいという特別な場合：

$$F((c_i \mathbf{v}), (c_i \mathbf{v})) = 0 \quad (8)$$

に適用する。なぜなら、その中に溶液を持つコンテナを動かすことができるエネルギーの散逸を引き起こさないからである。係数 R_{ik} の言葉で上の条件

^{*3} Onsager, L. Phys. Rev. **37**: 405, 1931; **38**: 2265, 1931.

^{*4} Thomson, W.(Lord Kelvin). Proc. Roy. Soc. Edinburgh **1854**: 123.

^{*5} Helmholtz, H. V. Wied. Ann. **3**: 201, 1878.

^{*6} MacInnes, D. A., & J. A. Beattie. Jour. Am. Chem. Soc. **42**: 1117, 1920.

^{*7} *4

は、次のようになる

$$\sum_k R_{ik} c_k = 0. \quad (7b)$$

しかしながら、溶液中の成分の「相対的」運動はエネルギー散逸なしには生じないので、関数(7)は、(8)の場合を除き、普通は消滅しない。

我々は、熱力学的量に対して以下の記法を使う：定積エネルギーに対して*8

$$Z = U - TS + PV, \quad (9)$$

そして熱力学的ポテンシャル*9に対して

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{P,T}. \quad (10)$$

定圧と（本質的に）定積条件の下で、我々は

$$\begin{aligned} -\frac{dZ}{dt} &= \int \sum_i \mu_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) dV \\ &= - \int \sum_i \mu_i (\nabla \cdot \mathbf{J}_i) dV = - \int \sum_i (\mathbf{J}_i \cdot \nabla \mu_i) dV \end{aligned} \quad (11)$$

を得る。ここで、 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots$ の外向き成分は液体系の協会で消滅すると仮定する。

さて、拡散の法則は変分原理の言葉にまとめられる：流れの場合 $\mathbf{J}_1(x, y, z), \mathbf{J}_2(x, y, z), \dots$ は

$$-\left(\frac{dZ}{dt} \right) - \int F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) dV = \text{最大} \quad (12)$$

のように、それら自身を配置する。

式(11)の助けで我々は

$$\sum_i (\delta \mathbf{J}_i \cdot \nabla \mu_i) + \delta F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = 0 \quad (13)$$

*8 訳注：通常は、 Z にはギブズの自由エネルギー G を使う。

*9 訳注：ここでは化学ポテンシャルの意味。

7.2 系の記法

259

を局所的に満たされるように、そして式 (7) を代入して

$$-\nabla\mu_i = \sum_{k=1}^s R_{ik}\mathbf{J}_k. \quad (12)$$

式 (7a) と (7b) のために、独立な係数の数は式 (3) の $(s-1)^2$ 個の係数を系 (3a, 3b) と比べて $\frac{1}{2}s(s-1)$ 個だけとなる。こうして、系 (4) は集合 (7b) の自明な結果ではない $\frac{1}{2}(s-1)(s-2)$ 個の相反関係式を含む。式 (14) と (3) の間の関係は直接的に後者を (14) に代入することによって得ることができる。これは以下を生む：

$$\sum_{j,k} R_{ij}D_{jk}\nabla c_k \equiv \nabla\mu_i + KA_i\nabla P \equiv \sum_k \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial c_k} + A_i\bar{V}_k \right) \nabla c_k. \quad (15)$$

∇P を含む余分の項は、恒等式が定圧で正しい必要があるために入れられる。 A_1, \dots, A_n の実際の値は慣習的關係 (3b) によって以下のように決定される：

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{j,k} R_{ij}D_{jk}c_k = \sum_k \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial c_k} + A_i\bar{V}_k \right) c_k \\ &= \sum_k \left(\frac{\partial\mu_k}{\partial c_i} + A_i\bar{V}_k \right) c_k = \frac{\partial P}{\partial c_i} + A_i = \frac{\bar{V}_i}{K} + A_i, \end{aligned}$$

ここで K は前のように圧縮率を表す。こうして、取り決め (3b) のおかげで、我々は式 (15) を次の形に書くことができる：

$$\sum_j R_{ij}D_{jk} = \frac{\partial\mu_i}{\partial c_k} - \frac{\bar{V}_i\bar{V}_k}{K} = V \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_k} \right)_P. \quad (16)$$

式 (1) によって記述される二成分系に対して、これは次のように帰着する：

$$DR_{ik} = V \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_k} \right)_P. \quad (16a)$$

式 (3) の係数二関する相反関係 (7a) によって課された条件は、和

$$\sum_{j,l} R_{jl}D_{ji}D_{lk}$$

が固定した指数 (i, k) の対称関数であるという観察から最も単純に得られる。式 (3a) を観察してそれから我々は式 (16) から

$$\sum_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_k} \right)_P D_{jk} = \sum_j \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_j} \right)_P D_{ji} \quad (17a)$$

または

$$\sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} D_{jk} = \sum_j \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} D_{ji} \quad (17b)$$

を得る。それから、これらの関係は、3以上の成分系における拡散と溶液の熱力学的性質の間関係を記述する。後者が知られると、関係 (17) は独立係数 D_{ik} の数を減少するように働く。逆に、人が現在の実験技術はあまり良くないので、この試みは熱力学的関数の正確な測定に導くことはないにも関わらず、拡散の研究から熱力学的性質のある情報を導くことができる。

未知の統合的性質の系に対してさえも、我々は興味あるきちんとした定性的結論を引き出すことができる。

差動拡散 (differential diffusion) の場合、すなわち、構成物の初期不一致が非常に小さく、続いて起こる係数 D_{ik} の変化が無視できる場合、を考えよう。その時、拡散は定係数を持つ偏微分方程式の組み、すなわち、系 (3) と連続の方程式

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{J}_i) = 0 \quad (18)$$

によって支配される。ここで、境界条件：

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i) = 0 \quad (19)$$

が補足されている。(ここで \mathbf{n} は境界の垂直方向を示す。)

通常、そのような微分方程式系は、一般に避けられない複雑化が起こるけれども、変数の線形変換：

$$c_i - \bar{c}_i = \sum_k A_{ik} y_k \quad (20)$$

によって、次の型の独立な方程式

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = B_i \nabla^2 y_i \quad (21)$$

を生じるように変数分離される。しかしながら、それが散逸関数 (7) と自由エネルギーのヘシアン (Hessian)

$$V \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial N_i \partial N_k} \right) \Delta c_i \Delta c_k = \sum_{i,k} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right) \Delta c_i \Delta c_k \quad (22)$$

を同時に平方和に変換するという要請によって特徴づけられる。ところで、形式 (22) が正確 (definite) で、形式 (7) は半分正確 (semi-definite) である。これらの条件の下で、我々はいつも型 (21) の短銃方程式の組みに導く変換 (20) を見出せることが知られている。さらに、係数 A_{ik} と B_i は実で正である。後者の結果は、「拡散の緩和周期がいつも実数である」ということを意味する；しかしこれは散逸関数によってそのコースが決定されるどんな過程にも一般的に適用する規則の特別な場合である。

我々の解析に戻ると、我々は一般的な場合で、拡散に関して解の性質を最も簡単かつ簡潔に記述するための方法は、散逸関数 (7) を特定することである。二成分系に対して、フィックの法則の単一係数を特徴づけることが最も現実的であると認められる；しかし、その方法の利点は多成分を含む場合への任意の一般化には行えない。この観察は、拡散と他の現象との間に存在し得るような、相関の意義はそれらが散逸関数の言葉で記述される時により明確になるだろうということを示唆している。

式 (1) の拡散係数は、こうして二因子の積と見なされ、もう一つのものは熱力学的ポテンシャルの組成変化によって与えられる。これは運動論の言葉の直接の意義である。

拡散の運動論的描像によると、分子は濃度勾配があろうがなかろうが、関係なく場所を交換する。この交換の周波数は直接に散逸関数に関係している^{*4}；形式 (7) の係数はその周波数に反比例する。

溶液中の二種類の分子の系統的な相対運動は、もし濃度勾配が統計的バイアスを生成するように最初に存在するのであれば、その時に限り、ランダム

な交換から結果として起こるものである。与えられた勾配の効果は、理想溶液の法則からのずれを引き起こす分子間力によって修正される。これらの効果は、エントロピーと確率の間のボルツマンの関係によって適切に説明される。結果として、熱力学的ポテンシャルの勾配は分子数比を決定するのである。

7.2.3 拡散と流体力学

粘性流は液体の隣接部分の相対運動である。拡散は異なる成分の相対運動である。

厳密に言えば、その二つは分離できない；なぜなら、拡散する混合物中の「流体力学的な」速度は単にある任意の約束によって決定される平均に過ぎないからである。しっかりした実際的な理由のために我々は定義(4)を採用した；しかし人は、「平均」速度の勾配が正確に力の粘性移動を決定すると推論すべきではない。

これらの疑問は決して完全に解析されたのではなかったもので、通常目的に対して、それらは、圧縮性流体の「圧縮粘性」についての類似の疑問のように、おそらく実際的重要性の小さいものである。一つの例として、我々は細い毛細血管を通る液体流を考えることができる。簡単には解析は、液体のさまざまな成分の差動運動 (differential motion) が圧力勾配に比例するだろうということを示している。差動速度 (differential velocity) と本流の差動速度の比は (a^2/r^2) の大きさである。ここで、 r は毛細血管の半径、 a は溶液の成分と毛細血管壁の性質によって決まる、おそらく分子の次元の、ある定まった長さである。相反効果はよく知られている。それはちょうど多かれ少なかれ不完全な半透膜を通じて保持された浸透圧の差である。多孔質の円板による拡散の研究における誤差の原因のように、これらの「フィルター」効果は、明らかに (a/r) の大きさである、毛細血管壁付近の成分変化ほど重要ではない。粘性流と拡散の結合が生理学的な過程で役割を果たすかどうかに関して、ほとんど知られていない。

7.3 非電解液中の拡散

7.3.1 希薄溶液

拡散運動の問題は、いくつかの点で希薄溶液に特化することによって簡単化できる。その時、我々は実際的に一定の溶媒環境で — 密度は変化するが至る所で希薄である — 溶質分子の総数を扱う。いくつかの点で、溶媒の分子構造は問題にならない。等を得た溶液の熱力学的性質は理想溶液に対するよく知られた規則によって記述できる。

$$\mu_i - \text{const.} = kT \log \left(\frac{N_i}{N_1} \right); \quad (i = 2, 3, \dots) \quad (23)$$

ここで、

$$V \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{P,T} = \frac{kTV}{N_i} = \frac{kT}{c_i} \quad (i = 2, 3, \dots)$$

$$V \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P,T} \sim 0; \quad (j \neq i). \quad (24)$$

さらに、我々はさまざまな溶質分子は溶媒に相対的に一定の個別の拡散係数 D_2, D_3, \dots を持つだろうと仮定できる；そして多くの目的に対して、必ずしも流体力学的な”溶液の速度”と溶媒の速度を区別する必要はない。散逸関数は次の形式であるだろう

$$2F = \sum_{i=2}^s R_{ii} |\mathbf{J}_i - c_i \mathbf{v}_1|^2 = \sum_{i=2}^s c_i^2 R_{ii} |\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_1|^2. \quad (25)$$

その係数は拡散係数と分子の”摩擦係数” ρ_2, ρ_3, \dots , と以下のように関係する

$$c_i^2 R_{ii} = \rho_i = \frac{kT}{D_i}, \quad (26)$$

そして、 ρ_2, ρ_3, \dots , は濃度（全溶質濃度の低い場合に対する有限極限に接近する）とは無関係である。

溶媒分子と比較して大きな分子の場合には、摩擦係数は流体力学の法則から計算される、例えば、半径 a の球^{*10}に対しては

$$\rho = 6\pi\eta a, \quad (27)$$

(ここで η は溶媒の粘性を表す) そして半主軸 a, a, b を持つ回転楕円体に対しては^{*11}

$$\rho = 6\pi\eta \frac{(b^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}}{\cosh^{-1}(b/a)}. \quad (28)$$

方程式 (28) は、与えられた分子体積 V_M に対して球形が (配位にわたる調和平均として) 最小抵抗を生じるという期待と一致する。もしこの予想が正しいければ、我々は一般的な不等式

$$\rho \geq 6\pi\eta \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{V_M}{N_A}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (29)$$

を持つ。これは、流体力学的描像が信頼できる程度まで正しい。球形とは大きくは異なる形状に対しては、式 (29) は近似的に等式と見なすことが出来る。^{*11}

与えられた流体力学的関係式は、我々がコロイドまたはタンパク質のような、(水溶液中の) 糖であったとしても、大型分子の拡散を解釈しなければならないという時には非常に役に立つ。

溶質と溶媒の分子が同程度の大きさの場合では、我々はおそらく相対的次元や溶質分子の質量が多くなればなるほど流体力学理論によって与えられるものとは異なる関係式を見出すように期待することができる。利用できる基礎によれば、拡散係数は実際に一貫して不等式 (29) によって許容された最大値よりも大きい。キンケード (Kincaid), アイリング (Eyring), スターン (Stearn)^{*12}によって編集された表では、ずれは 25% から最大 250% まで変化する。

^{*10} Stokes, G. Cambridge Phil. Soc. Trans. **9**:5, 1856.

^{*11} Perrin, F. Jour. de Physique et le Radium **7**:1. 1936.

^{*12} Kincaid, J. F., H. Eyring, & A. E. Stearn. Chem. Rev. **28**: 301. 1941.

7.3 非電解液中の拡散

265

極端な図はアミルアルコール中のブロモフォームの拡散に起因する。また、高い値は他のアルコールのその溶質に対して見いだされる。これらの溶媒の分子次元は、それほど大きくはないが、当面の目的に対して我々はアルコールが有効に重合すると過程すべきであるという条理にかなった観点である。ほどよく非極性分子の内部拡散が考慮されるというところでは、人は— ちょっといい意志を持って— データから関数 $D\eta V_M^{\frac{1}{3}}/T$ と比

$$\frac{V_{\text{solvent}}}{V_{\text{solute}}} \quad (30)$$

の間の相関の尺度を読むことができる。しかし、はっきりした対応はない。事実、比

$$l = \frac{kT}{D\eta} \quad (31)$$

が分子次元の大きさの程度の長さであり、通常、式 (27) によって与えられる $6\pi a$ の値より小さいという単純な言明を超えて、データから任意の一般化を定式化することは難しいのである。

分子理論の観点から、粘性流と拡散は平行した問題を提供する。どちらの厳密な理論に対しても、我々は含まれた分子運動の協同的性質を解析しなければならないはずであるが；この困難な解析はいまだに流体力学近似より異常には発展していない。

液体の運動論に対するアイリングの方法^{*13*14}において、可能な最小自由度は同時に考慮される。こうして、含まれた問題の厳密に運動学的様相は初歩的気体論のレベルと比較されるレベルで取り扱われる；しかしこの方法は熱力学的関数の統計的解釈が十分に開発されたという点でずっと洗練されたものである。方法は帰納法と演繹法の軽快な交換に基づいている。あらゆる帰納法的要素を排して行う理論家の高慢な理想はまだ得られていないが；そうであったにせよ、我々は全体としては少なくとも非極性希薄液体中の粘性流や拡散速度を決定する諸法則をいまは理解しているということができる。

*13 Eyring, M. Jour. Chem. Phys. **4**: 283. 1936.

*14 Roseveare, W. W., R. E. Powell, & M. Eyring. Jour. Applied Phys. **12**: 669. 1941.

アイリング理論の助けで大きく解き明かされ、いくつかの見事な問題を指摘する結果のいくつかを解説したいと思う。旅をする上での満足のためには、我々は帰納法的観点を持ち続けるようにしたい。

非常に重要な一般規則がブリッジマン (Bridgman)*¹⁵によって発見された。彼は高圧下の流体の粘性を研究した。彼は次のことを見いだした：非極性流体に対して、「一定体積下で」粘性の温度係数は小さく、定圧での粘性の温度変化はたいてい熱膨張に起因する。この規則は、極性液体に通用されない；水は著しい例である。ブリッジマンの規則は次のことを意味する；全体的な変形（粘性流）に含まれる分子配位の連続的变化は、ポテンシャルエネルギーが約 $2kT$ 以上の通常のものを超える配位を通ることなく生じる／生じ得る。この言明は、一定の全体積の条件に起因する。それによって、局所的な膨張によるポテンシャルエネルギー変化が液体の他の部分の引き続く圧縮によって補われるだろう。ブリッジマンの規則は、粘性流過程における各単一ステップに対する活性化エネルギーはそのステップに対して要される時間的局所的膨張を測るという解釈を招く。含まれる相対速度は、絶対的粘性を予測するために人は分子の各々の局所的な再配置によって達成される変形の程度のような、ある奇妙な幾何学的問題を扱わなければならない。ハーシュフェルダー (Hirschfelder)、スティーベンソン (Stevenson)、アイリング*¹⁶によってテイサンされた単純な描像は観測された大きさの程度を導く。拡散における素ステップは、単に単一分子がある平行位置から別の位置へジャンプこととして描かれる。予測のために、粘性と拡散との間の関係は、

$$\frac{kT}{D\eta} = \frac{\lambda_2\lambda_3}{\lambda_1} \quad (32)$$

の形式になる。ここで、 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ は分子次元の長さである。

実験結果はもっともらしい極限の間をパラメーター λ の調節で合わせられる。理論のよりいっそうの精密化なしではこれ以上正確な予測を得ることは

*¹⁵ Bridgman, P. W. *The Physics of High Pressures*, (The Macmillan Company, New York, 1931).

*¹⁶ Hirschfelder, J. O., D. P. Stevenson, & H. Eyring. *Jour. Chem. Phys.* **5**: 896. 1937.

7.3 非電解液中の拡散

267

不可能であるようにみえる。

一つの興味深い定性的な規則は、エホルム (Öholm)^{*17}によって経験的な基礎の上に定式化された：最も速く拡散する溶質は濃度に対する最小の温度係数を持つ。その規則は、もっともらしい仮定 (アイリングの一般論に固有の) によって非常に短銃に解釈される。相対的平行の一つの位置から別の位置へ動くためのエネルギーがより少なくすむ分子は、より頻繁にそうするだろう。

7.3.2 濃縮溶液

濃縮溶液を扱う上で、我々がその過程で散逸するエネルギーを計算する前に、我々は拡散係数に加えて前もって系の連結した性質を知る必要がある。この意味で、ほんの2、3の系が正しく調べられてきた。

キンケード、アイリング、スターンは、いくつかの系のデータを解析し、ある一般化を試みた^{*12}：

(1) ラウール (Raoult) の法則^{*18}に従う系 (ベンゼン-クロロホルム) に対して、拡散係数は、積 ($D\eta$) が組成の線形関数

$$\frac{D\eta}{kT} = \beta_{21}x_1 + \beta_{12}x_2;$$

であるようにかなり短銃に濃度とともに変化する。(x_1, x_2 = モル濃度)

(2) ラウールの法則からかなりのズレを示す非極性液体のある溶液に対して、商

$$\frac{D\eta}{x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} = \beta_{21}x_1 + \beta_{12}x_2 \quad (33)$$

(μ = 化学ポテンシャル) は濃度と線形に変化する。前の結果はこの特別な場合である。

^{*17} Öholm, L. W. Medd. K. Vetenskapsakad. Nobelinstitut 2: 16. 1912.

^{*18} 訳注：この法則は、「混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表される」という法則である。不揮発性の溶質を溶媒に溶かすと溶液の蒸気圧が下がる蒸気圧降下の現象について成り立つ。

(3) 水-アルコールの対のようないくつかの極性液体の混合物に対して、式 (33) の左辺の要素は、希薄溶液の二つの極限の間の線形の内挿から導かれるものよりもずっと大きな値を仮定する。

著者たちによって研究された場合では、比 (β_{12}/β_{21}) は 1 とそれほど大きくずれていなかった。だから、選ばれた内挿の厳密な型は重要な先例を置かなかった。

式 (3) は、実際には粘性と拡散のための散逸関数の係数の間の比例関係である：

$$\frac{c_2}{c_1 R_{11}} = -\frac{1}{R_{12}} = \frac{c_1}{c_2 R_{22}} = \frac{(\beta_{21}x_1 + \beta_{12}x_2)(c_1 + c_2)}{\eta}. \quad (34)$$

非常に限られた数の例から導かれたこの関係はもっと本格的に検証されるべきである。

3型のもっと複雑な場合に関してアルコールと水の溶液は、いずれかの成分だけのものよりもずっと粘性が高い。キンケード、アイリング、スターンによって指摘されたように、式 (33) で表現された規則は、粘性流を妨げる効果は、拡散を妨げない、またはそれほどでもない、という意味において破綻する。

アルコール-水のような系の異なる振る舞いは、組成の極性的性質に起因する。詳しい機構は提案されてはいないけれども、これはまったくもってもらしい。しかしながら、手中にある証拠は決定的というにはほど遠い。というのは、式 (33) に従う系の与えられたいくつかの例だけがラウールの法則から負にずれるか、またはずれないかを示すからである。

ラウールの法則からの負のズレは、分子の変動する配置に対応する。これは拡散の散逸関数を増加する傾向がある。「どんな」系統的構造も粘性を妨げる傾向がある。この粘性は観測された相関を定性的に説明する。

一方、ラウールの法則からの正のズレは、組成の局所的分離に依存する。これは、拡散を十分容易にし、粘性流をまだ妨げる。

それに対応して、ラウールの法則からの正のズレを示す非極性液体の系における拡散の研究は、我々の今の知識における重大な穴を埋めるのに役立つ

だろう。

この関連において、最も興味深い疑問は、臨界点を持つ液体系の中で拡散係数に何が生じるかということである。おそらく、それはゼロになるだろう。なぜなら、熱力学的ポテンシャルの勾配がゼロになるからである。しかしながら、組成揺らぎは大きくなり、必ずしも同じ程度である必要はないにもかかわらず。散逸関数の係数もまたゼロになると考えられうることである。

7.4 電解液

何らかの方法で、電解液は最も役に立つ溶質である：第一近似として、それらの性質は単に組成の相加関数ではなく、ほかならぬイオンの相加関数である。しかしながら、理想的な相加的振る舞いからのずれは、濃度を減少しながら他の溶質のものよりもっとずっとゆっくりと減少する。幸運にも、この奇妙さは静電力の言葉で説明される。これは分子スケールの大きさの距離に対するクーロンの法則に従うと信じられている。変化の持続部分は、これは一般的に $C^{\frac{1}{2}}$ に比例するが、クーロン力の長距離の到達範囲に起因する。このことが意味するのは、ある効果が極限で $C^{\frac{1}{2}}$ に比例するときはいつでも、その係数は存在するイオンの電荷や極限移動率から予測され得るということである。連結した性質、電場中のイオンの移動、拡散係数、電解液の粘性はすべて $C^{\frac{1}{2}}$ に線形に比例する変化を示している。これらの効果は、すべて理論的に計算されてきた^{*19}；その予測は、拡散に関する証拠が不完全であるという一つの例外があるが、一般的に実験で証明された。

改良された近似は、しばしば $c \log c$ のように変化する言葉をもたらす。これらの係数はまた予測可能である；計算は”非対称の”電解液^{*20}の連結した

^{*19} 一つの優れた系統的なプレゼンテーションは、あまり重要ではないマイナーな2、3の特別なトピックを完全に除いて、Harned, H. S., & B. B. Owen. "The Physical Chemistry Corporation, New York, N. Y. 1943 によって与えられた。

^{*20} LaMer, V. K., & C. F. Mason. Jour. Am. Chem. Soc. **49**: 420. 1927.

性質に対してと二成分電解液の表面張力^{*19} に対して行われた。拡散に対する対応する計算はある程度取り扱われた。

これらの極限的法則を超えて、電解液の性質は、同じ価数の型などのものでさえも、濃度の一次以上の次数に比例する差を示す。これらの固有の差は、イオンの短距離相互作用に依存する。静電気力は重要だが、総体的な結果はクーロンの法則を基にするだけでは予測できない。中性分子の溶液は類似の個々の差を示す：しかし、電解液の間で、多様性はより大きい。なぜなら含まれた力は一般により強いからである。

相加的性質の第一近似として、拡散のための散逸関数と持続する熱力学的性質は、中性分子に関しては、それぞれ式 (24) と (25) で与えられる。式 (24) は一つの余分な変数を含むという差がある；というのは、個別のイオンの濃度は電気的中性の条件：

$$\sum_i c_i e_i = 0 \quad (35)$$

に支配されるからである。さらに、溶液は電場に支配され得る。式 (25) は実際に伝導や連結した拡散に対する散逸関数を表す。その係数は、一つの電解液の輸率 (transference number)^{*21} の決定とともに電気伝導の実験から導かれる。電解液の拡散係数がこのようにしてそれらの電氣的性質から予測されるという顕著な事実は最初にネルンスト (Nernst) によって認識された^{*22}。この間接的な情報源から、我々は、中性分子の拡散について知ることよりもずっと多くのことをイオンの拡散の極限的係数について知っている。

イオンの拡散係数は、ふつう同程度の次元の分子拡散係数より小さい。たいていのイオンの電解液移動度は、ストークス (Stokes) の法則から計算された値にほぼ等しいが、時にはわずかに大きく^{*23}、しばしばずっと小さい。水

^{*21} 訳注：輸率とは、電解液中を流れる全電流のうち、特定のイオンの移動による電流の割合のこと。

^{*22} Nernst, W. *Zeit. Physik. Chem.* 2:613. 1888.

^{*23} 水中の水素と水酸基の例外的に大きな移動度と他の溶媒中の前者の移動度は、特殊な陽子ジャンプ機構のせいであるとしなければならない。この理論的問題は難しい。

では、Li、Na、F の小さい元素イオンは、K、Rb、Cs、Cl、Br や I の元素イオンよりずっとゆっくり移動する。あらゆるもののうちで最も遅い Li^+ に対して、温度変化は流動性の変化に対応する。他のものは、それらの速度の逆数の大きさの小さい温度係数を持つ。より高い価数に荷電したイオンの拡散係数は、 Li^+ の拡散係数に等しいか、さらに小さい。これらの一般的事実は、溶質と溶媒の間の静電相互作用の言葉でどうにか解釈することができる。含まれる力は、通常の分子間力よりずっと大きく、そのイオンの大きさが小さくなればなるほど大きくなる。一方、非常に大きなイオンは溶媒分子がそこから退くのと同じくらいの速さで動くだけである；我々はなぜ最大スピードに対する最適イオンサイズがあるべきかを理解することができる。水以外の溶媒では、例えばアルコール、大きいイオンはしばしば最速である。アセトン^{*24}では、Li, Na, Na, と K イオンの 25 °C での等価な伝導率は、すべて 70 に等しい；テトラメチルアンモニウムの伝導率は 102.8 である。

アイリング理論をこれらの現象を取り扱うために拡張することは有益であるかもしれないが；そのような発展は、おそらく極性液体理論におけるさらなる発展を待たねばならない。イオンの溶解度のエネルギーとエントロピーに関連したいくつかの疑問は、拡散の運動論には基本的なものである。帰納法的方法に対する運動論的かつ連結的な性質をいっしょに包括的に解析することが最良の計画であるかもしれない。

7.4.1 拡散と電解液伝導

我々はイオンを運動単位と見なすので、拡散と電解液伝導をいっしょに一スキームで記述するのが論理的である。事実、拡散を別々に記述するどんな試みも人工的な制限を含むだろう。なぜなら、少なくとも 3 以上の成分の間の一電解液を含む相に置ける拡散は、もし特殊な条件が満たされなければ、電流を生じるだろうからである。

^{*24} Walden, F., H. Ulich, & G. Busch, *Zeit. Physik. Chem.* **123**:429. 1926.

いくつかの方法で最も簡単なスキームは、式 (7) で与えられる一般形の存在するすべてのイオンや分子の相互運動に対する散逸関数を構成することである。その時、変分原理 (12) は、かけられた電気ポテンシャルの差 ($\varphi_p - \varphi_q$) の仕事が含まれなければならない：

$$\sum_q i_q \varphi_q - \frac{dZ}{dt} - F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \text{最大} \quad (12a)$$

という変形をともなって適用する。ここで i は q 番目の電極に入る電流を表す。 $\frac{dZ}{dt}$ はその電極の自由エネルギーの変化を含むことを意味する。式 (35) (時間に関する微分をした) は、制限として考慮されなくてはならない。そのラグランジュ乗数 $\varphi(x, y, z)$ は電気ポテンシャルを表す。その時、式 (14) は、すべてのイオンに対して μ_i が「電気化学ポテンシャル」として引用される「全ポテンシャル」

$$\mu_i = (\mu_i)_{\text{chemical}} + e_i \varphi$$

を意味するという習慣に基づいた結果を導く。こうして我々は、個別のイオンの静電ポテンシャルと化学ポテンシャルを別々に定義することの全体的に定義しにくい問題を包囲するために、ブレンステッド (Brönsted)^{*25} とグッゲンハイム (Guggenheim)^{*26} によって発明された装置をうまく使う。

拡散だけに応用する相反関係式に加えて、この記述スキームは、電解液の輸率と液体分岐を持つ電池の起電力との間の共通に認められた類似の関係を意味するように仮定する。

7.4.2 クーロン力の効果

荷電物体が導体中に浸される時、導体中の動く電荷はそれら自体が、浸された電荷に起因する場を遮蔽するように（電荷が結合によって中和されない程度に）再配列するだろう。導体が溶液である時には、遮蔽は指数法則を導

*25 Brönsted, J. N. Zeit. Physik. Chem. **143**: 301. 1929.

*26 Guggenheim, E. A. Jour. Phys. Chem. **33**: 842. 1929; **34**: 1546. 1930.

き、そして遮蔽する電荷の平均距離 $1/\kappa$ は、一般公式

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_i c_i e_i^2 \quad (36)$$

を導く統計的考察から計算できる。ここで、 ϵ は誘電率を表し、 e_1, e_2, \dots は濃度 c_1, c_2, \dots (イオン/cm³) で存在するイオンの電荷を表す。

デバイ (Debye) とヒュッケル (Hückel) は、イオンの電荷それ自体が同様に遮蔽されると考えた^{*27}。電荷 e_j の一イオンを取り巻く平均場のポテンシャルに対して、彼らは公式

$$\psi_j(r) = \frac{e_j}{\epsilon} \frac{1}{r} e^{-\kappa r} \quad (37)$$

を導いた。距離 r の他のイオンの局所的濃度に対して、彼らは

$$c_{ji}(r) = c_i e^{-e_i \frac{\psi_j}{kT}} \sim c_i \left(1 - \frac{e_j e_i}{\epsilon kT} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \quad (38)$$

を見いだした。これは平均電荷密度

$$\rho_j(r) = -e_i \frac{\kappa^2}{4\pi r} e^{-\kappa r} \quad (39)$$

を導く。

式 (37) によれば、補償する電荷の”雰囲気”に起因する一イオンの平均ポテンシャルは

$$\psi_j^*(0) = -\frac{\kappa e_j}{\epsilon} \quad (40)$$

に等しい。これは熱力学的ポテンシャルに対する極限法則

$$\mu_j = \text{定数} + kT \log c_j - \frac{\kappa e_j^2}{2\epsilon} \quad (41)$$

を導く。その極限で式 (41) に帰着するさまざまな半経験的公式は、かなりの濃度範囲にわたり正確に熱力学的性質を記述することが見いだされた。例えば^{*19}、

$$\mu_j = \text{定数} + kT \log c_j - \frac{\kappa e_j^2}{2\epsilon(1 + \kappa a)} + Bc. \quad (42)$$

^{*27} Debye, P. & E. Hückel. Physik. Zeit. **24**: 185. 1923.

これは水溶液中の多くの一価の二成分電解液に応用できる；ここで a と B は物理的意味が温度と考えられる，調節可能な定数である。

デバイとヒュッケルはイオン間のクーロン力は二つの同時に起こる機構により^{*28}、それらの移動速度に影響するだろう。彼らの計算は、他の研究者たちに引き継がれて改良一般化された^{*29*30}。

加えられた（静電的または他の）外場がその雰囲気中のイオンにかかる体積力から一つの効果が生じる。この力は溶質に転送され、流体力学的流れを引き起こす。電気伝導の場合では、体積力の密度は局所的な電荷密度に比例する（式 (39)）。結果として各イオンは局所的な反速度流

$$\Delta v_j = -\frac{\kappa e_j X}{6\pi\eta} \quad (43)$$

に抗して運動しなければならない。ここで X は電場強度を表す。拡散に対しては、我々はもっと一般的な結果を必要とする。この結果は、強度 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots$ の力場の集合が、溶媒分子に作用する、補償力場 \mathbf{k}_0 で、それぞれの種類のイオンに作用するという場合に対して導かれた。イオン雰囲気中で、この力の系の平衡は、濃度が溶液中の平均濃度からずれるために乱される。その体積合力は、液体運動を引き起こす。電荷 e_j のあらゆるイオンに付加速度

$$\Delta \mathbf{v}_j = -\frac{2e_j}{3\eta\kappa\epsilon kT} \sum_i c_i e_i \mathbf{k}_i \quad (44)$$

を分け与える。これは力 \mathbf{k}_i が電荷 e_i に比例する時は式 (43) に帰着する。 κ は濃度の平方根に比例するから： $c^{-\frac{1}{2}}c = c^{\frac{1}{2}}$ 、同じことは式 (44) で記述される効果についても言える。この効果は、条件

$$\sum_i c_i e_i \mathbf{k}_i = 0 \quad (45)$$

^{*28} Debye, P. & E. Hückel. Physik. Zeit. **24**: 305. 1923.

^{*29} Onsager, L. Phys. Zeit. **27**: 388. 1926; **28**: 277. 1927.

^{*30} Onsager, L. & E. M. Fuoss. Jour. Phys. Chem. **36**: 2689. 1932.

が満足されるように生じる場合にはいつでも、イオンが同じ個別拡散係数を持つ電解液中の拡散におけるように、— 全てのイオンに対して同時に — 消滅する。式 (44) で表された近似を改良するためにオンサーガー (Onsager) とフオス (Fuoss)^{*30} は、式 (38) のベキ級数展開にもう一つの項を含めた。こうして、

$$c_{ji}(r) \sim c_i \left(1 - \frac{e_j e_i}{\epsilon k T} \frac{e^{-kr}}{r} + \left(\frac{e_j e_i}{\epsilon k T} \right)^2 \frac{e^{-2kr}}{2r^2} \right)$$

と低濃度極限で $c \log c$ のように変化する補正項を計算した。この項はいつも拡散係数を増加する。

デバイーヒュッケル^{*27} によって考えられた第二の効果は、イオン雰囲気中の電荷の中心対称配置がイオンの移動で乱される時に生じる。クーロン力と熱運動の相互関連は、対称的な平行分布を回復する傾向にあるが、この過程は有限時間を要する。導体中の電荷の再調整のための「緩和時間」は、マックスウェルの公式

$$\tau = \frac{\epsilon}{4\pi\lambda} \sim \frac{\rho}{\kappa^2 k T} \quad (46)$$

によって与えられる。(λ = 伝導率。) 代わりに我々は拡散が線形次元 s の領域における濃度を等しくするために要する時間

$$\tau \sim \frac{s^2}{D} = \frac{\rho s^2}{k T} \quad (47)$$

を見積もることが出来る。 $s \sim \frac{1}{\kappa}$ に対して二つの見積もりは大きさの程度まで一致する。

さて、移動する雰囲気の流れによる力は、以下のように見積もられる：時間 τ でイオンは距離 $v\tau$ を動く。これは $v\tau/(1/\kappa) = \kappa v\tau$ 程度の総体的変形をもたらす。イオンと雰囲気との間の「全体の」力は、 $\kappa^2 e^2/\epsilon$ の程度である。(イオンに最近接の領域はもっと寄与するが、式 (47) によってこの領域に対する緩和時間はもっと短くなる。) これに基づいて我々は「緩和効果」のための次の見積もりに到達する：

$$-\Delta \mathbf{k} \sim \mathbf{v} \frac{\kappa e^2}{k T}. \quad (48)$$

詳しい計算は、ある変化する数因子を除き、この見積もりを正当化する。しかし力はまた他のイオンたちの平均運動に依存するという変形をとまなう。

緩和効果もまた消滅する。これは、全てのイオンに対してそれらがまったく同じ平均運動：

$$\Delta \mathbf{k}_1 = \Delta \mathbf{k}_2 = \cdots = \Delta \mathbf{k}_s = 0; \quad (49)$$

$$(\mathbf{v}_1 = \Delta \mathbf{v}_2 = \cdots = \Delta \mathbf{v}_s)$$

を持つ時に生じる。この結果は計算するまでもなくほとんど自明である。すべてのイオンが同じ速度で運動する時、雰囲気全体の系の配置は乱れなく運動する。そして対称性を失うことはない。

流れる電流がない短銃な電解液（二イオン）中の拡散では、式(49)の条件付き但し書きは自動的に満たされ、緩和力は消滅する。

同じような緩和効果がまた電解液の粘性を変形するということが示されて来た^{*31*32*30}。この効果の大きさの程度は以下のように見積もられる：変形の速度は速度勾配

$$\nabla \mathbf{v}$$

によって与えられる；緩和しない変形

$$\tau \nabla \mathbf{v}$$

は、イオン雰囲気中で力の全輸送の一次の割合を与える：

$$\left(\frac{e^2 \kappa^2}{\epsilon} \right)^{-1} = \frac{e^2 \kappa}{\epsilon}.$$

こうして我々は

$$\Delta \eta \sim \frac{\tau c e^2 \kappa}{\epsilon} \sim \kappa \rho \quad (50)$$

^{*31} Jones, G. & M. Dole. Jour. Am. Chem. Soc. **51**: 2950. 1929.

^{*32} Falkenhagen, H. & M. Dole. Zeit. Physik. Chem. **6**: 159. 1929; Physik. Zeit. **30**: 611. 1929. Falkenhagen, H. Physik. Zeit. **32**: 365. 1931; **32**: 745. 1931.

の程度の付加的粘性を見積もる。詳細な計算は全ての ρ_i が等しい場合には

$$\Delta\eta = \frac{\kappa\rho}{480\pi} \quad (51)$$

を与える。この効果は、非常に小さい数係数を持つながら $c^{\frac{1}{2}}$ に比例する。実際、粘性の相対的増加は電気泳動効果のみによる電気抵抗の総体的増加のちょうど 1/80 である；注、式 (43)。

にもかかわらず、— 原理的問題として — どのように「静電的」粘性がイオンの拡散係数に影響を与えるのかを問うことは興味深い。

簡単な考察から、この第二の効果はもっと小さい大きさの程度であることが示される。主要点は、式 (50) で与えられた見積もりは、少なくとも $1/\kappa$ の程度の、相対的に大きな領域を变形する、粘性流に対して非常に良いということである。より小さな領域に対して、我々は $s < \frac{1}{\kappa}$ の時の式 (47) から得られる短緩和時間を用いなければならない。さて、一イオンの運動に対する粘性抗力は主にすぐ目前の液体の变形に起因する。領域 $r > \frac{1}{\kappa}$ の变形は単に κ/η 程度の総量の移動度への寄与をもたらす。しかし、これに基づき、我々はイオン（または小さい分子）の運動に対する静電粘性は濃度 (κ^2) の一次のベキに比例する高次の非常に小さい緩和効果である。

このちょっとした考察は、我々が粘性のために拡散と移動度のデータに応用する「補正」のあやしい性質を描いている。この試みがしばしば他の補正を明確にするというのは真実であるが、我々がこれ以上良くならないために提供しなければならない代用品にすぎない。電気緩和効果から生じる粘性の部分は、補正が応用される前に望むらくは消去されるべきである。もちろん、どうにかして外挿の目的のためを除き、あまり大きな差はない。

我々が結果をまとめる前に、我々はまた理論は「静止状態の溶液」に相対的なイオンの速度と溶媒に対して相対速度との間の差を正当化するに十分に正確というわけではないことを認めなくてはならない。理論は中性分子に対して、良くて式 (25) の正確さのレベルである。式 (7b) を満たす公式を望む人に対して、以下におけるように、 \mathbf{J}_i を $(\mathbf{J}_i - c_1\mathbf{v}_0)$ によって全体を通して置き換えて差し支えないだろう。ここで \mathbf{v}_0 は溶媒の速度を記述する。

第一に我々は単純電解液中の連結した伝導と拡散のための散逸関数を集める：

$$\begin{aligned}
 2F &= R_{11}\mathbf{J}_1^2 + 2R_{12}(\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2) + R_{22}\mathbf{J}_2^2 \\
 &= \frac{\rho_1}{c_1}\mathbf{J}_1^2 + \frac{\rho_2}{c_2}\mathbf{J}_2^2 \\
 &+ \frac{-e_1e_2\rho_1\rho_2\kappa}{3\epsilon kT} \frac{(1-q^{\frac{1}{2}})}{(c_1e_1^2\rho_1 + c_2e_2^2\rho_2)} |e_1\mathbf{J}_1 + e_2\mathbf{J}_2|^2 \\
 &+ \frac{2}{3\eta kT \epsilon(1+\kappa a)\kappa} |e_1\rho_1\mathbf{J}_1 + e_2\rho_2\mathbf{J}_2|^2 \\
 &- \frac{\varphi(\kappa a)}{3\eta(\epsilon kT)^2} |e_1^2\rho_1\mathbf{J}_1 + e_2^2\rho_2\mathbf{J}_2|^2. \tag{52}
 \end{aligned}$$

個々で a はイオンの最小接近距離を表し、

$$\begin{aligned}
 q &= \frac{(c_1e_1^2\rho_2 + c_2e_2^2\rho_1)}{(c_1e_1^2 + c_2e_2^2)(\rho_1 + \rho_2)} \\
 \varphi(\kappa a) &= e^{2\kappa a}(1+\kappa a)^{-2} \int_{2\kappa a}^{\infty} e^{-t} \frac{dt}{t} \tag{52a}
 \end{aligned}$$

である。最初の項は、クーロン力の効果を許さない散逸関数を表す。第二項は緩和効果に起因する。もし電流がなければ、上で説明したような理由でそれは消滅する。最後の二項は、イオンの有限次元に対して近似的な許容をともなう、一次と二次の電気泳動効果を表す。

拡散に対して、式 (52) を特定化するために、我々は

$$\frac{\mathbf{J}_1}{c_1} = \frac{\mathbf{J}_2}{c_2} = \mathbf{v}$$

とおく。これは次式を生む：

$$\begin{aligned}
 2F &= \left(c_1\rho_1 + c_2\rho_2 + \frac{2}{3\eta\epsilon kT} \frac{(c_1e_1)^2}{\kappa(1+\kappa a)} (\rho_1 - \rho_2)^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{\varphi(\kappa a)(c_1e_1)^2}{3\eta(\epsilon kT)^2} (e_1\rho_1 - e_2\rho_2)^2 \right) \mathbf{v}^2. \tag{53}
 \end{aligned}$$

緩和効果は消滅する；電気泳動効果は残る。これらは、クーロン力のない時に存在するランダム配置の変形に起因する、全体としての系に対する摩擦係数の変化と解釈される。一次の効果は因子

$$(\rho_1 - \rho_2)^2 = \rho_1^2 - 2\rho_1\rho_2 + \rho_2^2$$

に依存する。この二乗の展開の三項はそれぞれ、カチオン-カチオン（陽イオン-陽イオン）、カチオン-アニオン（陽イオン-陰イオン）、アニオン-アニオン（陰イオン-陰イオン）の距離の系統的な変化に対応する。同種イオンの間の長距離は、反対電荷イオン間の短距離により補償される。しかし、結果として起こる効果の補償は、個別拡散係数が等しい場合を除き、完全ではない。

二次効果に対する理由は、電荷（例えば e^+ としよう）の二つのイオンの間の逆数の距離は、二つの電荷 e^+, e^- の間の逆数の距離が増加するほど十分には減少しないということである。相互の粘性抵抗力は、距離の逆数に比例して変化するので、続いて起こるイオン間距離の全体的な減少は、全抵抗力を減少させる。

濃度変化をともなう予測された「拡散のための移動度」の変化は、電場中の一イオンの移動度に対して予測され、そして見いだされたものよりもずっと小さい。さらに、一次の電気泳動効果に起因する移動度の初期減少は、より高濃度で二次効果によって相殺されるだろう。これらの効果のための積極的な証拠を得るためには、非常に良い実験技術をとる必要があるだろう。

一方、熱力学因子

$$\frac{d\mu}{d \log c} = kT \left(1 + c \frac{d \log f}{dc} \right),$$

これは拡散係数に含まれるが、まったく顕著な変化を示し、有限の濃度の拡散係数とネルンストの公式から計算された極限との間の簡単に測定できる差の原因である。

二種イオン以上を含む拡散の問題は、一般的に個別の拡散係数が定数であるという仮定の下で計算するためにも十分に困難なものである。計算機の心

臓部をテストするために、我々は今クーロン力の効果が考慮される時に応用できなければならない補正項のための公式を与えるだろう。その環境下で我々はさまざまな応用のための念入りの方向を与えるのではなく、単に結果を小さい形に述べるだけである。

式 (14) の左辺の要素は、式 (41) による濃度勾配の言葉で与えられるか、またはたとえどんなに改良されたとしても、公式は手持ちの場合に適用することが出来る。不幸にも、我々は一般的に空間電荷がイオンの運動から蓄積することのないという条件によって「暗に」決定される電場（拡散ポテンシャル）に起因する力を加えなくてはならない。

散逸関数を特徴づけることが残されている。これについては、我々は一般形

$$2F(\mathbf{J}, \mathbf{J}) = \sum_{j,i} R_{ji}(\mathbf{J}_j \cdot \mathbf{J}_i) = \sum_j \left(\frac{\rho_j}{c_j} \right) \mathbf{J}_j^2 + 2F' + 2F'' \quad (54)$$

に書くだらう。最後の二項はそれぞれ電気泳動と緩和力に起因する補正項を表している。式 (44) は、(一次の) 電気泳動効果

$$2F' = \frac{2}{3\eta\kappa\epsilon kT} \left| \sum e_j \rho_j \mathbf{J}_j \right|^2 \quad (54a)$$

を与える。緩和項 $2F''$ に対して、我々はオンサーガーとフオスにより以前に与えられたものよりずっと簡単で顕な表式を好む。我々の記述法は彼らのものとはいくぶん異なる；特に t_1, t_2, \dots, t_s は電解液中の輸率の、以下のような通常の内包を持ち込むだろう。

$$\omega_i = \frac{1}{\rho_i}$$

$$\lambda_0 = \sum_i c_i e_i^2 \omega_i$$

$$t_i = \frac{c_i e_i^2 \omega_i}{\lambda_0} = \frac{\Gamma_i \omega_i}{\lambda_0}$$

$$\Gamma = \sum \Gamma_i = \sum c_i e_i^2.$$

7.4 電解液

281

次に量

$$0 = \alpha_1 < \alpha_2 < \cdots < \alpha_s$$

$$g_1 < g_2 < \cdots < g_s$$

を暗に Θ における恒等式

$$\left(1 - \sum_{i=1}^s \frac{t_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \Theta}\right) \left(1 + \sum_{p=1}^s \frac{g_p}{\alpha_p^2 - \Theta}\right) \equiv 1$$

により定義する；こうして、 $\alpha_1^2, \dots, \alpha_s^2$ は、正の分母の部分分数の和で直接に与えられる $s-1$ 次方程式の根である。その方程式の別の形は

$$d(\alpha_p) = d(-\alpha_p) = q_p,$$

それにより

$$d(\zeta) = \frac{\lambda}{\Gamma} \sum_i \frac{t_i}{\omega_i + \zeta} \quad (55)$$

が得られる。オンサーガーとフオスは q_1, \dots, q_s を直接に固有値方程式の根を定義した。上で与えられた公式は計算にはもっと便利である。さらに、緩和効果に起因する散逸関数の部分は相対的に簡単な形

$$2F'' = \frac{\kappa}{3\lambda_0 \epsilon k T} \sum_{p=2}^s g_p \left(1 - g_p^{\frac{1}{2}}\right) \left| \sum_{i=1}^s \frac{e_i^2 \omega_i}{\omega_i^2 - \alpha_p^2} \mathbf{J}_i \right|^2 \quad (54b)$$

に表現可能である。特殊な場合では我々は単純かつ完全に顕な結果を得る。

以下の場合

$$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_s$$

では、我々はオンサーガーとフオスの仕事^{*30}を参照することが出来る。

今一つの問題が生じる。これは、一種類のイオン濃度が小さい状態にあるが、他の種類のイオンがほとんど一定濃度である電解液中でその一種類のイオンの拡散を考える。その場合には、活性化係数はかなり一定であり、拡散ポテンシャルは小さく（もっともな約束により）、電気泳動効果は無視でき、

緩和効果は顕に計算できる。こうして我々は「輸率が非常に小さいイオンの拡散係数」に対する、以下の単純な”極限法則”を与える：

$$D_j = \omega_j kT - \frac{ke_j^2}{3\epsilon} \left(1 - (d(\omega_i))^{\frac{1}{2}}\right), \quad (56)$$

ここで $d(\zeta)$ は上の式 (55) により定義された関数である。

以前のオンサーガーとフオスの結果^{*30}との関係は簡潔に示される。彼らの公式は以下のように記述することができる要素 h_{ji} を持つ行列 H を含んでいる^{*33}：

$$h_{ji} - d(\omega_j)\delta_{ji} = \frac{\lambda}{\Gamma} \frac{t_i}{\omega_j + \omega_i}.$$

新しい試みは恒等式

$$\sum_{i=1}^s h_{ji} \left(\frac{1}{\omega_i + \zeta} + \frac{1}{\omega_i - \zeta} \right) = \frac{d(\zeta)}{\omega_j - \zeta} + \frac{d(-\zeta)}{\omega_j + \zeta}$$

に依存する。これは部分分数展開により困難なく導くことが可能である。その式の各々の解が

$$d(\zeta) = d(-\zeta)$$

のように行列 H の固有値問題の解を備えることを見るのは容易い。計算の残りは標準的なものである。

7.4.3 電解液の濃縮溶液

高濃度電解液中の拡散についてはほとんど分かっていない。我々はもっともらしく粘性と散逸関数の係数との間の相関を期待する。そして、我々は式 (34) で記述されたようないくつかの単純な関係式すら見いだすかもしれない。これより単純な関係式は単に溶質と溶媒との間の偶然の一致の結果として起こるのだろうと見るべきだろう。

^{*33} l. c. (最後に引用された文献) : 32 p.749 の式 (4. 7. 6)。

残りに対しては、それは電気抵抗にもっと寄与するように見えるのだけでも、拡散を妨げないようにすべきである別の可能な効果を熟考することが興味深い。

1 mol/L 以上の濃度に対して水溶液中の強酸の等価伝導度は、濃度上昇とともに急激に減少する。絶対伝導率は、塩酸、硝酸、硫酸に対して近似的に等しい最大値に達する；塩酸と硝酸の伝導率は、至る所で非常に比較できるものである。粘性の変化は抵抗の最小値を説明するには余りに小さい。

見込みのある説明は、イオン流の通過が水分子を電場の向きに対して反対の配向で置き去りにする、そしてそれゆえ、さらなる流れの通過には好ましくないというものである。連続する陽子ジャンプによる水素イオンの移動がどのようにそういう結果を生じるのかを見ることは容易い。次のジャンプするのは同じ陽子ではない！しかしながら、 HCl^{*34} 中の輸率の近似的な一定さは、陰イオンもまた含まれるということを示すように見える。

もしこの解釈が正しければ、一般的な抵抗の最小値

$$1.3 \text{ ohm cm} = 1.45 \times 10^{-12} \text{ sec}$$

の観測値は、水の誘電緩和時間のための尺度である。さらに、「その効果はそれ自体を拡散中に実現するべきではない」。手中にある証拠はこの論争^{*35}に一致する；もっと広範囲のテストが望まれる。

^{*34} Harned, H. S., & E. C. Dreby. *Jour. Am. Chem. Soc.* **61**: 3113. 1939.

^{*35} Gordon, A. R. *Jour. Chem. Phys.* **5**: 522. 1937. James, W. A., & A. R. Gordon. *Jour. Chem. Phys.* **7**: 963. 1939.

第 8 章

電解液中の運動論的分極欠乏

J. B. ハバード, L. オンサーガー*, W. M. ファンベーク
理論研究センター, マイアミ大学
コーラルゲーブルズ, フロリダ州 33124

M. マンデル
物理化学学部, ゴーレウス研究所
ライデン大学, オランダ

J. B. Hubbard, L. Onsager, W. M. Van Beek, and M. Mandel, "Kinetic polarization deficiency in electrolyte solutions", Proc. Natl. Acad. Sci. USA **74**, . (1977) pp. 401 – 404.

*逝去された。 訳注：1976年10月5日死去。

要約

今までには考えられていなかった、電解溶液中に起こる運動論的效果の予言と実験的確認がここに提出される。運動論的分極欠乏は、溶液の静的誘電率における、純粋溶媒に関する還元として記述される； ϵ_0 における減少は、溶媒の誘電緩和時間と溶液の低周波数伝導率の積に比例することが示される。運動論的イオン-溶媒相互作用は、二つの密接に関係するやり方で静電容量的アドミタンスに影響を与える：イオン移動として、周りの液体の体積要素は、流体力学の法則に従って回転しようとし、そして誘電緩和は局所的電場に適切な平衡分極を蓄えようとするにもかかわらず、この調節は瞬時には起こらず；むしろ、誘電緩和時間だけ遅れるのである。逆に、外場が一イオンにかかる力は、一瞬にはその十分な強度を発達させないのである。なぜなら、イオンは一部は外場により、一部はかけられた場に応答して発達する分極により駆動されるからである。その分極場は溶媒双極子の配向のための緩和時間である一定時間に発達する。

8.1 本文

我々は、我々が言葉"運動論的分極欠乏"と命名した、電解溶液中に生じる効果の理論的予言と実験的確認を報告したい。手中のその目的のために、現象は溶液の静的誘電率における純粋溶媒に関する還元として記述される。我々がするように、純粋溶媒の誘電緩和の単純なデバイ分散を仮定して、 ϵ_0 における減少は、溶媒の誘電緩和時間 τ_D と溶液の低周波数伝導率 σ_0 の積に比例することが示される。

理論的枠組は以下のとおりである：我々は真空の誘電率だけでなく、分子やイオンの内部誘電率もまた τ_D よりずっと短時間に起こると考える。それによって、高周波数誘電率 ϵ_∞ に寄与する。一方、我々はイオン-溶媒相互作用に関心があるので、イオンのガス体への静的影響や動的影響ははまた無視されるだろう。我々が採用するモデルは、周期的外場の影響下で粘性非圧

縮分極流体連続体（溶媒）中を動く、対称的に帯電した不浸透性の球（イオン）モデルである。もちろん、誘電緩和を含む連続体モデルで以下の矛盾を避けることができるものは存在しない：有限緩和時間は液体成分に対する有限次元を意味するという。

もしイオンが溶媒に関して固定しているのなら、後者は静的分極場 \vec{P}_D を支持する。これは、イオンの場 \vec{P}_0 プラス、我々が系を包むと仮定する導体平面から発する鏡像電荷誘起分極のベクトル和である。補償する鏡像電荷の特殊化は、誘電率の減少を決定する積分の収束を保証する限り、絶対に必要である（これは、誘電体理論におけるそのような問題の最初の登場であるというようなことではない）*1。イオンの中心を我々の座標の原点として選び、上の考察と合わせて、我々は次のように定義する

$$\vec{P}_0 = \kappa(e\vec{r}/\epsilon_0 r^3), \quad \kappa_D = [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/4\pi], \quad [1]$$

ここで e はイオンの電荷、 κ_D は溶媒のデバイ誘電分極である。散逸関数*2は、通常の流体項+”電氣的”散逸

$$2F_{el} = \frac{\tau_D}{\kappa_D} \left| \frac{\partial \vec{P}_D}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{P}_D + \frac{1}{2} \vec{P}_D \times [\vec{\nabla} \times \vec{v}] \right|^2, \quad [2]$$

の和として構成される。これは、不均一分極した誘電体の固体運動に対する散逸を許さない最も簡単な形式である。[2] に対応する局所的な分極欠乏は、

$$\kappa_D \vec{E} - \vec{P}_D = \tau_D \left(\frac{d\vec{P}_D}{dt} + \frac{1}{2} \vec{P}_D \times [\vec{\nabla} \times \vec{v}] \right), \quad [3]$$

ここで、 \vec{E} は局所電場であり、そして対流微分が示されている。ベクトル場 \vec{v} に関する適切な境界条件を持つこの表式の体積積分は、分極電流に寄与し、それゆえ誘電率にも寄与する。

*1 空洞場のクラウジウス-モソチの証明は古典的な例である。次のものを見よ。H. A. Lorentz, *Theory of Electrons* あるいは P. Debye (1929) *Polar Molecules* (Dover, New York), pp. 9-12.

*2 散逸関数はエネルギー散逸の局所的速度の半分に等しい (1)。

もし系が、誘起された全鏡像電荷がそのイオン電荷の反対符号の電荷であるように、等ポテンシャルの導体面で囲まれているという仮定を使うとすれば、そしてもしそのイオンから遠く離れた流体がそのイオンの運動で妨げられないとすれば、対流項はたやすく消滅することが示される。我々は、定常速度 \vec{u} で動く一イオンを考えるのであれば、イオン-流体界面で完全に粘着する場合に対して、我々は

$$\frac{1}{2} \int \vec{P}_D \times [\vec{\nabla} \times \vec{v}] dV = -\frac{e\vec{u}}{2} \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right], \quad [4]$$

そしてそれゆえ、

$$\Delta\epsilon_0(\text{双極子}) = -2\pi \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D \sigma_0, \quad [5]$$

を得る。ここで我々は [4] により定義されるさまざまな”回転流”の相加性を仮定した。

しかしながら、 ϵ_0 における全運動論的減少は、単純に [5] で与えられるのではなく、そのイオンが定常速度 \vec{u} に到達するのに要する有限時間（およそ τ_D ）による付加的寄与を持つ；この流れは、それ自体が誘電率の見かけの減少として明示する。以下の形の電氣的応力テンソル

$$S_{el} = \frac{1}{8\pi} [\vec{D}\vec{E} + \vec{E}\vec{D} - \vec{E}\vec{D}\mathbf{I}] \quad [6]$$

(\mathbf{I} は単位テンソル) は、[2] により定義される散逸関数と一致していることが示される*³。ここで局所誘導は、 $\vec{D} = \epsilon_\infty \vec{E} + 4\pi \vec{P}_D$ である。慣性効果が無視できるという仮定によって、そのイオンに働く電氣的駆動力、 \vec{K}_{el} 、はいつも粘性抵抗力と釣り合わなければならないので、 \vec{K}_{el} はもっとも簡単にイオンに中心が乗る、無限に大きな球殻への全電氣力の移動を計算することによって得ることができる。円周波数 ω の周期的な外ば \vec{E}_{ex} が与えられると、

*³ これは、自由エネルギーが変形速度に独立である、運動する不均一流体に関係した電氣的応力テンソルである。

我々は十分に大きな r の値に対して、たとえどんな $\epsilon(\omega)$ (これは溶媒の分散関係である) の形であろうと、

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_{ex} + \frac{e}{\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}, \\ \vec{D} &= \epsilon(\omega)\vec{E}_{ex} + e\frac{\vec{r}}{r^3}, \\ \vec{K}_{el} &= e\vec{E}_{ex} [\epsilon_0 + \epsilon(\omega)] / 2\epsilon_0,\end{aligned}\quad [7]$$

を持つ。さて、誘電摩擦のないときには、イオン移動度 A は定数であるので、イオン速度 (これを我々は \vec{u}^* と呼ぶ) の 0 ではない周波数の部分は、 \vec{E}_{ex} と $\frac{\pi}{2}$ rad の反位相であり、それゆえ、“有効”分極電流の一部として考えられる。もし我々が $\epsilon(\omega)$ に対するデバイ型を選ばなければ、駆動力と抵抗力を等しいとすることで、

$$\vec{u}^* = -[Ae\vec{E}_{ex}] \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \right] \left[\frac{\omega\tau_D}{2\epsilon_0} \right] \quad [8]$$

を得る。それゆえ、対応する伝導度は、

$$\sigma_\omega^*(\text{ion}) = -\sigma_0 \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \right] \left[\frac{\omega\tau_D}{2\epsilon_0} \right] \quad [9]$$

と表現される。ゼロ周波数の極限における、伝導度と誘電率^{*4}との関係を考えて、我々は

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_0^*(\text{ion}) &= 4\pi \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{\sigma_\omega^*(\text{ion})}{\omega} \right] \\ &= -2\pi \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right] \tau_D \sigma_0\end{aligned}\quad [10]$$

に到達する。これは [5] に一致する。静的誘電定数における全減少は、それゆえ、

$$\Delta\epsilon_0 = \Delta\epsilon_0(\text{ion}) + \Delta\epsilon_0(\text{dipole})$$

^{*4} 電気伝導度と誘電分散は、 $\sigma(\omega) - \sigma_0 = (i\omega/4\pi)\epsilon(\omega)$ によって関係付けられる。ここで、 σ_0 は有限の定常電流を定義する。

$$= -4\pi \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right] \tau_D \sigma_0 \quad [11]$$

により与えられる。

強調されるべきことは、前の結果は、誘電摩擦が粘性抵抗に比べて無視できるのなら、イオンサイズに無関係であるということである；もっと一般的な場合は後の論文で公表されるだろう。

測定されたものは、濃度 $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、温度 25 度、周期数幅 5–20MHz での、水中とメタノール中のさまざまな塩化物溶液の誘電率である。これは、これらの溶媒に対して十分に分散領域の外である。

以前の実験研究 (2, 3) は、1 GHz 以上の周波数でもっと濃度の濃い溶液を扱っていた。だから、 ϵ_0 は、実験的に決定されたインピーダンスのゼロ周波数への良い外挿によってのみ得られた。そうやって得られた静的誘電率は、濃度が増すと減少するという強い傾向が観察された。我々は、そのような低周波数で誘電率を測定することに成功した。考えられた濃度に対して、溶媒とイオン雰囲気との緩和による分散は無視される (4)。そして、事実、行われた領域には、周波数依存性は見いだされなかった。ここに提出した ϵ_0 の値は、異なる周波数で測定された値の平均である。

我々の測定は、RX メーター、250-A 型 (ボーンストンラジオ会社) の助けで、さまざまな液体カラム高の同軸セルと組み合わせて実施された。RX メーターの釣り合い方程式は、無視できない伝導度の系に対して重要になる寄生効果 (parasitic effect) を考慮するために拡張された (5)。これはアドミタンス・ブリッジの標準化を必要とする。そして、 ϵ_0 (ϵ_0 の最大値が見積もられる) における系統的誤差の正值性を導入する。 $6 \times 10^{-2} \text{ M}$ (モル) までの濃度で、500kHz とそれ以下の別の実験法によって独立に得られた結果との比較は、両方の実験法は実験精度の範囲内で ϵ_0 に対する同一の値を与える。これは、我々のデータにおける系統的誤差は、これらの理論的見積もりより十分に低いことを示している。

同軸測定セルは、ロベル (Lovell) とコール (Cole)(8) によって記述された変位セルの変形である。期待されるように、セルの伝導度と静電容量 (キャ

表1 さまざまな電解質溶液の25°Cにおける静誘電率 ϵ_0 と伝導度 σ_0 *

Electrolyte	Solvent	c (mole-liter ⁻¹)	ϵ_0	σ_0 ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	$\Delta\epsilon_0$	$\Delta\epsilon_{DF} = B c^{1/2}$
HCl	H ₂ O	0.025	77.2 ± 0.20	1.014	-1.4 ± 0.21	0.59
		0.0375	76.1 ± 0.54	1.509		
LiCl	H ₂ O	0.05	73.4 ± 0.39	1.991	0.6 ± 0.12	0.59
		0.025	79.2 ± 0.11	0.258		
		0.05	78.3 ± 0.11	0.497		
		0.075	77.8 ± 0.14	0.726		
NaCl	H ₂ O	0.1	77.0 ± 0.14	0.948	0.6 ± 0.16	0.59
		0.025	79.2 ± 0.15	0.288		
		0.05	78.6 ± 0.20	0.558		
		0.075	77.3 ± 0.17	0.814		
		0.1	76.2 ± 0.15	1.072		
KCl	H ₂ O	0.001	78.7 ± 0.12	0.015†	0.1 ± 0.13	0.12
		0.01	79.0 ± 0.11	0.0140		
		0.025	79.12 ± 0.08	0.344		
		0.05	78.5 ± 0.15	0.667		
		0.075	77.3 ± 0.18	0.984		
		0.1	76.7 ± 0.17	1.286		
NH ₄ Cl	H ₂ O	0.025	79.2 ± 0.18	0.342	0.6 ± 0.19	0.59
		0.05	78.3 ± 0.32	0.669		
		0.075	76.7 ± 0.36	0.983		
		0.1	76.9 ± 0.31	1.293		
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	H ₂ O	0.025	79.0 ± 0.16	0.238	0.4 ± 0.17	0.59
		0.1	77.2 ± 0.15	0.874		
CuCl ₂	H ₂ O	0.0125	79.8 ± 0.27	0.270	1.2 ± 0.27	1.20
		0.025	79.5 ± 0.29	0.510		
		0.0375	78.6 ± 0.25	0.736		
		0.05	77.2 ± 0.28	0.951		
LiCl	CH ₃ OH	0.1	74.8 ± 0.51	1.736	0.2 ± 0.11	0.92
		0.025	32.9 ± 0.10	0.161		
		0.05	32.3 ± 0.10	0.289		
(C ₂ H ₅) ₄ NCl	CH ₃ OH	0.075	31.5 ± 0.13	0.400	0.3 ± 0.14	0.92
		0.1	30.5 ± 0.13	0.502		
		0.025	32.9 ± 0.13	0.190		
		0.1	31.3 ± 0.15	0.615		

* The "net" deviation $\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0(\text{solution}) - \epsilon_0(\text{solvent})$; the Debye-Falkenhagen increments are presented in the last column. (ϵ_0 values are averages of measurements at different frequencies with standard deviations in the average values; number of measurements per concentration between 2 and 6.)

† Literature value at 25°.

** 正味の”ズレ” $\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0(\text{solution}) - \epsilon_0(\text{solvent})$; デバイーファルケンハーゲン上昇が最後の列に表されている。(ϵ_0 値は、平均値における標準偏差を持つ異なる周波数の測定値の平均である; 2 と 6 の間の濃度あたりの測定数)。

† 25°Cの文献値。

パンタンス)の両方は液体コラムの高さの二乗の変化を示した。セルは、既知の比伝導度 σ_0 (KCl 水溶液) や誘電率 (水-メタノール混合液) の液体で目盛を決定された。

表1に集められたすべての実験結果は、 ϵ_0 の濃度依存性に対して同じパターンを示している： 2.5×10^{-2} モルまでの濃度で、 ϵ_0 は溶媒 (水に対して、 78.60 ± 0.05 、メタノールに対して、 32.66 ± 0.05) の静誘電率の測定値より大きい。一方、高濃度では、 ϵ_0 は、濃度上昇とともに減少し、 ϵ_0 (溶媒) の値以下にまで落ちる。HCl 水溶液と同濃度の他の塩化物溶液 (特に高濃度領域において) との顕著な誘電率の差が注目された。水の誘電率に関する減少は、同じ濃度では、例えば、LiCl または NaCl より、HCl の方がずっと大きい。これは、この理論によっては予言されない。これは、溶媒に関する誘電率の減少を、イオンの周囲の溶媒和層 (solvation layers) における誘電飽和 (dielectric saturation) 効果に起因するとする；例えば、グリュッカウフ (Glueckauf) の理論 (9) によれば、HCl の 0.05 モル溶液は、 ϵ_0 を持つべきである。それは、NaCl に対するより 0.3 低いだけである。ところが、ここでは、5 より大きな差が見いだされた。

水中の実際上すべての塩化物に対して、 2.5×10^{-2} モルより低い濃度で観測された増加 $\epsilon_0 - \epsilon_0(\text{溶媒})$ は、デバイーファルケンハーゲン (Falkenhagen) 理論の予言と良い一致を示した。それによれば、 $\Delta\epsilon_{DF} = B c^{\frac{1}{2}}$ 、 B は電解質の種類、溶媒、温度に依存する定数である (表1を見よ)。この濃度までの $\Delta\epsilon_{DF}$ に関する、顕著でいつも負のズレを示した唯一の水溶液は、HCl と CuCl_2 であった。両方ともに大きな比伝導度によって特徴づけられる。一方、メタノールにおける、ある塩化物水溶液はまた、水中の状態と対称的に、デバイーファルケンハーゲン理論によって予言された値よりずっと小さい誘電上昇を持った。しかし、それは、メタノール中では誘電緩和は水中よりゆっくりであることが注目されるべきである。

これまでの観測から、考えられた報道に対する二つの全く異なる、そして正反対の効果が電解質の誘電率を決定する：(a) デバイーファルケンハーゲン効果。これは、純粋溶媒に関する溶液の誘電率を増加する傾向を持つ。

(b) 運動論的分極欠乏効果。これは、誘電率を減少させる傾向を持つ。これは溶媒緩和時間と溶液の伝導度を増加すると減少する。もし ϵ_0 の実験値がデバイーファルケンハーゲン効果に対して補正を受けることができたのであれば、第一近似として、誘電飽和はここで考えられた濃度で無視されるだろうと仮定すると、効果 (b) の大きさを決定することが可能であるだろう。不幸にも、デバイーファルケンハーゲン効果は、デバイモデルが正しい、十分に希薄溶液に対して計算されたものであった。 10^{-1} モルまでの濃度に対して (そんな理論計算に関するズレが期待できる)、 $\Delta\epsilon_{DF} = B c^{1/2} f(c)$ である。ここで、 $f(c)$ は、 $c \rightarrow 0$ で 1 に近づく補正因子である。 $f(c)$ に対する見積もりは、以下のことを推測して見いだされる：理論値に関するデバイーファルケンハーゲン効果のズレは、実験的モル伝導度 Λ_{exp} に観測されたズレがオンサーガーによって導かれた理論値： $\Lambda = \lambda_{\infty} - \beta c^{1/2}$ 、すなわち、 $f(c) \sim (\Lambda_{\infty} - \Lambda_{exp})\beta^{-1} c^{1/2}$ (ここで Λ_{∞} は無限希釈のモル伝導度である) に関して生じるのとほとんど同じように濃度上昇とともに生じるだろう。

もし $(\epsilon_0 - \Delta\epsilon_{DF}) = [\epsilon_0 - Bc^{1/2}f(c)]$ が、与えられた溶媒におけるすべての電解質研究に対する伝導度に対してプロットされたら、全ての点は単一の直線の周りにあるようにみえる (図 1)。この横断点と傾きは重み付き最小二乗法フィットで決定された。水では、横断点と傾きは、それぞれ $79.1 \pm 0.11 \Omega m$ と $-2.7 \pm 1.1 \Omega m$ ；メタノールでは、それぞれ $33.2 \pm 0.41 \Omega m$ と $-6.0 \pm 1.1 \Omega m$ であることが見いだされた。二つの横断点は、純粋溶媒の誘電率の実験値とよく一致した；肩組みは運動論的分極欠乏の理論によって予言されるものよりいくぶん大きい；すなわち、水とメタノールに対してそれぞれ $-0.86 \Omega m$ と $-4.50 \Omega m$ である。

このようにして、我々の見積もりは、観測された分極欠乏の本質的部分を説明する。残りは、誘電飽和の測定である；しかし、我々は、連続体モデルは現実の液体のかなり厳しい理想化を記述するので、我々は、粘性緩和時間と誘電緩和時間はおそらく同程度であるけれども、粘性緩和の結論を引き出すことができなかったということを心に留めておくべきだろう。

実験的試みのもっと完全な説明と数学解析の詳細は他の場で与えられるだ

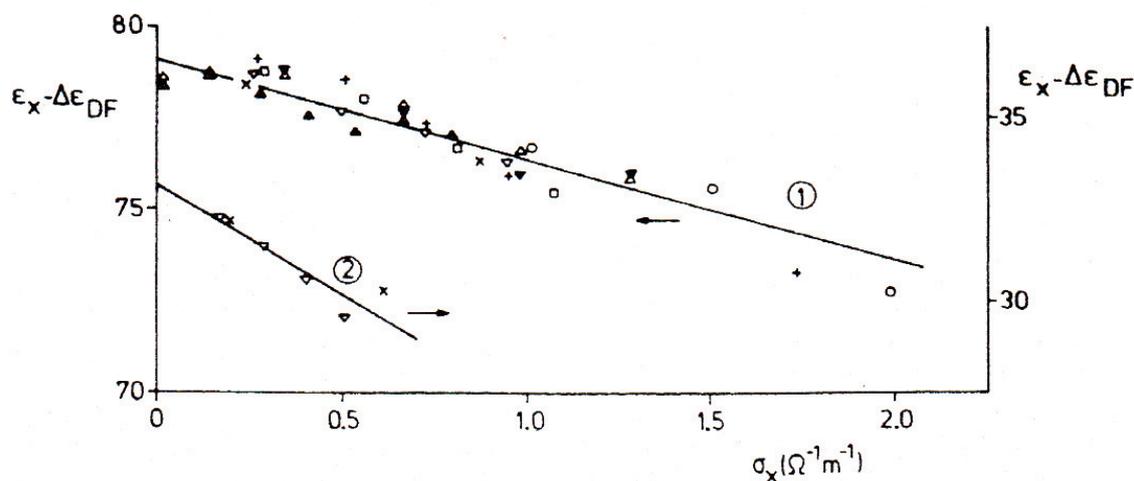


図 8.1 運動論的分極欠乏効果が、25°Cの比伝導度 σ_0 に対して、デバイーファルケンハーゲン効果の補正を行った誘電率のプロットによって示されている。水における補正された誘電率の値：左側の縦座標；メタノール中：右側の縦座標。(○) HCl；(▽) LiCl；(□) NaCl；(△) KCl；(黒△) KCl (独立な方法)；(黒▽) NH₄Cl；(×) (C₂H₅)₄NCl；(+) CuCl₂。

ろう。

この研究は、NIH 研究費 (National Institute of Health Grant) GM 20284-04, NSF 研究費 (National Science Foundation Grant) CHE 75-17533 と陸軍研究費 (the Army Grant) DAHCO-04-76G00002 によって支援された。

8.2 引用文献

- (1) Onsager, L. (1931) *Phys. Rev.* **38**, 2265–2279.
- (2) Hasted, J. B. (1973) *Aqueous Dielectrics* (Chapman and Hall, London), pp. 136–175.
- (3) Pottel, R. (1966) in *Chemical Physics of Ionic Solutions*, eds. Conway, B. E. & Barradas, R. G. (Wiley, New York), pp. 581–596.
- (4) Falkenhagen, H. (1971) *Theorie der Elektrolyte*, (Hirzel, Leipzig), pp. 168–222.
- (5) van Beek, W. M. (1975) Ph. D. Dissertation, University of Leiden.
- (6) van der Touw, F. & Mandel, M. (1971) *Tran. Faraday Soc.* **67**, pp. 1336–1342.
- (7) van der Touw, F., Mandel, M., Honijk, D. D. & Verhoog, H. G. F. (1971) *Tran. Faraday Soc.* **67**, pp. 1343–1354.
- (8) Lovel, S. E. & Coke, R. H. (1959) *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, pp. 361–362.
- (9) Glueckauf, E. (1964) *Tran. Faraday Soc.* **60**, pp. 1637–1645.

第9章

電解液中の誘電分散と誘電 摩擦 I

J. B. ハバードと L. オンサーガー*

理論研究センター, マイアミ大学, コーラルゲーブル
フロリダ州 33124

J. B. Hubbard and L. Onsager, "Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I", J. Chem. Phys. **67**. (1977) pp. 4850 – 4857.

*ご逝去。 訳注：1976年10月5日死去。

要約

連続体力学の枠組み内で、イオン-溶媒相互作用の自己無撞着な運動論的理論が発展させられる。粘性運動量輸送と誘電緩和との間の流体力学的結合が、イオン移動度の理論ばかりでなく、電解溶液の誘電的性質の記述をもまた導くということが示される。運動論的分極欠乏の概念が導入される。ここでは、溶液の静的誘電率 (static permittivity) は、溶質の誘電緩和時間と溶液の低周波数伝導度との積に比例する量だけ純溶媒の誘電率から減少する。さらに、もし粘性緩和時間と誘電緩和時間が同程度であると仮定されるのであれば、”変形慣性 (deformation inertia)” が減少 $\Delta\epsilon_0$ に大きく寄与すべきであるということが示される。イオン移動度が、イオン半径の4乗に反比例する結合定数の一次まで計算される、イオンの大きさがゼロである極限が解析される、そしてイオン移動の一般的性質が最小散逸の原理の助けで調べられる。純粋溶媒が単純なデバイ (Debye) 緩和時間 τ_D で特徴づけられる分散を持つと仮定されると、誘電摩擦の一つの帰結として、溶液は τ_D からずっと下方の縦緩和時間 $\tau_L = \tau_D(\epsilon_\infty/\epsilon_0)$ に至るまでの無限個の緩和時間を持つだろうということが主張される。

9.1 序文

電気測定は、電場の変化速度によって与えられる真空電流、電子軌道や分子配位の変化、極性分子の再配向、そして、電子やイオンの何であろうが、電荷量の移動によって引き起こされる電流を含む、異なる種類の電流をまったく区別しないということを心に留めておくべきである。

伝導電流と分極電流との差は、タイミングの問題である。定常電場が一つの導体かけられる時、付加的な余剰電流が電流が定常になる前に観測される。そして、誘電定数は初期過剰の言葉で定義される。我々の目的に対して、真空分極ばかりでなく、電子軌道の変形や弾性分子基の変形が非常に早く生じる。そして、我々は、これらのすべての効果は高周波数誘電定数 ϵ_∞

への寄与とみなすだろう。しかしながら、一般には分子の再配向は、長時間スケールで生じる；以前に述べたものに加えて、これらの運動は、“静的”（低周波数）誘電定数 ϵ_0 に含まれている。非常にしばしば電場の階段関数的変化に準じた再配向は、時間の簡単な指数関数である。こうして誘電（デバイ）緩和時間 τ_D を定義する*1。これは、多くの誘電体は伝導性であろうがなかろうが、もっと複雑な緩和スペクトルを示すこと、あるいは、慣性効果は総和則によって必要とされるように、赤外領域の境界線上で重要になるということを否定しない。しかしながら、分子間の強い静電相互作用は、ほとんど理想的に単純な分散を除外しない；硫酸や氷や液体の水がその例である。

デバイ分散の最も簡単な型は、次の公式によって記述される：複素誘電定数に対して

$$\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi\chi_D}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (1.1)$$

$$4\pi\chi_D = \epsilon_0 - \epsilon_\infty,$$

ここで、 $\omega = 2\pi\nu$ は、回転周波数を表す。分散関係は、複素伝導度を決定する。これは、有限の定常伝導度 σ_0 のあるときには、習慣的には次の形で記述される：

$$\sigma(\omega) - \sigma_0 = \frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) = \sigma' + i\sigma'',$$

$$\sigma_\infty - \sigma_0 = \frac{\chi_D}{\tau_D} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi\tau_D}. \quad (1.2)$$

もっと複雑な、よく知られた場合は、異なる緩和時間に対応する、または、そんな緩和時間の連続分布に対応する場合ですら、いくつかの項によって記述することができる。どの場合でも、 $\epsilon'(\omega)$ と $\sigma'(\omega)$ は、慣性効果が無視される領域にわたり周波数の単調関数であるだろう。よく知られるように、全く一般的には、関数 $\epsilon'(\omega)$ と $\epsilon''(\omega)$ は、クラマース (Kramers) - クローニツヒ (Kronig) (因果) 関係式によって関係づけられるので、一方は他方が十分な領域にわたって知られている所で決定される。さらに、過渡的効果につい

*1 P. Debye, *Polar Molecules* (Dover, New York, 1929).

ての完全な情報は、ラプラス変換やフーリエ変換の方法による分散についての情報と等価である。複素誘電定数は、もっと簡単な数学的取り扱いをもたらすが、物理の言葉で過渡を特徴づけることがしばしば教育的である。

溶媒の誘電定数は、電解質溶液の伝統的知識の中では重要なパラメタである。なぜなら、イオン間のクーロン力の強さはそれらに依存するからである。さらに、電解液の溶解度やそれらの溶液中の解離平衡は溶媒の誘電定数に強い相関がある — この補正は一様ではなく、もっと重要な修正因子は適度によく理解されている。

技術的発展は、よい電解液伝導体の誘電反応を測定することを可能にした時、イオン間の力についての情報を得る試みは実験研究のための動機の一部であったが、ずっと以前に E. ヒュッケル (Hückel) が高濃度溶液の多くの場合においてラウールの法則 (Raoult's law)^{*2}からの正のズレが誘電定数の減少に起因するとほのめかしたものだからそれだけますますそうなったのである。統計熱力学に入るパラメタを持つ測定された誘電定数の特定は、めったに問題視されなかった；デバイーファルケンハーゲン (Debye-Falkenhagen) 理論によって説明される補正ですら、応用される時ですら、めったに疑問視されなかったのである。

不純物を含む氷^{*3}や類似のプロトン半導体の研究で積み重ねられた経験は、これらの系の電気的性質の異なる解釈を強制した。強酸や強塩基の何十万あたりに2, 3部分を含むサンプルは、純粋の固体溶媒の誘電定数と比べて、驚くべき減少した誘電定数を示す。容認された説明は、分子間の移動は、プロトン跳躍によって動くイオン欠陥の存在に依存する、その一方、回転流は同様に結合欠損の欠陥の運動に関係するというものである。そして、誘電分極はこれらの二種類の輸送（これらの二つは定常流を維持することが必要

^{*2} 訳注：この法則は、「混合溶液の各成分の蒸気圧はそれぞれの純液体の蒸気圧と混合溶液中のモル分率の積で表される」という法則である。不揮発性の溶質を溶媒に溶かすと溶液の蒸気圧が下がる蒸気圧降下の現象について成り立つ。

^{*3} I. G. Young and R. Solomon, *J. Chem. Phys.* **48**, 1635 (1968); D. J. Kelley and R. Solomon, *ibid.* **50**, 75 (1969); L. Onsager and J. Bonner, and J. Nagle, *ibid.* **60**, 405 (1974).

とされる) に対して利用できる容易さの間の不一致に依存する。酸の濃度による ϵ_0 の変化は最小を示す。ここで分散は実際的に消滅する。この”交差”濃度は、温度の低下とともに素早く減少する。緩和時間は、不純物濃度の単調減少関数である。

ある意味で、初期過渡電流は二つの部分からなる。第一に、少数キャリアは定常分極が達成されるまで十分な速度に到達しない。この遅れは、初期過渡電流の負の寄与とみなされる。第二に、移動する大多数と少数のキャリアは、配向した分子の総数に正反対の寄与をもたらすので、場の方向に向く分子の定常濃度は、同じ強さの場が純粋溶媒の結晶中に生成するはずのものよりずっと小さくなるだろう。二次効果として少数種のドリフト速度は濃度が上昇するとともに減少する傾向となるだろう。

酸と塩基の水溶液中で類似の効果を期待するのがもっともらしい。ここで、水素イオンと水酸化物イオンはプロトン跳躍によってたいてい動く。そして事実、これらの線にそった提案はもはや新しくはない。もっと際立った症状は、 KHSO_4 や H_2SO_4 中の H_2O のようなブレンステッド (Brønsted) 塩基の溶液によって示される。ここでは、陰イオンは典型的に電流の約 97% を — プロトン跳躍によって — 運ぶ証拠がある。

しかしながら、これらの現象はプロトン伝導の例外的な性質ではないに違いないということが生じる。したがって、我々は液体誘電連続体中を運動する、一荷電粒子に対するイオン移動度と誘電緩和との間の結合を計算する旅に出る。我々は喜んでそのモデルが完全には現実的ではないと認める；しかしその時それは、これらがお互いに異なるより以上には実際の液体どうしも異ならないに違いないだろう。もちろん、微視的レベルで一つの矛盾を避けることのできる連続体モデルはない。ここで、有限の緩和時間はほとんど確実に溶媒に対する有限の分子サイズを意味している。後悔することに、これが我々がすべてをうまく扱うことが出来ると見出した最も理屈に合うモデルであるということである。そんなモデルのための基礎となる規則は、以前に

イオンの移動度に関する誘電摩擦^{*4} ^{*5} ^{*6}の効果を見積もる目的のために定式化されていた；M. ボルン (Born) は、ある集合を用い、R. ツバンツィツヒ (Zwanzig) は別の集合を使った。我々はボルンがそれを完璧に説明することなく定式化した哲学を採用するだろう。ボルンは、均一分極した誘電体（帯電した平面コンデンサーのような）の回転は散逸を伴うべきではない、それゆえ緩和は液体とともに回転する座標系において分極の局所変化率に依存するべきであるということを議論した。これはよく意味をなす；しかし我々は液体の局所速度で運動する座標系を採用する方に立った。それゆえ、均一分極した誘電体（帯電円筒コンデンサーのような）の剛体運動は散逸を生じない。ツバンツィツヒは分極場に対流効果を含めた；しかし我々は局所回転によるその接道を見落とした。ボルンとツバンツィツヒの論文は、彼らが読んだ以上にしばしば引用されたことが明らかとなるだろう；我々は引用文献を”ボルン-ボイド-ツバンツィツヒ理論”と見ることさえしたのである。

9.2 電氣的な散逸と応力；場の方程式

我々の散逸関数^{*7}は、電気散逸に通常の流体散逸を加えることにより構成される：

$$F = F_{hyd} + F_{el}, \quad (2.1)$$

ここで、

$$\begin{aligned} 2F_{el} &= \frac{\tau_D}{\chi_D} \left| \frac{d\mathbf{P}_D}{dt} + \frac{1}{2}\mathbf{P}_D \times (\nabla \times \mathbf{v}) \right|^2 \\ &= \frac{\tau_D}{\chi_D} \left| \frac{\partial \mathbf{P}_D}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{P}_D + \frac{1}{2}\mathbf{P}_D \times (\nabla \times \mathbf{v}) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

^{*4} M. Born, Z. Phys. **1**, 221 (1920).

^{*5} R. H. Boyd, J. Chem. Phys. **35**, 1281 (1961); **39**, 2376 (1963).

^{*6} R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **38**, 1603 (1963); **52**, 3625 (1970).

^{*7} L. Onsager, Phys. Rev. **38**, 2265–2279 (1931).

9.2 電氣的な散逸と応力；場の方程式

303

そして通常のように

$$2F_{hyd} = \eta |2\|\nabla\mathbf{v}\|^2 - (\nabla \times \mathbf{v})^2|, \quad (2.3)$$

ここで $\eta =$ 純粋溶媒の粘性*8。

進むために、我々は最小散逸の原理を適用することができる。または、我々は、電気応力テンソルは対称的な形式*9

$$8\pi\mathbf{S}_{el} = \mathbf{DE} + \mathbf{ED} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{DI}, \quad (2.4)$$

を持つことを観察することができる。ここで、 \mathbf{I} は単位テンソル、 $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ または等価なものとして、 $\mathbf{D} = \epsilon_\infty\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}_D$ であり、 \mathbf{P}_D は分極の配向 (デバイ) 成分を決めるものである。場の方程式は、

$$\nabla \cdot (\mathbf{S}_{el} + \mathbf{S}_{hyd}) = 0, \quad (2.5)$$

と

$$\frac{1}{\tau_D} (\chi_D\mathbf{E} - \mathbf{P}_D) = \left[\frac{\partial\mathbf{P}_D}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{P}_D + \frac{1}{2}\mathbf{P}_D \times (\nabla \times \mathbf{v}) \right] \quad (2.6)$$

となる。

さて、我々はイオンの上に中心を持ち、電気応力テンソルの発散が粘性と比べて無視できるほど十分に大きな半径を持つ球殻を考えることにしよう。そのような表面を構成可能であるということは、球の極座標における式 (2.5) のあらわな表現によって示される。周期的電場 $\mathbf{E}_{ex} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ の影響のもとで、たとえ純粋溶媒に対する分散関係である、 $\epsilon(\omega)$ がどんな形を取ろうと、一イオンは

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ex} + \frac{e}{\epsilon_0} \left(\frac{\mathbf{r}}{r^3} \right),$$

*8 それゆえ、 F は $\mathbf{v} = \mathbf{a} + \mathbf{r} \times \mathbf{b}$ に対して恒等的に消える。ここで、 \mathbf{a} と \mathbf{b} は、定ベクトルである。

*9 この形式は、角運動量の局所的保存を保証する。最初に M. ボルンの応力テンソルは非対称であり、彼はそれが意味することに気づいていたように見えたが、明らかに彼はその立場を修復することができなかった。

$$\mathbf{D} = \epsilon(\omega)\mathbf{E}_{ex} + e\frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{K}_{el} = e\mathbf{E}_{ex} \left[\frac{\epsilon_0 + \epsilon(\omega)}{2\epsilon_0} \right],$$

をとみなう。ゼロ周波数の極限において、我々は、イオンに作用する電気力は局所場とイオン電荷との積に等しいという、よく知られた結果を得る。 $\epsilon(\omega) \rightarrow \epsilon_0$ の高周波数では、そしてもしこの量が ϵ_0 と比べて小さければ、イオンに働く駆動力は”定常状態”の力の半分に減少する。過渡現象の言葉で言えば、これは ϵ_0 が ϵ_∞ よりずっと大きなところで一イオンに働く力のほとんど半分が、かけられた場で生じる「分極」の瞬間値で与えられるということの意味する。

我々が双極子的緩和 (dipolar relaxation) の詳細に進む前に、デバイーファルケンハーゲン効果はイオンがお互いに働き合う遅延力の相対的にゆっくりした発展に依存する；航して、 τ_D とマックスウェル緩和時間

$$\tau_M = \frac{\epsilon_0}{4\pi\sigma}$$

との間の時間区間で電流は $c^{\frac{1}{2}}\sigma_0$ のオーダーの量だけ最終値を超えるだろうということを指摘しておくことは価値がある。結果としての ϵ_0 の増加があまり大きくない間は、十分に低濃度ではイオン-溶媒結合の反対効果にわたって支配するように制限されている。

我々の方程式によって意味される流体力学的場、電気的場や分極場を計算する上で、体積粘性、誘電定数の圧力依存性、誘電飽和についての関連する疑問に立ち入らないように、我々は流体の圧縮率を考慮することに煩わされる価値がないと考えた。さらに我々はすべての詳細は別の所で公表するつもりなので、我々は証明の自明な性質のすべてではなく、いくつかのものを簡単な議論にそって結果を述べることで満足するつもりである。

我々の方程式の係数のあるものは一般の場合には当然複雑になるけれども、たまたま、任意の周波数に対する結果の形は定常状態に対するものと同じくらいに単純なものである。

9.2 電氣的な散逸と応力；場の方程式

305

結果は、通常の横（デバイ）緩和時間のみならず「縦緩和時間」 τ_L を含む。これは、

$$\frac{\tau_L}{\epsilon_\infty} = \frac{\tau_D}{\epsilon_0} \quad (2.8)$$

で与えられる。これは、式 (2.6) を $\mathbf{v} = 0$ の場合に限定することで得られたデバイ方程式

$$\tau_D \frac{\partial \mathbf{P}_D}{\partial t} = \chi_D \mathbf{E} - \mathbf{P}_D, \quad (2.9)$$

ここで同時に

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \nabla \cdot (\epsilon_\infty \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_D) = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

を持つが、以下の

$$\tau_D \frac{\partial (\nabla \times \mathbf{P}_D)}{\partial t} + (\nabla \times \mathbf{P}_D) = 0 \quad (2.11)$$

と

$$\tau_D \frac{\partial (\nabla \cdot \mathbf{P}_D)}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{P}_D) = 0 \quad (2.12)$$

を意味するからである。ここで、式 (2.8) で与えられる二つの緩和時間の比を持つ。また、我々のものと比較される縦緩和時間は、分子理論における最近の試みの結果の間で見いだされた^{*10}。別の観点では、我々の表式 (2.8) に類似の関係式は、イオン結晶の振動スペクトルの理論に現れた^{*11}。

我々は過渡的状況に興味がある。ただしここでは局所分極密度 \mathbf{P} は、一般に局所場 \mathbf{E} にふさわしい平衡値 $\chi \mathbf{P}$ を仮定しないだろう。もちろん、線形応答理論のコンパスの \mathbf{P} と \mathbf{E} の摂動は、分極 \mathbf{P}_0 とクーロン場 \mathbf{E}_0

$$\mathbf{P}_0 = \chi_D \mathbf{P}_0 = -\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0} e \nabla \left(\frac{1}{4\pi r} \right) \quad (2.13)$$

と比べて小さいだろう。これは、 $r = 0$ に位置した電荷 e の前に存在する。約束

$$\mathbf{P}^* = \chi_D \mathbf{E} - \mathbf{P}_D = \chi \mathbf{E} - \mathbf{P} \quad (2.14)$$

^{*10} B. J. Berne, J. Chem. Phys. **62**, 1154 (1975).

^{*11} R. Lyddane, R. Sachs, and E. Teller, Phys. Rev. **59**, 673 (1941).

をとると、流体力学的流れに対するナビエーストークス (Navier-Stokes) 方程式は次の形式に書ける：

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p - \frac{1}{2} [\mathbf{E}_0 \times (\nabla \times \mathbf{P}^*) + \mathbf{E}_0 (\nabla \cdot \mathbf{P}^*)], \quad (2.15)$$

ここで慣性効果や作用する場によって生じる摂動の第一次、第二次の項は無視されてた。この方程式は、式 (2.5) か式 (2.1)–(2.3) のいずれかを証明した；後者の試みでは、分極圧を含む圧力は、非圧縮条件のラグランジュ乗数として現れる。周波数 $\frac{\omega}{2\pi}$ の交流場の場合に対して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{P}_D)}{\partial t} &= i\omega(\mathbf{P}_D), \\ \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= i\omega \mathbf{v}, \end{aligned}$$

などである。力の密度への分極の寄与は、式 (2.6) の線形化された形を考えることによって、静分極 \mathbf{P}_0 と速度場の言葉で表現される。

$$\frac{1}{\tau_D} \mathbf{P}^* = \left[i\omega(\mathbf{P}_D) + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{P}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 \times \text{curl} \mathbf{v} \right], \quad (2.16)$$

そしてここでは、 \mathbf{P}^* の定義の結果として

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{P}^* &= -\nabla \times \mathbf{P}_D, \\ \nabla \cdot \mathbf{P}^* &= -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \nabla \cdot \mathbf{P}_D, \end{aligned}$$

に注意している。 \mathbf{P}^* の回転 (curl) と発散 (div) は、

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{P}^* &= \left(\frac{\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \right) \nabla \times \left[(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{P}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 \times \text{curl} \mathbf{v} \right], \\ \nabla \cdot \mathbf{P}^* &= \left(\frac{\tau_D}{1 + i\omega\tau_L} \right) \nabla \cdot \left[(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{P}_0 + \frac{1}{2} \mathbf{P}_0 \times \text{curl} \mathbf{v} \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

のように表現されることが導かれる。そして式 (2.17) を式 (2.15) に代入すると、速度に対する扱い易い線形方程式を生む。球対称系における定まった

9.2 電氣的な散逸と応力；場の方程式

307

一定ベクトル \mathbf{u} に比例する最も一般的な発散のないベクトル場 \mathbf{v} は次の形に記述される：

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2} \nabla \times [f(r)(\mathbf{r} \times \mathbf{u})]. \quad (2.18)$$

イオン形式 (2.18) の速度を決める最も簡単な方法は、我々の座標系の中心を運動するイオンの上に置き、原点から大きな距離で流体運動を調べることである。このようにして、そのような距離で速度の r 展開における、第一、第二の項が、 $\mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_1(\infty)/r$ の形を取ることを許せば（我々が証明するつものように）、我々は $r \rightarrow \infty$ の極限で

$$\mathbf{v}_{ion} = -f(\infty)\mathbf{u} = -\mathbf{u},$$

ここで慣習 $f(\infty) = 1$ に従っている。

ストークスによって示されたように、一定の外力 \mathbf{F} によって駆動されている球状粒子を取り巻く非圧縮性流体中の流体場は、次式の形をとる^{*12}：

$$\mathbf{v} = \frac{r^2 \mathbf{F} + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{F})\mathbf{r}}{8\pi\eta r^3} + O\left(\frac{1}{r^3}\right),$$

ここで r^{-3} のオーダーの項だけが粒子サイズに依存する境界条件はその表面に適用される。これは、粒子（例えば、巨大な球殻）を取り囲む任意の表面を通過する全流体力学的力は駆動力と釣り合わなければならないからである。式 (2.15) では、「分極力」は距離の増大とともにねんせいりよく（その二つは $\frac{1}{r^4}$ のように）よりずっと早く減少するので、速度場はイオンから離れるとストークス形に似るだろう。このようにして、我々は遠方の場の速度における $\frac{1}{r}$ の係数はイオンに働く駆動力を完全に決定する。イオン速度と電気駆動力 [式 (2.7) で与えられる] との間関係を見出すために、式 (2.5) によっていお員に働く電気力と流体力の和は消滅しなければならないということを思い出すべきである。このようにして、イオンを囲む任意の面を通過する全応力輸送は消滅しなければならないので、イオンに中心を持つ十分に

^{*12} H. Lamb, *Hydrodynamics* (Dover, New York, 1945).

大きな球殻に対して、我々は次式を得る：

$$-\mathbf{K}_{el} = 4\pi\eta\mathbf{u} \times \left[\text{大きな } r \text{ に対する } f(r) \text{ の展開における } \frac{1}{r} \text{ の係数} \right]. \quad (2.19)$$

式 (2.18) の使用は式 (2.15) を決定されるべき $f(r)$ を持つ、 r における 3 次常微分方程式に還元する。代入と変数変換

$$F(z) = \frac{df}{dr}, \quad z = -\frac{r^4}{a},$$

$$a = \frac{e^2}{16\pi\eta} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right) \left(\frac{\tau_D}{1 + i\omega\tau_D} \right), \quad (2.20)$$

をすると、式 (2.15) はまた 2 次非同次方程式

$$z \left(z \frac{d}{dz} - \alpha_0 \right) \left(z \frac{d}{dz} - \beta_0 \right) F(z) - \left(z \frac{d}{dz} - \alpha_1 \right) \left(z \frac{d}{dz} - \beta_1 \right) F(z) = \text{const.} z^{\frac{1}{2}},$$

$$\alpha_0 = -1, \quad \beta_0 = \frac{1}{4},$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{8} \left\{ 1 + \left[49 + 8 \frac{b}{a} \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

$$\beta_1 = \frac{1}{8} \left\{ 1 - \left[49 + 8 \frac{b}{a} \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

$$\frac{b}{a} = \frac{1 + i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau_L} \quad (2.21)$$

として解釈される。 α や β などは、式 (2.21) の同次形に対応する指数方程式 (indicial equation) の解である； $+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ は非同次方程式の指数である。同次解^{*13}は、 z のべきと独立変数 z を持つガウスの超幾何関数との積であるので、完全解は標準的な「定数変化」法によって得られる。我々は、式 (2.21) の 3 次の同次形から導かれる級数解のもっと実際的な方法を選択した；増加

^{*13} E. T. Whittaker and G. N. Watson, *A Course of Modern Analysis* (Cambridge University, London, 1927).

9.2 電氣的な散逸と応力；場の方程式

309

級数と減少級数はそれぞれ指数 $\alpha_1, \beta_1, +\frac{1}{2}$ と $\alpha_0, \beta_0, -\frac{1}{2}$ とにより特徴づけられる。それらの共通の収束半径は次式で与えられる：

$$|z| = \left| \frac{r^4}{a} \right| = 1.$$

概して、パラメタ a で特徴づけられる溶媒に浸された電荷 e の単原子イオンの表面付近では、分極力は流体力学的運動を支配し、増大級数は粘性力が速度場を決定するところの領域に解析接続させられるだろう。また式 (2.21) 中の非同次項に比例する摩擦係数は、減少級数展開における $z^{-1/2}$ の係数から得られる。

式 (2.15) の一意で非自明な解は、 \mathbf{v} または等価なことだが、 \mathbf{v} の動径方向成分の r 依存性を与える関数 $f(r)$ に課せられる境界条件を特定することによって得られる。粒子は周りの流体には浸透しないものと仮定されるが、これは相対的な垂直速度がその表面で消滅することを意味する。加えて、我々は無限遠の流体は粒子運動によって妨げられないこと、瞬間駆動力または瞬間速度が与えられること、そしてイオン表面で流体力学的滑り（滑り長）の大きさが特徴づけられることを要請するだろう。無限小の大きさの粒子（点電荷）という極度に理想的な場合に対しては、我々はまた散逸関数の上限を持つように、速度場はいたるところで有限であることを要請しなければならない。後で我々は、これは”滑りなし”条件 — 点電荷に対して $r \rightarrow 0$ で $\mathbf{v} \rightarrow 0$ — を置くことに等価であることを示すだろう。手中にある問題に対して、駆動力は式 (2.19) によって暗に与えられている；しかしながら、境界条件はイオンの速度、または等価なことだが、固定された一イオンから非常に離れた流体速度を定めることによって最も簡単に定式化される。この慣習を持つので、半径 R の一イオンに対する $f(r)$ への条件は、

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = 1, \quad f(R) = 0, \quad (2.22a)$$

$$\gamma \frac{r}{2} f'(r)|_{r=R} = \eta \left[f'(r) + \frac{r}{2} f''(r) \right]_{r=R}, \quad (2.22b)$$

ここで、 $f'(r) = \frac{df}{dr}$ 、そして $\gamma \times$ イオン表面の接線速度の2乗は、表面摩擦に

よる単位面積当たりのエネルギー散逸の速度を与える。さて今、我々は条件 (2.22b) を滑りなし ($r \rightarrow \infty$) と完全滑り ($r \rightarrow 0$) の極限の場合だけを考えるつもりである。ゆえに、

$$f'(r)|_{r=R} = 0 \quad (\text{滑りなし}),$$

$$\left(f'(r) + \frac{r}{2}f''(r)\right)_{r=R} = 0 \quad (\text{完全滑り}). \quad (2.23)$$

これは飽和 (saturation) または溶解和 (solvation) の二つの極限の連続体アナロジーである。

9.3 運動論的分極欠乏

電解質溶液の誘電的性質を計算する問題は、もし純粋溶媒が式 (1.1) で記述される誘電分散を持つと仮定されるのであれば、式 (2.6) で定義される「分極欠乏」の空間積分+イオン伝導から $\epsilon(\omega)$ への寄与、すなわち式 (1.2) で記述される関係式を含む。

もしイオンが溶媒に関して固定されていれば、後者は静的分極場 \mathbf{P}_D を持続する。これはイオンの場 \mathbf{P}_0 + 我々が系を包むと仮定する等ポテンシャルの伝導面から発する鏡像電荷誘起分極との和である。鏡像電荷を補償することの明確化は、これが誘電率を決める積分の収束を補償するのであるから、絶対に必要である。それから、式 (2.6) 中の対流項の積分は、発散 (div) の定理を使って簡単に消滅することを示せる^{*14}；この結果の直感的な解釈は、分極ベクトルの流体力学的並進はそれらの空間平均を変化させることなく、それらを混合するということである。

式 (2.6) 中の回転 (curl) の項の解釈もまた簡単に達成される。この場合は、鏡像電荷の \mathbf{P}_D への寄与は、体積積分に寄与しない。それゆえ、我々は次の

^{*14} この積分は、イオンと一緒に動く座標系で計算するのが最も簡単であるので、等ポテンシャル境界面は定常速度 \mathbf{u} で動く。境界面上の等ポテンシャル条件は、誘起された全鏡像電荷はそのイオン電荷の負である。

9.3 運動論的分極欠乏

311

式を残す：

$$\frac{1}{2} \int_{r>R} (\mathbf{P}_D \times \text{curl} \mathbf{v}) dV = -\frac{e\mathbf{u}}{3} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \left(\frac{3}{2} f + \frac{r}{2} f' \right) \Big|_{r=R'}^{r=\infty}. \quad (3.1)$$

この結果は単に流体に対する連続体モデルの使用に依存し、速度場 \mathbf{v} の特定の形には依存しない。我々は、式 (3.1) で定義される「回転流」を誘電率における適当な減少によって反映されているとみなすだろう。そして、 ϵ_∞ は不変であると仮定しているので、誘電定数における低周波数減少は、次の式で与えられる：

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_0(\text{dipole}) &= -2\pi p \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D \sigma_0, \\ p &= 1 \text{ (滑りなし)}, \\ p &= \frac{2}{3} \text{ (完全滑り)}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

ここで、我々はさまざまな回転流の相加性を仮定した。そして、 σ_0 は溶液の比伝導度である。

前に述べたように、イオン流はイオン速度が分極流と位相が合うのであるから、測定された誘電定数に直接に影響する。イオンに働く力は、定常状態に達するまでに有限時間 ($\sim \tau_D$) がかかる。そして、この初期遅延はそれ自体が誘電率における見かけの減少として現れる。教訓的で役立つ例は、摩擦係数 A が実数である；すなわち、誘電摩擦が無視できる場合である。イオンに働く電氣的駆動力は、デバイ分散 (1.1) としての $\epsilon(\omega)$ を持つ式 (2.7) で与えられる。我々は、虚数のイオン速度 ($-\mathbf{u}''$) を外場 \mathbf{E}_{ex} と反位相の $\frac{\pi}{2}$ である ($-\mathbf{u}$) の一部として定義するので、駆動力と遅延力を等しいとすることによって、我々は次式を得る：

$$\mathbf{u}'' = -\left(\frac{e\mathbf{E}_{ex}}{A} \right) \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \right) \left(\frac{\omega \tau_D}{2\epsilon_0} \right).$$

もし N がイオン数密度であるとすれば、イオン伝導度の虚数部は

$$\sigma''_{\omega}(\text{ion}) = -\left(\frac{Ne^2}{A} \right) \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \right) \left(\frac{\omega \tau_D}{2\epsilon_0} \right)$$

と表現され、ゼロ周波数の極限において我々は、 ϵ_0 における減少に対して

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_0(\text{ion}) &= 4\pi \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\frac{\sigma''_{\omega}(\text{ion})}{\omega} \right] \\ &= -2\pi \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \right) \tau_D \sigma_0, \\ \sigma_0 &= \frac{Ne^2}{A}\end{aligned}$$

を得る。この結果は、もしイオン半径が誘電摩擦が粘性摩擦と比べて無視できるほど十分に大きいと仮定されるのであれば、イオンの大きさや滑り係数には依存しない。この近似では、静的誘電定数における全減少は、次式で与えられる：

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_0 &= \Delta\epsilon_0(\text{dipole}) + \Delta\epsilon_0(\text{ion}) \\ &= -2\pi(p+1) \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \right) \tau_D \sigma_0,\end{aligned}\tag{3.4}$$

$$p = 1 \text{ (滑りなし)}, \quad p = \frac{2}{3} \text{ (完全滑り)}.$$

式 (3.4) の直感的な説明は、運動論的イオン-溶媒相互作用は二つの密接に関係する仕方で静電容量アドミタンスに影響する；(1) 一イオンが移動するにつれて、取り巻く分極流体の粒子は流体力学の法則に従って回転する。そして、誘電緩和は局所場に対応する分極を回復しようとするけれども、この過程は瞬間的ではない；その平均の遅延は緩和時間 τ_D に等しい；(2) 外部電場が一イオンにかかる力は、十分な強度に直ちには発達しない。なぜなら、そのイオンは、一部は外場によって、一部は適応された場の応答として発達する分極場によって駆動されるからである。その分極場は、溶媒双極子の配向に対する緩和時間である時定数 τ_D で発展する。

9.4 誘電摩擦、イオン移動度、静的誘電率

$|R^4/a| \gg 1$ という意味で、もしイオン半径があまり大きくなければ、誘電摩擦は粘性散逸と同程度である。この粘性摩擦への第一近似は、次の処方箋のいずれかによって達成できる：(1) 粘性流体^{*15}中の電氣的に中性の球の定常運動を記述するストークスの速度 \mathbf{v} を使って、[(2.2) と (2.3) によって定義される] F_{el} と F_{hyd} を積分する。；(2) [(2.21) によって定義されるような] $F(z)$ の z の一次の展開を実行し、ただちに $f(r)$ を得るために積分し、境界条件（滑り (slip) または粘着 (stick)）を適用し、式 (2.9) のように r^{-1} の係数に $4\pi\eta$ を掛ける。そうやって得られた動径速度 $f(r)$ は、 r^{-1} と r^{-3} のように変化する通常のストークス項と r^{-5} と r^{-7} に比例する余分な項の和からなるだろう。

両方の方法がゼロ周波数の極限で共に同じ結果を与える。そして、誘電摩擦の第一次近似の計算は次のように表現される：

$$\text{移動度} = \begin{cases} \text{粘着 (stick)} & \frac{1}{6\pi\eta R} \left(1 - \frac{17}{105} \frac{a_0}{R^4}\right) \\ \text{滑り (slip)} & \frac{1}{4\pi\eta R} \left(1 - \frac{4}{15} \frac{a_0}{R^4}\right) \end{cases} \quad (a_0/R^4 \text{ の一次まで}),$$

$$a_0 = \frac{e^2}{16\pi\eta} \left[\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right] \tau_D, \quad (4.1)$$

あるいは、もっと慣習的な形においては、以下のようなになる：

$$\text{摩擦係数 (粘着)} = 6\pi\eta R + \left(\frac{17}{280} \right) \frac{\tau_D e^2}{R^3} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2} \right),$$

^{*15} イオンに固定した参照座標系においては、イオン誘起分極の F_{ex} への寄与は、

$$\frac{\tau_D}{2\chi_D} \left| (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{P}_0 + \frac{1}{2} P_0 \times (\mathbf{v} \times \mathbf{v}) \right|^2,$$

ここで、 \mathbf{P}_0 は式 (2.13) で与えられる。鏡像電荷の寄与は無視できないけれども省略されるので、摩擦係数は境界効果に独立であるとみなされる。一般的な意味は、かなり驚くべきものであり、別の場で考察されるだろう。

$$\text{摩擦係数 (滑り)} = 4\pi\eta R + \left(\frac{1}{15}\right) \frac{\tau_D e^2}{R^3} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0^2}\right). \quad (4.2)$$

式(4.2)は、方法(1)から直接に得ることができる、または、移動度(4.1)の逆数展開の第一次から間接的に得ることができる。

この点で、結合定数の任意に値に対するイオン移動度に関して、2, 3の一般的な言明がなされるべきである。完全粘着 (perfect stick) の場合に対しては、変分原理 (エネルギーの最小散逸) から直接次のことが導かれる: イオンサイズを増加させることが速度に制限を加え、それにより全散逸を増加することになるので、移動度はイオンサイズの増加とともに単調に減少しなければならなくなり、よく知られた仮定に反して、局所的な最大値が存在しないことになる。この観察に関連して、次のことが主張される: 散逸関数は速度場の変分に関する最小値であるので、粘着 (または、滑り) 摩擦係数の第一次近似は任意の R の値に対する上限を表現している。

イオンサイズがゼロの極限は仮想的なものであるが、にもかかわらずかなり解析を楽にする挑戦的な例を与える。 r の減少べき級数は、原点付近の速度場を記述するのに十分である; 実際、 $|z| < 1$ に対して有限の全散逸の制限を持つと、 $f(r)$ は r^3 と $r^{4\alpha_1+1}$ のように変化する二つの項の和に比例する。ここでは、 α_1 は式(2.41)で与えられる ($4\alpha_1 + 1 \sim 5.3$)。これは、 f とその微分の両方が、粘着の境界条件に対応する $r \rightarrow 0$ の極限で消滅することを意味する。バーンズ (Barnes) の周回積分 (contour integral) 法^{*13} の修正は $d|z| > 1$ に対する速度場の解析接続を与えるので、処方箋により我々は次の摩擦係数

$$\text{摩擦係数 (点電荷)} = (15.780)\eta a_0^{1/4}, \quad (4.3)$$

$$R^4/a_0 \rightarrow 0,$$

を得る。これは完全粘着の条件に対する加減を与える^{*16}。

§. III において、我々は摩擦抵抗が年生だけの結果であるという仮定を行なって、溶媒と溶液の静的誘電率における差に対する公式を導いた。もっ

^{*16} それゆえ、点電荷への摩擦抵抗は、電荷の平方根と溶媒粘性の $3/4$ 乗に比例する。

9.5 誘電分散；粘性緩和

315

と正確な解析は、誘電摩擦のために周波数依存移動度が複素数である；その虚部は誘電率に比例する虚伝導度（その関係式は序文に与えられた）に寄与するということを明らかにした。長い導出に乗り出すことよりむしろ、我々は、複素移動度は速度場の $1/r$ の項から直接に得られるということや、 $\Delta\epsilon_0(\text{ion})$ は式 (3.3) におけるのと同じような方法で計算されるということに注意して、結合パラメータの一次まで我々の結果を与えるつもりである：

$$\begin{aligned} \text{粘着 } \Delta\epsilon_0 &= -4\pi\sigma_0 \left[\left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D - \frac{a_0}{R^4} \left(\frac{22\tau_D - \tau_L}{9 \cdot 7 \cdot 5} \right) \right], \\ \text{滑り } \Delta\epsilon_0 &= -4\pi\sigma_0 \left[\left(\frac{5}{6} \right) \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D - \frac{a_0}{R^4} \left(\frac{3\tau_D + \tau_L}{5 \cdot 3} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

と点電荷の解

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_0(R \rightarrow 0) &= -4\pi\sigma_0 \left[\left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_0} \right) \tau_D - \left(\frac{1}{4} \right) \tau_D + 0.0326(\tau_D - \tau_L) \right], \quad (4.5) \\ \frac{\tau_D}{\tau_L} &= \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}. \end{aligned}$$

先の方程式は、定まった比伝導度に対して運動論的分極欠乏がイオンサイズの減少とともに減少するという事、しかし減少量の R の依存性はたいいていの溶媒ではかなり小さいということを意味している。

9.5 誘電分散；粘性緩和

溶液の吸収スペクトルを決定することは二つの疑問を持っている：スペクトルは純粋溶媒のものとは異なるのか？そして、もしそうなら、これは誘電緩和時間について何を意味しているのか？ ストークス則の移動度を持つ十分に大きなイオンに対する分散の虚部はデバイ形を持つので、溶液吸収の大きさは溶媒のものとは異なるのだけれども、最大値とゆえに緩和時間は不変に留まる。しかしながら、もし移動度が結合パラメータの一次までで表されるのであれば、誘電分散関数は複素周波数平面における、共に正の虚軸にあ

る、二つの極によって特徴づけられる。それゆえ、 $\omega_1 = i\frac{1}{\tau_D}$, $\omega_2 = i\frac{1}{\tau_L}$ によって定義される二つの緩和時間は、それらがそうあるべきであるように、実数かつ正数である。原点に最も近い二つの極は、 $i\frac{1}{\tau_D}$ と $i\frac{6}{\tau_D+5\tau_L}$ にある。その一方、全体の級数は $i\frac{1}{\tau_L}$ に集積点を持つ。

$|a/R^4| < 1$ のあらゆる次数に対する分散の定性的解析は、点電荷の例と類似して、 τ_D から τ_L まで伸びる夢現粉の緩和時間の存在を示している。

§.III において、 ϵ_0 における運動論的減少の定量的見積もりを得るために、局所分極場の時間発展とイオン速度との結合を考える必要があるということが観察された。しかしながら、誘電緩和が外場中の一イオンの遅れた加速に寄与する唯一の不可逆過程ではないことを示す、強い状況証拠が存在する。例えば純粋の氷では、理論と実験の両方が誘電緩和時間と弾性緩和時間との比はおよそ 3/2 であることをほのめかしている。基本的仮定は配向欠損（ブジャーラム欠損 (Bjerrum faults)）の移動は誘電緩和と弾性緩和の両方に起因するというものである*17。極性分子からなる液体の場合では、我々は多くの瞬間において粘性時間 τ_{vis} は τ_D と同程度であると疑っている。そして、弾性固体とのアナロジーによって、我々は一定のせん断力が $t = 0$ で加えられる過渡現象に対して、

$$\mathbf{S}_{hyd}^{(t)} = \mathbf{S}_{hyd}(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{vis}}}\right), \quad (5.1)$$

を仮定するつもりである。ここで \mathbf{S}_{hyd} は、速度場の対象的な勾配から構成される、普通の流体力学的応力テンソルである。そんな流体中に浸された、円周波数 ω をもつ周期的外部電場の影響下で運動する荷電粒子を考えよう。我々は、そのイオンは我々が誘電摩擦を無視できるほど十分に大きい、しかし”対流慣性” $\rho\dot{\mathbf{v}}$ は式 (5.1) または記法的に

$$\frac{\tau_{vis}\eta}{R^2} \gg \rho, \quad \rho = \text{流体の質量密度},$$

*17 L. Onsager and L. K. Runnels, J. Chem. Phys. **50**, 1089 (1969); P. V. Hobbs, *Ice Physics* (Oxford University, London, 1974).

によって定義されるような”変形慣性”と比べて無視できるほど小さいと想像する。この近似において、流体力学的流れの方程式は粘性率 η を $\eta(1 + i\omega\tau_{vis})$ で置き換えた定常状態ナビエーストークス型を仮定する。前と同じように、純粋溶媒の誘電分散に対するデバイ形を仮定して、移動度の実部は式 (3.4) におけるように減少量 $\Delta\epsilon_0$ に厳密に影響を与えること、そして虚部は付加項

$$\Delta\epsilon_0(\text{粘性緩和}) = -4\pi\tau_{vis}\sigma_0, \quad (5.2)$$

に寄与することが示されるので、 $\tau_D \sim \tau_{vis}$, $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$ の近似において、静的誘電率における減少は、粗く見て式 (3.4) で与えられるものの二倍になる。

粘性緩和と他の慣性効果のもっと徹底した議論は将来の論文において提出されるだろう。

9.6 議論

我々はどのようにして不均一に分極した誘電体の剛体運動に関して不変な散逸関数の構築が、内的に一貫した流体力学方程式の組の定式化を導くのかを見てきた。もちろん式 (2.2) は、並進座標系、回転座標系におけるエネルギー保存則によって許される、最も簡単な唯一の形である。そして、人はもっと綿密に仕上げられた連続体モデル — 例えば、誘電飽和、溶媒会合効果 (solvent association effects)、またはイオン-溶媒相互作用に働くイオン雰囲気の効果を許容するようなもの — を容易に心に描くかもしれない。しかしながら、我々は当分の間はこれらの線に沿ったどんな推測も避けたいと思う。

イオン伝導度の詳しい計算は後々の論文のために残されているけれども、この点について、2、3の例を提供することが適切に見える。式 (4.2) と (4.3) は、完全粘着に対して、25 °C の水中の裸のナトリウム (sodium) イオン (半径 = 0.958 Å) は、73.5 (点電荷) と 44.6 との間の伝導度を持つべきであることを予言する。完全滑りに対する第一次の見積もりは 51.0 である。と

ころが、実験的外挿^{*18}は 50.1 の値を与える。水中のカリウム (potassium) イオン (半径 = 1.33Å) に対して計算された伝導度は、粘着と滑りに対してそれぞれ 49.4 と 65.7 である。一方、実験は 73.5 を与える^{*18}。ストークス則伝導度との比較は、誘電摩擦の重要性を示している: Na⁺, 85.5(粘着), 128(滑り); K⁺, 61.6(粘着), 92.4(滑り)。粘着条件が水中の裸のリチウム (lithium) に対しても成り立つと仮定すると、我々の伝導度の上限と下限はそれぞれ 73.5 と 20.1 であり、実験値は 38.7、ストークス則は 135 を与える。(Li⁺ のような) 小さい単価イオンとあらゆる多価イオン種がある程度溶媒和することは常識である^{*19}。これは、有効半径が裸のイオン半径よりずっと大きくなるべきであるということの意味する。それゆえ、上の計算はあまり真剣に受け取られるべきではない。

電解液の誘電的性質に関して、マンデル (Mandel) とファンビーク (van Beek) の実験結果は伝導度に比例する静誘電率の減少量を強く示している^{*20}。彼らの測定は、水中やメタノール中に溶けたさまざまな塩化物について行われた。もし我々が両方の溶媒に対して $\tau_{vis}/\tau_D \sim 2/3$ を一時的に仮定すれば、我々の理論は研究されたあらゆる水溶液に対して観測された減少量 2/3 をおおよそ説明する。そして、我々はメタノールのデータに対して実験誤差の範囲内にある。水に対する不一致は、誘電飽和に起因するに違いないが、連続体モデルは微視的レベルでは液体のかなり粗い記述を与えていることや、そしてさらに、我々は流体力学的変形と誘電緩和との間の結合は、この効果がおそらく会合性液体 (associated liquids) にとって重要になるのだろうが、考慮しなかったということをおぼろしく思い起こすべきである。

我々は誘電摩擦の結果として電解溶液は τ_D より小さい、無限個のあらゆる緩和時間を持つべきであると主張した。この効果は吸収スペクトルの高周

^{*18} H. Harned and B. Owen, *The Physics of Chemistry of Electrolyte Solutions* (Reinhold, New York, 1943).

^{*19} ここで、溶媒和は溶媒分子のイオンへの”しっかりした”接着に起因する。それゆえ、これらの分子は流体の流体力学的運動の一部とはならない。

^{*20} J. Hubbard, L. Onsager, W. M. van Beek, and M. Mandel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **74**, 401-404 (1977).

波数の広がりとして現れるべきであり、観測された単一の緩和時間（吸収の最大値に対応する）をもたらす。これは、純粋溶媒に対して τ_D よりいくぶん小さい。緩和時間における減少量は定常伝導度 σ_0 に比例する^{*21}。

謝辞

この研究は NIH 研究費 GM20284-04 と NSF 研究費 CHE75-17533 によって助成されている。

^{*21} もし我々が粘性緩和を許せば、誘電摩擦がない場合ですら、分散はデバイの極に加えて、 $i\tau_{vis}^{-1}$ に位置する極を持つ。

第 V 部

生命と不可逆過程

第 10 章

熱力学と生物学のいくつかの 分子論的観点

L. オンサーガー

スターリング化学研究所, エール大学

ニューヘイブン, コネチカット州

L. Onsager, "Thermodynamics and Some Molecular Aspects of Biology", in *The Neurosciences. A Study Program*, eds. G. C. Quarton et. al. (Rockefeller University Press, New York, 1967) pp. 75 – 79.

要約

生物過程の大いなる多様性は熱力学的解析を惹きつけて止まない。臓器や細胞器官*1は役に立つ物質を濃縮し、代謝の最終生成物を除去するという顕著な離れ業を行う。そして、有機体*2は、変換から得られたエネルギーの大きな部分を維持、活動そして成長のために使用する。

10.1 熱力学的関数の使用上の定義について

他の種類の記帳におけるように、熱力学の応用で生じる最も人を欺く疑問は、参与するものの同定と分類*3を取り扱う；計算はわかりやすい。我々には熱力学の諸概念が観測された生物系の性質にどのように、どの程度まで関係しているのか問う当然の義務がある。

熱力学の第一法則はエネルギー保存則を保証するので、その量の使用上の定義*4はいつも明確である。

熱力学の第二法則は、第二種の永久機関を禁止し、可逆過程の連続で到達できる状態にある、任意の系に対して定義可能なエントロピーが存在することを意味している。これらの”熱力学的”状態は、組成やエネルギーや外部境界条件に関する特定の制限条件の下で、制限条件が一定のままである限り自発的な変化が系に発生しないという意味において”平衡”の状態として定義されるのが典型的である。そのような熱力学的状態に対して、変位 x_i と対応する力 X_i の言葉による力学的平衡のための条件

$$0 = \delta E = \sum_i X_i \delta x_i$$

*1 訳注：臓器 (organs)、細胞器官 (organelles)

*2 訳注：有機体 (organism)。

*3 訳注：同定 (identification)、分類 (classification)。

*4 訳注：使用上の定義 (operational definition)。

10.1 熱力学的関数の使用上の定義について

327

は、簡単に次の形式に拡張できる：

$$0 = \delta E = \sum_i X_i \delta x_i + T \delta S + \sum \mu_i \delta m_i, \quad (10.1)$$

これは、単位の選択という当然のことを除き、温度 (T)、エントロピー (S)、化学ポテンシャル (μ) の定義を定める。

熱力学の第三法則でさえ、以下の関係式によって我々が絶対的エントロピーを定義することを可能にする：

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{dQ}{T}, \quad (10.2)$$

ここで $S(0)$ は理想結晶に対してゼロである。

実際、人は通常、同位体の混合や核スピンの方向変化から生じるどんな乱れであったとしても無視する；これらは通常の過程ではほとんど一定であるので、これらの仮定によって問題になることはない。さらに、実際には多くの結晶が低温で現実的に完全な原子配置にある一方で、それほど理想的ではない他の多くのものがある。そしてそれらに対して我々は正の残留エントロピー [$S(0) > 0$] を認識しなくてはならない。例えば、固体の水の知られた変形の中で唯一固体水 (Ice II) だけが理想的な秩序を持っている。

我々は、低温で乱れたままの結晶は、厳密に言えば、熱力学系ではないという観点をとることができる。ガラスに対して、我々は他の選択はない；これらは液体状態から深い過冷却^{*5}によって準備され、熱ヒステリシスの測定が再加熱で現われる。そのような場合では、我々はエントロピーの下限と上限を認識でき、熱力学の第二法則はまだ下限と調和しない変換を禁じる。さらに、加熱と冷却が固体領域内で可逆に実行できる程度まで対応するエントロピー変化を十分に定義できるのである。

化学反応が起こる系では、我々は確かに最終の化学平衡を熱力学的状態と認識できる。しかし、化学者は通常、少なくとも彼らが組成変化を見逃さない限り、その認識を反応物と生成物の任意の混合物にまで拡張する。同様

*5 訳注：過冷却 (undercool)。

に、我々は輸送過程が生じる系で、温度と化学ポテンシャルの分布と勾配を認識したいと思う。基になる考えはいつも以下のものである：勾配があまり急激ではなく、不可逆過程があまり速くない限り、系の状態は”瞬間的な”、そして適切なら、局所的な熱力学的制約条件の言葉で十分に定義されると我々はまだ仮定することができる。

こうして我々が、いくつかの付加パラメータによって可能な限り豊富にされた熱力学の概念をどの程度まで拡張できるのかという問いは、運動の知識や理論の問題となるのが適当である。生物系では、我々はかなり多数の異なる熱力学的構成物や他の制約に出くわす。可能なすべての相互作用の実験的研究は大変な作業となるだろう；我々は、我々が経験的に発見できるような一般的規則の助けでそれを攻撃したり、分子理論に照らして理想的にそれを理解したりできたりできなければならない。

10.2 分子情報理論

ひとたび我々が気体の圧力を乱雑な分子運動のせいとみなし、温度の平衡化を統計的なエネルギー交換に起因すると考えると、ボイル (Boyle) とゲイリュサック (Gay-Lussac) の両方の法則は、ヘンリー (Henry) の法則や質量作用の法則のように、非常に簡単な解析によって導かれる。これに基づいて、アボガドロ (Avogadro) の予想は (並進運動の) 運動エネルギーの等分配を要求する。運動学に基づいてその予想を正当化するために、まず始めに人は分子速度の完全なマックスウェル (Maxwell) 分布を計算しなければならない — または、これを同時に行わなければならない。ひとたびその運動学の基礎が明確になると、長期にわたって疑われてきたアボガドロの仮説は「法則」の地位に格上げされ、さらにファントホッフ (van't Hoff) やアレニウス (Arrhenius) の一般化によって内容豊かになって、草創期の物理化学の一里塚として正当な名誉を博した。熱力学の第二法則から導かれる予言は、絶対的というより統計的になった；温度と化学ポテンシャルは、統計力学的平衡分布のパラメータとして再解釈され、そしてエントロピー自体はボルツマン

の公式

$$S = k \log W \quad (10.3)$$

に従う、乱雑さの尺度として再解釈された。ここで、ボルツマン定数 k は単に一分子あたりのガス定数であり、 W は多次元位相空間内の体積を測る、または、量子論に基づけば、単に熱力学的制約と互換する異なる状態の数を測る。その時、温度は自由エネルギーの代価^{*6}を情報（その単位はビットである）の言葉で測る；現在のボルダー (Boulder) における夏の比率は約 5×10^{20} ビット/foot-pound である^{*7}。

我々は、これが実際に熱力学の現実的解釈であるという十分な証拠を持つ。顕微鏡学者たちは、ブラウン運動に十分に通じている。そして、その現象に付随する意味のある平均はアインシュタインの処方箋に従って定量的に予測することができる。同様に、装置製作者たちは、 kT 程度のエネルギーが信号を発するだろうという点を超えると、それらの装置の感度を上げるのを止めるのである；あるいは、概して彼らは、最良の代替的な試みで得られる精度を持つことはほとんどないけれども、過剰に感度の高い装置を作り、ボルツマン定数を決定するために十分なデータを集めるかもしれない。

ボルツマンの公式 (3) は、我々がその分子状態の実質的に完璧なカタログを得ることができるときはいつでも、系の熱力学的関数を計算することを—少なくとも原理的に—可能にする。多くの小さい分子に対して、事実、必要な情報は分光的観測によって推論できる。扱うことの出来るときはいつでも、これが気体のエントロピーを決定するための最良の方法と見なされるのである；それは一般的に熱量計的方法よりずっと正確であり、残留エントロピーの問題は自動的に解決するのである。

別の単成分または多成分からなる固体または液体の系の熱力学的性質についての我々の知識は、まだ本質的に熱量計的で平衡の研究のみである。

*6 訳注：代価 (price)。

*7 訳注：ここで foot-pound (フィートポンド) は、1 ポンド (約 453 g) を 1 フィート (約 12 インチ = 30.5 cm) の高さに持ち上げるのに要する仕事量である。1 J = 1 kg (m/s)² だから、1foot-pound = 0.138J。

分子力学の基礎法則についての我々の現在のアイデアに基づき、”第一原理”から計算することはより正確な結果を生むに違いない；しかし、今のところ、利用できる数学的技術は、この分野におけるほとんどの最も簡単な作業に対しても不正確である。

他の場合では、我々の分子力学や分子統計の理解はいくぶんささやかなものとなるが、まだなくてはならない役割を果たす：それは、正しいアナロジーを特徴づけ、熱力学的関数の適切な数学的記述を工夫するのを助けるので、我々は実際の測定結果を内挿したり、さらに外挿することができる。むしろ、例えば、37個の、異なる成分をもつ系を十分に詳しく探求することは大変な作業となる；実際的なやり方として、我々は一度に二つ、三つ、またはおそらく四つを含むより簡単な系を研究し、混合の適切と思われるような一般法則を適用することである。

洗練された理論の一体は、誘電体溶液中の荷電構成物 — 巨視的分子、ミセルや荷電表面に加えて小さな単純イオン — の相互作用を理解するのを助ける。まったくないというよりはもっとしばしば、数学的解析が極端に”微視的なもの”（個別粒子）と”巨視的なもの”（系全体）との中間レベルで行われる。”古典的”統計力学の一般的結果は（不確定性原理に関係した量子効果が無視できる時は正しい）、以下のアプローチを可能にする：二つ以上の型からなる特有の配置にある個別粒子に作用する「平均力」が、一つのポテンシャル w を持ち、可能な配置の相対的確率が、”平均力のポテンシャル”の言葉で普通の”ボルツマン分布”：

$$f = (\text{定数}) e^{-w/kT}$$

として記述されるのである。これに基づき、我々は、例えば、液体中の二イオンの間の有効クーロン相互作用が、我々が巨視的尺度で測定する誘電定数によって決定されるだろうと期待する。そして、おそらく我々がイオン対がお互いに非常に接近していると考える時を除いて、我々は溶媒分子の詳細な統計について心配しなくてもよいのである。ある意味で、ポテンシャル w は熱力学的自由エネルギーの拡張である。これは、アインシュタインの密度揺

らぎや光散乱の理論と同じ役目を果たすのである。

異なる時刻における位置や他の変数の自己相関ですら、好都合に解析できるのである；そのような考察は輸送現象の現代理論を普及させる。アインシュタインのブラウン運動の理論はこの分野におけるパイオニア的なものであった；近巨視的^{*8}レベルで、少し後になって示されたことは、過去と未来の微視的対称性は、巨視的な輸送現象の結合に対する相反関係式を意味するということである。

これらの理論では、アインシュタインのブラウン運動の理論のような、与えられた時刻での成分とエネルギーの空間分布が、続いて起こる再分布の統計に参与すると仮定されたのである。誘電体または弾性緩和のような他の不可逆過程に応用された、同様の理由付けの正当性は一般に類似の仮定次第である。例えば、氷における伝導や誘電緩和の研究は、誘電緩和とイオン移動との間の興味深い結合を明らかにした；実際的な目的として、氷中の唯一の運動するイオンは、過剰陽子^{*9}(OH_3^+)と陽子欠陥^{*10}(OH^-)である。本質的に等価な記述がオンサーガー (Onsager) とデュプイス (Dupuis) により運動論的に定式化され、ジャッカード (Jaccard) によって”不可逆の熱力学^{*11}”の言葉で定式化された。これらの理論で認識された唯一の情報の貯蔵庫は、水分子の平均配向によって決定されたのである。これは、電氣的に活性な欠陥は非常に少なくかなり離れているので、それらの相互作用は、たとえ相互作用の全てが長距離クーロン型のものであったとしても無視できるという仮定に基づいて正当化された。

この文脈で、我々は、ないというよりもっとありそうなことに、誘電緩和とイオン移動の結合は、すべての分極液体中の電解質の濃縮溶液の誘電分散に関係する一般的現象であるということに注意しておく。濃度が増加するにつれて典型的に誘電定数が減少することは、必ずしも単独で固定した溶媒

*8 訳注：近巨視的 (near-macroscopic)

*9 訳注：過剰陽子 (excess proton)

*10 訳注：陽子欠陥 (proton deficiency)

*11 訳注：不可逆の熱力学 (irreversible thermodynamics)

和^{*12}を意味する必要はない。

10.3 生物学系

典型的に、一つの生物学系は他の熱力学的研究対象で見出されるものより、ずっと多数の成分を含んでいる；我々がいつも例外的な特性を持つ分子相互作用に対して用心しなければならないということを除き、概して我々はこれらの他の多成分系を扱うようにそれらを扱わなくてはならない。さらに、均質な体積相という共通概念は、分子と比べれば大きく、月と比べたら小さい次元を意味する；小さな細胞の構造化した内部においてその概念はかろうじて正しい。二つの面の間で不完全な均衡にある非対称膜は、一对の相互作用する表面相、すなわちギブズ (Gibbs) ですら見逃した偶然、を提供する。

我々が厳密に均質な相をあてにすることができるかどうかに関わらず、統計的平衡は固定された任意個数の組の永久的な制限の下で、一つの孤立系に対して定義される。そして、これらの条件の下で、温度、中性分子成分の化学ポテンシャル、イオン種の電気化学ポテンシャルが正確に定義される。

生物学的活性は化学反応に加えて輸送過程を含んでいるので、我々はいくつかの相の範囲内で少なくとも化学ポテンシャルの変化を期待しなくてはならない。拡散係数が 10^{-5} である溶質は 10^{-4} 秒で 10^{-4} cm の距離、そして 10^{-6} 秒で 10^{-5} cm の距離を広がるだろうということを考慮して、局所ポテンシャルは、少なくとも小さい運動分子に対してうまく理屈にあうように定義されるべきである。生物学的過程が、主要成分を大量に生じるにはより時間がかかるだろう；結局また、反応種は通常拡散によってお互いを見つけなければならない。相当な濃度差がまだ膜の障壁を横切って存在し得るのは明白である；しかしその時、障壁層内の溶質濃度は必然的に非常に低くなければならない。そして、ポテンシャルは主貯蔵器内に限定されたままである。

*12 訳注：固定した溶媒和 (rigid solvation)

巨視的分子に関して、生物高分子は、化学工場によって何十トンも生成された、不規則共重合体^{*13}のようなものではなく、よく定義された配列^{*14}で合成される。これは、ランダムコイルの構造^{*15}よりむしろ固有の構造を仮定する傾向を与えるように、熱力学の応用にわずかに利点を与える。各々の段階で分子が20個の中から一つの特別なアミノ酸を選択したり、四個の中から一つの特別な核酸を選別するのに必要なものは、せいぜいタンパク質に対して一分子あたり4.3ビット $\sim 3k \sim 1.8$ kcal/mol や拡散に対して2ビット $\sim 1.4k \sim 1.8$ kcal/mol ~ 0.84 kcal/mol の価値しかない、経費中の少数派であるにもかかわらず、要される自由エネルギーに大きく加わる。

筋肉収縮機構は、含まれるべき構造変化の運動学と統計についての推測を引き起こすのは確かである；しかし、我々が良い理論を発展させる以前に固有のタンパク質についてのより多くの情報を必要とする。

膜を通るさまざまな型の選択的透過は、多かれ少なかれ熱力学に密接に関係した興味深い運動論の問題を提起する。化学ポテンシャルの微分が小さい($\ll kt$) ところではどこでも、“不可逆熱力学”が安全に応用できるはずであるということは明白である；しかしこれは、合理的に詳細な運動機構の理解に依存しない定量的結果の唯一のものである。

本質的にパラフィンの層が多く、多くのイオンを浸透させないということを理解することは難しくない。なぜなら、水から低誘電定数の液体環境へイオンを移動するにはあまりに大きなエネルギーを要するからである。その時、どのようにして最小イオン等がその層に入って通過するのだろうか？

一つの陰イオンキャリアは、全体として自由エネルギーの減少によって駆動されれば、別の一つの一価陽イオンに対する受動的交換を促進できるだろう；移動する集団は中性である。非極性側鎖は浸透を促進するだろう。または、キャリアは、膜、リピッド、タンパク質または他の同じようなもののい

*13 訳注：不規則共重合体 (random copolymers)。

*14 訳注：配列 (sequence)。

*15 訳注：構造 (conformation)。

いくつかの普通の成分に付着できるだろう。活性化輸送交換^{*16} — 例えば、ポテンシャル落差に抗して ATP 消費による K^+ に対する Na^+ の交換 — は、膜の反対側で交互にリン酸化と水素化した互換性のあるキャリアを要するだろう (レーニンガー (Lehninger)、第二巻)。

一つの膜を通る電気伝導は、補償されない電荷の入場を必然的に引き起こす。そして、神経軸索の観測は、異なるイオン — Na^+ と K^+ — が異なるチャンネル内を動くことを示している。さらに、 Na^+ に対する浸透性は膜が極性を失うと「増加する」；これはそのイオンに働く駆動力を「減少させる」。一般的に観測されたことは、小さなイオンが大きなイオンよりずっと簡単に細胞膜を通過できるということである。そして一定のタンパク質は人工的なリピッド膜の通過を促進することが発見された。

陽子半導体の研究から学んだいくつかのレッスンはこの文脈に適している。氷では、 KH_2PO_4 のように、二種類の電氣的活性な構造化した欠陥が伝導にあずかる；イオン (H_3O^+ , OH^- , $H_3PO_3^+$, $H_2PO_4^-$)^{*17} が、一つの分子または基^{*18} から別の分子または基への陽子の往来をもたらす。その一方で、ブジャーラム (Bjerrum) によれば、二重占有した空の H 結合は、分子または分子基の回転を促進する。有効電荷は両方の種類の欠陥に帰することができる。氷では各種が素電荷の 1/2 を運ぶ。しかし、 KH_2PO_4 では、イオンは結合欠陥よりずっと少ない電荷を運ぶ。この結晶では結合欠陥の数が多くかつ超過することの両方のためである。分割がどうであれ、欠陥等はそれらの有効電荷や「高周波数の」誘電定数によって決まるクーロン力を働かせる；分極に関係した相対的に小さな統計効果は、この描像をわずかに複雑にし、大きかったとしても有限の低周波誘電定数を定義することに役立つのである。

*16 訳注：活性化輸送交換 (active transport trading)。

*17 訳注：本文中に (H_3O^+ , OH^- , H_3PO_3 , HOP_4^-) となっているを訂正した。

*18 訳注：基 (group)。

10.4 仮説的なイオン・チャンネル

この背景に対して、一つのイオンチャンネルが外側に非極性側鎖を持つタンパク質ヘリックスの束によって形成されるかもしれないということは問題外というわけではない(図1)。それは膜表面の間に伸長した、内部に少なくとも一つの陽子結合の極性基の可逆な鎖を持ち；そのイオンに対して、いくぶん柔軟で局所的な溶媒和を与える他の極性基を十分にともなっている。二、三の分子または水の細長い円柱すらもまた存在するかもしれない。逆に引き伸ばされた鎖は先行するイオンの背後に長くなるので、分極電荷はそれと一しょに移動し、静電エネルギーを耐久限界の範囲内に保つためにそれ自身の電荷の合理的な割合を補なう。正味の有効電荷だけがイオンそれ自体と一しょに通過する；しかし、一つまたは二つの欠陥によって輸送される、それに続いて起こる分極電流は全体を最大限の素電荷にまで引き上げ、次のイオンの前方通過のためのチャンネルを用意する。

この機構は、運動する欠陥の有用性に従って異なる効果を生じる。もし溶媒和する欠陥が再分極に対して排他的に振る舞うのであれば、結果として単純なイオン輸送が生じる。もしブジャーラム欠陥に加えて運動する陽子または陽子欠陥が利用できるであれば、チャンネルは陽子を伝達できる。最後に、もしブジャーラム欠陥が再分極する間 — 又はその逆に — 一つの欠陥が、例えばカリウムとともに動くのであれば、チャンネルは H^+ に対して K^+ を交換し、正味の電流を流さないだろう。

活性化ポテンシャル中の Na^+ の伝達を制御する機構は、チャンネルと連結した特殊な構造を必要とするように見えるだろう。膜を横切る電場の変化を制御する観測された感受性は、この電場がかなりのものでこ作用^{*19}で — 全ポテンシャル落差を通じた最大限の素電荷の移動に対応するよりずっと少なく — しかし再び、電荷が分割されなければならない速度に対して、作用しなけ

*19 訳注：てこの作用 (leverage)

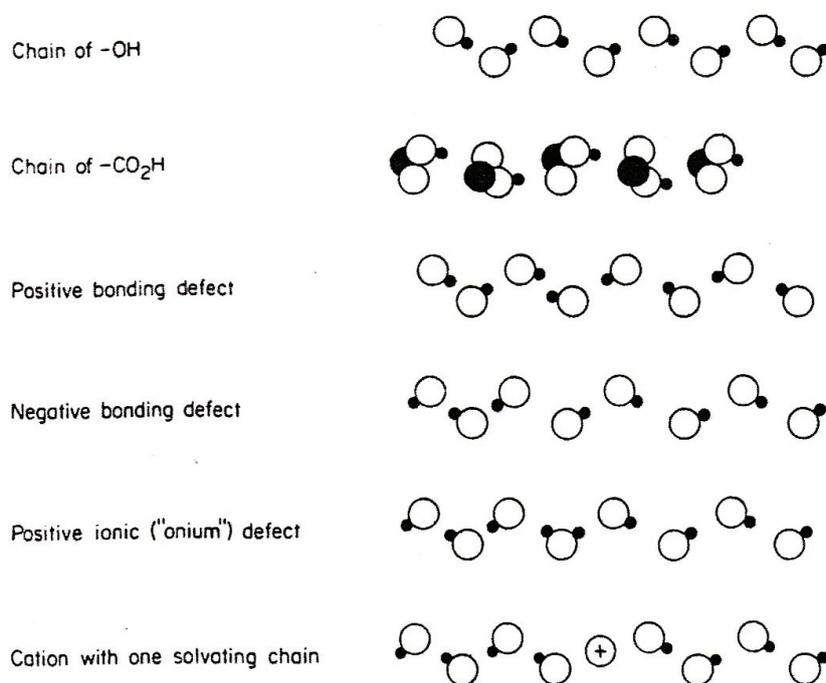


図 10.1 水素結合鎖と電氣的に活性な欠陥：上からそれぞれ、水素結合における OH 鎖状構造、 CO_2H 鎖状構造、正の結合欠陥、負の結合欠陥、正のイオン（”ヒドロニウム”）欠陥、そして、一つのカチオン（正イオン）と溶媒鎖である。

ればならないことを示している。これらの明確化に答える制御装置は、まったく可能なことに、いくぶんバイアスがかかった、非対称的な、イオンの入場またはチャンネル内のイオン移動度のいずれかを制御するようにチャンネルの構造に結びついた、一組の水素結合の可逆な鎖に依存できるだろう。

第 11 章

原初の生命

L. オンサーガー

理論研究センター, マイアミ大学

コーラルゲーブルズ, フロリダ州 33124

11.1 序文

生命の起源と初期進化は、純粹に生物系統的 (genealogical) 興味以上の問題である；我々がこの問題に取り組むにつれて、我々は細胞生理学の一般的性質についての深い洞察を得ることを期待する。いまもってこれらの線に沿ったどんな試みもいくぶん推測的なままである；しかし良い推測の報酬は大きなものがある。例えあなたがしっかりした問題に対する誤った答えを夢見たとしても、他のだれかがそれがどんなに馬鹿げた考えであるかということを実証するまでにまだ長い道のりがある場合には、あなたにはまだ大きな慰めがある。

現在の有機体 (organisms) は、それらの環境の中で、しばしばまったく低濃度で発見される多様な栄養物を濃度を高めたり変換したりすることができる。栄養物は、一部は成長と複製に使われる；そのうえ、大部分はエネルギーを維持と合成に利用するような方法で消費される。これらの化学的処理の大半は、酵素により触媒される。そして、あるタンパク質（例えば、構造タンパク質）は他の目的を提供するのだけれども、たいていのタンパク質がこのカテゴリーに入るということは明らかだろう。非常に多くの生化学的な日常の作業は、加水分解と交替する硫酸エステル化の継続を含む。それにより、しばしばカルシウムとマグネシウムのイオンがナイーブな無機化学者がこれらの最も無害の二価陽イオンから期待することよりずっと大きな意義の役割を果たすのである。

11.2 先カンブリア期についての最新の考え方

最も初期の有機体はごくわずかのレパートリーの合成と同化の機能を持っていたという道理に合う。しかし、これはある複製機能を含まなければならなかった。一般的に、生命は減少した大気下の海洋中に生じ、そしてポリペプチド、多糖類などの多くの単量体 (monomer) が感知されうるほどの濃度

11.2 先カンブリア期についての最新の考え方

339

で存在したと仮定されている。なるほど、もっともらしい組成の混合ガス中の電気放電（加水分解が続く）の実験的研究は、—あまり関心のない合成物の中で—さまざまなアミノ酸、ホルムアルデヒド、プリン、ピリミジンやポリフィリン (porphyrine) ですら生成した*¹。隕石内で発見された有機化合物は、わずかの量の雑多なアミノ酸、タンパク質の通常成分と同一視されるものやそうではないもの、しかしすべてはラセミ体であり、生物活動物質として期待される以上に多く ¹³C を含んでいる*^{2*3}。現在の酸素大気は膨大な光合成の結果であると考えられている；自由酸素の感知されるほどの濃度は、ある光合成有機体がこの廃棄生成物の存在下で生き延びる能力を発達させるまでは現われ得なかったにちがいない。22億年前から15億年前の間に始まった膨大な鉄堆積物や帯状鉄形成は、堆積時代に広く行き渡った酸素の処理法をさし示していると解釈されて来た。その危機が恩恵に変化したのは、ある細菌が酸素とリンを化合する方法によって、—たくさんの新しい生化学的エネルギー源のために—廃棄物を再利用する能力を発達させた時であった。我々の祖先である真核生物 (eukaryotes) は、ミトコンドリアを獲得することによって、おそらく好気性細菌を細胞内で家畜化することによって、それら自身を助けたのである。

これらの一般的考えが広く認められて来た大きな理由は、”嫌気性”起源のための多くの証拠が生化学的研究によって暴露されてきたからである。生命が発生した時代に関して、微小化石が30億年前頃の地層堆積物に発見された*⁴。そして、光合成起源を示唆する同位体合成の炭素化合物がいくぶん下方の地層に発見されたのである*⁵。

存在する知識とアイデアのこの短いまとめの後で、—とりわけ—いったい生命がどのようにして起こり得たのか、どのようにして現在のあらゆる

*¹ S. Miller and H. C. Urey, *Science*, **130**, 245–251 (1959).

*² K. Kvenvolden, J. G. Lawless, and C. Ponnamperna, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, (Washington), **68**, 486 (1971).

*³ C. Ponnamperna, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **194**, 56 (1972).

*⁴ E. S. Barghoorn and J. W. Schopf, *Science*, **152**, 758 (1966).

*⁵ D. Z. Oehler, J. W. Schopf, and K. A. Kvenvolden, *Science*, **175**, 1246 (1972).

有機体に共通する綿密な複製方法が自発的に模倣されるのに十分に単純であったものから進化することができたのかということ了我々が理解する前に、我々は答えなければならない二つほどの疑問を提示するつもりである。

11.3 複製とエネルギー担体

細胞内の（ほとんど）すべての化学反応を触媒するタンパク質は、直接的か間接的にかかわらずそれら自体の複製のための雛型 (templates) の役をしない。それらの合成は綿密なお決まりの作業手順にしたがって核酸によってプログラムされている*6。

核酸はすべて同じ側に規則正しく並んだ構造 (isotactic) の 3'-5' 五炭糖リン酸ポリエステルであり、1 の位置に一つのプリンまたはピリミジンを挿入したものである；DNA 内の連続したデオキシリボース単位上の塩基配列は、遺伝情報のマスターコピー（親写し）を構成する。相補的に対となった DNA 二本鎖は二重らせんに組織化している。ここで、一本鎖の各プリンは、もう一つの本鎖の対応するピリミジンと、すなわち、A（アデニン）は T（チミン）と、G（グアニン）は C（シトシン）と順序良く整列する。複製 (replication) においては、酵素で触媒されて、二本鎖は順番に分離し、娘二本鎖のための雛型の役をし、これらの終了した部分と順序良く配列する。転写 (transcription) においては、終了した部分の RNA は、雛型にくっついたままではないということを除き、DNA の一本鎖に相補的なりボ核酸 (RNA) が類似の過程によって構成される。RNA は転写が進行するにつれてそのパートナー DNA に再集合する。このようにして構成された RNA において、U（ウラシル）はメチル化した誘導チミンに置き換わる。それ以外は塩基は DNA と同じである。RNA の三種類は異なる機能を実行する：「リボソーム」RNA の一本鎖のいくつか（大腸菌細菌では 3 個）は、細胞のタンパク質工場である各々のリボソームを形成するために、多数の区別できる

*6 例えば、A. L. Lehninger: Biochemistry, (Worth & Co., New York, 1970) を見よ。

11.3 複製とエネルギー担体

341

タンパク質鎖と結合する。一本鎖の「メッセンジャー」RNAは、タンパク質合成のためのプログラムをリボソームに運ぶ；三個の核酸配列が20種類のアミノ酸の一つ一つを、または、鎖の停止をコードする。64種類の可能な”暗号語 (code words)”のうちどの一つも正確な意味を伝達する。同意語 (synonyms) の集合は、1 (例えば、トリプトファン) から6 (例えば、セリン) までの大きさで変化する。相対的に小さく、溶解する、「トランスファー (転送)」RNA分子は、アミノ酸をリボソームに運ぶ。おのおのは固有の酵素によって適切なアミノ酸を装填し、三個のヌクレオチドのアンチコドンは、そのアミノ酸がポリペプチド鎖のCO₂端に転送される前に、メッセンジャー上で横に並んだ次のコドンとぴったり合わなくてはならない。一個のトランスファーRNAの塩基のいくつかは、翻訳 (translation) の後で起こる熟成過程で酵素的に変形される。帰結の一部としては、一個のt-RNAはしばしば2個以上の同意語コドンのうちのどれか一つとぴったり合うことができる。そのうえ、一種類以上のt-RNAは、ある瞬間に同じアミノ酸を運ぶだろう。たいてい、複製、転写、翻訳の三つの過程における可能な限りすべての段階は、高エネルギーリン酸の直接的または間接的な加水分解によって供給されたエネルギーを消費を含んでいる。特に、GTP (グアノシン三リン酸) はタンパク質合成で消費される。一方、他のリボソームヌクレオチドの三リン酸 — UTP、CTP, そして特に ATP — は、他の合成過程のための特定の当面のエネルギー源の役をする。最も万能なヌクレオチドはアデノシンである。そしてATPは、酸化リン酸化 (oxidative phosphorylation) によってであろうが光合成過程によってであろうが、(ADPから) 直接に生成される；しかし、さまざまなヌクレオシド (nucleosides) の間のリン酸基の交換が酵素触媒によって自由に行われる。そのうえ、いくつかの重要な代謝の中間体は、ニコチンアミド (nicotinamide)、リボフラビン (riboflavin)、パントテン酸 (pantothenic acid) のような、ビタミンを持つアデニンのジヌクレオチド (dinucleotide) である。

メッセンジャーRNAによって転送されたプログラムに従って、複雑な細胞器官の上でタンパク質を生成する自動化された技術は、すべての異なる

t-RNA 種やそれらを再び詰め込こむのに必要とされる酵素と突然いっしょになるということは不可能に見える。現在の遺伝暗号は普遍的であるけれども、我々はそれが長期の進化の産物でなければならないということを理解しなければならない。

もし二種類の核酸が、それらの機能が今と同じくらいに明確に分化するようになるまでのある長さの時間、多かれ少なかれ、交換可能な役をしなかったとすれば、RNA は DNA の前に出現したと仮定するのが少なくとも安全であるように見える。前者の代替物は、我々が多様な型のヴィールスについて得た知識によって支持される。これらは、細胞に侵入するために役立つ、わずかの量の保護タンパク質やおそらく一つまたは二つの酵素といっしょになって、主に DNA または RNA の一本鎖または二本鎖の形で存在する核酸からなっている。一度細胞内に入ると、それらは細胞の核酸やタンパク質に対する合成機械をヴィールスの核酸やタンパク質を複製するという、それら自身の目的に変えるのである。タンパク質は細胞のリボソーム上で合成される。そして、細胞自身の酵素は、ヴィールスの DNA を RNA に転写する役をする；しかし、一つの RNA ヴィールスはそれ自身の RNA 複製酵素 – またはヴィールス RNA を DNA に複写できる逆転写酵素のいずれかを暗号化しなければならない。いずれの場合も、ヴィールスの酵素は、ヴィールス RNA に非常に適応しているので、宿主細胞のどの m-RNA に先立ってこれを複製しなければならない。RNA ヴィールス複製の両方の方法が起こる。そして、細胞はヴィールスがいまだに行うことをかつてしたにちがいないと仮定することが非常にもっともらしいように見える。しかしながら、この考察が、我々をあまり遠い昔に引き戻すことはない。どのようにしてそれらの綿密なりボソームが進化したのだろうか。あらゆる異なる種類の t-RNA や、それらに適切なアミノ酸を付着させる酵素たちは？もし我々が進化の先細胞時代を考えるとすれば、我々は溶ける t-RNA や溶けるエネルギー担体 (carriers) が、生物相の生成要素に関して、大いなる競争的利益をほとんど授与しなかつたらうと心に留めておくべきである。それらだけに基づき、いくつかの細胞のような特性は、ATP 経済が進化できる以前に採用さ

11.3 複製とエネルギー担体

343

れたと結論するのが安全であるようにみえる。そして同じ事は溶融 t-RNA に対しても言える。さらに、リンは豊富な要素ではない。真実と認められているのは、生きている有機体の要求は、最初期の濃度を数桁程度の大きさに減少させたにちがいない；もしそうなら、一つのリンは、得るためにはほとんど十分ではなかったにちがいない。そして、三個のリンをいっしょにくっつけることの浪費は、接近と退出に対して非常に良い制御を伴う閉じた細胞によってのみ産出されたのだろう。いまのところ、我々はどのように遺伝暗号が発達したのかを知ることからはほど遠い；しかし、少なくとも我々は最大の出来事がどのような順序で起こったのかを分かり始めている。それらの代謝活性の制御機構は、膜の包被を通る受動的および能動的輸送の調節機構に加えて、原初の細胞に大きな利益を与えただろう。これらの酵素が適切なアロステリック相互作用に応答するような方法で進化できなかったという理由は見当たらない。そして、もちろん、それらはそれを成し遂げた。一度細胞がリン酸のお店を管理できるようになると、それらは溶けるエネルギー担体をもっと自由に雇う余裕が生じただろう。そして、融通が効き、効率のよいヌクレオチドの三リン酸が代謝を支配するようになっただろう。複製やタンパク質合成の方法が以前にはどのようなものであったにせよ、これらもまた細胞包被のシェルターの中で完璧にされ、より精密に提供されただろう。そして我々は、エネルギー担体が、これらの基本的過程が核酸によって完全に調節されるようになるまで、さらにもっと親密に含有されるようになったということを疑うべき理由はない。

この解析は、原初の複製機構についてのもっともらしい予想の幅を広げる傾向にある。正反対の電荷が引き合い、また凸型は凹面にぴったり合のだから、複写 (copies) の直接生成は雛型を含むものよりもっと可視化することが難しい — そして酵素と雛型との関係は、多かれ少なかれ開始から非対称的であったにちがいない。

初期のエネルギー担体に関して、アデノシン、グアノシン等の環式 3'-5' 一リン酸は、三リン酸にずっと先行しただろう。この予測は、脊椎動物の代謝のホルモン制御のための中間体として機能するということが暴き出す最近

の実験研究によって勇気づけられた。現代の有機体によって採用された、高エネルギーエステル連結のさまざまな型の中で、まったくリン酸を含まないものが一つだけ存在する。これはチオエステル連結 (thioester linkage) である。それは、リピッド合成の中間体を形成するために — または、アセチル基をクレブス回路 (Krebs cycle) に供給するために、アルキルカルボキシル基をコエンザイム A のパントテン酸の半分に結合する。おそらくこれは、非常に初期の生化学経路におけるいくつかの段階があったことを意味するにちがいない。

11.4 界面起源？

何年前か前、ラサガ (Lasaga)、ホーランド (Holland) とドワイアー (Dwyer)^{*7} は、もし地球の初期大気がもっとメタンを含んでいたら、光化学重合は、海洋全体を覆うほどの高次の炭化水素、主にアルケンの濃い層を生成したはずであると指摘した。一連の研究室実験は、測定された光化学的断面積と反応速度から彼らが導いた理論的見積もりと全く一致することを証明した。彼らが示唆したことは、そんな”最初期の油層”は生命の発達初期において重大な役割を果たしたにちがいないということである。

多くの賛否両論があり、もっと様々な実験が行われるべきこととして残されている。当分の間は、我々は最も推測的な提案の一つを取り扱う；しかし、その意味するものは最も魅力的である。特に我々が油と大洋の間の界面についての注意を引く時にはなおさらである。

もし我々が、最も初期の生命形態が他家栄養的 (heterotrophic) であったという見解を考えてみれば、我々は生体高分子に対する構築ブロックの定常的供給は、たとえどんなエネルギー源が合成に必要であったとしても、大気から到達したことを仮定しなければならない。さらに、それから今のように、ポリペプチドやポリエステルを生成する反応は、 Mg^{++} のような適切な二価

^{*7} A. C. Lasaga, H. D. Holland, and M. O. Dwyer, *Science*, **174**, 53 (1971).

11.4 界面起源？

345

の陽イオンを含む水溶液環境によって効果的に触媒されたはずだろう。こうして、その段階は、界面重合によってポリペプチド等の合成のために用意された。もし異種高分子の成長鎖が、十分な非極性側鎖を含むとすれば、それらはすぐに油相中でかなり安定に繋ぎ止められただろう。そして、それらは同じく望ましい状況下で成長を続けることができただろう。どの大事件においても、いくつかの生成物はそれら自身を直接的または間接的に複製できる触媒の役をしたと我々は仮定しなくてはならない。これは、少なくとも他の種類のものよりずっと多くの量の触媒に似た生成物を十分に生産するという意味においてである。最も初期の状況では、忠実性 (fidelity) に対する必要条件是、油膜 (oil slick) が消滅した時、それらが厳しくなったものよりは厳しくはなかっただろう：任意の長い非極性側鎖は、他のものに加えてほとんどの役をする；ロイシン (leucine) をイソロイシン (isoleucine) と置き換え、バリン (valine) をフェニルアラニン (phenylalanine) と置き換え、または他の取り囲んだアミノ酸を長い側鎖と置き換えることは大した問題ではなかっただろう。そして他の取り巻く大気分子は必ずしも生物活動から作られるものではないが、現代の脂質のような方法で界面の面積を共有したはずである。

唯一期待されることは、自己複製する生体高分子はより有効なものに進化するだろうということである。それは、より速く成長し、より誤りの少ない複製を行い、可能な限りより多様なエネルギー源を使うことのできる生体高分子であるだろうということである。しかしながら、それらの界面の生息地は非常に昔に消滅しただろう。そして、その危機の前に生物相のいくつかはすでに、たいていのそれらの子孫が今日においてすら備えているように、これらの二重層に繋ぎ止められた酵素を持つ、背中合わせの一对の一重層によって取り囲まれた細胞に組織化されていたと我々は仮定しなければならない。どのように一重層が細胞に発達したのだろうか？

二つの水溶液層を分離する一つの二重層は、もし一重層で覆われた水滴が強制的に油層からその下の水に送り込まれたら形成できる。実際問題として、界面張力が豊富な両親媒性の (amphipathic) 溶質によって急に減少するのであれば、かなりおとなしい機械的攪拌によって乳液 (emulsion) が生成さ

れる。

油内水の小胞 (water-in-oil vesicles) のもう一つ別の予測可能な源は十分に考察の価値がある。もしわづかであれば、水は炭化水素の中にも溶ける。二つの液相とその上の気体との間の完全な平衡の状況において、大気中の水蒸気分圧は、水溶液相中の溶質によって蒸気圧が下がる分だけ純粋の分圧とは異なるだろう。それに応じて、炭化水素に加えて、溶けた水は、断熱膨張によって冷却されつつ重い炭化水素の重荷が対流を妨げない程度に雲として再凝縮するために、太陽熱により蒸発し、熱せられた空気で上昇するだろう。どの出来事においても、雲と風がそれを妨げないときにはいつも、夜の放射冷却は霧を生じるだろう。水は部分的に別々の水滴に凝縮するだろう。そして、それらの後の行程では、これらの水滴は大気中に生成された膨大な量の水溶性の栄養物を集めるだろう。一個の水滴が油を通過して沈むにつれて、水滴は大気のどんな両親媒性物質が油に溶けていたとしても、その詰め合わせに出会うだろう；これらの大部分は水滴の表面層に留まるだろう。そして、もっと多くのもものが油膜の底に付加されるだろう。参入する生体高分子はまず最初に適切な特殊化を選択する利点がある、水滴中の栄養素を訪れるだろう。実を言うと、小さい水滴は浸透する前のある時間、最初期の界面の上にじっとしている傾向があるだろう；その間、それらはイオンよりずっと簡単に水を交換するだろう。そして、それらは内部の溶液が下の海洋と等浸透圧になるまで縮むだろう。それらがこの位置に留まる限り、それらの被膜の一部は、それらを海水から分離する一つの二重層であるだろう；残りの部分は、それらを油から分離する一つの一重層であるだろう。この小胞的性質はすでに後に細胞により享受されるいくつかの独自性 (privacy) を授けただろう；二重層を通じた制御輸送のための機構は良い利点を発達させたにちがいない。そして、事が順調に運ばば、相対的に貴重な水溶性の生化学的中間体が経済的な利用を可能にするのに十分に長く保持されるだろう。事実、最も極性の高い溶質は最も効果的に保持されてきたので、リン酸化を含む多くの生化学的経路は細胞以前の段階で進化しただろう。次のことを仮定する必要があるように見える：自由に生きる細胞が現れる前には、それら

11.4 界面起源？

347

の祖先は、活性的輸送能力に加えて、それらの二重層の脂質状の成分を合成する能力を発達させねばならなかった。最初の細胞組織は光合成リン酸化能力を持つ自家栄養生物であったかどうかの疑問をおそらく人は議論するかもしれない。もしそれらがそうしたものであったのなら、それらは光合成エネルギー源によって駆動された、ある原始的な Na-K ポンプの方法で、それらの浮力を制御できただろう。さらに加えて、採用された最も原初のポルフィリンは、油に溶けた自然発生起源の化合物であっただろう。

油膜理論は、いくつかの魅力的な性質を持っている。それは、最初期の環境における栄養素のわずかな濃度と適合しているようにみえる。そしてそれは、触媒と複製に必要とされる巨大分子に加えて、細胞膜の構成物を合成する初期能力を要求しない。それは、リン酸化機構の非常に初期の導入に対する望ましい環境を意味する。そして、そして遺伝暗号の段階的な進化がそれに続く。だけれども我々がこれらのどれもがはじめにあったと仮定しなければならぬというわけではない。最後に、もし生命がこのようにして出発したとすれば、二重層等に固定された現代の酵素の共通の分子環境は、最初期の界面とそれほど異なるものではない*⁸。

もちろん、最も興味深いことは、かつて油膜が存在したかどうかに関するある証拠を発見することだろう。34億年前に堆積したズィースプラウト (Theesprout) 形成において発見されたケロゲン (Kerogens) は、それらの炭素の同位体組成 *⁵ においてコンドライト隕石に似ている。ところが、オンバーワハト (Onverwacht) 系列においてより高確率で発見された類似物質の低い C¹³ 組成は光合成起源と一致しているのである。

*⁸ S. J. Singer and G. L. Nicholson, *Science*, **175**, 720 (1972).

訳者経歴

井口和基 (いぐちかずもと), Ph. D.

1957年10月13日 山梨県甲府市に生まれる。^{*9}

1980年3月 東京理科大学理工学部、物理学科卒業。理学士。

1982年3月 大阪大学基礎工学研究科、数理系修士課程卒業。工学修士。

1985年5月 同大学物性物理工学系博士課程修了退学。

1985年6月～12月 住友セメント(株)中央研究所研究員。^{*10}

1986年9月 米国ユタ大学、物理学部 Ph. D. コース入学。^{*11}

1989年5月 同大学物理学部の"Outstanding Graduate Student Award"受賞。

1990年6月 同大学卒業。Ph.D. in Physics。^{*12}

1991年3月～1993年3月 富士通(株)計算科学研究センター研究員。^{*13}

1993年4月～1996年3月 (特)理化学研究所、基礎科学特別研究員。^{*14}

1996年4月以降 徳島に移住し、フリーの理論物理学者として活動。

1998年4月～9月 徳島大学医療技術短期大学、数学非常勤講師。

1998年10月 三菱財団自然科学研究助成(800万円)を受ける。^{*15}

^{*9} 井口実と道子(旧姓丹沢)の第一子、長男として生まれる。兄弟には、次男和弘、三男和明がいる。大学に進むまで山梨の高校サッカーのトップレベルの選手。変幻自在のパスセンスと一人でゴールまで行くドリブルの名手として活躍。1975年高校総体県ベスト4。この後の本大会で全国初優勝を遂げた葦崎に0-1で準決勝で破れた。今も1000回くらいはいつでもボールリフティングできる技量を持つ。生涯最高記録は4001回。

^{*10} 通産省電子技術総合研究所、国内留学(企業派遣)。

^{*11} 28歳後半でアメリカ留学。

^{*12} Bill Sutherland 教授の下で「1次元準周期格子の理論」を研究。専門は物理数学、理論物理学。ちなみに、Sutherland 教授は「パリティ対称性の破れの発見」でノーベル賞を授与された C. N. Yang 博士の一番の愛弟子。

^{*13} この部署が出来るきっかけになった超本人。以後、国内にスーパーコンピュータを使用する計算科学センター拠点ができるきっかけとなった。

^{*14} 「1次元準周期格子系の理論とその拡張(特に生物システムへの拡張)」をテーマに研究。具体的には、DNA やタンパク質などの複雑な文字配列を持つシステムの電子状態を求める新しい数学的方法を構築。当時、3年間で15通、この研究員制度の論文出版の理研記録を達成(非公式)。

^{*15} 「分数排他統計を持つ準粒子液体の理論」で授与。フリー物理学者としては歴史上初。1999年3月 米国アトランタ州ジョージア国際会議場で開催された、100周年記念アメリカ物理学会参加。

2005年4月～2006年3月 阿南高専サッカー部外部コーチ*¹⁶。

2011年10月～2012年8月 阿南高専、化学非常勤講師。

2012年現在 フリーの理論物理学者として執筆・研究活動。

現在、生命の物理学的基礎理論となる非平衡物理学や電磁気学の基礎論を研究。そしてまた著作活動に集中している。近年では、複雑なスケールフリーネットワーク理論の研究や生物進化を情報進化の熱力学的観点で研究した。初期には、DNA やタンパク質の電気伝導性や折れ畳み問題を研究。さらには、分数排他統計、高温超伝導、ボーズ-アインシュタイン凝縮やフェルミ液体などを研究し、それらを統一するハルデー液体理論を提唱。数学では、数学者の青本和彦博士と共に準超幾何関数や分数微分方程式や準モジュラー変換を発見*¹⁷。趣味はスポーツと読書とサッカー観戦。サッカー理論も非常に詳しい*¹⁸。家族は妻和子、二人の息子維作、条時の三人。

*¹⁶ 2006年四国高専大会優勝。全国高専大会ベスト8。T3リーグ後期優勝。

*¹⁷ これまでに準周期 (quasiperiodicity)、準結晶 (quasicrystal)、準粒子 (quasiparticle)、準統計 (quasistatistics)、準関数 (quasifunction)、準超幾何関数 (quasihypergeometric function)、準モジュラー変換 (quasimodular transformation)、準微分方程式 (quasidifferential equation) など、「準」="quasi"の付くものを研究し、Mr. Quasimoto と呼ばれている。

*¹⁸ インターネット世界では、かつての "Kazumoto's Scientific BBS", "Doblog - KiKidoblog" の著者、現在の "Kazumoto Iguchi's blog" 等の著者でもある。

オンサーガーの不可逆過程の熱力学

著者 ラルス・オンサーガー他

翻訳者 井口和基, Ph. D.

©Kazumoto Iguchi

ISBNxxx-x-xxxxx-xxx-x

Printed in Japan, 2013

2013年5月21日 第一版発行

発行者 井口和基, Ph. D.

発行所 KazumotoIguchi Research Laboratory

〒774-0003

徳島県阿南市畷町新はり 70 - 3

URL <http://www.stannet.ne.jp/kazumoto/indexj.html/>