

変分原理による多孔質岩石中内にある間隙水内の超臨海二酸化炭素吸収過程の解析

深川, 宏樹
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

辻, 健
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所

<https://doi.org/10.15017/1807492>

出版情報：応用力学研究所研究集会報告. 26A0-S2 (8), pp.46-52, 2015-03. 九州大学応用力学研究所
バージョン：
権利関係：

応用力学研究所研究集会報告 No.26AO-S2
「非線形波動研究の現状 — 課題と展望を探る—」 (研究代表者 増田 哲)

Reports of RIAM Symposium No.26AO-S2

State of arts and perspectives of nonlinear wave science

Proceedings of a symposium held at Chikushi Campus, Kyushu University,
Kasuga, Fukuoka, Japan, October 30 - November 1, 2014

Article No. 08 (pp. 46 - 52)

変分原理による多孔質岩石中内にある 間隙水内の超臨界二酸化炭素吸収過程 の解析

深川 宏樹 (Fukagawa Hiroki), 辻 健 (Tsuji Takeshi)

(Received 19 January 2015; accepted 20 February 2015)



Research Institute for Applied Mechanics
Kyushu University
March, 2015

変分原理による多孔質岩石中内にある間隙水内の 超臨界二酸化炭素吸収過程の解析

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 深川宏樹 (Hiroki Fukagawa)*
辻健 (Takeshi Tsuji)†

概要

岩石中の間隙水内での超臨界二酸化炭素の気泡径の大きさは数ナノから数ミリとなる。このような小さな気泡径の場合では、気液界面の移動に伴い発生するエントロピー流束がガス吸収過程に影響を与える。本研究では非一様温度場における変分原理を新たに提案し、これを示した。

1 はじめに

地球温暖化対策技術として、温暖化の要因と考えられている二酸化炭素の回収・貯蔵する技術 (carbon dioxide capture and storage, CCS) がある。CCS 技術の一つとして、工場や発電所などの大規模排出源から分離回収した大量の二酸化炭素を地下深部の帯水層に圧入し、長期間にわたり安定的に貯留する二酸化炭素地中貯留技術がある。帯水層は多孔質岩石で構成され隙間は間隙水で満たされている。圧入初期段階では二酸化炭素は間隙水内の気泡として存在し、やがて間隙水に吸収される。隙間の大きさは数ナノメートルから数ミリメートルであり、このような小さなスケールでは全エネルギーに対する界面エネルギーの割合が相対的に大きくなり、その影響が大きくなる。例えば、常温常圧下での水中にある二酸化炭素の気泡径が 0.25cm 未満の場合は、界面張力の影響を受けて、その溶解速度が Higbie の浸透説によるモデルとは異なる挙動を示すことが知られている [1]。界面張力の影響を考慮した溶解の時間発展を記述する一般的な方法として、ヘルムホルツの自由エネルギー減少法則に基づいた様々な phase field model [2, 3] が提案されている。同様な定式化はソフトマターの分野ではオンサーガーの変分原理 [4, 5] として知られている。

CCS で二酸化炭素を貯留する帯水層は 1000m 以深にあり、圧力は 10Mpa、地中温度は 30°C を超え、この条件下では二酸化炭素は超臨界流体となる。臨界点近くの二酸化炭素ガスでは熱伝導率が極大になっており [6]、溶解熱や界面を横切る熱流の影響をより受けやすくなっている。したがって、間隙水内の超臨界二酸化炭素の溶解を考える場合には、界面張力の影響に加えて熱の影響も考慮する必要がある。しかしながら、上に述べた phase field model では界面張力の影響を考慮できても、熱の影響を取り入れることは難しい。なぜならヘルムホルツの自由エネルギーが減少するのは、温度が一様かつ定数とみなせるときに限るからである。したがって、熱の影響を考える場合は、経験的に phase field model を補正する必要があった (文献 [7] 6.3.4.2 節を参照)。本研究では、そのような経験的な補正を用いるのではなく、非ホロノミック拘束における変分原理に基づいて、非一様温度下での溶解過程を記述する運動方程式を導出する新たな方法を提案し、溶解における熱の影響を考察する。第 2 節で、本研究で新たに提案する非一様温度場における変分原理の説明を行い、第 3 節

* hiroki.fukagawa@i2cner.kyushu-u.ac.jp

† tsuji@i2cner.kyushu-u.ac.jp

で、この変分原理を用いて二酸化炭素の水への溶解過程の定式化を行う。第4節で、得られた運動方程式を用いて二酸化炭素の気泡の水への溶解速度についての考察を行う。

2 変分原理

本研究で提案する非一様な温度場でも適用できる変分原理を説明する。流体の運動は動力学的な部分 (kinetic part) と熱力学的な部分 (thermodynamics part) に分けれる。動力学は保存法則で与えられる。保存則の例としては、エネルギー、運動量、角運動量、質量の保存則などがある。一方、熱力学は次で与えられるエントロピーの式で記述される。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho s) = \Theta - \nabla \cdot \mathbf{J} \quad (1)$$

ここで ρ は全質量密度、 s は比エントロピー、 Θ は散逸関数、 \mathbf{J} はエントロピー流束である。散逸関数 Θ は単位時間に生じるエントロピーを表し、エントロピー流束 \mathbf{J} は境界から流出入するエントロピーを表す。エントロピー増大則より、散逸関数 Θ は正になる。流体の運動を知るためには、上に述べた保存則とエントロピーの式 (1) が得られれば良い。これらの保存則とエントロピーの式 (1) が、今回提案する変分原理によって、対称性の議論と汎関数として定義された作用が極小値を持つための必要条件から定まることを以下に示す。

変分原理の観点では、エントロピーの式 (1) は動力学と熱力学を結びつける重要な式であり、比エントロピー s と他の物理変数に非ホロノミック拘束条件を与える。ここで非ホロノミック拘束と述べたのは、エントロピーの式 (1) で与えられた関係は一般には次の形をとり、なおかつ不可積分であるからである。

$$Tds + a_i dq_i + \mathbf{b}_i \cdot \nabla(dq_i) + Qdt = 0, \quad (2)$$

ここで q_i は他の物理変数であり、 T 、 a_i 、 \mathbf{b}_i 、 Q は係数である。不可積分であるとは、(2) を $U(s, q_i, t) = 0$ の形で書くことをできないことである。したがって、非ホロノミック拘束 (2) によって自由度が削減できない。物理的には比エントロピー s が履歴依存性を持ち、系の記述に欠かせないことを意味する。なお、(2) にある d を時間微分 ∂_t に変えて整理すると (2) は (1) になる。

変分原理では、ラグランジアン密度 \mathcal{L} は運動エネルギー密度から内部エネルギー密度を引いたもので与えられ、作用はその時間空間積分で与えられる。

$$\int_{t_{\text{init}}}^{t_{\text{fin}}} dt \int_V d^3\mathbf{x} \mathcal{L} \quad (3)$$

変分原理によると、実現される運動は作用 (3) をいくつかの拘束条件の下で極小にし、運動方程式はその必要条件として導かれる [8, 9, 10, 11, 12]。また、物理系にはいくつかの対称性、例えば、時間空間並進対称性、回転対称性、ガリレイ対称性などが要求される。同様の対称性はエントロピーの式 (2) にも求められている。対称性及びエントロピー増大則を満たすように定めることで、散逸関数 Θ を具体的に定めることができる。一方、エントロピー流束 \mathbf{J} は、作用 (3) を非ホロノミック拘束条件 (1) の下で極小にする解が存在するための必要条件から求まる。ここで重要なのは、変分原理によって運動方程式の形が求まったことであり、そこには経験則が入らないことである。ネーターの定理によると、対称性はそれぞれ対応した保存則に関連付けられる。例えば、時間空間並進対称性、回転対称性はそれぞれエネルギー、運動量、角運動量についての保存則に関係する。したがって、本節で述べた変分原理を使えば、導出される流体の運動方程式は動力学を表す保存則を自動的に満たす。次節ではその具体例を見る。

3 二酸化炭素の水への溶解過程の定式化

一般に多成分流体の運動方程式を現象論的に導くのは難しい。第3節に述べた変分原理を用いれば、対称性や作用に極小値を与える解が存在するための必要条件が使え、運動方程式を保存則やエントロピー増大法則と矛盾することなく定められる。本節では、二酸化炭素を溶質とし水を溶媒として、二酸化炭素の水への溶解過程を記述する運動方程式の導出を行う。二酸化炭素の質量密度 ρ_{CO_2} と水の質量密度 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ の保存則は

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_c \mathbf{v} + \mathbf{j}_c) = 0 \quad (4)$$

となる。ここで下添字 c は二酸化炭素 (CO_2) と水 (H_2O) を表し、 \mathbf{v} は質量平均速度、 \mathbf{j}_c は拡散流束を表す。拡散流束 \mathbf{j}_c は単位面積、単位時間あたりの拡散によって移動した各成分の量を表す。散逸があると ρ_c の時間変化は質量平均速度場 \mathbf{v} によって運ばれる $\rho_c \mathbf{v}$ に加えて、拡散流束 \mathbf{j}_c による各成分の移動によって定まる。拡散流束の定義より

$$\mathbf{j} \equiv \mathbf{j}_{\text{CO}_2} = -\mathbf{j}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

である。全質量密度 $\rho \equiv \rho_{\text{CO}_2} + \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ について、(4) と (5) より、次の質量保存則を得る。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (6)$$

二酸化炭素の質量分率を $\psi \equiv \rho_{\text{CO}_2}/\rho$ とすると、(4) と (6) より、次の拡散方程式を得る。

$$\rho D_t \psi + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (7)$$

ここで D_t は物質微分 $D_t \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$ を表す。したがって (4) と (5) の組は (6) と (7) の組に書きなおせる。質量平均速度場 \mathbf{v} と拡散流束 \mathbf{j} が満たす運動方程式が分かれば、流体粒子の運動と二酸化炭素の水への溶解過程が分かる。以下に変分原理を使って、これらを導出する。

二成分流体の比エネルギー ϵ は (ρ, ψ, s) の関数で与えられる。ここで s は二成分流体の比エントロピーである。比エネルギー $\epsilon(\rho, \psi, s)$ の全微分より次の熱力学的関係式を得る。

$$d\epsilon = -P d\rho^{-1} + \mu d\psi + T ds \quad (8)$$

圧力 P と温度 T はそれぞれ $P \equiv \rho^2 (\partial\epsilon/\partial\rho)_{s,\psi}$ と $T \equiv (\partial\epsilon/\partial s)_{\rho,\psi}$ で定義され、下添字 s, ρ, ψ は偏微分で固定される変数を表す。係数 $\mu \equiv (\partial\epsilon/\partial\psi)_{s,\rho}$ は混合溶液の化学ポテンシャル $\mu = \mu_{\text{CO}_2}/m_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$ である。ここで μ_{CO_2} と $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれの物質の化学ポテンシャルで、 m_{CO_2} と $m_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれの物質の一分子あたりの質量である (文献 [13]58 節を参照)。界面エネルギー密度 E を $(\rho, \nabla\psi)$ の関数とする。全内部エネルギーは体積エネルギー密度 $\rho\epsilon$ と界面エネルギー密度 E の和で与えられる。

$$\rho\epsilon + E \quad (9)$$

一方、全運動エネルギー密度は

$$\sum_c \frac{1}{2} \rho_c v_c^2 \quad (10)$$

となる。ここで $\mathbf{v}_c = (\rho_c \mathbf{v} + \mathbf{j}_c)/\rho$ はそれぞれの成分の速度場である。全運動エネルギー密度 (10) は

$$\frac{1}{2} \rho v^2 + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{1}{\psi} + \frac{1}{1-\psi} \right) \mathbf{j}^2 \quad (11)$$

と書き換えられる。つまり、全運動エネルギー密度 (11) は質量平均運動エネルギーと、二酸化炭素と水それぞれの拡散流束による運動エネルギーの和となる。ラグランジアン密度 \mathcal{L} は (11) から (9) を引いたものになる。

$$\mathcal{L} \equiv \rho \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2\rho} \left(\frac{1}{\psi} + \frac{1}{1-\psi} \right) \mathbf{j}^2 - (\rho\epsilon + E) \quad (12)$$

ラグランジアン密度 (12) は時間空間に陽に依存しないことから時間空間並進対称性を満たし、質量保存則 (6) と (7) よりラグランジアン密度 (12) はガリレイ対称性を持つ。つまり、質量保存則 (6) と (7) は変分原理においてはガリレイ対称性より要請される。更に我々は界面エネルギー E にキラリティー (対掌性) を要求する。

$$\frac{\partial E}{\partial \partial_i \psi} \partial_j \psi = \frac{\partial E}{\partial \partial_j \psi} \partial_i \psi \quad (13)$$

変分原理によると、流体の運動は始状態と終状態を固定し、拘束条件下での作用 (3) の極小値を与えるようにして定まる。流体粒子の初期位置を三つのスカラー $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ で表そう。定義より、 A_i の物質微分 $D_t \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla$ はゼロになる。

$$D_t A_i = 0 \quad (14)$$

流体粒子の軌道は \mathbf{A} の時間変化によって表せる。一方、流体粒子内の成分比は拡散流束 \mathbf{j} によって変化する。そこで、流体粒子の表面をから出て行く二酸化炭素の量を $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ で表す。

$$(D_t a_i) J^{-1} - \mathbf{j} \cdot \nabla A_i = 0 \quad (15)$$

ここで $J^{-1} \equiv \partial(A_1, A_2, A_3) / \partial(x_1, x_2, x_3)$ は流体粒子の収縮率を表す。拡散による変化は \mathbf{a} の時間変化で表すことができる。したがって、系の運動は $(\mathbf{A}, \mathbf{a}, s)$ の時間発展を求めることで定まる。変分計算では境界 ∂V での \mathbf{A} と \mathbf{a} の変分を固定する。なお、 ρ, ψ は (6)、(7)、(14)、(15) より \mathbf{A} と \mathbf{a} の値から決まる。

次に熱力学を議論する。エネルギー保存と運動量保存に関連して時間空間並進対称性を考慮すると、エントロピーの式 (1) は次のようになる [14]。

$$\rho D_t s = \frac{1}{T} (\sigma_{ij} \partial_i v_j - \nabla \cdot \mathbf{J}_q + \boldsymbol{\nu} \cdot D_t \mathbf{a}) - \nabla \cdot \mathbf{J}_s \quad (16)$$

ここで σ と $\boldsymbol{\nu}$ は係数で \mathbf{J}_q は熱流を表す。また v_j は (14) より $\partial_t A_i$ と $\partial_j A_i$ の関数であることに注意する。なお、(16) 中にある時間微分 ∂_t を外微分 d に変えて整理すると (2) の形になる。更に、(16) が回転対称性を持つことを要求すると σ は対称性テンソル σ^S であることが分かり、(16) の右辺にある $\sigma_{ij} \partial_i v_j$ は $\sigma_{ij}^S e_{ij}$ と書くことができる。ここで $e_{ij} \equiv (\partial_i v_j + \partial_j v_i) / 2$ は歪速度テンソルである。式 (16) を (1) の形で書き直すと、 Θ と \mathbf{J} はそれぞれ

$$\Theta = \frac{\sigma_{ij}^S e_{ij} + \tilde{\boldsymbol{\nu}} \cdot \mathbf{j}}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17)$$

$$\mathbf{J} = \rho s \mathbf{v} + \frac{\mathbf{J}_q}{T} + \mathbf{J}_s \quad (18)$$

となる。エントロピー増大則より散逸関数 (17) は正となり、低次では係数 σ^S 、 $\tilde{\boldsymbol{\nu}} \equiv \rho \nu_i \nabla A_i / \rho_{\text{init}}$ 、 \mathbf{J}_q は、 e_{ij} 、 \mathbf{j} 、 ∇T の二次形式で与えられ、一般性を失うことなく次のように書ける。

$$\sigma_{ij}^S = 2\zeta_s e_{ij} + (\zeta_b - 2\zeta_s/3) \delta_{ij} e_{kk} \quad (19)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\nu}} = \xi \mathbf{j} + \eta \nabla T \quad (20)$$

$$\mathbf{J}_q = -\eta T \mathbf{j} - \lambda \nabla T \quad (21)$$

係数 ζ_s と ζ_b はずり粘性と体積粘性であり、 ζ_s と ζ_b が共に正であるのならば $\sigma_{ij}^S e_{ij}$ は常に正になる。係数 ξ は拡散流束 \mathbf{j} に関連する摩擦係数であり、係数 λ は熱伝導係数である。式 (20) にある係数 η は温度勾配によって誘発された二酸化炭素の拡散、つまり Soret 効果を表す。一方、(21) にある係数 η は拡散流束 \mathbf{j} によって誘発されたエネルギー流束、つまり Dufour 効果を表す。つまり、(20) と (21) にある η は不可逆過程における交差係数である。係数 ξ 、 η 、 λ は散逸関数 (17) が正となるように定める [4]。

次に \mathbf{J}_s を定める。ラグランジアン密度 (12) の変分を計算すると ψ についての表面項

$$\nabla \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial \nabla \psi} \delta \psi \right) \neq 0 \quad (22)$$

を得る。境界 ∂V で $\delta \psi \neq 0$ なので、表面項 (22) はそれ自身では消えない。したがって、拘束条件 (6)、(7)、(14)–(16) の下での作用 (3) を極小にする解が存在するためには、エントロピー流束 (18) にある \mathbf{J}_s を調整して表面項 (22) を変分計算の中で消す必要がある。そこで \mathbf{J}_s を

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial \nabla \psi} D_t \psi \quad (23)$$

と定めると、先ほどの表面項 (22) が (16) を用いた変分計算の中で (23) によって打ち消され、先の極小値を与える解の必要条件が求まり、質量平均速度 \mathbf{v} と拡散流束 \mathbf{j} に関する運動方程式が得ることが出来る。式 (23) にある $\partial E / \partial \nabla \psi$ の絶対値は界面で極大をとり、 $D_t \psi$ は溶解に伴う界面の移動を表す。つまり、(23) は溶解熱に関連した界面で発生するエントロピー流束を表す (文献 [15] の 17.1 節を参照)。変分計算の結果から求まる質量平均速度 \mathbf{v} と拡散流束 \mathbf{j} の運動方程式は以下のようなになる。質量平均速度 \mathbf{v} は次の運動方程式に従う。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_i) + \partial_j (\rho v_i v_j + \Pi_{ij} + \sigma_{ij}) = 0 \quad (24)$$

ここで (13) を使い、 Π_{ij} を

$$\Pi_{ij} = \left(P + \rho \frac{\partial E}{\partial \rho} - E \right) \delta_{ij} + \frac{\partial E}{\partial \partial_i \psi} \partial_j \psi \quad (25)$$

とした。一方、拡散流束 \mathbf{j} は

$$L_v^1 \left\{ \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{\psi} + \frac{1}{1-\psi} \right) \mathbf{j} \right\} = -\nabla \cdot \left\{ \mu^* + \frac{1}{2\rho^2} \left(\frac{1}{\psi^2} - \frac{1}{(1-\psi)^2} \right) \mathbf{j}^2 \right\} - \tilde{\nu} \quad (26)$$

に従う。ここで $L_v^1 \equiv \partial_t + \nabla(\mathbf{v} \cdot) - \mathbf{v} \times \nabla \times$ は一形式で表された拡散流束に対する物質微分を表し、 μ^* は次で定義された一般化された化学ポテンシャルである。

$$\mu^* \equiv \mu - \frac{T}{\rho} \nabla \cdot \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial \nabla \psi} \right) \quad (27)$$

拡散流束 \mathbf{j} が定常状態にあり、かつ十分小さいときは、(20) と (26) より

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\xi} \nabla \mu^* - \frac{\eta}{\xi} \nabla T \quad (28)$$

となる。式 (28) の右辺第一項と第二項はそれぞれ拡散流束 \mathbf{j} が一般化された化学ポテンシャル μ^* と温度 T の勾配によって引き起こされることを示している。

4 非一様な温度場による気泡の溶解速度の変化

温度を考慮しない場合、気泡径が小さければ小さいほど気泡は溶けやすくなると考えられる。しかしながら、本変分原理で得られた界面上で発生するエントロピー流束 (23) と拡散流束 (28) を用いて解析すると、これが一般的には成立しないことが分かる。本節ではこれを議論する。

界面エネルギーを $E = \kappa_s \rho (\nabla \psi)^2 / 2$ で与える。ここで $\kappa_s > 0$ は定数である。エントロピー流束 (23) は

$$\mathbf{J}_s = \frac{\rho}{T} \nabla \psi D_t \psi \quad (29)$$

となる。気泡が溶解し収縮しているときは、エントロピー流束 (29) は界面を超えて気泡から水中に流れて気泡は冷える。ミクロにみれば、界面付近ではエネルギーの高い二酸化炭素分子から界面を超えて水側に移動していることを表している。これにより気泡内にある界面付近の二酸化炭素の温度は下がり、界面付近の水の温度は上昇する。つまり、気泡の溶解によって界面に垂直な方向に非一様な温度場が発生する。気泡が球であり二酸化炭素の質量分率 ψ が動径方向 r のみに依存するとき、エントロピー流束の発散は $\nabla \cdot \mathbf{J}_s = \partial_r (\mathbf{J}_s)_r + 2(\mathbf{J}_s)_r / r$ となる。ここで、 $(\mathbf{J}_s)_r$ は動径方向のエントロピー流束である。これと式 (16) より、気泡径が小さければ小さいほど上に述べた効果は大きくなり、より非一様な温度場が発生しやすくなる。

次に気泡の溶解に伴って生じた非一様温度場が拡散流束 \mathbf{j} に与える影響について議論する。式 (28) の右辺第一項にある $\nabla \mu^*$ は ρ が一定の下では

$$\frac{\partial}{\partial r} \mu^*(\psi, s) = \frac{\partial}{\partial r} \mu(\psi, s) - \kappa_s \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \alpha(r) \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \quad (30)$$

となる。ここで係数 $\alpha(r) = \left(\frac{2}{r} - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$ は表面エネルギーによる気泡の収縮効果を表す。温度場が定常であれば $\alpha(r) = \frac{2}{r} > 0$ となり気泡が小さければ小さいほどその効果は大きくなる。しかしながら、エントロピー流束 (29) に誘発される非一様温度場の影響を考えると、温度は界面付近で気泡領域から水領域に向かって大きくなるので気泡の収縮を妨げる方向に働く。したがって、気泡半径が $\alpha(r)$ の極小を与える領域では気泡の溶解速度が遅くなり、準安定状態になると考えられる。つまり、気泡は準安定状態を経る、もしくは小さくなった気泡はいくつかが合わさることで大きな気泡を作り再び溶解するなどをして溶けていくと考えられる。

5 まとめ

流体の運動を知るには、動力学 (kinematics) を与える保存則と熱力学 (thermodynamics) を与えるエントロピーの式 (1) の具体的な形を知る必要がある。多成分系について、これらの式を現象論から得ることは難しいが、本研究で提案した変分原理を用いることで、保存則と矛盾しない運動方程式 (24) と (26) と、エントロピーの式 (1) の散逸関数 (17) とエントロピー流束 (18) を導出できる。

界面では溶解に伴い発生したエントロピー流束 (23) が、非一様な温度場を界面に垂直な方向に生じさせ、溶解を妨げることが分かった。これを具体的に評価するのはこれからの課題である。その際に必要なのは内部エネルギー密度 (9) と散逸に関する式 (19)–(21) にある係数の値である。また、本変分原理を用いれば、より複雑な流体についてもその運動方程式が得られる。例えば、二酸化炭素の水への塩による溶解速度の変化も同様に定式化可能であると考えられる。

謝辞

本研究は、文部科学省 WPI 研究プログラムと JICA/JST-SATREPS の支援のもとに実施されました。

参考文献

- [1] F.H. Garner and D. Hammerton. Circulation inside gas bubbles. *Chemical Engineering Science*, 3(1):1 – 11, 1954.
- [2] J.D. van der Waals. The thermodynamic theory of capillarity flow under the hypothesis of a continuous variation in density. *Verhandel. Konink. Akad. Weten. Amsterdam*, 1:1–56, 1893.
- [3] John W Cahn and John E Hilliard. Free energy of a nonuniform system. i. interfacial free energy. *The Journal of chemical physics*, 28(2):258–267, 1958.
- [4] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, Feb 1931.
- [5] Masao Doi. Onsager principle as a tool for approximation. *Chinese Physics B*, 24(2):20505, 2015.
- [6] Leslie A Guildner. The thermal conductivity of carbon dioxide in the region of the critical point. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 44(11):1149, 1958.
- [7] Pierre-Gilles De Gennes and Jacques Prost. *The physics of liquid crystals*, volume 23. Clarendon press Oxford, 1993.
- [8] Hiroki Fukagawa and Youhei Fujitani. A variational principle for dissipative fluid dynamics. *Progress of Theoretical Physics*, 127(5):921–935, 2012.
- [9] Hiroki Fukagawa and Youhei Fujitani. Clebsch potentials in the variational principle for a perfect fluid. *Progress of Theoretical Physics*, 124(3):517–531, 2010.
- [10] Hiroki Fukagawa. *Improvements in the Variational Principle for Fluid Dynamics (In Japanese)*. PhD thesis, Keio University, 2012. In Japanese.
- [11] Chun Liu. *An introduction of elastic complex fluids: an energetic variational approach*. World Scientific: Singapore, 2009.
- [12] B. D. Jones. Navier-Stokes Hamiltonian. *ArXiv e-prints*, July 2014.
- [13] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, J. B. Sykes, and W. H. Reid. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press Oxford, England, 1959.
- [14] Hiroki Fukagawa, Chun Liu, and Takeshi Tsuji. A variational formulation for dissipative fluids with interfaces in an inhomogeneous temperature field. *arXiv preprint arXiv:1411.6760*, 2014.
- [15] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press, 2011.