

論文の内容の要旨

論文題目 Statistical Mechanical Study of Transport Phenomena in Multiphase System
(多相共存系における輸送現象の統計力学的研究)

氏名 小串 典子

1. はじめに

微視的には可逆な力学に従う粒子の集団としての振る舞いは、巨視的には多くの不可逆な現象をみせる。その一例に、熱伝導現象がある。近代の歴史では、熱に関する研究は19世紀フーリエの時代にまでさかのぼる。熱機関の発明やその後の産業革命と共に熱力学が生まれた。更なる理解のため、巨視的には不可逆な現象を、個々の分子運動の集団としての振る舞いとして理解する必要から統計力学が生まれた。そして近年における計算機の進歩は、これまで困難であった、微視的ダイナミクスに基づいた熱輸送現象についての直接的な研究を可能にした。これ迄の研究から、平衡状態から線形非平衡状態については一定の理解が得られている。しかしながら、依然として微視的分子運動と巨視的不可逆現象がどう結びつけられるのかという問いが残されているおり、各論的理解を超えた一般的な非平衡状態についての理論は得られていない。

一方で、線形非平衡を超えた非線形非平衡現象を理解する対象として相界面が挙げられる。相界面はメソスケールの複雑な構造を持つことに加え、例えば気液界面では常に蒸発・凝縮が生じている。しかしながら、このような相転移を伴うような系におけるエネルギー輸送を扱うには、一般には解析的手法では困難である。そこで我々は非平衡分子動力学法を用いて3次元レナード・ジョーンズ粒子系において相界面における熱輸送について研究を行った。分子動力学法において最も単純な粒子モデルは排除体積効果のみを持つ剛体粒子系であるが、より現実的な熱輸送を実現する為の最も単純な粒子モデルはレナード・ジョーンズ粒子系であろう。引力相互作用を持つレナード・ジョーンズ粒子系は気相・液相・固相・超臨界流状態、及びそれぞれの共存状態を記述することが可能である。

以下に、具体的な研究結果を示す。

まず、単相における熱輸送について熱伝導率のサイズ依存性について述べ、次に非平衡熱輸送の特徴を抽出する為の指標として我々が提案した微視的熱流と分布について述べる。次に、界面構造と熱輸送について述べ、最後にまとめと今後の展望について述べる。

2. 微視的系における熱輸送

巨視的には、熱伝導はフーリエの法則により良く記述されることが知られている。

系に流れる熱流は温度勾配に比例し、熱伝導率は物質固有の値をとる。しかしながら、このような拡散型の熱輸送に関するその微視的起源は明らかでない。また、剛体粒子系や非線形格子系を用いた研究から、熱伝導率が系のサイズ及び次元に対して依存性を持つことが知られている。一般に、このようなサイズ依存性は久保公式と熱流の自己相関関数の遅いべき緩和を用いて説明される。しかしながらこのような振る舞いは系の微視的性質によるものであり、剛体粒子系等と比べより長い相互作用・より複雑な局所構造をもつ系において、熱伝導率のサイズ依存性がどのような振る舞いを見せるかは自明でない。

2.1 熱伝導率のサイズ依存性

非平衡定常状態における気相・液相・固相・超臨界流状態での熱伝導率のシステムサイズ依存性について調べた。3次元立方体にレナード・ジョーンズ粒子を詰め、系の両端に異なる温度の能勢-フーバー熱浴をつける。定常状態では、線形の温度勾配が得られ、フーリエ型の熱伝導が実現する。この時、いずれの相においても熱伝導率は系のサイズ L に対し $L^{-1/2}$ のサイズ依存性を示した。これは、久保公式によって予想される結果と一致し、剛体粒子系及び非線形格子模型によるものとも一致する結果である。また、サイズ依存性の強さは各相により異なる。

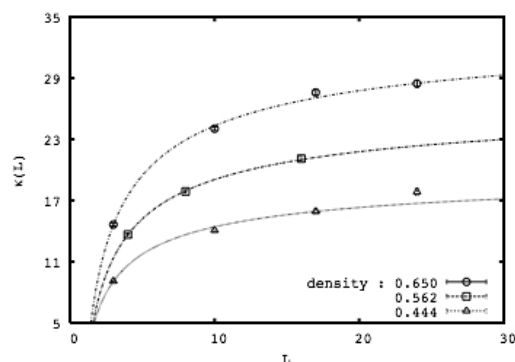


図 1: 熱伝導率のサイズ依存性

2.2 微視的熱流と分布

巨視的にはフーリエ則に従うような拡散型の熱輸送についても、未だその微視的起源は明らかでない。ここで”そもそも熱とは何か?”という問いがある。

この問いに答えるため、系の非平衡性・非線形生を特徴付ける指標として一粒子の担う微視的熱流とその分布について考察する。

熱平衡状態において、運動量の分布がマクスウェル分布に従うものとする。理想気体の場合、微視的熱流は運動量 p の 3 乗項となるため、熱流の分布は拡張された指数型 となる。

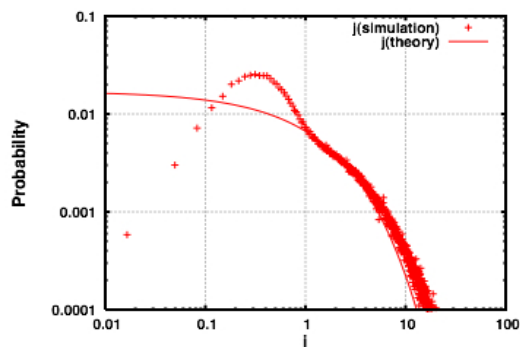


図 2: 微視的熱流の熱平衡分布

実在気体の場合は、運動エネルギーによる移流項とポテンシャル及び力による移流項を足したものが熱流となる。座標と位置の相関が無視出来るとすれば、ポテンシャルと力に関する熱流については運動量 p の一乗項となり、従ってマクスウェル型の分布となる。つまり、実在気体において一粒子の担う微視的エネルギー流分布はマクスウェル分布から拡張された指数型へと交差した形を持つ。この結果は実際、3次元レナード・ジョーンズ粒子系を用いた分子動力学シミュレーションの結果とも良く一致する。

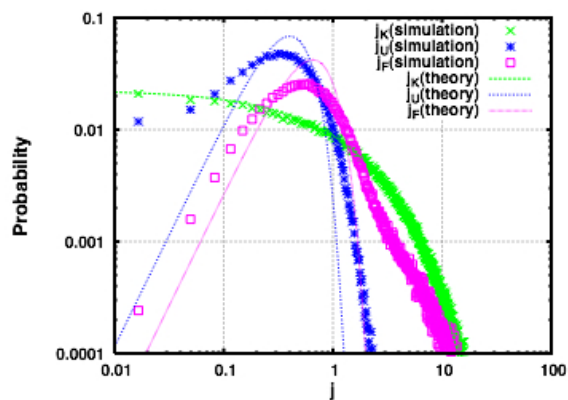


図 3: 微視的熱流各成分の熱平衡分布

3. 相界面

3.1 相界面構造

気液共存系の先行研究はその多くが平衡シミュレーションによるものである。しかし、平衡シミュレーションでは定常界面を実現することは出来ない為界面そのものの構造を議論することが難しい。そこで我々は、非平衡分子動力学法を用いることで定常界面を含む気液共存状態を実現し、界面構造及びそこでの熱輸送について調べた。

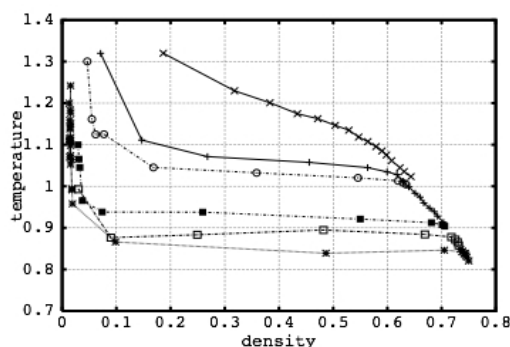


図 4: 温度-密度相図

平均密度と熱浴温度を調整することで、熱平衡状態にある初期状態から系は自発的に相分離し、最終的には定常状態に至る。

定常状態では、気液各相では熱伝導率の違いから異なる線形の温度勾配が得られる。また、界面では非対称な密度分布が得られた。非対称界面モデルとして、非対称な二重井戸型の自由エネルギー密度を考えたところ、シミュレーションと非常に良く一致した。このモデルは界面の厚みを唯一のパラメータとして含み、3次元イジング系と同じユニバーサリティーを持つ。

3.2 相界面における熱輸送

定常状態において、各相では熱伝導率の違いから異なる線形の温度勾配が得られフーリエ型の熱伝導が実現する。定常状態への緩和過程における結果から、界面において温度分布が非常に急峻な傾きをみせることが分かった。図 5 に、温度 (+) 及び密度分布 (x) を示す。気液各相側では線形な温度勾配が得られているが、界面において温度分布に飛びが生じている。この界面での温度

分布のギャップの値は、定常状態に近づくにつれ一定に収束する。このことから、ナノスケールの気液界面においても界面熱抵抗が存在することが示唆されている。

また、界面熱抵抗については理論的研究のみでなく、近年ではその応用が提案されている。界面を含む系において温度勾配の向きにより熱流の絶対比が非対称性を持ち、ダイオード効果を持つというものである。我々は固液界面における界面熱抵抗の温度依存性及びダイオード効果について調べた。定常状態において、固液界面では温度分布に飛びが生じ界面熱抵抗が存在する。この時、

固相から液相へ熱を流した場合と、液相から固相へ流した場合では、界面熱抵抗は異なる温度依存性を示した。この界面熱抵抗の非対称な温度依存性が系にダイオード効果を与える。これは、系を固相・液相・界面の3つの抵抗からなる直列回路として考える事で理解され、実際に、シミュレーションから得られたダイオード効果を良く記述する。

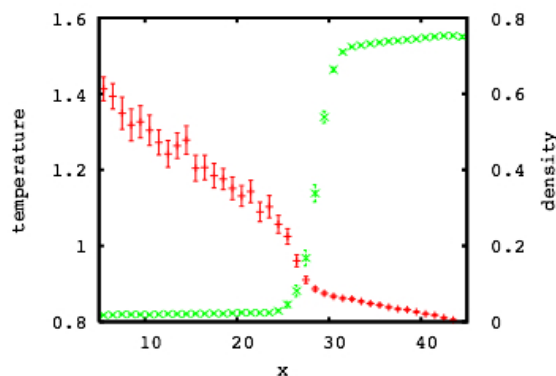


図 5：温度及び密度分布

4: まとめ

単相における熱輸送・相界面構造及び界面での熱輸送について、非平衡分子動力学法を用いて研究を行った。3次元レナード・ジョーンズ粒子系において、熱伝導率は久保公式から予想されるようなシステムサイズ依存性が相に関わらず確認出来た。このことは、このようなサイズ依存性が特別な系においてのみ見られる性質ではなく、ナノスケールの熱伝導現象では一般に見られる性質であろうことを示唆している。この時、依存性の強さは相により異なる。

また、我々は非平衡熱輸送の微視的起源を明らかにするために一粒子の担う微視的熱流とその分布に着目することを提案した。計算機シミュレーションでは観測が容易であり、且つ、特徴的な形状を持つこの分布は、系の非平衡性・非線形性を抽出する指標として有用である。

多相共存系においては各相で正常な熱伝導が実現し、ナノスケールの気液相界面においても界面熱抵抗が存在することを示した。界面構造についても場の理論的モデルを持ってモデル化することが出来たが、ここで、“熱とは何か?”という問題とともに、他方で、“界面とは何か?”という問題が残っている。現在の相界面は連続体記述からも気体分子運動論的記述からも扱うことの困難な領域であり、この問いに答える為には系の静的な特徴だけでは不十分であり熱輸送現象のような系のダイナミカルな性質を通じた理解が不可欠である。相界面における輸送現象は、現在の連続体記述の限界を超える為の最も基礎的な課題の一つでもある。