

SHEAR-INDUCED FREEZING¹

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 村上 輝好²

1 Introduction

計算機の進歩は日進月歩であり、それとともに様々な局面においてその存在意義は増大する一方である。本研究会でのテーマである「非平衡」の理解や利用においてもその傾向は例外ではない。計算機を用いた手法は「新局面」を切り開くブレークスルーとして大きな役割を担い続けているのである。

今日までに非平衡の理解が最も進んでいる分野の一つとして、連続体の力学、特に流体力学を挙げることができる。ところが、流体力学の基本方程式は非線形項を含んでいるために、解析的に取り扱うことが可能な場合は限られている。この非線形偏微分方程式を差分化し数値的に解く際に計算機が大きな威力を発揮するのである。その結果、乱流の理解や様々な状況におけるアプリケーションにおいて目覚ましい進歩が遂げられて来た。これは計算機が大きな役割を果たした非平衡における最も大きなブレークスルーの一つと言えるであろう。

また、流体力学という学問体系が内包している困難の一つに、境界条件が挙げられる。流体力学は相が異なる状態間の相互作用の機構を内在しておらず、その効果を境界条件として外的に与えなければならない。流体との境界にある固体でできている物体が相変化を起こさないと考えることができる場合には、境界付近の流体の振舞いは境界層としてうまく取り扱うことが可能である。ところが、氷と水の界面のように考察している構成粒子自体が相転移を行い、境界を自発的に構成する場合においても、流体力学の立場では界面の効果は境界条件として外的に与えざるを得ない。このような場合、流体力学の枠組とは独立に相転移について取り扱い、境界条件を逐次的に構成しなければならない。多くは、熱力学的な考察から相転移が起こっているかを検証している。しかし、この手法では、界面自体の振舞いを理解することは困難である。そこで、近年、前述の方法とは異なった数値的な取り扱いとして、分子動力学シミュレーション(以下、MD)による流体现象の研究が盛んに行われている。

MDは構成粒子のスケールで運動を追跡するため、系がマクロにどのような状態にあるのかという情報が必要ではない。そのため、相転移や界面の形成に無関係に時間発展を追

¹この原稿は、基研研究会「非平衡系の新局面 - 運動・機能・構造 -」の研究会報告である。

²E-mail: murakami@acolte.t.u-tokyo.ac.jp

跡することが可能である。逆に MD においては、個々の構成粒子が持つ情報がどのように局所的な、そしてマクロな物理量に結び付いて来るのかが問題になる。平衡から近い状態に対しては局所平衡を仮定するのが一般的で、実際は平衡からかなり遠い状態においてもこの仮定はよい近似となっている。この問題意識から、バルク [1] や境界層 [2, 3] における流体現象の研究が MD を用いて行われている。また、境界条件の問題との関連する研究であるが、流体力学と相転移を独立に扱えない状況として、流れに誘起される相転移現象が存在する。その例として、ずりによって誘導される非平衡定常状態の相転移 (shear-induced melting and ordering) がある [4, 5, 6]。

本研究では、流れを伴った非平衡 2 相共存状態を MD によって考察した。この研究の特徴は、流体現象下におけるバルクと相界面の両方を同時に扱えることである。この研究により、相転移と輸送現象をより包括的に捉える理論、手法のブレークスルーとなることを目指す。

2 model

この章では、本研究で採用したモデルと空間的に分布する局所的な物理量の測定方法について紹介する。両端に温度の違う熱浴と接した多数の弾性球から構成される系を MD で時間発展される。 $x = 0$ と $x = L_x$ にそれぞれ温度 T_H 、 T_L の質量無限大の硬い壁を置き、その他の y, z の方向には器壁の影響を避けるために周期的境界条件を課した。また、ヤング率が無限大の極限において弾性球は剛体球での振舞いを外挿することができるので、ヤング率に非常に大きな値を用いた。バルクの粒子と熱浴との相互作用の機構は明らかではなく、MD においてモデル化を行う際には任意性が残る。本研究では、熱浴との相互作用の詳細に触れず、熱浴との衝突後に平衡状態の速度分布関数 (1) を持つようにランダムに跳ね返す方法を用いる。

粒子数	7680
粒子半径	0.9377
L_x	90
$L_y = L_z$	24
平均密度	0.69
T_H	6.0
T_L	2.0

表 1: パラメータ。密度は最密充填を 1 とした。

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{T} (2\pi T)^{-\frac{d-1}{2}} |v_x| \exp\left(-\frac{v_x^2 + (v_y - \langle v_y \rangle)^2 + v_z^2}{2T}\right) \quad (1)$$

ここで、 k_B と弾性球の質量は 1 とした。 d は空間次元である。式 (1) の $\langle v_y \rangle = 0$ であるときが真の平衡速度分布関数であるが、0 でない $\langle v_y \rangle$ を与えることは $x = 0$ のところでシアをかけたことに相当する。式 (1) の形で熱浴との衝突後の速度を与えることは、局所平衡を仮定していることを意味している。ここでは、境界での速度分布関数についての議論は省くが、何らかの意味で y 方向に速度の異方性を持たせていることによりシアをかけている。

このモデルの定常状態に対して、本研究では局所平衡を仮定した立場から空間的に分布する局所的な物理量について考察を行う。 x における物理量は領域 $(x - \delta \sim x + \delta)$ に存在する粒子に対して平衡状態と同一のミクロな表式で長時間平均をとった値を用いる。また、圧力は x 軸に垂直な仮想的な壁を通過する運動量流速の長時間平均で求めた。

このようなモデルに対して、 $\langle v_y \rangle = 0$ の熱流のみが存在する状況において、流体相のみが実現するような密度領域では、フーリエ則を満たすエネルギー輸送は3次元でのみ実現することを明らかにした [7]。この結果から、流体力学的な流れを伴う状況においても3次元で考察を進めるのが妥当であると考え、以後、3次元においてシミュレーションを行う。本研究で用いた系のパラメータを表 1 に示す。シアの大きさ $\langle v_y \rangle$ 以外のパラメータの値は固定し、シア依存性を考察する。

3 result

この章では、界面が自律的に形成されている固相-流体相共存状態について MD でシミュレーションを行った結果を示す。まず初めに、シアがかかってない状況での結果を述べる。そして、この結果とシアのかかった状態における温度プロファイルの違いを明示しながら、流体力学的な流れを伴った非平衡 2 相共存状態のシア依存性の結果について述べる。

3.1 Autonomic Formation of Solid-Fluid Interface

$\langle v_y \rangle = 0$ での密度プロファイルを図 1 に示す。図 1 における直線はそれぞれ、平衡状態における剛体球系の融解点と凝固点密度を表している [8]。これらの平衡状態における相転移点から判断すると、 $x < 50$ では流体相、 $x > 50$ で固相がそれぞれ実現し、 $x \sim 50$ 付近に界面が形成されている。

次に図 2 に温度プロファイルを示す。エネルギー流が熱流のみである場合、線形応答を仮定すると、エネルギー保存則は熱伝導方程式に帰着される。本研究での境界条件 ($T(0) = T_H, T(L_X) = T_L$) では、定常状態は一定の温度勾配を持つプロファイルになる。

流体相のみが実現しているときの MD による温度プロファイルは線形な一本の直線となり、連続体的な取り扱いと一致する [7]。ところが、図 2 にあるように固相と流体相の界面を形成する系においては同様には行かず、む

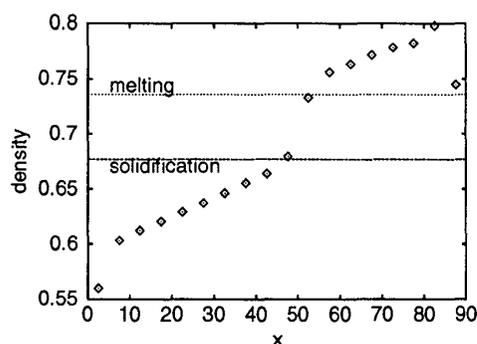


図 1: 密度プロファイル

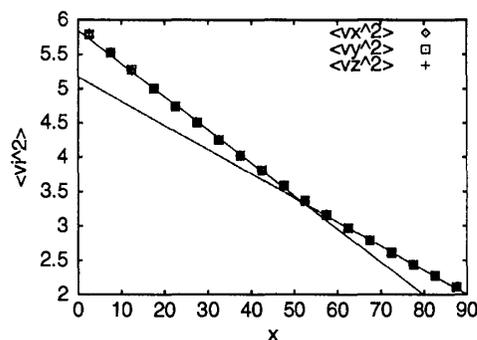


図 2: 温度プロファイル

しる、2本の直線でフィットされると解釈するのが最も妥当であるように思われる。一般に、熱伝導率が密度や温度などの物理量に依存して変化するため、本研究においても熱伝導率の密度依存性から一般の直線で表せないと考えることも可能である。この考えでは、温度プロファイルは滑らかな曲線で表されるはずである。しかし、流体相のみの場合でも一本の直線で表されること、及び、一本の曲線よりも2本の直線のほうがフィットしていることから、2つの熱伝導率の異なる相が実現していると考えするのが妥当であると思われる。2つの熱伝導率の異なる相の界面の位置を2つの温度勾配の交点から見積もると、 $x \sim 50$ となり、密度での固相－流体相界面の位置と一致している。

これらのことから、固相と流体相で異なる熱伝導率をもち、それらの界面が自律的に形成されている2相共存状態がMDによって実現したと結論される。ここまでの議論では、線形応答と局所平衡を仮定した範囲で非常によい取り扱いができています。

3.2 Shear-induced melting and freezing

熱浴による温度差だけでなく、シアによる速度差を発生させることによって、熱流だけでなく粘性流が発生する。その結果、エネルギー保存則は熱伝導方程式のような線形な支配方程式ではなく、速度勾配の項を含んだ非線形な偏微分方程式に帰着される。

図3に $\langle v_y \rangle = 3.0$ でのMDによる温度プロファイルの結果を示す。 $\langle v_y \rangle = 3.0$ という値は、熱揺らぎと同じオーダーのかなり速い流れを起こしていることになる。ところが、図3の結果から、流れにのった座標系からはエネルギーが等分配されており、流れと熱揺らぎという2つのエネルギーを区別して取り扱うことが可能であることがわかる。

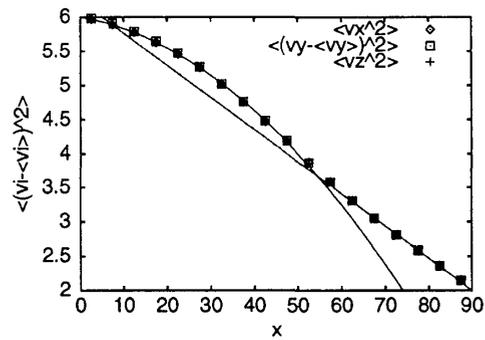


図3: $\langle v_y \rangle = 3.0$ での温度プロファイル

実際に局所的に速度分布関数を測定してみると、式(1)の形をしている。このことから、局所平衡を仮定したマクロな連続体的な記述が可能であることが予想される。

圧力、熱伝導率、ずり粘性率は系内で一定で、かつ、ニュートン流体であることを仮定すると、エネルギー保存則から式(2)が帰着される。

$$\kappa \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} + 2\eta \left(\frac{\partial v_y(x)}{\partial x} \right)^2 = 0 \quad (2)$$

固相では速度勾配はないので、熱伝導方程式に帰着される。

これらの2つの支配方程式を前章と同じ境界条件でそれぞれ解いた結果を用いて、フィッティングを行った結果が図3の2つの直線である。フィッティングする領域は密度プロファイルでの流体相、固相にそれぞれ属する領域を用いた。流体相、固相どちらともMDによ

る結果と非常によい一致が見られるのがわかる。これらの2つの直線の交点から界面の位置を推定すると、 $x \sim 55$ 付近に界面が存在している。この位置は密度プロファイルから見積もられる値と一致している。

ここで、界面の位置がシアがない場合に比べて固相側にシフトしていることがわかる。そこで、シア方向の流れのプロファイルのシア依存性を図4に示す。シアの大きさ $\langle v_y \rangle$ に関係なく、速度プロファイルは3つの領域から構成されている。

- ゼロでない一定の速度勾配 (Couette 流) を持つ流体相
- 速度勾配を持たない固相
- 流体相と固相の境界層

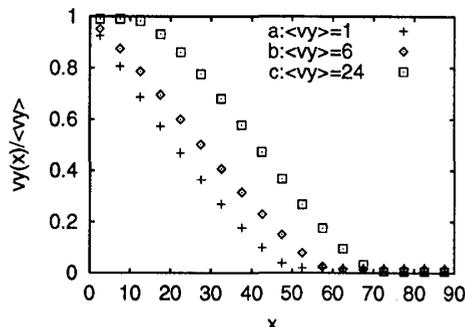


図4: 速度プロファイルのシア依存性。縦軸にはシア $\langle v_y \rangle$ で規格化した速度を用いた。

図4の結果からシアを大きくしていくにつれて、(i) 界面の固相が融ける (*shear-induced melting*)。さらにシアを大きくしていくと、(ii) ずりをかけた熱浴境界付近の流体粒子が固化する (*shear-induced freezing*)。

本研究でのシミュレーションは体積一定の条件のもとでシアを増やしていったため、系内に粘性によるエネルギー流が大量に流れ込む。その結果、系の中央部の温度が熱浴の温度と同程度、または大きくなり、熱流は系の内部から両端の熱浴に向かって流れていく。シアによる大量のエネルギーの注入が平衡状態では非自明な非平衡状態を生み出している。

これらの相転移現象が顕著に見られるのは流れのもつエネルギーが熱揺らぎよりも大きいパラメータ領域である。これらの領域で局所平衡を仮定した連続体的な取り扱いを行うことが可能であろうか。そこで、剛体球系における状態方程式として用いられる $PV/NK_B T$ -density 図を平衡状態の相転移点近傍に対して、図5に示す。圧力は平衡から遠ざかるにつれて実効的に減少している。そこで、流れと熱揺らぎを区別することができるのかを速度分布関数が式(1)の形からどれだけずれているかを調べた。その結果、エネルギーは等分配されておらず、 y 方向に多くのエネルギーをもっていることがわかった。このことから x 方向の圧力 (圧力テンソルの対角成分 P_{xx}) が y 方向に比べて減少していると解釈することができる。しかしずれの

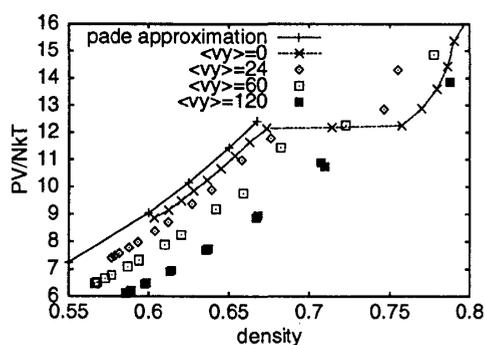


図5: 状態方程式のシア依存性。平衡から遠くなるに従い、圧力が実質的に小さくなっている。

大きさは数%程度であり、それほど顕著にずれているとは言えない。さらなる量的な評価や各空間方向でのエネルギーのやりとりなどの評価は今後の課題である。

4 conclusion

本研究では、流体现象を伴った相転移現象に対して、MDを用いて考察を行った。これまでの連続的な記述や熱力学では扱うことが困難であった相界面を持つ系において、MDを用いた手法が有用であることを示し、shear-induced melting と freezing という非自明な現象を取り扱うことができた。今後、マクロな取り扱いで困難とされて来た非平衡現象の基礎的な部分をMDを用いて理解しようとする趨勢は計算機の発達とともにますます進むものと思われる。しかし、それ以上に、ナノテクノロジーやナノマシンなどのアプリケーションの分野において、MDならではの研究や理解が行われていくものと思われる。

最後に、この一連の研究で東京大学大学院工学系研究科の伊藤伸泰助教授をはじめ同研究科物理工学専攻の宮下研究室、伊藤研究室の方々との議論、また、このような機会を与えてくださった本研究会の運営を行ってくださった方々に感謝いたしたいと思います。

reference

- [1] S. Y. Liem, D. Brown, and J. H. R. Clarke, *Phys. Rev. A.* **45**, 3706 (1992)
- [2] J. L. Barrat, and L. Bocquet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4671 (1999)
- [3] M. Cieplak, J. Koplik, and J. Banavar, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 803 (2001)
- [4] N. A. Clark, and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1005 (1980)
- [5] B. J. Ackerson, and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 123 (1981)
- [6] M. J. Stevens, and M. O. Robbins, *Phys. Rev. E.* **48**, 3778 (1993)
- [7] T. Shimada, T. Murakami, S. Yukawa, K. Saito, and N. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3150 (2000)
- [8] W. G. Hoover, and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968)