

一次元格子系に於ける輸送係数とエントロピー効果

上田 彰 (大阪府立大学大学院工学研究科)

我々は日常生活の経験上から熱は高温から低温へ流れる事実を知っている。熱が流れる現象論的方程式として、マクロレベルにはフーリエ則と呼ばれる

$$J = -\kappa(N)\nabla T \quad (1)$$

ものが存在する。ここで N は系を構成する粒子数 (システムサイズ)、 $J(N)$ は系全体を貫く全熱流、 $\kappa(N)$ は N 粒子系での熱伝導率、 ∇T は温度勾配を表す。このフーリエ則をミクロレベルでの格子系

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_{i+1} - q_i) \quad (2)$$

を用いて詳細に調べることが、格子熱伝導と呼ばれる研究である。

熱伝導率を計算する方法には、二つの異った手法が存在する。一つは格子系の両端に温度の異なった熱浴を取りつけ、実現した非平衡定常状態から直接熱伝導率を計算する方法である。残りの一つは線形応答理論である Green-Kubo 公式 (表示) と云い、熱伝導率は

$$\kappa(N) = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B T^2 N} \int_0^t \langle J(N, t) J(N, 0) \rangle dt \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $J(N, t)$ は粒子数 N 、時刻 t での全熱流を、 $\langle \cdot \rangle$ は温度一定の平衡系でのカノニカル・アンサンブル平均を表している。線形応答理論では、平衡系での全熱流の自己相関関数から非平衡定常状態の熱伝導率を計算することができる。

T.Prosen and D.K.Campbellらは Schwartz-like-inequality と定義された不等式を用いて Green-Kubo 公式を近似した。その結果、一次元系の場合には熱伝導は「熱力学的極限下で測定される熱力学的力が 0 以上の値を取る系」であれば、熱伝導率は発散すると予測した。

またモード・カップリング理論を用いて Green-Kubo 公式の近似を行なった場合には熱流自己相関関数が long-time-tail と呼ばれる冪的な遅い異常緩和を示し、熱伝導率は一次元系の場合には

$$\kappa(N) \sim N^{2/5} \quad (4)$$

と予測した。¹

一次元格子熱伝導系では、系の全運動量が保存する場合には、熱伝導率は発散するとされてきた。しかし、近年、全運動量が保存する系であっても、熱伝導率が有限の値へ収束する Roter Model²

¹二次元系の場合には

$$\kappa(N) \sim \log N, \quad (5)$$

三次元系の場合には

$$\kappa(N) \sim \text{const}. \quad (6)$$

となることが知られている。

² $V(q_{i+1} - q_i) = 1 - \cos(q_{i+1} - q_i)$

と Double-Well Model³が見つかった。

ここで、ある一つの推測が思い浮かぶ。それは、格子熱伝導系ではエントロピーの効果と熱伝導率には密接な関係があるのではないかである。ここで用いたエントロピーの効果とは、格子系が取り得る配位空間中での状態数の数と考える。では、何故エントロピーの効果と熱伝導率の間には関係があると類推したのか。それは、以下の事実にある。

1. T.Prosen and D.K.Campbell らの結果から、熱力学的力と熱伝導率の関係を述べていた。ここで熱力学的力とはエネルギー的力とエントロピー的な力の和であり、エントロピーの効果が重要であると思われる。
2. モード・カップリング理論を用いた結果によると、一次元、二次元格子系の場合には熱伝導率は発散し、三次元系ならば熱伝導率は収束すると述べた。一次元、二次元系の場合には、格子系は各々、鎖、シート形状である。三次元系の場合には、立体的な骨組みの箱形状を構成する。熱運動により、鎖、シート形状は折り畳むことが可能であり、系の状態数を多く取ることができる。つまり、エントロピーの効果が大きく影響する余地があると分る。しかし、三次元系の場合には、箱形状を構成する為に系が折り畳まれることが困難であり、系の状態数を多く取ることができない。
3. Roter Model と Double-Well Model はポテンシャルが、いくつかの連なる山と谷から構成されていると述べた。実はポテンシャルが山と谷から構成されることは、安定な谷の位置を一つの状態と見なすと、系は多くの状態数を取り得ることが分る。ポテンシャルの谷から別の谷へと飛び越えることは、系の状態が異った配位になることであり、エントロピーの効果と関連づけられるのではないだろうか。

本研究では、系の取り得る状態数が多い Double-Well Model を用い、エントロピーの効果を変化させた際の熱伝導率の値を左右に温度の異なる熱浴をカップリングさせた場合、Green-Kubo 公式といった二方法で数値計算した。得られた結果は以下の通りである。

1. 左右に温度の異なる熱浴をカップリングさせた場合の熱伝導率はエントロピーの効果に依存しない。(図 1)
2. Green-Kubo 公式により求められた熱伝導率は発散であるが、同じ発散であっても、被積分関数である熱流自己相関関数はエントロピーの効果に大きく依存する。(図 2)

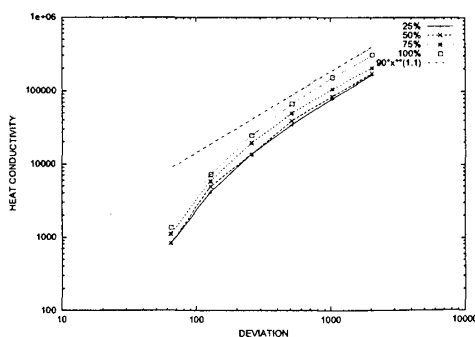


図 1:

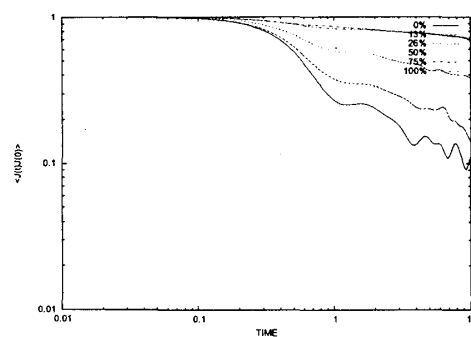


図 2:

³ $V(q_{i+1} - q_i) = -\frac{1}{2}(q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{1}{4}(q_{i+1} - q_i)^4$