

温度勾配のある希薄気体系の非平衡定常統計力学

STEADY STATE STATISTICAL MECHANICS OF DILUTE GAS SYSTEM
UNDER TEMPERATURE GRADIENT京都大学 人間・環境学研究科 金賢得¹、早川尚男Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University
Kim Hyeon-Deuk¹ and Hisao Hayakawa

1 非平衡統計力学と非平衡熱力学

本研究の目的は以下に紹介する非平衡統計力学及び非平衡熱力学をミクロなモデルである運動論モデルから検証しようというものである。[1, 2] 本研究では全て x 方向に温度勾配がある場合のみを考える。

1.1 Information Theory

Information Theory は普遍的な非平衡統計分布関数 $f = f(x, \mathbf{v})$ を導出する目的で近年 Jou らによって提案された。[8] Information Theory では、非平衡エントロピーを

$$S \equiv -k \int f \ln f d\mathbf{v} \quad (1)$$

として導入し、これを最大化する分布関数の一般形の指数の肩を 2 次までで展開し、それを下記の拘束条件のもとで解いて求めている。 $(k$ は Boltzmann 定数)

密度：

$$n \equiv \int f d\mathbf{v} \quad (2)$$

mass flow：

$$m\mathbf{V} \equiv \int m\mathbf{v} f d\mathbf{v} \equiv 0 \quad (3)$$

温度：

$$\frac{3nkT}{2} \equiv \int \frac{m\mathbf{v}^2}{2} f d\mathbf{v} \quad (m \text{ は気体分子の質量}) \quad (4)$$

熱流：

$$J_x \equiv \int \frac{m\mathbf{v}^2}{2} v_x f d\mathbf{v} \quad (5)$$

¹ kim@yuragi.jinkan.kyoto-u.ac.jp

こうして得られた非平衡分布関数はミクロなモデルに依存しない普遍的な関数形を持つ。また Jou らは式 (4) の拘束条件から導かれる

$$\frac{1}{k\theta} \equiv \frac{1}{kT} \left[1 + \frac{2mJ_x^2}{5n^2k^3T^3} \right] \quad (6)$$

から非平衡温度 θ を導入した。(注: 本研究では熱流のみを考慮するため式 (3) の mass flow はゼロとした。)

1.2 SST

近年、佐々・田崎は平衡熱力学を拡張することで非平衡定常状態における熱力学 (Steady State Thermodynamics、以下 SST) の理論的枠組を提案した。[3] SST は、非平衡定常状態での物質の性質を平衡熱力学の拡張によって捉えようとする試みであり、その枠組の中では平衡熱力学とは一線を画す非自明な予言が提出されている。

SST の検証にあたっては図 1 の系を想定し、SST の枠組の中で提出されている定常状態のもとでの非平衡系のセルの圧力 P_{xx} と平衡系のセルの圧力 P_0 の間に成り立つ不等式 (Osmosis の予言) :

$$\Delta P \equiv P_{xx} - P_0 > 0, \quad (7)$$

や、定常状態のもとでの非平衡系と平衡系のセルの密度 (それぞれ n と n_0) と圧力の間の非自明な関係式 (SST 等式) :

$$\frac{n}{n_0} = \left(\frac{\partial P_{xx}}{\partial P_0} \right)_{T_0, J_x} \quad (8)$$

の検証を行なった。

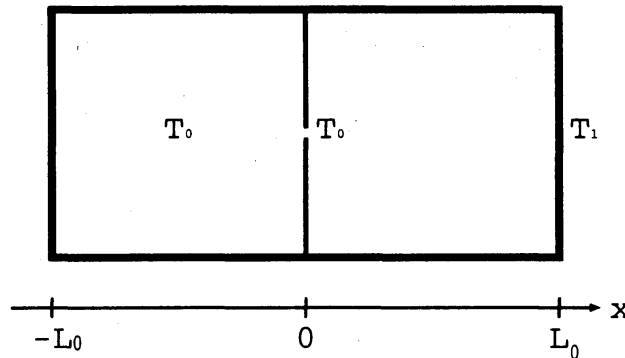


図 1: 左のセルは温度 T_0 の平衡系のセル。右のセルは異なる温度 T_0 と T_1 の熱浴壁によって生じる温度勾配が存在する非平衡系のセル。両セル中に希薄気体が充たされているとし、両セルは希薄気体の平均自由行程よりも十分に小さいスケールをもつ小孔で連結されていて、気体分子のやりとりができる。我々は小孔を通した気体分子のやり取りが実質的になくなった状態を定常状態とみなした。

2 運動論モデル

§ 1 で述べた二つの理論の検証をミクロなモデルである運動論に基づいて行なうにあたって、我々は温度勾配下の運動論モデルの非線形摂動解 (= 温度の空間微分の二乗や二階微分の項まで含む解) を導出することで、希薄気体の非平衡定常分布関数を求めた。[1, 2]

2.1 Boltzmann 方程式

Boltzmann 方程式は BBGKY 階層性を 1 体近似で打ち切ることによって得られる運動論モデルであり、希薄気体の記述に関してはもっとも信頼のおける運動論モデルである。我々は希薄気体の非平衡定常分布関数として、定常 Boltzmann 方程式：

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} = \int \int (f' f'_1 - f f_1) g 2\pi b db d\mathbf{v}_1 \equiv J(f f_1) \quad (9)$$

の非線形摂動解を求める必要があった。ここで $f = f(x, \mathbf{v})$ は位置 x での速度 $\mathbf{v}$ を持つ気体分子の分布関数、同様に $f' = f(x, \mathbf{v}')$ は衝突後の速度 $\mathbf{v}'$ に関する分布関数である。 $g \equiv |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ は衝突する分子の相対速さであり、 b は衝突する分子の相対位置を表す衝突パラメータ、 ϵ は衝突面の位置を表す。定常 Boltzmann 方程式 (9) の摂動解を Chapman-Enskog 法 [4, 5] により求めるには、まず分布関数 f を

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} + f^{(2)} + \dots = f^{(0)}(1 + \phi^{(1)} + \phi^{(2)} + \dots) \quad (10)$$

と展開する。ここで

$$f^{(0)} = n(x) \left(\frac{m}{2\pi kT(x)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT(x)} \right], \quad (11)$$

は局所平衡分布と呼ばれるもので位置 x での温度 $T(x)$ と密度 $n(x)$ を持つ平衡分布になっている。展開形 (10) を式 (9) に代入すると、 $O(K)$ では

$$L[f^{(0)}]\phi^{(1)} = v_x \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} \quad (12)$$

$O(K^2)$ では

$$L[f^{(0)}]\phi^{(2)} = v_x \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} - J(f^{(1)} f_1^{(1)}) \quad (13)$$

を得る。ここで Knudsen 数 $K = l/R \ll 1$ である。 l は気体分子の平均自由行程であり、 R は熱力学的な物理量が有意に変化する特徴的な空間スケール) また積分オペレータは

$$L[f^{(0)}]X \equiv \int \int f^{(0)} f_1^{(0)} (X'_1 - X_1 + X' - X) g 2\pi b db d\mathbf{v}_1 \quad (14)$$

と定義される。定常 Boltzmann 方程式を摂動的に解くとは非線形積分方程式 (12)・(13) を解いて線形摂動解 $\phi^{(1)}$ ・非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を求めることに他ならない。各摂動解を求め

るためにまず式 (12) と式 (13) の可解条件：

$$\int \Phi v_x \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x} d\mathbf{v} = 0 \quad (15)$$

と

$$\int \Phi v_x \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x} d\mathbf{v} = 0 \quad (16)$$

が満たされなければならない。ここで Φ は 5 つの衝突保存量 m 、 $m\mathbf{v}$ 、 $\frac{m\mathbf{v}^2}{2}$ であり、式 (15) より nkT が一定であり、式 (16) より熱流 J_x が一定であるという定常状態を特徴づける重要な事実を得る。また 5 つの衝突保存量 Φ は、式 (12)・(13) の積分オペレータのゼロ固有値であり、それらに対応した各摂動解の 5 つの任意性を消去するために、

密度：

$$\int f d\mathbf{v} = \int f^{(0)} d\mathbf{v} \quad (17)$$

mass Flow:

$$\int m\mathbf{v} f d\mathbf{v} = \int m\mathbf{v} f^{(0)} d\mathbf{v} = 0 \quad (18)$$

温度:

$$\int \frac{m\mathbf{v}^2}{2} f d\mathbf{v} = \int \frac{m\mathbf{v}^2}{2} f^{(0)} d\mathbf{v} \quad (19)$$

の 5 つの条件を採用する。この条件は各摂動解から計算される諸物理量に全く影響を与えない。このことは式 (4) から導出された非平衡温度 θ が意味を持たないことを示唆している。以上のような手続きを経た後で、定常 Boltzmann 方程式の摂動解 $\phi^{(1)}$ 及び $\phi^{(2)}$ を実際に求める。

Boltzmann 方程式を非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を実際に求めるという試みは、剛体球分子と Maxwell 分子に関して 1935 年の Burnett の論文 [6] によって初めてなされた。しかし、その中で Burnett は $\phi^{(2)}$ の全ての項を導出してはならず、圧力に関する項のみを Sonine 直交多項式展開の 4 次近似までで導出している。これは複雑な非線形積分方程式 (13) を解かなければならない数学的な繁雑さに起因するもので、特に剛体球分子に関しては論文中で Burnett 自身が「剛体球分子の $\phi^{(2)}$ の項の数は莫大になり計算不能である」と言及している。その後、相互作用ポテンシャルが分子間距離の 4 乗に比例することで Boltzmann 方程式の衝突項 $J(f f_1)$ が簡単化して計算が比較的容易になる Maxwell 分子に関しては、1947 年に Schamberg が完全な非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を導出した。[7] しかし、衝突項が決して簡単化しない剛体球分子の非線形摂動解に関しては結局 1935 年以来現在まで導出されることはなかった。

我々は、Burnett の $\phi^{(2)}$ 計算の過程 [6] において、漸化式と初期値積分の計算順序が可換であり、しかもその計算順序を入れ換えることで計算が簡単化することを発見した。その上で系統的な Mathematica プログラムを開発することにより温度勾配下の定常 Boltzmann

方程式の剛体球分子に関する非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を初めて導出した。[1] その中で我々は、剛体球分子の $\phi^{(2)}$ の項は無限に出現するという Burnett の予想に反して、剛体球分子の $\phi^{(2)}$ の項は低次の数項にしか現われず、莫大にはならないことを示唆する結果を得た。また我々は Burnett が Sonine 直交多項式展開の 4 次近似までで剛体球分子の $\phi^{(2)}$ の中の圧力に関する項を求めたのに対して、Sonine 4 次近似まででは今回の検証に必要な物理量 (e.g. 図 1 の小孔を介した粒子流や熱流に関する熱力学量) の値が全く収束していないことを見出し、剛体球分子の $\phi^{(2)}$ の全ての項を Sonine 直交多項式展開の 7 次近似までで導出した。我々はこのことにより §1 で紹介した理論の検証に必要な全ての熱力学量の値が 1 % 程度の誤差で収束していることを確認した。我々が導出した Sonine 7 次近似の剛体球分子の非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を図 2 に、他の Sonine 近似による非線形摂動解や Maxwell 分子の非線形摂動解との比較を図 3 に示す。

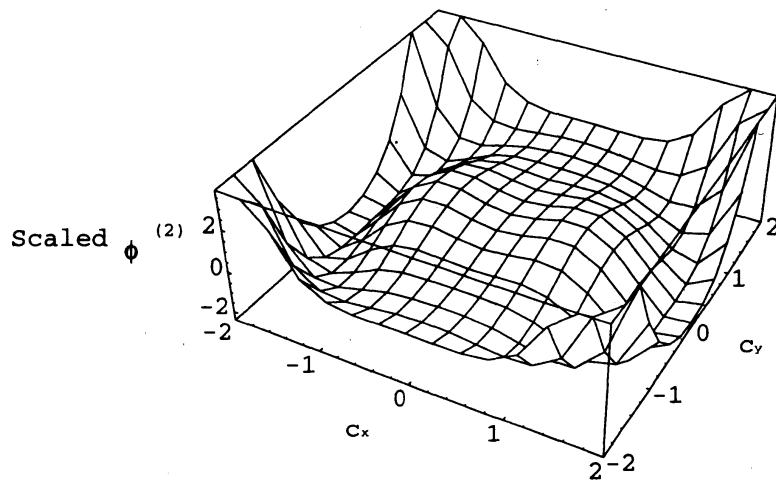


図 2: Sonine 7 次近似の剛体球分子の非線形摂動解 $\phi^{(2)}(c)$ 。無次元量 $mJ_x^2/n^2\kappa^3T^3$ でスケールされている。 $c_z = 0$ とおいた。

2.2 BGK 方程式

定常 BGK 方程式

$$v_x \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f^{(0)} - f}{\tau} \quad (20)$$

は定常 Boltzmann 方程式の衝突項を簡単化した運動論モデルである。現象論パラメータ τ は緩和時間を表し、剛体球分子や Maxwell 分子などの分子の種類はこの緩和時間に繰り込めると考えられている。定常 BGK 方程式 (20) も定常 Boltzmann 方程式の時と同様に Chapman-Enskog 法を用いて、線形摂動解 $\phi^{(1)}$ ・非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ を決める式 (12)・(13) に対応した式が導出できる。定常 BGK 方程式 (20) の右辺の衝突項はかなり簡略化されているため、その線形摂動解 $\phi^{(1)}$ ・非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ の計算は、定常 Boltzmann 方程式の場合に比べてはるかに容易である。可解条件や摂動解の任意性も現われない。[2]

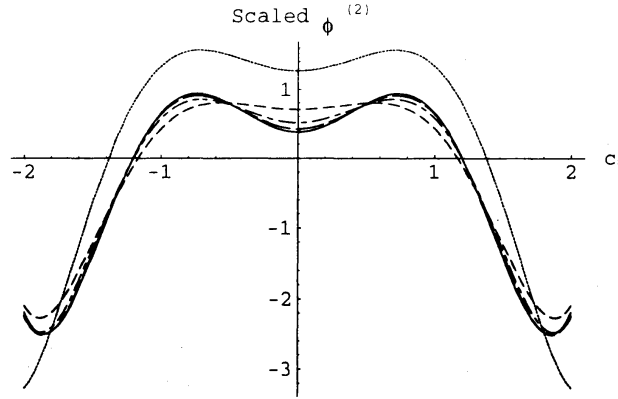


図 3: $\phi^{(2)}$ の比較。dashed line、dash-dotted line、long-dashed line、solid line はそれぞれ Sonine 4、5、6、7 次近似の剛体球分子の非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ 。broken line は Maxwell 分子の非線形摂動解 $\phi^{(2)}$ 。 $c_y = c_z = 0$ とおいた。

3 諸熱力学量

今回導出した定常 Boltzmann 方程式の剛体球分子に関する非線形摂動解と定常 BGK 方程式の非線形摂動解、さらに Schamberger が導出した定常 Boltzmann 方程式の Maxwell 分子に関する非線形摂動解を用いて、Information Theory による非平衡統計力学と SST を検証する。[1, 2] まず図 1 の非平衡系のセルにおけるバルク熱力学量は、

非平衡系のセルの圧力：

$$P_{ij} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} m v_i v_j f = nkT [\delta_{ij} + \lambda_P^{ij} \frac{m J_x^2}{n^2 k^3 T^3}], \quad (21)$$

非平衡系のセルの分子の平均運動エネルギー：

$$\frac{nkT_i}{2} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} \frac{m v_i^2}{2} f = \frac{nkT}{2} [1 + \lambda_{T_i} \frac{m J_x^2}{n^2 k^3 T^3}]. \quad (22)$$

非平衡系のセルの Shanon Entropy:

$$S(x) \equiv -k \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} f \log f = -nk \log \left[n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2}nk + \lambda_S \frac{m J_x^2}{nk^2 T^3}. \quad (23)$$

のように計算される。数係数は表 1 に示す。

次に図 1 のような平衡系と非平衡系のセルの接触による諸熱力学的量を以下のように計算する。ここで小孔付近での境界条件としては $T(0) = T_0$ を採用した。また平衡系のセルの諸熱力学的量の計算には温度 T_0 ・密度 n_0 の平衡分布関数 f_0 を用いた。

小穴を介した平衡系のセルと非平衡系のセルの粒子流平衡：

$$\int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} d^2 v_{\perp} m v_x f_0 + \int_{-\infty}^0 dv_x \int_{-\infty}^{\infty} d^2 v_{\perp} m v_x f|_{x=0} = 0, \quad (24)$$

から導かれる定常状態における平衡系のセルと非平衡系のセルの密度の関係：

$$n(0) = n_0 [1 + \lambda_n \frac{m J_x^2}{n_0^2 k^3 T_0^3}]. \quad (25)$$

	λ_P^{xx}	λ_P^{yy}	λ_{T_x}	λ_{T_y}	λ_S
剛体球 (Sonine 7 次)	-4.600×10^{-2}	2.300×10^{-2}	-2.300×10^{-2}	1.150×10^{-2}	-2.035×10^{-1}
Maxwell	0	0	0	0	$-\frac{1}{5}$
BGK equation	0	0	0	0	$-\frac{1}{5}$
information theory	$\frac{12}{25}$	$-\frac{6}{25}$	$\frac{6}{25}$	$-\frac{3}{25}$	$-\frac{1}{5}$

表 1: バルク熱力学量の数定数。 $\lambda_P^{yy} = \lambda_P^{zz}$ で、それ以外の非対角成分の λ_P^{ij} はゼロ。 $\lambda_{T_y} = \lambda_{T_z}$ 。

	λ_n	$\lambda_{\Delta P}$	λ_{J^*}
剛体球 (Sonine 7 次)	8.210×10^{-2}	3.609×10^{-2}	-3.060×10^{-1}
Maxwell	$\frac{71}{1575}$	$\frac{71}{1575}$	$-\frac{41}{105}$
BGK equation	$\frac{2}{25}$	$\frac{2}{25}$	$-\frac{11}{25}$
information theory	$-\frac{3}{25}$	$\frac{9}{25}$	$-\frac{29}{50}$

表 2: 平衡系と非平衡系のセルの接触による諸熱力学量の数定数

この密度の関係と式 (21) から計算される Osmosis :

$$\Delta P \equiv P_{xx} - P_0 = \lambda_{\Delta P} \frac{m J_x^2}{n_0 k^2 T_0^2}. \quad (26)$$

小穴を介した平衡系のセルと非平衡系のセルの熱流 :

$$J^* \equiv \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty d^2 v_\perp \frac{m \mathbf{v}^2}{2} v_x f_0 + \int_{-\infty}^0 d\mathbf{v} \int_{-\infty}^\infty d^2 v_\perp \frac{m \mathbf{v}^2}{2} v_x f|_{x=0} = \frac{J_x}{2} + \lambda_{J^*} \frac{m J_x^2}{n_0 k^2 T_0^2} \left(\frac{2kT_0}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (27)$$

数係数は表 2 に示す。

4 考察及び結論

表 1・表 2 から分かるように、 $\lambda_{\Delta P}$ は正であり SST の Osmosis の予言は正しいことを裏付けた。しかし、式 (25)・(21) を SST 等式 (8) に代入して得られる関係式 $\lambda_P^{xx}/\lambda_n = -2$ は満たされず、SST が運動論モデルである定常 Boltzmann 方程式・定常 BGK 方程式や、さらに Information Theory の全てと整合しないことを示した。[1, 2] また少なくとも小孔での境界条件が $T(O) = T_0 + O(J^2)$ である場合には確実に SST 等式は成立しないことも確認した。しかし、一般に非平衡系における熱浴境界の問題は非常に難しく、本研究で採用した小孔付近での境界条件 $T(0) = T_0$ の妥当性は現時点では全く保証されていない。この非平衡系での熱浴境界問題に取り組むべく、最近我々はこの問題に関する数値実験を始めている。

表1・表2より、非平衡定常状態においては各運動論モデル間で熱力学量に定性差が生じていることが分かる。具体的には圧力テンソルの対角成分と平均運動エネルギーの x, y, z 方向の各成分に関して、剛体球分子では異方性が出るのに対してMaxwell分子と定常BGK方程式では等方的になっている。我々は剛体球分子とMaxwell分子の間の定性差はおそらくBoltzmann方程式の衝突項が簡単化するというMaxwell分子の特殊性に起因するということをつきとめた。従って現実の希薄気体分子がそのような特殊性は持たない以上、Maxwell分子(および定常BGK方程式)は現実の希薄気体を定性的にすら記述できない場合があると結論できる。[1, 2] 1867年にMaxwellがMaxwell分子を提唱[9]して以来、Maxwell分子は少なくとも定性的には現実の希薄気体分子を記述できると信じられてきたが、その反例を提示したことになる。またこの分子モデルによる定性差の発見は、非平衡定常状態において分子モデルに依らない一意な非平衡定常分布関数は、たとえ分布関数を熱流 J_x などの熱力学量で表したとしても存在しえないという事実を陽に示したことになる。[1] 実際、普遍的な非平衡統計力学の構築を目的としたJouらによるInformation Theoryから計算された熱力学量は上記全ての運動論モデルから計算されたものと定性的にすら整合しないことが表1・表2から確認できる。[2] この不整合は非平衡エントロピー(1)の非妥当性、もしくはInformation Theoryにおいて非平衡エントロピー(1)を最大化する分布関数の一般形を展開する際は分子モデルに依存した修正が必要であることを示唆している。

参考文献

- [1] Kim H.-D. and H. Hayakawa, cond-mat/0202003.
- [2] Kim H.-D. and H. Hayakawa, cond-mat/0203036.
- [3] S. Sasa and H. Tasaki, cond-mat/0108365.
- [4] S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*(Cambridge University Press, London, 1990)
- [5] P. Résibois and M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*(A Wiley-Interscience Publication, New York, 1977).
- [6] D. Burnett, Proc. Lond. Math. Soc. **40** (1935), 382.
- [7] R. Schamberg, Ph. D thesis, California Institute of Technology (1947).
- [8] D. Jou, J. Casas-Vazquez and G. Lebon, *Extended Irreversible Thermodynamics* (Springer, Berlin, 2001).
- [9] J. C. Maxwell, Collected papers, **2**(1890), 42; Phil. Trans. R. Soc. **157**(1867), 49.