

平衡系における微視的エネルギー流の分布について

東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

島田尚¹、小串典子、伊藤伸泰

1 研究動機

力学系を出発点とした近年の研究から、系が非線型性に起因する十分なミキシング性を持つ場合でもその系における熱伝導率が熱力学極限で発散してしまうことがあること、さらにこの発散は運動量が保存する系ではむしろ一般的であるということが認識されてきた [1, 2, 3, 4]。このような異常な熱伝導率を持つ系では熱的に正常なエネルギー輸送分と弾道的なエネルギー輸送分とが混在していると考えられるが、輸送が熱的に正常であるかどうかは巨視的な熱伝導率の異常としてのみ評価されてきた。この仕分けがなにか微視的な観点からもできないだろうか、というのが本講演で微視的なエネルギー流の分布について注目した動機である。微視的なスケールでのエネルギー流の観測は実験的には難しいかも知れないが、分子動力学シミュレーションでは容易に観測可能であり、むしろなじみ深い物理量とすることができる。また、速度分布等からは評価しにくいことが多い系の熱平衡からのずれが、平均熱流（もしくはエネルギー流）の存在がダイレクトに現れるこの量の分布からならばより見易いことも期待される。

2 微視的エネルギー流の分布

2.1 一粒子エネルギー流

以下では粒子系においてある一つの粒子が担うエネルギー流 $\mathbf{j}$ の熱平衡分布について議論する。この一粒子エネルギー流は、

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \sum_i \mathbf{j}_i \quad (1)$$

という形で局所エネルギー流密度、もしくはマクロなエネルギー流密度と関係している。但しここで V は考えている体積領域であり、右辺の和はこの領域内とする。一般には $\mathbf{j}_i$ の間の相関が無視できるとは限らないので、(1) 式のミクロもしくはマクロなエネルギー流の分布は $\mathbf{j}$ の分布のみからは決められないが、 $\mathbf{j}$ が基本的な量であることには違いない。シミュレーションをするもの

¹E-mail: shimada@ap.t.u-tokyo.ac.jp

にとっては観測は容易であるし、和をとることで中心極限定理によって Gauss 分布に漸近してしまふ前の最も微視的なこの量に注目するのは自然だと思っていただければ幸いである。

2.2 理想気体の場合

まずはじめに d 次元の理想気体を考える。この場合、 J は互いに独立な j の分布の平均そのものである。エネルギー流の定義には (いつも) 任意性があるが、各々の j の自然な定義の一つは

$$\mathbf{j} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{e} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\mathbf{p}^2 \mathbf{p}}{2m^2} \quad (2)$$

であろう。ここで $\mathbf{e}$, $\mathbf{v}$, $\mathbf{p}$, および m はそれぞれその粒子の運動エネルギー、速度、運動量、および質量である。式 2 で定義されるエネルギー流は $\mathbf{p}$ の関数であるので、その熱平衡分布は運動量が従うカノニカル分布

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = N \exp \left\{ \frac{-\beta p^2}{2m} \right\} d\mathbf{p} \quad (\beta = (k_B T)^{-1}) \quad (3)$$

(但し k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N は規格化の定数) と $\mathbf{p}$ から $\mathbf{j}$ への変換のヤコビアン

$$\left| \frac{d\mathbf{j}}{d\mathbf{p}} \right| = 3 \left(\frac{p^2}{2m^2} \right)^d = 3 \left(\frac{j^2}{2m^2} \right)^{\frac{d}{3}}, \quad (4)$$

から次のように求まる。

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = P(\mathbf{j}) \frac{d\mathbf{p}}{d\mathbf{j}} d\mathbf{j} \quad (5)$$

$$= \frac{N}{3} \left(\frac{2m^2}{j^2} \right)^{\frac{d}{3}} \exp \left\{ - \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \beta j^{\frac{2}{3}} \right\} d\mathbf{j}. \quad (6)$$

すなわち、 j の分布は

$$P(j) = N' j^{\frac{d-3}{3}} \exp \left\{ - \left(\frac{m}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \beta j^{\frac{2}{3}} \right\}, \quad (7)$$

のように stretched exponential の形になる (N' も規格化の定数)。この “ j が p の三次の項なので、Boltzmann 分布からの変数変換によって j の分布は stretched exponential になる” という簡単な結果がここで確認したい第一の事実である。

2.3 実在気体の場合

次に実在気体を考える。系のハミルトニアンを

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m^2} + \sum_{i < j} U_{ij}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j), \quad (8)$$

とすると、一粒子エネルギー流の自然な定義の一例は以下のようなものである。

$$\mathbf{j}_i = \frac{p_i^2 \mathbf{p}_i}{2m^2} + \sum_j \left\{ \frac{U_{ij} \mathbf{p}_i}{2m} - (\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} \right) \right\} \quad (9)$$

ここで、右辺の第一項は理想気体で既に議論した運動エネルギーの移流項である。第二項と第三項がポテンシャルからくる項で、前者はポテンシャルエネルギーの移流項、後者はポテンシャル力によって粒子間でなされる仕事の項である。

理想気体の場合とは異なり、 p, q からの変換によって式 (9) で定義されるエネルギー流の分布を直接求めることは困難であるので、以下では j そのものではなく、その粒子の運動量 p が与えられたときの j の期待値 $\langle j \rangle_q$ について考える ($\langle \rangle_q$ は配位空間でのアンサンブル平均を表す)。熱平衡状態では座標変数と運動量の間に相関は無いので、この期待値は

$$\langle j(p) \rangle_q = \frac{p^2 p}{2m^2} + \Psi(\beta) \cdot p \equiv j_K + \tilde{j}, \quad (10)$$

と計算することができる。但し、 $\Psi(\beta)$ は以下のように定義されるテンソルである。

$$\Psi(\beta) = \left\langle \frac{1}{m} \sum_j \left(\frac{U_{ij}}{2} - (q_i - q_j) \frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i} \right) \right\rangle_q \quad (11)$$

またここで、 $j_K = \frac{p_i^2}{2m^2} p_i$ は p の三次の次数を持つ運動エネルギー移流項、

$$\tilde{j} = \left\langle \sum_j \frac{U_{ij} p_i}{2m} - \sum_j (q_i - q_j) \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial q_i} \cdot \frac{p_i}{m} \right) \right\rangle_q \quad (12)$$

はポテンシャルの存在に起因する項であって p について一次である。この p について一次の成分は粒子の運動量が小さい場合には p 三次の量である j_K と比べて支配的になると考えられ、その熱平衡分布は p と同様の Maxwell 分布として

$$P(j) = N'' |\Psi(\beta)|^{-d} j^{d-1} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m^2 |\Psi(\beta)|^2} \tilde{j}^2 \right\} \quad (13)$$

と計算される (N'' は規格化の定数)。

式 (7)、(10)、(13) から、全体としてのエネルギー流分布 $P(j)$ はポテンシャル起因の p 一次項が支配的な Arrhenius-type の分布領域から運動量移流項が支配的な stretched exponential のテールへのクロスオーバーの形を取ることが示唆される。

3 Lennard-Jones 粒子系による検証

前節での議論を、熱力学極限での熱伝導率の異常性の無いことが知られている [5] 三次元 Lennard-Jones 粒子系によって検証した。系のポテンシャルは

$$U_{ij} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (r_{ij} = |q_i - q_j|) \quad (14)$$

であり、粒子の質量は均一 ($m = 1$) にとった。比較的高温 ($\epsilon\beta = 1/3.4$)、低密度 (number density $\rho = 0.25$) の設定での平衡シミュレーションから得られた $P(j)$ が図 1 である。我々が期待するクロスオーバーの分布形状が実際の分布を良く説明していることが分かる。尚、詳細は省くが $\Psi(\beta)$ は二体近似のビリアル係数として計算することができ、それを用いた理論分布は定量的にもシミュレーション結果と良く一致することが示せる。詳しくは cond-mat/0702631 を参照されたい。

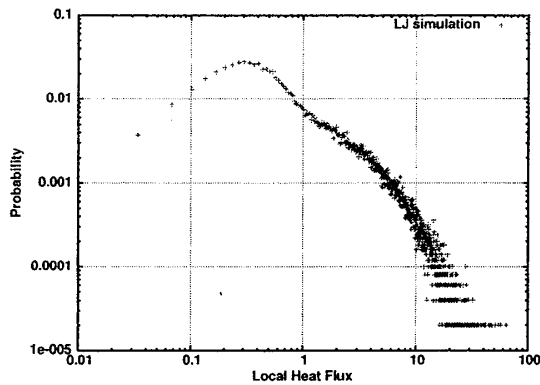


図 1: Lennard-Jones 粒子系（粒子数 8 4 3、温度： $\epsilon\beta = 1/3.4$ 、数密度：0.25）から計算された熱流分布 $P(j)$

4 まとめ

平衡系において一粒子が担うエネルギー流の分布関数について考察し、Lennard-Jones 粒子系を用いたシミュレーションによって検証した。このエネルギー流分布関数は、ポテンシャルエネルギーの移流項と力積項に対応する Maxwell 分布領域から運動エネルギーの移流項に対応する stretched exponential 形のテール領域へのクロスオーバーとして理解できる。

参考文献

- [1] S. Lepri, R. Livi, and A. Politi, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1896., and Physics Reports **377** (2003) 1.,
- [2] T. Shimada, T. Murakami, S. Yukawa, K. Saito, and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3150.
- [3] T. Murakami, T. Shimada, S. Yukawa, and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 1049.
- [4] H. Shiba, S. Yukawa, and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 103001.
- [5] F. Ogushi, S. Yukawa, and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 827.