

温度勾配のある環境下での粒子の拡散 — 対称なノイズが生み出す非対称性 —

東京理科大学理工学部物理学科 秋元琢磨、田中来輝

Takuma Akimoto and Raiki Tanaka
Tokyo University of Science

概要

異なる温度を持つ熱浴を両端につけると系の内部の温度は一樣ではなくなり、一般的に、温度勾配が生じる。このような非平衡定常系では、ゼーベック効果やソレー効果などの平衡系では説明できない興味深い現象が観測される。本稿では、このような不均一な環境下での拡散現象をランダムウォークでモデル化し、対称な駆動力で動いているにもかかわらず、見かけ上、方向性が生まれることや粒子の分布が非対称性になることを示す。さらに、分子シミュレーションを用い、粒子の多体効果を考慮した拡散を考え、ソレー効果のミクロなメカニズムについて考察する。

1 はじめに

一つの熱浴に接した熱力学的な体系では、十分に時間が経てば、マクロには変化しない初期条件には依存しない唯一の状態（平衡状態）へ必ず落ち着く。また、両端に異なる温度の熱浴をつけた場合でも、熱の流れはあるが、マクロには変化しない状態（非平衡定常状態）へ落ち着く。ただし、平衡状態とは異なり、温度は場所毎に一定だが、その大きさは場所に依存する。このような非平衡定常系では、温度勾配により誘発される粒子や電子の流れ（ソレー効果やゼーベック効果）といった平衡系では見られない現象がある [1]。

通常、微粒子の拡散性は、平均2条変位を用いて特徴付けられる。具体的には、平均2条変位 $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle$ は線形に増大し、 $\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle = 2dDt$ 、その係数 D で拡散性を定量化できる。ここで、 $\mathbf{r}(t)$ は微粒子の時刻 t での位置、 d は次元である。この拡散係数 D は、同じ溶媒であってもその温度に依存して変化するため、温度勾配のある系での微粒子の拡散では、拡散係数が場所に依存して変化する。このような不均一な系でも微粒子が受ける揺動力は、場所を固定すれば対称であり、どちらかにバイアスがかかっているわけではない。したがって、上述の温度勾配により誘発される粒子の流れは、単純なバイアスとして理解することはできない。実際に、ソレー効果では、微粒子は、その性質や溶媒の分子の性質に応じて、高温側にも低温側にも流れが生じることがある。したがって、不均一な環境下での粒子の拡散の性質を明らかにすることは、非平衡定常系の物理を理解する上で重要な役割を果たすことになる。

近年、細胞内での分子の拡散が一分子測定で実験的に明らかになってきており、拡散性の不均一性に注目が集まっている [1, 2]。このような不均一な環境下での拡散では、平均2条変位が劣線形に増加するという異常拡散が観測されている。また、いくつかの確率モデルが提案されており、実験で観測された拡散の異常性（例えば、上述の異常拡散や拡散性のエイジング、エルゴード性の破れなど）が確率モデルから得られた理論から説明できることがわかってきた [3]。本稿では、不均一な場として、一定の温度勾配を持つ系、つまり、拡散係数が温度勾配に比例して場所毎に変化する環境での粒子の拡散を考え、その振る舞いを明らかにする。具体的には、ランダムウォークモデルを提案し、位置座標を対数関数で変換することにより、見かけ上のドリフトが生じる事を示す。また、反射境界条件のときの粒子の定常分布を導出する。さらに、

分子シミュレーションを用いて、温度勾配を持つ非平衡定常系を構築し、ランダムウォークモデルとの整合性を検証し、ソレー効果との関係を議論する。

2 不均一な飛び幅を持つランダムウォークモデル

温度勾配による不均一な環境を1次元の離散時間ランダムウォークでモデル化する。今、拡散係数が $D(x) = Cx$ で与えられていると仮定する。低温壁は $x = a$ ($a < 1$)、高温壁は $x = 1$ にあると仮定する。拡散係数が D であるときのブラウン運動を記述する確率微分方程式は、

$$\dot{x} = \sqrt{2D(x)}\xi(t) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\xi(t)$ はホワイトガウシアンノイズである。つまり、

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t') \quad (2)$$

を満たす。 $\sqrt{2D(x)}\xi(t)$ を伊藤型として、その差分方程式を書けば

$$x_{n+1} = x_n + \sqrt{2Cx_n}\xi_n \quad (3)$$

となる。ここで、1ステップあたり Δt 時間かかるとし、乱数 ξ_n はステップ n には依存せず、

$$\xi_n = \begin{cases} +\varepsilon & (p = 1/2) \\ -\varepsilon & (p = 1/2) \end{cases} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 ε は非常に小さい正の定数で、 $\langle \xi_n \rangle = 0$ となり、このランダムウォークにはバイアスはない。

2.1 見かけ上のバイアス

ここで、 $z_n = \ln x_n$ という変数変換を行う。すると、 z_n のダイナミクスは

$$z_{n+1} = z_n + \ln(1 + \sqrt{2C}\xi_n/\sqrt{x_n}) \quad (5)$$

となる。イエンセンの不等式より、

$$\langle z_{n+1} \rangle = \langle z_n \rangle + \langle \ln(1 + \sqrt{2C}\xi_n/\sqrt{x_n}) \rangle < \langle z_n \rangle + \langle \ln(1 + \sqrt{2C}\langle \xi_n \rangle/\sqrt{x_n}) \rangle < \langle z_n \rangle \quad (6)$$

となり、 $\langle z_n \rangle$ は単調減少する。したがって、左向き（低温側）にバイアスがかかっているように見える。このバイアスは、高温側に反射壁がない時には見かけ上のものになり、実際には流れは生じない。この事実を確認するため、境界条件として、 $x = 0$ に反射壁、右側の壁がない状況を考える。 $\langle \xi_n \rangle = 0$ より $\langle x_n \rangle = x_0$ となるが、 $\langle z_n \rangle \rightarrow -\infty$ ($n \rightarrow \infty$)、つまり、 $x_n \rightarrow 0$ となるように見える。実際に、ほとんど全てのランダムウォーカーは0付近に集まってくる。しかし、非常に小さい確率であるが、原点から非常に大きく離れた所にランダムウォーカーがいるため、位置の平均としてはゼロにはならない。つまり、 $\langle x_n \rangle = x_0 > 0$ と $\langle z_n \rangle \rightarrow -\infty$ ($n \rightarrow \infty$) に矛盾はない。しかし、反射壁がある時には、状況が変わってくる。反射壁があるときには、ランダムウォーカーは必ず $x_n < 1$ となるため、原点からいくらでも大きく離れることができない。したがって、 $\langle x_n \rangle = x_0$ とはならず、位置の平均も $\langle x_n \rangle \rightarrow 0$ ($n \rightarrow \infty$) となる。この状況はレーザー冷却における運動量空間上での不均一な拡散過程と類似している [4]。

2.2 定常分布

z 空間におけるランダムウォーカーの位置の確率分布の逆向きの時間発展を考える。つまり、時刻 $t + \Delta t$ で位置 z に粒子がいるとし、 $t = 0$ で z_0 にいる確率を $p(z_0, z; t + \Delta t)$ とすると、

$$p(z_0, z; t + \Delta t) = \frac{p(z_0 + \delta z_+, z; t) + p(z_0 - \delta z_-, z; t)}{2} \quad (7)$$

と書ける。ここで、時間 t は、後ろ向きに進んでいることに注意する。また、 δz_+ と δz_- はウォーカーの位置に依存しているので、

$$\delta z_+ = \ln(1 + \sqrt{2C\varepsilon}e^{-\frac{z_0}{2}}), \quad \delta z_- = -\ln(1 - \sqrt{2C\varepsilon}e^{-\frac{z_0}{2}}) \quad (8)$$

となる。 Δt に関して1次、 $\delta z_{\pm}$ に関して2次までで $\varepsilon e^{-\frac{z_0}{2}} \ll 1$ として、形式的にテイラー展開を行うと、

$$\frac{\partial p(z_0, t)}{\partial t} = \frac{\delta z_+ - \delta z_-}{2\Delta t} \frac{\partial p(z_0, t)}{\partial z_0} + \frac{\delta z_-^2 + \delta z_+^2}{4\Delta t} \frac{\partial^2 p(z_0, t)}{\partial z_0^2} \quad (9)$$

となる。 $\varepsilon \rightarrow 0$ に対して、

$$\frac{\delta z_+ - \delta z_-}{2\Delta t} \sim -\frac{C\varepsilon^2}{\Delta t} e^{-z_0}, \quad \frac{\delta z_-^2 + \delta z_+^2}{4\Delta t} \sim \frac{C\varepsilon^2}{\Delta t} e^{-z_0} \quad (10)$$

となるので、 $\varepsilon^2/\Delta t \rightarrow C^{-1}$ という連続極限をとれば

$$\frac{\partial p(z, t)}{\partial t} = e^{-z} \frac{\partial}{\partial z} \left(-p(z, t) + \frac{\partial p(z, t)}{\partial z} \right) \quad (11)$$

となる。これは後退コルモゴロフ方程式である。時間を正の方向に進めた前進コルモゴロフ方程式は、

$$\frac{\partial p(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(e^{-z} p(z, t) + \frac{\partial}{\partial z} e^{-z} p(z, t) \right) \quad (12)$$

となる [5]。ここで、 $a \leq x \leq 1$ より $\ln a \leq z \leq 0$ となっている。定常状態では、

$$e^{-z} p_{ss}(z) + \frac{\partial}{\partial z} (e^{-z} p_{ss}(z)) = 0 \quad (13)$$

となるので、定常分布は

$$p_{ss}(z) = -\frac{1}{\ln a} \quad (14)$$

で与えられる。 x の空間では、

$$p_{ss}(x) = -\frac{x^{-1}}{\ln a} \quad (15)$$

となる。 $a = 0$ のときには、式 (15) は規格化できなくなる。これは、力学系で言う、無限測度に対応している [6, 7]。無限測度系では、(規格化された) 密度は、時間が経つにつれて、中立不動点ヘデルタ関数的に収束していく [8, 9]。今の場合、粒子は、時間が経つにつれて原点に吸い込まれていく。つまり、 $\langle x_n \rangle \rightarrow 0$ ($n \rightarrow \infty$) となる。 $a > 0$ であっても、粒子の分布は $x = a$ で最大となる一様でない (対称でない) 分布になっている。つまり、低温側に偏る。

3 分子シミュレーションによる考察

多体効果を考慮するため、温度勾配のついた多粒子系の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、Langevin 方程式から得られた結果と比較する。

粒子間相互作用には、Lennard-Jones ポテンシャルを使用した。このポテンシャルはアルゴン分子などの希ガスのモデル・ポテンシャルとしてよく用いられている。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (16)$$

ここで、 r は粒子間距離である。 σ は距離の次元を持つフィッティングパラメータで、衝突直径と呼ぶ。大きさの異なる二つの粒子の衝突直径は、その二つの粒子の衝突直径の平均とした。 ϵ はエネルギーの次元を持つフィッティングパラメータで、ポテンシャルの深さを表し、2つの粒子間の結合エネルギーに相当する。

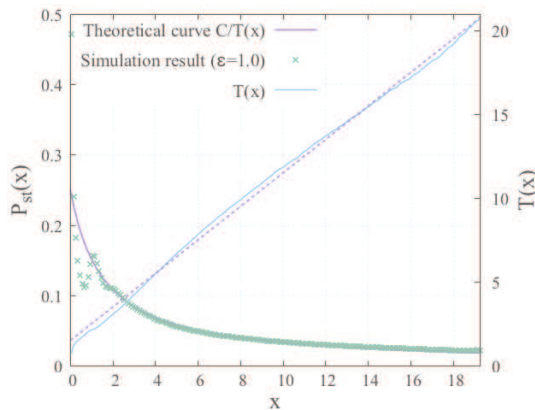
1372 個の粒子を、体積分率 0.1 の立方体シミュレーション領域に閉じ込め、分子の運動を追跡するために、Newton の運動方程式を Velocity-Verlet 法を用いて数値的に解いた。つまり、刻み幅 Δt とした差分方程式は、

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \vec{F}_i(t) \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} [\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t)] \end{cases} \quad (17)$$

となる。 y 方向と z 方向の境界面には周期境界条件を適用し、 x 方向の境界面には反射境界条件を適用する。温度制御は、 x 方向の反射境界面で粒子を反射させる際に、次の分布を用いて確率的に速度を与えることで行った [10]:

$$\begin{cases} f_x(v_x) = \frac{m}{k_B T} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \\ f_y(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \\ f_z(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right). \end{cases} \quad (18)$$

このとき、系にはほぼ一定の温度勾配 $T(x) \propto x$ がかかるようになった。質量 1 と直径 1 の同種粒子について、Lennard-Jones ポテンシャル強度 $\epsilon = 0.5, 1, 2$ のそれぞれでシミュレーションを行い、定常分布を調べた結果が図 1, 2, 3 である。



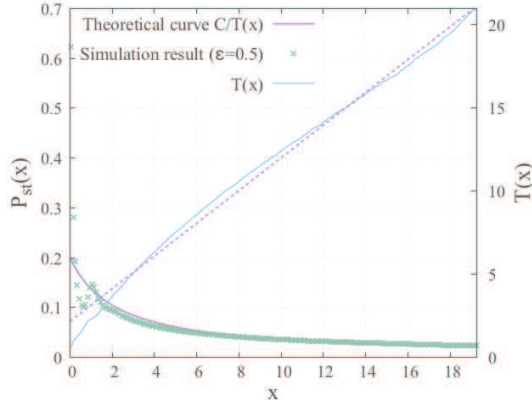
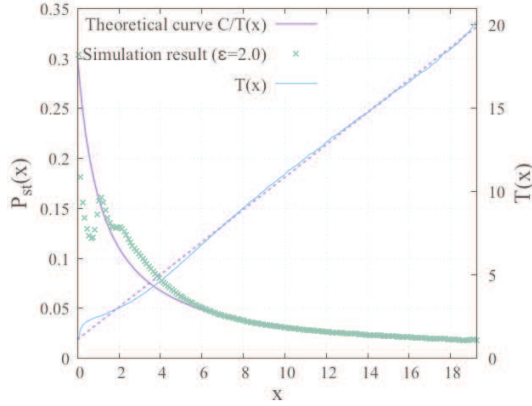


図 2 : 定常分布 ($m = 1, \sigma = 1, \epsilon = 0.5$)



低温側では温度が低く密度が高いことから固体のような振る舞いが見られ、理論から外れている領域が存在するが、同種粒子の定常分布が $P_{st}(x) = \frac{C}{T(x)}$ とよく一致している（実線は理論曲線である）。粒子は低温側に偏っており、粒子は高温側から低温側に流れるということが確認できた。また、温度勾配下における Langevin 方程式から得られた定常分布が多体系でもよく成立することを示せた。

次に、1372 個の粒子の中の一粒子 (tagged 粒子) の大きさや重さを変えて、温度勾配下での振る舞いを調べた。系の x 方向の大きさを L とする。粒子の密度分布を $p(x)$ ($\int_0^L p(x)dx = 1$) とする。tagged 粒子の低温側での存在確率と高温側での存在確率をそれぞれ、 $p_{cold} \equiv \int_0^{\frac{L}{2}} p(x)dx$ 、 $p_{hot} \equiv \int_{\frac{L}{2}}^L p(x)dx$ と定義する。低温側と高温側の粒子の存在比率を

$$R_{hc} \equiv \frac{p_{hot}}{p_{cold}} = \frac{\int_{\frac{L}{2}}^L p(x)dx}{\int_0^{\frac{L}{2}} p(x)dx} \quad (19)$$

と定義する。ここで、 $R_{hc} < 1$ ならば粒子が低温側に寄っており、 $R_{hc} > 1$ ならば粒子が高温側に寄っていると判断できる。一定の温度勾配 $T(x) \propto x$ がかかるよう温度制御をし、質量と直径を変えた tagged 粒子が低温側と高温側のどちらへ寄りやすいかを調べた。その結果、図 4, 5 に示しているように、軽く大きい tagged 粒子ほど高温側へ寄り、重い tagged 粒子ほど低温側へ寄るということがわかった。

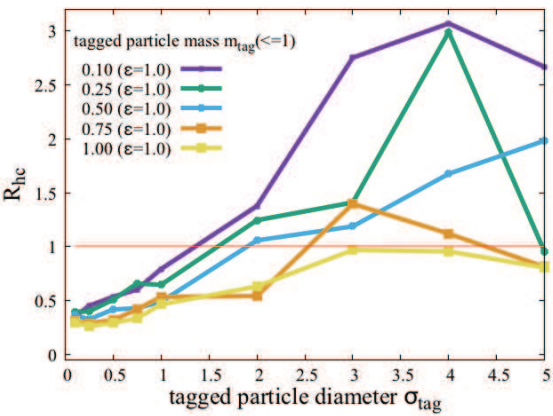


図 4：背景粒子より軽い tagged 粒子の R_{hc} ($m_{tag} \leq 1$, $\epsilon = 1$)

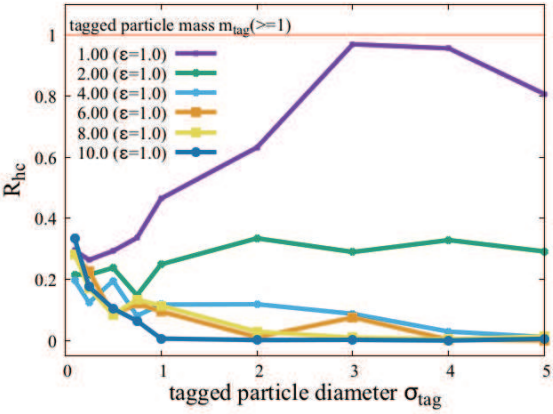


図 5：背景粒子より重い tagged 粒子の R_{hc} ($m_{tag} \geq 1$, $\epsilon = 1$)

次に、Lennard-Jones ポテンシャル強度 $\epsilon = 1$ と $\epsilon = 0.5, 2$ のそれぞれについて、質量が 1 以下の軽い tagged 粒子の R_{hc} を比較した。図 6, 7 が示しているように、LJ ポテンシャル強度 ϵ が小さいと高温側へ寄りやすく、大きいと低温側へ寄りやすくなることがわかった。

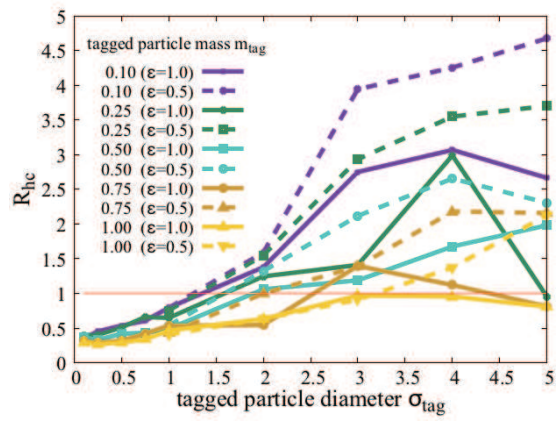


図 6 : $\epsilon = 1$ (実線) と $\epsilon = 0.5$ (点線) における軽い tagged 粒子の R_{hc} の比較 ($m_{tag} \leq 1$)

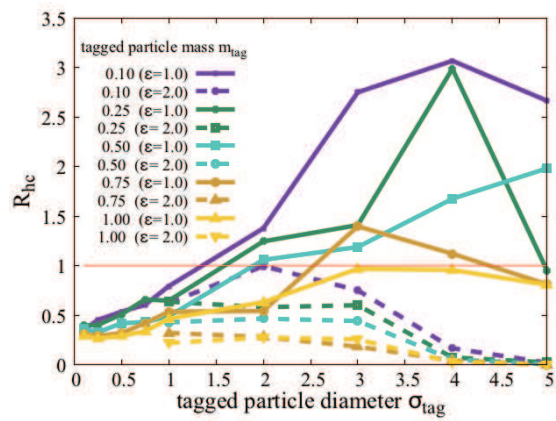


図 7 : $\epsilon = 1$ (実線) と $\epsilon = 2$ (点線) における軽い tagged 粒子の R_{hc} の比較 ($m_{tag} \leq 1$)

4 結論

拡散性が空間的に不均一に分布している系、特に、一定の温度勾配のある中の粒子の拡散に対するランダムウォークモデルを提案した。拡散係数は場所に依存するが、揺動力は対称であり、粒子の流れはないにもかかわらず、反射壁を置くことにより、粒子には実効的な流れが生じることを示した。特に、($x = 0$ にある) 低温側の壁の温度を絶対零度にした場合には、粒子の位置の平均は、 $\langle x_n \rangle \rightarrow 0$ ($n \rightarrow \infty$) となり、低温側へ集まっていく。多体効果を考慮した分子シミュレーションを用い、温度勾配下での粒子の拡散を調べた結果、低温側以外はランダムウォークモデルの結果と一致している事がわかった。さらに、一つだけ性質の異なる粒子を系に入れることにより、粒子の性質に応じて、低温側だけでなく高温側へ移動する事がわかった。

参考文献

- [1] A. Würger, Rep. Prog. Phys. **73**, 126601 (2010).
- [1] A. Weigel, B. Simon, M. Tamkun, and D. Krapf, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 6438 (2011).
- [2] C. Manzo, J. A. Torreno-Pina, P. Massignan, G. J. Lapeyre Jr, M. Lewenstein, and M. F. G. Parajo, Phys. Rev. X **5**, 011021 (2015).
- [3] P. Massignan, C. Manzo, J. A. Torreno-Pina, M. F. García-Parajo, M. Lewenstein, and J. G. J. Lapeyre, Phys. Rev. Lett. **112**, 150603 (2014).
- [4] F. Bardou, J.-P. Bouchaud, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji, *Levy statistics and laser cooling: how rare events bring atoms to rest* (Cambridge University Press, 2002).
- [5] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, 2nd ed., Vol. 2 (Wiley, New York, 1971).
- [6] M. Thaler, Isr. J. Math. **46**, 67 (1983).
- [7] J. Aaronson, *An Introduction to Infinite Ergodic Theory* (American Mathematical Society, Providence, 1997).
- [8] M. Thaler, Studia Math **143**, 103 (2000).
- [9] T. Akimoto and E. Barkai, Phys. Rev. E **87**, 032915 (2013).
- [10] F. Bonetto and J. L. Lebowitz, Phys. Rev. E **64**, 056129 (2001).