

格子気体モデルにおける ソー効果

北大理*, Purdue大 和田 宏*, 鈴木 彰, 菊地 良一, 里 洋

ソー効果は, 温度勾配による熱力学的力と粒子密度勾配による熱力学的力がバランスした結果, 閉じ込められた結晶中において温度勾配によって一定の密度勾配が形成された状態である。

最近, 菊地等は温度勾配がある場合にも使えるように Path Probability Method (PPM) の拡張を行った。¹⁾ その拡張にもとづいて β'' -アルミナ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) のモデルとしても知られている格子気体を使ってソー効果を調べてみた。また同時にモンテ・カルロ・シミュレーションも行ったのでその結果も報告する。²⁾

結晶中の温度勾配の方向に垂直な面を, 適当な基準面を選んで, $\dots, \nu-1, \nu, \nu+1, \dots$ と番号づけ, ν 面と $\nu+1$ 面の間の仮想的な中間面を n 面と呼ぶ。 n と ν の間には $n = \nu + \frac{1}{2}$ なる関係があり, この格子の最近接格子点数は 2ω とする。また, ν 格子面は温度 $T^{(\nu)}$ の熱浴と熱平衡状態にあるものとする。(図 1)

この体系中には p 種類の粒子 ($i=1 \sim p$) と空格子点 ($i=0$) があり, 隣り合った格子位置に来たときのみ粒子間には反発ポテンシャル ($\epsilon_{ij} > 0$) が働くとし, かつ粒子は活性化エネルギー (U_i) を利用して空孔へジャンプすることにより結晶中を移動するものとする。

実際の計算は対近似の PPM を使っているが, 簡単のため説明は点近似で行う。²⁾

時刻 t で ν 面に i 粒子は $X_{i,\nu}^{(\nu)}(t)$ 個存在するとし (X は ν 面内の総格子点数), 空孔機構により時間間隔 Δt の間にはこれらの粒子のうち $\nu+1$ 面へ飛ぶ粒子数を $X_{i,\nu+1}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$, $\nu-1$ 面へ飛ぶ粒子数を $X_{i,\nu-1}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$ とする。また ν 面にとどまる粒子数は $X_{i,\nu}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$ と表わされる。この様にして状態変数 $\{x_i^{(\nu)}(t)\}$ 及び経路変数 $\{X_{ij}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)\}$ が定義される。

(表 1) 。これらの変数間には粒子保存則として

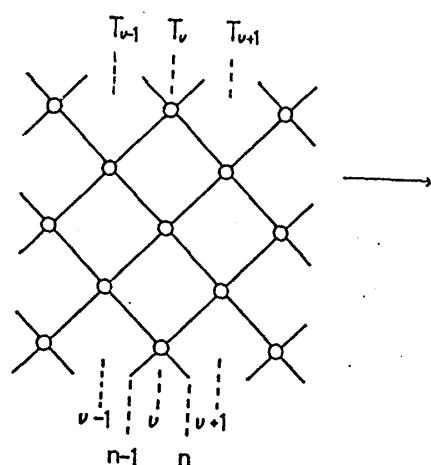
$$x_i^{(\nu)}(t) = X_{i,i}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) + \omega X_{i,0+}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) + \omega X_{i,0-}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$$

$$x_0^{(\nu)}(t) = X_{0,0}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) + \omega \sum_{(i \neq 0)} (X_{0,i+}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) + X_{0,i-}^{(\nu)}(t, t+\Delta t))$$

$$x_0^{(\nu)}(t) + \sum_{i=1}^p x_i^{(\nu)}(t) = 1$$

及び

$$X_{0,i-}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) = X_{i,0-}^{(\nu+1)}(t, t+\Delta t), \quad X_{0,i-}^{(\nu-1)}(t, t+\Delta t) = X_{i,0-}^{(\nu)}(t, t+\Delta t) \quad (2)$$



(図 1)

$\nu-1$	ν	$\nu+1$	Variable	Weight
	$\downarrow$		$X_{i,i}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	1
	$\swarrow$		$X_{i,\nu+1}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	ω
	$\searrow$		$X_{i,\nu-1}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	ω
	$\downarrow$		$X_{\nu,\nu}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	1
	$\swarrow$		$X_{\nu,i+}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	ω
	$\searrow$		$X_{\nu,i-}^{(\nu)}(t, t+\Delta t)$	ω

(表 1)

(1)

なる関係式がある。Δtの間の体系の一つの変化は

$$P_1 = \prod_{\nu} \prod_{i=1}^P (\theta_i \Delta t)^{L_{\omega} X_{i,0+}^{(\nu)}(t,t+\Delta t)} (\theta_i \Delta t)^{L_{\omega} X_{i,0-}^{(\nu)}(1-\theta_i \Delta t)} L_{\omega} X_{i,i}^{(\nu)} \quad (3)$$

の確率で起こるとする。θ_iはi原子の単位時間当りの空孔への跳躍確率である。

しかし、この体系は(2)に等価な多数の変化が可能でその数は

$$P_2 = L! / [(L X_{i,0+}^{(\nu)})!][(L X_{i,0-}^{(\nu)})!](L X_{i,i}^{(\nu)})!(L X_{o,o}^{(\nu)})! \quad (4)$$

で与えられる。ここで[(L X_{o,i}^(ν))!][(L X_{o,i+}^(ν))!]による重複は取り除いてある。

さらに、ν面の粒子がν+1及びν-1面へ飛び出すために必要な活性化エネルギーは

$$\Delta E_{\nu\nu'} = L \sum_{j=1}^P [(U_i - \sum_{j=1}^P \epsilon_{ij}(\omega x_j^{(\nu-1)}(t) + (\omega-1)x_j^{(\nu+1)}(t)) X_{i,0+}^{(\nu)} + (U_i - \sum_{j=1}^P \epsilon_{ij}(\omega x_j^{(\nu+1)}(t) + (\omega-1)x_j^{(\nu-1)}(t)) X_{i,0-}^{(\nu)}] \quad (5)$$

であり、そのため粒子系は熱浴から

$$P_3 = \prod_{\nu=1}^P \exp(-E_{\nu\nu'}/kT^{(\nu)}) \quad (6)$$

の割合でエネルギーをもらうことになる。

求める体系の経路確率関数はこれらの三項の積 $P = P_1 P_2 P_3$ によって与えられる。この関数を独立変数 $\{X_{i,0+}^{(\nu)}, X_{i,0-}^{(\nu)}\}$ に関して変分することにより最確経路変数

$$\begin{aligned} \hat{X}_{i,0+}^{(\nu)}(t,t+\Delta t) &= (\theta_i \Delta t) \hat{x}_i^{(\nu)}(t) \hat{x}_o^{(\nu+1)}(t) \exp(-\beta^{(\nu)} (U_i - \sum_{j=1}^P \epsilon_{ij}(\omega x_j^{(\nu-1)}(t) + (\omega-1)x_j^{(\nu+1)}(t))) \\ \hat{X}_{i,0-}^{(\nu)}(t,t+\Delta t) &= (\theta_i \Delta t) \hat{x}_i^{(\nu)}(t) \hat{x}_o^{(\nu-1)}(t) \exp(-\beta^{(\nu)} (U_i - \sum_{j=1}^P \epsilon_{ij}(\omega x_j^{(\nu+1)}(t) + (\omega-1)x_j^{(\nu-1)}(t))) \end{aligned} \quad (7)$$

が決定される。(7)式を使うとν面を通過するi粒子の流れは

$$J_i^{(n)} = \hat{X}_{i,0+}^{(\nu)} - \hat{X}_{i,0-}^{(\nu+1)} \quad (8)$$

で与えられ、同様にν面を通過するエネルギー流 $J_E^{(n)}$ はν面及びν+1面からν面に流れ込むエネルギー流 $\Phi_n^{(\nu)}$ 、 $-\Phi_n^{(\nu+1)}$ を使って

$$J_E^{(n)} = \sum_{i=1}^P U_i J_i^{(n)} + \frac{1}{2} (\Phi_n^{(\nu)} + \Phi_n^{(\nu+1)}) \quad (9)$$

と定義することができる。(8),(9)を使いν面での局所平衡からのずれに関して線形まで取ることにより熱力学力による流れの方程式を得ることができる。

さて、以上はp種の粒子がある点近似の議論であるが、変数が増える複雑さを別にすると対近似においても同様の計算を行うことができる。以下は粒子は一種類として対近似によって得られた流れの方程式である。

$$J_i = -L_{ii}^{(n)} \frac{d\alpha_i^{(n)}}{dn} + L_{iE}^{(n)} \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{T^{(n)}} \right) \quad (10)$$

$$J_E = -L_{Ei}^{(n)} \frac{d\alpha_i^{(n)}}{dn} + L_{EE}^{(n)} \frac{d}{dn} \left(\frac{1}{T^{(n)}} \right) \quad (11)$$

$$L_{ii}^{(n)} = \gamma_{ie}^{(n)}$$

$$L_{Ei}^{(n)} = (U_i + \langle \epsilon_{ii} \rangle) \gamma_{ie}^{(n)}$$

$$L_{iE}^{(n)} = (U_i + \langle \epsilon_{ii} \rangle) \gamma_{ie}^{(n)}$$

$$L_{EE}^{(n)} = [(U_i + \langle \epsilon_{ii} \rangle)^2 + \frac{2\omega-1}{2} \langle (\Delta \epsilon_{ii})^2 \rangle] \gamma_{ie}^{(n)}$$

ここで $\alpha_i^{(n)} \equiv \mu_i^{(n)} / T^{(n)}$ で、 $\mu_i^{(n)}$ は n 面での粒子に対する化学ポテンシャルであり、 $\langle \epsilon_{11}^{(n)} \rangle$ は n 面での平均反跳相互作用、 $\langle (\Delta \epsilon_{11}^{(n)})^2 \rangle$ は n 面での相互作用エネルギーのゆらぎであり、 $J_1 = 0$ であっても有限な熱伝導を与える。点近似ではこの項は消えてしまう。 $\gamma_{1c}^{(n)}$ を含め、流れの各係数は n 面の粒子密度を与えると対称性の平衡統計理論から求められる。 $R^{(n)} = \sqrt{1 - 4x_1^{(n)}(1-x_1^{(n)})(1 - e^{-\beta^{(n)} \epsilon_{11}})}$ とおくと

$$\alpha_1^{(n)} = 2\omega \ln(2x_1^{(n)}(1-2x_1^{(n)}+R^{(n)})) - (2\omega-1) \ln(x_1^{(n)}(1-x_1^{(n)})) \quad (12)$$

$$\langle \epsilon_{11}^{(n)} \rangle = 2 \epsilon_{11} x_1^{(n)} (1+R^{(n)}) \quad \langle (\Delta \epsilon_{11}^{(n)})^2 \rangle = (\epsilon_{11} - \langle \epsilon_{11}^{(n)} \rangle)^2 \frac{2x_1^{(n)}}{1+R^{(n)}}$$

で与えられる。

ソレー効果は物質の巨視的な流れのない状態として定義されるので $J_1 = 0$ である。 n を連続な空間変数と見なし (10)~(12) を使うと粒子密度と温度 T の関係を決める方程式

$$\frac{d x_1(T)}{dT} = - \frac{x_1(1-x_1)R}{(\omega(1-R)+R)T^2} \left(U_1 + \frac{2\epsilon_{11}x_1}{1+R} - \frac{\omega\epsilon_{11}(R+2x_1-1)}{R} \right) \quad (12)$$

が得られる。

(図 2) →

図 2 は $U/\epsilon_{11} = U$ を変えたときの温度勾配に対する粒子密度のグラフである。 U が大きいときは粒子密度は低温側で高くなっているが、 U を減少させていくと逆転し、高温側で高くなっている。図 3 にモンテ・カルロ・シミュレーションの結果を示してある。やはり U を減少させると高温側に粒子が集まる傾向が見られる。

これは U_1 が反跳相互作用 ϵ_{11} に比較して十分大きい間は現象は活性化エネルギーで決まり粒子は高温側から低温側へ移動しようとするのに対して、反跳力が増加すると力学的効果が顕著になり低温側により多く空孔を作ろうとする結果、粒子は高温側に移動する傾向が現われるとして理解される。

(図 3) →

- 1) R. Kikuchi, T. Ishikawa and H. Sato, to appear in Physica A.
- 2) K. Wada, A. Suzuki, R. Kikuchi and H. Sato, in preparation.
- 3) E. Bodegom and P. Meijer, Physica 122A (1983) 13.

