

Phase Shift Formulation of Boundary Conditions

東大・理 中 里 和 郎

いままで多くの研究は熱力学的極限をとった bulk な性質と表面の現象に独立に向けられてきた。しかし、この2つの領域を接続する問題はあまり進んでいない。その中で重要な問題に境界条件がある。すなわち時間的空間的に粗視化された流体方程式の境界条件を表面における粒子の散乱確率によってあらわす問題である。1つの例として、1860年に Helmholtz, Piotrowski が実験的要請から導入した Navier-Stokes 方程式の境界条件がある。流体が半空間 $z > 0$ に存在し、 $z = 0$ に境界があるとすれば、流速の境界に平行な成分 $v_{//}$ に対して、

$$v_{//} = \zeta \frac{\partial v_{//}}{\partial z} \quad \text{at } z = 0 \quad (1)$$

ここに ζ は viscous slip coefficient である。この slip 効果は希薄 Gas, 小物体の流体中での運動、相転移附近での viscosity の測定に対して重要である。たとえば Benzene の回転摩擦係数が stick ($\zeta = 0$) では説明できないことが実験で示されている¹⁾。

理論の主な目標は第1に、このような境界条件の形を決めること、第2に ζ を微視的量で表わすことにある。従来の定常流解を求める方法 (Kramer's problem)²⁾ は第1の点に関して無力であり、また一般的議論に不向きである。最近になって Phase Shift³⁾ を導入することによって極めて自然に境界条件の形が定まり、一般論、実際の計算にも有力であることがわかってきた。しかし、この考えはまだ概念的なものであり、正しい評価はなされていない。そこで簡単な線型 Boltzmann 方程式を基礎として Phase Shift を考えてみた。その中で明らかにされたことは、境界のない全領域に粒子が存在する bulk な固有函数 (以下 B-固有函数と書く。) に対応して、それぞれ Phase Shift が定義できることである。すなわち、半空間 $z > 0$ に粒子が存在する場合の固有函数は境界から数平均自由行程位離れると bulk な性質を持つようになるが、その漸近形は波数 $\vec{K}$ の B-固有函数と、波数 $\vec{K}_{//}$, $-K_z$ の B-固有函数の線型結合という形で表わされる。

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}, \vec{V} | \vec{K}, j \rangle_{\text{half-space}} &\simeq \langle \vec{r}, \vec{V} | \vec{K}, j \rangle_{\text{bulk}} \\
&+ S_{\vec{K}, j} \langle \vec{r}, \vec{V} | \vec{K}_{//}, -K_z, j \rangle_{\text{bulk}}
\end{aligned} \tag{2}$$

線型結合係数としての S-matrix は境界における粒子の散乱と内部領域での衝突に関係した量であるが、 $\vec{K}_{//} = 0$ で固有値が実数の場合には unitarity を持ち phase shift を定義することができる。例えば viscous mode に対する (2) の漸近形を波数の 1 次まで評価することにより、(1) の境界条件が導かれる。この phase shift は線型 Boltzmann 方程式の場合、厳密に定式化でき、いくつかの簡単な model に対して正確な解析的評価がなされ、また近似的方法も考察された。

最後に phase shift を考える重要性をまとめると、

1. 境界条件の形を自然に導くことができる。たとえば Burnett 方程式に対する境界条件も容易に phase shift を用いて表わすことができる。境界において粒子が保存しない場合には、温度と境界に垂直な流速成分の組み合わせさせた境界条件が得られる e.t.c.。
 2. 臨界点附近で境界の効果が重要になると予想されるが、この場合 phase shift の波数に対する解析性が失なわれ、slip 係数が意味をなさない、すなわち定常流解では不十分となる恐れがある。
 3. 境界条件のみに限定せず、境界を持った系に対して基本的な役割をする。
- 2 及び 3 に対しては現在、考察中である。

参 考 文 献

- 1) C. M. Hu and R. Zwanzig; J. Chem. Phys. **60** 4354 (1974)
D. R. Baver et al.; J. Am. Chem. Soc. **96** 6840 (1974)
P. G. Wolynes and J. M. Deutch; J. Chem. Phys. **65** 450 (1976)
- 2) H. A. Kramers; *Nuovo Cimento Suppl.* **6** 297 (1943)
C. Cercignani; *Mathematical Methods in Kinetic Theory* (Plenum Press 1969)
; In "Rarefied Gas Dynamics" p54 (1974)
- 3) N. G. van Kampen and I. Oppenheim; J. Math. Phys. **13** 842 (1972)
P. G. Wolynes; Phys. Rev. **A13** 1235 (1976)