

温度勾配のある希薄気体系の非平衡定常統計力学

京大人環 金賢得¹、早川尚男

SST の検証

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。[1] 我々は SST を微視的なモデルである運動論モデルから検証しようと試みた。[2, 3] 検証にあたっては図 1 の系を想定し、SST の理論的枠組の中で提出されている「平衡系のセルと熱流 J_x のある非平衡系のセルとを小孔を介して連結した系が定常状態に達したとき、非平衡系のセルの圧力の方が平衡系のセルの圧力よりも高くなる」という Osmosis の予言や、SST 等式と呼ばれる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 (それぞれ P と P_0) の間の非自明な関係式：

$$\frac{n}{n_0} = \left(\frac{\partial P}{\partial P_0} \right)_{T_0, J_x} \quad (1)$$

の検証を行なった。

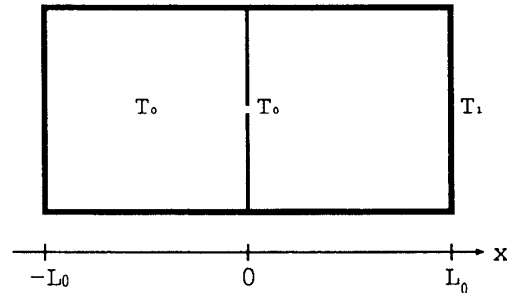


図 1: 左のセルは温度 T_0 の平衡系のセル。右のセルは異なる温度 T_0 と T_1 の熱浴壁によって生じる温度勾配が存在する非平衡系のセル。両セル中に希薄気体が充たされているとし、両セルは希薄気体の平均自由行程よりも十分に小さいスケールをもつ小孔で連結されていて、気体分子のやりとりができる。我々は小孔を通した気体分子のやり取りが実質的になくなった状態を定常状態とみなした。

運動論モデル

検証を行なうにあたっては、図 1 の非平衡系のセル中の非平衡定常分布関数を求める必要がある。我々は温度勾配下の運動論モデル (定常 Boltzmann 方程式・定常 BGK 方程式) の非線形摂動解 (= 温度の空間微分の二乗 $(\partial_x T)^2$ や二階微分の項 $\partial_x^2 T$ まで含む解) を導出することで、非平衡系のセル中の希薄気体の非平衡定常分布関数を求めた。[2, 3] 特に 1935 年の Burnett の計算 [4] を拡張して系統的な 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を初めて導出した。[2] その際には剛体球分子に関する非線形摂動解の全ての項を Sonine 直交多項式展開の 7 次近似までで計算し、このことにより SST 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も確認した。また普遍的な非平衡統計分布関数を導出する目的で近年 Jou らが提案した Information Theory [5] も今回の検証に用いた。[3]

考察及び結論

我々は得られた希薄気体の非平衡定常分布関数及び平衡分布関数を用いて図 1 の非平衡系のセル及び平衡系のセルの諸熱力学量を計算した。その結果、SST の Osmosis の予言は正しいが SST 等式 (1) は決して満たされず、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

¹ kim@yuragi.jinkan.kyoto-u.ac.jp

Theory の全てと整合しないことを示した。[2, 3] また少なくとも小孔での境界条件が $T(0) = T_0 + O(J_x^2)$ 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。

さらに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を発見した。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る。我々は剛体球分子と Maxwell 分子の間の定性差は Boltzmann 方程式の衝突項が単純化するという Maxwell 分子の特殊性に起因することを確定することで、現実の希薄気体分子がそのような特殊性を持たない以上、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づけた。[2, 3] 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もなる。[2] 実際、普遍的な非平衡分布関数の導出を目的として Jou らが提案した 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を発見した。[3] この不整合は、Information Theory において非平衡エントロピーを最大化する非平衡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] S. Sasa and H. Tasaki, cond-mat/0108365.
- [2] Kim H.-D. and H. Hayakawa, cond-mat/0202003.
- [3] Kim H.-D. and H. Hayakawa, cond-mat/0203036.
- [4] D. Burnett, Proc. Lond. Math. Soc. **40** (1935), 382.
- [5] D. Jou, J. Casas-Vazquez and G. Lebon, Extended Irreversible Thermodynamics (Springer, Berlin, 2001).