

「 Super heat conductivity in classical fluids? 」

京大基研 小貫 明

(1989年5月24日受理)

Abstract

定体積下の流体を壁から熱してみる。臨界点近くに流体があるとほとんどの熱はほぼ瞬時に（実は音速で）系のすみずみまで運ばれ温度はほぼ一様になる。即ち臨界点近くでは断熱圧縮・膨張による熱輸送が支配的になってくる。

§1. はじめに

近年宇宙空間においていろいろな物性実験がヨーロッパ、アメリカでなされてきており、ヨーロッパでの成果は本にもなっている。¹⁾ その中で特に無重力下で単純流体の臨界現象を測定しようという試みがある。（なぜか SF_6 という物質を使っている。）御存知のように臨界点近くでは等温圧縮率 $K_T = -\frac{1}{\rho}(\partial\rho/\partial p)_T$ が強く発散する。このため地上では平均密度 ρ は強く高さに依存してしまい、均一な状態ではとても実現できない。²⁾ ここに無重力実験の意義があると一部の実験家は考えた訳である。私はこんな宇宙空間の実験など全く縁もなかったし関心もなかったが、たまたまヨーロッパでの宇宙実験³⁾ について考えてみる機会⁴⁾ があった。ここで「なぜ」とされたある実験結果を説明しようと試みているうちに、我ながら仲々面白い効果に気づいたのであった。⁵⁾ ここにその効果の解説をしようと思う。それは（残念ながら？）新しい基本的な関係というよりもロゲルギスト的な発見である。しかし熱力学に興味のある方々には cute な効果として楽しんでいただけるに違いない。

§2. “Super heat conductivity in classical fluids?”

問題としては単純流体 (Ar, Xe, CO_2 ...) が体積一定の容器に密封されているとする。（ C_V -測定ではこうする。）壁には熱伝導率の高いものを用いており壁の温度 T_w は

ほぼ一様である。温度計は容器の中央にも設置してある。実験としては、ロケットを打ち上げてから壁の温度 T_w を少しずつ変えていって容器中央での温度 T_{center} を測ってみた。すると図に示すように T_{center} は T_w の変化にほとんど遅れなしに追従するのであった。もしも熱伝導が拡散型のものであれば T_w の変化が容器中央に達するにはずっと長い時間が必要なはずであった。このように早い熱輸送の原因は一体なんだろうか？瞬時における温度の一様化がおこることは超流動ヘリウムにおける熱輸送現象を想起させるではないか。

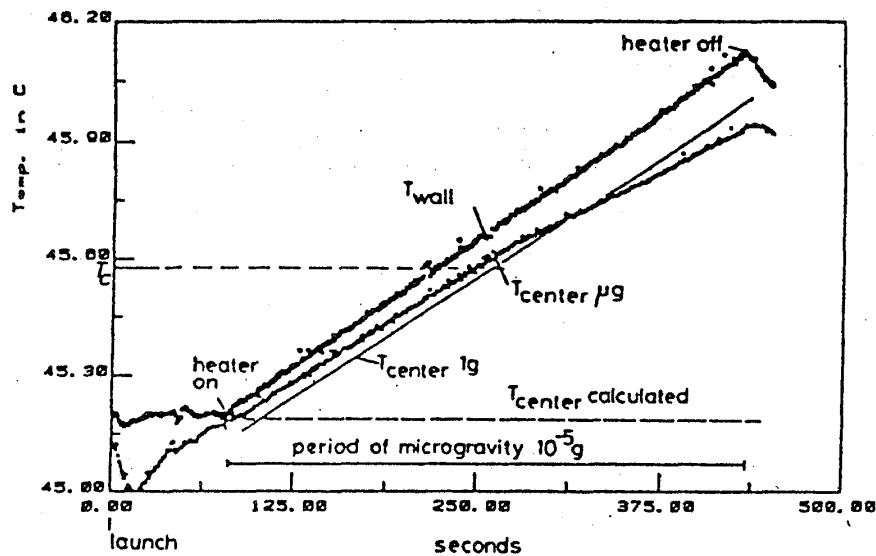


Fig. 5 Results of the TEXUS 8 experiment:

Center temperature of a cylinder filled with SF_6 as response to the linearly increased wall temperature. The calculated line is based on a pure thermal diffusion model with temperature dependent diffusivity.

§3. “Adiabatic heating can be the dominant heat transport mechanism near the critical point!”

超流動ヘリウムでは熱は第2音波という波動によって運ばれる。ならば臨界点近くでの古典流体ではふつうの音波（圧力波）によって熱が運ばれ易くなると考えられないか？つまり壁の近くが温められるとそこで体積膨張が起こり圧力増加が生ずる。ここで

圧力変化は音速で容器全体に伝わる。圧力増加を δp と書くと、壁から離れた場所でも次の断熱的溫度上昇が期待できる。

$$\delta T_a = (\partial T / \partial p)_s \delta p. \quad (1)$$

さすれば上記の断熱溫度変化と熱拡散による溫度変化の相対的な重要性が問題となる。

以下の解析では平衡状態からのずれは小さいとして線型の流体力学を仮定する。簡単のため圧力変化は容器内で場所によらず一様とし時間のみの函数とする。音波が容器を横切る時間 L/c は無微小とするわけである。すると単位質量あたりのエントロピーの変化 δs は次のようにかける。

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_p \delta \rho + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\rho \delta p. \quad (2)$$

ここで δs と $\delta \rho$ は時間・場所に依存している。(2)を容器内の空間で積分する。全体積が一定であるから、線型の範囲で、

$$\int_V d\mathbf{r} \delta \rho = 0. \quad (3)$$

また系に外から与えられた全熱量 $Q(t)$ は次のようにかける。

$$Q(t) = T \int_V d\mathbf{r} \rho \delta s. \quad (4)$$

かくして、(2)より

$$\delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\rho \langle \delta s \rangle = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\rho Q(t) / (\rho TV). \quad (5)$$

ここで V は全体積である。 $\langle \dots \rangle$ は空間平均をあらわす。

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r}(\dots). \quad (6)$$

次に各点の温度変化は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \delta s + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \delta p \\ &= \frac{T}{C_p} \delta s + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\rho \langle \delta s \rangle \\ &= \frac{T}{C_p} \delta s + T \left(\frac{1}{C_V} - \frac{1}{C_p} \right) \langle \delta s \rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

ここで次の熱力学的関係式を使った。

$$\alpha \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho = 1 - \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_s = 1 - C_V/C_p, \quad (8)$$

ここで $C_V = T(\partial s/\partial T)_\rho$ は等積比熱、 $C_p = T(\partial s/\partial T)_p$ は等圧比熱である。(7) はまさに予期していた関係を示している。即ち臨界点では C_p/C_V は強く発散するので、(7) で $\langle \delta s \rangle$ の係数は δs の係数よりはるかに大きい。第2項は場所によらないことに注意しよう。かくして $C_p/C_V \gg 1$ の極限では系の温度はほぼ一様に変動することが納得される。ちなみに critical density の系 $\rho = \rho_c$ では、 $C_p \sim |T - T_c|^{-\gamma}$, $C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$ であり、 $C_p/C_V \sim |T - T_c|^{-\gamma+\alpha}$ となる。ここに $\gamma \cong 1.24$, $\alpha \cong 0.1$ 。

平均温度を考えてみよう。

$$\langle \delta T \rangle = \frac{T}{C_V} \langle \delta s \rangle = Q(t)/(\rho V C_V). \quad (9)$$

つまり定積下で加えた熱量 $Q(t)$ と温度変化の比は系全体の定積比熱 $\rho V C_V$ になる。全

小貫 明

く自然な結論である。また次のような表現もできる。

$$\langle \delta T \rangle = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_\rho \delta p. \quad (10)$$

§4. Modified heat conduction equation

線型近似で熱移送の式は次のようになる。 λ は熱伝導率。

$$\rho T \frac{\partial}{\partial t} \delta s = \lambda \nabla^2 T \quad (11)$$

また

$$\begin{aligned} \delta s &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \delta p \\ &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \left[\delta T + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \delta p \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

かくして(9)は次のように変形できる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta T = \alpha \frac{d}{dt} \langle \delta T \rangle + D \nabla^2 \delta T. \quad (13)$$

ここで α は(8)で与えられており、(13)の右辺第一項は(10)を用いて導出された。 D は熱拡散係数で

$$D = \lambda / \rho C_p. \quad (14)$$

(13)を空間積分するとまたもや次の自然な関係を得る。

$$\rho V C_V \frac{d}{dt} \langle \delta T \rangle = \lambda \int dS \, \vec{n} \cdot \nabla T. \quad (15)$$

ここで $\int dS \dots$ は境界での面積分、 $\vec{n}$ は面の法線である。当然のことながら(15)の右辺は外からの熱の流量である。(13)の式は実はどんな物質でもこうあらねばならぬという式である。右辺第1項は $\alpha \simeq 0$ でのみ無視できる。

$\alpha \cong 1$ の時、 δT は極めて早く ($\alpha = 0$ の通常の場合に比べ) 緩和するであろう。これを見るために次のような簡単な 1 次元問題を解こう。系は $0 < x < L$ にあって、

$$\delta T(x, 0) = 0 \quad (16)$$

$$\delta T(0, t) = \delta T(L, t) = T_1 = \text{constant}. \quad (17)$$

つまり壁の温度を step 函数的に変化させる。長さの単位として、 $L = D = 1$ としても一般性を失わない。つぎの Laplace 変換を考える。

$$F(X, p) = \int_0^\infty dt e^{-pt} \delta T(x, t) / T_1. \quad (18)$$

すると、(13) と (16) より

$$pF = \alpha p \langle F \rangle + \frac{\partial^2}{\partial x^2} F. \quad (19)$$

ここで (17) より $F(0, p) = F(1, p) = 1/p$ なので、(19) は次のように解ける。

$$F = \frac{1}{p} + \frac{1 - \alpha}{p(1 - \alpha + \alpha\phi)} \left[\frac{\cosh(\sqrt{p}(x - \frac{1}{2}))}{\cosh(\sqrt{p}/2)} - 1 \right], \quad (20)$$

$$\langle F \rangle = \phi / [1 - \alpha + \alpha\phi]. \quad (21)$$

函数 $\phi(p)$ はつぎのように定義される。

$$\phi(p) = \frac{2}{\sqrt{p}} \tanh\left(\frac{\sqrt{p}}{2}\right). \quad (22)$$

$\delta T(x, t)$ と $\langle \delta T \rangle$ は (20) と (21) を Laplace 逆変換すれば求まる。

小貫 明

簡単のため $\langle \delta T \rangle$ のみ考える。留数をひろって、

$$\frac{1}{T_1} \langle \delta T \rangle = 1 - 2(1 - \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(1 - \alpha)^2 \omega_n^2 + \alpha} \exp(-4\omega_n^2 t). \quad (23)$$

ここで ω_n は次の方程式の解である。

$$\tan \omega_n / \omega_n = -(1 - \alpha) / \alpha \quad (24)$$

$(n - \frac{1}{2})\pi < \omega_n < n\pi$ が図を書けばわかる。(22) は $t > 1/4\omega_1^2 (\sim 0.1)$ で次の指数型緩和を示している。

$$\frac{1}{T_1} \langle \delta T \rangle \cong 1 - 2(1 - \alpha) \frac{1}{(1 - \alpha)\omega_1^2 + \alpha} \exp(-4\omega_1^2 t) \quad (25)$$

$\alpha \rightarrow 1$ では $\omega_1 \rightarrow \frac{\pi}{2}$ となり ω には別に異常なふるまいはない。しかし $\alpha \cong 1$ では、 $\exp$ の前の係数が極めて小さいため $t \sim 1/4\omega_1^2$ で、 δT は T_1 に充分近く線形和してしまう。 t が小さい時 (23) は次のような積分で置き換えられる。

$$\frac{1}{T_1} \langle \delta T \rangle = 2(1 - \alpha) \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{1}{(1 - \alpha)^2 \omega^2 + \alpha} [1 - e^{-4\omega^2 t}]. \quad (26)$$

$\alpha \cong 1$ の時、上記関数の 1 への接近時間は次のようになる。

$$t_r \sim (1 - \alpha)^2 / \alpha \ll 1. \quad (27)$$

実際 $t \lesssim t_r$ では

$$\frac{1}{T_1} \langle \delta T \rangle \sim (1 - \alpha)^{-1} t^{1/2}. \quad (28)$$

上式の右辺は $t \sim t_r$ で、大きな係数 $(1 - \alpha)^{-1}$ のため、1 に接近する。

もとの単位系では、緩和時間 t_1 は次のようになる。

$$t_r = (L^2/D)(1-\alpha)^2 \sim \rho L^2 C_V^2 / (\lambda C_p) \propto \xi^{-0.6}. \quad (29)$$

左辺は臨界点近くで $L^2 \xi^{2\alpha-\gamma/\nu-1} = L^2 \xi^{-0.6}$ (ここで ξ は相関距離。かくして熱移送は critical slowing down するどころか、critical speeding up するという結論を得る。一見驚くべき結論であるが次のように直観的説明ができる。(13) が支配する場合でも壁からの不均一な層の厚みはやはり diffusion length $\sqrt{Dt}$ で与えられる。これは D が小さい時、短くなる。初期過程では (15) 式より次の関係を得る。

$$\rho L C_V \frac{d}{dt} \langle \delta T \rangle \sim \lambda T_1 / \sqrt{Dt}. \quad (30)$$

積分して、

$$\frac{1}{T_1} \langle \delta T \rangle \sim (\lambda / \rho L C_V) (t/D)^{1/2} \quad (31)$$

すぐわかるように $t \sim t_r$ で、 $\langle \delta T \rangle$ は T_1 の大きさに達してしまう。critical speeding up の原因は diffusion length の短さと C_V の弱い異常性 (C_p に比し) と $\lambda (\sim \xi)$ の発散にある。

臨界点近くで温度の「ほぼ一様化」が即座に起こることを示した。しかしわずかの部分の温度の非一様性は (25) が示すようにやはりふつうの熱緩和時間 L^2/D のスケールで残っておりなかなか消えない。このわずかの温度変動は大変重要である。なぜなら臨界点近くではわずかの温度変動が定圧化で、巨大な密度変動を引き起こすからである。密度の緩和を考えるとやはり著しい critical slowing down が起こるわけである。

以上編集委員のひとりとして原稿不足の責任をとってこの小論をしたためた。また議論した Mike Moldover 氏 (NBS) によると私の考えた断熱移送効果は実験ではいつもあらわれてくるのに誰もまともに定式化しなかったし、近年応用著しい heat pipe の熱移送のメカニズムとも関連しているとのことであった。こんなに簡単な関係がである。

小貫 明

またヒートパイプについては物理学会誌（1983年8月号）に大島耕一氏の解説があり参考になった。

文献

- 1) Fluid Sciences and Materials Science in Space, ed. by H.V. Walter (Springer-Verlag, Berlin).
- 2) C_V の異常性の測定など地上ではとてもうまくいきそうにないように一見思える。しかしソ連の実験家はArなどの流体を「攪拌」(stirring)することによって一様状態を実現し、 C_V の極めてよいdataを得ている。 $|T - T_c|/T_c \gtrsim 10^{-4}$ 位で C_V は臨界指数 α の発散を示した。(Voronel et al. Sov. Phys. JETP. **25**, 72 (1967))。ある一流の実験家によると流体の実験ではいつもstirrしているとさえいっている。勿論stirringといっても弱いもので多くの場合流れは層流である。ここではshear flow中の臨界現象が重要になってくる。(A. Onuki and K. Kawasaki, Ann. Phys. **121** (1979) 456). また攪拌で重力効果が除けるのなら、そして攪拌下の臨界現象が特定できるなら、宇宙実験は金の無駄使いといえるかもしれない。
- 3) K. Nitsche and J. Straub, Proc. 6th European Symposium on Material Sciences and Microgravity Conditions, Bordeaux, France 2 – 5 December, 1986.
- 4) “A Workshop on thermal equilibration near the critical point” (Gaithersburg, MD, March 16 – 17, 1989).
- 5) A. Onuki and R.A. Ferrell, in preparation.