

非平衡相転移現象：熱流による非線形効果

小貫 明

(京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻 606-8502 京都市左京区北白川追分町 onuki@scphys.kyoto-u.ac.jp)

19世紀後半に van der Waals は気体・液体相転移の周知の理論を提出した。しかし蒸発・気化のように潜熱の関与する動的側面は意外にわかっていない。気体液体転移が起ると温度は不均一になり流体運動には潜熱輸送が最も重要になる。ヘリウムの超流動転移においては、線形熱伝導率が有限から無限になる。しかし転移点近くでは熱流による非線形効果が顕著になり、常流動・超流動界面が形成され、重力と熱流が拮抗して特異な自己組織化状態が実現される。

1. はじめに

相転移現象は実に多岐にわたっており、殆どの研究者にはそれぞれになじみのある相転移現象があるであろう。相転移を平衡現象として捕らえるのは理解の第一歩であり、その先に多くの非平衡効果がある。二次転移点近くのダイナミクス研究はその流れの初めの一步である^{1,2}。スピノダル分解や核生成と呼ばれる動的過程では温度変化などをきっかけにして異なる相の間の移り変わりが起こる。また無秩序状態から新たな秩序状態へのパターン形成を伴う秩序化過程は多くの系で見られる。これらのダイナミクスについては長年にわたり多くの専門家が膨大な仕事を積み上げている³。一見して平衡に見えるがそうではなく、ガラス状態や構造相転移の中間状態のように準安定性が本質の物質状態もある。また高分子・液晶・ゲルなどのソフトマターは、その柔構造・多層構造のため、多彩な非線形非平衡効果を示す^{4,5}。濡れ現象や界面運動に着目した斬新な本もある⁶。筆者は液体やソフトマターの流動場中での相転移や構造形成、ガラスなどの塑性変形現象などの解説を当誌でした^{7,8}。

この小論では今まで取り上げられなかったことのない相転移の関与する熱流効果を論じる。よく知られているように線形応答領域での熱伝導率は時間相関関数を使った Green-Kubo 公式で与えられる^{9,10}。

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2} \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r} \langle J_x^h(\mathbf{r}, t) J_x^h(\mathbf{0}, 0) \rangle. \quad (1)$$

ここで $J_x^h(\mathbf{r}, t)$ は熱流密度 J^h のある方向の (ここでは x) 成分である¹¹。粘性率はミクロなストレステンソルの時間相関関数で書ける。線形応答概念としての重要性そして応用上の有用性はいうまでもない。歴史的には Boltzmann 方程式に基づく輸送係数理論の一般化という意味がある¹²。これらの公式を基に計算機を使った輸送係数の計算もなされている。この解説では線形応答理論が全く使えない2つの場合を考える。1) 古典流体が二相状態になり界面で蒸発・液化が起る場合と 2) 超流動転移点近くのヘリウムに熱流を与えた場合である。

2. 気体・液体相転移の伴う潜熱の流れ

流体での線形熱伝導は対流があれば成り立たない。容器の上下に温度差 ΔT を与えると熱流 Q が発生するが、対流状態での熱伝達の効率を表す量として Nusselt 数

$$Nu = QL/\lambda\Delta T \quad (2)$$

がある。ここで L は容器の垂直方向の長さ、 λ は (式1で決まる) 熱伝導率である。静止状態では $Nu = 1$ である。

流体ではエネルギー流が速度場で運ばれる対流部分と、熱伝導率 λ と温度勾配 ∇T で表される部分 $-\lambda\nabla T$ の和になり、熱対流状態では前者が後者を凌駕しうる。そのため $Nu > 1$ となる。対流発生で熱が大域的により効率的に移送されるのである。一相状態に限れば、対流現象は流体物理・非線形物理の主たる対象であって、膨大な研究がなされてきている。そこではたとえ乱流状態でも局所的には線形の粘性率・線形の熱伝導率が使われている。

これに対して気体・液体相転移の関与する熱現象の物理サイドからの研究は稀である。沸騰の工学的経験則は多々ある。それらの現象は我々が身近に体験するところであり、気象現象を代表として自然界に満ち溢れている。汗が気化すると冷たい、水蒸気を含む大気が断熱減圧されると水滴ができる。沸騰現象では、高温壁から潜熱を取り込んだ気泡が発生し、成長するに従い壁から離脱し、重力下では上昇する。またヒートパイプ (heat pipe) は冷蔵庫やエアコンに使用される極めて効率の良い熱伝達装置である。原理は簡単で、高温部で蒸発が起るとその部分の熱がガス流とともに低音部に運ばれる。そこで液化が起りさらに液体が高温部に (普通は重力で) 還流する。これら潜熱の関与する現象はありきたりだが、物理として理解するのは実は至難である。それには熱流下での液体・気体界面における一次相転移を正しく理解しないと行けない。ここに相転移物理学と流体力学の融合された基本問題がある。

ここで50年前どころか19世紀まで歴史を遡りたい。van der Waals(1837-1923) は "On the Continuity of the Liquid and Gaseous States" と題する博士論文を1873年に発表した¹³⁻¹⁵。相転移の初めての理論であり Maxwell により激賞され、van der Waals は1876年に新設されたアムステルダム大学の教授に任命された。彼は2成分流体の理論(1890)とともに、液体・気体界面の理論(1893)を提出したことも特筆すべきである。後者では自由エネルギー密度に密度勾配の二乗 $|\nabla n|^2$ に比例する項を加え、界面での密度変化及び界面張力を計算した¹⁵。現在の Ginzburg-Landau 理論における gradient 項といわれるものの初めての例である。歴史的に gradient 項は Ginzburg-Landau の第一種超伝導の論文(1950)¹⁶、Cahn-Hilliard の界面の論文(1958)¹⁷ で用いられた。各々その後の超伝導理論・相分離理論に決定的影響を与えた。ただしこれらの著者は van der Waals の界面理論を知らなかったと思われる。非平衡現象については、van der Waals の寄与は知られておらず、弟子でもあり同僚でもあった Korteweg(1848-1941) により端緒が開かれた。即ち彼は組成に空間勾配があると流体中にストレスが発生すると考えた(1901)。彼は Korteweg-de

Vries 方程式の提出 (最初のソリトン理論) で名高い。このような秩序変数の勾配からのストレスへの寄与は、ランダウ学派による超流動の 2 流体力学¹⁸⁾ や臨界点近くでの輸送係数の異常性の理論^{19,1)} に時を経て再出した。

通常の自由エネルギーを用いる理論では一様な温度を想定するが、温度が非一様な場合の相転移はどの様に記述できるかは自明でない。過去の相転移ダイナミクスの等温モデルは適用できない。最近の筆者の不均一温度の流体に対する phase field 理論を紹介する。²²⁾ phase field 法と呼ばれ結晶成長解析に使われている手法では、界面厚を有限として理論を構築し界面の運動を数値的に求めるものである^{20,21)}。統計力学の出発点では、ミクロカノニカル分布においてエントロピーのエネルギー微分を温度の逆数としている。これが温度の定義だと考えていい。そこで一成分流体で非一様な数密度 $n(r)$ と内部エネルギー密度 $e(r)$ の汎関数としてエントロピーを導入する。

$$S_b = \int dr \left[S(n, e) - \frac{1}{2} C |\nabla n|^2 \right] \quad (3)$$

第二項は負の gradient 項である。エントロピーは密度が非一様になると減少する。例えば界面近くでエントロピーが小さいとしている。 C は正の係数で密度に依存してよい。 van der Waals 理論は 1 分子の体積 v_0 と 2 体引力の大きさ ϵ で特徴づけられ、 S を n と e で表すと

$$S/k_B n = \ln[(e/n + \epsilon v_0 n)^{d/2} (1/v_0 n - 1)] + s_0 \quad (4)$$

となる。 d は空間次元で、 s_0 は定数である²³⁾。この解説では簡単のため全内部エネルギー \mathcal{E}_b は e の空間積分とするが、 gradient エネルギーを導入して \mathcal{E}_b を $e + K |\nabla n|^2 / 2$ の積分であるとして一般化した方が自然である²²⁾。すると温度は $1/T = (\delta S_b / \delta e)_n = (\delta S / \delta e)_n$ から n と e の関数として非平衡状態でも定義される。この関係は良く知られた内部エネルギーの表式 $e = dk_B T / 2 - \epsilon v_0 n^2$ を導く。平衡界面を決めるには、 C が定数であれば、汎関数微分

$$T(\delta \hat{S} / \delta n)_e = \mu(n, T) - TC \nabla^2 n \quad (5)$$

が一様とする。上量は一般化された化学ポテンシャルで通常の化学ポテンシャル $\mu = T(\delta S / \delta n)_e$ に gradient 項が加わっている。この関係は van der Waals が得ている¹⁵⁾。

速度場 v がある時に gradient 項を含む流体力学はどの様になるか? その形は式 (3) のエントロピー S_b の時間生成率が非平衡で常に正にするように決めればよい。保存量である質量密度 $\rho = mn$ (m は質量)、運動量密度 ρv 、エネルギー密度 $e_T = e + \rho v^2 / 2$ に対する式は通常の圧縮性流体方程式と基本的には変わらない。ただ圧力 p が次の gradient 寄与を含むストレステンソルに置き換わる。

$$\Pi_{ij} = [p - T \nabla \cdot (C \nabla n) / 2 - TC n \nabla^2 n] \delta_{ij} + TC (\partial n / \partial x_i) (\partial n / \partial x_j) \quad (6)$$

$p = nkT / (1 - v_0 n) - \epsilon v_0 n^2$ は van der Waals 圧力である。 gradient ストレスは界面近くで重要になる。関係

$$\nabla \cdot (T^{-1} \vec{\Pi}) = -e \nabla T^{-1} + n \nabla (\delta S_b / \delta n)_e \quad (7)$$

が恒等的に成り立つ。温度一様だと釣り合い条件 $\nabla \cdot \vec{\Pi} = 0$ と式 (5) の一般化された化学ポテンシャルが一様という条件が同じになる。せん断粘性率 η 、体積粘性率 ζ を用いて粘性ストレスは $\sigma_{ij} = \eta (\partial v_j / \partial x_i + \partial v_i / \partial x_j) + (\zeta - 2\eta/d) \nabla \cdot v \delta_{ij}$ となる。全ストレステンソルは $\Pi_{Tij} = \rho v_i v_j + \Pi_{ij} - \sigma_{ij}$ で表される。一方全エネルギー流は $J_e = e_T v + (\vec{\Pi} - \vec{\sigma}) \cdot v - \lambda \nabla T$ となる²⁴⁾。最後の項は熱伝導流で λ は熱伝導率である。対応する流体方程式は $\partial(\rho v) / \partial t = -\nabla \cdot \vec{\Pi}_T$ と $\partial e_T / \partial t = -\nabla \cdot J_e$ である。界面から離れた場所で遅い流れに対しては $J_e \cong (n\mu + TS)v - \lambda \nabla T$ となる ($e + p = n\mu + TS$ を利用した)。界面で μ と T は連続であるが、 n と一粒子当たりのエントロピー $s = S/n$ は不連続である。 s のとびに T をかけたものが一粒子当たりの潜熱である。

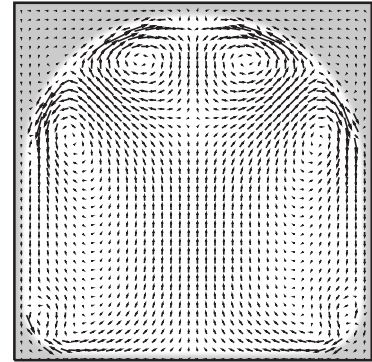
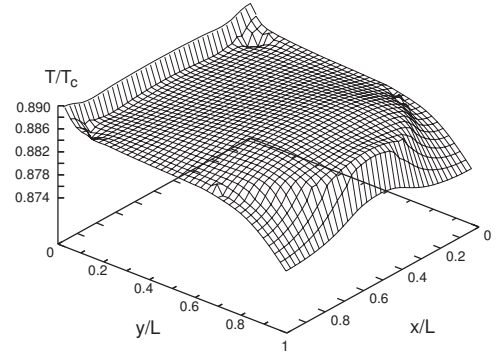


FIG. 1. 下面温度: $0.890T_c$, 上面温度: $0.875T_c$, 平均密度: $2n_c/3$ とした場合の 2 相定常流状態。上が温度場, 下が速度場。ガス領域では温度はほぼ一定。 $Nu = 5.0$ の定常状態。

上記モデルを数値的に 2 次元で解いた例を紹介する。壁が液体で濡れ易いと仮定して、臨界温度 $T_c = 4\epsilon/27k$ 以下の流体を箱に封入して上下面 ($y = 0, L$) の温度を制御した。側壁 ($x = 0, L$) は断熱壁である。 $T = 0.875T_c$ では液体と気体の平衡密度はそれぞれ $n_l = 1.7n_c$, $n_g = 0.27n_c$ である ($n_c = 1/3v_0$ は臨界密度)。実際の系では粘性率 η と熱伝導率 λ は密度に強く依存するので、計算では密度 n に比例するとした。図 1 では、気体が多く液体が壁を覆っており、下面で蒸発、上面で液化が進行している。ここでは無重力としたが、側壁濡層に沿って下向きに流れがある。この場合、気体の熱伝導率は液体での値の $1/6$ であるが、式 (2) の Nusselt 数は大部分気体なのに実に 5.0 となる (式

(2) の熱伝導率には液体のものを使っている). 潜熱流は熱伝導に比べ圧倒的に熱移送効率がよいのがわかる. ガスに僅かに液体を封入するだけで効率よく作動するヒートパイプの原理が納得されるであろう. またガス領域で温度が一様になっていることもこの効率の極端な違いから帰結する顕著な効果である. よく考えるとバブルの外では圧力がほぼ一定であるので, 界面の温度は「非平衡でも」圧力だけで決まる共存温度でなければならない. そのことが僅かの潜熱流によって容易に達成されるのである. ただし熱流が増えると(特に無重力では)加熱面がガスで覆われ易く, いったん乾くと蒸発は起こらない. 宇宙空間で冷却装置を作動させるためには濡層流や後述するマランゴニ流をうまく利用する工夫が必要である.

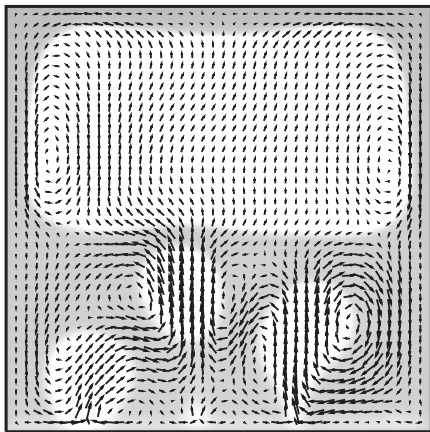
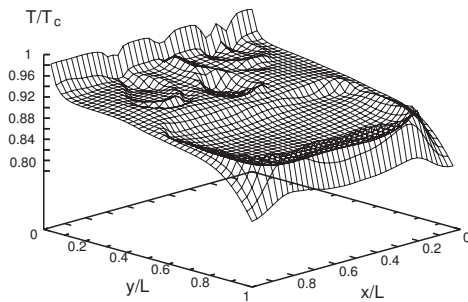


FIG. 2. 重力下の沸騰. 下面温度: T_c , 上面温度: $0.775T_c$, 平均密度: m_c . 激しく気泡が下面より発生し, 温度勾配は上下の境界面近くに局在している. $Nu = 9.2$. ガス領域はやや低温になっている.

図2では重力ポテンシャル ($g > 0$) を入れて沸騰現象を再現している. 小さな系で重力効果を見えるようにするため g は大きくしている. 下面から激しく気泡が生成され離脱し, 液層の中を上昇し上部気相に突入している. 気相内では気化液化の比較的静かな循環流が出来ている. 温度勾配は殆ど境界層に局在している. この場合に式(2)のNusselt数は9.2である. 重力下では境界層から離れた流体中に次のような小さい温度勾配ができる.

$$\left(\frac{dT}{dz}\right)_{\text{boiling}} = -\rho g \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \quad (8)$$

左辺は断熱温度勾配とよばれる量である²⁴⁾. 臨界点近くの炭酸ガスでは地上で -0.27mK/cm となる. これらの様相は熱乱流状態で一般的に見られるが, 今の計算例では速度場は遅い(低レイノルズ流). また熱を流さなくとも単に流体を攪拌するだけで上記の温度勾配ができることが予言されている(が実験はない)³⁾.

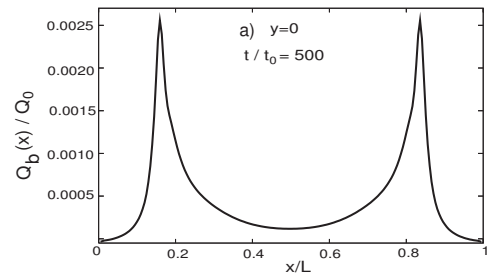
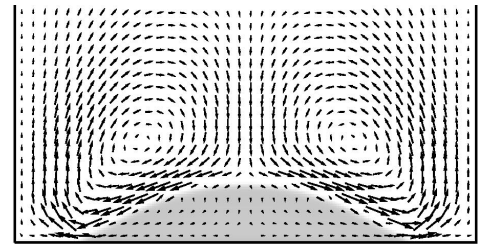


FIG. 3. 一定温度 ($0.875T_c$) の壁に置かれた液滴が完全濡れの条件で広がっていく. 気体・液体・壁の接触点で激しく蒸発が起こっている. 上が速度場で, 下は壁からの熱流で接触点で極大となる(適当にスケールした).

図3では液滴が比較的高温の壁を完全濡れの条件⁶⁾で広がっていく有様を示す. 液体・気体・固体の接する接触点(contact point)で激しく蒸発が起こっているのが見える. 接触点から離れた気体液体界面での蒸発は(最近の我々の計算機実験でも)ほぼ完全がない. この例では気相での循環流のため界面上部でむしろ液化が起こっている. 下図では下壁から流体への熱流 $Q_b(x) = -(\lambda \partial T / \partial y)_{y=0}$ を示す. この量は接触点で鋭い極大を持つ. 壁から熱が接触点での蒸発のため奪われているのである.

van der Waals に始まる 19 世紀物理の延長として, 蒸発・液化・沸騰・濡れの動力学など物理学者が解析していない側面が沢山残っている⁶⁾. さらに特筆すべき効果として, 潜熱流は僅かの異種物の混入に対して極端に敏感である. 特に界面活性剤は ppm 濃度混入でもマクロな流動変化を起こす. 多成分流体では界面に温度・濃度勾配ができ界面張力が非一様になり所謂マランゴニ対流が誘起される. マランゴニ流の速度はバブル径に比例しており一成分系における潜熱流よりも圧倒的に早くなる.

3. 超流動転移点近傍の熱流による非線形効果

図4の相図に示すように, ヘリウム He4 では超流動転移温度 $T_\lambda(p)$ 以下の低温で常流動相から超流動相に2次転移する. 以下この λ 線近傍の熱流の非線形効果を紹介する.

高压では量子固体相が現れる。固体-超流動相界面の関与する非平衡状態についても多くの研究がある^{25,26)}。

ヘリウムの超流動転移点近傍の臨界現象については驚異的に精密な実験が可能である。温度制御精度は(20年前に)1nK(=10⁻⁹K)といわれた。転移温度直上では線形熱伝導率 λ は臨界揺らぎのため次のように発散する。

$$\lambda = \lambda_0 \epsilon^{-b} \quad (9)$$

ここで $\epsilon = T/T_\lambda - 1$ は λ 線からの無次元温度 (reduced temperature) である。増大の原因は複素秩序変数 $\psi = |\psi|e^{i\theta}$ の位相 θ の空間変化が熱流を引き起こすことにある。相関距離は $\xi = \xi_0 |\epsilon|^{-\nu}$ ($\xi_0 \sim 1\text{\AA}$, $\nu \cong 2/3$) のように増大する。Ferrellらは動的スケリング仮説に基づいて $b = 1/3$ を予言した²⁷⁾。その後の精密な実験では $b \cong 0.45$ が得られた³⁾。

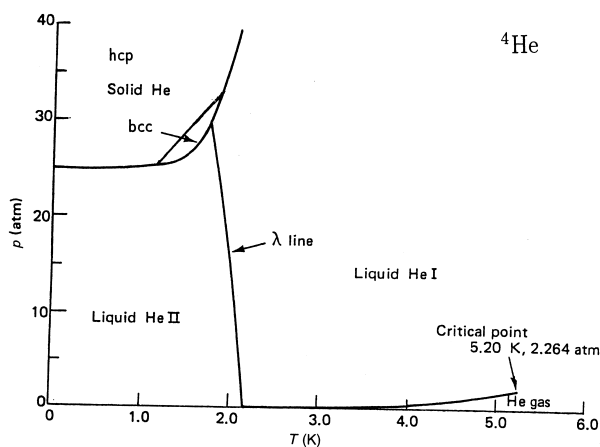


FIG. 4. He4 の $p-T$ 相図。 λ line $T = T_\lambda(p)$ より低温側で超流動相が実現される。 $T_\lambda(p)$ は圧力 p に依存している。

転移温度以下では線形熱伝導率は無限大となる。実際には転移温度近傍で熱流 Q による非線形効果が重要である。 Q から決まる特徴的 (crossover) 無次元温度変位 ϵ_s は、温度勾配を $T_\lambda \epsilon_s / \xi = Q/\lambda$ と置くことで決まる。

$$\begin{aligned} \epsilon_s &= (Q\xi_0/T_\lambda\lambda_0)^{1/(1+\nu-b)} \\ &\cong 0.5 \times 10^{-8} Q^{0.81} \end{aligned} \quad (10)$$

2行目では Q は $\text{erg}/\text{cm}^2\text{s}$ で計っている。臨界点に極めて近い温度範囲 $|\epsilon| \lesssim \epsilon_s$ は空間的に狭い領域で実現され常流動と超流動の間の移り変わりが起る。その領域の厚さは $\xi_0 \epsilon_s^{-\nu} \propto Q^{-\nu/(1+\nu-b)}$ の程度である。比熱測定などの実験では超流動ヘリウムを壁から加熱したり常流動ヘリウムを壁から冷却して相転移を引き起こす。そこでは両相が非平衡状態で共存している。特に容器一端で温度が $T < T_\lambda$ 、他端で $T > T_\lambda$ となる非平衡定常状態がある。ここでは温度勾配が大きい常流動領域と殆ど零の超流動領域が共存し薄い界面が生成される^{16,28-30)}。

ヘリウムの臨界現象においては地上で重力 g の影響が顕著に現れることも興味深い。この系では圧縮率の \log 的な

異常項の係数が極端に小さく密度の高さ依存性は無視できる。そこで転移温度 $T_\lambda(p)$ の高さ依存性が重要となる。図4で λ 線が垂直でないことから $T_{\lambda\text{top}}$ を容器上端の転移温度として

$$T_\lambda(p) = T_{\lambda\text{top}}(1 - Gx) \quad (11)$$

座標 x は下向きにとる。係数 $G = \rho g |dT_\lambda/dp|/T_\lambda$ は重力加速度 g に比例しており地上では $0.6 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$ である。 L を容器長として下端の転移温度は $T_{\lambda\text{bot}} = T_{\lambda\text{top}}(1 - GL)$ となる。 $|\epsilon| \lesssim LG$ であれば重力による(繰り込み効果の)不均一性が顕在化する。ちなみに nK 程度の ϵ に対する比熱実験が space shuttle 内でなされた(が結果は \log 異常性の確認となり平凡であった)。平衡でも温度が $T_{\lambda\text{bot}} < T < T_{\lambda\text{top}}$ の間にあると二相共存が実現されることを Ahlers は熱流応答実験で確かめた(1968)。この重力界面の地上での厚さは 0.1mm である³⁾。さて我々は重力を無視した熱流界面と平衡の重力界面を紹介したが、重力と熱流がともに与えられた場合はどうなるか？地上では熱流 Q が $1 \text{erg}/\text{cm}^2\text{s}$ を超えると熱流界面に遷移 (crossover) することがわかる。

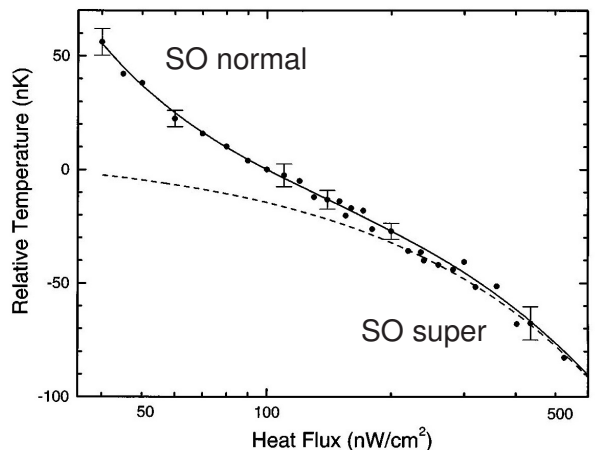


FIG. 5. He4 の転移点近傍の SO 状態での相対温度差 $T_{\text{SO}}(Q) - T_{\text{SO}}(Q_{\text{ref}})$ 。下向きに与えた熱流 (heat flux) Q の関数として示す。 $Q_{\text{ref}} = 100 \text{nW}/\text{cm}^2 (= 1 \text{erg}/\text{cm}^2\text{s})$ は基準熱流。温度は側壁につけた3個の温度計で nK 単位で計った。

熱流が上から下に流れている時には SO (self-organized) 状態と呼ばれる特異な非平衡状態が熱流と重力の拮抗から生み出される。 λ 線からの距離は温度と高さ依存する。

$$\epsilon = T/T_\lambda(p) - 1 = T/T_{\lambda\text{top}} - 1 + Gx \quad (12)$$

常流動相 ($\epsilon > 0$) での熱伝導式 $Q = -\lambda dT/dz$ は式(9)と式(12)を用いて書き換える。

$$\frac{d}{dx} \epsilon = G - (Q/\lambda_0 T_\lambda) \epsilon^b \quad (13)$$

上から加熱もしくは下から冷却すると $Q > 0$ であり、上式の解として x を大きくすると ϵ は次の SO 値に収束する。

$$\epsilon_{SO} = (G\lambda_0 T_{\lambda_0}/Q)^{1/b} > 0 \quad (14)$$

かくして $\epsilon = \epsilon_{SO}$ である一様なマクロな SO 常流動領域が実現できる。それでは ($\epsilon < 0$) の超流動状態で SO 機構はあるのか? 広く文献上で超流動ヘリウムでの熱抵抗の原因は量子渦 (vortex) とされている³⁾。渦抵抗の Vinen らの伝統的な理論によると、式 (13) は次の式に置き換わる。

$$\frac{d}{dx}\epsilon = G - B_0|\epsilon|^{-m}Q^3 \quad (15)$$

B_0 は定数で $m = 4\nu - b \cong 2.22$ である。負の SO 値として

$$\epsilon_{SO} = -(B_0Q^3/G)^{1/m} < 0 \quad (16)$$

が得られる。SO 領域では温度勾配が厳密に GT_λ に等しく実効的な熱伝導度は Q/GT_λ で与えられる。実験で検出し易い予言として、2 点 $x = x_1, x_2$ の温度差は

$$T(x_1) - T(x_2) = (x_1 - x_2)GT_\lambda \quad (17)$$

となる。図 5 に示す実験では上の関係が確かめられ SO 常流動状態・SO 超流動状態ともに実現された³¹⁾。興味あることに SO 領域は、温度勾配の大きい ($\gg GT_\lambda$) 通常常流動領域ともまた温度勾配の小さい ($\ll GT_\lambda$) 通常超流動領域とも共存しうる。

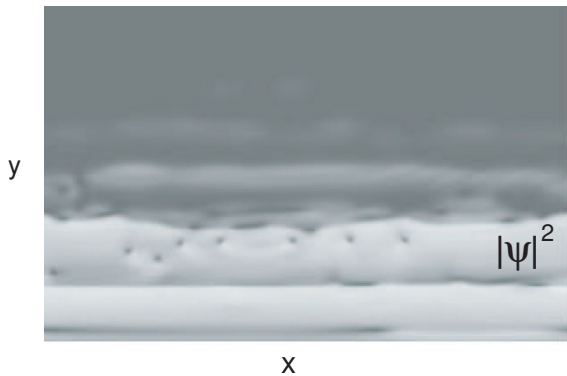
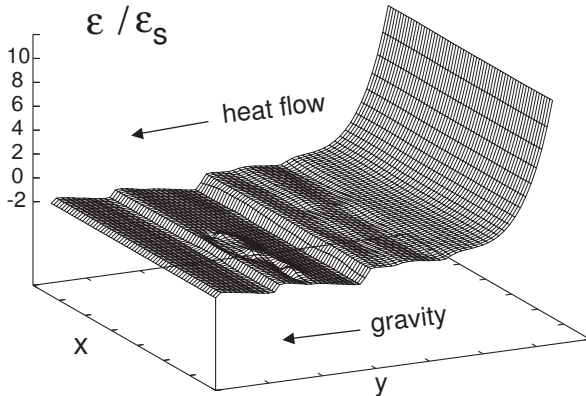


FIG. 6. 常流動状態のヘリウムを下から転移点以下に冷やした時の非定常状態の 2 次元計算。上図: 式 (12) の λ 線からの高さ依存の温度 ϵ を示す (適当に ϵ_s でスケールした)。下図: 超流動密度 (明るさが $|\psi|^2$ に比例している)。冷却面より超流動領域が成長しているが、そこでは常流動フィルム (黒い筋) と渦 (黒い点) が現れ熱抵抗を生み出し、超流動 SO 状態が出現している。

以上のような非平衡状態を調べるために複素秩序変数 ψ と温度変位 τ に対する動的方程式を考える。わかり易くするため適当に方程式と ψ を無次元すると^{2,3)}

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = ia^{-1}\tau\psi - L[\epsilon\xi^{-1/2} - \nabla^2 + \xi^{-1}|\psi|^2]\psi, \quad (18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\tau - a^2|\psi|^2/2\xi^{1/2}) = a\text{Im}(\psi^*\nabla^2\psi) + \nabla \cdot \lambda\nabla\tau, \quad (19)$$

式 (19) は無次元化したエントロピーの変化率の式、式 (12) から $\epsilon = \tau + Gx$, L と λ は ϵ に依存した運動係数、 a は 1 の程度の定数である。 $\xi^{1/2}$, ξ^{-1} は繰り込み係数である。上方程式の定常解として式 (12) 以下で議論した通常常流動・通常超伝導界面が計算できる¹⁶⁾。図 6 で示されるように SO 超流動領域では欠陥が出来たり消えたりしており非定常である。さらにこれらの方程式は超流動相で第二音波を包含しており温度の衝撃波も記述できる。

非定常状態の研究は進んでいないが、図 6 に式 (18)-(19) を 2 次元で数値的に解いた例を示す。 $T > T_{\lambda\text{top}}$ を満たす常流動平衡状態を始めに用意して、下面を $T_{\lambda\text{bot}}$ 以下に冷やした場合である³⁾。冷却面より超流動領域が成長している。上部常流動領域に蓄えられているエントロピーを吸引するために超流動領域には強い超流動流 (counterflow) が出来ている。そのため超流動領域の中に常流動フィルムが現れ位相 θ の飛び (phase slip) を引き起こし、 ϵ がギザギザの変化をする。なお phase slip は超伝導細線に強電流を流すと出現することが知られている。このような phase slip film の熱抵抗のため進展する超流動領域では ϵ の平均は負の一定値を取り SO 状態が実現されている。さらに下図で常流動フィルムの中の黒点は量子渦を示している。式 (15) で量子渦のみの存在を仮定したことと整合しないが、実際の SO 超流動状態でどのような欠陥が生じているか興味がある。一方図からわかるように上部常流動領域では大きな温度勾配が出来ている。

4. まとめとコメント

この小論では熱現象に限り流体における 2 つの非線形非平衡現象の具体例を示した。最近の不均一温度場での動的 van der Waals 理論²²⁾ を紹介した。一方熱流下の超流動転移点近傍のヘリウムの理論²⁸⁾ は昔のものでエントロピー汎関数に基づく定式化をし直す必要がある。なお古典流体での一定温度勾配式 (8) とヘリウムの一温度勾配 (式 (14) と式 (16)) はいずれも自己組織化効果の表れである。

身近で体験する現象ですら非線形非平衡効果に満ちており実はよく理解できなっていない^{3,6)}。熱力学で論じられる現象 (例えば断熱変化・カルノー過程) は公理的な記述がされるが実際の物理過程は複雑で誰も理解していない側面もある。量子液体・固体では特有な不可解な非平衡効果がある^{25,26)}。また固体構造相転移において非線形弾性効果により長距離のメゾ構造ができることは殆ど認識されていない³⁾。時空不均一構造ができる場合には個別の現象の理

解がまず必要である。理論的には本稿のように線形応答領域をはるかに超えた現象が面白い。非線形非平衡現象は細分化されており、個々の問題について限定された物理学からの一般論が目指されていると思われる。

気体・液体二相状態での熱伝導実験を提案したい。調べるべき効果として思いつくものを挙げる。1) 液体中のバブル内では熱流があっても温度が一様である。2) ヒートパイプの濡れ層の役割は? 3) 僅かの不純物がどの様にマランゴニ効果による界面運動を引き起こすか? 日常の沸騰現象ですら混合ガスによるマランゴニ効果が重要という実験家がいる。4) 濡れ動力学における蒸発・気化の効果はわかっていない⁶⁾。5) 臨界点近くでは強い熱膨張のため極めて微弱な加熱で沸騰が始まる³⁾。

本稿でのヘリウムの熱流実験は Ahlers や Duncan ら高い特殊技術を持つ米国グループによってなされた^{29,31)}。我が国では東工大の奥田・野村グループによってヘリウム結晶や超流動液滴などに音波や熱流を与える非平衡現象実験がなされている^{26,30)}。

最後に Sengers 女史の van der Waals に始まるオランダ学派についての御教授に感謝します¹⁴⁾。

-
- 1) 川崎恭治: 非平衡と相転移 (朝倉書店, 2000).
 - 2) P.C. Hohenberg and B.I. Halperin: Rev. Mod. Phys. **49** (1977) 435.
 - 3) A. Onuki: Phase Transition Dynamics (Cambridge Univ. Press, 2002).
 - 4) M. Doi and S.F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, (Oxford, 1986).
 - 5) 今井正幸: ソフトマターの秩序形成 (シュプリンガー, 2007).
 - 6) P.G. de Gennes, D. Quere, and F. Brochard Wyart: 表面張力の物理学: しずく、あわ、みずたま、さざなみの世界 (吉岡書店, 2003). 「ワインの涙」などの蒸発の関与する現象については紹介のみとなっている。
 - 7) 小貫明: 日本物理学会誌 **50** (1995) 20.
 - 8) 山本量一・小貫明: 日本物理学会誌 **60** (2005) 602.
 - 9) M. S. Green, J. Chem. Phys. **22** (1954) 398.
 - 10) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1957) 570.
 - 11) 熱的な擾乱にたいする輸送係数は射影演算子法を使って導出できる³⁾。式(1)での熱流密度 J_h はエネルギー流 J_e と運動量密度 J を使って $J_h = J_e - hJ$ と書ける。 h は単位質量当たりのエンタルピーである。
 - 12) 早川尚男: 非平衡統計力学 (臨時別冊・数理科学, サイエンス社, 2007).
 - 13) Van der Waals and the Dutch school (<http://www.knaw.nl/waals/>).
 - 14) J.L. Sengers: How fluids unmix: Discoveries by the school of Van der Waals and Kamerlingh Onnes (上記ホームページにて¹³⁾無料でダウンロードができる); J.L. Sengers and A.H.M. Levelt, Physics Today (2002) 47. Korteweg の二成分流体の相図の計算機を使わない解析 (1891) を紹介。
 - 15) J.D. van der Waals: Verhandl. Konink. Acad. Wet. Amsterdam (Sect.1), Vol.1, No.8 (1893), 56 pp. 英語訳: J.S. Rowlinson: J. Stat. Phys. **20** (1979) 197.

- 16) V.L. Ginzburg and L.D. Landau: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20** (1950) 1064. ここでは超伝導領域と無秩序領域の磁場による界面を考えている。複素秩序変数とベクトルポテンシャルに対する界面方程式は、ヘリウムでの複素秩序変数と温度に対する界面方程式と似ている²⁸⁾。
- 17) J.W. Cahn and J.E. Hilliard: J. Chem. Phys. **28** (1958) 258 (1958).
- 18) L.P. Pitaevskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **40** (1961) 646 [Sov. Phys. JETP. **13** (1961) 451].
- 19) M. Fixman: J. Chem. Phys. **67** (1967) 2808.
- 20) R. Kobayashi: Physica D **63** (1993) 410.
- 21) D.M. Anderson, G.B. McFadden, and A.A. Wheeler, Annu. Rev. Fluid Mech. **30** (1998) 139.
- 22) A. Onuki, Phys. Rev. E **75** (2007) 036304.
- 23) $s_0 = \ln[v_0(m/d\pi\hbar^2)^{d/2}] + d/2 + 1$. ここで \hbar は Planck 定数で m は質量。しかし流体力学では s_0 に比例する項は任意でありどうしても結果に影響はない。
- 24) L.D. Landau and E.M. Lifshitz: Fluid Mechanics (Pergamon, 1959).
- 25) P. Nozières, in *Solids far from equilibrium*, ed. C. Godrèche, (Cambridge, New York, 1992).
- 26) K. Yoneyama, R. Nomura, and Y. Okuda: Phys. Rev. E **70** (2004) 021606.
- 27) R.A. Ferrell, N. Menyhàrd, H. Schmidt, F. Schwabl and P. Szépfalussy: Ann. Phys. **47** (1968) 565.
- 28) A. Onuki: J. Low Temp. Phys. **50**(1983) 433.
- 29) R.V. Duncan, G. Ahlers and V. Steinberg: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1522.
- 30) R. Nishida, J. Taniguchi, R. Nomura, and Y. Okuda: J. Low Temp. Phys. **148** (2007) 109.
- 31) W.A. Moeur, P.K. Day, F-C Liu, S.T.P. Boyd, M.J. Adriaans and R.V. Duncan: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 2421.

著者紹介

小貫明: 専門は統計物理学で相転移ダイナミクス・ソフトマター・レオロジー・固体の弾性効果の研究をしている。

Nonequilibrium phase transitions: Nonlinear heat flow effects

Akira Onuki

In 1873 van der Waals presented the seminal theory of gas-liquid phase transition. However, dynamic processes involving evaporation and condensation remain almost unexplored. To treat such processes, we present a theory of phase transitions with inhomogeneous temperature. We also explain nonlinear heat flow effects near the superfluid transition of He4, where we treat HeI-HeII interfaces in heat flow and self-organized states resulting from competition between heat flow and gravity.