

# 拡張された熱力学とその非線型構成式

有馬 隆司\*

## Extended Thermodynamics and Its Non-Linear Constitutive Equations

Takashi Arima\*

### 1. 緒言

ナノデバイス中の熱流体現象や宇宙機周りの衝撃波現象など、現代の熱・流体工学は、時間的・空間的に急激な変化を伴う現象にまでその対象を広げている。従って、このように強い非平衡状態にある流体のダイナミクスの解明が必要となる。この課題に対して、熱・流体力学に基づくマクロなアプローチと統計力学や気体分子運動論に基づくミクロなアプローチの両面から研究が行われているが、発展途上にある。例えば、次に列挙する現象の解明が工学的応用上望まれる：水素気体や二酸化炭素気体中を伝播する音波の kHz から MHz 帯で見られる特徴的な吸収、第2音波の振動数依存性、Mach 数の増加に伴う衝撃波の波面構造の変化や衝撃波通過後の物理量の指数関数的緩和からのずれ、定常熱伝導における比熱の温度変化に伴う圧力場の変動とそれに伴う質量・熱輸送。

近年、この要請に応えるために、熱力学理論が深化している。例えば、Jou らによる Extended irreversible thermodynamics<sup>[1]</sup>、Öttinger や Grmela らによる GENERIC<sup>[2,3]</sup>、Mexiner に始まる内部変数を用いた非平衡熱力学<sup>[4-8]</sup>等、様々な理論が提唱され現在も活発な研究が行われている。その中でも、特に、物理的・数学的妥当性が保証され、かつ、具体的な応用可能性がある理論として「拡張された熱力学 (Extended Thermodynamics ; 以下 ET と記す)<sup>[9-11]</sup>」が提案され、発展している。ET 理論は、従来用いられてきた熱・流体力学の適用限界を超えた強い非平衡現象に適用可能であり、これに基づく新たな知見の獲得も進んでいる。この意味で、ET 理論は熱流体工学の将来的基盤に成り得ると考えられる。

ET の最近の発展として、著者らによって ET の適用範囲をさらに広げる研究が行われている<sup>[12,13]</sup>。そのような研究成果の一つとして、非線型構成式を採用した理論が提案されている<sup>[14-17]</sup>。これに関する研究の内、理論的枠組みを整備した論文<sup>[16]</sup>とその衝撃波研究への応用可能性を調べた論文<sup>[17]</sup>が *Ricerche di Matematica* 誌の「Highlighted Articles」に選出されたので、本稿ではその概略を報告する。ただし、ET 理論は近年になってようやく理論が整備され、工学的応用を行うための準備が整ってきたという背景から、未だ広く認知されているとは言えない状況にある。そこで、個別具体的な成果や応用事例ではなく、この機会を借りて、ET とはどのような理論なのか、その思想を紹介することに重きを置きたいと思う。

\*助教 機械工学科

Assistant Professor, Dept. of Mechanical Engineering

### 2. 拡張された熱力学誕生前夜

#### 2.1. 不可逆過程の熱力学

従来の熱・流体力学理論は、Navier-Stokes-Fourier (NSF) 理論に代表される不可逆過程の熱力学 (TIP)<sup>[18]</sup>によって包括的に整理されている。この理論は局所的熱平衡の仮定、すなわち、系は大域的に非平衡状態にあるが、局所的には平衡状態とみなすという仮定に基づいて系の状態の時間発展を求めていく理論である。1成分流体系を例にとると、この理論は、時間  $t$ 、空間  $x_i$  の関数である5つの場：質量密度  $\rho(x_i, t)$ 、速度  $v_i(x_i, t)$  および温度  $T(x_i, t)$  が従う方程式を質量、運動量、エネルギー保存則に従って決定する。保存則は、質量密度  $F(=\rho)$ 、運動量密度  $F_i(=\rho v_i)$ 、エネルギー密度  $G_{ij}(=\rho v^2 + 2\rho\varepsilon; \varepsilon(x_i, t)$  は単位質量あたりの内部エネルギー) を用いて次のように表される。

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F_i}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial F_i}{\partial t} + \frac{\partial F_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad \frac{\partial G_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial G_{ijk}}{\partial x_k} = 0 \quad (1)$$

ここで、 $i, j=1, 2, 3$ であり、和の規約、すなわち、ある項の中に同じ添え字が2つ現れたときその添え字について和をとるという記法を用いた。 $F_{ij}$ は運動量流束、 $G_{ij}$ はエネルギー流束を表す。これらの流束や密度量は、通常、流速依存性を明らかにした形で書かれる。つまり、圧力  $p(x_i, t)$ 、せん断応力  $\sigma_{ij}(x_i, t)$  ( $\sigma_{ii}=0$ )、非平衡圧力 (dynamic pressure と呼ばれる)  $\Pi(x_i, t)$ 、熱流束  $q_i(x_i, t)$  を用いて、

$$F_{ij} = \rho v_i v_j + (p + \Pi)\delta_{ij} - \sigma_{ij}, \\ G_{ij} = (\rho v^2 + 2\rho\varepsilon + 2p + 2\Pi)v_i - 2\sigma_{ij}v_j + 2q_i, \quad (2)$$

と書ける。独立変数に関して閉じた場の方程式を得るためには、独立変数以外の量 (構成量)  $p, \varepsilon, \sigma_{ij}, \Pi, q_i$  を独立変数で表す現象論的關係 (構成式) が必要となる。TIP では、まず平衡熱力学における Gibbs 関係式と同型の関係式と、質量、運動量およびエネルギー保存則を用いて、エントロピー・バランス方程式を求め、オンサーガーの相反定理を考慮して構成関係を決める。構成式が散逸的物質量  $\sigma_{ij}, \Pi, q_i$  に関して線形の範囲内では、 $\sigma_{ij}, \Pi$  は Newton 流体の仮定によって、 $q_i$  は Fourier の法則によって閉じられる：

$$\sigma_{\langle ij \rangle} = 2\mu \frac{\partial v_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}}, \quad \Pi = -\nu \frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \quad q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (3)$$

ここで、 $\mu, \nu, \kappa$  はそれぞれせん断粘性率、体積粘性率、熱伝導率であり、 $\langle \rangle$  はトレースレスを意味する。圧力および内部エネルギーに対しては、熱的状态方程式  $p=p(\rho, T)$  および熱量的状態

方程式  $\varepsilon = \varepsilon(\rho, T)$  を用いることが出来る。これらを保存則に代入することで閉じた場の方程式を得る。この理論によって、粘性流や熱伝導などの不可逆過程を包括的に扱うことができる。

TIP は非平衡熱力学の発展に大きな貢献をしてきた理論であるが、当然ながら適用限界がある。まず、TIP は局所的熱平衡の仮定を採用しているため、その仮定を破る強い非平衡現象には適用できない。したがって、メソスコピック現象や衝撃波現象を満足に解析できない。また、NSF 則に代表されるような構成式を用いるため、場の方程式は放物型となり、情報の伝播速度が無限大になる。したがって、その相対論的な領域への拡張は単純ではない。

## 2.2. 気体分子運動論

局所的熱平衡の仮定は、気体分子運動論的な解析によると、

$$\text{平均自由行程/巨視的な特性長} \ll 1,$$

となる範囲で妥当である。単原子分子希薄気体に対して、速度分布関数の時間発展を記述する Boltzmann 方程式はこの条件を超えた領域にも適用可能である。質量密度などのマクロな物理量は分布関数のモーメントとして表される。Boltzmann 方程式の近似解法として、分布関数を局所平衡分布 (Maxwell-Boltzmann 分布) 周りに Knudsen 数で展開していく Chapman-Enskog 展開が有名である。この方法では、0次の近似で Euler 方程式系を、1次の近似で NSF 理論の再現および現象論的係数の決定ができる。より大きな Knudsen 数領域へ適用するために、より高次の展開を行うこと、つまり、Burnett や super-Burnett 近似<sup>[19,20]</sup>が考えられるが、得られた方程式が不安定であることが知られている。別のアプローチとして、分布関数の高次のモーメントが従う時間発展方程式を Hilbert 展開に基づいて求める方法 (Grad のモーメント法<sup>[21]</sup>)がある。特に、NSF 理論を超えた典型的な結果として、 $\rho$ ,  $v_i$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $q_i$  の13個の場の時間発展を記述する方程式系が知られている。この13モーメントの理論では、緩和時間が小さいとする近似 (Maxwell の逐次近似法<sup>[22]</sup>)の下で NSF 理論が再現される。

このように、気体分子運動論を基にした非平衡現象の解明も進んでいるが、単原子分子希薄気体以外では、衝突項のモデル化の困難もあり発展途上にある。

## 3. 拡張された熱力学とその理論構造

TIP の適用限界を超える試みの一つとして Cattaneo による構成式の発見的な提案がある。この式は Fourier の法則に熱流束の時間微分を加えたものである。これを用いれば、系は有限の伝播速度をもつことができる。Cattaneo の式や Grad のモーメント法が示唆するのは、通常の流体力学的物理量だけではなく、散逸的な物理量の時間発展の記述が必要であるということであろう。この議論を物理的・数学的妥当な形で表現したのが、Müller らによる ET 理論である<sup>[23]</sup>。理論の提案以降、Müller を始め、Ruggeri や Liu らにより理論の整備がなされてきた<sup>[9]</sup>。本節では、ET がどのような考え方で構築されているのかを理論的側面に注視しながら紹介する。

### 3.1. 拡張された熱力学の概要

再び1成分体系を例にとると、ET は、TIP で扱っていた場の量：質量密度  $\rho$ 、速度  $v_i$  および温度  $T$  に加え、散逸的な流束 (せん断応力  $\sigma_{ij}$ 、非平衡圧力  $\Pi$ 、熱流束  $q_i$  など) も独立変数として採用し、バランス方程式を基に場の時間発展方程式を求めていく理論であ

る。Galilei 不変性やエントロピー原理などの一般的要請から閉じた場の方程式系を得ることが出来る。以下ではこれらの要請がいかに表現されるかを見ていく。

### 3.2. バランス方程式系とその Galilei 不変性

マクロな系が  $n$  個の場の量  $\mathbf{u}(x_i, t)$  によって特徴づけられるとする。その時間発展を決定することが目標となる。ET では、連続体力学の処方に従って、 $\mathbf{u}$  の時間発展が、質量密度やエネルギー密度といった密度量を成分に持つベクトル  $\mathbf{F}$  のバランス方程式

$$\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial x_i} = \mathbf{P}, \quad (4)$$

によって決定されると考える。ここで、 $\mathbf{F}_i$ ,  $\mathbf{P}$  は  $\mathbf{F}$  の流束および生成を表す。式(4)は保存則を含んでいるので、保存則に対応する  $\mathbf{P}$  の成分は0である。 $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{F}_i$ ,  $\mathbf{P}$  を  $\mathbf{u}$  に関して閉じさせるために、ET では時間・空間的に局所的な形を考える。つまり

$$\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{F}}(\mathbf{u}), \quad \mathbf{F}_i = \tilde{\mathbf{F}}_i(\mathbf{u}), \quad \mathbf{P} = \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{u}), \quad (5)$$

である。

式(4)は Galilei 不変でなければならない。この要請により、各物理量の速度  $\mathbf{v}$  依存性が明らかになる。場  $\mathbf{u}$  のうち、速度に依存しない量を  $\mathbf{w}$  として  $\mathbf{u} = (\mathbf{v}, \mathbf{w})$  と分解し、 $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{F}_i$ ,  $\mathbf{P}$  の速度に依存しない部分を  $\hat{\mathbf{F}}$ ,  $\hat{\mathbf{F}}_i$ ,  $\hat{\mathbf{P}}$  とすれば、速度依存性を表す  $n \times n$  行列  $\mathbf{X}(\mathbf{v})$  を用いて、

$$\mathbf{F} = \mathbf{X}(\mathbf{v})\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{w}), \quad \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_v = \mathbf{X}(\mathbf{v})\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{w}), \quad \hat{\mathbf{P}} = \mathbf{X}(\mathbf{v})\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{w}), \quad (6)$$

と書ける。行列  $\mathbf{X}(\mathbf{v})$  の性質および具体的な表式の導出については文献<sup>[9]</sup>を参照されたい。

なお、ここで述べた内容は ET に限らず、物理的な系がもつ一般的性質である。次節でも述べるが、どのようなバランス方程式系を採用するかが、その物理的意味付けにおいて重要である。

### 3.3. 構成理論

独立変数に関して閉じた場  $\mathbf{u}$  の方程式を得るためには、物質固有の熱力学的性質を表す構成関係が必要である。ET では、エントロピー原理を課す。すなわち、単位体積あたりのエントロピー密度  $h$  が満たす不等式

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h_i}{\partial x_i} = \Sigma \geq 0 \quad (7)$$

が、バランス方程式系(4)を拘束条件とした下で成立するという要請である。ここで、エントロピー密度  $h$ 、エントロピー流束  $h_i$ 、エントロピー生成  $\Sigma$  は構成量である：

$$h = \tilde{h}(\mathbf{u}), \quad h_i = \tilde{h}_i(\mathbf{u}), \quad \Sigma = \tilde{\Sigma}(\mathbf{u}). \quad (8)$$

エントロピー原理は、Lagrange 未定乗数  $\boldsymbol{\lambda}$  を用いることで、

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h_i}{\partial x_i} - \boldsymbol{\lambda} \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial x_i} - \mathbf{P} \right) = \Sigma \geq 0, \quad (9)$$

と表すことが出来る。その結果として、次の関係式が得られる：

$$dh = \boldsymbol{\lambda} \cdot d\mathbf{F}, \quad dh_i = \boldsymbol{\lambda} \cdot d\mathbf{F}_i, \quad \Sigma = \boldsymbol{\lambda} \cdot \mathbf{P}. \quad (10)$$

特に、一つ目の式は平衡熱力学における Gibbs の関係式の拡張とみなせる。エントロピー密度、流束、生成が速度に依らない関数であることを用いれば、Galilei 不変性と合わせて構成量が満たすべき関係式が得られる<sup>[9]</sup>。Lagrange 未定乗数は非平衡状態における化学ポテンシャルや温度といった解釈が出来ることがわかっている<sup>[13]</sup>。

また、系の安定性条件を課す。これは、有限の伝播速度を持つ

ための条件でもある。数学的には、場の方程式系が対称双曲型の偏微分方程式系であること、つまり、解の存在と一意性、初期条件・境界条件に関する解の連続性の要請である。この条件は、エントロピー密度が極大値を持つという形で表される：

$$\frac{\partial^2 h}{\partial u \partial u} \text{ は負定値。} \quad (11)$$

### 3.4. 閉じた場の方程式系

以上の一般的要請により、構成式の形が大幅に絞り込まれる。さらに、対象とする系の状態方程式を導入することで、未定の係数は生成項に現れる係数のみに絞られる。これらの係数は、実験事実や数値シミュレーションから決定する必要がある。例えば、いくつかの係数はせん断粘性率、体積粘性率、熱伝導率に関係づけられる<sup>[9, 10, 12]</sup>。5節で簡単な場合の閉じた場の方程式系と現象論的係数の決定方法を紹介する。

## 4. 拡張された熱力学の発展

3節ではETの理論的枠組みを述べたが、理論構築の際に問題となるのはどのようなバランス方程式系を採用するかである。単原子分子希薄気体に対しては、Boltzmann方程式に基づくモーメント方程式と適用範囲が重なるので、これに無矛盾なバランス方程式系を採用することが出来る。もちろん得られる結果も無矛盾である。単原子分子希薄気体に適切なバランス方程式系は、保存則から始まるバランス方程式の密度量のテンソル階数が1つずつ増えていき、ある方程式の流束が次の方程式の密度量になるという階層構造を備えている。例えば、最も簡単な場合として、Euler方程式系(式(1)で散逸的物理量を0としたもの)を含む。

上に述べたバランス方程式系が単原子分子希薄気体に限られるのは、圧力と内部エネルギーの間に単純な関係( $3p=2\rho\varepsilon$ )が成立するため、多原子分子希薄気体や実在気体に特有の構成粒子の内部自由度に起因する非平衡圧力が0となる(式(1)でいうと $F_{ii}=G_{ii}$ となる)ことが理由である。そのため、一般の流体に対しては、異なる構造を持ったバランス方程式系が必要となるが、単原子分子希薄気体以外では気体分子運動論も発展途上であり、適切なバランス方程式の構築指針が無かった。いくつかの試行錯誤の後、著者らによって多原子分子希薄気体に適切なバランス方程式系が現象論的な考察から提案された<sup>[12]</sup>。これは、圧力と内部エネルギーが非平衡状態において果たす役割の違いを明確に取り入れたものである。この提案は、後に気体分子運動論からも支持されている<sup>[24]</sup>。NSF理論を超えた典型的な理論は、 $\rho$ ,  $v_i$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $\Pi$ ,  $q_i$ の14変数を独立変数として採用した理論である<sup>[12]</sup>。単原子分子希薄気体のもとの異なる構造を持ったバランス方程式を採用しているが、単原子分子への極限をとるとその構造が一致することが証明されている<sup>[25, 26]</sup>。提案された理論の更なる発展として多原子分子実在気体に適用可能なET理論も最近提案されている<sup>[13]</sup>。

ET理論は、超音波<sup>[27]</sup>や衝撃波<sup>[28, 29]</sup>、光散乱<sup>[10]</sup>、熱伝導<sup>[30]</sup>などの解析に応用され、理論の妥当性・有用性が示されている<sup>[9, 10]</sup>。得られた顕著な成果の一つとして、多原子分子希薄気体中を伝播する衝撃波の解析結果<sup>[28, 29]</sup>を挙げておく。衝撃波の波面構造はMach数の増加に伴って、対称な構造(Type A)、非対称な構造(Type B)、薄い層 $\delta$ と厚い層 $\Delta$ の2層から成る構造(Type C)へと変化することが知

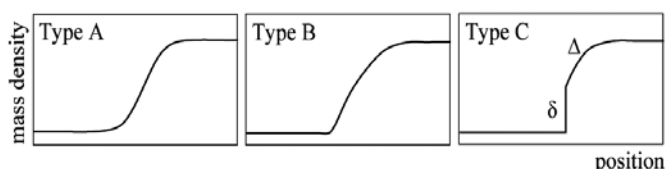


図1. 質量密度プロファイル<sup>[28]</sup>。Mach数の増加に伴って、対称な構造(Type A)、非対称な構造(Type B)、薄い層 $\delta$ と厚い層 $\Delta$ の2層から成る構造(Type C)へと変化する

られている(図1)。ETによって、従来の理論では困難であった、Type A, B, Cの統一的な解析が可能となった。また、実験に見られる衝撃波通過後の緩和が指数関数的緩和からずれるという事実を再現した。

理論の更なる発展として、高振動数領域の超音波や高Mach数の衝撃波などのより強い非平衡現象を解析するための研究も進んでいる。次の二つのアプローチがある。つまり、(i)高次の散逸的物理量の効果による非平衡性を取り入れた理論、(ii)非平衡性をより精度よく取り入れるための散逸的物理量に関して非線型な構成式を採用した理論である。(i)に対して、気体分子運動論に基づいて独立変数を分布関数のモーメントとして表すことで、高次の物理量の閉じた場の方程式系を系統的に求める方法が提案されている<sup>[9]</sup>。この手法は多原子分子希薄気体に対するETにも適用されている<sup>[31]</sup>。(ii)に対して、通常、ETでは、閉じた場の方程式系を得るために、エントロピー密度を局所的熱平衡状態周りに散逸的物理量に関して2次の項まで展開して線型構成式を得るという手法が取られる。展開の次数を上げて非線型項を取り入れることも可能であるが、形式的な表現にとどまっていた<sup>[32]</sup>。そこで、まずはETの中でもその数理的な構造が単純な、流体力学的物理量と非平衡圧力の6変数を独立変数に採った理論(ET<sub>6</sub>)<sup>[33, 34]</sup>を基に非線型性の効果を調べていく手順が有効であると考えられる。次節では、ET<sub>6</sub>理論における非線型構成式の導出とその効果の検証について述べる。

## 5. 非線型構成式を持つET<sub>6</sub>理論

### 5.1. ET<sub>6</sub>理論について

ET<sub>6</sub>理論はEuler方程式系の次に単純な対称双曲型偏微分方程式系であり、従来広く使われているMeixner流の内部変数を用いた非平衡熱力学<sup>[4, 5]</sup>と対応している。この理論は、せん断応力と熱流束を無視しているが、ある種の気体に対しては重要なモデルである。つまり、水素気体や二酸化炭素気体といった体積粘性率がせん断粘性率に比べて数桁大きい気体に有効である。実際、衝撃波波面構造は、Type Cに現れる薄い層 $\delta$ を除いて、ET<sub>6</sub>理論でも十分解析可能である<sup>[29]</sup>。体積粘性率はStokesの仮定により無視されることも多いが、超音波や衝撃波工学さらには宇宙論や高エネルギー物理の分野でその重要性が指摘されている。より現実的なモデルであるせん断応力と熱流束の時間発展も記述可能な理論については文献<sup>[10, 12]</sup>を参照されたい。

以下では、Ricerche di Matematica誌の「Highlighted Articles」に選出された、非線型構成式をもつET<sub>6</sub>についての研究成果<sup>[16, 17]</sup>を述べる。ただし、その後の研究の進展による、より整備された形での解説になるため、論文<sup>[16, 17]</sup>とは若干表式が異なる点には注意されたい。



## 5.2. 基礎方程式系とエントロピー密度

ET理論の目的は、通常用いる流体力学的物理量に加え、非平衡圧力の時間発展を記述することである。非平衡圧力は運動量流束のトレース部分の主要な項であるので、基礎方程式系として、保存則に運動量流束のトレース部分  $F_{ii}(=3(p+\Pi)+\rho v^2)$  のバランス方程式を加えたものを考える。つまり、

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F_i}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial F_L}{\partial t} + \frac{\partial F_{Li}}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial F_{ii}}{\partial t} + \frac{\partial F_{iij}}{\partial x_j} = P_{ii}, \quad \frac{\partial G_{ii}}{\partial t} + \frac{\partial G_{iij}}{\partial x_j} = 0. \quad (12)$$

ここで、 $F_{ii}$  は  $F_{ii}$  の流束、 $P_{ii}$  は  $F_{ii}$  の生成である。また、 $F_{ij}$  は運動量流束、 $G_{ii}$  はエネルギー流束で、(2)式から  $\sigma_{ij}=0$ 、 $q_i=0$  としたものである。このような変数の消去はエントロピー原理を満たすことを保証しながら行われている。

ところで、バランス方程式系(12)は Galilei 不変でなければならない。実は、この要請だけから  $F_{ii}$  の関数系が次のように決まる：

$$F_{ii} = (5(p+\Pi) + \rho v^2) v_i. \quad (13)$$

また、生成項  $P_{ii}$  は速度に依存しないこともわかる。以上の考察から、構成式の散逸的物理量に関する非線型性はすべて生成項に含まれているといえる。

3.3節で述べたエントロピー原理とその Galilei 不変性を用いれば、単位質量あたりのエントロピー密度  $\eta(=h/\rho)$  が満たすべき微分方程式が得られる。これを解けば、

$$\eta = s^{K+U}(\rho, \theta) + s^I(\Theta), \quad (14)$$

$$\theta = \theta(\rho, T, \Pi), \quad \Theta = \Theta(\rho, T, \theta(\rho, T, \Pi)).$$

という解が得られる。ここで、 $s^{K+U}$ 、 $s^I$  は、それぞれ、平衡状態における分子の並進運動モードとポテンシャルモード ((K+U)-モード) のエントロピーの和、分子の内部運動モード (I-モード) のエントロピーとそれぞれ同じ関数系をもつ量である。また、 $\theta$ 、 $\Theta$  は、(K+U)、I-モードがそれぞれ部分的に平衡状態にある (ただし、局所的にも平衡ではない状態を考えている) としたときのその状態に対応する非平衡温度である<sup>[13]</sup>。非平衡圧力とは次の関係にある：

$$\varepsilon^I(\Theta) - \varepsilon^I(T) = -\varepsilon^{K+U}(\rho, \theta) + \varepsilon^{K+U}(\rho, T), \quad (15)$$

$$\Pi = p(\rho, \theta) - p(\rho, T).$$

添字はそれぞれ対応するモードの物理量を表す。非平衡温度の取りうる値は、その定義より次のように制限されている。

$$0 < \Theta < \Theta_{\max}, \quad \varepsilon^I(\Theta_{\max}) = \varepsilon(\rho, T) - \varepsilon^{K+U}(\rho, 0), \quad (16)$$

$$0 < \theta < \theta_{\max}, \quad \varepsilon^{K+U}(\theta_{\max}) = \varepsilon(\rho, T) - \varepsilon^I(0).$$

また、エントロピー原理の活用により、エントロピー流束と生成が次のように得られる。

$$h_i = h v_i, \quad \Sigma = \frac{1}{3} \rho \frac{\partial \eta}{\partial \Pi} \dot{P}_{ii} > 0. \quad (17)$$

残る不等式(17)<sub>2</sub>より、 $P_{ii}$  について次の式を得る。

$$P_{ii} = \alpha \frac{\partial \eta}{\partial \Pi}, \quad \alpha > 0. \quad (18)$$

以降では、 $\alpha = \alpha(\rho, \varepsilon)$  である場合を考える。これは特別な場合であるが、以下で述べるように  $P_{ii}$  の関数系を完全に決定でき、物理的に重要である。この場合、 $\alpha$  は緩和時間  $\tau$  および体積粘性率  $\nu$  に関係づけることが出来る。まず、(18)の  $P_{ii}$  を平衡状態近傍で展開した

ものと、その緩和時間  $\tau$  を用いた表現<sup>[33]</sup>：

$$P_{ii} = -3 \frac{\Pi}{\tau}, \quad (19)$$

を比較する。また、 $\Pi$  の場の方程式に対する Maxwell の逐次近似の結果と Newton 流体の仮定 (3)<sub>2</sub> の比較から得られる関係：

$$v = \tau \Gamma, \quad \Gamma = p \left\{ \frac{5}{3} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p(\rho, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right\} - \rho \frac{\partial p(\rho, \varepsilon)}{\partial \rho}, \quad (20)$$

も用いれば、結局次の関係を得る。

$$\alpha = -\frac{3}{\tau(\partial^2 \eta / \partial \Pi^2)} = \frac{3T\Gamma}{\tau} = \frac{3T\Gamma^2}{\nu} \quad (21)$$

体積粘性率  $\nu$  を実験や数値シミュレーションから見積もることが出来れば、 $\alpha$  や  $\tau$  も決定できる。

## 5.3. 希薄気体に対する閉じた場の方程式系

熱的・熱量的状態方程式が次のように表される多原子分子希薄気体 (ポテンシャルモードの寄与は0) を考える。

$$p = \frac{k_B}{m} \rho T, \quad \varepsilon = \varepsilon(T), \quad \left\{ \varepsilon^K = \frac{3}{2} \frac{k_B}{m} T, \varepsilon^I = \varepsilon^I(T) \right\}. \quad (22)$$

ここで、 $m$ 、 $k_B$  はそれぞれ1分子の質量、ボルツマン定数である。以降の解析では、比熱  $c_v(=de/dT)$  の温度依存性が実験的に与えられている場合を考える。この時、 $\varepsilon$  は次のように見積もられる。

$$\varepsilon = \frac{k_B}{m} \int_{T_R}^T \hat{c}_v(T') dT'. \quad (23)$$

ここで、 $\hat{c}_v = (m/k_B)c_v$ 、 $T_R$  は参照温度である。

状態方程式(22)を用いれば、式(14)、(15)に表されているエントロピー密度と非平衡温度を具体的に書き下すことが出来る：

$$\eta = \int_{T_R}^{\Theta} \frac{\varepsilon^I(T')}{T'^2} dT' + \frac{k_B}{m} \log \left( \frac{\theta^{3/2}}{\rho} \right) + \frac{\varepsilon^I(\Theta)}{\Theta} + \frac{3}{2} \frac{k_B}{m}, \quad (24)$$

$$\theta = \left( 1 + \frac{\Pi}{p} \right) T, \quad \varepsilon^I(\Theta) = \varepsilon^I(T) - \frac{3}{2} \frac{k_B}{m} T \frac{\Pi}{p}.$$

エントロピー密度の式から生成項が決定され、閉じた場の方程式は次のように表される：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0,$$

$$\frac{\partial \rho v_j}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( (p+\Pi) \delta_{ij} + \rho v_i v_j \right) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (2\rho \varepsilon + \rho v^2) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ [2(p+\Pi + \rho \varepsilon) + \rho v^2] v_i \right\} = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [3(p+\Pi) + \rho v^2] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ [5(p+\Pi) + \rho v^2] v_i \right\}$$

$$= -\frac{3}{\tau} \left( \frac{2}{3} - \frac{1}{\hat{c}_v} \right) p \frac{T}{\Theta} \frac{3T(1+\Pi/p) - 3\Theta}{2T(1+\Pi/p)}.$$

ここで、(20)より、 $\nu$  と  $\tau$  の関係は、

$$\nu = \left( \frac{2}{3} - \frac{1}{\hat{c}_v} \right) p \tau, \quad (26)$$

である。

## 5.4. 衝撃波構造における構成式の非線型性の影響

希薄な二酸化炭素気体中を  $x$ -方向に伝播する平面衝撃波の波面構造を調べる。非摂動状態と摂動状態はそれぞれ平衡にある場合を考える (以降、添字0は非摂動状態を表すこととする)。非摂動状態

として,  $T_0=295\text{K}$ ,  $p_0=9.2\text{kPa}$  の状態を考える.

体積粘性率の温度依存性が  $\nu \propto T^n$  と見積もられているので, 式(26)より, 緩和時間を

$$\frac{\tau(\rho, T)}{\tau(\rho_0, T_0)} = \frac{5-3\gamma_0}{5-3\gamma(T)} \frac{\rho_0}{\rho} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1-n}, \quad (27)$$

と見積もる. ここで,  $\gamma(T)=(1+\hat{c}_v(T))/\hat{c}_v(T)$  は比熱比,  $\gamma_0$  は  $\gamma_0=\gamma(T_0)$  と定義される. べき指数  $n$  は, 実験結果との比較<sup>[28]</sup>から, 考えている温度範囲では  $n=-1.3$  と見積もられている.

図2に Mach 数  $M_0=1.3$ , 5 の時の, 非線型・線型構成式を採用したそれぞれの場合の質量密度プロファイル<sup>[17]</sup>を示す. 図中の点線で表されているとび (sub-shock) は, Rankine-Hugoniot 条件から決まる. この条件には, 生成項は関与しないので, 両理論で同じとびを示している. ゆっくりとした緩和の部分と比較する. Mach 数が小さい時は差がほとんど無いが, Mach 数が大きくなるとその差が顕著になる. また, Mach 数が大きくなるほど指数関数的緩和からのずれも大きくなるのが分かっている.

先にも述べたように, ゆっくりとした緩和の層は単純化した理論である  $ET_6$  で十分に解析できるので, 本解析はこの層の精確な理論的予言であるといえる. 具体的解析に応用するためにも, 実験的研究からの検証が望まれる.

## 6. 結言

本稿では, ET 理論の考え方から最近の発展である非線型構成式を持った理論までの紹介を行った. これまでは, ET 理論の数理的な面が著しく深化してきた一方で, 工学的応用は十分に行われていたと言える状況にはない. しかし, 最近の ET 理論の適用範囲の拡大を受けて, 超音波や衝撃波, 熱伝導といった方面への応用が少しずつ増えており, 緒言で挙げた従来のアプローチでは困難であった

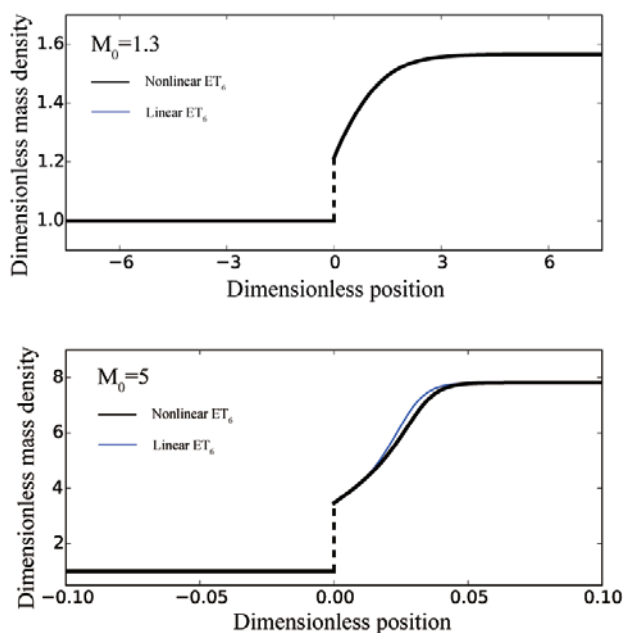


図2.  $\rho_0$  で無次元化された質量密度プロファイル<sup>[17]</sup>. 非線型構成式を採用した  $ET_6$  (黒線) と線型構成式を採用した  $ET_6$  (青線) による結果を示す. Mach 数  $M_0=1.3$  (上図), 5 (下図).

非平衡現象の解析が ET によって成功している. また, 最新の成果が Highlighted article に選ばれるなど, 衆目を集め始めている. 本稿で強調してきたように, ET 理論は, これからの熱流体工学の発展に寄与できるものであると著者は考えている.

## 参考文献

- [1] D. Jou, J. Casas-Vázquez and G. Lebon, Extended Irreversible Thermodynamics, (4th edn.), Springer, Berlin (2010).
- [2] M. Grmela and H. C. Öttinger, Dynamics and thermodynamics of complex fluids. I. Development of a general formalism, Phys. Rev. E, 56, 6620 (1997).
- [3] H. C. Öttinger and M. Grmela, Dynamics and thermodynamics of complex fluids. II. Illustrations of a general formalism, Phys. Rev. E, 56, 6633 (1997).
- [4] J. Meixner, Absorption und dispersion des schalles in gasen mit chemisch reagierenden und anregbaren komponenten. I. Teil, Ann. Phys., 43, 470-487 (1943).
- [5] J. Meixner, Allgemeine theorie der schallabsorption in gasen und flüssigkeiten unter berucksichtigung der transporterscheinungen, Acoustica, 2, 101-109 (1952).
- [6] B. D. Coleman and M. E. Gurtin, Thermodynamics with Internal State Variables, J. Chem. Phys., 47, 597-613 (1967).
- [7] G. A. Maugin and W. Muschik, Thermodynamics with Internal Variables. Part I. General Concepts, J. Non-Equilib. Thermodyn., 19, 217-249 (1994)
- [8] P. Ván, D. Berezovski and J. Engelbrecht, Internal variables and dynamic degrees of freedom, J. Non-Equilib. Thermodyn., 33, 235-254 (2008).
- [9] I. Müller, T. Ruggeri, Rational Extended Thermodynamics, (2nd ed.), Springer-Verlag, New York (1998)
- [10] T. Ruggeri, M. Sugiyama, Rational Extended Thermodynamics beyond the Monatomic Gas, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London (2015).
- [11] 杉山勝, 「拡張された熱力学」とは何か, (数理解科学, 470, 『熱力学の多彩な展開』), サイエンス社 (2002).
- [12] T. Arima, S. Taniguchi, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Extended thermodynamics of dense gases, Cont. Mech. Thermodyn., 25, 727-737 (2013).
- [13] T. Arima, T. Ruggeri, M. Sugiyama, Duality principle from rarefied to dense gas and extended thermodynamics with six fields Phys. Rev. Fluids 2, 013401 (2017).
- [14] T. Arima, T. Ruggeri, M. Sugiyama and S. Taniguchi, Nonlinear extended thermodynamics of real gases with 6 fields, Int. J. Non-Lin. Mech., 72, 6-15 (2015).
- [15] S. Taniguchi, T. Arima, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Overshoot of the nonequilibrium temperature in the shock wave structure of a rarefied polyatomic gas subject to the dynamic pressure, Int. J. Non-Lin. Mech., 79, 66-75 (2016).
- [16] T. Arima, T. Ruggeri, M. Sugiyama and S. Taniguchi, Recent results on nonlinear extended thermodynamics of real gases with six fields. Part I:

- general theory, *Ricerche mat.* 65, 263–277 (2016)
- [17] S. Taniguchi, T. Arima, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Recent results on nonlinear extended thermodynamics of real gases with six fields. Part II: shock wave structure, *Ricerche mat.* 65, 279–288 (2016)
- [18] S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* North-Holland, Amsterdam (1963).
- [19] S. Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press (1970)
- [20] M. Sh. Shavaliyev, Super-Burnett Corrections to the Stress Tensor and the Heat Flux in a Gas of Maxwellian Molecules, *J. Appl. Maths. Mechs.*, 57, 573–576 (1993)
- [21] H. Grad, On the kinetic theory of rarefied gases, *Comm. Pure Appl. Math.* 2, 331–407 (1949).
- [22] E. Ikenberry and C. Truesdell, On the pressure and the flux of energy in a gas according to Maxwell’s kinetic theory, *J. Rational Mech. Anal.* 5, 1–54 (1956).
- [23] I-S. Liu and I. Müller, Extended thermodynamics of classical and degenerate ideal gases, *Arch. Rational Mech., Anal.* 83, 285–332 (1983)
- [24] M. Pavić, T. Ruggeri and S. Simić, Maximum entropy principle for rarefied polyatomic gases, *Physica A*, 392, 1302–1317 (2013).
- [25] T. Arima, S. Taniguchi, T. Ruggeri, and M. Sugiyama, Monatomic rarefied gas as a singular limit of polyatomic gas in extended thermodynamics, *Phys. Lett. A* 377, 2136–2140 (2013).
- [26] T. Arima, T. Ruggeri, M. Sugiyama, and S. Taniguchi, Monatomic gas as a singular limit of polyatomic gas in molecular extended thermodynamics with many moments, *Ann. Phys.* 372, 83–109 (2016).
- [27] T. Arima, S. Taniguchi, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Dispersion Relation for Sound in Rarefied Polyatomic Gases Based on Extended Thermodynamics, *Cont. Mech. Thermodyn.*, 25, 727–737 (2013).
- [28] S. Taniguchi, T. Arima, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Thermodynamic theory of the shock wave structure in a rarefied polyatomic gas: Beyond the Bethe–Teller theory, *Phys. Rev. E*, 89, 013025 (2014).
- [29] S. Taniguchi, T. Arima, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Effect of the dynamic pressure on the shock wave structure in a rarefied polyatomic gas, *Phys. Fluids*, 26, 016103 (2014).
- [30] T. Arima, E Barbera, F. Brini and M. Sugiyama, The role of the dynamic pressure in stationary heat conduction of a rarefied polyatomic gas, *Phys. Lett. A*. 378, 2695–2700 (2014).
- [31] T. Arima, A. Mentrelli, and T. Ruggeri, Molecular extended thermodynamics of rarefied polyatomic gases and wave velocities for increasing number of moments, *Ann. Phys.* 345, 111–140 (2014).
- [32] S. Pennisi and T. Ruggeri, A new method to exploit the entropy principle and Galilean invariance in the macroscopic approach of extended thermodynamics, *Ricerche mat.*, 55, 159–179 (2006).
- [33] T. Arima, S. Taniguchi, T. Ruggeri and M. Sugiyama, Extended thermodynamics of real gases with dynamic pressure: An extension of Meixner’s theory, *Phys. Lett. A*, 376, 2799–2803 (2012).
- [34] T. Arima, T. Ruggeri, M. Sugiyama and S. Taniguchi, On the six-field model of fluids based on extended thermodynamics, *Meccanica*, 49, 2181–2187 (2014).