HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Heat Pump Model Utilizing Dufour Effect [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	星名, 実
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11373号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55553
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Minoru_Hoshina_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理　学）　氏　名　　星　名　　実

学 位 論 文 題 名

Heat Pump Model Utilizing Dufour Effect

（デュフール効果を利用したヒートポンプモデル）

多成分混合系において濃度比勾配が温度勾配を誘発する現象は Dufour 効果として古くから知られている。１８７３年に L. Dufour は異なる気体を混合させる実験を行い、混合拡散の起こる過程で大きい分子量を持つ気体から小さいものを持つ気体へ熱が移動していることを初めて観測した。この実験結果は後に Chapman と Enskog らによる気体分子運動論（１９１０年代）や L. Waldmann（１９４０年代）の現象論などによって理論的に理解された。ところが Dufour 効果と逆の現象（温度勾配から濃度比勾配が誘発される現象）である Soret 効果に比べ、この現象の工業的な応用例はほとんど無いようである。そこで我々は、Dufour 効果の応用的な利用価値の可能性を模索することを目的に、この現象を利用したヒートポンプの物理モデルを初めて考案し、その理論的・数値的な解析を行った。

我々は以下のようなヒートポンプモデルを考案した。系は２成分混合気体から成り、各成分気体分子はそれぞれ異なる質量 m_A,m_B と異符号の電荷 q_A,q_B を持つ。このような系に対して次のような２つの操作をくり返して行う。

1.「分離操作」・・・系に電場 E を加え、同時に系の片方の境界に高温熱浴 T_h を接触させる。

2.「混合操作」・・・電場 E を切り、系の両端に高温熱浴 T_h と低温熱浴 T_c を接触させる。

まず分離操作中に電場 E によって成分 A と B が分離（濃度比勾配を形成）され、最終的には高温熱浴の温度の平衡状態へ向かう。次に混合操作中に、分離操作で形成された濃度比勾配によって Dufour 効果が起きて熱が移動する。特に、粒子質量を $m_A<m_B$, 電荷を $q_A<0<q_B$ としたうえで電場を正方向に加えると、重い分子の気体が正方向に、軽い分子の気体が負方向へそれぞれ偏るような濃度比が形成されるため、Dufour 効果によって熱流が負方向に流れる。よってもし低温熱浴を正方向の境界に、そして高温熱浴を負方向の境界に置けば、低温熱浴から高温熱浴へ向かって熱が汲み上げられる。また同じように分離操作と混合操作を繰り返すことで、断続的に熱が汲み上げられるようなモデルになっている。

我々はまずこのモデルがヒートポンプとして機能することを分子動力学（MD）シミュレーションによって確認した。MD シミュレーションでは以下のような系を設定した。分子間相互作用には Hertz 型ポテンシャルと呼ばれる短距離斥力相互作用を与えた。この斥力の大きさは分子間距離にのみに依存するため、いわば単原子分子のような単純な分子モデルになっている。そして成分 B の気体分子には成分 A の分子の 10 倍の質量を与え($m_B=10m_A$)、成分 A と B の分子の持つ電荷の絶対値を等しくした($|q_A|=|q_B|$)。ただし計算を簡単にするため、分子間のクーロン相互作用が無視できるほど気体は十分に希薄であると仮定した。このような 2 成分混合気体を Lx=40,Ly=Lz=10 の直方体容器に入れ、y,z 方向には周期境界条件を与え、x 方向の両端には粒子を閉じ込めるためのポテンシャル壁を置いた。また $0<x<Lx/5$ の領域には温度 $T_h=1.01$ の高温の Langevin 熱浴を、$4Lx/5<x<Lx$ の領域には温度 $T_c=0.99$ で取り外しのできる低温の Langevin 熱浴をそれぞれ置いた。Lanvegin 熱浴とは、その領域中にいる粒子をニュートンの運動方程式の代わりに Langevin 方程式に従って

時間発展させることで気体の温度調整を行う手法である。この熱浴と系の間で交換される熱流はゆらぎのエネルギー論を用いて近似的に計算することができる。各成分の粒子数は $N_A=N_B=500$ とした。このような系に対して分離操作と混合操作を交互に行い、ヒートポンプモデルのシミュレーションを行った。

このヒートポンプの性能の評価には「cooling power」と「coefficient of performance(COP)」と呼ばれる量を用いた。cooling power は単位時間あたりに系が低温熱浴から吸い上げる熱量、COP は系に行われた単位仕事あたりに低温熱浴から吸い上げる熱量としてそれぞれ定義される。これらの量によってヒートポンプの時間効率とエネルギー効率をそれぞれ評価できる。我々はまず cooling power と COP の、分離操作を行う時間 Δt_{sep} と混合操作を行う時間 Δt_{mix} に対する依存性を測定した。その結果 cooling power と COP はそれぞれある Δt_{sep}，Δt_{mix} の範囲で正の値を持つこと、そしてある Δt_{sep}，Δt_{mix} のときに最大値を持つことを示した。この結果から、我々のヒートポンプモデルが「動かし方」によってはヒートポンプとして機能すること、また高い性能を示す最適な動かし方が存在することが明かになった。次に我々は cooling power と COP の、2 つの熱浴温度差(T_h-T_c)依存性を測定した。その結果、温度差(T_h-T_c)が系の平均温度の数パーセントを超えると cooling power と COP は負の値を示し、2 つの熱浴温度差の大きい場合にはヒートポンプとして機能しないことが明かになった。

次に我々は線形不可逆熱力学を用いて理論的な解析を行った。特に 2 つの熱浴が等しく($T_h=T_c$)、かつ分離操作の行う時間 Δt_{sep} と混合操作を行う時間 Δt_{mix} がそれぞれの操作中における系の緩和時間よりも長い場合に着目した。混合操作中における系の濃度分布は、温度分布と濃度比分布よりも非常に早く一様分布に緩和することが MD シミュレーションによって観測されていたことから、我々は混合操作中で濃度分布が常に一様定常と見なせると仮定した。この仮定により、線形不可逆熱力学から導かれる濃度比分布と温度分布の連立時間発展方程式さえ解けば、系が記述できるようになる。また分離操作中に加える電場の大きさ、及び濃度比勾配と温度勾配は十分小さいと仮定した。これらの仮定のもとで、我々は濃度比と温度の時間発展方程式から cooilng power と COP を具体的に導いた。また同様の解析方法によって 2 つの熱浴の温度差が十分小さい場合についても cooilng power と COP が理論的に求められることを示した。

最後に我々はこの理論結果を MD シミュレーションの数値結果と比較した。特にここで行った MD シミュレーションでは、数値の精度と速度を向上させるために熱浴と系の次元を変更した。まず熱浴には熱壁を用いた。この熱壁に衝突した粒子にある確率分布に従って確率的に速度を与えることで、熱壁周りの気体を熱浴温度の平衡状態にできる。この熱壁によって系と交換する熱流を厳密に計算することができ、cooling power と COP の計算の精度を向上させることができる。また系の次元を 3 次元から 2 次元に、粒子数を NA=NB=500 から NA=NB=50 に減らすことで計算の速度を向上させた。それ以外の設定は先ほどの MD シミュレーションと同じものを用いた。その結果、電場の小さい領域では理論結果と数値結果が一致し、我々の理論解析の妥当性が示された。

以上の結果から、我々の考案したヒートポンプモデルにより、Dufour 効果はヒートポンプとしての利用が可能であることを数値的、そして理論的に明らかにした。