熱・ふく射の照射を受ける原子層の 融解挙動に関する数値実験*

若林 英 信^{*1}, 島津 裕 輔^{*2}
古田 智 寛^{*2}, 牧野 俊 郎^{*3}

Numerical Simulation on Melting Behavior of an Atomic Layer Irradiated by Thermal Radiation

Hideobu WAKABAYASHI, Yusuke SHIMAZU,
Tomohiro FURUTA and Toshiro MAKINO

A molecular dynamics simulation has been carried out on the melting behavior of an atomic layer irradiated by thermal radiation. One thousand atoms in this layer are connected to each other by the network of a two-body interatomic potential function. The irradiated electromagnetic radiation is characterized by the wavelength and the phase as well as by the amplitude. The radiation energy is absorbed volumetrically in the atomic layer, and transformed to kinetic energy of the atoms. A solid-liquid interface is found to appear at the surface of the layer, and to propagate into the inner part of the layer. Clear difference in atomic configuration and atomic movement has been observed between the solid and liquid phases. Successive irradiation causes the evaporation of atoms in the liquid phase, and atoms in the liquid and gas phases reach their critical state in the closed system of this simulation model.

Key Words: Heat Transfer, Thermal Radiation, Thermophysical Property, Atomic Layer, Melting, Interference, Absorption, Molecular Dynamics, Numerical Simulation

1. 緒 言

薄膜系や新材料などの開発に関する熱工学の課題に対して、より本質的な取り組みを行うためには、物質を構成する原子のオーダの熱現象の究明がなされることが望ましい。とりわけ、物質の相変化現象をこのような視点からとらえることは重要である。ところで、原子系に働きかけるための有力な工学的手段の一つは、系にふく射（電磁波・光）を照射することである。ふく射は、系にエネルギーを供給するのみならず、ふく射の波長・位相を通じて、われわれが原子系の状態を制御することを可能にする。現状では、まず、固体・相変化・輸送現象に関する分子動力学とふく射に関する電磁波動論を結合する研究が提案されることが望ましい。

原子系の熱現象についての分子動力学研究は近年特に活発に進められ、計算物理学などと呼ばれる分野も成立しつつある。しかし、これらの研究⁽¹⁾⁽²⁾の多くは、均質な結晶の内部を想定するバルク原子群の閉鎖系の

特性を調べるものであった。各温度点での平衡状態が実現され、定圧比熱、等温圧縮率などの熱力学性質の温度特性が広範に研究された⁽³⁾。また、最近では熱工学の分野でも、均質な固体の原子群が徐々にエネルギーを得て融解に至る際の潜熱の生成過程が明らかにされつつある⁽⁴⁾。さらに、輸送現象については、固体薄膜での熱伝導現象を対象とする研究⁽⁵⁾が行われている。

一方、原子系（物質・熱）とふく射（電磁波・光）の相互作用を適切に取扱う研究は見られなかった。これまでも二、三の研究⁽⁶⁾⁽⁷⁾では、空間に対向して開放された原子層がふく射の照射を受ける過程が取り上げられたが、そこで、ふく射は単なるエネルギーの流れ、あるいはエネルギーを運ぶ粒子と考えられた。上記の工学的な視点を考えるとき、ふく射を波動として取扱う分光学的な手法がここに結合されることが不可欠であると思われる。

本研究は、原子系における熱・ふく射現象の理解と制御の方向を求める基礎研究の端緒となるものとして、分子動力学的、電磁波動論的なモデルに基づく数値実験を行うものである。二次元の原子層がふく射の照射を受けて加熱され、融解・蒸発に至る過程を想定して、固相・液相・気相が共存する系を実現し、固液界面の発生・進行、原子層の状態の変化に注目する。

* 平成4年5月28日 第29回日本伝熱シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成4年11月16日。

^{*1} 学生員、京都大学大学院。

^{*2} 京都大学大学院。

^{*3} 正員、京都大学工学部（〒606-01 京都市左京区吉田本町）。

おもな記号

- a : (三次元の) fcc 結晶の格子定数 m
 a_x, a_z : 原子配列の x, z 方向の周期 m
 $\hat{E}$: 電磁波の複素電場 V/m
 E_0 : 電磁波の電場の振幅 V/m
 $\mathbf{F}$: 力のベクトル N
 h : 原子層の厚さ m
 h_0 : 初期状態における原子層の厚さ m
 i : 虚数単位
 Im : 複素量の虚部
 k : 真空中における電磁波の波数 rad/m
 L_x, L_z : 基本セルの x, z 方向の長さ m
 m : 原子の質量 kg
 N : 原子の個数
 n : 原子数密度 m^{-3}
 $\hat{n}$: 光学定数
 Q : 原子層が吸収するふく射のエネルギー J
 $\mathbf{r}$: 原子の位置ベクトル m
 r : 距離 m
 S : 秩序パラメータ
 T : 温度 K
 t : 時刻 s
 $\mathbf{v}$: 原子の速度ベクトル m/s
 v : 原子の速度ベクトルの成分 m/s
 x, z : 座標 m
 ΔD : 原子層の y 方向の厚さ m
 Δt : 時間ステップ s
 ϵ : 分子間力定数 J
 σ : 分子間力定数 m
 σ_1 : 原子層の電気伝導率 S/m
 ϕ : 2 体間ポテンシャル数 J
 ω : 電磁波の角振動数 rad/s
 $\hat{\cdot}$: 複素量
 $\langle \rangle$: 時間についての平均
 添字
 i : 第 i 番目の原子
 old, new: 修正の前と後の量
 sys: 原子層
 x, z : x, z 方向

2. 原子層の取扱い

2.1 数値実験の概要 本数値実験で想定し計算の対象とする現象は次のようなものである。初めに、原子が規則的に配置された架空の二次元の原子層（固体薄膜）を考える。この原子層の下面は、断熱されてい

る。上面は（初めは）真空の空間に面している。まず、その原子層が低温で熱平衡状態にあるようにする。次に、原子層の上方からふく射を照射する。原子層はふく射のエネルギーを吸収して次第に加熱され、やがて表面から原子層の融解が始まる。ここで、原子層はふく射の波長と同程度かあるいはより薄いので、（原子層（薄膜）がふく射強吸収性の金属であっても）そこでふく射の吸収は、表面現象ではなく体積的に起こる。固液界面が表面から内部に進むと同時に、原子層の表面では液化した原子の蒸発が始まり、数値実験の系（以下では原子層の系と呼ぶ）は、気相・液相・固相から成るようになる。

ここで、ふく射は、エネルギーのみならず位相を伝搬する波動として特徴づける。また、原子層の系の原子の総数と総体積は保存されるとする。重力は考えず、この系は無重力条件下にあるとする。

以上の非定常過程について、原子層の融解・蒸発に伴う原子の配列の秩序性（order）、運動様式などの時間的・空間的な推移に注目する。

2.2 原子層における原子の配置 図1に数値実験の対象とする原子層の系の概要を示す。以下の計算では、図1の $(L_x \times L_z)$ の長方形領域を基本セルと呼ぶ。原子層の系は、このセルが横方向に周期的に無限個並んだものであると考える。初期状態においては、基本セルの下半分の $(L_x \times h_0)$ の長方形領域内に、 (10×100) 個の原子があるとする。これらの原子は、（三次元の）fcc 結晶の（111）面の格子点に相当する位置に

図1 数値実験の対象とする原子層の系の概要

表 1 原子層の系の諸元

$a = 5.43 \times 10^{-10} \text{ m}$	$\sigma = 3.40 \times 10^{-10} \text{ m}$
$L_x = 3.84 \times 10^{-9} \text{ m}$	$\varepsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$
$L_z = 6.65 \times 10^{-8} \text{ m}$	$m = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$
$h_0 = 3.29 \times 10^{-8} \text{ m}$	

配置する。この初期状態では、 $h_0 \leq z \leq L_z$ の領域は真空であるとする。格子定数 a と L_x, L_z, h_0 の値は表 1 に示すとおりであるとする。

2・3 原子間の相互作用 原子層を構成する原子は単一種の電氣的に中性の原子であり、原子間ポテンシャルは 2 体間ポテンシャルの重ね合わせで記述できるとする。そのポテンシャル関数は式、

$$\phi(r) = 4\varepsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\} \quad (1)$$

で表される。Lennard-Jones (12-6) 型のものであるとし、原子にはこの関数で表される原子間力のみが作用するとする。ここで、 r は 2 個の原子の間の距離であり、 σ, ε は分子間力定数である。 σ, ε と原子の質量 m の値は表 1 に示すとおりであるとする。原子間距離 r が大きいとき原子間の相互作用は弱い、ここでは力の切断距離を 3σ であるとし、それ以上の距離にある原子間の相互作用を無視する。なお、ポテンシャル関数の式(1)や表 1 の定数 $\sigma, \varepsilon, m, a$ の値はアルゴンについて用いられるものであるが、本研究で対象とするのは 2・2, 2・3 節で述べた架空の二次元原子層であり、数値実験がアルゴンの現象を直接的に模擬することにはならない。

2・4 初期状態での原子の運動 初期状態において、原子の速度ベクトルの x, z 成分は、原子層の熱平衡状態における設定温度 $T_{\text{set}} (=40 \text{ K})$ に対応する

Maxwell-Boltzmann の速度分布則に従うとする。すなわち、原子の速度ベクトルの各成分は確率密度関数、

$$f(v) = \{m/(2\pi k_B T_{\text{set}})\}^{1/2} \times \exp\{-mv^2/(2k_B T_{\text{set}})\} \quad (2)$$

で表される分布をとる。ここで、 v はベクトル $\mathbf{v}$ の x 成分 v_x または z 成分 v_z に対応する。 k_B は Boltzmann 数である。計算機上では、平均値が零、分散が $(k_B T_{\text{set}}/m)$ の正規乱数を発生し、 (10×100) 個の原子の一つずつについてベクトル $\mathbf{v} = (v_x, v_z)$ を指定する。

原子の運動に関する境界条件は、次のとおりである。 x 方向に無限に長い二次元の原子層を想定し、 $x = 0$ と $x = L_x$ の境界では周期境界条件を課す。原子層の下面は断熱されているとし、 $z = 0$ の境界では鏡像境界条件を課す。原子層の上方には断熱された連続面が

あるとして、 $z = L_z$ の境界では原子が速度の z 成分を反転する完全弾性反射の境界条件を課す。

2・5 熱平衡状態 まず、原子層の熱平衡状態を実現するために、時刻 $t = 0$ において原子の運動を開始させる。各原子 i は Newton の運動方程式、

$$m \cdot (d^2 \mathbf{r}_i / dt^2) = \mathbf{F}_i \quad (3)$$

に従って運動するとする。ここで、 $\mathbf{r}_i$ は原子 i の位置ベクトルであり、 $\mathbf{F}_i$ は原子 i に作用する原子間力のベクトルである。式(3)を改良された Verlet の方法⁽⁸⁾により時間ステップ Δt ごとに差分的に解いて、各原子 i の位置 $\mathbf{r}_i$ と速度 $\mathbf{v}_i$ を追尾する。すなわち、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \cdot \Delta t + \{\mathbf{F}_i(t)/(2m)\} \cdot (\Delta t)^2 \quad (4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + [\{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\}/(2m)] \cdot \Delta t \quad (5)$$

である。ここで、時間ステップは、

$$\Delta t = 1 \times 10^{-14} \text{ s} \quad (6)$$

であるとする。

原子層が温度 T_{set} の理想的な熱平衡状態にあるようにするための計算の過程では、原子の運動に対して、一定の実時間ごとに次の 3 種の補正を施す。

第 1 に、原子層の全原子の運動量ベクトルの和を零にする運動量補正を施す。これは、巨視的に見たとき原子層が座標系に対して静止するようにするための技法の一つである。すなわち、 $50\Delta t$ ごとに式、

$$\mathbf{v}_i^{\text{new}} = \mathbf{v}_i^{\text{old}} - \sum_{j=1}^{1000} \mathbf{v}_j^{\text{old}} / 1000 \quad (7)$$

を用いて各原子 i の速度ベクトルを修正する。

第 2 に、原子層の全原子の集団の平均温度を設定温度 T_{set} に保つために速度補正を施す。すなわち、 $250\Delta t$ ごとに式、

$$\mathbf{v}_i^{\text{new}} = (T_{\text{set}} / \langle T_{\text{sys}} \rangle)^{1/2} \cdot \mathbf{v}_i^{\text{old}} \quad (8)$$

を用いて各原子 i の速度ベクトルを修正する。ここで、 $\langle T_{\text{sys}} \rangle$ は、全原子の集団の平均温度の、補正直前の $250\Delta t$ にわたる時間平均である。

第 3 に、熱平衡状態にある原子層が等方性を保つように基本セル形状を修正する熱膨張補正を施す。すなわち、 $250\Delta t$ ごとに、式、

$$L_x^{\text{new}} / h^{\text{new}} = L_x(t=0) / h_0 \quad (9)$$

$$L_x^{\text{new}} \cdot h^{\text{new}} = L_x^{\text{old}} \cdot h^{\text{old}} \quad (10)$$

に基づいて原子層と基本セルの形状を修正し、原子層が周期境界条件を課した x 方向にも膨張できるように配慮する。ここで、 h は原子層の z 方向の厚さである。 $L_x(t=0)$ と h_0 は、それぞれ L_x と h の初期状態における値である。式(9)、(10)により求めた L_x^{new} と

h^{new} を式,

$$x_i^{\text{new}} = x_i^{\text{old}} \cdot (L_x^{\text{new}} / L_x^{\text{old}}) \dots\dots\dots (11)$$

$$z_i^{\text{new}} = z_i^{\text{old}} \cdot (h^{\text{new}} / h^{\text{old}}) \dots\dots\dots (12)$$

に用いて各原子 i の位置ベクトル $\mathbf{r}_i = (x_i, z_i)$ を修正する。

時間 $250\Delta t$ ごとに、その直前の $250\Delta t$ ずつの時間について、全原子の集団の平均温度の平均と分散、個々の原子の位置の分散の集団平均を計算し、これらの3種の量を指標として、原子層が熱平衡状態に達したや否やを判定する。本数値実験の系では、めやすとして、(計算開始後の) 時刻 $t = 2500\Delta t (= 25 \text{ ps})$ には、原子層は熱平衡状態に達する。

3. ふく射の吸収の取扱い

以下本章では、ふく射の波動としての側面を強調するためにふく射を電磁波と呼ぶ。また、原子層の系内で原子の数密度に分布が生じるふく射の照射過程については、原子の数密度が高く、それを固体あるいは液体と呼べるような領域を原子層と呼ぶ。

3.1 原子層に照射する電磁波 次に、 $t = 10000\Delta t (= 100 \text{ ps})$ において、それまで十分に長い時間にわたって熱平衡状態あった原子層(固体薄膜)に対して、ふく射の照射を開始する。このふく射は、式、

$$\hat{E}(z, t) = E_0 \exp\{i(-kz - \omega t)\} \dots\dots\dots (13)$$

で表される定常的かつ一様な単色直線偏光電磁波の平行流束であり、原子層には垂直入射とする。ここで、 k は電磁波の真空中における波数であり、 ω は角振動数である。本数値実験では、真空中における電磁波の波長を $10 \mu\text{m}$ 、電磁波の強度を $8 \times 10^{12} \text{ W/m}^2$ であるとする。

3.2 原子層と電磁波の相互作用 電磁波の一部は真空側から原子層内に入り、そのエネルギーの一部が原子層に吸収される。吸収(absorption of radiation)は体積的に起こるので、この点を考慮するために、二次元の原子層モデルには仮想的な(y 方向の)厚さ ΔD を想定する。ここで、 ΔD は三次元 fcc 結晶の最近接の(111)面の間の距離 $a/\sqrt{3}$ に等しいとし、

$$\Delta D = 3.14 \times 10^{-10} \text{ m} \dots\dots\dots (14)$$

であるとする。

2章では原子層は電氣的に中性の原子であるとしたので、その原子層が電磁波と相互作用してそのエネルギーを吸収するとすることには物理的に矛盾がある。また、電磁波の場に応じて原子層に電気双極子が形成されるとき、電磁波の場は局所的な修正を受けて nm のオーダーでは平面波的ではなくなることもある。こ

では、しかし、電磁波は原子層内でも連続媒質中におけると同様に平面波であり、(金属の内部においてそうであるように) Lorentz 補正の対象となる原子の大きさのオーダーの局所電場は形成されないとする。原子層内での伝搬・減衰(吸収)の挙動は巨視的に定義される光学定数 $\hat{n}$ で代表される。また原子層の上下の境界は連続面であり、電磁波はそこで Fresnel 反射とする。電磁波は位相情報を保存して干渉する。これらの点は光学的な干渉実験の示唆するところと整合する。さらに、原子層が融解して形成される液体原子層の光学定数は固体原子層のそれに近く、両層の界面での反射は生じないとする。 $z=0$ の境界に相当する原子層の下面で反射されなかった電磁波の成分は、2.4節における断熱の条件にもかかわらず、この面を透過するとし、この面を透過した電磁波の下地の原子層への寄与は考えない。なお、原子層の放射(emission of radiation)は弱く無視できるとする。

3.3 原子層による電磁波の吸収 電磁波は原子層の内部において多重干渉する。原子層の内部の位置 z における電場は式、

$$\hat{E}(z, t) = \frac{\hat{t}_{01} \hat{E}_i \exp(i\hat{n}_1 k h)}{1 - \hat{r}_{12} \hat{r}_{10} \exp(2i\hat{n}_1 k h)} \times \{\exp(-i\hat{n}_1 k z) + \hat{r}_{12} \exp(i\hat{n}_1 k z)\} \dots\dots (15)$$

$$\hat{E}_i = E_0 \exp\{i(-kz - \omega t)\} \dots\dots\dots (16)$$

で表される。ここで、 $\hat{n}$ は媒質の光学定数である。 $\hat{r}$ と $\hat{t}$ はそれぞれ Fresnel の反射係数と透過係数であり、いずれも境界を接する二つずつの媒質の光学定数の関数である。 $\hat{n}$, $\hat{r}$, $\hat{t}$ への添字 0, 1, 2 はそれぞれ真空(または気体)、原子層、原子層の下地の媒質を表す。 $\hat{n}_1$, $\hat{n}_2$ はそれぞれ、

$$\hat{n}_1 = 2 + 5i, \hat{n}_2 = 10 + 40i \dots\dots\dots (17)$$

であるとする。

式(13), (15)において、電磁波の振動の周期($\sim 10^{-14} \text{ s}$)は、原子の熱振動の周期($\sim 10^{-12} \text{ s}$)に比べて十分に短いので、計算にあたっては原子層の内部の電磁場は時刻 t にはよらず z 方向のみに変化するものとする。そのエネルギーは、式(15)で表される電場に応じて原子層に吸収され、熱のエネルギーに変換される。この熱エネルギーは、 z 方向に 2σ ごとに分割された直方体領域ごとに、そこにある原子の運動エネルギーが一様に増加するように等分配される。その後、そのエネルギーは、原子の全エネルギー[(運動エネルギー)+(位置エネルギー)]の増加に寄与する。このふく射吸収過程の計算は、時間の単位 Δt ごとに行う。すなわち、($L_x \times 2\sigma$) ごとに分割された直方体領域は、時間 Δt ごとに式、

$$Q(z) = \frac{1}{2} \sigma_1 |\vec{E}(z)|^2 \cdot (L_x \cdot 2\sigma \cdot \Delta D) \Delta t \cdots \cdots (18)$$

で計算されるエネルギーを吸収する。ここで、 σ_1 は連続媒質として見たときの原子層の電気伝導率であり、これは、真空の絶対誘電率を ϵ_0 として $\epsilon_0 \omega \cdot \text{Im}(\tilde{n})$ に等しい。

この電磁波の照射過程でも、すべての原子の位置と速度は時間 Δt ごとに計算している。計算された Q を用いて、その領域の各原子 i の速度を式、

$$v_i^{\text{new}} = v_i^{\text{old}} \left\{ (Q(z) / \sum_j K_j) + 1 \right\}^{1/2} \cdots \cdots (19)$$

により修正する。ここで、 v_i^{old} と v_i^{new} はそれぞれ修正の前後の原子 i の速度であり、 $\sum_j K_j$ はその領域にある全原子の運動エネルギーの和である。なお、運動量補正は、この電磁波の照射過程についても行う。

4. 数値実験の結果および考察

数値実験の結果を図2～7に示す。

4.1 原子の位置の分布 図2は、時刻 $t=10\,000 \sim 60\,000 \Delta t (=100 \sim 600 \text{ ps})$ における全原子の位置の分布を示すものである。図2で横方向の長さは縦方向の約5倍に拡大してある。ふく射の照射を受ける直前の $t=10\,000 \Delta t$ では、原子層は熱平衡状態にあり、原子の配列は一様に一定の秩序をもっている。それに対して、 $10\,000 \Delta t (=100 \text{ ps})$ の時間にわたってふく射の照射を受けた $t=20\,000 \Delta t$ では、原子層の上部と下部で原子の配列の秩序性を明らかに異なるのがわかる。下部は固体状態にあり、上部は液体状態にあると同定される。この二つの領域の間には明りょうな界

面が形成されている。この界面は時間の経過とともに原子層の内部に進行する。同時に、原子層上部の液体状態にある原子のうち真空に対向する部分は蒸発を始める。 $t=60\,000 \Delta t$ では、原子層の上部の数密度のオーダーは臨界状態にある原子群のそれに匹敵する。そのため、気体化した原子と液体状態の原子の界面（気液界面）は、原子層内部の界面（固液界面）に比べて明りょうではない。そこで、4.5節では、原子の配列の秩序性の程度をもとにして固液界面の位置を評価し、また、4.6節では、原子数密度の大きさをもとにして気液界面の位置を評価する。

4.2 原子の運動の軌跡 図3は $z=(80 \pm 2)\sigma$ の領域にある12個の原子の $5\,000 \Delta t (=50 \text{ ps})$ の時間にわたっての運動の軌跡を示すものである。図3(a)は低温で熱平衡状態にある固体原子、図3(b)はふく射の照射下にある高温の固体原子、図3(c)は液体状態にある原子についてのものである。これらの図を比較すると、原子の運動様式の差異がわかる。図3(a)と図3(b)では、原子間ポテンシャルの束縛下にある固体原子がある程度同期して熱運動をするのに対して、図3(c)の液体状態にある原子は自由であり、複数の原子の軌跡はたがいに交錯している。

4.3 原子層の温度分布の推移 図4は原子層の温度 T の z 方向分布の推移を示すものである。 z 軸の 100σ の長さは 34 nm に相当する。時刻 t は手前から奥に進行する。 t 軸の時間 $10\,000 \Delta t$ は 100 ps に相当する。ここで、温度は(4.6節で評価する)気液界面の上方については示していない。図4の温度 $T(z, t)$ は次の手づきを経て求めたものである。まず、原子層を

図2 時刻 $t=10\,000 \sim 60\,000 \Delta t$ における全原子の位置の分布

図3 $z=(80\pm2)\sigma$ の領域にある原子の運動の軌跡

$(L_x \times 2\sigma)$ ほどの長方形領域に分割する. 各時間ステップでの領域の温度を式,

$$2N(k_B T/2) = \sum m v_i^2 / 2 \quad \dots\dots\dots (20)$$

に基づいて計算する. ここで, N はその長方形領域にある原子の個数である. 和 $\sum$ はこの領域にあるすべての原子についてとる. 次に, 時刻 $(t \pm 375 \Delta t)$, 位置 $(z \pm 5\sigma)$ の領域にある原子にわたって, 温度についての局所単純移動平均操作を施し, その結果を位置 z , 時刻 t における原子層の温度 $T(z, t)$ とする. この操作を施すことは, いくぶん巨視的に見たときの原子層の温度分布の推移を把握するために重要である.

図4で原子層の温度 T のふるまいは, 位置 z についても時刻 t についても単調である. バルクの結晶が準静的に加熱されて融解に至るとき, その系は潜熱を吸収するが, 本数値実験の非定常系ではこの現象の生起を示唆する徴候は認められない. この点は, 原子層には図2に見るようなシャープな固液界面が形成されることに対応する. また, 図4には曲面の明りょうな屈折も認められないので, 固体状態と液体状態とで熱拡散率の値が不連続に異なることもないようである. $t=60\,000\Delta t$ では原子層の表面の温度は $1\,000\text{ K}$ にも達するが, これは, 原子層を含む本数値実験のモデルでは原子数と原子層の系 (基本セル) の体積が保存されているとされていることに関係する. ふく射の照射を受けて温度が増加すると, 系の圧力は一様に増加するが, このために原子層の融点や沸点は増加する. 4・6節に述べる方法で指定する固液, 気液界面の温度をそれぞれ融点, 沸点と呼ぶことにすれば, $t=30\,000\Delta t$ では融点は約 150 K であり, 沸点は約 300 K , $t=60\,000\Delta t$ では融点は約 300 K , 沸点は約 700 K である. なお, 別途に試みた, 原子層の系の上方が開放されたモデルについての計算結果では, 気体部の原子数密度や圧力の増加はなく, 融点・沸点の値はより低かつ

図4 原子層の温度 T の分布の推移 図5 原子層の原子数密度 n の分布の推移

た.

4・4 原子層の原子数密度分布の推移 図5は原子層の原子数密度 n の z 方向分布の推移を示すものである. 時刻 t は, 図4におけるとは逆に, 奥から手前に進行する. 図5の原子数密度 $n(z, t)$ も温度 T の場合と同様の長方形領域にある原子について局所単純移動平均操作を施して求めた値である. 図5で, 原子数密度 n は, z についても t についても連続的に変化している. 固体状態と液体状態での n に明らかな差異はない. この液体状態での n の値の分布は, 原子層の温度

とその系の圧力に強く依存して形成されたものと考えられる。

4・5 原子層の秩序性の推移 原子層内の原子配列の秩序性を調べ、原子層内の固体状態と液体状態とを定量的に識別するために、ここでは、秩序パラメータ S を式、

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \{ \cos(4\pi x_{ij}/a_x) + \cos(4\pi z_{ij}/a_z) \} / \{ N \cdot (N-1) \} \quad \cdots \cdots (21)$$

で定義する⁽⁹⁾。ここで、 a_x と a_z はそれぞれ 0 K の完全結晶の原子の配列の x 方向と z 方向の周期である。 $x_{ij} = x_i - x_j$, $z_{ij} = z_i - z_j$ であり、添字 i, j は原子につけた番号である。和は、温度 T の場合と同様に、長方形領域に存在するすべての原子についてとる。 N はその領域の原子数である。 S は 0 K の完全結晶では $S = 1$ であり、秩序性の減少とともに S の値は減少して、無秩序の状態では $S \rightarrow 0$ となる。

図 6 は原子層の秩序パラメータ S の z 方向分布の推移を示すものである。時刻 t は奥から手前に進行する。図 6 の $S(z, t)$ の値は、温度 T の場合と同様の局所単純移動平均を施して求めたものである。時刻 $t =$

図 6 原子層の秩序パラメータ S の分布の推移

図 7 原子層の系における固液界面と気液界面の位置の分布の推移

$10\,000\Delta t$ で電磁波の照射が始まると、やがて原子層の表面部には S の値が急に零に至る界面が現れる。この界面は、原子層を上下に明りように二分しながら原子層の内部に進行する。図 4 の温度 T や図 5 の原子数密度 n では明らかではなかった固体状態から液体状態への相変化のようすが、図ではすぐれて明りようになる。 $t = 35\,000 \sim 40\,000\Delta t$ で急に融解が進むが、この挙動は計算における原子層底部の境界条件の選定法の影響を受けたものであるかもしれない。すなわち、原子層の底部の原子にはその運動を x 方向だけに束縛する断熱の境界条件を課したが、それは境界直上の数原子層の原子の運動を明らかに不自然なものにしている。

4・6 原子層の界面の進行 図 7 は原子層の系における固液界面と気液界面の位置の推移を示すものである。図 7 は、 $S \geq 0.2$ の領域が固体状態にあり、 $S < 0.2$ の領域が液体状態にあるとして描かれている。また、気液界面については、局所単純移動平均する前の原子数密度 n が $n < \{5/(L_x \times 2\sigma)\}$ の領域が気体状態にあると見てその界面を描いてある。固液界面が時間とともに原子層の内部に進行し、気液界面は安定的でないようすが観察できる。

5. 結 言

本研究では、熱ふく射の照射を受ける二次元の原子層の融解挙動に関する分子動力学的・電磁波動論的な数値実験を行った。その結果、次のことがらが明らかになった。

(1) 本研究の手法によれば、固体状態と液体状態の原子の配列の秩序性、運動様式の差異が明りようになる。また、固体の原子層が融解して液体部をもつに至る非定常過程がよく表される。

(2) その秩序性を定量的に表すためには秩序パラメータが有効である。このパラメータを通じて、原子層には明りような固液界面が形成され、その界面が次第に原子層の内部に進行する過程を記述することができる。

(3) 原子層にふく射を照射し続けると、表面からは液体の蒸発が起こるが、原子数と系の体積が保存される本研究のモデルでは、気体の密度の増加が続き、やがて(気相・液相)部で臨界状態が実現するようすが観察される。

(4) 本研究の手法は、熱とふく射の相互作用の機構や原子層の相変化の機構を解明するためのよい手がかりとなる。

文 献

- (1) 日本物理学会編, 計算物理学, (1991), 3, 培風館.
- (2) Verlet, L., Computer "Experiments" on Classical Fluids (I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules), *Phys. Rev.*, **159**-1(1967), 98.
- (3) Chokappa, D. and Clancy, P., A Computer Simulation Study of the Melting and Freezing Properties of a System of Lennard-Jones Particles, *Molecular Phys.*, **61**-3(1987), 597.
- (4) 斎藤・大河・西村, 水の相変化のシミュレーション, 第29回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1992), 495.
- (5) Wakuri, S. and Kotake, S., Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Very Thin Films, *Proc. 3rd ASME-JSME Thermal Eng. Joint Conf.*, Reno, **4** (1991), 111.
- (6) Cook, S. J. and Clancy, P., Nonequilibrium Molecular Dynamic Simulation of Rapid Melting and Solidification, *Int. J. Thermophys.*, **10**-2(1989), 459.
- (7) Kotake, S. and Kuroki, M., Molecular Dynamics Aspects of Solid Melting by Laser Radiation, *Heat Transfer 1990*, **4**(1990), 277, Hemisphere, Washington, D. C., 277.
- (8) 上田, コンピュータシミュレーション, (1990), 26, 朝倉.
- (9) Maclin, M. T., Sabochick, M. J. and Mills, J. P., Computer Simulation of Laser-Induced Ultrarapid Phase Change, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **100**(1988), 537.