熱伝導の分子動力学機構に関する研究*

渡辺章弘^{*1}, 小竹進^{*2}

Study on Molecular Dynamics Mechanism of Heat Conduction

Akihiro WATANABE and Susumu KOTAKE

The molecular process of heat conduction is studied with the molecular dynamics method for Lennard-Jones potential solid atoms. The probability density of the heat flux and its two-point time and space correlations are investigated for an understanding of the transfer mechanism of heat energy on the molecular level. The heat flux in the direction of the temperature gradient has a larger probability for carrying the molecular energy toward the low-temperature side than that toward the high-temperature side. The spatial length of the heat flux correlation is about 4 or 5 times the lattice length. Lattice defects in the solid reduce the correlation of heat flux, whereas lattice particles having deeper potential wells yield a stronger correlation of heat fluxes.

Key Words: Heat Conduction, Molecular Dynamics, Heat Flux Correlation, Kinetics

1. 緒言

従来、熱工学に限らず機械工学においては、その対象が連続体であるとか、準平衡であるとかという仮定のもとにさまざまな現象が論じられてきた。しかし、近年の著しい工業技術の進歩に伴い機械工学で扱う対象とその条件も大きく変化し、薄膜・微粒子技術、半導体技術、レーザ技術などの新しい分野では、寸法スケールは小さいが取扱うエネルギーレベルは大きくなっている。取扱う現象のスケールが大きくエネルギーが小さいときは、物質を連続体として扱って現象を考えることができたが、このようにスケールが小さくエネルギーが大きくなってくると、連続体として現象を考えることが不可能になり、現象を分子・原子レベルで考察することが必要となってくる⁽¹⁾。

熱工学においても、薄膜熱伝導、半導体基板への凝縮・蒸着現象、レーザ加工における分子・原子の融解・蒸発、ふく射による熱伝達機構など分子・原子レベルでの考察が必要であり、そのなかでエネルギーの輸送過程として最も重要な現象である熱伝導も、分子・原

子の運動と結びつけてその本質を理解しなければならない。

このようなことから、ここでは固体物質における熱伝導現象を分子・原子レベルで数値実験的研究を行い、熱エネルギーの移動過程を調べた。熱伝導現象にも固体金属のように自由電子による寄与がほとんどのものから、絶縁体のように分子・原子の振動運動によるものまでさまざまな現象であるが、ここではまずその最初の研究として Ar のような単原子分子の絶縁体の熱伝導の分子動力学機構の研究を行った。量子効果の影響が小さいときは、分子・原子の運動をポテンシャル場での質点の運動として記述することができ、その運動方程式を数値計算することによって、分子・原子の運動を求めることができる。この分子動力学法を用いて、個々の分子・原子がどのように熱エネルギーの移動にかかわっているのかということと、その熱エネルギー移動が各分子・原子間でどのような相関関係をもっているのかということを調べた。これらは各分子・原子(以下粒子という)の熱流束の確率密度分布、その粒子間相互相関を求めることによって調べることができる。さらに、こうした熱エネルギー移動の分子動力学機構に関連して固体粒子構造がどのような影響をもつのか調べるために、格子欠陥や異粒子が存在する場

* 原稿受付 平成5年4月1日。

^{*1} 学生員、東京大学大学院 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)。

^{*2} 正員、東京大学工学部。

合の熱伝導機構についても考察した。

2. 固体粒子系と計算方法

分子動力学的手法により熱伝導現象を計算するために、図1のような固体粒子系を考える。ここでは熱伝導の現象的理解を目的としてArのような単原子分子の二次元分子粒子系を仮定する。粒子系は上下に3層からなり上部から加熱層、伝導層、冷却層とし熱が図1の上から下(y方向)に伝わるものとする。膜の横方向の広がりを考えるために、左右境界(x方向)には周期境界条件を用い、上下(y方向)には、温度が均一になる粒子層を設けて断熱境界条件を作り与える熱がすべて伝導層に流出入するように考慮した。

熱伝導の数値計算においては、一定温度差のもとで熱流束を計算する方法と一定熱流束のもとで温度差を計算する方法⁽²⁾とがあるが、ここでは境界条件や熱流束の安定性から温度差を一定にする手法をとる。

粒子間にはVan der Waalsポテンシャルとして12-6 Lennard-Jones形の二体ポテンシャルを考える。このとき粒子の運動は次のNewton方程式で表され、この式を数値計算することによって時間ごとの各粒子の速度、位置が求まる⁽¹⁾。

$$m \frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} = \sum_j (-\nabla \Phi_{ij}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Phi_{ij} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 m は粒子の質量、 $\vec{x}_i$ は粒子 i の座標、 Φ_{ij} は粒子 i, j 間のポテンシャル、 $r_{ij} = |\vec{x}_j - \vec{x}_i|$ である。

上下層に温度差を与え、平衡状態に達してから各粒子の熱流束の確率密度分布、時空間的な相関を求め、熱エネルギーの分子レベルでの輸送過程を調べた。さらに、これらの熱伝導の分子機構が固体粒子構造でど

図1 固体粒子系

のように変化するかを調べるために、固体粒子のポテンシャルパラメータを変化することにより、格子欠陥や異粒子を含む固体粒子構造について同様な熱エネルギー輸送過程を調べた。

物理量は結果に一般性をもたせるために次のように位置 x 、時間 t 、ポテンシャルエネルギー Φ 、温度 T を無次元化して計算を行った。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\vec{x}}{\sigma} \rightarrow \vec{x}, \quad \frac{t}{\sigma \sqrt{m/(24\epsilon)}} \rightarrow t \\ \frac{\Phi}{24\epsilon} \rightarrow \Phi, \quad \frac{T}{24\epsilon/k} \rightarrow T \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

熱平衡での系平均温度は $T=0.007(20\text{ K})$ 、上下温度差は $\Delta T=0.003(9\text{ K})$ を代表例として多くの計算を行った〔()内の値はAr換算値〕。また粒子数は横方向20個、伝導層21層、加熱層5層、冷却層5層であり、このときの数値計算の時間刻み Δt は無次元時間で0.01で十分であるが、これはAr換算時間で約5 fsに相当し粒子の振動の約1/250周期に当たる。

3. 計算結果と考察

粒子 i (位置 $\vec{x}_i$)の $\vec{n}$ 方向への熱流束 $q_{i,n}(t)$ は、エネルギーを e_i 、粒子速度を $\vec{v}_i$ とすると

$$q_{i,n}(t) = (\vec{v}_i \cdot \vec{n}) e_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$e_i = \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \sum_j \Phi_{ij} \equiv e^{(k)} + e^{(p)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

と表せる⁽¹⁾。粒子 i のエネルギー e_i は、運動エネルギー $e^{(k)}$ とポテンシャルエネルギー $e^{(p)}$ の和である。 y 方向の $q_{i,y}(t)$ を $e_i(t)$ 、 $\vec{v}_{i,y}(t)$ とともに示すと図2のようになり、時間的に大きく振動し、この振幅は温度とともに増加する。

3.1 熱流束の確率密度分布 各粒子の熱流束 $q_i(t)$ の時間平均熱流束 $\bar{q}_i$ の確率密度分布

$$P(\bar{q}_i) = \frac{N(\bar{q}_i - \Delta q < \bar{q}_i < \bar{q}_i + \Delta q)}{N(-\infty < \bar{q}_i < +\infty)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

を図3に示す。ここで N は $(\bar{q}_i - \Delta q)$ と $(\bar{q}_i + \Delta q)$ の

図2 1粒子の熱流束・速度・エネルギーの時間変化
[—: $q_y(t)$, ----: $v_y(t)$,: $e(t)$]

間の熱流束値をもつ粒子の数である。縦軸にその全粒子に対する割合すなわち、確率密度分布 P をとり、横軸は各粒子のもつ熱流束を時間平均した値 $\bar{q}_i$ ($\bar{q}_x$: x 方向, $\bar{q}_y$: y 方向) を示し、高温側から低温側に向かう場合を正にとってある。 x 方向熱流束の総和は零であるが、 y 方向熱流束は平均すると正の値をとるが低温→高温の熱流束の確率もあることがわかる。また系温度が高い場合についての結果を同様に y 方向についてのみ示したのが図 4 である。図 4 から、系温度が高いと確率密度分布は横に広がった分布をするようになる。また、逆に系温度が低いと狭いとがった分布をする。

さらに熱流束の詳しい挙動を調べるために、熱流束が y 方向正負に流れる場合を区別して時間平均エネルギー $\bar{e}_i$, および時間平均速度 $\bar{v}_i$ の同様な確率密度分布

$$P(\bar{e}_i) = \frac{N(\bar{e}_i - \Delta e < \bar{e}_i < \bar{e}_i + \Delta e)}{N(-\infty < \bar{e}_i < +\infty)} \quad \text{..... (7)}$$

$$P(\bar{v}_i) = \frac{N(\bar{v}_i - \Delta v < \bar{v}_i < \bar{v}_i + \Delta v)}{N(-\infty < \bar{v}_i < +\infty)} \quad \text{..... (8)}$$

を示すと図 5, 6 のようになる。これによるとエネルギーはポテンシャル、運動エネルギーともに熱流束と同じような分布を示し総和が正の値をとっているが、速度の総和は x 方向, y 方向ともに当然零になっている。つまり v_y の総和は零であるが、 v_y^2 の総和は零にな

らない。これらの結果から、固体粒子は y 方向の運動によって高いエネルギーを速く低温側へ運び、低いエネルギーをゆっくりと高温側へ運ぶ熱エネルギー輸送を行っていることがわかる。

この考察をさらに確認するために、 v_y の正負方向でのエネルギーの瞬間確率密度分布の差を調べた。図 7 に運動エネルギーについて図 8 にポテンシャルエネルギーについてその結果を示す。横軸はエネルギーの大きさを、縦軸はそのエネルギーをもつ粒子で v_y が正方向と負方向の粒子数の差を示している。つまり、横軸のあるエネルギーに対してそれが正の値を示すときは、そのエネルギーをもつ粒子の数は y の正方向に運動しているものの数が多く、負の値を示すときは、負方向に運動しているものの数が多いことを示す。図 7, 8 から、低いエネルギーをもつ粒子は負の方向に運動しているものが多く、高いエネルギーをもつ粒子は正の方向に運動しているものが多いことがわかる。

3・2 熱流束の粒子間相互相関 粒子間を熱がどのように伝わるのか調べるために 2 粒子 (x_0, x_i) 間での熱流束の空間相関

$$Q_{yi}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} q_y(t; \bar{x}_0) \cdot q_y(t+\tau; \bar{x}_i) dt \quad \text{..... (9)}$$

を調べた。その結果の例を図 9 に示す。ここで i は図

図 3 熱流束の時間平均確率密度分布 (20 K)

図 5 エネルギーの時間平均確率密度分布

図 4 熱流束の時間平均確率密度分布 (40 K)

図 6 速度の時間平均確率密度分布

10 中の粒子番号を表す。図 9 から粒子間の距離が遠くなるにつれて相関が減衰していくのがわかる。このような相関を多くの粒子間で求め、その相関強さの最大値分布を図 10(表 1)に、そのときの時間遅れ分布を図 11(表 2)に示す。ここで円が大きいほど相関が強く、相関が最大となる時間遅れが短い。これらの結果から次のことがわかる。各粒子間の熱流束相関は熱流束方向にはほぼ上下対称であり、近傍粒子と強い相関を示すが距離とともに急速に減衰する。そして粒子約 5 層分まで相関をもっている。また、熱流束と垂直方向には相関そのものは小さいが、距離に対する相関の減衰割合が小さく、時間遅れも大きい傾向にある。

3.3 粒子構造の変化による熱伝導の影響 より実際的な熱伝導現象を理解するためには、これまでのような整然と粒子が並んだ構造をしている粒子系だけでなく、格子欠陥や不純物等を含んだ構造を考えなければならない。そのために、固体粒子の構造の変化により上述の熱伝導機構がどう変化するかを、最も極端な例として格子欠陥を含む場合と異粒子を含む場合について調べた。まず格子欠陥を含む場合について、熱流束の空間相関を図 12 に、それから求めた相関強さの最大値分布を図 13(表 1)に、そのときの時間遅れ分布を図 14(表 2)に示す。格子欠陥があると、格子欠陥の存在により上下左右非対称になり、そのすぐ近傍で

は相関が著しく弱くなり、熱流束は欠陥格子の分だけ欠如されるような流れになることがわかる。しかし、このような欠陥の影響は多くとも粒子 2~3 個分まででそれ以上では影響を受けない。

次に、格子欠陥の代わりにある種の異粒子を置くことにより相関がどのように変化するかを調べた。ここでは、異粒子としてポテンシャル係数である ϵ を変えた粒子 ($\epsilon=10$) を上述の格子欠陥の場所に配置して同様の熱流束の空間相関を求めたのが図 15 である。また、それから求めた相関強さの最大値分布を図 16(表 1)に、そのときの時間遅れ分布を図 17(表 2)に示す。異粒子を置くことにより欠陥の場合とは逆に異粒子側の相関を強くすることができ、熱流束をそこに収れん

図 9 熱流束の粒子間相互相関

図 7 エネルギーの瞬間確率密度分布の差 (運動エネルギー)

図 8 エネルギーの瞬間確率密度分布の差 (ポテンシャルエネルギー)

図 10 熱流束の相互相関強さ分布

図 11 熱流束の相互相関時間遅れ分布

表 1 相互相関強さ ($\times 10^{-5}$)

pair particle (0-i)	10	11	1	13	6	12	2
Fig. 10	4.1	4.5	4.2	4.3	2.4	2.6	2.6
Fig. 13	4.2	3.9	4.2	—	3.0	1.0	1.0
Fig. 16	5.9	6.8	9.4	28.8	4.5	6.5	6.8

表 2 相互相関時間遅れ

pair particle (0-i)	10	11	1	13	6	12	2
Fig. 11	1.6	1.6	1.6	1.6	2.8	2.8	2.6
Fig. 14	1.8	1.8	1.8	—	3.0	4.4	3.0
Fig. 17	1.6	1.6	1.6	1.2	3.0	2.2	2.2

図 12 格子欠陥がある場合の熱流束の粒子間相互相関

図 15 異粒子がある場合の熱流束の粒子間相互相関

図 13 格子欠陥がある場合の熱流束の相互相関強さ分布

図 16 異粒子がある場合の熱流束の相互相関強さ分布

図 14 格子欠陥がある場合の熱流束の相互相関時間遅れ分布

図 17 異粒子がある場合の熱流束の相互相関時間遅れ分布

させる働きをすることがわかった。またその影響は欠陥のときと同様粒子2~3個分である。

4. 結 論

固体物質における電子熱運動を伴わない熱伝導現象について、分子動力学的手法を用いて数値実験的に研究し、熱エネルギーの分子間の移動過程を調べた。そのために熱流束の確率密度分布、熱流束の粒子間相互相関、格子構造の変化による熱伝導の影響について調べ、以下のような結論がえられた。

(1) 分子・原子の粒子単位では温度こう配の正、負どちらの方向にもエネルギーを運ぶが、その確率分布の総和である粒子系全体の平均としては低温度方向に熱が移動している。

(2) 系平均温度が高いほど各粒子がとりうる熱流束は幅広い分布を示す。

(3) 個々の原子・分子の熱エネルギーを運ぶ方法は高温側から低温側へ運ぶときは高いエネルギーを速く運び、低温側から高温側へ運ぶときは、低いエネ

ルギーをゆっくりと運ぶ。

(4) 各分子・原子間でみると、各粒子の熱流束は温度こう配方向には約5層分まで相関をもっている。

(5) それらの相関は温度こう配方向には近傍粒子と強い相関を示すが距離とともに急速に減衰する。温度こう配と垂直方向では距離に対する相関は小さいがその減衰割合が小さく、時間遅れは大きくなる傾向にある。

(6) 格子構造を変化させた場合として、格子欠陥がある場合には、熱流束の相互相関はその近傍で著しく弱くなり、その影響は粒子2~3個である。

(7) 異粒子を混入させると欠陥のときとは逆にその粒子付近の相関が強くなる。

文 献

- (1) 小竹, 分子熱流体, (1990), 107-114, 丸善.
- (2) Wakuri, S. and Kotake, S., *Proc. ASME-JSME Thermal Eng. Joint Conf.*, 4 (1991), 33-40.