

3次元 Lennard-Jones 粒子系における界面構造

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 小串典子¹, 伊藤伸泰, 島田尚
大阪大学大学院理学系研究科宇宙地球科学専攻 湯川諭
Department of Science, Centre for Computational Science and Engineering,
National University of Singapore Baowen Li

1 はじめに

熱伝導現象は工業的にも物理的にも重要な課題であり多くの研究が行われているが、微視的ダイナミクスに基づく理論的理解は未だ十分ではない。良く知られているように、巨視的な系における熱伝導は Fourier の法則に従い熱流は系の温度勾配に比例する。しかし、このような拡散型輸送現象の微視的起源については未だ十分な理論的理解は得られておらず、現在も多くの研究が行われている。界面のようなミクロに構造を持つ系における熱輸送は、興味深い対象である。

界面については、核生成論との関わりから論じられる事も多いが、沸騰現象のような気泡核生成では臨界核に対して界面の役割が大きく、特に、臨界核以下の沸騰の初期段階を理解するには、界面を含む系における熱輸送が鍵となる。一方、界面における特徴的な熱伝導現象として Kapitza resistance[1] などの界面熱抵抗の存在が知られている。界面熱抵抗は界面において熱伝導率の非常に小さな領域が存在し温度分布にギャップが生じる現象である。一般に、界面熱抵抗はフォノン散乱による解釈が用いられているが、極低温の場合を除いて実験を説明できていない。また近年では界面熱抵抗の応用も提案されている [2, 3, 4]。

このように、相分離を伴うような系におけるエネルギー輸送を取り扱うことは、一般に、解析的な手法では難しく、計算機シミュレーションが用いられる。分子動力学法ではエネルギー輸送を担う物質を離散的に取り扱うことで、様々な恣意的仮定を極力排除した状態で系を扱うことが可能である。分子動力学法において最もシンプルな構成粒子モデルの一つは、排除体積効果のみを持つ剛体粒子モデルであるが、剛体粒子系では気液相転移を記述する事は出来ない。一般に、気液相転移やより現実的な熱輸送を扱う場合には引力相互作用を持つ Lennard-Jones 粒子モデルが用いられる。Lennard-Jones ポテンシャルは、引力相互作用と斥力相互作用を持ち、希ガスの性質を良く表す粒子モデルとして知られている。我々は界面のようなミクロな構造を持つ系における熱伝導を理解するため、非平衡分子動力学法を用いて研究を行った。

¹E-mail:ogushi@serow.t.u-tokyo.ac.jp

2 モデル

以下に、3次元N粒子系でのハミルトニアンを示す。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} \phi(|q_i - q_j|), \quad (1)$$

ここで、 m_i, p_i, q_i はそれぞれ粒子 i の質量、運動量及び座標を表す。 $\phi(r) = 4\epsilon \left\{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right\}$ ($\epsilon = 1, \sigma = 1$) は Lennard-Jones ポテンシャルを表し、 σ は粒子径を表し、 ϵ はポテンシャルの強さを決める。 α_{ij} は粒子 i 粒子 j 間の相互作用の強さを表すパラメータである。異なる物性の粒子は、Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータを選択することで表現することが出来る。以下、特に断らない限り $\alpha_{ij} = 1, m_i = 1$ とする。

系の形状として、3次元直方体の箱 ($L_x \times L_y \times L_z$) を考え、その中に Lennard-Jones ポテンシャルを持つ粒子を配置する。(図1) L_x, L_y, L_z はそれぞれ x, y, z 方向における系の長さを表す。 y, z 方向については周期境界とし、 x 方向には系の両端 $x = 0, L_x$ に Lennard-Jones ポテンシャルの斥力部で表される固い弾性壁を置く。系に温度勾配を与えるため、 x 方向の両端から一定幅 Δx_{HB} の領域を能勢-Hoover 熱浴として、それぞれ T_H 及び T_L ($T_H \neq T_L$) に制御する。差分法は一定の時間刻み $\Delta t = 10^{-4}$ を用いて、各粒子については Verlet 法を、熱浴変数については Euler 差分を用いた。計算コスト軽減の為、 $\text{cutoff} = 3\sigma$ とした。本研究では、熱流の流れる方向 (x 方向) についての物理量の分布を調べるため、 x 方向に一定の幅 Δx_{cell} で局所セルに分割し、各セルにおける値を求める。

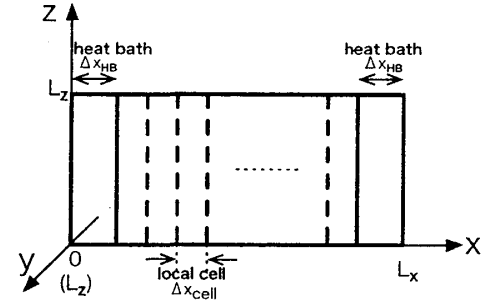


図 1: シミュレーション系の形状

3 気液界面

非平衡分子動力学法を用いて平均密度と熱浴温度を調整することで、熱平衡状態にある初期状態から系は自発的に相分離し、最終的には定常状態に達する。ここでは3次元 Lennard-Jones 粒子系における気液界面の構造について調べた [?].

定常状態において、気液各相では Fourier 型の熱伝導が実現しており、各相では熱伝導率の違いから異なる温度勾配が得られた。また、界面では非対称な密度分布が得られた。この非対称界面を再現するモデルとして、非対称な二重井戸型自由エネルギー密度を考える。気液各

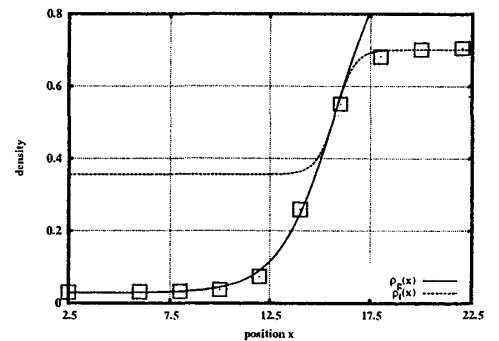


図 2: 気液界面構造

相における密度の $1/3$ 乗に比例する長さ $\xi_{g,l} = a_{g,l} \rho_{g,l}^{-3}$ を界面の厚みを表す特徴的長さとして、これを用いて $\phi 4$ 型の自由エネルギー密度に非対称性を与える。図 2 にシミュレーション結果と共にモデルより得られる界面構造 $\rho_{g,l}(x)$ を示す。このモデルは界面の厚みを唯一のパラメータとして含み、3次元 Ising 系と同じユニバーサリティーを持つ。また、密度に関して 6 次の関数を用いると、非対称界面を与える解析的なモデルも得られる。我々のシミュレーションの範囲において、この二つのモデルから得られる界面構造に大きな差は見られず、何れもシミュレーション結果と良い一致を見せた。

本シミュレーションでは初期状態に高温で熱平衡状態にある流体相をとり、時刻 $t=0$ において低温熱浴をつけ温度勾配を与える。高温熱浴の温度は初期温度と同じとする。この後系は相分離を始め、低温側から液相が成長、最終的には定常状態に至る。液相が成長を始めた極初期には半無限系における熱伝導方程式から予想される液相の成長速度と一致した振る舞いを示し、液相は $t^{1/2}$ で成長する。この後、界面は平衡位置に向かって $t^{-1/2}$ で収束する。緩和過程においても、気液各相では線形の温度分布が得られ、界面では温度分布にギャップが観られた。この温度ギャップは界面においてバルクよりも熱伝導率が非常に小さいために生じた界面熱抵抗と呼ばれる現象である。系が定常状態に近づくにつれ、この温度ギャップは $t^{-1/2}$ で一定値に収束する様子が見られた。

4 Thermal Diode

次に、界面熱抵抗の応用として 3次元 Lennard-Jones 粒子系において固液界面における界面熱抵抗の温度依存性及び thermal diode 効果について調べた。温度勾配によらず固液共存状態を維持するため、式 (1) において固相を構成する粒子について $m = 10, \alpha = 10$ 、固相・液相粒子間では $\alpha = 1.0$ として、質量と相互作用の強さの異なる 2 種類の Lennard-Jones 粒子を用いる。この条件で温度勾配の向きに寄らず系は定常状態に達し、定常状態では固液各相において Fourier 型の熱伝導を実現する。熱伝導率の違いに起因して固液各相では異なる温度勾配を持ち、界面では温度分布にギャップが生じた。この系において、液相から固相へ熱が流れる場合 ($L \rightarrow S$) と固相から液相へ熱が流れる場合 ($S \rightarrow L$) では、界面温度、界面での温度ギャップ共に異なり、また、界面熱抵抗は異なる温度依存性を示した。このとき熱流は温度勾配の向きに対して異なる界面温度依存性を示し、熱流の絶対値は非対称性を持つ。すなわち系は thermal diode 効果を示す。

ダイオード効果は、系をバルクと界面の抵抗からなる直列回路として考える事で理解できる。今、バルクにおける熱抵抗の温度依存性を無視できるものとする、熱流比は界面熱抵抗の温度依存性のみで記述される。シミュレーション結果より、固相から液相へ熱が流れる場合には界面

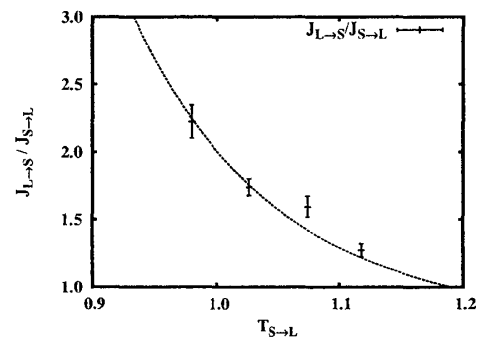


図 3: 熱流比の温度依存性

熱抵抗は界面温度に対して $17.88(64) \cdot T_{S \rightarrow L}^{-7.83(50)}$ とベキで減少したのに対し、液相から固相へ熱が流れる場合にはほぼ一定値 $4.65(04)$ を示した。従って、本シミュレーションで見られた熱流比の振る舞いは固相から液相へ熱が流れる場合の界面温度 $T_{S \rightarrow L}$ のみで記述される。図3より、実際にシミュレーションから求めた熱流比 $J_{L \rightarrow S}/J_{S \rightarrow L}$ は系を直列回路として考えた場合に予測される振る舞いとよく一致することが分かる。

5 まとめ

非平衡分子動力学法を用いて、3次元 Lennard-Jones 粒子系における界面構造について調べた。

3次元直方体の両端に異なる温度の熱浴をつけ、系に温度勾配を与えると熱浴温度と平均密度を調整することで、系は自発的に相転移を記述し多相共存状態を実現し、最終的には定常状態に達し、各相において Fourier 型の熱伝導を実現する。定常状態において、気液共存系では、気相と液相の熱伝導率の違いにより各相で異なる温度勾配が得られ、密度分布は界面において非対称構造を示した。この界面構造は非対称な二重井戸型自由エネルギー密度を用いたモデルにより良く再現された。

次に、界面熱抵抗の応用として固液界面を含む系における Thermal Diode 効果について調べた。本研究で用いた系では熱流の絶対値が温度勾配の向きに依存して非対称性を持つ。これは界面熱抵抗が温度勾配の向きに対して非対称であり、異なる温度依存性を持つためである。

thermal diode は界面物性により決まるものであり、従って、熱流の絶対値の非対称性は界面熱抵抗の温度依存性に帰着する、つまり、この thermal diode は界面の抵抗により制御される直列回路であり、熱流比の温度依存性は、バルクの抵抗の温度依存性を無視した場合、界面熱抵抗の温度依存性のみで記述される。実際にシミュレーションから得られた熱流の絶対値の比は系を固相－界面－液相の3つの抵抗からなる直列回路として考えた場合に予想される熱流比の振る舞いと良く一致した。

参考文献

- [1] P. L. Kapitza, J. Phys. USSR **4**, 181 (1941).
- [2] B. Li, L Wang, and G. Casati, Phys. Rev. Lett. **93**, 184301 (2004).
- [3] B. Li, J.-H. Lan, and L Wang, Phys. Rev. Lett. **95**, 104302 (2005).
- [4] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, and Z. Zettl, Science, **314**, 1121 (2006).
- [5] F. Ogushi, S. Yukawa and N. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 827 (2005); J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 073001 (2006).