

気液界面における温度構造

小串典子 (Fumiko Ogushi), 湯川諭 (Satoshi Yukawa), 伊藤伸泰 (Nobuyasu Ito)

Department of Applied Physics, School of Engineering, The University of Tokyo

概要

非平衡分子動力学法を用いて、非平衡非定常状態における気液界面のダイナミクス及びその界面構造について密度・温度の両側面から調べた。初期状態として全系の温度・密度とも一定の熱力学状態をとり $t=0$ で系に温度勾配を与えると、系は気相・液相に二相分離し、定常状態に達した後には系に与えられた熱流により平衡位置に定常な気液界面が実現される。今回のシミュレーションから、密度からみた界面はおよそ $1/\sqrt{t}$ でこの平衡位置に向かって収束する様子がみられた。また、温度分布より界面における温度分布にとびが生じ、熱抵抗の存在が示唆された。この温度差 (温度の飛び) も、 $1/\sqrt{t}$ で定常状態における温度差 dT_0 に収束していく様子がみられた。

1 はじめに

熱伝導は物理的にも工業的にも非常に基礎的な問題であり、この理論的理解を得ることは現在でも最も重要な課題の一つである。熱伝導に関する研究は古く、19世紀 Fourier の時代までさかのぼる。[1] 例えば、巨視的な系における熱伝導については、系の熱伝導率が熱流と温度勾配の比によって表され、Fourier の法則によって良く記述されることが知られている。しかし微視的なダイナミクスに基づく理論的理解は未だ十分得られておらず、現在でも多くの研究が行われている。熱伝導を理解する上で、相分離や非平衡熱伝導現象に重要な役割を担う界面は興味深い対象である。

界面については核生成などとの関わりから論じられることも多い。例えば古典核生成論 [2] では、核の生じた場合とそうでない場合における自由エネルギー密度の差から臨界核の大きさを見積もる。古典核生成論は実験値と理論値を比較することの出来る理論として最も一般的なものであるが、微視的な界面構造を考慮していないため気泡核については説明出来ていない。これに対し、密度汎関数法により求めた気液界面を用いて古典核生成論を補正するアプローチが現在までで最も成功を収めている。[3] このように、沸騰などの気泡核生成においては気液界面の密度構造を理解することが鍵となる。一方で界面における特徴的な熱伝導現象としては Kapitza Conductance [4] など熱抵抗の存在が知られている。Kapitza Conductance は異種物質間に非常に熱伝導率の小さい領域が存在し、界面において温度ギャップが生じるという現象であるが、これは異種物質間の界面に限らず一般的な界面においてみられる現象である。一般に Kapitza Conductance についてはフォノン散乱による解釈が用いられるが [5, 6]、一般の熱抵抗についてフォノン散乱を用いた解釈は不十分であることが分かっている。

このような界面を含む混相系における熱伝導の問題については、計算機シミュレーションを用いた研究がなされている。非平衡分子動力学法を用いた3次元剛体粒子系における研究 [7] では固相・流体相の二相共存系において各相でそれぞれ温度勾配の異なる Fourier 型熱伝導が実現する。しかし固相・流体相の界面は非常に薄くこれから界面の特徴的な構造を議論することは困難であった。

これに対し3次元 Lennard-Jones 粒子系を用いた研究ではより厚い、構造を持つ気液界面が調べられている。[8] 単相における3次元 Lennard-Jones 粒子系の熱伝導率は Fourier 型の熱伝導を示し、システムサイズ L に対してサイズ依存性 $1/\sqrt{L}$ を示す。[9] この振る舞いは久保公式 [10] から導かれる熱伝導率のサイズ依存性 $L^{d/2} + 1$ について次元 $d = 3$ の場合にあたり、剛体粒子系などにおける先行研究 [7] とも一致している。これは超臨界流状態のみでなく気相・液相・固相においてもみられる振る舞いである。3次元 Lennard-Jones 粒子系における気液界面について、定常状態では密度について非対称な界面構造が得られた。この界面は非対称な二重井戸型の自由エネルギー密度モデルを用いてよく記述される。さらに、各相において剛体粒子系と同様 Fourier 型の熱伝導がみられ両相で異なる温度勾配が実現したが、熱抵抗のような界面での特徴的な構造はみられなかった。[8]

しかしながら、気液界面における熱抵抗はこのようなマイクロな系において本当に存在しないのだろうか。熱抵抗は界面における熱伝導現象の一つとして、一般に期待され得る現象である。定常状態における界面で熱抵抗がみられなかった理由として、温度について十分な精度が得られなかった可能性がある。さらに詳細な界面の温度構造を調べるためにはより大規模な計算を行う必要があるが、気液共存系におけるシミュレーションは定常状態に達する為に非常に計算コストがかさむため数百粒子以上の系を扱うことは現実的ではない。さらに、密度からみた界面の位置と温度から見た界面の位置が完全には一致していないことから、従来のように単純に密度もしくは温度のみから界面を定義するだけでは不十分であり、何を持って界面とするかという問題がある。従って非定常状態からの界面についての理解が不可欠であり、ここでは非定常状態における界面のダイナミクスについて密度および温度から議論する。

2 モデル及びシミュレーション

2.1 モデル

一般に、相転移を伴うような系における熱伝導現象を扱うには解析的手法では困難でありコンピュータシミュレーションが用いられる。ここではマイクロなダイナミクスに基づき相界面の構造及びダイナミクスについて調べるため、分子動力学法を用いる。分子動力学法では系におけるエネルギー輸送を担う物質を離散化して取り扱うことで、自発的に相転移を記述することが出来る。さらに、各構成粒子はそれぞれが定められた相互作用を及ぼし合いながらニュートンの運動方程式に従うのみであり、様々な恣意的仮定を極力排除した状態においてシミュレーションを行うことが可能である。具体的には、構成粒子として引力相互作用を持つ二体間ポテンシャルである Lennard-Jones(12-6) ポテンシャルを持つ粒子モデルを用いる。Lennard-Jones ポテンシャルは希ガスなどの性質を良く再現する粒子モデルとして、今回のような気液共存系を扱う研究では広く用いられている。Lennard-Jones(12-6) ポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} & (r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c), \end{cases}$$

である。ここで、 r_{ij} は粒子 i と粒子 j の間の距離であり、各粒子の質量 m 、 σ 及び ϵ はそれぞれ 1 とする。計算コストを軽減するため、粒子間の相互作用にカットオフ $r_c = 3\sigma$ を与える。

2.2 シミュレーション

図1に系の形状を示す。シミュレーションを行う系として、3次元直方体 $L_x \times L_y \times L_z$ を用いる。 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。境界条件として $y-, z-$ 方向については周期境界を与え、 $x-$ 方向の系の両端には弾性壁をおく。この弾性壁は系から出た粒子に対し、壁と粒子の距離に応じて Lennard-Jones

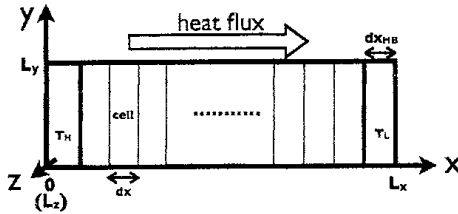


図1: シミュレーション系の形状

ポテンシャルの斥力項に従い粒子を系に引き戻す方向に力を与えるものである。

x -方向について系の両端、一定幅 dx_{HB} の領域にそれぞれ異なる温度の熱浴領域 ($T_H > T_L$) を与える。これにより系に熱流が生じ、定常状態において平衡位置に定常に存在する界面が実現される。熱浴として能勢-Hoover 熱浴を用いる。能勢-Hoover 熱浴は、定められた熱浴温度 T_{HB} と粒子の温度 T_i との差に応じて一種の摩擦力を粒子に与えることで、熱浴領域を定められた温度 T_{HB} に制御する。熱浴における運動方程式

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = F - \zeta m \frac{dr}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{2(K - K_{HB})}{Q}, \quad (2)$$

である。ここで F はポテンシャルによる力、 r 及び ζ , K , K_{HB} , Q はそれぞれ粒子の位置、熱浴変数、粒子の運動エネルギー、熱浴における運動エネルギーおよび時定数を表す。 K_{HB} の値は T_{HB} から

$$K_{HB} = \frac{3}{2} k_B T_{HB}, \quad (3)$$

により決める。ここで k_B はボルツマン定数である。差分法は一定の時間間隔 dT を用いて各粒子については Verlet 法を、熱浴変数についてはオイラー差分を用いる。

系における温度・密度のプロファイルを求める為、 x -方向に系を一定の幅 dx でスライスした

cell を考える。中心位置が x である cell における局所温度 $T(x)$ は

$$T(x) = m \frac{\langle v_i^2 \rangle_{\text{cell}}}{3k_B} \quad (4)$$

である。ここで、 v_i は粒子 i の速度である。同様に、局所密度 $\rho(x)$ は

$$\rho(x) = \frac{\langle n \rangle_{\text{cell}}}{V} \quad (5)$$

である。ここで、 n は各セルにおける粒子数、 V はセルの体積 ($V = L_y \times L_z \times dx$) を表す。 $\langle \dots \rangle_{\text{cell}}$ は各セルにおける長時間平均を表す。

3 結果

初期状態として、全系の温度一定 ($T(x)=T_H$)、密度一定 ($\rho(x) = \rho$) の熱平衡状態をとる。 $t = 0$ において系の両端に異なる温度 ($T_H > T_L$) の熱浴を付け温度勾配を与えると、系は二相分離し低温熱浴側から液相が成長を始め、最終的には気相と液相が二相共存した定常状態に至る。(定常状態における界面の構造については参考文献 [8] を参考にされたい。) ここでは、定常状態に至る以前の非定常状態における界面のダイナミクス及びその構造について密度と温度の両側面から調べる。温度勾配を加えた後系が気液共存状態に至るよう、全系の平均密度を $\rho = 0.3$ 、初期状態における温度及び高温熱浴の温度を $T_H = 1.6$ 、低温熱浴の温度を $T_L = 0.8$ とする。

3.1 密度

密度から見た界面について、ダイナミクスを調べる。

初期条件 $\rho(x) = \rho$ から $t = 0$ で系に温度勾配を与えると、ごく初期の段階では低温熱浴側の密度が急激に高密度となる。高温熱浴側の密度も徐々に低密度となり、それぞれ気相と液相が成長していくが、この段階では液相領域に向けて

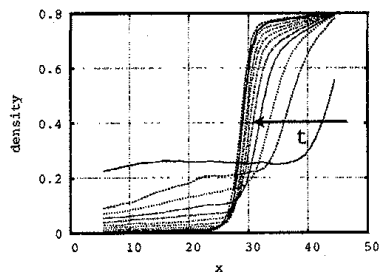


図2: 時刻 t における密度プロファイル $\rho(x)$: 初期条件では全系の密度一定であり、 $t > 0$ で温度勾配が与えられた後に両熱浴側からそれぞれ気相・液相が成長し、界面は定常状態における平衡位置に向かう。

mass flow が生じており、液相領域の隣に余分な密度の溜まった域が生じる。ある程度に相分離が進み、この余分な mass flow が消えた後は液相と気相は熱流に押されながら徐々に定常状態に置く平衡位置に緩和して行く。図2に各時刻 t における系の密度プロファイル $\rho(x)$ を示す。密度が大きく変化する領域の代表的な密度 $\rho_{ave} = 0.4$ をとり、この密度の位置を仮に密度から見た界面の位置 $x(t)$ とする。時刻 t に対して界面の位置 $x(t)$ をプロットしたものが図3である。図3より、界面の位置 x は x_0 に向かって収束していくようすが分かる。この x_0 は定常状態における界面の平衡位置 x_0 であると期待される。

界面の成長速度に関しては、熱伝導方程式を用いた半無限系における解析解が良く知られている。初期条件を全系の温度一定 $T(x) = T_H$ とし、境界条件として $t > 0$ で系の一端の温度を $T(0) = T_L$ 、時刻 t での界面における温度を $T(x_0(t)) = T_0$ とする。(この時、十分遠方の温度は $T(\infty) = T_H$ である。) 今、界面における温度を T_0 を一定とすると、境界条件より時刻 t における液相の幅 $l(t)$ は \sqrt{t} に比例することが分かる。このことから、液相の成長速度は $1/\sqrt{t}$ に比例する。図3に熱伝導方程式から求められる液相の時刻 t における厚み $l(t) \propto \sqrt{t}$ を破線で示した。これから分かるように、ごく初期の段階では液相の成長速

度は熱伝導方程式から導いたものと同程度の振る舞いを示すが、 $t > 200$ からは大きくずれ一定値 $x_0 = 24.91(22)$ へ収束ように振る舞う。界面の平衡位置 x_0 と時刻 t における位置 $x_0(t)$ の差 $dx(t) = x_0 - x_0(t)$ をプロットしたものが図4である。これから、界面はほぼ $1/\sqrt{t}$ で平衡位置に向かう様子が分かる。

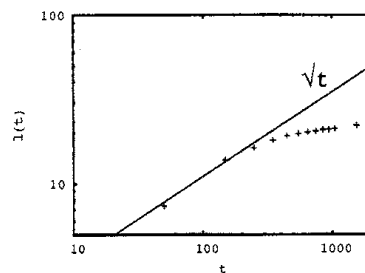


図3: 時刻 t における液相の厚み $l(t)$: ごく初期の段階ではシミュレーション結果 (+) は熱伝導方程式から導かれた $l(t) \propto \sqrt{t}$ (破線) と同程度の振る舞いを示すが、その後一定値 $x_0 = 24.91(22)$ に向かい収束するよう振る舞う

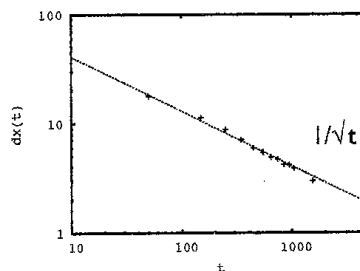


図4: 時刻 t における界面の位置 $x_0(t)$ の平衡位置 x_0 からの差 $dx(t)$: 定常状態における平衡位置として期待される x_0 に向かって密度から見た界面 $x_0(t)$ はおよそ $1/\sqrt{t}$ で収束していく

3.2 温度

界面における熱伝導現象としては、Kapitza 抵抗のような熱抵抗の存在が知られている。定常状態における界面構造から密度については一定の構造が観られたが、温度については気相・液相においてそれぞれ異なる温度勾配が実現されている以上の詳細な構造は得られなかった。実際に気液界面において熱抵抗はみられないのであろうか。

初期条件において全系の温度を一定 $T(x) = T_H$ とし、 $t = 0$ で系に温度勾配を与える。 $t = 0$ において系に温度勾配が与えられた後、系は二相分離し低温熱浴側から液相が成長し始める。定常状態においては両相で Fourier 型の熱伝導がみられ、気相と液相では異なる温度勾配が得られた。ごく初期の段階では $t = 0$ で系に低温熱浴が与えられ、低温熱浴側において急激に高密度の領域が成長する。この段階では液相に向かって系に mass flow が生じており、そのため液相側に余分な熱が溜まり気相との間にあまり温度変化のない領域が生じている。図5に各時刻 t における温度プロファイル $T(x)$ を示す。

図5から分かるように、気相・液相の両相の領域ではほぼ線形な温度プロファイルが得られている。二相分離が進むにつれ、気相側の温度勾配は

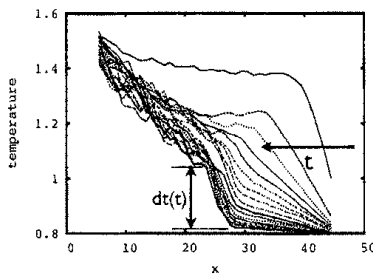


図5: 時刻 t における温度プロファイル $T(x)$: 初期状態では全系の温度一定である。 $t = 0$ で系に温度勾配が与えられると、系は二相分離する。気相側における温度勾配は徐々に大きく、液相側では小さくなり、界面において温度差 $dT(t)$ がみられる。

徐々に大きく液相側の温度勾配は小さくなり次第に気相側と液相側の間に非常に熱伝導率の小さい領域が生じている。気相側の温度勾配からずれる温度 $T_g(t)$ と液相側の温度勾配からずれる温度 $T_l(t)$ を各時刻 t について求め、その差 $dT(t) = T_g(t) - T_l(t)$ を界面における温度ギャップとして図6に示した。このギャップは定常状態に向かうにつれて消滅するのではなく、 $T_g(t)$ 、 $T_l(t)$ 共に時間と共に一定値に向かって収束し、 $dT(t)$ も一定値 $dT_0 = 0.308(26)$ に収束する。

dT_0 に向かって収束して行く様子 $dT_0 - dT(t)$ を図7に示す。これから、温度から見た界面における温度ギャップ $dT(t)$ は $1/\sqrt{t}$ で定常状態において期待される温度ギャップ dT_0 に収束していく様子が分かる。

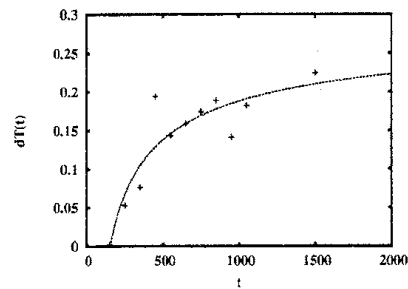


図6: 界面における温度差 $dT(t)$: $dT(t)$ は一定値 $dT_0 = 0.308(26)$ に向けて収束するように振る舞う。

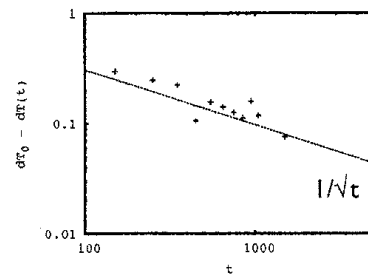


図7: 界面における温度差 $dT(t)$ は定常状態で期待される温度差 dT_0 に向けて $dT_0 - dT(t) \propto 1/\sqrt{t}$ で収束していくように振る舞う

4 まとめ

非平衡分子動力学法を用いて、気液界面の非定常状態におけるダイナミクスを調べた。

密度から見た界面について、非定常状態における界面の速度（液相の成長速度）は熱伝導方程式を用いて半無限系においては \sqrt{t} に比例することが知られている。今回のシミュレーションにおいて、ごく初期の段階における界面の振る舞いはこの結果と一致しているが、次第に大きく離れ、定常状態における平衡位置 x_0 に向かっておよそ $1/\sqrt{t}$ で収束して行く様子が見られた。

温度から見た界面については、定常状態では明らかではなかった気液界面における熱抵抗の存在が示唆された。気相と液相の間に熱伝導率の非常に小さな領域があり、その領域の温度差は時刻 t に対して $1/\sqrt{t}$ で一定値 dT_0 に収束するように振る舞う。この dT_0 が定常状態における気液界面の熱抵抗と期待される。

以上、界面のダイナミクスについて定常状態に向けて密度から見た界面の位置、温度から見た界面における温度差共におよそ $1/\sqrt{t}$ で緩和していく様子が得られた。現段階ではこれらの振る舞いについて十分な理解は得られておらず、得られた温度ギャップについても、何が温度ギャップを生んでいるか、明らかでない。しかしながら、我々のシミュレーションはミクロな観点から界面における熱伝導を理解する足がかりとなり得るものであると考える。

参考文献

- [1] J. Fourier: *Théorie analytique de la chaleur* Paris, (1822)
- [2] M. Volmer and H. Z. Flood: *Z. Phys. Chem. A* **190** 273 (1934).
R. Becker and W. Döring: *Ann. Phys.* **24** 719 (1935).
- J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids* (Theodore Steinkopff Dresden, 1939).
- [3] F. F. Abraham: *Homogeneous Nucleation Theory* (Academic, New York, 1979). A. Laaksonen, V. Talanquer and D. W. Oxtoby: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46** (1995) 489. J.M.Howe: *Philos. Mag. A* **74** (1996) 761.
- [4] P. L. Kapitza: *J. Phys. (MOSCOW)* **4** (1941) 181.
- [5] E. T. Swartz and R. O. Pohl: *Reviews of Modern Physics* **61** (1989) 605.
- [6] D. G. Cahil, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Philpot: *J. App. Phys.* **93** (2003) 793.
- [7] T. Murakami, T. Shimada, S. Yukawa and N. Ito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** (2003) 1049.
- [8] F. Ogushi, S. Yukawa and N. Ito: in printing in proc. of the 18th Annual Workshop on XVIII (2005).
- [9] F. Ogushi, S. Yukawa and N. Ito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 827.
- [10] R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 570.
R. Kubo, M. Yokota, and S. Nakajima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 1203.