学位論文

分子動力学法による薄膜の熱伝導に関する研究

A Study on Thermal Conductivity of Thin Film by Molecular Dynamics Method

平成15年9月

崔 淳豪

目次

Abs	Abstract		
記号	号説明	V	
略語	§説明	viii	
1.0	序論	1	
1.1	研究の背景	2	
1.2	従来の研究	4	
	1.2.1 巨視系の熱伝導	4	
	1.2.2 微視系の熱伝導	7	
1.3	研究の目的	9	
2.0	計算方法	10	
0.1	八乙卦力带注	11	
2.1		11	
2.2	万丁间小テノンヤル の即時日名供し切断に対	13	
2.3	同期境券余件と切断距離	15	
2.4		1/	
		18	
	2.4.2 3 次元周期項界系	19	
2.5		21	
	2.5.1 速度スケーリング法	21	
	2.5.2 速度交換法	22	
2.0	計管社田	22	
5.0	山并陷入	23	
3.1	最適分子間距離の算定	24	
3.2	熱伝導率の計算手順	29	
3.3	系の内部圧力の影響	31	
3.4	温度制御回数の影響	33	
3.5	境界条件の影響	36	
3.6	温度勾配の影響	41	
3.7	系の平均温度の影響	43	
3.8	サイズ効果	46	
	3.8.1 面積の影響	46	

<u>目次</u>

	3.8.2	長さの影響	48
3.9	界面熱	抵抗	56
	3.9.1	境界面での温度ジャンプ	56
	3.9.2	Energy Reflection Model (ERM)	65
4.0	結論		79
付錄	付録 81		
Α	、 面心立方(Face Centered Cubic, fcc)構造 82		82
В	ビリアル定理(Virial Theorem)による圧力計算 85		85

С	分子間最適距離 (内部圧力0の条件)	88
D	系のサイズとフォノンの平均自由行程の変化率	92
E	無次元量(Dimensionless Property)の定義	94
F	Acoustic Impedance Mismatch Model (AIMM)	96
G	固体の音速測定と音響インピーダンスの計算	104
Η	熱抵抗が存在する系の参照系	111
Ι	Acoustic Mismatch Model (AMM)	115
J	Diffuse Mismatch Model (DMM)	120
参	参考文献 123	

謝辞

Abstract

Recent rapid progress and the development of a nanometer-sized device have been achieved in the micro-electro-mechanical system (MEMS) and nano-electro-mechanical system (NEMS). For example the nanoscale manufacturing technology makes a Large Scale Integrated Circuit (LSIC) be extended to a Very Large Scale Integrated Circuit (VLSIC) and it is still improving the performance of semiconductors with the more compacted size in the related industries. Thin film deposition technology, which controls the thickness with the range of an atom nowadays, makes a supperlattice be possible. Supperlattice is an artificial film not existed in nature since it is possible to be manufactured from the arbitrary selections of any element. These newly growing nano- and micro-engineering technology make the various devices be more reduced size, perform the advanced functions, and change even the human life. However these new technology requires at the same time that one should thoroughly understand, analyze the new phenomena resulting from the extremely small size and the limit of an application with the existing theories based on the macro systems.

The typical unusual physical behavior compared with a macro system is the microscale heat transfer phenomenon to which the Fourier's Law is any more applicable. If the heat transfer theory for a macro system is applied to a micro-sized structure without any consideration on a size effect, then a significant error in the calculated heat transfer rate or the temperature distribution can result. Such an error may make the devices operate inappropriately away from the designed function or even malfunction. Therefore MEMS/NEMS designers must fully understand the application limit of the Fourier's Law and the trend of a thermal conductivity (TC) caused by a size effect.

Thermal boundary resistance (TBR) at the epitaxial interface composed of the different materials is another phenomenon focused one's attention. TBR seems to be considerably reduced from the results of a macroscale system if the contacting area at an interface is increased by any method. These results mislead one to understand that TBR is disappeared if the interface is a perfect contact. However the recent studies show that TBR still exists at an interface by the different materials even though an interface is epitaxial in the viewpoint of an atomic level. The history to grasp the mechanism on TBR is fairly long and the various theories were developed to explain TBR qualitatively and quantitatively such as acoustic mismatch model (AMM), acoustic impedance mismatch model (AIMM) and diffuse mismatch model (DMM), however any model can't analyze TBR quantitatively.

This study is performed to clarify the above mentioned microscale heat transfer phenomena using a non-equilibrium molecular dynamics (NEMD). Solid argon is selected as the simulation material because it is the typical material represented by the Lennard-Jones potential, which is the simplest intermolecular potential. Moreover there is no need to consider the contribution by the free electrons to the TC since argon is a non-conductor electrically, which means that the energy transportation is caused only by the lattice vibration, that is a phonon. Two systems with the different boundary conditions (BCs) are prepared to investigate the effect on a TC by these BCs. One system is the fixed length to the direction of a heat transfer but the directions perpendicular to that are the periodic boundary conditions

(PBCs) and the other system is 3 dimensional PBCs. The simulation results are carefully compared with the experimental results if possible.

The detailed descriptions will be given in the text of this thesis, however the main results on a microscale heat transfer phenomena in solids are summarized shortly as follows ;

- TC is dependent on the internal pressure of a solid system. The higher an internal pressure is the higher a TC.
- TC is independent on the interval of a temperature control to develop the internal temperature gradient.
- The boundary conditions don't affect a TC and the results by NEMD essentially contain the size effect although the system is set as 3 dimensional PBCs.
- TC is independent on temperature gradient so long as a temperature difference is lower than 30 % of an average system temperature.
- TC is dependent on an average system temperature. TC is increased as an average system temperature is reduced and the trend of which is well fitted with a theoretical value, T⁻¹ upto 15 K. However it is confirmed that a classical MD can't evaluate a TC at the temperature lower than 10 K, at which a quantum effect appears.
- TC is independent on a heat transfer area.
- TC is dependent on the length to the direction of a heat transfer. The longer a length is the higher a TC. Phonon mean free path (MFP) can be evaluated by the fitting line of MD simulation results. The required length equal to the TC of a bulk state is longer as an average system temperature gets lower.
- TBR at an interface is dependent on the mass ratio and the potential well ratio between two different materials. The higher a mass ratio is the higher TBR and also in the case of a potential well ratio. The mechanism of TBR can be explained as the energy reflection at an interface caused by the discontinuity of acoustic impedance. The energy reflection model (ERM), which is developed in this study, fairly well evaluates TBR qualitatively and quantitatively compared with any other model such as AMM, AIMM and DMM.

記号説明

<u>アルファベット</u>

A	面積 (Area)	m^2
AMP	振幅 (Amplitude)	Å or m
a	加速度 (Acceleration)	m/sec^2
C_V	定積比熱 (Specific Heat at Constant Volume)	$J/kg \cdot K$
С	音速 (Acoustic Velocity)	m/sec
c_{V}	単位体積当たり比熱 (Specific Heat per Unit Volume)	$J/m^3 \cdot K$
Ε	エネルギー (Energy)	J
е	電荷素量(Elementary Electronic Charge, 1.602177×10 ⁻¹⁹)	С
F	力 (Force)	N
h	プランク定数 (Plank Constant, 6.62608×10 ⁻³⁴)	$J \cdot sec$
ħ	$h/2\pi$ (1.05457 $ imes 10^{-34}$)	$J \cdot sec$
k	波数 (Wave Number)	m^{-1}
$k_{\scriptscriptstyle B}$	ボルツマン定数 (Boltzmann Constant, 1.381×10 ⁻²³)	J/K
L	正六面体系の一辺の長さ (Side Length of Cubic System)	Å or m
L_{O}	ロ - レンツ定数 (Lorenz's Constant, 2.443×10^{-8})	V^2/K^2
l _{bulk}	バルク状態でのフォノンの平均自由行程	Å or m
	(Phonon Mean Free Path in the Bulk State)	<u>,</u>
l_p	フォノンの平均自由行程 (Phonon Mean Free Path)	Å or m
l _{sys}	薄膜の厚さ (Thickness of Thin Film)	Å or m
т	分子 1 個の質量 (Mass of one Molecule)	kg
N	分子数 (Number of Molecules)	
N_{phonon}	フォノンの数 (Number of Phnons)	
п	計算回数 (Number of Calculations)	
Р	確率 (Probability)	
р	压力 (Pressure)	N/m^2
q	熱エネルギー (Heat Energy)	J
• q	熱流速 (Heat Flux)	$W/m^2 \cdot K$
R	気体定数 (Universal Gas Constant, 8.314)	kJ/kmol · K
Re	複素数の実数部分 (Real Part of Complex Number)	
R_{th}	熱抵抗 (Thermal Resistance)	K/W
r	距離 (Distance)	т
Т	温度 (Temperature)	Κ
t	時間 (Time)	sec
V	体積 (Volume)	m^3

<u>記号説明</u>

v	速度 (Velocity)	m/sec
v_p	フォノンの速度 (Phonon Velocity)	m/sec
Y	ヤング率 (Young Modulus)	N/m^2
Ζ	音響インピーダンス (Acoustic Impedance)	$kg/m^2 \cdot sec$

<u>ギリシャ文字</u>

Δ	差 (Difference)	
α	電気伝導率 (Electrical Conductivity)	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$
ε	ポテンシャル井戸の深さ (Depth of Potential Well)	J
φ	ポテンシャルエネルギー (Potential Energy)	J
λ	熱伝導率 (Thermal Conductivity)	$W/m \cdot K$
λ΄	波長 (Wavelength)	m^{-1}
V	振動数 (Frequency)	sec^{-1}
$ heta_{\scriptscriptstyle D}$	デバイ温度 (Debye Temperature)	Κ
ρ	密度 (Density)	kg/m^3
σ	分子の直径 (Diameter of Molecule)	Å or m
τ	特定分子の特性時間 (Characteristic Time of Specific Molecule)	sec
ω	角振動数 (Angular Frequency)	rad/sec

<u>添え字</u>

AR	アルゴン (Argon)
ave	平均值 (Average Value)
bod	境界 (Boundary)
des	設定値 (Set Value)
ele	電子 (Electron)
ext	外部 (External)
fast	高速 (High Velocity)
gap	間極,或は差 (Gap or Difference)
Н	高温 (High Temperature)
in	流入, 或は入射 (Inflow or Incident)
int	内部 (Internal)
k	運動成分 (Kinetic Component)
L	低温 (Low Temperature)
LJ	レナードジョンズ (Lennard-Jones)
max	最大 (Maximum)
new	修正後 (After Correction)
out	流出 (Outflow)

<u>記号説明</u>

rf	反射 (Reflection)
ref	参考系 (Reference System)
SD	標準偏差 (Standard Deviation)
slow	低速 (Slow Velocity)
sys	系 (System)
tr	通過 (Transmission)
TC	温度制御 (Temperature Control)
tot	全体 (Total)
vib	振動 (Vibration)
x	X 方向成分 (X Direction Component)
У	Y方向成分 (Y Direction Component)
Z	Z方向成分 (Z Direction Component)
1	分子種類 1 (Class 1 of Molecule)
2	分子種類 2 (Class 2 of Molecule)

<u>シンボル</u>

$\langle \rangle$	時間平均 (Time Average)
∇	勾配 (Gradient, $\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$)
•	ベクトルの内積 (Inner Product of Vectors)
*	無次元量の表示 (Mark for Dimensionless Property)

略語説明

AIM	: Acoustic Impedance Mismatch
AIMM	: Acoustic Impedance Mismatch Model
AMM	: Acoustic Mismatch Model
BC	: Boundary Condition
DMM	: Diffuse Mismatch Model
EMD	: Equilibrium Molecular Dynamics
ERC	: Energy Reflection Coefficient
ERM	: Energy Reflection Model
FCC(or fcc)	: Face centered Cubic
LSIC	: Large Scale Integrated Circuit
MD	: Molecular Dynamics
MEMS	: Micro-Electro-Mechanical System
MFP	: Mean Free Path
MR	: Mass Ratio
NEMD	: Non-Equilibrium Molecular Dynamics
NEMS	: Nano-Electro-Mechanical System
PBC	: Periodic Boundary Condition
PR	: Potential Ratio
RIC	: Reflected Intensity Coefficient
TBR	: Thermal Boundary Resistance
TC	: Thermal Conductivity
UHV	: Ultra High Vacuum
VE	: Velocity Exchange
VLSIC	: Very Large Scale Integrated Circuit
VS	: Velocity Scaling

<u>1.0 序論</u>

- 1.1 研究の背景
- 1.2 従来の研究
 - 1.2.1 巨視系の熱伝導
 - 1.2.2 微視系の熱伝導

1.3 研究の目的

1.1 研究の背景

近年,集積回路に代表されるような薄膜を用いたデバイス(Thin Film Device)は広い範囲で使われていて,今や不可欠の要素となっている.これは薄膜積層(Thin Film Deposition)の技術の著しい進歩に負うところが大きく,今のところ厚さが数Å~数百µm程度の薄膜を任意の厚さで製作することが可能であり,薄膜デバイスの高性能,高品質化,多様化に応えている.しかし,薄膜デバイスは使用中デバイス自身からの発熱で温度が上昇するため,デバイスの設計性能を保証する適性温度内(Operating Temperature Range)で維持されるように発熱制御(Heat Generation Control)や放熱性能(Heat Dissipation Performance)を的確に把握しておく必要があり,このためには薄膜内の熱伝導伝熱解析が極めて重要となる⁽¹⁾.特に最近のナノスケ-ル(Nanometer-Scale)薄膜の熱伝導実験から巨視系の伝熱解析に使っているフーリエ則(Fourier's Law)の適用に限界があること,即ち薄膜の厚さによって熱伝導率が変わるサイズ依存性(Size Dependence)が存在することが知られている^{(2),(3)}.従ってミクロサイズ(Micro-Size)の装置を設計する時にバルク(Bulk)の物性値をそのまま使うとデバイスの破壊や性能の低下のような予測されなかった結果をもたらす可能性があり,どこまでバルク値が適用できるか,どこからサイズ依存性が現れるミクロ状態と考えるか,この境界を明確にすることが極めて重要である.

前述のように、現在の薄膜積層技術は原子単位まで制御が可能になっていて、異種原子を様々 に配列して自然界には存在しない人工的な物質までも生成できるようになっている。例えば超格 子(Superlattice)と呼ばれるものがその例で⁽⁴⁾, Fig. 1.1 は超格子製作に使う電子ビーム高真空積層 機構の例である.超格子を作る異種原子の組み合わせには制約がないから,組み合わせや配列を 変えることにより様々な物性や特性を持った物質が考えられる。従って今まで自然界には存在し なかった次世代の新しい物質の開発も期待されている。例えば,超格子は構成物質の種類と積層 部分の厚さによってその機械的な物性や電磁気的な特性が変わるので,特定の要求に応じた物質 が作れるようになる.しかし超格子もその厚さはミクロサイズなので,構成する各々の物質や新 しくできたの物質の物性は当然バルク状態に基づいた物性とは異なると予想される。

最近の非平衡分子動力学法(Non-Equilibrium Molecular Dynamics Method, NEMD)を利用した 熱伝導率の計算結果から, Fig. 1.2 に示すようなエピタキシャル(Epitaxial)な接合面でも, 異種分 子の場合には大きな熱抵抗(Heat Resistance)が存在することが議論されていて^{(5), (6), (7)}, これを利用 して異種分子を積層した超格子による優れた断熱物質(Adiabatic Material)の開発も試みられてい る.

それで本研究では物質の物性の中でも熱伝導特性に注目して,薄膜のサイズ効果(Size Effect) による熱伝導率(Heat Conductivity)の変化と境界面から常に観察される界面熱抵抗(Thermal Boundary Resistance, TBR)の原因を探るため,有限のアルゴン(Argon)固体の熱伝導について非平 衡分子動力学法による解析を行った.



Fig. 1.1 Schematic Diagram of Ultra High Vacuum (UHV) Deposition System



(a) Epitaxial Supperlattice

(b) Non-epitaxial Supperlattice

Fig. 1.2 Schematic Cross Sections of Superlattice

1.2 従来の研究

物質の熱伝導現象に関しては今まで多数の研究が進んでおり、マクロ系の固体の場合、熱伝 導の機構(Mechanism)は物質を構成している原子の格子振動(Lattice Vibration)と自由電子(Free Electron)によるものと突き止められて,既に固体の熱伝導率(Heat Conductivity)は格子振動による 寄与と自由電子による寄与が解析的に,そして実験的に求められている^{(8)、(9)}.従って最近の固体 に関する熱伝達現象の研究は殆ど極低温,或は超高温の領域に集中されているが,ミクロ系の場 合には的確に解明されていない現象が多くて様々な研究が行われている.

この節では本研究の目的の一つである境界面(Interface)での熱抵抗に関する従来の巨視系に対した研究と最近活発に研究されている微視系に関するものについて簡略に述べる.

1.2.1 巨視系の熱伝導

まず固体系の熱伝導率に関する一般的なことを述べると熱伝導率は格子振動による寄与, λ_{vib} と自由電子による寄与, λ_{ele} の両方によって決められる.

$$\lambda = \lambda_{ele} + \lambda_{vib} \tag{1.1}$$

一般的に金属(Metal)の場合には格子振動によってもエネルギー伝達が起きるが,自由電子による寄与が熱伝導率に支配的である.しかし不導体(Electrical Insulator)の場合には自由電子が存在しないので,熱伝導率は全てが格子振動によって決められる.金属においては自由電子による熱伝導率への寄与分は次のように電気伝導度(Electrical Conductivity) ペと絶対温度Tとの比例関係がある⁽⁹⁾.

$$\lambda_{ele} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \alpha T \tag{1.2}$$

上式でeは電子一つの電荷量(Elementary Electronic Charge)で $1.602177 \times 10^{-19} C$,そして k_B はボルツマン定数(Boltzmann Constant)で $1.38066 \times 10^{-23} J/K$ である.上式にこれら定数を代入して計算すると次のように Wiedemann-Franz 法則と呼ばれる一般法則が求められる.

$$\frac{\lambda_{ele}}{\alpha T} = L_0 \tag{1.3}$$

式(1.3)の右辺, L_o はロ - レンツ(Lorenz)定数で2.443×10⁻⁸ $V^2/K^{2(8),(10)}$ である.しかしこの式は極低温の領域,即ちその物質に固有なデバイ温度(Debye Temperature), θ_D 以下では合わないことが知られている⁽¹¹⁾.

$$\theta_D = \frac{h v_{max}}{k_B} \tag{1.4}$$

式(1.4)の*h*はプランク(Plank)定数で6.62608×10⁻³⁴ *J* · sec ,*v_{max}*は固体を構成している原子の 最大振動数で,デバイ振動数として呼ばれる.特に式(1.3)は金属の熱伝導率の格子振動分と自由 電子分の割合を計算するのに用いられる.

4

$$\frac{\lambda_{vib}}{\lambda_{ele}} = \frac{\lambda}{L_O \,\alpha \, T} - 1$$

(1.5)

勿論上式で λ は実験からの測定値である.しかし前述の全ては一種類の物質で構成されたものか,或は合金のように違う物質であっても均質な連続体(Continuum)に関するもので,Fig. 1.2 に示したような異種物質間の境界面を持つ固体系とは関係ないことである.境界面は原子的な見方で見ると不連続(Discontinuity)の存在に相当し,巨視系の場合には必ず接触抵抗(Contact Resistance)が現れて熱伝達が妨げられる原因になる.現在までの研究によると巨視系の接触熱抵抗に関して以下のようにまとめられる^{(12),(13),(14),(15)}.

(a) 接触熱抵抗は表面の粗さ(Roughness)によって大きな影響を受ける.

接触表面には必ず凸凹が残って空隙(Air Voids)が存在する(Fig. 1.3 (a) 参考). これら空隙は表面上の接触面積を減少させ,熱エネルギーの流れを熱伝達が妨げるので熱抵抗の原因になる. しかし表面の加工精度を上げて両表面の接触面積を増加させることによって熱抵抗をかなり減少することができる(Fig. 1.4 参考).

(b) 接触面の間に熱伝導率が高い液体とか,熱伝導率が高くて柔らかい固体物質で充填すると接 触熱抵抗は減少する.

接触面の間に挿入した充填物質は表面上に存在する空隙を詰めて接触面積を増加させる役 割をする(Fig. 1.3 (b) 参考).そして空隙が低密度の空気より液体で充填された場合には液体 の熱伝導率が気体より高いので境界面での熱抵抗はを減少する(Fig. 1.5 参考).

(c) <u>使用環境の圧力が高いほど接触熱抵抗は減少する</u>.

接触面を持っている機器要素が使用される環境の圧力が高いと表面上の空隙に詰まってい る空気の密度が高くなる.気体の場合圧力に比例して熱伝導率が高くなるので結局境界面で の熱抵抗は減少する.

(d) 接触圧力の大きさに比例して接触熱抵抗は減少する.

接触圧力が高くなると両表面の凸凹が変形されて,接触面積が増加して接触熱抵抗は減少する(Fig. 1.4 参考).

以上の巨視系に関する研究から境界表面の粗さを減少させることや接触圧力の増加などを施 すことによって,接触面積の増大効果だけ得られると熱抵抗は低下できると考えられる.



(a) Various Air Voids on Contact Surface

(b) Contact Surface with a Packing Material

Fig. 1.3 Schematic Diagram of Contact Surface



Fig. 1.4 Thermal Contact Resistance as a Function of Contact Pressure and Surface Finish⁽⁹⁾



Fig. 1.5 Thermal Conductivity of Three State of Matter⁽⁹⁾

1.2.2 微視系の熱伝導

ミクロ系の熱伝導率に関するシミュレーション研究は平衡分子動力学法(Equilibrium Molecular Dynamics, EMD)と非平衡分子動力学法(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD) で分けられる. EMD 法による熱伝導率の計算は平衡状態にある系から特定の伝達係数(Transfer Coefficient)を求める方法で,その係数に関連する流束(Flux)の揺らぎ(Fluctuation)から次のような Green-Kubo の式を用いて計算する⁽¹⁶⁾.

$$\lambda = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \left\langle \dot{q}(0) \cdot \dot{q}(t) \right\rangle dt \tag{1.6}$$

$$\stackrel{\bullet}{q} = \sum_{i} E_{i} \cdot v_{i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i>j\\pairs}} r_{ij} \left\{ F_{ij} \cdot \left(v_{i} + v_{j} \right) \right\}$$
(1.7)

MDによる熱伝導率の計算は殆どがNEMDによるものでEMDによるものは実に稀であるが、 最近 Kaburaki らは内部圧力 0 の状態(Free Standing State)において 3 次元周期境界の固体アルゴン (Argon)系に上記の EMD 計算をした.彼らは 10 K 以上の温度領域では熱伝導率が約 $T^{-1.5}$ に比例 することや系が圧縮されるほど熱伝導率が増加することを報告した⁽¹⁷⁾.

NEMD 法は基本的に実験と同じ手法で,系に熱流(Heat Flow)を与えて系の両端に温度勾配 (Temperature Gradient)を作り出す.そしてこの非平衡状態(Non-Equilibrium State)を定常維持して から熱流と温度勾配から熱伝導率を計算する⁽¹⁸⁾.熱流を与える方法は Langevin 方程式にもとつ いた Phantom 分子によるもの^{(19), (20)},速度制御(Velocity Control)によるもの^{(21), (22), (23), (24)},そして速度交換(Velocity Exchange)によるもの⁽²⁵⁾など様々な方法が用いられる.日本では NEMD 法による 熱伝導率の計算は小竹ら^{(21), (22), (23)}の研究が初めに考えられるが,これらは2次元固体アルゴン系 に対したもので 格子欠陥による熱伝導率の低下について研究した例があるが実在的な系に関す るものではなかった.以後 Lukes ら⁽²⁾が3次元固体アルゴン系に対して計算し,熱伝導率が系の 大きさに依存することを確認した.しかしこの研究では設定した一番大きい系(長さ約 34 Å)の熱 伝導率がバルク値より大きく計算されたことに注意する必要がある.そして 1.1 節で述べたよう に松本ら^{(5), (6), (7)}は異種分子で構成された系の場合,その境界面が Fig. 1.2 (a)のようなエピタキシャルな接合面であっても大きな熱抵抗が存在することを示して,異種分子の質量とポテンシャルを 様々変化しながらその影響を詳しく調べた.

NEMD 法で固体アルゴン系以外の研究としては,まず丸山,木村のアルゴンを使って,Fig. 1.6 のように白金(Platinum)表面上で蒸発-凝縮に関するものを上げられる.彼らは液体アルゴンの蒸 発と気体アルゴンの体凝縮現象の研究から固-液境界面上に界面熱抵抗が存在すること,この界 面熱抵抗は液体の固体面での濡れ性(Wettability),即ち固体分子と液体分子のポテンシャル (Potential)に強く依存することを報告した⁽²⁶⁾.この研究に続いてL.XueとP.Leblinskiら⁽²⁷⁾は固-液間の熱抵抗を液体の濡れ性をパラメーターにして定性的な解析を行った.小原,鈴木は白金の 固体層の代わりにアルゴンの固体層の間に液体アルゴンを配置した系を用いた MD 計算から固-液境界面上に存在する熱抵抗は固体表面の第1 隣接液体層の面密度が固体の綿密よりひくいの で,この密度差が熱抵抗の原因の一つになっていると報告した⁽²⁸⁾.上原拓也らは固体アルゴン 系の格子面の方向による熱伝導率の変化,即ち熱伝導率の異方性(Anisotropy)を調べた.彼らは 熱伝導率に異方性が存在するが,その差は大きくても20%以内であると報告した⁽²⁴⁾.その他に カーボンナノチューブ(Carbon-Nanotube)の熱伝導率に関する丸山の研究もあって,熱伝導率がチ ューブの巻き方と直径に対して依存性を持っていることを報告した⁽²⁹⁾.

上記のものは全て固体の熱伝導率に関する MD 研究で,それ以外の物質の様々な熱物理的現象に関する研究がなされており,1999 年以前の研究については Chou らによってかなり詳しくまとめられている⁽³⁰⁾.



Fig. 1.6 Evaporation-Condensation System of Argon⁽²⁶⁾

1.3 研究の目的

1.2.1 節で述べたように巨視系の場合,境界面での接触面積を大きくさえすれば接触熱抵抗が 減少するように考えられるが, Fig. 1.5 からも分かるように機械的な加工条件に限界があるので ある程度以上まで熱抵抗を減少させることは不可能である.それにもかかわらずもし両接触面の 境界状態を Fig. 1.2 のように原子的レベルまで改善すると熱抵抗はどうなるかについて疑問が生 じるのは自然であろう.しかしこのことは巨視系の実験によって確認するのは至難であって,む しろ分子動力学法を用いたシミュレーションが適切な方法である.勿論この場合にも界面熱抵抗 が存在すると既に確認されている⁽⁷⁾.

微視系の場合には熱伝導率は系の大きさに依存性を持っていることや異種固体による境界面 に熱抵抗が存在することが確認されているが 熱抵抗の大きさを工学的な見地で満足できるほど 予想できる方法は現在まで開発されていない.

例えば Lukes ら⁽²⁾の研究では熱伝導率が大きさ依存性を持っていることを述べている.彼らの計算では設定した一番大きい系の熱伝導率がバルク値より大きい値になった場合もあることを述べて,その原因として計算系が欠陥のない完全結晶系(Perfect Crystal System)であるから実在の欠陥構造を必ず含めている実在アルゴン系の実験値より高い値が計算された可能性を指摘している.しかし本研究の結果から見ると系が極端に圧縮されている可能性もあるが,彼らの研究ではこのことについては考慮していない.

松本ら^{(5), (6), (7)}の研究でも異種分子のエピタキシャルな接合面での熱抵抗を計算して,分子の 振動周波数(Vibration Frequency)を調べているが熱抵抗の原因としては受け入れるのに説得力が 弱い.更に彼らは音響インピーダンスの不一致(Acoustic Impedance Mismatch, AIM)による熱抵 抗の大きさを求めたが MD 結果とは相当合わないことを報告した.

1.2.2 節で言及した Kaburaki⁽¹⁷⁾らの EMD 法による研究結果は高温領域で熱伝導率が $T^{-1.5}$ に比例することは理論値である $T^{-1.0}$ とはかなり違う値である .特に EMD は第 2 章で説明されている 3 次元方向への周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)を適用するのでバルク値だけ計算できない.即ち系の大きさによる熱伝導率の依存性を調べることができない.更にこの方法は 一般的に NEMD 法より長い計算時間を必要する.

以上のことを考慮して本研究では NEMD 法を用いてミクロ系の熱伝導率を系統的に計算し て,今まで明確に確立されていない熱伝導率の挙動,特に系の大きさ依存性と境界面での熱抵抗 の機構(Mechanism)を求めることを目的にして分子動力学計算を行った.本研究結果は 1.1 節で 述べたように最近工業的な応用上その重要性が増えて行くミクロ系の熱伝導率に関してある定 性的,そして定量的な情報を与えられると考えられる.

2.0 計算方法

- 2.1 分子動力学法
- 2.2 分子間ポテンシャル
- 2.3 周期境界条件と切断距離

2.4 計算系

- 2.4.1 断熱壁系
- 2.4.2 3 次元周期境界系
- 2.5 温度制御
 - 2.5.1 速度スケーリング法
 - 2.5.2 速度交換法

2.1 分子動力学法

分子動力学の手法は時間発展につれての分子の動き,即ち分子の軌跡を追跡するものである ⁽¹⁾.計算された個々分子の位置と速度のデータのから系の物性や相変化などの情報を計算するも のなので,時間の経過による分子の位置を把握しなければならない.この目的として微分方程式 で表現された分子の運動方程式を積分して分子の位置を計算する多様な方法が工夫されている が⁽²⁾,本研究では Verlet 法を修正した Velocity Verlet 法を用いた.勿論様々な運動方程式の積分 法があって各々はその特性を持っているが,その中で重要な計算の精度も一緒に述べておく.

分子動力学法では各分子の位置に依存する関数として特定分子iのポテンシャルエネルギー (Potential Energy) $\varphi_i(r)$ を定義し(以後単にポテンシャルと略称),分子は次の Newton の運動方程 式に従う質点として扱う.

$$F_i = -\frac{\partial \varphi_i(r)}{\partial r_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{d^2 t}$$
(2.1)

式(2.1)を数値積分すると各時間での分子の位置と速度が計算できる.まず微小時間Δt について位置関数と速度関数をテーラー(Taylor)級数展開すると,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$
(2.2)
$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{dv(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 v(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 v(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$
(2.3)

上記の式に含まれている*O*(∆t⁴)は∆t⁴以上の全ての項を表せる略字である.式(2.2)の位置の時間微分を速度と力の時間微分として表すと式(2.4)のようにまとめられる.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2!}a(t)\Delta t^{2} + \frac{1}{3!}\frac{da(t)}{dt}\Delta t^{3} + O(\Delta t^{4})$$

$$\begin{bmatrix} v(t) = \frac{dr(t)}{dt} \\ a(t) = \frac{d^{2}r(t)}{dt^{2}} \\ \frac{da(t)}{dt} = \frac{d^{3}r(t)}{dt^{3}} \end{bmatrix}$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{F(t)}{m}\Delta t^{2} + \frac{1}{6m}\frac{dF(t)}{dt}\Delta t^{3} + O(\Delta t^{4}) \quad (2.4)$$

$$\begin{bmatrix} a(t) = \frac{F(t)}{m} \\ \frac{da(t)}{dt} = \frac{1}{m}\frac{dF(t)}{dt} \end{bmatrix}$$

同一な過程を速度に関する式(2.3)に施すと,

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t + \frac{1}{2m}\frac{dF(t)}{dt}\Delta t^{2} + O(\Delta t^{3})$$
(2.5)

式 (2.4) と (2.5) のテーラー級数展開式で現れている微分項 *dF(t)/dt* を前進差分 (Forward Difference)の式で表すと,

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t}$$

上式を式(2.4)に代入すると,

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t + \frac{1}{2m}\frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t}\Delta t^{2} + O(\Delta t^{3})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{2F(t)}{2m}\Delta t + \frac{1}{2m}\frac{F(t + \Delta t) - F(t)}{\Delta t}\Delta t^{2} + O(\Delta t^{3})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}\left\{F(t + \Delta t) + F(t)\right\}\Delta t + O(\Delta t^{3})$$
(2.6)

式(2.4)と(2.6)で Δt³ 以上の項を無視すると,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{F(t)}{m}\Delta t^{2}$$

$$(2.7)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{1}{2m} \left\{ F(t+\Delta t) + F(t) \right\} \Delta t$$
(2.8)

式(2.7)と式(2.8)から分かるように Velocity Verlet 法は同じ時間に分子の位置と速度が求めら れるので速度制御(Velocity Control)による温度制御(Temperature Control)が適用できること,そし て未来の分子位置が決定された後に新しい分子速度と力が計算されることが分かる.しかしこの 方法は上記のように Δt^3 以上の項を無視して誘導したので Δt^3 に比例する誤差を持つ⁽³⁾.即ち2 次精度の近似(Δt の 2 次項まで含めているので)を持っていることが分かる.

2.2 分子間ポテンシャル

分子に働く力は式(2.1)のポテンシャルの微分によって計算される.分子間相互作用力の原因 であるポテンシャルは物質によってよく知られているものもあるが,そうではないこともある. 本研究で対象物質として選んだ固体状態のアルゴン(Argon)のように電気的に中性である原子は 式(2.9)のレナード - ジョンズ(Lennard-Jones)ポテンシャルによってよく表現できる⁽⁴⁾.

 $\varphi_{LJ}(r) = 4 \cdot \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$ (2.9)

Fig. 2.1 は二つの原子間距離による上式の L-J ポテンシャルの変化を示す. 横軸はアルゴンの 直径を基準にした無次元長さ(Dimensionless Length)である.式(2.1)から距離r に存在する分子が 原点にある分子から受ける力は曲線のr での勾配であることが分かる.従って式(2.9)のレナード - ジョンズポテンシャルからの分子間力を求めると,

$$F_{LJ}(r) = -\frac{d\varphi_{LJ}(r)}{dr} = 24 \cdot \varepsilon \left\{ 2 \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\} \frac{1}{r}$$
(2.10)

式(2.10)第一項は斥力成分(力の符号がプラス)を,第二項は引力成分(力の符号がマイナス)を 表している.そして二つの分子が一番安定に存在することは分子間力が0になるところで,

$$r_0 = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \qquad \left[\frac{d\phi_{LJ}(r)}{dr} = 0 \right]$$

Fig. 2.2 は同じ横軸の単位で Fig. 2.1 で表したレナード - ジョンズポテンシャルから計算した 分子間力を一緒に示したものである.

式(2.9)は二つだけの分子間に作用するポテンシャルであるので,特定の分子に作用する力の 計算は周辺分子からの影響を全部考えなければならない.L-Jポテンシャルの場合,周囲の分子 同士からのポテンシャルへの寄与は式(2.9)の二体ポテンシャル(Two Body Potential)の重ね合わ せとして考える.従って力を計算する場合には他の分子同士全体から受ける力を考慮しなければ ならないが,しシミュレーション時には2.3節に説明されているように各分子ずつ近接分子リス ト(Neighboring List)を作って,このリストに入っている分子の中で切断距離以内のものだけ考慮 して力を計算する方法を使う.

系全体のポテンシャルは一つ分子の周囲に存在している他の分子同士からのポテンシャルエ ネルギーへの寄与を全部考えて計算する.従って系の分子数がN個の場合,次のように計算する.

$$\varphi_{sys} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \varphi_{LJ}(r_{ij})$$
(2.11)

上式でr_{ij}は分子iと分子 j間の距離である.そして右辺に1/2の常数を付けたのは系全体のポテンシャルを計算する時,二つ分子間のポテンシャルが重複して足さないようにするためである.

13



Fig. 2.1 Lennard-Jones Potential with Intermolecular Length



Fig. 2.2 Lennard-Jones Potential & Intermolecular Force

2.3 周期境界条件と切断距離

分子動力学法は比較的に少数の分子(数十個から数千個)を用いてシミュレーションするのが 一般的で,シミュレーションから実際に得られるものは個々分子同士の位置と速度のデータだけ である.そして最終的にはこれらのデータから関心の対象になる系の平衡状態での物性値とか或 は非定常状態での系の挙動や特性を調べるのがその目的である.この時,当然ながら問題になる のは少数の分子数で構成された微視的なシミュレーション系を如何にして巨視的な実際系とし て表現できるかであるが,これは次のような周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)と 呼ばれる方法を利用することによって解決できる⁽⁵⁾.

周期境界条件と言うのは Fig. 2.3 の中央の実線で表示された立方体のシミュレーション系 A の周りすべてに全く同じ状態のイメージセル(Image Cell)に囲まれていると考える(便意上 Fig. 2.3 は 2 次元平面として表現).もしシミュレーション系 A の分子 a が系の境界を越えて系 C に移動すると B の対応位置にある分子 b が同一な運動をして A に入って来る.この方法によってシミュレーション系内の分子数は一定に維持されるだけでなく,境界附近の分子 c のポテンシャルを計算する時にイメージセルの分子からの寄与も加え合わせるようになる.即ち計算領域が無限に並んだことになり,境界で表面の存在しないバルクの状態が再現できる.

周期境界条件のもとでもう一つ考えなければならないことは他の分子同士から受ける分子間 力の計算をどの範囲まで考慮するかである.



Fig. 2.3 Periodic Boundary Condition

勿論注目している特定分子以外の分子同士から受ける全ての影響を含めると分子間力の計算 精度は高いはずである.しかし分子動力学のシミュレーションで一番時間かかる部分がこの分子 間力の計算であることを考慮すると,同然ながら長い計算時間(CPU Time)が要求される.従って 計算時間の犠牲に対してどの程度までの正確な計算結果が得られるかについて疑問が起こる.

上記の問題はFig. 2.1 と Fig.2.2 から分かるように分子間距離が3.0 σ 以上になるとL-J ポテン シャルと分子間力が大抵0 になることを用いて決定できる.即ち計算対象の分子から3.0 σ 以外 に位置している分子からの影響は無視できることが分かる.一般的な分子動力学法では切断距離 (Cut-off Length)と呼ばれる一定距離を予め決めて,この距離以内の分子同士だけを考慮する.即 ち切断距離以内にある分子同士から受けるポテンシャルと分子間力だけを計算し計算精度に影 響を与えなくて計算時間を減らすアルゴリズム(Algorithm)を利用する.

L-J ポテンシャルの場合,この切断距離を2.5 σ⁽⁵⁾として取ると正確な計算結果が得られると 推薦されているが,実際には計算の目的によって様々な切断距離が用いられ,本研究では3.5 σ⁽⁶⁾ を使った.

切断距離の方法を用いると一つ特定分子の周辺に位置して分子間力に寄与する周りの分子を 記憶しなければならないが,これは毎分子ずつ近接リストを作って解決する.分子の近接リスト は予めその分子から切断距離より少し長い半径,即ち近接半径(Neighboring Radius)内に位置する 分子番号を記録したものである.そしてシミュレーション中で近接リストに属する分子の中で近 接半径を超えて移動する分子があれば近接リストを更新する.

分子間力の計算はこれら近接分子の中でも切断距離以内の分子同士からの影響だけを考慮し て計算する.従って系内の全分子に対して切断距離以内にあるかを判別することより大幅に計算 時間が減少する.本研究では近接リストを作るための半径は固体系の MD 計算の経験から4.0*σ* として決めた.特に固体系の場合には液体と気体系とは違って固体が融けて液体になる程度の状 態でない限り分子の動きは平衡位置を中心して振動続けるはずで,シミュレーションの初めに近 接リストを一度作ってあれば以後には更新する必要はないと考えられる.このことは実際本研究 の計算からも同じ分子数の液体系と気体系と比べて固体系の計算時間が半分以上に短いことが 確認できた.

2.4 計算系

本研究では二種類の系を用いて計算を行った 二つの系とも分子を Fig. 2.4 のように fcc<111> の方向で配置しているが(付録 A 参考),熱伝達方向の下面と上面に断熱壁を設置し,熱伝達方向 に垂直な2次元方向は周期境界条件にした系と断熱壁なしで3次元方向とも周期境界条件を適用 した系である.この節ではこれらのシミュレーション系の詳細を説明する



(b) View from Side (d) View from Front

Fig. 2.4 Molecular Arrangement of fcc<111> (System Size : 12x12x18)

2.4.1 断熱壁系

断熱壁系(Adiabatic Wall System)は系の上下に固定層を配置して外部と壁内の分子系にどんな エネルギーのやりとりもないようにした孤立系(Isolated System)である⁽⁶⁾.系の詳細は Fig. 2.5 の ように fcc<111>面を下から積み上げて最下面から上方3層を固定層として,続いた3層を高温 制御部とした.そして同じように最上面から下方3層は固定層で,続いた3層を低温制御部であ る.従って熱伝達方向は紙面の下から上向き(+2軸方向)である.



- (c) View of Temperature Control Layers
- (d) View of Medium Layers
- Fig. 2.5 Structure of Adiabatic Wall System (System Size : 18x18x30)

この系の温度勾配は速度制御(Velocity Scaling, VS)によって生成させるが, この方法は次の 2.5 節で詳しく述べる.固定層を上下3層ずつしたのはまず本研究のシミュレーションではポテ ンシャル切断距離を3.5 ~ として決めたことに起因する.即ちプログラムの中では周期境界条件 に合わせた計算法によって分子間力が計算されるので,下部固定層からの第一番目の温度制御層 に属する分子のポテンシャル切断距離が最上部の分子を含まないように(上部の場合も同一),更 に fcc<111>面は3層ずつ同じ平面で反復配置されるので,そのことを考慮した結果である.し かしこのことは系の境界を表す箱の大きさを調節するとか,プログラムの中で分子間力の計算法 の変形などによって十分対応できるので特に理論的な根拠はない.

断熱壁を設置することによってシミュレーション系は熱伝達方向である Z 軸に垂直な XY 面 は周期境界条件であるが Z 軸方向は周期境界条件にならない.このようにしたのは実際の系を 表せるためで,現実的に薄膜の熱伝導現象を考える場合,その物理的な形状はミクロな観点で見 ると熱伝達方向に垂直な方向は無限に広がった面だと考えられるからである.

2.4.2 3 次元周期境界系

前の節で説明した断熱壁系は固定層によって熱伝達方向の2軸方向は周期境界条件ではな い.この条件はX,Y,Z軸の方向とも周期境界条件にした系から測定した固体の熱伝導率と違 う値をもたらす原因になる可能性があって 熱伝達方向に違う境界条件を適用した場合に固体の 熱伝導率が影響を受けるかに関して調べる必要がある.従って断熱壁系とは別にX,Y,Z軸方 向とも周期境界条件にした Fig. 2.6 のような系⁽⁷⁾も用意して計算を並行し,二つの場合の比較を も行った.

この3次元周期境界系はFig.2.6の(c)に示したように一番下の3層を高温に制御し,真中の3 層を低温に制御する.従って熱エネルギーの流れは断熱壁系と同じように紙面の下から上向きで あるが,この配置が2軸方向に反復されているのでFig.2.6(b)に示したように高温部からは両側 の低温部へ向けて熱エネルギーが流れることになる.更に温度勾配の生成のため,温度制御法は 断熱壁系の速度制御とは違う速度交換(Velocity Exchange, VE)法を用いた⁽⁷⁾.このことについて も次の2.5節で詳しく述べる.



- (c) View of Medium Layers
- (d) View of Temperature Control Layers

Fig. 2.6 Structure of Periodic Boundary System (System Size : 18x18x42)

2.5 温度制御

系の熱伝導率を求めるためには通常大きさが決まった系に(1)温度勾配を与えて両端で出入 りする熱量を測って計算する法と(2)両端で熱量を出入りさせて温度勾配を計って計算する法の 二つの通りがある.方法(2)は実際の実験と同じ法で,本研究では速度スケーリング(Velocity Scaling, VS)法と速度交換法を用いた(2)の方法を使用して熱伝導率の測定を行った.

2.5.1 速度スケーリング法

気体分子運動論(Kinetic Theory of Gas)によると並進運動エネルギー(Translational Kinetic Energy)だけを持っている単原子分子(Monatomic Molecule)の温度は式(2.11)で表現されるので⁽⁸⁾, 単原子分子系の平均温度分子数が N 個の場合式(2.12)から計算される.

$$T_{i} = \frac{m \cdot v_{i}^{2}}{3k_{B}}$$
(2.11)
$$T_{sys} = \frac{m}{3Nk_{B}} \sum_{i=1}^{N} v_{i}^{2}$$
(2.12)

速度スケーリングとはシミュレーション途中で式(2.11)の右辺に含まれている分子の速度*v_i* を人為的に変更させて系の温度を設定値である*T_{des}*に合わせる法である.式(2.11)から分かるように分子の速度は温度の平方根に比例するので速度スケーリングの時,分子の速度を次のように 変更される.

$$v_{new}\Big|_i = v_{old}\Big|_i \sqrt{\frac{T_{des}}{T_i}}$$
(2.13)

上式で $v_{old}|_i$ は速度スケーリングする前の分子iの速度で, $v_{new}|_i$ はスケーリングした後の速度である.

熱流束(Heat Flux)は分子の速度に速度スケーリングを適用する前の運動エネルギーと後の運動エネルギーの差が系に対して与えたエネルギー或は奪ったエネルギーになるので時間に対するこのエネルギー差を積算した値の平均傾きが熱流束に相当する.

$$q_{in} = \frac{1}{2}m \sum_{j=1}^{n_{TC}} \sum_{i=1}^{N_{H}} \left(v_{new} \Big|_{i}^{2} - v_{old} \Big|_{i}^{2} \right) \quad at \ T_{H} \ Control \ Layers \tag{2.14}$$

$$q_{out} = \frac{1}{2}m \sum_{j=1}^{n_{TC}} \sum_{i=1}^{N_L} \left(v_{new} \Big|_i^2 - v_{old} \Big|_i^2 \right) \quad at \ T_L \ Control \ Layers$$
(2.15)

$$\overset{\bullet}{q}_{in} = \frac{q_{in}}{n \cdot \Delta t} \tag{2.16}$$

$$\stackrel{\bullet}{q}_{out} = \frac{q_{out}}{n \cdot \Delta t} \tag{2.17}$$

式(2.14)と(2.15)での N_H と N_L は各々Fig. 2.5 の(c)に示した高温制御部と低温制御部の分子数, n_{TC} は計算中で速度スケーリングをした回数,式(2.16)と(2.17)のnnは全計算回数,そして Δt は時間刻み(Time Interval)である.

2.5.2 速度交換法

速度交換法は前節で説明した Fig. 2.6 の下部の高温部にある分子で速度が一番遅いものと真 中の低温部にある分子で速度が一番速いものを選んで、速度を交換することによって高温部には エネルギーを与える効果を、低温部からはエネルギーを奪う効果を与えて温度差を維持する方法 である.この方法は温度スケーリング法とは違ってシミュレーションの始終にわたって系の全エ ネルギーが保存される長所を持っているが、プログラムの中で高温部の遅い分子と低温部の早い 分子を選んで速度を交換するアルゴリズムのために計算速度が遅くなら欠点もある.

シミュレーション途中でのエネルギー出入量は高温部の一番遅い分子の速度を v_{slow} ,低温部の一番早い分子の速度を v_{fast} とすれば,

$$q_{out} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{n_{TC}} \left(v_{fast}^2 - v_{slow}^2 \right) \right\}$$
(2.18)
$$q_{out} = -q_{in}$$
(2.19)

式(2.18)で常数1/2はFig. 2.6の(b)から分かるように高温部に与えたエネルギーは両側の低温 部に向かって流れるので,半分だけを考慮した結果である.そして*n_{TC}*は前と同じように計算中 で行った速度交換の回数で,低温部が奪ったエネルギーは当然に式(2.18)にマイナス符号を付け たものになる.勿論熱流束は式(2.16)と(2.17)と同じように表現される.

3.0 計算結果

- 3.1 最適分子間距離の算定
- 3.2 熱伝導率の計算手順
- 3.3 系の内部圧力の影響
- 3.4 温度制御回数の影響
- 3.5 境界条件の影響
- 3.6 温度勾配の影響
- 3.7 系の平均温度の影響
- 3.8 サイズ効果
 - 3.8.1 面積の影響
 - 3.8.2 長さの影響
- 3.9 界面熱抵抗
 - 3.9.1 境界面での温度ジャンプ
 - 3.9.2 Energy Reflection Model (ERM)

3.1 最適分子間距離の算定

物質の熱伝導率は温度と圧力の変化に依存性を持っており,例えば常温以上の領域では液体 は温度の増加とともに熱伝導率は減少する傾向(Trend)を示す⁽¹⁾.固体の場合には熱伝導率の温度 依存性(Temperature Dependence)は固体の種類と結晶構造などによって異なるが⁽²⁾,金属の場合に は大抵 Fig. 3.1⁽³⁾に示すように室温以上の範囲では温度の増加とともに減少する.これは温度が 高くなると原子の振動が激しくなるので金属内部にフォノン(Phonon)の数が増加する.金属では 自由電子がほとんどの熱伝達を担当しているがフォノンの数が増加すると自由電子とこのフォ ノンとの衝突が頻繁になって自由電子の移動が妨げられ,熱伝導率が減少することになる.

圧力依存性(Pressure Dependence)に関しては気体と液体はかなり実験値が求められているが, 固体の場合には圧力依存性が無視できるほど小さいと記述されており,定量的にまとめられてはいない⁽²⁾.





(b) Cryogenic Temperature Zone

Fig. 3.1 Dependence of Thermal Conductivity on Temperature⁽³⁾ (Metals and Other Good Conductors)

マクロサイズ(Macro Size)の系では,実在の使用環境のもとで系に作用する圧力は普通に数 Mpa の単位で,このくらいの圧力範囲は熱伝導率に影響を及ぼさないと考えられる.しかしミ クロサイズ(Micro Size)の系の場合,初期条件として設定する分子間距離のわずかな変化であっ てもこれは系の内部に10 Mpa 以上の応力(Stress)を発生させるので相当熱伝導率に影響を与える はずである.このことを考慮して本研究では熱伝導率の計算に圧力の影響を除けるため,まず系 の内部応力が0になる分子間の最適距離を求めた.

分子間の最適距離は系(分子数 12x12x18=2592 個)の平均温度を 10 K, 40 K, 60 K に設定して, 分子間距離を1.08 のから1.14 のまで変更しながら系の内部応力を測定した.内部応力,即ち圧力 は次のビリアル定理(Virial Theorem)から計算される^{(1), (2), (3), (4)}.

$$p = \frac{2N}{3V} \langle E_k \rangle + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} F_{ij} \cdot r_{ij}$$
(3.1)

上式右辺の第1項は運動エネルギー(Kinetic Energy)による圧力への寄与で,第2項は分子間の相互作用(Intermolecular Interaction)による寄与である(付録 B 参考).

分子間距離は Fig. 3.2 (a)のような 3 次元周期境界条件系を用意して計算した. Fig. 3.2 (b)は系の平均温度が 60 K になるように温度制御した後,平衡状態にある系の例である.

Table 3.2 は Table 3.1 の値を用いて 10 K, 40 K, 60 K の三つの温度に対して分子間距離を様々 に変更させながら式(3.1)から計算した圧力をまとめたもので, Fig. 3.3 はその結果を示すもので ある.



(a) Initial Position

(b) Equilibrium State

Fig. 3.2 System for the Pressure Calculation at 60 K (Molecule's Number : 12x12x18=2592)

Fig. 3.3 から分子間距離変化に対する圧力の変化,即ち $dp/dr|_T$ は系の平均温度が低いほど著しいことが分かる.

レナード - ジョンズポテンシャル(Lennard-Jones Potential)によって表現されるアルゴン系の 温度に対する内部応力0の状態(Free Standing State)を与える分子間の距離に関しては Broughton らの研究⁽⁵⁾があって,彼らの結果は次のような温度Tの多項式(Polynomial Equation)で表した.

$$r_{0}(T) = C_{0} + C_{1}T + C_{2}T^{2} + C_{3}T^{3} + C_{4}T^{4} + C_{5}T^{5}$$

$$C_{0} = 0.096400, C_{1} = 0.054792$$

$$C_{2} = 0.014743, C_{3} = 0.083484$$

$$C_{4} = -0.23653, C_{5} = 0.250570$$
(3.2)

Fig. 3.4 は Fig. 3.3 の結果から内部圧力が0 になる分子間相互距離を内挿(Interpolation)した結果を示すもので, Broughton らの結果と実験値とを一緒に載せて比較した.この結果を系の平均 温度, *T* に対する関数として現すと,

$$r_0(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2$$
(3.3)

$$C_0 = 1.09294, C_1 = 3.73333 \times 10^{-4}, C_2 = 2.26667 \times 10^{-6}$$

Fig. 3.4 の実験値との比較から Broughton らの計算結果は低温領域では適切であるが,高温領域ではよく合わないことが分かる.本研究の計算結果は逆の傾向を示しているが,全体的には実験値により表現していることを示す.この違いは Broughton らは分子間相互作用の切断距離を2.5 σとして計算したが,本研究では3.5 σにしたことから起因すると考えている.

Mass per Molecule (m)	6.634x10 ⁻²⁶ kg
Diameter (σ)	3.4 Å
Depth of Potential Well (ϵ)	1.67x10 ⁻²¹ J
Time Interval (Δt)	1.0 fs

Temperature (K)	Ratio to Diameter ⁽¹⁾	Pressure ⁽²⁾ (Mpa)	
10	1.085	102.231	
	1.090	54.374	
	1.095	12.126	
	1.096	4.263	
	1.097	-3.405	
	1.100	-25.685	
	1.105	-59.142	
40	1.100	70.257	
	1.105	35.562	
	1.110	5.670	
	1.111	0.324	
	1.115	-21.106	
	1.120	-44.300	
60	1.115	37.467	
	1.120	13.912	
	1.123	0.452	
	1.124	-4.077	
	1.125	-7.576	
	1.130	-26.340	
	1.135	-42.946	

Table 3.2	Results of Pressure	Calculation at	Temperature of	[*] 10, 40 & 60 K
-----------	----------------------------	----------------	----------------	----------------------------

* Intermolecular distance is the ratio to the diameter of Argon molecule ($\sigma_{AR} = 3.4$ Å).

** Minus sign means that the system is under the tensile state.


Fig. 3.3 Calculated Pressure of System by Virial Theorem



Fig. 3.4 Comparison of Intermolecular Length of Calculated and Experimental Value

3.2 熱伝導率の計算手順

本研究では 1.1.2 節で既に述べたように NEMD 法を用いたので熱伝導率は設定した系の温度 勾配と熱流束を測って式(3.4)のフーリエ則(Fourier's Law)にもとついて計算する.

 $\dot{q} = -\lambda \ \nabla T$ $\left(\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)$ (3.4)

熱流束の計算は速度スケーリング法の場合には高温部から流れて来る熱流束式(2.16)と低温 部へ流れて行く式(2.17)を用いて計算する.系が十分安定されると結局両式の値は同じになる. Fig. 3.5 は速度スケーリング法による計算系に作られた温度勾配と熱流束を示す一つの例である.

計算は(1)まず系を設定温度まで速度制御する初期計算,(2)続いてそのまま系を放置する平衡(緩和)過程(Relaxation),(3)その後に系の両端に温度差を付けて系内に温度勾配を作る順に行った. 温度差をつける初めの計算部分では系内の温度勾配は設定値へ近づいて行く過渡状態(Transient State)にあるはずである.従ってこの時間は除いて,温度差がおおよそ一定に維持された後の温 度勾配から熱伝導率を計算した.

Fig. 3.5 (a)の赤い線はFig. 2.5 (c)の下端の温度制御層を高温に維持させるために与えたエネル ギーの時間積算で、青い線は上端の温度制御層を低温に維持させるために奪ったエネルギーの積 算である.真中の黒い線はその二つのエネルギーを足したものの積算で、時間の経過にもかかわ らず0を中心に変動していることが分かる.これは系内の温度は一定ではない非平衡状態である がその温度勾配は一定に維持される定常状態、即ち非平衡定常状態(Non Equilibrium Steady State) にあることを示す証拠である.熱流束はそれらのエネルギーを積算している線の傾き(Slope)から 求められる.Fig. 3.5 (a)の熱流束(dE/dt)はエネルギー積算の線を最小自乗法を用いて1次関数 として求めたものである.Fig. 3.5 (b)の温度勾配は熱流束を求めた同じ時間区間で系を構成して いる各層ずつ 200 ps(20000 回の計算、 $\Delta t = 1$ fs)の時間平均した温度で、熱流速の場合と同じに 1次関数として近似したが温度制御層は除いた真中の 18 層に対して計算した.

Fig. 3.6 の(a)と(b)は 2.4.2 節の速度交換法で用いた Fig. 2.6 のように示した系の例である.この場合には熱流束は断熱系の速度制御とは違って高温部と低温部の分子の速度交換によるものなので当然 $E_{in} = E_{out}$, $E_{in} + E_{out} = 0$ になる.

式(3.4)から熱伝導率を計算する時,熱流速は Fig. 3.5 (a)の低温部のものを用いた.その理由 は低温部の熱流束が系の内を流れて行ったエネルギーに相当するためである.結局熱伝導率は次 のように計算される.

$$\lambda = -\frac{q}{\nabla T}$$

$$\left(\dot{q} = \frac{1}{A} \frac{dE_{out}}{dt} \right)$$
(3.5)

29



System Size : Length of 68Åx59Åx55Å (Layers of 18x18x18) Average Temperature of System : 40 K

Fig. 3.5 Heat Flux and Temperature Profile by Velocity Scaling Method



Size of System : Length of 68Åx59Åx55Å (Layers of 18x18x18) Average Temperature of System : 40 K

Fig. 3.6 Heat Flux and Temperature Profile by Velocity Exchange Method

3.3 系の内部圧力の影響

本研究では内部圧力が0である状態を基準にして固体の熱伝導率に影響を及ぼす様々な変数 に対して検討することは既に述べた.そして 3.1 節で説明したように物質の熱伝導率は系の内部 圧力,即ち分子間の距離によって左右されることは自明な事実で,この節では分子間距離を変化 させて固体内部が圧縮と引張状態になるようにして熱伝導率の変化を調べた.

計算は平均温度 10 K と 40 K の二つのケース(Case)について 200 ps の計算を 6 回施したが, 初めの計算は平衡状態から突然両端の温度を制御する操作をするので,一回目の計算は熱伝導率 の平価から除いた.Fig. 3.7 は熱伝導率の圧力依存性の計算結果を示すもので,熱伝導率は式(3.6) のように 5 回計算した値の算術平均(Average Value)である.標準偏差(Standard Deviation)は式(3.7) で計算されたものの 3 倍で, $3\sigma_{SD}$ である.

$$\overline{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \lambda_{i}}{N}$$

$$\sigma_{SD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\lambda_{i} - \overline{\lambda})^{2}}{(N-1)}}$$
(3.6)
(3.7)

図から分かるように系が圧縮されるほど熱伝導率が増加すること,その傾向は系の平均温度 が低いほど著しいことが分かる.これは系が圧縮されるほど分子間距離が近くなって分子間のエ ネルギー交換が活発になるためである.Table 3.3 はその結果をまとめたものである.



Fig. 3.7 Pressure Dependence of Thermal Conductivity

Average	5	Thermal	Average	Standard	
Temperature	Pressure	Conductivity***	Thermal Conductivity ^{***}	Deviation $(3 \sigma_{\rm m})$	
		1 3575	Conductivity	(3 O _{SD})	
		1.3573			
	55 Mpa	1.3334	1 3532	0.0816	
	$(1.090 \ \sigma)^{*}$	1.3938	1.5552	0.0010	
		1.3422			
		1 3089			
		1.308)			
10 K	0 Mpa	1.2000	1 2594	0 1554	
10 1	$(1.097 \ \sigma)^{*}$	1.2001	1.2374	0.1334	
		1.1727			
		1.2701		0.0375	
	-66 Mpa ^{**} (1.105 σ) [*] 66 Mpa (1.100 σ) [*]	1.1009	-		
		1 1140	1.1040		
		1.0960		010070	
		1.0863	-		
		0.5689			
		0.5546		0.0618	
		0.5434	0.5667		
		0.5984			
		0.5684			
		0.3372		0.1989	
		0.4744			
40 K	0 Mpa	0.4977	0.4371		
	$(1.112 \sigma)^{-1}$	0.4023			
		0.4740			
		0.3552		0.0504	
	4 4 M ***	0.3537			
	-44 Mpa	0.3311	0.3565		
	(1.120 σ)	0.3680			
		0.3748			

 Table 3.3
 Results of Thermal Conductivity by the Pressure Change

*

 σ is the diameter of Argon molecule. Minus sign means that system is under tensile state. The unit of heat conductivity is W/(m·K). **

3.4 温度制御回数の影響

本研究では熱伝導率は系内の温度勾配と熱流束から計算するが,温度勾配の生成には断熱壁 をもつ2次元の周期境界系には速度制御を,そして3次元周期境界系には速度交換による方法を 用いることは第2章で説明した.

系にエネルギーを流せて温度勾配を作る操作,即ち温度制御のために行う速度制御と速度交換は計算の毎回に施すのではなくて,入力変数として与えられた計算回数になるとシミュレーション途中で一回施行する形である.それゆえ研究を進める前に温度制御の回数の変化による熱伝 導率への影響を調べなければならない.

上記の目的として本研究では温度制御を計算が毎 10 回進むと施行,そして毎 20 回と毎 40 回の三つのケースに関して検討した.

固定層である断熱壁をもつ2次元の周期境界系は Fig. 2.5 に示したように熱伝達方向に全部 30層の長さで,両端に固定層が3層ずつ,そして温度制御層が3層ずつ置いているので温度勾 配を測定する真中は18層である.

計算はまず 10 K の温度に平衡させた系に高温部は 12 K に,そして低温部は 8 K に温度制御 して 200 ps (200000 回の計算, $\Delta t = 1$ fs)の計算を一つの区間にして熱伝導率を求めた.その計算 を一つのケースに対して 11 回続いて,初めの区間は除いて残りの 10 個の計算結果から平均熱 伝導率と標準偏差を求めた.40 K の系にも高温部は 42 K に,そして低温部は 38 K に温度制御 して同じ計算を施す.Fig.3.8 と Table 3.4 は断熱壁をもつ 2 次元の周期境界系に対した計算結果 をまとめたもので,温度制御の間隔は熱伝導率の平価において影響がないことが分かる.グラフ の水平点線は各ケースの平均である.

Fig. 3.9 と Table 3.5 は 3 次元周期境界系に速度交換法を用いた熱伝導率の計算結果を示すもので,この場合でも速度交換の回数変更が熱伝導率に影響を与えないことが分かる.それゆえ, 温度制御の回数は分子動力学法を用いて熱伝導率を計算する場合,計算結果に影響を与えないと 結論できる.

このことは系の両端にある温度制御用の分子を一度設定温度まで温度制御すると系内に温度 勾配は作られる.しかし次の温度制御までの時間間隔が長いと系内で作られた温度勾配は次第に 減少して両端の温度の差が小さくなる.その状態から次の温度制御をすると両端の温度が設定温 度とかなり違うので高温部にはもっと大きいエネルギーを与えないと,そして低温部からは相当 するエネルギーを奪わないとならない.即ち温度制御の間隔が長いと系の温度勾配は小さくなる 同時にそれに対応して熱流束は大きくなる効果をもたらす.熱伝導率の計算式である式(3.5)から 分かるようにこれらの効果は分母と分子で互いに相殺されるので熱伝導率は一定な値に維持さ れる.これと逆に温度制御の間隔が短いと温度勾配は大きくなるが,これに対応して熱流束が小 さくなって熱伝導率は変わらない.結局温度制御の間隔は熱伝導率の計算にどんな影響も与えな いと結論できる.

温度制御の間隔は熱伝導率の計算に影響を及ぼさない上記の結果から以後の計算では温度制 御の回数として全部 20 回の反復計算当たり 1 回することに統一した.

Average Temperature	Interval of Velocity Scaling	Thermal Conductivity ^{***}	Standard Deviation (3 σ _{SD})
	10	1.2304	0.0917
10 K [*]	20	1.2400	0.1372
	40	1.2367	0.1080
40 K**	10	0.4492	0.1360
	20	0.4405	0.1099
	40	0.4725	0.2184

Table 3.4	Calculation Results of Heat Conductivity by
	the Interval Change of Velocity Scaling

* Setting temperature of a system is 10 K, however it is measured to be about 9.2 K.

** Setting temperature of a system is 40 K and it is measured to be 40 K.

*** The unit of heat conductivity is $W/(m \cdot K)$ and it is averaged on ten data in each case.



Fig. 3.8 Dependence of Thermal Conductivity by the Interval of Velocity Scaling

Average Temperature	Interval of Velocity Exchange	Thermal Conductivity ^{***}	Standard Deviation (3 σ _{SD})
	10	1.0398	0.0436
10 K [*]	20	0.9658	0.0319
	40	0.9325	0.0690
40 K**	10	0.4197	0.0140
	20	0.4086	0.0062
	40	0.3983	0.0120

Table 3.5	Calculation Results of Heat Conductivity by
	the Interval Change of Velocity Exchange

* Setting temperature of a system is 10 K and it is measured to be 10 K.

** Setting temperature of a system is 40 K and it is measured to be 40 K.

*** The unit of heat conductivity is $W/(m \cdot K)$ and it is averaged on ten data in each case.



Fig. 3.9 Dependence of Thermal Conductivity by the Interval of Velocity Exchange

3.5 境界条件の影響

3.4 節の結果は断熱壁の2次元周期境界系と3次元周期境界系に関するものなので、同一な固体系に対して違う境界条件のもとで同じ目的の計算をしたことである.

Fig. 3.8 と Fig. 3.9 の結果を一緒に載せたのが Fig. 3.10 で,この図からはまず速度交換法を用いた 3 次元周期境界系の結果が一応速度制御法を用いた断熱壁系の結果より小さい熱伝導率が計算されるような,更に系の平均温度が低温になるほどその傾向が著しくなると見える.二つ境界条件の系の間に平均温度 40 K の場合には約 11 %,そして 10 K の場合には約 26 %の差を示している.

上記のように熱伝導率が境界条件の違いによって異なる熱伝導率が計算される原因の一つとして比較対象である二つ系が互いに違う平均温度で維持されていることによる可能性がある.それで両系の平均温度を調べた結果,40Kに設定した場合には両方とも平均温度が40Kであったが,10Kに設定した場合には少し異なる温度であった.即ち3次元周期境界系は設定温度と一致する10Kであったが,断熱壁系の場合には9.2Kで両系の間に0.8Kの温度差が存在した.しかし設定温度40Kの場合に両系とも平均温度が40Kであるので熱伝導率差の原因とは断定するのに無理がある.



Fig. 3.10 Comparison of Thermal Conductivity by the Velocity Scaling and the Velocity Exchange Method

両系の熱伝導率計算値の違いに対するもう一つの原因として1次直線に近似した温度勾配の 式が系内の温度分布を適切に表現していない可能性が考えられる.このことに注目して二種類の 境界条件系の温度分布をもっと詳しく調べた.

Fig. 3.11 と Fig. 3.12 は 3.4 節の熱伝導率計算の時,求めた系内の温度勾配の例で Fig. 3.11 は 2 次元周期境界の断熱壁系のもので, Fig. 3.12 は 3 次元周期境界系のものである.3 次元周期境界系の温度勾配をよく見ると,この温度勾配は Fig. 3.11 とは違って微妙に S 曲線の形をしていることが分かる.即ち系の真中部分の温度勾配と全体の温度勾配が違っていることを意味する. Fig. 3.13 は 2 次元の周期境界系の真中の 4 層を中心にして左右 1 層ずつ増やした中心からの 4 層,6 層...の順に温度勾配を 10 回の計算区間にわたって測ったもので, Fig. 3.14 は 3 次元の周期境界系に関するものである.

Fig. 3.13 を見ると 2 次元周期境界の断熱壁系は低温の場合に温度勾配が真中からの長さに依 らず一定に維持されているし,高温の場合にもばらづきはあるが温度勾配の算定が全体長さにな るほど一定の値に近付いて行くことが分かる.これは断熱壁を持つ 2 次元の周期境界系の熱伝導 率計算に使った温度勾配の近似は正しいことを意味する.しかしこれとは反して Fig. 3.14 の 3 次元周期境界系のことは真中部分だけの温度勾配と系の全体長さに対して求めた温度勾配とは 確かに差がある.即ち 18 層の温度分布をもとにして近似した温度勾配が系全体の温度勾配を適 切に表現していないことを意味している.Fig. 3.14 から系の温度勾配は約 12 層までは大抵一定 に維持されて,全長さに対したものはこれより高くなっている.従って全長さに対した温度勾配 をそのまま使って 3 次元周期境界系の熱伝導率を計算すると熱伝導率が低く平価されるので,こ れが二つ系が違う熱伝導率を持つ原因だと考えられる.この現象は平均温度を 10 K と 40 K にし た二つケースの各 10 個ずつの計算区間に共通的に表すものであった.

上記のことを考慮して速度交換法を用いた 3 次元周期境界系の熱伝導率を系の真中を中心に して左右 6 層ずつ,即ち 12 層までの温度勾配を用いて熱伝導率を再計算した. Table 3.6 と Fig. 3.15 は 12 層までの温度勾配を用いて再計算した結果をまとめたものである.

Fig. 3.15 から平均温度 40 K の二つの系の場合熱伝導率の差は約4%くらいであるが3次元周 期境界系の結果は断熱壁系の結果の標準偏差内に含められ、結局境界条件の違いは熱伝導率に影 響を及ぼさないと結論できる.平均温度 10 K の場合には依然として約10%くらいの差は存在し ているが,これは先に述べたように二つの系の平均温度差が0.8 K で,この温度差によって生じ たものである.このことは3.7 節の平均温度による熱伝導率の変化の調べからもう一度確かめら れる 境界条件の違いは熱伝導率への影響を及ぼさないと言うことは次のような重要な結論を導 出する.

3.8 節に記述されているが本研究では熱伝導率のサイズ効果も調べている 即ち系の大きさに よって熱伝導率が変化する傾向も計算した しかし境界条件が熱伝導率への影響を与えないと言 うことは NEMD 法を用いて系の物性値を計算する場合に,系に3次元周期境界条件を果たして も計算結果はバルク値ではなくて有限な大きさの系に関する結果になる.即ち NEMD 法の計算 は特定のサイズの系に関する結果で,サイズ効果を含めたものになる.

以後の計算は速度交換法の場合には長い計算時間が必要し,計算の後に温度勾配の再平価を しなければならないことを考慮して,全て断熱壁系を用いて施行した.

37



Fig. 3.11 Example of Temperature Gradient of 2-D PBC System with Adiabatic Wall



Fig. 3.12 Example of Temperature Gradient of 3-D PBC System



Fig. 3.13 Temperature Gradient with the Change of Length of 2-D PBC System with Adiabatic Wall



Fig. 3.14 Temperature Gradient with the Change of Length of 3-D PBC System

AverageInterval of VelocityTemperatureExchange		Corrected Thermal Conductivity ^{***}	Standard Deviation (3 σ _{SD})
	10	1.1953	0.0769
10 K [*]	20	1.0914	0.0679
	40	1.0639	0.1503
40 K**	10	0.4455	0.0130
	20	0.4329	0.0156
	40	0.4226	0.0144

Table 3.6Recalculation Results of Heat Conductivity by
the Interval Change of Velocity Exchange

* Setting temperature of a system is 10 K and it is measured to be 10 K.

** Setting temperature of a system is 40 K and it is measured to be 40 K.

*** The unit of heat conductivity is $W/(m \cdot K)$ and it is averaged on ten data in each case.



Fig. 3.15 Comparison of Thermal Conductivity by Velocity Scaling and Velocity Exchange Method with Corrected Temperature Gradient

3.6 温度勾配の影響

断熱壁系に関する今までの計算(系の平均温度 10 K と 40 K の二つ)は全部両端での温度差を 4 K に設定して行った.即ち平均温度 10 K の場合には高温部を 12 K に,低温部は 8 K に温度制御 し,平均温度 40 K の場合には高温部を 42 K に,低温部は 38 K に温度制御した.しかし大抵温 度制御部の設定温度の中間値になる系の平均温度は同じであっても両端の温度差である Δ*T* を 増加,或は減少させても熱伝導率が一定値として測定されるかを確認する必要がある.

熱伝導率の温度勾配による影響については G. Ciccotti ら^{(6), (7)}は系内で温度勾配の形成方法は 本研究のものとは違うがやはり NEMD 法を用いて液体領域のアルゴンの熱伝導率を計算したこ とがある.彼らも両端の温度差である ΔT の熱伝導率への影響はなかったと報告したが,計算結 果は載せなかった.R.D. Mountain ら⁽⁸⁾も固体の NEMD 計算から ΔT の変更にもかかわらず熱伝 導率が一定に維持されることを指摘したが,彼らの計算系は本研究のような 3 次元固体系ではな く 2 次元の平面に分子を配置した一枚の固体系であった. ΔT による影響は固体系の熱伝導率計 算で確かに確認しなければならないと考えられるが,意外にこのことについて系統的に計算した ことは稀である.

Table 3.7 と Fig. 3.16 は系の平均温度が 10 K, 15 K そして 40 K の場合両端の温度差を変えて 計算した結果である.Fig. 3.16 の点線は系の特定平均温度に対したものの平均値である.図から 熱伝導率はΔT の変更によって変わらないことが分かる.系の平均温度と比べて最大の温度差は 平均温度 15 K の場合で,温度制御層を除いて両端に 30 %までの温度差を掛けても熱伝導率が一 定に維持されることが確認できた.

MD 計算で両端の温度差を増加することは温度制御層の高温部を更に高い温度に,そして低 温部はもっと低い温度に制御することを意味する.それゆえ高温部をより高い温度に上げるため にはそこにエネルギーをもっと供給しないとならないし,低温部をより低い温度に下げるために はそこからエネルギーをもっと奪わないとならない.この操作は系を通過する熱流束を増加する ことと同じもので,従って本研究の NEMD 法ではΔTを増加させることは熱流束の増加に相当 する.同時に一定な長さの系にΔTを増加させると同然系内の温度勾配も増加するはずである. 式(3.5)の熱伝導率の定義から分かるように熱伝導率は温度差に比例し,熱流束に反比例する.結 局温度差の増加分に対応して熱流束も増加するので互いに相殺され,熱伝導率は一定に計算され る.

しかし温度差と熱伝導率の関係は上記に述べたように本研究では系の平均温度の 30 %くら いまで計算しなかったので,これより高い任意の温度差まで一般的に成立するとは限らない. Fig. 3.12 の速度交換法を用いた計算の例で確認できるように両端の温度差が系の平均温度と比 べてかなり高くなると温度勾配に非線形性が表されて,熱伝導率の計算するためには Fig. 3.14 に示したように温度勾配を再評価しなければならない.逆に温度差がかなり低く設定すると Fig.3.11 (b)の温度分布から分かるように温度分布のばらつきが増加してかなり長い計算をしな ければならなくなる.

本研究の行った計算では大抵系の平均温度に比べて 20 %から 30 % くらいの温度差が適当で あることを確認した.

Average Temperature	ΔT_{set}^{*}	ΔT **	Thermal Conductivity ^{***}	Standard Deviation $(3 \sigma_{SD})$
10 V	2 K	1.49 K	1.2416	0.0769
10 K	4 K	2.06 K	1.2400	0.1372
15 K	3 K	2.32 K	0.9645	0.1091
	6 K	4.55 K	0.9986	0.0548
40 K	4 K	3.07 K	0.4405	0.1099
	8 K	6.18 K	0.4253	0.0370

Table 3.7 Effect on the Thermal Conductivity by the Change of ΔT

* Setting temperature difference between the temperature control layers at both ends.

** Measured temperature difference at both ends excluding the temperature control layers.

*** The unit of heat conductivity is $W/(m \cdot K)$ and it is averaged on ten data in each case.



Fig. 3.16 Effect on the Thermal Conductivity by the Change of ΔT

3.7 系の平均温度の影響

固体の熱伝導率は温度の関数であることはよく知られている.金属に対しては 3.1 節で既に 述べたように温度の増加とともにフォノンと自由電子の衝突によって熱伝導率は減少する.本研 究の対象であるアルゴンは電気的絶縁体(Electrical Insulator)であるので,それとは違う原因で減 少する.固体物理(Solid State Physics)によると格子振動(Lattice Vibration)による熱伝導率は次のよ うに示される⁽⁹⁾.

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V v_p l_p \tag{3.8}$$

上式で c_v は固体の単位体積当たりの定積比熱(Specific Heat Capacity at Constant Volume), v_p は固体の音速(Speed of Sound or Phonon Velocity), そして l_p はフォノンの平均自由行程(Phonon Mean Free Path, MFP)である.この式によると熱伝導率は c_v , v_p , l_p に比例することが分かる.

固体系の温度がその物質に固有なデバイ(Debye)温度, $\theta_D = hv_{max}/T$ より高くなるとフォノンの数は式(3.9)のようにほぼ*T*に比例して増加する.

$$N_{phonon} \cong \frac{k_B T}{\hbar \omega} \tag{3.9}$$

フォノンの数が増加するとフォノン同士の衝突が頻繁に起こって,エネルギーの流れが妨げ られる.そのため系の熱伝導率はT⁻¹に比例して低下する.逆に系の温度が低下すると,今度は フォノンの数が減少してフォノン同士の衝突はもはや熱伝導率に支配的にならない.

デバイ温度に比べて十分低い低温になると,量子効果(Quantum Effects)によって定積比熱, C_V は式(3.10)のようにが T^3 に比例しながら0に近づく.

 $C_{V}(T) = \frac{12\pi^{4}}{5} R \left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3}$ (3.10)

式(3.8)と式(3.10)から低温の領域では固体系の熱伝導率も定積比熱と同じようにT³に比例して減少する.それゆえ固体系の熱伝導率はデバイ温度を基準にして十分高温領域ではT⁻¹に比例して減少する.中方低温領域ではT³に比例して減少することが分かる.即ち固体系の場合,絶対温度0から温度が増加すると熱伝導率は0から増加,最大値,そして減少する形で変化する.

Table 3.8とFig. 3.17は系の様々な平均温度に対して求めた熱伝導率の変化で,図には比較のために実験結果も一緒に載せた.系の大きさは固定層と温度制御層を除いて長さは18層,伝熱面積は全て18x18個の分子配置に相当するものである.分子間距離は3.1節の結果を用いた.即ち系の平均温度に対応して内部圧力が0になるような分子間距離を使った.

Fig. 3.17で の表示はDobbsらの実験結果⁽¹⁰⁾で, の表示はChristenらの結果⁽¹¹⁾であるが,これらの実験値からも上記の熱伝導率の温度に対する依存性を確認できる.Dobbsらの実験結果は8Kのところで熱伝導率が最大で,Christenらの結果は6Kのところで最大である. の表示は本研究で行った計算結果でエーラバ(Error Bar)は計算した全データのばらつきを見せるために $3\sigma_{SD}$ にした.

Fig. 3.18 は固体アルゴンの熱伝導率に関する Kaburaki らの計算結果⁽¹²⁾で, Fig. 3.17 と比較になる. Kaburaki らは 10 K から 100 K までの計算結果から熱伝導率の近似式として $T^{-1.516}$ を求めた.その結果は一応アルゴンが 100 K までの温度まで固体状態が維持できないこと,そして近似式の指数が理論値である 1.0 より 50 %以上の差を見せることから正確な計算として受け入れるのには無理があると考えられる.本研究の結果によると熱伝導率の温度依存性は近似範囲を 9.2 K からすると $T^{-0.87}$, 15 K からすると $T^{-0.97}$, そして 20 K からすると $T^{-1.05}$ である. Fig. 3.17 の青い点線は 20 K からの近似式で, $T^{-1.05}$ のものである.

Kaburaki らは 10 K 以下の極低温までは計算しなかったが,本研究の結果から見ると L-J ポテンシャルを使った古典分子動力学法(Classical Molecular Dynamics Method)は量子効果が支配的な極低温の領域までは計算できないことが分かる.しかし 15 K から計算を施した最大温度である70 K までの近似式はほぼ T^{-1.0} に比例するので本研究の結果は高温の領域では熱伝導率の温度依存性をよく再現していると考えられる.

Fig. 3.17で載せた の表示は3.5節で説明した速度交換法を用いた3次元周期境界系の修正した温度勾配から求めた熱伝導率で,既に述べたようにNEMD法で計算した熱伝導率は境界条件の違いに影響を受けないことを明確に示している.

Average Temperature	ΔT_{set}^{*}	ΔT^{**}	Thermal Conductivity W/(m·K)	Standard Deviation $(3 \sigma_{SD})$
3.60 K (4 K)	1 K	0.25 K	1.3074	0.5437
4.68 K (5 K)	1 K	0.35 K	1.4920	0.5536
5.78 K (6 K)	1 K	0.49 K	1.6090	0.3199
6.39 K (7 K)	2 K	0.75 K	1.4108	0.3506
7.62 K (8 K)	2 K	1.06 K	1.3438	0.1616
8.92 K (9 K)	2 K	1.46 K	1.3542	0.1518
9.19 K (10 K)	4 K	2.06 K	1.2400	0.1372
14.97 K (15 K)	3 K	2.32 K	0.9645	0.1091
19.94 K (20 K)	4 K	3.01 K	0.8222	0.1124
29.96 K (30 K)	4 K	3.10 K	0.5599	0.0494
39.95 K (40 K)	4 K	3.12 K	0.4259	0.1535
49.84 K (50 K)	10 K	7.89 K	0.3306	0.0624
59.87 K (60 K)	10 K	8.01 K	0.2558	0.0677
69.83 K (70 K)	14 K	11.26 K	0.2258	0.0429

 Table 3.7
 Thermal Conductivity at the Various Temperature

* Setting temperature difference between the temperature control layers at both ends.

** Measured temperature difference at both ends excluding the temperature control layers. The temperature in the parenthesis is the setting average temperature of a system.



Fig. 3.17 Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon under Free Standing State.



Fig. 3.18 Temperature Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon under Free Standing State from Reference 12.

3.8 サイズ効果

1.1 節で述べたようにミクロ系の熱伝導現象の場合に、従来のフーリエ則の適用ができないことや薄膜の厚さによって熱伝導率が変わることがよく知られているが、このような熱伝導率のサイズ依存性(Size Dependence)に関する体系的な MD 計算の報告は稀である.この節では系の大きさによって固体の熱伝導率がどのような挙動を示すかを調べて、熱伝導率のサイズ依存性の原因に関して考察する.

3.8.1 面積の影響

計算系は断熱壁を固定層とした薄膜形態の2次元周期境界系,長さは全部18層で3.7節で説明したものと同じである.

計算は系の平均温度 10 K と 40 K の二つのケースに対して行ったが設定温度 10 K の場合には 計算された系の平均温度は 3.7 節で示したように約 9.2 K であった. 伝熱面積(Heat Transfer Area) による影響は伝熱方向へ垂直な面の分子配置数をそれぞれ 12x12, 18x18, そして 24x24 のよう に 6 個ずつ増やした系の熱伝導率を比較することによって調べた.

Table 3.8 は上記の計算法から熱伝導率の伝熱面積依存性をまとめたもので, Fig. 3.19 はその 結果を示すもので,点線は伝熱面積を変更させながら10Kと40Kのそれぞれに対して計算した 熱伝導率の平均値である.Fig. 3.19 から本研究で用いた NEMD 法による熱伝導率の計算方法は 伝熱面積による影響を受けないことが分かる.このことは計算系に伝熱方向のZ軸に垂直なXY 面の境界条件として周期境界を適用したので一見当たり前のことであるが,その理由は次のよう に説明できる.

熱伝導率の計算は既に述べたように系にエネルギーを流せて作り出した温度勾配の測定から 求める.このエネルギーの流れは両端の温度制御層をそれぞれの設定温度に制御することによっ て生成される.それゆえ伝熱面積が広くなると面に配置する分子数が増加する.これは温度制御 層を各々設定された温度に制御するために小さい伝熱面積の系と比べて高温部にはより大きい エネルギーを与えて,低温部からは大きいエネルギーを奪わなければならない.即ち両端に同じ 温度差を設定した場合,広い伝熱面積を持つ系に流れるエネルギーが狭い伝熱面積を持つ系より 大きいことを意味する.しかし 3.2 節の熱流束の定義式(3.5)から分かるように増加したエネルギ ー分は増加した面積によって相殺されるので熱流束(Heat Flux)には影響を与えない.それで伝熱 面積が変わっても熱伝導率は一定に計算される.

$$\lambda = -\frac{q}{\nabla T}$$

$$\left(\stackrel{\bullet}{q} = \frac{dE_{out}}{A \cdot dt} \right)$$
(3.5)

上記の説明から本研究では調べなかったが XY 面に周期境界条件を適用しない計算系,即ち 棒(Bar)のような系に関しても伝熱面積の変化は熱伝導率の計算結果に影響を及ぼさないと予想 される.

46

Average Temperature	Heat Transfer Area	ΔT_{set}	$\Delta T^{(1)}$	Thermal Conductivity ⁽²⁾	Standard Deviation $(3 \sigma_{SD})$
	1.7345 m ²	4 K	1.86 K	1.2324	0.1097
10 K ⁽³⁾	3.9027 m ²	4 K	2.06 K	1.2400	0.1372
	6.9382 m ²	4 K	2.05 K	1.2323	0.0781
40 K	1.7810 m ²	4 K	3.07 K	0.4583	0.1563
	4.0073 m ²	4 K	3.07 K	0.4259	0.1535
	7.1241 m ²	4 K	3.13 K	0.4191	0.1001

Table 3.8 Area Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon

(1) Measured temperature difference at both ends excluding the temperature control layers.

(2) The unit of heat conductivity is $W/(m \cdot K)$ and it is averaged on ten data in each case.

(3) The average temperature is measured as 9.2 K however the setting temperature is 10 K.



Fig. 3.19 Area Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon

3.8.2 長さの影響

MD 計算による固体アルゴンの熱伝導率に関する最近の研究としては EMD 法による Kaburaki らのものがある.しかし彼らの計算はバルク状態の熱伝導率を求めることで, Fig. 3.20 はその計算結果である.確かにEMD法の計算からはサイズ依存性を確認できないことが分かる.

他の研究としては Schelling ら⁽¹³⁾のシリコン(Silicon)に関するものがある.特に Schelling らは シリコンの熱伝導率を EMD 法と NEMD 法を用いて各々計算し,両方の結果を比較した.彼ら はまず平均温度 1000 K の系に対して EMD 法で熱伝導率のバルク値を計算した.そして同じ条 件の系に NEMD 法による計算も施して,その結果の外挿(Extrapolation)から求めたバルク値が EMD 法によるものと誤差範囲内で同じであることを報告した.しかし薄膜の厚さによる熱伝導 率の変化に関する体系的な MD 計算は意外になされていない.

本研究では長さによる熱伝導率の変化を調べるために,両端の固定層と温度制御層を除いた 真中の部分を6層,12層のように6層ずつ増加しながら50層の長さまで増やした計算した.伝 熱方向に垂直な伝熱面上の分子配置は全て18x18である.計算は前の節と同じように系の平均温 度が10Kのものと40Kのものの二つケースに対して行った.Table 3.9 と Fig. 3.21 はその計算 結果をまとめたもので,一番長い系は54層である.Fig. 3.21の(a)はリニアスケル(Linear Scale) で,(b)は Log-Log スケルで表したものである.計算値と実験値との比較のため Dobbs らの実験 値⁽¹⁰⁾も矢印として一緒に載せた.

Fig. 3.21 から熱伝導率は系の長さが増加するほどバルク値に近づいて行くことが分かる.このような熱伝導率の伝熱方向に対したサイズ依存性は 3.7 節で示した熱伝導率とフォノンの MFP との関係である式(3.8)によって説明することができる.

$$\lambda = \frac{1}{3} c_V v_p l_p \tag{3.8}$$



Fig. 3.20 Size Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon by EMD⁽¹²⁾

第3章 計算結果

Average Temperature	<i>l</i> _{sys} ⁽¹⁾	$1/l_{sys}$ (2)	λ $^{(3)}$	$3 \cdot \sigma_{\lambda}^{(**)}$	$1/\lambda^{(4)}$	$3 \cdot \sigma_{1/\lambda}^{(**)}$
	22.38	0.0447	0.5972	0.0483	1.6745	0.1253
	44.76	0.0223	0.9663	0.0924	1.0349	0.0903
	67.14	0.0149	1.2400	0.1372	0.8065	0.0803
	89.52	0.0112	1.4441	0.0586	0.6925	0.0270
10 K ⁽⁵⁾	111.90	0.0089	1.5907	0.1017	0.6287	0.0378
	134.28	0.0074	1.7563	0.0681	0.5694	0.0213
	156.66	0.0064	1.8596	0.1397	0.5378	0.0376
	179.01	0.0056	1.9736	0.1494	0.5067	0.0357
	201.39	0.0050	2.0837	0.1387	0.4799	0.0300
	22.67	0.0441	0.3168	0.0648	3.1566	0.5360
	45.35	0.0221	0.3626	0.1113	2.7579	0.6477
	68.01	0.0147	0.4259	0.1535	2.3480	0.6220
	90.68	0.0110	0.4529	0.1239	2.2080	0.4743
40 K	113.35	0.0088	0.4588	0.0949	2.1796	0.3736
	136.02	0.0074	0.4965	0.1383	2.0141	0.4388
	158.69	0.0063	0.4935	0.1309	2.0263	0.4248
	181.40	0.0055	0.5121	0.1005	1.9527	0.3204
	204.07	0.0049	0.5126	0.2733	1.9508	0.6784

 Table 3.9
 Length Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon^(*)

(1) The unit is Å.

- (2) The unit is $Å^{-1}$.
- (3) The unit is $W/(m \cdot K)$.
- (4) The unit is $(m \cdot K)/W$.
- (5) Measured average temperatures are ranged from about 9 K to 10.5 K.
- (*) Each is averaged over ten data.
- (**) Standard deviation from Eq.(3.7), $3\sigma_{\rm SD}$.



Fig. 3.21 Length Dependence of Thermal Conductivity of Solid Argon by NEMD

式(3.8)によると熱伝導率はフォノンの MFP と比例する .即ちフォノンの衝突が頻繁に起こっ てフォノンの MFP が短くなると熱伝導率は減少し、逆に衝突の頻度が低くなって MFP が長くな ると熱伝導率は増加する .フォノンの MFP はフォノンの散乱(Scattering)によって決定されるが, 本研究のように対象系が完全結晶(Perfect Crystal)の場合には散乱は系の境界とフォノンとの衝 突,そしてフォノン同士の衝突によって起こる⁽¹⁴⁾.

熱エネルギーを運ぶ個々のフォノンの伝搬方向は気体分子のようにあらゆる方向を向いて行 く.しかし本研究では熱伝導率方向である Z 軸の方向には長さが大変短い薄膜の形を,それと 垂直な XY 面は周期境界条件によって無限に広がった形になっているので,系の境界とフォノン の散乱は系の長さによって決定される.即ち系の長さである薄膜の厚さがフォノンの MFP を決 める因子になる.もう一つの散乱であるフォノン同士の衝突は系内に生成されたフォノンの数に よる.これは系の温度が高温になるほどフォノンの数が増加するので 3.7 節で述べたように T に 比例して MFP は減少するはずである.それで上記の散乱過程を同時に考慮するとフォノンの MFP は次のように表現できる.

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_{bulk}} + \frac{1}{l_{sys}}$$
(3.11)

上式で l_{bulk} は系がバルク状態にある場合のフォノンの MFP を,そして l_{sys} は系の伝熱方向への厚さを表す.

式(3.11)から薄膜の厚さが増加するほど右辺の第2項は0に近づいて l_p は結局バルク状態のフォノンの MFP である l_{bulk} と同じになることが分かる.しかし系の厚さがこの研究の対象のように分子層が数十から数百層までの超薄膜になるとフォノンの MFP の逆数1/ l_p は1/ l_{sys} によって支配される.即ちフォノンの MFP, l_p はほぼ薄膜の厚さ l_{sys} と同じになると予想されるので,式(3.8)の関係を考慮すると1/ λ と1/ l_{sys} が線形関係になるはずである⁽¹³⁾.

Fig. 3.22 は Table 3.9 の1/ λ と1/ l_{sys} の計算結果を示したもので,両方の関係が1次直線であることが分かる.Fig. 3.22 の(a)から系の平均温度が 10 K の場合に縦軸の切片は 0.350 で, $\lambda_{bulk@10K} = 2.86$ になって実験値と 29 %の差を示す.40 K の場合には縦軸の切片は 1.844 で, $\lambda_{bulk@40K} = 0.54$ になって実験値と 26 %の差を示す.

計算した全データを用いた近似式の結果からは実験値と比べて約 30 %くらいの差を持って いるように見える.しかし薄膜の厚さが薄い 100 Å 以下の計算データを除いて 100 Å 以上のデー タだけ描いた Fig. 3.22 の(b)からは $\lambda_{bulk@10K} = 3.333$, $\lambda_{bulk@40K} = 0.604$ くらいで,実験値と大 抵 10 %くらいの差を示す.Fig.3.21 を見ると平均温度 40 K の計算値のばらつきが 10 K のものよ り大きいことを考慮して,もっと長い系の計算データを含めると誤差範囲内で実験値と同じにな ると予想される.

更に Fig. 3.22 (b)の熱伝導率の近似結果を用いると以下のようにバルク状態の熱伝導率と同 じになる薄膜の厚さとバルク状態でのフォノンの MFP を求められる.まず上記に述べた実験値 と計算値の違いを無視して, Fig. 3.22 (b)に示した MD 計算結果が正しいと仮定する.そして理 論的な根拠はないが熱伝導率がバルク値の 99 %になると薄膜はもはやバルク状態であると仮定 する.



(b) Data more than 100 Å from Table 3.9

Fig. 3.22 Inverse Length V.S. Inverse Thermal Conductivity of Solid Argon

平均温度 10 K の場合, $\lambda_{bulk@10K} = 3.333$ である.それで λ_{10K} が $\lambda_{bulk@10K}$ の 99 %と同じになる1/*l*を計算すると, 1/*l* = 8.34×10⁻⁵Å⁻¹で, *l* ≈ 1.20 µm になる.その長さを付録 C の Table C.2 から内部圧力 0 に対応する分子間距離, 1.0969σで割るとアルゴン分子を約 3000 層程度積層 した厚さに相当する.平均温度 40 K の場合には1/*l* = 2.75×10⁻⁴Å⁻¹, *l* ≈ 0.36 µm で, 1.1115σ で割ると約 960 層程度積層した厚さになる.40 K の場合, 10 K の結果と比べると 3 倍くらい薄 い厚さで熱伝導率がバルク値と同じになる.

上記のことからバルク状態の熱伝導率と同じになる薄膜の厚さは系の平均温度が低いほ ど厚くなって,逆に平均温度が高いほど薄くなると結論できる.このことはフォノンの MFP を考慮すると次のように解析できる.

バルク状態の系を考えると低温になるほどフォノンの数,即ちフォノン密度(Density of Phonon)が減少するので l_{bulk} は長くなって,逆に高温になると l_{bulk} は短くなる.式(3.11)の両辺に l_{bulk} を掛けると次のようになる.

$$\frac{l_{bulk}}{l_p} = 1 + \frac{l_{bulk}}{l_{sys}} \tag{3.12}$$

薄膜の厚さが増加してフォノンの MFP がバルク値と同じになると式(3.12)の左辺が1 になって、この式が成立する為には右辺の第2項が0 にならなければならない.しかし低温の系は*l_{bulk}*が高温のものと比べて大きい値である.それゆえ*l_{bulk} / l_{sys}*が無視できるような*l_{sys}*は低温の場合が高温の場合より長くなるはずである.更に系の平均温度が低いほど薄膜の厚さによるフォノンの MFP の増加率が小さいことも一つの理由になる(付録 D 参考).

バルク状態でのフォノンの MFP, *l_{bulk}* は Fig. 3.22 (b)の熱伝導率の近似式から簡単に計算できる.式(3.8)を1/λに表現すると,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{c_V v_p} \frac{1}{l_p}$$
(3.13)

上式に $A = 3/c_V v_p$ と書き直して式(3.11)を代入すると,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{l_{sys}} + \frac{A}{l_{bulk}}$$
(3.14)

そして Fig. 3.22 (b)の近似式も上式と同じ形である.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{l_{sys}} + B \tag{3.15}$$

バルク状態では $l_{sys} \rightarrow \infty$ であるので,式(3.14)と(3.15)の第1項は0になるので, l_{bulk} は次のように求められる.

$$l_{bulk} = \frac{A}{B} \tag{3.16}$$

式(3.16)の *A* は Fig. 3.22 (b)の近似式の傾き(Slope)で, *B* は切片であるので,平均温度 10 K の場合には $l_{bulk@10K} \approx 122 \text{ }$,平均温度 40 K の場合には $l_{bulk@40K} \approx 34 \text{ }$ である.その長さをア

53

ルゴン分子の直径と比べると各々36倍と10倍程度に相当する.

Fig. 3.23 は Fig. 3.22 の近似式から求めたフォノンの MFP を使って系の長さによる熱伝導率の 変化を求める式(3.17)の計算結果を示したものである.

式(3.16)から求めたフォノンの MFP を用いて熱伝導率を表すと次のよにまとめられる.

$$\lambda = \frac{1}{A} \frac{l_{bulk} \cdot l_{sys}}{\left(l_{bulk} + l_{sys}\right)} \tag{3.17}$$

以上のことから,熱伝導率がバルク値と同じになるような厚さになる為には系の平均温度が低いほど長くなると結論できる.従って上記のバルク状態でのフォノン MFP の計算は定量的な 厳密性は保証できないけれども定性的には正しいと考えられる.

そしてもう一つ注意することは系の長さによる熱伝導率の計算,或は実験の結果を近似す る場合,Fig. 3.21 のように l_{sys} の増加に比例して収斂(Convergence)する $1/l_{sys}$ 代わりに発散 (Divergence)する l_{sys} の指数関数(Power Function)とかログ関数(Log Function)を用いて近似す ると誤った結果を与えることが分かる.即ち薄膜の熱伝導率がバルク値と同じになる為には 系の平均温度が低いほど薄い厚さになる結果をもたらすことになる.



Fig. 3.23 Inverse Thermal Conductivity V.S. System Length of Solid Argon

3.9 界面熱抵抗

3.8 節までの様々な計算は系を構成する分子が全部同じ種類の場合だけであったが、この節で は互いに物性が違う二種類の分子で構成された固体系に対する計算である.このような異種分子 系の伝熱現象で特に注目されることは系の境界面で起こる温度分布(Temperature Profile)の不連 続(Discontinuity)で,この節ではその現象と原因に関して調べる.

3.9.1 境界面での温度ジャンプ

1.1 節で簡略に述べたが最近の研究⁽¹⁵⁾によると Fig. 1.2 に示すような異種分子による固体系の エピタキシャルな接合面でも大きな熱抵抗が存在することが報告されているが,その原因として 有力な定説はまだ確立されていない状況である.

異種分子系は Fig. 3.23 のように系の下半分は分子 A で,上半分は分子 B を配置することで作 られる.系中央の境界面を基準にして上下物性が違う分子が存在するので,分子動力学法の計算 では境界面に隣接している分子は自分と同種分子からの相互作用と他種分子からの相互作用を 受けることを考えなければならない.しかし本研究では下半分には Table 3.1 の物性を持つ本物 のアルゴン分子を配置し,上半分には直径はそのままで,質量とポテンシャルが違う仮想の分子 を配置した.



Fig. 3.24 Boundary Surface by Two Kinds of Molecule

第3章 計算結果

異種分子が接触する境界面での温度ジャンプ(Temperature Jump)を調べる為に,まず系全体の 大きさが18x18x30層に対して上半部の質量を変わりながら計算した.温度分布の解析は今まで の計算と同じように伝熱方向の両端に設定した固定層と温度制御層は除いた真中の18層だけに 施した.

Fig. 3.25 は質量比をそれぞれ 1:2, 1:3, 1:5, 1:7 とした場合の境界面で起こる温度ジャンプを示す計算結果の例で,各層の温度は 400 ps(400,000 回の計算)間の平均値である.予想通りに質量比の増加につれて温度ジャンプが大きくなることが観測された.

質量だけが異なって境界面から両分された系の各温度勾配は無次元熱伝導率を用いると次のように単純な質量比で表現される(付録 E 参考).

 $\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \tag{3.18}$

計算系は Fig. 3.24 に示したように用意されたので分子の質量によって分けられた上半分と下 半分は同じ長さである.従って両部分の温度勾配も質量比で表現される.

 $\frac{\left(\frac{\Delta T}{dz}\right)_2}{\left(\frac{\Delta T}{dz}\right)_1} = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$ (3.19)

Table 3.11 は式(3.19)から求めた温度勾配比の理論値と MD 計算で測った結果をまとめたもの である.質量比が 1:7 のことを除いて,大抵 MD 計算による結果と理論値とはよく合うことが分 かる.勿論質量比 1:7 の場合には 20 %くらいの誤差を無視できないように見えるが,これは全 てのデータが 4 回の MD 計算で得たものであることを考えると逃げられないことである.即ち 3.8 節で施したようにデータ数を増やして平均値を取ると理論値と同じになるはずである.

Fig. 3.26 は Fig. 3.25 に対応する熱流束の計算結果で,温度ジャンプの増加によって熱エネル ギーの流れが妨げられて熱流束が急激に減少することを示している 緑色の点線は比較のために 載せた<u>全部同じ分子で構成された系(参照系 1)</u>の熱流束で,松本らはこの<u>参照系 1</u>の熱流束と質 量比が存在する系の熱流束との比をエネルギーの反射率(Energy Reflection Ratio or Energy Reflection Coefficient, ERC)として定義した⁽¹⁹⁾. Fig. 3.26 に示された<u>参照系 1</u>の熱流束は 3.8 節で 計算された 10 個のデータを平均したものである.

Table 3.11 は各々の質量比を持つ系に対して測った熱流束と<u>参照系1</u>の熱流束との比,そして 温度ジャンプと温度制御層を除いた両端での温度差との比を示すものである.松本らは付録 G の Table G2 に示した AIMM から計算されるエネルギー反射係数(Reflected Intensity Coefficient, RIC)を理論値として考えて(付録 F,付録 G 参考),<u>参照系 1</u>と計算系との熱流束比から求めた ERC と比較した.しかし質量比が増加するほど ERC は両方とも増加する傾向を見せて,定性 的には似ている挙動を示すように見えるが,その絶対値の比較はできないことが分かる.Table 3.11 の結果から質量比が小さくなるほど松本ら方法による ERC と AIMM からの予想値は大きな 差を示し,特に質量比が 1:2 の場合にはその差は 15 倍にも達する.



Fig. 3.25 Temperature Jump by Different Mass Ratio

Mass Ratio	Theoretical Ratio of Temperature Gradient	Theoretical Ratio of Temperature GradientCalculated Ratio of Temperature Gradient		
1:2		1.627	15 %	
		1.476	4 %	
	$\sqrt{2} = 1.414$	1.301	-8 %	
		1.292	-9 %	
		1.160	-18 %	
	Average	1.371	-3 %	
	$\sigma_{\rm SD}^{(2)}$	0.182	13 %	
		1.879	8 %	
		1.935	12 %	
	$\sqrt{3} = 1.732$	1.420	-18 %	
1:3		1.887	9 %	
		1.298	-25 %	
	Average	1.684	-3 %	
	$\sigma_{\rm SD}^{(2)}$	0.300	17 %	
1:5		2.194	-2 %	
		1.590	-29 %	
	$\sqrt{5} = 2.236$	2.602	16 %	
		2.102	-6 %	
		2.124	-5 %	
	Average	2.122	-5 %	
	$\sigma_{\rm SD}^{(2)}$	0.360	16 %	
		2.261	-15 %	
		3.056	16 %	
	$\sqrt{7} = 2.646$	2.929	11 %	
1:7		1.733	-35 %	
		2.495	-6 %	
	Average	2.495	-6 %	
	$\sigma_{\mathrm{SD}}^{(2)}$	0.533	21 %	

 Table 3.10
 Comparison of Ratio of Temperature Gradient (by Theory and MD)

(1) Percentage Error = $\frac{Calculated Value - Theoretical Value}{Theoretical Value} \times 100$.

Theoretical Value

(2) Standard deviation from Eq. (3.7).



Fig. 3.26 Heat Flux Reduction by Different Mass Ratio

Mass Ratio	ΔT_{tot} (K)	ΔT_{gap} (K)	$\frac{\Delta T_{gap}}{\Delta T_{tot}}$	$(x10^{-9}W/m^2)$	q (x10 ⁻⁹ W/m ²)	$\frac{q}{\bullet}$	$E_{rf}^{(2)}$	RIC ⁽³⁾ by AIMM
	3.186	0.638	20 %		6.3780	65 %	35 %	
	3.218	0.709	22 %		6.8886	71 %	29 %	
1:2	3.289	0.618	19 %		6.8057	70 %	30 %	
	3.383	0.533	16 %		6.1290	63 %	37 %	<mark>2 %</mark>
	3.161	0.697	22 %		5.7608	59 %	41 %	
Average	3.247	0.639	20 %		6.3924	66 %	<mark>34 %</mark>	
$\sigma_{SD}^{(4)}$	0.090	0.071	2 %		0.4705	5	%	
	3.355	0.940	28 %		5.1812	53 %	47 %	
	3.354	0.969	29 %		4.6771	48 %	52 %	
1:3	3.536	1.185	34 %		3.8996	40 %	60 %	
	3.525	1.103	31 %		3.9273	40 %	60 %	<mark>4 %</mark>
	3.154	1.276	40 %		4.0812	42 %	58 %	
Average	3.385	1.095	32 %		4.3533	45 %	<mark>55 %</mark>	
$\sigma_{SD}^{(4)}$	0.156	0.142	5 %	0.7616	0.5594	6	%	
	3.358	1.602	48 %	9.7010	2.3437	24 %	76 %	
	3.645	2.160	59 %		4.1249	42 %	58 %	
1:5	3.559	1.766	50 %		2.5035	26 %	74 %	
	3.775	1.893	50 %		3.1340	32 %	68 %	<mark>9 %</mark>
	3.534	2.203	62 %		2.6473	27 %	73 %	
Average	3.574	1.925	54 %		2.9507	30 %	<mark>70 %</mark>	
$\sigma_{SD}^{(4)}$	0.153	0.256	6 %		0.7199	7	%	
	3.685	2.641	72 %		2.0225	21 %	79 %	
	3.715	2.442	66 %		1.2228	13 %	87 %	
1:7	3.954	2.451	62 %		2.3096	24 %	76 %	
	3.665	2.218	61 %		1.4860	15 %	85 %	<mark>13 %</mark>
	3.648	2.365	65 %		2.1391	22 %	78 %	
Average	3.733	2.423	65 %		1.8360	19 %	<mark>81 %</mark>	
$\sigma_{SD}^{(4)}$	0.126	0.153	4 %		0.4608	5	%	

Table 3.11Temperature Jump at Interface by Different Mass Ratio
(System Size : 18x18x18)

(1) q_{ref} is the averaged heat flux over ten data in case that all molecule is identical to Argon. (2) $E_{ref} = 1 - q/q_{ref}$.

(2) $E_{rf} = 1 - q / q_{ref}$. (3) Prediction value by AIMM using $Z_2 / Z_1 = \sqrt{\rho_2 c_2 / \rho_1 c_1}$ of Table G2 in appendix G. (4) Standard deviation from Eq. (3.7). 以上の結果から AIMM を用いて異種物質間の界面熱抵抗の定量的な予想を期待することは 無理であることが分かる.しかし AIMM による予想値と MD 計算値との差とは別の問題で,Table 3.11 で比較対象として選んだ参照系 1 が計算系の比較対象として正しいかに関して検討する必 要がある.Table 3.11 では松本らと同じように同一寸法の系の両端に同一の温度差を付けた同じ 分子から構成された参照系 1 との比較した結果である.しかしこれは Fig. 3.25 で示した各々の 系とは確かに違う系で,質量比がある系の場合には境界で温度ジャンプが存在しないと仮定した その系自体(参照系 2)が比較対象になると思われる.従って境界での温度ジャンプをなくした<u>参</u> 照系 2 を作り出して,それとも比較した(付録 H 参考).

Table 3.12 は付録 H で説明した方法を用いて Fig. 3.25 の各々の系に対して作り出した<u>参照系</u> <u>2</u>と計算系との熱流束比から求めたエネルギー反射係数をまとめたものである. Table 3.11 の松 本らが使った<u>参照系 1</u> とのものと比較すると,エネルギー反射係数が減少して,AIMM による 予想値との差は少し改善されるように見えるが依然として最大 10 倍の差を示す. Fig. 3.27 は Table 3.11, Table 3.12 の結果と AIMM からの予想値を示すものである.



Fig. 3.27 Comparison of Energy Reflection Coefficient between MD Results and AIMM

Mass	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_{ref1}	$\Delta T_{ref 2}$	E (1)	$E \sim (1)$	RIC ⁽²⁾ by
Ratio	(K)	(K)	(K)	(K)	2 rf 1	1 rf 2	AIMM
	0.936	1.612	1.200	1.986	22 %	19 %	
1:2	1.024	1.485	1.318	1.900	22 %	22 %	
	1.177	1.494	1.433	1.856	18 %	20 %	
	1.233	1.617	1.454	1.929	15 %	16 %	<mark>2 %</mark>
	1.210	1.254	1.499	1.662	19 %	25 %	
Average	1.116	1.492	1.381	1.867	20 %		
$\sigma_{SD}^{(3)}$	0.130	0.147	0.123	0.124	3 %		
1:3	0.898	1.517	1.242	2.113	28 %	28 %	
	0.846	1.539	1.201	2.153	30 %	29 %	
	0.897	1.454	1.331	2.205	33 %	34 %	
	0.836	1.586	1.240	2.285	33 %	31 %	<mark>4 %</mark>
	0.764	1.114	1.231	1.923	38 %	42 %	
Average	0.848	1.442	1.249	2.136	<mark>33 %</mark>		
$\sigma_{SD}^{(3)}$	0.055	0.189	0.049	0.135	5 %		
1:5	0.672	1.264	1.167	2.371	42 %	47 %	<mark>9 %</mark>
	0.444	1.041	1.111	2.534	60 %	59 %	
	0.516	1.277	1.062	2.497	51 %	49 %	
	0.670	1.212	1.255	2.520	47 %	52 %	
	0.315	1.016	0.996	2.538	68 %	60 %	
Average	0.523	1.162	1.118	2.492	<mark>54 %</mark>		
$\sigma_{SD}^{(3)}$	0.153	0.125	0.099	0.070	8 %		
1:7	0.342	0.702	1.066	2.619	68 %	73 %	<mark>13 %</mark>
	0.256	1.017	0.926	2.789	72 %	64 %	
	0.279	1.224	0.951	3.003	71 %	60 %	
	0.541	0.906	1.149	2.516	53 %	64 %	
	0.425	0.858	1.074	2.574	60 %	58 %	
Average	0.367	0.941	1.033	2.700	<mark>64 %</mark>		
$\sigma_{SD}^{(3)}$	0.117	0.194	0.093	0.198	7 %		

Table 3.12Comparison of Reflected Intensity Coefficient by MD Results and AIMM
(System Size : 18x18x18)

(1) $E_{rf1} = 1 - \frac{\Delta T_1}{\Delta T_{ref1}}$, $E_{rf2} = 1 - \frac{\Delta T_2}{\Delta T_{ref2}}$.

(2) Reflected Intensity Coefficient.

(3) Standard deviation from Eq. (3.7).
Fig. 3.27 から MD 計算の属性の一つであるデータ分布の大きいばらつきや,系の大きさが熱 伝達方向に 18 層だけ過ぎない極めて短い長さであること,そして 4 回の計算だけしなかったこ とを考慮しても ERC に関する Table 3.11 或は Table 3.12 のデータと AIMM からの予想値間の大 きい不一致は説明できない.このことはもともと巨視系の境界面で起こる波の反射と伝搬現象を 解析するため開発した AIMM を無理やりミクロサイズの系に適用したことに起因すると思われ る.界面熱抵抗の解析に参照系の概念を使った計算法の試みは松本らが最初である.以前には付 録 I と J に詳しく説明されている境界面でのフォノン伝搬確率(Phonon Transmission Probability) を考慮した AMM(Acoustic Mismatch Model)と DMM(Diffuse Mismatch Model)の二つのモデルが主 に使われた.

界面熱抵抗は 1941 年に液体ヘリウム(Liquid Helium II)と金属表面との間に温度不連続が存在 することを Kapitza が観測することによって初めて認められ^{(16),(17),(18)},以後この温度ジャンプの メカニズム(Mechanism)を解明するため Little によって AMM が開発された.しかし AMM は系の 温度が極めて低い場合(10⁻² K 以下)でなければ実験値と合わないことが確認され,特に熱抵抗の 計算に必要であるフォノンの伝搬確率を求める式(I.17)が簡単に積分できない短所も持っている. このような AMM の限界を超えるため Swartz によって DMM が開発されたが⁽¹⁸⁾ 熱抵抗の計算結 果は高温領域では少し改善されたこと以外には AMM との差はほとんどなかった.更に DMM は 境界面の両方側の温度差が無視できるほど小さいことを仮定しているので,大きい温度勾配が維 持される系には適用できない欠点を持っている.即ち現在まで界面熱抵抗を定量的に予想するモ デルはないことが事実で,分子レベルのミクロサイズにも適用できる界面熱抵抗の新たなモデル が要求されている.Fig. 3.28 は薄膜と基盤(Substrate)間で測定した熱抵抗の実験値と AMM 及び DMM による予想値を比較したもので,上述のことをよく現している^{(19),(20)}.



Fig. 3.28 Comparison of Thermal Boundary Resistance between Experiment and AMM/DMM

3.9.2 Energy Reflection Model (ERM)

3.9.1 節の計算結果から分かるように熱の流れが維持される場合,異種分子間の境界(Boundary or Interface)で生じる温度ジャンプは熱伝導現象において極めて重要であるが,この現象を定量的 に予想できるモデルは未だに存在しない 現在までの計算で既に述べたように AMM と DMM と 言うモデルが幅広く使われたが Fig. 3.28 からも確認できるようにモデルによる計算値と実験値 の差は数十倍も超える.即ち AMM 及び DMM から界面熱抵抗の定量的な予想ができない.更に これらモデルの計算式は取り扱いが難しいという短所も持っている.L. Xue と P. Keblinski ら⁽²¹⁾ は固-液間の界面熱抵抗に関する研究から実験値と AMM からの予想値との大きい差は物質を連 続体(Continuum)として仮定してフォノンの伝搬確率を計算したことがその原因であると述べた が,代案は提示しなかった.

これらのモデルと比べると同じ連続体の仮定であるが松本らが提案した AIMM からの ERC と参照系と計算系間の熱流束比から計算した ERC との比較という考え方は概念が単純で,かつ 計算式も簡単である長所がある.実際に Table 3.11 と Fig. 3.27 に示したようにモデルによる計算 値と MD 計算結果との差は大きくても十倍以内である.少なくとも AIMM-参照系の方法が界面 熱抵抗の予想のに AMM と DMM よりは適合であると言える.勿論 Fig. 3.27 から松本らの方法 も界面熱抵抗に関する定性的な予測は与えられるが,定量的な予測まで期待することは無理であ る.従って分子レベル大きさの系にも適用できる界面熱抵抗に関する新しいモデルの開発が強く 要求される.

界面熱抵抗を評価するため開発された既存のモデルである AMM, DMM, AIMM-参照系の出 発点,即ち熱抵抗の発生機構に関するものは確かに正しい考え方であるので,これらモデルの修 正から分子レベル大きさの系に適用される新しいモデルの開発ができると考えられる、本研究で は特に使いやすい,そして方程式も簡単な松本らによる「AIMM-参照系」の方法に注目して, このモデルの修正から Energy Reflection Model(ERM)を考案した.既に述べたが,境界面の熱抵 抗に関する実験値,或は MD 計算値と AIMM による予想値との不一致はもともと巨視系のモデ ルをそのままに分子レベルの微視系に適用したことに原因があると考えられる.従って ERM を 考案するためにはまず AIMM で使った仮定を調べる必要がある.

AIMM の仮定は付録 F に述べたように境界面では(<u>I)両側に作用する力が同じ</u>,そして(<u>II)両側の変位(Displacement)が同じ</u>でなければならないと言うことである.勿論 Fig. 3.29 の(a)に示したようにマクロスケル(Macroscale)で見ると境界で連結された両側の変位は同じなければならない.しかし分子レベルのスケルから考えると分子運動と言うものは本来ランダム(Random)な運動である.即ちミクロスケル(Microscale)の見方では固体内部の一つの分子がある方向に向かって運動すると回りの分子同士もその影響を受けて同じ方向に動くはずであるが同じの変位で動くことは不自然で,むしろあり得ない.特に境界面の場合には両側分子の質量が違う場合ならば Fig. 3.29 の(b)に示したように変位の差はもっと大きくなると思われる.しかし分子間の相互作用力は2体ポテンシャル(Two Body Potential)を使ったので同じはずである.従って上記 AIMM の境界条件(2)はそのまま適用できる.そうすると境界条件(1)を分子系に合わせるように変更しなければならない境界で接触している両側の変位に関する境界条件は分子同士互いに及ぼす相互作用力が同じである境界条件(1)から次のように求められる.

境界左右の分子質量は違うが作用する力は同じであると言うのはニュートンの第 2 法則 65 (Newton's Second Law)からこれら分子の変位がその質量に比例することを意味する.もし境界右 側の分子の質量, m_2 が左側の分子の質量, m_1 より重いものであれば両側の変位比は m_1/m_2 に なる.従って ERM の境界条件は境界面で(I) 両側に作用する力は同じであるが,(II) 両側の変位 比は質量比と同じであると変更される.しかしミクロサイズに対して上記の境界条件を適用する ためには実際に境界面での分子の動きが境界条件(II)を満足しているかを調べなければならない. そのため質量が違う二つの分子を用いてその変位を調べたのが Fig. 3.30 である.この図からア ルゴン分子とそれより重い分子の変位を比べると確かに質量に比例し,上記の仮定(II)は妥当で あることが分かる.

エネルギー反射モデル(Energy Reflection Model, ERM)の ERC は付録 F と同じように入射波を $A_1 \exp [i(\omega \cdot t - k_1 \cdot x)]$,反射波を $B_1 \exp [i(\omega \cdot t + k_1 \cdot x)]$,そして通過波を $A_2 \exp [i(\omega \cdot t - k_2 \cdot x)]$ に仮定して求める.勿論 AIMM の境界条件である式(F.11)はそのまま使えるが式(F.6)は修正した境界条件(II)に合わせて次のように修正される.

$$A_1 + B_1 = \frac{m_1}{m_2} A_2 \tag{3.21}$$

$$-Z_1 A_1 + Z_1 B_1 = -Z_2 A_2$$
(F.11)
(Z = ρc)

式(3.21)と式(F.11)は付録 F で AIMM の場合と同じように分子系に適用できる振幅とエネルギーの反射率,及び通過率を計算すると次のように求められる.



Fig. 3.29 Displacement of Macro and Micro System at an Interface

第3章 計算結果

$$AMP_{rf} = \frac{B_1}{A_1} = \frac{Z_1 - \frac{m_2}{m_1} Z_2}{Z_1 + \frac{m_2}{m_1} Z_2}$$
(3.22)

$$AMP_{tr} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{2\frac{m_2}{m_1}Z_1}{Z_1 + \frac{m_2}{m_1}Z_2}$$
(3.23)

$$E_{tr} = 1 - \left(AMP_{rf}\right)^2 = \frac{4\frac{m_2}{m_1}Z_1Z_2}{\left(Z_1 + \frac{m_2}{m_1}Z_2\right)^2}$$
(3.24)

$$E_{rf} = 1 - E_{tr} = \frac{\left(Z_1 - \frac{m_2}{m_1}Z_2\right)^2}{\left(Z_1 + \frac{m_2}{m_1}Z_2\right)^2}$$
(3.25)





Heavy Molecule



Fig. 3.30 Displacement of Each L-J Molecule with the Different Mass

音響インピーダンス(Acoustic Impedance)の比が付録Gの式(G.4)のように分子の質量比と同じであると仮定すれば,式(3.25)は次のように分子の質量比だけで表すことができる.

E.,	$\left(1-\frac{m_2}{m_1}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^2$	(3.26)
L _{rf}	$-\frac{1}{\left(1+\frac{m_2}{m_1}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^2}$	(3.20)

Table 3.12は AIMM と ERM から求めた振幅とエネルギーに関する反射率と通過率の比較を示すもので, Table 3.13 は AIMM による ERC である付録 F の式(F.21)と ERM による上記の式(3.24)による ERC をまとめたものである.

 Fig. 3.29 は Table 3.12 の AIMM と ERM から計算した ERC,付録 H で<u>参照系 1</u> と計算系との熱

 流束比からの ERC(Table 3.11),そして<u>参照系 2</u> との熱流束比から計算した ERC(Table 3.12)の結果を

 示すものである.
 <u>参照系 2</u> からの結果と ERM による予想値との差は Fig. 3.29 から質量比が 1:5 と

 1:7 の場合には約 20 %,1:3 の場合には約 10 %,そして 1:2 の場合にはほとんど一致している.

 従って工学的な応用目的として ERM は十分な精度を持っていると言える.

	AIMM	ERM
Reflection Coefficient of Amplitude, AMP_{rf}	$\frac{1 - \frac{Z_2}{Z_1}}{1 + \frac{Z_2}{Z_1}}$	$\frac{1 - \frac{m_2}{m_1} \frac{Z_2}{Z_1}}{1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{Z_2}{Z_1}}$
Transmission Coefficient of Amplitude, <i>AMP</i> _{tr}	$\frac{2}{1 + \frac{Z_2}{Z_1}}$	$\frac{2\frac{m_2}{m_1}}{1 + \frac{m_2}{m_1}\frac{Z_2}{Z_1}}$
Reflected Intensity Coefficient, E_{rf}	$\left(\frac{1 - \frac{Z_2}{Z_1}}{1 + \frac{Z_2}{Z_1}}\right)^2$	$\frac{\left(1 - \frac{m_2}{m_1} \frac{Z_2}{Z_1}\right)^2}{\left(1 + \frac{m_2}{m_1} \frac{Z_2}{Z_1}\right)^2}$
Transmitted Intensity Coefficient, E_{tr}	$\frac{4 \cdot Z_1 Z_2}{\left(Z_1 + Z_2\right)^2}$	$\frac{4\frac{m_2}{m_1}Z_1Z_2}{\left(Z_1 + \frac{m_2}{m_1}Z_2\right)^2}$

 Table 3.12
 Energy Reflection and Transmission Coefficients by AIMM and ERM

Mass Ratio	$E_{rf}^{(1)}$ by AIMM	$E_{rf}^{(2)}$ by AIMM	$E_{rf}^{(1)}$ by ERM	$E_{rf}^{(2)}$ by ERM
1:1	0.00	0.00	0.00	0.00
1:2	0.03	0.02	0.23	0.19
1:3	0.07	0.04	0.46	0.46
1:5	0.15	0.09	0.70	0.64
1:7	0.20	0.13	0.81	0.76

Table 3.13 Energy Reflection Coefficients by AIMM and ERM

(1) Using $Z_2 / Z_1 = \sqrt{m_2 / m_1}$.

(2) Using $Z_2 / Z_1 = \sqrt{\rho_2 c_2 / \rho_1 c_1}$.



Fig. 3.29 Comparison of Energy Reflection Coefficient among MD Results, AIMM and ERM

<u>第3章 計算結果</u>

Fig. 3.29 は付録Gで測定した音速を用いて計算した AIMM と ERM による予想値,そして 3.9.1 節で説明した<u>参照系 2</u> と計算系との熱流束比から計算した結果を示したものであるが,<u>参照系 2</u> は現実的には存在できない理想的な系である.即ち<u>参照系 2</u> と比較するためには計算系の温度分 布結果から付録 H で説明した方法によって作り出さなければならないことになる.しかし工学 的な応用と温度ジャンプは境界面を構成している違う分子の物性から起因することを考えると <u>参照系 1</u> と比べるべきで,以後の ERC の計算は全部<u>参照系 1</u> と理論的な音速の式を基準にして 計算する.

L-J ポテンシャル分子を考慮する限り物性の違いは分子の質量だけではなくポテンシャルによっても大きく左右されるのでポテンシャル比による影響も考えなければならない.L-J ポテンシャル 分子の場合ポテンシャルが違う分子間の相互作用はLorentz-Berthelot 則によって次のように与えられるポテンシャルによって決まる⁽²²⁾.

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \tag{3.27}$$

Fig. 3.30 は解析を単純化するために計算系をバネで連結された1次元の分子系として見なしたものである.各々の分子は最近接の分子だけによって影響を受けると,更に境界面でお互いに相対している二つの分子は同じ力を感じると仮定すると境界面を構成する分子1と分子2の等価バネ定数は次のように導出される.

$$s_{eq1} = s_1 + 2\sqrt{s_1 \cdot s_2}$$

$$s_{eq2} = s_2 + 2\sqrt{s_1 \cdot s_2}$$
(3.28)

式(3.28)は境界面の左右にある分子1と分子2が同一な距離を動く場合にそれぞれの分子が感じる力を意味するので,同じ力を感じる場合には各々の分子の変位は上記の等価バネ定数に比例する.バネ定数は直接に L-J ポテンシャルに比例することを考えると結局境界面上の分子1と分子2の変位はポテンシャル比に比例することになる.

上記のことは質量比だけを考えた場合と同じようにポテンシャル比に対しても AIMM の境 界条件(II)は変更しなければならないことを示唆する 従ってポテンシャルが違う場合の ERM の 境界条件は(I) 両側に作用する力は同じであるが,(II) 両側の変位比はポテンシャル比と同じで あると変更される.



Fig. 3.30 1-Dimensional Spring Model

前述のことからポテンシャルが違う場合の境界条件は次のようになる.

$$A_1 + B_1 = \frac{\varepsilon_1 + 2\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}}{\varepsilon_2 + 2\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}} A_2$$
(3.29)

$$-Z_{1}A_{1} + Z_{1}B_{1} = -Z_{2}A_{2}$$
(F.11)
$$(Z = \rho c)$$

上記の二つ境界条件と理論的な音速である c=(ε/p)^{0.5}を用いて,ポテンシャルが存在する場合の ERC を質量比の場合と同じ過程で求めると式(3.30)のようにポテンシャル比だけで示される.

$$E_{rf}(\varepsilon) = \left[\frac{1-PR}{1+PR}\right]^{2}$$
(3.30)
$$\left[PR = \left\{\frac{\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}\right)^{1.5} + 2\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}{1+2\sqrt{\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}}\right\}\right]$$

Table 3.12 の質量比だけが存在する場合の ERC も c=(ε/ρ)^{0.5} を用いると以下のように質量比だけで表される.

$$E_{rf}(m) = \left[\frac{1 - MR}{1 + MR}\right]^2$$

$$\left[MR = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{1.5}\right]$$
(3.31)

Table 3.14 はそれぞれ質量比だけ、そしてポテンシャル比だけが存在する場合に対して<u>参照系</u> <u>1</u>と計算系の熱流束比から求めたエネルギー反射率をまとめたものである.Fig. 3.31 はその結果 と比較のために式(3.30)と(3.31)から計算した ERM による ERC,そして式(3.25)の AIMM による ERC を一緒に示したもので、ERC はポテンシャル比より質量比によってもっと影響を受けるこ とや AIMM と比べて ERM は十分正確な予想値を与えることが分かる.

Fig. 3.31 から勿論式(3.30)と(3.31)はそれぞれの場合に満足できる ERC の結果を与えることが 確認されたが,異種分子ならば質量だけでなくポテンシャルも当然違うはずである.従って質量 或はポテンシャルだけによる ERC は現実的な意味を持ってはいない.即ち質量とポテンシャル が同時に異なる場合の ERC を求めなければならない.これは式(3.30)と(3.31)に入っている PR と MR が ERC に対いしてポテンシャル比による影響と質量比による影響を独立的に表している と解析できるので,次のように両因子を一緒に考慮することによって簡単に見つけられる.

$$E_{rf}(m,\varepsilon) = \left[\frac{1 - MR \cdot PR}{1 + MR \cdot PR}\right]^2$$
(3.32)

Mass Ratio	E_{rf} (m)	σ_{SD}^{**}	Potential Ratio	$E_{rf}(\varepsilon)$	σ_{SD}^{**}
1:2	0.345	0.048	1:2	0.052	0.060
1:3	0.554	0.057	1:3	0.167	0.020
1:4			1:4		
1:5	0.698	0.074	1:5	0.333	0.045
1:6			1:6	0.384	0.040
1:7	0.812	0.047	1:7	0.426	0.047

Table 3.14Energy Reflection Coefficients by Heat Flux Ratio between
Simulated System and Reference System 1 *

* Acoustic Velocity, $c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}$

** Standard deviation from Eq. (3.7).



Fig. 3.31 Comparison of Energy Reflection Coefficient by AIMM, ERM and Measurements

Fig. 3.32 は質量比とポテンシャル比を持つ計算系のシミュレーション結果から測定した ERC と式(3.32)によって求めた ERC とを比較したものである .Fig. 3.31 と Fig. 3.32 から分かるように 本研究で求めた ERM は分子の物性である質量とポテンシャルが単独に変わる場合には ERC を よく予想できるが ,これらの因子が同時に変わると式(3.32)は全く ERC の計算に役に立たないこ とになる . しかし Fig. 3.32 でポテンシャル比が 0.5 に対応する予想値(赤点線)と 2.0 に相当する 測定値(赤四角形)が以外によく一致していることを注目する必要がある . このことは質量比とポ テンシャル比とも持つ系の場合 ,Fig. 3.30 に示した境界面を構成している分子 1 と分子 2 の変位 差或は変位比が二つの影響によって大きくなることではなくて ,お互いに相殺する効果があって 変位差を減少させる可能性を示唆している .

質量比とポテンシャル比が境界面分子間の変位差にどのような影響を与えるかを確認するために Fig. 3.33 に示したように 4 個の分子が 3 個のバネによって連結されたバネ - 質量系を用意し,実際に振動させながら変位差を調べた. Fig. 3.33 で両側の分子は固定させ, Fig. 3.30 に示したバネ定数を配置したが,これはできる限り計算系と同じ特性をもたせるためである.変位差は1 を適当に動かして十分振動させた後,それぞれの平衡位置からの振幅を測定することによって調べた.

Fig. 3.34 は質量比とポテンシャル比による変位差を求めたもので,ポテンシャル比より質量 比がもっと大きい変位差をもたらすことを示し,これは ERM の境界条件の仮定と Fig. 3.31 に示 されたエネルギー反射率の測定値の正しさを保証している.更に Fig. 3.34 の(f)と(g),そして(h) と(i)を比べると質量比だけ持っている場合より質量比とポテンシャル比とも存在する場合の変 位差がもっと減少することが確認できる.即ち先に述べたように二つの効果が相殺され,変位差 がむしろ小さくなることを意味している.この現象は Fig. 3.34 に示したように直接変位さを求 めなくても2自由度を持つ振動系の理論からも解析的に求められる^{(23), (24)}.2自由度系の場合, 固有振動モードは二つあって,それぞれ同位相として振動するモードと逆位相に振動するモード である.2自由度振動系の運動方程式から二つ分子の変位差は次のように与えられる.

$$\frac{x_1}{x_2}\Big|_{\omega_1} = 1 + \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}} - \frac{1}{2} \left[\left\{ \frac{m_2}{m_1} \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \right) + \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) \right\} - \sqrt{\left\{ \frac{m_2}{m_1} \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \right) - \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) \right\}^2 + 4\frac{m_2}{m_1}} \right]$$

$$(3.33)$$

$$\frac{x_1}{x_2}\Big|_{\omega 2} = 1 + \frac{\varepsilon_2}{\sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}} - \frac{1}{2} \left[\left\{ \frac{m_2}{m_1} \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \right) + \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) \right\} + \sqrt{\left\{ \frac{m_2}{m_1} \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} \right) - \left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) \right\}^2 + 4\frac{m_2}{m_1}} \right]$$

$$(3.34)$$

第3章 計算結果

式(3.33)は逆位相モードの角振動数で,式(3.34)の同位相モードの角振動数である.振動数は 逆位相のものがもっと早いので,式(3.33)が質量比とポテンシャル比による変位差に主な寄与を する.Fig. 3.35 は質量比とポテンシャル比を変更しながら変位差,即ち変位比を求めたものであ る.確かに質量比とポテンシャル比を同時に持っている場合の変位差が質量比だけを持つ場合の 変位差より小さいことが分かる.

上記のことは ERM による ERC の計算式,式(3.32)に入っている MR と PR は掛け算の形式ではなく,お互いに相殺されるように割り算の形式でなければならないことを示唆する.



Fig. 3.32 Comparison of Energy Reflection Coefficient by ERM and Measurements



Fig. 3.33 1-Dimensional Spring-Mass System with the Fixed Ends



Fig. 3.34 Displacement Difference with the Variation of Mass and Potential Well Depth

以上のことから本研究で求めた ERM によるエネルギー反射率は結局次のように与えられる.

$$E_{rf}(m,\varepsilon) = \left[\frac{1-\frac{MR}{PR}}{1+\frac{MR}{PR}}\right]^{2} = \left[\frac{1-\frac{\left(\frac{m_{2}}{m_{1}}\right)^{1.5}}{\left\{\frac{\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}\right)^{1.5}+2\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}\right\}}{1+2\sqrt{\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}\right\}}}{\left(\frac{m_{2}}{m_{1}}\right)^{1.5}}{\left(\frac{\left(\frac{m_{2}}{\varepsilon_{1}}\right)^{1.5}+2\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}{\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}\right)^{1.5}+2\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}{\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}\right)^{1.5}+2\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}\right\}}\right]$$
(3.35)

Fig. 3.36 は<u>参照系 1</u>と計算系の熱流束比から求めた ERC と式(3.35)による予想値とを示すもので,本研究から開発された ERM は異種物質によって形成される境界面で起こる界面熱抵抗をエネルギー反射率と言う概念を用いた的確に解析できる手段を与える.Table 3.15 は Fig. 3.36 の ERC の測定値をまとめたもので, Fig. 3.37 は Fig. 3.36 を立体的に示したものである.



Fig. 3.35 Theoretical Displacement Ratio with the Variation of Mass and Potential Well Depth

		1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7
Potential Ratio	1.1	ERC	0.34	0.55		0.70		0.81
	1.1	σ_{SD}	0.05	0.06		0.07		0.05
	1.2	0.05	-0.05	0.24	0.41			
	1:2	0.06	0.03	0.02	0.03			
\checkmark	1.2	0.18	0.17	0.06	0.27			
	1.5	0.02	0.02	0.02	0.01			
	1.4			0.11	0.15			
	1:4			0.02	0.03			
	1.5	0.33						
	1:5	0.05						
	1.0	0.38						
	1:0	0.04						
	1.7	0.43						
	1:7	0.05						

 Table 3.15
 Measured Energy Reflection Coefficient

Mass Ratio -

► Increase



Fig. 3.36 Energy Reflection Coefficient by ERM and Measurements



Condition of ERC=0 from Eq. (3.35)

$$1 - \frac{MR}{PR} = 0$$

$$MR = PR$$

$$\left(\frac{m_2}{m_1}\right) = \left\{\frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^{1.5} + 2\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}{1 + 2\sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}}\right\}^{\frac{1}{1.5}}$$

Fig. 3.37 3-Dimensional Energy Reflection Coefficient by ERM and Measurements

4.0 結論

4.0 結論

薄膜の熱伝導率の特性と境界面で起こる熱抵抗のメカニズムをはっきりさせるために古典分 子動力学を使ってシミュレーションを行って,次のような結論を得た.

- NEMD の様々な計算条件によらず固体の熱伝導率は一定に計算され,かつ物理的な予想からの矛盾がないので本研究で使った計算方法は信頼できる.
- 固体の場合,熱伝導率は圧力による影響を受けやすいので,シミュレーションを行う場合内 部圧力が発生しないように初期配置に注意しなければならない.
- 薄膜の熱伝導率はバルク値に比べて相当低い値を持ち、その傾向は厚さが低くなるほど著しくなる.
- シミュレーション結果から薄膜の厚さによる熱伝導率の評価からフォノン MFP の計算が可能である.更に求められたフォノン MFP を用いることによって薄膜の厚さによる熱伝導率の挙動を完全に把握することができる.
- 異種物質によって構成される境界面では分子レベルの観点でも必ず熱抵抗が発生する.
- 巨視系の境界面で起こる波の反射を説明するのに使われる AIMM に分子レベルの観点から 変位差を導入することによって,言わば ERM の新しいモデルを開発した.
- ERM と参照系の概念を使ってエネルギー反射率の概念で界面熱抵抗を解析することができる.かつモデルからの予想値はシミュレーション結果と良い一致を示し,界面熱抵抗がなくなる条件の基準も与える.

付録

- A 面心立方(Face Centered Cubic, fcc)構造
- B ビリアル定理(Virial Theorem)による圧力計算
- C 分子間最適距離 (内部圧力0の条件)
- D 系のサイズとフォノンの平均自由行程の変化率
- E 無次元量(Dimensionless Property)の定義
- F Acoustic Impedance Mismatch Model (AIMM)
- G 固体の音速測定と音響インピーダンスの計算
- H 熱抵抗が存在する系の参考系
- I Acoustic Mismatch Model (AMM)
- J Diffuse Mismatch Model (DMM)

付録 A 面心立方(Face Centered Cubic, fcc)構造

面心立方構造は Fig. A.1 のように分子あるいは原子が立方体の頂点と面の中心に位置する構造である⁽¹⁾.1 個の面心立方構造に入る粒子の数は Fig. A.2 から分かるように 6 面に 1/2 個ずつ, そして 8 個の頂点に 1/8 個ずつの粒子が位置するので総 4 個になる^{(1), (2)}. Fig. A.2 の右の図は最充填面心立方構造を正面で眺めた場合のものである.

固体の結晶には様々な結晶面が存在し,結晶面の決定は結晶面の指数によって決められる. Fig. A.3 は結晶面指数の決まり方を示す例で,その指数はミーラ(Miller Indices)と呼ばれる.



Fig. A.1 Molecule's Arrangement of fcc Structure



Fig. A.2 Number of Molecules within a Unit Cell of fcc Structure



Fig. A.3 Example of Miller Indices ⁽³⁾

本研究ではアルゴン分子を fcc<111>面として配置したので Fig. A.3 の最右側に示した面を積み上げたものになる.それで Fig. A.4 に示したような三つの面上に fcc 構造に対応する位置に分子を配置すると fcc<111>面の構造が作られる.その結果 Fig. A.5 (c)のように fcc<111>面の分子配置は正三角形を三つ重なったことになる.



Fig. A.4 Plane of fcc<111>



(a) Plane of fcc<111>



(c) Arrangement of Molecules

Fig. A.5 Arrangement of Molecules on fcc<111> Plane

付録 B ビリアル定理(Virial Theorem)による圧力計算

ここでは第3章で圧力計算の時に使ったビリアル定理に関して説明する.まず Fig. B.1 のように一辺の長さがL,体積が $V = L^3$ で,その中にN 個の同種粒子が入っている正立方体を考慮する.立方体内の一つの粒子iはV内の粒子とV外の粒子から分子間力の作用を受ける⁽⁴⁾.

$$F_i = F_{int} + F_{ext} \tag{B.1}$$

式(B.1)で F_{int} は粒子iがV内の粒子から受ける力,そして F_{ext} はV外の粒子から受ける力である.それゆえ,粒子iの運動方程式は次のように表される.

$$m\frac{d^2r_i}{dt^2} = F_{int} + F_{ext}$$
(B.2)

式(B.2)の両辺に粒子*i*の位置ベクトル(Vector)*r_i*との内積(●)を取って,そして長い時間*t*まで 平均すると左辺と右辺はそれぞれ式(B.3)と(B.4)のように表される.

$$\frac{m}{t} \int_{0}^{t} r_{i} \bullet \frac{d^{2}r_{i}}{dt^{2}} dt = \frac{m}{t} \left[r_{i} \bullet \frac{dr_{i}}{dt} \right]_{0}^{t} - \frac{m}{t} \int_{0}^{t} \frac{dr_{i}}{dt} \bullet \frac{dr_{i}}{dt} dt$$

$$\frac{1}{t} \int_{0}^{t} r_{i} \bullet \left(F_{int} + F_{ext} \right) dt = \left\langle r_{i} \bullet F_{int} + r_{i} \bullet F_{ext} \right\rangle$$
(B.3)

式(B.3)の右辺は左辺を部分積分で表したもので,一番目の項は任意の時刻で有限値を取る. この項は長時間平均を取ると($t \rightarrow \infty$)0 になるので,結局式(B.3)は粒子iの運動エネルギーを 2 倍したものの平均値になる.この関係を立方体内の全粒子に対して考えると,



Fig. B.1 Cubic System for the Calculation of Pressure

$$-2N\langle E_k \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \bullet F_{ext} \Big|_i + \sum_{i=1}^N r_i \bullet F_{int} \Big|_i \right\rangle$$
(B.5)

式(B.5)の右辺の力と位置ベクトルの内積項をビリアルと呼ぶ.

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{ext} \right|_{i} \right\rangle = 2N \langle E_{k} \rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{int} \right|_{i} \rangle$$
(B.6)

立方体内の全粒子の運動エネルギーは気体分子運動論(Kinetic Theory of Gas)から気体分子 1 個当たり $\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ であるので⁽⁵⁾,

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{ext} \right|_{i} \right\rangle = 3Nk_{B}T + \left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{int} \right|_{i} \right\rangle$$
(B.7)

式(B.7)の $F_{ext}|_i$ は粒子iがV外の粒子から受ける力であるので $-F_{ext}|_i$ はV外の粒子が粒子iから受ける力になる.それゆえ,左辺のビリアルが立方体面に作用する圧力と直接に関係づけられる⁽⁶⁾.立方体内の全粒子から受けるこの力の平均を表面の単位面積当たりに計算すると圧力,pを与える.

簡単のために,まず式(B.7)の関係をX軸方向だけに考えて,Fig. B.2 のように粒子は立方体 面の両側に影響を与えることを考えながら左辺の項をV内の全粒子に対して平均すると

$$-L\sum_{i=1}^{N}F_{ext}\Big|_{i}$$
となる

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{ext} \right|_{i} \right\rangle_{x} = -L \bullet \left(\sum_{i=1}^{N} F_{ext} \right|_{i} \right)_{x}$$



Fig. B.2 X Directional Force between Inner Molecules and Boundaries

$$-\left\langle \sum_{i=1}^{N} r_{i} \bullet F_{ext} \right|_{i} \right\rangle_{x} = -\frac{V}{A} \left(\sum_{i=1}^{N} F_{ext} \right|_{i} \right)_{x} = -pV$$
(B.8)

この結果はY軸とZ軸の方向にも成立するのでそれぞれ-pVを得る.それゆえ式(B.7)の左辺の計算結果は-3pVとなる.この関係は容器の形に依らず成り立つ.これを式(B.7)に入れると,

$$p = \frac{Nk_BT}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N} r_i \bullet F_{int} \right|_i \right\rangle$$
(B.9)

$$p = \frac{2N}{3V} \langle E_k \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \bullet F_{int} \right|_i \rangle$$
(B.10)

式(B.9)と(B.10)の右辺二番目の項は立方体内にある一つ分子の位置ベクトルと他のすべて分子間の相互作用力との内積を表すので Fig. B.3 を参考すると次のように書き直すことができる⁽⁷⁾.

$$p = \frac{2N}{3V} \langle E_k \rangle + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} F_{ij} \cdot r_{ij}$$
(B.11)



Fig. B.3 Intermolecular Interaction of Molecules

付録 C 分子間最適距離 (内部圧力0の条件)

Temperature (K)	Density (g/cm ³)	Volume (cm ³ /mole)	Intermolecular Distance (Å) [*]	Ratio to Diameter ^{**}
10	1.769	22.58	3.75690	1.104970
20	1.764	22.64	3.76022	1.105948
30	1.753	22.79	3.76851	1.108385
40	1.736	23.01	3.78060	1.111940
50	1.714	23.30	3.79641	1.116592
60	1.689	23.65	3.81533	1.122155
70	1.664	24.00	3.83406	1.127664
80	1.636	24.42	3.85629	1.134204
84	1.623	24.61	3.86627	1.137138

Table C1Properties of Argon from Experimental Results⁽⁸⁾
(Under Free Standing State)

* 分子間距離の計算法

fcc 構造は Fig. A.2 に示したように基本セル(Unit Cell)に 4 個の分子で構成されているので 1 mole 当たりに含められて基本セルの数はアボガドロ数(Avogadro Number)を 4 で割ると求められる.

 $\frac{6.02214 \times 10^{23}}{4} = 1.505535 \times 10^{23}$

fcc 基本セル1個の体積は1 mole 当たりの体積をアボガドロ数で割ると求められる.例えば 10 K の場合には,

 $\frac{22.58 \times 10^{-6} \ cm^3}{22} = 1.499799 \ \times 10^{-28} \ m^3 = 149.9799 \ \dot{A}^3$

$$1.505535 \times 10^{23}$$

基本セル, 立方体一辺の長さは上記の体積を1/3乗すると求められる.

 $(149.9799 \text{ }\dot{\text{A}}^3)^{1/3} = 5.313 \text{ }\dot{\text{A}}$

fcc 構造の分子間距離は立方体一面の対角線の半分になる.

 $\frac{\sqrt{5.313^2 + 5.313^2}}{2} \dot{A} = 3.7569 \dot{A}$ 上記の長さをアルゴンの直径で割ると, $\frac{3.7569}{3.4} = 1.10497$

** 分子間距離はアルゴン分子の直径($\sigma_{_{4R}}$ = 3.4 Å)で割って無次元化したものである.

Temperature (K)	Dimensionless Temperature ^(a)	Results by Broughton ^(b)	Results by This Study ^(b)
0.0	0.00000	1.096400	1.092940
1.0	0.00827	1.096854	1.093316
2.0	0.01653	1.097310	1.093696
3.0	0.02480	1.097769	1.094080
4.0	0.03307	1.098231	1.094469
5.0	0.04134	1.098695	1.094863
6.0	0.04960	1.099163	1.095261
7.0	0.05787	1.099634	1.095664
8.0	0.06614	1.100108	1.096072
9.0	0.07441	1.100586	1.096483
10.0	0.08267	1.101068	1.096900
11.0	0.09094	1.101553	1.097321
12.0	0.09921	1.102042	1.097746
13.0	0.10748	1.102535	1.098176
14.0	0.11574	1.103032	1.098611
15.0	0.12401	1.103532	1.099050
16.0	0.13228	1.104037	1.099493
17.0	0.14055	1.104545	1.099941
18.0	0.14881	1.105058	1.100394
19.0	0.15708	1.105574	1.100851
20.0	0.16535	1.106094	1.101313
21.0	0.17362	1.106619	1.101779
22.0	0.18188	1.107147	1.102250
23.0	0.19015	1.107679	1.102725
24.0	0.19842	1.108215	1.103205
25.0	0.20669	1.108755	1.103690
26.0	0.21495	1.109298	1.104178
27.0	0.22322	1.109845	1.104672
28.0	0.23149	1.110397	1.105170
29.0	0.23976	1.110952	1.105672
30.0	0.24802	1.111510	1.106179

Table C2Intermolecular Distance of Argon (under Free Standing State)

Temperature (K)	Dimensionless Temperature ^(a)	Results by Broughton ^(b)	Results by This Study ^(b)
31.0	0.25629	1.112073	1.106691
32.0	0.26456	1.112639	1.107207
33.0	0.27283	1.113210	1.107728
34.0	0.28109	1.113784	1.108253
35.0	0.28936	1.114362	1.108783
36.0	0.29763	1.114944	1.109317
37.0	0.30589	1.115530	1.109856
38.0	0.31416	1.116120	1.110399
39.0	0.32243	1.116714	1.110947
40.0	0.33070	1.117313	1.111499
41.0	0.33896	1.117917	1.112056
42.0	0.34723	1.118525	1.112618
43.0	0.35550	1.119137	1.113184
44.0	0.36377	1.119755	1.113754
45.0	0.37203	1.120379	1.114329
46.0	0.38030	1.121007	1.114909
47.0	0.38857	1.121642	1.115493
48.0	0.39684	1.122282	1.116082
49.0	0.40510	1.122930	1.116675
50.0	0.41337	1.123584	1.117273
51.0	0.42164	1.124245	1.117875
52.0	0.42991	1.124914	1.118482
53.0	0.43817	1.125590	1.119093
54.0	0.44644	1.126276	1.119709
55.0	0.45471	1.126971	1.120329
56.0	0.46298	1.127675	1.120954
57.0	0.47124	1.128389	1.121584
58.0	0.47951	1.129115	1.122218
59.0	0.48778	1.129852	1.122856
60.0	0.49605	1.130601	1.123499

Temperature (K)	Dimensionless Temperature ^(a)	Results by Broughton ^(b)	Results by This Study ^(b)
61.0	0.50431	1.131364	1.124147
62.0	0.51258	1.132140	1.124799
63.0	0.52085	1.132931	1.125456
64.0	0.52912	1.133738	1.126117
65.0	0.53738	1.134561	1.126783
66.0	0.54565	1.135402	1.127453
67.0	0.55392	1.136261	1.128128
68.0	0.56218	1.137140	1.128807
69.0	0.57045	1.138040	1.129491
70.0	0.57872	1.138962	1.130179
71.0	0.58699	1.139907	1.130872
72.0	0.59525	1.140877	1.131570
73.0	0.60352	1.141873	1.132272
74.0	0.61179	1.142896	1.132978
75.0	0.62006	1.143947	1.133689
76.0	0.62832	1.145029	1.134405
77.0	0.63659	1.146143	1.135125
78.0	0.64486	1.147291	1.135850
79.0	0.65313	1.148473	1.136579
80.0	0.66139	1.149693	1.137313
81.0	0.66966	1.150952	1.138051
82.0	0.67793	1.152251	1.138794
83.0	0.68620	1.153594	1.139541
84.0	0.69446	1.154981	1.140293

Table C2 Continued

(a) Dimensionless Temperature is defined as $T^* = \frac{k_B \cdot T}{\varepsilon}$.

(b) Intermolecular distance is the ratio to the diameter of Argon molecule ($\sigma_{AR} = 3.4$ Å).

付録 D 系のサイズとフォノン(Phonon)の平均自由行程の変化率

3章で系の大きさが熱伝達方向に長くなるほど固体の熱伝導率が増加することを述べて,それ は薄膜のような系が厚くなると熱伝導率の大きさを決める一つの因子であるフォノンの平均自 由行程(Mean Free Path, MFP)が長くなることに起因すると説明した.ここでは系の大きさによる フォノンのMFPの変化率を調べる.まずフォノンのMFPの定義から,

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_{bulk}} + \frac{1}{l_{sys}}$$
(D.1)
$$l_p = \frac{l_{bulk} \cdot l_{sys}}{l_{bulk} + l_{sys}}$$
(D.2)

l_{bulk} は特定温度である系に対して常数であることを考慮して式(D.2)を*l_{sys}*に関して微分する
 と,

$$\frac{dl_p}{dl_{sys}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right)^2}$$
(D.3)

上式の挙動を調べる為にその値が1であると仮定すれば,

$$1 + 2\frac{l_{sys}}{l_{bulk}} + \left(\frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right)^2 = 1 \quad , \qquad \frac{l_{sys}}{l_{bulk}} \cdot \left(\frac{l_{sys}}{l_{bulk}} + 2\right) = 0$$

上式は $l_{sys} / l_{bulk} = 0$ 或は $l_{sys} / l_{bulk} = -2$ の場合に成立するが l_{sys} / l_{bulk} が0とか負になるはず がない.即ち $dl_p / dl_{sys} = 1$ はあり得ないことである.そうすると dl_p / dl_{sys} の可能な値をどう 求められるかについて考えることにする.まず $dl_p / dl_{sys} = A$ とする.

$$\frac{d l_p}{d l_{sys}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right)^2} = A \quad , \qquad A \cdot \left(1 + \frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right)^2 = 1$$
$$A \cdot \left(\frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right)^2 + 2A\left(\frac{l_{sys}}{l_{bulk}}\right) + (A - 1) = 0$$

上式の $l_{svs} / l_{bulk} = X として書き直すと,$

$$A \cdot X^{2} + 2AX + (A - 1) = 0 \tag{D.4}$$

Xの2次方程式である式(D.4)の根は公式から,

$$\begin{aligned} X_{+} &= \frac{-2A + \sqrt{4A^{2} - 4A \cdot (A - 1)}}{2A} = -1 + \sqrt{\frac{4A^{2}}{4A^{2}} - \frac{4A^{2} - 4A}{4A^{2}}} \\ X_{+} &= -1 + \sqrt{\frac{1}{A}} \end{aligned} \tag{D.5} \\ X_{-} &= -1 - \sqrt{\frac{1}{A}} \end{aligned}$$

X は系の長さとバルク状態でのフォノンの MFP との比であるので必ず 0 より大きいし,無限大の値まで取る.

 $0 < X < \infty$

Xが陽数と言うのは式(D.6)はXの根として受けられないことを意味する.それで条件式 (D.7)と式(D.5)から $A = dl_p / dl_{sys}$ の範囲は次のように求められる.

$$\begin{array}{l}
1 \left\langle \frac{1}{A} \right\rangle \infty \\
0 \left\langle A \right\rangle 1
\end{array}$$

(D.8)

(D.7)

式(D.8)から薄膜の厚さを増加してもフォノンのMFPは厚さの増加量と比べて小さい量とし て増加することが分かる.Fig. C1はこのことを確認する為のものである.図の(a)は*l_{bulk}*の値とし て1.0,2.0,そして3.0にした場合の式(D.2)によるフォノンのMFPの増加挙動を示すもので,図の (b)は式(D.8)の条件が成立していることを示すものである.





(b) Increase Trend of Phonon MFP

Fig. D1 Relation between Phonon Mean Free Path and System Size

付録E 無次元量(Dimensionless Property)の定義

分子動力学では系の状態を無次元として換算するともっと便利な場合がある.これは系の状態を無次元として表現すると状態対応の原理(Principle of Corresponding State)によって一つの状態に対したMD計算結果が無次元量として換算した状態が同じである限り,構成物質が違う他の系にそのまま利用できるからである.

ここではTable E.1に示したMD計算で基本的に使われる無次元量の定義とそれらを用いて無次元熱伝導率を誘導する.

Dimensionless Temperature	$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$
Dimensionless Length	$L^* = \frac{L}{\sigma}$
Dimensionless Pressure	$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon}$
Dimensionless Density	$\rho^* = \rho \sigma^3$
Dimensionless Energy	$q^* = rac{q}{arepsilon}$
Dimensionless Time ^(a)	$t^* = \frac{t}{\tau}$

Table E.1 Foundamental Dimensionless Properties Used in Molecular Dynamics

(a) The unit of τ is second, and defined as $\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$.

熱伝導率と言う物性は熱流束と温度勾配の関数で定義される.

$$\lambda = -\frac{q}{At} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$
(E.1)
$$\lambda = f \left\{ \frac{\mathbf{i}}{q}, \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \right\}$$
(E.2)

式(E.2)の形態から熱流束と温度勾配を無次元化すると熱伝導率が無次元化されることが分かる.

$$\lambda^* = f\left\{ q^*, \left(\frac{\Delta L}{\Delta T}\right)^* \right\}$$
(E.3)

式(E.3)のように熱伝導率を無次元化すると,無次元熱流束と無次元温度勾配が同じである限

94

り,構成物質が異なる系であっても無次元熱伝導率は同じ値を持つ.それゆえ同じ熱流束の場合 とか,或は同じ温度勾配の場合とかなどの様々な条件に対して構成物質が異なる系の熱伝導率を 評価することができる.

無次元熱伝導率は式(E.1)の右辺の各項を無次元化すると得られる.

. .

$$\lambda^{*} = -\frac{\frac{q}{\varepsilon}}{\frac{A}{\sigma^{2}} \cdot \frac{t}{\sqrt{\frac{m\sigma^{2}}{\varepsilon}}}} \cdot \frac{\frac{\Delta L}{\sigma}}{\frac{k_{B} \Delta T}{\varepsilon}} = -\frac{q}{At} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \left\{ \frac{\sigma^{2}}{k_{B}} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \right\}$$
(E.4)
$$\lambda^{*} = \lambda \left\{ \frac{\sigma^{2}}{k_{B}} \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \right\}$$
(E.5)

式(E.5)の無次元熱伝導率を用いるとFig. 3.24に示した系の上半分と下半分で形成される温度 勾配の比が簡単に計算できる.例えば3.9.1節と同じように質量だけが*m*₁と*m*₂で両分された分子 系を考える.決まった熱流束のもとで系の上半分と下半分の寸法は同じであるので各々の半分に 対した無次元熱伝導率を式(E.4)の形で表すと,

$$\lambda_{1}^{*} = -\frac{q}{At} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T_{1}} \left\{ \frac{\sigma^{2}}{k_{B}} \sqrt{\frac{m_{1}}{\varepsilon}} \right\}$$
(E.6)

$$\lambda_{2}^{*} = -\frac{q}{At} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T_{2}} \left\{ \frac{\sigma^{2}}{k_{B}} \sqrt{\frac{m_{2}}{\varepsilon}} \right\}$$
(E.7)

式(E.4)と(E.5)の比を取ると,

$$\frac{\lambda_1^*}{\lambda_2^*} = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$$

上式の左辺は1であるので,結局温度勾配は質量比の平方根に比例することになる.

$$\Delta T_2 = \Delta T_1 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \tag{E.8}$$

熱流束代わりに両系の温度差が一定である場合には勿論式(E.6)と(E.7)から熱流束比を求めることができる.

$$\dot{q}_{2} = \dot{q}_{1} \sqrt{\frac{m_{1}}{m_{2}}}$$
 (E.9)

付録F Acoustic Impedance Mismatch Model (AIMM)

AIMMは境界を中心にして両側にある物質の音響インピーダンス(Acoustic Impedance)の不一 致(Mismatch)によって入射波(Incident Wave)がそのままに境界面を通過できず,入射波の一部が 境界面で反射(Reflection)され,それを超えて通過(Transmission)する波は入射波と反射波の差であ ると言うモデルで^{(9,(10),(11)},本来巨視系に関するこの理論を松本ら⁽¹²⁾が初めに分子レベルの大き さである系の固体境界面での熱抵抗を解析するのに適用した.

Fig. F1に示したように x = 0を中心にして左側は音速 c_1 , 密度 ρ_1 の固体から, そして右側は 音速 c_2 , 密度 ρ_2 の固体から構成された系に左側から波が入射する場合を考慮する.

入射波の変位を y_{in} ,反射波の変位を y_{rf} ,そして境界を越えて通り抜ける伝達波の変位を y_{ir} とすると,

$$y_{in} = A_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_1 \cdot x\right)\right]$$
(F.1)

$$y_{tr} = A_2 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_2 \cdot x\right)\right]$$
(F.2)

$$y_{rf} = B_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t + k_1 \cdot x\right)\right] \tag{F.3}$$

古典的な連続体(Continuum)の仮定ではx = 0の境界面では(a)<u>両側の変位(Displacement)が同じ</u>, そして(b)両<u>側に作用する力が同じ</u>でなければならない.まず境界条件(a)から,

$$y_{in} + y_{rf} = y_{tr} \tag{F.4}$$

入射する波がFig. F2に示したように垂直な加振力(Vertical Periodic Force)によって作られると 考えて境界条件(b)をx = 0の境界面に適用すると,

$$F\frac{\partial y_{in}}{\partial x} + F\frac{\partial y_{rf}}{\partial x} = F\frac{\partial y_{tr}}{\partial x}$$
(F.5)

境界面の位置はx=0として決められたので境界条件(a)からの式(F.4)は次のようになる.

$$A_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_1 \cdot 0\right)\right] + B_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t + k_1 \cdot 0\right)\right] = A_2 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_2 \cdot 0\right)\right]$$



Fig. F1 Conceptual Diagram of the behavior of Wave at Boundary

$$A_1 + B_1 = A_2$$

境界条件(b)からの式(F.5)は y_{in} , y_{rf} , y_{tr} をxに関して編微分することによって求められる.

$$\frac{\partial y_{in}}{\partial x} = -ik_1 A_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_1 \cdot x\right)\right]$$
$$\frac{\partial y_{rf}}{\partial x} = ik_1 B_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t + k_1 \cdot x\right)\right]$$
$$\frac{\partial y_{tr}}{\partial x} = -ik_2 A_2 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_2 \cdot x\right)\right]$$

上式の各々に x = 0 として式(F.5)に代入すると,

$$-k_1 A_1 F + k_1 B_1 F = -k_2 A_2 F$$

波数(Wave Number) k と波長(Wavelength) λ 間の関係($k = 2\pi / \lambda$)と波の速度 $c = \lambda \cdot v$ から $k = \omega / c$ である.これを上式に代入すると,

$$-\omega \frac{F}{c_1} A_1 + \omega \frac{F}{c_1} B_1 = -\omega \frac{F}{c_2} A_2$$

$$-\frac{F}{c_1} A_1 + \frac{F}{c_1} B_1 = -\frac{F}{c_2} A_2$$
 (F.7)

連続体の仮定から求めた式(F.6)と(F.7)を用いると境界面で起こる入射波と反射波間,そして 通り抜ける波間との振幅比が計算できることが分かる.しかし固体内部で起こる伝播波と分子間 の相互作用によって式(F.7)の力Fを決めることは困難である.しかし式(F.7)の力Fを系を構成 している既知の物性値として表すとその困難を逃げられる.このことは波の古典波動方程式であ る式(F.8)から簡単に求められる.

$$\frac{\partial y^2}{\partial x^2} = \frac{\rho}{F} \frac{\partial y^2}{\partial t^2}$$
(F.8)

式(F.8)の右辺にある ρ は伝播波が伝わる媒質が細い糸のような場合には kg/m の単位を持つ 線密度, F は N の単位を持つ張力である.



Fig. F2 Forced Vibration by the Periodic Exciting Force

そして媒質が本研究のように固体系の場合には ρ は kg^3/m の単位を持つ密度, F は N/m^2 の単位を持つヤング率(Young Modulus)になる^{(13), (14)}. いずれの場合であっても ρ/F は sec^2/m^2 の単位を持つので式(F.8)を次のように表現することが一般的である.

$$\frac{\partial y^2}{\partial^2 x} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial y^2}{\partial^2 t}$$
(F.9)
$$c = \sqrt{\frac{F}{\rho}}$$
(F.10)

固体系の場合,式(F.9)の右辺の c は媒質の物性から導出される別の物性で速度の次元を持つ ことが分かる.この物性は音速(Acoustic Velocity)と呼ばれる物質によって固有のもので,実際に 固体系にある攪乱(Disturbance)を与えるとその攪乱は音速 c の速度で固体内を伝わる.

式(F.10)から $F = \rho c^2 \ \ensuremath{\overline{c}}$, これを式(F.7)に入れると ,

$$-\frac{\rho_{1}c_{1}^{2}}{c_{1}}A_{1} + \frac{\rho_{1}c_{1}^{2}}{c_{1}}B_{1} = -\frac{\rho_{2}c_{2}^{2}}{c_{2}}A_{2}$$

$$-Z_{1}A_{1} + Z_{1}B_{1} = -Z_{2}A_{2} \qquad (Z = \rho c)$$
(F.11)

上式の Z は音響インピーダンスと呼ばれる物質による固有物性である.

式(F.6)と(F.11)を用いて入射波の境界面からの振幅の反射係数(Reflection Coefficient of Amplitude) *AMP*_{rf} と通過係数(Transmission Coefficient of Amplitude) *AMP*_{tr} を計算すると,

$$AMP_{rf} = \frac{B_1}{A_1} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}$$
(F.12)

$$AMP_{tr} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2}$$
(F.13)

上式から境界面から入射波が反射される時,反射波と通り抜ける波の振幅の割合が計算できる.しかし境界面で起こる波の反射を扱う普通の場合には物理的に関心が集まるものは振幅の割 合ではなくて,むしろ入射波のエネルギーに対する割合である.

波が持っている全エネルギー(Total Energy)は運動エネルギーの最大値, 或はポテンシャルエ ネルギーの最大値と同じであるので,まず入射波の全エネルギーを運動エネルギーの最大値から 求める.

$$v = \frac{\partial y_{in}}{\partial t} = i \,\omega \,A_1 \exp\left[i\left(\omega \cdot t - k_1 \cdot x\right)\right] \tag{F.14}$$

式(F.14)の右辺にある $exp[i(\omega \cdot t - k_1 \cdot x)]$ は0から1までの値を取るので,速度の最大値はその項が1になる時である.波を複素数で表現していることを考慮すると,

$$v_{max} = Re(i\omega A_1) = \omega A_1 \tag{F.15}$$

上式は入射波が伝わる時に系の任意部分が得る最大運動エネルギーである.従って入射波に よって系の単位体積が得る全エネルギーは式(F.16)のようになる.

98

$$\frac{1}{2}\rho v_{max}^2 = \frac{1}{2}\rho \omega^2 A_1^2$$
(F.16)

系内に波が伝搬されると系の単位体積当たり式(F.16)のエネルギーが伝わることで,勿論この エネルギーは音速の速さで伝わる.即ち系の単位体積当たり毎秒式(F.16)のエネルギーが*c*の速 度で通過することを意味するので式(F.17)のような単位時間当たりのエネルギー伝搬率が定義される.

$$\frac{1}{2}\rho c \omega^2 A_1^2 = \frac{1}{2} Z \omega^2 A_1^2$$
(F.17)

上式のエネルギー伝搬率の概念をFig. F1の境界面に適用すると,エネルギー保存則から入射のエネルギー伝搬率から反射波のエネルギー伝搬率を引いた差は境界面を超えて通過する波のエネルギー伝搬率とつりあわなければならない.

$$\frac{1}{2}Z_1\omega^2 A_1^2 - \frac{1}{2}Z_1\omega^2 B_1^2 = \frac{1}{2}Z_2\omega^2 A_2^2$$
(F.18)

入射波のエネルギーに対する反射波のエネルギー反射率(Reflected Intensity Coefficient, RIC) の比は上式の両辺を $Z_1 \omega^2 A_1^2$ で割ると求められる.

$$1 - \frac{Z_1 B_1^2}{Z_1 A_1^2} = \frac{Z_2 A_2^2}{Z_1 A_1^2}$$
(F.19)

式(F.19)の形から左辺の1は入射エネルギー,二番目の項は反射エネルギーに相当し,それらの差である右辺は通過エネルギーであることが直ちに分かる.右辺の $(A_2 / A_1)^2$ に式(F.13)を代入すると,

$$\frac{Z_1 B_1^2}{Z_1 A_1^2} = 1 - \frac{Z_2}{Z_1} \left(\frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2} \right)^2$$

$$E_{rf} = \frac{Z_1 B_1^2}{Z_1 A_1^2} = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2$$
(F.20)

入射波と通過波のエネルギー伝搬率(Transmitted Intensity Coefficient, TIC)の比である式(F.19)の右辺は式(3.21)として与えられる.

$$E_{tr} = \frac{Z_2 A_2^2}{Z_1 A_1^2} = \frac{4 \cdot Z_1 Z_2}{\left(Z_1 + Z_2\right)^2}$$
(F.21)

式(F.21)は振動現象であればどんな形態であっても最大エネルギーは振幅の2乗であることを 考えると振幅の反射係数の2乗を1から引くことによっても求められる.

$$E_{tr} = 1 - \left(AMP_{rf}\right)^2 = \frac{4 \cdot Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2}$$
(F.22)

振幅の割合を表す式(F.12)と(F.13),そしてエネルギーの割合を表す式(F.20)と(F.21)から注目 すべきものはこれらの係数は系の密度と音速だけに依存し,角振動数と全然関係ないことである.
即ち境界面にいかなる振幅のどんな周波数の波が入射しても反射と通過の割合は系の音響イン ピーダンスのみによって決定され波そのものとはまったく関係がない.

特に式(F.12)と(F.13)から $Z_1 = Z_2$ の場合には $AMP_{rf} = 0$, $AMP_{tr} = 1$ になって, 当然のことで あるが同じ物質の固体系に対しては反射が起こらない.そして境界面が本研究のMD計算で適用 した仮想の断熱固定層のようなものであれば $Z_2 = \infty$ になって $AMP_{rf} = -1$, $AMP_{tr} = 0$ になる. 即ち波は全然境界を通過できず,完全に反射される.しかし $AMP_{rf} = -1$ から分かるように反射 波の位相(Phase)は入射波の位相と正反対になる 境界における波の反射と通過と言う概念をもと にしたAIMMを用いると境界面が存在する系で起こるエネルギーの伝達の低下に関する定量的 な評価ができる.実際にAMIMはマクロ系(Macro System)に対しては幅広く応用されて,モデル による計算結果と実験値との比較からその正しさは既に証明されている.

エネルギーの伝達の低下と言うことは境界面がエネルギー移動に対して障害物の役割をして いることを意味し、これは熱流束に対しては熱抵抗にほかならない.このことからAIMMは本研 究の目的の一つである異種分子間の接触面で生じる熱抵抗のメカニズム(Mechanism)を分子レベ ルからの理解を与える可能性が高いと思われる.それゆえ分子レベルの系に対したAIMMの適用 可能性を調べるために、まず3.9節のMD計算で使っているミクロ系(Micro System)での波の挙動 を再現した.

MD計算から波の挙動を調べることは簡単で,系の両端に設定された固定層の一端に与えた パルス(Pulse)の進行様子を追跡するだけである.一端から与えたパルスが境界で一部は反射し, その残りは通過する様子は系の全エネルギーの保存性から系の運動エネルギーの変化を監視す ることによって確認できる境界面で反射が起こると通り抜けるパルスの運動エネルギーは入射 パルスのものより低くなるはずからである.パルス進行様子を調べるため,まずFig.F.3のよう な計算系を用意した.計算系の分子配置は12x12x42層の大きさであるが下半部はアルゴン分子, 上半部は他の物性はアルゴンと同じであるが質量だけ違う仮想の分子である.そして最下面の3 層と最上面の3層は断熱固定層である.パルスは下面の固定層を+Z軸方向へ決まった距離だけ一 定な速度で移動させて,もとの位置に戻す操作によって与えられる.

Fig. F.4はパルスを発生させるために下面の固定層を動かした距離と時間を示すもので,40 fs の時間を掛けて層間距離の0.4倍まで動かした.Fig. F.5は事前に平均温度を1 Kとして十分安定さ せた質量比がアルゴン分子系にパルスを与えた時の分子の動きを見せるもので,パルスの移動様 子を確実に見せるためにZ軸方向の分子の動きは実際より誇張したものである.確かに下面で与 えたパルスが境界面にぶつかって一部は反射され,一部は境界面を超えた通りねける様子を示し ている.Fig. F5はその時,各層の運動エネルギーの変化様子を示すものである.

以上のことから異種分子間の接触面で生じる熱抵抗の原因は高温部からのエネルギーを運ぶ 波,即ち格子振動(Lattice Vibration)が境界面で反射され,その伝達効率が低下することによって 生じると考えられる.しかし AIMM と言うものはもともと巨視系の連続体挙動の仮定から開発 されたモデルので,これをそのまま分子レベルの微視系に適用できるかに関してはもっと詳しい 解析が要すると思われる.



Fig. F.3 System with the Fixed Layers for the Reflection and Transmission of a Pulse



Fig. F.4 Movement of Lower Fixed Layers for Pulsation



Fig. F5 Snapshots of Reflection and Transmission of a Pulse at Boundary (Example of Mass Ratio ; 1:5)



Fig. F.6 Kinetic Energy of Individual Layer with the Time

付録G 固体の音速測定と音響インピーダンスの計算

付録Fに詳述したように境界面へ入射する波の反射と通過の割合を求めるためには境界面を 構成している両物質の固有な音響インピーダンスを求めないとならない.

 $Z = \rho c$

(G.1)

古典分子動力学法では各対象物質の固有な挙動は系の構成分子,或は原子の(1)質量,(2)直径, そして(3)ポテンシャルによって決められるので,その中で一つでも違うと別の物質として区別 される.

本研究では3.9節で述べたように直径とポテンシャルは同じにして分子の質量だけ変えたの で式(G.1)の音響インピーダンスは質量比に比例するはずである.もう一つの因子である音速は式 (F.10)で与えられる.

$$c = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \tag{G.2}$$

式(G.2)右辺の Y は N/m²の単位を持つヤング率(Young Modulus)で,この物性は分子間相互作 用の尺度であるポテンシャルと直接な関係がある.従って分子の質量だけが違う物質間の音響イ ンピーダンスの比は質量比の平方根と同じになる.まず式(G.2)から音速の比を計算すると,

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\sqrt{\frac{Y}{\rho_2}}}{\sqrt{\frac{Y}{\rho_1}}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$$
(G.3)

式(G.3)は付録Eで説明した無次元時間を導出するため使った特定種類の分子に固有な特性時間(Characteristic Time)による速度比からも求められる⁽¹²⁾.

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{L}{\sigma}}{\frac{L}{\tau_2}} = \frac{\sqrt{\frac{m_1 \cdot \sigma^2}{\varepsilon}}}{\sqrt{\frac{m_2 \cdot \sigma^2}{\varepsilon}}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

式(G.1)と(G.3)から音響インピーダンスの比は計算すると,

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$
(G.4)

式(G.4)を式(F.20)に代入すると境界面から反射されるエネルギーの割合も分子の質量比だけで表現される.

$$E_{rf} = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}\right)^2 = \left(\frac{1 - \frac{Z_2}{Z_1}}{1 + \frac{Z_2}{Z_1}}\right)^2 = \left(\frac{1 - \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}}{1 + \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}}\right)^2$$
(G.5)

上式は式(G.3)の音速比を求める時,両物質のヤング率が同じだと言う仮定から求められたことに注意する必要がある.実際に実験によるヤング率の測定は静的荷重条件(Static Loading Condition)で測られる.しかし固体内で伝播される衝撃(Shock)とか攪乱(Disturbance)は内部に急激な応力の変化を起こし,この応力の変化に対した固体の応答特性によって音速が決められる⁽¹⁴⁾.従って式(G.5)から計算したエネルギー反射率と実験による測定値,或は実在状況を模写するMD 計算結果との厳密な一致を期待することは無理である.Table G.1は式(G.2)から計算した音速と実験による測定値を示すもので,この事情をよく見せている.このことを考慮すると3.9節の解析対象でする境界面上の熱抵抗をより正確に把握するためにはシミュレーション系を構成している物質の音速を直接に測る必要がある.

MD計算で音速を測定することは付録Fで使ったことと同じ方法で,下面の固定層からパルス を与える.そしてこのパルスが向こうの固定層に衝突する時間を測って,固定層の厚さを除いた 系の長さをこの時間で割ると簡単に音速が求められる.この時間も系の運動エネルギーの変化を 監視することによって確認できる.パルスが固定層にぶつかるその瞬間,パルスを運ぶ分子と固 定分子間の距離が一番近づくので系のポテンシャルエネルギーは最大に,運動エネルギーは最小 になるためである.

Fig. G.1は予め1 Kの平均温度として平衡させたアルゴン分子系にFig. F4で示した方法でパル スを与えた時の分子の動きを見せるもので, Fig. F5と同じように分子のZ軸方向の動きは誇張さ れている.Fig. G.2はパルスの移動による各層ずつの運動エネルギーの変化様子を,そしてFig. G3 は系全体の運動エネルギーの変化様子を示すものである.Fig. G.3の(a)はアルゴン系のもので, (b)は他の物性はアルゴンと同じであるが質量だけ3倍にした系の運動エネルギーである.

Material	(N/m^2)	ρ (kg/m ³)	$\sqrt{Y/\rho}^{(*)}$ (m/sec)	c ^(**) (m/sec)	Percentage Error
Aluminum	6.0×10^{10}	2.7×10^{3}	4700	5100	- 8.5 %
Granite	5.0×10^{10}	2.7×10^{3}	4300	5000	-16.3 %
Lead	$1.6 x 10^{10}$	$11.4x10^{3}$	1190	1320	+10.9 %
Nickel	21.4×10^{10}	8.9×10^{3}	4900	4970	-1.3 %
Pyrex Glass	6.1×10^{10}	2.25×10^3	5200	5500	-5.8 %
Silver	7.5×10^{10}	10.4×10^{3}	2680	2680	0.0 %

 Table G.1
 Young Modulus and Acoustic Velocity of Solids⁽¹⁴⁾

(*) Value from Eq. (G.2).

(**) Experimental value under the atmosphere and a room temperature condition.

本研究の目的の一つである境界面上の熱抵抗の解析対象は平均温度40 Kの系であるので,そ の系の音速の測定も試みたが,Fig.G3の右側に示したように平均温度40 Kの場合には系の全運 動エネルギーの変化からパルスの移動を確認できないことが分かる.勿論系の上半部と下半部の 運動エネルギーの変化を監視して音速が測れるように見えるが,変化の様子が滑らかでパルスが 系の半分のところをいつ通過したか明確に区別することができない.これはアルゴンに対して40 Kの温度はかなり高い温度で,分子の動きも大きいことに起因する.しかし式(G2)から分かるよ うに音速は密度の平方根に半比例するので,低い温度に対して音速を測って測定値に式(G6)のよ うに密度による影響を考慮すると高温での音速が評価できる.

 $c_{high} = c_{low} \sqrt{\frac{\rho_{low}}{\rho_{high}}} = c_{low} \sqrt{\frac{V_{high}}{V_{low}}}$ (G.6)

当然のことであるが測定された音速は分子の質量が重くなると音速が減少することを示している.従ってMD計算から測定した音速を使ったエネルギー反射系数は次のようになる.

$$E_{rf} = \left(\frac{1 - \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1}}{1 + \frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1}}\right)^2 = \left(\frac{1 - \frac{m_2 c_2}{m_1 c_1}}{1 + \frac{m_2 c_2}{m_1 c_1}}\right)^2 \tag{G.7}$$

Table G2は式(G.5)からの,そして式(G.7)から計算されたエネルギー反射係数を示すものである.参考として本研究で扱った格子構造ではないが,平均温度1Kのfcc<100>面に配置したアルゴン固体系の音速も一緒に示した.

Fig. G4の(a)はMD計算から測定した音速の近似式で,測定値との誤差は約1%以内である. Fig. G4の(b)はTable G2のエネルギー反射係数の結果を示すもので,式(G3)は重い分子系の音速 を実在より大きく評価するので, Fig. G4に示したようにエネルギー反射率も大きく評価するこ とが分かる.



Fig. G.1 Snapshots of the Pulse Movement and Reflection at Boundary (System Length except Fixed Layers : 10.886 nm)



Fig. G.2 Kinetic Energy of Individual Layer with the Time



Initial Equilibrium Temperature : 1 K









Initial Equilibrium Temperature : 40 K

(b) System of Molecules with Three Times Mass of Argon

Fig. G.3 Kinetic Energy of System with Time for Acoustic Velocity Calculation

Mass Ratio	Acoustic Velocity by MD ⁽¹⁾		Ratio of Acoustic Velocity ⁽³⁾		Reflected Intensity Coefficient	
	$c_{(a 1 K)}$	$C_{@40K}$ (2)	Eq. (G.3)	MD	Eq. (G.5)	Eq. (G.7)
1:1	2528	2657	1.000	1.000	0.00	0.00
1:2	1623	1706	0.707	0.642	0.03	0.02
1:3	1260	1324	0.577	0.498	0.07	0.04
1:4	1061	1115	0.500	0.420	0.11	0.06
1:5	929	976	0.447	0.367	0.15	0.09
1:6	835	878	0.408	0.330	0.18	0.11
1:7	766	805	0.378	0.303	0.20	0.13

Table G.2Comparison of Energy Reflected Intensity Coefficients based on Acoustic
Velocity Ratio by MD and by Simple Mass Ratio of Eq. (G.3)

Acoustic Velocity of Argon with fcc<100> by MD			
X Direction, c_{xz}	2056		
Y Direction, c _{yz}	2054		
Z Direction, c _{zz}	2301		

(1) Acoustic velocity is Z directional, c_{zz} and the unit is m/sec.

(2)
$$c_{@40K} = c_{@1K} \sqrt{\frac{V_{@40K}}{V_{@1K}}} \left(\sqrt{\frac{V_{@40K}}{V_{@1K}}} = 1.051 \right)$$

(3) Ratio of c of heavy molecule to c of Argon.



(a) Acoustic Velocity with Mass Ratio from MD Measurement(b) Comparison of Reflected Intensity Coefficient

Fig. G.4 Energy Reflected Intensity Coefficients by Eq. (G.5) and Eq. (G.7)

付録H 熱抵抗が存在する系の参考系

 $\Delta T = \Delta T \left(1 + \sqrt{\frac{m_2}{m_2}} \right)$

Fig. H.1の(a)は系の大きさが18x18x18で,両端の温度差を $\Delta T_{tot} = 4 K$ として設定したアルゴン分子系の温度分布を示すものである.そして図の(b)は本文の3.9.1節のもので同じ系の半分を質量が2倍の分子を配置して,両端に(a)と同一な温度差を付けた場合の温度分布である.Fig. H.2はH.1の各々の系に対する熱流束を見せるもので,境界面での熱抵抗によって熱流束が減少することを示す.3.9.1節では境界が存在する系の熱流束減少を検討する比較対象として,Fig. H.1の(a)のように全部同じ分子で構成された系(系1)を選んだが,それはFig. H.1の(b)の質量比が存在する系とは確かに違う系である.従って質量比がある系の比較対象としての参考系がどんなものであるかを考えなければならない.そうすると,境界で温度ジャンプが存在しないと仮定した質量比がある系(系2),そのものが参考系になるべきである.

上記の理由から<u>系1</u>と<u>系2</u>の熱流束を比較して,両方の熱流束が同じであれば<u>系1</u>を参考系 として使えるが,違う熱流束として評価されると<u>系2</u>を参考系として使わなければならない.

Fig. H.3の(b)は(a)に示した質量比1:2の系を境界面に熱抵抗による温度ジャンプがないと仮定 した時の温度分布である.温度ジャンプがないと仮定すれば,中央層の温度は図の(b)に示した ようにA点の温度は低下,B点の温度は上昇して同じになる.結局両方とも温度勾配が増加する ことになって熱流束が増加する.こうすると参考系を求めるためには層AとBの温度がどのくら い変わるかを知らなければならないが,これは付録Eの無次元量を用いると算定できる.

付録 E の式(E.8)から両方の温度勾配比は質量比の平方根の比と同じである.

$$\Delta T_B = \Delta T_A \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \tag{H.1}$$

境界面での温度ジャンプを ΔT_{gap} とすると,層Aの温度低下量と層Bの温度増加量を足したものは ΔT_{gap} と同じでなければならない.

$$\Delta T_{gap} = \Delta T_A + \Delta T_B \tag{H.2}$$

$$\Delta T_{A} = \frac{\Delta T_{gap}}{\left(1 + \sqrt{\frac{m_{2}}{m_{1}}}\right)}$$
(H.3)
$$\Delta T_{B} = \frac{\Delta T_{gap}}{\left(1 + \sqrt{\frac{m_{2}}{m_{1}}}\right)}$$
(H.4)

Fig. H.3の(a)の系とFig. 3.27の(b)に示した温度ジャンプをなくした参考系(系2)は上式による 温度変化量,即ち温度勾配が増加したこと以外には違うところがないので,参考系の熱流束はも との系であるFig. H.1の(a)の熱流束と比べて $\Delta T_{ref1} / \Delta T_1$,或は $\Delta T_{ref2} / \Delta T_2$ の大きさで増加する. 従ってFig. H.3の(a)の系とその系に対応する参考系の熱流束比は次のように与えられる.



(a) Temperature Profile of Mass Ratio=1:1

(b) Temperature Profile of Mass Ratio=1:2

Fig. H.1 Thermal Boundary Resistance at Interface



(a) Heat Flux of Fig. H.1 (a)

(b) Heat Flux of Fig. H.1 (b)



<u>付録 H</u>

$$\frac{q_{ref}}{q} = \frac{\Delta T_{ref1}}{\Delta T_1} = \frac{\Delta T_{ref2}}{\Delta T_2}$$
(H.5)

エネルギー反射率は1から式(H.5)の逆数を引くと求められる.

$$E_{rf} = \frac{\stackrel{\bullet}{q}_{ref} - \stackrel{\bullet}{q}}{\stackrel{\bullet}{q}_{ref}}$$

$$E_{rf} = 1 - \frac{\Delta T_1}{\Delta T_{ref1}} = 1 - \frac{\Delta T_2}{\Delta T_{ref2}}$$
(H.6)

しかし<u>全部同じ分子で構成された系(系1)</u>と境界面での熱抵抗をなくした参考系(系2)の温度 勾配を比べると,次のように本質的に同じ熱流束を持つことが分かる.

Fig. H.3 の(b)の熱流束は上半分の温度勾配と熱伝導率から求められ,或は下半分のものから も求められる.そしてこれらの熱流束は当然同じの値になるはずである.従って Fig. H.1 の(a) に示した<u>系1</u>の温度勾配と Fig. H.3 の(b)に示した<u>系2</u>の上半分の温度勾配が同じであれば,これ ら部分の分子種類が同じであることと両端の温度差も同一であることを考えると熱流束も同じ になることが分かる.

Fig. H.1の(a)の<u>系1</u>の熱流束は,

$$\dot{q}_{sys1} = -\lambda_1 \frac{\Delta T_{tot}}{L} \tag{H.7}$$



(a) Original Measured Temperature Profile (b) Changed Temperature Profile for Reference System

Fig. H.3 Assumed Temperature Profile without Thermal Resistance at Interface

<u>付録 H</u>

Fig. H.3の(b)の<u>系2</u>の熱流束は,

$$\mathbf{q}_{sys2} = -\lambda_1 \frac{\Delta T_{ref1}}{\frac{L}{2}} = -\lambda_2 \frac{\Delta T_{ref2}}{\frac{L}{2}}$$
(H.8)

<u>系1</u>が参考系として使えられるためには式(H.7)と式(H.8)が同じでなければならないので,次の条件を満足させることが要求される.

$$\Delta T_{tot} = 2\Delta T_{ref1} = 2\left(\Delta T_1 + \Delta T_A\right) \tag{H.9}$$

しかし $2\Delta T_A < \Delta T_{gap}$, そして $2\Delta T_1 < (\Delta T_{tot} - \Delta T_{gap})$ で,式(H.9)の条件は成り立たない.即ち式(H.7)と(H.8)の熱流束は互いに違う値になる.

以上のことから<u>系1</u>は参考系にならないので,境界での温度ジャンプをなくした<u>系2</u>を参考系 として使うべきで,式(H.5)から分かるように一つの参考系に対して二つのエネルギー反射率の データが求められる.

付録I Acoustic Mismatch Model (AMM)

AMMは固体境界面での熱抵抗を解析するためLittle^{(15),(16),(17)}が開発した理論で,境界面でのフォノン伝搬(Phonon Transport)を計算することによって熱抵抗を予想する方法である.

フォノンは格子の振動エネルギー(Lattice Vibration Energy)をエネルギーの塊(Quanta)として 見なしたもので,解析上気体分子のように扱うと便利である.ただし系内に存在するフォノンの 数(フォノン密度)は温度に依存し,更にフォノン同士間或は欠陥などとの衝突によってもその密 度が変わる性質を持っていることが気体分子との違いである.

単位時間当たりに境界面の単位面積に飛んで来るフォノンの数は分子線(Molecular Flux)の計 算と同じ過程から計算できる.まずFig. I.1の(a)に示したような境界面の微小面積 ΔA に角度 $\theta + \Delta \theta$, $\phi + \Delta \phi$ の方向(方向 $\theta - \phi$)から入射する分子を考える^{(18),(19)}. 微小面積 ΔA に入射する分 子が特定の方向を好む理由はないので様々な,即ちランダム(Random)な方向から飛んで来る. これら入射分子の速度ベクトルの始点を図(b)のように球座標系の原点に全部集めると球表面に 一様に分布することになる.従って方向 $\theta - \phi$ から入射する分子数は図(b)に示した微小面積 ΔA に比例する.

$$\Delta A = \frac{\left(r\sin\theta \cdot \Delta\phi\right)\left(r\cdot\Delta\theta\right)}{4\pi r^2} = \frac{\sin\theta \cdot \Delta\phi \cdot \Delta\theta}{4\pi} \tag{I.1}$$

Fig. I.1の(a)の微小面積 ΔA に対する分子線は単位時間,単位面積当たりの分子の流れとして 定義されるので, Δt の間に円筒の上面から入った分子の中で下面を通り抜けられる分子数と等 しくなる.円筒に含まれている分子の中で Δt の間に下面 ΔA まで来られる分子は方向 $\theta - \phi$ から 入射する分子の中で速度 $v + \Delta v$ の分子だけである.単位体積当たり速度が $v + \Delta v$ である分子数 を ΔN_v とするとこれと円筒の体積との積が微小面積 ΔA に対する分子線の $\theta - \phi - v$ 成分になる.



Fig. I.1 Schematic Diagram for the Calculation of a Molecular Flux

単位体積当たり速度が $v + \Delta v$ である分子数 ΔN_v は式(I.1)と気体分子のマクスウェル-ボルツマンの速度分布(Maxwell-Boltzmann Speed Distribution)との積であるので,

$$\frac{\sin\theta\cdot\Delta\phi\cdot\Delta\theta}{4\pi}\cos\theta\cdot\Delta A\cdot vf(v)\cdot\Delta t \tag{I.2}$$

上式の f(v)はマクスウェル - ボルツマンの速度分布式で, $v + \Delta v$ の速度を持つ分子の確率 密度関数(Probability Density Function)である.

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{2/3} exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$
(I.3)

分子線は単位時間,単位面積当たりに定義される量であるので式(I.2)を $\Delta A \cdot \Delta t$ で割ると分子線の $\theta - \phi - v$ 成分が求められる.

$$J_{\theta - \phi - v} = \frac{\sin \theta \cdot \Delta \phi \cdot \Delta \theta}{4\pi} \cos \theta \cdot v f(v)$$
(I.4)

今度は上記の分子線の計算法をフォノンに適用する.フォノンの入射速度は分子の場合と違って物質固有な音速であると仮定する.Fig. I.2は異種物質間の境界面に入射する特定モード (Mode)のフォノンと伝搬されるフォノンを概念的に示すものである.微小時間 Δt の間に境界面 の微小面積 dA に方向 $\theta_1 - \phi$ から入射する振動数 v のフォノン数は次のように与えられる.

$$\frac{\sin\theta_1 \cdot \Delta\phi \cdot \Delta\theta_1}{4\pi} \cos\theta_1 \cdot \Delta A \cdot c_1 \cdot \Delta t \cdot N_1(\nu) \cdot \Delta\nu \tag{I.5}$$

上式で c_1 は左側の物質1の音速,そして $N_1(v)$ は単位体積当たりに分布する振動数v + dvのフォノン数である.全ての ϕ 方向から単位時間,単位面積当たり入射するフォノン数は式(I.4)を求める時と同じように式(I.5)を $\Delta A \cdot \Delta t$ で割って,更に $\Delta \phi$ に関して0から 2π まで積分することによって求められる. $\Delta \rightarrow 0$ の極限では微分記号dに置き換えることを考慮すると,

$$J_{\theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} \left\{ c_{1} \cdot N_{1}(v) \cdot \sin \theta_{1} \cdot \cos \theta_{1} \cdot d\theta_{1} \cdot dv \right\} d\phi$$



Fig. I.2 Behavior of Phonon at Interface

<u>付録</u> I

$$J_{\theta} = \frac{1}{2}c_1 \cdot N_1(\nu) \cdot \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_1 \cdot d\theta_1 \cdot d\nu \tag{I.6}$$

Fig. I.2に示した方向 $\theta_1 + d\theta_1$ から入射したフォノンは境界面で反射(Reflection)されるものと 境界を越えて方向 $\theta_2 + d\theta_2$ に屈折(Refraction)されるものとして分かれる.既に述べたようにフォ ノンはエネルギーの塊であるので入射するフォノンが境界から反射されることは入射エネルギ ーの一部が境界面を通過できないことを意味する.このようにフォノンの境界からの反射が熱抵 抗の原因だと言うのがAMMである.

入射角 θ_1 と屈折角 θ_2 との関係は波の屈折に関するスネルの法則(Snell's Law)から次のように 求められる⁽²⁰⁾.

$$\frac{\sin\theta_1}{c_1} = \frac{\sin\theta_2}{c_2} \tag{I.7}$$

式(I.7)は波の種類にかかわらず成立するもので,Littleは θ_1 方向から入射する音波(Acoustic Wave)に適用したエネルギー通過率をフォノンの伝搬確率(Transmission Probability)として用いた.

$$P_{1\to2}(\theta_1) = P_{2\to1}(\theta_2) = \frac{4\frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} \cdot \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1}}{\left(\frac{\rho_2 c_2}{\rho_1 c_1} + \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1}\right)^2} = \frac{4\frac{Z_2}{Z_1} \cdot \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1}}{\left(\frac{Z_2}{Z_1} + \frac{\cos \theta_2}{\cos \theta_1}\right)^2}$$
(I.8)

 $\theta_1 = \theta_2 = 0$ の場合にはフォノンは境界面に垂直で入射し,反射と通過も垂直方向になって付録Fの式(F.22)と一致する.この伝搬確率を考慮し,振動数vを角振動数 $v = \omega/2\pi$ に書き直して式(I.6)からフォノンによるエネルギーの流れ,即ち熱流束は次の式としてまとめられる.

 $\mathbf{q}_{1\to 2} = \frac{1}{4\pi} c_{1,j} \cdot N_1(\omega, T_1, j) \cdot P_{1\to 2}(\theta_1) \cdot \hbar \omega \cdot \sin \theta_1 \cdot \cos \theta_1 \cdot d\theta_1 \cdot d\omega \qquad (I.9)$

式(I.9)の右辺に新たに現れた $\hbar\omega$ は角振動数 ω のフォノンが持っているエネルギーで, $N_1(\omega, T_1, j)$ は温度が T_1 である物質1のモード(Phonon Mode, Longitudinal or Transverse) j,角振動数 ω のフォノン密度である.しかしフォノンは物質1から物質2へ伝達されるだけでなく,その反対方向(2→1)へも起きるので実在の熱流束(Net Heat Flux)は式(I.9)から2→1の伝搬成分を引くべきである.

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \frac{1}{4\pi} \sum_{j} \int_{\theta_{1}=0}^{\theta_{1}=\frac{\pi}{2}} \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_{D}} \left\{ c_{1,j} \cdot N_{1,j}(\omega, T_{1}, j) \cdot P_{1\to 2}(\theta_{1}) \cdot \hbar\omega \cdot \sin\theta_{1} \cdot \cos\theta_{1} \right\} d\theta_{1} \cdot d\omega \\ &- \frac{1}{4\pi} \sum_{j} \int_{\theta_{2}=0}^{\theta_{2}=\frac{\pi}{2}} \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_{D}} \left\{ c_{2,j} \cdot N_{2,j}(\omega, T_{2}, j) \cdot P_{2\to 1}(\theta_{2}) \cdot \hbar\omega \cdot \sin\theta_{2} \cdot \cos\theta_{2} \right\} d\theta_{2} \cdot d\omega \end{aligned}$$

$$(I.10)$$

式(I.10)の $T_1 \ge T_2$ は境界面左右部分の温度,そして ω_D は固体に関するデバイモデル(Debye Model)による最大角振動数である.この式を積分するためにはフォノンの分布, $N(\omega, T)$ を知らなければならない.フォノンは多数の粒子が一つのエネルギー状態を重複して持つことができる

ボース(Bose)粒子で,ボース - アインシュタイン統計(Bose-Einstein Stastics)によって分布する^{(21),} ⁽²²⁾.ボース - アインシュタイン統計による温度*T* である固体内で角振動数*ω*を持つフォノンの 分布は次のように与えられる.

$$N_{1,j}(\omega, T_1, j) = \frac{1}{\pi c_{1,j}^{3}} \cdot \frac{\omega^2}{\left\{ exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_1}\right) - 1 \right\}}$$
(I.11)

$$N_{2,j}(\omega, T_2, j) = \frac{1}{\pi c_{2,j}^{3}} \cdot \frac{\omega^2}{\left\{ exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_2}\right) - 1 \right\}}$$
(I.12)

式(I.11)と(1.12)を式(I.10)に代入すると,

$$\begin{aligned} \mathbf{\dot{q}} &= \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{1\to 2}(\theta_1) \cdot \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_1 \right\} d\theta_1 \cdot \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_1}\right) - 1} \right\} d\omega \\ &- \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{2,j}^{-2} \int_{\theta_2=0}^{\theta_2=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{2\to 1}(\theta_2) \cdot \sin\theta_2 \cdot \cos\theta_2 \right\} d\theta_2 \cdot \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_2}\right) - 1} \right\} d\omega \end{aligned}$$

(I.13)

式(I.13)に含まれている物質2に関する伝搬確率の積分は式(I.7)のスネルの法則を用いて物質1のものとして置き換えられる.

式(I.7)の微分から積分変数, $\theta_1 \ge \theta_2$ 間の関係を求めると,

$$\sin\theta_{1} = \frac{c_{1}}{c_{2}}\sin\theta_{2}$$

$$\frac{d}{d\theta_{1}}(\sin\theta_{1}) = \frac{d}{d\theta_{2}}\left(\frac{c_{1}}{c_{2}}\sin\theta_{2}\right)\frac{d\theta_{2}}{d\theta_{1}}$$

$$d\theta_{2} = \frac{c_{2}\cos\theta_{1}}{c_{1}\cos\theta_{2}}d\theta_{1}$$
(I.14)

式(I.8)と式(I.14)を用いると式(I.13)の物質2に関する伝搬確率の積分は次のようになる.

$$\int_{\theta_2=0}^{\theta_2=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{2\to1}(\theta_2) \cdot \sin\theta_2 \cdot \cos\theta_2 \right\} d\theta_2 = \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{1\to2}(\theta_1) \cdot \frac{c_2}{c_1} \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_2 \frac{c_2 \cos\theta_1}{c_1 \cos\theta_2} \right\} d\theta_1$$
$$= \frac{c_2^2}{c_1^2} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{1\to2}(\theta_1) \cdot \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_1 \right\} d\theta_1$$

上式は物質1のフォノンのみの考慮から熱流束の計算ができることを示唆する.この式を式 (I.13)に代入すると,

$$\dot{q} = \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{2}} \{P_{1\to 2}(\theta_1) \cdot \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_1\} d\theta_1$$

$$\times \left[\int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_1}\right) - 1} \right\} d\omega - \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_2}\right) - 1} \right\} d\omega \right]$$
(I.15)

 $\hbar\omega/k_{B}T = z\left(d\omega = \frac{k_{B}T}{\hbar}dz\right)$ として変数変換すると式(I.15)をもっと簡単な形に表現できる.

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \int_{\theta_1=0}^{\theta_1=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{1\to2}(\theta_1) \cdot \sin\theta_1 \cdot \cos\theta_1 \right\} d\theta_1 \\ & \times \left[\frac{k_B^4}{\hbar^4} T_1^4 \cdot \int_{z_1=0}^{z_1=\frac{\hbar\omega_D}{k_B T_1}} \left\{ \frac{z_1^3}{exp(z_1)-1} \right\} dz_1 - \frac{k_B^4}{\hbar^4} T_2^4 \cdot \int_{z_2=0}^{z_2=\frac{\hbar\omega_D}{k_B T_2}} \left\{ \frac{z_2^3}{exp(z_2)-1} \right\} dz_2 \right] \end{aligned}$$
(I.16)

デバイモデルによると固体内部の振動はデバイ振動数以上を考慮しないので式(I.14)の積分 上限値は物質1と物質2のデバイ振動数で低い値として定義される.そして系の温度がデバイ温度 $(\theta_D = \hbar\omega_D / k_B)$ より十分低い場合には $\theta_D \rightarrow \infty$ になって式(I.16)の積分変数zに関する積分値は $\pi^4 / 15$ として計算される.そして式(I.8)のフォノンの伝搬確率の積分値を Γ_1 とすると,

$$\Gamma_{1} = \int_{\theta_{1}=0}^{\theta_{1}=\frac{\pi}{2}} \left\{ P_{1\to2}(\theta_{1}) \cdot \sin\theta_{1} \cdot \cos\theta_{1} \right\} d\theta_{1}$$

$$\mathbf{q} = \frac{k_{B}^{4} \pi^{2}}{60 \hbar^{3}} \cdot \frac{\Gamma_{1}}{\sum_{j} c_{1,j}^{2}} \left(T_{1}^{4} - T_{2}^{4} \right)$$
(I.17)
(I.18)

式(I.18)の熱流束から境界面の熱抵抗を求めると,

$$R_{th} = \frac{\Delta T}{q} = \frac{1}{\frac{k_B^4 \pi^2}{60\hbar^3} \cdot \frac{\Gamma_1}{\sum_j c_{1,j}^2}} \cdot \frac{(T_1 - T_2)}{(T_1^4 - T_2^4)}$$
(I.19)

以上のことからAMMでは式(I.17)のフォノンの伝搬確率の積分値, Γ_1 を求めるのが境界面の 熱抵抗計算の全てであることが分かる.更にAMMは熱抵抗や熱流束を計算するのに物質1のフォ ノン伝搬確率だけ考慮することで十分である長所があるが,式(I.17)の積分を求めるのは相当難 しと言う短所も同時に持っている.このAMMによる熱抵抗の予想値は10⁻² K 以下の温度範囲で は実験値とかなり一致するが,その以上の温度になると極めて大きな差を見せることがよく知ら れている.10⁻¹ K くらいの温度でもAMMによる予想値は実験値と何倍の差を示す^{(21), (22)}.

付録J Diffuse Mismatch Model (DMM)

DMMも境界面でのフォノンの伝搬を考えて熱抵抗を計算するので,計算方法は本質的に AMMと同じである.しかしAMMは付録Iで述べたように境界面を構成する物質1か或は物質2か 一方のフォノンの伝搬確率だけ考慮して熱抵抗を計算することに対して,DMMは両方とものフ ォノンの伝搬を考慮する.従ってAMMとDMMの違いはフォノンの伝搬確率の評価によるもので ある.

Fig. I.2に示した境界面には物質1からのフォノンも来るし,物質2からのものも来る.従って DMMではフォノンがどこから来たかに拘わらなくて,境界面に着いたこれらフォノンが再びど こに行くかを考える.言い換えるとDMMでは境界面に着いたフォノンは自分がどこから来たか その情報を失って,新たに行く先を決めると言う意味である^{(21),(22)}.この考え方はフォノンの伝 搬確率に関して次のような有用な関係を与える.更にAMMではフォノンの伝搬確率が入射角の 関数と仮定したが,DMMではまず角振動数ωの関数であると仮定する.

$$P_{1 \to 2}(\omega) + P_{2 \to 1}(\omega) = 1 \tag{J.1}$$

式(J.1)の左辺の $P_{1\to 2}(\omega)$ は両側から境界面に着いたフォノンの中で物質2に行くフォノン数の割合で, $P_{2\to 1}(\omega)$ は物質1に行くフォノン数の割合である.

フォノンがどこから来たかを考えなくて単位時間の間に境界面の単位面積から物質2の中に 行く角振動数 ω のフォノン数は式(I.9)を参考すると,

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{j} c_{1,j} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} \left\{ N_{1}(\omega, T_{1}, j) \cdot P_{1 \to 2}(\omega) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \right\} d\theta \cdot d\phi$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j} c_{1,j} \int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} \left\{ N_{1}(\omega, T_{1}, j) \cdot P_{1 \to 2}(\omega) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \right\} d\theta$$

$$= \frac{1}{4} \left\{ \sum_{j} c_{1,j} \cdot N_{1}(\omega, T_{1}, j) \right\} \cdot P_{1 \to 2}(\omega)$$

$$\left[\int_{\theta=0}^{\theta=\frac{\pi}{2}} \left\{ N_{1}(\omega, T_{1}, j) \cdot P_{1 \to 2}(\omega) \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \right\} d\theta = \frac{1}{2} \right]$$
(J.2)

熱平衡状態では系の温度は一定に維持されるので, $T_1 = T_2 = T$ である.そうするとDMMで はフォノンは境界面から出発すると見なすので,物質1へ向こうフォノン数と物質2へ向こうフォ ノン数は同じでなければならないことが要求される.

$$\frac{1}{4} \left\{ \sum_{j} c_{1,j} \cdot N_1(\omega, T, j) \right\} \cdot P_{1 \to 2}(\omega) = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{j} c_{2,j} \cdot N_2(\omega, T, j) \right\} \cdot P_{2 \to 1}(\omega)$$
(J.3)

式(J.3)へ式(J.1)からの $P_{2\rightarrow 1}(\omega) = 1 - P_{1\rightarrow 2}(\omega)$ を代入すると,

120

$$P_{1\to2}(\omega) = \frac{\sum_{j} c_{2,j} \cdot N_2(\omega, T, j)}{\sum_{j} c_{1,j} \cdot N_1(\omega, T, j) + \sum_{j} c_{2,j} \cdot N_2(\omega, T, j)}$$
(J.4)

式(J.4)は $T_1 = T_2 = T$ を考慮して付録Iの式(I.11)と(I.12)を用いると簡単に計算される.

$$P_{1 \to 2}(\omega) = P_{1 \to 2} = \frac{\sum_{j} c_{2,j}^{-2}}{\sum_{j} c_{1,j}^{-2} + \sum_{j} c_{2,j}^{-2}}$$
(J.5)

式(J.5)のフォノンの伝搬確率を求めるために最初はこの確率が角振動数の関数であると仮定 したが,結果的にそれはフォノンの角振動数とは関係ないことが分かる.しかしこれは式(J.5) が系の平衡状態,即ち $T_1 = T_2$ の条件から導出されたためである.このことは ΔT が十分低い場合 には式(J.5)を用いてフォノンの伝搬確率を計算しても差し支えないが, ΔT が大きい場合には伝 搬確率はフォノンの角振動数に強く依存するので式(J.5)を使えないことを意味する.この場合に は式(J.4)に式(I.11)と(I.12)を代入した次の式を使わなければならない.

$$P_{1 \rightarrow 2}(\omega) = \frac{\frac{\sum_{j} c_{2,j}^{-2}}{\left\{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T_{2}}\right) - 1\right\}}}{\frac{\sum_{j} c_{1,j}^{-2}}{\left\{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T_{1}}\right) - 1\right\}} + \frac{\sum_{j} c_{2,j}^{-2}}{\left\{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T_{2}}\right) - 1\right\}}}$$
(J.6)

ſ

DMMからの熱流束は付録Iの式(I.13)の伝搬確率の積分を式(J.5)に置き換えると求められる.

)

$$\dot{q} = \frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \cdot P_{1\to 2}(\omega) \cdot \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_1}\right) - 1} \right\} d\omega$$
$$-\frac{\hbar}{4\pi^2} \sum_{j} c_{2,j}^{-2} \cdot P_{2\to 1}(\omega) \cdot \int_{\omega=0}^{\omega=\omega_D} \left\{ \frac{\omega^3}{exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_2}\right) - 1} \right\} d\omega$$
$$\dot{q} = \frac{k_B^4 \pi^2}{120\hbar^3} \left\{ T_1^4 \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \cdot P_{1\to 2}(\omega) - T_2^4 \sum_{j} c_{2,j}^{-2} \cdot P_{2\to 1}(\omega) \right\}$$

結局境界面での熱抵抗は,

121

(J.7)

$$R_{ih} = \frac{\Delta T}{q} = \frac{\left(T_{1} - T_{2}\right)}{\frac{k_{B}^{4} \pi^{2}}{120\hbar^{3}} \left\{ T_{1}^{4} \sum_{j} c_{1,j}^{-2} \cdot P_{1 \to 2}(\omega) - T_{2}^{4} \sum_{j} c_{2,j}^{-2} \cdot P_{2 \to 1}(\omega) \right\}}$$
(J.8)

この DMM による熱抵抗の予想値は AMM に比べると系が高温になるほど大きく計算されるが,その差はわずかで実験値との比較は AMM によるものとほとんど同じである.

参考文献

<u>第1章</u>

- M. I. Flik, B. I. Choi, K.E. Goodson, "Heat Transfer Regimes in Microstructures", ASME Journal of Heat Transfer, Vol.114, page666-674, 1992.
- 2. J. R. Lukes, D. Y. Li, X. G. Liang, C. L. Tien, "Molecular Dynamics Study of Solid Thin-Film Thermal Conductivity", ASME Journal of Heat Transfer, Vol.122, page536-543, 2000.
- 3. 崔淳豪, 丸山茂夫, "古典分子動力学法による固体の熱伝導", 第 39 回日本伝熱シンポジウム 講演論文集, page65-66, 2000.
- 4. Teruya Shinjo, Toshio Takata, "Metallic Superlattices-Artificially Structured Materials", Elsevier, page1-7, 1987.
- 5. 松本充弘, ほか3名, "固体熱伝導の分子動力学とフォノン解析", 第37回日本伝熱シンポジ ウム講演論文集, page975-976, 2000.
- 6. 松本充弘, ほか3名, "固体界面での熱抵抗の分子シミュレーション", 日本機械学会第13回 計算力学講演会講演論文集, page387-388, 2000.
- 7. 松本充弘, ほか2名, "結晶界面の熱抵抗の分子動力学シミュレーション", 日本機械学会論文 集(B編), 68券 671号, page87-93, 2002.
- 8. Ulrich Grigull, Heinrich Sandner, "Heat Conduction", Springer-Verlag, page7-11, 1984
- G. F. Hewitt, G. L. Shires, Y. V. Polezhaev, "International Encyclopedia of Heat & Mass Transfer", CRC Press, page1144-1149, 1997.
- 10. 日本熱物性学会編, "熱物性ハンドブック", 養賢堂, page434-435, 1990
- 11. 小島和夫, "入門化学統計熱力学 分子集団設計へのアプローチ", 講談社サイエンティフィ ク, page97-110, 1996.
- G. F. C. Roggers, "Heat Transfer at the Interface of Dissimilar Metals", International Journal of Heat & Mass Transfer, Vol.2, page150-154, 1961.
- R. W. Powell, R. P. Tye, B. W. Jolliffe, "Heat Transfer at the Interface of Dissimilar Materials : Evidence of Thermal-Comparator Experiments", International Journal of Heat & Mass Transfer, Vol.5, page897-902, 1962.
- 14. Yu. P. Shlykov, Ye. A. Ganin, "Thermal Resistance of Metallic Contacts", International Journal of Heat & Mass Transfer, Vol.7, page921-929, 1964.
- 15. D. V. Lewis, H. C. Perkins, "Heat Transfer at the Interface of Stainless Steel and Aluminum-The Influence of Surface Conditions on the Directional Effect", International Journal of Heat & Mass Transfer, Vol.11, page1371-1383, 1968.
- 16. Denis J. Evans, Gary P. Morriss, "Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids", Academic Press, chap.1, 1990.

(The above book can be downloaded from <u>http://rsc.anu.edu.au/~evans/evansmorrissbook.htm</u> for only the personal purpose under the author's courtesy.)

17. Hideo Kaburaki, Sidney Yip, "Thermal Conductivity of Argon by Classical Molecular Dynamics",

Material Research Society Symposium, Proceeding Vol.538, page503-508, 1999.

- P. K. Schelling, S. R. Phillpot, P. Keblinski, "Comparison of Atomic-Level Simulation Methods for Computing Thermal Conductivity", Physical Review B, Vol.65, page144306/1-144306/12, 2002.
- Jan. Blomer, Alfred E. Beylich, "MD-Simulation of Inelastic Molecular Collsions with Condensed Matter Surface", Proceeding of the 20th International Symposium of Rarefied Gas Dynamics, page392-397, 1997.
- Jan. Blomer, Alfred E. Beylich, "Molecular Dynamics Simulation of Energy Accommodation of Internal and Translational Degrees of Freedom at Gas-Surface Interfaces", Surface Science, Vol.423, page127-133, 1999.
- 21. 和栗創一,小竹進,"薄膜熱伝導の分子動力学的研究",第 28 回日本伝熱シンポジウム講演論 文集, page904-905, 1991.
- 22. 渡辺章弘,小竹進,"熱伝導の分子動力学機構に関する研究",日本機械学会論文集(B 編),59
 券 568 号, page 3913-3918, 1993.
- 23. Susumu Kotake, Soichi Wakuri, "Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in Solid Materials", JSME International Journal, Series B, Vol.37, No.1, page103-108, 1994.
- 24. 上原拓也, 上原秀和, 井上達雄, "面心立方格子における熱伝導の異方性に関する分子動力学 シミュレーション", 日本機械学会論文集(A 編), 67 券 656 号, page625-631, 2001.
- 25. Florian Muller-Plathe, "A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating the Thermal Conductivity", Journal of Chemical Physics, Vol.106, page6082-6085, 1997.
- 26. Shigeo Maruyama, Tatsuto Kimura, "A Study on Thermal Resistance over a Solid-Liquid Interface by the Molecular Dynamics Method", Thermal Science & Engineering Vol.7, No.1, page63-68, 1999.
- 27. L. Xue, P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, J.A. Eastman, "Two Regimes of Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface", Journal of Chemical Physics, Vol.118, No.1, page337-339, 2003.
- 28. T. Ohara, D. Suzuki, "Intermolecular Energy Transfer at a Solid-Liquid Interface", Microscale Thermophysical Engineering, Vol.4, page189-196, 2000.
- 29. Shigeo Maruyama, Soon Ho Choi, "Molecular Dynamics of Heat Conduction through Carbon Nanotube", Thermal Science & Engineering Vol.9, No.3, page17-23, 2001.
- Fu-Chu Chou, Jennifer R. Lukes, Xin-Gang Liang, Koji Takahashi, Chang-Lin Tien, "Molecular Dynamics in Microscale Thermophysical Engineering", Vol.10, Annual Review of Heat Transfer, page141-176, 1999.

<u>第2章</u>

- 1. 上田顕, "コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動", 朝倉書店, page1-9, 1997.
- 2. Richard J. Sadus, "Molecular Simulation of Fluids-Theory, Algorithms, and Object-Orientation", Elsevier, page215-260, 1999.
- 3. 神山新一, 佐藤明, "分子動力学シミュレーション", 朝倉書店, page26-34, 1997.
- 4. 上記参考文献, page10-12.

- M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Oxford University Press, page23-29, 1993.
- 第1章の参考文献 3.
- 7. 第1章**の参考文献**25.
- Dann Frenkel, Berend Smit, "Understanding Molecular Dynamics-from Algorithms to Applications", Academic Press, page53-57, 1996.

<u>第3章</u>

- R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., page272-273, 2002.
- 2. 日本機械学会編集, "伝熱工学資料(改訂第4版)", 日本機械学会, page309-310, 1986.
- 3. Lindon C. Thomas, "Heat Transfer-Professional Version", Prentice Hall Inc., page816-817, 1993.
- 4. M. Haile, "Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods", John Wiley & Sons, Inc., Appendix, 1997.
- 5. J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, "Molecular Dynamics Investigation of Crystal-Fluid Interface-I, Bulk Properties", Journal of Chemical Physics, Vol.70, No.10, page5095-5104, 1983.
- 6. G. Ciccotti, A. Tenenbaum, "Canonical Ensemble and Nonequilibrium States by Molecular Dynamics", Journal of Statistical Physics, Vol.23, No.6, page767-772, 1980.
- 7. A. Tenenbaum, G. Ciccotti, R. Gallico, "Stationary Nonequilibrium States by Molecular Dynamics-Fourier's Law", Physical Review B, Vol.25, No.5, page2778-2787, 1982.
- Raymond D. Mountain, Rosemary A. MacDonald, "Thermal Conductivity of Crystals : A Molecular Dynamics Study of Heat Flow in a Two-dimensional Crystal", Physical Review B, Vol.28, No.6, page3022-3025, 1983.
- 9. 黒澤達美, "物性論-固体を中心とした-", 裳華房, page19-49, 2002.
- E.R. Dobbs, G. O. Jones, "Theory and Properties of Solid Argon", Reports on Progress in Physics, Vol.20, page516-564, 1957.
- David K. Christen, Gerald L. Pollack, "Thermal Conductivity of Solid Argon", Physical Review B, Vol.12, No.8, page3380-3391, 1975.
- 12.1章の参考文献17.
- Patrick K. Schelling, Simon R. Phillpot, Pawel Keblinski, "Comparison of Atomic-Level Simulation Methods for Computing Thermal Conductivity", Physical Review B, Vol.65, page144306/1-144306/12, 2002.
- 14. 木暮嘉明, "フォノンとはなにか-音波と量子の世界", 丸善(株), page97-123, 1988.
- 15. 第1章の参考文献 7.
- 16. W.A. Little, "The Transfer of Heat between Dissimilar Solids at Low Temperature", Canadian Journal of Physics, Vol.37, page334-349, 1959.
- 17. M.E. Lumpkin, W.M. Saslow, "One-Dimensional Kapitza Conductance-Comparison of the Phonon Mismatch Theory with Computer Experiments", Physical Review B, Vol.17, No.11, page4295-4302,

1978.

- E.T. Swartz, "Thermal Boundary Resistance", Review of Modern Physics, Vol.61, No.3, page605-668, 1989.
- P.E. Phelan, "Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High-T_c Superconductor", ASME Journal of Heat Transfer, Vol.120, page37-43, 1998.
- 20. David G Cahill, Andrew Bullen, Seung-Min Lee, High Temperatures-High Pressures, 32, page135-142, 2000.
- 21. 第1章の参考文献 27.
- 22. J.O. Hirschfelder, C.R. Curtiss, R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons Limited, page162-170, 1964.
- 23. 佐藤秀紀,他2名共著,"機械振動学",工業調査会,第5章,2000.
- 24. Leonard Meirovitch, "Fundamentals of Vibrations", McGraw-Hill Publishing Company, chap.5, 2001.

<u>付録</u>

- 1. Charles Kittel (宇野良清,他 3 名共訳), "固体物理学入門 (7th Edition)", 丸善(株), page12-16, 1999.
- 2. 志村史夫, "したしむ固体構造論", 朝倉書店, page62-63, 2000.
- 3. J.S. Blakemore, "Solid State Physics (2nd Edition)", Cambridge University Press, page39-41, 1985.
- 4. 小竹進, "分子熱流体", 丸善(株), page68-74, 1990.
- F.W. Sears, G.L. Salinger, "Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Thermodynamics (3rd Edition)", Addison-Wesley Publishing Co., page258-262, 1986.
- 6. 2章の参考文献 1, page54-56.
- J.E. Lay, "Statistical Mechanics and Thermodynamics of Matter-An Introductory Survey", Harper & Row Publishers Inc., page636-639, 1990.
- 8.3章の参考文献10.
- H.J. Pain, "The Physics of Vibration and Waves (3rd Edition)", John Wiley & Sons Limited, chap.4 & chap.5, 1983.
- 10. Julian L. Davis, "Wave Propagation in Solids and Fluids", Springer-Verlag, page169-176, 1988.
- 11. J. Billingham, A.C. King, "Wave Motion", Cambridge University Press, page29-33, 2000.
- 12.1章の参考文献7.
- 13. Frank S. Crawford, Jr., "Waves", McGraw-Hill Publishing Company, chap.2, 1994.
- 14. A.P. French (安福精一,他7名共訳), "MIT 物理 振動·波動", 培風館, page189-192, 1997.
- 15.3章の参考文献16.
- D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G.D. Mahan, Arun Majundar, H.J. Maris, Roberto Merlin, S.R. Phillpot, "Nanoscale Heat Transfer", Journal of Applied Physics, Vol.93, No.2, page793-818, 2003.
- 17.3章の参考文献18.
- 18. 参考文献 5, page254-258.

- 19. 参考文献 7, page659-662.
- 20. 櫛田孝司, "光物理学", 共立出版(株), page4-15, 1994.
- 21. Donald Rapp, "Statistical Mechanics", Holt, Rinehart and Winston Inc., chap3, 1972.
- 22.3章の参考文献19.