

固液界面熱抵抗の分子動力学

A Molecular Dynamics Study on Thermal Resistance at Solid-Liquid Interface

丸山 茂夫 (東大工) 木村 達人 (東大工院)
 崔 淳豪 (東大工院) 安井 康二 (東大工学)

Shigeo Maruyama, Tatsuto Kimura, Choi Soon Ho and Koji Yasui

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Though our molecular dynamics simulations, we have demonstrated that when the system size is very small, the thermal resistance at liquid and solid interface cannot be neglected. We have performed a quasi-steady inequilibrium heat-transfer measurement by the molecular dynamics method of Lennard-Jones molecules. A vapor layer was sandwiched between liquid layers and those liquid layers were in contact with two solid walls. While controlling the temperatures of two walls by the phantom method, we could accurately measure the energy flux to the system. Combined with the temperature measurement with the heat flux, we have shown the temperature jump, hence thermal resistance, at the solid-liquid interface. The measured amount of thermal resistance is equivalent to the thickness of 10~20 nm heat conduction layer of liquid.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Thermal Resistance, Heat Conduction, Lennard-Jones, Interface

1. はじめに

マクロな伝熱工学において、固体の接触面には接触熱抵抗を考えるが、固体と液体との界面には特別そのような熱抵抗は考えない。ところが、系の大きさが小さくなり、熱伝導による熱抵抗が比較的小さくなってくるとわずかな熱抵抗でも極めて意味を持つようになってくる。著者は固体から液体を通じた伝熱の分子動力学法の結果⁽¹⁾より固体と液体との間ではなにかの熱抵抗があると考えており、本論文では実際に熱流束と固体と液体間の温度ジャンプを測定して具体的に熱抵抗の大きさを評価した。固体分子と液体分子との振動の不調和や、固体面の近傍では液体が層状の構造を有することなどと関連して、一定の熱抵抗が生じると考えられる。ここで、固体と希薄気体との伝熱問題の場合には、一定の Kn 数の範囲では、固体と気体との間に温度ジャンプを考えて境界条件としていることと似た状況にあるとの示唆もあろうと思われる。もちろん、系の大きさを小さくすることで Kn 数が大きくなるとも考えられるが、液体についてはとても希薄気体の理論は使えないことが明らかである。一般に、Kn 数が同じでも希薄気体の状況と系の大きさが小さい状況を同一に考えるのには無理がある場合があると考えられる。

2. 分子動力学法による計算

上下に固体壁面を配置し、その内側に液体、中央に蒸気を置いた系を考える (Fig. 1)。気体、液体分子は Lennard-Jones 分子で表現し、物理的な理解のためにアルゴン分子を仮定して、質量 $m_{AR} = 6.636 \times 10^{-26}$ kg, Lennard-Jones ポテンシャル $f(r) = 4e \{ (s/r)^{12} - (s/r)^6 \}$ のパラメータはそれぞれ $s_{AR} = 3.40$ Å, $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J とする。壁面分子とアルゴン分子とのポテンシャルも Lennard-Jones ポテンシャルで表現し、パラメータをそれぞれ s_{INT} , e_{INT} とした。壁面は fcc <111>面

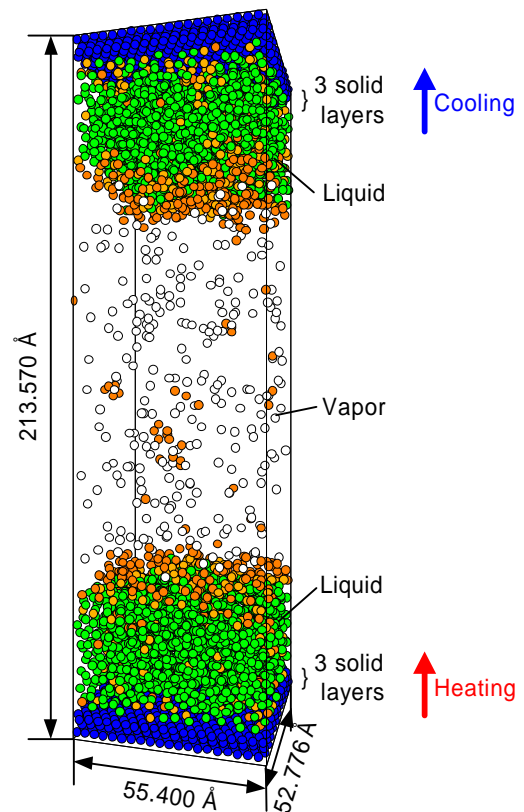


Fig. 1 A snapshot of steady heat transfer system.
 (GIF Animation, Quick Time Movie)

のバネマス分子 3 層 (1 層 440 個) とし, 白金を想定し, 質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-27}$ kg, 最近接分子間距離 $s_S = 2.77$ Å, バネ定数 $k = 46.8$ N/m とした. アルゴン壁面分子間のポテンシャルのパラメータ s_{INT} は $(s_S + s_{AR})/2 = 3.085$ Å で一定とし, エネルギーのパラメータ e_{INT} については, 0.527×10^{-21} J から 0.848×10^{-21} J まで変化させた (Table 1, Fig. 2 参照).

固体層の最も外側の 3 層目の壁面分子には温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置した^(2,3). この phantom 分子に, 減衰定数 $a = 5.184 \times 10^{-12}$ kg/s のダンパーで減衰力を与え, 更に標準偏差 $s_F = (2ak_b T / \Delta t)^{1/2}$ (k_b は Boltzmann 定数) の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み Δt 毎に 3 方向からそれぞれ与える. この手法により A 層目以降に白金の phonon 伝播速度で熱の授受を行い, かつ一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現する.

Phantom 分子に対する加振力と減衰力以外については, 系の全エネルギーが保存されることから, これらの力を積分することによって, 実質外部から系に入力あるいは出力される全エネルギーが正確に計算できる. それぞれの固体面への熱流速 q_W^{evap} , q_W^{cond} をこのように求めた.

なお, 運動方程式の数値積分にはベルレ法を用い, 時間刻みは 5 fs とした.

中央部の蒸気相は固液界面の温度ジャンプなどとは直接には関連しないと予想されるが, 液体を固体で挟むような系では, 圧力の設定と測定, 熱流速の測定などでの寸法効果等により, 困難が予想される. 蒸気相を考えることにより, 自然に発達する気液界面を作り, 飽和蒸気, 飽和液体状態での測定を目指した. また, 分子間のポテンシャルによる伝熱を一旦蒸気相を入れることで分断することも期待した. さらに, 気液界面での蒸発係数や凝縮係数について検討されているような現象と比較しても, 少なくともこのような小さな系では固液の温度ジャンプあるいは接触熱抵抗が極めて大きいことを明示する目的もあった.

初期条件として $55.400 \times 52.776 \times 213.570$ h Å の計算領域の上下に 2048 個ずつのアルゴン分子を fcc 構造で配置し, 最初の 500 ps の間, 設定温度 (110 K) に応じた速度スケリングによる温度制御を行った後, phantom の温度制御 (100 K) のみで平衡状態に至るまで 1000 ps 計算した. その後, 下壁面を 120 K, 上壁面を 100 K に phantom によって温度制御を行った.

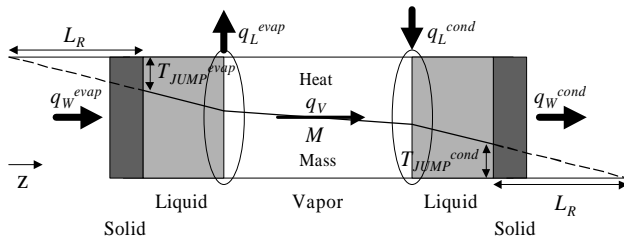


Fig. 2 Heat balance of the system.

3. 計算結果及び考察

Table 1 の E3 における蒸発 (evap.) 凝縮 (cond.) 側の壁面 (S), 液体 (L), 気体 (V) の各温度 T と分子数 N , 及び中央の気体部分で計測した熱流速 q_V の時間変化を Fig. 3 に示す. 1000 ps に上下壁面の温度差を付けると, 熱流速が徐々に増加し, およそ 2000 ps で一定に落ち着く. 両側の液体の分子数, 蒸気分子数を確認すると, 蒸気分子数 N_V は, 終始ほぼ一定で, N_L^{evap} の減少分がちょうど N_L^{cond} の増加分となっている. さらに, N_L^{evap} と N_L^{cond} の変化はほとんど線形であり, およそ 2000 ps 以降では, 一定の時間割合で蒸発と凝縮が起こっていると考えられる. 気体の平均温度は分子数が少ないために大きな変動を含むもののほぼ一定値を保っている. 固体面の平均温度と液体温度もおよそ 2000 ps 以降では一定値に落ち着き, 定常状態となっていることが分かる. そこで, 以降 2000 ps から 5000 ps の平均的なデータを定常状態の解析に用いる.

Fig. 4 に 2000 ps 以降に phantom に入力したエネルギーの累積値を示す. ちょうど 2000 ps の時点を中心としてここからの累積である. このエネルギーは一定速度で増加しており, その傾きが壁面での熱流速 q_W となる.

2000 ps から 5000 ps までの平均密度分布, 温度分布, および z 方向速度分布を Fig. 5 に示す. 密度分布に関しては, 2000 ps, 3500 ps, 5000 ps における 100 ps の間の短時間平均も同時に示す. 瞬間の密度分布はこれらの平均的な密度分布よりも僅かに急峻であるが, 時間平均によってもそれほど変化していないことが分かる. 温度分布については, 気液の分布は線で, 壁面の各層の温度を点で示す. 壁面と液体の境界で大きな温度ジャンプがあることが明らかである. そしてこの温度ジャンプ T_{JUMP} と Fig. 4 で求めた熱流速

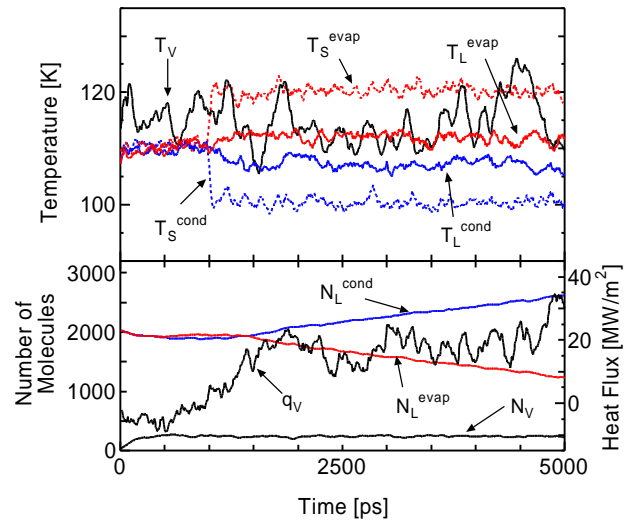


Fig. 3 Temperature, number of molecules and heat flux variations for E3.

Table 1 Simulation conditions and measured values. See Fig. 2 and text for nomenclature.

Label	e_{INT} ($\times 10^{-21}$ J)	q_W (MW/m ²)	T_{JUMP} (K)	R_T (m ² ·K/W)	I_L (W/m·K)	L_R (nm)	dN_L/dt (1/ns)	q_L (MW/m ²)	q_V (MW/m ²)	M (kg/m ² ·s)
E2	evap	47.6	7.66	0.161×10^{-6}	0.069	14.8	-134	42.5	9.6	270
	cond	0.527	24.4	5.66	0.232×10^{-6}	0.047	21.4			
E3	evap	64.3	7.27	0.113×10^{-6}	0.110	10.4	-175	55.6	18.8	415
	cond	0.688	60.2	6.62	0.110×10^{-6}	0.123	10.1			
E4	evap	61.2	6.34	0.103×10^{-6}	0.136	9.6	-235	74.5	24.4	528
	cond	0.848	47.3	5.17	0.109×10^{-6}	0.070	10.1			

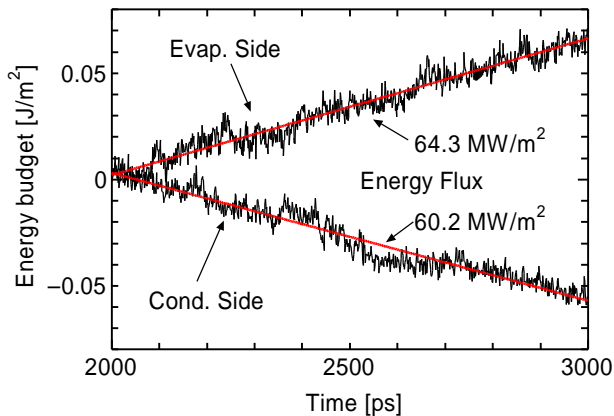


Fig. 4 Energy budget of phantom control for E3.

q_w から固液間の熱抵抗 R_T を求めた (Table 1 参照) . その結果, e_{INT} が大きくなり, 固体と液体との分子間ポテンシャルが強くなるほど熱抵抗 R_T が小さくなるのが実測できた.

また, 液体部分に関してはおおよそ直線的な温度変化をしており, この温度勾配と熱流速 q_w から熱伝導率 λ_L が求まるが, 各計算でかなりばらつきがある (Table 1 参照) . 本報は熱伝導率を測定する目的での系の設定ではないので, ここでは平均値である $0.092 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ を熱伝導率の値とした. 実際のアルゴンの熱物性値としての熱伝導率は, 平均温度 110 K の飽和液で $0.097 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり⁽⁴⁾, よく一致している. シミュレーションで求めた熱伝導率を用いて, 固液間の熱抵抗に関して, 液体の熱伝導と比較したときの等価液体厚さ $L_R = I_L \cdot R_T$ を定義して直感的な長さとして表現した (Table 1 参照) .

気体部分の温度分布に関しては, 平均数分子数が少ないためにかんがいのばらつきがあり, より長時間の平均が行えないとその構造は明らかでない. 極めて単純に気体部分の熱伝導率が液体部分より小さいとすれば, 液体部分よりも急な温度分布が期待できるが, この場合には, かなりの方向の分子 flux 成分 M があり (Fig. 5 の $\langle v_z \rangle$ 参照), この影響と気液界面での蒸発係数, 凝縮係数などに対応するような考察を行うことによって定性的には, 理解可能であると考えている. 本報では固液界面の温度ジャンプと熱抵抗に着目しており, 気液界面については, これ以上の言及はしない.

熱流速に関する系全体の収支については (Fig. 2), 以下の確認を行った. 蒸発, 凝縮の速度とマクロな物性値を用いて, 気液界面で消費, 発生する熱量 q_L を求めたところ q_w とほぼ同じ大きさであり, 壁からの熱流速がほぼ蒸発と凝縮に費やされていることが分かる.

Fig. 6 に熱抵抗の等価液体厚さ L_R と固体面に接触する液滴で得られた接触角との比較を行った⁽¹⁾. e_{SURF}^* は固体分子とアルゴン分子とのポテンシャルのエネルギースケールを無次元化したものであり, 接触角の余弦がこのパラメータと線形になることが分かっている⁽¹⁾. 固液分子間の結合が強くなり, 接触角が大きくなるほど L_R が小さくなっていく様子が分かる. ぬれやすい面の場合には, e_{SURF}^* がかなり大きな値となることも考えられ, 熱抵抗は相当小さくなることも考えられるが, これについてはさらにパラメータを変えた計算が必要である. 固体間のバネの強さ k や分子間距離 s_s について一定のシミュレーションしか行っていないために, 一般的結果とはいえないが, 少なくとも固液界面で常に熱抵抗が無視できるとは限らないことは明らかである.

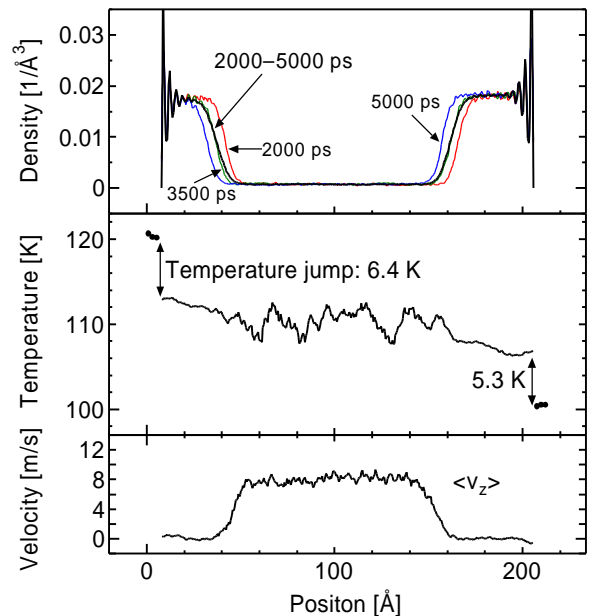


Fig. 5 Density temperature and velocity distribution for E3.

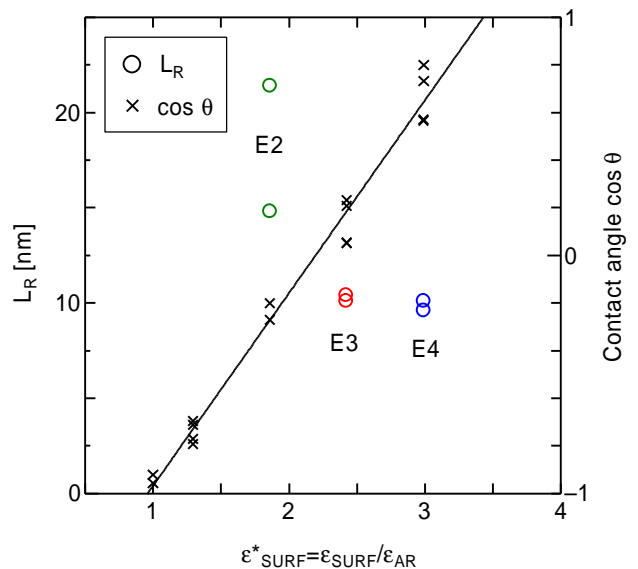


Fig. 6 Thermal resistance thickness and contact angle.

結言

分子動力学法による非平衡伝熱計算を行い, 固液間の温度ジャンプと接触熱抵抗の存在を明らかとした. これは, 系のサイズが小さく相対的に熱伝導による熱抵抗が小さいときに顕著となる. 比較的ぬれにくい条件下で, 固体と液体との分子間ポテンシャルを変えた場合にこの熱抵抗を測定し, 等価な液体の熱伝導厚さは, $10\sim 20 \text{ nm}$ 程度であった.

参考文献

- (1) Maruyama, S. et al., Microscale Thermophysical Engineering, 2-1(1998), 49.
- (2) Blömer, J. and Beylich, A. E., Proc. of International Symp. on Rarefield Gas Dynamics, (1996), 392.
- (3) 丸山・木村, 第 35 回伝熱シンポ, (1998), 331.
- (4) 伝熱工学資料, 日本機学会, (1991).