

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21540405

研究課題名（和文）粒子描像による固体の熱伝導機構の解明

研究課題名（英文） Thermal conduction of solids in the particle picture

研究代表者

蕪木 英雄（KABURAKI HIDEO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・嘱託

研究者番号：10360413

研究成果の概要（和文）：固体（絶縁体）の熱伝導率を予測し、その熱伝導機構を解明するために、粒子を用いた分子動力学シミュレーション手法の検証を行い、熱伝導率を正確に導出するために必要な粒子の数や統計量の取り方についての限界条件を見出した。また、理想化した格子の集団振動（フォノン）に基づく従来の熱伝導率の計算法と本粒子手法との比較を行い、その関係を明らかにした。更に、本手法により固体の熱伝導では、0.5THz 近傍に格子振動の相関にピークがあることを見出した。

研究成果の概要（英文）：The method of particle simulation for predicting accurate thermal conductivity of insulating solids has been scrutinized in terms of the number of particles and statistical averages. Thermal conductivity using the conventional method with the phonon concept is predicted within the present framework to compare the two results, and the deviation of the phonon method from the formally exact particle method is found to grow as the temperature increases. A resonant peak is observed in the power spectrum of heat flux correlation at around 0.5THz.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・非平衡・非線形物理学

キーワード：熱伝導、非平衡物理、非線形物理、分子動力学法、シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

熱伝導は、物質の基本的な輸送係数として、また非平衡統計力学の観点から長く注目、研究されてきたテーマである。パイエルスによるフォノンボルツマン方程式の定式化（1930年）以来、理論計算、実験の解析等はこの方程式に基づき実施されてきた。特に欠陥を含まない純粋な結晶では、調和的な格子振動に

よるフォノン状態を基準に仮定して、熱抵抗の原因となる摂動として非調和格子振動による解析が実施されてきた。

一方、定常な平衡状態を利用するグリーン・久保の方法は理論的には1950から60年代初頭には完成していたが、分子動力学との結合はかなり遅れ、最初液体系に適用され、固体の熱伝導の解析に利用されたのは1980

年代後半からである。近年、分子動力学法によるシミュレーション能力が飛躍的に伸びてきたことにより、グリーン・久保公式に基づく平衡分子動力学法による数値シミュレーションが具体的物質の熱伝導率予測に用いられているが、従来の理論との検証はほとんど実施されていない。3次元結晶については、従来の3-フォノン過程に基づく理論的計算も非常に複雑となるため、基本的メカニズムを取り扱う例はほとんどない。われわれは、固体アルゴンの熱伝導を平衡分子動力学法によりシミュレーションし、グリーン・久保公式における熱流束の時間相関関数に着目し、その緩和過程に速い過程と遅い過程（フォノン緩和に対応）の2つの過程から構成されることをはじめて指摘した。このグリーン・久保の方法による定常平衡系を利用した手法は、熱抵抗を解析する上で従来のフォノン散乱とは違った時間相関関数による新たな描象与えてくれる。このような解析及び分子動力学法により得られる知見が、従来の理論との関連を見出すための一つの重要なポイントになると考える。また、液体状態から色々な温度における固体状態の熱伝導特性を調べた結果によると、液体から高温の固体へ単一粒子の運動はスムーズに移行することが分かっており、この速い粒子の運動とフォノンの運動、及びフォノンの運動とアモルファス状態の粒子運動の間の遷移状態を詳細に調べることでより明確な熱伝導機構の描像を描く事が出来ると考える。

2. 研究の目的

固体アルゴン等の低い熱伝導率を持つ物質で、最近申請者らにより発見された高周波領域における単一粒子による熱輸送機構と低周波領域におけるフォノンによる熱輸送機構の対比を軸として、従来の調和近似におけるフォノン間非線形熱抵抗概念の数値シミュレーションによる検証を行う。また、液体状態、アモルファス状態、調和近似系における熱輸送とも比較して、粒子描像による新たな熱伝導機構の構築を目指す。手法としては、分子動力学シミュレーションを中心に用い、低い熱伝導率を持つ固体アルゴン、高い熱伝導率をもつ高濃縮シリコン同位体の実験データの予測も含めて、実際の物質を対象とした研究を行う。

3. 研究の方法

低熱伝導結晶である固体アルゴン等のLJ系を中心にして、従来のフォノン-フォノン間相互作用（パイエルス理論）の検証を行う。また、フォノン描像が成立しないアモルファス状態との比較、ポテンシャルを展開して近似した調和系と非調和系のモデルによるシミュレーションを行う。また、高熱伝導結晶

であるシリコンの熱伝導を予測する手法の開発を行い、高濃縮同位体シリコン及び自然同位体比を持った系の熱伝導率を予測する。アモルファスシリコンの熱伝導率を予測し、LJ系も含め熱伝導機構の粒子描像によるモデル構築を目指す。

4. 研究成果

平衡系の分子動力学法及びGreen-Kuboの方法を用いて、固体アルゴンの熱伝導率の精密な導出を行った。特に熱流束時間相関関数を数値的に決定し、それからパワースペクトルを求めることにより、熱伝導過程における動的な性質を明らかにした。これら時間相関関数は分子動力学法シミュレーションにより導出するが、(1)体系の粒子数、統計平均の取り方の影響について体系的に調べ、これらパラメータの限界値を決定した。この条件下でシミュレーションを実施し、(2)低温から融点直下の高温における固体アルゴンの熱流束時間相関関数の振舞いの変化を調べ、そのパワースペクトルから0.5THz近傍でピークが現れることが分かった。このピークは低温で特に顕著で、温度が上昇するに従い減少するが固体状態が保たれている限り存在し、液体状態で消失することが分かった。次に(3)従来のフォノン描像に基づく熱伝導率の計算を、展開した非調和原子間ポテンシャルを用いて分子動力学法を実施することにより求め、正しい原子間ポテンシャルによる結果と比較を行った。また、熱伝導率が発散する調和系についての分子動力学法を行い、温度が上昇するに従い、エネルギー散逸が発生することが分かった。

今まで非調和項を導入した原子間ポテンシャルにより分子動力学の計算が行われた例があるが、辻褄のあう説明はなされていない。また、近年、熱電素子の開発等に関連して、フォノンボルツマン方程式や分子動力学法による熱伝導計算が広く行われつつあるが、それらの手法の関係を示した例や相関関数に着目した研究はほとんどない。次に、上記(1)、(2)、(3)の成果について詳細に述べる。

(1) 固体アルゴンの分子動力学法熱伝導計算における体系、統計平均の影響

固体アルゴンは面心立方格子を持ち、レナード・ジョーンズ2体原子間ポテンシャルで良く記述される。ただし、以前の研究から距離の基本定数である σ の4倍程度の長距離のカットオフを採用する必要がある。また、時間ステップ2fsとし、多くの統計平均をとるために総ステップ数 10^9 程度のシミュレーションを実施して、位相空間上の一つの長いトラジェクトリを分割して、アンサンブル平均をとった。シミュレーションは粒子数、体積、エネルギー一定(NVE)で実施した。また、圧

力は Parinello-Rahman の方法により $P=0$ (誤 0.1MPa 以下) と設定した。まず、温度を 30K に固定して、粒子数 864, 1372, 2048, 2916 個の依存性を調べた。熱伝導率では、精度が悪いので、相関関数により判定した。その結果、粒子数 2048 で、境界の影響によるゆらぎが収束することが分かった (図 1)。

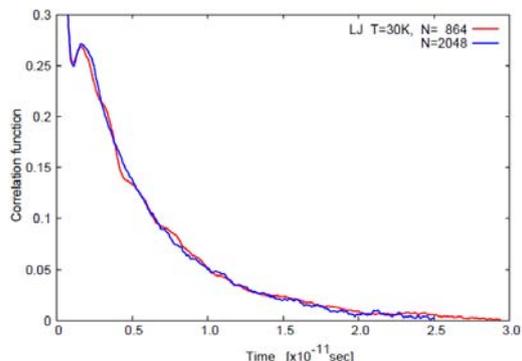


図 1 熱流束時間相関関数の振舞い

また、統計平均過程において、ある程度の大きさのアンサンブル平均を取らなければゆらぎが減衰しないことが分かったが、時間相関が完全に減衰した時間間隔で平均するとアンサンブル数が少なくなることが分かった。そのため、相関時間とアンサンブル数をパラメータとした条件下で相関関数の振舞いを調べた所、相関時間が小さい場合でもアンサンブルを大きく取ると、相関時間が長い場合とほぼ一致することが明らかになった。これにより、正しい相関関数を導出出来る条件が分かり、低温における相関関数の結果も信頼出来ることが分かった。

(2) 低温から高温における固体アルゴンの熱流束時間相関関数及びパワースペクトル
温度 30K, 50K, 70K 及び液体状態の 90K における相関関数及びそのパワースペクトルを調べた。また、低温での典型的な振舞いを再現するため 5K における結果も調べた。

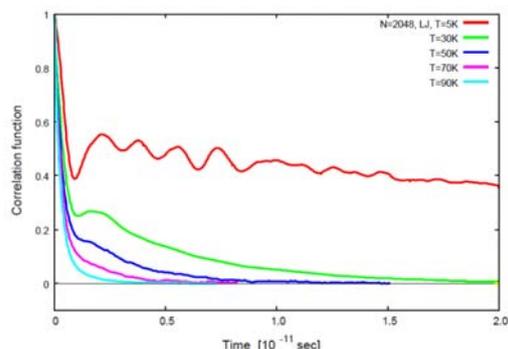


図 2 固体アルゴンの熱流束時間相関関数

今回は古典的なモデルの低温での振舞いを調べるのが目的であるので、量子効果は考慮していない。相関関数は全体に速く減衰する第 1 のステージと第 2 ステージから構成される (図 2)。また、この第 1 と第 2 ステージの間に段差があるのが見られる。我々の以前の研究で、この第 1 ステージは液体の原子運動で見られる単一粒子による運動、第 2 ステージはフォノンの集団運動によるものと同定した。低温においては、第 2 ステージの先頭に振動が観測される。これは、格子中の原子間において何らかのエネルギーの交換があることを示唆している。これらの振動や第 1 と第 2 ステージ間の段差は、温度が増加するに従い減衰していくことが分かる。液体に移行すると、第 1 と第 2 のステージの区別はなくなり、全体が一つのステージで指数関数的に減衰することが分かる。この時間相関関数からパワースペクトルをとることにより、これらの過程をより詳しく見る事が出来る。

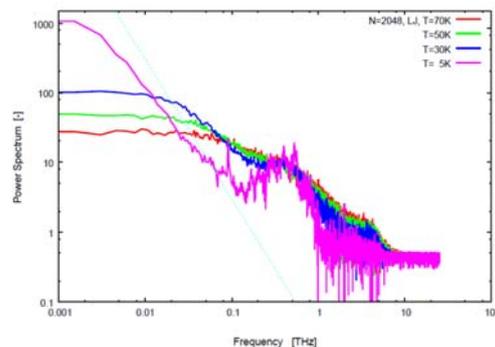


図 3 パワースペクトル

図 3 のパワースペクトルを見ると、相関関数の第 1 と第 2 ステージの段差に対応するピークが 0.5THz の近傍に見られることが分かる。このピークは低温で顕著であるが、温度が増加するに従い減衰するが、固体状態を保っている限り存在していることが分かる。また、ピークより高周波側では単一粒子の運動によるステップが見られ、低周波側では周波数の 2 乗に反比例したスペクトルの減衰及び一定値になるのが見られる。

(3) 調和系及び非調和系フォノンによる熱伝導

従来の熱伝導計算は、格子の原子間ポテンシャルを展開して、フォノンボルツマン方程式に基づき行う。この展開の 2 次の項まで取ったのが調和近似で、格子振動が相互作用しないフォノン粒子の集合として記述出来る。そのためこの近似下で熱伝導率は発散する。これに 3 次、4 次の非調和項を加えて、フォノンを相互作用させ、高温における絶縁体の熱

抵抗を計算出来る。3次や4次の非調和項による3-又は4-フォノン過程がマイクロな過程の描像とされているが、これらの計算は非常に複雑なため、原子間ポテンシャルの展開等、それらの妥当性を調べるのは極めて困難である。そのため分子動力学や第一原理計算等により、計算が行われているが、高温になるに従い計算が困難になることが知られていた。ここでは調和近似したLJポテンシャルを用いた分子動力学計算を試みた。初期値はアンサンブルの数だけ、LJ系の原子間ポテンシャルを用いて発生させ、独立な計算を実施した。アンサンブル数を増加することによりゆらぎを減少させた。図4に各温度における時間相関関数の振舞いを示した。調和系では、熱は抵抗無しに流れるので、相関関数がフラットになることが予測される。実際温度があると一定値からやや減衰するのが見られた。しかし、低温極限の5Kでは相関関数がほぼフラットになるのが見られた。また、温度が低下するに従い、LJ系の場合と同じ様に相関関数に振動成分が現れ長時間でも消えないことが分かった。融点以下の70Kでは、LJ系程ではないが、相関関数が減衰するのが見られた。この原因はまだ良く分かっていない。

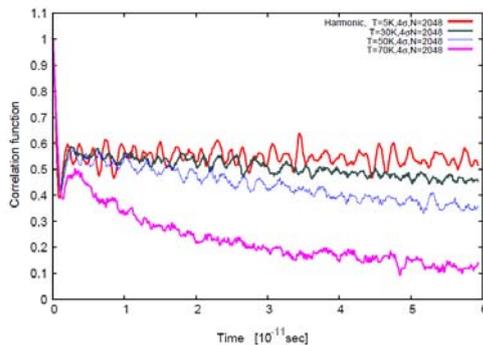


図4 調和LJ系ポテンシャルによる時間相関関数

次に調和項に3次、4次の非調和項を入れた原子間ポテンシャルを用いて、計算を実施した。この場合も調和系での計算と同様にLJ系原子間ポテンシャルにより発生させた初期状態より計算を開始して、アンサンブル平均により相関関数を求めた。図5に50Kにおける結果を示した。これによると、高温においても安定して計算が可能であることが分かった。即ち原子間ポテンシャルの展開も各原子の変位の相対的な差が関与するため、その妥当性が正当化されると予測される。非調和項の導入により、調和系に比較して相関関数は大幅に減少し、LJ系に近くなるのが分かる。また、LJ系に比較してフォノンによる部分の減衰が小さいことが分かる。これによりLJ系に対して、摂動によるフォノン相互

作用がどの程度影響するかが明らかになった。また、これらのパワースペクトルを調べることにより非調和近似とLJ系との違いがより明確になった。

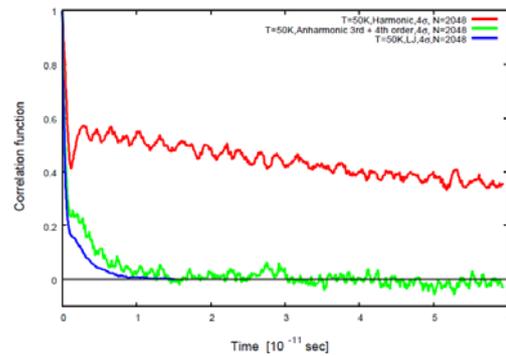


図5 3次、4次の非調和項を入れた系の相関関数の振舞い

絶縁固体の熱伝導はパイエルスによるフォノンボルツマン法手式が定式化されてから、色々な計算手法が開発されてきた。しかし、原子系のモデルとの関係は、良く分かっていないことが多い。ここでの仕事がいずれのギャップを埋めるきっかけとなることを期待する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Hideo Kaburaki, Ju Li, Sidney Yip, Hajime Kimizuka, Dynamical behavior of heat conduction in solid argon, NON-EQUILIBRIUM STATISTICAL PHYSICS TODAY, Proc. 11th Granada Seminar on Computational Statistical Physics, AIP CONFERENCE PROCEEDINGS 1332, p. 221-222 (2011). 査読無
<http://proceedings.aip.org/proceedings>

[学会発表] (計2件)

- ① Hideo Kaburaki, Ju Li, Sidney Yip, Hajime Kimizuka, Dynamical behavior of heat conduction in solid argon, 11th Granada Seminar on Computational and Statistical Physics, 2010年9月14日, La Herradura, Spain.
- ② Hideo Kaburaki, Ju Li, Sidney Yip, Hajime Kimizuka, Molecular dynamics simulation of phonon transport in the Green-Kubo formalism of thermal conductivity, CCP2011 (Conference on Computational Physics), 2011年10月31日, Gatlinburg, TN, U.S.A.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蕪木 英雄 (KABURAKI HIDEO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・シ
ステム計算科学センター・嘱託

研究者番号：10360413

(2) 研究分担者

君塚 肇 (KIMIZUKA HAJIME)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60467511

木暮 嘉明 (KOGURE YOSHIAKI)

帝京科学大学・医療科学部・教授

研究者番号：20016124

(H22 まで参加)

(3) 連携研究者

なし