

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06836

研究課題名（和文）ナノスケールにおける局所・瞬時熱力学量の学術的価値の創出

研究課題名（英文）A study on local and instantaneous thermodynamic quantities at nanoscale

研究代表者

藤原 邦夫 (Fujiwara, Kunio)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：60800852

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノスケールにおける物質やエネルギーの輸送現象の解明を目的として、原子・分子の挙動の効果を考慮して定義される圧力等の熱力学量やエネルギー等の輸送量を、ナノスケールの局所で算出する数値解析手法の構築を行った。構築した数値解析手法により、構造内における蒸発現象や固体と液体の界面におけるエネルギー（熱）輸送現象の解明にとりくみ、算出した局所量がナノスケールの物質やエネルギー輸送現象に対して重要な役割を担っていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的に界面とはマクロスケールでは厚みのない「面」で定義されるが、原子・分子スケールの界面は数nm程度の厚みを有していることがこれまでの分子動力学の研究からも理解されている。本研究では、固体と液体や固体と気体の界面領域における局所において、熱力学量・エネルギー輸送量を算出したが、従来の界面におけるエネルギー（熱）輸送は、今回のような局所量に基づいて検討されておらず、本研究の結果は従来の界面エネルギー輸送がさらに微視的な点から解釈可能であることを示唆している。本研究に基づき、界面エネルギー輸送の分子論に基づく詳細なメカニズム解明が今後期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we established a method to calculate local quantities defined at the nanoscale considering atomic or molecular behavior, with the objective of elucidating transport phenomena of matters and energies at interfaces. Based on the established method, we investigated evaporation phenomena in a slit and energy transport across a liquid-solid interface. The results showed that the local quantities defined in the interfacial region play crucial role in transport phenomena at the nanoscale.

研究分野：熱工学

キーワード：エネルギー輸送 熱輸送 局所量 熱力学量 単原子スケール 非平衡 分子動力学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年におけるマイクロ・ナノデバイスの作製技術の向上に伴い、ナノスケールの輸送現象のさらなる原理の解明や制御が工学的に求められている。しかし、ナノスケールで生じる多種多様でかつ階層性を有する現象に対して、統一かつ精密に現象を把握する手段はほとんどないと言ってよい。本研究は、原子・分子の挙動を考慮可能な分子動力学計算に基づき、局所・瞬時的な熱力学量と輸送量を求める解析技術を構築することで、ナノスケールの輸送現象を一般的な観点から解明することを目的として実施された。

具体的には、主に工学的に現象解明が重要である二つの解析モデルにおいて技術構築を行い解析を行った。一つ目は、スリット構造からの蒸発現象に関するモデルである。ポーラスメディア等の多孔質からの蒸発現象は工学的に重要であり、また近年の微細化した半導体デバイス製造の洗浄過程では制御が重要なプロセスである。これまでに基礎的な系において分子動力学を用いて壁面間の蒸発現象に対して多くの研究がなされているが、分子論的な観点からの壁面近傍における物質・エネルギー輸送機構の詳細は不明な点が多い。二つ目は、液体-固体界面における熱輸送に関する解析モデルである。界面熱抵抗に関係する液体-固体界面は一般的に分子スケールで複雑であり、熱抵抗が生じる界面を通過する熱流束の詳細な描像に関しては不明である。界面熱輸送の精密な制御のために、界面熱輸送のさらなる解明が必要である。

2. 研究の目的

(1) ナノスケールの構造物内に存在する気液界面からの蒸発現象は、壁面近傍に存在する流体分子によるエネルギー輸送と関連しており、気相や液相単独のエネルギー輸送メカニズムだけでは理解が困難であると考えられる。そこで本研究ではスリット内に存在する液体分子の蒸発過程時の局所的な物質・エネルギー輸送メカニズムの解明を目的として、スリット状構造物内の液体分子の蒸発過程に対して非平衡分子動力学解析を行った。

(2) 分子動力学に基づく界面熱抵抗に関する解析は数多く行われているが、界面における熱輸送機構と熱抵抗の発生機構にはまだ未解明な部分が多い。原子スケールの局所で熱力学量・輸送量を算出することにより、界面熱輸送の新たな描像を明らかにすることを目的とし、非平衡分子動力学解析を行った。

3. 研究の方法

(1) 計算系を Fig. 1 で示す[論文 2]。Fig. 1 の左端には高さ約 10.8nm のスリット型の固体壁面が位置しており、スリット内には初期状態で一定量の流体分子が液体として存在している。また計算系の右端には固体原子から成る平坦な固体壁面が位置しており、液体分子から成る液膜が接している。流体分子を Ar 分子、固体原子を Pt 原子とし、系内には Ar 分子が 5430 個、Pt 原子が 9570 個存在している。計算系のサイズは  $6.05 \times 5.42 \times 50.0 \text{nm}^3$  であり、 $x$ 、 $y$  方向には周期境界条件を適用している。

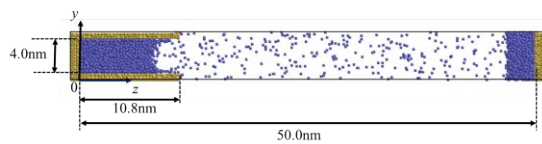


Fig. 1 Calculation system(Initial condition).

流体分子間の相互作用ポテンシャルは以下の 12-6 Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルを使用した。

$$\phi_{ff} = 4\epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式(1)において、 $r_{ij}$ は  $i$  番目と  $j$  番目の粒子間の距離を示しており、流体分子間の LJ ポテンシャルパラメータの値として  $\sigma_{ff} = 3.405 \text{\AA}$ 、 $\epsilon_{ff} = 1.67 \times 10^{-21} \text{J}$  を用いた。ポテンシャルのカットオフ距離は  $4\sigma_{ff}$  とした。また固体原子間の相互作用も同様に LJ ポテンシャルを用い、パラメータとして、 $\sigma_{ss} = 2.54 \text{\AA}$ 、 $\epsilon_{ss} = 109.2 \times 10^{-21} \text{J}$  を用いた。固体壁面は最表面層から 2 層目をファントム層、3 層目以下を固定層として Langevin 法を用いて温度制御を行った。流体分子-固体原子間の相互作用も同様に LJ ポテンシャルを仮定するが、式(2)中で示されるような無次元パラメータ  $\epsilon_{fs}$  を用いて流体-固体間相互作用強さを調整できるようにした。 $\sigma_{fs}$  は Lorentz-Berthelot 則により求めた。数値積分法として速度 Verlet 法を用い、時間刻み 2fs として数値計算を行った。

$$\phi_{fs} = 4\epsilon_{fs} \epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{fs}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{fs}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

計算手順として、まず 100ps 間速度スケーリング法で流体分子を所望の温度に制御した後、20ns 間温度制御なしで計算することで Fig. 1 に示す初期状態を作成した。初期状態での温度は 110K である。その後、上壁面 (Fig. 1 において最右端) の温度を 85K に制御することで、上壁面近傍の液膜に対して気体分子を凝縮させることでスリット内の液体に蒸発を生じさせた。局所量の算出は、 $y$ - $z$  平面の領域を  $0.025 \times 0.025 \text{ nm}^2$  に分割しそれぞれの局所体積において行った。本研究では局所のエネルギー輸送量を算出するために、単原子分子系に対して以下の式を用いた。

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{j}_k(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_l(\mathbf{r}, t) \\ &= \frac{1}{\Omega_r} \left[ \sum_{i \in \Omega_r} e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij}^* (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{j}_k(\mathbf{r}, t)$  と  $\mathbf{j}_l(\mathbf{r}, t)$  はそれぞれ位置  $\mathbf{r}$  において分子自身が輸送するエネルギーと分子間力によるエネルギー輸送への寄与を示している。式(3)において  $\mathbf{v}$  は流速、 $\mathbf{F}$  は分子間力を示し、 $e_i = (1/2) m \mathbf{v}_i^2 + (1/2) \sum_j \phi_{ij}$  である。 $\Omega_r$  は位置  $\mathbf{r}$  における局所体積であり、 $\mathbf{r}_{ij}^*$  は検査体積  $\Omega_r$  内に存在する線分の長さである。さらに本研究では、特に平衡状態での系内の局所エネルギー状態を把握するために式(3)を以下のように分離して考察を行った。

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{j}^+(\mathbf{r}, t) \rangle + \langle \mathbf{j}^-(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{j}^+(\mathbf{r}, t)$  と  $\mathbf{j}^-(\mathbf{r}, t)$  はそれぞれ局所・瞬時ににおけるエネルギー流束のプラスの値とマイナスの値であり、 $\langle \rangle$  は時間平均を示している。式(4)において  $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle$  は平衡状態において 0 の値をとることに注意する。

(2) 固液界面熱輸送の新しい描像を明らかにする目的で、液体 - 固体界面内領域において局所の熱流束を算出した。計算モデルは Lennard-Jones ポテンシャル (式(1), 式(2)) で相互作用する系を用いた (Fig. 2)。詳細な計算条件は論文に記載している [論文 1]。

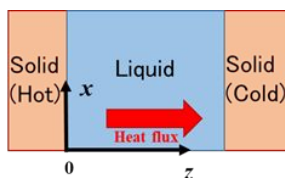
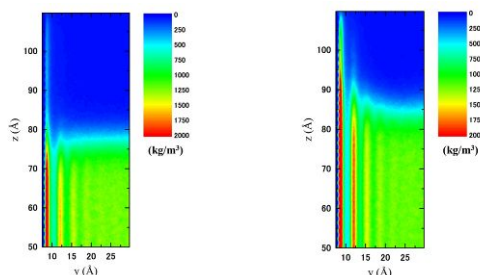


Fig. 2 A liquid system between two flat solid walls.

#### 4. 研究成果

(1) Fig. 1 で示された計算系において、まず平衡系での系内のエネルギー状態の把握を行う。その後、非平衡過程 (蒸発過程) での解析を行うことで、局所的なエネルギー輸送状態の調査を行った。Figs. 3(a) は  $\epsilon_{fs} = 0.4$  の場合、Fig. 3(b) は  $\epsilon_{fs} = 0.6$  の場合の  $y$ - $z$  平面での流体分子の密度分布を示している。結果より、本研究において  $\epsilon_{fs} = 0.4$  の場合は気液界面がほとんど曲率を有さない場合であり、 $\epsilon_{fs} = 0.6$  の場合は曲率を有する場合であることが分かる。



(a)  $\epsilon_{fs} = 0.4$ .

(b)  $\epsilon_{fs} = 0.6$ .

Fig. 3 Density distribution in the vicinity of the vapor-liquid interface in the  $y$ - $z$  plane.

まず系内の平衡状態における瞬時エネルギー輸送量を局所で把握するために、 $\epsilon_{fs} = 0.4, 0.6$  の場合で式(4)で定義される局所エネルギー流束のプラス値とマイナス値の結果をそれぞれ Figs. 4(a), 4(b) で示す。局所エネルギー流束のプラス値とマイナス値は、 $z$  方向成分の値を壁面に対して法線方向の分布として算出している。ここで、 $\langle j_{l,u} \rangle$ ,  $\langle j_{l,s} \rangle$  はそれぞれ流体分子間の相互作用の寄与、流体分子 - 固体原子間相互作用の寄与を示している。結果は、 $100 \text{ \AA} < z < 105 \text{ \AA}$  の範囲 (気相部) で平均化された値であり、壁面表面原子の位置は  $y = 5.75 \text{ \AA}$  である。Fig. 4(a) より、壁面近傍において ( $y = 8.5 \text{ \AA}$ )、 $\langle j_K \rangle$  は  $\langle j_{l,u} \rangle$  と比較して高い値を示していることから、分子自身による瞬時のエネルギー輸送が顕著であることが分かる。一方で Fig. 4(b) の  $\epsilon_{fs} = 0.6$

の場合では、分子間エネルギー輸送:  $\langle j_{i,ii} \rangle$  の影響が顕著となる。  $\langle j_{i,ii} \rangle$  の影響が顕著となる範囲は壁面近傍に限定されており、壁面近傍の流体分子の密度に直接的に関係があることがわかる。

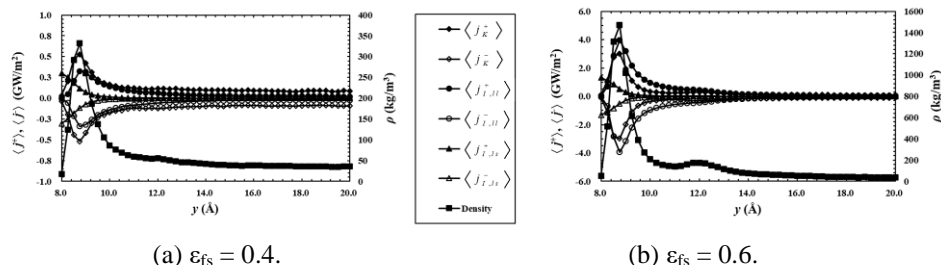


Fig. 4 Positive and negative values of the local energy fluxes in the y direction with the fluid density in the cases of (a)  $\epsilon_{fs} = 0.4$  and (b)  $\epsilon_{fs} = 0.6$ .

次に、非平衡時である蒸発過程時の局所エネルギー輸送量に関する結果を Fig. 5 で述べる。 Fig. 5(a) は、 $\epsilon_{fs} = 0.4$  の場合で壁面から法線方向(y 方向)に対して局所エネルギー輸送量の z 方向成分の分布の結果を示している。結果より、壁面近傍にてエネルギー輸送量が顕著であることがわかる。また、総エネルギー輸送量に対して分子自身が輸送するエネルギーの寄与が壁面近傍においても支配的であることがわかる。つまり気相部のエネルギー輸送機構が壁面近傍でもほとんど成立している。しかし、壁面の最近傍 ( $y < 8.0 \text{ \AA}$ ) においては総エネルギー輸送量は分子間相互作用の影響を受けることで若干減少していることに注意を要する。一方で、流体分子 - 固体原子間の相互作用が比較的強い場合 ( $\epsilon_{fs} = 0.6$ )、壁面近傍のエネルギー輸送量を分子自身のエネルギーの寄与のみから予測することは困難である (Fig. 5(b))。非平衡過程においても、平衡状態の瞬時エネルギー輸送量の結果と類似の傾向が成り立ち、 $\epsilon_{fs} = 0.6$  の場合には壁面近傍の局所エネルギー輸送において、分子・原子間相互作用の寄与が増大することがわかる。壁面近傍において、流体分子 - 固体原子間相互作用はエネルギー輸送量を減少させる効果を示すが、流体分子間相互作用はエネルギー輸送量を増加もしくは減少させる効果を示し、壁面近傍の局所においてはより複雑なエネルギー輸送機構となることが明らかとなった。

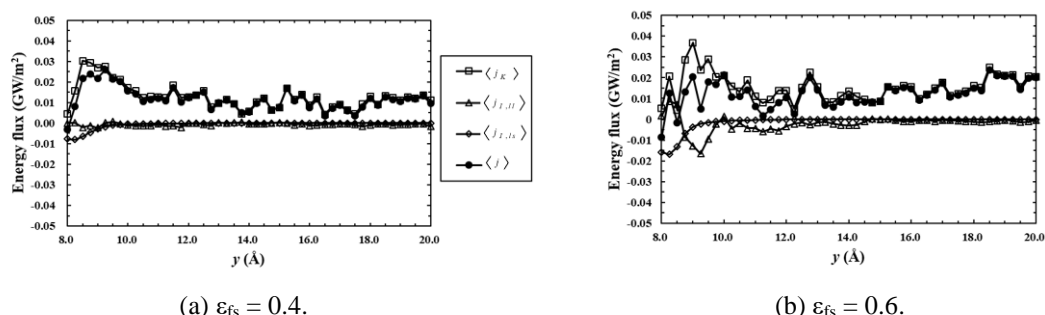


Fig. 5 Local energy fluxes in evaporation processes in the cases of (a)  $\epsilon_{fs} = 0.4$  and (b)  $\epsilon_{fs} = 0.6$ .

本研究ではスリット内に存在する液体分子の蒸発過程時の局所的な物質・エネルギー輸送メカニズムの解明を目的として、スリット状構造物内の液体分子の蒸発過程に対して非平衡分子動力学解析を行った。以下で得られた知見を示す。

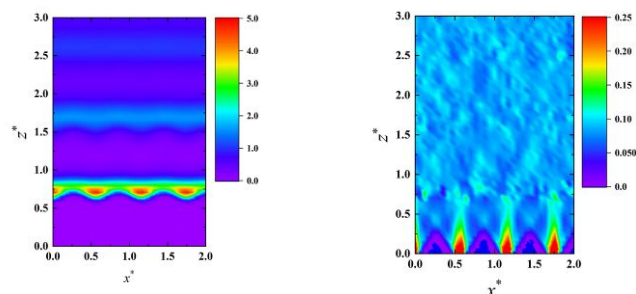
- ・エネルギー流束を瞬時のエネルギー流束のプラス値とマイナス値を分離することで、平衡状態における系内の局所エネルギー流束の時間に対する変化量を把握した。その結果、スリット構造側壁から 1 層目の流体部分において分子自身のエネルギー輸送と分子間力によるエネルギー輸送の寄与率が大きく異なる場合が存在することがわかった。
- ・蒸発過程時 (非平衡過程時) の局所エネルギー輸送量を気相バルク部と壁面近傍の流体に着目して算出した。その結果、比較的強い流体 - 固体間の相互作用の場合において壁面近傍でのエネルギー輸送量がバルク部より顕著であり、エネルギー輸送機構は気相部のエネルギー輸送機構と大きく異なることがわかった。

(2) Fig. 6 に固液界面における液体分子の密度 (a) と熱流束の分布 (b) を示す。結果は、Lennard-Jones のパラメータで無次元化を行っている。  $\epsilon_{fs}$  の値は 1.0 を用いた。まず Fig. 6(a) の結果より、固体壁面近接の液体密度が確認でき、壁面近傍で液体が構造化していることが分かる。また、Fig. 6(b) においては、液相部で熱流束が正の値であることから下側の固相から上側の液相へ巨視的な熱流が生じていることが確認できるが、最表面の固体原子層 ( $z=0.0$ ) から特に指向性のある熱流束が形成されていることが分かる。また、熱流は固体近傍では顕著な分布が確認できるが、界面から離れ液相側に向かうに従い、その効果が減少していることが分かる。また別の計算において、濡れ性がよい場合の方が熱流束の指向性が強い傾向があることが明らかとなり、濡れ性がよい場合に熱抵抗が低減されることに密接に関係があると考えられる。こ



のように、原子スケールにおいて微視的な観点から熱流を算出した結果、界面近傍の数 nm の範囲において、温度勾配方向に対して、熱流の非一様性が観測され、今後さらなる調査が望まれる。

本研究では、原子スケールの固液界面における熱輸送の新しい描像を明らかにすることを目的として、固液界面内の 1 原子以下のスケールの空間分解の局所において熱流を分子動力学により算出した。その結果、巨視的な温度勾配方向に対して熱流の非一様性が観測され、固液界面の熱抵抗が従来の観点よりもさらに精密に解釈可能であることを示した。今後はこの結果に基づき、さらにパラメータを変更した解析や分子種を変更した場合の解析を行うとともに、局所的な熱流と界面熱抵抗との関係性を明らかにしていく予定である。



(a) Density distribution.

(b) Heat flux distribution.

Fig. 6 Density distribution (a) and heat flux (b) in the vicinity of the solid surface.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

[1] K. Fujiwara and M. Shibahara, Detection of heat flux at single-atoms scale in a liquid-solid interfacial region based on classical molecular dynamics, Applied Physics Letters, Vol. 114, 011601/1-5, 2019, DOI: 10.1063/1.5062589, 査読有.

[2] K. Fujiwara and M. Shibahara, Local mass and energy transports in evaporation processes from a vapor-liquid interface in a slit pore based on molecular dynamics, AIP Advances, Vol. 8, 025124/1-14, 2018, DOI: 10.1063/1.5010890, 査読有.

[3] K. Fujiwara and M. Shibahara, Local energy transport in evaporation processes of the liquid in a slit pore based on the molecular dynamics method, Proceedings of the 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC), TFEC9-1435, Okinawa, Japan, October 2017, 査読有.

〔学会発表〕(計 8 件)

[1] K. Fujiwara and M. Shibahara, 4th Thermal and fluids engineering conference (TFEC2019), 28479, NV, USA, April 2019.

[2] 藤原邦夫, 芝原正彦, 固液界面内における局所熱流束に関する分子動力学解析, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2018, E214, 2018.

[3] 藤原邦夫, 芝原正彦, 原子スケールの固液界面領域内の三次元局所空間における熱流束の算出, 日本機械学会 2018 年度年次大会講演論文集, J0530404, 2018.

[4] 中田尚吾, 藤原邦夫, 芝原正彦, スペクトル解析に基づく固液界面熱抵抗に関する分子動力学的研究, 日本機械学会 2018 年度年次大会講演論文集, J0530402, 2018.

[5] 藤原邦夫, 芝原正彦, スリット構造内液体の蒸発過程における局所エネルギー輸送に関する分子動力学解析, 日本流体力学会年会 2018 講演論文集, 228, 2018.

[6] 藤原邦夫, 芝原正彦, 古典分子動力学法で算出される局所熱流束に基づく固液界面の描像, 第 55 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, G314, 2018.

[7] 藤原邦夫, 芝原正彦, スリット構造内に気液界面を有する系における局所エネルギー輸送に関する分子動力学解析, 日本機械学会 2017 年度年次大会講演論文集, J0530205, 2017.

[8] 藤原邦夫, 芝原正彦, スリット構造内に存在する液体の蒸発過程時の局所エネルギー輸送に関する分子動力学解析, 第 54 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, G313, 2017.