

平成22年3月12日現在

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19686017

研究課題名（和文） ナノ構造がエネルギー伝達に及ぼす影響の学理

研究課題名（英文） Fundamental Mechanism on the Effects of Nanostructures on Energy Transfer

研究代表者

芝原 正彦（SHIBAHARA MASAHIKO）

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40294045

研究成果の概要（和文）：ナノ構造とその間隔が固体中ならびに固液界面のエネルギー伝達に及ぼす影響を非平衡分子動力学解析によって調べた結果より，固体中においてはフォノン平均自由行程が短くなることにより平均熱伝導率を低下させるナノメートルスケールの構造であっても，固液界面に存在する場合には，表面積拡大効果ならびに界面近傍の液体分子の自己拡散係数変化などの局所非平衡性の増大により，界面熱抵抗を低下させる場合が存在することが分かった。

研究成果の概要（英文）：The nonequilibrium molecular dynamics simulation was conducted in order to clarify the effects of the structures at the nanometer precision on the energy transfer in a solid or at a liquid-solid interface. The nanostructures which reduce the average thermal conductivity in a solid by the reduction of the phonon mean free path can be applicable for the interfacial thermal resistance reduction by the surface area enlargement and the enhancement of the local nonequilibrium state such as the change of the self-diffusion coefficients at the interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：ナノ構造，固液界面熱抵抗，熱伝導率，分子動力学，非平衡

## 1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展はめざましく、収束イオンビーム加工などにより界面上に数ナノメートルから数十ナノメートルの構造を作成することやフラーレンなどのナノ粒子を大量生産できるようになってきている。研究の視点は、いかに実際の物理現象に対してそれらのナノ構造を利用するか、あるいはナノ構造に特異な効果を発現するにはどのようにすればよいのか、また、現実の工学的な問題に対するブレイクスルーとしてどのようにナノ構造・ナノ粒子を利用すればよいのか、に移ってきている。

一方で、ナノポア・ナノ粒子を利用した断熱技術、構造中のナノ構造の熱伝導への影響、界面ナノ構造への熱伝達への影響評価といった研究が行われてきている。このことは、ナノ構造によって、少なくともナノ構造やナノ粒子におけるフォノンの散乱の変化ならびにそれにとともなう断熱性向上といった効果があることを示している。

また、研究代表者は界面ナノ構造が固液界面でのエネルギー輸送に及ぼす影響について分子動力学解析を用いて解析を行っており、その結果より、同一温度勾配下の条件においては界面ナノ構造間隔が固液界面でのエネルギー輸送に対して重要なパラメータであることを発見した。この過程で界面ナノ構造は界面での巨視的な熱抵抗に対して影響を持つことが分かったが、同時に界面ナノ構造は①「界面表面積の増加」という物理的な効果だけではなく、界面近傍で②「ナノスケールの断熱壁をもつ多孔質構造を形成する」効果、さらに③「ナノ多孔質中の液体分子の挙動ならびに物性変化をもたらす」効果を持つことが分かった。したがって、巨視的な伝熱特性としては、これらの複合的な効果を区別して評価する必要があることが分かった。

## 2. 研究の目的

前述の研究背景を考えると、界面に存在するナノ構造が与える影響を分子スケールの物理要因に分解して、その一般学理の構築ができれば、ナノ構造を利用することでこれまでにない伝熱特性をもつ界面を形成することができる可能性があると考えられる。

このようなことから、本研究では「熱抵抗」、「熱伝導率」という巨視的な伝熱特性が、分子スケールではどのように分解されて現象的に解釈できるかを明らかにすることで、それらをナノ構造のスケールや配置によって制御することを試み、界面での熱伝達や熱伝導をナノ構造で制御するための学理を確立することを本研究の目的とする。

上記の目的のために、まず、「熱抵抗」お

よび「熱伝導率」が、ナノ構造（数ナノメートルから数十ナノメートルの構造）によってどのように変わるかを明らかにすること、次に、ナノ構造間隔がどのように「熱抵抗」および「熱伝導率」に影響するかを明らかにすること、さらに、「熱抵抗」および「熱伝導率」に対するナノ構造やその間隔の影響の物理メカニズムを明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、非平衡分子動力学解析を用いて、ナノ粒子の付着過程、表面ナノ加工過程を含めて、ナノ構造が固体熱伝導ならびに固液界面熱抵抗に及ぼす影響を調べた。さらに、ナノ構造を設けた金属表面を用いて界面熱抵抗を実測した。以下に、ナノ構造が固体熱伝導ならびに固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する研究方法を詳しく述べる。

### (1) ナノ構造間隔が固体熱伝導に及ぼす影響

本研究ではナノ構造間隔の熱伝導への影響に関して一般的に理解することを目的として、計算モデルとしてアルゴン系ならびにダイヤモンド系の二種類の物質を用いて、平衡ならびに非平衡分子動力学シミュレーションを行った。計算系のユニットセルでは、z軸方向が[001]方向となるように原子を配置した。本研究では、ナノ構造の一例として底面が一辺Pの正方形である直方体の貫通孔を考えた。これは、より単純な二次元ナノ構造間隔が熱伝導へ与える影響を評価することを目的としたためである。ナノ構造の終端構造は重要な物理要因の一つであるが、本研究では平衡・非平衡シミュレーションにおいて結晶構造が変化しない場合について解析を行った。水平方向境界には周期境界条件を適用しており、孔の一辺Pを変化させることで構造間隔Lを変化させた。

非平衡シミュレーションによる熱伝導解析では、計算系の熱伝導方向境界部に温度差を与え、系内の熱流束を観測することでナノ構造が平均熱伝導率に与える影響を調べた。次に熱平衡状態の格子振動を解析することでフォノンの状態密度と分散関係を求めた。フォノン状態密度は原子面速度の自己相関のフーリエ変換として求めた。

### (2) ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響

本研究では界面ナノ構造として、ナノ加工を想定した界面からナノ粒子が付着した界面までを解析対象として、非平衡分子動力学シミュレーションを実施したが、本報告書では、ナノ加工を想定した界面で用いた計算モデルのみについて説明する。ユニットセルと

して液体領域を二つの固体層で挟んだ計算モデルを用いた。固体層は上下面とも3層からなるとし、中心の固体層1層に Langevin 法を用いることで温度制御を行った。本研究では固液分子間の相互作用の大きさを無次元化したパラメータを  $\alpha$  として、その影響を調べた。ナノ構造と壁面との間の  $\alpha$  が異なる場合についても調べたが、ここではそれらが同一の場合の結果のみを示す。計算系の水平方向に周期境界条件を課した。界面熱抵抗の計算については分子動力学解析で得られた界面での温度ジャンプを熱流束で除することにより求めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノ構造間隔が固体熱伝導に及ぼす影響

アルゴン系ならびにダイヤモンド系において、様々なナノ空孔が存在する系において非平衡シミュレーションを行い、薄膜の平均熱伝導率を算出した。その一例として、ダイヤモンド薄膜系の結果を図1に示す。図1の横軸は代表断面積の完全結晶の場合に対する比を表している。また、比較のために熱伝導率が完全結晶の値で一定であると仮定して断面積の減少のみの効果(スケール効果がない場合の平均熱伝導率変化)を連続体数値解析によって評価した。完全結晶における熱伝導率は分子動力学解析の結果から求めたものであり、文献値と比較してほぼ同オーダーの値となっている。図1から分かるようにナノ構造が存在する場合、単純な断面積減少の効果に比べて、大きな平均熱伝導率の低下がみられる。計算モデルにおけるフォノンの平均自由行程は、アルゴン系ならびにダイヤモンド系でそれぞれおおよそ 50nm ならびに 33 nm であると考えられる。フォノンの平均自由行程は物質ならびに温度によって大きく異なるために、図1の傾向はアルゴン系では全く同一ではないが、非平衡分子動力学シミュレーションによる平均熱伝導率の計算結果の方が、単純な断面積減少のみを考慮した場合よりも大幅に低下していることは明らかである。また、アルゴン系ならびにダイヤモンド系ともに、ナノ構造間隔が小さいほど熱伝導率の低下の効果が大きいことが確認できた。

次に、ナノ構造間隔がフォノン分散関係ならびに状態密度に及ぼす影響を熱平衡分子動力学シミュレーションによって調べた。その結果では、ナノ構造の存在する系では低角周波数領域に完全結晶系にはみられなかった新しい振動モードが現れていることが分かったが、状態密度については大きな変化は見られなかった。以上のような解析結果から、新しく現れたモードはメインのモードと比較すると熱伝導方向に関して弱く、メインの

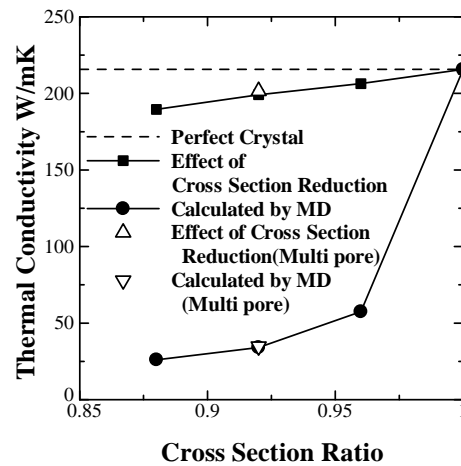


図1 ナノ構造が薄膜の平均熱伝導率に及ぼす影響：ダイヤモンド薄膜の場合。

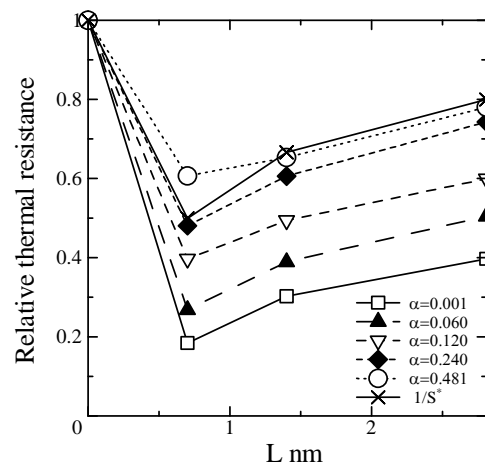


図2 ナノ構造間隔ならびに液体分子と固体相互作用強さが固液界面熱抵抗に及ぼす影響。

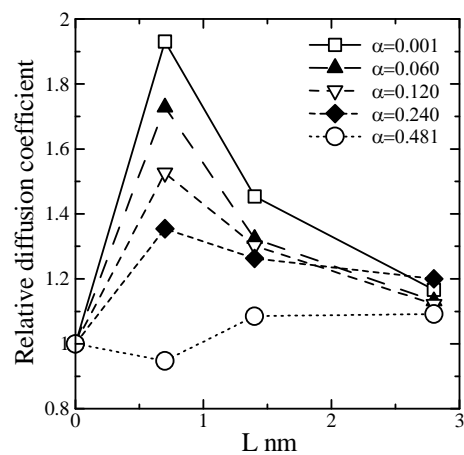


図3 ナノ構造間隔ならびに液体分子と固体相互作用強さが界面近傍液体分子の自己拡散に及ぼす影響。

モードは大きく変化していないことより群速度は変化していないと考えられる。また、状態密度も大きくは変化していないため比熱も大きくは変化していないと考えられる。このような考察から、非平衡シミュレーションで観察されたナノ構造間隔に依存した熱伝導率の減少は、フォノンの平均自由行程よりも短い間隔でナノ空孔を配置したことにより、その界面でフォノンが反射することによりフォノン平均自由行程が小さくなっているためであると考察できる。分子動力学解析におけるポテンシャル関数に注目すると、2 体間ポテンシャルならびに多体ポテンシャルモデルでは、前述のナノ構造やその間隔の変化による固体熱伝導低下は同一のメカニズムに起因すると考えられる。

## (2) ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響

図 2 に液体分子間ポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルを用いた場合において固液分子間の相互作用の大きさ  $\alpha$  をと変化させたときの固液界面熱抵抗の相対値と幾何学的表面積比  $S^*$  の逆数を示す。本研究ではナノ構造物の間隔を 0.00, 0.70, 1.40, 2.81 nm と変化させて解析を行った。ここで、固液界面熱抵抗の相対値については完全平面での固液界面熱抵抗で構造物を設けた固体面における固液界面熱抵抗を除することで規格化を行ったものと定義する。また幾何学的表面積比  $S^*$  の逆数は、(完全平面の表面積) / (構造物を設けた固体面の表面積) として求めた。図 2 より幾何的な表面積の変化が固液界面熱抵抗に及ぼす影響については、構造間隔と固液界面熱抵抗の相対値の関係と、構造間隔と相対表面積の逆数  $1/S^*$  の関係は相似性が高いことがわかった。このことから分子スケールの幾何的な表面積と固液界面熱抵抗の相対値の間には相関関係があると考えられる。また、固液界面熱抵抗の低下の様子について、同じ構造物間隔条件で比較した場合、 $\alpha$  が小さいほど固液界面熱抵抗の低下率が大きいことがわかった。このことから固液界面熱抵抗の低下に対し、 $\alpha$  が小さいほど構造物を設けたことによる影響が大きいといえるとともに、表面積変化以外の効果が大きくなることがわかった。

図 3 に液体分子間ポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャルを用いた場合における構造物間隔及び固液分子間の相互作用の大きさ  $\alpha$  が界面付近での自己拡散係数の相対値に与える影響について示す。ここで自己拡散係数の相対値については完全平面における自己拡散係数で構造を持つ固体面での自己拡散係数を除することで規格化を行ったものと定義する。図 3 より、 $\alpha$  が小さいほど完全平面に対する構造を持つ固体面

での自己拡散係数の増加率が大きくなり、最大で完全平面での値に対し、93%の上昇が見られた。このことは、構造間隔内に存在する液体分子の方が完全平面付近の液体分子よりも熱伝導方向に移動しやすいことを示している。この原因としては、構造を設けることで固液界面におけるポテンシャルが変化することと、構造間内に存在する液体分子の水平方向の移動が抑制され、その分、熱伝導方向への移動が促進されたためであると考えられる。そしてこの結果は構造間隔内においては、エネルギー等分配則が成立せず、局所的な非平衡状態が生じていることを示唆している。また、固液界面熱抵抗の相対値と界面付近における液体分子の自己拡散係数の相対値との関係については、その定性的な傾向が完全に一致しているといえる。

以上のような解析結果より、固体中においては熱伝導率を低下させるナノメートルスケールの構造であっても、固液界面に付着した場合には、表面積の拡大効果ならびに界面近傍の液体分子の自己拡散係数の変化などの局所非平衡性の増大により、界面熱抵抗を低下させる場合が存在することが分かった。また、本報告書で記述した以外に、液体分子のポテンシャル関数を含めてさまざまなパラメータの場合についても解析を実施するとともに関連した実験を行った結果、上記のようなナノ構造の効果が発現する場合と発現しない場合が存在することも分かった。このような知見は本研究の実施によって始めて明らかにされたものであり、今後、このようなナノ構造によって促進される微視的なエネルギー伝達機構を巨視的に顕在化させる手法や条件についてのさらなる検討が必要であると考えられる。

## 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 13 件)

1. 雑賀達也, 戸嶋隆夫, 芝原正彦, ナノ構造間隔が固体熱伝導低下に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, *日本機械学会論文集 (B編)*, 第 76 巻, 第 762 号, (2010), 312-318, 査読有.
2. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid Water-Solid Interface, *Journal of Physics: Conference Series*, 191, (2009), 012008, 査読有.
3. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface,

*Proceedings of ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference*, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, December 18-21, CD-ROM, (2009), 査読有.

4. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface, *Proceedings of The Fifth Taiwan-Japan Workshop on Mechanical and Aerospace Engineering*, Le Midi Hotel of Chi-Tou, Nantou, Taiwan, Oct. 21-24, CD-ROM, (2009), 査読有.

5. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid Water-Solid Interface, *Proceedings of The 20th International Symposium on Transport Phenomena*, 7-10 July, Victoria BC, Canada, CD-ROM, (2009), 査読有.

6. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid Water-Solid Interface, *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, Vol.12, No.4, (2008), 311-319, 査読有.

7. Masahiko Shibahara, Shin-ichi Satake and Jun Taniguchi, Quantum Molecular Dynamics Study on Energy Transfer to the Secondary Electron in Surface Collision Process of an Ion, *Journal of Physics : Conference Series 106*, (2008), 012008, 査読有.

8. Masahiko Shibahara, Kiyoshi Takeuchi and Kiyomori Kobayashi, A Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructural Clearances at an Interface to Thermal Resistance, *Proceedings of the Second International Forum on Heat Transfer (IFHT2008)*, September 17-19, Tokyo, Japan, CD-ROM, (2008), 査読有.

9. Masahiko Shibahara, Kiyomori Kobayashi and Takao Toshima, A Molecular Dynamics Study on a Piling up Behavior of a Carbon Nanoparticle on a Surface, *Proceedings of the Second International Forum on Heat Transfer (IFHT2008)*, September 17-19, Tokyo, Japan, CD-ROM, (2008), 査読有.

10. Masahiko Shibahara, Shin-ichi Satake and Jun Taniguchi, Quantum Molecular Dynamics Study on Energy Transfer to the Emitted Electron in Surface Collision Process of an Ion, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference*, October 13-16, Hokkaido, Japan, CD-ROM, (2008), 査読有.

11. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructural Clearances on Thermal

Resistance at an Interface between Liquid and Solid, *Proceedings of 3rd Energy Nanotechnology International Conference(ASME ENIC2008)*, August 10-14, Jacksonville, Florida USA, Paper No. ENIC2008-53058, CD-ROM, (2008), 査読有.

12. 芝原正彦, 井上浩介, ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, *日本機械学会論文集 (B編)*, 第74巻 737号, 172-176 (2008), 査読有.

13. Masahiko Shibahara, Kosuke Inoue and Kiyomori Kobayashi, A Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructural Clearances at an Interface on Thermal Resistance, *Proceedings of ASME Micro/Nanoscale Heat Transfer International Conference*, January 6-9, Tainan, Taiwan R.O.C., CD-ROM, (2008), 査読有.

[学会発表] (計 14 件)

1. 戸嶋隆夫, 芝原正彦, 中村摩理子, 炭素ナノ粒子の壁面堆積挙動に関する分子動力学的研究, *第47回燃焼シンポジウム*, 2009年12月4日, 北海道札幌市.

2. Masahiko Shibahara, Takao Toshima and Mariko Nakamura, Molecular Dynamics Modeling of a Piling up Behaviour of Carbon Nanoparticles on a Surface, *The 4th International Symposium on Atomic Technologies*, 2009年11月19日, 兵庫県神戸市.

3. Masahiko Shibahara and Kiyoshi Takeuchi, A Molecular Dynamics Study on the Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface, *The 4th International Symposium on Atomic Technologies*, 2009年11月19日, 兵庫県神戸市.

4. 竹内 清, 芝原正彦, 壁面ナノ構造物間隔が固液界面熱抵抗へ与える影響, *熱工学コンファレンス2009*, 2009年11月7日, 山口県宇部市.

5. 戸嶋隆夫, 芝原正彦, 中村摩理子, 炭素ナノ粒子の壁面衝突挙動に関する分子動力学的研究, *第46回日本伝熱シンポジウム*, 2009年6月2日, 京都府京都市.

6. 竹内 清, 芝原正彦, ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, *第46回日本伝熱シンポジウム*, 2009年6月2日, 京都府京都市.

7. 戸嶋隆夫, 芝原正彦, 中村摩理子, 炭素ナノ粒子の壁面堆積挙動に関する分子動力学的研究, *第46回燃焼シンポジウム*, 2008年12月4日, 京都テルサ, 京都市.

8. 戸嶋 隆夫, 芝原 正彦, ナノ構造間隔が熱伝導率に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, *日本機械学会2008年度年次大会*, 2008年8月4日, 横浜国立大学, 横浜市.

9. 竹内 清, 芝原 正彦, ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する分子動力

学的研究, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008 年 8 月 4 日, 横浜国立大学, 横浜市.

10. Masahiko Shibahara, A Molecular Dynamics Study on Effects of Nanostructural Clearances on Thermal Resistance at an Interface between Liquid and Solid, 6<sup>th</sup> US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science & Engineering, 2008 年 7 月 15 日, ラディソンホテル, ボストン, 米国.

11. 芝原正彦, 小林清守, 中村摩理子, 炭素ナノ粒子の堆積挙動に関する分子動力学解析, 第 45 回日本伝熱シンポジウム, 2008 年 5 月 22 日, つくば国際会議場, つくば市.

12. Masahiko Shibahara, Molecular Dynamics Study on Effects of Nano Structural Clearances on Thermal Resistance and Thermal Conductivity, Japan-Korea Joint Seminar on Heat Transfer IV, 2007 年 11 月 30 日, 唐津シーサイドホテル, 唐津市.

13. 芝原正彦, 谷口高志, ナノポア間隔が熱伝導率に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, 日本機械学会 2007 年度年次大会, 2007 年 11 月 17 日, 関西大学, 吹田市.

14. 芝原正彦, 竹内 清, 井上浩介, ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に及ぼす影響に関する分子動力学的研究, 第 85 期日本機械学会流体工学部門講演会, 2007 年 9 月 12 日, 広島大学, 東広島市.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

芝原 正彦 (SHIBAHARA MASAHIKO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 40294045