

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20760126

研究課題名（和文） 高機能化 SAM 膜界面における熱物質輸送に関する分子論的研究

研究課題名（英文） A Molecular Dynamics Study on Heat and Mass Transfer over the Highly Functionalized SAM Interface

研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA GOTA)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：90435644

研究成果の概要（和文）：本研究では自己組織化単分子膜（SAM）と溶媒との界面における熱輸送特性を、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて明らかにした。固体基板・アルカンチオール SAM・有機溶媒系の界面モデルを構築し、界面を介して熱流束を発生させる非平衡分子動力学（NEMD）シミュレーションを行った。その結果、金基板-トルエン溶媒界面の界面熱抵抗がアルカンチオール SAM の修飾によって大きく低減することがわかった。また、SAM 修飾の熱抵抗低減効果について分子論的メカニズムを詳細に解析した。

研究成果の概要（英文）：In this study, molecular dynamics (MD) simulations of the interface between self-assembled monolayers (SAMs) and solvents were performed in order to investigate heat and mass transport characteristics at the interface. By using nonequilibrium MD (NEMD) techniques, in which a temperature gradient across the interface was imposed, thermal boundary resistance (TBR) at the SAM-solvent interface was evaluated. As a result, it was found that the TBR at the SAM-toluene interface is much smaller than that at the bare gold-toluene interface. We also analyzed the microscopic mechanisms of this reduction of the TBR by the SAM modification in more detail.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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：マイクロ・ナノスケール伝熱，熱工学，自己組織化，計算物理，分子熱流体，分子動力学，SAM，界面輸送特性

1. 研究開始当初の背景

自己組織化単分子膜（self-assembled

monolayer, SAM）は、分子の自己組織化能によって固体表面に形成される秩序性の高

い（例えば炭化水素鎖が規則的に配列する）分子膜である。1980年代にミクロレベルで構造を明らかにしようとする研究が始まって以来、現在でも表面物理化学の分野において極めて活発な研究の対象となっている。これまでの幅広い研究によって、SAMを構成する分子および基盤となる固体に関しては様々なものが提案されており、現在でも新たな機能性を有するSAMの実験的研究報告が数多くなされている。

一方、実験的研究により得られた知見を補い、より詳細なSAMの構造や特性を明らかにしようとする分子シミュレーションを用いた研究は、既に1990年付近から始まっている。最近では、極少数の報告のみであるが、生体高分子（タンパク質等）とSAMとの相互作用を取り扱った研究例も現れてきている。これらは、実験的に測定困難な構造や特性、あるいはメカニズムの解明が困難なSAM界面現象が存在することを示しており、分子シミュレーションからの知見は、益々重要になっている。工学・バイオ分野への応用として、SAM界面がもつ輸送特性をナノデバイスあるいはバイオデバイスへ応用しようとする研究も盛んであるが、これらのデバイス応用に対しては、SAMと接する溶媒・溶質分子の挙動やSAM-溶媒界面での熱輸送をはじめとした、SAM表面での熱物質輸送特性の理解が極めて重要である。しかしながら、これら実験的な観測が困難とされる輸送特性を数値シミュレーションによって明らかにしようとする試みは、これまでのところほとんど報告がなく、特に本研究が対象とするSAM-溶媒界面における熱輸送特性に着目した研究は存在していない。

2. 研究の目的

本研究では、SAM-溶媒界面における熱物質輸送特性に与える影響要因やそのメカニズムを基礎的レベルで明らかにすることを目的とする。典型的なSAM分子であるアルカンチオール（単純な炭化水素鎖により構成される）は末端修飾基（機能性末端とよぶ）を置換することで、容易にSAMの機能性を変化させることができる。例えば、単純なメチル基（ $-CH_3$ ）をヒドロキシル基（ $-OH$ ）に替えることで、極性溶媒との親和性を持たせることができる。このように、溶媒とSAM分子のマッチングにより、界面での親和性が著しく異なるため、熱輸送特性に対する影響も非常に大きいと考えられる。そこで、種々のアルカンチオールSAMと溶媒間での熱輸送特性に関して、分子動力学法を用いて解析を行う。ここでは、界面垂直方向に温度勾配を課す非平衡分子動力学（NEMD）シミュレーションを行い、界面熱抵抗を解析する。また、SAM修飾を施さないベアな金属界面と

比較を行い、SAM修飾の輸送特性への影響を評価する。さらに、これらの輸送特性に関するミクロスケールのメカニズムを明らかにするため、熱流束の分子論的表式を用いて熱エネルギーの詳細解析を行う。以上の分子論的解析により、SAM修飾界面における熱輸送特性の基礎的知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

SAM修飾界面における熱輸送特性を明らかにするため、まずMD計算系の設定と計算モデルの妥当性の検証を行った。本研究では、典型的なSAM表面として、金固体基板上的アルカンチオール分子を対象とした。MD計算に用いるポテンシャル関数には、現状広く用いられている分子力場の汎用ポテンシャルモデルを使用した。構成したSAMモデルを用いてMDシミュレーションを行い、実験的に明らかになっている分子レベルの構造情報を比較し、よく一致することを確認した。

次に、溶媒として有機溶媒であるトルエン分子を導入し、界面熱抵抗特性を解析した。ここでは、界面垂直方向に温度勾配を課し、1次元的な熱流束を与えるNEMDシミュレーションを行った。系に与えられた熱流束と界面での温度ジャンプ量から界面熱抵抗を計算する。また、SAM修飾の界面熱抵抗への影響を評価するために、SAM修飾を行わない、金固体基板とトルエン界面の熱輸送特性の解析も行い、両者を比較した。

さらに、上記の解析により得られた界面熱輸送特性の分子論的メカニズムを明らかにするため、界面を介した熱エネルギー流束の分子論的表式を利用して、流束の構成成分を明らかにした。すなわち、分子レベルの観点から熱エネルギー流束は、分子自身が持つエネルギーがその分子の移動によって輸送されることによる寄与と分子間・分子内相互作用によって輸送される寄与に分けられ、さらに相互作用は種々の寄与に分解できるため、これらを分析することにより熱エネルギー輸送の構成要素を明らかにすることができる。これらの解析には、SAMと同様の分子構造を有する直鎖アルカン溶媒を用い、溶媒中とSAM層での熱輸送特性の差異にも着目した。

4. 研究成果

界面垂直方向に1次元的な熱流束を与えるNEMD計算をSAM-トルエン界面において実行した。この結果を金固体-トルエン界面と比較した結果、以下のことが明らかとなった。SAMを修飾しない金界面とSAM界面を比較すると界面系全体での界面熱抵抗は、SAM修飾をした方が5分の1程度小さい。これは、主に2つの要因による。1つは、SAM

とトルエン溶媒の間の局所的な熱抵抗が極めて小さいこと、さらに SAM 層内部での熱伝導率が非常に大きいことである。前者については、界面を構成する両相がともに疎水性であり、親和性が高いことが要因として考えられる。本研究では、局所的界面熱抵抗の定性的理解として、界面を形成する両相の分子振動特性を解析した。その結果、トルエンと SAM 分子の分子振動特性は、トルエンと金固体と比較し、熱輸送に支配的とされる低周波数領域においてよくマッチングしており、界面で効率的に熱エネルギーが輸送される裏付けとなっている。

さらに SAM 内部の熱伝導率が極めて大きい要因を明らかにするため、熱輸送特性の分子論的解析を SAM-アルカン (*n*-hexane) 界面で行った。その結果、SAM 内部において熱エネルギーのほとんど全てが分子内相互作用によって輸送されていることが明らかとなった。これは、SAM 分子の炭化水素鎖内部を熱が輸送されていることを示している。この特性は、同じ分子構造で構成されているアルカン溶媒における熱輸送特性と著しく傾向が異なっており、その違いは SAM 分子の持つ秩序構造に要因があると考えられる。すなわち SAM 層内部では、アルカンチオール分子は高い秩序を持って配列しており、熱エネルギーの流れ方向とこの配列の方向が概ね一致しているため、分子内を効率的に熱エネルギーが輸送される。この結果、SAM 層内部では熱伝導率が著しく大きくなっていると考えられる。この結果は、今回対象とした SAM に限らず、一般の有機分子薄膜にも、共通に適用可能な概念であり、分子レベルの構造によって輸送特性がうまく制御できる可能性を示唆している。

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4件)

1. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, I. Kinefuchi, Y. Matsumoto, Heat Transfer Characteristics at the SAM Interface with Water and Alkane Solvents, Proceedings of Joint International Symposia on 3rd Micro & Nano Technology and Micro/Nanoscale Energy Conversion & Transport – 2010, pp. 116-118, (2010), 査読有り
2. G. Kikugawa, T. Mochimaru, T. Ohara, T. Kawaguchi, Y. Matsumoto, Heat transfer characteristics inside the SAM layer and at the SAM interfaces with organic solvents, The Proceedings of Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow 2009, Vol. 2, pp. 225-229, (2009), 査読

有り

3. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, E. Torigoe, Y. Hagiwara, Y. Matsumoto, A molecular dynamics study on heat transfer characteristics at the interfaces of alkanethiolate self-assembled monolayer and organic solvent, Journal of Chemical Physics, Vol. 130, 074706 (8 pages), (2009), 査読有り
4. 菊川豪太, 小原拓, 川口暢, 鳥越栄一, 萩原康正, 松本洋一郎, SAM-溶媒界面の界面熱抵抗に関する分子動力学的研究, 日本機械学会論文集B, 75 巻, pp. 146-154, 2009 年, 査読有り

[学会発表] (計10件)

1. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, I. Kinefuchi, Y. Matsumoto, Heat Transfer Characteristics at the SAM Interface with Water and Alkane Solvents, Joint International Symposia on 3rd Micro & Nano Technology and Micro/Nanoscale Energy Conversion & Transport – 2010, 2010 年 3 月 22 日, Seoul, Korea
2. 菊川豪太, 小原拓, 川口暢, 杵淵郁也, 松本洋一郎, 親和性および非親和性溶媒を用いた SAM 界面熱輸送特性の分子動力学解析, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2009, 2009 年 11 月 7 日, 山口大学, 宇部
3. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, I. Kinefuchi, Y. Matsumoto, Heat Transfer Characteristics inside the SAM layer and at the SAM interface, The Sixth International Conference on Flow Dynamics, 2009 年 11 月 4 日, Sendai, Japan
4. 菊川豪太, 持丸孝人, 小原拓, 川口暢, 松本洋一郎, SAM 修飾による固液界面の界面熱抵抗低減特性, 第 30 回日本熱物性シンポジウム, 2009 年 10 月 28 日, 伝国の杜, 米沢
5. G. Kikugawa, T. Mochimaru, T. Ohara, T. Kawaguchi, Y. Matsumoto, Heat transfer characteristics inside the SAM layer and at the SAM interfaces with organic solvents, 2nd Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, 2009 年 10 月 21 日, Jeju, Korea
6. 菊川豪太, 持丸孝人, 小原拓, 川口暢, 松本洋一郎, SAM 内部および SAM 界面における熱輸送特性の分子動力学的研究, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 2009 年 9 月 14 日, 岩手大学, 盛岡
7. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, E. Torigoe, Y. Hagiwara, and Y. Matsumoto, Thermal Boundary Resistance at the Interface of Self-Assembled Monolayers, The 7th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, 2008 年 10 月 14

日, Sapporo, Japan

8. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, E. Torigoe, Y. Hagiwara, and Y. Matsumoto, A Molecular Dynamics Study on the Heat Transfer Characteristics at a SAM-solvent Interface, The Second International Forum on Heat Transfer, 2008年9月19日, Tokyo, Japan

9. 菊川豪太, 川口暢, 小原拓, 鳥越栄一, 萩原康正, 松本洋一郎, SAM-溶媒界面における界面熱抵抗特性の分子論的研究, 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

10. 菊川豪太, 川口暢, 小原拓, 鳥越栄一, 萩原康正, 松本洋一郎, SAM膜-溶媒界面における熱輸送特性の分子動力学解析, 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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA GOTA)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：90435644