

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04300

研究課題名（和文）液体熱物性の予測・設計を志向した分子動力学データ基盤の確立

研究課題名（英文）Establishment of molecular dynamics data basis for prediction and design of thermophysical properties of liquids

研究代表者

小原 拓 (Ohara, Taku)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：40211833

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：液体の熱伝導率を支配する分子スケールのメカニズムを分子間・分子内の力学的エネルギーの伝搬に求め、このエネルギー伝搬を分子動力学シミュレーションにより定量的に観測する独自の解析法を用いて、様々な液体中の熱伝導を網羅的に調べた。液体種として、水、アンモニア、フルオロカーボンなど工業的に重要な熱媒・冷媒から、エリスリトールなど今後PCM（相変化物質）として重要となるソフトマターまでを対象とした。液体分子を構成する原子団が熱エネルギー伝搬に成す寄与が明らかとなり、未知の物質の熱伝導率予測や所望の熱伝導率をもつ液体の分子設計を可能にする基盤を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体・ソフトマターの熱伝導率は、熱交換器や冷凍機など熱機器の性能を決定するだけでなく、最近では固体部材の接合界面に適用して熱的コンタクトを向上させる熱界面材料においても重要である。今後は、高圧・高温など実測が困難な条件における熱伝導率の予測や、所望の特性をもつ熱媒の設計などが重要となる。精緻な物理理論が確立されている固体や気体とは異なり、液体の熱物性を記述する理論は存在しない。本研究は、液体・ソフトマターの熱伝導率を支配する分子内・分子間のエネルギー伝搬を詳細に調べてその構成原子団の特性を明らかにするもので、分子熱工学の手法による熱物性研究の先駆けを成すものである。

研究成果の概要（英文）：Thermal conductivity of liquids is fundamentally governed by inter- and intramolecular transfer of mechanical energy. Using an original analytical method that quantitatively observes this molecular energy transfer by molecular dynamics simulations, heat conduction in various liquids was comprehensively investigated. The liquid species include industrially important thermal media such as water, ammonia, and fluorocarbons, as well as soft matter such as erythritol, which is getting important as a phase change material (PCM) in these days. The contribution of atomic groups constituting the liquid molecules to thermal energy transfer was clarified, establishing a basis for predicting the thermal conductivity of unknown materials and for molecular design of liquids with desired thermal conductivity.

研究分野：熱工学、分子熱工学、伝熱学、熱物性学

キーワード：熱物性 分子動力学 液体 熱伝導 分子熱流体

1. 研究開始当初の背景

流体の熱物性値は、マクロな熱流動解析において必要不可欠なものである。特に、熱伝導率など輸送物性は、熱流動において熱輸送の大きさを決定する重要な要素の一つであり、静止系においては系の熱抵抗を決定する唯一の熱物性値である。熱媒・冷媒など熱交換器の作動流体は言うに及ばず、最近では例えば熱伝導グリースやエラストマーシートなど固体部材の接合界面に適用して熱的コンタクトを向上させる熱界面材料においても、高い熱伝導率が求められている。

熱物性学では、熱流体物性およびその温度・圧力依存性の計測とデータの整備に特化して、物理学・化学・材料学・家政学(食品・衣服)など広い研究分野にまたがる学際的研究領域であり、実測値のデータを営々と積み重ねている。今後は、高圧・高温など実測が困難な条件における熱物性値や、まだ存在しない物質の熱物性値を予測することが求められよう。また、伝熱工学においては、熱媒・冷媒や熱界面材料などに対して、希望の特性をもつ流体を「設計」し、有機・無機の合成化学による分子の作成と連携して「製作」する技術が必要となろう。

物質の熱伝導率に関して、固体についてはフォノン伝導の理論が、気体については気体分子運動論が、それぞれ精緻な理論構成で明快な描像と熱エネルギー輸送のメカニズムを提示している。これに対して、液体については、気体における分子の衝突とは異なって分子間の干渉が単純ではなく、また、固体分子の格子振動のような量子化可能なコヒーレンスがあるわけでもないことから、熱輸送現象を簡明に記述する理論が存在しない。このことが、液体の熱伝導特性に対する理解や制御法の開発が気体・固体に比べて著しく遅れている主な原因となっている。

液体あるいはソフトマター中を熱エネルギーが伝搬される現象は、流体を構成する分子の古典力学的な(質点としての)エネルギーが分子間の相互作用(分子間力の作用)により伝搬されることに起因する。すなわち、分子内の個々の原子間や個々の分子間で伝搬される古典力学的エネルギーを積算したものが、液体中を輸送されるマクロな熱流束となることはわかっている。分子内・分子間のエネルギー伝搬特性は、原子種や分子間力の種類により大きく異なっているが、この特性を様々な分子種や原子団について網羅的に解析したデータは存在せず、液体中の熱伝導について全体像が明らかになっているとは言い難い。上述した熱物性値の予測や熱媒体の設計を実現するため、分子・原子団の特徴と分子内・分子間エネルギー伝搬の特性を明らかにしてマクロ熱伝導率の特性発現につなげる基盤的データを確立することは、熱工学において大きなインパクトをもつ。分子熱工学の手法による熱物性研究、すなわち「分子熱物性学」の先駆けとなるものである。

2. 研究の目的

当グループでは、エネルギーを保持した分子自体の空間移動と個々の分子間のエネルギー伝搬が液体中のマクロな熱流束を構成し、後者が前者に卓越して特性を決定していることを明らかにしている。それまでは、物質のマクロなエネルギーを分子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーで表現し、その時間微分が熱流束を表すとのトップダウン的な熱流束表現のみが存在し、分子間のエネルギー伝搬との関係は明らかではなかった。この結果に基づいて、液体の熱伝導率を分子間のエネルギー伝搬による寄与に分解し、分子間力の種類(クーロン力、van der Waals 力)や分子種に基づいて分類することにより、それぞれが熱伝導率に寄与する大きさを明らかにする「熱流束の分子動力学分解」の解析法を確立した。この解析法は分子の変形を伴うポリマー液体に拡張され、分子内の共有結合を介した原子間の相互干渉が空間中のエネルギー伝搬(熱流束)に寄与していることが明らかとなった。各種鎖長のアルカン($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-...-CH}_2\text{-CH}_3$)を例に採ると、鎖長が大きくなると分子内の変形振動(結合伸縮・曲げ・ねじれ)によるエネルギー伝搬が卓越し、 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ においてはこれが過半を占める。近年、さらに詳細な分子スケール熱輸送の描像として、分子内・分子間で有効なエネルギー伝搬を行っている原子間に「原子熱伝搬パス」を定義し、「熱伝導率=パス 1 本あたりの熱伝導率への寄与(効率)×パスの空間数密度(空間中のパス本数)」とのモデルにより特性の把握を試みている。現在までに、クーロン力による熱伝搬パスは van der Waals 力に比べて 1 オーダー大きな効率をもち共有結合力に匹敵するが、数密度が小さいために熱伝導率全体に対する寄与は大きくならないことなど、基本的な特性が少しずつ明らかとなってきた。分子がどのような原子団をもつときにどのような数密度と効率で熱伝搬パスが存在し、その結果、熱伝導率がどのような値になるのか、理解を深めつつある。

以上のように解析法が確立しつつある今、対象を広く様々な液体とソフトマターに拡大し、その様々な原子団に対して網羅的な解析を行って分子スケールの熱輸送とマクロな熱伝導率の構成についてのデータを蓄積すれば、未知の物質の熱伝導率予測や所望の熱伝導率をもつ液体の分子設計を可能にするデータ基盤を確立することができる。これが本研究の目的である。

3. 研究の方法

対象の液体・ソフトマターに対して、分子動力学(MD)シミュレーションを行い、分子間・分子内の各種相互作用が伝搬する熱エネルギーを計測して、その特性を解析する。MDシミュレーションは、系に温度勾配を与えて実質的に生じる熱流束を計測する非平衡 MDシミュレーション

ョンと、系のマクロな温度を一様一定とした MD シミュレーションを行って、系に存在するゆらぎが伝搬する様子を追跡する平衡 MD シミュレーションを、その目的に応じて採用した。

分子間・分子内エネルギー伝搬の解析としては、これまで直鎖アルカンやアルコールについて蓄積してきた解析データがあることを考慮して、今回の主な解析対象に、水、フルオロカーボン、アンモニア、糖アルコールを選択した。水は工業的にも生体機能でも極めて重要な液体であり、分子の小ささ（数密度が高い）や極性の強さ（強固な水素結合ネットワークを形成）から、会合性液体として強い特徴をもつ物質である。水の分子モデルや分子間相互作用のモデルは、その重要性を反映して、数多くのもが提案されているが、その選択が質の高い MD 解析結果を蓄積する上でキーとなることから、代表的な各種水モデルによる熱物性値の MD 計測を行って、その結果を比較した。フルオロカーボンは、冷媒として大きな需要があるが、様々な種類があることなどから、熱物性値の蓄積は未だ十分ではない。今回は分子形状を系統的に選択して結果を比較し、分子間エネルギー伝搬の特性を得た。アンモニアは、水と同様に極性をもつ会合性液体であるが、近年は水素キャリアや燃料としても注目され、冷媒のみならず様々な将来性をもつ液体である。今回は特に、今後の利用に広く供するため、反応性を表現できる分子モデルを開発した。糖アルコールは、PCM（相変化物質）として蓄熱用途が期待されているが、装置の起動特性と関係して、熱輸送特性が相変化特性と並んで重要となっている。温度勾配下でエンタルピーを計測する独自の方法により、相変化温度や潜熱も併せて計測した。

4. 研究成果

(1) 水モデルの熱物性値再現性

4 種の剛体水モデルと 1 種の非剛体モデルを用いて、MD シミュレーションにより各種熱物性値を計測し、比較検討した。用いた剛体水モデルは SPC/E、TIP3P、TIP4P/2005、OPC3、非剛体モデルは CFM である。それぞれ、HOH の角度など分子形状や、分子上に配置して極性を表現する電荷の位置と大きさに特徴がある。それぞれのバルク液体を計算セル中央に配置して気液共存状態を再現した系により飽和液密度と気液界面張力を、3 次元周期境界条件下の系に対して平衡 MD シミュレーションにより定圧比熱、定積比熱、熱膨張係数を、さらに、熱浴を配置して温度勾配を課した非平衡 MD シミュレーションにより熱伝導率を、それぞれ求めた。図 1 に気液界面張力の結果を示す。TIP4P/2005 モデルが実験値と良い一致を示している。ここには示さないが、TIP4P/2005 モデルは 300~500 K における飽和液密度でも良い結果を示している。

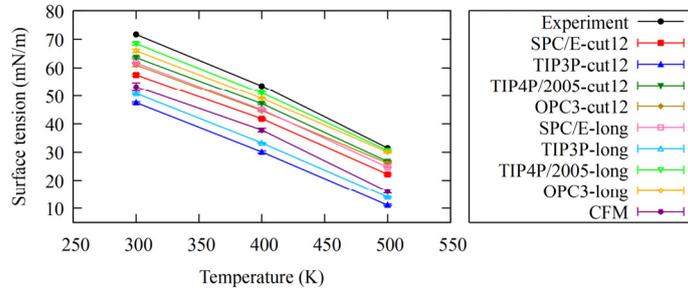
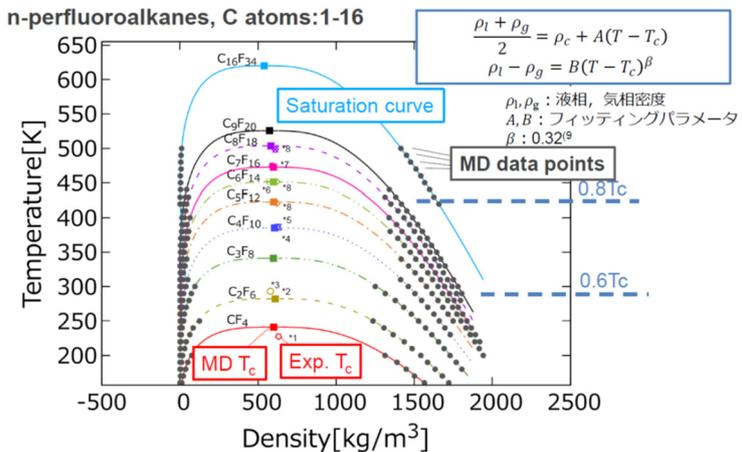


図 1 各種の水モデルで得られた気液界面張力

熱伝導率は、各モデルが実験値と比較して過大評価した値を示し、特に常温付近における熱伝導率はおしなべて 40~50%高い値を示し、この点では改良が必要であることが明らかとなった。

(2) フルオロカーボン系熱媒の分子熱輸送特性

鎖長が異なるパーフルオロアルカン (C_nF_{2n+2} , $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16$) とセミフルオロアルカン ($C_4F_9C_2H_5$, $C_4F_9C_5H_{11}$) を計算対象に選択し、OPLS-AA モデルを基本として部分電荷を量子化学計算により決定した分子モデルを適用して、まず気液共存状態のシミュレーションにより飽和密度と臨界温度、気液界面張力を、さらに温度勾配下の非平衡 MD により熱伝導率と熱流束分解（後述）による解析を行った。パーフルオロアルカンについて得られた気液共存線を図 2 に示す。実験値と良く一致した値が得られている。セミフルオロカーボンに対する実験値は報告例が少ないが、実験・計算でおおむね良い一致が見られ、実験値が存在しない種のデータを MD



1)Altunin et al.(1947), 2)Kijima et al.(1977), 3)Saikawa et al.(1979)4)Fowler et al.(1947)
5)Brown and Mears.(1958), 6)Mousa et al.(1994), 7)Steele et al.(1997), 8)Yinshu et al.(1994)
9)J. S. Rowlinson, B. Widom, "Molecular Theory of Capillarity", Clarendon Press, (1982)

図 2 パーフルオロアルカンの気液共存線と臨界点

計算で推測する方途が開かれたと言える。

MD シミュレーションにより空間中の熱流束を分解し、パーフルオロカーボンの熱伝導率に対して分子間・分子内のエネルギー伝搬が成す寄与を表した結果を図3に示す。下から順に分子間クーロン力(赤)、分子間 van der Waals 力(黄)、ねじれの分子変形振動(青)、変角分子変形振動(橙)、結合伸縮振動(緑)の寄与が表されている。クーロン力の寄与はCF₄を除いては大きくないこと、分子鎖長の増大と共に分子の変形振動による分子内のエネルギー伝搬が増大し、C₁₆F₃₄では過半に達することなどがわかる。いずれにしても、フルオロアルカンの熱伝導率は小さく、熱伝導率増大のためには分極を伴う分子基の付与などの設計が必要となる。

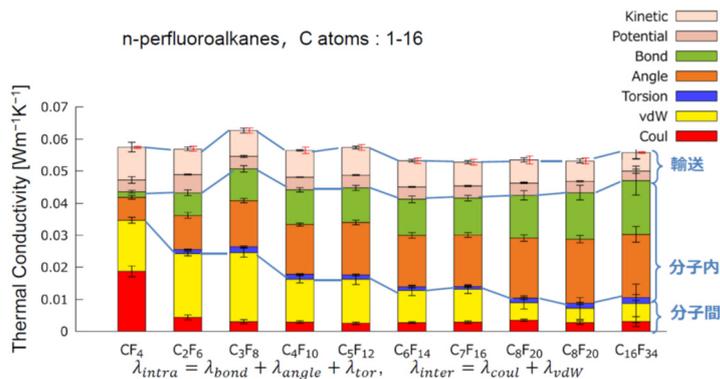


図3 パーフルオロアルカンの熱伝導率に成す各分子動力学機構の寄与

(3) アンモニアの分子間相互作用モデリング

アンモニアは、分子内に分極をもつ会合性液体であるが、蒸発潜熱が高いことや粘性係数が低い割に熱伝導率が高いことから、冷媒として従来より利用されている。近年では、水素キャリアとして注目され、燃焼への直接利用も進んでいる。接触した金属の応力腐食割れなどの問題もあり、今後活発に分子シミュレーションが行われる流体である。既に古典的なポテンシャルモデルは優秀なものが存在するが(例えば Eckl モデル)、ReaxFF モデルに基づいた反応性力場を開発すれば、今後の研究に対する効果は大きい。ここでは、密度汎関数法(DFT)に基づく量子化学計算を行って ReaxFF のパラメータをチューニングして、液体アンモニアの熱物性を良く再現できるポテンシャルモデルの開発を試みた。図4は、本研究で開発したポテンシャルモデルによる飽和液密度の再現性を他のモデルや実験値と比較したものである。本モデルは、定評ある(しかし非反応性の) Eckl モデルに匹敵する再現性を示している。他に、表面張力なども同様の優れた再現性を示したが、定圧比熱や蒸発熱などはまだ良好とは言えず、さらにチューニングを進める必要がある。

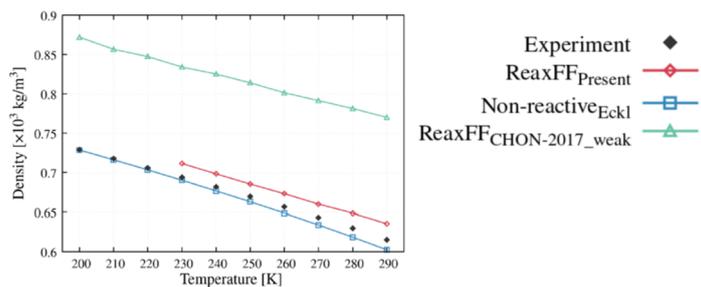


図4 各種分子間ポテンシャルモデルによる飽和液密度の再現性。本研究で開発したモデル(Present)、古典的モデル(Eckl)、従来の ReaxFF モデル(CHON-2017_weak)と実験値との比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsubara Hiroki, Kikugawa Gota, Ohara Taku	4. 巻 161
2. 論文標題 Comparison of molecular heat transfer mechanisms between water and ammonia in the liquid states	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Thermal Sciences	6. 最初と最後の頁 106762 ~ 106762
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijthermalsci.2020.106762	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小久保信佑、松原裕樹、Surblys Donatas、菊川豪太、小原拓
2. 発表標題 フルオロカーボン系熱媒の熱伝導機構と熱伝導率の関係に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinsuke Kokubo, Hiroki Matsubara, Donatas Surblys, Gota Kikugawa, Taku Ohara
2. 発表標題 Effect of molecular structure and molecular scale interaction on thermal conductivity of fluorocarbon liquids: A molecular dynamics study
3. 学会等名 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田村 双, 松原 裕樹, SURBLYS Donatas, 小原 拓
2. 発表標題 様々な水モデルを用いた分子動力学シミュレーションによる各種熱物性の再現性評価
3. 学会等名 第42回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小原 拓
2. 発表標題 液体・界面・膜の分子スケール熱輸送
3. 学会等名 Biothermology workshop 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 松原裕樹, 小原拓	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 17
3. 書名 マイクロ・ナノ熱現象の分子動力学シミュレーション 第1編第4章第3節	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------