

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14096

研究課題名（和文）単原子スケール熱物性の基礎学理の構築

研究課題名（英文）A study on thermal properties at single-atom scale

研究代表者

藤原 邦夫 (Fujiwara, Kunio)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60800852

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）： 固液界面の基礎的なモデル(LJポテンシャル)において単原子スケールの場の輸送量の三次元的な空間分布を算出する理論・数値解析技術を構築し、固液界面の空間において精密な応力・熱流分布を明らかにした。その結果、熱流束と応力が線形性を示すことが分かった。また、熱流を単一の相互作用に基づく物理量（例えば応力）に基づいて解釈する新しい方法論の構築を行った。結果として、局所における熱流情報に大きく依存する熱伝導率を定義することが理にかなっていることが示された。そして単一の相互作用レベルの応力状態で熱伝導率を考えることにより、さらに詳細な観点から場の輸送量に基づき熱物性を考えることが可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で初めて構築された、場の物理量に基づく輸送現象の解明手段は、幅広い現象に展開が可能であることから、非常に有用であると考えられる。特に原子スケールで輸送量の3次元空間分布が初めて示され輸送特性を理解できるようになった点は、学術的な価値が非常に高く、また社会において微小スケールの輸送現象の理解の助けとなることが期待できる。そして、単一の相互作用に基づく場の物理量の解釈は輸送現象をさらに詳細に理解する上で重要な知見であると考えられ、今後さらに研究を進めていく必要がある。

研究成果の概要（英文）：A theoretical and numerical analysis technique for calculating the three-dimensional spatial distribution of the transport quantities at the single-atom scale has been constructed in this study. The model was the solid-liquid interfacial system with LJ potential, and a precise distribution of the stress and energy flux was shown in the solid-liquid interface. As a result, it was found that the heat flux and stress showed linearity. Also, as a result of constructing a new methodology that interprets heat flow based on physical quantities obtained by a single interaction, it was shown that the thermal conductivity depends significantly on the local heat flux information. Furthermore, it was shown that the information of the single-interaction-based stress makes it possible to consider the thermophysical properties from a more detailed point of view.

研究分野：熱工学

キーワード：熱物性 局所物理量 単原子スケール 界面エネルギー輸送 非平衡分子動力学

### 1. 研究開始当初の背景

固体と液体の界面(固液界面)における熱輸送は、熱工学において重要である濡れ現象や相変化現象とも密接に関連していることから、現象のさらなる理解と制御方法の創出が重要である。特に近年の微細加工技術の発展により、ナノスケールの固液界面におけるエネルギー輸送現象の理解や制御方法に関してさかんに研究が行われつつある。

現在までに理論・解析・実験を用いて界面熱輸送に関する多くの研究がなされているが、近年では界面における熱輸送を詳細に解明することが可能である分子動力学を用いた研究が着目されており、その有用性も認識されつつある。これまでの研究で、比較的単純なポテンシャル関数(Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル)を用いて数 nm スケールの構造を固液界面に設けた場合(Nano. Micro. Thermo. Eng. 12, 4, 2008)や、クーロン力を考慮し固体表面に修飾基が存在する場合(Phys. Rev. E 91, 052404, 2015)における界面熱輸送に関するものを含め多数の研究例が存在し、いずれも古典分子動力学法を用いて調査されている。特に最近では LJ ポテンシャルを用いて単原子スケールにおける固液界面熱輸送に着目した研究も存在し、固液界面を通過する熱エネルギー輸送の研究で単原子スケールの分解能で2次元熱流分布が求められている(Appl. Phys. Lett. 14, 011601, 2019)。しかし、単原子スケール局所における輸送量の3次元分布や対応する駆動源(熱力学量)の詳細は明らかとなっておらず、物性(熱伝導率等)を単原子スケールでどのように解釈するべきかの指針も得られていない。単原子スケールでの熱物性の探求は、極限的な局所での物性と巨視的な物性との関係性を明らかにするうえで重要であると考えられる。

### 2. 研究の目的

界面における1つの原子・分子に着目し、古典分子動力学法の範疇で、その原子・分子近傍の空間において3次元的な熱流束の構造、3次元的な温度分布、熱流束・温度の時間スケール特性、の相関性を探求することで、単原子スケールにおける熱伝導率を妥当な解釈・定義に基づき数値解析的に算出する方法論の創出を行う。また、種々の熱力学的条件下において、界面における単原子スケールの熱物性とマクロスケールの熱輸送特性の相関性を基礎的な計算系において解明する。

### 3. 研究の方法

巨視的な系における保存則に対応して、原子・分子の座標や速度を考慮した微視的な輸送方程式は式(1)、式(2)のように記述される。

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{A_\alpha} \sum_{\xi} \sum_i^{N_\xi} m_{\xi,i} [v_{\xi,i,\alpha} - v_\alpha(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] [v_{\xi,i,\beta} - v_\beta(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] \delta(\alpha_{\xi,i} - \alpha) \Pi\left(\frac{\beta_{\xi,i} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\xi,i} - \gamma}{\Delta\gamma}\right) \quad (1)$$

$$- \frac{1}{4A_\alpha} \sum_{\xi} \sum_{\zeta} \sum_i^{N_\xi} \sum_{j \neq i}^{N_\zeta} F_{\xi i, \zeta j, \beta} [\text{sgn}(\alpha - \alpha_{\xi,i}) - \text{sgn}(\alpha - \alpha_{\zeta,j})] \Pi\left(\frac{\beta_\alpha - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_\alpha - \gamma}{\Delta\gamma}\right),$$

$$J_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{A_\alpha} \sum_{\xi} \sum_i^{N_\xi} e_{\xi,i} [v_{\xi,i,\alpha} - \bar{v}_\alpha(\mathbf{r}_{\xi,i}, t)] \delta(\alpha_{\xi,i} - \alpha) \Pi\left(\frac{\beta_{\xi,i} - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_{\xi,i} - \gamma}{\Delta\gamma}\right) \quad (2)$$

$$- \frac{1}{4A_\alpha} \sum_{\xi} \sum_{\zeta} \sum_i^{N_\xi} \sum_{j \neq i}^{N_\zeta} F_{\xi i, \zeta j} \cdot [v_{\xi,i} - \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)] [\text{sgn}(\alpha - \alpha_{\xi,i}) - \text{sgn}(\alpha - \alpha_{\zeta,j})] \Pi\left(\frac{\beta_\alpha - \beta}{\Delta\beta}\right) \Pi\left(\frac{\gamma_\alpha - \gamma}{\Delta\gamma}\right),$$

ここで、 $P_{\alpha\beta}$  は応力、 $J_\alpha$  は熱流束を示している。式中の文字の説明に関しては、参考文献(Phys. Rev. E 105, 034803, 2022)中に記載がある。計算系として、フラットな固体壁面間に流体分子が液体として満たされている基礎的な系を用いた。粒子間相互作用ポテンシャルとして、12-6 Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル関数を用いた。座標系は、界面に対して法線方向(温度勾配方向)を  $z$  方向、接線方向を  $x, y$  方向と定義している。本研究では計算系内の  $z$  方向上下に位置する壁面の温度をそれぞれ低温、高温になるように Langevin 法で制御し、系内に熱流束を生じさせた。液体分子、固体原子はそれぞれ Ar 分子、Pt 原子で構成され、物理量は Ar 分子の代表長さ( $\sigma_{ff} = 3.40 \times 10^{-10}$  m)、エネルギー( $\epsilon_{ff} = 1.67 \times 10^{-21}$  J)、質量の値を用いて無次元化を行った。本研究では、定性的な傾向を評価することを目的として、液相-固相間の濡れ性のパラメータ( $e_{fs}$ )を変更して解析を行った。

局所物理量の算出に関して、図1で示されているような原子・分子スケールの空間が1原子以下のスケールの局所体積で構成されているとし、各局所体積を構成する局所面で式(1)、式(2)に基づき物理量の算出を行った。特に、下壁面近傍の固液界面に着目し、下壁面と液体間における熱エネルギーの輸送に着目して研究を行った。

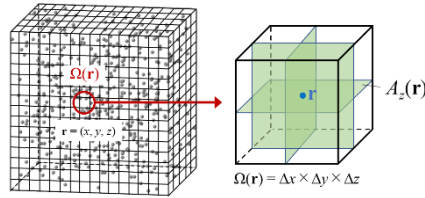


図1 局所空間の定義.

#### 4. 研究成果

図2に、固液界面における熱流 ( $z$  方向成分) の3次元的な空間分布を示す ( $z = 0.15$  が固体原子表面側,  $z = 0.61$  が液体側に近い位置を示す. 各  $z$  位置断面での結果を表示). 固液界面の濡れ性の影響を明らかにするため, 濡れ性が悪い場合 (a)  $\epsilon_{fs} = 0.5$ , 濡れ性が良い場合 (b)  $\epsilon_{fs} = 2.0$  を示している. 結果より, 液相側に近づくにつれて熱流は弱くなるが, 濡れ性が悪い場合と比較して濡れ性が良い場合には液相近傍でも熱流の指向性が保たれていることがわかる. この描像は, 濡れ性が良い場合に界面を通過する熱輸送量が向上することと強く相関があることが分かった. 本研究により3次元的な熱流構造を特定し, 1次元的に空間平均された熱流との定量的な比較が可能となった. その結果, 3次元熱流構造においては液相近傍でも1次元的な熱流と比較して数倍の熱流束の値を示すことが分かった.

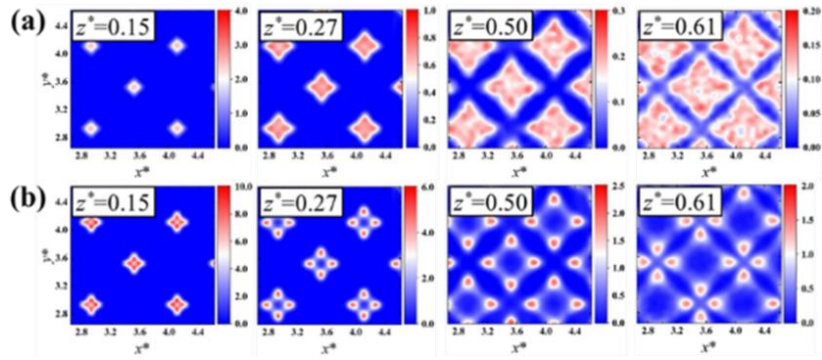


図2 固液界面内における3次元熱流構造. (a) 濡れ性が悪い場合. (b) 濡れ性が良い場合.

次に, 熱流の場合と同様に場の応力の3次元的な構造も算出し, 熱流との相関を明らかにした結果を示す (図3). 結果より, 場の応力は熱流値が小さい領域において負の値をとる場合もあるが, 正味の熱輸送量に支配的となる強い熱流を示す局所では正の値を示すことが分かった. 最終的に種々の計算条件下で場の応力と熱流の相関関係を詳細に調査した結果, 場の応力と熱流には線形性が成り立つ傾向があることが分かった.

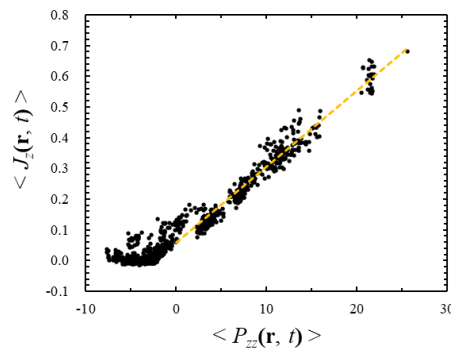


図3 場の応力と熱流の相関関係 ( $\epsilon_{fs} = 1.0$ ).

また, 場の輸送量をさらに解明するために, 単一の相互作用に基づく物理量の分布関数と場の輸送量を関連付ける理論構築を行った. 結果の一例として, 固液界面を通過する熱流を単一の相互作用に基づくエネルギー流束 ( $J$ ) と応力 ( $\sigma$ ) 平面での状態数の分布 ( $\Gamma$ ) として示した結果を図4に示す. 場の輸送量の根源的な情報として, エネルギー流束に関してはゼロの値に対して左右対称性を示している (厳密には対称ではない) が, 一方応力に関しては対称性を示さないことが分かった.

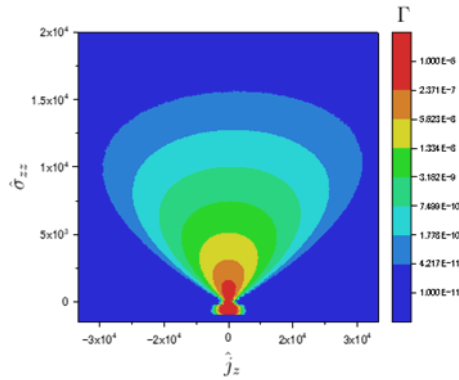


図4 単一の相互作用に基づくエネルギー流束と応力の状態密度。(横軸がエネルギー流束, 縦軸が応力)

また, 単一相互作用に基づく応力値( $\sigma$ )に対応する状態数( $\Gamma$ )とエネルギー流束( $\Gamma_j$ )を示した結果が図5である. この結果により, 応力値が小さい場合には状態数の数は多いが, 正味のエネルギー流束に対しては影響が小さいことが分かる. また, 応力値が大きくなるに従い, 正味のエネルギー輸送量が極小値と極大値を示すことが分かった. 本理論・解析手法は場の物理量を様々な角度から明らかにすることができ, 場の輸送量がどのような物理量からどの程度影響を受けているのか, 詳細に理解することができるようになった.

これまでに得られた結果を考慮すると, 非平衡状態で固液界面の温度の特異な状態は観測されず, 局所における熱流情報に大きく依存する熱伝導率を定義することが妥当であることが分かった. また, 構築した理論に基づき単一の相互作用レベルの応力状態で熱伝導率を考えることにより, さらに詳細な観点から場の輸送量に基づき熱物性を考えることが可能である.

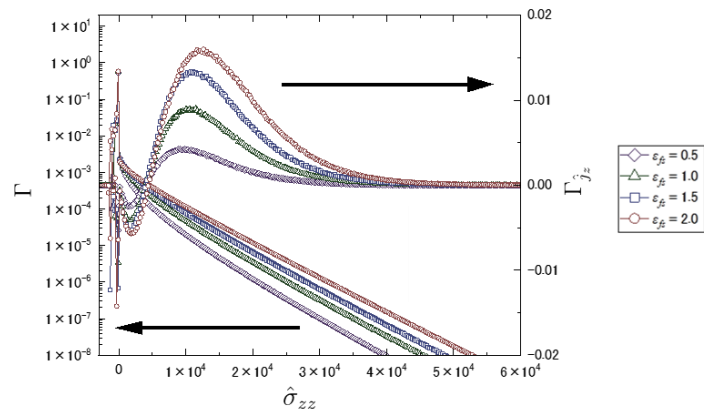


図5 単一相互作用に基づく応力値( $\sigma$ )に対応する状態数( $\Gamma$ )とエネルギー流束( $\Gamma_j$ ).

本研究では, 固液界面の基礎的なモデル(LJ ポテンシャル)において単原子スケールの場の輸送量の三次元的な空間分布を算出する理論・数値解析技術を構築し, 固液界面の空間において精密な応力・熱流分布を明らかにした. その結果, 熱流束と応力が線形性を示すことが分かった. また, 熱流を単一の相互作用に基づく物理量(例えば応力)に基づいて解釈する新しい理論・解析手法の構築を行った. 結果として, 局所における熱流情報に大きく依存する熱伝導率を定義することが理にかなっていることが示された. そして, 単一の相互作用レベルの応力状態で熱伝導率を考えることにより, さらに詳細な観点から場の輸送量に基づき熱物性を考えることが可能であることが分かった.

本研究で初めて構築された, 場の物理量に基づく輸送現象の解明手段は, 幅広い現象に展開が可能であることから非常に有用であると考えられる. 特に原子スケールで輸送量の3次元空間分布が初めて示され輸送特性を理解できるようになった点は, 学術的な価値が非常に高く, また社会において微小スケールの輸送現象の理解の助けとなることが期待できる. そして, 単一の相互作用に基づく場の物理量の解釈は輸送現象をさらに詳細に理解する上で重要な知見であると考えられ, 今後さらに研究を進めていく必要がある.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Fujiwara Kunio, Shibahara Masahiko	4. 巻 105
2. 論文標題 Thermal transport mechanism at a solid-liquid interface based on the heat flux detected at a subatomic spatial resolution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 34803
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.105.034803	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 -

1. 著者名 Xingyu Zhang, Kunio Fujiwara, Masahiko Shibahara	4. 巻 49
2. 論文標題 Interfacial thermal resistance calculations for weak solid-liquid atom interactions using equilibrium molecular dynamics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecular Simulation	6. 最初と最後の頁 954-965
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/08927022.2023.2202763	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 1件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 K. Fujiwara, S. Nakata, M. Shibahara
2. 発表標題 Spectral analysis on heat transfer between liquid and structured surface based on molecular dynamics
3. 学会等名 International Symposium on Advances in Computational Heat Transfer（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Fujiwara, K. Nishi, and M. Shibahara
2. 発表標題 Effect of atomic-scale structures on thermal transport across solid-liquid interface: A molecular dynamics study
3. 学会等名 The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Xingyu Zhang, K. Fujiwara, and M. Shibahara
2. 発表標題 Interfacial Thermal Resistance Calculation by Molecular Dynamics Simulation under Equilibrium Condition
3. 学会等名 The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Fujiwara, M. Shibahara
2. 発表標題 A molecular dynamics study on thermal transport property at solid-liquid interface based on heat flux structure at single-atom scale
3. 学会等名 Second Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nishi, K. Fujiwara, M. Shibahara
2. 発表標題 Spectral analysis on effects of solid surface structures on mechanism of local heat transport across silicon-water interface
3. 学会等名 Second Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 Lennard-Jones 系における単原子スケール固液界面熱輸送機構
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 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 分子動力学法に基づく単一相互作用輸送場の特性
3. 学会等名 日本流体力学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤成亮, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 流体分子を含む格子構造材料系の熱輸送特性に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 日本機械学会 関西学生会2021年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤成亮, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 流体分子がMOFの熱輸送特性に与える影響に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本川祐輝, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 H2O界面における表面構造が熱輸送機構に与える影響に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 張 興宇, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 Thermal resistance of solid-liquid interface: A comparison of EMD simulation with different conditions
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 張 興宇, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 平衡分子動力学シミュレーションによる固液界面熱抵抗の予測
3. 学会等名 第36回数値流体力学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 Lennard-Jones 系における単原子スケール固液界面熱輸送機構: 温度の効果
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 本川祐輝, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 原子スケール表面構造がSi-H <sub>2</sub> O界面熱輸送機構に与える影響に関する分子動力学的研究
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 藤原邦夫
2. 発表標題 マイクロ・ナノスケール熱流体现象を理解するための新しいストラテジーに関して
3. 学会等名 日本伝熱学会関西支部第30期第1回講演討論会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Fujiwara and M. Shibahara
2. 発表標題 Thermal transport property at a solid-liquid interface with atomic structures: step, cluster, vacancy, and adatom
3. 学会等名 8th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2023)(国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Fujiwara and M. Shibahara
2. 発表標題 A spectral analysis of relationships between overall and local thermal transport across nanostructured solid-liquid interfaces
3. 学会等名 7th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2022)(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xingyu Zhang, K. Fujiwara and M. Shibahara
2. 発表標題 Calculation of interfacial thermal resistance in equilibrium and non-equilibrium conditions by using molecular dynamics simulations
3. 学会等名 7th Thermal and Fluids Engineering Conference(TFEC2022)(国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------