

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560218

研究課題名(和文) ポリマー液体及びソフトマター中に発現する構造と熱エネルギー伝搬特性

研究課題名(英文) Characteristics of thermal energy transfer governed by molecular-scale structure in polymer liquids and soft matters

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) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリマー液体やソフトマターを対象として、その構造に発現する不均一性・非等方性に着目し、熱輸送の特異性を分子動力学シミュレーションにより解明するのが本研究の目的である。液体として界面近傍の直鎖アルカン液体、ソフトマターとして脂質二重膜を主な研究対象に選択し、固液界面近傍で層状構造を成す液体中において局所熱伝導率が振動的空間分布を示すことや、脂質二重膜中の単層膜間界面における熱抵抗が脂質分子種により異なることなどを初めて見出し、これらを例として構造と熱輸送特性の関係を議論した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to clarify anomalous characteristics of thermal energy transfer in polymer liquids and soft matters focusing on their nonuniform and anisotropic structures. Interfaces of linear chain alkane liquids and lipid bilayer membranes were selected for materials analyzed as the liquid and soft matter. Some new findings such as an oscillatory distribution of thermal conductivity in the layered region of the liquid in the vicinity of a solid surface and the fact that thermal boundary resistance between the two monolayers of a lipid bilayer is significantly influenced by species of lipid were obtained. Based on these findings, the relation between the molecular-scale structure and thermal energy transport characteristics was discussed.

研究分野：熱工学

キーワード：熱工学 分子伝熱 界面熱抵抗 ポリマー液体 ソフトマター 構造 熱輸送

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、ナノスケール流体の新たな特性を発見し、その分子動力学機構を解明して応用を図る全体構想の下に行われたものである。熱媒体として重要であるにもかかわらずナノスケールでの特性の理解が進んでいないポリマー液体と、ポリマー分子が自己組織化などにより一定の安定した配列をもっているソフトマターを主な対象としている。液体はバルク状態では分子がランダムに運動して等方的かつ均一な構造をもっているが、界面近傍など特定方向の力学的作用を受ける場合には、分子の配向や運動状態がバルク液体とは異なるものとなり、非等方的な不均一構造が発現する。応用分野では、空孔やクラックなど微細な固体構造中の液体や、固体表面と気液界面に挟まれた薄液膜などが、例として挙げられる。ソフトマターの例としては、固体表面にポリマー分子を自己集合させた分子ブラシや、細胞膜のモデルである脂質二重膜、各種ゲル、ポリマーとナノ粒子の混合(ポリマーナノコンポジット)などがあり、固体表面特性を改善する分子修飾材やナノ構造材料として注目されている。このようなナノスケール構造化液体・ソフトマターは、そのヘテロな構造により熱・物質輸送特性も等方性を失って特定の方向に卓越することが予想されることや、界面における不連続性が熱的非平衡を生じさせ、分子運動の特定の自由度のみ熱振動が励起されるなどの現象により、特殊な熱輸送モードが発現する等の特性が期待され、バルク液体にないこれらの特性を工学的に利用することができれば、新しい熱媒体や界面熱材料を開発することができる。材料となり得る構造としては既に、例えば2種のポリマー分子を膜状に交互に重ねたLBL (Layer by Layer) 膜など様々なものが実現されており、界面・ソフトマターの熱輸送特性を明らかにすることは喫緊の課題である。

## 2. 研究の目的

以上の構想のもと、本研究では、典型的なポリマーである直鎖アルカンの液体と、分子が整列して構成された単層膜が重畳した脂質二重膜を主な解析対象に選択し、これらの熱輸送特性と分子スケールのメカニズムを明らかにする。これまでの研究により、ポリマー分子からなる高密度媒質中では、分子長の増大と共に分子内を伝搬する熱エネルギーが分子間を伝搬する熱エネルギーに卓越し、温度勾配下の熱伝導流束になす寄与の大半を占めることが明らかとなっている。分子内のエネルギー伝搬は分子の方向に沿って生じるから、このことは、分子の配向に代表される媒質の分子スケール構造がマクロな熱輸送特性に大きな影響を与えることを示唆している。本研究では、特に媒質の分子スケール構造に注意しつつ、生じる熱輸送特性を解明する。また、熱輸送特性を決定してい

る要因の一部は媒質分子の移動そのものであるから、分子の自己拡散的な輸送特性は現象理解の一つの手がかりとなる。もとより、媒質の物質輸送特性は、それ自体工学的・工業的に重要な特性である。以上をまとめて、界面・膜について構造・物質輸送・熱輸送の特性を解明するのが、本研究の目的となる。これらの結果は、近年目覚ましい展開を示しているソフトマターの熱的性質を明らかにすることによる応用展開、固液界面熱抵抗を自在に制御するための固体表面修飾材の選定と開発、気液・固液界面に挟まれてバルクとは大きく異なる特性を示す極薄コーティング膜の膜質管理、厳しい条件における良好な潤滑特性の獲得など、ナノ熱流体現象が関係する様々な分野で直ちに应用可能なものであると共に、所望の特性をもつ液体・ソフトマターを「設計」するための基盤的知識となる。

## 3. 研究の方法

分子動力学シミュレーションにより解析対象の系を再現し、分子スケール構造や分子の移動状態、熱流束を観測する。構造や分子の移動状態については、分子相互の位置関係や分子の配向、分子の形状(伸長している・丸まっている等)を求めたり、分子位置の経時的な変化を追跡したりする方法が一般に確立されている。熱伝導については、熱伝導率を計測する他に、熱流束を生じさせる分子動力学メカニズムを解明するため、本研究代表者が確立した手法[1-4]を適用する。熱流束の構成要素である個々の分子間・分子内のエネルギー伝搬を計測し、分子種や分子間・分子内などに分類してその割合を求め、マクロな熱伝導に対するそれぞれの寄与を求める。

また、界面における温度飛躍を計測して、界面熱抵抗を算出する。

主要な解析対象の系として、まず各種脂質分子が水中で形成する平面状の二重膜を選択する。脂質分子種は3種類で、それぞれ尾部の直鎖アルキル基の長さが異なる。また、ポリマー液体が固体表面近傍で示す熱輸送特性を解析するため、応用上の重要性が大きい液体・固体の組み合わせとして、 $\text{SiO}_2$  (シリカ) 固体表面に直鎖アルカン液体が接する系を選択する。固体表面は各種結晶面、液体は分子鎖長が異なるアルカン各種についてシミュレーションを実行する。

## 4. 研究成果

### (1) 脂質二重膜の熱輸送特性

分子動力学計算系を図1に示す。後述する3種類の脂質分子のそれぞれについて、水中で二重膜を構成した。脂質二重膜は膜面垂直方向と平行方向で熱伝導率が大きく異なることが既に明らかとなっている[5]が、ここでは特に垂直方向に熱伝導が行われる場合について解析する。計算系内に熱源を設置し、一定の熱流束を加えて、温度分布を計測した。

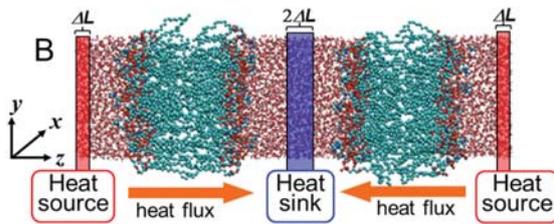


図1 脂質二重膜の分子動力学計算系

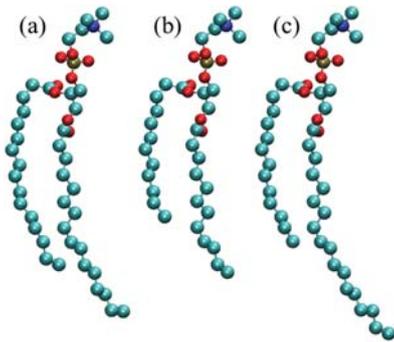


図2 脂質分子種。(a) DPPC, (b) DLPC, (c) SMPC

分子モデルなど計算法は、文献[5]と同様である。今回解析対象とした分子種を図2に示す。それぞれ尾部のアルキル鎖の長さが異なり、DPPC (dipalmitoyl-phosphatidyl-choline)は炭素数で(16,16)、DLPC (dilauroyl-phosphatidyl-choline)は(12,12)、SMPC (stearoyl-myristoyl-phosphatidyl-choline)は(18,14)となっている。

定常状態で系内に生じた温度分布の例を、DPPCの場合について図3に示す。対称性を考慮して図1に示した系の左半分のみを示しており、z軸正の方向に熱流束が生じている。図から、2つの単層膜間の界面において温度効果が顕著であり、二重膜中で最大の熱抵抗がここに生じていることがわかる。この界面熱コンダクタンスは、3種の脂質二重膜 DPPC、DLPC、SMPCそれぞれについて、108、114、159 MW/(m<sup>2</sup>·K)と計測された。SMPCが他に

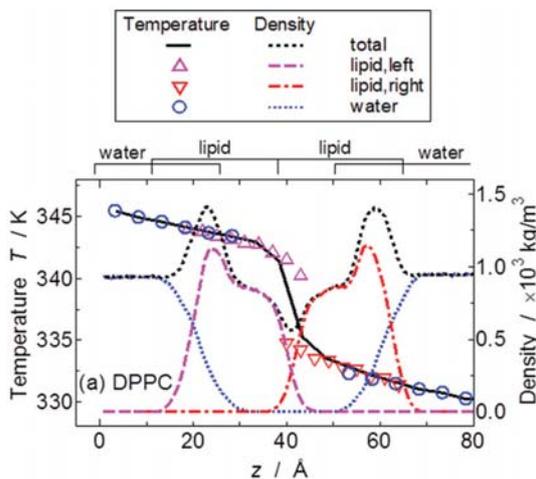


図3 系内の温度分布の例 (DPPC)

比べて著しく高いコンダクタンス（低い界面熱抵抗）を示しているが、これは尾部の2本のアルキル鎖が異なる長さをもつことにより、界面で凹凸が生じて多様なモードの分子間エネルギー伝搬が可能になることによるものである。

様々な状態で1本の分子鎖が示す熱伝導性が近年注目されている。今回の系についてこれを計測するとおおよそ100 pW/Kであり、報告されている値[6,7]とおおむね一致した。

## (2) 固液界面近傍のポリマー液体

SiO<sub>2</sub> (シリカ) 表面に液体メタン及びデカンが接している系について解析した。SiO<sub>2</sub> 表面は(001)、(011)、(100)の結晶面として、それぞれシラン (H) またはシラノール (OH) 基で末端修飾されている。

図4に液体中で計測された局所的な熱伝導率の分布を示す。界面近傍では液体分子が固体分子のポテンシャルに捕捉されることにより液体中に層状の構造が形成されることが知られているが、そこでは局所的な密度の変化に対応して熱伝導率も振動することが明らかとなった。この振動的な変化における熱伝導率と密度の相関関係を図5に示すが、界面領域の大部分ではバルク液体と同様の相関を示す一方で、固体壁面にもっとも近い

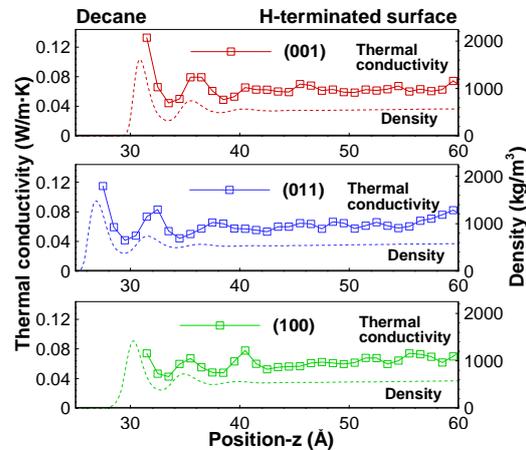


図4 固液界面近傍における液体デカン中の局所熱伝導率

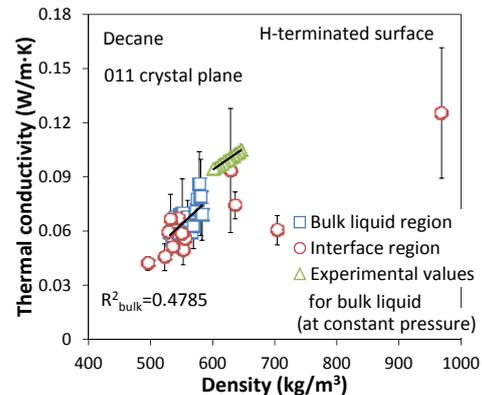


図5 固液界面領域およびバルク液体領域における熱伝導率と密度の相関関係

第一吸着層では、これらとは異なる相関関係にあることがわかる。これは第一吸着層中の分子スケール構造が他とは異なることによるものである。

その他、界面熱抵抗は(001)及び(011)面ではシラン修飾面の方がシラノール修飾面より高くなるものの、(100)面ではシラノール修飾面の方が著しく高くなることや、液体分子の壁面平行方向の移動を自己拡散係数で調べると、壁面極近傍では急速に減衰するが、その減衰の様子は壁面の結晶面により大きく異なることなどが明らかとなった。今後はさらに詳細な液体中の構造と輸送特性との相関を調べ、輸送特性を支配する構造的特性を解明する必要がある。

#### <参考文献>

- [1] T. Ohara, Journal of Chemical Physics, Vol. 111 (1999), pp. 6492–6500.
- [2] T. Ohara, Journal of Chemical Physics, Vol. 111 (1999), pp. 9667–9672.
- [3] D. Torii, T. Nakano and T. Ohara, Journal of Chemical Physics, Vol. 128 (2008), 044504.
- [4] T. Ohara, Tan C. Y., D. Torii, G. Kikugawa and N. Kosugi, Journal of Chemical Physics, Vol. 135 (2011), 034507.
- [5] T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, Journal of Chemical Physics, Vol. 133 (2010), 154705.
- [6] Z. Wang, J. Carter, J. A. Lagutchev, Y. K. Koh, N. H. Seong, D. G. Cahill and D. D. Dlott, Science, 317 (2007), pp. 787–790.
- [7] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. Zheng and G. Chen, Nature Nano., 5 (2010), pp. 251–255.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa, M. Shibahara and T. Ohara, Local thermal transport of liquid alkanes in the vicinity of  $\alpha$ -quartz solid surfaces and thermal resistance over the interfaces: a molecular dynamics study, Physical Review E, 2015, in print. 査読あり
2. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, Structure and transport properties of liquid alkanes in the vicinity of  $\alpha$ -quartz surfaces, International Journal of Heat and Mass transfer, Vol. 79 (2014), pp. 846-857. 査読あり.  
DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.08.089
3. T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, Molecular heat transfer in lipid bilayers with symmetric and asymmetric tail chains, ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 135 (2013), 061301. 査読あり. DOI: 10.1115/1.4023572
4. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, Investigation of interfacial properties at  $\alpha$ -quartz/alkane interfaces using molecular

dynamics simulations, International Journal of Advanced Research in Engineering & Technology, Vol. 4 (2013), pp. 68-76. 査読あり. URL: <http://www.iaeme.com/ijaret.asp>

[学会発表] (計 15 件)

1. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, Structure and transport properties at the liquid-vapor interfaces of binary n-alkane mixtures, 25th International Symposium on Transport Phenomena, Nov. 5th, 2014, Krabi, Thailand.
2. T. Ohara, T. Nakano and G. Kikugawa, Thermal transport in lipid bilayer membranes, 11th International Conference on Flow Dynamics, Oct. 10th, 2014, Sendai.
3. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa, M. Shibahara and T. Ohara, Investigation of thermal resistance and heat conduction at  $\alpha$ -quartz-liquid alkane interfaces using nonequilibrium molecular dynamics simulation, 15th International Heat Transfer Conference, Aug. 15th, 2014, Kyoto.
4. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, Surface termination effect on structure of decane liquid in the vicinity of  $\alpha$ -quartz surfaces, 10th International Conference on Flow Dynamics, Nov. 27th, 2013, Sendai.
5. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, A molecular dynamics study on effect of temperature on diffusion in the vicinity of an alpha-quartz surface/alkane interfaces, 4th International Symposium on Micro and Nano Technology, Oct. 10th, 2013, Shanghai, China.
6. Hari Krishna Chilukoti, G. Kikugawa and T. Ohara, Intrinsic structure and diffusion at the liquid-vapor interfaces of alkanes by molecular dynamics simulation, ASME Heat Transfer Conference, July 17th, 2013, Minneapolis, USA.

[図書] (計 0 件)

該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

[その他]

該当なし

#### 6. 研究組織

(1) 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