

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14659

研究課題名（和文）数値計算による熱輸送特性の解明手法の確立

研究課題名（英文）Establishing analysis methods for characterizing heat transport via numerical calculation

研究代表者

Surblys Donatas (Surblys, Donatas)

東北大学・流体科学研究所・助教

研究者番号：20812663

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：分子スケールの数値計算によって様々な材料について数多くの研究がされてきた。本研究では界面やその熱輸送特性に着目し、解析をよりたやすく、より厳密にできるように手法の開発に注力した。具体的に界面の熱輸送特性や濡れに関わる固液付着仕事に関する新たな手法の開発や複雑な系での妥当性の検討、複雑な分子の正しい熱流速計算方法の提案と実装や複雑な界面形状の場合の熱輸送能力の評価方法の探索を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の計算機やソフトの発展によって、数値計算による材料の研究が盛んになってきたが、多くの研究グループが既存のツールの使用にとどまっている。今回の研究では、すでに広く使われる数値計算ツールでできる手軽な解析手法の開発やツールそのものの改善を行った。これにより、数値計算による界面や熱の研究を行っている全員に恩恵をもたらすことができ、それが業界全体の水準上げにつながると思われる。

研究成果の概要（英文）：Numerical calculations at the molecular scale have been used for various materials in numerous previous studies. In this research, we focused on interfaces and their thermal transport properties and put effort to developing methods that allow for easier and more accurate analysis. Specifically, we developed new methods for the solid-liquid work of adhesion that is related to wetting thermal transport properties of the interface and examined their validity in complex systems. In addition we proposed and implemented correct methods for calculating the thermal flux of complex molecules, and explored methods for evaluating the thermal transport efficiency of complex interface shapes.

研究分野：固液界面

キーワード：分子動力学 固液界面 熱流速 Geen-Kubo 付着仕事

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

半導体などの電気部品の更なる性能向上にはより高性能の熱界面材料と断熱材の開発が急務となっている。近年の計算機性能向上によって分子動力学シミュレーションは物質の熱伝導率や界面熱抵抗などの熱特性を求めるのに広く使われてきた。新たな系の構築が比較的容易いことから実験の前段階として立候補の新材料を絞るのに分子動力学が使われる。一方、計算対象の全情報が把握できるため、実験で観察した現象を解明することも可能となっている。しかしながら、伝熱現象に関する解析手法は特に熱界面材料の際に重要になる固液界面に対して限られており、現在の解析手法によって分子動力学法からの知見だけで決まった熱輸送特性の材料を設計するのは難しいである。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子動力学シミュレーションに於いて固体におけるフォノン解析と同様な役割を果たす固液界面に適用できる熱輸送特性の解析方法を確立させることが目的である。具体的に2つの方面から取り組む。一つ目は近年に開発された熱流相互相関関数による「熱流速スペクトル解析」の固液界面への適用での妥当性と物理解釈の明確化である。二つ目は Green-Kubo 関数によって固液界面熱抵抗と関連付けられる熱流速の自己相関関数の周波数解析の実装と検証である。優れた解析手法の確立には他研究者に手軽に使って貰える環境を整えるのは必須条件であると考え。よってもう一つの目的として、研究過程で必要になる手法やツールを高い拡張性と多機能性を有しており、熱物性の研究で広く使われる LAMMPS 分子動力学ソフトに実装することで、分野全体に恩恵をもたらすことである。

### 3. 研究の方法

LAMMPS 分子動力学ソフトは豊富な機能のために熱物性の数値計算で広く使われる分子動力学ソフトではあるものの、熱の流れを詳細に解析するために必要な検査面や分子内を通過する熱流の計算機能は備わっていない。申請者のグループ内の解析ツールにはその機能の一部が実装されているため、その移植と補完が最初の作業となる。この機能は熱輸送特性に関して新たな解析を可能とし、他のグループとの相乗効果も期待される。

基本的なスタンスとして、固液界面を有する系を作成し、LAMMPS によって分子動力学シミュレーションを行い、特に界面の熱輸送特性について解析を行う。研究の目的で述べた「熱流速スペクトル」及び「Green-Kubo 関数」の両方の解析は界面における熱流速を測定することによって可能である。まず、単原子分子からのみ構成される簡易な系に関して解析を行い、固液界面への適用の妥当性や物理的な解釈について検討する。後に、必要に応じてより複雑な水、グラフェンやポリマーのような多原子分子や多体ポテンシャルから構成される系や複雑な表面形状を有する系を扱う。

また、別のアプローチとして、界面自由エネルギーと界面熱抵抗に関連があることから、熱力学的積分によって固液界面を有する系の付着仕事の算出に関する研究も行う。

### 4. 研究成果

「熱流速スペクトル」に関してはフォノン解析と同様に元来固体用の解析手法であるものの、その物理的な解釈と妥当性は未だに不明瞭であり、本研究ではそれらを明確化するのが難しいと判断し、より物理的な意味を持ち、成果も出た「Green-Kubo 関数」に注力した。他に予定していた LAMMPS の機能拡張や固液界面の付着仕事に関する成果も出た。

- (1) 長距離クーロン相互作用のある複雑な界面の付着仕事算出とヤング式の合理性[1]  
大阪大学グループとの共同研究の成果である。クーロン相互作用のある固液界面の付着

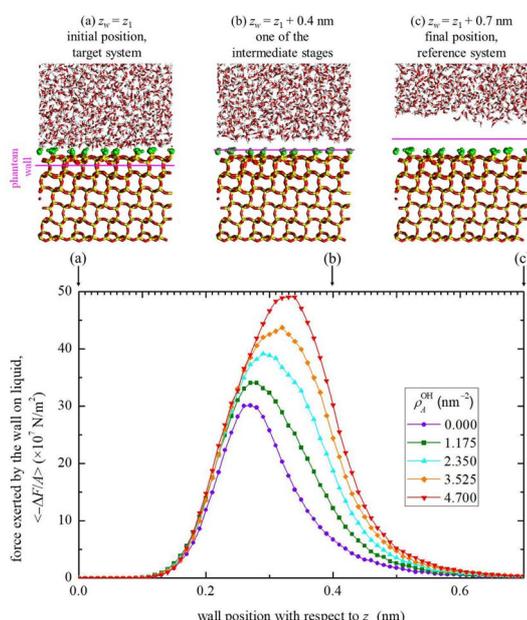


図1 熱力学積分法によるシリカと水の間の可逆仕事の抽出

仕事を算出する熱力学積分手法として、過去に申請者によって固液間作用強さをパラメータとして変化させる Dry-Surface 法が確立されているが[2], OH 基が存在するシリカでは表面形状が複雑なため、この手法を用いることができなかった。そこで、もう一つの熱力学積分手法である Phantom Wall 法をクーロン作用のある界面に適用し、その妥当性を検証した。具体的には、図 1 のように水のみを力および仮想的な壁面 (phantom wall) を介して固液界面を等温準静的に引き剥がす操作を行うことで、自由エネルギー差がまとまり、付着仕事の算出が可能である。

付着仕事と接触角の関係を示すヤングの式はマクロスケールの濡れのモデルとして広く用いられている。単純な Lennard-Jones 分子で構成される流体が平滑な固体表面上にある場合、ナノスケールでもヤングの式から算出される接触角とシミュレーションで測定される接触角がよく一致することが知られているが、水などの実在分子を用いた場合に、それが適用できるかについては不明確であった。今回用いた水と OH 末端されたシリカの固体表面の系において、実際に液滴を配置して接触角を見積もったところ、広い OH 密度の範囲でふたつの接触角がよく一致しており、ヤングの式がナノスケールでも成立する可能性を示した。また、これらに差異がみられるものについては、接触線がピンギングされていることも明らかになった。

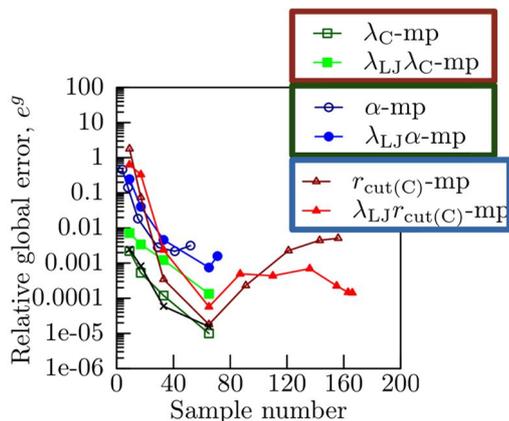


図 2 各積分経路の精度

### (2) 遮蔽クーロン相互作用を有する系の固液界面の付着仕事算出[3]

Darmstadt 工科大学との共同研究による成果である。付着仕事は熱輸送特性も含む多くの固液界面性質を予測するのに重要な指標である。分子動力学 (MD) シミュレーションでは付着仕事を熱力学的積分によって求める方法が一般に用いられる。固液作用を徐々に斥力しかない作用に反逆的に変え、自由エネルギーの変化から付着仕事を求める Dry-Surface 法なら MD で広く使われる長距離クーロン力が作用する場合でも正しく適用できることを以前の研究で示した[2]。一方、長距離クーロン力のみでは、成果(1)のように、いくつかの不都合な制約が生じるため、長距離クーロンの代わりによく使われる遮蔽クーロン相互作用を適用した場合の効率的な Dry-Surface 法のスキームを求めた[3]。遮蔽クーロン作用は

$$E = \lambda_C q_i q_j \left[ \frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_{cut})}{r_{cut}} + \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_{cut})}{r_{cut}^2} + \frac{2\alpha \text{erfc}(-\alpha^2 r_{cut}^2)}{\sqrt{\pi} r_{cut}} \right) (r - r_{cut}) \right], \text{ for } r < r_{cut}$$

となっており、 $q$ は電荷、 $\alpha$ は遮断係数、 $\lambda_C$ はスケーリング係数、 $r_{cut(C)}$ は固液界面のクーロン作用のカットオフ距離である。Dry-surface 法による  $\text{SiO}_2$ -水界面を有した系の付着仕事の算出にあたって、6 つの異なる積分経路を設けて結果を比較した。固液界面のクーロン作用を  $r_{cut(C)}$ ,  $\alpha$ , また  $\lambda_C$  によってなくしてから残る van der Waals 作用も  $\lambda_{LJ}$  スケーリングによって斥力に変えた 3 つの経路に加え、クーロンと van der Waals 作用を同時に変えた  $\lambda_{LJ} \lambda_C$ ,  $\lambda_{LJ} \alpha$  と  $\lambda_{LJ} r_{cut(C)}$  の 3 つの経路を定めた。どの経路でもおよそ  $58 \text{ mJ/m}^2$  となるが図 2 に示すように、数値精度は大きく異なる。その中、スケーリングのみを使用した  $\lambda_C$ ,  $\lambda_{LJ}$  と  $\lambda_{LJ} \lambda_C$  の積分経路は少ないサンプル数でも非常に高い精度を示した。本研究の結果は遮蔽クーロンだけではなく、長距離クーロンを有する系も含め、効率のいい熱力学的積分のスキームを示した。

### (3) 拘束力を有する系の原子応力による熱流束[4]

分子動力学 (MD) シミュレーションで熱輸送特性を評価する際に熱流束と熱伝導率の正しい算出は極めて重要である。二体相互作用に基づいた原子応力テンソルによる算出は主流であり、メジャーな MD パッケージである LAMMPS にも使われている。申請者は、角度と対面角のような多体ポテンシャル相互作用を有する系や水のように拘束力によって剛体として扱われる分子では従来の原子応力テンソル (group) は誤った結果につながることを以前に示し、改善した原子応力テンソル (centroid) を提示した[5]。今回は LAMMPS の剛体分子の扱いで類似した問題があることを示し、修正した[4]。図 3 では非平衡 MD (NEMD) と平衡 MD (EMD) から得た拘束力学による剛体水分子 (TIP3P) 系の熱伝導率について、寄与分解を示す。従来から LAMMPS に

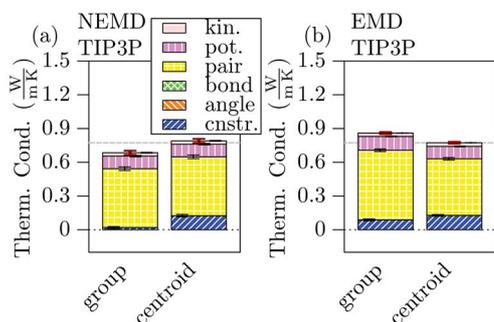


図 3 従来 (group) と改善した (centroid) 原子応力テンソルによる熱伝導率の寄与分解。

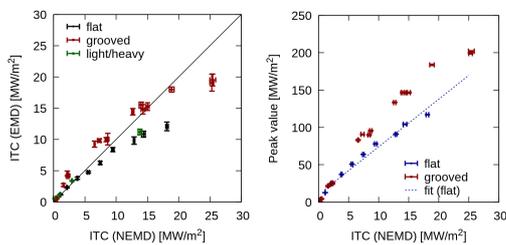


図 4 (左) 固液相互作用の強さと液体質量が異なる平坦な界面と溝がある界面における, NEMD と EMD によって得られた界面熱コンダクタンス。(右) Green-Kubo 積分のピーク値と NEMD で得られた界面熱コンダクタンス。

要とせず, 界面熱流束の積分による収束値と界面熱コンダクタンスを結びつける Green-Kubo 公式に着目した。この方法では平衡分子動力学 (EMD) シミュレーションにおいて固液界面上の熱流束の自己相関積分の収束値から ITC を求めることが可能であり, 界面の定義は不要である。より一般的な熱流束を直接に課す非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションも用いて固液相互作用の強さと液体質量が異なる平坦な界面と溝がある界面における ITC を求めた。図 4 の左パネルでは様々な条件下で測定された ITC の不一致を示す。EMD は, 平面に対しては ITC を過小評価し, 溝のある界面に対しては NEMD に比べて ITC を過大評価する傾向がある。

EMD で使用される熱流束自己相関積分は, 最初は明確なピーク形状を持ち, 最終的に計算コストがかかる ITC 値に収束します。共同研究を行っている大阪大学のグループは行った界面摩擦に関する研究[5]では, Green-Kubo 積分グラフのピーク値が界面摩擦に関する情報を持つことを示した。ITC と界面摩擦の導出における類似性を考慮して, NEMD で得られた ITC と Green-Kubo 積分のピーク値の関係を図 4 の右パネルに示す。2つの異なる勾配が観察され, Green-Kubo 関係において熱流束の方向が設定されていないため, 溝のある系の ITC が NEMD と比べ過大評価されることがわかる。この課題評価を定量化できれば, 表面形状によらない ITC の測定が可能となる。

実装されていた group 原子応力テンソルでは正しくない結果となる一方, centroid 原子応力テンソルでは正しく評価されている。この原子応力テンソル改善は LAMMPS にも組み込まれて, すでに広く使われており, 高い評価を受けている。熱輸送特性に関する改善点がまだ数多く残っており, 将来的な発展性も期待される。

(4) 固液界面熱コンダクタンスを評価する際における表面形状の効果

多様な表面形状による界面熱輸送性質の制御が注目を集めており, 分子動力学法においても界面の位置が一意に決まらない界面に対応できる界面熱コンダクタンス (ITC) の測定手法が必要である。そこで, 界面の位置を必

#### < 引用文献 >

Bistafa Carlos, Surblys Donatas, Kusudo Hiroki, Yamaguchi Yasutaka, "Water on hydroxylated silica surfaces: Work of adhesion, interfacial entropy, and droplet wetting," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 155, 2021, 064703 - 064703

Surblys Donatas, Leroy Frédéric, Yamaguchi Yasutaka, Müller-Plathe Florian, "Molecular dynamics analysis of the influence of Coulomb and van der Waals interactions on the work of adhesion at the solid-liquid interface," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 148, 2018, 134707

Surblys Donatas, Müller-Plathe Florian, Ohara Taku, "Computing the Work of Solid-Liquid Adhesion in Systems with Damped Coulomb Interactions via Molecular Dynamics: Approaches and Insights," *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 126, 2022, 5506 - 5516

Surblys Donatas, Matsubara Hiroki, Kikugawa Gota, Ohara Taku, "Methodology and meaning of computing heat flux via atomic stress in systems with constraint Dynamics," *Journal of Applied Physics*, Vol. 130, 2021, 215104 - 215104

Oga Haruki, Yamaguchi Yasutaka, Omori Takeshi, Merabia Samy, Joly Laurent, "Green-Kubo measurement of liquid-solid friction in finite-size systems," *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 151, 2019, 054502

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Bistafa Carlos, Surblys Donatas, Kusudo Hiroki, Yamaguchi Yasutaka	4. 巻 155
2. 論文標題 Water on hydroxylated silica surfaces: Work of adhesion, interfacial entropy, and droplet wetting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 064703 ~ 064703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0056718	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 Surblys Donatas, Matsubara Hiroki, Kikugawa Gota, Ohara Taku	4. 巻 130
2. 論文標題 Methodology and meaning of computing heat flux via atomic stress in systems with constraint dynamics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215104 ~ 215104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0070930	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 Surblys Donatas, Mueller-Plathe Florian, Ohara Taku	4. 巻 126
2. 論文標題 Computing the Work of Solid-Liquid Adhesion in Systems with Damped Coulomb Interactions via Molecular Dynamics: Approaches and Insights	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5506 ~ 5516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c03934	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 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 SURBLYS Donatas
2. 発表標題 Obtaining heat flux via atomic stress in systems with many-body interactions and constrained dynamics
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 Surblys Donatas, Muller-Plathe Florian, 小原 拓
2. 発表標題 Dry-surface法による遮蔽クーロン相互作用を有する界面の付着仕事算出
3. 学会等名 第57回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Surblys Donatas, Muller-Plathe Florian, 小原 拓
2. 発表標題 Dry-surface法による遮蔽クーロン相互作用を有する系の固液界面の付着仕事算出
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Bistafa Carlos, Surblys Donatas, 大森 健史, 山口 康隆
2. 発表標題 OH終端されたシリカ表面上の濡れに関する理論解析
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Surblys Donatas, 松原 裕樹, 菊川 豪太, 小原 拓
2. 発表標題 多体ポテンシャルを有する系の原子応力による熱流束算出
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 Donatas Surblys, Tengyu Li, Haruki Oga, Yasutaka Yamaguchi, Taku Ohara
2. 発表標題 Estimating Interface Thermal Conductance via Molecular Dynamics regardless of Surface Morphology
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Surblys Donatas, Mueller-Plathe Floria, 小原 拓
2. 発表標題 分子動力学法による遮蔽クーロン相互作用を有する系での固液界面の付着仕事算出とその解釈
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Donatas Surblys
2. 発表標題 Robustly obtaining thermal properties of complex systems via molecular dynamics
3. 学会等名 Nagoya Workshop on Molecular Simulations of Soft Matters 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Donatas Surblys
2. 発表標題 Obtaining thermal transfer properties via molecular dynamics regardless of surface topology and molecular interaction types
3. 学会等名 2nd International Workshop on Molecular-Scale Fluid Mechanics and Heat Transfer 2022 (招待講演)
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
---------	---------