

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560199

研究課題名（和文） 液体およびその界面における分子スケールヘテロ構造と
熱・運動量・物質輸送特性研究課題名（英文） Characteristics of thermal, momentum and mass transport
in molecular-scale heterogeneous structures in liquids
and their interfaces

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

研究成果の概要（和文）：

ナノスケール熱流体の新たな機能を見出し、そのメカニズムを解明して応用につなげようとする全体構想のもと、主に典型的なポリマー液体である直鎖アルカン液体や代表的なソフトマターである脂質二重膜（細胞膜のモデル）を主な対象として、界面などヘテロな状況において形成される分子スケール構造が示す輸送特性（特に熱・運動量）の特異性を分子動力学シミュレーションにより解析し、その支配メカニズムを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

With the basic concept to find new functions in nanoscale thermofluid and analyze their mechanisms that are useful to applications in various fields, anomalous characteristics of thermal and momentum transports in molecular-scale structures in heterogeneous conditions such as interfaces were analyzed by molecular dynamics simulations, and their governing mechanisms were clarified. Linear chain alkane liquids as typical polymer liquids and lipid bilayer membranes, a model for cell membrane, as a major example of soft matters were analyzed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：輸送特性、分子動力学、液体、界面、熱伝導

1. 研究開始当初の背景

マイクロ・ナノスケールの熱流体利用技術は、マイクロ・ナノフルイデイクスとして応

用研究が進んでいるが、液体の取り扱いには連続体流体力学によるものが中心であり、ナノスケールで初めて発現する現象を予測して

その機構を解明する研究は進んでいなかった。固体材料における原子分子スケールの熱現象がフォノン伝導の理論などを用いて活発に解析され、薄膜・ナノワイヤー・超格子・カーボンナノチューブなど新しい応用が生まれているのは対照的である。液体におけるナノスケールの問題を解析するためには分子動力学法が有効であり、熱・物質輸送など熱工学的問題への適用も広がっている。本研究代表者は、液体系の熱伝導の特性を液体中の分子スケール構造（エネルギーを伝搬する構造）から説明するためのモデルを確立し、固液界面における熱抵抗の解析により、分子運動の特定の自由度が励起されるなど界面を通過する熱流束の特徴を明らかにした。また、ポリマー液体中の熱伝導に関する予備的な解析を実施し、ポリマー分子内の強固な原子間結合により伝搬される熱エネルギーがポリマー液体中の熱流束において卓越していることを示唆する結果を得ていた。このことは、分子配向が一定の方向に偏る条件下では、その方向の熱伝導のみが著しく強化されることを示唆する。これらの成果に基づいて、液体のヘテロな構造とそれに伴って生じられる特異な輸送現象を解析する本研究を開始した。

2. 研究の目的

ナノスケールの構造をもつ典型的な液体・ソフトマターを選択し、その構造を分子動力学シミュレーションにより再現すると共に、特に熱・運動量の輸送現象を観察し、異方性などの特徴や支配因子（分子間・分子内のエネルギー伝搬、分子配向など構造）を抽出する。解析対象としては、まず、長鎖状ポリマー分子がランダムな配向で構成するバルク液体中で分子間・分子内のエネルギー伝搬が熱伝導になす寄与を明らかにするため、典型的な鎖状ポリマー液体として直鎖アルカンを選択し、その飽和液における熱伝導現象を詳細に検討する。また、鎖状分子が自己組織化により均一な配向をもって整列しているソフトマターの典型的な例として、細胞膜のモデルとして近年注目を集めている脂質二重膜を選択し、温度勾配下の熱輸送（熱伝導）と速度勾配下の運動量輸送を解析することにより、分子配向の均一化により構造を形成したソフトマターの輸送特性が示す特異性を明らかにする。さらに、潤滑などのケースで一般的な直鎖アルカン飽和液と固体表面との間の固液界面について、運動量輸送特性を明らかにするため、固体壁によりせん断を受ける直鎖アルカン飽和液のシミュレーションを行い、固液界面に運動量を通わせて界面の輸送特性とアルカン鎖長の影響を解析する。以上の解析により、バルク液体にはない様々な輸送特性を示すナノス

ケール液体を見出し、その分子スケールメカニズムを明らかにして、これらを総合してナノ熱流体システムの輸送特性を自在に設計するための基礎を確立することが本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) バルク状態の直鎖アルカン飽和液における熱エネルギー輸送特性[1]

各種鎖長の直鎖アルカン ($n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2}$) について、熱流束及び温度勾配下の熱伝導状態を再現する分子動力学シミュレーションを行った。対象のアルカンを CH_4 、 C_4H_{10} 、 C_8H_{18} 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ として、分子及び分子内・分子間相互作用のモデルとして United Atom モデルの一つである NERD ポテンシャルモデル[2]を用いた。まず全てのアルカン種に対して既存の気液平衡データから臨界温度 T_c を求め、様々な鎖長のアルカンについて計算対象の平均温度をそれぞれ $0.7T_c$ と定めた。2次元周期条件下で気相と平衡状態にある液膜のシミュレーションにより、この温度における飽和液密度を決定し、これを熱伝導シミュレーションの密度条件とした。図1に計算系を示す。RNEMD法[3]を用い、計算セル中央部分に低温熱浴、両端に高温熱浴を設置して、それから熱エネルギーを一定の率で注入・抽出することにより、系内に $300\text{MW}/\text{m}^2$ の熱流束を定常的に発生させ、これにより生じた温度分布を計測した。得られた熱伝

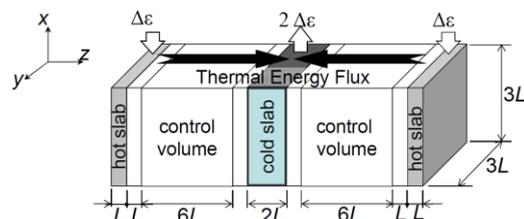


図1 バルク飽和液中の熱伝導の計算系

[1] T. Ohara, Tan C.-Y., D. Torii, G. Kikugawa and N. Kosugi, Heat conduction in chain polymer liquids: Molecular dynamics study on the contributions of inter- and intramolecular energy transfer, J. Chem. Phys., 135 (2011), 034507.

[2] S. K. Nath, F. A. Escobedo and J. J. de Pablo, On the simulation of vapor-liquid equilibria for alkanes, J. Chem. Phys., 108 (1998), pp. 9905-9911.

[3] P. Jund and R. Jullien, Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica, Phys. Rev. B, 59 (1999), pp. 13707-13711

導率は、実験値とおおむね $\pm 10\%$ 以内の誤差で一致し、妥当な熱伝導シミュレーションが行われているものと判断される。

熱流束を生じさせている分子動力学機構を解明するのが本解析の目的である。解析にあたっては、本研究代表者らが確立した分子間・分子内エネルギー伝搬による熱流束の分子動力学表現式[4-6]を用い、エネルギー輸送のメカニズムに着目して熱流束を構成する成分を以下のように分類した。

- (a) 分子の移動に伴って発生する分子の力学的エネルギーの移動
 - (a-1) 分子の運動エネルギーの輸送
 - (a-2) 分子に付随したポテンシャルエネルギーの輸送
- (b) 分子内のエネルギー伝搬
 - (b-1) C-C サイト間の伸縮変形によるもの
 - (b-2) C-C-C サイト間の曲げ変形によるもの
 - (b-3) CC-CC サイト間のねじれ変形によるもの
 - (b-4) 分子内サイト間の van der Waals 力によるもの
- (c) 分子間のエネルギー伝搬 (van der Waals 力による)

このように、各種鎖長のアルカン飽和液中に生じる熱伝導の熱流束を構成する各種エネルギー輸送・伝搬の大きさを調べることで、支配的な要因を明らかにする。

(2) 脂質二重膜の熱・運動量輸送特性[7,8]

代表的な脂質の一種である DPPC が水中で自己組織化して形成する二重膜を分子動

[4] T. Ohara, Intermolecular energy transfer in liquid water and its contribution to heat conduction: A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999), pp. 6492-6550.

[5] T. Ohara, Contribution of intermolecular energy transfer to heat conduction in a simple liquid, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999), pp. 9667-9672.

[6] D. Torii, T. Nakano and T. Ohara, Contribution of inter- and intramolecular energy transfers to heat conduction in liquids, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008), 044504.

[7] T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, A molecular dynamics study on heat conduction characteristics in DPPC lipid bilayer, *J. Chem. Phys.*, 133 (2010), 154705.

[8] T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, Effect of alkyl chain length on molecular heat transfer characteristics in lipid bilayers, *Proc. ASME/JSME 8th Thermal Eng. Joint Conf.*, 2011, AJTEC2011-44465.

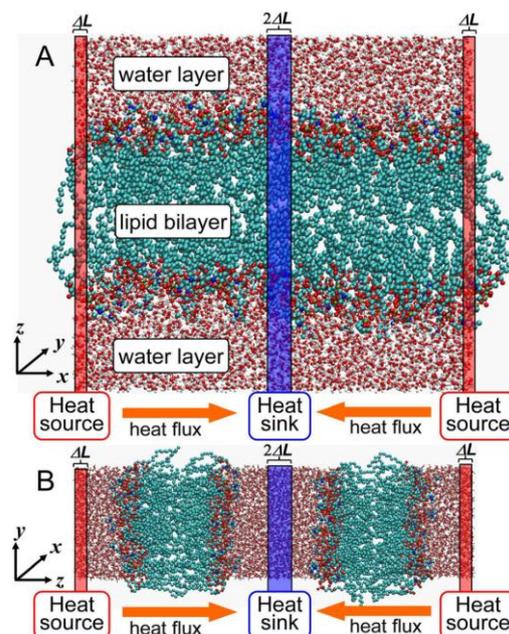


図2 脂質二重膜中の熱伝導の計算系。膜面平行方向(上)及び垂直方向(下)

学計算系で再現し、これに熱流束またはせん断を与えて熱または運動量の輸送特性を解析した。脂質分子及び水の相互作用にはそれぞれ Smondyrev & Berkowitz のポテンシャルモデル[9]および TIP3P モデル[10]を用いた。図2に計算系を示す。RNEMD法を用いて、膜面平行方向及び垂直方向に平均 700MW/m^2 の熱流束を発生させた。脂質二重膜の平均温度は、おおむね 340K となるようあらかじめ調整した。解析方法は前項と同様である。膜面平行方向の熱伝導の場合は、エネルギーを伝搬している分子を区別することにより、脂質二重膜内の熱流束とその上下の水層内の熱流束を計測した。

その他の脂質分子種として DLPC 及び SMPC についても解析対象に加え、それぞれが形成する脂質二重膜についても同様の分子動力学シミュレーションを行った。アルカン様の尾部が、DPPC は C16 が 2 本、DLPC は C12 が 2 本であるのに対して、SMPC は C18 と C14 が各 1 本であり、不等長の尾部と

[9] A. M. Smondyrev and M. L. Berkowitz, United atom force field for phospholipid membranes: Constant pressure molecular dynamics simulation of Dipalmitoylphosphatidicholine/water system, *J. Comput. Chem.*, 20 (1998), pp. 531-545.

[10] W. L. Jorgensen, C. J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983), pp. 926-935.

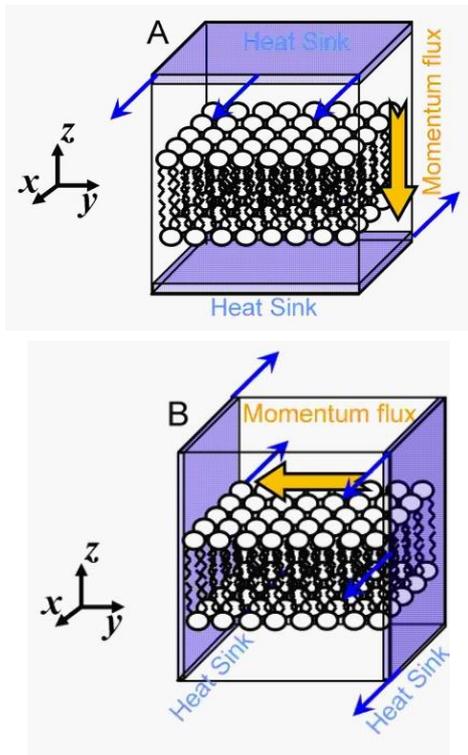


図3 せん断を受ける脂質二重膜の計算系。膜面垂直方向(上)と平行方向(下)の運動量輸送

なっている。

さらに、DPPCの脂質二重膜に定常的なせん断を加えて、運動量輸送特性を解析した。図3に計算系を示す。運動量の輸送方向は、膜面垂直方向と平行方向の2つが存在する。膜面垂直方向の場合には、膜内にはせん断が存在しないため、2つの単層膜間で発生するスリップが興味の対象となる。また、膜面平行方向の場合には、膜内にせん断変形が生じ、これに伴って輸送される運動量の大きさとその輸送メカニズムが問題となる。それぞれ、粘性加熱により系内の温度が上昇するが、図3に示すように温度制御によるヒートシンク層を系内に設置して、発生した熱エネルギーを吸収した。

(3) 直鎖アルカン-固体壁面間固液界面の運動量輸送特性

図4に示すように、2つの固体壁間に直鎖アルカン液体が挟まれて固体壁によりせん

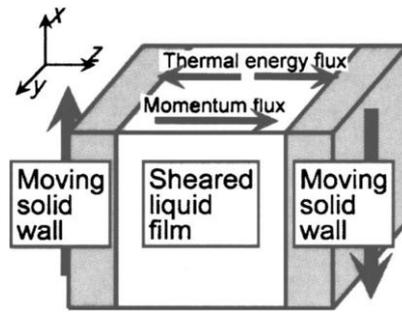


図4 固液界面の計算系

断を受ける系について、分子動力学シミュレーションを行った。固体壁は白金を模したFCC結晶[11]で、(111)面、(100)面、(110)面がNERDポテンシャルによる直鎖アルカン分子の液体膜に接している。(110)面については、表面に平行な2方向で結晶面の格子スケールの粗さが異なるため、平滑面方向・粗面方向それぞれについて解析を行った。液膜内では粘性加熱により温度が上昇するが、温度制御された固体壁がヒートシンクとして作用して、系内のエネルギーは一定に保たれる。液体のアルカン鎖長を数種類設定して、特に鎖長の違いによる固液界面運動量輸送の違いを観察した。

4. 研究成果

(1) バルク状態の直鎖アルカン飽和液における熱エネルギー輸送特性

各種の直鎖アルカン飽和液(温度0.7T_c)について、熱伝導の熱流束になす各分子動力学機構の寄与を図5に示す。図中「1st term」として示されているのは、先述の熱流束の構成成分(a)であり、気体の場合には熱流束のほぼ全てがこの効果によるものであるが、液体の場合にはこの項の効果は小さいことが知ら

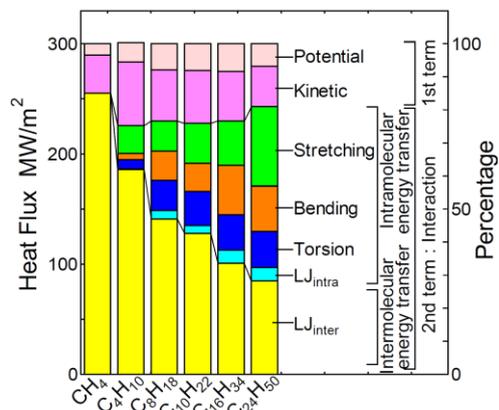


図5 熱エネルギー輸送の各分子スケールメカニズムが直鎖アルカン飽和液中の熱伝導になす寄与

[11] T. Ohara and D. Torii, Molecular dynamics study of thermal phenomena in an ultrathin liquid film sheared between solid surfaces: The influence of the crystal plane on energy and momentum transfer at solid-liquid interfaces, J. Chem. Phys., 122 (2005), 214717.

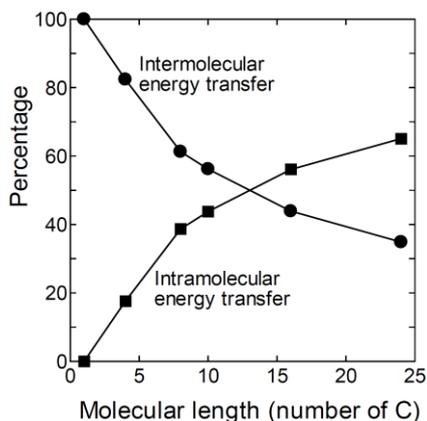


図 6 分子間・分子内の各エネルギー伝搬が熱流束に与える影響の割合

れている[4,5]。「intramolecular energy transfer」が分子内のエネルギー伝搬 (b)、「intermolecular energy transfer」が分子間のエネルギー伝搬 (c) である。

図から、ポリマー鎖長の増大と共に、分子内エネルギー伝搬がなす寄与の割合が増大し、C24では過半に達しようとしていることがわかる。図6は分子間・分子内それぞれのエネルギー伝搬がその合計に占める割合をアルカン鎖長を横軸にとって表したもので、鎖長の増大と共に分子内エネルギー伝搬の寄与がやや飽和の兆候を示しながら増大し、最終的には70%に達しようとする傾向を示している。

分子内エネルギー伝搬は、分子の配向に沿ってその方向にのみ作用する。以上の結果は分子がランダムな配向をもっているバルク液体に対するものであるが、このようなポリマー分子が自己組織化等により一定の配向で整列した場合には、分子内エネルギー伝搬がすべてその方向に作用する結果、熱輸送に著しい非等方性を示すことが考えられる。このような例を次節で考察する。

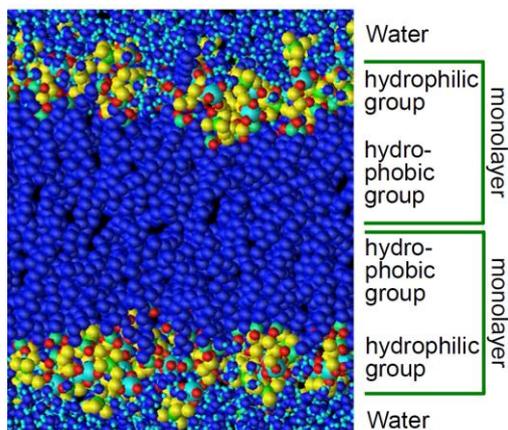


図 7 水中の DPPC 脂質二重膜

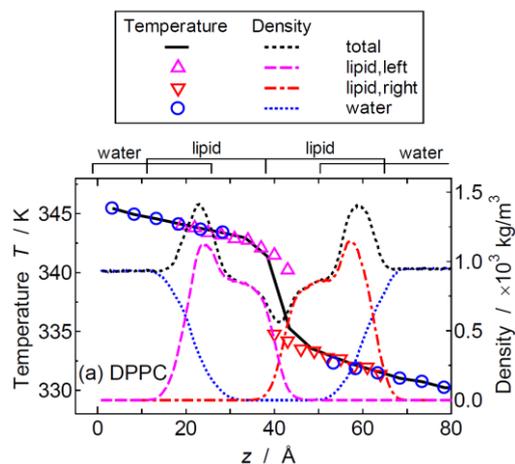


図 8 DPPC 膜の膜面垂直方向に熱伝導が生じている場合の温度分布

表 1 脂質二重膜の熱伝導率と脂質単層膜間界面熱コンダクタンス

Lipid	Thermal boundary conductance MW/(m ² ·K)	Thermal conductivity W/(m·K)		
		Cross-plane		In-plane
		Mono-Layer	Bi-Layer	
DPPC	108	0.48	0.25	0.10
DLPC	114	0.44	0.21	0.11
SMPC	159	0.72	0.33	0.11

(2) 脂質二重膜の熱・運動量輸送特性

図7は計算の結果得られた脂質(DPPC)二重膜のスナップショットである。図では膜面が水平に広がっている。脂質分子が親水基を上下の水層に向け、尾部のアルカン鎖を縦方向に配向させて整列している。

膜面垂直方向に熱伝導が生じている場合の温度分布の例を図8に示す。図には水及び2つの単層膜を形成する脂質分子の数密度も同時に示した。水、脂質単層膜及びそれらの界面における熱伝導率や熱抵抗の大きさに応じた温度分布が生じている。中央部における温度の急激な変化は、2つの脂質単層膜間における界面熱抵抗が大きいことを示している。表1にこの界面における熱コンダクタンス(熱抵抗の逆数)と脂質単層膜・二重膜の界面垂直方向熱伝導率、さらに界面平行方向の熱伝導率を示す。界面熱コンダクタンスは、脂質分子の尾部が不等長であるSMPCが、等しい長さをもつDPPCやDLPCに比べて大きな値を示しており、界面で尾部末端が複雑に入れ込むSMPCでは界面を挟んだ熱エネルギーの伝搬が大きくなることを示している。単層膜界面垂直方向の熱伝導率は水平方向

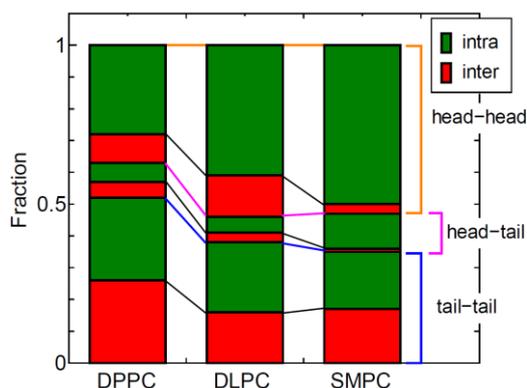


図 9 脂質膜の膜面平行方向の熱伝導において、脂質分子各部の分子内・分子間エネルギー伝搬がなす寄与の全体に対する割合

の熱伝導率と比較して 5 倍程度大きくなっており、前節で述べたアルカン鎖の分子内エネルギー伝搬が分子の配向に伴って一方向に集中することの効果が表れている。

脂質膜の膜面平行方向の熱伝導において、脂質分子各部の分子内・分子間エネルギー伝搬がなす寄与が全体に占める割合を図 9 に示す。電荷をもち強い静電気力により効率的なエネルギー伝搬をなす脂質分子の頭部が大きな寄与をなすこと、そのなかでは静電気力に加えて強固な共有結合力を利用することができる分子内伝搬が大半を占めることなどがわかる。この他、運動量伝搬に関しては、膜面内の運動量伝搬に対応する粘性係数が水より数十倍大きいことや、この伝搬を担う分子間の運動量伝搬特性などが明らかになりつつある。

(3) 直鎖アルカン-固体壁面間固液界面の運動量輸送特性

固体壁によりせん断を受けるアルカン飽和液の一例として、白金の FCC(110)面と C_8H_{18} の系における分子運動のスナップシヨ

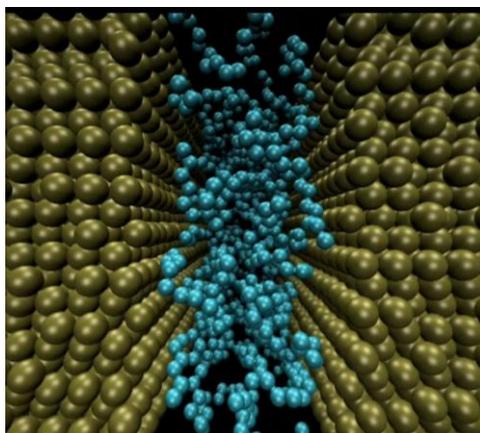


図 10 白金固体壁 (FCC(110)面) によりせん断を受ける C_8H_{18} 液体

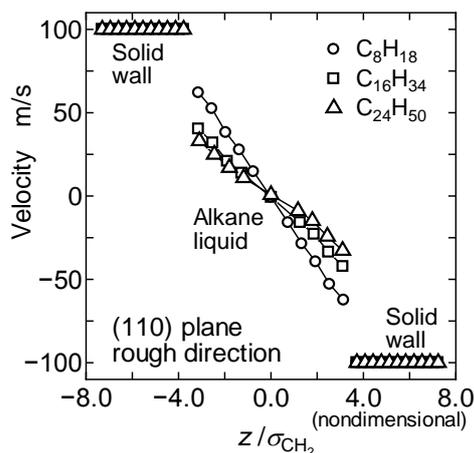


図 11 白金固体壁 (FCC(110)面) によりせん断を受ける各種アルカン飽和液中の速度分布

ットを図 10 に示す。固体壁面上で(110)面が作る溝状の凹凸に鎖状アルカン分子がトラップされ、一部は溝から逸脱している様子が観察される。図 11 は $\pm 100\text{m/s}$ で摺動する(110)面によりせん断を受ける各種アルカン液体中の速度分布を示したものであるが、固液界面のスリップ速度に注目すると、鎖長の大きな場合ほど大きくなっており、液体分子-固体分子間のエネルギー伝搬が液体分子の鎖長の増大と共に劣化していることがわかる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

(1) T. Ohara, Tan C.-Y., D. Torii, G. Kikugawa and N. Kosugi, Heat conduction in chain polymer liquids: Molecular dynamics study on the contributions of inter- and intramolecular energy transfer, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011), 034507. 査読あり

(2) T. Nakano, G. Kikugawa and T. Ohara, A molecular dynamics study on heat conduction characteristics in DPPC lipid bilayer, *J. Chem. Phys.*, 133 (2010), 154705. 査読あり

[学会発表] (計 13 件)

(1) T. Ohara, The middle way: Transport phenomena in soft matters, 7th NSF-JSPS US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, 2011 年 12 月 14 日, Shima.

(2) T. Nakano, G. Kikugawa, T. Ohara, Molecular momentum transfer characteristics of liquid behaviors in shear flows, 7th International Conference on Flow Dynamics, 2010 年 11 月 2 日, Sendai.

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