

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18690

研究課題名（和文）原子・分子間熱輸送特性と周波数分解した熱流による固体・液体の熱伝導の一般的記述

研究課題名（英文）General description of heat conduction in liquid and solid using frequency resolved heat flow and energy transport characteristics between atoms and molecules

研究代表者

芝原 正彦（Shibahara, Masahiko）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40294045

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、スケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、液体や固体を原子・分子スケールの局所領域にまで分解し、各局所領域における熱伝導特性を表す局所熱抵抗を分子動力学シミュレーションにより求める手法を確立した。この手法により固液界面全体の局所熱抵抗分布を示すことが可能となり、ナノ構造を有する伝熱面における界面熱抵抗変化の原因を明らかにした。さらに、各局所熱抵抗と全体の界面熱抵抗の関係について並列熱回路モデルが成立することを示した。また、各局所界面を通過する熱流束をフーリエ変換することにより、周波数に依存した局所界面熱コンダクタンスを求めることができることも示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案した手法を用いると、原子・分子スケールの各局所領域における熱伝導特性を表す局所熱抵抗の空間分布を得ることが可能となるため、ナノ流体などの不均一媒体の有効熱伝導率変化や表面特性分布に依存した界面熱抵抗変化の要因の解明に役立てることができる。さらに、有効熱伝導率や有効熱抵抗の変化の要因が明らかとなるため、複雑な混合媒体や界面の巨視的な熱伝導特性を最適化するための微視的な指針を得ることができるようになり、工学的意義が高い。また、ナノ構造を有する固液界面における局所熱抵抗分布はこれまでに示されたことはなく、学術的にも新奇性がある。

研究成果の概要（英文）：In the present study, the calculation method of local thermal resistances at the atomic and molecular scale has been developed that represent the heat conduction characteristics in each local region, to provide a general description of heat conduction properties that are independent of scale and state by using the molecular dynamics simulation. This method made it possible to show the local thermal resistance distribution across the entire solid-liquid interface and clarified the cause of interfacial thermal resistance changes over a nanostructured heat transfer surface. Furthermore, we showed that a parallel thermal circuit model holds true to describe the relationship between each local thermal resistance and the overall interfacial thermal resistance. We also showed that the frequency-dependent local interface thermal conductance can be determined by Fourier transforming the heat flux passing through each local interface.

研究分野：熱工学

キーワード：熱伝導 界面熱抵抗 分子動力学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体や液体の熱伝導を巨視的にとらえた場合には、熱伝導率を含むフーリエの法則から導出した熱伝導方程式が有用であり、固体薄膜の熱伝導率のスケール効果については周波数特性を有するフォノンの概念の導入によって説明が可能である。一方で、固液界面における界面熱抵抗は、その濡れ性やナノ構造・ナノ粒子付着によって有意に変化することが明らかになっているが、既存の熱伝導理論やフォノンによる説明は難しい。また、ナノ粒子を懸濁した液体 (= ナノ流体) の有効熱伝導率変化については、ナノ粒子濃度が高い場合には Maxwell の式などが当て嵌まらないことが報告されており、ナノ粒子に吸着した液体分子の局所的な熱伝導率上昇が一因であることが分かっている。このように、液体や固体においては、どのような空間スケールまでバルクの「熱伝導率」、「熱抵抗」、「熱コンダクタンス」の考え方が有効であるか、界面近傍や吸着層における局所領域ではバルクの「熱伝導率」、「熱抵抗」、「熱コンダクタンス」の考え方をどのように修正すべきかについて一般的な説明も記述も存在しないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、物質のスケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、液体や固体を原子・分子にまで分解し、周波数分解した熱流に対する原子・分子スケールでの熱伝導特性を求める方法論を確立して、注目する系全体または局所領域の有効熱伝導率 (または有効熱抵抗、有効熱コンダクタンス) がどのように表現されるかを明らかにすることを研究目的とする。

3. 研究の方法

物質のスケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、物質を原子・分子 (以降、粒子とする) にまで分解し、周波数分解した熱流に対する局所領域の伝導特性を記述するための方法論を確立し、それを用いて注目する系全体または局所領域の有効熱伝導特性との関係を明らかにすることを試みた。そのために、各局所領域の温度・熱流の時間変化を計算できる分子動力学コードを自作し、数値計算用ワークステーションを導入して、3年計画で以下の研究項目を実施した。また、一部の計算には汎用分子動力学コード LAMMPS を用いた。

(1) さまざまな固液系における局所熱伝導性の変化の解明

さまざまな界面を含む固液系における局所領域の熱伝導性の変化を調査するために、平行な固体壁面間に液体が挟まれた計算系を用いた。平行な固体壁面に温度差を設けることにより、巨視的には一次元熱伝導状態を実現した。また、白金-アルゴン系 [1-4]、銅-水系 [5,6] において、白金または銅に矩形のナノ構造が存在する計算系を用いた。界面ならびに系内の温度分布を、分子動力学シミュレーションにより詳細に調べた。固液界面における温度ジャンプをさまざまな近似法により求めて、系内を流れる熱流束で除することにより、界面全体の熱抵抗を求めた。

(2) 極限まで空間分解された局所界面熱抵抗の空間分布の解明

物質のスケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、1 原子スケールまで領域を分解し、局所熱抵抗を求める方法を開発した [1-3]。図 1 にその方法の概略を示す。本研究では、構造を含む固体面に沿った固液界面を 0.2 nm 毎に分割した局所固液界面を設定した。

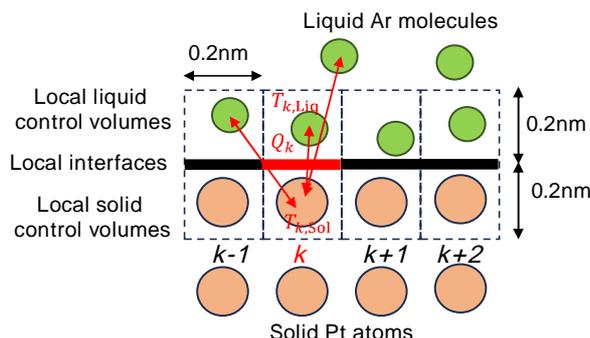


Fig. 1 Calculation method of  $\Delta T_k = T_{k,Sol} - T_{k,Liq}$  and  $Q_k$  at a local interface  $k$ .

(3) 極限まで空間分解された局所界面熱抵抗と界面全体の熱抵抗の関係

前項(2)で求めた局所熱抵抗は極限まで空間分解されているため、系の状態やスケールには依存しないと考えられるが、巨視的な有効熱抵抗との関係は不明である。したがって、本研究では、矩形ナノ構造を有する固液界面系を用いて検証を行った。

(4) 周波数分解された局所熱流と熱コンダクタンスの空間分布

本研究では、各局所領域における熱流 (局所熱流とよぶ) を求めて、フーリエ変換を施すこと

により、次式のように周波数分解された局所熱流を求めた。局所熱流束 $Q_k$ の周波数特性は以下の式(1)から求めた。

$$q_{L_k \rightarrow S_k}(\omega) = \frac{2}{A_k} \text{Re} \sum_{i \in S_k} \sum_{j \in L_k} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{F}_{ij}(\tau) \rangle \quad (1)$$

ここで、 $L_k$ と $S_k$ は $Q_k$ を担う液体分子と固体原子であり、 $A_k$ は局所固液界面の面積である。さらに、局所熱流を局所温度差で除することにより局所熱コンダクタンスを求めた。

#### 4. 研究成果

##### (1) さまざまな固液系における局所熱伝導性の変化の解明

さまざまな界面を含む固液系における局所領域の熱伝導性の変化を調査するために、白金アルゴン系[1-4]、銅水系[5,6]において、白金または銅に矩形のナノ構造が存在する場合の界面ならびに系内の温度分布を、分子シミュレーションにより詳細に調べた。固液界面における温度ジャンプをさまざまな近似法により求めて、系内を流れる熱流束で除することにより、界面熱抵抗を求めた。一例として、図2にフラットな銅面に挟まれた水系における定常熱伝導状態における温度分布を示す。なお、左側の銅面には、グラフェンコーティングが施されており、その格子欠陥の割合を変化させた場合の計算結果である。液体領域と固体領域において温度勾配はほぼ一定であるが、水-グラフェン界面、グラフェン-銅界面において、大きな温度の不連続性が観察される。このように固液界面や固固界面においては、大きな熱抵抗が存在することが分かる。さまざまな固液系において矩形のナノ構造が存在する場合やその濡れ性が変化する場合も含めて、界面近傍での局所領域の熱抵抗変化について、定量的に明らかにした。このような知見は、ナノ構造や薄膜コーティングを施した伝熱面の熱輸送の予測に利用できる。

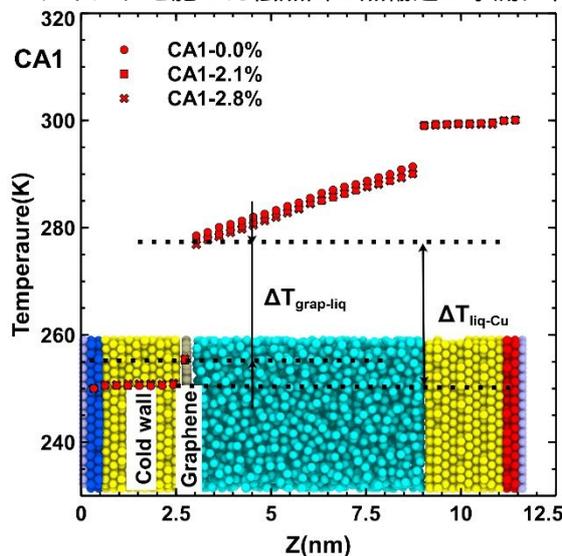


Fig. 2. Temperature distribution in a Cu-graphene-water system.

##### (2) 極限まで空間分解された局所界面熱抵抗の空間分布の解明

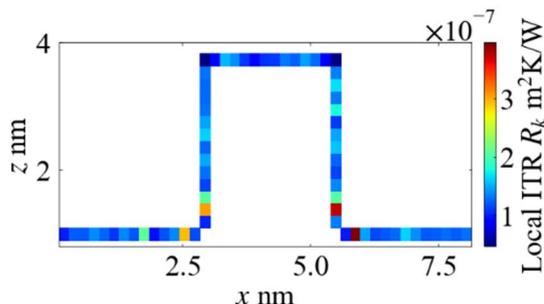


Fig. 3 Spatial distribution of local ITR  $R_k$ .

物質のスケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、1原子スケールまで領域を分解し、局所熱抵抗を求める方法を開発した[1-3]。なお、実際に固体1原子ごとの界面熱抵抗も求めたが、定性的に同様の結果が得られたことを付記する。局所固液界面 $k$ における局所 ITR  $R_k$ は、局所固液界面 $k$ における温度差 $\Delta T_k$ を局所熱流束 $Q_k$ で除することで求めた。図3に局所 ITR,  $R_k$ の空間分布の結果の一例を示す。 $R_k$ は空間的に変化しており、特にスリット構造上角部で小さくなり、スリット構造基部で大きくなった。 $R_k$ の空間的な変化の要因は、 $\Delta T_k$ と $Q_k$ の空間的な変化に起因するが、 $Q_k$ の空間的な変化の影響がより大きいことも分かった。本研究

で開発した極限まで空間分解された局所界面熱抵抗を求める方法は、固液界面だけでなく、液体・固体領域にも適用可能であるため、不均一媒体の有効熱伝導率変化や界面熱抵抗変化の要因の解明に役立てることができる。

### (3) 極限まで分解された局所界面熱抵抗と界面全体の熱抵抗の関係

前項(2)で求めた局所熱抵抗は極限まで空間分解されているため、系の状態やスケールには依存しないと考えられるが、巨視的な有効熱抵抗との関係は不明である。したがって、本研究では、矩形ナノ構造を有する固液界面系を用いて検証を行った。モデリングのために種々の試行錯誤を行ったが、最終的には局所熱抵抗 $R_k$ が並列熱回路を形成していると仮定して、式(2)を用いて合成熱抵抗 $R_C$ を求めた。また、系全体のエネルギーバランスを考慮すると、ナノ構造面全体 ITR,  $R_{app}$ との間に式(3)のような関係が成り立つと考えることができる。

$$R_C = \frac{A_{nano}}{\sum \frac{A_k}{R_k}} \quad (2)$$

$$\frac{R_{app}}{R_C} = \frac{A_{flat}}{A_{nano}} \quad (3)$$

ここで、 $A_{flat}$ は計算系の水平面の面積であり、 $A_{nano}$ はナノ構造と下壁面を合わせて液体領域に接触する面積である。本例のナノ構造の形状の場合、 $A_{flat}/A_{nano} = 0.6$ である。本研究の $R_C$ と $R_{app}$ の計算結果により、 $R_{app}/R_C = 0.56$ となり、式(3)の関係が概ね成立することが分かった。これにより、各 $R_k$ が並列関係をもち、それらの合成熱抵抗によって $R_{app}$ を表現できることがわかった。この結果より、本研究で求めた局所熱抵抗と従来からの熱回路網モデルを用いると、巨視的な熱抵抗を予測できる可能性があることが示された。

### (4) 周波数分解された局所熱流と熱コンダクタンスの空間分布

本研究では、各局所領域における熱流(局所熱流とよぶ)を求めて、フーリエ変換を施すことにより、周波数分解された局所熱流を求めた。一例として図 4(a)に 6 箇所の局所界面の位置を示し、図 4(b)に各局所熱流スペクトル分布を示す。これらの結果から、各局所熱流はその位置によって周波数特性が大きく異なることが分かる。この結果は 1 原子スケールの局所領域では通過する熱流の周波数特性が大きく異なることを示しているが、同時に図 3 に示した局所熱抵抗の大きな変化の原因を示していると考えられる。また、図 4(b)の局所熱流スペクトルと局所温度差を用いると、1 原子スケールまで分解した周波数に依存した界面熱コンダクタンスを容易に求めることが可能である。

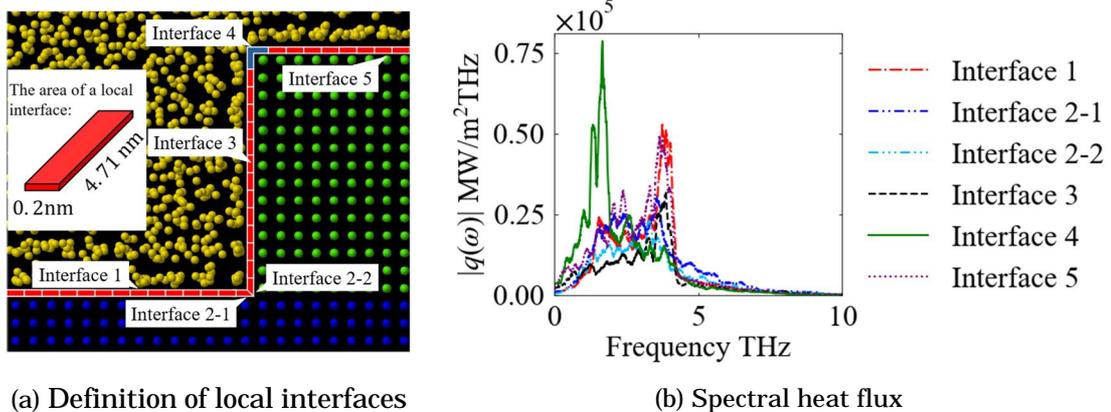


Fig. 4 Spectral heat flux at each local interfaces.

### (5) まとめと今後の課題

本研究ではさまざまな界面を含む固液系における局所領域の熱伝導性の変化を調査するために、白金-アルゴン系[1-4]、銅-水系[5,6]において、白金または銅に矩形形状のナノ構造が存在する場合の界面ならびに系内の温度分布を、分子シミュレーションにより詳細に調べた。これらの固液系において矩形形状のナノ構造が存在する場合やその濡れ性が変化する場合、コーティングを施した場合も含めて、界面近傍での局所領域の熱抵抗変化について、定量的に明らかにした。物質のスケールや状態に依存しない熱伝導特性の一般的な記述のために、1 原子スケールまで領域を分解し、局所熱抵抗を求める方法を開発した。本手法を矩形ナノ構造を有する固液界面系に適用して局所界面熱抵抗分布を求めたところ、並列熱回路モデルによって界面全体の熱抵抗をうまく予測することが可能であることが分かった。さらに、前述の局所界面を通過する局所熱流束をフーリエ変換することで、周波数に依存した局所熱コンダクタンスを求めることができることを示した。本研究で示した方法論により、スケールや状態に依存しない精緻なエネルギー輸

送評価が可能となり，不均一媒体の有効熱伝導率変化や界面熱抵抗変化の要因の解明に役立てることができる．

より複雑な液体分子について，界面近傍領域の有効熱伝導率に対して，本研究で提案した方法によって局所熱抵抗を正確に求めることができるかどうか，また，前述のような並列または直列の熱回路モデルが定量的に適用できるかどうかの検証は今後の課題である．

<引用文献>

- 1.Yuri Oki, Kunio Fujiwara, Masahiko Shibahara, 2024 (submitted).
- 2.Yuri Oki, Kunio Fujiwara, Masahiko Shibahara, The 33rd International Symposium on Transport Phenomena, 2023.
- 3.大木祐利, 藤原邦夫, 芝原正彦, 日本機械学会関西支部第98回定時総会講演会, 2P212, 2023.
- 4.大森 匠人, 大木 祐利, 藤原 邦夫, 芝原 正彦, 日本機械学会関西支部第99期定時総会講演会, P221, 2024.
- 5.Jiang Zhiwen, Shibahara Masahiko, Heat Transfer Research, 54, 2023, 77-92, 10.1615/HeatTransRes.2022044125.
- 6.Jiang Zhiwen, Shibahara Masahiko, Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 2024, 1-14, 10.1080/10407782.2023.2300355.

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 0件）

1. 著者名 Jiang Zhiwen, Shibahara Masahiko	4. 巻
2. 論文標題 Molecular dynamics investigation of the effects of thin periodic defective graphene on the interfacial thermal resistance at liquid-solid interfaces	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Numerical Heat Transfer, Part A: Applications	6. 最初と最後の頁 1~14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/10407782.2023.2300355	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 -

1. 著者名 Jiang Zhiwen, Shibahara Masahiko	4. 巻 54
2. 論文標題 MOLECULAR DYNAMICS STUDY ON THE RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY DEPLETION LENGTH AND INTERFACIAL THERMAL RESISTANCE AT NANOSTRUCTURED SURFACES	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Heat Transfer Research	6. 最初と最後の頁 77~92
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1615/HeatTransRes.2022044125	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuri Oki, Kunio Fujiwara, Masahiko Shibahara
2. 発表標題 Molecular dynamics study on the distribution of local thermal resistance at a nanostructured solid-liquid interface
3. 学会等名 The 33rd International Symposium on Transport Phenomena（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大森 匠人, 大木 祐利, 藤原 邦夫, 芝原 正彦
2. 発表標題 固液界面近傍における局所熱抵抗のゆらぎとスペクトル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99期定時総会講演会, P221
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 大木祐利, 藤原邦夫, 芝原正彦
2. 発表標題 微細構造を設けた固液界面における局所熱抵抗分布に関する分子動力学解析
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, 2P212
4. 発表年 2023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
---------	---------