

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760172

研究課題名（和文） SAM界面の熱物質輸送特性に関わる諸要因の分子論的解析

研究課題名（英文） A Molecular Dynamics Study on contributing factors to Heat and Mass Transfer over the SAM Interface

研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA GOTA)

東北大学・流体科学研究所・講師

研究者番号：90435644

研究成果の概要（和文）：本研究では自己組織化単分子膜（SAM）と溶媒との界面における熱輸送特性に与える諸要因を、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて明らかにした。固体基盤・アルカンチオール SAM・溶媒系の界面モデルを構築し、界面を介して熱流束を発生させる非平衡分子動力学（NEMD）シミュレーションを行った。金基板-SAM-水溶媒の界面熱輸送特性を解析し、アルカンチオール SAMの末端基によって、局所的な界面熱抵抗に大きな差が現れることを明らかにした。また、基盤への吸着密度の変化が界面熱輸送特性への影響を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, molecular dynamics (MD) simulations of the interface between self-assembled monolayers (SAMs) on the metal surface and solvents were performed in order to investigate heat transfer characteristics at the interface. By using nonequilibrium MD (NEMD) techniques, in which a temperature gradient across the interface was imposed, the contributing factors to interfacial thermal transport properties over the substrate-SAM-solvent interface were evaluated. As a result, it was found that thermal boundary resistance at the SAM-water interface is strongly influenced by the terminal groups of SAM. The effect of adsorption structure of SAM on thermal boundary resistance was also elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,300,000	690,000	2,990,000

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：熱工学，ナノスケール伝熱，自己組織化，計算物理，分子熱流体，分子動力学，SAM，界面輸送特性

1. 研究開始当初の背景

自己組織化単分子膜（self-assembled monolayer, SAM）は、一般に有機分子の自己組織化によって固体表面に形成される高い秩序性を持つ1分子膜である。1980年代に発見されて以来、種々の固体表面（金属、シリカ等）に幅広い表面特性を付与できるという柔軟性、適応性の高さから、現在に至るまで表面物理化学の分野において極めて活

発な研究の対象となっている。このSAMの有利な特性を活かして、最近ではマイクロ・ナノデバイスやバイオデバイスへ応用が図られており、次世代の微小デバイス開発にとって欠くべからざる表面処理技術の1つと考えられている。しかしながら、SAMを始めとした分子薄膜材料について、デバイス応用の際に重要となる熱・物質などの輸送特性に関する研究はこれまであまり行われていな

い。特に、SAM 内部や界面におけるミクロスケールからの熱物質輸送特性の理解はデバイスの分子スケールからの設計に有用な基礎的知見となる。

2. 研究の目的

本研究では、SAM-溶媒界面における熱物質輸送特性に与える諸要因を明らかにし、その分子論的メカニズムを基礎的レベルで明らかにすることを目的とする。研究代表者らは、これまで分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、SAM を介した熱物質輸送特性を明らかにすることを目的として研究を行ってきた。特に、トルエン溶媒を対象として、金基盤上の SAM 修飾により固液界面における界面熱抵抗を低減可能であることを明らかにした。工学的なデバイス応用を考慮した場合、その輸送特性に与える影響要因を明らかにする必要がある。例えば、SAM を構成する分子の種類を変更した場合や異なる溶媒と接触させた場合では、相間の親和性の差異、SAM 自身の秩序構造の違いにより、輸送特性が大きく異なることが予想される。本研究では、工学的に重要となるいくつかの影響要因に焦点を当て、各要因の分子論的メカニズムを明らかにすることを目的とした。

典型的な SAM 分子である炭化水素鎖で構成されたアルカンチオールは、末端修飾基 (機能性末端) を置換することによって容易に SAM 表面の特性を変化させることができる。そこで、メチル末端基 (-CH₃) をヒドロキシル基 (-OH) に変えることで、水のような極性溶媒との親和性を与えることができる。工学的にも熱流体デバイスでは水を溶媒として用いるケースも多く、SAM 末端および溶媒の親水性、疎水性の影響を明らかにすることは重要となる。特に親水性媒質間の界面においては輸送特性に水素結合が重要な役割を持つことが示唆されており、これらの要因に対する分子論的メカニズムを明確にする。

次に、SAM の秩序性に影響を与える要因として SAM 分子自身の分子構造や基盤への吸着構造が挙げられる。これらもまた特定の輸送特性を得るための分子デザインを行う場合に重要な情報となる。そこで、基盤への SAM の吸着構造と熱輸送特性との関係を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、MD シミュレーションで SAM 界面を構成し熱輸送特性の解析を行うため、まず SAM 界面の分子モデルを構築した。

(Fig. 1) これまでに既に構築している典型的な金基盤上のアルカンチオール SAM と有機溶媒の系に加え、水溶媒を導入した系、お

よび疎水性を示すアルカンチオールのメチル末端を親水性のヒドロキシル (-OH) 末端に置換したモデルを構築した。水溶媒に対して、親和性の大きく異なるこの 2 つの SAM モデルを用いて、SAM-溶媒界面における局所的な界面熱抵抗を比較した。界面熱輸送の解析には、界面垂直方向に 1 次元的な定熱流束を与える非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションを利用した。系に与えられた熱流束と界面での温度ジャンプ量から界面熱抵抗を計算する。さらに、上記の解析により得られた界面熱輸送特性の分子論的機序を明らかにするため、界面を介した熱エネルギー流束の分子論的表式を導入して、流束のミクロな構成成分を明らかにした。すなわち、マクロな熱流束は、分子自身が持つエネルギーがその分子の移動によって輸送されることによる寄与と分子間・分子内相互作用によって輸送される寄与に分解できる。この分析により熱エネルギー輸送の構成要素を明らかにすることができる。

さらに、SAM 構造の秩序性の影響を調べるため、銅基盤を用いて SAM の基盤への吸着密度を変化させた計算モデルを構築した。吸着密度が低下するにつれ、SAM 分子の吸着表面上での傾き角が大きくなり構造秩序が低下するため、溶媒との界面熱抵抗が変化すると予測される。本解析においては、特に構造と熱輸送特性の関係に着目した。

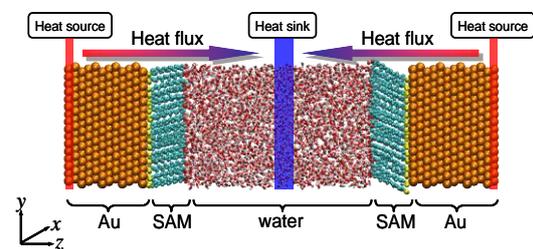


Fig. 1 Computational System of the gold-SAM-water interface and the setups for nonequilibrium MD simulation.

4. 研究成果

親水性を持つヒドロキシル基 (-OH) を有する SAM 分子モデルを用いて、NEMD 計算から水溶媒との界面熱輸送特性を解析した。この結果を疎水性のメチル末端を持つ SAM と比較することで、溶媒との親和性の高い親水性末端では界面熱抵抗が極めて小さいことを明らかにした。このことは、実用的な微視的スケールの熱デバイスを構築する上で非常に有用な知見になると考えられる。また、OH 末端 SAM が小さい界面熱抵抗を示す分

子論的機序を明らかにするため、SAM-溶媒界面における熱輸送をミクロな構成要素に分解して解析した。結果として、親水性末端と水溶媒間ではファンデルワールス相互作用がクーロン相互作用による熱エネルギー伝搬を卓越していることが明らかとなった (Fig. 2)。このことは親和性の要因であるクーロン相互作用が SAM と溶媒間の親和的な分子構造、すなわち水分子が SAM 側の親水基部分に侵入し混合することに大きく寄与しているが、熱エネルギーの輸送への寄与自体は小さいことを示している。

次に、アルカンチオール SAM を吸着させる基盤材料を銅基盤に変更し、SAM 自身の秩序構造や界面のラフネスを変化させて界面における熱輸送特性の違いを解析した。ここでは吸着密度を変化させることで SAM 分子の秩序構造を変え、分子スケール構造と界面熱抵抗の関連性について議論した。結果として、SAM の吸着密度の低下に伴い、SAM 分子の傾き角が大きくなり、同時に銅基盤-SAM 界面および SAM-溶媒界面ともラフネスが増加して、溶媒と SAM との混合性が向上することがわかった。それに伴い界面における局所界面熱抵抗および固体基盤から溶媒界面にわたる総括的熱抵抗が小さくなることが明らかとなった。

以上の結果は、固体表面の物性、特に界面を介した輸送特性を分子修飾によって柔軟に制御できる可能性を示唆しており、今後のミクロスケールの熱流体デバイスの設計において、重要な基礎的知見を与えるものと考えている。

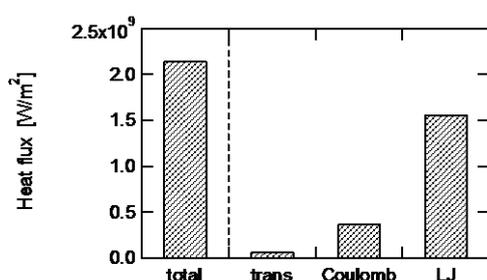


Fig. 2 Microscopic energy transfer mode between the OH terminated SAM and water solvent.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Gota Kikugawa, Taku Ohara, Tohru Kawaguchi, Ikuya Kinefuchi, Yoichiro Matsumoto, Heat Transfer Characteristics over the Interface of Alkanethiolate SAM and Alkane Liquid, Proceedings of the ASME 2013 Summer Heat Transfer Conference, HT2013-17607, (2013), 印刷中

2. G. Kikugawa, N. Yamamoto, and T. Ohara, Momentum and Heat Transport in Nanoscale Lubrication of Alkane Thin Film Sheared by Self-Assembled Monolayer Surfaces, Proceedings of the 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, HTFFM-IV-117, (2011), 査読有り

[学会発表] (計 5 件)

1. G. Kikugawa, P.-O. Chapuis, S. Gomes, S. Lefevre, T. Ohara, R. Vaillon, Microscopic Analyses of Heat Transfer at Micro and Nano Scale Interfaces, The 4th ELYT Lab Annual Workshop, 2012 年 3 月 13 日, Hyeres, France

2. G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, I. Kinefuchi, Y. Matsumoto, Interfacial Heat Transfer Characteristics over the Self-Assembled Monolayer and Solvent Interfaces, 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering -, 2011 年 12 月 13 日, Shima, Japan

3. 菊川豪太, 小原拓, 川口暢, 杵淵郁也, 松本洋一郎, 親水性および疎水性 SAM と水溶媒の界面における熱輸送特性の詳細解析, 熱工学コンファレンス 2011, 2011 年 10 月 29 日, 浜松

4. G. Kikugawa, N. Yamamoto, and T. Ohara, Momentum and Heat Transport in Nanoscale Lubrication of Alkane Thin Film Sheared by Self-Assembled Monolayer Surfaces, 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, 2011 年 9 月 6 日, Fukuoka, Japan

5. 菊川豪太, 山本直史, 小原拓, 自己組織化膜修飾界面によるアルカン極薄液膜のせん断に関する分子動力学シミュレーション, 第 48 回日本伝熱シンポジウム, 2011 年 6 月 2 日, 岡山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA GOTA)

東北大学・流体科学研究所・講師

研究者番号：90435644

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：