

研究終了報告書

「単原子スケール非平衡熱輸送場の分子動力学解析」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：藤原 邦夫

1. 研究のねらい

物質・生命に関連する輸送現象は界面による律速を受ける。エネルギー資源に律速した世界で生活を営む人類にとって、世の中の成り立ちに深く関係する多種多様な界面における熱輸送現象の解明と制御方法の創出は、現代社会を維持し変革する上で将来にわたり追求されるべき課題である。

近年の精密科学、応用物理・化学における SPM (Scanning Probe Microscopy) 等の固体表面の観察手段の発展により、単原子スケールの空間分解能で間接的にだが表面構造を明らかにすることができる。しかし、界面における輸送量を単原子スケールの空間分布として可視化する手段は未だ存在しない。また、界面は本質的に非平衡場である。単原子スケールにおいて、温度・圧力等の熱力学量の一般的な定義は困難であり、熱流の駆動力と輸送量を関係づける法則も未解明である。したがって、ナノスケールの界面輸送現象に関する数多くの研究(例えば第一原理に基づく量子計算や精密な実験計測)はミクロスケールにおける各論に終始する傾向が強い。

本研究では、マクロスケールの法則と通じる統一的な観点・体系化から界面物理の解明を目指し、界面内における単原子スケール以下の局所で熱力学量・熱流を分子動学的に算出する基盤解析技術を確認し、単原子スケールの非平衡熱輸送場において熱流スペクトル発生源の解明を行う。そして単原子スケールの非平衡熱輸送場としての界面の新しい物理を明らかにし、界面熱輸送の新たな制御方法の創出を目的とする。

2. 研究成果

(1) 概要

「単原子スケール非平衡熱輸送場の解析技術の構築」

古典分子動力学解析を使用し、単原子以下の空間分解能において応力と熱流を検出し三次元分布として可視化する解析技術の構築を行った。基礎・応用モデルにおいて、体積平均と面平均で算出する方法の結果を比較し妥当性の検証を行い、技術構築をおおよそ完了した。

「単原子スケール非平衡熱輸送場の界面熱輸送制御」

構築した解析技術に基づき、原子スケールの固液界面において三次元的な場の物理量(応力・熱流)の描像を明らかにした。従来の巨視的な(空間平均された一次元的な熱流)と、単原子スケールで検出された熱流特性の関係性を定量的にスペクトルの観点から明らかにするとともに、場の物理量を単一の相互作用から解釈する理論・数値解析手法を開発し、界面熱輸送機構を単原子スケールの熱流に基づき解明している。開発した理論は、微視的な輸送方程式で算出された場の輸送量を単一の相互作用による分布関数に接続する汎用的なものである。

場の物理量を単一の相互作用に基づく応力に関連付けて観測すると、状態数の分布が局所的に帯状の構造(バンド構造)をとり、バンドの外側で支配的となる熱輸送が生じていることを明らかにした。

かにしており、固液界面熱輸送の新たな解釈であるとともに新しい制御方法に繋がる可能性がある。

また単原子スケールの表面構造(ステップ、吸着原子、空孔、クラスター)が固液界面熱輸送に及ぼす影響を明らかにし、吸着原子による顕著な熱輸送特性が振動状態の低周波数に基づくことを明らかにしている。さらに数 nm スケールの構造へ段階的にスケールアップさせ各スケールの局所界面における熱輸送特性を調査した結果、構造が約 1nm 以下であれば局所界面を通過する熱流スペクトル特性が変化し熱抵抗も減少する傾向が確認できた。

「実証実験の検討」

構築した解析技術の実用的な展開と実証実験を検討するため、米国マサチューセッツ工科大学に滞在し共同研究を行い、固液界面において熱+電気化学エネルギーの輸送制御に関する研究に着手した。海外とのネットワークを構築するとともに、継続して解析技術を発展させ実験と比較することでさらなる応用展開につながる道筋をつけることができた。

(2) 詳細

研究テーマ A「単原子スケール非平衡熱輸送場の解析技術の構築と界面熱輸送制御(基礎モデル)」

固液界面において、単原子スケール以下の空間分解能で場の物理量(応力と熱流)を検出し三次元空間分布として可視化する解析技術を構築し、空間平均された一次元的な熱流と三次元局所で検出された熱流特性の違いを定量的に明らかにした。また場の物理量である応力と熱流の固液界面における一般的な関係性(線形性が成立する)を発見している[図1]。

場の物理量と単一の相互作用に基づく分布関数を接続する理論と数値解析手法の開発を行い、単原子スケールで検出された熱流に基づき固液界面熱輸送機構の詳細を明らかにした。単一の相互作用に基づく応力に関連した状態分布が局所的に帯状の構造(バンド構造)を示すことを明らかにし、熱輸送は主にバンドの外側の領域で支配的に行われることを示した。新しい固液界面熱輸送制御方法として、このバンドの外側の輸送制御に着目することを提案している[図2]。

単原子スケールの構造により固液界面熱輸送制御として、ステップ・吸着原子・空孔・クラスターの影響をスペクトル的な観点から詳細に調査した。それぞれの構造のバルク部や端部を構成する単原子当たりの熱輸送量・熱流スペクトルを明らかにし、孤立した吸着原子による顕著な熱輸送量向上が低周波領域のスペクトルに起因することを明らかにしている。また、スケールアップした際の熱輸送特性の制御として、1nm～数 nm の構造が表面に存在する場合の解析を行い、構造を構成する局所(構造上部、構造側部、構造外)を通過する熱流のスペクトル特性を明らかにした[図3]。結果として、構造が約 1nm 以下の際にスペクトルの低周波領域が顕著となり界面熱抵抗が低下したことから、単原子から約 1nm の構造物によりスペクトル的な制御が可能であることが示唆された。

九工大 矢吹先生から助言を得て沸騰現象における気泡核生成に関する研究を行った。沸騰核の生成初期段階における温度場・圧力場・エネルギー流束場を二次元的な分布として明らかにした。原子スケールにおける沸騰核の起源は、巨視的な物理量が成立する以前の時空間スケールの物理量で決まっており、その際の気泡核内外での物理状態を精密に明らかにでき

た。沸騰は巨視的にも微視的にも複雑な現象であるが、本解析技術が威力を発揮する研究対象であると考えられ、今後さらに発展的な研究を行うことにより成果が見込めると考えている。

以上よりおよその目的を達成しており、特に学術的な内容で成果があったと言える。

研究テーマ B「単原子スケール非平衡熱輸送場の解析技術の構築と界面熱輸送制御(応用モデル)」

特に Si-H₂O 系において解析技術の構築を行った。基礎モデルと同様に単原子スケールの熱流と巨視的な(空間平均された一次元的な)熱輸送量の関係性を明らかにしている。また、Si(100)、(111)面上の単原子スケールの表面構造(ステップ、吸着原子、クラスター)が熱輸送特性に及ぼす影響を解析し、基礎モデルと同様に孤立した吸着原子が界面熱抵抗低減に最も効果があることが分かった。スペクトル的な熱輸送特性としても同様に、構造端部を構成する原子の低周波数領域の寄与が顕著であることが起因して界面熱輸送の向上につながる結果を得た。また、(111)面と比較して、表面の面密度が低い(100)では表面構造の影響が少なく、熱輸送に対する表面の面方位の重要性も明らかにしている。

以上より基礎モデルでの達成状況と比較して、特に展開部分での成果が十分でなかったと言える。

研究テーマ C「単原子スケール非平衡熱輸送場の実証実験の検討」

構築した解析技術の実用的な展開と実証実験を検討するため、米国マサチューセッツ工科大学に滞在し共同研究を行い、固液界面において熱+電気化学エネルギーの輸送制御に関する研究に着手した。展開先としてエネルギー科学で重要である電気化学界面への応用を考えており、量子効果を含めた単原子スケールのエネルギー輸送解析技術の構築に着手している。東工大 金子先生の研究内容からも着想を得て、本解析技術を発展させ電気化学エネルギー輸送を考慮可能となれば社会的に役に立つ技術となると考え、実証実験として固液界面の反応を選択した。所属している研究室では単原子スケールで触媒反応を制御する実験を精力的に行っており、間接的にはあるが解析技術の実証実験となることが期待できる。

コロナ禍により、海外渡航時期に関して大幅に変更しての実施となったが、海外との強固なネットワークを構築するとともに、継続して解析技術を発展させ実験と比較することでさらなる応用展開につながる道筋をつけることができた。

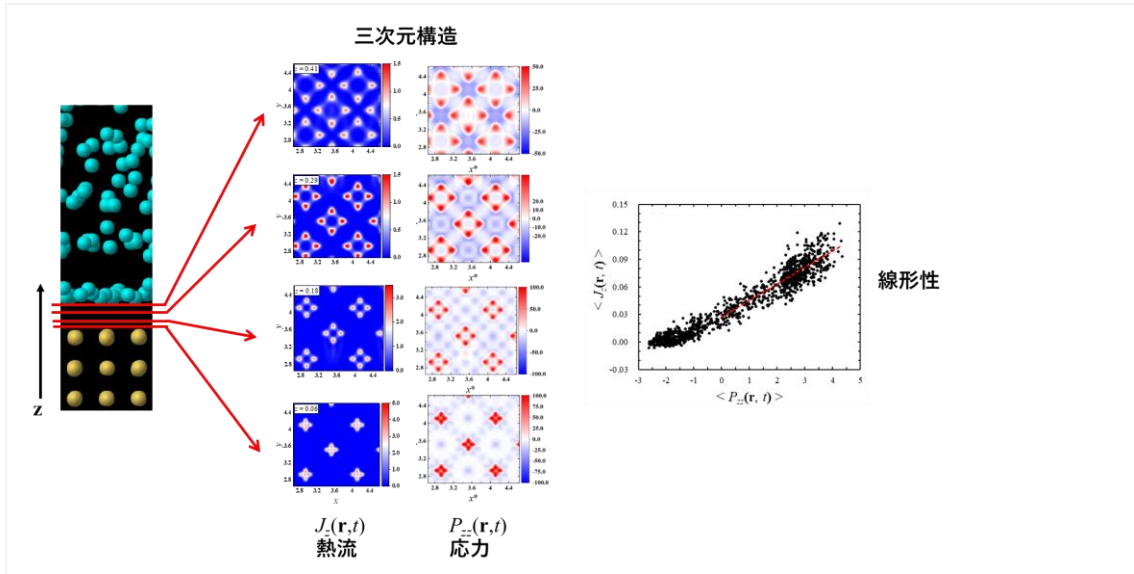


図1 固液界面における応力・熱流の三次元構造、応力と熱流の線形性、単原子スケール熱流のスペクトル。

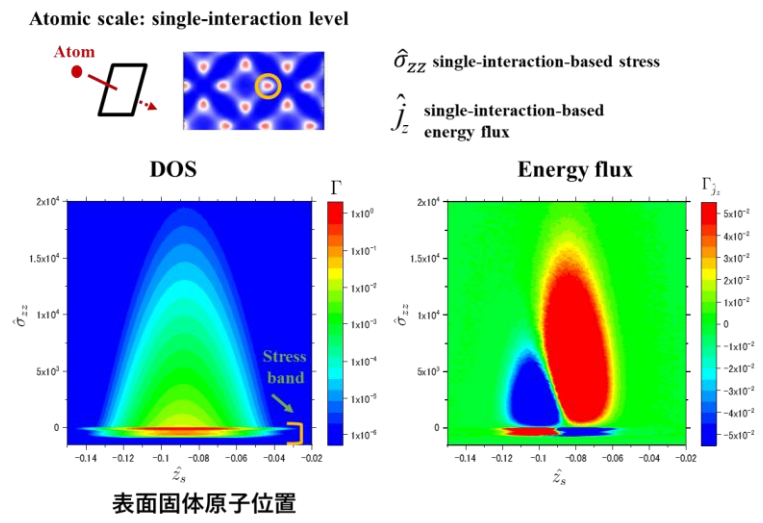


図2 単一の相互作用に基づく熱輸送状態の解明。

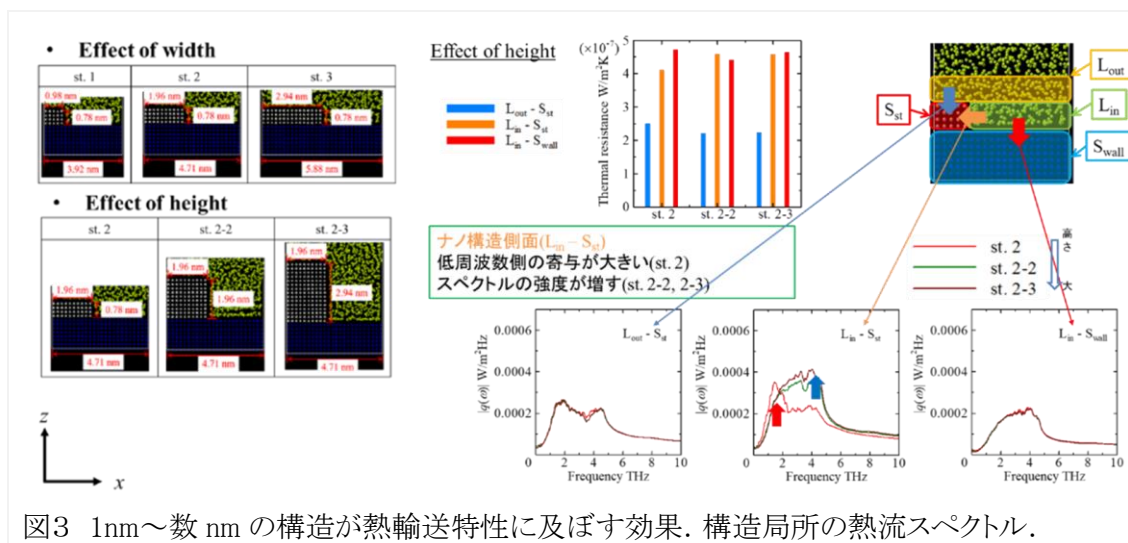


図3 1nm～数 nm の構造が熱輸送特性に及ぼす効果. 構造局所の熱流スペクトル.

3. 今後の展開

単原子スケールの原子を表面に付着させた場合に単原子あたりでどの程度熱輸送効率が向上するのかに関してはある程度明らかになってきたが、固体表面にどのような配置で付着させればどの程度総括の界面熱抵抗を操作できるのかに関しては、今後の課題となった。本研究では学習データの不足により期間内での実施が難しかったが、今後機械学習による最適化を実施予定である。また数年後を目途に、構築した解析技術のソースコードを汎用化し広く一般に使用できるように公開する、もしくは既存の汎用分子動力学ソフトに組み込むことにより、広く社会で利用できるよう整備することが重要である。解析技術の実用的な展開としては、さらに複雑なクーロン相互作用の系や量子効果を含んだ系に適用できるような解析技術の構築が重要である。但し、計算負荷は増大することから、構築した単一の相互作用のコンセプトを使用し、局所物理量の算出を近似することも必要である。確かな社会実装するためには実験との比較が重要となり、まずは間接的な比較になるが海外とのネットワークも活用し着実に進める必要がある。

4. 自己評価

まず全体的な達成状況として、テーマAが良好、テーマBが不十分な点があったと考えている。テーマAにおいて場の量の解釈の理論・数値解析手法の構築に時間を要したこと、さらに沸騰現象への応用、機械学習の trial、テーマBにおける他物質への応用、の新たに設定した課題により、多様な経験には繋がったが一方でテーマBに割ける時間が限られた。研究のマネジメントに関しては改善させる余地があったと言える。研究テーマCに関しては、コロナ禍により海外渡航時期が大幅に遅れたが、国内外でオミクロン株が流行していた困難な中でも機を逃さず渡航を実現させたことを評価したい。

具体的な達成状況として、まずテーマAに関しては様々な表面構造(単原子スケールから数 nm スケールにおける)による固液界面熱輸送特性の解明と制御を行い、熱流スペクトルの特性の評価も含めて価値のある進捗があったと言える。また研究を通して、単原子スケールの熱流に基づく新しい固液界面熱輸送特性の解明と制御とは何か、と絶えず考えていたが、単一の相互作用に基づき場の量を汎用的に解釈する理論・解析方法を構築し、界面熱

輸送制御の方法論まで関連付けられた点は、微視的な物理量を新しい観点から解釈可能とするものであり、基礎学術として価値が高く今後のさらにマイクロな量子効果を含めた展開にも繋がると思われる。また、解析技術を沸騰現象に応用し、壁面近傍での沸騰核生成時における応力分布、熱流分布を得たが、斬新な結果であり学術的価値は極めて高いと言える。

テーマ B に関しては、主に水-シリコン系界面において単原子スケールの表面構造による固液界面熱輸送機構の解明と制御を行ったが、吸着原子やステップ等の構造と水分子との振動状態の相関性の結果は広く活用される結果であると言える。一方で単原子スケールの熱流に基づく詳細な解析は時間が足りず十分ではなかった。

テーマCに関しては、海外渡航を実行し米国マサチューセッツ工科大学に滞在し共同研究を行い今後の研究の展開へ繋げられたことは大きな収穫であり、国内と全く異なる環境で研究できたことは私自身の経験において大きな財産となった。本さきがけ期間内に領域内の研究者とは情報交換や議論にとどまり踏み込んだ共同研究までできなかったが、本さきがけ研究成果に基づき、今後共同研究が可能であると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:17件

1. K. Fujiwara and M. Shibahara, Thermal transport mechanism at a solid-liquid interface based on the heat flux detected at a subatomic spatial resolution, <i>Physical Review E</i> , Vol. 105, 3, 034803, 2022. DOI: 10.1103/PhysRevE.105.034803
Lennard-Jones 系の固体と液体の界面において、単原子以下の空間分解能で応力と熱流を検出して三次元分布として可視化し、検出された応力と熱流の関係性を明らかにしている。また、空間平均された一次元的・二次元的な熱流と、三次元局所で検出された熱流の特性を定量的に明らかにしている。さらに単一の相互作用から熱流特性の詳細を解明する方法を開発し、固液界面熱輸送機構を単原子スケール以下の分解能で検出された熱流に基づき明らかにしている。
2. K. Fujiwara, S. Nakata, and M. Shibahara, A spectral analysis of relationships between overall and local thermal transport across nanostructured solid-liquid interfaces, <i>ASTFE Digital Library (Proceedings of 7th Thermal and Fluids Engineering Conference)</i> , pp. 399-408, 2022. DOI: 10.1615/TFEC2022.emt.041157
約 1nm-3nm の構造を有する固液界面において、構造の幅と高さの変化が固液界面局所を通過する熱輸送特性に及ぼす影響をスペクトルの観点から明らかにしている。構造の上部・側部・構造外の界面に対して熱抵抗、熱流、熱流スペクトルを算出し、相関性の詳細を調査した結果、1nm 以下の構造の場合に局所界面を通過する熱流のスペクトル特性が変化(低周波数域が顕著となる)し、熱輸送特性に影響を及ぼすことが可能であることを示している。
3. K. Fujiwara, K. Nishi, and M. Shibahara, Thermal transport property at a solid-liquid interface with atomic structures: step, cluster, vacancy, and adatom, <i>ASTFE Digital Library (Proceedings of 8th Thermal and Fluids Engineering Conference)</i> , pp. 1141-1149, 2023.

DOI: 10.1615/TFEC2023.icp.046295

固体結晶表面に欠陥(ステップ、クラスター、空孔、吸着原子)が存在する固液界面において、界面を通過する熱輸送特性をスペクトルの観点から明らかにしている。界面全体で空間平均された熱輸送とそれぞれの欠陥構造を構成する固体原子からの熱輸送を詳細に調査し、界面熱抵抗に及ぼす表面欠陥の影響を基礎的な系で明らかにしている。結果として、欠陥構造を構成する固体原子の振動特性が熱輸送に影響を及ぼし、特に吸着原子の場合にその効果が顕著であることが分かった。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(主な学会発表)

1. K. Fujiwara and M. Shibahara, A molecular dynamics study on thermal transport property at solid-liquid interface based on heat flux structure at single-atom scale, Second Asian Conference on Thermal Sciences, 1156, Fukuoka, Japan, October 2021.
2. K. Nishi, K. Fujiwara, and M. Shibahara, Spectral analysis on effects of solid surface structures on mechanism of local heat transport across silicon-water interface, Proceedings of Second Asian Conference on Thermal Sciences, 1160, Fukuoka, Japan, October 2021.
3. K. Fujiwara, S. Nakata, and M. Shibahara, A spectral analysis of relationships between overall and local thermal transport across nanostructured solid-liquid interfaces, 7th Thermal and Fluids Engineering Conference, 41157, NV, USA, May 2022.
4. K. Fujiwara, K. Nishi, and M. Shibahara, Thermal transport property at a solid-liquid interface with atomic structures: step, cluster, vacancy, and adatom, 8th Thermal and Fluids Engineering Conference, 46295, MD, USA, March 2023.

(受賞)

1. 日本伝熱学会賞 学術賞、日本伝熱学会、2023 年 5 月.
2. 日本機械学会関西支部賞 研究賞、日本機械学会関西支部、2023 年 3 月.
3. TFEC-2022 Best Research Paper Award、 American Society of Thermal and Fluids Engineers、 2022 年 5 月.
4. 船井研究奨励賞、船井情報科学振興財団、2020 年 2 月.

(プレスリリース)

- ・「原子スケールの熱流構造を可視化する解析技術を開発～熱輸送メカニズムのさらなる解明に期待～」, 2022 年 3 月 25 日, 掲載メディア: (国内 Web) EE Times Japan, (海外 Web) Phys.org 他.