

自己組織化単分子膜/水界面における熱流束のスペクトル解析

Spectral analysis of heat flux over the self-assembled monolayer / water interface

- 森田 修匠, 東北大院, 仙台市青葉区片平 2-1-1, syuzo.morita.t7@dc.tohoku.ac.jp
 菊川 豪太, 東北大, 仙台市青葉区片平 2-1-1, kikugawa@microheat.ifs.tohoku.ac.jp
 Surblys Donatas, 東北大, 仙台市青葉区片平 2-1-1, donatas@microheat.ifs.tohoku.ac.jp
 小原 拓, 東北大, 仙台市青葉区片平 2-1-1, ohara@ifs.tohoku.ac.jp
 Shuzo MORITA, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
 Gota KIKUGAWA, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
 Donatas SURBLYS, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
 Taku OHARA, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

Since the influence of interfacial phenomena is relatively dominant at the microscale, it is important to understand the fundamentals of heat transport phenomena over the solid-liquid interface. In order to improve the heat transport efficiency at the solid-liquid interface, we focused on SAM (self-assembled monolayer) which modifies interface characteristics with an organic molecular modification film. Therefore, we made a molecular simulation system consisting of gold, SAM (three types of OH terminal, 1 type of methyl end) and water, and measured thermal conductance and thermal conductivity in each system. In order to analyze the interfacial heat transport phenomenon in detail, we performed spectral decomposition of heat flux.

1. 緒言

近年の半導体技術の発展に伴い、界面物理現象の研究は、ナノスケールオーダーまで及んでいる。ミクロスケールにおいては、相対的に界面物理現象の影響が支配的になるため、固液・気液・液液界面等の界面物理現象の本質的理解が極めて重要である。特に、電子デバイス冷却の際に重要となるチップと電極などの固体間接合界面における熱輸送効率の向上はデバイスの性能向上において必要不可欠な技術である。一般に固体間接合界面において存在するギャップを埋め、界面熱抵抗を低減する技術として、液体を利用した TIM (Thermal Interface Material, 熱界面材料) が知られている。そこで、ここでは有機分子修飾膜を利用して界面特性を改変する技術である SAM (Self-Assembled Monolayer, 自己組織化単分子膜) に着目し、その界面における熱輸送現象を考察する。SAM とは、金属や酸化物といった基盤となる固体表面上に、化学反応によって吸着し有機分子鎖間の分子間力で規則的に配置されることで形成される有機分子膜である。

SAM は本来ソフトな有機材料によって構成されるが、自己組織化による原子の規則的配置に起因する熱輸送モード (フォノン伝導) が顕在化すると考えられる。そこで、格子振動に基づく熱輸送の解析手法を取り入れることによって、熱輸送の新たな見解につながる可能性がある。これまで、固体内部および単純な固液

界面においては、熱流を周波数方向に分解する方法が提案されている[1,2]。しかし、これらは原子の拡散が想定されていないので、ソフトな界面や液体系についてはそのまま適用できない。そこで本研究では、媒質内にある検査面を設置した場合に、通過する熱流束の分子論的表式(MoP, method of plane[3])に矛盾しない熱流スペクトル分解を行った。このスペクトル分解式は、物質の相や状態によらず利用できるものである。SAM 内部における熱輸送に対して支配的な周波数帯を特定するために、SAM と水によって構成される界面系において分子動力学(MD)シミュレーションを実行し、系内部に設置した検査面において熱流スペクトルの検証を行った。

2. 計算手法

2. 1 分子モデル

まず、MD 計算に用いた SAM、固体基盤および溶媒の分子モデルを述べる。有機分子 SAM は、Au(111)表面上の直鎖アルカンチオールを対象とし、溶媒には水を用いた。アルカンチオールには、炭化水素鎖の長さの異なる 3 種の OH 末端の分子と CH₃ 末端の分子、すなわち、OH 末端として 8-mercapto-1-octanol (OH(CH₂)₈SH) と 11-mercapto-1-undecanol (OH(CH₂)₁₁SH)、および 17-mercapto-1-heptadecanol (OH(CH₂)₁₇SH)を用いて分子の長さによる効果を検証し、1-dodecanethiol(C12H25SH)については OH 末端との熱コンダクタンスの違いを検証した。また、チオール末端(-SH)の水素原子は、Au 表面上に吸着する際には解離して、直接 S 原子が吸着している。

各粒子間に働くポテンシャルについては、SAM 分子モデルには united-atom モデルの分子力場[4]、Au 固体原子間、及び Au-S 原子間には Morse ポテンシャル[5,6]、水溶媒には SPC/E ポテンシャル[7]、その他原子間には LJ (Lennard-Jones) ポテンシャルを適用した。

2. 2 計算系の構成

計算系は、Fig. 1 に示す状態に構成する。3 次元周期境界条件を課した直方体セルの両側に、Au 固体層(6 層(OH 末端)、9 層(CH₃ 末端))、アルカンチオール SAM(120 分子(OH 末端)、120 分子(CH₃

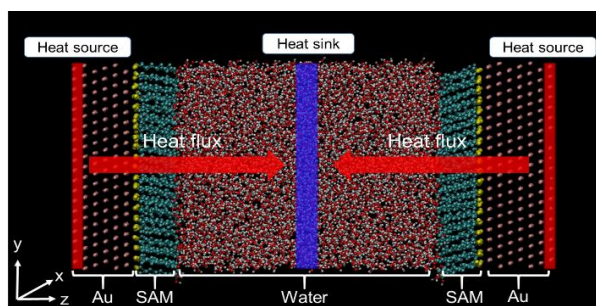


Fig. 1 A snapshot of the computational system (C11OH-SAM/water system) and NEMD setup.

末端)を配置し, 中央に水(5000 分子(OH 末端), 4758 分子(CH₃ 末端))を配置した. 以下, OH(CH₂)₈SH を SAM として用いる系を C8 系, 同様に OH(CH₂)₁₁SH を用いた系を C11 系, OH(CH₂)₁₇SH を C17 系と呼称する. 計算系の大きさ(以下 x,y,z の順に表記)を, C8 系では $51.92 \times 49.95 \times 109.93 \text{ \AA}^3$, C11 系では $51.92 \times 49.95 \times 116.11 \text{ \AA}^3$, C17 系では $51.92 \times 49.95 \times 128.26 \text{ \AA}^3$, メチル末端系では $51.91 \times 49.95 \times 130.53 \text{ \AA}^3$ とした. また, 総原子数はそれぞれ 21960, 22680, 24120, 23874 となっている.

以下に具体的な計算系の構築手順を述べる. まず, 表面が(111)面となるように, fcc 構造の Au 固体層を配置し, その表面の固体表面吸着サイトにアルカンチオールを直立の状態と並べる. 次に, 水を加え 0 K から 300 K までおよそ 500 ps かけて昇温し, その後 Nosé-Hoover 法[8]による 300 K のカノニカル MD 計算によって平衡緩和する.

平衡 MD 計算を行った後, 温度勾配を界面垂直方向に与える NEMD 計算を行った. 両側の Au 固体層最外層 1 層に一定の熱エネルギーを与え, 溶媒層中央に設けた厚さ 5 Å の領域で同じ量を差し引いた. 今回は, 定熱流束を 2.0 GW/m^2 , 4.0 GW/m^2 の二種類で計算を行った.

2. 3 スペクトル解析

MoP による熱流束の表現に矛盾しない周波数空間へのスペクトル分解の表式は以下ようになる.

$$J_{\text{force}}(z) = \int_0^{\infty} df q_{\text{force}}(z, f). \quad (1)$$

$$q_{\text{force}}(z, f) = \frac{2}{A_{\text{CS}}} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-2\pi i f \tau} K_U(z; \tau) \right]. \quad (2)$$

$$K_U(z; \tau) = \left\langle \sum_{U \text{ sets}} \sum_{s_1} \sum_{s_2 > s_1} \cdots \sum_{s_n > s_{n-1}} \frac{1}{n} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^n \left\{ \tilde{H}(z, z_{s_\alpha}, z_{s_\beta}; \tau) \mathbf{F}_{s_\alpha, U}(\tau) \cdot \mathbf{v}_{s_\alpha}(0) + \tilde{H}(z, z_{s_\beta}, z_{s_\alpha}; \tau) \mathbf{F}_{s_\beta, U}(\tau) \cdot \mathbf{v}_{s_\beta}(0) \right\} \right\rangle \quad (3)$$

ここで, $J_{\text{force}}(z)$ は, ある位置 z に設置した検査面における分子内・分子間相互作用による熱流束寄与[9]である. すなわち, 式(1)は, 周波数分解した熱流束寄与 $q_{\text{force}}(z, f)$ を周波数 f 方向に積分すると, 元の流束が復元されることを意味する. 次に, 式(2)において熱流束スペクトル q_{force} は, 相関関数 $K_U(z; \tau)$ のフーリエ変換で定義され, また検査面の面積を A_{CS} とする. ここで, $K_U(z; \tau)$

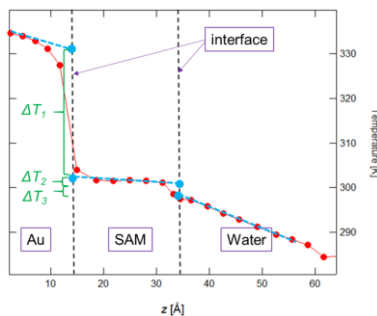


Fig.2 Temperature distribution in the C17 system with heat flux 4.0 GW/m^2 imposed.

は式(3)で定義されているが, 全ての多体相互作用によって定義されるあらゆる原子の組 $U \text{ sets}$ について, その相互作用に関わる原子 s_α に働く力 $\mathbf{F}_{s_\alpha, U}(\tau)$ と速度 $\mathbf{v}_{s_\alpha}(\tau)$ との相関関数となる. 相互作用 $\mathbf{F}_{s_\alpha, U}(\tau)$ は, 以下の $\tilde{H}(z, z_{s_\alpha}, z_{s_\beta}; \tau)$ 関数で補正する. ここで,

$$\tilde{H}(z, z_{s_\alpha}, z_{s_\beta}; \tau) = \Theta(z_{s_\alpha}(\tau) - z) - \Theta(z_{s_\beta}(\tau) - z) \quad (4)$$

であり, $\Theta(x)$ はヘビサイド関数である. つまり, この補正関数は検査面を挟んで原子がどちらに存在するかによって, 熱流束への寄与の符号 (向き付け) を規定している.

3. 結果と考察

定熱流束を 4.0 GW/m^2 与えた C17 系の測定結果を Fig.2 に示す. また, Table 1 に今回検証した各系における与熱流束 $2.0 \text{ GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$ の場合の界面局所熱コンダクタンス G_{K1}, G_{K2}, G_{K3} と, 総括界面熱コンダクタンス $G_{K\text{total}}$ を示す. また, 界面熱コンダクタンスは以下の式によって求められる.

$$G_K = J_q / \Delta T \quad (5)$$

ここで, G_K は界面熱コンダクタンス, J_q は熱流束, ΔT は温度ジャンプ量である. つまり, G_{K1}, G_{K2}, G_{K3} は Fig.2 の $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$ を用いて算出し, $G_{K\text{total}}$ は ΔT_{total} を用いて算出した. ΔT_1 は Au-SAM 界面, ΔT_2 は SAM 層, そして ΔT_3 は SAM-Water 界面の温度ジャンプをそれぞれ表し, ΔT_{total} は $\Delta T_1, \Delta T_2, \Delta T_3$ の総和である. Fig.2 より, SAM 層内部での温度勾配が極めて小さいことから, SAM の熱伝導性が極めて高いことが分かった. これは, 秩序性の高い炭化水素鎖の共有結合性相互作用に起因する高効率な熱エネルギー伝搬が要因であると考えられる. Table 1 を見ると, 与熱流束 2.0 GW/m^2 の際の $G_{K\text{total}}$ の値は分子鎖が長くなるほど減少する傾向にあり, これは過去の研究結果[10]とも一致している. また, G_{K1} に関しては炭化水素鎖の長さ依存性は大きくないと判断した. G_{K3} に関しては炭化水素鎖が長くなるほど減少する傾向が見られた.

次に, SAM の炭化水素鎖の長さによる熱伝導率への影響を調べる. Table 2 に熱コンダクタンスの測定結果を踏まえた実効熱伝導率 λ_{eff} [$\text{W/m} \cdot \text{K}$] を示す. λ_{eff} は以下の式を用いて求めた.

$$\lambda_{\text{eff}} = G_{K2} \times L \quad (6)$$

ここで, L は SAM の長さを表しており, C8 系, C11 系, C17 系で

Table 1 Local and overall thermal boundary conductance in the SAM/water systems with heat flux $2.0 \text{ GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$.

	C8 system	C11 system	C17 system
G_{K1} [$\text{GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$]	0.150	0.142	0.142
G_{K2} [$\text{GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$]	1.13	2.19	4.72
G_{K3} [$\text{GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$]	2.01	1.59	1.13
$G_{K\text{total}}$ [$\text{MW/(m}^2 \cdot \text{K)}$]	124	123	122

Table 2 Effective thermal conductivity of SAM in each systems (with heat flux $2.0 \text{ GW/(m}^2 \cdot \text{K)}$) imposed.

	C8 system	C11 system	C17 system
λ_{eff} [$\text{W/m} \cdot \text{K}$]	1.24 ± 0.64	3.11 ± 1.28	9.46 ± 6.68

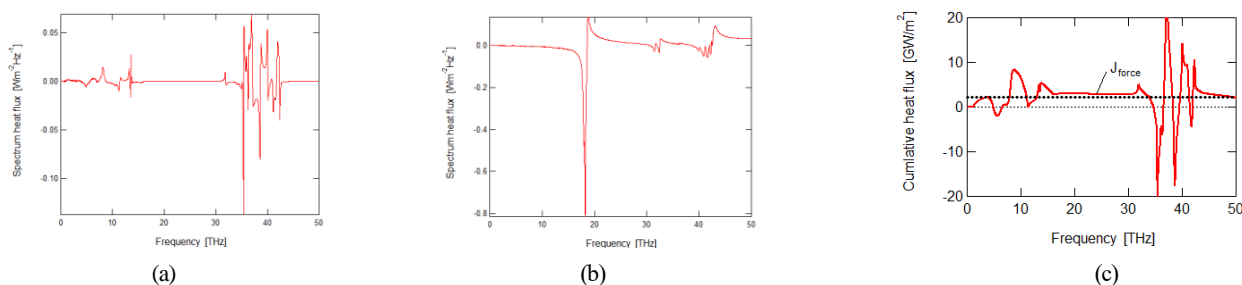


Fig.3 Spectral analysis of heat flux (a) in the center of SAM and (b) at the SAM/Water interface, and (c) cumulative heat flux in the center of SAM integrated from 0 frequency.

の長さは、それぞれ 10.993 Å, 14.213 Å, 20.041 Å となっている。結果として誤差は大きいものの SAM の炭化水素鎖の長さが長くなるほど実効熱伝導率は大きくなっていることがわかる。これは、SAM の熱輸送が弾道性によって支配されていることを示している。また、通常のアルカン液体である n-ドデカン (n-C₁₂H₂₆) の熱伝導率が 0.12 W/(m·K) であるので、今回解析した SAM の熱伝導率の方が大幅に高く、金属表面を SAM で修飾することが熱輸送効率の向上に有効に作用することが分かった。

続いて、Fig.3 に与熱流束 2.0 GW/m², C11 系で熱流束をスペクトル解析した結果を示す。(a)に SAM 中央部、(b)に SAM-水界面におけるスペクトル解析結果を示し、(c)に SAM 中央部での周波数ごとの累積熱流束を示している。周波数領域によって正負双方に寄与しており、(a)SAM 中央部では、~15 THz と 30-40 THz の範囲で熱輸送が行われていることがわかる。また(b)SAM-水界面においては、およそ 18 THz にスペクトルのピークが存在するが、負領域に大きく振れていて、実質的な熱輸送が存在するとは言い難い。しかし、(c)の SAM 中央部における累積熱流束のグラフから、~15 THz までの領域で与熱流束である 2.0 GW/m² に収束しており、30 THz 以上の領域は熱輸送における実質的な寄与がないと言える。

4. 結言

炭化水素鎖の長さの異なる 3 種類の OH 末端分子(SAM)に、2 種類の熱流束を各系に与え、計 6 つの条件において界面熱コンダクタンスの測定を行った。測定結果より、分子鎖が長いほど総括界面熱コンダクタンスが減少傾向にあることが分かった。また、SAM 中央部、SAM-水界面における熱流スペクトル解析を行い、各々熱輸送の支配的な周波数帯を特定し、実質的な熱輸送は~15 THz の領域で行われていることが分かった。今後は、メチル末端 SAM における解析を行い、OH 末端 SAM と比較しその違いを考察する必要がある。

謝辞

本研究は、JST CREST (JPMJCR17I2) および JSPS 科研費 JP19K04209 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] Säskilähti, K, J. Oksanen, J., Tulkki, J., and Volz, S., "Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces," *Phys. Rev. B*, 90 (2014), 134312.
- [2] Zhou, Y. and Hu, M., "Quantitatively analyzing phonon spectral contribution of thermal conductivity based on nonequilibrium molecular dynamics simulations. II. From time Fourier transform," *Phys. Rev. B*, 92 (2015), 192505.
- [3] Todd, B.D., Davis, P.J., and Evans, D.J., "Heat flux vector in highly inhomogeneous nonequilibrium fluids," 51 (1995), pp. 4362-4368.

- [4] Shevade, A. V., Zhou, J., Zin, M. T., and Jiang, S., 2001, "Phase Behavior of Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111): A Configurational-Bias Monte Carlo Simulation Study," *Langmuir*, 17, pp. 7566-7572.
- [5] Lincoln, R. C., Koliwad, K. M., and Ghatge, P. B., 1967, "Morse-Potential Evaluation of Second- and Third-Order Elastic Constants of Some Cubic Metals," *Phys. Rev.*, 157, pp. 463-466.
- [6] L. Zhang, W. A. Goddard, and S. Jiang, "Molecular simulation study of the c(4×2) superlattice structure of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 15, pp. 7342-7349, 2002.
- [7] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., and Straatsma, T. P., 1987, "The Missing Term in Effective Pair Potentials," *J. Phys. Chem.*, 91, pp. 6269-6271.
- [8] Shuichi Nosé, 1984, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *J. Chem. Phys.* 81, 511
- [9] Todd, B.D., Davis, P.J., and Evans, D.J., "Heat flux vector in highly inhomogeneous nonequilibrium fluids," 51 (1995), pp. 4362-4368.
- [10] G. Kikugawa, T. Ohara, T. Kawaguchi, I. Kinefuchi, and Y. Matsumoto, "A molecular dynamics study on heat conduction characteristics inside the alkanethiolate SAM and alkane liquid," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 78 (2014), pp. 630-635.