

# 界面活性剤吸着が固液界面の熱輸送に及ぼす影響に関する分子動力学的研究

## A molecular dynamics study on the effect of surfactant adsorption on thermal transfer at solid-liquid interface

- Guo Yuting, 東北大院, 仙台市青葉区片平 2-1-1, guo@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
 Surblys Donatas, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, donatas@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
 川越 吉晃, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, kawagoe@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
 松原 裕樹, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, matsubara@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
 Liu Xiao, 東北大院, 仙台市青葉区片平 2-1-1, liu@microheat.ifs.tohoku.ac.jp  
 小原 拓, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, ohara@ifs.tohoku.ac.jp  
 Yuting Guo, Department of Finemechanics, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
 Donatas Surblys, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
 Yoshiaki Kawagoe, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
 Hiroki Matsubara, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
 Xiao Liu, Department of Finemechanics, Tohoku University, Sendai, 980-8577  
 Taku Ohara, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, 980-8577

In this report, the molecular dynamics simulation was conducted to examine the molecular mechanism of adsorption associated with thermal energy transfer at the solid-liquid interface. The surfactant and solvent were chosen to be monoatomic molecules with different contact angles to the solid surface. Different concentrations of surfactant were applied to the simulation under the same condition of temperature difference between two solid walls where the liquids exist in between, and the amount of adsorption and interfacial thermal transfer was analyzed. The molecular mechanism of energy transfer between solid, surfactant and solvent molecules was evaluated based on the density and temperature distributions of each substance, and contributions of each mechanism to the macroscopic heat flux were analyzed in respect to the surfactant adsorbed at the interface.

### 1. 緒言

界面活性剤は、界面特性を変える様々な用途に幅広く用いられるが、特に界面における熱輸送特性への影響については、まだ不確かな所が多い。最近、いくつかの研究が界面熱輸送に関して界面活性剤の有効性を実証している<sup>(1-3)</sup>。しかし、固液界面に界面活性剤を添加した界面熱輸送の分子メカニズムについては、ほとんど研究されていない。界面活性剤を用いた界面熱抵抗の低減のためには、界面活性剤を通じた界面熱輸送のメカニズムを理解することが重要である。界面熱輸送における界面活性剤の寄与を明らかにすることは、理想的な媒体を設計し、界面熱輸送特性を向上させる助けとなる。

界面活性剤の固体表面への吸着は、固体表面の粗さや形状、界面活性剤の分子構造、さらには溶媒-界面活性剤間の相互作用の強さなど様々な要因によって影響を受ける複雑なプロセスである<sup>(4-6)</sup>。本研究では固液界面に界面活性剤を吸着させることで界面熱抵抗を低減されるメカニズムを分子動力学法を用いて解析した。界面活性剤と溶媒は単純なパラメータの単原子分子である単原子分子と仮定して、吸着の複雑な現象を単純化した。

### 2. 計算手法

本計算で用いた熱伝導の分子動力学シミュレーションモデルを図 1 に示す。モデルは 2 つの壁と壁間の液体で構成されている。真空層は壁の外側に配置され、外部の干渉を遮断する。周期境界条件は x および y 方向に適用される。

界面活性剤と溶媒は単原子分子からなる単純液体とし、分子間相互作用は次式の Lennard-Jones ポテンシャルを適用する。

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

溶媒-界面活性剤分子間のパラメータはアルゴンの値を用いることとし、 $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ 、 $m = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 、および  $\epsilon = 1.65 \times 10^{-21} \text{ J}$  である。

固体に対する界面活性剤の接触角は  $0^\circ$  (完全に濡れる)、溶媒の接触角は  $180^\circ$  (完全に濡れない) となるように固液間の相互作用パラメータのみを変化させた<sup>(7)</sup>。これを表 1 に示す。液体は界面活性剤および溶媒合わせて 1600 原子からなり、界面活性剤の濃度により原子種の内訳が異なる。システムの体積は制御圧力 4.5MPa によって調整した。システム全体の平均温度は Lennard-Jones 飽和液体に近い 120K であった。

固体壁はプラチナであり、分子間ポテンシャルは Morse ポテンシャルを用いた。

$$\phi(r_{ij}) = D \left[ e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (2)$$

ここで、 $D = 6.617 \times 10^{-20} \text{ J}$ 、 $r_0 = 2.7738 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 1.85 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $m = 3.23 \times 10^{-25} \text{ kg}$  である<sup>(8)</sup>。

系に温度勾配を与えて熱流束を生じさせる非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションが行い界面熱輸送を調べた。左側の固体壁の温度を 146 K、右側の固体壁の温度を 93K に設定し、定常状態の温度勾配を与えることより熱流束を発生させた。

### 3. 結果と考察

界面活性剤濃度 5% の条件での密度分布を図 2 に示す。界面近傍の界面活性剤の密度はバルク領域よりもはるかに高く、界面活性剤の吸着層が形成されている。

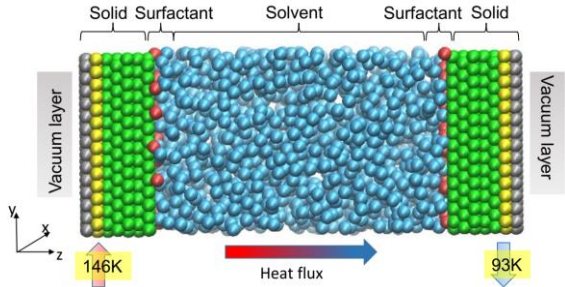


Fig. 1. System of heat flow

Table 1. LJ interaction parameters between different substances

Interaction species	$\epsilon$ [ $\times 10^{-21}$ J]
Solvent - Surfactant	1.65
Solid - Surfactant	1.25
Solid - Solvent	0.33

図 3 に同濃度条件での固体壁，界面活性剤および溶媒それぞれの温度分布を示す。界面熱抵抗の存在により，界面に大きな温度ジャンプが生じている。固体表面近傍の界面活性剤の温度は溶媒の温度にくらべ固体表面温度に約 2 K 近い。高温固体壁から界面活性剤および溶媒に同時に熱が移動するとき，界面活性剤は溶媒より多くの熱を受け取り，結果としてより高い温度を持つと考えられる。溶媒と界面活性剤との間の温度差は，界面活性剤から溶媒への熱輸送を駆動し，結果的に固体から溶媒への界面熱輸送の改善につながる。

$z$  軸に垂直な検査面を立てたとき，検査面  $S$  を横切る  $z$  軸方向の熱流束  $J_z$  は

$$J_z S_{xy} = \sum_i^{\Delta t=1fs} \left[ \left[ \left( \frac{1}{2} m v_i^2 + \phi_i \right) / \Delta t \right] \frac{v_{i,z}}{|v_{i,z}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} [F_{ij} \cdot (v_i + v_j) \frac{z_{ij}}{|z_{ij}|}] \right] \quad (3)$$

と与えられる<sup>9)</sup>。これを検査体積内の幅について積分すると検査体積  $V$  内の  $z$  方向の熱流束は

$$J_z V = \sum_i \left( \frac{1}{2} m v_i^2 + \phi_i \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} [F_{ij} \cdot (v_i + v_j) z_{ij}^*] \quad (4)$$

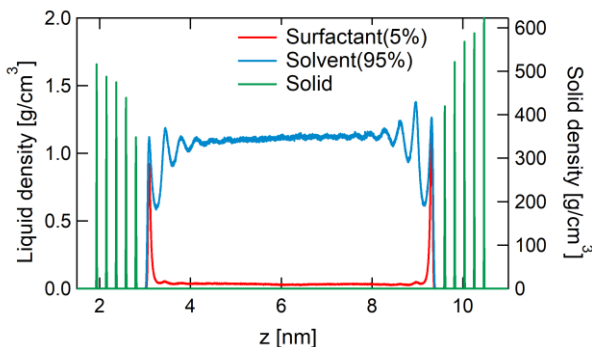


Fig. 2. Density profiles of 5% concentration of surfactant in the  $z$  direction

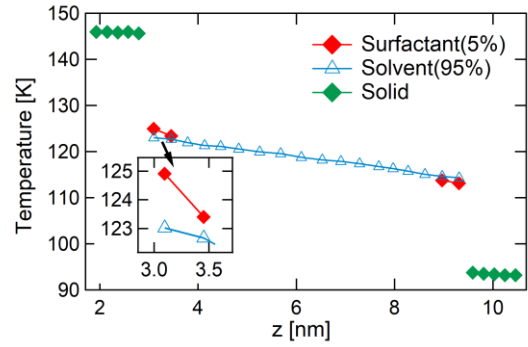


Fig. 3. The temperature distributions at 5% concentration of surfactant

式(3)，(4)の第 1 項は，それぞれ検査表面および検査体積内を通過する分子によって運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーが運ばれることによる熱伝搬を表し，第 2 項は分子間の相互作用によって生じる熱輸送を表す。

図 4 はマクロな熱流束に占める各種機構による伝搬の寄与を，界面活性剤濃度を変化させて得られた壁面吸着層における界面活性剤分子の面密度の各値に対して示したのである。固液界面を通過する熱流束を図 4 (a) に示す。界面活性剤面密度がゼロ，つま

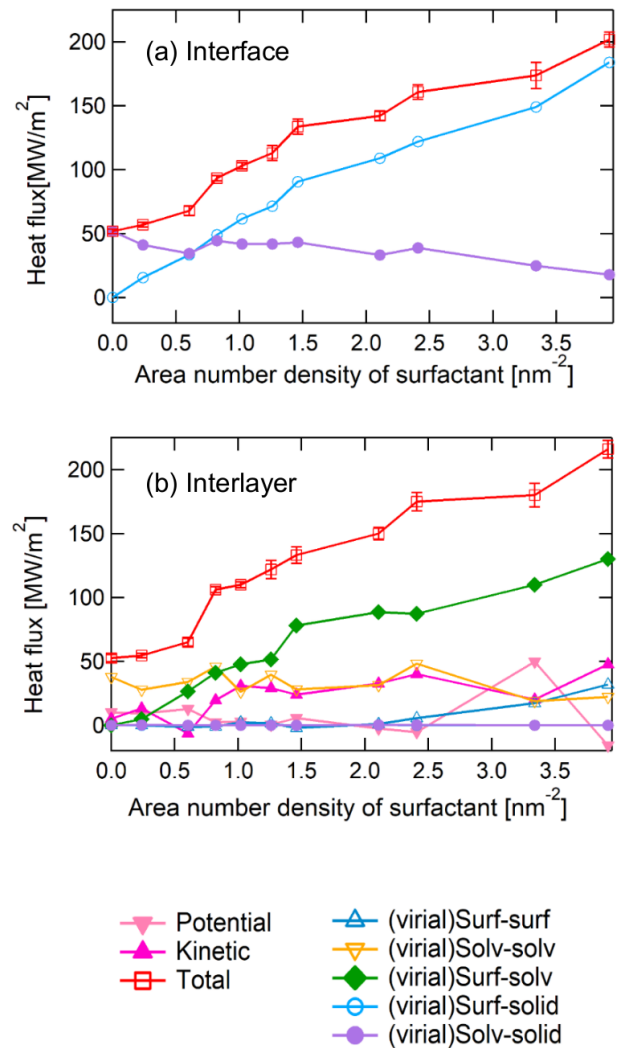


Fig. 4. Total heat flux and its contribution terms with different concentration of surfactant

り界面活性剤を添加していないとき、熱流束は最小であり、固体と溶媒の間の分子間エネルギー伝搬のみで熱が伝わる。界面活性剤面密度の増加に伴い、界面活性剤と固体間の分子間エネルギー伝搬の寄与が増加し、界面を通過する全熱流束も増加した。このときに界面活性剤と固体間の分子間エネルギー伝搬が全熱流束において支配的な機構となった。図 4 (b) は、固体表面近傍の液体密度の第 1 吸着層と第 2 吸着層との間を横切る熱流束を示す。界面活性剤面密度が増加するにつれて、界面活性剤と溶媒との間の分子間エネルギー伝搬の寄与が大きくなり全熱流束に対して支配的な機構となった。

#### 4. 結論

本研究は分子動力学法を用いて固液界面への界面活性剤の吸着による界面熱輸送特性の向上のメカニズムを明らかにした。物質ごとの密度および温度分布より、界面活性剤が介在した界面におけるエネルギーの輸送過程が明らかとなった。また、固液界面および中間層における熱流束および各分子メカニズムによる熱流束への寄与の界面活性剤面密度依存性を分析した。その結果、固液界面では固体と界面活性剤との間の分子間エネルギー伝搬が界面活性剤面密度の増加とともに急激に増加し、支配的な機構となることが分かった。また、中間層では界面活性剤と溶媒との間の分子間エネルギー伝搬が熱流束に大きく寄与していた。本研究における界面活性剤を経由した界面での熱輸送の分子メカニズムの解明は、界面活性剤による高い界面熱コンダクタンスを有する理想的な媒体設計に向けたものであるが、実際に用いられる複雑な界面活性剤・溶媒分子についての解析が今後の課題である。

#### 謝辞

本研究は、JST CREST (JPMJCR17I2) の支援を受けたものである。

#### 参考文献

- (1) Hetsroni G, Zakin JL, Lin Z, Mosyak A, Pancallo EA, Rozenblit R. The effect of surfactants on bubble growth, wall thermal patterns and heat transfer in pool boiling. *Int J Heat Mass Transfer*. 2001;13.
- (2) Lopez JM, Hirska AH. Surfactant effects on heat transfer at gas/liquid interfaces. *AIP Conference Proceedings*. 2000 Jan 19;504(1):273–8.
- (3) Wu X, Ni Y, Zhu J, Burrows ND, Murphy CJ, Dumitrica T, et al. Thermal Transport across Surfactant Layers on Gold Nanorods in Aqueous Solution. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016 Apr 27;8(16):10581–9.
- (4) Sarkisov L, Monson PA. Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics. *Langmuir*. 2001 Nov;17(24):7600–4.
- (5) Patel HA, Garde S, Keblinski P. Thermal Resistance of Nanoscopic Liquid–Liquid Interfaces: Dependence on Chemistry and Molecular Architecture. *Nano Letters*. 2005 Nov;5(11):2225–31.
- (6) Striolo A, Prausnitz JM. Adsorption of branched homopolymers on a solid surface. *The Journal of Chemical Physics*. 2001 May 15;114(19):8565–72.
- (7) Spijker P, Markvoort AJ, Nedea SV, Hilbers PAJ. Computation of accommodation coefficients and the use of velocity correlation profiles in molecular dynamics simulations. *Physical Review E [Internet]*. 2010 Jan 22 [cited 2018 Oct 16];81(1). Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.011203>
- (8) Castejón H. The effect of point defects on the scattering and trapping of rare gases on metallic surfaces. *Surface Science*. 2004 Aug;564(1–3):165–72.
- (9) Ohara T. Intermolecular energy transfer in liquid water and its contribution to heat conduction: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*. 1999 Sep 29;111(14):6492–500.