

固体熱伝導現象の分子動力学解析

Analysis on the Conductive Heat Transfer Phenomena in Solids by Molecular Dynamics Method

* 崔 淳豪 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Soon Ho CHOI and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

We have studied molecular dynamics of conductive heat transfer of a solid material. As the most simple but physically meaningful example of solid material, single walled carbon nanotubes (SWNTs) were analyzed. By applying the phantom heat bath model to each end of a SWNT, the temperature difference was applied. The very high thermal conductivity was measured from the heat flux and the temperature gradient. By assuming the thermal boundary resistance between SWNTs and phantom heat bath, the over all heat transfer was rationally explained. The phonon density of states were measured as the power spectra of velocity fluctuations and compared with the experimental Raman spectra. Finally, the phonon dispersion relations were observed.

Keywords: Molecular Dynamics Method, Heat Conduction, Phonon, Carbon Nanotubes

1. はじめに

近年の薄膜を用いたデバイス技術の発展とともに、マイクロスケールでの固体内熱伝導に関するフォノン近似を用いた熱伝導解析が一定の成果を上げている⁽¹⁾。ここで、フォノンの散逸(平均自由行程)や界面での反射といった過程の理解と定量的な見積もりのために分子動力学を用いた解析が期待されている。一方、固液界面においても界面熱抵抗(Thermal Boundary Resistance)が存在することが分子動力学法によって示され⁽²⁾、従来の固体面間における格子の不整合によるフォノンの反射や散乱といった考えをより一般的に拡張できることが期待される。本報においては、固体内の熱伝導や界面熱抵抗⁽³⁾をフォノンの伝搬と関連して解析する第一段階として、できるだけ簡単な系でかつ有限サイズの効果によって物理的な問題を生じないことを念頭に考察し、最近注目を浴びている単層炭素ナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube, SWNT)⁽⁴⁾を計算対象とした。この材料であれば、現実にはほぼ一次元的であり、無理な境界条件を加えずに、長さ方向にはある程度現実的なスケールの計算が可能である。一方、SWNTに関しては、軸方向への選択的な極めて高い熱伝導率が予想され、新しい機能性熱デバイス設計素材としての可能性も秘めている。

2. 計算方法

2.1 単層炭素ナノチューブの幾何学構造

SWNTの幾何学構造は巻き方を表すchiral vector (n,m) によって決定され⁽⁴⁾、その直径 d は、

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1)$$

と表せる。ここで、結合原子間距離 $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ 程度である。Fig. 1 に本報の計算対象のうち $(5,5)$ と $(8,1)$ の場合の幾何学構造を示す。 $(5,5)$ は armchair 型、 $(8,1)$ は、chiral 型と

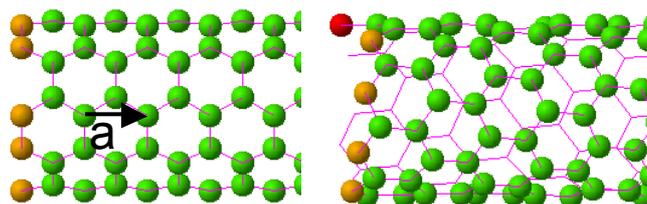


Fig. 1 Chiral structures of single-walled nanotubes (left-hand end).

呼ばれる。理論的検討によって、 $(n-m)$ が3で割り切れる場合には金属、それ以外では半導体となることが知られている。つまり、 $(5,5)$ の armchair の場合には金属であり、熱伝導に際しても電子伝導によるものがメジャーとなり、 $(8,1)$ に関しては格子振動によるものと考えられる。いずれにしても、本研究においては、電子による寄与は考えずに、格子振動のみを取り上げた。

$(5,5)$ の SWNT に関しては、1000 原子による長さ 124 \AA の場合と 2000, 4000 原子による $248, 496 \text{ \AA}$ の場合について長さ方向の影響を検討し、 $(8,1)$ と $(10,10)$ によって巻き方や直径の影響を検討した(Table 1 参照)。

2.2 分子動力学法シミュレーション

炭素原子間相互作用に関しては Brenner ポテンシャルを簡略化して、フラーレンやナノチューブの生成機構の計算に用いたもの⁽⁵⁾と同様である。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御に関しては、Fig. 2 に示すようにナノチューブ両端のそれぞれ 20 原子を phantom 分子として、下記に示す Langevin 法による温度制御[式 (2)]を課し、仮想的に一定温度のバルク固体を実現している⁽²⁾。ただし、有限長の計算系でナノチューブに人為的な力を加えたくないために、両端に固定分子は設けておらず、通常の phantom 温度制御と比較すると物理的な意味合いが曖昧である。

$$m \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{\text{pot}} + \mathbf{f}_{\text{rand}}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{2\alpha k_B T_C / \Delta t_S}, \quad \alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D, \quad \omega_D = k_B \theta_D / \hbar$$

Table 1 Calculation Conditions

Label	chirality	D (Å)	L (Å)	δT (K)	q (eV/ps)	dT/dx (K/Å)	k (W/mK)
5-5	(5,5)	6.78	123.9	20	0.3615	0.03403	190
5-5L	(5,5)	6.78	247.8	20	0.2905	0.02088	248
5-5LL	(5,5)	6.78	495.6	20	0.2149	0.01653	232
5-5H	(5,5)	6.78	123.9	100	1.505	0.1211	222
8-1	(8,1)	6.69	126.7	20	0.2872	0.03475	150
10-10	(10,10)	13.56	123.9	20	0.6765	0.02989	146

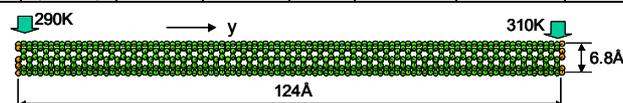


Fig. 2 Simulation system for 5-5 in Table 1.

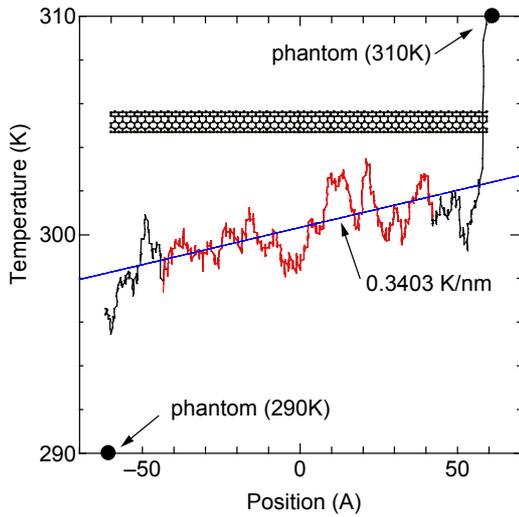


Fig. 3. Temperature distribution along the tube for 5-5.

ここで f_{Pot} はポテンシャルによる力, $f_{Rand}(\sigma)$ は標準偏差 σ のランダムな加振力であり, $\alpha, T_C, \Delta t_s, \omega_D$ はそれぞれダンピング係数, 設定温度, 計算時間刻み, デバイ振動数である. デバイ温度 θ_D としては, 取り敢えずダイヤモンドの値 2230K を用いた. 温度一定の平衡条件を得るまでは, 場合によって速度スケーリングによる温度補償も併用し, 両端の phantom 設定温度を一定とし, その後, 左右の設定温度を変えて温度勾配を実現した. また, phantom 分子に加える力積を積分しておいて, phantom 分子を通じての系へのエネルギー収支を求めて熱流束を決定した.

3. 分子動力学シミュレーション

3.1 温度分布と熱伝導率

両端に温度差をつけたうえで, 定常となった後のおよそ 250ps 間の平均温度分布を 5-5 の場合について Fig. 3 に示す. 両端での phantom の設定温度から大きな温度ジャンプがあるものの中央部は直線的な温度勾配となっていることがわかる. また, この間に phantom 分子によって制御した全エネルギー収支がそれぞれの端で計算できるので, その時間勾配から右端から左端への熱流束が計算できる. それぞれの条件についての温度勾配 $\partial T / \partial y$ と熱流束 q を Table 1 に示す. ここで, SWNT の断面積としては, これらがファンデルワールス力でバンドルとして三角格子に整列したときの 1 本あたりに占有する 6 角形部分面積を用いた. これらより求まる熱伝導率 $k = q / (\partial T / \partial y)$ の値は, 金などに近く, 200 W/mK 程度となった. ここで, 長さおよび温度差を変えた場合の熱伝導特性を検討すると, (5,5) のいずれの場合にも, 0.15 (nK²/W) 程度の界面熱抵抗 $R_T = \Delta t / q$ を考えるとおよそ説明が付く(本報の典型的な熱流束は 50 ~ 60 GW/m² 程度である). なお, (8,1) の場合に熱伝導率が小さくなるのは対称性の影響と考えられ, (10,10) の場合には, 断面積あたりの炭素数が減少してしまう影響が強いと考えられる.

3.2 格子振動解析

格子振動の状態密度 (phonon density of states) $D_\alpha(\omega)$ は, 速度の自己相関の時間 Fourier 変換, すなわち速度のパワースペクトルとして下記の式で求めた⁽³⁾.

$$D_\alpha(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \quad (3)$$

この結果を Fig. 4 に示す. D_x と D_z はほぼ完全に一致したので, 5-5 についての D_x と D_y とを比較した(a), (b). なお, Fig. 4 の横軸は, 実際にレーザーオープン法で生成したナノチューブのラマン散乱の結果と比較するために, 光の波数 ν/c (cm⁻¹) で表した. 1200 cm⁻¹ 付近で軸方向の速度成分が卓越したピークは, チューブ表面での面内振動(1592 cm⁻¹ 程度

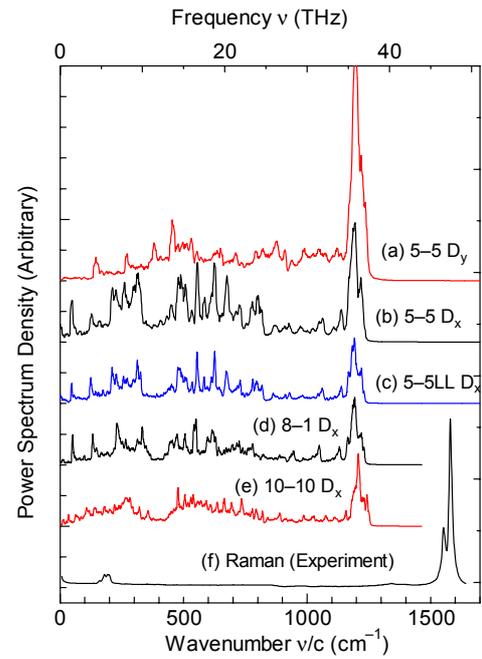


Fig. 4 Phonon density of states

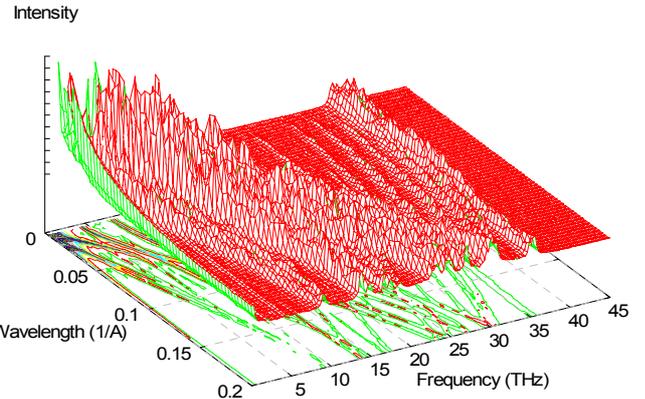


Fig. 5 Phonon dispersion for 5-5LL

でラマン活性)と対応し, 200 ~ 300 cm⁻¹ 付近での状態密度は直径が全体に伸縮するブリージングモード[(5,5)の場合に 366 cm⁻¹]⁽⁶⁾などに対応する. さらに, 詳細に振動のモードを解析することによって, 基準振動に分解が可能である⁽⁷⁾. また, Fig. 4 よりチューブ長さの影響はほとんど見られず(c), 8-1 とすると低波数での構造がわずかに変化し, さらに 10-10 とすると個々の構造がかなりマージしてくる.

また, 分散関係を求めるために各原子の平均位置 r からのずれ r' を Fig. 1(a) に示す実空間 y 方向の座標と時間の関数として, 以下のように 2 次元時空間 Fourier 変換を求めた⁽³⁾.

$$R'(k, \omega) = \int dt r'(y, t) \exp(iky - i\omega t) \quad (4)$$

軸方向変位の結果(5-5LL)を Fig. 5 に示す. 従来の理論的な結果⁽⁴⁾とおおよそ一致した分散関係が計算可能であることがわかる.

4. 参考文献

- (1) G. Chen, Phys. Rev. B, 57-23 (1998), 14958. / (2) S. Maruyama & T. Kimura, Therm. Sci. Eng., 7-1 (1999), 63. / (3) 松本他, 第 13 回計算力学講演会, (2000), 387. / (4) M. S. Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, (1996), 144. / (5) S. Maruyama & Y. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 286-3,4 (1998), 343. / (6) A. Jorio et al. Phys. Rev. Lett., 86-6, (2001)1118. / (7) A. M. Rao et al., Science, 275-10, (1997) 187.