

# 分子動力学法による単層カーボンナノチューブの非フーリエ熱伝導

Molecular dynamics simulations of non-Fourier heat conduction in single walled carbon nanotubes

伝正 \*塩見 淳一郎 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA

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

Non-equilibrium heat conduction in single walled carbon nanotubes was investigated by applying a local heat pulse with duration of sub-picoseconds. The investigation was based on classical molecular dynamics simulations, where the heat pulse is generated as coherent fluctuations by connecting the local cell to a thermostat. Results of the simulations exhibit non-Fourier heat conduction in the spatio-temporal temperature field. Wavelet transformations of the simulation data allow us to visualize the heat wave of selected phonon bands traveling outwards from the central heated region of the nanotube. Among the phonon bands with dominant energy, the one with the longest life time was found to belong to the radial breathing mode of the nanotubes. The band-pass filtered component of the heat wave shows a good agreement with the hyperbolic equation of Cattaneo. Finally, the heat wave was characterized with the relaxation time and the phase speed.

Key Words : Carbon nanotube, Molecular dynamics, Non Fourier heat conduction

## 1. 緒言

非平衡熱伝導問題にフーリエの法則を適用した場合、その解は伝播速度無限大の非現実的な熱伝導を示唆する。この改善策として Cattaneo<sup>(1)</sup>は熱伝導を波動方程式で表記することを提唱した。

$$\tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad (1)$$

ここで、熱は波動的に伝播し、その振幅は緩和時間  $1/\tau$  に従って指数関数的に減衰する。 $\alpha$  は温度拡散係数である。上記の波動方程式は  $t \gg \tau$  において、フーリエの法則と同じ漸近解を有する。つまり、系の時間及び空間スケールが小さい程、2つの方程式の解の差は広がる。

非フーリエ熱伝導の研究の歴史は古く、これまでに多くの研究がなされているが<sup>(2)</sup>、近年のナノテクノロジーへの関心が高まるにつれて、ナノスケールで重要な熱伝導現象として見直されている。例えば、フェムトレーザーで局所的にパルス加熱を行うような系では、非フーリエ熱伝導の緩和時間が無視できなく、系全体の伝熱特性に影響を与え得る<sup>(3)</sup>。最近になって、分子動力学法を用いた非フーリエ熱伝導の直接的観測を目指した研究がいくつか報告されているが、多次元体の緩和時間は通常、非常に小さく、熱波の鮮明な可視化は困難である。特に、波動的熱伝導を観察し、その波動的特性を定量化した研究は未だない。

本研究では、非フーリエ熱伝導が観測される系の候補をして、単層カーボンナノチューブ (single walled carbon nanotube, 以下 SWNT)の非平衡熱伝導を調べる。古典分子動力学法を用いて、フェムトからピコ秒程度のパルス熱を SWNT に局所的に加えた系を再現し、その格子振動の時空間系列を観察する。SWNT はスケールが小さく、その滑らかな準一次元構造によって非常に長い平均自由行程を有することで知られている。従って、非フーリエ熱伝導を検証するには格好の対象である。

また、工学的な視点から、本研究は次世代の熱や電気デバイス材料として期待される SWNT の熱物性の解明を目的とする。SWNT の熱平衡時の熱物性を議論した報告はいくつかあるが、その非平衡熱伝導を対象としたものはまだない。

## 2. 計算手法

### 2.1 分子動力学(MD)シミュレーション

SWNT を構成する炭素原子の共有結合を表現するポテンシャルとして、Brenner がダイヤモンド薄膜の CVD シミュレーションに用いたポテンシャル<sup>(4)</sup>を用いた。

運動方程式の積分法には、速度 Verlet 法を採用し、時間刻みは 0.5 fs とした。Velocity Scaling 法を用いて各原子の速度を制御することで初期温度に設定し、その後、温度制御を止め平衡状態を得た。本計算に用いた SWNT の長さは  $L=25\text{nm}$ 、カイラル指数は (5,5)、半径はおよそ 0.7nm である。チューブの軸方向に周期境界条件を適用した。パルス加熱は計算領域中央の 6 単位セルを 40~4000 フェムト秒の間 Nose-Hoover thermostat<sup>(5)</sup>に接続することによって行った。つまり、計算系は無限長の SWNT の毎 25nm にパルス加熱を行うことに対

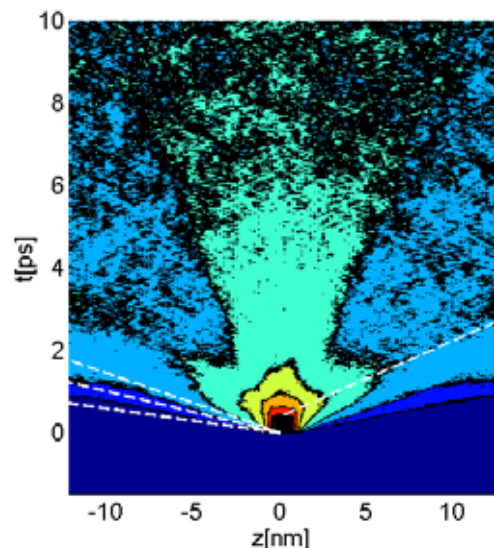


Fig. 1 Spatio-temporal isotherms of a (5,5)-SWNT subjected to a heat pulse at the origin. Dotted lines on the positive and negative side represent the phase speed of the heat wave and the acoustic waves.

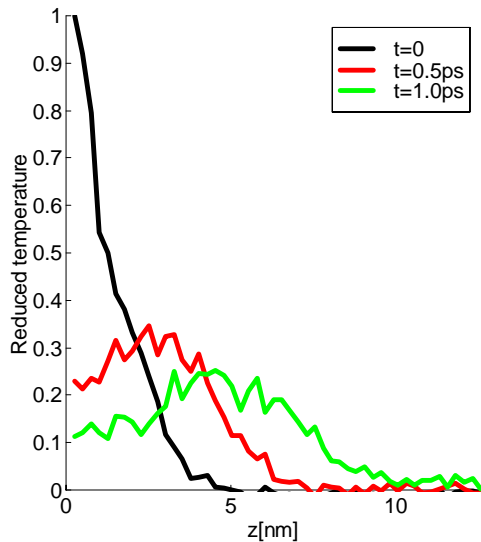


Fig. 2 Time sequence of temperature profiles averaged over the low frequency band.

応している。現象をより顕著に観察できるように、フォノン平均自由行程を長くするために SWNT のバルク温度は 50K と低く設定した。加熱を行う際、格子振動成分のみを励起するために、加熱部とバルク両方の運動量（並進成分）を保存した。温度はボルツマン分布を仮定して  $T = m \sum_i v_i^2 / 3k_B$  と定義するが、非平衡熱伝導を扱うことより、これは近似に過ぎず、エネルギーを示す指標の一つとして考える。

### 3. 計算結果

#### 3.1 時空間プロット

計算結果の一例を等温線の時空間プロットで図 1 に示す。ここで、パルス時間幅は 400 フェムト秒、立ち上がりの時間はパルス幅の 1% 程度である。図 1 より、SWNT 中央（図中原点）の加熱部より熱がチューブ軸方向(z)を周期境界に向かって伝わっていく様子が観察できる。熱波の波頭は音響フォノン群によって形成される  $z < 0$  の領域に点線で示したのが、群速度の速い順に、縦、捻れ、横（縮退）方向の音響フォノンである<sup>(6)</sup>。音響フォノンは周期境界で逆向きに伝播するフォノンと衝突するまで減衰せずに進むよう観察され、その平

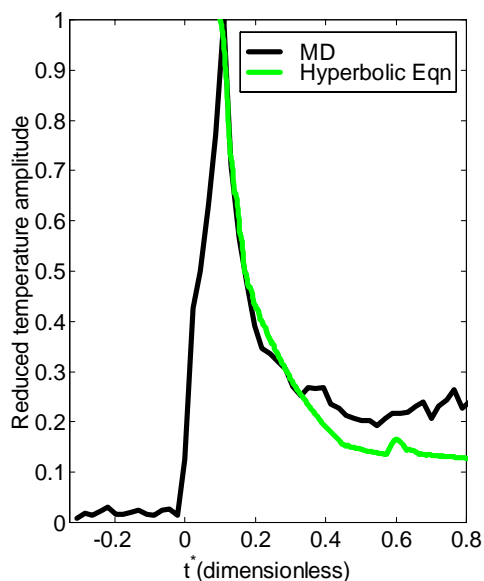


Fig. 3 Comparison of MD results with the hyperbolic equation.

均自由行程が  $L/2$  より長いことが予想される。さらに図 1 より、優位なエネルギー移動が原点から  $(z,t)=(\pm 6\text{nm}, 1.6\text{ps})$  付近まで筋状に観察できる。温度勾配が逆転する箇所があり、ここでのエネルギー移動は明らかにフーリエの法則によって従うものではなく、上述の波動的熱伝導が起きていることが示唆される。この筋状に観察される熱波の群速度はいずれの音響フォノンのそれとは異なる。従って、この熱波に寄与するフォノンは光学フォノンであることが予想される。

#### 3.2 モード解析

上記のような間欠的な現象に対してモード解析を行う際、ウェーブレット解析が有効である。ここでは、マザーウェーブレットとして、Morlet wavelet を用いて時間ウェーブレット変換を行った。全ての原子振動に対して、各振動成分の時間ウェーブレット変換を各 10 回行い、そのアンサンブル平均を行った。さらに、それらを単位セル内で平均することによって各  $z$  位置でのスペクトル  $E(z,t,f)$  を求める。その結果、パルス加熱によって励起された幅広い周波数成分が拡散する様子が観察できた。各周波数成分へのエネルギーの分配は系の分散関係に依存する。SWNT の場合、例えば軸方向成分に関しては G バンドと呼ばれる SWNT 面内の伸縮振動に起因するモードに多くのエネルギーが分配される。ただし、G バンドはその群速度が非常に小さいことより、励起されたエネルギーはその場で減衰する。一方、周方向成分に関しては、9 THz と 1.8 THz 付近の 2 つの周波数帯にエネルギーが集中する。この内、緩和時間の長い 9 THz 付近の周波数帯は、Radial breathing mode (RBM) と呼ばれるナノチューブ固有の全対称モードに起因する。この周波数帯をバンドパスフィルターによって抽出し、周波数空間で積分することにより、実空間に描写したのが図 2 である。ここで縦軸は  $E$  より求められた無次元温度である。図より、熱が波動的に伝導する様子が明確に観測できる。ここで、位相速度はおよそ  $c=5\text{km/s}$  であり、図 1 の筋状の熱波のそれと一致する。

#### 3.3 緩和時間の計算

MD シミュレーションより得られたデータを波動方程式 (1) と比較することによって、熱波の緩和時間を求める。が最大値をとる時間の温度分布を初期条件とした周期境界条件下での式(1)の解を薄線で示す。ここで、 $\tau=0.53\text{ps}$  とした。図が示すように、MD シミュレーションの結果は理論解と良く一致する。 $t^*=ct/L=0.4$  付近で 2 つの曲線がずれ始めるのは、周期境界越しに衝突したフォノンの干渉によると考えられる。ただし、定性的には比較的一致している。

### 4. まとめ

分子動力学法を用いて、SWNT の非平衡熱伝導を検証した。SWNT にフェムトからピコ秒程度のパルス加熱を局所的に行うことによって、波動的熱伝導が確な観察にされた。ウェーブレット変換を用いたモード解析の結果より、観測された熱波には、SWNT の直径が伸縮する振動モード (RBM) が寄与していると考えられる。熱波は Cattaneo の方程式と良い一致を見せ、緩和時間および群速度によって定量化することができた。

### 参考文献

- (1) C. Cattaneo, C. R. Acad. Sci. 247, 431 (1958)
- (2) D. D. Joseph and L. Preziosi, Rev. Mod. Phys. 62, 375 (1990)
- (3) S. Voltz, J. B. Saulnier and M. Lallemand, Phys. Rev. B 54, 340 (1996)
- (4) D. W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990)
- (5) W. G. Hoover, Phys. Rev. A 31, 1695 (1985)
- (6) S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng. 7, 41 (2003)