### 卒業論文

## <u>ナノチューブの熱抵抗に関する</u>

# <u>分子動力学シミュレーション</u>

### 通し番号 1-42 完

### 平成17年2月4日提出

## 指導教員 丸山 茂夫教授

### 30212 畑尾 翔

目	次	

目	次	

第1፤	章 序論	4
1.1	研究の背景	5
1.2	SWNT の幾何構造	6
1.3	研究の目的	7
第2章	章 計算方法	8
2.1	シミュレーションの方法	9
2.2	古典分子動力学	9
2.3	Lennard-Jones ポテンシャル	9
2.4	Brenner ポテンシャル	10
2.5	周期境界条件	11
2.6	Verlet の方法	12
2.7	温度制御	14
第3፤	章 SWNTとLJ原子群における伝熱	15
3.1	集中熱容量法	16
3.2	計算を行う系	17
3.3	計算条件	18
3.4	計算結果	18
3.5	考察	21
3.6	計算条件の再考	23
3.	6.1 SWNT の長さによる影響	23
3.	6.2 基本セルの大きさによる影響	23
3.7	今後の課題	26
第4章	章 <b>MWNT</b> の層間における伝熱	28
4.1	背景	29
4.2	三体間の集中熱容量法	29
4.3	計算条件	29
4.4	計算結果	31
4.6	モデルの妥当性に関する考察	32
4.5	改良したモデルによる結果	33
4.7	二体問題としての解	33
4.8	結果の考察と今後の課題	36

第5章	結論				
参考文献					

謝辞

## 第1章 研究の背景

#### 1.1 研究の背景

炭素がグラファイト,ダイアモンド,チャコール(アモルファス)の三形態を持つことは古く から知られており,炭素がこれら以外の形態を取ることはないものと思われていた.しかし1985 年,Smalleyらは炭素クラスターの質量分析によって炭素原子 60 個からなるクラスターが高い安 定性を持つことを発見した<sup>(1)</sup>.彼らはその構造として切頭二十面体(サッカーボール型;20 個の 六角形と 12 個の五角形からなる)を提唱し,この新分子をバックミンスターフラーレン

(Buckminsterfullerene) と名づけた. この名前はアメリカの建築家 Buckminster Fuller にちな むもので,彼の考案したジオデシック・ドームと呼ばれる建築物が  $C_{60}$ の構造に似ていたことによ る.その後炭素電極間でアーク放電を行った際に発生する煤の中に大量の  $C_{60}$  が含まれることが 分かり,また  $C_{60}$  同様に閉じたケージ状構造を持つ  $C_{70}$ ,  $C_{84}$  などの分子も発見され,これらは総 称としてフラーレン (Fullerene) と呼ばれるようになった (Figl.1a).

1991 年,飯島はアーク放電によるフラーレン合成の際に陰極上に堆積する炭素に注目し、これを電子顕微鏡で観察することで炭素が筒状の分子を作っていることを発見した<sup>(2)</sup>.この筒の直

径がナノメートルオーダ ーであることから,彼はこ の分子をカーボンナノチ ューブと名づけた.彼がこ の時に発見したものは多 数の筒が入れ子状になっ ている多層カーボンナノ チューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWNT) であり, 単一の筒のみで構 成される単層カーボンナノ チューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) は 1993年に発見された(3). なお 現在では特に二層からなる ナノチューブを DWNT ( Double-Walled Carbon Nanotube) と呼ぶことがある (Fig1.1b).



Figl.1a フラーレン  $C_{60}$  と MWNT



Fig1.1b SWNT

こうしてカーボンナノチューブに関する研究が行われるようになったが、その結果この分子が 特異な性質を有することが分かり、以下のようにさまざまな工業的応用が期待されるようになった.

・あらゆる化学結合の中で炭素の sp2 結合が最も強いことから、すべての原子がこの結合で結びつくカーボンナノチューブの引張強度は理論上全物質中最大であり、軽量かつ強靭な素材となる.

・低い電圧をかけることで電子を射出する性質から高効率フィールドエミッタや薄型ディスプ レイを作ることができる.

・その形状と強靭さから高分解能・長寿命の SPM 用プローブを作ることができる.

・体積に比べ表面積が大きいことから,水素を吸着させることで現在の水素吸蔵合金より軽量, 高効率の水素燃料タンクとすることができる.

・一部のナノチューブは半導体としての性質を持ち、これを用いることで集積回路の集積度を 現在のシリコンを用いた回路よりもさらに高めることができる.

このようにカーボンナノチューブは幅広い工業的応用が期待されており、その性質、生成メカ ニズム、熱特性などが現在も様々な方向から研究されている.しかし、カーボンナノチューブは 極めて微細であるため、熱特性など実験的手法では測定が困難である事柄も多く、そのような点 を補うために分子シミュレーションによるアプローチが行われている.

#### 1.2 カーボンナノチューブの構造<sup>(4)</sup>

CNT は炭素の六員環のみによって円筒形を形作っており、この構造はグラファイトの一層(グ ラフェン)を長方形に切り取って丸 めたものと考えて上い、チューブ 、

めたものと考えてよい.チューブ の幾何学的な構造は筒の直径と炭 素六員環の軸方向に対する角度 (カイラル角),および螺旋方向に よって記述することができるが, 螺旋方向は基本的に物性に影響し ないため無視されることが多い.

直径とカイラル角をより簡単に表 現するためにカイラリティと呼ば れる二つの整数の組が用いられる. Figl.2 に示すように, グラフェンを 切り取って巻く場合,長方形の各



Figl.2 カイラルベクトル

頂点が炭素原子になるようにすれば必ず完全な筒にすることができる.ここで,六員環中の炭素の位置をもって二つの単位ベクトル a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>とし,チューブを巻く方向をこの二つで na<sub>1</sub>+ma<sub>1</sub>と表現したものをカイラルベクトルと呼び, (n,m)をカイラリティと呼ぶ.nとmの値を入れ替えても同じチューブを記述していることになるため,通常は大きい数字をnとする.チューブの直径は式(1.1)によって,カイラル角は式(1.2)によって計算できる.*a<sub>cc</sub>*は結合距離である.

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$
(1.1)

$$\theta = \tan^{-1} \left( -\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \tag{1.2}$$

その先端形状から,カイラリティが(n,n)のものをアームチェア型,(n,0)のものをジグザグ型, それら以外のものカイラル型と称する(Figl.3).カイラリティがカーボンナノチューブの性質に 及ぼす影響として,n-mが3の倍数のものは金属的な性質を,そうでないものは半導体的性質を 持つことが知られている.

#### 1.3 研究の目的

前述したように、カーボンナノチューブは様々な工業的応用が期待されているが、その性質については不明な点が多い.本研究においては分子シミュレーションの手法によってその熱特性を調べる.第3章ではSWNTとLJ原子群の伝熱を取り扱い、主にSWNTの周囲にある物質の密度が伝熱特性にどのように影響するかを調べる.第4章ではMWNTの伝熱を取り扱い、MWNTの各層間での熱の伝わり方を調べる.



Figl.3 各種のナノチューブ

## 第2章 計算の方法

#### 2.1 シミュレーションの方法

計算による分子のシミュレーションには様々な方法があり、その主な違いは電子構造をどこま で解析するかという点にある.厳密なものでは電子の波動関数を時間依存として解き原子核の運 動と合わせる第一原理計算があり、厳密でないものには電子状態を一切考慮せず、原子間相互作 用は全てポテンシャル関数で表現する古典分子動力学がある.これらの間に非局所密度汎関数法 やタイトバインディング分子動力学など様々な方法が存在している.これらの手法は厳密なもの ほど計算負荷が大きい(逆に言えば厳密でないものほど大きな系で長時間シミュレートできる) ため、シミュレーションの目的や対象に合わせて最適と思われる手法をとるべきである.

本研究では、分子の温度はそれを構成する原子の速度のみで表現されるということ、カーボン ナノチューブの電子状態は伝熱特性にはほとんど寄与しないとされることから古典分子動力学を 採用する.

#### 2.2 古典分子動力学

本研究で用いる古典分子動力学では、全ての原子をニュートンの運動方程式に従う質点である とし、各原子間に働く原子間力はポテンシャル関数の微分から算出されるものとする.本研究で は、古典分子動力学でよく用いられる Lennard-Jones ポテンシャルと Brenner ポテンシャルを用い、 アルゴリズムとしては Verlet の方法を改良したものを、温度制御には速度スケーリングを用いる.

#### 2.3 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは経験的に作られたものであり、いくつかの種類が存在するが、本研究では式(2.1)で表現される Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルを用いる.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$

(2.1)

Lennard-Jones ポテンシャルは二原子間のポ テンシャルであり, r は原子間距離.  $\sigma \geq \epsilon$  は二 つの原子の特性によって決まるパラメータであ る. これをグラフ化したものを Fig2.1 に示す.

以下, Lennard-Jones ポテンシャルにのみ従う 仮想的な原子を LJ 原子と呼ぶ.なお LJ 原子は 希ガス原子を良く近似するとされている.

本研究においては、このポテンシャルを LJ 原子 - LJ 原子間、炭素原子 - LJ 原子間、遠距離 での炭素原子 - 炭素原子間に適用する.



Fig2.1 Lennard-Jones ポテンシャル

	σ (m)	$\epsilon$ (J)
LJ-LJ	$3.405 \times 10^{-10}$	$16.54 \times 10^{-22}$
LJ-C	$3.3875 \times 10^{-10}$	$7.975 \times 10^{-22}$
C-C	$3.370 \times 10^{-10}$	$3.845 \times 10^{-22}$

Table2.1 Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ

それぞれの場合におけるパラメータ $\sigma$ と  $\epsilon$  を Tabel2.1 に示す. なおこれらの値は LJ 原子をア ルゴンに近似したときに得られるものである.

式(2.1)に示したように、このポテンシャルは6乗項と12乗項からなる.このため、このポテ ンシャルによる原子間力は原子間距離が大きくなると急激に減衰する.従って、ある程度以上距 離が離れた原子に対してはそのポテンシャルによる影響は無視しうると考えてよい.このことか ら、原子間距離がある一定以上離れている原子に対しては原子間力の計算を行わない(単純に0 とする)ことでシミュレーションの妥当性を損なわずに計算負荷を減らすことができる.これを カットオフと呼び、本研究ではLJによる相互作用に対して原子間距離が50以上の時にカットオ フを行う.

#### 2.4 Brenner ポテンシャル

カーボンナノチューブを構成する炭素原子間のポテンシャルには Brenner ポテンシャルを用い る. これは Brenner が CVD によるダイヤモンド薄膜の成長シミュレーションに用いた<sup>(5)</sup>もので, Tersoff らが考案した多体間ポテンシャル<sup>(6)</sup>に, π結合に関して改良を加え,炭化水素系の原子間 相互作用を表現したものである. このため, Brenner-Tersoff ポテンシャルと呼ばれることもある. このポテンシャルでは遠距離の炭素原子同士が及ぼしあう力はカットオフし,各炭素原子に対す る配位数によって結合エネルギーが変化することを考慮することで,小型の炭化水素,グラファ イト,ダイヤモンドなど多くの構造を表現できるようになっている.

系全体のポテンシャル Ebは各原子間の結合エネルギーの総和により

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left[ V_{R}(r_{ij}) - B^{*}_{ij} V_{A}(r_{ij}) \right]$$
(2.2)

と表される.ここで  $V_{R}(r), V_{A}(r)$ はそれぞれ反発力項,引力項であり,以下に示すようにカットオフ 関数 f(r)を含む Morse 型の指数関数が用いられている.

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2S} \left(r - R_e\right)\right\}$$
(2.3)

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left\{-\beta \sqrt{2/S} \left(r - R_e\right)\right\}$$
(2.4)
$$\left(1 \qquad (r < R_e)\right)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r - R_1}{R_2 - R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases}$$
(2.5)

 $B^*$ は結合 *i-j* と隣り合う結合 *i-k* との角度  $\theta_{ijk}$ の関数で、結合状態を表す係数である.

$$B^{*}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij} \left( N_{i}, N_{j}, N_{ij}^{conj} \right)$$
(2.6)

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k(\neq i,j)} \left[G_c\left(\theta_{ijk}\right)f\left(r_{ik}\right)\right]\right)^{-\sigma}$$
(2.7)

$$G_{c}(\theta) = a_{0} \left( 1 + \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2}} - \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2} + (1 + \cos \theta)^{2}} \right)$$
(2.8)

ここで式中の
$$F_{ij}$$
 ( $N_{i}$ ,  $N_{j}$ ,  $N_{ij}^{conj}$ ) は以下のように定義される.

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik}) \tag{2.9}$$

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f(r_{ik}) F(r_{ik}) + \sum_{l(\neq i,j)} f(r_{jl}) F(x_{jl})$$
(2.10)

$$F_{ij} = \begin{cases} \frac{1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}}{2} & (2 \le x_{ik} \le 3) \\ 0 & (3 \le x_{ik}) \end{cases}$$
(2.11)

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im})$$
(2.12)

 $F_{ij}$  ( $N_i$ ,  $N_j$ ,  $N_{ij}^{conj}$ )の値は、各格子点における値のテーブルを Cubic-Spline 法により補完することにより得られるが、この F はダイヤモンド構造の安定化等のための  $\pi$  共役結合系に関する補正項であり、ナノチューブのシミュレーションにおいては不要である。よって計算負荷軽減の為にこの補正項は省略している<sup>(7)</sup>.

本研究で用いた定数の値を以下に示す(Table2.2).本研究では炭素原子間距離を重視したパラ メータIではなく、力を重視したパラメータIIを用いた.

$D_e (\mathrm{eV})$	S	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	$R_{e}(\mathrm{\AA})$	$R_1$ (Å)	$R_2$ (Å)	$\delta$	$a_0$	$c_0$	$d_0$	
6.0	1.22	2.1	1.39	1.7	2.0	0.5	0.00020813	330	3.5	

Table2.2 Brenner ポテンシャルのパラメータ

#### 2.5 周期境界条件

現実の系に存在する原子の数は極めて多く、これをそのままシミュレートすることはほぼ不可 能である.このことを解決するために一般に用いられる手法が周期境界条件である.これは、実 際に計算を行う系(基本セルと呼ぶ)の周りに、その系の複製が並んでいるものとして計算を行 うというものである(Fig2.3).移動によって基本セルからはみ出した原子は隣のセルに入ること になるが、そのセルは基本セルと全く同じ内容を持っていなければならないから、結果としてそ の原子は基本セル内の反対側の境界に出現することになる.同様に基本セルの端近くに位置する 原子 i が隣のセルの中にある原子 j'と力を及ぼしあうとき、その原子 j'もまた基本セル内の原子 j の複製であり、原子 j は原子 i の複製 i'から力を受けていることになる.



Fig2.3 周期境界条件

周期境界条件を用いるときに注意しなければならないのがセルの大きさで,原子間ポテンシャルのカットオフ距離の二倍を越える幅を確保しておく必要がある.この条件を満たしておかないと,自分自身の複製と力を及ぼしあうような不合理を生じることになる.

#### 2.6 Verlet の方法

古典分子動力学では原子はニュートンの運動方程式に従う質点として扱われるので,その運動 を解析するには以下の運動方程式を解けばよい.

$$m\frac{d^2r}{d^2t} = F \tag{2.13}$$

しかし,実際に解を求めることは事実上不可能であるため,この式を離散化しなければならない.本研究では Verlet の方法と呼ばれる手法を用いる.この手法はいくつかのバリエーションがあるが,基本的には各原子の位置と速度を初期条件として,

・ある時間 t での位置から t での原子に働く力を算出

- ・tでの力と $t \Delta t$ での速度からtでの速度を算出
- ・tでの速度と位置から $t+\Delta t$ での位置を算出

この繰り返しである. 速度を明示的に算出しない, 速度は位置や力とは 1/2 *Δt* ずらした時間で 表現する(leap-frog 法と呼ばれる)など,いくつかの手法があり,本研究では以下に示す方法 (Velocity Verlet 法)を用いる.

式(2.13)をテイラー展開して三次以上の項を無視すると、位置の一回微分が速度で二回微分が F/m であるから、以下の式(2.14)を得られる.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v(t) + (\Delta t)^2 \frac{F(t)}{2m}$$
(2.14)

速度の一回微分が F/m であるから、これを前進差分で近似すれば式(2.15)となる.

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{F(t + \Delta t) + F(t)\}$$
(2.15)

この式(2.14)と(2.15)を用いて以下の順に計算を行う. (r(t)と v(t)は既知とする)

- 時間 (t)の位置 r(t)から時間(t)の力 F(t)を計算する
- 2. 時間  $(t + \Delta t)$ の位置  $r(t + \Delta t)$ を計算する (式(2.14))
- 時間 (t+ ∆t)の力 F(t+ ∆t)を計算する
- 4. 時間  $(t + \Delta t)$ の速度  $v(t + \Delta t)$ を計算する (式(2.15))
- 5. 1から繰り返し

この方法では速度を求める際に桁落ちの心配がなく,温度の計算や制御のための精度が確保できる.

Verlet の方法を用いるために,時間刻み  $\Delta t$  をどのような値にするかを考慮せねばならない.方 程式を差分化した時点で,ある程度の誤差の発生は避けられない.計算に伴う誤差は局所誤差と 累積誤差の二種があり,局所誤差は一度の計算で生じる誤差で,累積誤差はその蓄積によるもの である.  $\Delta t$  が小さいほどステップ数が増え,計算負荷が増大するとともに累積誤差が蓄積するこ とから,長い時間をシミュレートするには  $\Delta t$  が大きいほうが有利であるが,  $\Delta t$  が大きすぎれば 局所誤差が大きくなってしまう.

物理的な観点から考察すると、一般にエネルギーのスケール  $\epsilon$ 、長さのスケール  $\sigma$ によりポテンシャルが  $\epsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ と表される場合の一次元の運動方程式は、

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.16)

となる.無次元距離 $r'=r/\sigma$ ,無次元時間 $t'=t/ au_I$ を用いると,

$$\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} \frac{d^2r'}{d^2t'}$$
(2.17)

ここで、両辺の微分項を1としてオーダーを比較して、  $\frac{m\sigma^{2}}{\varepsilon\tau_{I}^{2}} = 1, \quad \tau_{I} = \sqrt{m\sigma^{2}/\varepsilon}$ (2.18)

として差分の時間スケール  $\tau_I$  が求まる. この  $\tau_I$  は r'=1, すなわち長さ  $\sigma$  分だけ移動するのに 要する時間のオーダーであるので,時間刻み  $\Delta t$  は  $\tau_I$  に対して差分誤差が出ない程度でなければ ならない.本研究で用いたパラメータから,  $\epsilon = D_e = 6.0 \text{eV}$ ,  $\sigma = R_e = 1.39 \text{Å}$ とすると,  $\tau_I \doteq 20 \text{fs}$ とな る.

また  $\Delta t$ は、熱振動の周期と比べて十分小さく(2桁程度小さく)する必要がある。炭素原子間結合の振動周波数はおよそ 5.4×10<sup>13</sup>Hz であるので、振動周期のオーダーは 10<sup>-14</sup> である。したがって  $\Delta t$ は 10<sup>-16</sup>s 程度のオーダーが望ましい。本研究ではこれらを考慮し、計算時間との兼ね合いから  $\Delta t=0.5$ fs として計算を行った。

#### 2.7 温度制御

原子の持つ温度は以下の関係式により,速度から算出することができる.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_bT$$
(2.19)

このことは、原子の速度を変更することによって、その原子の温度を自由に制御することがで きることを意味する.温度制御には複数の手法があるが、それらの多くはどのような方法によっ て速度を変化させるかが違うのみで、速度を変化させるという点では同じである.本研究におい ては最も基本的な手法である速度スケーリングによる温度制御を用いる.速度スケーリングとは、 原子が持つ速度を、以下の式によって強制的に目標とする温度 Tc に対応する速度 v'に変えるもの である.

$$v' = v_{\sqrt{\frac{T + (T_c - T) \cdot r_c}{T}}}$$
(2.20)

係数  $r_c$  は緩和係数であり、1 より小さい正の値を入れることで急激な変化が起こらないように することができる.ただし本研究では使用しない(常に $r_c=1$ ). 第3章 SWNTとLJ原子群における伝熱

#### 3.1 集中熱容量法

熱特性を論じるためには、シミュレーションを行う系を伝熱工学的な問題として解いて特性を 表現するパラメータを得なければならない.しかし一般に伝熱の問題を解くことは容易ではない. このため、近似的な解を求めるための手法がいくつか考案されている.本研究ではその一つであ る集中熱容量法を用いる.この方法は、物体内部の温度は一定であるとみなすことで物体間の伝 熱に関する式を単純化するというものである.

二つの物体 A, B の間を移動する単位時間当たりの熱量は式(3.1)(ニュートンの冷却公式)で 表現される.

$$q = KS(T_A - T_B) \tag{3.1}$$

物体内部の温度が一様ならば、時間  $\Delta t$  の間に物体の温度が  $\Delta T$  下がった時の物体の熱量バランス は以下の式(3,2)によってあらわされる.

$$q\Delta t = \rho c V \Delta T \tag{3.2}$$

ρは密度, cは比熱, Vは体積である.

式(3,1), (3,2)から,物体Aの温度は以下の式(3,3)に従う.

$$\frac{dT_A}{dt} = -\frac{KS(T_A - T_B)}{\rho_A c_A V_A}$$
(3.3)

この式を二物体それぞれに適用して差を取れば

$$\frac{d(T_A - T_B)}{dt} = -\left(\frac{1}{\rho_A c_A V_A} + \frac{1}{\rho_B c_B V_B}\right) KS(T_A - T_B)$$
(3.3)

この式の解は容易に求まる.

$$T_A - T_B = A \exp\left\{-\left(\frac{1}{\rho_A c_A V_A} + \frac{1}{\rho_B c_B V_B}\right) KS \cdot t\right\}$$
(3.4)

すなわち、二物体間の温度差は指数関数で表現される.このときに係数として現れる K は熱 コンダクタンスと呼ばれ、熱抵抗の逆数である.本研究では主にこの値をもって伝熱特性を記述 する.

物体内部の温度が常に一定であるという近似は,別の物体から受け取った熱が物体内部にすば やく拡散する,すなわち物体内部での熱伝導が物体間での熱伝達よりもはるかに速い場合でなけ れば成立しない.このため,熱伝導と熱伝達の速さの比であるビオ数が十分に小さいことを確認 しておかなければならない.

ビオ数は式(3.5)で表現される.

$$Bi = \frac{KL}{\lambda} \tag{3.5}$$

物性値のオーダーを比較すると、 $\lambda$  (アルゴンの物性値より決定)は $10^{-2}$ オーダー、K は(集 中熱容量法が成り立つとした上でのシミュレーション結果によると) $10^{6}$ オーダー、L (SWNT の 直径)は $10^{-10}$ オーダーである.よってビオ数のオーダーは $10^{-2}$ オーダーであり、ビオ数が 0.1 程 度で誤差数%とされることから見ると、十分に適用できるものと考えられる.

#### 3.2 計算を行う系

本研究で計算を行う系は SWNT の周囲に LJ 原子群を配置したものであり,この SWNT を加熱 して LJ 原子群への熱の伝わり方を調べる. SWNT のカイラリティと伝熱特性の関係は興味深い事 柄であるが、本研究では SWNT は全て(5,5)アームチェア型ナノチューブのみを用いる. LJ 原子の 初期配置は Fig3.1 のように体心立方格子とするが、密度を調整するために必要な数の原子を取り 除く. この状態は LJ 原子群が持つエネルギーが高いため、計算の開始と共に速やかにエネルギー が低い状態に移行する. したがって、温度差をつけて伝熱特性を調べる前に、系全体の温度を統 ーしてしばらくの間安定させなければならない.

基本セルの大きさはそれほど大きな影響を与えないものと考えられるが、セルが小さすぎると LJ原子群の温度に起こる不規則な変動が激しくなることから 50.2×40×40(Å)に統一すること にした. その他計算に用いる定数を Table3.1 に示す.



Fig3.1 系の初期条件 緑は炭素原子,白は LJ 原子を表す

SWNT 比熱(J/kgK)	LJ 原子比熱	LJ 原子質量(kg)	炭素原子数	接触面積(nm <sup>2</sup> )				
1039	311.8	0.040/ (6.02×10 <sup>23</sup> )	400	16.28				

Table3.1 計算に用いる定数

#### 3.3 計算条件

前述したように、系が安定した状態になるまで SWNT の加熱を控える必要がある.計算の流 れとしては、始めは全体に温度制度を行って 300K にし、しばらく制御をかけずにおいて安定さ せた後に、短い間 SWNT を 600K、LJ を 300K に制御して温度差をつける(温度インパクト).具 体的な計算結果の一例をグラフ化したものが Fig3.2 である.それぞれの過程においてどの程度の 時間をかけるべきかを確かめるために若干の予備的な計算を行ったが、それらの影響は初期制御 時間と安定期間が十分に大きく、インパクト時間が十分に小さいかぎりはそれほど大きくないと いうことがわかった.以後の計算結果は全て初期制御を 100ps、安定期間を 500ps、インパクト時 間を 10ps とした.

#### 3.4 計算結果

3.1 節で述べたように、伝熱特性を数値化するためには温度インパクト後の温度差の変化を指数関数で近似する必要がある.近似曲線の式は以下の形になる.

#### $\Delta T = A \exp(-Bt)$

(3.6)

パラメータ A は温度差の初期値に対応する. パラメータ B は[1/s]の次元を持ち,式(3.4)から分かるようにこの値からコンダクタンスを算出することができる.

温度インパクト後の温度変化とその近似曲線の例を Fig3.3 に示す. 一般に SWNT や LJ 原子群 の温度は不規則で激しい変動を起こす上に, Fig3.3b のように温度差が残った状態で伝熱が停止し てしまう例も見られた. これらを踏まえて,実際に近似曲線を作る前に,一つの密度に対し初期 条件(LJ 原子の配置と速度)を変えて複数回の計算を行い,結果の平均を取ることで比較的良好

なグラフが得られるようにした.温度 インパクト後の温度差とその近似曲線 の例を Fig3.4 に示す.このグラフは傾 向がわかりやすいように隣接平均を前 後 5 点に取っている.今回計算を行っ た密度の範囲(100~2510(kg/m<sup>3</sup>))に おいては、多くは良好な近似曲線を得 ることができた.

計算によって得られた結果から,各 密度における近似曲線の指数部パラメ ータBとそれによって計算されるコン ダクタンスKをTable3.2に示す.伝熱 の問題ではよく用いられる無次元密度





も合わせて表記した. その計算式は  $\rho *= \rho \sigma^3/m(m \text{ は原子の質量})$ である. Fig3.5 は Table3.2 をグラフ化したものである.

de	ensity(kg/m <sup>3</sup> )	99.47444	124.7793	159.6826	179.7521	199.8215	219.8909
rec	luced density	0.059102	0.074136	0.094874	0.106798	0.118722	0.130646
	B(1/ps)	0.0128	0.0135	0.0119	0.012	0.0106	0.0103
K	$(MW/m^2 K)$	1.444844	1.809395	1.901016	2.076006	1.963993	2.025986
de	ensity(kg/m <sup>°</sup> )	219.8909	279.2265	319.3653	399.6429	499.9899	629.1322
rec	luced density	0.130646	0.165899	0.189747	0.237443	0.297063	0.373792
	B(1/ps)	0.0103	0.0103	0.0109	0.00914	0.00987	0.0105
K	.(MW/m K)	2.025986	2.329661	2.650405	2.482847	2.957855	3.436603
1.	······································	700 2050	000 0700	1050 215	1110 504	1100.22	1000 07(
ae	ensity(kg/m)	799.2858	999.9799	1059.315	1119.524	1189.33	1299.276
rec	D(1/m)	0.4/488/	0.594127	0.62938	0.000102	0.706627	0.//195
V	B(1/ps)	0.0104	0.011	0.0102	0.0109	0.0113	0.0116
K	(WW/IIIK)	3.68363	4.149202	3.904007	4.228271	4.445435	4.652/63
de	ensity(kg/m <sup>3</sup> )	1409 221	1499 97	1599 444	1779 196	1879 543	1999 96
rec	luced density	0.837273	0.89119	0.950292	1.057089	1.116709	1.188253
	B(1/ps)	0.0126	0.0144	0.0157	0.0181	0.0184	0.0248
K	$(MW/m^2 K)$	5.138737	5.944214	6.557813	7.699589	7.896328	10.74416
L							
de	ensity(kg/m³)	2102.924	2239.92	2369.935	2501.695		
rec	duced density	1.249429	1.330823	1.40807	1.486354		
	B(1/ps)	0.0237	0.0268	0.0329	0.0406		
K	$(MW/m^2 K)$	10.34284	11.79839	14.59173	18.12936		
15-		•••••	•	( <b>x</b> ) 0.5-		9.0.0.0	Roser
0	 10C 密度	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	2000				3

Table 3.2 計算結果



b:対数化グラフ

a:通常グラフ

#### 3.5 考察

LJ 原子の密度とコンダクタンスをそれぞれ対数表示にすることで、二つの量の相関がはっき りと表現されることがわかる (Fig3.5b). この直線関係は密度とコンダクタンスが以下の関係式に よって表現されることを意味している.

 $K = C \cdot \rho^{D}$ 

(3.7)

Fig3.5b を見ると,密度 1300kg/m<sup>3</sup> (無次元密度 0.77) 付近で傾きが大きく変化しており,低密 度側では C=0.2185, D=0.4220,高密度側では C=2.616×10<sup>-6</sup>, D=1.999 である.

相関関係の変化の原因については、LJ 原子群の相変化によるものであると見ることが妥当で

あろう. 理論計算による LJ 原子群の相に関しては Verlet の論文<sup>(8)</sup>がある. この論文に掲載されたグラフ (Fig3.6) によれば温度 300K (本研究のパラメータでは無次元温 2.5 度 2.5) における LJ 原子は流体相と固体相の 2 相のみを 取り, その相変化は無次元密度 1.8 付近で起こる. この 2. 値は密度 3030kg/m<sup>3</sup> 付近に対応することから, Fig3.5b の 傾きが単純な相変化によるものとする考えは適切では ない. しかし, 今回の計算では SWNT が何らかの影響を 及ぼしていると考えられるため, LJ 原子群の動径分布関 数を調べるとともに実際に計算結果を可視化すること <sup>1.</sup> で LJ 原子群の相を決定する. 動径分布関数を Fig3.7, 可 視化した 1 シーンを Fig3.8 に示す. 原子群が固相である 場合, 動径分布関数は遠距離においてもピークが出現す





る. また, 可視化すれば規則的な構造が見られるであろう.

Fig3.7, Fig3.8 を見る限りでは LJ が固相を取っているとは考えられない. しかし Fig3.8 を見る と, LJ 原子群は SWNT の付近に高い密度で集まる傾向があるように思える. そこで、SWNT の中 心軸からの距離と LJ 原子密度の相関を調べた. これは幅 1 Åの円管空間内の密度を計算し,外面 と内面の半径の平均を距離としたものである. 結果を Fig3.9 に示す.

Fig3.9 を見ると,密度分布が距離に応じて振動的に変化することがわかる.そして,どの密度 においても SWNT の中心軸からある程離れたあたりにおいて LJ 原子の密度が非常に高くなって いる.このピークの位置は密度によって若干違うが, 6.8~7.0 Å程度である.ここから SWNT の 半径 3.47 Åを引くと炭素-LJ 原子間の LJ ポテンシャルにおける σ<sup>1/6</sup>の値(3.8 Å)に大体近い値に なる.この距離は LJ 原子が持つ SWNT とのポテンシャルエネルギーがもっとも低くなる距離で あり(第2章 Fig2.1),原子がそのポテンシャルエネルギーが低くなる場所に存在しやすいという ことを考えれば意外ではない.

このピーク位置における密度(Fig3.9b)を見てみると,密度 1190kg/m<sup>3</sup>では約 2760kg/m<sup>3</sup>,密度 1300kg/m<sup>3</sup>では約 3180kg/m<sup>3</sup>となっている.このことから,SWNT 周辺の LJ 原子の密度が 3030kg/m<sup>3</sup>を超えるのは 1230kg/m<sup>3</sup>付近であろう.このあたりの密度から SWNT 周辺の LJ 原子が 固相となり,伝熱特性に影響を与えているものと考えられる.

以上の考察により、シミュレーションを開始する際においては十分に成立するものと考えていた、LJ原子群はほぼ均一な密度、温度を持つという想定は必ずしも成立していないということが分かった.この事柄による影響としては、LJ原子群の密度がSWNTの中心軸からの距離によって変わるということから、基本セルの大きさによってコンダクタンスが変化するのではないかということが考えられる.この事柄については3.6.2節において述べる.



Fig3.9 SWNT 中心軸からの距離と密度の相関

#### 3.6 計算条件が与える影響についての再考と考察

#### 3.6.1 SWNT の長さによる影響

Shenogin<sup>(9)</sup>は分子シミュレーションによってSWNTとオクタンの間の伝熱特性を研究した際に, 基本セルのSWNTの軸方向への長さが結果に影響すると主張した.これはSWNTの伝熱には波長 の長い曲げ振動が大きく寄与するためであるとのことである.周期境界条件の特性により,曲げ 振動の波長に関しては最大でも基本セルの長さと同じ長さまでしか表現できないので,セルの長 さが十分でないと本来の熱特性をシミュレートできないことになる.Shenoginの論文に掲載され たデータによると,SWNTの長さによって2倍以上の違いが生じることがあるとされている.そ こで,密度を500kg/m<sup>3</sup>に保ったままセルの長さを50.2Åから25.1,100.4,150.6,200.8に変更し て熱特性が変化するかどうかを試した.その結果得られたデータを Table3.3 に示す.

Tubles.5 TIFMIN							
長さ(Å)	B(1/ps)	コンダクタンス K (MW/m <sup>2</sup> K)					
200.8	0.01015	3.042					
150.6	0.009282	2.782					
100.4	0.009612	2.881					
50.2	0.009870	2.958					
25.1	0.01067	3.198					

Table3.3 計算結果

これによってセルの長さが変わってもコンダクタンスはそれほど変化しないということが分かった.よってセルの長さは伝熱特性に対して影響を与えていないことになる.少なくとも LJ 原子に対しては波長の長い曲げ振動が伝熱に寄与することはないのであろう.

#### 3.6.2 基本セルの大きさによる影響

3.5 節の考察した内容に基づき,この節では LJ 原子群の密度を変えずに基本セルの大きさを変 更してシミュレーションを行う.密度は 3.6.1 節同様 500kg/m<sup>3</sup>とする.セルの断面は常に正方形 になるようにし,セルの幅で大きさを代表する.得られた結果を次項 Table3.4 と Fig3.10 にまとめ る.

Fig3.10 から基本セルが大きくなるにつれてコンダクタンスの値が下がり,ある程度以上の大きさを取れば安定するということが分かる.

この事象が3.4節で得られた結果にどの程度の影響を与えるのかを調べるためにセルのサイズ を 60Åとして複数の密度で計算を行った.得られた結果とサイズ 40Åでのデータとの比較を Table3.5に,対数化したグラフをFig3.11に示す.奇妙なことに,いくつかの密度ではセルのサイ ズの変化が結果に影響していない.影響が出た点を結ぶことで40Åで得られた近似直線にほぼ平 行な直線が得られるように思われるが,データ点数が少ないため確実ではない.

cell size(Å)	20	25	30	32.6	35	38
B(1/ps)	0.0241	0.0200	0.0156	0.0128	0.0122	0.0105
$K(MW/m^2 K)$	2.811	3.438	3.454	3.113	3.207	3.005
cell size(Å)	40	42.6	45	47.6	50	52
B(1/ps)	0.00987	0.00972	0.00912	0.00912	0.00784	0.00697
K(MW/m <sup>2</sup> K)	3.177	3.068	3.003	2.992	2.774	2.528

|--|

cell size(Å)	54	58	60	65	70
B(1/ps)	0.00673	0.00651	0.00618	0.00615	0.00593
$K(MW/m^2 K)$	2.494	2.504	2.417	2.492	2.474



Fig3.10 セルのサイズとコンダクタンス

密度 500kg/m<sup>3</sup>

Table3.5 セルサイズ 60Åの各密度におけるコンダクタンス

密度(kg/m <sup>3</sup> )	99.7148	124.9257	199.8059	319.8399	499.7028
B (1/ps)	0.00541	0.00723	0.00712	0.00706	0.00618
コンダクタンス(MW/m <sup>2</sup> k)	1.09776	1.66805	2.06588	2.44393	2.41677
40Åでのコンダクタンス	1.44484	1.80939	1.96399	2.65041	2.95786

密度(kg/m <sup>3</sup> )	799.9761	1299.679	1599.952	1999.94
B (1/ps)	0.00679	0.00922	0.01110	0.01742
コンダクタンス(MW/m <sup>2</sup> k)	2.90875	4.20448	5.16009	8.24339
40Åでのコンダクタンス	3.68363	4.65276	6.55781	10.74416



このような現象が起こる理由を調べた.以下はすべて 500kg/m<sup>3</sup> における計算結果を元にして いる.

3.5 節において, SWNTの周囲に LJ 原子の密度の高い層ができ,これが伝熱に大きな影響を与 えることを考察した.そこで Fig3.9b と同様の形で層の密度を調べた結果が Fig3.12 である.20 Å では密度が低いが他はそれほど大きな違いがなく,このこともコンダクタンスの変化の原因では ない.セルのサイズとピークの密度との間に明確な相関は認められないが,これがコンダクタン スのばらつきの一因である可能性はある.

他に考えられる原因としては、LJ 原子群内部の熱伝導が無視できないため、SWNT からの伝 熱によって急激な温度変化が起きると温度分布が発生してしまい、集中熱容量法の仮定にそぐわ ない状態になるのではないかということが挙げられる.そこでセル内の場所と温度の関係を調べ た (次項 Fig3.13).このグラフは、SWNT の中心軸からの距離の横軸に取り、縦軸は全体の平均 温度とその場所の温度の差である.温度インパクト後の 10ps~20ps にわたって平均したが、激し い乱れが生じて全体の傾向が見えないため、隣接平均を前後 10 データにわたって取った.

Fig3.13 を見る限り,乱れは見られるものの明瞭な温度分布があるようには見えない.この乱れは SWNT と LJ の温度差に比べれば小さいので,コンダクタンスに大きな影響を与えることはないであろう.しかしおそらく重要になるのは SWNT の周囲にある高密度層の温度であり,このグラフではそれが明瞭には分からない.したがって,温度分布の存在が原因である可能性は否定できない.



セルのサイズが大きくなるとコンダクタンスが低下する(すなわち熱が伝わりにくくなる)と いうのは奇妙な現象であるため,Table3.2における結果の一部について、実際のSWNTとLJ原子 群の温度を比較してみた(Fig3.14).Fig3.14を見ると、どのセルのサイズでも(LJ原子との平衡 が成り立つまでは)SWNTの温度は同じように変化している.しかし,LJ原子の温度の変化はセ ルのサイズによって異なっている.この事柄を単純に解釈するならば、SWNTからLJ原子群へ伝 わる熱量はSWNTの温度にのみ依存し、(ある程度の温度差が確保されさえすれば)LJ原子群の 温度によらないということになる.これはSWNTの伝熱においてはニュートンの冷却法則が成 立しないということを意味し、したがって集中熱容量法も成立しないはずである(3.1節参照). とはいえどもSWNTとLJ原子群の温度差が指数関数で近似できることは確かである以上、ニュ ートンの冷却法則が成り立たないとは考えがたい、少なくとも、実際にSWNTの冷却における温 度変化を考える際には、セルのサイズによる影響(すなわちナノチューブの密度)はそれほど考 慮する必要がないことが分かった.前述したように、LJ原子の高密度層の温度と全体の平均温度 の間に差が生じており、高密度層の温度はセルのサイズによらず同じように変化しているとすれ ば、この現象を矛盾なく説明できる.

#### 3.7 今後の課題

LJ 原子群の密度と熱コンダクタンスの相関が指数関数で表現されることを突き止めることが できたが、いまだ不明な点も多い.特に、

- ・カイラリティの影響
- ・温度による影響

この二点を突き止めることが今後の課題となるであろう.

また, SWNT の周囲にできる高密度層の物性をより詳しく調べることで定性的な考察が可能になると思われる.

### 第4章 MWNTの層間における伝熱

#### 4.1 背景

円筒形をしたナノスケールの物体における半径方向への伝熱に関して,同一の条件であっても 熱流束の向きが逆転すればコンダクタンスが変化するという説がある<sup>(10)</sup>.この説では,円筒形の 外側から内側へ熱が伝わるときは,内側から外側に伝わるときに比べてコンダクタンスが10%ほ ど大きくなるとされている.

この説の理論的根拠としては熱伝達に参加する phonon の特性に違いが出ることなどがあげら れている.この説が正しいとすると、MWNT はこの特性を現実に確認しうる分子として最も適し たものであると考えられる.MWNT の層間の伝熱においてもこの現象を観察できる可能性がある. よって本研究では MWNT の伝熱をシミュレートすることで熱流速の向きによってコンダクタン スが変化するかどうかを調べる.

#### 4.2 三体間の集中熱容量法

第3章と同様に,MWNT における各層間の伝熱について集中熱容量法を用いて考察する.ただし,MWNT においては熱が伝わる物体が3つ以上になることがあるので,それにあわせて集中 熱容量法の式を改良しなければならない.

3 つの物質における伝熱を考える.このとき、物体 A と物体 C は物体 B のみと接触し、A と C の間に直接の熱のやり取りはないものとする.A-B 間のコンダクタンスを  $K_1$ ,接触面積を  $S_1$ , B-C 間のコンダクタンスを  $K_2$ ,接触面積を  $S_2$ とすれば、三物体の温度は以下の式(4.1)(4,2)(4,3)で表現 される.

$$\frac{dT_A}{dt} = -\frac{K_1 S_1}{\rho_A c_A V_A} (T_A - T_B)$$

$$\tag{4.1}$$

$$\frac{dT_B}{dt} = \frac{K_1 S_1}{\rho_B c_B V_B} (T_A - T_B) - \frac{K_2 S_2}{\rho_B c_B V_B} (T_B - T_C)$$
(4.2)

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{K_2 S_2}{\rho_C c_C V_C} (T_B - T_C)$$

$$\tag{4.3}$$

ところが、2物体間の場合と異なり、これらの式を温度差について時間の関数として解くこと は困難である.しかしながら、この式は容易に離散化することができるため、パラメータK<sub>1</sub>,K<sub>2</sub> を決めさえすれば計算によって各物体の温度を時間ごとに記述できる.したがって本研究におい ては、結果を数値化するために、最小二乗法を用いて計算結果を最も良く近似するK<sub>1</sub>,K<sub>2</sub>を見つ け出すこととする.

#### 4.3 計算条件

本章での計算には(5,5)-(9,9)-(13,13)の三層からなる MWNT を用いることにした. この MWNT に対して(5,5)を加熱した際と(13,13)を加熱した際の二つのケースについてシミュレーションを行う. また, 伝熱特性を比較するために DWNT(5,5)-(9,9)と(9,9)-(13,13)についてもシミュレーション

を行う. DWNT については第3章と同様に二体間の集中熱容量法で解析する.

MWNT を構成する炭素原子の初期配置は,SWNT を単純に重ね合わせることで作成した.しかし,MWNT においては各層間に力が働くために若干の変形が起こる.各層の半径は実際の計算時の原子配置から算出したが,理論値(第一章式(1,1))から大きく離れてはいなかった.接触面積は各層の半径の平均を用いて計算する.計算に用いる定数を Table4.1 に示す.

計算の流れは,第3章での計算と同じように,初期温度制御で系の温度を安定させた後,しば らくの間温度制御を掛けずにおいて MWNT が安定した状態になるのを待つようにした.具体的に は,MWNT 全体への初期温度制御を 5.5ps,安定期間を 40ps,温度インパクトを 5ps とし,その 後の温度変化をもって熱特性を判断する.計算の一例を Fig 4.1 に示す.



Fig4.1 計算の一例(全時間)

カイラリティ	直径 (Å)	ρ cV (J/K)
(5,5)	6.79	8.234E-21
(9,9)	12.5	1.482E-20
(13,13)	18.5	2.141E-20

Table4.1 各層の定数

#### 4.4 計算結果

温度インパクト後の MWNT の各層の温度を時間でプロットしたものが Fig4.2 である. 4.1 節 に述べた方法で作られた近似曲線も表示した. これらは第3章と同様に複数の計算結果を平均しているが,隣接平均は取っていない. これらの妥当性とコンダクタンスについては次節で考察する.



Fig4.2 計算結果と近似曲線

#### 4.5 モデルの妥当性に関する考察

MWNT について実際に得られたデータとその近似曲線とを比較すると, Fig4.2a,b では加熱さ れた層に最も遠い層の温度が良く近似されていない.集中熱容量法の考え方に従うならば,加熱 されていない二層の間に温度差がつくまでは最も遠い層の温度が上がることはないはずであり, このため近似曲線は傾き 0 から始まっているが,実際のデータでは即座に温度が上昇し始める. このことは(9,9)-(13,13)間での熱伝達が非常に速いというだけではなく,(5,5)-(13,13)間で直接熱伝 達が行われており,その量が無視できないほど大きいということを表していると考えられる.実 際に,(5,5)と(13,13)の半径の差は 5.86 Å であり, Lennard-Jones ポテンシャルのカットオフは 17.025 Å である (2.3 節参照)から,直接の熱伝達は確実に存在する.

外側を加熱した際の近似曲線 Fig4.2c,d は扱いが難しい.なぜなら,式(4.1)-(4.3)で表現される近 似曲線群は, $K_1$ が非常に大きくなっても $K_2$ の値が変わらないかぎり曲線全体の変化がごく少なく, このため適切な $K_1$ の値がどこにあるのかが掴みにくい(Fig4.3).したがって $K_1$ を $K_2$ の1000 倍 とした上で $K_2$ を変化させることによって,近似曲線を探すことにした.当然ながら Fig4.2a,b か ら求められるコンダクタンスとはまったく異なる値となる.

これらのことから,式(4.1)-(4.3)での近似はそれほどよく MWNT を表現していないと考えられる.より優れた結果を得るためには,さらに正確な近似式を作り出す必要があるであろう.

(5,5)-(13,13)間の伝熱が無視できないことが分かったので、次節では(5,5)-(13,13)間の伝熱を考慮 した近似式を元にコンダクタンスを算出する.



Fig4.3 近似曲線

#### 4.6 改良したモデルによる結果

(5,5)-(13,13)間の伝熱を含めた近似式は以下のようになる.

$$\frac{dT_A}{dt} = -\frac{K_1 S_1}{\rho_A c_A V_A} (T_A - T_B) - \frac{K_3 S_3}{\rho_A c_A V_A} (T_A - T_c)$$
(4.4)

$$\frac{dT_B}{dt} = \frac{K_1 S_1}{\rho_B c_B V_B} (T_A - T_B) - \frac{K_2 S_2}{\rho_B c_B V_B} (T_B - T_C)$$
(4.5)

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{K_2 S_2}{\rho_C c_C V_C} (T_B - T_C) + \frac{K_3 S_3}{\rho_C c_C V_C} (T_A - T_C)$$
(4.6)

これを用いた近似曲線を以下の次項 Fig4.4 にまとめる. 具体的なコンダクタンスの値については 4.4 節同様に Table4.2 にまとめた.

この結果を見ると、ある程度の改善が見られるが必ずしも完全ではなく、(5,5)加熱の際の(13,13)の温度についてはそれほどよく近似できていない.また(13,13)を加熱した際の(5,5)-(13,13)間のコンダクタンスが(5,5)-(9,9)間のコンダクタンスよりずっと大きい値になるということは現実問題としては考えにくい事柄である.

#### 4.7 二体問題としての解

これまでの方法では、単純なアルゴリズムで適切なコンダクタンスを捜索すると、局所最小値 と真の最小値を見分けることができない、あるいは時間が非常にかかるといった問題が生じる. そこでこの節ではより容易に結果を得られる方法を考える.

熱コンダクタンスは熱抵抗の逆数であり、多体問題においては熱抵抗をあたかも電気抵抗のように扱って合成抵抗を求めることができる.このことから、MWNTを三体問題として扱った際に現れる K<sub>1</sub> と K<sub>2</sub>(および K<sub>3</sub>)から全体抵抗を(すなわち全体コンダクタンス Kt を)求めることができる.

$$K_{t} = \frac{K_{1}K_{2}}{K_{1} + K_{2}} + K_{3} \tag{4.7}$$

この考えに基づき,(5,5)-(9,9)間と(9,9)-(13,13)間のコンダクタンスを合成して全体コンダクタ ンスを得ることができる.参考のために(5,5)と(9,9)の二層からなる DWNT と(9,9)と(13,13)からな る DWNT について解析することで各コンダクタンスを求め,全体コンダクタンスを算出する.

((5,5)と(13,13)による DWNT の解析を行うと、二つの層の直径が違いすぎるために(5,5)が(13,13) の中心に維持されない.このため適切な結果を得ることは困難であり、ここでは扱わない)

全体コンダクタンスとは(5,5)から(13,13)への熱伝達の特性を記述する値である.したがって, (9,9)の層を無視して(5,5)と(13,13)の間の温度差を指数関数で近似することで全体コンダクタンス を得ることができるのではないかと考えられる.この場合接触面積は(5,5)と(13,13)の半径の平均 から算出する.

以上の考えを持って、今まで得られたデータを解析して比較する. (5,5)と(13,13)の間の温度差



とその近似曲線を次項 Fig4.5 に示す. (5,5)を加熱した場合は近似の精度が非常に悪いが、このままで解析を行った. 各種の全体コンダクタンスの比較は Table4.2 にまとめた.



	B(1/ps)	K1	K2	K3	Kt
三体問題	-	36.36	21.65	0	13.6
改良した三体問題	-	29.4	13.17	3.8	12.9
二体問題	0.0419	0	0	0	12.6
DWNT の合成	0.0571/0.0576	19.7	20.92	0	10.1

(5,5)加熱, 温度差 300K

(5,5)加熱,	温度差 900K

	B(1/ps)	K1	K2	K3	Kt
三体問題	-	47.89	37.64	0	21.1
改良した三体問題	-	34.89	17.58	7.47	19.2
二体問題	0.0539	0	0	0	16.3
DWNT の合成	0.103/0.0840	35.41	30.52	0	16.4

#### (13.13)加熱,温度差 300K

	( ) ),				
	B(1/ps)	K1	K2	K3	Kt
三体問題	-	17430	17.43	0	17.4
改良した三体問題	-	0.0032	11.12	7.76	7.8
二体問題	0.039	0	0	0	11.8
DWNT の合成	0.0588/0.0615	20.28	22.33	0	10.6

(13,13)加熱, 温度差 900K

	B(1/ps)	K1	K2	K3	Kt
三体問題	-	26560	26.56	0	26.5
改良した三体問題	-	0.00009	17.46	11.59	11.6
二体問題	0.0576	0	0	0	17.4
<b>DWNT</b> の合成	0.0974/0.0877	33.61	31.87	0	16.4

#### 4.8 結果の考察と今後の課題

(5,5)加熱の場合は改良モデルが最もよく結果を近似しているため、この結果を信用してよいものと思われる.

(13,13)を加熱した結果の扱いは難しい. 改良したモデルと改良前のモデルの差が極めて大きい 上に,前者は(5,5)-(9,9)間のコンダクタンスが小さすぎ,後者は大きすぎて現実的とは思えない. 二体問題に関しては,温度差の指数関数近似がよく成立しているために適切であると考えられる が,実際には(5,5)と(9,9)がほぼ一体となって温度上昇をしている以上,コンダクタンスは(13,13) と(5,5)-(9,9)の間で計算するほうが適切であるとも考えられる.しかしそれでは他の結果との比較 ができないため,前出の結果をそのまま採用する.

本研究の結果として最も適切と思われる値を次項 Table4.3 にまとめる.

140	
種類	コンダクタンス(MW/m <sup>2</sup> k)
温度差 300K (5,5)加熱	12.9
温度差 900K (5,5)加熱	19.2
温度差 300K (13,13)加熱	11.8
温度差 900K (13,13)加熱	17.4

Table4.3 結果

熱流速の向きによって各層間のコンダクタンスが大きく変化していることは極めて興味深い 事象である.しかし、4.1節で述べた仮説については、本研究の結果は肯定的であるが、実際には 仮説を肯定する結果と否定する結果が両方出ており、本研究の結果をもって結論付けることはで きない.ただし、熱流速の向きによって全体コンダクタンスにある程度の変化がおきることは確 かであろう.

この問題に対しより精密な答えを得るためには、ノイズの影響を低減するために層の数を増や して計算を行うことや、理論的な面からの考察を加えることが必要であろう.

## 第5章 結論

第3章において、LJ原子群とSWNTの伝熱について研究した.

この研究によって、SWNTとLJ原子群の伝熱において、熱コンダクタンスとLJ原子群の密度 は指数関数で表現できることが分かった.

基本セルの SWNT の軸方向への長さは伝熱特性に影響を持たないことが分かった.

基本セルの SWNT の半径方向への大きさが伝熱特性に影響を持つことを確かめたが,その具体的な相関関係については不明である.

第4章において, MWNTの層間の伝熱を研究した.

MWNT の熱伝達はその外部を加熱するか内部を加熱するかによって異なる挙動を示すことが 分かった.

熱流速の向きによる伝熱特性の変化については、ノイズの影響が大きく、確実な知見を得られ なかった.より多くの計算結果と適切なモデルが必要であろう.

本研究で扱った事柄に関しては不明な点がいくつか存在し、なおも研究が必要であると思われ るが、本研究によって基本的な知見を得られた. 今後の研究に期待したい.

#### 参考文献

- 1) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., Nature, 318(1985), 162.
- 2) Iijima, S., Nature, 354 (1991), 56.
- 3) Iijima, S., and Ichihashi, T., Nature, 363 (1993), 603.
- 4) 斉藤弥八・坂東俊治:カーボンナノチューブの基礎(1998),59-62
- 5) Brenner, D. W., Physical Review B, 42-15 (1990), 9458-9471.
- 6) Tersoff, J., Phyical. Review Lett., 56-6 (1986) 632-635.
- 7) 山口康隆:フラーレン生成機構に関する分子動力学シミュレーション,東京大学学位論文 (1999),22-23
- 8) Hansen, J.P., Verlet, L., Physical Review, 184(1969), 151
- 9) Shenogin, S., Xue, L., Ozisik, R., Keblinski, P., Journal of Appllied Physics 95 (2004), 8136
- Guo,Liang, Conference Proceedings of Int. Symp. Micro/Nanoscale Energy Conversion & Transport 2004(2004), 3

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のお世話になりました.

丸山教授とこの研究室が自分に自由な環境と興味深い研究対象を与えてくれたことに心から感 謝しています.

塩見さん,五十嵐さんに,ご指導をいただいたお礼を申し上げます.お二人のおかげでさまざ まなことを知ることができました.

さまざまな助言と援助を与えてくれた千足さん,渋田さんにお礼を申し上げます.卒論を仕上 げるのが遅れてご迷惑をおかけしたことをここでお詫びいたします.

論文とプログラムを残してくれた谷口さん,木村さんにお礼を申し上げます.お世話になりました.

最後に、この研究室にいた全ての人にお礼を申し上げます.ありがとうございました.

## 通し番号 1-42 完

## 卒業論文

## 平成16年2月4日提出

### 指導教員 丸山 茂夫教授

### 30212 畑尾 翔