

修士論文

分子動力学法による単層カーボンナノチューブ  
の界面熱抵抗

通し番号 1 - 49 ページ完

平成 17 年 2 月 10 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

36146 五十嵐 康弘

## 目次

<b>第1章</b>	序論	4
1.1	研究の背景	5
1.2	SWNT の構造	7
1.3	SWNT の伝熱特性	9
1.4	研究の目的	11
<b>第2章</b>	計算手法	12
2.1	シミュレーション手法	13
2.2	原子間ポテンシャル	13
2.2.1	Brenner-Tersoff ポテンシャル	13
2.2.2	Lennard-Jones ポテンシャル	15
2.3	温度計算とその制御法	16
2.4	数値積分法	17
2.5	時間刻み	19
2.6	周期境界条件	20
<b>第3章</b>	SWNT と他の物質の熱コンダクタンス	21
3.1	計算の指針	22
3.2	SWNT-SWNT の熱コンダクタンス	23
3.2.1	計算方法	23
3.2.2	計算結果	24
3.2.3	集中熱容量法	25
3.2.4	SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスの算出	26
3.2.5	SWNT バンドルの特性長	27
3.3	SWNT - Lennard-Jones 分子の熱コンダクタンス	29
3.3.1	計算方法	29
3.3.2	計算結果	33
3.3.3	熱コンダクタンスの密度依存性	34
3.3.4	流体相における伝熱のメカニズム 1	37
3.3.5	流体相における伝熱のメカニズム 2	39
3.3.6	固体相における伝熱のメカニズム	42
<b>第4章</b>	結論	45
	参考文献	47
	謝辞	48

## 記号表

$a_{c-c}$	炭素原子間距離 [m]	R	界面熱抵抗 [ $m^2K/W$ ]
c	比熱 [ $J/K \cdot kg$ ]	S	接触面積 [ $m^2$ ]
Bi	ビオ数	T	温度 [K]
$d_t$	SWNT 直径 [m]	$\alpha$	適応係数
$E_k$	運動エネルギー [J]	$\varepsilon$	Lennard - Jones パラメタ [J]
$k_B$	ボルツマン定数 [J/K]	$\lambda$	熱伝導率 [ $W/m \cdot K$ ]
K	熱コンダクタンス [ $W/m^2K$ ]	$\nu$	自由度
L	SWNT 長さ [m]	$\theta$	カイラル角
n	カイラル指数	$\rho$	密度 [ $kg/m^3$ ]
m	カイラル指数	$\sigma$	Lennard - Jones パラメタ [m]
q	熱流速 [ $W/m^2$ ]	$\tau$	特性時間 [s]

## 第 1 章 序論

## 4.1 研究の背景

炭素の同素体をして古くから知られているものには、グラファイトとダイヤモンドがある。これらの物質はそれぞれ、炭素原子が  $sp^2$  結合や  $sp^3$  結合してできた、2 次元的な構造と、3 次元的な構造をもっていることが知られている。

1985 年、Kroto, Smalley, Curl の研究グループは、黒鉛固体をレーザーで蒸発させ、同時に超音波膨張によって冷却してできる炭素クラスターの質量スペクトルから、60 個の炭素原子からなるケージ状の炭素分子を発見した<sup>(1)</sup>。60 個の炭素原子が 12 個の五員環と 20 個の六員環を形成し、五員環によって面が曲率を持つことにより、全体としてはサッカーボールのような構造になる。この構造の想起したきっかけとなった建築物の設計者の名にちなんで、バックミンスターフラーレン(Buckminster Fullerene: 以下、フラーレン)と名づけた。(Figure 1-1)

この  $C_{60}$  が最もよく知られたフラーレンの構造体であるが、その後五員環の配置、六員環の数などが異なる  $C_{70}$  や  $C_{84}$  多くの同様の構造体が発見された。また、ケージの内部に La や Y, Sc を含む金属内包フラーレンなどの亜種も次々に発見され、カーボンクラスター研究の隆盛を起こした。

フラーレンの研究が盛んに行われていた 1991 年、Iijima はフラーレンをアーク放電法で生成した際に、陰極付近に積もるスラグ状の堆積物の中から、炭素でできた微細な管状の物質を発見した<sup>(2)</sup>。このとき発見されたカーボンナノチューブは炭化水素の熱分解より得られる炭素繊維よりも細く、グラファイトを丸めて筒状にしたようなものが、何層にも入れ子状になったもので、一般には多層カーボンナノチューブ(Multi Walled Carbon Nanotube: 以下 MWNT)と呼ばれている。さらに、1993 年には、ナノチューブの中でも、炭素からなるチューブが一本のみで構成される単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube: 以下 SWNT)の生成が可能となった<sup>(3)(4)</sup>。MWNT の物性がバルクのグラファイトに近いのに対し、SWNT の物性は特異であり、分子とバルクの間にある一次元物質として注目されている。

特異な物性の一例として、高い電気伝導性があること、その電気伝導性が SWNT の螺旋構造

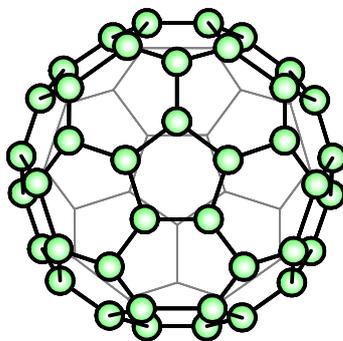


Figure 1-1 フラーレン  $C_{60}$

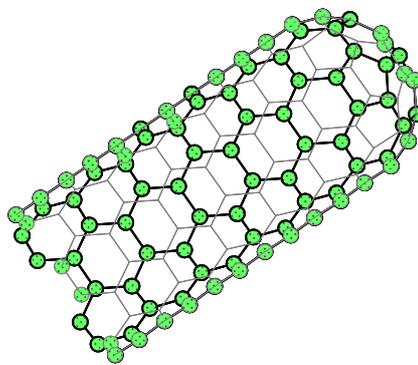


Figure 1-2 単層カーボンナノチューブ(SWNT)

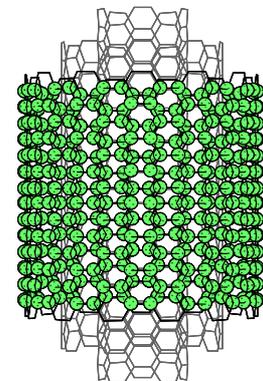


Figure 1-3 多層カーボンナノチューブ(MWNT)

によってことなること，熱伝導に関しても，電気と同じように高い伝導率を持つことが挙げられる．そのほかにも，優れた機械的強度を有することも知られている．それ故，様々な分野において SWNT の応用が期待されているが，そのために必要な大量合成法や構造の一意的な制御法などはいまだ確立されていない．

## 4.2 SWNT の構造<sup>(5)</sup>

SWNT はグラフェンシートを巻いてチューブ状の分子にした構造をしており、その直径は約 1nm から 5nm までのものが生成可能である。それに対し、長さは数  $\mu\text{m}$  から長いもので数 mm に達する非常にアスペクト比の高い分子構造である。

一口に SWNT と言っても、グラフェンの巻き方によって幾何異性体が数多く存在し、それを一意に決定するのがカイラルベクトル(chiral vector)である。カイラルベクトルによって、SWNT の直径、カイラル角(グラフェンシートの螺旋の角度)、螺旋方向のパラメタが決定されるが、物理的性質の多くは直径とカイラル角によって決定するため通常この二つが重要となり、一般的に螺旋方向は無視される。

カイラルベクトルの定義は、SWNT の円筒軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち円筒を平面に展開した図における(Figure 1-4)、等価な二点 A、B を結ぶベクトルである。カイラルベクトルは 2 次元六角格子の基本並進ベクトル  $a_1$  と  $a_2$  を用いて、

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (a_1, a_2) \quad (1.1)$$

と表す。なお、 $n$  と  $m$  は整数である。このときチューブ直径  $d_t$ 、カイラル角  $\theta$  は  $n$  と  $m$  を用いて、

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( -\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad \left( |\theta| \leq \frac{\pi}{6} \right) \quad (1.3)$$

と表せる。 $a_{c-c}$  は炭素原子間の最安定距離(本研究では 1.452 Å とした)である。

$m = 0$  ( $\theta = 0$ )、または  $n = m$  ( $\theta = \pi/16$ ) の時には、螺旋構造は現れず、それぞれジグザグ(zigzag)型、アームチェア(armchair)型と呼ぶ。その他の  $n \neq m$  かつ  $m \neq 0$  のものをカイラル(chiral)型と呼ぶ。これは螺旋構造をもつ一般的なチューブである。(次項 Figure 1-5(a)~(c))

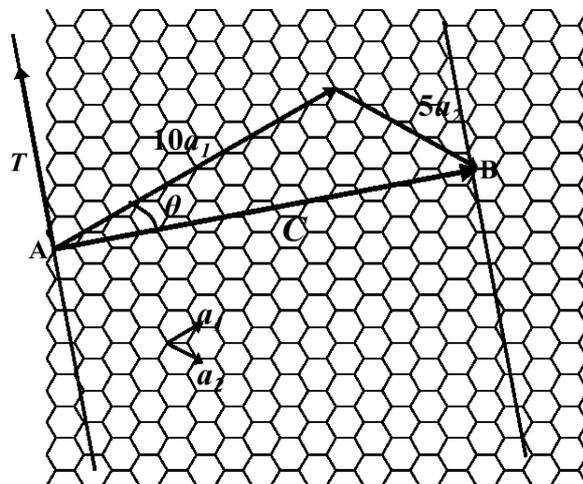


Figure 1-4 カイラルベクトル ( $C=(10,5)$ )

Figure 1-4 は, chiral 型(10,5)を展開した図である. この場合カイラルベクトルは,

$$C = 10a_1 + 5a_2 \quad (1.4)$$

となり, 点 A と点 B を重ねるようにグラフェンを巻くと(10,5)の SWNT になる. また, Figure 1-4 の  $T$  は, カイラル指数( $n,m$ )を用いて以下のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R} \quad (1.5)$$

ここでベクトル  $T$  の長さは, カイラルベクトルの長さ(これはチューブの内周長さに等しい) $l$  を用いて, 以下のように表される.

$$|T| = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (1.6)$$

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.7)$$

また,  $d_R$  は  $(2n+m)$  と  $(2m+n)$  の最大公約数である.

Figure 1-4 において, チューブのカイラルベクトル  $C$  と軸方向の基本並進ベクトル  $T$  を 2 辺としてもつ長方形がチューブの単位胞(unit cell)となる. チューブの単位胞内に含まれる六角形(つまりグラファイトの単位胞)の数  $N$  は以下のように表される.

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (1.8)$$

まこのとき, チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は  $2N$  となる.

チューブ軸方向の周期性の違いは, 時として SWNT の物性にも影響を及ぼす. 一例を挙げると, SWNT の電気伝導性について,  $n-m$  が 3 で割り切れる場合において SWNT は金属的特性を示すのに対して,  $n-m$  が 3 で割り切れない場合において SWNT は半導体的特性を示す.

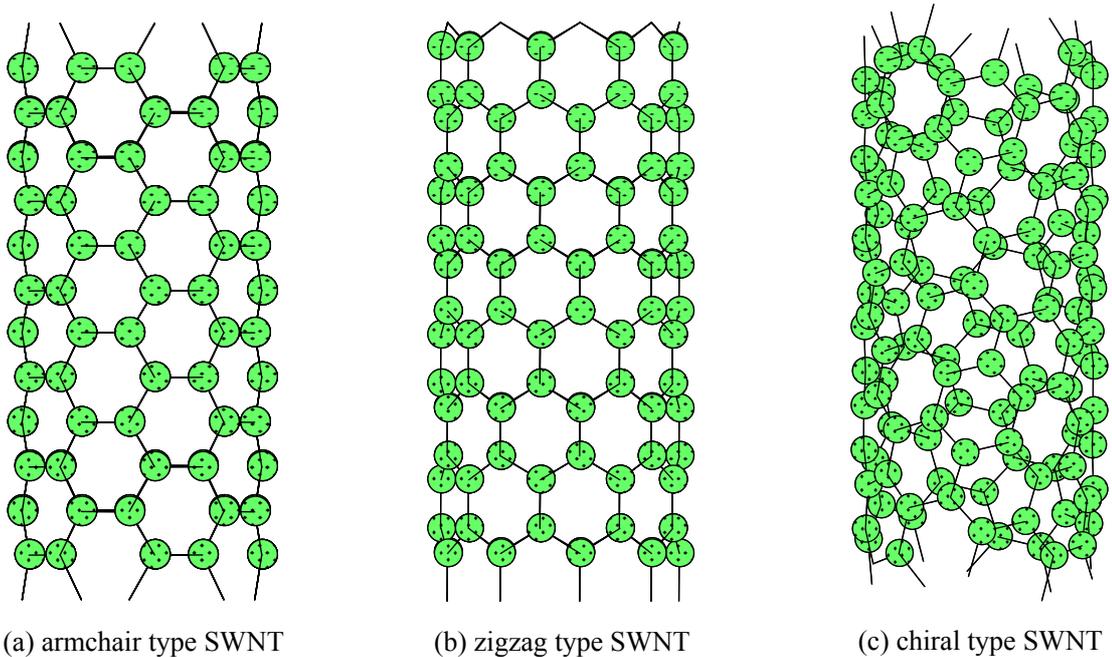


Figure 1-5

### 4.3 SWNT の伝熱特性

1.1 で述べたように SWNT の持つ材料特性のひとつとして、その高い熱伝導率をはじめとする特異な伝熱特性は大きな注目が集まっている。ナノスケールにおいて安定な構造を示す SWNT をナノスケールの熱デバイスとして用いれば、金属やシリコンなどの材料における表面劣化など、ナノスケールまでスケールダウンした時に危惧される深刻な問題を解決できる。

しかしながらナノチューブの伝熱特性に関する実験の実例は、電気伝導率などに代表される電子輸送特性に関する研究に実例に比べて乏しい。ナノスケールの材料に対して温度差を設け、かつそれを測定することは技術的に困難であり、そのことが伝熱特性に関する実験を困難たらしめていたのだが、それでも 1999 年以降徐々に実験の数も増加傾向にある。

初期の実験においては、SWNT の束を薄い紙状に成形した材料を対象として実験が行われた。この材料は SWNT を含む懸濁液から沈殿させる方法によって作られたもので、一般にナノチューブマット、もしくは Bucky Mat と呼ばれている。Hone らの研究グループによる Bucky Mat を用いた実験により、SWNT の熱伝導の温度依存性が測定され<sup>(6)</sup>、電気伝導率との比較から、熱伝導に対する電子の寄与は殆どないことが明らかになった。Hone らはさらに、強力な超伝導磁石の中で沈殿させることによって、SWNT の方向がある程度揃った Bucky Mat の生成に成功した。このマットを用いた同様の実験<sup>(7)</sup>により、熱伝導率は 10K から 400K 程度まで単調に増加するとともに、300K 程度で 200W/mK 程度の値となることが報告された。また 2000 年以降、Bucky Mat だけでなく単一の MWNT の伝熱特性に関する実験も行われている。Shi らのグループは、薄膜熱電対をカンチレバーとした走査型熱顕微鏡 (Scanning Thermal Microscope, SThM) を用いることによって温度の測定を可能にし、2001 年にはこの装置を用いた実験結果が報告されている<sup>(8)</sup>。しかし、SWNT の熱伝導率の定量的な測定には未だ至っていないのが現状である。

その一方で、2000 年前後からは分子動力学法を用いた SWNT の熱伝導率の理論計算も盛んに行われている<sup>(9),(10),(11)</sup>。報告された結果の中には、300K において 6600W/mK もの熱伝導率を計測した<sup>(9)</sup>というものもあるが、総じて計算の結果には大きなばらつきがあり、定量的に信憑性のある結果は未だに明らかでない。結果のばらつきの理由としては、計算系に温度分布を設ける方法 (Green-Kubo の公式を用いた平衡分子動力学や、非平衡分子動力学などが試されている) として最適なものが確立されていないこと、熱流束を求める上で必要な SWNT 断面積の定義がまちまちであること、計算系自体のサイズが小さいために様々なゆらぎの影響を受けやすいことなどが挙げられる。

また、SWNT の熱伝導率の計算が盛んに行われているのは、単にその伝熱特性の高さに期待してのことだけではない。近年の薄膜を用いたデバイスの発展とともに、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あげている<sup>(12)</sup>。ここで、フォノンの群速度と平均自由行程を求めるために、フォノンの散逸 (フォノン同士の干渉による

Umklapp 過程, 界面での散乱) などの定性的理解と定量的見積りのために分子動力学法を用いた解析が期待されている<sup>(13)</sup>. SWNT は, チューブ軸方向には高い熱伝導率が期待される一方で直径方向には極めて低い熱伝導率を持つことが予測されている. ここで熱伝導をフォノンの伝搬と関連付けて考えると, SWNT 内部におけるフォノンの伝搬は強い一次元性を持つ, 極めて特異な伝搬となっていることが予想される. 一次元系におけるフォノンの伝搬を考えることができる稀有な系として, SWNT は理論的にも非常に興味深い材料であると言える.

これまでの本研究室においては, フラーレンや SWNT の生成機構などの計算と同じく, Brenner-Tersoff 型の炭素原子間ポテンシャルを簡略化したポテンシャルを用いた SWNT の熱伝導率の計算が行われてきた<sup>(14)</sup> <sup>(15)</sup>. 長さにして 10~400nm 程度の SWNT を対象として行われた過去の計算の結果から, SWNT の熱伝導率が長さ依存性を有すること, また依存性の強弱は SWNT の径に影響を受けるということなどが明らかになっている)(Figure 1-6 SWNT 断面積はバンドル形成時の六角形面積として熱流束を算出).

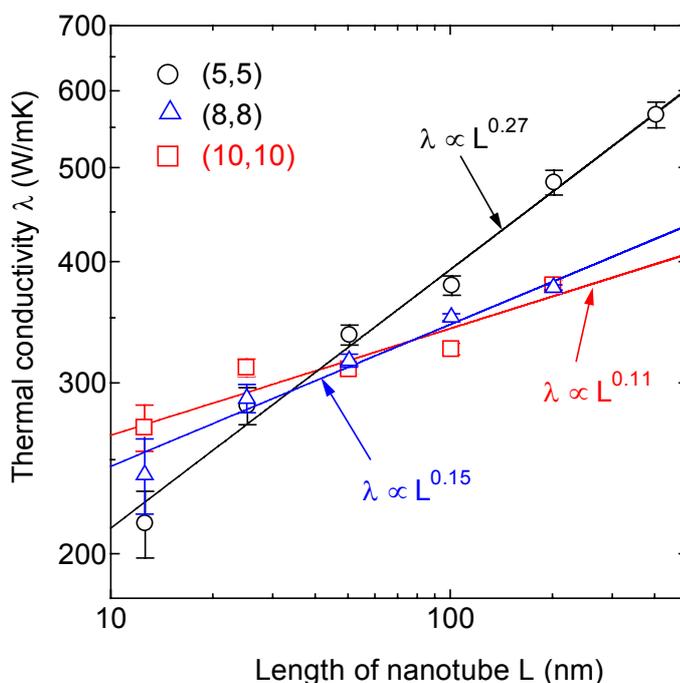


Figure1-6 SWNT 熱伝導率の長さ・直径依存性の計算

#### 4.4 研究の目的

これまで述べてきたように SWNT は発見以来, その稀なる性質が注目を集め数多くの研究がなされてきた. 加熱, 冷却の特性を知るためには, いろいろな方向での熱物性に関する知見が必要となるが, 高い熱伝導率への注目が集まったため従来の研究は SWNT 内部の伝熱特性に関するものがほとんどで, SWNT と他の物質の界面における物性を測定した例はほとんどなかった.

そこで, 本研究では SWNT と他の物質との間の熱物性として, 熱コンダクタンス(界面熱抵抗  $R$  の逆数)を測定する.

SWNT は生成された段階では束となって存在し数多くの SWNT-SWNT 界面が存在することから, まず SWNT と SWNT の間の熱コンダクタンスの測定を行う. また, そのほかの物質との熱コンダクタンスも一般的に知見を得るため, 分子間力で作用しあう分子を一般的に表す Lennard-Jones 分子との間の熱コンダクタンスも測定する.

本研究室ではこれまでも分子動力学法を用いて SWNT の熱物性を測定することに成功しており, 本研究でも分子動力学シミュレーションを用いて研究を行う. 具体的な測定方法などに関しては次章「計算方法」以降で述べていく.

## 第 2 章 計算方法

## 4.5 シミュレーション手法

前章で述べたとおり，SWNTの伝熱特性に関する問題は，ナノスケールの物質に温度差を発生させて物性を測定することが困難であるため，実験による解析が容易でない．そこで，SWNTに関する問題は，数値シミュレーションによって解析されることが多い．

本研究室では，分子動力学法の適用スケール，時間がSWNTを解析するために適していることから，これまでにSWNTの熱物性に関して多くの研究を行ってきた．そこで本研究でも同様に分子動力学法を用いて，SWNTおよびその他の物質の挙動を時間を追って解き，伝熱の特性を解析する．本章では，分子動力学法に必要な，分子間ポテンシャル，数値積分法，温度制御法，境界条件など研究の基礎になり，3章の計算に共通する点を述べていく．

## 4.6 原子間ポテンシャル

### 2.2.1 Brenner Tersoff ポテンシャル

単層カーボンナノチューブを構成する炭素原子間相互作用としては，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ポテンシャル<sup>(16)</sup>を採用した．BrennerはTersoffらが考案した多体間ポテンシャル<sup>(17)</sup>について $\pi$ 結合に関する改良を加え，炭化水素系の原子間相互作用を表現したも．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関数により無視し，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して，小型の炭化水素，グラファイト，ダイヤモンド構造など多くの構造を表現できるように改良されている．

系全体のポテンシャル $E_b$ は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される．

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B^*_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2.1)$$

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．

$$V_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)\} \quad (2.2)$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta\sqrt{2/S}(r-R_e)\} \quad (2.3)$$

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r < R_1) \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \pi & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (r > R_2) \end{cases} \quad (2.4)$$

$B^*$ は結合 $i-j$ と隣り合う結合 $j-k$ との角度 $\theta_{jik}$ の関数で，結合状態を表すように引力項の係数となっ

ている.

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj}) \quad (2.5)$$

$$B_{ij} = \left( 1 + \sum_{k(\neq i, j)} [G_c(\theta_{ijk}) f(r_{ik})] \right)^{-\delta} \quad (2.6)$$

$$G_c(\theta) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (2.7)$$

ここで式中の  $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$  は、 $\pi$  共役結合系に関する補正項であり<sup>(18)</sup>、以下のように定義される.

$$N_i = \sum_{k(\neq j)} f(r_{ik}) \quad (2.8)$$

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k(\neq i, j)} f(r_{ik}) F(r_{ik}) + \sum_{l(\neq i, j)} f(r_{jl}) F(x_{jl}) \quad (2.9)$$

$$F_{ij} = \begin{cases} 1 & (x_{ik} \leq 2) \\ \frac{1 + \cos\{\pi(x_{ik} - 2)\}}{2} & (2 \leq x_{ik} \leq 3) \\ 0 & (3 \leq x_{ik}) \end{cases} \quad (2.10)$$

$$x_{ik} = \sum_{m(\neq k)} f(r_{im}) \quad (2.11)$$

これらの値は炭化水素分子などの  $\pi$  共役結合系に関して最適化して得られたもので、ダイヤモンド構造を安定に存在させるべく追加されていると考えられる. 本研究においては、クラスタの成長を追跡する計算でないことから、計算負荷軽減の為にこの補正項は省略して用いている.

これら(2.1)~(2.11)までに用いた定数の値を以下に示す(Table 2 - 1).

Brenner ポテンシャルには、炭素原子間距離の値に重点を置きクラスタの形成に最適化されたパラメタ I と、炭素間に作用する力の値に重点を置き物性の測定に最適化されたパラメタ II が存在する<sup>(16)</sup>. 本研究では界面における伝熱特性を調べるため、エネルギーの伝播、つまり力の伝播が肝要となる. よって、パラメタは力の再現を重視したパラメタ II を用いて計算を行った.

TABLE 2-1 C-C potential parameters.

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

### 2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

異なる SWNT に属する炭素原子間，第 5 章で計算する Lennard-Jones 分子の計算には，van der Waals 力を表現するために，分子動力学で一般的に用いられる Lennard-Jones ポテンシャルを使用した．Lennard-Jones ポテンシャルは，2 原子間の距離  $r$  の一価関数として以下のように表される．

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.12)$$

$\varepsilon$  はエネルギーの次元のパラメタで，ポテンシャルの谷の深さを表し， $\sigma$  は長さの次元のパラメタで見かけの分子径を表す．Figure 2-1 にポテンシャルの概形を示す．

Lennard-Jones 分子系では， $\varepsilon$ ， $\sigma$  と分子質量  $m$  ですべての変数を無次元化することができ，それによって物質に拠らない一般性のある系を記述することができる．第 3 章の計算では Lennard-Jones 分子を表現するために  $\varepsilon$  と  $\sigma$  の値はアルゴン原子のものしているが，温度，密度といったパラメタに関しては無次元化された値を用いた．無次元化の式は，

$$\rho^* = \frac{\rho\sigma^3}{m}, \quad T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (2.13)$$

である．なお，計算に使われたパラメタは，TABLE 2.2. のとおりである．

(2.15)式からわかるように，Lennard-Jones ポテンシャルは分子間距離の 6 乗に反比例して減衰する．一方，等方的な系において，ある分子に対して距離  $r \rightarrow r + \Delta r$  の球殻の内部に存在する分

	$\varepsilon$ [J]	$\sigma$ [Å]
Ar - Ar	$1.654 \times 10^{-21}$	3.40
C - Ar	$7.975 \times 10^{-22}$	3.385
C - C	$3.3845 \times 10^{-22}$	3.37

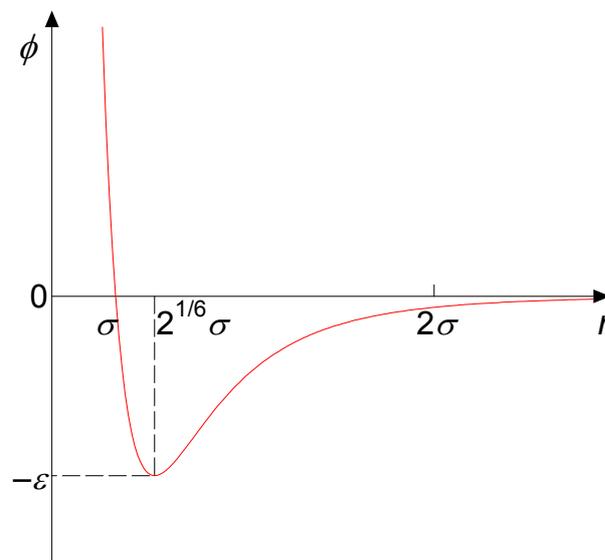


Figure2-1 Lennard-Jones ポテンシャル

子数は  $r$  の 2 乗に比例する。したがって、Lennard-Jones ポテンシャルによる力の総和は距離の増加に伴って収束する。そこで、計算負荷の軽減のため Lennard-Jones ポテンシャルに対してあるカットオフ距離  $r_c$  を設定し、それ以上距離の離れた原子間については力の計算を行わないこととする。

当然カットオフ距離を設定することにより計算の誤差は増える。そこで、計算精度と現実的な計算時間の兼ね合いでカットオフ距離は設定されるが、一般的には  $2.5 \sigma \sim 5.5 \sigma$  程度が用いられることが多い。本研究においてはカットオフとして、 $3.0 \sigma \sim 3.5 \sigma$  をの間に式(2.4)のような関数をかけることで遠方の原子との力を無視した。

#### 4.7 温度計算とその制御法

計算系の中で温度を定義したい分子に対して、その運動エネルギーの和

$$E_k = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.14)$$

を求め、温度  $T$  がそれに比例するものとして、

$$\frac{v_f}{2} k_B T = E_k \quad (2.15)$$

と定義する。式中の  $k_B$  は Boltzmann 定数で  $k_B = 1.380662 \times 10^{-23}$  [J/K]、 $v_f$  は自由度の数で、1 原子あたり 3 の自由度を持つため、原子数の 3 倍となる。シミュレーション中では、SWNT を構成する炭素原子、水分子、Lennard-Jones 分子などに対し、温度の計算を行っている。

温度を制御する方法としては、分子動力学で一般的に用いられる速度スケールリング法を用いた。制御前の温度を  $T$ 、制御したい目標の温度を  $T_{control}$  として、温度を制御する各分子の速度に

$$v' = v \times \sqrt{\frac{r T_{control} + (1-r)T}{T}} \quad (2.16)$$

という計算を行うことで目的の温度に近づける。 $r$  は温度制御の強さを定めるパラメタである。本研究では、温度制御を系全体の緩和計算中・熱コンダクタンスを測定するためのパルス的な加熱に用いることから、急激な温度制御によって系全体の構造が不自然になることを避けるため  $r = 0.6$  を用いて温度制御を行った。なお、温度制御を行う頻度は  $0.1\text{ps}$  に 1 回で、温度制御の特性時間は  $0.45\text{ps}$  となる。

## 4.8 数値積分法

分子動力学法では各分子の位置に依存するポテンシャルエネルギー関数を仮定し、その総和として系全体のポテンシャルエネルギー $E$ を定義し、各分子の挙動を Newton の運動方程式に従う質点の運動として扱う。このとき分子  $i$  に関する運動方程式は

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.17)$$

となる。差分展開は Taylor 展開の第 2 項までの近似による Verlet 法<sup>(19)</sup>を用いた。以下に Verlet アルゴリズムを示す。

微小時間 $\Delta t$ について、Newton の運動方程式の 2 階導関数を 2 次精度の中央差分で近似すると、次のようになる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.18)$$

速度は位置の時間微分を中央差分で近似した式より得られる。

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.19)$$

出発値  $\mathbf{r}_i(0)$ ,  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  を適当の与えれば、式(2.19)より質点の位置を追跡していくことができる。これが Verlet アルゴリズムである。しかし、次に示すように初期状態として質点の位置  $\mathbf{r}_i(0)$  と速度  $\mathbf{v}_i(0)$  を与えることでシミュレーションを開始することも可能である。式(2.18)と式(2.19)から  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$  を消去すると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.20)$$

この式で  $t=0$  とすれば、 $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  が得られる。

計算アルゴリズムの主要手順を示す。

1. 初期位置  $\mathbf{r}_i(0)$  および初期速度  $\mathbf{v}_i(0)$  を与える
2.  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  を計算する
3. 時間ステップ  $n$  の力  $\mathbf{F}_i(n\Delta t)$  を計算する
4. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $\mathbf{r}_i((n+1)\Delta t)$  を計算する
5.  $(n+1)$  を  $n$  としてステップ 3 の操作から繰り返す

Verlet アルゴリズムは初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴であり、そのために前項で示した速度スケールリング法が適用できないという性質がある。また速度は式(2.19)から得られるが、この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので、桁落ちに注意しなくてはならない。

そこで本研究では質点の速度と位置を同じ時間ステップで評価できるように Verlet アルゴリズムを改良した、改良 Verlet(velocity Verlet) アルゴリズムを採用した。質点の位置と速度をテイラー級数展開して、3 次以上の項を無視し、速度の展開式の 1 階微分を前進差分で近似して、次式を

得る.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.22)$$

計算アルゴリズムの主要手順を示す.

1. 初期位置  $\mathbf{r}_i(0)$  および初期速度  $\mathbf{v}_i(0)$  を与える
2. 力  $\mathbf{F}_i(0)$  を計算する
3. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $\mathbf{r}_i((n+1) \Delta t)$  を計算する
4. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $\mathbf{F}_i((n+1) \Delta t)$  を計算する
5. 時間ステップ  $(n+1)$  の  $\mathbf{v}_i((n+1) \Delta t)$  を計算する
6.  $(n+1)$  を  $n$  としてステップ 3 の操作から繰り返す

この改良 Verlet アルゴリズムでは, 質点の運動を速度とともに追跡するので式(2.19)のような方法で速度を算出するに際して生じる桁落ちという問題も生じない.

## 4.9 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある。局所誤差は1ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり、時間刻み $\Delta t$ が小さいほど小さくなる。一方、累積誤差は全区間で生じる局所誤差が累積されたもので、全ステップ数( $1/\Delta t$ に比例)が大きいほどこの誤差は増える。従って $\Delta t$ は小さければ小さいほど良いというものではない。さらに、シミュレーションの時間スケールは $\Delta t$ に比例することや、桁落ちによる誤差を招く可能性が生じることなどから $\Delta t$ はエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくとるのが望ましい。

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 $\varepsilon$ 、長さのスケール $\sigma$ によりポテンシャルが $\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ と表される場合の一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (2.26)$$

となる。ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$ 、無次元時間 $t' = t/\tau_1$ を用いると、

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \quad (2.27)$$

ここで両辺の微分項を1としてオーダーを比較して、

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_1^2} = 1, \quad \tau_1 = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} \quad (2.28)$$

として差分の時間スケール $\tau_1$ が求まる。この $\tau_1$ は $r'=1$ 、すなわち長さ $\sigma$ 移動するの要する時間のオーダーであるので、時間刻み $\Delta t$ は $\tau_1$ に対して差分誤差が出ない程度に設定する必要がある。本研究で用いたパラメータについて、 $\varepsilon = R_e = 6.325$  [eV]、 $\sigma = D_e = 1.315$  [Å]とすると、 $\tau_1 \doteq 20$  [fs]となる。

また $\Delta t$ は、熱振動数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。C-C結合の振動周波数はおよそ $1800 \text{ cm}^{-1}$ すなわち、 $5.4 \times 10^{13}$  Hzであるので、振動周期は約 $2 \times 10^{14}$ 秒程度である。したがって $\Delta t$ は $10^{-16}$ 秒のオーダー程度が望ましい。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。

#### 4.10 周期境界条件

物質の諸性質を考えると、通常のマクロな性質を持つ物質には $10^{23}$ 個程度の分子が含まれることになる。しかし、計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない。そこで、一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある。一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため、表面の影響のない内部の状態（バルク状態）をシミュレートしようとする、表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し、その内部に関して性質を調べなければならない。しかし、周期境界条件を用いれば、表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で実現できる。周期境界条件では、計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する。（Figure 2-2 は、二次元平面内の運動の場合を表す）

計算領域内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる。また計算領域内の分子には計算領域内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり、これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる。実際の計算においては、計算時間の短縮、空間当方性の実現のため、分子  $i$  に加わる力を計算する際、分子間距離  $r$  が打ち切り距離より離れた分子  $j$  からの力の寄与は無視する。ここでは、注目している分子にかかる力は、その分子を中心とした計算領域の一辺の長さ  $lv$  の立方体内にある分子からのみとした。分子  $i$  から見た分子  $j$  の位置ベクトルの成分が、 $lv/2$  より大きいとき  $lv$  だけ平行移動する事によって実現する。Figure 2-2 の場合、分子  $i$  に影響を及ぼす分子  $j$  はイメージセル内の分子  $j'$  として、逆に分子  $j$  に影響を及ぼす分子  $i$  はイメージセル内の分子  $i'$  考えるわけである。

Brenner によるポテンシャルなどカットオフ関数により打ち切り距離が定義されている場合は  $lv$  をその距離の2倍以上にとれば問題ない。一般に等方的な系では1つの分子に対して距離  $r \rightarrow r + dr$  の球殻の内部に存在する粒子の数は  $r$  の2乗に比例するので、分子間相互作用が  $r$  の-3乗以上で減衰する場合には  $lv$  を充分大きくとれば問題はないが、クーロン力などのように分子間相互作用が  $r$  の-3乗以下に比例する場合には、打ち切りに際して詳細に検討する必要がある。

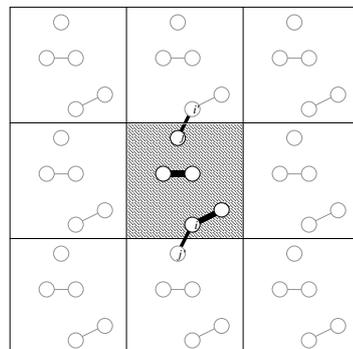


Figure 2-2 周期境界条件

### 第3章 SWNT と他の物質の熱コンダクタンス

#### 4.11 計算の指針

SWNT と他の物質の間の熱コンダクタンスを計算するにあたり，その対象として，SWNT-SWNT と SWNT-Lennard-Jones 分子を計算する．

第 1 章で述べたように SWNT は生成された状態では 1 本が単独に存在するのではなく束状になっている．そのため，SWNT の熱特性を生かしたデバイスの設計には SWNT の軸方向の熱伝導率の計算だけではなく，SWNT-SWNT 間の伝熱特性についても知見が必要となる．そこで，3.2 節では，一つ目の計算対象として，SWNT の束を選んだ．

3.3 節では，そのほかの物質との伝熱特性を調べるため，二つ目の対象として分子間力を表現する Lennard-Jones ポテンシャルで表記される分子群との系について計算する．Lennard-Jones ポテンシャルは後述のように各物理量を無次元化して計算することが可能であるため，ひとつの計算結果で，分子間力を介して SWNT と接する様々な分子について熱コンダクタンスを調べることができる．この計算ではポテンシャルパラメタとして Ar 分子のものを利用している．

#### 4.12 SWNT-SWNT の熱コンダクタンス

##### 計算方法

前節で述べたように，CVD 法などによって生成された SWNT は数十本~百本程度のバンドルになっているが，分子動力学法でその系を直接扱うことは難しい．シミュレートする時間が 100~1000 ps であることも考慮し，原子数は数千程度に収める必要がある．

そこで，周期境界条件を課したシミュレーションセル ( $60.0\text{\AA} \times 60.0\text{\AA} \times 25.1\text{\AA}$ ) に SWNT を 7 本六角格子状に配置した．周期境界条件を課していない場合，Brenner ポテンシャル (Parameter II) で計算された SWNT は 300K の条件で C - C の距離が  $1.452\text{\AA}$  前後になるため，C - C の距離を  $1.452\text{\AA}$  として周期境界条件によって残留応力が発生しないように SWNT の初期位置を設定した．SWNT のカイラリティは (5, 5) で長さは  $25.1\text{\AA}$ ，含まれる炭素原子数は SWNT 1 本あたり 200 個である．六角格子状に配置された SWNT 間の距離は，C - C 間に作用する van der Waals 力のパラメタ  $\sigma$  を用いた．

シミュレーションの開始から 190 ps の間，中央の SWNT (以下 Hot SWNT) と周囲に配置された 6 本の SWNT (以下 Cold SWNTs) をそれぞれ 300 K に温度制御を行い系全体を安定な状態にした．その後，Hot SWNT のみを，10 ps の間速度スケーリングによって加熱し，その後は一切の温度制御を停止して，系のエネルギーを保存させて計算を行った．上昇させた温度は 400~900 K の間 100 K 刻みで設定し 6 通りの計算を行った．

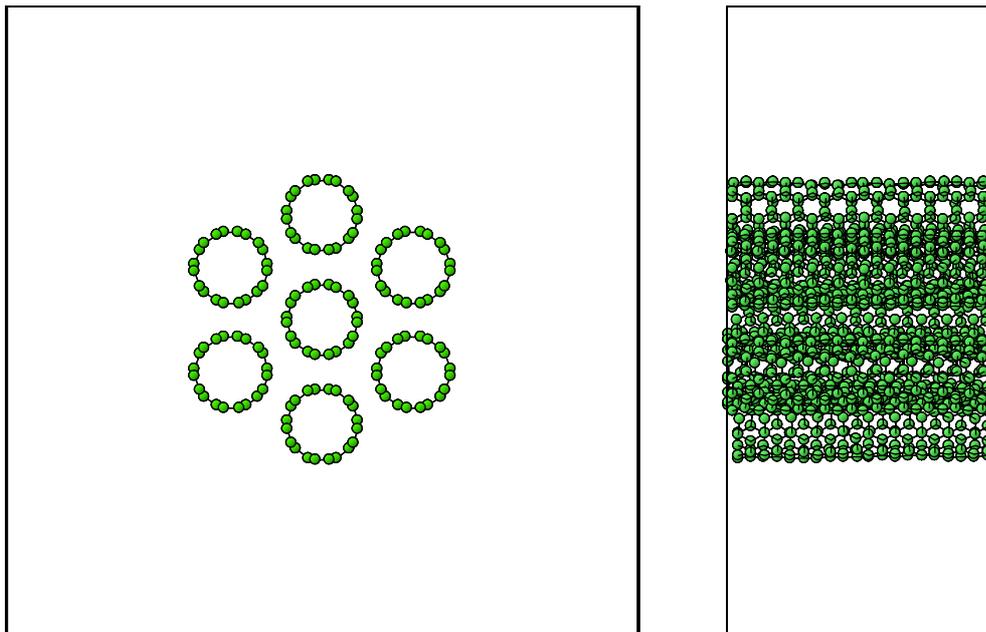


Figure 3-1 SWNT Bundle シミュレーションの初期状態.

## 計算結果

計算結果として得られる温度変化の一例を Figure 3-2 に挙げる。横軸は温度制御を停止した時間を  $t=0$  としている。温度制御を止め、緩和が始まってから、温度差が指数関数的に減衰していくことがわかる。Figure 3-3 は 400 K ~ 900 K の 6 通りの加熱温度に対して、Hot SWNT と Cold SWNTs の温度差の時間変化を重ねて描いたグラフで、加熱した時間以降の部分を示してある。縦軸が対数となっているため、指数関数的減衰の速度が直線の傾きとなって現れる。グラフ右側でグラフのばらつきが大きくなっているのは、対数軸であるため温度差が小さくなる場所ではノイズによる影響が大きく見える為である。

20 ps あたりまでのグラフを見ると、直線への近似がよく、その傾きはそれぞれのグラフで大きな差がないことがわかる。つまり、指数関数的減衰の速度に温度依存性がないことを示している。

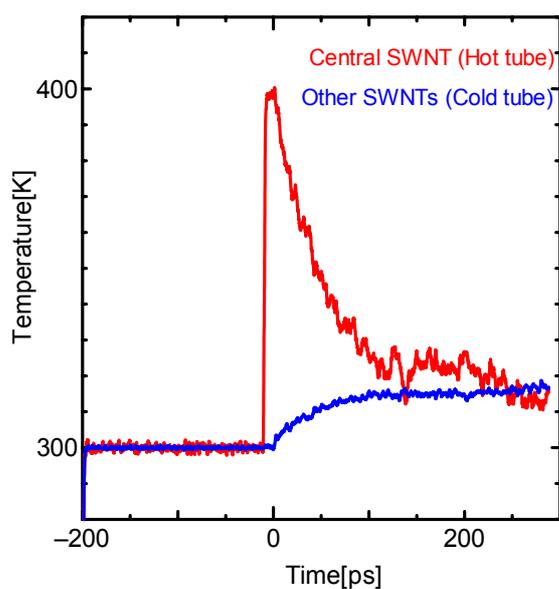


Figure 3-2 温度変化 (300 K → 400 K の例)

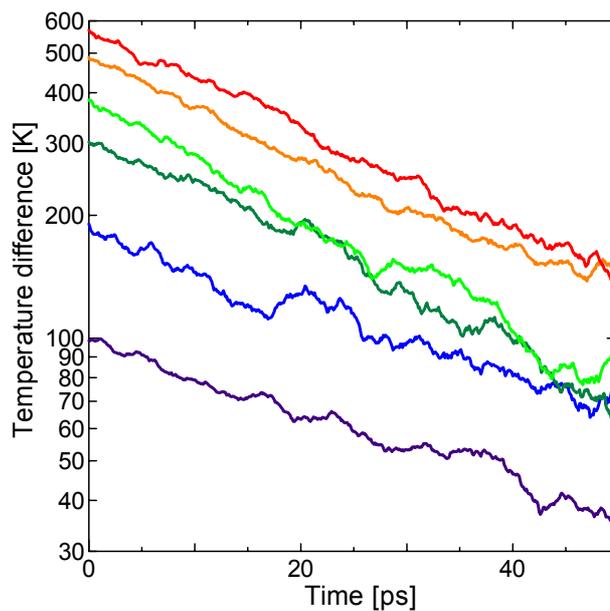


Figure 3-3 様々な計算条件での温度差の時間変化

### 集中熱容量法

2種類の物質が接触してその間に熱の授受がある場合、双方の温度変化を詳細に解析するには煩雑な解析を行う必要がある。しかし、それぞれの物質の中における熱伝導率  $\lambda$  [W/mK] と、2種類の物質の界面での熱コンダクタンス  $K$  [W/m<sup>2</sup>K] の比が小さい場合、それぞれの物質の内部に温度勾配が存在せず、温度一様の状態とみなすことができる。このように考えた場合、体積を無視し物質は熱的に点として扱えるようになり、非常に簡便な式で界面における伝熱特性を調べることができる。この手法を集中熱容量法という。

内部熱伝導率と熱コンダクタンスの比を無次元化して、

$$Bi = \frac{KL}{\lambda} \quad (3.1)$$

のように表したものを Biot 数というが、一般に Biot 数が 0.01 より小さくなる状況では、物質内温度の勾配を無視して、集中熱容量法を用いることができる。ナノスケールの物質においては長さ次元の  $L$  が  $10^9$  程度になるため入っているため、Biot 数は非常に小さくなる。つまり、比較的良い精度を保ったまま、物質を熱点と仮定することができる。

集中熱容量法をこの計算系に適用した場合、単純に2つの物質(Hot SWNT と Cold SWNTs)が接していることになるため、熱流速  $q$  は Newton 則をもちいて

$$q = KS(T_{hot} - T_{cold}) \quad (3.2)$$

のように表される。また、その熱伝達によって物質の温度も変化するため、

$$\frac{dT_{hot}}{dt} = \frac{q}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} \quad (3.3)$$

$$\frac{dT_{cold}}{dt} = \frac{q}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}} \quad (3.4)$$

となる。(3.2)~(3.4) 式をまとめると、

$$\frac{d(T_{hot} - T_{cold})}{dt} = - \left( \frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}} \right) KS(T_{hot} - T_{cold}) \quad (3.5)$$

となり、この微分方程式を解くと、

$$T_{hot} - T_{cold} = A \exp \left\{ - \left( \frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}} \right) KS t \right\} \quad (3.6)$$

となる。なお、式中の  $A$  は積分定数であり、hot や cold などの添え字は Hot SWNT と Cold SWNTs を表している。次節以降述べる SWNT-Lennard-Jones 分子の系の計算でもこの方法を用いるが、それぞれの場合において添え字は変わるものの、意味するところは接している2種類の物質である。

### SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスの算出

全小節で説明した集中熱容量法を用いて、SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスを算出する。(3.6) 式の左辺は Figure 3-2 の例にあるような Hot SWNT と Cold SWNT の温度差なので、計算結果のグラフから得ることができる。(3.6) 式の右辺と同じ形になるよう、指数関数でフィッティングを行う。Figure 3-4 は温度差と、それを指数関数でフィッティングしたものである。グラフを見てわかるように温度差が小さくなる部分では温度の揺らぎによる影響が大きくなるため、影響の少ない部分、つまり温度差を発生させてから温度勾配の大きい部分を用いて最小二乗近似を行った。計算結果から得られた近似曲線は、

$$T_{hot} - T_{cold} = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.7)$$

と表される。この  $A$  と  $\tau$  をそれぞれの計算条件に対して求め、式 (3.6) と式 (3.7) から、

$$A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = A \exp\left\{-\left(\frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}}\right) K S t\right\} \quad (3.8)$$

となる。 $A$  は加熱によって生じた温度差の初期値に当たるので熱コンダクタンスを求めるために直接的な関わりはなく、最終的には

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}}\right) \tau S} \quad (3.9)$$

とすることで、熱コンダクタンスを算出できる。

算出に用いた定数のうち、各計算条件に因らず共通する値は Table 3-1 に示した通りである。SWNT と SWNT の接触面積に関してはいくつか計算方法があるが、SWNT が束になったときに六角格子上になることを考慮して、Figure 3-5 に示したような有効な接触面積として六角柱の表面積を用いた。

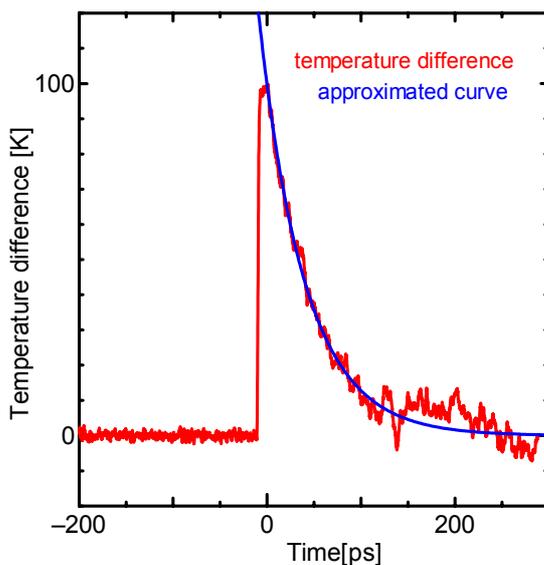


Figure 3-4 温度差とその近似曲線

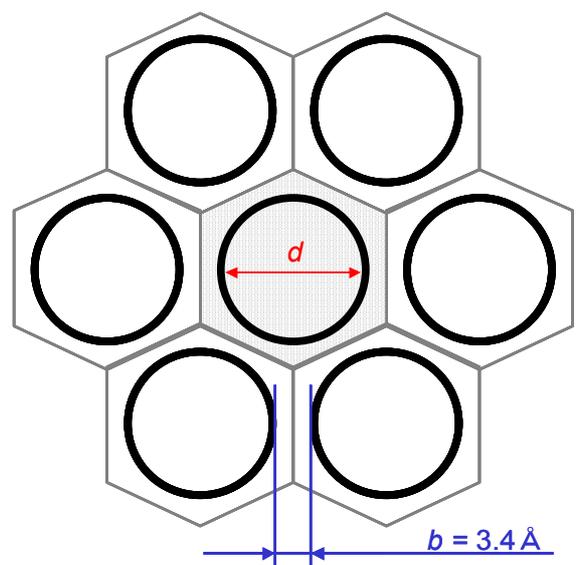


Figure 3-5 SWNT バンドルの接触面積

Table 3-2 に各計算条件でのフィッティングパラメタ  $\tau$  の値と、その値を (3.9) 式に代入して得られる熱コンダクタンスの値を示した。特性時間はおよそ 40 ps 前後となり温度による顕著な依存はない。したがって、ここから計算される熱コンダクタンスも温度による依存は見られず、10 MW/m<sup>2</sup>K 程度となる。本研究室では前年度の研究で谷口<sup>(20)</sup>が、1本のSWNTの中に、構造欠陥や同位体が存在した場合の界面における熱コンダクタンスを分子動力学法を用いて算出しているが、その結果では熱コンダクタンスは 3000 ~ 10000 [MW/m<sup>2</sup>K] と出されている。これと比較するとSWNT-SWNT間の熱コンダクタンスは軸方向と比較して 300 ~ 1000 倍もの差があることがわかる。

これは軸方向の構造が炭素の共有結合ネットワークであるのに対し、直径方向ではSWNT同士の分子間力で熱が伝えられているためである。分子間力は、共有結合と比較して非常に弱く、エネルギーの授受が効率的に行われぬ。そのため熱コンダクタンスが軸方向に比べて非常に小さくなると思われる。

### SWNTバンドルの特性長

熱コンダクタンスを見積もっただけでは、SWNTバンドルの伝熱特性を直感的に理解するには困難なため、軸方向の熱伝導と、直径方向の熱伝導の比をもって比較してみる。ニュートン則と、フーリエの式から、それぞれの方向での熱流束を考えると、

$$Q_{axial} = \frac{A\lambda\Delta T}{l} \quad (3.10)$$

$$Q_{radial} = A'K\Delta T \quad (3.11)$$

となる。なお、式中の  $A$  はSWNTの断面積、 $A'$  は側面積、 $l$  はSWNTの長さである。

軸方向に高い熱伝導率をもつため、軸方向の熱流束が大きくなるのだが、一方SWNTは非常に高いアスペクト比を持っているため、その長さによっては、直径方向の熱流束も無視できないものになると思われる。 $Q_{axial}$  と  $Q_{radial}$  の値が近づくと軸方向の熱流束に匹敵するほどの熱が直径方向に伝わるため、SWNTを方向選択的に熱移送をする素材として考えることが難しくなる。これらの値が等しくなるSWNTの長さが熱的に1次元的でありうるか否かの境界となる。そこで、

$S$ [nm <sup>2</sup> ]	$\rho_{cold}V_{cold}$ [kg]	$c_{cold}$ [J/K·kg]	$\rho_{cold}V_{cold}$ [kg]	$c_{cold}$ [J/K·kg]
18.0	$3.83 \times 10^{-22}$	1039	$6.83 \times 10^{-23}$	1039

加熱温度 [K]	400	500	600	700	800	900
特性時間 [ps]	48.8	43.1	36.1	34.8	37.7	40.0
熱コンダクタンス [MW/m <sup>2</sup> K]	8.11	9.18	10.96	11.35	10.48	9.89

その長さを求めてみると, (3.10) 式と(3.11) 式から

$$\frac{A\lambda\Delta T}{l} = A'K\Delta T \quad (3.12)$$

のようになり, 断面積, 側面積をそれぞれ代入すると,

$$\frac{(\pi d^2/4)\lambda}{l} = (\pi dl)K \quad (3.13)$$

となる.  $l$  に関して整理すると,

$$l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda d}{K}} \quad (3.14)$$

のようにまとめられる.

(3.14) 式に熱伝導率  $\lambda = 1000$  [W/m<sup>2</sup>], 熱コンダクタンス  $K = 10$  [MW/m<sup>2</sup>K], 直径  $d = 1$  [nm] を代入して特性長を調べてみると,  $l = 1.5$   $\mu\text{m}$  程度となる. つまり,  $\mu\text{m}$  オーダーの長さになる SWNT においては軸方向の熱流束が, 直径方向と同程度になり, それ以上の長さにおいては軸方向に運ばれる熱の方が小さくなる.

#### 4.13 SWNT-Lennard-Jones 分子の熱コンダクタンス

##### 計算方法

前述のように SWNT と分子間力をおよぼしあう物質を一般化して扱うため，SWNT と Lennard-Jones 分子群を対象にシミュレーションを行う．現象を単純化するため，扱う SWNT は 1 本としてその周りに様々な密度の Lennard-Jones 分子を配置する．Hansen らが作った Lennard-Jones 分子群の相図 (Figure 3-6) <sup>(21)</sup> を使用して，気体・気液二相・液相・固相・超臨界流体の域にわたって条件を設定した．Figure 3-6 の密度，温度は無次元化された軸となっているが，無次元化については (2.13) 式のとおりだが，ここに再掲しておく．

$$\rho^* = \frac{\rho\sigma^3}{m} \quad , \quad T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (3.15)$$

SWNT はカイラリティは (5, 5)，長さは 50.2 Å のもの(炭素原子数 400)を 1 本セルの中心に周囲に計算条件にあった密度で Lennard-Jones 分子を配置する．計算条件によって密度が最大の場合で，最小の条件の 1000 倍程度になるので，同じセル容積で計算することは計算能力の上で不可能である．よって，分子数をほぼ一定にし，容積を変化させることで調整した．なお，セルには周期境界条件を課しているので，SWNT の軸方向のセルサイズ  $l_x$  は前節同様に SWNT の長さを考慮して予備応力が発生しないようにしている．したがって，実質それ以外の方向のセルサイズ  $l_y$ ， $l_z$  を変化させた．

Lennard-Jones 分子を配置する場所は SWNT 付近を除いた空間のみなので，密度は

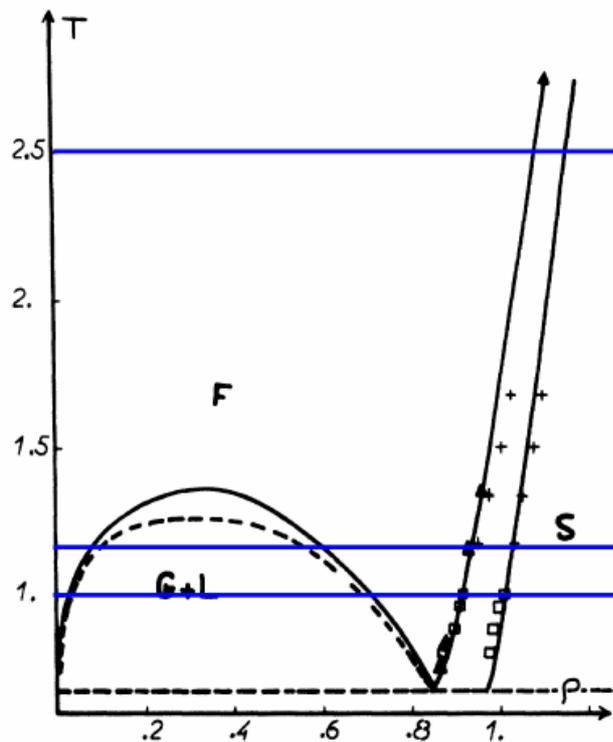


Figure 3-6 Lennard-Jones 分子の相図

$$\rho = \frac{N_{Ar}}{l_x \{l_y l_z - \pi(d + \sigma_{C-Ar})^4 / 4\}} \quad (3.16)$$

として計算した。

Lennard-Jones パラメタとして Ar の値を用いて計算したため、設定する無次元密度からアルゴンの  $\rho$ ,  $m$  を用いてセルサイズ, Lennard-Jones 分子数を決定し, SWNT 付近を除いた fcc 格子状に分子を配置する。

計算開始から状態が安定するまで系全体を緩和させるが, 緩和までに相変化が発生すると安定までの時間が非常に長くなる。そのため, 安定させる相によって, Figure 3-7 (a) (b) のように初期の Lennard-Jones 分子間の距離を定めた。気相では, セル全体に均等に配置されるように決定し, 液相・固相では Lennard-Jones ポテンシャルパラメタの  $\sigma$  を分子間の距離として決定し, 安定となるまでの計算量が少なくなるようにした。

可変の計算条件としてもうひとつ挙げられるのが, 温度である。温度には, 前項 Figure 3-6 中に青線で示したように,  $T^*=1.0, 1.2, 2.5$  の3通りを設定した。 $T^*=1.0$  と  $1.2$  に関しては, 相変化が起こる温度条件で,  $T^*=2.5$  では超臨界流体での計算を行うことを意図し選択した。なお, この設定温度は初期緩和段階での温度であり, 後述のように SWNT を過熱した後, 収束する温度はそれとは別のものになる。

以上のように初期条件を設定し, 密度・Lennard-Jones 分子の相が熱コンダクタンスに与える影響を調べるため, 分子動力学シミュレーションを行った。なお, 計算条件を詳細に列挙したも

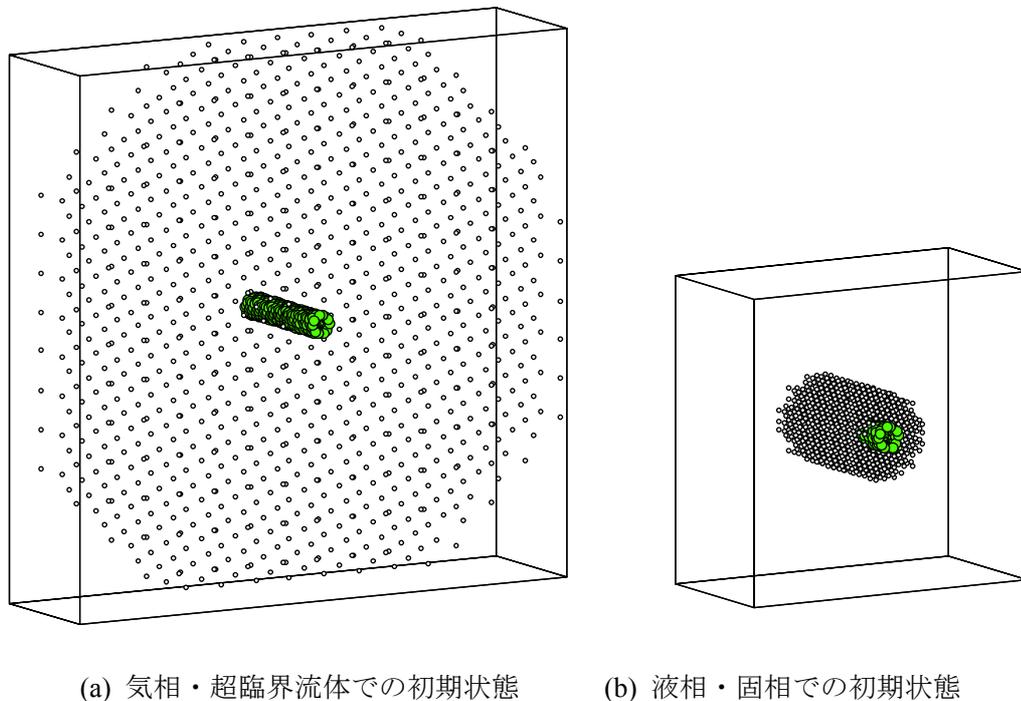


Figure 3-7 初期状態

のが次項に掲載した Table 3-3 である。

シミュレーションの概要は前節の SWNT-SWNT の計算と同様, SWNT と Lennard-Jones 分子に温度差をつけて, 温度差の緩和速度を測定することで熱コンダクタンスを算出する。

まず, 計算の準備段階として系全体に速度スケール法による温度制御を加えて, シミュレーション開始時の設定温度で安定な状態にする。Table 3-3 に示した計算条件によって, 平衡までの時間は非常にばらつきが大きい。

平衡に至ったか否かの判定の指針には, 系全体の全エネルギー(運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和)が 100 ps 程度の時間, 揺らぎ以上の平均値の変化がなくなった状態で平衡に達したと判断した。緩和計算における全エネルギーの変化の一例を Figure 3-8 に示した。それぞれ対応するスナップショットが Figure 3-9 のである。

液相・固相は初期配置を前項 Figure 3-7 のようにすることで安定までの時間を短縮できているため, 100 ps ~ 400 ps 程度の緩和計算で, 平衡に達する。一方, 気相となる密度を設定した系では, SWNT 付近のみ, SWNT との比較的強い分子間力で引かれるために液相のようになる。つまり, 局所的に相変化のような現象が起こるため, 平衡に達するまでの時間が非常に長くなる。また, 若干の相変化による全エネルギーの変動は非常に小さいため, 全エネルギーによる平衡の判断が困難である。したがって気相においては平衡に至る判断材料として, SWNT から 8.0 Å (SWNT と) 以内の距離にある Lennard-Jones 分子の数を調べた。系のなかで最も平衡までのタイムスケールが長い部分が SWNT 近傍のであるため, その部分が安定になることで, 局所的な相変化が平衡に達したと判断し, 次の計算過程に移行することとした。

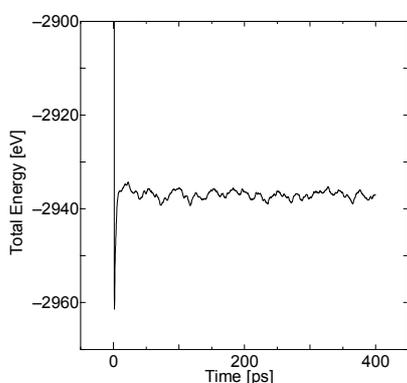


Figure 3-8 気液二相における平衡状態までのエネルギー変化

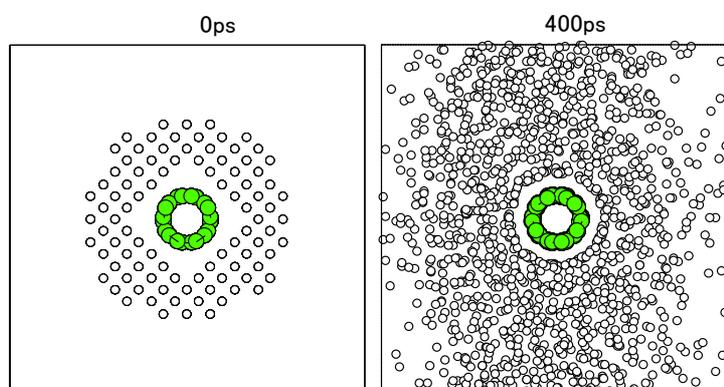


Figure 3-9 初期配置と平衡状態のスナップショット

$T^*$	$\rho^*$	$l_x$ [nm]	$l_y, l_z$ [nm]	$V$ [nm <sup>3</sup> ]	$N_{Ar}$	Table 3-3 Phase	計算 $T^*$	条件一覽 $\rho^*$	$l_x$ [nm]	$l_y, l_z$ [nm]	$V$ [nm <sup>3</sup> ]	$N_{Ar}$	Phase
1.0	0.001	5.03	80	32191	820	Gas	1.2	0.020	5.03	20	2012	1024	Gas
	0.004	5.03	40	8047	820			0.040	5.03	15	1131	1152	
	0.010	5.03	25	3143	820	0.100		5.03	10	503	1280	Gas - Liquid	
	0.020	5.03	20	2012	1024	0.202		5.03	7	246	1254		
	0.040	5.03	15	1131	1152	0.406		5.03	5	125	1280	Liquid	
	0.100	5.03	10	503	1280	0.615		5.03	4	80	1229		
	0.202	5.03	7	246	1254	0.836		5.03	3	45	922	Solid	
	0.406	5.03	5	125	1280	1.044		5.03	3	45	1152		
	0.615	5.03	4	80	1229	1.148		5.03	3	45	1267	2.5	Super critical
	0.836	5.03	3	45	922	1.252		5.03	3	45	1382		
	0.940	5.03	3	45	1037	0.001	5.03	30	4526	71			
	1.000	5.03	3	45	1104	0.001	5.03	20	2012	64			
	1.044	5.03	3	45	1152	0.001	5.03	30	4526	161			
	1.100	5.03	3	45	1214	0.002	5.03	30	4526	241			
	1.148	5.03	3	45	1267	0.006	5.03	20	2012	302			
	1.200	5.03	3	45	1324	0.007	5.03	30	4526	782			
	1.252	5.03	3	45	1382	0.018	5.03	20	2012	906			
	1.300	5.03	3	45	1434	0.024	5.03	20	2012	1208			
	1.357	5.03	3	45	1497	0.030	5.03	20	2012	1510			
	1.400	5.03	3	45	1545	0.035	5.03	20	2012	1813			
1.461	5.03	3	45	1612	0.041	5.03	20	2012	2115				
						0.043	5.03	30	4526	4996			
						0.047	5.03	20	2012	2417			
						0.053	5.03	20	2012	2719			
						0.059	5.03	20	2012	3021			
						0.198	5.03	5	125	623			
						0.302	5.03	5	125	952			
						1.017	5.03	5	125	3204			

系全体の緩和計算が終わったあと、SWNTのみを速度スケーリングを用いて  $2T^*$  [K] で 10 ps の間加熱する。  $T^*$  はそれぞれの計算条件における初期温度である。つまり、Lennard-Jones 分子のほうは  $T^*$  [K]、SWNT は  $2T^*$  [K] として温度緩和の過程を開始する。

その後は、すべての温度制御を停止して、系全体の全エネルギーを一定に保った状態で計算を継続し、温度差が十分に小さくなるまで温度差が緩和された時点で計算を終了する。

### 計算結果

前節、SWNT-SWNT の計算の結果と同じように、SWNT と Lennard-Jones 分子の温度は指数関数的に収束していく。収束していく様子は Figure 3-10 に示したとおりである。温度差、およびその近似曲線を示したのが Figure 3-11 である。

計算条件によっては、Lennard-Jones 分子が相変化する条件付近で計算が開始されるため、SWNT との熱の授受とともに、若干の相変化が現れるものもある。その場合、運動エネルギーからポテンシャルエネルギーへの流れが大きくなるため、全体として温度が下がり、指数関数型の近似曲線と離れる場合がある。前節で述べたように、温度差が小さくなると温度ゆらぎの影響が大きくなるという理由に加えこのような理由で、温度制御を停止してから間もない、温度勾配の大きい部分で最小二乗近似を行った。

SWNT-SWNT の計算と同様に、指数関数型で近似できるので、熱コンダクタンスの算出までの手法は集中熱容量法を用いた。コンダクタンスを算出する最終的な式のみ再掲しておく。

$$K = \frac{1}{\left( \frac{1}{\rho_{SWNT} c_{SWNT} V_{SWNT}} + \frac{1}{\rho_{LJ} c_{LJ} V_{LJ}} \right) \tau \mathcal{S}} \quad (3.17)$$

各パラメタの値は、Table 3-4 に示すとおりである。

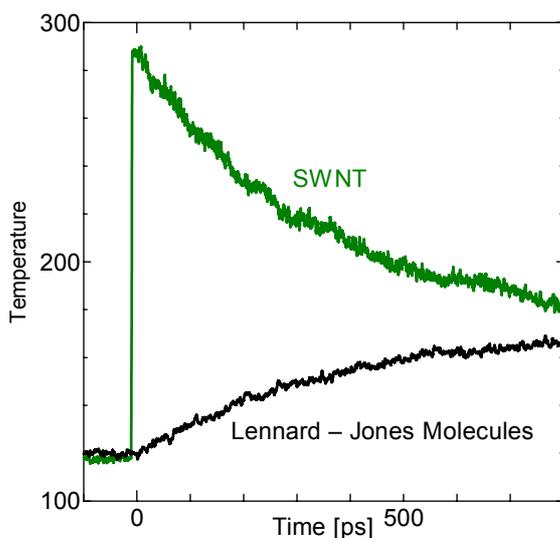


Figure 3-10 SWNT と Lennard-Jones 分子の温度変化の一例 ( $T^*=1.0$ ,  $\rho^*=0.60$  の場合)

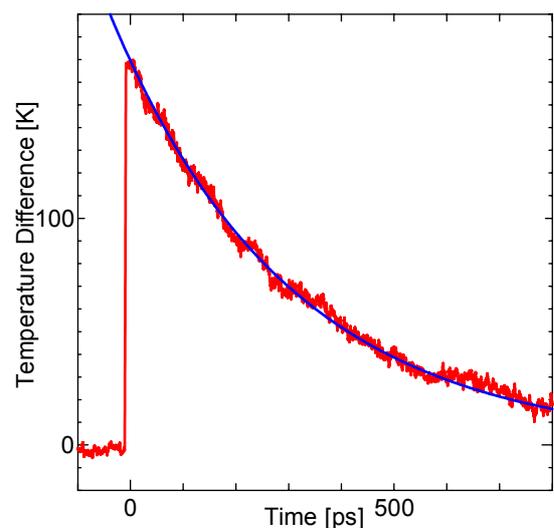


Figure 3-11 SWNT と Lennard-Jones 分子の温度差の変化と、その近似曲線

SWNT-SWNT の計算では、SWNT が六角格子状に並ぶことを考え、接触面積を六角柱と考え算出したが、この系においては、Figure 3-12 のように SWNT の周りに筒状の Lennard-Jones 分子層ができるため、その中間に側面が作られる円柱の側面積を以って接触面積とした。円柱の直径は、SWNT の直径に炭素と Lennard-Jones 分子の間のポテンシャルパラメタ  $\sigma_{C-Ar}$  を加えたものとした。つまり、SWNT と Lennard-Jones 分子の接触面積は、

$$S = \pi(d_{SWNT} + \sigma_{C-Ar}) \cdot l_{SWNT} \quad (3.18)$$

として算出した。

以上のようにして計算された熱コンダクタンスの値は、次項 Table 3-5 と Figure 3-13 にまとめたとおりである。グラフの方は、温度による色分けと、Lennard-Jones 分子の相によるマークの分類がなされている。

Table 3-4 集中熱容量法に用いたパラメタ

$S$ [nm <sup>2</sup> ]	$\rho_{SWNT}V_{SWNT}$ [kg]	$c_{SWNT}$ [J/K·kg]	$\rho_{LJ}V_{LJ}$ [kg]	$c_{LJ}$ [J/K·kg]
18.0	$3.83 \times 10^{-22}$	1039	LJ 分子数に依存	312

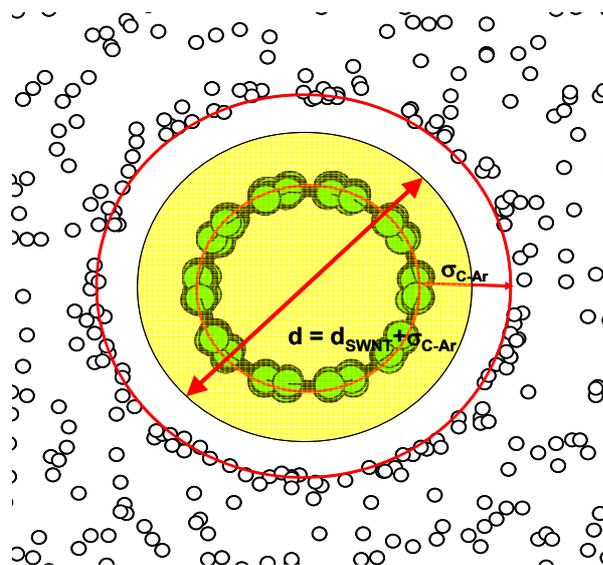


Figure 3-12 接触面積  $S$  の定義

Table 3-5 計算条件と熱コンダクタンスの値

$T^*$	$\rho^*$	$K$	$T^*$	$\rho^*$	$K$	$T^*$	$\rho^*$	$K$
1.00	0.0010	0.027	1.20	0.0200	0.531	2.50	0.0006	0.028
1.00	0.0040	0.235	1.20	0.0401	0.639	2.50	0.0013	0.071
1.00	0.0103	0.421	1.20	0.1004	1.213	2.50	0.0014	0.050
1.00	0.0200	0.461	1.20	0.2015	1.010	2.50	0.0021	0.070
1.00	0.0401	0.629	1.20	0.4062	1.096	2.50	0.0059	0.270
1.00	0.1004	0.821	1.20	0.6147	1.154	2.50	0.0068	0.168
1.00	0.2015	0.750	1.20	0.8356	2.130	2.50	0.0177	0.453
1.00	0.4062	0.797	1.20	1.0440	2.495	2.50	0.0236	0.532
1.00	0.6147	1.137	1.20	1.1482	3.682	2.50	0.0295	0.645
1.00	0.8356	1.513	1.20	1.2524	4.532	2.50	0.0355	0.631
1.00	0.9398	1.464				2.50	0.0414	0.755
1.00	1.0005	1.840				2.50	0.0434	0.722
1.00	1.0440	1.768				2.50	0.0473	0.726
1.00	1.1002	2.777				2.50	0.0532	1.022
1.00	1.1482	2.520				2.50	0.0591	1.058
1.00	1.1999	3.631				2.50	0.1977	2.596
1.00	1.2524	4.422				2.50	0.3021	2.362
1.00	1.2996	5.268				2.50	1.0168	7.796
1.00	1.3566	6.217						
1.00	1.4001	7.203						
1.00	1.4609	6.594						

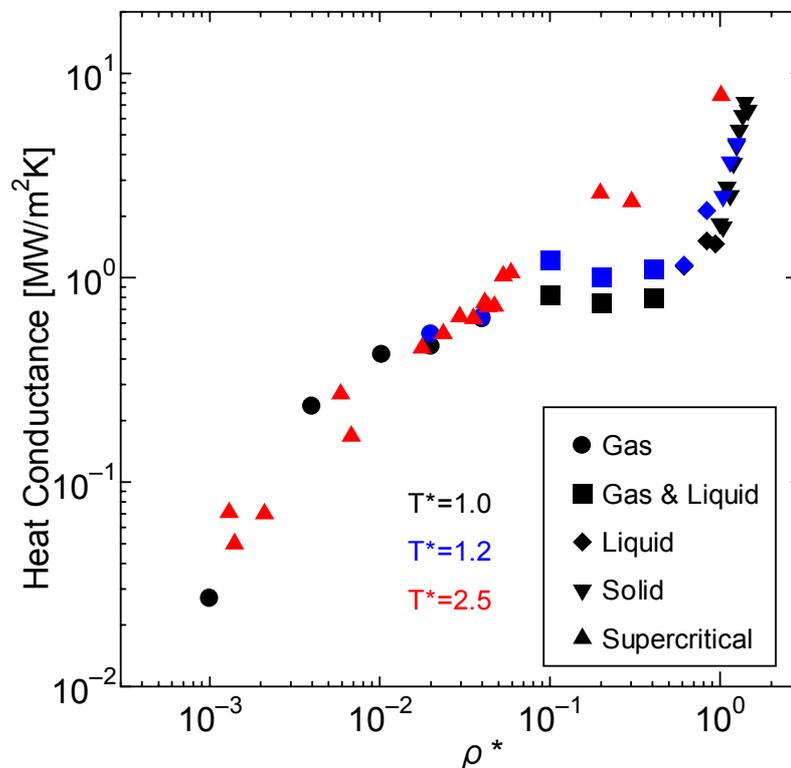


Figure 3-13 無次元密度，無次元温度と熱コンダクタンスの関係

### 熱コンダクタンスの密度依存性

SWNT の周辺に存在する Lennard-Jones 分子の密度によって熱コンダクタンスが変化し、密度が高いほどコンダクタンスも高くなるという結果は直感的にも理解しやすい。Figure 3-13 を見て気づくことは、依存の仕方が Lennard-Jones 分子の相によってことなるということである。

超臨界流体においては、密度と熱コンダクタンスの関係が直線上に乗る。Figure 3-13 は対数表示となっているので両者の関係は  $K = \rho^{*A}$  となり、最小二乗近似で  $A = 0.73$  が求められた。

また、 $T^* = 1.0, 1.2$  においても、気相における熱コンダクタンスは超臨界の場合と同様でほぼ直線上にデータが並んでいる。しかし、流体の凝縮が始まり気液 2 相となると、気液の分離が起こるため、密度が増加しても熱コンダクタンスは増加せず、ほぼ一定の値をとるようになる。さらに密度が上がり、完全に液相となったところから再度熱コンダクタンスは上昇し始める。固相では、密度を大きく変動させることができないため、各データの密度差が小さいが、熱コンダクタンスの値は敏感に変動するためグラフ上の傾きは他の相に比べて急になる。

### 流体相における伝熱のメカニズム 1

Lennard-Jones 分子が流体である条件でのデータで特徴的なのが気液 2 相の場合であることは前述のとおりである。その原因として考えられるのは、SWNT 付近の密度が気液 2 相ではあまり変化しないことである。

Figure 3-14 は  $\rho^* = 0.01 \sim 0.60$ 、気相から液相までの条件において、SWNT を加熱する直前、つまり系を安定させたときのスナップショットである。SWNT と Lennard-Jones 分子の間に Lennard-Jones 分子同士に比べ比較的強い分子間力が働くため、SWNT 付近に Lennard-Jones 膜ができている。SWNT 付近の膜自体は Lennard-Jones 分子が気相であっても存在するが、気相においては全体の密度増加とともに、膜付近の局所的な密度（以下、局所密度と呼ぶ）も増加することがシミュレーションを可視化した図からわかる。

しかし、密度が上昇し、Lennard-Jones の一部が液相になり始めると、相変化した部分が SWNT に付着する(Figure 3-14, 右下( $\rho^* = 0.10$ )). さらに気液 2 相となる領域で密度を上げていくと、セルの中で液相の占める割合が増えてくる。局所密度に着目すると、SWNT に付着する液滴が大きく

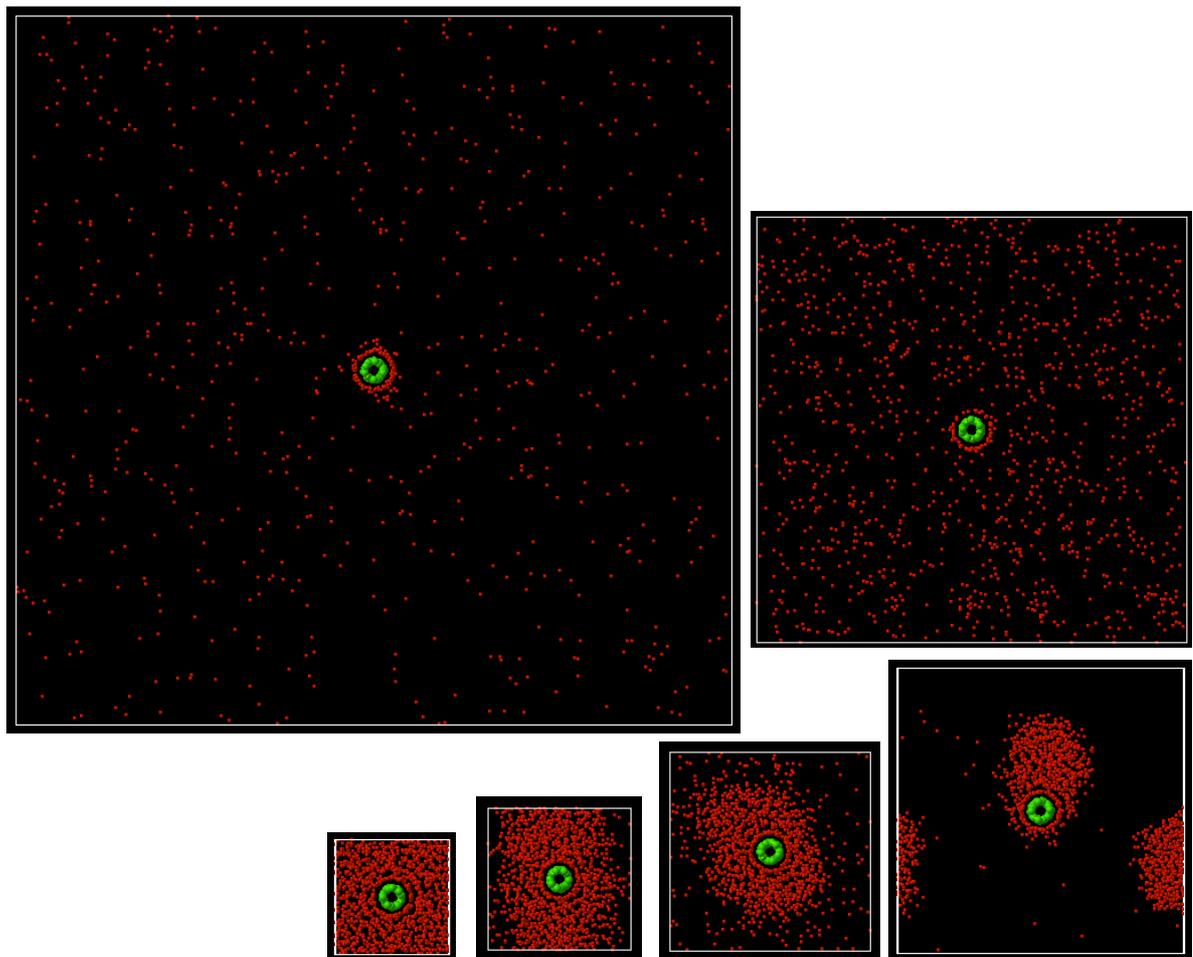


Figure 3-14 Lennard-Jones 分子の相と SWNT 付近の状態.  
(左上から時計回りに  $\rho^* = 0.01, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60$ )

なるだけで、局所密度自体は変化しない。

以上のように、シミュレーションを可視化した図から、熱コンダクタンスの相依存性と、局所密度の相依存性の間に類似が見られるため、Lennard-Jones 分子の全体の密度と局所密度の関連をしらべた。

Figure 3-15 は、Figure3-14 で示した各計算条件において、SWNT からの距離と、その場所における Lennard-Jones 分子の密度分布をグラフにしたものである。完全な気相や液相では密度変化に応じてグラフの形が変化するのに対し(グラフ中の青線・赤線)、黒線で示した気液 2 相の条件では密度を変化させた 3 つのグラフがほぼ重なっていることがわかる。言い換えれば、気液 2 相において密度変化が局所密度に大きな変化をもたらさないことが分かる。

Figure 3-15 のグラフの中で SWNT からの距離が 2~5 Å の範囲での密度の最大値を求めて、全体密度との関係をグラフに示したのが Figure3-17 であり、 $T^* = 1.0$  の場合と、 $T^* = 2.5$  の場合の 2 通りについて示してある。なお、再掲となるが密度と熱コンダクタンスの関係も併載しておく。熱コンダクタンスの変動が、局所密度の変動と同様であることが明白にわかる。以上より熱コンダクタンスに直接影響する因子が、SWNT 付近にできた Lennard-Jones 膜の密度であることがわかった。

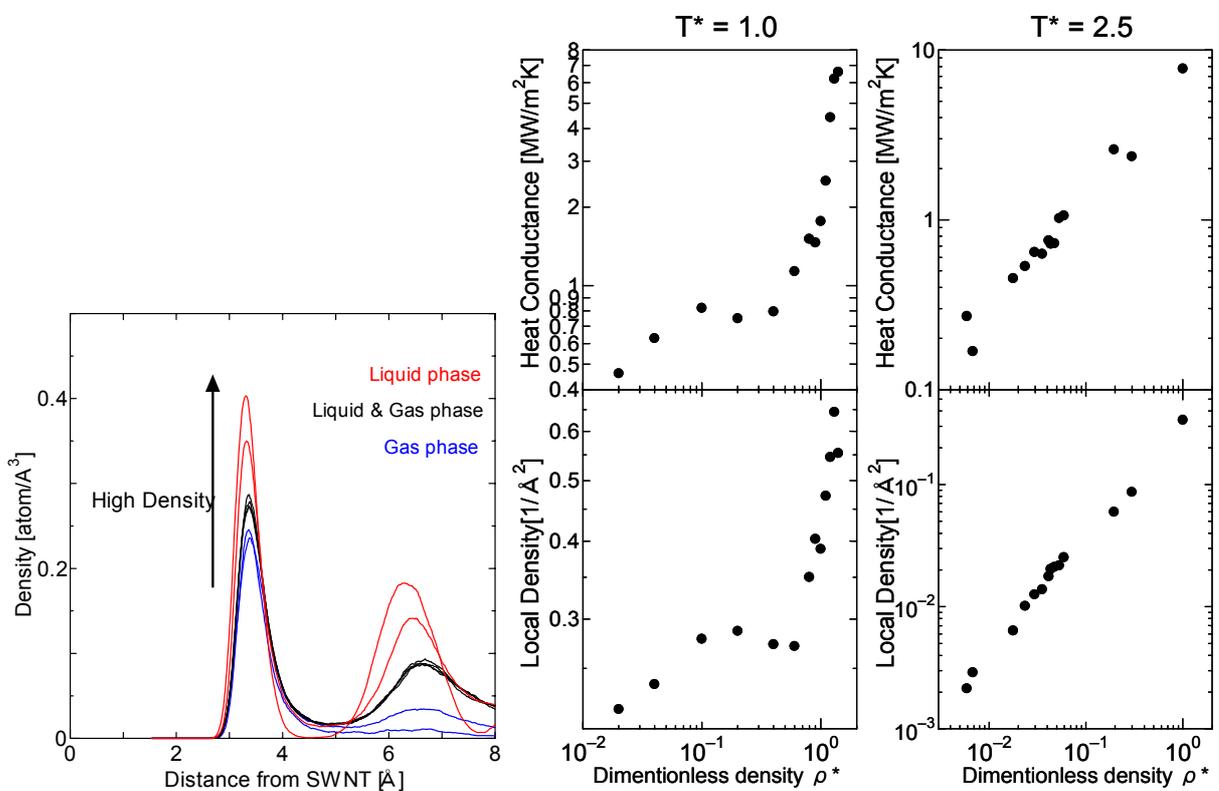


Figure 3-15 SWNT 付近の密度分布

Figure 3-16 SWNT 付近の最大密度と全体の密度の関係

## 流体相における伝熱のメカニズム 2

固体面と流体の熱伝達は、固体面への分子の衝突という概念で考えるのが一般的である。SWNT は 1 次元的な構造を持つ分子で、個体とは異なるものの前述のように界面付近に相変化した膜が形成されるなど、熱を伝えるメカニズム的に共通点が多く、この問題も衝突によるエネルギー交換という考え方で現象を説明できるのではないかと考えられる。

前小節で述べた結論は、SWNT 付近に形成される膜の密度、言い換えれば SWNT に隣接している原子数によって熱コンダクタンスが決まるというものであった。この小節では膜に含まれる原子数ではなく、膜のエリアに出入りする原子数、つまり SWNT と Lennard-Jones 分子の衝突回数との関連を考察する。

2 種類の分子を剛体球として考えた場合の衝突頻度は幾何学的に考えると簡単に求めることができる<sup>(22)</sup>。衝突断面積を  $S$ 、相対速度を  $v$  とすると単位時間に粒子 A が通過する体積は、 $Sv$  であり、その中に存在する粒子 B の数だけ衝突する。さらに、粒子 A の数密度をかけると、単位時間、単位体積あたりの衝突回数となるので

$$Z = n_A n_B v S \quad (3.19)$$

となる。 $(n_A, n_B)$  はそれぞれの粒子の数密度)

シミュレーションを行ったセル内での衝突回数を同様の考え方で計算する。セル内では SWNT が 1 本しか存在しないので、それに対する Lennard-Jones 分子の衝突を考える。厳密に考えると、SWNT 周辺に Lennard-Jones 分子膜が存在するため、その分子膜に対する衝突も数え、

$$n_{LJ} = \frac{\rho^* m}{\sigma^3}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}, \quad S = l_{SWNT} (d_{SWNT} + \sigma_{C-LJ} + \sigma_{LJ-LJ}) \quad (3.20)$$

となり、

$$Z = n_{LJ} \bar{v} S = \frac{\rho^* m}{\sigma^3} \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} l_{SWNT} (d_{SWNT} + \sigma_{C-LJ} + \sigma_{LJ-LJ}) \quad (3.21)$$

とまとめられる。よって、衝突回数は密度に比例し、温度の 1/2 乗に比例する。しかし、実際にはこの衝突のうちの一部は SWNT と衝突するのではなく SWNT に付着した Lennard-Jones 分子膜に衝突して跳ね返される。膜に衝突する位置は SWNT のカットオフ距離内ではあるが、第一近接である膜に比べると距離が 2 倍になる。Lennard-Jones ポテンシャルを表す(2.15)式からわかるようにポテンシャルは距離の 6 乗に反比例し、力は距離の 7 乗に反比例する。つまり、膜にある原子と比べると SWNT と直接作用する力は 1/100 以下になるため無視できるほどのエネルギー交換量になってしまう。

したがって、衝突回数の算出方法として簡便な剛体球モデルを利用することができず、シミュレーションから衝突回数を直接数えることにする。衝突を数えるにあたり衝突の定義が必要になる。この計算では、SWNT 付近の膜に含まれることを以って熱の授受がなされるため、膜の外部から膜の存在する SWNT から  $1.5 \sigma_{C-LJ}$  に入り、そこに一定時間以上存在したするというプロセス

を1回の衝突と数えることにする．膜への滞在時間  $t_{Collision}$  は 1 ps, 2 ps, 5 ps の3通りで衝突回数を調べてみた．

衝突の頻度を得られる原子の軌跡データから得られた衝突頻度を Figure 3-17 に示した．図に挙げた例は  $T^* = 1.0$ ,  $\rho^* = 0.80$  で Lennard-Jones 分子は液相の状態である．

Figure 3-17 の直線の傾きから衝突を定義する時間  $t_{Collision} = 1.0$  [ps]としたとき 1 ps に 4.05 回衝突していることがわかる．よって，衝突の間隔  $\Delta t$  は 0.246 ps である．なお， $t_{Collision} = 2.0, 5.0$  としたときの衝突回数はそれぞれ，2.97, 2.42[1/ps]であり，衝突の間隔  $\Delta t$  はそれぞれ 0.336, 0.413 [ps] である．衝突によるエネルギーの交換率を表す，適応係数  $\alpha$  は衝突前の温度差と衝突後の温度差を表し

$$\alpha = \frac{T'_{SWNT} - T'_{LJ}}{T_{SWNT} - T_{LJ}} \quad (3.22)$$

と定義される． $\Delta t$  ごとに衝突が起こるのでエネルギーの交換を式にすると，

$$E_{LJ}^k(t + \Delta t) = \left\{ (N_{LJ} - 1)E_{LJ}^k + (\alpha E_{LJ}^k + (1 - \alpha)E_{SWNT}^k) \right\} \times \frac{1}{N_{LJ}} \quad (3.23)$$

$$E_{SWNT}^k(t + \Delta t) = \left\{ (N_{SWNT} - 1)E_{SWNT}^k + (\alpha E_{SWNT}^k + (1 - \alpha)E_{LJ}^k) \right\} \times \frac{1}{N_{SWNT}} \quad (3.24)$$

となる． $E^k$  は SWNT と Lennard-Jones 分子それぞれの運動エネルギーである．(3.23)と(3.24)を帰納的に解くことで衝突によるエネルギー交換という概念から温度の時間変化を求めることができる．SWNT と Lennard-Jones 分子の温度の時間変化を，分子動力学から求めたものと衝突によるエネルギー交換を解いて求めたものを重ねて比較したものが Figure 3-18 である．適応係数  $\alpha$  の値を変えて両方法での結果を比較して，差の2乗和が最小になるところを探したところ， $\alpha = 0.72$  程度で Figure 3-18 のように非常に良い一致となった．衝突時間  $t_{Collision} = 2.0, 5.0$  では， $\alpha = 0.63, 0.54$

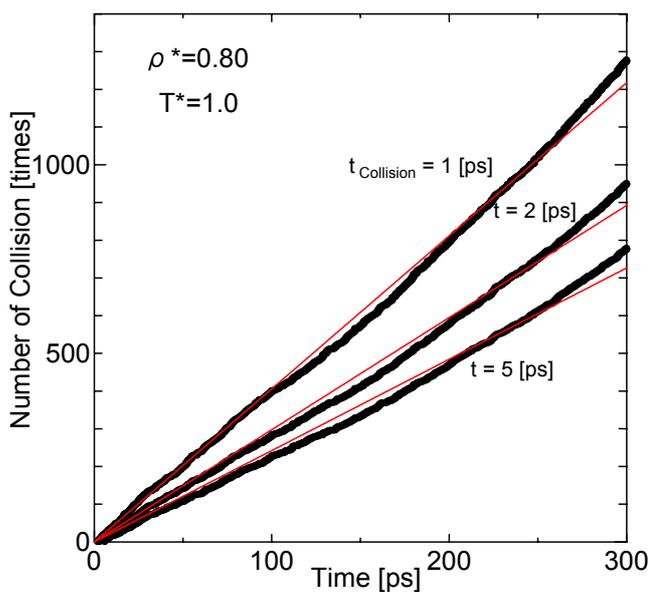


Figure 3-17 衝突回数の時間変化

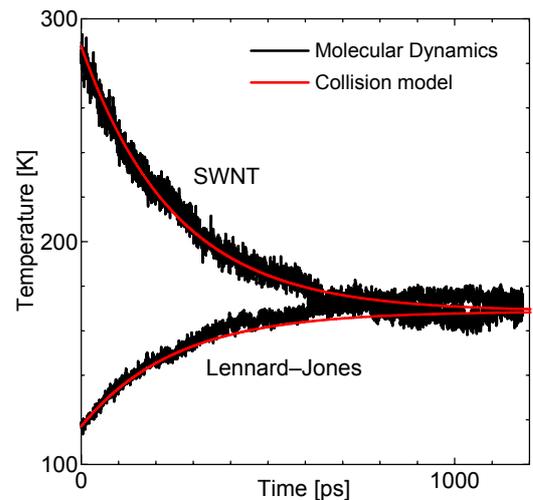


Figure 3-18 衝突によるエネルギー交換から導かれる温度変化と，分子動力学シミュレーションによる温度変化の比較

となった。つまり，SWNT の付近に存在する分子膜に分子が 1 個出入りする(SWNT と直接衝突する)と，そのたびに衝突した原子は SWNT との温度差を衝突前の 0.54 ~ 0.72 倍に緩和していき，その結果次第に温度差は小さくなり 0 に収束していく。

他の研究結果と比較し値の妥当性を検討すると，SWNT と分子の衝突に関して Bolton らによってシミュレーションが行われた例がある<sup>(23)(24)</sup>。SWNT の軸の存在する面内に入射軌道を持つ希ガス分子を SWNT に衝突させ散乱角などを調べている研究であるが，論文に掲載されていたデータから適応係数を独自に算出したところ， $\alpha = 0.644 \sim 0.830$  となった。本研究と比べて，入射条件が制限されていること，入射分子が Xe であること(本研究では Lennard-Jones 分子のパラメタとして Ar を想定している)，入射温度が非常に高いこと，衝突 1 回のみをシミュレーション対象としていることなど相違点は非常に多くはあるが適応係数の値は比較的近いものとなった。

これが偶然の一致なのか，一般的な値として正しいのかまで言及するだけの情報はないが，今後さらに研究が進められていく過程で明らかになっていくであろう。

3.3.4 ~ 3.3.5 にかけて，流体相である場合の伝熱メカニズムについて考察を加えてきた。次小節では，これまでの考察では解決できない固体相に関して考察を進めていく。

### 固体相における伝熱のメカニズム

流体相において伝熱を支配している要因は、SWNT 付近の Lennard-Jones 分子膜であることをこれまで述べてきたが、固体相では格子ができ密度が大幅には変化しなくなるため SWNT と第一近接にある原子数は変化しなくなる。また、原子の位置があまり変化しなくなるため衝突も起こらない。それにもかかわらず、Figure 3-13 の固相部分のグラフのように、若干の密度上昇にたいして熱コンダクタンスが上昇していく。つまり、これまでの議論とはまったく別の要因によってエネルギーの授受が行われていると考えられる。一般に物質は固体になると、格子の振動が伝達することによってエネルギーを伝達していく。この計算においても Lennard-Jones 分子が固体になると特定の振動によって熱が伝えられているのではないかという仮定のもとで、SWNT と Lennard-Jones 分子それぞれの振動モードを抽出してみた。

Figure 3-19 はシミュレーションのはじめの緩和が終わった時点から、20 ps の間 300 K で計算して得た振動モードである。4 通りの密度に対して計算した結果、密度が高くなるとそれに伴って振動成分の周波数も高くなっていくことがわかる。

また、Figure 3-20 は SWNT のみで計算をし、平衡になったあと 2 ps の間 300 K で計算して得た直径方向の振動モードである。Lennard-Jones 分子のように広い分布を持った振動成分を持っているのではなく、特定の振動にピークが現れている。

この二つを比較すると、5 THz より小さい振動数のところで両方がもつ振動があることがわかる。しかし、これだけではどの振動成分がエネルギーの授受に関与しているかがわからない。

そこで、300 K で平衡状態になった SWNT と、0 K にできる限り近い状態で平衡状態した Lennard-Jones 分子の位置、速度のデータを混合して、300 K の SWNT と 0 K の Lennard-Jones 分子

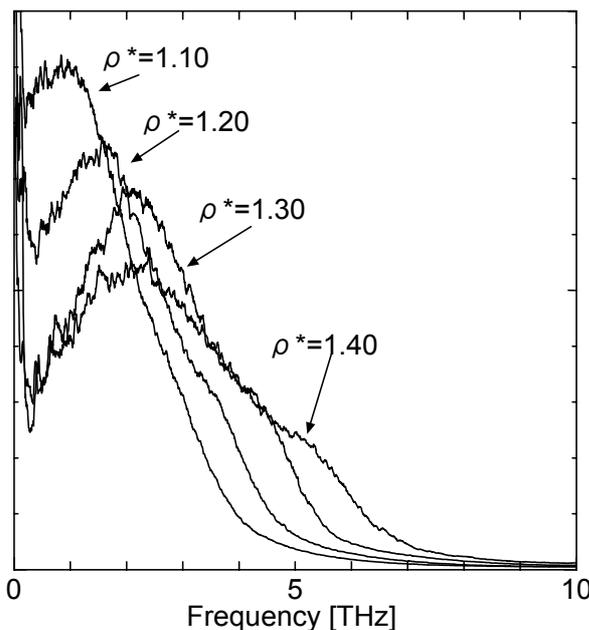


Figure 3-19 Lennard-Jones 分子の振動成分

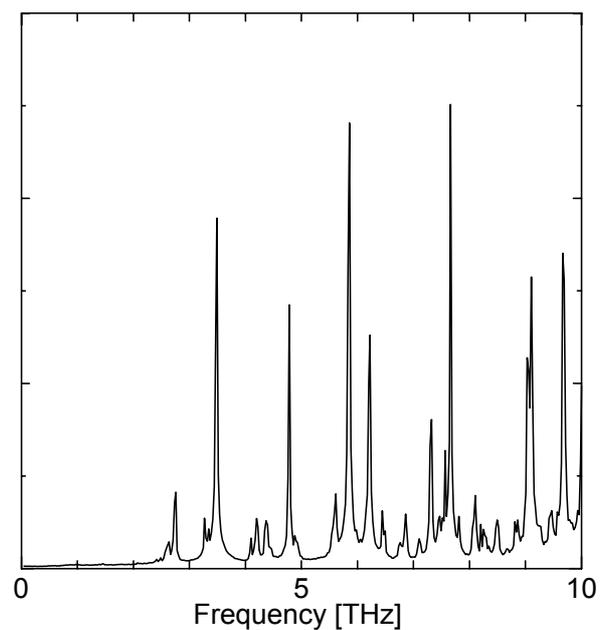


Figure 3-20 SWNT の振動成分

の系を作り出した. こうすることで, Lennard-Jones 分子がもつ振動成分をできる限り小さくでき, SWNT から熱を受け取ることで振動し出した成分が顕著になる. つまり, SWNT と熱の授受をしている振動成分を明確に抽出できるようなる.

このような工夫をした計算で抽出された振動成分を Figure 3-21 に示す. 赤, 青で示したものが Figure 3-19, 20 で示したものと同一である. 赤で示した SWNT のみの振動は, Lennard-Jones 分子があった場合もほとんど変化がないためほぼ重なっている. Lennard-Jones 分子側の振動に着目すると, SWNT と同じ周波数のところに Lennard-Jones 分子側のスペクトルにもピークが現れている. これは, 思惑どおり SWNT から熱を受けるときに励起された振動がピークとなって顕著にあらわれたものであり, この振動成分によってエネルギーが授受されているとおもわれる.

Figure 3-21 の中で青で表されているように, 密度上昇に伴って高周波側に振動成分がシフトしていくため, SWNT とのエネルギー授受を担う振動成分を持つ量が密度とともに上昇していく. つまり, 共有している振動成分の多寡で密度上昇に伴う熱コンダクタンスの上昇が説明できる.

SWNT の振動に関してはこれまでに研究がなされていて, どのような周波数, 波数のものが存

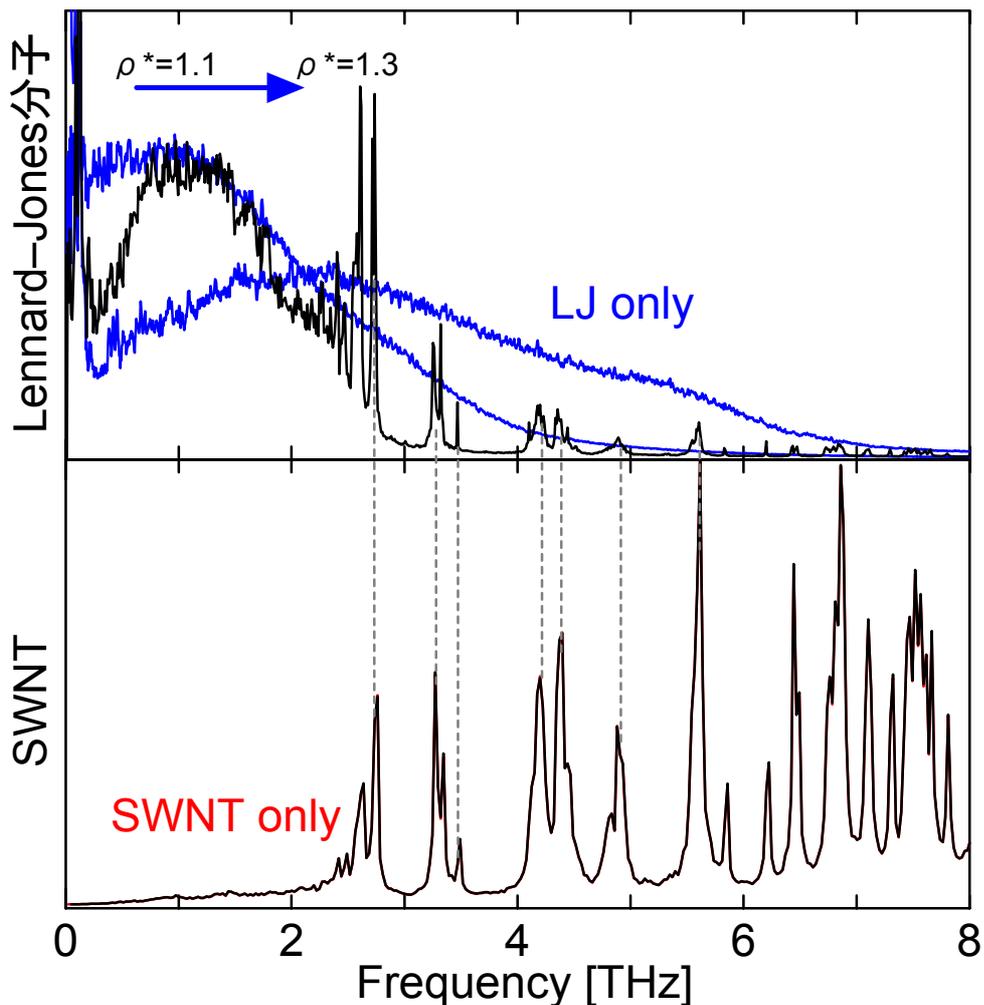


Figure 3-21 SWNT と低温 Lennard-Jones 分子を混在させたときの振動成分

在するかが知られており，Figure 3-22 がその図である<sup>(15)</sup>．Figure 3-21 に示した SWNT の振動成分が，どのフォノンモードに対応しているかを調べるため，既存の文献にある分散関係と比較したものが Figure 3-23 である．

Figure 3-21 で Lennard-Jones 分子側に強く出た，2.5～3.0 THz 付近のピークがどのフォノンモードに対応しているかを Figure 3-23 から調べると，もっとも下に見える赤いラインにのっていると思われる．これは，SWNT の音響フォノンのひとつで，**Bending Mode** と呼ばれているモードである．まとめると，SWNT から Lennard-Jones 分子への熱の伝達は，SWNT のもつ振動モードを介しており，その中でもっとも大きな役割を果たしているのが，**Bending Mode** であると思われる．

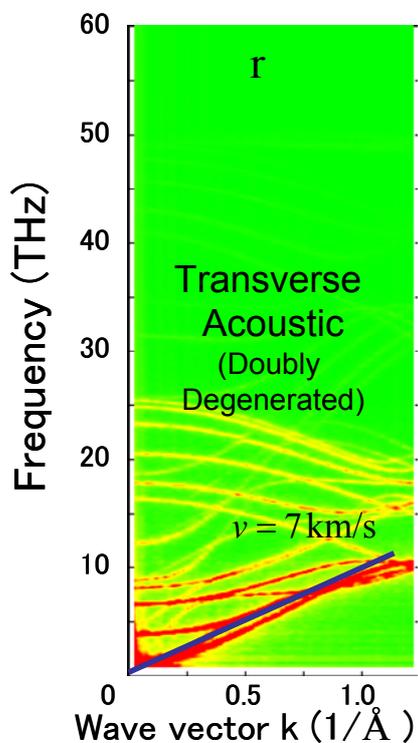


Figure 3-22 SWNT(5,5)のフォノンの分散関係

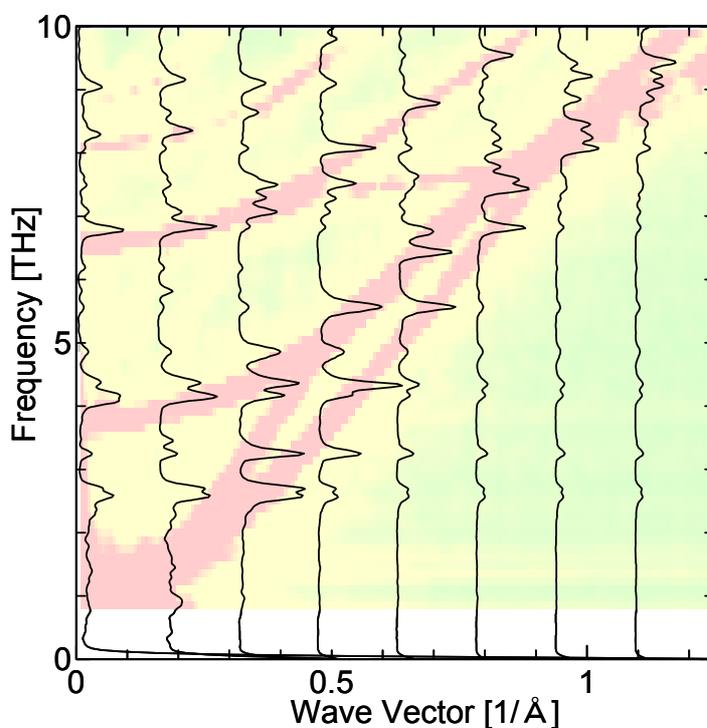


Figure 3-23 シミュレーション系における振動成分と，フォノンの分散関係の比較

## 第4章 結論

分子動力学を用いて、SWNT - SWNT 間、SWNT - Lennard-Jones 分子間の熱コンダクタンス(界面熱抵抗  $[m^2K/MW]$  の逆数)を計算した。

実際の SWNT バンドルと同様に六角格子状に並んだ 7 本 SWNT に温度差をつけ、それが緩和されていく過程の時定数と、集中熱容量法から予測される時定数を比較することにより、熱コンダクタンスを算出して、その結果、 $10 [MW/m^2K]$  となることがわかった。他の研究で、1 本の SWNT 内に構造欠陥がある場合の熱コンダクタンスの値と比較したところ凡そ 300 ~ 1000 倍程度の差があることがわかった。また、非常に高いといわれる SWNT 軸方向の熱伝導率と比較するため、双方の値を熱流束にして比較したところ、SWNT の長さが長くなるほど側面からの熱の流れが大きくなり、 $1.5 \mu m$  程度になったところで軸方向、直径方向の熱の流れが等しくなることが分かった。

SWNT と Lennard-Jones 分子の熱コンダクタンスの測定では、温度・密度を変えて計算し Lennard-Jones 分子の相が熱コンダクタンスに大きな影響を与え、その値は  $0.01 \sim 10 [MW/m^2K]$  となることがわかった。気体、気液 2 相、液体、超臨界流体の領域では、SWNT に付着する(SWNT の比較的強い分子間力によって液滴となる)Lennard-Jones 分子膜に含まれる分子数が熱コンダクタンスを決定する大きな要因となっていることを見つけた。また、衝突という観点からも考え、SWNT に 1 回 Lennard-Jones 分子が衝突する毎に、衝突した分子と SWNT の温度差が衝突前に比べて(適応係数) 0.72 倍に緩和されていくことがわかった。

Lennard-Jones 分子が固相となる領域においては、密度を上げても SWNT の第一近接に存在する分子の数は変化しない。それにもかかわらず密度上昇に伴って熱コンダクタンスが上がるのは固体になったことで固有の振動モードをもち始めたためと考えられる。実際に、SWNT の振動モード、Lennard-Jones 分子の振動モード、2 つを共存させたときの振動モードを比較し、SWNT から Lennard-Jones 分子へある振動モードでエネルギーが伝播されることがわかった。Lennard-Jones 分子の密度が上昇すると、固有の振動モードが高周波な方向にシフトし、エネルギー伝播にかかわる周波数と重なる部分が多くなる。つまり、熱を伝える振動が豊富になることになり、熱コンダクタンスが上昇すると考えられる。

以上のように、SWNT と Lennard-Jones 分子の熱コンダクタンスを広い領域に渡って見積もり伝熱のメカニズムに関する知見を得るに至った。Lennard-Jones ポテンシャルは分子間力を一般的に表現するため、今回の計算で非常に幅広い物質との伝熱特性を予見できるようになったと思われる。しかし、軸方向の高い熱伝導率と比較して非常に小さい値であることもまた明らかになり、熱特性を応用した工業製品を実用化するためには、1 次元的な伝熱特性を生かした設計にするか、他物質との界面における熱特性をなんらかの方法で改善することが望まれる。界面における熱特性の改善に関しては今後研究が続けられていく必要がある。

## 参考文献

### 4.14 第1章

- (1) H. W. Kroto, J. R. Heath, D. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162.
- (2) S. Iijima, *Nature*, **354** (1991), 56.
- (3) S. Iijima, and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.
- (4) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Nature*, **363** (1993), 605.
- (5) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎, コロナ社, 1998.
- (6) J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, *Phys. Rev. B*, **59-4** (1999), R2514.
- (7) J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **77-5**(2000), 666.
- (8) L. Shi, S. Plyasunov, A. Bachtold, P. L. McEuen, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.*, **77-26** (2000), 4295.
- (9) S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **84-20** (2000), 4613.
- (10) J. Che, T. Cagin, and W. A. Goddard, III, *Nanotechnology*, **11-2** (2000), 65.
- (11) M. A. Osman, and D. Srivastava, *Nanotechnology*, **12-1** (2001), 21.
- (12) G. Chen, *Phys. Rev. B*, **57-23**(1998), 14958.
- (13) 松本充弘・小宮山優・牧野俊郎・若林英信: 固体界面での熱抵抗の分子シミュレーション, 第13回計算力学講演会 (2000), 387.
- (14) S. Maruyama, *Physica B*, **323** (2002), 193.
- (15) S. Maruyama, *Micro. Thermophys. Eng.*, **7-1** (2003), 41.

### 第2章

- (16) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458.
- (17) Tersoff, *J. Phys. Rev. Lett.*, **56-6** (1986), 632.
- (18) 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.
- (19) 神山, 佐藤, 分子動力学シミュレーション, 朝倉書店, 1997.

### 第3章

- (20) 谷口祐規: カーボンナノチューブの熱伝導に関する分子動力学, 東京大学修士論文, 2003
- (21) J. P. Hansen, and L. Verlet, *Phys. Rev.*, **184** (1969), 151.
- (22) 金子洋三郎: 原子衝突入門, 倍風館, 1999.
- (23) K Bolton, and A. Rosén, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002), 4481.
- (24) K. Bolton, and S. Gustavsson, *Chem. Phys.*, **291** (2003), 161.

## 謝辞

私が丸山研究室に来て、早3年が経ちました。

日々の研究生活、また、この論文を執筆するにあたり、丸山茂夫教授には多くの助言、励ましをいただきました。深く感謝いたします。また、研究室を支えてくださった井上さん、渡辺さん、初鹿野さんにも大変お世話になりました。

研究室におられる諸先輩がたにも多くのことを学びました。真摯な研究姿勢、鋭い観察眼にはおどろきの連続でした。私が修士2年になってから研究室にこられた塩見さんには言葉では尽くせぬほどにお世話になりました。塩見さんの助言なしには、論文の考察がここまでいたることはなかったでしょう。洪田さんは、卒業論文のときから分子動力学の師でした。丸山研には意外性を持つドクターがたくさんでびっくりです。村上さんの研究に対する熱意は輻射熱で感じられるほどでした。お体を大切にすばらしい研究成果を出し続けてください。千足さん、卒論生の進み具合を心配している様子はまるで研究室のパパのようでした。また牛タン食べに行きましょう。宮内さん、あまりがんばりすぎずに研究つづけてくださいね。風邪引いてばかりの私が言うものなのですが、健康第一です。エリックさんは研究もさることながら、日本語のうまさに感服しました。ビミョウ。山口さん、西井さん、嶋田さん、研究会などでの助言大変参考になりました。ありがとうございました。

一緒に修士論文の季節を迎えたM2のみなは、思えば学部4年生のときからの付き合い。互いに違うテーマだからこそ聞けた話は、意外なほど研究の進む道を示されました。吉永君のMathnoriに没頭する様子や、枝村君の体の頑丈さには感心させられまくります。来年からの社会人生活がんばっていきましょう。M1の3人は、研究室の雑務をこなしてくれて、快適に研究生活を送れました。3者3様のがんばりで、残る修士生活を充実させてください。

4年生のみんなは、研究室の雰囲気非常にもりあげてくれました。卒業論文の発表が先に終わり、これを書いている今、強く実感します。研究室がとても静かです。研究生活に活気と勢いはかせませんね。日々の雑談もとてもたのしかったです。天凜2003 & 2004もありがとう。おいしいお酒は日々の活力の源です。一日一合・週休二日。2005年ものが出荷されたときには、また飲みましょう。

最後になりましたが、退官された庄治正弘教授、その秘書渡辺美和子さん、修士1年まででしたが、大変お世話になりました。

この文を読み返すと、あらためて、多くの人に支えられて書き上げたことを実感いたします。皆様、本当にありがとうございました。

以上

通し番号 1-49 ページ完

修士論文

平成 17 年 2 月 10 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

36146 五十嵐 康弘