<u>卒業論文</u>

<u>カーボンナノチューブの伝熱に関する分子動力学</u>

<u>通し番号 1-55 完</u>

<u>平成 17 年 2 月 10 日提出</u>

担当教員 鴨志田隼司教授

指導教員 東京大学工学部機械工学科

丸山茂夫教授

芝浦工業大学工学部機械工学第二学科

<u>B01032-0 小清水高明</u>

<u>目次</u>

第1章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.2 SWNT の性質	6
1.2.1 SWNT の幾何構造	6
1.2.2 SWNT の伝熱特性と将来性	8
1.3 研究の目的	11
第2章 計算方法	12
2.1 計算序論	13
2.2 Brenner-Tersoff ポテンシャル	14
2.3 数值積分法	16
2.4 時間刻み	18
2.5 温度制御法	19
2.5.1 Langevin 法	19
2.5.2 Velocity scaling 法	21
第3章 温度制御法の比較	22
3.1 計算指針	23
3.2 計算条件	24
3.2.1 比較計算モデル	24
3.2.2 温度制御	25
3.2.3 熱コンダクタンスの算出	27
3.3 計算結果	28
3.4 考察	29
第4章 構造の異なる SWNT 接続面における熱伝導	30
4.1 計算指針	31
4.2 計算条件	32
4.3 計算結果	34
4.4 考察	35

第5章 SWNTの長さによる熱伝導変化	36
5.1 計算指針	37
5.2 計算条件	38
5.3 計算結果	42
5.4 考察	45
第6章 結論	46
参考文献	48
謝辞	49
付録	50

第1章 序論

1.1 研究の背景

炭素の形態は多様であるが,それは炭素原子の結合手が4本あることや,その形態によって電子状態が種々混成準位 (sp, sp^2, sp^3) を形成することに起因する.炭素の同素体には, sp^3 混成軌道の3次元結晶であるダイアモンドや, sp^2 混成軌道の2次元結晶であるグラファイト(黒鉛)があるが,この他の同素体として,1985年にKroto,Smalleyらの研究グループによって,グラファイト同様 sp^2 混成軌道の C_{60} フラーレンが発見された¹⁾. C_{60} フラーレンは,60個の炭素原子が12個の五員環と20個の六員環によって構成されたもので,Fig.1-1のようなサッカーボール形状である.そしてこの C_{60} の発見により,盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになったのである.

1991年,世界中の研究者が C₆₀の生成法を検討している中,飯島らの研究グルー プは,アーク放電法によって電極の陰極側に析出する炭素からカーボンナノチュー ブ (Carbon Nanotube)を発見した²⁾.なお,このとき発見されたナノチューブは, Fig.1-2(b)のような多層カーボンナノチューブ (Multi Walled Carbon Nanotube,以下 MWNT)であり, Fig.1-2(a)の単層カーボンナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube,以下 SWNT)が発見されたのは,そのあとの 1993年のことである^{3),4)}.

この発見により研究者は、フラーレンよりカーボンナノチューブの研究に魅せられ、特に SWNT の物性や生成方法についての研究が盛んに行われてきた.その魅力は、高い電気伝導性や、高い熱伝導率を持つこと、また曲げや引っ張りに対する耐性などに関して優れた機械的特性を持つことにある.そのため、様々な分野において SWNT の工学的応用が期待されているが、実際のところ、その応用に必要なナノチューブの合成や、ナノチューブ構造(巻き方、直径、長さ etc)を制御した生成についてはまだ確立されていない.



Fig.1-1 C₆₀ フラーレン



 (a) SWNT
 (b) MWNT

 Fig.1-2
 カーボンナノチューブ

1.2 SWNT の性質

1.2.1 SWNT の構造⁵⁾

SWNTとは、単原子層の二次元六員環として形成されているグラフェンシートが 円筒状に丸まったものであり、その直径がナノメートルオーダーの極微の中空チュ ーブである.その幾何構造は、直径、カイラル角(螺旋の角度、式(1.3)参照)、 螺旋方向(右巻きか左巻きか)の3つのパラメータによって指定できるが、重要な 物理的性質の多くは直径とカイラル角の2つのパラメータのみによって決まるた め、一般的に螺旋方向は無視される.また、SWNTの直径とカイラル角はカイラル ベクトル(chiral vector)によって、一義的に表現することができる.カイラルベク トル C は、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 開した時に重なる点 A,Bを結ぶベクトルで定義される(Fig.1-3).

C は二次元六角格子の基本並進ベクトル *a*₁ と *a*₂を用いることで,次式 (1.1) で 表すことができる.

$$C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \qquad \left[n, m : 25 \right]$$
(1.1)

また,チューブの直径 d_t ,及びカイラル角 θ は,

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

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

と表すことができる.なお, a_{c-c}は炭素原子間の最接近距離 (0.142nm) である.



Fig.1-3 カイラルベクトル (*C* = (10,5))

式(1.1), (1.2), (1.3) において, m = 0 ($\theta = 0$)またはn = m ($\theta = \pi/6$)の時には, それぞれジグザグ(zigzag)型, アームチェア(armchair)型と呼び, これらは螺 旋構造を持たない.一方, その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものを, カイラル(chiral) 型と呼び,これは螺旋構造を持つ一般的なチューブである(Fig.1-4).





(a) armchair 型 (10,10)



(b) zigzag 型 (10,0)





(c) chiral 型 (10,5)

Fig.1-4 カイラルベクトルとチューブの螺旋構造の例

ここでは例として Fig.1-3 に chiral 型を示す.この場合のカイラルベクトル C は $C = 10a_1 + 5a_2$ (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) ナノチューブになる.

また, Fig.1-3 の *T* はチューブの軸方向の基本並進ベクトルであり, これを格子 ベクトルという.格子ベクトル *T* は,式 (1.1) のカイラル指数 (*n*,*m*) を用いて次式 のように表される.

$$T = \frac{\{(2m+n) \cdot a_1 - (2n+m) \cdot a_2\}}{d_R}$$
(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 I (チューブ 1 周の長さ)を 用いて以下の式で表される.

$$\left|T\right| = \frac{\sqrt{3} \cdot l}{d_{R}} \tag{1.6}$$

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

また d_Rは, n と m の最大公約数 d を用いて, 次式 (1.8) のように定義できる.

これまで挙げてきたパラメータを Fig.1-4 に示された 3 種類のチューブついて, 式 (1.6), (1.7), (1.8)を用いて求め,その結果を以下の Table 1-1 に示した.結果 より,Tの大きさ(長さ)は螺旋構造により異なる.つまり,カイラル指数 (*n*,*m*)の 組み合わせ方により,ナノチューブの軸方向の周期性は異なる.

	armchair (10,10)	zigzag (10,0)	chiral (10,5)			
l	30 <i>a</i> _{C-C}	$10\sqrt{3}a_{C-C}$	$5\sqrt{21}a_{C-C}$			
d_R	30	10	5			
	$\sqrt{3}a_{C-C}$	$3a_{C-C}$	$3\sqrt{7}a_{C-C}$			

Table 1-1 螺旋構造を決定するパラメータ群

1.2.2 SWNT の伝熱特性と将来性

前述のように SWNT の持つ材料特性である高い熱伝導率をはじめとする特異な 伝熱特性に大いに注目が集まっており,過去の計算結果からも,以下の Fig.1-5の ように SWNT の軸方向の熱伝導率は長さ依存を有することや, SWNT の径にも依 存することが明らかになっている ^{6),7)}.

また,SWNTの軸方向には極めて高い熱伝導率が期待されるが,これに対し垂直 方向に関しては Van der Waals 力による弱い結合しか存在しないため, 軸方向と比 べて極めて低い熱伝導率になることが予測される .したがって指向性のある様々な 熱デバイスの設計が容易に可能であると考えられ、極めて特異な熱デバイス開発の 可能性を秘めている.



Fig.1-5 SWNT 熱伝導率の長さ依存の計算

CNT はその特異な伝熱特性を利用した熱デバイスや電子デバイスの実現に期待 されている.以下にいくつか応用例を示した.

a) シリコン以後の半導体素子

現在 PC などにはシリコンチップが使われているが,その配線の細さの理論 的限界は 50~100nm である.しかし,それにナノチューブを使用することで, 細さは 1nm 程度,つまり高密度の配線が可能になる.

b) 半導体発熱問題

電気を流すのに、トランジスタは大電流を流したほうが安定する.しかし多 くの電流を流せても,焼き切れたりして使い物にならなくなっては仕方がない ので、その大量の電流に耐えうる素材が必要である.そこで、ナノチューブの 使用が期待されている.

c) 混合材料

フィンと半導体の間には樹脂が使われているが、熱伝導性の低さゆえに放熱 性は低い.しかし、樹脂とカーボンナノチューブを混合して使うことにより、 放熱性は上昇する.

1.3 研究の目的

軸方向に高い熱伝導率を示すことは述べたが、SWNTに構造欠陥がある場合における伝熱特性についてはあまり知られていない.前述のように SWNT の将来性に 半導体材料が挙げられるが、当然その高品質化には構造欠陥は無いに越したことは ない.しかし、Fig.1-4 のように理想的に原子が周期的に構造を組んでいる場合で も、有限温度では熱エネルギーをもっているため、原子は安定点を中心として振動 しており、この熱振動によって電子は散乱を受けてしまうのである.つまり、この 格子振動(以下 phonon)や構造欠陥は、半導体の物性に大きな影響を与えるので ある.

本研究では, CNT の構造欠陥として,構造の異なる SWNT 同士を1本に接合した場合の,その接合部(Junction)における伝熱特性を研究し, SWNT の軸方向の熱伝導性をより詳しく知ることを目的とする.

第2章 計算方法

2.1 計算序論⁸⁾

カーボンナノチューブの生成メカニズムは,多くの場合実験的な検討から考察されており,理論的あるいは分子シミュレーションによる検討は生成モデルの極めて限られた部分の検証などに使われてきた.触媒金属と炭素の混合試料をレーザーで蒸発させ,その結果 SWNT が生成される時間までを直接に分子レベルからシミュレーションできれば,生成メカニズムの解明などは飛躍的に進むと考えられるが,金属を含む系での化学反応を正確に記述し,かつ実時間でミリ秒や秒オーダーにわたる時間変化を現実的に計算することは現在のところ不可能である.しかし逆に,本研究の趣旨である熱伝導(ナノチューブに熱を与えたときの時間変化など)を調べることに関しては,計算モデル自体が生成された CNT を扱っているため,生成シミュレーションより時間はかからないのである.

分子シミュレーション手法は、電子構造をどのレベルまで正確に計算するかによって変わってくる.その中で、古典分子動力学法(Classical Molecular Dynamics Simulation,以下,古典 MD)という電子状態の計算は行わずに原子間相互作用をポテンシャルとして与える手法がある.古典 MD にはその原理的に電子状態の影響が考慮されない欠点を持つが、その分計算負荷が軽くなり、取り扱える原子数と時間スケールを大きくできるという利点を持っている.また、熱伝導に関しては格子振動が支配的であるため、電子状態を考慮する重要度は低くなる.よって本研究では古典 MD を用いて計算していくことにする.

2.2 Brenner-Tersoff ポテンシャル

SWNTを構成する炭素原子間のポテンシャルとしては Brenner が CVD (Chemical Vapor Deposition) 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⁹⁾を採用した.これは Tersoff らが考案した多体間ポテンシャル¹⁰⁾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,次式 (2.1) のように表される.

$$E_{b} = \sum_{i} \sum_{j(i>j)} \left\{ V_{R}(r_{ij}) - B^{*}_{ij} \cdot V_{A}(r_{ij}) \right\}$$
(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,以下に示す式 (2.2), (2.3), (2.4)の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.

$$V_{R}(r) = f(r)\frac{D_{e}}{S-1}\exp\left\{-\beta\sqrt{2S}(r-R_{e})\right\}$$
(2.2)

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

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

また, B^* は結合 *i-j*と隣り合う結合 *i-k*との角度 θ_{ijk} 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.

$$B^{*}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij} \left(N_{i}, N_{j}, N_{ij}^{conj} \right)$$
(2.5)

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

$$G_{c}(\theta) = a_{0} \left(1 + \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2}} - \frac{c_{0}^{2}}{d_{0}^{2} + (1 + \cos \theta)^{2}} \right)$$
(2.7)

ここで式中の F_{ij} (N_i , N_j , N_{ij} ^{conj})は, π 共役結合系に関する補正項であり¹¹⁾, 以下のように定義される.

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

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

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

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

 $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ の値に関しては,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(Fig.2-1).また,本研究においての計算が 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.ここで用いた定数の値を以下に示す(Table 2-1).本研究で は炭素原子間距離を重視したパラメータではなく,力を重視したパラメータ を用 いた⁹.



Fig.2-1 補正項 *F_{ij} (N_i, N_j, N_{ij}^{conj}*)の概念図

Table 2-1 Brenner ポテンシャルのパラメータ	(パラメー	タ)
--------------------------------	---	------	---	---

$D_e(eV)$	S	$\beta(A^{-1})$	$R_e(Å)$	$R_{I}(A)$	$R_2(\AA)$	δ	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

2.3 数值積分法

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*_b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 運動方程式は次式(2.12)のようになる.

$$F_i = -\frac{\partial E_b}{\partial r_i} = \frac{d^2 r_i}{d^2 t}$$
(2.12)

差分展開は, Taylor 展開の第2項までの近似による Verlet 法^{12),13)}を用いた.以下に Verlet アルゴリズムを示す.

微小時間 *∆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, 次式(2.13)のようになる.

$$r_{i}(t + \Delta t) = 2r_{i}(t) - r_{i}(t - \Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{F_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.13)

速度は,位置の時間微分を中央差分で近似した式より,次式(2.14)が得られる.

$$v_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ r_{i}(t + \Delta t) - r_{i}(t - \Delta t) \}$$
(2.14)

出発値 $r_i(0)$, $r_i(\Delta t)$ を適当に与えれば,式(2.13)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 $r_i(0)$ と速度 $v_i(0)$ 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(2.13)と式(2.14)から $r_i(t-\Delta t)$ を消去すると,

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m_i}$$
(2.15)

となる.この式でt=0とすれば, $r_i(\Delta t)$ が得られる.

計算アルゴリズムの主要手順を以下に示す.

- 1. 初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える
- 2. *r_i*(*∆t*)を計算する
- 3. 時間ステップ *n* の力 *F_i*(*n*∆*t*) を計算する
- 4. 時間ステップ (*n*+1) の力 ((*n*+1)∆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 アルゴリズムでは,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,そのために速度スケーリング法が適用できないという 性質がある.また速度は(2.14)式から得られるが,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(2.16),(2.17)を得る.

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m_i}$$
(2.16)

$$v_i(t+\Delta t) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \left\{ F_i(t+\Delta t) + F_i(t) \right\}$$
(2.17)

計算アルゴリズムの主要手順を以下に示す.

- 1. 初期位置 r_i(0) および初期速度 v_i(0) を与える
- 2. 力*f_i*(0) を計算する
- 3. 時間ステップ(n+1)の $r_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
- 4. 時間ステップ(n+1)の $F_i((n+1)\Delta t)$ を計算する
- 5. 時間ステップ(n+1)の $v_i((n+1)\Delta t)$ 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 (2.10)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. この改良 Velret アルゴリズムにより計算した速度をスケーリングすることにより, 擬似的に平衡状態を実現した.

2.4 時間刻み

差分化による誤差には,局所誤差と累積誤差の2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 Δt が小さいほど小 さくなる.一方,累積誤差は局所誤差が全区間で累積されたもので,全ステップ数 (1/Δt に比例)が大きいほどこの誤差は増える.したがって,Δt は小さければ小さ いほどよ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 Δt に比例するということや,桁落ちによる誤差を招く可能性が生じることなどから, Δt 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 ε ,長さのスケール σ 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,

$$-\varepsilon \frac{\partial \Phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{d^2 t}$$
(2.18)

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,

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_1^2} \frac{d^2 r'}{d^2 t'}$$
(2.19)

ここで,両辺の微分項を1としてオーダーを比較して,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau_I^2} = 1, \quad \tau_I = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$$
(2.20)

として差分の時間スケール τ_I が求まる.この τ_I は r' = 1, すなわち長さ σ 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 Δt は τ_I 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 $\varepsilon = D_e = 6.0$ [eV], $\sigma = R_e = 1.39$ [Å]とすると, $\tau_I = 20$ [fs]となる.

また Δt 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. 炭素原子間結合の振動周波数はおよそ 1800 [cm⁻¹],すなわち 5.4×10¹³ [Hz]であるので,振動周期は約 2×10⁻¹⁴ [s] 程度である.したがって Δt は 10⁻¹⁶ [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.

2.5 温度制御法

2.5.1 Langevin法¹⁴⁾

一般的にほとんどの熱輸送シミュレーションは,定温固体壁境界条件を用いることが必須となっている.その一つである Langevin 法は,ボルツマン分布に従う Phantom 分子を用いることによって半無限大に広いバルクに対して無理のない熱 伝導で,かつその系内をある一定温度に保つということを行っている.

Phantom 分子による定温固体壁の様子を以下の Fig.2-3 に示した .Phantom 分子は Real molecules (実際の最下層の分子)と Fixed molecules (固定分子)に挟まれるよ うに定義されている.また,実際の分子とはバネでつながっており,固定分子とは バネとダンパーでつながっている.バネは vertical (垂直方向), horizontal (水平方 向)の双方について考慮されており,ダンパーについては,その減衰係数 α が以下 の式(2.21), (2.22) によって与えられている.

$$\alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D \tag{2.21}$$

$$\omega_D = \frac{-\frac{1}{B} - \frac{1}{D}}{\hbar} \tag{2.22}$$

ここで, ω_D はデバイ振動数, k_B はボルツマン定数, \hbar はディラック定数, θ_D はデ バイ温度である.また, θ_D にはダイヤモンドの値 2500 [K] を用いた.このダンパ ーによって phonon の伝播速度で出入りする熱エネルギーを表現するのである.



19

Langevin 法では phantom 分子に標準偏差

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_s}} \tag{2.23}$$

の正規分布に従うランダムな加振力 $F(\sigma)$ を差分の時間刻み Δt_s 毎に与える(Fig.2-2). ここで T_c は設定温度である.この加振力 $F(\sigma)$ によって与えられるもしくは奪われるエネルギーが,ちょうど設定温度 T_c の時にダンパーで奪われる.もしくは与えられるエネルギーに相当し,一定温度 T_c のバルクからのエネルギーの授受を表現する.本研究においては phantom 分子に加える力積を積分することで,phantom 分子を通じての系へのエネルギー収支を求め,熱流速を決定している.ランダムな加振力 $F(\sigma)$ とポテンシャルによる力 F_{Pot} ,ダンパーによる乾性摩擦力を考慮し,実際の SWNT 端部の分子の運動方程式は下式(2.24)のように表せる.

 $m\ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}_{Pot} + \mathbf{F}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}}$

(2.24)

2.5.2 Velocity scaling 法

Velocity scaling 法は温度制御法として広く一般的に使われている手法で,各ステップごとに下式(2.25) に従って, v から v'へ補正するために速度をスケールすることで系の温度を制御する方法である.

$$v_i' = v_i \sqrt{\frac{T_C}{T}}$$
(2.25)

ここで,Tは現在の系の温度, T_C は設定温度である.また,上式(2.25)を導くにあたっての速度と温度は下式の関係を持つ.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{M}{2}k_B T$$
 (2.26)

また, M は自由度であり, 本計算の場合 M=3 である.

本研究では,一般的な SWNT 生成条件下におけるバッファガスによる温度変化 を考慮するため, r_c を温度制御の強さを定めるパラメータとして,下式(2.27)の ように定めている.また, $r_c=0.6$ とする.

$$v_i' = v_i \sqrt{\frac{T + (T_c - T) \cdot r_c}{T}}$$
(2.27)

第3章 温度制御法の比較

3.1 計算指針

SWNT は高い熱伝導率をはじめとした特異な伝熱特性を有しており、構造欠陥が ある場合においての熱伝導については良く知られていないことは述べた.また、従 来の計算結果¹⁵⁾から、Junction 部分では Temperature Jump が発生することがわかっ ているため、これが熱伝導に及ぼす影響について考える必要がある.

ここで、熱の伝わりやすさにおいて重要な意味を持っているのは上記のように熱 伝導率であるが、本計算では、結果をまとめるにあたって熱抵抗の逆数である熱コ ンダクタンスを用いて表すことにする、熱コンダクタンスは Junction 部を境界面と みなした場合の、熱伝導率同様に熱の伝えやすさの度合いを示すものである、本章 以降の4,5章でも同様に熱コンダクタンスを用いることにする。

また,温度制御法には前述のとおり Langevin 法と Velocity scaling 法があること を示した.しかし,SWNT を対象に温度制御をするにあたって,Langevin 法はもと もと熱浴との接触面積が大きい系を対象としているため,SWNT のような小さい系 に適用するには不安がある.一方で Velocity scaling 法は広く一般的に使われている ものであるが,温度勾配をつけるために相当数の温度制御分子として必要とするた め,Langevin 法と比べ計算量が多くなる.また,制御法への入力が設定温度のみで あることより速度の確率密度分布が制御できない.よって非物理的な振動を系に与 えてしまう恐れがある.

本章では,温度制御法の比較を主体に,Junction における Temperature Jump の再 現とそれが熱伝導に及ぼす影響を,古典 MD を用いて行うことを目的とする.

3.2 計算条件

3.2.1 比較計算モデル

本章の計算にあたって、その比較計算モデルを以下の Fig.3-1 に示す.また、計 算系として Junction のないチューブを選ばない理由は、グラフから実際に Junction で Temperature Jump が起こるのかを確認できることや、Junction があった場合のほ うが比較するパラメータが多いことなどが挙げられる.

比較計算をするのであるから,当然条件は同じでなければならない.以下にその 条件を示す.

- 分子数 4466 [(5,5)-2000, Junction-66, (6,6)-2400]
- 両端温度差 20 K [(5,5)-290 K / (6,6)-310 K]
- SWNT 長さ 約 50 nm
- 計算時間 3 ns

また,計算時間は,計算開始時より系内の温度変化を防ぐために0~100 psの緩和時間をとっているが,これを含んだものとする.



Fig.3-1 (5,5)-(6,6) Junction

3.2.2 温度制御

温度制御法に関しては前述のとおりであるが,本研究の計算に導入するにあたって,比較する温度制御方法(制御法1,2)を以下に示した.

(a) 制御法1(従来型)

従来から用いていた温度制御方法で,Langevin 法を基にしたものである. Fig.3-2(a) のように両端1周48個を固定分子,その内側1周48個をPhantom分子 として,そのPhantom分子にランダムな振動を与えることによってPhantom分子よ り内側の分子にも伝えていくというものである⁷⁾. ランダムな振動は,系内の初期 温度は300Kに設定した上で,その温度を満たすようにランダムに初期速度を与え ることで発生するものである.0~100 psの初期緩和計算には Velocity scaling 法を 用いる.

従来型である制御法1は,Phantom 分子を用いた Langevin 法を主体にしているということで,以下制御法1を Langevin 法とする.

(b) 制御法 2 (現行型)

制御法1ではLangevin法を用いて温度勾配をかけるのに対し、制御法2はVelocity scaling 法を用いる.温度を一定に制御するため,Fig.3-2(b)のように両端に温度制 御分子(全体の約1割,440分子)を設けている.また,Langevin法のように固定 分子を設けていないため,Velocity scaling 法をそのまま適用してしまうと CNT 自 体が回転・並進運動をもってどこかに移動してしまうので,これを防ぐためにも用 いている.方法としては,各ステップごとに温度制御分子に対して,今もっている 速度とは逆の速度を与えてやり,人為的に回転・並進運動を止めるというものであ る.

現行型である制御法2は, Velocity scaling 法のみを適用しているということで, 以下制御法2を Velocity scaling 法とする.



⁽a) Langevin 法

(b) Velocity scaling 法

Fig.3-2 各温度制御法の計算モデル

また, Langevin 法は両端を固定してシミュレーションするため,以下の Fig.3-3 にその様子を示した.左下から(5,5),真ん中あたりに Junction,そしてそこから右 上にかけて(6,6)である.SWNT 自体の動きは 20ps 刻みで表しているため,振動の 様子はわかりづらいが,両端1周を固定している様子は見られる.



Fig.3-3 両端固定のイメージ図

3.2.3 熱コンダクタンスの算出

本章において,比較計算する時間として 3ns をとっている.この時間内における SWNT の各分子の平均温度から,Temperature Jump ΔT や,軸方向の温度勾配 dT/dz がわかるため,以下のフーリエの式(3.1)より熱伝導率 λ が求められる.

$$q = -\lambda \frac{dT}{dz} \tag{3.1}$$

また,熱流速qの導出は,熱量Qと断面積Aを用いて下式(3.2)で表せる.

$$q = \frac{Q}{A} \tag{3.2}$$

ここで 熱量 Qは Langevin 法では phantom 分子におけるエネルギーの授受 ,Velocity scaling 法では温度制御分子におけるエネルギーの授受で表せる.断面積 A には, SWNT 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 あたりに占有する六角形部分面積 $2\sqrt{3}(d/2+b/2)^2$ を用いることとした(Fig.3-4).

次に,熱抵抗 Rの逆数を熱コンダクタンス K として次式(3.3)で表した.

$$K = \frac{1}{R} = \frac{q}{\Delta T} = \frac{Q/A}{T_h - T_c}$$
(3.3)

ただし, T_h は高温側(6,6)の切片温度, T_c は低温側(5,5)の切片温度である.



Fig.3-4 SWNT 断面積の定義

3.3 計算結果

Langevin 法と Velocity scaling 法の結果比較を Table 3-1(a),(b), Fig.3-5(a),(b) に示 した.なお,比較対象としては,(5,5)と(6,6),そしてその間をつなぐ Junction の3 点で行った.(5,5),(6,6)部分では,熱コンダクタンスKでは表現できないので,熱 伝導率 λ で表し, Junction 部分では Temperature Jump ΔT , 熱伝導率 λ , 熱コンダク タンス K で表した.温度勾配の比較として, Fig.3-5のようにプロットだけでなく, (5,5), (6,6)部分には近似線を追加した.ただし,本研究の都合上計算では,温度制 御のために用いた分子は除くこととする. つまり, Langevin 法では両端の固定分子 と phantom 分子の計 88 分子, Velocity scaling 法では両端の温度制御分子の 440 分 子を除いている.

(a) (3,3), (0,0)ロルノ						
		Langevin 法	Velocity-scaling 法			
$\lambda [W/m \cdot K]$	(5,5)	247.577	193.938			
	(6,6)	191.385	159.731			

Table 3-1 パラメータ比較 (a) (5.5) (6.6) 部分

(b) Junction 部分						
温度制御法	Langevin 法	Velocity-scaling 法				
$\Delta T[K]$	1.102	1.021				
$\lambda [W/m \cdot K]$	24.884	16.067				
$K [GW/m^2 \cdot K]$	39.612	25.036				



3.4 考察

Fig.3-5 より, Velocity scaling 法でも Junction 部分での Temperature Jump を再現で きた.また, Table 3-1 より, (5,5), (6,6)の熱伝導率を比較するとやはり Junction 部 分ではとても熱を伝えにくくなっていることがわかる.

温度制御法の比較をすると, Fig.3-5 からもわかるように, Langevin 法よりも Velocity scaling 法のほうが,温度勾配がついていないことがわかる.そのため, λ や K から Langevin 法と比べると, Velocity-scaling 法のほうが熱を伝えにくい結果を 得た.また, Junction で起こっている Temperature-Jump T は, Fig.3-5(a),(b) から はわかりにくいが, Table 3-1 より双方同じ程度である.

まず,この原因として振動励起の特性の違いがある.温度制御によって用いられる両端の分子のphonon分散とそれ以外の内側のSWNTのそれとのズレによって温度差が生じる.よってLangevin法とVelocity scaling法の両端の励起振動の特性は異なるため,熱伝導率や熱コンダクタンスの違いを招いていると考えられる.

次の原因として Langevin 法自体の適用が挙げられる.バルクを対象としている ことは本章の計算条件でも述べた.しかし,ただバルクといってもイメージとして つかみにくいので,例として,Fig.3-6 のようなある分子で満たされたキューブを 考える.Fig.3-6 において Langevin 法を適用すると,両端の密な面(Fig.3-6 の青い 面)を固定し,その内側の phantom 分子を振動させていくということになる.そし て,あたかもその面の先も分子が続いて存在するかのように表せるという,ある意 味,半無限的な再現が Langevin 法ではできるのである.つまり,Langevin 法は無 限大に広いバルク(ある分子に満たされた)のうち,ある一部分の様子を表現でき るものなのである.よって SWNT のように一次元的な物質に適用するのには無理 があると考えられるのである.



Fig.3-6 Langevin 法の例

第4章 構造の異なる SWNT 接続面における

熱伝導

4.1 計算指針

3章では主に温度制御法の比較計算をしていた.しかし,それは(5,5)-(6,6) Junction 自体の熱伝導計算をしていたのと同じである.よって,(5,5)-(6,6) Junction だけでな く,他の螺旋構造の異なるものどうしの接続面における熱伝導についても調べるこ とにする.なお,従来のLangevin 法を用いた計算では,チューブの径の差が大き くなればなるほど,熱コンダクタンスが減少傾向にあるということが明らかになっ ている¹⁵⁾.

また,SWNT がバンドル構造を成す際の隣り合う SWNT の面間における熱抵抗 については分子動力学をもちいて計算が行われており¹⁶⁾,10⁻⁸ [(m²·K)/W] 程度の オーダーであることが明らかになっているため,熱コンダクタンスは10⁸ [W/(m²· K)] 程度のオーダーであると考えられる.

本章では,構造の異なる SWNT 接続部である Junction における熱コンダクタン スについて Velocity scaling 法を用いて計算し,従来の Langevin 法を用いた計算と 比較し,Junction を挟む2本の SWNT の螺旋構造に対する依存性を考察することを 目的とする.

4.2 計算条件

従来の計算と比較するに当たって,計算モデルとその詳細を以下の Fig.4-1,4-2 と,Table 4-1,4-2 に示した.計算モデルは,(a)の(5.5)-(*l*,*l*)系が4種類,(b)の (*m*,*m*)-(*m*+1,*m*+1)系が4種類の計7種類(重複を除く)である.また,Table 4-1, 4-2 において Junctionの径を省略しているのは,Fig.4-1,Fig.4-2のように Junction 部での径が軸方向に変化しているからである.

(a) (b)に示したすべての系に関して接合部を挟む両側のSWNTの長さは約25 nm
 とし、3章で用いた Velocity scaling 法による温度制御を施している.制御温度は低
 温側が290K、高温側が310Kであり、温度差20Kである.

また,熱コンダクタンス算出には,3章と同じく式(3,3)を用いて表した.

(a) (5.5)-(*l*,*l*) 系



(a) (5,5)-(6,6) Junction

(c) (5,5)-(8,8) Junction



(b) (5,5)-(7,7) Junction



(d) (5,5)-(10,10) Junction

Fig.4-1 (5.5)-(*l*,*l*) 計算モデル

		分子数			径 [Å]		
	(5,5)	Junction	(l, l)	(5,5)	Junction	(l, l)	
(5,5)-(6,6)[l=6]		66	2400			8.308	
(5,5)-(7,7)[l=7]	2000	42	2856	6.923		9.693	
(5,5)-(8,8)[l=8]	2000	198	3200			11.077	
(5,5)- $(10,10)$ [$l = 10$]		330	4000			13.846	

Table 4-1 (5,5)-(*l*, *l*)



(c) (7,7)-(8,8) Junction

(d) (8,8)-(9,9) Junction

Fig.4-2 (*m*,*m*)-(*m*+1, *m*+1) 計算モデル

Table 4-2 (*m*,*m*)-(*m*+1, *m*+1)

	分子数			径 [Å]		
	(m,m)	Junction	(<i>m</i> +1, <i>m</i> +1)	(m,m)	Junction	(<i>m</i> +1, <i>m</i> +1)
(5,5)-(6,6) [<i>m</i> = 5]	2000	66	2400	6.923		8.308
(6,6)-(7,7) [<i>m</i> = 6]	2400	118	2800	8.308		9.693
(7,7)- $(8,8)$ [$m = 7$]	2800	196	3200	9.693		11.077
(8,8)-(9,9) [<i>m</i> = 8]	3200	50	3600	11.077		12.462

4.3 計算結果

計算結果として Velocity scaling 法で得られた熱コンダクタンス $K \ge$, Langevin 法を用いた過去の計算結果である K^{15} を SWNT の径の差も併せて Table 4-3(a),(b) に示す .また ,Fig.4-3(a),(b)に Velocity scaling 法とLangevin 法の比較を Table 4-3(a),(b) を用いてグラフ化したものを示した.

Table 4-3 SWNT の径の差による熱コンダクタンス K の値

(a) (5,5)-(<i>l</i> , <i>l</i>) 系							
	系	(5,5)-(6,6)	(5,5)-(7,7)	(5,5)-(8,8)	(5,5)-(10,10)		
SWNT 径の差 [Å]		1.385	2.77	4.154	6.923		
K [GW/m ² ·K]	Langevin 法	107.18	62.93	69.686	41.017		
	Velocity scaling法	25.036	23.205	14.056	16.981		

(b) (m,m) - $(m+1, m+1)$ 糸							
	系	(5,5)-(6,6)	(6,6)-(7,7)	(7,7)-(8,8)	(8,8)-(9,9)		
SWNT 径の差 [Å]		1.385	1.385	1.384	1.385		
$K[GW/m^2,K]$	Langevin 法	107.18	128.7	128.64	84.96		
	Velocity scaling法	25.036	40.945	44.245	180.592		



Fig.4-3 螺旋構造による熱コンダクタンス変動

4.4 考察

構造の異なる SWNT 接続部分である Junction 形状の違いによる熱コンダクタン ス K の変化について考察する .Table 4-3(a) ,及び Fig.4-3(a)より ,(5,5)-(*l*, *l*) 系では , 従来どおりに SWNT の径の差が大きくなるにつれて K が低下 ,つまり熱が伝わり にくくなっていることがわかる . しかし , その値は Langevin 法と比べると ,現行 の Velocity-scaling 法のほうが小さくなっているため ,より熱が伝わりにくくなって いることになる .一方 (m,m)-(m+1, m+1) 系では ,Table 4-3(b) ,及び Fig.4-3(b)より , 全計測点を採用したとすると ,従来の Langevin 法で得られた K の緩やかな減少傾 向とは逆に , Velocity scaling 法では増加傾向にあることがわかる . ただ , (8,8)-(9,9) 系を除けば , 定性的には一致する .

本章でも3章と同様に,制御部とそれ以外の内側の SWNT との界面での熱抵抗 の影響を無視することはできない.2,3章でも述べたが,両端分子の振動のさせ 方の違いは,Langevin 法が両端1周を固定し,その内側1周をランダムに振動させ ているのに対し, Velocity scaling 法は全体の約1割を温度制御分子とし,両端にそ れを配置して振動させるものである.更に,Langevin 法は適用対象が熱浴との接触 面積が大きい系であって一次元的な SWNT に適用には不安がある(3章考察参照). また Velocity scaling 法は3章で述べたように非物理的な面もあり,人為的に CNT に対して回転・並進運動を止めるということをしている.以上の違いにより,熱伝 導率や熱コンダクタンスがその影響を受けていると考えられるのである.

また,過去の計算結果より,SWNT バンドル構造を成す際の隣り合うSWNTの面間における熱コンダクタンス K は 10^8 [W/(m²·K)] 程度のオーダーであると述べたが,Velocity-scaling 法を用いて得られた本計算の結果である K は,全てその 100 倍以上の 10^{10-11} [W/(m²·K)] 程度の値となった.つまり,螺旋構造の異なるSWNTの接続面における熱コンダクタンスは,バンドル界面間のそれに比べて極めて大きいと言える.

第5章 SWNTの長さによる熱伝導変化

5.1 計算指針

3 章では主に温度制御法の違いについて比較し,4 章では温度制御法の比較を含めた,Junctionを挟む2本のSWNTの螺旋構造に対する依存性を考察した.このようにLangevin法とVelocity scaling法の比較を主体として行ってきたが,そこから少し視点を変えて,SWNTが長くなればなるほど熱伝導が良くなるという背景的な部分について調べることにする.

Junction のような構造欠陥がない場合には、第1章の Fig.1-5 のように長さに依存 して熱伝導率が高くなることが明らかになっているが、逆に Junction がある場合の SWNT 長さによる熱伝導率の変化については定かではない.

本章では,過去の計算結果である Fig.1-5 のような傾向が,Junction がある場合で も見られるかどうかを Velocity scaling 法を用いて計算する.また,そのときに Junction の長さや温度差自体は変えずに計算してみる.そうすることで Junction が ある場合の,(5,5)や(6,6)部分を伸ばしたときの熱伝導の影響を調べる.この2点を 考察することを目的とし,古典 MD を用いてシミュレーションしていくことにする.

5.2 計算条件

Junction がある場合の熱伝導に関する長さ依存性を調べるにあたって,以下の3 パターンを考えることにする.計算の基本モデルは (5,5)-(6,6) Junction である (Fig.3-1).

1) both-extend: 分子数 2200 l + 4466 (l = 0,1,2)

4466 (2000-66-2400) , 6666 (3000-66-3600) , 8866 (4000-66-4800)

(5,5) を分子数 1000, (6,6) を 1200 ずつ増やし, 両方を伸ばして計算する.

2) (5,5)-extend: 分子数 1000 m + 4466 (m = 0,1,2)
 4466 (2000-66-2400), 5466 (3000-66-2400), 6466 (4000-66-2400)

(5,5) を分子数 1000 ずつ増やして計算する.

3) (6,6)-extend: 分子数 1200 n + 4466 (n = 0,1,2)
 4466 (2000-66-2400), 5666 (2000-66-3600), 6866 (2000-66-4800)

(6,6) を分子数 1200 ずつ増やして計算する.

条件として,温度制御法は Velocity scaling 法,両端温度差は 20 K (低温側: 290 K / 高温側: 310 K) とし,計算時間は全て 3 ns とする.熱コンダクタンス K の算 出の際には,3,4章と同じく式(3,3)を用いて表した.

また,パターン 1)~3) について計算モデルを次頁以降の Fig.5.1, 5.2, 5.3 に示した.



(a) 4466



(b) 6666



(c) 8866





(a) 4466



(b) 5466



(c) 6466







(a) 4466

(b) 5666



(c) 6866



5.3 計算結果

計算して得た結果を以下の Table 5-1, 5-2 に示し, 次頁以降の Fig.5-4, 5-5 にパ ターン 1)~3) についてまとめたものをグラフ化した.また,(5,5),(6,6)部分では, 熱コンダクタンス K では表現できないので,熱伝導率λで表し,Junction部分では Temperature Jump ΔT , 熱伝導率 λ , 熱コンダクタンス *K* で表した.

1) both-extend						
分子数 4466 6666 8866						
$\lambda [W/m \cdot K]$	(5,5)	193.938	292.054	209.414		
	(6,6)	159.731	140.832	201.787		

Table 5-1 (5,5), (6,6)部における熱伝導率 λ

_		2) (5,5)-extend			
-	分子数		4466	5466	6466
-	$\lambda [W/m \cdot K]$	(5,5)	193.938	225.239	196.026
		(6,6)	159.731	169.494	154.005
		(0,0)	157.751	107.474	154.005

3) (6,6)-extend				
分子数		4466	5666	6866
$\frac{1}{W}$	(5,5)	193.938	157.882	114.706
λ [W/III' K]	(6,6)	159.731	162.209	205.469

Table 5-2 Junction における熱コンダクタンス K

1) both-extend				
分子数	4466	6666	8866	
$\Delta T[K]$	1.021	0.715	0.618	
$\lambda [W/m \cdot K]$	16.067	28.843	28.819	
$K [GW/m^2 \cdot K]$	25.036	44.096	44.572	

2)	(55))-extend
<i>4</i>)	(J,J)	<i>j</i> -catena

2) (0,0) ontoina				
分子数	4466	5466	6466	
$\Delta T[K]$	1.021	1.604	0.450	
$\lambda [W/m \cdot K]$	16.067	11.131	42.296	
$K [GW/m^2 \cdot K]$	25.036	17.641	65.138	

3) (6,6)-extend				
分子数	4466	5666	6866	
$\Delta T[K]$	1.021	0.358	0.341	
$\lambda [W/m \cdot K]$	16.067	44.799	51.345	
$K [GW/m^2 \cdot K]$	25.036	70.507	80.108	

2) ((()) and . 1



Fig.5-4 (5,5),(6,6)における熱伝導率変動



Fig.5-5 Junction における熱コンダクタンス変動

5.4 考察

まず,全体的に見て熱コンダクタンス*K*が10¹⁰ [W/m²·K] オーダーとなっていて, 過去の計算結果である10⁸ [W/m²·K] と比べてもかなり大きい値となっており,熱 をより通しやすい結果を得ている.

基本形を(5,5)-(6,6) Junction の分子量 4466 として, SWNT 長さ(分子量)を変え て計算してきたわけだが,まずは both-extend から考察する. Table5-1, 5.2 及び Fig.5-4,5-5 より,分子数が増えるにつれて熱コンダクタンス K,熱伝導率 ともに 増加傾向にあるが,バラつきがある.Junction では,Table 5-2 より分子数 6666,8866 だけを見ると,双方がほぼ同じ値をもち,SWNT が長くなってもその Junction のも つ熱抵抗,および熱コンダクタンスは変わらないという結果を得た.

次に(5,5)-extend であるが,値にバラつきがあり(5,5),(6,6)部においての傾向はつ かみにくい.しかし,(5,5)を長くしたため,(5,5)部の熱伝導率がやや増加傾向にあ りそうである.一方で(6,6)部はやや減少傾向である.分子数 5466 では,熱伝導率 が(5,5),(6,6)ともに上がっており,Junction 部の熱コンダクタンスは低下しているた め,Junctionの影響がかなりあることがわかる.

(6,6)-extend であるが, Table 5-1, Fig.5-4 より, 分子数が増えるにつれて, (5,5) は減少傾向, (6,6)は増加傾向にある.更に(6,6)が(5,5)の熱伝導率を上回るというこ とは both-extend や(5,5)-extend にはないことである.また, 熱コンダクタンス上昇 もこの3パターンの中で一番顕著である.

以上のことより, CNT に構造欠陥のない場合の Fig.1-5 のような長さに依存して 熱伝導率が高くなるという傾向は,本章の Junction がある場合においては明確につ かめなかった.この原因としては,制御法への入力が設定温度のみであることより 速度の確率密度分布が制御できないため,非物理的な振動を系に与えてしまってい るかもしれないこと(3章参照)や(5,5)-(6,6)系は径の差が小さいせいで明確な結果 が得られなかったことなどが考えられる.そのため,4章の結果を考慮して,計算 する系としてもっと径の差が大きい系を選べば,より明確な結果を得られると考え られる.また CNT を伸ばす,又は縮める長さの間隔を短くし,プロットする点を 増やすことが重要である.

第6章 結論

本研究では, CNT において, Junction という構造欠陥がある場合の熱伝導について 3~5章にて古典 MD を用いて計算してきた.以下にその結論を示す.

- 温度制御法の比較として, Langevin 法と Velocity scaling 法を行った. Temperature Jump は再現できたが, CNT Junction における熱コンダクタンスの違いが出ることを見た.その原因は phonon 特性の違いや温度制御法によって両端分子の振動のさせ方が違うことが影響していると思われる.
- Junction における熱コンダクタンス *K* は,その Junction を挟む 2 本の SWNT の螺旋構造に依存し,その 2 本の径の差が大きくなればなるほど *K* は減少す る.しかし,径の差自体は不変で 2 本の SWNT の絶対的サイズが拡大する場 合は,*K* が増加し,Junction での Temperature Jump が徐々に見られなくなり, Junction という構造欠陥自体をほぼ無視できるという結果を得た.
- Junction のある SWNT を長くするにあたって、(6,6)-extend が熱伝導の影響を 一番与える結果となった.また、both-extend では、SWNT が長くなるにつれ てほぼ一定の熱コンダクタンス K をもつため、長さがある程度長くなっても Junction が SWNT の熱伝導に与える影響は同じになるという傾向にある.し かし、本計算では構造欠陥のない SWNT のように明確な熱伝導率の長さ依存 性は見られなかったため、計算する系としてもっと径の差が大きい系を選び、 SWNT を伸ばす、又は縮める長さの間隔を短くし、プロットする点を増やす ことが重要である.

参考文献

- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E., *Nature*, 318(1985), 162
- 2) 飯島澄夫:カーボンナノチューブの挑戦,岩波書店,1999.
- 3) Iijima, S., and Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993), 603.
- 4) Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., and Beyers, R., *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) S. Maruyama, *Physica B*, **323** (2002), 193-195.
- 7) S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., 7-1 (2003), 41-50.
- 8) 齋藤理一郎,篠原久典:カーボンナノチューブの基礎と応用,培風館,2004.
- 9) Brenner, D. W., Phys. Rev. B, 42-15 (1990), 9458-9471.
- 10) Tersoff, J., Phys. Rev. Lett., 56-6 (1986) 632-635.
- 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.
- 12) Allen, M. P., and Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, 1987.
- 13) 岡田勲,大澤映二:分子シミュレーション入門,海文堂,1989.
- 14) S. Maruyama, "Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer," Advances in Numerical Heat Transfer, (2000), vol. 2, pp. 189-226.
- 15) 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,修士論文, 2004
- 16) 丸山茂夫・五十嵐康弘・谷口祐規・澁田靖:単層カーボンナノチューブの接 触熱抵抗,熱工学コンファレンス,2003.

謝辞

丸山研究室に来て1年が経とうとしていますが,御指導して頂いた丸山教授には 本当にお世話になりました.これからのナノチューブ研究の御活躍を祈っています.

私は計算班として,ほぼまったくのゼロからのスタートで1年間丸山研究室に所 属していたわけですが,いろいろな方にお世話になりました.特に計算班で研究内 容の直属の上司である M2 の五十嵐さんや PD の塩見さんにはよくご指導いただき, とてもお世話になりました.五十嵐さんはさっぱりわからない私にわかりやすく噛 み砕いた説明をしてくださり,塩見さんには研究方針に関して相談によく乗っても らいました.また,研究に関しての私のわかりにくい話をいつも親身になって聞い てくださってありがとうございました.PD 澁田さんや D2 の千足さんには研究内 容以外でも N-graph やアプリケーションの使い方などでお世話になりました.宮内 さんは研究のやりすぎには注意して,お体を大事にしてください.エリックさんは 日本語が本当にお上手で,逆に英語をしゃべっている姿を見ること自体ほとんどあ りませんでした.もっとアメリカの話を聞きたかったです.M2 の吉永さんは初め て会ったときとてもクールな印象がありましたが,意外とそうでもなく,お酒好き でおもしろい方だと思いました.M2 の枝村さんとは同じ神奈川県で,家が遠いと いう共通点がありました.それなのにいつも遅くまで研究室に残っていたり,とき には泊まったりしていたようで,とても尊敬しています.

また,研究室が同じ部屋ではないということで,PDの山口さんや村上さん,D2 の島田さん,D1の西井さん,M2の石川さん,M1の吉松さん,大場さん,佐藤さ んには接する機会が少なかったわけですが,御世話になりました.村上さんの早い 時間から研究している姿や,西井さんの謙虚な姿を見ていると,これから社会に出 て行く私にとってその姿を見ているだけでいい勉強になりました.吉松さんはよく こちらの部屋に来て,おもしろい話をして楽しませてくれました.やばかったです.

同じ4年生の砂田君,畑尾君,三宅君,松田君とはいろいろと話をしておもしろ かったです.砂田君は旅行が好きなようで,シベリア鉄道の旅を含むヨーロッパ旅 行にはほんとに驚きました.松田君はゲーム好きで,たまにゲーム話をしていたの を覚えています.三宅君は体育会系なのにお酒が飲めないというギャップや物事を けっこうストレートに言う姿がよかったです.畑尾君は言葉遣いがとても丁寧でし た.でもマイペースで,時折見せる落ち着かない姿はおもしろかったです.

また,陰ながら研究室を支えてくださった井上助手や渡辺技官,秘書の初鹿野さんにも御世話になりました.ありがとうございました.

最後に,この1年間研究室で学んだことをこれから出て行く社会で活かし,がん ばっていきたいと思います.本当にありがとうございました.

付録 A 構造の異なる SWNT 接続における温度勾配

4章の計算結果として, Velocity scaling 法で得られた温度勾配を以下に示す.



Fig.A-1 (5,5)-(*l*,*l*)系の温度勾配



Fig.A-2 (*m*,*m*)-(*m*+1,*m*+1)系の温度勾配

5章で得られた温度勾配を以下に示す.



Fig.B-1 both-extend の温度勾配



Fig.B-2 (5,5)-extend の温度勾配



Fig.B-3 (6,6)-extend の温度勾配

以上

<u>通し番号 1-55</u>

<u>卒業論文</u>

<u>平成 17 年 2 月 10 日提出</u>

<u>B01032-0 小清水高明</u>