

卒業論文

多層カーボンナノチューブの
層間熱伝導の分子動力学

通し番号 1 - 57 完

平成 18 年 2 月 3 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

4 0 1 9 1 北村 和也

目次

第1章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.2 CNT の構造とカイラリティ	6
1.3 CNT の伝熱特性	8
1.4 研究目的	9
第2章 計算方法と評価方法	10
2.1 分子シミュレーション	11
2.2 古典分子動力学法	11
2.3 Lennard-Jones ポテンシャル	11
2.4 Brenner-Tersoff ポテンシャル	12
2.5 Velocity Verlet アルゴリズム	13
2.6 時間刻み	14
2.7 速度スケールリング	15
2.8 周期境界条件	15
2.9 集中熱容量法	16
2.10 定常条件による評価	20
第3章 DWNT の伝熱	22
3.1 計算を行う系と計算条件	23
3.2 計算結果	24
3.3 考察	26
3.4 今後の課題	30
第4章 MWNT の伝熱	31
4.1 計算を行う系と計算条件	32
4.2 計算結果	32
4.3 考察	33
4.4 今後の課題	40
第5章 結論	41
5 結論	42
参考文献	43

謝辞

付録

第一章 序論

1.1 研究の背景

古くから炭素の同素体としてはアモルファス, グラフェン(Fig.1.1(a)), ダイヤモンドの3形態以外の形態は取らないものと思われていた。だが, 1985年にKroto, Smally, Culrの研究グループの炭素クラスターの質量分析によって高い安定性をもつ炭素原子60個からなるクラスター C_{60} が発見された(Fig.1.1(b))⁽¹⁾。 C_{60} の他に C_{70} , C_{84} などの安定したクラスターもその後発見され, これらの新しい形態はフラーレンと呼ばれるようになった。 C_{60} は12個の五員環と20個の六員環から形成されるサッカーボールのような構造をとり, C_{70} , C_{84} は環の配置や数が異なった同様の構造をとる。ケージの中にL, Y, Scなどを含む金属内包フラーレンも発見され, 炭素電極間でアーク放電すると発生する煤の中に大量に C_{60} ができるという大量合成法が発見されたことが知られている。

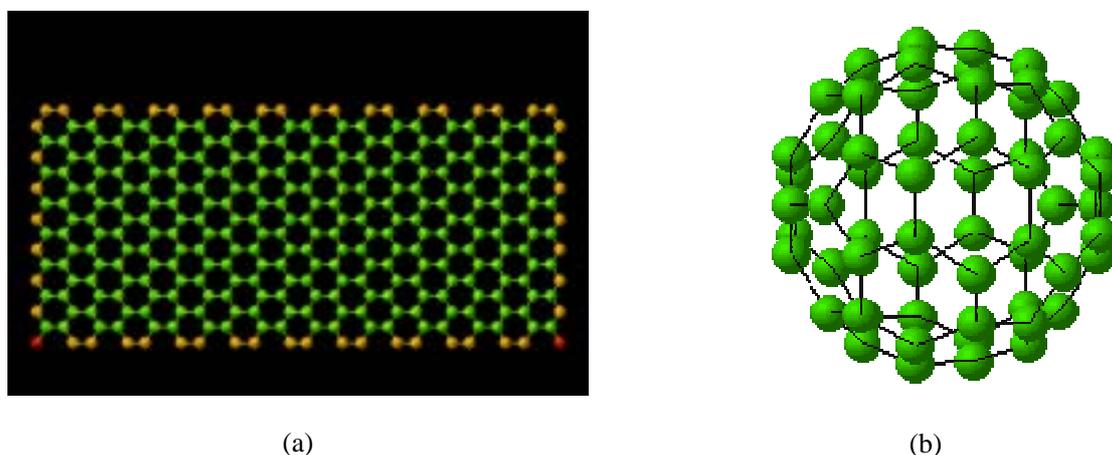


Fig.1.1 グラフェンとフラーレン

また, 飯島らによって1991年にフラーレン合成のためのアーク放電の陰極に堆積する炭素の中からグラフェンシートが丸まって筒状になった構造が何層も入れ子状になった形態のMWNT(multi-walled carbon nanotube, 多層カーボンナノチューブ)が発見された⁽²⁾(Fig.1.2(a))。さらに, 1993年にグラフェンシートが丸まって筒状になった構造が1層だけのSWNT(single-walled carbon nanotube, 単層カーボンナノチューブ)が発見された(Fig.1.2(b))。このMWNT, SWNTやグラフェンシートが丸まって筒状になった構造が2層だけのDWNT(double-walled carbon nanotube, 二層カーボンナノチューブ)(Fig.1.2(c))は総称してCNT(carbon nano tube, カーボンナノチューブ)と呼ばれている。

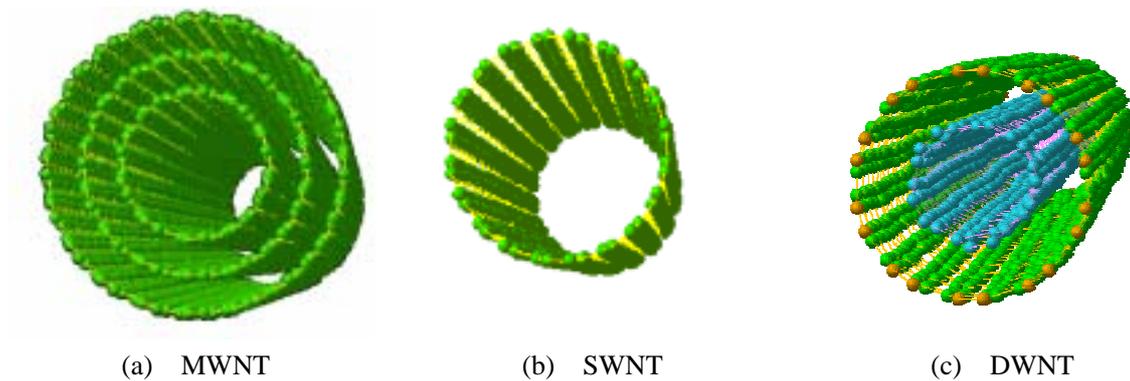


Fig.1.2 CNT

以下のようにCNTについては様々な特異な性質が発見されており、様々な工業的応用ができるのではないかと期待されている。

1. 全ての原子が化学結合の中で最も強い炭素の sp^2 結合で結合しているので引っ張り強度が最大であることから強く軽い素材を作ることができる。
2. その強靭さから高分解能で長寿命のSPM用ロープを作ることができる。
3. 低電圧でも電子を放出するので高効率フィールドエミッタや薄いディスプレイを作ることができる。
4. 体積に比べると表面積が大きいので現在の水素貯蔵合金よりも軽く、効率の高い水素燃料タンクを作ることができる。
5. CNTは半導体としての性質も持ちえるので現在よりも高い集積度の集積回路を作ることができる。
6. 伝熱性の高さを利用して現在より高性能の熱交換器などの熱デバイスを作ることができる。

CNTの中でもMWNTの物性はバルク材料のグラファイトに近いがSWNTの物性はバルク材料と分子の間にあることも注目されている。しかし、CNTの大量合成法や構造の制御法などはまだ確立されていない。CNTの熱特性の研究についてはコンピューターを使った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⁽³⁾。

1.2 CNTの構造とカイラリティ

CNTはグラフェンシートを長方形に切り取って丸めた構造をしているが、長方形の全ての頂点に炭素原子が来るようにすれば長方形の一辺とその反対側の辺がきれいにつながり、完全な筒状にできる。そのような長方形のとりかたはいくつもあり、それは筒の直径と、炭素六員環の軸方向に対する角度であるカイラル角と、螺旋方向によって記述することができるが、螺旋方向は物性に影響しないので無視されることが多い。このカイラル角と直径 d を簡単に表現できる記述の仕方としてカイラリティがある。

Fig.1.3 のように炭素原子の位置を使ってベクトル a_1, a_2 をとると整数 n, m を使うと, $na_1 + ma_2$ はある炭素原子を表し, 変数 n, m により自由な炭素原子を決めることができるが, その炭素原子とこのベクトルの原点の炭素原子を結ぶことによってできるチューブを巻く方向 C は

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1.1)$$

で表される. これ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 を入れ替えても同じチューブを表すため通常は n は m 以上とする. このカイラリティをつかうと a_{c-c} を結合距離として

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

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

と表せる. また, チューブの単位胞であるユニットセルは図のようにとったベクトル C とベクトル T を二辺とする長方形で, チューブの軸方向の長さになる $|T|$ は, $(2n+m)$ と $(n+2m)$ の最大公約数 d_R , カイラルベクトルの長さ l を用いて

$$|T| = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (1.4)$$

と表せる. Fig.1.4 のように特にカイラリティが (n, n) のものをアームチェア型, $(n, 0)$ のものをジグザグ型と呼びそれ以外のものをカイラル型と呼ぶ. また, $n-m$ が 3 の倍数のものは金属的な性質があり, それ以外のものは半導体的性質を持つことがわかっている⁽⁴⁾.

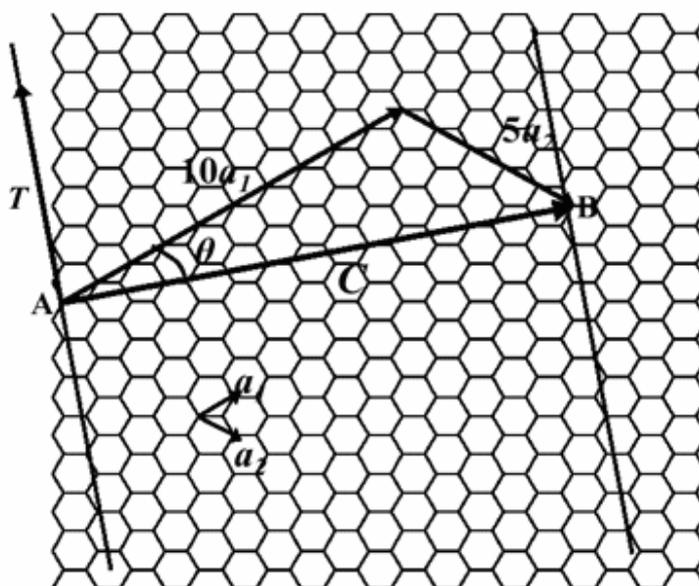


Fig.1.3 カイラルベクトル



Fig.1.4 CNT の色々な型

1.3 CNT の伝熱特性

CNT の伝熱特性に関する実際の実験は電気伝導性などの電子輸送特性に関する実際の実験に比べて少ない。これは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のは技術的に困難であるからである。それでも実験は行われているが CNT の熱伝導の定量的な測定は困難である。一方近年では分子動力学による CNT の熱伝導率の理論計算が盛んである。CNT はその軸方向には高い熱伝導率を持ち径方向には低い熱伝導率を持つことが予想されている。このため CNT 内部で熱伝導と関連のあるフォノンの伝搬は強い一次元性を持つことが考えられ、CNT は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興味深い特異な構造をしているといえる。ナノスケールにおいて安定な構造を示す CNT を用いることは金属やシリコン材料における表面劣化などの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。また、CNT の特異な伝熱性は熱デバイスとしての利用が期待される。

これまで本研究室ではフラーレンや SWNT の生成機構などの計算や SWNT の熱伝導の計算などが行われてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾。その研究によって長さが 10 ~ 3.2 μm 程度の SWNT では SWNT の熱伝導率は長さにより影響され、その影響の強さは SWNT の径に影響を受けることが明らかになり、近年では単層カーボンナノチューブの界面熱抵抗についての研究や SWNT と LJ 原子群における伝熱の研究や MWMT の層間における伝熱の研究が行われた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。それらの研究により Fig.1.5 のような SWNT 群のバンドル間においては熱コンダクタンスに顕著な温度依存性がないこと、軸方向の伝熱に比べて 300 倍 ~ 1000 倍もの違いがあること、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 μm 程度になったところで軸方向、径方向における熱の流れが等しくなることが明らかになっている。また、SWNT と LJ 原子群の伝熱においては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 LJ の分子膜の密度であること、SWNT に 1 回 LJ 原子が衝突するごとに衝突した原子と 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、LJ 原子群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原子の数は変化しないこと、SWNT から LJ 原子群へある振動モードでエネルギーが伝播されること、熱コン

ダクタンズとLJ原子群の密度が指数関数で表現できること,基本セルの軸方向への長さは伝熱に影響を及ぼさないこと,基本セルの径方向への長さは伝熱に影響を及ぼすことが明らかになっている.さらに,MWNTの層間の熱伝達においては外部を加熱するか内部を過熱するかにおいて異なる挙動を示すことが明らかにされた.

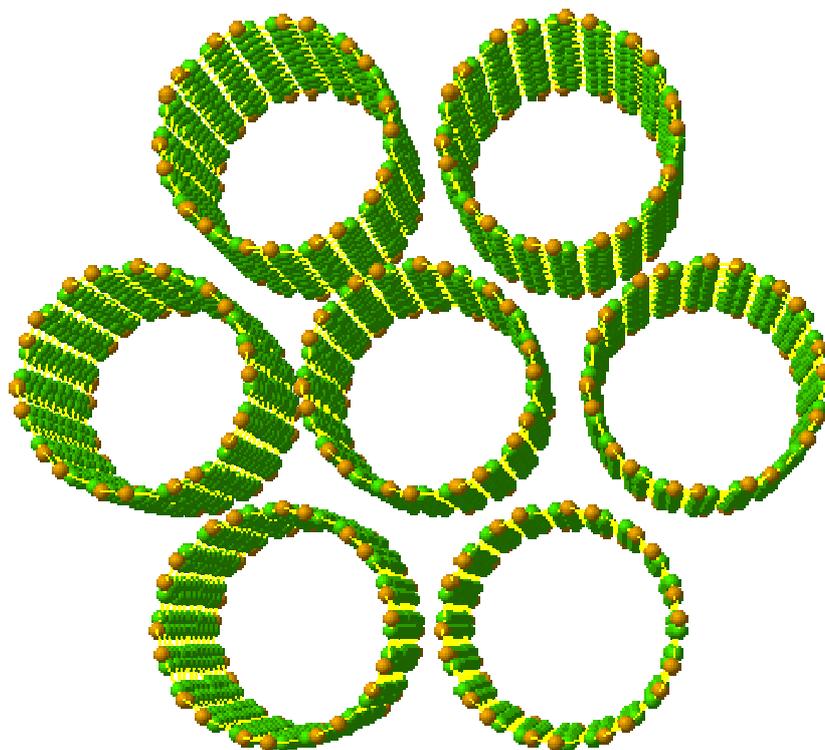


Fig.1.5 SWNT 群のバンドル

1.4 研究の目的

前述のようにCNTについてはこれまでに様々な研究が行われ,多くのことがわかってきたが,まだCNTの伝熱特性については不明な点が多く,DWNTの層間熱伝導の系の全体温度依存性,多層のMWNTの層間熱伝導を研究した例はほとんど見られなかった.MWNTは伝熱の方向によって熱流束の大きさが変化するという報告もある⁽⁹⁾.これらの解明のために本研究では分子シミュレーションを用いてDWNTの層間熱伝導の系の全体温度依存性と多層のMWNTの層間熱伝導を調べる.

第二章 計算方法と評価方法

2.1 分子シミュレーション

実際に CNT の熱伝導を実験で測定するのは困難であり，本研究では分子シミュレーションによって熱伝導を計算する．分子動力学法には，電子状態を考慮するため計算に多くの時間がかかる量子分子動力学法と，電子状態を考慮しないため計算にかかる時間が少ない古典分子動力学法がある．量子分子動力学法には第一原理分子動力学，タイトバインディング分子動力学などの方法があり電子状態を考慮する分，古典分子動力学より精密であるといえる．本研究では CNT の電子状態が伝熱にほとんど影響しないことから，計算時間を考慮して古典分子動力学法を採用した．本章では第三章や第四章に用いる古典分子動力学法と評価方法に必要な項目や定義について述べる．

2.2 古典分子動力学法

分子動力学法は

1. 原子間力はポテンシャル関数から算出される．
2. 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．

という手法である．古典分子動力学法では，ポテンシャルエネルギーをあらかじめ用意された関数から求め，そこから力を算出する．本研究ではポテンシャルには Lennard-Jones ポテンシャルか Brenner-Tersoff ポテンシャルのそれぞれの原子間の状態に対応した方を，アルゴリズムとしては Velocity Verlet アルゴリズムを，温度制御としては速度スケージングを用いる．

2.3 Lennard-Jones ポテンシャル

CNT の中の異なる層にある原子間のファン・デル・ワールス力を計算するためには Lennard-Jones ポテンシャルを用いる．Lennard-Jones ポテンシャルは経験的に作られたもので本研究では原子の種類に依存するパラメーターを ε ， σ とすると，Lennard-Jones ポテンシャル ϕ は原子間の距離 r の関数として

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

と表されるがこれをグラフで表すと Fig.2.1 のようになる．

本研究ではこのポテンシャルを CNT の中の異なる SWNT の原子間に適用し $\varepsilon=3.854 \times 10^{-22}(\text{m})$ ， $\sigma=3.370 \times 10^{-10}(\text{m})$ とした．このポテンシャルでは，原子間距離が離れるとその原子間力は無視できるほど小さくなるので計算時間が短くなるようにカットオフを行う．カットオフ距離は 3.5σ 以

上とする。

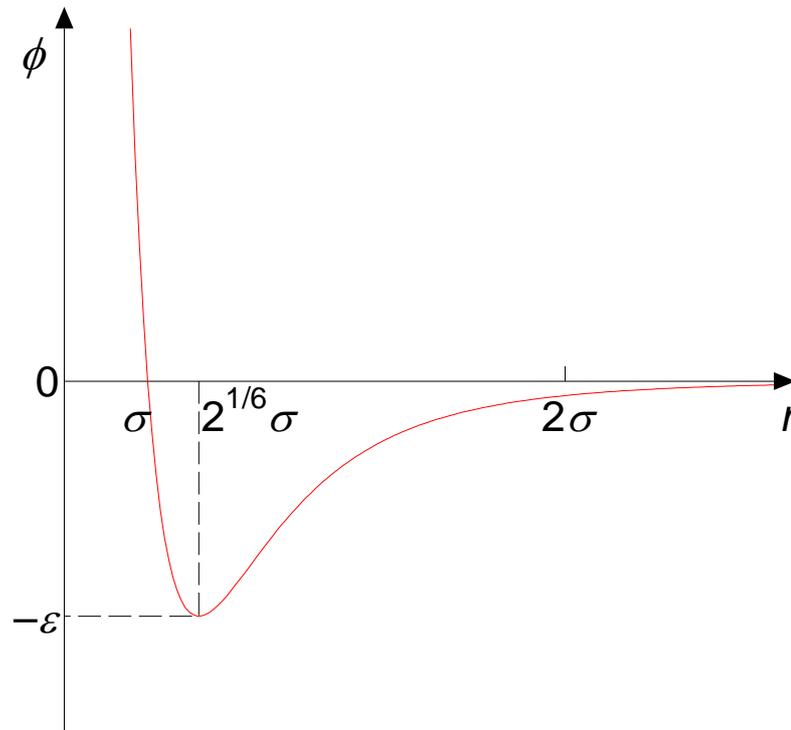


Fig.2.1 Lennard-Jones ポテンシャル

2.4 Brenner-Tersoff 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⁽⁹⁾もので、Tersoff らが考案した多体間ポテンシャル⁽¹⁰⁾に、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 E_b は各原子間の結合エネルギーの総和により

$$E_b = \sum_i \sum_{j(i>j)} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})] \quad (2.2)$$

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。

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

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

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

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、結合状態を表す係数である。

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj}) \quad (2.6)$$

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

$$G_c(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right) \quad (2.8)$$

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。

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

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

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

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

$F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ 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 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⁽¹²⁾。本研究ではこのポテンシャルを CNT 中の異なる SWNT の原子間に適用し、パラメータの値は $D_e=6.0(\text{eV})$, $S=1.22$, $\beta=2.1(\text{\AA}^{-1})$, $R_e=1.39(\text{\AA})$, $R_1=1.7(\text{\AA})$, $R_2=2.0(\text{\AA})$, $\delta=0.5$, $a_0=0.00020813$, $c_0=330$, $d_0=3.5$ とする。カットオフ距離は式(2.2)より R_2 である。

2.5 Velocity Verlet アルゴリズム

古典分子動力学ではニュートンの運動方程式を用いる。時間 t のとき、 i 番目の原子の位置をベクトル $r_i(t)$ 、 i 番目の原子に働く力をベクトル $F_i(t)$ 、炭素原子の質量を m で表したときニュートンの運動方程式は

$$F_i(t) = m \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \quad (2.13)$$

と表される．この式を数値的に解くためには，式を離散化する必要がある．

本研究では Verlet アルゴリズムを速度制御に適用できるように改良した Velocity Verlet アルゴリズムを用いて離散化する⁽¹⁴⁾．Velocity Verlet アルゴリズムでは，時間刻みを t とすると質点の位置はテイラー展開の 3 次以上の項を無視し， i 番目の原子の速度をベクトル $v_i(t)$ とすると

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{2m} \quad (2.14)$$

となり，質点の速度は

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t \cdot \frac{1}{m} F_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{1}{2m} \cdot \frac{dF_i(t)}{dt} \quad (2.15)$$

の $F_i(t)$ の 1 階微分項を

$$\frac{dF_i(t)}{dt} = \frac{F_i(t + \Delta t) - F_i(t)}{\Delta t} \quad (2.16)$$

のように前進差分で近似することによって

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \Delta t \frac{1}{2m} \{F_i(t) + F_i(t + \Delta t)\} \quad (2.17)$$

となる．

Velocity Verlet アルゴリズムでは計算順序は

1. 初期位置と初期速度を与える
2. Lennard-Jones ポテンシャル(2.1)と Brenner-Tersoff ポテンシャル(2.2)から力を計算する
3. (2.14)から次の質点の位置を計算する
4. Lennard-Jones ポテンシャル(2.1)と Brenner-Tersoff ポテンシャル(2.2)から力を計算する
5. (2.17)から次の質点の速度を計算する
6. 決めた回数だけ 3 に戻る

となる．この Velocity Verlet アルゴリズムでは Verlet アルゴリズムのときに問題になる桁落ちの問題も改良されている．

2.6 時間刻み

誤差が出ることを考慮して時間刻み Δt を決める．計算に伴う誤差には 1 ステップ計算すると出る局所誤差とその累積である累積誤差がある． Δt が小さければ小さいほどこの累積誤差が増大することやシミュレーションにかかる時間を考えると Δt が大きいほど有利であるがあまり大きくするとエネルギー保存の条件を満たさず， Δt が熱振動数周期と比べて十分小さくならないなどの問題が起きる．熱振動数周期と比べて十分小さくなるような範囲で Δt をできるだけ大きくすることを考える．1 次元の運動方程式はエネルギーのスケール ε と長さのスケール σ を用いてポテンシャル

ルが $\varepsilon \cdot \Phi(r/\sigma)$ とあわせるとき

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

となり, これを無次元距離 $r'=r/\sigma$ と無次元時間 $t'=t/\tau_I$ を用いると

$$-\frac{\partial \Phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau_I^2} \cdot \frac{d^2 r'}{dt'^2} \quad (2.19)$$

となるが, この両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較すると

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

となり時間のスケール τ_I が決まることから, 本研究のパラメータは $\varepsilon=3.854 \times 10^{-22}(\text{m})$, $\sigma=3.370 \times 10^{-10}(\text{m})$ なので $\tau_I \approx 80[\text{ps}]$ 決まる. 熱振動数周期については C-C 結合の振動周期は約 $20[\text{fs}]$ 程度であるのでそれに対して十分小さくなるように約二桁小さくして $0.1[\text{fs}]$ のオーダーが適当であると決まる.

よって, 本研究ではこれらの事と計算時間を考えて $\Delta t=0.5[\text{fs}]$ とする.

2.7 速度スケールリング

1 原子あたり 3 の自由度を持つので温度と速度にはボルツマン定数 k_B , 分子数 N を用いて次のような関係がある.

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.21)$$

ゆえに温度は速度を用いて表すことができる. 速度の変え方には色々な方法があるが本研究では以下のように現在の温度 T , 現在の速度 v を使って目標の温度 T_c に対応する速度 v' に置き換える速度スケールリングを用いる.

$$v' = v \sqrt{\frac{T + (T_c - T) \cdot r_c}{T}} \quad (2.22)$$

ただし, 係数 r_c は緩和係数であり 0 より大きく 1 以下の値をいれて系に急激な変化が起こらないようにする. 本研究では $r_c=0.5$ とし, 温度制御は全ての実験に対して 0.5ps に一回の割合で行った.

2.8 周期境界条件

原子を多くすれば計算時間が長くなることを考えて, 本研究では計算時間を短くするために, 小さい系でも実験のデータを説明できるとして多く用いられてきた周期境界条件を用いる. 周期境界では計算行う系を直方体にとり, 実際に計算を行う系の周りにそれと同じ系が並んでいるものとする (Fig.2.2). 実際に計算を行う系からある粒子がはみでた場合, その反対側からその粒子

が入ってくると考える．また，力を計算するときはそれぞれのポテンシャルのカットオフ距離の中にはいる実際の系または仮想の系の原子をもとにして行うが，このとき自分自身から力を受けないようにするため，計算を行う系の直方体の辺の長さは力を計算するときに用いるポテンシャルのカットオフ距離の二倍以上になるように決めなければならない．

本研究ではCNTの軸を系である直方体の一辺と垂直に置くので軸方向の系の長さはBrenner-Tersoffポテンシャルのカットオフの2倍の $4.0(\sigma)$ 以上，それ以外の系の長さはLennard-Jonesポテンシャルのカットオフの2倍の 7.0σ 以上であるように系を決める．

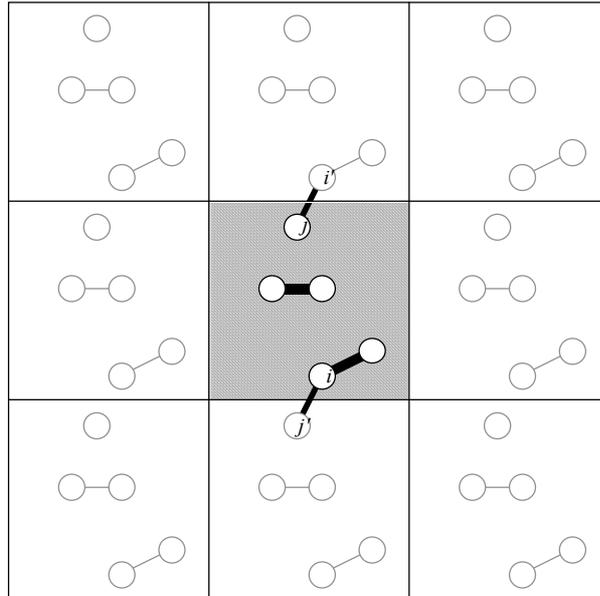


Fig.2.2 周期境界条件

2.9 集中熱容量法

熱特性を簡単な式で議論するための近似の方法として本研究では次のように物体内部の温度を一様と考える集中熱容量法を用いる．物体 A, B の温度をそれぞれ T_A, T_B ，物体 A と物体 B の接触面積を S ，物体 A と物体 B の間の熱コンダクタンスを K ，物体 A から物体 B への熱流束を q とするとある2つの物体 A, B を移動する単位時間当たりの熱量はニュートンの冷却公式を用いて

$$q = KS(T_A - T_B) \quad (2.23)$$

と表される．また，その物体 A, B の内部の温度が一様ならばある時間変化 t に対する物体 A の温度変化 ΔT_A ，物体 B の温度変化 ΔT_B は物体 A の密度を ρ_A ，比熱を c_A ，体積を V_A ，物体 B の密度を ρ_B ，比熱を c_B ，体積を V_B として

$$-q\Delta t = \rho_A c_A V_A \Delta T_A \quad (2.24)$$

$$q\Delta t = \rho_B c_B V_B \Delta T_B \quad (2.25)$$

となるが， Δt を0に限りなく近づけると $\frac{\Delta T_A}{\Delta t}$ ， $\frac{\Delta T_B}{\Delta t}$ はそれぞれ $\frac{dT_A}{dt}$ ， $\frac{dT_B}{dt}$ となりこれらから

$$\frac{d(T_A - T_B)}{dt} = - \left(\frac{1}{p_A c_A V_A} + \frac{1}{p_B c_B V_B} \right) KS (T_A - T_B) \quad (2.26)$$

が導かれる．この式は解くことができ，初期条件から決まる定数 A をもちいて

$$T_A - T_B = A \exp \left\{ - \left(\frac{1}{p_A c_A V_A} + \frac{1}{p_B c_B V_B} \right) KS \cdot t \right\} \quad (2.27)$$

と表せる．

本研究の DWNT の問題ではこの式にシミュレーション結果を最小二乗法によりパラメーターを A, B として $A \exp(-Bt)$ にフィッティングさせ，熱の伝わりやすさを表す熱コンダクタンス K を算出し，この K の値を熱伝導特性として評価する．その際決定係数 R^2 による評価を行う．決定係数は全変動 S_T に占める回帰変動 S_E の比率を表したものでこの係数が高いほど回帰式の信頼度が高いといえる．

物体内部の温度を一様と考えるためには，熱伝導と熱伝達の速さの比であるビオ数 Bi が十分に小さいことを確認しなければならない．ビオ数は熱コンダクタンス K ，長さ L ，フーリエ数 を用いて

$$Bi = \frac{KL}{\lambda} \quad (2.28)$$

で表せる．炭素原子では λ が非常に大きく，ビオ数が十分に小さくなるため，物体の温度が一様であるとしてかまわない．

接触面積 S について本研究ではそれぞれについて対象となる内側の CNT と外側の CNT の中間の円筒の面積を接触面積とした．すなわち Fig.2.3 のように外側のチューブの半径を r_1 ，内側のチューブの半径を r_2 とすると接触面積は半径が $(r_1 + r_2)/2$ の円筒の面積となる．

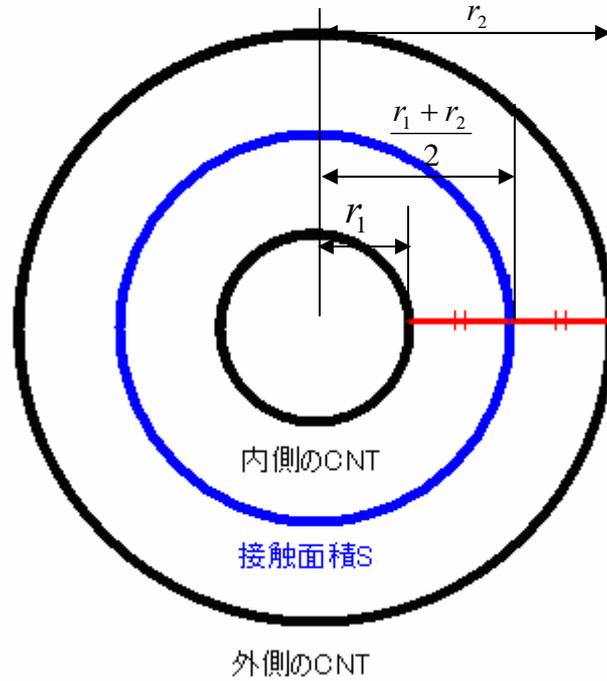


Fig.2.3 接触面積の定義

さらにこれを3層のMWNTに適用すると解く方程式はDWNTのときと同様に变形すると、ある時間変化 Δt に対する物体Aの温度変化 ΔT_A 、物体Bの温度変化 ΔT_B 、物体Cの温度変化 ΔT_C は物体Aの密度を ρ_A 、比熱を c_A 、体積を V_A 、物体Bの密度を ρ_B 、比熱を c_B 、体積を V_B として、物体Cの密度を ρ_C 、比熱を c_C 、体積を V_C 、物体AB間の熱コンダクタンスを K_1 、面積を S_1 、AC間の熱コンダクタンスを K_2 、面積を S_2 、BC間の熱コンダクタンスを K_3 、面積を S_3 として

$$\frac{dT_A}{dt} = -\frac{M_1}{D_3}(T_A - T_B) - \frac{M_2}{D_3}(T_A - T_C) \quad (2.29)$$

$$\frac{dT_B}{dt} = -\frac{M_1}{D_2}(T_B - T_A) - \frac{M_3}{D_2}(T_B - T_C) \quad (2.30)$$

$$\frac{dT_C}{dt} = -\frac{M_2}{D_1}(T_C - T_B) - \frac{M_3}{D_1}(T_C - T_B) \quad (2.31)$$

ただし

$$M_1 = K_1 S_1$$

$$M_2 = K_2 S_2$$

$$M_3 = K_3 S_3$$

$$D_1 = \rho_A c_A V_A$$

$$D_2 = \rho_B c_B V_B$$

$$D_3 = \rho_C c_C V_C$$

の3つの連立方程式となる．これにこの解の形は $T = \sum x e^{-\lambda t}$ であるとして代入して固有値問題を解くと係数が0にならない y の条件は

$$y = 0, A, B \quad (2.32)$$

ただし

$$A = \frac{M_1 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_3} \right) + M_2 \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_3} \right) + M_3 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_1} \right) + \sqrt{D}}{2}$$

$$B = \frac{M_1 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_3} \right) + M_2 \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_3} \right) + M_3 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_1} \right) - \sqrt{D}}{2}$$

$$D = M_1^2 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_3} \right) + M_2^2 \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_3} \right) + M_3^2 \left(\frac{1}{D_2} + \frac{1}{D_1} \right) + E + F + G$$

$$E = -2M_2 M_3 \left(\frac{1}{N_1 N_2} + \frac{1}{N_3 N_2} + \frac{1}{N_1 N_3} - \frac{1}{N_1^2} \right)$$

$$F = -2M_1 M_3 \left(\frac{1}{N_1 N_2} + \frac{1}{N_3 N_2} + \frac{1}{N_1 N_3} - \frac{1}{N_2^2} \right)$$

$$G = -2M_2 M_1 \left(\frac{1}{N_1 N_2} + \frac{1}{N_3 N_2} + \frac{1}{N_1 N_3} - \frac{1}{N_3^2} \right)$$

となることから一般解は $a, b, c, d, f, g, h, i, j$ を任意定数として

$$T_A = a e^{-At} + b e^{-Bt} + c \quad (2.33)$$

$$T_B = d e^{-At} + f e^{-Bt} + i \quad (2.34)$$

$$T_C = f e^{-At} + g e^{-Bt} + j \quad (2.35)$$

となるがこれらの定数は温度の保存，初期温度，モード条件から決まる．温度が保存するのはピオ数が小さいからである．

一般的には集中熱容量法を用いるときはシミュレーションの対象となる物質の速度は初期温度になるようにランダムに設定したもので計算開始直後，系は安定せず温度が著しく低下する．温度差をつけて伝熱特性を調べる前に系を安定化させるためにどちらの層も系の初期温度でアニーリングを行う(初期制御)．さらに，アニーリングによる系のエネルギーに対する影響を除くための安定期間を設ける(安定期間)．その後どちらかの層を加熱し温度差をつける(インパクト時間)．その後温度制御を切り，温度変化の様子を調べるという手順で行われる(測定時間)(Fig.2.8)．

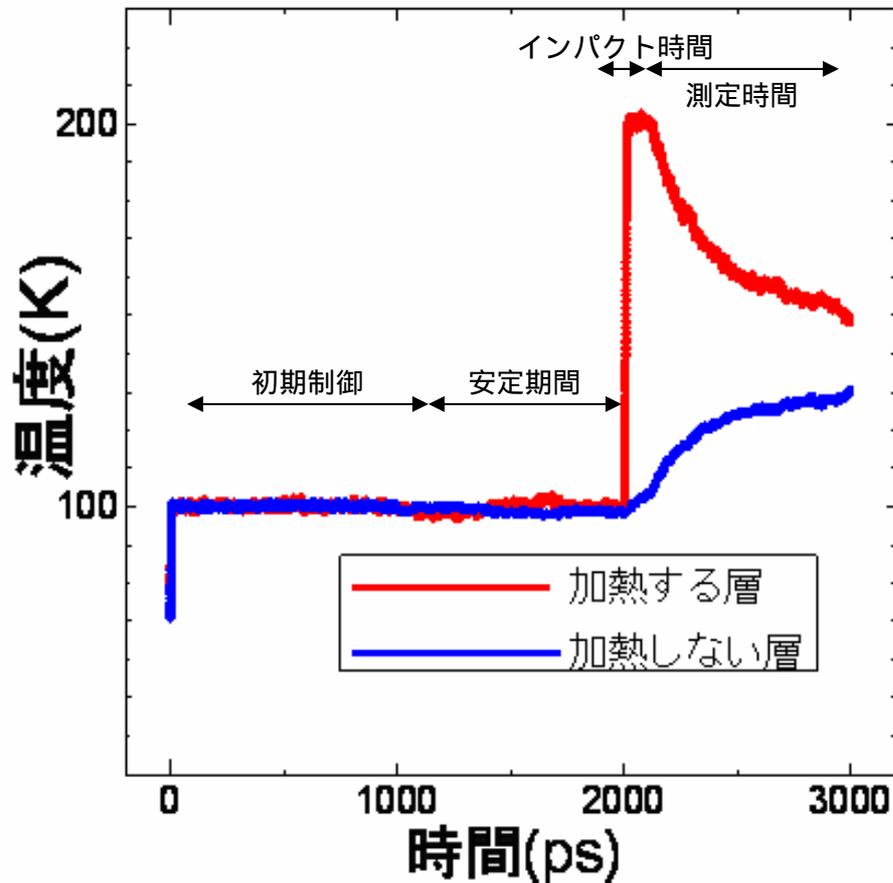


Fig.2.8 計算手順のイメージ

2.10 定常条件による評価

MWNTの3体問題の集中熱容量法ではフィッティングが困難なので、DWNTの場合とは違う方法で評価を行う。Fig.2.5のように5層のMWNTのうち最も外側と最も内側の温度を一方を高温にもう一方を低温に一定に保つ。その後、全ての層の温度がほとんど一定になるまで計算する。この場合の評価方法では全層の温度がほとんど一定になった後に N, M を整数として内側から N 層目のチューブの温度を T_N 、温度制御によりもっとも内側の層に流入したとみなせる熱流束を Q_N 、 N 層目から M 層目への熱流束を q_{NM} とすると

$$Q_N = q_{12} + q_{13} + q_{14} + q_{15} \quad (2.36)$$

$$q_{12} = q_{23} + q_{24} + q_{25} \quad (2.37)$$

$$q_{13} + q_{23} = q_{34} + q_{35} \quad (2.38)$$

$$q_{14} + q_{24} + q_{34} = q_{45} \quad (2.39)$$

と表されるが熱コンダクタンスは熱抵抗の逆数であり熱抵抗は電気抵抗と同じように合成できる

ので熱コンダクタンスには N 層目と M 層目の熱コンダクタンスを K_{NM} とし A, B, C をこの順に大きい整数とすると

$$K_{AC} = \frac{K_{AB}K_{BC}}{K_{AB} + K_{BC}} \quad (2.40)$$

のような関係がある．各層間の熱コンダクタンスを出すときこの連立方程式は次数の高い方程式となるのでコンピューターによって計算する．

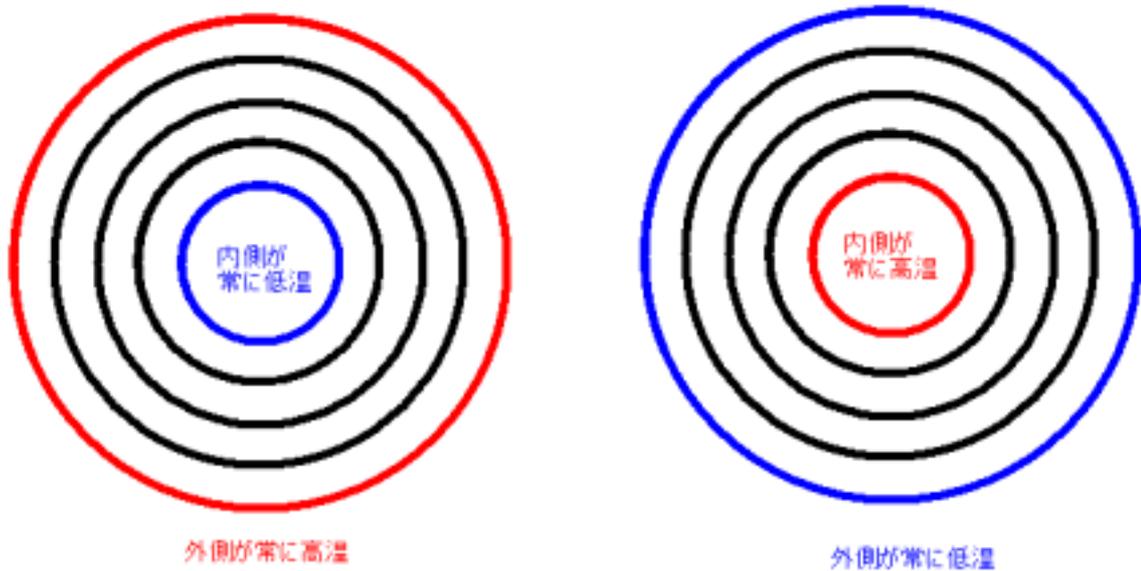


Fig.2.5 加熱方法

第三章 DWNT の熱伝導

3.1 計算を行う系と計算条件

第2章で述べたように、この章では集中熱容量法を用いて熱コンダクタンスに対する系の温度の影響と、外側から内側への伝熱と内側から外側への伝熱とでは熱コンダクタンスに違いがあるのかを調べる。Fig.3.1(a)のようにカイラリティが(5,5)、(10,10)で長さが25ユニットセルのDWNTを用意し計算の行う系の長さは軸方向には25ユニットセル分の長さである62.9(Å)，それ以外の方向には60.0(Å)の中心に配置した。このDWNTの層はどちらもアームチェア型である。

本研究では熱コンダクタンスに対する系の温度の影響を調べるために、系の初期温度と与える温度差の二つのパラメータを変化させる。系の初期温度の範囲を100(K)から800(K)まで100(K)刻みで、与える温度差を50(K)と100(K)の二つとした。与える温度差が小さければより温度の影響を精密に表しているといえるが、よりノイズに影響されることを考慮しこの値としている。本研究ではアンサンブルを安定期間の時間の値を変えることによって3回計算し、初期制御を1000(ps)，安定期間をそれぞれ1010(ps)，1015(ps)，1020(ps)，インパクト時間を100(ps)，測定時間を500(ps)とした。

本研究では最初の数ステップの間、系の中心にチューブを配置するためそれぞれの層について回転・並進運動を止めた。

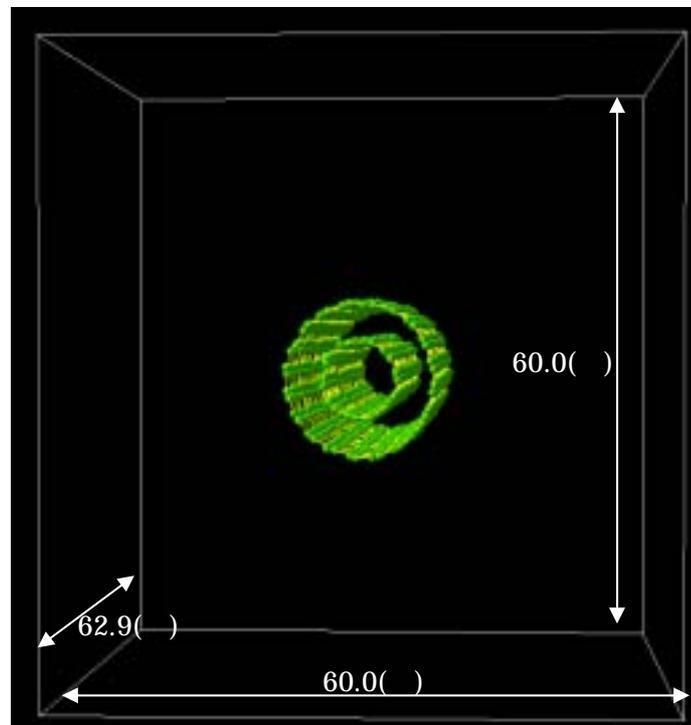


Fig.3.1 計算を行う系

3.2 計算結果

計算結果から熱コンダクタンスは Table3.1(a)のようになり，その精密さを表す決定係数は Table3.1(b)のようになった．また，それらをグラフ化したものが Fig.3.2，Fig.3.3 である．

Table3.1

(a) 熱コンダクタンス K の値(MW/m²K)

初期温度(K) 温度差(K)		100	200	300	400	500	600	700	800
		内側加熱	50	0.68	1.11	2.38	5.02	3.18	2.01
100	0.93		1.33	2.72	4.27	5.32	3.49	4.84	4.85
外側加熱	50	0.57	1.03	5.01	5.25	5.84	5.83	1.60	2.09
	100	0.94	1.44	2.44	3.61	2.17	15.0	2.10	測定不能

(b) 決定係数 R^2 の値

初期温度(K) 温度差(K)		100	200	300	400	500	600	700	800
		内側加熱	50	0.92	0.83	0.50	0.62	0.40	0.37
100	0.98		0.90	0.90	0.81	0.60	0.41	0.48	0.34
外側加熱	50	0.88	0.58	0.53	0.46	0.53	0.24	0.26	0.22
	100	0.96	0.90	0.74	0.62	0.42	0.28	0.29	測定不能

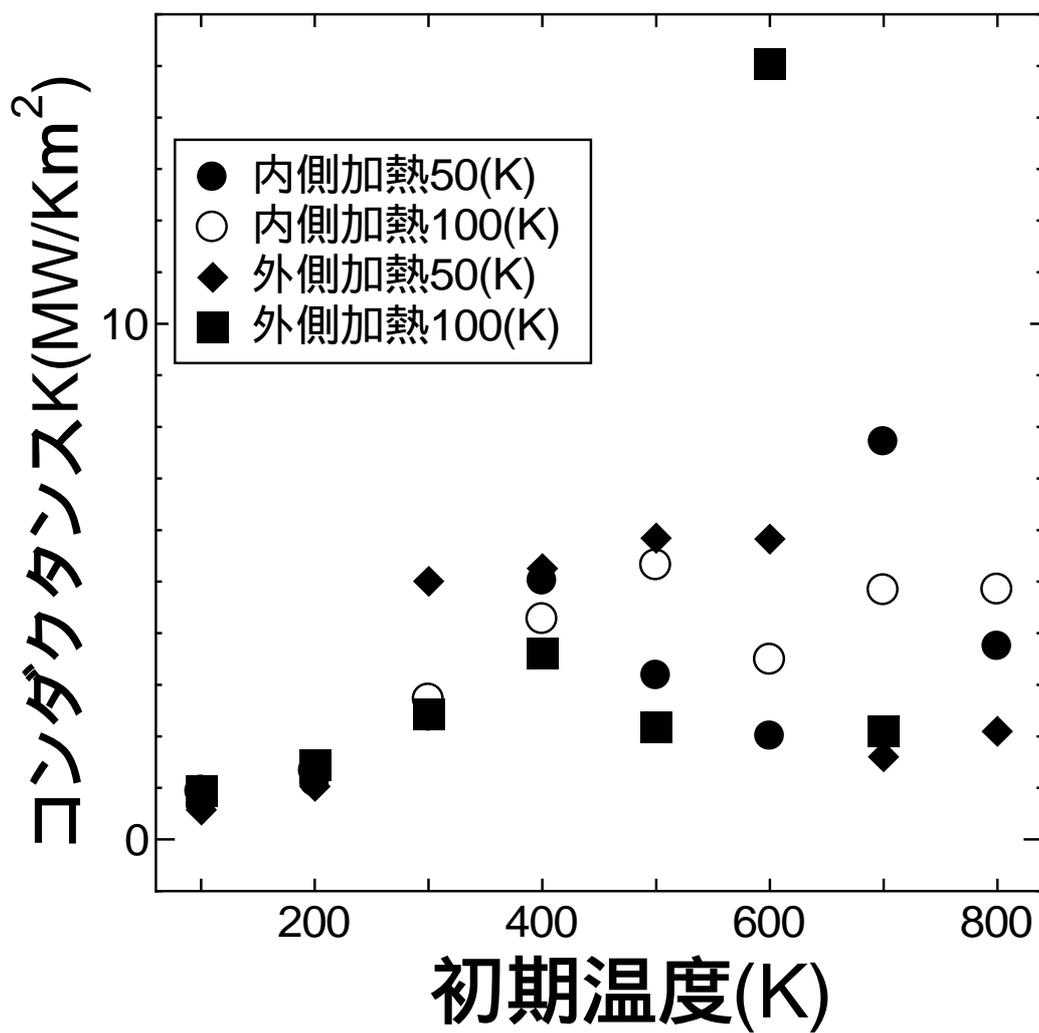


Fig.3.2 計算結果のグラフ(コンダクタンス)

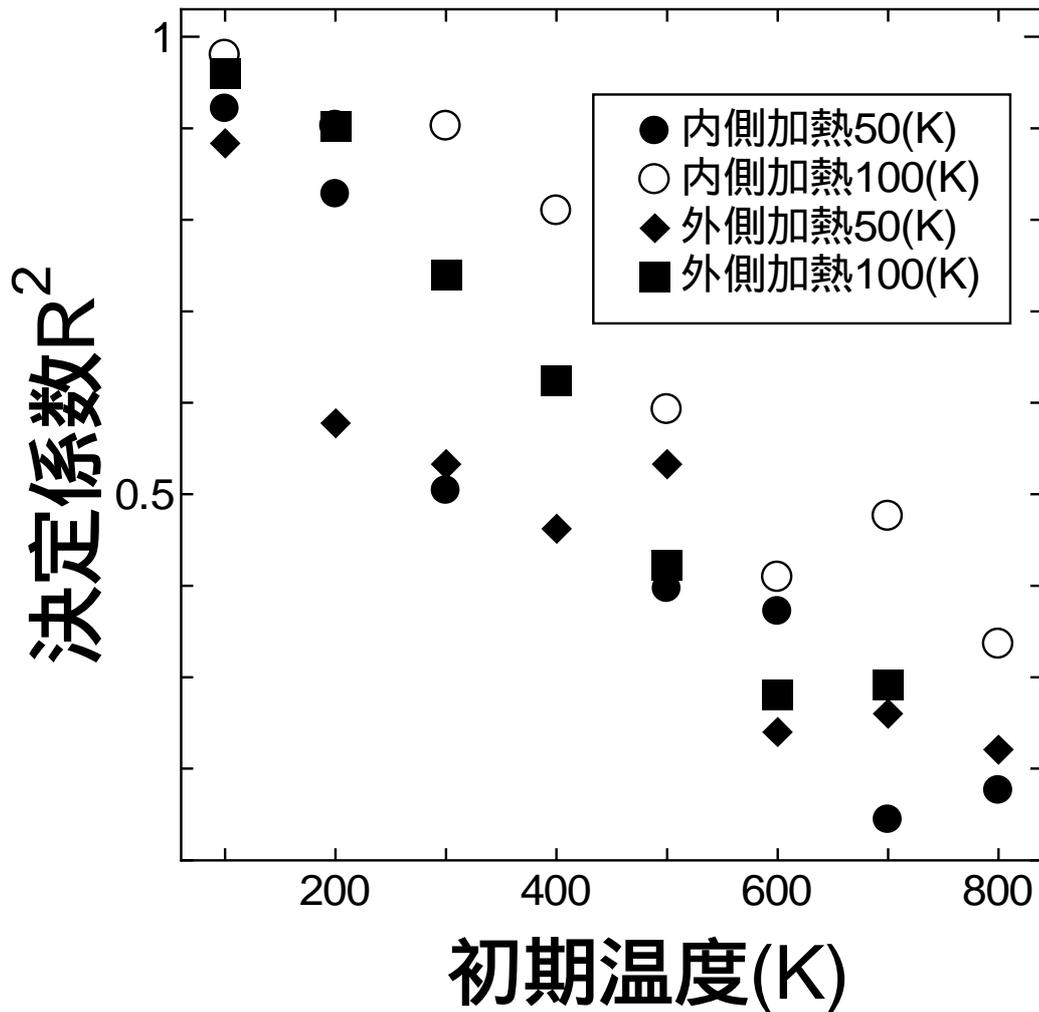


Fig.3.3 計算結果のグラフ(決定係数)

3.3 考察

系の温度が 100(K) から 300(K) までの間では決定係数が大きく系の初期温度と熱コンダクタンス K に正の相関が見られた。しかし、系の温度 A が 400 度以降はフィッティングの決定係数が小さくなり精度がよくないため系の温度が 800(K) ではフィッティングができないものもあった。

系の温度が大きいほどノイズが大きい傾向にあることがわかった。この実験の結果から DWNT の相間の熱コンダクタンス K に対する系の初期温度の影響はかなり大きいことがわかったが、温度差による精度の違いはあまり見られなかった。また、外側から内側への伝熱と内側から外側への伝熱の熱コンダクタンスの違いは見られなかった。回転を各層で止めていたにもかかわらず各層は回転しはじめた。層がそれぞれ回転していることがわかり層の回転が温度に影響しているのではないかと考え、前の実験のいくつかの条件について層ごとに回転・並進運動を抜いて温度を計算してみたが抜いたことに対する影響は Fig.3.4 のようにずれがわからないくらい非常にわず

かに下にずれるだけだった．これは回転・並進運動の振動が全体の多くの振動のうちの一つであると考えると説明できる．

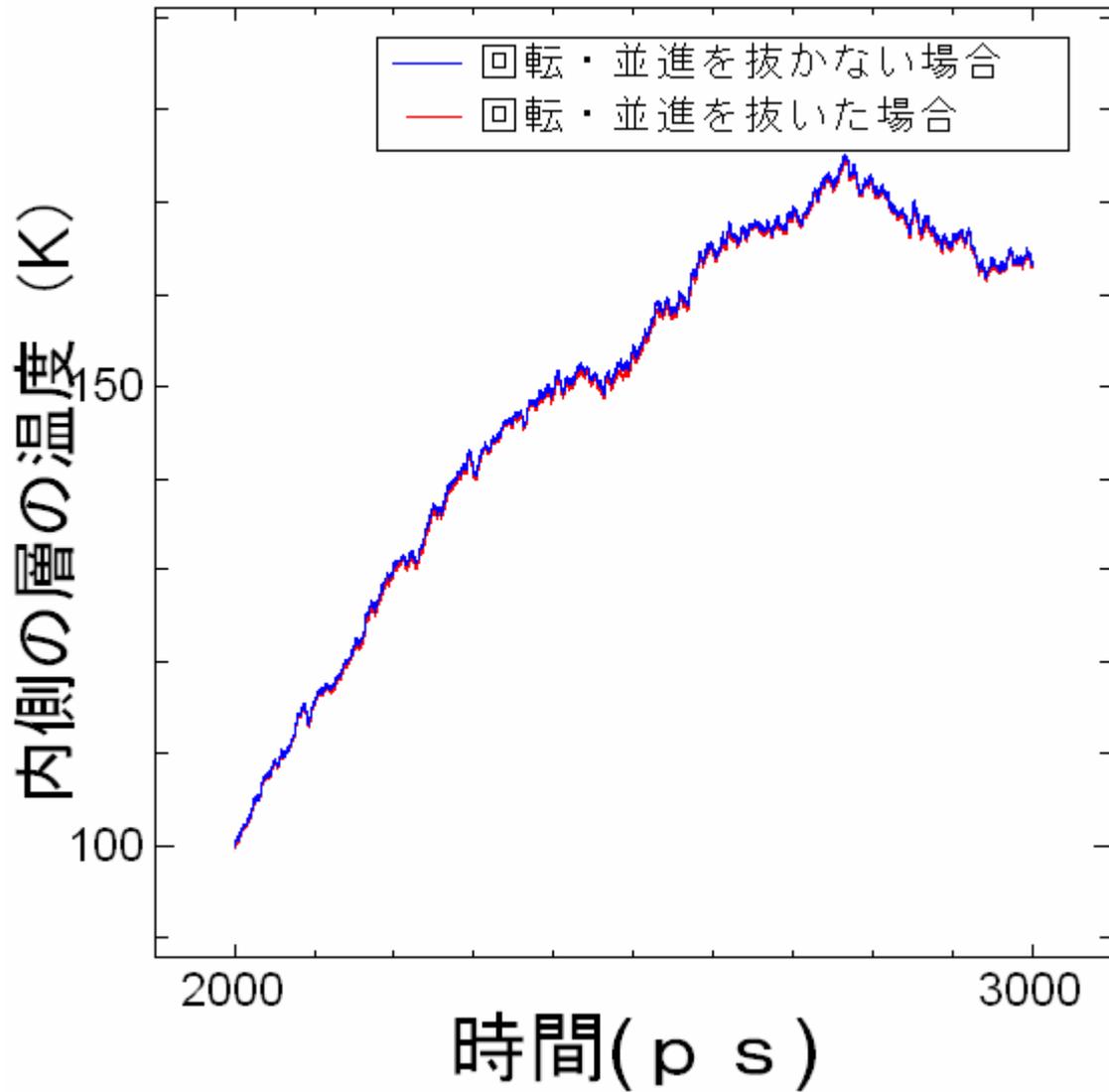


Fig.3.4 回転・並進を抜いたときと抜かないときの比較の一例

熱コンダクタンス K の温度に対する変化率へのカイラリティの影響を確かめるためにカイラリティを変化させて、内側を加熱する実験を行った。3.1 で示した系でカイラリティが(5,5)と(10,10)の組、(10,10)と(15,15)の組、(15,15)と(20,20)の組の3種類の10ユニットセルのDWNTに対してそれぞれ初期温度100(K)、200(K)、300(K)で温度差は100(K)で行った。その結果はTable3.2のようになった。前の結果を入れて考えるとFig.3.5のようにCNTでは熱コンダクタンス K がユニットセルの数に影響されず、カイラリティに影響されることがわかり K の系の平均温度に対する変化率もカイラリティに影響されることもわかった。カイラリティが(5,5)と(10,10)の10ユニットセルと25ユニットセルがほぼ同じ値をとることからチューブの長さには熱コンダクタンスは依存しないものと思われる。これをチューブの周長を(5,5)のチューブの周長で割った5倍単位周長を I (たとえばチューブのカイラリティが(5,5)、(15,15)のときそれぞれ $I=1, I=3$ となる)とし初期温度別に並べるとFig.3.6のようになる。これらの温度依存性とカイラリティ依存性を考慮して、熱流束 q は定数 Z 、MWNTの位置関係の関数 ϕ 、それぞれの層の温度を T_A, T_B として、

$$q = Z\Phi(T_A^\alpha - T_B^\alpha) \quad (3.1)$$

と予想したがこれについては第4章の定常的条件で確かめる。なお、この実験のデータは付録A、付録Bに載せた。

Table3.2 熱コンダクタンス K の値(MW/m²K)

カイラリティ 初期温度(K)	(5,5)と(10,10) 10 ユニットセル	(10,10)と(15,15) 10 ユニットセル	(15,15)と(20,20) 10 ユニットセル
100	0.71	1.41	2.70
200	1.82	3.66	3.74
300	2.41	3.84	7.09

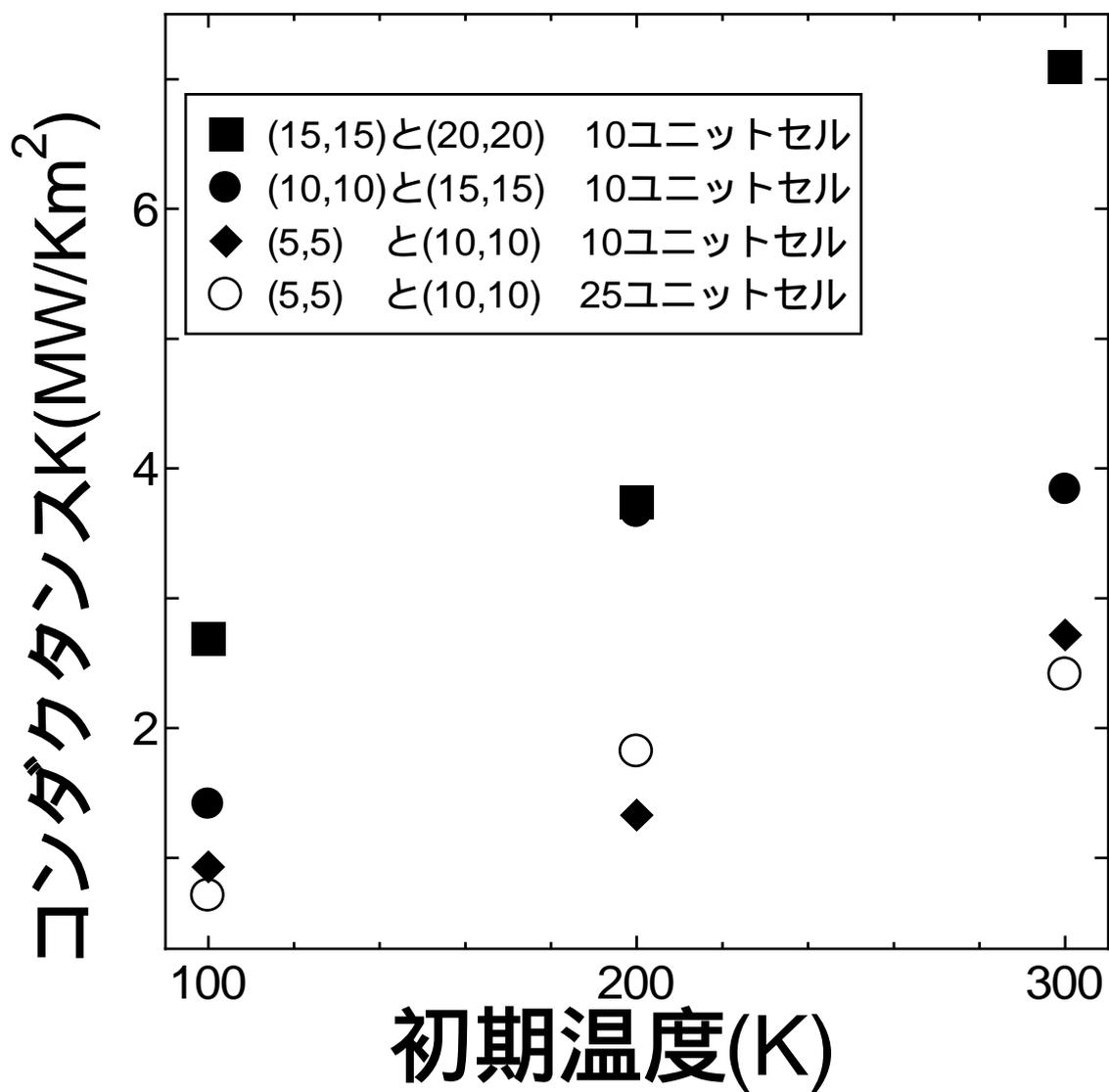


Fig.3.5 曲率別の熱コンダクタンス K と系の平均温度の関係

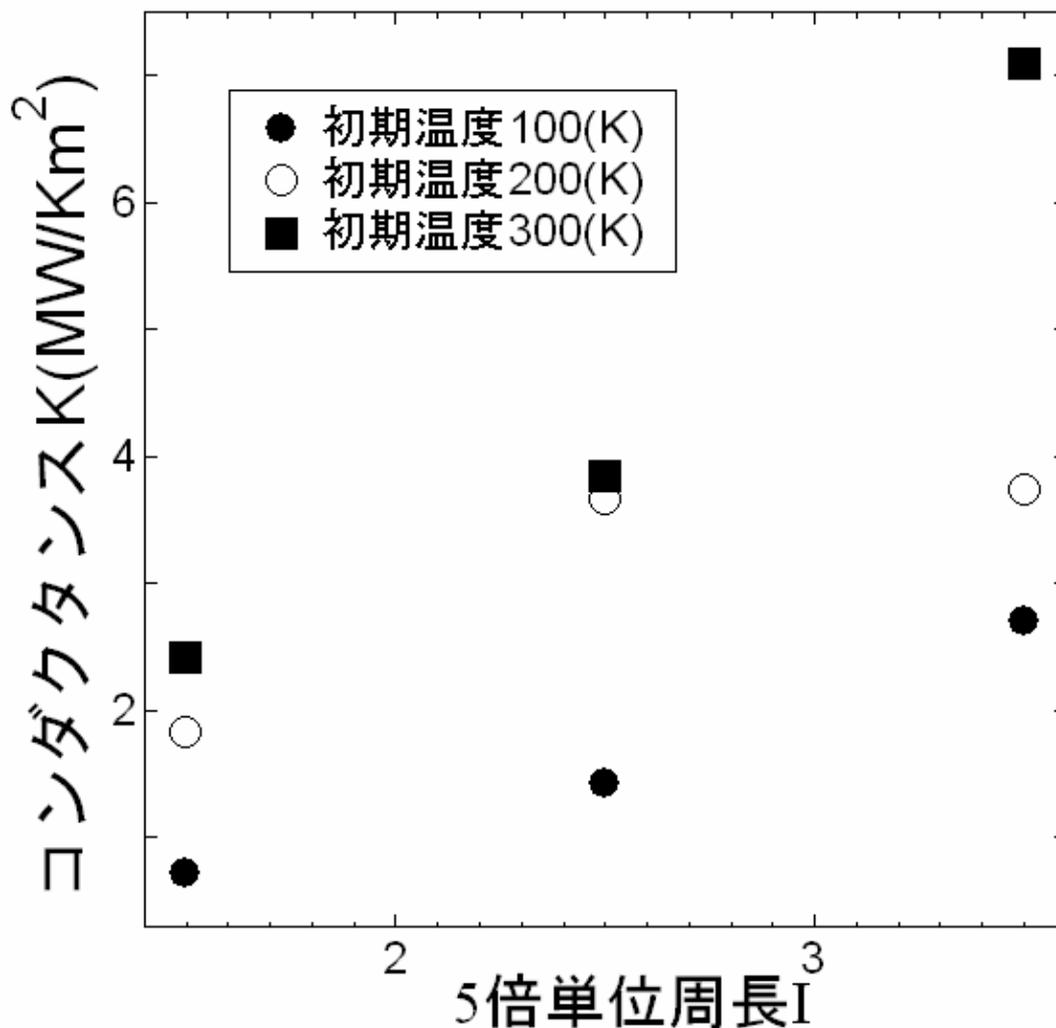


Fig.3.6 初期温度別の熱コンダクタンス K と系の平均温度の関係

これら DWNT の実験では一度計算をやめ ,再度計算をするとき計算プログラムの間違いにより若干の誤差が生じた . この実験では安定期間直後に一度計算をやめているのでその誤差はインパクト時間の最中に緩和すると考えられ , 実験の値にはそれほど影響を及ぼさないと思われる . これらのカイラリティ依存性と温度依存性を組み合わせると MWNT では内側の加熱の方が熱が伝わりやすいのではないかと予想できる .

3.4 今後の課題

400 度以降はノイズの影響を小さくすれば熱コンダクタンスが温度の影響によってどう増えていくかわかると思われる . これを解決するには多くのアンサンブルを取ればよい . ジグザグ型やカイラル型など他のカイラリティを含めて組み合わせたときに層間熱伝導にどういう影響を及ぼすのかまた , 温度による影響がみられるのかも非常に興味深い .

第四章 MWNT の熱伝導

4.1 計算を行う系と計算条件

第3章で述べたように,この計算では MWNT における外側から内側への伝熱と内側から外側への伝熱の熱コンダクタンスの違いを DWNT の場合と違ったアプローチで調べる .Fig.4.1 のようにカイラリティが(20,20) , (25,25) , (30,30) , (35,35) , で長さが2ユニットセルの MWNT を用意し計算の行う系の長さは軸方向には2 ユニットセル分の長さである $5.03(\mu)$, それ以外の方向には $180(\mu)$ の中心に配置した . この MWNT の層はどれもアームチェア型である . この章では全てこの系で計算を行うものとし , 最も外側の層と最も内側の層を温度制御して温度差をつけ他の層は温度制御をしない状態にして温度変化のようすを調べる .

本研究ではアニーリングのためにどちらの層も系の初期温度 $300(K)$ に制御する初期制御を $750(ps)$, その後どちらの層も制御しない安定期間をそれぞれ $750(ps)$, その後 , 加熱する層を $500(K)$, 冷却する層を $100(K)$ として測定する . 本研究では最初の数ステップの間 , 系の中心にチューブを配置するためそれぞれの層について回転・並進運動を止めた .

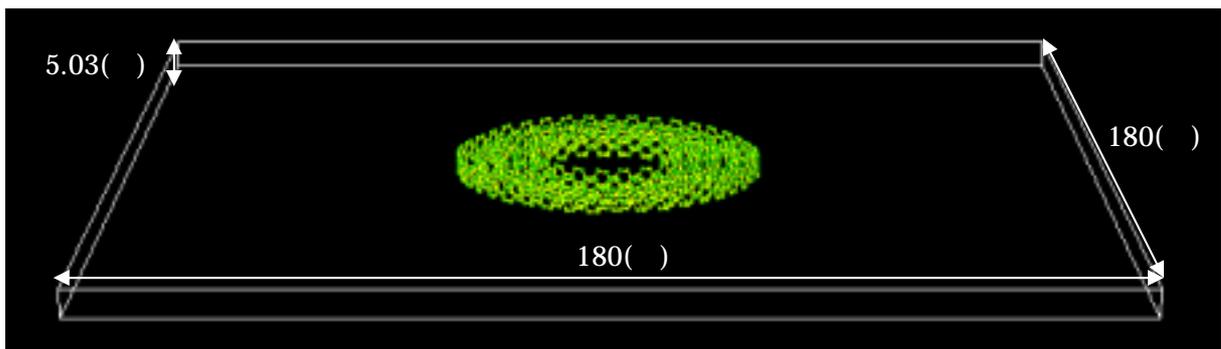


Figure4.1 計算の行う系

4.2 計算結果

熱流束 Q を決めるときには , 内側を加熱するときにはつぶれる前の $18000(ps)$ から $18500(ps)$, 外側を加熱するときには $24000(ps)$ から $25500(ps)$ の範囲で最も外側のチューブの温度制御により流入する熱流束と最も外側のチューブの温度制御により流入する熱流束の平均を取った . これはこれらの二つの熱流束の値が一致しなかったためである . 外側を加熱した場合はうまく安定したのだが内側を過熱した場合は Fig.4.2 のように徐々にチューブの形が円 , 多角形 , 三角形 , 直線のように変形して最後にはつぶれてしまったため , つぶれる直前のデータから N , M を整数とし N 層目と M 層目の , 間の熱コンダクタンスを K_{NM} 全体の熱コンダクタンスを K_t として熱コンダクタンスを出すと Table4.1 のようになった . そのデータを付録 C に示す .

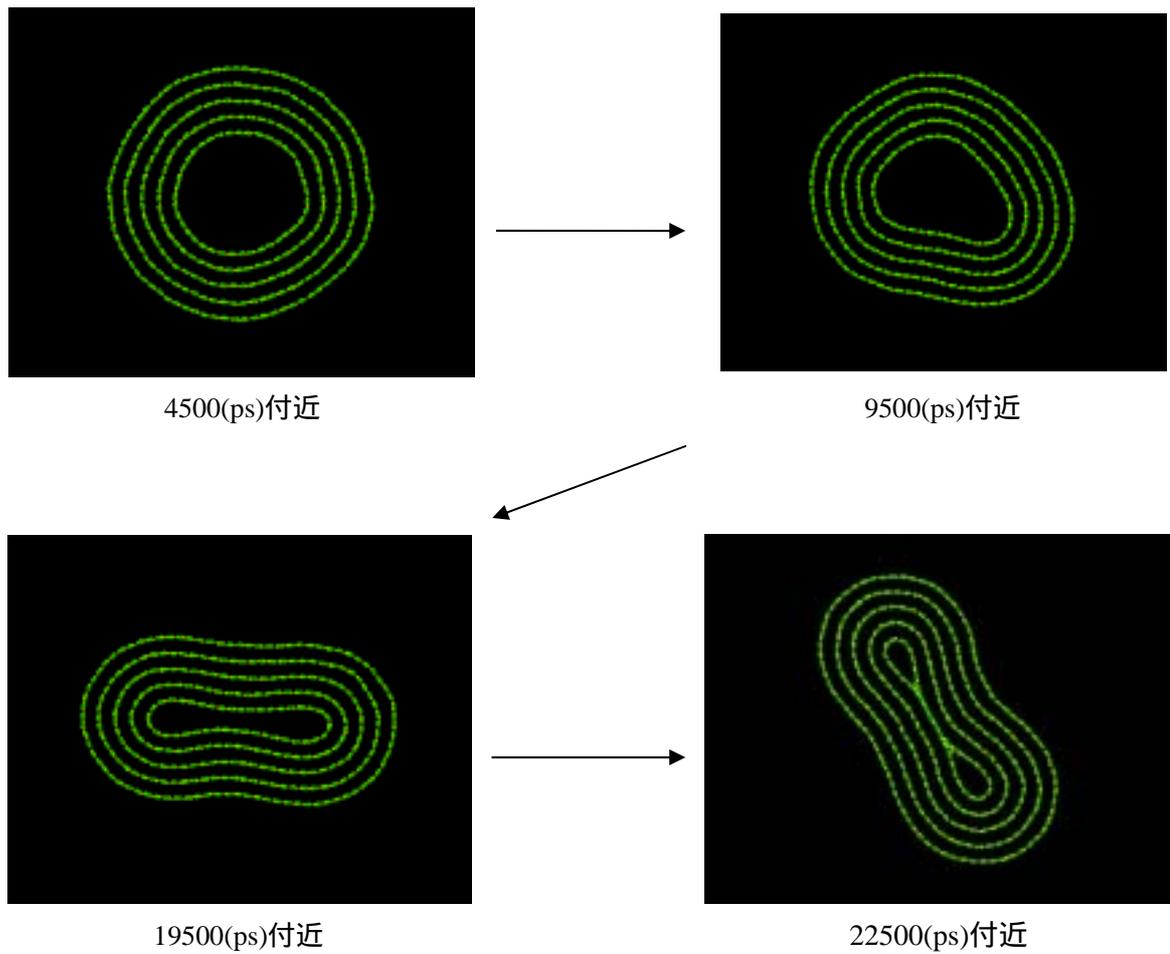


Fig.4.2 ナノチューブの変形

Table4.1 各熱コンダクタンスの値(MW/m²K)

熱コンダクタンス 加熱する層	K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}	K_t
内側	0.05	0.07	0.40	0.68	0.02
外側	1.04	1.63	3.97	1.45	0.40

4.3 考察

全ての層間で熱コンダクタンスは外側を加熱したほうが大きい. 全体コンダクタンス K_t については約 20 倍大きくなるという結果が出た. この結果は外側を暖めたときの K_{45} が K_{34} より小さいなど第 3 章の熱コンダクタンスの温度依存性とカイラリティ依存性により説明できないところがある. 変形してつぶれてしまった影響もあるかもしれない. この変形の過程では全ての層が同じ

方向に回転していたが、これは全体で並進・回転運動を止めていることに矛盾する。位置データから各原子の動きを調べたところ Fig.4.3 のように、実際は形状としては回転しているが、各層がベルトのようにそれと逆方向に回転していたため、全体として回転運動は止まっていた。この動きは大変興味深いといえる。

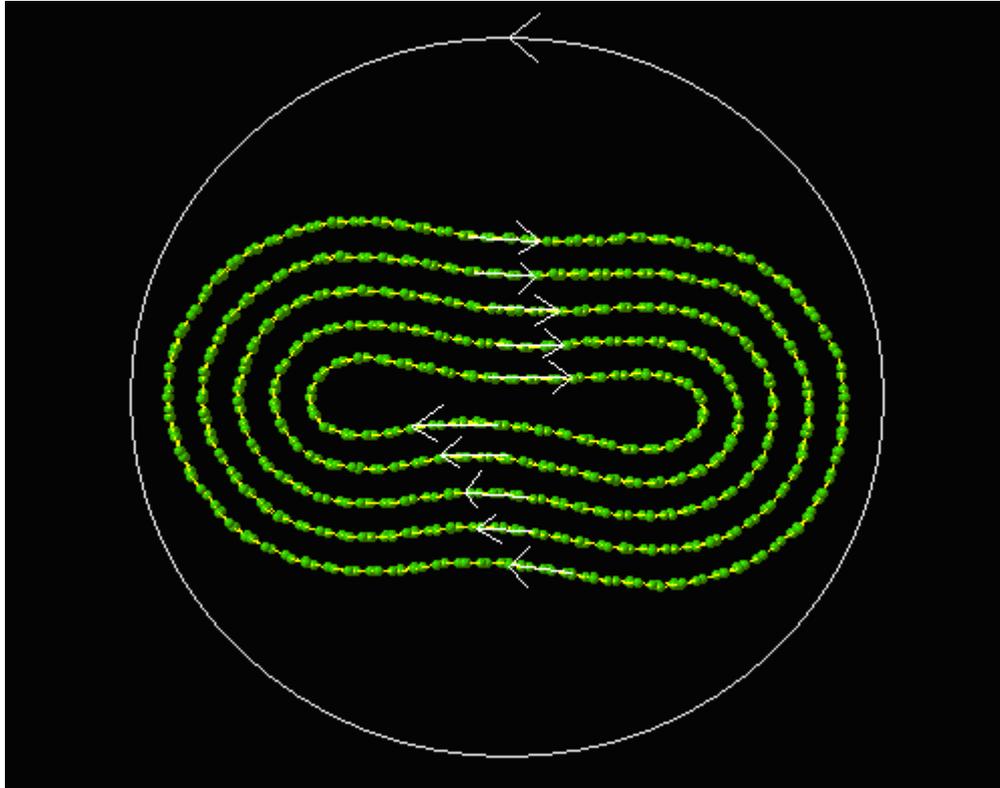


Fig.4.3 ナノチューブの原子の動き

分子数を増大させることや温度差を減少させることが変形を少なくすると予想されるが計算時間を考慮して温度差を減少させる方法を採用した。4.1 と同じ系、同じ条件で与える温度差だけを変えて実験する。加熱する層を 400(K)、冷却する層を 200(K)とした温度差 200(K)の場合、加熱する層を 350(K)、冷却する層を 250(K)とした温度差 100(K)の場合、加熱する層を 325(K)、冷却する層を 275(K)とした温度差 50(K)の場合の 3 つの条件で計算を行った。内側を加熱した場合は全てにおいて温度が時間内に安定しなかった。外側はノイズが大きい結果は Table4.2 のようになった。熱流束と温度をもとめるときは全ての実験で 19500(ps)から 24000(ps)の範囲を使用した。

Table4.2 各熱コンダクタンスの値(MW/m²K)

熱コンダクタンス		K_{12}	K_{23}	K_{34}	K_{45}	K_t
温度差(K)						
内側加熱	50	測定不能				
	100	測定不能				
	200	0.804	1.40	3.93	1.35	0.338
外側加熱	50	0.155	0.307	0.702	1.11	0.08
	100	0.385	1.46	2.88	1.58	0.23
	200	0.602	0.942	3.40	1.54	0.27

これも K_{45} が K_{34} より小さく第3章の熱コンダクタンスの温度依存性とカイラリティ依存性により説明できないところがあるが、ノイズが大きいため詳細な議論は難しい。詳細な議論を行うためには分子数を増やすべきだと考えられる。そのデータを付録Dに示す。これら MWNT の実験では一度計算をやめ、再度計算をするとき計算プログラムの間違いにより若干の誤差が生じた。なかなか系が安定しないのもそれが原因と考えられる。

次に第3章と同じセルサイズで(5,5)と(10,10)の10ユニットセルのDWNTを中心に配置して外側と内側の層にそれぞれ初めから終わりまでどちらの層にも温度制御によって一定の温度 $T_A(K)$, $T_B(K)$ を与えて計算をした。測定時間は計算番号1から3までは1500(ps)、計算番号4から6までは2500(ps)としそれぞれについて熱流束をもとめるときは内側と外側の平均を取り最後の500(ps)をつかった。計算時間は第3章で予測した。

$$q = Z\Phi(T_A^\alpha - T_B^\alpha) \quad (3.1)$$

が正しければ

$$\frac{q}{(T_A^\alpha - T_B^\alpha)} = Z\Phi \quad (4.1)$$

となり一定になるはずであるが結果はTable4.3のようになった。

Table4.3 各 $Z\Phi$ の値

計算番号	外側の温度 T_A (K)	内側の温度 T_B (K)	$Z\Phi$ (W/k $^\alpha$)
1	300	0	0.70×10^{-16}
2	300	100	1.21×10^{-16}
3	300	200	1.44×10^{-16}
4	500	200	1.72×10^{-16}
5	500	300	4.08×10^{-16}
6	500	400	3.92×10^{-16}

この実験では精度がよくなり熱流束が温度の α 乗にかかわりを持つかよくわからなかった。さらにこの式を別の方法で確かめるため、第3章と実験によって違うカイラリティの10ユニットセルのDWNTを系の中心に配置し、初めに加熱するほうの温度を0(K)、冷却するほうの温度を200(K)に一定にそれぞれ500(ps)制御し、その後内側の層の温度制御を切り、外側の温度をそのまま0(K)に制御した状態で1000(ps)測定した。この実験では $\alpha=1.73576$ として予想した

$$q = Z\Phi(T_A^\alpha - T_B^\alpha) \quad (4.2)$$

は $T_B = 0$ (K)であるから

$$q = Z\Phi T_A^\alpha \quad (4.3)$$

となり第二章の式(2.24)から

$$-\Delta t Z\Phi T_A^\alpha = p_A c_A V_A \Delta T_A \quad (4.4)$$

$$-\Delta t Z\Phi = p_A c_A V_A T_A^{-\alpha} \Delta T_A \quad (4.5)$$

$$C - tZ\Phi = -\frac{e}{2} p_A c_A V_A T_A^{-\alpha+1} \quad (\text{ただし } C \text{ は積分定数}) \quad (4.6)$$

$$T_A = \left\{ (tZ\Phi - C) \frac{2}{ep_A c_A V_A} \right\}^{\frac{1}{-\alpha+1}} \quad (4.7)$$

となる。新しい関数によるフィッティング A を左、今までの関数によるフィッティング B を右とすると結果は Fig.4.4, Fig.4.5, Fig.4.6, Fig.4.7, Fig.4.8, Fig.4.9, Fig.4.10, のようになり、計算の結果は Table4.4 のようになった。結果は最小二乗法ではなく目分量でフィッティングする。

Table4.4 実験結果

実験番号	加熱側のカイラリティ	冷却側のカイラリティ	$Z\Phi$ (W/k $^\alpha$)
1	(20,20)	(10,10)	9.716×10^{-16}
2	(20,20)	(15,15)	8.984×10^{-16}
3	(15,15)	(10,10)	5.451×10^{-16}
4	(10,10)	(20,20)	6.663×10^{-16}
5	(10,10)	(15,15)	4.458×10^{-16}
6	(10,10)	(5,5)	2.399×10^{-16}
7	(5,5)	(10,10)	1.619×10^{-16}

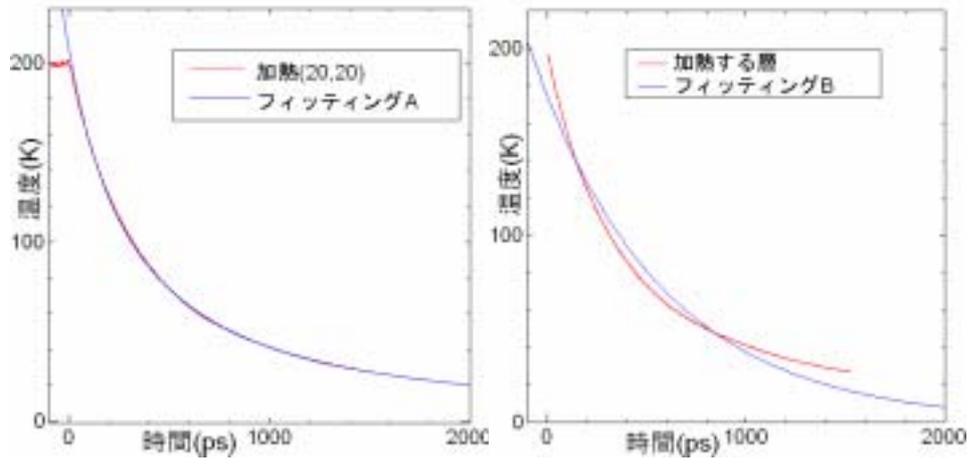


Fig.4.4 実験番号 1

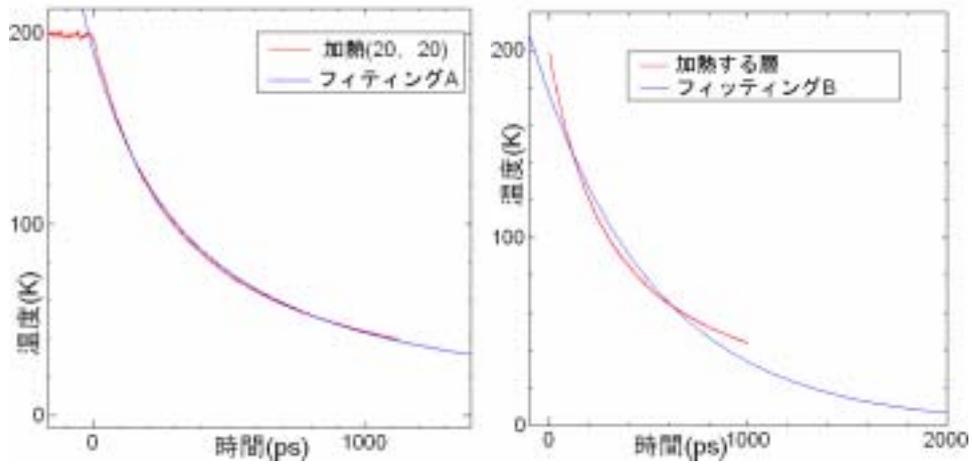


Fig.4.5 実験番号 2

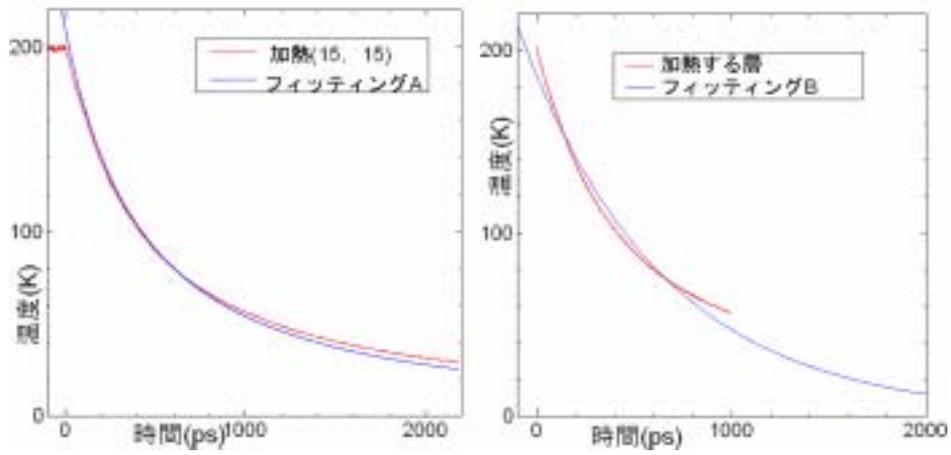


Fig.4.6 実験番号 3

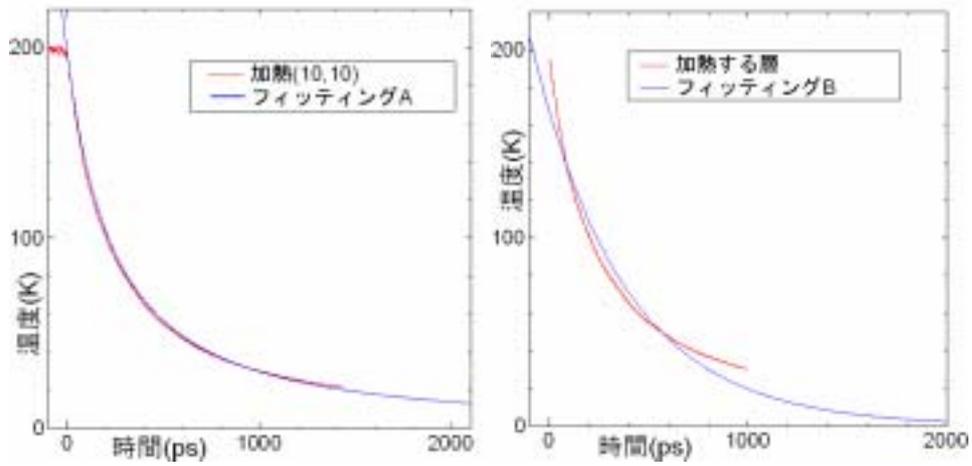


Fig.4.7 実験番号 4

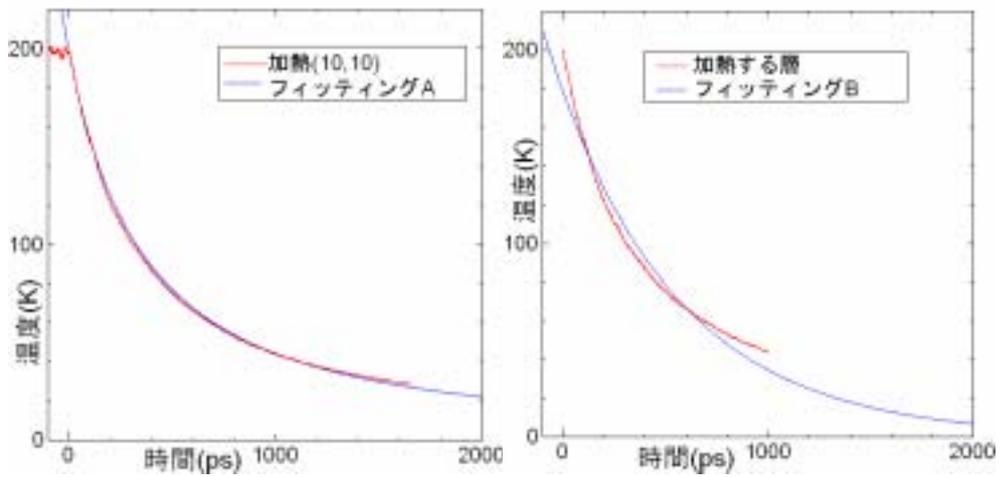


Fig.4.8 実験番号 5

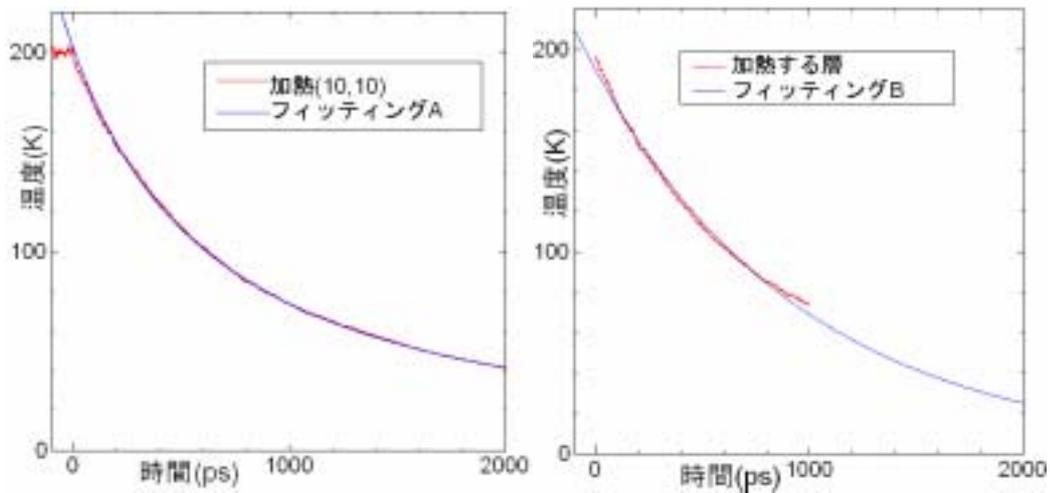


Fig.4.9 実験番号 6

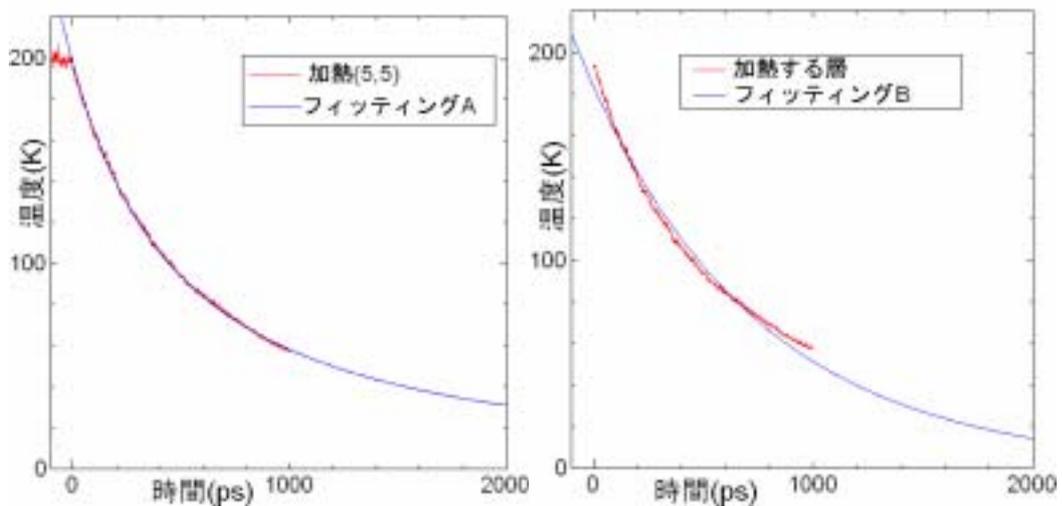


Fig.4.10 実験番号 7

7つの実験全てが予想した型の関数でフィッティングできた．よって予想した関数が正しい可能性が高い．実験番号7ではフィッティング関数は時間の単位が(ps)で

$$T_A = \left(\frac{19.9 \times 10^{11}}{(t + 685)^{\frac{2}{\alpha-1}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

となったが，このフィッティング関数から $Z\phi$ を計算したところ $Z\phi=1.619 \times 10^{-16}(\text{W/k}^\alpha)$ となり，実験番号6も同様に計算すると $Z\phi=2.399 \times 10^{-16}(\text{W/k}^\alpha)$ となり Table4.3の値と近い．フィッティングの精度がよいのでこの値はかなり精密であると予想できる． $Z\phi$ についてはこの方法はかなり有効だと考えられる．ただし実験の性質上この解に T_A ， T_B のどちらかが0のときに0になる項Yがこれに加わる可能性がある．この実験にも計算プログラムの間違いによる若干の誤差がは第3章と同様に影響を及ぼさないと思われる．

4.4 今後の課題

定常条件による計算では十分に分子の数は大きくする必要がある。片方のみ定常条件の場合は非常に精度が高くアンサンブルと分子数を増加させれば $Z\phi$ が精密にもとめられ、 ϕ の正確な関数をもとめる可能性が高い。 ϕ の研究が必要だ。

第五章 結論

5 結論

第3章では、コンダクタンス K が温度に依存することがわかった。コンダクタンス K がカイラリティに依存することがわかった、これらを組み合わせれば理論上3層以上の MWNT では方向依存性が現れることがわかった。

第4章では、MWNT は定常条件ではなかなか安定しないことがわかった。MWNT は定常条件では徐々に変形してつぶれるものがあることがわかった。層間熱伝導では $q = Z\Phi(T_A^\alpha - T_B^\alpha)$ である可能性があることがわかった。

参考文献

- (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) 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
- (4) 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 .
- (5) S.Maruyama , *Physica B* , **323**(2002) , 193 .
- (6) S.Maruyama , *Micro . Thermophys . Eng .* , **7-1**(2003) , 41.
- (7) 五十嵐康弘 , 分子動力学による単層カーボンナノチューブの界面熱抵抗 , 東京大学修士論文 , 2005
- (8) 畑尾翔 , ナノチューブの熱抵抗に関する分子動力学シミュレーション , 東京大学卒業論文 , 2005
- (9) Xin-Gang Liang , Lin Sun and BoShi , Molecular dynamics of the thermal conductivity of nanotube , 2002
- (10) Brenner , D.W. , *Physical Review B* , **42-15** (1990) , 9458-9471 .
- (11) Tersoff , J. , *Physical . Review Lett* , **56-6** (1986) 632-635.
- (12) 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

謝辞

本研究では、大変多くの方々のお世話になりました。

丸山教授やこの研究室が大変よい研究環境と色々な研究に対する手法と知識を与えてくれたことに感謝します。

研究について色々なことを教えてくれた塩見さん、大場さん、平間さんにお礼を申し上げます。

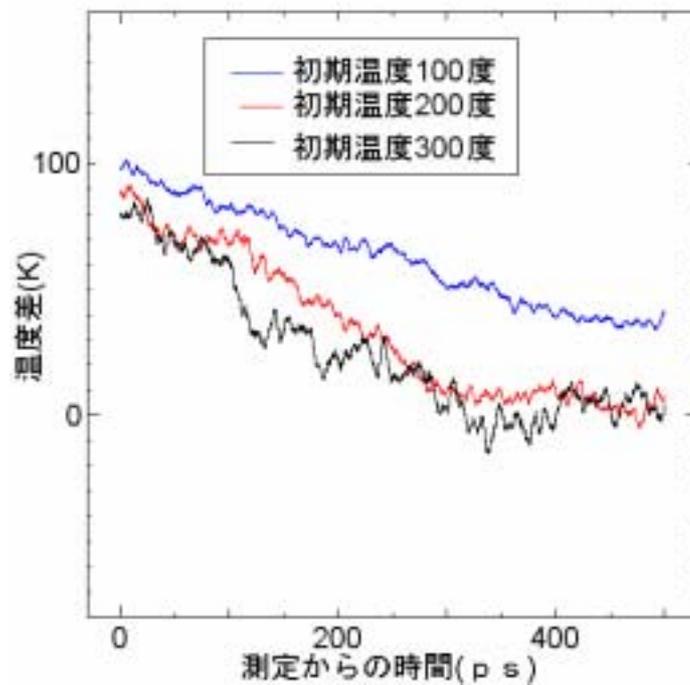
グラフについて色々なことを教えてくれた千足さんにお礼を申し上げます。

研究室の方々には研究以外の面でも大変お世話になりました。

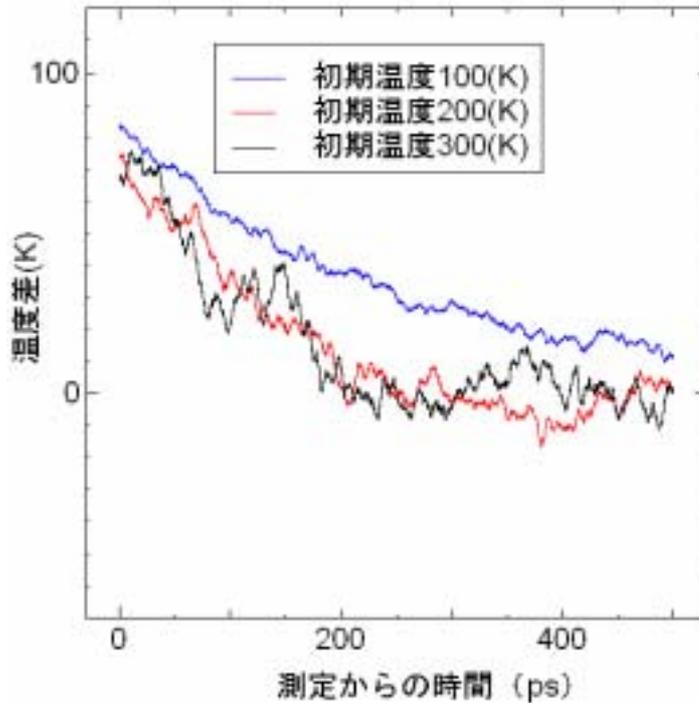
丸山研究室の全ての方々にお礼を申し上げます。

ありがとうございました。

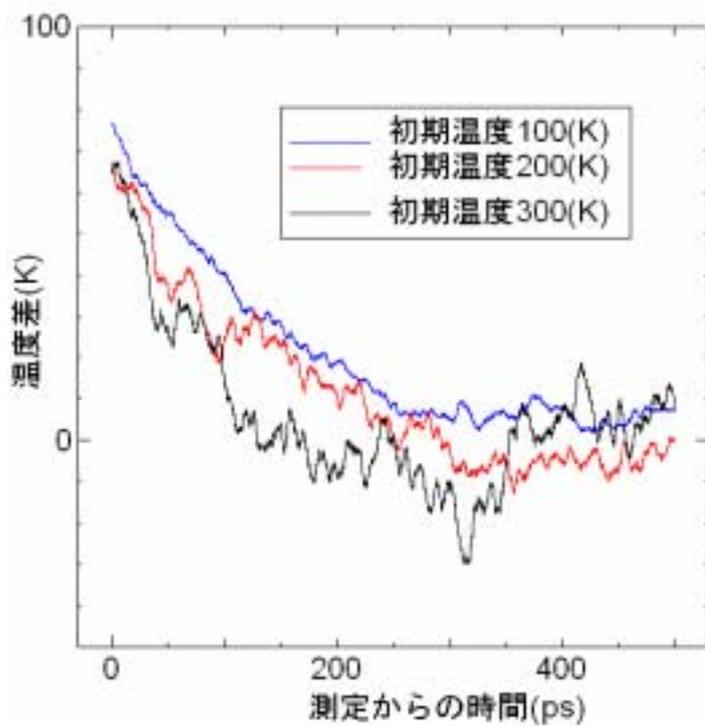
付録 A ただし結果は隣接平均を 50 個の値についてとった。



(5,5)と(10,10)

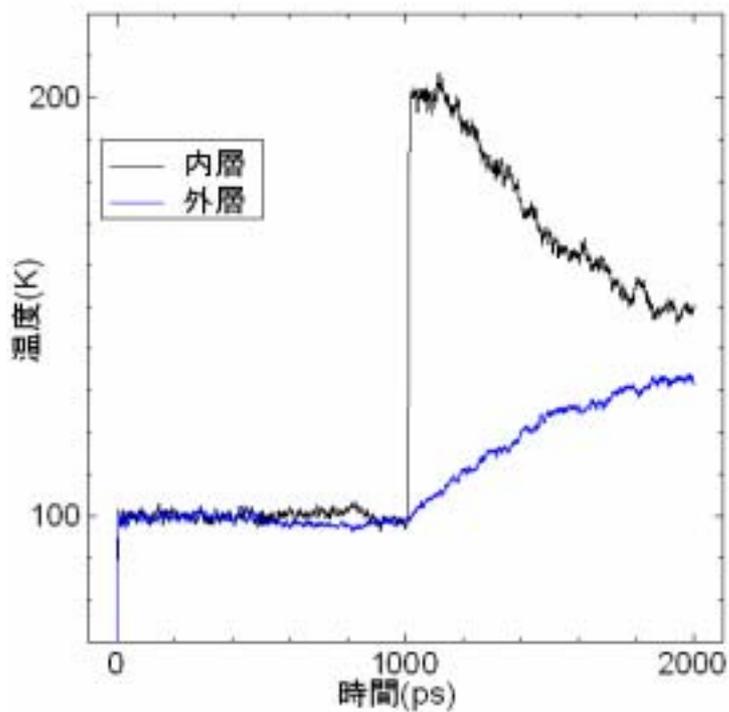


(10,10)と(15,15)

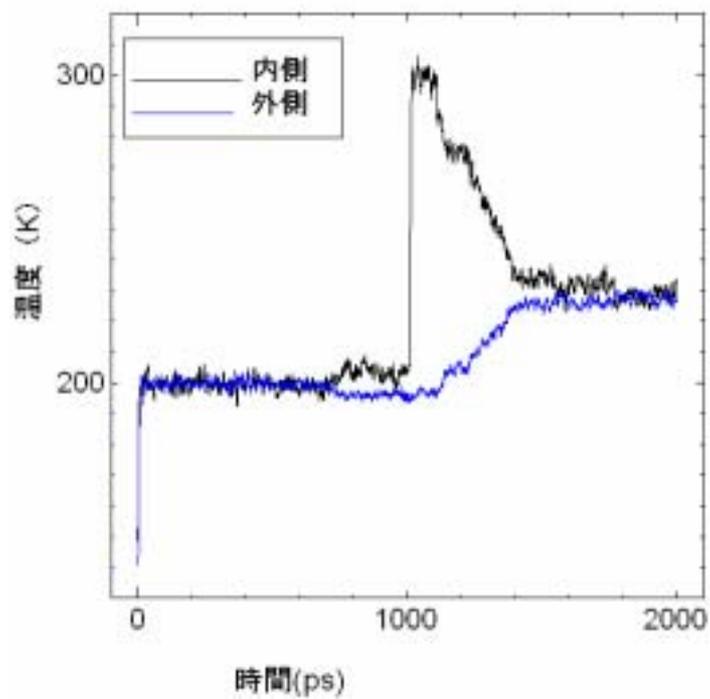


(15,15)と(20,20)

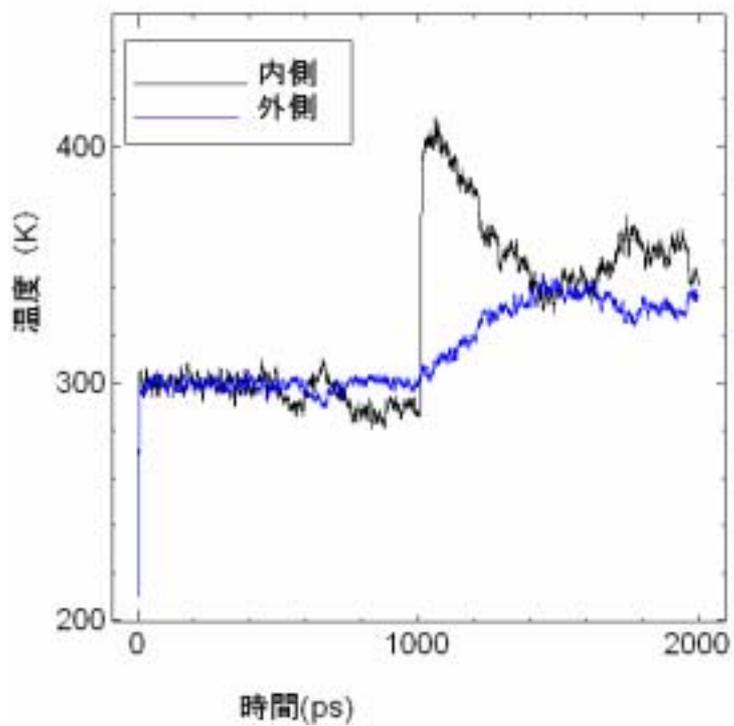
付録 B ただし結果は隣接平均を 50 個の値についてとった .



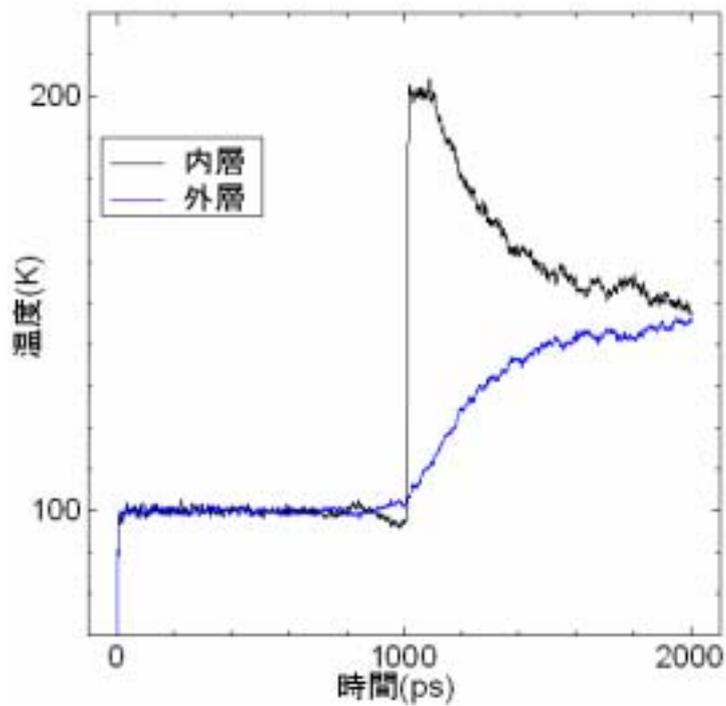
(5,5)と(10,10) 初期温度 100 度



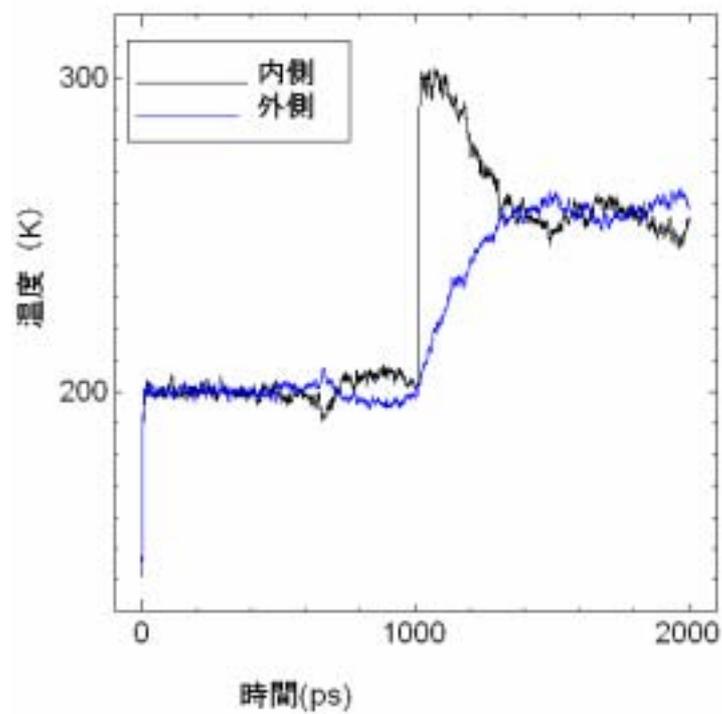
(5,5)と(10,10) 初期温度 200 度



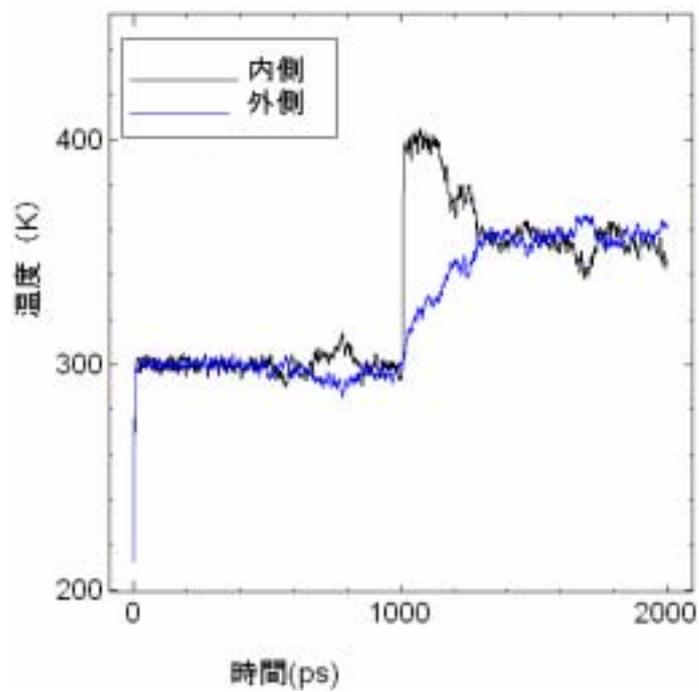
(5,5)と(10,10) 初期温度 300 度



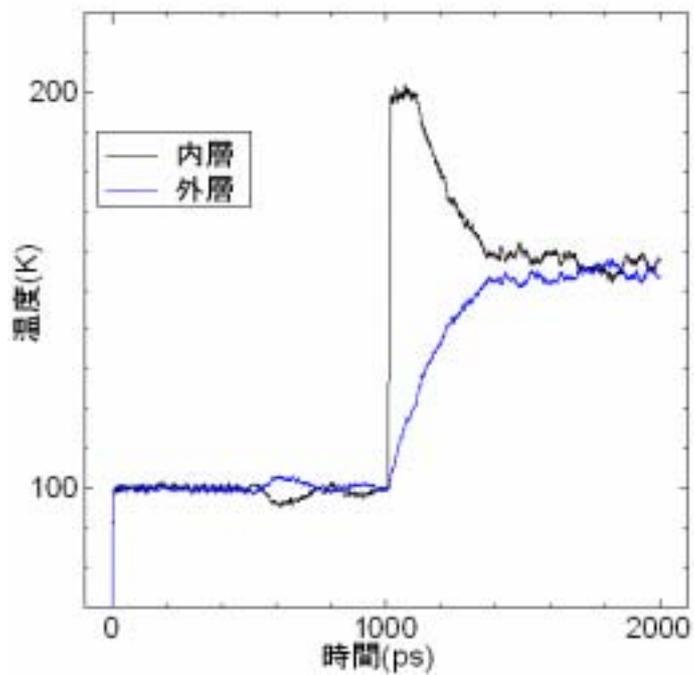
(10,10)と(15,15) 初期温度 100 度



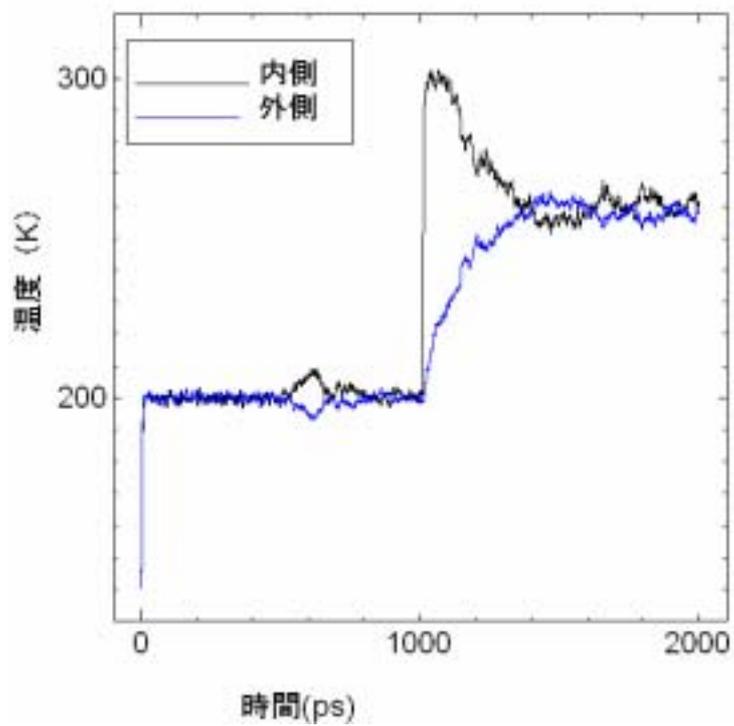
(10,10)と(15,15) 初期温度 200 度



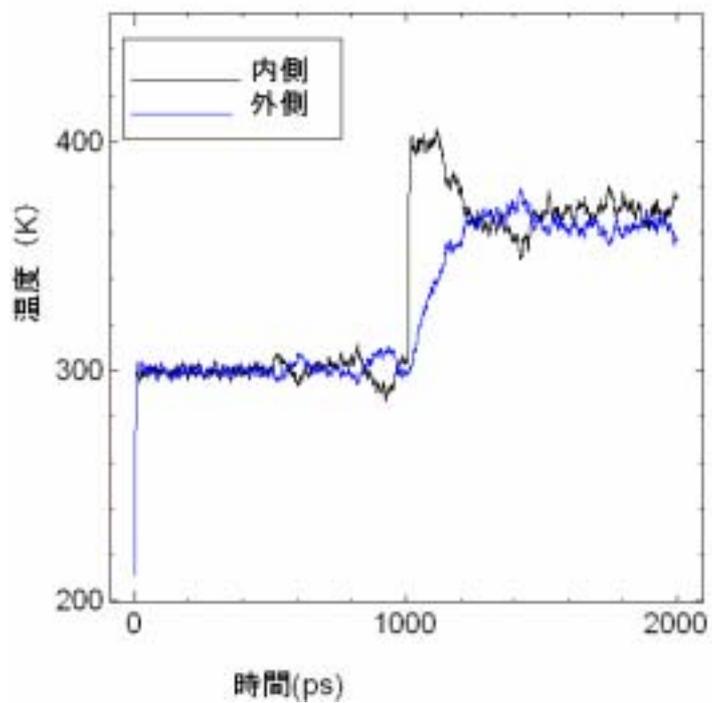
(10,10)と(15,15) 初期温度 300 度



(15,15)と(20,20) 初期温度 100 度

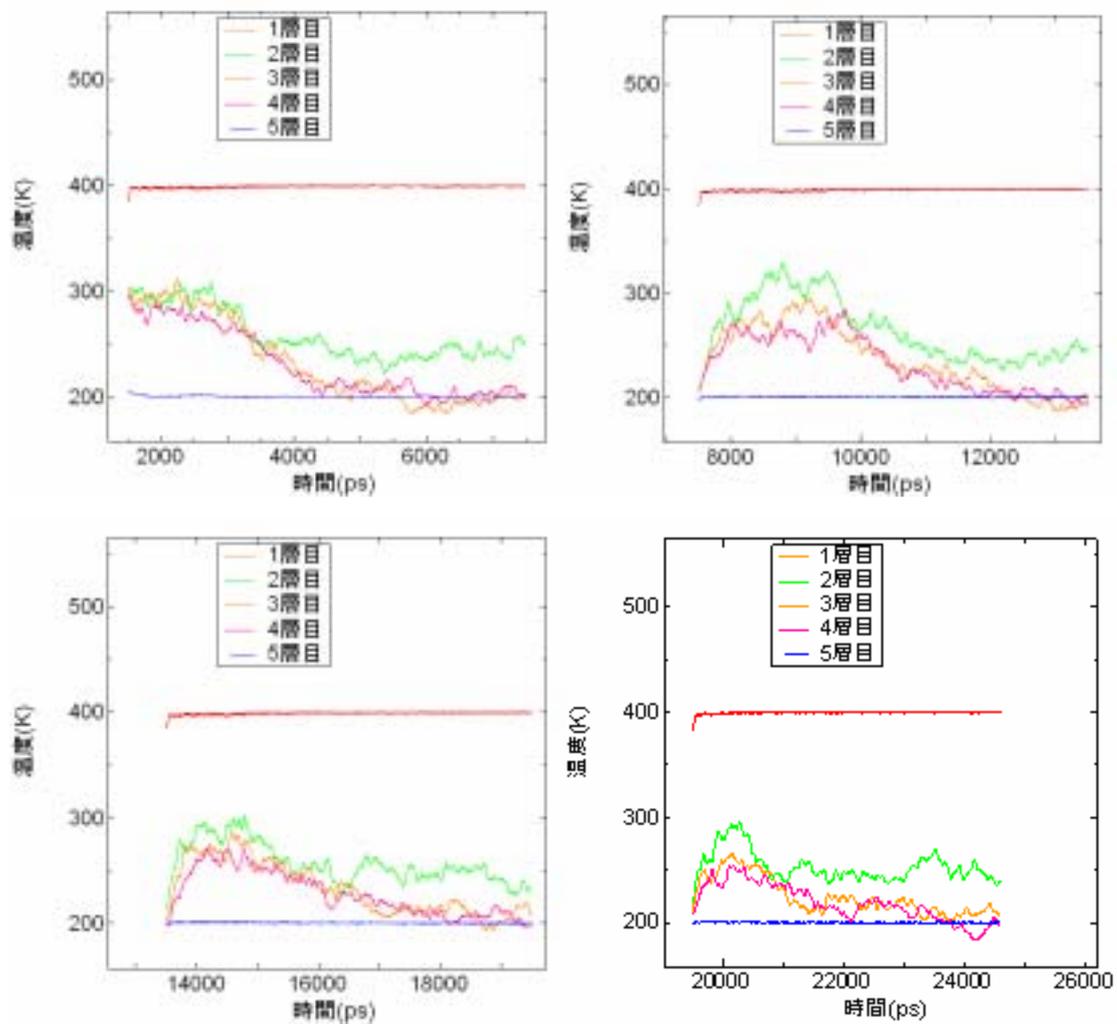


(15,15)と(20,20) 初期温度 200 度

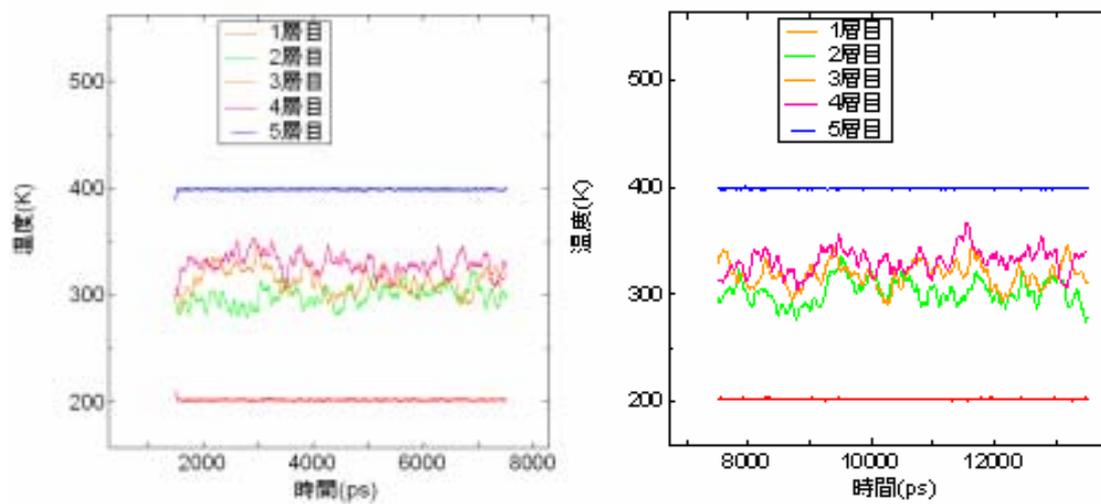


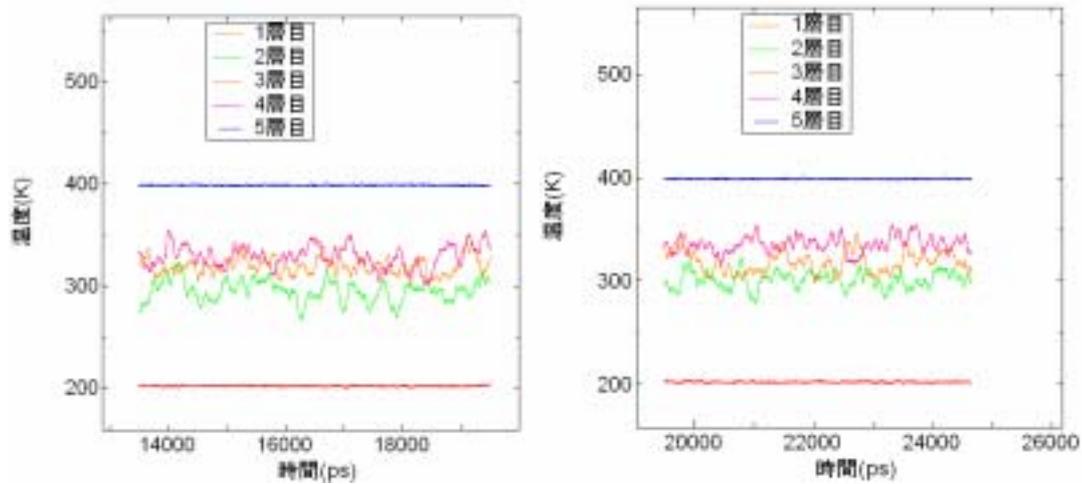
(15,15)と(20,20) 初期温度 300 度

付録C ただし結果データを10回に1回とり,さらに隣接平均を前後50個の値についてとった.

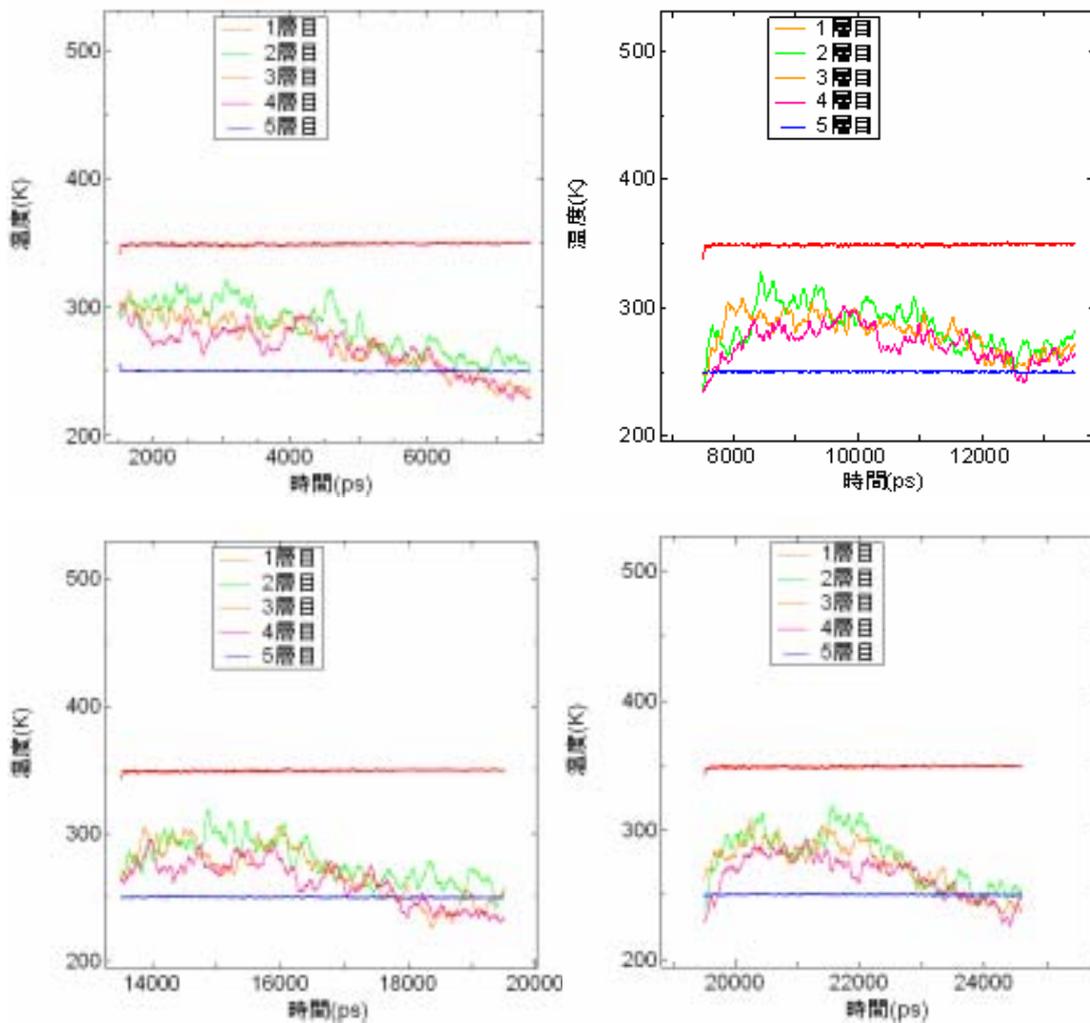


200 度差内側加熱

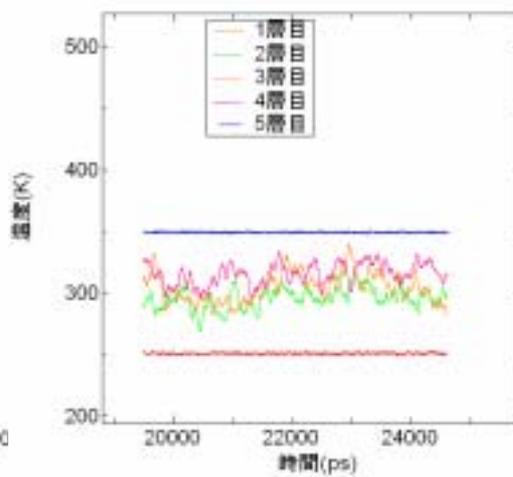
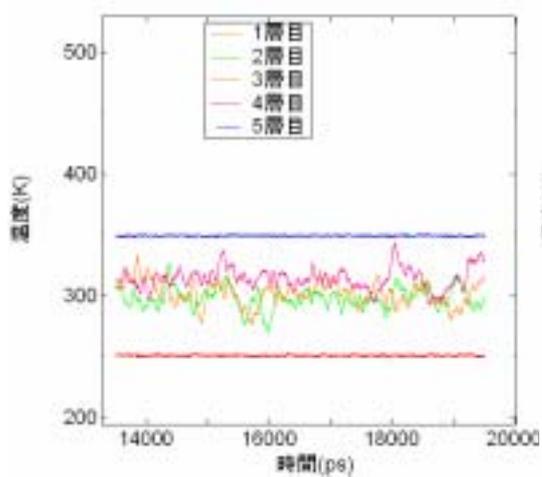
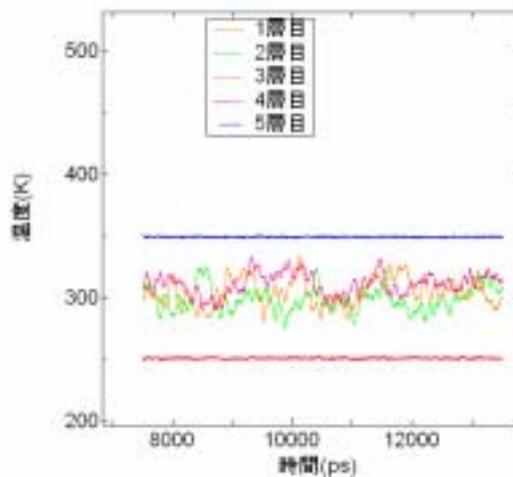
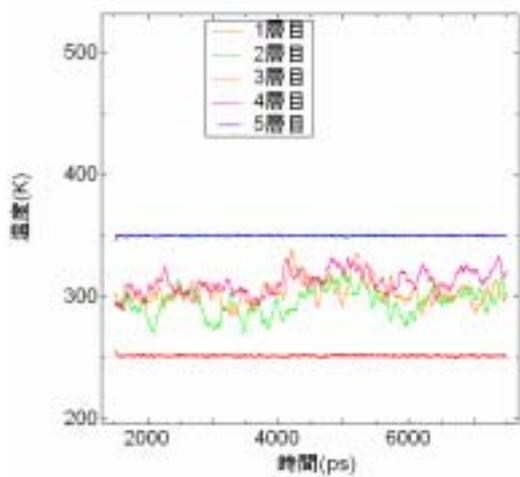




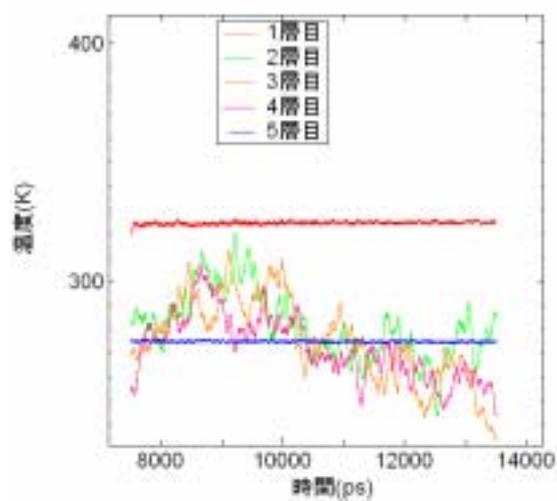
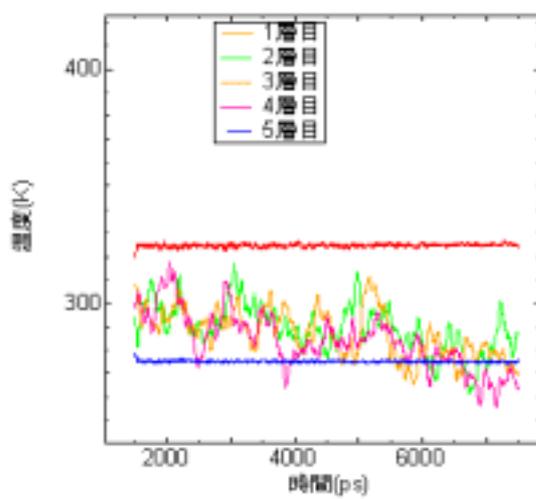
200 度差外側加熱

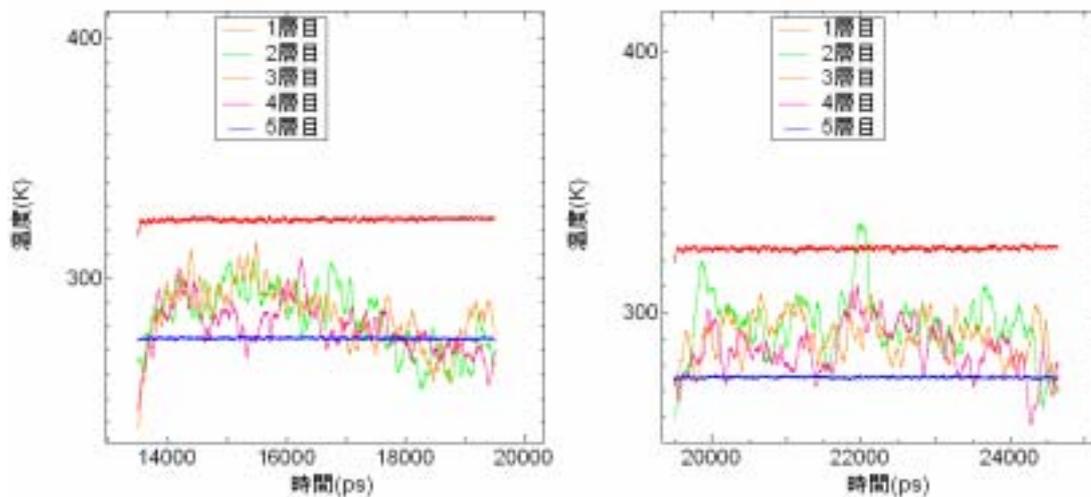


100 度差內側加熱

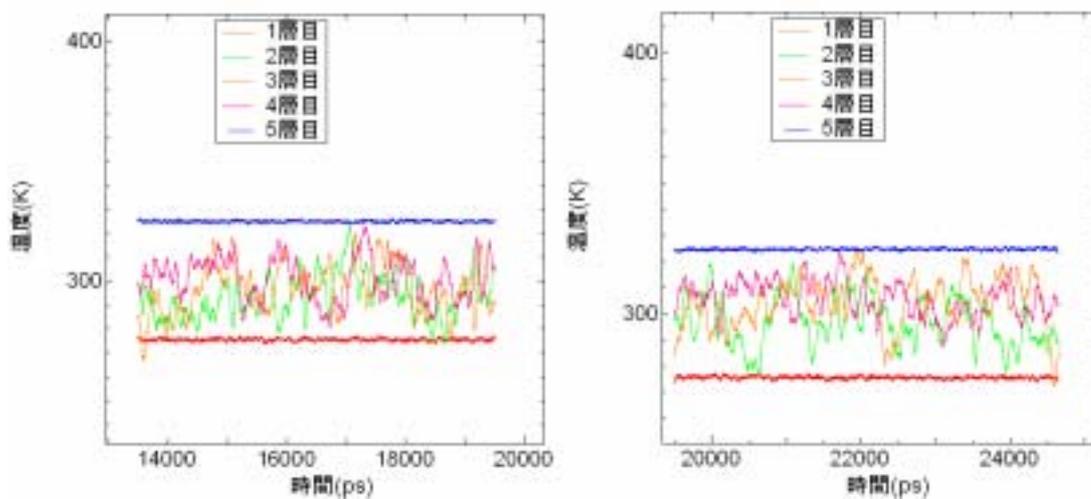
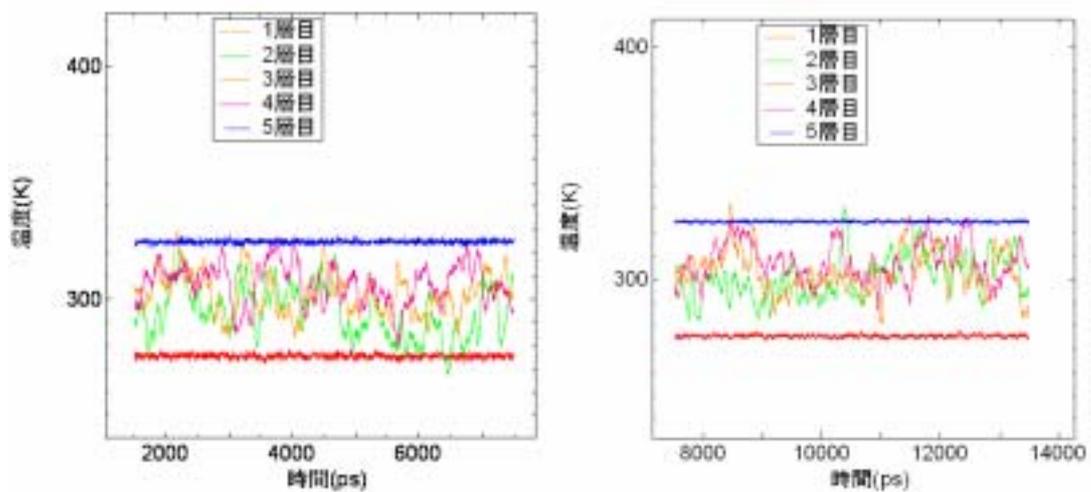


100 度差外側加熱



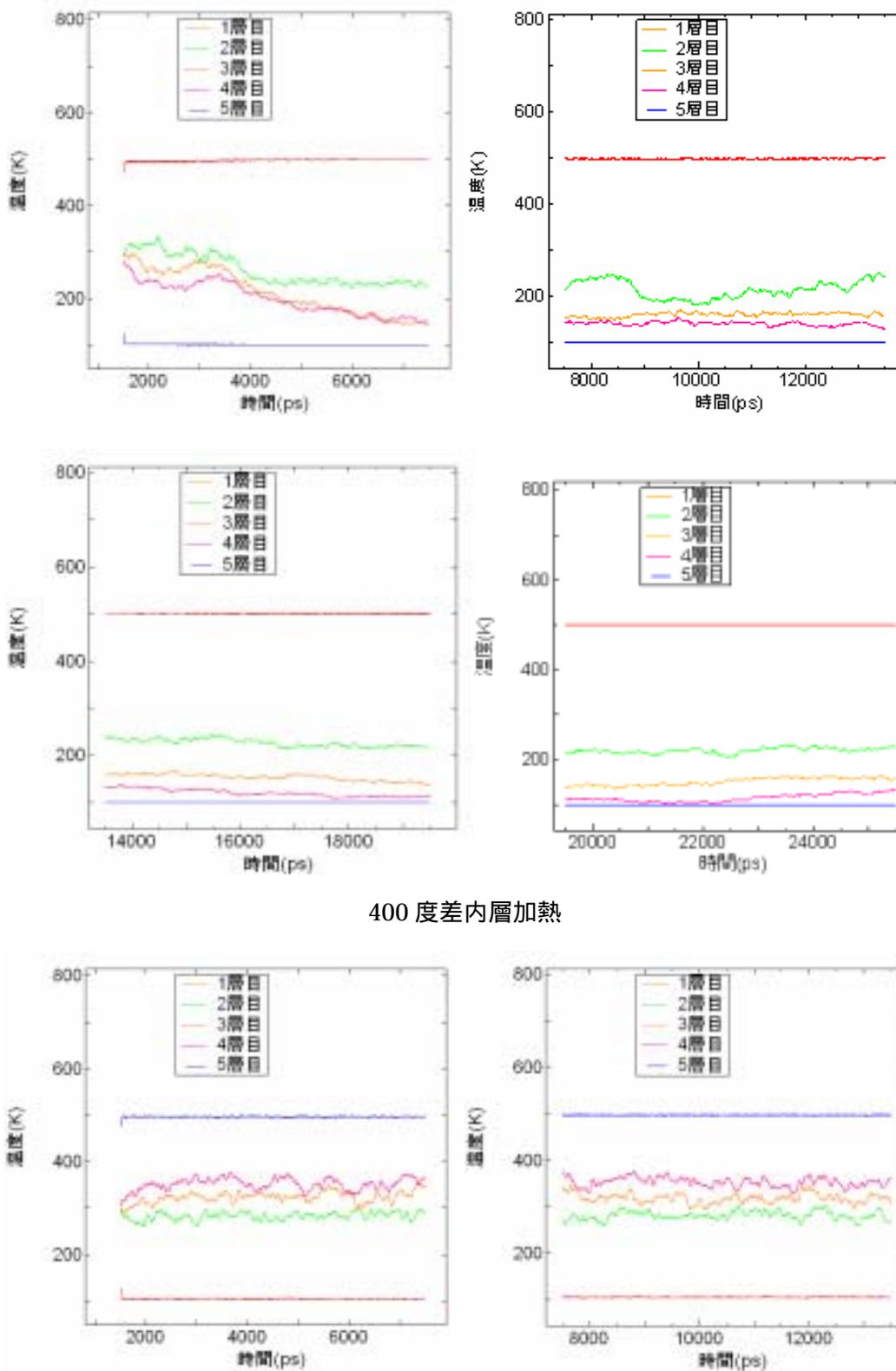


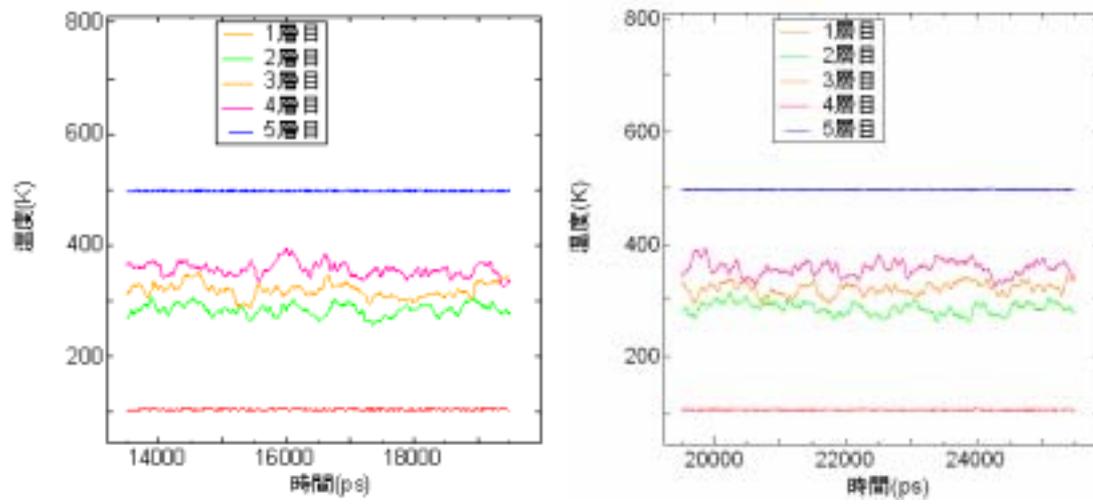
50 度差內側加熱



50 度差外側加熱

付録 D ただし結果データを 10 回に 1 回とり，さらに隣接平均を前後 50 個の値についてとった。





400 度差外層加熱

以上

卒業論文

多層カーボンナノチューブの
層間熱伝導の分子動力学

通し番号 1 - 57 完

平成 18 年 2 月 3 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

4 0 1 9 1 北村 和也