

修士論文

カーボンナノチューブにおけるフォノン挙動の分子動力学

通し番号 1-63 ページ 完

平成 20 年 2 月 8 日 提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

66224 西村 峰鷹

修士論文

カーボンナノチューブにおけるフォノン挙動の分子動力学

通し番号 1-63 ページ 完

平成 20 年 2 月 8 日 提出

指導教員 丸山 茂夫 教授

66224 西村 峰鷹

# 目次

第一章	カーボンナノチューブ	4
1.1	カーボンナノチューブ	4
1.2	SWNTの幾何学特性	6
1.3	SWNTの電子構造	8
1.4	CNTの伝熱特性	11
1.5	研究の目的	13
第二章	計算方法	14
2.1	原子間ポテンシャル	14
2.2	温度制御とその方法	16
2.3	数値積分法	16
2.4	周期境界条件	18
第三章	フォノンと熱伝導	20
3.1	基準振動とフォノン	20
3.1.1	フォノン	20
3.1.2	高温における格子比熱	20
3.2	フォノン分散関係	22
3.2.1	グラファイトのフォノン分散関係	22
3.2.2	SWNTのフォノン分散関係	23
3.2.3	SWNTとグラフェンシートのフォノンモード	25
3.3	量子効果の検証	26
3.4	フォノンの比調和効果	28
3.4.1	フォノンの散乱	28
3.4.2	フォノンと熱伝導	30
3.4.3	正常過程と反転過程	31
3.5	音響フォノンモード励起	33
3.5.1	音響フォノンと光学フォノン	33
3.5.2	音響フォノンの励起方法	33
3.5.3	LAフォノン	34
3.5.4	TWフォノン	36
3.5.5	TAフォノン	38

第四章 結果と考察	
4.1 計算の指針	40
4.1.1 計算方法	42
4.1.2 緩和時間の測定方法	42
4.2 測定結果と考察	46
4.2.1 励起するフォノンモードのエネルギーを一定とした時の フォノン緩和時間の測定	46
4.2.2 励起するフォノンのエネルギーと SWNT の温度の比に対する依存性	46
4.2.3 温度依存性	49
4.2.4 周波数依存性	50
4.2.5 322.62 Å (128 ユニットセル) の SWNT を用いた測定	52
4.2.6 温度依存性と周波数依存性の考察	53
4.2.7 SWNT の長さ依存性の考察	56
第五章 結論	58
謝辞	59
参考文献	61

# 第一章 序論

## 1.1 カーボンナノチューブ

長い間炭素の同素体は、 $sp^2$  結合による 2 次元の構造をもつグラファイトと  $sp^3$  結合による 3 次元の構造をもつダイヤモンドの 2 種類のみであると考えられていた。しかし、1985 年に Kroto, Curl, Smally, らにより第 3 の同素体として  $C_{60}$  が発見された[1]。  $C_{60}$  はサッカーボールのような形をしており、炭素原子が 5 角形または 6 角形の形に  $sp^2$  結合で結びついた構造をしており (Fig.1.1), それぞれ 5 員環, 6 員環と呼ばれている。炭素原子どうしが  $sp^2$  結合により結びついており, 12 個の 5 角形または 6 角形の形に結びついている。  $C_{60}$  の発見以降盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになり,  $C_{60}$  以外にも  $C_{70}$  や  $C_{84}$  が発見され (Fig.1.2), これら全てフラーレンと呼ばれる。さらに, フラーレンの中に La, Y, Sc などが入った金属内包フラーレンなども次々と発見され, フラーレンについての研究が活発に行われるようになった。

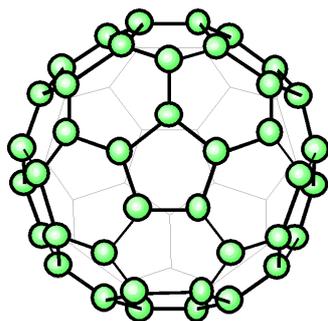


Fig.1.1 Fullerene  $C_{60}$

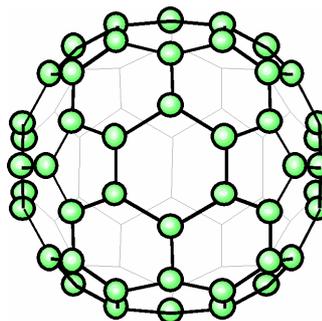


Fig.1.2 Fullerene  $C_{70}$

1990 年には Krätshmer, Huffman らによりアーク放電法と呼ばれる方法によってフラーレンを大量に合成する方法が発見された[2]。この方法はグラファイト棒を電極として用いてアーク放電を行うものである。1991 年, 飯島らはアーク放電法でフラーレンを生成した際にできる陰極付近のスラグ状の堆積物に注目し, 電子顕微鏡で調べるとその中に炭素原子が筒状に連なった物質を発見した[3]。この物質をカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) と呼ぶ。

このとき飯島らによって発見されたカーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotube : MWNT) と呼ばれており, グラフェンシートを丸めて筒状にしたような構造が, 何層にも入れ子状になった構造をしている (Fig.1.3)。さらに, 1993 年には, グラフェンシートを一枚だけ丸めた構造をした単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT) が発見された (Fig.1.4)。また, CNT の内部にフラー

レンを内包したピーポッドなど新たな材料が次々と、発見されている(Fig.1.5).

CNT の性質として、軸方向にのみ高い熱伝導率をもつこと、 $sp^2$  混成軌道による高い機械的強度を持つことなどが知られている。更に、グラフェンシートの巻き方により SWNT の電気伝導性が異なり、半導体の材料のほかに、高い電気伝導性や熱伝導性をもつ材料としても期待されている。このように CNT は様々な特性をもち、工学的応用が期待されてい

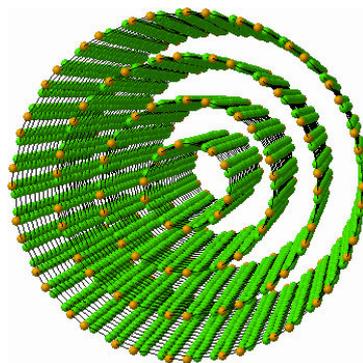


Fig.1.3 Multi-Walled Carbon Nanotube : MWNT.

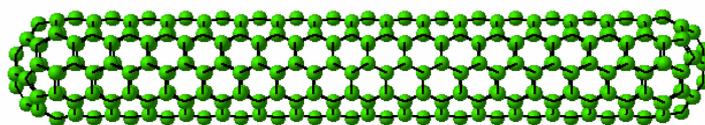


Fig.1.4 Single-Walled Carbon Nanotube. : SWNT

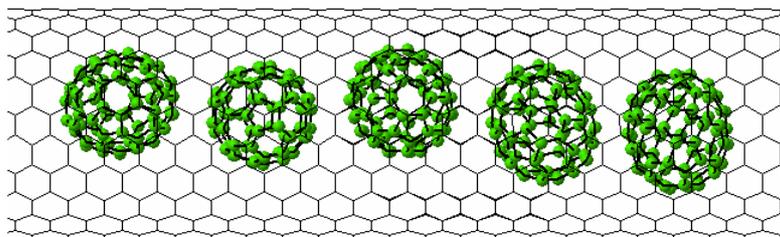


Fig.1.5 Peapod.

るが、工学的応用のためには任意の構造を持った CNT を大量合成する手法が必要であり、未だその手法は確立されていない。

## 1.2 SWNT の幾何学構造

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 1 nm から 5nm までのものが現在生成可能である。しかし一方で、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。

SWNT は前述の通りグラフェンシートを巻いてできた構造をしているが、グラフェンシート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ときの、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。それ以外のナノチューブは螺旋対象性を持ちカイラル(chiral)型と呼ぶ。それぞれの型のチューブの例を Fig.1.6 に示す。

$T$  は、カイラル指数( $n, m$ )を用いて以下のように表される。

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

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。

$$|T| = \frac{\sqrt{3}l}{d_R} \quad (1.5)$$

$$l = |C| = \sqrt{3}a_{c-c} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.6)$$

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

Fig.1.6 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。

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (1.7)$$

またこのとき、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、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。

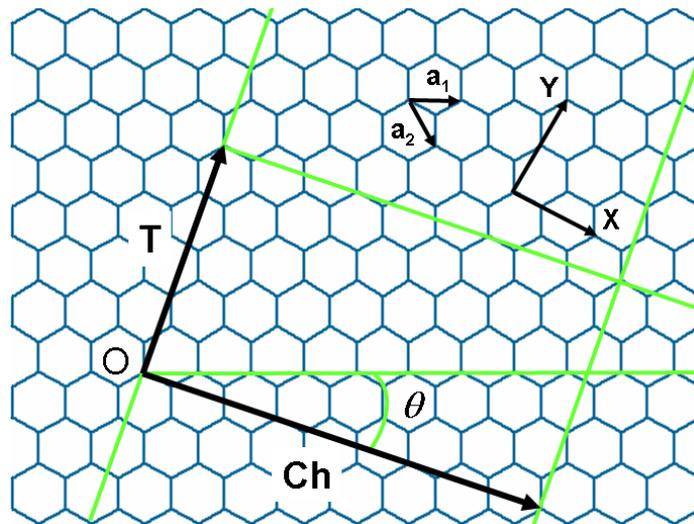


Fig.1.6 Structure of (6,3) SWNT.

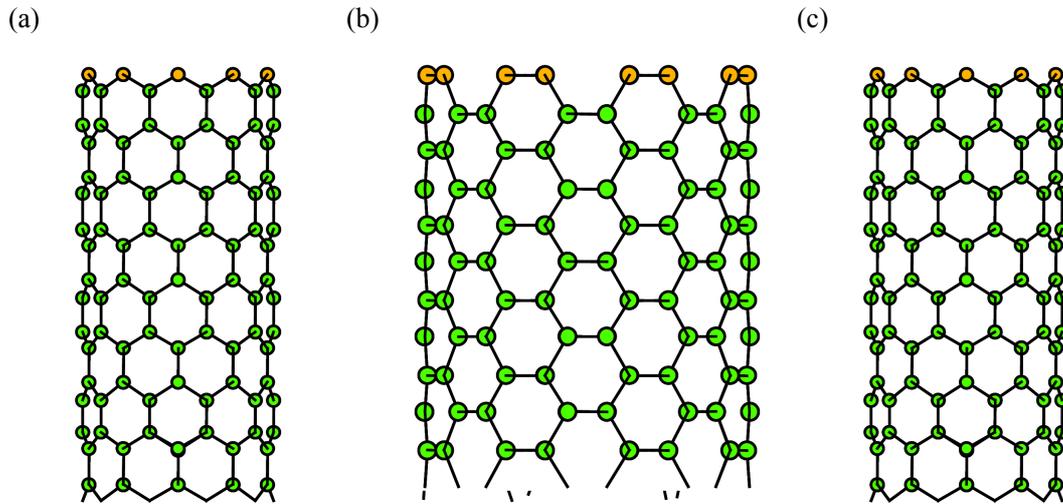


Fig.1.7 Various types of SWNT (a) zigzag (10,0), (b) armchair (8,8) and (c) chiral (10,5)

### 1.3 SWNT の電子構造

単層カーボンナノチューブの電子状態は光学素子などへの応用を考えたときに重要であるが，SWNT の共鳴ラマン分光，吸収分光，蛍光分光などの分光測定のスเปクトルを正しく解釈する上でも重要なものとなってくる．単層カーボンナノチューブは炭素原子の六員環ネットを基本としているため，その電子状態もグラフェンシートの電子状態の性質を反映するが，円筒状に完全に閉じた構造をしているため，グラフェンシートの電子状態に円周方向の周期境界条件を課すことで得られる．

グラフェンシートの2次元エネルギー分散関係は，次の永年方程式から求められる．

$$\det[H - ES] = 0 \quad (1.8)$$

但し，

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

ここで， $\varepsilon_{2p}$  は炭素原子のクーロン積分であり， $\gamma_0$  は隣接炭素原子の $\pi$ 電子軌道間の共鳴積分である． $f(k)$ は，

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.11)$$

であり,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$  である. これを解くと, グラファイトの  $\pi$  バンド及び  $\pi^*$  バ

ンドのエネルギー分散関係  $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$  は

$$E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.12)$$

と求まる. 但し,  $\omega(\mathbf{k})$  は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left| \exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right|^2} \quad (1.13)$$

である. ここで複号 ( $\pm$ ) は  $+$  が  $\pi^*$  バンド,  $-$  が  $\pi$  バンドに対応する.

また, 単層カーボンナノチューブの電子状態においては, 円筒形をしていることから円周方向に周期境界条件が生じ, グラフェンシート Brillouin ゾーンの限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる. どのような波数ベクトルが許されるのかは SWNT のカイラリティごとに異なり, 個々のカイラル指数 ( $n, m$ ) の SWNT の電子状態を決定する. Fig.1.8 に, グラフェンシートの Brillouin ゾーン (六角格子) と, SWNT の Brillouin ゾーン (灰色の直線) を重ねて示す. Fig.1.8 に示したのは逆格子空間であり,  $\mathbf{b}_1$  と  $\mathbf{b}_2$  は

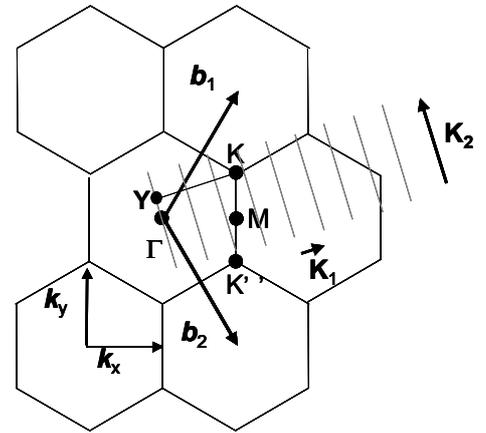


Fig.1.8 Brillouin Zone of SWNT

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.14)$$

で, 定義される逆格子ベクトルである. SWNT 上の電子の波のとりうる波数ベクトルは, ベクトル  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  によって,

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \text{ 但し, } \left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, \dots, N \right) \quad (1.15)$$

で指定される灰色の直線で表されている  $N$  本の直線上の波数ベクトルだけである. ここで  $T$  は Eq.(1.4) に示した SWNT の基本並進ベクトルであり,  $N$  はユニットセル中の六角形の数である.  $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  は

$$\mathbf{K}_1 = \left\{ (2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2 \right\} / Nd_R \text{ 及び } \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N \quad (1.16)$$

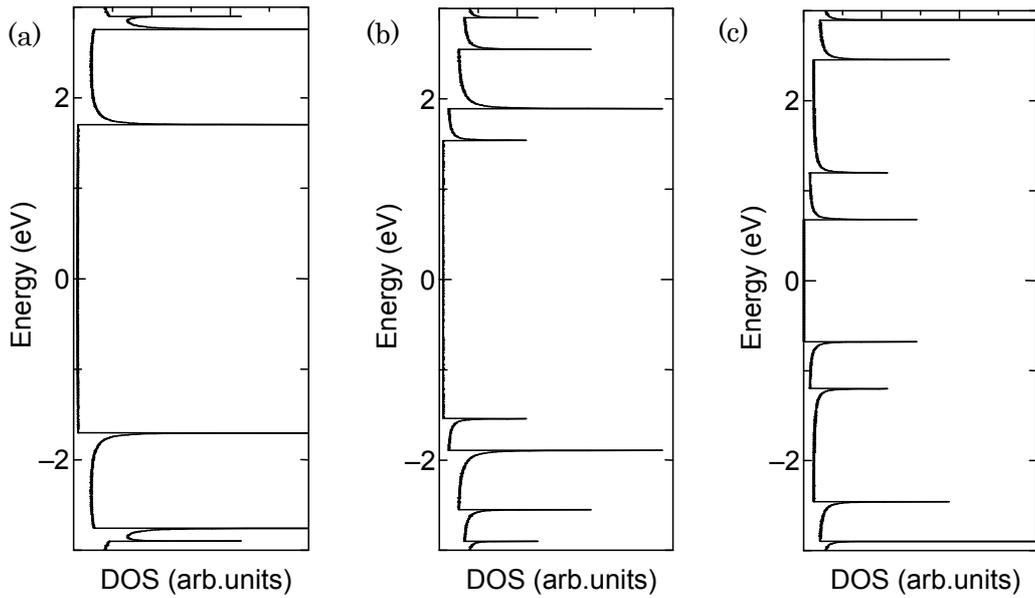


Fig.1.9 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

であり、これらの値は、カイラル指数( $n, m$ )で一意に定まる。SWNTのエネルギー分散関係  $E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k})$  は、Eq.(1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係  $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$  の  $\mathbf{k}$  ベクトルに代入して、

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm} \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.17)$$

となる。

Eq.(1.17)の結果得られる、単層カーボンナノチューブの電子状態密度(Density of State, DOS)にはヴァン - ホーブ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が見れる。例として Fig.1.9にカイラリティがそれぞれ(5, 5), (9, 0), (8, 0)の単層カーボンナノチューブの電子状態密度を示す。また、ベクトル  $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$  が、K 点を通る場合(カイラリティ( $n, m$ )において ( $n-m$ )が3の倍数の場合)フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し、K 点を通らない場合( $n-m$ )が3の倍数でない場合)は半導体的電気伝導性を示す。Fig.1.9において、カイラリティ(5, 5)及び(9, 0)の電子状態はフェルミ準位で有限な電子状態密度を持つ金属になっており、(8, 0)の電子状態はフェルミ準位でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる。

## 1.3CNT の伝熱特性

近年、電子デバイスのサイズは益々小さくなり、その集積度は飛躍的に上昇していると同時に、デバイスから発生する熱による金属やシリコンの表面劣化が深刻な問題となっており、いかにデバイスから逃がすかということが非常に重要である。そこで、ナノスケールにおいて安定な構造を示し、高い熱伝導率を持つと予想されている SWNT に対して熱デバイスへの応用が期待されている。

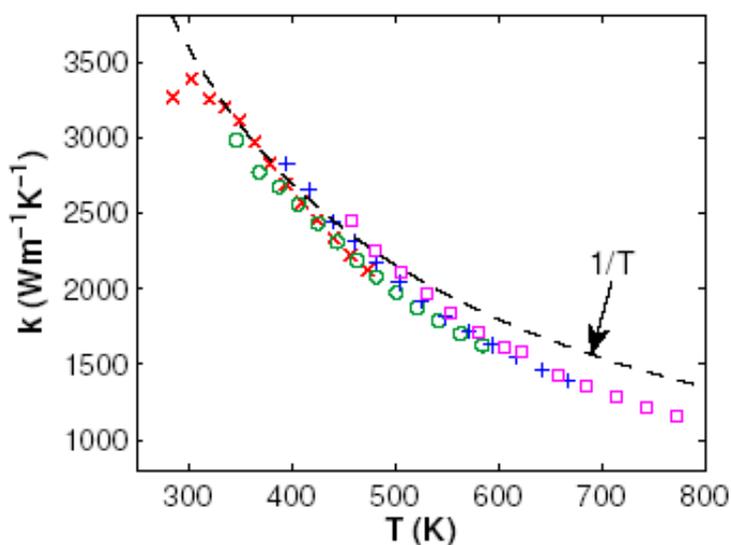


Fig.1.10 thermal conductivity dependence on temperature E. Pop *et al*, *Nano Lett.*, 6 (2006) 96.[13]

しかし、SWNTの熱特性に関する研究は電気特性のそれに比べて乏しいのが現状である。それは、ナノスケールの SWNT に対して温度勾配を設けてその熱伝導率を測定する事は実験技術的に非常に困難であるためである。とはいえ、近年実験による SWNT の熱伝導率の測定の報告は増加傾向にあり様々な結果が報告されている。

Kim ら[4]は直径が 14 nm の MWNT を用いて測定を行い、Fujii ら[5]は直径が 16.1 nm の MWNT を用いて測定を行い、ともに室温で熱伝導率が 3000 W/mK 以上であるとの結果が得られている。また、Choi ら[6]によると直径が 20 nm、長さが 1.4  $\mu\text{m}$  の MWNT を用いて測定を行ったところ室温で 300 W/mK となっている。Hone ら[7]は SWNT を含む懸濁液から沈殿した SWNT を取り出してナノチューブマット、または Bucky Mat とよばれる束を作り、その熱伝導率を測定した。その値は室温で約 250 W/mK であるとされ、ナノチューブマットの熱伝導率から推測される SWNT の軸方向の熱伝導率は 1750 W/mK から 5800W/mK であると推測されている。一本の孤立した SWNT の熱伝導率を測定したのものによると、その値は室温で 3500 W/mK の値が報告されている[8]。

一方、近年数値計算による熱伝導率の測定も増加傾向にある。結晶の熱伝導の媒体とし

では電子とフォノンがあるが、全ての温度に対して SWNT および MWNT の熱伝導に対してはフォノンが支配的であるとされており、SWNT の熱伝導に関しては電子の寄与は無視できるとされている[9][10][11]. 古典分子動力学法を用いてカイラリティが(10,10)のSWNTの熱伝導率が様々なグループにより求められている. これによると、結果のばらつきはかなり大きくSWNTの熱伝導率は室温で 40 W/mK から 6600 W/mK までの大きさとなっている. 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）において、平衡計算ではノイズの影響が大きく、非平衡計算では温度制御部の影響が大きいことが挙げられる.

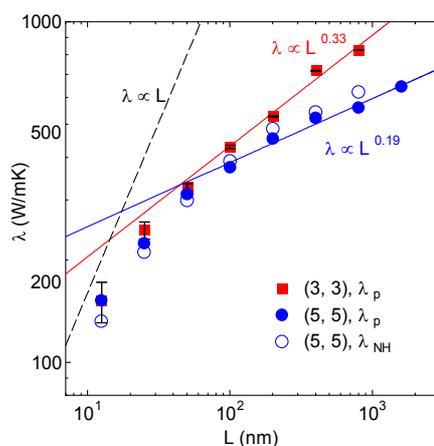


Fig.1.11 Length dependences of thermal conductivity of SWNTs and NGRs. Simulations were performed for two different chiral indices (3, 3) and (5, 5)[13].

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.

電子デバイスにおいても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[12]. 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.

また、Shiomiら[13]はSWNTの熱伝導率はSWNTの長さに比例し、やがては一定値になることを示唆する結果を報告している. また、MingoとBroido[14]はボルツマンフォノン輸送方程式を3フォノン散乱をの high-order termsまで考慮する事でSWNTの熱伝導率はSWNTの長さに依存するがSWNTの長さがさらに長くなるとやがて依存性は小さくなることを示し

た．物質の熱伝導率が物質の長さに依存するという現象はマクロスケールの熱伝導では起こりえないことであり，ナノスケール物質特有の現象であると考えることができる．

### 1.3 研究の目的

前項で述べたように SWNT は非常に高い熱伝導率を持つ事が予想されているが，実験，計算ともに結果のばらつきが大きく信憑性のある結果は得られていない．また，計算による SWNT の伝熱特性の研究は温度勾配を設けた方法がほとんどであり，フォノンを熱伝導の媒体とみなしてその挙動の詳細を研究した報告は少ない．

そこで，本研究では SWNT におけるフォノン挙動に着目して，まず任意のフォノンモードを再現することを目的とし，次にそれを用いて緩和時間を測定する事によって各フォノンモードの熱伝導に対する寄与を定量化することを目的とした．

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」以降で述べる．

## 第二章 計算方法

### 2.1 原子間ポテンシャル

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[15]を採用した。Brenner は Tersoff らが考案した多体間ポテンシャル[16]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。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 型の指数関数を用いられている。

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

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

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

$B^*$  は結合  $i-j$  と隣り合う結合  $j-k$  との角度  $\theta_{ijk}$  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。

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

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

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

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[17]、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)。

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	330	3.5	

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[16]。フォノンすなわち基準振動による熱伝導を考えるため、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。

## 2.2 温度制御とその方法

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

$$E_k = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.12)$$

を求め、温度  $T$  がそれに比例するものとして、

$$\frac{v_f}{2} k_B T = E_k \quad (2.13)$$

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

$$v' = v \times \sqrt{\frac{rT_{control} + (1-r)T}{T}} \quad (2.14)$$

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、フォノンの緩和時間を測定する際の初期状態の SWNT の温度を任意の温度にするために温度制御を行うために、極力素早く SWNT を目的の温度にするために  $r = 1.0$  を用いて温度制御を行った．なお、温度制御を行う頻度は 10 fs に 1 回行った．

## 2.3 数値積分法

ある分子  $i$  に関する運動方程式は

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.15)$$

となる．運動方程式を解くときは Verlet の差分近似という方法が最も広く用いられている．以下にそのアルゴリズムを示す．

時刻  $t$  から  $\Delta t$  後の位置  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  及び  $\Delta t$  前の位置  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$  を時刻  $t = t$  の回りでテイラー展開して足し合わせ運動方程式を用いると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.16)$$

が得られる．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．

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \} \quad (2.17)$$

出発値  $\mathbf{r}_i(0)$ ,  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  を適当の与えれば, Eq.(2.17)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. Eq.(2.16)と Eq.(2.17)から  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$  を消去すると,

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

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り, さらにこの式では微少時間間隔での位置の差を計算するので桁落ちが生じやすいという欠点がある.

そこで, 本研究では Verlet の差分近似とは数学的に異なった変形を用いた leap-frog (蛙飛び) 法を用いて数値積分を行う事にした. この方法では,

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

とする. Eq.(2.19)は Eq.(2.16)を用いて,

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.20)$$

と変形できる. これは,  $t=t+\Delta t$  における速度を,  $t=t-\Delta t/2$  における速度と  $t=t$  における配置に基づいて計算した力により求める式である. Eq.(2.20)をもちいると,  $t=t+\Delta t$  における粒子の位置を算出する.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.21)$$

すると,  $n$  ステップ後の速度と位置は,

$$\mathbf{v}_i\left[t + \left(n - \frac{1}{2}\right)\Delta t\right] = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{m_i} \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_i[t + (k-1)\Delta t] \quad (2.22)$$

$$\mathbf{r}_i(t + n\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_i\left[t + \left(k - \frac{1}{2}\right)\Delta t\right] \quad (2.23)$$

と表せる．これにより，大きな数と小さな数を分離して計算することができ，桁落ちしにくくなる．しかし，**leap-flog** 法では位置と速度の時間はずれているため，位置と速度を同時に確定できない．従って，運動方程式が精度良く解けているのかどうか確認するには Eq.(2.22)から運動エネルギーを計算し，全エネルギーの保存をモニタする必要がある．以下に **leap-flog** 法の計算アルゴリズムを示す．

1. 初期位置  $\mathbf{r}_i(n \Delta t)$ と初期速度  $\mathbf{v}_i(-\Delta t/2)$ を与える．
2.  $\mathbf{r}_i(0)$ から  $\mathbf{F}_i(0)$ を計算する．
3.  $\mathbf{F}_i(0)$ と  $\mathbf{v}_i(-\Delta t/2)$ から  $\mathbf{v}_i(\Delta t/2)$ を計算する．
4.  $\mathbf{v}_i(\Delta t/2)$ と  $\mathbf{r}_i(0)$ から  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を計算する．

## 2.4 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時，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．(Fig.2.2 は，二次元平面内の運動の場合を表す)

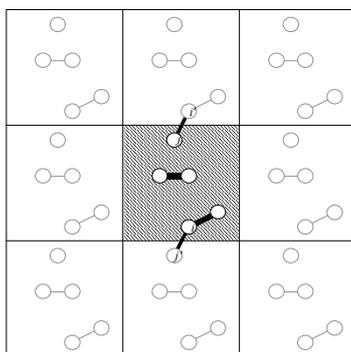


Fig.2.2 Periodic boundary condition

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  $l_v$  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， $l_v/2$  より大きいとき  $l_v$  だけ平行移動する事によって実現する．Fig.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  $l_v$  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  $l_v$  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．

## 第三章 フォノンと熱伝導

### 3.1 基準振動とフォノン

#### 3.1.1 フォノン

古典力学では、結晶の定常状態における、熱エネルギー密度は結晶の体積を  $V$ 、ハミルトニアンを  $H$ 、 $k_B$  をボルツマン定数、 $d\Gamma$  を運動量  $\mathbf{P}$  と位置  $\mathbf{R}$  により定義される位相空間における体積素片として、

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\frac{H}{k_B T}} H}{\int d\Gamma e^{-\frac{H}{k_B T}}} \quad (3.1)$$

により表すことができる。一方、量子論では、熱エネルギー密度は離散化されており、

$$u = \frac{1}{V} \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (3.2)$$

により表すことができる。 $E_i$  は結晶の  $i$  番目の定常状態におけるエネルギーを表している。結晶の定常状態の全エネルギー、つまり調和的ハミルトニアンを  $H^{\text{harm}}$  とすると、 $N$  個の原子を持つ 3 次元結晶には  $3N$  個の基準振動が存在する。波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  とし角振動数  $\omega_s(\mathbf{k})$  をもつ基準振動の全エネルギーは離散化された値のみとることができるその値は、

$$E_{k_s} = (n_{k_s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(k) \quad (n_{k_s} = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.3)$$

と表すことができる。ここで、 $n_{k_s}$  は基準振動の励起数であり離散的な値のみをとり、括弧内の  $1/2$  は結晶の零点における振動のエネルギーを表している。したがって、結晶の全エネルギーは Eq.(3.3) は  $\mathbf{k}$  と  $s$  の組み合わせについてとったものであり、

$$E = \sum_{k_s} (n_{k_s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(k) \quad (3.4)$$

である。このように、離散化した値のみをとる基準振動はフォノンと呼ばれる。

本研究は古典分子動力学法を用いて計算しているため、エネルギーは離散化されておらず、連続的な値をとることができるのでフォノンは基準振動の近似と全く同一のものであると考えて差し支えない。

#### 3.1.2 高温における格子比熱

位相空間の体積素片  $d\Gamma$  は Eq.(3.5) により定義される。

$$d\Gamma = \prod_R du(R) dP(R) = \prod_{R,\mu} du_\mu(R) dp_\mu(R) \quad (3.5)$$

すると, Eq.(3.1)と Eq.(3.5)より,

$$\int d\Gamma e^{-\frac{H}{k_B T}} = \int d\Gamma e^{-\frac{1}{k_B T} \sum \left( \frac{P(R)^2}{2M} + U^{eq} + U^{harm} \right)} \quad (3.6)$$

となる. ここで,  $M$  は原子の質量,  $U^{eq}$  は定常状態における結晶のハミルトニアン,  $U^{harm}$  は調和的ハミルトニアンである. したがって, 熱エネルギーは次のように表すことができる.

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( e^{-\frac{U^{eq}}{k_B T}} (k_B T)^3 \times const \right) = \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \quad (3.7)$$

このことからわかるように, 古典分布では熱エネルギー密度は温度  $T$  に比例し, 格子比熱  $c_v$  は Eq.(3.8)によって表すことができ, 結晶内の原子数に比例することがわかる.

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B \quad (3.8)$$

本研究では古典分子動力学法を用いて計算を行っているため, SWNT の比熱は一定と考えても良い.

## 3.2 フォノン分散関係

### 3.2.1 グラファイトのフォノン分散関係

SWNT とグラファイトのフォノンの関係を紹介する[18]. 三次元の構造を持つ SWNT のフォノン分散関係は二次元の構造を持つグラフェンシートをゾーンフォールディングすることにより求めることができる.

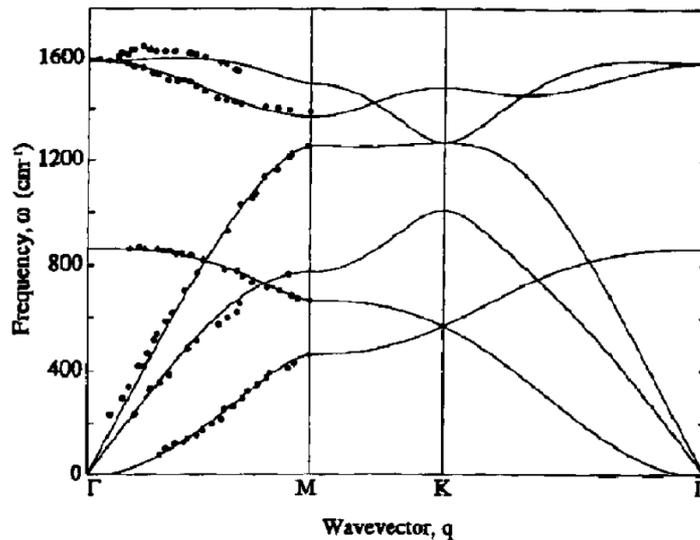


Fig.3.1 The phonon dispersion relation for graphite plotted along high-symmetry in-plane directions. Experimental points from neutron scattering and electron energy loss spectra were used to obtain values for the force constants and to determine the phonon dispersion relations throughout the Brillouin zone[19].

グラフェンシートのフォノン分散関係を Fig.3.1 に示す. Fig.3.1 の原点を通る 3 本の曲線は音響フォノンと呼ばれるフォノン分枝を表しており, それぞれ Fig.3.2, 3.3, 3.4 にしめすようなフォノンモードである. 原点を通過していない残りの 3 本の曲線は光学フォノンと呼ばれるフォノンモードを表している.

ここで, 音響フォノンモードのなかで, Fig.3.4 に示しているモードは TA(transverse acoustic)フォノン分枝と呼ばれており, 他の 2 本の音響フォノンモードのエネルギーが  $\Gamma$  点付近で  $k$  に比例するのに対して,  $k^2$  に比例する. また, 光学フォノンのなかで,  $865\text{cm}^{-1}$  付近から伸びている TO(transverse optical)フォノンモードも  $\Gamma$  点付近ではエネルギーが  $k^2$  に比例し, このことは  $\Gamma$  点付近では TA フォノン及び TO フォノンは位相速度も群速度も持たないことを示している.

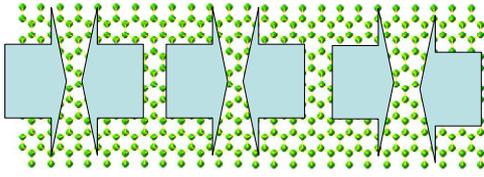


Fig.3.2 Bond-bending mode.

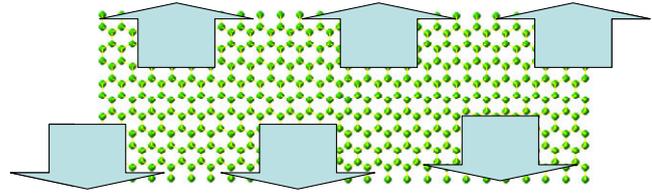


Fig.3.3 Bond-stretching mode.

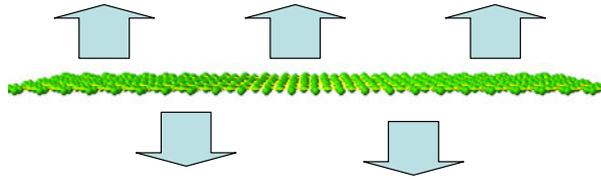


Fig.3.4 Transverse acoustic mode.

### 3.2.2 SWNT のフォノン分散関係

SWNT のフォノン分散関係はグラファイトのフォノン分散関係  $\omega^{m2D}(\mathbf{k})$  をゾーンフォールディングして得る事ができる. ここで,  $m=1, 2, \dots, 6$  であり, グラファイトの平面に存在する 3 本の音響フォノン分枝と 3 本の光学フォノン分枝を表している.

SWNT のフォノン分散関係はカイラリティ, 直径, カイラル角に大きく依存する. それはフォノンの波数ベクトル  $\mathbf{k}$  がカイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  の周期境界条件にしたがって SWNT の逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_1$  によって表されたためである. SWNT の軸方向のフォノン分散関係  $\omega^{m\mu}_{1D}(\mathbf{k})$  とグラフェンートのフォノン分散関係  $\omega^{m2D}(\mathbf{k})$  は次の式で結びつける事ができる.

$$\omega^{m\mu}_{1D}(\mathbf{k}) = \omega^{m2D}\left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1\right), \quad \left( \begin{array}{l} m=1,2,\dots,6 \\ \mu=0,1,\dots,N-1 \\ -\frac{\pi}{T} < k \leq \frac{\pi}{T} \end{array} \right) \quad (3.9)$$

ここで,  $\mathbf{k}$  は一次元波数ベクトルであり,  $\mathbf{K}_1$ ,  $\mathbf{K}_2$  はそれぞれ SWNT の周方向逆格子ベクトル, 軸方向逆格子ベクトルである.  $\mathbf{K}_1$  は SWNT の周方向の逆格子ベクトルである. また,  $T$  は一次元平進ベクトル  $\mathbf{T}$  の絶対値である.

前述の通り, SWNT のフォノン分散関係はグラフェンシートのフォノン分散関係をゾーンフォールディングすることにより, ほぼ全て表す事ができる. Fig.3.5 にカイラリティ (10, 10) の SWNT のフォノン分散関係を, Fig.3.6 にカイラリティ (5, 5) の SWNT のフォノン分散関係を示す.

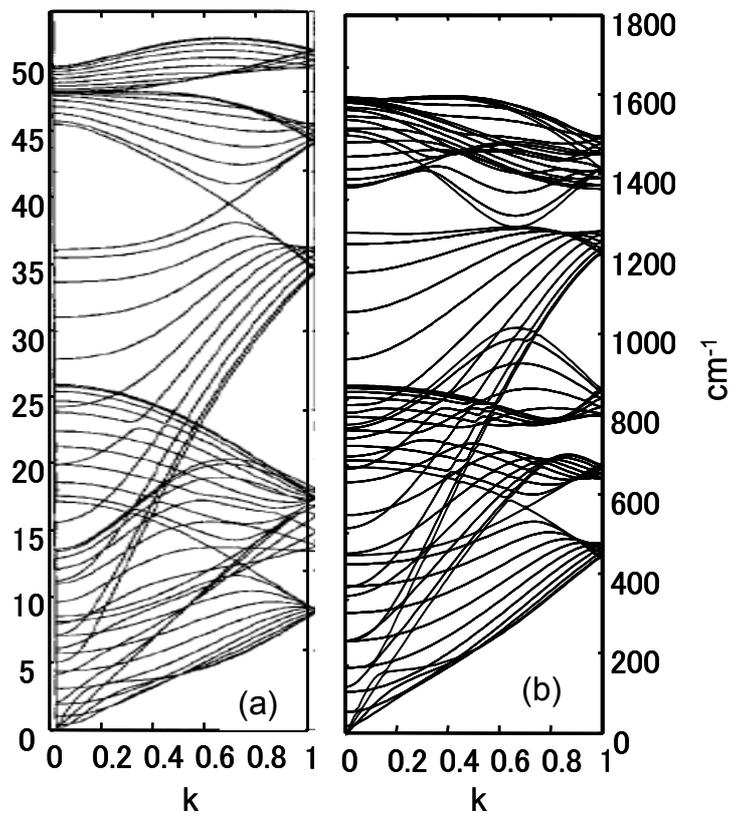


Fig.3.5(a) Mahan & Jeon, *PRB* 70, (2004) 075405.(b) Mahan & Jeon, *PRB* 70, (2004) 075405[20].

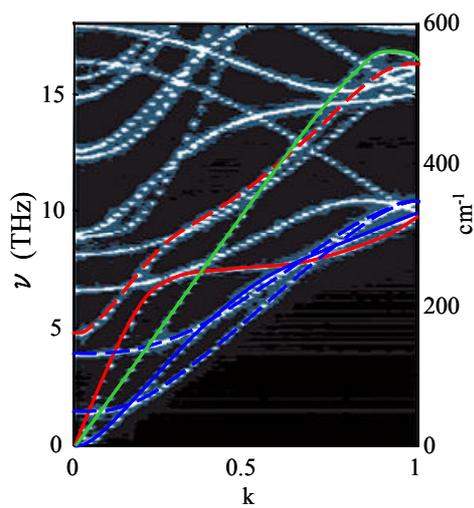


Fig.3.6 Phonon dispersion relation of (5,5) SWNT at low frequency[21].

### 3.2.3 SWNT とグラフェンシートのフォノンモード

一般に、結晶のユニットセルの原子数が  $N$  個あるとき、その基準振動の自由度は  $3N$  である。したがって、カイラリティが  $(5, 5)$  の SWNT はユニットセル当たりの原子数が 20 個あり、このとき基準振動の自由度は 60 である。カイラリティが  $(5, 5)$  の SWNT には 66 本のフォノン分枝があり、そのうち 54 本が縮退している。

SWNT の TA フォノンモードは SWNT の軸方向に対して横波であることがわかっている。一方グラフェンシートの TA フォノンモードはグラフェンシートの平面に対して垂直方向に変位を持つ横波であることがわかっている。

グラフェンシートと SWNT のフォノンモードの対応関係を考えると、Fig.3.7 のようになる。Fig.3.7(a)はグラフェンシートの同一平面に無い、波数  $k=0$  の TA フォノンモードを示しており、Fig.3.7(b)に示している SWNT のフォノンモードの 1 つ radial breathing mode (RBM) に対応している。SWNT の RBM モードはその名の通り、SWNT の半径が息をしているかのように振動するフォノンモードである。ここで、SWNT の RBM のフォノン分散関係に着目してみると、

$$\omega \rightarrow 0, k \rightarrow 0$$

とはならない。したがって、RBM は SWNT に特有の  $k=0$  の光学フォノンモードであると考えられる。また、Fig.3.7(c)はグラフェンシートの波数を持つ TA フォノンモード

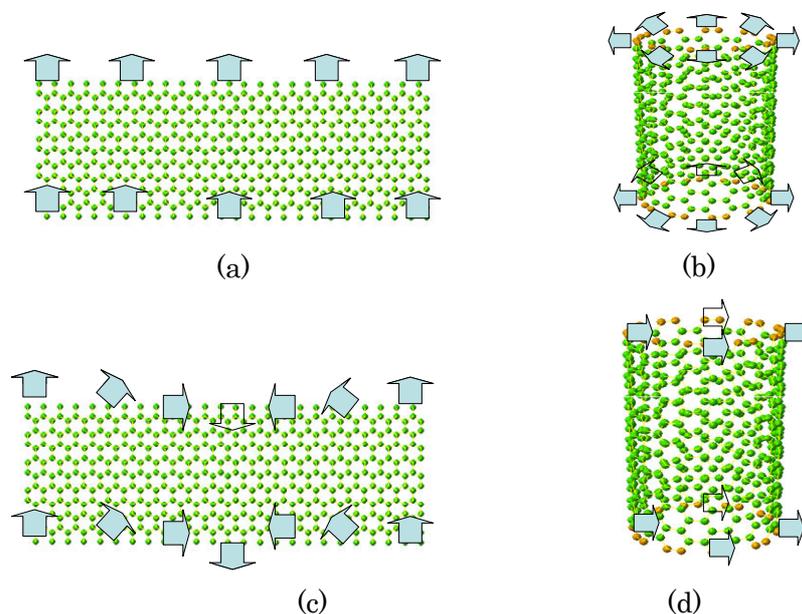


Fig.3.7 (a) The out of plane tangential acoustic modes at  $k=0$  (left) in a single layer of graphite give to a radial breathing mode in the carbon nanotube with non-zero frequency(right).(b) An acoustic mode of a carbon nanotube whose vibration is perpendicular to the nanotube axis (right) corresponds to a linear combination of both in-plane and out-of-plane and out-of-plane graphite-derived modes(left).

を示しており、Fig.3.7(d)はSWNTのTAフォノンモードを示している。

### 3.3 量子効果の検証

古典分子動力学法により定義される温度と量子力学的により定義される温度は低温に向かうほど量子効果が大きくなる。したがって、古典分子動力学法を用いてシミュレーションを行う際には計算を行う温度に注意しなければならない。以下に量子効果の影響についての検証法[22]を示す。

古典分子動力学法において、温度は周期境界内の全原子の運動エネルギーの和で定義され、ハミルトニアンはそれを2倍したものである。これは、フォノンの全エネルギーに等しいのでフォノン状態密度を  $D_{tot}(\omega)$  とすると次の関係がある。

$$m \sum_i^N \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i = 3Nk_B T_{MD} = \int_0^{\omega_{max}} D_{tot}(\omega) \left[ \frac{1}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega d\omega \quad (3.10)$$

ここで、右辺の1/2は零点振動エネルギーを表している。角周波数を周波数に変換し、デバイのフォノン状態密度  $b_{tot}(\nu)$  を用いると、Eqは

$$T_{MD} = \frac{1}{3k_B} \int_0^{\nu_D} b_{tot}(\nu) \left[ \frac{1}{(e^{\hbar\nu/k_B T} - 1)} + \frac{1}{2} \right] \hbar \nu d\nu \quad (3.11)$$

となる。ここで、 $\nu_D$ はデバイ振動数である。 $b_{tot}(\nu)$ はLAフォノン分枝、2つの縮退しているTAフォノン分枝、TWフォノン分枝のフォノン状態密度の和をとることにより求めることができ、

$$b_{tot} = b_{LA} + 2b_{TA} + b_{TW} = \frac{4\pi\nu}{(N/V)} \left( \frac{1}{c_{LA}^3} + \frac{2}{c_{TA}^3} + \frac{1}{c_{TW}^3} \right) = 4 \left[ \frac{4\pi\nu^2}{c_{av}^3 \left( \frac{N}{V} \right)} \right] \quad (3.12)$$

$V$ はSWNTの体積、 $N$ は原子数である。 $c_{LA}$ 、 $c_{TA}$ 、 $c_{TW}$ 、 $c_{av}$ はそれぞれLAフォノン分枝、TAフォノン分枝、TWフォノン分枝を直線で近似したときの群速度およびそれらの平均であり、ここでは  $c_{LA}=20.35$  km/s、 $c_{TA}=9.43$  km/s、 $c_{TW}=15$  km/sを示している。

Eq.(3.11)の  $\omega_{max}$  はデバイ振動数を表しており、この振動数から結晶における全フォノンモードを励起するのに必要な温度(デバイ温度)を推測する事ができる。SWNTの音響フォノンモードの分散関係はグラファイトのそれと類似しているため、グラファイトのデバイ温度からSWNTのデバイ温度を見積もる事ができる。グラファイトのデバイ温度は様々な値が報告されており、2000 K[9]、2500 K[24]とされている。

Eq.(3.11)により、 $T$ と  $T_{MD}$ の関係が示され、これを図示するとFig.3.8(a)のようになる。この図から、200 K以下の低温に向かうほど  $T$ と  $T_{MD}$ との差は大きくなるが、高温では同じ傾向を示す事がわかる。Fig.3.8(b)の曲線は  $dT_{MD}/dT$  をあらわしており、高温に向かうほど漸近的に1に向かうことがわかる。これより、本研究ではフォノンモードの緩和を観測する際のSWNTの最低温度を200 Kとすることにした。

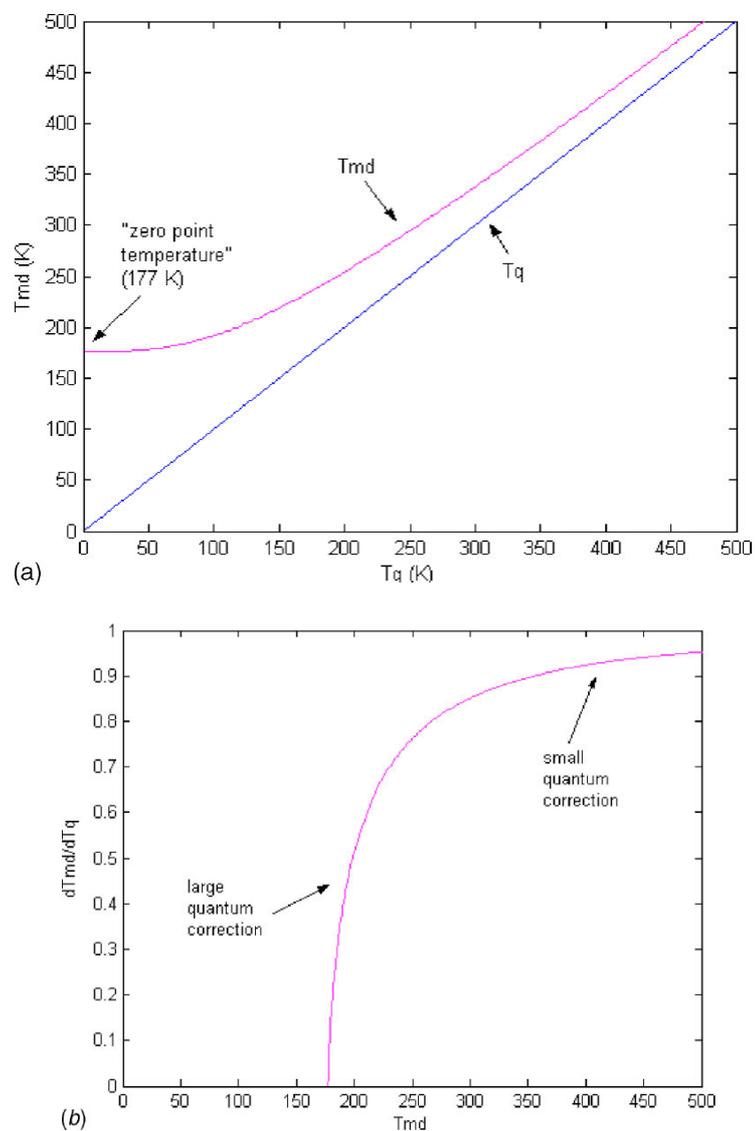


Fig.3.8 (a)MD temperature versus quantum temperature for (10, 10) (b) ratio of MD to quantum temperature versus MD temperature.[23]

### 3.4 フォノンの非調和効果

#### 3.4.1 フォノンの散乱

結晶の熱を運ぶ媒体にはフォノンと電子があるが、SWNTの熱伝導に関してはフォノンが支配的であるとされている[24]。したがって、SWNTにおいては熱伝導の媒体としてフォノンのみを考慮すればよい。

完全に調和的な結晶ではフォノンは調和振動をしており、調和結晶格子ではフォノンが減衰する事は無く、結晶がそのような状態にあるとき結晶の熱伝導率は無限大になる。逆に、結晶の熱伝導率が無限大に発散しないのはフォノンが減衰するからである。フォノンが減衰するときには次の3つの要因が考えられる。

- (1) 格子欠陥、不純物による格子の不均一性
- (2) 試料表面におけるフォノンの散乱
- (3) フォノンとフォノンの衝突

本研究では、フォノンとフォノンの相互作用を分子動力学法により観察する事に主眼を置いておいているために、要因(1)と要因(2)を取り除くために次の計算条件を考えた。

要因(1)を排除するために、計算の対称とするSWNTは格子欠陥の無い純粋なものを用いることにした。つぎに、要因(2)を取り除くためにSWNTの両端を周期境界とした。

要因(3)についてはフォノンとフォノンの衝突によるフォノンの散乱は分子のハミルトニアンの非調和効果に起因するものであると考える事ができる。

フォノンの状態の遷移には融合、分裂、置き換わりがあり、3次及び4次の非調和項によるフォノンの状態の遷移は次のようなものがある。

(1) 1つのフォノンモードが2つのフォノンモードに崩壊する過程

フォノンとフォノンの相互作用において,

$$n_{\mathbf{k}s} \rightarrow n_{\mathbf{k}s} - 1, n_{\mathbf{k}'s'} \rightarrow n_{\mathbf{k}'s'} + 1, n_{\mathbf{k}''s''} \rightarrow n_{\mathbf{k}''s''} + 1$$

というフォノンの占有数の変化のみがおこる過程である. このような遷移はフォノン分枝  $s$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}$  のフォノンがフォノン分枝  $s'$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  のフォノンとフォノン分枝  $s''$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}''$  のフォノンに崩壊する過程である. この過程の模式図を Fig.3.9 に示す.

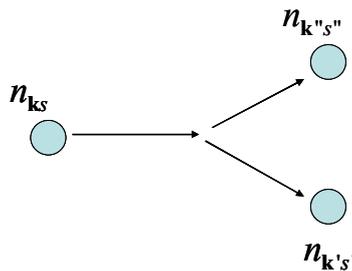


Fig.3.9 Three phonon scattering process.

(2) 2つのフォノンモードが1つのフォノンモードに融合する過程

フォノンとフォノンの相互作用において,

$$n_{\mathbf{k}s} \rightarrow n_{\mathbf{k}s} - 1, n_{\mathbf{k}'s'} \rightarrow n_{\mathbf{k}'s'} - 1, n_{\mathbf{k}''s''} \rightarrow n_{\mathbf{k}''s''} + 1$$

というフォノンの占有数の変化のみがおこる過程である. このような遷移はフォノン分枝  $s$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}$  のフォノンとフォノン分枝  $s'$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}'$  とが融合し, フォノフォノン分枝  $s''$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}''$  のフォノンになる過程である. この過程の模式図を Fig.3.10 に示す.

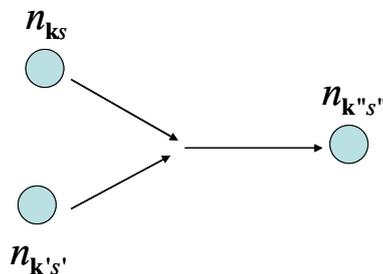


Fig. 3.10 Three phonon scattering process.

同様にして, 4次の非調和項は1個のフォノンが3個に崩壊するか(Fig.3.11(a)), 3個が1個に融合するか(Fig.3.11(b)), 2種類の2個のフォノンが別の2種類の2個のフォノンで

置換される(Fig.3.11(c))遷移を引き起こす.

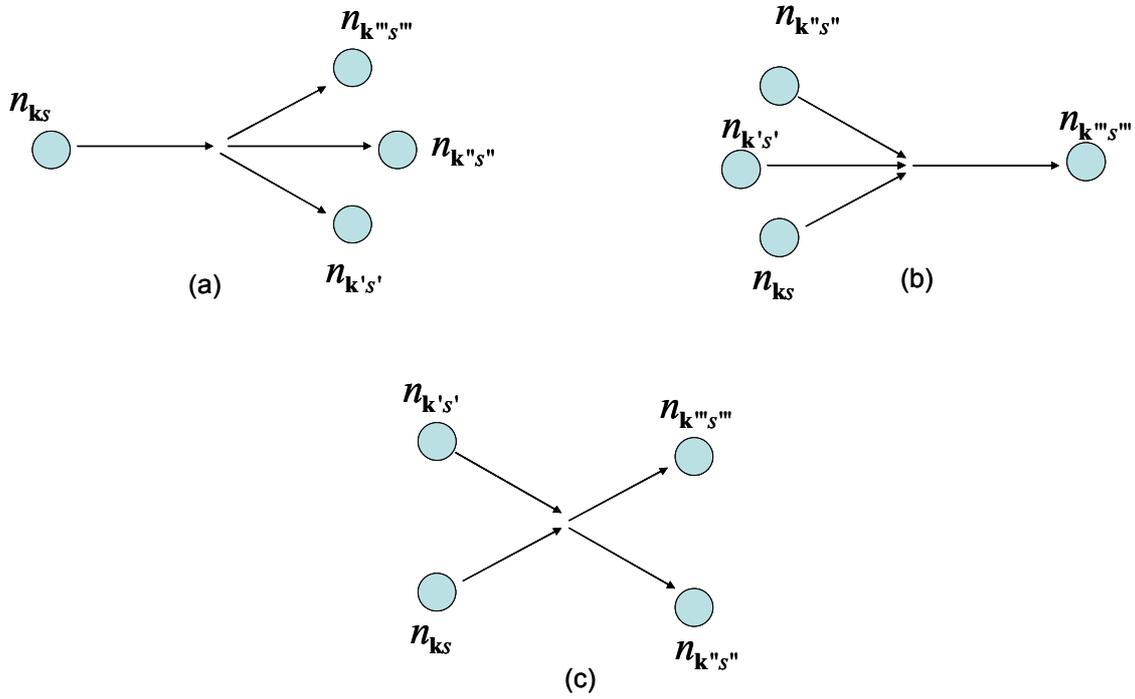


Fig.3.11 (a) two phonons replaced on two phonons.

### 3.3.2 フォノンと熱伝導

結晶の熱輸送がフォノンに依存する時, その熱伝導度  $\kappa$  は

$$\kappa = \sum_s \sum_i c_{s,i} v_{s,i} l_{s,i} = \sum_s \sum_i c_{s,i} v_{s,i}^2 \tau_{s,i} \quad (3.13)$$

で表す事ができる. ここで,  $c_{s,i}$ ,  $v_{s,i}$ ,  $l_{s,i}$ ,  $\tau_{s,i}$  はそれぞれ分枝  $s$ , 端数  $k_i$  のフォノンモードの比熱, 群速度, 平均自由行程, 緩和時間である. 分枝  $s$ , 波数  $k$  のフォノンモードの群速度は

$$v_{s,i} = \frac{\partial \omega_{s,i}}{\partial k_s} \quad (3.14)$$

によって定義され, これはフォノン分枝の傾きに相当する. これは TW 分枝, TA 分枝, LA 分枝の低周波数領域において群速度は位相速度と一致し一定とみなせ, カイラリティ(5, 5)SWNT では LA フォノンモード(低周波数領域)の群速度は 17 km/s, TW フォノンモードの群速度は 10 km/s, TA フォノンモードの群速度は 7 km/s 程度であると見積もる事ができる[22]. また, 本研究では古典分子動力学法を用いて計算を行っているため, Eq.(3.8)により比熱  $c_{s,i}$  は一定値  $c_v$  をとると考えても良い. したがって, Eq.(3.13)は

$$\kappa = c_v \sum_s \sum_i v_{s,i}^2 \tau_{s,i} \quad (3.15)$$

となる。

### 3.4.3 正常過程と反転過程

フォノン-フォノンの衝突には結晶運動量が保存する正常過程と結晶運動量が保存しない反転過程とがある。結晶の熱伝導に関わるフォノンの衝突は反転過程の衝突である。結晶運動量  $\mathbf{p}$  を次のように定義すると

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (3.16)$$

と表せる。

波数ベクトル  $\mathbf{k}_1$  を持つフォノンと波数ベクトル  $\mathbf{k}_2$  を持つフォノンが衝突して波数ベクトル  $\mathbf{k}_3$  のフォノン生成する 3 フォノン衝突過程を考える。このとき、波数ベクトルの変化が

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 \quad (3.17)$$

となっておれば、結晶運動量の変化は

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3 \quad (3.18)$$

となり、このとき結晶運動量は保存されている。この衝突過程を正常過程と呼ぶ。この模式図を Fig.3.11 にしめす。図中の灰色部は Brillion zone をしめしており、この過程では波数ベクトルは変化後も Brillion zone 内に収まる。

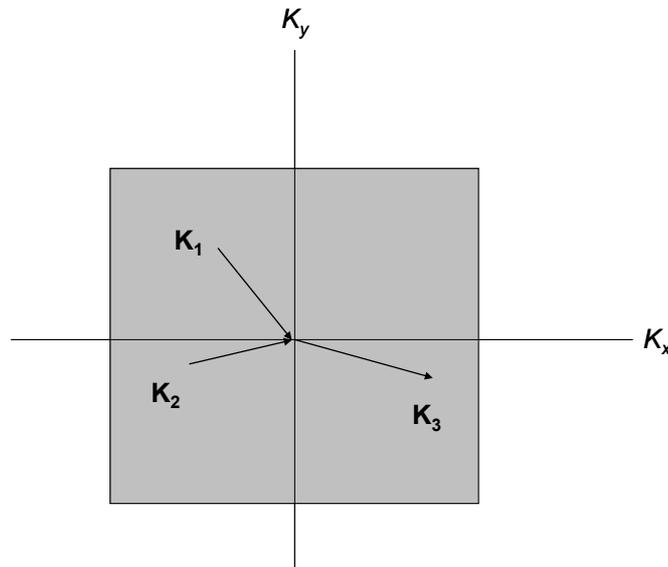


Fig 3.11 Normal phonon process.

次に、同じく波数ベクトル  $\mathbf{k}_1$  を持つフォノンと波数ベクトル  $\mathbf{k}_2$  を持つフォノンが衝突して波数ベクトル  $\mathbf{k}_3$  フォノンが衝突する過程を考える。このとき、任意の大きさの逆格子ベクトルを  $\mathbf{G}$  として、フォノンの波数ベクトルの変化が

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G} \quad (3.19)$$

となっておれば、結晶運動量の変化は

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3 + \hbar\mathbf{G} \quad (3.20)$$

となっており，結晶運動量は保存していない．このフォノン衝突過程を反転過程と呼ぶ．これは，次の Fig.3.12 により説明される．

結晶の周期境界あたりのユニットセル数を  $n$  とし，結晶の軸方向に連なる原子の速度，あるいは変位をフーリエ変換(波数空間に変換)したとすると，サンプリング定理により，波

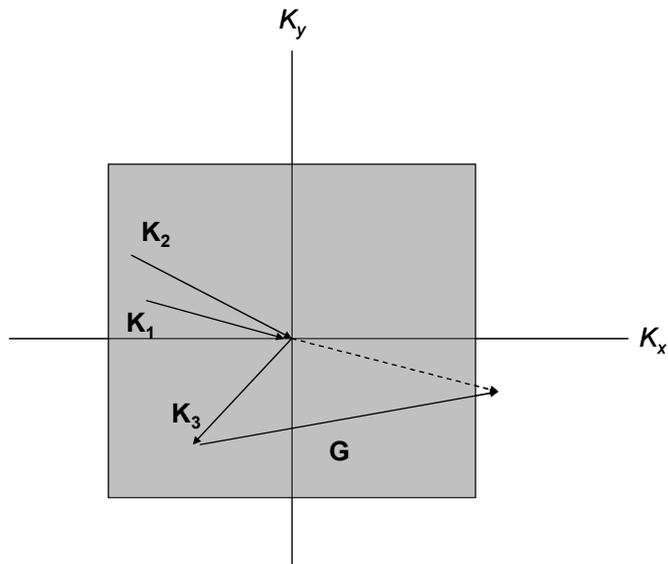


Fig.3.12 Umklapp phonon process.

数の大きい(波長の短い)波も細かいフォノンモードの波数の情報を取り出すのは不可能であることを示しており，エネルギー保存則により角周波数の情報のみを取り出すことができることを示している．

また，結晶の熱抵抗に寄与するのは反転過程のフォノン散乱であり，正常過程におけるフォノン散乱は熱抵抗に寄与しない．つまり，正常過程しか起きない状態では結晶の熱伝率は無限になることがわかっている．

### 3.5 音響フォノンモード励起

#### 3.5.1 音響フォノンと光学フォノン

ユニットセルとは結晶の繰り返しの単位であり，本研究で用いたカイラリティが(5, 5)のSWNTのユニットセルを Fig.3.13 に示す．

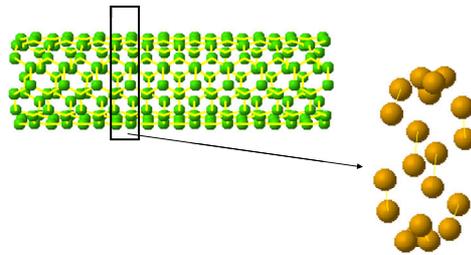


Fig.3.13 Unit cell of (5, 5) SWNT.

フォノンモードには音響フォノンモードと光学フォノンモードとがある．音響フォノンモードはフォノンの進行方向(この場合は SWNT の軸方向)に対して，ユニットセル内の全原子が同位相で振動しており，周方向に波数は無い．一方，光学フォノンモードはフォノンの進行方向に対して，振動の位相が揃っておらず周方向に対して波数を持つ．フォノン分散関係上では(Fig.3.5 参照)，66 本あるフォノン分子のうちで，原点を通過している 3 本のフォノン分枝がそれぞれ LA(longitudinal acoustic)フォノン，TA(transverse acoustic)フォノン，TW(twisting)フォノンに対応している．残りの 63 本のフォノン分枝は全て光学フォノン分枝である．

#### 3.5.2 音響フォノンの励起方法

前述の通り，音響フォノンモードには LA フォノンモード，TW フォノンモード，TA フォノンがあり，それぞれ SWNT の縦方向，ねじれ方向，横方向のモードである．しかし，SWNT は 3 次元構造をしているため，各モードの成分は 1 つだけではなく，支配的な成分により引き起こされる歪を表す成分も存在する．したがって，LA フォノンモード，TW フォノンモード，TA フォノンモードそれぞれに対して，支配的な成分である，縦方向，ねじれ方向，横方向の成分を与えるだけでは正確に励起できない．そこで，以下に記す手順で各音響フォノンモードの成分を決定する事にした．

- (1) カイラリティ(5, 5)，ユニットセル数 256，軸方向に周期境界条件を課した SWNT にたいして温度制御を用いて 0 K にまで温度を下げ，全フォノンモードを凍結させる．
- (2) 初期条件としてフォノンモードの速度と変位の主成分のみをガウシアンと掛け合わせて局所的にフォノンを励起する．

- (3) 同じ群速度持って軸方向を進行しているフォノンモードを同一のフォノンモードであるとみなして、そこからフォノンモードを表現する関数を求める。

### 3.5.3 LA フォノン

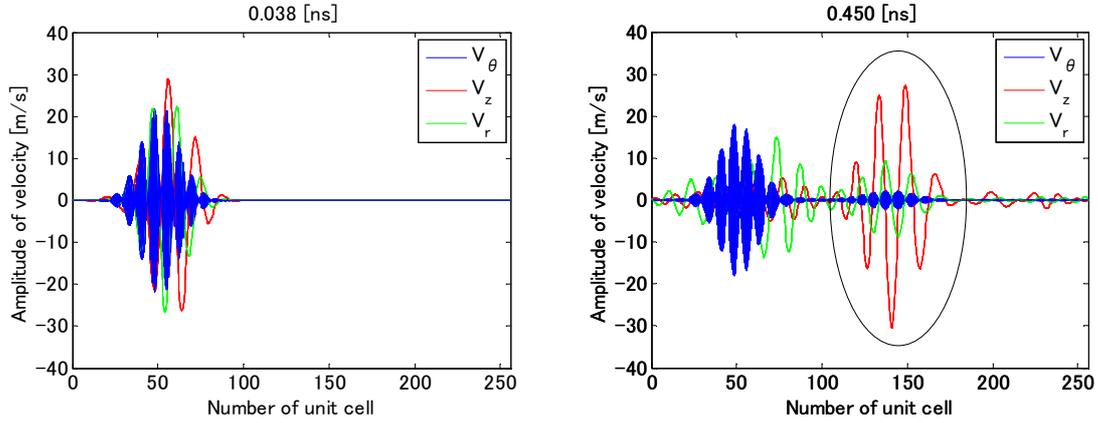


Fig.3.14 Excited single LA phonon mode with Fig.3.15 Excited single LA phonon mode at some optical phonon at 0.038 ns. 0.045 ns and some optical phonon modes.

LA フォノンは前述の通り SWNT の軸方向に対して縦方向の波である事がわかっている。そこで、SWNT の軸方向を  $z$  軸として円筒座標系にとり軸方向、半径方向、周方向の速度、変位をそれぞれ  $V_z$ ,  $V_r$ ,  $V_\theta$ ,  $R_z$ ,  $R_r$ ,  $R_\theta$  とする。

$$\begin{aligned}
 R_z(i) &= A \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,2n) \\
 R_r(i) &= 0 \quad (i=1,2,\dots,2n) \\
 R_\theta(i) &= 0 \quad (i=1,2,\dots,2n) \quad (i=1,2,\dots,2n)
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}
 V_z(i) &= \frac{\partial R_z}{\partial t} = -A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,2n) \\
 V_r(i) &= 0 \quad (i=1,2,\dots,2n) \\
 V_\theta(i) &= 0 \quad (i=1,2,\dots,2n)
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

暫定的に LA フォノンを Eq.(3.21) と Eq.(3.22) と仮定し、これらを用いて LA フォノンを励起した。ここで、 $k$  は SWNT における波の数であり、 $n$  はユニットセルの数である。このとき励起したフォノンの時間変化を観測した様子を Fig.3.14, Fig.3.15 に示す。

Fig.3.14, Fig.3.15 は SWNT において、1 番左端のユニットセルを 1 番目として、横軸を SWNT のユニットセル数、縦軸をフォノンの速度成分の振幅としている。Fig.3.14 は

Eq.(3.21), Eq.(3.22)により LA フォノンを励起した時を 0 ns とし, それから 0.038 ns 後の様子である. これらを観察すると, 初期条件として与えていない半径方向や, 周方向に対して速度成分を持っていることがわかり, これは単一の LA フォノン以外のフォノンモードも同時に励起してしまっているためであると考えられる.

これは, Eq.(3.21), Eq.(3.22)が LA フォノンの波形を正確に表現できていないため, つまり SWNT の基準振動モードの 1 つを表す成分の組合せとなっていないためである.

Fig.3.15 は 0.045 ns 時の様子であるが, フォノンモードの群速度の違いにより LA フォノンと別のフォノンを区別する事ができ, 図中の太線で囲った部分が LA フォノンであると考えられる. 太線内において半径方向成分  $V_r$  と軸方向成分  $V_z$  を比較すると  $V_r$  は  $V_z$  のおよそ 1/3 ほどと, 大きな値をもっている.

これは次のように考える事ができる. SWNT の軸方向に対して成分を持つ事で SWNT には炭素原子が寄り集まる密の部分と互いに離れ合う粗の部分が生じる. 密の部分では SWNT は圧縮され, 粗の部分では SWNT は伸張される. したがって, LA フォノンが励起されているとき, SWNT 内に生じる応力分布は Fig.3.16 のようになる. Fig.3.16 における矢印は SWNT の応力ベクトルを模式的に表しており, SWNT の軸方向に対して垂直なベクトルは半径方向の応力ベクトルを表している. なお, 応力ベクトルの周方向成分は軸方向成分, 半径方向成分と比べると小さいうえ, 図が煩雑になるため省略した.

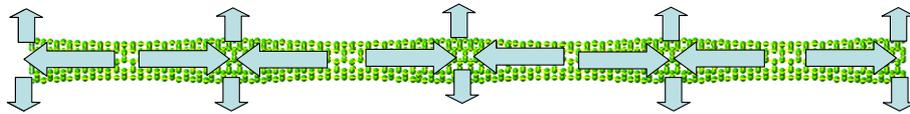


Fig.3.16 Stretch in SWNT when LA phonon at  $k^*=0.125$  is excited.

これより LA フォノンの軸方向, 半径方向, 周方向の成分を考えると次のようになる.

$$\begin{aligned}
 R_z(i) &= A \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, 2n) \\
 R_r(i) &= 0.33A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, 2n) \\
 R_\theta(2i-1) &= 0.05A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{2i-1}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, n) \\
 R_\theta(2i) &= 0.05A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{2i}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, n) \\
 V_z(i) &= \frac{\partial R_z}{\partial t} = A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, 2n) \\
 V_r(i) &= \frac{\partial R_{rad}}{\partial t} = 0.3A\omega \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, 2n) \\
 V_\theta(2i-1) &= \frac{\partial V_\theta}{\partial t} = 0.05A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{2i-1}{2n}) & (i = 1, 2, \dots, n)
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

$$V_\theta(2i) = \frac{\partial V_\theta}{\partial t} = 0.05A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{2i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.24)$$

Eq.(3.23), Eq.(3.24)を用いて  $k^*=0.125$  の LA フォノンを励起した。Fig.3.17 は SWNT の原子の速度を SWNT の軸方向の波長及びフォノンの振動周期に対して二次元フーリエ変換を行い、波数、周波数の空間に変換したものである。これはフォノン分散関係上で励起されているフォノンのエネルギー分布に相当し、 $k^*=0.125$  の LA フォノンモードにのみピークがあることから、確かに Eq.(3.23), Eq.(3.24)により単一の LA フォノンモードが励起されたことが確認できた。

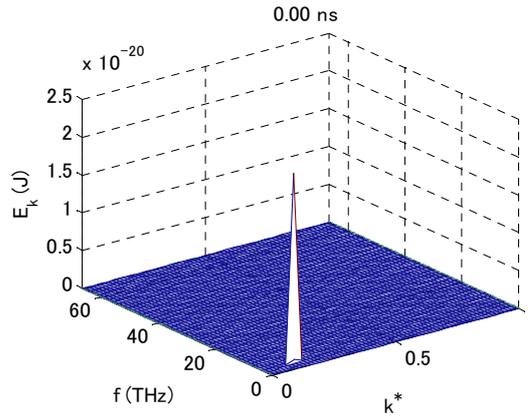


Fig.3.17 Excited single LA phonon at  $k^*=0.125$

### 3.5.4 TW フォノン

座標系として SWNT の軸方向を  $z$  軸とする円筒座標系にとり軸方向、半径方向、周方向の速度、変位をそれぞれ  $V_z, V_r, V_\theta, R_z, R_r, R_\theta$  とする。TW フォンはねじれ方向の成分が支配的であるとわかっていることから、

$$R_z(i) = 0 \quad (i=1,2,\dots,2n)$$

$$R_r(i) = 0 \quad (i=1,2,\dots,2n)$$

$$R_\theta(i) = A \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,2n) \quad (3.25)$$

$$V_r(i) = 0 \quad (i=1,2,\dots,2n)$$

$$V_r = 0 \quad (i=1,2,\dots,2n)$$

$$V_\theta(i) = \frac{\partial R_\theta}{\partial t} = -A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,2n) \quad (3.26)$$

とし,  $R(i)$ ,  $V(i)$ については  $t=0$ としたものを初期条件とする. この初期条件を用いて TW フォノンを励起し, その時間変化を観測したものを Fig.3.18, Fig.3.19 に示す. この Fig.3.18, Fig.3.19 も LA フォノンを励起したときと同じように周期境界の1番左端のユニットセルを1番目とし, SWNT 内をフォノンモードが伝わっていく様子を示したものである. Fig.3.18 は Eq.(3.25), Eq.(3.26)を用いて TW フォノンを励起した時を  $t=0$  として, 0.38 ns 後を示しており, Fig.3.19 は 0.6 ns 後を示している. Fig.3.19 の同じ群速度, 波数をもって進行している波束を TW フォノンモードであると考えることができる. これをもとに軸方向成分, 半径方向成分を考えると, TW フォノンは Eq.(3.26), Eq.(3.27)で表す事ができる. この式は, TW フォノンモードは SWNT をねじると同時に軸方向に対しても変位を持っていることが表している.

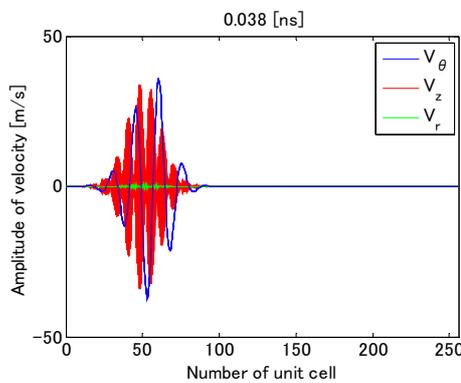


Fig.3.18 Excited single TW phonon mode with some optical phonon at 0.038 ns.

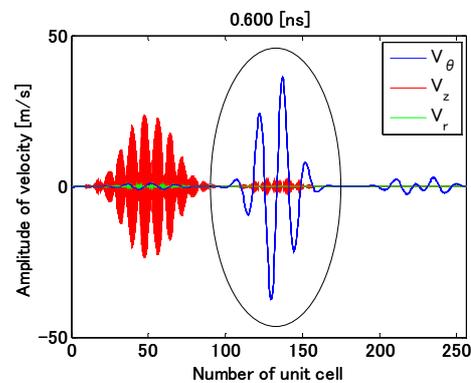


Fig.3.19 Excited single TW phonon mode with some optical phonon at 0.600 ns.

次に, Eq.(3.26), Eq.(3.27)を用いて Fig.3.20 に TW フォノンに生じる応力ベクトルの模式図を示す.

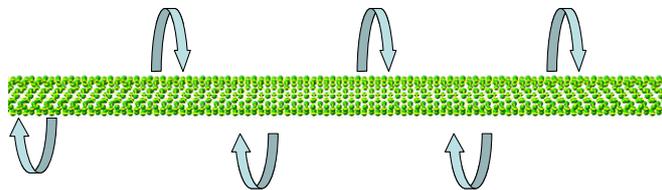


Fig.3.20 Talc in SWNT when LA phonon at  $k^*=0.125$  is excited.

$$R_z(2i-1) = 0.05A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$R_z(2i) = 0.05A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$R_\theta(i) = A \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$R_r(i) = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.27)$$

$$V_z(2i-1) = \frac{\partial R_z}{\partial t} = -0.05A\omega \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$V_z(2i) = \frac{\partial R_z}{\partial t} = -0.05A\omega \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$V_\theta(i) = A \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

$$V_r(i) = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.28)$$

Eq.(3.27), Eq.(3.28)を用いて  $k^*=0.125$  の TW フォノンを励起した. Fig.3.21 は SWNT の原子の速度を SWNT の軸方向の波長及びフォノンの振動周期に対して二次元フーリエ変換を行い, 波数, 周波数の空間に変換したものである. これはフォノン分散関係上で励起されているフォノンのエネルギー分布に相当し,  $k^*=0.125$  の TW フォノンモードにのみピークがあることから, 確かに Eq.(3.27), Eq.(3.28)により単一の TW フォノンモードが励起されたことが確認できた

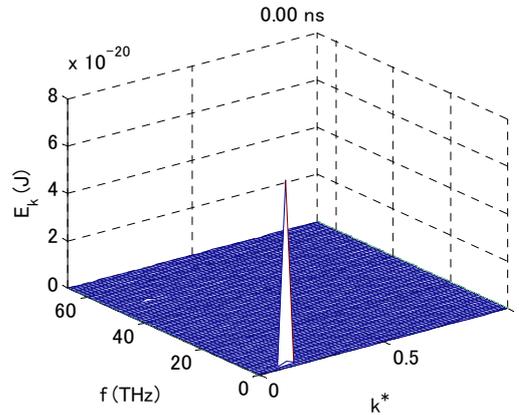


Fig.3.21 Excited single TW phonon at  $k^*=0.125$

### 3.6.3 TA フォノン

TA フォノン分子のフォノンモードは SWNT の軸方向に対して横波の成分が支配的であるとされている. そこで, SWNT の軸方向を  $z$  軸とする直行座標系を考え, 暫定的に次の速度, 変位を初期条件として単一の TA フォノンを励起することにする.

$$\begin{aligned}
 R_x(i) &= A \sin 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \\
 R_y(i) &= 0 \\
 R_z(i) &= 0 \\
 V_x(i) &= \frac{dR_x}{dt} = A\omega \cos 2\pi(\omega t - k \frac{i}{2n}) \\
 V_y(i) &= 0 \\
 V_z(i) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{3.28}$$

$$\tag{3.29}$$

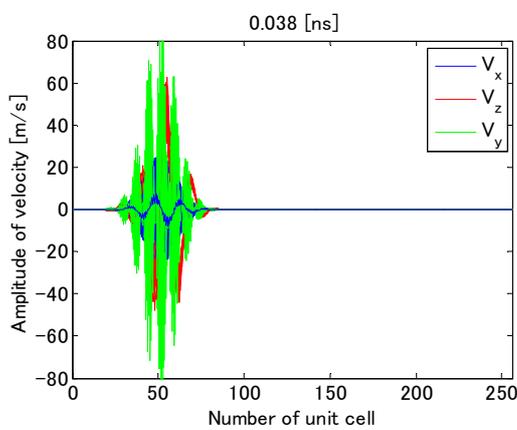


Fig.3.22 Excited single TW phonon mode with some optical phonon at 0.038 ns.

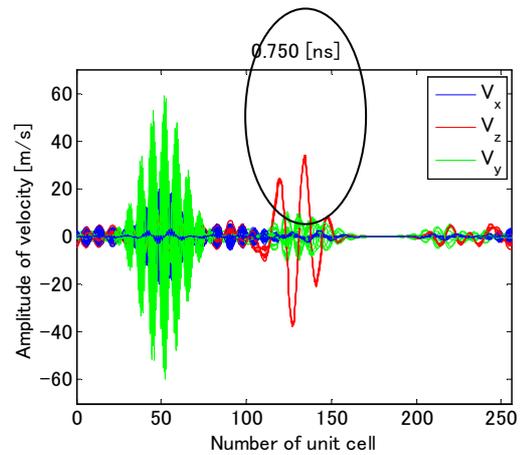


Fig.3.23 Excited single TA phonon mode with some optical phonon at 0.750 ns.

Eq.(3.28), Eq.(3.29)により TA フォノンを励起した時を 0 ns とし, それから 0.750 ns 後の様子である. これらを観察すると, 初期条件として与えていない  $x$  軸方向や,  $y$  軸方向に対して速度成分を持っていることがわかり, これは単一の TA フォノン以外のフォノンモードも同時に励起してしまっているためであると考えられる. 群速度の違いから TA フォノンのみが他のフォノンモードと分離することを期待したが, Fig.3.23 の黒枠を観察すると, TA フォノンは群速度が他の音響フォノンモードに比べて小さいため, 完全には他のフォノンモードとは分離せず, フォノンモードを数式を用いて表す事はできなかった.

## 第四章 計算結果および考察

### 4.1 計算の指針

計算の対称とする SWNT はカイラリティが(5, 5), 長さが 161.31 Å (64 ユニットセル), 322.62 Å (128 ユニットセル)のものを用いた. カイラリティが(5, 5)の SWNT を計算の対象としたのは, アームチェア型の SWNT を対象とした熱伝導率の計算例が多く, それらとの結果の比較が容易であるからである. ユニットセル数を 64, 128 としたのはフォノンモードの緩和時間を計測する手段として 2 基底のフーリエ変換を用いるとき, 計算時間を節約するためである.

フォノンモードの緩和時間は温度, 周波数に依存する事が知られている. また, フォノンのエネルギーはそれを表現する三角関数の振幅の二乗に比例するため, 励起するフォノンのエネルギーが大きいほど, 非線形効果が強くなると考える事ができ, フォノンモードの緩和は平衡状態の励起状態の差に依存すると考えることができる.

そこで, 計算を行う際のパラメータとして, SWNT の温度, 周波数, フォノン分枝, SWNT の長さ, 励起するフォノンモードのエネルギーを用いた. 測定するフォノン分枝として, LA フォノン分枝, TW フォノン分枝を用いた.

なお, フォノン緩和の SWNT の温度に対する依存性と, 励起したフォノンモードのエネルギーと平衡状態におけるそのフォノンモードのエネルギーとの差による依存性を測定結果から区別するのは困難であると考えられる. したがって, 計算を大きく分けて二通り行う事にした. また, フォノンモードの緩和時間の測定において, SWNT の持つ熱エネルギーの揺らぎの影響を受けると考えられるので, 同一の条件で測定を 5 回行いその平均値を値として用い, エラーバーには標準誤差を用いた.

- (1) 励起するフォノンモードのエネルギーを一定とし, SWNT の温度と励起するフォノンモードのエネルギーの差を変化させる. SWNT の温度, フォノン分枝, 周波数に対するフォノンモードの緩和時間の依存性を測定した. なお, このときは周波数と波数が比例関係にある低周波数領域でのみ観測を行ったので, 周波数に対する依存性は波数を変化させることにより観測する事にした.
- (2) 励起するフォノンモードの緩和時間の測定する際に, SWNT の温度と励起したフォノンモードのエネルギーの比, つまり平衡状態でフォノンモードが持つエネルギーと励起した状態におけるフォノンモードのエネルギーの比を一定にする. このときも同じく, フォノン分枝, 周波数を変化させ緩和時間の依存性を測定することにした. SWNT のフォノンモードの緩和時間は波数, 温度, フォノン分枝, 励起したフォノンモードのエネルギーに依存すると仮定した. SWNT の温度は 200 K, 300 K, 500 K とし, SWNT の波数は  $k^*=0.0625, 0.125, 0.25$  とした. また, フォノン分枝については LA フォノン分

枝と TW フォノン分枝について観測した.

#### 4.1.1 計算方法

本研究では界面におけるフォノンの散乱によるフォノン緩和を観察することが目的ではないため、周期境界条件を SWNT の軸方向に課した。SWNT の温度は温度制御により一定温度に保ち、フォノンを励起すると同時に温度制御を行わないようにした。この際、温度制御を切断した時を  $t=0$  ns としフォノンモードの緩和時間を測定した。

#### 4.1.2 緩和時間の測定方法

全てのフォノンモードは波数と周波数を軸とする分散関係上で決定することができる。したがって励起したフォノンモードのエネルギーの時間変化を観測するには、SWNT に対して時間ごとに二次元フーリエ変換を行って波数と周波数の情報を取り出し、そのエネルギースペクトルの時間変化を観測すればよい。

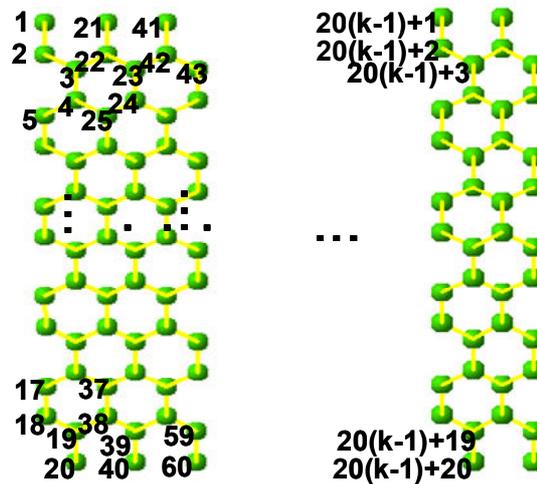


Fig.4.1 Numbered atoms in swnt

本研究で用いた SWNT はカイラリティが(5, 5)であり、単位胞あたりの原子数が 20 個である。ここで、SWNT をグラフェンシートに展開し、Fig.4.1 のように原子に順番に番号を付ける。単位胞の数が 50 個あれば原子数は 1000 個であるので 1 番からから 1000 番までの番号の付いた原子がある。さらに単位胞の数を  $n$  個とした時、1 番目、21 番目、 $\dots$ 、 $20(n+1)+1$  番目の原子に着目しこの  $n$  個の原子を fig にあるような一本の鎖のようなものとみなす。これを 2 番目、22 番目、 $\dots$ 、 $20(k-1)+2$  番目の原子についても同様に考えて  $n$  個の原子からなる一本の鎖のようなものとみなす(Fig.4.2)。このように考えると単位胞あたりの原子数が 20 個の時は、SWNT に  $n$  個の原子からなる 20 本の鎖のようなものがあると考えられる。

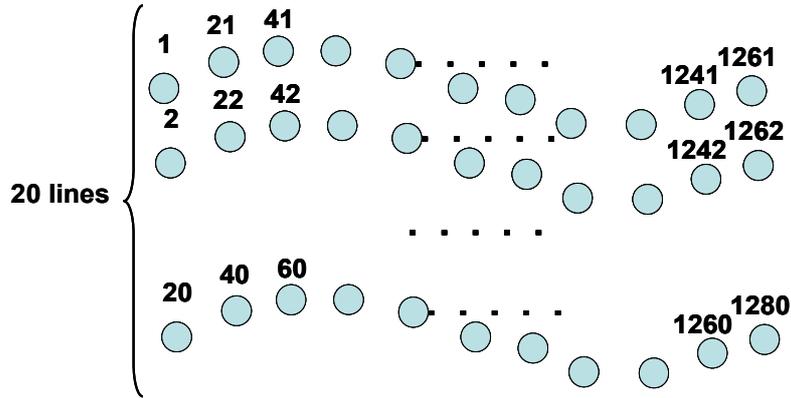


Fig.4.2 20 lines in 64 unit cells SWNT. Each lines consists of 64 atoms and are executed two dimensional FFT.

$$\sum_1^{3pq} (A(\omega, k))^2 = \frac{1}{4L} \sum_{\alpha} \sum_l^L \left( \sum_{i=0}^{p-1} \sum_{j=0}^{q-1} v_{\alpha,l}(z, t) \exp 2\pi i \left( \frac{\omega_i}{\omega_p} t - \frac{k_j^*}{k_q^*} z \right) \right)^2 \quad (4.1)$$

$(\alpha \equiv r, \phi, z)$

Eq.(4.1)を用いて、SWNT に励起されているフォノンモードのエネルギーを算出する。Eq.(4.1)は  $n$  個の原子からなる 20 本の鎖について原子の持つ速度に対して各々、波数と周波数についてのを用いて二次元フーリエ変換を行い、エネルギースペクトルを計算し、20 個のエネルギースペクトルを平均するという手順をしめしている。

ここで、Eq.(4.1)の左辺はフォノン分散関係上の各フォノンモードの速度振幅の 2 乗を表している。さらに、Eq.(4.1)で求めた  $(A(\omega, k))^2$  を用いて、各フォノンモードの運動エネルギー  $E_k$  に対する寄与を考えると、

$$E_k = \frac{1}{2} m \sum^N (A(\omega, k))^2 \cdot 0.5 \quad (4.2)$$

と表せる。ここで、 $m$  は炭素原子の質量であり、 $N$  は周期境界内における原子数である。また、0.5 は  $\sin^2$  または  $\cos^2$  の実効値である。

例として、 $k^*=0.125$  の LA フォノンを 300 K の SWNT に励起し、その緩和の様子を Fig.4.3(a)から Fig.4.3(d)に示す。

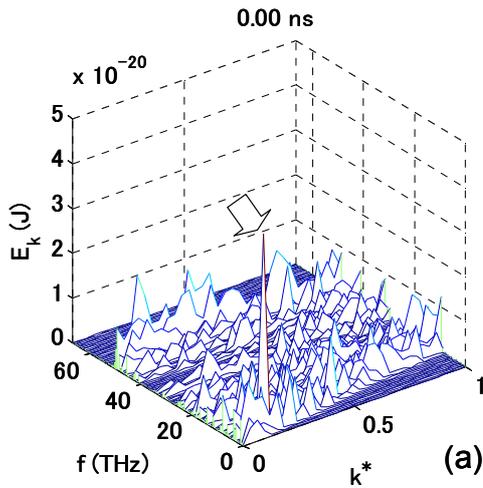


Fig.4.3(a) Excited phonon energy spectrum of LA phonon at 0 ns.

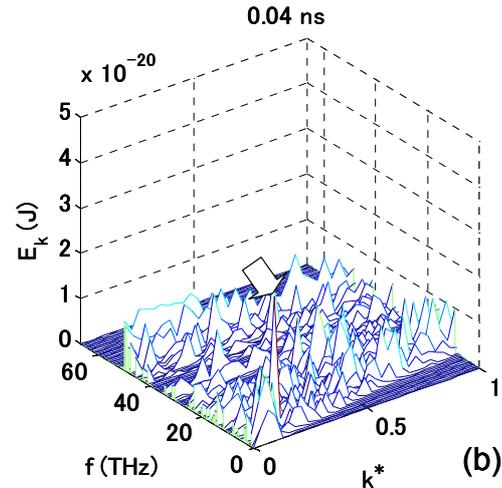


Fig.4.3(b) Excited phonon energy spectrum of LA phonon at 0.04 ns.

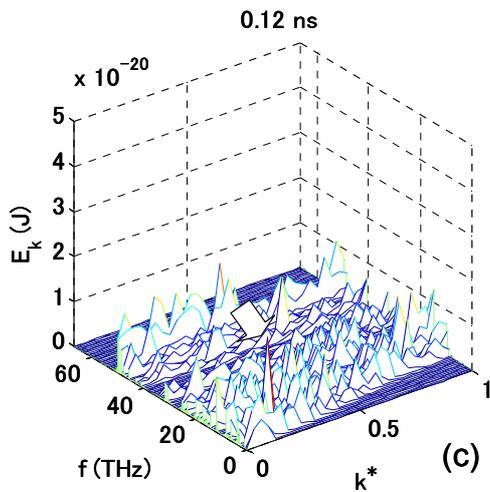


Fig.4.3(c) Excited phonon energy spectrum of LA phonon at 0.12 ns.

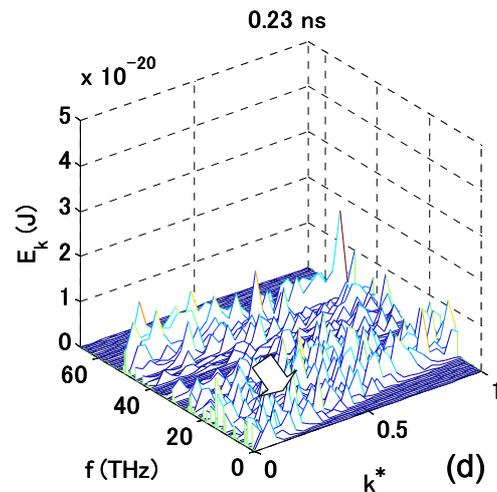


Fig.4.3(d) Excited phonon energy spectrum of LA phonon at 0.23 ns.

本研究で行ったある特定の単一のフォノンを励起するという事は熱的に平衡にあるフォノン分布を非平衡の状態にすることに相当する。つまり、あるフォノンが励起され緩和し平衡状態に戻るとい過程は非平衡状態から平衡状態への遷移する過程であると考えられることができる。このような状態の遷移はボルツマンの輸送方程式に従うものと考えられることができる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f + \frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \text{grad}_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (4.3)$$

ここで、Eq.(4.3)の右辺は衝突項であり、状態関数  $f$  の変化がフォノンとフォノンの衝突によって引き起こされるものとしている。Eq.(4.3)の右辺は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.4)$$

と表せ、 $f_0$ は平衡状態における分布関数、 $\tau$ は緩和時間である。つまり、フォノンとフォノンの衝突によって、励起状態から平衡状態に向かって過程は一次微分方程式で表されていることから、励起状態から平衡状態へとフォノンモードが緩和する過程は、 $\exp$  でフィッティングすることによって緩和時間を測定することができると考えられる。

例として、 $k^*=0.125$  の LA フォノンを 300 K の SWNT に励起しその緩和をプロットしたものを示す。

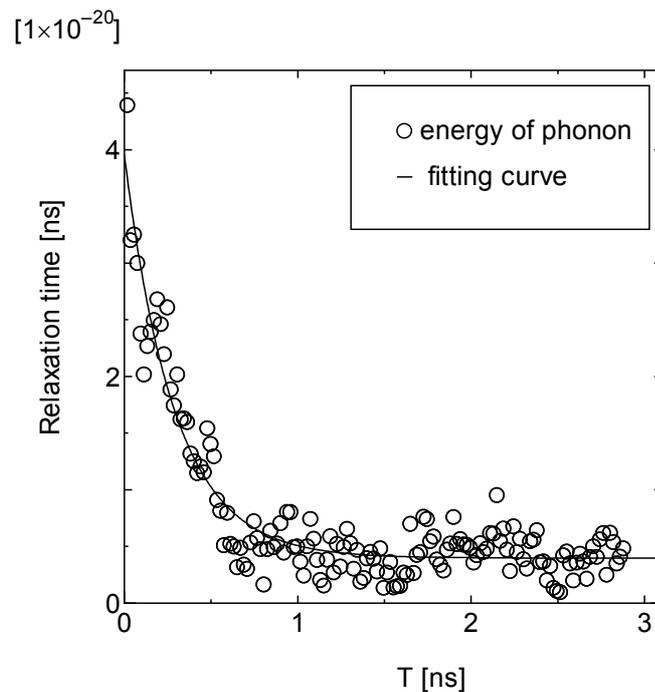


Fig.4.4 Relaxation of excited LA phonon. The fitting line is denoted in solid.

## 4.2 測定結果

### 4.2.1 励起するフォノンモードのエネルギーを一定とした時のフォノン緩和時間の測定

前節で述べた、観測方法(1)により測定を行った。用いた SWNT は 64 ユニットセルのものである。SWNT の温度は 200 K, 300 K, 500 K について、波数は  $k^*=0.0625, 0.125, 0.25$  について、フォノン分枝については LA フォノン分枝と TW フォノン分枝について測定を行った。

励起するフォノンの持つエネルギーの単位をケルビンに変換し SWNT の温度との比較を容易にするようにした。なお、単一のフォノンを励起することにより SWNT の温度は上昇するが、その影響は SWNT のもつ熱の揺らぎに対して微小であるので無視することにした。

また、励起するフォノンのエネルギーとしては、Fig.4.1 に測定を行ったフォノン分枝と波数を示す。

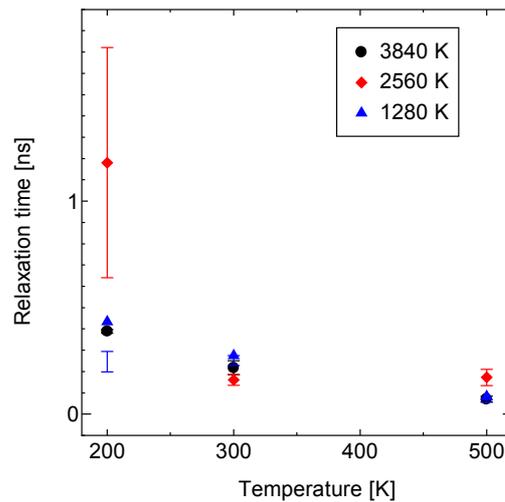


Fig.4.5 relaxation time dependence of LA phonon at  $k^*=0.125$  on temperature of SWNT.

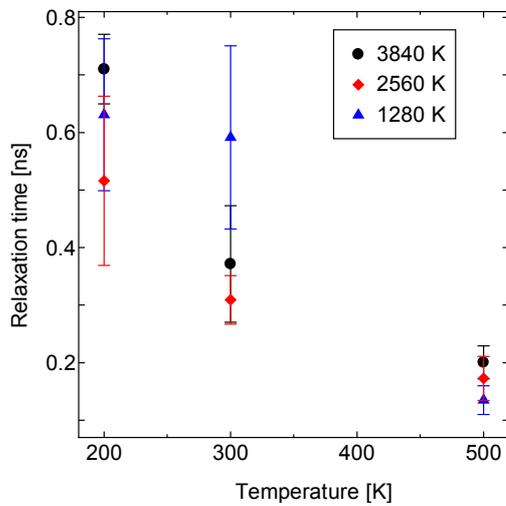


Fig.4.6 relaxation time dependence of LA phonon at  $k^*=0.0625$  on temperature of SWNT.

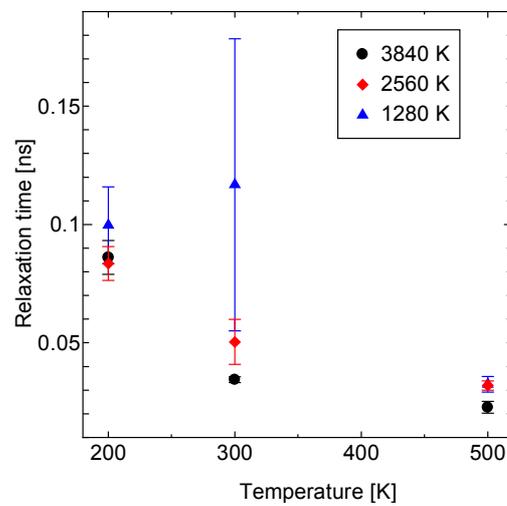


Fig.4.7 relaxation time dependence of LA phonon at  $k^*=0.25$  on temperature of SWNT.

このように励起するフォノンモードのエネルギーを一定として緩和時間を測定したが、エラーバーが大きく励起したフォノンモードのエネルギーに対する緩和時間の依存性に一定の傾向を見出す事ができなかった。また、SWNTの温度に対する緩和時間の依存性については、励起したフォノンモードのエネルギーに関わらず、SWNTの温度が高温になるほど緩和時間が短くなることが確認できた。そこで、観測方法(2)によってフォノン緩和を観測することに重点を置くことにした。

#### 4.2.2 励起するフォノンのエネルギーと SWNT の温度の比に対する依存性

次に、64 ユニットセルの SWNT を用いて、SWNT の温度に対して、つまり SWNT の単位原子あたりの運動エネルギーに対して、励起するフォノンのエネルギーの割合を一定として、フォノンの緩和時間を測定した。緩和時間を測定したフォノンモードは LA 分枝のフォノンモードであり、無次元波数は 0.125 である。今回の計算では、誤差の値を小さくなるために同一の条件で 10 回計算を行った。Fig.4.8 は励起するフォノンモードのエネルギーを横軸にとり、SWNT の温度と励起するフォノンモードの依存性を示している。

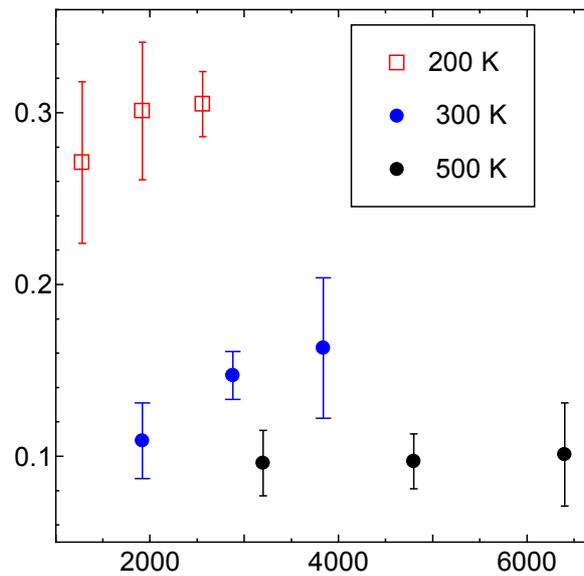


Fig.4.8 Relaxation time dependence of LA phonon at  $k^*=0.125$  on temperature.

励起したフォノンのエネルギーが大きいくほど、それ自身による非線形の効果が強くなり緩和時間は短くなることが予想されたが、測定結果のエラーバーが大きくそのような傾向は判断する事ができなかった。そこで、 $E_{ex}/E_{ini}=19.2$  と一定としてフォノン緩和の観測を行うことにした。測定の対象としたフォノン分枝は LA フォノン分枝と TW フォノン分枝である。このとき、SWNT の温度としては 200 K, 300 K, 400 K, 500 K のものを用いた。

### 4.2.3 温度依存性

得られ結果の温度依存性を考えるために、横軸を温度として緩和時間をプロットした。Fig.4.9 は LA フォノン分枝のフォノンモードの測定結果であり、Fig.4.10 は TW フォノン分枝の測定結果である。それぞれ、 $k^*=0.0625$ ,  $0.125$ ,  $0.1875$ ,  $0.250$  のモードを測定したものをプロットしている。どちらのフォノン分枝においても、温度の上昇にしたがって指数関数的に緩和時間が減少しており、 $k^*$ が小さくなるほど緩和時間が長くなっている。

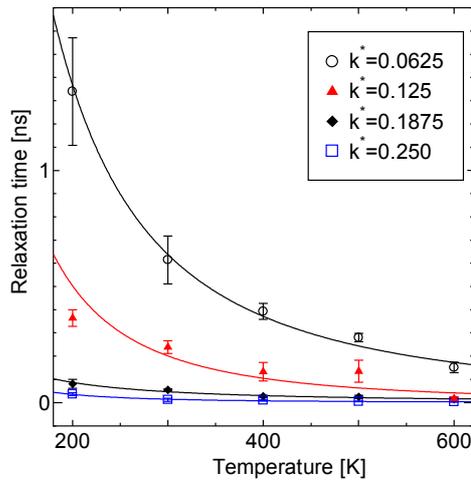


Fig.4.9 Relaxation time dependence of TW phonon on temperature.

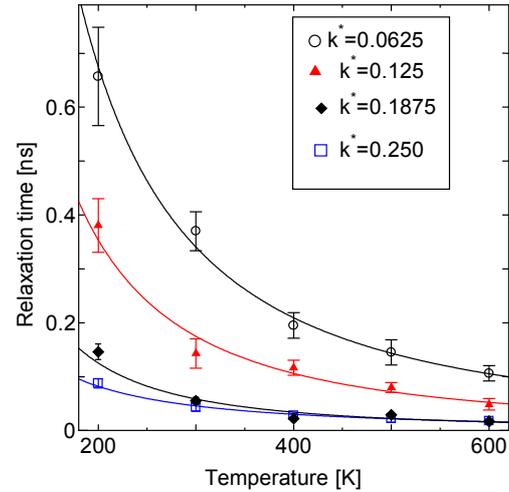


Fig.4.10 Relaxation time dependence of LA phonon on temperature.

LA フォノン, TW フォノンの緩和時間をそれぞれ  $\tau_{LA}$ ,  $\tau_{TW}$ , SWNT の温度を  $T$  とし、それぞれの緩和時間を  $T^x$  でフィッティングすると

$$\tau_{LA} \propto \frac{1}{T^x} \quad (1.26 \leq x \leq 1.94) \quad (4.5)$$

$$\tau_{TW} \propto \frac{1}{T^x} \quad (1.52 \leq x \leq 2.26) \quad (4.6)$$

となることが確認できた。

#### 4.2.4 周波数依存性

次に緩和時間の周波数依存性について考える． Fig.4.11-15 は SWNT の温度が 200 K, 300 K, 400 K, 500 K, 600 K における LA フォノンモードと TW フォノンモードの周波数依存性をプロットしたものである．

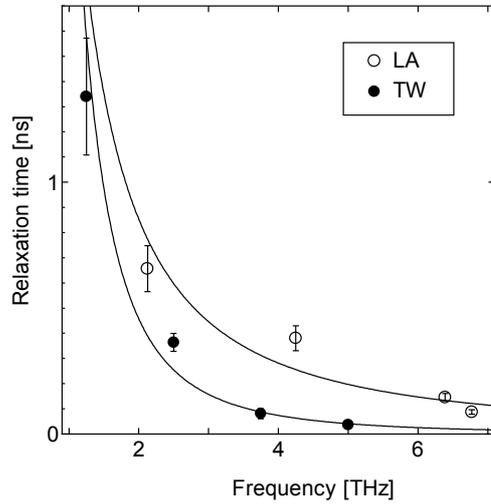


Fig.4.11 Relaxation time dependence of LA phonon and TW phonon on frequency at 200 K.

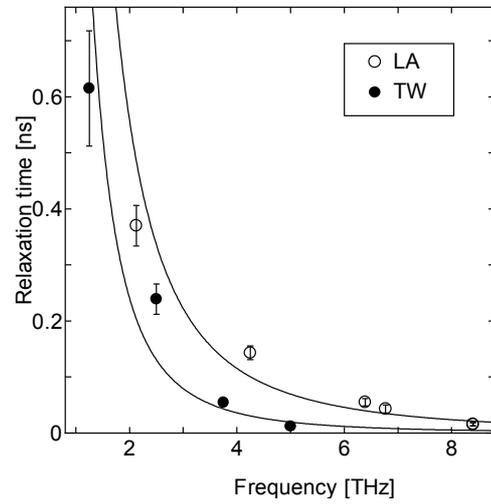


Fig.4.12 Relaxation time dependence of LA phonon and TW phonon on frequency at 300 K.

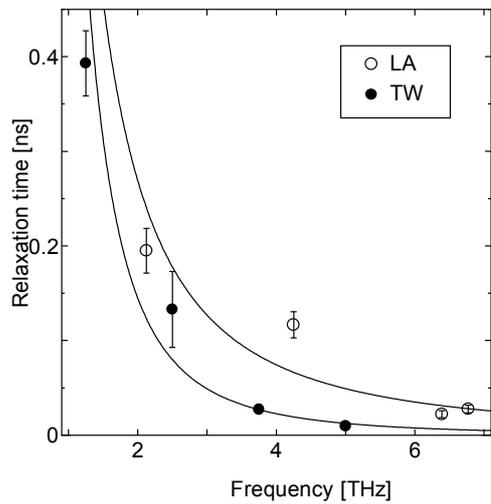


Fig.4.13 Relaxation time dependence of LA phonon and TW phonon on frequency at 400 K.

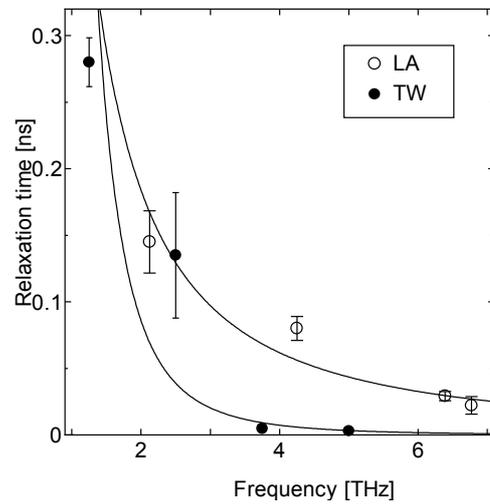


Fig.4.14 Relaxation time dependence of LA phonon and TW phonon on frequency at 500 K.

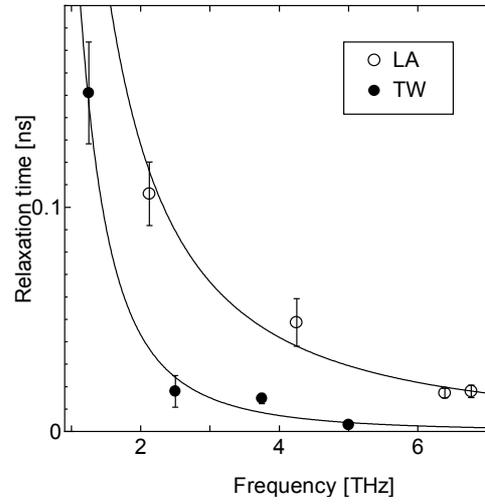


Fig.4.15 Relaxation time dependence of LA phonon and TW phonon on frequency at 600 K.

LA フォノン, TW フォノンのどちらも周波数の増加に伴って指数関数的に緩和時間が減少する事が確認でき, LA フォノンの緩和時間  $\tau_{LA}$  と周波数  $f$  及び TW フォノンモードの緩和時間  $\tau_{TW}$  周波数  $f$  との間に次の関係が確認できた.

$$\tau_{LA} \propto \frac{1}{\omega^x} \quad (1.57 \leq x \leq 2.27) \quad (4.7)$$

$$\tau_{TW} \propto \frac{1}{\omega^x} \quad (2.63 \leq x \leq 3.56) \quad (4.8)$$

#### 4.2.5 322.62 Å(128 ユニットセル)のSWNTを用いた測定

次に、SWNTの長さを128ユニットセルについてフォノン緩和を測定した。この測定は定性的な傾向を考えることに主眼を置いているために、LAフォノンについてのみ行った。測定するフォノンモードとして $k^*=0.0625$ 、 $k^*=0.125$ のLA分枝のフォノンモードを選んだ。結果をFig.4.16, Fig.4.17に示す。

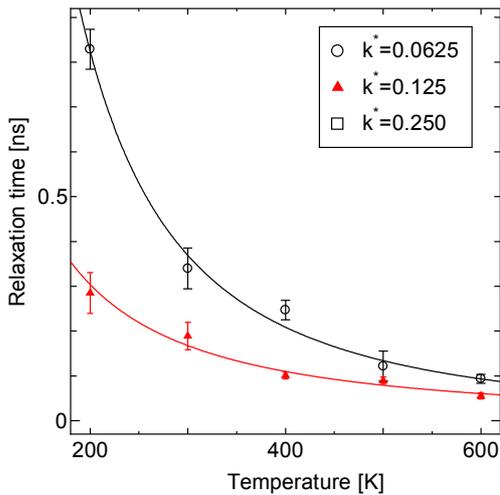


Fig.4.16 Relaxation time dependence of LA phonon made of 128 unit cell on temperature.

励起したフォノンモードの緩和時間はどの波数のモードも温度が上昇するにしたがって指数関数的に短くなっていくことが確認できた。

また、励起したフォノンモードの緩和時間はSWNTの温度が200 Kから600 Kのどの温度であっても周波数の上昇とともに指数関数的に短くなることが確認できた。測定によると、励起したフォノンモードの緩和時間を $\tau$ とし、SWNTの温度を $T$ 、角周波数を $\omega$ とすると次の関係が得られた。

$$\tau \propto \frac{1}{T^x} \quad (1.467 \leq x \leq 1.982) \quad (4.9)$$

$$\tau \propto \frac{1}{\omega^x} \quad (1.57 \leq x \leq 2.09) \quad (4.10)$$

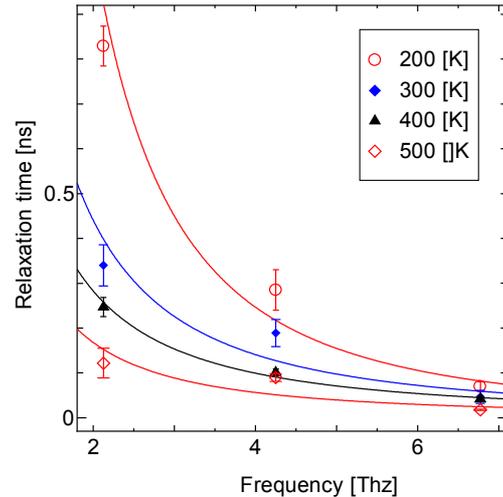


Fig.4.17 Relaxation time dependence of LA phonon made of 128 unit cell on frequency.

### 4.2.6 温度依存性と周波数依存性の考察

ここで、周期境界内の SWNT における原子数を  $N$  とすると、フォノンのモード数  $3N$  であり、個々のフォノンモードは全エネルギーに対して  $k_B T$  寄与することから次の関係が成り立つ。

$$E = \sum_k \sum_s (n_s(k) + \frac{1}{2}) \hbar \omega \cong 3N n_s(k) \hbar \omega \quad (4.11)$$

また、ここで、 $s$  はフォノン分枝、 $k$  は波数を表している。全エネルギーは運動エネルギーの 2 倍と考えられるので

$$E = 3N k_B T \quad (4.12)$$

となる。したがって、 $n_s(k) \hbar \omega = k_B T$  となり

$$n_s(k) = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \quad (4.13)$$

が成り立つ。これより、フォノン占有数は温度に比例することがわかる。熱流に寄与するフォノンは衝突する相手となるフォノンが多いほど散乱しやすいと考えることができるのでフォノンの緩和時間  $\tau$  は、

$$\tau \propto \frac{1}{T^x} \quad (4.14)$$

となることが期待される。

ここで、Klemens ら[24]が提案した一般的な結晶における 3 つのフォノンによる衝突による緩和、つまり非調和項の 3 次の項のもたらすフォノン緩和モデルを考える。

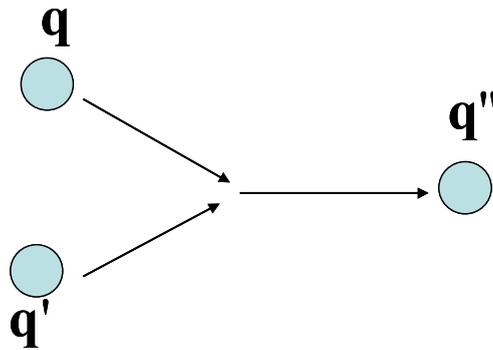


Fig.4.18 Three phonon scattering process. phonon  $\mathbf{q}$  combines with a phonon  $\mathbf{q}'$  to form a phonon  $\mathbf{q}''$

正常過程において、あるフォノン  $\mathbf{q}$  とフォノン  $\mathbf{q}'$  とが融合してフォノン  $\mathbf{q}''$  になったとする。このとき、それぞれのフォノンの占有数を  $N$ ,  $N'$ ,  $N''$  とすると、

フォノン  $\mathbf{q}$  の占有数の変化は次の式で表す事ができる.

$$t \frac{dN}{dt} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} 2\gamma \frac{M^2}{v^2 A} \frac{\hbar \omega \omega' \omega''}{M^3} \frac{1 - \cos(\Delta \omega t)}{\Delta \omega^2} [(N+1)(N'+1)N'' - NN'(N''+1)] \quad (4.15)$$

ここで,  $\gamma$  は Gneisen パラメタ,  $M$  は原子の質量,  $\omega$ ,  $\omega'$ ,  $\omega''$  はそれぞれのフォノンの角周波数であり,  $A$  は群速度, 結晶の逆格子ベクトルに依存する定数である. エネルギー保存則により,

$$\omega'' = \omega + \omega' \quad (4.16)$$

となり, フォノンモード  $\mathbf{q}$  が平衡状態における占有数  $N_0$  からのずれを考えると, フォノンモード  $\mathbf{q}$  の緩和時間  $\tau$  は次のように定義される.

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{n} \frac{dN}{dt} \quad (4.17)$$

ここで,  $n$  ある定数である. Eq.(4.15)の右辺に注目すると,

$$[(N+1)(N'+1)N'' - NN'(N''+1)] = n(N'' - N') \quad (4.18)$$

このとき, フォノン占有数の変化量は  $n$  に対して線形であると仮定して, 二次以上の項を無視できるものと仮定した. Eq.(4.13)により, フォノンモード  $\mathbf{q}$  の占有数  $N$  は

$$N' = \frac{kT}{\hbar \omega'} \quad (4.19)$$

と表すことができる. ここで, Eq.(4.19), Eq.(4.16)により

$$n(N'' - N') = -\frac{kT}{\hbar} \frac{\omega}{\omega' \omega''} n \quad (4.20)$$

となる. これらを用いると, Eq.(4.15)は

$$\frac{1}{\tau} = 2\gamma kT \omega^2 \frac{1}{Mv^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1 - \cos(\Delta \omega t)}{\Delta \omega^2} \quad (4.21)$$

となる. したがって, 緩和時間  $\tau$  は

$$\tau \propto \frac{1}{T \omega^2} \quad (4.22)$$

となることがわかる. これは本研究で測定したフォノンモードの緩和時間の温度依存性の結果と Eq.(4.22)および周波数依存性の結果とは異なっている.

これと本研究により求めた値を Eq(4.21)と比べてみると,

$$\tau \propto \frac{1}{T^x} \quad (1.467 \leq x \leq 1.982) \quad (4.23)$$

$$\tau \propto \frac{1}{\omega^x} \quad (1.57 \leq x \leq 2.09) \quad (4.24)$$

周波数は概ね一致すると考えられるが, 温度に対しては一致しない. そこで, 温度依存性の不一致について検証することにした.

理論的に導かれたフォノンモード緩和時間の温度依存性に対して本研究で求めたフォ

ノンモードの緩和時間の温度依存性は大きくなっている。つまり、理論式 Eq.(4.22)よりも計算に用いたフォノンモードは緩和時間が短くなっている。これは Eq.(4.17), Eq.(4.18)において、フォノン  $\mathbf{q}$  の占有数が平衡状態から線形に  $n$  ずれていると仮定したが、実際は平衡状態とのずれ  $n$  が線形ではなく、Eq.(4.18)は

$$[(N+1)(N'+1)N''-NN'(N''+1)] = N(N''-N') + N''(N'+1) \quad (4.25)$$

と変形され、フォノン占有数の時間変化が線形に変化するのではなく、非線形に変化している可能性を示唆している。

### 4.2.3 SWNT の長さ依存性の考察

SWNT の熱伝導率は SWNT の長さに比例して上昇するとの報告がある (Fig1.9 再掲載). SWNT の熱伝導率は Eq.(3.15) によって定義できるため, SWNT の長さによってフォノン挙動に変化が見られる可能性があると考えられることができる.

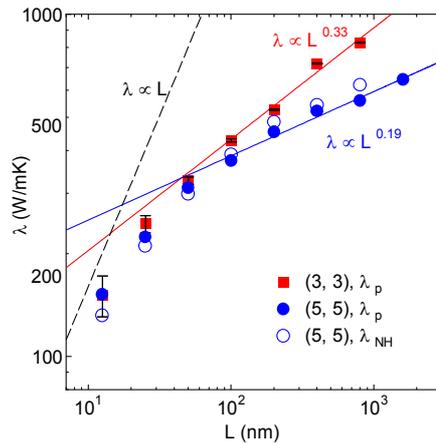


Fig1.19 Length dependences of thermal conductivity of SWNTs and NGRs. Simulations were performed for two different chiral indices (3, 3) and (5, 5)[13].

ユニットセル数の異なる SWNT 間でフォノンモードの緩和時間を比べることは有意義である. そこで, 64 ユニットセルの SWNT と 128 ユニットセルの SWNT に対して, LA フォノンを用いて緩和時間の温度依存性を比べることにした.

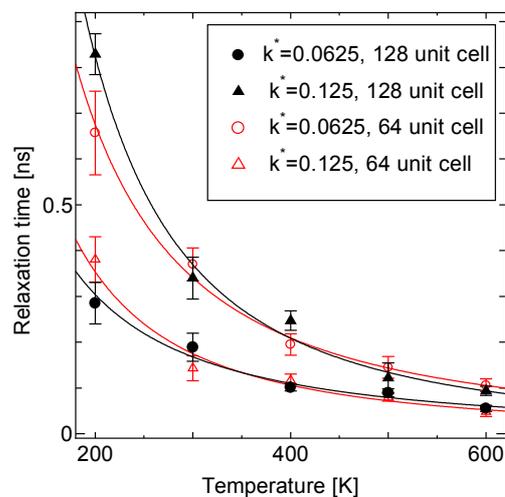


Fig.4.20 Relaxation time dependence of LA phonon made of 128 and 64 unit cell.

これらの結果を比べると、フォノンモードの緩和時間は SWNT の長さによらず、フォノンの緩和時間は誤差の範囲内であるとみなすことができる。これはフォノン緩和時間が励起されたフォノンの占有数に対して線形に変化すると仮定した時、Eq.(4.22)により、フォノンモードの緩和時間は温度と周波数によって決定されているからであると考えることができる。

ここで、本研究で用いたカイラリティが(5, 5)の SWNT はユニットセルあたり 20 個の炭素原子があるため、64 ユニットセルあるときは周期境界内の全原子数は 1280 個あり、128 ユニットセルあるときは 2560 個の炭素原子が周期境界内に存在する。このとき、振動の自由度はそれぞれその 3 倍の 3840 個、7680 個存在する。つまり、128 ユニットセルの SWNT は 64 ユニットセルの SWNT と比べるとフォノンモードの数は 2 倍存在する。これは、熱を伝達するキャリアの数が長さに比例することを示している。したがって、SWNT の熱伝導率の長さ依存性はフォノンモードの数に依存していると考えることができる。

SWNT に存在するフォノンの無時限波数  $k^*$  で考えると、64 ユニットセルの SWNT は  $k^*=0.03125, 0.0625, \dots, 1$  となるのに対して、128 ユニットセルの SWNT は  $k^*=0.03125/2, 0.03125, \dots, 1$  と 64 ユニットセルの SWNT と比べて 2 倍長い波長のフォノンモードが存在する事を示している。したがって、SWNT の長さに比例して長い波長のフォノンモードが存在する事になる。

SWNT の長さが長くなるにしたがって、波長の長い、つまり波数の小さいフォノンモードが存在する。音響フォノンモードのフォノン分枝は原点を通るので、波数が小さくなるにしたがって、周波数は 0 へと向かう。ここで、Eq.(4.22)および、本研究の結果により、フォノンモードの緩和時間は  $\omega$  の逆数の累乗に比例すると仮定すると、 $\omega \rightarrow 0$  の時緩和時間  $\tau$  は無限大へと発散する。ここで、

$$\kappa = \sum_s \sum_i c_{s,i} v_{s,i} l_{s,i} = \sum_s \sum_i c_{s,i} v_{s,i}^2 \tau_{s,i} \quad (4.24)$$

により結晶の熱伝導率はフォノンモードの緩和時間に比例するために、緩和時間が無限大に発散する時、熱伝導率も無限大に発散する。しかし、フォノンが緩和する要因は三章で示したように、結晶の比調和効果意外にも結晶の表面におけるフォノンの散乱や、格子欠陥、不純物の混入によるフォノンの散乱も考えられるため、実際の結晶においては界面における熱抵抗や格子欠陥が存在するために  $\tau$  が無限大に発散する事は無いと考えられる。実際に Fig.1.19 において本研究で用いた SWNT と同じカイラリティである(5, 5)のプロットをみると、SWNT の長さが長くなるにつれて、フォノンの散乱効果が増大しやがては一定値に漸近することが推測できる。

## 第五章 結論

- 古典分子動力学法を用いて任意の音響フォノンモードを励起出来るツールを作成した. LA フォノン分枝と TW フォノン分枝のフォノンモードは単一で励起することが可能となった.
- LA フォノン分枝のフォノンモードと TW フォノン分枝のフォノンモードを用いてそれぞれのフォノンモードの SWNT の温度, フォノンモードの周波数に対する依存性を観測した. その結果, フォノンモードの緩和時間は  $1/T$  の 1.57~2.27 乗に比例し,  $1/\omega$  に対して 2.63~3.56 乗に比例することが確認された. この値は 3 フォノン散乱の理論式と異なっており, その理由について考察した.
- フォノンモードの緩和時間の長さ依存性について考察した. 64 ユニットセルと 128 ユニットセルの SWNT を用いて LA フォノン分枝のフォノンモードの緩和時間を測定し, 周波数と温度が同じなら緩和時間は SWNT の長さに依存しないことが確認できた. このことから, SWNT の熱伝導率の長さ依存性が説明できる.
- 今後の課題としては, TA フォノン分子の単一のフォノンモードを励起できるなる必要がある.

## 謝辞

月日が過ぎ去るのは早いもので、上京して丸山研で学び始めてからもうすぐ 2 年経とうとしています。丸山研の皆様が良くしてくれたおかげで、実に充実した楽しい日々を送ることができました。この場を借りて皆さんに御礼を申し上げたいと思います。

丸山先生は、私の研究に対して大局的見地から鋭いアドバイスを提案して下さい、何度も行き詰まった状態から救って下さいました。

渡辺さんには、私は計算班であるため直接お話する機会は余りありませんでしたが、研究室の縁の下の力持ちの存在であるが感じ取れました。

そして、なんとと言っても塩見さんには本当にお世話になりました。塩見さんがいらっしやらなければ、私は滝壺へと流れ落ちる笹舟のようになっていたことでしょう。プログラムの「プ」の字、フォノンの「フォ」の字も知らず、全く芽が出ない私を二年間にも渡って辛抱強く手取り足取り御指導して下さいたことはなんと御礼を申し上げて良いのか見当もつきません。

どんな些細なことでも懇切丁寧に教えて下さる村上さんにも、本当にお世話になりました。村上さんがいらっしやらなければ「フォノン≡基準振動」のままの認識でこの地を去っていました。この修論はフォノンの単位として「個数」を用いませんでしたが、心の目はフォノン占有数を見ていました。

宮内さん、輪講、というか個人レッスン(フォノン編)本当にありがとうございました。宮内さんのような方からマンツーマンで長期間にわたって指導して頂いたのは貴重な体験でした。そのおかげで、辛うじて修論を書き終えようとする事が出来ました。京都へ行っても御身体に気をつけて頑張ってください。関西もなかなか良い所です。

MIT へ行った Hai さん、まさか Hai さんがアメリカへ行ってからも日本の私に頼み事をしてくるとは思いもよりませんでした。今となっては「Help me ~.」がないと物足りないです。

エリックさん、日本人以上に日本人な外国人の方を始めて見ました。間のとり方、場の空気の読み方、どれをとっても超一流だと感じました。上野の街で皆を先導して歩いていた時は本当に驚きました。

K さんにもお世話になりました。特に、プログラムに関するくだらない質問に丁寧に答えて下さり有難うございました。研究室で宿泊なさる際はダニにかまれないように気をつけて下さい。

シャンロンさん、最新鋭のゲームにかける情熱には驚きました。いつかウイイレを対戦しましょう。

大場さん、ちよくちよくアドバイスを下さり有難うございました。結局 Tight-Binding はやりませんでした。本当にお世話になりました。

同期の佐々木君の小倉君がいたおかげで修論の提出を間に合わせる事が出来ました。本当に有難う。やはり同期ってのはいいもんです。卒業しても会えることを楽しみにしてい

ます。

ジャンイさんは毎日熱心に研究している姿に感心しました。また、富士登山を軽々とこなす体力にも驚きました。伊豆君はテンパイ即リーチの癖は止めるほうがいいでしょう。シャボ待ちが多いのはアンコになるのを期待しすぎではないでしょうか。

大川君、痩せ過ぎです。いつか大川君の体重の緩和時間を測定したいと思います。

山本君、その天真爛漫な性格には癒されました。そのまま世間ズレすることなくいて下さい。

B4の二人、島君は同じ計算班としてちょくちょく研究室で話す機会があって楽しかったです。岡部君は来年山本君と二人で仲良く頑張ってください。きっと愉快的な研究室になると思います。

この修士課程の二年間は本当に実りある楽しい日々でした。それも丸山研のみなさんとともに過ごせたおかげであると思います。皆さん、本当に有難うございました。

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] S. Iijima, *Nature*, **354**(1991), 56.
- [4] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., and McEuen, P. L., 2001, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **87**(21), p. 215502.
- [5] Fujii, M., Zhang, X., Xie, H., Ago, H., Takahashi, K., and Ikuta, T., 2005, "Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube," *Phys. Rev. Lett.*, **95**, p. 065502.
- [6] Choi, T.-Y., Poulidakos, D., Tharian, J., and Sennhauser, U., 2006, "Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three-Method," *Nano Lett.*, **6**(8), pp. 1589–1593.
- [7] Hone, J., Whitney, M., Piskotti, C., and Zettl, A., 1999, "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, **59**(4), pp. R2514–R2516.
- [8] Yu, C. H., Shi, L., Yao, Z., Li, D. Y., and Majumdar, A., 2005, "Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube," *Nano Lett.*, **5**(9), pp. 1842–1846.
- [9] Dresselhaus, M. S., and Eklund, P. C., 2000, "Phonons in Carbon Nanotubes," *Adv. Phys.*, **49**(6), pp. 705–814.
- [10] Hone, J., 2001, "Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes," *Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics*, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, eds., Springer, Berlin, Germany, **80**, pp. 273–286.
- [11] G. Chen, *Phys. Rev. B*, **57**-23(1998), 14958.
- [12] J. Shiomi and S. Maruyama, Diffusive-Ballistic Heat Conduction Carbon Nanotubes and Nanographene Ribbons, *Int. J. Thermophys.*, (2008)
- [13] Mingo, N., and Broido, D. A., 2005, "Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the "Problem of Long Waves"," *Nano Lett.*, **5**(7), pp. 1221–1225.
- [14] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458.
- [15] Tersoff, *J. Phys. Rev. Lett.*, **56**-6 (1986), 632.
- [16] 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.
- [17] M.S. Dresselhaus and P.C.Eklund,"Phonons in carbon nanotube"
- [18] R.A Jishi et al.chemical physics letters 1993,77-82
- [19] Mahan & Jeon, *PRB* 70, (2004) 075405.(b) Mahan & Jeon, *PRB* 70, (2004) 075405
- [20] Shiomi physical review B73,205420 (2006)
- [21] Maiti, A., Mahan, G. D., and Pantelides, S. T., 1997, "Dynamical Simulations of Nonequilibrium Processes-Heat Flow and the Kapitza Resistance Across Grain Boundaries," *Solid State Commun.*, **102**(7), pp. 517–521.

[23]Jennifer R.Lukes and Hongliang Zhong, Journal of Heat Transfer, JUNE 2007, Vol. 129 / **705**

[24]P.G.Klemens and D.F.Pedraza,Carbon,Vol.32,No.4,pp.735-741,1994

以上.

1-63 ページ 完

修士論文

平成 20 年 2 月 8 日 提出

66224 西村 峰鷹