

卒業論文

カーボンナノチューブ複合材の分子動力学

通し番号 1 - 44 ページ完

平成 22 年 2 月 5 日提出

指導教員 塩見 淳一郎 講師

80241 飛田 翔

## 目次

第1章 序論 .....	3
1.1 カーボンナノチューブ .....	4
1.2 SWNT の構造 .....	6
1.3 CNT の熱伝導 .....	7
1.4 CNT 複合材 .....	8
1.5 CNT 複合材の伝熱特性 .....	8
1.6 研究の目的 .....	8
第2章 計算手法 .....	9
2.1 シミュレーション手法 .....	10
2.2 原子間ポテンシャル .....	11
2.2.1 Lennard-Jones ポテンシャル .....	12
2.2.2 分子内ポテンシャル .....	13
2.2.3 クーロン相互作用 .....	15
2.3 温度制御法 .....	16
2.4 数値積分法 .....	17
2.5 時間刻み .....	19
2.6 境界条件 .....	20
2.7 エネルギースペクトル .....	21
第3章 計算結果と考察 .....	22
3.1 計算の指針 .....	23
3.2 集中熱容量モデル .....	24
3.3 周辺物質の温度と伝熱 .....	26
3.3.1 計算方法 .....	26
3.3.2 計算結果 .....	27
3.4 CNT の振動特性と界面熱コンダクタンス .....	31
3.4.1 CNT の硬さの影響 .....	32
3.4.1.1 計算方法 .....	32
3.4.1.2 計算結果 .....	32
3.4.2 CNT の非調和効果 .....	36
3.4.2.1 計算方法 .....	36
3.4.2.2 計算結果 .....	37
第4章 結論 .....	40
参考文献 .....	42
謝辞 .....	43

## 第 1 章 序論

## 1.1 カーボンナノチューブ

1985年、KrotoとSmalleyはグラフェンをレーザー蒸発させたクラスター中に $C_{60}$ が卓越していることを発見した[1]。 $C_{60}$ は他のクラスターと比べ安定であることから、ダンダリングボンドを持たない球殻状の閉じた構造であると推測し、切頭二十面体構造に行き着いた。彼らはその炭素原子からできた切頭二十面体をバックミンスターフラーレンと名づけた。

フラーレンの研究が盛んに行われていた1991年、Iijimaはヘリウムガス中の直流アーク放電による炭素電極の蒸発で、フラーレンと共に生成される陰極先端の堆積物から多層カーボンナノチューブ(Fig. 1.1, Multi-walled nanotube, MWNT)を発見した[2]。1993年には単層カーボンナノチューブ(Fig. 1.2, Single-walled nanotube, SWNT)のみを選択的に合成可能となった[3, 4]。

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) は、炭素原子が $sp^2$ 結合してできたグラフェンを円筒状に巻いた直径数ナノメートル、長さは長いものでは数十マイクロメートル程度に及ぶ管である。CNTはそれを構成するグラフェンの枚数が1枚のものをSWNT、複数枚のグラフェンから成るものをMWNTと呼ぶ。SWNTとMWNTは明らかに違う性質を持っている。層数の多いMWNTの物性はバルクのグラファイトに近いのに対して、SWNTはグラファイトとは異なる特異な性質を示す。

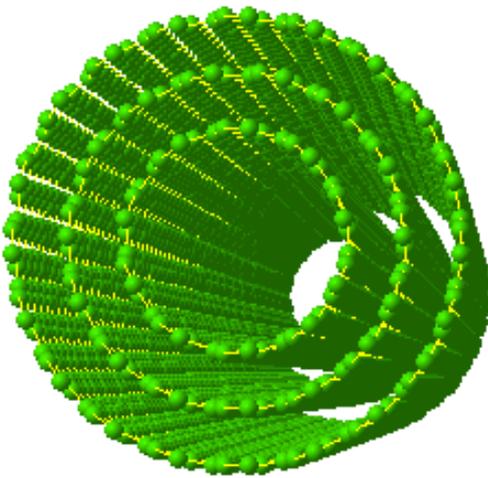


Fig. 1.1 Multi-walled carbon nanotube.

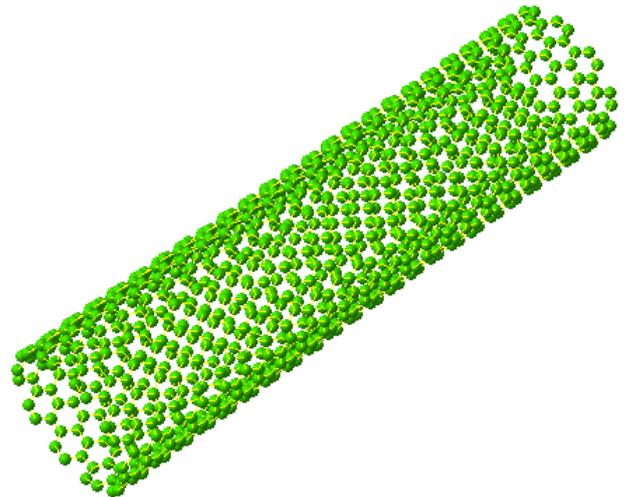


Fig. 1.2 Single-walled carbon nanotube.

グラフェンは、全ての結合で最も強い  $sp^2$  結合した炭素原子で構成される。グラファイトを繊維にして、その軸方向を揃えたカーボンファイバーの開発は 40 年以上前から行われ、航空機、スポーツ用具に構造材料として応用されてきた。CNT もグラフェンと同様に、 $sp^2$  結合した炭素原子で構成され、カーボンファイバーと比べて格子欠陥が少なく、カーボンファイバー以上の高い力学的強度が期待される。また、SWNT は高い熱伝導性、電気伝導性、細長い筒形の形状やそのサイズに由来する特異な電氣的性質や熱的性質を持つ。

CNT に関する様々な研究が行われ、このような基礎的性質が明らかになるにつれて、CNT を使った様々なマイクロスケール、ナノスケールデバイスへの応用が提案されている。

## 1.2 SWNT の構造

SWNT の構造[5]は, 円筒軸に対して垂直に円筒面を 1 周するベクトルであるカイラルベクトル  $C_h$  によって一意に決定する. カイラルベクトル  $C_h$  は Fig. 1.3 に示す二次元六角格子の基本並進ベクトル  $a_1, a_2$  により

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表すことができる. また, SWNT の直径  $d$ , カイラル角  $\theta$  は(1.1)式中の  $n, m$  を用いて

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (1.3)$$

となる. (1.1)式の  $n, m$  について, 特に,  $n=m$  のものをアームチェア型,  $m=0$  のものをジグザグ型と呼ぶ.

SWNT の電氣的性質はカイラリティによって変化し, 金属的, 半導体的のどちらにもなり得るという性質が知られている.

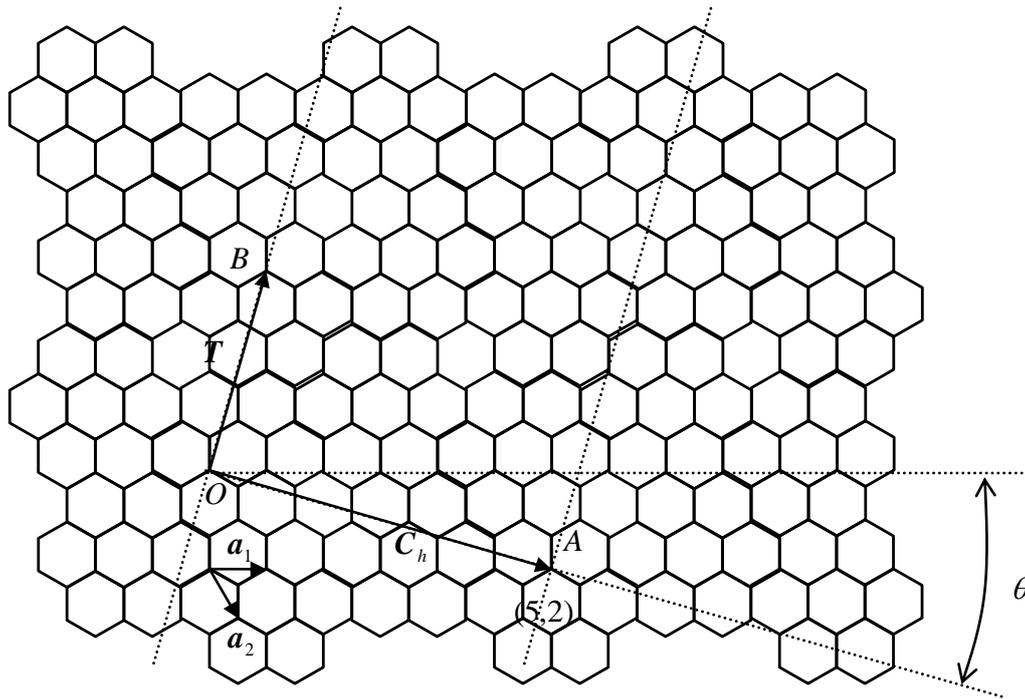


Fig. 1.3 SWNT Structure[5].

### 1.3 CNTの熱伝導

CNTに特徴的な伝熱特性として、軸方向への優れた熱伝導率や、CNTの高アスペクト比に由来する熱伝導の強い異方性が挙げられる。これらの性質からナノスケール熱デバイス、高性能バルク熱デバイスや強い異方性を持った熱デバイスへの応用が考えられてきた。

固体の熱伝導には、量子化した格子振動であるフォノンと自由電子からの寄与があるが、金属的なCNTでもフェルミ準位での電子の状態密度はほぼゼロとなるため、フォノンの影響が支配的となり、自由電子の寄与は小さいとされる。HoneらのSWNTの熱伝導の実験[6]により、実験からも自由電子の熱伝導への影響は小さいことが確認された。

個々のCNTの伝熱特性に関する実験は、ナノスケール材料の微小な熱流束を測定することが困難であるために、電子輸送特性の実験と比べるとあまり行われていない。その中で、MEMS技術を駆使してCNTの熱伝導率の実験[7-9]が行われ、3000 W/mK以上という非常に高い熱伝導率が報告されている。

一方、実験の困難なナノスケールの伝熱特性の解析にはシミュレーション手法が有用である。分子動力学法、ボルツマン輸送方程式、非平衡グリーン関数法といった手法が適用されるが、多粒子系の量子効果、分散関係、非調和効果を全て含むような手法は存在しない。本研究で用いる古典分子動力学法は、複雑な界面を持つ系には特に有用である。分子動力学法によるCNTのフォノン熱伝導解析は2000年以降盛んに行われており、熱伝導のCNTの長さや直径への依存性[10-15]や界面熱輸送特性が広く議論されている[16-18]。

## 1.4 CNT 複合材

ポリマー複合材はスポーツ用品，航空材料，自動車などに広く応用されてきた．1980 年代初めの走査型プローブ顕微鏡などの技術の発展に伴い，原子スケールの表面形状の観察が可能になった．一方で，計算機の急激な進歩によって，シミュレーションによりナノスケールの物質の性質を予測できるようになった．これらの技術の進歩に加えて，近年の CNT をはじめとするナノ材料の合成技術の発展もあり，現在ではナノスケールのポリマー複合材に注目が集まっている．ナノスケールのポリマー複合材は，既存の複合材の生成技術がそのまま応用できるという利点を持つことも注目を集める一因となっている．

ポリマーの添加物として CNT を用いることで CNT の特長である機械的，電氣的，熱的な性質をポリマーに付加できるとされている．CNT 複合材は高い強度と電気伝導性，熱伝導性を持つ新材料としての期待から近年その性質の研究が行われてきた．

## 1.5 CNT 複合材の伝熱特性

CNT をポリマーに添加することで，ポリマーの伝熱促進を目指す応用研究が盛んに行われている．Haggenmueller らの実験[19]によると，CNT 複合材の電気伝導率は，複合材に含まれる CNT の体積の増加に伴って緩やかに上昇するのに対して，熱伝導率は CNT の体積の増加によって急激に上昇すると報告されている．CNT 複合材の伝熱に関する理論計算も，2002 年の Wei らによる CNT 複合材の伝熱，拡散係数に関する研究[20]以来，CNT 周りのポリマーのモフォロジーの解析を含め数多くなされている．

CNT 複合材の熱輸送では，周囲のポリマーとの界面で起こる熱伝導が重要だと考えられている[21]．界面の熱伝導は界面熱コンダクタンスで評価されることが多い．界面熱コンダクタンスに関する理論モデルは存在するが，その適用範囲は限定的であり，CNT とポリマーの界面には適用できない．

## 1.6 研究の目的

CNT の高い熱伝導率に注目し，CNT 複合材の研究開発が盛んに行われている．前述のように，CNT 複合材の伝熱は CNT とポリマーの界面での熱伝導により決定されると考えられているが，既存のモデルを適用することはできない．そこで本研究では，分子動力学法により現実的な界面の動力学を解析し，様々な条件の下で CNT とポリマーの界面熱コンダクタンスを計算することで，CNT/ポリマーの伝熱特性を明らかにすることを目的とする．

## 第 2 章 計算手法

## 2.1 シミュレーション手法

本研究では、古典分子動力学法によって、CNT とポリエチレンから成る系のシミュレーションを行い、その界面熱コンダクタンスを計測することで界面の熱伝導を評価する。複合材に用いるポリマーには様々な構造を持ったものが考えられるが、本研究では、炭素原子と水素原子のみから成る直鎖のポリエチレンに関して解析を進めることにする。シミュレーションには、Daresbury 大学で開発された分子動力学法による計算のためのプログラム、サブルーティンから成る汎用パッケージの DL\_POLY\_2[22]を用いる。

本章では、分子動力学法の基礎となる原子間ポテンシャル、温度制御法、数値積分法、時間刻み、境界条件と、分子動力学法から得られたデータの解析方法として、エネルギースペクトルの計算方法を説明する。

## 2.2 原子間ポテンシャル

分子動力学法では分子にはたらく力が系の構造や動力学を決定する。分子にはたらく力を決定するポテンシャルは重要な要素となるので、シミュレーションで解析したいデータにあわせて適切に設定されなければならない。本節では、本研究に用いるポテンシャルについて述べる。

分子動力学法に用いられるポテンシャルの決め方には大きく分けて 2 通りある。ひとつは経験ポテンシャルで、内部エネルギーや第 2 ビリアル項などの実験値と、ポテンシャルを用いた分子動力学法による計算から得られる値を合わせることでポテンシャルパラメータを決定する。もうひとつは非経験ポテンシャルと呼ばれるもので、密度汎関数法による第一原理計算から得られたポテンシャルエネルギーとその 1 回微分、2 回微分等をフィッティングすることによって得られるものである。

本研究では、ポリエチレンの分子内結合、分子間結合、クーロン相互作用を表すポテンシャルの関数形及びパラメータのモデルには、Sun らによる PCFF(polymer consistent force field)[23]モデルを用いる。PCFF は分子内の結合は第一原理計算に基づき、分子間結合と静電荷は結晶構造に基づいて計算されたものである。CNT 内の結合については、Rappe らによる UFF(universal force field)[24]を元に、Elliott らがグラファイトの圧縮率の実験値に合わせてパラメータを調整したもの[25]を用いる。ポリマーの分子動力学計算には、炭素原子とそれに結合する水素原子を一体とみなす **united atom model** を用いることも多いが、CNT 界面の原子レベルの詳細な構造を表すため、全原子が自由度を持つ **all atom model** を用いる。

なお、本節の表中の原子名 **c** はポリエチレンを構成する炭素原子、**h** はポリエチレンを構成する水素原子、**C\_R** は CNT を構成する炭素原子をそれぞれ表している。

### 2.2.1 Lennard-Jones ポテンシャル

原子間の van der Waals 力を表すポテンシャルとして 9-6 型の Lennard-Jones ポテンシャルを用いる。9-6 型の Lennard-Jones ポテンシャルはエネルギーの次元を持った定数  $E_0$ 、距離の次元を持った定数  $r_0$  を用いて

$$U(r) = E_0 \left\{ 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 3 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

と書ける。ポテンシャル関数のグラフを Fig. 2.1 に、ポテンシャルパラメータを Table 2.1 に示す。

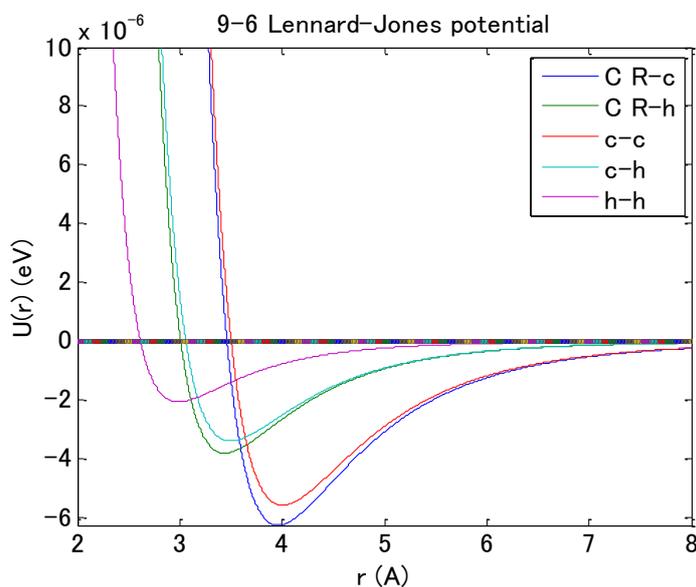


Fig. 2.1 9-6 Lennard-Jones potential.

Table 2.1 Lennard-Jones potential parameters.

atom1	atom2	$E_0$ (J)	$r_0$ (Å)
C_R	c	$1.007 \times 10^{-24}$	3.9625
C_R	h	$6.125 \times 10^{-25}$	3.4550
c	c	$8.969 \times 10^{-25}$	4.0100
c	h	$5.459 \times 10^{-25}$	3.5025
h	h	$3.322 \times 10^{-25}$	2.9950

### 2.2.2 分子内ポテンシャル

CNT, ポリエチレンを構成する原子間の相互作用を表すポテンシャルには, 距離, 角度に対して, 4次までの多項式で表される次のようなポテンシャルを用いる.

$$U(r) = \frac{k}{2}(r-r_0)^2 + \frac{k'}{3}(r-r_0)^3 + \frac{k''}{4}(r-r_0)^4 \quad (2.2)$$

$$U(\theta) = \frac{k}{2}(\theta-\theta_0)^2 + \frac{k'}{3}(\theta-\theta_0)^3 + \frac{k''}{4}(\theta-\theta_0)^4 \quad (2.3)$$

CNT, ポリエチレンを構成する原子のねじれ角 $\phi$ に対するポテンシャルとして, triple cosine型の次のようなポテンシャルを用いる. ポテンシャルのグラフの一例を Fig. 2.2 に, ポテンシャルパラメータを Table 2.2, Table 2.3 に示す.

$$U(\phi) = \frac{1}{2}A_1(1+\cos(\phi)) + \frac{1}{2}A_2(1-\cos(2\phi)) + \frac{1}{2}A_3(1+\cos(3\phi)) \quad (2.4)$$

CNT を構成する炭素原子の inversion angle  $\psi$  に対して Planar 型の次のようなポテンシャルを与える. ポテンシャルのグラフの一例を Fig. 2.3 に, ポテンシャルパラメータを Table 2.4 に示す.

$$U(\psi) = A(1 - \cos(\psi)) \quad (2.5)$$

$A$  はエネルギーの次元を持った定数で,  $A=2.214 \times 10^{-22}$  J である.

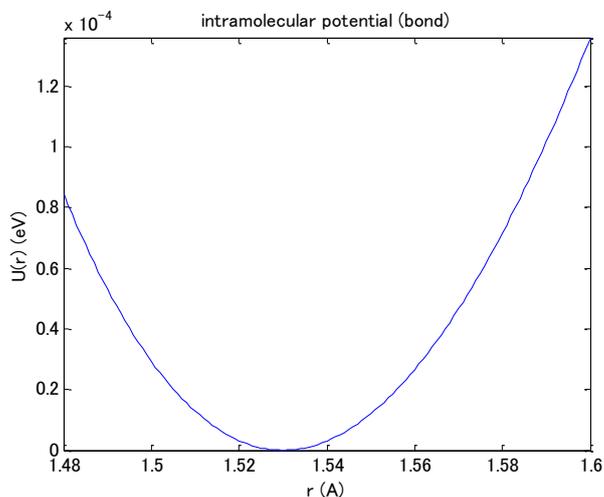


Fig. 2.2 Intramolecular potential for c-c distance  $r$ .

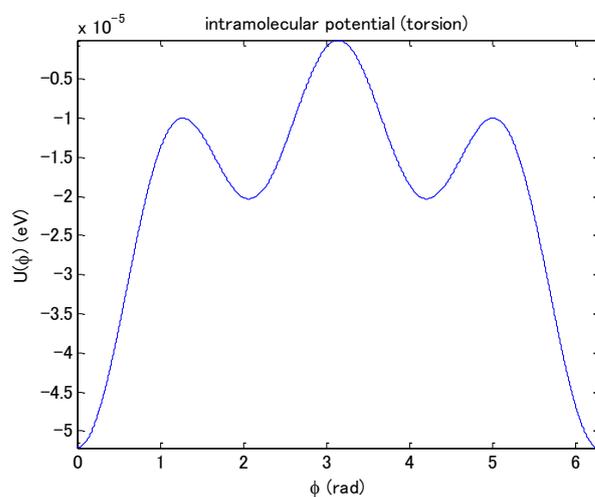


Fig. 2.3 Intramolecular potential for h-c-c-h dihedral angle  $\phi$ .

Table 2.2 Intramolecular potential parameters (bonds).

atom1	atom2	$k(\text{J}/\text{\AA}^2)$	$r_0(\text{\AA})$	$k'(\text{J}/\text{\AA}^3)$	$k''(\text{J}/\text{\AA}^4)$
c	c	$9.955 \times 10^{-21}$	1.5300	$-2.500 \times 10^{-20}$	$4.517 \times 10^{-20}$
c	h	$1.146 \times 10^{-20}$	1.1010	$-3.448 \times 10^{-20}$	$5.612 \times 10^{-20}$
C_R	C_R	$1.661 \times 10^{-20}$	1.4200	$8.305 \times 10^{-21}$	0

Table 2.3 Intramolecular potential parameters (angles).

atom1	atom2	atom3	$k(\text{J}/\text{rad}^2)$	$\theta_0(\text{degree})$	$k'(\text{J}/\text{rad}^3)$	$k''(\text{J}/\text{rad}^4)$
c	c	c	$1.313 \times 10^{-21}$	112.67	$-3.710 \times 10^{-22}$	$-6.351 \times 10^{-22}$
c	c	h	$1.377 \times 10^{-21}$	110.77	$-5.284 \times 10^{-22}$	$3.407 \times 10^{-22}$
h	c	h	$1.317 \times 10^{-21}$	107.66	$-6.440 \times 10^{-22}$	$-1.614 \times 10^{-22}$
C_R	C_R	C_R	$1.661 \times 10^{-21}$	120	0	0

Table 2.4 Intramolecular potential parameters (dihedrals).

atom1	atom2	atom3	atom4	$A_1(\text{J})$	$A_2(\text{J})$	$A_3(\text{J})$
c	c	c	c	0	$1.708 \times 10^{-24}$	$-4.750 \times 10^{-24}$
c	c	c	h	0	$1.050 \times 10^{-24}$	$-5.584 \times 10^{-24}$
h	c	c	h	$-4.757 \times 10^{-24}$	$2.050 \times 10^{-24}$	$-3.598 \times 10^{-24}$
C_R	C_R	C_R	C_R	0	$4.153 \times 10^{-22}$	0

### 2.2.3 クーロン相互作用

ポリエチレンを構成する原子は電荷を帯びている。電荷  $q_1$ ,  $q_2$  を持った原子同士には次のようなクーロン相互作用がはたらく

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2.6)$$

$\epsilon_0$  は真空の誘電率であり,  $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$  F/m である。 (2.6)式から, クーロン相互作用は  $r^{-1}$  に比例する。これは, 分子間力の分散力  $r^{-6}$  や分子間力の斥力  $r^{-9}$  に比べて収束に長い距離を必要とする。ポテンシャルパラメータを Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Coulomb parameters.

c (CH <sub>3</sub> ) (C)	c (CH <sub>2</sub> ) (C)	h (C)	C_R (C)
$-2.547 \times 10^{-20}$	$-1.698 \times 10^{-20}$	$8.491 \times 10^{-21}$	0

### 2.3 温度制御法

温度を定義する原子に対して，運動エネルギーの和

$$E_k = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.7)$$

を求め，それに比例する値として温度  $T$  を

$$\frac{f}{2} N k_B T = E_k \quad (2.8)$$

のように定義する． $k_b$  はボルツマン定数で  $k_b = 1.3807 \times 10^{-23}$  J/K， $f$  は系の自由度である．

シミュレーション中，CNT やポリエチレンの温度を逐次計算し，得られた温度  $T$  を元に速度スケールリングを行うことで目標温度  $T_{\text{target}}$  に近づける．

本研究では

$$v' = v \sqrt{\frac{T_{\text{target}}}{T}} \quad (2.9)$$

のように速度スケールリングを行う．このように速度スケールリングすることで，(2.8)式によって得られる温度は  $T_{\text{target}}$  に一致する．なお，速度スケールリングの頻度は 100 ステップに一度としている．

## 2.4 数値積分法

分子動力学法では原子間のポテンシャル関数を仮定し，そこから得られた力を用いて運動方程式を解くが，この運動方程式は系の全自由度に対する連立微分方程式となり，一般に解析的に解くことはできない．そこで，ある時間刻みごとに数値的に運動方程式を解くことになる．その方法のひとつで，本研究に用いるアルゴリズムである速度 Verlet 法とその元となる Verlet 法について述べる．

Newton の運動方程式から

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (2.10)$$

時刻  $t$  まわりで時刻  $t+\Delta t$ ,  $t-\Delta t$  のときの位置を Taylor 展開し，(2.10)式を代入して

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^3) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{r}_i(t-\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^3) \quad (2.12)$$

(2.11)と(2.12)を足して3次以上の微小項を無視すると

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.13)$$

を得る．速度については(2.11)から(2.12)を引いて3次以上の微小項を無視すると

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t+\Delta t) - \mathbf{r}_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.14)$$

を得る．(2.13)と(2.14)は，時刻  $t$  以前のデータを使って時刻  $t+\Delta t$  における位置と速度を求めることができることを意味している．

Verlet 法は(2.13)式からわかるように，位置の更新に速度の情報を必要としない．このことから2.3節で述べたような速度スケールリングによる温度制御を行うことができない．

以上が Verlet 法のアルゴリズムだが，本研究では速度 Verlet 法と呼ばれる Verlet 法を元にした次のような形式を代わりに用いる．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.15)$$

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

Verlet 法の式(2.13)，(2.14)と速度 Verlet 法の式(2.15)と(2.16)は数学的には同じ式だが，シミュレーション上では異なる．Verlet 法は速度スケールリングを適用できないのに対して，速度 Verlet 法は速度スケールリングによる温度制御が可能である．また，速度 Verlet 法の時刻  $t+n\Delta t$  の速度，位置をそれ以前に得られる位置，速度，力で表すと

$$\mathbf{r}_i(t + n\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \sum_{k=1}^n \dot{\mathbf{r}}_i(t + (k-1)\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_i(t + (k-1)\Delta t) \quad (2.17)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t + n\Delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{F}_i(t + (k-1)\Delta t) + \mathbf{F}_i(t + k\Delta t)}{2} \quad (2.18)$$

となり，小さな数の和をとってから大きな数と足すために，桁落ちを防ぐことができる．

## 2.5 時間刻み

前節で述べたように、速度 Verlet 法を用いて、初期条件から運動方程式を解いて時間発展させることができる。この際に重要になるパラメータが時間刻み  $\Delta t$  である。

運動方程式が正しく解けているなら、ポテンシャルのカットオフの影響を考えなければ、系の全エネルギーは保存される。しかし、大きすぎる  $\Delta t$  に対しては全エネルギーが保存されない。小さすぎる  $\Delta t$  は計算機上での桁落ちを招き、同じシミュレーション時間に対して計算量が増えてしまう。また、ポリエチレンの振動で最も高い周波数を持つと考えられる炭素原子と水素原子の結合距離に対する振動は約 100 THz とポテンシャルパラメータから推測される。この振動を再現するには、 $\Delta t$  は少なくとも 5 fs より小さくしなければならない。

これらのことから、 $\Delta t$  は系の全エネルギーが保存され、振動を再現できるようなできる限り大きな値を用いることが望ましい。本研究では、時間刻みのパラメータ  $\Delta t=1$  fs として計算を行う。

## 2.6 境界条件

分子動力学法で計算可能な原子数は、計算機の都合上、 $10^4 \sim 10^6$  程度であるが、現実の物質系はアボガドロ数( $10^{23}$  個)程度の原子から構成されており、微小な系を除き、現実の系をそのまま計算することは不可能である。小さな系から  $10^{23}$  個程度の原子系を計算するために周期境界条件と呼ばれる近似手法を用いる。周期境界条件とは、あるセル周りにそのセルとまったく同じ原子配置のイメージセルを配置し、元のセルから原子が外に出た場合には、逆側のセルから入ってくるようにする。Fig. 2.4 に 2 次元周期境界条件の模式図を示す。

立方体型の周期境界条件を課した系では、ある原子に対して、2 つ以上の異なるイメージセルに存在する他のある原子からの影響を受けないようにポテンシャルのカットオフはセルの 1 辺の長さの半分以下に設定される。このカットオフ距離は、ここで用いるポテンシャルで最も距離に対する収束が遅いクーロン相互作用に対しては十分長くないため、クーロン相互作用に対しては Ewald 法と呼ばれる長距離力の補正を用いる。

周期境界条件を課さない系と、周期境界条件を課した系との相違点は、周期境界条件を課した系は表面効果が現れないことにある。本研究では、表面効果について解析を行うわけではないので、直方体型の周期境界条件を課してシミュレーションを行う。

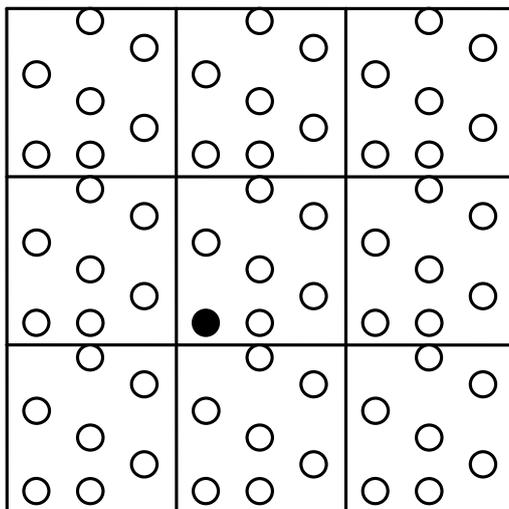


Fig. 2.4 2 dimensional periodic boundary condition.

## 2.7 エネルギースペクトル

本研究では、CNT とポリエチレンの伝熱の解析を格子振動の観点から行う。シミュレーションから得た各原子の速度を次のように離散フーリエ変換する。

$$f_j = \sum_{x=0}^{N-1} v_x \exp\left(-\frac{2\pi i j x}{N}\right) \quad (2.19)$$

$$E_j = \frac{1}{2} m |f_j|^2 \quad (2.20)$$

こうして得られた  $E_j$  は、格子振動のパラメータである振動数、波数に対するエネルギーとなる。振動数に対しては(2.20)式の  $x$  を時間として全ての CNT を構成する炭素原子に対して離散フーリエ変換を行い、周波数に対するエネルギースペクトルを得る。波数に対してはアームチェア型のカイラリティを持つ CNT の最小単位を考え、Fig. 2.5 のように軸方向に直線上に存在する炭素原子に対して(2.20)式の  $x$  を位置にとって離散フーリエ変換を行うことで波数に対するエネルギースペクトルを得る。

同様に、時間と位置の 2 次元離散フーリエ変換を行い、縦軸に振動数を取り、横軸に波数をとることでフォノン分散関係が計算できる。

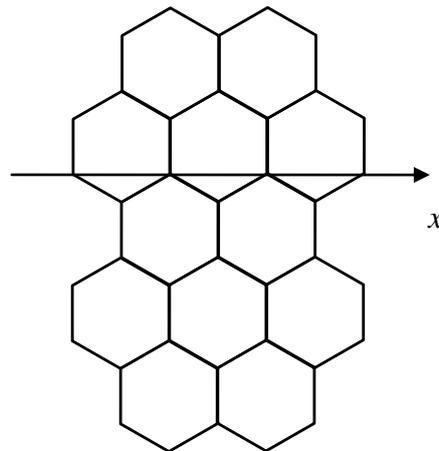


Fig. 2.5 Configurational Fourier transform.

### 第3章 計算結果と考察

### 3.1 計算の指針

様々な条件の下の CNT とポリエチレンからなる系を用意し, CNT のみ 100 K 温度を上昇させて系を緩和させる. CNT の温度制御を始める時間を 10 ps ずつずらして通常 6 回計算を行う. それぞれ緩和させたときの CNT とポリエチレンの温度差をサンプリングし, それらを平均したプロファイルから集中熱容量法を適用して界面熱コンダクタンスを算出し, CNT とポリエチレンの界面の熱伝導を評価する.

シミュレーション全体の工程を Fig. 3.1 に示す. なお, Fig. 3.1 は 1 回の試行から得たデータで平均はとっていない.

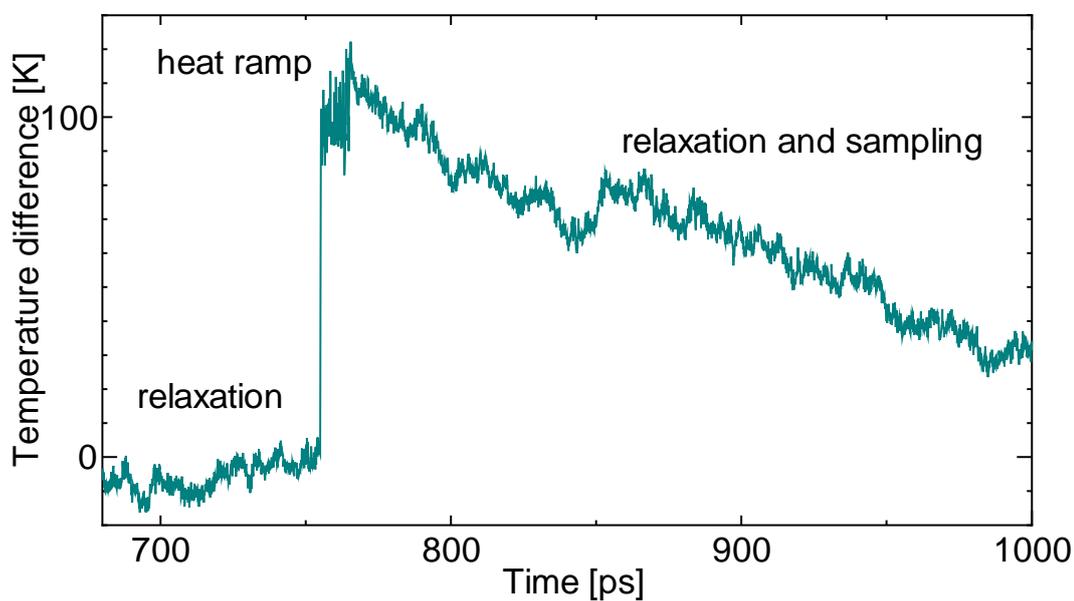


Fig. 3.1 Simulation process.

### 3.2 集中熱容量モデル

本研究では、時間とともに温度場が変化する非定常な現象を扱う。非定常な系を詳細に解析することは困難なので、集中熱容量モデルを適用して解析する。

温度の異なる CNT とポリエチレンが存在する系を考える。物体表面の熱伝達の相対的な大きさを表す Biot 数は次のように定義できる。

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

$L$  は代表長さ、 $K$  は界面熱コンダクタンス、 $\lambda$  は熱伝導率である。Biot 数が小さいとき、つまり、 $L$  が非常に小さいか、 $\lambda$  が非常に大きい物質に対しては、物体内の温度変化を無視して扱うことができる、このモデルを集中熱容量モデルという。ここで扱うのは  $L$  が数ナノメートル程度の物質なので、集中熱容量モデルを適用して解析できる。

実際には、物性値及び状態を、CNT は添え字 CNT で、ポリエチレンは添え字 PE で表すと、物質間を伝わる熱量  $q$  は、Newton の法則より、界面熱コンダクタンス  $K$ 、表面積  $S$  を用いて

$$q = KS(T_{CNT} - T_{PE}) \quad (3.2)$$

となる。また、熱伝達によりそれぞれの物質に出入りする熱量  $q$  が、それぞれの物質の温度に変化を与えるので、密度  $\rho$ 、体積  $V$ 、比熱  $c$  とすると

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

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

(3.2)式を代入し、(3.3)式と(3.4)式から  $q$  を消去して両辺を引くと

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

を得る。この微分方程式は

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

と積分定数  $A$  を用いて解ける。(3.6)式を元にして CNT ポリエチレンの界面熱コンダクタンスを算出する。(3.6)式から、界面熱コンダクタンスを求めるには、高温物質の温度と低温物質の温度差の時間に対する変化をシミュレーションから得て、その温度差を指数関数の型にフィッティングする必要がある。温度差の指数関数へのフィッティングには最小二乗近似法を用いる。フィッティングした温度差のプロファイルが

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

のように、時間の単位を持つパラメータ  $\tau$  を用いて得られたとすれば、(3.6)式と(3.7)式から

$$K = \frac{1}{\left( \frac{1}{\rho_{CNT} V_{CNT} c_{CNT}} + \frac{1}{\rho_{PE} V_{PE} c_{PE}} \right) \tau S} \quad (3.8)$$

と界面熱コンダクタンス  $K$  が算出できる。

比熱の値は固体を仮定して、ボルツマン定数  $k_b$ 、アボガドロ数  $N_A$ 、原子量  $M$  を用いて

$$c = \frac{3k_b N_A}{M} \quad (3.9)$$

とした。また、CNT の表面積  $S$  は Fig. 3.2 のように、500 K における CNT の軸から 1 層目のポリエチレンと CNT 壁のちょうど中間までの距離を半径とした円筒の表面積として計算する。

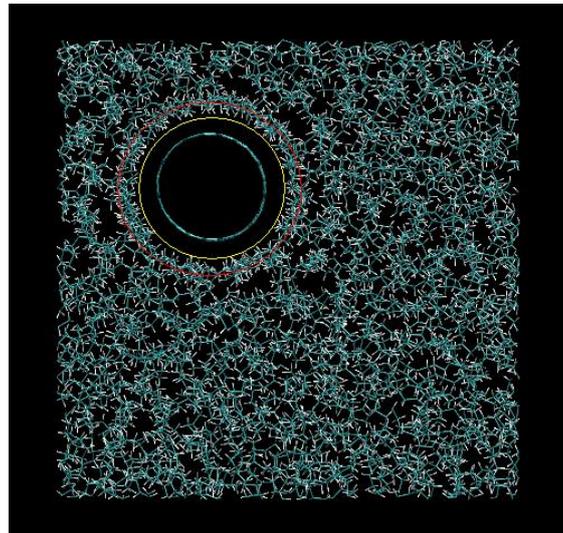


Fig. 3.2 Definition of interface area  $S$ .

The area is denoted by yellow line.

Table 3.1 Lumped heat capacity model parameters.

$\rho_{CNT} V_{CNT}(\text{kg})$	$c_{CNT}(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	$\rho_{PE} V_{PE}(\text{kg})$	$c_{PE}(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	$S(\text{m}^2)$
$1.117 \times 10^{-23}$	$2.076 \times 10^3$	$8.009 \times 10^{-23}$	$1.723 \times 10^4$	$1.957 \times 10^{-17}$

### 3.3 周辺物質の温度と伝熱

はじめに、300 K~700 K とポリエチレンの温度を変化させ、それぞれの場合の界面熱コンダクタンスの値を測定する。

#### 3.3.1 計算方法

周期境界条件を課した  $57.98 \text{ \AA} \times 57.98 \text{ \AA} \times 34.65 \text{ \AA}$  のシミュレーションセルに 1 本の (10,10) のアームチェア型カイラリティを持つ SWNT を配置し、周りを直鎖で炭素数 101 のポリエチレン 34 本で満たす。このようにして得た温度 500 K の CNT とポリエチレンの系を 300 K, 400 K, 600 K, 700 K と温度を変化させて緩和したものを用意する。なお初期条件には Elliott らが粗視化分子動力学を用いてポリエチレンを緩和し、各原子の配置に逆マッピングして作成したもの[26]を用いた。それぞれに対してある時刻から 10 ps 間 CNT のみの温度を制御し、CNT の温度をポリエチレンの温度に対して 100 K 上昇させる。その後、温度制御を止めて NVE アンサンブル下で緩和させて、CNT とポリエチレンの温度差を時間に沿って計測する。得られたプロファイルを最小二乗近似で対数関数にフィッティングして  $\tau$  を求め、界面熱コンダクタンスを算出する。このとき界面熱コンダクタンスが温度によってどのように変化するかを調べる。

### 3.3.2 計算結果

それぞれの温度で系が緩和していく様子を CNT とポリエチレンの温度差から観察したものを Fig. 3.3 に示す.

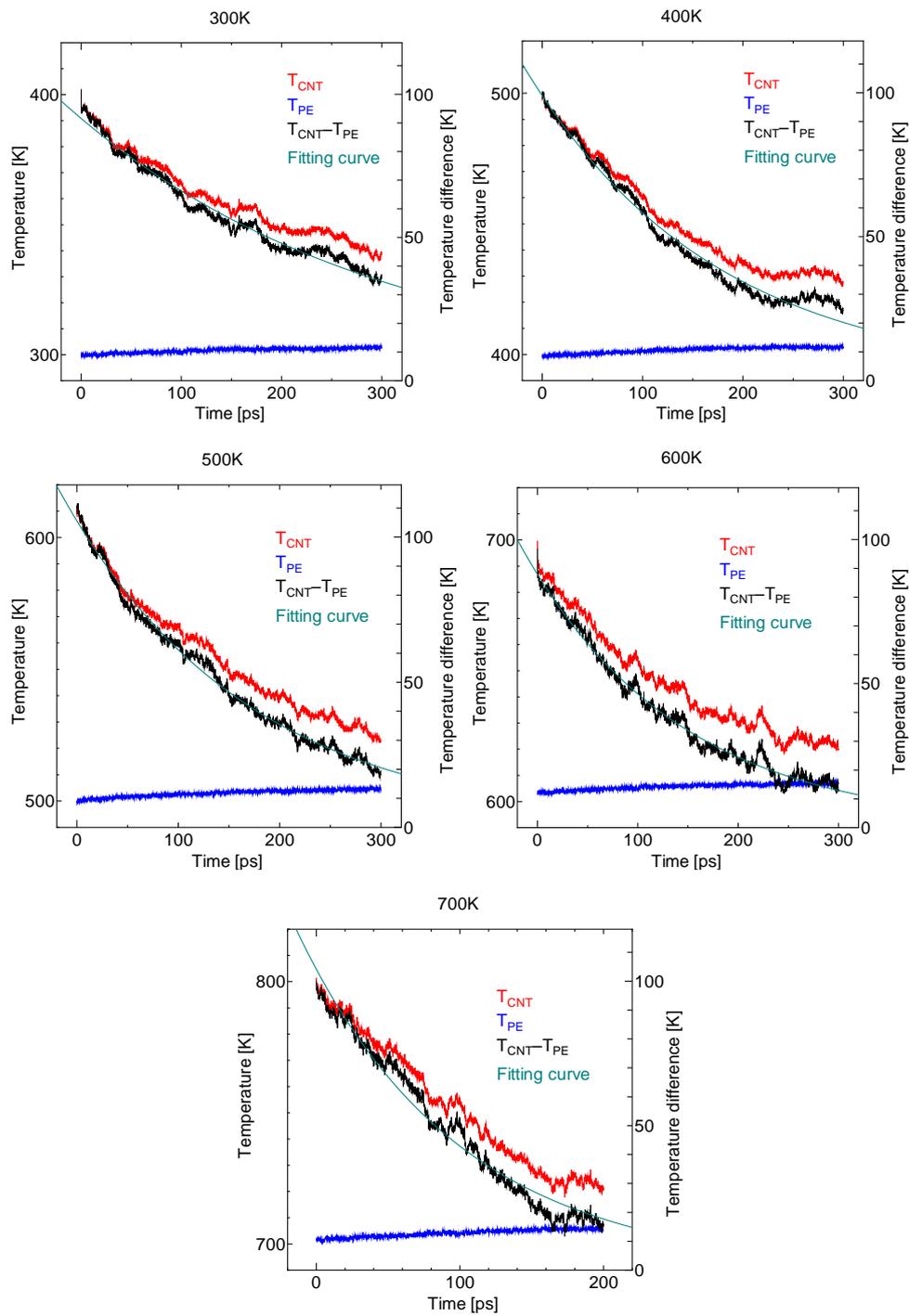


Fig. 3.3 Temperature difference during relaxation.

前述の集中熱容量法の(3.8)式から、界面熱コンダクタンスを求めて、温度に対してプロットしたものを Fig. 3.4 に示す。

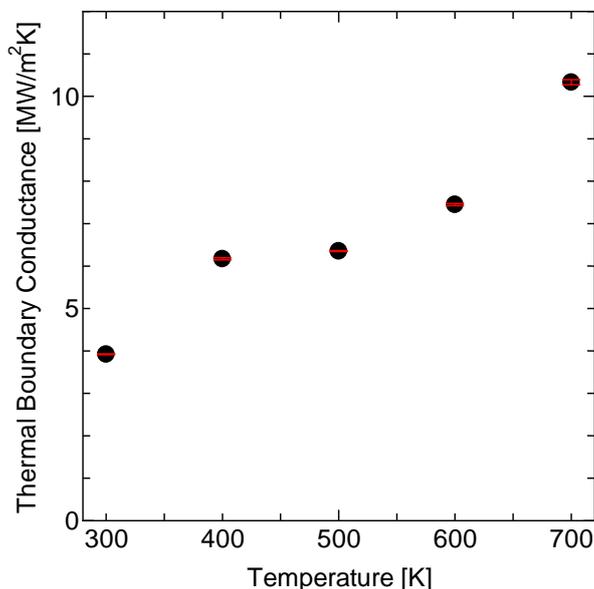


Fig 3.4. Thermal boundary conductance as a function of environmental temperature.

全体として、温度が高いほど界面熱コンダクタンスは高くなる傾向が見て取れる。この傾向は CNT とポリエチレンの系に限らず、一般的によく見られる傾向である[27]。

CNT とポリエチレンの界面を振動が伝わる際には、その振動の周波数が変化せずに伝わる線形な成分と、振動の周波数を変化させる非線形な成分が存在する。一般に、非線形的に振動が伝わる時は、線形的に振動が伝わる時と比べ許容される周波数が増えるために、非線形な振動の伝達の方だけより多くのエネルギーを伝えられると考えられている。この場合では、温度が高くなるほど各原子の位置や速度の平均値からのずれは大きくなり、界面での振動の伝達の、線形な成分に対して非線形な成分が増し、それによって界面での熱伝導が促進される。それにより、Fig. 3.4 のような温度上昇に対する界面熱コンダクタンスの上昇が見られたと考えられる。

CNT 周りのポリエチレンの構造を詳しく調べるため、ポリエチレンを構成する原子が CNT 軸からの距離に対して単位体積あたり存在する数をグラフにした動径分布関数を Fig. 3.5 に示す。また、300 K、500 K、700 K の場合に対してそれぞれのポリエチレンのエネルギースペクトルを比較したものが Fig. 3.6 である。

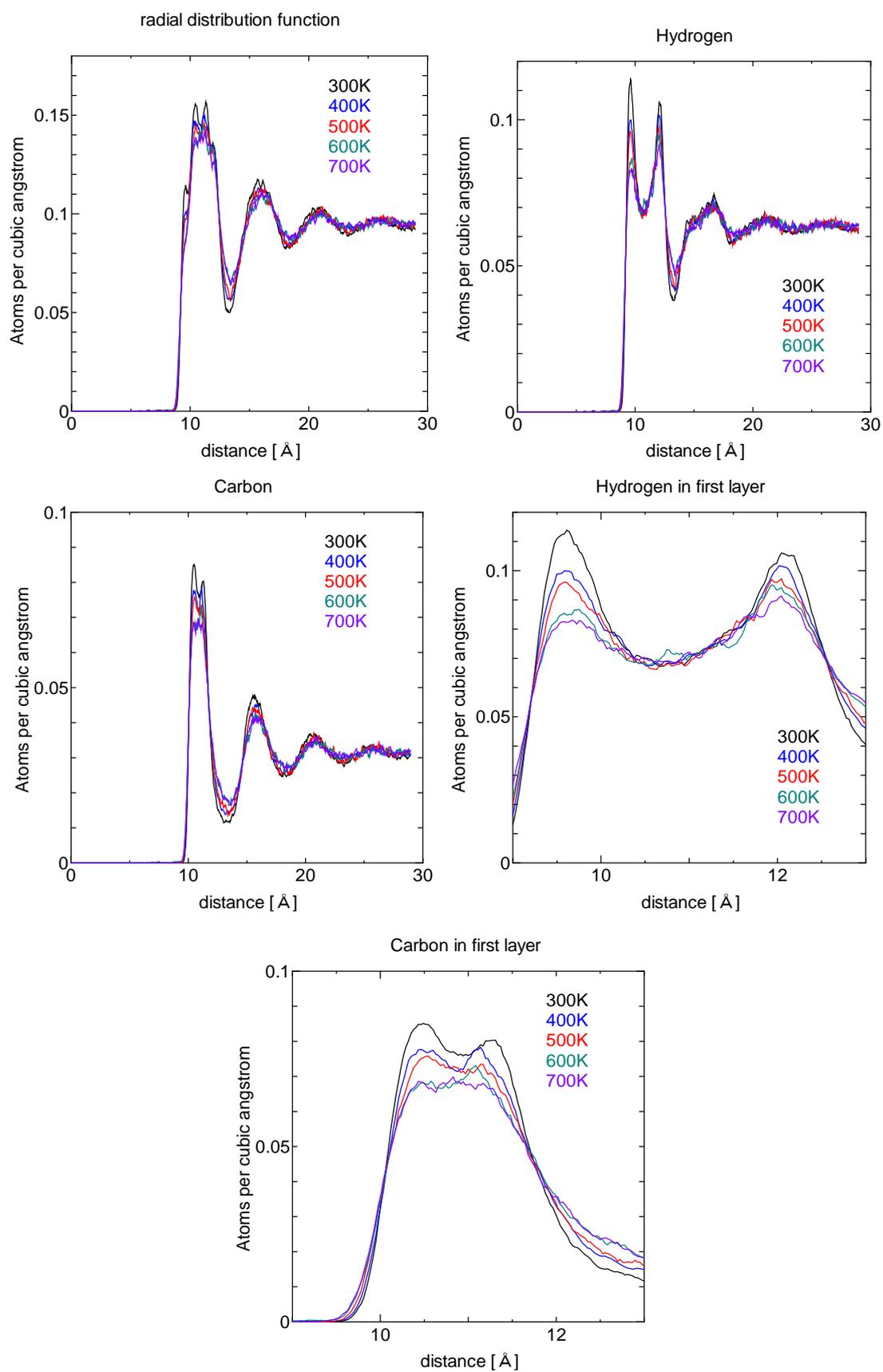


Fig. 3.5 Radial distribution function of polyethylene.

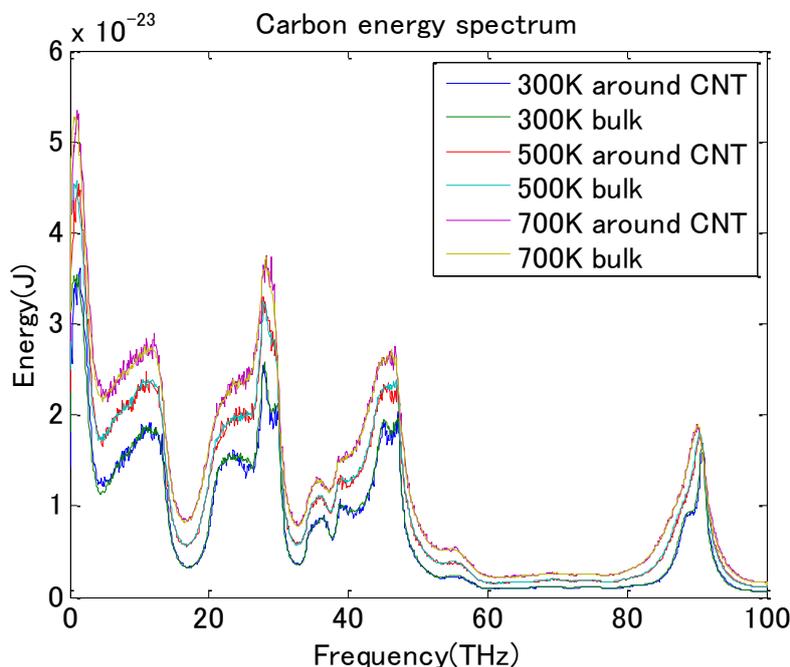


Fig. 3.6 Visualization energy spectra of the adjacent polyethylene layer and bulk polyethylenen

Fig. 3.5 を見ると、ポリエチレンの分布は高温の場合が低温の場合に対して大きな運動エネルギーを持つことから乱れが大きくなり、密度の極大と極小が全体に小さくなっていることがわかる。ポリエチレンを構成する炭素原子、水素原子を別々に見ると違いがさらにはっきり見て取れる。動径分布関数に最も温度の影響が現れるのは 1 層目で、水素原子は低温の場合でははっきり 1 層目のピークが 2 つに割れるが、高温になるとその傾向は弱まる。炭素原子にも同じような傾向が見て取れ、300 K, 400 K では 1 層目のピークは 2 つに割れるが、それ以外では 1 つのピークしか見えない。しかし、Fig. 3.5 はおおむね温度に対して連続的な変化をしており、界面熱コンダクタンスの温度に対する不連続な変化を説明することはできない。

Fig. 3.6 のポリエチレンのエネルギースペクトルは、温度の違いからエネルギーの値は異なるが、CNT の周りのポリエチレンと CNT から十分離れたバルク状態のポリエチレンのスペクトルの形に変化は見られず、このデータから違いは見られなかった。

### 3.4 CNTの振動特性と界面熱コンダクタンス

本節では、CNTとポリエチレンの相互作用は変えず、CNT内のポテンシャル関数を変化させたとき、界面の熱伝導にどのような影響を及ぼすかを解析する。

CNTとその周囲を取り囲む物質の熱伝導は、フォノンの伝搬の観点から研究されている[16, 17]。アルゴン原子とCNTの界面の熱伝導に関して、CNTとアルゴン原子のフォノンの周波数域が一致する領域があるが、その一致した周波数域のみの緩和にかかる時間を見ると、系全体の緩和にかかる時間の10分の1程度しかかからないという報告がある[28]。つまり、異なる物質の間のエネルギーの授受は、共通して持つ周波数域で主に行われると考えられる。

本節では、はじめにCNTを構成する原子間のポテンシャル関数を相似的に変化させることで、CNTの硬さを変化させて、界面熱コンダクタンスがどのように変化するか解析する。

また、上のCNTとアルゴンの例では、低周波数域でアルゴンとのエネルギーの授受に対して全体のエネルギーの授受が遅くなっている。これは、CNT内で周波数の高い固有状態から周波数の低い固有状態にエネルギーが流れる速度が、CNTとアルゴンの界面でエネルギーが流れる速度に比べて遅いからと考えられる。この場合に界面の熱伝導で重要になるのが、CNT内でのフォノンの固有状態間のエネルギー遷移である。

結晶構造をもつ物質を構成する原子間の相互作用は、調和近似と呼ばれる近似によって、平衡点からの距離の2乗に比例するポテンシャルで近似することができる。調和近似は、各原子の平衡位置のひとつがBravais格子の格子点であり、その平衡位置からの変位は、原子間距離に比べて十分に小さいという2つの仮定に基づいている。調和近似によって、簡単に結晶構造に関する様々な定量的結果を得ることができるが、実際の固体の性質の一部は説明できない。例えば、調和近似では結晶の熱膨張は起こらないことになり、調和近似したバルク状態の結晶は無限に大きい熱伝導率を持つ。

ポテンシャルの2次の項である調和項に対して、3次以上の項を非調和項と呼ぶ。この非調和項が及ぼす効果のひとつの解釈として、非調和な相互作用がフォノンをある調和的な固有状態から別の固有状態に遷移させていると考えることができる。前述の通り、固有状態間のエネルギー遷移は界面の熱伝導に無関係でないので、結晶構造を構成する原子の相互作用の非調和効果は結晶界面での熱伝導に無関係ではないと考えられる。本研究では、CNTの結晶構造を構成する炭素原子間のポテンシャルを、(2.2)式のような多項式で表現した。そこで、実際に非調和効果が界面の熱伝導に与える影響を見るために、CNT内の非調和的な相互作用を変化させて界面熱コンダクタンスを解析する。

### 3.4.1 CNT の硬さの影響

#### 3.4.1.1 計算方法

界面熱コンダクタンスの温度依存性を調べる際に用いた 500 K の系を, CNT 内の結合エネルギーを 2 倍, 2 分の 1, 4 分の 1 と変化させる. それらを 500 K で緩和し, 前節と同じように CNT の温度のみ 100 K 上昇させ, それぞれの結合エネルギーの異なる CNT ごとに界面熱コンダクタンスの計算と周波数解析を行う.

#### 3.4.1.2 計算結果

まず, 500 K で緩和した CNT とポリエチレンの系を制御なしで時間発展させたときの, CNT と CNT 周り 1 層目に存在するポリエチレンの速度を 5 fs 毎にサンプリングし離散フーリエ変換して得た周波数領域に対する格子振動のエネルギースペクトルを Fig. 3.7 に示す.

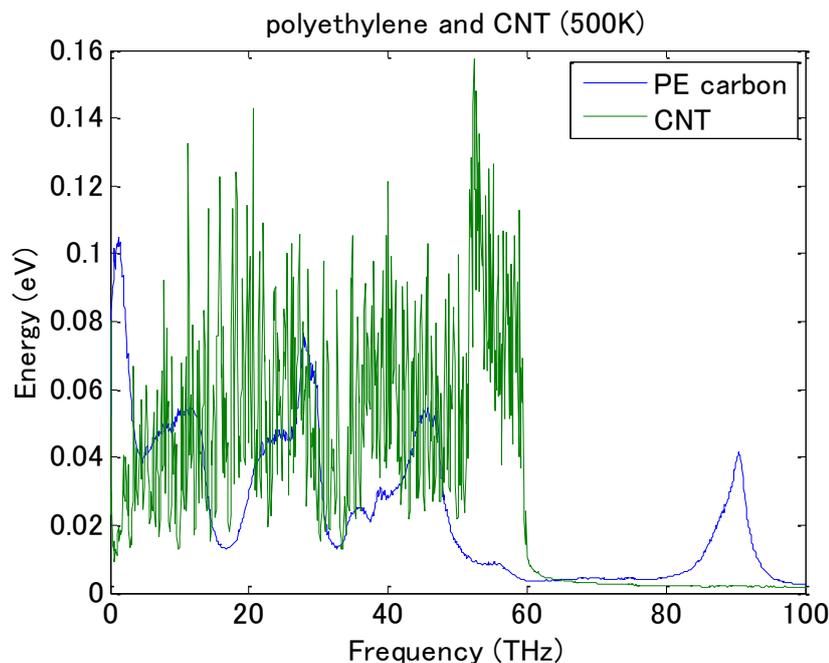


Fig. 3.7 Phonon energy spectra of CNT and polyethylene.

Fig. 3.7 から, 3.3 節で用いた CNT は 60 THz 程度までの振動成分を持っている. 一方, ポリエチレンの炭素原子は 0~50 THz までは連続的にエネルギーが分布している. さらに, ポリエチレンで最も周波数の高い水素原子と炭素原子の結合の振動モードによる 90 THz のピークがある.

CNT のポテンシャルを相似的に変化させて、CNT の温度を 100 K 上昇させ、系を緩和したときの温度の時間変化を Fig. 3.8 に、ポテンシャル関数の係数と界面熱コンダクタンスの関係が Fig. 3.9 である。それぞれの CNT を緩和した後、5 fs 毎に速度をサンプリングし、CNT に対する円筒座標系に直して 2 次元離散フーリエ変換し、それぞれの成分を平均して求めた CNT のフォノン分散関係を Fig. 3.10 に示す。

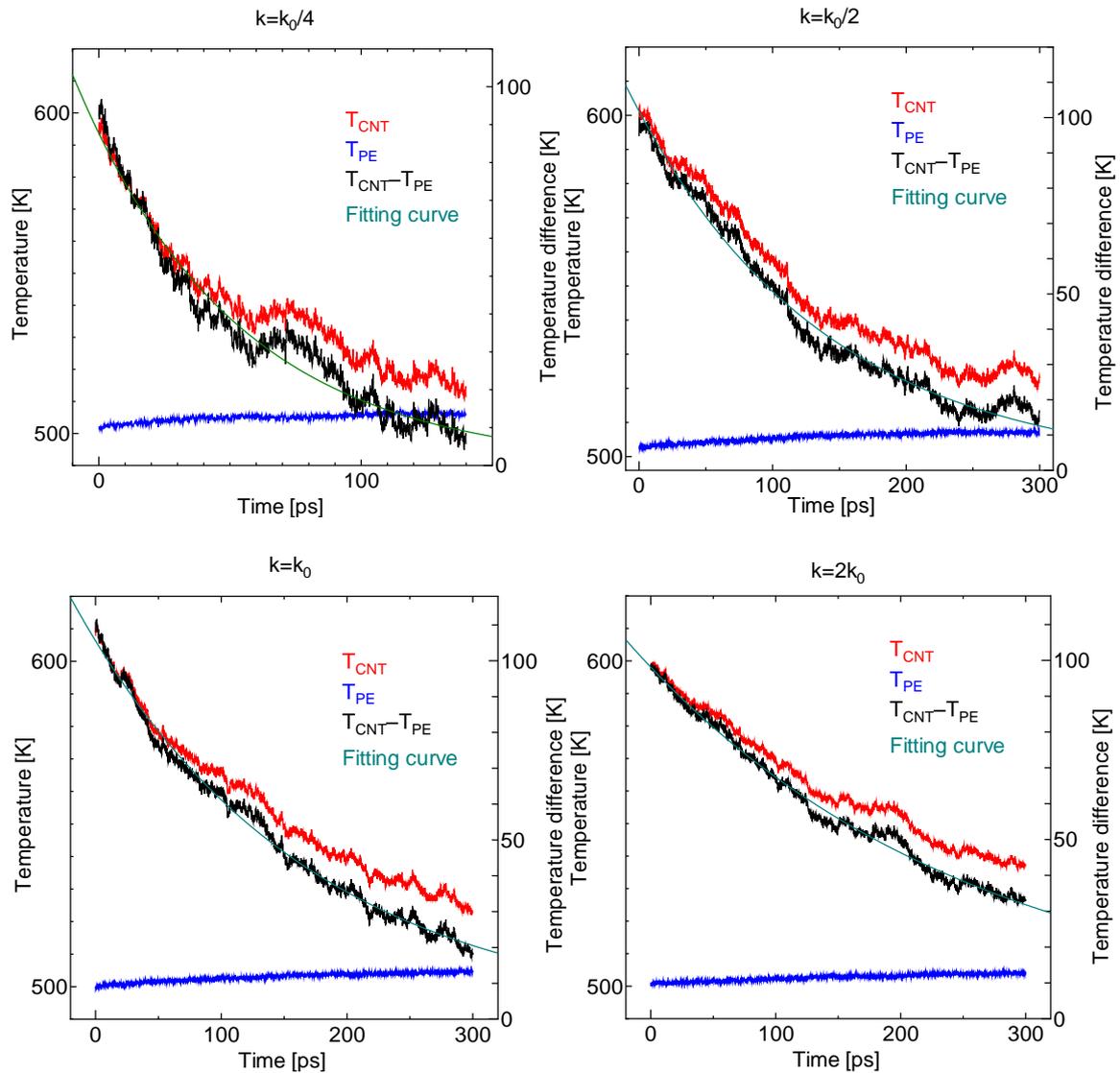


Fig. 3.8 Temperature difference between CNT and surrounding polyethylene during relaxation for various values of CNT force constants.

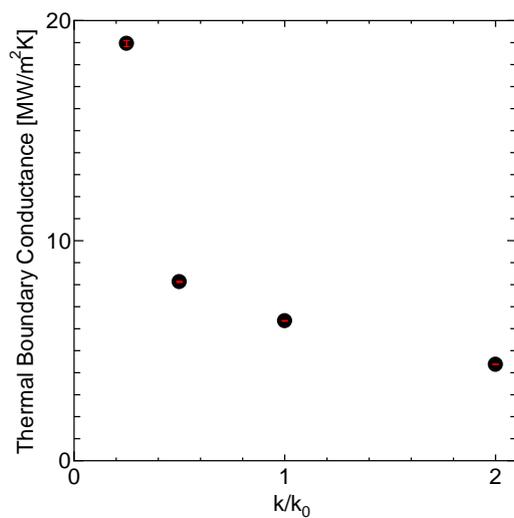


Fig. 3.9 Thermal Boundary Conductance as a function of  $k/k_0$ .

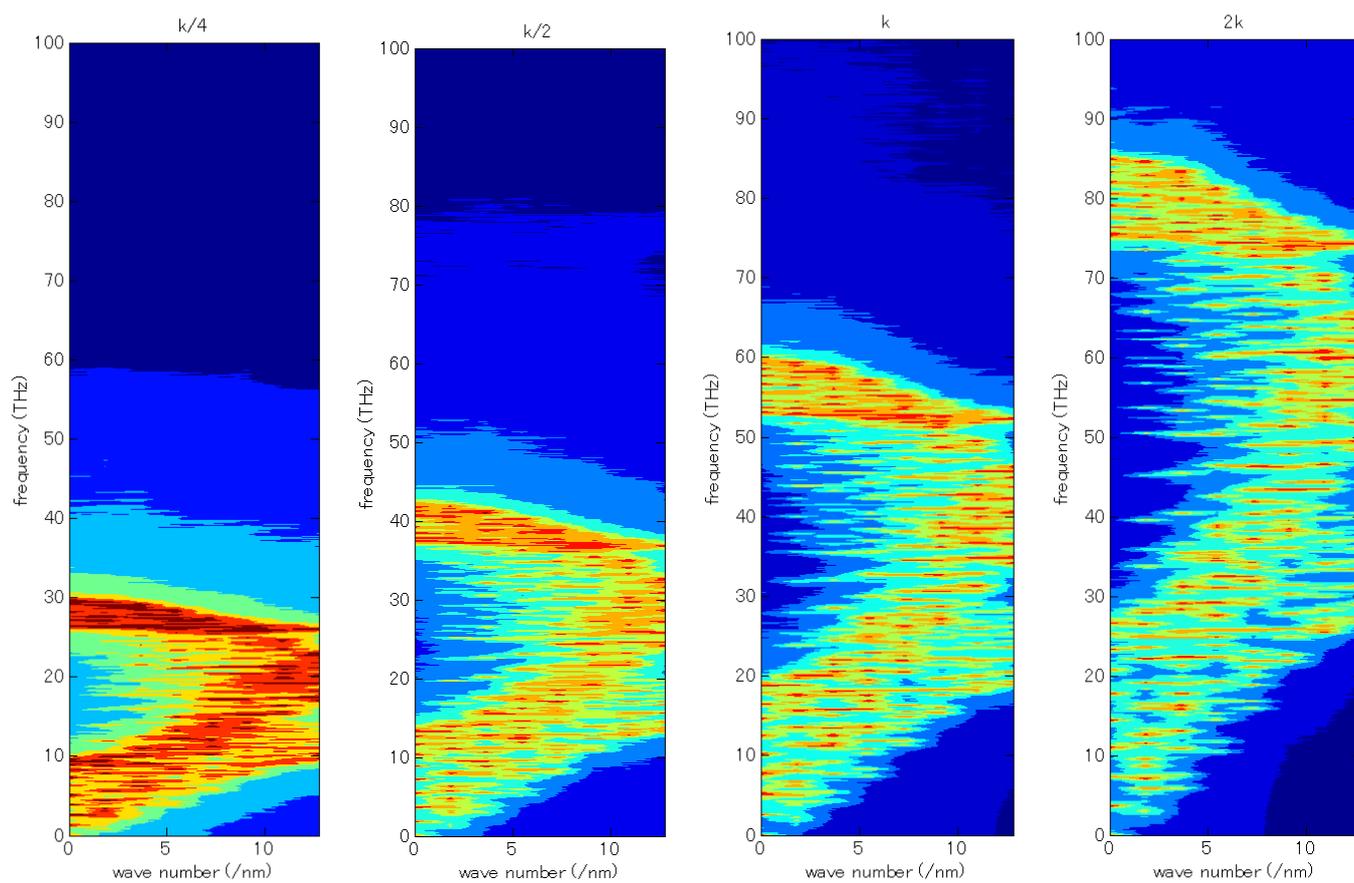


Fig. 3.10 Phonon dispersion relation of CNTs with different force constants.

Fig. 3.10 を見ると、CNT のフォノン分散関係は、ポテンシャルを相似的に変化させたとき、同じように相似的に変化していることがわかる。さらに、1次元のバネマス系の固有振動数は、ばね定数  $k$ 、質量  $m$  としたとき

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.10)$$

であることから考えられるように、ばね定数  $k$  に相当するポテンシャル関数を  $n$  倍したとき、振動数  $f$  は  $n^{-1/2}$  倍されている。

Fig. 3.9 のように得られた界面熱コンダクタンスを、ポテンシャルのばね定数の倍率  $k/k_0$  に対してプロットすると、ばね定数が小さいときに界面熱コンダクタンスが高くなる傾向が見られる。この結果は本節冒頭で述べた、2物質間の伝熱は2物質に共通する周波数で主に行われるという解釈が、 $k=2k_0$ 、 $k=k_0$ 、 $k=k_0/2$  の場合ではできる。しかし、 $k=k_0/2$  と  $k=k_0/4$  のときは、どちらも高温側物質の CNT がもつエネルギーの周波数が低温側のポリエチレンの周波数中に全て含まれるにも関わらず、 $k=k_0/4$  の場合の界面熱コンダクタンスは  $k=k_0/2$  のものに比べて2倍以上も大きいことを説明することはできない。Fig. 3.9 では、CNT の持つ周波数が低いほど界面熱コンダクタンスが高くなる。これは、CNT とポリエチレンの間や、ポリエチレンとポリエチレンの間の弱い力によって生じる振動と同程度の周波数を持つエネルギーが CNT とポリエチレン界面で伝わりやすいと解釈できる。

### 3.4.2 CNT の非調和効果

#### 3.4.2.1 計算方法

次に、非調和効果を調べるために、CNT を構成する炭素原子同士の結合長に対するポテンシャルの、3次と4次の項の係数を変化させ、500 K で緩和し、CNT のみ 100 K 加熱して、界面熱コンダクタンスを測定する。ここでは、ベースである 3.3 節の 500 K の系に対して、非調和項の係数を、Brenner が化学気相成長法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 Brenner-Tersoff ポテンシャル[29]を参考として大きくしたものと、非調和項の係数を 10 分の 1 とし、非調和効果をほぼゼロとしたものの 2 つを用意した。(2.2)式において、それぞれの係数の値は Table 3.2 の通りである。それぞれのポテンシャルを 1 回微分して得た力のグラフを Fig. 3.11 に示す。

Table 3.2 Anharmonic parameters.

	$k(\text{J}/\text{\AA}^2)$	$r_0(\text{\AA})$	$k'(\text{J}/\text{\AA}^3)$	$k''(\text{J}/\text{\AA}^4)$
base	$1.661 \times 10^{-20}$	1.42	$-8.305 \times 10^{-21}$	0
largek	$1.661 \times 10^{-20}$	1.42	$-2.492 \times 10^{-20}$	$3.322 \times 10^{-20}$
smallk	$1.661 \times 10^{-20}$	1.42	$-8.305 \times 10^{-22}$	0

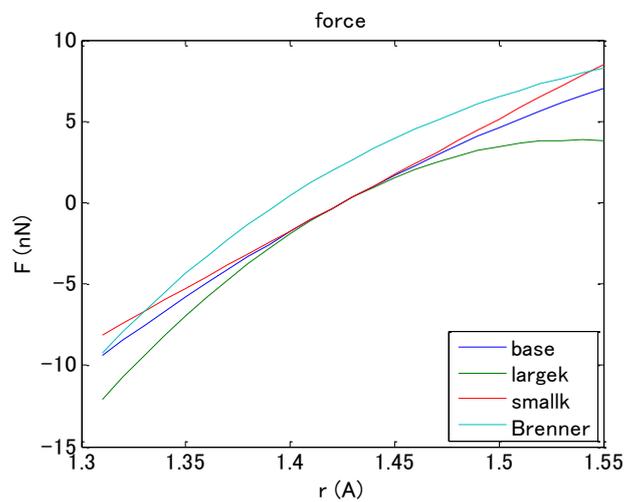


Fig. 3.11 Force between C\_Rs.

### 3.4.2.2 計算結果

3.3 節で用いた CNT の原子間ポテンシャルの非調和項を大きくした場合，小さくした場合，3.3 節で用いたもののそれぞれのフォノン分散関係を Fig. 3.12 に示す．

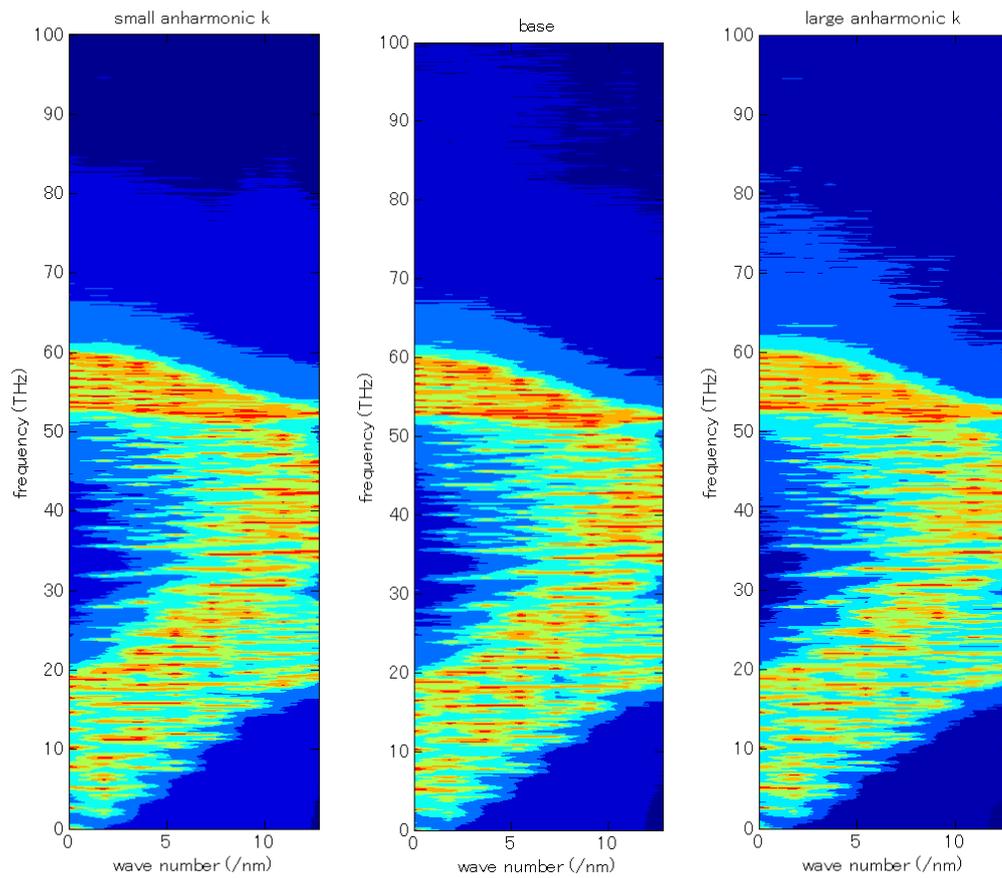


Fig. 3.12 Phonon dispersion relation of CNTs with different strength of CNT anharmonicity.

結晶構造における非調和な相互作用は、フォノンをある固有状態から別の固有状態に移させる。このことは、分散関係上では調和的な固有状態のにじみとして現れる。Fig. 3.12では、非調和項の大きいCNTほど分散関係のにじみが大きくなっている。

Fig. 3.13にそれぞれのCNTの温度を100 K上昇させ、緩和していく様子を示す。その結果に対する界面熱コンダクタンスはTable 3.3の通りとなった。

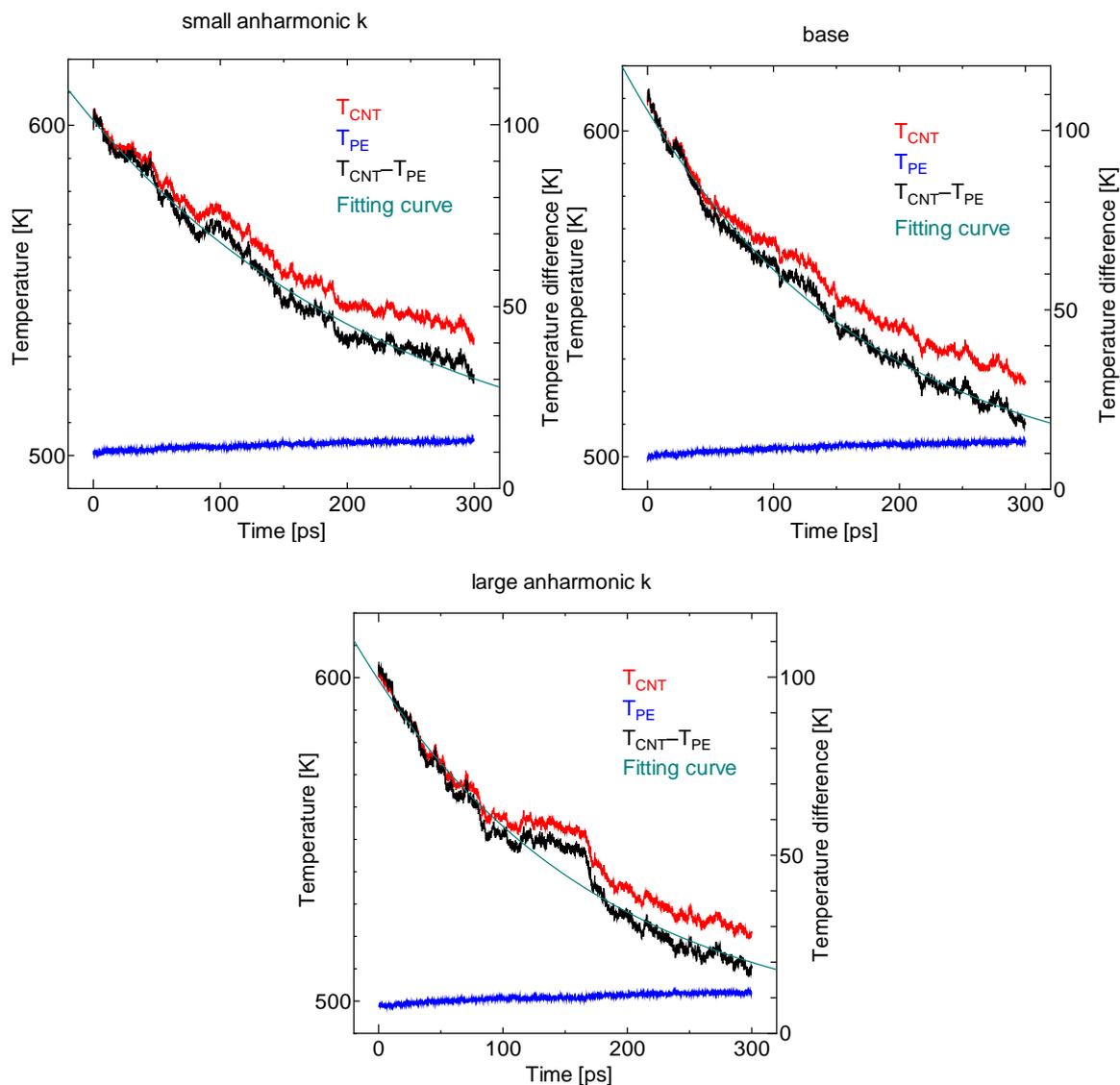


Fig. 3.13 Temperature difference between CNT and polyethylene during relaxation for different strength of CNT anharmonicity.

Table 3.3 Thermal boundary conductance.

	small anharmonicity	base	large anharmonicity
Thermal Boundary Conductance (MW/m <sup>2</sup> K)	4.69	6.35	6.22

非調和項を小さくしたものは、界面熱コンダクタンスが下がり、界面での熱伝導が起こりにくくなった。一方、元の CNT に対して非調和項の係数を大きくしたものは、CNT ポリエチレン界面熱コンダクタンスの変化は見られなかった。非調和効果の増加による CNT のフォノンの固有状態の遷移は、ある程度までは界面の熱伝導を担う周波数域へのフォノンの遷移を促進することで界面熱コンダクタンスが上昇すると考えられる。

## 第 4 章 結論

CNT 複合材の伝熱特性の解明のため、分子動力学法を用いて CNT とポリエチレンの界面熱コンダクタンスを温度や CNT のパラメータを変更しながら計算し、その結果についてフォノン伝搬の観点から解析を行った。

CNT ポリエチレンの界面熱コンダクタンスは、500 K の場合に  $6.35 \text{ MW/m}^2\text{K}$  となった。ポリエチレンの温度を 500 K より低くした場合、400 K ではあまり変化が見られなかったが、300 K では明らかに界面熱コンダクタンスは低くなる。500 K から温度を上げていった場合は、非線形な熱伝導が強まることで、温度の上昇に対して界面熱コンダクタンスは増した。CNT のばね定数を変化させ CNT の硬さを変えると、CNT が硬いものほど界面熱コンダクタンスは低くなる。硬い CNT は高い振動数のフォノンを持っているが、CNT とポリエチレン界面ではそのような高い振動数のエネルギーはあまり伝わらず、分子間ポテンシャルやポリエチレンの長波長モードに由来する低い振動数を持つエネルギーが主に伝わると考えられる。また、CNT 内の結合の非調和項の係数を変化させて CNT ポリエチレン界面の伝熱での非調和効果を見たところ、CNT 内で界面の熱伝導に支配的な固有状態へのフォノンの遷移が促進されたことが原因となり、非調和項の係数が大きいものほど界面熱コンダクタンスは上昇する。このように、CNT とポリエチレンの間の原子の相互作用は変えずとも、CNT の性質を変化させることで 2 物質間の伝熱は大きく変化する。

今後は、一般的な CNT のポテンシャル関数である Brenner-Tersoff ポテンシャルを適用すること。CNT 周りのポリマーの構造や、今回は考えなかった圧力などのパラメータとの界面熱コンダクタンスの関係の解析を行うことが課題となる。

## 参考文献

- [1] H.W.Kroto, J.R.Heath, D.C.Brien, R.F.Curl and R.E.Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] S.Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [3] S.Iijima and T.Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [4] D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.de Vires, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez and R.Beyers, *Nature*, **363**, 605 (1993).
- [5] 斉藤弥八 カーボンナノチューブの材料科学入門, コロナ社, (2005).
- [6] J.Hone, M.Whitney, C.Piskoti and A.Zettl, *Phys.Rev.B*, **59-4**, R2514 (1999).
- [7] P.Kim, L.Shi, A.Majumdar and P.L.McEuen, *Phys.Rev.Lett.*, **87**, 215502 (2001).
- [8] C.Yu, L.Shi, Z.Yao, D.Li and A.Majumdar, *Nano Lett.*, **5**, 1842 (2005).
- [9] E.Pop, D.Mann, Q.Wang, K.Goodson and H.Dai, *Nano Lett.*, **6**, 96 (2006).
- [10] S.Maruyama, *Physica B*, **323**,193 (2002).
- [11] S.Maruyama, *Nanoscale Microscale Thermophys.Eng.*, **7**, 41 (2003).
- [12] N.Mingo and D.A.Broido, *Nano Lett.*, **5**, 1221 (2005).
- [13] J.Wang and J.S.Wang, *Appl.Phys.Lett.*, **88**, 111909 (2006).
- [14] C.W.Chang, et al., *Phys.Rev.Lett.*, **101**,075903 (2008).
- [15] J.Shiomi and S.Maruyama, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **47**, 2005 (2008).
- [16] S.T.Huxtable, et al., *Nature Mater.*, **2**, 731 (2003).
- [17] S.Shenogin, et al., *J.Appl.Phys.*, **95**, 8136 (2004).
- [18] C.F.Carlborg, et al., *Phys.Rev.B*, **78**, 205406 (2008).
- [19] R.Haggenmueller, C.Guthy, J.R.Lukes, J.E.Fischer and K.I.Winey, *Am.Chem.Soc.*, **40**, 2417 (2007).
- [20] C.Wei, D.Srivastava and K.Cyo, *Nano Lett.*, **2**, 647 (2002).
- [21] M.B.Bryning, D.E.Milkie, M.F.Islam, J.M.Kikkawa, and A.G.Yodh, *Appl.Phys.Lett.*, **87**, 161909 (2005).
- [22] W.Smith and T.Foster, *J.Molec.Graphics*, **14**, 136 (1996).
- [23] H.Sun, S.J.Mumby, J.R.Maple and A.T.Hagler, *J.Am.Chem.Soc.*, **116**, 2978 (1994).
- [24] A.K.Rappe, C.J.Casewit, K.S.Colwell, W.A.Goddard III and W.M.Skiff, *Am.Chem.Soc.*, **114**, 10024 (1992).
- [25] J.A.Elliott, J.K.W.Sandler, A.H.Windle, R.J.Young, and M.S.P.Shaffer, *Phys.Rev.Lett.*, **92**, 095501 (2004).
- [26] J.Elliott (unpublished)
- [27] P.E.Hopkins and P.M.Norris, *Journal of Heat Transfer*, **131**, 022402 (2009).
- [28] C.F.Carlborg, J.Shiomi, and S.Maruyama, *Phys.Rev.B*, **78**, 205406 (2008).
- [29] D.W.Brenner, *Phys.Rev.B*, **42-15**, 9458 (1990).

## 謝辞

私が丸山・塩見研究室で研究を始めて以来 1 年が経ちました。丸山先生、塩見先生のご指導のおかげで、この論文を完成させることができました。

丸山先生は多忙な中研究会などでご指導いただき大変お世話になりました。塩見先生には分子動力学法の基礎、データの解析方法、理論を一から教えていただき、研究の方針を示していただき感謝しています。お会いすることはありませんでしたが、本研究の基本的なデータは Cambridge 大学の James Elliott 先生のものを使わせていただきました。Elliott 先生の協力なしにはこの研究はありませんでした。ありがとうございます。

車さんは私と研究内容が近いこともあり、何度も研究について相談に乗っていただきました。千足さんにはそれでも解決しない問題を解説していただきました。佐藤さんには研究室の計算機の管理でお世話になりました。同じ計算班のひとつ上の松尾さんには計算の基本的なことを教えていただきました。

研究室での生活では、井ノ上さんら修士 1 年の方には研究室の行事の企画でお世話になりました。また、同学年の北畠君、平松君、堀君、小林君のおかげで 1 年間楽しく研究室で過ごすことができました。前田先生、Erik さん、渡辺さん、寺尾さん、Xiangrong さん、石川さん、Zhao さん、相川さん、Houbo さん、西村さん、岡部さん、Theerapol さん、Chen さん、全ての研究室のメンバーに感謝したいと思います。

以上

通し番号 1 - 44 ページ完

卒業論文

平成 22 年 2 月 5 日提出

指導教員 塩見 淳一郎 講師

80241 飛田 翔