

# 炭素ナノチューブの熱伝導に関する分子動力学

## Molecular dynamics simulation of heat conduction in a carbon nanotube

正 丸山 茂夫 (東大)

崔 淳豪 (東大)

Shigeo MARUYAMA and Soon Ho CHOI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

The heat conduction in finite length single walled carbon nanotubes (SWNTs) was simulated by the molecular dynamics method with the Tersoff-Brenner bond order potential. Temperature at each end of a SWNT was controlled by the phantom technique, and the thermal conductivity was calculated from the measured temperature gradient and the energy budgets in phantom molecules. The thermal conductivity was measured for two different diameter SWNTs with various lengths from 3 nm through 200 nm. Since the phonon mean free path is estimated as order of 100nm ~ 1 $\mu$ m, heat conduction of nanotubes with less than 1 $\mu$ m length should have the nearly 'ballistic' features with much less apparent thermal conductivity than infinitely long nanotubes. The Fourier's law of heat conduction may not be obeyed for these almost one-dimensional materials when rather high heat-flux conditions. The measured thermal conductivity did not converge to a finite value with increase in tube length, but an interesting power law relation was observed. The basic heat conduction mechanism was explored through the phonon dynamics extracted from the molecular dynamics simulations. The phonon density of states and phonon dispersion relations were directly calculated from the simulated results.

*Key Words:* Molecular Dynamics Method, Carbon Nanotube, Heat Conduction, Phonon

### 1. はじめに

ナノテクノロジーの代表的材料である単層炭素ナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube, SWNT)は、軸方向の熱伝導率がダイヤモンドを越えて物質の中で最大となると予想され、極めて特異な熱デバイス開発の可能性を秘めている。さらに、分子動力学法によって固体内の熱伝導や界面熱抵抗をフォノンの伝搬と関連して解析する第一段階としてのモデル材料としても一次元的幾何学形状のSWNTは最適である。著者らは、既報において<sup>(1)</sup>分子動力学法によるナノチューブの熱伝導の検討を行い、phantom法を用いた計算で熱伝導率の見積もりとフォノンの分散関係の見積もりが可能であることを示した。本報では、ナノチューブの長さの影響と温度効果について検討するとともに、フォノンの分散モードに関するより詳細な検討を試みた。

### 2. 計算方法

計算方法は既報とほぼ同様であるが、既報において面内振動数が実験より30%程度も低く計算されたため、炭素原子間相互作用に関してはTersoff-Brennerポテンシャルで力定数をより再現するといわれるパラメータセット<sup>(2)</sup>(Table 2)に変更した。さらに、温度制御方法を若干変更するとともに、周期境界条件とする場合も検討した。運動方程式の数値積分には速度Verlet法を用い、時間刻みは0.5 fsとした。温度制御に関しては、ナノチューブ両端の単位格子長分[(5,5)では20原子]を固定分子とし、その内側の同数の原子をphantom分子としてLangevin法による温度制御を課した<sup>(1)</sup>。また、両端を周期境界とする場合には、固定分子は用いず、ナノチューブ左端部分を低温のファントム分子、中央部分を高温のファントム分子として制御した。ここで、phantom制御のパラメータであるデバイ温度 $\theta_D$ は、ダイヤモンドの値を適用し2500Kとした。なお、初期条件における炭素原子間の結合長によって軸方向の長さを拘束してしまうので、設定温度における予備的な計算によって軸方向の歪みと半径方向の歪みを測定してこれらが等しく緩和するように決めた。具体的には、(5,5)について結合長 $a_{cc} = 1.4595\text{\AA}$ 、(10,10)について $a_{cc} = 1.4520\text{\AA}$ とした。

### 3. 計算結果と考察

Fig. 1に両端固定の場合の計算例を示す。ナノチューブの幾何学形状はアームチェア型で直径が約7.0  $\text{\AA}$ の(5,5)

で長さは202nmとした(16000原子)。両端のphantom分子の設定温度はそれぞれ290Kと310Kとし、速度スケールングによる温度補償の後にphantom分子のみによる熱授受を行い、結果的に得られた軸方向温度分布をFig. 1に示した。phantom分子への制御量から熱流束は、比較的早期に収束するが、温度分布が安定するまでに1nsの計算と平均温度分布を求めるために1nsの積算平均を行った。熱流束と温度勾配よりフーリエの式により熱伝導率 $\lambda$ が求まる。ここで、断面積としては、直径まわりの幅3.4 $\text{\AA}$ の環状領域とした。

Fig. 2に(5,5)と(10,10)について300Kにおける熱伝導率に対する長さの影響をまとめた。温度勾配の収束が悪くデータのばらつきが大きい、200nm程度の長さまでで熱伝導率が収束しているとは考えにくく、むしろ、Fig.2中に(5,5)にフィットした実線のおおよそ0.36程度の指数で発散すると考えられる。また、この傾向は軸方向に周期境界条件を課している場合にも同様であった。従来のナノチューブに関する分子動力学法計算が、軸方向の周期境界条件を仮定し、非平衡分子動力学法<sup>(3,4)</sup>やGreen-Kuboの公式

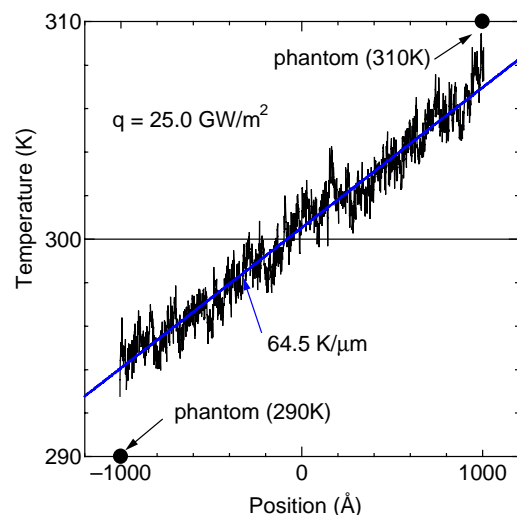


Fig. 1. Temperature distribution along a (5,5) nanotube with 202nm length.

(5)に基づく平衡分子動力学法によって無限長における熱伝導率を外挿するような計算であるのに対して、本来の長さを考慮すると明らかに異なる傾向となることが分かる。また、熱伝導率は長さ 10nm 程度で収束するとの報告があるが(5)、これは周期境界のもとでの計算手法上の収束であり、物理的な長さの影響とは別ものと考えられる。この熱伝導率の発散は、1 次元系のモデル計算で熱伝導率が長さの 3.5 乗や 2/5 乗に比例して発散すると議論されている(6)ものと類似で、ナノチューブの 1 次元性が現れているものと解釈できる。

Fig. 3 には、系の温度を変えたときの熱伝導率の変化を示した。温度が低いときには温度勾配の収束が悪くなり、計算結果の解釈が困難となるが、短いチューブにおいては、50K 程度でピークをもつ結果となり、比較的長いチューブでは、20K 程度から温度の上昇とともに熱伝導率が単調に減少する結果となった。実験的には、単独の SWNT の測定は存在せず、磁場中である程度方向のそろったマットや MWNT の測定結果が数 K の低温から 400K 程度まで単調に熱伝導率が增大する傾向を示すのに対して、分子動力学計算によると 100K 程度(3)や 300K 程度(4)でピークを持つ熱伝導率が報告されている。さらに、グラファイトファイバーでは 170K 程度でピークをもつ熱伝導率特性となる(7)。従来の固体物理の解釈では、熱伝導率 $\lambda$ はそれぞれのフォノンのモードの総和として、 $\lambda = \sum c_v l v$ と表現される。低温ではフォノンの平均自由行程  $l$  は系のもつ本質的な境界散乱や不純物散乱に支配されて温度に依らず、温度の上昇とともに励起されるフォノンが増え、熱容量  $c_v$  が増大するために増加すると考えられる。一方、高温においては、Umklapp 過程によるフォノン散乱による平均自由行程の減少が卓越すると考えられている。この場合には、熱伝導率が  $1/T$  に比例して減少するとされているが、Fig. 3 の熱伝導率変化もおおよそこの傾向で説明できる。古典分子動力学法によって、低温におけるフォノンの励起と比熱の変化を十分に表現できているか否かは疑問があり、デバイ温度が 2000K にもなる状況での比熱の見積もりが問題となる。

フォノンの動的な解析の第一歩として、速度のパワースペクトルによるフォノンの状態密度

$$D_\alpha(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \quad (2)$$

および、分散関係を求めるために各原子の平均位置  $\mathbf{r}$  からのずれ  $\mathbf{r}'$  を実空間  $z$  方向の座標と時間の関数として、以下のように 2 次元時空間 Fourier 変換を求めた。

$$R'(k, \omega) = \int dt r'(z, t) \exp(ikz - i\omega t) \quad (3)$$

Fig. 4 に(5,5) SWNT について長さ 101nm の場合の結果を示す。フォノンの分散関係は Tight binding 法などを用いた理論的な結果とほぼ一致し(7)、群論より決まる 36 本の分散を示している。半径方向の変位より求めた分散関係に卓越して現れる比較的低波数の振動モードはチューブ直径の伸縮などのモードと対応するとともに、横波の音響モードが  $k$  および  $\omega$  の小さいところで一定の群速度  $v = d\omega/dk = 7\text{km/s}$  程度で観察される。また、 $z$  方向及び  $\theta$  方向の分散には、 $1600\text{cm}^{-1}$  程度の面内振動の光学モードが強く観察されるとともに、低波数部分にはそれぞれ縦波の音響モード(17km/s 程度)とナノチューブに特有のねじれ振動モード(10km/s 程度)が観察される。これらの群速度も従来の見積もり(7)とおおよそ一致する。

参考文献

1. Maruyama, S. & Choi, S., *Therm. Sci. Eng.*, **9**-3 (2001), 17.  
2. Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42**-15 (1990), 9458.

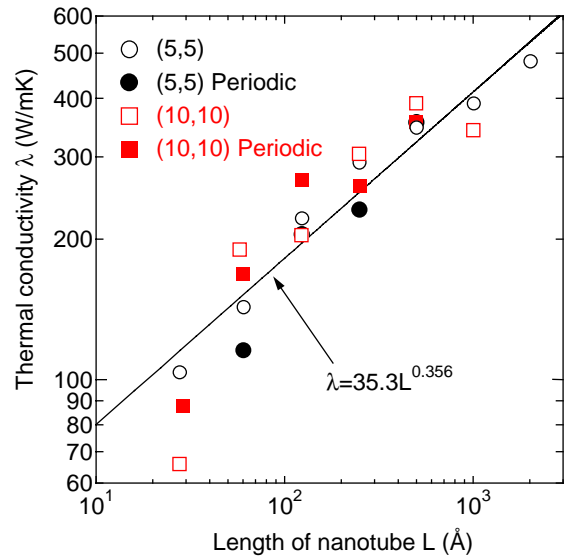


Fig. 2. Dependence of thermal conductivity on length of nanotubes for 300K.

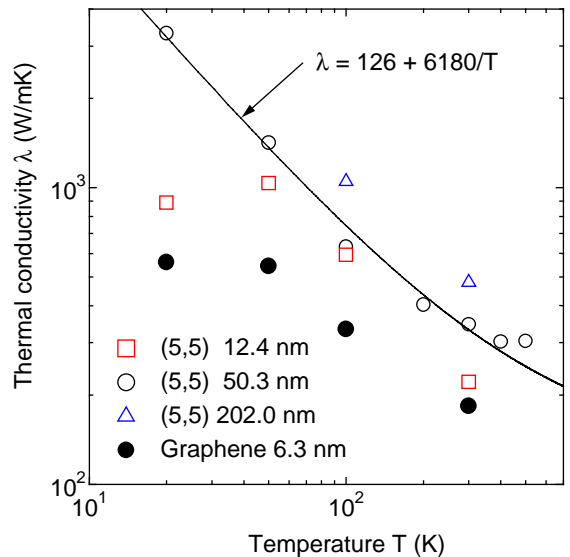


Fig. 3. Temperature dependence of thermal conductivity.

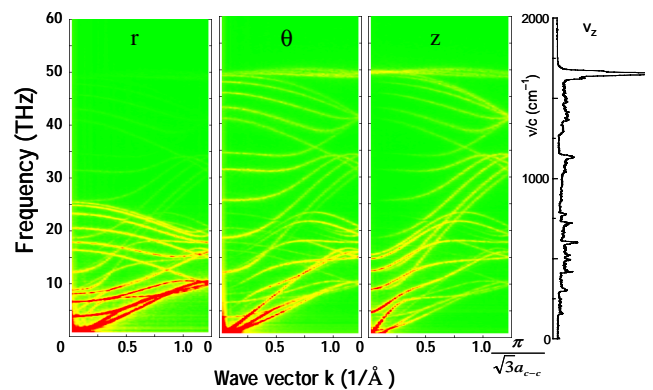


Fig. 4 Phonon dispersion relation and photon density of states for (5,5) SWNT.

3. Berber, S. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84**-20 (2000), 4613.  
4. Osman, M. A. et al., *Nanotechnology*, **12**-1 (2001), 24.  
5. Che, J. et al, *Nanotechnology*, **11**-2 (2000), 65.  
6. Lepri, S., *Eur. Phys. J. B*, **18** (2000), 441.  
7. Dresselhaus, M.S. & Eklund, P.C., *Adv. Phys.*, **49**-6 (2000), 705.