

カーボンナノチューブによる熱伝導の分子動力学*

丸山 茂夫[†] 崔 淳豪[†]

Molecular Dynamics of Heat Conduction through Carbon Nanotube

Shigeo MARUYAMA and Soon Ho CHOI

Abstract

The heat conduction along a single walled carbon nanotube (SWNT)[1-4] was simulated by the molecular dynamics method with the Tersoff-Brenner bond order potential [5,6]. One of the purposes of this study is to clarify the thermal conductivity of carbon nanotubes, which is speculated to be higher than any other material along the cylindrical axis. Very recently, measurements of thermal conductivity of a 5 μm thick deposited “mat” of SWNTs were reported for randomly oriented [7] or magnetically aligned [8] conditions. Comparing with the temperature dependence of electrical conductance in the same condition, it was concluded that the contribution of electrons to the thermal conductivity is negligible in all temperature range [7,8]. Quickly following those experiments, several preliminary molecular dynamics simulations [9-11] showed very high thermal conductivity such as 6600 W/mK at 300 K [9]. However, the estimated values of thermal conductivity were widely different from one another. Another purpose of this study is the preliminary connection of molecular dynamics techniques to the solid-state heat conduction usually discussed as “phonon transport” in solid physics. In principle, the molecular dynamics simulation should be used to obtain information for phonon transport dynamics [12,13] such as phonon dispersion relation, group velocity, mean free path, boundary scattering rate and the rate of phonon-phonon scattering (Umklapp process). It is also anticipated that by developing the phonon concept to more general form in order to understand the thermal boundary resistance even in the liquid-solid interface [14].

Three SWNT models with different chiralities (5,5), (8,1), and (10,10) were chosen. While (10,10) is the well-known armchair structure [3], (5,5) and (8,1) have the almost similar diameters as C_{60} and the inexpensive and huge scale production of SWNTs with this diameter is anticipated [15] with the new generation technique using high-pressure and high-temperature CO gas [16]. By applying the phantom heat bath model to each end of a SWNT, the temperature difference was applied. Here, no periodic boundary condition was applied to minimize the “boundary scattering of phonons.” It is often discussed [10] that the cell length of periodic boundary condition should be larger than the “mean free path” of phonon, which is argued to be order of 1 μm [7] though it is really arbitral value depending on the definition. The typical length of the SWNTs were selected to be about 125 \AA but longer nanotube up to about 500 \AA were calculated for (5,5) tube. With our configuration, thermal conductivity was calculated from the measured temperature gradient and the heat flux obtained by the integration of the additional force by the phantom molecules. The preliminary result showed that the thermal conductivity was about 200 ~ 300 W/mK and the dependence on the length of the tube was relatively small. The thermal conductivity value for (8,1) chiral tube was measured to be a little smaller than armchair system. The temperature jump near the heating and cooling region was explained by assuming the thermal boundary resistance of about 0.15 nKm²/W due to the miss-match of the phantom technique to the structured phonon density distribution. The phonon density of states were measured as the power spectra of velocity fluctuations and compared with the experimental Raman spectra. Finally, the phonon dispersion relations were observed as the time-space 2 dimensional Fourier transform of the position of each molecule.

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

* Received: April 9, 2001, Editor: Susumu KOTAKE

[†] Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, JAPAN)

記号

a	:	単位格子長 [m]
a_{c-c}	:	炭素の結合原子間距離 [m]
b	:	バンドルにおける SWNT 間の距離 [m]
c	:	光速 [m/s]
$D(\omega)$:	フォノン状態密度
d	:	SWNT の直径 [m]
\hbar	:	プランク定数 [Js]
f	:	力ベクトル [N]
k	:	波数 [1/m]
k_B	:	ボルツマン定数 [J/K]
m	:	カイラル指数, 分子の質量 [kg]
n	:	カイラル指数
L	:	SWNT の長さ [m]
Q	:	熱流 [W]
q	:	熱流束 [W/m ²]
R_T	:	界面熱抵抗 [Km ² /W]
$R(k, \omega)$:	分散関係
T	:	温度 [K]
t	:	時間 [s]
v	:	速度 [m/s]
x, y, z	:	座標 (y は SWNT の軸方向) [m]
α	:	ダンピング係数 [kg/s]
Δt	:	時間刻み [s]
δT	:	温度差 [K]
λ	:	熱伝導率 [W/mK]
σ	:	加振力の標準偏差[N], 電気伝導率[1/Ωm]
θ_D	:	デバイ温度[K]
ν	:	振動数[1/s]
ν'	:	波数 $\nu' = \nu/c$ [cm ⁻¹]
ω	:	角振動数 $\omega = 2\pi\nu$ [1/s]
ω_D	:	デバイ周波数 [1/s]

添字

Pot	:	ポテンシャル成分
$Rand$:	ファントム分子のランダム成分

1 はじめに

近年のナノテクノロジーの中心をなす材料である単層炭素ナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotube, SWNT)[1-4]の物性に関しては, 電子輸送特性の実験的・理論的研究が中心で, ダイヤモンド以上の熱伝導率を持つといわれていながら, 熱輸送に関する研究はまれであった。ダイヤモンドを越えて物質の中で最大の熱伝導率を示すか否かという興味もあるが, それ程ではなくとも, ナノスケールに

おいて安定な構造を示すナノチューブをナノスケールの熱デバイスとして用いれば, 金属やシリコンなどの材料における表面劣化など, ナノスケールまでスケールダウンした場合に危惧される深刻な問題を解決できる。また, ナノチューブのチューブ軸方向には極めて高い熱伝導率が期待されるが, これと垂直方向に関しては Van der Waals 力による結合による極めて低い熱伝導率となり, 容易に指向性のある様々な熱デバイスの設計が可能となると考えられる。このため, 近年の ULSI (Ultra Large Scale Integration) 半導体デバイス等の極めて厳しい放熱条件などを解決するための応用が期待される。

最近になって, 単層ナノチューブの懸濁液から沈殿させる方法でナノチューブマットや Bucky paper と呼ばれる厚さ数 μm の薄い紙状に成形した材料に対して熱伝導率の温度依存性が測定され[7], 電気伝導率との比較から熱伝導に対する電子の寄与はほとんどないことが明らかとなった。さらに, 強力な超電導磁石の中で沈殿させることによって単層ナノチューブの方向がある程度そろった厚さ $5\mu\text{m}$ 程度のマットでの測定において[8], 熱伝導率は 10K 程度から 400K 程度まで単調に増加するとともに, 300K 程度で 200W/mK 程度の値となることが報告された。また, 一本の多層ナノチューブ (MWNT) については, 薄膜熱電対をカンチレバーとした走査型熱顕微鏡 (SThM) を用いることによって温度測定が可能となってきているが[17], SWNT の定量的な測定には至っていない。

その後, 分子動力学法によって熱伝導を求めるべく計算が次々に試みられ[9-11], 300 K において 6600 W/mK の熱伝導率を示す[9]との報告などがある。直接温度分布をつける場合, Green-Kubo の公式を用いた平衡分子動力学, 最近の非平衡分子動力学などが全て試されているが, それぞれの結果は大きくばらつき[9-11], 定量的な測定になっているとは考えられない。そこで, 本研究においては, Tersoff-Brenner 型[5,6]の炭素原子間ポテンシャルをフラーレンの生成機構などの計算 [18]と同様に簡略化したポテンシャルを用いて, 単層炭素ナノチューブの熱伝導の計算を試みた。また, SWNT の両端は周期境界条件として固定せずに, ファントム分子を用いた温度制御を応用して温度制御のみを加えた。

さて, SWNT の熱伝導の分子動力学法シミュレーションを行う目的はもう一つある。近年の薄膜を用

いたデバイス技術の発展とともに、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上げている[12]。ここで、フォノンの群速度と平均自由行程を求めるために、フォノンの散逸（フォノン同士の干渉によるUmklapp過程、界面での散乱）などの定性的理解と定量的見積もりのために分子動力学を用いた解析が期待されている[13]。一方、固液界面においても界面熱抵抗(Thermal Boundary Resistance)が存在することが分子動力学法によって示され[14]、従来の固体面間における格子の不整合によるフォノンの反射や散乱といった考えをより一般的に拡張できることが期待される。本報においては、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、できるだけ簡単な系でかつ有限サイズの効果によって物理的な問題を生じないことを念頭に考察した結果としてもSWNTの幾何学形状に至った。この材料であれば、現実にほぼ一次的であり、無理な境界条件を加えずに、長さ方向にはある程度現実的なスケールの計算が可能であると考えた。逆に、固体物理の観点からは、単純な結晶構造を有する材料と比較して極めて複雑な系になってしまう。SWNTは、直径方向の寸法や対称性は分子スケール、長さ方向の寸法と規則性は固体物理スケールとなる理論的にも極めて興味深い材料である。

2. 計算方法

2.1 単層炭素ナノチューブの幾何学構造

SWNTの幾何学構造は巻き方を表すchiral vector (n,m) によって一意的に決定され[2]、その直径 d は、

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \tag{1}$$

と表せる。ここで、結合原子間距離 $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$ 程度である（本研究で用いた Tersoff-Brenner ポテンシ

ャルでは0Kにおいて $a_{c-c} = 1.4215 \text{ \AA}$ で最安定となった）。Fig. 1 に本報の計算対象のうち $(5,5)$ と $(8,1)$ の場合の幾何学構造を示す。一般に、 (n,n) 型を armchair 型、 $(n,0)$ を zigzag 型、これら以外を chiral 型と呼ぶ。 $(5,5)$ と $(10,10)$ は armchair 型、 $(8,1)$ は chiral 型である。レーザー・オープン法による単層炭素ナノチューブの量的生成が可能になったときに[3]、直径が 13.6 \AA 程度の armchair 型 $(10,10)$ ナノチューブが選択的に生成されていると期待され、理論的な研究においては、 $(10,10)$ を対象とする例が多いが、最近の研究に依れば必ずしも $(10,10)$ の chirality をもつナノチューブが選択的に生成されてはいないことが明らかとなってきている。一方、新しい単層ナノチューブ生成方法として高温・高圧のCOガスをを用いた方法が提案され[16]、工業的な応用に向けた安価な大量合成の可能性が示されているが[15]、この場合に選択的に生成されるナノチューブの直径は、ちょうど C_{60} と同じ 7 \AA 程度である。本研究においては、これを視野に入れ、直径がほぼ同等となる armchair 型 $(5,5)$ と chiral 型 $(8,1)$ を計算の主対象とし、直径がこれらのおよそ2倍となる armchair 型 $(10,10)$ についても計算した。

理論的検討によって、 $(n-m)$ が3で割り切れる場合には金属、それ以外では半導体となることが知られている[2]。つまり、 $(5,5)$ や $(10,10)$ の armchair の場合には金属であり、熱伝導に関しても電子伝導によるものが気になるが、Honeら[7,8]による電気伝導度と熱伝導率との測定（ナノチューブがある程度一定方法にそろったマット）結果によると、10K から 400K

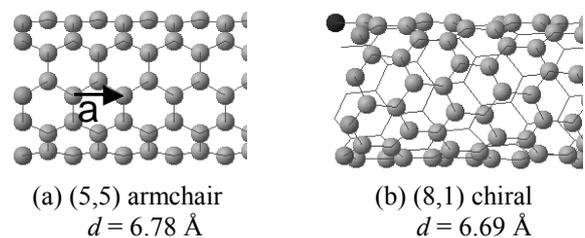


Fig. 1 Chiral structures of single-walled nanotubes (left-hand side end).

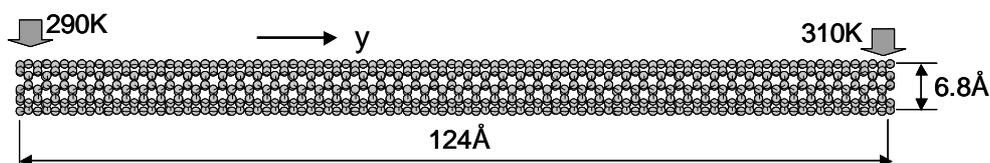


Fig. 2 Simulation system for 5-5 in Table 1.

Table 1 Calculation Conditions

Label	chirality	d (Å)	L (Å)	δT (K)	Q (eV/ps)	dT/dx (K/Å)	λ (W/mK)	λ' (W/mK)
5-5	(5,5)	6.78	123.9	20	0.3615	0.03403	190	235
5-5L	(5,5)	6.78	247.8	20	0.2905	0.02088	248	308
5-5LL	(5,5)	6.78	495.6	20	0.2149	0.01653	232	288
5-5H	(5,5)	6.78	123.9	100	1.505	0.1211	222	275
8-1	(8,1)	6.69	126.7	20	0.2872	0.03475	150	185
10-10	(10,10)	13.56	123.9	20	0.6765	0.02989	146	250

の範囲で Lorenz 数 $L = \lambda / (\sigma T)$ が温度に依らずおよそ $5 \times 10^{-6} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 程度であり、熱伝導が電子によるとした場合の Wiedemann-Franz の法則[19]による値 $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ と比較して 2 桁以上大きいため、電子の寄与は無視できると結論している。すなわち、フェルミ面に状態密度があり、電気伝導性からは金属であるものの、金属のように自由電子があるわけではなく、熱伝導に対する電子の寄与は小さくなると考えられる。また、半導体である(8,1)に関しては明らかに格子振動によるものしか考えられない。

(5,5)の SWNT に関しては、1000 原子による長さ 124Å の場合と 2000, 4000 原子による 248, 496 Å の場合について長さ方向の影響を検討し、(8,1)と(10,10)によって巻き方や直径の影響を検討した (Table 1 参照)。

2.2 分子動力学法シミュレーション

炭素原子間相互作用に関しては Tersoff-Brenner ポテンシャル[5,6]を簡略化して、フラーレンやナノチューブの生成機構の計算に用いたもの[18]と同様である。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、Fig. 2 に示すようにナノチューブ両端のそれぞれ 20 原子を phantom 分子として、下記に示す Langevin 法による温度制御式 (2)を課し、仮想的に一定温度のバルク固体を実現している[14]。ただし、有限長の計算系でナノチューブに人為的な力を加えたくないために、両端に固定分子は設けておらず、通常の phantom 温度制御と比較すると物理的な意味合いが曖昧である。

$$m \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}_{Pot} + \mathbf{f}_{Rand}(\sigma) - \alpha \dot{\mathbf{x}} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{2\alpha k_B T_C / \Delta t_S}, \quad \alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D, \quad \omega_D = k_B \theta_D / \hbar$$

ここで \mathbf{f}_{Pot} はポテンシャルによる力、 $\mathbf{f}_{Rand}(\sigma)$ は標

準偏差 σ のランダムな加振力であり、 $\alpha, T_C, \Delta t_S, \omega_D$ はそれぞれダンピング係数、設定温度、計算時間刻み、デバイ振動数である。デバイ温度 θ_D としては、取り敢えずダイヤモンドの値 2230K を用いた。温度一定の平衡条件を得るまでは、場合によって速度スケールリングによる温度補償も併用し、両端の phantom 設定温度を一定とし、その後、左右の設定温度を変えて温度勾配を実現した。また、phantom 分子に加える力積を積分しておいて、phantom 分子を通じての系へのエネルギー収支を求めて熱流束を決定した。

3. 分子動力学計算結果

3.1 温度分布と熱伝導率

両端に 20K の温度差をつけたうえで、定常となった後のおよそ 250ps 間の平均温度分布を 5-5 の場合について Fig. 3 に示す。両端近傍では、phantom の設定温度から大きな温度ジャンプがあるものの中央部は直線的な温度勾配となっていることがわかる。また、この間に phantom 分子によって制御した全エネルギー収支をナノチューブ全体の平均温度変動と比較して Fig. 4 に示す。高温、低温の両端からの熱収支の時間勾配から右端から左端への熱流束が計算でき、この状態でほぼ定常に達していることがわかる。ただし、比較的大きな平均温度差変動が存在し (Fig. 4) Fig. 3 の温度分布の正確な測定には比較的長時間の計算が必要である。

それぞれの条件についての温度勾配 $\partial T / \partial y$ と熱流 Q を Table 1 に示す。ここで、SWNT の断面積としては、これらがファンデルワールスカでバンドルとして三角格子に整列したときの 1 本あたりに占有する 6 角形部分面積 $2\sqrt{3}(d/2+b/2)^2$ を用いることとした。ここで、バンドルを成す SWNT 間距離 b は、ほぼグラファイトの面間距離と同一であると仮定して、3.4Å とした。これらより求まる熱伝導率 $\lambda = q / (\partial T / \partial y)$ を Table 1 に示した。熱伝導率の値は、

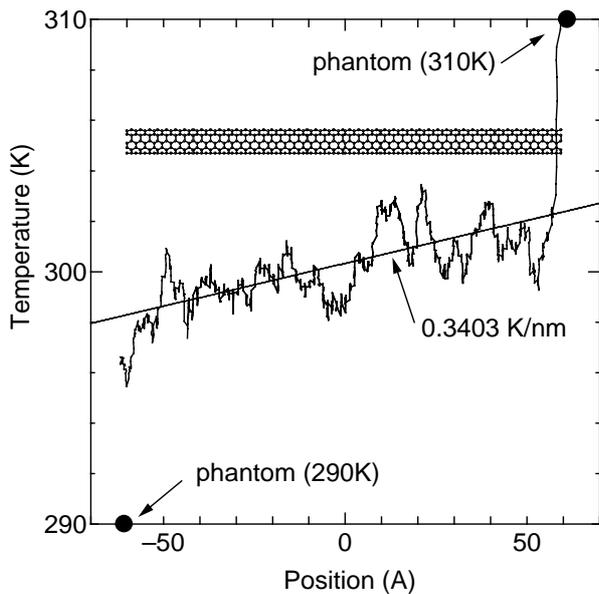


Fig. 3. Temperature distribution along the tube for 5-5.

金などに近く、 $200 \sim 250 \text{ W/mK}$ 程度となる。別の考え方として、直径 d 、幅 b の環状領域面積 πdb を採用すれば、熱伝導率はその分大きくなる。この場合の熱伝導率を λ' として Table 1 に示す。(5,5)と(10,10)の場合のように直径だけを変化させたものを比較すると、後者の定義の熱伝導率で見るとおおそ一定となる。すなわち、円周あたりの炭素原子数によって熱伝導がおおよそ決まっており、チューブ曲率による特別な影響はないと考えられる。熱伝導率の絶対値を比較する場合には断面積の選び方に注意が必要であり、Cheら[10]のように幅 1Å の環状面積と定義すると本研究の結果も 1000 W/mK 程度になる。

ここで、(5,5)のナノチューブに関して、長さおよび温度差を変えた場合の熱伝導特性を検討すると、いずれの場合にも、 $0.15 \text{ (nKm}^2/\text{W)}$ 程度の界面熱抵抗 $R_T = \Delta t/q$ を考えるとおおそ説明が付く(本報の典型的な熱流束は $50 \sim 60 \text{ GW/m}^2$ 程度である)。この界面熱抵抗に関しては、さらにその物理機構を解明する必要があるが、初期的な検討により、最初に仮定したファントム分子のデバイ温度 θ_0 等を変化させても大きな変化はなく、むしろ、次の節に示すようにナノチューブのフォノンの状態密度が極めて特異な構造を持つのに対して、Langevin 法によるファントム分子制御によって与えられるブロードな振動分布との不整合が原因と考えられる。

最後に、chirality を変化させた(8,1)の場合については、熱伝導率が有意に小さく計算されていると考え

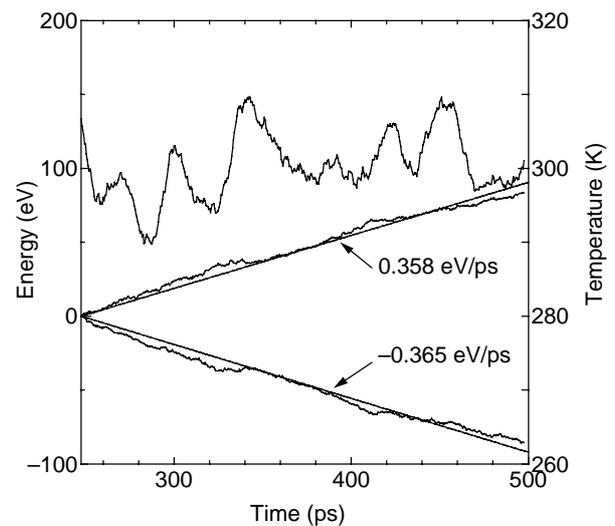


Fig. 4. Fluctuations of average temperature and energy budgets from phantom molecules at each side for 5-5.

られる。今後、対称性 (chirality) と熱伝導率との関係を比較し、熱輸送の機構に関わる検討が可能と考えている。

3.2 格子振動解析

格子振動の状態密度 (photon density of states) $D_\alpha(\omega)$ は、速度の自己相関の時間 Fourier 変換、すなわち速度のパワースペクトルとして下記の式で求めた [13]。

$$D_\alpha(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \quad (3)$$

この結果を Fig. 5 に示す。 D_x と D_z はほぼ完全に一致したので、5-5 についての D_x と D_y とを比較した(a), (b)。なお、Fig.5 の横軸は、実際にレーザーオープン法で生成したナノチューブのラマン散乱の結果と比較するために、光の波数 $\nu/c \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ で表した。 1200 cm^{-1} 付近で軸方向の速度成分が卓越したピークは、チューブ表面での面内振動 (1592 cm^{-1} 程度でラマン活性) と対応し、 $200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 付近での状態密度は直径が全体に伸縮するブリージングモード [(5,5)の場合に 366 cm^{-1}][2] などと対応する。さらに、詳細に振動のモードを解析することによって、基準振動に分解が可能である[20]。また、Fig. 5 にはチューブ長さの影響はほとんど見られず(c)、8-1 とすると低波数での構造がわずかに変化し、さらに 10-10 とすると個々の構造がかなりマージしてくる。実験的なラ

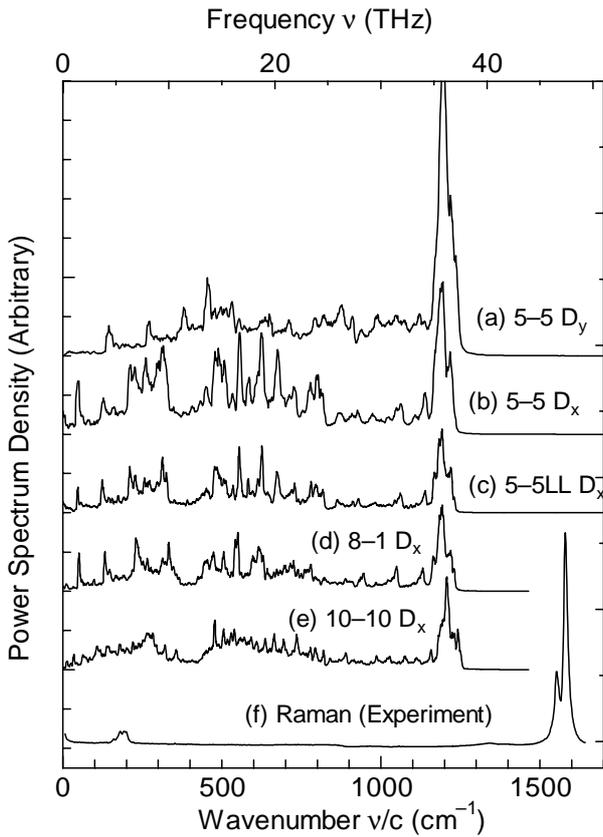


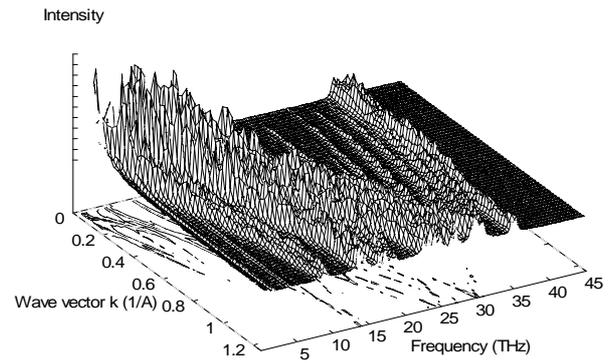
Fig.5 Phonon density of states

マンスペクトルや力定数を用いた理論計算結果[2]と比較すると、本研究で用いた Tersoff-Brenner ポテンシャルのバネ定数は、およそ 3 割程度柔らかいと考えられる。

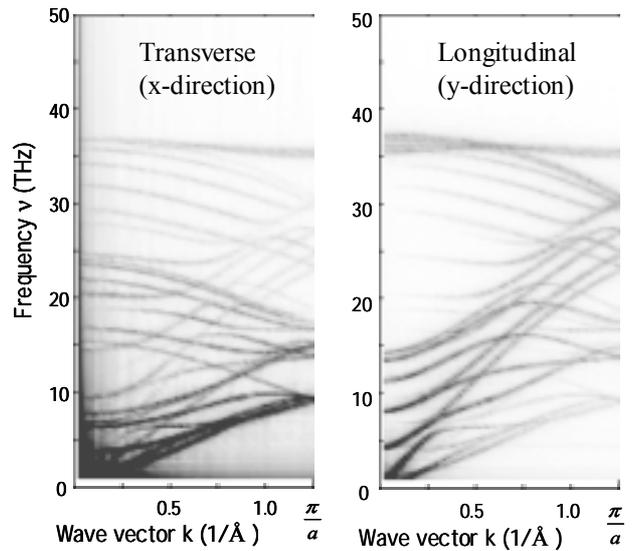
分散関係を求めるために各原子の平均位置 r からのずれ r' を Fig.1(a) に示す実空間 y 方向の座標と時間の関数として、以下のように 2 次元時空間 Fourier 変換を求めた[13]。

$$R'(k, \omega) = \int dt r'(y, t) \exp(iky - i\omega t) \quad (4)$$

もっとも長い 5-5LL の系について平衡となったあとの 40ps のデータを用いた結果を Fig. 6 に示す。従来の力定数を仮定して理論的に求められている分散関係 [2,20-22] とおおよそ一致した分散関係が計算可能であることがわかる。ここで、 $k=0$ の点が固体物理でいう Γ 点であり、Brillouin ゾーンの境界である k の最大値 k_{\max} は 単位格子長さを a とすると $k_{\max} = \pi/a$ となる (Fig. 1(a) 参照)。一般に、(n,n) の armchair 型の場合には、単位格子長さ $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ とな



(a) 3D Representation (Longitudinal)



(b) 2D Representation

Fig. 6 Phonon dispersion relation for 5-5LL

り、 $k_{\max} \cong 1.253(1/\text{\AA})$ となる。Fig. 1(a) より、(5,5) の場合には単位格子は $N = 10$ 個の炭素原子よりなり、 $2N=20$ 個の炭素原子が軸方向に繰り返す幾何学形状と考える。この場合の振動の自由度は $20 \times 3 = 60$ となり、フォノンの分岐は合計 60 となる。群論によると 60 の分岐は、12 の縮退のない分岐と 24 の 2 重縮退の分岐により、36 の独立な分岐となる。この 36 の分岐には 7 本の赤外活性、15 本のラマン活性、と 2 本の音響分岐が含まれる[2]。Fig. 6(b) の縦波と横波の分散関係を比較すると、有限温度の結果であるために、計算結果は縦波・横波に完全に分離しておらず、それぞれ他方の分散関係にわずかに測定されている。これらを詳細に検討するとおおよそ、36 の分岐を見つけることができる。ただし、測定時間が限られており、Fig. 7 に示すように相当に周期が長く

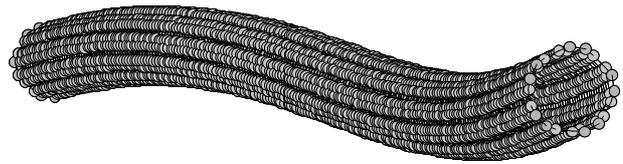
かつ波長の長い振動成分があるために、 Γ 点の近傍では、測定データに雑音が入る。特に、横波に関しては、Fig. 7(a)に示すように平均しても相当なうねりが残っていることから特にこの影響がある。

上述の雑音もあり、熱伝導に最も寄与の大きいと考えられる音響フォノンの低波数成分の同定が容易でないが、Fig. 6(b)の縦波(y方向)の分散関係では、 Γ 点($k=0, v=0$)を通り、ほぼ直線的に変化する2本の分岐が比較的明瞭である。これらのうち、傾き $d\omega/dk$ (フォノン群速度=音速)の大きい方が縦波の音響フォノン(LA)に対応し、もう一方が横波の音響フォノン(TA)であると考えられる。横波(x方向)の分散関係を比較すると、予想通りにTA分岐は極めて強く観察されるが、LA分岐に対応する分岐は判別できない。また、x方向とz方向に縮退しているはずのTA分岐がわずかに2本に分裂しており、これもFig. 7(a)に示すような平均的に低周波成分が残っているためと考えられる。これらの同定に基づき群速度を見積もると、LAとLAについてそれぞれ13.8 km/s, 5.7 km/sとなる。直接の比較はできないが、(10,10)の場合に[22]、計算されたLAおよびTAの群速度20.35 km/sおよび9.42 km/sと比較すると、3割程度低い値である。恐らくこれは、 Tersoff-Brennerポテンシャルが力定数を低く計算してしまうためと考えられる。

熱伝導に対する直接の寄与は小さいが、 $k=0$ 近傍で ω が0とならない光学フォノン分岐が計算されていることも、ラマン散乱や赤外吸収などの実験との比較の上で極めて重要である。今後、バンドルとした場合や他の物質と干渉する場合についてもこれらの分岐が計算でき、ラマン散乱実験と比較できれば、ラマン散乱ピークの同定に役立つとともに、計算の信頼性を高く保つことが可能である。

4. 結論

Tersoff-Brenner型の経験的ポテンシャルを用いた分子動力学法により、単層炭素ナノチューブの熱伝導のシミュレーションを行い下記の結論を得た。熱伝導率は、200~300 W/mK程度と計算されたが、Tersoff-Brennerポテンシャルがバネ定数を3割程度低く計算することを考えると300~400 W/mK程度と予想される。また、ナノチューブの長さ、巻き方、直径などの影響に関する初期的な検討を行った。さらに、実験的に求めたラマンスペクトルと比較可能なフォノンの状態密度関数を計算し、SWNTの巻き



(a) Time-Average for 40ps used for the analysis in Fig. 6.



(b) Large Scale Fluctuations

Fig. 7 Time-Averaged Structure and fluctuations for 5-5LL.

方や直径に対する依存性を示した。また、フォノンの分散関係を2次元時空間 Fourier 変換によって求め、縦波・横波の音速などを検討した。

5. 参考文献

- [1] Iijima, S. and Ichihashi, T., "Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter," *Nature*, **363** (1993), 603-605.
- [2] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), Academic Press.
- [3] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanak, D., Fischer, J. E., and Smalley, R. E., "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, **273** (1996), 483-487.
- [4] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, M. L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., and Fisher, J. E., "Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique," *Nature*, **388** (1997), 756-758.
- [5] Tersoff, J., "New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, **56-6** (1986) 632-635.
- [6] Brenner, D. W., "Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films," *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458-9471.

- [7] Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., and Zettl, A., "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, **59-4** (1999), R2514-R2516.
- [8] Hone, J., Llaguno, M. C., Nemes, N. M., Johnson, A. T., Fischer, J. E., Walters, D. A., Casavant, M. J., Schmidt, J., and Smalley, R. E., "Electrical and Thermal Transport Properties of Magnetically Aligned Single Wall Carbon Nanotube Films," *Appl. Phys. Lett.*, **77-5** (2000), 666-668.
- [9] Berber, S., Kwon, Y.-K., and Tomanek, D., "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, **84-20** (2000), 4613-4616.
- [10] Che, J., Cagin, T., and Goddard, W. A., III, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Nanotechnology*, **11-2** (2000), 65-69.
- [11] Osman, M. A., and Srivastava, D., "Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes," *Nanotechnology*, **12-1** (2001), 21-24.
- [12] Chen, G., "Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices," *Phys. Rev. B*, **57-23** (1998), 14958-14973.
- [13] 松本充弘・小宮山優・牧野俊郎・若林英信, 「固体界面での熱抵抗の分子シミュレーション」, 第13回計算力学講演会, (2000), 387-388.
- [14] Maruyama, S. and Kimura, T., "A Study on Thermal Resistance over a Solid-Liquid Interface by the Molecular Dynamics Method," *Therm. Sci. Eng.*, **7-1** (1999), 63-68.
- [15] Smalley, R. E., private communication.
- [16] Nikolaev, P., Bronikowski, M. J., Bradley, R. K., Rohmund, F., Colbert, D. T., Smith, K. A., and Smalley, R. E., "Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999), 91-97.
- [17] Shi, L., Plyasunov, S., Bachtold, A., McEuen, P. L., and Majumdar, A., "Scanning Thermal Microscopy of Carbon Nanotubes Using Batch-Fabricated Probes," *Appl. Phys. Lett.*, **77-26** (2000), 4295-4297.
- [18] Maruyama, S. and Yamaguchi, Y., "A Molecular Dynamics Demonstration of Annealing to a Perfect C₆₀ Structure," *Chem. Phys. Lett.*, **286-3,4** (1998), 343-349.
- [19] Kittel, C., 固体物理学入門, 第6版, 丸善 (1996).
- [20] Rao, A. M., Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P. C., Williams, K. A., Fang, S., Subbaswamy, K. R., Menon, M., Thess, A., Smalley, R. E., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S., "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes," *Science*, **275-10** (1997), 187-191.
- [21] Eklund, P. C., Holden, J. M., and Jishi, R. A., "Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory," *Carbon*, **33-7** (1995), 959-972.
- [22] Saito, R., Takeya, T., Kimura, T., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., "Raman Intensity of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, **57-7** (1998), 4145-4153.

Editor's Comments (小竹 進)

カーボンナノチューブの伝熱学的応用は前宣伝のわりにはなかなか見えて来ないが, その熱的な特性がどのようなものであるかは興味深いものである。本論文では, このようなカーボンナノチューブの基本的な熱的特性を理解するために, 一つの単層炭素ナノチューブを取り上げその熱輸送特性の分子動力学的研究を行っている。フラレンやカーボンナノチューブの生成やその特性を分子動力学的に調べる上でもっとも問題になるのは, 炭素原子間ポテンシ

ャルであるが, 著者らはいろいろなポテンシャルを検討して生成過程についてはほぼもっともらしいポテンシャルの導出に成功している。このポテンシャルが熱的特性に最適であるという保証はないが, このポテンシャルを用いて最長 50nm のカーボンナノチューブの熱エネルギー輸送を扱って, 古典的な意味での熱伝導率やフォノン概念の検討をしている。扱っている系の問題やカーボンナノチューブ両端での熱的境界条件などさらに検討すべき事柄はあるが,

カーボンナノチューブの概略的な一つの基本的な伝熱学的特性を与えるものと理解され、カーボンナノチューブの熱技術への利用を考える上で大きな参考となる研究である。また、カーボンナノチューブの伝熱特性の理解には、さらに、他のポテンシャルでの比較検討からカーボンナノチューブの熱エネルギー

輸送機構が量子分子動力的にどうなっているのか、「ナノ」と言っても熱伝導率やフォノンという古典的概念が適用できる範囲の問題なのかどうか、複数のチューブでの相互干渉や環境条件・境界条件が変化したときどのような変化があるのかなど検討すべき課題がある。