

12 熱・流体解析

12.4 熱工学における分子シミュレーション

12.4.1 分子シミュレーション手法

熱工学においては、燃焼や化学反応を含む熱流動、固体表面反応、相界面現象、核生成などの相変化素過程、薄膜やカーボンナノチューブ(carbon nanotubes)などのナノスケール材料などの熱問題と関連して、従来の連続体近似に基づくマクロな取り扱いが困難となり、分子スケールシミュレーションの必要性が高まってきている。原理的には、量子力学に基づき電子と原子核の運動を記述すれば正確な分子シミュレーションが期待できるが、現在の計算機的能力からは原理的なレベルでのシミュレーションは現実的でなく、熱工学で対象とするマクロな現象との間のスケールの隔たりの大きさゆえに様々なレベルの近似とモデル化が必要となる。

量子力学に従う第一原理計算によって電子状態を解いて原子核に働く力を求めた上で動力学を考慮する量子分子動力学(quantum molecular dynamics method)がもっとも原理的な分子シミュレーションである。ただし、多くの熱工学の問題に適用するには計算の負荷が高すぎて現実的でない場合が多い。一方、原子核の運動は質点の運動と近似し、ポテンシャルが原子核の位置の関数として与えられる古典分子動力学法(classical molecular dynamics method)は、相界面とねれ、核生成と相変化、薄膜やナノ物資の熱伝導と界面熱抵抗などの熱工学の問題に有用な分子シミュレーション手法として定着してきた。本節では、熱工学分野での分子動力学法を取り上げる。

12.4.2 熱工学における分子動力学法

原子核の運動が質点に対するニュートンの運動方程式で記述され、かつ分子間力がポテンシャル関数として与えられると仮定した分子シミュレーション手法を古典分子動力学法と呼ぶ。分子動力学法シミュレーションは、モンテカルロ法(Monte Carlo Method)とともに、統計力学の補助的な手法として、計算機の進歩とともに急速に発展した。とくに、統計力学の展開が数学的に進んだ気体分子運動論や固体物理と比較して、数学的取り扱いが容易でない液体の統計に関しては強力なツールとなった。さらに、蒸気中の液滴のように気液が共存しているような相平衡の問題の検討には必須の手法である。一方、第一原理計算の発展とともに分子間の現実的なポテンシャルが計算できるようになると陽的に時間発展を計算する分子動力学シミュレーションは統計力学のツ

ールとしての立場を超えて、物理現象の探索のために用いられるようになりつつある。昨今のナノテクノロジーなどの分野で対象とするクラスター(cluster)やカーボンナノチューブなどのシミュレーションにおいては、一定の統計平均操作は伴うものの、これらの物質を用いた数値実験的な色彩が強い。分子動力学法シミュレーションの詳細に関しては、基礎編 5.2 および多くの成書¹⁻⁶⁾を参照されたい。本節では、相界面とねれ、核生成と相変化、薄膜やナノ物資の熱伝導と界面熱抵抗などの問題を議論する。

12.4.3 相界面

a. 気液界面と表面張力

気液界面(liquid-vapor interface)の平衡と表面張力(surface tension)の計算は、分子動力学法の相界面への適用のベンチマーク的な問題である。Lennard-Jones 流体の場合の典型的な計算例を図 1 に示す⁷⁾。6面とも周期境界条件とした細長いセルの中央部分に液体を配置し、その両側は自身の蒸気とする。周期境界条件を考えると、液体の薄膜が蒸気に挟まれて周期的に配置されていることになる。このような系で、二つの気液界面ができることになり、これらから様々な物理量の計算が可能である。時間平均をとって密度分布を求めたものを図 1 の最下段に示す。中央部では単相の液体の密度とよく一致し、 z 方向の幅およそ 1 nm の急な密度変化の部分が気液界面となる。図 1 の中段には気液界面の接線方向の圧力 $P_T(z)$ を示す。蒸気部分と液体部分ではいずれもほぼゼロの一定値となっているが、気液界面の部分で大きく負の値となっている。図 1 には描いていないが界面と垂直方向の圧力 $P_N(z)$ は z によらずにほぼ一定となる。当然、バルクの液体部分と気体の部分では $P_N(z)$ と $P_T(z)$ は一致し、熱力学の圧力 P と等価となる。 $P_T(z)$ の低下がいわゆる表面張力に対応するから、表面張力 γ_{LG} は、

$$\gamma_{LG} = \int_{z_L}^{z_G} [P_N(z) - P_T(z)] dz \quad (1)$$

によって求まる。なお、式(1)では、 $P_N(z)$ との差をとることで計算の誤差を小さくしている。また、積分は、液体バルク部分から気体バルク部分までであり、図 1 のような場合に、蒸気領域から蒸気領域まで積分すれば、 $2\gamma_{LG}$ が計算される。このような計算で、Lennard-Jones 流体や水に対して分子動力学法で求めた表面張力が実験的に求められた物性値とよく一致することが知られている⁷⁾。

さらに、界面活性剤による表面張力の減少や界面不安定などについても、たとえば Daiguji⁸⁾による LiBr

溶液のアルコール分子による影響などの分子動力学法シミュレーションによって検討されている。

b. 凝縮係数と蒸発係数

凝縮・沸騰とキャビテーションなどの相変化現象のモデル化のために必須となる凝縮係数 (condensation coefficient) と蒸発係数 (evaporation coefficient) の決定に関しては、分子動力学法による気液界面の解析が極めて有効になる。凝縮係数は気液界面に入射する分子数のうち実際に凝縮する分子として定義され、マクロな測定からは 3 桁以上のばらつきが指摘されてきた⁹⁾。

Matsumoto ら^{10, 11)}は、アルゴン、水、メタノールの気液界面の詳細な検討によって、入射分子が凝縮したときに、一定の時間遅れ内で凝縮層の分子が飛び出す分子交換 (molecular exchange) が存在して、従来のマクロな定義では不十分であることを示した。一方、Tsuruta ら¹²⁾は、入射分子の法線方向の速度成分がトラップされる確率に強く影響することを示した。さらに、その後の詳細な検討によって、凝縮係数が化学反応を模擬した遷移状態理論 (transition state theory) によって表現できることを明らかとしており^{13, 14)}、これらの分子動力学法による予測の実験的な検証が望まれている。

c. 固体面上の液滴

より複雑な状況で図 2 のように、固体面に液滴が付着した場合が考えられる¹⁵⁾。図 2 では可視化していないが、Lennard-Jones 液滴の下部には、fcc (111) の固体面がある。固体面分子と Lennard-Jones 分子との相互作用も Lennard-Jones 関数で表し、そのパラメータ σ_{INT} と ϵ_{INT} を変化させることで様々な付着の様子を表現できる。図 2(b) の 2 次元密度分布からわかるように、固体面に近い液体の数分子層は構造化しているが液滴のこれ以外の部分は単純に半球形となっている。図 2(b) の密度分布から液体が固体面と作る角度を接触角として求められる。

固体面と Lennard-Jones 流体との相互作用がパラメータ σ_{INT} と ϵ_{INT} の Lennard-Jones ポテンシャルで表せるとき、一つの Lennard-Jones 分子が fcc(111) 面一層の固体面分子全体から受けるポテンシャルを積分すると、

$$\Phi(z) = \frac{4\sqrt{3}\pi}{15} \frac{\epsilon_{\text{INT}}\sigma_{\text{INT}}^2}{R_0^2} \left\{ 2\left(\frac{\sigma_{\text{INT}}}{z}\right)^{10} - 5\left(\frac{\sigma_{\text{INT}}}{z}\right)^4 \right\} \quad (2)$$

となる¹⁶⁾。ここで、 z は固体面と垂直方向の座標、 R_0 は固体分子の最近接分子間距離である。この積分ポテンシャルの谷の深さ ϵ_{SURF} は以下の通りとなる。

$$\epsilon_{\text{SURF}} = (4\sqrt{3}\pi/5)(\sigma_{\text{INT}}^2/R_0^2)\epsilon_{\text{INT}} \quad (3)$$

図 3 に示すように接触角の $\cos\theta$ がこの積分表面ポテンシャルの深さ ϵ_{SURF} に比例する¹⁷⁾。これは、図 3 に加えた 2 次元密度分布からわかるように固体表面に液滴が付着した場合も気泡が存在する場合も同様である。

接触角に関しては、下記の Young の式がよく知られている。

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma_{\text{LG}}} \quad (4)$$

ここで、 γ_{SG} 、 γ_{SL} と γ_{LG} はそれぞれ固気、固液、気液の界面エネルギーである。図 3 の場合に固体分子と Lennard-Jones 流体の相互作用を変化させると、 γ_{LG} は一定でかつ γ_{SG} は γ_{SL} と比較して変化が小さいと考えられる。さて、 ϵ_{SURF} の値が大きくなると液体と固体とのポテンシャルエネルギーの減少に従い γ_{SL} がほぼ線形に減少すると考えられる。このため、 $(\gamma_{\text{SG}} - \gamma_{\text{SL}})$ が増加して、式(4)の Young の式から $\cos\theta$ の増大となる。図 3 の関係はこの考え方で説明できる。ただし、 $\cos\theta = 1$ よりも濡れやすい固体面の場合についても計算点がある。気泡の場合には液膜を介して固体面に付着することでこの条件が実現できる。

d. プラチナ固体表面の水液滴の挙動

現実的な分子を用いた固液接触の分子動力学法シミュレーションの例として、図 4 にプラチナ(111)表面への微小水液滴の接触の様子を示す¹⁸⁾。上図は、350K で平衡に達した状態でのスナップショット、下図は、液滴の重心を通る円筒座標で平均した水の 2 次元密度分布を表す。水分子間には SPC/E (extended simple point charge) ポテンシャル¹⁹⁾、プラチナ原子間は調和ポテンシャル、水分子とプラチナ原子には、Zhu-Philpott²⁰⁾が拡張 Hückel 計算に基づいて作成したポテンシャルを用いている。プラチナ表面に一層の水分子の膜が形成され、その膜の上に一定の接触角をもって水の液滴が接触している。水の分子膜と水液滴とは当然ながら極めて濡れやすい (界面エネルギーがゼロ) と考えるのが普通であり、このような構造の存在は大きな驚きであった。マクロの Young の式を考えると、平面的な水の表面で水の液滴が接触角をもつことは考えにくい。様々な表面構造や水とプラチナのポテンシャルを変えた計算などの検討の結果、プラチナ原子表面に強く結合した水分子膜はバルクの水とは大きく異なることを理解できた。すなわち、高密度に平面的に整列した水分子膜は液体の水とは全く異なる性質を示し、この水分子膜と液体の水分子とは十分な水素結合がつけられずにこれら間に大きな界面エネルギーが存在する。実際、分子膜の面密度が増加するほど接触角が大きくなる (濡れにくく) なることがわかる¹⁸⁾。

12.4.4 核生成

a. 液滴の均質核生成

均質核生成も分子スケールの現象がマクロな相変化に直接的に影響する代表的な現象である。Yasuoka らは、Lennard-Jones 流体²¹⁾と TIP4P モデル²²⁾の水²³⁾についての直接的な均質核生成の分子動力学法を実現している。凝縮の核生成のシミュレーションのためには、過冷却の状態から潜熱を奪い続ける必要がある。Yasuoka ら²¹⁾は、5000 個の Lennard-Jones 分子と同時に Nosé-Hoover の方法²⁴⁾で温度制御されたキャリア分子を冷却のために加えた系でこれを実現した。液滴核のサイズ分布の時間変化の詳細な検討から核生成速度と臨界核半径を求め、核生成速度は古典核生成理論による予測よりも 7 桁も大きくなった。また、TIP4P モデルによる水の凝縮の計算では²³⁾、古典核生成理論よりも 2 桁も小さな核生成速度が観察された。これらの分子動力学法の結果は、急膨張実験 (pulse expansion chamber) の結果と一致し、核生成理論の再検討が示唆された。

b. 液滴の不均質核生成

現実の伝熱問題では、微粒子や固体面による不均質核生成が観測される場合が多い。図 5 に固体面に接する液滴核の不均質核生成シミュレーションの例を示す²⁵⁾。5760 個の Lennard-Jones 分子で表現されたアルゴン蒸気がファントム法¹⁶⁾で急冷された固体壁によって冷却される。ここで、ファントム分子層によって、一定温度の半無限のバルク固体による熱伝導を模擬することが期待される。アルゴンと固体分子とのポテンシャルも Lennard-Jones 関数で表現され、そのパラメータによって液滴のぬれ性が変化する。図 5 は 160 K での平衡状態から、固体面が 100 K に急冷された場合の液滴の様子である。最初は、小さなクラスターが時空間にランダムに生成・消滅し、ぬれやすい壁面の場合には、大きなクラスターが固体面近傍で出現して成長し続ける。一方、ぬれにくい壁面の場合には、均質核生成の場合と同様に大きなクラスターが固体壁と無関係な位置に成長する。このシミュレーションの結果によると、核成長速度とクラスター生成に必要な自由エネルギーは古典核生成理論と大きくは変わらない。

c. 気泡核の生成

液滴と同様に気泡核生成の均質核生成^{26,27)}や不均質核生成²⁸⁾の分子動力学法シミュレーションも試みられている。液体に引っ張り応力をかけて、負の圧力とすることで、シミュレーション系に気泡を生成することは比較的容易にできるが、マクロな系での気泡核の核生成との比較は容易ではない。分子動

力学法シミュレーションで扱うような小さな空間に閉じこめられた気泡はマクロな系における場合と原理的に異なる安定性を有することに注意が必要であり、気泡の安定性やマイクロ発泡の条件を議論するためにマクロな古典核生成理論と対比して考察する必要がある。古典核生成理論によれば、過飽和液中に半径 r の気泡が生成すると、その体積分だけの液体が蒸気となることで自由エネルギーが $\Delta g V_{\text{gas}}$ だけ減少する効果と気泡

の表面分の気液界面をつくることで表面エネルギー γA だけ自由エネルギーが増大する効果があり、これらの和として半径 r の気泡ができた場合のギブスの自由エネルギーの変化 ΔG_{∞} が下記のように表せる。

$$\Delta G_{\infty} = \gamma A + \Delta g V_{\text{gas}} = (4\pi\gamma)r^2 + \left(\frac{4}{3}\pi\Delta g\right)r^3 \quad (5)$$

ここで、 γ は表面張力、 A は気泡の表面積 $4\pi r^2$ 、 V_{gas} は気泡の体積 $(4/3)\pi r^3$ である。また、 Δg は液体から気体に変化した場合の単位体積あたりの自由エネルギー変化量であり、過飽和状態では Δg が負となるから発泡が起こることになる。式(5)の曲線を図 6 の ΔG_{∞} に示す。半径 r が小さいうちは、表面エネルギー項が大きく、 r が大きくなるほど ΔG_{∞} が増大するが、ある臨界半径 r_{crit} を超えると ΔG_{∞} が減少する。すなわち、 r_{crit} より小さな気泡は不安定であり、統計的なはずみで r_{crit} より大きくなった気泡がどんどん大きくなり続ける。

さて、分子動力学法などの典型的な境界条件であるように、小さな一定体積の領域に閉じ込めたナノ気泡の場合は上記の 2 つの自由エネルギーのバランスに加えて一定体積の液体の自由エネルギー変化が重要になる。一定体積中で液体が占める体積は、気泡が発生することにより減少し、液体の密度が増大する。体積圧縮率の小さな液体の密度増加は極めて大きな自由エネルギー変化を伴うことから、液体の自由エネルギー変化 ΔG_L が無視できなくなる。すなわち、

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\infty} + \Delta G_L = \gamma A + \Delta g V_{\text{gas}} + \Delta g_L V_{\text{liquid}} \\ &= (4\pi\gamma)r^2 + \left(\frac{4}{3}\pi\Delta g\right)r^3 + \Delta g_L \left(L^3 - \frac{3}{4}\pi r^3\right) \end{aligned} \quad (6)$$

のように、液体の自由エネルギー変化 ΔG_L を全体の自由エネルギー変化に加える必要がある。もちろん、気泡の周りの体積が十分に大きければ、 ΔG_L の変化は無視できて、式(5)と一致する。図 6 には、ある程度大きな計算領域での分子動力学計算の場合の ΔG_L の形状と

$\Delta G = \Delta G_{\infty} + \Delta G_L$ の概形もプロットしてある。ここで、

ΔG_L は、過飽和状態から (負の圧力) から気泡が生成するとちょうど飽和状態になるまでは緩やかに減少し、

それ以上の気泡成長の場合には急激な自由エネルギー上昇になると考えられる。気泡の半径 r を大きくしていくとちょうど液体と気泡の蒸気が飽和状態となる半径 r_{sat} が考えられる。近似的にはこの半径の位置で ΔG_L が最小となると考えられ、この飽和状態からの体積変化が液体の密度変化となり、自由エネルギーの増加につながる。よって、液体の密度変化による自由エネルギー変化は以下の式(7)で表せる。

$$\Delta g_L = f\left(\frac{\rho_L}{\rho_{\text{sat}}}\right) = f\left(\frac{V_{\text{sat}}}{V_L}\right) = f\left(\frac{L^3 - \frac{4}{3}\pi r_{\text{sat}}^3}{L^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}\right) \quad (7)$$

図6の ΔG_L は、式(7)の密度比 $\rho_L / \rho_{\text{sat}}$ から平均分子間距離の比を $(\rho_L / \rho_{\text{sat}})^{1/3}$ と考えて、Lennard-Jones 関数の形に比例して自由エネルギーが増加するとして描いたものである。結果として、 $\Delta G = \Delta G_{\infty} + \Delta G_L$ は r_{crit} を超えて成長した場合には、 r_{sat} より少し成長したところで自由エネルギーの最小値に落ち込むことになる。ここで、計算領域が大きく r_{crit} よりも r_{sat} が十分に大きければ気泡半径が臨界半径を超える程度までの成長への影響は小さい。一方、計算系の体積が小さい場合や過飽和度が小さい場合には、 r_{sat} が r_{crit} よりも小さくなる。この場合の例を図6の $\Delta G_L'$ と $\Delta G_{\infty} + \Delta G_L'$ でプロットしている。このような場合にも $\Delta G_{\infty} + \Delta G_L'$ は極小値と最小値をもつ曲線になるが、この極小値に対応する気泡半径も自由エネルギーも ΔG_{∞} のそれらとは大きく異なることに注意が必要である。さらに、計算領域が小さい場合などで、 r_{sat} がより小さくなる条件では、 $\Delta G_{\infty} + \Delta G_L'$ が極小点を持たずに単調増加の曲線となる。この場合にはいかなる半径の気泡も安定に存在できない。

同様な議論は蒸気中の液滴の核生成についても成り立つが、一般に蒸気の密度変化による自由エネルギーの変化は比較的小さいことから気泡核ほどの切実な問題にはならない。

d. カーボンナノチューブ生成

相変化と核生成の問題の一例として触媒金属の微粒子から単層カーボンナノチューブが生成する過程のシミュレーションを紹介する²⁹⁾。触媒 CVD (chemical vapor deposition) 反応においては、高温に保たれた直径 1~2 nm 程度の触媒金属表面に炭化水素やアルコール等の炭素源分子が到達し、脱水素反応などを経て炭素原子が供給され、これが単層カーボンナノチューブに成長すると考えられている。このような系のシミュレーションのためには炭素-炭素間の Brenner ポテンシャル³⁰⁾に加えて、炭素-金属原子間、金属-金属原子間のポテンシャルが必要に

なるが、これらに関しては、Brenner ポテンシャルのように確立したものはない。ここでは、金属内包フラーレン生成過程の分子動力学法シミュレーションのために構築されたポテンシャルを用いている³¹⁾。図7に直径およそ 1.3 nm の金属クラスターを触媒とした分子動力学法シミュレーションの過程を示す。気相での炭素は炭化水素やアルコールと考えると、炭素原子間の van der Waals ポテンシャルを仮定するが、金属触媒と接した場合には即座に解離して炭素原子を供給すると仮定して、炭素が金属クラスター表面に到達したときには、炭素原子間の共有結合のポテンシャルおよび炭素原子と金属原子とのポテンシャルを採用する。図7の初期段階ではすべての炭素が触媒表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となった。金属原子数の約2倍の炭素が取り込まれたところで飽和し(図7(a))、続いて炭素が表面に析出する。その際、触媒の曲率に沿った小さなキャップ構造が出現したり(図7(b))、結晶化した部分の縁から析出したりした(図7(c))。グラファイト構造が触媒表面を覆うにつれて、触媒に取り込まれる炭素の割合が減少するが、触媒表面が残っている間は、炭素が吸収され続ける。やがて析出した炭素同士が結合し(図7(d))、触媒表面から浮いたキャップ構造となった(図7(e))、さらに炭素が取り込まれると、キャップ構造が次第に持ち上げられ(図7(f))、カーボンナノチューブの成長がスタートした。

12.4.5 ナノスケール物質の熱伝導と界面熱抵抗

a. 固体の熱伝導

ナノスケールの熱工学の問題の多くは、ナノスケール固体材料の熱伝導や界面熱抵抗を対象とする。それゆえ、薄膜やナノスケール物質の熱伝導率の予測は様々な方法で検討されてきた。薄膜(thin film)^{32,33)}やナノ細線(nanowire)³⁴⁾の熱伝導率の解析に関してフォノン(phonon)の動力学をボルツマン方程式によって求める方法が開発されてきている。これらの解析に必要なフォノンの分散関係、フォノンの平均自由行程(mean free path)、フォノンの散乱(phonon scattering)などの知見を分子動力学法によって直接的に計算することが求められている³⁵⁻³⁸⁾。また、フーリエ則に従わない熱伝導(non-Fourier heat conduction)現象に関しても、分子動力学法シミュレーションによる解明が期待される³⁹⁾。マイクロ・ナノスケールの固体材料の熱伝導については、文献⁴⁰⁾に良くまとめられている。

b. 界面熱抵抗(熱コンダクタンス)

固体面間あるいは、固体面と液体との界面熱抵抗は、薄膜やナノスケール物質を対象とした伝熱問題

で極めて重要となる．ここで，界面熱抵抗(thermal boundary resistance)はマクロな系の接触熱抵抗(contact resistance)とは別の概念であり，エピタキシャルに結合した固体界面や固体と液体との界面でさえも存在することに注意が必要である⁴¹⁻⁴³⁾．たとえば，熱電材料への応用をめざした，超格子(super-lattice)による熱伝導率の減少⁴⁴⁾が界面熱抵抗の良い例である．分子動力学法による界面熱抵抗の存在は固液界面での温度ジャンプの観察によって示される⁴¹⁾．典型的な分子動力学法の系で，固液界面の法線方向に一定の熱流束を加えれば，界面での温度ジャンプが容易に観察できる．界面熱抵抗 R_T は，温度ジャンプ T_{JUMP} と熱流束 q_w によって $R_T = T_{JUMP}/q_w$ と定義される．また，界面熱抵抗の逆数を熱コンダクタンス $K = 1/R_T$ と定義する場合も多い．界面熱抵抗は，液体層 5~20 nm の熱伝導抵抗と等価なオーダーであり⁴¹⁾，ナノスケールで平滑な薄膜やナノ物質の熱問題でのみ重要となる．一例として，カーボンナノチューブと周辺材料との界面熱抵抗の例を後述する．

c. 固体界面におけるフォノンの散乱

Matsumoto ら⁴⁵⁾は，Lennard-Jones 固体結晶間の界面熱抵抗をフォノンの散乱の立場から非平衡分子動力学法で検討している．温度制御された熱欲の間に一次元的定常熱伝導を実現し，原子質量をかえた界面での界面熱抵抗などを観測して，単純な音響モデル(acoustic model)より抵抗が大きくなることを明らかとしている．同様なモデル計算によって界面でのフォノンの反射を評価する方法⁴⁶⁾なども提案されている．また，Ohara ら⁴²⁾は，分子間のエネルギー伝達を運動の自由度ごとの成分に分割することで，界面熱抵抗のメカニズムの説明を試みている．

d. カーボンナノチューブの熱伝導

単層カーボンナノチューブの軸方向の熱伝導率はダイヤモンドを超えて他のどの物質よりも大きいと予測され⁴⁷⁾，多くの分子動力学法シミュレーションが試みられている．図 8 に単層カーボンナノチューブの熱伝導の分子シミュレーションの一例を示す⁴⁸⁾．ポテンシャル関数は，Brenner ポテンシャルで，文献(30)の Type 2 のパラメータを用いている．有限長の影響を表すために両端を周期境界条件でつなげずに，ランジュバン法¹⁶⁾による温度制御を行っている．図 8 に示すように時間平均の温度分布は直線的になる．また，両端でのエネルギーの授受から熱流束が計算でき，フーリエの式から熱伝導率が求まる．直径の異なるナノチューブについて熱伝導率の長さ依存性をプロットしたものが図 9 である．ある程度の長さで熱伝導率が収束してくれることを期待して計算し

たのであるが，デバイスなどで使われるナノチューブの長さよりも長いと考えられる 0.4 μm としても長さの 0.27 乗に比例して発散しているという結果になった．この長さ依存性は，従来から 1 次元モデル形の熱伝導問題で議論されてきた FPU (Fermi-Pasta-Ulam)問題⁴⁹⁾などと同一起源と考えられ，細いナノチューブによって従来は数学上の仮想的な系が現実の物理と対応したと考えられる．

ここで，分子動力学シミュレーションによるフォノンの解析について少しふれる⁵⁰⁾．古典的なフォノンの状態密度は，各原子の速度変動のパワースペクトルによって求められる．

$$D_\alpha(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \quad (8)$$

ここで，円筒座標では， α は， r ， θ ， z の成分を表す．このように計算された状態密度を図 10 の分散関係の右側に示す．

また，フォノンの分散関係は，各原子の振動の 2 次元のフーリエ変換より求まる．各原子の平衡位置 $\mathbf{r}_e(z)$ からの変位ベクトル $\mathbf{r}'(z, t)$ は，

$$\mathbf{r}'(z, t) = \mathbf{r}(z, t) - \mathbf{r}_e(z). \quad (9)$$

この変位ベクトル $\mathbf{r}'(z, t)$ の時空間 2 次元フーリエ変換は

$$R_\alpha'(k, \omega) = \int dt r_\alpha'(z, t) \exp(ikz - i\omega t) \quad (10)$$

ここで， k はナノチューブ軸方向 (z 方向) の波数ベクトルである．アームチェア型のナノチューブの軸方向の並進対象の単位長さは $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ (ここで，

a_{c-c} は炭素の結合長) であり， a ずつ離れて， z 方向

に直線的な並んだ原子より式(10)の計算ができる．この結果を図 10 に示す． r ， θ ， z 方向の変位から求まる分散関係は，それぞれの方向への写像と考えられる．図 10(d)には，比較のため，ダイナミカルマトリックスの固有値問題として計算された分散関係を示す⁵¹⁾．異なるポテンシャルモデルでの結果に対応するので直接の比較は困難であるが，分子動力学法による直接計算で，分散関係と実際のフォノンの分布までが計算できることがわかる．

e. カーボンナノチューブと界面熱抵抗

ナノチューブの電子デバイス応用や複合材料としての応用のためには，軸方向の熱伝導率に加えて，ナノチューブから周辺物質への熱移動(界面熱抵抗)の予測も極めて重要となる．ナノチューブの接合面での界面熱抵抗，ナノチューブ束におけるナノチューブ同士の界面熱抵抗，ナノチューブと周辺物質との間の界面熱抵抗のシミュレーションについて紹介

する⁵²⁾。ここでは、界面熱抵抗の逆数である熱コンダクタンス $K = 1/R_T$ で統一する。

1) ナノチューブ接合部での熱コンダクタンス

異なるカイラリティ（幾何学構造, *chirality*）の単層カーボンナノチューブの接合の例を図 11 に示す。この場合には、図の左側のカイラルベクトル(12, 0)のジグザグ(zigzag)ナノチューブが右側の(6,6)アームチェア(*armchair*)ナノチューブと 5 員環と 7 員環構造を経てなめらかに接合している。この系の両端を温度制御することで、図 11 のような温度分布が計算され、界面での温度ジャンプが観察される。この界面での熱コンダクタンスは $1.4 \times 10^4 \text{ MW/m}^2\text{K}$ 程度と求まる⁵²⁾。

2) ナノチューブ束における熱コンダクタンス

長さ 5nm の(5,5)ナノチューブ 7 本を図 12 (a) のように配置する。最初に系全体の温度を 100 ps の間、300 K に保つ。その後、中央のナノチューブの温度を 10 ps 間の速度スケールリングによって 400 K まで急加熱する。その後は温度制御を行わずに、図 12(b) のように中央のナノチューブと周辺のナノチューブの温度の時間変化を観察する。これらの温度差（図 12(c)）は、下記の指数関数でよく近似される。

$$T_{hot} - T_{cold} = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (11)$$

ここで、 $T_0 = 875 \text{ [K]}$ 、 $\tau = 29.7 \text{ [ps]}$ とした。

中央のナノチューブと周辺のナノチューブとの非定常熱移動を集中熱容量法で考えると、以下の式で、温度変化が計算できる。

$$T_{hot} - T_{cold} = T_0 \exp\left[-\left(\frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}}\right) K S t\right]$$

(12)

ここで、ナノチューブ内の熱伝導はその直径が 1nm である事から極めて高速と考えられる。実際、下記のビオ数(Biot number)を考えれば、サイズ L の効果で極めて小さくなるのは明らかである。

$$Bi = \frac{KL}{\lambda} \quad (13)$$

式(11)と(12)の比較より、熱コンダクタンスが、 $15 \text{ MW/m}^2\text{K}$ 程度と計算される⁵²⁾。

3) ナノチューブと流体との熱コンダクタンス

ナノチューブ内部部の水と熱コンダクタンスも同様な計算で見積もることができ⁵²⁾、常温で $8 \text{ MW/m}^2\text{K}$ 程度と予想される。

最近、Huxtable ら⁵³⁾は、ピコ秒での過渡吸収実験の結果からナノチューブと界面活性剤 (SDS) との間の熱コンダクタンスが $K = 12 \text{ MW/m}^2\text{K}$ であることを報告しており、Shenogin ら⁵⁴⁾ の分子動力学法

シミュレーションによるオクタンとナノチューブの間の熱コンダクタンス $K = 20 \text{ MW/m}^2\text{K}$ や前述の水との熱コンダクタンスとオーダーが一致する。このように、実験による熱コンダクタンスの直接的な測定が可能となりつつある。また、熱コンダクタンスのメカニズムについても分子動力学法での検討が進んでいる⁵⁵⁾。

参考文献

- 1) M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- 2) 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990.
- 3) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, 海文堂, 1990.
- 4) J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- 5) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, コンピュータシミュレーションによる物質科学, 共立出版, 1996.
- 6) 岡崎進, コンピュータ・シミュレーションの基礎, 創栄図書印刷, 2000.
- 7) S. Maruyama, *Molecular Dynamics Methods in Microscale Heat Transfer*, Heat Transfer and Fluid Flow in Microchannel, Gian Piero Celata, 161, 2004.
- 8) H. Daiguji, *Molecular Dynamics Study of n-Alcohols Adsorbed on an Aqueous Electrolyte Solution*, J. Chem. Phys., 115, 4, 1538-1549, 2001.
- 9) I. Tanasawa, *Heat Transfer 1994: Proceedings of the Tenth International Heat Transfer Conf.*, 1, 297, 1994.
- 10) K. Yasuoka, M. Matsumoto and Y. Kataoka, *Evaporation and Condensation at a Liquid Surface. I.* Argon, J. Chem. Phys., 101, 9, 7904, 1994.
- 11) M. Matsumoto, K. Yasuoka and Y. Kataoka, *Evaporation and Condensation at a Liquid Surface. II. Methanol*, J. Chem. Phys., 101, 9, 7911, 1994.
- 12) T. Tsuruta, H. Tanaka, K. Tamashima and T. Masuoka, *Condensation Coefficient and Interphase Mass Transfer*, International Symposium on Molecular and Microscale Heat Transfer in Materials Processing and Other Applications (ed. I. Tanasawa and S. Nishio), Begell House, 229, 1997.
- 13) G. Nagayama and T. Tsuruta, *A Generalized Expression for the Condensation Coefficient Based on Transition State Theory and Molecular Dynamics Simulation*, J. Chem. Phys., 118, 3, 1392, 2003.
- 14) T. Tsuruta and G. Nagayama, *Molecular Dynamics*

- Studies on the Condensation Coefficient of Water, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1736, 2004.
- 15) S. Maruyama, T. Kimura and M.-C. Lu, Molecular Scale Aspects of Liquid Contact on a Solid Surface, *Therm. Sci. Eng.*, 10, 6, 23, 2002.
 - 16) S. Maruyama, Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer, *Advances in Numerical Heat Transfer*, 2, 189, 2000.
 - 17) S. Maruyama, Molecular Dynamics Method for Micro/Nano Systems, *Handbook of Numerical Heat Transfer*, 2nd Ed., Wiley, 2006.
 - 18) T. Kimura and S. Maruyama, *Proc. 12th Int. Heat Transfer Conf.*, 537, 2002.
 - 19) H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, The Missing Term in Effective Pair Potentials, *J. Phys. Chem.*, 91, 24, 6269, 1987.
 - 20) S.-B. Zhu and M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.*, 100, 6961, 1994.
 - 21) K. Yasuoka and M. Matsumoto, Molecular Dynamics of Homogeneous Nucleation in the Vapor Phase. I. Lennard-Jones Fluid, *J. Chem. Phys.*, 109, 19, 8451, 1998.
 - 22) W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water, *J. Chem. Phys.*, 79, 2, 926, 1983.
 - 23) K. Yasuoka and M. Matsumoto, Molecular Dynamics of Homogeneous Nucleation in the Vapor Phase. II. Water, *J. Chem. Phys.*, 109, 19, 8463, 1998.
 - 24) S. Nosé, A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J. Chem. Phys.*, 81, 1, 511, 1984.
 - 25) T. Kimura and S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation of a Liquid Droplet on Solid Surface, *Micro. Thermophys. Eng.*, 6, 1, 3, 2002.
 - 26) T. Kinjo and M. Matsumoto, Cavitation Processes and Negative Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 144, 343, 1998.
 - 27) Y. W. Wu and C. Pan, A Molecular Dynamics Simulation of Bubble Nucleation in Homogeneous Liquid under Heating with Constant Mean Negative Pressure, *Micro. Thermophys. Eng.*, 7, 137, 2003.
 - 28) S. Maruyama and T. Kimura, A Molecular Dynamics Simulation of a Bubble Nucleation on Solid Surface, *Int. J. Heat & Technology*, 8, 1, 69, 2000.
 - 29) Y. Shibuta and S. Maruyama, Molecular Dynamics Simulation of Formation Process of Single-Walled Carbon Nanotubes by CCVD Method, *Chem. Phys. Lett.*, 382, 3-4, 381, 2003.
 - 30) D. W. Brenner, Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, *Phys. Rev. B*, 42, 9458, 1990.
 - 31) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, A Molecular Dynamics Study on the Formation of Metallofullerene, *Euro. Phys. J. D*, 9, 1-4, 385, 1999.
 - 32) G. Chen, Thermal Conductivity and Ballistic-Phonon Transport in the Cross-Plane Direction of Superlattices, *Phys. Rev. B*, 57, 23, 14958, 1998.
 - 33) A. J. H. McGaughey and M. Kaviany, Quantitative Validation of the Boltzmann Transport Equation Phonon Thermal Conductivity Model Under the Single-mode Relaxation Time Approximation, *Phys. Rev. B*, 69, 094303, 2004.
 - 34) N. Mingo, L. Yang, D. Li, and A. Majumdar, Predicting the Thermal Conductivity of Si and Ge Nanowires, *Nanoletters*, 3, 12, 1713, 2003.
 - 35) C. L. Tien, J. R. Lukes and F.-C. Chou, Molecular Dynamics Simulation of Thermal Transport in Solids, *Micro. Thermophys. Eng.*, 2, 133, 1998.
 - 36) M. Matsumoto, M. Komiyama, T. Makino and H. Wakabayashi, MD Simulation and Phonon Analysis for Heat Conduction in Solids, *Proc. 37th Japan Heat Transfer Conf.*, 3, 975, 2000.
 - 37) S.-H. Choi and S. Maruyama, Variations in the Thermal Conductivity of Insulating Thin Films with Temperature and Pressure, *J. Kor. Phys. Soc.*, 45, 4, 897, 2004.
 - 38) S.-H. Choi, S. Maruyama, K.-K Kim and J.-H. Lee, Evaluation of the Phonon Mean Free Path in Thin Films by using Classical Molecular Dynamics, *J. Kor. Phys. Soc.*, 43, 5, 747, 2003.
 - 39) S. Volz, R. Carminati and K. Joulain, Thermal Response of Silicon Crystal to Pico-Femtosecond Heat Pulse by Molecular Dynamics, *Micro. Thermophys. Eng.*, 8, 2, 155, 2004.
 - 40) D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot, Nanoscale Thermal Transport, *J. Appl. Phys.*, 93, 2, 793, 2003.
 - 41) S. Maruyama and T. Kimura, A Study on Thermal Resistance over a Solid-Liquid Interface by the Molecular Dynamics Method, *Thermal Sci. Eng.*, 7, 1, 63, 1999.
 - 42) T. Ohara and D. Suzuki, Intermolecular Energy Transfer at a Solid-Liquid Interface, *Micro. Thermophys. Eng.*, 4, 3, 189, 2000.
 - 43) L. Xue, P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. U. S. Choi and

- J. A. Eastman, Two Regimes of Thermal Resistance at a Liquid-Solid Interface, *J. Chem. Phys.*, 118, 1, 337, 2003.
- 44) B. C. Daly and H. J. Maris, Calculation of the Thermal Conductivity of Superlattices by Molecular Dynamics Simulation, *Physica B*, 316, 317, 247, 2002.
- 45) M. Matsumoto, H. Wakabayashi and T. Makino, Thermal Resistance of Crystal Interface: Molecular Dynamics Simulation, *Trans. JSME, Ser. B*, 68, 671, 1919, 2002.
- 46) S.-H. Choi, S. Maruyama, K.-K Kim and J.-H. Lee, Feasibility Study of a New Model for the Thermal Boundary Resistance at Thin Film Interfaces, *J. Kor. Phys. Soc.*, 44, 2, 317, 2004.
- 47) S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 84, 4613, 2000.
- 48) S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of Finite Length SWNTs, *Physica B*, 323, 1-4, 193, 2002.
- 49) R. Livi and S. Lepri, Heat in One Dimension, *Nature*, 421, 327, 2003.
- 50) S. Maruyama, A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Finite Length Single-Walled Carbon Nanotube, *Micro. Thermophys. Eng.*, 7, 1, 41, 2002.
- 51) R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Raman Intensity of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B*, 57, 4145, 1998.
- 52) S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi and Y. Shibuta, Molecular Dynamics Simulation of Heat Transfer Issues in Carbon Nanotubes, 1st Int. Symp. *Micro. Nano. Technol.*, XXIX-3-01, 2004.
- 53) S. T. Huxtable, D. G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M. S. Strano, G. Siddons, M. Shim and P. Keblinski, Interfacial Heat Flow in Carbon Nanotube Suspensions, *Nature Mat.*, 2, 731, 2003.
- 54) S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski and D. G. Cahill, Role of Thermal Boundary Resistance on the Heat Flow in Carbon-Nanotube Composites, *J. Appl. Phys.*, 95, 8136, 2004.
- 55) K. Bolton and S. Gustavsson, Energy Transfer Mechanisms in Gas-Carbon Nanotube Collision, *Chem. Phys.*, 291, 161, 2003.