単層カーボンナノチューブ垂直配向膜と気体分子間の相互作用の数値解析

Numerical Analysis on Interactions between Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Arrays and Gas Molecules

○学 川崎 淳平 (東大院) 正 杵淵 郁也 (東大工) 正 高木 周 (東大工) 正 松本 洋一郎 (東大工)

Jumpei KAWASAKI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Ikuya KINEFUCHI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Shu TAKAGI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Yoichiro MATSUMOTO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Because of its large specific surface areas due to its nanoscale structure, film made up with carbon nanotubes (CNTs) is an expected material for enhancing heat exchange. The specific behavior of gas molecules inside the film, however, has not been clarified yet. In this study, we analyzed the behavior of gas molecules inside the film numerically. The film was modeled by piling up cylinders representing CNTs, and different scattering models were used to investigate the diffusive movement of gas molecules. We calculated the scattering angle distributions and intrusion depth of gas molecules. We confirmed that although energy exchange of each collision between single CNT and a gas molecule is small, randomly oriented structure of CNT film induced diffusive movement of gas molecules, which leads to high accommodation between the film and gas molecules.

Key Words: Rarefied gas flow, Carbon nanotube, Energy accommodation, Gas-surface interaction

1. はじめに

マイクロ・ナノデバイスの分野では、系の微小化に起因した発熱密度の増加に対応するための効果的な除熱技術が求められている⁽¹⁾。微小な系では、熱輸送が界面熱抵抗に支配されるため、界面現象の理解と制御が必要不可欠となる。またこのような系では、周囲の流れを連続体ではなく、希薄気体流れとして取り扱う必要性が生じる。このような希薄気体流れに対して、多くの実験的解析や、数値解析が試みられている。先行研究として、筆者らは単層カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) 垂直配向膜⁽²⁾によって修飾された固体表面において、膜と相互作用した気体分子の散乱挙動を分子線散乱実験により調べることで、膜と気体分子間で高いエネルギー適応が示されることを確認した⁽³⁾。また、フリースタンディング CNT 垂直配向膜⁽⁴⁾を用いた実験から、気体分子と膜との相互作用には、膜表面近傍のランダム配向層の影響が支配的であり、膜と相互作用しない気体分子はわずかなことが分かった⁽⁵⁾。分子動力学シミュレーションによる解析から、1本のCNTと気体分子の1回の衝突におけるエネルギー交換量は小さいことが示されており⁽⁶⁾、膜に入射した気体分子は、膜内部においてCNTと複数回衝突することで、膜全体として高いエネルギー適応が実現されていると予想される。そこで本研究では、膜内部における気体分子の挙動を明らかにするために、数値シミュレーションによる解析を行った。

2. 解析方法

計算結果を分子線散乱実験による実験結果⁽³⁾⁽⁵⁾と比較できるように、計算系を構築した。解析対象の流れとして、気体分子間衝突の無い自由分子流を仮定した。すなわち、計算過程において気体分子の速度が変化する要因は、CNT表面や境界面との衝突のみである。衝突が生じない移動過程では、気体分子は等速直線運動をする。

計算系の概略を図1に示す。膜法線方向を z 軸とし、計算領域の大きさは x, y 方向に500 nm, z 方向に110 nmとした。厚さ100 nmの x, y 方向全体に広がる膜を計算領域の中心に配置した。気体分子としてヘリウムを採用し、サンプル分子数は1000000個とした。初期条件として、全サンプル分子を

膜上部 ($200 \text{ nm} \leq x \leq 300 \text{ nm}$, $200 \text{ nm} \leq y \leq 300 \text{ nm}$, $z = 107 \text{ nm}$) にランダムに配置し、 z 方向下向きに初速度1600 m/sを与えた。

膜モデルの構成要素は、直径2 nmの一樣な円柱とし、その表面を三角形要素に分割することで表現した。膜の上面図と断面図を図2に示す。厚さ100 nmの膜に対する気体分子の透過率を測定した実験の結果⁽⁵⁾から、 z 方向から見た膜の衝突断面積を計算領域の92.5%と見積もり、衝突断面積がこの割合を占めるよう、CNTを模擬した円柱を z 軸周りにランダムに回転・平行移動させながら積み重ねた。等しい衝突断面積で、構造の異なる複数の膜に対し、空隙率を算出した。空隙率の平均値は、膜構造に関わらず96.3%とほぼ一定であり、実験的に得られた値とも良い一致を示した⁽⁷⁾。

1本のCNT表面での散乱には、表面への完全エネルギー適応を仮定した拡散反射モデルと、散乱角度分布に指向性のあるCLLモデル⁽⁸⁾を採用した。CLLモデルで必要となる法線方向と接線方向の適応係数には等しい値 ($\alpha = 1.0, 0.5, 0.3$) を用い、CNTの表面温度は300 Kとした。また計算領域の境界面のうち、 x 軸、 y 軸に垂直な面では、鏡面反射条件を課し、 z 方向については、境界面に到達した分子を計算領域から除いた。時間刻みを0.1 psとし、全ての分子が除かれるまで十分長い時間計算を行った。

フリースタンディング CNT 垂直配向膜に対する実験結果

Fig. 1 The schematic diagram of calculation system.

Fig. 2 (a) The top view and (b) the cross-sectional view of CNT film.

Table 1 Number ratio of reflected and transmitted molecules.

	Diffuse	CLL			Experiment
		$\alpha = 1.0$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.3$	
Reflected	0.75	0.75	0.72	0.72	0.7
Diffusively transmitted	0.20	0.20	0.22	0.23	0.2
Directly transmitted	0.047	0.047	0.047	0.047	0.1

と比較するため、入射分子を膜と相互作用した後に膜上部へ反射される分子と、膜下部へ透過する分子の二つに区別し、その位置と速度、膜内部への侵入深度を計算し、エネルギー適応過程との関係について考察した。

3. 結果と考察

図1に示されるように、膜内部でのサンプル分子の軌跡は、CNTと衝突し膜上部へ反射される分子（反射分子）、衝突しながら拡散的に透過する分子（拡散透過分子）、衝突せずに入射時の速度を保ったまま透過する分子（直接透過分子）に分けられる。フリースタンディングCNT垂直配向膜に対する実験と各散乱モデルで計算された反射・透過分子の割合を表1に示す。計算結果が実験の傾向を良く捉えていることから、膜構造のモデルが実際の膜試料に即していると考えられる。また、CLLモデルにおいて、異なる適応係数間で膜を透過する気体分子の割合にはほとんど差異が見られなかった。従って、気体分子の膜透過率については、膜構造の影響が支配的であり、適応係数に対する依存性はわずかであると言える。

次に、膜全体と気体分子間の適応係数を表2に示す。1本のCNTとの適応係数が小さい場合でも、膜全体では高い適応係数を示している。膜内部での気体分子とCNTの衝突回数を計算したところ、複数回の衝突が見られた。従って、気体分子とCNTとの衝突におけるエネルギー交換の積み重ねが、膜と気体分子間の高いエネルギー適応を実現していると考えられる。

更に、反射分子と透過分子の散乱角度分布を図3に示す。透過分子については、直接透過分子の成分を除いた、拡散透過分子の散乱角度分布のみ示されている。散乱角度は図1の θ で示されるように膜法線向上向き方向から測り、 $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ は反射、 $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ は透過に対応する。散乱強度は、立体角当たりの分子数を $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ での最大強度によって規格化した値として示した。反射分子の散乱角度分布は $\theta = 0^\circ$ 方向に指向性を持っていることが分かる。それに対し透過分子は、1本のCNTと気体分子間の適応係数の値に依らず、等方的な散乱角度分布を示している。

最後に、反射分子の膜内部への侵入深度を図4に示す。侵入深度は、気体分子が z 軸方向に最も深く侵入した距離として定義する。反射分子の大部分は膜表面近傍で反射されている。また、侵入深度の分布がCNTと気体分子間の適応係数に依存しないことから、膜内部への侵入深度については、膜構造の影響が支配的である。即ち、気体分子が膜深部へ侵入

Table 2 Accommodation coefficients of reflected and diffusively transmitted molecules.

	Diffuse	CLL		
		$\alpha = 1.0$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 0.3$
Reflected	0.98	0.98	0.93	0.90
Diffusively transmitted	0.97	0.97	0.97	0.96

Fig. 3 The scattering distribution of (a) reflected and (b) diffusively transmitted molecules.

Fig. 4 Distribution of intrusion depth for reflected molecules.

し膜と相互作用する割合は膜の構造に依存すると考えられる。

4. まとめ

本研究では、CNT垂直配向膜内部における気体分子の挙動について、数値シミュレーションにより解析を行った。計算結果が実験結果を良く再現しており、計算系のモデルが妥当であると考えられる。計算結果より、膜に入射した気体分子の挙動として、膜による反射、CNTとの衝突を繰り返しながらの拡散的な透過、CNTとの衝突の無い直接透過を確認した。また、膜内部におけるCNTと気体分子の複数回の衝突に起因するエネルギー交換の積み重ねが、膜と気体分子間の高いエネルギー適応を実現していると考えられる。更に、軌跡や膜への侵入深度など、膜内部における気体分子の挙動を明らかにした。

参考文献

- (1) JSME Technology Roadmap, *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol. 110, No.1067 (2007).
- (2) Murakami, Y. et al., *Carbon*, Vol. 43, No.13 (2005), pp. 2664-2676.
- (3) Kinefuchi, I. et al., *Proceedings of 26th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, (2009), pp. 629-634.
- (4) Murakami, Y. and Maruyama, S., *Chemical Physics Letters*, Vol. 422, No. 4-6 (2006), pp. 575-580.
- (5) 原田裕士, 日本機械学会 2009 年度年次大会予稿集.
- (6) Bolton, K. and Rosen, A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 4, No. 48 (2002), pp. 4481-4488.
- (7) Xiang, R. et al., *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112 (2008), pp. 4892-4896.
- (8) Lord, R. G., *Proceedings of 17th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, (1991), pp. 1427-1433.