分子動力学法を用いた静水圧荷重下における多層カーボンナノチューブの座屈挙動解析

北海道大学大学院工学院　学生会員　○草野　彩子
北海道大学大学院工学院　学生会員　石渡　裕太
北海道大学大学院工学研究院　正会員　佐藤　太裕

１．まえがき

カーボンナノチューブ（Carbon Nanotube，以下CNT）は，炭素原子の六員環が連なり形成されたグラフェンシートを円筒状に丸めた中空形状の物質であり，単層や二層，多層が存在する．CNT の特徴は，優れた強度，しなやかな弾性力といった力学的特性，そして高熱伝導特性や特異な電気的性質を保持している点である．現在，CNT はスポーツ製品や携帯電話の電子材料等で活躍している．更に将来は，航空宇宙や各種工学分野での材料物質としての利用が期待されている．

従来の主な構造解析手法の一つである円筒シェル理論では，一層ごとに連続体に近似し解析を行っていた.[1] この手法は簡便であり，変形が小さい領域では精度上問題はないが，大変形を伴う挙動や断面変形による電気的性質の変化等を正確に検証することは不可能である. 本研究では，原子一つ一つの運動を追跡することでより厳密な挙動解析を可能とする分子動力学法（Molecular Dynamics，以下 MD 法）[1]を用い，静水圧荷重下での CNT の座屈挙動を原子レベルで検証することを試みた.

２．解析モデル

2.1 外圧作用時の多層 CNT の変形挙動

図-1 は解析対象とする 4 層の CNT の断面図，図-2 はその側面図，そして図-3 はその俯瞰図である．対象とする CNT のカイラルベクトル $(m,0)$は，内側より $(m,0)$=(6,0)/(12,0)/(18,0)/(24,0)と表され，ジグザグ型の構造である．また全ての解析において CNT に z 軸方向にのみ周期境界条件を適用し，平面ひずみ状態を仮定した．本解析では対象とした 4 層 CNT に外圧が作用した際の座屈挙動を原子レベルで検証する.

2.2 MD 法と円筒シェル理論の定量的比較

各々のカイラルベクトル$(m,0)$=(24,0)，(36,0)，(48,0)，(54,0) である 4 種類の単層 CNT について解析を行った．本解析では，MD 法と円筒シェル理論における座屈荷重を比較，そして層厚について検証した.

2.3 単層 CNT における大変形解析

カイラルベクトル$(m,0)$=(36,0)の単層 CNT について解析を行った．本解析では MD 法により座屈後の大変形の追跡が可能であるか検証した.

３．定式化

MD 法とは原子シミュレーションの一つ，原子の運動（位置，速度データ）を追跡することで物質の特性を評価する方法である．MD 法では物質系ではなく，ニュートン力学に従う質点系として原子を取り扱う.

図-1 解析モデル CNT 断面図

図-2 解析モデル CNT 側面図

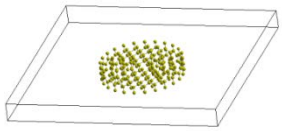

図-3 解析モデル CNT 俯瞰図

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \qquad (1)$$

$$i = 1,2\ldots,N$$

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{F_i(t)}{m_i} \qquad (2)$$

$$v_i(t) = \frac{1}{2\Delta t}\{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)\} \qquad (3)$$

他の原子から力を受けながら，運動する N 個の原子其々に (1) 式で表される運動方程式を設定する．三次元空間では，(1) 式は$3N$個の連立 2 階常微分方程式となり，時間積分を行う．この時粒子 i の位置を r_i，速度を v_i とすると，(2)，(3) 式のように表される．この(2)，(3) 式を利用して, 粒子の位置と速度を求める.

次に原子間ポテンシャルについて考える．現実の原子で発生しているポテンシャルを厳密に求める為には，集合体に適したポテンシャル関数を採用する事が重要である．今回は CNT の変形を検証する際に一般的に使われる Brenner の原子間ポテンシャル関数 [2] を用いた．Brenner の原子間ポテンシャル関数において，ポテンシャルは経験的な結合次数のモデルに基づいており，ポテンシャルエネルギーE_bは，(4) 式の様に表される.

$$E_b = \sum_i \sum_{j<i} [V_R(r_{ij}) - \overline{B_{ij}} V_A(r_{ij})] \qquad (4)$$

ここで r_{ij} は原子 i と原子 j の距離，V_R は斥力関数，V_A は引力関数であり，(5)，(6) 式の様に表される.

$$V_R = f(r)\frac{D}{S-1}\exp[-\beta\sqrt{2S}(r-R)] \qquad (5)$$

$$V_A = f(r)\frac{DS}{S-1}\exp[-\beta\sqrt{\frac{2}{S}}(r-R)] \qquad (6)$$

キーワード　座屈　分子動力学法　CNT

連絡先　〒060-8628　北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目　北海道大学大学院工学院　ＴＥＬ011-706-6115

また上式 (5), (6) のパラメータの一つである関数 $f(r)$ は (7) 式のように表される．

$$f(r)=1(r<R_1)$$
$$f(r)=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cos(\pi\frac{r-R_1}{R_2-R_1})(R_1<r<R_2) \quad (7)$$
$$f(r)=0(r<R_2)$$

ここで B_{ij} は B_{ij}=0.945 とする．[3] グラフより $V_A(r)$, $V_R(r)$は単調減少関数となる一方，V_R-BV_A は r~1.42Åで最小を迎え増加に転ずる関数である．この時の r 値，1.42Åとは，平らなグラファイト層での原子間のつり合い距離の値である．なお (4) - (7) 式におけるその他のパラメータは，参考文献 [2] より導出した．

4．解析結果

4.1 外圧作用時の多層 CNT の変形挙動

図-4 は対象とする 4 層 CNT に外圧が作用していない時の断面図である．この CNT に外圧を作用させると，図-5 の様に外層から内層の順番に半径方向に収縮が起きるが，全ての層が円形を保持している．その後外圧を作用し続けると，図-6 の座屈状態に至る．この座屈状態において，外側三層は n=6 の波状変形を示しているが，最内層は円形を保持している．これは過去に実施した変形形状と同様の変形形状である．

4.2 MD 法と円筒シェル理論の定量的比較

図-7 はMD法により得られる単層CNTにおける座屈荷重の変化を示したものである．MD 法においても，円筒シェル理論により得られる座屈荷重の変化 [4]と同様に変化している．このことから単層 CNT において，円筒シェル理論により得られる座屈荷重の変化と同様の変化を，MD 法においても確認することが出来た．また MD 法による解析から導出された座屈荷重を用い，円筒シェル理論に適用し層厚を換算すると，図-8 が得られた．半径が大きくなり曲率が小さくなると，層厚は一定値に収束することが確認された．

4.3 単層 CNT における大変形解析

図-9 は単層 CNT における座屈後の大変形である．波数 n=2 の楕円型に座屈変形を起こした後，CNT 全体がつぶれ，瓢箪の様な形状が導出される事が確認された．

5．まとめ

本研究から以下の知見が得られた．

・円筒シェル理論に基づく CNT の座屈挙動解析において見られる座屈変形が，MD 法を用いた座屈挙動解析においても，同様の座屈変形が導出された．

・MD 法においても，円筒シェル理論同様の座屈荷重の変化が導出された．

・曲率が小さくなるにつれて，層厚 h が一定値に収束する傾向を確認できた．

・MD 法を用いた解析により，座屈後の大変形を追跡する事が可能である．

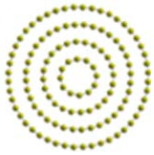

図-4　外圧が作用していない CNT の断面図

図-5　円形を保持した状態で収縮している CNT

図-6　座屈状態の CNT

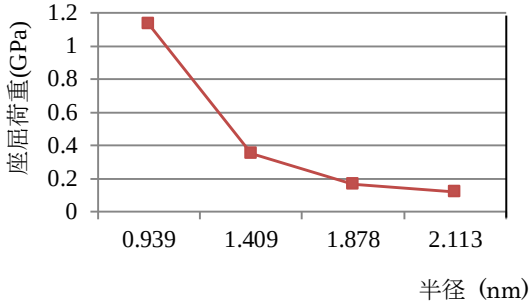

図-7　MD 法による座屈荷重の変化

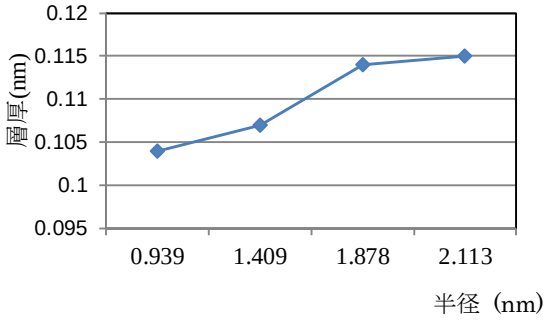

図-8　MD 法から換算される層厚 h の変化

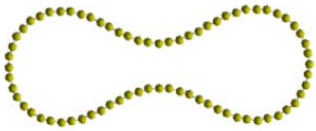

図-9　単層 CNT における座屈後の大変形

参考文献

1) 上田顯．コンピュータシミュレーション 第三版，朝倉書房，1992, ISBN 4-254-12069-9 C3041
2) D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, (1990) 9458-9471
3) H. Shima, Y. Umeno and M. Sato. Molecular dynamics study of radial corrugation in carbon nanotubes, Mechanics of Advanced Materials and Structures (accepted)
4) H. Shima, M. Sato. Multiple radial corrugations in multiwalled carbon nanotubes under pressure, Nanotechnology 19 (2008) 495705:1-495705:8