

分子動力学法による単層および多層カーボンナノチューブの断面変形挙動解析

北海道大学大学院工学院

学生会員

○小池 育代

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)とは、炭素原子の六員環ネットワークが連なり、形成された層(グラフェンシート)を円筒状に丸めた物質である。CNT の特徴は、優れた強度、しなやかな弾性力という力学的特性、そして高熱伝導特性や特異な電氣的性質を有している点である。現在、これらの特徴からスポーツ製品や電子材料など幅広い分野で利用されている。

従来の主な構造解析手法のひと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氣的性質の変化などを正確に検証することは不可能である。

そこで本研究では、原子ひとつひと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)²⁾を用い、円筒シェル理論でのコルゲーションモードを MD 法で再現すること、径が小さい領域においての座屈挙動を苦手とする円筒シェル理論に代わり MD 法で解析を行うことを目的とした。そして、静水圧荷重下での多層 CNT (Multi-Walled Carbon Nanotube, 以下 MWCNT)の座屈挙動を原子レベルで検証し、座屈後の大変形まで追った。

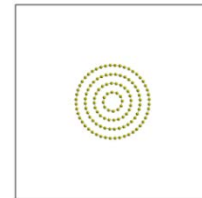


Fig.1 解析モデル CNT 断面図



Fig.2 解析モデル CNT 側面図

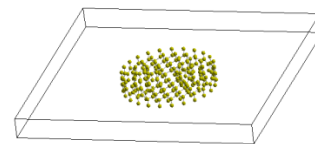


Fig.3 解析モデル CNT 俯瞰図

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

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

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

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

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 MD の計算結果を左右する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ことが大変重要である。

本研究では、原子間相互作用ポテンシャルに MWCNT における共有結合と非共有結合との結合変化についても考慮できる AIREBO 原子間ポテンシャル³⁾を用いた。AIREBO 原子間ポテンシャル関数において、ポテンシャルエネルギー E_b は、(4) 式の様に表される。

2. 解析モデル

Fig.1 は解析対象とするジグザグ型の構造を持つ四層のカイラルベクトル $(m,0)=(9,0)/(18,0)/(27,0)/(36,0)$ の MWCNT の断面図、Fig.2 はその側面図、そして Fig.3 はその俯瞰図である。本研究では、カイラルベクトル $(m,0)=(36,0), (27,0)/(36,0), (18,0)/(27,0)/(36,0), (9,0)/(18,0)/(27,0)/(36,0)$ の MWCNT について座屈後の変形挙動を MD 法で追跡した。

また、計算の際 CNT は z 軸方向にのみ周期境界条件を適用する事で、無限の長さを持たせる。

3. 定式化

MD 法とは原子シミュレーションのひとつ、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。そして他の原子からの力を受けながら、運動する N 個の原子ひとつひとつに (1) 式で表される運動方程式を立てる。

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 TEL 011-706-6115

$$E_{tot} = \sum_i \sum_{j>i} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j, l \neq i, j, k} E_{kijl}^{tors}] \quad (4)$$

各項はそれぞれ、 E_{ij}^{REBO} :共有結合を表す Brenner らの REBO ポテンシャル、 E_{ij}^{LJ} :非共有結合を表す LJ ポテンシャル、 E_{kijl}^{tors} :二面角に依存する torsion ポテンシャルである。

共有結合を表す REBO ポテンシャルは以下のように表される。

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R + b_{ij} V_{ij}^A \quad (5)$$

ここで、 V_{ij}^R, V_{ij}^A は原子 i と j との原子間距離 r_{ij} に依存した斥力項と引力項であり、 b_{ij} は結合角などの多体効果を考慮した係数である。 V_{ij}^R, V_{ij}^A は Brenner らに従い、

$$V_{ij}^R = w_{IJ}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{IJ}}{r_{ij}} \right] A_{IJ} e^{-\alpha_{IJ} r_{ij}} \quad (6)$$

$$V_{ij}^A = -w_{IJ}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{IJ}^{(n)} e^{-\beta_{IJ}^{(n)} r_{ij}} \quad (7)$$

と定式化される。ここで $Q_{IJ}, A_{IJ}, \alpha_{IJ}, \beta_{IJ}$ は原子 i および j の原子種 I, J の組み合わせ毎に決められた定数である。

また、原子 i と j 間の結合状態により変化する b_{ij} は以下の項に分けられる。

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\sigma\sigma} + p_{ji}^{\sigma\sigma} + \pi_{ij}^{rc} + \pi_{ij}^{dh}] \quad (8)$$

非共有結合を表現する E_{ij}^{LJ} は以下の式(8)で定義される。

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{IJ}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{IJ}^{LJ}(r_{ij}) \quad (9)$$

V_{IJ} は一般的な LJ ポテンシャル形であり、

$$V_{IJ}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10)$$

これを原子間距離 r_{ij} と結合次数 b_{ij}^* に関するスイッチング関数 $S(t)$ と相互接続関数 C_{ij} によって非共有結合と共有結合を滑らかに接続している。

AIREBO ポテンシャルの最後の項 E_{kijl}^{tors} は二面角 w_{kijl} に関する torsion ポテンシャルであり、一般的な torsion ポテンシャルに共有結合の重み関数を加えた形である。

$$E_{IJ}^{tors}(r_{kijl}) = w_{KI}(r_{ki}) w_{IJ}(r_{ij}) w_{JL}(r_{jl}) V_{kijl}^{tors}(w_{kijl}) \quad (11)$$

4. 考察

対象としたカイラルベクトル $(m,0)=(36,0)$, $(27,0)/(36,0)$, $(18,0)/(27,0)/(36,0)$, $(9,0)/(18,0)/(27,0)/(36,0)$ の MWCNT について解析を行った結果、Fig.4, Fig.5, Fig.6, Fig.7 に示すような座屈形状となった。 $(m,0)=(36,0)$ と $(m,0)=(27,0)/(36,0)$ は座屈モード $n=2$ の楕円型に座屈変形をおこした。一方、 $(m,0)=(18,0)/(27,0)/(36,0)$, $(m,0)=(9,0)/(18,0)/(27,0)/(36,0)$ はそれぞれ座屈モード $n=3$, $n=4$ であり、最外層は波状

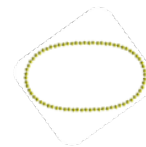


Fig.4 $(m,0)=(36,0)$ の大変形

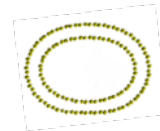


Fig.5 $(m,0)=(27,0)/(36,0)$ の大変形



Fig.6 $(m,0)=(18,0)/(27,0)/(36,0)$ の大変形

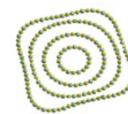


Fig.7 $(m,0)=(9,0)/(18,0)/(27,0)/(36,0)$ の大変形

変形がおきているのに対し最内層は円形を保持している。これは、内層は外層と比較して半径方向の力に対して強いことが原因であると考えられる。

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。
- ・最内層の直径と層数に応じて座屈モードが変化し、MWCNT においては、最外層は波状変形がおきる一方で最内層は円形を保持することが分かった。

謝辞

本研究は科研費若手研究(A) (研究課題番号: 24686096 研究代表者: 佐藤太裕) および寿原記念財団研究助成 (研究代表者: 佐藤太裕) により実施されたことを付記し、関係各位にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Shima, M. Sato. Multiple radial corrugations in multiwalled carbon nanotubes under pressure, Nanotechnology 19 (2008) 495705:1-495705:8
- 2) 上田顯. コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動-. 第三版, 朝倉書房, 1992, ISBN 4-254-12069-9 C304
- 3) S.J. Stuart, A.B. Tutein and J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, Journal of Chemical Physics, 112(2000), pp. 6472-6486