

分子動力学法を用いたカーボンナノチューブの 座屈挙動と電子状態変化に関する解析

Molecular dynamics analysis of electronic states in pressurized carbon nanotubes

北海道大学大学院工学院
北海道大学大学院工学院
山梨大学大学院総合研究所
東京大学生産技術研究所
北海道大学大学院工学研究院

○学生員 草野彩子 (Ayako Kusano)
学生員 小池育代 (Ikuyo Koike)
非会員 島弘幸 (Hiroyuki Shima)
非会員 梅野宜崇 (Yoshitaka Umeno)
正員 佐藤太裕 (Motohiro Sato)

1. まえがき

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, 以下 CNT)は、炭素原子のみで構成される六員環ネットワーク(グラフェン)シートを、チューブ状に丸めて出来る物質であり、優れた強度と弾性を併せ持つ特異なナノ材料として知られている。特に注目すべき CNT の特長は、円筒断面を変形させることで、その熱伝導性や電気的性質を操作できる点である。そのため、圧力センサーや複合材料等、各種工学分野への応用が期待されている。しかしながら円筒断面はナノレベルであるため、その変形過程を実験で直接観察することは極めて難しい。そこで本研究では、解析を用いて、単層カーボンナノチューブ(Single-walled Carbon Nanotube, 以下 SWCNT)に外圧载荷した時の、断面における力学的挙動を導出し、その断面変形に起因する電子状態変化を多面的に考察した。

具体的には、原子個々の位置・速度に関する時間発展追跡計算が可能な分子動力学法(Molecular Dynamics, 以下 MD 法)を用いて、CNT の座屈挙動と大変形過程を解析した。また、従来 CNT の挙動解析に対して用いられる薄肉円筒シェル理論¹⁾ベースの連続体近似手法について、その有効性と精度を検証する目的で、MD 法との計算結果の比較を行った。さらに MD 法より導出された断面変形から、電子エネルギー分散曲線の変化を調べ、断面座屈が電子状態に与える効果を定量的に検証した。

2. 解析モデル

図-1 は、左から順に、解析対象である SWCNT の断面図、側面図、俯瞰図である。本研究では、平面ひずみ問題を扱うことから、長手方向に対して周期境界条件を適用する。また外圧は、CNT 断面の中心に向かい一定圧力を作用させる方法と、CNT 最外層面の各点における法線方向に静水圧を作用させる方法で载荷する。本研究では、前者を ring 载荷、後者を wall 载荷と呼ぶ。

まず MD 法、円筒シェル理論を用いて、SWCNT に外圧载荷し、それぞれから導出された座屈荷重を载荷方法ごとに比較する。計算対象とする SWCNT は、ring 载荷、wall 载荷共に、直径 1.7nm から 4.7nm のものとした。これは、実際に実験から生成される SWCNT の直径範囲である²⁾。そして、wall 载荷をした直径 1.7nm の SWCNT



図-1 解析モデル CNT 図

の初期状態から座屈、そして大変形に至るまでの挙動を導出した。そして、その断面形状ごとに、原子配置から Tight-binding 法による電子エネルギー分散曲線を計算し、電子状態の変化を検証する。

3. 定式化

MD 法とは、原子個々の位置・速度データを追跡し、物質の挙動や特性を評価する原子シミュレーションである³⁾。MD 法では、ニュートン力学に従う質点系として原子を取り扱う。まず他の原子から力を受け運動する N 個の原子其々に、(1) 式で表される運動方程式を立てる。

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad i=1,2,\dots,N \quad (1)$$

三次元空間では、(1) 式は $3N$ 個の連立二階常微分方程式となり、解析的には解けない為、数値積分を行う。各原子に働く力 $\mathbf{F}_i$ は、(2) 式のように原子間相互作用を規定するポテンシャル関数⁴⁾ E の空間微分により表される。

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2)$$

さらに粒子 i の位置 $\mathbf{r}_i$ 、速度 $\mathbf{v}_i$ について、(3)、(4) 式を用いて解析を行い、位置と速度を求める。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (3)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (4)$$

4. 解析結果と考察

図-2 は、MD 法と円筒シェル理論それぞれから導出される座屈荷重を示したグラフである。横軸は直径とし、左が ring 载荷、右が wall 载荷におけるグラフである。図からわかる通り、どちらの载荷方法を使った場合でも、直径が大きくなるにつれて、急激に座屈荷重が減少する

傾向を得た。そして円筒シェル理論から導出される座屈荷重⁵⁾は、MD法から導出されるものとよく一致しており、このことから、どちらの载荷方法においても、座屈荷重を定量的に評価する手法として、円筒シェル理論は有効であるといえる。そして図-3は、wall 载荷による座屈荷重を導出した直径 1.72nm の SWCNT の一連の断面変形を示したものである。(a)は初期状態、(b)は座屈直後、そして(c)は座屈後の大変形である。比較的直径の小さな SWCNT であったため、1.13GPa と高い外圧で座屈し、楕円状の断面変形モードを示したが、同外圧においては(b)で示されるような扁平形状まで変形が進行した。そして扁平形状の後、中央部分が凹み始め、大変形(c)に至ることが確認された。これより、層間の vdW 力をもたない SWCNT では、座屈形状は単純な「楕円モード」となることが確認された。そして比較的小さな直径を持つ SWCNT においては、座屈に至るまではかなり高い外圧を要するが、座屈後は急激に変形が進むことが明らかになった。

次に図-4(a)は、図-3(a)で示した初期状態の原子配置から導出した、電子エネルギー分散曲線状態である。縦軸はフェルミ準位を 0 とした時の固有エネルギーを示し、横軸は量子数 k を示す。この図における最も低いエネルギー準位とフェルミ準位との差はバンドギャップと呼ばれる量であり、一般に物質の電気抵抗や熱伝導性を特徴づける量である。図-4(a)の場合、バンドギャップの大きさはおよそ 0.44eV と見積もられる。これは初期状態(载荷前)における SWCNT が半導体に属することを意味する。この様にして、断面形状ごとに電子状態を計算しまとめたのが、図-4(b)である。縦軸はバンドギャップ、横軸は外圧であり、初期状態から大変形に至るまでの断面変形と、その時のバンドギャップの関係を示している。これより、初期状態(a)ではバンドギャップが開いていた SWCNT が、载荷される外圧が増加し、断面変形するにつれて、最終的にはバンドギャップが 0 に近づく。これは初期状態において、半導体に属していた SWCNT が、外圧载荷により断面が変形したことで、最終的には金属的な性質を示すようになったことを意味する。つまり、外圧载荷による断面変形により、CNT の電気伝導性が増加することが解析から確認された。また、扁平形状は円形から座屈し大きく変形したにも関わらず、バンドギャップは、円形の時に比べ、大きな変化は生じなかった。しかし、中央部分が凹み原子が近づき始めると、急激にバンドギャップが閉じられている。このことから、バンドギャップは、変位の大きさではなく、ある一部分の原子間距離の変化に大きく影響されることがわかった。

5. まとめ

本研究から以下の知見が得られた。

- SWCNT において、载荷方法が異なる場合も、同様の座屈荷重の傾向を示した。また円筒シェル理論は座屈荷重を定量的に評価する手法として、有効であることを確認した。
- MD 法を用いて、SWCNT における外圧载荷—断面変形—電子状態の変化という一連の関係を検証した。

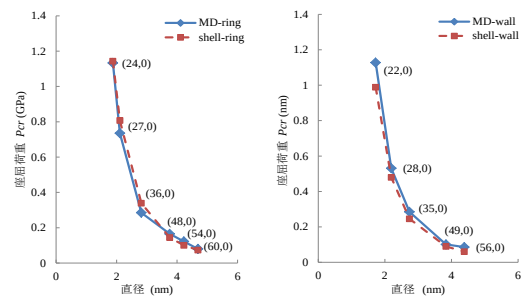
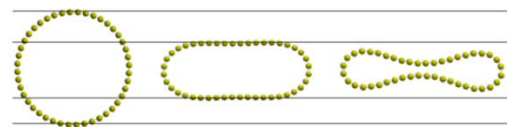


図-2 ring 载荷, wall 载荷における座屈荷重の比較



(a) $p=0\text{GPa}$ (b) $p=1.13\text{GPa}$ (c) $p=1.47\text{GPa}$

図-3 直径 1.72nm の SWCNT における座屈挙動

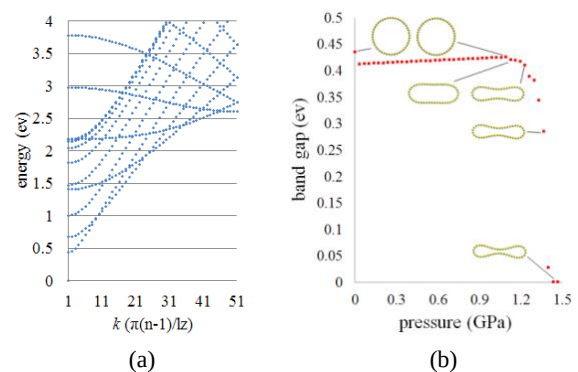


図-4 図-3(a)初期状態の電子エネルギー分散曲線と
同モデル断面変形に伴うバンドギャップの推移

謝辞

本研究は科研費若手研究(A)(研究課題番号：2486096、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) Shima, H. and Sato, M.: Multiple Radial Corrugations in Multiwall Carbon Nanotubes under Pressure, *Nanotechnology* 19 (2008) 495705:1-495705:8.
- 2) Xu, K., Li, Y., Yang, F., Yang, W., Zhang, L., Xu, C., Kaneko, T. and Hatakeyama, R.: Controllable synthesis of single- and double-walled carbon nanotubes from petroleum coke and their application to solar cells, *Carbon* 68 (2014) 511-519.
- 3) 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.
- 4) Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J., Ni, B. and Sinnott S. B.: A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons, *Journal of Physics Condensed Matter*, 14(2002), pp.783-802.
- 5) Bruth, D.O. and Almroth, B.O.: Buckling of Bars, Plates and Shells, McGraw-Hill, 1975.