

修士論文

(題目)

カーボンナノコイルの  
機械的特性に関する  
分子動力学シミュレーション

令和元年度

岐阜大学大学院  
自然科学技術研究科 修士課程  
物質・ものづくり工学専攻

氏名 花井健悟

# 目次

<b>1</b>	<b>緒言</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>分子動力学法</b>	<b>3</b>
2.1	分子動力学法の概要	3
2.2	原子間ポテンシャル	5
<b>3</b>	<b>シミュレーション条件</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>円形断面の CNC</b>	<b>9</b>
4.1	応力-ひずみ曲線と変形の概要	9
4.2	配位数と応力の変化	20
<b>5</b>	<b>菱形断面の CNC</b>	<b>32</b>
5.1	応力-ひずみ曲線と変形の概要	32
5.2	配位数と応力の変化	42
<b>6</b>	<b>結言</b>	<b>50</b>

# 1 緒言

科学技術の発達に伴い，ナノサイズ of 材料研究が盛んに行われている．なかでもナノカーボン材料はその優れた特性から様々な分野への応用が期待されている．炭素はダイヤモンド，グラファイトからアモルファス炭素など結合形態の異なる同素体を有し，それらは多様な物質群を形成する．機能についても電気や機械，熱，化学，バイオと多彩である．これまでのナノカーボン材料の研究ではカーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) が非常に多く研究されており，実験研究では飯島らが CNT の合成法について報告している<sup>(1)</sup>．Coleman らは CNT を複合材の機械特性強化のためのフィラーとする研究を<sup>(2)</sup>，中西らは CNT の電気伝導性<sup>(3)</sup>，Yoshichika らは CNT の直径と熱特性の関係性<sup>(4)</sup> を評価した．計算材料科学の分野では渋谷らが CNT の曲げによる非可逆変形について解析した<sup>(5)</sup>．佐々木らは分子動力学シミュレーションにより CNT の引き剥がし凝着について報告した<sup>(6)</sup>．丸山らは分子動力学シミュレーションによる CNT のメカニズムについて報告した<sup>(7)</sup>．Nardelli らはシミュレーションにより CNT の脆性および延性挙動を評価した<sup>(8)</sup>．Hod らは閉環 CNT の構造モデル作成と安定性について報告した<sup>(9)</sup>．近年，CNT のような高い強度や伸縮性，電磁波吸収特性を有し，注目された材料がカーボンナノコイル (Carbon nanocoil: CNC) である<sup>(10)</sup>．CNC は 1900 年後半に Davis らに報告されたナノカーボン材料である<sup>(11)</sup>．CNC の研究初期において CNC の合成は偶発的であり，再現性に乏しいものであったため研究はあまり行われなかった．1975 年に Baker が再現性の高い CNC の合成方法を確立したこと<sup>(12)</sup> で大量生産が可能になり徐々に関心が高まった．CNC の合成法に関してはコイル径やコイルの線形を制御した合成法<sup>(13),(14)</sup>，多層コイルの合成法<sup>(15)</sup>，高生成率の合成法<sup>(16)</sup> など数多く報告がなされている．CNC はカーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) をばねのようならせん状に巻いた構造でありコイル径は数十 nm から数百 nm 程度である．CNC の応用に関する研究として，田中らは電磁波吸収特性を利用して電磁波吸収材の作成を行った<sup>(17)</sup>．Pan らは導電性を活かして電界放出ディスプレイなどのナノデバイスへ

の応用を行った<sup>(18)</sup>。XuらはCNCのインピーダンスが機械歪みにより変化する性質を利用した触覚センサーを作成した<sup>(19)</sup>。RakhiらはCNCを用いて複合材料中の電動性ポリマーを均一に分布させた電極を作成した<sup>(20)</sup>。中山はCNCの成長段階における触媒効果を報告した<sup>(21)</sup>。Hokushinらはカルボン酸金属の濃度と触媒粒子のサイズを制御することでCNCの線形およびコイル径を制御できることを報告した。<sup>(22)</sup>CNCの力学特性に関する実験研究として、HayashidaらはCNCの最大公称ひずみが200%に達し、ばね定数が0.01[N/m]から0.6[N/m]およびヤング率が0.04[TPa]から0.13[TPa]であると推定した<sup>(23)</sup>。YonemuraらはCNCの引張特性の評価および伸張時のCNCと巨視的なばねの振る舞いを比較した<sup>(24)</sup>。計算材料科学の分野では、Liliらが分子動力学シミュレーションを行い、CNCの弾性係数が欠陥分布によらないことを報告した<sup>(25)</sup>。Lizhaoらはarmchair型のCNCのモデルを作成し、非平衡Green関数法をもちいてCNCの量子コンダクタンスについて検討した<sup>(26)</sup>。Juらは分子動力学法を用いて2層のCNCの機械的特性について解析した<sup>(27)</sup>。Popovicらはグラフ理論とトポロジカル座標法を用いてCNCのモデルを作成している<sup>(28)</sup>。

飯島らは触媒や反応場などの条件を変えることでコイル径やコイル長さ、断面に違いが生じると報告しており<sup>(29)</sup>、断面が扁平状のコイルの報告もある。扁平コイルは成長段階のメカニズムで菱形の断面が電磁場による影響でファセット状に変形すると予測されている。CNCはCNTに比べ研究が少なく、シミュレーションを用いた構造メカニズムの研究はいくつか検討されているが、作成されたモデルはどれも円形状のCNCがほとんどであり<sup>(30),(31)</sup>、断面が扁平状のCNCの研究報告は少ない。また、CNCの合成法や特性、応用に関する研究は多く報告されているが、原子レベルの構造は依然として不明である。CNTと異なり、炭素原子の安定構造である六員環形状を保ったまま、らせんの内側と外側をシームレスに配置するような理論は現時点では存在しない。そこで円形断面および菱形断面のCNCについて、モデル作成および機械的特性を評価を行った。

## 2 分子動力学法

### 2.1 分子動力学法の概要

分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD 法) は, 系を構成する各粒子についてニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}^\alpha \quad (2.1)$$

をたて, これを数値積分することにより粒子の軌跡を求める方法である<sup>(32)</sup>. ここで,  $m^\alpha$ ,  $\mathbf{r}^\alpha$  はそれぞれ粒子  $\alpha$  の質量および位置ベクトルである. 粒子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}^\alpha$  は, 系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  の各位置における空間勾配として次式により求められる.

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.2)$$

式 (2.1) の数値積分には, Verlet の方法, 予測子-修正子法等がよく用いられる<sup>(33)</sup>. 以下では Verlet の方法を説明する. 時刻  $t + \Delta t$  と  $t - \Delta t$  での粒子  $\alpha$  の位置ベクトル  $\mathbf{r}^\alpha(t \pm \Delta t)$  を Taylor 展開すると

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.4)$$

となる. ここで,  $\mathbf{v}^\alpha$  を時刻  $t$  における粒子  $\alpha$  の速度とすると,

$$\frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} = \mathbf{v}^\alpha(t) \quad (2.5)$$

であり, 式 (2.1) と式 (2.5) を式 (2.3) と式 (2.4) に代入すると,

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.7)$$

となる. 両式の和と差をとると,

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) + \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + O((\Delta t)^3) \quad (2.9)$$

が得られる。  $\Delta t^3$  以上の高次項は無視できるとすると、時刻  $t + \Delta t$  での位置ベクトルは

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} \quad (2.10)$$

と求められる。時刻  $t$  と 1 ステップ前  $t - \Delta t$  の座標、および粒子に働く力が分かれば、式 (2.10) による座標更新を繰り返すことで原子の運動が追跡できる。

## 2.2 原子間ポテンシャル

式 (2.2) で示したように，原子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}^\alpha$  は系のエネルギー  $E_{\text{tot}}$  をポテンシャルとして決定される．したがって，系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  をいかに精度よく評価するかが重要となる．量子力学に基づき，電子や原子核のハミルトニアンから系のポテンシャルエネルギーを精密に求めて原子の運動を追跡する第一原理分子動力学も試みられているが，計算量が極めて膨大になるため，ごく少数の原子しか扱うことができず，変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である．そこで，原子間相互作用を簡略評価する原子間ポテンシャルが通常用いられる．

本研究では，Stuart らにより提案された AIREBO ポテンシャル<sup>(34)</sup> を用いた．AIREBO ポテンシャルにおける系全体のエネルギーは次式で表される．

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_{j>i} \left[ E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{\text{tors}} \right] \quad (2.11)$$

ここで， $E_{ij}^{\text{REBO}}$  は共有結合を表す Brenner らの REBO ポテンシャル<sup>(35)</sup>， $E_{ij}^{\text{LJ}}$  は非共有結合を表すレナードジョーンズ (LJ) ポテンシャル， $E_{kijl}^{\text{tors}}$  は二面角に依存する 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．

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = V_{ij}^{\text{R}} + b_{ij} V_{ij}^{\text{A}} \quad (2.12)$$

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

### 3 シミュレーション条件

本研究ではオープンソースの大規模 MD ソルバである LAMMPS<sup>(36)</sup> を用いた。LAMMPS での温度制御は Nose-Hoover 法<sup>(37)</sup> による NVT カノニカルアンサンブルを採用している。原子間相互作用には Stuart<sup>(34)</sup> らによる AIREBO ポテンシャルデータ CH.airebo を用いた。CNC の原子構造の詳細は不明であるので、CNT をもとに CNC のモデルを作成した。CNT は主に六員環からなる構造をもちカイラル角により armchair 型, zigzag 型, chiral 型に分けられる。chiral 型はカイラル数によって基本単位の長さが長くなりコイル状に接続するのが困難になるため、本研究では armchair 型, zigzag 型の 2 種類でモデルを作成した。断面は円形に加え、飯島らの報告<sup>(28)</sup> にある菱形断面も対象とし、合計 4 種類をシミュレーションモデルとした。Fig. 3.1 にモデルの全体像と断面図を示す。また、作成したモデル名とパラメータはまとめて Table 3.1 に示す。モデルの作成は、Fig. 3.2(a) に示すような armchair 型と zigzag 型のリングを、(b) に模式的に示すように螺旋状に配置して (c) のようなコイル形状とした。コイル形状を作成する際、コイルの外側がひずみの少ない六員環構造をとるように配置した。したがって、コイル内側の原子は密な状態となる。一般的に炭素原子は原子間距離が  $1.45[\text{\AA}]$ 、配位数 3 の六員環構造のとき安定であることが報告されている。そこでコイル内側の原子について、原子間距離が近く、配位数の多い原子を取り除いた。Fig. 3.2(d), (e) は原子を取り除く前後のモデルの内側を拡大したものであり、配位数により色付けしている。配位数と色の対応は Table 3.2 に示す。コイルの巻き数は 1 巻きとした。x, y 方向を自由境界、コイルの連続する z 方向は周期境界としている。各 CNC を 300 000[step] で緩和した後、1[step] あたり  $1 \times 10^{-6}$  のひずみで z 方向に周期セル長さ  $L_z$  と原子座標をスケールリングして 1 000 000[step] の引張シミュレーションを行った。熱の影響を無視するため温度は 0.1[K] とした。



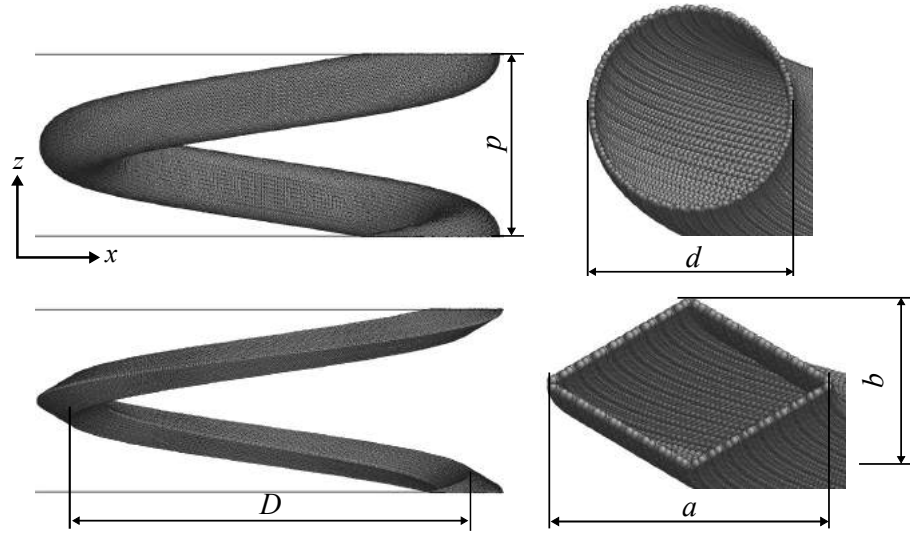


Fig. 3.1 Simulation models.

Table 3.1 Simulation conditions.

	Tube Diameter, $d$ [nm]	$a$ [nm]	$b$ [nm]
Armchair-circle	9.89	-	-
Zigzag-circle	9.96	-	-
Armchair-diamond	-	9.98	2.88
Zigzag-diamond	-	9.96	2.88
	Coil Diameter, $D$ [nm]	Pitch, $P$ [nm]	Number of atoms
Armchair-circle	49.99	29.7	200 625
Zigzag-circle	49.94	29.9	183 205
Armchair-diamond	49.98	29.7	196 448
Zigzag-diamond	49.99	29.9	167 822

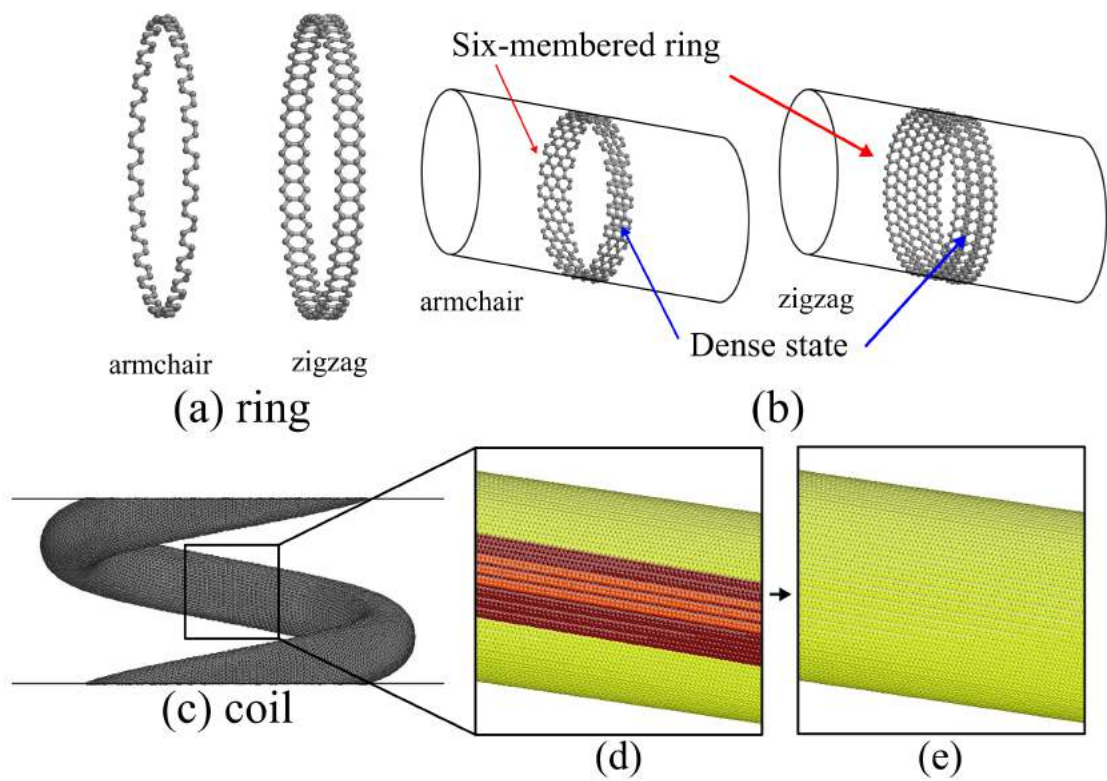


Fig. 3.2 Schematic of modelling process.

Table 3.2 Coordination number and color.

Coordination number	1	2	3	4	5
color	blue	sky blue	yellow	orange	red

## 4 円形断面の CNC

### 4.1 応力-ひずみ曲線と変形の概要

Fig. 4.1 に応力-ひずみ (SS) 曲線を示す. 横軸にひずみ, 縦軸に  $z$  方向の応力を表している. 黒線が armchair 型, 赤線が zigzag 型のモデルである. ヤング率を SS 曲線の初期部分の傾きから計算すると armchair が 249[GPa], zigzag が 193[GPa] となった. これは Hayashida ら<sup>(23)</sup> の報告の 0.13TPa よりも大きいオーダーは同じである. このヤング率の差は Fig. 3.2(a) の armchair の C-C 結合は  $z$  軸方向に配向した部分があるのに対し zigzag はすべて傾いているためだと考えられる. armchair はひずみが 0.1 付近で応力上昇が停滞し, 0.15 から急になっている. その後, 0.35 付近で応力ピークに達し, 応力が減少する. zigzag は armchair のような停滞部分はほとんどなく, ひずみが 0.2 で急になる. その後, ひずみ 0.4 で armchair より高い応力ピークを示して応力が急減した. Fig. 4.2~Fig. 4.5 に armchair のスナップショットを示す. 引張前の Fig. 4.2(a) では内側に配位数が多い橙色や赤色の原子と配位数が少ない水色の原子が存在する. 外側は配位数 3 の黄色の原子の六員環が並んでいる. 応力上昇が緩やかになる  $\varepsilon_{zz}=0.1\sim 0.2$  の図では内側の配位数が多い原子が減り, 配位数の少ない水色の原子が増えている. 応力上昇が急になるときは Fig. 4.2(d) に示したように外側の中央部分に配位数 2 の水色の原子が縞状に発生している. 応力ピーク後の  $\varepsilon_{zz}=0.4$  ではコイルの内側も外側も水色の原子が帯状につながり, かつ配位数 1 の「切断された」結合が現れる. ひずみ制御での引張と, ひずみ速度による動的な効果もあって応力は 0 とならないがこの応力ピーク時点で CNC は破断したものと考えべきである. Fig. 4.6~Fig. 4.9 に zigzag のスナップショットを示す. 引張前の zigzag の内側の構造は armchair と異なり, 内側中央部に水色と黄色が均等に分布し, 上下の黄色の安定構造との境に水色と青色の配位数が少ない原子が存在する蛇腹のような構造を形成している. 外側は armchair と同じ六員環の黄色原子が並ぶ.  $\varepsilon_{zz}=0.2$  までは大きな変化は見られないが, 応力勾配が急になるとやはり外側の中央に配位数 2 の水色の原子が現れる. また, 応力ピーク後の  $\varepsilon_{zz}=0.5$  では内側中央に配位数 1

の青色の原子が表れる。その後、 $\varepsilon_{zz}=0.7$  で外側に青色の原子が帯状に発生した。

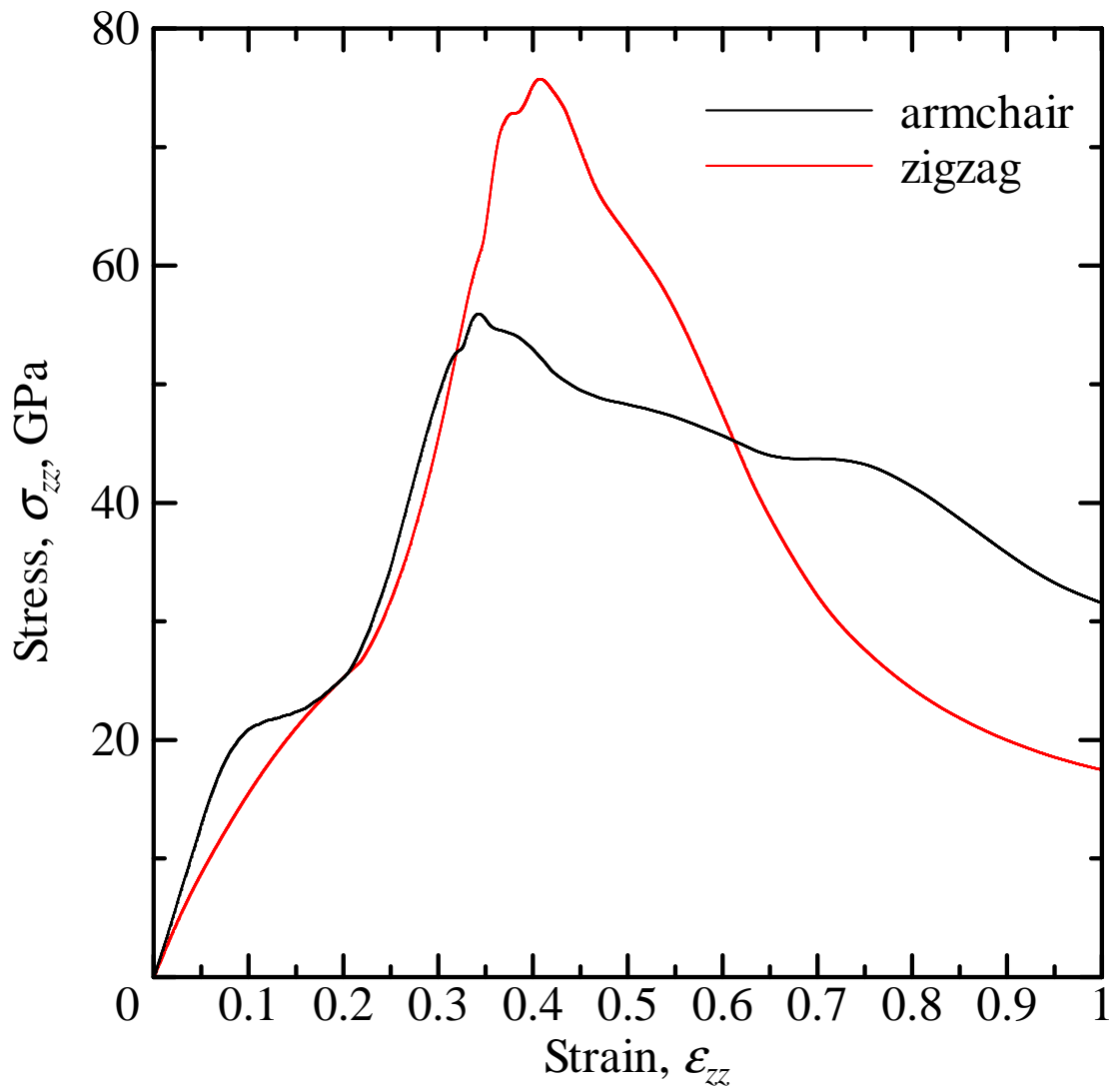


Fig. 4.1 Stress-strain curves of circular cross section CNCs.

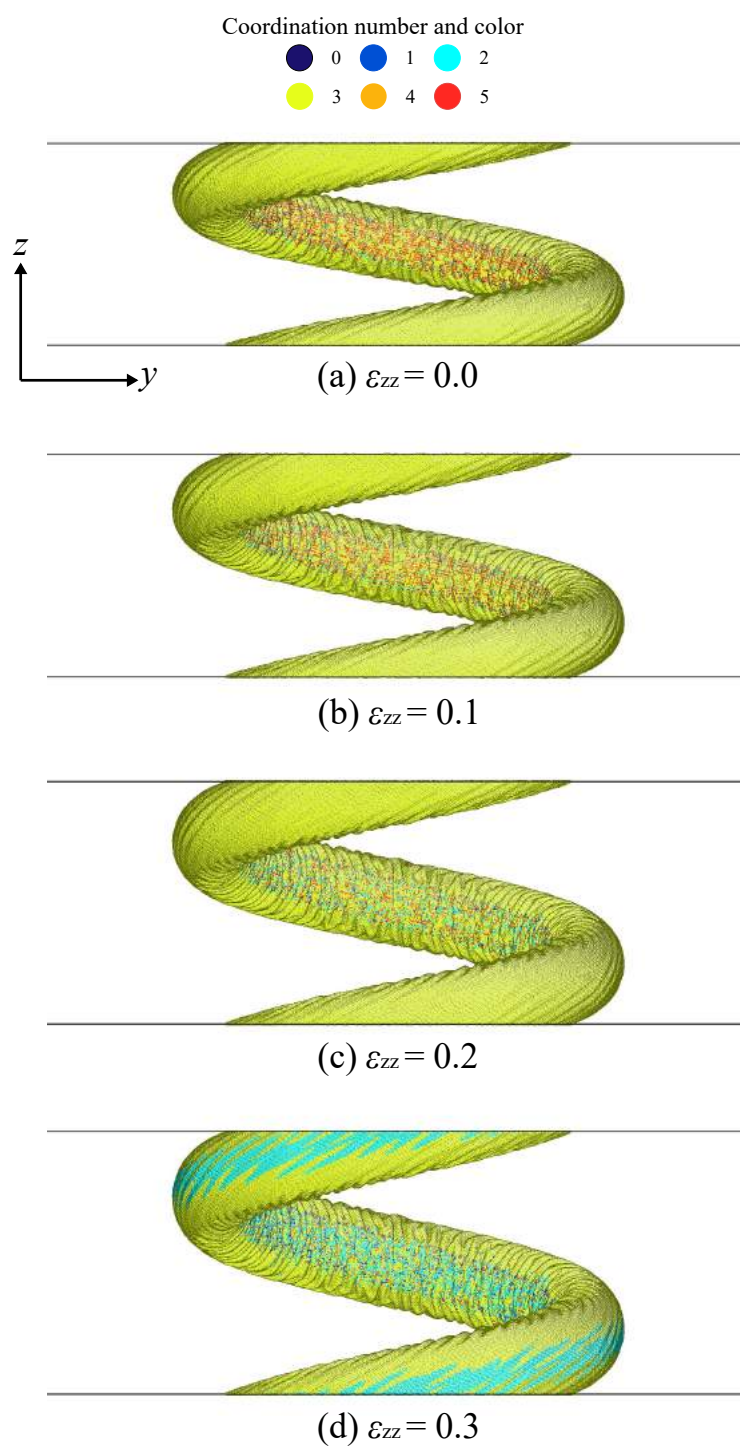


Fig. 4.2 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.3$ , circular cross section).

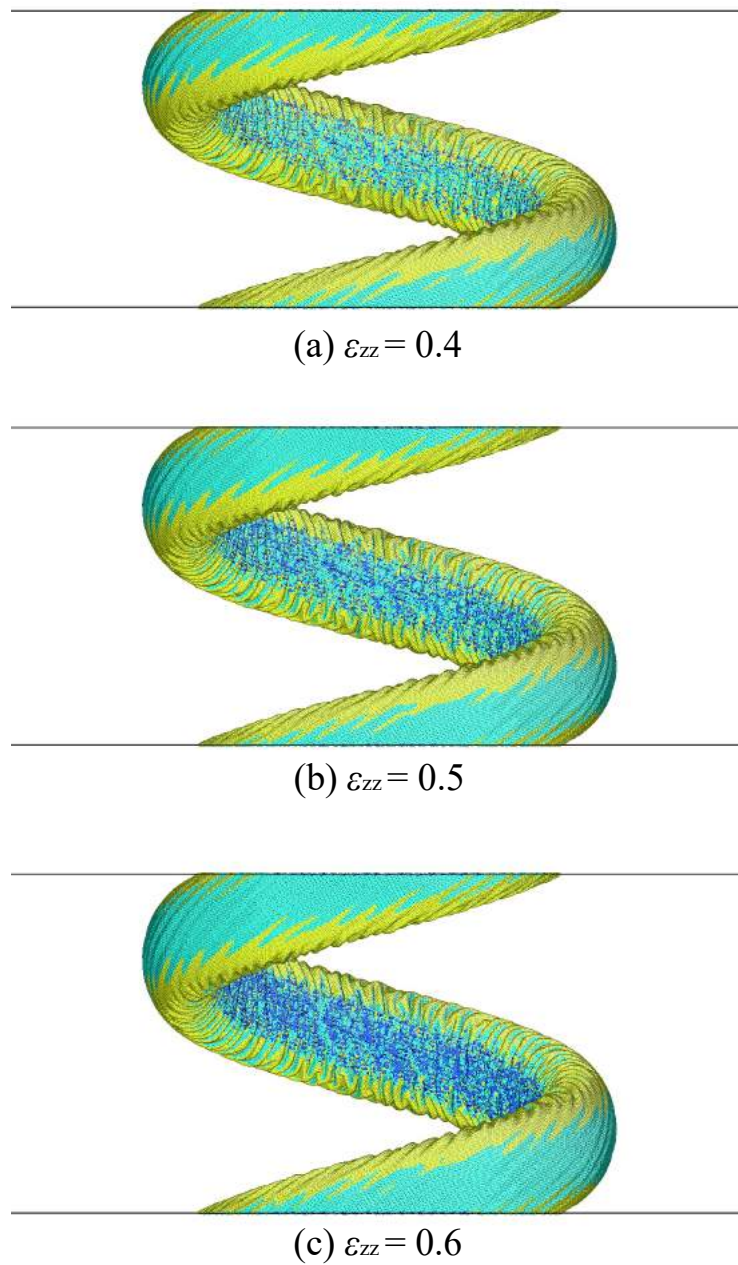
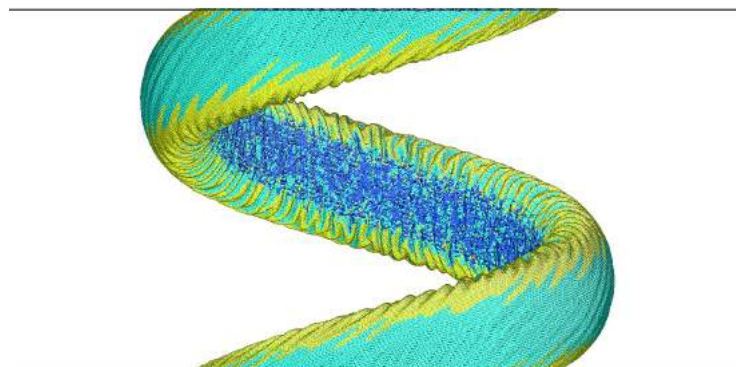
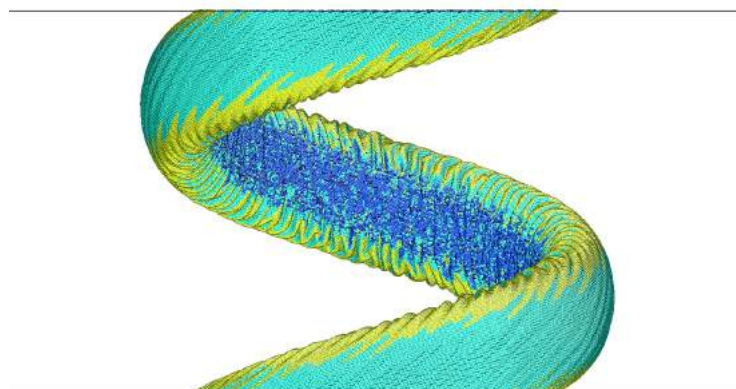


Fig. 4.3 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.4 \sim 0.6$ , circular cross section).



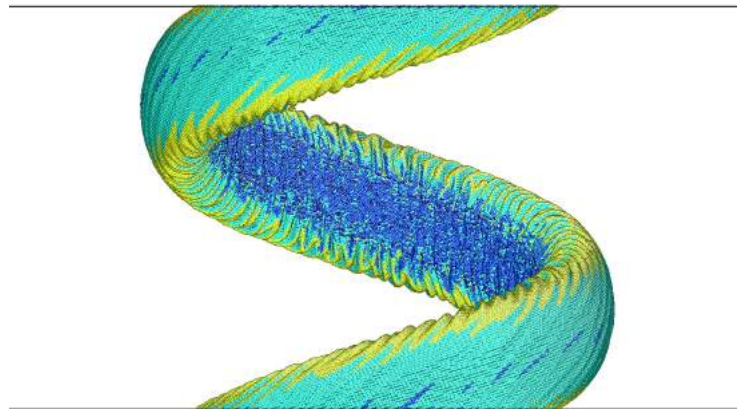
(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.7$



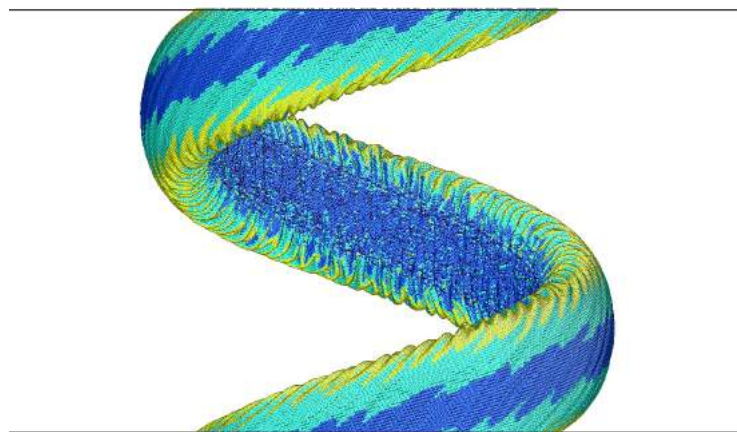
(b)  $\varepsilon_{zz} = 0.8$

Fig. 4.4 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.7, 0.8$ , circular cross section).





(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.9$



(b)  $\varepsilon_{zz} = 1.0$

Fig. 4.5 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.9, 1.0$ , circular cross section).

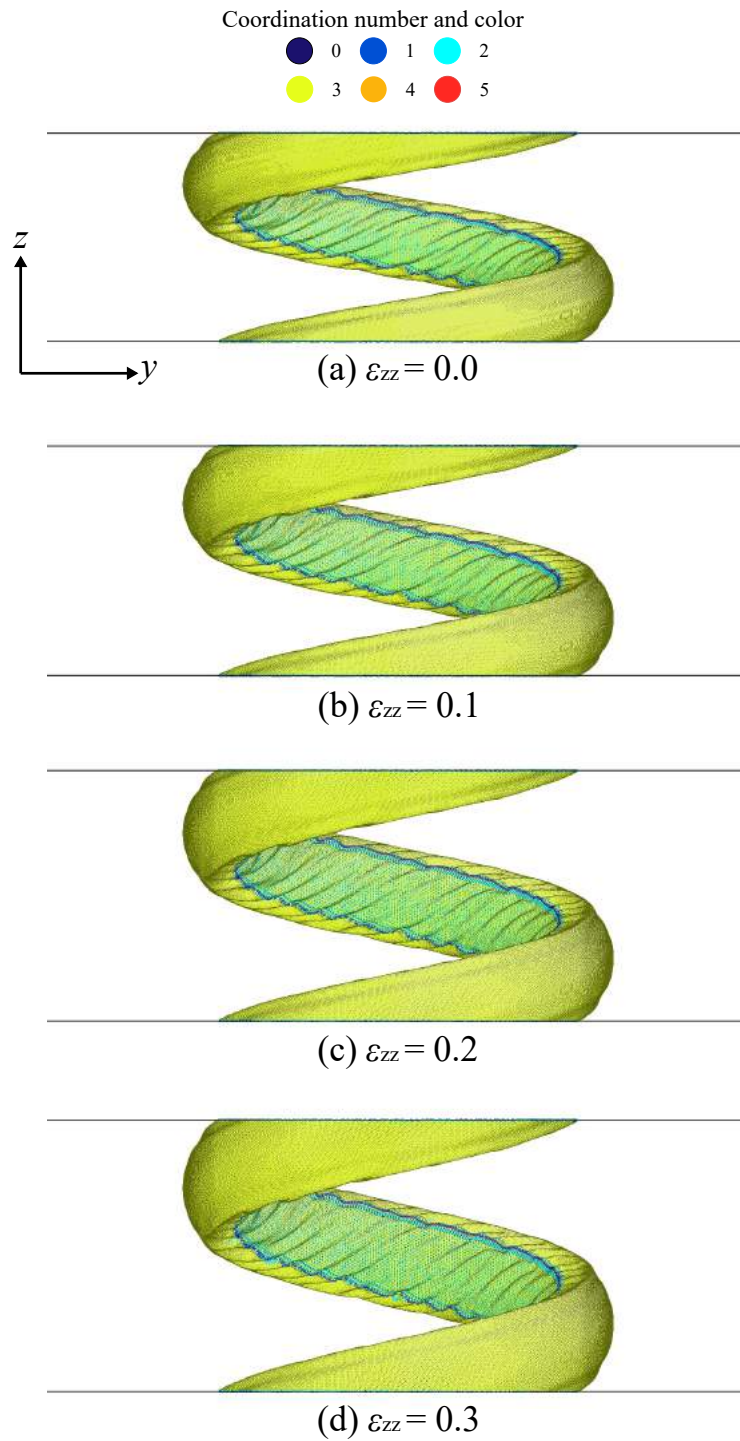


Fig. 4.6 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.3$ , circular cross section).

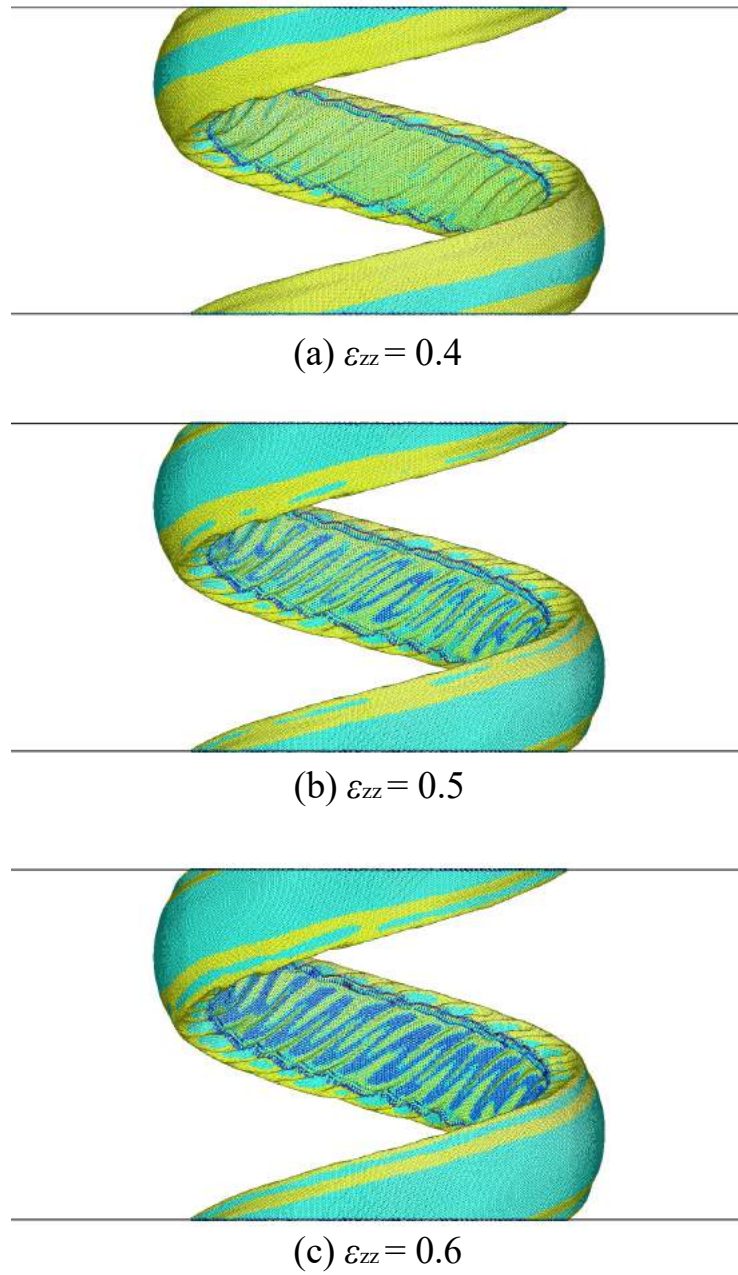
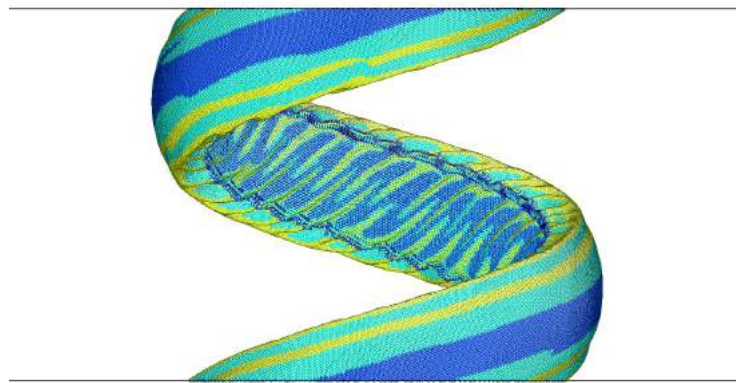
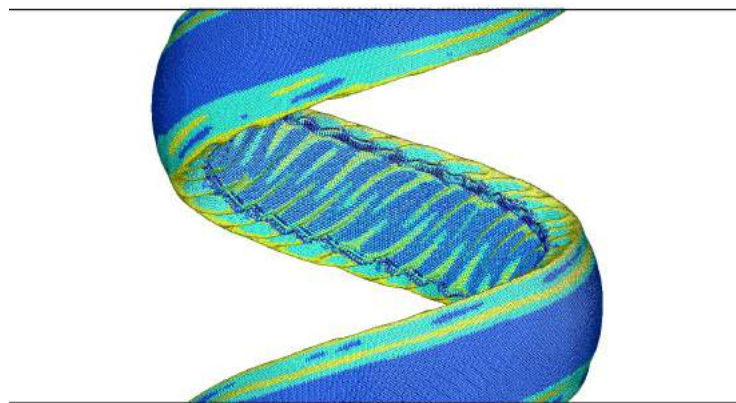


Fig. 4.7 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.4 \sim 0.6$ , circular cross section).

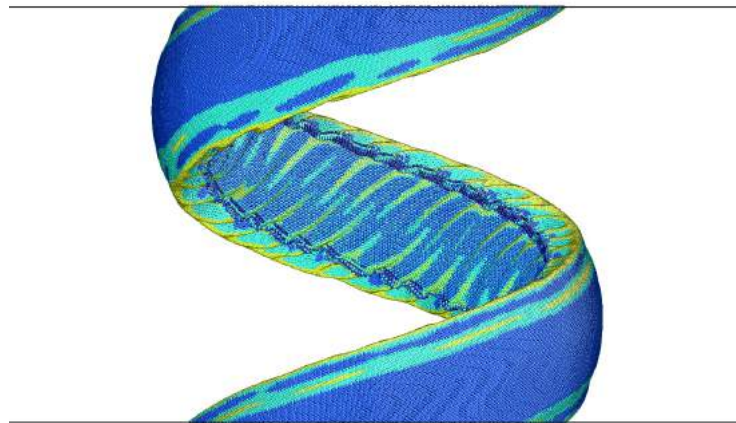


(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.7$

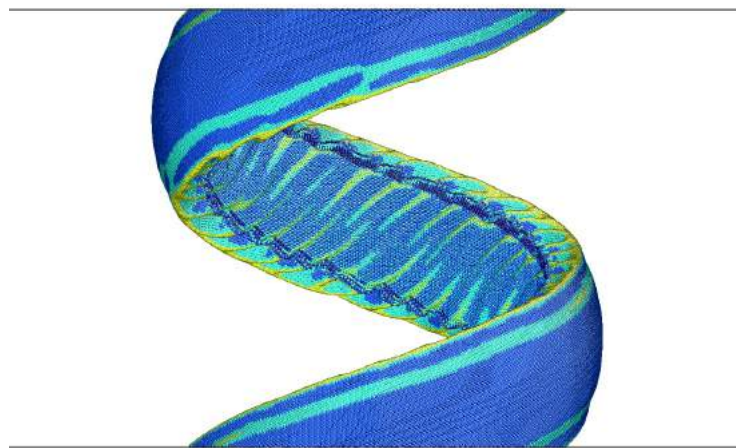


(b)  $\varepsilon_{zz} = 0.8$

Fig. 4.8 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.7, 0.8$ , circular cross section).



(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.9$



(b)  $\varepsilon_{zz} = 1.0$

Fig. 4.9 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.9, 1.0$ , circular cross section).

## 4.2 配位数と応力の変化

Fig. 4.10 に示すように CNC の内側と外側に分けて、配位数毎の原子数変化と応力変化を Fig. 4.17 と Fig. 4.18 に armchair について示す。横軸をひずみ、縦軸の左を  $z$  方向の応力、右を各配位数の原子数としている。黒線が SS 曲線、各プロットは配位数毎で分けている。傾きが急になる前では外側に変化はなく、内側では配位数 4 の原子が減り、2 の原子が増えている。 $\varepsilon_{zz}=0.2\sim 0.35$  の区間では内側の配位数 3 以上の原子が減り始める。この硬化時の変化は外側が内側よりも顕著であり、配位数 3 $\rightarrow$ 2 の遷移を生じていることが明確である。応力ピーク前の  $\varepsilon_{zz}=0.3$  から配位数 1 の「切断された」青色の原子が内側で増加している。Fig. 4.13 と Fig. 4.19 は zigzag の配位数変化で、応力勾配が変化するひずみ近傍の変化をみると、コイルの外側ではやはり配位数 3 の原子が急激に減り、配位数 2 の原子が急増している。コイル内側が配位数 3 $\rightarrow$ 2 の変化を生じるのは応力ピーク近傍からであり、かつ配位数 1 の原子を生じている。Fig. 4.15 と Fig. 4.16 に armchair, zigzag の原子応力をコイルの内側、外側それぞれで平均したものを示す。黒線は先に示した全体での平均応力である。赤線は内側を、青線は外側の平均応力を示す。armchair では引張初期はリングの内側が高応力でありコイルの内側が外力を担っている。停滞時は内側の応力が減り、外側が力を支持するようになる。応力ピークと外側の平均応力のピークが対応しており、外側の引張限界が応力ピークに一致する。一方、zigzag は常にリングの外側で応力が高い。内側の蛇腹構造では外側の六員環よりも変形抵抗が低く、いわば断面が開放した C 型のリングとなって常に外側で力を支持しているものと考えられる。Fig. 4.17 に armchair の応力が鈍化した付近の  $\varepsilon_{zz}=0.05\sim 0.15$  におけるスナップショットを、配位数と原子応力で色付けして示す。応力の範囲は  $\varepsilon_{zz}=0.15$  のときの応力分布の標準偏差から決めている。初期の  $\varepsilon_{zz}=0.05\sim 0.1$  では内側の密な構造に高い引張応力の原子が分布している。一方、鈍化する  $\varepsilon_{zz}=0.1\sim 0.15$  では配位数が 4 の赤の原子が減り、負の応力を持つ原子も現れている。このような内側の構造変化で先の応力鈍化を示した。Fig. 4.18 と Fig. 4.19 に外側の配位数が 3 $\rightarrow$ 2 に変化して応

力勾配が急になるときのスナップショットを拡大して示す。どちらも六員環のうち  $z$  方向に近い傾きの結合が切れて糸状になっており、その部分で高い応力を示している。このように応力勾配の変化は直線状になった C-C 結合によるものであり、したがって勾配はいずれも同程度のものとなる。

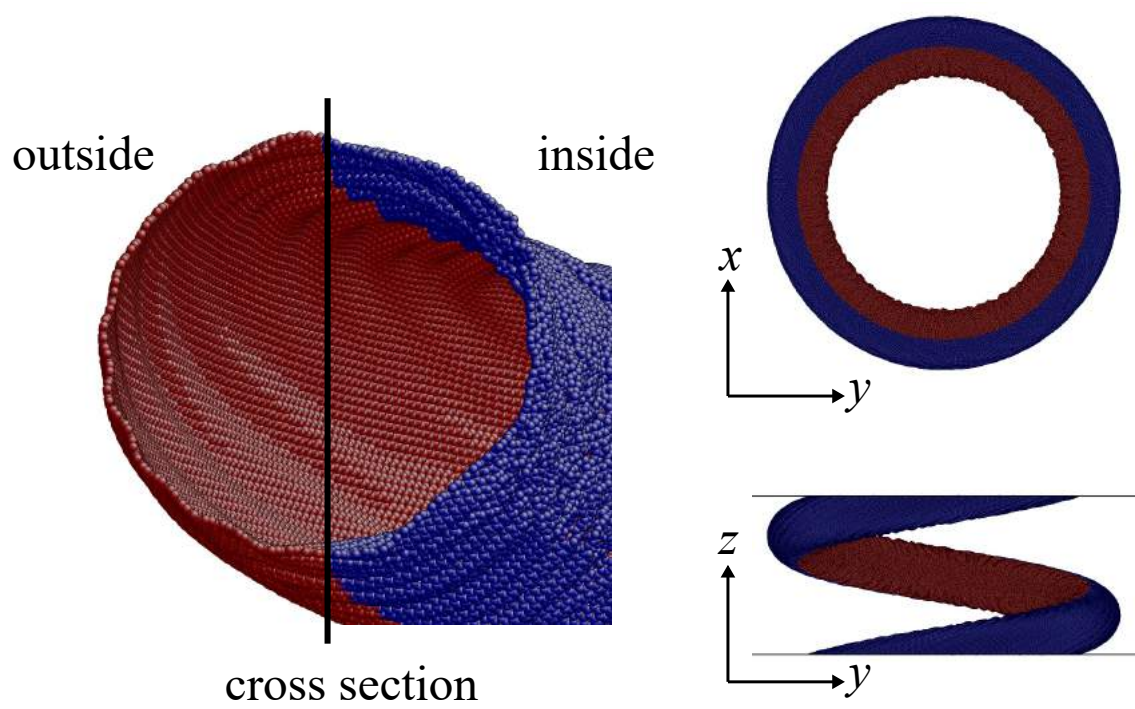


Fig. 4.10 Partitioning of evaluation of atomic stress and coordination number.



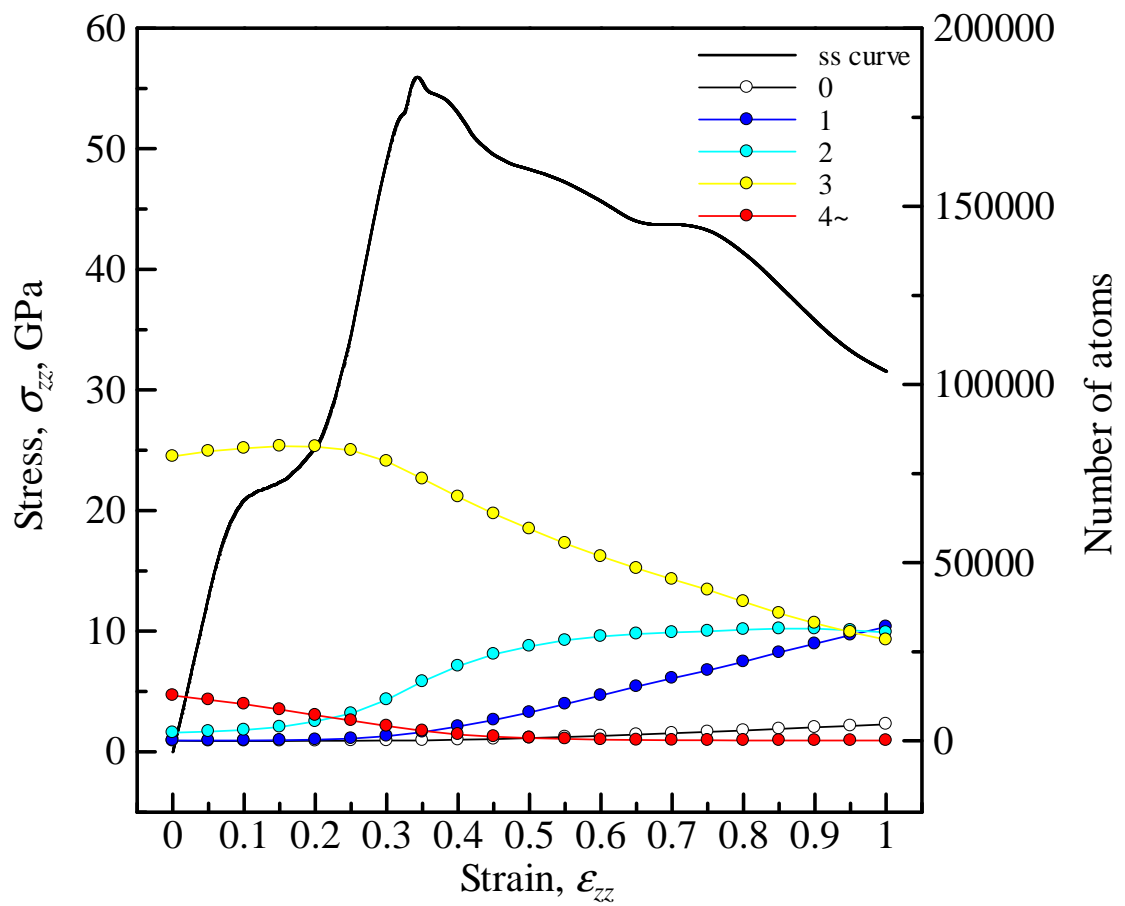


Fig. 4.11 Change in the stress and coordination number under tension (circular cross section, armchair CNC, inside).

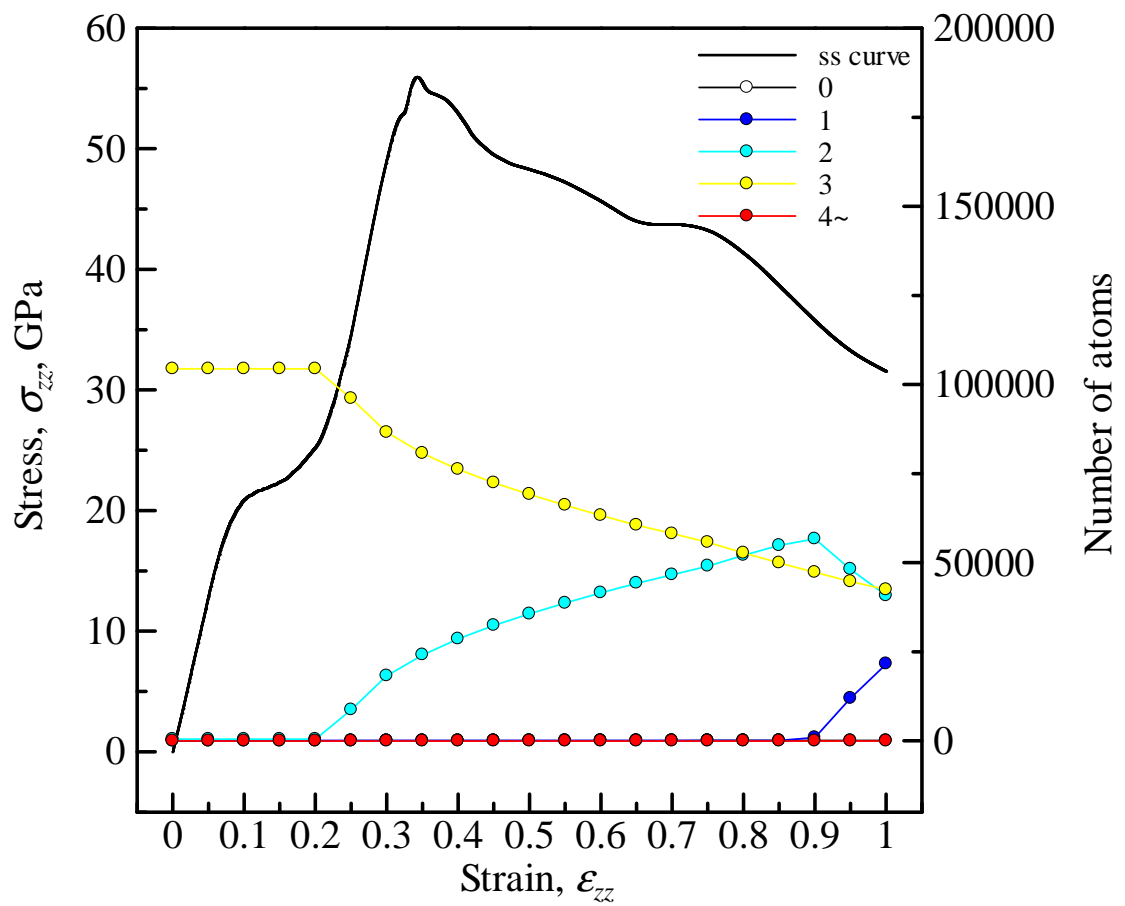


Fig. 4.12 Change in the stress and cordinaiton number under tension (circular cross section, armchair CNC, outside).

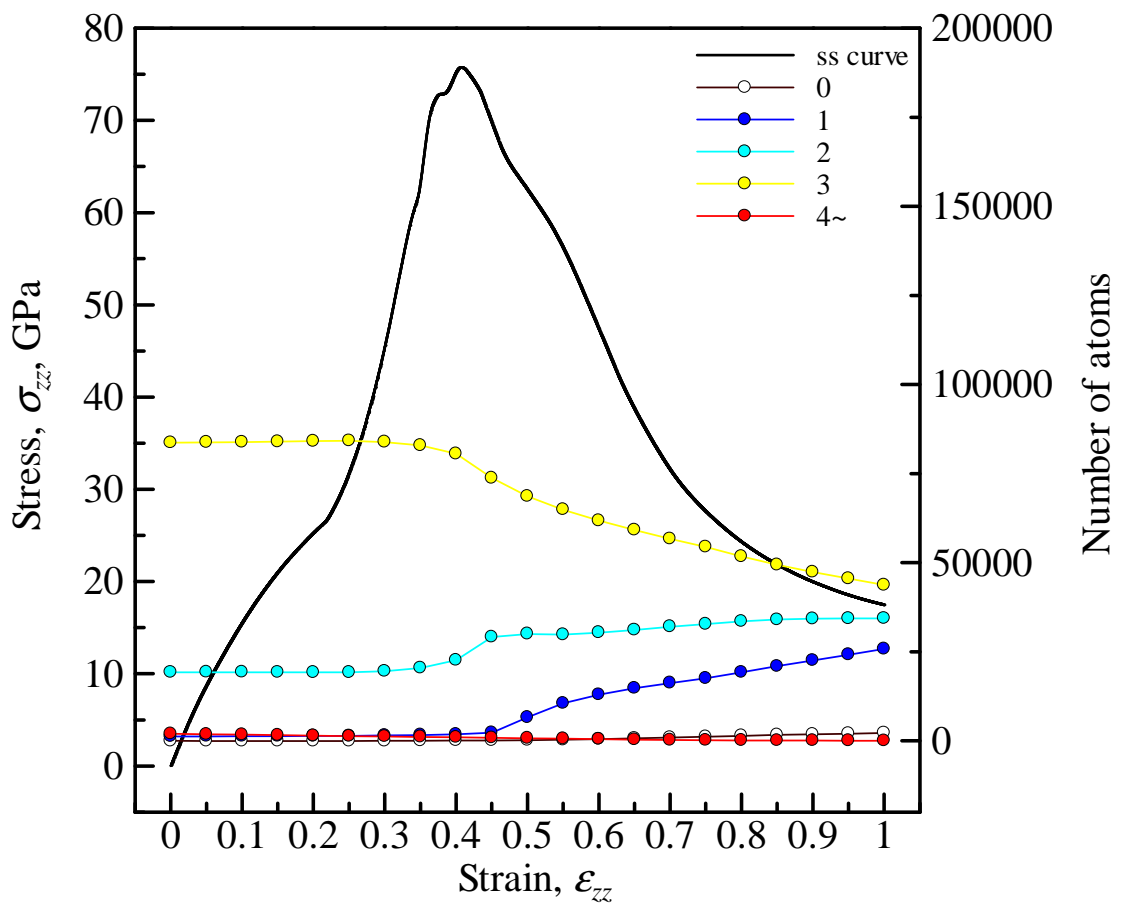


Fig. 4.13 Change in the stress and coordination number under tension (circular cross section, zigzag CNC, inside).

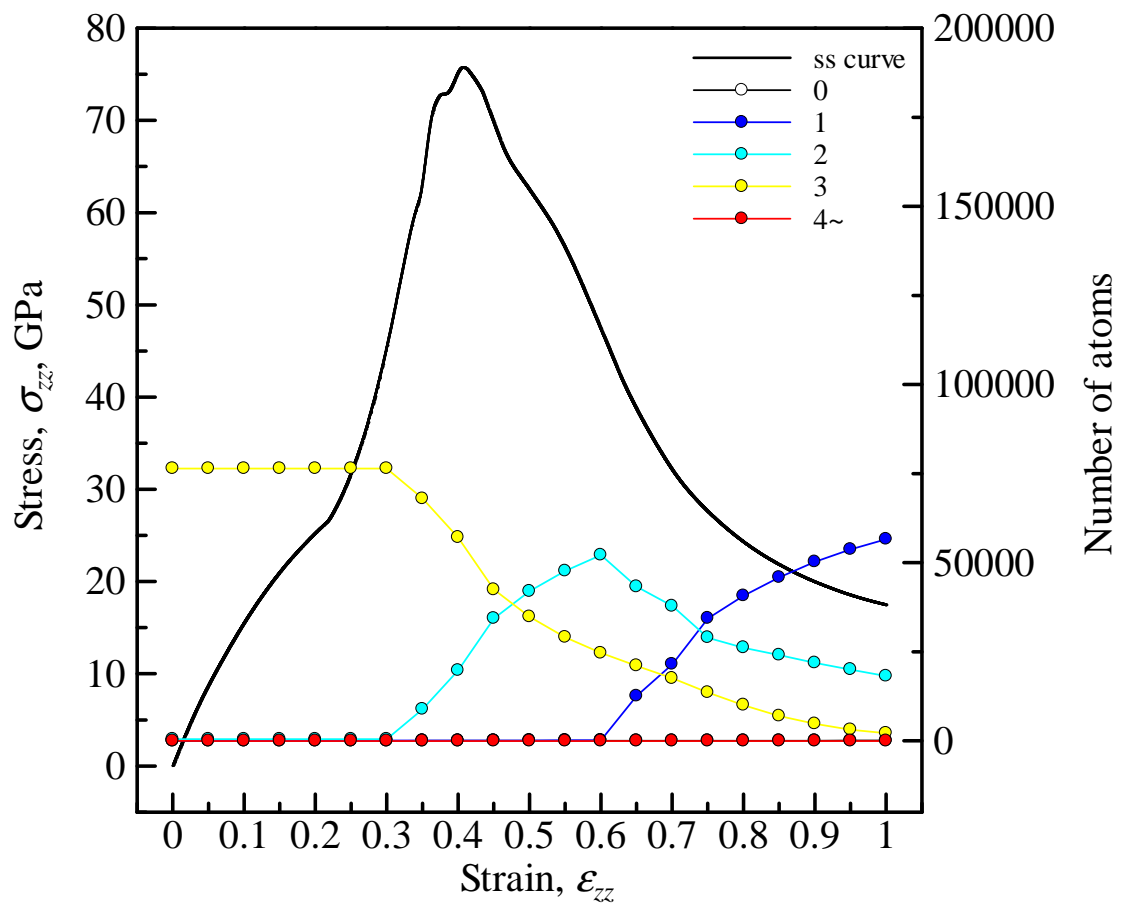


Fig. 4.14 Change in the stress and coordination number under tension (circular cross section, zigzag CNC, outside).

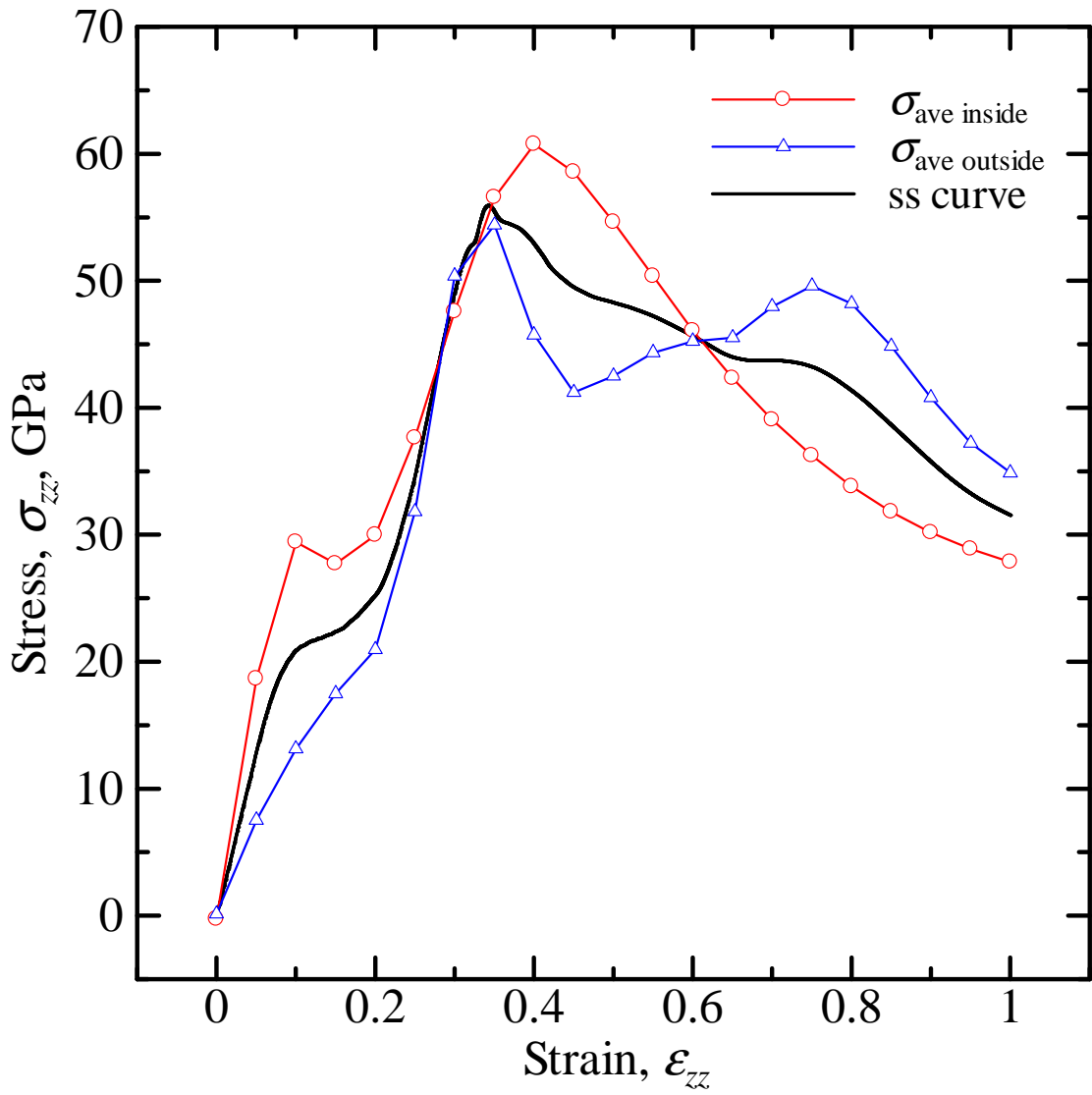


Fig. 4.15 Change in the average  $\sigma_{zz}^a$  inside and outside of armchair CNC (circular cross section).

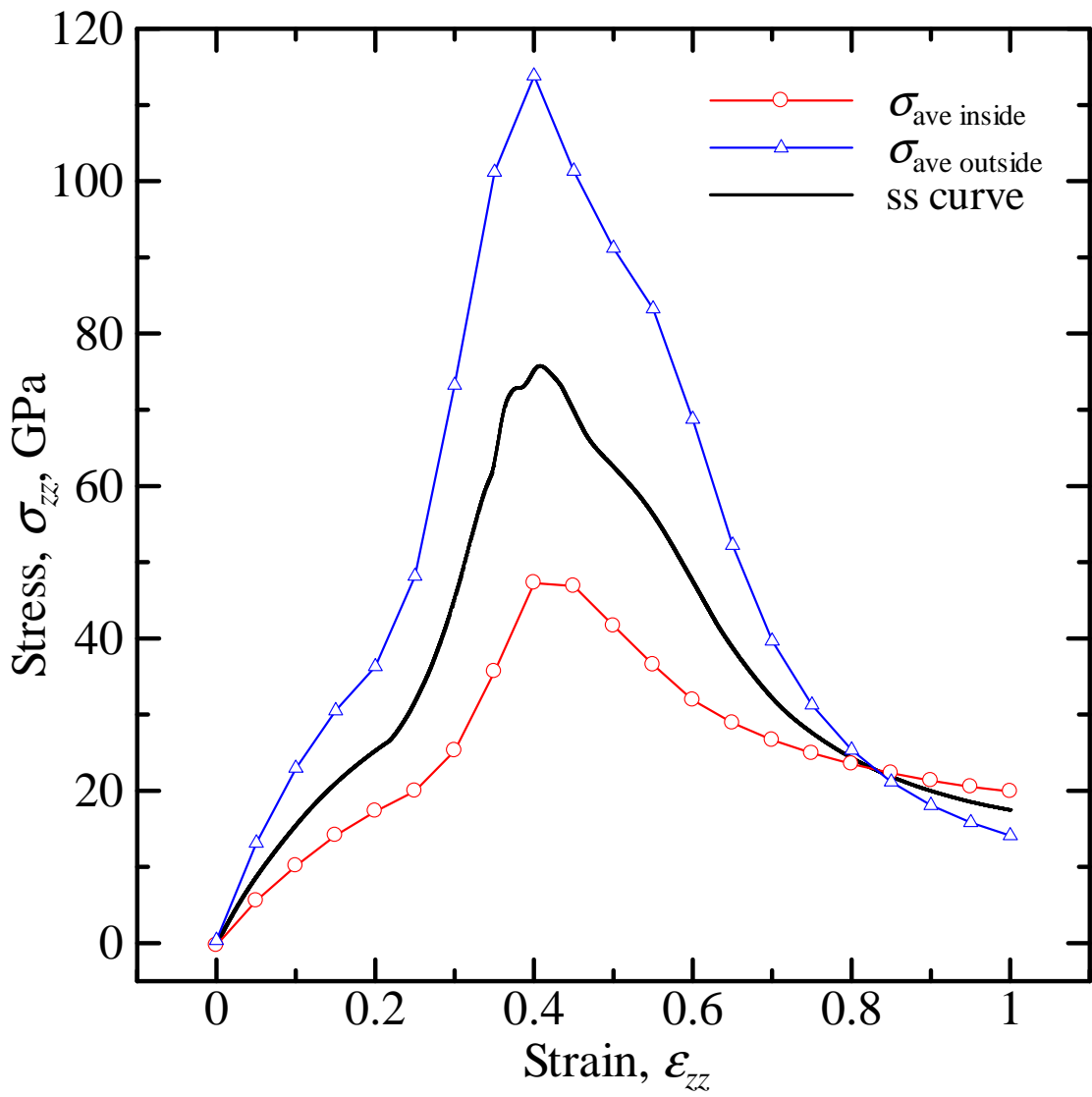


Fig. 4.16 Change in the average  $\sigma_{zz}^a$  inside and outside of zigzag CNC (circular cross section).



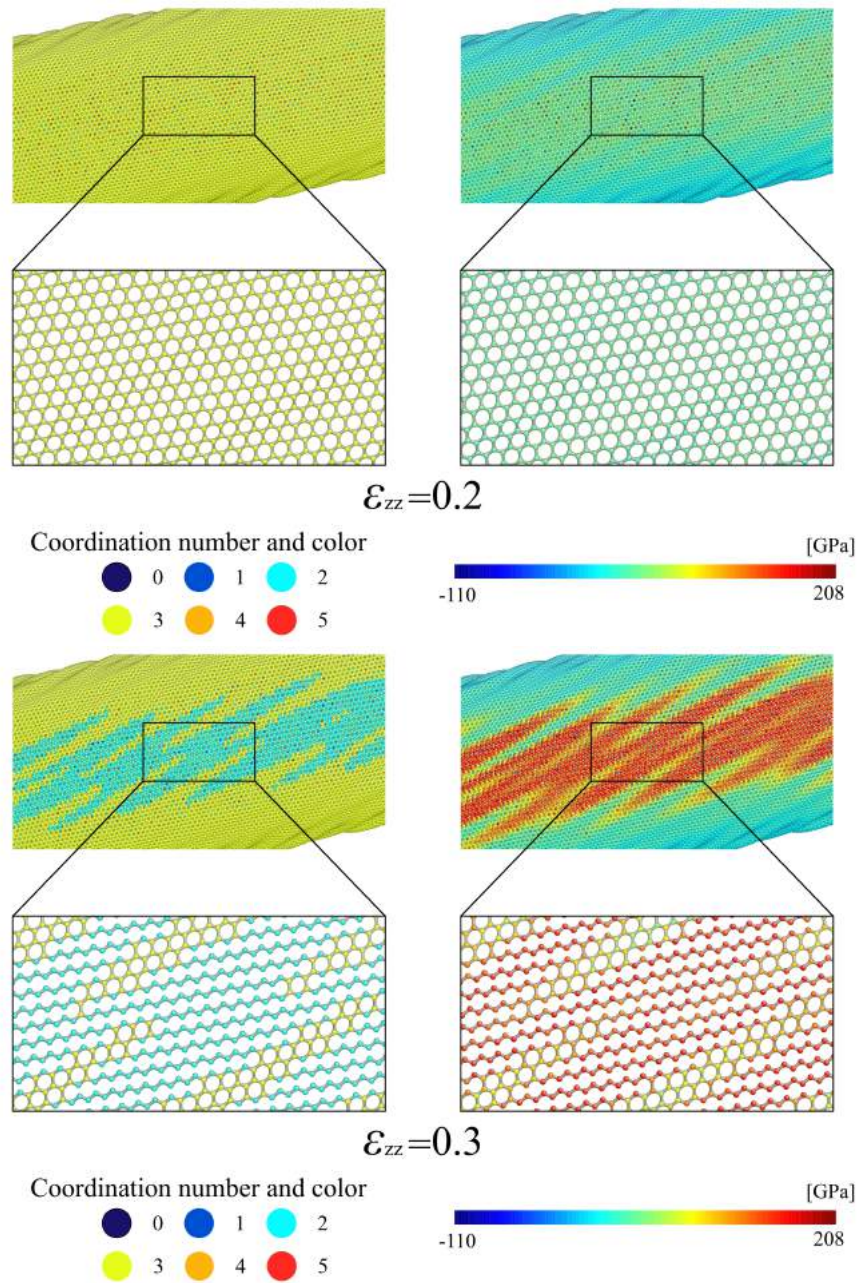


Fig. 4.18 Change in the bonding and atomic stress  $\sigma_{zz}^a$  at strain hardening (arm-chair CNC).



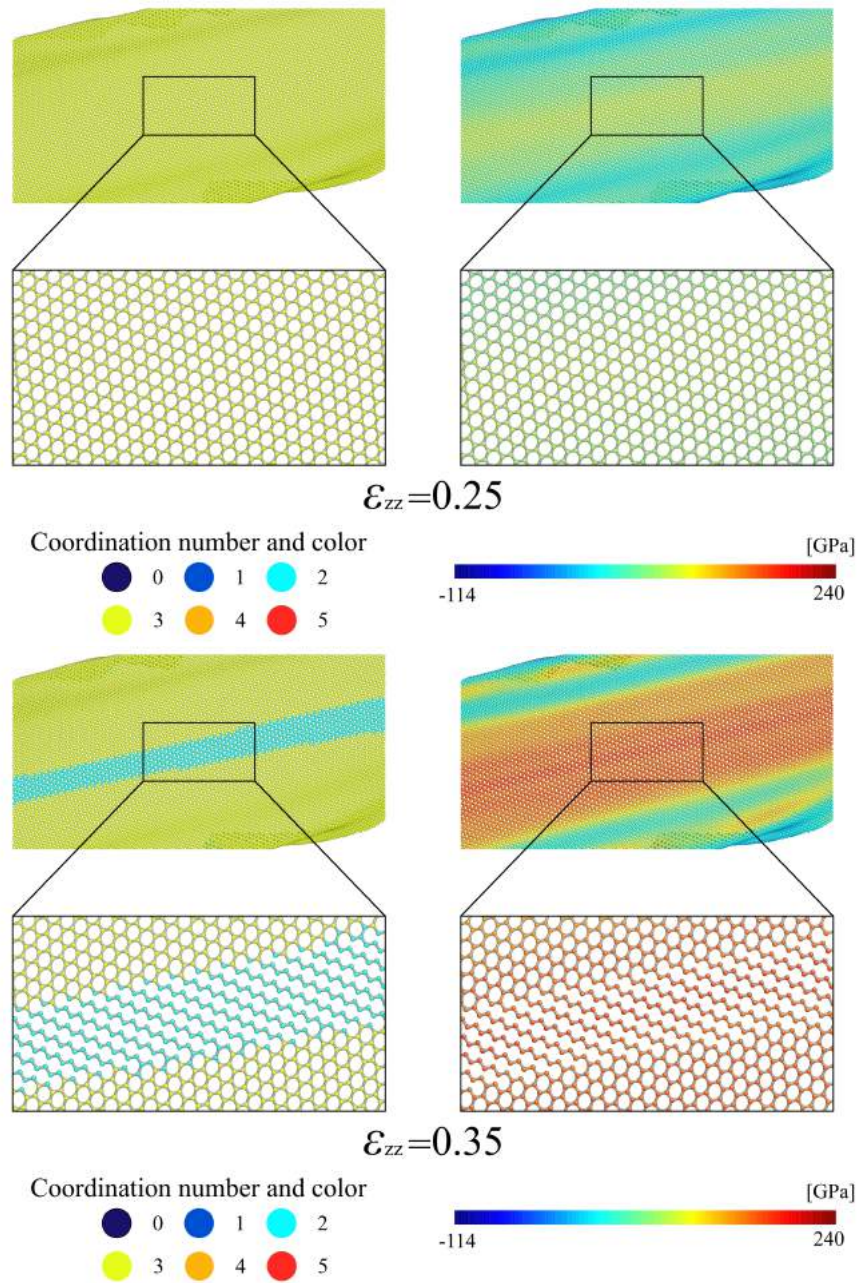


Fig. 4.19 Change in the bonding and atomic stress  $\sigma_{zz}^a$  at strain hardening (zigzag CNC).

## 5 菱形断面の CNC

### 5.1 応力-ひずみ曲線と変形の概要

Fig. 5.1 に菱形断面モデルの応力-ひずみ曲線を示す。ヤング率は armchair が 107[GPa], zigzag が 124[GPa] となり, 前章の円形断面より低い値となった。armchair と zigzag の大小関係は円形断面のときと逆転しているが, 差が小さいので有意なものかは不明である。いずれもひずみが 0.25 付近で傾きが急になり, そこではほぼ同じヤング率を示した。armchair はひずみ 0.4 で応力の折れまがりを示すが, 大きく低下することなく高い応力を保持したまま延伸した。zigzag はひずみ 0.55 で明確な応力ピークを示して応力は低下する。Fig. 5.2~Fig. 5.5 に armchair のスナップショットを示す。armchair の引張前では内側中央に配位数 2 の水色の原子が存在し, 餃子のひだのような構造になっている。菱形断面はつぶれ, 十字に近い形状である。 $\varepsilon_{zz}=0.3$  の図でやはり外側中央に配位数 2 の水色の原子が現われる。一定応力で延伸しはじめると  $\varepsilon_{zz}=0.4$  以降は, 外側の十字の縦部分に配位数 2 の水色の原子が表れ, 内側中央に配位数 1 の青色の原子が現われる。Fig. 5.6~Fig. 5.9 は zigzag のスナップショットである。やはり断面が十字形状となり内側にひだを有する構造となるが, 内側中央は armchair ほど欠陥部分が局在してなく円形断面でも見られた黄色と水色の帯が存在する。応力勾配が変化する  $\varepsilon_{zz}=0.3$  は他の CNC と違い外側に配位数 2 の原子は出現せず内側中央で配位数 2 の水色の原子が増えている。その後ひずみ 0.4 で外側中央に配位数 2 の原子が出現する。

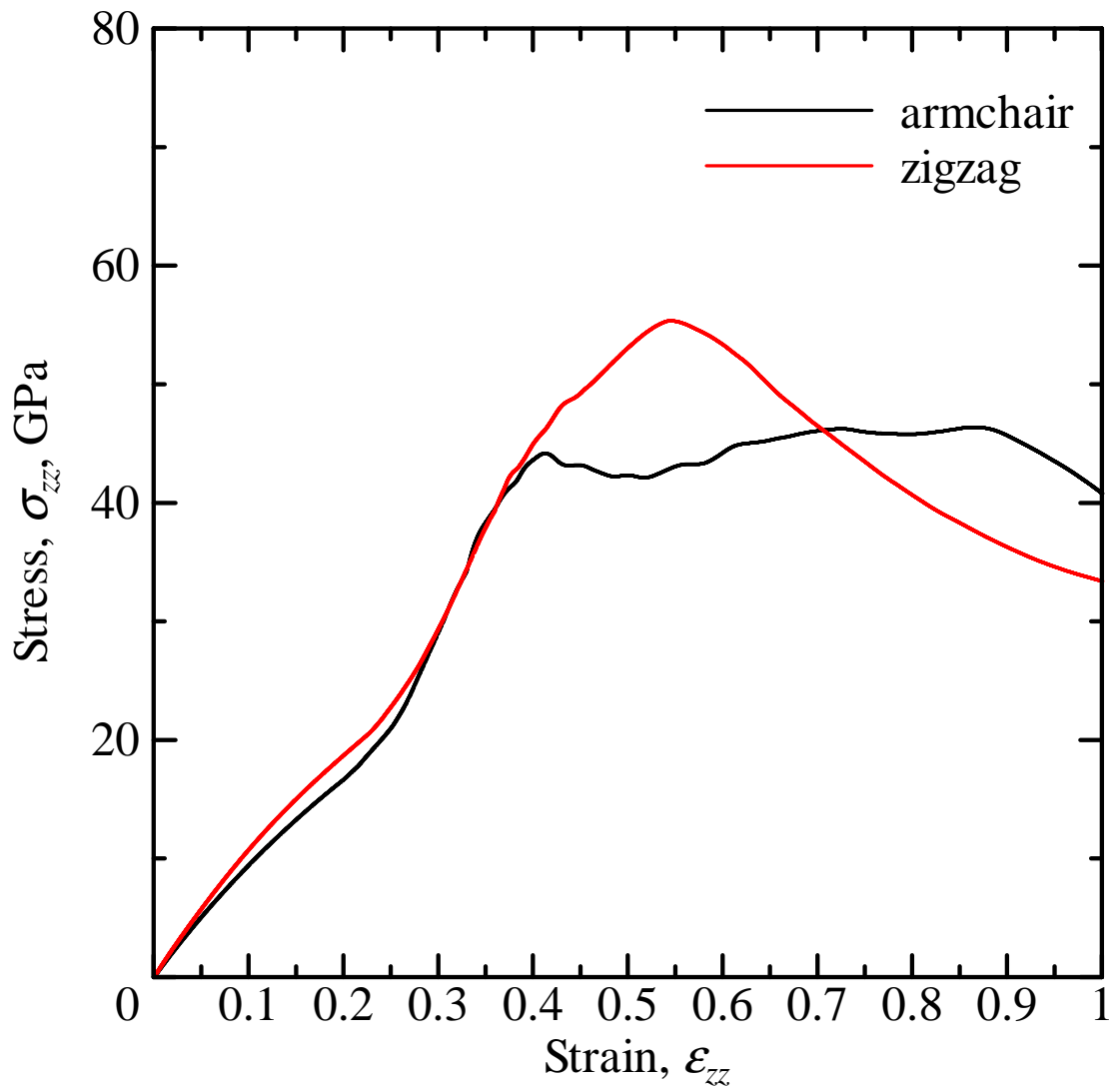


Fig. 5.1 Stress-strain curves of diamond cross section CNCs.

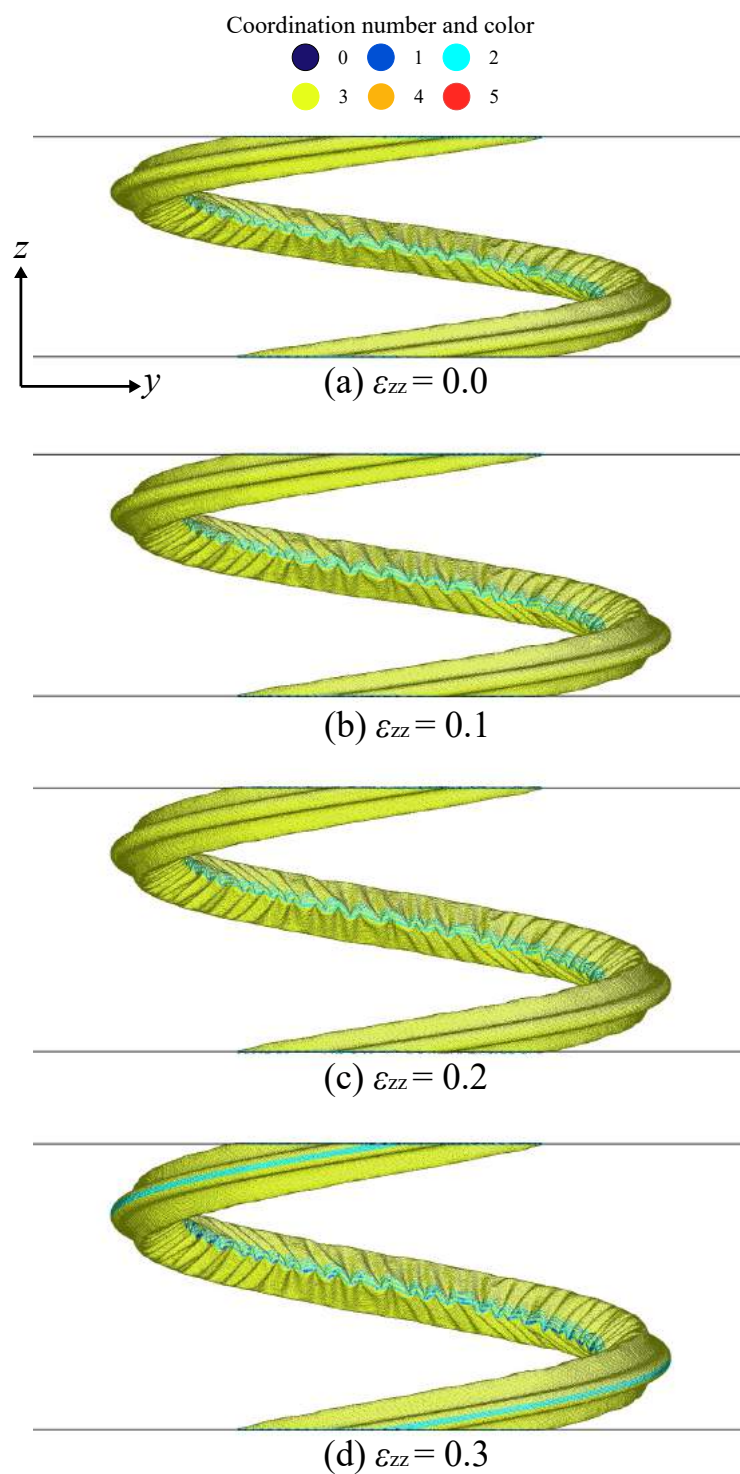


Fig. 5.2 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.3$ , diamond cross section).

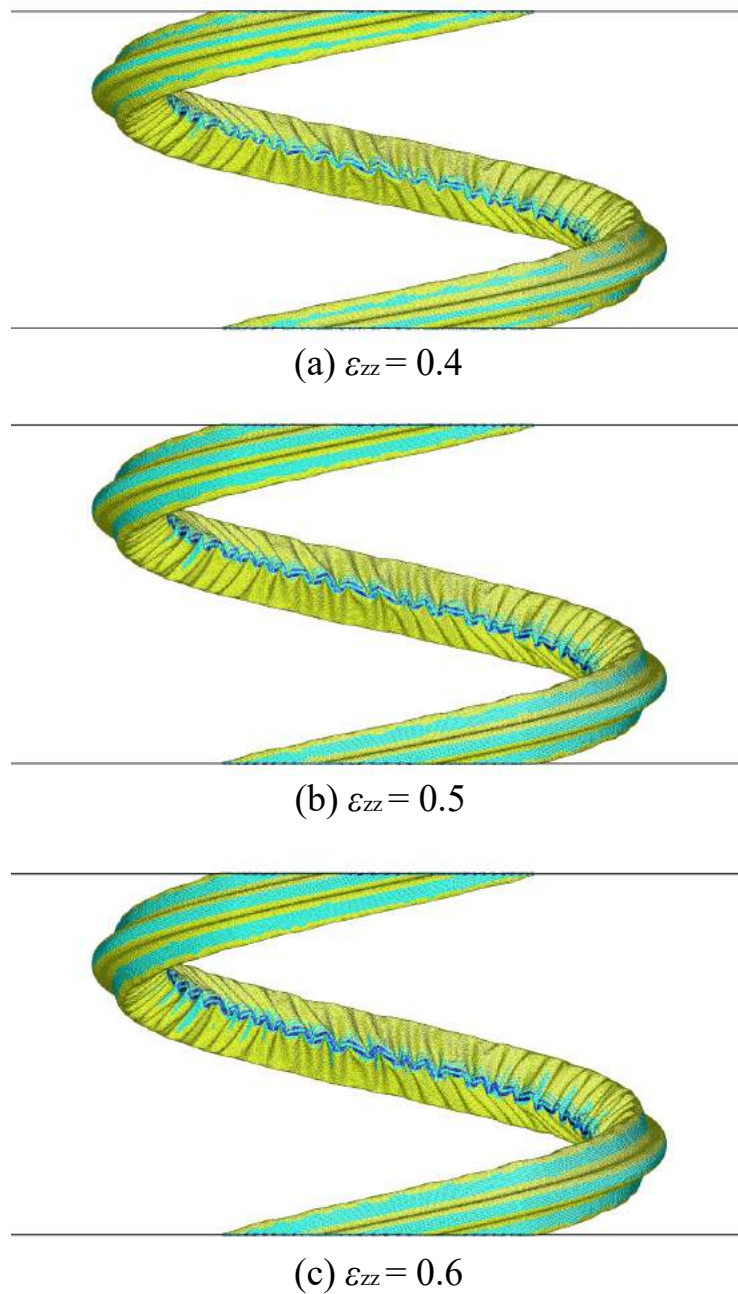
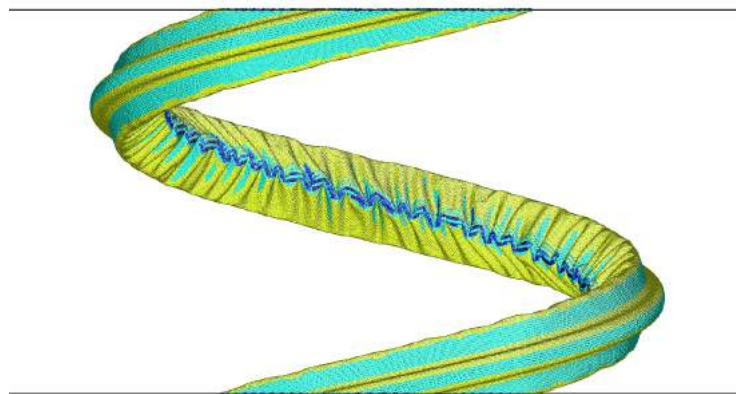
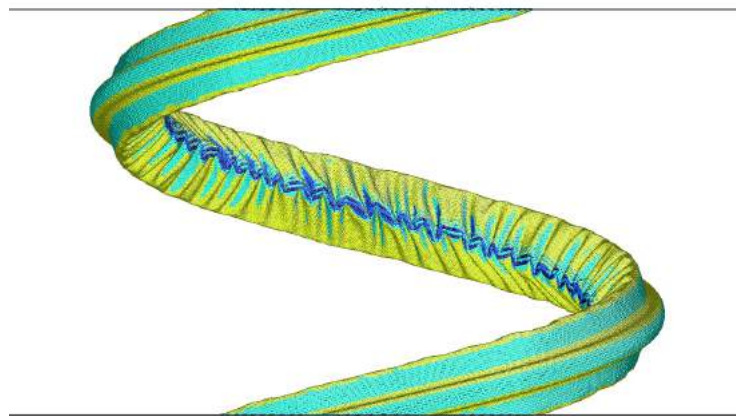


Fig. 5.3 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.4 \sim 0.6$ , diamond cross section).

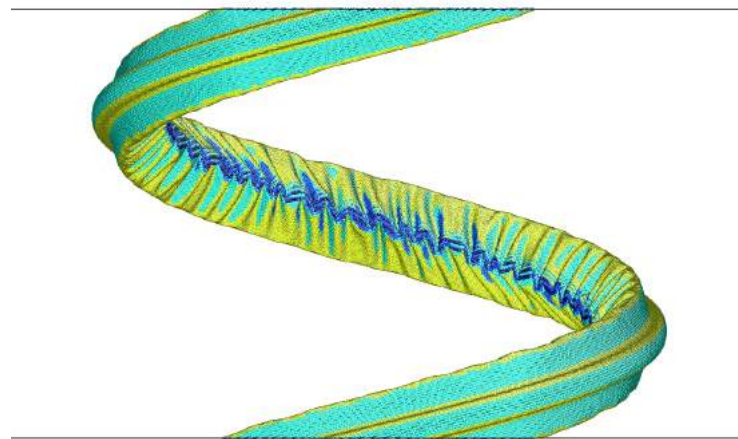


(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.7$

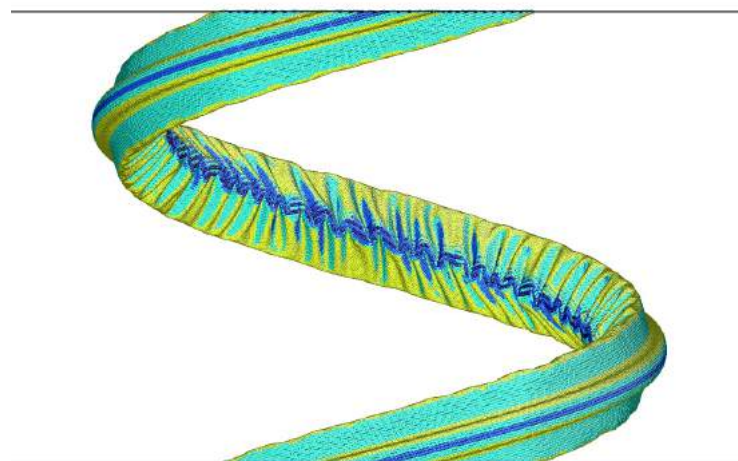


(b)  $\varepsilon_{zz} = 0.8$

Fig. 5.4 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.7, 0.8$ , diamond cross section).



(a)  $\varepsilon_{zz} = 0.9$



(b)  $\varepsilon_{zz} = 1.0$

Fig. 5.5 Snapshots of armchair CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.9, 1.0$ , diamond cross section).

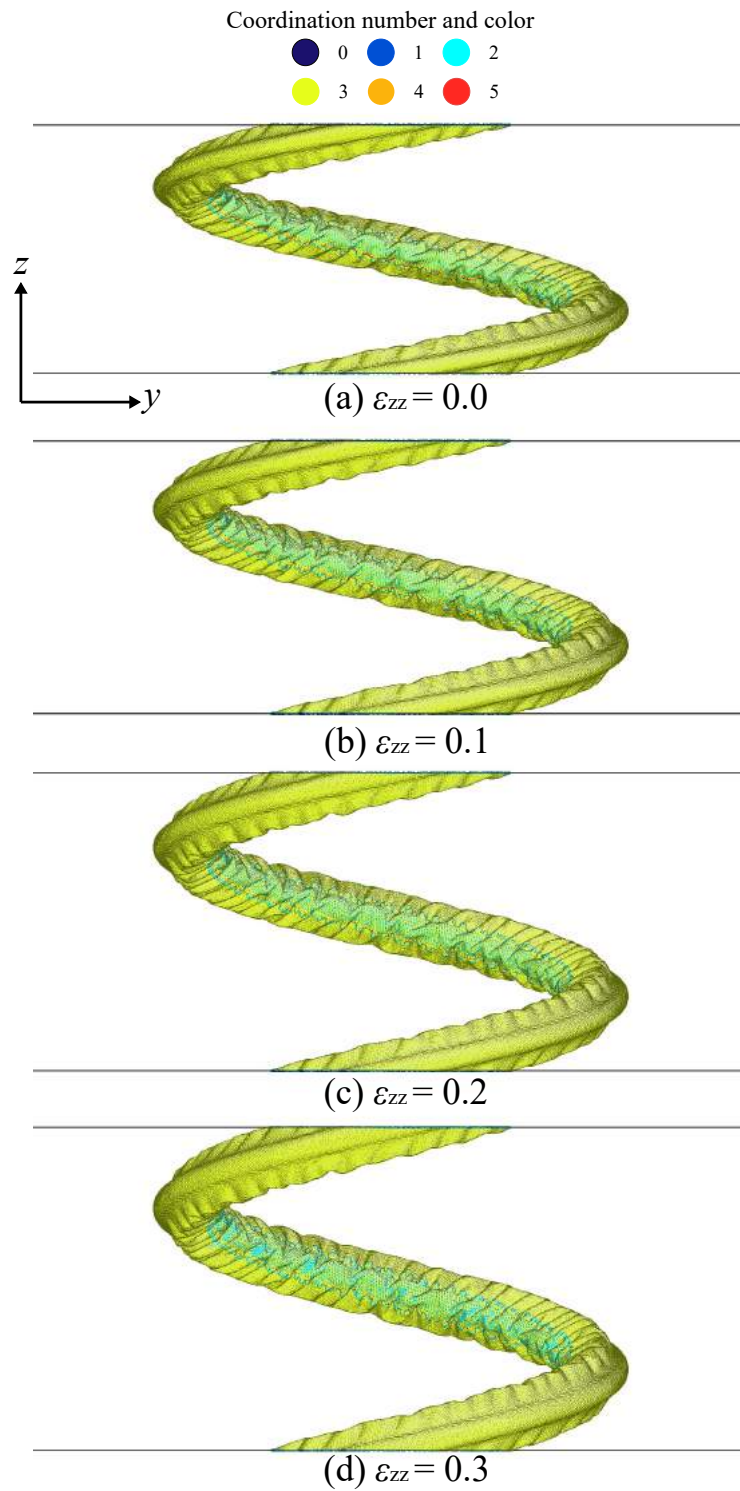


Fig. 5.6 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.3$ , diamond cross section).



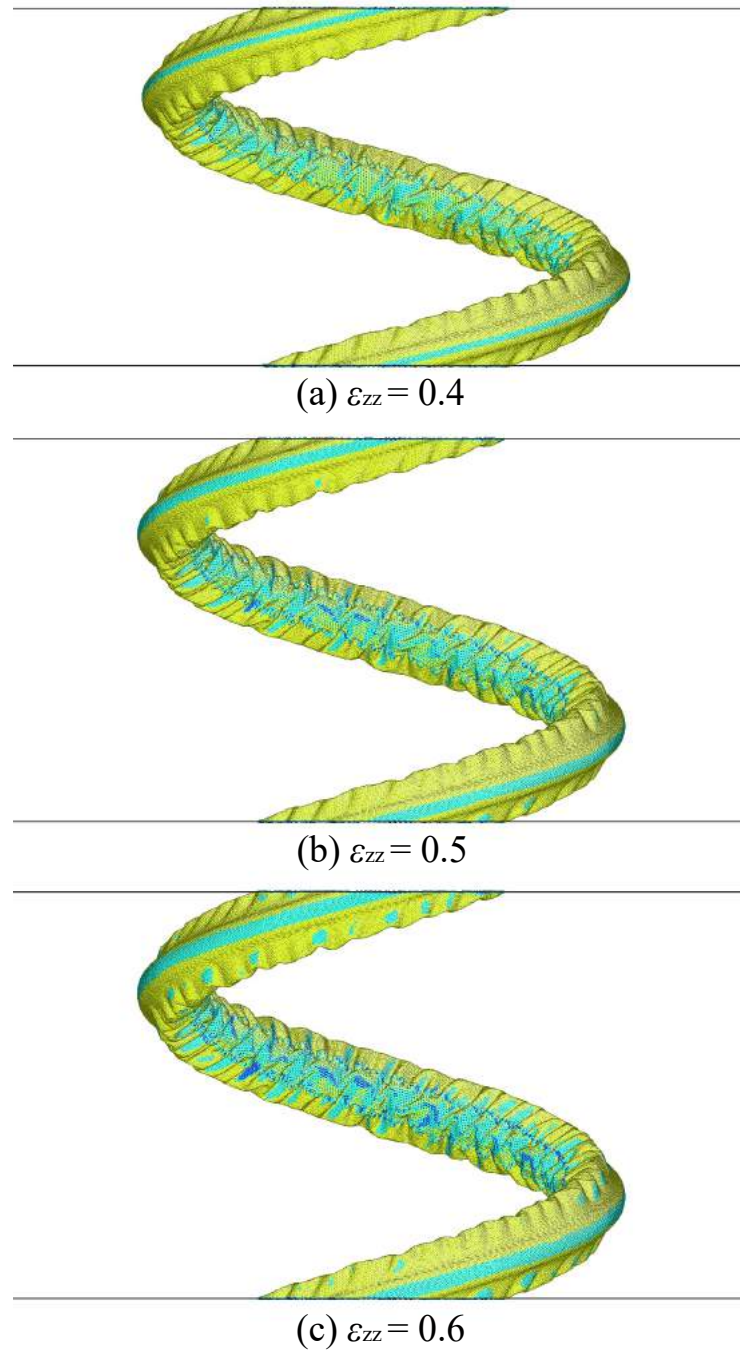


Fig. 5.7 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.4 \sim 0.6$ , diamond cross section).

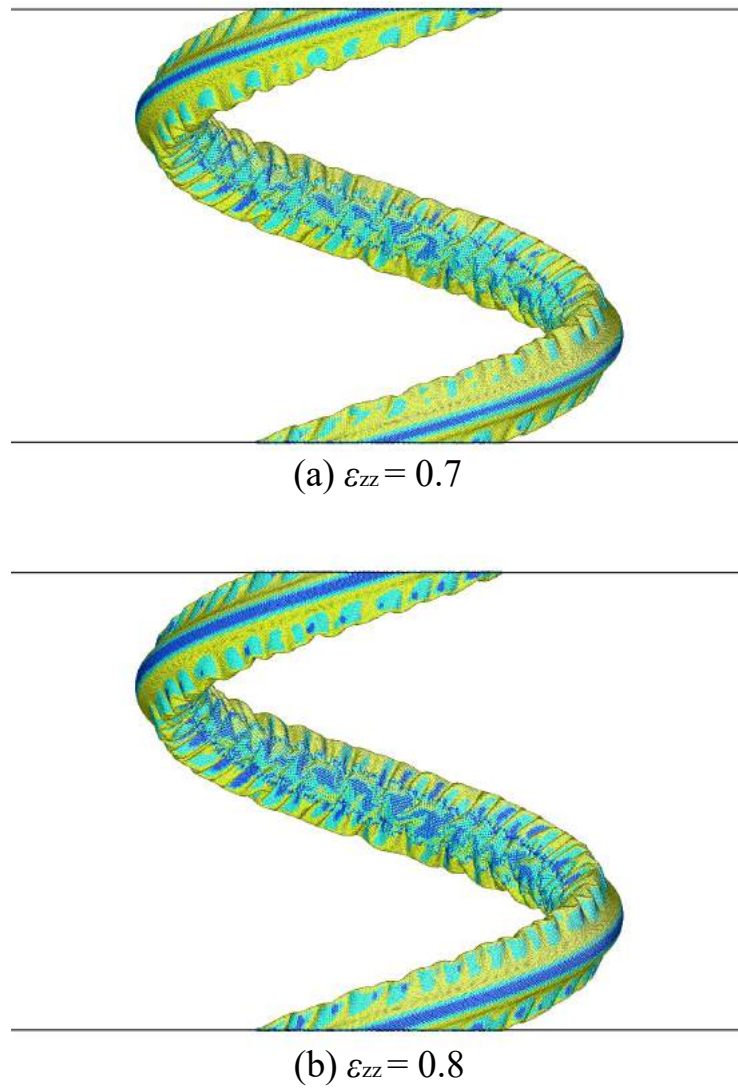


Fig. 5.8 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.7, 0.8$ , diamond cross section).

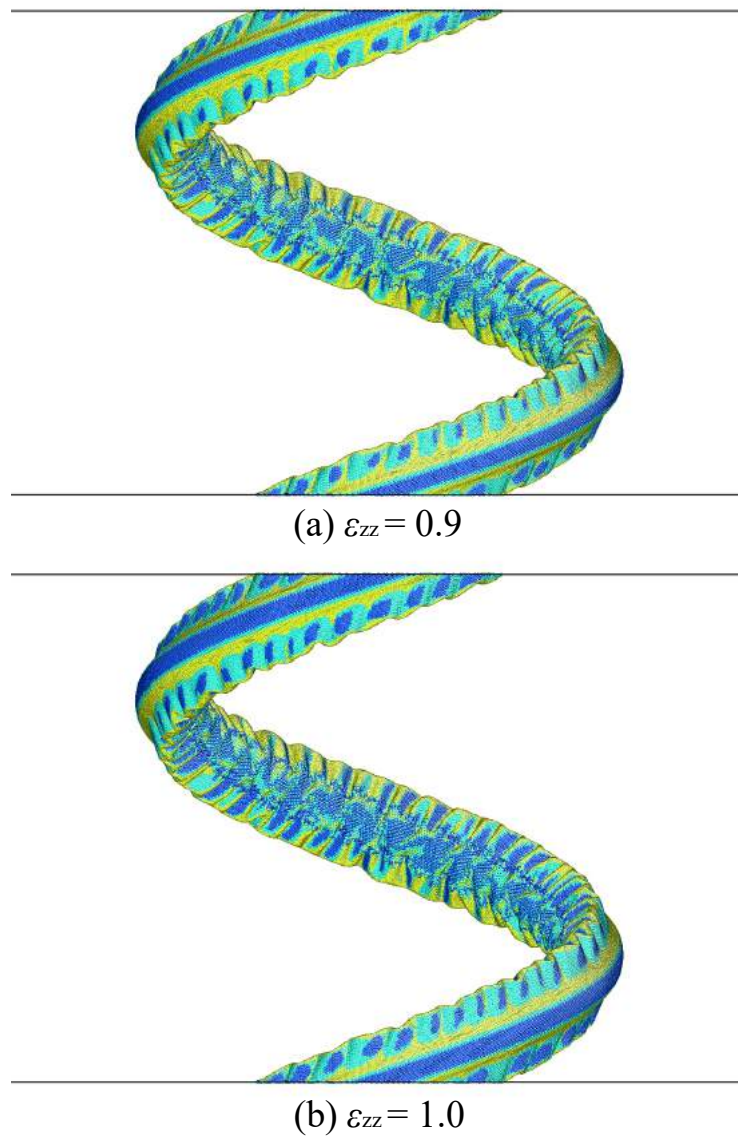


Fig. 5.9 Snapshots of zigzag CNC under tension ( $\varepsilon_{zz} = 0.9, 1.0$ , diamond cross section).

## 5.2 配位数と応力の変化

Fig. 5.10 と Fig. 5.11 に armchair の内側と外側それぞれの配位数の変化を示す. armchair の内側では配位数が  $\varepsilon_{zz}=0.4$  の応力ピークまでほとんど変化していない. 0.5 の引張後期に 3→2 のボンドの切断がゆるやかに増えている. 外側では応力勾配変化に対応した配位数変化が認められる. Fig. 5.12 と Fig. 5.12 の zigzag では内側と外側で配位数変化がほぼ同じで, 応力勾配変化時に 3→2 の切断が, 応力ピークを超えると配位数 1 の原子が表れる. Fig. 5.14 と Fig. 5.15 に内側と外側でそれぞれ平均した原子応力の変化を示す. armchair は外側が常に高い応力を示し, 先の円形の蛇腹と同様内側は力を支持しない. 一方, 引張後期の一定応力延伸時は内側が外を支持するようになる. zigzag は他の CNC と異なり,  $\varepsilon_{zz}=0.4$  まで内側と外側で差がほとんどない. 内側の応力上昇が応力ピークより先に頭うちになり, 外側が応力上昇できなくなった点が応力ピークに対応する. Fig. 5.16 に zigzag のスナップショットを示す. 先述したように菱形は構造緩和により断面がつぶれ十字に近い形になっている. 十字の縦では応力が高く, 横部分では応力が低い. 矢印で示した内側の蛇腹の上下にしわのような構造で非常に高応力の赤い原子が見られる. このため, 平均すると内側と外側で差がなくなった.

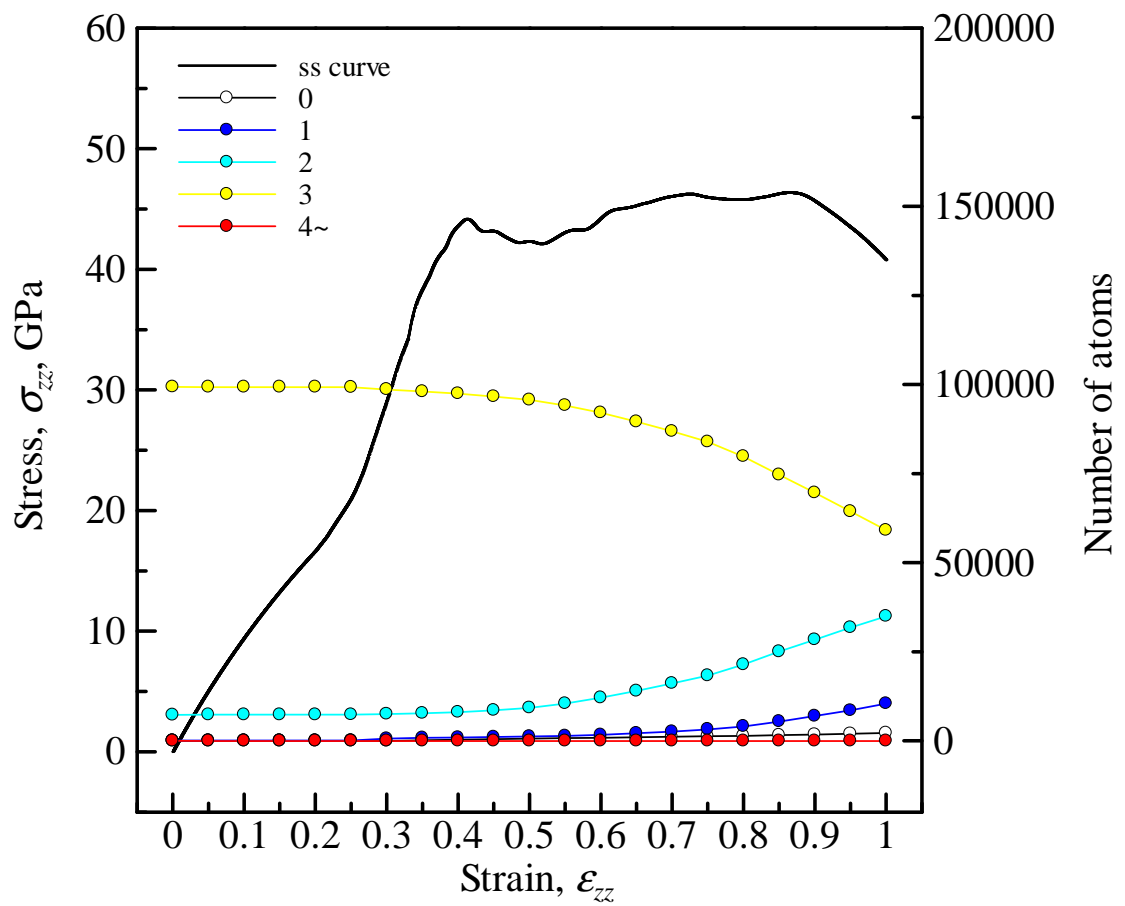


Fig. 5.10 Change in the stress and coordination number under tension (diamond cross section, armcahir CNC, inside).

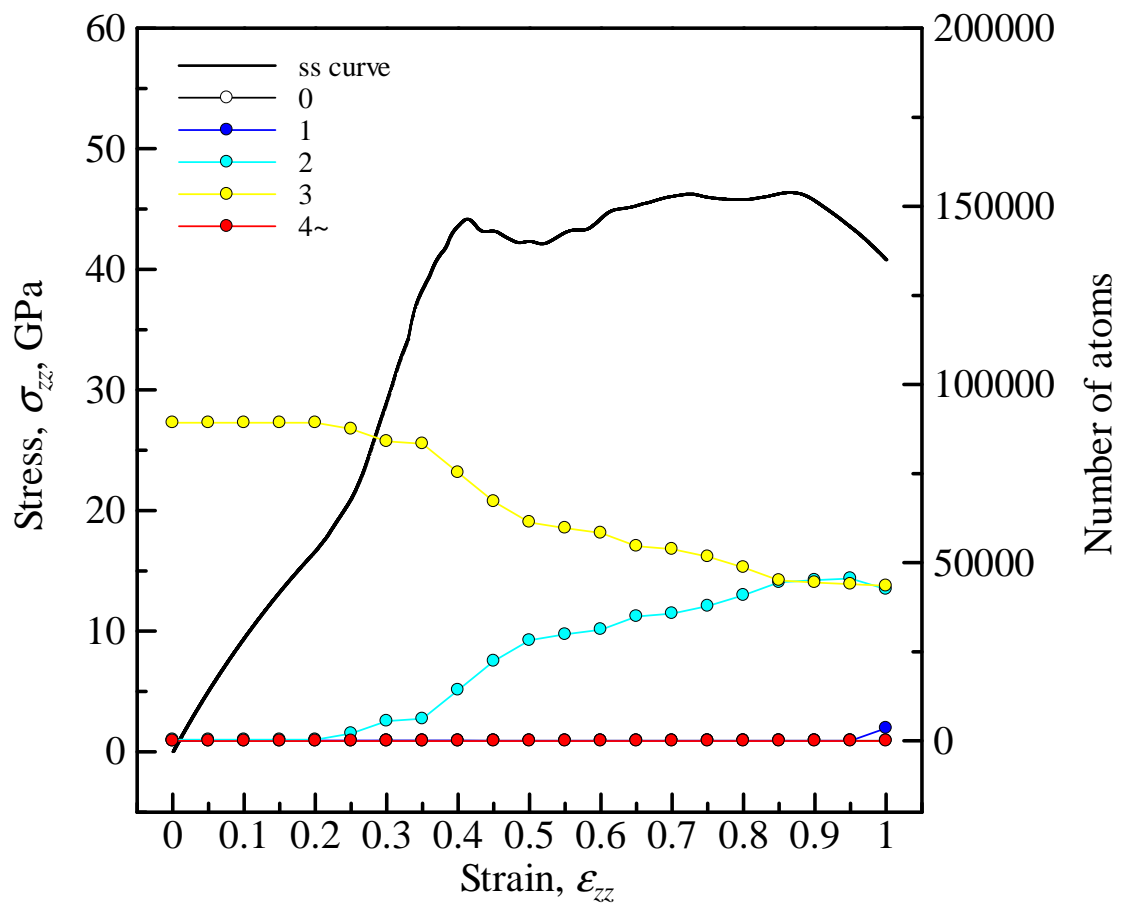


Fig. 5.11 Change in the stress and coordination number under tension (diamond cross section, armcahir CNC, outside).

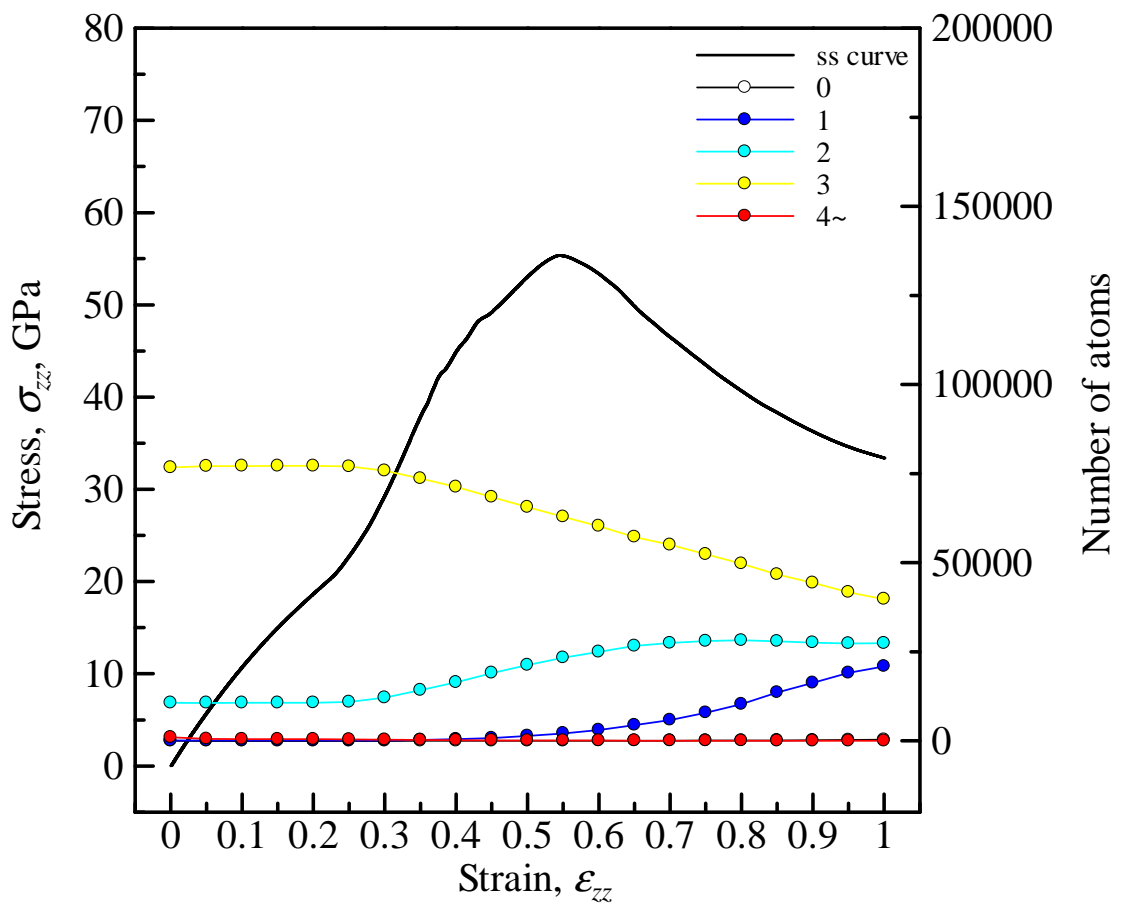


Fig. 5.12 Change in the stress and coordination number under tension (diamond cross section, zigzag CNC, inside).

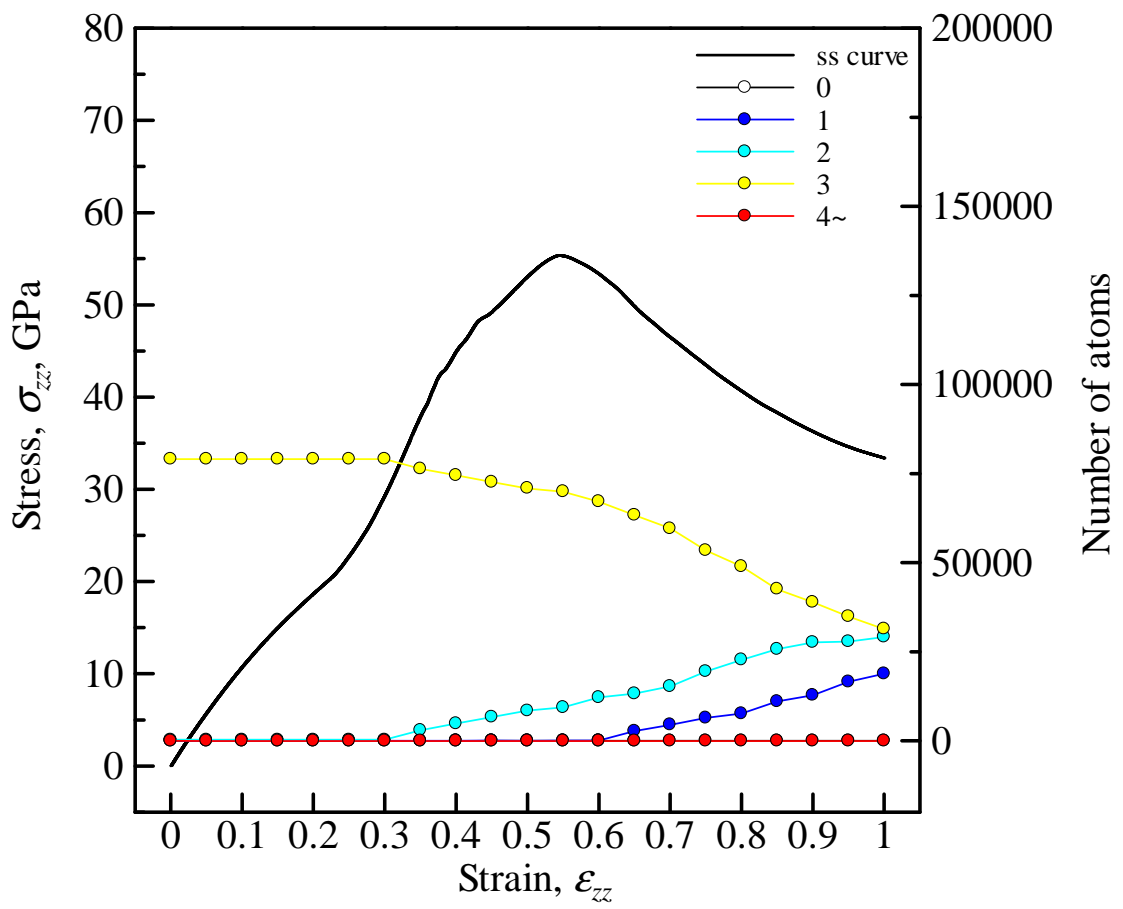


Fig. 5.13 Change in the stress and coordination number under tension (diamond cross section, zigzag CNC, outside).



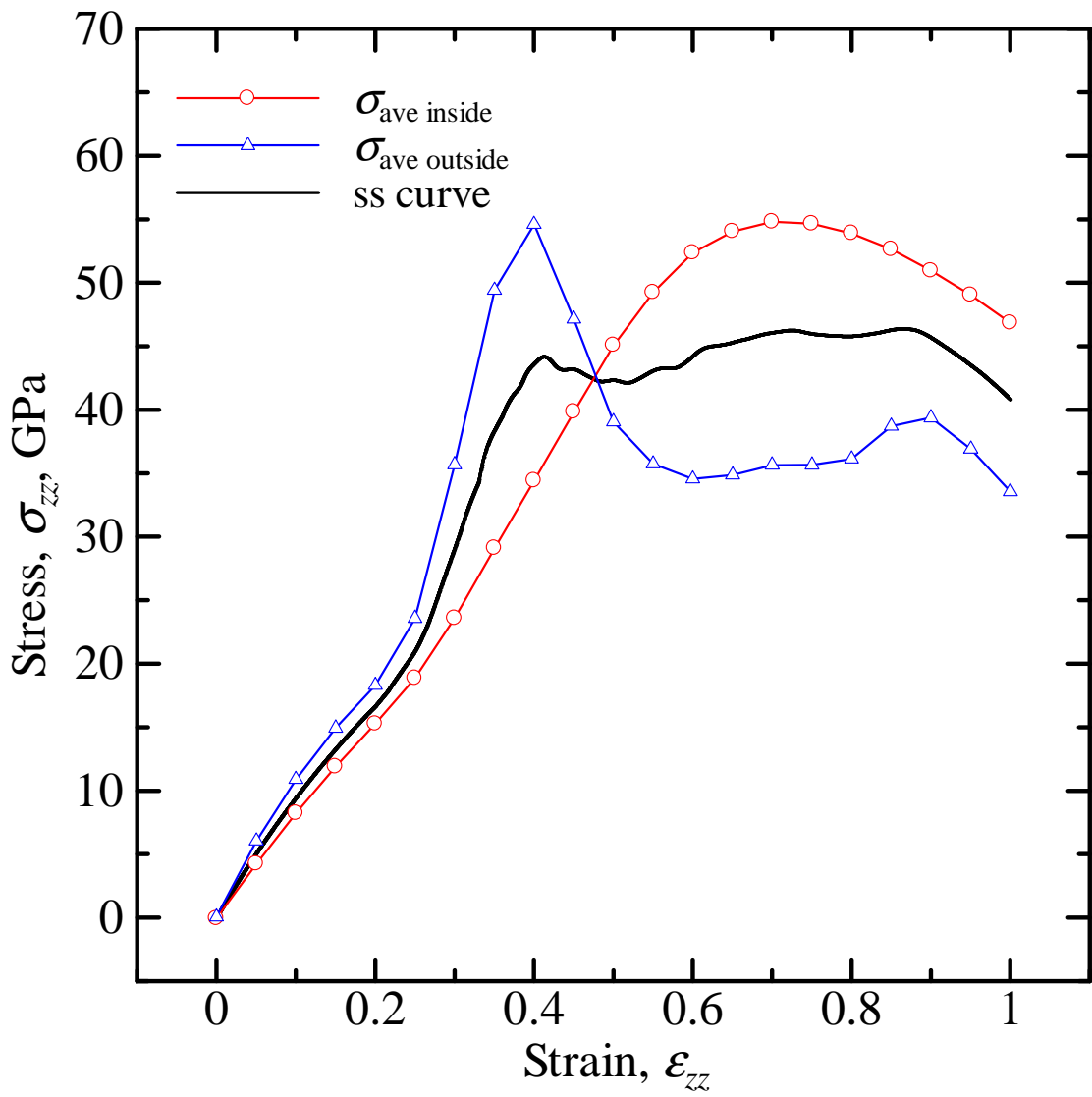


Fig. 5.14 Change in the average  $\sigma_{zz}^a$  inside and outside of armchair CNC (diamond cross section).

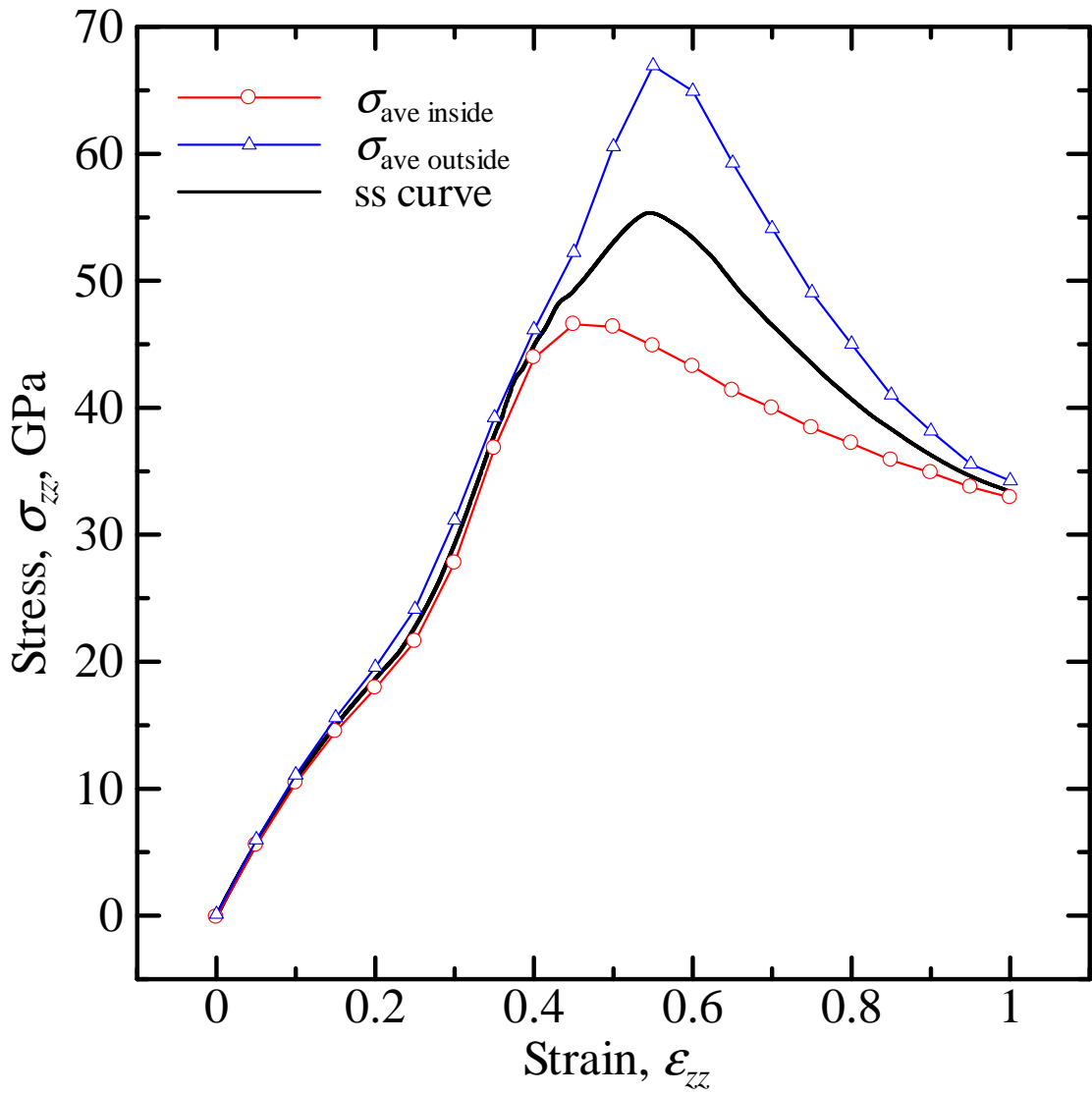


Fig. 5.15 Change in the average  $\sigma_{zz}^a$  inside and outside of zigzag CNC (diamond cross section).

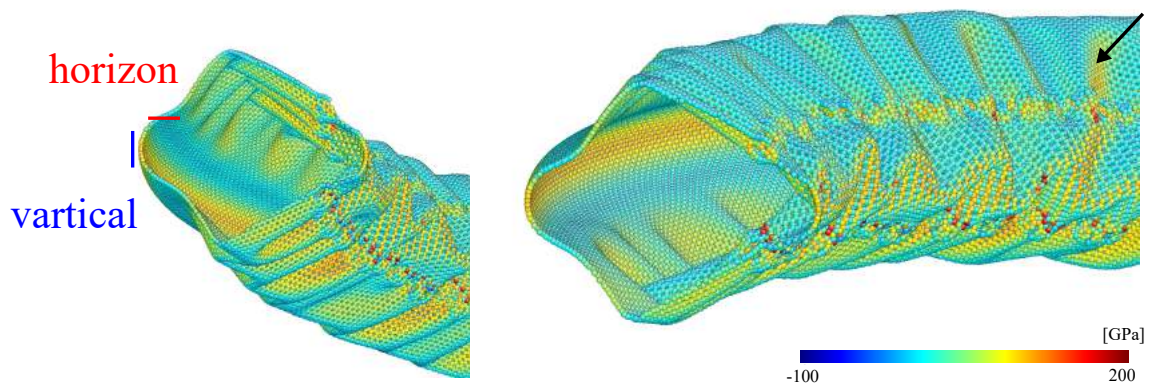


Fig. 5.16 Stress distribution in diamond cross section CNC (zigzag).

## 6 結言

CNCの原子構造と機械的特性に関する基礎的な研究として、円形断面と菱形断面のCNCをarmchair型とzigzag型のCNTリングで作成し、分子動力学法による引張シミュレーションを行った。得られた結果を以下に示す。

1. コイルの外側が安定な六員環となるように配置し、内側で重なった部分の原子を削除して最急降下法で構造緩和して引張前のCNCを作成した結果、円形断面のCNCは断面形状が保たれたが菱形は十字に近い断面となった。
2. 円形CNCでは、armchair型はコイル内側に配位数4の高密度な部分が形成された。zigzagでは配位数3と2が混在した蛇腹のような構造となった。
3. 菱形CNCでは、armchairは内側にシャコ貝のふちのように配位数が2の構造が形成された。zigzagでは配位数3と2が混在した帯状のつぎ目となった。
4. 引張初期のヤング率は円形断面のCNCが249GPa (armchair), 193GPa (zigzag), 菱形が107GPa (armchair), 124GPa (zigzag)であった。これは実験で報告されている40~130GPaと同程度のオーダーである。
5. いずれのCNCもひずみ0.2近傍から応力勾配が急になる。円形armchairはその前に応力上昇が停滞する挙動が認められた。
6. 原子応力をCNCの内側と外側でわけて評価した所、円形armchairの初期応答以外、いずれも外側の応力変化が系の応答を支配していることがわかった。
7. 配位数3以上の安定な部分 (今回は円形armchair以外は外側) が外力を支持し、応力勾配が変化するのは六員環がリング外側で切断されて配位数2のC-C結合で支持するようになったためであった。

以上の結果は、もちろんCNCの作成方法に依存するため普遍的なメカニズムとは言えない。特に今回はCNCの径が小さかったため内側で安定な構造をとりにくかった点あげられる。より大きなCNCでの検討が今後の課題である。

## 参考文献

- (1) S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, Vol.354, pp.56–58 (1991).
- (2) J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotubepolymer composites”, *Carbon*, Vol.44, pp.1624–1652 (2006).
- (3) T. Nakanishi and T. Ando, “カーボンナノチューブの電気伝導”, *日本物理学会誌*, Vol.54, No.8, pp.621–628 (1999).
- (4) Y. Matsuo, Y. Wada, T. Sasaki and S. Fujita, “CNT Diameter Dependence of Thermal Properties of MWCNT”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol.37, No.1, pp.15–18 (2012).
- (5) Y. Shibutani, M. Shiozaki, T. Kugimiya and Y. Tomita, “Irreversible Deformation of Carbo Nanotubes under Bending”, *日本金属学会誌*, Vol.63, No.10, pp.1262–1268 (1999).
- (6) N. Sasaki, A. Toyoda, N. Itamura and K. Miura, “Molecular-Mechanics Simulation of Nanoscale Peeling and Adhesion of Carbon Nanotube”, *表面科学*, Vol.29, No.10, pp.615–620 (2008).
- (7) S. Maruyama and Y. Shibuta, “Molecular dynamics simulations of formation process of single-walled carbon nanotubes”, *炭素*, No.213, pp.158–165 (2004).
- (8) M. B. Nardelli, B. I. Yakobson and J. Bernholc, “Brittle and ductile behavior in carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.81, No.21, pp.4656–4659 (1998).
- (9) O. Hod, E. Rabani and R. Baer, “Carbon nanotube closed-ring structures”, *Phys. Rev. B*, Vol.67, No.19, 195408 (2003).

- (10) C. Kuzuya, W. Hwang, S. Hirako, Y. Hishikawa and S. Motojima, "Preparation, Morphology, and Growth Mechanism of Carbon Nanocoils ", Chem. Vap. Deposition, Vol.8, No.2, pp.57–62 (2002).
- (11) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, "An Unusual Form of Carbon ", Nature, Vol.171, 756 (1985).
- (12) R. T. K. Baker, P. S. Harris and S. Terry "Unique form of filamentous carbon ", Nature, Vol.253, pp.37–39 (1975).
- (13) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan, "Synthesis of carbon tubule nanocoils in high yield using ironcoated indium tin oxide as catalyst ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, pp.1242–1244 (2000).
- (14) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama, "Growth mechanism of carbon nanocoils ", J. Appl. Phys., Vol.91, 10058 (2002).
- (15) R. Kanada, L. Pan, S. Akita, N. Okazaki, K. Hirahara and Y. Nakayama, "Synthesis of Multiwalled Carbon Nanocoils Using Codeposited Thin Film of Fe-Sn as Catalyst ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.47, pp.1949–1951 (2008).
- (16) G. Xu, B. Chen, H. Shiki, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh and T. Ina, "Parametric Study on Growth of Carbon Nanocoil by Catalytic Chemical Vapor Deposition ", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, No.4A, pp.1569–1576 (2005).
- (17) K. Tanaka, T. Okumura and T. Nosaka, "Wave Absorbing Characteristics of Carbon Nanocomposites in Microwave, Millimeter-wave and Terahertz Frequencies ", 大阪府立産業技術総合研究所, No.28, pp.69–75 (2014).

- (18) L. Pan, T. Hayashida and Y. Nakayama, “Fabrication of Carbon Nanocoil Field Emitters and Their Application to Display”, *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan*, Vol.65, No.5 pp.369–372 (2002).
- (19) S. Motojima and X. Chen, “カーボンマイクロコイル (CMC) を用いた高感度触覚・近接センサー”, *ナノカーボンハンドブック*, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.782–788.
- (20) R. B. Rakhi, W. Chen and H. N. Alshateef, “Conducting polymer/carbon nanocoil composite electrodes for efficient supercapacitors”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.22, No.11, pp.5177–5183 (2012).
- (21) Y. Nakayama, “Use of Catalysts in the Synthesis of Carbon Nanocoils”, *表面科学*, Vol.25, No.6, pp.332–338 (2004).
- (22) S. Hokushin, L. Pan and Y. Nakayama, “Diameter Control of Carbon Nanocoils by the Catalyst of Organic Metals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.46, No.8A, pp.5383–5385 (2007).
- (23) T. Hayashida, L. Pan and Y. Nakayama, “Mechanical and electrical properties of carbon tubulenanocoils”, *Phys. B - Condens. Matter*, Vol.323, pp.352–353 (2002).
- (24) T. Yonemura, Y. Suda, H. Shima, Y. Nakamura, H. Tanoue, H. Takikawa, K. Shimizu and Y. Umeda, “Real-time deformation of carbon nanocoils under axial loading”, *Carbon*, Vol.83, pp.183–187 (2015).
- (25) L. Tian and X. Guo, “Fracture and defect evolution in carbon nanocoil A molecular dynamics study”, *Computational Materials Science*, Vol.103, pp.126–133 (2015).

- (26) L. Lizhao, G. Haili, Z. Jijun and L. Jianping, “Quantum conductance of arm-chair carbon nanocoils : roles of geometry effects ”, *Sci. China Phys Mech Astron*, Vol.54, No.5, pp.841–845 (2011).
- (27) S. P. Ju, J. S. Lin, H. L. Chen, J. Y. Hsieh, H. T. Chen, M. H. Weng, J. J. Zhao, L. Z. Liu and M. C. Chen, “A molecular dynamics study of the mechanical properties of a double-walled carbon nanocoil ”, *Computational Materials Science*, Vol.82, pp.92–99 (2014).
- (28) Z. P. Popovic, M. Damnjanovic and I. Milosevic, “Carbon Nanocoils : Structure and Stability ”, *Contemporary Materials*, Vol.3, No.1 pp.51–54 (2012).
- (29) S. Iijima and X. Chen, “カーボンマイクロコイル (CMC) の創製と物性 ”, ナノカーボンハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス, pp.775–781 (2007).
- (30) C. Feng, K. M. Liew, P. He and A. Wu, “Predicting mechanical properties of carbon nanosprings based on molecular mechanics simulation ”, *Composite Structure*, Vol.114, pp.41–50 (2014).
- (31) H. Tanaka and S. Shimada, “Mechanical properties of carbon nanocoils analyzed by molecular dynamics simulation ”, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.683–684 (2005).
- (32) 上田, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, (1990).
- (33) 洲之内, サイエンスライブラリ–理工系の数学=15, 数値計算, サイエンス社, (1978).
- (34) S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, “A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions ”, *J. Chem. Phys.*, Vol.112, pp.6472–6486 (2000).



- (35) D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni and S. B. Sinnott, “A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energyexpression for hydrocarbons ”, *Journal of Physics, Condensed Matter*, Vol.14, pp.783–802 (2002).
- (36) S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics ”, *J. Comp. Phys.*, Vol.117, pp.1–9 (1995).
- (37) W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions ”, *Phys. Rev. A*, Vol.31, No.3, pp.1695–1697 (1985).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり，屋代如月教授には浅学非才な著者に対し懇切丁寧に指導していただきました。ここに心より御礼申し上げます。本論文を完成させるにあたり，広い視野から研究全般に対して多くのご助言をいただきました内藤圭史助教にも心より感謝いたします。ともに切磋琢磨し合った本多俊介氏，松井拓也氏，安藤領馬氏を始めとする研究室メンバーや同じ専攻の同期たち，面倒を見てくださった先輩の方々にも御礼申し上げます。色々な方々の支えがあって今の自分があります。最後に，6年間の学生生活を暖かく見守り精神的にも経済的にも支えて頂いた家族に心より感謝いたします。ありがとうございました。