

修士論文

(題目)

フラットリボンケーブル状CNCの
安定性と機械特性に関する
分子動力学シミュレーション

令和三年度

岐阜大学大学院
自然科学技術研究科
物質・ものづくり工学専攻

氏名 郷 卓磨

目次

1	緒言	1
2	分子動力学法	6
2.1	分子動力学法の概要	6
2.2	AIREBO ポテンシャル	8
3	シミュレーション条件	9
4	フラットリボンケーブル状 CNC の安定性	15
5	フラットリボンケーブル状 CNC の力学特性	34
6	結言	43
	参考文献	45
	謝辞	47

1 緒言

炭素はダイヤモンド、アモルファス炭素などの様々な同素体を持つが、その中にグラファイトがある。グラファイトは炭素原子の層が何層も積み重なることによって構成されていることが知られている。この炭素原子の層はグラフェンと呼ばれ、グラフェンシートで構成された物質に 1953 年に報告された⁽¹⁾ カーボンナノコイル (Carbon nanocoil: CNC) がある。1975 年に Baker らが CNC の合成手法を確立し⁽²⁾、それ以降研究が盛んに行われている。CNC はカーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) が数十から数百 [nm] の外径のばねのようなコイル形状に成長したもので、化学気相成長法やアーク放電法で合成される。⁽³⁾ CNC が持つコイルばね構造やソレノイドコイル構造を活かした電磁波吸収体や⁽⁴⁾、複数の CNC をランダムに積層させたセンシングデバイスなどへの応用研究が進んでいる。⁽⁵⁾ また、CNT は直径とグラフェンシートのねじれなどで半導体的性質、金属的性質どちらかをもつが、CNC はさらに金属と半導体の中間的な性質を示すものが存在し超電導コイルとなる可能性も示唆されている。⁽⁶⁾ CNC の実験研究として、石川らは CNC の低温合成について、⁽³⁾ Pan らは CNC を用いた電解放出ディスプレイについて報告している。⁽⁵⁾ Pan らは CNC を用いたひずみセンサの製作⁽⁷⁾ も行っている。飯島らは触媒や反応場の条件を変えることでコイル径やチューブの断面形状に違いが生じると報告しており、断面が扁平形状のコイルの報告もある⁽⁸⁾。葛谷らも同様に触媒や反応場の条件を変えることで Fig. 1.1 に示すような様々な形状の CNC の成長メカニズムについて報告している⁽⁹⁾。CNC に関する計算研究として、田中らが分子動力学 (Molecular dynamics; MD) による CNC の機械特性の解明⁽¹⁰⁾ を行っている。Fig. 1.2 に示すコイル径 1.6[nm] のモデルを用い、弾性限界と復元特性について報告している。Liu らは CNC の超弾性現象の解析⁽¹¹⁾ を行っている。Fig. 1.3 に示すように円形に近いチュー

ブ断面で，(c)のように青色で示された五角形や赤色で示された七角形の欠陥を含むものを解析対象としている．ZhaoらはCNCの熱伝導率の解析を行っている⁽¹²⁾．欠陥，折れ目と熱伝導率低下の関係性を報告した．ShahiniらはFig.1.4に示すようなS-W欠陥を含むCNCの引張特性の解析も行っている⁽¹³⁾．JuらはFig.1.5に示すようなチューブ直径がおよそ0.7～1.6[nm]のモデルを用い，二層のCNCの機械特性を分子動力学を用いて解析している⁽¹⁴⁾．Popovicらはグラフ理論とトポロジカル座標系を用い，CNCモデルの構築方法を示している⁽¹⁵⁾．以上のようにシミュレーションを用いたメカニズムの解明は行われているが，いずれの計算研究も原子数が少ないものや，五員環や七員環の欠陥構造を含むもの，CNCのチューブ断面が円形のものほとんどである．本研究ではCNCのMDシミュレーションを行い，Fig.1.6に示すような六員環構造のみで構成された断面がフラットリボンケーブル状CNCを得ている．そこでこの形状のCNCについて，コイルのカイラリティ，コイル径，チューブ径を変化させて安定条件の検討を行った．また得られたフラットリボンケーブル状CNCモデルの引張シミュレーションを行い機械特性の解析も行った．



Fig. 1.1 CNCs of various shapes.⁽⁹⁾

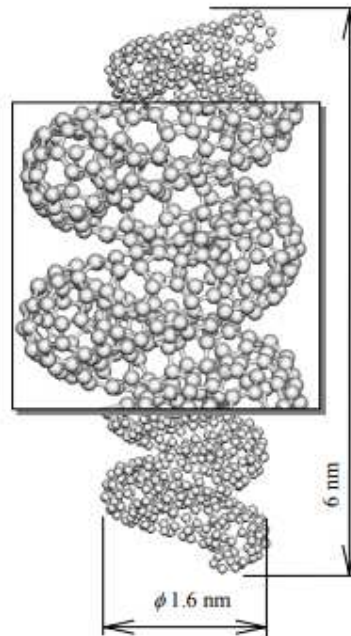


Fig. 1.2 Example of CNC computational research 1⁽¹⁰⁾

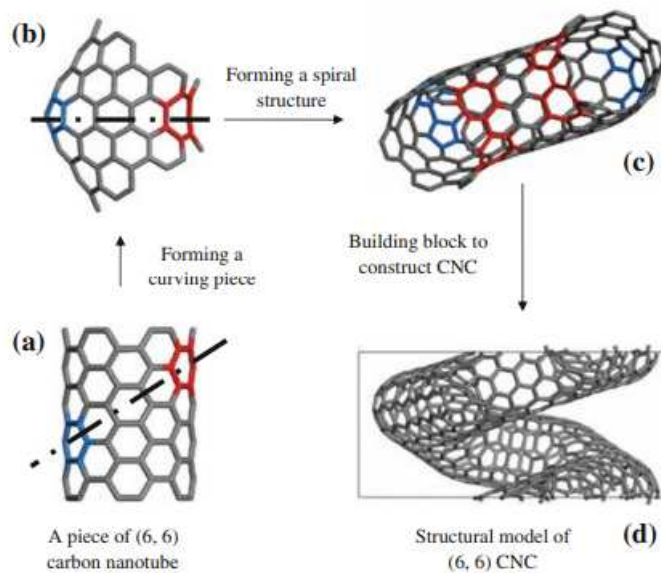
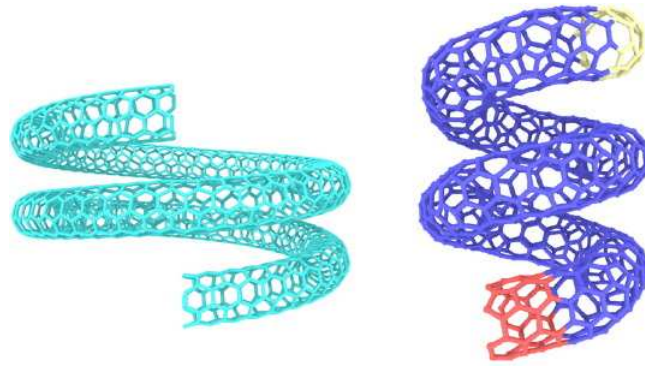


Fig. 1.3 Example of CNC computational research 2⁽¹¹⁾



No defects

Stone-wales defect

Fig. 1.4 Example of CNC computational research 3⁽¹³⁾

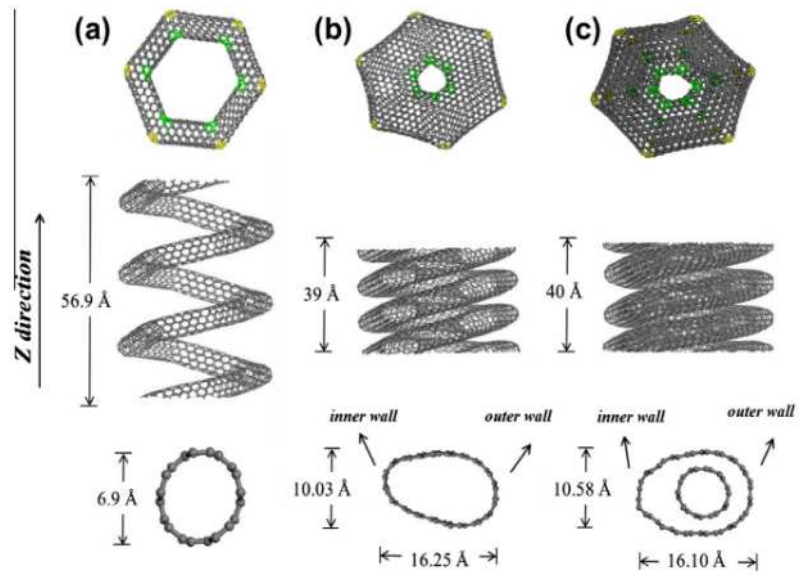


Fig. 1.5 Example of CNC computational research 4⁽¹⁴⁾

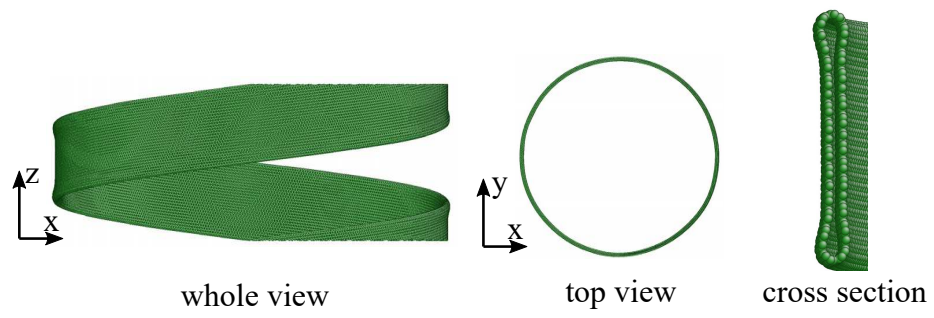


Fig. 1.6 Flat ribbon cable CNC

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⁽¹⁶⁾. ここで, m^α , \mathbf{r}^α はそれぞれ粒子 α の質量および位置ベクトルである. 粒子 α に作用する力 \mathbf{F}^α は, 系のポテンシャルエネルギー E_{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⁽¹⁷⁾. 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 α 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}^α を時刻 t における粒子 α 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。 Δt^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 AIREBO ポテンシャル

式(2.2)で示したように，原子 α に作用する力 \mathbf{F}^α は系のエネルギー E_{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_{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⁽¹⁸⁾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}^{REBO} は共有結合を表すBrennerらのREBOポテンシャル⁽¹⁹⁾， E_{ij}^{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}^{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}^{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

分子動力学計算にはオープンソースのソフトウェアである LAMMPS⁽²⁰⁾ を用い、C 原子間の相互作用には AIREBO ポテンシャル⁽¹⁸⁾ を用いた。本研究では armchair 型, zigzag 型, chiral 型の 3 種類のカイラリティのモデルを作成した。モデルの作成方法は armchair 型, zigzag 型の場合, Fig. 3.1(a) のように円形のリングを基準間隔 d で螺旋状に配置することによって作成した。Fig. 3.1(b) に示すように CNC はコイルの外側と内側長さが異なるため, リング間の距離も内と外で異なる。そのため安定な六員環距離となる (armchair の場合 $d=0.24[\text{nm}]$, zigzag の場合 $d=0.42[\text{nm}]$) 位置を設定する半径を R と定義する。chiral 型はカイラリティによって単位リングの幅が変わるが, armchair 型, zigzag 型に比べて長くなるので, Fig. 3.2 のように六員環が斜めに並んだグラフェンシートを丸めてコイル 1 ピッチ分の長さの CNT を作成し, CNT が螺旋状になるように座標を回転させて円形の CNC を作成した。カイラリティは Fig. 3.3 に示すように, 六方格子の基本格子ベクトル a_1, a_2 を用いて表されるカイラルベクトル $C = na_1 + ma_2$ により決定される。図のカイラル指数 $(n, m) = (5, 3)$ の場合, 青で着色した平行四辺形を切り出して C ベクトル (赤) が円周となるように巻くことで CNT が構築できる。この時 CNT のチューブ径 D は式 (3.1) となる。ここで a は C-C 結合長 (0.14nm) である。また, この CNT の長さ L は式 (3.2) となる。この CNT を線形変換して CNC とする過程を Fig. 3.4 と式 (3.3)~(3.6) に示す。

$$D = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (3.1)$$

$$L = \frac{3nma}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (3.2)$$

$$\theta = 2\pi x_{(i)}/2\pi r \quad (3.3)$$

$$z_i = z_{(i)} + px_{(i)}/2\pi r \quad (3.4)$$

$$x_i = (r + y_{(i)}) \cos \theta \quad (3.5)$$

$$y_i = (r + y_{(i)}) \sin \theta \quad (3.6)$$

$x_{(i)}$, $y_{(i)}$, $z_{(i)}$ は変換前の CNT の座標で, CNT の円断面は x_iz_i 平面にある. コイル径 r (チューブ中心までの距離) の CNC を作成する場合, CNT の長さは $2\pi r$ となる. Fig. 3.5 に示すようにそのカイラリティでの単位長さ L の CNT を繋げて, 長さ $2\pi r$ にカットして CNT とした. したがって接続部には欠陥を含む. Fig. 3.6 のように zigzag 型に比べて約 10 度傾いたカイラリティ, チューブ径 $D = 4$ の chiral 型 CNC を作成するため, (3.1) 式に基づいて $(n, m) = (44, 13)$ と設定した. 緩和計算前の AC18-D4 の概形を Fig. 3.7(a) に, 寸法を Table 3.1 に示す. モデル名の AC は armchair 型, ZZ は zigzag 型, CH は chiral 型を示し, AC, ZZ, CH に続く数字はコイルの半径 r を表す. 後でリング作成時の安定位置 d を設定する半径 R を変えた検討を行う際にはさらに R17 などモデル名につくが, ない場合はチューブ中心に安定距離 d を設定したモデルとなる. 続く D4 はチューブ径 D が 4[nm] であることを意味する. それぞれチューブ直径 D は 1.0 ~ 10.0[nm] の間で変化させた. コイルピッチはチューブ直径 D の 3 倍で固定し, コイル径 r は 9[nm], 18[nm] の 2 パターンとした. コイル中心軸の z 方向に周期境界, 他の方向は自由境界とし, 構造緩和を行った. 熱の影響は無視するために温度はいずれも 0.1[K] とした. また, 先述のように armchair 型, zigzag 型はリングの安定距離の設定半径 R をコイル外径と内径の間で変えて Table 3.2 に示すように変化させ検討を行った. Fig. 3.7(b) に示すようなフラットリボンケーブル状の CNC が得られたモデルについて, 0.02[nm/ps] の速度で z 方向に変形させる引張シミュレーションを行った.

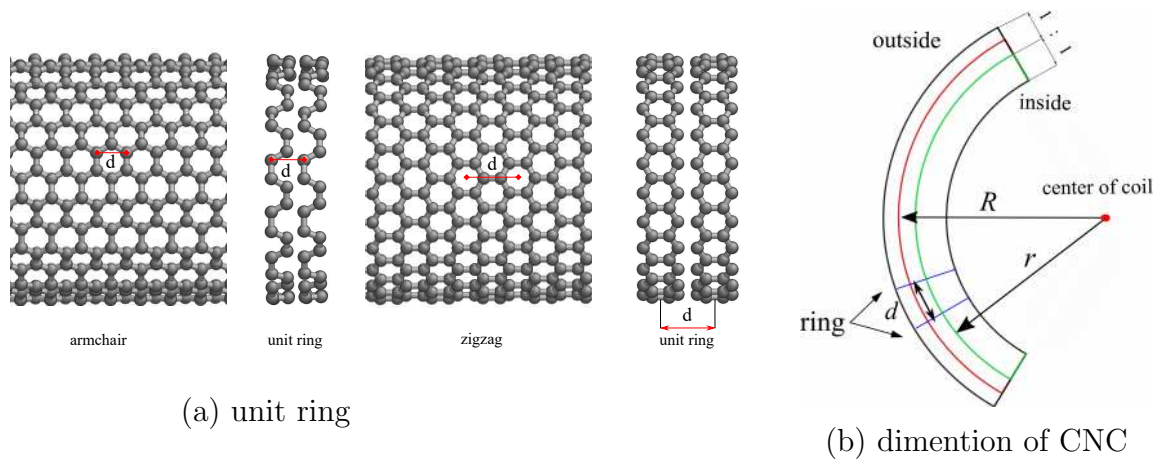


Fig. 3.1 Unit ring and setting parameters of CNC.

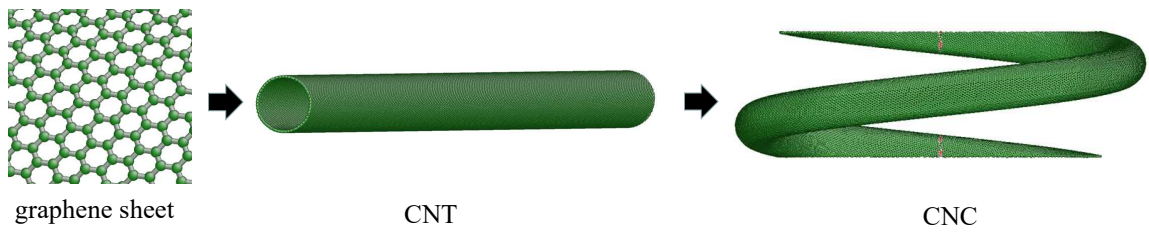


Fig. 3.2 Modeling process of chiral CNC.

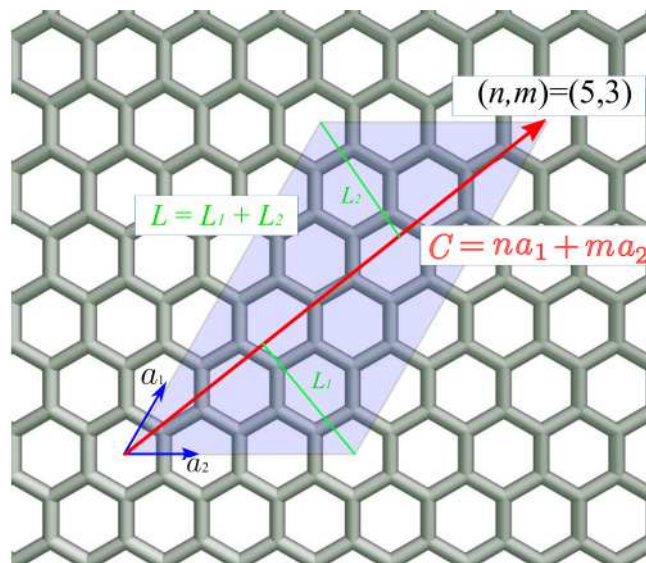


Fig. 3.3 Chiral number

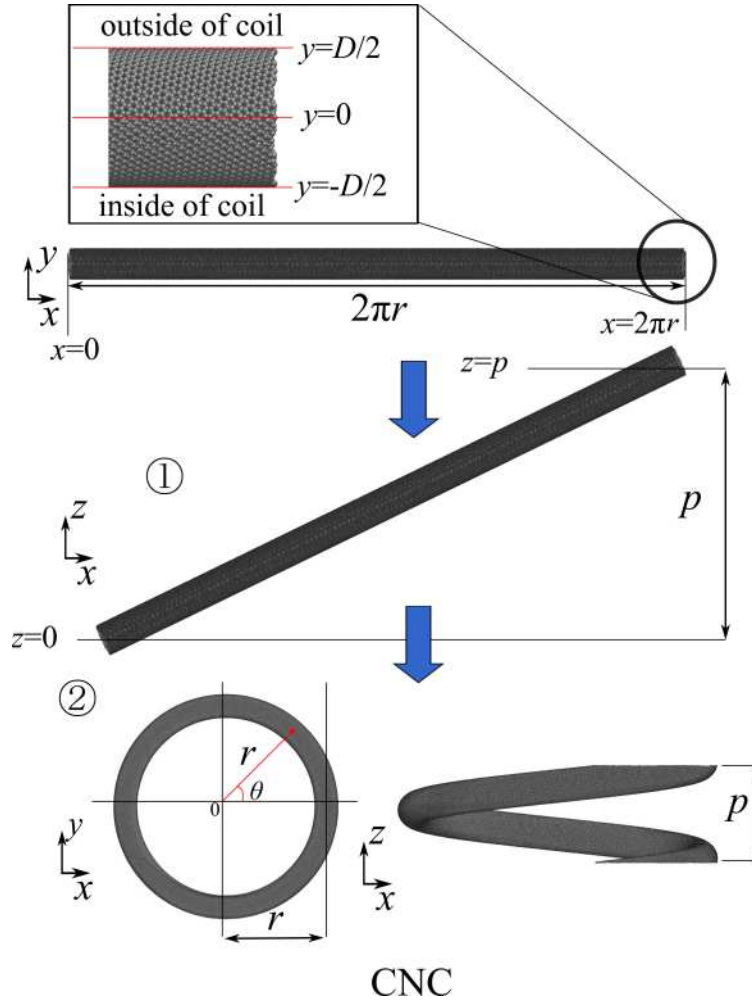


Fig. 3.4 Linear transformation from straight chiral CNT to CNC.

Table 3.1 Parameters of simulation models. ($D = 1 \sim 10$)

	Number of atoms	r [nm]	p [nm]	D [nm]
AC	6500 ~ 140000	9,18	3D	1.0 ~ 10.0
ZZ	6500 ~ 140000	9,18	3D	1.0 ~ 10.0
CH	6500 ~ 140000	9,18	3D	1.0 ~ 10.0

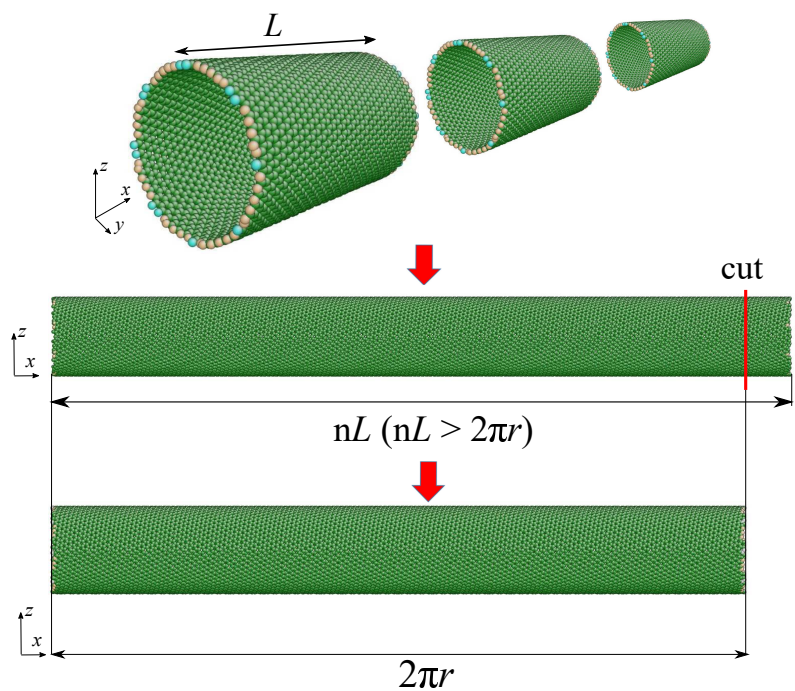


Fig. 3.5 Cutting process of chiral CNT for CNC of radius r .

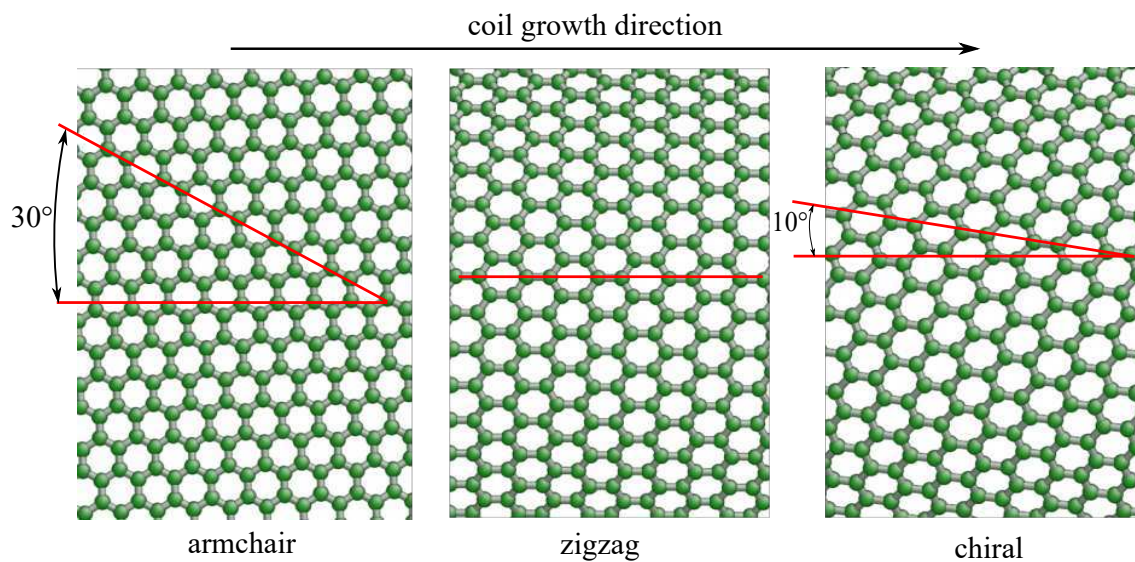


Fig. 3.6 Angle relation of 6 membered ring.

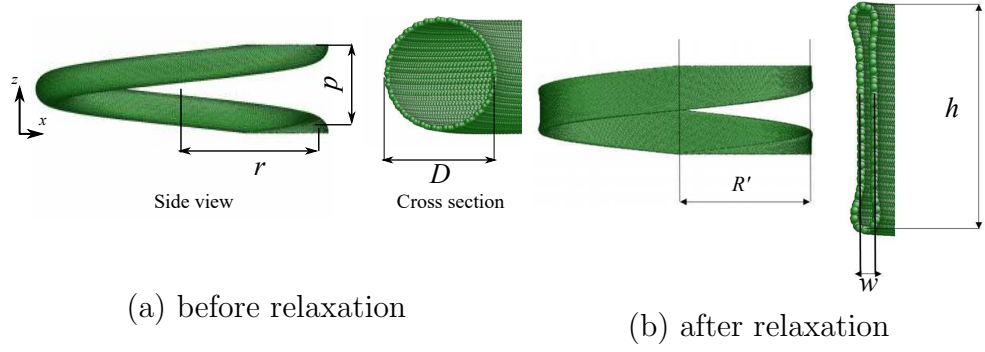


Fig. 3.7 Shape change from circular cross section to flat ribbon cable CNC(AC18-D4).

Table 3.2 Parameters of simulation models. ($R = 16 \sim 20$)

	Number of atoms	r [nm]	p [nm]	D [nm]	R [nm]
AC18	48000 ~ 60000	18	12	4	16.0 ~ 20.0
ZZ18	48000 ~ 60000	18	12	4	16.0 ~ 20.0

Table 3.3 Parameters of simulation models after relaxation.

	w [nm]	R' [nm]	h [nm]	p [nm]
AC	0.337	18	5.95	12
ZZ	0.338	18	5.95	12
CH	0.338	18	5.97	12

4 フラットリボンケーブル状 CNC の安定性

Table 4.1 に緩和計算後の各 CNC の安定性をまとめて示す。○は安定，×は不安定，-は未計算である。六員環構造の原子配置とコイルの螺旋形状が保たれているものを安定と定義している。安定となった AC18 のチューブ直径 $D = 4[\text{nm}]$ の緩和計算中のチューブ断面の変化を Fig. 4.1 に示す。安定となった CNC は同様に變形し，全ての原子が六員環構造を維持したまま，フラットリボンケーブル状 CNC となった。Fig. 4.2 に示すように，安定なフラットリボンケーブル状 CNC の寸法をいくつか代表して Table 4.2 に示す。半径 R' はコイル中心からつぶれたチューブ断面中心までの距離とした。つぶれたチューブの幅 w はカイラリティ，コイル径，チューブ径に関わらず $0.34[\text{nm}]$ 程度となった。これはグラファイトの層間距離である $0.335[\text{nm}]$ に一致している。コイル径 R' は単位リングを並べた CNC では安定なリング間距離とした R に一致している。CNT を線形変換した CNC は半径 $r = R$ としているが，コイル半径が小さい CH9-D3 は $7.6[\text{nm}]$ と $9[\text{nm}]$ からずれた位置となった。コイル半径が大きい CH18-D6 はほぼ初期配置のコイル半径位置である。コイルピッチ p は周期境界条件下で当然ながら不変で，断面形状だけが大きく変化したとわかる。フラットリボンケーブル状 CNC は原子間距離はいずれも炭素六員環として安定な結合長である $0.14[\text{nm}]$ に近い値となっている。Fig. 4.3 に AC18-D4 の緩和計算前後の x 方向の原子応力 σ_{xx} の分布を示す。緩和計算前は原子間距離が広がっているコイル外側はおよそ $11[\text{GPa}]$ の引張応力がかかっている。それに対してコイル内側は原子間距離が狭くなっており高いところではおよそ $48[\text{GPa}]$ の圧縮応力がかかっている。緩和計算後ではチューブが中心に向かってつぶれるように変形したことによってそれぞれ安定な原子間距離に近づき，応力も $-1.389 \sim 1.414[\text{GPa}]$ まで下がり安定した。なお y 方向応力 σ_{yy} は対称性から，図の分布を z 軸まわりに 90° 回転させたものとなり，垂直応力は帯の長手方向に生じる。Fig. 4.4~Fig. 4.6 に安定した AC18-D4, ZZ18-D4,

CH18-D4の緩和計算前後の原子構造の変化を拡大して示す。図は配位数で色分けしており、緑が3、ベージュが2の原子である。なお、原子間距離が0.1738[nm]以下を結合しているものとして表示した。CNCはコイル内側が距離が短く、外側が距離が長くなっているため緩和計算前の状態ではFig. 4.4(a)やFig. 4.5(a)のように原子間距離が外側では遠く、内側では近くなっている。緩和計算によって安定な結合長に近づこうと内外径差がなくなるように円断面がつぶれて、フラットリボンケーブル状CNCとなり、Fig. 4.4(b)やFig. 4.5(b)のように原子構造も正六角形に近い構造となり安定した。chiral型のCNTを線形変換したモデル(Fig. 4.6(a))は配位数は全て3であるが、結合間距離が内側では密、外側では疎となっていたのが均等になっている。Fig. 4.7にリボン端部の構造を拡大して示すが、いずれも正六角形に近い構造を保っていた。カイラリティについてはarmchair型、zigzag型は変化しなかったが、chiral型のみ変化が見られた。Fig. 4.8にCH18-D4の緩和計算前後のコイルの内側と外側の原子構造の比較を示す。緩和前は内側も外側も同程度傾いているが、緩和後は内側が大きく傾き、外側はほぼzigzag型と同じ並びとなり、傾きが小さくなった。Fig. 4.9に安定しなかったAC18-D8の緩和計算前後の原子構造を示す。先のFig. 4.4に示したチューブ径のみが異なるAC18-D4と比較すると、緩和計算前はリング外径部はほとんど配位数2で、内径部には逆に配位数4の原子が多く存在する。単位リングを等間隔で配置する作成方法により、Fig. 4.10(a)に模式的に示すように、チューブ径が大きくなると内と外の原子間距離の差が大きくなり、C-Cの原子間距離を保つことが出来なくなるためである。緩和計算後はチューブ中心に向かってつぶれるように変形はしたが、これらの欠陥構造が多く残ったまましわが多数ある形となった。Fig. 4.11は安定しなかったCH18-D10の例である。これも外側に配位数が2、内側は配位数が5の初期配置から、外側の構造は安定化した。内側は乱れたものとなった。Table 4.1を再度見ると、コイル径が小さい(9[nm])と安定化しにくい結果となった。これはFig. 4.10(b)に模式的に示すように、コイル径が小

さくなると内と外の原子間距離の差が大きくなり、C-Cの原子間距離を保つことが出来なくなるためである。また zigzag 型はコイル径 18[nm] でも安定化するチューブ径の範囲が極端に狭くなった。Fig. 4.12 に示すように zigzag 型は armchair 型と比べて単位リングの幅が広く、リング内で六員環が完結しているため、コイル状に配置する際のチューブ径とコイル径の組み合わせが限定されたものと考えられる。チューブ径が小さい場合は Fig. 4.13 に示すようにストローが折れるような形に変形し、安定化しなかった。Fig. 4.14 に AC18-D6 と ZZ18-D6 の緩和前後のスナップショットを示し、それぞれのコイル外側と内側の拡大した原子構造変化を Fig. 4.15 と Fig. 4.16 に示す。AC18-D6 は安定化したが、ZZ18-D6 は内側だけつぶれ、外側の配位数 2 で示した部分がつぶれることなく安定化しなかった。Fig. 4.15 に示すように ZZ18-D6 の外側は緩和計算後もリング間が遠く離れたままになっている。ZZ18-D6 の内側は Fig. 4.16 に示すように配位数が 2 と 4 の原子がコイル内側の中心線上に現れていた。Fig. 4.17 に AC18-D6, ZZ18-D6 の緩和計算中の x 方向の応力分布と、配位数を示す。AC18-D6 は全原子が配位数 3 を保っており、外側全体におよそ 5[GPa] の引張応力がかかっている。ZZ18-D6 の外側はリング間の距離が広いために配位数が 2 になっている部分では σ_{xx} はほぼ 0 である。これは共有結合が切れて隣接リング間で力を保持出来ないためと考える。その結果つぶれずに安定しなかった。Table 4.3 に示すように AC18-D4, ZZ18-D4 で単位リング間距離を設定する位置 R を変え CNC を緩和計算した結果、Fig. 4.18 に示す範囲で安定した。チューブ外側より R を設定すると、内側が安定な原子間距離から大きく離れ、逆に内側寄りに R を設定すると外側が安定な原子間距離から大きく離れる。つぶれて安定化したチューブの幅 w は Table 4.3 に示したようにほぼ 0.34[nm] となった。またいずれも安定化したフラットリボンケーブル状 CNC の半径 R' は安定位置をセットした R となった。これより炭素原子が安定な結合長である 0.14[nm] の位置を頂点に円形断面がつぶれてフラットリボンケーブル状 CNC が形成されていることが分かる。

Table 4.1 Stable range of tube diameter.

$D[\text{nm}]$	1.0 ~ 2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0 ~ 10.0
AC9	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×
AC18	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×
ZZ9	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
ZZ18	×	×	○	○	×	×	×	×	×	×
CH9	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×
CH18	×	×	-	○	-	○	-	○	-	×

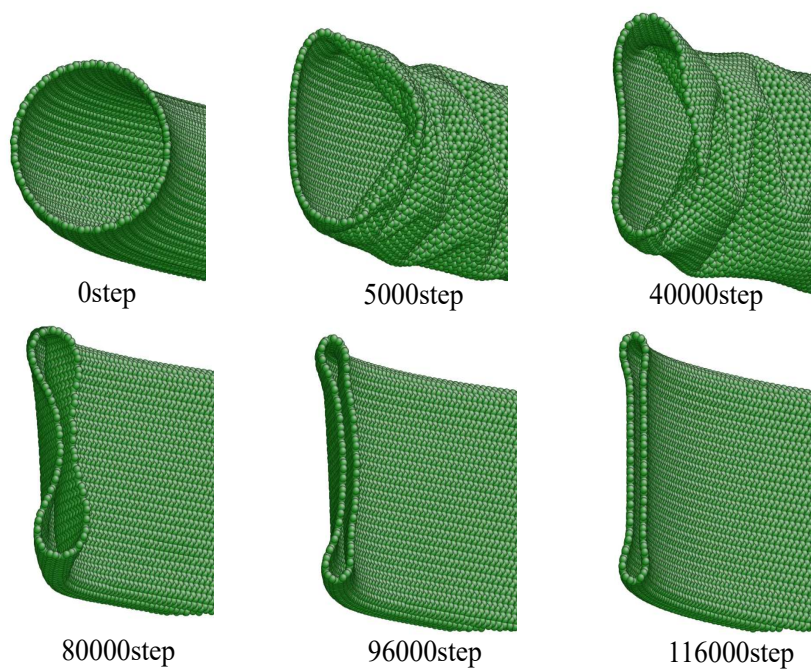


Fig. 4.1 Change in the CNC shape of AC18-D4 during relaxation.

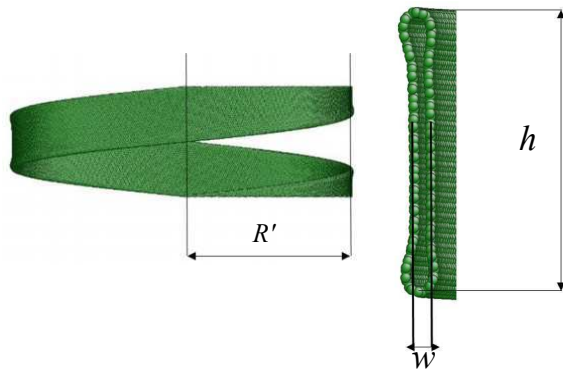
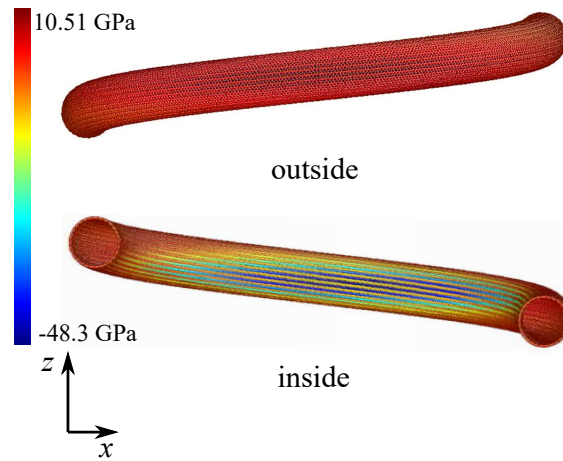


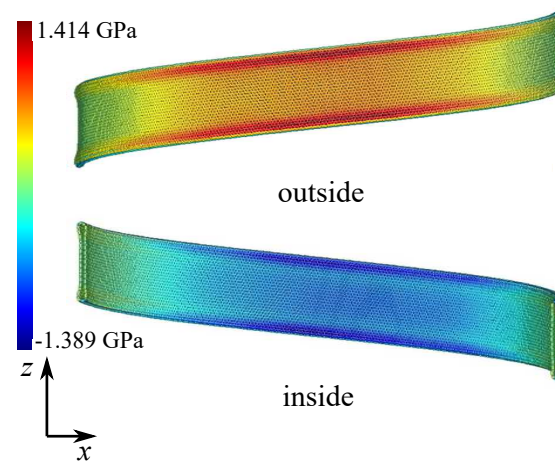
Table 4.2 CNC's size after relaxation.

	w [nm]	h [nm]	R' [nm]	p [nm]
AC9-D3	0.334	4.23	8.8	9
AC18-D6	0.337	9.17	17.9	18
ZZ18-D4	0.338	5.96	17.8	12
CH9-D3	0.335	4.59	7.6	9
CH18-D6	0.339	8.82	17.7	18

Fig. 4.2 CNC's shape after relaxation.

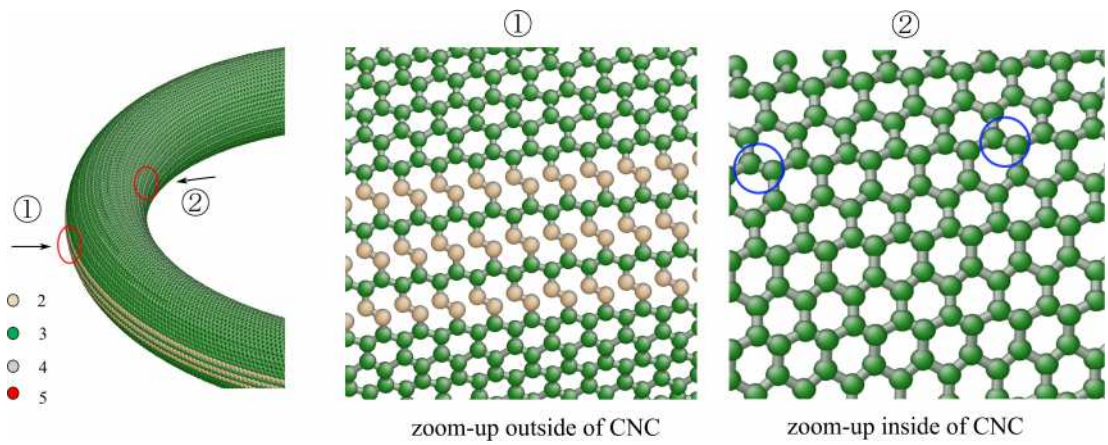


(a) before relaxation

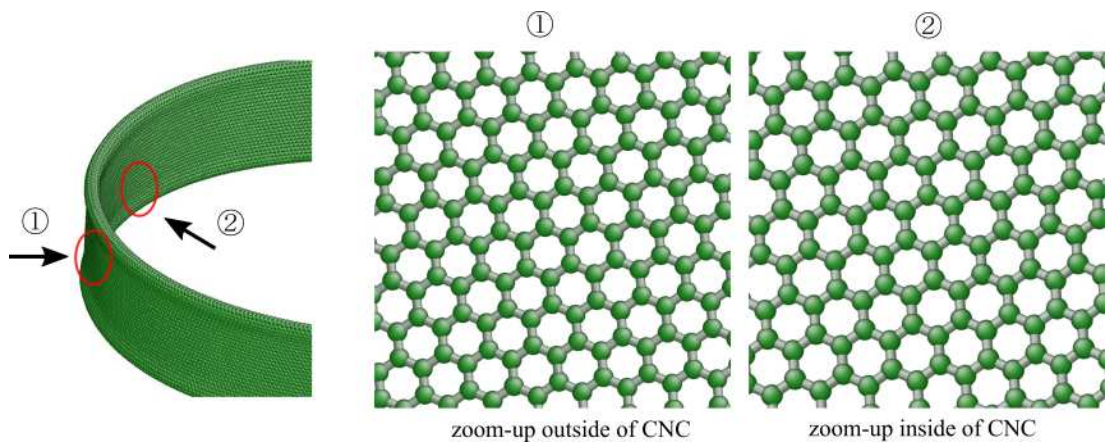


(b) after relaxation

Fig. 4.3 Comparison of σ_{xx} distribution before and after relaxation.

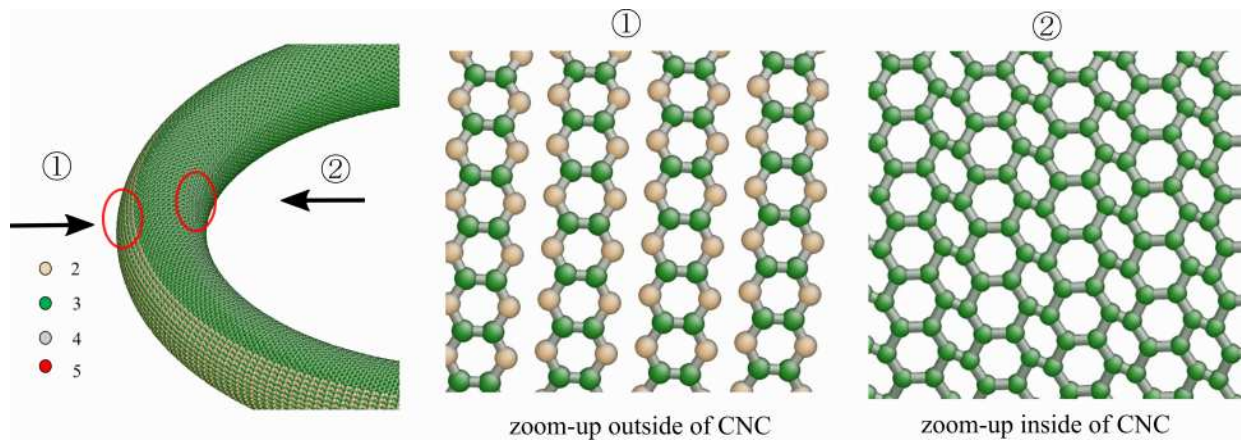


(a) before relaxation

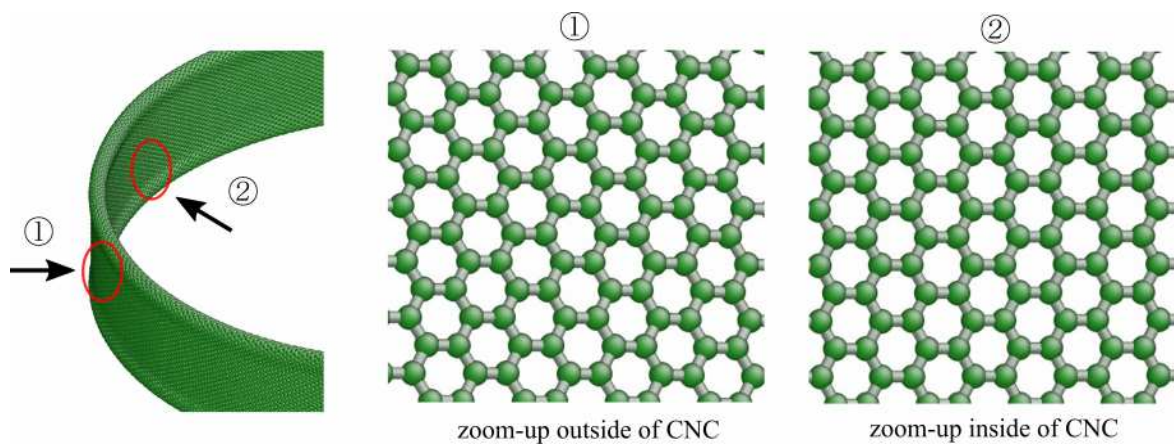


(b) after relaxation

Fig. 4.4 Zoom-up structure of atoms (AC18-D4).

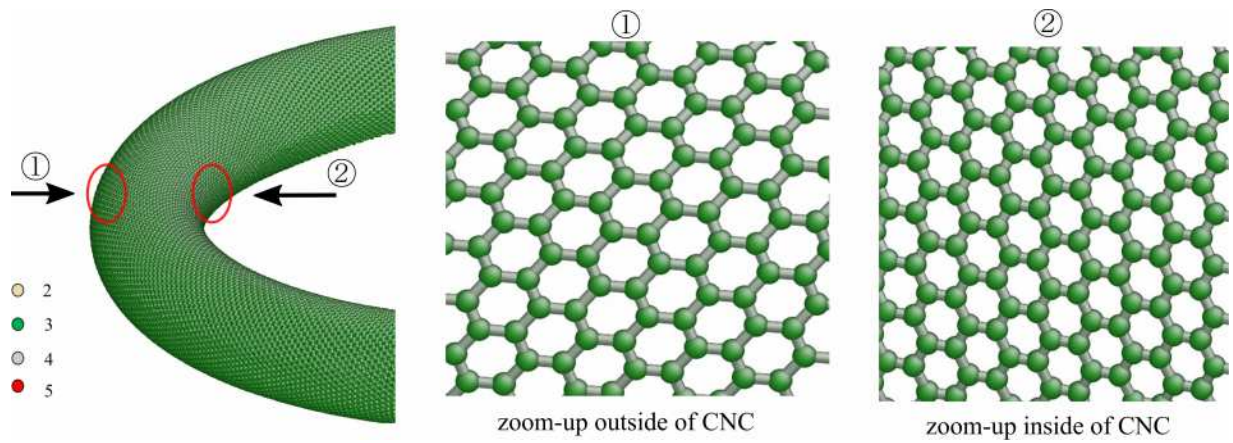


(a) before relaxation

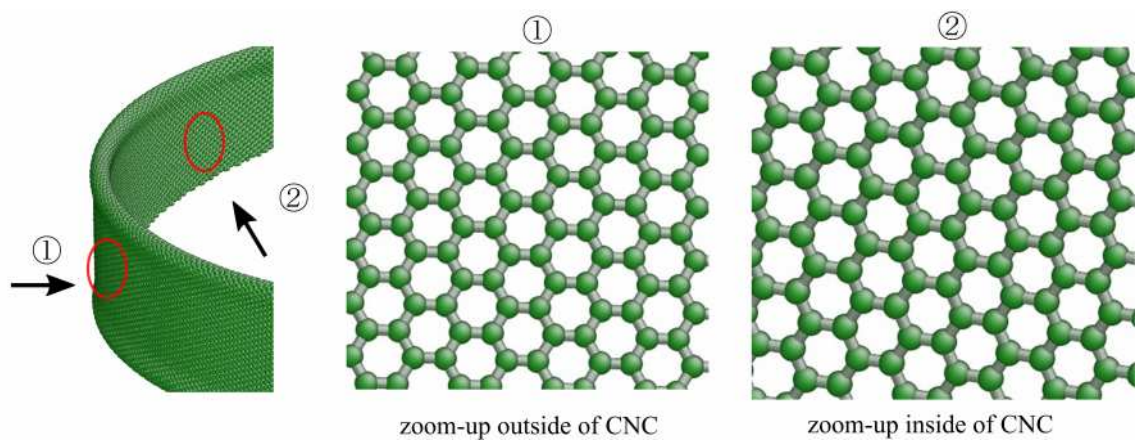


(b) after relaxation

Fig. 4.5 Zoom-up structure of atoms (ZZ18-D4).



(a) before relaxation



(b) after relaxation

Fig. 4.6 Zoom-up structure of atoms (CH18-D4).

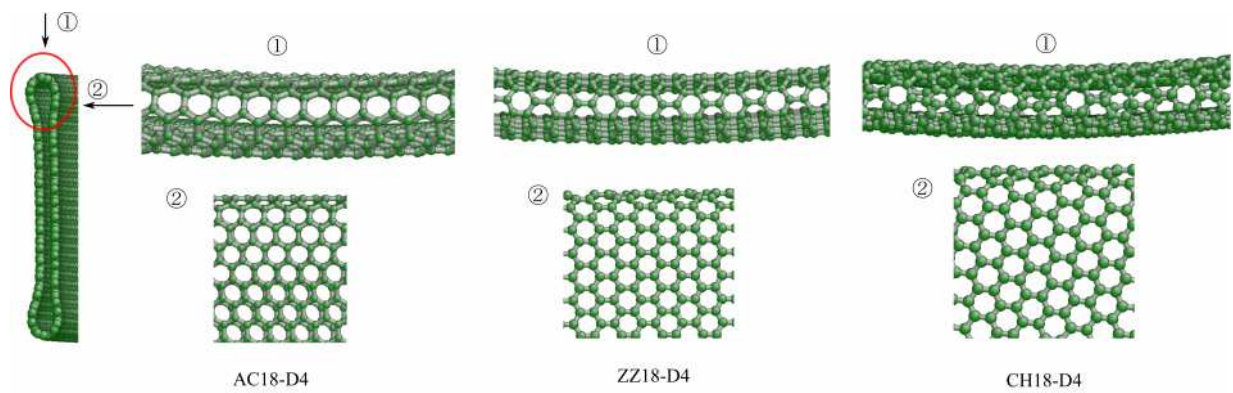


Fig. 4.7 Zoom-up snapshots of apex of flat ribbon cable CNCs atomic structure.

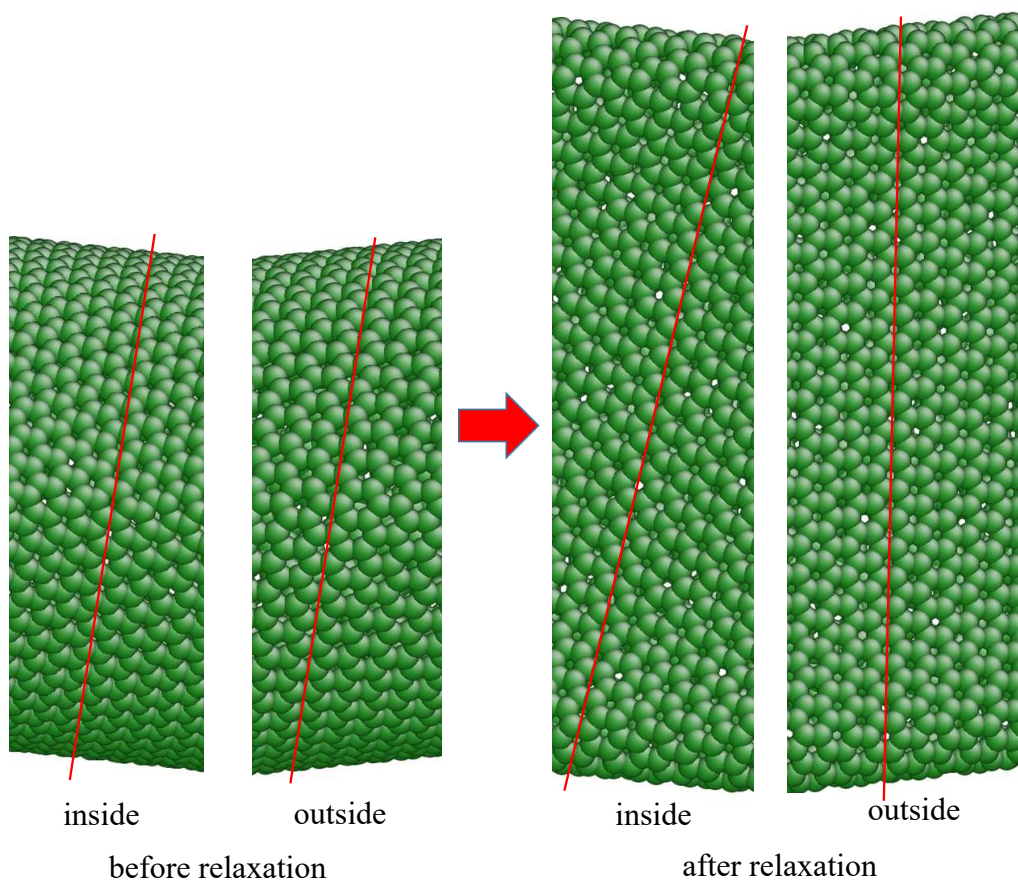
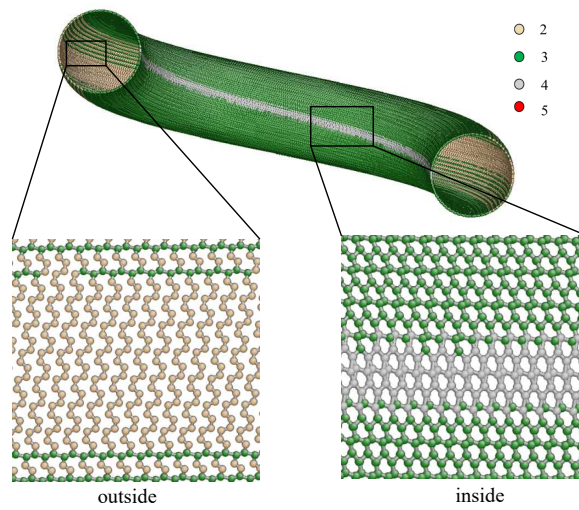
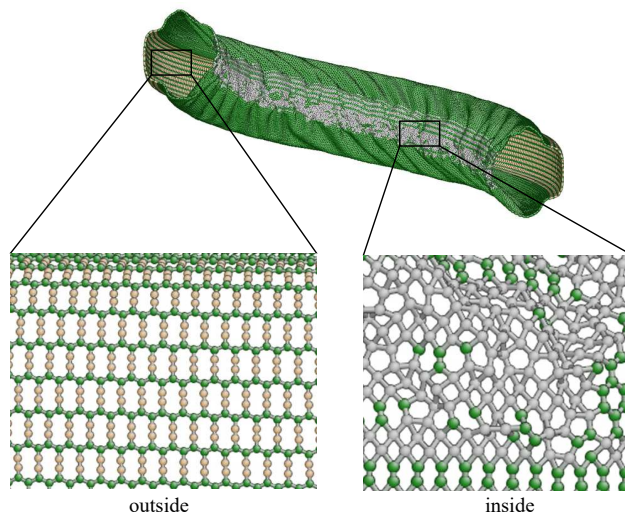


Fig. 4.8 Angle change in the 6 membered rings in CH18-D4



(a) before relaxation



(b) after relaxation

Fig. 4.9 Zoom-up structure of atoms (AC18-D8).

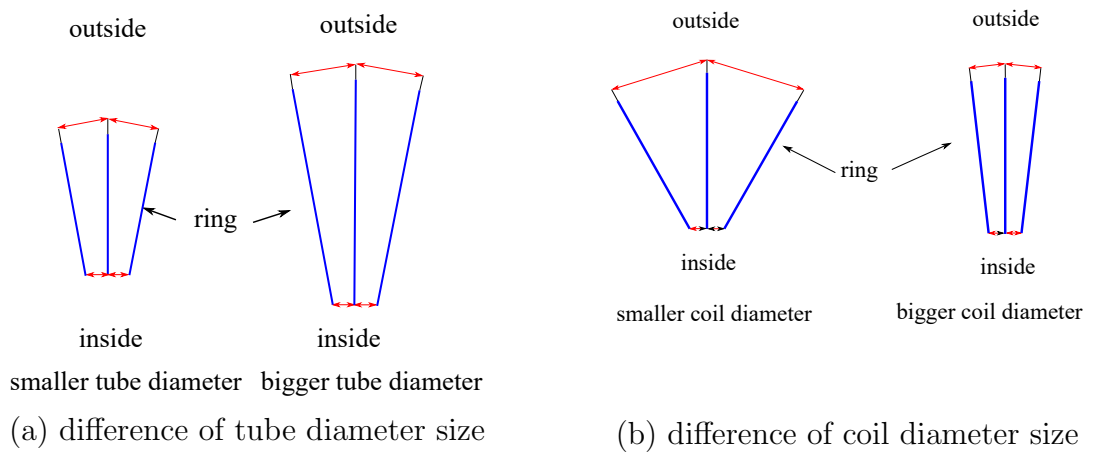
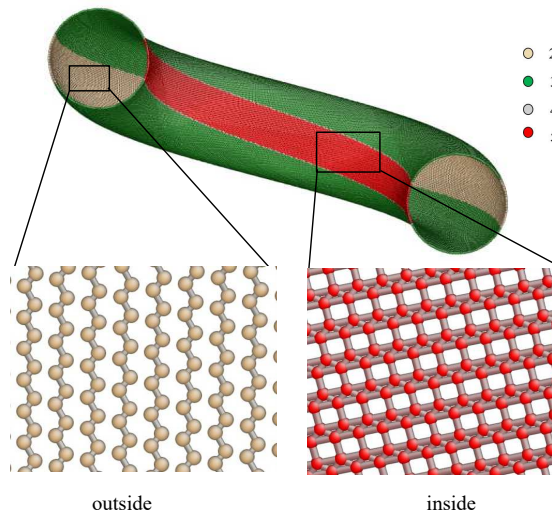
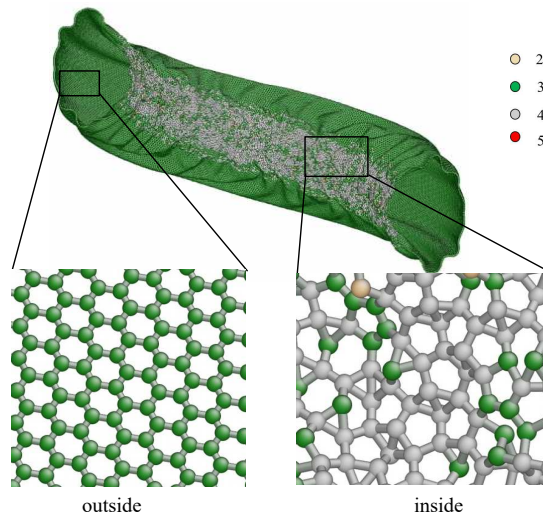


Fig. 4.10 Difference of inside and outside distance between unit rings.



(a) before relaxation



(b) after relaxation

Fig. 4.11 Zoom-up structure of atoms (CH18-D10).

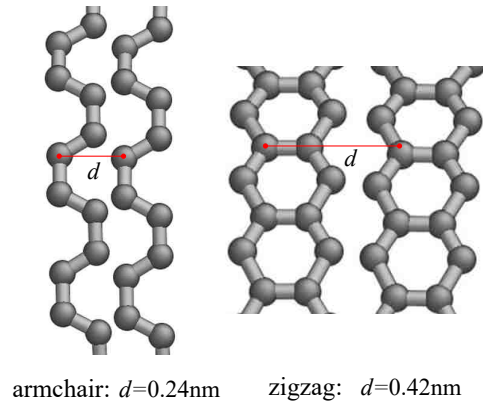


Fig. 4.12 Distance and unit rings of armchair and zigzag CNT.

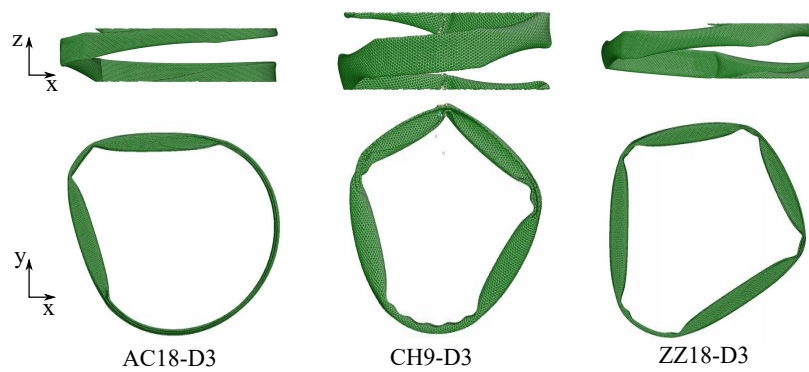


Fig. 4.13 Change in the CNC shape with small tube diameter D .



Fig. 4.14 Change in the CNC shape of AC18-D6 and ZZ18-D6.

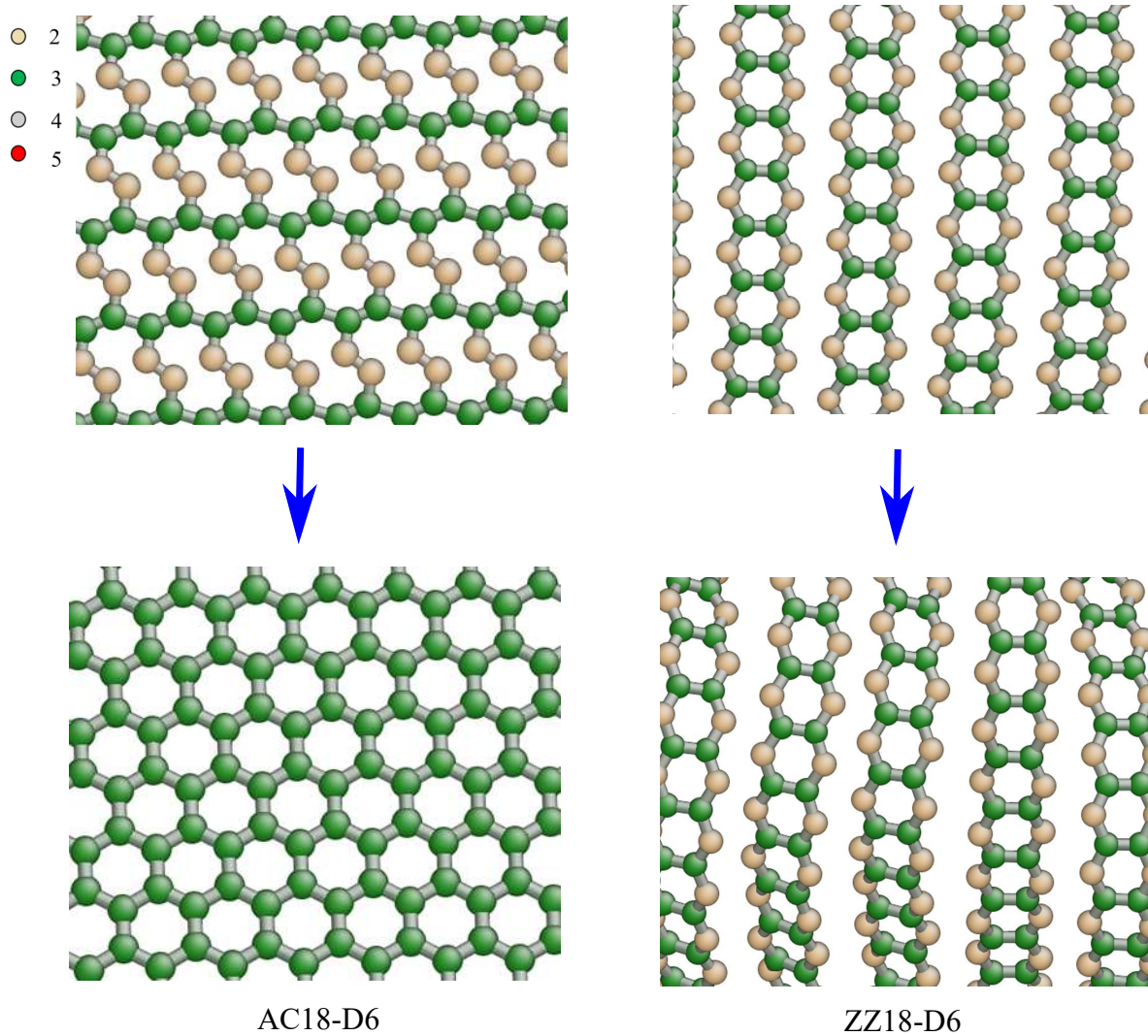


Fig. 4.15 Change in the outside of AC18-D6 and ZZ18-D6.

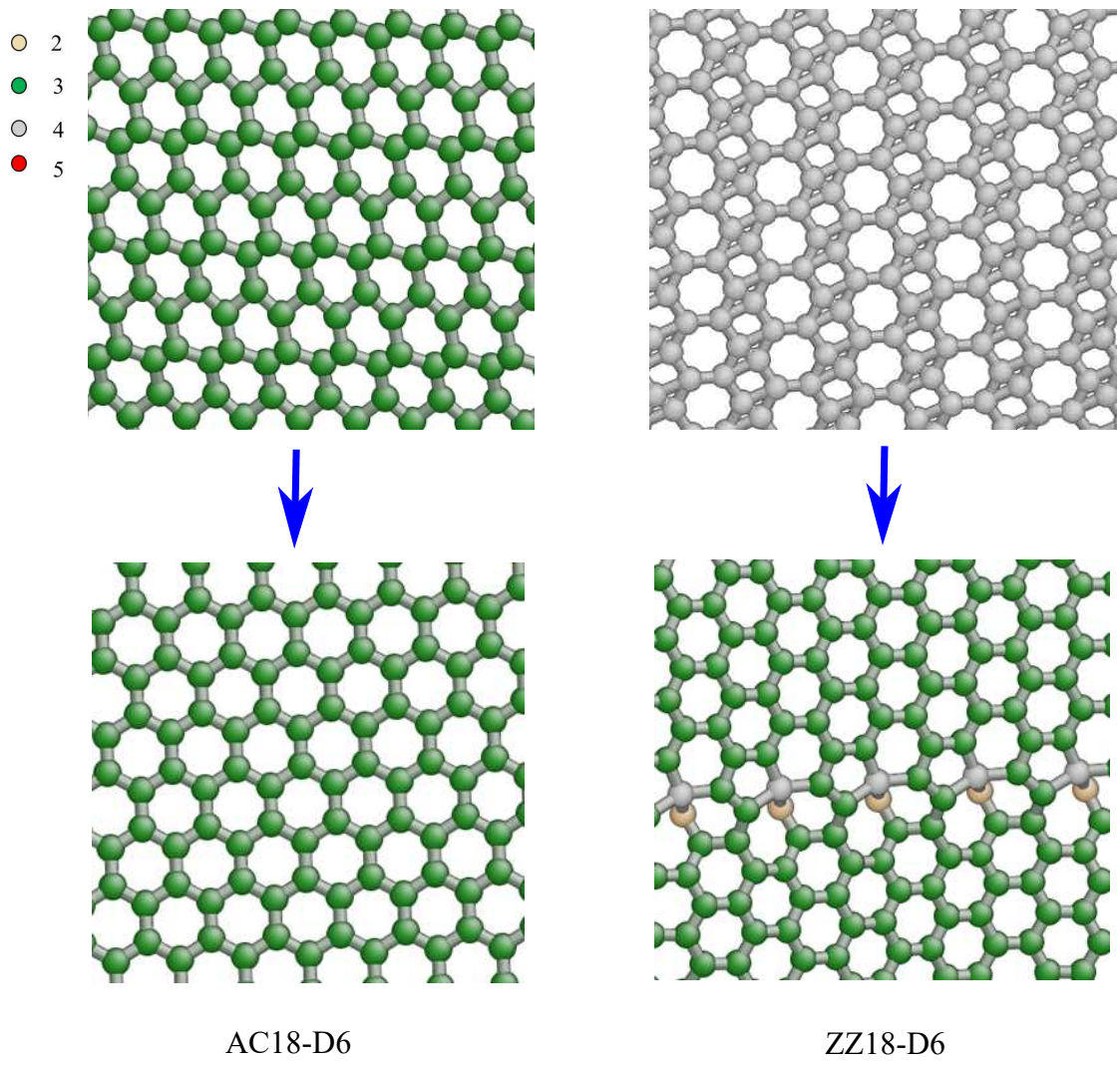
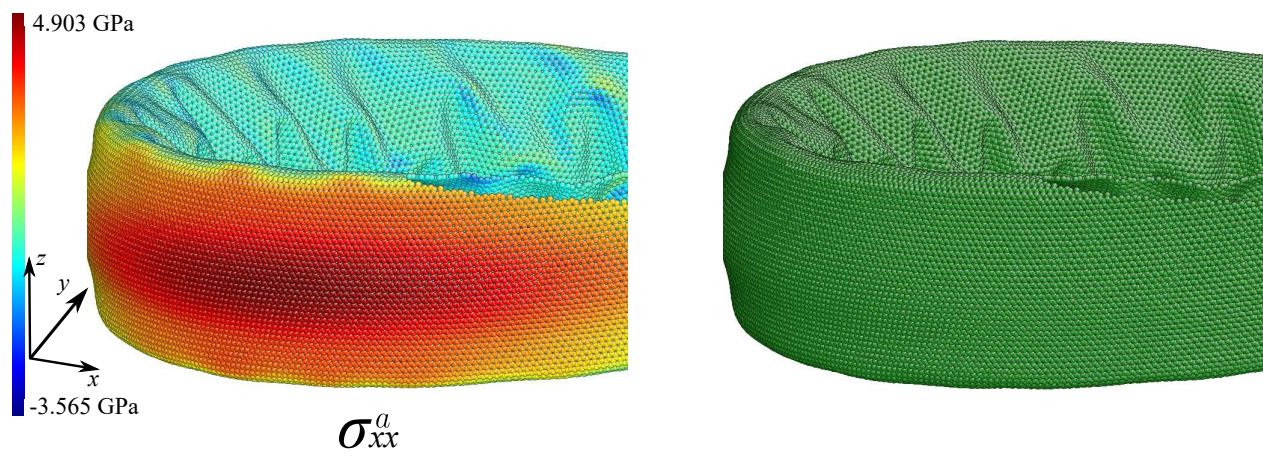
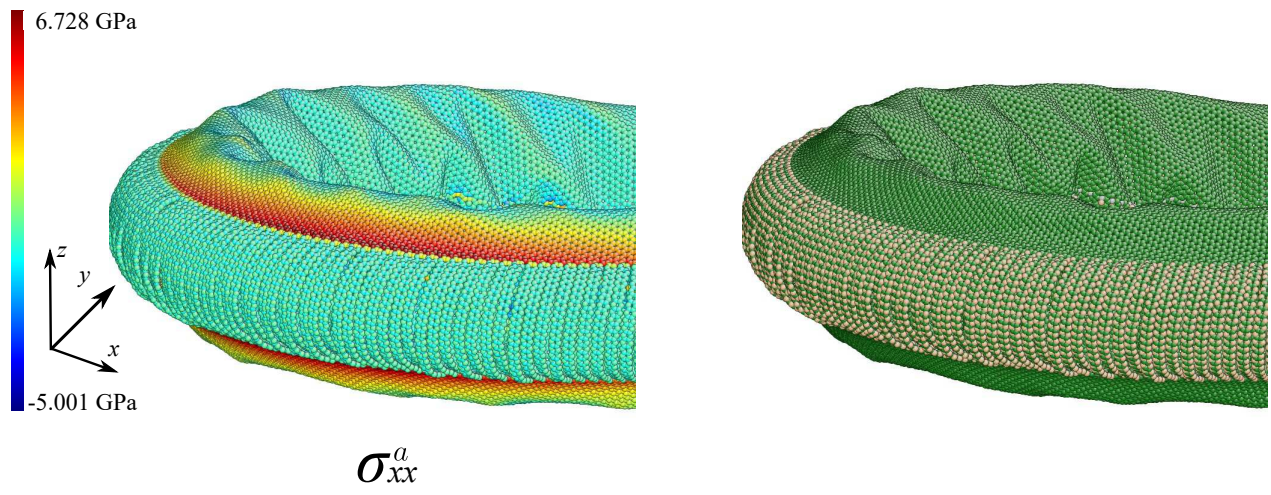


Fig. 4.16 Change in the inside of AC18-D6 and ZZ18-D6.



AC18-D6



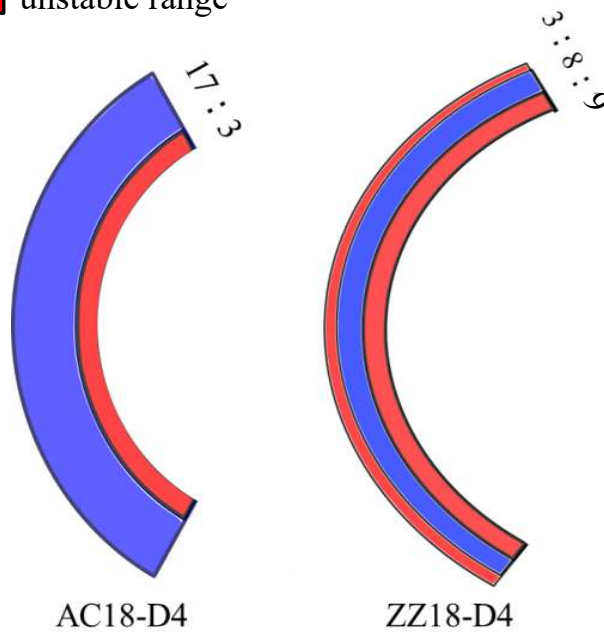
ZZ18-D6

Fig. 4.17 σ_{xx} distribution and coordination number of AC18-D6 and ZZ18-D6.

Table 4.3 Parameters of simulation models.

	w [nm]	h [nm]	p [nm]	R' [nm]	R [nm]
AC18-D4-R17	0.338	5.95	12	16.9	17.0
AC18-D4-R18	0.337	5.93	12	17.9	18.0
AC18-D4-R19	0.339	5.92	12	18.9	19.0
ZZ18-D4-R18	0.338	5.96	12	17.8	18.0
ZZ18-D4-R19.4	0.338	0.95	12	19.3	19.4

■ stable range
■ unstable range



stable range

AC18-D4 $16.6 \leq R \leq 20.0$

ZZ18-D4 $17.8 \leq R \leq 19.4$

Fig. 4.18 Stable range of R .

5 フラットリボンケーブル状 CNC の力学特性

引張シミュレーション中の z 方向の応力とひずみの関係を Fig. 5.1 に示す. chiral 型は六員環の向きを zigzag 型から 10° 傾けたモデルに加えて 20° のモデルも追加した (カイラル指数はチューブ径 $D = 4$ のとき $(n, m) = (37, 22)$). zigzag 型を基準とした六員環の向きをねじれ度と定義し, モデル名の最後のカッコ内に表記している. ねじれ度の定義を Fig. 5.2 に示す. どのモデルもひずみ 0.1 付近までは同じ挙動を示し, その後傾きがそれぞれ急上昇する結果となった. この急上昇は AIREBO ポテンシャルの REBO ポテンシャル部のカットオフ関数によるものである. Fig. 5.3 に REBO ポテンシャル, 第一原理計算, REBO ポテンシャルを修正した SED-REBO ポテンシャルでの原子間距離と応力の関係を示す⁽²¹⁾. REBO ポテンシャルではエネルギーのカットオフ距離 $0.17 \sim 0.2$ [nm] 近傍でエネルギーのスイッチングが生じるため, 応力が滑らかでない急上昇を示す. Fig. 5.4 に AC18-D4 の応力が急上昇した点と急下降した後の原子構造を示す. なおここでは原子間距離が 0.2038 [nm] 以下を結合しているものとして示している. 応力勾配が急変する A 点で引張方向の C-C 原子間距離がおよそ 0.17 [nm] に達している. また, B 点では原子間距離がおよそ 0.2 [nm] に達している. その他のモデルも同様の応力の変化となっていた. このように, ひずみ 0.1 から 0.2 付近の応力ピークはカットオフ距離であるため物理的な重要性はない. Fig. 5.5~Fig. 5.7 に AC18-D4, ZZ18-D4, CH18-D4 の A 点, 応力値に意味はないが変形ポイントとして応力ピーク, $\varepsilon_{zz} = 0.5$ の時のスナップショットを配位数で色分けして示す. 配位数表示は原子間距離が 0.1738 [nm] 以下を結合しているものとして表示している. どのモデルも応力勾配の切り替わり後, ほとんどの原子の配位数が 3 から 2, または 1 に変化し結合が切れている. $\varepsilon_{zz} = 0.5$ の点ではどのモデルも配位数はほぼ全ての原子が 1 となっている. Fig. 5.8 に AC18-D4, ZZ18-D4, CH18-D4 が $\varepsilon_{zz} = 0.5$ の時の原子構造の拡大図を示す. リボンの頂点以外は配位数が 1 となっ

て繋がっていないが、重力が無く真空中で互いの van der Waals 力でコイル形状が保たれている。Fig. 5.9 に応力が急変する点の応力ひずみ曲線を拡大して示す。また、Table 5.1 に各コイルのヤング率と応力が急変した点のひずみを示す。応力ひずみ曲線はひずみ 0.1 付近までほぼ重なっており、カイラリティによる CNC の引張特性の変化はない。応力勾配が急変するひずみが異なるのは Fig. 5.10 に示すように各 CNC で六員環の向きが異なるからである。armchair 型は引張方向である z 方向に配向した結合 (赤) が多いためカットオフ距離に早く達し、応力が急変する。対して zigzag 型は引張方向に配向した結合がないため armchair 型より高ひずみで応力が急変する。したがって、ねじれ度が大きい程早く応力の急変が起こる結果となった。Fig. 5.11 にチューブ直径 D を変化させた場合の応力とひずみの関係を示す。これまで述べたように応力勾配の急変後はポテンシャルの問題を含むので省略する。引張初期の応答についてのみ着目すると、armchair 型、chiral 型ともにチューブ直径 D が大きい方が僅かに高応力を示した。Fig. 5.12 に $\varepsilon_{zz} = 0.1$ の時の AC18-D4 と AC18-D6 の z 方向の原子応力分布を示す。フラットリボンケーブル状 CNC は 4 章で述べたようにつぶれたチューブの幅は全ておよそ 0.34[nm] となる。そのため、チューブ直径が大きくなる程リボンの縦幅は広くなる。Fig. 5.12 に示すように同一ひずみでは σ_{zz}^a は同じになる (赤い原子) ので、リボンの縦幅が広くなると、コイル全体の応力が高くなった。

Table 5.1 Young's modulus and discontinuity point.

	$E[\text{GPa}]$	ε_{dis}
AC18-D4(30)	10.3	0.109
CH18-D4(20)	10.4	0.111
CH18-D4(10)	10.7	0.118
ZZ18-D4(0)	11.0	0.127

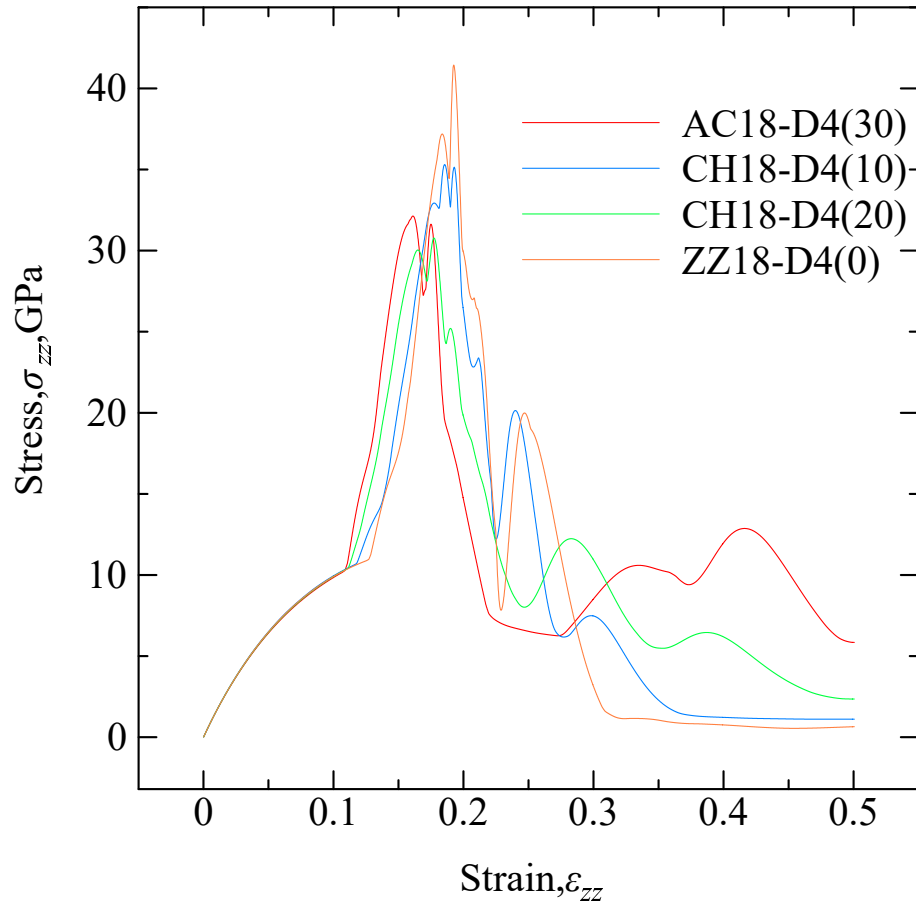


Fig. 5.1 Stress-displacement curves of CNCs under tension.

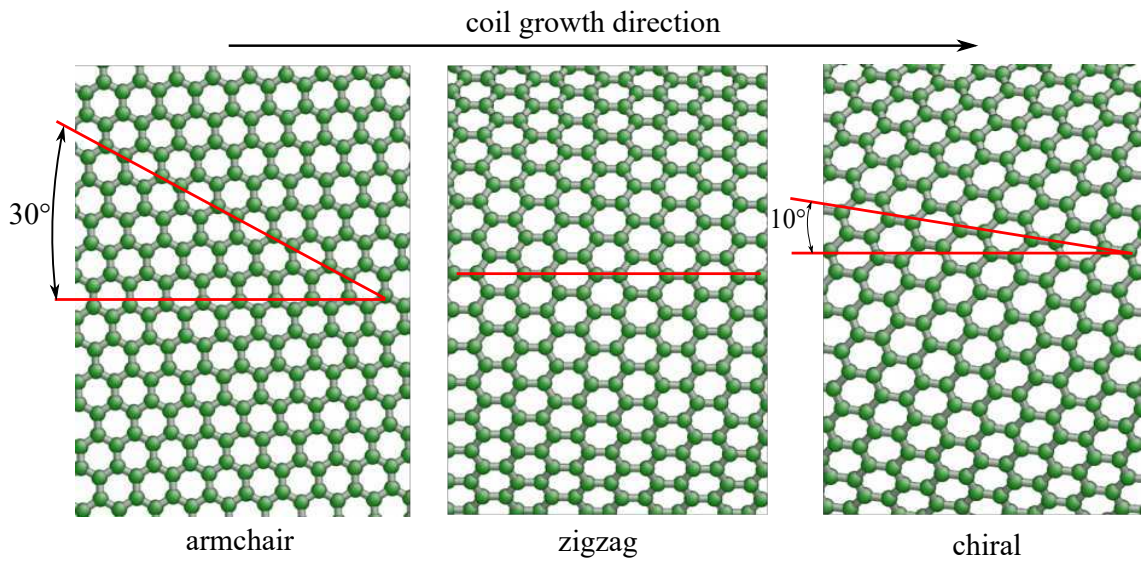


Fig. 5.2 Twist angle from tube direction.

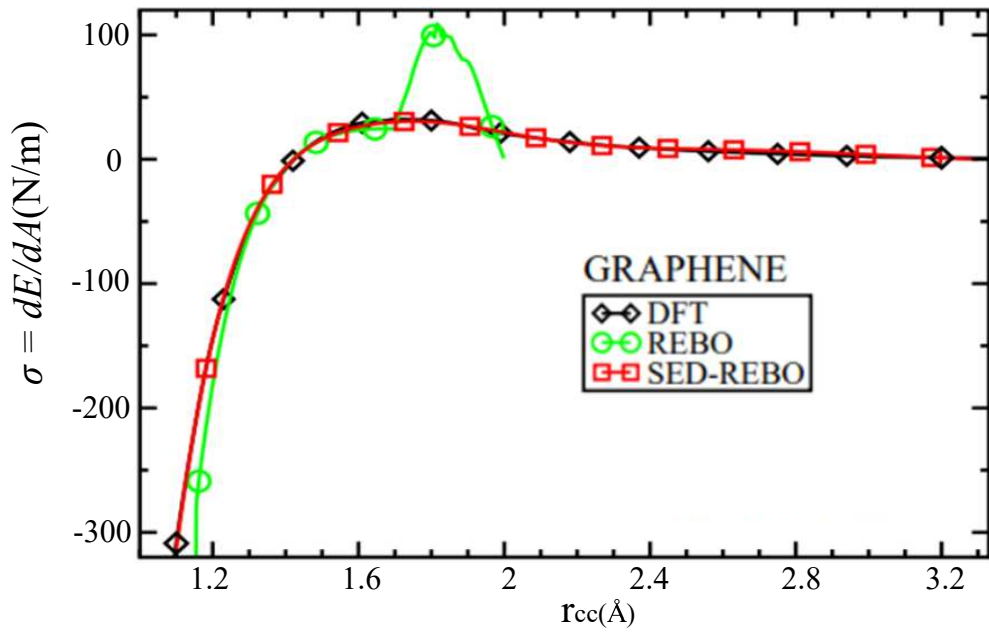


Fig. 5.3 Interatomic distance - stress relation⁽²¹⁾.

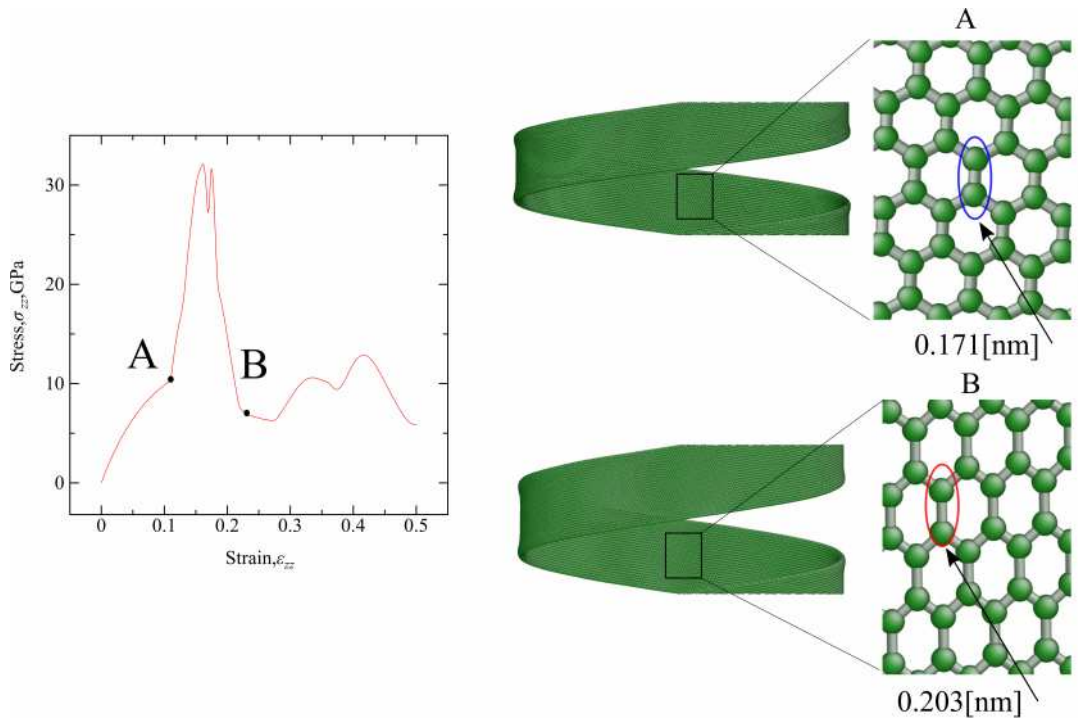


Fig. 5.4 Explanation of discontinuity of stress-strain gradient(AC18-D4).

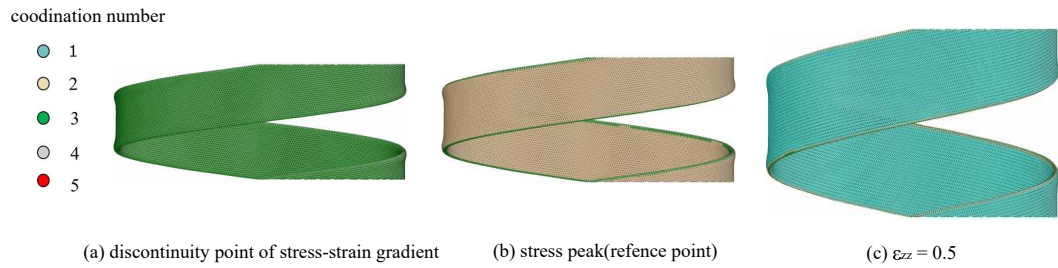


Fig. 5.5 Snapshots of colored by coordination number(AC18-D4).

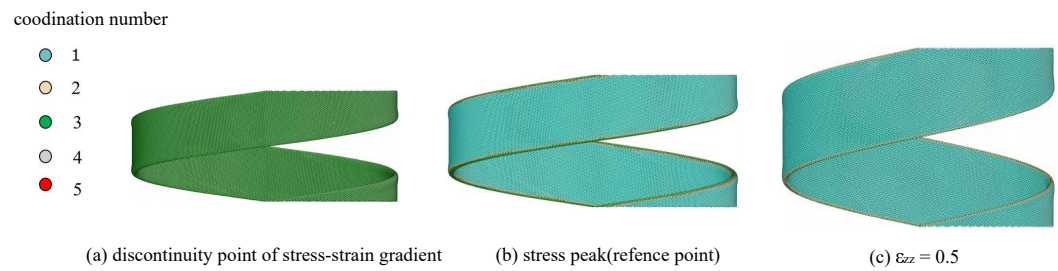


Fig. 5.6 Snapshots of colored by coordination number(ZZ18-D4).

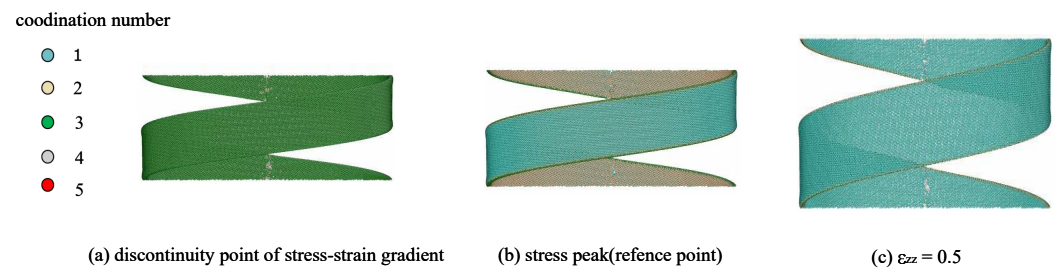
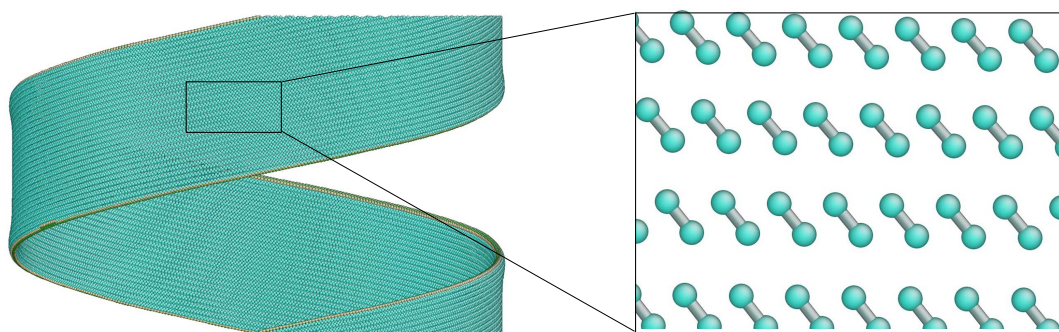
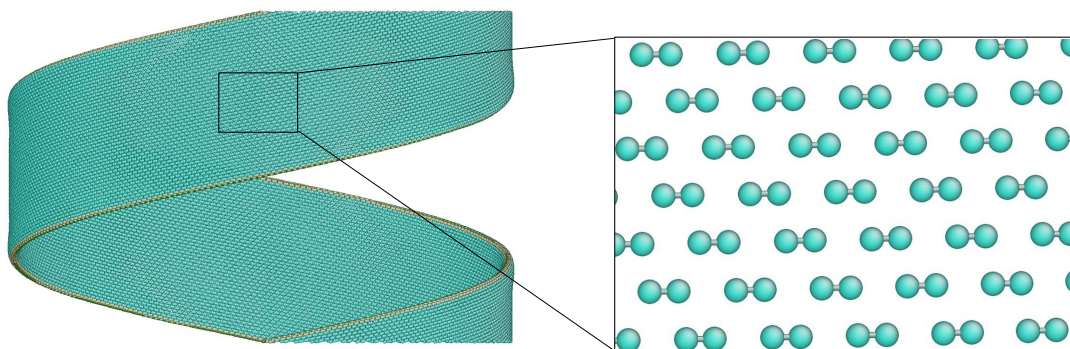


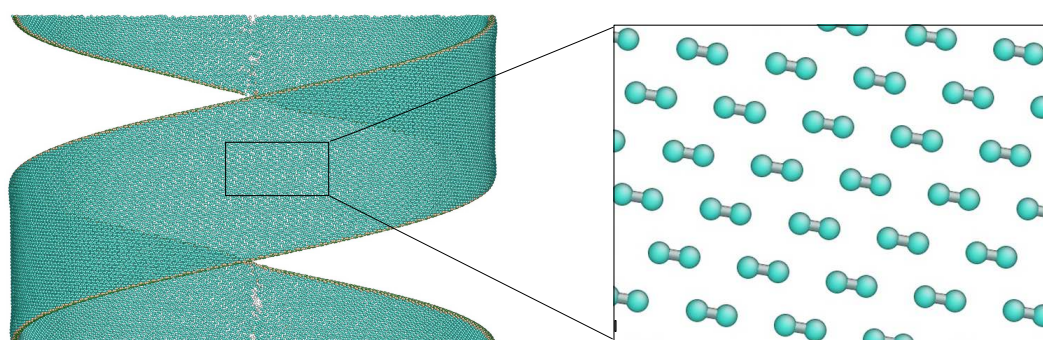
Fig. 5.7 Snapshots of colored by coordination number(CH18-D4).



AC18-D4



ZZ18-D4



CH18-D4

Fig. 5.8 Atomic structure at $\varepsilon_{zz} = 0.5$.

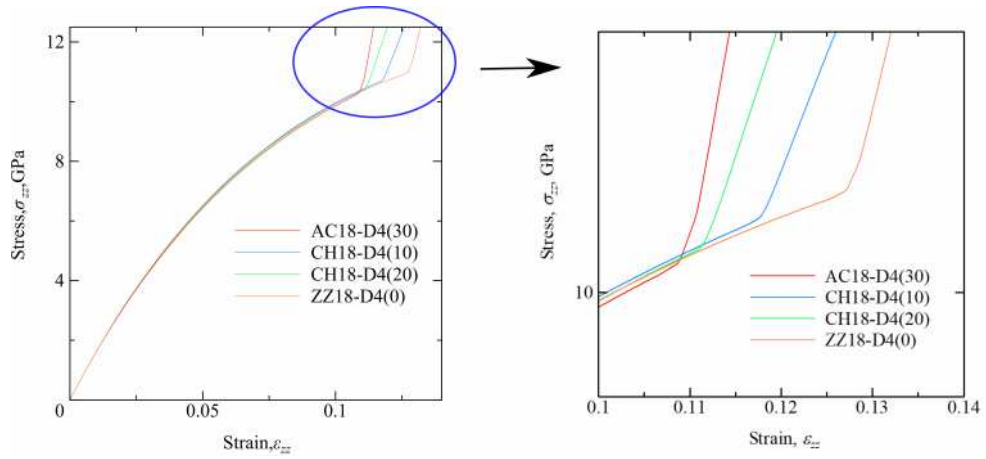


Fig. 5.9 Zoom-up stress-strain curves just before the discontinuity point.

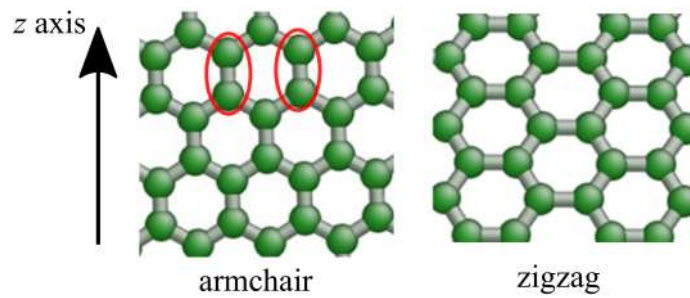


Fig. 5.10 Orientation of C-C bond against tensile direction.

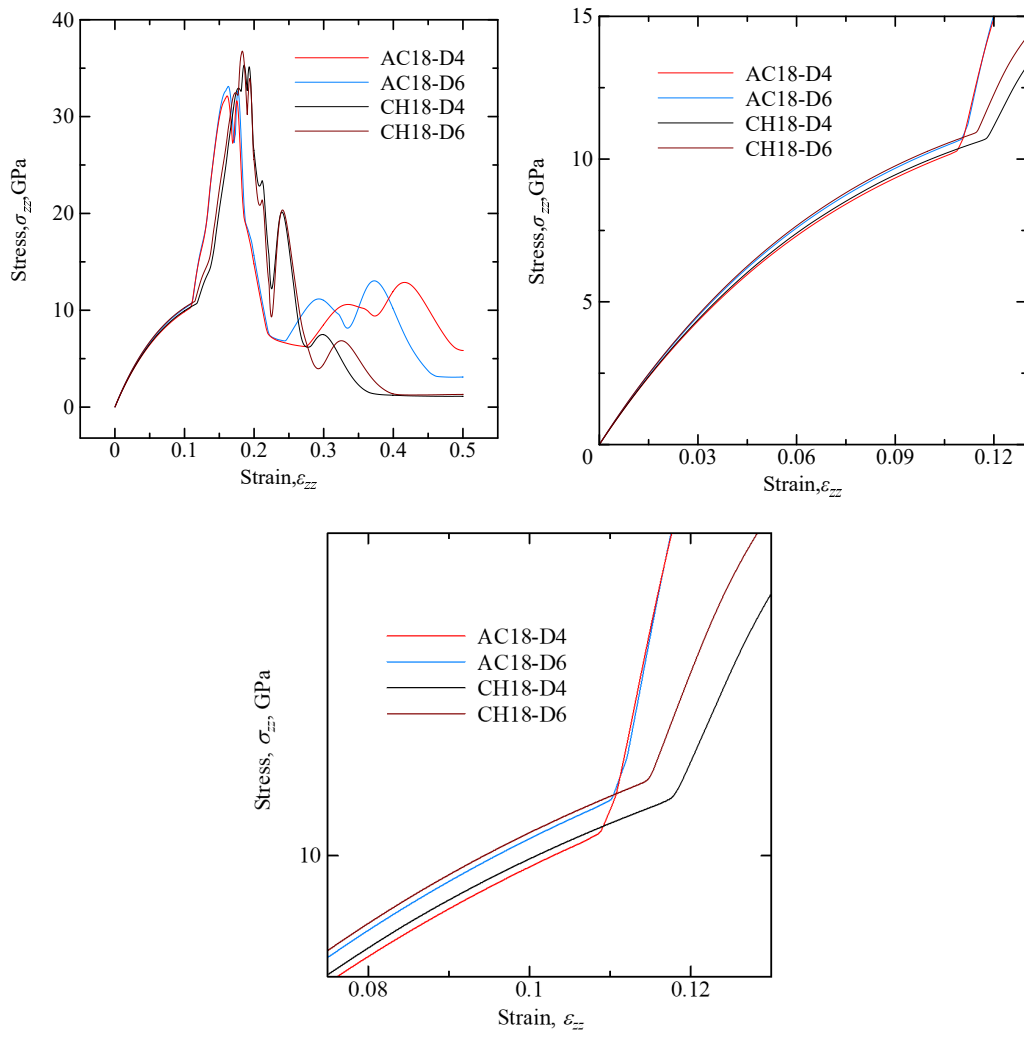


Fig. 5.11 Stress-strain curves of CNCs (changed by tube diameter).

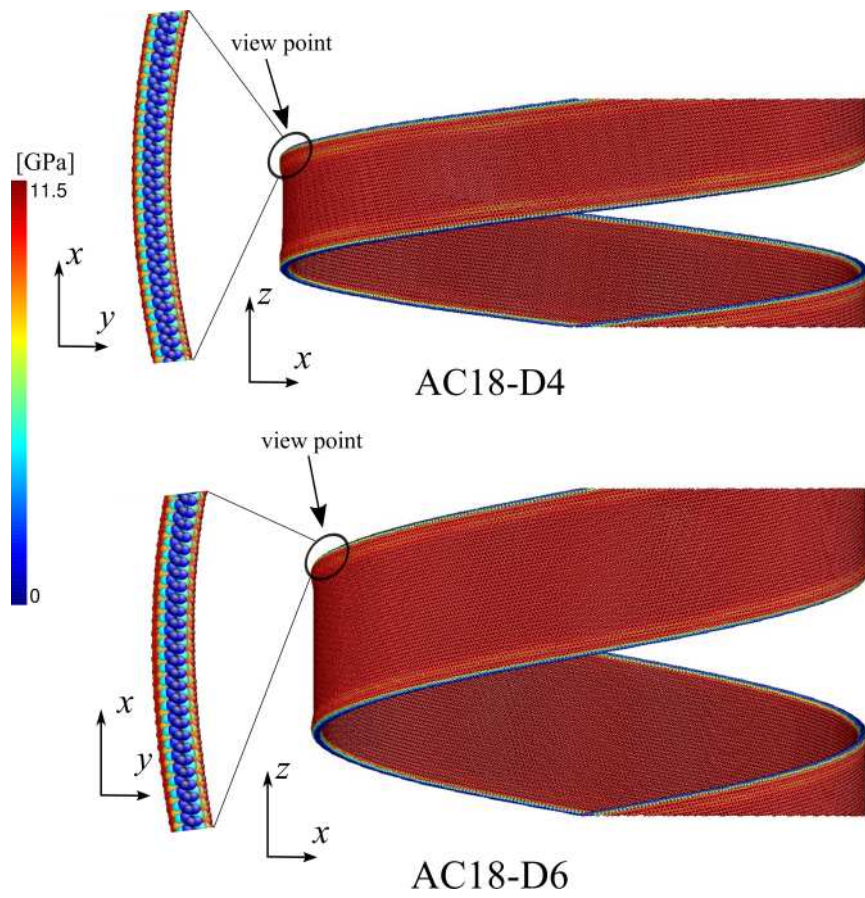


Fig. 5.12 σ_{zz}^a distribution of armchair CNC($D=4,6$).

6 結言

六員環構造のみで構成された、断面が縦長のフラットリボンケーブル状 CNC の安定性と機械特性を AIREBO ポテンシャルによる分子動力学シミュレーションにより検討した。

1. armchair 型, zigzag 型については単位リングを配置し, chiral 型については CNT を線形変換することで初期円形断面の CNC を作成した。
2. 円形断面の CNC を緩和計算すると, コイルの半径差による C-C 結合のひずみを解消するように断面がつぶれ, 座屈や欠陥を生じない条件 (コイル半径やチューブ径など) でフラットリボンケーブル状 CNC が得られる。
3. 安定なフラットリボンケーブル状 CNC のチューブ断面幅はコイル径, チューブ径, カイラリティの条件に関わらず, およそ $0.34[\text{nm}]$ となる。これはグラファイトの層間距離 $0.335[\text{nm}]$ に一致している。
4. zigzag 型は安定するチューブ直径 D の範囲が狭くなった。これは単位リングを等間隔に配置して作成する方法では単位リングの幅が広く, 緩和時に C-C 結合の欠陥を生じやすいためであった。
5. コイル径 r が小さく, チューブ直径 D が大きい場合, 初期構造でのコイル内外のひずみが大きくなりフラットリボンケーブル状 CNC は得られにくくなる。
6. フラットリボンケーブル状 CNC の断面頂点 (同 CNC のコイル半径位置) は, 初期配置で原子間距離が最安定な位置 (無ひずみ位置) である。
7. ひずみ 0.5 までの引張シミュレーションを行った結果, C-C 結合が $1.7 \sim 2.0[\text{\AA}]$ となるひずみ近傍で, AIREBO ポテンシャルの REBO ポテンシャル部のカットオフ関数のため応力が不連続に変化する不自然な応答となった。

8. 7の不連続前の応答は，CNCのカイラリティによる差はほとんどなく引張特性は構造鈍感である．
9. 8の初期応答について，初期チューブ径を大きくするとリボンの縦幅が大きくなり，引張方向の応力を担う原子数が増えて応力ひずみ曲線は僅かに高応力側にシフトした．

chiral型 CNC を作成するために考察した線形変換では欠陥の無い初期配置を作成できるので，armchair型，zigzag型にも適用したかったが今回は時間の関係でできなかった．また，REBOポテンシャルが大ひずみの引張シミュレーションに対応していないので，修正されたSED-REBOポテンシャルでの検討が望まれる．

参考文献

- (1) W. R. Davies, et al., Nature, Vol.171, pp.756 (1953)
- (2) R. T. K. Baker, Nature, Vol.253, pp.377-379 (1975)
- (3) 石川他, 表面技術 Vol.53(3), pp.178-182 (2007)
- (4) 田中他, 大阪府産業技術総合研究所報告, pp.69-75 (2014)
- (5) L. Pan, et al., Science Technology Japan, Vol.65(5), pp369-372 (2002)
- (6) K. Akagi, et al., Physical Review Letters, Vol.74(12), pp.2307-2310 (1995)
- (7) L. Pan, et al., Nanoscale (2017)
- (8) 飯島他, Nano Carbon Handbook, pp.775-781 (2007)
- (9) C. Kuzuya, et al., Chemical Vapor Deposition, pp.57-62 (2002)
- (10) 田中他, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.683-684 (2005)
- (11) L. Z. Liu, et al., Nanoscale Research Letters, (2010)
- (12) J. J. Zhao, et al., Applied Physics Letters, Vol.103, (2013)
- (13) E. Shahini, et al., Diamond and Related Materials, pp154-163 (2017)
- (14) S. P. Ju, et al., Computational Materials Science, pp.92-99 (2014)
- (15) Z. P. Popovic, et al., Contemporary Materials, pp.51-54 (2012)
- (16) 上田, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, (1990) .
- (17) 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)

- (18) S. J. Stuart, et al, Journal Chemical Physics, Vol.112, pp.6472-6486 (2000)
- (19) D. W. Brenner, et al., Journal of Physics, Condensed Matter, Vol.14, pp.783-802 (2002).
- (20) S. Plimpton, Journal of computational physics, Vol.117(1), pp.1-19 (1995)
- (21) R. Perriot, et al, Physical Review B, Vol.88 (2013)

謝辞

本論文を進める上で懇切丁寧なご指導を賜りました屋代如月教授と内藤圭史助教に、心より感謝の意を表します。そして、わからないことがあれば協力してくれた屋代・内藤研究室のメンバーにも心より感謝の意を表します。