

分子動力学法による二層カーボンナノチューブの圧縮解析

COMPRESSIVE SIMULATION OF DOUBLE-WALLED CARBON NANOTUBE
BY MOLECULAR DYNAMICS西村 正臣¹⁾, チュン スリョノ²⁾, 荒井 政大³⁾

Masaomi NISHIMURA, Suryono TJOENG and Masahiro ARAI

- 1) 信州大学工学部機械システム工学科 (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: nishimu@shinshu-u.ac.jp)
2) 信州大学大学院工学系研究科 (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: tjoeng@str1.shinshu-u.ac.jp)
3) 信州大学工学部機械システム工学科 (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: arai@shinshu-u.ac.jp)

In order to discuss a relationship between defect and deformation of carbon nanotube, we have performed compressive simulation of double-walled carbon nanotubes before and after the heat treatment by the molecular dynamics analysis using the adaptive intermolecular reactive empirical bond-order potential. This potential function can describe transitions between covalent bonding interactions and non-bonding ones. After the heat treatment, we can find Stone-Wales defects, point defects and interlayer coupling in the double-walled carbon nanotubes. Young's modulus under the compression is not depending on the presence or absence of these defects, while inhomogeneous structures around these defects affect behavior of local buckling.

Key Words: Molecular Dynamics Simulation, Double-Walled Carbon Nanotube, Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order Potential, Defect, Compression

1. 緒言

カーボンナノチューブ (CNT; Carbon Nanotube)⁽¹⁾ が発見されて以降, 様々な分野においてその電気的特性, 機械的特性, 伝熱特性などに関する研究が行われてきた. その中で, 分子動力学 (MD; Molecular Dynamics) 法による検討も数多くなされている^{(2)~(5)}. しかしながら, その研究の多くが単層 CNT (SWCNT; Single-Walled Carbon Nanotube) を対象としたものであり, 多層 CNT (MWCNT; Multiwalled Carbon Nanotube) や複合材など, 層間原子や他の原子構造との相互作用についても考慮した解析は比較的少ない. 一方で, 高純度 SWCNT の大量生成法は未だ確立されておらず市場に回っている CNT のほとんどは多層構造である. そのため, MD 解析においても SWCNT の研究で得られた多くの知見を基礎として, より複雑な構造を対象とした検討が求められている.

分子動力学法による SWCNT の解析においては, Brenner らの REBO (Reactive Empirical Bond-Order) ポテンシャル⁽⁶⁾ 等により炭素間の共有結合相互作用のみを考慮することで良好な解析結果が得られることが知られている. MWCNT の解析に拡張するには, 層間に生じる非共有結合に関する原子間

相互作用についても考慮する必要があるために, LJ (Lennard-Jones) ポテンシャル等が用いられる. ただし, 結合の変化を考慮するためには, 共有結合と非共有結合の 2 つのポテンシャル関数を接続する必要がある. Stuart らは REBO ポテンシャルを基礎として, 原子配置や結合状態に応じて LJ ポテンシャルを選択的に考慮することで共有結合と非共有結合との変化を表現できる AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order) ポテンシャル⁽⁷⁾ を提案している.

本論文では, AIREBO ポテンシャルを用いた MD 法により, 層間距離の異なる二層 CNT (DWCNT; Double-Walled Carbon Nanotube) を対象として圧縮シミュレーションを行うことにより, その変形特性について検討する. さらに, 熱処理を加えることによって内部に格子欠陥を導入した DWCNT に対しても同様の圧縮シミュレーションを行い, 両者の結果を比較することによって, 変形と格子欠陥との関係についても検討する.

2. 解析条件

MD 法は, 系を構成する個々の原子について運動方程式を作成し, これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である. ある原子 α に作用する力 \mathbf{F}_α は系全体の

ポテンシャルエネルギー E_{tot} の空間座標についての勾配ベクトルから次式のように求められる。

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_\alpha} \quad (1)$$

本研究では、原子間相互作用ポテンシャルに DWCNT 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 ポテンシャル⁽⁷⁾を用いた。AIREBO ポテンシャルの詳細については付録 A に示した。MD 計算の数値積分には Verlet 法を用い、積分時間ステップは 0.1fs とした。また、解析時における温度制御には速度スケール法を用いた。系の温度 T は統計熱力学により系の運動エネルギー K と関連付けられる。

$$T = \frac{2K}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha \mathbf{v}_\alpha \cdot \mathbf{v}_\alpha \quad (2)$$

ここで、 N は系の全原子数、 k_B はボルツマン定数、 $m_\alpha, \mathbf{v}_\alpha$ はそれぞれ原子 α の質量と速度ベクトルである。設定温度が T_c 、上式により求めたある時刻の温度が T のとき、速度スケール法では、各原子の速度 \mathbf{v}_α を $\sqrt{T_c/T}$ 倍することで設定温度に近づける。

内層をカイラル指数 (7,7) の armchair 型 CNT とし、外層を (11,11),(12,12),(13,13) と変化させた 3 つの DWCNT を解析対象とした。初期構造を得るために、全方向自由境界条件の下で、300K に温度制御した MD 計算を 1ps 行った。初期構造の内層および外層の平均半径と長さ、ならびに平均層間距離を表 1 に示す。本論文においては、表 1 に示したカイラル指数を用いて解析対象を区別している。CNT の層間距離はグラファイト層間距離である 3.4nm に近い値⁽¹⁾であることが知られており、(7,7)-(12,12) が最も実際の層間距離に近いモデルと言える。初期構造の両端より 1nm の領域内原子を固定することでチャック部とし、全原子間の軸方向距離を均等に縮めることによって圧縮ひずみを与えた。圧縮時は変形のダイナミクスを妨げないために温度は制御していない。

さらに、熱による構造変化が圧縮変形に与える影響について検討するために 5000K での熱処理を加えた後の DWCNT に対して同様の圧縮シミュレーションを行った。熱処理は、速度スケール法における制御温度を 300K から 5000K まで 10K/fs の割合で上昇させた後に 1.5ps 間保持し、昇温時と同じ割合で制御温度を 300K まで下げるにより行った。ただし、5000K での保持時には始めの 0.1ps だけは温度制御を行い、その後は温度制御を行っていない。熱処理中は両端より 1nm のチャック部を固定することで軸方向長さは一定とした。

3. 解析結果および考察

3.1. 圧縮シミュレーション

図 1 に圧縮により得られた応力-ひずみ関係を示す。ただし、縦軸に示した σ_{zz} の値は z 軸方向の応力成分を評価しているために、座屈や破断が生じた後は軸応力とは対応しないことに注意されたい。また、図 2 に各 DWCNT の初期状態と図 1 中に示した (a)~(g) の各ひずみ点における原子

Table 1 Chirality and initial size of DWCNTs.

Chirality	(7,7) -(11,11)	(7,7) -(12,12)	(7,7) -(13,13)
Inner tube			
Radius [\AA]	4.67	4.72	4.75
Length [\AA]	193.4	193.5	193.1
Outer tube			
Radius [\AA]	7.45	8.23	8.68
Length [\AA]	192.8	193.1	193.8
Interlayer distance [\AA]	2.78	3.30	3.93

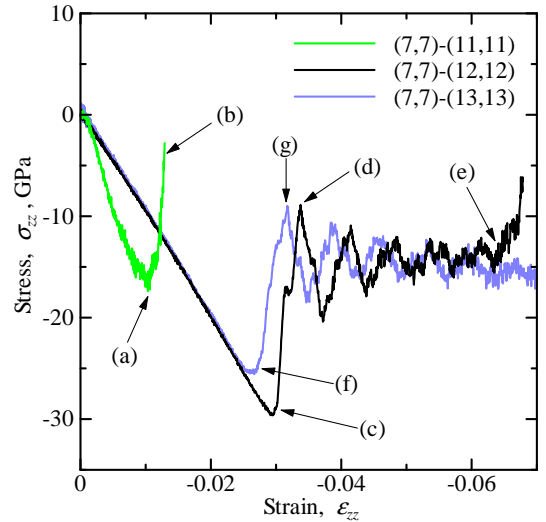


Fig. 1 Stress-strain curves under compressions.

配置を示した。図 2 では、内層のチューブ形状の変化も把握しやすいように、外層と内層の原子を色分けして示している。ヤング率に相当する圧縮初期の傾きは、(7,7)-(12,12) と (7,7)-(13,13) においてはほぼ同じ値であり、およそ 950GPa であった。一方で、(7,7)-(11,11) は他の DWCNT と大きく異なり、非線形的に圧縮応力が増加した後に比較的小きなひずみ (a) において応力が反転した。図 2(a) に示した原子配置を見ると、特徴的なくびれなどは確認できないものの、チューブ表面の原子が全体的に乱れた状態にあることがわかる。さらに、図 2(b) においては、中央部の曲げが生じた箇所から原子構造が崩壊していることが観察できる。この (7,7)-(11,11) においては、後述するように初期状態が非常に不安定であったために変形初期から温度が急増しており、そのために他の 2 つの DWCNT と異なる挙動を示したと考えられる。(7,7)-(12,12) と (7,7)-(13,13) では、圧縮ひずみを与えることにより線形に圧縮応力が大きくなり、それぞれ (c) $\epsilon_{zz} = -0.03$ 、(f) $\epsilon_{zz} = -0.027$ において圧縮応力が増加から減少に転じた。図 2(c), (f) に示すように、それぞれ図中白矢印の部分において外層からくびれが生じていた。このくびれが内層まで進展してチューブ全体が座屈することで図 2(d) および (g) に示したように、中央部が折れ曲がった状態に変化した。その後は、座屈により生じる横方向の振動のために、図 1 の σ_{zz} の値は -15GPa 付近で増減を繰り返す。(7,7)-(13,13) では圧縮

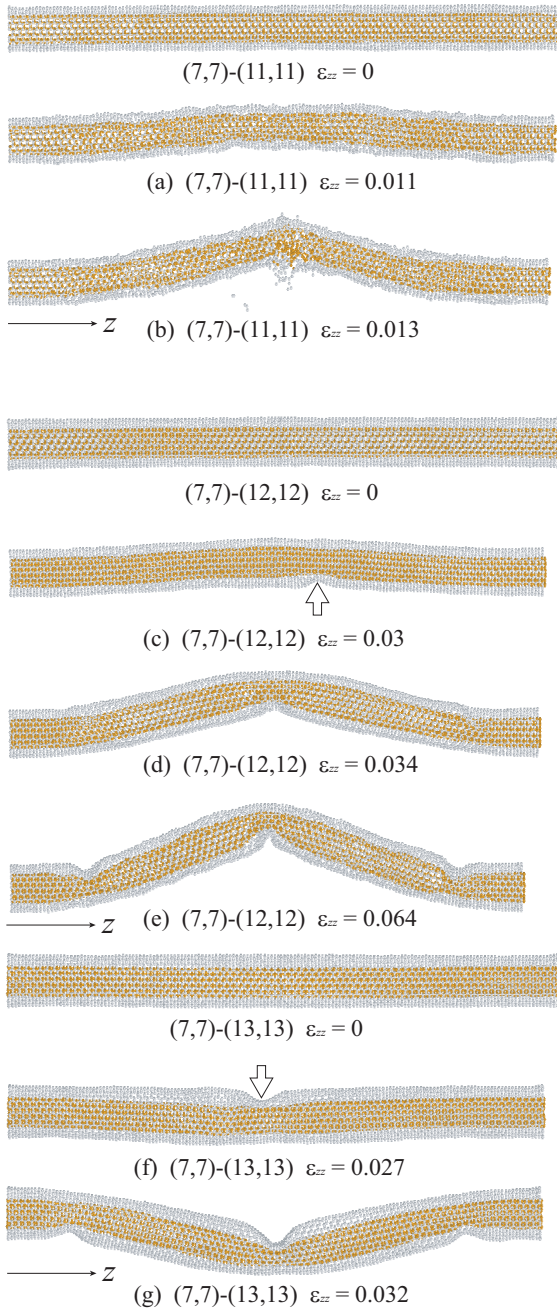


Fig. 2 Snapshots of DWCNTs under compressions.

を停止したひずみ -0.07 まで6員環構造は保たれており、欠陥は生じなかった。一方(7,7)-(12,12)では、収束し始めていた応力振動が引張側に変化する図1(e)付近のひずみにおいて図2(e)に示した中央のくびれ部から6員環構造が崩れて破壊に至った。

図3に圧縮変形下における系の温度変化を示す。(7,7)-(11,11)の系において、圧縮開始直後から温度が急増した。他の2つのDWCNTにおいては座屈が生じるひずみ(c),(f)までは温度変化はわずかであることから、(7,7)-(11,11)の温度急増は圧縮による変化ではないことがわかる。ここで、表1に示した初期構造をみると(7,7)-(11,11)の平均層間距離は 2.8\AA でありグラファイト層間距離の 3.4\AA と比べると極端に

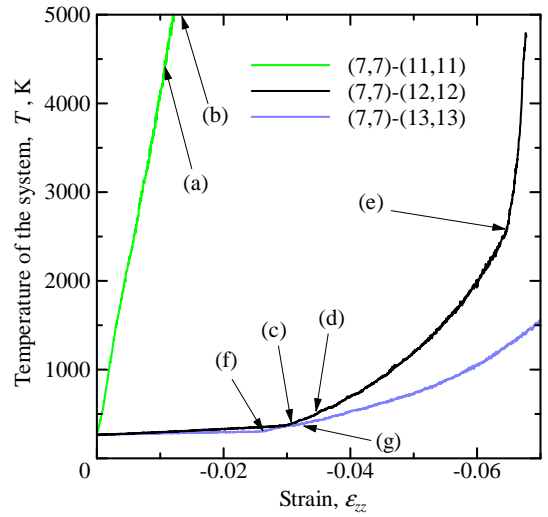


Fig. 3 Changes in the temperature of the system under compressions.

狭い状態である。AIREBOポテンシャル中の非共有結合を表すLJポテンシャルは 3.4\AA より原子間距離が短くなると大きな反力が生じる関数形であるために層間には大きな斥力が生じる。しかしながら、チューブ構造のためにこれ以上離れることができない不整合な状態であるといえる。圧縮を行うまでは速度スケールにより温度制御されていたが、圧縮のために制御条件を取り除いたことによって、この不整合により原子運動が活性化されて温度が急増したものと理解できる。図1(a)に示したように原子構造に乱れを生じ始めるひずみにおいては、系の温度はおよそ 4500K であった。(7,7)-(12,12)と(7,7)-(13,13)においても、座屈が生じた(c)および(f)の後は温度の上昇が活性化される。(7,7)-(12,12)の原子配置が崩れ始める(e)のひずみ点ではおよそ 2500K であった。ただし、(e)においてはくびれた箇所から崩壊が開始しているために、局所温度は系の温度よりも高い状態である。(7,7)-(13,13)においては、圧縮を停止したひずみ -0.07 時点で系の温度は 1500K と低かったために崩壊に至らなかったものと理解できる。

3.2. 熱処理シミュレーション

熱による構造変化について検討するために、前節で圧縮を行う前の初期構造に対して熱処理を行った。ただし(7,7)-(11,11)のチューブは初期構造が不安定であることが前節により示されたので解析対象から除いた。図4に熱処理における応力変化と温度変化を併記し、応力は左軸に、温度は右軸にそれぞれの値を示した。解析中はDWCNTの両端から 1nm の領域を固定しているために、軸方向の長さは変化することはない。そのために、温度を上げることによってz軸方向応力は圧縮側に変化する。 5000K での保持時には応力の変動が見られるが、原子構造の変化との対応は確認できなかった。制御温度を下げることによって圧縮状態にあった応力は低下するが、初期の 300K まで戻すと初期応力よりも引張状態にて収束した。熱処理により得られた原子構造を図5に示し、観察することができた格子欠陥部分を拡大して示した。

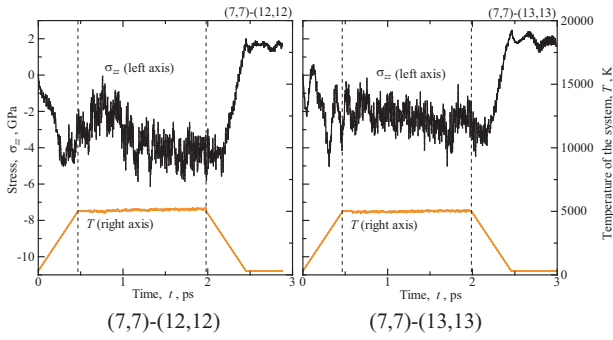


Fig. 4 Change in the stress and the temperature during the heat treatment.

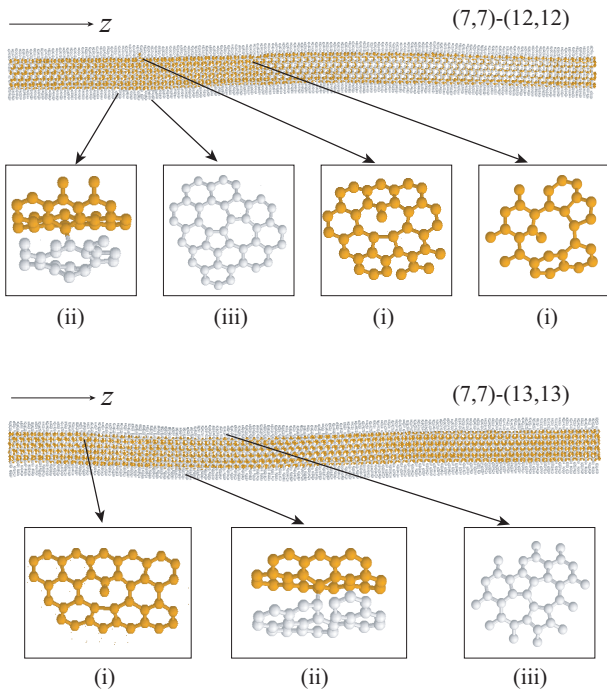


Fig. 5 Snapshots of DWCNTs and defects formed by the heat treatment.

格子欠陥は図中 (i)~(iii) で示すように以下の3種類に分けられる。

- (i) 結合が切断されることによって一つの炭素原子が層の内側もしくは外側に飛び出した点欠陥
- (ii) (i) の点欠陥により飛び出した原子がもう一方の層の原子と共有結合した状態
- (iii) 6員環構造が2つの5員環と7員環構造に変化した Stone-Wales 欠陥⁽⁸⁾

これらの欠陥構造は不均一な状態であるために、欠陥周辺では比較的大きな局所引張応力状態が確認できた。ただし、その値を差し引いても図4で収束した残留引張応力は解消されなかった。すなわち、今回の熱処理によって生じる残留引張応力は初期構造と異なる格子欠陥のみで説明できるものではないといえる。残留応力については、温度制御の昇温/冷却速度が大きすぎた等の熱処理条件による影響の可能性がある。欠陥の導入を目的として今回の熱処理条件を用いたが、

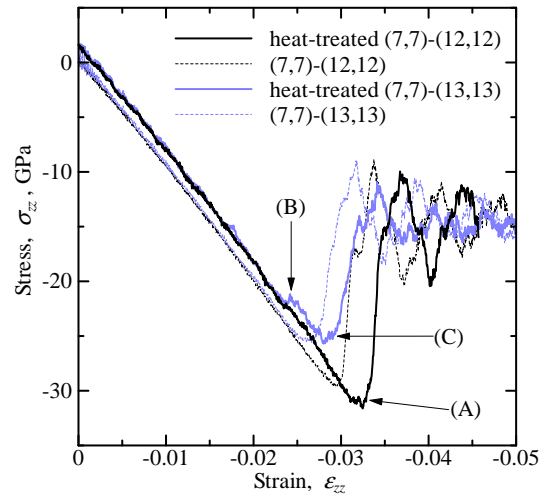


Fig. 6 Stress-strain curves of heat-treated DWCNTs under compression.

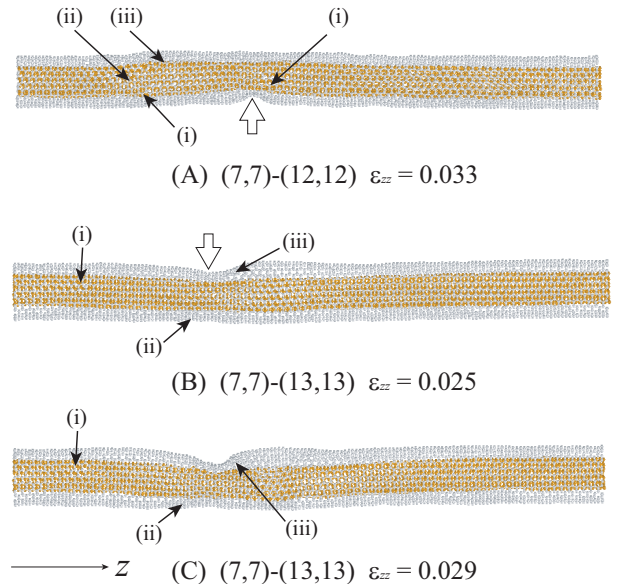


Fig. 7 Snapshots of heat-treated DWCNTs under compressions.

熱処理条件についての詳細な検討は今後の課題である。

3.3. 熱処理後の圧縮シミュレーション

前節にて得られた格子欠陥を含むDWCNTを対象として、3.1節と同条件にて行った圧縮により得られた応力-ひずみ関係を図6に示す。比較のために、図1に示した熱処理前の結果を図中破線にて示した。前節で示したように熱処理により残留引張応力が生じたために、実線で示した熱処理後と破線で示した熱処理前では初期応力がわずかに異なる。ただし、いずれのDWCNTにおいても応力-ひずみ曲線の初期の傾きはほぼ同じであり、ヤング率に大きな違いはなかった。座屈が生じるひずみと応力には違いがあり、(7,7)-(12,12)と(7,7)-(13,13)のどちらにおいても、熱処理後の方がわずかに高ひずみ側で座屈が生じた。変形挙動と格子欠陥との関係について検討するために、原子配置の変化を検討したのが図7である。図7は図6中に示した(A)~(B)のひずみ点における原子配置を示している。さらに格子欠陥の位置を図5に用い

た (i)~(iii) の指標で示した. (7,7)-(12,12) のモデルにおいては図 7(A) の白矢印で示した中央部付近からくびれが生じることによって応力が反転した. このくびれ部付近の内層には (i) の点欠陥が存在しており, 原子が内側に入り込んだ状態にあった. そのために, 付近の層間に生じる斥力が小さくなりくびれ開始点となった可能性がある. (7,7)-(13,13) においては, 座屈が生じる前の図 6(B) において, 応力-ひずみ曲線が不連続に変化していた. これは, 図 7(B) 白矢印に示すように外層のみにくびれが生じることによってもたらされていた. その後, くびれが進展して図 7(C) に示すように内層にもくびれが生じることによって応力は反転した. 図 7(B) においてくびれが生じた白矢印の箇所は比較的中央部から離れており, (ii) の層間共有結合の対面において (iii) の Stone-Wales 欠陥に沿うようにくびれが生じていた. (7,7)-(13,13) の DWCNT は層間距離が大きく, 層間に生じる力の不均一性が生じやすいことから, 最も層間距離が離れた箇所の付近からくびれが生じるものと考えられる. 欠陥がない場合は, 図 2(f) に示したように最も摂動が大きな中央部からくびれが生じる. 一方で, 図 5(ii) に示したように層間結合が存在すると, 結合がある側に内層が引き寄せられるためにその対面の層間が相対的に大きくなり, くびれの開始点となったものと考えられる. さらに, 図 7(C) を注意深く観察すると外層のくびれが非対称であり, (iii) の Stone-Wales 欠陥がある側のくびれ量が少ないことが確認できる. これにより, Stone-Wales 欠陥の存在によりくびれの進行が抑えられたことで, 図 6(B) のくびれが生じた時点で座屈に至らなかった可能性が示唆される. 以上のように, 格子欠陥や層間結合の存在はヤング率などのマクロな応答には大きな影響を与えることはないが, 欠陥の存在による不均一性が不安定変形の開始や進展に影響を与えることが示唆された.

4. 結言

共有結合の相互作用ポテンシャルのみでは評価できない 2 層以上の MWCNT における層間の相互作用を検討するために, AIREBO ポテンシャルによる分子動力学法を用いて層間距離を変化させた DWCNT の圧縮シミュレーションを行った. さらに, 変形挙動と格子欠陥との関係を検討するために, 熱処理を加えた DWCNT に対しても同様の圧縮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) 極端に層間距離が狭い DWCNT においては層間に大きな斥力が生じるが, チューブ構造のために離れることができずに不整合が生じる. これにより原子の運動が活性化され, 温度が急増して結合が崩壊した.
- (2) (1) の不整合が生じていない DWCNT においては, 層間幅によるヤング率の違いはなかった. 圧縮により中央部付近の外層が先にくびれを生じ, それが内層に進展することによってチューブ全体は座屈に至った.
- (3) 座屈後においても 6 員環構造は保たれていたが, 変形を続けて温度が高温に達すると, くびれた部分から原子構造が崩壊した.

(4) 熱処理を与えることによって, 一部の 6 員環構造が Stone-Wales 欠陥や点欠陥に変化した. また, 欠陥が生じることによって層間に新たな共有結合が生じた箇所も確認された.

(5) 熱処理後の格子欠陥を含む構造に対する圧縮においては, 熱処理前とヤング率などのマクロ応答には大きな違いはなかったが, くびれの開始点や進展挙動が格子欠陥の存在によって異なることが明らかになった.

最後に, 本研究は, 文部科学省の「長野県全域地域イノベーションクラスタープログラム」の支援を受け実施したものであり, 関係者各位に感謝いたします.

付録 A. AIREBO ポテンシャル

AIREBO ポテンシャル⁽⁷⁾ の系全体のポテンシャルは以下のように表される.

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \sum_{j>i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{kijl}^{\text{tors}} \right] \quad (\text{A1})$$

ここで, E_{ij}^{REBO} は共有結合を表す Brenner ら⁽⁶⁾ の REBO ポテンシャル, E_{ij}^{LJ} は非共有結合を表す 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. 以下にそれぞれのポテンシャル項について概説する. 式中のパラメーターやスプライン関数に必要な値については, Stuart ら⁽⁷⁾ と同じ値を用いたのでそちらを参考にされたい.

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.

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = V_{ij}^{\text{R}} + b_{ij} V_{ij}^{\text{A}} \quad (\text{A2})$$

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⁽⁶⁾ に従い,

$$V_{ij}^{\text{R}} = w_{IJ}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{IJ}}{r_{ij}} \right] A_{IJ} e^{-\alpha_{IJ} r_{ij}} \quad (\text{A3})$$

$$V_{ij}^{\text{A}} = -w_{IJ}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{IJ}^{(n)} e^{-\beta_{IJ}^{(n)} r_{ij}} \quad (\text{A4})$$

と定式化される. ここで, Q_{IJ} , A_{IJ} , α_{IJ} , B_{IJ} , β_{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. 以後, 上記のように大文字の添え字で示した値は原子種の組み合わせで変化する値を意味する. $w_{IJ}(r_{ij})$ は重み関数であり,

$$w_{IJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < r_{IJ}^{\text{min}}) \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - r_{IJ}^{\text{min}}}{r_{IJ}^{\text{max}} - r_{IJ}^{\text{min}}}\right) & (r_{IJ}^{\text{min}} < r_{ij} < r_{IJ}^{\text{max}}) \\ 0 & (r_{ij} > r_{IJ}^{\text{max}}) \end{cases} \quad (\text{A5})$$

原子間距離 r_{ij} によって式 (A2) のポテンシャルが生じる範囲を定めている. 炭素-炭素間では, 原子間距離 r_{ij} の値が $r_{\text{CC}}^{\text{max}} = 2.0 \text{ \AA}$ 以上においては $E_{ij}^{\text{REBO}} = 0$ の値をとる.

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.

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ji}^{\sigma\pi} + \pi_{ij}^{\text{rc}} + \pi_{ij}^{\text{dh}}] \quad (\text{A6})$$

$p_{ij}^{\sigma\pi}, p_{ji}^{\sigma\pi}$ 項は共有結合による相互作用を表しており、

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} w_{IK}(r_{ik}) g_I(\cos\theta_{jik}) e^{\lambda_{jik}} + P_{ij} \right]^{-1/2} \quad (\text{A7})$$

と定義される。 θ_{jik} は原子 i, j 間のベクトル \mathbf{r}_{ij} と原子 i, k 間のベクトル \mathbf{r}_{ik} とが成す結合角であり、 g は結合角に依存した関数である。 また、 λ_{jik} は HH 結合を考慮するための変数であり、炭素のみの結合においては 0 である。 さらに、 P_{ij} は以下に示す原子 i の炭素原子もしくは水素原子との共有結合次数 N_{ij}^C, N_{ij}^H に依存した変数であり、2変数スプライン関数として与えられる。

$$N_{ij}^C = \left(\sum_{k \neq i} \delta_{KC} w_{IK}(r_{ik}) \right) - \delta_{JC} w_{IJ}(r_{ij}) \quad (\text{A8})$$

ここで、 δ_{KC}, δ_{JC} はクロネッカーのデルタであり、原子 k もしくは j の原子種が炭素 C の場合のみ $\delta = 1$ の値をとる。 共役効果を考慮するための項 π_{ij}^{rc} は $N_{ij}^C, N_{ij}^H, N_{ij}^{\text{conj}}$ に依存する3変数スプライン関数として与えている。 ここで、 N_{ij}^C, N_{ij}^H は式 (A8) に従う共有結合次数であり、 N_{ij}^{conj} は $i-j$ 間結合の共役状態を計る指標である。 式 (A6) の最後の項は、以下に示すように二面角 ω_{kijl} に依存した値である。

$$\pi_{ij}^{\text{dh}} = T_{IJ}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{\text{conj}}) \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j} (1 - \cos^2 \omega_{kijl}) \times w_{IK}(r_{ik}) w_{JL}(r_{jl}) \quad (\text{A9})$$

ここで、 T_{IJ} は r_{ij}^{rc} と同じく $N_{ij}^C, N_{ij}^H, N_{ij}^{\text{conj}}$ の3変数スプライン関数であり、二面角は以下で定義される。

$$\cos \omega_{kijl} = \frac{\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{ik}}{|\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{ik}|} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jl}}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jl}|} \quad (\text{A10})$$

非共有結合を表現する E_{ij}^{LJ} は以下の式で表される。

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{IJ}^{\text{LJ}}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{IJ}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (\text{A11})$$

V_{ij}^{LJ} は一般的な LJ ポテンシャル形であり、

$$V_{IJ}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A12})$$

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。 スwitchング関数は

$$S(t) = \begin{cases} 1 & (t < 0) \\ 1 - t^2(3 - 2t) & (0 < t < 1) \\ 0 & (t > 1) \end{cases} \quad (\text{A13})$$

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{IJ}^{\text{LJmin}}}{r_{IJ}^{\text{LJmax}} - r_{IJ}^{\text{LJmin}}}, \quad t_b(b_{ij}^*) = \frac{b_{ij}^* - b_{IJ}^{\text{min}}}{b_{IJ}^{\text{max}} - b_{IJ}^{\text{min}}} \quad (\text{A14})$$

と表される。 ここで、 b_{ij}^* は式 (A6) によって得られる値であるが、非共有結合を考慮すべき i, j 間の距離は b_{ij} を求めるには大きすぎるために、 $b_{ij}^* = b_{ij}|_{r_{ij}=r_{IJ}^{\text{min}}}$ と仮定して求める。 相互接続関数 C_{ij} は

$$C_{ij} = 1 - \max\{w_{IJ}(r_{ij}), w_{IK}(r_{ik})w_{KJ}(r_{kj}), \forall k, w_{IK}(r_{ik})w_{KL}(r_{kl})w_{LJ}(r_{lj}), \forall k, l\} \quad (\text{A15})$$

と表され、原子 i と j が共有結合距離内にあるか、原子 k, l の2つ以内の原子を介して共有結合で接続されている時には $C_{ij} = 0$ となり式 (A11) の LJ ポテンシャルは作用しない。

AIREBO ポテンシャルの最後の項 E_{ij}^{tors} は二面角 ω_{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。

$$E_{ij}^{\text{tors}}(r_{kijl}) = w_{KI}(r_{ki})w_{IJ}(r_{ij})w_{JL}(r_{jl})V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) \quad (\text{A16})$$

$V^{\text{tors}}(\omega_{kijl})$ は以下で表され、

$$V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) = \frac{256}{405} \epsilon_{KIJL} \cos^{10}(\omega_{kijl}/2) - \frac{1}{10} \epsilon_{KIJL} \quad (\text{A17})$$

ここで、 ϵ_{KIJL} は二面角を形成する原子 k, i, j, l の原子種の並びによって決まる定数である。

参考文献

- (1) S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**(1991), pp. 56–58.
- (2) S.J.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Odegard, D.W. Brenner and T.S. Gates: The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation. *Composites Science and Technology*, **63**(2003), pp. 1655–1661.
- (3) 尾方成信, 花生洋平, 渋谷陽二: 分子動力学による Stone-Wales 欠陥を有する単層カーボンナノチューブの熱伝導率の評価, *材料*, **55**(2006), pp. 754–759.
- (4) Y. Shibutani and S. Ogata: Mechanical integrity of carbon nanotubes for bending and torsion, *Modelling and Simulation in Material Science and Engineering*, **12**(2004), pp. 599–610.
- (5) Z. Wang and L. Philippe: Deformation of doubly clamped single-walled carbon nanotubes in an electrostatic field, *Physical Review Letters*, **102**(2009), p. 215501.
- (6) 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 energy expression for hydrocarbons, *Journal of Physics Condensed Matter*, **14**(2002), pp. 783–802.
- (7) 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.
- (8) A.J. Stone and D.J. Wales: Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species, *Chemical Physics Letters*, **128**(1986), pp. 501–503.