

## 波状カーボンナノチューブの座屈挙動

## —波数とカイラリティの影響—

BUCKLING BEHAVIOR OF WAVY CARBON NANOTUBES  
-EFFECTS OF THE WAVENUMBER AND CHIRALITY-川地 正樹<sup>1)</sup>, 木下 佑介<sup>2)</sup>, 大野 信忠<sup>3)</sup>

Masaki KAWACHI, Yusuke KINOSHITA and Nobutada OHNO

- 1) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: kawachi@mml.mech.nagoya-u.ac.jp)  
 2) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: kinoshita@mech.nagoya-u.ac.jp)  
 3) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: ohno@mech.nagoya-u.ac.jp)

In this study, the effects of the wavenumber and chirality on the compressive buckling behavior of wavy carbon nanotubes (CNT) with multiple Stone-Wales defects have been investigated using molecular mechanics simulations with the adaptive intermolecular reactive empirical bond-order potential. The key findings are that the wavy CNT models exhibit a buckling point regardless of the wavenumber and chirality, and show nearly the same buckling stresses as their pristine straight counterparts. It is also found that, after buckling, the compressive stress of the wavy armchair CNT model decreases with increasing compressive strain, because of deformation of the cross-section from circular to ellipsoidal cylinder.

**Key Words:** Carbon nanotube, Wavy geometry, Buckling, Molecular mechanics

## 1. 緒言

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube | CNT) <sup>(1)</sup> は従来の固体材料と比較して高い比強度を有しており, 様々な応用が期待されている. 具体的には, CNT のヤング率と引張強度は, それぞれ約 1TPa, 100GPa という非常に高い値を示すことから, 複合材料の強化材, ナノプローブおよび MEMS/NEMS への応用が研究されている <sup>(2)-(6)</sup>. これらの機械的な破損や破壊を避けるために, CNT の軸方向圧縮特性を知ることは重要である. しかしながら, 大きなアスペクト比を有するチューブを軸方向に垂直に圧縮して反力を測定することは困難であるため, 独立した 1 本の CNT に対する軸方向圧縮試験は少ない <sup>(7)(8)</sup>.

実験的にナノマテリアルの機械的特性を評価することが困難な場合, 原子シミュレーションが有効な手段となる. 分子動力学 (Molecular dynamics | MD) と分子力学 (Molecular mechanics | MM) シミュレーションを用いて, 単層 CNT (Single-walled CNT | SWCNT) と多層 CNT (Multi-walled CNT | MWCNT) の軸方向圧縮解析が複数行われており <sup>(9)</sup>, 例えば, Sears らは, MM シミュレーションを用いて無欠陥 SWCNT

と MWCNT の軸方向座屈挙動を解析している <sup>(10)(11)</sup>. そして, アスペクト比が小さい場合はシェル座屈が, 大きい場合はコラム座屈が現れ, 後者の場合の座屈ひずみは Euler の座屈理論値とよい一致を示すことを報告している. 無欠陥 CNT だけでなく, Vacancy や Stone-Wales (SW) 欠陥 (Fig.

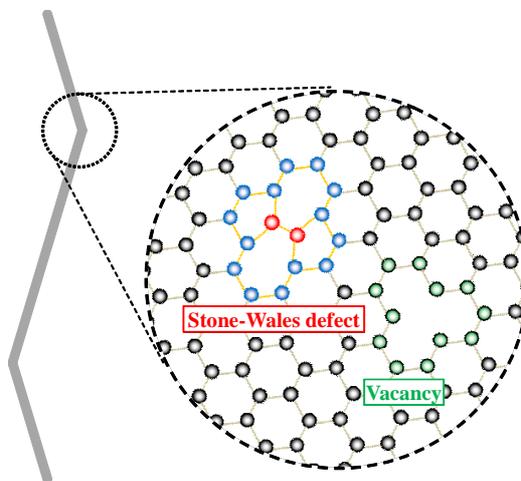


Fig. 1 Schematics of part of an experimentally observed CNT <sup>(7)(8)</sup>, which has multiple SW defects or vacancies.

Table 1 Equilibrium length  $L$ , diameter  $D$  and amplitude  $A$  of the wavy and straight models.

		$L$ (nm)	$D$ (nm)	$A$ (nm)	$L/D$	$L/A$
(a) Wavy	Zigzag_long1	19.712	0.470	0.100	41.9	197.1
	Zigzag_long2	19.616	0.470	0.097	41.7	202.2
	Zigzag_short1	9.733	0.470	0.097	20.7	100.3
	Armchair_short1	10.471	0.542	0.111	19.3	94.0
(b) Straight	Zigzag_long	19.809	0.470	-	42.1	-
	Zigzag_short	9.830	0.470	-	20.9	-
	Armchair_short	10.569	0.542	-	19.5	-

1) を含む CNT の解析も行われている．Xin らは，Vacancy を有する SWCNT の軸方向圧縮解析を行い，その圧縮強度が温度変化に依存しないことを報告している<sup>(12)</sup>．他の研究者によっても欠陥を有する CNT の解析は行われているが，それらの CNT には 1ヶ所（同一円周上）にしか欠陥が存在しない<sup>(12)–(18)</sup>．しかしながら，実際の CNT は複数の欠陥が存在する．Figure 1 は，Yap らによって観察された MWCNT の SEM 画像の模式図である<sup>(7)(8)</sup>．実験によって観察される CNT は巨視的に波状（複数の屈曲）であり，チューブの屈曲は主として SW 欠陥によりもたらされる<sup>(19)(20)</sup>．

そこで，著者らは，MM シミュレーションを用いて，異なる波形，波長および振幅を有する波状 SWCNT の軸方向圧縮応力-ひずみ関係と変形プロセスを解析した<sup>(21)</sup>．波状 CNT は複数の SW 欠陥を異なる高さに配置することで再現し，チューブ重心に対して非対称なモデルと対称なモデルを解析した．結果として，非対称波状 CNT は座屈点を示さず，その圧縮応力は無欠陥 CNT の座屈応力に漸近した．一

方，点対称波状 CNT は座屈点を示し，その座屈応力は無欠陥 CNT のそれとよい一致を示した．また，波状 CNT の軸方向圧縮強度は，波形，波長および振幅に依存せず，Euler の座屈理論を用いて予測可能であることが明らかとなった．

しかし，前報<sup>(21)</sup>において解析された波状 CNT のカイラル指数は (6, 0) Zigzag 型のみであり，波数も 1 である．一方，実際の CNT は様々なカイラリティと波数を有する．そこで，本研究では，MM シミュレーションを用いて，波数 2 の (6, 0) Zigzag 型点対称波状 SWCNT および波数 1 の (4, 4) Armchair 型点対称波状 SWCNT の軸方向圧縮変形解析を行い，波状 CNT の圧縮座屈挙動に及ぼす波数とカイラリティの影響を明らかにする．

## 2. 解析方法

Figure 2 (a) は，波状 CNT の解析モデルの模式図とスナップショットを示す．SW 欠陥挿入箇所の屈曲角  $\alpha$  は約  $7^\circ$  である．(6, 0) SWCNT に 6 つの SW 欠陥を挿入した点対称

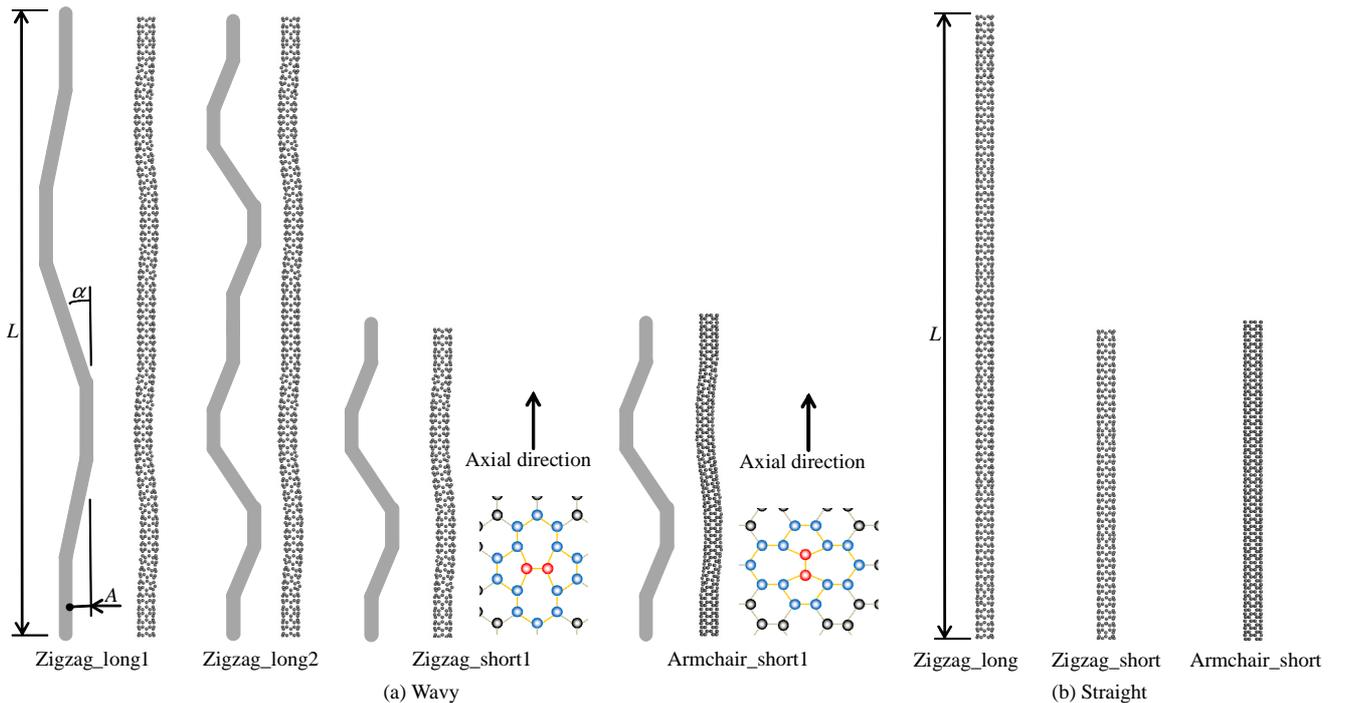


Fig. 2 Schematics and snapshots of the simulation models.

Wavy\_Zigzag\_long1 モデル (波数 1) を基準として、波数の影響を解析するために、波数を倍にした Wavy\_Zigzag\_long2 モデルを用意した。また、カイラリティの影響を解析するために、Wavy\_Zigzag\_short1 モデルとカイラル指数 (4, 4) の Wavy\_Armchair\_short1 モデルを用意し、両者の長さ  $L$ 、直径  $D$  および振幅  $A$  はほぼ同じにした。比較のために、それぞれの無欠陥直管 CNT も解析した (Fig. 2 (b))。それぞれの寸法を Table 1 に示す。最隣接原子間距離  $a$  を 0.142nm, チューブ肉厚  $t$  をグラファイトの層間距離である 0.335nm とした。なお、カイラル指数が  $(m, n)$  であるチューブの直径  $D$  は、以下の式で算出できる。

$$D = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2}$$

本解析は、AIREBO ポテンシャル<sup>(22)</sup> を用いた分子力学法により行った。上下端の原子を完全固定し、軸方向応力が  $10^{-2}$  GPa 以下になるまでチューブ全体を伸縮させ、無負荷安定状態を決定した。圧縮変形解析では、軸方向を  $z$  方向とし、指定の圧縮ひずみになるように上端の原子のみを  $-z$  方向に変位させた後、両端を完全固定した上で構造緩和を行った。直管、波状にかかわらず、long, short モデルのひずみ増分をそれぞれ、0.0005, 0.002 とし、圧縮ひずみ  $\varepsilon = 0.02, 0.08$  になるまで行った。緩和計算は FIRE アルゴリズム<sup>(23)</sup> を基にし、long, short モデルでそれぞれ、原子に働く各方向の力が 1.6, 16fN 以下になるまで行った。座屈点と座屈モード解析のために、併せて不安定性解析<sup>(24)(25)</sup> も行った。原子系の不安定性解析では、安定/不安定がポテンシャル関数の原子座標に関する二次微分行列 (Hessian 行列  $|H|$ ) の正値性によって決定される。Hessian 行列の固有値は、原子系に任意の微小位置変化を与えた場合のエネルギー曲面の主曲率を表し、Hessian 行列の最小固有値が正である間は原子系が安定であり、0 に達すると不安定となる。本解析では、最小固有値が 0 に達した点を座屈点と判断した。なお、各固有値に対する固有ベクトルが変形モード (座屈モード) に相当する。

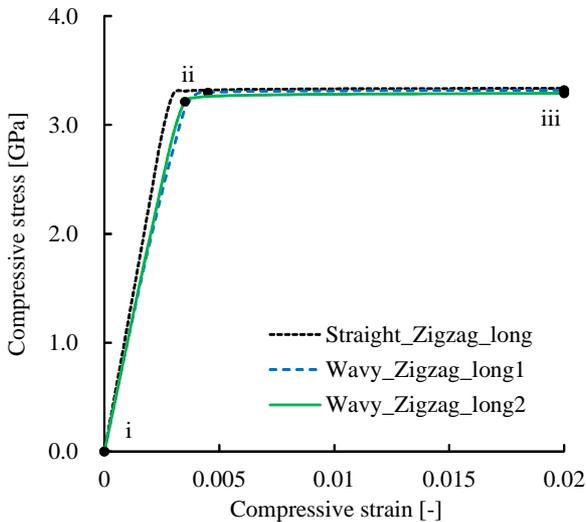


Fig. 3 Compressive stress-strain curves of Zigzag\_long models.

### 3. 解析結果

#### 3.1. 波数の影響

Figure 3 は、Zigzag\_long モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す。圧縮変形が進むと、点 ii ( $\varepsilon = \varepsilon_c$ ) で Wavy\_Zigzag\_long1 と Wavy\_Zigzag\_long2 の最小固有値はそれぞれ 0 に達した。すなわち、Wavy モデルは波数にほとんど依存せずに座屈点

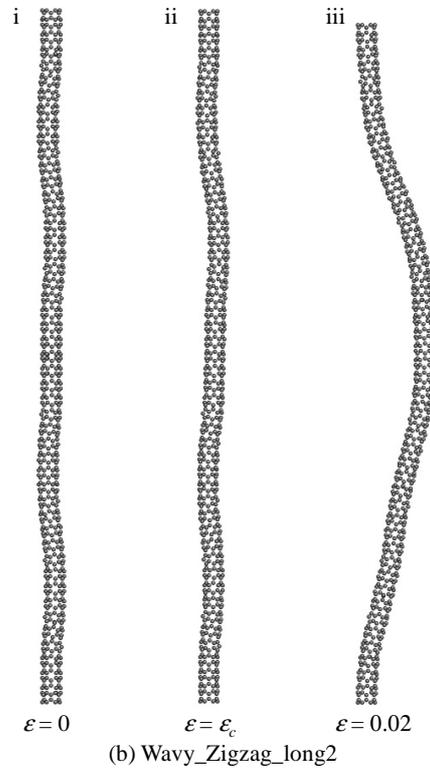
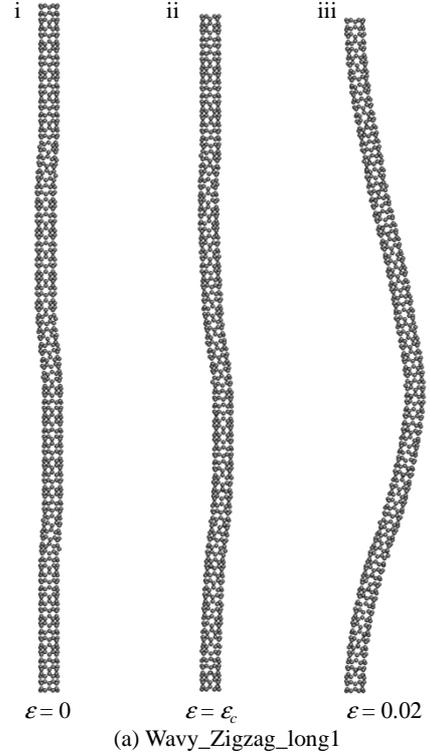


Fig. 4 Snapshots of the Zigzag\_long wavy models during axial compression, where the roman numerals correspond to those in Fig. 3.

を示し、その応力は Straight モデルのそれと良く一致した。同様に、前報<sup>(21)</sup>でも述べたように、Wavy\_Zigzag\_short1 と Straight\_Zigzag\_short モデルはほぼ同じ座屈応力を示し、Wavy モデルと Straight モデルの座屈応力のよい一致は Armchair モデルにおいてもみられた。また、同じく前報<sup>(21)</sup>で考察したとおり、long モデルに対して長さが半分の short モデルの座屈応力と座屈ひずみの値は、long モデルの約 4 倍となり、Euler の座屈理論と一致した。

Figure 4 は、圧縮前、座屈点および座屈後における Wavy\_Zigzag\_long1 と Wavy\_Zigzag\_long2 のスナップショットを示す。どちらのモデルも座屈前までは初期波形の点対称性を保ったまま振幅が増大し (Fig. 4 i → ii)、座屈後は波長が増大して非点対称な C 型に変化した (Fig. 4 iii)。

波数が増えても C 型に座屈する原因を明らかにするために、不安定性解析を行った。Figure 5 は、Wavy\_Zigzag\_long2 モデルにおける圧縮ひずみの増加に伴う固有値の変化と、各固有値の固有モードの模式図を示す。圧縮変形により固有値が 0 に達すると、その固有値に対応する固有モードで不安定変形することを意味する。最小固有値 (1st mode) は、Fig. 3 に示す座屈点 (ii :  $\varepsilon = \varepsilon_c$ ) で 0 に達し、その固有モードは長波長座屈の C 型である。この座屈モードは、Fig. 4(b) iii に示す実際の変形とも一致している。一方、S 型および初期波形の固有モード (短波長座屈) に対応する固有値は、最小固有値から数えてそれぞれ 2 番目 (2nd mode) と 4 番目 (4th mode) であり、0 に達していない。そのため、Wavy\_Zigzag\_long2 モデルは C 型の座屈モードを示したといえる。

周期固体が長波長座屈モードに分岐し得ることは、すでに

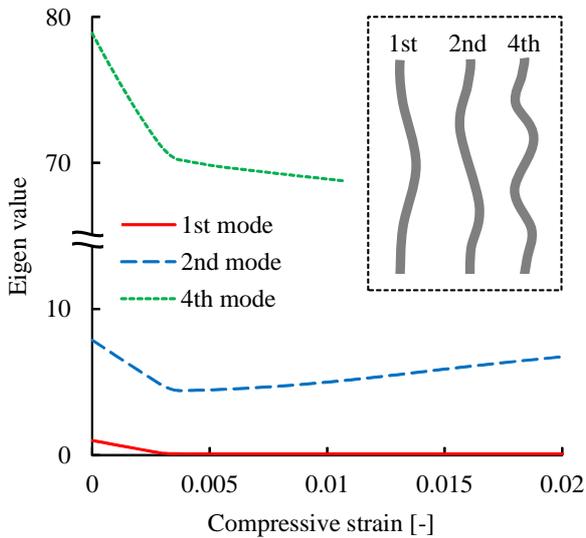


Fig.5 Eigenvalues corresponding to the 1st (C-shaped), 2nd (S-shaped) and 4th (initial waveform) eigenmodes of the Zigzag\_long2 wavy model as a function of the axial compressive strain; the inserted figure schematically illustrates the 1st, 2nd and 4th eigenmodes of the Zigzag\_long2 wavy model.

連続体力学の分野で明らかにされている<sup>(26)(27)</sup>。したがって、原子シミュレーションでも連続体力学と同様の座屈分岐挙動を示し得るといえる。

### 3.2. カイラリティの影響

Figure 6 は、Wavy\_Zigzag\_short1 モデルと、それとほぼ同寸法の Wavy\_Armchair\_short1 モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す。Wavy\_Armchair\_short1 モデルもチューブ重心に対して点対称であるため、座屈点を示し、C 型に座屈した。また、座屈点 (Fig. 6 iii) において、両者の応力 (座屈応力) は良い一致を示したことから、波状 CNT の座屈応力に対するカイラリティの影響は小さいといえる。一方、座屈後の応力-ひずみ関係において、Wavy\_Armchair\_short1 モデルの圧縮応力は、Wavy\_Zigzag\_short1 のそれと比較して大きな減少を示している (Fig. 6 iii → iv → v)。

Wavy\_Armchair\_short1 モデルの座屈後の挙動の原因を明らかにするために、チューブ下端に最も近い屈曲部の断面形状の変化に注目した (Figure 7)。Figure 7 より、Armchair モデルの断面が円形から楕円に変化していることが観察される。Figure 7 に示す断面形状の寸法を用いると、中空円筒と中空楕円筒の断面積  $S_c$ ,  $S_e$  と、 $y$  軸に関する断面二次モーメント  $I_c$ ,  $I_e$  はそれぞれ、

$$S_c = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2), S_e = \frac{\pi}{4}(BH - bh)$$

$$I_c = \frac{\pi}{64}(D^4 - d^4), I_e = \frac{\pi}{64}(BH^3 - bh^3)$$

である。変形によって  $B = D + \delta$  の関係があるとし ( $\delta > 0$ )、変形前後で断面積およびチューブ肉厚  $t$  が変化しないと仮定すると、 $S_c = S_e$  より、中空楕円の断面二次モーメントは、

$$I_e = I_c - \frac{\pi\delta}{16}(D^2 + \delta^2)t$$

となる。上式において第 2 項は常に負なので、断面が円形から楕円形に変化することで断面二次モーメント、しいては曲げこわさが低下し、それに伴って応力が減少したと考えられる。

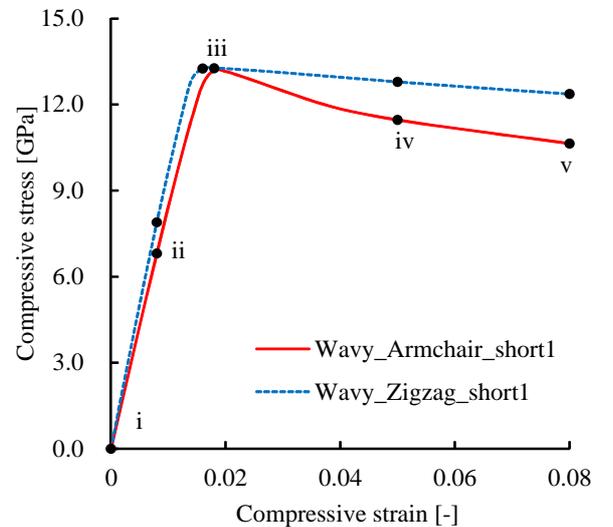


Fig.6 Compressive stress-strain curves of Armchair\_short1 and Zigzag\_short1 wavy models.

#### 4. 結言

本研究では、分子力学シミュレーションを用いて、異なる波数およびカイラリティを有する波状 SWCNT の軸方向圧縮変形解析を行い、波状 CNT の圧縮座屈挙動に及ぼす波数とカイラリティの影響を解析した。波状 CNT は波数とカイラリティに依存せずに座屈点を示し、その座屈応力は無欠陥直管 CNT のそれと良い一致を示した。また、屈曲部の断面形状が円形から楕円形に変化することが原因で、座屈後の Wavy\_Armchair モデルの圧縮応力はひずみの増加に伴って減少した。

#### 参考文献

- (1) S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354**(1991) pp. 56–58.
- (2) M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, **381**(1996) pp. 678–680.
- (3) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, **287**(2000) pp. 637–640.
- (4) B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, H. D. Espinosa, Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, *Nature Nanotech.*, **3**(2008) pp. 626–630.
- (5) S. Ogata, Y. Shibutani, Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **68**(2003) 165409.
- (6) K. M. Liew, X. Q. He, C. H. Wong, On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation, *Acta Mater.*, **52**(2004) pp. 2521–2527.
- (7) H. W. Yap, R. S. Lakes, R. W. Carpick, Mechanical instabilities of individual multiwalled carbon nanotubes under cyclic axial compression, *Nano Lett.*, **7**(2007) pp. 1149–1154.
- (8) H. W. Yap, R. S. Lakes, R. W. Carpick, Negative stiffness and enhanced damping of individual multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **77**(2008) 045423.
- (9) C. M. Wang, Y. Y. Zhang, Y. Xiang, J. N. Reddy, Recent Studies on Buckling of Carbon Nanotubes, *Appl. Mech. Rev.*, **63**(2010) 030804.
- (10) A. Sears, R. C. Batra, Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations, *Phys. Rev. B*, **69**(2004) 235406.
- (11) A. Sears, R. C. Batra, Buckling of multiwalled carbon nanotubes under axial compression, *Phys. Rev. B*, **73**(2006) 085410.
- (12) H. Xin, Q. Han, X. H. Yao, Buckling and axially compressive properties of perfect and defective single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, **45**(2007) pp. 2486–2495.
- (13) X. Hao, H. Qiang, Y. Xiaohu, Buckling of defective single-walled and double-walled carbon nanotubes under axial compression by molecular dynamics simulation, *Compos. Sci. Technol.*, **68**(2008) pp. 1809–1814.
- (14) V. Parvaneh, M. Shariati, A. M. M. Sabeti, Investigation of vacancy defects effects on the buckling behavior of SWCNTs via a structural mechanics approach, *Eur. J. Mech. A-Solids*, **28**(2009) pp. 1072–1078.
- (15) 西村正臣, チョンスリヨノ, 荒井政大: 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, 計算数理工学論文集, **10**(2010) pp. 69–74.
- (16) D. D. T. K. Kulathunga, K. K. Ang, J. N. Reddy, Molecular dynamics analysis on buckling of defective

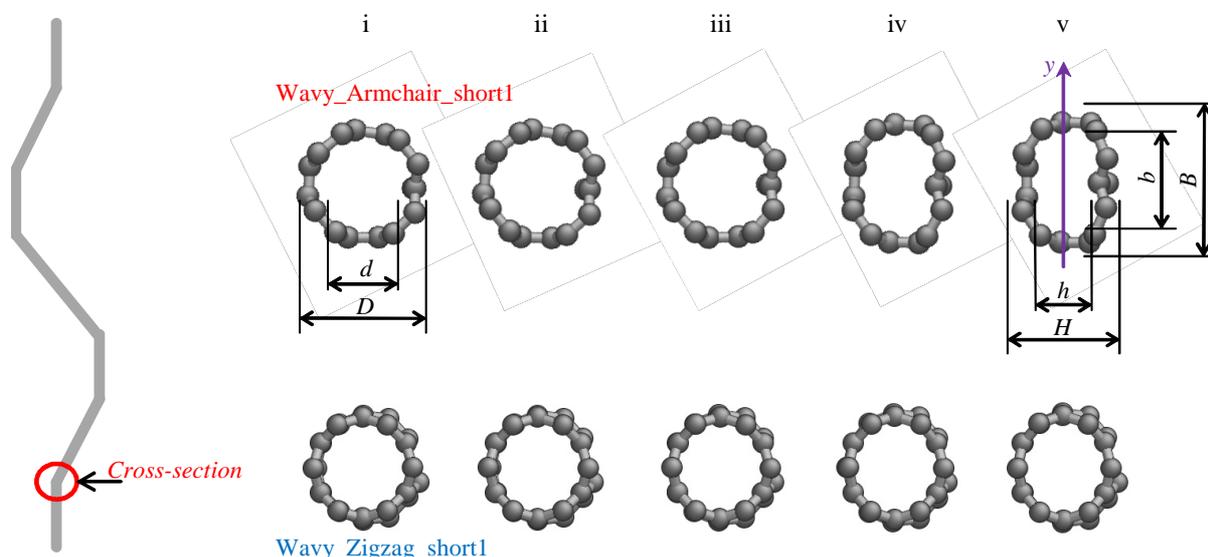


Fig. 7 Deformation of cross-section, where the roman numerals correspond to those in the Fig. 6.

- carbon nanotubes, *J. Phys: Condens. Matter*, **22**(2010) 345301.
- (17) R. H. Poelma, H. Sadeghian, S. Koh, G. Q. Zhang, Effects of single vacancy defect position on the stability of carbon nanotubes, *Microelectron. Reliab.*, **52**(2012) pp. 1279–1284.
- (18) M. Nishimura, Y. Takagi, M. Arai, Molecular Dynamics Study on Buckling Behavior of Non-Defective and Defective Triple-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, **7**(2013) pp. 403–416.
- (19) H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita, Y. Nakayama, Energetics of plastic bending of carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **74**(2006) 165418.
- (20) H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita, Y. Nakayama, Plastic bending and shape-memory effect of double-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **76**(2007) 165405.
- (21) Y. Kinoshita, M. Kawachi, N. Ohno, Axial buckling behavior of wavy carbon nanotubes: A molecular mechanics study, *Physica E*, In Press.
- (22) S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *J. Chem. Phys.*, **112**(2000) 6472.
- (23) E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, Structural Relaxation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **97**(2006) 170201.
- (24) T. Kitamura, Y. Umeno, N. Tsuji, Analytical evaluation of unstable deformation criterion of atomic structure and its application to nanostructure, *Comp. Mater. Sci.*, **29**(2004) pp. 499–510.
- (25) T. Kitamura, Y. Umeno, R. Fushino, Instability criterion of inhomogeneous atomic system, *Mater. Sci. Eng. A*, **379**(2004) pp. 229–233.
- (26) N. Ohno, D. Okumura, T. Niikawa, Long-wave buckling of elastic square honeycombs subject to in-plane biaxial compression, *Int. J. Mech. Sci.*, **46**(2004) pp. 1697–1713.
- (27) D. Okumura, A. Okada, N. Ohno, Buckling behavior of Kelvin open-cell foams under [001], [011] and [111] compressive loads, *Int. J. Solids Struct.*, **45**(2008) pp. 3807–3820.