

|      |              |
|------|--------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 11068号 |
|------|--------------|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 波状カーボンナノチューブの軸方向圧縮  
座屈挙動に関する研究

氏 名 川地 正樹

## 論 文 内 容 の 要 旨

1991年に発見されたカーボンナノチューブ (Carbon nanotube | CNT) は、ダイヤモンド、グラファイト、およびフラーレンに次ぐ第4の炭素の同素体である。このチューブは、炭素のみからなる六員環シートを円筒状に巻いてできた直径数 nm のチューブであり、巻く際の軸方向のとり方 (カイラリティ) によって Zigzag 型、Armchair 型、Chiral 型に分類される。また、単層 CNT (Single walled CNT | SWCNT) と、チューブが入れ子状に詰まった多層 CNT (Multi walled CNT | MWCNT) との2種類が存在する。このような幾何学的特性を有する CNT は、従来の金属材料とは異なる機械的特性を有する。具体的には、CNT は、軽量でありながら、非常に高いヤング率や引張強度を示す。CNT 片持ちはりに対する熱振動振幅を TEM 観察により直接測定することで、CNT のヤング率が TPa オーダーであることが報告されている。また、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope | AFM) 測定時に、基板上に形成した CNT 片持ちはりに対して横方向に力を作用させることで、その時の作用点の変位から CNT のヤング率が 1TPa 以上であると見積もられている。この値は、ステンレスや鋼材の 0.2TPa やチタン合金の 0.1TPa と比べて非常に大きい。また、CNT の引張破断強度を測定した実験によると、CNT は 11~150GPa の引張強度を示し、最大で鋼のその 200 倍以上である。一方、鋼と CNT の密度はそれぞれ約 8 g/cm<sup>3</sup> と 2 g/cm<sup>3</sup> であり、CNT は非常に軽量である。これらの機械的特性から、ナノプローブや MEMS/NEMS の構成材、複合材の強化材への応用が研究されている。また、CNT を平面状に多数林立させ、緩衝材として利用することも研究されている。

CNT を用いたデバイスを実用化する上で、これらのデバイスの破壊や機能維持を避けるために、CNT の圧縮特性を知ることは重要である。たとえば、CNT を用いたナノプローブの場合、表面探索時に、CNT の軸方向に nN オーダーの荷重が作用するため、圧縮強度を知る必要がある。一方、林立した CNT の緩衝材は、座屈することでエネルギー吸収性を発揮するため、その圧縮座屈特性や疲労特性を知ることは重要である。しかしながら、圧縮変形や座屈挙動に関しては、熱・電気特性や引張挙動と比べて実験データが少なく、測定データのばらつきも大きい。CNT の圧縮挙動に関する実験データの少なさは、CNT の微小さゆえに、実験自体が困難なためである。さらに、仮に実験をしても、チューブを軸方向に鉛直に圧縮することが困難であったり、チューブ自体が縮れていたりするため、測定データに大きなばらつきが生じる。

実験によって物性を測定することが困難である場合、コンピュータシミュレーションが有効であり、現在までに、多くの研究者によって CNT の圧縮解析が行われてきた。CNT の圧縮解析を行う際、分子動力学法・分子力学法 (Molecular dynamics | MD・Molecular mechanics | MM)

が有効である事が知られている。例えば、MD・MM法を用いてCNTのColumn座屈とShell座屈が解析され、CNTの座屈応力がEulerの座屈理論とよい一致を示すことが報告されている。また、CNTの座屈応力に及ぼす格子欠陥の影響についても研究されている。

ただし、先行研究における解析モデルには、欠陥が存在しない、あるいは欠陥が軸方向に沿って一箇所のみには存在しない。しかしながら、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope | SEM）などで観察された実際のCNTは波打っており、軸方向に沿って複数の欠陥が存在している。観察されているCNTのように、無負荷状態でCNTが波打っている場合の解析事例はなく、実験を含め、波打っているCNT（波状CNT）の圧縮挙動のデータは少ない。したがって、波状CNTの圧縮解析を行うことは重要である。さらには、波状CNTが座屈点を示すかどうか、変形モードが波状によってどう変わるかは不明である。直感的には、波状CNTは座屈点を示さず、ばねのように圧縮されるだけであると予測される。あるいは、複数の欠陥が存在するため、欠陥に変形が集中して波状CNTは破壊に至り、その構造を保つことができなくなる可能性がある。また、波状CNTの圧縮挙動はそのジオメトリ（波形、振幅、波長、波数およびカイラリティ）に影響されると予測されるため、直管CNTのように、Eulerの座屈理論を波状CNTの圧縮挙動に適用できるかは不明である。ゆえに、CNTの実用化のためには、波状CNTの圧縮解析を行い、波状CNTの圧縮挙動や座屈挙動へのジオメトリの影響を評価し、体系化することが必要である。このため、第4章と第5章では、波状CNTの圧縮座屈解析を行い、波状CNTの圧縮座屈挙動に及ぼす波形、振幅、波長、波数、およびカイラリティの影響を評価した。

本論文の主題は、波状CNTの圧縮座屈挙動を明らかにすることである。波状CNTの圧縮座屈解析において、その座屈挙動を正確に評価するためには、格子欠陥を含むCNTの「座屈分岐」が正確に捉えられなければならない。波状CNTの「座屈分岐」を正確に捉えるためには、逐次的に原子の移動経路を追うMD法より、原子の熱的振動の影響を排除して安定構造を決定するMM法が有効である。さらに、原子系の安定構造を決定する方法として、FIREアルゴリズムを用いることで、座屈分岐を正確に捉えることができる。ただし、圧縮状態にある波状CNTが、初期波形を保った原子配置に構造最適化されたとしても、収束条件が十分小さな値ではないために座屈分岐点を通過している可能性がある。そこで、構造最適化された原子系の安定性を判断する方法として、不安定性解析手法がある。こ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）の正值性によって決定される。しかしながら、CNTのMM計算に最適であるAIREBOポテンシャルの関数形は複雑であり、その2階微分を解析的に導出することは困難である。波状CNTの圧縮座屈解析に不安定性解析を導入するためには、より簡便にポテンシャル関数のHessian行列を求める必要がある。したがって、第2章と第3章では、波状CNTの詳細な座屈挙動を簡易にかつ正確に解析するために、変形経路の分岐を精度よく捉えるFIREアルゴリズムと、最適化された構造の安定性を判断する不安定性解析のプログラムを改良・実装した。以下、各章について概説する。

第1章では、本研究の背景と研究目的について述べた。第2章では、原子シミュレーションについて説明した。まず、解析対象を正確にモデル化するためのポテンシャル関数と、MMシミュレーションについて述べた。次に、構造最適化計算の収束性を向上させるために、FIREアルゴリズムを修正し、その有効性を検討した。その結果、著者の修正案が有効であることが確認できた。第3章では、不安定性解析について説明した。数値微分によるHessian行列の算出の有効性について検討し、数値微分の幅を格子定数の $10^{-6}$ 倍以下にすれば、数値微分によって、精度よくHessian行列の算出が可能であることが確認された。したがって、数値微分によってHessian行列を算出することで、どんな複雑なポテンシャル関数を用いたシミュレーションであっても、不安定性解析を行うことができる。

第4章では、第2章と第3章の内容を考慮したMMシミュレーションと不安定性解析を用いて、Zigzag型波状CNTの圧縮座屈解析を行った。まず、波状CNTの圧縮座屈挙動に及ぼす波形の影響を評価した。具体的には、チューブ重心に対して非点対称（C型）/点対称（S型）な波形を有するCNTを解析し、それらの変形挙動を比較した。結果として、非点対称波状CNTは、座屈点を示さず、その圧縮応力は無欠陥直管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直管CNTのそれとよい一致を示した。これは、点対称波状CNTが、無欠陥直管CNTと同じ長波長座屈を示すためであり、本研究の重要な知見の1つで

ある。つぎに、波状 CNT の圧縮座屈挙動に及ぼす振幅と波長の影響を評価した。波長を保ったまま振幅を変えた波状 CNT、あるいは振幅を保ったまま波長を変えた波状 CNT を解析し、それらの変形挙動を比較することで、振幅と波長の影響を評価した。結果として、非点対称/点対称波状 CNT の圧縮挙動は、振幅および波長に依存しなかった。さらに、点対称波状 CNT の座屈応力は、振幅および波長に依存せず、直管 CNT のヤング率を用いた 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。

第5章では、第4章と同様の解析条件で、点対称波状CNT の圧縮座屈挙動に及ぼす波数およびカイラリティの影響を評価した。波数の影響を評価するために、チューブ長さ、振幅およびカイラリティを保ったまま波数を倍にした点対称波状CNTを解析・比較した。また、波形、振幅、波長および波数を維持し、カイラリティのみをZigzag型からArmc hair型に変更した点対称波状CNTを解析・比較した。結果として、点対称波状CNT は、波数や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 のそれとよい一致を示した。これは、点対称波状CNTが、無欠陥直管CNTと同じ長波長座屈を示すためであり、本研究の重要な知見の1つである。また、点対称波状CNT の座屈応力は、波数およびカイラリティに依存せず、直管CNTのヤング率を用いた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。第6章では、以上の結果を総括して本研究の結論をまとめた。