

2014 年度博士論文

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

名古屋大学大学院 工学研究科

計算理工学専攻

川地 正樹

— 目次 —

1. 緒論	… 1
1.1 研究背景	… 1
1.1.1 カーボンナノチューブ	… 1
1.1.2 カーボンナノチューブの圧縮解析	… 6
1.1.3 MD・MM 法	… 8
1.1.4 不安定性解析	… 10
1.2 本研究での取り組み	… 11
1.3 本論文の構成	… 12
2. 原子シミュレーション	… 14
2.1 はじめに	… 14
2.2 ポテンシャル関数	… 15
2.2.1 二対ポテンシャル	… 15
2.2.2 多体ポテンシャル	… 18
2.3 分子力学法	… 24
2.4 構造最適化アルゴリズム	… 26
2.4.1 FIRE アルゴリズム	… 26
2.4.2 FIRE アルゴリズムの導入と問題点	… 27
2.4.3 修正 FIRE アルゴリズム	… 30
2.4.4 修正 FIRE アルゴリズムの有効性の検討	… 31
3. 不安定性解析	… 34
3.1 はじめに	… 34
3.2 不安定性解析	… 35
3.3 数値微分による不安定性解析の有効性	… 37

3.3.1	解析方法	…	37
3.3.2	結果および考察	…	39
3.4	CNT の座屈挙動への不安定性解析の適用	…	45
4.	波状 CNT の圧縮座屈解析（波形，振幅および波長の影響）		
		…	50
4.1	はじめに	…	50
4.2	解析条件	…	52
4.3	波形の影響	…	53
4.3.1	解析モデル	…	53
4.3.2	結果と考察	…	55
4.4	振幅および波長の影響	…	61
4.4.1	解析モデル	…	61
4.4.2	結果と考察	…	63
4.5	まとめ	…	70
5.	波状 CNT の圧縮座屈解析（波数およびカイラリティの影響）		
		…	71
5.1	はじめに	…	71
5.2	解析条件	…	72
5.3	波数の影響	…	73
5.3.1	解析モデル	…	73
5.3.2	結果と考察	…	74
5.4	カイラリティの影響	…	77
5.4.1	解析モデル	…	77
5.4.2	結果と考察	…	79
5.5	まとめ	…	84

6. 結論	… 86
参考文献	… 88
関連業績	… 98
謝辞	… 102

第 1 章

緒 論

1. 1 研究背景

1. 1. 1 カーボンナノチューブ

1991 年に Iijima らによって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[1]. このチューブは, 炭素のみからなる六員環シート (図 1.1(a)) を円筒状に巻いてできた直径数 nm のチューブであり (図 1.1(b)), 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 (図 1.2, 図 1.3). ここで, 六方格子の基本格子ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 を用いて定義されるカイラルベクトル

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

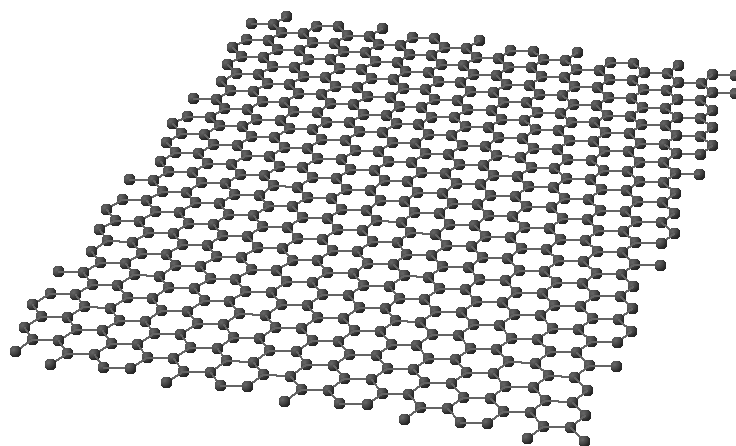
あるいは, カイラル指数(n, m)により, CNT の幾何学構造は一意に決定される. カイラル指数($n, 0$), (n, n), (n, m)がそれぞれ, Zigzag 型, Armchair 型, Chiral 型を表す. カイラルベクトルの長さ

$$C_h = \sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

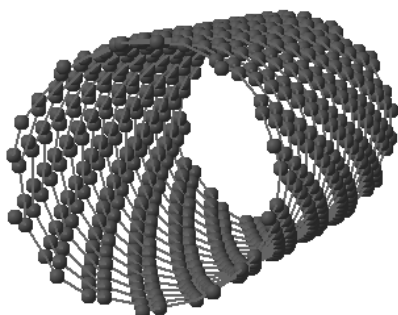
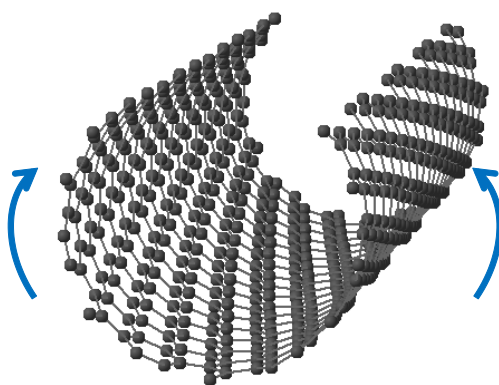
がチューブ円周の長さとなり, チューブ直径 D は,

$$D = \frac{\sqrt{3}a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.3)$$

で表される．ここで， a は炭素原子間距離（約 0.142nm）である．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（図 1.4） [2-5]．



(a) Graphene



(b) CNT

Fig.1.1 Schematics of (a) graphene sheet and (b) CNT.

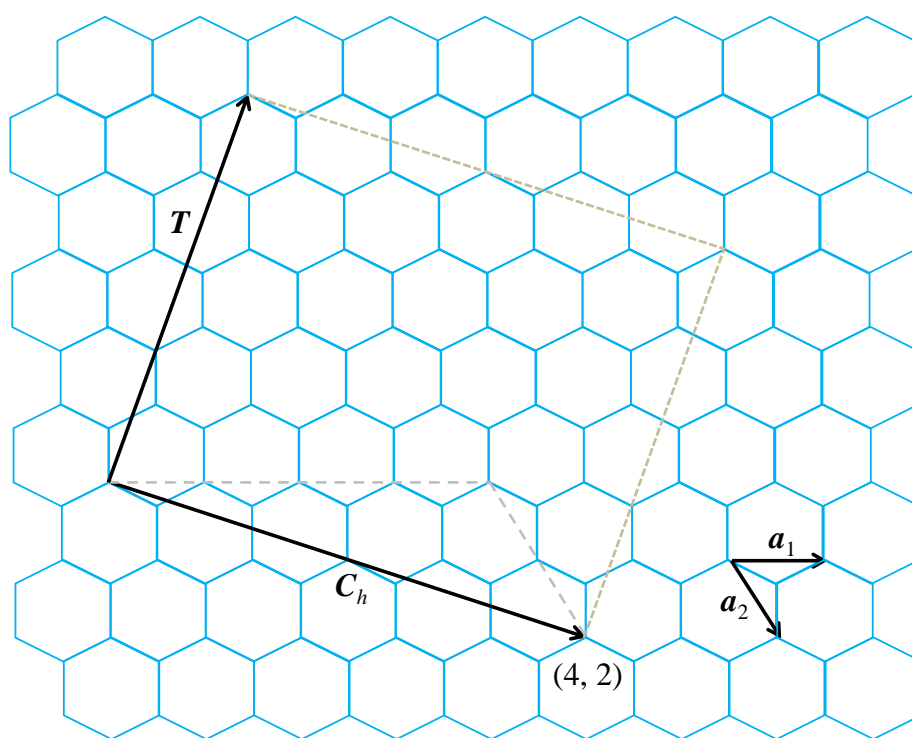
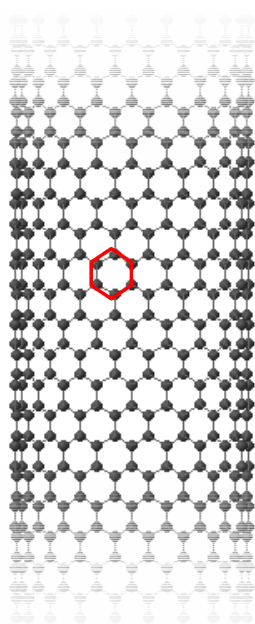
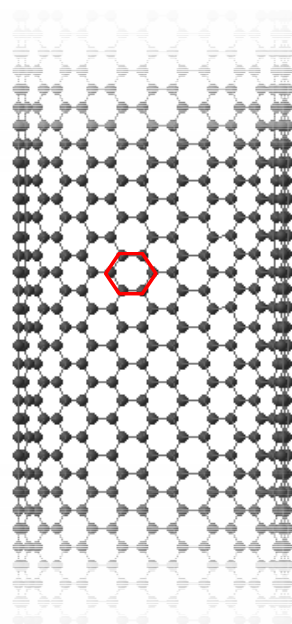


Fig.1.2 Geometric structure of CNT.

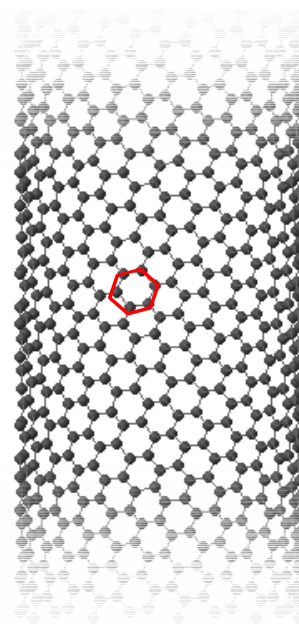
↑ Axial direction



(a) Zigzag



(b) Armchair



(c) Chiral

Fig.1.3 Schematics of (a) Zigzag, (b) Armchair and (c) Chiral type CNT.

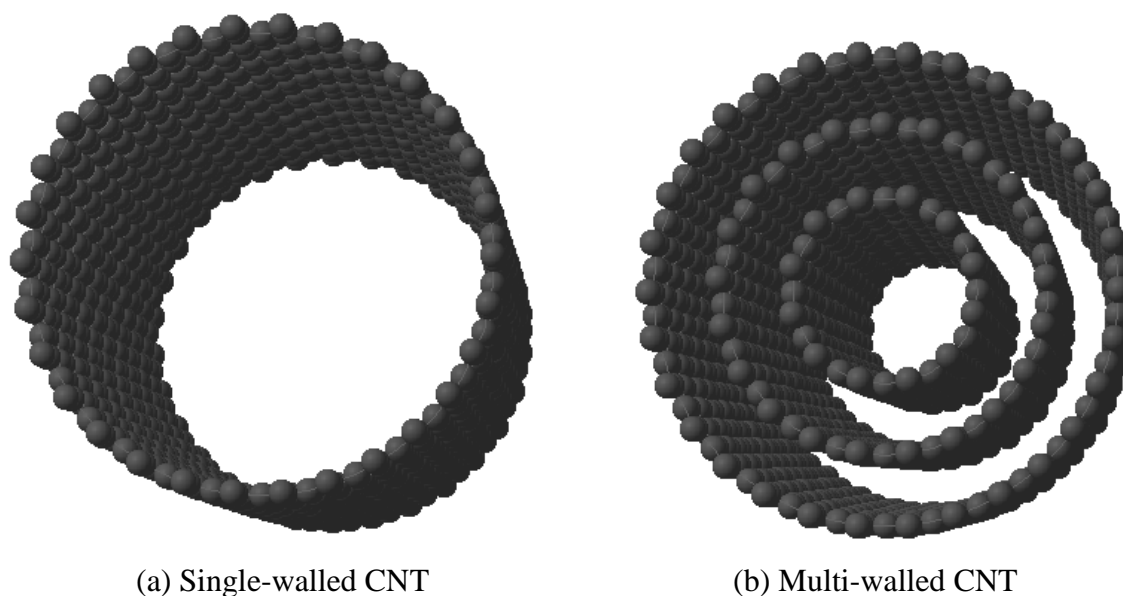


Fig.1.4 Schematics of (a) (30,0) single-walled and (b) (12,0)@(21,0)@(30,0) multi-walled CNT.

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物理的特性を有する。たとえば、CNT は、炭素原子間の強靱な sp^2 共有結合とその準 1 次元円筒構造に起因して、高い熱伝導率を示す[6-10]。このことは、原子シミュレーションによっても確認されており、高熱伝導性を有する CNT は、放熱材料としての利用が期待されている。実際、CNT を用いた放熱デバイスの試作品が既に開発されており、従来の放熱デバイスをはるかにしのぐ放熱効率を実現している[11]。また、CNT は、半導体的なものと同金属的なものがある[4]。前者はトランジスタとして用いることが検討されている[12,13]。後者は、アルミニウムと接合することで超伝導電流を流すことが可能となる[14,15]。

CNT は特異な熱・電気伝導性を有するほか、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[16-30]。Treacy らは、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し、CNT のヤング率が TPa オーダであることを報告した[17]。Wong らは、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、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った[22]。

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 $11\sim 150\text{GPa}$ の引張強度を示し、最大で鋼のそのの 200 倍以上である[4]。一方、鋼と CNT の密度はそれぞれ約 8 g/cm^3 と 2 g/cm^3 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（図 1.5(a)）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[31-39]。また、CNT を平面状に多数林立させ（図 1.5(b)）、緩衝材として利用することも研究されている[40-50]。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 オーダの荷重が作用するため、圧縮強度を知る必要がある[51]。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[40,41,48,49]。

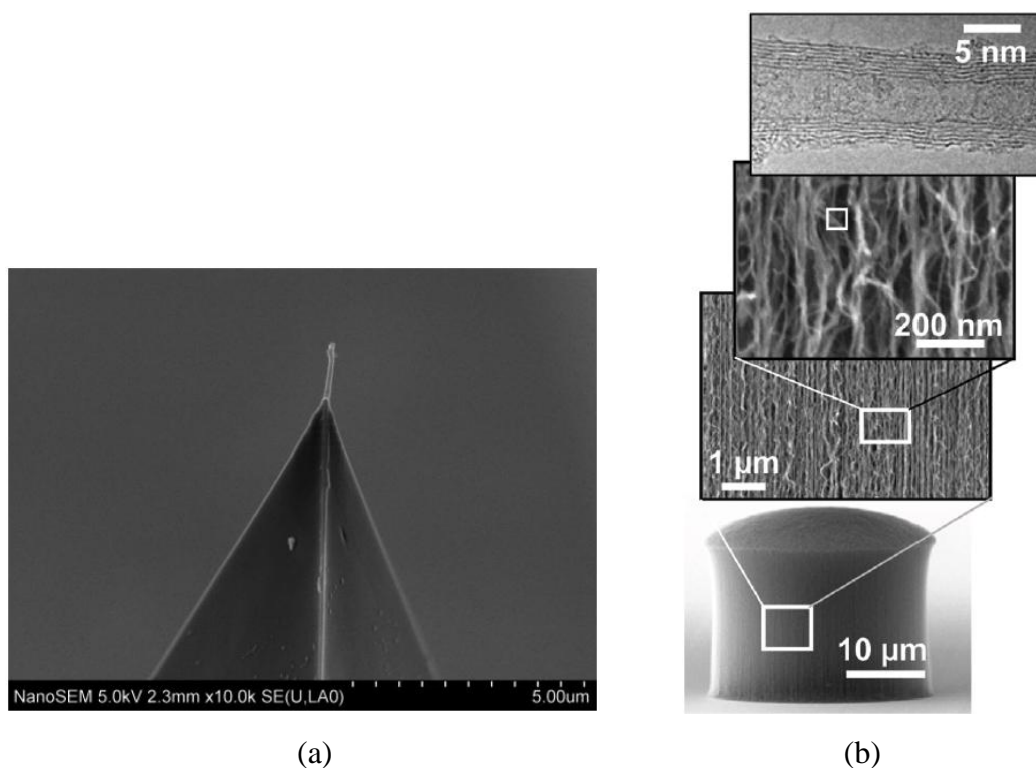


Fig. 1.5 SEM image of (a) nano-probe using CNT[51] and (b) vertically aligned carbon nanotubes with better energy dissipation[48].

このように、CNT の実用化のためには、より正確な多くの圧縮特性のデータが必要である。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[52-54]。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[55-60]。

1.1.2 カーボンナノチューブの圧縮解析

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[61-77]。CNT の圧縮解析を行う際、代表的な方法として、①有限要素解析 (Finite element method | FEM)、②第一原理計算 (Ab initio)、③分子動力学法・分子力学法 (Molecular dynamics | MD・Molecular mechanics | MM) の3つがあげられる。例えば、Arani らや Parvaneh らは、CNT を連続体 (Solid 要素, Shell 要素, はり要素) でモデル化し、CNT の圧縮変形挙動を解析した[61,62]。Fthenakis らは、第一原理計算を用いて、CNT を軸方向に伸縮させ、CNT の振動エネルギー吸収性を解析した[63]。Y.Y.Zhang らや H.W.Zhang らは、MD 法を用いて CNT の圧縮座屈挙動を解析し、Column 座屈と Shell 座屈を解析した[64,65]。また、Xin らも、MD 法を用いて CNT の圧縮座屈挙動を解析し、その座屈応力が Euler の座屈理論とよい一致を示すことを報告した[66]。Hao らは、CNT の座屈応力に及ぼす格子欠陥の影響を評価した[73]。

ただし、これらの解析モデルには、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しか存在しない。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 (図 1.6)、軸方向に沿って複数の欠陥が存在している[55-60]。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, 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, バネ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, まずは, 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.

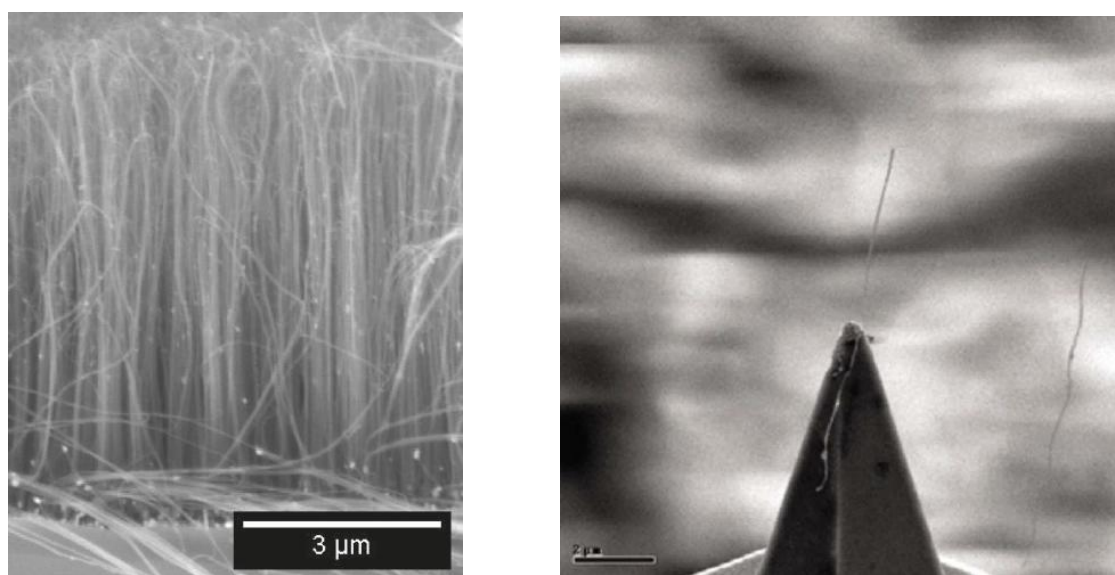


Fig.1.6 SEM images of wavy CNTs[52,60].

1.1.3 MD・MM 法

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 が正確に「モデル化」され、かつ、「座屈分岐」が正確に捉えられなければならない。従来の金属材料に対する解析で最も用いられてきた FEM 解析は、 $m\sim\mu m$ オーダの材料・構造物のモデル化が可能であるが、原子スケール ($\sim nm$) の欠陥のモデル化には課題を有する[78]。対して、原子スケールの欠陥のモデル化に最適な解析手法は第一原理計算である。しかしながら、波動方程式を非経験的に厳密に解くため、扱える原子数が少なくなり、座屈挙動や変形経路の分岐を解析することが困難である。一方、MD・MM 法は、格子欠陥を含む CNT を正確に「モデル化」することができ、「座屈分岐」も解析可能である。

MD・MM 解析において、解析対象の正確な「モデル化」のためには、ポテンシャル関数の選定が最も重要である。ポテンシャル関数は大きく分けて「二体ポテンシャル」と「多体ポテンシャル」の 2 つに分類される。二体ポテンシャルでは、原子 i, j 間のポテンシャルが原子間距離のみで決定される。その代表例として、Lennard-Jones ポテンシャルと Morse ポテンシャルが挙げられる。LJ ポテンシャルは、アルゴン分子などの希ガスの分子間相互作用やグラファイトの層間相互作用 (Van der Waals 力) のような非結合相互作用の解析に適しているが[79]、金属結合や共有結合の結合には適していない。一方、Morse ポテンシャルは、金属結合にも対応したポテンシャル関数である[80]。これらの 2 体ポテンシャルは、式も簡易で計算負荷も小さいという利点を有する。対して、不均質性をもたらす格子欠陥や、ポテンシャルエネルギーが配位数に依存する共有結合には、2 対ポテンシャルは対応できないという問題が存在する。

多体ポテンシャルは、式は複雑化するが、格子欠陥を含む材料や共有結合性の材料にも適用可能である。多体ポテンシャルの代表例として、原子挿入法 (Embedded Atom Method | EAM), Tersoff ポテンシャルおよび AIREBO ポテンシャルがあげられる。系の全ポテンシャルエネルギーが二体項と埋め込みエネルギー項の和として表現される EAM ポテンシャルは[81]、格子欠陥を含む材料に

は適用可能であるが、結合の方向性を考慮していないため、ダイヤモンドや CNT のようにポテンシャルエネルギーが結合の方向性（結合間角度）に依存する共有結合性の材料には適用が難しい。 Tersoff ポテンシャルは、配位数や結合間角度を考慮して 2 体間の結合強度を求めることにより、炭素 C やケイ素 Si などの共有結合に対応している[82]。ただし、 Tersoff ポテンシャルは、グラファイトの層間結合などの非結合相互作用を表現できない。そこで、炭素原子の共有結合と層間相互作用の両者を再現するポテンシャル関数の 1 つとして、 AIREBO ポテンシャルが挙げられる[83]。 AIREBO ポテンシャルは、 Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order ポテンシャルの略であり、 Brenner による REBO (Reactive Empirical Bond-Order) ポテンシャルに、非結合分子間相互作用の影響を考慮したものである[83,84]。したがって、 AIREBO ポテンシャルは CNT の MD/MM 解析に最適である。

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。原子系の安定構造を決定する方法として、従来用いられてきた共役勾配法 (Conjugate gradient | CG) 法や準 Newton 法のほか、 FIRE アルゴリズムが挙げられる[85]。 FIRE アルゴリズムは、原子に作用する力 \mathbf{F} と速度 \mathbf{v} の内積を計算し、その正負によって、原子の速度 \mathbf{v} などを Iteration ステップごとに修正していくアルゴリズムである。この FIRE アルゴリズムは、一般的に、 CG 法より収束が早い。また、ある原子系における安定構造が 2 つ存在する場合 (図 1.7)、 CG 法や準 Newton 法を用いた構造最適化では、「State I」の状態にある原子系は、「State I」と構造の似ている「State I'」にしか至らないことが多い。一方、 FIRE アルゴリズムを用いた構造最適化では、「State I」の状態にある原子系は、よりエネルギーの低い別構造である「State II」に遷移しやすい。したがって、座屈現象のように、あるひずみにおいて停留点が複数存在する場合、言い換えると、変形経路が分岐する場合には FIRE アルゴリズムが有効である。しかしながら、 FIRE アルゴリズムを用いた座屈解析を波状 CNT に対して行い、波状 CNT

がある状態に構造最適化されたとしても、厳密には、その構造の安定/不安定は決定されない。

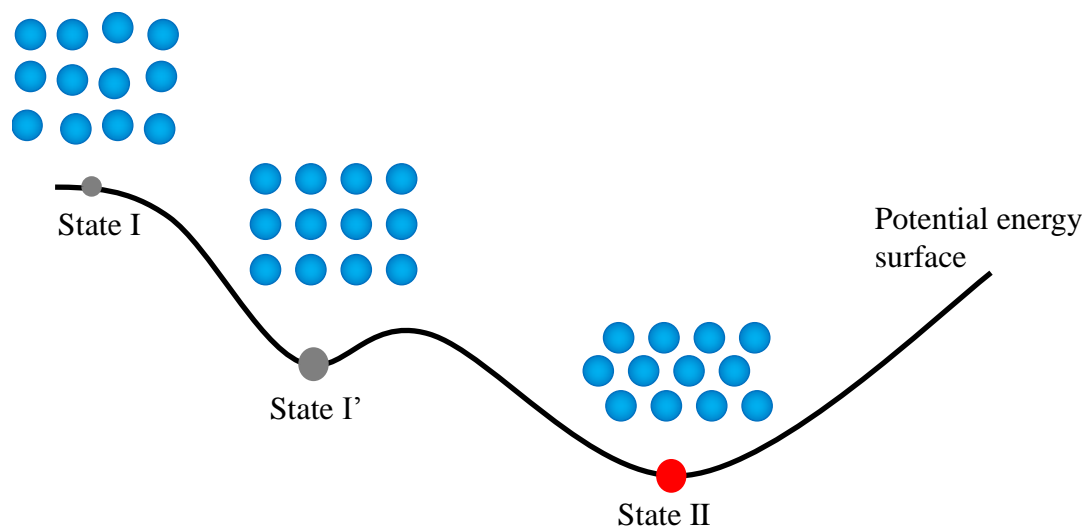


Fig.1.7 Schematics of potential energy surface with two stable states with different crystal structure.

1.1.4 不安定性解析

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。過去の MD 解析の場合、原子振動の影響で、厳密な座屈点の議論はされてこなかった。かわりに、Euler の座屈理論との比較が行われてきた。しかしながら、Euler の座屈理論が波状 CNT に適用可能かどうかは不明である。これは、Euler の座屈理論が 1 次元連続体を仮定しているためである。一方、原子シミュレーションでモデル化される波状 CNT は、複数の格子欠陥を含む離散系である。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、Kitamura らの不安定性解析手法がある[86-89]。

この不安定性解析では、系の安定/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 | \mathbf{H} ）の正值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。この方法をはりの軸方向圧縮解析に適用すると、最小固有値が 0 に達した点が座屈点となり、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。

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。

1.2 本研究での取り組み

前節で述べたように、CNT の実用化のためには、座屈に代表される不安定現象を含め、より正確な多くの物性データが必要である。そのために多くの研究者によって CNT の圧縮解析が行われてきたが、それらの解析モデルは、SEM など観察された実際の CNT の波状形状を再現できていない。したがって、無負荷状態で波打っている CNT の圧縮解析が求められる。さらに、波状 CNT が座屈挙動を示すのかは、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。このように、波状 CNT の圧縮挙動には不明な点が多いため、その挙動へのジオメトリ（波形、振幅、波長、波数およびカイラリティ）の影響を評価し、体系化する必要がある。また、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は、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実装する必要がある。

そこで本研究では、まず、**MM** シミュレーションにおける構造最適化計算の収束性を向上させるために、**FIRE** アルゴリズムに修正を加え、その有効性を検討する。つづいて、ポテンシャル関数の **Hessian** 行列を簡便に求めるために、数値微分によってポテンシャル関数の 2 階微分を行い、その有効性を検討する。そして、修正した **FIRE** アルゴリズムと数値微分によって得られた **Hessian** 行列を用いて、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明らかにする。

1.3 本論文の構成

本論文の構成を次に示す。

第2章では、原子シミュレーションについて説明する。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、その有効性を検討する。

第3章では、不安定性解析について説明する。数値微分による **Hessian** 行列の算出の有効性について検討する。数値微分を用いた不安定性解析を、**AIREBO** ポテンシャルを用いた直管 **CNT** の圧縮座屈解析に適用し、数値微分の有効性と精度を検討する。

第4章では、第2章と第3章の内容を考慮した **MM** シミュレーションを用いて、波状 **CNT** の圧縮座屈解析を行う。まず、波状 **CNT** の圧縮座屈挙動に及ぼす波形の影響を評価する。具体的には、弓形の波形（**C** 型）と **S** 字形の波形（**S** 型）の **CNT** を解析し、それらの変形挙動を比較する。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する。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する。

第 5 章では，第 4 章と同様の解析条件で，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する．まず，チューブ長さを保ったまま波数を倍にした波状 CNT を解析する．波数の増加は欠陥数の増加と同義であるため，波数の影響は欠陥数の影響ともいえる．つぎに，波形，振幅，波長および波数を維持し，カイラリティのみを変化させた波状 CNT を解析する．具体的には，Zigzag 型と Armchair 型の波状 CNT を解析し，それらの変形挙動を比較する．

最後に，第 6 章において本論文の結論を述べる．

第 2 章

原子シミュレーション

2.1 はじめに

実験によって物理的特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．波状 CNT を正確にモデル化し，その座屈分岐を正確に捉えるためには，**FIRE** アルゴリズムを用いた **MM** 法が有効である[85]．

本章では，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，**FIRE** アルゴリズムを用いた **MM** シミュレーションのアルゴリズムについて述べる．また，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，その有効性を検討する．

2.2 ポテンシャル関数

2.2.1 二体ポテンシャル[90]

多くのポテンシャル関数では、原子間に作用する引力および斥力を仮定する。まず、2個の原子（あるいは分子）のみをとり、相互作用のポテンシャルエネルギー $\phi(r)$ が粒子間距離 r だけに依存するものとし、他の粒子の存在を無視して

$$\phi(r) = \phi(r)|_{\text{repulsive}} + \phi(r)|_{\text{attractive}} \quad (2.1)$$

とおく。 $\phi(r)$ は次の4つの条件を満たす必要がある。

- ① 特定の点 ($r = r_0$) において、 $\phi(r)$ は最小値をとる必要がある。具体的には、 $r < r_0$ で2個の粒子間に作用する力 ($-d\phi/dr$) が斥力に、 $r > r_0$ で引力になる必要がある
- ② $\phi(r)$ の値は r の増大にともなって ($1/r^3$) よりも急激に減少しなければならない
- ③ $\phi(r)$ から導き出される弾性定数は、すべて正の値となる
- ④ $C_{11} - C_{12} > 0$ (C_{11}, C_{12} | 弾性定数)

条件①は、多数の原子が集まって一定の形状の固体を構成するために必要であり、②は凝集エネルギーが一定値をとるために要求される。③および④は、立方格子の安定性およびせん断ひずみに対する安定性を取り扱うために取り入れられた。

A. Lennard-Jones ポテンシャル[79]

条件①～④のもとで定義されるポテンシャル関数として、

$$\phi(r) = \left(\frac{\alpha'}{r^{m'}} \right) - \left(\frac{\beta'}{r^{n'}} \right) \quad (2.2)$$

で表される Lennard-Jones ポテンシャルが挙げられる。 α' , β' , m' , および n' は、原子の種類と結合状態とによって決定される定数である。特に、 $m' = 12$, $n' = 6$ として変形した

$$\phi(r) = 4\epsilon^{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma^{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

は(6,12)ポテンシャルと呼ばれ、Lennard-Jones ポテンシャルの代表例である． ϵ^{LJ} および σ^{LJ} は、原子の種類と結合状態とによって決定される定数である． -6 乗の引力項は、原子間に作用する分散力に起因するものであり、 -12 乗の斥力項は、電子雲の重なりによって作用する反発力に起因するものである．炭素原子間の Lennard-Jones ポテンシャルの外形を図 2.1 に示す．

このポテンシャルは、アルゴン分子などの希ガスの分子間相互作用や Graphene の層間相互作用（Van der Waals 力）のような非結合作用の解析によく用いられる．しかしながら、金属結合や共有結合の解析への適用は困難である．

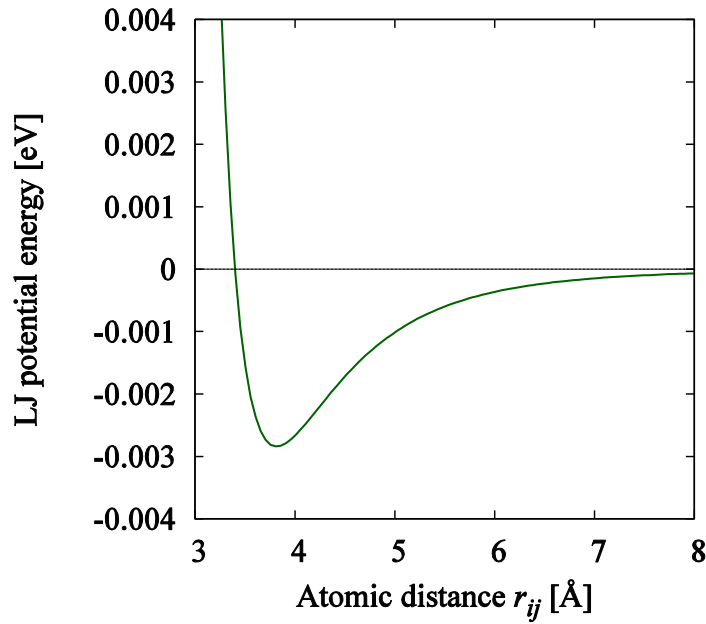


Fig.2.1 Lennard-Jones potential for carbon atoms.

B. Morse ポテンシャル[80]

①～④の条件を満たしつつ、金属結合にも対応したポテンシャル関数として、次式の Morse ポテンシャルがよく用いられる。

$$\phi(r) = e_p [\exp\{-2a_l(r-r_0)\} - 2\exp\{-a_l(r-r_0)\}] \quad (2.4)$$

ここで、 r_0 は安定距離、 e_p および a_l は物質によって決定される定数である。アルミニウムに対する Morse ポテンシャルの外形を図 2.2 に示す。

Lennard-Jones ポテンシャルや Morse ポテンシャルといった 2 体ポテンシャルは、式も簡易で計算負荷も小さいという利点を有する一方、不均質性をもたらす格子欠陥や、ポテンシャルエネルギーが配位数に依存する共有結合に対応できない。

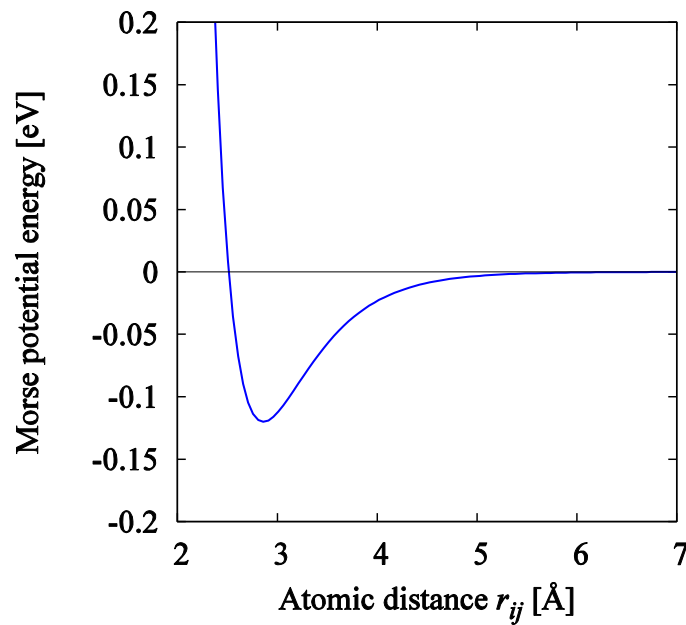


Fig.2.2 Morse potential for Al atoms.

2.2.2 多体ポテンシャル

多体ポテンシャルは、式は複雑化するが、格子欠陥や共有結合にも適用可能である。多体ポテンシャルの代表例として、EAM ポテンシャル、Tersoff ポテンシャルおよび AIREBO ポテンシャルを以下に紹介する。

A. EAM ポテンシャル[81,91]

原子挿入法 (Embedded Atom Method | EAM) では、系の全ポテンシャルエネルギーが二体項と埋め込みエネルギー項の和として表現される。なお、パラメータは第一原理計算などから求められる。EAM ポテンシャルにおいて、単一原子系の全エネルギー E は

$$E = \sum_i \left[F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \right] \quad (2.5)$$

と表される。ここで、関数 F はある原子を電子密度 $\bar{\rho}_i$ の位置 i に埋め込むのに必要なエネルギーを表す埋め込み関数、 r_{ij} は原子 i と j の距離、関数 ϕ は i - j 間の二体間相互作用である。

電子密度 $\bar{\rho}_i$ は、原子 i を除く近傍の原子が点 i に作る電子密度であり、

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^{atom}(r_{ij}) \quad (2.6)$$

と表され、多体項となる。

EAM ポテンシャルは、fcc および bcc 金属を正確にモデル化することができ、原子空孔などの不均質性にも対応可能である。しかしながら、結合の方向性を考慮していないため、ダイヤモンドや CNT のようにポテンシャルエネルギーが結合の方向性（結合間角度）に依存する共有結合性の材料には適用が難しい。

B. Tersoff ポテンシャル[82,92]

Tersoff ポテンシャルは、2 体間の結合強度を配位数や結合間角度（図 2.3）を考慮して求めることにより、C や Si などの共有結合に対応したポテンシャル関数である。Tersoff ポテンシャルにおいて、単一原子系の全エネルギー E は

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.7)$$

と表される。ここで、 $f_R(r_{ij})$ 、 $f_A(r_{ij})$ はそれぞれ斥力項、引力項であり、次式に示すように Morse 型の指数関数で表される。

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) \quad (2.8)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \quad (2.9)$$

$f_C(r_{ij})$ はカットオフ関数（図 2.4）であり、次式のように与えられる。

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & , \quad r < R \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi}{2} \frac{r - R}{D} \right] & , \quad R < r < R + D \\ 0 & , \quad r > R + D \end{cases} \quad (2.10)$$

$f_A(r_{ij})$ にかかる係数 b_{ij} は、このポテンシャルを特徴付ける結合価関数であり、原子 i, j 間の結合状態（Bond-Order）を意味している。

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n \right)^{-\frac{1}{2n}} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{jik}) \\ g(\theta) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

具体的には、結合 $i-j$ と隣り合う結合 $i-k$ が存在すると（図 2.3）、その角度 θ_{jik} に応じて結合の状態が変化する。

Tersoff ポテンシャルは、C や Si などの共有結合（近距離力）を精度よく表現できるが、Graphite の層間結合などの非結合相互作用（遠距離力）を表現できない。

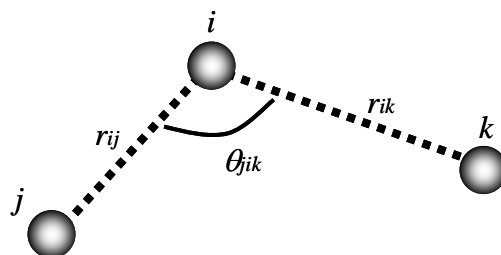


Fig. 2.3 Schematic of the angle θ_{jik} formed by three atoms.

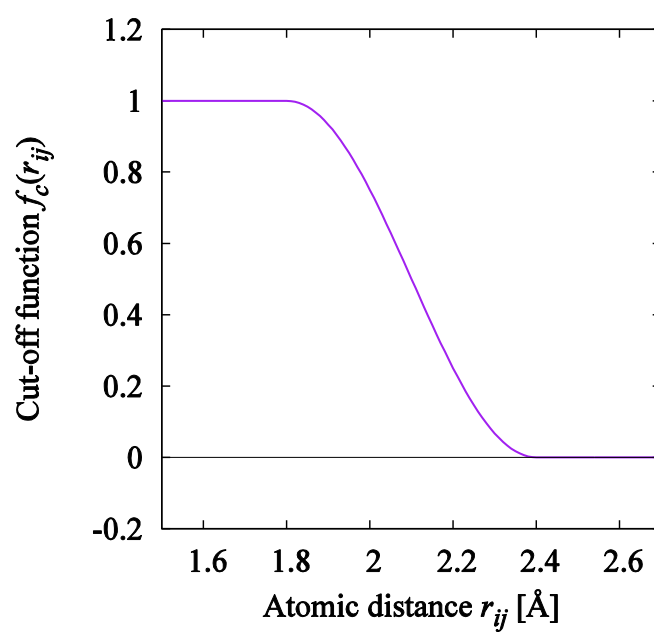


Fig.2.4 Cut-off function $f_c(r_{ij})$ in Tersoff potential for carbon atoms. The constant R and D are 1.8 and 0.3 Å, respectively.

C. AIREBO ポテンシャル[83,93,94]

炭素原子の共有結合と層間相互作用を再現するポテンシャル関数の 1 つとして、AIREBO ポテンシャルが挙げられる。AIREBO ポテンシャルは、Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order ポテンシャルの略であり、Brenner による REBO (Reactive Empirical Bond-Order) ポテンシャルに[84]、非結合分子間相互作用の影響を考慮したものである。表 2.1 は、REBO ポテンシャル、AIREBO ポテンシャルおよび実験によって得られたグラファイトの物性値を比較している[83]。 r_{CC} は共有結合している炭素原子間の平衡距離、 r_l は層間平衡距離、 C_{ij} は弾性定数である。 $\Delta_{\text{sub}}H_{298}$ は 298 K での昇華エンタルピー、 $\Delta_f H_{298}$ は α 黒鉛 (ABABAB stack) に対する β 黒鉛 (ABCABC stack) のポテンシャルエネルギー差、 E_{vac} は空孔形成エネルギーである。AIREBO ポテンシャルによる解析結果は、実験結果を精度よく再現しており、炭素や炭化水素系の材料を再現するためには、AIREBO ポテンシャルは最適である。

AIREBO ポテンシャルによる系全体のポテンシャルエネルギー E は、次式で表される。

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{\text{tors}} \right] \quad (2.12)$$

Table 2.1 Structural, mechanical, and energetic properties of graphite[83].

Property	REBO	AIREBO	Experiment
r_{CC} [Å]	1.420	1.346	1.415
r_l [Å]	-	3.354	3.354
C_{11} [GPa]	1060	1150	1060
C_{12} [GPa]	150	150	180
C_{13} [GPa]	-	10	15
C_{33} [GPa]	-	40	36.5
$\Delta_{\text{sub}}H_{298}$ [kcal/mol]	170.2	172.3	171.9
$\Delta_f H_{298}$ [kcal/mol]	0	0.0006	0.14
E_{vac} [eV]	7.5	7.7	7.6

ここで、 E_{ij}^{REBO} は共有結合を表す REBO ポテンシャル、 E_{ij}^{LJ} は非結合時の分子間相互作用を表す Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル、 E_{kijl}^{tors} は 4 原子間のねじれを表すねじれポテンシャルである。最も支配的な REBO ポテンシャルは、

$$E_{ij}^{\text{REBO}} = V_{ij}^{\text{R}} + b_{ij} V_{ij}^{\text{A}} \quad (2.13)$$

と表され、2 体項である斥力項 V_{ij}^{R} と引力項 V_{ij}^{A} 、多体項である Bond-Order 項 b_{ij} から成っている。斥力項 V_{ij}^{R} と引力項 V_{ij}^{A} は、原子 i と j 間の距離 r_{ij} のみによって決定される。更にボンドオーダー項は、次式のように表される。

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\text{op}} + p_{ji}^{\text{op}}] + \pi_{ij}^{\text{rc}} + \pi_{ij}^{\text{dh}} \quad (2.14)$$

p_{ij}^{op} と p_{ji}^{op} の 2 項は、図 2.3 の模式図に示すような、原子間距離と 3 原子で形成される角度 θ_{jik} により主に決定される。 b_{ij} はこの 2 項が支配的である。 π_{ij}^{rc} と π_{ij}^{dh} の 2 項は、配位数を変数として 5 次スプライン関数で近似される。 π_{ij}^{dh} には、図 2.5 に示すような、4 原子間のねじれ θ_{kijl} の影響が含まれている。

AIREBO ポテンシャルの一番の特徴である非結合時の分子間相互作用 (Van der Waals 力) を表す Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル E_{ij}^{LJ} は次式のように表される。

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) C_{ij} V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (2.15)$$

$$V_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}^{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{\text{LJ}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}^{\text{LJ}}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.16)$$

ここで、関数 $S(t)$ は、図 2.6 に示すような、0~1 の値を滑らかに切り替えるスイッチング関数である。 C_{ij} は、原子 j が i に対して第 3 近傍内に存在する場合 0 を、第 3 近傍外に存在する場合は 1 を返す関数である。つまり、共有結合するほど距離の近い原子同士には、LJ ポテンシャルは働かない。上式の $\epsilon_{ij}^{\text{LJ}}$ と σ_{ij}^{LJ} はパラメータであり、原子 i と j が炭素同士の場合の V_{ij}^{LJ} と r_{ij} の関係を図 2.7 に示す。

E_{kijl}^{tors} は, π_{ij}^{dh} と同様に, 図 2.5 に示すような 4 原子間のねじれの影響を考慮したポテンシャルである.

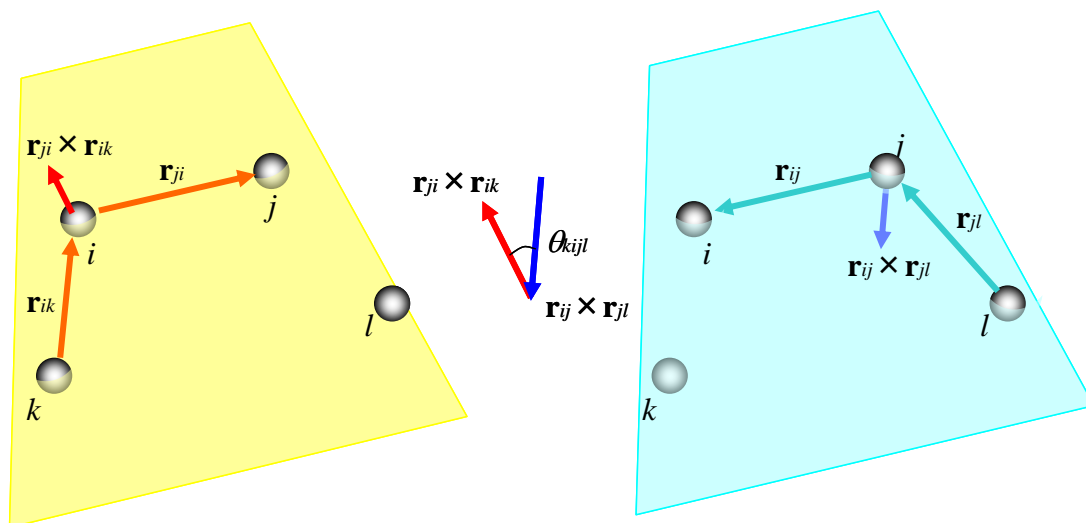


Fig. 2.5 Schematics of the torsional angle θ_{kijl} formed by four atoms.

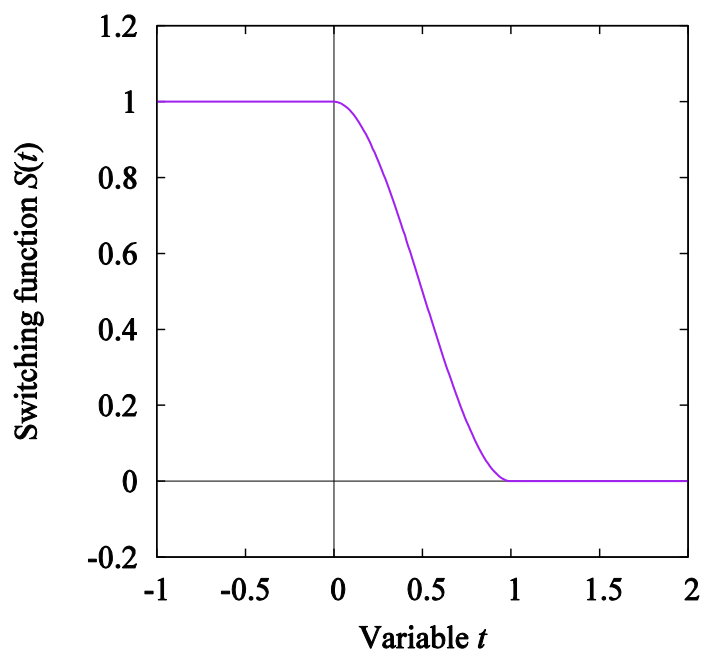


Fig. 2.6 Switching function $S(t)$.

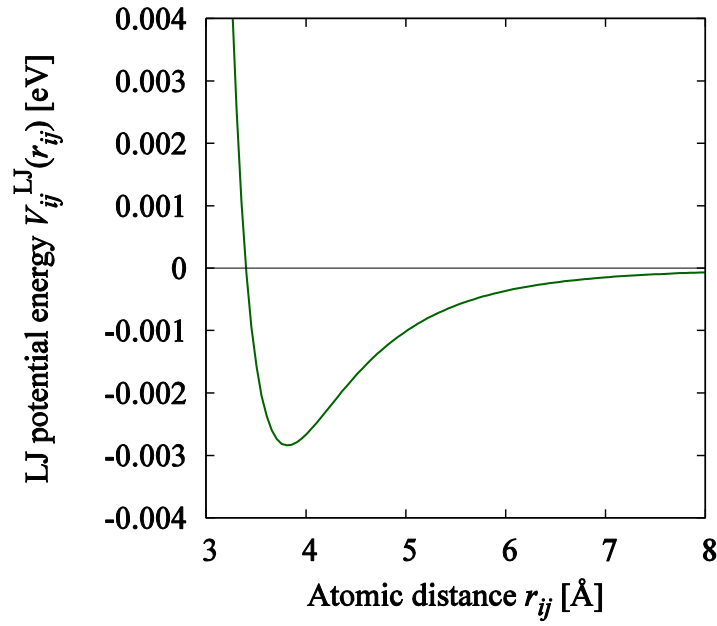


Fig. 2.7 Lennard-Jones potential V_{ij}^{LJ} for carbon atoms.

2.3 分子力学法^[95]

前節のポテンシャル関数 $E(\mathbf{r})$ を原子 i の位置ベクトル \mathbf{r}_i で微分すると原子 i に作用する力ベクトル \mathbf{F}_i を得ることができる.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.17)$$

分子動力学法 (Molecular Dynamics | MD) や分子力学法 (Molecular Mechanics | MM) では, 解析対象である系の 1 つ 1 つの原子 (あるいは分子) を質点として扱い, 質点の運動を古典力学的にニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.18)$$

で規定する．ここで， m_i は原子 i の質量であり，系内に N 個の原子が存在する場合，類似の式が N 個規定される．

上式の微分方程式を解くために，テイラー級数展開によって，上式を代数方程式に修正し整理すると，時刻 Δt 後の原子 i に関する位置ベクトル \mathbf{r}_i と速度ベクトル \mathbf{v}_i は，次式のように表される．

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)\} \quad (2.20)$$

この2式を用いて Δt 後の原子の位置と速度を求める方法を Velocity-Verlet 法と呼び，MD 法は，これらの式に従って分子の運動軌跡を決定する．一方，MM 法では，分子の運動軌跡を問わず，各原子に力が作用しなくなる安定構造を求める．その際，式(2.19)，(2.20)をもとに，各原子に力が作用しなくなるまで原子を移動させて，あるいは共役勾配法（CG 法）などを用いて，安定構造を求める．

シミュレーションセルに生じる応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ は，ひずみ $\varepsilon_{\alpha\beta}$ とセル体積 V を用いて，次式のように表される．

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.21)$$

ここで，添字 α ， β は x ， y ， z 方向のいずれかである．なお，本研究では，各原子に作用する力の各成分の最大値が十分小さな値 F_{con} 以下となった構造を安定構造とする（固定原子は除く）．

2.4 構造最適化アルゴリズム

2.4.1 FIRE アルゴリズム[85]

前節で述べたように、MM 法は、原子の運動軌跡は問わず、原子系の安定構造のみを求める。すなわち、構造最適化のための手法である。従って、Velocity-Verlet 法における時間刻み Δt が常に一定である必要はなく、Velocity-Verlet 法から逸脱して、原子の速度 \mathbf{v} や時間刻み Δt を変更しても問題はない。

原子系の構造最適化手法の 1 つとして、FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine) アルゴリズムが挙げられる。FIRE アルゴリズムは、原子に作用する力 \mathbf{F} と速度 \mathbf{v} の内積を計算し、その正負によって、原子の速度 \mathbf{v} や時間刻み Δt を Iteration ステップごとに変更させていくアルゴリズムである。ただし、

$$\mathbf{F} = \{F_1^x, F_1^y, F_1^z, \dots, F_i^x, F_i^y, F_i^z, \dots, F_N^x, F_N^y, F_N^z\}^t \quad (2.22)$$

$$\mathbf{v} = \{v_1^x, v_1^y, v_1^z, \dots, v_i^x, v_i^y, v_i^z, \dots, v_N^x, v_N^y, v_N^z\}^t \quad (2.23)$$

である。下添字は原子に振られたラベル、上添字は作用する方向、 N は系内の原子数である。具体的な FIRE アルゴリズムのフローチャートを図 2.8 に示す。

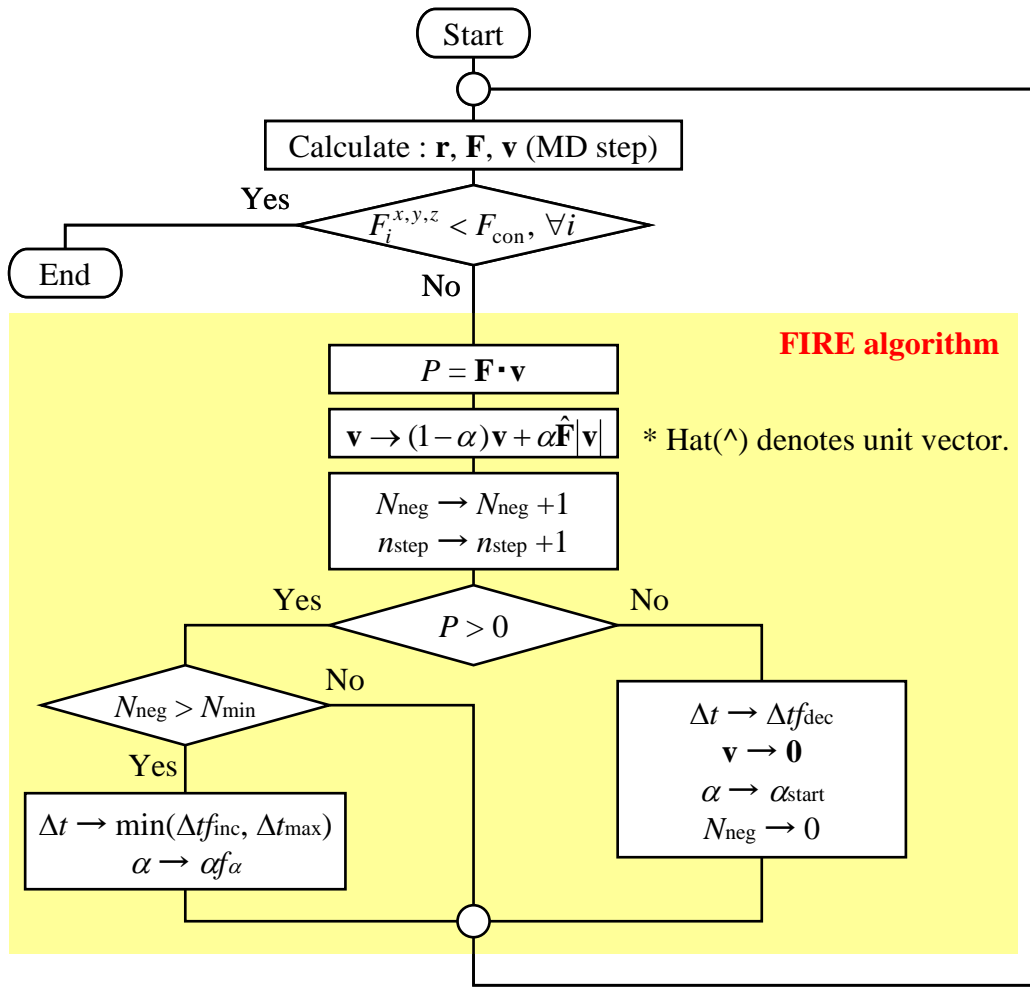


Fig. 2.8 Flowchart of FIRE algorithm, where N_{neg} is the number of steps since P was negative, and n_{step} is the number of iterations.

2.4.2 FIRE アルゴリズムの導入と問題点

圧縮状態にある無欠陥の直管 CNT について、FIRE アルゴリズムを用いて、構造最適化計算が収束するか、および CNT の変形が座屈経路に遷移するかを検討した。解析モデルの CNT のジオメトリを表 2.2 に、スナップショットを図 2.9 に示す。図 2.9 の上下端の赤い原子は、その原子が全方向固定されていることを意味する。解析モデルは、予測される座屈点（圧縮ひずみ 1.2%）まで圧縮された状態である（図 2.10）。したがって、最適化計算の収束後には、解析モデルは、図 2.10 の赤丸印に示される座屈経路に遷移しているはずである。収束条件を各

原子に作用する力ベクトル \mathbf{F}_i の各成分の最大値が $F_{\text{con}} = 10^{-2}, 10^{-4}, 10^{-6} \text{ eV/\AA}$ 以下として, 3通りの最適化計算を行った. また, ポテンシャル関数として AIREBO ポテンシャルを, FIRE アルゴリズムのパラメータ値として表 2.3 の数値を使用した.

図 2.11 は, 直管 CNT の最適化計算の収束過程を示す. 横軸は Iteration ステップ, 縦軸は CNT のポテンシャルエネルギー E である. 結果として, 収束条件が 10^{-2} eV/\AA の場合, 最適化計算は収束した. 一方, 応力値は図 2.10 の青丸印を示し, 座屈経路への遷移は生じなかった.

収束条件が $10^{-4}, 10^{-6} \text{ eV/\AA}$ の場合は, 最適化計算自体が収束しなかった. 図 2.11 の拡大図より, ポテンシャルエネルギーが Iteration ステップの進行に伴って振動していることが確認できる. したがって, 波状 CNT の圧縮座屈解析のためには, FIRE アルゴリズムに修正が必要である.

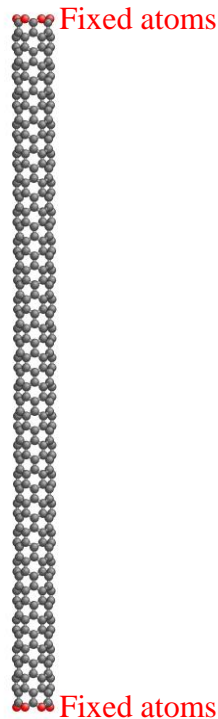


Fig. 2.9 Snapshot of the straight CNT model under fixed-fixed end boundary condition.

Table 2.2 Geometries of straight CNT model.

Geometry	Value
Chirality	(6, 0)
Diameter	0.470 nm
Length (Free stress)	9.830 nm
Length (Compressed)	9.712 nm

Table 2.3 Parameters of original FIRE algorithm.

	Parameter	Value
Original FIRE	N_{\min}	5
	f_{inc}	1.1
	f_{dec}	0.5
	α_{start}	0.1
	f_{α}	0.99
	Δt_{\max} [fsec]	5.0

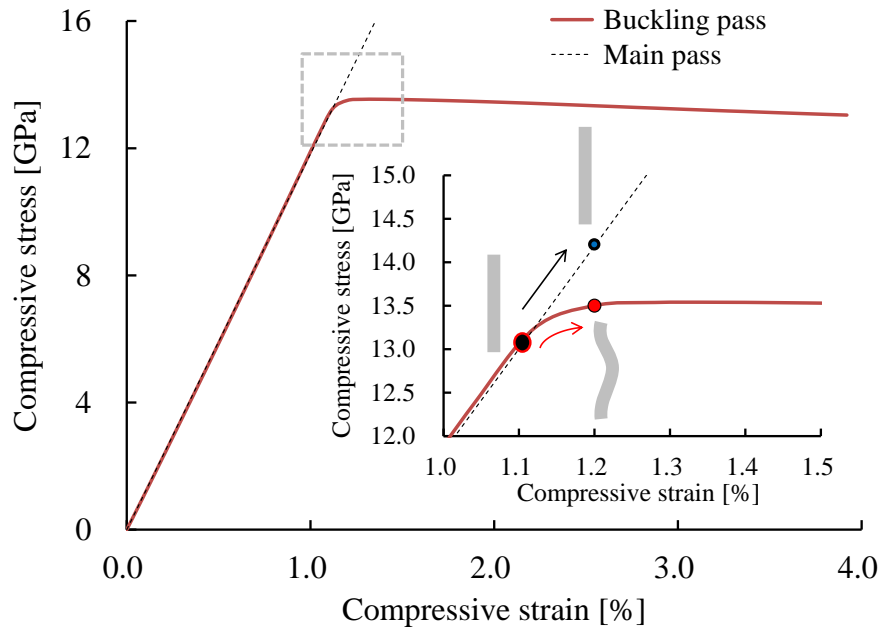


Fig. 2.10 Compressive stress-strain curves with bifurcation pathway under fixed-fixed end boundary condition.

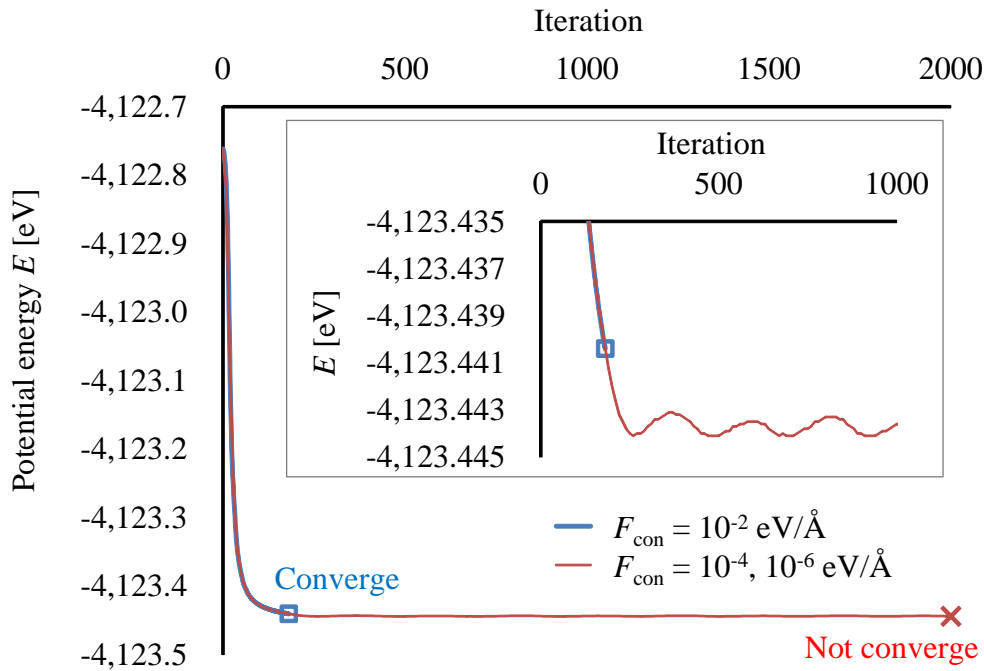


Fig. 2.11 Potential energy of the straight CNT model as a function of the iteration during relaxation calculation using original FIRE algorithm.

2.4.3 修正 FIRE アルゴリズム

前項で述べたように、FIRE アルゴリズムを用いて CNT の圧縮座屈解析を行った場合、最適化計算が収束しない事例が発生した。ポテンシャルエネルギーが Iteration ステップの進行に伴って振動するという事は、 Δt が大きすぎる可能性が考えられる。実際、各 Iteration ステップの Δt を確認したところ、 Δt が減少しておらず、最適化計算中に一度も内積 P が負になっていないことが判明した。

そこで、 Δt を減少させるために、ある Iteration ステップ数 n_{dec} が経過した場合、強制的に時間刻み Δt を Δt_{dec} 倍 ($\Delta t_{\text{dec}} < 1$) し、 Δt を減少させる、という処理を FIRE アルゴリズムに追加した。修正した FIRE アルゴリズムのフローチャートを図 2.12 に示す。

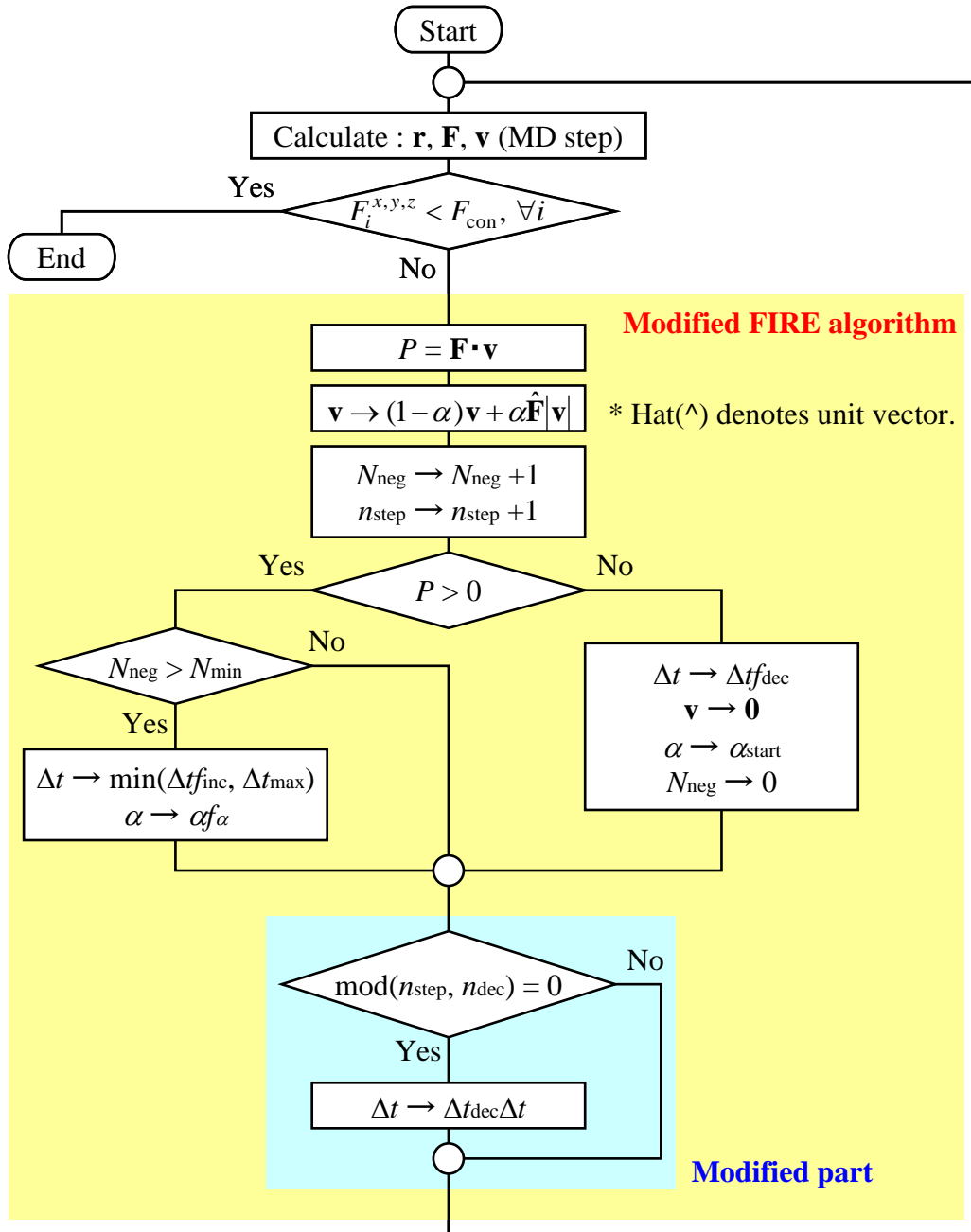


Fig. 2.12 Flowchart of modified FIRE algorithm.

2.4.4 修正 FIRE アルゴリズムの有効性の検討

修正 FIRE アルゴリズムの有効性を確認するために, 2.4.2 項と同様の解析を行った. 構造最適化アルゴリズムが修正 FIRE アルゴリズムであることを除いて, 解析モデルや解析条件は 2.4.2 項に従う. 修正 FIRE アルゴリズムに使用した各

パラメータの値を表 2.4 に示す．図 2.11 より，ポテンシャルエネルギーの振動の開始が 500 ステップ前であることから $n_{\text{dec}} = 500$, 修正前 FIRE アルゴリズムの f_{dec} を参考に $\Delta t_{\text{dec}} = 0.5$ とした．

図 2.13 は，修正 FIRE アルゴリズムを用いた場合の直管 CNT の最適化計算の収束過程を示す．横軸と縦軸は図 2.11 と同様である．収束条件が 10^{-2} eV/\AA の場合は，収束したステップが 500 以下であったため，修正前の結果と同じである．

収束条件が 10^{-4} , 10^{-6} eV/\AA の場合，修正前の FIRE アルゴリズムを使用した場合とは異なり，どちらも最適化計算が収束した． 10^{-4} eV/\AA の場合は座屈経路への遷移は確認できなかったが， 10^{-6} eV/\AA の場合は座屈経路への遷移が確認できた．結果を表 2.5 にまとめる．さらに，図 2.13 の拡大図においても，500 ステップ以降，ポテンシャルエネルギーの振動は確認されない．したがって，著者の行った FIRE アルゴリズムに対する修正は有効である．

Table 2.4 Parameters of original FIRE and modified FIRE algorithm.

	Parameter	Value
Original FIRE	N_{min}	5
	f_{inc}	1.1
	f_{dec}	0.5
	α_{start}	0.1
	f_{α}	0.99
	Δt_{max} [fsec]	5.0
Modified FIRE	n_{dec}	500
	Δt_{dec}	0.5

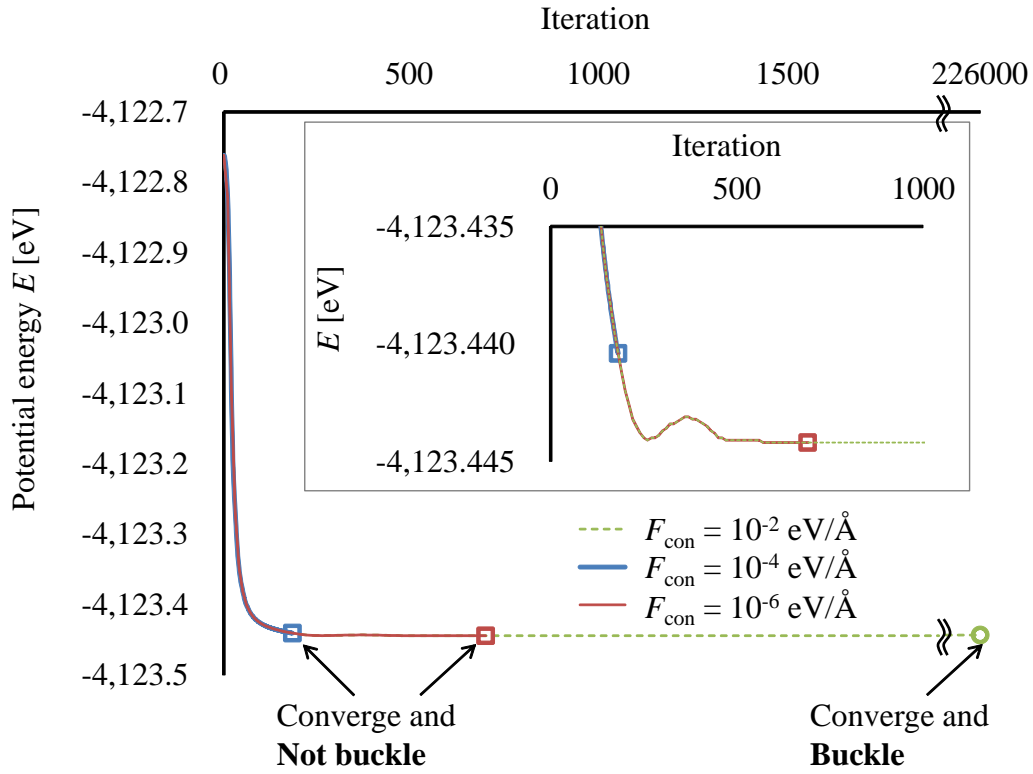


Fig. 2.13 Potential energy of the straight CNT model as a function of the iteration during relaxation calculation using modified FIRE algorithm.

Table 2.5 Results of relaxation calculation for buckling bifurcation of the straight CNT model using original/modified FIRE algorithm.

FIRE	F_{con} [eV/Å]	Convergence	Buckling
Original	10^{-2}	○	×
	10^{-4}	×	—
	10^{-6}	×	—
Modified	10^{-2}	○	×
	10^{-4}	○	×
	10^{-6}	○	○

第 3 章

不安定性解析

3.1 はじめに

波状 CNT の圧縮座屈解析を行う際、最適化された構造が安定な停留点か、あるいは不安定な停留点かを判断する必要がある。言い換えると、波状 CNT の座屈点を明確にしなければならない。その際、原子スケール不安定性解析による原子系の不安定性及び変形モードの解析が有効である[86-89]。この不安定性解析では、系の安定/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 | \mathbf{H} ）の正値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。そこで、本研究では、ポテンシャル関数の Hessian 行列を簡便に求めるために、数値微分によってポテンシャル関数の 2 階微分を行い、その有効性と精度を検討する。

3.2 不安定性解析^[86-89,96,97]

原子数 N である構造体のエネルギー Π は、ポテンシャルエネルギー E と外部荷重による仕事 W の和で表される ($\Pi = E + W$)。ここで、この Π を微小変形 $\delta \mathbf{r}$ について Taylor 展開すると、

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) &= \Pi(\mathbf{r}) \\ &+ \sum_{i=1}^M \frac{\partial \Pi}{\partial r_i} \delta r_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_i \delta r_j + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

となる。ここで、 M は固定原子や並進運動・回転を除いた系の自由度であり、 \mathbf{r} 、 $\delta \mathbf{r}$ は M 次元のベクトルである。系が平衡状態である場合、式(3.1)の右辺第2項は0となる。また、外力が一定なので、

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} = 0 \quad (3.2)$$

である。従って、3次以上の微小項を省略すると、式(3.1)は、

$$\begin{aligned} \delta \Pi &\equiv \Pi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) - \Pi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_i \delta r_j \end{aligned} \quad (3.3)$$

と変形できる。 $\delta \Pi$ は微小変形 $\delta \mathbf{r}$ にともなうエネルギーの変化量をあらわしており、

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \quad (i, j = 1, 2, \dots, M) \quad (3.4)$$

を成分とする Hessian 行列 \mathbf{H} を導入すると、

$$\delta \Pi = \frac{1}{2} \delta \mathbf{r}^T \mathbf{H} \delta \mathbf{r} \quad (3.5)$$

となる、なお、 T は転置を意味する。

いま、行列 \mathbf{H} の固有値問題を考えると、

$$\mathbf{H} \mathbf{p}_i = \eta_i \mathbf{p}_i \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (3.6)$$

のように M 個の固有値 η および固有ベクトル \mathbf{p} が得られる．ここで， $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_M$ としておく． \mathbf{p}_i を規格化しておく，

$$\mathbf{p}_i^T \mathbf{H} \mathbf{p}_i = \eta_i \mathbf{p}_i^2 = \eta_i \quad (3.7)$$

となる．固有ベクトルのセット $\{\mathbf{p}_i\}$ は直交基底系をなすから，微小変位は

$$\delta \mathbf{r} = \sum_{i=1}^M \alpha_i \mathbf{p}_i \quad (3.8)$$

のように書くことができ， $\delta \mathbf{r}$ によるエネルギー変化は，

$$\delta \Pi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \alpha_i^2 \eta_i \quad (3.9)$$

とも表記できる．すなわち， η_i はエネルギー曲面 $\delta \Pi(\{\delta \mathbf{r}\})$ の \mathbf{p}_i 方向への曲率を表す．したがって， $\eta_1 > 0$ （すべての固有値が正）ならば，いかなる変形によっても $\delta \Pi > 0$ となり，系は安定状態であることを意味する．一方， $\eta_1 \leq 0$ のとき， $\delta \mathbf{r} = \mathbf{p}_1$ の変形によって $\delta \Pi \leq 0$ となるので，不安定変形が生じる．すなわち， \mathbf{p}_1 が不安定変形モードベクトルである．

波状 CNT の圧縮座屈解析にこの不安定性解析を導入する上で，CNT の MM 計算に最適である AIREBO ポテンシャルの複雑な関数を解析的に 2 階微分し，Hessian 行列を算出することは困難である．そのため，本研究では，解析的に求めた 1 次微分項を数値的に微分することで Hessian 行列を算出する．なお，数値微分には次式を用いた．ここで， h は微分の幅である．

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j} \\ &= \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\frac{\partial E}{\partial r_j} \right) \\ &\approx \frac{\left. \frac{\partial E}{\partial r_j} \right|_{r_i=r_i+\frac{h}{2}} - \left. \frac{\partial E}{\partial r_j} \right|_{r_i=r_i-\frac{h}{2}}}{h} \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.3 数値微分による不安定性解析の有効性

数値微分によって Hessian 行列を算出する際、微分の幅 h が大きいとその精度が悪くなり、正しい結果が得られなくなる可能性がある。そこで、2 階微分を求めることが比較的簡単な Morse ポテンシャルを用いて、Al ナノワイヤの圧縮座屈解析を行う。解析的/数値的に求めた Hessian 行列の固有値と固有ベクトルを比較することで、数値微分の精度と微分の幅 h について検討する。

3.3.1 解析方法

解析は Al ナノワイヤを対象に行った。解析モデルは、[111]方向を z 方向とするユニットセルを x , y , z 方向に 3, 2, 20 個並べて作成した。プリミティブセルの基底ベクトルは

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}a, 0, 0 \right), \mathbf{a}_2 = \left(0, \frac{\sqrt{6}}{2}a, 0 \right), \mathbf{a}_3 = (0, 0, \sqrt{3}a)$$

であり、6 つの原子を含むため、ナノワイヤの総原子数は 720 個となる。ここで、 a は格子定数である。図 3.1 は解析モデルを示す。

本解析は、Morse ポテンシャルを用いた分子力学法により行った[80]。上下端の原子を完全固定し、軸方向応力が 10^2GPa 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シミュレーションセルを $-z$ 方向に圧縮させた後、両端を完全固定した上で構造最適化を行った。解析モデルのひずみ増分を 0.001 とし、圧縮ひずみ $\varepsilon = 0.01$ になるまで行った。最適化計算は FIRE アルゴリズム（修正前）を基にし、原子に働く各方向の力が 0.16 fN (10^{-7} eV/\AA) 以下になるまで行った。解析に用いたその他のパラメータを表 3.1 に示す[85]。

解析的および数値的に求めた Morse ポテンシャルの 2 次微分行列の固有値・固有ベクトルを、各ひずみの安定構造に対して求めることにより、圧縮された

Al ナノワイヤの不安定性を評価した．数値微分による Hessian 行列は，式(3.10)を用いて求めた．微分の幅 h を格子定数 a の 10^{-2} ， 10^{-4} ， 10^{-6} 倍として3通りの数値解を求め，固有値・固有モードを解析解と比較した．なお，本解析モデルの総原子数は720個，固定原子数は24個なので，系の自由度は $(720-24) \times 3 = 2088$ である．

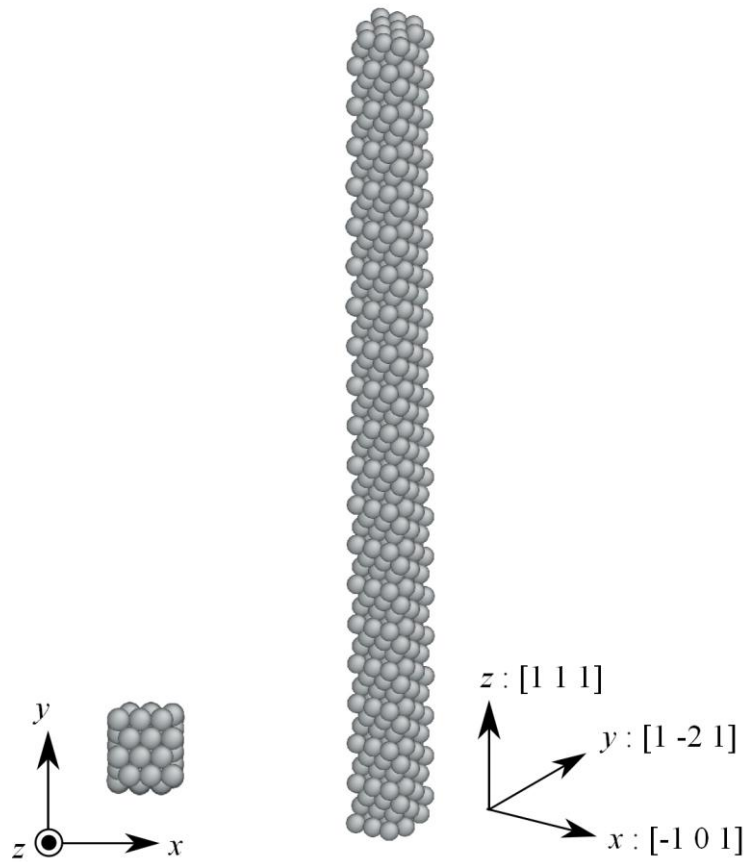


Fig.3.1 Snapshots of Al nanowire simulation model.

Table 3.1 Analytical condition for the Al nanowire simulation.

	Value	Units	Note
Lattice constant a	4.05	\AA	
Morse constant a_l	2.00	$1/\text{\AA}$	Morse
Morse constant e_p	0.12	eV	Morse
Morse constant e_o	2.86	\AA	Morse
Cut off radius R_c	8.00	\AA	
N_{\min}	5	cycle	FIRE
f_{inc}	1.1	-	FIRE
f_{dec}	0.5	-	FIRE
α_{start}	0.50	-	FIRE
f_{α}	0.99	-	FIRE
dt_{\max}	10	fs	FIRE

3.3.2 結果および考察

図 3.2 は、圧縮変形中の Al ナノワイヤのスナップショットを示す．圧縮ひずみが 0.6 % までは、直線形を保ったまま圧縮方向に原子が密集するような変形をするが、ひずみが 0.7 % 以降になると x 方向に座屈したことが分かる．図 3.3 は、Al ナノワイヤの圧縮応力-ひずみ線図を示す．圧縮ひずみが増加するに従って圧縮応力はほぼ線形に増加し、圧縮ひずみが 0.7 % で最大値 0.45[GPa]を示した後、圧縮応力は徐々に減少する．図 3.2 と比較して、圧縮ひずみ 0.7 % では座屈経路に遷移していると判断できる．この応力は、Euler の座屈理論とよく一致している．

図 3.4 は、解析的に求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値の圧縮ひずみに伴う変化を示す．ここで、固有値 $\eta_1 \sim \eta_4$ は、 $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_4$ である．最小固有値 η_1 は、座屈点直前の圧縮ひずみ 0.6 % でほぼ 0 に達し、座屈経路に遷移した圧縮ひずみ 0.7 % 以降は 0 から離れる．したがって、圧縮ひずみ 0.6 ~ 0.7 % に座屈点があるといえる．図 3.5 は、圧縮ひずみ 0.6 % での固有値 $\eta_1 \sim \eta_4$ に対応する固有ベクトル

方向に，原子を変位させたナノワイヤのスナップショットを示す． η_1 の固有ベクトルは x 方向への長波長座屈（C 型）を示しており，実際の座屈モードと一致する．一方， η_2 の固有ベクトルは y 方向への長波長座屈を示している． η_3 と η_4 に対応する固有ベクトルは，それぞれ， x , y 方向への短波長座屈モード（S 型）である．

つぎに，数値微分によって求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値と固有ベクトルの変化を，解析的に求めたそれらと比較し，数値微分の有効性を検討する．図 3.6(a)~(c) は，数値微分によって求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値の圧縮ひずみに伴う変化を示す．図 3.6(a)~(c) は，微分の幅 h がそれぞれ，格子定数 a の (a) 10^{-2} ，(b) 10^{-4} ，(c) 10^{-6} 倍である．(a) 10^{-2} ，(b) 10^{-4} の場合は，最小固有値 η_1 は圧縮ひずみ 0.6 % で負になり（表 3.2），座屈経路への遷移を正確に判断できない．対して，(c) 10^{-6} の場合は，解析的に求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値を精度よく再現できている．さらに，数値微分によって求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値に対応する固有ベクトルも，解析的に求めた場合のそれとよい一致を示す（図 3.7）．したがって，微分の幅 h を格子定数 a の 10^{-6} 倍以下にすれば，数値微分による Hessian 行列 \mathbf{H} の算出が有効である．

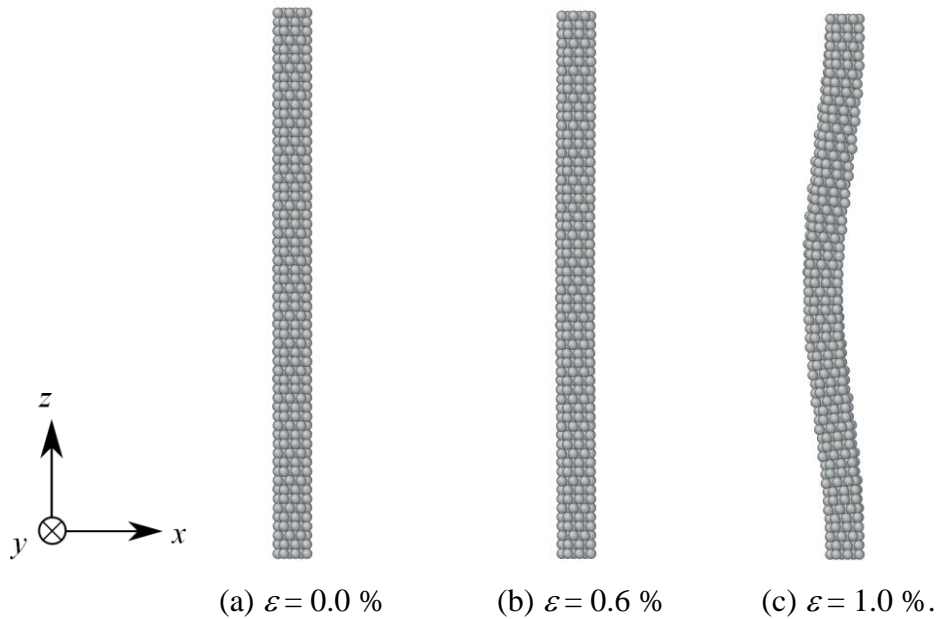


Fig.3.2 Snapshots of the Al nanowire at (a) $\varepsilon = 0.0 \%$, (b) $\varepsilon = 0.6 \%$ and (c) $\varepsilon = 1.0 \%$.

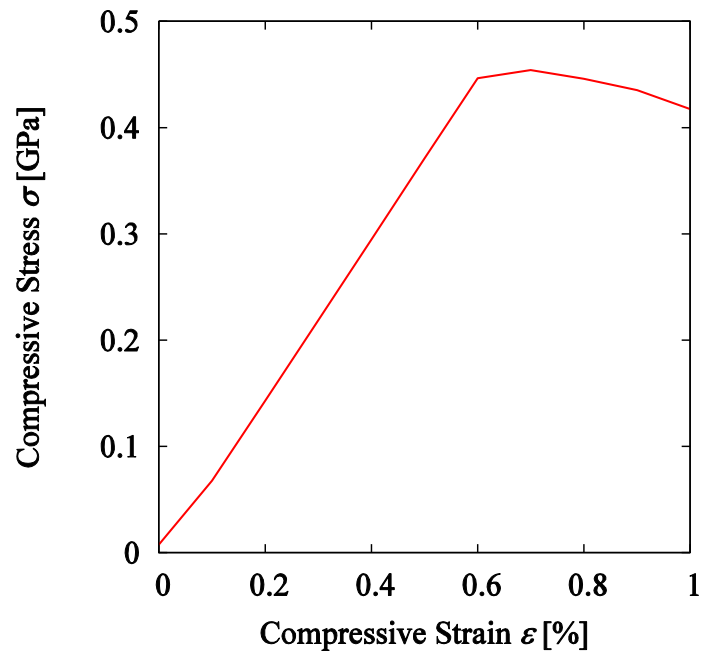


Fig.3.3 Compressive stress-strain curve of the Al nanowire model.

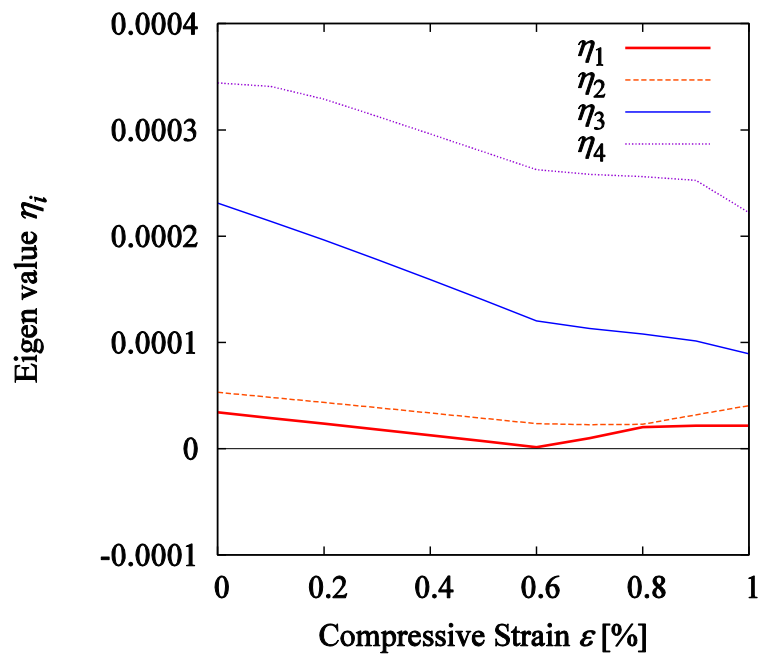


Fig3.4 Eigen values of analytical Hessian matrix as a function of compressive strain.

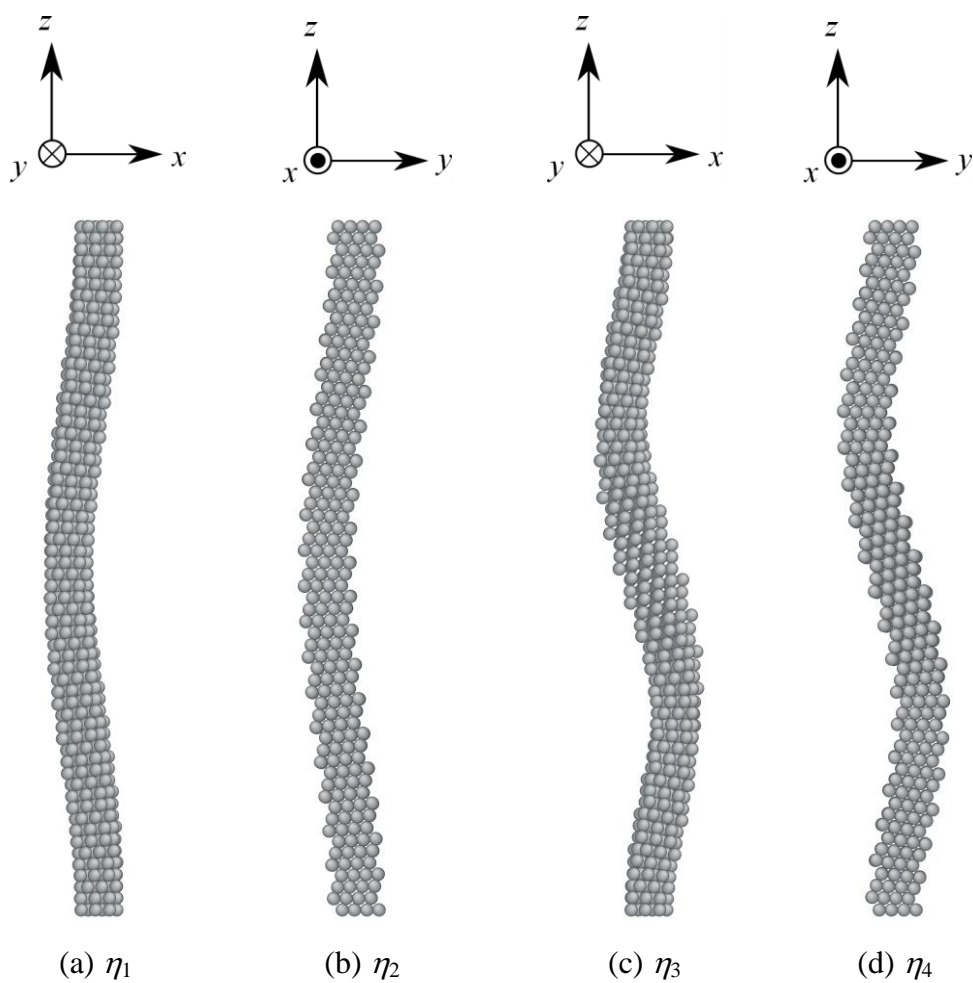


Fig.3.5 Eigen modes corresponding to the eigen value $\eta_1 \sim \eta_4$ of analytical Hessian matrix at $\varepsilon = 0.6 \%$.

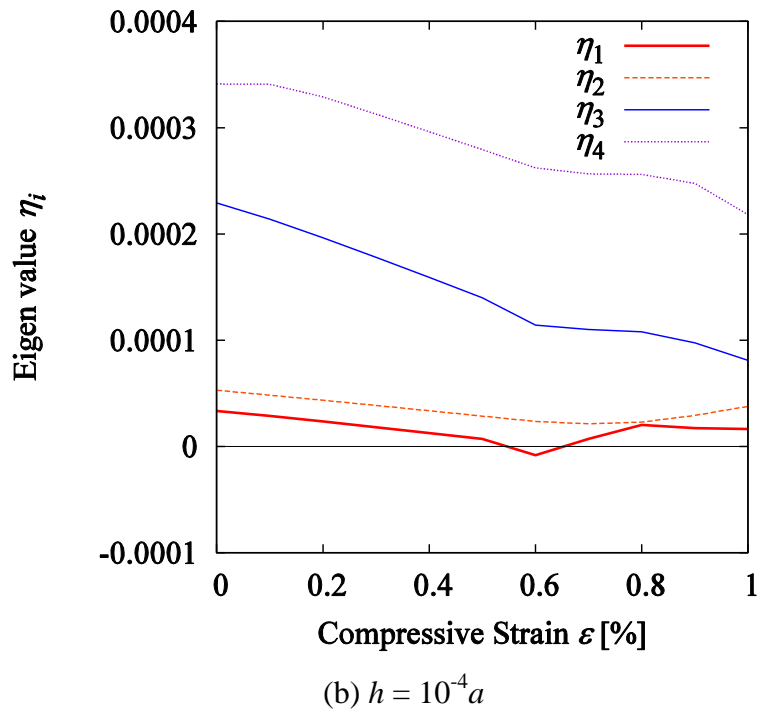
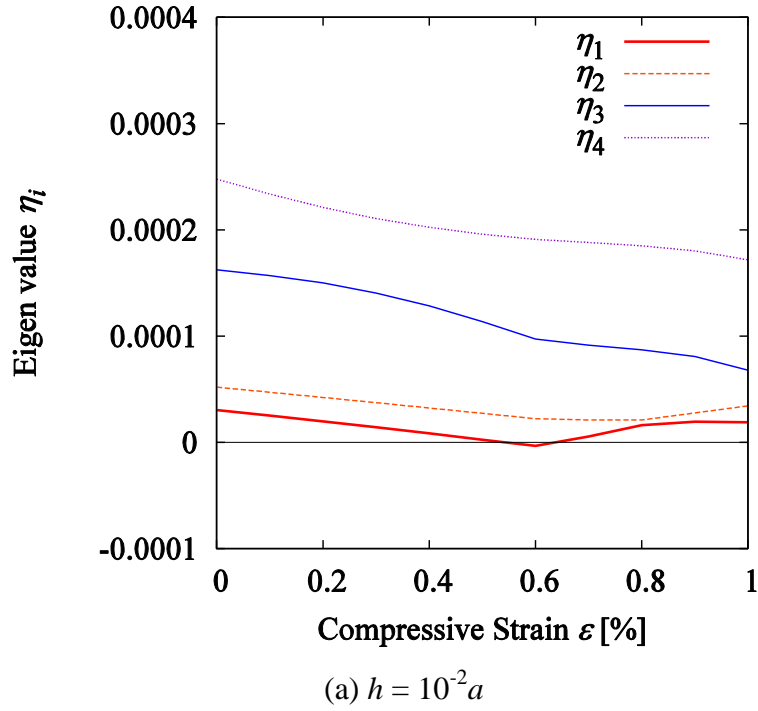
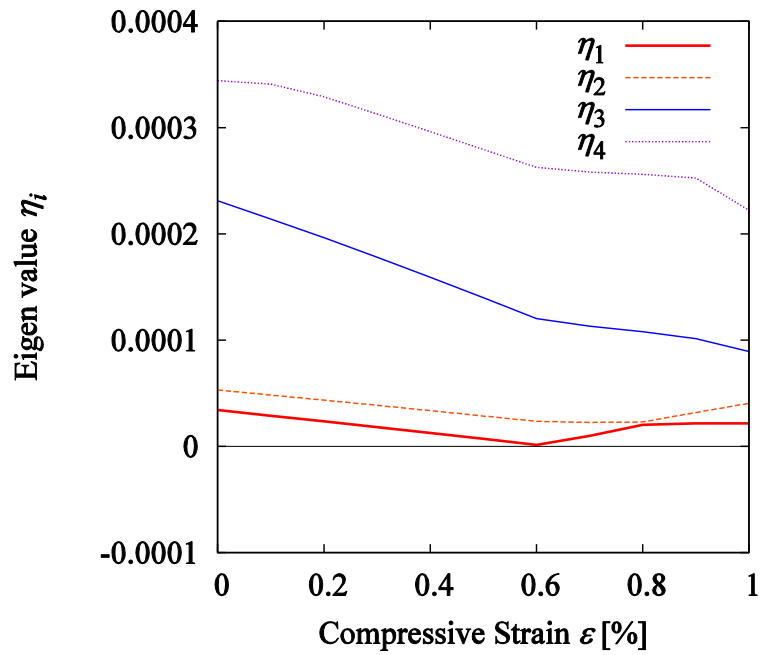


Fig.3.6 Eigen values of numerical Hessian matrix as a function of compressive strain. Numerical Hessian matrix are calculated using differential parameter (a) $h = 10^{-2}a$, (b) $10^{-4}a$ and (c) $10^{-6}a$, where a is lattice constant.



(c) $h = 10^{-6}a$

Fig.3.6 (Continued)

Table 3.2 Minimum eigen value η_1 of analytical and numerical Hessian matrix at $\varepsilon = 0.6\%$.

Minimum eigen value η_1		
Analytical		0.136336×10^{-05}
Numerical	$h = 10^{-2}a$	$-0.332542 \times 10^{-05}$
	$h = 10^{-4}a$	$-0.834613 \times 10^{-05}$
	$h = 10^{-6}a$	0.136336×10^{-05}

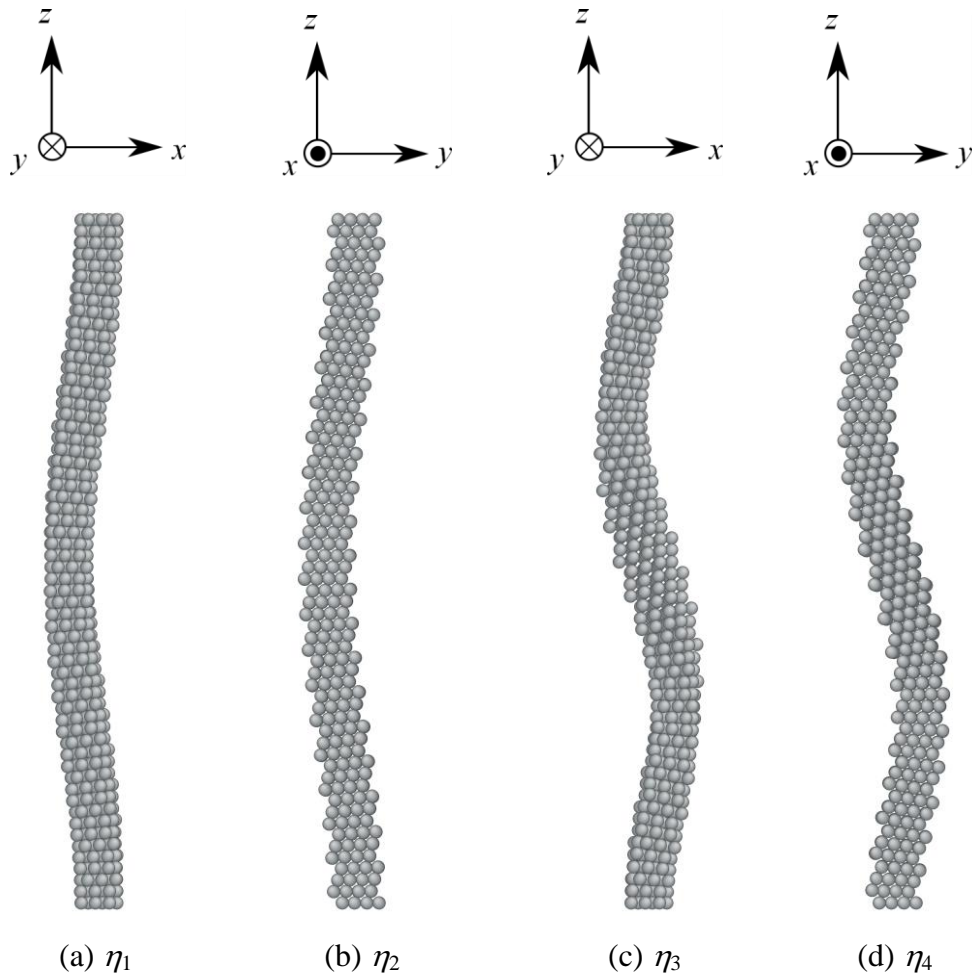


Fig.3.7 Eigen modes corresponding to the eigen value $\eta_1 \sim \eta_4$ of numerical Hessian matrix using $h = 10^{-6}a$ at $\varepsilon = 0.6 \%$.

3.4 CNT の座屈挙動への不安定性解析の適用

前節の数値微分による不安定性解析を CNT に対して行う．解析は，長さ 9.830 nm の Zigzag 型(6,0)単層 CNT を対象に行った(原子数:576)．本解析は，AIREBO ポテンシャルを用いた分子力学法により行った[83]．上下端の原子を完全固定し，軸方向応力が 10^2GPa 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

るようにシミュレーションセルを $-z$ 方向に圧縮させた後、両端を完全固定した上で構造最適化を行った。解析モデルのひずみ増分を 0.002 とし、圧縮ひずみ $\varepsilon = 0.04$ になるまで行った。最適化計算は修正 FIRE アルゴリズムを基にし、原子に働く各方向の力が 16 fN (10^{-5} eV/Å) 以下になるまで行った[85]。

数値的に求めた AIREBO ポテンシャルの 2 次微分行列の固有値・固有ベクトルを、各ひずみの安定構造に対して求めることにより、圧縮された CNT の不安定性を評価した。数値微分による Hessian 行列は、式(3.10)を用いて求め、その際、微分の幅 h を格子定数の 10^{-6} 倍とした。得られた 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。また、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。

図 3.8 は、圧縮変形下の CNT のスナップショットを示す。圧縮ひずみが 1.2 % までは、直線形を保ったまま圧縮方向に原子が密集するような変形をするが、ひずみが 1.4 % 以降になると x 方向に座屈したことが分かる。図 3.9 は、CNT の圧縮応力-ひずみ線図を示す。本解析から得られたヤング率はおよそ 1.1TPa であり、実験値のおよそ 1TPa によく一致している。圧縮ひずみが増加するに従って圧縮応力はほぼ線形に増加し、圧縮ひずみが 1.4 % で最大値 13.5[GPa]を示した後、圧縮応力は徐々に減少する。図 3.8 と比較して、圧縮ひずみ 1.4 % では座屈経路に遷移していると判断できる。この座屈応力とひずみは、Euler の座屈理論値ともよく一致する。

図 3.10 は、数値的に求めた Hessian 行列 \mathbf{H} の固有値の圧縮ひずみに伴う変化を示す。ここで、固有値 $\eta_1 \sim \eta_4$ は、 $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_4$ である。 η_1 および η_2 は、それぞれ x 方向および y 方向への長波長座屈モード（C 型）、 η_3 および η_4 は、それぞれ x 方向および y 方向への短波長座屈モード（S 型）である。ここで、 η_1 - η_2 、および η_3 - η_4 はそれぞれ、直交する同一の座屈モードであるため、独立なモードである η_1 および η_3 のみを表記すると、図 3.11 となる。図 3.11 において、長波長座屈モード η_{1st} (η_1) は、座屈点直前の圧縮ひずみ 1.2 % でほぼ 0 に達する。した

がって，圧縮ひずみ 1.2 ~ 1.4 % に座屈点があるといえる．一方，短波長座屈モード η_{2nd} (η_3) は 0 に達することはない．以上より，数値微分による不安定性解析が，CNT の座屈挙動を精度よく捉えていると判断できる．

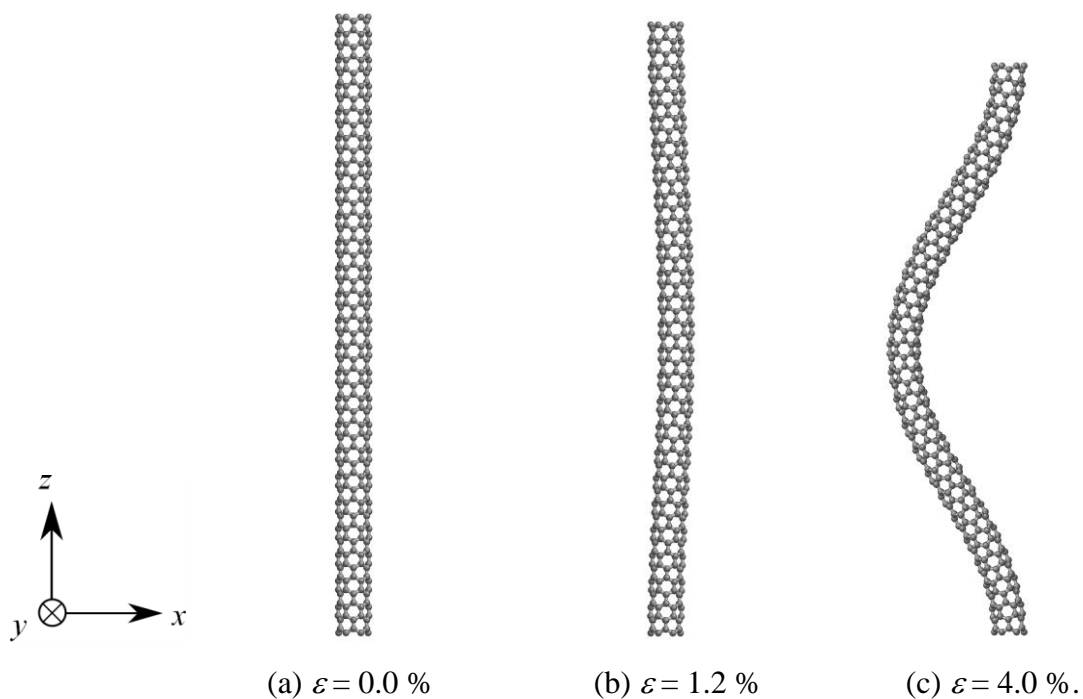


Fig.3.8 Snapshots of the straight CNT model at (a) $\varepsilon = 0.0 \%$, (b) $\varepsilon = 1.2 \%$ and (c) $\varepsilon = 4.0 \%$.

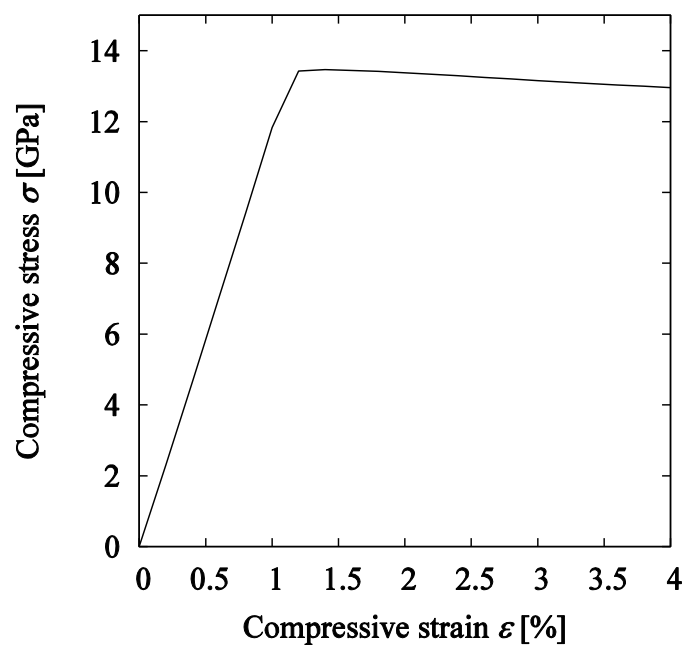


Fig.3.9 Compressive stress-strain curve of the straight CNT model.

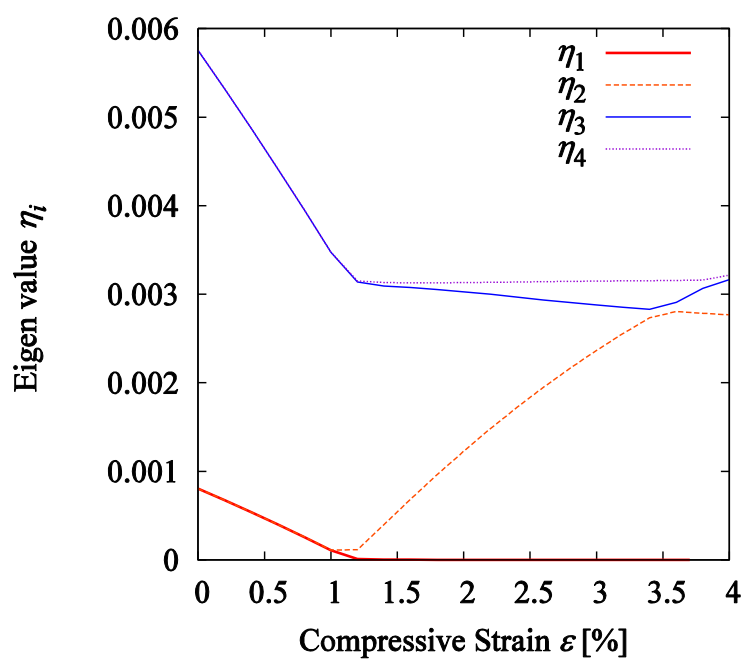


Fig3.10 Eigen values of numerical Hessian matrix as a function of compressive strain, where $\eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_4$.

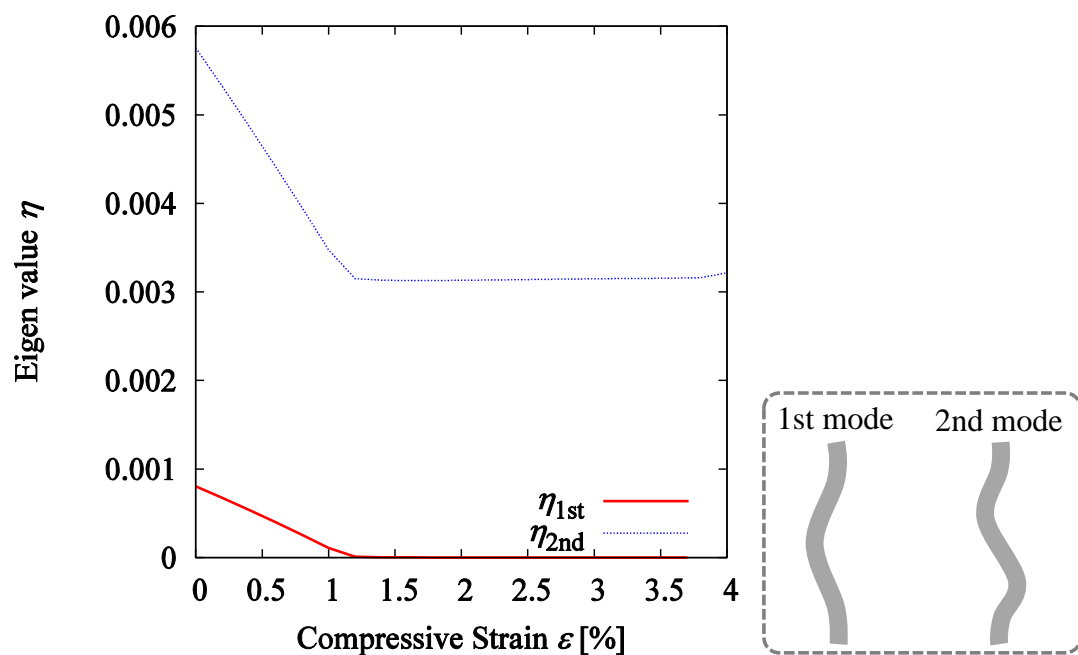


Fig3.11 Eigen values corresponding to the first (C-shaped) and the second (S-shaped) eigenmodes of straight CNT model as a function of compressive strain; the outside figure schematically illustrates the first and second eigen modes of the model.

第 4 章

波状 CNT の圧縮座屈解析 (波形，振幅および波長の影響)

4.1 はじめに

CNT 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 1 TPa, 100 GPa 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[31-39]．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[52-54]．

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．多くの研究者によって，すでに，欠陥を有する CNT の解析は行われているが，それらの CNT には軸方向に沿って 1 ヶ所（同一円周上）にしか欠陥が存在しない[61-77]．しかしながら，実際の CNT には複数の欠陥が存在する[55-60]．図 4.1 は，Yap らによって観察された CNT の SEM 画像の模式図である[52]．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 Stone-Wales（SW）欠陥によりもたらされる[98,99]．観察されている CNT のように，無負荷状態で波打っている CNT の座屈挙動に関する研究は行われておらず，波状 CNT の座屈挙動には不明な点が多い．

波状 CNT の座屈挙動に関しては，大きく分けて 2 つの疑問点が挙げられる．説明すべき最大の疑問点は，波状 CNT が座屈点を示すか否か，ということである．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．さらに，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）に影響されるが，どのジオメトリ因子がどのように影響するのかは不明である．

もう 1 つの疑問点は，均質な 1 次元連続体を仮定している Euler の座屈理論を波状 CNT に適用可能か否か，ということである．無欠陥の直管 CNT に関しては，その座屈応力が Euler の座屈理論値とよい一致を示すことが報告されている[66,68]．しかしながら，複数の欠陥によって波状形状となっている波状 CNT に関しては，Euler の座屈理論が適用可能か否かは不明である．

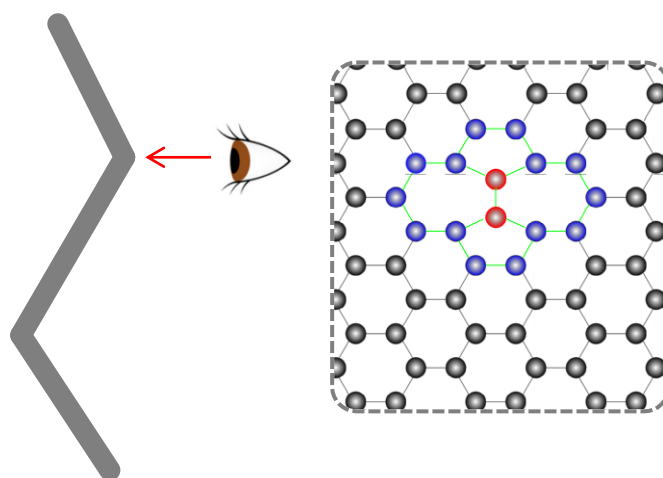


Fig.4.1 Schematics of part of an experimentally observed CNT, which has multiple SW defects.

そこで，波状 CNT の圧縮座屈挙動に関する上記の2つの疑問点を解消するために，本章ではまず，波形，振幅および波長が波状 CNT の座屈挙動に及ぼす影響について検討する．具体的には，同じ波数（= 1）とカイラリティ（= Zigzag）を有するが，波形，振幅および波長が異なる複数の波状 CNT を解析対象とし，MM シミュレーションと不安定性解析を用いて，それらの軸方向圧縮応力-ひずみ関係と変形プロセスを解析・比較する．

4.2 解析条件

本解析は，AIREBO ポテンシャルを用いた分子力学法により行った[83]．すべての最適化計算は，第2章の修正 FIRE アルゴリズムを基にした[85]．まず，上下端の原子を完全固定し，最適化構造の軸方向応力が 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．その後，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最適化を行った．なお，本解析では，チューブ長さを基準に，「long」と「short」の2種類に分類し，原子数はそれぞれ，1152 と 576 である．圧縮解析は，long, short モデルのひずみ増分をそれぞれ，0.0005, 0.002 とし，40 ステップ行った．構造最適化は，long, short モデルでそれぞれ，原子に働く各方向の力が 1.6, 16 fN 以下になるまで行った．なお，格子定数（最隣接原子間距離） a を 0.142 nm，チューブ肉厚 t をグラファイトの層間距離である 0.335 nm とした．

座屈点と座屈モード解析のために，併せて不安定性解析も行った．前章で述べたように，原子系の不安定性解析では，系の安定/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 | \mathbf{H} ）の正値性によって決定される．しかしながら，複雑な関数形である AIREBO ポテンシャルの Hessian 行列を解析的に求めることは困難であるため，数値微分によって Hessian 行列を算出

した．その際、前章の検証をもとに、微分の幅 h は格子定数 a の 10^{-6} 倍とした．得られた 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．また、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．

4.3 波形の影響

4.3.1 解析モデル

図 4.2 は、解析モデルの模式図とスナップショットを示す．波状 CNT には、複数の SW 欠陥が異なる高さに存在する．SW 欠陥が存在する箇所の屈曲角 α は約 7° である．Zigzag 型(6,0)単層 CNT に 4 つの SW 欠陥が存在し、チューブ重心に対して非点対称形状を有するモデル（Wavy-asym-small-short1-zigzag）を用意した．波形の影響を解析するために、SW 欠陥が 6 つ存在する点対称モデル（Wavy-sym-small-short1-zigzag）を用意した．比較のために、無欠陥直管 CNT（Straight-short-zigzag）も解析した．それぞれの寸法を表 4.1 に示す．ここで、モデル名において、「Wavy-asym」、「Wavy-sym」は波形の対称性を、「small」は振幅の大小を、「short」は波長の長短を、波長の後の数字「1」は波数を、「zigzag」はカイラリティを意味する．なお、ここで言う「波数」とは、非点対称/点対称の波状形状の個数を意味する．

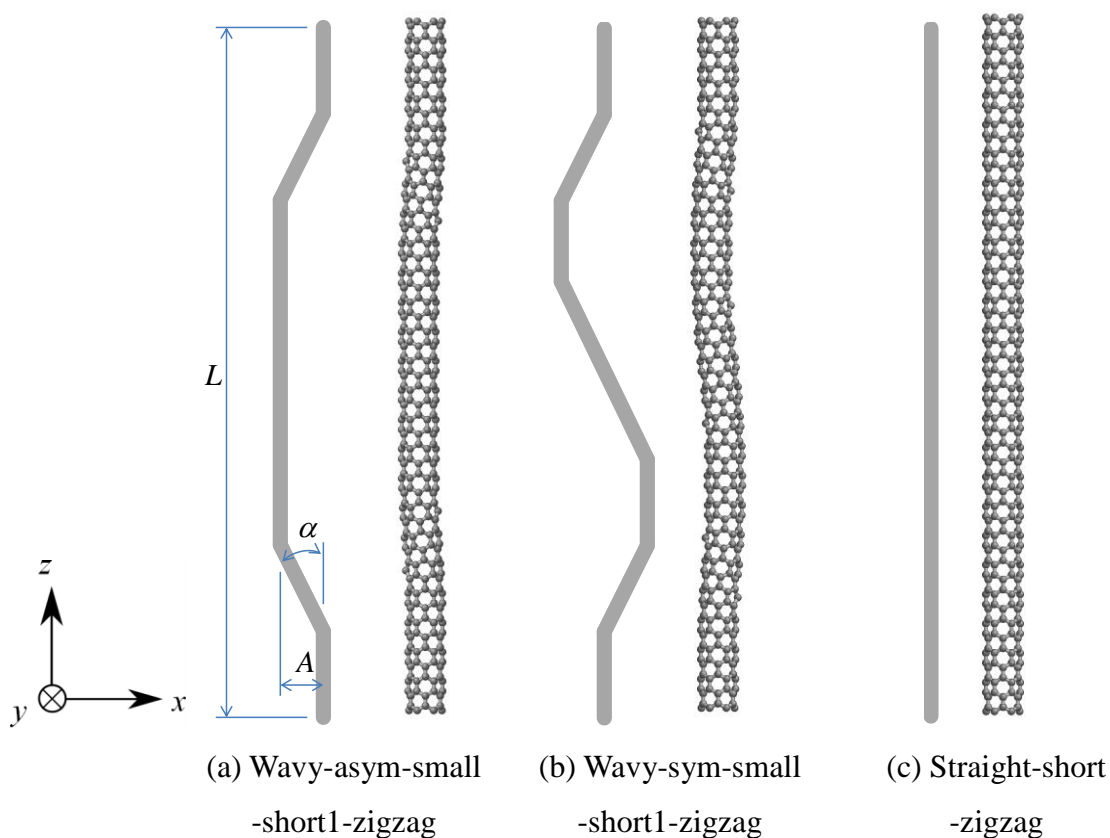


Fig.4.2 Schematics and snapshots of the simulation models. The models are (6,0) CNTs with (a) asymmetric wavy, (b) symmetric wavy, and (c) straight shapes.

Table 4.1 Equilibrium length L , diameter D , and amplitude A of the simulation models.

Model	L [nm]	D [nm]	A [nm]	L/D	L/A
Wavy- asym -small-short1-zigzag	9.769	0.470	0.095	20.8	102.8
Wavy- sym -small-short1-zigzag	9.733	0.470	0.097	20.7	100.3
Straight-short-zigzag	9.830	0.470	-	20.9	-

4.3.2 結果と考察

図 4.3 は，解析モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す．非点対称波状 CNT モデル（Wavy-asym-small-short1-zigzag）は座屈点を示さず，その応力値は直管 CNT の座屈応力に漸近している．また，圧縮中の非点対称波状 CNT モデルのスナップショットは（図 4.4(a)），圧縮に伴い振幅が大きくなるだけで，常に C 型を保つ．不安定性解析においても，非点対称波状 CNT モデルの圧縮プロセスの進行に伴う固有値 η の推移を見ると，どの変形モードの固有値も 0 に達することはない，不安定挙動を示さないことがわかる（図 4.5(a)）．結果として，「波状 CNT は座屈点を示さず，ばねのように圧縮されるだけ」，という 4.1 節の予想通りの結果となった．

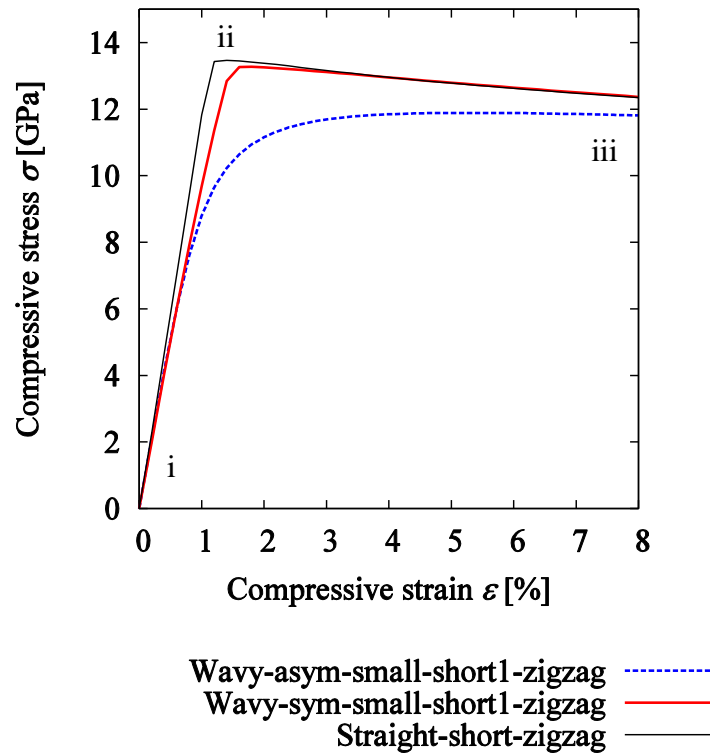


Fig.4.3 Compressive stress–strain curves of the CNT models with asymmetric wavy, symmetric wavy and straight waveform.

一方，点対称波状 CNT モデル (Wavy-sym-small-short1-zigzag) は座屈点 ($\varepsilon = \varepsilon_c$) を示す (図 4.3)．座屈以前 ($\varepsilon < \varepsilon_c$) は，点対称波状 CNT の応力は線形的に上昇し，座屈後 ($\varepsilon > \varepsilon_c$) は，両者の応力はわずかに減少する．また，圧縮中における各ひずみのスナップショットを見ると，点対称波状 CNT モデルは，座屈前までは初期波形の点対称性 (S 型) を保ったまま振幅が増大し，座屈後は非点対称な C 型に変形する (図 4.4(b))．つまり，点対称波状 CNT は，点対称性がやぶれ，直管 CNT と同じ長波長座屈を示した (図 4.4(c))．波状 CNT が座屈点を示すという挙動は，解析前の直感的な予想とは異なり，本研究で明らかとなった重要な知見である．

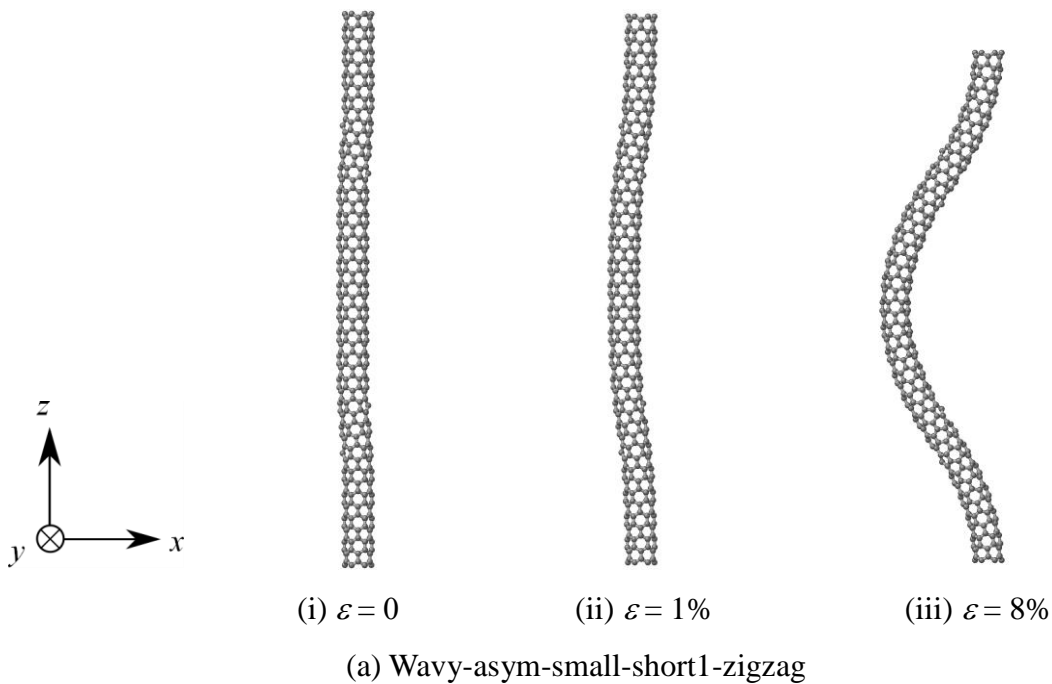


Fig.4.4 Snapshots of the CNT models with asymmetric wavy, symmetric wavy and straight waveform during axial compression, where the roman numerals correspond to those in Fig.4.3.

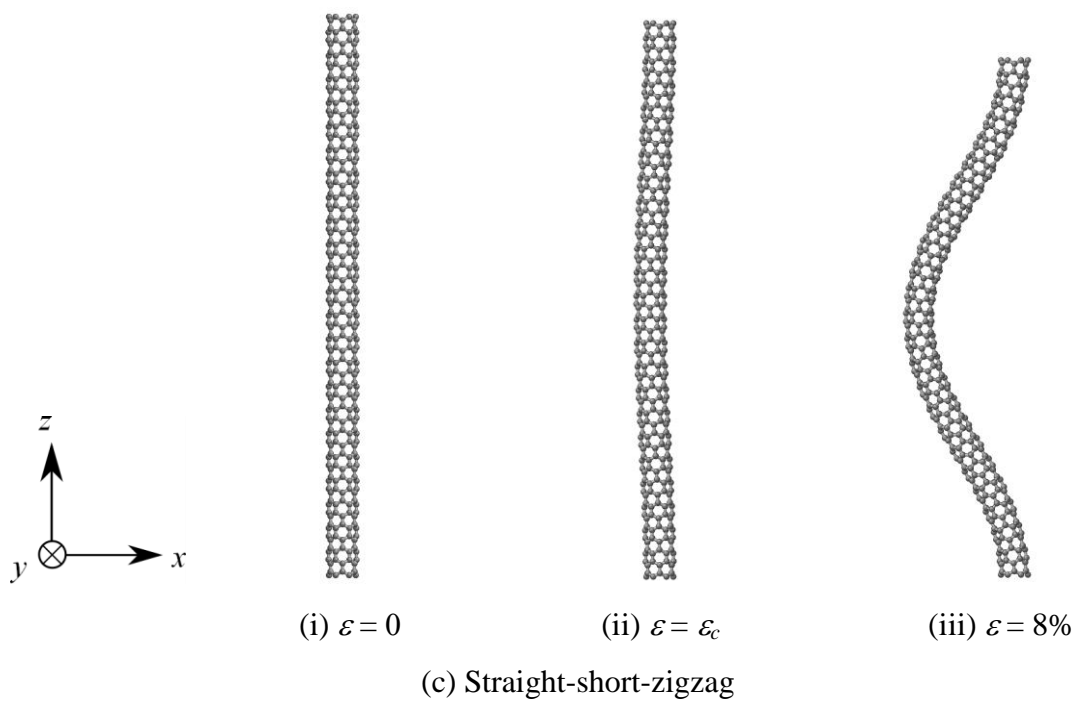
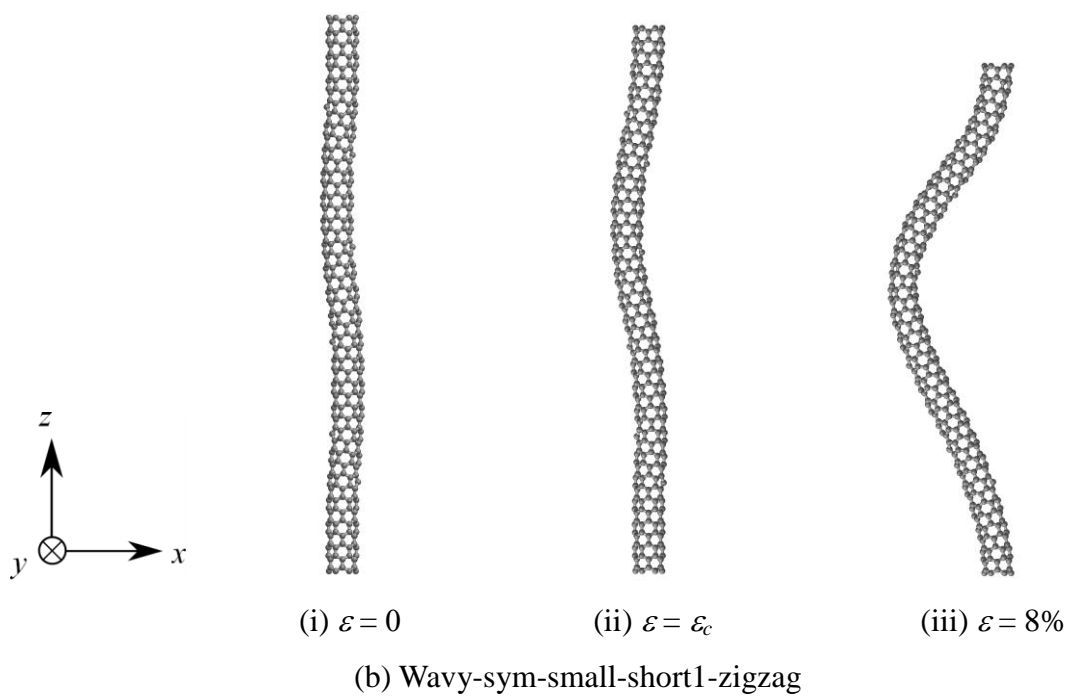
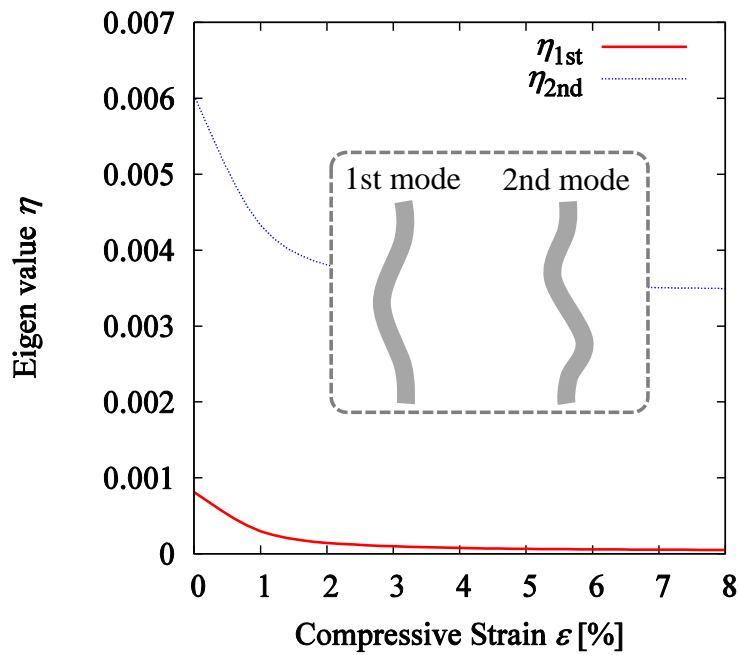


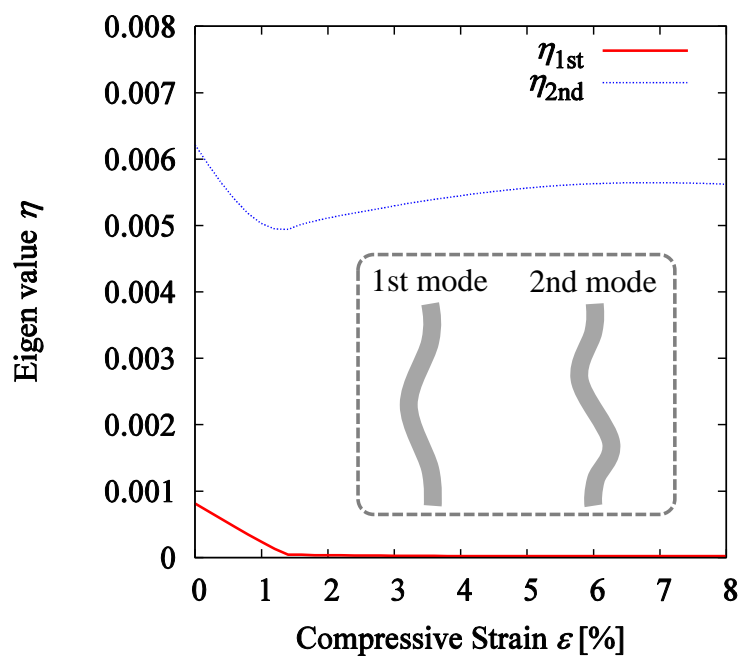
Fig4.4 (Continued)

点対称波状モデルが座屈点を示し、C 型に座屈する原因は、不安定性解析による固有値と固有モードから説明可能である．図 4.5(b)は、Wavy-sym-small-short1-zigzag モデルの圧縮プロセスの進行に伴う固有値 η の推移と、対応する固有モードを示す．不安定性解析の結果、最小固有値の座屈モードは C 型であり、 $\varepsilon = \varepsilon_c$ で $\eta_{1st} = 0$ に達する．一方、初期波形の点対称な座屈モード（短波長座屈モード、S 型）を示す固有値は 0 に達しないため、初期波形の点対称な座屈モードへの分岐を示さない．この挙動は、直管 CNT と同様である（図 4.5(c)）．以上より、波状 CNT が座屈点を示すか否かはその波形に依存するといえる．波状 CNT の曲線長さの中間位置が、同じ長さの直管 CNT の重心位置を通る場合、波状 CNT は座屈点を示すと予測される．

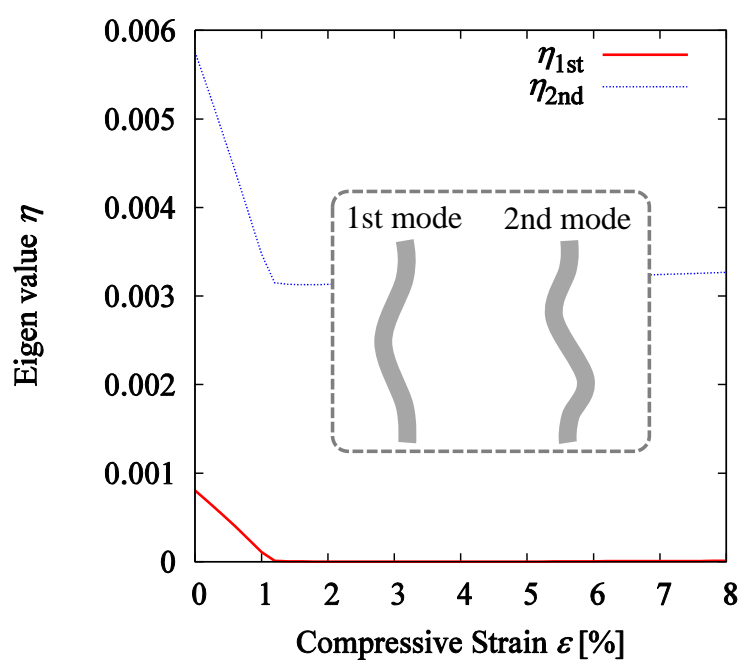


(a) Wavy-asym-small-short1-zigzag

Fig.4.5 Eigenvalues corresponding to the first (C-shaped) and the second (S-shaped) eigenmodes of (a) Wavy-asym-small-short1-zigzag, (b) Wavy-sym-small-short1-zigzag, and (c) Straight_short_zigzag model as a function of compressive strain; the inserted figure schematically illustrates the first and second eigen modes of the models.



(b) Wavy-sym-small-short1-zigzag



(c) Straight-short-zigzag

Fig4.5 (Continued)

つぎに，点対称波状 CNT モデルの座屈応力が，Euler の座屈理論によって予測可能であるかを検証する．Euler の座屈理論によると，十分細長い 1 次元連続体はりの座屈応力 σ_{cr} は，

$$\sigma_{cr} = \frac{4\pi^2 EI}{AL^2} \quad (4.1)$$

とあらわされる．ここで， E は Young 率， I は断面二次モーメント， A は断面積， L ははりの長さである．式(4.1)に，直管 CNT の Young 率 ($E = 1$ TPa) と寸法（表 4.1）を代入すると， $\sigma_{cr} \approx 17$ GPa が得られる．一方，直管 CNT モデルの座屈応力は 13.5 GPa である．この差は，チューブの断面形状を真円と仮定したためであると考えられるため，両者の座屈応力は十分良い一致を示したと判断できる．直管 CNT の座屈応力が Euler の座屈理論値とよく一致するという結果は，先行研究でも報告されている[66,68]．さらに，点対称波状 CNT モデルの座屈応力 ($\sigma_{cr} = 13.3$ GPa) も直管 CNT の座屈応力や Euler の座屈理論値と良い一致を示した．このことは，点対称波状 CNT の座屈応力が Euler の座屈理論によって予測可能であることを意味し，本研究での重要な知見の 1 つである．

4.4 振幅および波長の影響

4.4.1 解析モデル

図 4.6 は、波状 CNT モデルの模式図とスナップショットを示す。振幅および波長の影響を解析するために、Wavy-asym-small-short1-zigzag モデル（非点対称波形）を基準として、その振幅または波長を倍にしたモデル（Wavy-asym-large-short1-zigzag, Wavy-asym-small-long1-zigzag）を用意した。Wavy-sym-small-short1-zigzag モデル（点対称波形）に対しても、同様のモデルを用意した（Wavy-sym-large-short1-zigzag, Wavy-sym-small-long1-zigzag）。比較のために、無欠陥直管 CNT（Straight-short-zigzag, Straight-long-zigzag）も解析した。それぞれの寸法を表 4.2 に示す。

Table 4.2 Equilibrium length L , diameter D , and amplitude A of the simulation models.

Model	L [nm]	D [nm]	A [nm]	L/D	L/A
Wavy-asym-small-short1-zigzag	9.769	0.470	0.095	20.8	102.8
Wavy-asym-large-short1-zigzag	9.757	0.470	0.191	20.8	51.1
Wavy-asym-small-long1-zigzag	19.748	0.470	0.099	42.0	199.5
Wavy-sym-small-short1-zigzag	9.733	0.470	0.097	20.7	100.3
Wavy-sym-large-short1-zigzag	9.712	0.470	0.191	20.7	50.8
Wavy-sym-small-long1-zigzag	19.712	0.470	0.100	41.9	197.1
Straight-short-zigzag	9.830	0.470	-	20.9	-
Straight-long-zigzag	19.809	0.470	-	42.1	-

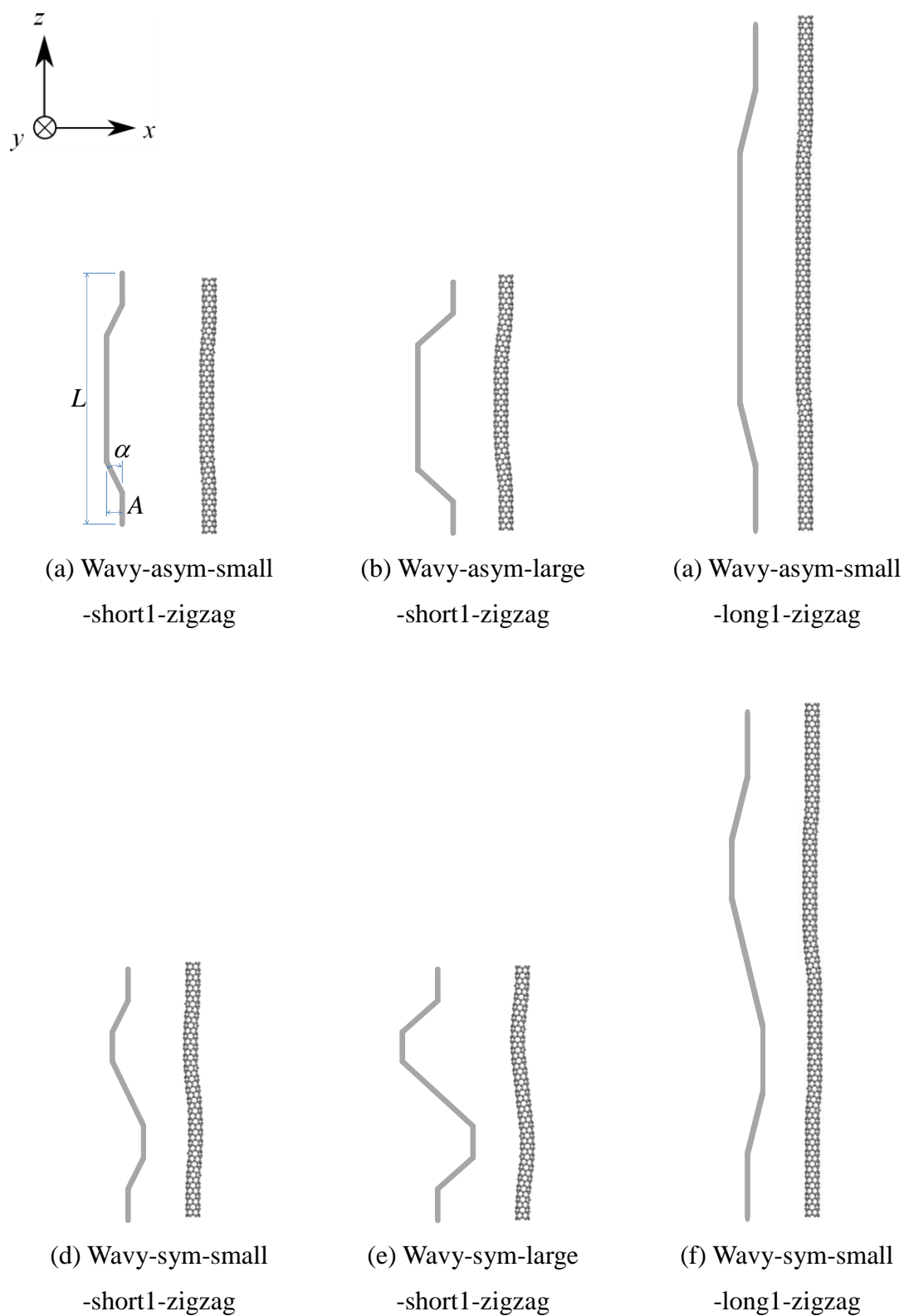


Fig.4.6 Schematics and snapshots of the wavy CNT models. The models are (6, 0) CNTs with different waveform, amplitude, and wavelength.

4.4.2 結果と考察

図 4.7 は、解析モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す。非点対称波状 CNT モデル（Wavy-asym-large-short1-zigzag, Wavy-asym-small-long1-zigzag）は座屈点を示さず、その応力値は直管 CNT の座屈応力に漸近している。この圧縮挙動は、振幅および波長に依存しない。それぞれの変形過程のスナップショットと不安定性解析の結果を図 4.8 と図 4.9 にそれぞれ示す。スナップショットにおいて、非点対称波状 CNT モデルは、波長および振幅に依存せずに C 型のまま変形が進む。不安定性解析においても、非点対称波状 CNT モデルは、振幅および波長に依存せずに最小固有値は 0 に至らない。

一方、点対称波状 CNT モデル（Wavy-sym-large-short1-zigzag, Wavy-sym-small-long1-zigzag）は座屈点（ $\varepsilon = \varepsilon_c$ ）を示し、非点対称波状 CNT モデルと同様に、圧縮挙動は振幅および波長に依存しない（図 4.7）。スナップショットにおいても、点対称波状 CNT モデルは、波長および振幅に依存せずに、S 型から C 型に変形する長波長座屈を示す（図 4.8(c), (d)）。また、不安定性解析において、点対称波状 CNT モデルは、波長および振幅に依存せずに、座屈点（ $\varepsilon = \varepsilon_c$ ）で最小固有値（ η_{1st} ）が 0 に達し、その固有モードは実際の変形である長波長座屈モードと一致する（図 4.9(c), (d)）。一方、初期波形のモードの固有値（ η_{2nd} ）は、0 に達することはない。

表 4.3 は、点対称波状 CNT モデルの座屈応力を示す。比較対象として、直管 CNT の座屈応力と、Euler の座屈理論値も併せて示す。点対称波状 CNT モデルの座屈応力は、振幅および波長に依存せず、直管 CNT の座屈応力や Euler の座屈理論値と良い一致を示す。このことは、点対称波状 CNT の座屈応力が、振幅や波長に依存せずに Euler の座屈理論によって予測可能であることを意味し、本研究での重要な知見の 1 つである。

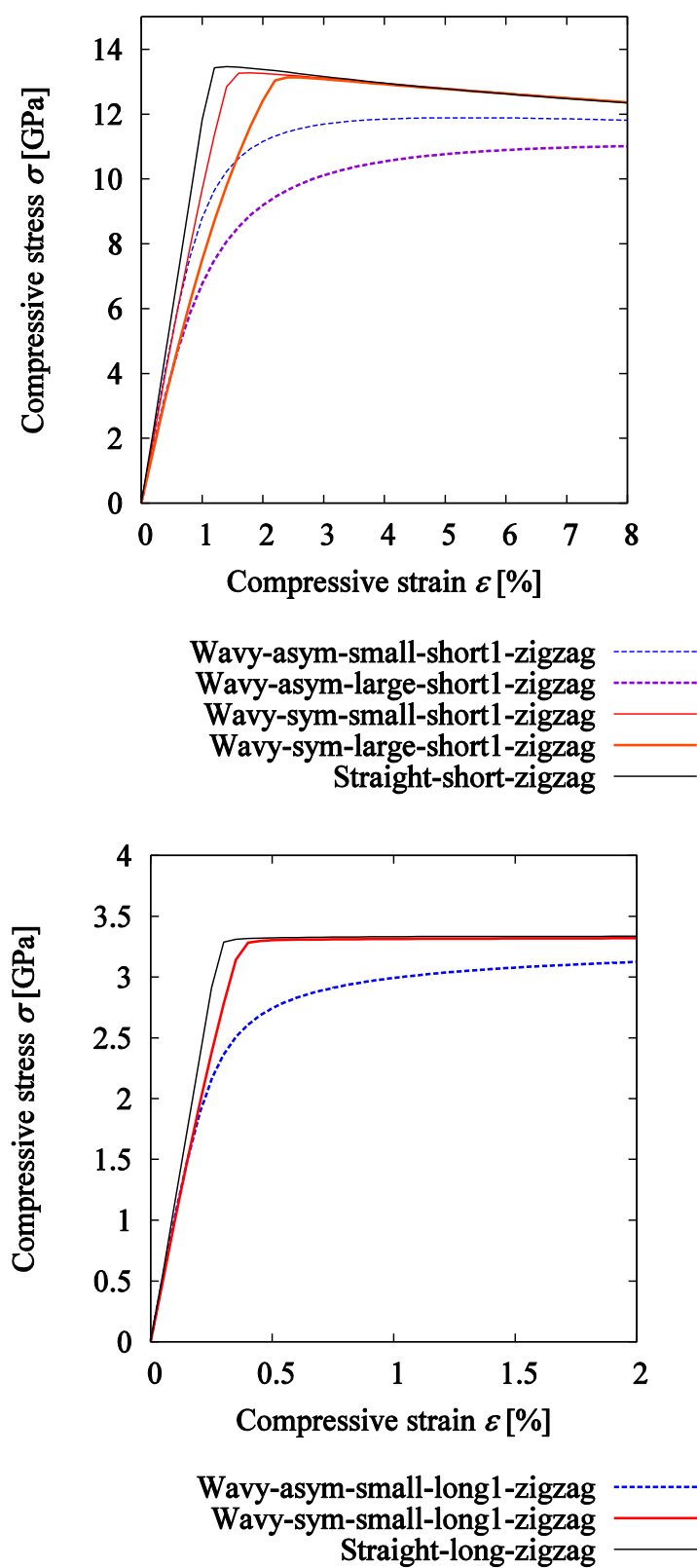


Fig.4.7 Compressive stress–strain curves of the CNT models.

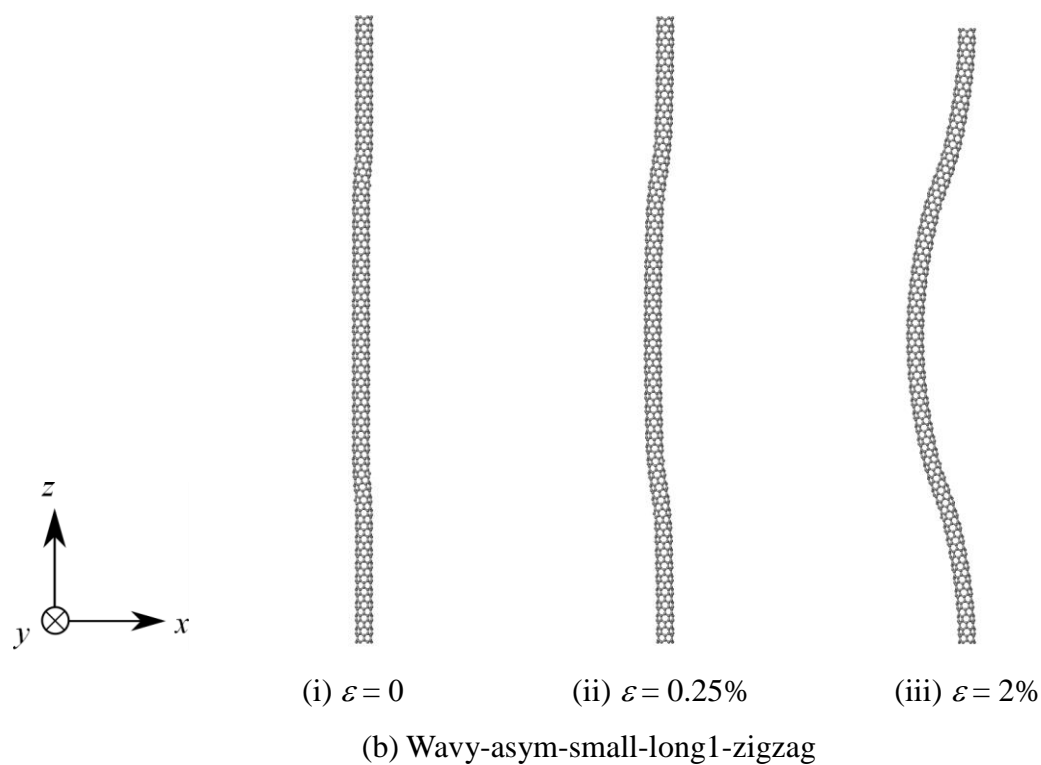
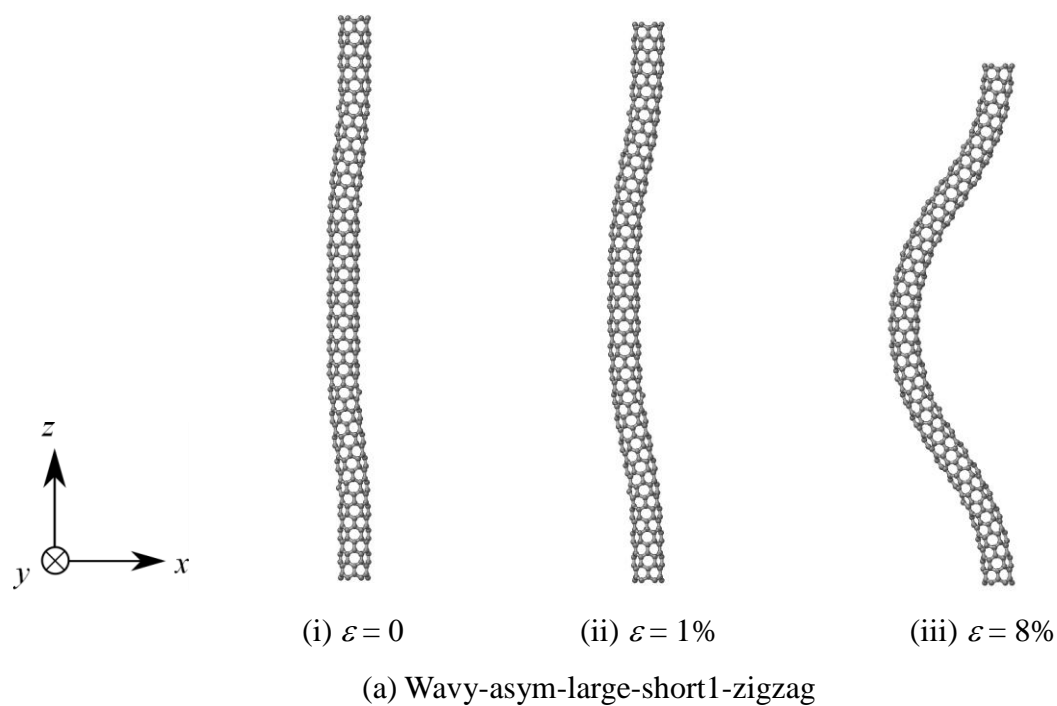


Fig.4.8 Snapshots of the wavy CNT models with different waveform, amplitude, and wavelength during axial compression.

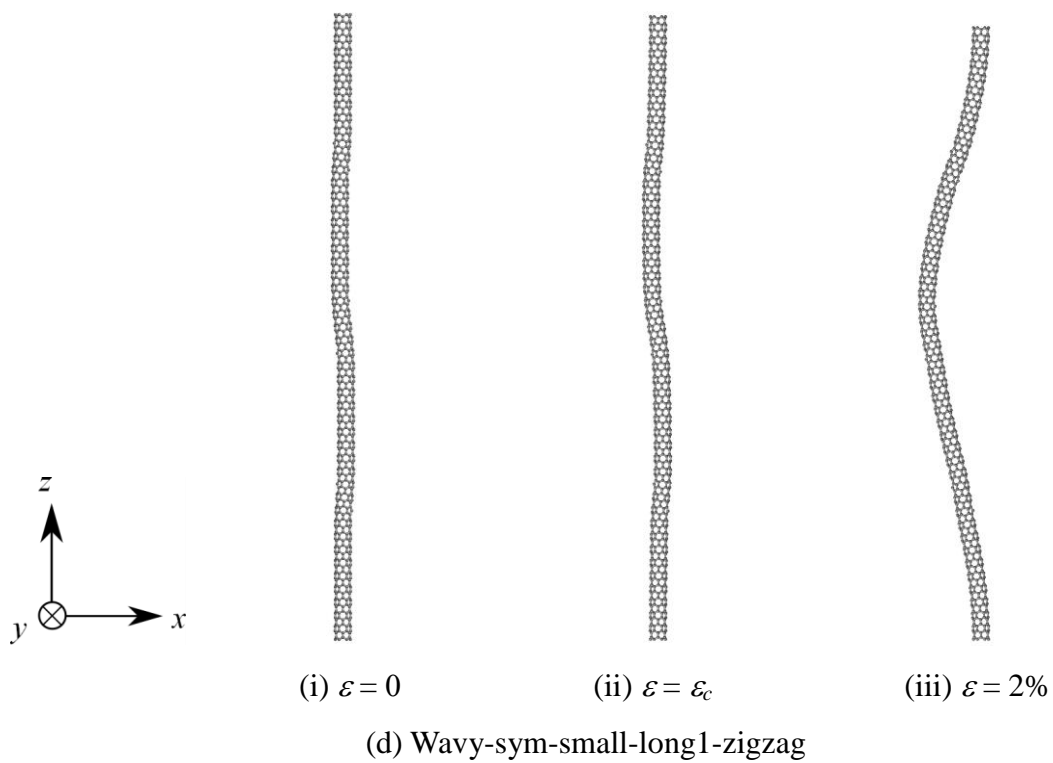
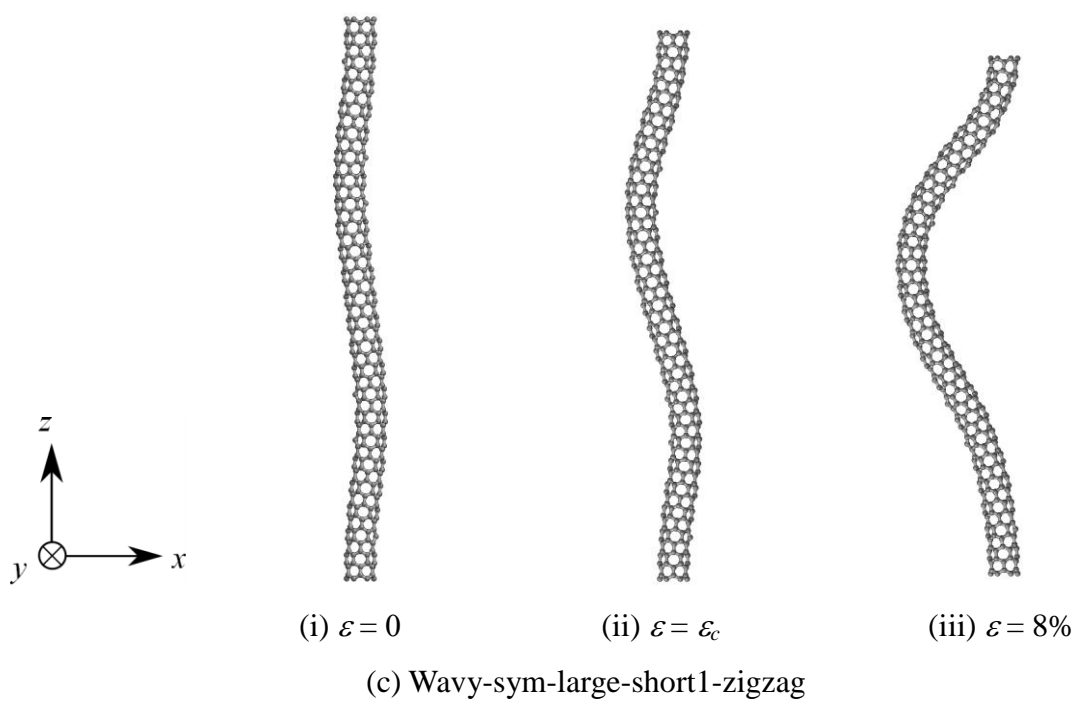


Fig.4.8 (Continued)

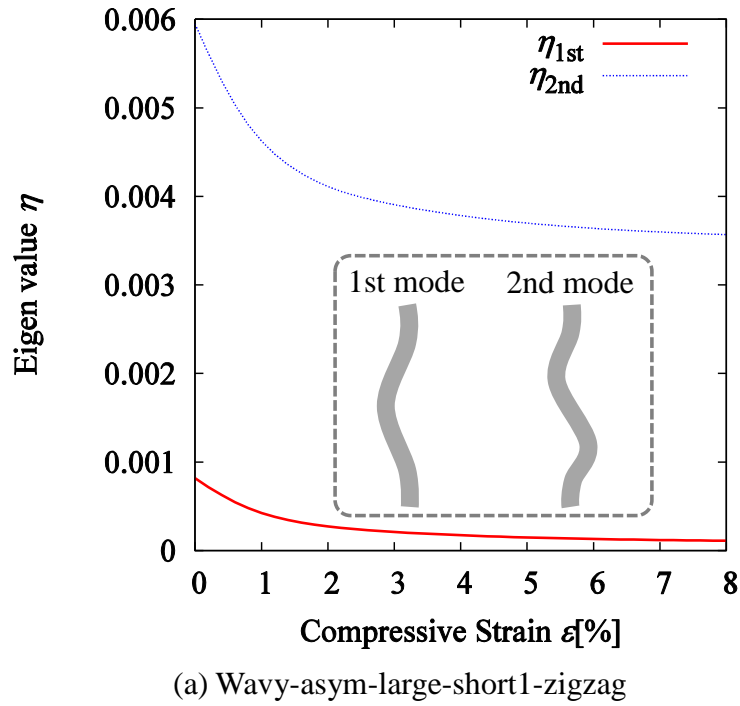
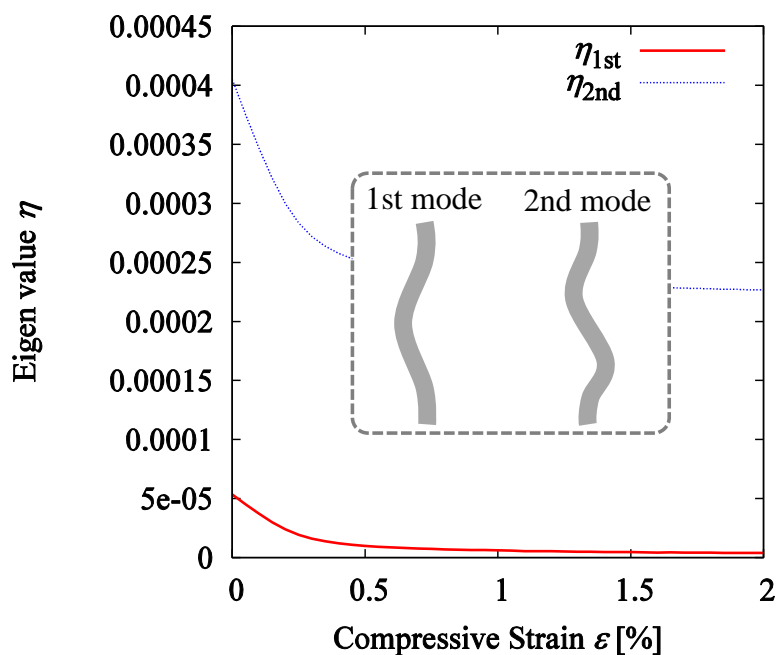
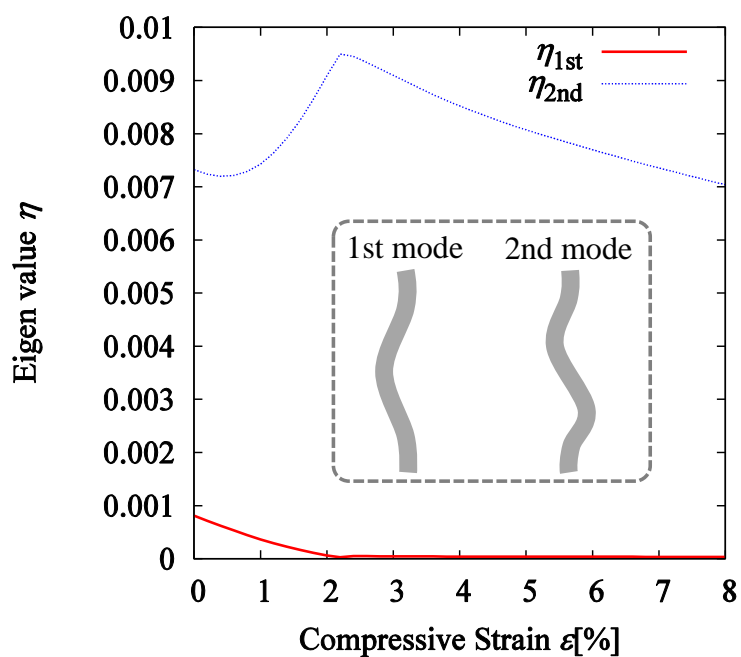


Fig.4.9 Eigenvalues corresponding to the first (C-shaped) and the second (S-shaped) eigen modes of (a) Wavy-asym-large-short1-zigzag, (b) Wavy-asym-small-long1-zigzag, (c) Wavy-sym-large-short1-zigzag and (d) Wavy-sym-small-long1-zigzag model as a function of compressive strain; the inserted figure schematically illustrates the first and second eigen modes of the models.

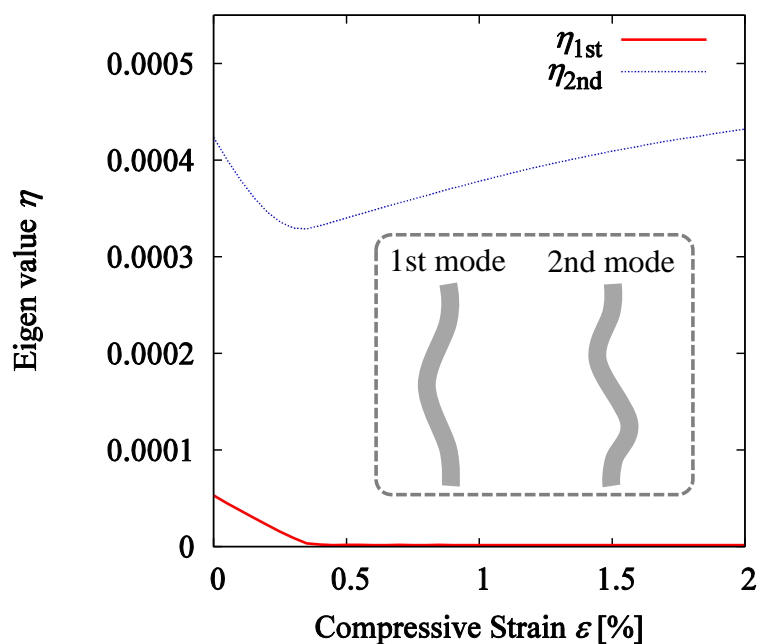


(b) Wavy-asym-small-long1-zigzag



(c) Wavy-sym-large-short1-zigzag

Fig.4.9 (Continued)



(d) Wavy-sym-small-long1-zigzag

Fig.4.9 (Continued)

Table 4.3 Buckling stress of the wavy CNT models with point-symmetric waveform.

Model		Buckling stress σ_{cr} [GPa]
Short	Straight-short-zigzag	13.5
	Wavy-sym-small-short1-zigzag	13.3
	Wavy-sym-large-short1-zigzag	13.1
	Euler	17
Long	Straight-long-zigzag	3.32
	Wavy-sym-small-long1-zigzag	3.30
	Euler	4.2

4.5 まとめ

本章では，MM シミュレーションと不安定性解析を用いて，異なる波形，振幅および波長を有する波状 SWCNT の軸方向圧縮応力-ひずみ関係と変形プロセスを解析・比較した．波状 CNT は，チューブ重心に対して非点対称/点対称な波形を有するモデルを解析した．

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．また，この圧縮挙動は，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 $E = 1 \text{ TPa}$ 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

波状 CNT の圧縮座屈解析 (波数およびカイラリティの影響)

5.1 はじめに

前章では、波数 1 の点対称波状 CNT は、振幅および波長に依存せずに座屈点を示すことが明らかとなった[100]。これは、点対称波状 CNT が、圧縮前の S 型から C 型へ長波長座屈を示すためである。ここで、波数 2 の波状 CNT の圧縮挙動を考える。たとえば、波数の増加は欠陥数の増加と同義であり、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。あるいは、前章のように S 型が C 型に座屈することで、波数 2 の波状 CNT の変形が進む可能性がある（図 5.1(a)）。具体的には、2 つの S 型が独立に C 型になることで、波長の長い 1 つの S 型になり、その後 C 型に座屈することが考えられる。また、波数 2 の波状 CNT は、波数に依存せず、チューブ長さを基準として座屈する可能性がある（図 5.1(b)）。言い換えると、2 つの S 型が一気に C 型に変形する可能性がある。一方、波数 2 の波状 CNT が座屈点を示さない場合も含め、波数 2 の波状 CNT は全く別の変形挙動を示す可能性もあり、複数の波数を有する波状 CNT の圧縮挙動は不明である。

また、カイラリティが異なる CNT は、引張破断ひずみが異なることが報告されている[101]。したがって、波状 CNT の座屈挙動もカイラリティ依存性を有する可能性がある。

そこで、本章では、座屈点を示す点対称波状 CNT に着目し、波数とカイラリティが点対称波状 CNT の座屈挙動に及ぼす影響について検討する。具体的には、同じチューブ長さおよび振幅を有するが、波数やカイラリティが異なる点対称波状 CNT を解析対象とし、MM シミュレーションと不安定性解析を用いて、それらの軸方向圧縮応力-ひずみ関係と変形プロセスを解析・比較する。

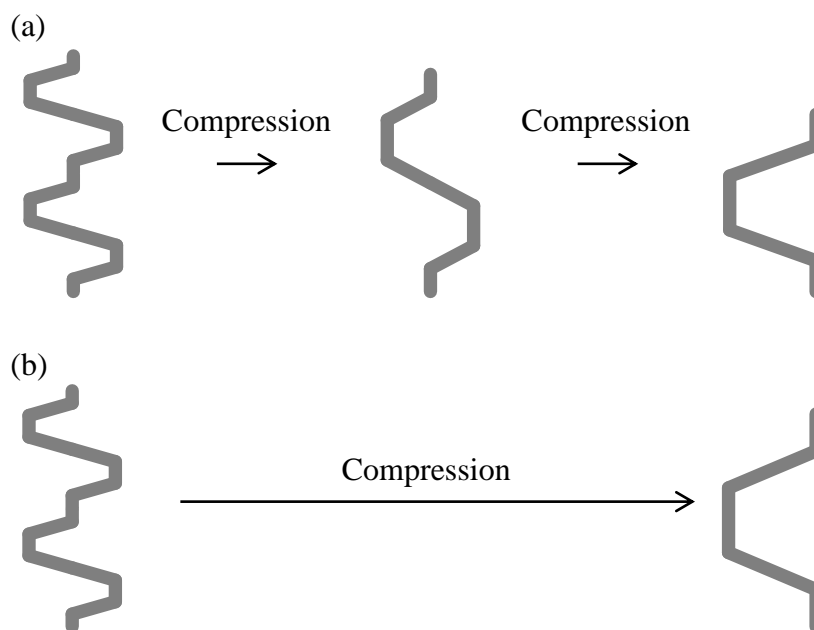


Fig 5.1 Schematics of expected compressive behavior of wavy CNT with two wavenumber.

5.2 解析条件

本解析条件は、4.2 節と同様である。

5.3 波数の影響

5.3.1 解析モデル

図 5.2 は，解析モデルの模式図とスナップショットを示す．波状 CNT には，複数の SW 欠陥が異なる高さに存在している．SW 欠陥が存在する箇所の屈曲角 α は約 7° である．波数の影響を解析するために，Wavy-sym-small-long1-zigzag モデルを基準として，その波数を倍にしたモデル（Wavy-sym-small-long2-zigzag）を用意した．それぞれの寸法を表 5.1 に示す．

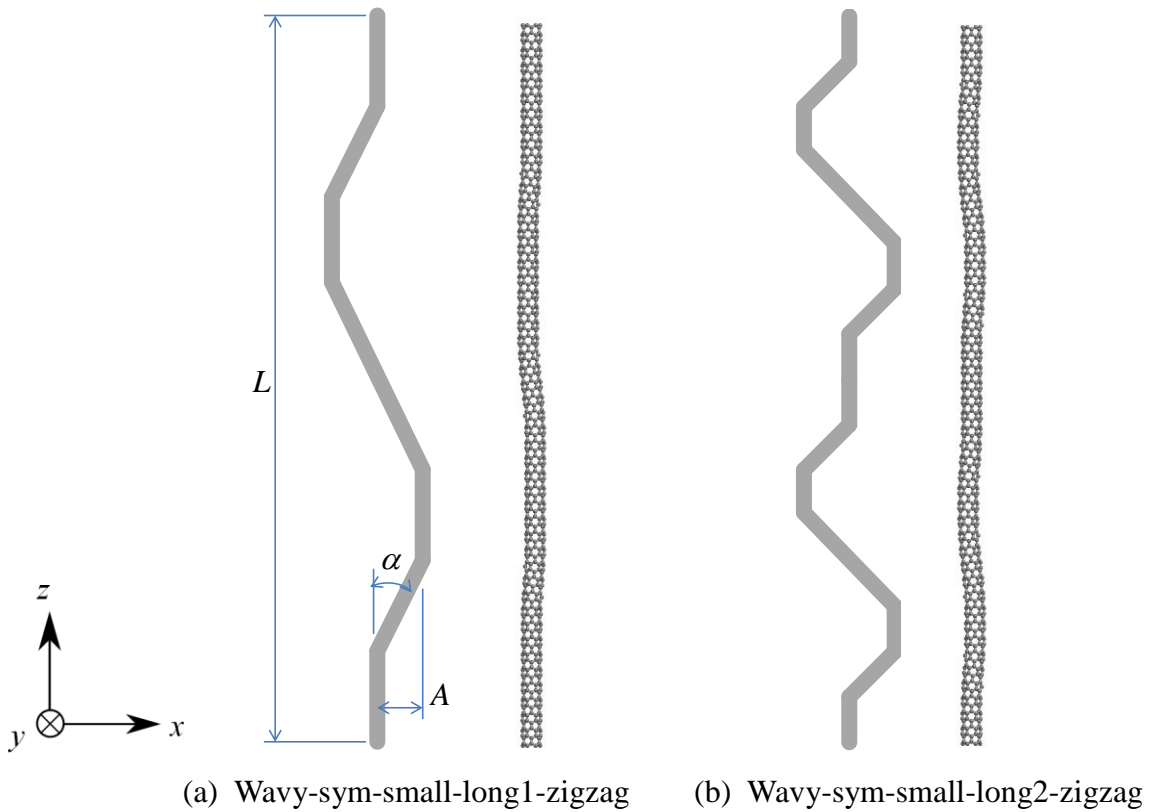


Fig.5.2 Schematics and snapshots of the wavy CNT models. The models are (6, 0) CNTs with different wavenumber.

Table 5.1 Equilibrium length L , diameter D , and amplitude A of the simulation models.

Model	L [nm]	D [nm]	A [nm]	L/D	L/A
Wavy-sym-small-long1-zigzag	19.712	0.470	0.100	41.9	197.1
Wavy-sym-small-long2-zigzag	19.616	0.470	0.097	42.1	202.2

5.3.2 結果と考察

図 5.3 は、波数の異なる 2 つの解析モデル（Wavy-sym-small-long1-zigzag, Wavy-sym-small-long2-zigzag）の圧縮応力-ひずみ線図を示す。両者の応力-ひずみ関係はよく一致しており、波数が増えても座屈点（ $\varepsilon = \varepsilon_c$ ）を示すことに変わりはない。Wavy-sym-small-long2-zigzag モデルの変形過程のスナップショットを図 5.4 に示す。スナップショットにおいて、Wavy-sym-small-long2-zigzag モデルは、2 つの S 型が一気に C 型に変形したことがわかる。したがって、複数の波数を有

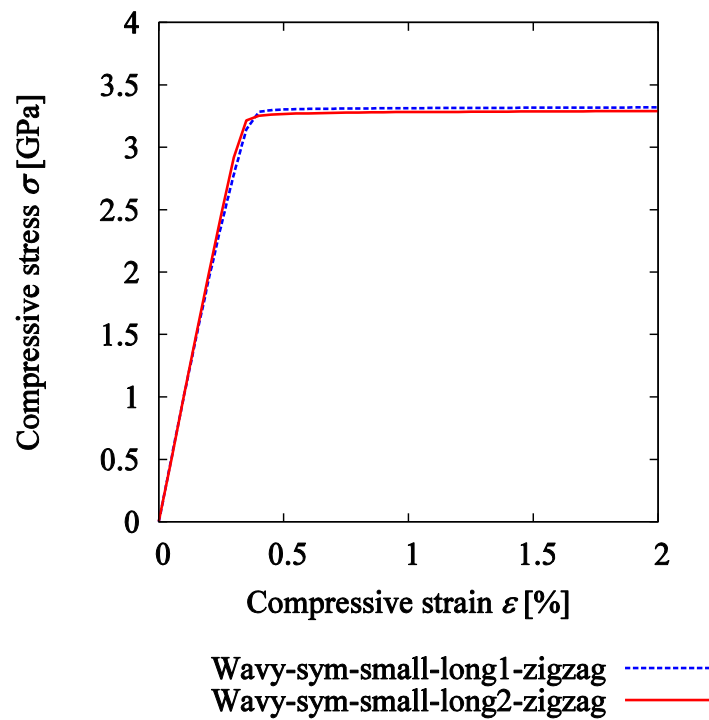


Fig.5.3 Compressive stress-strain curves of the wavy CNT models with different wavenumber.

する波状 CNT は、波数に依存せずに、チューブ長さに依存して長波長座屈を示す。

図 5.4 に示す不安定性解析においても、Wavy-sym-small-long2-zigzag モデルは、波数に依存せずに座屈点 ($\varepsilon = \varepsilon_c$) で最小固有値が 0 に達し、その固有モードは実際の変形モードである長波長座屈モード (η_{1st}) と一致する。一方、初期波形の座屈モード (η_{4th}) や S 型 (η_{2nd}) は 0 に達することはない。

また、2 つの解析モデル (Wavy-sym-small-long1-zigzag, Wavy-sym-small-long2-zigzag) の座屈応力は、それぞれ 3.3 GPa と 3.2 GPa であり、Euler の座屈理論値 ($\sigma_{cr} \approx 4.2$ GPa) と良い一致を示す。以上のことから、波状 CNT の圧縮挙動は波数に依存しないといえる。

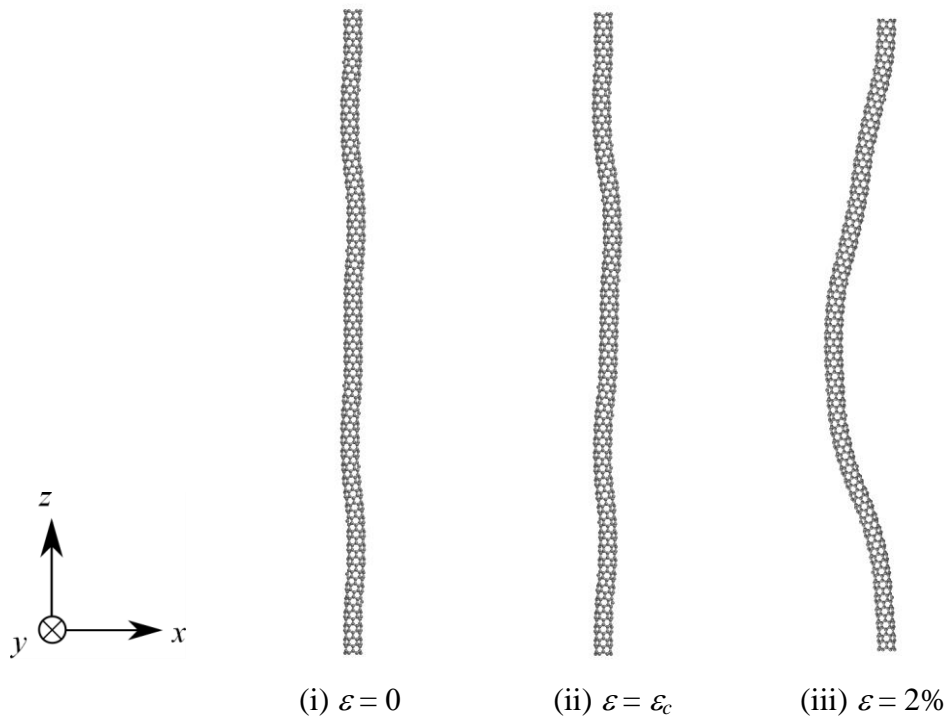


Fig.5.4 Snapshots of the Wavy-sym-small-long2-zigzag model during axial compression.

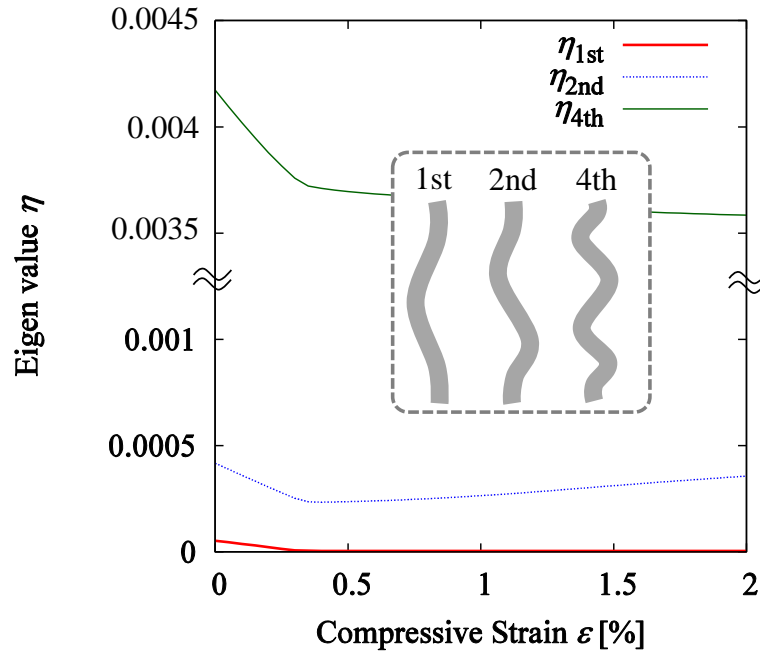


Fig.5.5 Eigenvalues corresponding to the first (C-shaped), the second (S-shaped), and the fourth (initial waveform) eigen modes of Wavy-sym-small-long2-zigzag model as a function of the axial compressive strain; the inserted figure schematically illustrates the first, second, and fourth eigen modes of the Wavy-sym-small-long2-zigzag model.

本章では，原子系（波状 CNT）が長波長座屈を示すことを明らかにした．周期固体が長波長座屈モードに分岐し得ることは，すでに連続体力学の分野で明らかにされている[102,103]．本研究の波状 CNT を，適切な材料パラメータを用いて連続体薄肉チューブとしてモデル化した場合，連続体モデルも本研究のような長波長座屈を再現できると予測される．しかしながら，SW 欠陥を連続体モデル化することには議論の余地が残されている[78]．

5.4 カイラリティの影響

5.4.1 解析モデル

図 5.6 は，解析モデルの模式図とスナップショットを示す．カイラリティの影響を解析するために，Wavy-sym-small-short1-zigzag と Wavy-sym-small-long1-zigzag モデルを基準として，カイラル指数(4,4) の Wavy-sym-small-short1-armchair と Wavy-sym-small-long1-armchair 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．それぞれの寸法を表 5.2 に示す．

Table 5.2 Equilibrium length L , diameter D , and amplitude A of the simulation models.

Model	L [nm]	D [nm]	A [nm]	L/D	L/A
Wavy-sym-small-short1- zigzag	9.733	0.470	0.097	20.7	100.3
Wavy-sym-small-short1- armchair	10.471	0.542	0.111	19.3	94.0
Wavy-sym-small-long1- zigzag	19.712	0.470	0.100	41.9	197.1
Wavy-sym-small-long1- armchair	21.406	0.542	0.112	39.5	191.1

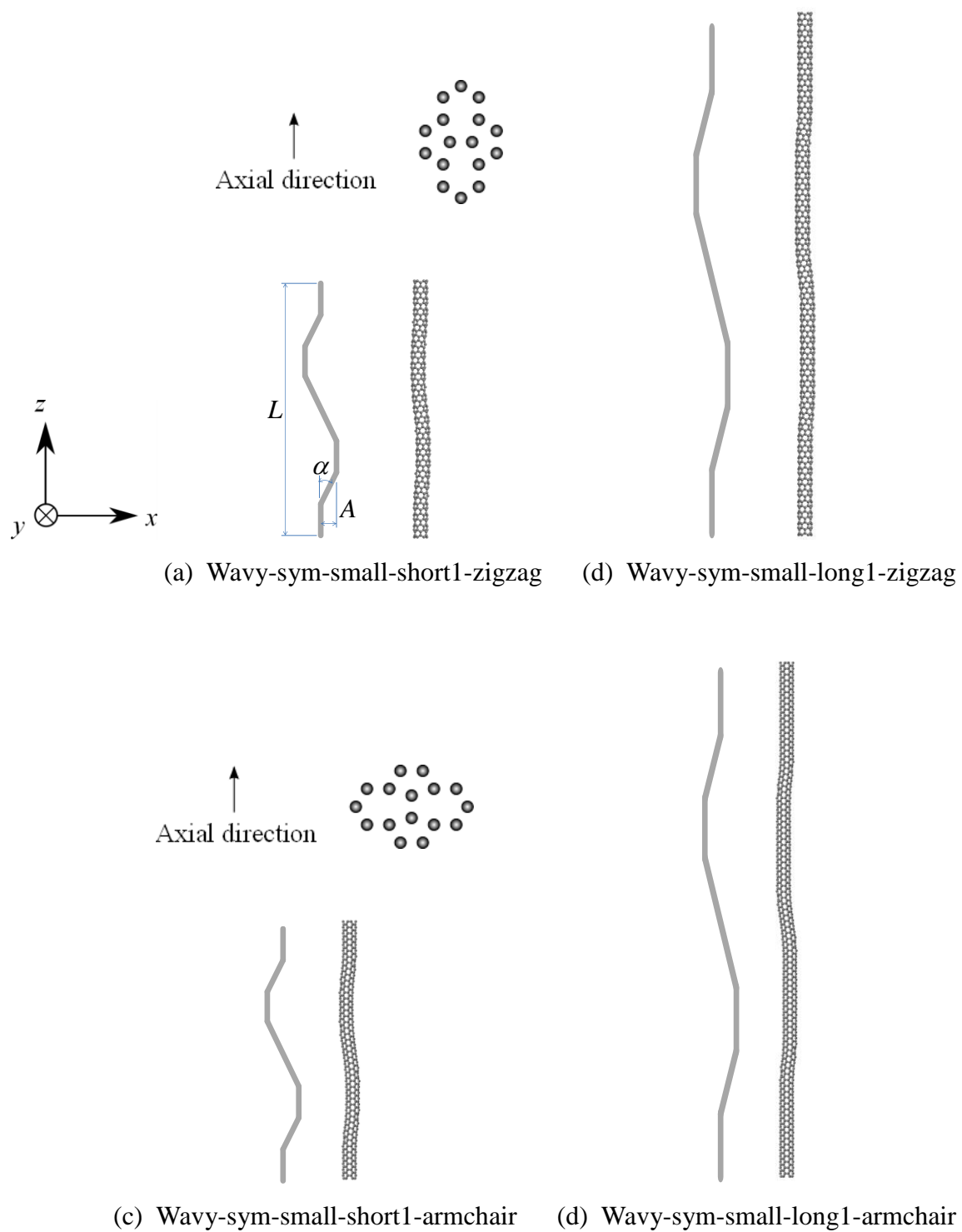


Fig.5.6 Schematics and snapshots of the wavy CNT models with different chirality.

5.4.2 結果と考察

図 5.7 は，Wavy-sym-small-short1-zigzag モデルと，それとほぼ同寸法の Wavy-sym-small-short1-armchair モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す．Wavy-sym-small-short1-armchair モデルもチューブ重心に対して点対称であるため，座屈点を示した．座屈点において，両者の応力は良い一致を示すことから，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判断できる．

一方，座屈後の応力-ひずみ関係において，Wavy-sym-small-short1-armchair モデルの圧縮応力は，Wavy-sym-small-short1-zigzag のそれと比較して，大きな減少を示している（図 5.7 iii \rightarrow iv \rightarrow v）．Wavy-sym-small-short1-armchair 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する（図 5.8）．図 5.8 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確認できる．図 5.8 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．

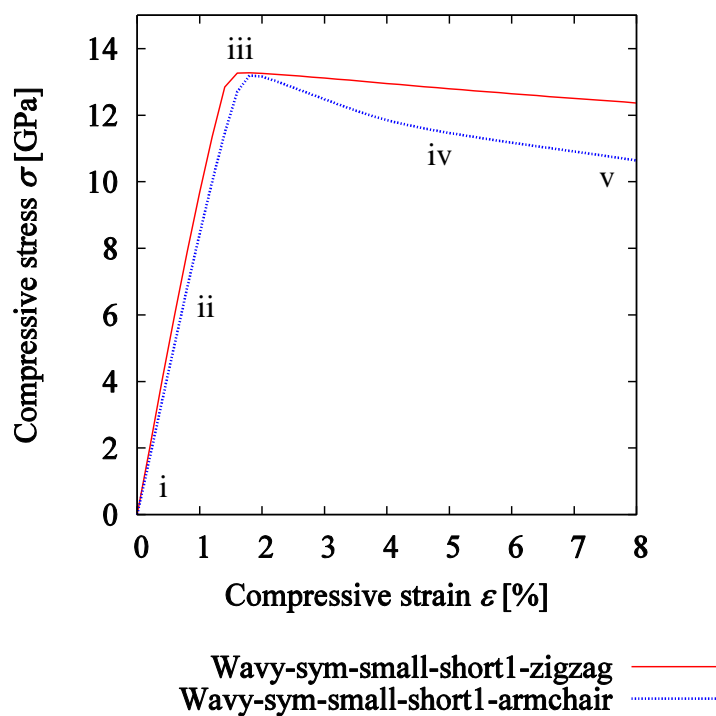


Fig.5.7 Compressive stress–strain curves of Wavy-sym-small-short1-zigzag and Wavy-sym-small-short1-armchair model.

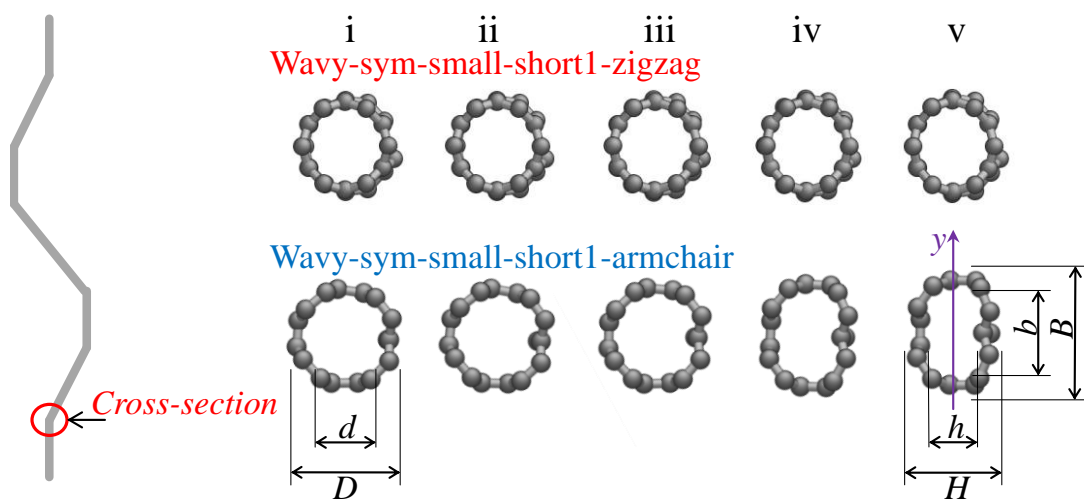


Fig.5.8 Deformation of cross-section, where the roman numerals correspond to those in the Fig.5.7.

図 5.9 は、Wavy-sym-small-long1-zigzag モデルと、それとほぼ同寸法の Wavy-sym-small-long1-armchair モデルの圧縮応力-ひずみ線図を示す。座屈点までの挙動は、-short1-モデルと同様である。一方、座屈後の応力-ひずみ関係において、Wavy-sym-small-long1-armchair モデルは-short1-モデルのような応力の低下を示さない。これは、-long1-モデルは十分細長比が大きいため Column 座屈のみが生じたが、-short1-モデルは細長比が小さく、Shell 座屈と Column 座屈が同時に生じたためであると考えられる。

それぞれの変形過程のスナップショットと不安定性解析の結果を図 5.10 と図 5.11 にそれぞれ示す。スナップショットから、波状 CNT は、カイラリティに依存せずに長波長座屈を示すことがわかる。このことは、Armchair モデルの不安定性解析からも明らかであり、初期波形の変形モード (η_{2nd}) ではなく、長波長座屈モード (η_{1st}) に対応する固有値が 0 に達している。

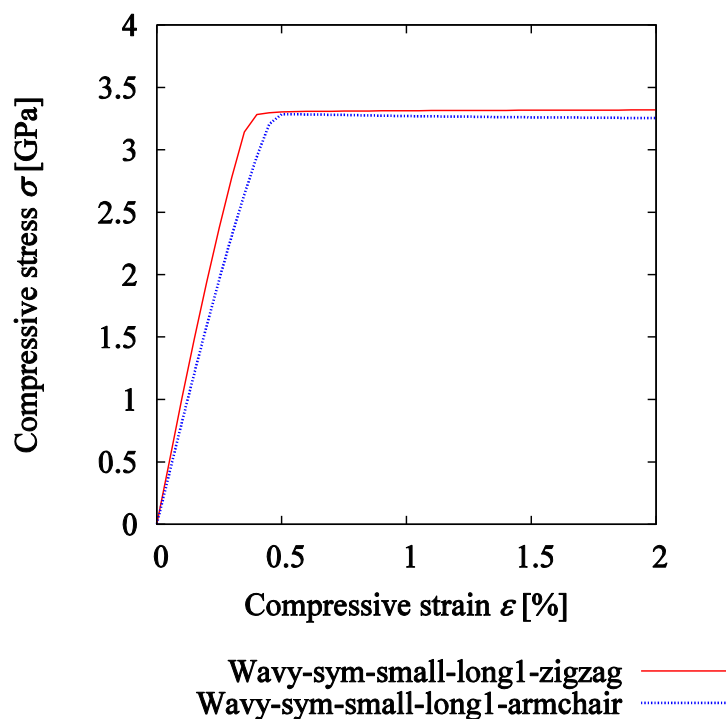


Fig.5.9 Compressive stress-strain curves of Wavy-sym-small-long1-zigzag and Wavy-sym-small-long1-armchair model.

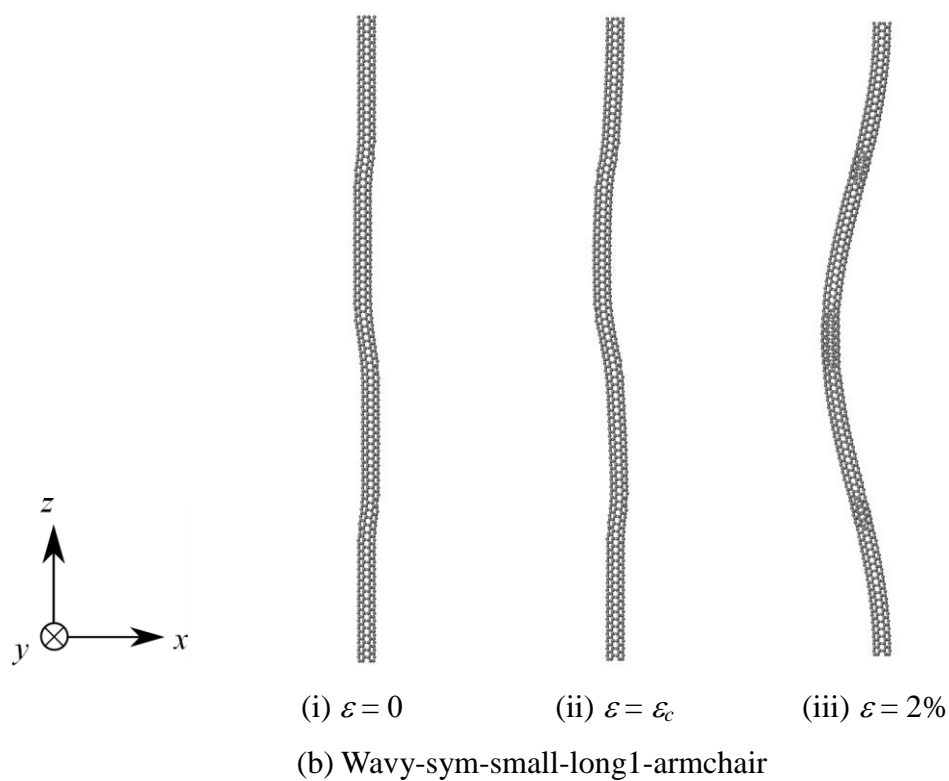
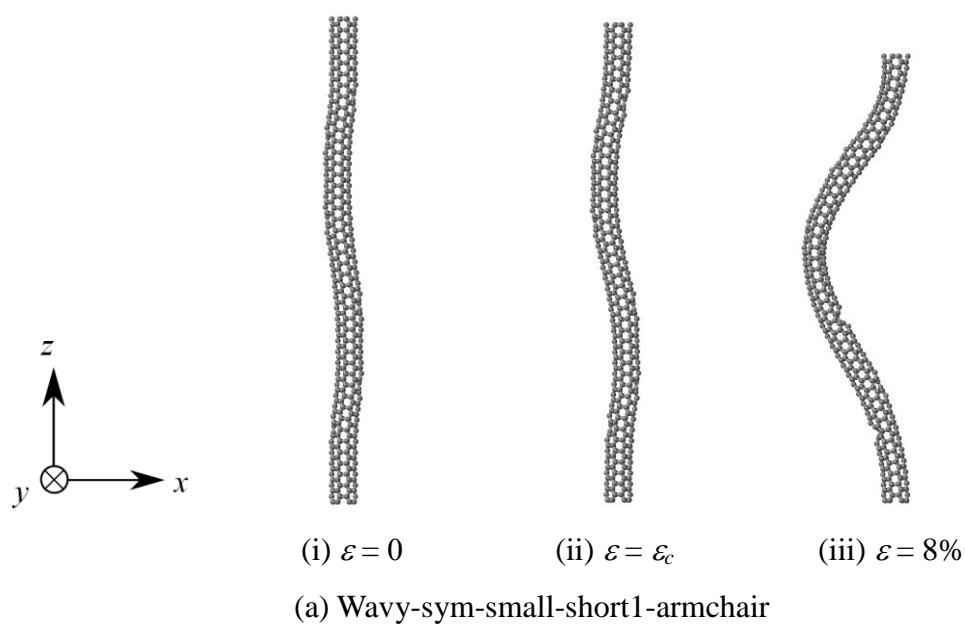
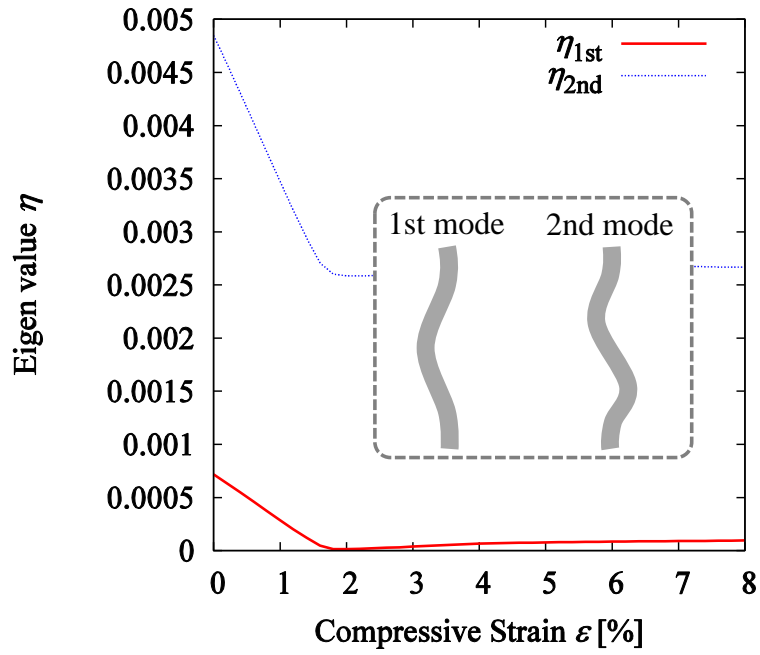
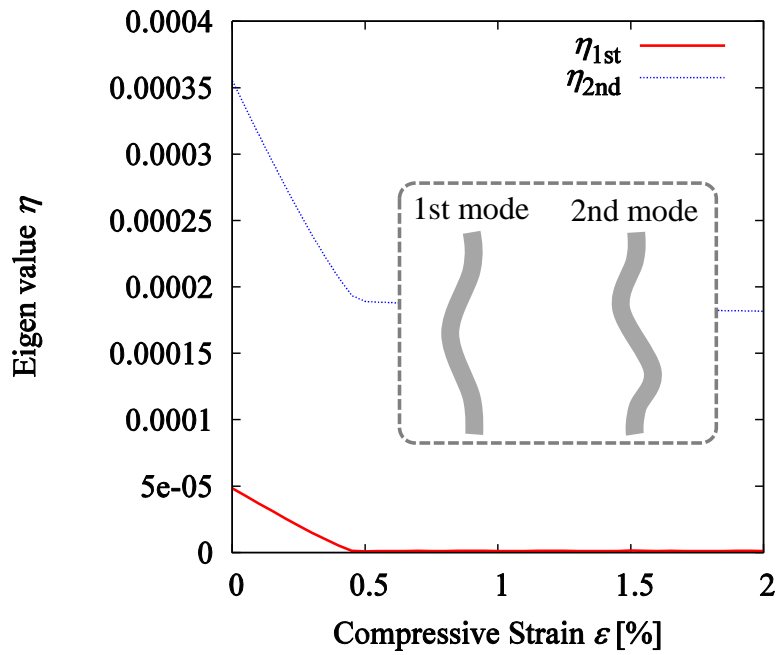


Fig.5.10 Snapshots of the (a) Wavy-sym-small-short1-armchair, and (b) Wavy-sym-small-long1-armchair model during axial compression.



(a) Wavy-sym-small-short1-armchair



(b) Wavy-sym-small-long1-armchair

Fig.5.11 Eigenvalues corresponding to the first (C-shaped) and the second (S-shaped) eigen modes of (a) Wavy-sym-small-short1-armchair and (b) Wavy-sym-small-long1-armchair model as a function of compressive strain; the inserted figure schematically illustrates the first and second eigen modes of the models.

表 5.3 は，点対称波状 CNT モデルの座屈応力を示す．比較対象として，直管 CNT の座屈応力と，Euler の座屈理論値も併せて示す．点対称波状 CNT モデルの座屈応力は，カイラリティに依存せず，直管 CNT の座屈応力や Euler の座屈理論値と良い一致を示す．以上のことから，点対称波状 CNT の圧縮座屈挙動はカイラリティに依存しないことがわかる．

Table 5.3 Buckling stress of the wavy CNT models with point-symmetric waveform.

Model		Buckling stress σ_{cr} [GPa]
Short	Straight-short-zigzag	13.5
	Wavy-sym-small-short1-zigzag	13.3
	Wavy-sym-small-short1-armchair	13.2
	Euler	17
Long	Straight-long-zigzag	3.32
	Wavy-sym-small-long1-zigzag	3.30
	Wavy-sym-small-long1-armchair	3.29
	Euler	4.2

5.5 まとめ

本章では，MM シミュレーションと不安定性解析を用いて，異なる波数およびカイラリティを有する点対称波状 SWCNT の軸方向圧縮応力-ひずみ関係と変形プロセスを解析・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，波長およ

びカイラリティに依存せず，直管 CNT のヤング率 $E = 1 \text{ TPa}$ 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

結 論

本研究では、修正した **FIRE** アルゴリズムと、数値微分による不安定性解析を用いて、波状 CNT の軸方向圧縮解析を行い、波状 CNT の圧縮挙動に及ぼす波形、振幅、波長、波数、およびカイラリティの影響を評価した。本研究によって得られた結果は、次のようにまとめられる。

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 **H** 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 $E = 1 \text{ TPa}$ 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 Armchair 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 $E = 1 \text{ TPa}$ 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。

参考文献

- [1] S. Iijima, Helical microtubeles of graphitic carbon, *Nature* **354** (1991), pp.56-58
- [2] 齋藤弥八, カーボンナノチューブの材料化学入門, コロナ社, (2005)
- [3] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 編, カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, コロナ社, (2011)
- [4] 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, コロナ社, (1998)
- [5] 齋藤理一郎, 篠原久典, カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館, (2004)
- [6] S. Berber, Y. Kwon, and D. Tománek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Physical Review Letters* **84** (2000), pp.4613-4616
- [7] J. Che, T. Cagin, and W. A. Goddard III, Thermal conductivity of carbon nanotubes, *Nanotechnology* **11** (2000), pp.65–69
- [8] M. A. Osman, and D. Srivastava, Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes, *Nanotechnology* **12** (2001), pp.21–24
- [9] S. Maruyama, A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs, *Physica B* **323** (2002), pp.193–195
- [10] J. Shiomi, and S. Maruyama, Molecular dynamics of diffusive-ballistic heat conduction in single-walled carbon nanotubes, *Japanese Journal of Applied Physics* **47** (2009), pp.2005-2009
- [11] H. Shioya, T. Iwai, D. Kondo, M. Nihei, and Y. Awano, Evaluation of thermal conductivity of a multi-walled carbon nanotube using the ΔV_{gs} method, *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007), pp.3139–3143

- [12] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, Carbon nanotubes as schottky barrier transistors, *Physical Review Letters* **89** (2002), Article ID : 106801
- [13] T. Mizutani, S. Iwatsuki, Y. Ohno, and S. Kishimoto, Effects of fabrication process on current–voltage characteristics of carbon nanotube field effect transistors, *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005), pp.1599–1602
- [14] P. Jarillo-Herrero, J. A. van Dam, and L. P. Kouwenhoven, Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes, *Nature* **439** (2006), pp.953-956
- [15] H. I. Jørgensen, K. Grove-Rasmussen, T. Novotný, K. Flensberg, and P. E. Lindelof, Electron transport in single-wall carbon nanotube weak links in the fabry-perot regime, *Physical Review Letters* **96** (2006), Article ID : 207003
- [16] G. Overney, W. Zhong, and D. Tománek, Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules, *Zeitschrift Für Physik D* **27** (1993), pp.93-96
- [17] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* **381** (1996), pp.678-680
- [18] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, Young’s modulus of single-walled nanotubes, *Physical Review B* **58** (1998), pp.14013-14019
- [19] N. Yao, and V. Lordi, Young’s modulus of single-walled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics* **84** (1998), pp.1939-1943
- [20] P. Ponchara, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes, *Science* **283** (1999), pp.1513-1516
- [21] M. Nishio, S. Sawaya, S. Akita, and Y. Nakayama, Carbon nanotube oscillators toward zeptogram detection, *Applied Physics Letters* **86** (2005), Article ID : 133111
- [22] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, *Science* **277** (1997), pp.1971-1975

- [23] S. Akita, H. Nishijima, T. Kishida, and Y. Nakayama, Influence of force acting on side face of carbon nanotube in atomic force microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000), pp.3724-3727
- [24] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, F. Tokumasu, and K. Takeyasu, Carbon nanotube tips for a scanning probe microscope: their fabrication and properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* **32** (1999), pp.1044–1048
- [25] H. W. P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, and K. L. Lee, Characterization and application of materials grown by electron-beam-induced deposition, *Japanese Journal of Applied Physics* **33** (1994), pp.7099-7107
- [26] J. Salvétat, G. A. D. Briggs, J. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró, Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes, *Physical Review Letters* **82** (1999), pp.944-947
- [27] B. Lukić, J. W. Seo, R. R. Bacsa, S. Delpeux, F. Béguin, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Kis, S. Jeney, A. J. Kulik, and L. Forro, Catalytically grown carbon nanotubes of small diameter have a high Young's modulus, *Nano Letters* **5** (2005), pp.2074-2077
- [28] M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* **287** (2000), pp.637-640
- [29] H. Mori, Y. Hirai, S. Ogata, S. Akita, and Y. Nakayama, Chirality dependence of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes under axial tensile strain, *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005), pp. L1307–L1309
- [30] 渋谷陽二, 塩崎幹夫, 釘宮哲也, 富田佳宏, カーボンナノチューブの曲げによる非可逆変形, 日本金属学会誌 第 63 卷 (1999), pp.1262-1268
- [31] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, and X. Wang, The thermal and mechanical properties of a polyurethane / multi-walled carbon nanotube composite, *Carbon* **44** (2006), pp.2701-2707
- [32] K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, and M. L. Simpson, Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers, *Journal of Applied Physics* **103** (2008), Article ID : 061301

- [33] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, and R. C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science* **282** (1998), pp.95-98
- [34] T. Sainsbury, and D. Fitzmaurice, Templated assembly of semiconductor and insulator nanoparticles at the surface of covalently modified multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Materials* **16** (2004), pp.3780-3790
- [35] G. Wang, B. Zhang, Z. Yu, and M. Qu, Manganese oxide/MWNTs composite electrodes for supercapacitors, *Solid State Ionics* **176** (2005), pp.1169–1174
- [36] B. Liu, J. H. Chen, C. H. Xiao, K. Z. Cui, L. Yang, H. L. Pang, and Y. F. Kuang, Preparation of Pt/MgO/CNT hybrid catalysts and their electrocatalytic properties for ethanol electrooxidation, *Energy & Fuels* **21** (2007), pp.1365-1369
- [37] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy, *Nature* **384** (1996), pp.147-150
- [38] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasu, Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid, *Applied Physics Letters* **74** (1999), pp.4061-4063
- [39] B. Bourlon, D. C. Glatli, C. Miko, L. Forro, and A. Bachtold, Carbon nanotube based bearing for rotational motions, *Nano Letters* **4** (2004), pp.709-7012
- [40] Q. Zhang, M. Zhao, Y. Liu, A. Cao, W. Qian, Y. Lu, and F. Wei, Energy-absorbing hybrid composites based on alternate carbon-nanotube and inorganic layers, *Advanced Materials* **21** (2009), pp.2876-2880
- [41] S. Pathak, J. R. Raney, and C. Daraio, Effect of morphology on the strain recovery of vertically aligned carbon nanotube arrays: An in situ study, *Carbon* **63** (2013), pp.303-316
- [42] S. Pathak, N. Mohan, E. Decolvenaere, A. Needleman, M. Bedewy, A. J. Hart, and J. R. Greer, Local relative density modulates failure and strength in vertically aligned carbon nanotubes, *ACS Nano* **7** (2013), pp. 8593–8604
- [43] S. Pathak, and N. Mohan, Compressive response of vertically aligned carbon nanotube films gleaned from in situ flat-punch indentations, *Journal of Materials Research* **28** (2013), pp.984-997

- [44] A. Qiu, and D. F. Bahr, The role of density in the mechanical response of CNT turfs, *Carbon* **55** (2013), pp.335-342
- [45] N. J. Ginga, and S. K. Sitaraman, The experimental measurement of effective compressive modulus of carbon nanotube forests and the nature of deformation, *Carbon* **53** (2013), pp.237-244
- [46] Y. C. Lu, J. Joseph, Q. Zhang, M. R. Maschmann, L. Dai, and J. Baur, Large-displacement indentation testing of vertically aligned carbon nanotube arrays, *Experimental Mechanics* **52** (2012), pp.1551-1554
- [47] T. T. Vo, C. Poulain, J. Dijon, A. Fournier, N. Chevalier, and D. Mariolle, An experimental method to determine the resistance of a vertically aligned carbon nanotube forest in contact with a conductive layer, *Journal of Applied Physics* **112** (2012), Article ID : 044901
- [48] S. Pathak, E. J. Lim, P. P. S. S. Abadi, S. Graham, B. A. Cola, and J. R. Greer, Higher recovery and better energy dissipation at faster strain rates in carbon nanotube bundles: An *in-situ* study, *ACS Nano* **6** (2012), pp.2189-2197
- [49] C. Cao, A. Reiner, C. Chung, S. Chang, I. Kao, R. V. Kukta, and C. S. Korach, Buckling initiation and displacement dependence in compression of vertically aligned carbon nanotube arrays, *Carbon* **49** (2011), pp.3190-3199
- [50] A. Qiu, D. F. Bahr, A. A. Zbib, A. Bellou, S. Dj. Mesarovic, D. McClain, W. Hudson, J. Jiao, D. Kiener, and M. J. Cordill, Local and non-local behavior and coordinated buckling of CNT turfs, *Carbon* **49** (2011), pp.1430-1438
- [51] S. C. Feng, T. V. Vorburger, C. B. Joungh, R. G. Dixon, J. Fu, and L. Ma, Computational models of a nano probe tip for static behaviors, *Scanning* **30** (2008), pp.47-55
- [52] H. W. Yap, R. S. Lakes, and R. W. Carpick, Mechanical instabilities of individual multiwalled carbon nanotubes under cyclic axial compression, *Nano Letters* **7** (2007), pp.1149-1154
- [53] H. W. Yap, R. S. Lakes, and R. W. Carpick, Negative stiffness and enhanced damping of individual multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review B* **77** (2008), Article ID : 045423

- [54] T. Kuzumaki, and Y. Mitsuda, Nanoscale mechanics of carbon nanotube evaluated by nanoprobe manipulation in transmission electron microscope, *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006), pp.364–368
- [55] A. Cao, P. L. Dickrell, W. G. Sawyer, M. N. Ghasemi-Nejhad, and P. M. Ajayan, Super-compressible foamlike carbon nanotube films, *Science* **310** (2005), pp.1307-1310
- [56] J. F. Waters, L. Riester, M. Jouzi, P. R. Guduru, and J. M. Xu, Buckling instabilities in multiwalled carbon nanotubes under uniaxial compression, *Applied Physics Letters* **85** (2004), pp.1787-1789
- [57] C. P. Deck, J. Flowers, G. S. B. McKee, and K. Vecchio, Mechanical behavior of ultralong multiwalled carbon nanotube mats, *Journal of Applied Physics* **101** (2007), Article ID : 023512
- [58] T. Tong, Y. Zhao, L. Delzeit, A. Kashani, M. Meyyappan, and A. Majumdar, Height independent compressive modulus of vertically aligned carbon nanotube arrays, *Nano Letters* **8** (2008), pp.511-515
- [59] S. Dj. Mesarovic, C. M. McCarter, D. F. Bahr, H. Radhakrishnan, R. F. Richards, C. D. Richards, D. McClain, and J. Jiao, Mechanical behavior of a carbon nanotube turf, *Scripta Materialia* **56** (2007), pp.157–160
- [60] M. R. Maschmann, Q. Zhang, R. Wheeler, F. Du, L. Dai, and J. Baur, In situ SEM observation of column-like and foam-like CNT array nanoindentation, *ACS Applied Materials & Interfaces* **3** (2011), pp.648-653
- [61] A. G. Arani, R. Rahmani, and A. Arefmanesh, Elastic buckling analysis of single-walled carbon nanotube under combined loading by using the ANSYS software, *Physica E* **40** (2008), pp.2390–2395
- [62] V. Parvaneh, M. Shariati, and A. M. Majd Sabeti, Investigation of vacancy defects effects on the buckling behavior of SWCNTs via a structural mechanics approach, *European Journal of Mechanics A/Solids* **28** (2009), pp.1072–1078
- [63] Z. G. Fthenakis, Z. Zhu, D. Teich, G. Seifert, and D. Tománek, Limits of mechanical energy storage and structural changes in twisted carbon nanotube ropes, *Physical Review B* **88** (2013), Article ID : 245402

- [64] Y. Y. Zhang, V. B. C. Tan, and C. M. Wang, Effect of strain rate on the buckling behavior of single- and double-walled carbon nanotubes, *Carbon* **45** (2007), pp.514–523
- [65] H.W. Zhang, L. Wang, and J. B. Wang, Computer simulation of buckling behavior of double-walled carbon nanotubes with abnormal interlayer distances, *Computational Materials Science* **39** (2007), pp.664–672
- [66] H. Xin, Q. Han, and X. Yao, Buckling and axially compressive properties of perfect and defective single-walled carbon nanotubes, *Carbon* **45** (2007), pp.2486–2495
- [67] M. J. Buehler, Y. Kong, and H. Gao, Deformation mechanisms of very long single-wall carbon nanotubes subject to compressive loading, *Journal of Engineering Materials and Technology* **126** (2004), pp.245-249
- [68] Q. Wang, W. H. Duan, K. M. Liew, and X. Q. He, Inelastic buckling of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **90** (2007), Article ID : 033110
- [69] C. M. Wang, Y. Y. Zhang, Y. Xiang, and J. N. Reddy, Recent studies on buckling of carbon nanotubes, *Applied Mechanical Reviews* **63** (2010), Article ID : 030804
- [70] K. M. Liew, X. Q. He, and C. H. Wong, On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation, *Acta Materialia* **52** (2004), pp.2521–2527
- [71] A. Sears and R. C. Batra, Macroscopic properties of carbon nanotubes from molecular-mechanics simulations, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **69** (2004), Article ID : 235406
- [72] A. Sears and R. C. Batra, Buckling of multiwalled carbon nanotubes under axial compression, *Physical Review B -Condensed Matter and Materials Physics* **73** (2006), Article ID : 085410
- [73] X. Hao, H. Qiang, and Y. Xiaohu, Buckling of defective single-walled and double-walled carbon nanotubes under axial compression by molecular dynamics simulation, *Composites Science and Technology* **68** (2008), pp.1809-1814

- [74] D. D. T. K. Kulathunga, K. K. Ang, and J. N. Reddy, Molecular dynamics analysis on buckling of defective carbon nanotubes, *Journal of Physics Condensed Matter* **22** (2010), Article ID : 345301
- [75] R. H. Poelma, H. Sadeghian, S. Koh, and G. Q. Zhang, Effects of single vacancy defect position on the stability of carbon nanotubes, *Microelectronics Reliability* **52** (2012), pp.1279–1284
- [76] M. Nishimura, Y. Takagi, and 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
- [77] A. G. Van Der Geest, Z. Lu, M. T. Lusk, and M. L. Dunn, A molecular dynamics and ab initio analysis of the electronic structure of single-walled carbon nanotubes adhered to a substrate, *Journal of Applied Physics* **109** (2011), Article ID : 084316
- [78] K. Kitamura, Y. Umeno, and Y. Kinoshita, Evaluation of nonuniform strain in carbon nanotube with bend junction, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* **1** (2007), pp.1313–1321
- [79] J. E. Jones, On the determination of molecular fields. –II. From the equation of state of gas, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* **106** (1924), pp.463–477
- [80] P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, *Physical Review* **34** (1929), pp.57-64
- [81] M. S. Daw, and M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Physical Review B* **29** (1984), pp.6443-6453
- [82] J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry; Interatomic potentials for multicomponent systems, *Physical Review B* **39** (1989), pp.5566-5568
- [83] 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
- [84] D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Physical Review B* **42** (1990), pp.9458-9471

- [85] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch, Structural relaxation made simple, *Physical Review Letters* **97** (2006), Article ID : 170201
- [86] T. Kitamura, Y. Umeno, and N. Tsuji, Analytical evaluation of unstable deformation criterion of atomic structure and its application to nanostructure, *Computational Materials Science* **29** (2004), pp.499–510
- [87] T. Kitamura, Y. Umeno, and R. Fushino, Instability criterion of inhomogeneous atomic system, *Materials Science and Engineering A* **379** (2004), pp.229–233
- [88] 北村隆行, 梅野宜崇, 辻長知, 原子構造体の不安定性解析法とナノ薄膜の理想強度解析への適用, 日本機械学会論文集 (A 編) 68 巻 (2002), pp.104-110
- [89] 北村隆行, 梅野宜崇, 辻長知, 中谷彰宏, 原子構造体の不安定変形モード解析, 日本機械学会論文集 (A 編) 69 巻 (2003), pp.129-135
- [90] 加藤益, Morse ポテンシャル関数による物性定数の計算, 日本物理学会誌第 24 巻 (1969), pp.49-51
- [91] 手島圭規, 分子動力学法による β -Sn の塑性解析のための MEAM ポテンシャルパラメータ最適化, 2012 年度卒業論文, (2013)
- [92] 長谷部健太, 分子力学法による単層ナノチューブの多角形化に関する研究, 2013 年度卒業論文, (2014)
- [93] 川地正樹, 垂直配向カーボンナノチューブの圧縮座屈解析, 2009 年度卒業論文, (2010)
- [94] 川地正樹, 垂直配向カーボンナノチューブの軸方向圧縮挙動に関する研究, 2011 年度修士論文, (2012)
- [95] 佐藤明, How to 分子シミュレーション –分子動力学法, モンテカルロ法, ブラウン動力学法, 散逸粒子動力学法–, 共立出版, (2004)
- [96] 杗浦倫也, 数値的原子スケール不安定性解析の有効性の検討, 2010 年度卒業論文, (2011)
- [97] 杗浦倫也, 原子スケール不安定性解析による垂直配向 CNT の圧縮座屈挙動に関する研究, 2012 年度修士論文, (2013)

- [98] H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita, and Y. Nakayama, Energetics of plastic bending of carbon nanotubes, *Physical Review B* **74** (2006), Article ID : 165418
- [99] H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita, and Y. Nakayama, Plastic bending and shape-memory effect of double-wall carbon nanotubes, *Physical Review B* **76** (2007), Article ID : 165405
- [100] Y. Kinoshita, M. Kawachi, T. Matsuura, and N. Ohno, Axial buckling behavior of wavy carbon nanotubes: A molecular mechanics study, *Physica E* **54** (2013), pp.308–312
- [101] 森英喜, カーボンナノチューブの力学的特性の解析：大変形状態での力学的挙動, 欠陥が機械的特性に与える影響および塑性曲げ変形のエネルギー, 2007 年度博士論文, (2007)
- [102] N. Ohno, D. Okumura, and T. Niikawa, Long-wave buckling of elastic square honeycombs subject to in-plane biaxial compression, *International Journal of Mechanical Sciences* **46** (2004), pp.1697–1713
- [103] D. Okumura, A. Okada, and N. Ohno, Buckling behavior of Kelvin open-cell foams under $[0\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ 1]$ and $[1\ 1\ 1]$ compressive loads, *International Journal of Solids and Structures* **45** (2008), pp.3807–3820

関連業績

学術論文

- (1) Y. Kinoshita, M. Kawachi, T. Matsuura, and N. Ohno, Axial buckling behavior of wavy carbon nanotubes: A molecular mechanics study, *Physica E* **54** (2013), pp.308–312 [第4章]
- (2) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 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-, 計算数理工学論文集 13 巻 (2013), pp.19-24 [第5章]
- (3) M. Kawachi, Y. Kinoshita, and N. Ohno, Effects of wavenumber and chirality on the axial compressive behavior of wavy carbon nanotubes: A molecular mechanics study, *Journal of Nanomaterials* **2014** (2014), Article ID : 769618 [第5章]

国際学会発表

- (1) M. Kawachi, Y. Kinoshita, and N. Ohno, Molecular mechanics study on the compressive Young's modulus and buckling stress of waved carbon nanotubes, International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials (ISAM4), Tokyo (Japan), (2013), Abstract, Article ID : 39

国内学会発表

- (1) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 波状カーボンナノチューブの圧縮座屈特性, 日本材料学会東海支部 第 7 回学術講演会, 名古屋工業大学 2 号館, (2013), 講演論文集, pp.25-26
- (2) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 波状カーボンナノチューブの圧縮ヤング率と座屈応力, 日本機械学会東海支部 第 62 期総会・講演会, 三重大学, (2013), 講演論文集, 記事番号 530
- (3) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 波状カーボンナノチューブの圧縮特性に関する原子論的研究, 日本材料学会第 18 回分子動力学シンポジウム, 東京工業大学岡山キャンパス, (2013), USB
- (4) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 波状カーボンナノチューブの圧縮座屈特性に及ぼす波形の影響, 日本機械学会 第 26 回計算力学講演会, 佐賀大学, (2013), CD-ROM
- (5) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 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-, 計算数理工学会 JASCOM2013, 洞爺湖観光ホテル, (2013), 講演論文集, pp.19-24
- (6) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 波状カーボンナノチューブの圧縮座屈特性に及ぼす波数とカイラリティの影響, 日本機械学会東海支部 第 63 期総会・講演会, 大同大学, (2014), 講演論文集, 記事番号 425
- (7) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 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; 波数とカイラリティの影響, 日本材料学会 第 19 回 MD シンポジウム, 福岡大学, (2014), USB
- (8) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, カーボンナノチューブの軸方向圧縮特性に及ぼす初期形状の不確かさの影響, 日本計算工学会 第 19 回計算工学講演会, 広島国際会議場, (2014), CD-ROM

その他

学術論文

- (1) 木下佑介, 村島基之, 川地正樹, 大野信忠, カーボンナノチューブ 1 次元接合体の機械的特性, 材料 61 巻 (2012), pp.149-154

関連学会発表

- (1) Y. Kinoshita, M. Murashima, M. Kawachi, and N. Ohno, Mechanical properties of carbon nanotubes with one-dimensional intramolecular junction, JUACEP WS, UCLA and Michigan University (USA), (2012)
- (2) M. Kawachi, Y. Kinoshita, and N. Ohno, Study on the buckling strain of vertically aligned carbon nanotubes, MHS2012 & Micro-Nano Global COE, Nagoya University (Japan), (2012), CD-ROM
- (3) M. Kawachi, Y. Kinoshita, and N. Ohno, Influences of Stone-Wales defects and vacancies on the compressive properties of vertically aligned carbon nanotubes, The 5th Symposium of Young Researchers (GCOE), Nagoya University (Japan), (2013), Annual Report, Article ID : B-8-1
- (4) M. Kawachi, Y. Kinoshita, and N. Ohno, Molecular mechanics study on the buckling behavior of wavy carbon nanotubes, The 6th Symposium of Young Researchers, Nagoya University (Japan), (2014), Annual Report, Article ID : B2-2-1
- (5) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 垂直配向カーボンナノチューブの圧縮座屈解析, 日本材料学会 第 1 回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム (第 16 回分子動力学シンポジウム), 大阪大学コンベンションセンター, (2011), USB
- (6) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 垂直配向カーボンナノチューブの軸方向圧縮弾性係数に関する研究, 日本材料学会東海支部 第 6 回学術講演会, 名城大学名駅サテライト, (2012), 講演論文集, pp.57-58

- (7) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 林立カーボンナノチューブの圧縮特性に及ぼす Van der Waal's 力の影響, 日本材料学会 第 17 回 MD シンポジウム, 東京大学生産技術研究所, (2012), USB
- (8) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 垂直配向カーボンナノチューブの圧縮挙動に関する原子論的研究, 日本機械学会 M&M 若手シンポジウム 2012, KKR はこだて, (2012)
- (9) 川地正樹, 木下佑介, 大野信忠, 林立カーボンナノチューブの圧縮特性と微視構造の関係, 日本機械学会第 25 回計算力学講演会, 神戸ポートアイランド南地区, (2012), CD-ROM

謝辞

本論文は、著者が名古屋大学大学院工学研究科修士課程および同博士後期課程在学中に、応用計算科学講座計算固体力学グループにおいて行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、同グループの大野信忠教授には、終始適切かつ懇切丁寧なご指導を賜りました。先生の研究に対する真摯な姿勢と高いご見識および温かいお人柄に導かれて研究を進められたことは、著者にとって無類の喜びであります。心より感謝の意を表します。

本論文を完成させるにあたり、同研究科の白石賢二教授ならびに荒井政大教授には多くの有益なご助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたって、同グループの木下佑介助教には、原子シミュレーションの基礎から解析結果の考察に至るまで、終始多くのご教示・ご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。また、同グループの奥村大准教授ならびに浅田芙美子教授秘書には、有益なご助言や細やかなお心遣いを頂きました。心より御礼申し上げます。

計算固体力学グループの皆様には大変お世話になりました。とくに、村島基之氏（同研究科博士後期課程）、杣浦倫也君（現 MHI 情報システムズ）には、シミュレーションプログラムの作成・実行にご協力いただき、結果考察の際には数々の有益なご指摘を頂きました。これらの方々のご尽力なくしては、本論文を完成させることはできませんでした。どうもありがとうございました。その他、研究生生活を支えてくださった先輩・後輩諸氏、ならびに同輩の皆様には、研究活動において多くの支えをいただきました。感謝いたします。また、経済的なご支援を賜りました名古屋大学グローバル COE プログラム「マイクロ・ナノメカトロニクス教育研究拠点」に厚く御礼申し上げます。

最後に、著者の研究活動を精神的・経済的に支え、ときに暖かく見守ってくれた妻と両親、そして友人に感謝し敬意を表します。

2015 年 1 月

川地 正樹