

反応経路自動探索法による加圧アニーリングしたCNTヤーン内部におけるCNTとアモルファスカーボンの原子構造変化の理論解析

¹北大院総化, ²北大院理, ³岡大院自然, ⁴筑波大数理, ⁵WPI-ICReDD

○林 雄太¹, 長谷川 太祐², 上原 健輔³, 林 皓鷺³, 井上 寛隆³, 鈴木 弘朗³,
西川 亘³, 羽田 真毅⁵, 林 靖彦³, 前田 理^{2,5}

【序】カーボンナノチューブ(CNT)を無数に束ねた CNT ヤーンは、張力を伴うアニーリング処理によって引張強度が向上することが実験的に示されている。しかし CNT ヤーン内部は、CNT とアモルファスカーボンからなる複雑な系であるため、強度向上メカニズムの実験的解明は十分に進められていない。本研究では、CNT 間の加圧を伴うアニーリング処理による CNT ヤーン内の原子構造変化の理論的解明を目的とし、構造探索シミュレーションを行った。得られた構造変化経路ネットワークに速度論解析を適用し、圧力と温度が構造変化に与える影響について解析した。

【計算詳細】本研究ではまず、CNT 界面及びアモルファスカーボンのモデル化を行った。周期境界条件を課したセル内にランダムに配置した 96 個の炭素原子を構造最適化し、そのうちいくつかの構造を選択し、アモルファスカーボンのモデルとして直径 40 Å のアームチェア型 CNT 2 本の間配置した。セル中心から離れた CNT の炭素原子は省略し水素原子で終端した。

加圧アニーリングは、CNT の位置を平行移動させることによって内部圧力を制御する自作プログラムによって実現した。本研究では 0.01, 0.10, 1.00 GPa で計算を行った。

作成したモデル系の各圧力における最適化構造を初期構造として、人工力誘起反応(AFIR)法^[1]による反応経路探索を行った。計算にはすべて GRRM プログラム開発者版を利用した。電子状態計算は DFTB+プログラムの DFTB3 法で行い、パラメータセットに pbc-0-3, 分散力力場として DFT-D3 を用いた。探索で得られた構造のうち CNT-アモルファスカーボン間に新たな結合を生成した構造について、Reax-FF ポテンシャルの結合次数パラメータ^[3]で解析した。また、速度定数行列縮約(RCMC)法^[4]で得られる各安定構造のポピュレーションに種々の物理量を乗じて和をとり各温度、圧力での重み付き平均された物理量を計算した。

【結果・考察】反応経路探索によって 0.01 GPa の構造から 3631 個の安定構造と 4171 個の遷移状態(TS), 0.10 GPa の構造から 3353 個の安定構造と 3748 個の TS, 1.00 GPa の構造から 3154 個の安定構造と 3330 個の TS を得た。

Fig. 1 に 1.00 GPa での反応経路探索で得られた安定構造の中で結合が生成した構造に対する結合次数の解析結果を示す。圧力による CNT の変形によって CNT とアモルファスカーボンの接触面積が増え、反応性の高い炭素原子が CNT に近づくことで結合生成が起こることが示唆される。

CNT-アモルファスカーボン間の結合生成の温度・圧力依存性、生成した結合の常温常圧下での安定性についての詳細な解析結果は当日報告する。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, et al. *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018).
- [2] A.C.T. van Duin, et al. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9396-9409 (2001).
- [3] Y. Sumiya and S. Maeda. *Chem. Lett.*, **49**, 553 (2020).

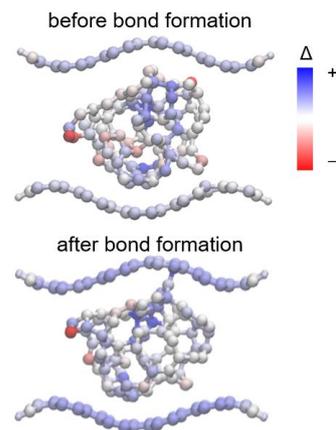


Fig. 1. 結合生成前後の構造
Δは原子の結合次数から原子価を引いた値として定義した。原子の色が青であればΔは正、赤であれば負の値。