

분자동역학을 이용한 탄소나노튜브의 거동 연구

허지항¹, 허 훈[#]

Molecular Dynamics Study on the Behavior of a Carbon Nanotube

J. Huh, H. Huh

Abstract

Simulations of the buckling behavior of a single wall carbon nanotube(SWCNT) was carried out using molecular dynamics simulation. Molecular dynamics simulations were done with 1fs of time step. Tersoff's potential function was used as the interatomic potential function since it has been proved to be reliable to describe the C-C bonds in carbon nanotubes. Compressive force was applied by moving the top end of the nanotube at a constant velocity. Buckling behavior under compressive load was observed for (15,15) armchair SWCNTs with 2nm of diameter and 24.9nm of length. Buckling load and critical strain is obtained from the MD simulation. Deformation occurred on the top region of the CNT because of fast downward velocity.

Key Words : Molecular Dynamics Simulation, Single Wall Carbon Nanotube, Buckling, Tersoff's Potential

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube)는 1991년 S. Iijima [1]에 의하여 발견되었으며 우수한 기계적[2], 전기적[3] 성질을 지니고 있어 MEMS와 NEMS 등의 구조물에서 그 응용이 활발히 연구되고 있다.

탄소나노튜브를 나노스케일 구조물에 적용하려면 탄소나노튜브의 기계적인 특성의 규명이 필수적이다. 하지만 실험을 통한 측정에는 고도의 정밀성을 필요로 하므로 전산모사 기법을 이용하여 탄소나노튜브의 물성특성을 규명하려는 연구가 활발히 진행 중이다. 원자스케일의 구조를 가지고 있는 탄소나노튜브의 해석에 있어 연속체 역학의 적용에는 한계가 있으므로 탄소나노튜브의 거동을 정확히 모사하려면 분자동역학 전산모사방법(molecular dynamics simulation)과 같은 원자단위의 해석기법이 필수적이다. Jacobsen 등은[4] 실험적

포텐셜(empirical potential)을 적용한 분자동역학 전산모사방법을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube)의 기계적 거동을 연구한 바 있으며 Ozaki 와 동료들은[5] tight binding(TB) 분자동역학을 이용하여 축방향 하중에 대한 단일벽 탄소나노튜브의 거동을 연구하였다. Buehler 등은[6] 세장비에 따른 단일벽 나노튜브의 좌굴거동을 연구하였으며 Akita 등은[7] 분자동역학 전산모사방법을 이용하여 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube)의 좌굴현상을 모사하고 실험과 비교한 바 있다.

탄소나노튜브의 좌굴특성에 관한 연구는 세장비(L/D)와 벽의 개수의 변화에 대해 다양하게 이루어져왔다. 본 논문에서는 탄소나노튜브의 좌굴특성의 변화를 분자동역학 전산모사 기법을 이용하여 연구하였다. 직경이 2nm, 길이가 24.9nm 인 (15,15)의 armchair 탄소나노튜브를 모델링 한 후 압축 하중을 가하여 좌굴을 유도하여 좌굴거동을 관찰하고 좌굴하중과 한계변형률을 계산하였다.

1. 한국과학기술원 기계항공시스템학부

교신저자: 한국과학기술원 기계항공시스템학부,

Email: hhuh@kaist.ac.kr

2. 탄소나노튜브

탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 구조이다[8]. 탄소나노튜브는 벽의 개수에 따라 단일벽 나노튜브와 다중벽 나노튜브로 나뉜다. 단일벽 나노튜브는 1 개의 흑연면이 둥글게 말려 만들어지는 튜브형의 구조로 다양한 직경과 길이로 존재할 수 있으며 평균 직경은 1.2nm 이다[9]. 다중벽 나노튜브는 2 개 이상의 직경이 다른 단일벽 나노튜브가 겹쳐진 형태이다.

탄소나노튜브는 흑연면이 말리는 중심축에 따라 armchair, zigzag, chiral 의 세 가지 종류의 chirality 로 구분된다[10]. 각각의 튜브 구조는 벌집 구조의 흑연 격자 위의 두 점을 연결하는 벡터 C_h 로 구분할 수 있다. 임의의 점을 벡터의 시작점으로 하고, 흑연면을 말았을 때 이 점과 접하게 되는 점을 끝점으로 하면 두 점을 잇는 벡터 C_h 가 이루어진다(Fig. 1). 벡터의 끝점의 위치를 (n,m) 으로 표시하고, 단위벡터를 a_1 과 a_2 로 나타냈을 때, C_h 는 다음과 같다.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

이 때, n 과 m 이 같으면 armchair 구조가, m 이 0 일 때 zigzag 구조가 되며 나머지 경우는 chiral 구조를 갖는다. N 과 m 이 주어졌을 때 탄소나노튜브의 직경은 식 (2)에 의하여 주어진다.

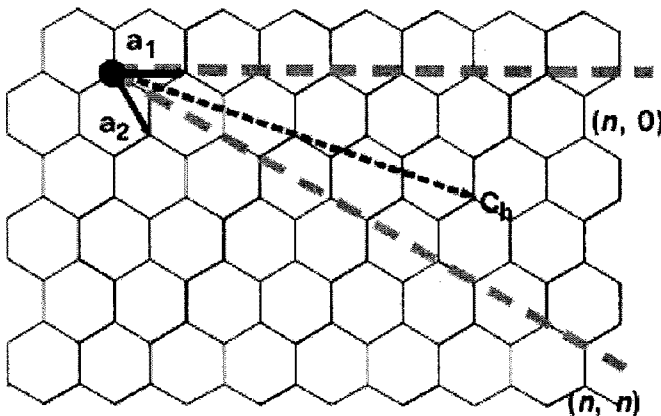


Fig. 1[10] Schematic of a two-dimensional graphene sheet illustrating lattice vectors a_1 and a_2 , and the roll-up vector $c_h=na_1+ma_2$.

$$d_t = \frac{\sqrt{0.246(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} (nm) \quad (2)$$

Chiral 각도 (chiral angle) θ 는 식 (3)에 의하여 주어진다.

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (3)$$

3. 분자동역학 전산모사기법

분자동역학 전산모사기법은 원자가 뉴턴(Newton)의 운동방정식을 따른다고 가정하고 각 원자의 초기 위치와 초기 속도가 주어졌을 때 시간 적분을 통하여 원자의 움직임을 예측하는 해석방법이다.

분자동역학 해석에 있어서 원자에 주어지는 힘은 식 (3)과 같이 원자간 포텐셜 함수를 좌표로 미분한 값으로 주어진다[11].

$$F_i(t) = m_i \ddot{r}_i - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3)$$

여기서, r_i 는 i 번째 원자의 위치벡터이며 U 는 원자간 포텐셜 함수로 위치벡터의 함수이다. m_i 와 \ddot{r}_i 는 각각 i 번째 원자의 질량과 가속도이다.

원자간 포텐셜 함수는 물질의 종류에 따라 달라지며 분자동역학 해석에서 적절한 원자간 포텐셜 함수를 선정하는 것은 매우 중요하다[12]. 가장 간단한 형태의 포텐셜 함수는 두 원자간의 인력과 척력만을 고려하는 Lennard-Jones potential[13]이며 금속이나 세라믹 구조의 경우 잘 들어맞지 않기 때문에 쓰이지 않는다.

원자의 포텐셜 함수를 좌표로 미분하여 각 원자에 작용하는 힘을 계산하고 힘으로부터 각 원자의 가속도를 계산한다. 가속도와 초기 위치 및 속도가 주어지면 유한차분법(finite difference method)을 이용하여 시간 적분을 수행하여 원자의 위치 및 속도를 계산할 수 있다.

4. 분자동역학 전산모사기법을 이용한 탄소나노튜브의 좌굴해석

제 3 장에서 소개한 분자동역학 전산모사기법을

이용하여 탄소나노튜브의 좌굴해석을 수행하였다. 해석에는 (15,15)의 armchair 구조의 단일벽 탄소나노튜브를 사용하였으며 직경 및 길이는 각각 2nm와 24.9nm 이다. 해석에 사용한 탄소나노튜브의 초기 위치는 Fig. 2(a)와 같다.

탄소원자 간의 상호작용은 Brenner's Potential[14]이나 Tersoff Potential [15]을 사용하면 비교적 정확하게 묘사할 수 있다[6]. 본 연구에서는 탄소나노튜브 내의 C-C 결합을 잘 묘사하는 것으로 알려진 Tersoff's potential 을 사용하였다. Tersoff's potential 은 식 (4)와 같이 나타내어진다[16].

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (4)$$

여기서, f_R 은 두 원자간의 반발력에 의한 포텐셜(repulsive potential)을 f_A 는 두 원자간의 인력에 의한 포텐셜(attractive potential)을 나타내며 f_c 는 매끄러운 cut-off 함수이다. a_{ij} 와 b_{ij} 는 bond order 에 의한 영향을 나타내기 위한 계수이다.

분자동역학 전산모사기법에는 분자동역학 시뮬레이션 프로그램인 XMD[17]을 사용하였으며, 원자구조의 시각화에는 VMD[18]을 이용하였다.

1fs 의 시간 간격(time step)으로 좌굴해석을 수행하였으며 열에너지에 의한 분자의 운동을 제거하기 위하여 0K 의 온도에서 해석을 수행하였다. 압축하중을 가하기 위하여 탄소나노튜브의 아래쪽 끝 단을 고정하고 위쪽 끝 단을 50m/s 의 일정 속도로 아래로 이동시켰다.

Fig. 3 은 분자동역학 전산모사기법을 통하여 얻은 힘-변형률 곡선이다. 초기에는 압축 하중이 증가함에 따라 변형률이 선형적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 압축 하중이 계속 증가하여 좌굴하중(buckling force)을 넘어서면 좌굴이 발생하고 이 때 하중이 감소하여도 변형률은 증가하게 된다. 이 지점을 Fig. 3 에 화살표로 표시하였다. 좌굴하중은 약 8.6nN 이고 한계 변형률(critical strain)은 약 0.007 이다. 동일한 탄소나노튜브에 대하여 15m/s 의 속도를 가하여 좌굴해석을 한 S. Akita 의 해석[7]에 의하면 armchair CNT 의 경우 좌굴하중은 약 70nN, 한계 변형률은 약 0.036 이다. 본 연구의 실험 결과와 비교하여 보면 좌굴하중은 약 10 배, 한계 변형률은 약 2 배의 차이를 보인다. 이러한 차이는 압축 속도의 차이와 해석에 사용한 원자간 포텐셜의 차이 때문으로 보인다. Akita 의 연구에서는 MM3 포텐셜[19]을 사용하였다.

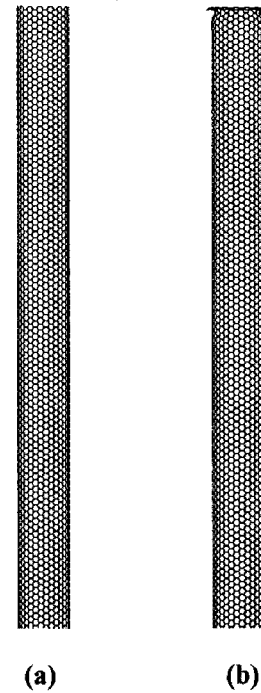


Fig. 2 (a) Initial position of (15,15) carbonnanotube; (b) Deformed shape of (15,15) carbonnanotube under axial compression

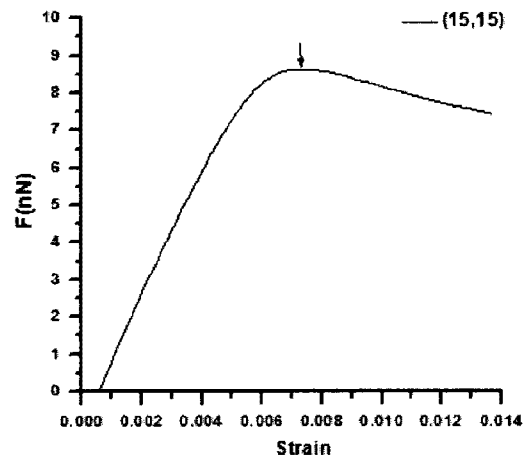


Fig. 3 Force-strain curve for armchair, zigzag nanotubes calculated with the MD simulations. Arrows in the figure indicate the buckling points for each nanotube.

Fig. 2 (b)는 좌굴이 발생한 후 탄소나노튜브의 변형형상이다. 좌굴이 탄소나노튜브의 윗부분에서 발생한 것을 확인할 수 있다. 압축 속도가 매우 빠르기 때문에 탄소나노튜브의 중앙부가 아닌 윗부분에서 좌굴이 발생한 것이라고 판단한다.

5. 결론 및 향후과제

본 논문에서는 분자동역학 전산모사기법을 사용하여 탄소나노튜브의 좌굴해석을 수행하였으며 chirality 에 따른 좌굴거동의 차이를 관찰하였다. 좌굴하중과 한계변형률은 조건이 비슷한 문헌의 결과와 약간의 차이가 있었다. 이 차이는 압축 속도의 차이 및 해석에 사용한 원자간 포텐셜의 차이에서 비롯되었다고 판단된다. 차후 해석을 통하여 얻은 결과와 실험을 통하여 얻은 결과를 비교하여 해석의 정당성을 검증하는 작업이 필요하다.

참고 문헌

- [1] S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, 1991, Nature, Vol. 354, pp. 56~58
- [2] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, *et al.*, 1996, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, Science, Vol. 273, pp. 483~497.
- [3] T. W. Ebbesen, 1996, Carbon Nanotubes, Physics Today Vol. 49, pp. 26
- [4] B. I. Jacobsen, C. J. Brabec and J. Bernholc, 1996, Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities Beyond Linear Response, Physical Review Letters Vol. 76, No. 14, pp. 2511~2514
- [5] T. Ozaki, Y. Iwasa and T. Mitani, 2000, Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes under Large Strain, Physical Review Letters, Vol. 84, No. 8, pp. 1712~1715
- [6] M. J. Buehler, Y. Kong, H. Gao, 2004, Deformation Mechanisms of Very Long Single-Wall Carbon Nanotubes Subject to Compressive Loading, Journal of Engineering Materials and Technology, Vol. 126, pp. 245~249
- [7] S. Akita, M. Nishio, Y. Nakayama, 2006, Buckling of Multiwall Carbon Nanotubes under Axial Compression, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 6B, pp. 5586~5589
- [8] 정병우, 임장근, 2007, 탄소나노튜브 다발의 압축 및 비틀림 좌굴 거동, 대한기계학회논문집 A 권, 제 31 권, 제 8 호, pp. 862~869
- [9] T. Spires and R. M. Brown, 1996, High Resolution TEM Observations of Single-Walled Carbon Nanotubes, Department of Botany, The University of Texas at Austin, Austin, Tx., 78713
- [10] T. W. Odom, J.-L. Huang, *et al.*, 1998, Atomic Structure and Electronic Properties of Single-walled Carbon Nanotubes, Nature, Vol. 391, No. 1, pp. 62
- [11] J. M. Haile, 1992, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons
- [12] Z. Yao, C.-C. Zhu, M. Cheng and J. Liu, 2001, Mechanical Properties of Carbon Nanotube by Molecular Dynamics Simulation, Computational Materials Science, Vol. 22, pp. 180~184
- [13] J. E. Lennard-Jones, 1931, Cohesion, Proceedings of the Physical Society, Vol. 43, pp. 461~482
- [14] D. W. Brenner, 1990, Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films, Physical Review B, Vol. 42, No. 15, pp. 9458~9471
- [15] J. Tersoff, 1988, New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems, Physical Review B, Vol. 37, No. 12, pp. 6991-7000
- [16] M. J. Lopez, I. Cabria, N.H. March and J.A. Alonso, 2005, Structural and Thermal Stability of Narrow and Short Carbon Nanotubes and Nanostrips, Carbon, Vol. 43, No. 7, pp. 1371~1377
- [17] XMD, Center for Materials Simulation, Institute of Materials Science, University of Connecticut, <http://www.ims.uconn.edu/centers/simul/>
- [18] VMD, *Visual Molecular Dynamics*, Theoretical and Computational Biophysics Group, University of Illinois at Urbana-Champaign, <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- [19] N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J. H. Lii, 1989, Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1, Journal of the American Chemical Society, Vol. 111, No. 23, pp. 8551~8566