

탄소나노튜브의 역학적 거동에 관한 분자동역학 전산모사

박종연[†] · 이영민* · 전석기** · 김성엽*** · 임세영**

Molecular Dynamics Simulations on the Mechanical Behavior of Carbon Nanotube

Jong Youn Park, Youngmin Lee, Sukky Jun, Sung Youb Kim, and Seyoung Im

Key Words : Carbon Nanotube (탄소나노튜브), Molecular Dynamics (분자동역학)

Abstract

Molecular dynamics simulations on the deformation behavior of single-walled carbon nanotube are performed. Formation energies of CNT's by interatomic potentials are computed and compared with *ab initio* results. Bending and axial compression are applied under lattice statics and NVT ensemble conditions. Specifically, we focus on the mechanism of kink formation in bending. The simulation results are comprehensively explained in the framework of atomistic energetics. The effects of temperature and chirality on the deformation of carbon nanotube are also studied.

1. 서 론

나노스케일에서 안정적인 구조를 갖는 것으로 잘 알려진 탄소나노튜브는 앞으로 전계방출소자, 나노전자소자, 수소저장장치, 탐침 및 센서 등을 비롯하여 나노복합재료에 이르기까지 폭 넓게 사용될 수 있을 것으로 기대되는 대표적인 나노구조재료이다⁽¹⁾. 탄소나노튜브의 다양한 물리적 특성 중에서도 특히, 탄소나노튜브의 전기적인 특성은 Chirality 와 같은 구조적인 프로필 뿐만 아니라 기계적 변형과도 밀접하게 연관되어 있다⁽²⁾. 그러므로, 단순히 하중을 전달하는 기능만이 아니라, 여러 가지 물리적 특성의 제어나 설계를 위해서도 탄소나노튜브의 역학적 특성에 관한 상세한 규명이 이루어져야 할 것이다.

본 논문에서는 분자정역학(Molecular Mechanics, MM 혹은 Lattice Statics, LS)과 정준 앙상블 조건

하의 분자동역학(Molecular Dynamics) 전산모사 기법을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브의 굽힘과 압축에 관한 수치실험을 수행하였다. 특히 굽힘 실험에서는, 변형에너지를 방출하는 과정인 kink 의 형성에 관한 메커니즘을 에너지론적인 관점에서 설명하였다. 또한, 주축방향 압축에 관한 전산모사에서는 온도에 따른 좌굴 거동의 차이도 관찰하였다.

2. 원자간 포텐셜 함수

탄소나노튜브의 원자적 전산모사를 위해 가장 많이 사용되는 원자간 경험적 포텐셜 함수는 Tersoff-Brenner 포텐셜이다. 탄소, 실리콘, 저마늄으로 이루어진 계의 성질(결합 길이, 결합 에너지 등등)을 나타내는 일반적인 형태의 경험적 포텐셜이 Tersoff 에 의해 제안 되어졌고⁽³⁾, 이후 Brenner 에 의해 탄소에 대해 보다 실제에 가까운 포텐셜로 수정되었다⁽⁴⁾. 이렇게 수정된 Tersoff-Brenner 포텐셜의 형태는 다음과 같다.

$$E_{ij} = f_c(r_{ij})[V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (1)$$

[†] KAIST 기계공학과 대학원
E-mail : ttil@mail.kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3068 FAX : (042)869-3095

* KAIST 기계공학과 대학원

** KAIST 기계공학과

*** Stanford University 대학원

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-r_e)} \quad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{SD_e}{S-1} e^{-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-r_e)} \quad (3)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{for } r_{ij} < R_{ij}^{(1)} \\ 0, & \text{for } r_{ij} > R_{ij}^{(2)} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij}^{(1)})}{(R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)})} \right], & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

여기에서 $V_R(r_{ij})$ 는 원자간 척력, $V_A(r_{ij})$ 는 인력에 해당하는 상호작용을 위한 항들이고, \bar{B}_{ij} 는 결합각의 함수이며, $f_c(r_{ij})$ 는 컷오프 함수이다. D_e , S , β 는 매개변수들이다⁽⁴⁾. 그러나 이 Tersoff-Brenner 포텐셜은 흑연 한 층으로부터 탄소나노튜브 형태로 바꾸는데 필요한 형성에너지를 비교적 낮게 계산하는 경향을 보여준다. 따라서 본 논문에서는 유기분자를 위해 처음 개발되기 시작했던 CVFF(Consistent-Valence Forcefeld)를 포텐셜로 사용하였다⁽⁵⁾. CVFF의 표현식은 아래와 같이 구성되어 있다.

$$\begin{aligned} E_{pot} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}] + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 \\ & + \sum_\phi H_\phi [1 + s \cos(n\phi)] + \sum_\chi H_\chi \chi^2 \\ & + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) \\ & + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\ & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) \\ & + \sum_\phi F_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\ & + \sum_\chi \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi' \\ & + \sum \varepsilon [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6] \\ & + \sum q_i q_j / \varepsilon_{ij} \end{aligned} \quad (5)$$

여기에서 1~3 항까지는 각각 결합 길이, 각도, 비틀림에 의한 항이고, 4 항은 out-of-plane 작용으로 생성되는 에너지를 설명한다. 또, 5~9 항은 앞의

1~4 항들의 상호연계에 해당하는 항들이다. 마지막으로 10 항은 반데르발스 상호작용, 그리고 11 항은 쿨롱포텐셜 항을 의미한다. CVFF에 관한 보다 자세한 설명은 문헌⁽⁵⁾을 참고할 수 있을 것이다.

Tersoff-Brenner 포텐셜과 CVFF로 계산된 탄소나노튜브의 형성에너지를 Fig. 1에서 비교하였다. (5,5) ~ (10,10)의 armchair 형과 (7,0) ~ (12,0)의 zigzag 형, 모두 12개의 단일벽 탄소나노튜브의 평균 결합에너지와 한 층 흑연의 원자당 결합에너지의 차이를 각각의 포텐셜로 계산하였다. 이때의 평균은 전체 에너지를 전체 원자 수로 나누어 준 원자당 에너지를 의미한다. 또한 문헌⁽⁶⁾에 나와 있는 제일원리적 계산에 의한 형성에너지 결과 두 가지도 함께 비교하였다. 네 경우 모두 잘 알려져 있는 $1/r^2$ 에 비례하는 경향을 따른다. 경험적 포텐셜들의 결과는 서로 어느 정도의 차이를 보이지만 CVFF가 제일원리 결과들과 비교적 더 가까운 것을 볼 수 있다.

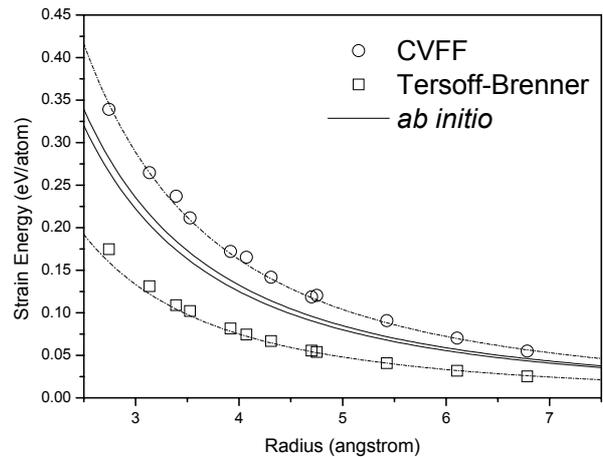


Fig. 1 Formation energy of carbon nanotubes.

3. 굽힘 전산모사

굽힘과정의 전산모사를 위해서 먼저, 직경이 0.814 (nm)이고 길이가 8.05 (nm)인 (6,6) armchair 나노튜브를 1°씩 굽혀가면서 최소에너지 상태를 찾는 Molecular Mechanics Simulation을 수행하였다. 매 각도에서의 원자당 변형률 에너지를 Fig. 2에 보였다. 이 경우 33° 부근에서 에너지가 약간 줄어드는 현상을 관찰할 수 있었다. 그 이유는 Fig. 3에 나타나 있듯이 접히는 중간 부분에서 kink가 발생하여 약간의 양이나마 변형률 에너지를 방출하기 때문이다. 그림의 A와 B는 각

각 kink 가 발생하기 직전과 직후의 변형 형상이
다. 이후로는 120°까지 한 개의 kink 를 유지하였
다. 이와 같은 거동 현상은 기존의 문헌과도 일
치하는 경향이다⁽⁷⁾.

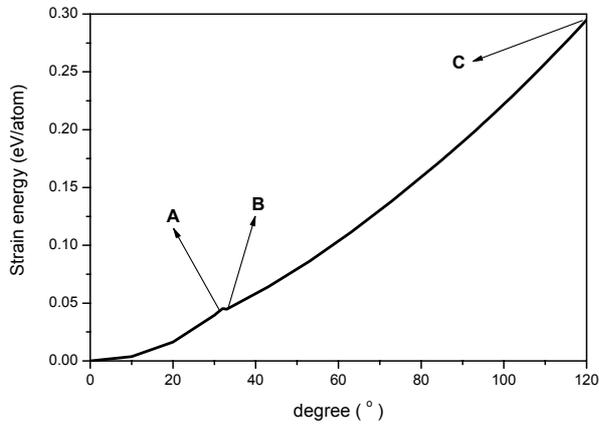


Fig. 2 Strain energy in (6,6) armchair nanotube bending (A = 32°, B = 33°, C = 120°).

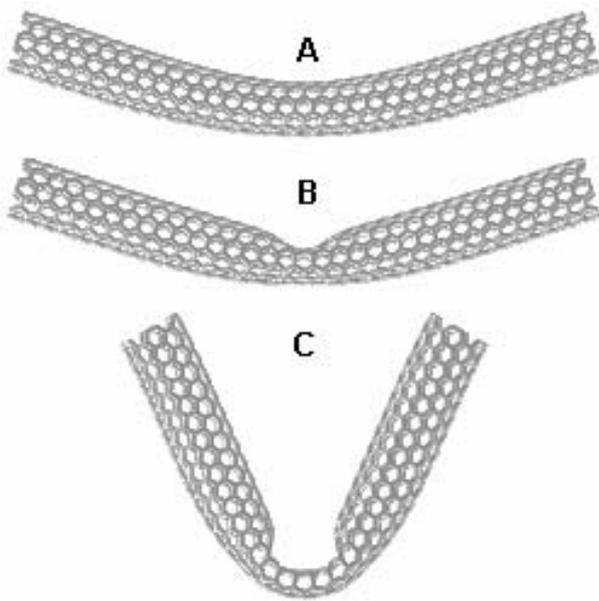


Fig. 3 Kink formation of (6,6) armchair nanotube bending (A = 32°, B = 33°, C = 120°).

그러나 본 연구에서는 이와 같은 kink 의 생성
이 탄소나노튜브의 chirality 에 따라 달라지는 경
향을 관찰하였다. Fig. 4 는 앞의 예제와 크기가
비슷한(직경 = 0.78 nm, 길이= 7.89 nm) (10,0)
zigzag 나노튜브를 똑같은 조건으로 굽힘 전산모
사를 수행한 결과이다. 이 경우, 처음 kink 가 생
기는 각도는 앞의 armchair 경우와 비슷하나 80°
부근에서 kink 가 두 개로 늘어남을 볼 수 있었다.

그러나 이와 같이 kink 가 하나에서 두 개로 늘어
날 때에는 변형률 에너지가 감소하지 않고 미세
한 양이지만 늘어나는 것 또한 확인하였다.

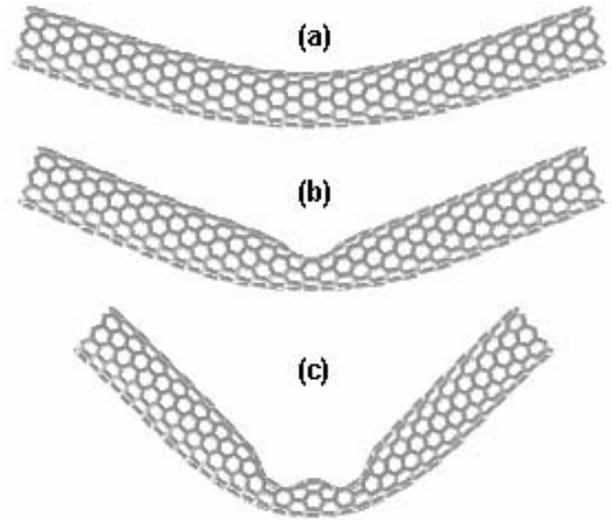


Fig. 4 Kink formation of (10,0) zigzag nanotube bending: (a) 30°, (b) 40°, (c) 80°.

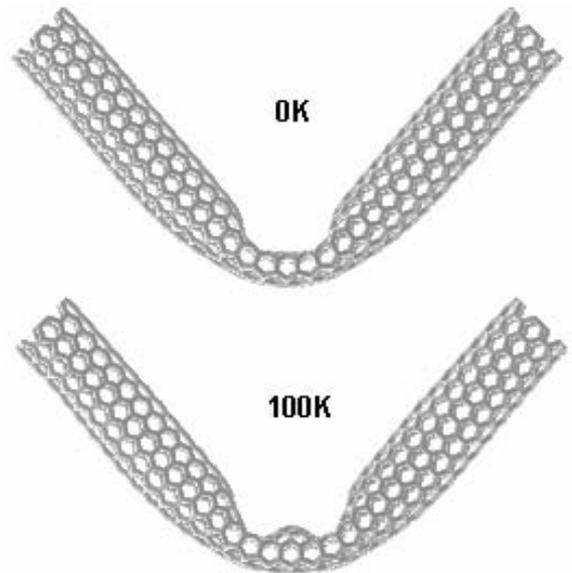


Fig. 5 Temperature effect on the kink formation in (6,6) armchair nanotube bending (90° bending).

Kink 가 하나에서 두 개로 늘어나는 현상은
온도에 의한 영향으로도 발생한다. 이를 확인하
기 위해서, Molecular Mechanics 전산모사를 실행
하였을 때 120°까지 kink 한 개를 유지하였던
(6,6) armchair 나노튜브를 90°에서 100K 로 온도
를 유지하고 relaxation 시켜주었는데, 즉시 Fig. 5

처럼 kink 가 두 개로 바뀌는 것을 관찰하였다. 일단 두 개로 바뀐 후에는 충분한 시간의 계산을 수행하더라도 다시 kink 가 하나인 상태로 되돌아 오지 않는 것도 확인하였다. 또한 이 경우에도 포텐셜 에너지는 kink 가 두 개일 때가 약간 큰 것을 확인하였다.

이상과 같은 전산모사 결과들로부터, 적당한 각도일 때 kink 가 하나에서 두 개로 전이되는 이유를 다음과 같이 추정할 수 있을 것이다. 먼저, kink 가 하나인 경우가 두 개인 경우보다 비록 에너지는 낮지만 두 상태 간의 에너지 장벽은 약간의 요동으로도 쉽게 넘을 수 있는 아주 낮은 값이다. 그리고, 적당한 각도의 굽힘인 경우에 (가령, Fig. 5 의 90°), 위상공간의 대부분을 kink 가 두 개인 상태점들이 차지하고 있기 때문에 한 번 double kink 가 발생하면 다시 하나로 줄어들 가능성은 극히 작다.

Chirality 에 의한 영향도 이와 같은 범주에서 설명이 가능하다. 접히는 중간 부분의 결합구조를 비교해 보면, armchair 보다는 zigzag 구조에서 대칭이 깨지기 쉬운 구조임을 쉽게 확인할 수 있다. 즉, 수치 알고리즘 상의 작은 섭동으로 인해 최소에너지 부근의 double kink 위상점으로 쉽게 전이되고, 그런 후에는 다시 최소에너지인 단일 kink 에 해당하는 위상점으로 돌아올 가능성은 극히 희박하다고 설명할 수 있을 것이다.

그리고 굽힘의 각도가 증가할수록 상대편 벽의 마주보는 원자들 간의 거리가 점점 가까워져 척력에 의한 에너지가 급격히 커진다. 따라서 이에 대항하는 원자 배열 보다는 kink 의 수를 증가 시킴으로써 반대편 원자와는 더 가까워지지 않고 일정한 거리를 유지하며 에너지의 급격한 증가를 피하는 쪽으로 변형이 일어날 가능성이 훨씬 높다. 즉, 각도가 증가할수록 복수의 kink 에 해당하는 위상점들의 분포가 늘어남을 예측할 수 있다. 그밖에 kink 가 형성되는 경향은 나노튜브의 길이나 직경의 크기에도 상관이 있는데 이 또한 위와 같은 해석의 관점에서 설명이 가능하다.

일부 문헌에서는 반대편 원자간의 새로운 공유결합이 형성되어 부분적으로 sp^2 결합에서 sp^3 결합으로의 전이가 발생한다고 보고한다⁽⁸⁾. 그러나 그런 경우는 강제적으로 눌러 주어서 계속 가까워지도록 구속조건을 주는 경우이다. 따라서 본 논문의 에너지론적 전산모사와 같이 자발적으로 에너지를 방출하도록 허용된 실험에서는 스스로 변형을 유발시키기 때문에 결합전이 현상은 발생하지 않는다고 본다. 그러나 매우 높은 온도

하에서의 동적 전산모사를 수행한다면 반대편 원자간의 sp^3 결합이 형성되는 결합전이 현상이 관찰될 수 있을 것이다.

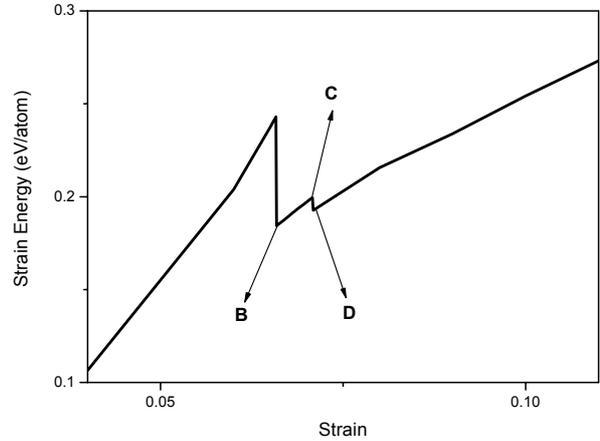


Fig. 6 Strain energy in (7,7) armchair nanotube compression (B = 6.59%, C = 7.00%, D = 7.09%).

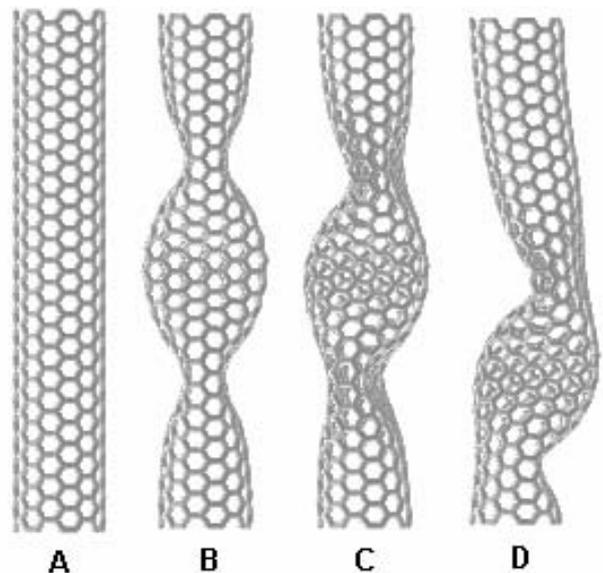


Fig. 7 Buckling behaviors in (7,7) armchair nanotube compression (A = 3.0 %, B = 6.59%, C = 7.00%, D = 7.09%).

4. 압축 전산모사

단일벽 탄소나노튜브의 좌굴거동을 관찰하기 위하여 먼저 나노튜브 전체에 균일한 변형을 주어 주축방향으로 압축시킨 후 최소에너지의 배열 상태를 찾는 Molecular Mechanics 전산모사를 수행하였다. Fig. 6 은 길이가 5.861 (nm)이고 직경이 0.949 (nm)인 (7,7) armchair 형의 나노튜브의 압축 변형률에 따른 변형률 에너지를 그린 것이고 Fig.

7 은 각 경우의 형상을 보인 것이다. 변형률이 6.59%인 B 점 직전까지는 원래의 튜브 형상을 그대로 유지한 채 압축되어 있는 상태가 최소 에너지 상태였다가 (예를 들면, A = 3% 경우), B 점에서 *fin* 이 생기는 구조로 바뀌면서 변형률 에너지가 급감하는 것을 볼 수 있다. 그리고 C 점 (7.00%)을 지나서는 *fin* 구조의 대칭도 완전히 깨지면서 다시 한 번 에너지를 방출하고 구부러지는 것을 확인할 수 있었다.

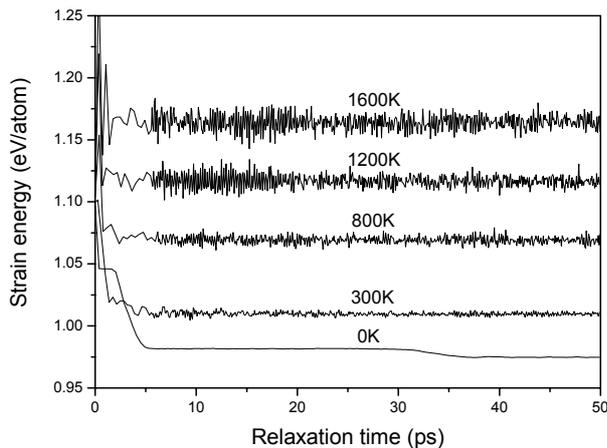


Fig. 8 Strain energy vs. time in NVT MD simulation of (7,7) armchair nanotube compression (6.7%).

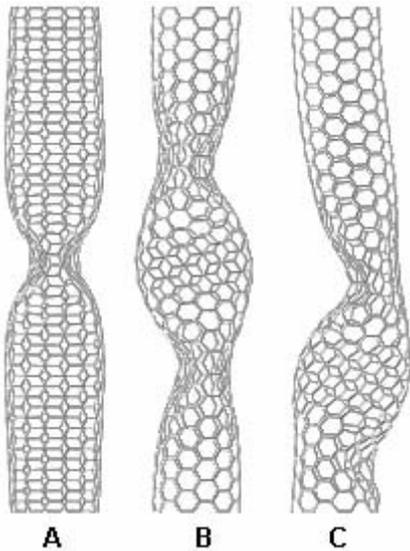


Fig. 9 Deformed shapes in (T = 0K) MD simulation of (7,7) armchair nanotube compression (6.7%): A = 3.2 (ps), B = 20.0 (ps), C = 45.0 (ps).

다음에는, 압축 실험에서도 온도효과를 관찰하기 위하여 NVT MD 전산모사를 수행하였다. MM의 경우처럼 먼저, 균일한 (6.7%) 변형을 고르게 주어 압축시킨 후 일정한 온도를 유지한 채

relaxation 을 시켜주었다. 각 온도 별 전산모사 결과로부터 얻은 원자당 변형률 에너지의 변화를 Fig. 8 에 나타내었다. 유한 온도의 경우에는 얼마 지나지 않아 모두 일정한 에너지 값에 수렴함을 확인할 수 있다. 그러나 0K 일 때는 2 단계의 형상을 거친 후 상당한 시간이 흘러야 최종 형상에 도달한다. 물론 최종 형상은 MM 전산모사의 7.09%일 때의 최소에너지 형상(Fig. 7 의 D)과 정확히 일치한다. 지금 경우는 6.7%의 압축이기 때문에 최종 형상이 Fig. 7 의 C 와 유사할 것으로 예측할 수도 있을 것이다. 실제로 Fig. 8 을 관찰하면 대략 5 (ps)에서 30 (ps) 까지 비교적 긴 시간 동안 Fig. 9 의 B 의 형상을 보이는데 이 형상이 Fig. 7 의 C 형상과 일치한다. 탄소나노튜브의 압축에 관한 분자정역학(MM) 전산모사를 다룬 초기의 문헌에는 Fig. 9 의 A 와 같이 *fin* 이 하나 생기는 매우 대칭적인 형상이 안정된 구조라고 발표된 바 있다⁽⁷⁾. 이와는 대조적으로 본 연구에서는 Fig. 7 과 Fig.9 에서 보듯이 대칭이 깨지면서 구부러지는 형상이 에너지가 더 낮음을 알 수 있었다. 결론적으로 6~7% 부근에서 에너지 방출이 일어나면서 다양한 형태의 좌굴 거동을 보이는데 이는 곧, 위상공간에서 서로 간의 에너지 차이가 그리 크지 않은 다수의 국소 최소점들이 존재함을 간접적으로 보여주는 것이라 하겠다.

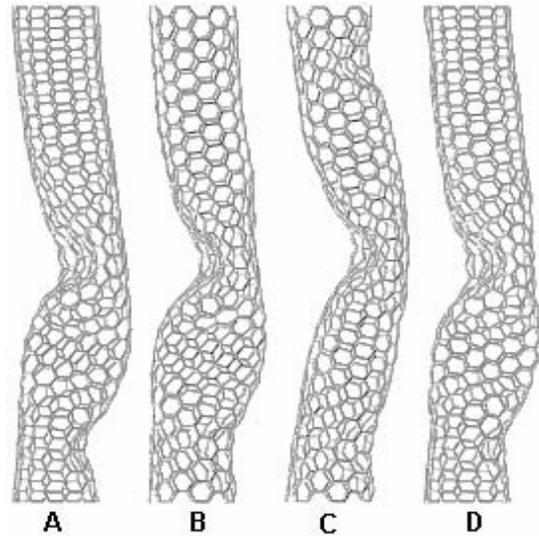


Fig. 10 Deformed shapes in NVT MD simulation of (7,7) armchair nanotube compression (6.7%): A = 300K, B = 800K, C = 1200K, D = 1600K at t = 45.0 (ps).

유한온도에서의 좌굴거동은 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 초기에 복수의 *fin* 이 생겼다가 Fig. 10 에 나타나듯이 곧 하나의 *fin* 을 중

심으로 구부러지는 형상을 공통적으로 보였다. 참고문헌에 따르면 압축 실험에서는 온도가 높을수록 변형이 심한 부분에 (5-7-7-5)결합 또는 sp^3 로의 결합전이가 쉽게 발생한다는 보고가 있다⁽⁹⁾. 향후 연구에서는 이 현상을 전산모사하기 위해 원자간 결합의 바뀌는 과정에 대한 알고리즘을 개발할 예정이다.

5. 결 론

분자동역학 전산모사를 이용하여 단일벽 탄소 나노튜브의 역학적 거동을 형성에너지와 굽힘 그리고 압축 전산모사를 통해 살펴보았다. CVFF를 이용하여 계산된 형성에너지가 제일원리 해석 경향과 비교적 잘 일치함을 보였고, 제일원리 계산이나 연속체의 경우와 같이 튜브의 형성에너지는 반지름의 제곱에 반비례함을 확인할 수 있었다. 굽힘 또는 압축에 의한 탄소나노튜브의 변형은 튜브의 지름, 길이, Chirality에 따라 차이를 보이며 특히 굽힘에서 kink의 형성은 온도에 대해서 아주 민감한 것을 확인하였다. 기계적 굽힘과 압축에 대해 탄소나노튜브는 연속체에서 볼 수 없었던 원자론적 거동을 잘 보여 주고 있으며 본 연구에서의 역학적 거동에 대한 상세한 이해를 통해서 탄소나노튜브의 여러 가지 물리적 특성을 제어 할 수 있을 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원(02-K14-01-012-1-0)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, 2002, "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science*, Vol.297, pp.787-792.
- (2) M.B. Nardello and J. Bernholc, 1999, "Mechanical deformations and coherent transport in carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol.60, pp.R16388-R16341.
- (3) J. Tersoff, 1988, "Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon", *Phys. Rev. Lett.*, Vol.61, pp.2879-2882.
- (4) D. W. Brenner, 1990, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films", *Phys. Rev. B*, Vol.42, pp.9458-9471.
- (5) P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, and A.T. Hagler, 1988, "Structure and energetics of ligand binding to proteins: *E. coli* dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system", *Proteins: Structure, Function and Genetics*, Vol.4, pp.31-47.
- (6) D. Sanchez-Portal, Emilio Artacho, J.M. Soler, a. Rubio, and P. Ordejon, 1999, "Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, Vol.59, pp.12678-12688.
- (7) S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, 1996, "Structural flexibility of carbon nanotubes", *J. Chem. Phys.*, Vol.104, pp.2089-2092.
- (8) A. Maiti, 2000, "Mechanical deformation in carbon nanotubes - bent tubes vs tubes pushed by atomically sharp tips", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.331, pp.21-25.
- (9) C. Wei, D. Srivastava, and K. Cho, 2002, "Molecular dynamics study of temperature dependent plastic collapse of carbon nanotubes under axial compression", *CMES*, Vol.3, No.2, pp.255-261.