プロジェクト報告「機能元素のナノ材料科学」

ナノ機能元素のマルチスケールシミュレーション

鶴田健二* 小山敏幸** 小林 亮^{***}
尾形修司^{***} 兵頭志明^{****}

山龙区马2) 大致心为

* 岡山大学准教授;大学院自然科学研究科(〒700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)

** 物質・材料機構計算科学センター主幹研究員

*** 名古屋工業大学大学院工学研究科 1)特任研究員(現·助教) 2)教授

**** 豊田中央研究所計算物理研究室室長

Multiscale Simulations for Atomic-scale Modification of Nanomaterials; Kenji Tsuruta*, Toshiyuki Koyama**, Ryo Kobayashi*** and Shuji Ogata***, Shiaki Hyodo****(*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama, **Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba, ***Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, ****Toyota Central R&D Labs, Aichi)

Keywords: multiscale simulation, molecular dynamics, coarse–grained particle, phase–field method, hybrid density–functional/classical model, dislocation, grain boundary, segregation, nanoindentation

2009年1月17日受理

1. はじめに

ナノ材料・ナノデバイスの機能発現の解明において、原子 レベルの微小領域で起きる現象の詳細と系全体の巨視的な振 る舞いとを切り離した理論・シミュレーションでは、その発 現メカニズムを十分に捉えられない場合がある. 例えば、ナ ノ多結晶体の力学物性や電気的特性の主要な部分は結晶粒界 の方位関係だけでなく、そこに偏在する不純物の元素種、位 置,周辺原子との結合様式などの詳細に強く影響を受け る⁽¹⁾.これらの微視的な様相が材料の特性に如何に影響する かを定量的に解明し、その知見から逆に所望の材料物性値を 得るための添加元素("機能元素")を,試行錯誤を経ずして選 び出すことが本研究課題の目標である.この目標に対し、電 子・原子レベルからのボトムアップ的理論・シミュレーショ ンを考える場合、偏析元素周辺の領域にのみ電子状態の変化 をあらわに取り入れた高精度計算手法を適用し、その他の領 域は経験的相互作用模型に基づく古典的分子動力学法を適用 すれば、サブナノ(Å)~ナノスケールの物理現象の主要要素 を押さえられると期待できる.一方,材料の疲労や組織変態 などは、原子レベルからみればずっとマクロかつ超長時間現 象であるので、系を熱力学・統計力学的に粗視化した記述が 必要である.

我々の研究チームは、科研費・特定領域研究「機能元素の ナノ材料科学」のメンバーとして、複数のスケールを記述す る計算手法をそれぞれ高度化、協調・統合し、ナノ領域に局 在する機能元素がマクロ物性に及ぼす影響を定量的に予測す る新しい計算材料科学手法の枠組みを構築しようとしてい る.図1に、本研究で構築を目指すマルチスケール計算体系 の模式図を示す.粒界などのナノ領域に偏析する不純物元素 がその周囲でどのような結合状態にあるかを大規模な電子状 態計算法で評価し、それによる周囲の原子変位・歪分布など の変化を古典分子動力学法で求め、その原子集団の統計的性



図1 マルチスケール計算体系の概念図.

質を粗視化粒子法により記述する、あるいは歪分布などから 直接に系の熱力学的時間発展を Phase-Field 法でシミュレー トする.本稿では、各スケールで試みられている欠陥・転 位・粒界の微視的構造・偏析過程解明への適用と、スケール 統合へむけた試みを紹介する.

2. 方 法 論

(1) ハイブリッド分子動力学法

ハイブリッド分子動力学(MD)法は精度の異なる複数の手 法を階層的に適用し,異なるスケール間でそれぞれに必要な 精度のレベルを段階的に結びつける方法の一つである.例え ば,図2で模式的に示されるように,材料中の欠陥や不純物 などの局在領域の原子間力・安定構造は電子状態計算を含む 高精度計算で,その他の領域の原子配置・運動を経験的な古 典的原子間相互作用で記述する.このハイブリッド系のハミ



ルトニアンを次のように3項の和として定義する(2)(3):

 $H = H_{\text{MD}}^{\text{system}}(\{\vec{r}_i, \, \dot{\vec{r}}_i; i \in \text{total} \})$

+ $E_{\text{QM}}^{\text{cluster}}(\{\vec{r}_i; i \in \text{QM} + \text{Handshake}\})$

 $-E_{\rm CL}^{\rm cluster}(\{\vec{r}_i; i \in \rm QM + \rm Handshake\}).$ (1)

右辺第1項は古典相互作用で計算される全系のハミルトニ アン,第2項は高精度に評価したい"量子(QM)クラスター 領域"の電子状態計算によるポテンシャルエネルギー,第3 項は第1項と同じ古典モデルで計算するQM領域のポテン シャルエネルギーである.次章で例示するアルミナ結晶中の 転位芯構造の解析では,QM計算には実空間表式の密度汎関 数法を適用し,その他の領域はVashishtaらの経験的モデ ル⁽⁴⁾を用いる.この多階層化手法はクラスター計算に妥当性 がある対象においてユニバーサルな方法論であり,次節で概 説する粗視化粒子法とMD法の接合にも適用される.計算 の詳細は文献(2)(3)を参照されたい.

(2) 粗視化粒子法

粗視化粒子(CGP)法⁽⁵⁾の基本的考え方は,原子集団のあ る平均変位を粗視化粒子の変位で表し,フォノン近似のもと での熱統計平均を通じて系のエネルギー期待値を求め, CGP間の実効バネ係数を得ることにある(つまり,バネ定数 は方向および粒子ペア毎に異なる).CGP間ポテンシャルを 用いることで,少ない計算コストで精度良く材料の弾性挙動 を再現できる.フォノン近似の範囲ではあるが,低温極限の 固体に関して,CGP系のエネルギーが原子系の基底エネル ギーと正確に一致する⁽⁶⁾.Kobayashiらはこれまで,再帰的 操作による粗視化計算の高効率化⁽⁶⁾,さらに局所的な回転も 考慮して複雑構造体の大規模変形にも適用可能にし⁽⁶⁾,流体 中の微細材料の振動問題に応用した⁽⁷⁾.

本研究の目標であるマルチスケール化においては, MD 領域と CGP 領域を適切に接続する方法の開発が必須であ る.特に,波動伝播などを伴う過程の場合,二つの領域で表 現できる最小の波長が異なるので, MD 領域で発生した短波 長の波は,そのままでは CG との境界で非物理的な反射をお こす.これを抑制する方法がこれまでにいくつか提案されて いる⁽⁸⁾が,それぞれに長短所がある.我々はそれらの欠点を 改善し, MD 領域形状の選択自由度が高く,計算コストが低 い接続方法を提案している.

図3に提案接続法における MD 領域と CGP 領域の境界設定の模式図を示す. MD 系, CGP 系共に,境界から奥にも 仮想の原子,粒子が存在している.実在の原子および粒子 は,それぞれ白丸および白四角,変位には上付きの(r)を付け,同様に仮想の原子および粒子は黒丸および黒四角,変位 には上付きの(e)で表す.仮想 CG 粒子の変位は, MD 系を



図3 原子と粗視化粒子との接続の概念図(各シンボ ル,記号の意味は本文参照のこと).

粗視化することにより得られ,これを通して MD 領域から の波動を CGP 領域に伝え,CGP 領域から入射する波動には 無反射条件を実現する.一方,仮想原子の変位は,ニュート ン方程式に従う時間ステップ毎に,

$$\tilde{u}_i^{(e)} = \alpha_i u_i^{(e)} + \sum_I^{N_{CG}} N_{Ii} \left(U_I - \alpha_i \sum_j^{N_{atom}} f_{Ij} u_j \right)$$
(2)

の変更を受ける.ここで N_{atom} , N_{CG} はそれぞれ原子数およ び CG 粒子数, f_{fi} は粗視化の度合いを決定する重み関数, N_{fi} は CG 粒子変位から原子変位を決定する内挿関数であ る.式(2)において,仮想原子の変位の長波長成分は CGP 系から内挿のものに置き換えられるが,短波長成分は減衰因 子 α_i を掛けて徐々に減衰する.これにより,CGP 領域から の波動は MD 領域へ伝えられ,MD 領域からの波動に対し ては仮想原子の領域で長波長成分のみ透過,短波長成分は減 衰させる無反射条件を実現する.

(3) Phase-Field 法

Phase-Field (PF)法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾は、現象論的な連続体モデルに 基づき全自由エネルギーを基礎に複数の発展方程式を数値解 析することによって、組織形成過程を計算する手法である. 計算対象の組織形態を表現する秩序変数を定義し、この秩序 変数にて、組織の有する全自由エネルギーを書き下し、その 全自由エネルギーが最も効率的に減少するように秩序変数の 時間空間変化を記述する発展方程式が定義される:

$$\frac{\partial c_i(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ M_c \nabla \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta c_i} \right\}, \ \frac{\partial s_j(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -L_s \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta s_j}.$$
(3)

 $c_i(\mathbf{r}, t) \ge s_j(\mathbf{r}, t)$ はそれぞれ位置 \mathbf{r} および時間 tにおける濃度 場および phase field を表す秩序変数, $i \ge j$ はそれぞれの秩 序変数の番号(成分および相の種類に対応)である. $M_c \ge L_s$ は,各々の秩序変数の時間変化に対する易動度である. G_{sys} は相変態組織全体の全自由エネルギーで,化学的自由エネル ギー,勾配エネルギー,弾性歪エネルギー,および電磁気エ ネルギーの総和にて与えられる. 上式を数値計算することに より,組織形成過程をシミュレートする. この PF 法には, 材料における各種の格子不整合領域(転位,粒界,相境界な ど)の形態形成,および相変態・析出における元素の拡散挙 動などを,総合的かつ定量的にモデル化できる利点がある.

3. 適 用 例

(1) ハイブリッド QM/MD 法による α-Al₂O₃ 転位芯構造 と電子状態

アルミナ(Al₂O₃)は構造材料としても電子材料としても用いられる代表的な酸化物セラミックスであるが、その構造の

複雑さゆえに、金属・半導体に比べて転位構造・挙動に不明 な点が多い. 図4のような basal 転位芯(バーガーズベクト ル=1/3(1120)において、余剰原子半面がAl原子列で終端 するか, 0列かによって転位線の有効電荷が変わり, その安 定性と運動のメカニズムが大きく異なってくる(11). 高分解 能電子顕微鏡の進歩により、最近になってそれぞれに荷電す る部分転位がペアとなって安定に存在することが初めて観察 され(11)(12),現在,その安定性を裏付ける原子レベルの解析 が必要とされている. 我々は, ハイブリッド QM/MD 法に より、α-Al₂O₃結晶中転位芯の安定構造ならびに、転位芯付 近の局所電子状態を求めた⁽¹³⁾.図4(a)は本手法で求めた転 位芯ペアの安定構造図と、ハイブリッド計算を行った QM 領域の拡大図である. 各転位芯は正負両方の部分転位の近接 ペアを想定し, MD 緩和において転位芯表面付近の O 原子 が大きく変位する表面再構成が起きることがわかった.図 4(b)は転位芯中心を原点とした各距離にある原子の有効電 荷分布のバルク値からの変化を表す.原子位置の変化は0 原子が大きかったのに対し、電荷分布の変動はむしろ Al 原 子が大きい.これは、Al 原子の O への結合ボンドの方位依 存性が強く、表面再構成によるボンド歪みの局所電子状態へ の影響が大きいことを反映していると考えられる.現在,こ の転位芯への不純物添加効果を解析中である.

(2) ハイブリッド MD/CGP 法によるグラフェン・ナノド ラムのインデンテーション破壊

図5(a)は、前章で概説したハイブリッド MD/CGP 法に よるグラフェン・ナノドラムのインデンテーション破壊にお ける原子とCG 粒子の初期配置である.インデンター先端を 球で模擬し、押込まれる部分の近傍でのみ炭素原子を明示的 に扱い、その周囲はCG 粒子で表現している.図5(b)は、 直径50 nm 程度のナノドラムのシミュレーションを行った 際の押込み荷重と押込み深さの関係を、全系を原子のみ (Full MD)、全系をCG 粒子のみで扱った場合(Full CGP)、



Distance, *r*/nm

図4 アルミナ転位芯のハイブリッドQM/MD計算: (a)安定構造(緑球:Al原子,赤球:O原子), (b)有効電荷変位分布. ならびに MD と CGP のハイブリッド計算を行った場合 (Hybrid MD/CGP)についてそれぞれプロットしたものであ る.Full CGP ではインデンター周辺の大きな変形による非 調和効果やボンドの切断を表現できないのに対し,インデン ター周辺に MD 領域を採用した Hybrid MD/CGP の結果は Full MD の結果とほぼ一致する.

実際の実験ではグラフェン・ナノドラムの直径1µm 程度 で、単原子膜であっても原子数は3000万程度にもなり膨大 であるが、例えば100原子を1粒子に粗視化するハイブリッ ド CGP/MD 計算を行えば、現実的な計算量にまで軽減できる. また、CG 粒子の運動を特徴付ける時間スケールが原子スケ ールよりも長い事から、系のダイナミクスを比較的長い時間 ステップで行える.上記のインデンテーション破壊の場合、 Full MD に対し約30倍早く計算結果を得ることが出来た.

(3) 転位・粒界析出の PF シミュレーション

図6(a)は PF 法を用いた Fe-10 at%Cu の 823 K 等温時効 における Cu の転位上析出過程のシミュレーションである. 黒さの度合いが局所的な Cu 濃度を表し,中央の白色の横線 の部分は,原子面を1枚余分に挟み込んだ位置を示してい る.つまり刃状転位が白線の両端に存在し,転位線は紙面に 垂直で,バーガースベクトルは図の上下方向を向いている. 初期状態は bcc 相の過飽和固溶体で,相分解の初期に刃状 転位の外側に Cu は濃縮し始め,逆に刃状転位側の Cu が枯 渇する.その後,時効の進行に伴い Cu 相が成長していく. Cu の原子サイズが母相の Fe の原子サイズよりも大きいの で,以上の挙動は刃状転位の応力場を緩和するように Cu が 転位の内側から外側方向に向けて拡散したためと理解でき る.したがって,この析出過程は転位および析出相の弾性応 力場に支配されていることがわかる.析出の駆動力の観点か らは,転位の応力場が Cu 析出の駆動力をより大きくしてい



図5 ハイブリッド MD/CGP 法によるグラフェン・ナ ノドラムのインデンテーションシミュレーショ ン:(a)初期配置図;(b)押込み荷重と押込み深 さの関係.

(a) Fe-10at%Cu at 823K (bcc) a)0s' b)5s' c)10s' d)20s' e)50s' f)100s' 10nm



PF シミュレーションの計算結果:(a) 刃状転位上 図 6 における Cu(bcc) 析出; (b) Fe-0.4 mass%C 合金 の1023 K 等温時効における y 相の粒界析出過程.

ることになるので、Cuの母相における均一析出に比較し て、転位上への不均一析出は相変態のより初期から始まるこ ともわかる.この計算は、転位周辺における溶質原子の拡散 挙動の点から見れば、ちょうどコットレル雰囲気の形成過程 の計算にも対応する.

次に, Fe-C 系における粒界析出の解析例について説明す る⁽¹⁴⁾.計算対象はα相(多結晶)からのγ相の析出である. この多結晶 α 相の初期組織形態には,通常の結晶粒成長の PF 計算から導き、初期組織における炭素の濃度場は均一と 設定した.図6(b)は1023K等温時効における組織変化 で,図中の数値は無次元化された時効時間である.上段が多 結晶 α 相および γ 相の phase field ϕ_i であり、灰色の部分が α相,白い部分がγ相である(黒は結晶粒界).下段が炭素濃 度場*x*_Cである.明暗,(白:純Fe)および(黒:Fe-1 mass% C)として、この間を炭素濃度に合わせて連続的にグレイス ケールで結んでいる.まず相分解初期(図6(b)のa))におい て、結晶粒界に炭素が濃化するとともに、濃化の顕著な領域 において γ 相が形成される.時効の進行に伴い γ 相の体積分 率が増加する(同図のb)~c)).後期では y 相のオストワル ド成長段階へと移行していく(同図 c)~d)). y相の全体的 な配置を眺めると明確な方向性はなく, α相内で空間的にほ ぼ均一に γ 相は形成・成長していることがわかる.

このように転位・粒界などの格子不整合領域と相変態を組 み合わせる考え方は、材料設計に大きな自由度およびプロセ スの簡素化を与える新しい方法論として重要である.

課題と今後の計画 4.

多スケールにわたる計算科学手法を用いた欠陥・界面およ

び不純物偏析過程の解析、ならびに異なるスケール間の接 続・マルチスケール化の試みについて報告した.現状では, 各スケールの計算手法が得意とする物質に対する有用性の検 証の段階であるが、今後、本特定研究領域内で実験的に創 成・観察される共通試料分析への全手法の協調適用を試み る. また, ハイブリッド化に関しては主に QM→MD→CGP までの接続法開発に重点をおいてきたが、今後は PF 法への スケールアップ,あるいは PF 法からミクロスケールへのト ップダウン手法の開発が必要となる. これまでに, Ginzburg-Landau 方程式や Cahn-Hilliard 方程式を微視的な運 動方程式を基に再構成する試み(15)や、第一原理的計算によ るクラスター変分法との PF 法の連成(16),あるいは第一原 理計算から微視的な界面エネルギー汎関数を近似計算する手 法⁽¹⁷⁾などが報告されているが、精密かつ広範に蓄積された 実験データに基づく現 PF 法の高い汎用性を凌駕していな い.本稿で概説した CGP 法の統計力学的粗視化過程を介し た PF 法への接続など、ミクロ・メゾスケールからの熱力学 的記述への新たな接続法の開発も、本研究における今後の重 要な課題の一つである.

本研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「機 能元素のナノ材料科学(領域番号 474) | (マルチスケール手 法によるナノ機能元素材料解析(科学研究費番19053007)) により行われた.ここに謝意を表する.

文 献

- (1) 例えば, J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto, Y. Ikuhara: Science, 311 (2006), 212–215.
- (2) K. Tsuruta, C. Totsuji, H. Totsuji, S. Ogata: Trans. MRS-J,
- **29**(2004), 3669–3672. (3) S. Ogata: Phys. Rev. B, **72**(2005), 045348.
- (4) P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino: J. Appl. Phys., 103(2008), 083504.
- (5) R. E. Rudd and J. Q. Broughton: Phys. Rev. B, 58(1998), R5893-R5896.
- (6) R. Kobayashi, T. Nakamura and S. Ogata: Mater. Trans., 49(2008), 2541-2549.
- Y. Inoue, J. Tanaka, R. Kobayashi, S. Ogata and T. Gotoh: Mater. Trans., **49**(2008), 2550–2558. 例えば、 S. Tang, T. Y. Hou, W. K. Liu: Int. J. Numer. Meth. Eng.,
- 例えば, **65**(2008) 1688–1713.
- 小山敏幸:まてりあ, 42(2003), 397, 470; ふぇらむ, 9(2004), 240, 301, 376, 497, 905; ibid 11(2006), 647; まぐね, 3(2008), (9)564.
- (10) T. Koyama: Chapter 21 in Springer Handbook of Materials Measurement Methods, H. Czichos, T. Saito and L. Smith (Eds), Springer-Verlag, (2007), 1031.
- (11) A. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Ikuhara: Acta Mater., 50 (2002), 101-108.
- (12) N. Shibata, M. F. Chisholm, A. Nakamura, S. J. Pennycook, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Science, 316(2007), 82–85.
 (13) K. Tsuruta, T. Koyama and S. Ogata: Mater. Trans., 50(2009),
- 1015-1018.
- (14) T. Koyama and H. Onodera: ISIJ International, 46(2006), 1277.
- Q. Bronchart, Y. Le Bouar and A. Finel: Phys. Rev. Lett., (15)**100**(2008), 015702.
- T. Mohri, M. Ohno and Y. Chen: J. Phase Equilibria and Diffusion, (16)27 (2006), 47–53.
- (17) S. Yamakawa, K. Okazaki-Maeda, M. Kohyama, S. Hyodo: J. Phys: Conf., 100 (2008), 072042.



***** 1994年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了 1994-1998年 ルイジアナ州立大学博士研究員 1998年 講師, 助教授を経て 2007年4月より現職 **専門分野:計算材料科学** ナノ構造半導体・セラミックスの大規模シミュレーシ ョンに従事 *****

鶴田健二