

# 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<sup>1)</sup>\*\*\*

尾形 修司<sup>2)</sup>\*\* 兵頭 志明\*\*\*\*

\* 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れた理論・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<sup>1)</sup>。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

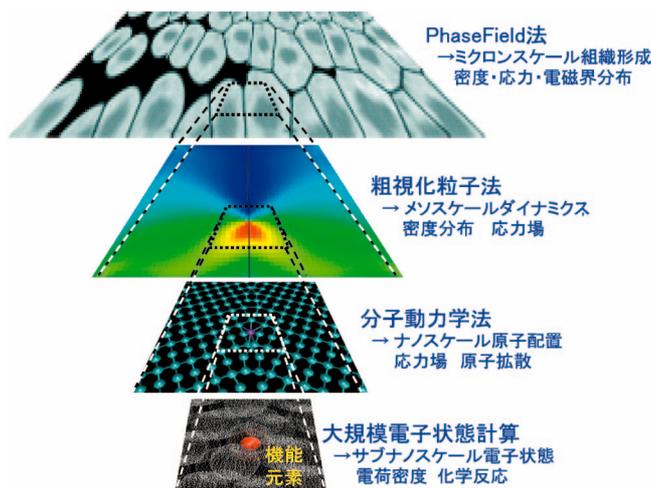


図1 マルチスケール計算体系の概念図。

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

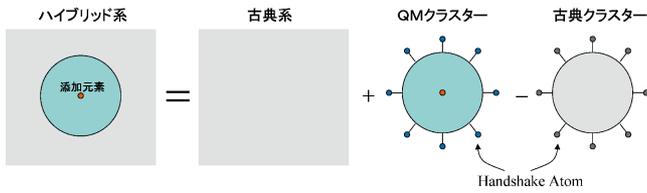


図2 ハイブリッド QM/MD 法の模式図。

ルトニアンを次のように 3 項の和として定義する<sup>(2)(3)</sup>：

$$H = H_{\text{MD}}^{\text{system}}(\{\tilde{r}_i, \tilde{p}_i; i \in \text{total}\}) + E_{\text{QM}}^{\text{cluster}}(\{\tilde{r}_i; i \in \text{QM} + \text{Handshake}\}) - E_{\text{CL}}^{\text{cluster}}(\{\tilde{r}_i; i \in \text{QM} + \text{Handshake}\}). \quad (1)$$

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<sup>(4)</sup>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<sup>(5)</sup>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<sup>(6)</sup>。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<sup>(6)</sup>、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<sup>(6)</sup>、流体中の微細材料の振動問題に応用した<sup>(7)</sup>。

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<sup>(8)</sup>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

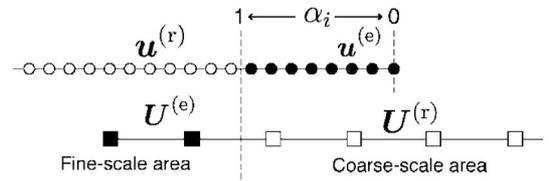


図3 原子と粗視化粒子との接続の概念図(各シンボル、記号の意味は本文参照のこと)。

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、

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

の変更を受ける。ここで  $N_{\text{atom}}$ 、 $N_{\text{CG}}$  はそれぞれ原子数および CG 粒子数、 $f_{Ii}$  は粗視化の度合いを決定する重み関数、 $N_{Ii}$  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  $\alpha_i$  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<sup>(9)(10)</sup>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：

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

$c_i(\mathbf{r}, t)$  と  $s_j(\mathbf{r}, t)$  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、 $i$  と  $j$  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。 $M_c$  と  $L_s$  は、各々の秩序変数の時間変化に対する易動度である。 $G_{\text{sys}}$  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 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 転位芯構造と電子状態

アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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(バーガースベクトル =  $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ )において、余剰原子半面がAl原子列で終端するか、O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<sup>(11)</sup>。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<sup>(11)(12)</sup>、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、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>(13)</sup>。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O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。インデーター先端を球で模擬し、押し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し込み荷重と押し込み深さの関係を、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)、

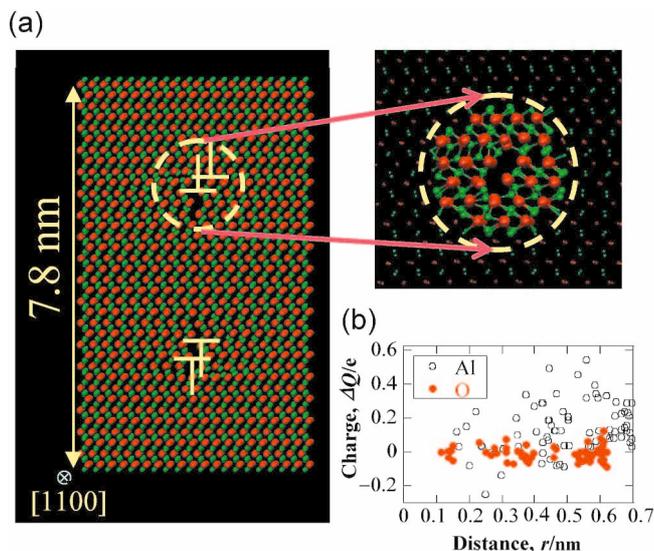


図4 アルミナ転位芯のハイブリッドQM/MD計算：  
(a) 安定構造(緑球：Al原子，赤球：O原子)，  
(b) 有効電荷変位分布。

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ではインデー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、インデーター周辺に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1  $\mu\text{m}$ 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ことから、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

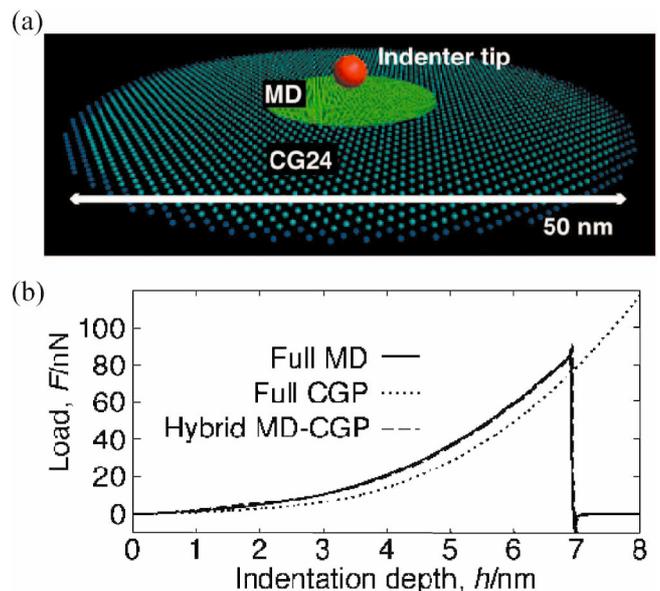


図5 ハイブリッドMD/CGP法によるグラフェン・ナノドラムのインデンテーションシミュレーション：  
(a) 初期配置図；(b) 押し込み荷重と押し込み深さの関係。

