

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03888

研究課題名(和文) ナノ構造体の座屈変形を積極利用した革新的ナノデバイスの最適設計

研究課題名(英文) Design of novel nanodevices proactively utilizing buckling deformation in nanostructures

研究代表者

梅野 宜崇 (Umeno, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：40314231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では外力を受けるナノ構造体の座屈挙動について、機械的側面および物性的側面から数値シミュレーションによる検討を行った。カーボンや窒化ホウ素ナノチューブを対象に、軸方向圧縮座屈や系方向圧縮座屈のメカニズムを原子構造不安定モード解析によって明らかにするとともに、座屈変形によって生じる物性変化を半経験的量子力学計算によって求め、座屈変形モードとの関連性を示した。さらに、強誘電体ナノ構造のマルチフィジックス解析のための原子モデリング手法の構築も行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, we performed numerical simulations to investigate the buckling behavior of nanostructured materials subjected to external loading from the point of view of mechanical and physical properties. Our atomistic structural instability analyses revealed the mechanisms of axial and radial buckling deformations in carbon nanotubes and boron nitride nanotubes. We also calculated change in electron-oriented physical properties due to buckling deformation by means of semi-empirical quantum mechanics calculations. The calculations clarified relationship between such change in functional aspects and buckling deformation modes. In addition, we established a framework of atomistic simulations for the analysis of multi-physics phenomena in ferroelectric nanostructured materials.

研究分野：計算材料科学、材料力学

キーワード：ナノ材料 座屈 原子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造体の特異な性質を利用してナノデバイスに応用する試みは広く行われている。特に、ひずみや変形によって誘起される電子状態変化を利用した新奇ナノデバイス創製の可能性が注目されている。ナノデバイスの最適設計のためにはその変形メカニズムの詳細を理解する必要があるが、ナノ構造体においてはその形状、サイズ、荷重様態などによって変形メカニズムが大きく異なると予想される。特に、座屈現象においては構造不安定性の微妙な違いが座屈変形挙動に大きな影響を及ぼすと考えられるため、構造不安定条件および不安定モードを精密に観察しなければならない。これは通常分子力学解析などによる方法では不可能であり、我々の提唱する原子レベル不安定モード解析によってはじめて明らかとなる。

2. 研究の目的

ナノ構造体が示す座屈現象、すなわち構造不安定性による大変形を積極活用した、全く新しい動作原理のナノスケール素子をデザインすることが本研究の目的である。一般に座屈で生じる大変形モードは、微小変形とは異質の極めて独特な形態を示す。この大変形に伴うナノ材料の物性変化（バンドギャップ、電気分極など）の変化を多面的に解析することで、外力を受けるナノ構造体の構造不安定性ならびに特異な物性変化の発現機序を明らかにする。原子レベル不安定モードの観点からナノ構造体の座屈挙動の機序（機械的特性）を明らかにするとともに、座屈変形によって生じる物性変化を原子・電子モデルシミュレーションによって予測する。さらに、将来的な展開（多様なナノ材料への拡張）も見据え、ナノ材料のマルチフィジックス解析（ひずみや変形といった機械的入力と物性変化の連成効果）を実現するための原子モデリング手法の整備も試みる。

3. 研究の方法

(1) 中空円筒ナノ構造の代表格である炭素ナノチューブ (CNT) と窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) について、外圧下における構造不安定性を解析し、断面圧縮座屈および軸圧縮座屈のモード分岐過程を追跡する。カーボン系に対して従来適用される AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order)ポテンシャルを元に、多層ナノチューブの層間相互作用を支配するファンデルワールス力項の最適化を行う。BNNTにおいてはクーロン相互作用を B,C 原子へ点電荷を与えることで模擬する。外部荷重による変形を分子動力学法による構造緩和計算によって再現すると共に、原子構造不安定モード解析 (Atomistic Structural Instability Analysis; ASI 解析と称す) により不安定モードおよび固有値の変化を求める。

(2) 径方向・軸方向それぞれの圧縮荷重に対

して、荷重増加に伴う構造最適化および変形追跡を分子動力学解析によって行うとともに、原子レベル不安定モード解析を行うことで潜在的な不安定モードが外力増加に伴って変化し活性化する過程を明らかにする。潜在的な不安定モードと外力あるいはひずみの層間性から、各モードが不安定に至る（活性化）荷重及びひずみを推定する。

(3) 座屈変形シミュレーションで得た構造に対し、強結合近似法を用いた半経験的量子力学計算により波動方程式を解き、電子状態を求める。特にバンドギャップ変化に注目し、座屈時のバンドギャップ挙動ならびに不安定モードとの関連性を明らかにする。

(4) 強誘電ナノ構造体の原子モデリング手法を確立するため、分極を表現する従来型のポテンシャル関数の適用限界を評価するとともに、新しいポテンシャル関数形の一つである双極子型ポテンシャル関数のフィッティングを行う。ナノ構造体における、ひずみ印加による分極相変態の再現可能性を調べる。

4. 研究成果

4.1 多層ナノチューブの系方向座屈

ナノチューブが同心円状に配置された多層ナノチューブモデルに対し、径方向への圧縮シミュレーションを行った。ナノチューブは zigzag CNT (層間距離 3.45 Å), armchair CNT (層間距離 3.32 Å), zigzag BNNT (層間距離 3.62 Å) を用いた。モデルに対しては z 軸方向に周期境界条件を与えた。静水圧の負荷方法については最外層ナノチューブの隣り合う 3 原子からそれらの点を通る面を求め、その面の法線ベクトル方向に一定の力をかけることで静水圧を模擬した。このとき圧力は無次元化されたパラメータ p と対応している。MWCNT および MWBNNT のシミュレーションには AIREBO ポテンシャルを用いた。MWBNNT は MWCNT と異なり電子が局在化しているためクーロン相互作用が働いている。そのため AIREBO ポテンシャルに対し Wolf summation を用いてクーロン項を加えた。さらに AIREBO ポテンシャルの LJ 項を改良し BN の物性を簡易的に再現した。

まず Zigzag CNT の結果を示す。不安定モードは波数 2~6 の corrugation に対応するモード (mode d, t, q, p, h) (Fig. 1) の変化に注目した。各モードの固有値の変化を Fig. 2 に示す。各モードの固有値は外圧に対し直線的に変化しているのが分かる。ここから、各モードの固有値が 0 になる圧力 (座屈圧力) を見積もることができる。層数 6 に対し最内 CNT の直径を 40~50 Å と変化させたときの各モードの座屈圧力の変化を Fig. 3 に、最内 CNT のカイラリティ (54, 0) に対し層数を 4~8 としたときの座屈圧力の変化を Fig. 4 に示す。各モードの座屈圧力は最内 CNT 直径の増加、層数の増加に対して減少傾向を示し

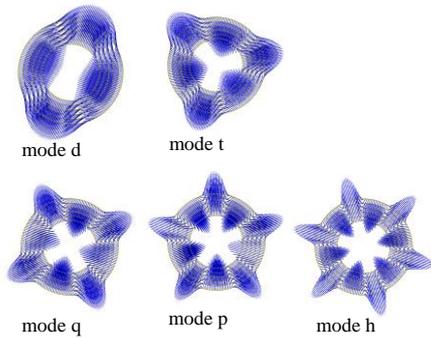


Fig. 1 Configuration of zigzag MWCNT structure and eigenvectors.

ている。また、各モードの座屈圧力を mode d の座屈圧力で割ったものを求める。波数 3 以上の corrugation が現れるためにはこの値が 1 以下となる必要がある。ここから、最内 CNT の直径が小さいほど、層数が多いほど波数 3 以上の corrugation が現れやすくなるということが分かった。また、割合の変化を直線とみなして外挿により各モードの現れる条件を見積もったところ、最内 CNT を (54, 0) としたとき、波数 3 以上の corrugation が発現するためには層数を 15 以上にする必要があると考えられる。

次に MWCNT の結果について述べる。現れた不安定モードおよび各モードの固有値の変化に関しては、Zigzag CNT と比較すると各モードの形状がゆがんで現れた。これは BNNT がクーロン力によって角ばった形状になっているためと考えられる。各モードの固有値の変化から CNT と同様各モードの座屈圧力を見積もることができる。最内 CNT のカイラリティ及び層数に対する各モードの座屈圧力の変化において、固有値の変化の傾向は zigzag CNT と同様であるが、高次のモードの座屈圧力が zigzag CNT と比べ大きくなった。各モードの座屈圧力を mode d の座屈圧力で割ったものをプロットすると、mode t, mode q の変化は直線とみなすことができることから、波数 3 の corrugation が 15 層程度、波数 4 の corrugation が 11 層程度で現れると考えられる。

4.2 ナノチューブの軸方向座屈

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を対象に軸圧縮荷重による座屈シミュレーションを行った。様々な直径やカイラリティを持つ SWCNT を対象に解析を行った。ASI 解析によって得られた典型的な不安定モードの形状を Fig. 5 に示す。N1 モードのように軸方向に周期を持つ不安定モード（オイラー座屈に相当）、N2, N3 モードのように径方向への断面形状変化に対応するベクトルを持つ不安定モードなどが観察される。このほかに軸を中心としたねじりに対応するモードや軸方向への伸縮に対応するモードも観察された。軸圧縮座屈による SWCNT の形状変化は Fig. 6 に示すように、S 字形状になるもの

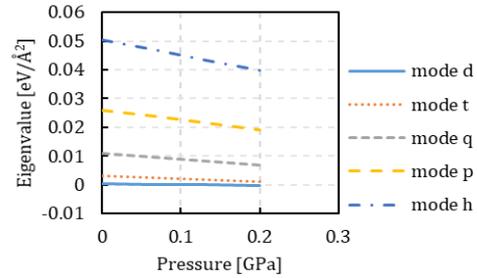


Fig. 2 Change of Hessian eigenvalue of zigzag CNT under radial compression.

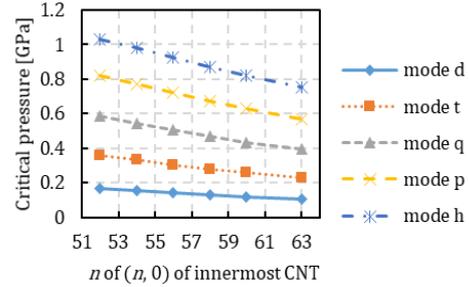


Fig. 3 Change of critical pressure of zigzag CNT for chirality of innermost CNT.

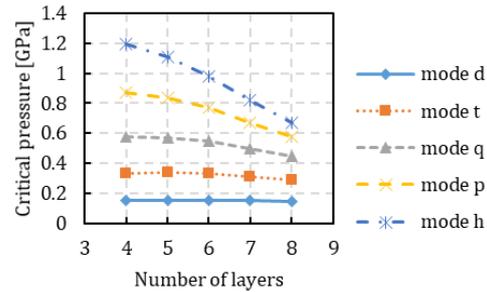


Fig. 4 Change of critical pressure of zigzag CNT for number of layers.

(オイラー座屈)、キンク構造を呈して Z 字形状になるもの、フィン構造を呈して I 字形状になるものの 3 つのパターンが現れた。

座屈を引き起こす構造不安定モードと SWCNT のサイズ（軸方向長さおよび直径）の関係を Fig. 7 に示す。カイラリティを持たない Armchair 型や Zigzag 形ナノチューブにおいては、不安定モードは CNT のアスペクト比と強い相関があることが分かる。ここには示していないが、SWCNT をシェル構造の連続体とみなす Flügge の理論による不安定モード解析の結果とも、定量性に若干の違いはみられるものの、おおむね良い一致を示していることが示された。さらに、我々の解析に基づいて物性値（連続体モデル解析に投入するもの）を調整することで、連続体解析の定量性も向上できることを示した。

Armchair 型や Zigzag 形でない、カイラリティの SWCNT の軸方向座屈においては、Fig. 8 に示すように特異な座屈挙動が現れる。すなわち、大変形を伴わず螺旋状の起伏がナノチューブ表面に現れる第 1 の構造不安定と、

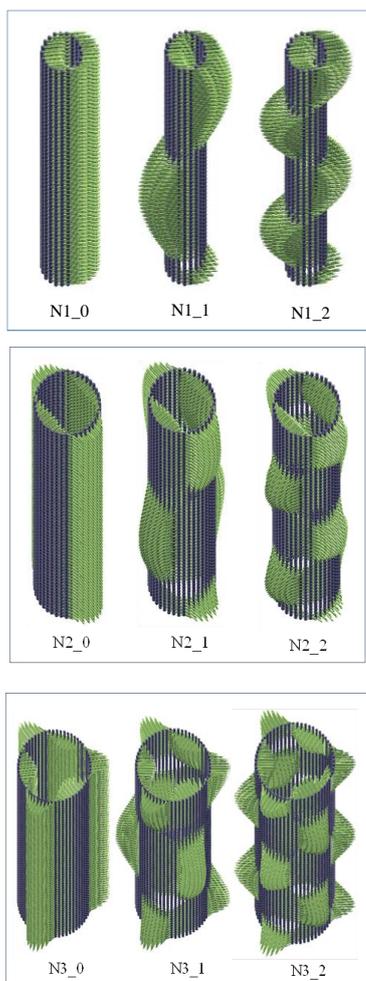


Fig. 5 Instability modes revealed by ASI analysis for CNT under axial compression.

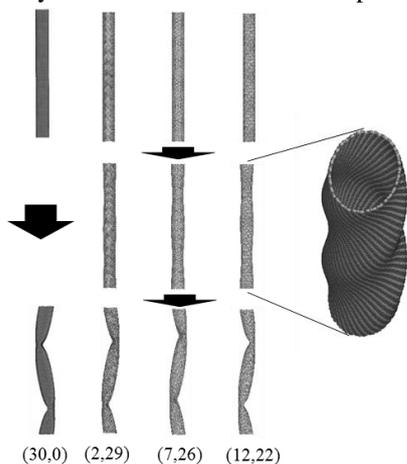


Fig 8 Spiral instability mode in chiral SWCNT under axial compression.

大きな変形と応力低下を伴う第2の構造不安定による、二段階の構造不安定が見られる。これはカイラル CNT が螺旋状の構造を持つことに起因する螺旋形状の潜在的構造不安定モードが、圧縮ひずみにより活性化することで起こる（第1の構造不安定の要因）。螺旋状の起伏構造によって電子状態が変化することが予想され、これを利用したナノデバイスの創製も考えられる。

4.3 ナノチューブの座屈変形に伴うバンドギャップ変化

分子動力学法を用いて求めた軸方向圧縮を受ける単層 CNT の座屈挙動について、密度汎関数に基づく強結合近似法(DFTB)を用いて電子状態計算を行い、バンドギャップの変化を検討した。シミュレーションには長さ 125.8 \AA の zigzag 型 (カイラル指数が $(n, 0)$) 単層(SW)CNT モデルを用い軸方向に周期境界条件を課した。初期状態・座屈直前および直後の CNT 構造に対し DFTB 計算を行い、それぞれのバンドギャップを求めた。

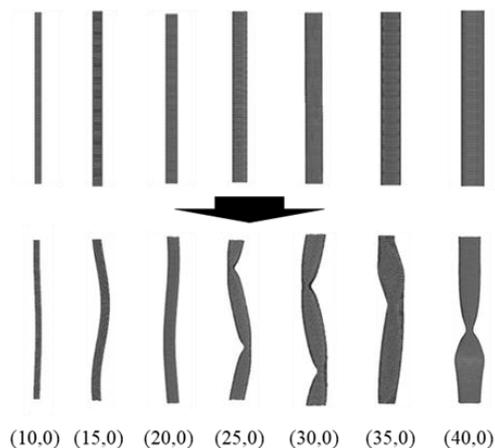


Fig. 6 Configuration of zigzag SWCNT structure and eigenvectors.

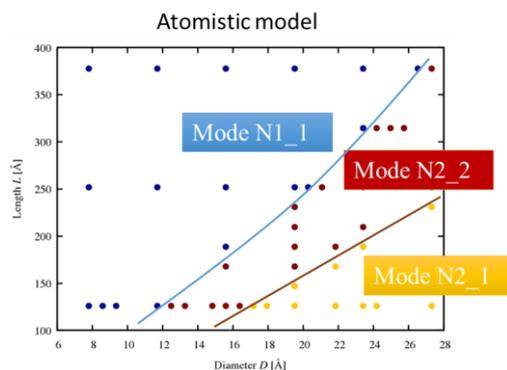


Fig. 7 Buckling mode dependence on CNT size.

座屈形状については、 $n \leq 13$ では CNT が折れることなく曲がる (S字型座屈と称する)。 $14 \leq n \leq 23$ では CNT がキック状に折れ曲がり (Z字型座屈)、 $24 \leq n$ では CNT が局部的に変形 (フィン構造) するものの直線形状を保つ (I字型座屈)。 Fig. 9 にカイラル指数 n に対するバンドギャップエネルギーの変化を示す。初期状態 (\diamond)、座屈直前 (\square)、座屈直後 (\triangle) のバンドギャップエネルギーを示している。カイラル指数が $n=3k$, $3k+2$ (k : 任意の整数) の場合は圧縮ひずみ負荷によりバンドギャップエネルギーが増加し、 $n=3k+1$ の場合はバンドギャップエネルギーが減少することが知られているが、ここで得られた座屈直前のバンドギャップはこの結果と整合している。

S字型の座屈を起こすときは座屈によるバ

ンドギャップの変化がほとんどなく、一方で Z 字型座屈及び I 字型座屈のときは座屈によるバンドギャップの変化が大きい。これは、Fig. 10 に示す座屈時の圧縮荷重の変化により説明できる。すなわち、S 字型の座屈のときは座屈変形により荷重（応力）を解放することができないためバンドギャップがほとんど変化せず、一方で Z 字型座屈及び I 字型座屈のときは座屈による荷重の変化が大きいことから、CNT がキंकやフィン構造を形成することにより荷重（応力）を解放することができるためバンドギャップが大きく減少すると考えられる。

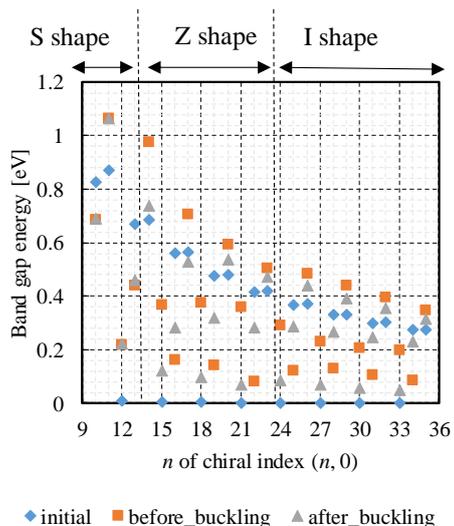


Fig. 9 Band gap energy at initial structure, right before and after buckling plotted as a function of chiral index.

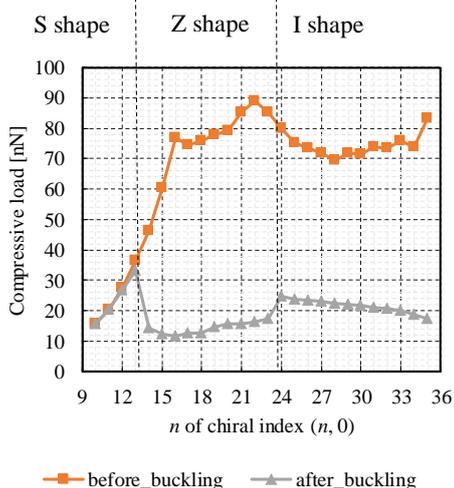


Fig. 10 Relationship between change of load by buckling and chiral index.

4.4 強誘電ナノワイヤの原子モデリング

Shell Model ポテンシャルには嶋田ら(J. Phys.: Condens. Matter, 2008)によるパラメータセットを用いた。これはバルク構造のみならずドメインウォールや表面に対してもその構造やエネルギーを極めて精度よく再

現するものである。これを用いて様々なサイズの PTO ナノワイヤの分子動力学シミュレーションを試みたが、ナノワイヤのエッジ部における力の発散のため安定構造を再現することができなかった。これは Shell Model 自体に、ナノ構造体に対して無視できない適用限界があることを示唆している。

Dipole ポテンシャルに対し、第一原理計算によって求めた PTO の結晶構造エネルギー等を再現するようにパラメータ最適化を行った。その後、得られたパラメータセットを用いて Dipole ポテンシャルによる PTO ナノワイヤの分子動力学解析を行った。ナノワイヤの軸方向 (z 軸方向) に周期境界を課した。ナノワイヤのサイズは一辺 11.4 \AA (単位格子 3×3 個, 原子数 60 個程度) $\sim 30.7 \text{ \AA}$ (単位格子 8×8 個, 原子数 360 個程度) とした。表面 (終端) 構造は PbO 終端と TiO_2 終端の 2 種類を用いた。 z 軸方向に引張もしくは圧縮を加え、10 K で 10 fs の温度揺らぎを与えたのち構造緩和を行った。ひずみに対する応力 α , 分極の z 軸方向成分 P , z 軸方向トロイダルモーメント T の変化を確認した。

本ポテンシャルは PTO バルク構造において DFT の結果をよく再現している。断面が 4×4 サイズのナノワイヤについて、軸方向分極成分およびトロイダルモーメントと軸方向ひずみの関係を求めたものを Fig. 11 に示す。本結果を Pilania らの DFT (密度汎関数理論による第一原理計算, Phys. Rev. B, 2010) と比較したところ、定性的には非常に良い一致が見られた。すなわち、圧縮ひずみを負荷することによって分極の方向が軸方向から渦状に変化する現象を原子モデルでも再現することができた。

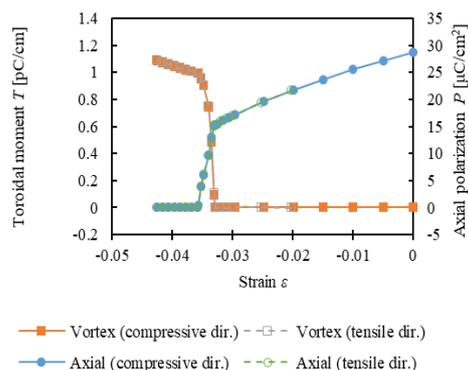


Fig. 11 Axial polarization and toroidal moment as a function of axial strain in PbO-terminated PTO nanowire.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Umeno, Ma. Sato, H. Shima and Mo. Sato, Atomistic modeling analysis of buckling behavior of compressed carbon nanotubes, Solid State Phenomena, Vol. 258 (2016), pp. 61-64 (doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.258.61)

- ② Mo. Sato, Y. Yachi, I. Koike, H. Shima and Y. Umeno, Cross-sectional deformation in multi-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure, *Solid State Phenomena*, Vol. 258 (2016), pp. 65-68 (doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.258.65)
- ③ Ma. Sato and Y. Umeno, Atomistic model analysis of deformation of carbon nanotubes under axial compression, *Key Engineering Materials*, Vol. 725 (2016), pp. 451-455 (doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.725.451)
- ④ Ma. Sato, H. Shima, Mo. Sato and Y. Umeno, Axial buckling behavior of single-walled carbon nanotubes: Atomistic structural instability, *Physica E* (2018), in press

[学会発表] (計 11件)

- ① I. Koike, Y. Yachi, Y. Umeno, H. Shima and Mo. Sato, Verification of the accuracy of analytical models of hydrostatically pressurized buckling of single and multi-walled carbon nanotubes, *ICCAE2016 (The 11th International Conference on Civil and Architectural Engineering)*, 2016.1.22, Singapore
- ② Y. Umeno, Ma. Sato, H. Shima and Mo. Sato, Atomistic modeling of buckling behavior of pressurized carbon nanotubes, *EMN (Energy Materials Nanotechnology) Meeting on Carbon Nanostructures*, 2016.3.27-31, Hawaii, USA (Invited talk)
- ③ 佐藤誠修, 久保淳, 梅野宜崇, ナノ構造体の座屈変形に関する分子動力学計算と原子レベル不安定モード解析, 日本機械学会第28回計算力学講演会, 2015年10月10日~12日, 横浜国立大学
- ④ 佐藤誠修, 久保淳, 梅野宜崇, 軸方向圧縮荷重におけるカーボンナノチューブ座屈の分子動力学計算と不安定モード解析, 日本材料学会第21回分子動力学シンポジウム, 2016年5月27日, 富山大学
- ⑤ 佐藤誠修, 梅野宜崇, 外圧を受ける多層ナノチューブ断面形状の座屈変形に関する分子動力学計算と不安定モード解析, 計算工学会第21回計算工学講演会, 2016年5月31日~6月2日, 朱鷺メッセ (新潟)
- ⑥ Y. Umeno, Ma. Sato, H. Shima and Mo. Sato, Atomistic modeling analysis of buckling behavior of compressed carbon nanotubes, *MSMF8-ISAM4*, 2016.6.27-29, Brno, Czech Republic
- ⑦ Mo. Sato, Y. Yachi, I. Koike, H. Shima and Y. Umeno, Cross-sectional deformation in multi-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure, *MSMF8-ISAM4*, 2016.6.27-29, Brno, Czech Republic
- ⑧ Ma. Sato and Y. Umeno, Atomistic model analysis of deformation of carbon nanotubes under axial compression, *AEPA2016 (13th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications)*, 2016.12.4-8, Hiroshima, Japan
- ⑨ Y. Umeno, Ma. Sato, H. Shima and Mo. Sato, Computational analysis of buckling mechanism and multiphysics of CNTs under axial compression, *EMN (Energy Materials Nanotechnology) Meeting on Carbon Nanostructures*, 2017.2.19-23, Orlando, FL, USA (Invited talk)
- ⑩ 佐藤誠修, 島弘幸, 佐藤太裕, 梅野宜崇, 単層カーボンナノチューブの座屈変形とバンドギャップ変化の原子・電子モデル解析, 計算工学会第22回計算工学講演会, 2017年5月31日~6月2日, ソニックシティ (埼玉)
- ⑪ Y. Umeno, Ma. Sato, H. Shima and Mo. Sato, Atomistic modeling analysis of structural instability of carbon nanotubes under pressure, *SES2017 (54th Annual Technical Meeting of Society of Engineering Science)*, 2017.7.25-28, Northeastern University, Boston, MA, USA (Invited talk)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0件)
- 取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cmsm.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅野 宜崇 (UMENO, Yoshitaka)
 東京大学・生産技術研究所・准教授
 研究者番号: 40314231

(2) 研究分担者

島 弘幸 (SHIMA, Hiroyuki)
 山梨大学・総合研究部・准教授
 研究者番号: 40312392

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし