

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04090

研究課題名（和文）量子-古典ハイブリッド法を用いた結晶粒界を起源とする塑性変形の高精度解析

研究課題名（英文）Accurate analysis on plastic deformation from grain boundaries using quantum-classical hybrid simulation

研究代表者

浦長瀬 正幸（Uranagase, Masayuki）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・研究員

研究者番号：00512766

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：分子動力学法を用いたグラフェン双結晶の引張りシミュレーションにより強度の方位差依存性を検討し、マグネシウム等の3次元結晶と同様に粒界エネルギーと単純な関係は成立しないことを見出した。また、変形シミュレーションで生じた難点を軽減するために新たな非平衡分子動力学法を開発した。さらに、コア-シェルモデルを用いた解析によりチタン酸バリウム内の分極の挙動に対する空孔の影響及び金表面近傍の水のダイナミクスを解析を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンはナノ技術では非常に重要な物質であり、その力学的挙動を理解することは適用可能な負荷と直接関係するためグラフェンを技術応用する際に無視できない因子である。また、新たに開発した分子動力学手法は材料の変形のみならず熱伝導など幅広くかつフレキシブルに適用可能であるため、基礎研究及び現実に近い応用的なシミュレーション共に利用可能である。そして、強誘電体は多くの機器で用いられており、それらの基礎的な現象解明の進展はそれらの機器の進歩として社会に貢献すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Dependence of tensile strength of a graphene bicrystal on its misorientation angle is studied by molecular dynamics simulations. Then, we found that it is difficult to relate the strength with the energy of the grain boundary. This tendency is similar to that for three dimensional crystals such as magnesium. In addition, to resolve a flaw appeared in simulations of deformation, we developed novel nonequilibrium molecular dynamics method. Moreover, we analyzed effects of vacancies on polarization in BaTiO₃ and dynamics of water at a gold surface using core-shell model.

研究分野：原子スケールシミュレーション

キーワード：結晶変形シミュレーション 非平衡分子動力学法 材料強度解析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

結晶の変形や破壊には欠陥の一つである転位の生成や蓄積が大きく関係している。従来の結晶であれば転位の大部分は結晶内部に存在する線欠陥 (Frank-Reed 源等) から生成されるが、近年作成可能となったナノ多結晶では結晶サイズに対して粒界が占める割合が大きくなるため、粒界が結晶の力学的挙動に与える影響は非常に大きい。しかしながら、粒界の力学的挙動、特に転位生成能力についてはこれまで比較的軽視されてきた現象であるため、それに対する理解は十分ではなく、更なる解析が待たれている状況であった。

2. 研究の目的

上記の研究開始当初の背景をもとにして、粒界が深く関与する結晶の力学的挙動の微視的立場からの理解を深化させるために計算機シミュレーションを用いた解析を実施する。またその解析の結果から力学的挙動に大きく寄与する因子について検討を実施する。

3. 研究の方法

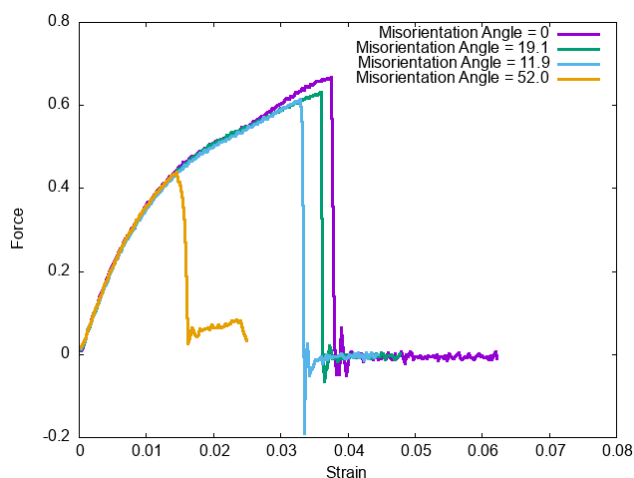
微視的立場からダイナミクスの解析が可能である分子動力学シミュレーションを主に使用する。古典分子動力学シミュレーションでは前もって与えられたポテンシャルの精度に結果が左右されるため、第一原理計算及びその二つを組み合わせた量子-古典ハイブリッド法を必要に応じて用いる。また、研究で得られた結果を精査して必要であれば新たなシミュレーション手法の開発も実施する。

4. 研究成果

(1) 粒界を含むグラフェンの引張変形に対する強度

グラフェンは炭素原子により構成される二次元物質であり、近年はその利用用途も益々広がっており、その力学的挙動の解明の期待も高まっている。また二次元物質であるため計算の負荷が比較的小さく、分子動力学シミュレーションを用いた解析に適している。

対称傾角粒界を有するグラフェンの双結晶の炭素原子の配置を文献[1]の基づき、計算機上でモデリングを行い、両端の原子を引っ張った際の挙動をシミュレーションにより調べた。右図に示している結果は結晶方位差 0° (粒界のない単結晶)、 11.9° 、 19.1° 、 52.0° のグラフェン双結晶に対し与えた引張歪みと引っ張った原子にはたらく力の関係である。



この図からわかるように粒界がないグラフェンと比較すると粒界を有するグラフェンは小さな引張歪みで力が大幅に低下した、即ち結晶の強度は粒界の影響により低下していた。結晶方位差が 0° 、 19.1° 、 11.9° 、 52.0° の順に強度が低下しているが、粒界のエネルギーは低い順に 0° 、 19.1° 、 52.0° 、 11.9° となっていた。このことは結晶強度が粒界エネルギーと単純には結び付けられない事を示している。この結果は文献[2]で示したマグネシウム双結晶の分子動力学シミュレーション結果と同様で、二次元物質についても通常の金属のような三次元結晶と類似の傾向を示すであろうことが示唆された。また、本結果で力の急落が起きた際、双結晶については全て粒界近傍で破壊が生じていた。なお本シミュレーションを実施している最中、シミュレーション条件 (結晶サイズ等) によっては予期せぬ箇所 (引っ張った箇所の近傍等) からの破壊が生じることもあり、小さなサイズ、及び短い計算時間でのシミュレーションにおいても適切な変形ができるように新たな非平衡分子動力学シミュレーション手法を構築することが必要であると考え、次の(2)に示す研究に着手した。

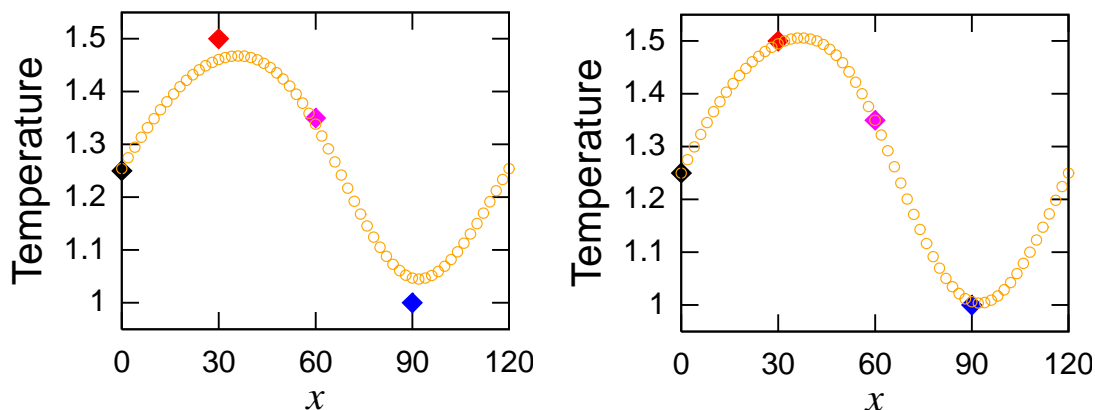
(2) 粗視化量を拘束することによる新たな非平衡分子動力学シミュレーション手法の構築

研究成果(1)で述べたように、小さな系及び短い計算時間では計算結果の変形を実施する手法に対する依存性が大きくなると考えられる。その事を鑑み、またフレキシブルな非平衡状態を生成するために新たな手法を考案し、分子動力学シミュレーションコードにより実現させた。

その手法の鍵となる部分は、ある物理量を考え、空間内のいくつかの指定した箇所におけるその物理量の値をそれぞれ指定した値に拘束することで空間内を不均一にし、非平衡状態を生成するところである。分子動力学シミュレーションで得られるのは個々の原子の位置座標及び速度 (運動量) であるため、それらを用いて空間内の指定した箇所の物理量を求める即ち物理量の

粗視化を実施する必要がある。本手法では粗視化された物理量を A 、各原子が有するミクロな物理量を a としたとき、 $A = Wa$ という線形関係で二つの量が関係づけられるとして、粗視化物理量を評価した。ここで W は重み関数行列と呼ばれる行列であり、形状関数行列 S を用いて $W = (S^T S)^{-1} S^T$ という関係式から求められる。また、形状関数行列は粗視化物理量からミクロな物理量を補間により評価するための行列であり、 $a = SA$ という式が成立し、各成分は前もって定義した補間方法により求めることができる。文献[3]には方法の詳細が掲載されている。

例えば、空間内の局所的な温度を物理量として選択すると、空間に不均一な温度場を生成することができる。このとき、ミクロな物理量は各原子の運動エネルギーで与えられる。また粗視化物理量の拘束のために必要な力は Gauss の最小拘束原理[4]により与えられるものとする。下図には単純なモデル系に対し一次元に非一様な温度場を生成し、各箇所の局所温度をプロットしたものである。また図中の \diamond は粗視化物理量として設定したものである。左側は形状関数行列に用いる補間方法として線形補間を採用したものの、右側が3次スプライン補間を採用したものである。線形補間では想定した温度場と実際に生成された温度場でずれがあるのに対し、3次スプライン補間ではそのずれが小さくなり想定された温度場が実際に生成されたことがわかる。密度、圧力、熱流についても物理的直感に適合する結果が得られた。このように形状関数行列を生成するための補間方法を適切に選択することで想定した非平衡状態が生成できることが明らかになった。



Gauss の最小拘束の原理に基づいたこの手法を力学的な変形に用いることは拘束する物理量として速度を採用すればよいのであるが、この場合空間内の各箇所の平均速度場が0でなくなることで系の温度を制御する際その平均速度場についても考慮に入れる必要が生じるため少し工夫が必要となる。むしろ、粗視化物理量として単位時間あたりの原子変位を選択し、分子動力学シミュレーションのステップごとに各原子の変位に補正を加え、温度を別の方法で制御する方が簡便である。文献[5]ではこの方法に基づいて界面のトライボロジー的性質を量子-古典ハイブリッドシミュレーションにより解析している。

(3) コア-シェルモデルを用いた強誘電体及び金属-液体界面の解析

このテーマは結晶の変形シミュレーションに(1)で述べたような難点が生じた際に新たな研究テーマとして追加したものである。強誘電体内の分極の境界である分極壁は結晶の傾角粒界と類似した関係にあるため粒界の知見が生かせる可能性を見出したことが追加した理由である。強誘電体の分子動力学シミュレーションでよく用いられるコア-シェルモデルは各原子を正の電荷を持ったコアと電子雲に対応するシェルにより表現し、コアとシェルはバネでつながれている。このモデルにより原子内の分極を表現することが可能である。

BaTiO₃ 結晶内での分極反転に対する空孔の影響及び 90°分極壁の性質

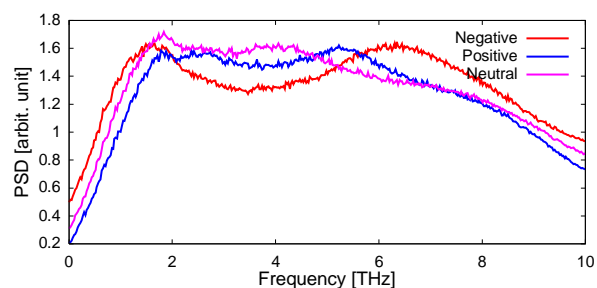
BaTiO₃ はペロブスカイト構造を有する代表的な強誘電体であり、古くから研究が行われていながら未だに未解明な部分も多く今日でも分子動力学シミュレーションを含め数多くの研究が行われている。近年では結晶内に意図的に欠陥を導入して物理的性質を制御することも行われており、強誘電体における欠陥の影響を解明することも重要な課題となっている。そこで、結晶中の1原子を取り除いて空孔としたもの、および原子ペアを取り除いて空孔のペアを生成したものに電場を印可することで、分極が反転する際の空孔の影響について調べた。結果として、第一近接位置にある酸素とバリウムの空孔のペアが分極の反転に必要な電場を大きく低下させることを見出した。得られた結果の詳細は文献[6]に記載されている。

またコア-シェルモデルで 90°分極壁を作成すると瞬間的なスナップショットではその構造を見出すことは容易ではなくある程度の時間平均により算出した座標を用いることでその構造を見出すことができることが分かった。これには文献[7]で示されるようなチタンの変異の時空間的振る舞いが影響しているためであると考えられる。なお、電場を印可した際に生じる分極壁の移動の評価等の詳細な解析は今後の課題として残されている。

金表面近傍の水のダイナミクスの解析

近年の分光実験技術の進歩により、テラヘルツ領域の比較的遅いダイナミクスの解析が可能となっており、それを用いて金表面近傍のダイナミクスを解析すると、表面の帯電状態により周波数依存性が変化することが見出されたが、それだけでは微視的詳細までは理解できず、シミュレーションによる解析が待たれている状況であった。コア-シェルモデルは上記のような強誘電体だけでなく金原子等に対しても適用されているため[8]、開発したシミュレーションコードを解析に適用できることから本研究に着手した。

右に示した図は金原子近傍に存在する水の速度相関関数を Fourier 変換することで得られたスペクトルである。2THz 以下の低周波数領域では負に帯電した面でのスペクトル（赤線）が大きくなっており、これは実験結果とも整合していた。詳細に解析すると、水分子の並進運動の金表面に並行な成分がこの挙動に影響していることが明らかとなった。実験を含めた結果の詳細は文献[9]に掲載されている。



参考文献

- [1] C. Ophus *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 205402 (2015).
- [2] M. Uranagase and R. Matsumoto, Comput. Mater. Sci. **116**, 124 (2016).
- [3] M. Uranagase and S. Ogata, Phys. Rev. E **104**, 065301 (2021).
- [4] D. J. Evans *et al.*, Phys. Rev. A **28**, 1016 (1983).
- [5] S. Hayashi, N. Uemura, M. Uranagase, and S. Ogata, “Pressure-assisted decomposition of tricresyl phosphate on amorphous FeO using hybrid QM-CL simulations”, submitted for publication.
- [6] T. Tsuzuki, S. Ogata, R. Kobayashi, M. Uranagase, S. Shimoi, D. Durdiev, and F. Wendler, J. Appl. Phys. **131**, 194101 (2022).
- [7] P. Pasciak *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 167601 (2018).
- [8] I. L. Geadia *et al.*, Nature Comm. **9**, 716 (2018).
- [9] T. Isogai, M. Uranagase, K. Motobayashi, S. Ogata, and K. Ikeda, “Collective terahertz vibrations of hydrogen-bonded water network at electrochemical interfaces”, submitted for publication.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uranagase Masayuki, Ogata Shuji	4. 巻 104
2. 論文標題 Nonequilibrium molecular dynamics method based on coarse-graining formalism: Application to a nonuniform temperature field system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 65301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.104.065301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuzuki Takahiro, Ogata Shuji, Kobayashi Ryo, Uranagase Masayuki, Shimoi Seiya, Tsujimoto Saki	4. 巻 15
2. 論文標題 Simulation Analysis of Effect of Vacancies on Ferroic Domain Growth of BaTiO ₃	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Circuits, Systems and Signal Processing	6. 最初と最後の頁 1828 ~ 1832
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.46300/9106.2021.15.197	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浦長瀬 正幸、尾形 修司
2. 発表標題 粗視化物理量を拘束することによる非平衡分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦長瀬 正幸、尾形 修司
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションにおいて粗視化物理量を制御することによる非平衡状態の生成
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------