

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02020

研究課題名(和文) 座屈が誘起するナノ構造体の巨大物性応答の解明と新奇デバイスの力学設計

研究課題名(英文) Buckling-induced giant property response in nanostructures and mechanical design of novel devices

研究代表者

梅野 宜崇 (Umeno, Yoshitaka)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：40314231

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：原子モデル解析・電子状態解析を組み合わせたマルチフィジクスアプローチにより、ナノ構造体の座屈挙動とそれに伴う物性変化について詳細に検討した。ナノチューブの軸方向圧縮座屈において、アスペクトによって座屈モードやバンドギャップ変化の挙動を調整でき、さらに欠陥導入により座屈挙動制御を行えることが示された。深層学習モデルを用いた、変形に伴う電子状態変化を高速に予測する新たなマルチフィジクスポテンシャル構築の方法論も提示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

座屈による急峻な物性変化を利用した、新しい機序によるデバイス創製の可能性を示した。特に、構造パラメータや欠陥が座屈および物性変化の挙動に及ぼす影響を定量的に評価した結果は、座屈利用ナノチューブデバイス設計の道を拓く有用な知見と考えられる。電子状態予測のニューラルネットワークモデルは、様々な材料や物性に応用が可能であり、特に大変形に伴う物性変化に注目したナノ材料のマルチフィジクス研究を飛躍させるための、新しい有用な手法となり得る。

研究成果の概要(英文)：By means of multiphysics approaches combining atomistic model analyses and electronic structure calculations, the buckling behavior and buckling-induced property alteration in nanostructures were investigated in detail. In axial buckling of nanotubes, the possibility of tuning buckling modes and behavior of band gap change with the aspect ratio was presented. The possibility of modulating buckling behavior by the inclusion of defects was also revealed. Moreover, we demonstrated the methodology of constructing a new framework of multiphysics interatomic potentials using a deep-learning model, which enables efficient predictions of electronic states associated with large deformation.

研究分野：計算材料科学

キーワード：座屈 マルチフィジクス 原子モデリング 欠陥

## 1 . 研究開始当初の背景

力学的ひずみと、電気伝導性・磁性などの諸物性が互いに連成する「マルチフィジックス現象」は、その効果が顕在化するナノ科学の分野で特に注目を集めている。例えば半導体デバイスの性能向上を図る「ひずみエンジニアリング」では、ひずみ印加に伴う自由電子の有効質量の変化を利用して、ナノデバイス機能を最適化する技術が提案されている。このようなひずみ・外力印加による機械的変形を利用したデバイス開発が急速に注目を集めている。一方、座屈はよく知られた材料の力学挙動であるが、一部のナノ構造体(ナノチューブ等)でもマクロ構造体と類似した座屈挙動を示すことがある。そのため、座屈が引き起こす大きな物性変化を機能として活用できる期待がある。すなわち、座屈変形を積極的に利用した、全く新しい機序を持つナノデバイス創製の可能性である。

座屈を利用したデバイス素子は、ひずみエンジニアリングと全く異なり、(1)緩やかでなく急峻(デジタル)な特性変化を持つ素子を実現できること、(2)一旦変形すれば形状は安定に保たれるため荷重精密制御が不要なこと、といった優位性を持つ。これは微小なひずみ(入力)を巨大・急峻な物性変化(出力)に変換する「巨大物性応答」と呼べる。この現象を利用すれば、超高効率のエネルギーハーベスト(回収)デバイスや超高感度振動子など、多彩な技術応用が見込まれる。しかしこの「極小ひずみに対する巨大物性応答」は、従前のひずみエンジニアリングの範疇には入らない新奇な現象であり、その発現機序の解明に対する体系的な取組みが行われていない。

巨大物性応答は、座屈挙動と原子/電子構造カップリングの重畳効果に加え、欠陥が座屈挙動や電子構造に及ぼす影響などが複雑に絡み合う、極めて複雑な現象と考えられる。その機序を明らかにするには、申請者が有する原子/電子モデル解析技術を駆使した計算科学的アプローチが必要となる。

## 2 . 研究の目的

ナノ構造体において、座屈による急峻な変形に起因する巨大物性変化のメカニズムを原子モデリング解析によって明らかにするとともに、座屈変形を積極活用した新奇ナノデバイスの設計指針を与えることが本研究の目的である。発現させる物性および応答性(ひずみ・物性変換の強度・感度等)を、欠陥を導入することで任意にコントロールできる可能性があり、これについて詳細な検討を行う。原子モデル解析によってその機序を明らかにするとともに、ひずみ・物性巨大応答を発現する最適構造を検討することで、新奇デバイス創製のための指導原理を獲得する。さらに、座屈によって生じる複雑な原子構造に対する電子状態変化を高速・高効率に評価するための、深層学習モデルを用いた新たな電子状態予測手法(マルチフィジックスポテンシャル)の構築と精度向上を行い、座屈変形による物性変化の予測を試みる。

## 3 . 研究の方法

(1)カーボンナノチューブモデルについて、Brenner型原子間ポテンシャルを用いた原子モデルにより座屈変形シミュレーションを行う。ここで、まずの無欠陥単層ナノチューブについて、アスペクト比による座屈モードおよび座屈後形状への影響について精査するため、(10,0)~(34,0)のジグザグ型ナノチューブモデルについて網羅的に圧縮解析を行う。次に、格子欠陥(Stone-Wales型、空孔型)を含むモデルに展開して同様の原子モデルシミュレーションを行い、欠陥の種類や欠陥導入箇所が座屈モードや座屈後形状に及ぼす影響を明らかにする。境界(拘束)条件のバリエーションやひずみ・応力変化の座屈後挙動に着目することで、実際のデバイスとして使用する際の最適な外部負荷制御法を明らかにする。密度汎関数理論による第一原理計算、Tight-Binding近似バンド計算およびマルチフィジックスポテンシャル(3.3参照)を適用することで、座屈によるバンド構造変化から物性の巨大変化について検討し、物性変化の連続性・不連続性と境界条件や欠陥構造条件との関連性を明らかにする。

(2)自然界に豊富に存在するナノ構造体であるイモゴライト(アルミニウム珪酸塩)の座屈挙動解析を行う。同系の材料に対して提案されている原子間ポテンシャルClayFFを使用して、シート状のアルミニウム珪酸塩の構造安定性評価を行った後、チューブ状に丸めた構造を作成して有限温度MD解析により安定性を確認する。その後、軸方向圧縮解析を行い、前年度までに行った各種ナノチューブの座屈挙動との類似性あるいは相違について議論する。また欠陥導入による座屈挙動の変化についても解析を実施し、不安定モードや座屈後挙動に及ぼす影響を明らかにする。イモゴライトについても電子状態密度変化のバンド計算によりマルチフィジックスポテンシャルの構築を行い、座屈による物性変化シミュレーションを行ってデバイス応用の可能性について検討する。

(3)原子間ポテンシャルエネルギーを出力する関数形に付随して、電子状態密度を出力する人工ニューラルネットワーク(ANN)型関数を構築する。このとき、エネルギー準位を大量の点で離散化し、各エネルギー準位に対して電子状態密度を出力する個別の多数のANNモデルを作成する。こうして用意した多数のANNの学習には、多様な変形を与えた原子構造に対して密度汎関数理論第一原理バンド計算およびTight-Bindingバンド計算を実施することで得た電子状態密度

を教師データとして供する。Stone-Wales 型欠陥や原子空孔等の欠陥構造に適用しても同様に学習させ、欠陥を含むナノ構造体の座屈物性変化に対するマルチフィジックスポテンシャルの精度および安定性を検証する。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 カーボンナノチューブの座屈メカニズムと物性変化

無欠陥カーボンナノチューブの圧縮荷重に対して、荷重増加に伴う座屈挙動分子動力学シミュレーションを行い、原子構造不安定解析法を用いて、発現する座屈モードの分類・荷重条件同定を行った。ナノチューブの構造によって不安定モードが異なること、座屈後に発現する変形様態がナノチューブのアスペクト比によって3種類(S, Z, Iタイプ)に分類されることが示された (Fig. 1)。

座屈がナノチューブの物性(機能性)に及ぼす影響として、座屈に伴うバンドギャップエネルギー変化の挙動に注目する。初期構造、座屈直前および座屈直後のバンドギャップを、チューブ径に対してプロットしたものが Fig. 2 である。カイラル指数( $n, 0$ )としたとき、バンドギャップの挙動は  $n \bmod 3$  の値で分類されること、上記の座屈変形様態によっても明確に異なることが分かった。さらに、座屈に伴うバンドギャップの変化量と座屈後の軸方向応力を比較したところ (Fig. 3), アスペクト比が小さい場合に発現する変形様態の場合にはバンドギャップ変化量と軸方向応力に良好な相関があることが示された。すなわち本結果は、アスペクト比が小さいナノチューブでは、応力によって座屈起因のバンドギャップ変化量をコントロールできる可能性を示唆している。

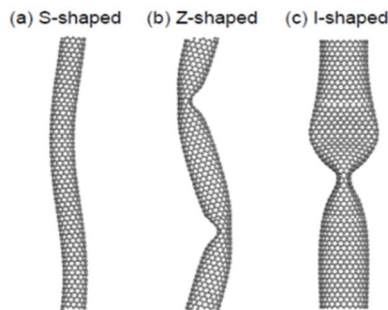


Fig. 1: Three buckling types of nanotubes.

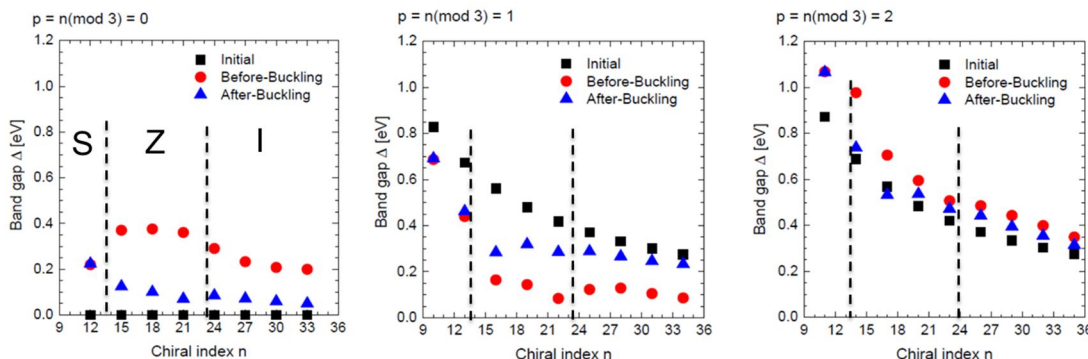


Fig. 2: Buckling-induced changes in the electronic-energy band gap of ( $n, 0$ ) zigzag SWNTs under axial compression.

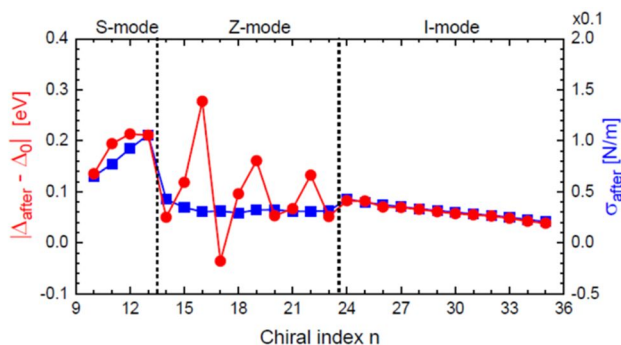


Fig. 3: Buckling-mode dependence of the stress (squares) immediately after buckling and that of the gap modulation (circles)

Stone-Wales 型欠陥や空孔欠陥を導入したカーボンナノチューブモデルについての座屈分子動力学解析では、欠陥導入によって、アスペクト比が大きい場合には特に顕著に座屈挙動への影響が見られた。無欠陥の場合には座屈により急激かつ不連続に応力が変化するようなアスペクト比において、欠陥が導入されると初期構造にわずかなひずみが付与されることで、応力ひずみ関係が連続的になることが示された。すなわち、アスペクト比を適切に与えることによって座屈前後の応力ひずみ挙動を制御することができることが実証された。さらに、Stone-Wales 欠陥の方向の影響についても検討を行い、欠陥の対称軸とナノ構造体の対称軸にずれがある場合に螺

旋状の座屈変形が誘起されることが分かった。無欠陥のジグザグ型ナノチューブの場合と同様に、直径増大に伴って既述の3つの座屈モード(S, Z, Iタイプ)が生じたが、各モードを分かつ径の閾値が欠陥の有無によって変化することが分かった (Fig. 4)。さらに、無欠陥ナノチューブでは座屈モード境界において座屈の臨界応力やひずみがピークを示していたが、Stone-Wales 欠陥導入によりこれらの遷移が滑らかとなるなど、興味深い特性が明らかとなった。座屈臨界応力とナノチューブ径の関係について、小径の範囲および大径の範囲を支配する冪乗則に基づいて得られた関数形でよく表せることも示した。また、複数の Stone-Wales 欠陥が配置されたモデルに対しても検討を行い、二つの欠陥の位置関係によって座屈臨界点が大きく異なる可能性があることが分かった。

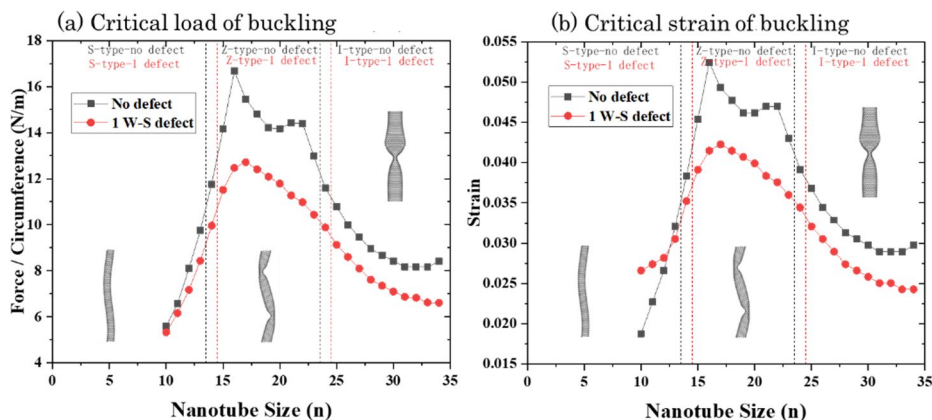


Fig. 4: Tube diameter-driven modulations in: (a) the critical buckling force and (b) critical buckling strain in axial buckling of single-wall carbon nanotubes.

#### 4.2 イモゴライトの原子モデリングと座屈解析

イモゴライトの軸方向圧縮解析を行い、座屈挙動の解析を行った。イモゴライトではその原子構造に起因する螺旋状の不安定モード発現によって、Fig. 5 に示すように、オイラー形座屈に加え螺旋状に座屈変形する。また、この挙動は原子間結合エネルギーの角度依存項に極めて敏感であり、原子間ポテンシャルの影響を強く受けることも分かった。

Fig. 6 に、無欠陥および二種類の欠陥 (タイプ A および B) を含むイモゴライトモデルについて、圧縮変形時の軸方向応力変化を示す。初期に弾性変形 (直線部) を示したのち座屈を示し、振動を始めることが分かる。これは座屈により S 字あるいは螺旋状形状となったイモゴライトが弾性振動をするためである。その後、無欠陥およびタイプ B 欠陥モデルでは、ひずみ 0.05 近傍で振動の振幅が顕著に減少するが、これはイモゴライト構造にキックによる折れ曲がりが生じたためである。一方、タイプ A 欠陥モデルではこの振動振幅の減少がほとんど見られなかった。このことは、欠陥の種類によって座屈後の挙動が大きく異なることを示しており、カーボンナノチューブと同様、欠陥構造の導入によって座屈挙動およびそれに伴う特性変化を制御できる可能性を示唆している。

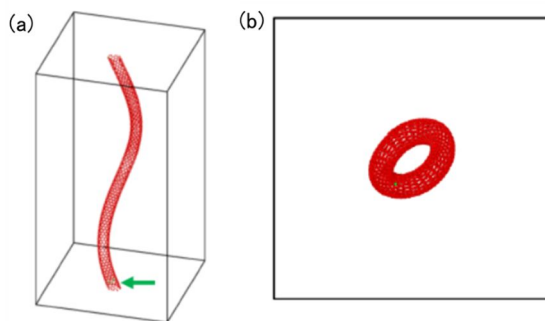


Fig. 5: Buckled imogolite structure in perspective (a) and top (b) views. Arrow indicates site of defect.

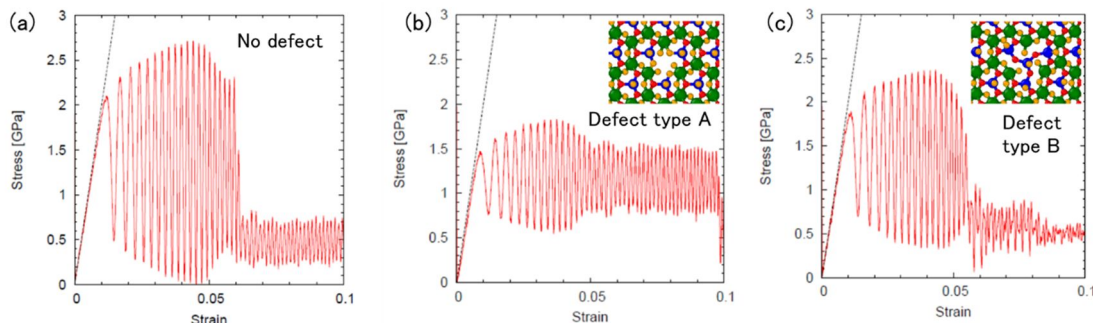


Fig. 6: Change in stress during axial compression of imogolite models with no defect (a), defect type A (b) and defect type B (c).



### 4.3 マルチフィジックスポテンシャルの構築と精度向上

DFTB (密度汎関数理論ベース Tight-Binding 法) による大量の教師データによって DoS (電子状態密度) 予測の ANN モデルを学習させた。ナノチューブモデルへの適用の一例として、この ANN を用いて座屈前の (12,0) カーボンナノチューブの DoS を予測した結果を Fig. 7 に示す。IDoS (累積状態密度) に関しては非常に良い精度で予測ができていていることがわかる。また DoS に関しても、重みづけをしたフェルミ準位近傍では良い精度で DFTB の結果を再現しているといえる。

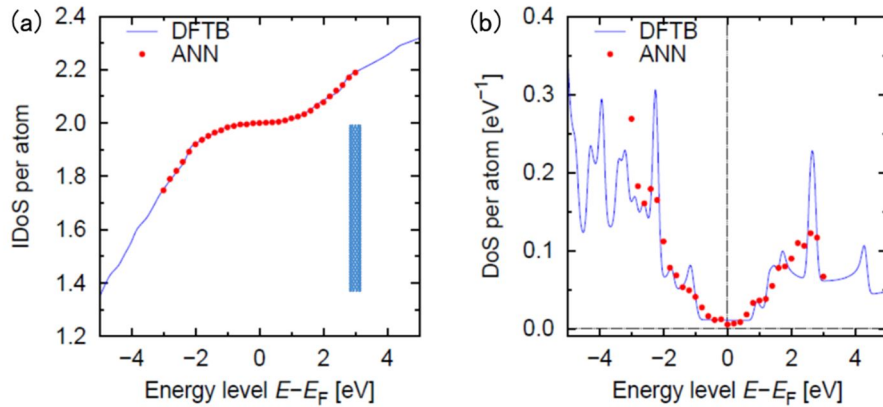


Fig. 7: (a) Integrated DoS and (b) DoS of unbuckled (12,0) carbon nanotube evaluated by DFTB and ANN.

Fig. 8 に、(10,0)カーボンナノチューブの座屈後構造に対する DoS 評価を構築した ANN で行い、DFTB による計算と比較した結果を示す。ここで用いた(10,0)ナノチューブモデルは軸方向の初期サイズが 127.8 Å であり、S タイプの座屈変形を示すが、座屈後にさらに圧縮ひずみを加え Z タイプ様のキंक構造が現れたものも評価に用いた。Fig. 8(a)では、S 字形状となっている座屈後構造に対して比較的良い精度で DoS の評価が行えていることがわかる。一方、座屈後変形がさらに進みキंक(くびれ)構造が現れた Fig. 8(b)の状態では、ANN による DoS 予測は DFTB による結果からのずれが見られ始める。これは、キंक部では原子構造が教師データ作成時のリファレンス構造と乖離したものになっているためと考えられる。この結果から、Z タイプのような座屈変形に関して ANN による DoS 評価を高精度で行うためには、より多くのリファレンス構造による学習が必要となることが分かるが、提案した DoS 予測のための ANN モデルは座屈に伴う物性変化にも基本的に適用可能であると言える。

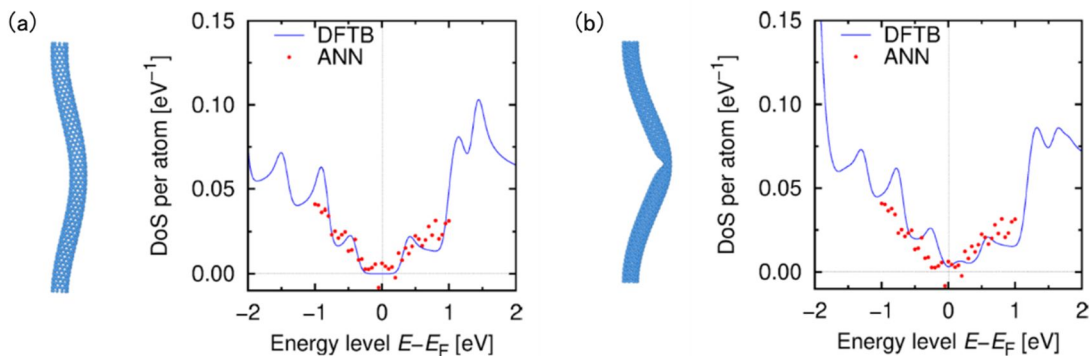


Fig. 8: DFTB and ANN evaluations of DoS of buckled (10,0) carbon nanotubes at length of 124 Å (a) and 120 Å (b). Initial length is 127.8 Å.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Umeno Yoshitaka, Sato Masanobu, Sato Motohiro, Shima Hiroyuki	4. 巻 100
2. 論文標題 Buckling-induced band-gap modulation in zigzag carbon nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.155116	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 Sato Motohiro, Ishigami Kazusa, Kato Hiroyuki, Umeno Yoshitaka, Shima Hiroyuki	4. 巻 40
2. 論文標題 Scaling law for the onset of the surface wrinkling of multilayer tubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Extreme Mechanics Letters	6. 最初と最後の頁 100970 ~ 100970
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.eml.2020.100970	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 Umeno Yoshitaka, Kubo Atsushi, Wang Chutian, Shima Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Diameter-Change-Induced Transition in Buckling Modes of Defective Zigzag Carbon Nanotubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2617 ~ 2617
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano12152617	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Y. Umeno, Ma. Sato, Mo. Sato, H. Shima
2. 発表標題 Atomistic model simulation of buckling behavior and band gap energy in compressed carbon nanotubes
3. 学会等名 EMN meeting on carbon nanostructures 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Kubo, Y. Umeno
2. 発表標題 Prediction of electronic density of states in atomistic structure using artificial neural network model
3. 学会等名 ISAM4-2019: The fourth International Symposium on Atomistic and Multiscale Modeling of Mechanics and Multiphysics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎌田弥成, 小澤健吾, 梅野宜崇, 島弘幸, 佐藤太裕
2. 発表標題 構造欠陥がカーボンナノチューブの断面変形性に与える影響
3. 学会等名 M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梅野宜崇, 久保淳, 王楚天
2. 発表標題 座屈を利用したカーボンナノチューブの物性変化に関する原子モデル解析
3. 学会等名 日本機械学会第34回計算力学講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東大生研梅野研究室研究内容  
<http://www.cmsm.iis.u-tokyo.ac.jp/research.html>

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
研究 分 担 者	島 弘幸  (Shima Hiroyuki)  (40312392)	山梨大学・大学院総合研究部・教授    (13501)	

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