

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760065

研究課題名（和文）メタダイナミクスに基づくナノ界面安定構造探索と密着特性評価への展開

研究課題名（英文）Metadynamics based searching for the stable structure of nano-scale interfaces and its application to the evaluation for their adhesion properties

研究代表者

原 祥太郎（HARA SHOTARO）

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：10401134

研究成果の概要（和文）：

ナノスケール界面の安定構造を探索するためには、界面近傍で発生する原子スケール熱活性化現象を理解する必要がある。しかしながら、分子動力学法（MD）を代表とした従来原子計算スキームは、時間スケールに大きな制約があるため、固体内欠陥挙動を捉えにくく、結果、正確に発生頻度や活性化パラメータを予測することが困難であった。そこで、（1）0Kで活性化エンタルピーを定量的に算出できる大規模反応経路解析（NEB法）の開発（2）有限温度で秒スケールに及ぶ長時間ダイナミクスを実現できる加速化分子動力学法（Hyperdynamics法）の新しいアルゴリズム提案・開発を行い、金属中の転位発生プロセスへの適用可能性を検証した。結果、加速化シミュレーションによって、実験スケール（秒オーダー）の解析に成功し、応力と温度に依存する活性化パラメータの獲得に始めて成功した。

研究成果の概要（英文）：

The stable structures of nano-scale interfaces are the results of the kinetics associated with thermally activated processes at the atomic scale. However, molecular dynamics (MD) simulations can only span a very limited time which hinders one from gaining full view of the mechanics. Here, we have developed (1) large scale reaction pathway analysis (NEB) and (2) a transformation strain-boost hyperdynamics method for accelerating atomistic simulations, which is found to be efficient and robust for exploring collective stress-driven processes like dislocation nucleation. By introducing an adaptive algorithm, we directly access the finite-temperature dynamical process of dislocation nucleation in compressed Cu nano-pillar over timescale comparable to laboratory experiments. Our method provides stress- and temperature-dependent activation enthalpy, activation entropy and activation volume for surface dislocation nucleation with no prior guidance about crystallography or deformation physics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学、機械材料・材料力学

キーワード：計算物理・ナノ材料・材料強度

1. 研究開始当初の背景

ナノスケール界面の密着特性は、ミクロな界面構造と極めて相関が強い。よって、複雑なナノ界面構造を解き明かし、さらに界面設計に役立つような「分子計算フレームワーク」が構築できれば、本分野の革新的発展が期待できる。しかしながら、現状の分子動力学法 (MD) を代表とした原子解像度を有する計算スキームではナノ秒程度しか扱えないという時間スケールの制約があり、実験 (秒スケール) との間に大きなギャップがある。このギャップが時として対象とする熱活性化過程の理解を妨げてしまうことが大きな問題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、表面・界面の構造を強く反映する表面・界面近傍からの転位生成メカニズムに着眼する。しかしながら、上記に述べたように、転位生成過程は熱活性化過程であり、実験と同等の時間スケール(秒～時間)で生じるような現象を分子動力学法から直接追跡することはできない。結果として現象の反応頻度を議論するには至っていない。

本研究ではまず、表面ステップからの転位生成に対して大規模 Nudged Elastic Band (NEB) 解析による位相サンプリング法を開発し適用する。NEB 解析を通して、表面ステップからの転位生成の詳細な反応経路を明らかにする。また、活性化エンタルピーを算出することで、現象の反応頻度を予測する。

上記 NEB 法は静的な計算に制約される。この問題を克服すべく、Voter により提案された加速化 MD 法 (Hyperdynamics 法) をベースに、応力駆動原子プロセスに対応できる Adaptive strain-boost 法を新たに提案する。ここでは、開発手法を金属表面からの転位生成プロセスへと適用し、長時間シミュレーションの実現し、活性化自由エネルギーの取得を初めて可能とした。

3. 研究の方法

(1)大規模 NEB 解析

図 1 に計算モデルの概念図を示す。セルは、fcc 構造を持つ Ni 原子 74400 個で構成され、そのサイズは 9.8 [nm]×9.8 [nm]×7.8 [nm]とした。x 方向([110]), y 方向($\bar{1}\bar{1}0$)に周期境界条件を課し、z 方向([001])は自由境界とした。z 方向最下端から数層は固定原子とした。一方、

Ni(001)表面上には、y 方向($\bar{1}\bar{1}0$)に平行で、高さ 1 原子層のステップ構造を作成した。この時ステップ構造は、主すべり系の一つである(111)面と(001)表面との交線に平行となる。ここでは、x,y 方向に二軸の引張りひずみ $\epsilon = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$ を与えた系を考える。

転位が熱の寄与なく生成する臨界ひずみ ϵ_{ath} (athermal threshold) より小さな作用ひずみ下における、表面ステップからの転位生成の最小エネルギー経路探索には NEB 法を用いた。NEB 法は、まず初期状態と最終状態の間を中間イメージに分割し、隣接イメージ間を仮想バネで結んだ後、各中間イメージに作用するバネ力の経路に平行な成分とポテンシャル力の経路に垂直な成分との合力を最小化する手法である。本計算では、 ϵ_{ath} より小さな作用ひずみ ϵ 下で構造緩和した、無転位の系を初期状態と設定した。一方最終状態は、一度 ϵ_{ath} より大きい作用ひずみを作用させ、ステップより上記の直線状の部分転位を生成させた後、初期状態と同じ作用ひずみ ϵ へと戻した系を最終状態とした。全イメージ数は 9 とし初期中間イメージは線形補間により生成した。また本計算では、より精度よく効率的に活性化エネルギーを算出するため、Climbing Image NEB 法と Free-End NEB 法を用いた。

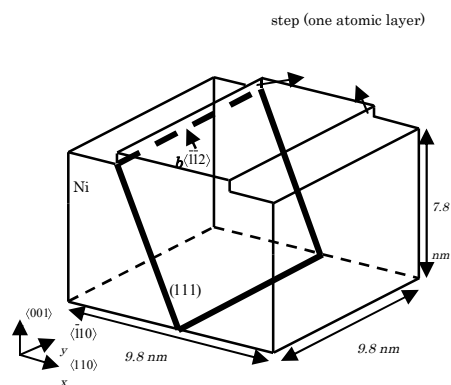


図 1 : Ni 表面ステップモデル

(2)加速化分子動力学の開発

Hyperdynamics では、図 1 に示すように、元のポテンシャル $V(\mathbf{r})$ 上のローカルミニマム(A)周りに正の boost ポテンシャル $\Delta V(\mathbf{r})$ を加える。状態遷移理論 (TST) のもと、ダイナミクスの加速化を実現するためには、 ΔV は A を囲む全ての dividing surface においてゼロである必要がある。この条件が満たされ

る時、 $V_b = V + \Delta V$ 上で実行されるダイナミクス計算の時間増分は $\Delta t_{\text{Phys}} = \Delta t_{\text{MD}} e^{\beta \Delta V}$ となり、通常の MD に対する平均加速化率 b_{ave} が、統計量 $\langle e^{\beta \Delta V} \rangle$ として得られる。しかしながら、一般に $3N_b$ 次元のポテンシャル空間において、上記条件を満たす ΔV の構築は難しいことが知られている。そこで本研究では、Miron らが開発した bond-boost 法をベースに、新たに strain-boost 法と adaptive アルゴリズムを用いて ΔV を構築する。

本手法では、 ΔV を原子 i に割り当てられるローカルな幾何学変数 $s_i(\mathbf{r})$ で記述する。変数 s は興味のあるマイクロレベルでの遷移状態が識別できるような変数とする。本研究では、応力駆動の原子プロセスを対象とするため、原子スケールで記述できる局所 Lagrangian ひずみ η_i を用いる。ここで、 η_i の定義に必要なカットオフ長は、遷移状態での原子の集団性を示す活性化体積と関連づけて定義する。この原子ひずみを増幅させる boost ポテンシャルは、次のような関数形で表現する。

$$\Delta V(\mathbf{r}) \equiv \Delta V(s) = \frac{A(s_{\text{max}})}{N_b} \sum_i^{N_b} \delta V_i(s_i)$$

ここで、 s_i は η_i の Mises 形式である η_i^{Mises} は原子 i に割り当てる boost ポテンシャル、 N_b は boost 原子数である。 $A(s_{\text{max}})$ は N_b 個の変数 s_i の最大値から成る関数であり、 $s_{\text{max}} \leq q_c$ の時、 $A = 1 - (s_{\text{max}}/q_c)^2$ 、 $s_{\text{max}} > q_c$ の時 $A = 0$ を満たす。つまり、関数 $A(s_{\text{max}})$ は ΔV をシャットダウンする役割を果たす。よって、全ての dividing surface で $\Delta V = 0$ という hyperdynamics の前提条件を満たすには、適切な臨界値 q_c を定める必要がある。一方、この q_c があまりに小さい場合、十分な加速化が得られない。そこで本研究では、最大の加速化効率を与える最適な $q_c = q_c^{\text{max}}$ を評価することを目的に、次のような adaptive アルゴリズムを hyperdynamics 計算の前処理として取り込む。本アルゴリズムでは、 $\delta V_i = \alpha(s_i - q_c)^2$ (α は定数) の関数をした調和型ポテンシャルを用いて、 q_c を制御しながらダイナミクス計算を行う。この時、以下の手順に従い、 q_c^{max} を決定する。

- (1) 系が遷移状態を見つけるまで q_c 値を 0 からゆっくりと増加させ、dividing surface を特徴付けるおおよその q_{div} 値を決定する。
- (2) つづいて、系が遷移状態を見つけるまで q_c 一定のシミュレーションを実施する。この時、

q_{div} よりやや小さな値の q_c 値を用いる。シミュレーション中、boost ポテンシャルの境界（すなわち、 $s_{\text{max}} = q_c$ ）に系が達した時、quenching 等を施すことで、境界がローカルミニマム A と B の領域のどちらに属するかを判定する。

- (3) 境界が A 領域側にあることを保障するような最大の q_c 値を探索する。統計的な観点から、ある q_c から得られる 5 つの異なるトラジェクトリー全てについて上記条件を満たす時、 $q_c = q_c^{\text{max}}$ と決定する。

本シミュレーション (adaptive strain-boost 法) では、本アルゴリズムにより適切な q_c^{max} を選んだ後、一定 $q_c (= q_c^{\text{max}})$ の条件のもと、 $\delta V_i = V_{\text{max}}(1 - (s_i/q_c)^2)$ の boost ポテンシャル関数を用いて、従来同様の hyperdynamics 計算を実行する。

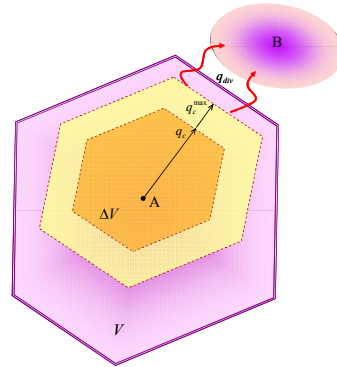


図 2: Hyperdynamics 概念図

4. 研究成果

- (1) NEB 解析による活性化エンタルピー算出
活性化エネルギーは作用ひずみ（作用応力）の関数である。その応力依存性からは、活性化体積といった、現象のカイネティックな特性を示す物理量を導出することができる。図 3 に、異なる作用ひずみについて NEB 解析を行った結果を示す。作用ひずみが増加するに従い、活性化エネルギーは減少し、ちょうど athermal threshold において活性化エネルギーは 0 となる。一般的に、活性化エネルギー Q と作用ひずみ ε の間には $Q = Q_0(1 - \varepsilon/\varepsilon_{\text{ath}})^\alpha$ の関係が成り立つ。ここで Q_0 , α は材料と現象に依存するパラメータであり、フィッティングにより求めたところ、 $Q_0 = 19.3$ [eV], $\alpha = 3.1$ となった。図 3 にはフィッティング曲線も示す。また、 $\Omega = -dQ/d\sigma$ で定義される活性化体積を算出したところ、ひずみ $\varepsilon = 0.0307$ において、 $\Omega = 9b^3$ ($b = 0.249$ nm) となり、Ni 結晶粒界からの転位生成と同程度の小さな値となった。

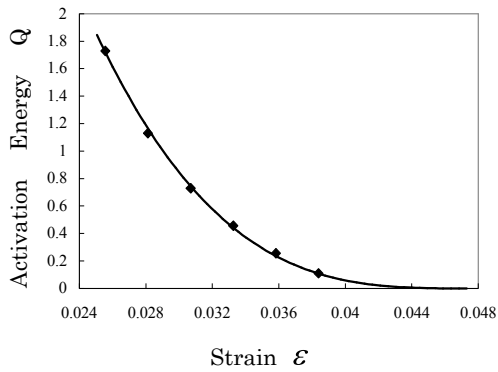


図 3. 転位生成の活性化エンタルピーのひずみ依存性

(2) 加速化分子動力学シミュレーション

本手法を Cu ナノピラーの圧縮過程における、表面からの転位生成プロセスへと適用した. 計算サイズは $4.3 \text{ nm} \times 4.3 \text{ nm} \times 8.2 \text{ nm}$ とし, 原子間相互作用には Mishin ポテンシャルを用いた. 原子 $[001]$ 軸に圧縮ひずみを加え, コーナ部から射出する $\mathbf{b}_p = a_0/6 \langle 1\bar{1}\bar{2} \rangle \langle 1\bar{1}1 \rangle$ の Shockley 部分転位について検討した. 本モデルでは, Boost potential δV_i は, 起こりうる転位生成ルートをブロックすることがないように, 4 辺のコナ部の原子に割り当てた.

図 4(a)に, adaptive strain-boost 法から得られた時間スケールの加速化率 (boost factor $b_{\text{ave}} = \langle e^{\beta \Delta V} \rangle_*$) を示す. 系の温度が減少するにつれ, 加速化率は指数関数的に増加する. ここで, 100 万 MD ステップ内に全計算サンプルが転位生成することを条件として, 最大加速化率を定めたところ, 最大 10^{11} のオーダーの加速化を得た. すなわち, ほぼ実験スケール相当のダイナミクス計算が達成できているといえる. 比較のため, adaptive bond-boost 法による結果も示す. Bond-boost 法では, strain-boost 法で boost した原子に接続する全ての bond に対して boost を実行した. Bond-boost 法で得られた加速化率は低く, 最大加速率は 10^3 となった. 転位生成のような原子が集団運動する (活性化体積が大きい) 現象に対しては, strain-boost 法の方がより効率的に反応経路をサンプリングできることがわかる.

図 4(b)に転位生成頻度 R のアレニウスプロットを示す. 転位生成頻度は 25 サンプルの平均値として算出した. 図中, 直接 MD 計算から算出できた転位生成頻度も同時に示す. Strain-boost 法で得た加速化により, 非常に幅

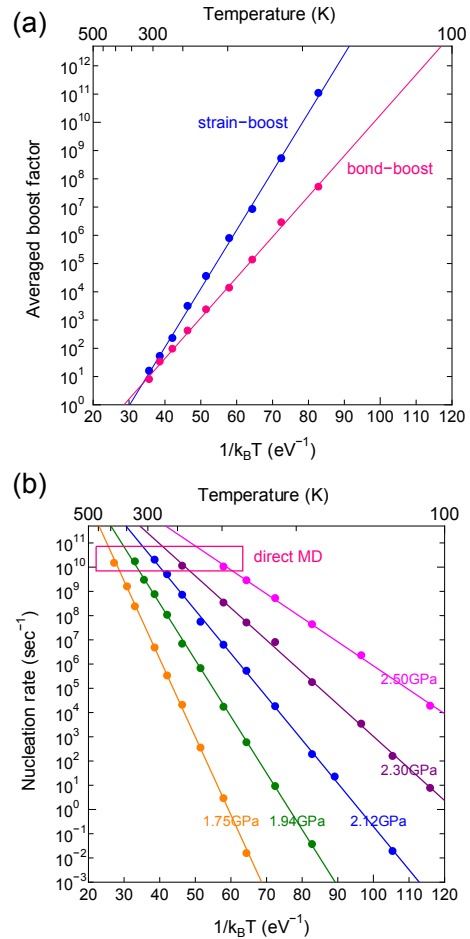


図 4: (a) Arrhenius plot of the averaged boost factor and (b) the rate for dislocation nucleation from surface.

広い温度領域に対してアレニウスプロットが再現できていることがわかる. また, 与えられた応力ごとに, 転位生成頻度がきれいなアレニウスの振る舞いを示すことが明らかとなった.

ここで状態遷移理論を用いて図 4(b)で得た直線とのフィッティングから, 活性化エンタルピー $Q_0(\sigma)$ を算出した. 一方, 活性化エンタルピーは NEB 法からも算出できる. 図 4(a)にその結果と比較を示す. 得られた値は両手法でほぼ一致し, その誤差はおよそ 0.02 eV 以下となった.

本計算で得た $R_0(\sigma)$ には, 活性化エントロピーの情報が含まれる. ここで $M = 2N_b$, $\nu_{\text{MEP}}(\sigma)$ は NEB 法から得られた最小経路曲線から $1.0 \sim 3.0 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ とし, 活性化エントロピー $S(\sigma)$ 算出した (図 5(b)). 作用応力が減少するにつれ, 活性化エントロピーが増加することがわかる. 得られた活性化エンタルピーと活性化エントロピーを用いれば, 室温

における転位生成の活性化自由エネルギーが算出できる (図 5(a)). 室温での転位生成プロセスにおいて TS 項は無視できず, およそ活性化エンタルピーの 40%にも達することが明らかとなった.

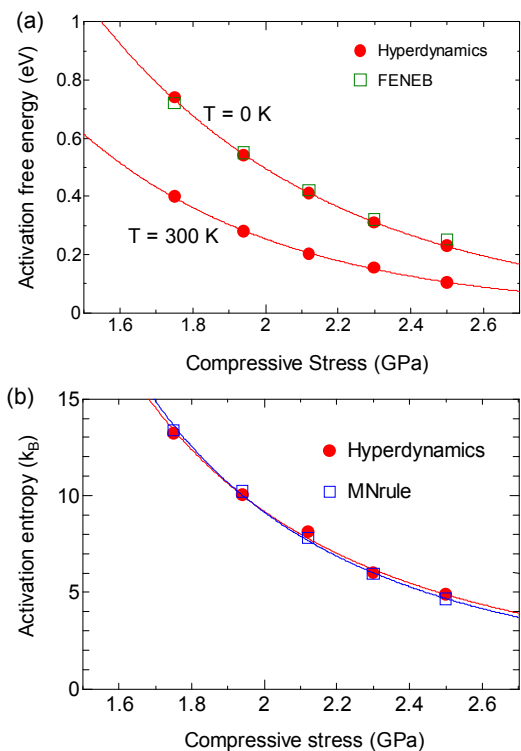


図 5: Stress dependent activation parameter for dislocation nucleation from surface. (a) Activation free energy as a function of stress. (b) Activation entropy as a function of stress.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, "Reaction pathway analysis for dislocation nucleation from Ni surface step", J. Appl. Phys. 査読有, 106, (2009) 093507.
2. S. Hara, Ju Li, "Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes ", Phys. Rev. B. 査読有, 82, (2010) 184114.
3. H. A. Saeed, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, "Transition Pathway Analysis of Homogeneous Dislocation Nucleation in a Perfect Silicon Crystal", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 査読有, FF-05-14 (2010) 1224.
4. H. A. Saeed, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai,

"Reaction Pathway Analysis of Homogeneous Dislocation Nucleation in a Perfect Molybdenum Crystal", MRS Online Proceedings Library. 査読有, 1297 (2011) 10-17.

5. Yu Sun, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, "Anisotropy behavior of dislocation nucleation from a sharp corner in copper", J. Comput. Sci. Tech. 査読有, 5, (2011) 54-61.

[学会発表] (計 8 件)

1. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, ナノインデンテーション中の転位核生成過程における反応経路探索, 第 14 回分子動力学シンポジウム, 愛媛県県民文化会館, 2009-05, 78-80
2. 平松嵩大, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, bcc モリブデン結晶における転位生成過程の反応経路解析, 第 14 回分子動力学シンポジウム, 愛媛県県民文化会館, 2009-05, 48-49
3. 原祥太郎, Ju Li, 応力駆動原子プロセスに向けた加速化分子動力学法: Strain-Boost Hyperdynamics, 第 15 回分子動力学シンポジウム, 札幌コンベンションセンター, 2010-05, 20-22
4. サイド・ハサン・アフタブ, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, Si における shuffle・glide 均質転位核生成, 第 15 回分子動力学シンポジウム, 札幌コンベンションセンター, 2010-05, 39-40
5. サイド・ハサン・アフタブ, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, 均質転位核生成過程における活性化エネルギーに関する結晶構造の影響, 第 23 回計算力学講演会, 北見工業大学, 2010-09.
6. ソンユ, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, Dislocation nucleation from a sharp corner in copper: Difference between 90 partial and 30 partial, 第 23 回計算力学講演会, 北見工業大学, 2010-09.
7. 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 加速化分子動力学法による固体中の欠陥挙動の活性化パラメータ導出, 第 23 回計算力学講演会, 北見工業大学, 2010-09.
8. S. Hara, Ju Li, "Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes ", 2010 Fall MRS meeting, Boston USA, December 2010.

[その他]

2010 年度日本材料学会第 15 回分子動力学シ
ンポジウム一般部門優秀講演賞受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 祥太郎 (HARA SHOTARO)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：10401134

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし