

博士論文

荷重を受ける 1 次元ナノ構造体の機械的・
機能的不安定性に関する原子論的研究

佐藤 誠修

目次

第1章 緒論.....	5
1.1 背景.....	5
1.1.1 ナノ構造の性質.....	5
1.1.2 1次元ナノ構造の不安定変形.....	8
1.1.3 原子レベルの不安定性解析.....	10
1.2 本論文について.....	11
1.2.1 研究目的.....	11
1.2.2 本論文の構成.....	12
第2章 原子スケールのシミュレーション手法.....	13
2.1 第一原理計算.....	13
2.1.1 断熱近似と平均場近似.....	13
2.1.2 密度汎関数理論.....	13
2.1.3 逆格子空間.....	14
2.1.4 基底関数の取り方.....	15
2.2 Tight-Binding 法.....	16
2.2.1 Tight-Binding 近似とは.....	16
2.2.2 DFTB.....	16
2.3 分子動力学法.....	17
2.3.1 周期境界条件.....	18
2.3.2 カットオフ法と粒子登録法.....	18
2.3.3 運動方程式の解法.....	19
2.3.4 応力の制御法 (パリネロ・ラーマンの方法).....	20
2.3.5 温度の制御法.....	21
2.3.6 構造緩和計算.....	22
2.4 ポテンシャル関数.....	22
2.4.1 REBO ポテンシャル.....	22
2.4.2 AIREBO ポテンシャル.....	24
2.4.3 ADP モデル.....	25
2.4.4 ダイポールポテンシャル.....	27
2.4.5 シェルモデルポテンシャル.....	28
2.4.6 クーロン力の計算.....	29
2.4.7 ポテンシャルフィッティング.....	32

2.5	原子構造不安定解析 (ASI 解析)	33
2.5.1	系の自由度の数	33
2.5.2	不安定変形の開始条件	34
第3章	圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性	36
3.1	はじめに	36
3.2	CNT の座屈解析	37
3.2.1	カイラルベクトル	37
3.2.2	Flügge の座屈理論	38
3.2.3	計算モデル	41
3.2.4	ヘッシアン固有モードの形状	41
3.2.5	Zigzag 型 CNT の座屈変形	43
3.2.6	Armchair 型 CNT の座屈変形	50
3.2.7	Flügge の連続体理論との比較	52
3.2.8	Chiral 型 CNT の座屈	56
3.3	電子状態計算	60
3.3.1	計算モデル	60
3.3.2	結果と考察	61
3.4	静水圧に伴う径方向座屈	68
3.4.1	解析モデル	68
3.4.2	ヘッシアン固有モードの形状	68
3.4.3	ヘッシアン固有値の変化	70
3.4.4	不安定化条件の変化	73
3.4.5	急激な荷重下での座屈	78
3.5	まとめ	78
第4章	引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性	80
4.1	はじめに	80
4.2	解析モデル	81
4.2.1	SiC ナノワイヤモデル	81
4.2.2	計算手法	81
4.3	絶対零度下 MD 計算の結果	83
4.4	ヘッシアン固有モードの検討	89
4.4.1	Middle モデル	89
4.4.2	Small モデル	105
4.5	有限温度下での MD 計算	114
4.5.1	Middle モデルの結果と考察	114

4.5.2	サイズの影響.....	126
4.6	まとめ.....	127
第 5 章	引張圧縮変形に伴う PTO ナノワイヤの機能的不安定性.....	128
5.1	はじめに.....	128
5.2	計算モデル.....	129
5.3	シェルモデルポテンシャルを用いたナノワイヤの MD 計算.....	129
5.4	ダイポールポテンシャルの構築.....	133
5.4.1	リファレンス構造.....	133
5.4.2	ポテンシャルフィッティングの結果.....	135
5.5	ダイポールポテンシャルを用いたナノワイヤの軸方向引張/圧縮計算.....	138
5.5.1	4x4 PTO ナノワイヤの MD 計算.....	138
5.5.2	4x4 PTO ナノワイヤの ASI 解析.....	144
5.5.3	サイズ効果の検討.....	153
5.6	まとめ.....	175
第 6 章	結論.....	176
6.1	結果の総括.....	176
6.2	今後の課題と展望.....	178
参考文献	180	
研究業績	185	
謝辞	187	

第1章 緒論

1.1 背景

1.1.1 ナノ構造の性質

ナノ構造とは、構造や組織がナノメートルサイズで制御された構造体である。ナノ構造のうち、フラレンや量子ドットなど全方向ナノサイズのものを0次元ナノ構造、カーボンナノチューブやナノワイヤなど2方向ナノサイズのものを1次元ナノ構造、グラフェンやナノシートなど1方向ナノサイズのものを2次元ナノ構造と呼び、これらを線状（1次元的）、平面状（2次元的）、立体的（3次元的）に組み合わせることによって機能性デバイスを構築する。このうち特に0次元、1次元、2次元ナノ構造を低次元ナノ構造と呼ぶ。

近年 MEMS / NEMS (Micro / Nano Electro Mechanical System) と呼ばれる微小電子機械の発展に伴い、1次元ナノ構造を用いた、より高性能な MEMS / NEMS デバイス作製が期待されている。ナノ構造を用いたデバイス技術の特徴として、従来の技術の延長としてのデバイスの小型化・高集積化による高性能化・高速化・大容量化だけではなく、ナノ構造の持つ性質によるデバイスの高性能化がある。例えば、シリコンナノワイヤを用いた電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor; FET) は、ドレーン空乏層の進展が抑制されるため漏れ電流を抑制できる (Fig. 1.1 [1])。また、ナノ構造は理想単結晶に近い低欠陥の結晶構造であるため、欠陥による性能の低下が小さく、比表面積が増えるため化学触媒性能など表面・界面に依存する性能が上昇する。シリコンナノワイヤを用いた太陽電池は、接合部の面積が大きくなることにより高性能になるため、Tian らが同軸ナノワイヤソーラーセルを作製するなど (Fig. 1.2 [2])、数多く研究がなされている。さらに、ナノ構造では量子効果が発現し、材料の性質がバルク構造から変化する。誘電体中にナノサイズの穴を周期的に設けることで作製されるフォトリック結晶は、光の電波反射特性を制御したり、特定の波長をもつ光を閉じ込めたりすることが可能である。Lee らは炭化ケイ素 (Silicon Carbide; SiC) ナノビームを加工することでフォトリック結晶共振器を作製し、高い光閉じ込め性能を達成した (Fig. 1.3 [3])。また、Arakawa らの提唱した量子ドットは、全方向のバンドギャップエネルギーが粒子サイズに依存して離散的に存在するため、単色レーザーなどへの利用が期待されている。Takebayashi らは内部に量子ドットを持つナノワイヤの作製に成功し、高い性能を達成した (Fig. 1.4 [4])。

1次元ナノ構造では、先の機能的性質だけではなく、その機械的性質も重要となる。1次元ナノ構造は、基板をエッチングして中空に懸架するように作製される、気相成長法を用いて基板から成長させるなど、作製・利用の自由度が高いことから、自重や荷重を支持するといった構造材料としての性質を要求される。Darano らはエッチングによって微細パターンを作製する際、構造が座屈変形を起こすことを示した (Fig. 1.5 [5])。また、Peng ら

がカーボンナノチューブ (Carbon nanotube; CNT) を用いた高周波数振動子を作製する [6] など、振動子のような機械的性質を利用したデバイスの研究も盛んである。したがって、1次元ナノ構造を MEMS / NEMS へ利用する場合、その機能性への理解だけではなく、強度や変形特性といった機械的特性への理解が重要な意味を持つ。

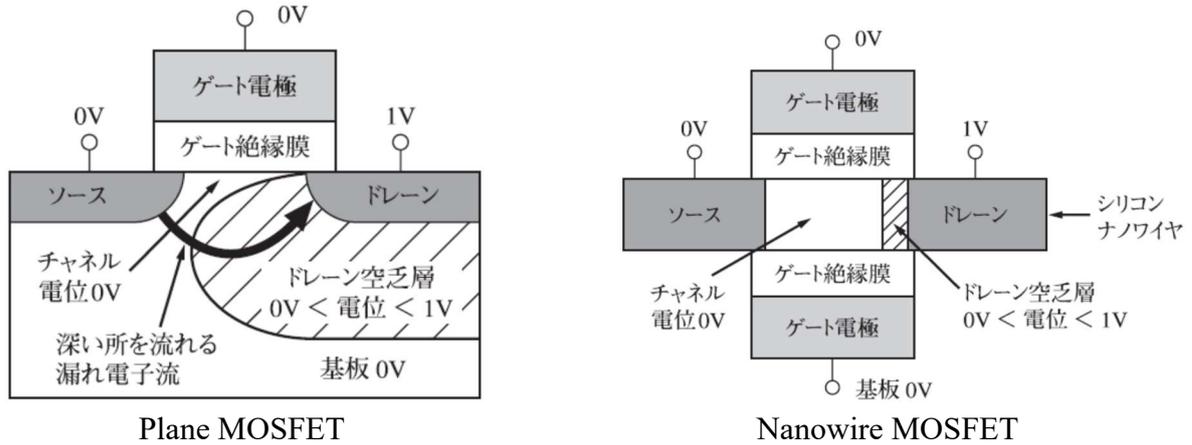


Fig. 1.1 Schematic image of silicon nanowire metal-oxide-semiconductor (MOS) FET [1].

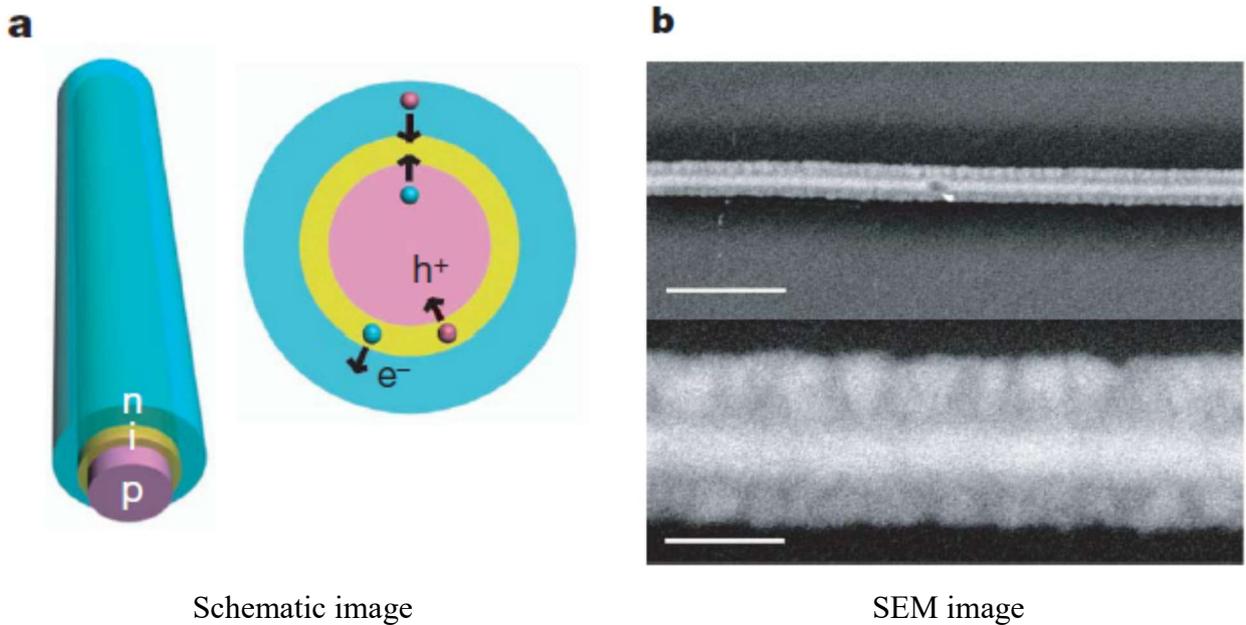


Fig. 1.2 Schematic and electron microscopy image of coaxial silicon nanowire [2].

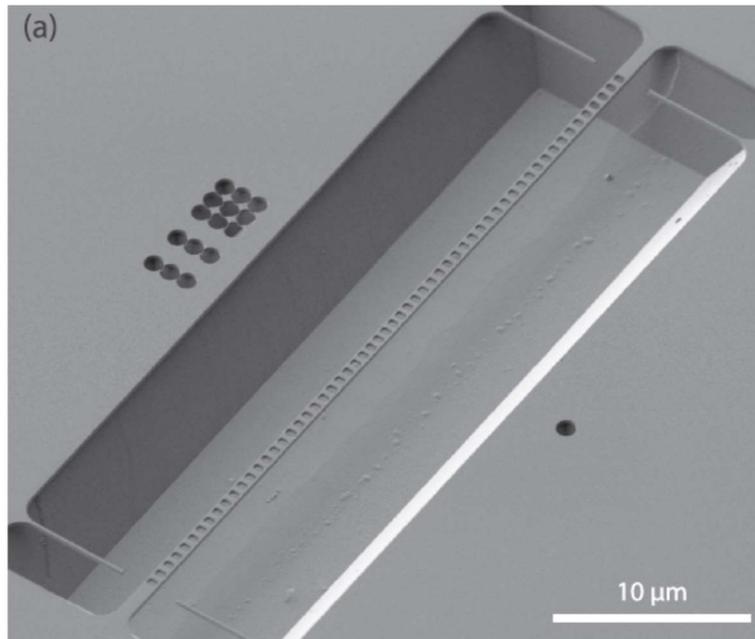


Fig. 1.3 SEM image of SiC photonic-crystal nanobeam cavity [3].

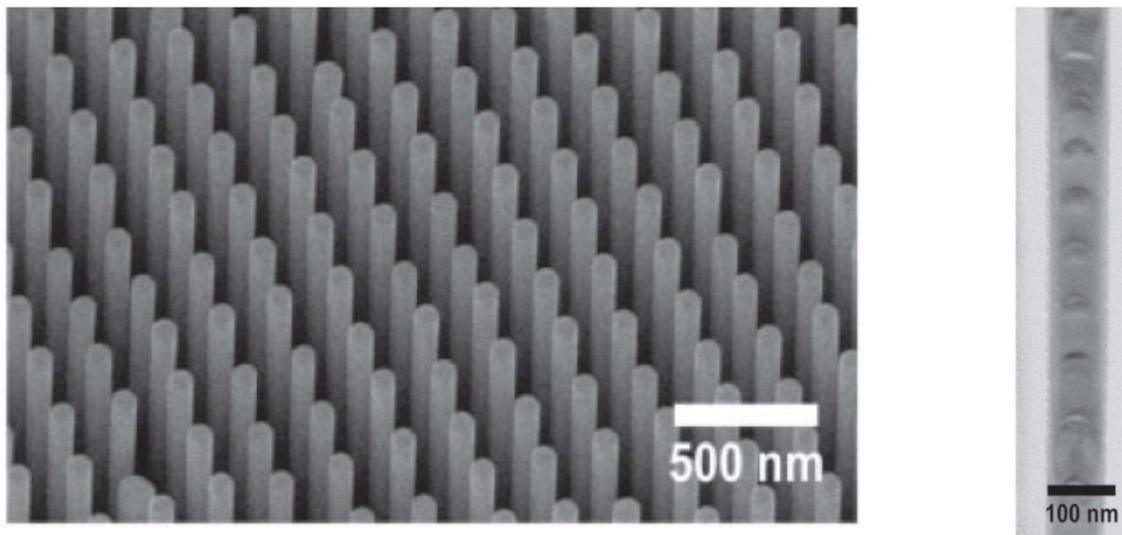


Fig. 1.4 SEM image of nanowire array and cross-sectional image of nanowire-quantum dots [4].

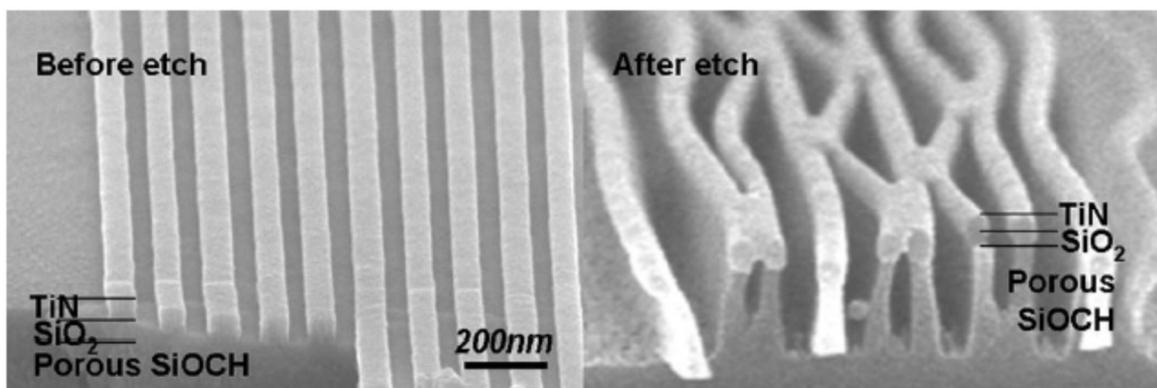


Fig. 1.5 SEM image of buckling of nanostructure [5].

1.1.2 1次元ナノ構造の不安定変形

構造の安定性・不安定性は、構造の機械的特性に関する基礎的な問題に位置付けられる。一般に構造が不安定状態であるというのは、構造内のある自由度の変化に対し、構造が荷重の増加を伴わず変形が進行する状態をいい、このとき発生する変形を不安定変形と呼ぶ。一般にマクロスケールの材料力学で問題となる不安定変形は座屈変形であり、座屈変形を回避するよう構造は設計される。一方で、1次元ナノ構造体では、荷重による座屈変形を回避するのではなく、座屈変形を積極的に利用したデバイスが考案されるなど、座屈変形を積極的に利用したデバイスの創製が試みられている。例えば、Charlotらはナノワイヤの座屈変形による接触を利用した不揮発性メモリを開発した (Fig. 1.6 [7])。1次元ナノ構造は、そのサイズの小ささや比表面積の大きさ、欠陥の少なさから、マクロ構造では見られないナノサイズ特有の座屈変形挙動や座屈メカニズムが現れる可能性がある。Shimaらは多層CNTに静水圧を負荷することによって、CNTに特異な皺状変形が発現することを連続体モデルで予測した [8]。しかし、CNTの層間相互作用など、連続体モデルに基づく記述が難しい、あるいは、連続体モデルでは記述できないといった要素が存在することから、原子モデルを用いた検討が必要であるが、原子モデルを用いた座屈の研究は尽くされているとは言い難い。

1次元ナノ構造では座屈変形だけではなく、結晶構造の破壊や内部の転位の移動、結晶構造の相転移も構造不安定変形の一つとして取り扱う必要がある。これらの局所的な原子構造の不安定化は、即座に構造の崩壊につながるわけではないことから、その発生メカニズムがマクロスケールで構造不安定問題として取り扱われることは稀である。一方で、1次元ナノ構造はサイズが小さく単結晶に近い構造であるため、Fig. 1.7に模式的に示すように、原子レベルの構造変化の発生が即座に構造全体の変形・破壊に直結する。例えば、微小き裂が結晶内に不安定的に発生した場合、マクロスケールではき裂の進展に時間がかかるが、ナノ構造では即座に構造の劈開につながる。また、局所的な転位の射出・移動は、マクロスケールでは移動量が大きいため構造の大変形につながらないが、ナノ構造では即座に構造のすべり変形に発展する。金ナノワイヤでは条件によって脆性破壊と延性破壊が競合することが、Luらの実験と原子シミュレーションによって明らかになっている [9]。また、SiC ナノフィルムでは欠陥を導入する位置によって、すべり変形と劈開が競合することがKuboらの原子シミュレーションによって示されている [10]。さらに、1次元ナノ構造の機能性に関わる重要な問題として、変形と物性の相互作用によって現れるマルチフィジックス問題があるが、そのうちのいくつかは構造の安定性問題として捉えることができる。例えば、チタン酸鉛 (PbTiO_3 ; PTO) のような強誘電体の分極相転移は、電子の振舞いを自由度として考慮することで、構造不安定問題に帰着できる可能性がある。また、CNTは径方向の変形に伴い電気特性が変化することが分かっており [11]、座屈変形を起因とするCNT

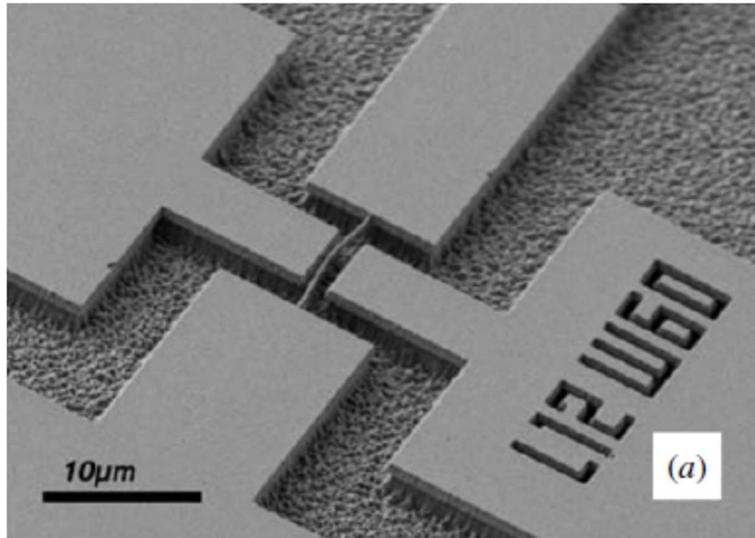


Fig. 1.6 SEM image of NEMS device utilizing buckling [7].

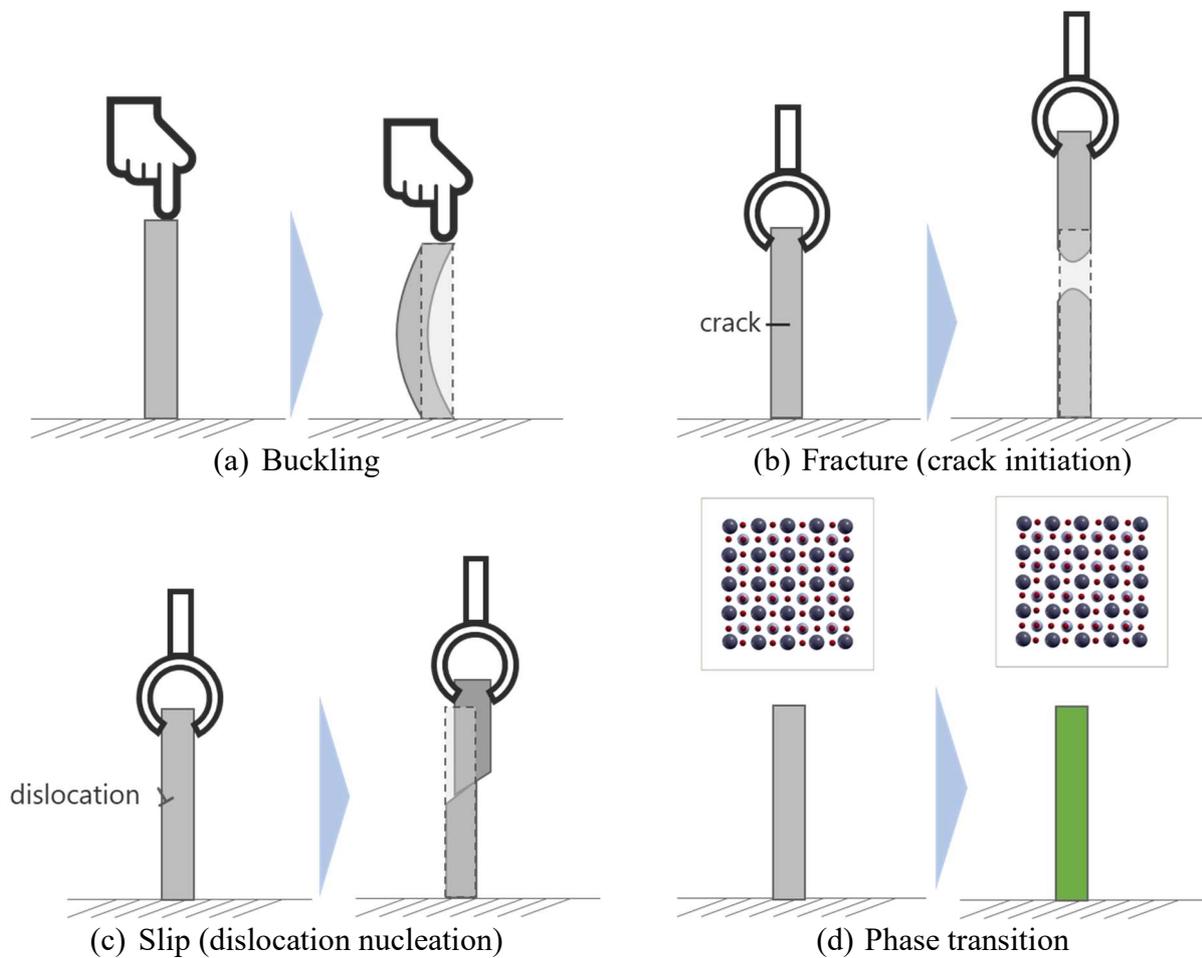


Fig. 1.7 Schematic image of instability in nanoscale.

の電気特性の変化が予測されている。したがって、1次元ナノ構造の機械的特性を理解し、1次元ナノ構造を MEMS / NEMS デバイスに利用するためには、様々な不安定変形の発生条件・変形メカニズムを検証する必要がある。

1.1.3 原子レベルの不安定性解析

原子レベルの構造不安定のメカニズムを詳細に検討する方法として古典分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) があり、これまで数多くの研究がなされてきている。しかし、MD では変形の結果、すなわち「いつ」「何が起きたか」を検討することはできるものの、変形のメカニズムの詳細、すなわち「なぜここで変形が発生するか」「変形の瞬間何が起きているか」を検討することは難しい。このような検討を行うには「汎用的」かつ「厳密」な不安定基準 (クライテリオン) を用いる必要がある。

原子系の構造不安定解析は、一般に構造の自由度によるエネルギーの2次導関数を要素とした行列 (ヘッセ行列; ヘッシアン) の正值性から構造の安定性を評価する。構造不安定解析のアプローチの一つとして、フォノンのソフト化条件に基づく不安定解析がある。これは、波数空間内で単位格子内の全自由度に対しヘッシアンを構築し、その固有値の正負から、構造の安定性を評価するものである。例えば、Dmitriev らはこの手法に基づき半無限体の表面近傍の不安定性を評価した [12]。しかし、フォノンのソフト化条件は格子力学に基づくため、例えば、アモルファスのような格子構造を持たない構造や、格子欠陥を含む構造に適用することができない。Umeno らはフォノン解析の概念を実空間に適用した原子構造不安定解析 (Atomistic Structural Instability Analysis; ASI 解析) を提案し、銅薄膜の切欠きからの転位射出解析に適用した [13]。類似の方法として、Acharya らが擬連続体 (Quasi-Continuum; QC) モデルでナノインデンテーションによる転位射出の解析を行い、全自由度に対するヘッシアンの固有値問題を解くことでそのメカニズムを明らかにした [14]。

原子モデルでの不安定解析の別のアプローチとして格子不安定性解析がある [15]。これは、結晶の変形をブラベー格子で代表させることによって、系のエネルギーの支配変数を限定し、弾性係数 C_{ij} (ひずみに対するエネルギーの2次導関数) を求め、構造の理想強度として評価するものである [16]。このときの不安定化条件を Born クライテリオンと呼ぶ。格子不安定性解析は結晶内部の不均一性を考慮することができないことから、Wang らは弾性係数 C_{ijkl} と応力によって求められる弾性剛性係数 B_{ijkl} [17] の正值性を基に、一般の荷重下での構造安定性を評価する手法を提案した [18]。また、Van Vliet らはフォノン固有ベクトルと応力と弾性係数から求められる Λ クライテリオンを提案し、ナノインデンテーションによる転位射出メカニズムを検討した [19]。しかし、これらの手法は理想結晶に対するエネルギー平衡論に基づくため、任意の構造に対し適用できない。Yashiro らは Wang らの弾性剛性係数 B_{ijkl} の概念を形式的に拡張し、個々の原子のエネルギーの寄与から定義した

原子弾性剛性係数 (Atomistic Elastic Stiffness; AES) B_{ijkl}^{α} に基づき構造の安定性を評価する局所格子不安定性解析を提案し [20], き裂からの変形メカニズムを検討した [21]. しかし, 局所格子不安定性解析では, 不安定現象の発生条件を厳密に特定することは難しく, 統計的な取扱いが必要である. 一方で, ASI 解析は系の全自由度を考慮しているため, 計算コストがかかるものの, 任意の構造に対し厳密に構造不安定性を評価できる. Kawachi らは欠陥によって波打ったカーボンナノチューブの座屈解析に ASI 解析を適用した [22]. さらに, ASI 解析は, 例えば電子分極のような, 原子や格子のひずみ以外の自由度を考慮することによって, マルチフィジックスな構造不安定についても検討できる. Shimada らは電子を模擬した自由度を考慮することによって, 外部電場によるチタン酸鉛のドメインスイッチングのメカニズムを明らかにした [23]. また, ASI 解析は実空間上での固有振動解析の側面も持つため, 固有ベクトルの線形和から温度揺らぎによる不安定化のメカニズムを検討するという試みもなされている [13]. このように, 構造不安定現象に対する ASI 解析の有効性は示されており, 様々なナノ構造体の座屈変形, 破壊現象, マルチフィジックス問題に適用することにより, それらのメカニズムを明らかにすることが期待される.

1.2 本論文について

1.2.1 研究目的

本研究の目的は, 1次元ナノ構造に対し荷重を負荷した場合に発生する様々な現象を「原子レベルの構造不安定現象」という枠組みで捉え, ASI 解析を用いてその発生メカニズムを明らかにすることである. ここで取り扱う不安定現象には座屈変形だけではなく, 破壊や転位の発生, 相転移, マルチフィジックス問題の一部も含むため, 応力や弾性率といった機械的特性に関わる物理量・物性値の不安定変化 (機械的不安定性) だけではなく, バンドギャップエネルギーや分極といった, 機能性に関わる物理量・物性値の不安定変化 (機能的不安定性) の検討も必要である. さらに1次元ナノ構造には

- 結晶構造の離散性や異方性などの影響により, 連続体近似をベースとした既存の材料力学理論が成り立たない, あるいは既存の材料パラメータを適用できない可能性がある.
- 1か所の格子欠陥の有無で構造の安定性・不安定性が変化する可能性や, 表面 - エッジ間や表面 - 格子欠陥などの相互作用が構造の強度に影響する可能性がある.
- 原子の配列の離散性や熱的揺らぎの影響が無視できない可能性があるため, 温度やサイズが構造の安定性に影響する可能性がある.

といった課題も存在する. したがって, 本研究では以下の問題を対象とした.

- ✓ 圧縮荷重を受ける CNT の座屈変形（機械的，機能的不安定性）
CNT は，軸方向や径方向に圧縮を受けることで，特異な座屈形状が発現する可能性がある [8]．一方で，既存の連続体理論では表現できない構造を持つため，その座屈メカニズムの解明は十分ではない．また，CNT は変形に伴い電気特性が変化すること [11] が分かっているため，座屈変形に伴いどのように電気特性が変化するかを検討する必要がある．
- ✓ 引張りを受ける SiC ナノワイヤの破壊現象（機械的不安定性）
SiC ナノワイヤは，NEMS 分野で注目を集めており [3]，その強度特性を理解することは重要である．SiC はセラミックス材料でありながら，構造内ですべりが発生するという特異な材料である．さらに，SiC はナノフィルム化した際に，欠陥の導入位置によって破壊とすべりが競合することが分かっている [10]が，そのメカニズムについての検討は十分ではない．ナノワイヤでも同様の現象が期待されるだけでなく，ナノワイヤ特有の変形現象が期待できる．
- ✓ 軸方向荷重に伴う PTO ナノワイヤの分極相転移（機能的不安定性）
強誘電材料である PTO は，構造内の原子に電荷の偏り（電子分極）が発生しているため，その相転移（機能的な不安定現象）を検討するためには，原子だけではなく，電子分極も自由度に含める必要がある．PTO は，トランジスタや RAM などの材料として利用が期待されているが，ナノワイヤ構造に対し軸方向に荷重を負荷することによって，ナノワイヤ内部に特異な分極状態が発現することが，第一原理計算によって分かっている [24]．

1.2.2 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成される．第 1 章では，本研究の背景と目的を述べた．第 2 章では，本研究で用いた原子・電子シミュレーション手法について述べる．第 3 章では，軸方向荷重を受ける単層 CNT の座屈メカニズム及び電気特性変化の解明並びに静水圧を受ける多層 CNT の座屈メカニズムの解明を行い，原子モデルから得られた座屈メカニズムと既存の連続体モデルとの比較検討を実施する．第 4 章では，準静的軸方向引張りを受ける SiC ナノワイヤの変形メカニズムの解明及び有限温度下での SiC ナノワイヤの変形メカニズムの検討を行う．第 5 章では，軸方向に荷重を受ける PTO ナノワイヤの分極相転移の検討を行う．PTO ナノワイヤ構造を再現するダイポールポテンシャルを構築し，その妥当性を検討する．また，ダイポールポテンシャルにおける ASI 解析手法を構築し，分極相転移メカニズムの解明を試みる．第 6 章では，本研究で得られた結論を述べる．

第2章 原子スケールのシミュレーション手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、量子力学の基本則及び陽子・電子の質量といった基本物理量を基に、原子の種類や位置の情報のみから系の電子状態を導き出す手法である。実験データや経験パラメータを用いない非経験的解析手法であるため、実験による検証が難しい構造や現象に対して高精度な検証を行うことができる。なお、本節及び次節では単位系として Hartree 原子単位系を用いる。

2.1.1 断熱近似と平均場近似

第一原理計算の際、断熱近似と平均場近似が基本的な近似として用いられる。

断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似)

原子核の質量と比べ、電子の質量は3桁以上小さいため、ある瞬間の原子配置に対して、電子は速やかに基底状態をとることができる、すなわち電子状態を計算する際に原子核の運動を無視することができる、と仮定する。これを断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似) と呼ぶ。

平均場近似 (一電子近似)

電子には、他の電子からのクーロン相互作用とパウリの排他原理が働くため、その運動を厳密に取り扱うことは困難である。そこで、電子間の多体相互作用を一電子が感じる平均的な有効ポテンシャルに置き換え、多体問題を一体問題に還元する。これを平均場近似 (一電子近似) と呼ぶ。

2.1.2 密度汎関数理論

Hohenberg-Kohn の定理

Hohenberg と Kohn は

- ・ 基底状態のエネルギー E は、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ により一意的に決められる。
- ・ $\rho(\mathbf{r})$ が真の基底状態にあるとき、 $E[\rho(\mathbf{r})]$ は最小値をとる。

ことを示した (Hohenberg-Kohn の定理)。このとき、エネルギー $E[\rho(\mathbf{r})]$ は以下のように表される。

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

右辺の各項は、それぞれ相互作用の無い系での電子の運動エネルギー、原子核 - 電子間クーロン相互作用、電子 - 電子間クーロン相互作用、その他全ての電子間多体相互作用 (交換相関エネルギー) である。この式と拘束条件 $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ (電子数)のもと、変分原理を用

いることで系の基底状態のエネルギーを求められる、というのが密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) である。

Kohn-Sham 方程式

電子の運動エネルギー T_s を

$$T_s = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (2.2)$$

とすると、変分原理を用いて以下の Kohn-Sham 方程式 (一電子 Schrödinger 方程式) が導かれる。

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \\ v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \\ \rho(\mathbf{r}) &= 2 \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで ψ_i , ε_i は状態 i の波動関数とエネルギー準位, occ は電子が占有しているエネルギー準位の数, $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ は電子の有効一電子ポテンシャル, $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は原子核によるポテンシャル, $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は電子の交換相関ポテンシャルである。Kohn-Sham 方程式では, 波動関数 ψ_i を決定 \rightarrow 電子密度 ρ を決定 $\rightarrow \psi_i$ を再決定... のループ計算を, 波動関数 ψ_i と電子密度 ρ が変わらなくなるまで繰り返し行う。これをセルフコンシステント (自己無撞着な) 計算と呼ぶ。

局所密度近似

交換相関ポテンシャルには, 多電子系における複雑な相互作用が全て押し込まれており, その厳密な形式は分かっていない。Kohn と Sham は, 電子密度の空間変化が充分小さいと仮定し, 一様密度の場合の交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ を用いて交換相関エネルギーを

$$\begin{cases} E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{cases} \quad (2.4)$$

と表した。これを局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) という。

2.1.3 逆格子空間

結晶のような同じ構造が周期的に繰り返し配置された構造における第一原理計算では, 一般に逆格子空間が用いられる。実空間上のある格子点 \mathbf{R} が, 基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ と整数 N_1, N_2, N_3 を用いて

$$\mathbf{R} = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.5)$$

と表されるとすると, 逆格子空間の基本格子ベクトルは

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \end{cases} \quad (2.6)$$

$$V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

と表される。これらのベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ と整数 m_1, m_2, m_3 を用いて

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.7)$$

と定義される格子が逆格子である。結晶は並進対称性を持つことから、結晶内の波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ は以下の関係を満たす。

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

これを Bloch の定理という。このとき、 \mathbf{k} は整数 h_1, h_2, h_3 を用いて

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (2.9)$$

と表され、波数ベクトル（逆格子ベクトルもしくは \mathbf{k} 点）と呼ばれる。 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi \times N$ (N : 整数) であることから、 $\mathbf{k} \Rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ としても上式は成り立つ。ここから、全逆格子空間を対象に計算する場合でも、 \mathbf{k} 点は $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ を中心とした Brillouin ゾーン内を対象とすればよいことになる。

2.1.4 基底関数の取り方

Kohn-Sham 方程式を解くということは、 n 番目の波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ を既知の基底関数 $\varphi(\mathbf{r})$ の線形結合

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^n \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

として展開し、その固有値 ε_n と係数 c_i^n を求めるということである。波動関数の展開方法としては以下の方法がある。

LCAO 法

基底関数の取り方の一つとして、原子軌道（原子に強く束縛され局在化した軌道）を用いる方法がある。これを LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) と呼ぶ。原子 i の α 軌道を $\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ と置くと n 番目の波動関数 $\psi_n(\mathbf{r})$ は

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha}^n \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

となる。

平面波基底

基底関数の取り方として、平面波 (Plane Wave) を用いる方法がある。このとき、ある \mathbf{k} 点の n 番目の波動関数 $\psi_{kn}(\mathbf{r})$ は

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.12)$$

と表される。ここで Ω は全結晶体積である。実際の計算では、平面波の運動エネルギーが

ある値 E_{cut} 以下になる, すなわち

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}} \quad (2.13)$$

となるもののみ計算する. この E_{cut} をカットオフエネルギーと呼ぶ.

電子の感じるポテンシャルは, 原子核近傍で深い谷を持っているため, 平面波基底を用いて波動関数を表現するには膨大な波数を必要とする. そのため, そのまま計算したのでは膨大な計算リソースを必要とする. 計算量を減らすために, 内殻電子と原子核を一つのイオンとして扱い, 荷電子の波動関数のみを取り扱う方法を擬ポテンシャル法という.

2.2 Tight-Binding 法

2.2.1 Tight-Binding 近似とは

Tight-binding 近似(強結合近似)とは, 電子が強く拘束されており, 隣り合う軌道へ自由に移動できない, とする近似であり, この意味で, Tight-Binding 法という用語は LCAO 法とほぼ同義として用いられることも多い. しかし, 単に Tight-Binding 法と言った場合, 実験や第一原理などによって求めたパラメータを用いて, 簡単にハミルトニアンを計算する半経験的手法を指すことが通常であり, また, セルフコンシステント計算も行われなことが多い.

2.2.2 DFTB

DFTB (Density Functional based Tight-Binding) [25]とは, DFT をベースにした半経験的バンド計算手法である. DFT における全エネルギーは, 原子核間のエネルギーを E_{nn} として以下のように表される.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \right| \psi_i \right\rangle + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{nn}} \quad (2.14)$$

ここで, 基底状態の電荷密度を $\rho_0(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ とすると, $E[\rho(\mathbf{r})]$ は以下のように書ける.

$$\begin{aligned} E[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] &= \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \right| \psi_i \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}')(\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})](\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')(\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{nn}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

これと $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ のテイラー展開

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] &= E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int \left. \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint \left. \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho_0} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.16)$$

から、以下の式が導かれる。

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \right| \psi_i \right\rangle \\
 & - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{nn}} - \int v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}\bigg|_{\rho_0} \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

一方、系の全エネルギーは以下のように近似できることが分かっている [26] [27].

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}} \quad (2.18)$$

ここで E_{bond} , E_{rep} はそれぞれ結合項, 短距離反発項である. 上の 2 式を比較することで, 以下の式が得られる.

$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{bond}} + E_{\text{rep}} + E_{2\text{nd}} \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 E_{\text{bond}} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | \widehat{H}_0 | \psi_i \rangle \\
 \widehat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] \\
 E_{\text{rep}} = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] - \int v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{nn}} \\
 E_{2\text{nd}} = \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')}\bigg|_{\rho_0} \right) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}
 \end{array} \right. \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

$E_{2\text{nd}}$ は 2 次の補正項である. DFTB では, 計算結果が DFT の結果と一致するよう, \widehat{H}_0 , E_{rep} , $E_{2\text{nd}}$ をパラメータ化することによって, DFT の精度を維持しつつ, 計算の高速化を図っている.

2.3 分子動力学法

分子動力学法 (MD) は, 系を構成する原子を質点として捉え, それぞれの原子の運動を時系列で追跡する原子シミュレーション手法の一つであり, 連続体力学では扱うことのできない原子レベルでの変形や破壊を扱うことができる. MD では, 計算対象とする原子系を, 古典的力学法則で支配される多質点系としてモデル化し, 各原子に対して Newton の運動方程式を立て, その運動方程式を数値積分することによって, 各時刻における各原子の位置及び速度を計算する. 具体的なアルゴリズムは下記のようなになる.

1. 初期条件の設定
2. 境界条件に基づき, 原子間力を計算する原子対を選定
3. 原子間ポテンシャル関数から, 各原子に作用する力を計算, 原子の位置・速度の更新
4. 計算条件に応じて各物理量を制御
5. 2 に戻り, 以下繰り返し

2.3.1 周期境界条件

計算機シミュレーションにおいて、取り扱うことのできる原子数は有限である。近年の計算機の能力向上により、取り扱うことのできる原子数は増加しているものの、マクロスケールのシミュレーションを原子レベルで行うことは、ほぼ不可能である。そこで、少ない粒子数で物体のバルクな性質を表現するために、周期境界条件が用いられる。周期境界条件は、系を一つのセル（基本セル）と考え、その周りに同じセル（イメージセル）が並んでいると仮定し、粒子がある面からセル外へ出ていく場合、その対面から同じ粒子がセル内へ入ってくると仮定することによって、無限系を再現する。具体的なイメージ図を Fig. 2.1 に示す。

2.3.2 カットオフ法と粒子登録法

原子 N 個の系の場合、計算量は $O(N^2)$ となる。クーロン力のような長距離に及ぶ力を考慮しない場合、数 Å 程度のカットオフ半径 r_c 内の原子対についてのみ、原子間相互作用を計算すればよい。これをカットオフ法という。ある原子からカットオフ半径 r_c 内に存在する原子の数は一定であるため、原子間相互作用の計算量は $O(N)$ となるが、原子対の距離がカットオフ半径内にあるかを判別するためにも $O(N^2)$ の計算量が必要となる。そこで、さらに計算を効率化させるための手段として、粒子登録法 (Bookkeeping 法) がある。すべての原子対から距離 $R_c (> r_c)$ 以下の原子対を登録し、登録した原子対に対し距離とカットオフ半径を比較し、力の計算を行う。原子対の登録は n ステップ (数十ステップ) ごとに行う。このとき、各原子の最大変位量が $R_c > r_c$ を超えないように R_c 及び n を決定する。系の原子数が増えても、各原子に対し距離 R_c 内に存在する原子の数は変わらないため、計算量は $O(N)$ となり、大幅な計算時間の短縮が可能となる。粒子登録法の概念図を Fig. 2.2 に示す。

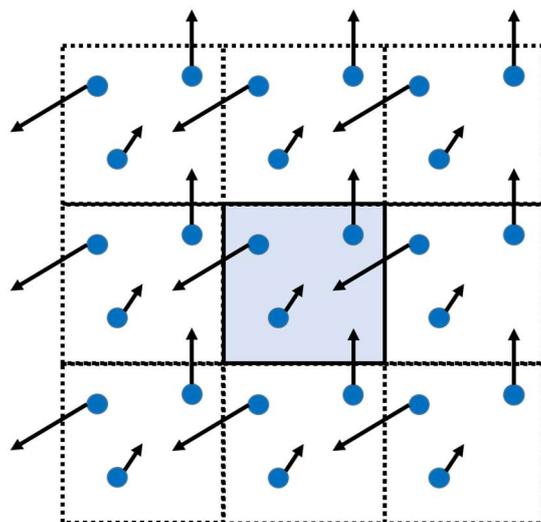


Fig. 2.1 Schematic image of periodic boundary condition.

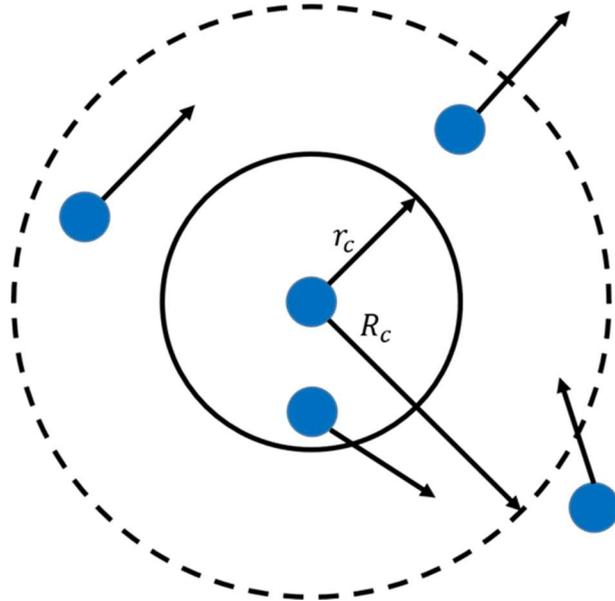


Fig. 2.2 Schematic image of bookkeeping method.

2.3.3 運動方程式の解法

MD では，運動方程式を解くことで原子の位置や速度を計算する．運動方程式を解く方法としては以下のようなものがある．

速度 Verlet 法 [28]

原子 i の位置，速度を $\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i$ とすると，Newton の運動方程式は

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (2.20)$$

と表される． \mathbf{r}_i に対し 2 次のテイラー展開を行うと

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + (\Delta t) \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \\ \mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \end{cases} \quad (2.21)$$

と書ける．これらの式から

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \mathbf{v}_i(t) &= \frac{\mathbf{r}_i(t + 2\Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)) \\ &= 2\mathbf{v}_i(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)) \end{aligned} \quad (2.22)$$

が導かれる．これを整理して

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)) \quad (2.23)$$

が得られる．これを速度 Verlet 法と呼ぶ．

Gear の予測子・修正子法 [29]

原子の位置の微分量を

$$\mathbf{r}_n(t) = \frac{\Delta t^n}{n!} \frac{d^n \mathbf{r}(t)}{dt^n} \quad (2.24)$$

と置く。例えば、4次のテイラー展開を行うと

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_0^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_0(t) + \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t) + \mathbf{r}_4(t) + O(\Delta t^5) \\ \mathbf{r}_1^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_1(t) + 2\mathbf{r}_2(t) + 3\mathbf{r}_3(t) + 4\mathbf{r}_4(t) + O(\Delta t^5) \\ \mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_2(t) + 3\mathbf{r}_3(t) + 6\mathbf{r}_4(t) + O(\Delta t^5) \\ \mathbf{r}_3^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_3(t) + 4\mathbf{r}_4(t) + O(\Delta t^5) \\ \mathbf{r}_4^p(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_4(t) + O(\Delta t^5) \end{aligned} \quad (2.25)$$

と書ける。このとき、添え字 p はテイラー展開から求めた予測値 (predictor) を表す。ここで

$$\Delta \mathbf{r}_2 = \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{F}\{\mathbf{r}_0^p(t + \Delta t)\} - \mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) \quad (2.26)$$

を定義する。これは力の予測値と実際の値のずれを表しており、これを用いて予測値を以下のように修正する。

$$\mathbf{r}_n^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_n^p(t + \Delta t) + f_n \Delta \mathbf{r}_2 \quad (2.27)$$

添え字 c は修正子 (corrector) を表す。係数 f_n はテイラー展開の次数や微分方程式の次数に依存する。

2.3.4 応力の制御法 (パリネロ・ラーマンの方法)

計算セルを張るベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とする。セルを表すマトリクス \mathbf{L}

$$\mathbf{L} = (\mathbf{a} \quad \mathbf{b} \quad \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

を定義し、これを用いて座標及び速度を

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &= \mathbf{L} \tilde{\mathbf{r}}_i \\ \dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{L} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \end{aligned} \quad (2.29)$$

とスケーリングする。ここで、 \mathbf{L} を用いた計量テンソル \mathbf{G}

$$\mathbf{G} = \mathbf{L}^T \mathbf{L} \quad (2.30)$$

と、ラグランジアン

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^T \mathbf{G} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i - U(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{L}) + \frac{1}{2} M \text{tr}(\mathbf{L}^T \dot{\mathbf{L}}) - P_0 V \quad (2.31)$$

を導入する。 U はポテンシャルエネルギー、 M はセルの仮想質量、 $\text{tr}()$ は行列の対角和、 P_0 はセルにかかる圧力である。ラグランジュの運動方程式は以下のように表される。

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} \quad (2.32)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{L}}} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{L}} \quad (2.33)$$

ここから、以下の運動方程式が導かれる。

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{1}{m_i} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \quad (2.34)$$

$$\ddot{\mathbf{L}} = \frac{1}{M} \left[\frac{1}{V} \left\{ \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \dot{\mathbf{r}}_i^T + \sum_i \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i^T \right\} - P_0 \mathbf{1} \right] \boldsymbol{\sigma} \quad (2.35)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = (\mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad \mathbf{c} \times \mathbf{a} \quad \mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

これをパリネロ・ラーマンの方法 [30] と呼ぶ。

2.3.5 温度の制御法

原子 i の速度を \mathbf{v}_i とすると、系の温度を T は

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 \quad (2.36)$$

と表される。 N は原子数、 k_B はボルツマン定数である。系の温度を設定温度 T_0 に制御する方法には、以下のようなものがある。

速度スケールリング法

速度スケールリング法は、系の温度が一定になるように、各ステップで各原子の速度をスケールリングする方法である。スケールリング後の速度 \mathbf{v}'_i は

$$\mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i \sqrt{\frac{3Nk_B T_0}{\sum_i^N m_i |\mathbf{v}_i|^2}} \quad (2.37)$$

と表される。

Nosé–Hoover 法

Nosé の熱浴 [31] では、まず熱浴の自由度 s に対し、運動量と時間を

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &= \mathbf{p}'_i / s \\ \Delta t &= \Delta t' / s \end{aligned} \quad (2.38)$$

とスケールリングする。 \mathbf{p}'_i を仮想運動量、 $\Delta t'$ を仮想時間と呼ぶ。そして、以下のハミルトニアンを導入する。

$$\mathcal{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s} + U(\mathbf{r}) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s \quad (2.39)$$

Q は熱浴の質量、 P_s は熱浴の運動量、 g は系の自由度の数である。 \mathcal{H}_N から正準方程式を導くと、仮想時間 t' での運動方程式が以下のように定まる。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s^2} \quad (2.40)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.41)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial P_s} = \frac{P_s}{Q} \quad (2.42)$$

$$\frac{dP_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gk_B T \right) \quad (2.43)$$

ここから現実時間 t での運動方程式を求めると、以下のように表される。

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.44)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_i \quad (2.45)$$

$$\dot{s} = s \frac{P_s}{Q} \quad (2.46)$$

$$\dot{P}_s = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \quad (2.47)$$

ここで、Hoover は現実時間 t での運動方程式を変形して

$$\zeta = \frac{\dot{s}}{s} = \frac{P_s}{Q}$$

とした。 ζ を用いると運動方程式は仮想時間を用いない

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.48)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i \quad (2.49)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \right) \quad (2.50)$$

の3式で閉じた形になる。これを Nosé-Hoover の熱浴 [32] と呼ぶ。

2.3.6 構造緩和計算

構造の最安定状態を求める構造緩和計算の方法として、GLOC アルゴリズム [33] がある。GLOC アルゴリズムでは、各原子にかかる力が原子の運動エネルギーを減少させる方向であるとき、原子の速度を 0 とすることで、ポテンシャルエネルギーの極小点を探索する。具体的には以下の手順を繰り返す。

1. 位置 \mathbf{x} 、力 \mathbf{F} 、速度 \mathbf{v} の算出
2. $P = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ の算出
3. $P \leq 0$ ならば $\mathbf{v} \rightarrow 0$
4. 1 に戻る

2.4 ポテンシャル関数

2.4.1 REBO ポテンシャル

REBO (Reactive Empirical Bond Order) ポテンシャルは、Brenner らによって提案されたポテンシャル [34] で、炭素材料に対し用いられる。REBO ポテンシャルは、ボンドオーダーポテンシャルの一つであり、原子間の結合状態を原子位置の関数である結合次数 (bond order) を用いて表す。REBO ポテンシャルの系全体のエネルギーは、以下のように表される。

$$U_{\text{tot}} = \sum_i \sum_{j>i} [V_{ij}^{\text{R}} - b_{ij} V_{ij}^{\text{A}}] \quad (2.51)$$

$V_{ij}^{\text{R}}, V_{ij}^{\text{A}}$ はそれぞれ斥力項, 引力項であり, それぞれ以下の式で表される.

$$V_{ij}^{\text{R}} = w_{IJ}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{IJ}}{r_{ij}} \right] A_{IJ} e^{-\alpha_{IJ} r_{ij}} \quad (2.52)$$

$$V_{ij}^{\text{A}} = w_{IJ}(r_{ij}) \sum_{n=1}^3 B_{IJ}^{(n)} e^{-\beta_{IJ}^{(n)} r_{ij}}$$

r_{ij} は原子 i - j 間の距離, I, J は原子 i, j の種類, $Q_{IJ}, A_{IJ}, \alpha_{IJ}, B_{IJ}^{(n)}, \beta_{IJ}^{(n)}$ は I, J によって決まる定数である. w_{IJ} は重み関数であり,

$$w_{IJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq r_{IJ}^{\text{min}}) \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(\pi \frac{r_{ij} - r_{IJ}^{\text{min}}}{r_{IJ}^{\text{max}} - r_{IJ}^{\text{min}}} \right) & (r_{IJ}^{\text{min}} < r_{ij} < r_{IJ}^{\text{max}}) \\ 0 & (r_{IJ}^{\text{max}} \leq r_{ij}) \end{cases} \quad (2.53)$$

と表され, 原子間距離 r_{ij} によってポテンシャルエネルギーが生じる範囲を定めている.

b_{ij} は結合角などの多体効果を考慮したボンドオーダー項であり, 以下のように表される.

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [p_{ij}^{\sigma\pi} + p_{ij}^{\sigma\pi} + \pi_{ij}^{\text{rc}} + \pi_{ij}^{\text{dh}}] \quad (2.54)$$

$p_{ij}^{\sigma\pi}, p_{ij}^{\sigma\pi}$ は共有結合を表しており,

$$p_{ij}^{\sigma\pi} = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} w_{IK}(r_{ik}) g_I(\cos \theta_{jik}) e^{\lambda_{jik}} + P_{ij}(N_{ij}^{\text{C}}, N_{ij}^{\text{H}}) \right]^{1/2} \quad (2.55)$$

と表される. θ_{jik} は原子 i を中心として原子 i, j, k のなす角度であり, g は θ_{jik} に依存した関数である. λ_{jik} は H-H 結合を考慮するための変数であり, C-C 結合のみの場合は 0 となる. P_{ij} は $N_{ij}^{\text{C}}, N_{ij}^{\text{H}}$ を変数とする 2 変数スプライン関数である. $N_{ij}^{\text{C}}, N_{ij}^{\text{H}}$ はそれぞれ原子 i に結合する原子 j 以外の炭素, 水素原子の数を表しており,

$$N_{ij}^{\text{C}} = \left(\sum_{k \neq i} \delta_{KC} w_{IK}(r_{ik}) \right) - \delta_{JC} w_{IJ}(r_{ij}) \quad (2.56)$$

$$N_{ij}^{\text{H}} = \left(\sum_{k \neq i} \delta_{KH} w_{IK}(r_{ik}) \right) - \delta_{JH} w_{IJ}(r_{ij})$$

と表される. δ_{IJ} は原子 i の種類が J であるときに 1, それ以外の場合に 0 となる.

π_{ij}^{rc} は $N_{ij}^{\text{C}}, N_{ij}^{\text{H}}, N_{ij}^{\text{conj}}$ を変数とする 3 変数スプライン関数であり, 共役系の効果を表す. ここで N_{ij}^{conj} は原子 i - j 間の結合の共役状態を表す指標である.

π_{ij}^{dh} は多重結合の回転を抑制する項であり,

$$\pi_{ij}^{\text{dh}} = T_{IJ}(N_{ij}, N_{ji}, N_{ij}^{\text{conj}}) \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} (1 - \cos^2 \omega_{kijl}) w_{IK}(r_{ik}) w_{JL}(r_{jl})$$

$$N_{ij} = N_{ij}^{\text{C}} + N_{ij}^{\text{H}} \quad (2.57)$$

$$\cos \omega_{kijl} = \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{ik}}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{ik}|} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jl}}{|\mathbf{r}_{ji} \times \mathbf{r}_{jl}|}$$

と表される. N_{ij} は原子 i に結合する原子 j 以外の原子の数, ω_{kijl} は原子 i, j, k, l のなす二面

角である。なお、上式の g , P_{ij} , π_{ij}^{rc} , T_{IJ} はメッシュデータとして与えられる。

2.4.2 AIREBO ポテンシャル

AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order)ポテンシャルは、REBO ポテンシャルに非共有結合相互作用を加えたもので、Stuart らによって提案された [35]。AIREBO ポテンシャルの系全体のエネルギーは、以下のように表される。

$$U_{\text{tot}} = \sum_i \sum_{j>i} \left[U_{ij}^{\text{REBO}} + U_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} U_{kijl}^{\text{tors}} \right] \quad (2.58)$$

U_{ij}^{REBO} は REBO ポテンシャルであり、共有結合を表す。Stuart らの REBO ポテンシャルは、Brenner らの REBO ポテンシャルと同じ式を用いているが、ボンドオーダー項を求める際に、Brenner らとは異なるメッシュデータを用いている。

U_{ij}^{LJ} は非共有結合相互作用であり、以下の式で表される、

$$U_{ij}^{\text{LJ}} = [1 + S(t_r(r_{ij})) S(t_b(b_{ij}^*)) - S(t_r(r_{ij}))] C_{ij} V_{IJ}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (2.59)$$

ここで V_{IJ}^{LJ} は Lennard-Jones ポテンシャルであり、

$$V_{IJ}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.60)$$

と表される。 $S(t)$ はスイッチング関数であり、

$$S(t) = \begin{cases} 1 & (t < 0) \\ 1 - t^2(3 - 2t) & (0 < t < 1) \\ 0 & (t > 1) \end{cases} \quad (2.61)$$

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{IJ}^{\text{LJmin}}}{r_{IJ}^{\text{LJmax}} - r_{IJ}^{\text{LJmin}}} \quad (2.61)$$

$$t_b(b_{ij}) = \frac{b_{ij} - b_{IJ}^{\text{LJmin}}}{b_{IJ}^{\text{LJmax}} - b_{IJ}^{\text{LJmin}}}$$

と表され、距離とボンドオーダーによって Lennard-Jones 項の重みを変化させる。このとき、 b_{ij} を用いるには原子間距離 r_{ij} が大きすぎるため、 $b_{ij}^* = b_{ij}|_{r_{ij}=r_{IJ}^{\text{min}}}$ を用いて U_{ij}^{LJ} を求める。また、 C_{ij} は

$$C_{ij} = 1 - \max\{w_{IJ}(r_{ij}), w_{IK}(r_{ik})w_{KJ}(r_{kj}), \forall k, w_{IK}(r_{ik})w_{KL}(r_{kl})w_{LJ}(r_{lj}), \forall k, l\} \quad (2.62)$$

と表され、原子 i, j が共有結合距離内、もしくは原子 1 つないし 2 つを介して共有結合で接続されているとき、Lennard-Jones 項の重みを 0 にする。

U_{kijl}^{tors} は原子間結合のねじれ(torsion)による安定性の変化を表すポテンシャルであり、

$$U_{kijl}^{\text{tors}} = w_{IK}(r_{ik})w_{IJ}(r_{ij})w_{JL}(r_{jl})V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) \quad (2.63)$$

$$V^{\text{tors}}(\omega_{kijl}) = \frac{256}{405} \epsilon_{KIJL} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{kijl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \epsilon_{KIJL}$$

と表される。 ω_{kijl} は原子 k, i, j, l のなす二面角、 ϵ_{KIJL} は原子 k, l の種類によって決まる定数である。

2.4.3 ADP モデル

ADP (Angular Dependent Potential) モデル [36]は, Mishin らによって提案された原子間ポテンシャルモデルであり, 原子埋め込み法 (Embedded Atom Method; EAM) をベースに角度依存項を付加したモデルである.

ADP において系のポテンシャルエネルギー U は, 以下のように与えられる.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} (\lambda_i^{\alpha\beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i \nu_i^2 \quad (2.64)$$

ここで, i, j は系内の原子を, α, β はデカルト座標系における方向成分 ($=x, y, z$) を表す.

第1項は二体間相互作用であり, 本研究では Vashishta ポテンシャル [37]と同様の形式で

$$\Phi_{ij}(r) = \psi \left(\frac{r - r_c}{h_\Phi} \right) \left[\frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} e^{-\frac{r}{\lambda}} - \frac{D_{ij}}{2r^4} e^{-\frac{r}{\xi}} - \frac{W_{ij}}{r^6} \right] \quad (2.65)$$

とした. Z_i は原子 i の電荷, $H, \eta, \lambda, D, \xi, W, h_\Phi$ はポテンシャルパラメータである. 右辺の各項は, 左から立体反発相互作用, クーロン相互作用, 双極子相互作用, ファンデルワールス相互作用をそれぞれ表す. $\psi(x)$ はスムージング関数であり, 本研究では以下の形式で表される.

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{x^4}{1+x^4} & (x < 0) \\ 0 & (x \geq 0) \end{cases} \quad (2.66)$$

この関数によって, ポテンシャル関数は, カットオフ半径 r_c 内外でスムーズに接続される.

第2項は, 多体間の原子の埋込エネルギーであり,

$$F_i(\bar{\rho}_i) = F_0 + \frac{1}{2} F_2 (\bar{\rho}_i - 1)^2 + \sum_{n=1}^3 p_n (\bar{\rho}_i - 1)^{n+2} \quad (2.67)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$$

$$\rho(r) = \psi \left(\frac{r - r_c}{h_\rho} \right) [A_0 (r - r_0)^y e^{-\gamma(r-r_0)} (1 + B_0 e^{-\gamma(r-r_0)}) + C_0]$$

と表される. ρ は電荷密度であり, $F_0, F_2, p_1, p_2, p_3, A_0, B_0, C_0, r_0, y, \gamma, h_\rho$ はポテンシャルパラメータである.

第3, 4, 5項は, 角度依存の多体間相互作用であり, 以下のように表される.

$$\mu_i^\alpha = \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha \quad (2.68)$$

$$u(r) = \psi \left(\frac{r - r_c}{h_u} \right) \left[d_1 \exp(-\delta_1 r) + \frac{d_2}{r^{\delta_2}} \cos(k_u r + \Phi_u) \right]$$

$$\lambda_i^{\alpha\beta} = \sum_{j \neq i} w_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad (2.69)$$

$$w(r) = \psi \left(\frac{r - r_c}{h_w} \right) \left[q_1 \exp(-\theta_1 r) + \frac{q_2}{r^{\theta_2}} \cos(k_w r + \Phi_w) \right]$$

$$\nu_i = \text{tr}(\lambda_i) = \sum_\alpha \lambda_i^{\alpha\alpha}$$

ここで, d_1 , d_2 , δ_1 , δ_2 , k_u , Φ_u , h_u 及び q_1 , q_2 , θ_1 , θ_2 , k_w , Φ_w , h_w はパラメータである。本研究で用いたパラメータ [10]を Table 2-1, Table 2-2 に示す。

Table 2-1 Optimised potential parameter in Φ , ρ and F for SiC [10].

Φ	$\lambda = 5.0 \text{ \AA}$	$\xi = 3.0 \text{ \AA}$	$Z_{\text{Si}} = +1.201 e$	$r_c = 6.0 \text{ \AA}$ $Z_{\text{C}} = -1.201 e$
		Si-Si	Si-C	C-C
H		9.47736×10^3	4.85416×10^2	2.06023×10^3
$D [e^2 \text{ \AA}^3]$		4.33908	6.42928	5.07436×10^1
$W [eV \text{ \AA}^6]$		9.93477×10^3	4.04042×10^1	1.80425×10^3
η		5.79915	1.30027×10^1	5.82483
$h_\Phi [\text{ \AA}]$		1.00000	1.00000	1.00000
		Si	C	
ρ	A_0	4.94360×10^{-1}	1.82438×10^6	
	B_0	3.49164	1.69259×10^6	
	$C_0 [e]$	3.64429×10^{-3}	-8.00950×10^{-3}	
	$r_0 [\text{ \AA}]$	-5.81121×10^{-1}	-2.79864×10^{-1}	
	y	-3.02545	-7.35954×10^1	
	$\gamma [\text{ \AA}^{-1}]$	1.17982×10^{-1}	3.53711×10^1	
	$h [\text{ \AA}]$	9.80260×10^{-1}	1.09605	
F	$F_0 [eV]$	-9.53952×10^1	7.04072×10^1	
	$F_2 [eV/e^2]$	4.97571×10^2	-5.70471×10^2	
	$p_1 [eV/e^3]$	2.80972×10^2	-3.41716×10^2	
	$p_2 [eV/e^4]$	1.88183×10^2	-1.63823×10^2	
	$p_3 [eV/e^5]$	6.14069×10^1	-3.41518×10^1	

Table 2-2 Optimised potential parameter in u and w for SiC [10].

		Si-Si	Si-C	C-C
u	$d_1 [\sqrt{eV}/\text{ \AA}]$	3.40025×10^2	-1.62211×10^2	-4.64398
	$\delta_1 [\text{ \AA}^{-1}]$	1.37702	1.31388	1.26013
	d_2	-2.38453×10^2	-6.84665×10^1	-1.78027
	δ_2	2.64889	2.00345	3.20472
	$k_u [\text{rad}/\text{ \AA}]$	2.19758×10^{-1}	1.98302×10^{-1}	-2.56037
	$\Phi_u [\text{rad}]$	-5.81090	3.68638	-2.18407
	$h_u [\text{ \AA}]$	4.35498	5.01690	7.86316×10^{-1}
w	$q_1 [\sqrt{eV}/\text{ \AA}^2]$	1.96263×10^{-1}	5.84860×10^1	7.21939×10^{-1}
	$\theta_1 [\text{ \AA}^{-1}]$	8.53847×10^{-1}	9.99237×10^{-1}	8.65602×10^{-1}
	q_2	4.80437	-1.41085×10^2	3.49893×10^{-2}
	θ_2	5.30506	3.39920	9.96950×10^{-2}
	$k_w [\text{rad}/\text{ \AA}]$	-4.37454	4.69436×10^{-1}	-3.06236
	$\Phi_w [\text{rad}]$	2.65771	-1.95328	5.09783×10^{-2}
	$h_w [\text{ \AA}]$	4.29115×10^{-1}	5.02176	2.47945

2.4.4 ダイポールポテンシャル

ダイポールポテンシャル [38]は, Tangney と Scandolo によって提唱されたポテンシャル関数であり, 原子内部のダイポールモーメントを内部自由度として直接取り入れることにより, 原子内分極を表現する. ダイポールポテンシャルのイメージ図を Fig. 2.3 に示す. 本研究では, Tangney と Scandolo のモデルを発展させた, Beck らのダイポールポテンシャル [39]を用いた. このときポテンシャルエネルギーは, 以下のように表される.

$$U_{\text{tot}} = \sum_{i,j} (U_{ij}^{\text{qq}} + U_{ij}^{\text{qd}} + U_{ij}^{\text{dd}} + U_{ij}^{\text{SR}}) + \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2\alpha_i}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{ij}^{\text{qq}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\ U_{ij}^{\text{qd}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^2} \left[q_i \left(\mathbf{p}_j \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) - q_j \left(\mathbf{p}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] (1 + f_{ij}(r_{ij})) \\ f_{ij}(r_{ij}) = c_{ij} \sum_{k=0}^4 \frac{(b_{ij} r_{ij})^k}{k!} \exp(-b_{ij} r_{ij}) \\ U_{ij}^{\text{dd}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j - 3 \left(\mathbf{p}_j \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \left(\mathbf{p}_i \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] \\ U_{ij}^{\text{SR}} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij} \left(\frac{\rho_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \end{array} \right. \quad (2.70)$$

U_{ij}^{qq} , U_{ij}^{qd} , U_{ij}^{dd} は, それぞれモノポール間, モノポール - ダイポール, ダイポール間の相互作用を表す. U_{ij}^{SR} は近距離相互作用であり, Beck らは Morse-stretch 型ポテンシャルを用いているが, 本研究ではバッキンガムポテンシャルを用いた. q_i , \mathbf{p}_i , α_i は, 原子 i の電荷, ダイポールモーメント, 分極率である. $b_{ij}, c_{ij}, A_{ij}, C_{ij}, \rho_{ij}$ はポテンシャルパラメータ, ϵ_0 は真空の誘電率である. クーロン力の計算には Wolf の方法 [40]を用いた. \mathbf{p}_i は

$$\mathbf{p}_i^{m+1} = \alpha_i \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{p}_j^m, \mathbf{r}_j\}_{j \neq i}) + \mathbf{p}_i^{\text{SR}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{p}_j^m, \mathbf{r}_j\}_{j \neq i}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \left(\frac{q_j \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{\mathbf{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{r_{ij}^3} \left(\mathbf{p}_j \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \\ \mathbf{p}_i^{\text{SR}} = \frac{\alpha_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{q_j \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} f_{ij}(r_{ij}) \end{array} \right. \quad (2.71)$$

で与えられ, 電場 \mathbf{E} とともに自己無撞着に求められる. m は自己無撞着計算のステップ数である. なお, 自己無撞着計算後は, 以下の等式が成り立つ.

$$\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i^{\text{SR}}}{\alpha_i} - \mathbf{E}(\mathbf{r}_i, \{\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_j\}_{j \neq i}) = \mathbf{0} \quad (2.72)$$

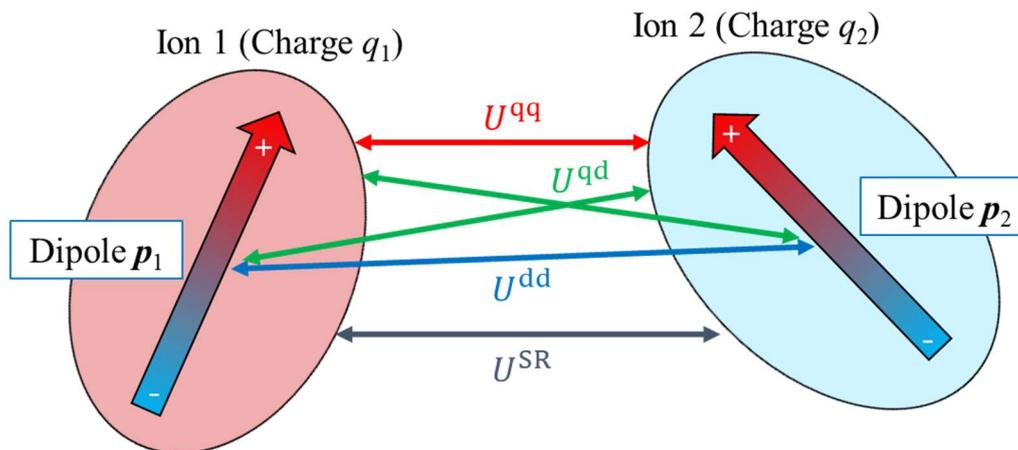


Fig. 2.3 Schematic image of dipole potential.

2.4.5 シェルモデルポテンシャル

シェルモデルポテンシャルは、各原子（イオン）をばねでつながれた2つの粒子（コア粒子とシェル粒子）として扱うことで、原子の電子分極を表現する。シェルモデルポテンシャルの様式図を Fig. 2.4 に示す。シェルモデルポテンシャルにおいて、系のポテンシャルエネルギーは、以下の式で表される。

$$U_{\text{tot}} = \sum_{i,j} (U_{ij}^{\text{LR}} + U_{ij}^{\text{SR}}) + \sum_I U_I^{\text{CS}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{ij}^{\text{LR}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\ U_{ij}^{\text{SR}} = \left[A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - C_{ij} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6 \right] f_c(r_{ij}) \\ f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} \leq R_{c1}) \\ \frac{1}{2} \cos\left(\frac{r_{ij} - R_{c1}}{R_{c2} - R_{c1}}\right) \pi + \frac{1}{2} & (R_{c1} \leq r_{ij} \leq R_{c2}) \\ 0 & (R_{c2} \leq r_{ij}) \end{cases} \\ U_I^{\text{CS}} = \frac{1}{2} k_{2I} \check{r}_I^2 + \frac{1}{24} k_{4I} \check{r}_I^4 \end{array} \right. \quad (2.73)$$

U_{ij}^{LR} , U_{ij}^{SR} , U_I^{CS} は、それぞれ長距離相互作用（クーロン相互作用）、短距離相互作用（バッキングラムポテンシャル）、コア - シェル間結合を表している。 q_i は粒子 i の電荷、 \check{r}_I は原子 I のコア - シェル間距離、 $k_{2I}, k_{4I}, A_{ij}, C_{ij}, \rho_{ij}$ はポテンシャルパラメータ、 ϵ_0 は真空の誘電率である。短距離相互作用は、カットオフ距離 R_{c1}, R_{c2} の間で、カットオフ関数 $f_c(r_{ij})$ によって、滑らかにカットオフ半径外と接続される。本研究では Shimada らのポテンシャルパラメータ [41] を用いた。また、クーロン力の計算には Ewald の方法 [42] を用いた。Table 2-3 にポテンシャルパラメータを示す。

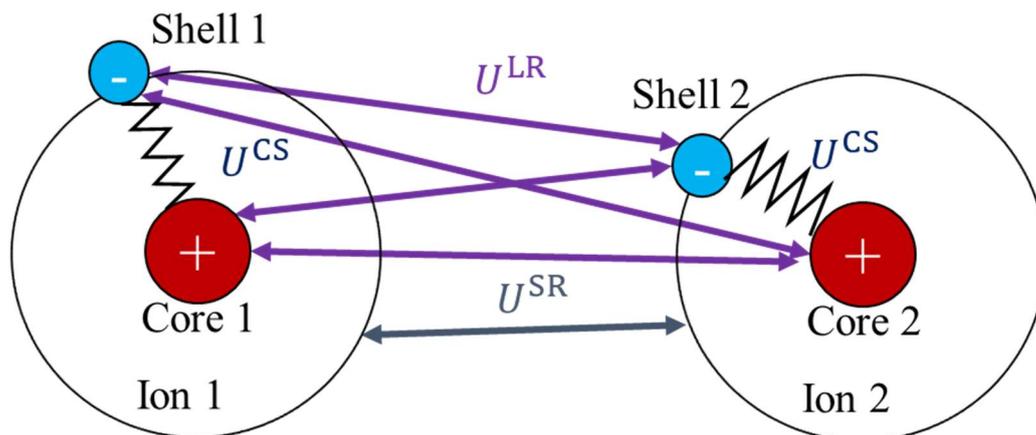


Fig. 2.4 Schematic image of shell model potential.

Table 2-3 Shell model potential parameter set for PbTiO_3 [41].

Cut-off radius $R_{c1} = 6 \text{ \AA}$, $R_{c2} = 8 \text{ \AA}$.

	Pb	Ti	O	
$X [e]$	+5.49586	+19.36901	+2.54843	
$Y [e]$	-3.63322	-16.27952	-4.19917	
$k_2 [\text{eV/\AA}]$	154.8713	8829.4096	180.9134	
$k_4 [\text{eV/\AA}]$	22416.67	1928581.70	6945.78	
	Pb-O	Ti-O	O-O	Pb-Ti
$A [\text{eV}]$	2538.4110	2555.2075	1698.6653	387.7316
$\sigma [\text{\AA}]$	0.300698	0.278391	0.271756	0.394957
$C [\text{eV}\text{\AA}^6]$	2.61676	2.25557	61.84354	223.24409

2.4.6 クーロン力の計算

原子間のクーロン相互作用

$$U_{\text{coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.74)$$

は収束が遅いため、精度を良くするためには、非常に大きなカットオフ距離を設ける必要があり、膨大な計算コストが必要となる。クーロン相互作用を効率よく計算する方法として、Ewaldの方法とWolfの方法がある。

Ewaldの方法

Ewaldの方法 [42]は、クーロン相互作用を実空間で収束が速い部分と、逆格子空間で収束が速い部分に分解する。分解には、誤差関数 $\text{erf}(x)$ と相補誤差関数 $\text{erfc}(x)$

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \\ \operatorname{erfc}(x) &= 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \end{aligned} \quad (2.75)$$

がよく用いられる。このとき、クーロンポテンシャルのエネルギーは、以下のように分解される。

$$\begin{aligned} U_{\text{coulomb}} &= U_{\text{real}} + U_{\text{wave}} - U_{\text{self}} \\ \left\{ \begin{aligned} U_{\text{real}} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}\mathbf{n}|} \\ U_{\text{wave}} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{n}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erf}(\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{L}\mathbf{n}|} \\ U_{\text{self}} &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \lim_{|\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow 0} \frac{\operatorname{erf}(\alpha|\mathbf{r}_{ij}|)}{|\mathbf{r}_{ij}|} \end{aligned} \right. \quad (2.76) \end{aligned}$$

ここで、 \mathbf{L} は計算セルを表すマトリクス、 \mathbf{n} は周期境界条件におけるレプリカセルの位置を表す整数ベクトル、 α は収束の速さを決めるパラメータである。第1項 U_{real} は、実空間で収束が速いため、カットオフ法を用いて計算する。第2項 U_{wave} は、格子の周期性を持つことから、フーリエ級数展開を用いて以下のように変形できる。

$$U_{\text{wave}} = \frac{1}{2} \frac{4}{|\det \mathbf{L}|} \sum_i \sum_j \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \quad (2.77)$$

ここで、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 $\det \mathbf{L}$ は \mathbf{L} の行列式 (=セルの体積) である。第3項 U_{self} は、以下のように変形できる。

$$U_{\text{self}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.78)$$

Ewald の方法は、全方向周期境界条件とセル内の電気的中性を前提としており、また、計算量は $O(N^2)$ である。

Wolf の方法

Wolf の方法 [40] では、Fig. 2.5 のようにカットオフ半径 r_c を半径とする球面上に電荷を配置することで、電気的中性条件を達成する。このときポテンシャルエネルギーは、以下のように表される。

$$\begin{aligned} U_{\text{coulomb}} &= U_{\text{tot}} - U_{\text{tot}}^{\text{neutral}} \\ \left\{ \begin{aligned} U_{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_c} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\ U_{\text{tot}}^{\text{neutral}} &= \lim_{r_{ij} \rightarrow r_c} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j, r_{ij} < r_c} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \end{aligned} \right. \quad (2.79) \end{aligned}$$

ここで、Ewald の方法と同様、 $\operatorname{erf}(x)$ を用いて関数を分離する。

$$U_{\text{coulomb}} = U_{(1)}^{\text{tot}} + U_{(2)}^{\text{tot}} - U_{\text{tot}}^{\text{neutral}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 U_{(1)}^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_c} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \\
 U_{(2)}^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j, r_{ij} < r_c} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \\
 U_{\text{tot}}^{\text{neutral}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_c} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{2r_c} \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0}
 \end{array} \right. \quad (2.80)$$

Wolfらは適切な α 及び r_c を設定することで、 $U_{(2)}^{\text{tot}}$ の影響が無視できることを示した [40]. したがって、Wolfの方法においてクーロンポテンシャルエネルギーは、以下のように表される.

$$U_{\text{coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i, r_{ij} < r_c} q_i q_j \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} \right) - \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} + \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{2r_c} \right) \sum_i q_i^2 \quad (2.81)$$

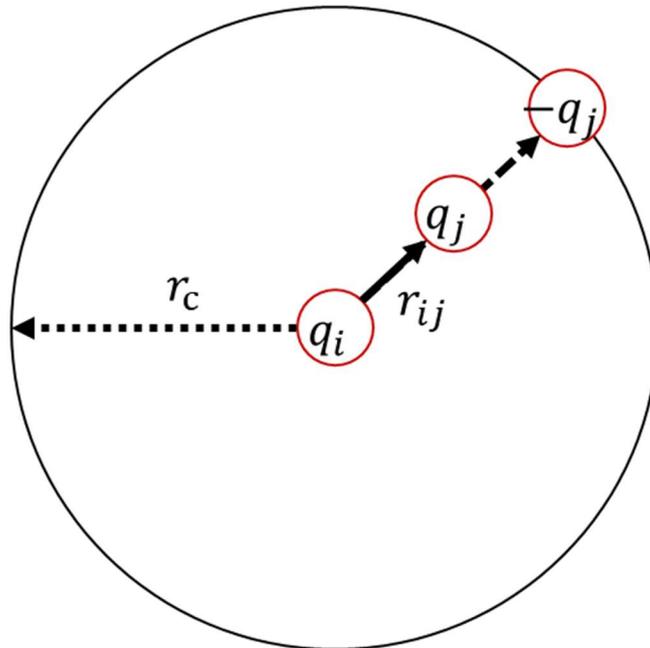


Fig. 2.5 Schematic image of Wolf's charge neutralization.

2.4.7 ポテンシャルフィッティング

Fig. 2.6 にパラメータ最適化の大まかな流れを示す。まず、フィッティング対象であるリファレンスデータを用意する。本研究ではリファレンスデータとして、第一原理計算から得られた力、エネルギー、応力を用いた。なお、第一原理計算には VASP [43]を用いた。次に、ポテンシャルパラメータの最適化を行う。本研究ではパラメータ最適化に *potfit* パッケージ [44]を用いた。パラメータの評価関数には Force-Matching 法 [45]を、最適化アルゴリズムには遺伝的アルゴリズム [46]を採用した。

Force-Matching 法

Force-Matching 法において、評価関数 Z は以下のように与えられる。

$$Z(\boldsymbol{\xi}) = \sum_{k \in R_F} w_k |\mathbf{F}_k(\boldsymbol{\xi}) - \mathbf{F}_k^0|^2 + \sum_{l \in R_E} u_l (E_l(\boldsymbol{\xi}) - E_l^0)^2 + \sum_{m \in R_S} v_m (S_m(\boldsymbol{\xi}) - S_m^0)^2 \quad (2.82)$$

$\boldsymbol{\xi}$ はパラメータセット、 R_F , R_E , R_S はリファレンスデータのセット、 w_k, u_l, v_m はそれぞれ力、エネルギー、応力の重みである。 $F_k(\boldsymbol{\xi}), E_l(\boldsymbol{\xi}), S_m(\boldsymbol{\xi})$ はそれぞれ $\boldsymbol{\xi}$ によって計算された物理量であり、 F_k^0, E_l^0, S_m^0 はそれぞれリファレンスデータの物理量である。これらのパラメータから、評価関数 Z を求め、 Z を最小化するようパラメータ $\boldsymbol{\xi}$ を最適化する。Force-Matching 法では力をフィッティングするため、リファレンスデータの再現性の良いポテンシャルを構築することができる。

遺伝的アルゴリズム

遺伝的アルゴリズムは、生物の進化を模倣して作られたアルゴリズムであり、解（ここではパラメータセット）を生物個体として考え、個体集団の世代交代を繰り返すことで、最も優秀な個体（最適解）を探索するものである。遺伝的アルゴリズムの処理手順は、以下のようなになる。

1. 初期集団の生成。一般には決められた個体数をランダムに生成する。
2. 適応度の評価。評価関数を用いて各個体の優劣を評価する。
3. 選択。基本的には評価が高い個体ほど生存しやすくする。
4. 交叉。選択された個体群（親）を基に、個体間で解の一部を入れ替えることで、新たな個体集団（子）を生成する。
5. 突然変異。ある確率で解（個体）の一部を別の値に変えることによって、集団の多様性を維持し、解が局所最適解に陥ることを防ぐ。
6. 終了条件を満たすまで 2~5 を繰り返す。

遺伝的アルゴリズムは、解空間の構造が不明で優れた解法が見つからない、かつ、全探索が不可能なほど解空間が広大な問題に有効である。

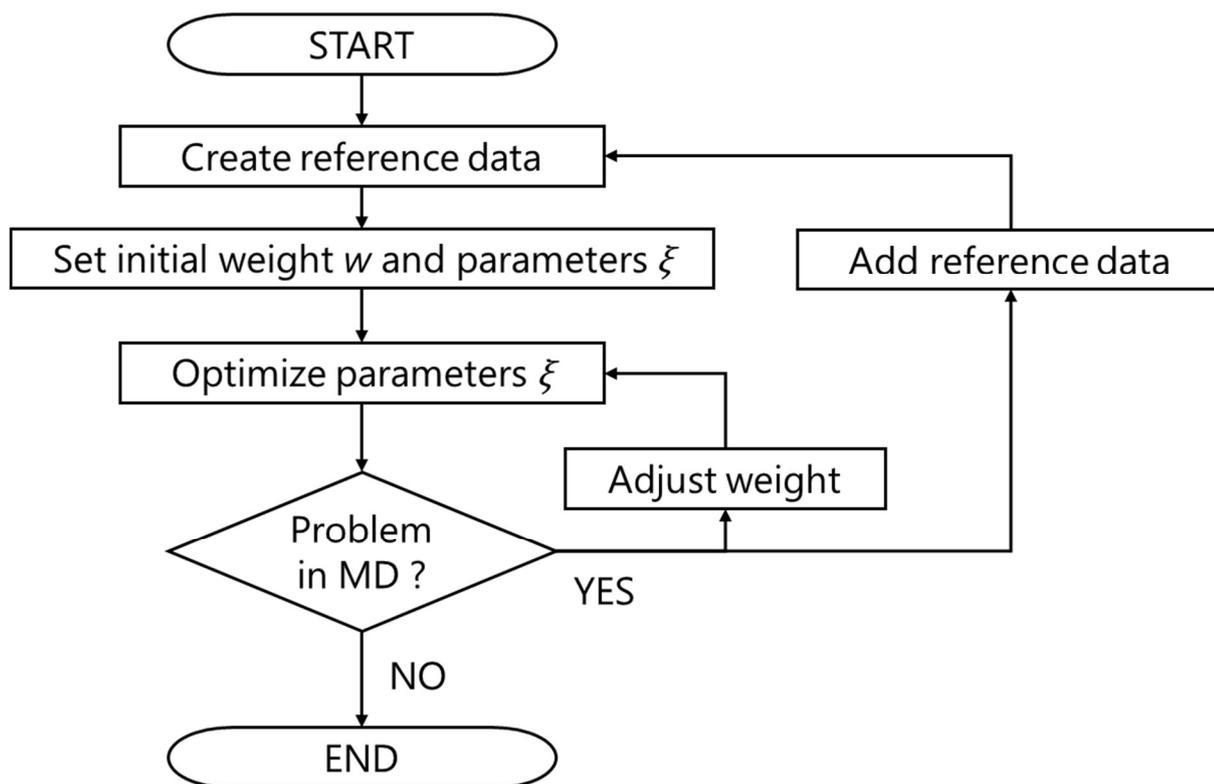


Fig. 2.6 Flowchart of potential optimization procedure.

最後に、MD 計算を行い、ポテンシャル関数の妥当性を検証する。この際、原子配置や格子定数などの誤差が許容範囲外であるとか、想定外の安定構造が出現するなどの問題が発生した場合は、リファレンスデータの重みを変化させたり、リファレンスデータを追加するなどして、さらなる最適化を目指す。

2.5 原子構造不安定解析 (ASI 解析)

2.5.1 系の自由度の数

ASI 解析 [13] を分子動力学の枠組みを用いて行う場合、一般に構造の自由度 M は $3N$ (ただし自由並進回転を含む) であり、境界条件によっては、計算セルをなすベクトルも自由度に含まれる。例えば、 z 軸方向のみ周期境界条件を課し、系に応力制御を加えた場合、自由度が 1 増える。また、シェルモデルポテンシャルのように原子以外の自由度が存在する場合は、さらに自由度が増える。例えばシェルモデルポテンシャルでは、さらに $3N$ 増える。

2.5.2 不安定変形の開始条件

ASI 解析は、系の全自由度に対するヘッシアンの固有値問題を解くことにより、任意の外力を受ける構造の不安定変形開始条件を厳密に評価する手法である。

構造体のポテンシャルエネルギー U は、構造体の M 個の自由度 $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ の関数として

$$U = U(\mathbf{R}) \quad (2.83)$$

と表される。ここで、系の温度が絶対零度、かつ、一定の外力のもと構造体内の各原子が安定位置に存在すると仮定する。このとき、系の全エネルギー Π は、ポテンシャルエネルギー U と外力による仕事 W の和として

$$\Pi = U + W \quad (2.84)$$

と表される。自由度 \mathbf{R} の微小変化 $\delta\mathbf{R}$ に対し、全エネルギー Π をテイラー展開すると

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}) = \Pi(\mathbf{R}) &+ \sum_{m=1}^M \frac{\partial U}{\partial R_m} \delta R_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \frac{\partial^2 U}{\partial R_m \partial R_n} \delta R_m \delta R_n + \dots \\ &+ \sum_{m=1}^M \frac{\partial W}{\partial R_m} \delta R_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \frac{\partial^2 W}{\partial R_m \partial R_n} \delta R_m \delta R_n + \dots \end{aligned} \quad (2.85)$$

と書ける。構造体が平衡状態にあると仮定すると

$$\sum_{m=1}^M \frac{\partial U}{\partial R_m} \delta R_m + \sum_{m=1}^M \frac{\partial W}{\partial R_m} \delta R_m = 0 \quad (2.86)$$

が成り立つ。また外力一定の条件から

$$\frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \frac{\partial^2 W}{\partial R_m \partial R_n} \delta R_m \delta R_n = 0 \quad (2.87)$$

が成り立つ。したがって、3次以上の微小項を無視すると、 $\delta\mathbf{R}$ に対する系の全エネルギーの変化 δI は

$$\delta I \equiv \Pi(\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}) - \Pi(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \frac{\partial^2 U}{\partial R_m \partial R_n} \delta R_m \delta R_n \quad (2.88)$$

と書ける。ここで、ヘッセ行列（ヘッシアン） \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1M} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{M1} & A_{M2} & \dots & A_{MM} \end{bmatrix} \quad (2.89)$$

$$A_{mn} \equiv \frac{\partial^2 U}{\partial R_m \partial R_n} \quad (m, n = 1, \dots, M)$$

を導入する。 \mathbf{A} を用いると、 δI は

$$\delta I = \frac{1}{2} (\delta\mathbf{R})^T \mathbf{A} (\delta\mathbf{R}) \quad (2.90)$$

と書ける。 \mathbf{A} の固有値を小さい方から $\eta_1, \dots, \eta_i, \dots, \eta_M$ 、対応する固有ベクトルを $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_i, \dots, \mathbf{p}_M$ とすると、 \mathbf{A} は

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}_1^T \\ \vdots \\ \mathbf{p}_M^T \end{pmatrix} \mathbf{A} (\mathbf{p}_1 \quad \dots \quad \mathbf{p}_M) = \begin{bmatrix} \eta_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \eta_M \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

と対角化できる. また, \mathbf{A} が実対称行列であることから

$$\mathbf{p}_m \cdot \mathbf{p}_n = \delta_{mn} \quad (2.92)$$

を満たすため, 固有ベクトルは, M 次元ベクトル空間の正規直行基底となる. したがって, $\delta\mathbf{R}$ は固有ベクトルの線形結合として,

$$\delta\mathbf{R} = \sum_{i=1}^M \alpha_i \mathbf{p}_i \quad (2.93)$$

と表すことができる. このとき, δI は

$$\delta I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \alpha_i^2 \eta_i \quad (2.94)$$

と書ける.

$\eta_1 > 0$ ならば, 任意の微小変位 $\delta\mathbf{R}$ に対し, $\delta I > 0$ となり, 系は安定である. 一方, $\eta_1 \leq 0$ かつ $\alpha_1 > 0$ ならば, \mathbf{p}_1 方向の変位に対し $\delta I \leq 0$ となり, 系は \mathbf{p}_1 方向に不安定変形を起こす. 安定時と不安定時のイメージ図を Fig. 2.7 に示す. このとき, \mathbf{p}_1 を不安定モードと呼ぶ. ただし, 自由並進・自由回転に相当するモードについては, 固有値が必ず0となるため, ここでは無視する.

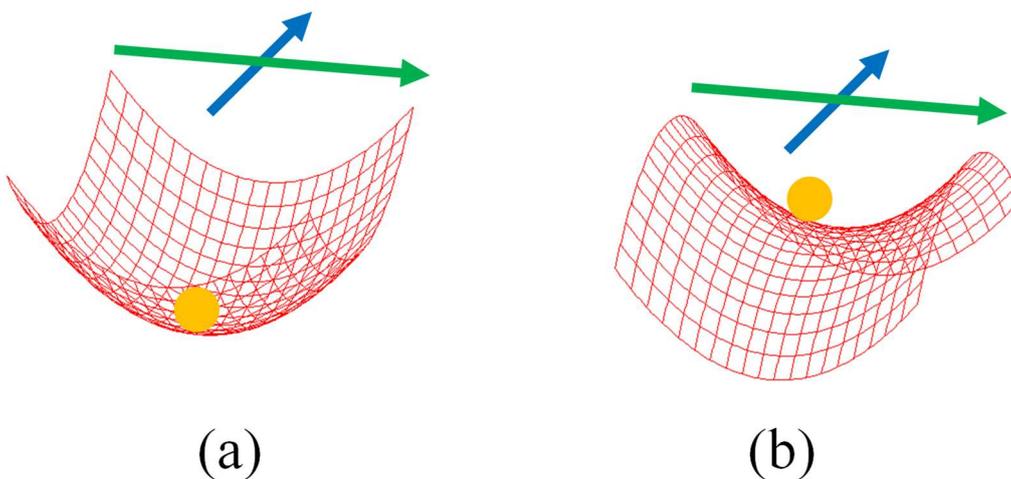


Fig. 2.7 Schematic image of atom (orange), energy curve (red surface) and eigenvector (blue and green vector). Eigenvalue is curvature of direction of blue or green vector. (a) when all eigenvalues are positive. (b) when one eigenvalue is negative.

第3章 圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性

3.1 はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) は、優れた特性を持つナノ構造体の一つである。CNT の特徴として、特異な座屈変形が発生する可能性があるということがあげられる。例えば、Shima らは多層 CNT に静水圧を負荷することによって、CNT に特異な皺状変形が発現することを連続体シェル理論に基づき予測した [8]。さらに、CNT は変形に伴い電気特性が変化することが指摘されている。例えば、Hung らは単層 CNT の熱電特性がバンドギャップに依存することを Tight-binding 法を用いて明らかにし、その関係を定式化した [47]。Charlier らは欠陥を用いて異なる径の CNT を接続し、その電気特性の変化を明らかにした [48]。また、Umeno らは単層 CNT を径方向につぶすことによって、CNT の電気特性が半導体から金属へ変化することを明らかにした [11]。加えて、Yang らは軸方向の引張圧縮変形によりバンドギャップエネルギーが変化することを Tight-binding 法を基に理論的に示し [49]、Zhang らは第一原理計算を用いてその現象を明らかにした [50]。近年 NEMS 分野において、材料の座屈変形に伴う形状変化や電子状態などの変化を積極的に利用することで、新たなデバイスの創製を試みるという研究 [7]が注目されていることから、CNT の座屈変形を新規デバイスに応用することが期待されている。

CNT の座屈現象の理解は、その機械的特性を理解するだけでなく、上に述べた CNT の特異な性質を利用した NEMS デバイスを作製するうえで非常に重要である。多層 CNT については、Yap らが原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いて多層 CNT の軸方向座屈実験を行った [51]など、実験的にその座屈メカニズムを検証することができる。一方で、単層 CNT の軸方向圧縮については、実験が難しく、そのメカニズムの詳細を数値解析の観点から明らかにする必要がある。例えば、Ansari らは多層 CNT の軸方向座屈特性の温度に対する変化を Donnell のシェル理論に基づき明らかにした [52]。しかし、ナノ構造体の座屈は、マクロ構造体の座屈とは異なるメカニズムで起きている可能性や、CNT のカイラリティや構造の離散性といった、連続体理論では記述できない要素が座屈メカニズムに影響している可能性がある。したがって、それらを考慮することができる原子レベルシミュレーションの観点から、その詳細を解明する必要がある。例えば、Safaei らは第一原理計算に基づく原子間ポテンシャルを作成し、多層 CNT の座屈挙動解析を行い、層数とカイラリティが座屈特性に影響していることを明らかにした [53]。しかし、MD 計算だけでは座屈変形の詳細なメカニズムを解明することはできない。チューブ材料の座屈メカニズムを記述する理論として、Flügge のシェル理論 [54]や、それを簡易化した Donnell のシェ

ル理論がある。しかし、これらの理論は連続体理論に基づいているため、厚さやヤング率といった材料パラメータを定義することが難しい CNT に適用した場合、厳密性に欠けると考えられるため、ASI 解析を用いて座屈メカニズムを明らかにする必要がある。

本研究では、様々なサイズの CNT に対して MD 法を用いた圧縮解析を行い、さらに ASI 解析を用いて、ヘッシアン固有モードの挙動を確認した。ASI 解析の結果と Flügge の座屈理論との比較を行い、CNT のどの要素が座屈メカニズムに影響するのかを検討する。また、座屈に伴う電子状態の変化についても、DFTB を用いて検討する。さらに、静水圧を受ける多層 CNT の径方向座屈についても、その座屈メカニズムとともに特異な座屈変形が発生するかを検討する。

3.2 CNT の座屈解析

3.2.1 カイラルベクトル

単層 (Single-Walled; SW) CNT は、グラフェンシートを巻いた構造となっており、このとき SWCNT をちょうど 1 周するベクトルをとることができる。このベクトルをカイラルベクトルと呼び、カイラルベクトル C_h は、以下のように表される。

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (3.1)$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ は 2 次元六角格子の基本並進ベクトルである。Fig. 3.1 にイメージ図を示す。カイラルベクトルを指数化した (n, m) をカイラル指数と呼び、カイラル指数によって SWCNT の構造は一義的に定まる。このとき、CNT の半径 R は、 (n, m) を用いて

$$R = \frac{a}{2\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (3.2)$$

$$a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$$

と表される。特に、カイラル指数が $(n, 0)$ の CNT を zigzag CNT, (n, n) のナノチューブを armchair CNT と呼び、その他の場合を chiral CNT と呼ぶ。

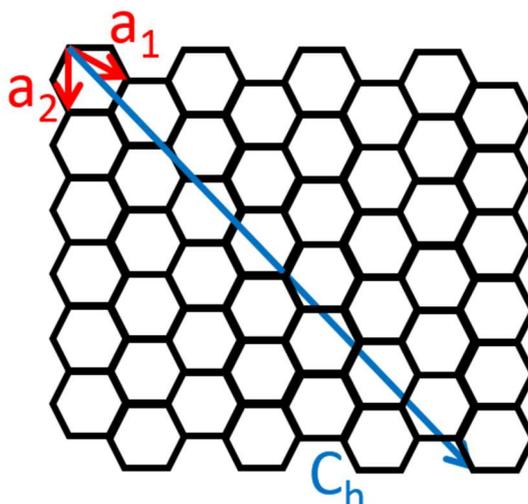


Fig. 3.1 honeycomb lattice and chiral vector

3.2.2 Flügge の座屈理論

半径 R , 長さ L , 厚さ H の薄肉円筒における Flügge の座屈理論の基礎式 [54] は, 以下のよう表される.

$$\begin{aligned}
 & \frac{E}{R^2(1-\nu^2)} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{1+\nu}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi \partial \theta} - \nu \frac{\partial w}{\partial \xi} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{h^2}{12} \left(\frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^3 w}{\partial \xi^3} - \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^3 w}{\partial \xi \partial \theta^2} \right) \right\} - \frac{E\varepsilon}{R^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \\
 & \frac{E}{R^2(1-\nu^2)} \left\{ \frac{1+\nu}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \theta} + \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} + \frac{\partial w}{\partial \theta} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{h^2}{12} \left(\frac{3(1-\nu)}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} - \frac{3-\nu}{2} \frac{\partial^3 w}{\partial \xi^2 \partial \theta} \right) \right\} - \frac{E\varepsilon}{R^2} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} = \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \\
 & \frac{E}{R^2(1-\nu^2)} \left\{ \nu \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \theta} - w - \frac{h^2}{12} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial \xi^3} - \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^3 u}{\partial \xi \partial \theta^2} + \frac{3-\nu}{2} \frac{\partial^3 v}{\partial \xi^2 \partial \theta} + \frac{\partial^4 w}{\partial \xi^4} \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + 2 \frac{\partial^4 w}{\partial \xi^2 \partial \theta^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial \theta^4} + 2 \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} + w \right) \right\} - \frac{E\varepsilon}{R^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \xi^2} = \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

h は径厚比 H/R , l は細長比 L/R , ν はポアソン比, E はヤング率であり, 等方性材料を仮定している. また, u, v, w はそれぞれ微小要素の軸方向, 周方向, 径方向変位であり, ξ, θ はそれぞれ円筒座標系の軸方向, 周方向の座標変数である.

周期境界条件において, 各方向の変位 u, v, w は

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{u_{pq}} e^{i \frac{2\pi p}{l} \xi} e^{iq\theta} \\ -\overline{v_{pq}} e^{i \frac{2\pi p}{l} \xi} e^{iq\theta} \\ i \overline{w_{pq}} e^{i \frac{2\pi p}{l} \xi} e^{iq\theta} \end{pmatrix} \sin(\omega t) \tag{3.4}$$

と表される. ただし, p と q は整数であり, p は軸方向, q は周方向の振動モードの波数に対応する. ω は振動の角振動数である.

これらの式をまとめると, 以下のよう書くことができる.

$$\begin{aligned}
 & \frac{E}{R^2(1-\nu^2)} \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \overline{u_{pq}} \\ \overline{v_{pq}} \\ \overline{w_{pq}} \end{pmatrix} = \left(\frac{E\varepsilon}{R^2} \left(\frac{2\pi p}{l} \right)^2 + \rho \omega^2 \right) \begin{pmatrix} \overline{u_{pq}} \\ \overline{v_{pq}} \\ \overline{w_{pq}} \end{pmatrix} \\
 & \begin{cases} k_{11} = \left(\frac{2\pi p}{l} \right)^2 + \frac{1-\nu}{2} q^2 \left(1 + \frac{h^2}{12} \right) \\ k_{22} = q^2 + \frac{1-\nu}{2} \left(\frac{2\pi p}{l} \right)^2 \left(1 + \frac{h^2}{4} \right) \\ k_{12} = k_{21} = \frac{1+\nu}{2} \frac{2\pi p}{l} q \\ k_{13} = k_{31} = -\nu \frac{2\pi p}{l} - \frac{h^2}{12} \left(\left(\frac{2\pi p}{l} \right)^3 - \frac{1-\nu}{2} \frac{2\pi p}{l} q^2 \right) \\ k_{23} = k_{32} = -q \left(1 + \frac{3-\nu}{2} \frac{h^2}{12} \left(\frac{2\pi p}{l} \right)^2 \right) \end{cases} \tag{3.5}
 \end{aligned}$$

第3章 圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性

左辺は構造マトリクス，右辺第1項は外力項，第2項は振動項である．外力項と振動項の和は構造マトリクスの固有値であり，円筒の構造パラメータ及び振動モードによって定まる．振動項が0となる，すなわち角振動数が虚数となるひずみにおいて座屈が発生する．

Flügge 理論で用いる構造パラメータのうち，厚さ H とヤング率 E は，Fig. 3.2 に模式的に示すように，CNT の引張剛性 EH 及び曲げ剛性 D から求めた．半径 R の CNT を引っ張った時の力の変化 ΔF は，ひずみの変化 $\Delta\varepsilon$ を用いて

$$\Delta F = 2\pi REH\Delta\varepsilon \quad (3.6)$$

と書け，曲げによるグラフェンシートとのエネルギー差 ΔW は

$$\Delta W = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi R} \frac{D}{R^2} dx = \frac{EH^3}{12(1-\nu^2)} \frac{\pi}{R} \quad (3.7)$$

と書ける．Zigzag 型，armchair 型 CNT の R に対する $\Delta F/\Delta\varepsilon$ と ΔW の変化及び R に対する EH と D の変化を Fig. 3.3 に示す．

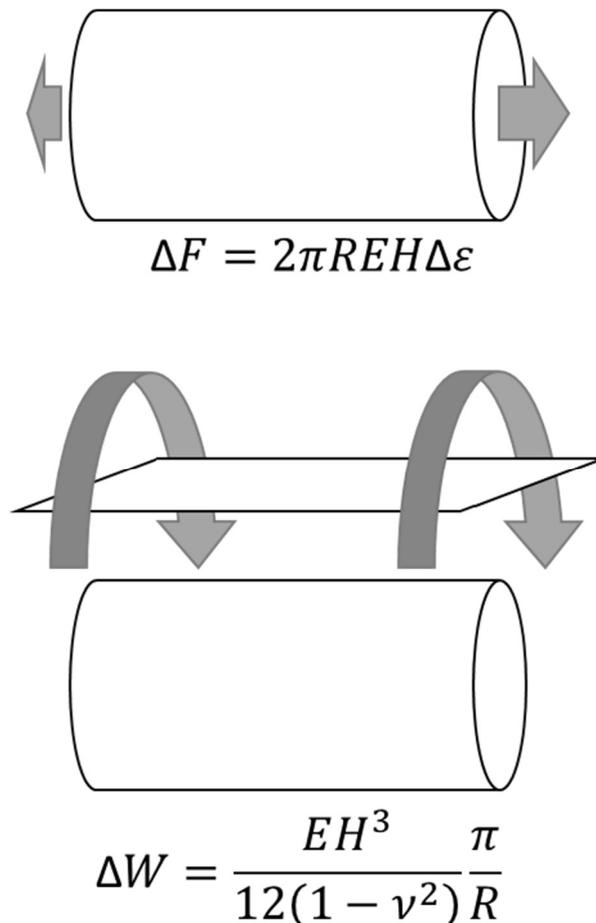


Fig. 3.2 Schematic illustrations of determination of thickness and Young's modulus of CNT wall to be used in the Flügge's formulation.

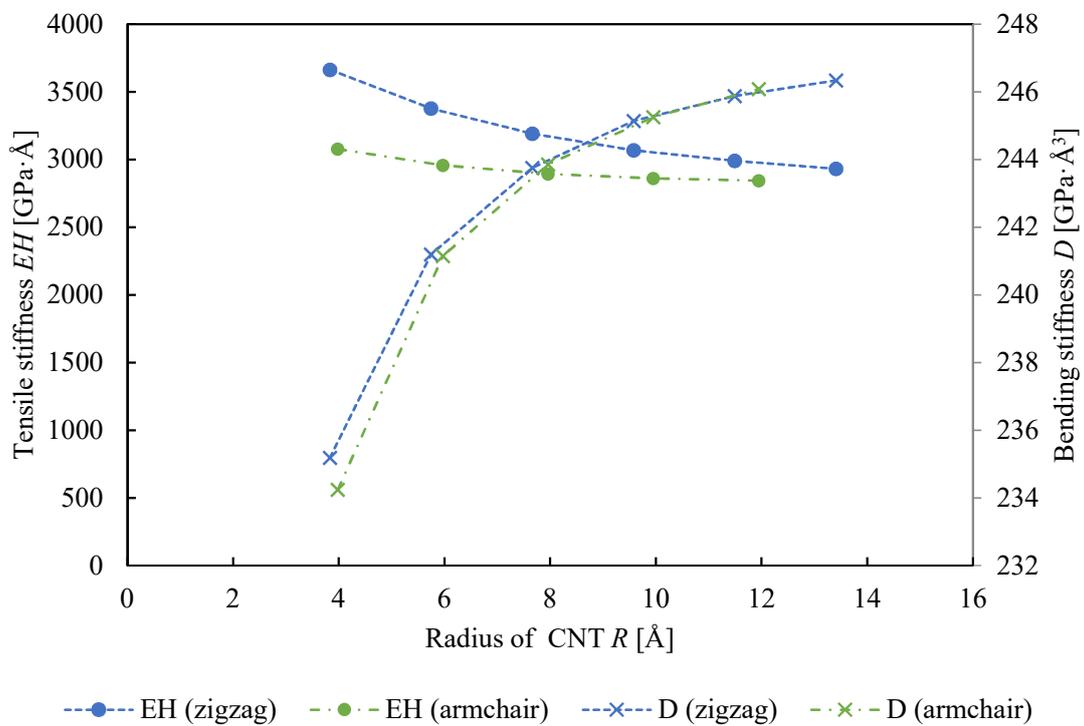
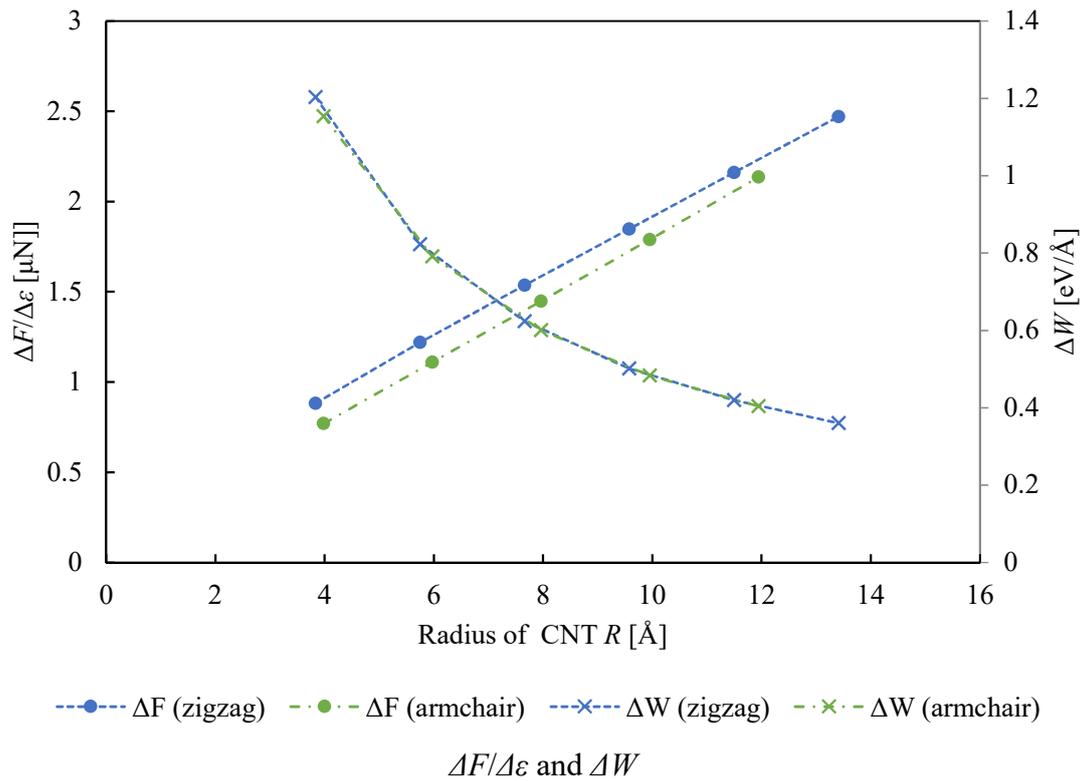


Fig. 3.3 Determination of tensile and bending stiffness for zigzag CNT.

3.2.3 計算モデル

本研究で用いた CNT モデルのパラメータを Table 3-1 に示す。CNT モデルに対して圧縮ひずみを与えたのち、速度スケーリング法を用いて温度 50 K で 10 fs の揺らぎを初期不整として与えた。その後、原子にかかる力の最大値が 1×10^{-7} eV/Å 以下になるまで構造緩和計算を行った。なお、ポテンシャル関数は REBO ポテンシャルを使用し、MD 計算及び ASI 解析のソフトウェアには MDSPASS2 [55]を用いた。

Table 3-1 Property of CNTs for MD.

(n, m)	R [Å]	L [Å]	(n, m)	R [Å]	L [Å]
Zigzag			Armchair		
(10, 0)	3.832	377.5, 251.7, 125.8	(6, 6)	3.982	242.3
(15, 0)	5.748	377.5, 251.7, 125.8	(12, 12)	7.964	242.3, 121.2
(20, 0)	7.663	503.5, 377.5, 251.7, 167.8, 125.8	(18, 18)	11.95	242.3
(25, 0)	9.579	377.5, 251.7, 125.8	Chiral		
(30, 0)	11.50	377.5, 251.7, 125.8	(2, 29)	11.51	252.1
(35, 0)	13.41	377.5, 251.7, 125.8	(7, 26)	11.54	252.7
(40, 0)	15.33	251.7	(12, 22)	11.44	250.7

3.2.4 ヘッシアン固有モードの形状

CNT の ASI 解析で確認されたヘッシアン固有ベクトルの形状の一例を Fig. 3.4, Fig. 3.5 に示す。ASI 解析の固有ベクトルは、各原子から伸びた N (=原子数) 本のベクトルとして表現される。CNT は回転対称性を持ち、また、周期境界条件により軸方向並進が可能であることから、1 つの固有モードに対し複数の固有ベクトルが存在する。ヘッシアン固有モード（以後、固有モードもしくは単にモードと呼称）は、固有ベクトルの線形和として表されるため、Fig. 3.4 の(a)と(b)のように、同じモードが異なる形状で現れることがある。そこで本章では、固有モードを径方向の座屈モードにより N1, N2, N3, T 及び L タイプに分類する。N1 は径方向の形状変化を伴わないモード($q=1$)であり、いわゆるオイラー座屈モードに対応する。N2 は断面が楕円状変形($q=2$)を示すモードであり、N3 は断面が三角形状変形($q=3$)を示すモードである。T はねじれ変形モード、L は縦波モードに対応する(ともに $q=0$)。下線の後の数字は軸方向の波数($=p$)を示す。以後、例えば Euler 型座屈で軸方向波数 1 のモードを mode N1_1 のように表す。なお、mode N1_0, mode L_0 はナノチューブの自由並進、mode T_0 は自由回転に相当する、物理的に意味のないモードであるため、以降の議論から除外する。

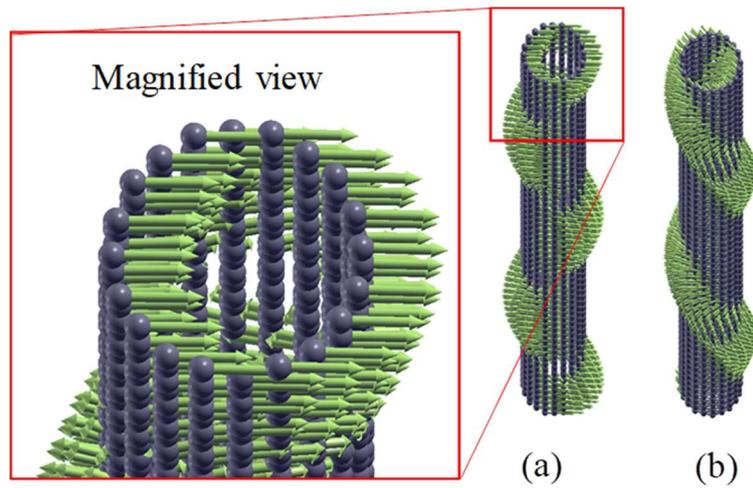


Fig. 3.4 Example of degenerated eigenvectors obtained by ASI analysis. Green vectors represent instability mode vector and black spheres are carbon atoms. Corresponding instability mode is represented by linear combination of vectors (a) and (b).

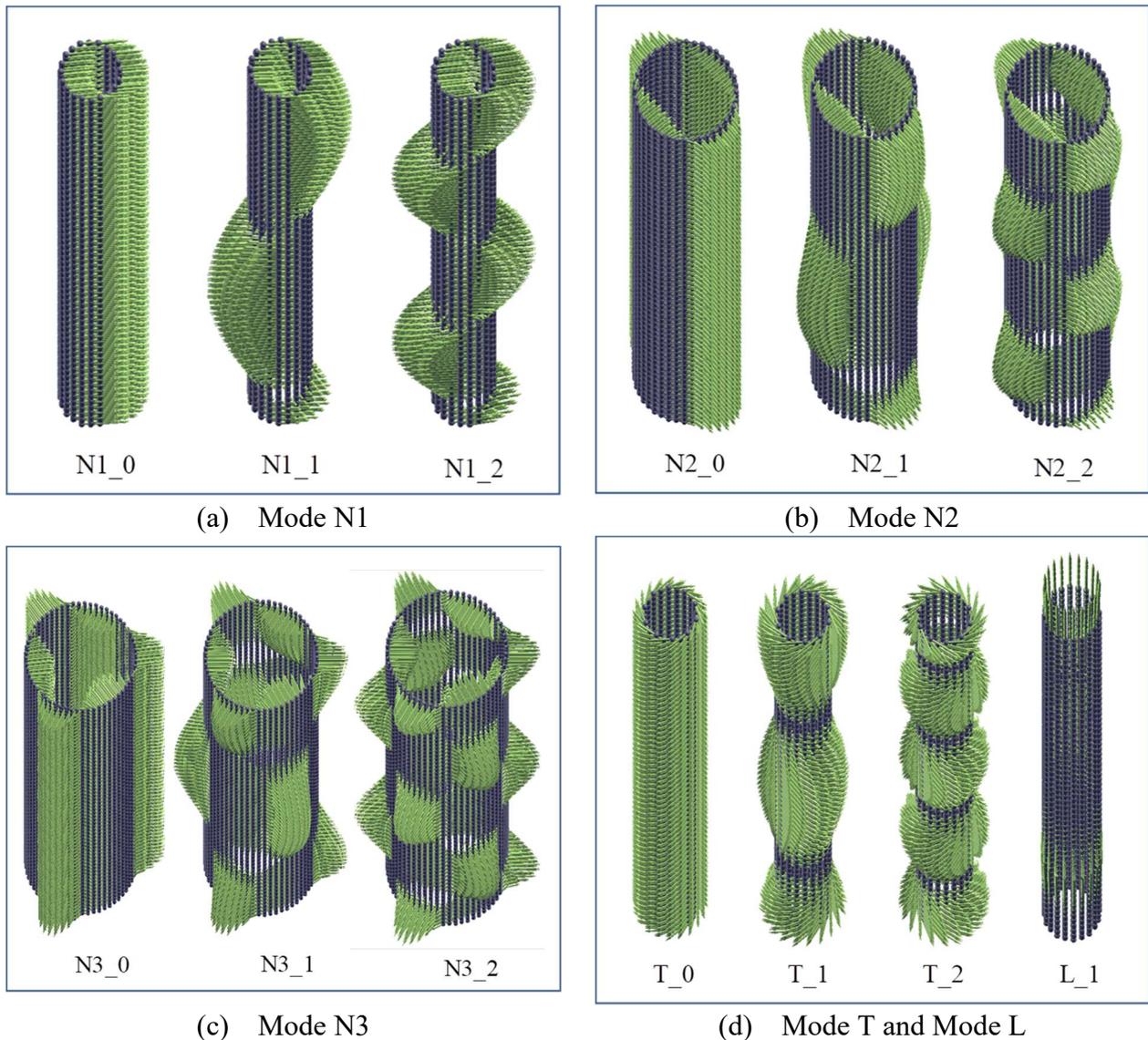


Fig. 3.5 Classification of instability modes in ASI analysis.

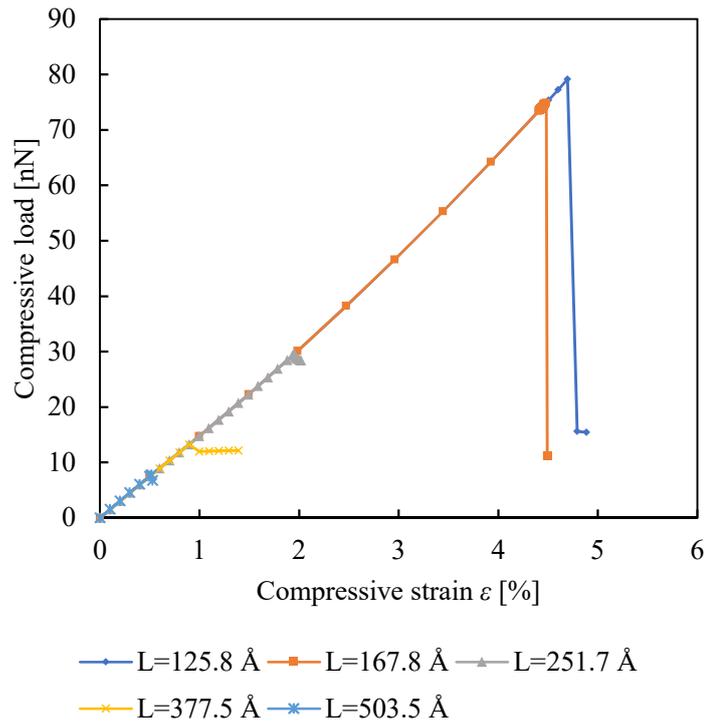
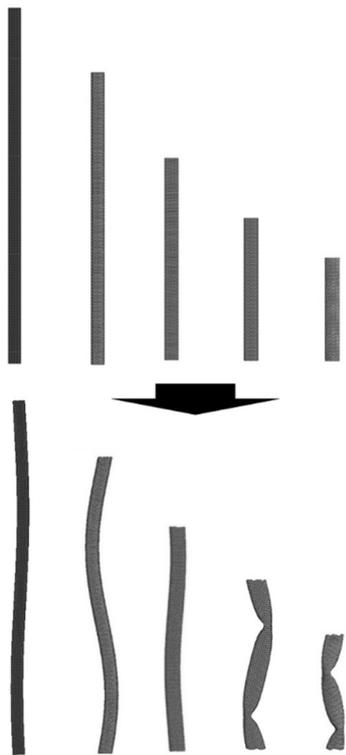
3.2.5 Zigzag 型 CNT の座屈変形

長さを変えた場合

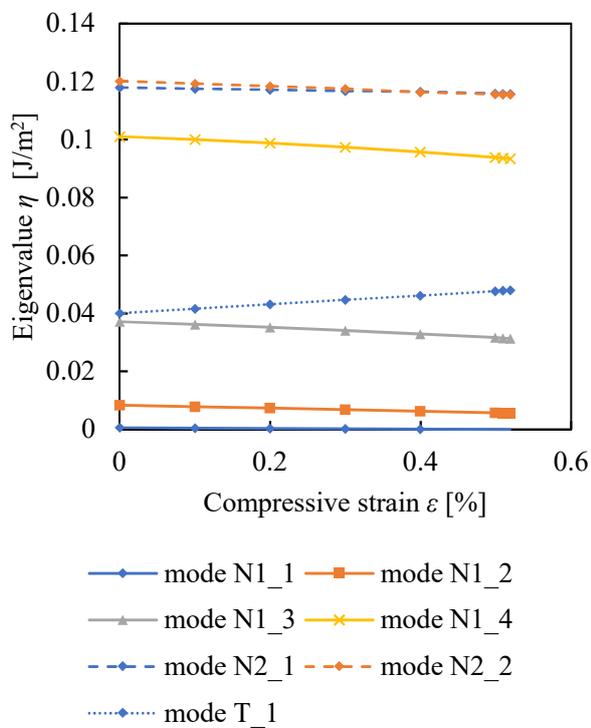
モデルの周期長さを $L = 503.5 \text{ \AA}$, 377.5 \AA , 251.7 \AA , 167.8 \AA , 125.8 \AA とした, (20, 0) CNT の MD 計算の結果として, Fig. 3.6 に MD 計算で得られた(a)座屈変形前後の形状及び(b)各モデルの圧縮力 - ひずみ線図を示す. どのモデルも同じ直径であるため, 傾き (弾性率) は同じであり, 座屈が起きるまで圧縮力 - ひずみ線図は重なる. 比較的長い CNT ($L \geq 251.7 \text{ \AA}$) モデルでは緩やかな S 字型の変形 (オイラー座屈) が確認されたが, 短い ($L \leq 167.8 \text{ \AA}$) モデルにおいては局所的な折れを持つ Z 字型の座屈 (非オイラー座屈) が確認され, 同時に座屈荷重及び座屈ひずみが急激に増加した.

Fig. 3.7 に圧縮ひずみ ε に対する各固有モードの固有値 η の変化を示す. なお, 本 ASI 解析では固有値の低い方から 30 個の固有モードを追跡したが, ここでは重要な固有モードのみ記載する. なお, 各モードの固有値の変化を表す線の種類と色は, 上記の分類と軸方向波数に基づいている. ASI 解析を用いることによって, 不安定変形を引き起こした固有モードだけではなく, 不安定化に至らなかった固有モード (潜在的な不安定モード) の変化を検討することができる. 各モデルで不安定化する固有モードは, CNT が長い ($L \geq 251.7 \text{ \AA}$) ときは mode N1_1 だが, 短い ($L \leq 167.8 \text{ \AA}$) ときは mode N2_2 となっている. 一方で, どのモデルでも mode N2_0 の固有値は同じである.

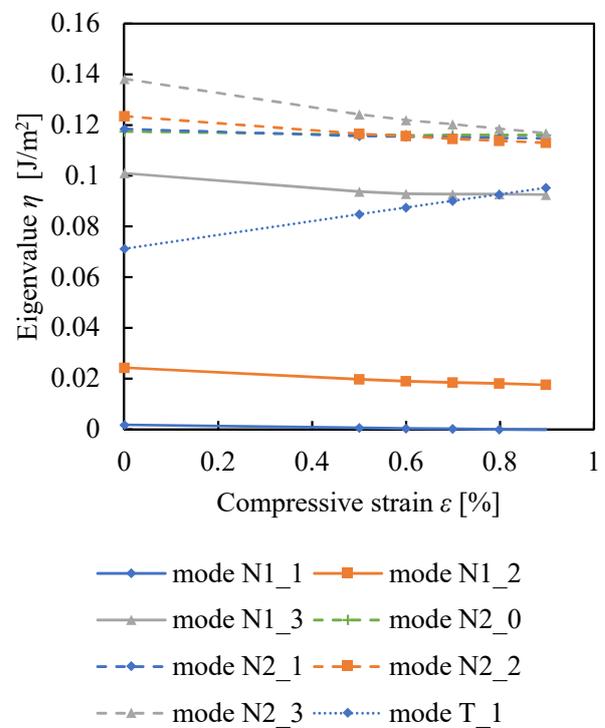
本研究では, CNT に周期境界条件を課している, すなわち無限長の CNT を仮定しているため, 固有モードの断面形状と軸方向の波長が同じであれば, 原理的に固有値は同じになる. 例えば $L = 503.5 \text{ \AA}$ の N1_4, $L = 377.5 \text{ \AA}$ の N1_3, $L = 251.7 \text{ \AA}$ の N1_2, $L = 125.8 \text{ \AA}$ の N1_1 は, 軸方向波長が 125.8 \AA の固有モードであるため, 固有値が同じである. しかし, 構造の周期長さが限定された場合, 特定の軸方向波長のモードのみが存在できる. このとき, CNT が短くなる, すなわち現れる固有モードの軸方向波長が短くなるにつれて, 各モードのひずみ 0 における固有値 (以後, 初期固有値と呼称する) 及び傾きが大きくなる. さらに, 軸方向波長が同じ固有モードを比較すると, N2 のモードよりも N1 のモードの方が初期固有値の増加が大きい. したがって, ある程度短くなると mode N2_2 の方が mode N1_1 より低いひずみで不安定化する, すなわち不安定化する固有モードの入れ替わりが起きることがわかる.



(a) Deformation due to buckling. (b) Change in compressive load with increasing strain.
Fig. 3.6 MD results of (20,0) zigzag CNT models.

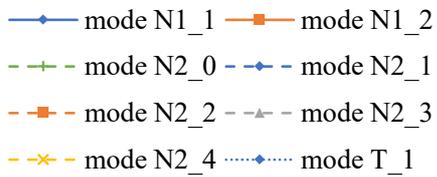
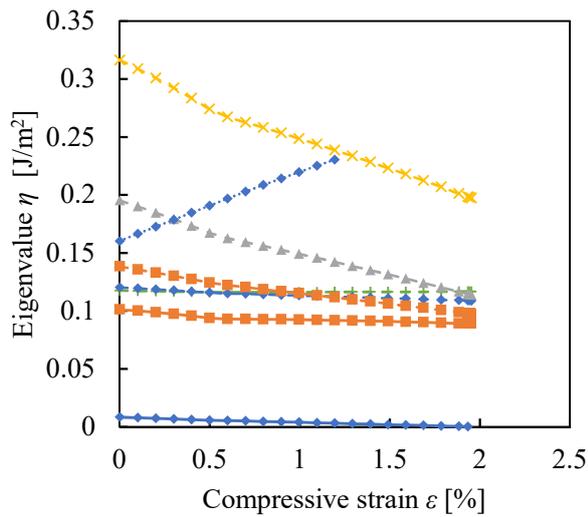


(a) $L = 503.5 \text{ \AA}$

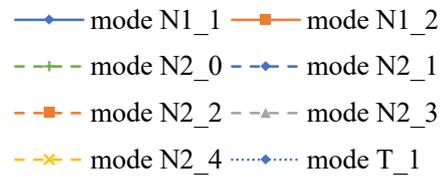
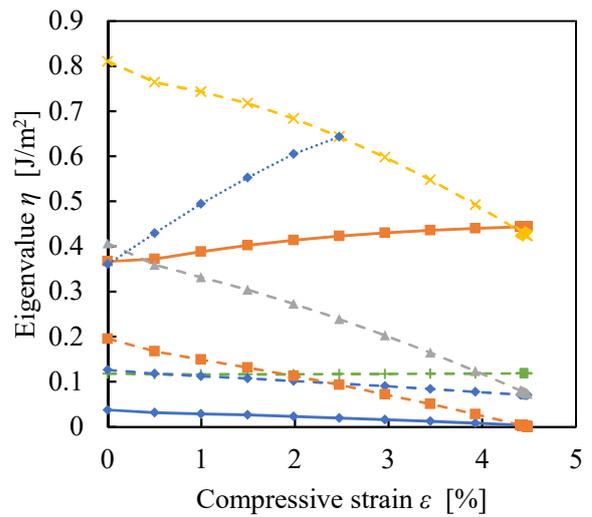


(b) $L = 377.5 \text{ \AA}$

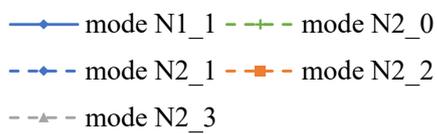
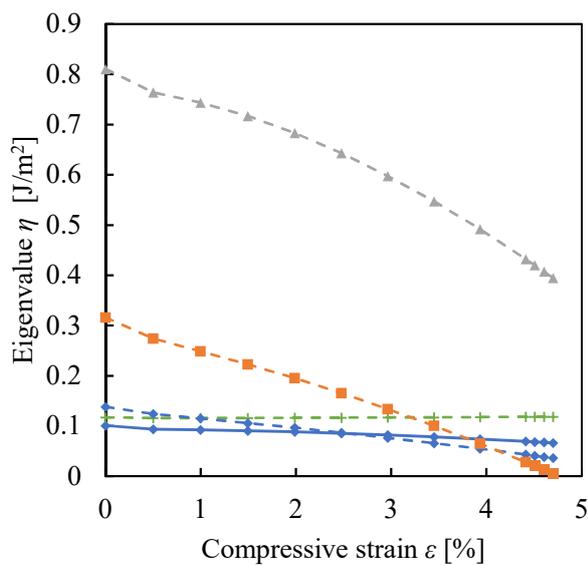
Fig. 3.7 Continued.



(c) $L = 251.7 \text{ \AA}$



(d) $L = 167.8 \text{ \AA}$



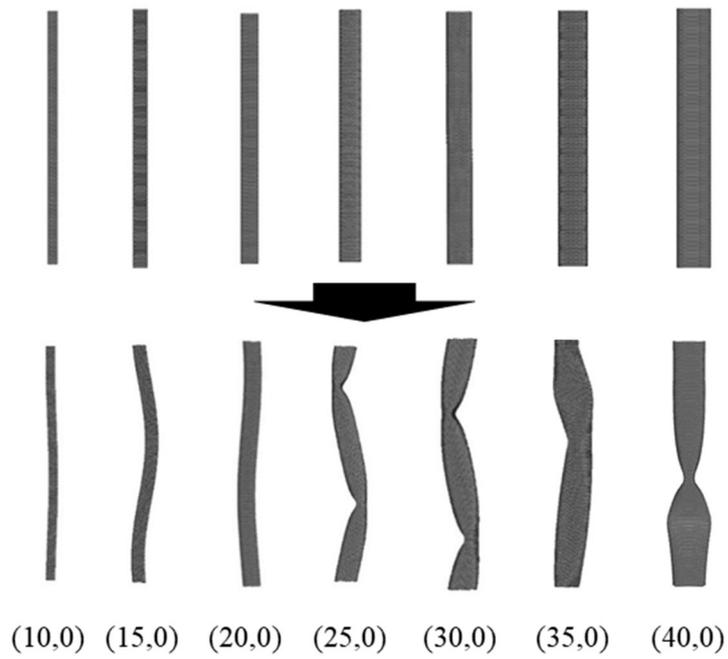
(e) $L = 125.8 \text{ \AA}$

Fig. 3.7 Development of Hessian eigenvalue of (20,0) CNT models during compression.

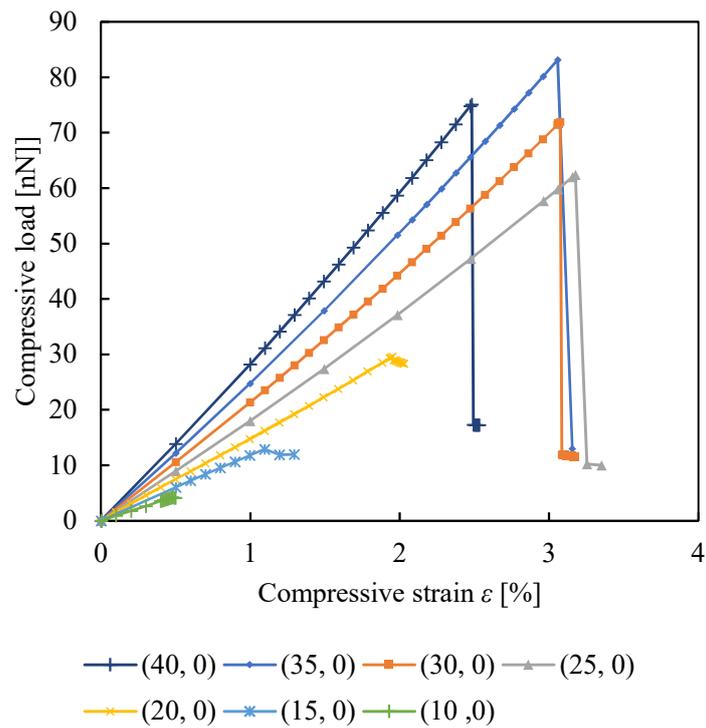
直径を変えた場合

$L = 251.7 \text{ \AA}$ の(10, 0), (15, 0), (20, 0), (25, 0), (30, 0), (35, 0), (40, 0) CNT の MD 計算の結果として, Fig. 3.8 に MD 計算で得られた(a)座屈変形前後の形状及び(b)各モデルの圧縮力ひずみ線図を示す. CNT が細いモデル ((10, 0), (15, 0), (20, 0)) では緩やかな S 字型の座屈が確認され, 太くなるにしたがい座屈荷重・ひずみが増加するが, 太いモデル ((25, 0), (30, 0), (35, 0)) では 2 か所の局所的な折れ (キンク) を持つ Z 字型の座屈が確認され, 座屈ひずみが 3%程度と変化が小さくなった. (40, 0) CNT では局所的なフィン構造 (つぶれた断面が交差しながら続いた構造) を持つ I 字型座屈が確認でき, 座屈ひずみが減少した.

Fig. 3.9 に各モデルの圧縮ひずみに対する固有モードの固有値の変化を示す. CNT が太くなるにつれて, モード N1 の初期固有値は大きくなっていくが, モード N2, N3 の初期固有値は小さくなっていく. その結果, (25, 0)と(30, 0)の間で不安定化するモードが mode N1_1 から mode N2_2 に変化し, (35, 0)と(40, 0)の間で mode N2_1 に変化する. このように, CNT を太くしていった場合も CNT を短くしていった場合と同様にモードの入れ替わりが起きるが, そのメカニズムは異なることが分かる. また, (20, 0) CNT と(25, 0) CNT は同じ形状のモードが不安定化しているものの座屈形状は異なり, 一方, (25, 0) CNT と(30, 0) CNT は同じ座屈形状であるものの異なる形状の固有モードが不安定化している. ここから, 座屈形状と不安定化するモードの形状は, 必ずしも対応しているわけではないということが分かる.

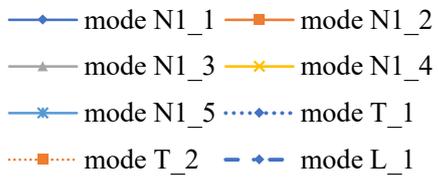
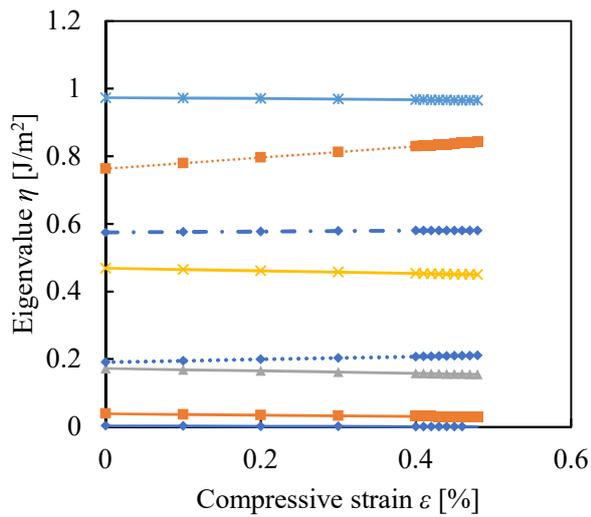


(a) Deformation due to buckling.

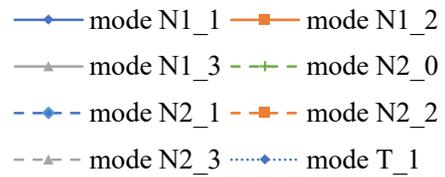
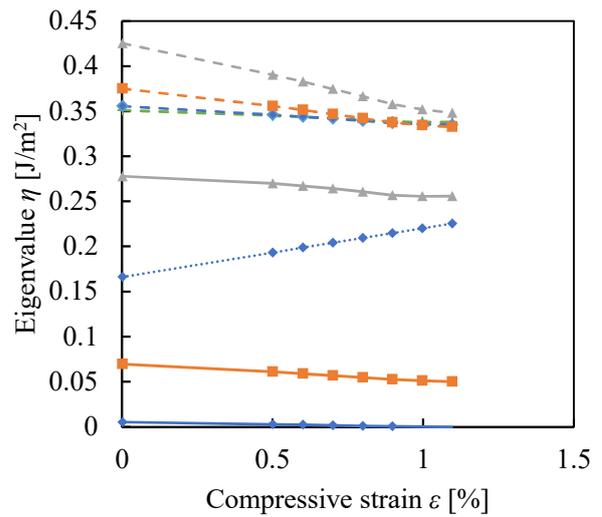


(b) Change of compressive load.

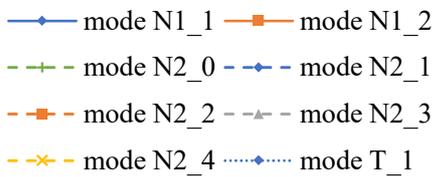
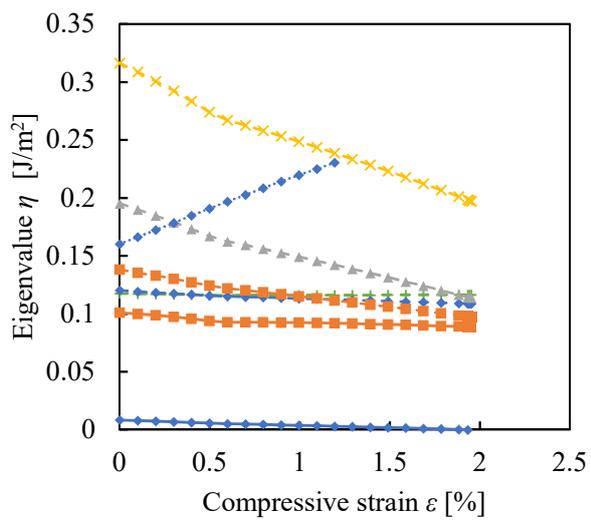
Fig. 3.8 Comparison of MD results between zigzag CNT models with different radii.



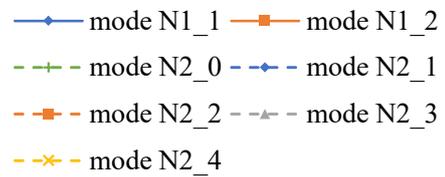
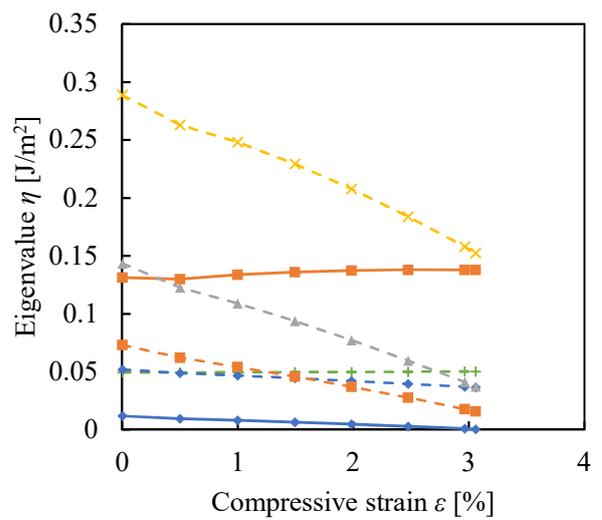
(a) (10, 0)



(b) (15, 0)

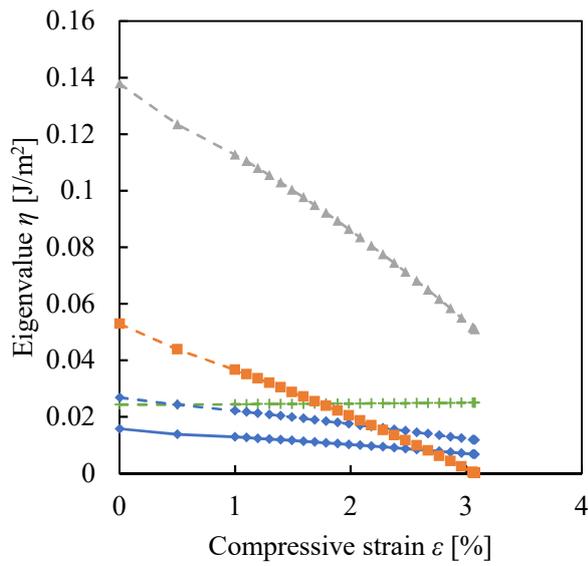


(c) (20, 0)



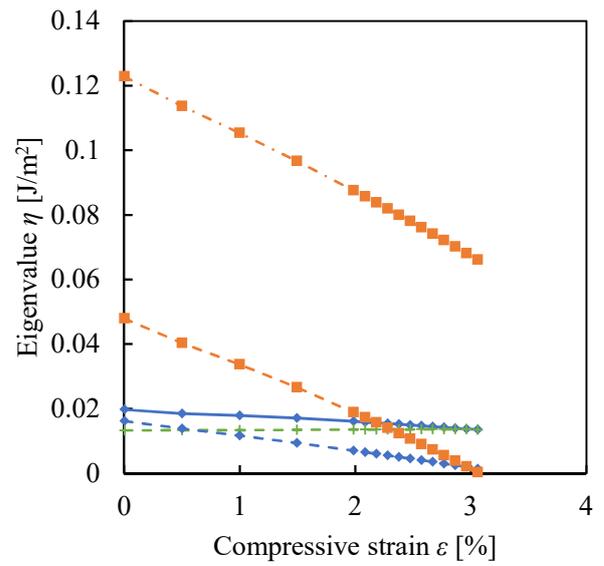
(d) (25, 0)

Fig. 3.9 Continued.



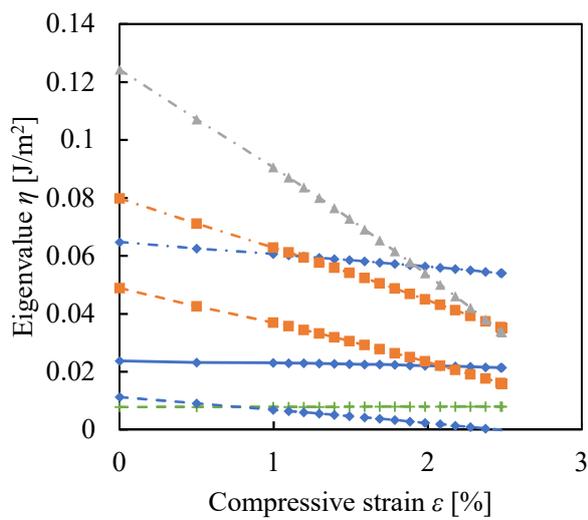
mode N1_1 mode N2_0
 mode N2_1 mode N2_2
 mode N2_3

(e) (30, 0)



mode N1_1 mode N2_0
 mode N2_1 mode N2_2
 mode N3_2

(f) (35, 0)



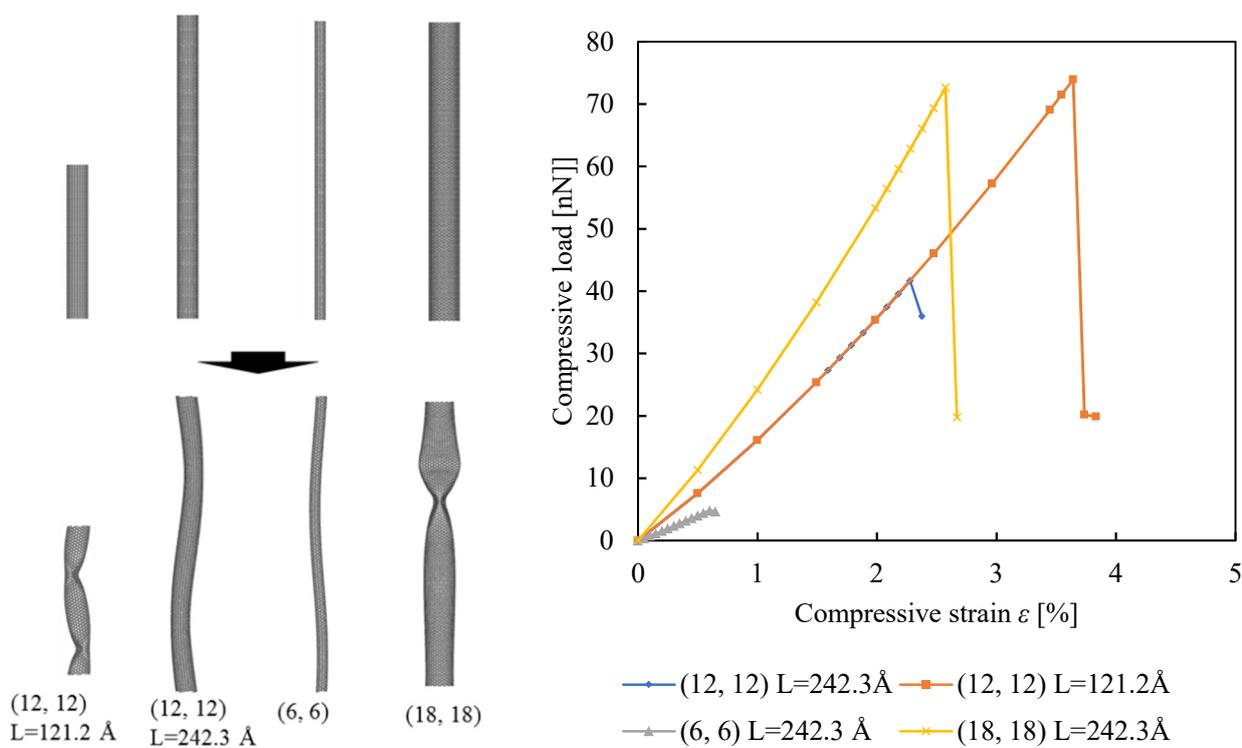
mode N1_1 mode N2_0
 mode N2_1 mode N2_2
 mode N3_1 mode N3_2
 mode N3_3

(g) (40, 0)

Fig. 3.9 Development of Hessian eigenvalue of CNT during compression.

3.2.6 Armchair 型 CNT の座屈変形

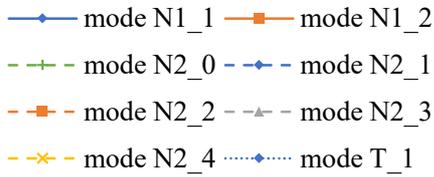
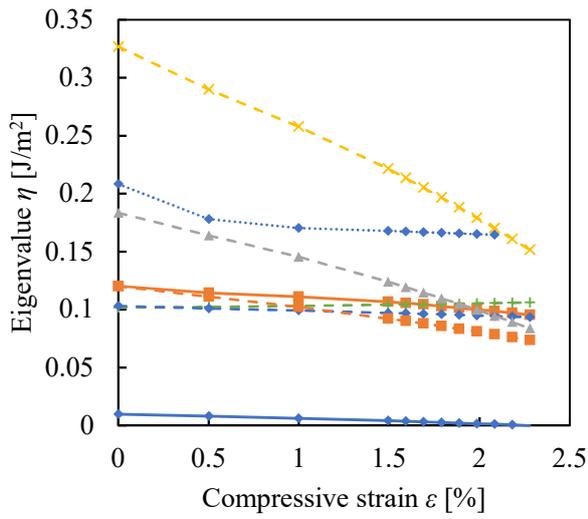
$L=242.3 \text{ \AA}$, 121.2 \AA の(12, 12) CNT と $L=242.3 \text{ \AA}$ の(6, 6) CNT, (18, 18) CNT の座屈変形前後の形状及び圧縮力ひずみ線図を Fig. 3.10 に、圧縮ひずみに対する各固有モードの固有値の変化を Fig. 3.11 に示す。Armchair CNT の場合も半径と長さが同程度であれば同じタイプの固有モードが現れる。モデルの長さ・太さがほぼ同じである場合は、各モードの初期値も同程度であり、変化傾向もほとんどのモードで一致しているが、モード T のみ初期値と変化傾向が異なる。例えば、(20, 0) CNT ($L = 251.7 \text{ \AA}$) の mode T_1 の初期固有値は mode N2_2 と mode N2_3 の間であり、ひずみに対し増加するのに対し (Fig. 3.9 (c)), 同程度のサイズの(12, 12) CNT ($L=242.3 \text{ \AA}$) の初期固有値は mode N2_3 より大きく、ひずみに対し減少している (Fig. 3.11 (a)). しかし、mode T_1 は初期固有値が比較的大きく、不安定化することはないと考えられるため、armchair CNT と zigzag CNT の座屈メカニズムは同様であるといえる。



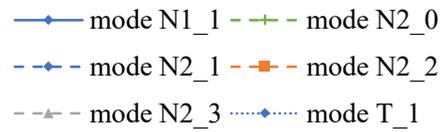
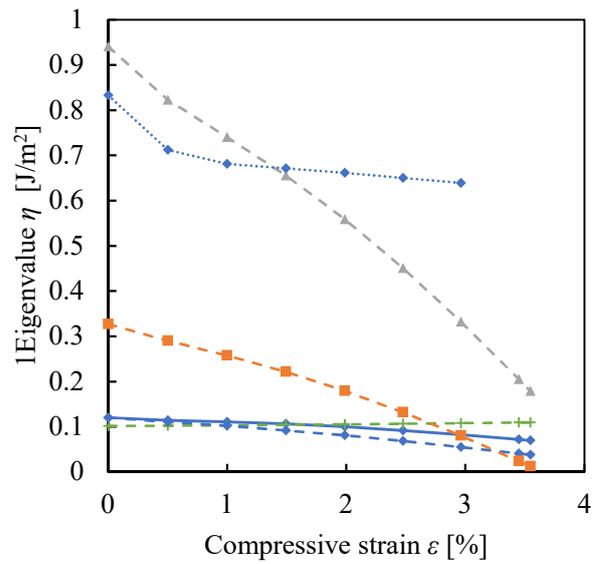
(a) Deformation due to buckling.

(b) Change of compressive load.

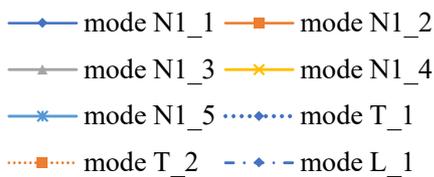
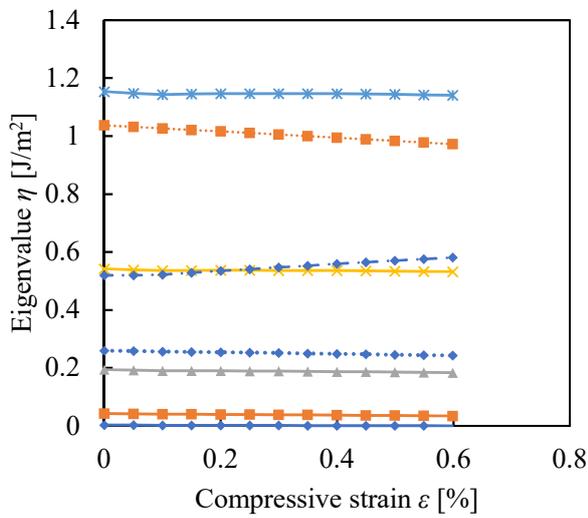
Fig. 3.10 Comparison of MD results between armchair CNT models with different radii.



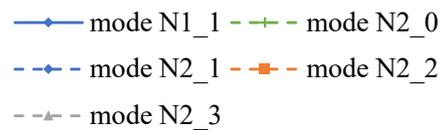
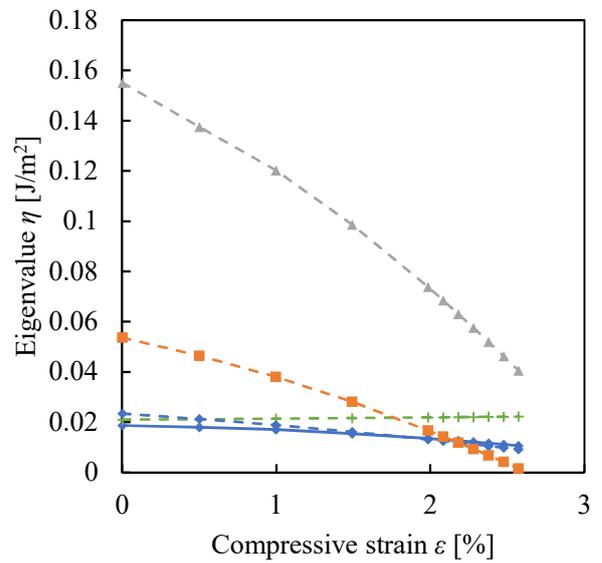
(a) (12, 12) $L=242.3 \text{ \AA}$



(b) (12, 12) $L=121.2 \text{ \AA}$



(c) (6, 6) $L=242.3 \text{ \AA}$



(d) (18, 18) $L=242.3 \text{ \AA}$

Fig. 3.11 Development of Hessian eigenvalue of armchair CNT under compression.

3.2.7 Flügge の連続体理論との比較

ASI 固有値と連続体理論

Flügge 理論と ASI 解析の結果の比較を行う. (20, 0) CNT ($L = 251.7 \text{ \AA}$)と(12, 12) CNT ($L=242.3 \text{ \AA}$)の Flügge 理論から得られた固有モードの固有値の変化を Fig. 3.12, Fig. 3.13 に示す. 比較のため ASI 解析の結果も示す. 構造パラメータ E, H は Fig. 3.3 (b)の値を基に決定し, ポアソン比はグラフェンの物性値 $\nu=0.15$ を用いた. ただし, ASI 解析の結果と比較するために Flügge 理論の固有値 $\eta_{\text{Flügge}}$ は固有振動数 ω と炭素原子の質量 M_C を用いて

$$\eta_{\text{Flügge}} = M_C \omega^2 \quad (3.8)$$

とした.

Fig. 3.12, Fig. 3.13 より固有値及びその変化傾向は両理論であまり差がないことから, ASI 解析の固有値及び固有モードは構造の固有振動数と振動モードに対応していることが分かった. 両者の違いは初期固有値とひずみに対する傾きの違いに分けられ, これらが相まって座屈特性 (座屈ひずみと不安定化するモード) の違いが現れる.

まず, 初期値の違いについて述べる. ここで ASI 解析固有値に対する Flügge 理論の固有値の比 s

$$s(q, k) = \frac{\eta_{\text{Flügge}}(q, k)}{\eta_{\text{ASI}}(q, k)} \quad (3.9)$$

$$k = \frac{2\pi p}{l}$$

を用いる. k はモードの軸方向波長の逆数 (軸方向波数) であり, 前述したように各モードの初期固有値は断面の形状 ($=q$) と k にのみ依存する. (20, 0) CNT 及び(12, 12) CNT の初期固有値 ($\varepsilon=0$ の時) の k に対する各モードの比 s の変化を Fig. 3.14 に示す. s の値が 1 からずれていることから, 連続体理論と ASI の初期固有値が一致していないことが分かる. そこで, ASI 解析の結果を基に連続体理論の物理パラメータ (ヤング率, 厚さ, ポアソン比) を決定することによって, このずれを小さくすることができる. Table 3-2 に ASI 解析を基に決定したパラメータを示す. なお, モード N2 のずれに対しては曲げ剛性 $D = EH^3/12(1 - \nu^2)$ を主に調整し, モード T のずれや高波数領域のずれに対しては, 主にポアソン比を調整した. このとき, ポアソン比が異常な値を示しているが, これは厚さを定義できない材料であり, せん断剛性を $E/2(1 + \nu)$ として定義できない構造である CNT に対し, 等方性材料を仮定している Flügge 理論を適用していることが原因であると考えられる. したがって, このポアソン比の値に物理的な意味はなく, あくまで形式的な値といえる.

次に, 固有値の傾きの違いについて述べる. これは, 連続体モデルがヤング率一定を仮定しているため, 各モードの固有値の変化が線形であるのに対し, 原子モデルでは Fig. 3.7 や Fig. 3.9 などに示すように固有値の変化が非線形であることが原因と考えられる.

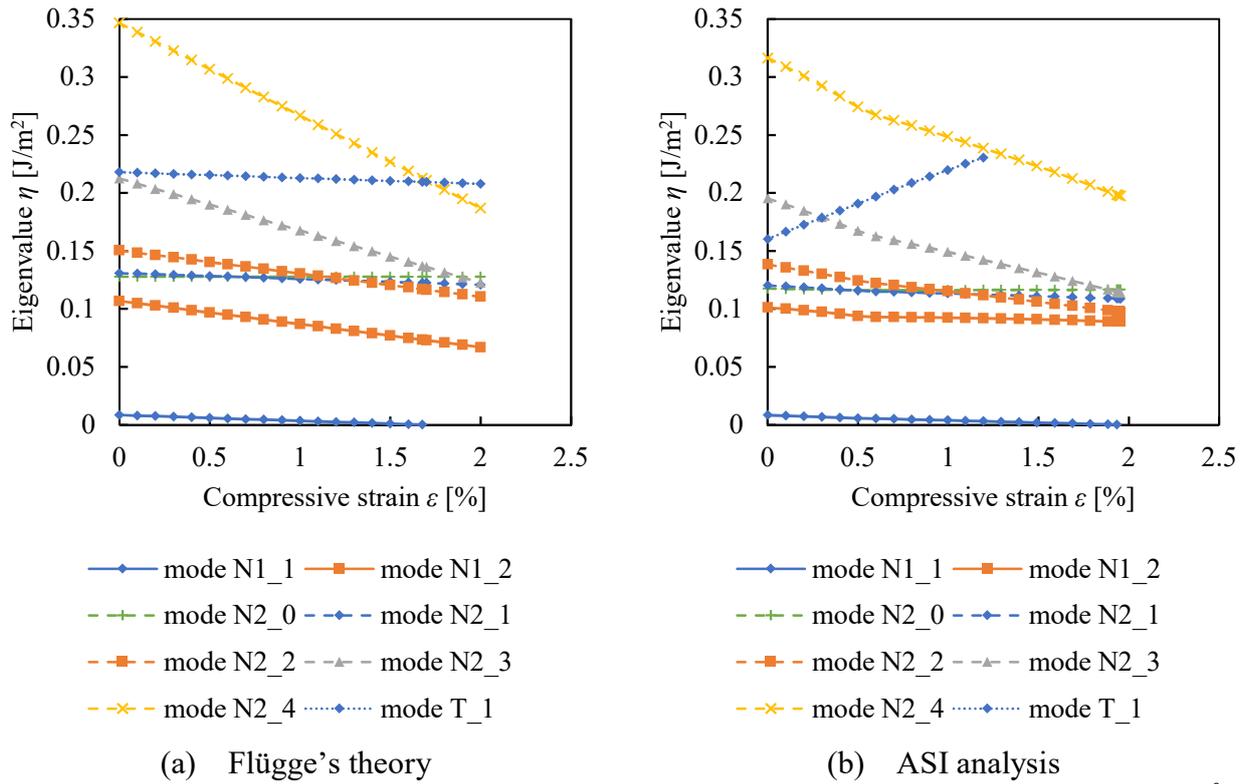


Fig. 3.12 Comparison between Flügge's theory and ASI analysis of (20, 0) CNT ($L = 251.7 \text{ \AA}$).

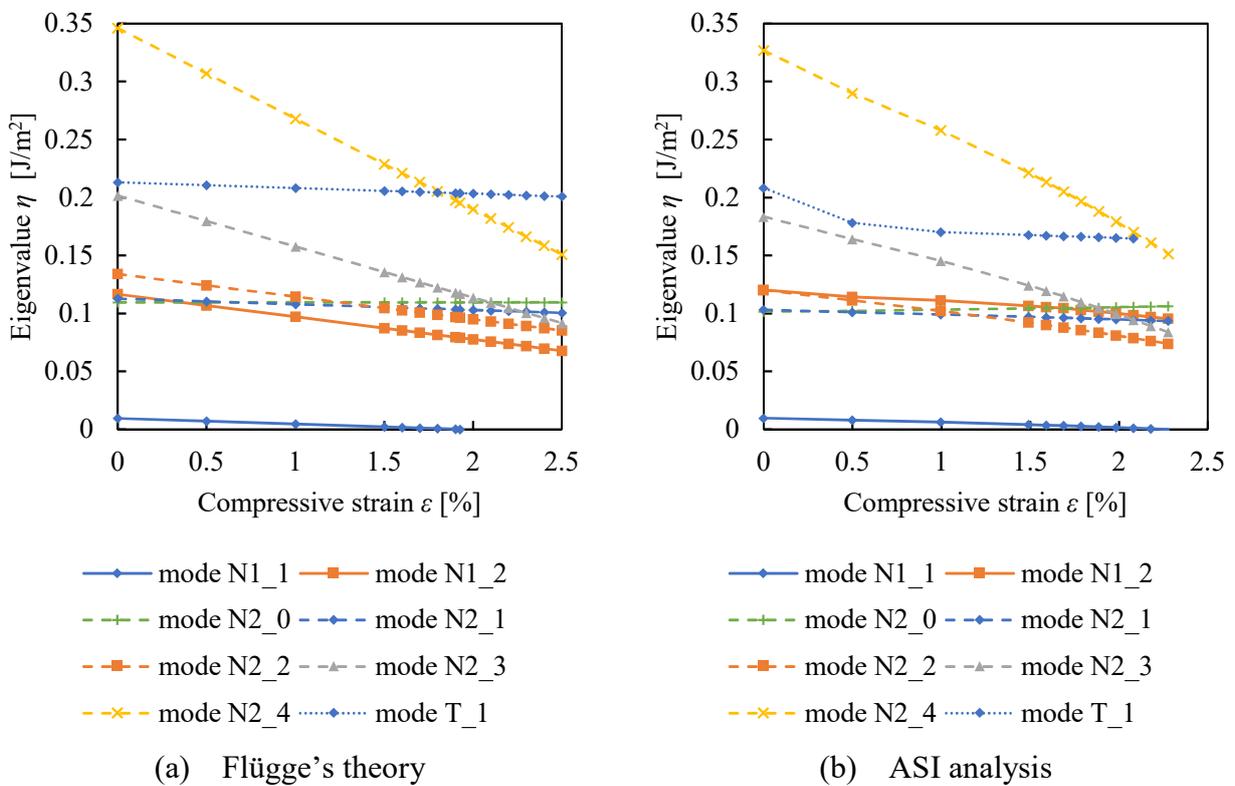


Fig. 3.13 Comparison between Flügge's theory and ASI analysis of (12, 12) CNT ($L = 242.3 \text{ \AA}$).

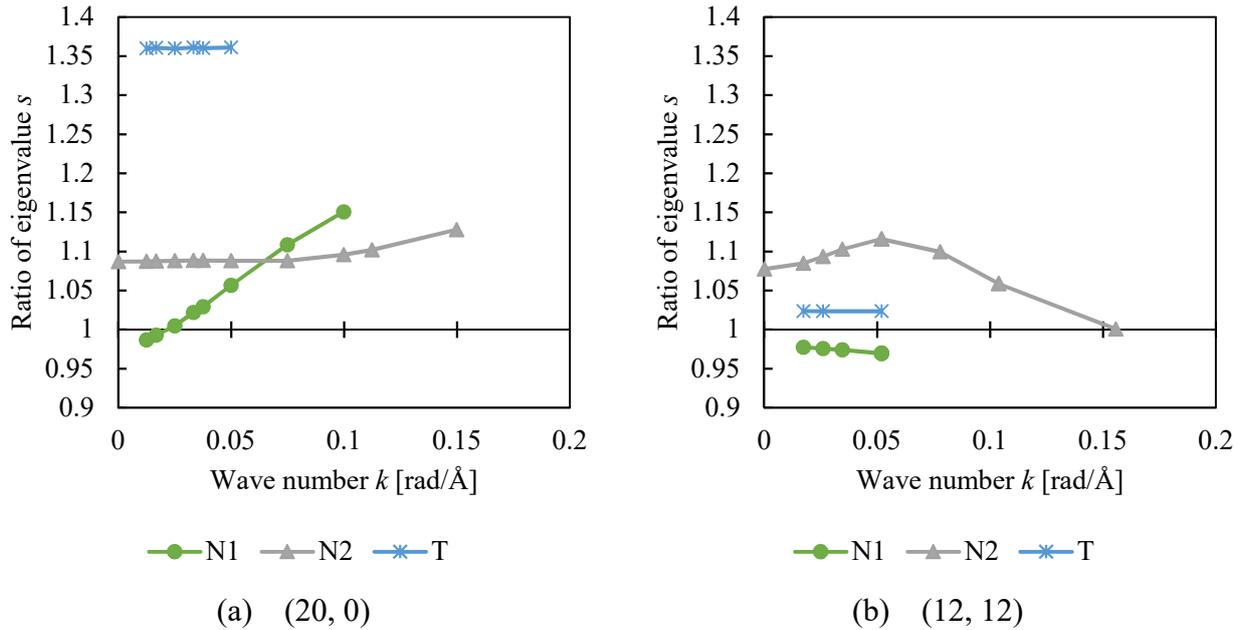


Fig. 3.14 Ratio of initial eigenvalue between Flügge’s theory and ASI analysis as a function of axial wave number, (a) (20, 0) CNT, (b) (12, 12) CNT.

Table 3-2 Material parameters of CNTs. Parameters determined in Sec.3.2.2 and those adjusted to produce accurate Hessian eigenvalues are listed.

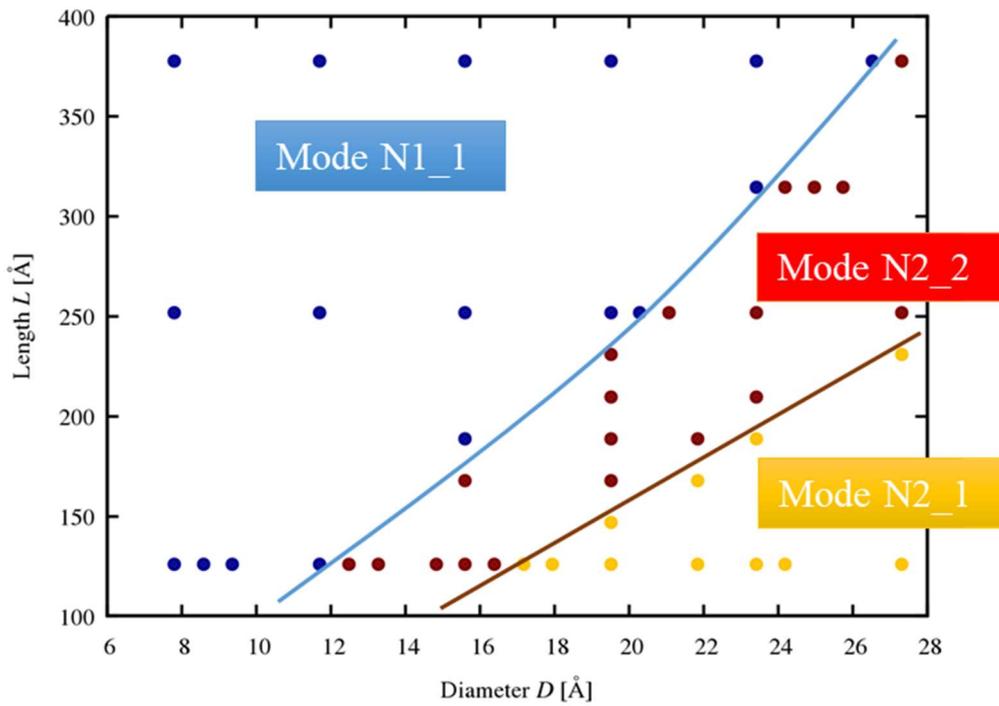
(n, m)	Original parameters (Sec.3.2.2)			Adjusted parameters		
	H [Å]	E [GPa]	ν	H [Å]	E [GPa]	ν
(10, 0)	0.868	4222	0.15	0.677	5414	0.52
(15, 0)	0.914	3698		0.698	4843	0.6
(20, 0)	0.947	3371		0.758	4222	0.56
(25, 0)	0.968	3169		0.821	3738	0.5
(30, 0)	0.982	3046		0.856	3494	0.47
(35, 0)	0.993	2953		0.866	3306	0.44
(6, 6)	0.945	3257	0.15	0.832	3844	0.05
(12, 12)	0.994	2909		0.928	3230	0.22
(18, 18)	1.007	2824		0.964	2950	0.27

CNTのサイズと座屈モード

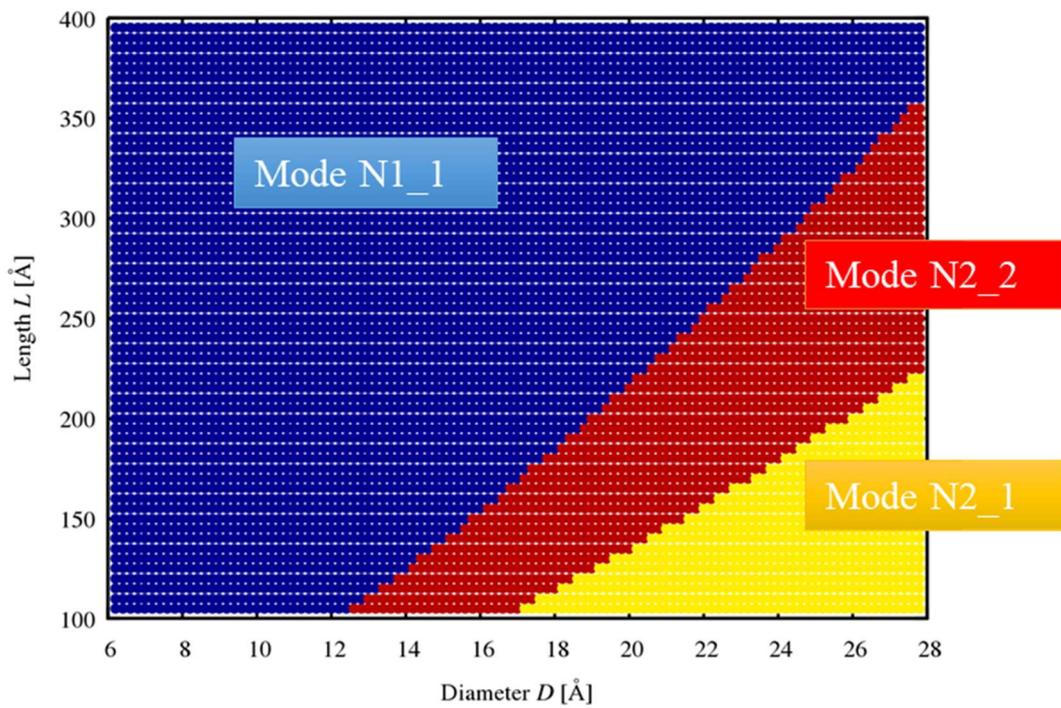
ASI解析と連続体理論それぞれについて、zigzag CNTのサイズ（長さ L と直径 D ）ごとの不安定化するモードを Fig. 3.15 に示す。なお、連続体理論のパラメータについては、ここでは Table 3-2 から

$$\begin{cases} \Delta F/\Delta \varepsilon [\mu\text{N}] = 0.285 \times R^{0.829} \\ \Delta W[\text{eV}/\text{Å}] = 2.982 \times R^{-0.82} \\ \nu = 1.486 \times R^{-0.634} + 0.150 \end{cases} \quad (3.10)$$

として計算した。ASI解析と連続体理論ともにアスペクト比（ $=L/R$ ）が小さいモデル（図



(a) Atomistic model (ASI Analysis)



(b) Continuum model (Flügge's theory)

Fig. 3.15 Dependence of buckling mode on CNT size (length and diameter) evaluated by (a) ASI analysis and (b) Flügge's theory.

の左上の方)ではN1_1が不安定化するが、アスペクト比が大きくなる(点が右下の方になる)につれて不安定化するモードが mode N2_2 から mode N2_1 と変化する。このとき、mode N1_1 と mode N2_2, mode N2_2 と mode N2_1 の境界線の位置は、ややずれているものの定性的には一致している。境界線のずれについては、固有値の傾きが原子モデルでは非線形なのに対し、連続体では線形を仮定していることが原因と考えられる。

3.2.8 Chiral 型 CNT の座屈

本項では、構造のねじれ(カイラリティ)の影響を検討するため、(2,29),(7,26),(12,22) chiral 型 CNT の座屈解析を行った。これらの CNT は、(30,0)CNT と同程度の半径であり、比較として同モデルの結果も再掲する。

Fig. 3.16 に示すように chiral 型 CNT では、らせん型の固有モードが確認できたが、zigzag 型や armchair 型と異なり、らせんの向きによって固有値が異なる(=モードの縮退が解ける)ことが分かった。以後、軸方向から見て右回りらせんを「cw (clockwise)」, 左回りらせんを「ccw (counterclockwise)」と呼称する。例えば、mode N1_1 のうち右回りのモードは mode N1_1_cw, 左回りのモードは mode N1_1_ccw となる。

Fig. 3.17 に MD 計算で得られた(a)座屈変形前後の形状及び(b)各モデルの圧縮力ひずみ線図を示す。Chiral 型 CNT では2段階の座屈が確認された。まず、初めの座屈では、Fig. 3.17 に示すように CNT がらせん状にうねった形状へと変形した。このとき荷重の減少はなかったものの、応力変化の傾き(弾性率)がわずかに減少した。次に、2度目の座屈では CNT が Z 字型の座屈を起こし、荷重が急減した。以後、初めの座屈ひずみを ϵ_1 , 2度目の座屈ひずみを ϵ_2 と呼称する。

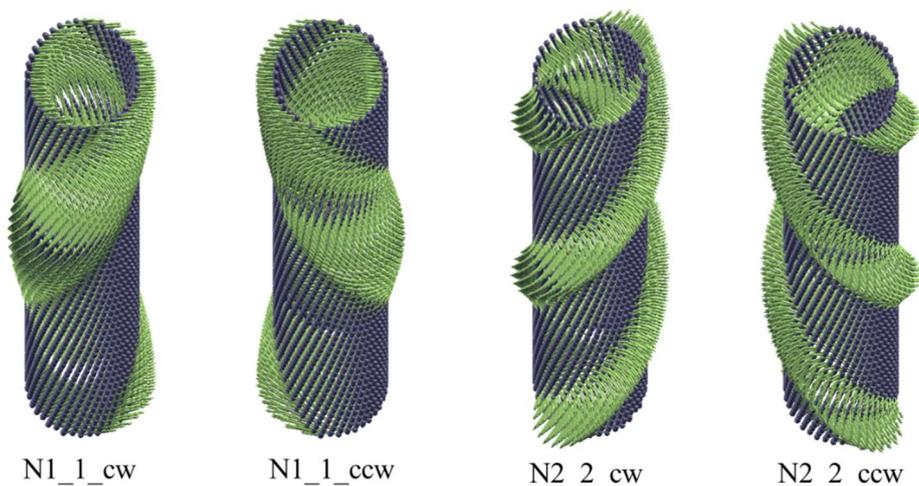
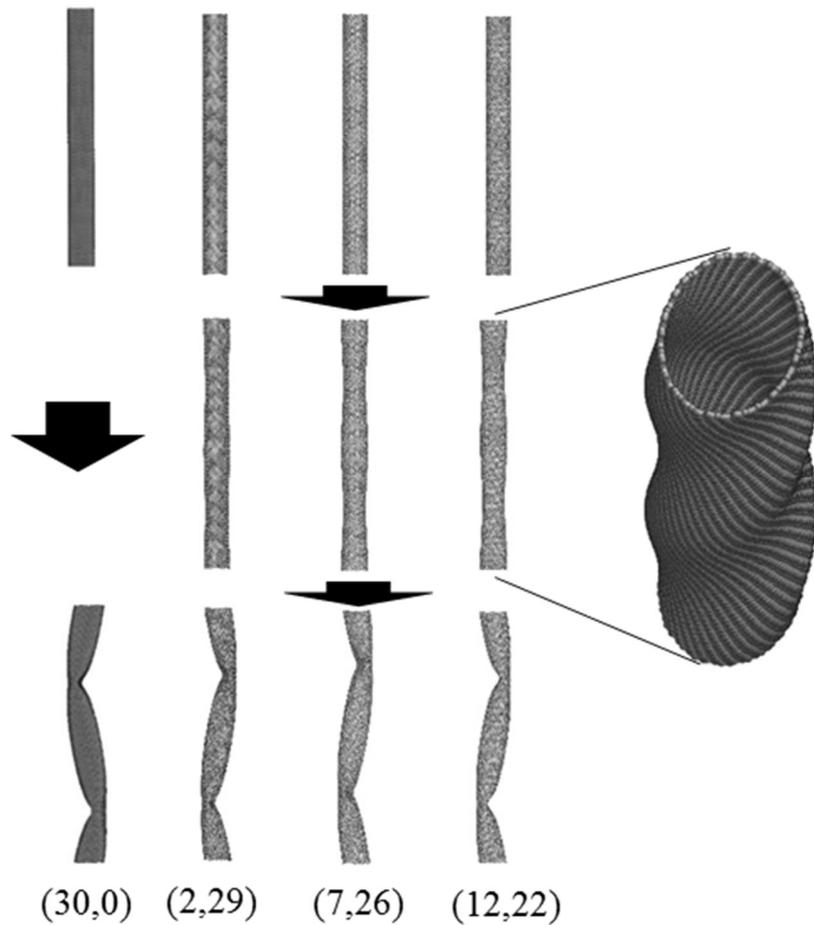
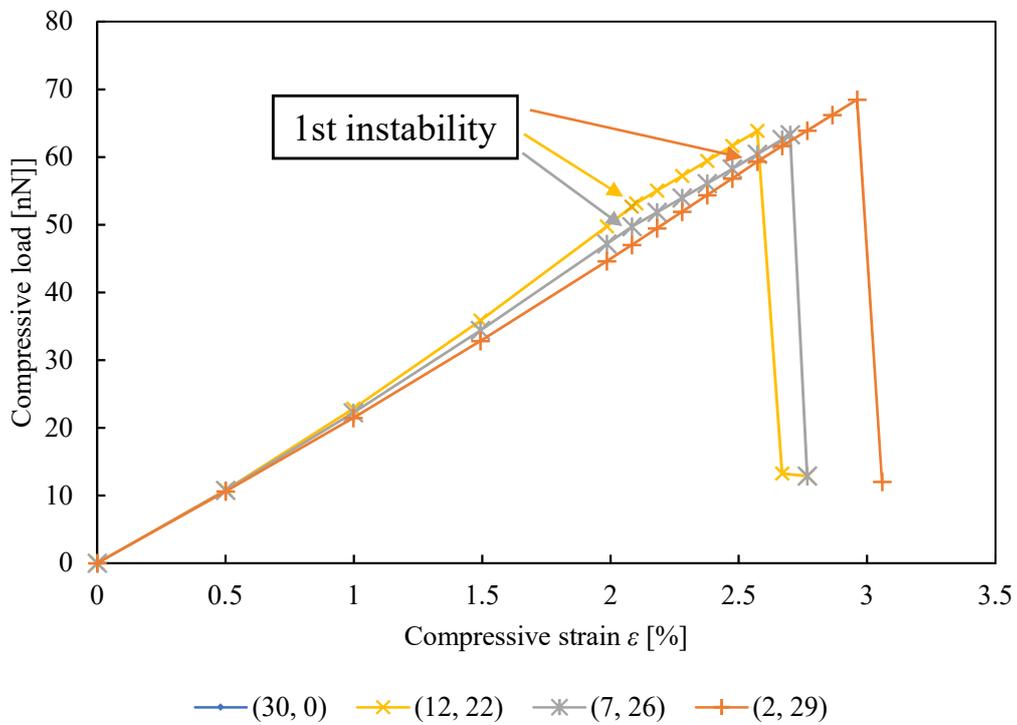


Fig. 3.16 Spiral shape of eigenvector of chiral CNT.



(a) Buckling deformation



(b) Change in compressive load.

Fig. 3.17 Comparison of MD results of chiral CNTs.

Fig. 3.18 に各モデルにおける固有モードの固有値の変化を示す。前に述べたように chiral 型 CNT では、モードのらせんが右回りか左回りかによって固有値の初期値と傾きが異なる。これは、chiral 型 CNT が非鏡面对称な構造である (=鏡写しの自分自身と重ならない) ため、cw モードと ccw モードは別のモードとして現れる。一方、zigzag 型や armchair 型 CNT は鏡面对称であるため、cw モードと ccw モードは鏡写しにすることで重なり合う、すなわち本質的には同じモードであるため、固有値も一致する。

まず、各モードの初期値はどのモデルでもおよそ同程度の値を示すが、モデルのカイラル指数とモードのらせん方向によって、同種のモードでも傾きが異なる。第一座屈ひずみ ε_1 にて発生するらせん状にうねった構造は、片方のらせんモードが不安定化した結果生じたものであるといえる。 ε_1 以後は、CNT の形状が変わることにより、各モードの固有値が変化し、 ε_2 にて別のモードが不安定化することにより、Z 字型座屈が発生することが分かる。

ここで、初めに不安定化したモード (mode N2_2_cw) に注目する。 $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ のひずみ領域において、mode N2_2_cw と mode N1_1_cw は2つのモードに分離した。以後、固有値の小さい順に末尾に 1, 2 と付け cw モードを区別する (例えば, mode N2_2_cw1, mode N2_2_cw2)。ひずみ領域 $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ において、mode N2_2_cw と mode N1_1_cw は、モードが右らせん 1 回転であり、らせんの向きと周期が変形後の CNT と一致しているため、位相のずれたモード同士を並進回転によって重ねることができず、変形によって縮退が解ける。一方、他の cw モードや ccw モードは、らせんの向きや周期が異なるため、位相のずれたモード同士も並進回転によって重ねることができるため、変形しても固有値が一致する。このとき、ひずみ領域 $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ において、mode N2_2_cw2 の固有値が増加するのに対し、mode N2_2_cw1 の固有値は 0 であった。このときの mode N2_2_cw の形状を Fig. 3.19 に示す。これは、mode N2_2_cw2 が CNT のうねりが大きく (小さく) なる変形に対応するのに対し、mode N2_2_cw1 はうねりが周方向に移動する変形 (=必要なエネルギーが 0) に対応するためと考えられる。

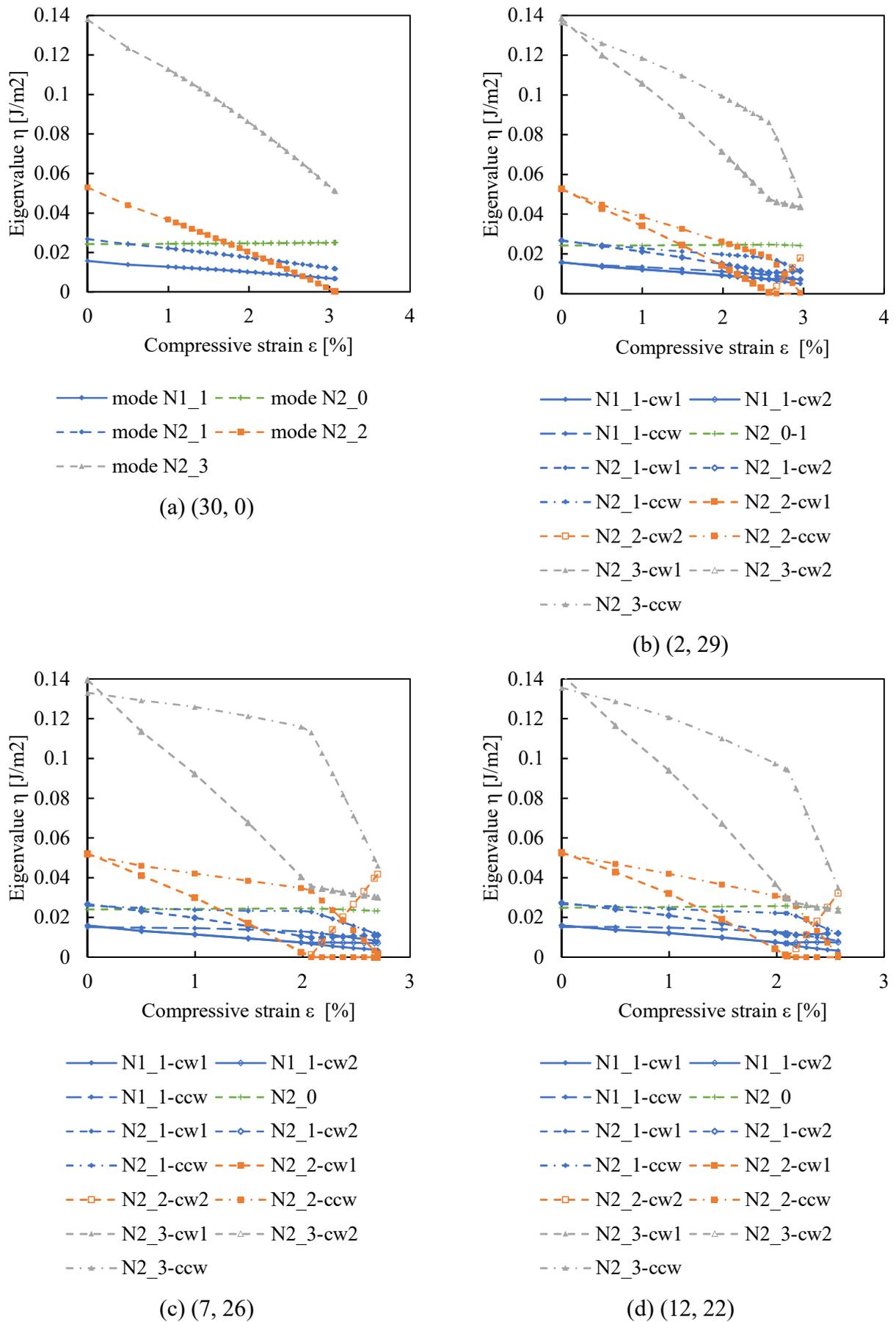


Fig. 3.18 Development of Hessian eigenvalues of zigzag and chiral CNTs ($R = 11.5 \text{ \AA}$) during compression.

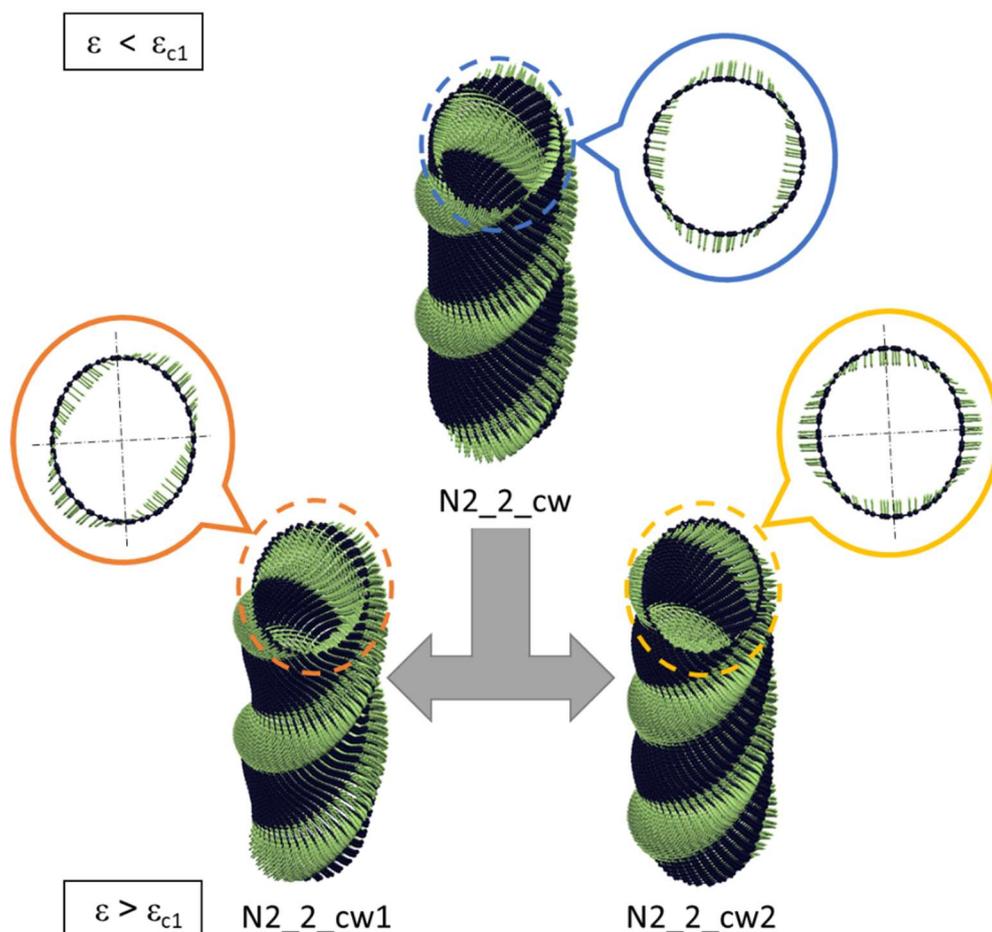


Fig. 3.19 Shapes of N2_2_cw eigenvectors before and after 1st instability. Eigenvalue of N2_2_cw1 becomes zero after 1st instability while that of N2_2_cw2 becomes positive.

3.3 電子状態計算

3.3.1 計算モデル

電子状態計算では、まず MD 計算によって CNT の座屈変形を再現し、その後、DFTB を用いて各ひずみ状態における電子状態を計算した。このときバンドギャップエネルギーを求める際はメッシュを 5 点、状態密度 (DOS) を求める際は 30 点採った (CNT の波数空間は直線状であるため向きについては省略する)。なお、ソフトウェアは DFTB+ [56] を用いた。

本研究では、CNT は zigzag 型を解析対象とした。これは単層 CNT のうち、armchair 型は圧縮によってバンドギャップエネルギーが変化しないことが分かっており、chiral 型はサイズの細かい指定が難しいためである。Zigzag CNT のカイラル指数は $(n, 0)$ と表されるため、以後カイラル指数は n のみで表す。CNT の長さは 125.8 \AA 、 n の範囲は $10 \leq n \leq 35$ とした。

3.3.2 結果と考察

カイラル指数 n に対するひずみ 0, 座屈直前と座屈直後のバンドギャップエネルギーの値の変化を Fig. 3.20, 荷重の変化を Fig. 3.21 に示す. ここで n を 3 で割った余りを p

$$\begin{aligned} p &\equiv n \pmod{3} \\ p &= 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

とすると, バンドギャップエネルギーの初期値は

$$\begin{cases} 2\pi t_0 / \sqrt{3}n & (p \neq 0) \\ 0 & (p = 0) \end{cases} \quad (3.12)$$

となることが分かっている [49]. t_0 はホッピングエネルギーと呼ばれ約 3 eV である. 本研究でも $t_0 = 2.66$ eV と同程度の値となる. Tight-Binding 理論においてバンドギャップエネルギー変化量 ΔE と圧縮ひずみ ε の間には比例関係

$$\begin{cases} t_1\varepsilon & (p = 0, 2) \\ -t_1\varepsilon & (p = 1) \end{cases} \quad (3.13)$$

があることが分かっており, 座屈直前のバンドギャップエネルギーは $p = 0, 2$ のときに初期値より大きく, $p = 1$ のとき小さい. Tight-Binding 理論ではポアソン比 ν を用いて $t_1 = 3t_0(1 + \nu)$ という関係が成り立つが, 本研究の DFTB では, この等式が成り立たなかった

($t_1 = 6.0 \sim 9.0$ eV). この理論値とのずれは, CNT の圧縮を Tight-Binding 理論では理想結晶のアフィン変形と仮定しているが, 本研究の CNT は MD で得られる緩和構造を用いているため, 上記の仮定が成り立っていないことが原因と考えられる.

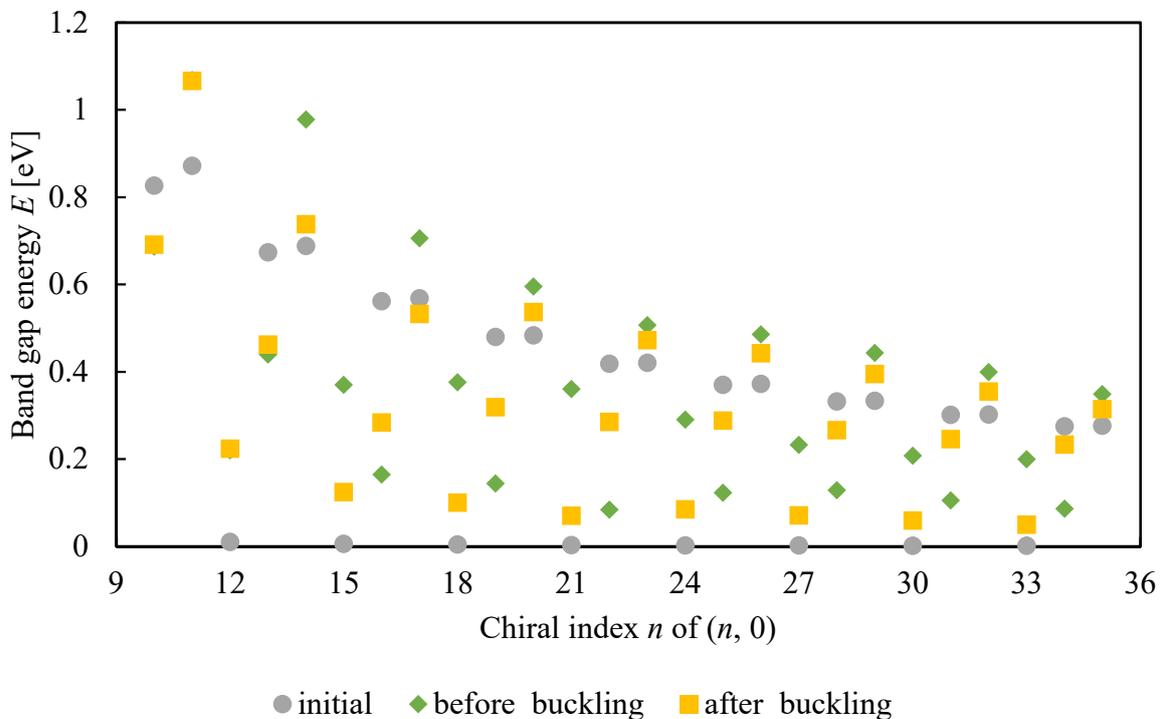


Fig. 3.20 Band gap energy at initial structure, right before and after buckling plotted as a function of chiral index.

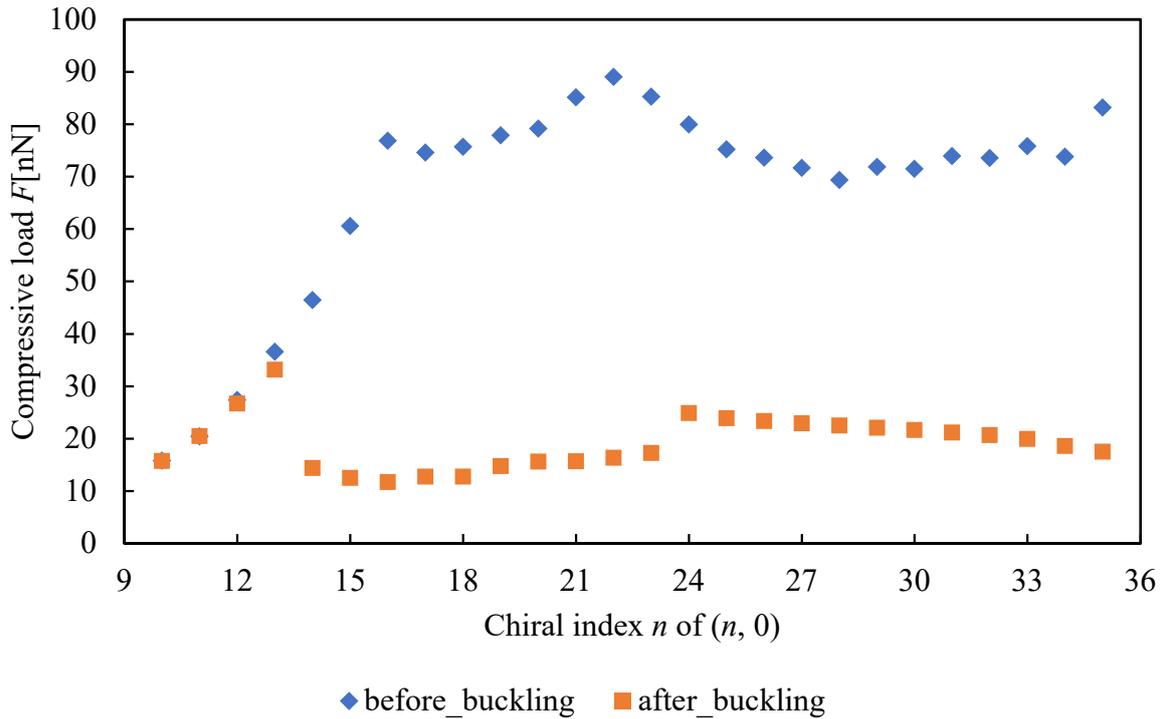


Fig. 3.21 Relationship between change of load by buckling and chiral index.

次に、座屈直前と座屈直後の荷重とバンドギャップエネルギーの関係を検討する。荷重 F 、バンドギャップエネルギーの変化 ΔE をカイラル指数 n と n を 3 で割った余り p を用いて

$$F' = \frac{F}{n} \quad (3.14)$$

$$\Delta E' = (E - E_{\text{initial}}) \times (-1)^p \quad (3.15)$$

とすると、多くの点で $\Delta E' = 0.09 F'$ となる ($\Delta E'$ と F' は基本的にひずみに比例するため $\Delta E' \propto F'$ は自然である)。 $\Delta E'$ と F' の比較を行ったものを Fig. 3.22 に示す。 Fig. 3.22 には不安定化したモードと座屈形状も併せて記載する。

座屈直前の電子状態

座屈直前 (Before buckling) の F' には n に対する変化曲線にピークが見える ($n=15\sim 16$ の間と $21\sim 22$ の間) が、このピークは不安定化するモードが入れ替わる境界に当たる。 $\Delta E'$ は多くの点で $0.09 F'$ と近い値をとるが、 $n=14, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35$ 、すなわち $n=11$ 以外の $p=2$ のモデルでは $\Delta E' \neq 0.09 F'$ である。バンドギャップエネルギーには、とりうる最大の値 E_{max} が存在し $E_{\text{max}} \simeq 3\pi t_0 / \sqrt{3}n$ である [49]。ここから $\Delta E'$ が線形変化する領域は、

$$\begin{cases} \varepsilon < 3\pi / \sqrt{3}n & (p=0) \\ \varepsilon < 2\pi / \sqrt{3}n & (p=1) \\ \varepsilon < \pi / \sqrt{3}n & (p=2) \end{cases} \quad (3.16)$$

となり、この領域を外れると $\Delta E' \neq 0.09 F'$ となる。 $p=0, 1$ の場合と比べ $p=2$ 場合や n が

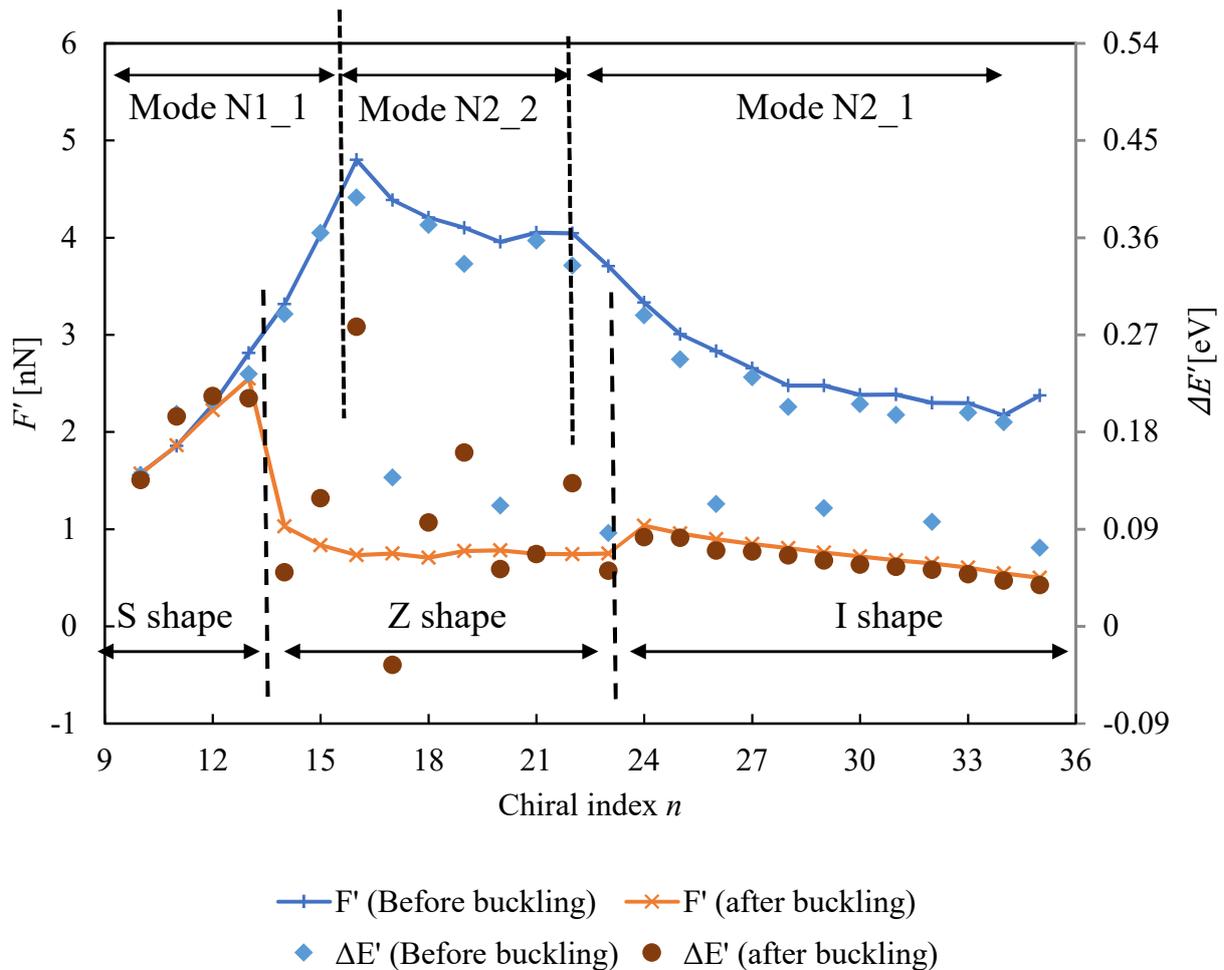


Fig. 3.22 Non-dimensional load F' and band gap energy difference $\Delta E'$ at right before and after buckling plotted as a function of chiral index n .

大きい場合は線形変化する領域が狭くなるため、座屈ひずみが大きくなると座屈直前ではこの領域から外れ $\Delta E' \neq 0.09F'$ となる。

座屈直後の電子状態

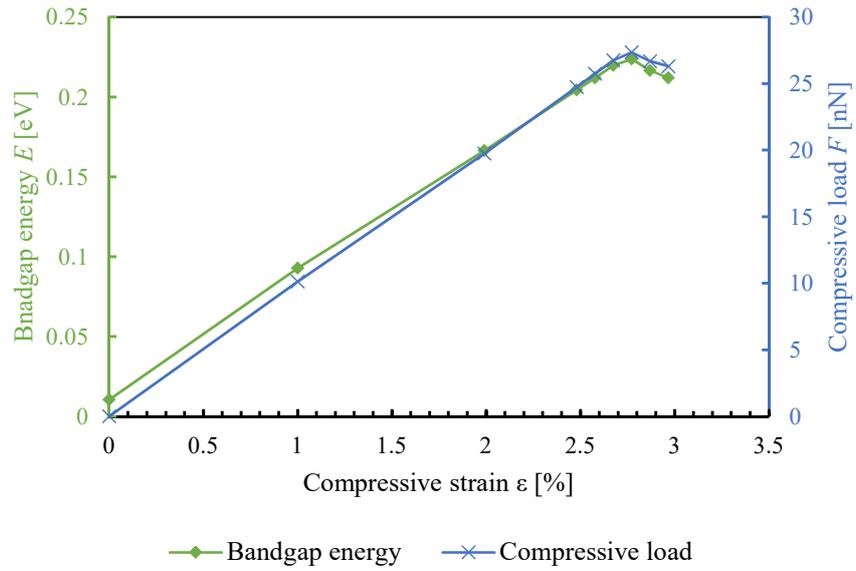
次に、座屈直後 (After Buckling) の荷重とバンドギャップエネルギーの比較を行う。まず、 n の増加に伴い座屈形状が S 字→Z 字→I 字型と変化する。このとき座屈形状の変化に伴い F' と $\Delta E'$ 関係も変化する。そこでそれぞれの座屈形状について状態密度 (DOS) を確認しメカニズムを検討する。

- S 字型座屈では、座屈に伴う $\Delta E'$ の変化がほとんどなく、 F' もほとんど変化しないことから座屈後も $\Delta E' = F'$ が成り立つ。一例として (12, 0)CNT のひずみに対する荷重とバンドギャップエネルギーの変化及び各ひずみにおける DOS を Fig. 3.23 に示す。座屈直前の DOS (Fig. 3.23(c)) と座屈直後の DOS (Fig. 3.23(d)) を比較すると、座屈変形によって DOS の形状がほとんど変化していないことが分かる。S 字型座屈は局所的な大変形

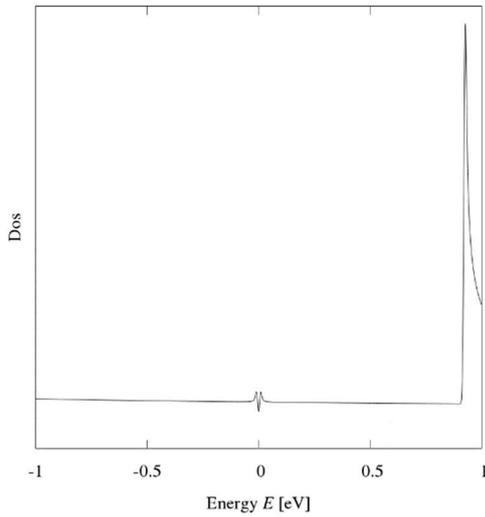
(キックやフィン)を伴わないため、各断面単位で見ると座屈前と座屈後は変わらない、すなわち断面ごとの電子状態は、座屈前の状態を維持していると考えられる。したがって、電子状態は座屈前と同様、荷重に依存した状態を維持すると考えられる。

- Z字型座屈では、座屈に伴い $\Delta E'$ の変化が大きく、座屈後の $\Delta E'$ と F' の値が一致しない。一例として(15, 0)CNT のひずみに対する荷重とバンドギャップエネルギーの変化及び各ひずみにおける DOS を Fig. 3.24 に示す。座屈直後の DOS (Fig. 3.24(d)) と同じ荷重のときの座屈前の DOS (Fig. 3.24(b)) を比較すると、座屈変形によって DOS が全く異なる形状へと変化している。具体的には座屈によって座屈前のエネルギーバンドがいくつかの細いバンドに分離していることが分かる。Z字型座屈は、一部が折れ曲がることによって荷重を支持しているため、折れ部分と円筒状の部分のひずみ状態は大きく異なる。さらに CNT は、断面がつぶれることによりバンドギャップエネルギーが変化することも踏まえると、キック部の電子状態は座屈前と異なっているため、DOS の形状が変化していると推測される。
- I字型座屈では、座屈に伴い $\Delta E'$ が大きく変化するが、Z字型座屈と異なり座屈後も $\Delta E' = F'$ の関係を保つ。一例として(24, 0)CNT のひずみに対する荷重とバンドギャップエネルギーの変化及び各ひずみにおける DOS を Fig. 3.25 に示す。座屈直後の DOS (Fig. 3.25 (d)) と同じ荷重のときの座屈前の DOS (Fig. 3.25 (b)) を比較すると、座屈変形によってバンド構造が変化しているものの、フェルミ準位近傍の DOS の形状に限ってはほとんど変化していない。I字型座屈はZ字型と比較すると、回転対称性を持つことから、各断面の形状は比較的単純であり、径方向につぶれた CNT として表現できる。また、真っ直ぐな構造であるため、各断面の応力状態は等しいと考えられる。先行研究より、径方向変形によるバンドギャップエネルギーの変化は、径方向変形がある程度大きくなければ発生しないことが分かっている [11]。したがって、仮に各断面の径方向変形がバンドギャップエネルギーに影響を及ぼすほどではないとすれば、座屈後のバンドギャップエネルギーはひずみを解放した分だけ下がる(座屈後も $\Delta E' = 0.09F'$ の関係を保つ)と推測される。以上の理由から、本研究で確認したI字型座屈では、座屈後もバンドギャップエネルギーが荷重に依存した状態を維持すると考えられる、

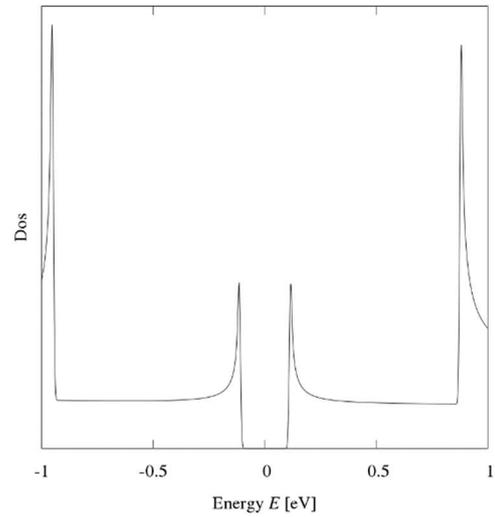
第3章 圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性



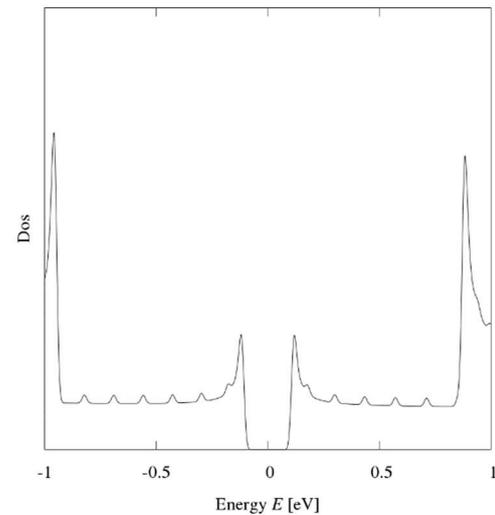
(a) Change of bandgap energy and compressive load.



(b) $\epsilon = 0\%$ (initial)

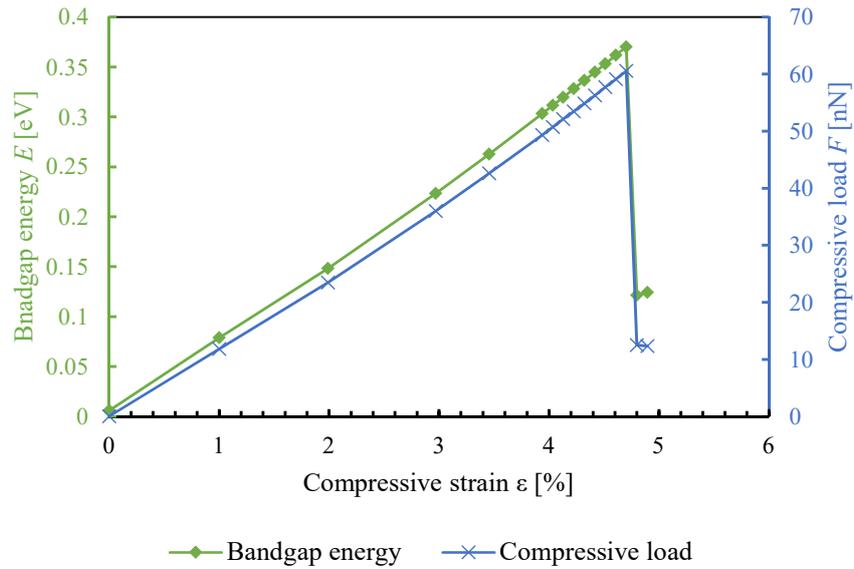


(c) $\epsilon = 2.67\%$ (before buckling)

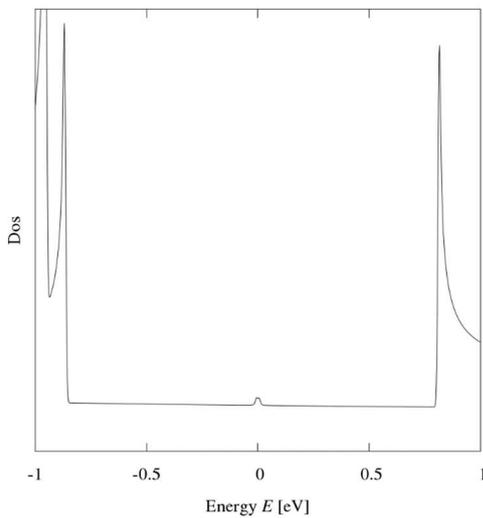


(d) $\epsilon = 2.77\%$ (after buckling)

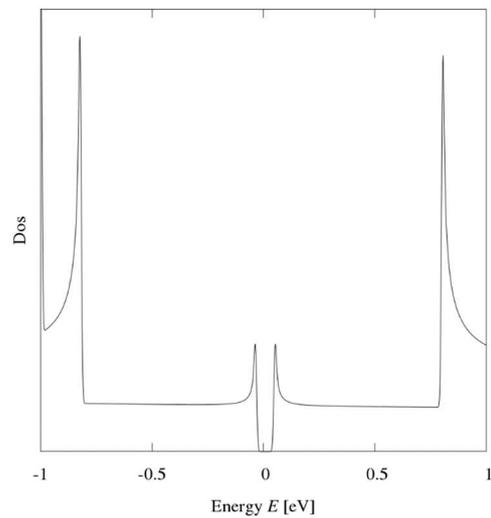
Fig. 3.23 Change of (a) bandgap energy and compressive load during compression and (b)~(d) change of DOS in (12, 0) CNT.



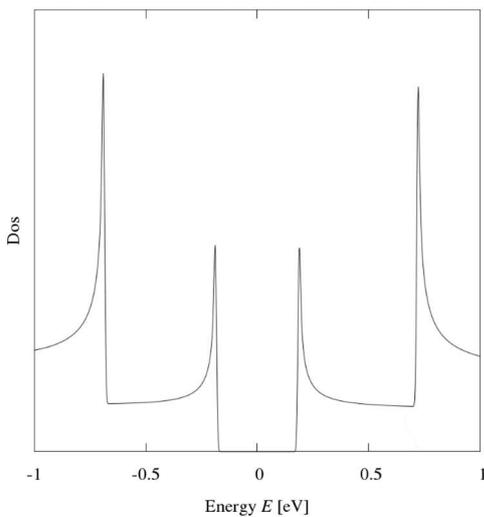
(a) Change of bandgap energy and compressive load.



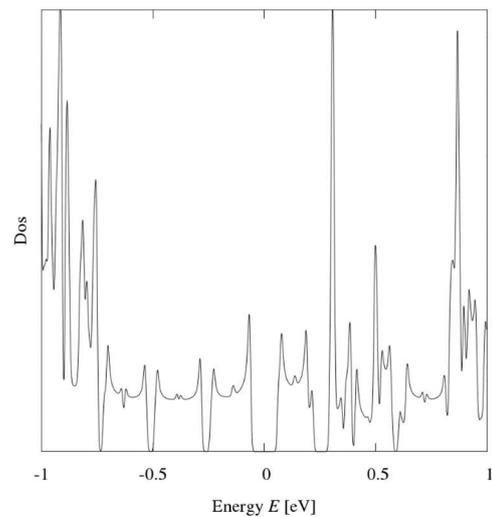
(b) $\epsilon = 0\%$ (initial)



(c) $\epsilon = 1.0\%$



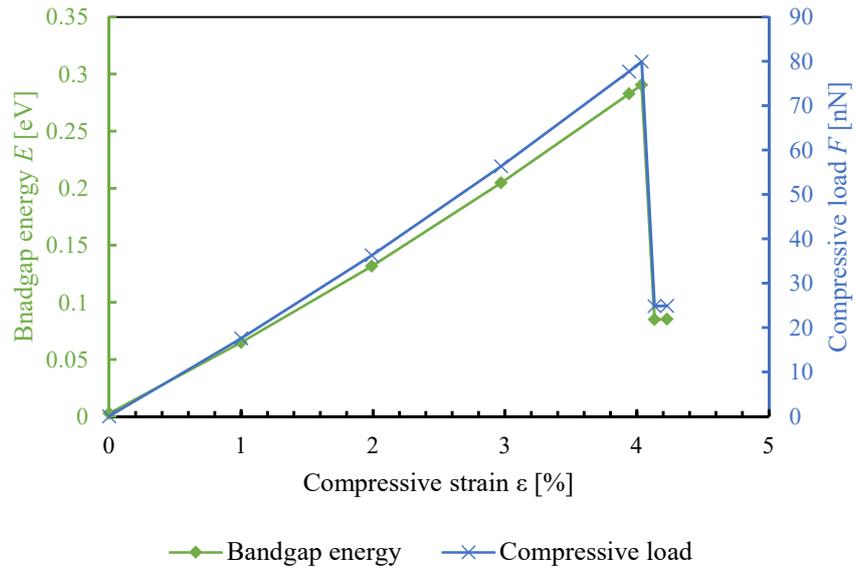
(d) $\epsilon = 4.70\%$ (before buckling)



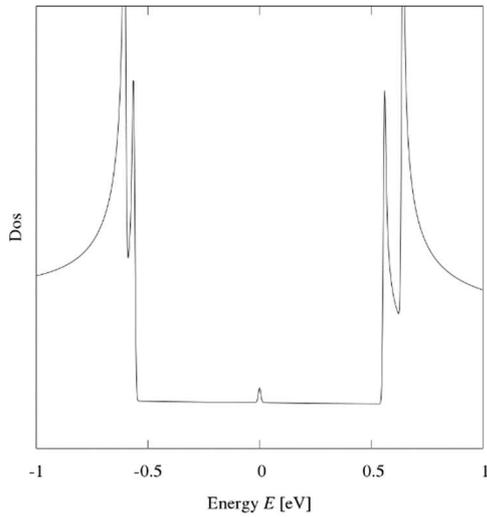
(e) $\epsilon = 4.80\%$ (after buckling)

Fig. 3.24 Change of (a) bandgap energy and compressive load during compression and (b)~(e) change of DOS in (15, 0) CNT.

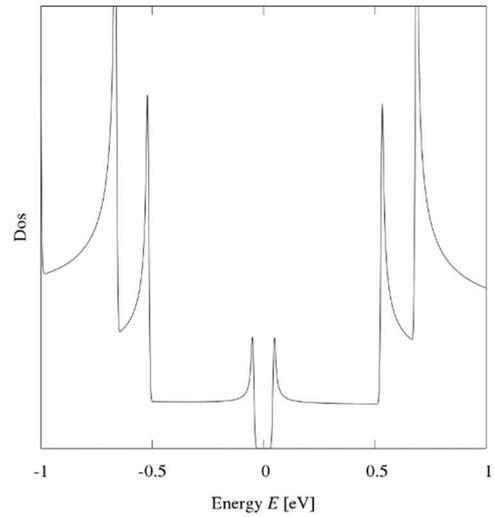
第3章 圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性



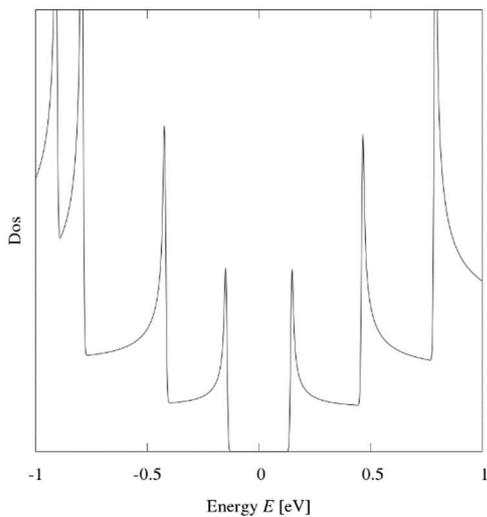
(a) Change of bandgap energy and compressive load.



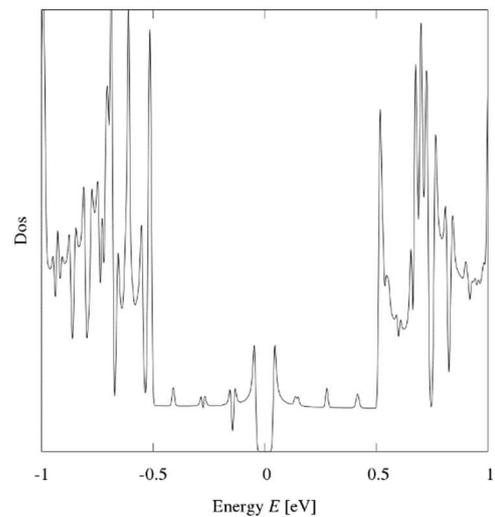
(b) $\epsilon = 0 \%$ (initial)



(c) $\epsilon = 1.40 \%$



(d) $\epsilon = 4.03 \%$ (before buckling)



(e) $\epsilon = 4.13 \%$ (after buckling)

Fig. 3.25 Change of (a) bandgap energy and compressive load during compression and (b)~(e) change of DOS in (24, 0) CNT.

3.4 静水圧に伴う径方向座屈

3.4.1 解析モデル

多層 (Multi-Walled; MW) CNT の径方向座屈解析には、軸方向に周期境界条件を課した zigzag MWCNT を用い、CNT の解析には AIREBO ポテンシャルを用いた。モデルに対して NVT アンサンブルを用いて 50 K で 10 fs 揺らぎを与え、力の最大値が 1×10^{-6} eV/Å 以下になるまで構造緩和計算を行った。

Zigzag MWCNT を構成する CNT のカイラル指数は、すべて $(n, 0)$ と表されるため、モデルは最内 CNT のカイラル指数 n_{in} 、層数 N 、カイラル指数の増加量 Δn によって決まる。本解析では、カイラル指数の増加量 Δn を $\Delta n = 9$ (層間距離 3.47 Å に相当) に固定し、最内 CNT のカイラル指数 n_{in} 、層数 N を変化させた。例えば $n_{in} = 18$, $N = 6$ の MWCNT は, $(18, 0)$ $(27, 0)$ $(36, 0)$ $(45, 0)$ $(54, 0)$ $(63, 0)$ CNT で構成された MWCNT を表す。

MWCNT への外圧負荷方法は、最外層 CNT の隣り合う 3 原子を選び、それらを通る面に対する法線方向に力を負荷することによって静水圧を模擬した。イメージ図を Fig. 3.26 に示す。なお、ポテンシャル関数は AIREBO ポテンシャルを使用し、MD 計算及び ASI 解析のソフトウェアには MDSPASS2 [55] を用いた。

3.4.2 ヘッシアン固有モードの形状

本節で注目したヘッシアン固有モードの形状を Fig. 3.27 に示す。これらのモードは、すべて周方向に波を持つモードであり、ここでは周方向波数を q として mode WNq と名付けた。このうち、mode $WN2$ は MWCNT がつぶれる変形に対応し、他のモードは MWCNT の $q (= 3 \sim 6)$ 角形状変形に対応すると考えられる。

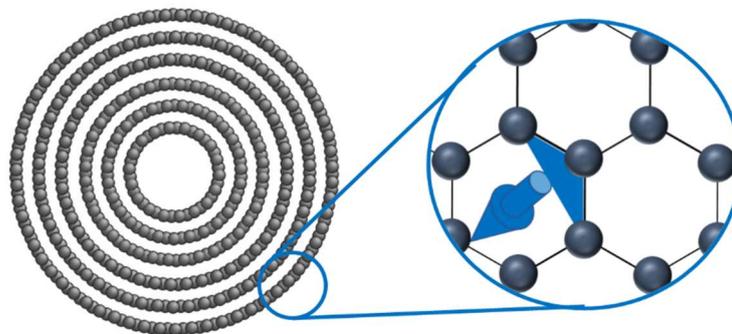


Fig. 3.26 Modeling of hydrostatic pressure.

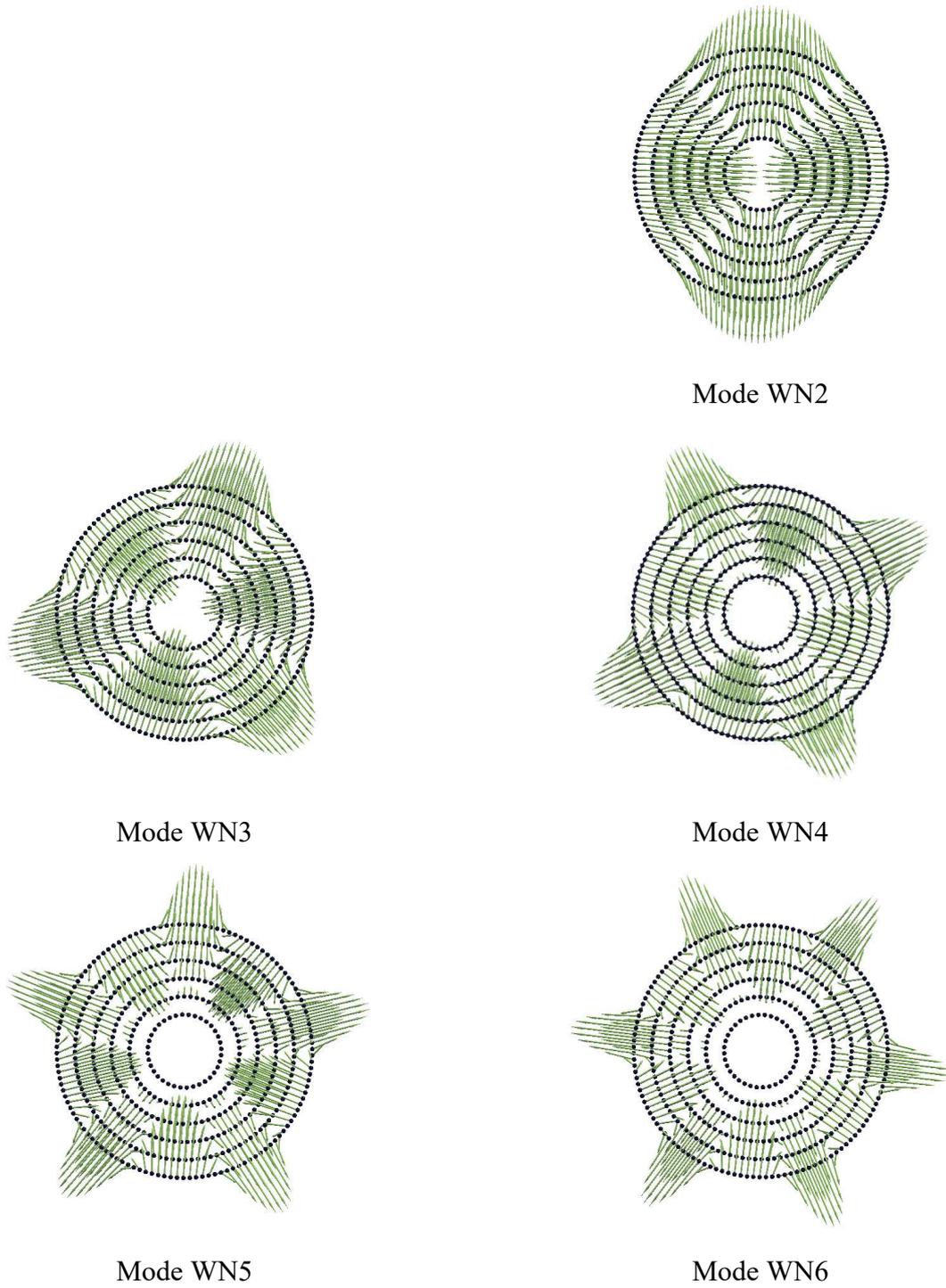
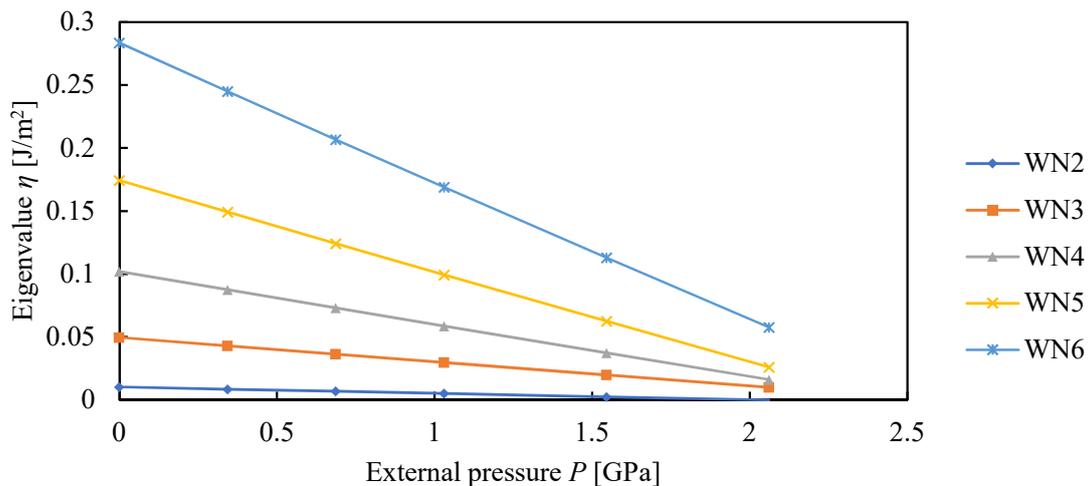


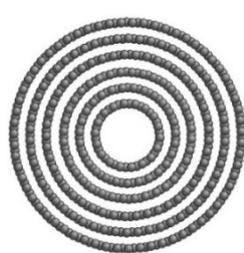
Fig. 3.27 configuration of eigenvector of MWCNT.

3.4.3 ヘッシアン固有値の変化

解析の例として、 $n_{in} = 18$, $N = 6$ の MWCNT, $n_{in} = 18$, $N = 12$ の MWCNT, $n_{in} = 54$, $N = 6$ の MWCNT の座屈変形後の形状及び圧力に対する固有モードの固有値の変化を、それぞれ Fig. 3.28, Fig. 3.29, Fig. 3.30 に示す。どのモデルでも各モードの固有値は圧力に対して線形に変化していることが分かる。モデルによってモードの初期固有値と勾配が異なり、それに伴い不安定化するモードが変化している。 $n_{in} = 18$, $N = 6$ の MWCNT と $n_{in} = 54$, $N = 6$ の MWCNT では mode WN2 が不安定化し、MWCNT も径方向につぶれた形状となった。一方、 $n_{in} = 18$, $N = 12$ の MWCNT では mode WN6 が不安定化した。このとき、座屈前と座屈後の最外 CNT の原子の位置を円筒座標 ($r-\theta$) 系で記述したところ、座屈前 (Fig. 3.29(b)) は θ に対し r が一定、すなわち最外 CNT が円形であり、座屈後 (Fig. 3.29(c)) は θ に対し r が波数 6 の正弦波、すなわち最外 CNT が六角形であった。したがって、最外 CNT の系方向の変形量は割合にして 0.47% と非常に小さいものの、mode WN6 が不安定化する場合は波数 6 の座屈変形が発生することが分かった。



(a) Development of Hessian eigenvalues as a function of external pressure.

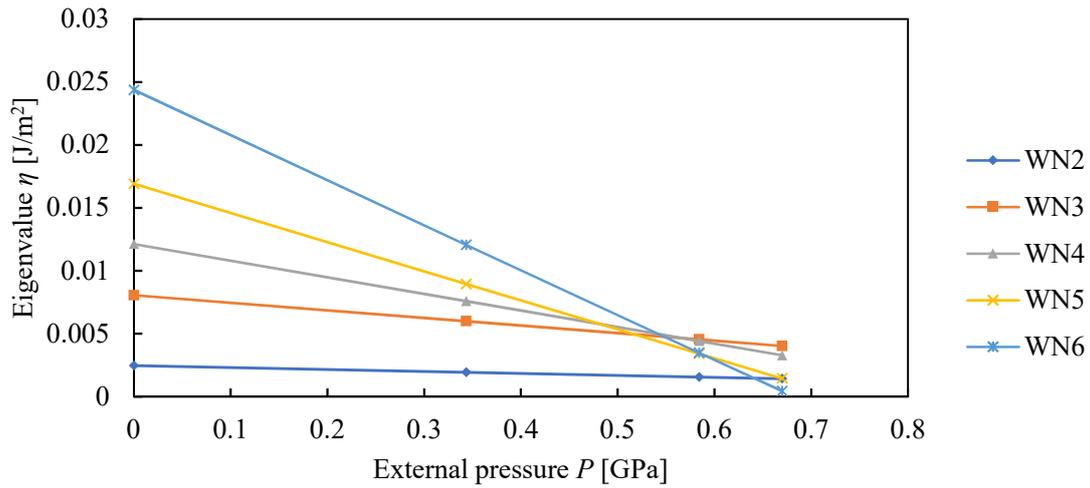


(b) $P = 0.00$ GPa

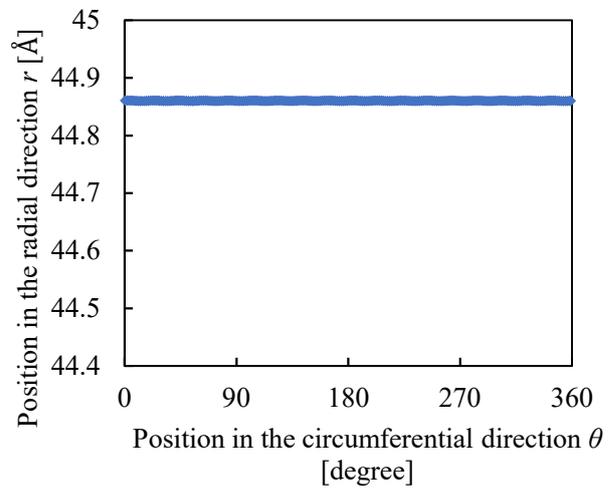
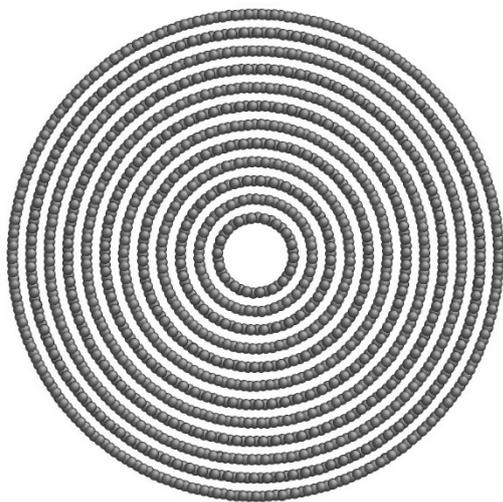


(c) $P = 2.06$ GPa

Fig. 3.28 (a) Development of Hessian eigenvalues and (b)(c) deformation configuration of $n_{in}=18$, $N=6$ MWCNT.

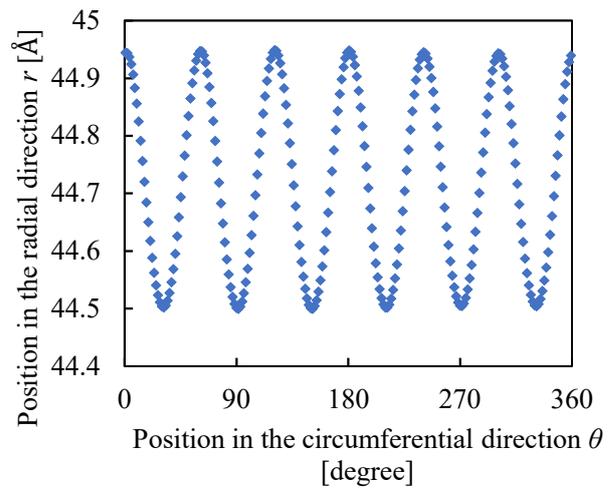
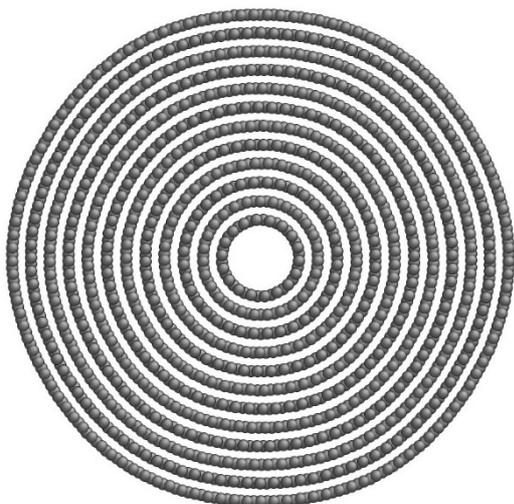


(a) Development of Hessian eigenvalues as a function of external pressure.



Position of atoms of outermost CNT

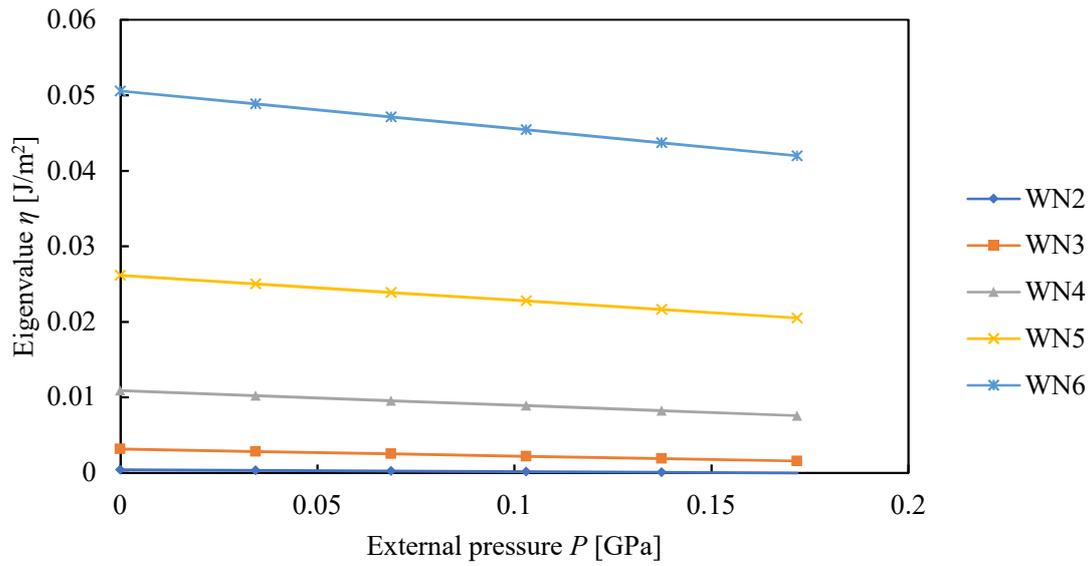
(b) $P = 0.00$ GPa



Position of atoms of outermost CNT

(c) $P = 0.687$ GPa

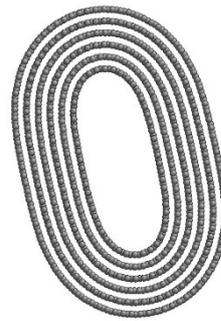
Fig. 3.29 (a) Development of Hessian eigenvalues and (b) deformation configuration of $n_{in}=18$, $N=12$ MWCNT.



(a) Development of Hessian eigenvalues as a function of external pressure



(b) $P = 0.00$ GPa



(c) $P = 0.172$ GPa

Fig. 3.30 (a) Development of Hessian eigenvalues and (b)(c) deformation configuration of $n_{in}=54$, $N=6$ MWCNT.

3.4.4 不安定化条件の変化

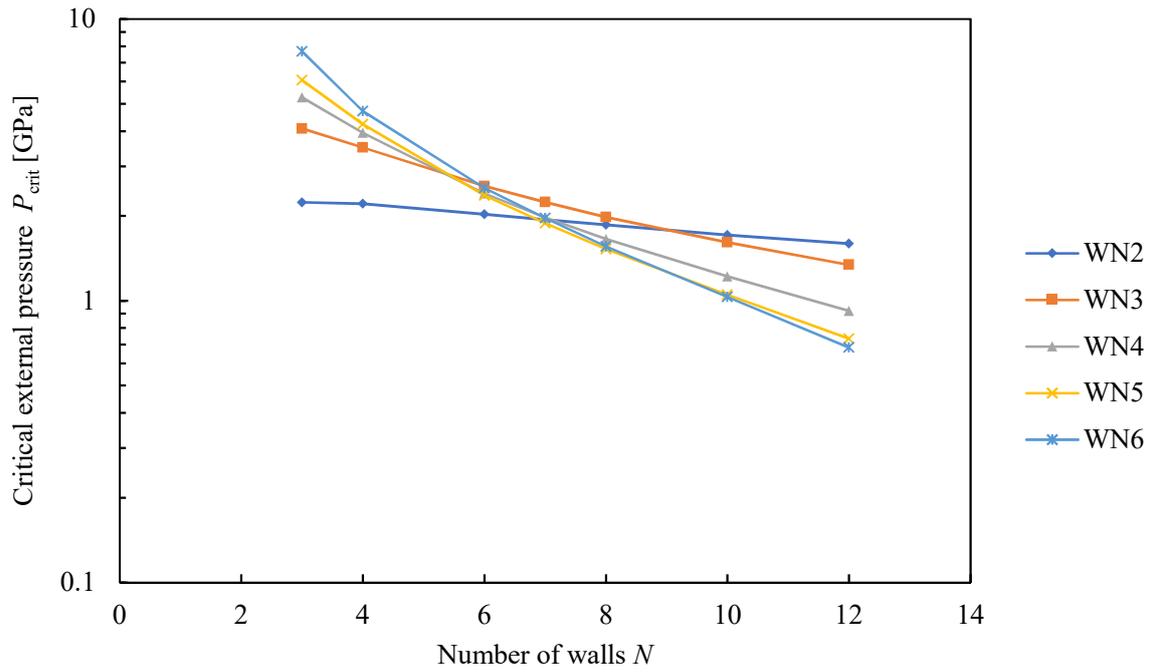
前項に示すように、各モードの固有値は圧力 P に対して線形に変化しているが、この傾向は他の MWCNT モデルでも確認できた。ここから、不安定化しなかった固有モード（潜在的な不安定モード）についても、その不安定化条件（臨界圧力） P_{crit} を外挿によって求めた。最内 CNT のカイラル指数を $n_{\text{in}} = 18$ に固定し層数 N を変化させたとき、及び層数を $N = 6$ に固定し最内 CNT のカイラル指数 n_{in} を変化させたときの各モードの臨界圧力 P_{crit} 、初期固有値 η_{init} 、外圧に対する傾き $\Delta\eta$ の変化をそれぞれ Fig. 3.31, Fig. 3.32, Fig. 3.33 に示す。

Fig. 3.31 に示すように臨界圧力は層数、最内 CNT のカイラル指数に対して減少するが、モードの波数によって、その減少傾向が異なる。波数が大きいほど層数の増加に対する勾配が大きく、最内 CNT のカイラル指数の増加に対する勾配が小さい。これは、層数が多く、最内 CNT の直径が小さいほど高波数のモードが不安定化しやすいことを意味しており、初期固有値は Fig. 3.32 に示すように層数、最内 CNT のカイラル指数に対して減少するが、モードの波数によってその減少傾向が異なる。波数が大きいほど層数の増加に対する勾配が大きく、最内 CNT のカイラル指数の増加に対する勾配が小さい。一方で、固有値の傾きは Fig. 3.33 に示すように層数、最内 CNT のカイラル指数に対して減少するものの、モードの波数による傾向の違いが小さい、すなわちモードごとの固有値の傾きの比率は、ほぼ一定である。ここで、

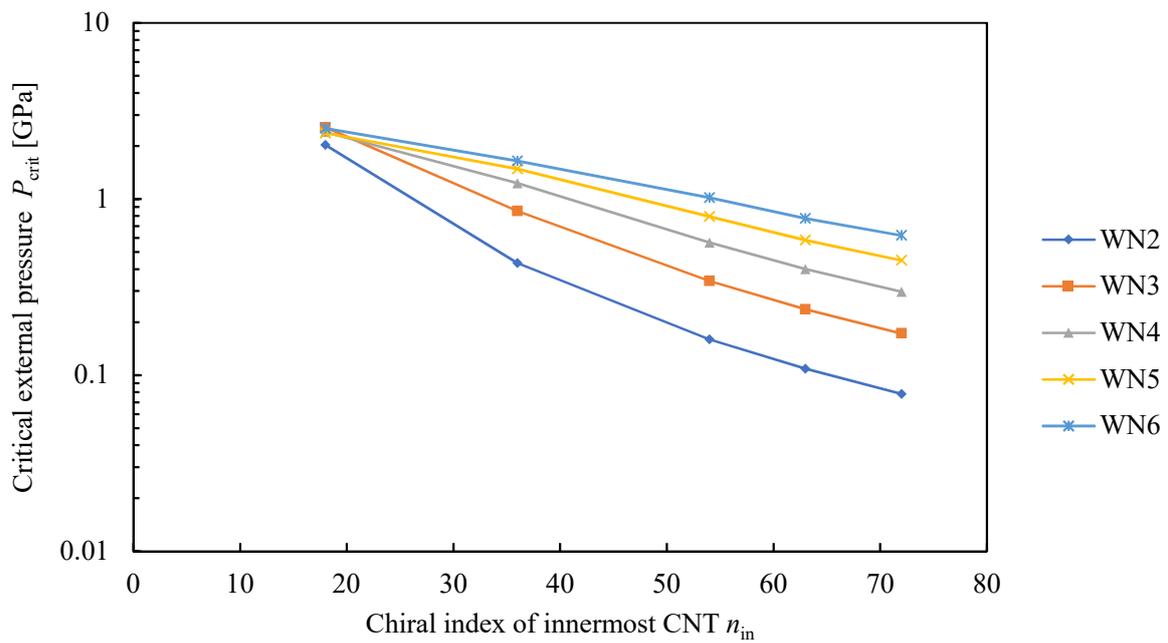
$$\log P_{\text{crit}} = \log \frac{\eta_{\text{init}}}{\Delta\eta} = \log \eta_{\text{init}} - \log \Delta\eta \quad (3.17)$$

であることを踏まえると、不安定化するモードの入れ替わりはモードの初期固有値の比率の変化に起因するものであるといえる。

層数の変化に対する臨界圧力とコルゲーション波数（不安定化するモードの波数）について、先行研究の連続体モデルとの比較を Fig. 3.34 に示す。なお、Fig. 3.34(a) は Fig. 3.31(a) と縦軸の取り方が異なるだけの同じデータである。先に述べた傾向（臨界圧力は層数、最内 CNT のカイラル指数に対して減少し、層数が多く、最内 CNT の直径が小さいほど高波数のモードが不安定化しやすい）は連続体モデルでも確認できる。ここで、mode WN2 の臨界圧力は約 2.4 GPa とおよそ一致するが、mode WN6 の臨界圧力は $N = 12$ のとき原子モデルだと 0.7 GPa、連続体モデルだと 1.6 GPa と異なる。また、不安定化するモードが mode WN2 から mode WN5 に入れ替わる層数が原子モデルでは 7 層、連続体モデルでは 9 層とややずれる。これらのずれの原因としては、構造パラメータの取り方（どの程度初期固有値が一致するか）や層間相互作用の表現の違い（原子モデル：Lennard-Jones ポテンシャル、連続体モデル：層間距離に依存したばね）などが考えられるが、原子モデルと連続体モデルの結果は定量的にほぼ一致しているといえる。

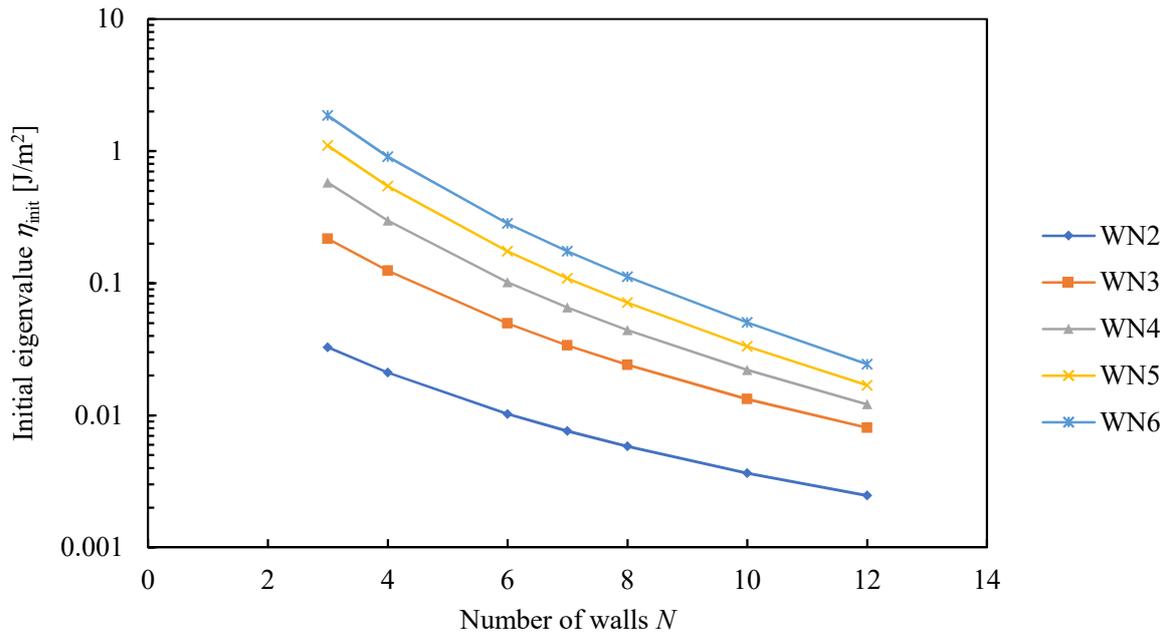


(a) $n_{in} = 18$

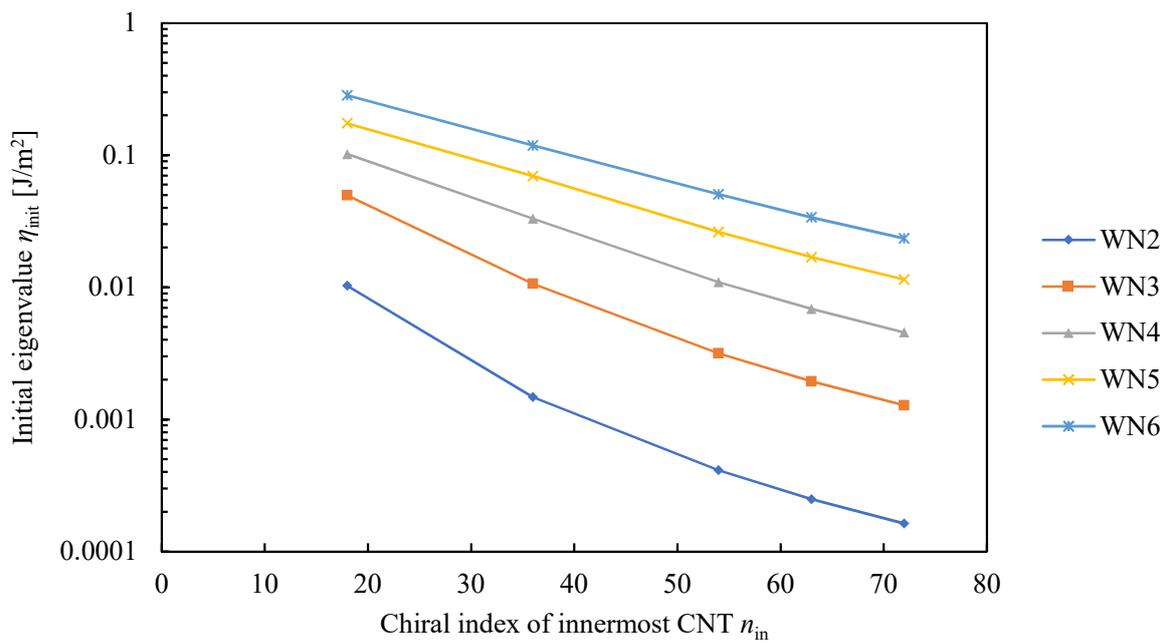


(b) $N = 6$

Fig. 3.31 Change of critical external pressure as a function of (a) Number of walls and (b) size of innermost CNT.

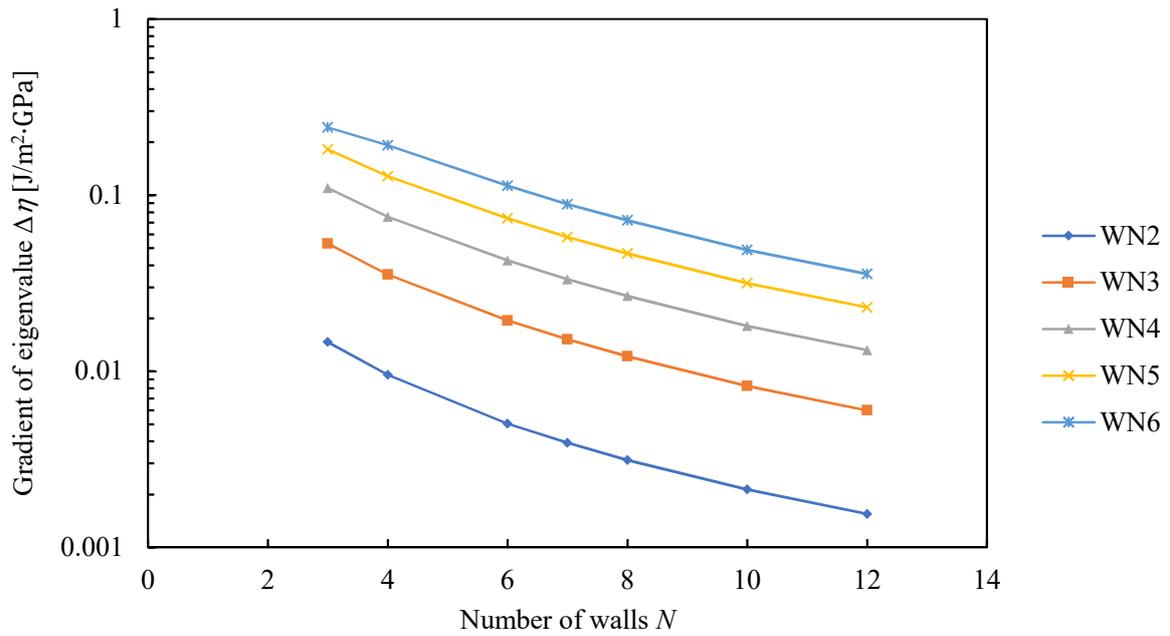


(a) $n_{in} = 18$

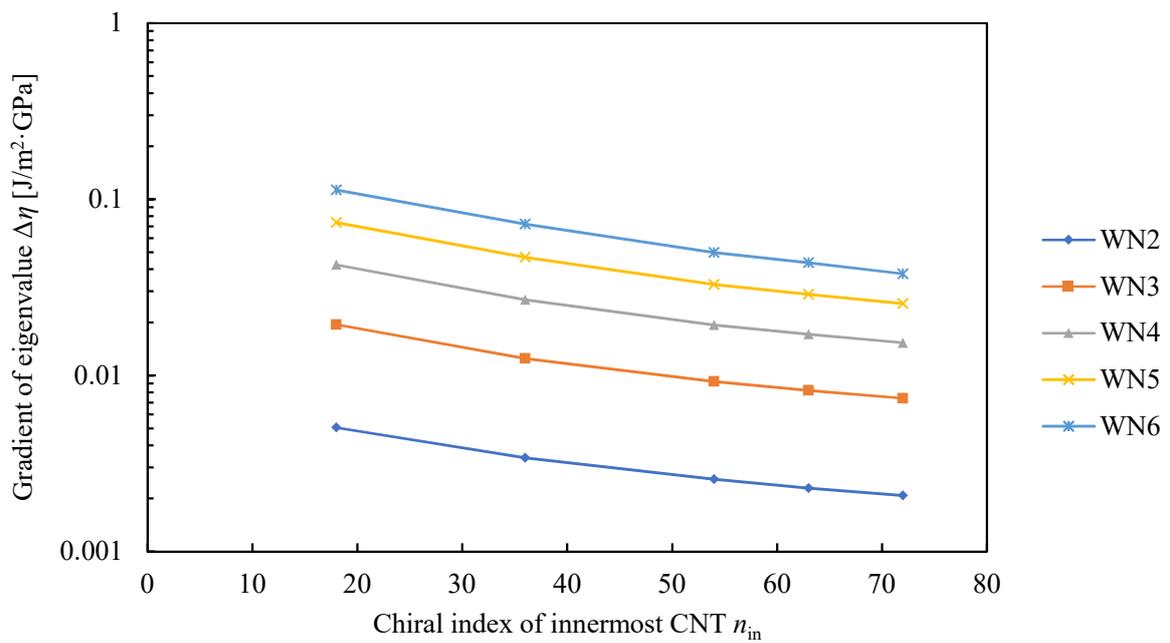


(b) $N = 6$

Fig. 3.32 Change of initial Hessian eigenvalue as a function of (a) Number of walls and (b) size of innermost CNT.

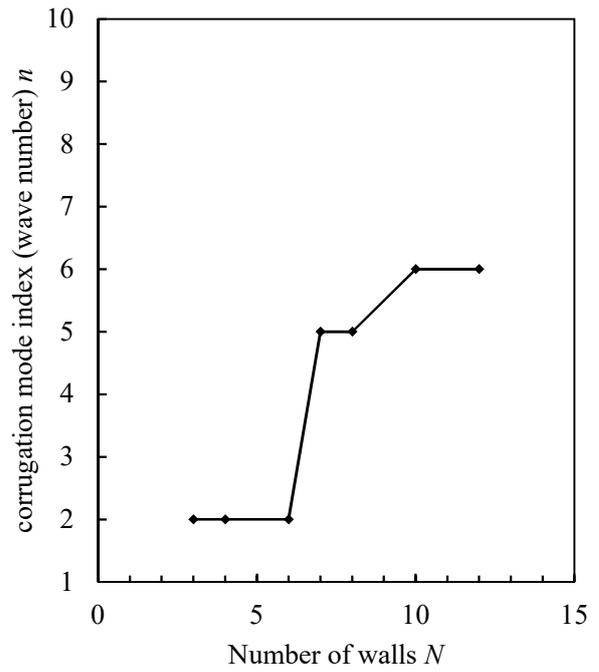
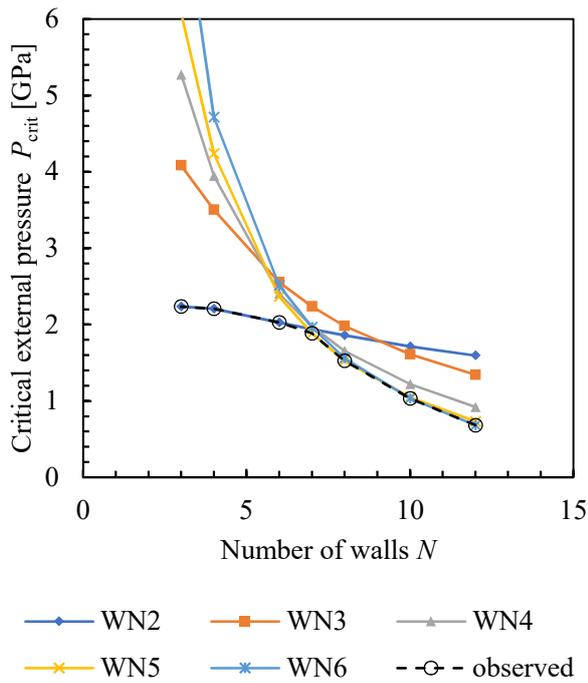


(a) $n_{in} = 18$



(b) $N = 6$

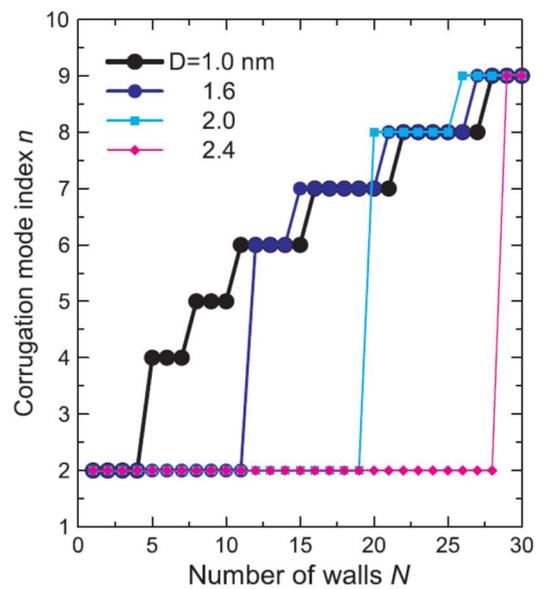
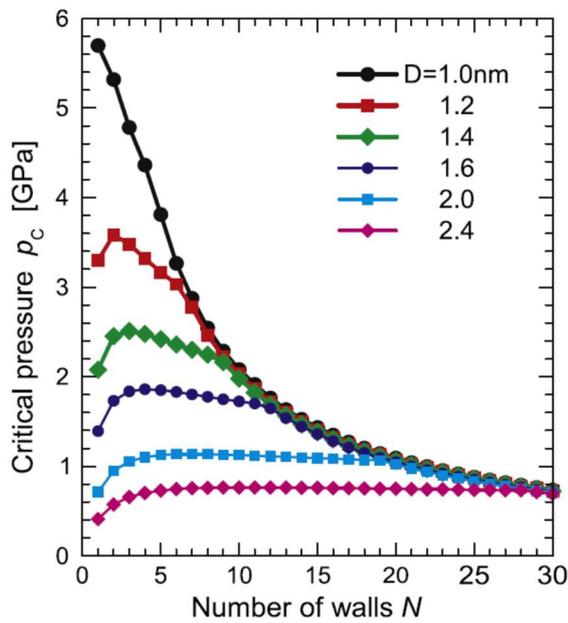
Fig. 3.33 Change of gradient of Hessian eigenvalue as a function of (a) Number of walls and (b) size of innermost CNT.



Change of critical pressure

Change of wave number of instability mode

(a) Atomistic model ($D = 1.39$ nm)



Change of critical pressure

Change of wave number of instability mode

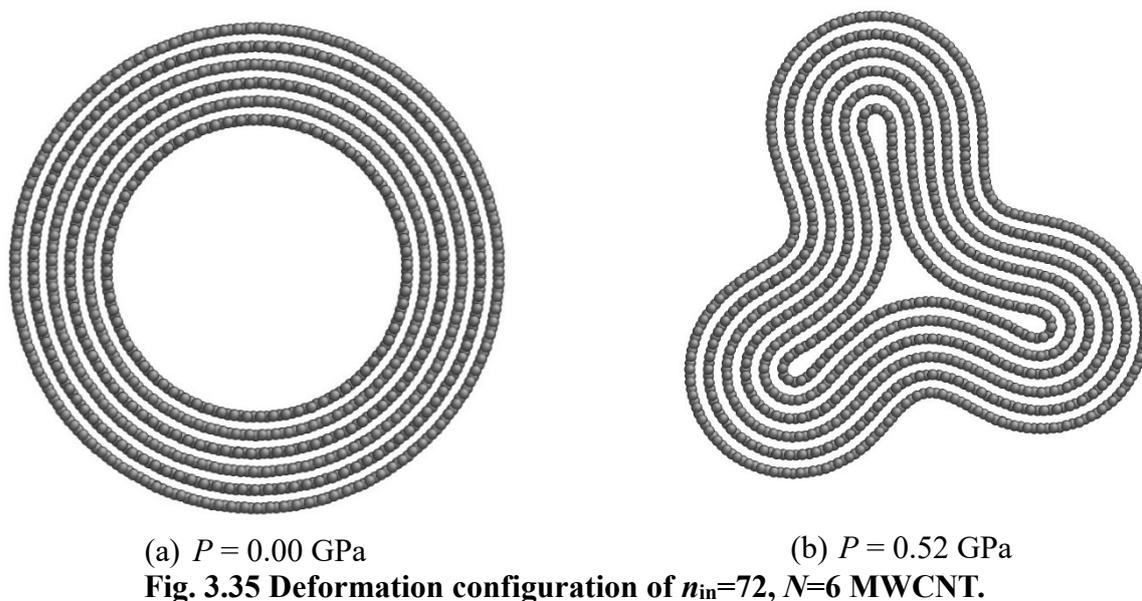
(b) Continuum model

Fig. 3.34 Comparison between atomistic model (ASI) and continuum model [57].

3.4.5 急激な荷重下での座屈

最後に、無荷重の状態に対し大きな静水圧を負荷した場合を考える。 $n_{in} = 72$, $N = 6$ の MWCNT に対し、0.52 GPa の静水圧を負荷したときの結果を Fig. 3.35 に示す。このとき、MWCNT は三つ葉状の変形（波数3のしわ状変形）が発生した。前項と同様に ASI 解析を用いて不安定化するモードを検討したところ、mode WN2 ($P_{crit} = 0.078$ GPa), mode WN3 ($P_{crit} = 0.17$ GPa), mode WN4 ($P_{crit} = 0.30$ GPa), mode WN5 ($P_{crit} = 0.45$ GPa) が不安定化していると推定された。したがって、MWCNT が mode WN3 の方向に変位したため三角形状の変形が発生し、さらに最内 CNT が大きくつぶれたことにより、三つ葉状に安定化したと考えられる。

0.52 GPa という大きな静水圧を急激に負荷するという、あまり現実的ではない条件の下で、複数のモードが不安定化していることから、常に同じ変形が発生するとは限らないものの、条件次第では MWCNT に特異な変形が発生することが示せたといえる。



3.5 まとめ

本章では、CNT の座屈変形メカニズムの解明を目的とし、分子動力学解析と ASI 解析を行った。また、座屈に伴う電気特性変化の解明を目的として、座屈を起こした単層 zigzag CNT に対し DFTB 計算を行った。

3.2 節では、様々な長さ、太さ、カイラリティの単層 CNT の座屈解析と ASI 解析を行った。CNT に現れる固有モードの初期値やひずみに対する傾きが、CNT の長さ、太さによって変化することにより、不安定化するモードが入れ替わることが明らかになった。本研究では S 字型（オイラー型）、Z 字型（キンクを持つ座屈）、I 字型（フィンを持つ座屈）の 3

つの座屈形状が確認されたが、不安定化するモードが同じでも座屈形状が異なる、もしくはモードが異なっても座屈形状が同じ場合があることが分かった。Zigzag型とarmchair型CNTのASI解析とFlüggeの連続体座屈理論を比較することで、両者の固有モードの固有値の変化が定性的に一致することが分かった。さらにASI解析の結果を定量的に再現する構造パラメータ（厚さ、ヤング率、ポアソン比）を提示し、そのパラメータを用いることによって、CNTの長さや直径を決定した際にどのモードが不安定化するかについて、原子モデルと連続体理論が定性的に一致することを示した。Chiral型CNTの座屈変形では、まず、らせん型にうねった座屈が起き、その後さらにひずみを与えることで大変形が起きるといふ、2段階の座屈変形が確認できた。これはカイラリティを有することにより、zigzag型やarmchair型では発生しない、固有モードの分離が生じることが原因であるということが、ASI解析を用いることにより明らかになった。このように同じ直径、長さのCNTであっても、カイラル指数によって座屈メカニズムが異なるということが明らかになった。

3.3節では、様々な太さのzigzag CNTに対し、DFTB計算を用いて座屈変形に伴う電子状態の変化について検証した。バンドギャップエネルギーはひずみに対して線形に変化することから、座屈直前のバンドギャップエネルギーは座屈荷重とカイラル指数によって一意に決定されるといえる。座屈によるバンドギャップエネルギーの変化は、座屈形状によってそれぞれ

- S字型：バンドギャップエネルギーがほとんど変化しない。
- Z字型：バンドギャップエネルギーが大きく変化する。このとき座屈後の荷重とバンドギャップエネルギーに相関が見られない。
- I字型：バンドギャップエネルギーが大きく変化する。このとき座屈後も荷重とバンドギャップエネルギーに相関が見られる。

となることが分かった。

3.4節では、多層CNTに対し静水圧を負荷し径方向の座屈解析及びASI解析を行った。多層CNTで表れる固有モードの固有値の変化から、その不安定化条件を予測することによって、潜在的な不安定モードの不安定化条件が、構造パラメータによってどのように変化するかを検討した。さらに、既存の連続体モデルとの比較を行い、原子モデルと連続体モデルで、不安定化するモードの波数や不安定化条件が、多少のずれがあるものの定量的におよそ一致することが分かった。このずれの原因としては、層間相互作用の表現方法の違いが原因と推測される。加えて、条件次第では三つ葉状のコルゲーションのような特異な座屈変形が現れることが確認できた。

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

4.1 はじめに

炭化ケイ素 (SiC) は、シリコン (Si) と比べて大きなバンドギャップを持つことから、高性能パワーデバイスの材料として利用されている。SiC には積層構造の違いによってウルツ鉱型 (α -SiC) と閃亜鉛鉱型 (β -SiC) の結晶構造 (結晶多形) が存在し、さらに α -SiC は周期性により 2H, 4H などに分類される。Fig. 4.1 に結晶多形のイメージ図を示す。SiC は積層構造によって、臨界せん断ひずみなどの機械的特性が変化することが分かっている。例えば、Umeno らは SiC 理想結晶に対し理想せん断強度解析を行い、SiC の結晶多形によって理想強度が異なることを明らかにした [58]。また、SiC 内部の転位の移動に伴い積層構造のずれ (積層欠陥) が拡大し、バンドギャップエネルギーが変化することが Skowronski らによって明らかになっている [59]。近年、SiC ナノワイヤやナノビームを利用した MEMS [3]の研究が進んでいることから、SiC をナノデバイス利用するうえで、破壊の起点となりうる表面構造やエッジ構造、微小空孔の存在が、破壊のメカニズムにどのように影響するかについて検討する必要がある。

SiC の MD 計算には、 Tersoff ポテンシャル [60]や Vashishta ポテンシャル [37]がよく用いられる。Kim らは Tersoff ポテンシャルを用いて SiC ナノビームの引張破壊解析を行い [61], Tsuzuki らは Vashishta ポテンシャルを用いて高ひずみ速度下での SiC ナノワイヤの破壊挙動を検証した [62]。一方で、Tersoff ポテンシャルはカットオフ半径の小ささから、距離の大きい積層構造には適用できず、Vashishta ポテンシャルは第一原理計算による理想強度解析と比較すると、引張り時の臨界応力を総じて過小評価することが分かっている。変形・破壊の MD 計算には、高ひずみ状態や原子間結合の断裂等に対しても、十分な精度を

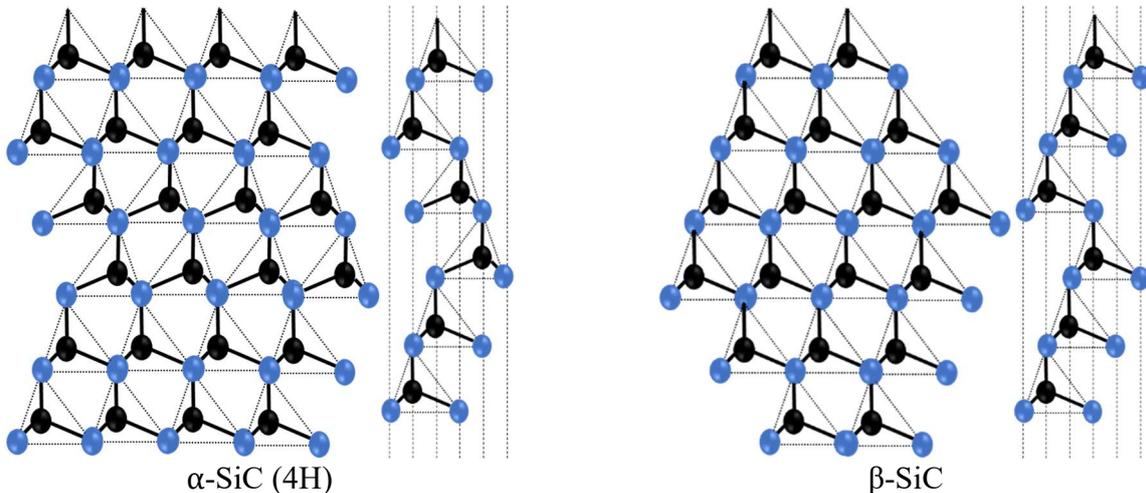


Fig. 4.1 Schematic image of polytype of SiC.

担保するポテンシャル関数の使用が望ましい。近年, Angular-Dependent potential (ADP) [36] に基づき, SiC に対して理想結晶の物性や, 多軸応力下での結晶理想強度をよく再現する原子間ポテンシャルが Kubo らによって作成された [10]. Kubo らの研究では β -SiC ナノフィルム(111) 終端に欠陥を導入した場合, Si 終端では転位が, C 終端では劈開が生じるという競合現象が発生することが明らかになっている。また, このナノフィルムに対し有限温度下で MD 計算を行ったところ, 温度によって転位が生じるか, 劈開が生じるかが変化することも示されている [63].

本章では, SiC ナノワイヤに存在する微小欠陥によって, ナノワイヤの破壊現象と破壊メカニズムがどのように変化するかを解明することを目的に, Kubo らの ADP モデルを用いて, β -SiC ナノワイヤの MD 計算及び ASI 解析を行った。転位発生と劈開発生との競合現象が発生した場合, ASI 解析の観点から競合現象の説明を試みる。また, 有限温度下 MD 計算を行い, 不安定変形の発生条件が温度によってどのように変化するかを検討する。

4.2 解析モデル

4.2.1 SiC ナノワイヤモデル

本研究で用いたナノワイヤモデルを Fig. 4.2 に示す。ここで, x, y, z 軸はそれぞれ[111], $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$ 方向に対応させ, モデルに対して z 軸方向に周期境界条件を課した。なお, x 軸は Si 終端→C 終端の向きを正とした。ナノワイヤモデルから原子を1つ取り除くことで欠陥を含むモデルを作成した。本研究では, (111) Si 終端中央の Si 原子を除去したモデル ((111) Si vac モデル) 及びそのエッジの Si 原子を除去したモデル (Edge Si vac モデル), (111) C 終端中央の C 原子を除去したモデル ((111) C vac モデル) 及びそのエッジの C 原子を除去したモデル (Edge C vac モデル), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 終端から Si もしくは C 原子を除去したモデル ($(\bar{1}\bar{1}\bar{0})$ Si vac, $(\bar{1}\bar{1}\bar{0})$ C vac モデル) 及びナノワイヤ中央からは Si もしくは C 原子を除去したモデル (Inside Si vac, Inside C vac モデル) の欠陥の位置の異なる 8 種類のモデルと, 欠陥を含まないモデル (Perfect モデル) を用いた。欠陥の位置の模式図を Fig. 4.2(b) に示す。なお, 欠陥の z 位置はモデルによって異なるが, 周期境界条件を課しているため, どの z 位置に欠陥があっても等価である。

4.2.2 計算手法

絶対零度下 MD 計算

モデルに対し引張ひずみを与えたのち, 10 K で 5 fs の温度揺らぎを与え, 力の最大値が 1×10^{-6} eV/Å以下になるまで構造緩和を繰り返し, 準静的な絶対零度下での引張変形を模擬した。ひずみ増分は 1%, 10^{-1} %, 10^{-2} %, 10^{-3} %, 10^{-4} %とし, 不安定変形近傍ほど細かくした。引張計算は, モデルに劈開ないしすべりが生じるまで行った。その後, 各ひずみの構

造に対し ASI 解析を行った. なお, ASI 解析は Middle モデルと Small モデルにのみ行い, ソフトウェアは MDSPASS2 を用いた.

有限温度下 MD 計算

まずモデルに対し有限温度下で熱応力を緩和したのち, NVT アンサンブル下で $1.0 \times 10^{-6} \text{ fs}^{-1}$ の速度で, ある程度まで引張ひずみを与え, その後ひずみ速度を $1.0 \times 10^{-8} \text{ fs}^{-1}$ にし, 大変形が起きるまで引張解析を行った. なお, ひずみ速度の切り替えは変形に影響が出ないように, 臨界ひずみの 1%程度手前とした. 温度設定は 1 K, 10 K, 50 K, 100 K, 200 K, 300 K とし, ソフトウェアは LAMMPS [64] を用いた.

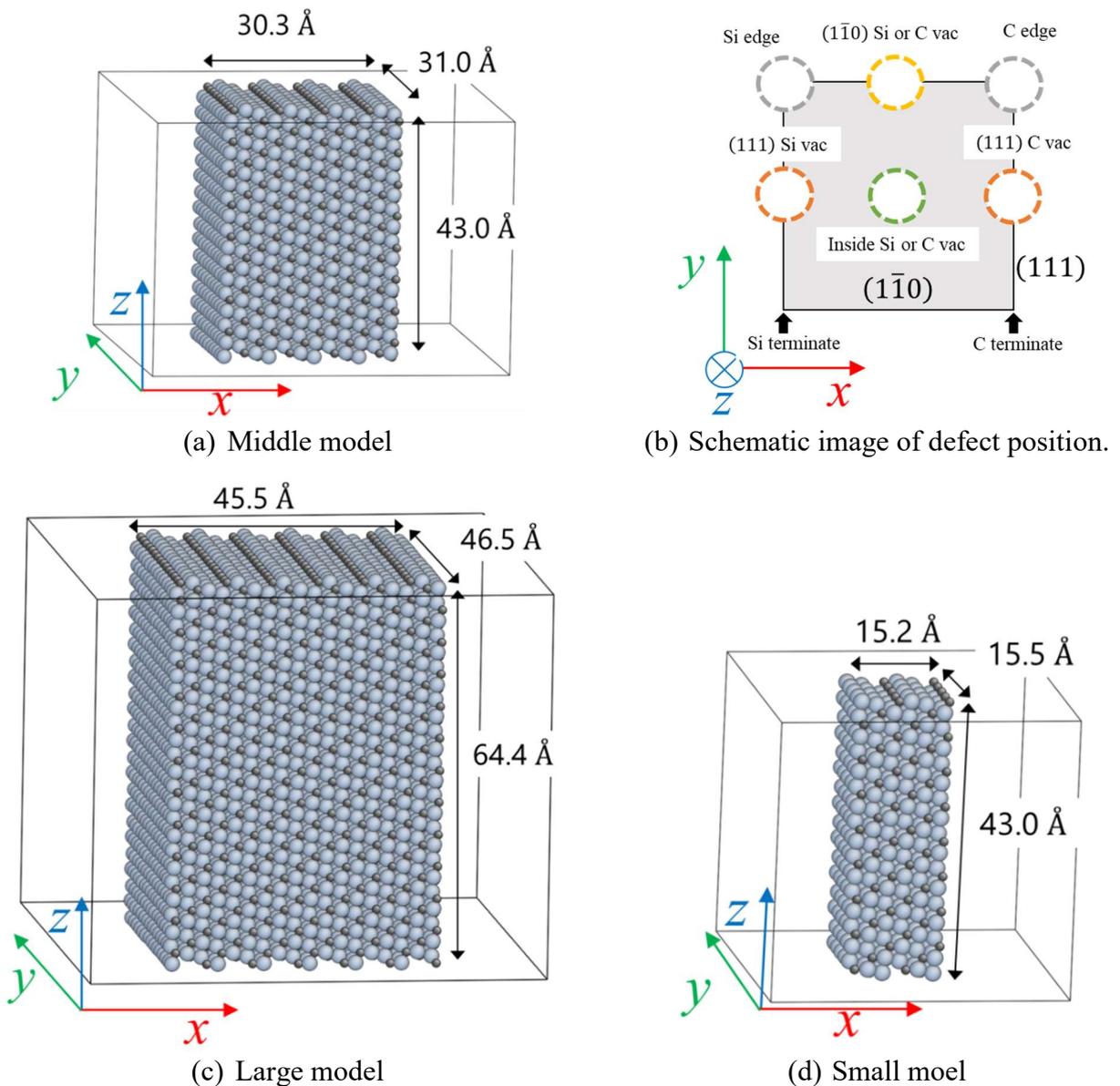


Fig. 4.2 Simulation model for instability analysis and molecular dynamics under finite temperature.

4.3 絶対零度下 MD 計算の結果

Fig. 4.3 に Middle モデルの応力ひずみ線図と変形発生後の安定構造の形状を示す. 欠陥を含まないモデル (Perfect モデル) では 2 種類の破壊形態が確認できた. $\epsilon=11.984\%$ からひずみを $10^{-2}\%$ 増加させた場合は, 両方の(111) C 終端のエッジ部から同程度のサイズのき裂が発生し (Fig. 4.4), 劈開 (Perfect_2) が発生した. 一方, $10^{-3}\%$ 増加させた場合は, 応力がわずかに減少 ($49.54\text{ GPa} \rightarrow 48.97\text{ GPa}$) したのち, $\epsilon=12.2465\%$ で(111) C 終端のエッジ部 (以後 C エッジと呼称する) に 2 か所の非対称なき裂が発生した. このとき, y 方向奥側のき裂の方が, y 方向手前のき裂より大きい. その後, (111) Si 終端のエッジ部 (以後 Si エッジと呼称する) からすべり (Perfect_1) が発生し, (111) 終端にステップ構造が形成された (Fig. 4.5).

(111) Si vac モデルでは, 欠陥を起点にすべり (転位の射出) が発生し, (111) C vac モデルは欠陥を起点に劈開が発生した. これは, 先行研究のナノフィルムで得られた結果 [10]と同様である. エッジに欠陥がある場合も同様に, Edge Si vac モデルではすべり, Edge C vac モデルでは劈開がそれぞれ欠陥を起点に発生した. このとき, (111) 終端に欠陥がある(111) Si vac モデルと(111) C vac モデルの降伏ひずみが同程度であるのに対し, Edge Si vac モデルと Edge C vac モデルは降伏ひずみが 1.5% 程度異なった.

($\bar{1}\bar{1}0$) Si vac モデル, ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデル, Inside Si vac モデル及び Inside C vac モデルでは劈開が発生したが, このときの破壊の起点は欠陥ではなく, (111) C 終端のエッジ部であった. 劈開が発生した場合は総じて劈開面が整っておらず, アモルファス化していたり, 原子鎖でわずかにつながっていたりするが, これは SiC がセラミックのような脆性的な性質だけでなく, 金属のような延性的な性質も持ち合わせているためと考えられる.

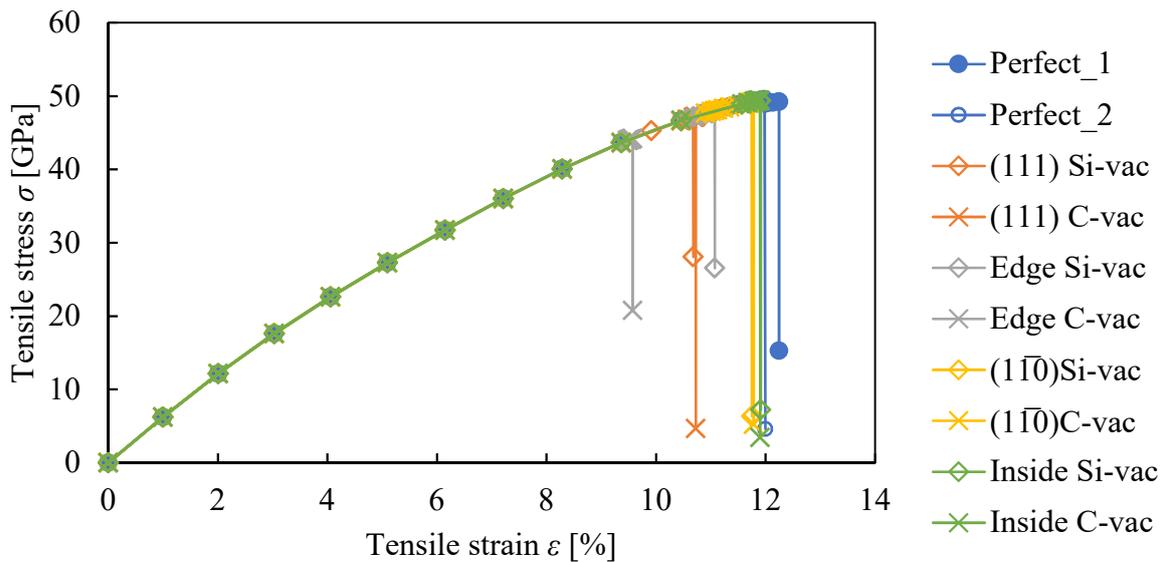
Fig. 4.6 に Large モデルの応力ひずみ線図と変形発生後の安定構造の形状を示す. 準静的解析における臨界応力は下がっているが, これはサイズの増加に伴い弾性係数が減少したためである. 一方, 臨界ひずみはほとんど変化していない. 具体的には臨界ひずみが, Perfect モデルでは 0.03% 増加, (111) Si vac モデルでは 0.07% 増加, (111) C vac モデルでは 0.02% 増加, Edge C vac モデルでは 0.01% 増加, ($\bar{1}\bar{1}0$) Si vac モデル, ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデル, Inside Si vac モデル及び Inside C vac モデルでは 0.1% 増加し, Edge Si vac モデルでは 0.004% 減少した. また, 発生した変形及び発生箇所も Middle モデルと同様であった.

Fig. 4.7 に Small モデルの応力ひずみ線図と変形発生後の安定構造の形状を示す. Small モデルの不安定変形発生条件と変形の形態は Middle モデルや Large モデルとは大きく異なる. Perfect モデルでは, すべりのような変形 (Perfect_1) と劈開のような変形 (Perfect_2) が確認できたが, 両者ともに破壊の起点は C エッジであり, 臨界ひずみも同じである. 両者とも, き裂が Si 終端に届く前に Si エッジからすべりが発生したが, Perfect_1 と Perfect_2

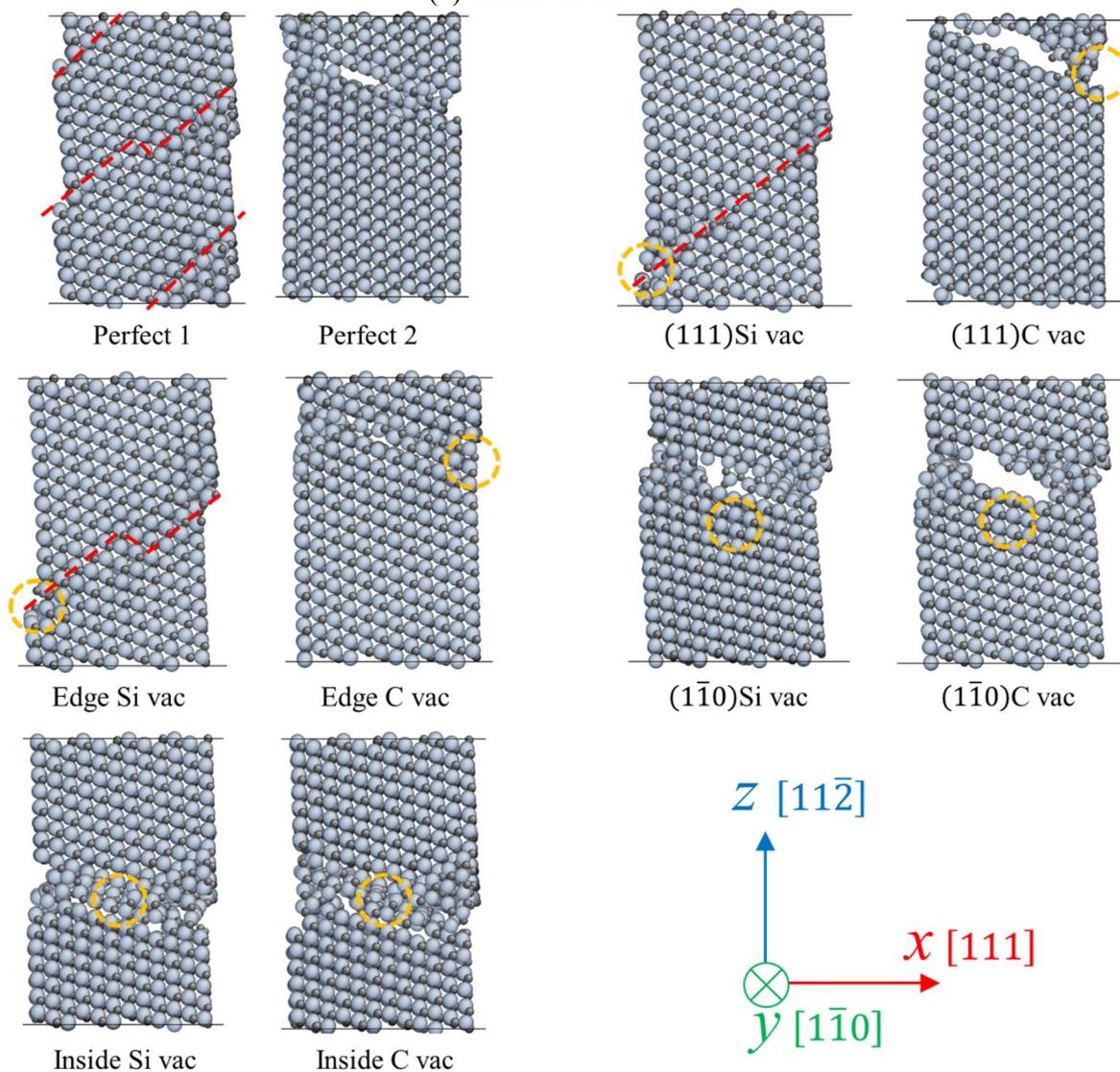
第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

では異なる場所からすべりが発生した (Fig. 4.8). これらの変形の違いは, ナノワイヤを微小温度で揺らすときの速度分布によって, すべりが発生する位置が異なるためと考えられる. (111) Si vac モデルでは, Middle モデルと異なり, 欠陥からき裂が発生し, その後, き裂の先端を起点にすべりが発生した (Fig. 4.9). Edge Si vac モデルでは, 欠陥がない Si エッジからき裂が発生し, その後, き裂の先端から転位が発生した. (111) C vac モデル及び Edge C vac モデルでは, 欠陥を起点にき裂が発生したのち, Si エッジからすべりが発生した. これは Perfect_1 と類似した変形である. $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac モデルでは, C エッジを起点とした劈開が発生し, $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac モデルでは, Si エッジを起点とした劈開が発生した. Inside Si vac モデルでは, C エッジを起点とした劈開が発生し, Inside C vac モデルでは, (111) Si 終端を起点としたすべりが発生した.

総じて, Middle モデルと Large モデルでは, 欠陥の位置によって変形の起点と変形後の形状, 発生条件がほとんど変わらないが, Small モデルはそれらが大きく異なる. したがって, Large モデルの変形メカニズムは Middle モデルと同様であるが, Small モデルの変形メカニズムは前者のそれとは異なると考えられる.



(a) Stress strain curve



(b) Deformation shape of nanowires. Yellow circle is z position of defect. Red line is slip plane.
Fig. 4.3 (a)Stress strain curve and (b)Deformation shape of Middle model nanowire.

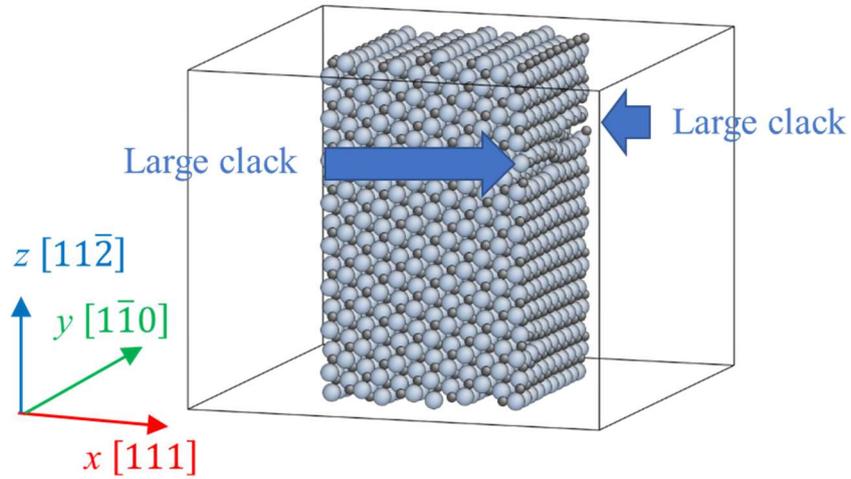


Fig. 4.4 Structure of Perfect model during cleavage deformation.

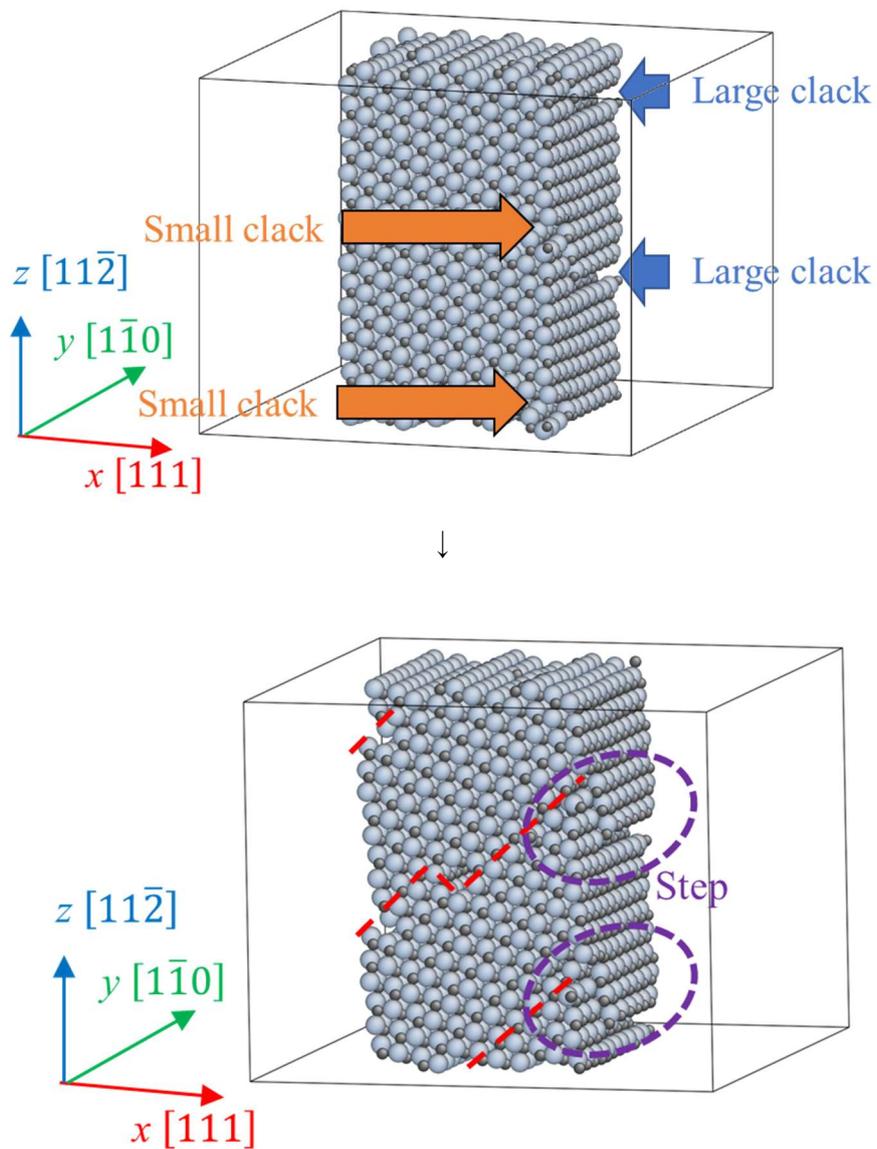
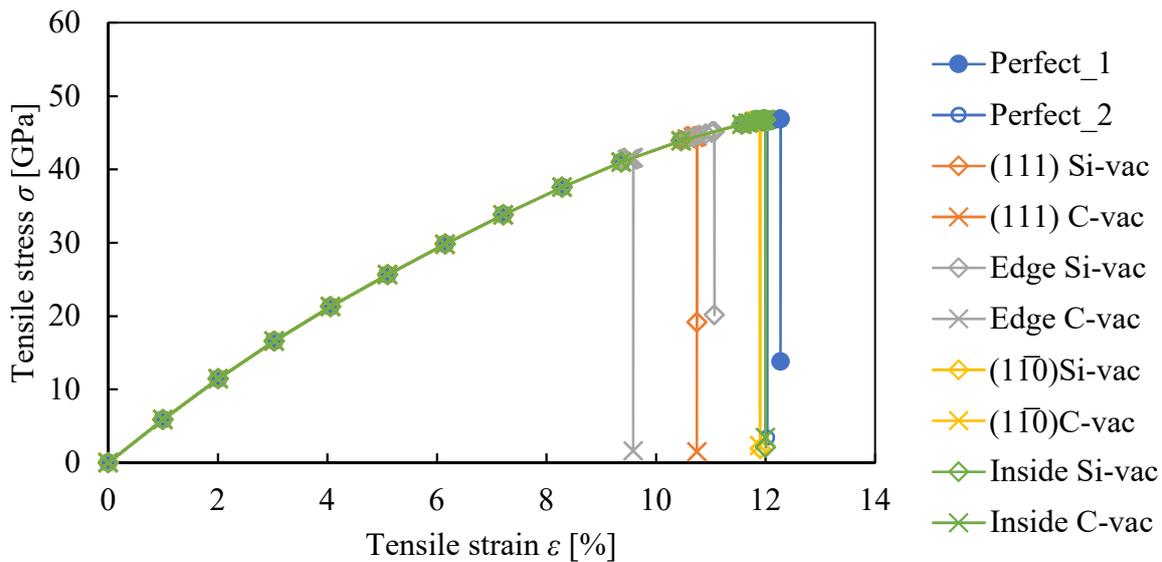
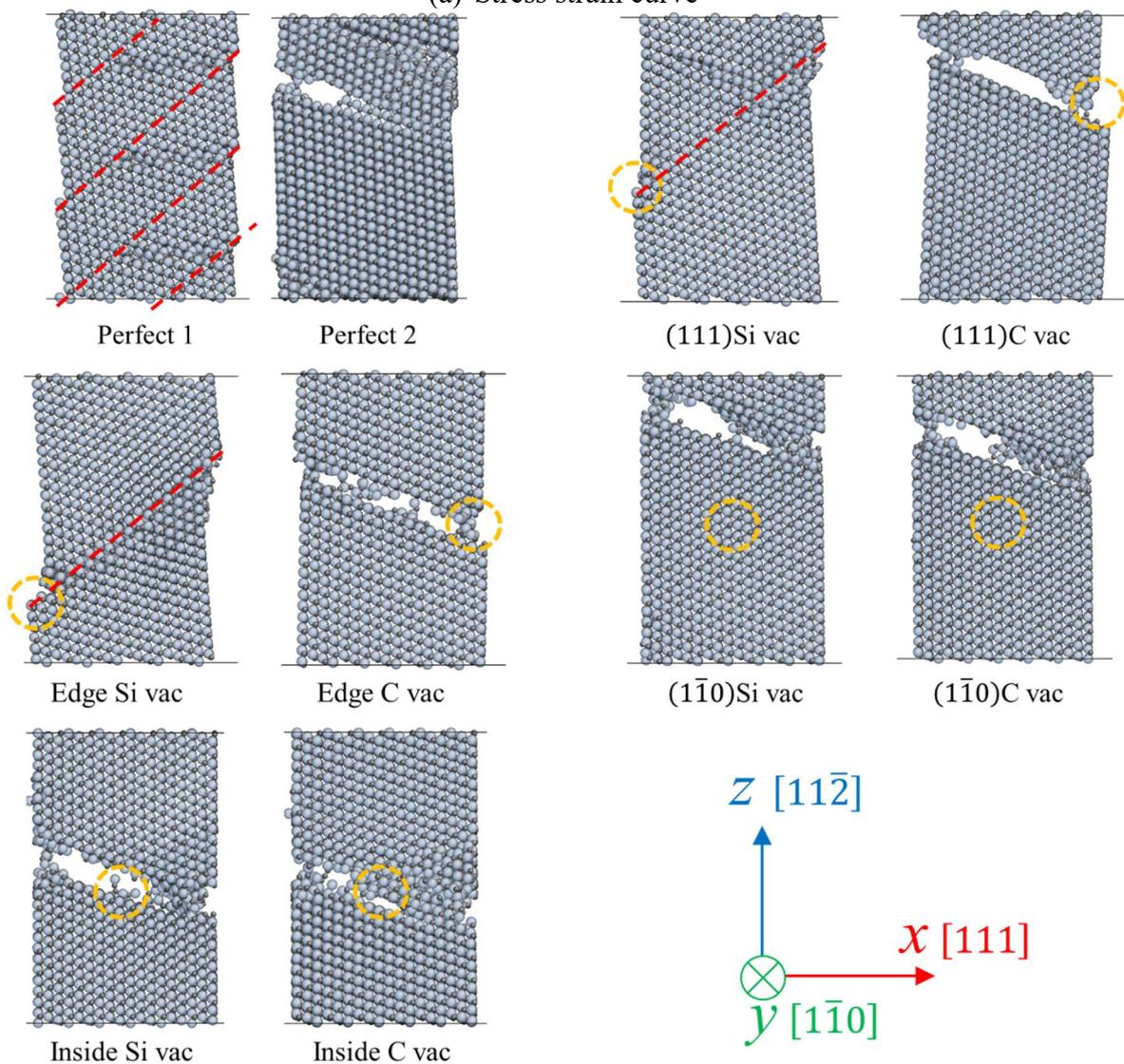


Fig. 4.5 Structure of Perfect model during slip. Red line is slip plane.

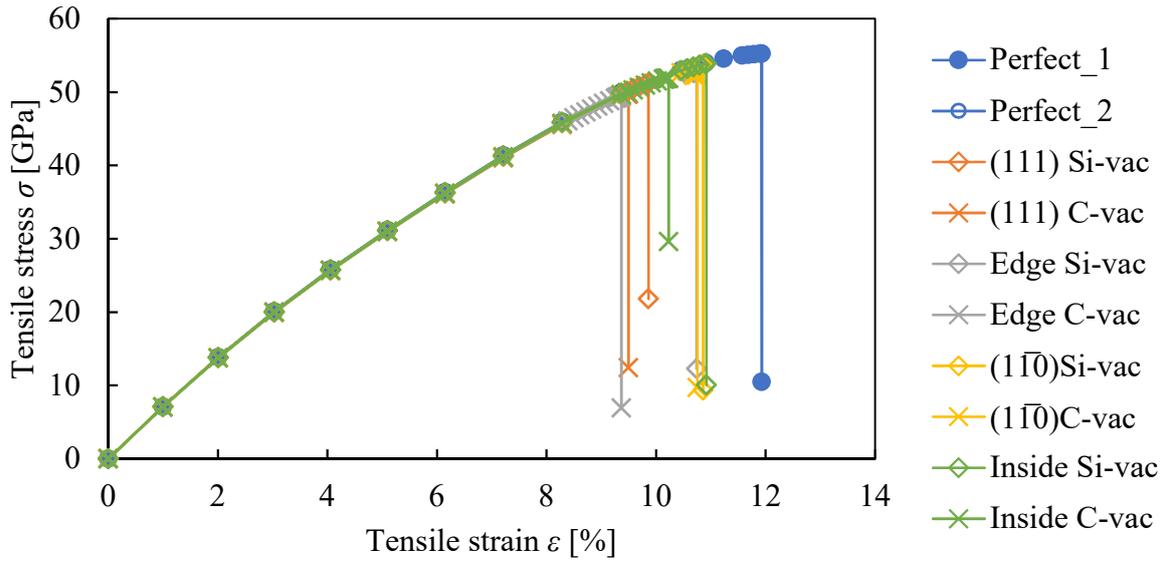


(a) Stress strain curve

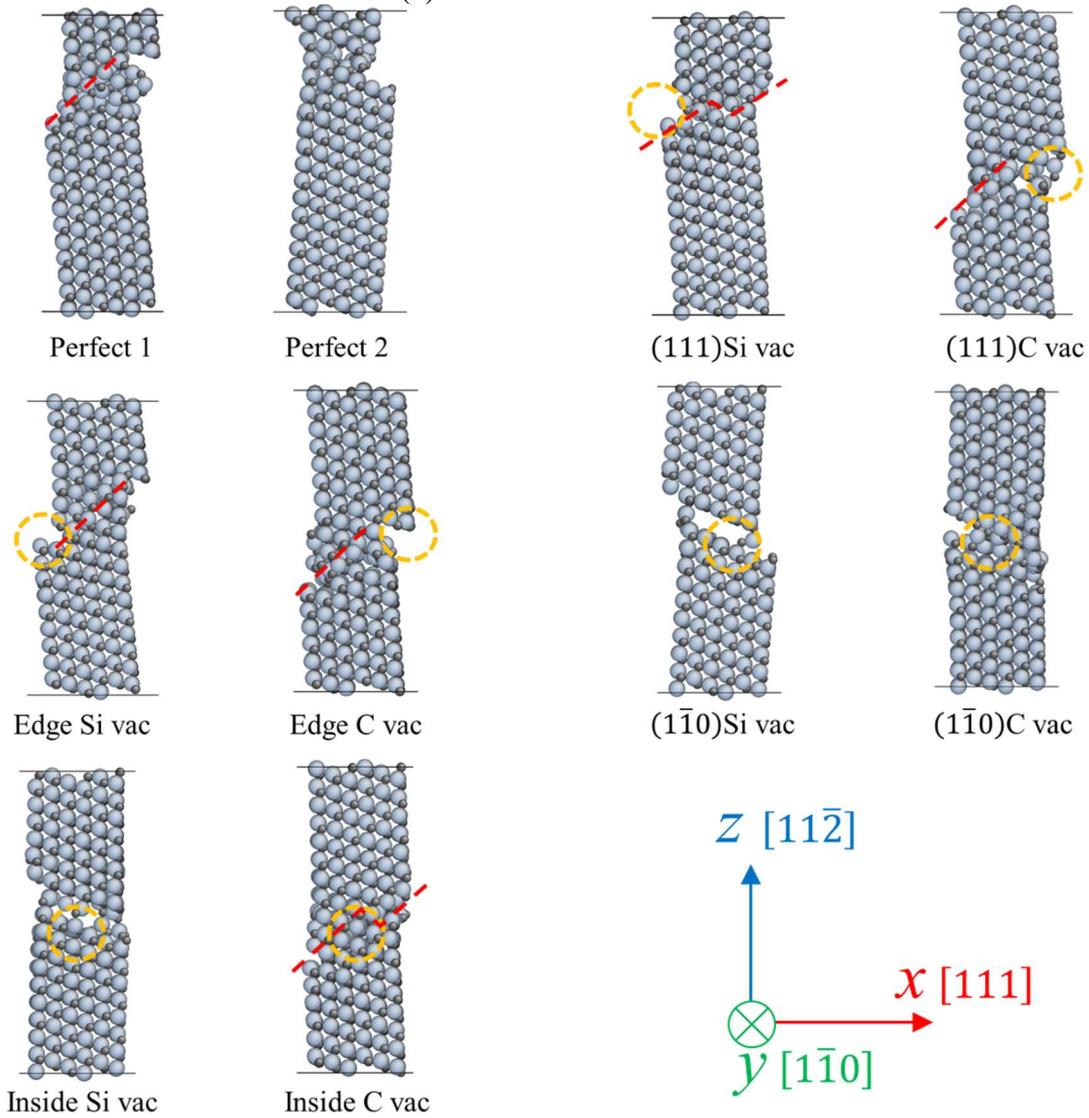


(b) Deformation shape of nanowires. Yellow circle is z position of defect. Red line is slip plane.

Fig. 4.6 (a)Stress strain curve and (b)Deformation shape of Large model nanowire.



(a) Stress strain curve



(b) Deformation shape of nanowires. Yellow circle is z position of defect. Red line is slip plane.

Fig. 4.7 (a)Stress strain curve and (b)Deformation shape of Small model nanowire.

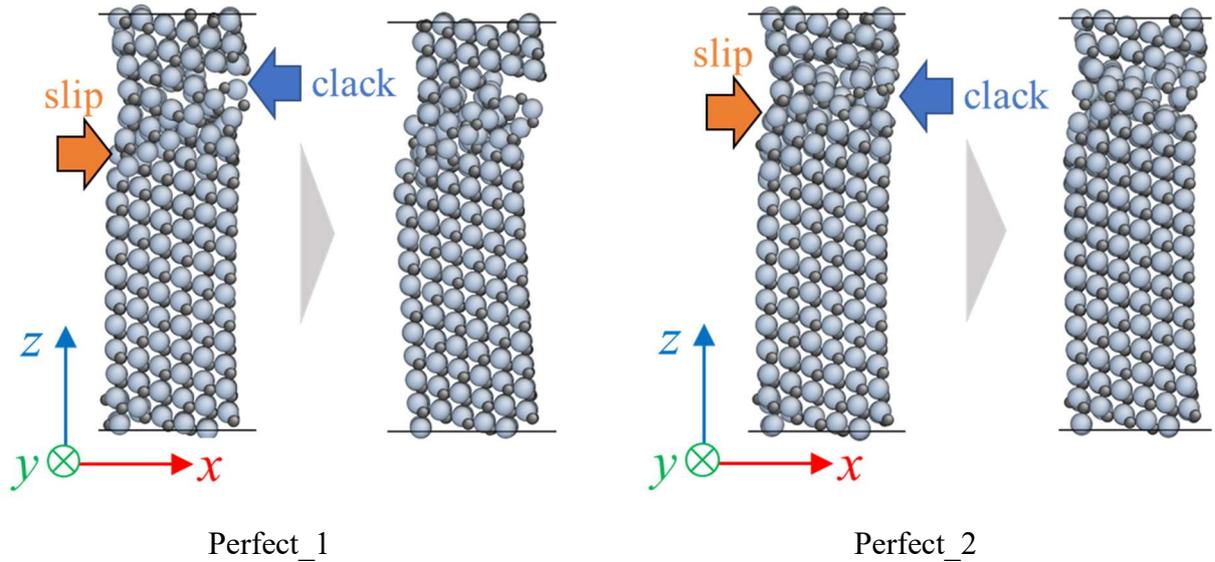


Fig. 4.8 Difference of deformation process of Perfect model.

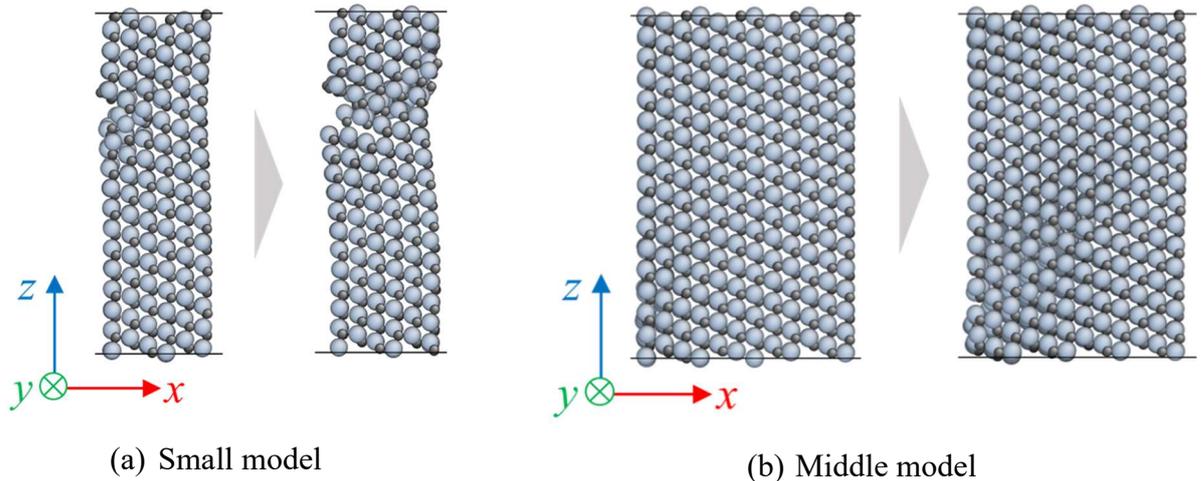


Fig. 4.9 Difference of deformation process of (111) Si vac model.

4.4 ヘッシアン固有モードの検討

固有モードの固有値及び固有ベクトルから変形メカニズムを考察する。ここでは、Middle モデル及び Small モデルそれぞれで形状ごとにモードを区別し、mode A, mode B, ... とする (この A, B などに特に意味はない)。例えば、Middle Perfect モデルの mode A と Middle (111) Si vac モデルの mode A は同じ形状のモードとして扱うが、Middle Perfect モデルの mode A と Small Perfect モデルの mode A は別の形状のモードである。

4.4.1 Middle モデル

欠陥を含まない場合

Perfect モデルの、固有モードの形状とひずみに対するモードの固有値の変化を Fig. 4.10

に示す。なお、mode A, mode B については、ここで不安定化したわけではないが、他のモデルで不安定化したため、ここでも示す。まず、 $\varepsilon = 11.984\%$ において mode D が不安定化しているが、前に述べたように、ここでは大変形は発生しないものの、応力のわずかな減少が確認できた。このとき、ナノワイヤの y 方向奥側の C エッジ 4 か所で局所的な構造変化が確認されたが、このときの変位は mode D の形状と一致している。最後に、 $\varepsilon = 12.246\%$ において mode F が不安定化し、すべり変形が発生した。このとき、mode F の形状と C エッジ内の破壊の起点が一致している。Mode F のベクトルは y 方向に鏡対称性を持つモードであり、不安定化した場合、両方のエッジが均等に壊れると考えられるが、mode D の不安定化により奥側と手前側の C エッジの強度が異なるため、破壊時の非対称性が現れている。すなわち奥側のき裂の方が手前側のき裂より大きくなると考えられる。ここでひずみ増分を大きくした場合、 $\varepsilon = 11.996\%$ において劈開が発生したが、このとき mode D 以外に、mode E の固有値が急激に減少している。Mode E は両側の C エッジにベクトルが集中しているが、z 位置によってベクトルの大きさが異なる。これは Middle モデルが z 方向に 8 周期の構造であるのに対し、mode E は軸方向に 3 周期のモードであるため、周期の不一致から固有ベクトルの強い部分と弱い部分が生じ (Fig. 4.10 (e))、両方のエッジに存在する強い固有ベクトルによってき裂が生じたと考えられる。Mode D の不安定化条件が 11.985 % であり、mode E の不安定化条件が 11.994 % であるため、ひずみ増分が $10^{-2}\%$ 以上であると mode D だけでなく mode E も不安定モードとなり、劈開が発生すると考えられる。

(111)表面に欠陥がある場合

(111) Si vac モデル及び(111) C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対するモードの固有値の変化をそれぞれ Fig. 4.11, Fig. 4.12 に示す。なお、欠陥の存在により z 方向の並進対称性が崩れ、mode A, B の縮退が解けるため、以後それぞれの固有値の大きい方を mode A', B' とする。(111) Si vac モデルでは転位が発生し、(111) C vac モデルでは劈開が発生した。(111) Si vac モデルでは、 $\varepsilon = 10.339\%$ において mode A が不安定化し、空孔近傍の構造の微小変化とともに、わずかな応力の減少 (49.36 GPa → 49.33 GPa) が発生した。このとき、mode A の不安定化とともに、固有モードの固有値が不連続的に変化している。その後、 $\varepsilon = 10.681\%$ で mode C が不安定化した。Mode C は mode A の不安定化後、初めて現れるモードである。一方、(111) C vac モデルでは $\varepsilon = 10.728\%$ において mode A が不安定化した。このとき、各モデルの欠陥を含む断面の固有モードの形状を確認すると、(111) Si vac モデルの mode C は、不安定化直前にすべり面に沿ってせん断する (転位の発生を示唆する) ベクトルが存在するのに対し、(111) C vac モデルの mode A は、劈開面から原子が離れる (き裂の発生を示唆する) ベクトルのみ存在する。すなわち不安定モードの形状の違いが破壊の形態の違いに表れていることが分かる。このとき、(111) Si vac モデルにおいてすべりを示すベクトルは、不安定変形直前で顕著になる。例えば、Fig. 4.11(d)ではすべり面に対し平行な

固有ベクトル（せん断成分）は存在せず，Fig. 4.11(e)で固有ベクトルが回転し，せん断成分が発生しつつある．また，(111)Si vac モデルの mode A は，(111)C vac モデルと同様にき裂の発生を示唆するモードであるが，き裂は進展せず欠陥近傍の構造の微小変化にとどまった．これは先行研究 [10]で示されているように，(111)Si 終端近傍では圧縮応力がかかっているためき裂が進展しないが，(111)C 終端近傍では引張応力がかかっているためき裂が進展すると考えられる．この両モデルの mode A は異なる変形に発展したが，不安定化時の形状がよく似ている，すなわち原子レベルでの挙動は同種のものであることから，臨界ひずみが近い値であるのは自然であると考えられる．Si vac モデルのすべり変形は，mode A の不安定化をトリガーとして発生するため，すべりと劈開の臨界ひずみが近い値であるのも必然であるといえる．

エッジに欠陥がある場合

Edge Si vac モデル及び Edge C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対するモードの固有値の変化をそれぞれ Fig. 4.13, Fig. 4.14 に示す．Edge Si vac モデルは転位が発生したが， $\varepsilon = 10.812\%$ において(111)Si vac モデルと同様に mode A が不安定化し，固有ベクトルの方向に微小変形が発生した．このとき，わずかな応力の減少（47.49 GPa→47.35 GPa）とともに，モードの固有値が不連続的に変化した．その後， $\varepsilon = 11.073\%$ で mode G が不安定化した．Mode G は mode A の不安定化後，初めて現れるモードであり，すべり面に沿ったせん断成分が mode G に顕著であることが分かる．一方で，Edge C vac モデルでも不安定化直前のモードに劈開を示唆する固有ベクトルが存在するが，(111)C vac モデルと異なり， $\varepsilon = 9.574\%$ で不安定化するのは mode B である．したがって，Edge C vac モデルで臨界ひずみが1%程度と大きく減少するのは，不安定化するモードが異なるためと考えられる．

その他の場合

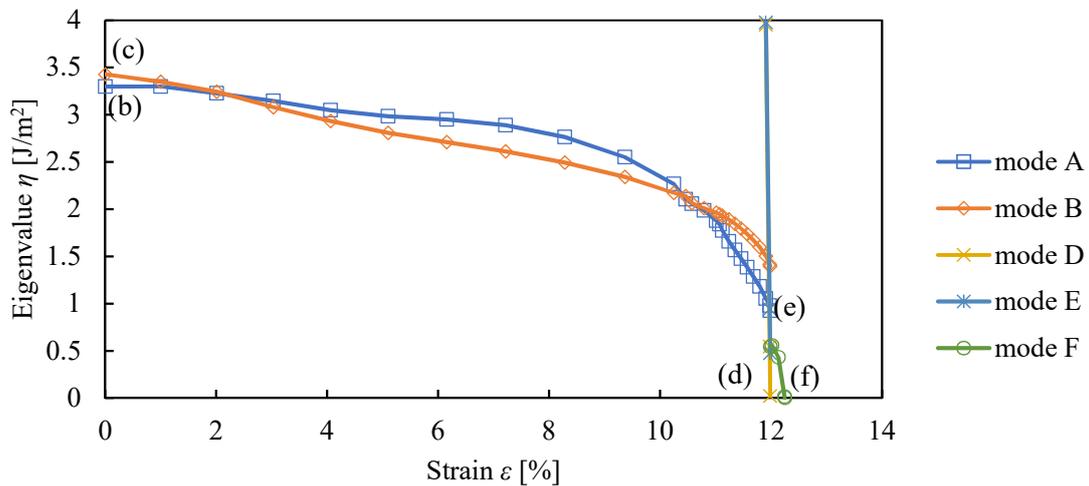
($\bar{1}\bar{1}0$) Si vac モデルと($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対するモードの固有値の変化を Fig. 4.15 に，Inside Si vac モデルと Inside C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対するモードの固有値の変化を Fig. 4.16 に示す．これらのモデルでは mode A が不安定化したが，不安定化直前ではCエッジに固有ベクトルが集中している．ここから，欠陥それ自体が不安定変形の起点とならなくとも，欠陥の位置が破壊の起点を決定していると考えられる．このとき，欠陥が($\bar{1}\bar{1}0$)終端にある場合は欠陥と同じ断面に存在するCエッジが，欠陥が内部にある場合は欠陥と同じ劈開面に存在するCエッジが，破壊の起点になると推測される．

Large モデルの場合

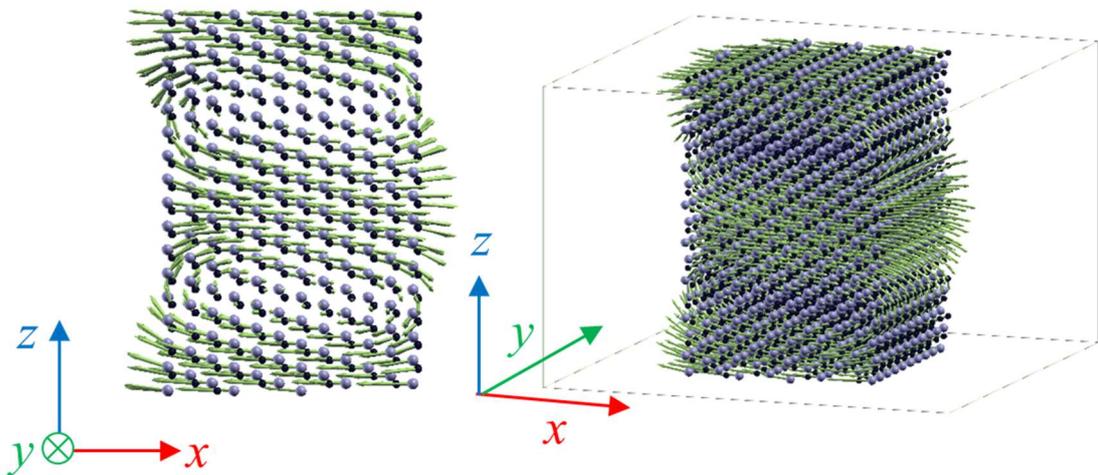
Large モデルでは，計算コストの関係から ASI 解析が行うことができなかったが，Middle

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

モデルと準静的引張解析の結果（不安定変形の発生条件と変形までの過程，変形の起点）がほとんど変わらなかったことから，その変形メカニズムは Middle モデルと同様であると考えられる．Middle モデルでは総じて，不安定変形時の不安定モードの固有ベクトルが構造全体に分布しているわけではなく，起点となる空孔やエッジの周辺に強く分布している．ここから，Middle モデルからサイズが大きくなっても，不安定変形に寄与する原子は空孔やエッジ近傍の一部の原子であり，ほとんどの原子は変形に関わらないと考えられる．したがって，ナノワイヤが太くなっても，不安定変形のメカニズムは大きく変化しないと推測される．このとき空孔 - 表面や空孔 - エッジ間の距離が変化したため，わずかに不安定条件が変化したと考えられるが，変化量が非常に小さいことから，これ以上ナノワイヤを太くしても，その変形メカニズムは，ほとんど変わらないと推測される．

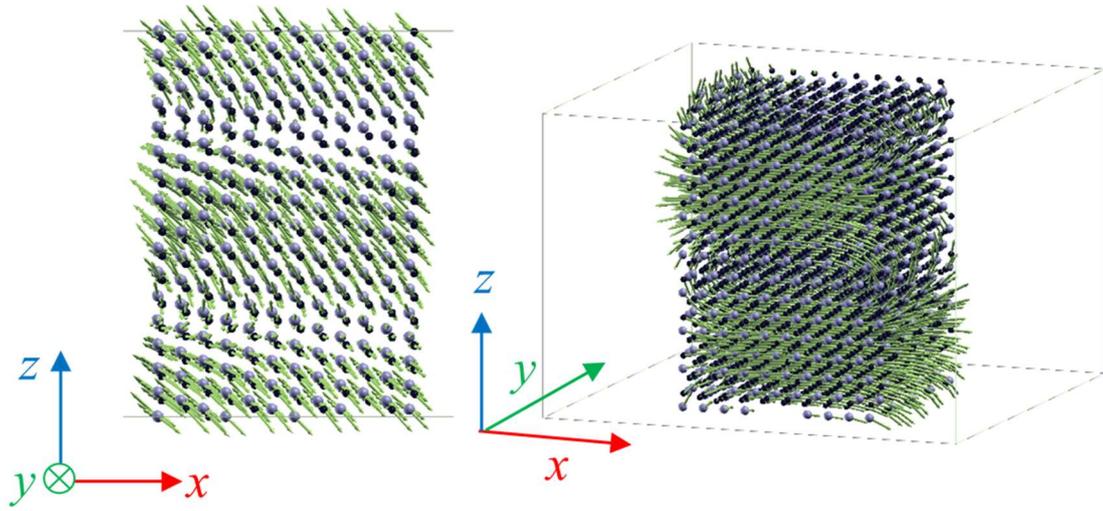


(a) Development of Hessian eigenvalue

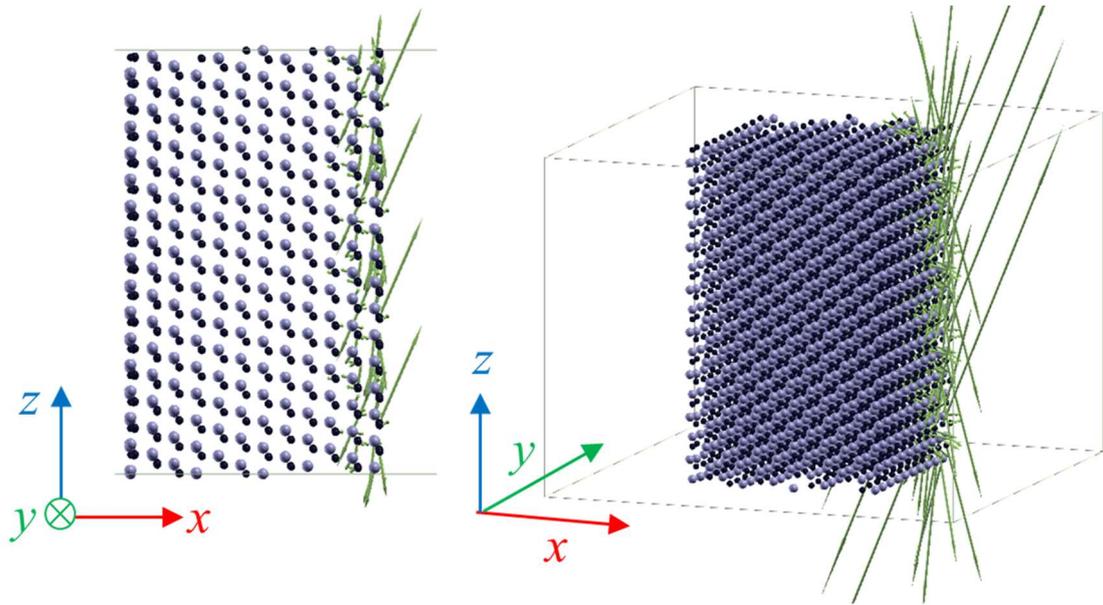


(b) Mode A at $\epsilon = 0.000\%$

Fig. 4.10 Continued.

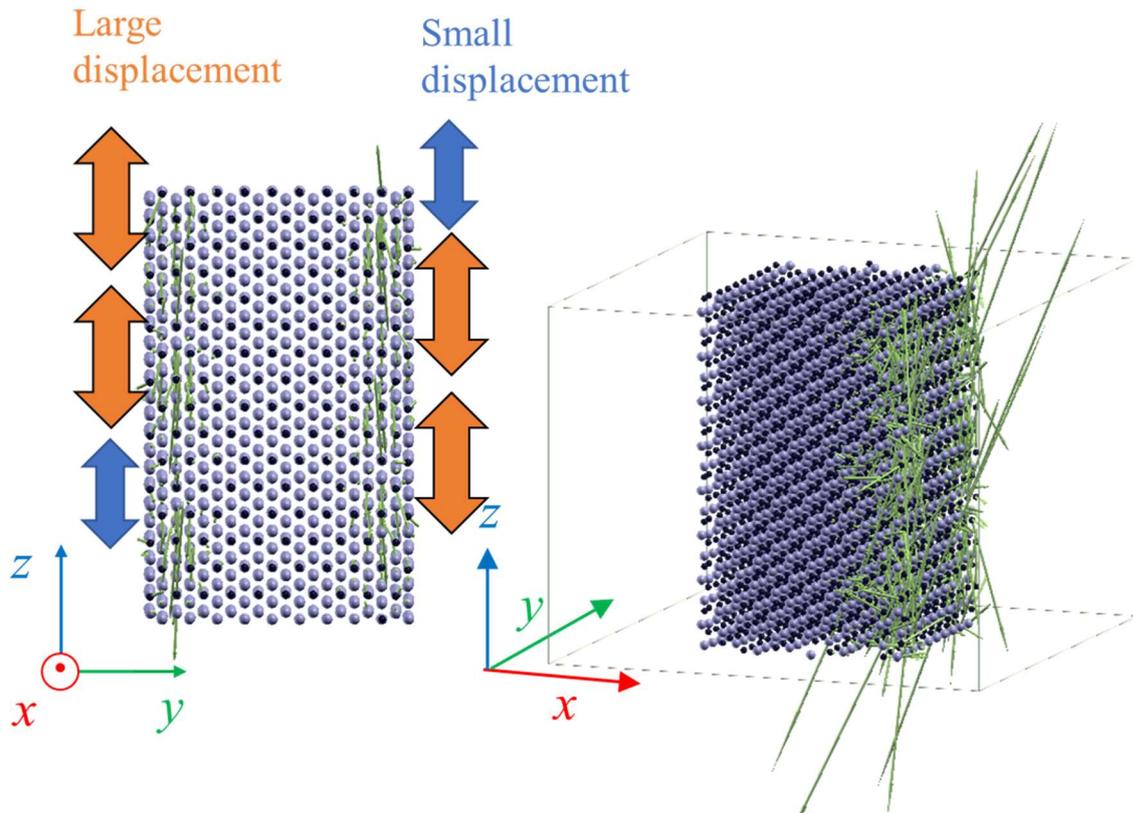


(c) Mode B at $\varepsilon = 0.000\%$

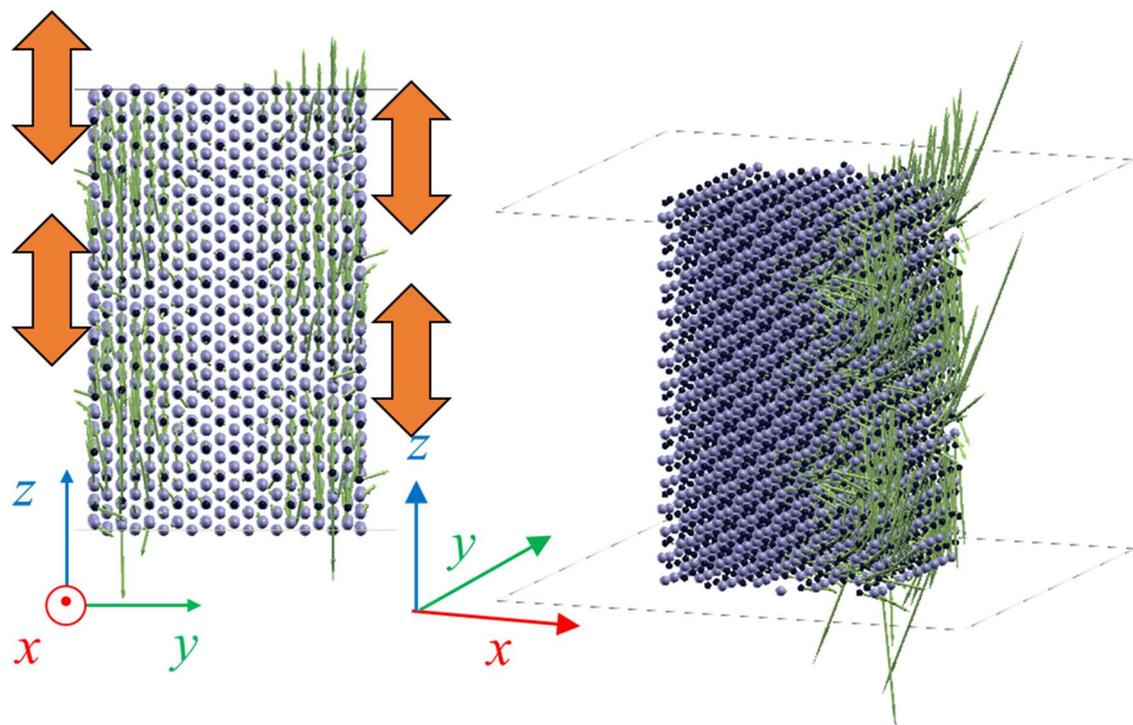


(d) Mode D at $\varepsilon = 11.984\%$

Fig. 4.10 Continued.

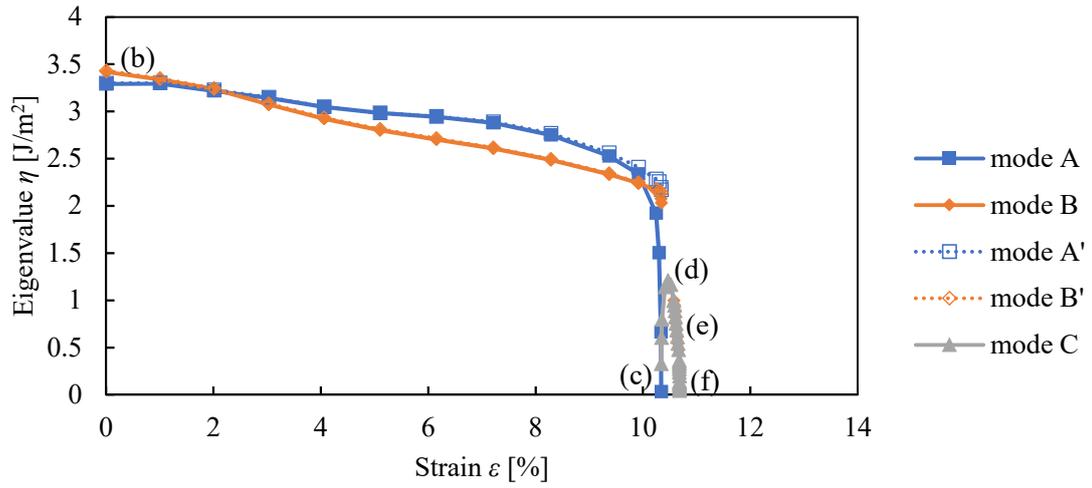


(e) Mode E at $\varepsilon = 11.984\%$

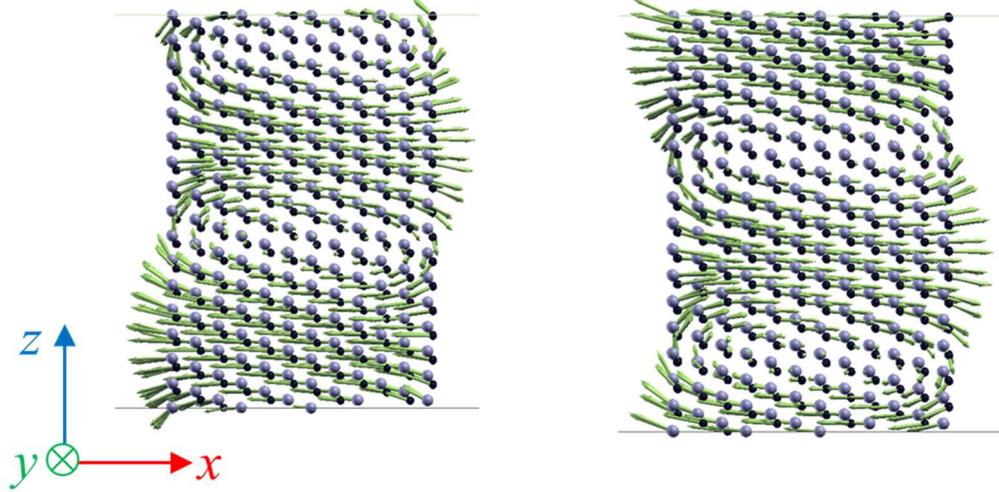


(f) Mode F at $\varepsilon = 12.246\%$

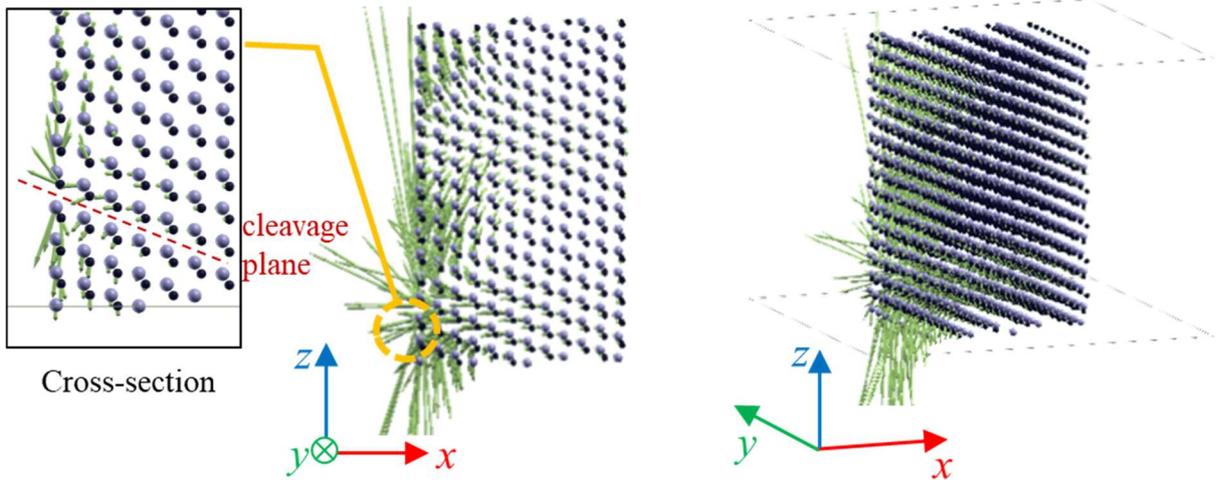
Fig. 4.10 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(f) shape of Hessian eigenvector of Perfect nanowire.



(a) Development of Hessian eigenvalue

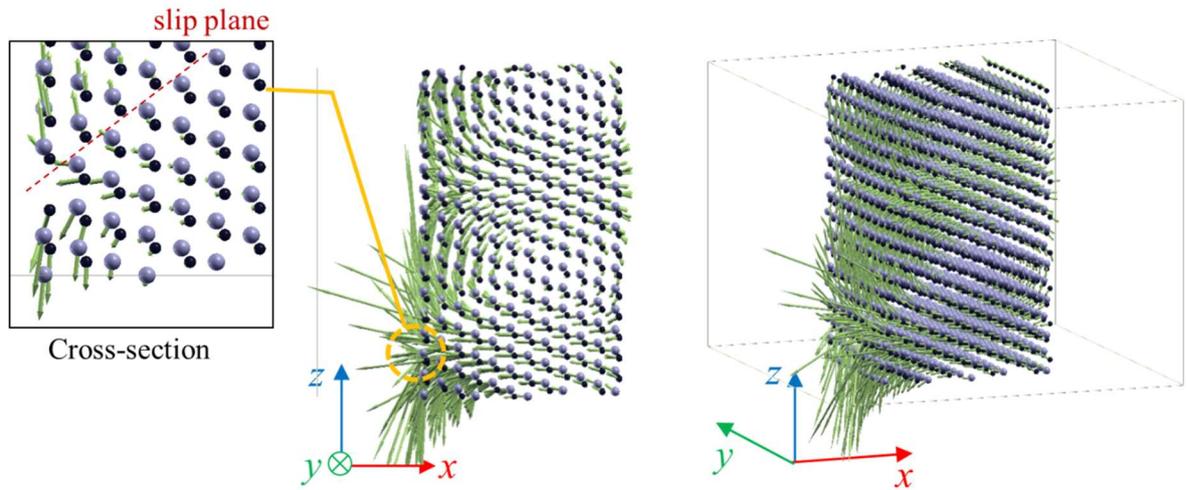


(b) Mode A (left) and A' (right) at $\epsilon = 0.000\%$

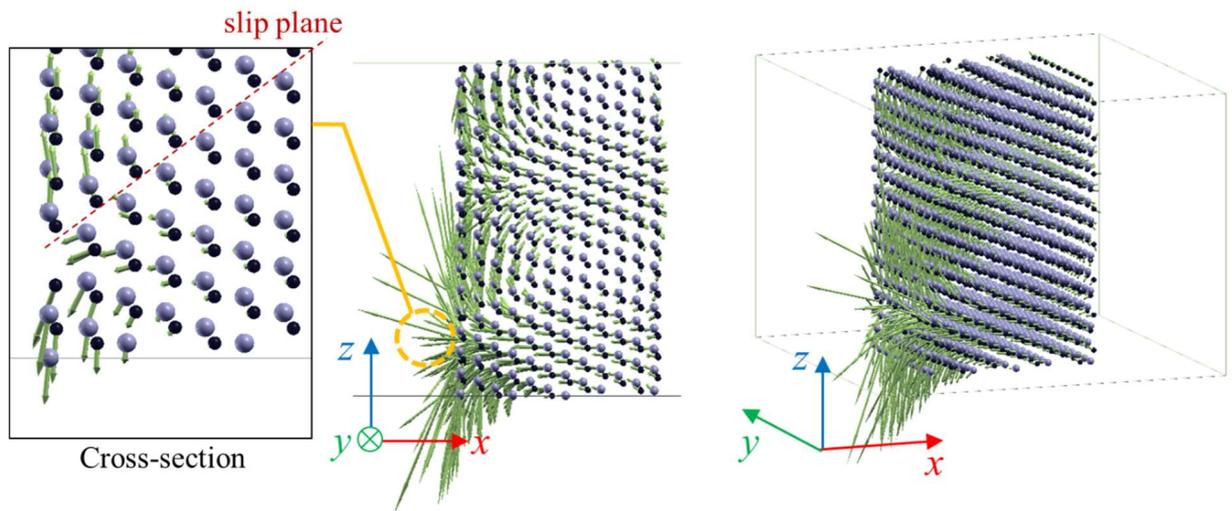


(c) Mode A at $\epsilon = 10.339\%$

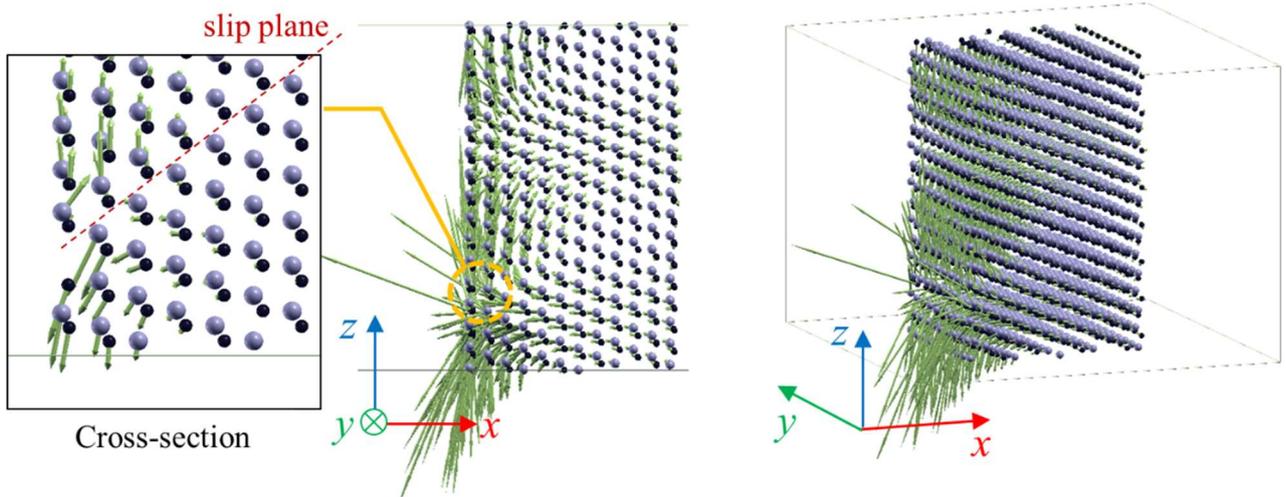
Fig. 4.11 Continued.



(d) Mode C at $\varepsilon = 10.462\%$

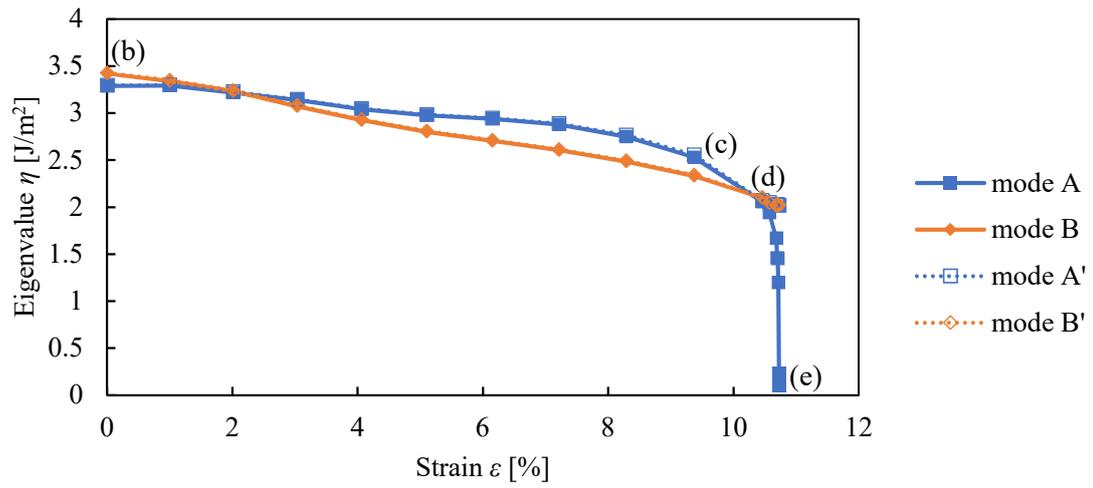


(e) Mode C at $\varepsilon = 10.628\%$

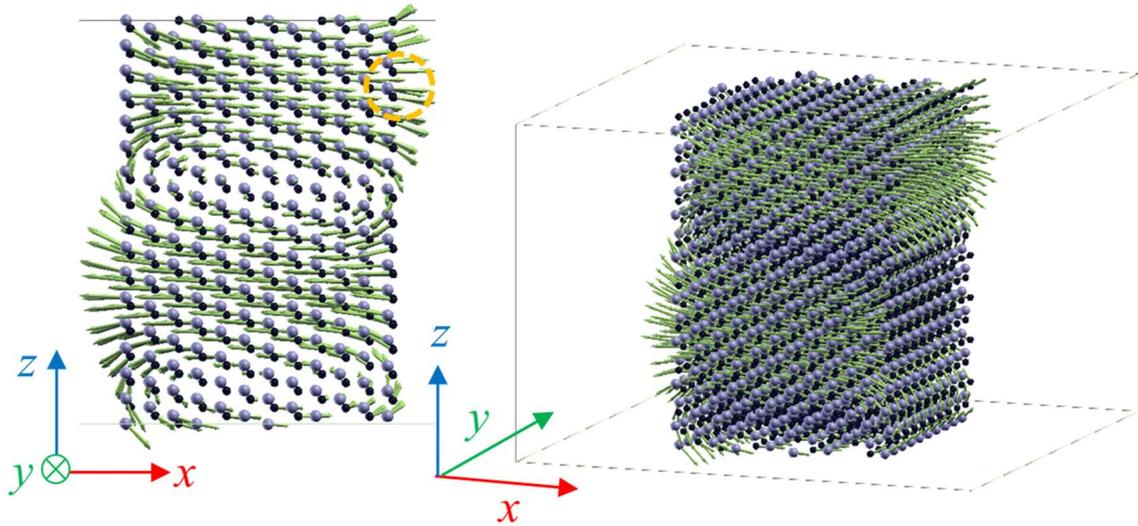


(f) Mode C at $\varepsilon = 10.681\%$

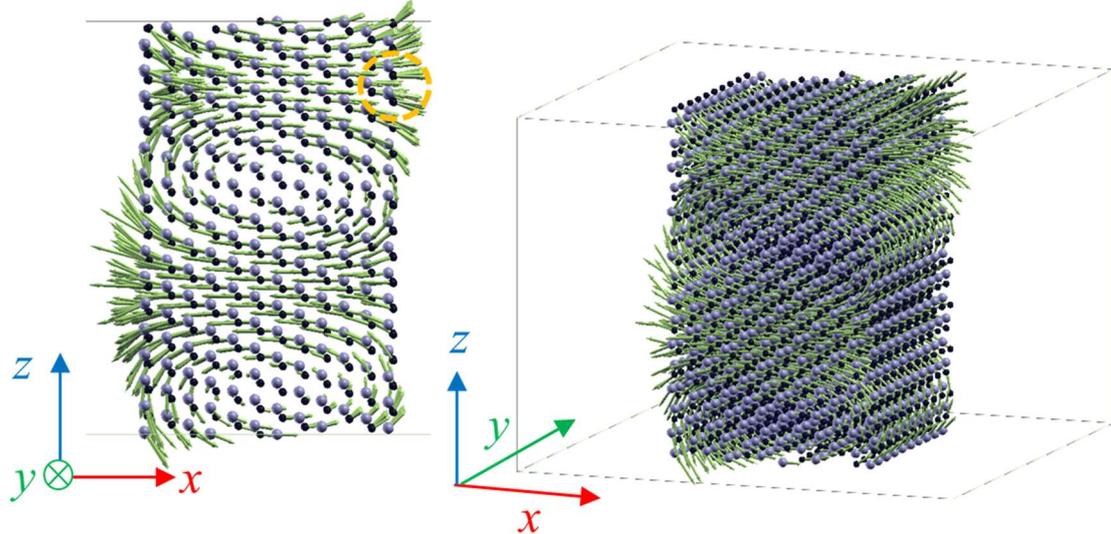
Fig. 4.11 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(f) shape of Hessian eigenvector of (111) Si vac nanowire



(a) Development of Hessian eigenvalue



(b) Mode A at $\epsilon = 0.00$ %



(c) Mode A at $\epsilon = 9.369$ %

Fig. 4.12 Continued.

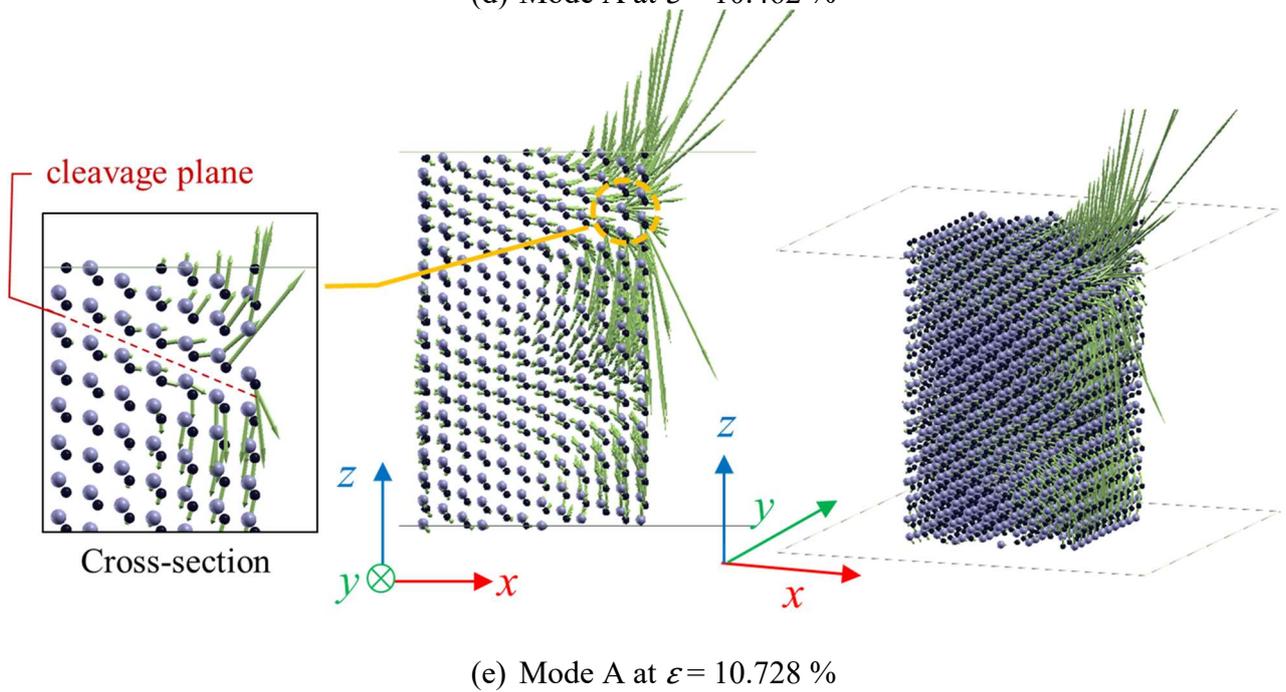
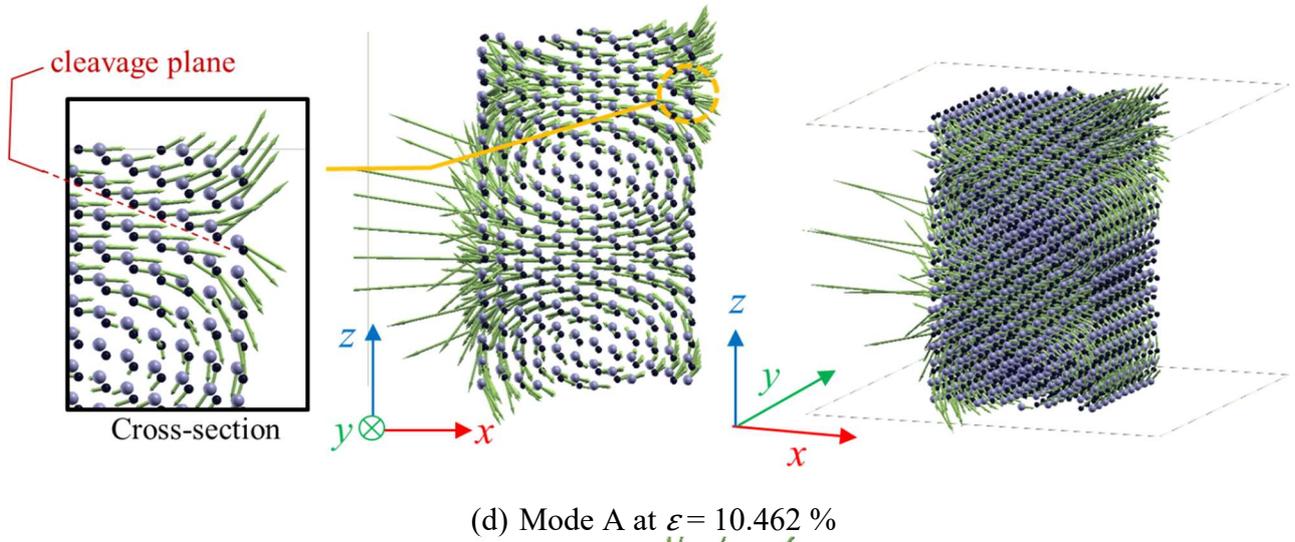
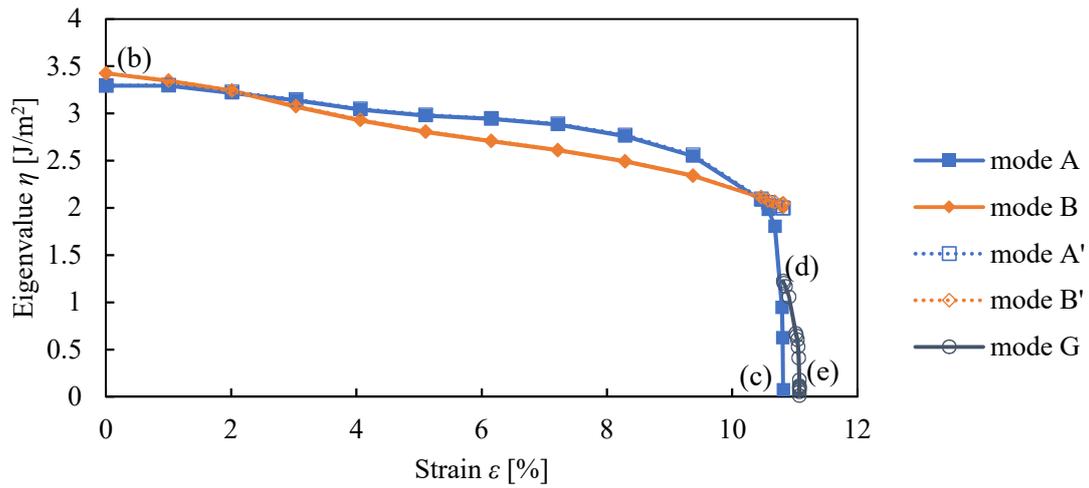
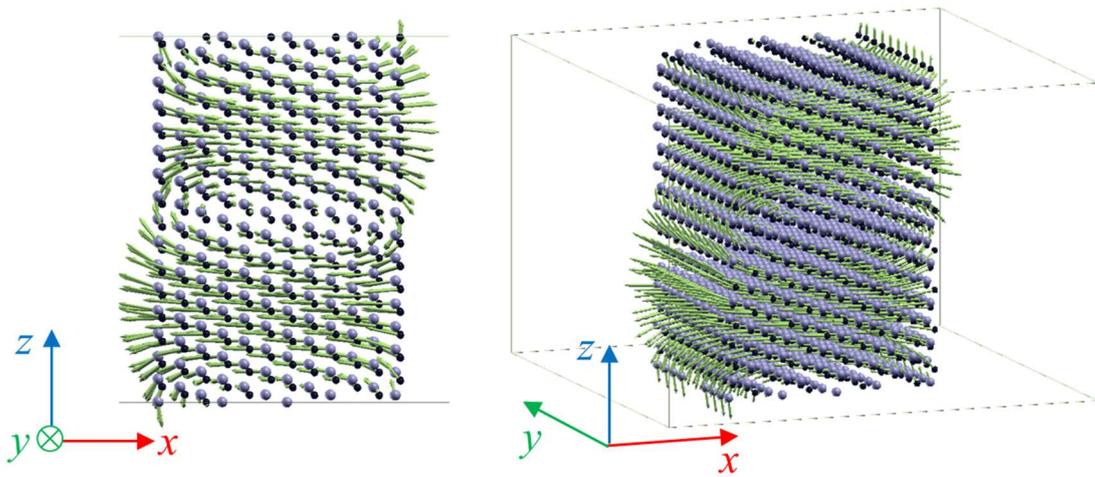


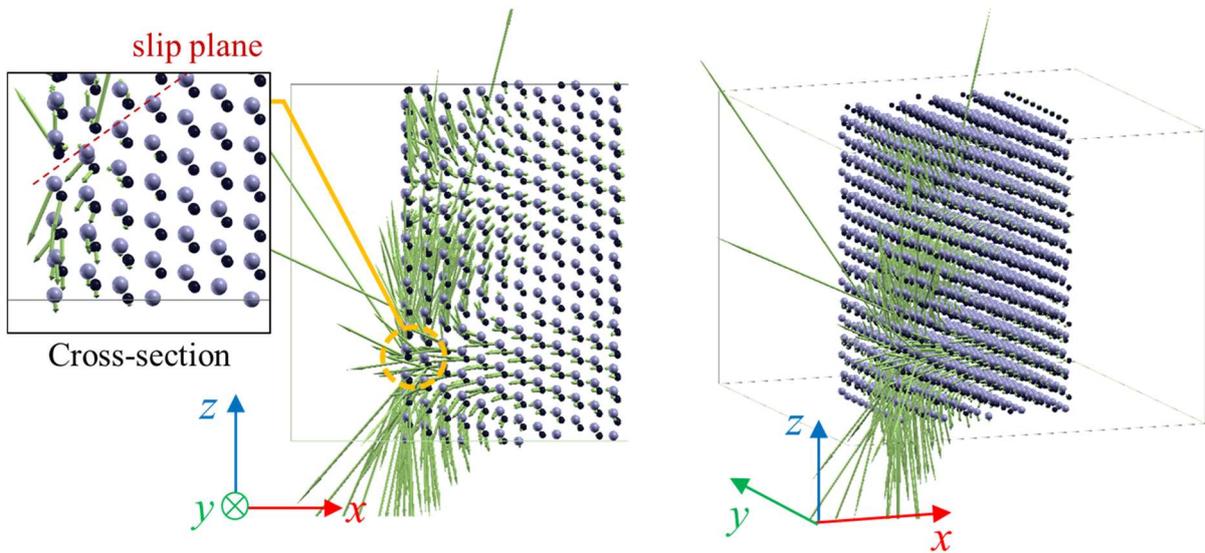
Fig. 4.12 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(e) shape of Hessian eigenvector of (111) C vac nanowire.



(a) Development of Hessian eigenvalue

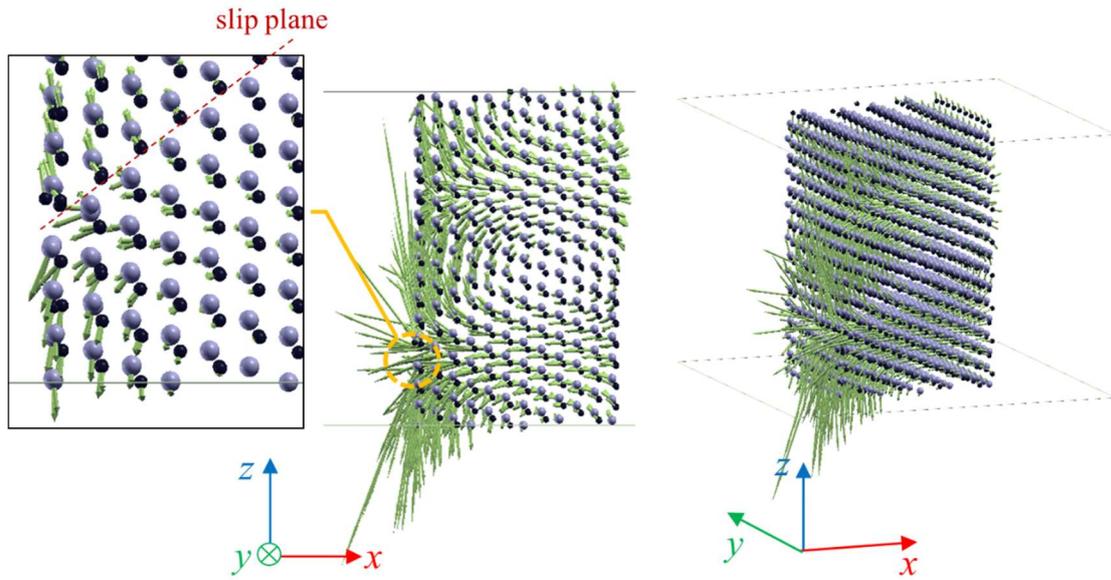


(b) Mode A at $\epsilon = 0.000\%$

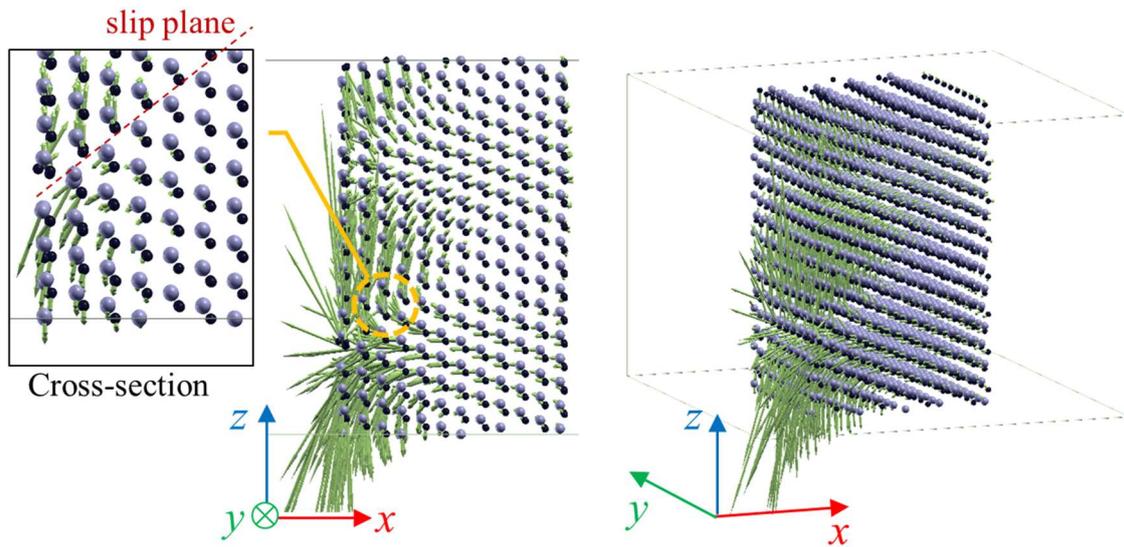


(c) Mode A at $\epsilon = 10.813\%$

Fig. 4.13 Continued.

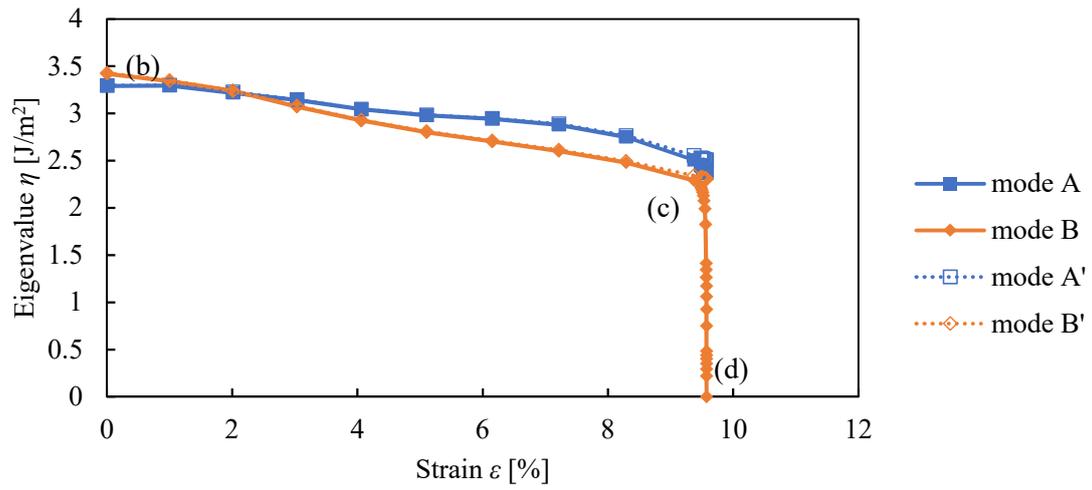


(d) Mode G at $\varepsilon = 10.814\%$

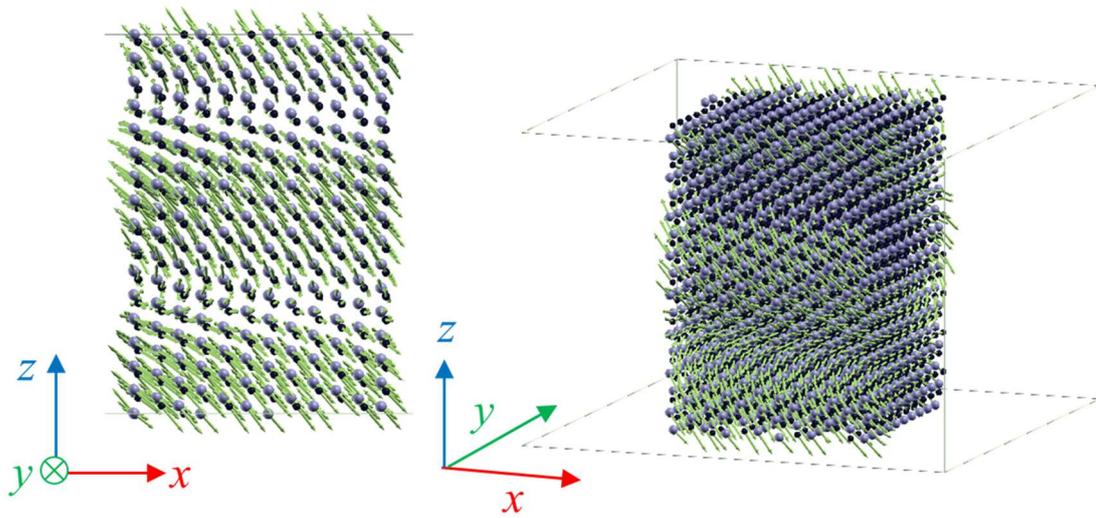


(e) Mode G at $\varepsilon = 11.073\%$

Fig. 4.13 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(e) shape of Hessian eigenvector of Edge Si vac nanowire.

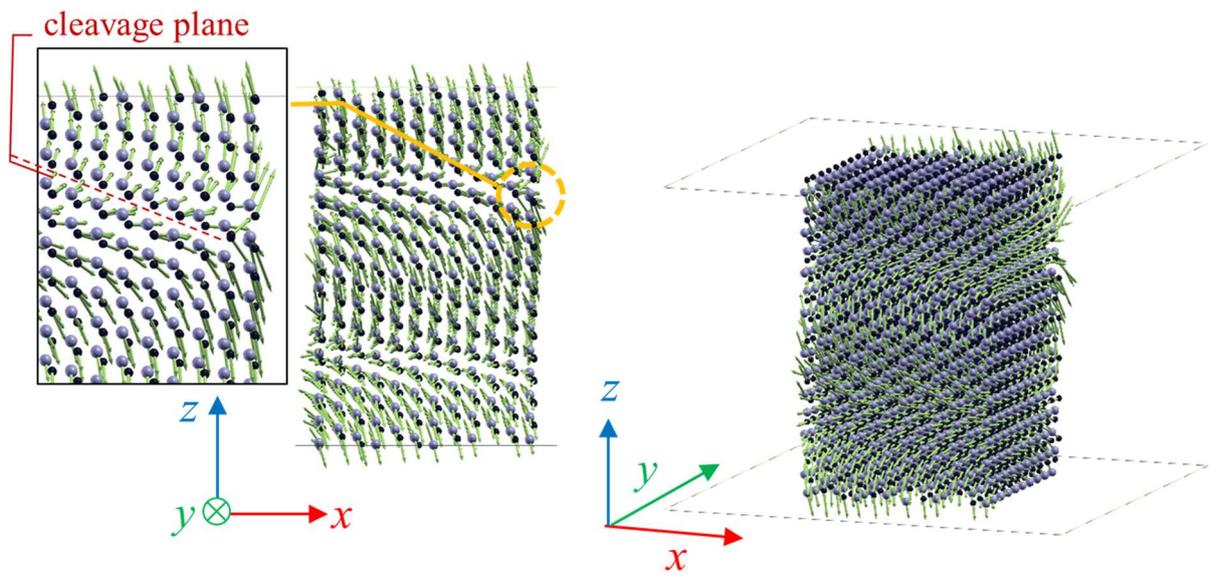


(a) Development of Hessian eigenvalue

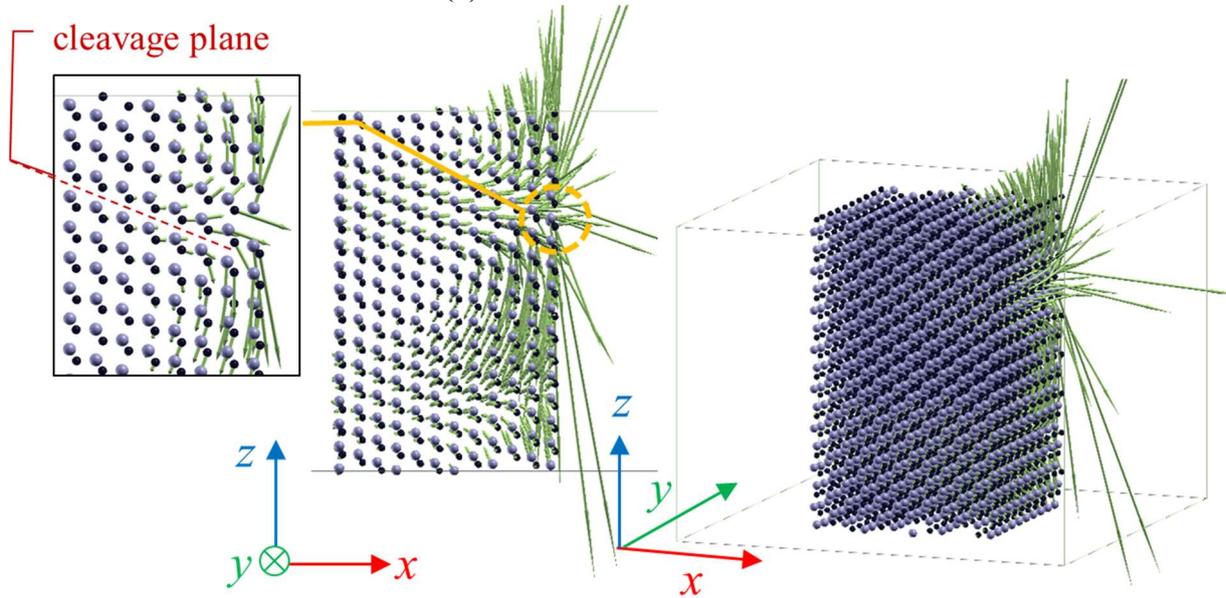


(b) Mode B at $\epsilon = 0.000\%$

Fig. 4.14 Continued.

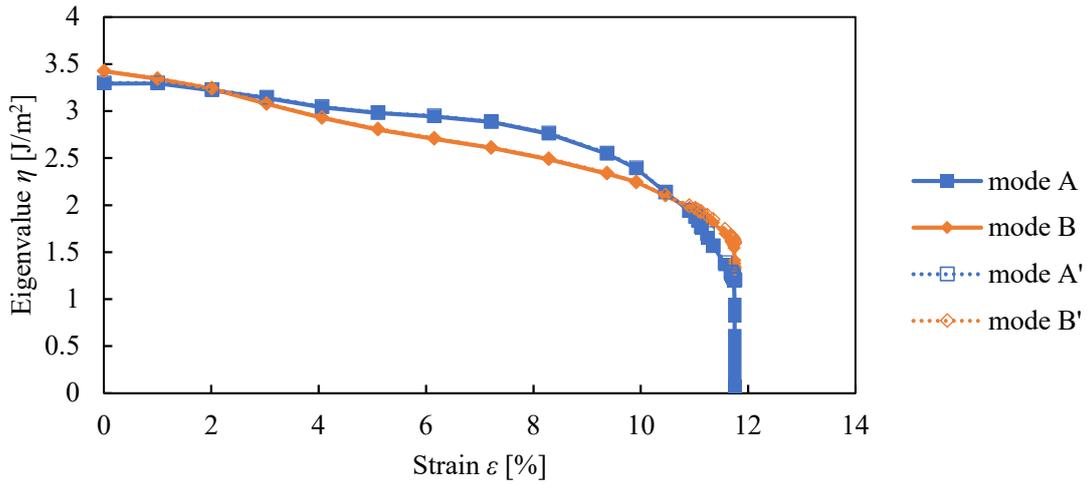


(c) Mode B at $\varepsilon = 9.369\%$

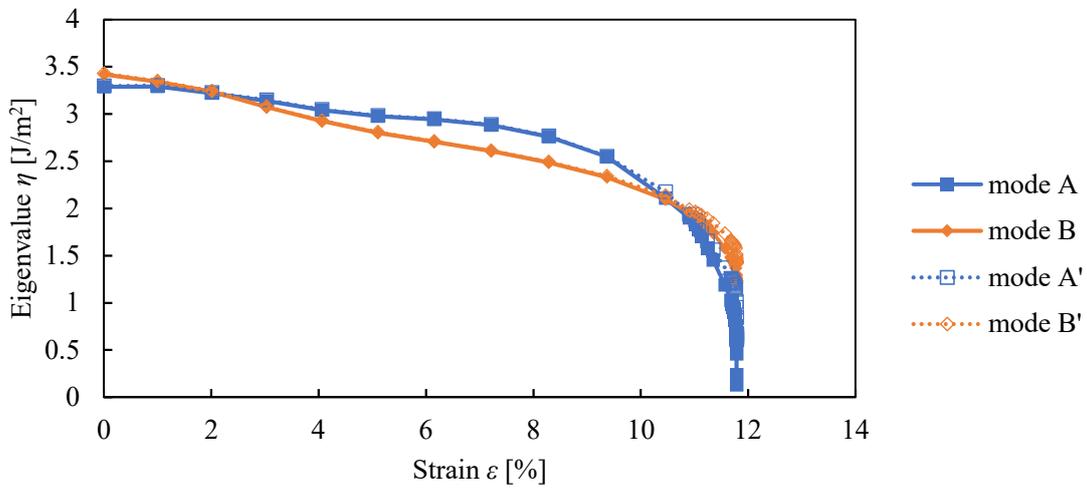


(d) Mode B at $\varepsilon = 9.574\%$

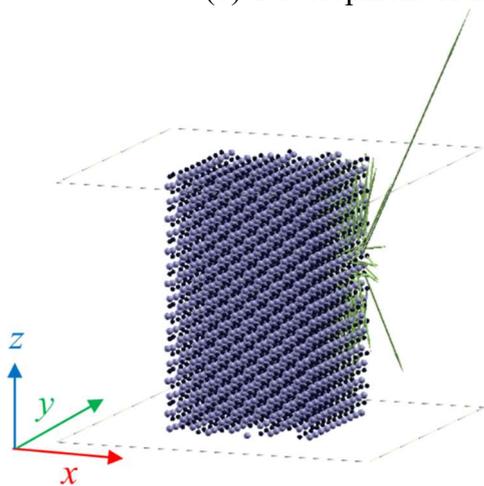
Fig. 4.14 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(d) shape of Hessian eigenvector of Edge C vac nanowire



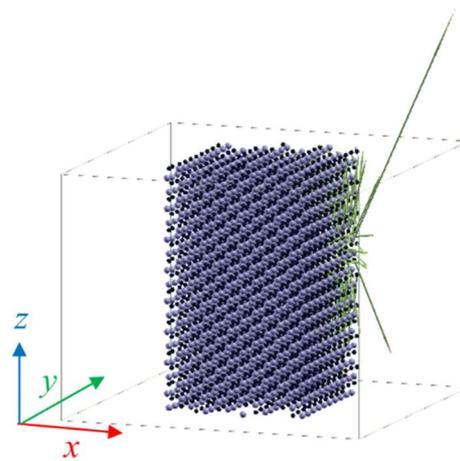
(a) Development of Hessian eigenvalue of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac model



(b) Development of Hessian eigenvalue $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac model

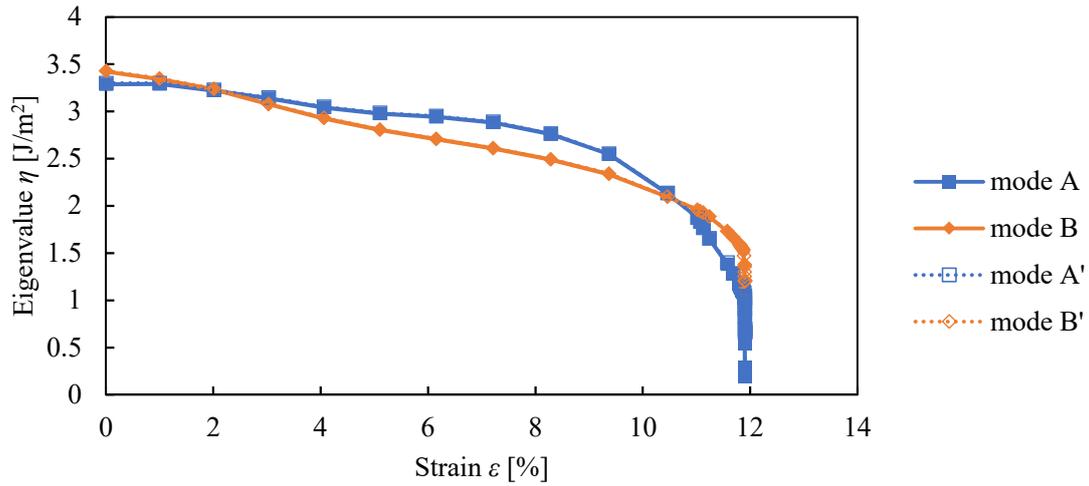


(c) Mode A of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac model at $\varepsilon = 11.749\%$

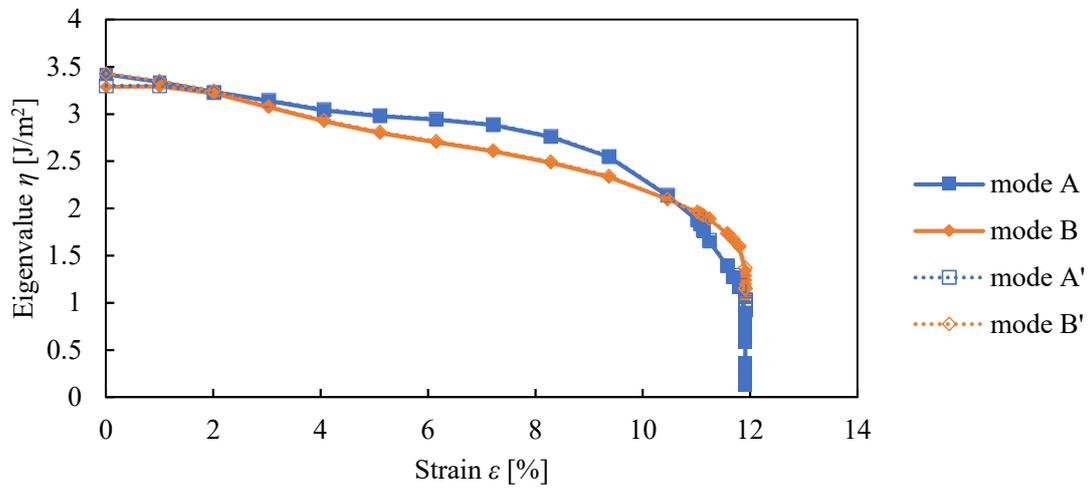


(d) Mode A of $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac model at $\varepsilon = 11.783\%$

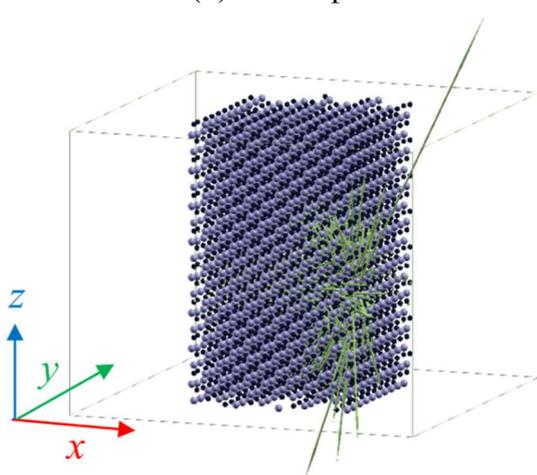
Fig. 4.15 (a)(b) Development of Hessian eigenvalue and (c)(d) shape of Hessian eigenvector of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac and $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac nanowire.



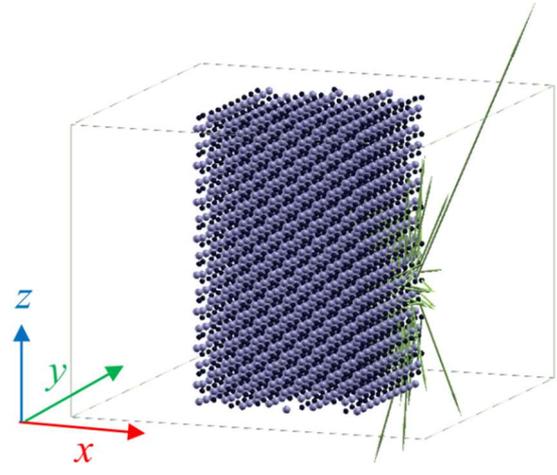
(a) Development of Hessian eigenvalue of Inside Si vac model



(b) Development of Hessian eigenvalue of Inside C vac model



(c) Mode A of Inside Si vac model at $\varepsilon = 11.902\%$



(d) Mode A of Inside C vac model at $\varepsilon = 11.912\%$

Fig. 4.16 (a)(b) Development of Hessian eigenvalue and (c)(d) shape of Hessian eigenvector of Inside Si vac and Inside C vac nanowire.

4.4.2 Small モデル

欠陥を含まない場合

Perfect モデルの固有モードの形状とひずみに対する固有値の変化を Fig. 4.17 に示す. $\epsilon=11.93\%$ において mode G が不安定化しているが, Middle モデルと異なり, 2 段階の不安定変形はなく, 複数のモードがほぼ同時に不安定変形を起こすということもない. したがって, ひずみ増分によって異なる変形が発生することはないと考えられる. また, 不安定モードはあくまでも 1 つであることから, 変形後の形状の違いは破壊の過程の違いによるものであることが裏付けられる.

(111)表面, エッジに欠陥がある場合

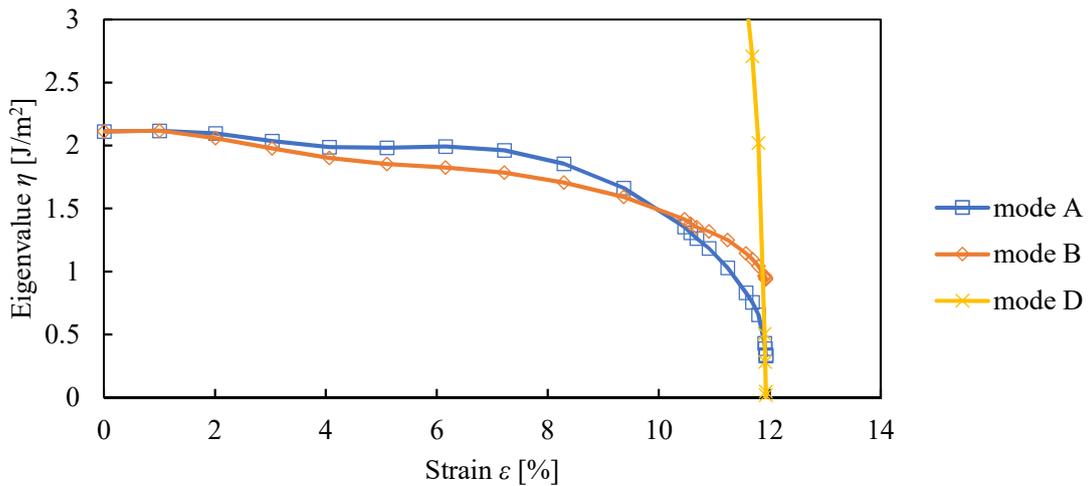
(111) Si vac モデル, (111) C vac モデル, Edge Si vac モデル及び Edge C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対する固有値の変化をそれぞれ Fig. 4.18, Fig. 4.19, Fig. 4.20, Fig. 4.21 に示す. 変形直前の固有モードの形状から, (111) C vac モデルと Edge C vac モデルの不安定モードは, Middle モデルと同様に欠陥を起点とした劈開を示すモードであるが, (111) Si vac モデルと Edge Si vac モデルの不安定モードは Middle モデルと異なり, 転位の発生を示唆するモードではなく劈開を示すモードであることが分かる. これは, (111) Si vac モデルと Edge Si vac モデルで変形の初期駆動として発生するのは, すべりではなくき裂の発生であることを示しており, Fig. 4.9 の変形過程と一致する. このとき, すべり変形はき裂の先端から不安定的に発生すると考えられる. また, Edge Si vac モデルは Middle モデルと同様, 2 段階の不安定変形を起こしているが, 最初の変形は欠陥 (Fig. 4.20(b) 手前のエッジ) を起点としているものの, 2 つ目の不安定変形 (Fig. 4.20(c)) は欠陥の存在しない Si エッジ側に固有ベクトルが集中しており, 実際にそこからき裂が発生していることが分かる.

その他の場合

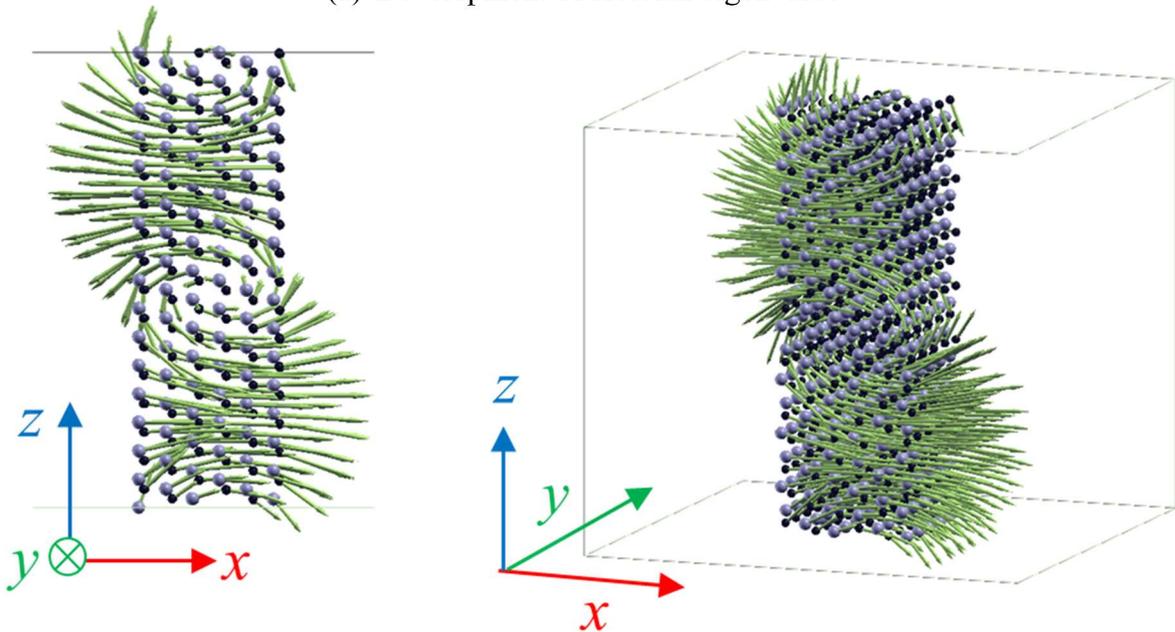
($\bar{1}\bar{1}0$) Si vac モデルと ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデルの固有モードの形状とひずみに対する固有値の変化を Fig. 4.22 に, Inside Si vac モデルと Inside C vac の固有モードの形状とひずみに対する固有値の変化を Fig. 4.23 に示す. Middle モデルではすべてのモデルで C エッジに不安定モードの固有ベクトルが集中していたのに対し, ここではモデルによって不安定モードの固有ベクトルが集中する場所が異なる. このとき, ($\bar{1}\bar{1}0$) Si vac モデルと Inside Si vac モデルは欠陥の位置と (111) C 終端が近い (111) C 終端に, ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデルと Inside C vac モデルは欠陥の位置と (111) Si 終端が近い (111) Si 終端に固有ベクトルが集中し破壊の起点となっていると考えられる. また, Si エッジからのき裂を起点とするモデル ((111) Si vac モデル, Edge Si vac モデル, ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデル, Inside C vac モデル) の中で ($\bar{1}\bar{1}0$) C vac モデルのみ劈開が発生していることから, 欠陥の位置によっては同じ場所を起点とし

ていても変形の過程が異なる場合があるといえる。

総じて、Small モデルでは Middle モデルと異なるメカニズムの変形が発生することが固有ベクトルの形状から分かる。ナノワイヤが小さい場合、欠陥 - 表面や欠陥 - エッジの距離が近いので、不安定モードの形状が太いナノワイヤと異なったり、太いナノワイヤと同形状のモードが不安定化しても現れる変形が異なると考えられる。

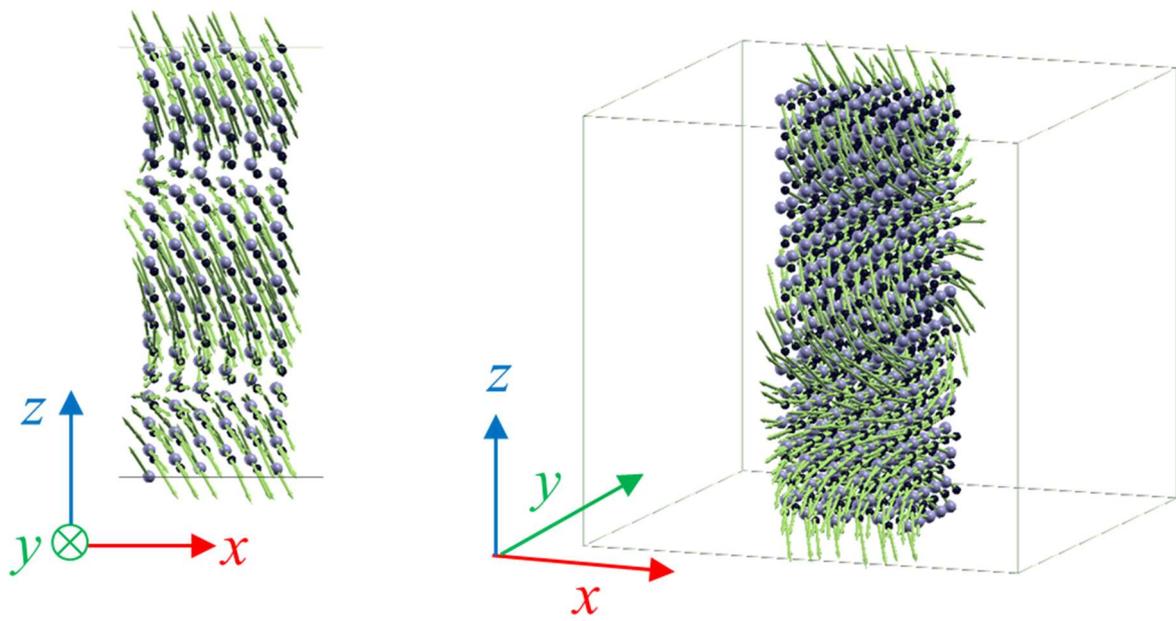


(a) Development of Hessian eigenvalue

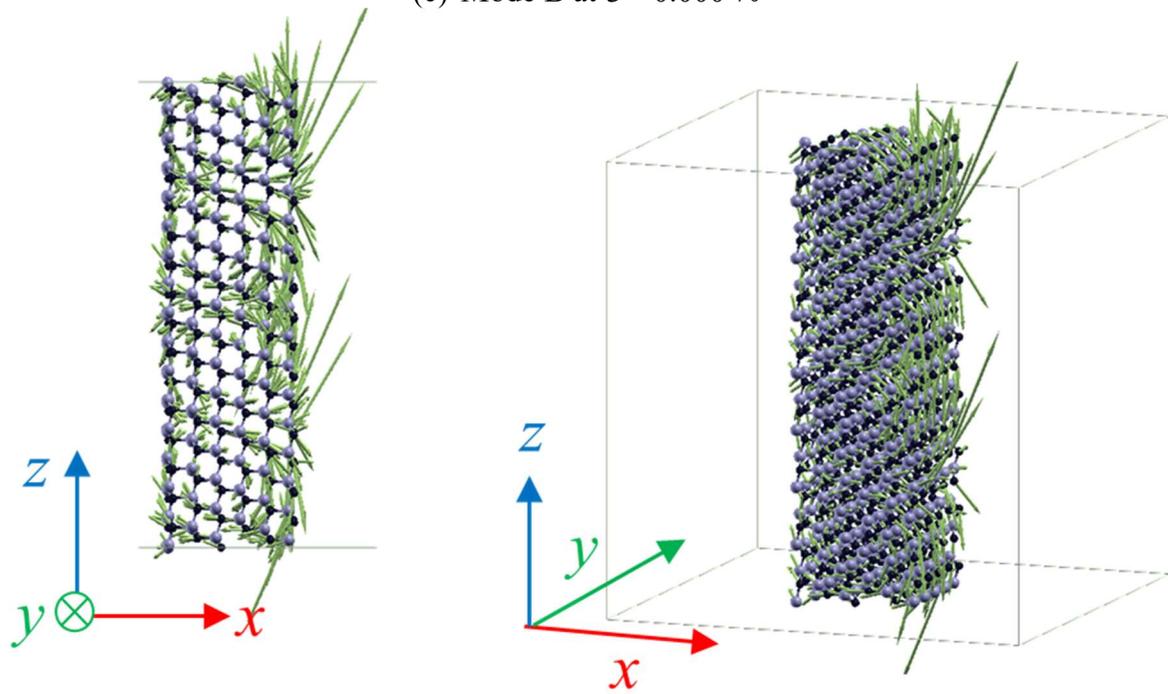


(b) Mode A at $\epsilon = 0.000\%$

Fig. 4.17 Continued.

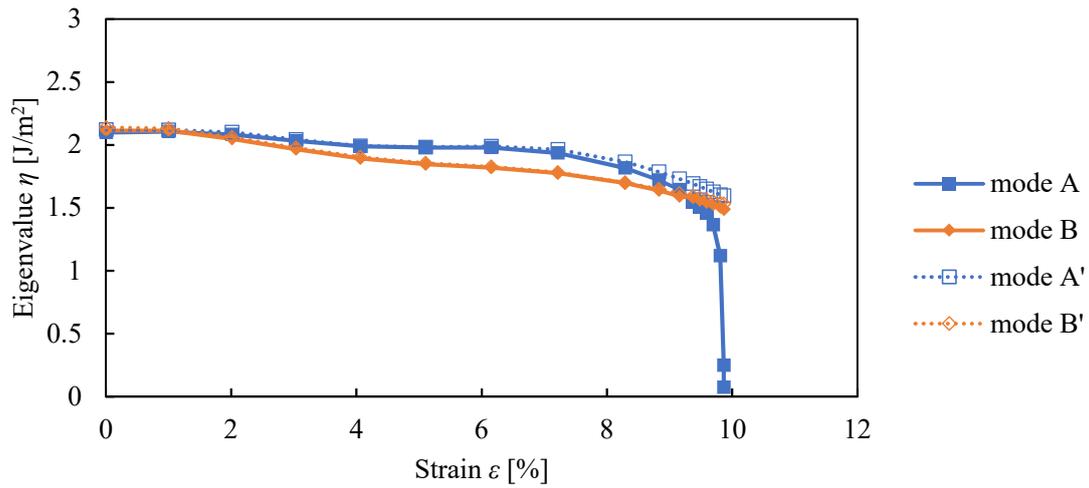


(c) Mode B at $\varepsilon = 0.000\%$

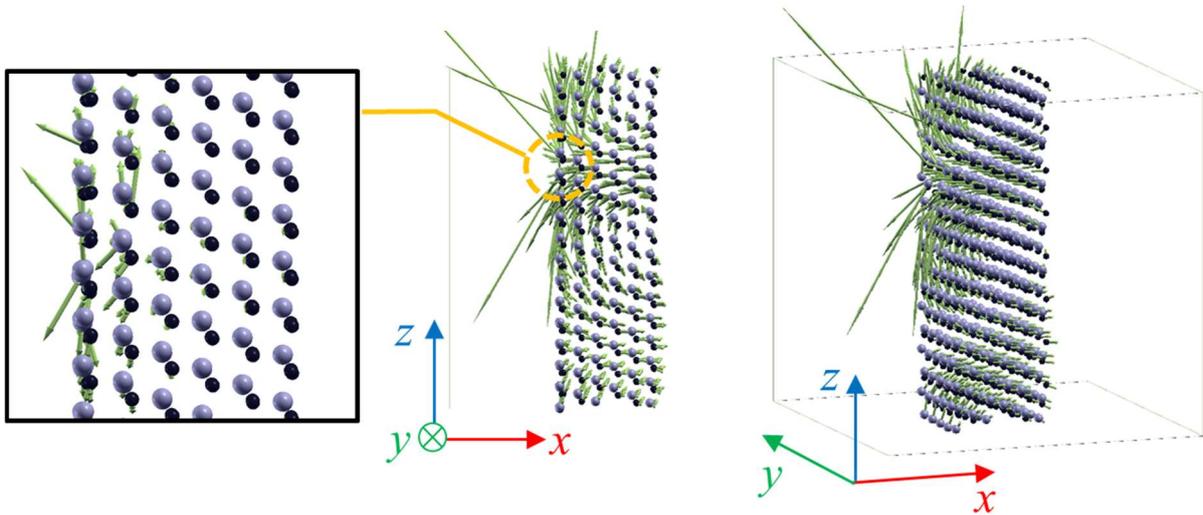


(d) Mode D at $\varepsilon = 11.931\%$

Fig. 4.17 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(d) shape of Hessian eigenvector of Perfect nanowire.

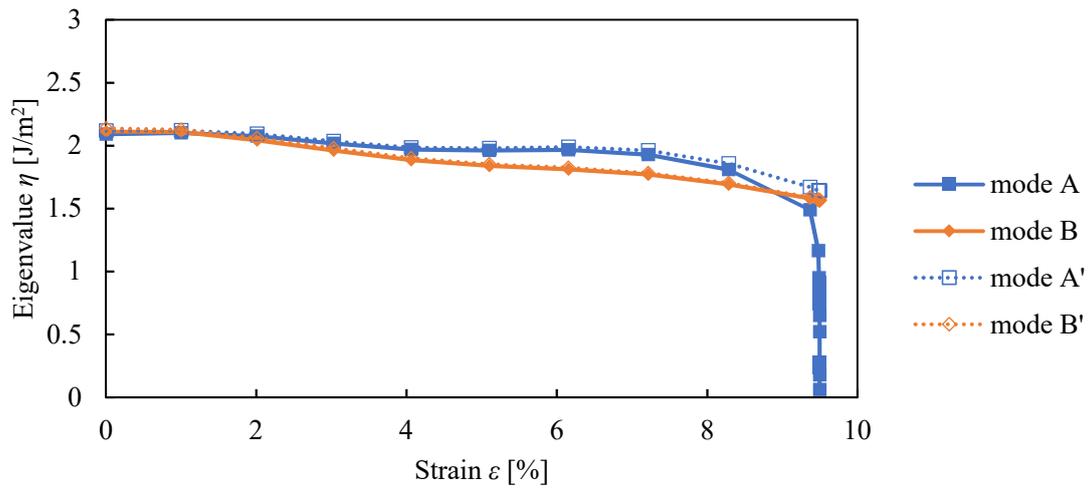


(a) Development of Hessian eigenvalue

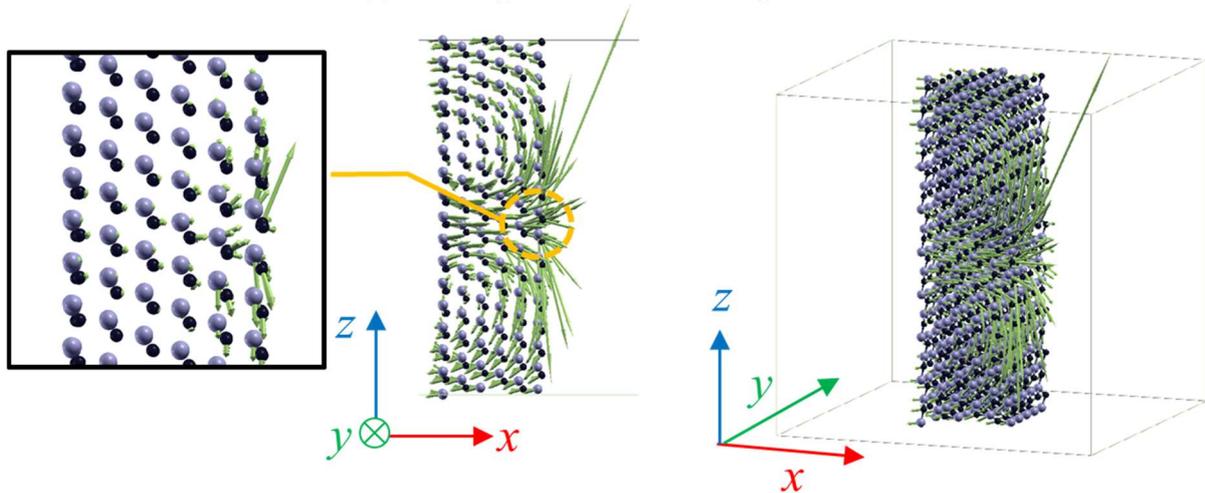


(b) Mode A at $\epsilon = 9.864\%$

Fig. 4.18 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b) shape of Hessian eigenvector of (111) Si vac nanowire.

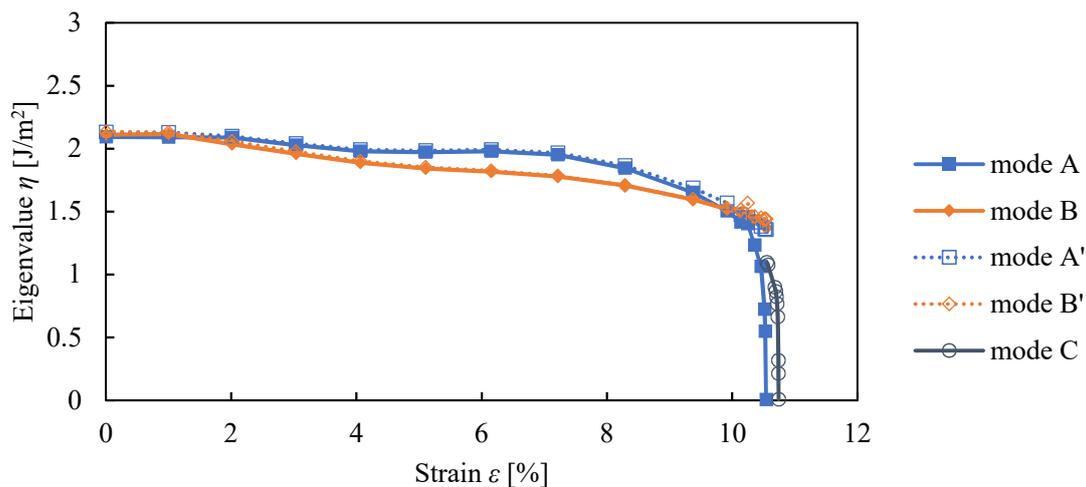


(a) Development of Hessian eigenvalue

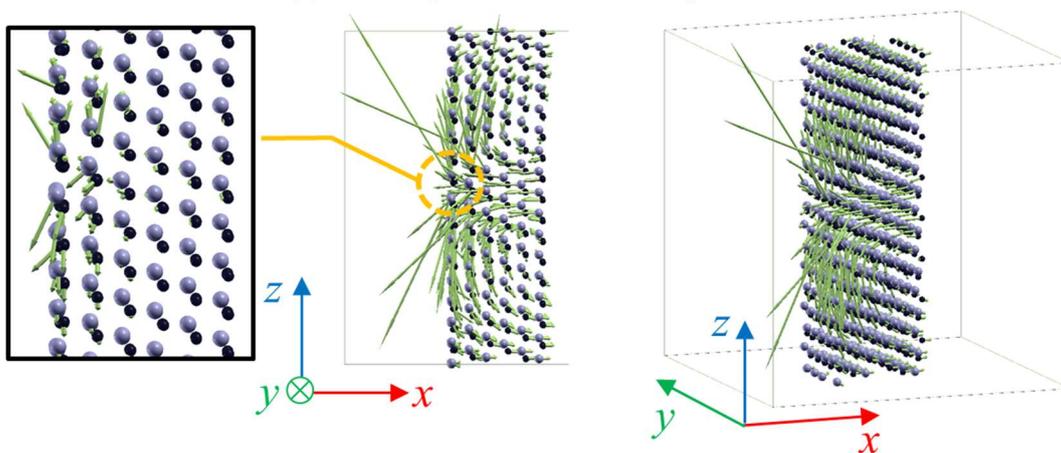


(b) Mode A at $\epsilon = 9.497\%$

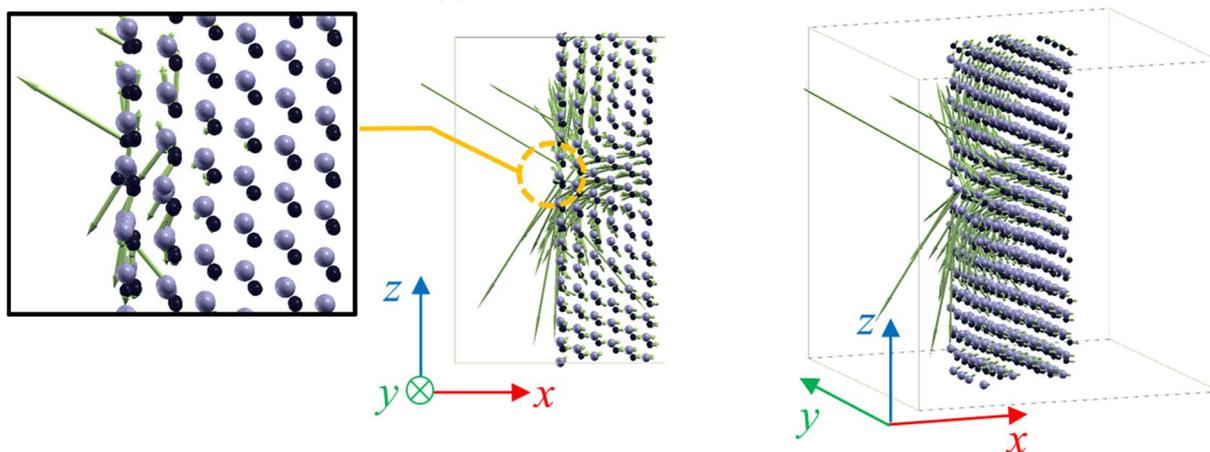
Fig. 4.19 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b) shape of Hessian eigenvector of (111) C vac nanowire.



(a) Development of Hessian eigenvalue

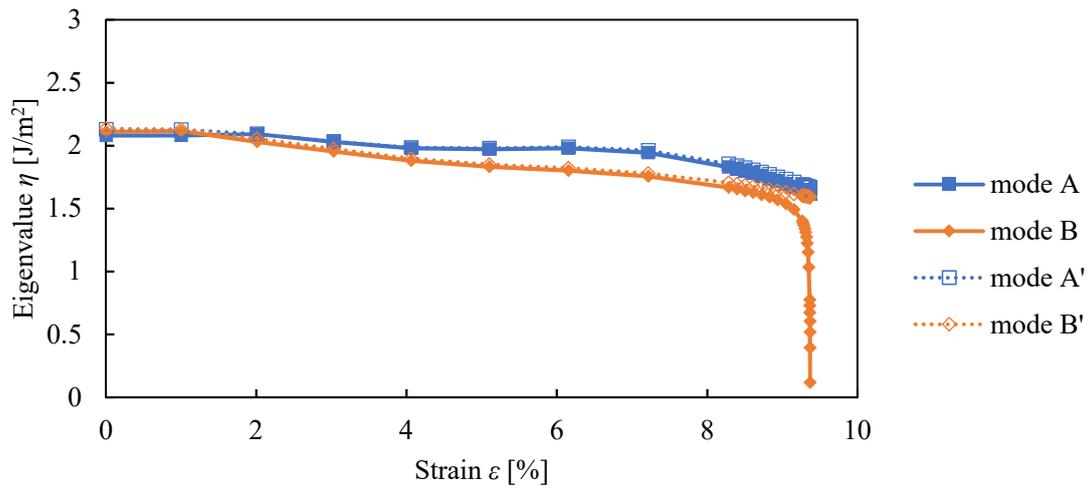


(b) Mode A at $\epsilon = 10.540\%$

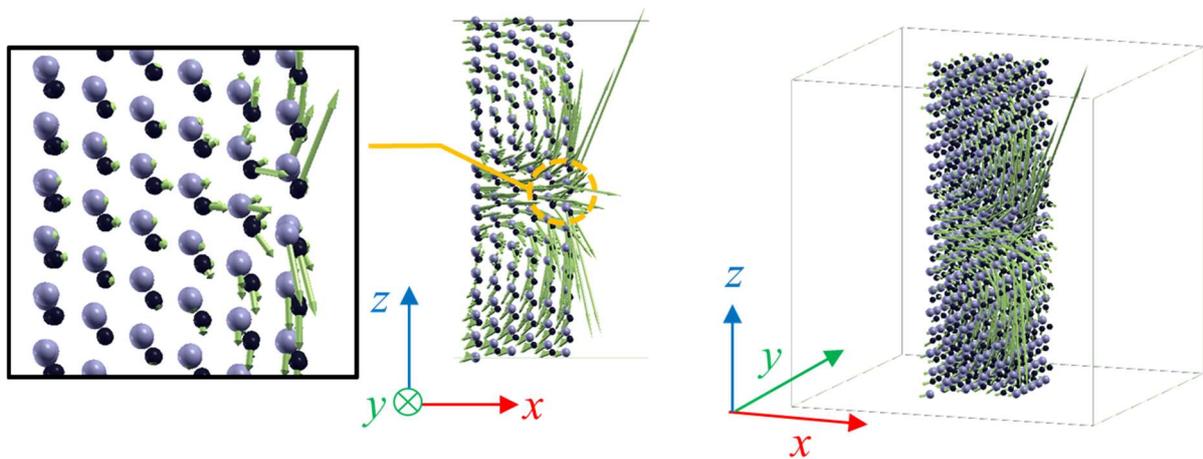


(c) Mode G at $\epsilon = 10.741\%$

Fig. 4.20 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b)~(c) shape of Hessian eigenvector of Edge Si vac nanowire.

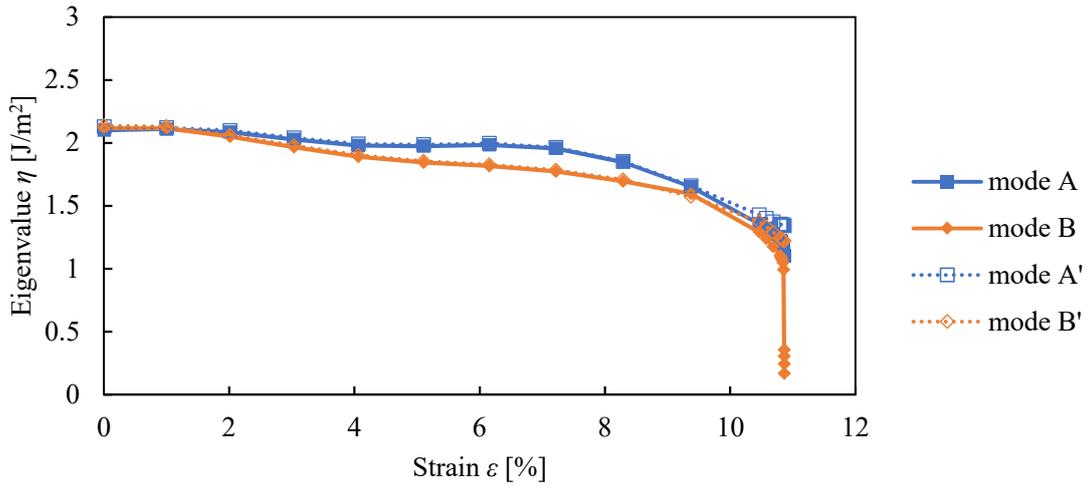


(a) Development of Hessian eigenvalue

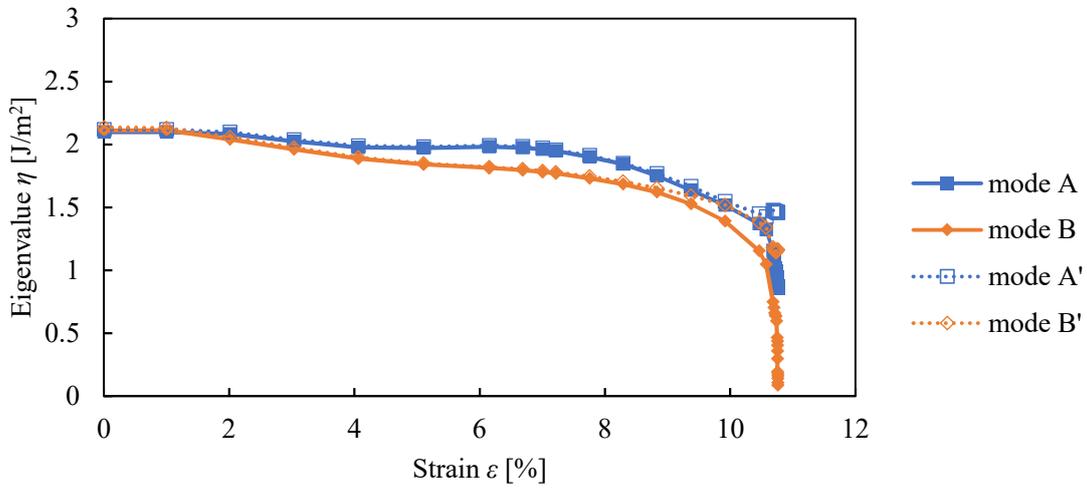


(b) Mode B at $\epsilon = 9.369\%$

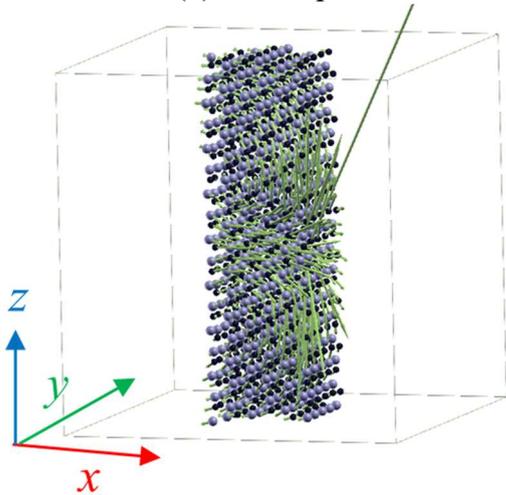
Fig. 4.21 (a) Development of Hessian eigenvalue and (b) shape of Hessian eigenvector of Edge C vac nanowire.



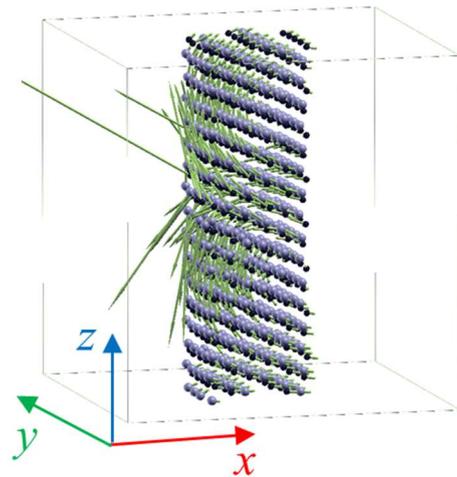
(a) Development of Hessian eigenvalue of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac model



(b) Development of Hessian eigenvalue $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac model

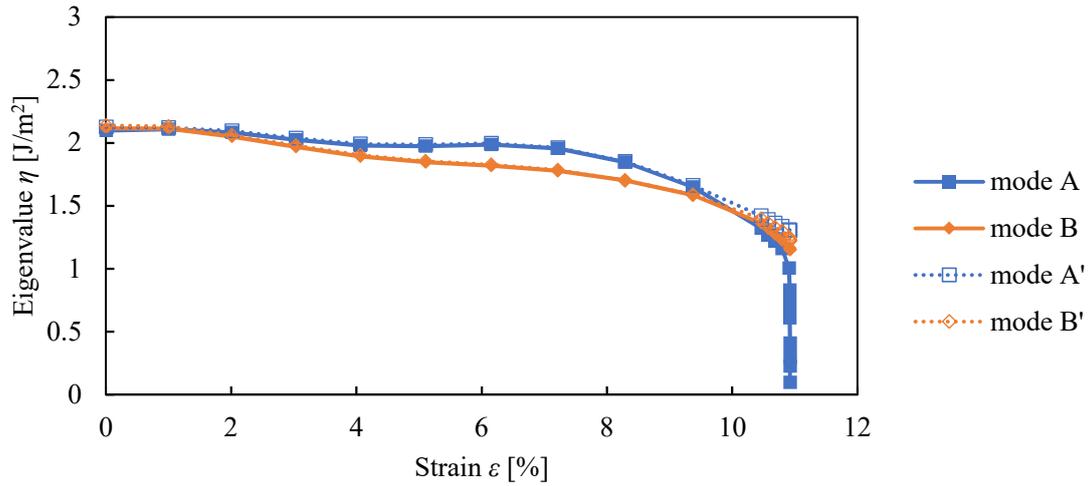


(c) Mode B of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac model at $\varepsilon = 10.861\%$

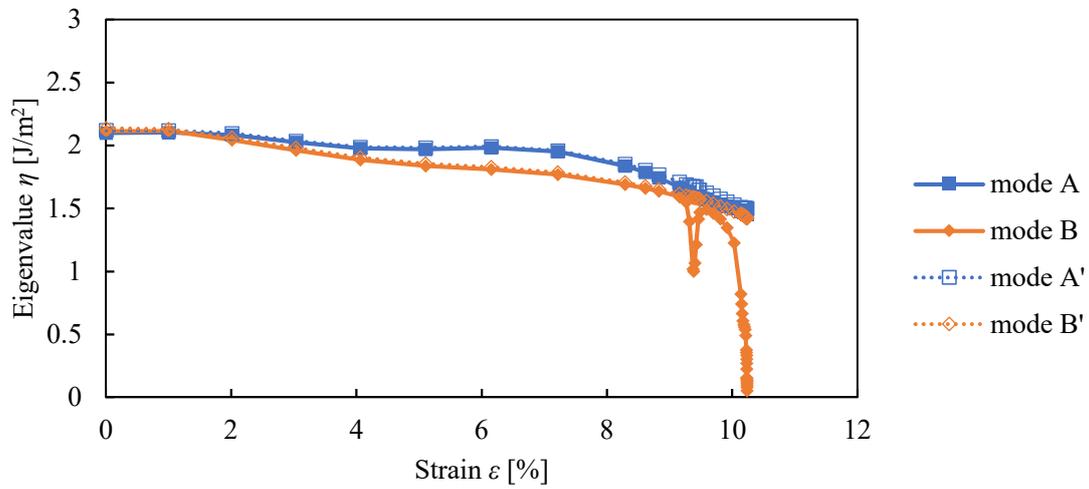


(d) Mode B of $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac model at $\varepsilon = 10.756\%$

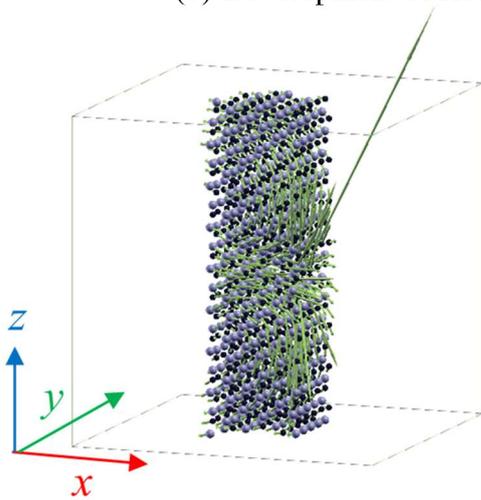
Fig. 4.22 (a)(b) Development of Hessian eigenvalue and (c)(d) shape of Hessian eigenvector of $(\bar{1}\bar{1}0)$ Si vac and $(\bar{1}\bar{1}0)$ C vac nanowire.



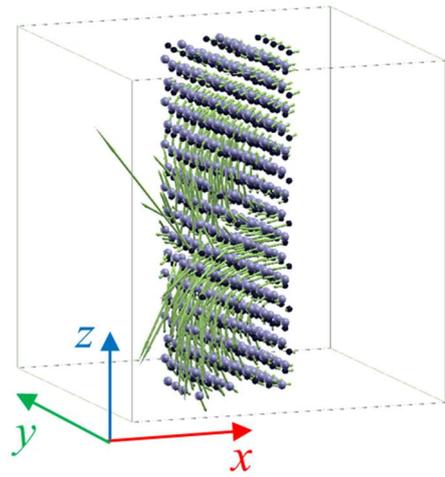
(a) Development of Hessian eigenvalue of Inside Si vac model



(b) Development of Hessian eigenvalue of Inside C vac model



(c) Mode A of Inside Si vac model at $\varepsilon = 10.921\%$



(d) Mode B of Inside C vac model at $\varepsilon = 10.232\%$

Fig. 4.23 (a)(b) Development of Hessian eigenvalue and (c)(d) shape of Hessian eigenvector of Inside Si vac and Inside C vac nanowire.

4.5 有限温度下での MD 計算

4.5.1 Middle モデルの結果と考察

各モデルの結果

各モデルにおける有限温度下での応力ひずみ線図と、計算終了時の形状を Fig. 4.24~Fig. 4.32 に示す。Fig. 4.24 に示すように、Perfect モデルでは 1 K という非常に低い温度でも劈開が観察された。すなわち準静的引張解析で発生したすべり変形は絶対零度下特有の現象であり、実際の現象としては確認されないと考えられる。また、劈開面が温度によって異なるが、Perfect モデルは、軸方向並進対称性からどの劈開面も等価であるため、これは妥当である。Fig. 4.25, Fig. 4.27 に示すように、(111) Si vac モデルと Edge Si vac モデルでは、低温状態ではすべりが発生するのに対し、高温状態では C エッジから劈開が発生する。このとき、劈開が発生する位置は温度によって異なり、Si 欠陥の位置に依存していない。マクロ材料では低温ほど材料の脆性が顕著になる傾向があることを踏まえると、これは逆の傾向を示している。なお、この原因については後述する。一方、(111) C vac モデルと Edge C vac モデルでは、Fig. 4.26, Fig. 4.28 に示すように、どの温度でも欠陥を含む劈開面で破壊している。また、Fig. 4.29, Fig. 4.30, Fig. 4.31, Fig. 4.32 に示すように、(1 $\bar{1}$ 0) Si vac モデル、(1 $\bar{1}$ 0) C vac モデル、Inside Si vac モデル及び Inside C vac モデルでは、どの温度領域でも C エッジを起点とした劈開が発生している。このとき、低温状態では準静的解析と同じ劈開面で破断しているのに対し、高温状態では欠陥の位置に関係なく劈開が発生していることから、温度が高くなると、欠陥が破壊の起点に及ぼす影響は小さくなると考えられる。また、この影響の強さは欠陥の種類に依存すると推測される。

モデル間の変形と臨界ひずみの比較

各モデルの温度による臨界ひずみの変化を Fig. 4.33 に示す。まず、Perfect モデルは、温度の上昇とともに臨界ひずみが減少している。このとき、(111) Si vac モデルの温度 100 K 以上、Edge Si vac モデルの温度 50 K 以上、(1 $\bar{1}$ 0) Si vac モデル、(1 $\bar{1}$ 0) C vac モデル、Inside Si vac モデル及び Inside C vac モデルの臨界ひずみも、Perfect モデルの臨界ひずみと重なるように変化している。また、これらのモデルでは温度が高くなると、欠陥の位置に関係なく C エッジから劈開が発生する。したがって、ある程度温度が高い条件下において、これらのモデルの破壊メカニズムは同様であると考えられる。

(111) C vac モデルと Edge C vac モデルは、無欠陥の場合よりも臨界ひずみが小さく、温度の増加に対して臨界ひずみが減少している。これは、劈開の起点となる欠陥が存在する分、劈開が発生しやすくなるためと考えられる。

一方、(111) Si vac モデルでは低温時にすべりが発生するものの、温度が上昇しても臨界ひずみがほとんど変化しない（温度に対するすべりの臨界ひずみの変化が、劈開の臨界ひ

ずみの変化よりも小さい) ことが分かった。本解析では固有値の低い方から 30 の固有モードを検証したが、すべりを示すモードは mode C のみであったことから、ここでは mode C の形状に注目する。Mode C の固有ベクトルのせん断成分 (すべり面に対するせん断を示すベクトル) は、臨界ひずみから少し離れた状態では存在せず、臨界ひずみに近づくとつれて固有ベクトルが回転し、臨界ひずみ近傍で固有ベクトルのせん断成分が顕著になる。一方で、mode A の固有ベクトルの変化などから、劈開につながるモードはこのような固有ベクトルの回転を生じないことが分かる。この挙動の模式図を Fig. 4.34 に示す。

すべり変形に対応する mode C は mode A の不安定化後にのみ存在する、すなわち mode A の不安定化に伴う局所的な構造変化によって、欠陥近傍のみ SiC の延性的な性質が現れるといえる。これは、SiC ナノワイヤの(111)Si 終端には圧縮応力がかかるため、mode A の不安定化による変形が伝播せず、劈開破壊が抑えられたためと考えられる。しかし、mode A による構造変化は局所的なものであるため、ナノワイヤのほとんどの部位では脆性的性質のままであり、延性的な挙動が現れるのは欠陥近傍のみであるといえる。したがって、すべりが発生する状態の SiC ナノワイヤは、脆性材料のうちごく一部のみ延性的な性質を示すという特殊な状態といえるため、温度が上がっても脆性的な部位によって転位の発生が抑制されると推測される。以上の理由から、温度が上がってもすべりの臨界ひずみがほとんど変化しないと考えられる。

Edge S vac モデルは 10 K で一旦臨界ひずみが減少するが、これは欠陥がエッジに存在するため、表面中央に欠陥がある場合と比べると、転位の発生が阻害されにくいことが原因と考えられる。また、すべりが発生するためには mode A の不安定化が必要であるが、表面の圧縮応力により mode A が温度によって不安定化しにくいため、10 K~50 K で臨界ひずみがほとんど変わらないと推測される。

上記の理由より、すべり変形の臨界ひずみが温度に対して変化しにくいため、低温ですべり、高温で劈開するという特異な性質が現れたと考えられる。

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

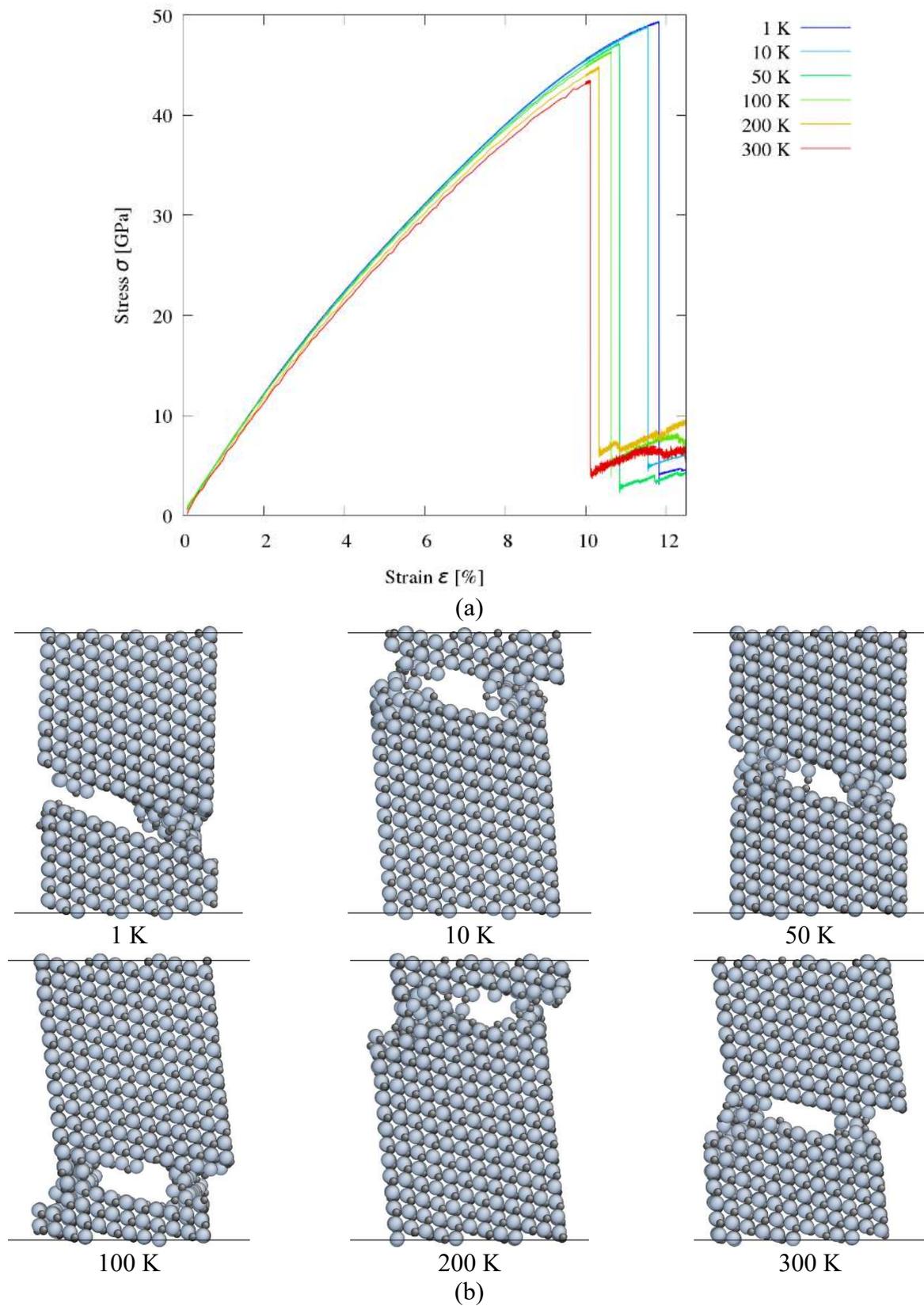


Fig. 4.24 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of Perfect nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

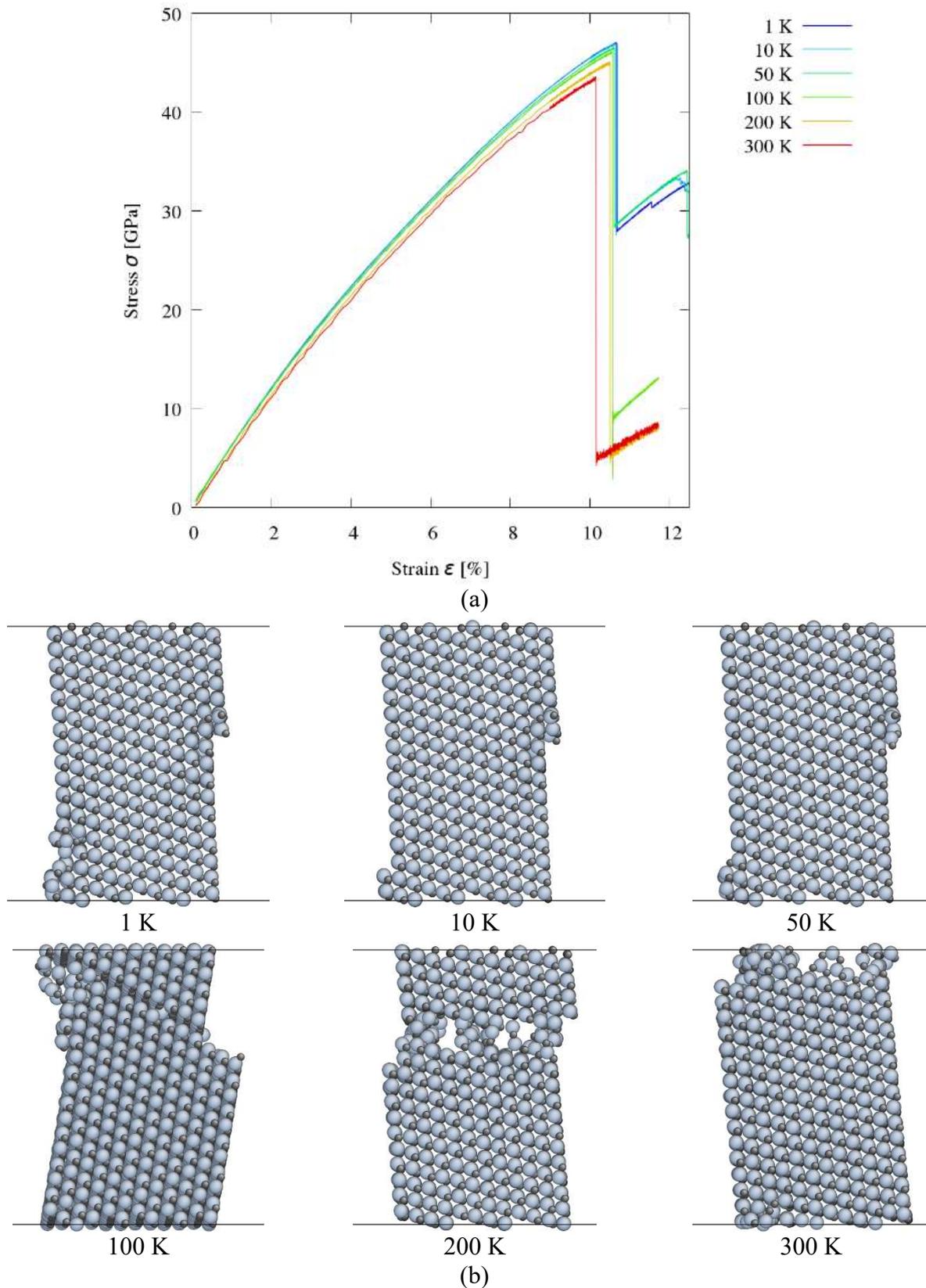


Fig. 4.25 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of (111) Si vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

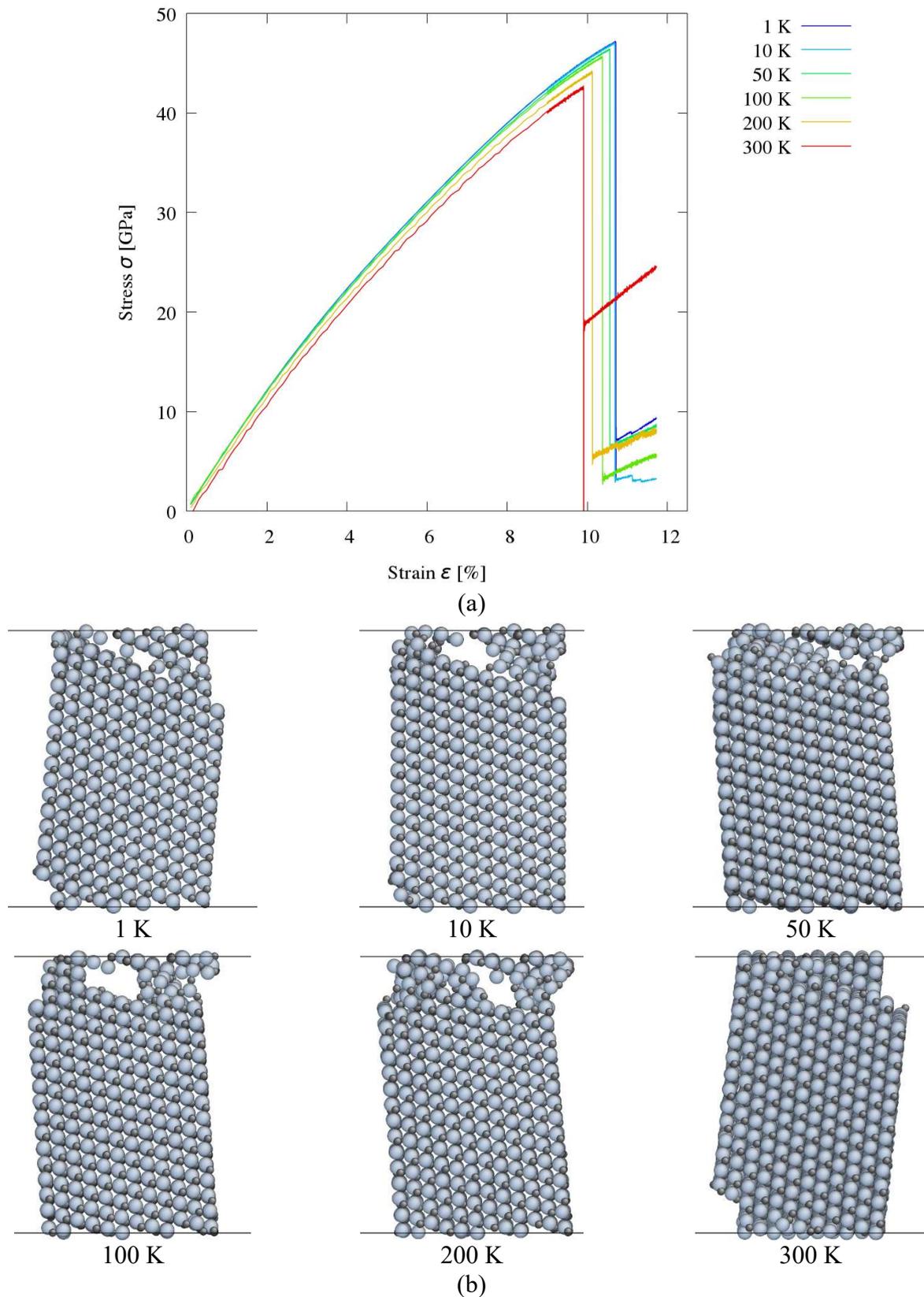


Fig. 4.26 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of (111) C vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

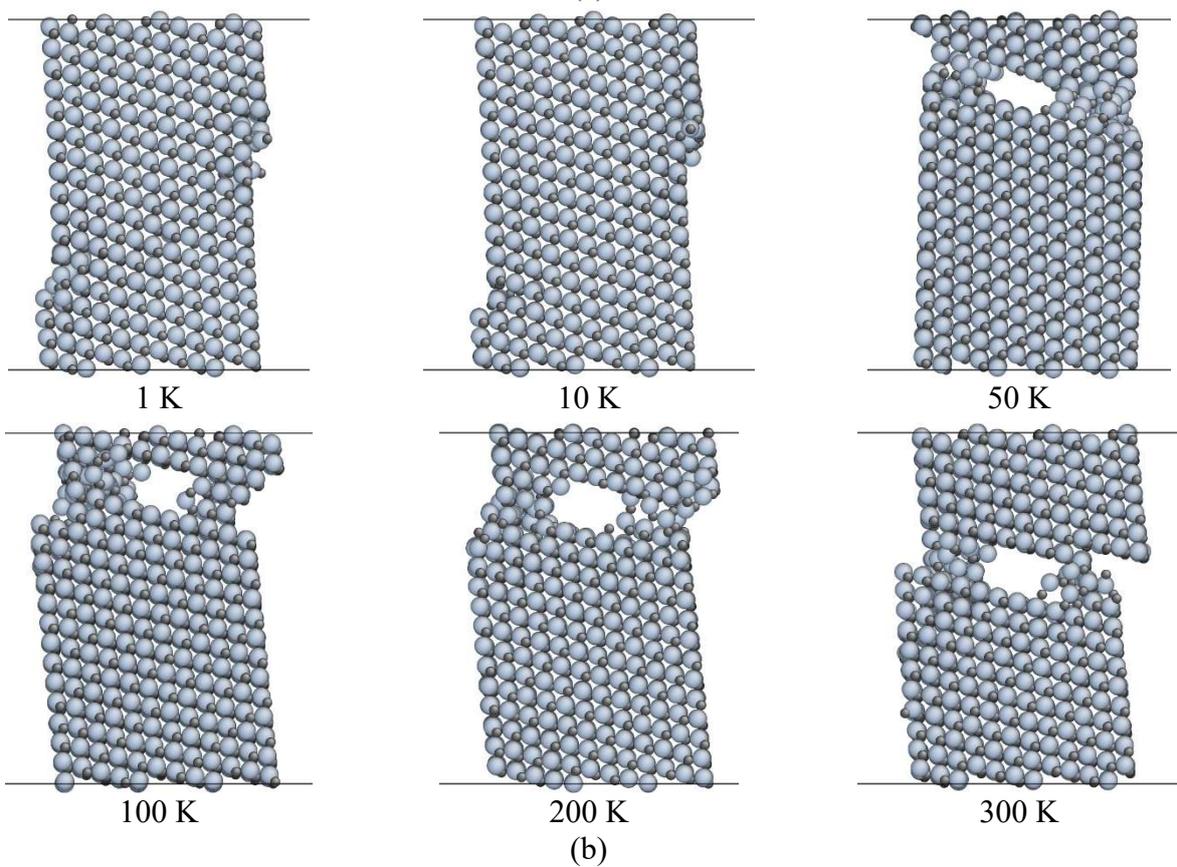
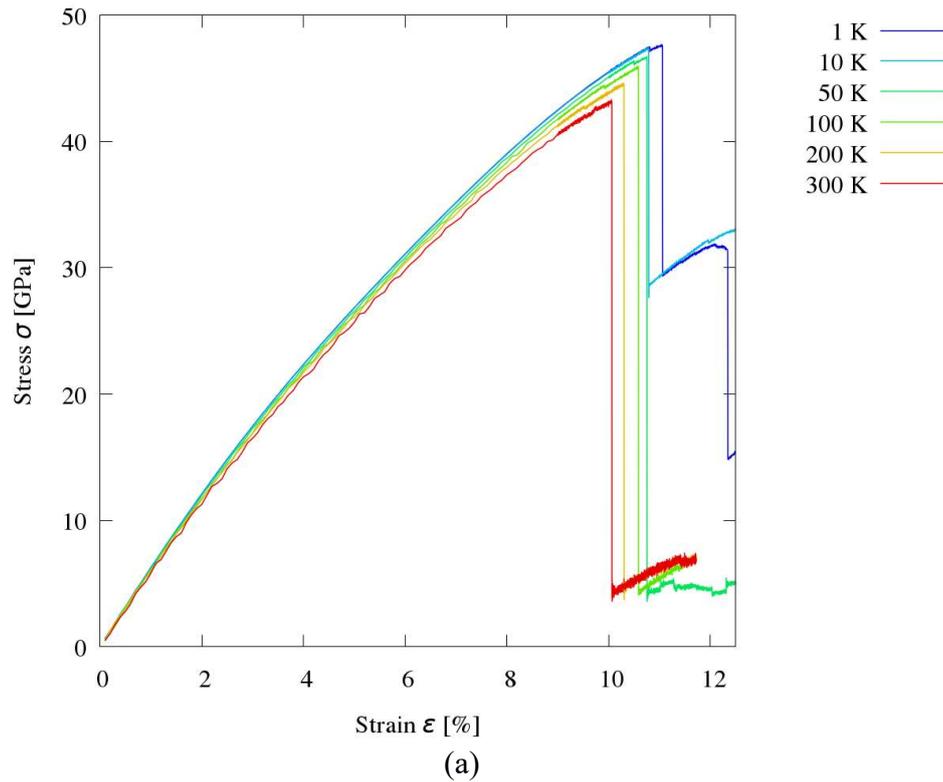


Fig. 4.27 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of Edge Si vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

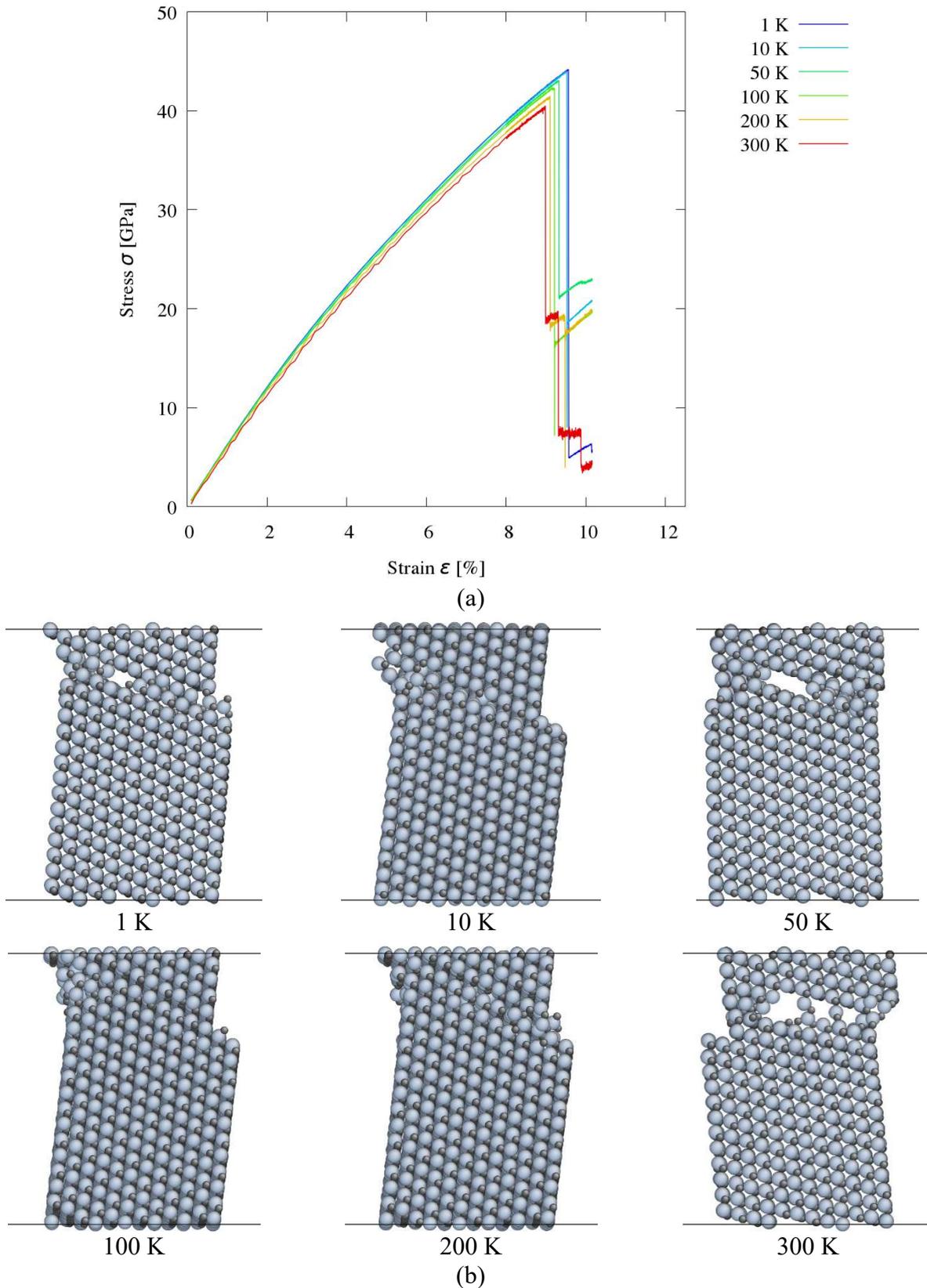


Fig. 4.28 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of Edge C vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

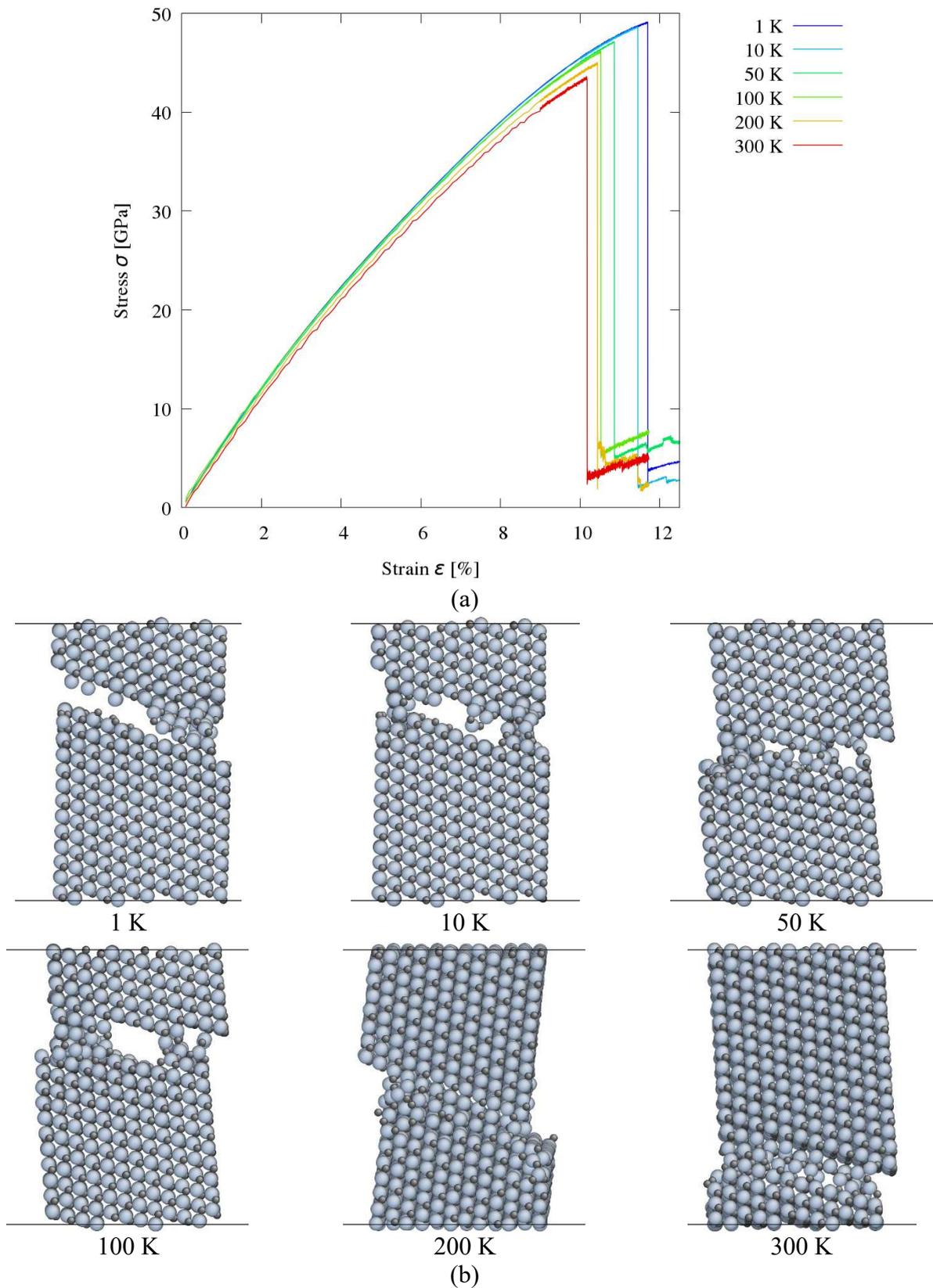


Fig. 4.29 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of $(1\bar{1}0)$ Si vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

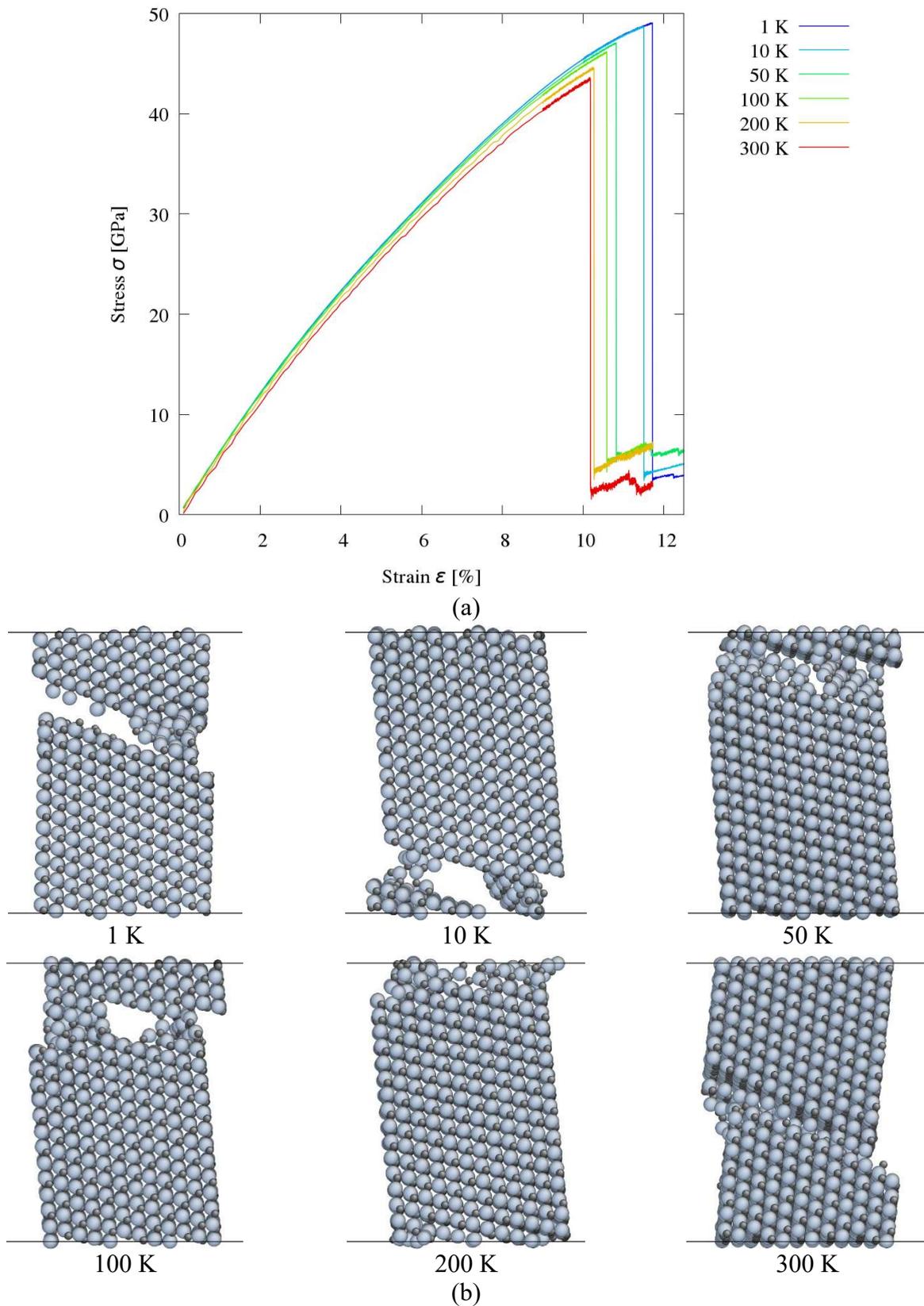


Fig. 4.30 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of $(1\bar{1}0)$ C vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

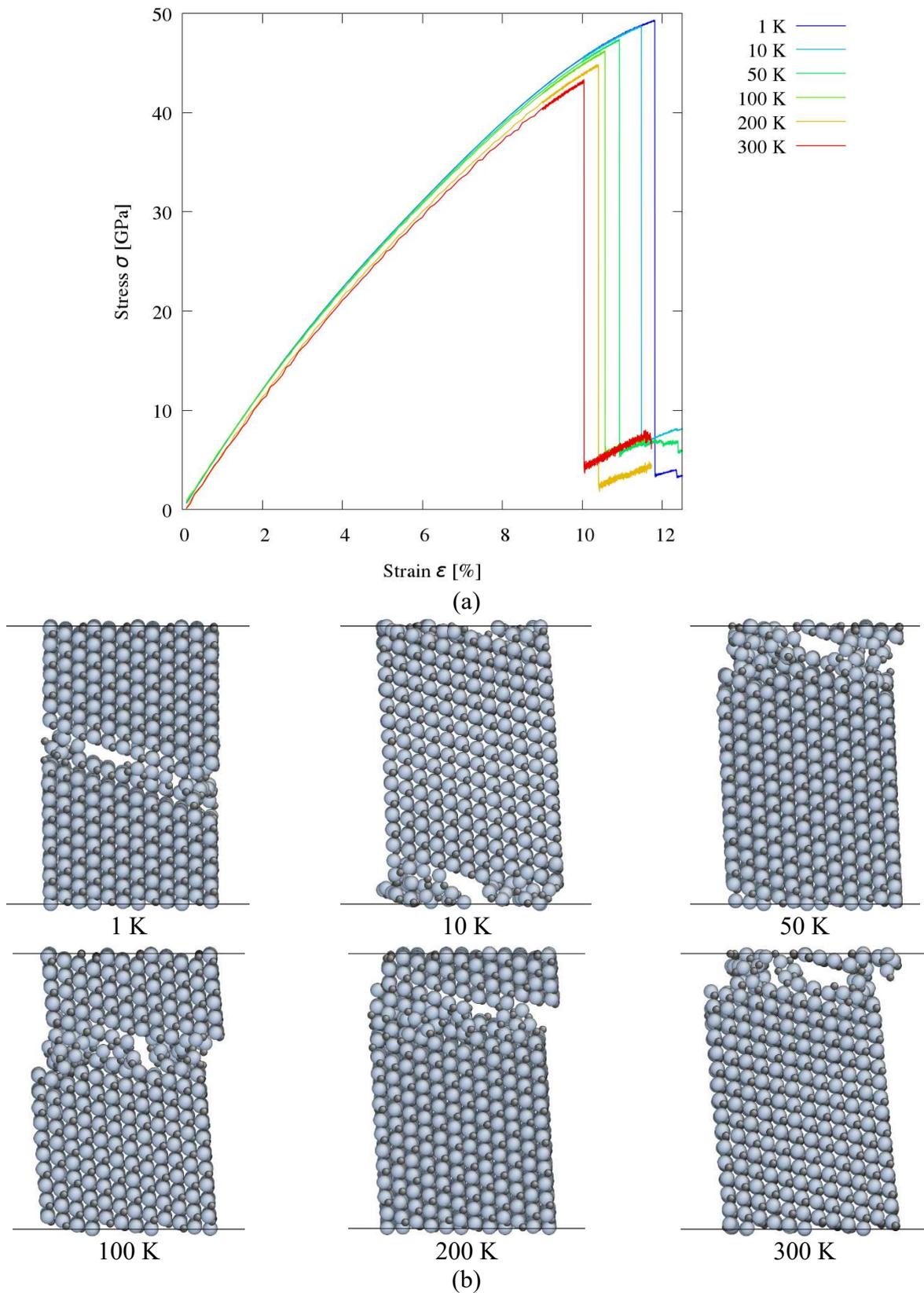


Fig. 4.31 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of Inside Si vac nanowire during tension under finite temperature.

第4章 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

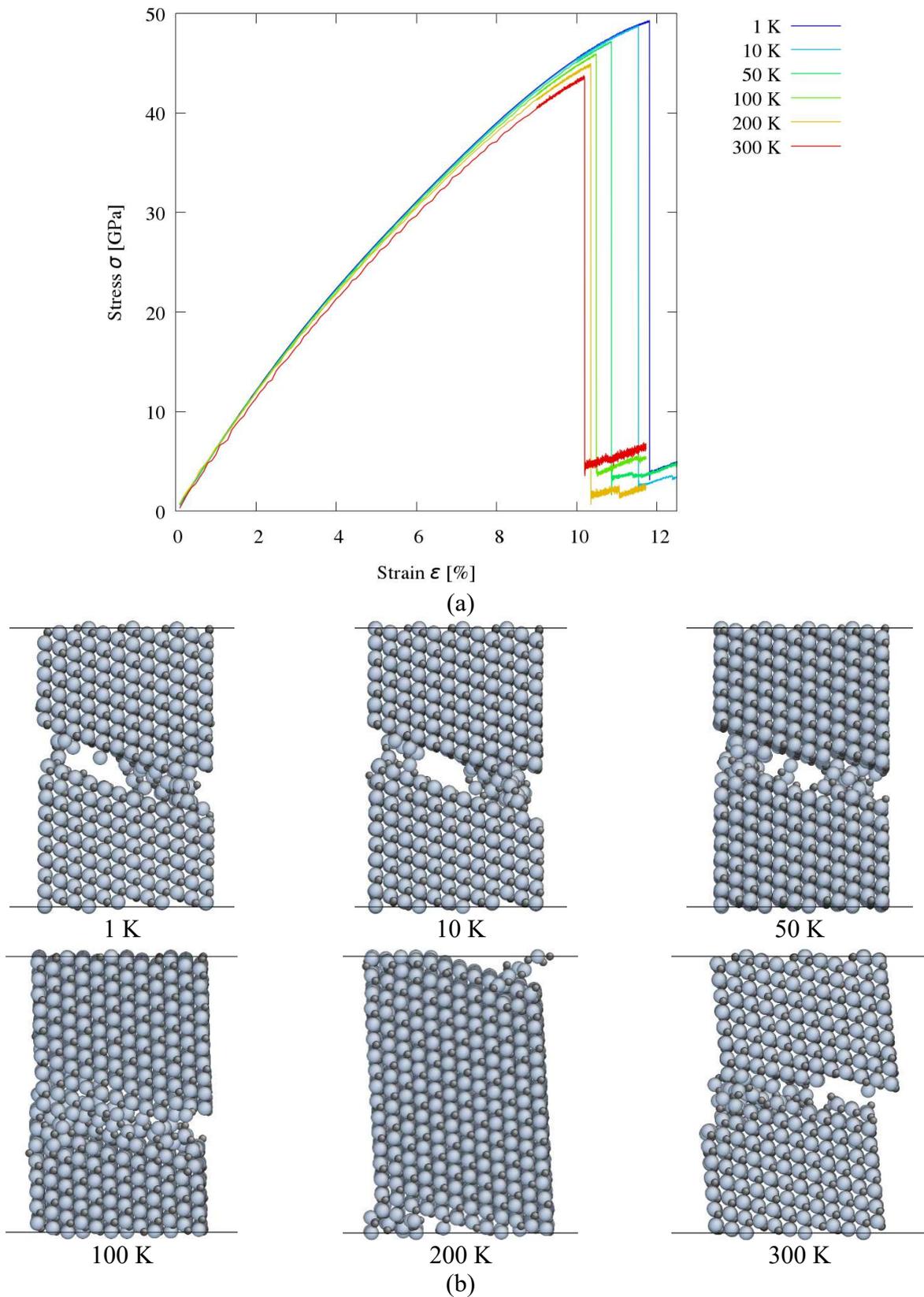


Fig. 4.32 (a) Stress-strain curve and (b) fracture configuration of Inside C vac nanowire during tension under finite temperature.

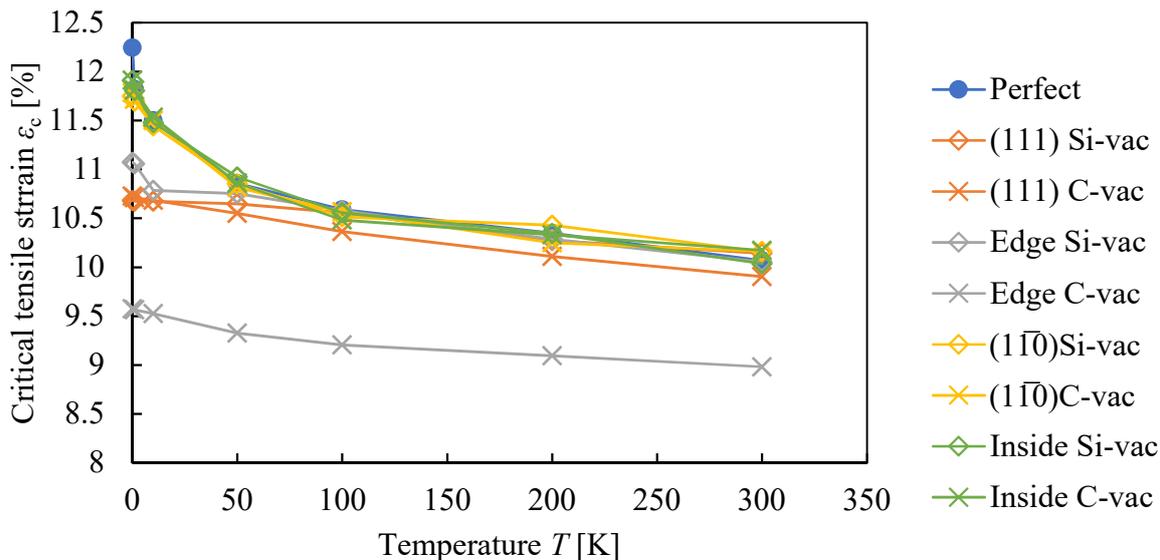


Fig. 4.33 Change of critical strain of Middle model as a function of temperature.

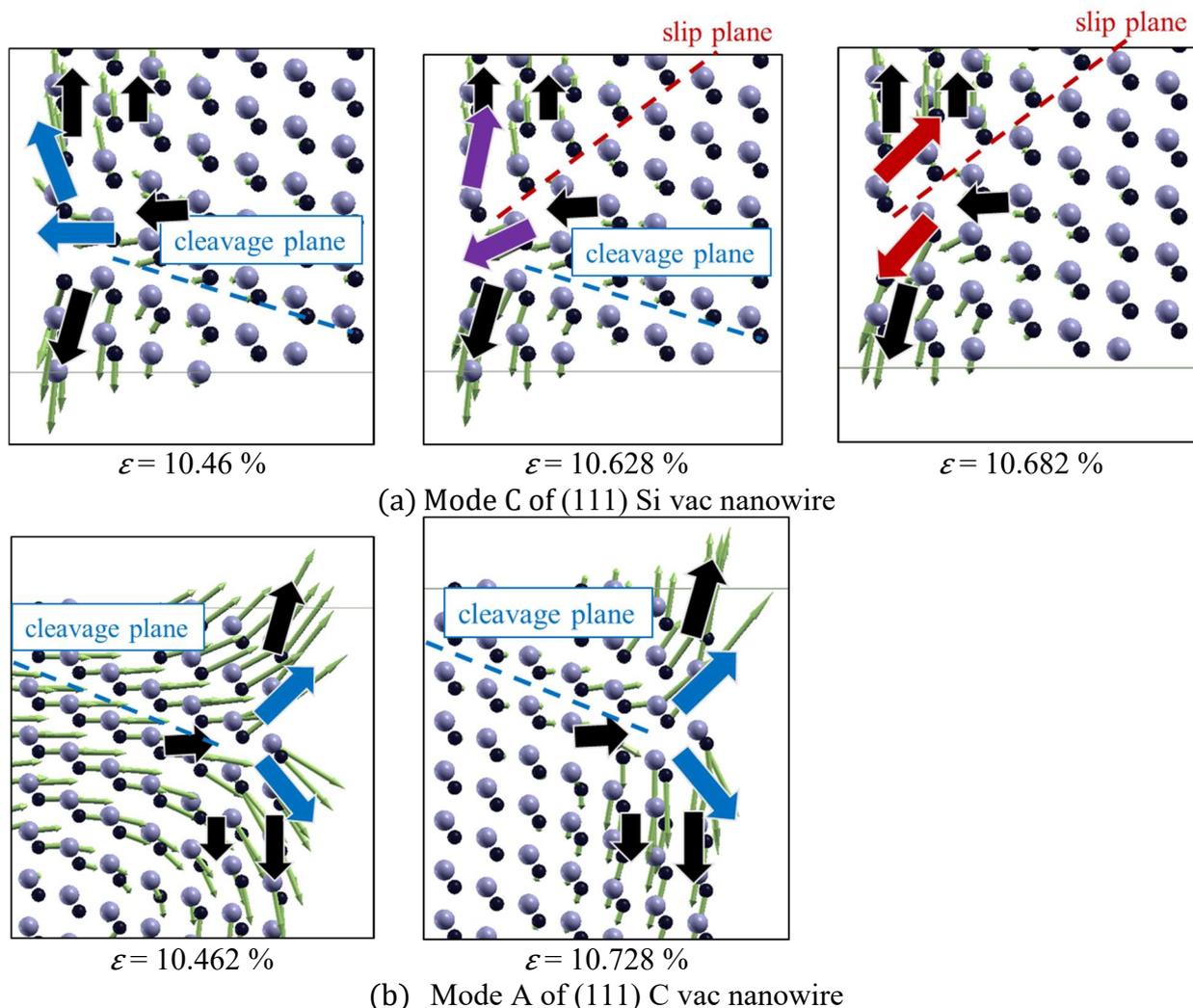
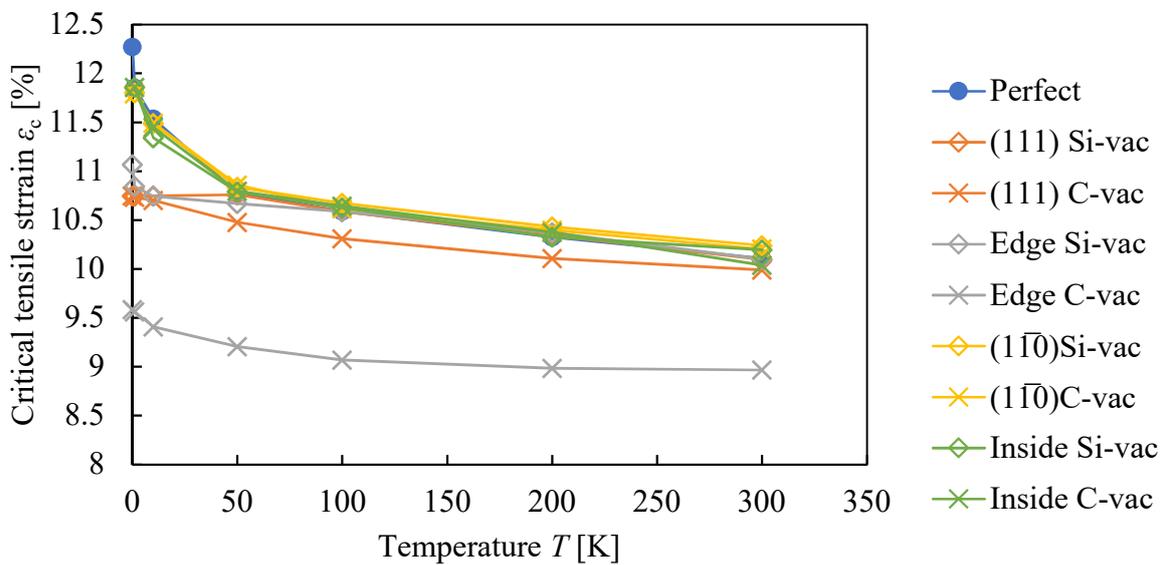


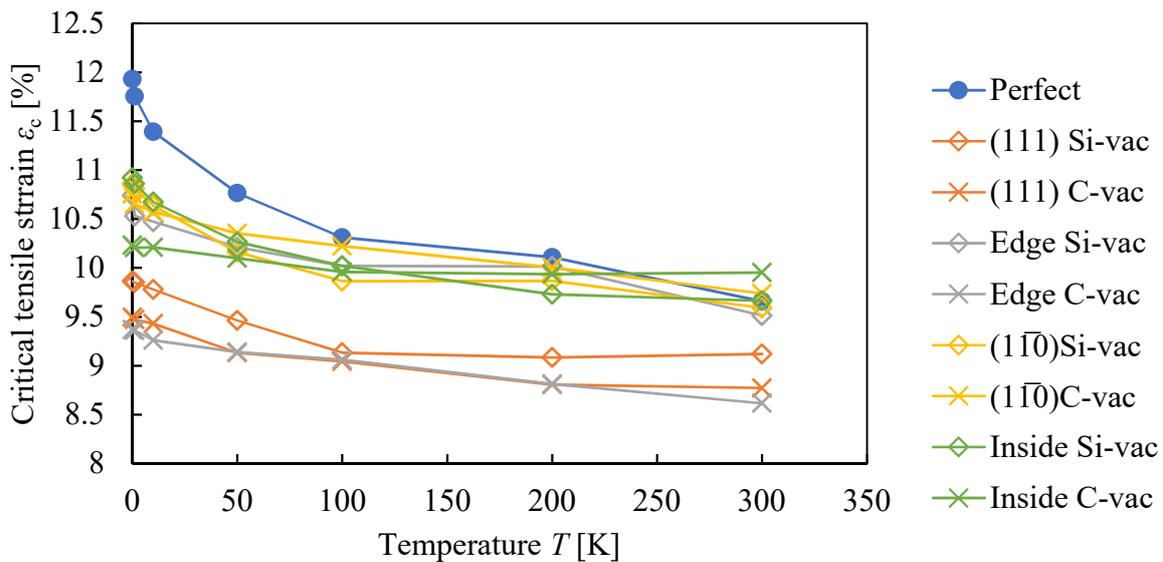
Fig. 4.34 Schematic image of mode transformation (colored large vectors) during tension. (a): slip mode (metallic), (b) cleavage mode (ceramic).

4.5.2 サイズの影響

Large モデルと Small モデルの、温度に対する臨界ひずみの変化を Fig. 4.35 に示す。Large モデルの臨界ひずみの変化は Middle モデルとほぼ一致し、現れる変形も同様であった。これは、Large モデルと Middle モデルの不安定変形発生メカニズムが同じであることを裏付ける結果といえる。一方、Small モデルの臨界ひずみの変化は Middle モデルのそれとは異なる。例えば、Small (111) Si vac モデルの臨界ひずみは温度に対して減少している。これは、Small モデルでは欠陥 - エッジ間距離や欠陥 - 表面間距離が近いこと、絶対零度下と同様に有限温度下での変形メカニズムも Middle モデルや Large モデルと異なることが原因と考えられる。



(a) Large model



(b) Small model

Fig. 4.35 Change of critical strain of Large and Small model as a function of temperature.

4.6 まとめ

本章では, SiC ナノワイヤの破壊メカニズムの解明を目的として, 準静的引張 MD 計算, ASI 解析及び有限温度分子動力学解析を行った. 欠陥の導入や温度の違いによって変形の形態や破壊の発生条件が変化することがあるが, 一方で, 欠陥が破壊の起点とならないパターンや影響がほとんど現れないパターンも存在した.

本解析において以下の3パターンのすべりと劈開の競合現象が観測された.

- 準静的引張過程におけるひずみ増分の違いに伴う競合
無欠陥のナノワイヤにおいて, ひずみ増分が小さい場合はすべり破壊が発生するが, ひずみ増分が大きいと劈開が発生することが分かった. これはひずみ増分によっては, 形状の異なる複数のモードが同時に不安定モードとなり, 異なる破壊現象を引き起こすためと考えられる.
- 欠陥の位置による競合現象
ある程度ナノワイヤのサイズが大きく(111) 終端に欠陥が含まれる場合, 欠陥が Si 終端に存在するとすべり, C 終端に存在すると劈開が発生することが分かった. これは欠陥の位置によって, 固有モードがどのように発展するのかが異なるためである. このとき, 不安定モードの形状の違いが, 変形の形態の違いや変形の発生位置に表れることが明らかになった.
- 環境温度による競合現象
準静的過程や低温状態ではすべりが発生するモデルでも, 高温状態では劈開が発生する場合があるということが分かった. これは温度の上昇に伴いすべりと劈開の臨界ひずみが増加し, ある温度においてこれらが入れ替わるためと考えられる. このとき, 大変形までに現れる局所的な構造変化が, 温度による破壊の形態・発生条件の変化に影響すると考えられる.

総じて, ナノワイヤに欠陥が存在する場合, 原子1つが抜けた程度でもその破壊のメカニズムは変化し, ナノワイヤのサイズや温度によって発生する変形は大きく異なる. このとき, 大変形のメカニズムに影響を及ぼすような局所的な不安定現象も発生することがあるが, ASI 解析を用いることによって微小な不安定変形も発見することができる. さらに, どの変形がまず発生するのか, 変形条件の温度によってどのように変わるのかについても, ヘッシアン固有モードの形状や固有モードの発展の観点から説明できると考えられる.

第5章 引張圧縮変形に伴う PTO ナノワイヤの 機能的不安定性

5.1 はじめに

強誘電体材料は外部電界がない状態でも自発分極を持ち、その方向を外部電界により反転することができるという性質を持つ。チタン酸鉛(PbTiO_3 ; PTO)はペロブスカイト構造をとる強誘電体であり、PTO をベースとした $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ などは強誘電体メモリ (Ferroelectric Random Access Memory; FeRAM) やアクチュエータなどへの利用が進んでおり [65] [66], PTO ナノ構造の研究は多く行われている。Sághi-Szabó らは PTO の強誘電性について第一原理計算を用いて解明し [67], Piskunov らは PTO とチタン酸ストロンチウム, チタン酸バリウムの物性を様々な第一原理計算手法のもとで検証した [68]. Stachiotti らは PTO 内部で特異なダイポールモーメントの分布が発生することを DFT で示した [69]. PTO ナノワイヤについても、基板上に PTO ナノワイヤ [70]やナノチューブ [71]を作製する研究が行われている。また、Shimada らがナノワイヤサイズや終端構造, エッジの構造によって分極状態が異なる [72]ことを, Pilania らが引張りや圧縮を負荷することによって, 分極方向が軸に平行な方向から渦状に変化する [24]ことを DFT で明らかにするなど, 第一原理計算を用いて PTO ナノワイヤの機能的特性を解明する研究も盛んに行われている。しかし, サイズの大きいナノワイヤについては, 計算負荷の問題から第一原理計算を用いてその機能的特性を評価することは難しく, MD 計算を行う必要がある。さらに, サイズ効果以外にも欠陥の効果や不純物の影響, 温度の影響を検討するうえでも MD 計算が有効である。

酸化物結晶では原子 (特に酸素原子) の分極が顕著であるため, これを表現するポテンシャル関数が必要である。電荷を持つ 2 つの質点で原子核とその周辺の電子の偏りを表すシェルモデルポテンシャルは, このような電子分極を表現することができる。シェルモデルポテンシャルはペロブスカイト構造に対しても適用例が多く, PTO についてもシェルモデルポテンシャルのパラメータが Shimada らによって構築されている [41]. Shimada らのポテンシャルは原子構造や物性値, 表面構造, ドメインウォール構造を定量的によく再現できているが, ナノワイヤ構造に対し適用したところ, 構造が安定せず MD 計算が実行不可能となるという問題が発生した (後述)。電子分極を表現するポテンシャルにはダイポールポテンシャル [38]があるが, PTO を表現するパラメータはまだ構築されていない。

本章では, PTO ナノワイヤの分極相転移とそれに伴う機能性の不安定現象のメカニズムを解明することを目的として, PTO を表現するダイポールポテンシャルを構築し, PTO ナノワイヤの MD 計算及び ASI 解析を行った。

5.2 計算モデル

解析に用いた PbTiO_3 ナノワイヤモデルを Fig. 5.1 に示す. ナノワイヤの軸方向に周期境界を課した. ナノワイヤのサイズは一辺 15.3 \AA (単位格子 4×4 個, 原子数 100 個程度) から一辺 30.7 \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 軸方向に引張ひずみ, もしくは圧縮ひずみを加え, 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. このとき, 以下に示す 3 つの物理量のひずみに対する変化を確認した.

- ・ 応力 σ
- ・ z 軸方向の分極 P
- ・ z 軸方向のトロイダルモーメント T

なお, P 及び T の定義については次項及び次々項に示す. ソフトウェアは MDSPASS と MDSPASS2 を用いた [55].

5.3 シェルモデルポテンシャルを用いたナノワイヤの MD 計算

Fig. 5.2 に TiO_2 終端モデルの軸方向圧縮の MD 計算の結果を示す. なお, 分極 P とトロイダルモーメント T はそれぞれ

$$P = \left(\frac{1}{V} \sum_i \{X_i \xi_i + Y_i \zeta_i\} \right) \quad (5.1)$$

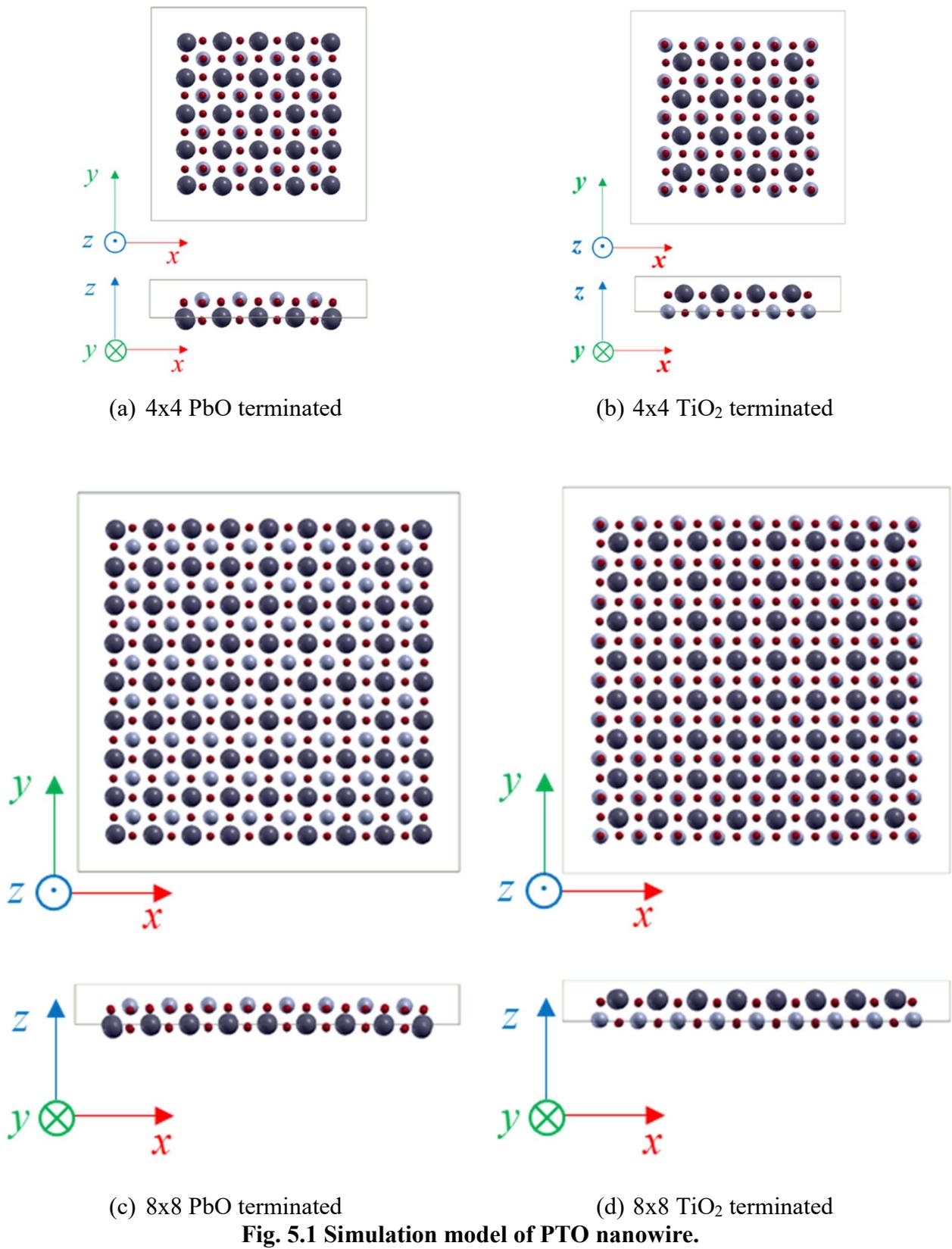
$$T = \left(\frac{1}{V} \sum_i \mathbf{r}_{0i} \times \{X_i \xi_i + Y_i \zeta_i\} \right)_z \quad (5.2)$$

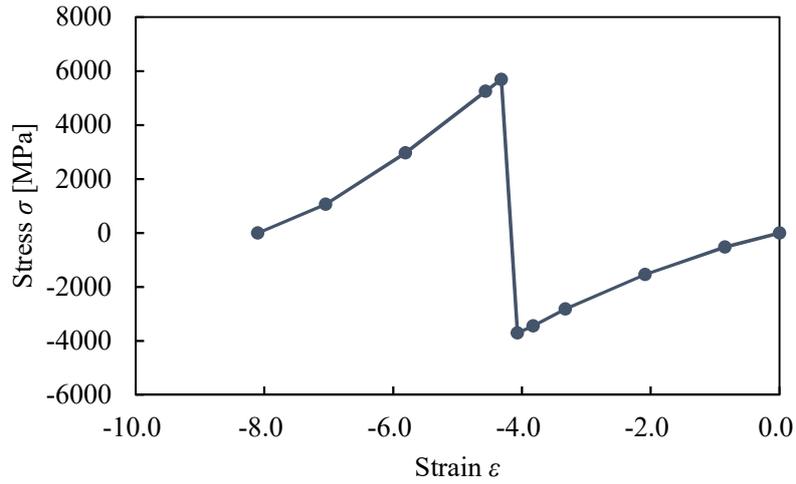
と定義した. X_i, ξ_i はコア粒子の電荷と変位, Y_i, ζ_i はシェル粒子の電荷と変位, \mathbf{r}_{0i} は変位の基準となるつり合い位置の位置ベクトル, V はナノワイヤの体積である. ナノワイヤに圧縮を加えることによって, 分極が軸方向に平行な状態から軸方向に渦を巻いた状態に遷移するのが確認できた. また, このとき, 分極が軸方向に平行な状態と, 軸方向に渦を巻いた状態の両方に軸方向の応力が緩和された構造が確認できた.

一方, PbO 終端モデルでは

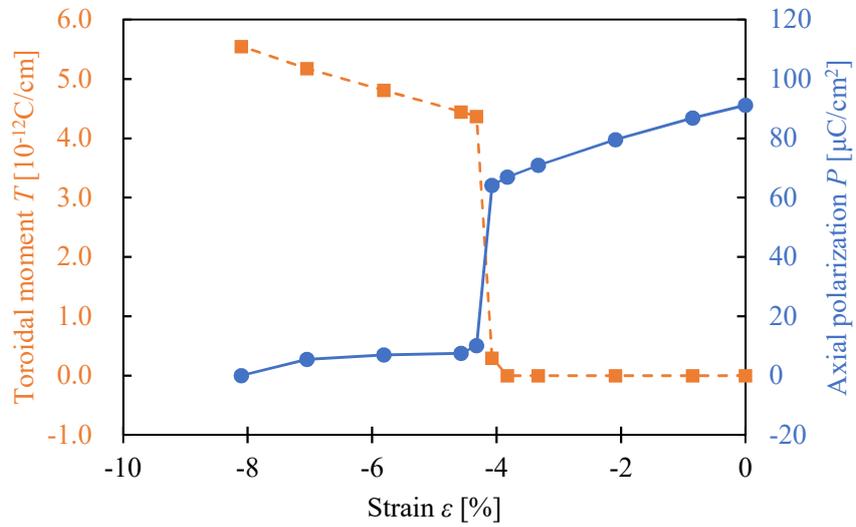
- ・ 時間増分 Δt (0.1 fs , 0.01 fs)
- ・ Shell 粒子の仮想質量 m_{shell} (コア粒子質量 m_{core} の $1/100$, $1/10$, 1 倍)
- ・ モデルサイズ (太さ: 4×4 , 5×5 , 6×6 , 軸方向長さ: 単位格子 1 個, 4 個,)
- ・ NVE アンサンブル及び構造緩和計算

と条件を変えても, ナノワイヤ構造が安定化しなかった. Fig. 5.3 にその一部の結果を示す. このとき, 条件にかかわらず, PbO 終端モデルではエッジの酸素原子が鉛原子に異常接近し, 酸素原子が弾かれ脱離することにより, 構造が崩壊したことが確認できた. ここから, PbO エッジを持つ構造はシェルモデルポテンシャルでは安定しないと推測される.

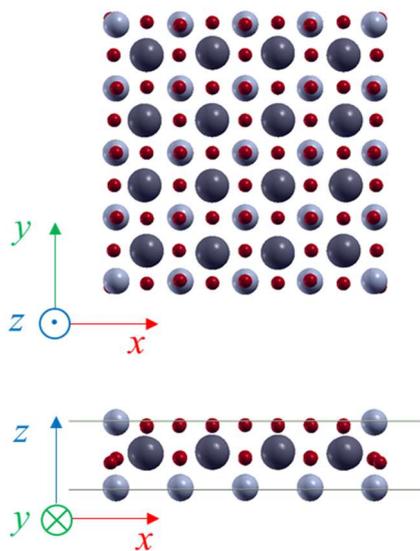




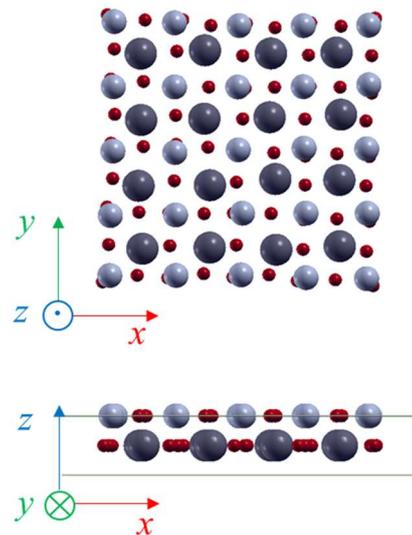
(a) Stress strain curve



(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T

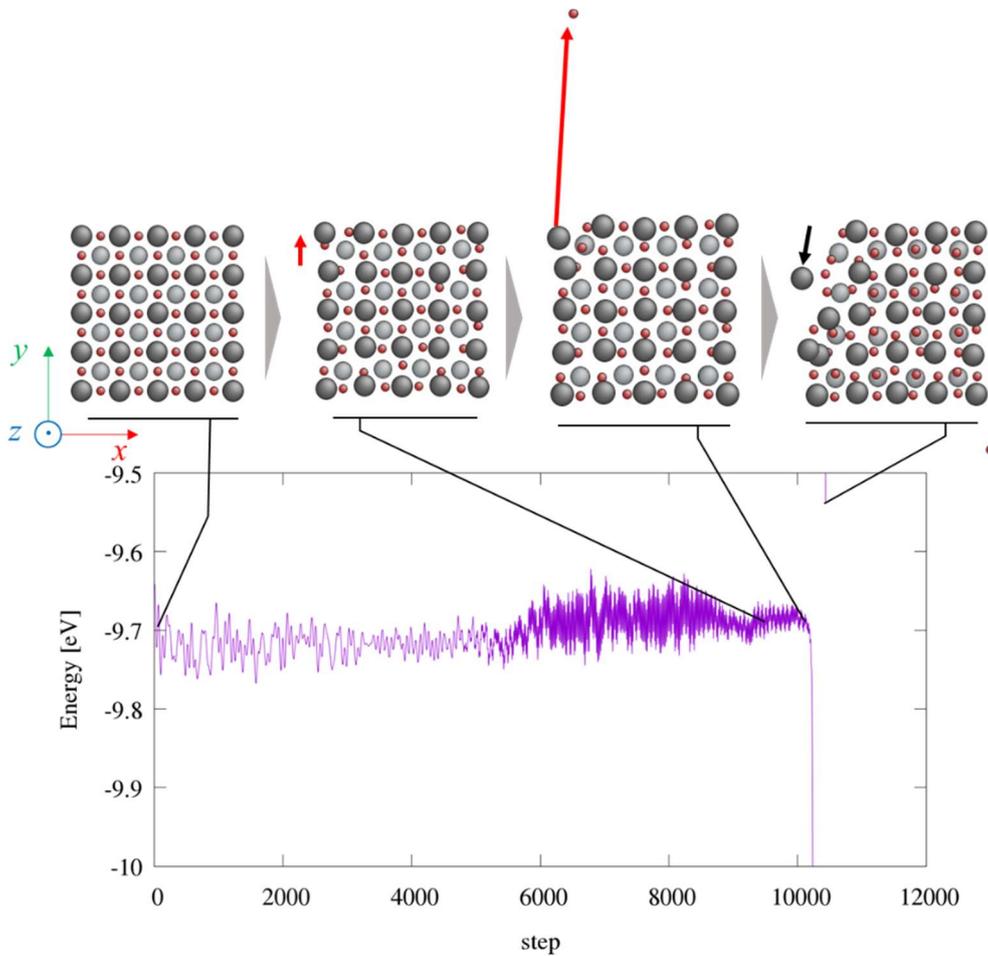


(c) Structure at $\epsilon = 0 \%$

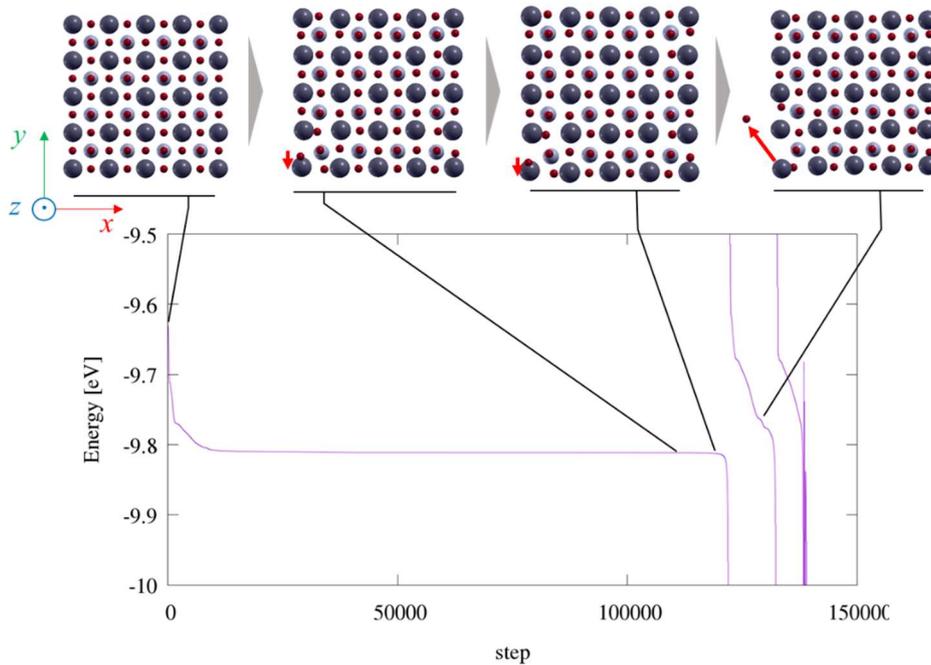


(d) Structure at $\epsilon = -8.1 \%$

Fig. 5.2 Result of MD calculation of 4×4 TiO_2 terminated nanowire in Shell model potential.



(a) NVE, $\Delta t = 0.1$ fs, $m_{\text{shell}} / m_{\text{core}} = 1$



(b) Relaxation(GLOC), $\Delta t = 0.01$ fs, $m_{\text{shell}} / m_{\text{core}} = 1$

Fig. 5.3 Structural destruction and potential energy of PTO nanowire in shell model potential. Bookkeeping cutoff radius = 16 Å, initial velocity distribution = 10 K.

5.4 ダイポールポテンシャルの構築

5.4.1 リファレンス構造

リファレンス構造を得るための DFT 計算には、O 原子の 2s, 2p, Ti 原子の 3p, 3d, 4s, Pb 原子の 5d, 6s 軌道の電子を荷電子とする PAW (projector augmented wave) 擬ポテンシャル関数を採用し、交換相関関数には局所電子密度近似 (LDA) を選択した。

リファレンスデータを得る構造としては、

1. PTO の最安定構造である Tetragonal 理想結晶構造
2. 準安定構造である Cubic 理想結晶構造
3. Cubic と Tetragonal に対し単軸, 二軸, 三軸引張及び圧縮ひずみを負荷したモデル (deformation, 変形量は $\pm 5\%$)
4. 各原子にガウス分布に従うランダムな微小変位を与えたモデル (random)
5. Cubic-Tetragonal の遷移の途中状態 (interpolation) 及び過剰に分極した状態 (extrapolation)

を用いた。モデルのサイズについては unit cell と unit cell を各方向 2 個とした double cell, 表面構造を模擬した unit cell 4 個の厚さの薄膜モデル (film) を用いた。Unit cell の DFT 計算時のブリュアンゾーン積分には $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack メッシュを使用した。リファレンスデータを得た構造の詳細を Table 5-1 と Fig. 5.4 に示す。

Table 5-1 Reference structures for dipole potential of PTO. n is number of structures, w is weight.

Type	n	w	Type	n	w
Cubic			Tetragonal		
unit cell stable	1	100	unit cell stable	1	125
uniaxial deformation $\sim \pm 5\%$	10	1	uniaxial deformation [100] $\sim \pm 5\%$	10	1
biaxial deformation $\sim \pm 5\%$	10	1	uniaxial deformation [001] $\sim \pm 5\%$	10	1
triaxial deformation $\sim \pm 5\%$	10	1	triaxial deformation $\sim \pm 5\%$	10	1
unit cell random	7	1	unit cell random	7	1
unit cell feedback	2	1	double cell random	4	1
double cell random	5	1	double cell feedback	2	5
double cell feedback	5	40			
			Interpolation (Cubic - Tetra)		
Film Pb terminated			unit cell	9	4
initial (unit cell x4)	1	2	double cell random	9	1
stable	1	2			
feedback	1	2	Extrapolation (Cubic - Tetra)		
			unit cell	6	4

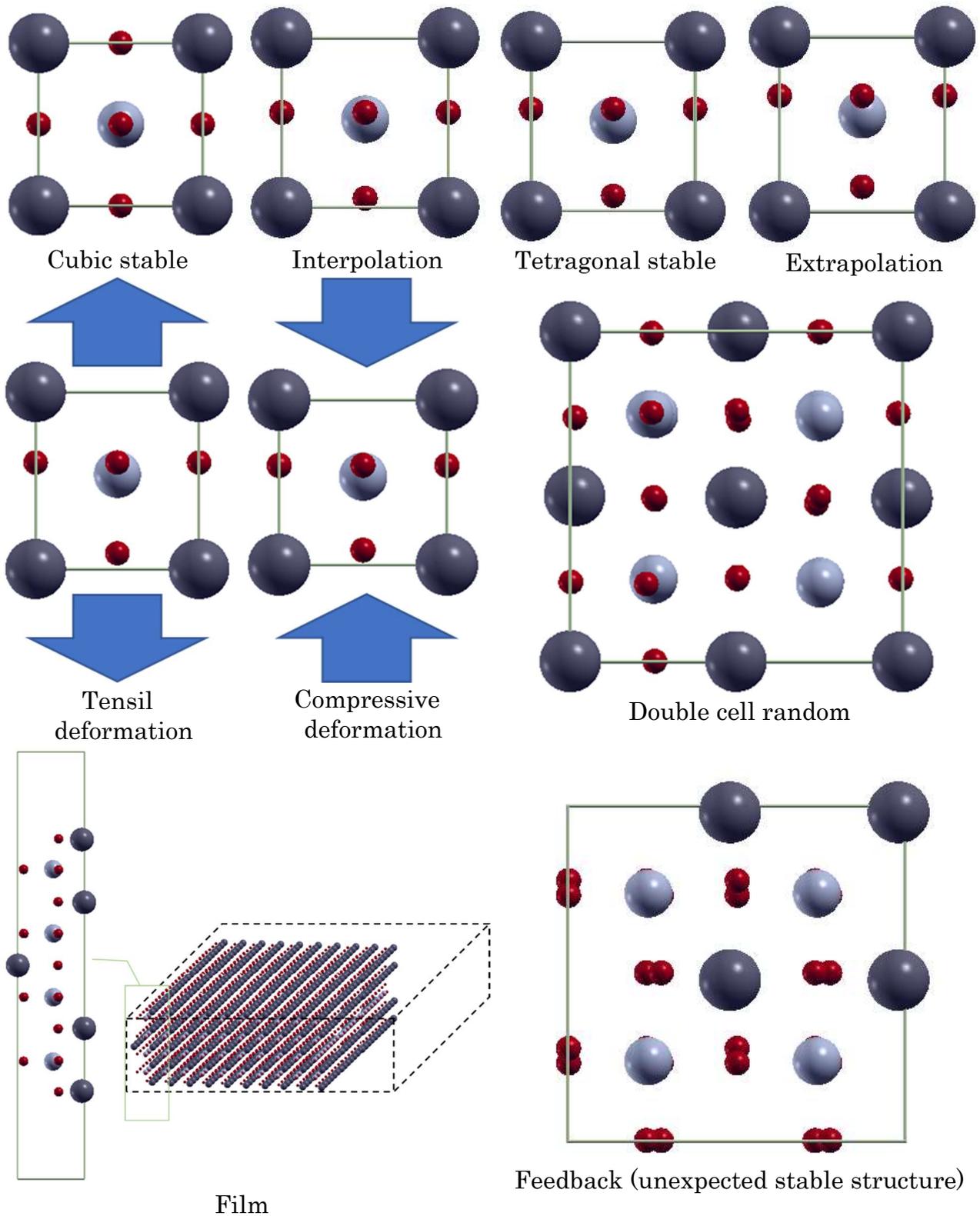


Fig. 5.4 Examples of reference structure for dipole potential of PTO.
Black: Pb, gray: Ti, red: O.

5.4.2 ポテンシャルフィッティングの結果

Table 5-2 に最適化されたダイポールポテンシャルのパラメータを, Fig. 5.5 にリファレンスデータを横軸, 対応するダイポールポテンシャルで得られた物理量を縦軸としたときの比較を示す. Fig. 5.5 において, 相関係数 $r \cong 1$ であることから, 本ポテンシャル関数は, リファレンスデータをよく再現しているといえる. Table 5-3 に PTO の各物性値についてのダイポールポテンシャルとシェルモデルポテンシャルと DFT の比較を示す. なお, DFT の Born 有効電荷及び分極量 P については文献[7]のデータを記載する. 本ポテンシャルは安定構造の格子定数, 原子配置及びエネルギー差については誤差が小さく, DFT の安定構造をよく再現しているといえる. 一方, 弾性率の誤差は大きいもので 40%程度, 小さいものでも 10%程度と大きい. また, 有効電荷については大小関係がおよそ一致しているものの 1/2~1/4 程度小さい値となっており, 分極の大きさも一致していない. ここから, 定量的な物性の再現には至っておらず, さらなる改善が必要であるが, 定性的な傾向を検討するうえでは十分信頼できるといえる.

本ダイポールポテンシャルと先行研究の結果 [24]について, 1x1~4x4 ナノワイヤのひずみ 0 における軸方向格子定数 c と z 軸方向の分極の大きさ P , トロイダルモーメント T の比較を Table 5-4, Table 5-5 に示す. なお, ダイポールポテンシャルの枠組みにおける分極の大きさ P 及びトロイダルモーメント T は

$$P = \left(\frac{1}{V} \sum_i \{q_i \mathbf{d}_i + \mathbf{p}_i\} \right) \quad (5.3)$$

$$T = \left(\frac{1}{V} \sum_i \mathbf{r}_{0i} \times \{q_i \mathbf{d}_i + \mathbf{p}_i\} \right) \quad (5.4)$$

と定義した. また, 4x4 TiO₂ 終端モデルについては, ダイポールポテンシャルとシェルモデルポテンシャルを用いたところ, 応力が緩和した構造が 2 種類あったため両方を記載する. Table 5-4 よりダイポールポテンシャルの格子定数は, PbO 終端モデルでは DFT よりも小さく, Table 5-5 より TiO₂ 終端モデルでは DFT より大きな値となるものの, サイズに対する変化傾向は一致している. また, 分極の状態及び大きさについて, PbO 終端モデルでは 1x1, 2x2 ナノワイヤの分極の大きさがバルクの分極よりも小さいものの, すべて Axial ferroelectric 状態であるという点で定性的に一致している. TiO₂ 終端モデルについて, シェルモデルでは, 1x1 ナノワイヤの構造が安定せず, 2x2 ナノワイヤの分極が極端に大きくなっているのに対し, ダイポールポテンシャルでは両者ともに paraelectric 状態を再現している. 3x3 ナノワイヤはシェルモデル, ダイポールポテンシャルともに分極状態が異なる. 4x4 ナノワイヤのトロイダルモーメントは定量的にずれているものの, 分極状態は定性的に一致している. 以上のことから, 総じてシェルモデルポテンシャルよりダイポールポテンシャルの方が, ナノワイヤの性質をよく再現しているといえる.

Table 5-2 Optimized potential parameters in dipole potential for PbTO₃.
 Cut-off radius $r_c = 12.0\text{\AA}$.

	Pb		Ti		O	
q [e]	1.2077		1.8210		-1.010	
α [$e^2\text{\AA}^2/\text{eV}$]	0.0821		0.0844		0.0688	
	Pb-Pb	Pb-Ti	Pb-O	Ti-Ti	Ti-O	O-O
β [\AA^{-1}]	2.140	3.040	1.345	4.155	0.052	112.98
γ	-233.3	-156.3	-23.43	-3263	-6.57	0.00
A [eV]	138141	274.9	38420	18323	92891	67778
σ [\AA]	0.264	0.387	0.203	0.353	0.154	0.197
C [eV]	218946	42335	0	1.75	0	499374

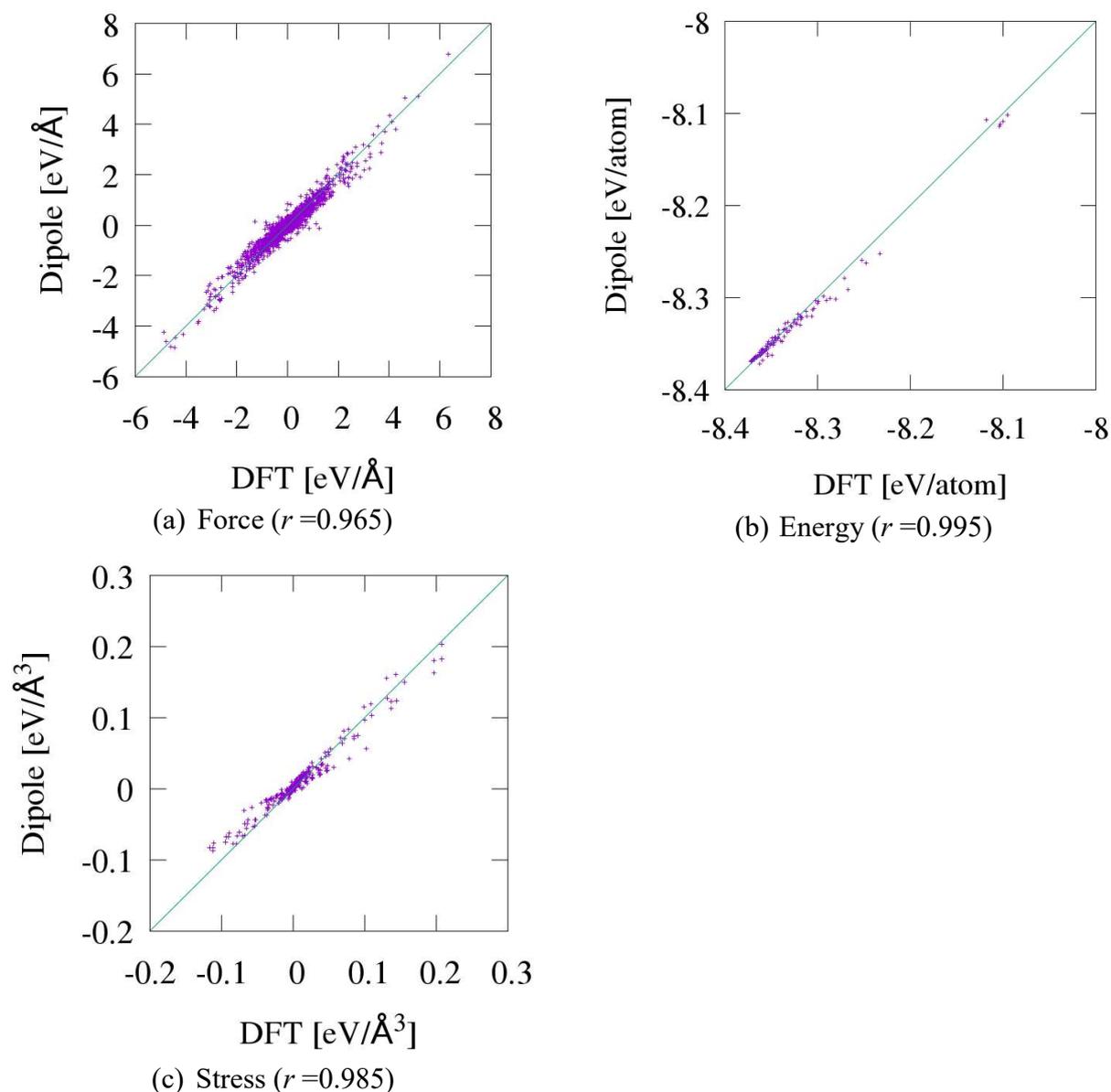

Fig. 5.5 Comparison between reference DFT and optimized dipole potential.

Table 5-3 Comparison between properties of PbTiO₃ obtained from dipole potential, shell model potential and DFT calculation. Z^* is the diagonal component of Born effective charge tensor. The subscripts \perp and \parallel refer to directions perpendicular and parallel to the Ti-O bond, respectively. u_z is the internal atomic coordinate in the z direction, normalized by the lattice parameter c_T . (Born effective charge and polarization of DFT (*) is the value of Ref. [41].)

	Dipole	Shell model	DFT	Error Dipole-DFT	Error Shell-DFT
Cubic					
a_c [Å]	3.892	3.886	3.890	0.05 %	0.16 %
Z_{Pb}^* [e]	1.02	2.86	3.89 *	73.8 %	26.58 %
Z_{Ti}^* [e]	2.91	5.12	7.22 *	59.7 %	29.13 %
$Z_{\text{O}\perp}^*$ [e]	-0.72	-1.79	-2.60 *	72.3 %	31.36 %
$Z_{\text{O}\parallel}^*$ [e]	-2.49	-4.41	-5.89 *	57.7 %	25.21 %
Tetragonal					
a_T [Å]	3.865	3.854	3.867	0.05 %	0.34 %
c_T [Å]	4.042	4.064	4.040	0.05 %	0.55 %
c_T/a_T	1.045	1.054	1.045	0.00 %	0.86 %
P [μC/cm ²]	28.06	66.8	79.8 *	64.8 %	16.29 %
$u_z(\text{Pb})$	0.00	0.00	0.00	-	-
$u_z(\text{Ti})$	0.535	0.530	0.533	0.002	0.004
$u_z(\text{O1})$	0.090	0.092	0.090	0.000	0.001
$u_z(\text{O2})$	0.604	0.618	0.602	0.002	0.012
c_{11} [GPa]	320.9	297.2	292	9.90 %	4.57 %
c_{12} [GPa]	62.0	114.3	115	46.1 %	0.25 %
c_{13} [GPa]	63.5	83.2	92	31 %	9.12 %
c_{33} [GPa]	95.8	99.7	103	11.3 %	1.04 %
c_{44} [GPa]	94.4	48.0	61.8	31.1 %	21.27 %
c_{66} [GPa]	65.5	115.8	104	37.0 %	12.41 %
$\Delta E_{\text{cubic-tetra}}$ [eV/atom]	0.0095	0.0114	0.0115	0.002	0.0001

Table 5-4 Lattice constant c [Å] and polarization state P [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$], T [$10^{-12}\text{C}/\text{cm}$] of 1x1 ~ 4x4 PbO terminated PTO nanowire.

	Dipole			DFT		
	c	P	T	c	P	T
1x1	3.84	28.0	0	3.92	103.1	0
2x2	3.90	26.1	0	3.97	100.3	0
3x3	3.93	29.1	0	3.99	92.9	0
4x4	3.96	28.7	0	4.01	91.5	0

Table 5-5 Lattice constant c and polarization state P , T of 1x1 ~ 4x4 TiO₂ terminated PTO nanowire.

	Dipole			Shell Model			DFT		
	c	P	T	c	P	T	c	P	T
1x1	3.74	0	0	(unstable)			3.39	0	0
2x2	3.79	0	0	4.02	131	0	3.57	0	0
3x3	3.82	9.94	0	3.61	7.08	3.03	3.68	0	0
4x4	3.83	0	1.21	3.71	0	5.55	3.76	0	0.8
	3.86	21.8	0	4.03	91.1	0			

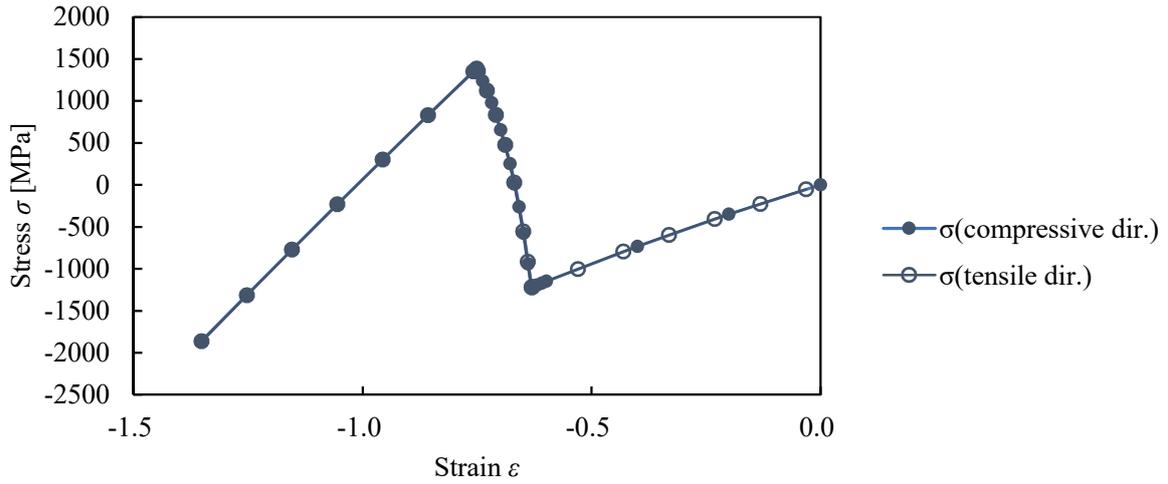
5.5 ダイポールポテンシャルを用いたナノワイヤの軸方向引張/圧縮計算

5.5.1 4x4 PTO ナノワイヤの MD 計算

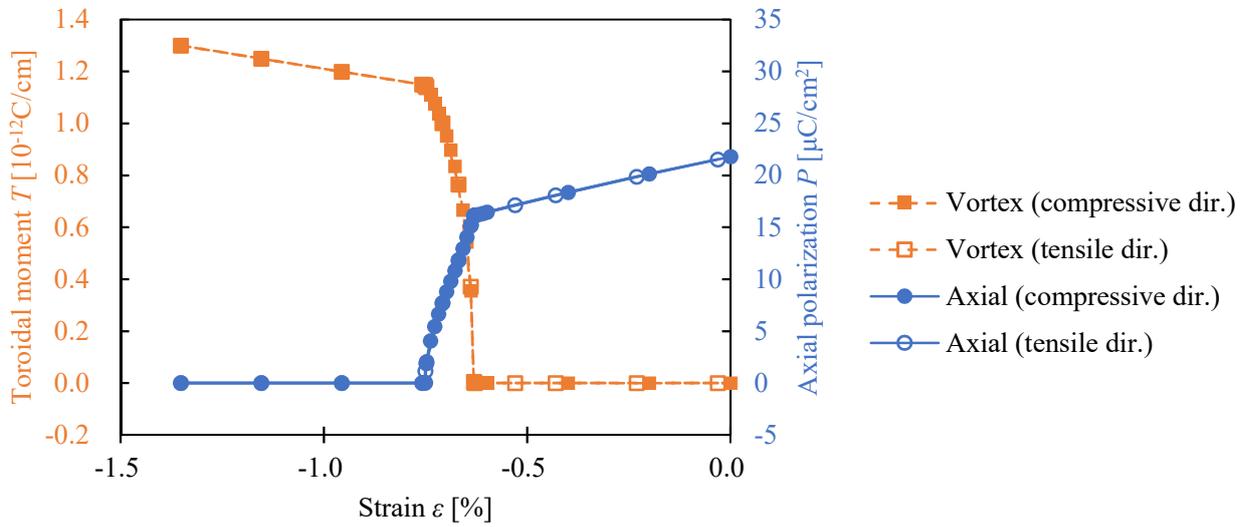
TiO₂ 終端モデル

Fig. 5.6 に軸方向変形に伴う TiO₂ 終端モデルの応力, 分極, トロイダルモーメントの変化と原子配置の図を示す. ダイポールポテンシャルを用いた場合, Axial polarization のみの領域 (Axial 相), Vortex polarization のみの領域 (Vortex 相), Axial と Vortex が遷移する領域 (遷移相) の 3 つが存在し, このうち遷移相では弾性係数が負であることが確認できた. また, シェルモデルポテンシャルと同様, ダイポールポテンシャルを用いた場合も応力平衡状態の構造が 2 か所確認できた. これにより, ひずみの大きさについて任意性が生まれるが, ここでは Axial polarization 状態で応力平衡状態の構造をひずみ 0 とした.

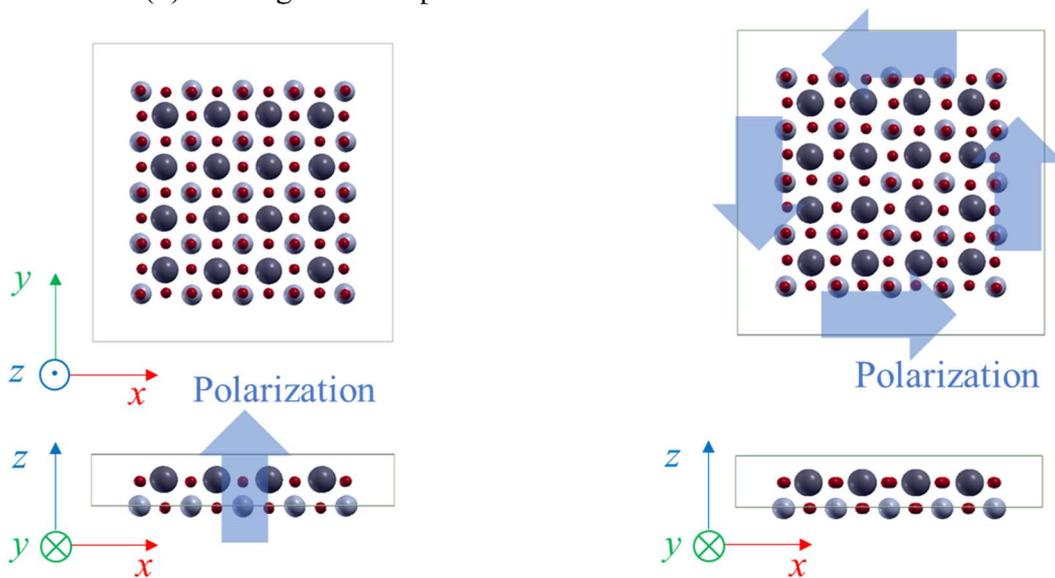
Fig. 5.7 にひずみに対する分極相転移について, ダイポールポテンシャル, シェルモデルポテンシャル, DFT [24] の比較を示す. Fig. 5.7 より, ダイポールポテンシャルは分極相転移現象を定性的に再現している. このとき, 遷移が発生するひずみの大きさは, Vortex polarization 状態を基準とすると, シェルモデルポテンシャルでは引張ひずみ 4% とほぼ一致しているのに対し, ダイポールポテンシャルでは引張ひずみ 0.35% と 10 倍程度ずれている. ダイポールポテンシャルで遷移条件が十分再現できていない原因としては, TiO₂ 終端



(a) Stress strain curve



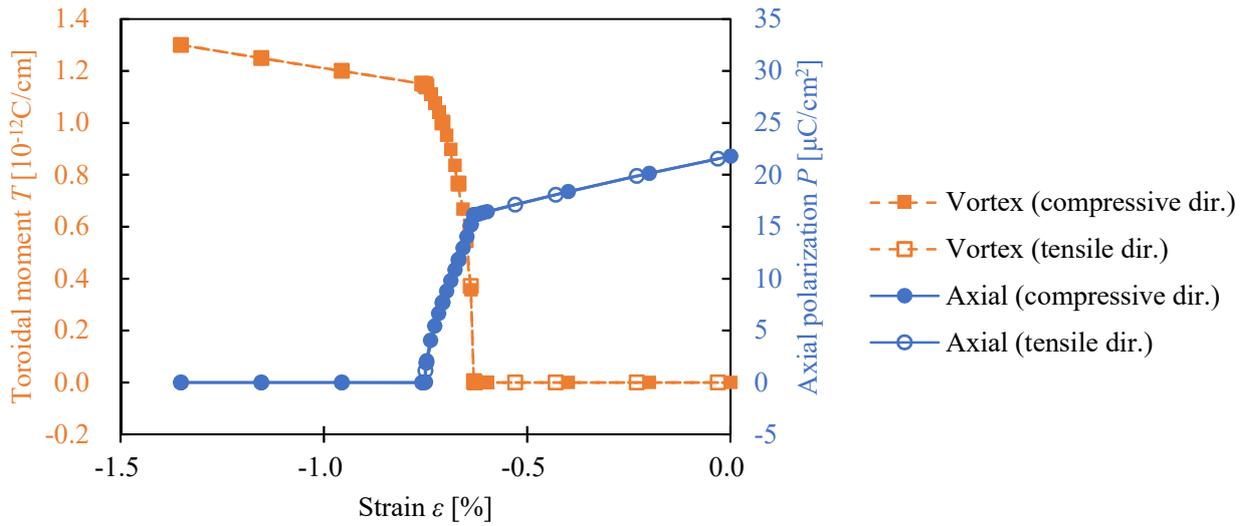
(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T



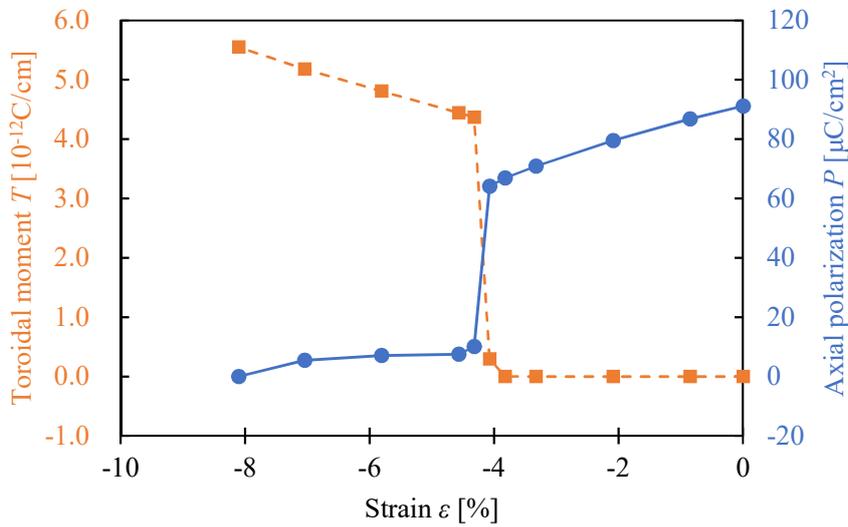
(c) Structure at $\epsilon = 0$.

(d) Structure at $\epsilon = -1.35\%$.

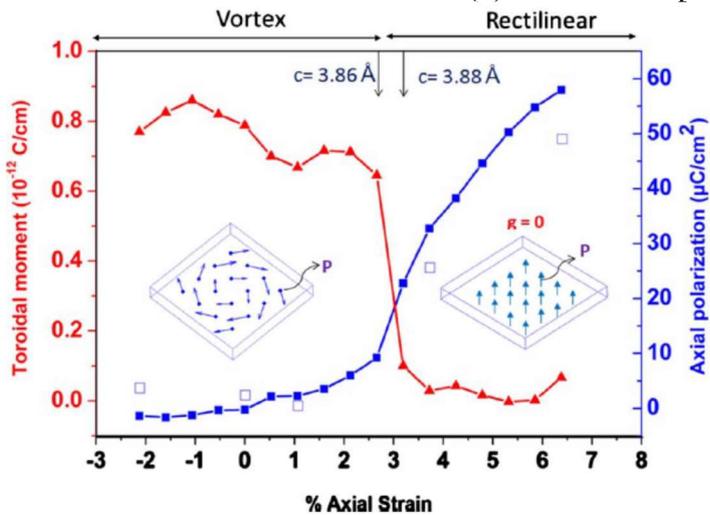
Fig. 5.6 Result of MD calculation of 4×4 TiO_2 terminated nanowire in Dipole potential.



(a) Dipole potential



(b) Shell model potential



(c) DFT

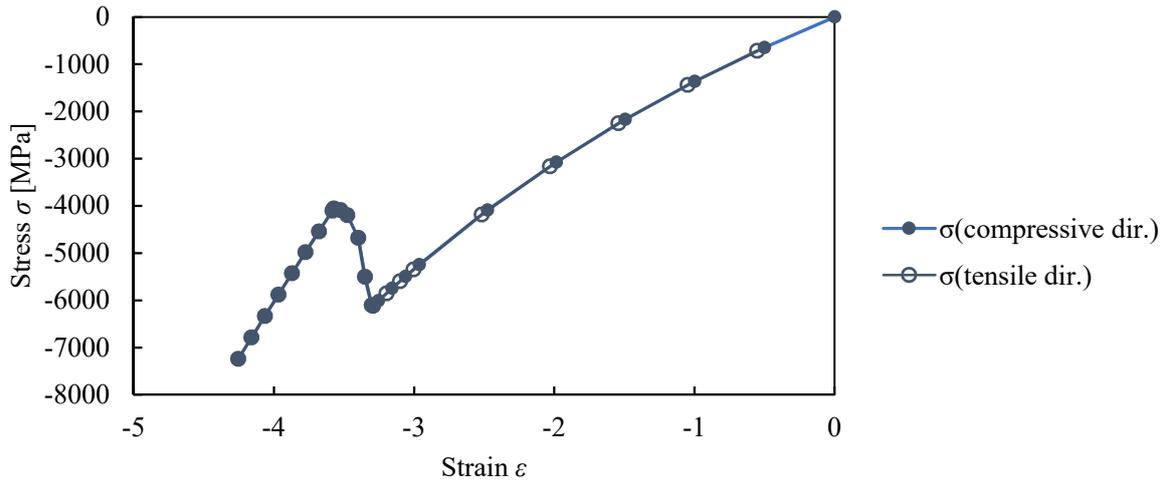
Fig. 5.7 Comparison of polarization transition of 4x4 TiO₂ terminated nanowire between dipole potential, Shell model potential and DFT [24].

の表面構造やエッジ構造についてのリファレンスが不足していること、電荷や弾性率を再現しきれていないことが考えられる。

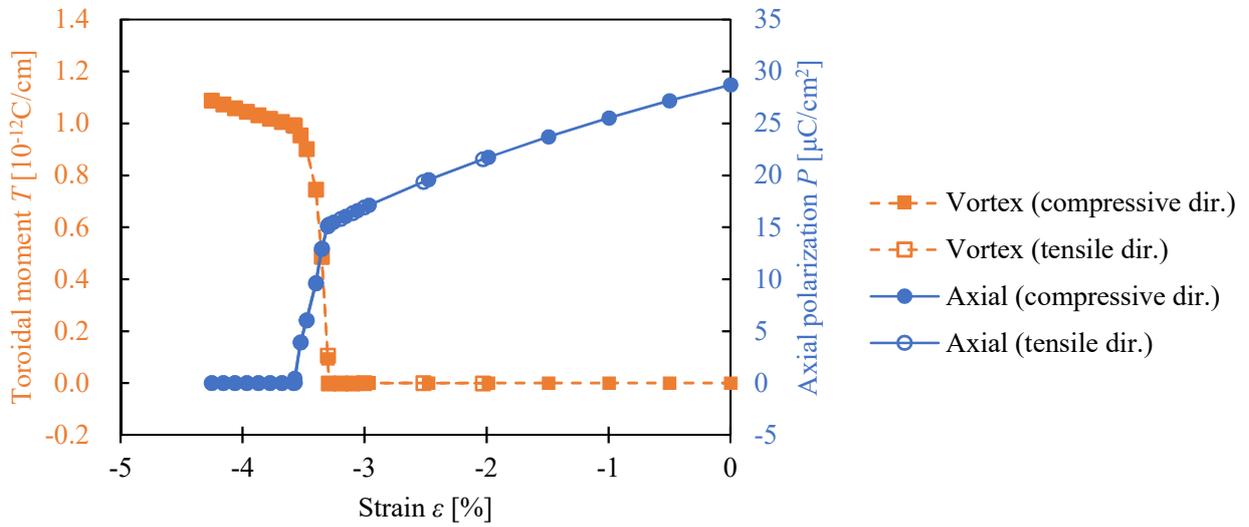
PbO 終端モデル

Fig. 5.8 に軸方向変形に伴う PbO 終端モデルの応力、分極、トロイダルモーメントの変化と原子配置の図を示す。ダイポールポテンシャルを用いることにより、シェルモデルポテンシャルでは行えなかった PbO 終端モデルの MD 計算が可能となった。さらに、引張と圧縮による分極相転移を MD 計算でも再現できることが確認できた。このとき、TiO₂ 終端モデルと比較すると、PbO 終端モデルでは応力が平衡状態の構造が Axial polarization 状態の 1 か所のみであることが分かった。

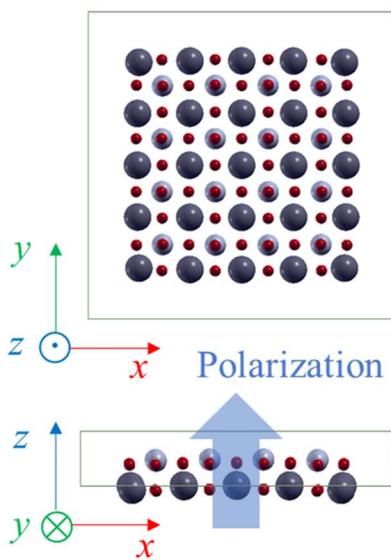
Fig. 5.9 にひずみに対する分極状態の遷移についてダイポールポテンシャルと DFT の比較を示す。分極及びトロイダルモーメントの大きさについて、ダイポールポテンシャルは DFT の結果を定量的に再現できていないものの、定性的には十分再現しているといえる。遷移が発生するひずみは両者ともに引張方向に 3%程度と、ダイポールポテンシャルは DFT の結果をおよそ再現できている。



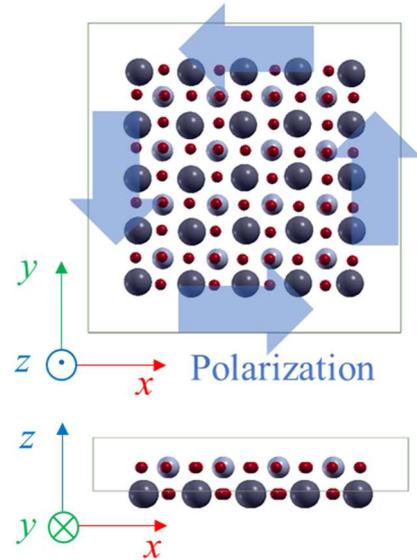
(a) Stress strain curve



(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T in MD.

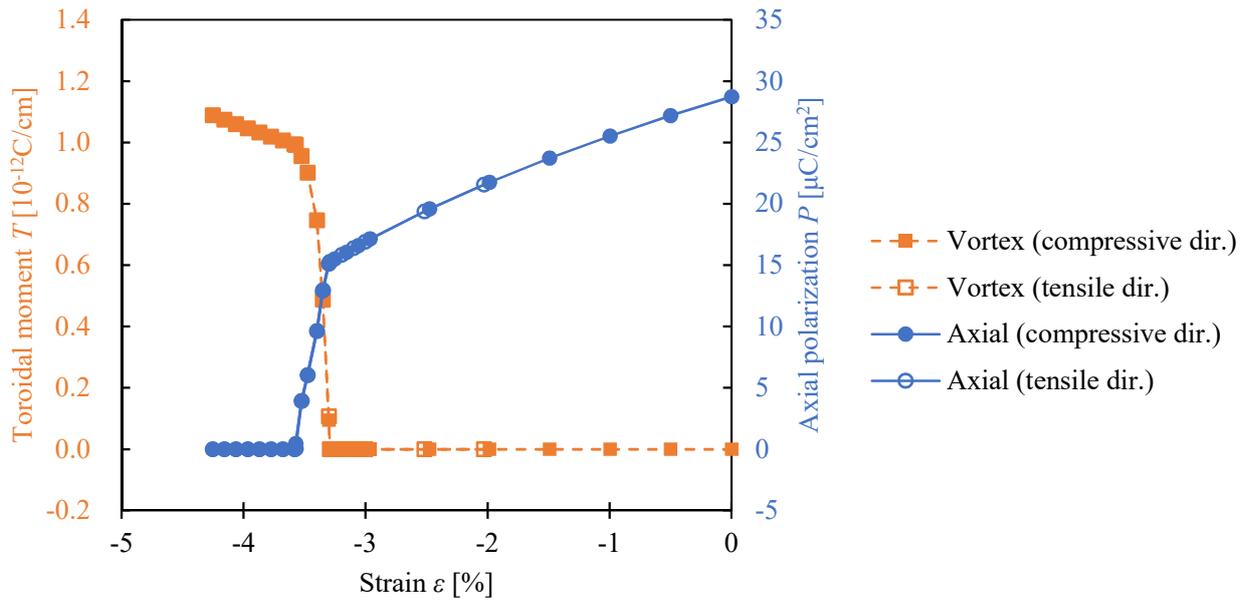


(c) Structure at $\varepsilon = 0$

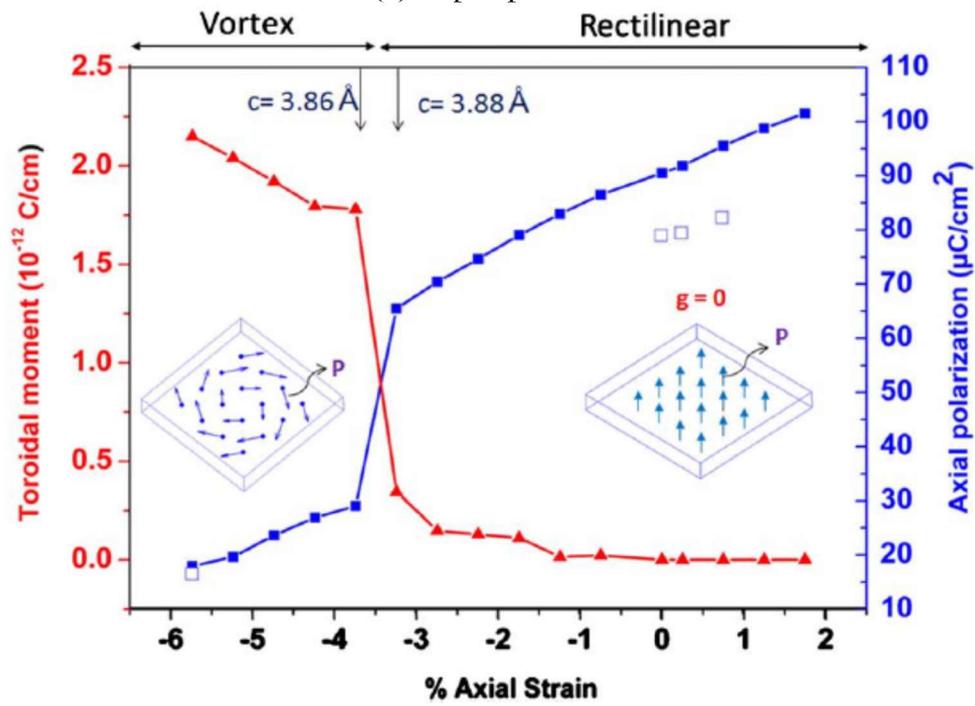


(d) Structure at $\varepsilon = -3.65\%$

Fig. 5.8 Result of MD calculation of 4x4 PbO terminated nanowire in dipole potential.



(a) Dipole potential



(b) DFT

Fig. 5.9 Comparison of polarization transition of 4x4 PbO terminated nanowire between dipole potential and DFT [24].

5.5.2 4x4 PTO ナノワイヤの ASI 解析

妥当性の検証

ダイポールポテンシャルでは、原子の位置以外にも原子内のダイポールモーメントが自由度として含まれる。本研究の ASI 解析では、構造内の自由度 \mathbf{R} にダイポールモーメント \mathbf{p} を含めた。このとき、自由度の次元を合わせるため原子の位置 \mathbf{r} は、電荷 q とともに $q\mathbf{r}$ という形で自由度に含めた。この場合、自由度 \mathbf{R} に対するエネルギーの偏微分 $\partial U/\partial \mathbf{R}$ は原子 (ダイポールモーメント) に作用する電場を表す。この手法の妥当性を検証するために、原子の位置とダイポールモーメントを自由度として含める場合と、原子の位置のみを自由度に含める場合との比較を行った。これは、ダイポールポテンシャルでは原子の位置に応じて自己無撞着計算 (self-consistent calculation; SCC) を用いてダイポールモーメントを求めることから、原子の微小変位によるエネルギー差からヘッシアンを構築することによって、間接的にダイポールモーメントの挙動を含めることが可能であるためである。したがって、

1. position and dipole :

原子の位置とダイポールモーメントを自由度として含める。

(エネルギー差分からヘッシアンを構築する場合、SCC を行わない。)

2. position only + SCC :

原子の位置のみを自由度とするが、SCC を行い間接的にダイポールモーメントを自由度に含める。(エネルギー差分からヘッシアンを構築する。)

3. position only :

原子の位置のみを自由度とし、ダイポールモーメントを自由度に含めない。

(エネルギー差分からヘッシアンを構築する場合、SCC を行わない。)

の 3 パターンの検証を行った。Fig. 5.10 に上記 3 パターンの手法の比較を示す。ここでは 4x4 PbO 終端モデルを解析対象とし、 $\varepsilon = -3.300\%$ まで計算を行った。応力ひずみ線図 (Fig. 5.8) から $\varepsilon = -3.299\%$ では応力が極小値をとり、この点の前後で応力の傾きが不連続かつ急激に変化していることから、 $\varepsilon = -3.299\%$ 近傍で不安定変形を起こしていると考えるのは妥当である。追跡した固有モードの描像を Fig. 5.11 に示す。ダイポールモーメントを自由度に含めた場合、モードの固有ベクトルは原子の位置に対応する成分とダイポールモーメントに対応する成分で構成され、それぞれ原子から伸びたベクトル (Fig. 5.11 緑のベクトル) とダイポールモーメント (Fig. 5.11 青のベクトル) から伸びたベクトル (Fig. 5.11 橙のベクトル) で表現される。本研究で提案した不安定解析では、 $\varepsilon = -3.29904\%$ において固有値が $\eta = 2 \times 10^{-5} \text{ eV}/(\text{e}\cdot\text{\AA})^2$ 、 $\varepsilon = -3.29917\%$ において固有値が $\eta = -3 \times 10^{-6} \text{ eV}/(\text{e}\cdot\text{\AA})^2$ となり、この間で $\eta = 0$ になることが分かる。一方、原子の位置のみを自由度として含めたとき、SCC を行わないパターンでは固有値が変化せず、SCC を行うパターンでは固有値がひずみ

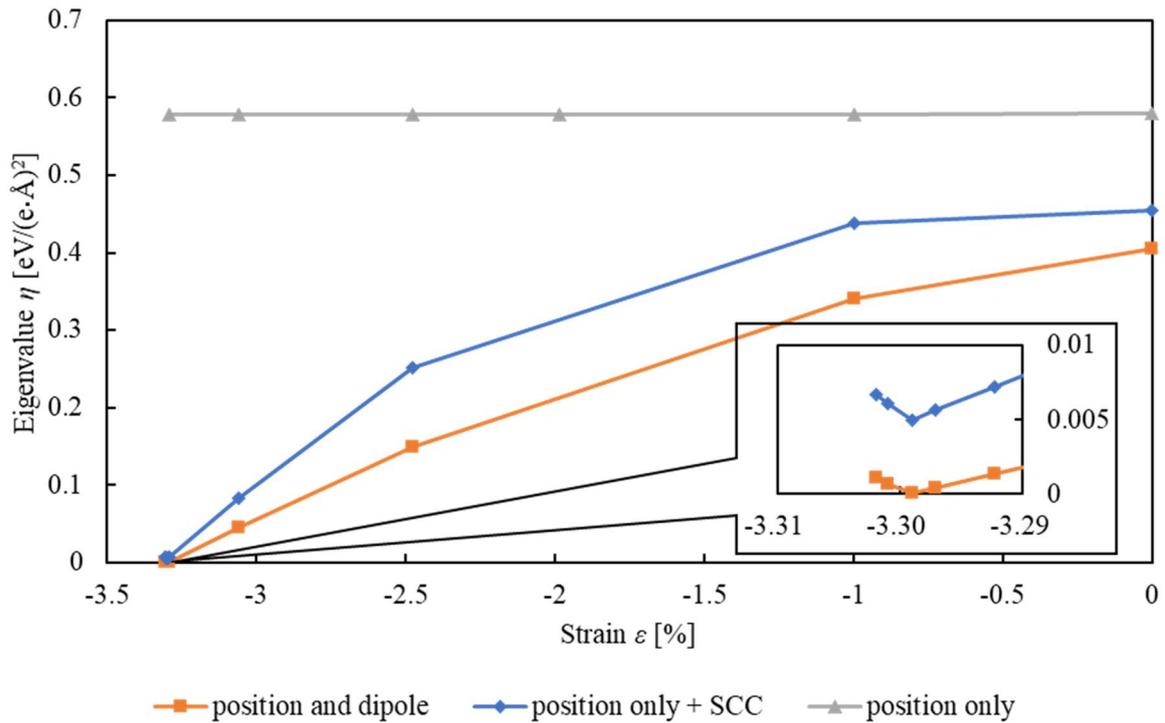


Fig. 5.10 Comparison between new ASI method (orange line: include position and dipole moment as degree of freedom) and old method (gray: only atom position, blue: only position with self-consistent calculation, without dipole moment as degree of freedom).

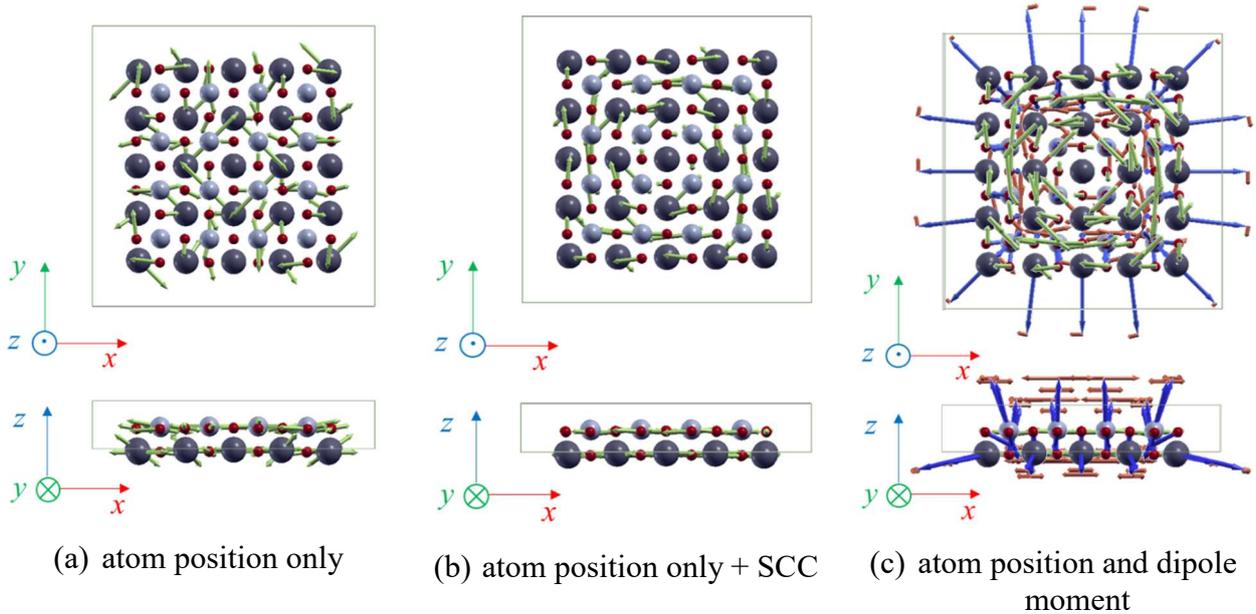
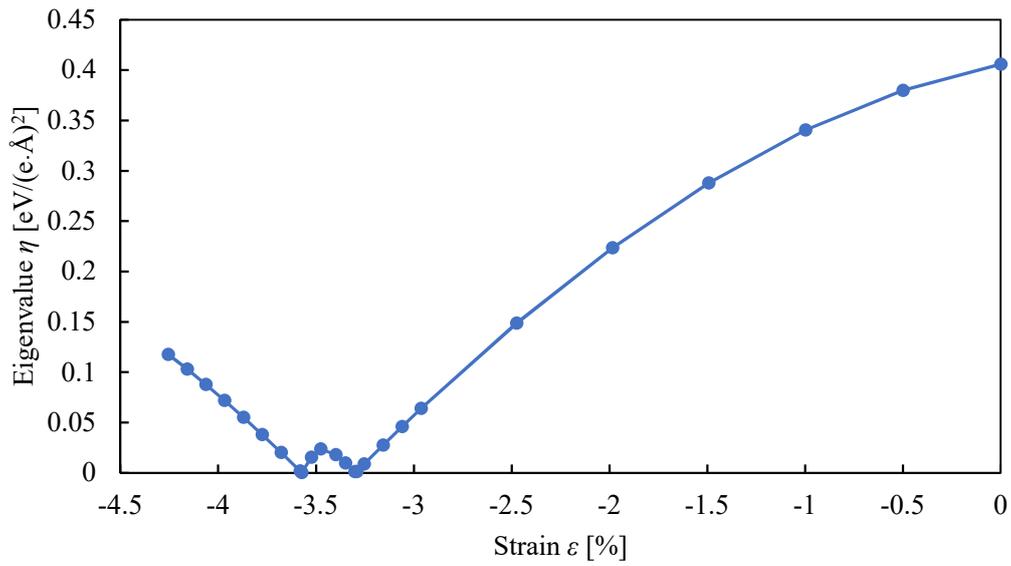


Fig. 5.11 Comparison of shape of Hessian eigenvector at $\varepsilon = -3.299$. Blue vector: dipole moment, green vector: atom position component of eigenvector, orange vector: dipole component of eigenvector.

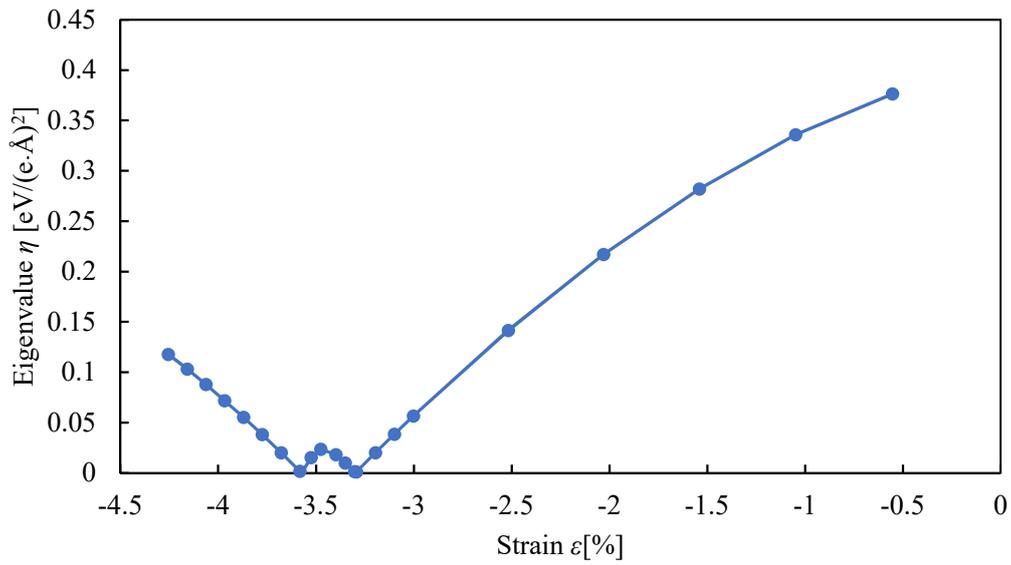
に対して減少するものの、 $\varepsilon = -3.299\%$ では $\eta = 6 \times 10^{-3} \text{ eV}/(\text{e}\cdot\text{\AA})^2$ と大きく、この後固有値が増加することを考えると、不安定変形を起こさないと判定される。したがって、ダイポールモーメントを自由度として直接的に含めることで初めて、PTO の構造不安定性を厳密に評価できるといえる。

4x4 ナノワイヤの ASI 解析の結果と考察

Fig. 5.12 に 4x4 PbO 終端モデルのヘッシアン固有モードの固有値の変化を、Fig. 5.13 に 4x4 TiO₂ 終端モデルのヘッシアン固有モードの固有値の変化を示す。なお、後に述べるが、PTO ナノワイヤでは不安定化に至らなかったモード（潜在的な不安定モード）の変化を追跡する意味が薄いため、ここでは不安定化したモードのみを記載する。これらのモデルでは、1つのモードが形状を変えながら 2 度不安定化した。PbO 終端モデルでは $\varepsilon = -3.299, -3.572\%$ で、TiO₂ 終端モデルでは $\varepsilon = -0.631, -0.752\%$ でモードの固有値が 0 となっているが、これらの点は前に述べた 3 つの領域（Axial 相、遷移相、Vortex 相）の境界に対応している。不安定点の前後で応力や分極の大きさは連続的に変化しているものの、ひずみに対するこれらの物理量の勾配（傾き）が不連続かつ急激に変化している。このとき、モードの固有値と形状も不安定点前後で連続的に変化している。ここで固有ベクトルの形状に注目すると、Axial 相と遷移相の境界では渦状のベクトル形状、すなわち Vortex 成分の発生（ないし消滅）に対応し、Vortex 相と遷移相の境界では軸に平行なベクトル形状、すなわち Axial 成分の発生（ないし消滅）に対応していることが分かる。したがって、4x4 PTO ナノワイヤでは軸方向の分極とトロイダルモーメントの不安定的発生（消滅）をきっかけとして、分極相転移が発生しているといえる。



(a) Compressive direction



(b) Tensile direction

Fig. 5.12 Continued

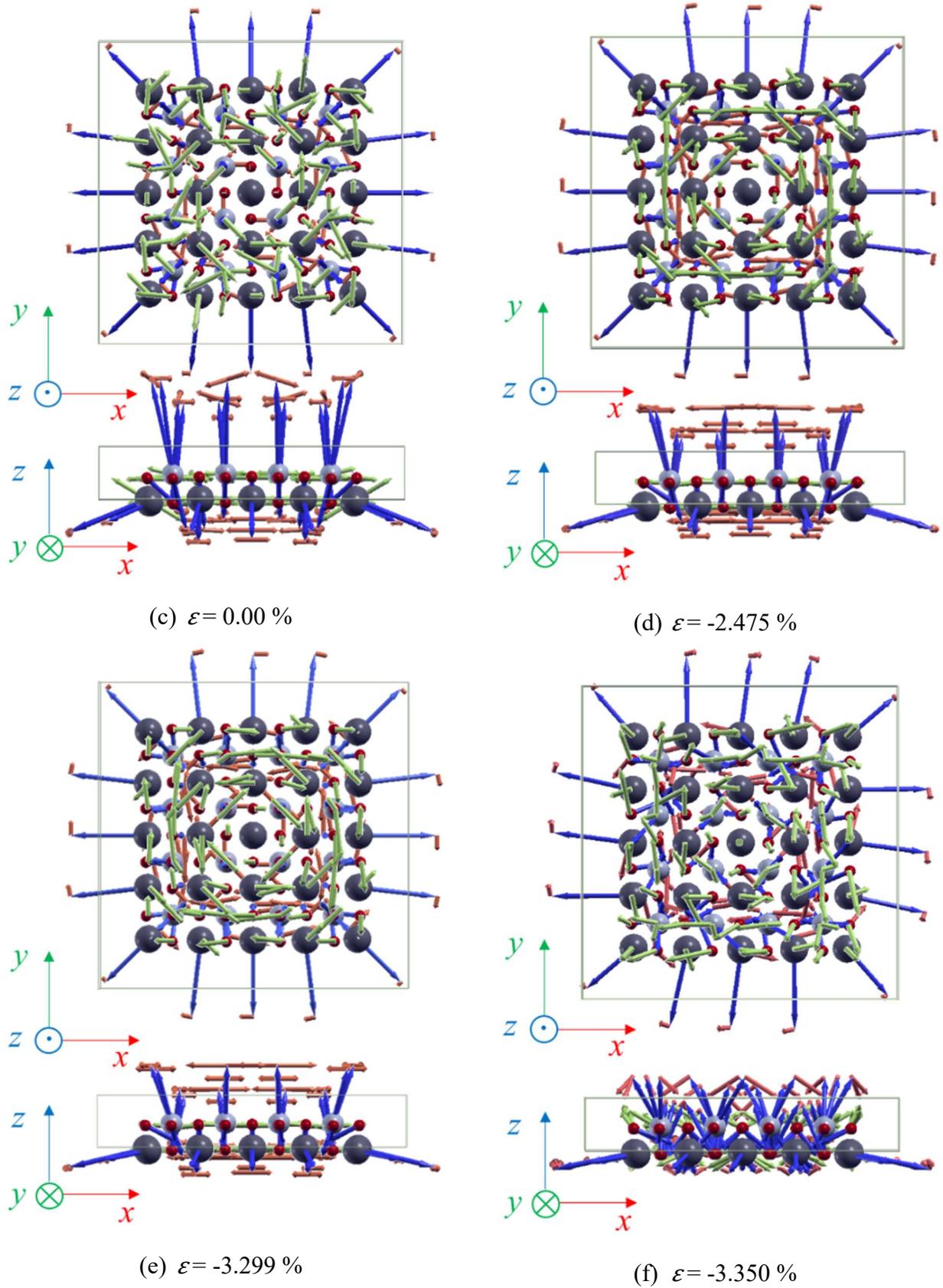


Fig. 5.12 Continued

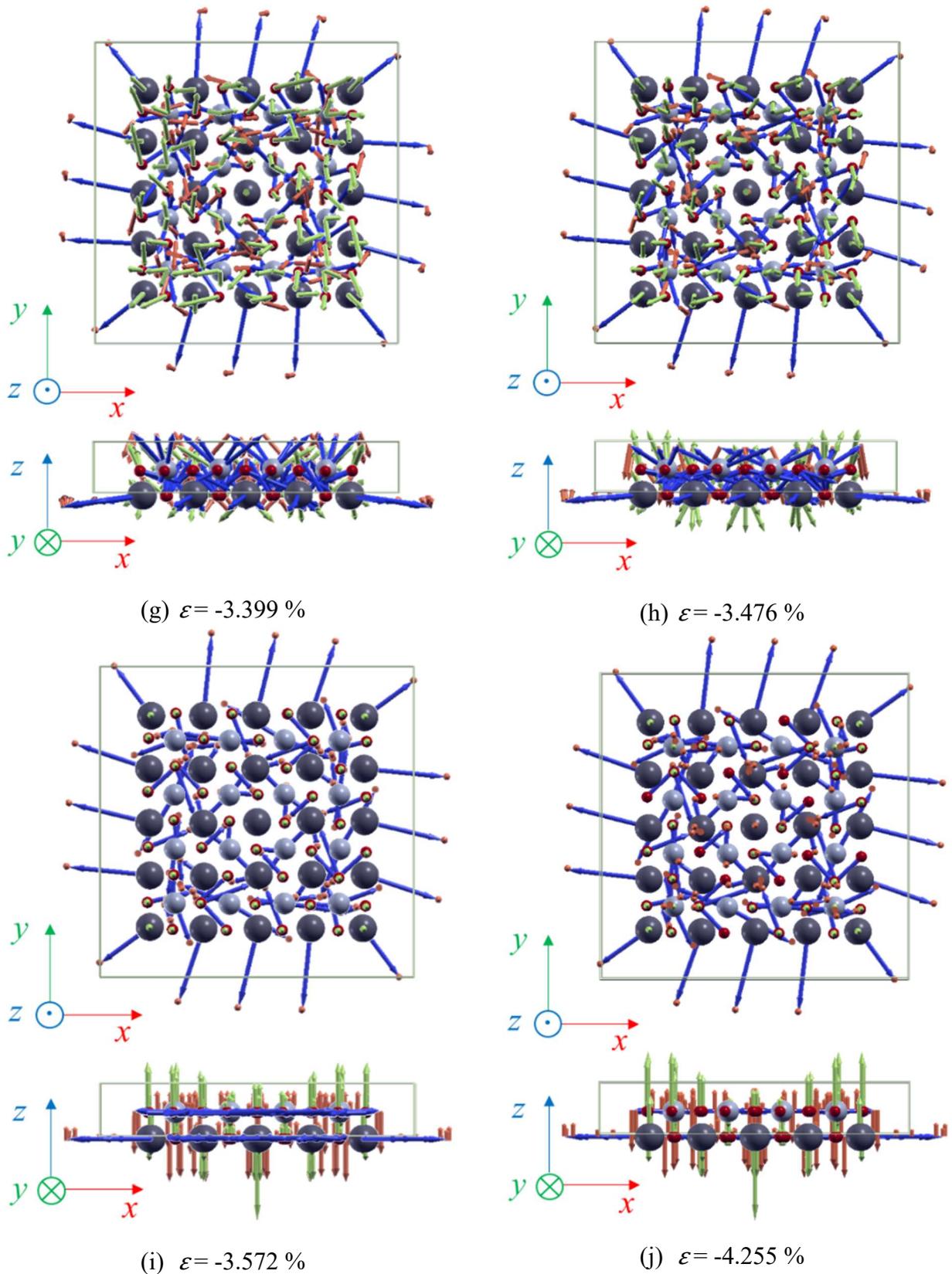
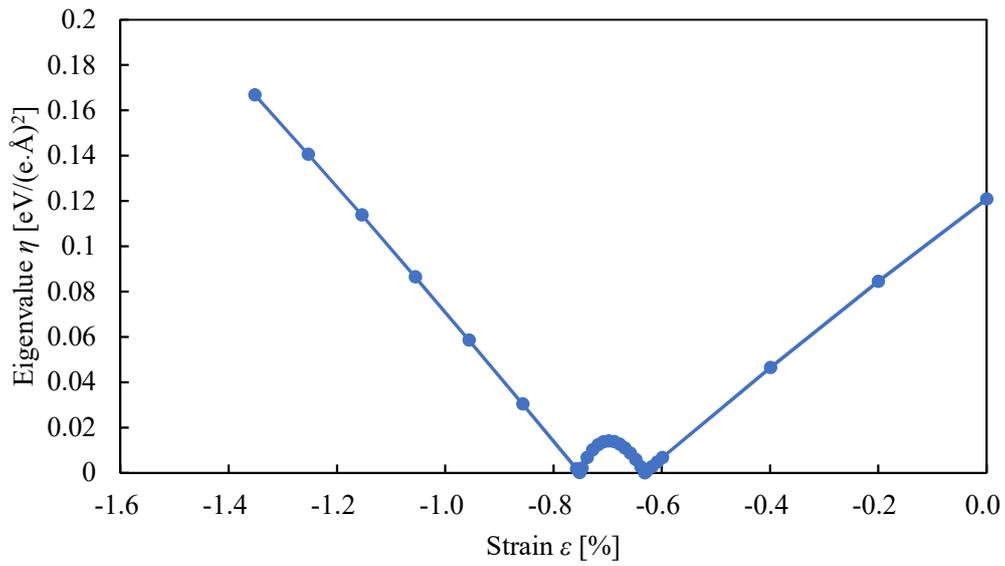
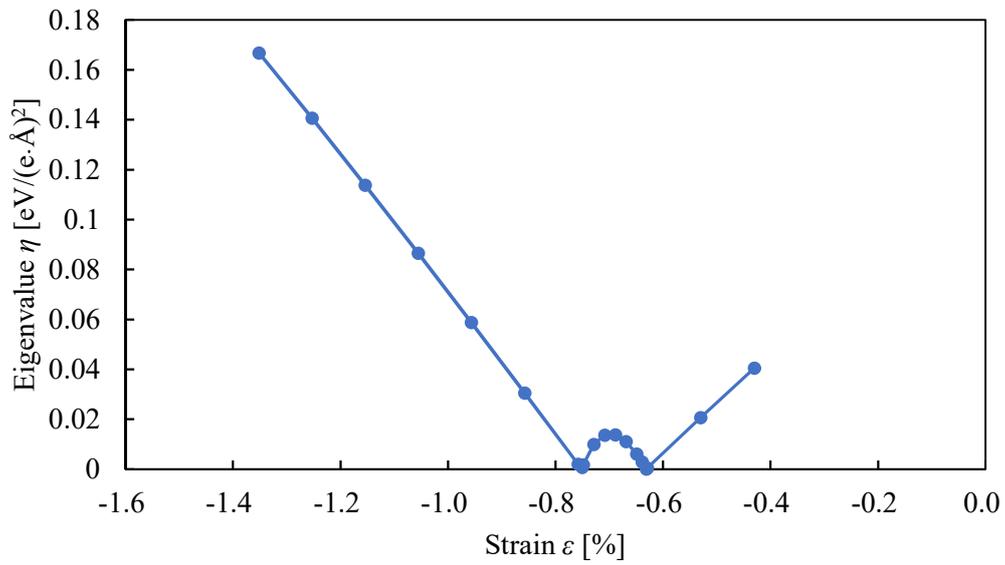


Fig. 5.12 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(j): Shape of Hessian eigenvector of 4x4 PbO terminated nanowire. blue vector: dipole moment, green vector: atom position component of eigenvector, orange vector: dipole component of eigenvector.



(a) Compressive direction



(b) Tensile direction

Fig. 5.13 Continued

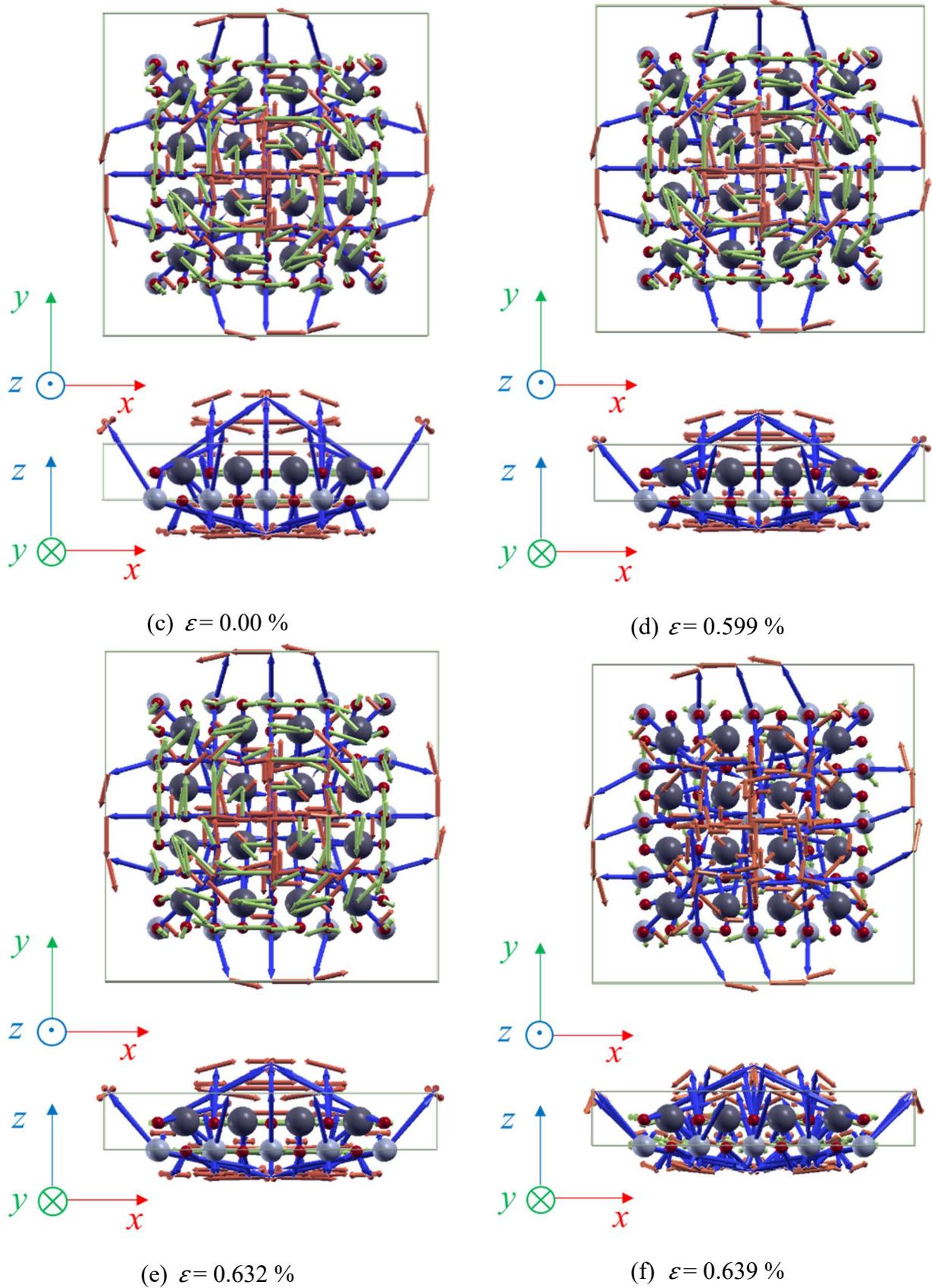


Fig. 5.13 Continued

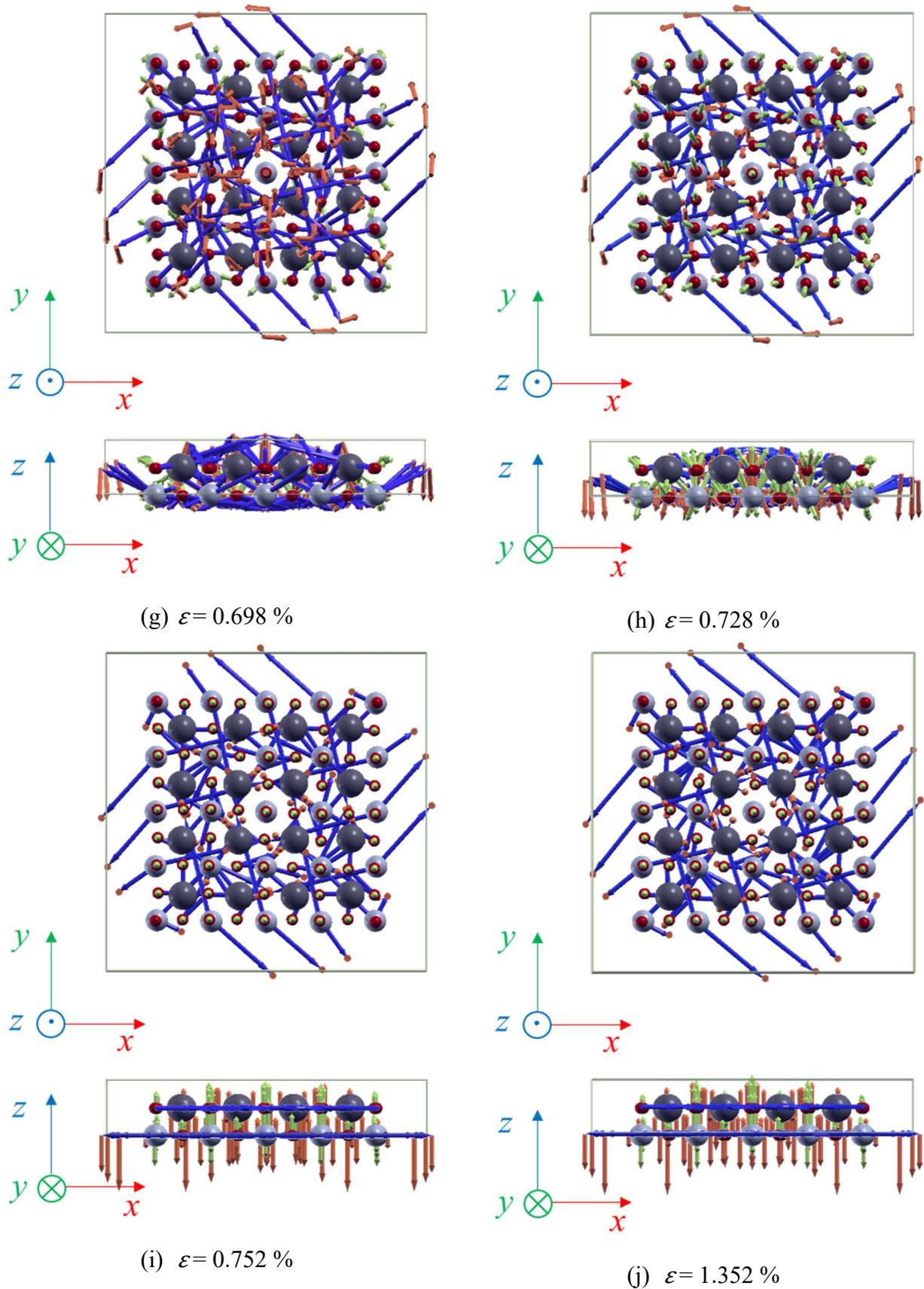


Fig. 5.13 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(g): Shape of Hessian eigenvector of 4x4 TiO₂ terminated nanowire. blue vector: dipole moment, green vector: atom position component of eigenvector, orange vector: dipole component of eigenvector.

5.5.3 サイズ効果の検討

ここではナノワイヤのサイズを太くした場合の結果を示す。なお、固有モードの図示については、原子の位置 r に対応する固有ベクトルの成分のみを表示する。また、固有モードの名称は区別のための便宜上のものであり、モデルが異なれば同じ名前（例えば mode A）であっても別形状のモードである。

5x5 ナノワイヤ

5x5 PbO 終端ナノワイヤの応力ひずみ線図と分極状態の変化を Fig. 5.14 に、モードの固有値の変化を Fig. 5.15 に示す。このナノワイヤでは、圧縮ひずみを負荷したとき分極状態が Axial 相から Vortex 相へと遷移したものの、圧縮ひずみを除荷しても元の Axial 相に戻らなかった。このとき除荷後のナノワイヤ内部には、Fig. 5.14 に示すように直線状のドメインウォール（軸方向の分極状態が異なる領域）が生じていた。5x5 PbO 終端ナノワイヤの圧縮時の固有モードの形状を確認すると、Axial 相から遷移相に転移するときは 4x4 と同様に Vortex 成分の発生を示すモード（mode A）が不安定化するが、その後、ドメインウォールの発生を示唆するモード（mode B）が不安定化し、さらにその後、ドメインウォールの消滅を示唆するモード（mode C）が不安定化した。このとき、mode B のみ不安定化に伴い応力と分極量が不連続に変化している。引張り時（圧縮除荷時）は、まず mode C が不安定化した。その後不安定変形は発生していない。なお、引張り時の mode C の不安定化に伴い mode C の縮退が解け、別のモード（mode C'）が現れるが、これは mode C の不安定化に伴いドメインウォールが生じ、構造の回転対称性が崩れたためといえる。

5x5 TiO₂ 終端ナノワイヤの応力ひずみ線図と分極状態の変化を Fig. 5.16 に、モードの固有値の変化を Fig. 5.17 に示す。このナノワイヤも圧縮ひずみを負荷したとき、分極状態が Axial 相から Vortex 相へと遷移したものの、圧縮ひずみを除荷しても元の Axial 相に戻らず、内部にドメインウォールが発生していた。圧縮時の固有値の変化傾向及び不安定化した固有ベクトルの形状は 5x5 PbO 終端ナノワイヤと同様である。引張り時は mode C が不安定化したのち、mode D, mode E が不安定化した。このとき mode D はナノワイヤ中央部の軸方向分極の発生、mode E は Vortex 成分の消滅を示唆しているといえる。

8x8 ナノワイヤ

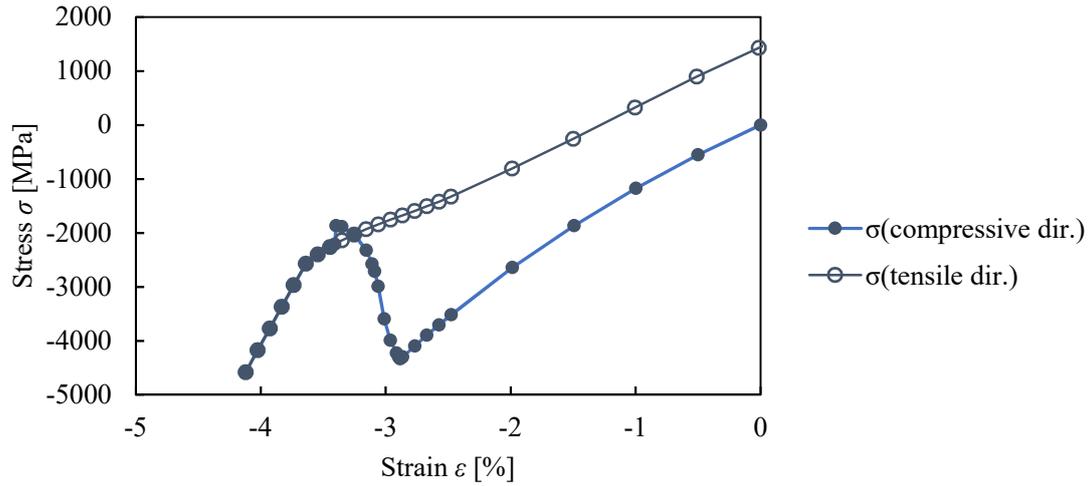
次に、8x8 PbO 終端ナノワイヤの応力ひずみ線図と分極状態の変化を Fig. 5.18 に、モードの固有値の変化を Fig. 5.19 に、8x8 TiO₂ 終端ナノワイヤの応力ひずみ線図と分極状態の変化を Fig. 5.20 に、モードの固有値の変化を Fig. 5.21 に示す。8x8 PbO 終端ナノワイヤでは、圧縮除荷によって分極状態が Vortex 相から Axial 相へと変化したものの、その遷移の挙動は圧縮負荷時と異なり、遷移途中で内部に十字状のドメインウォールが発生したが、ひずみを除荷しきるとドメインウォールが消失した。一方、8x8 TiO₂ 終端ナノワイヤでは、

内部に直線状のドメインウォールが生じたが、ひずみを除荷しきっても消失しなかった。8x8 PbO 終端ナノワイヤでも、8x8 TiO₂ 終端ナノワイヤでも、応力や分極が複数回不連続に変化している。また、4x4 ナノワイヤで確認されたような Vortex 成分の発生や Axial 成分の発生を示唆するモードは確認されていないが、代わりに部分的に Vortex 成分を生むモード（例えば PbO 終端モデルの mode A や TiO₂ 終端モデルの mode B, C など）や内部にドメインウォールを生むモード（例えば PbO 終端モデルの mode B, C, E や TiO₂ 終端モデルの mode D, E, F など）、ナノワイヤ中央部のみに Axial 成分を発生させるモード（例えば PbO 終端モデルの mode D や TiO₂ 終端モデルの mode H）などが存在した。ここから 8x8 ナノワイヤでは、Axial 相から Vortex 相に転移する過程において、部分的な Axial 成分、Vortex 成分の不安定的発生と消滅が複数回発生していることが分かる。これはナノワイヤが太くなることによって、表面やエッジの影響がナノワイヤ全体に及ばなくなり、表面に起因する相転移挙動とバルク的な相転移挙動が混在しているためと推測される。

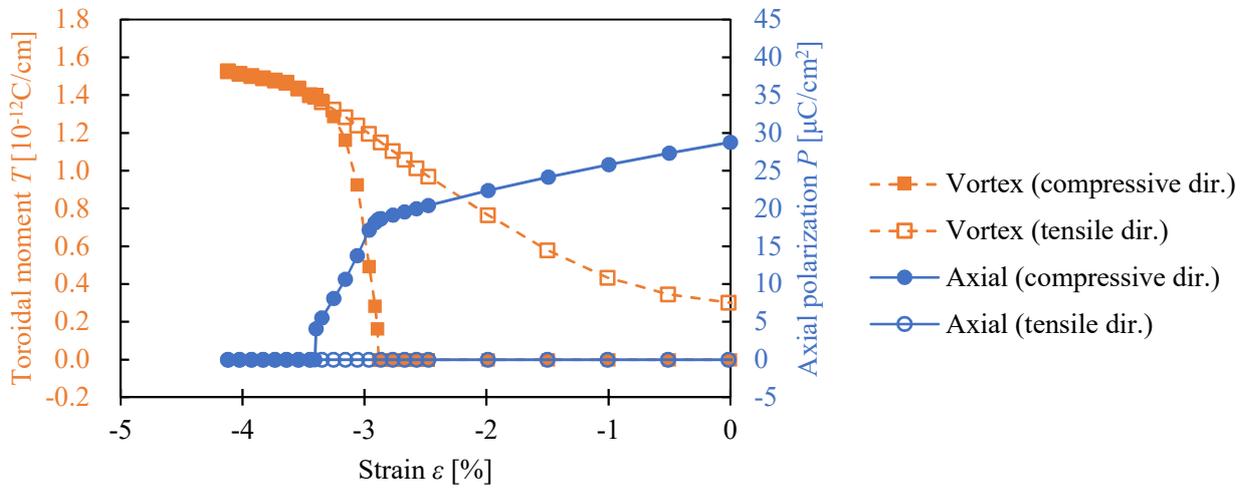
モデル間の比較

本研究で確認されたドメインウォールの形状を Fig. 5.22 に、それぞれのモデルで生じたドメインウォールの状態を Table 5-6 に示す。圧縮を除荷することによってドメインウォールが生じるのは、ある程度大きいナノワイヤ（ここでは 5x5 以上）であることが分かった。6x6 や 8x8 のナノワイヤでは、PbO 終端の場合、十字型のドメインウォールが発生し、その後消滅したが、TiO₂ 終端の場合、直線状のドメインウォールが発生し、圧縮ひずみを除荷してもドメインウォールが消滅しなかった。また、7x7 ナノワイヤでは十字型のドメインウォールが発生したが、PbO 終端の場合ドメインウォールが消滅したのに対し、TiO₂ 終端の場合平行な 2 本のドメインウォールに変化した。したがって、ナノワイヤのサイズや終端構造によって、発生するドメインウォールの形状や発展の仕方が異なると考えられる。

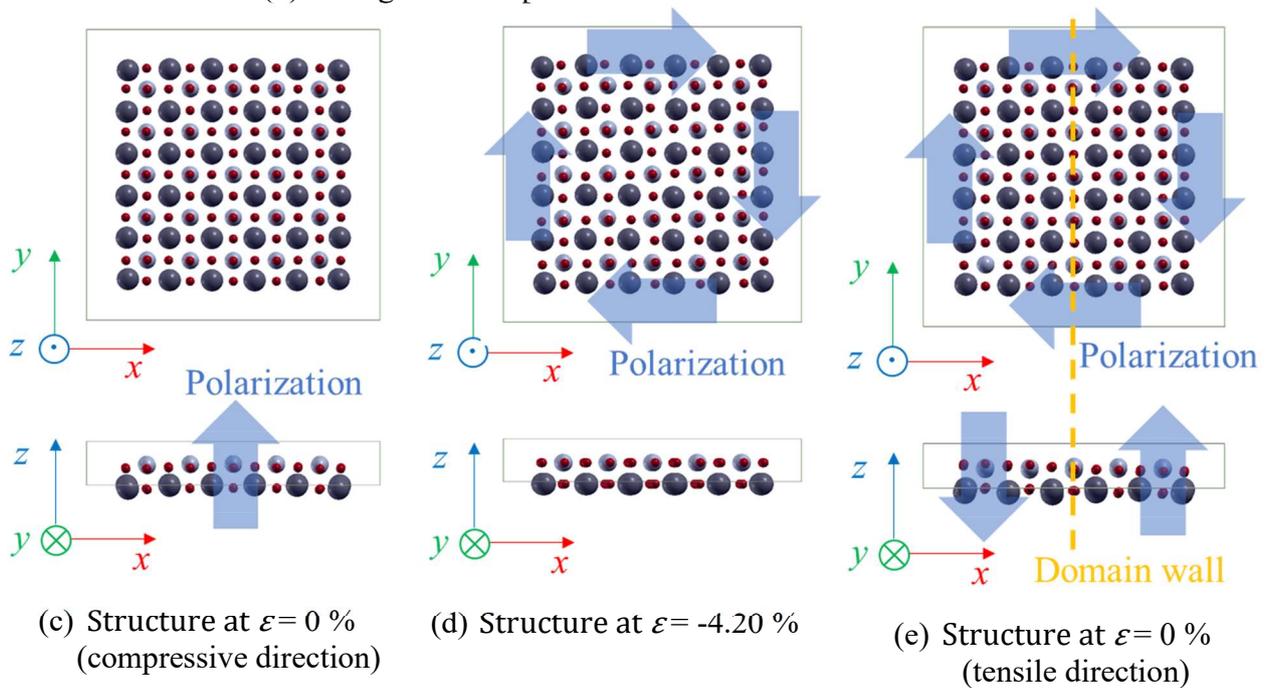
総じて、ナノワイヤが太くなると、遷移の途中に複数の異なる不安定変形が生じるため、モデルサイズによって不安定化するモードの形状や不安定条件が大きく異なるといえる。細いナノワイヤでは Axial 相→遷移相→Vortex 相の相転移が 2 つの単純な不安定現象をきっかけに発生しているのに対し、太いナノワイヤでは複雑な分極状態が不安定的に発生・消滅を繰り返し、結果として Axial 相→Vortex 相の相転移が発生することから、圧縮によって Axial 相から Vortex 相に相転移するという結果は同じでも、その過程はサイズや終端構造によって異なり、そこに共通のメカニズムがあるわけではないといえる。また、遷移途中にも構造の不連続性をもたらす不安定変形が発生し、現れる固有モードが大きく変化することから、潜在的不安定モードの変化を追跡する意味は薄いといえる。一方で、このような複雑な構造変化は応力などの物理量の変化に表れにくく、ASI 解析を用いることによって初めて遷移相の挙動を明らかにできるといえる。



(a) Stress strain curve



(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T

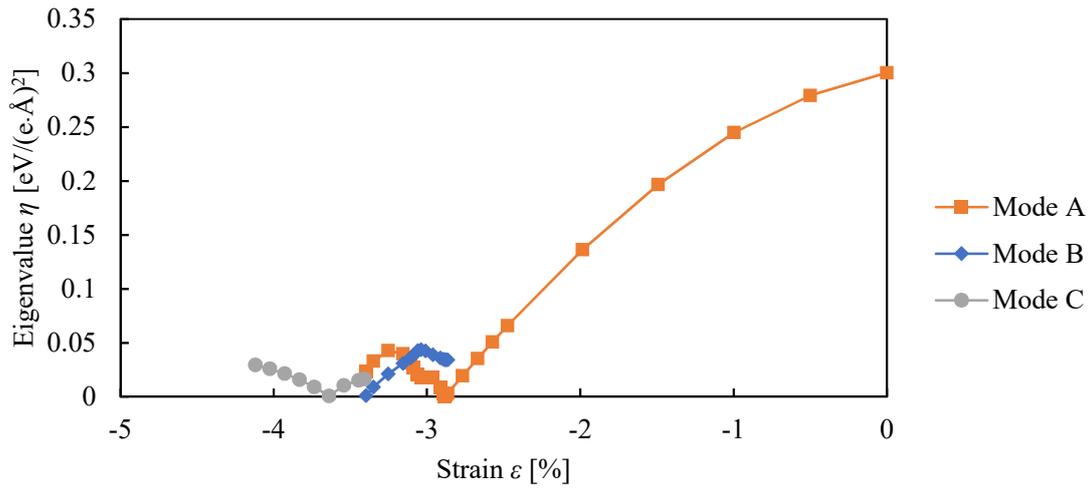


(c) Structure at $\varepsilon=0\%$ (compressive direction)

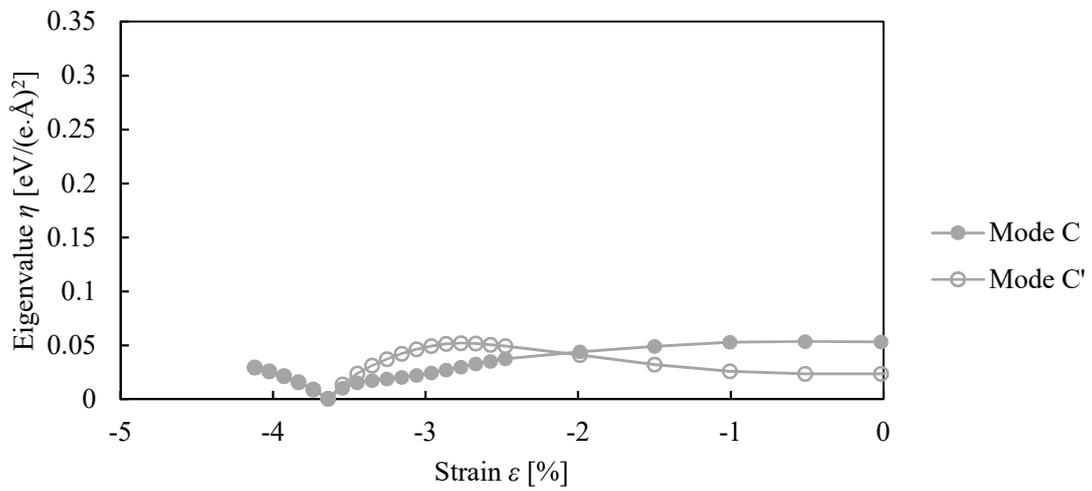
(d) Structure at $\varepsilon=-4.20\%$

(e) Structure at $\varepsilon=0\%$ (tensile direction)

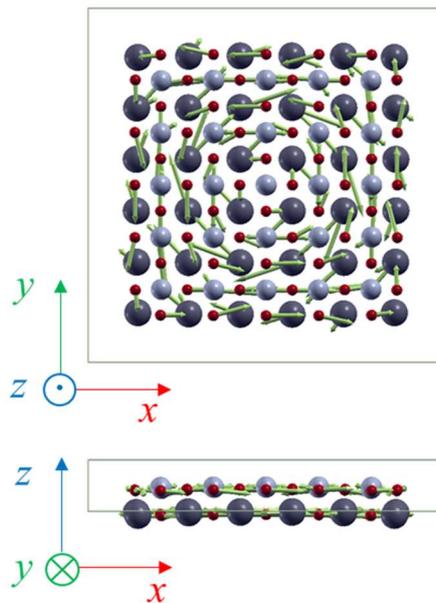
Fig. 5.14 Result of MD calculation of 5x5 PbO terminated nanowire.



(a) Compressive direction

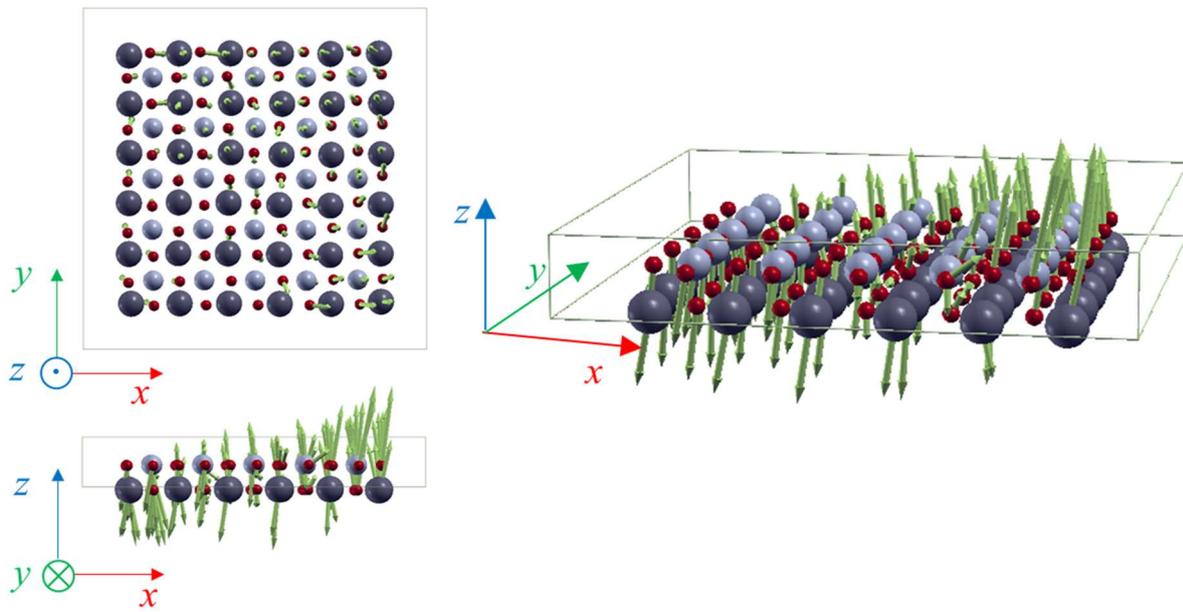


(b) Tensile direction

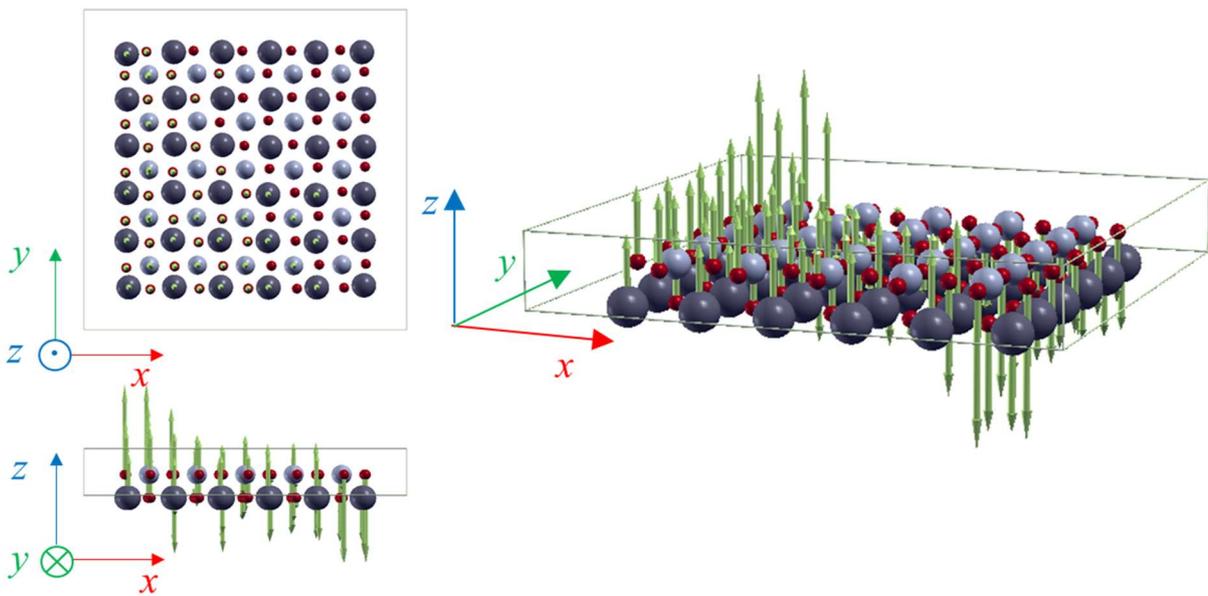


(c) Mode A at $\varepsilon = -2.88\%$ (compressive direction)

Fig. 5.15 Continued.

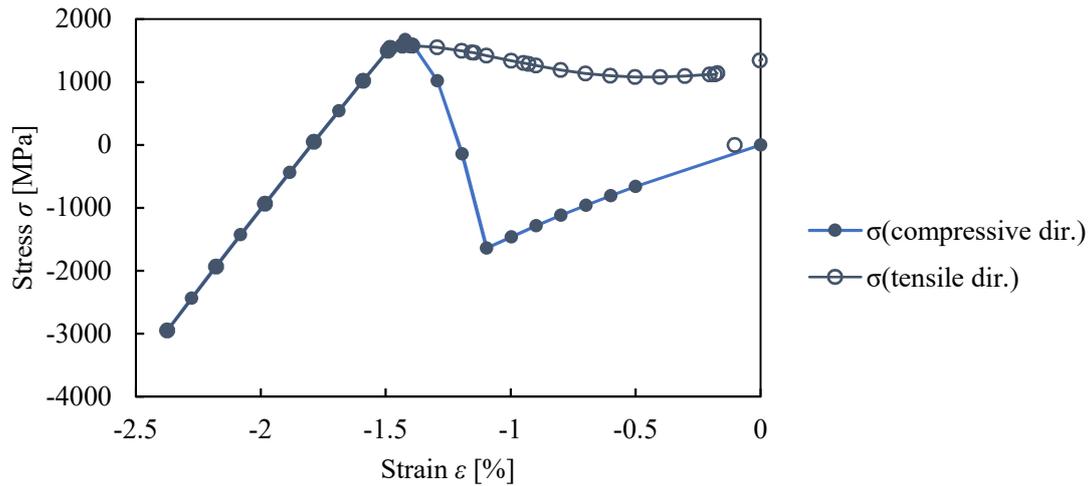


(d) Mode B at $\varepsilon = -3.40\%$ (compressive direction)

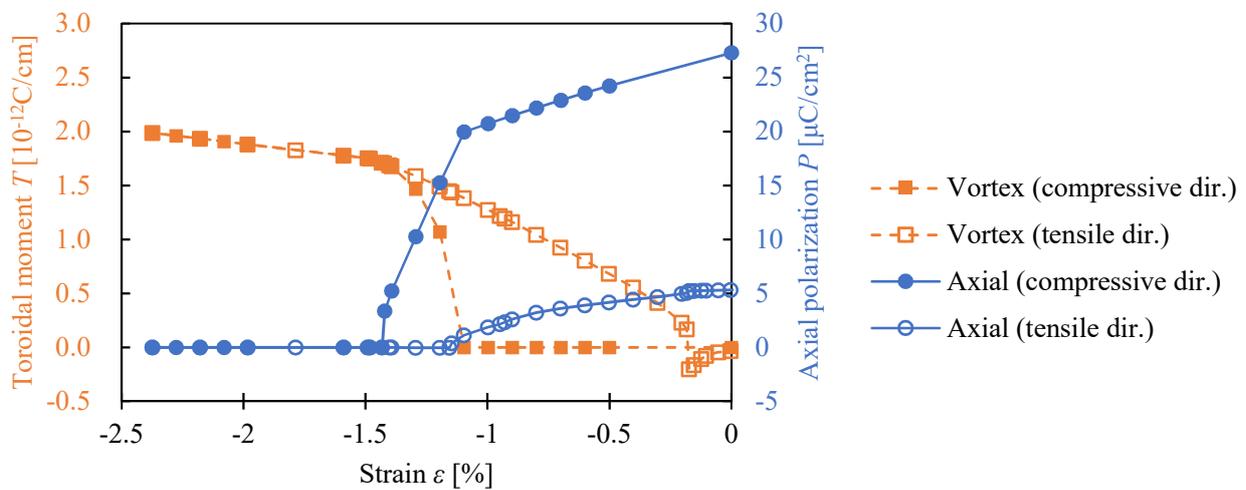


(e) Mode C and C' at $\varepsilon = -3.64\%$

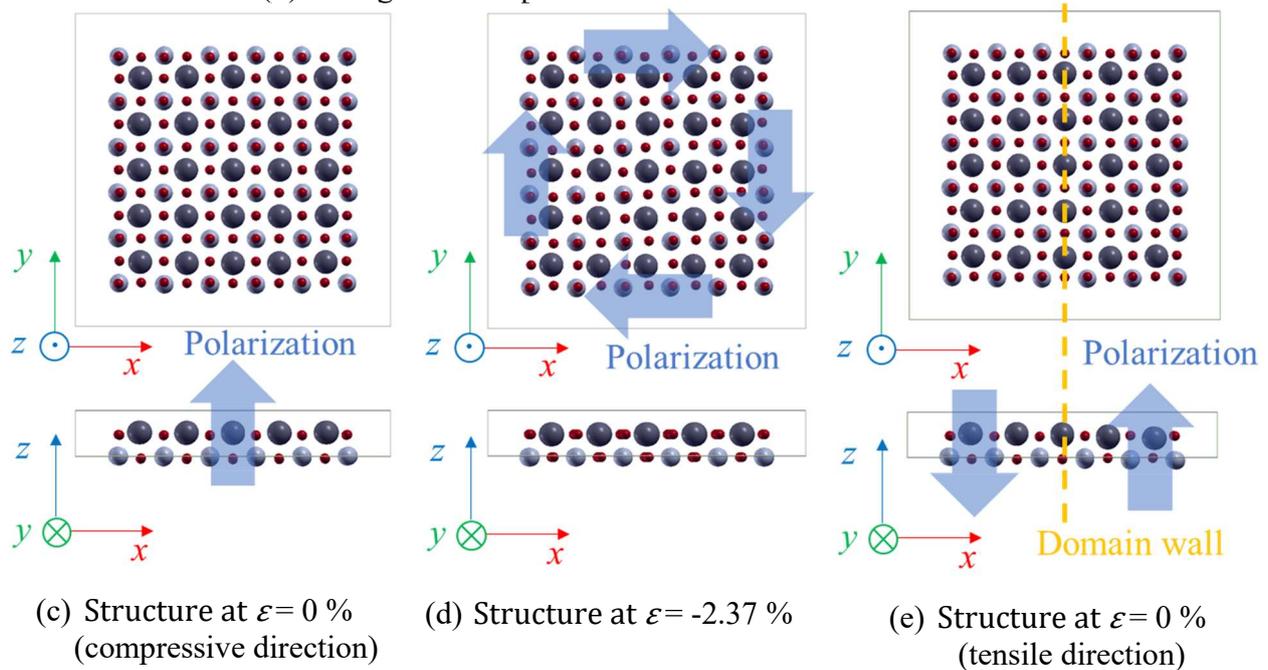
Fig. 5.15 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(e): Shape of Hessian eigenvector of 5x5 PbO terminated nanowire.



(a) Stress strain curve



(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T

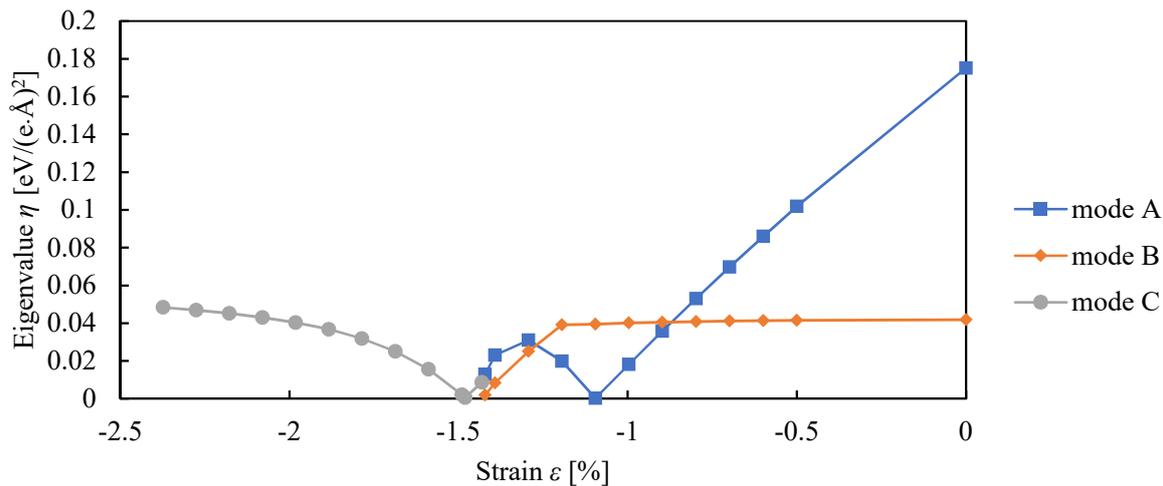


(c) Structure at $\epsilon = 0\%$
(compressive direction)

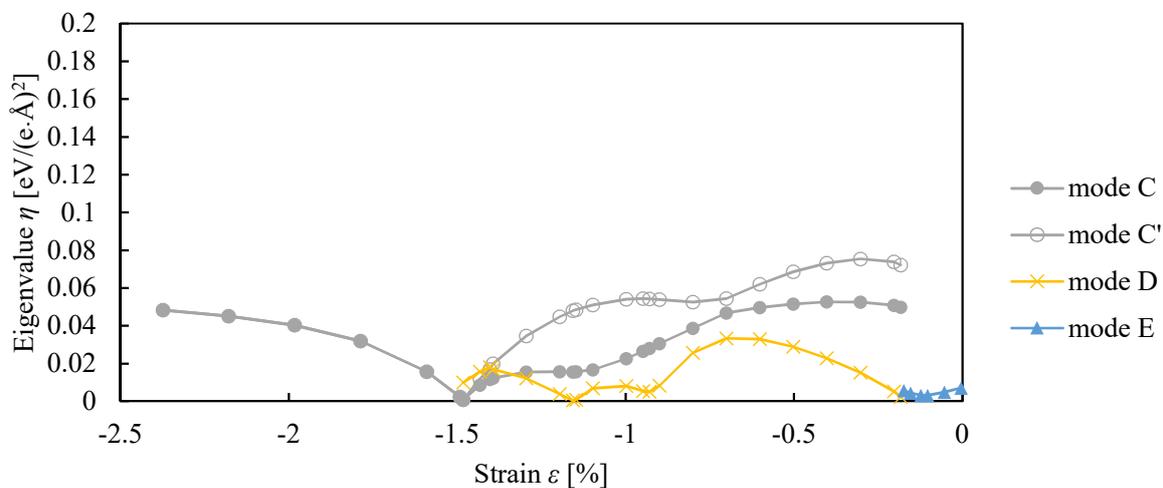
(d) Structure at $\epsilon = -2.37\%$

(e) Structure at $\epsilon = 0\%$
(tensile direction)

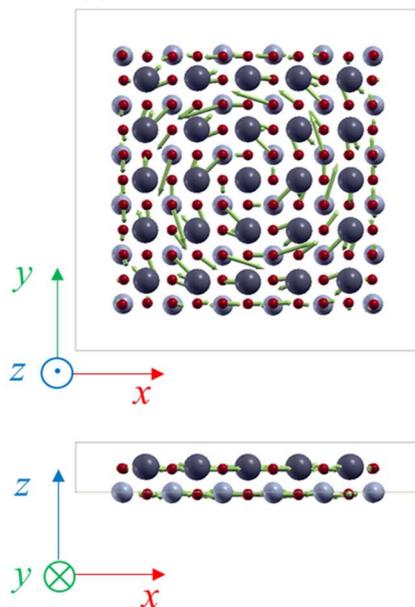
Fig. 5.16 Result of MD calculation of 5x5 TiO₂ terminated nanowire.



(a) Compressive direction

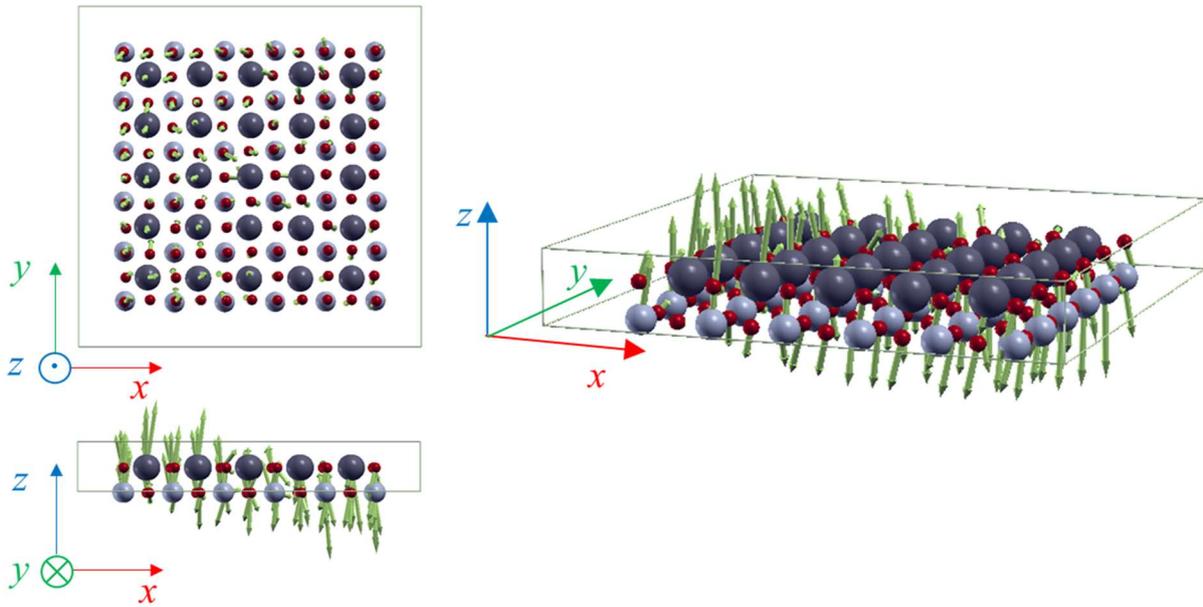


(b) Tensile direction

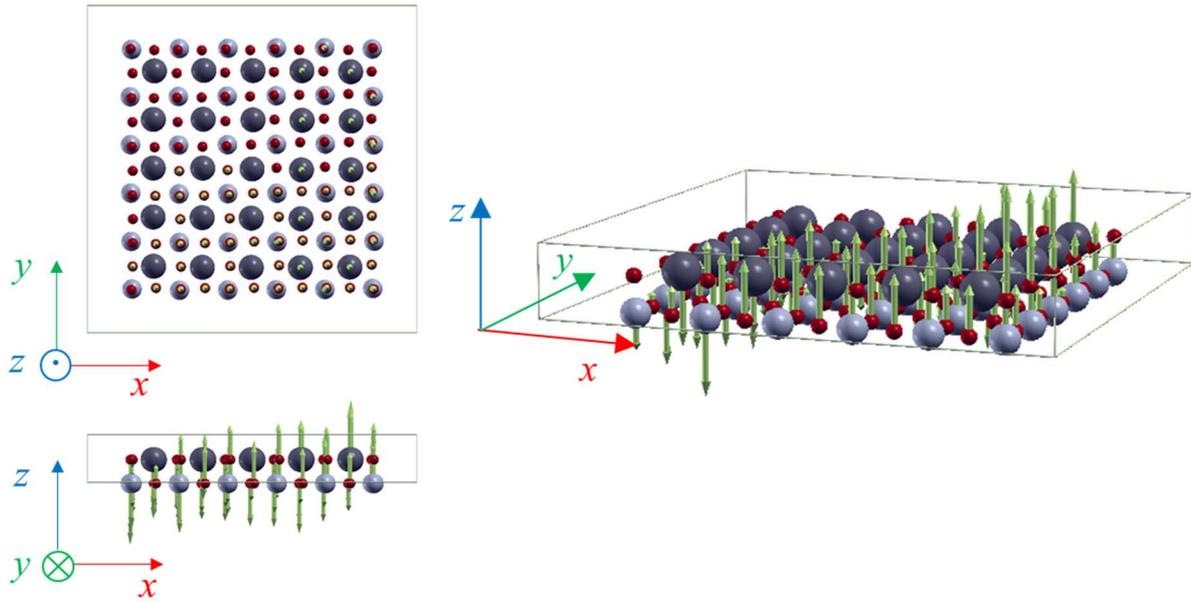


(c) Mode A at $\varepsilon = -1.10\%$ (compressive direction)

Fig. 5.17 Continued.

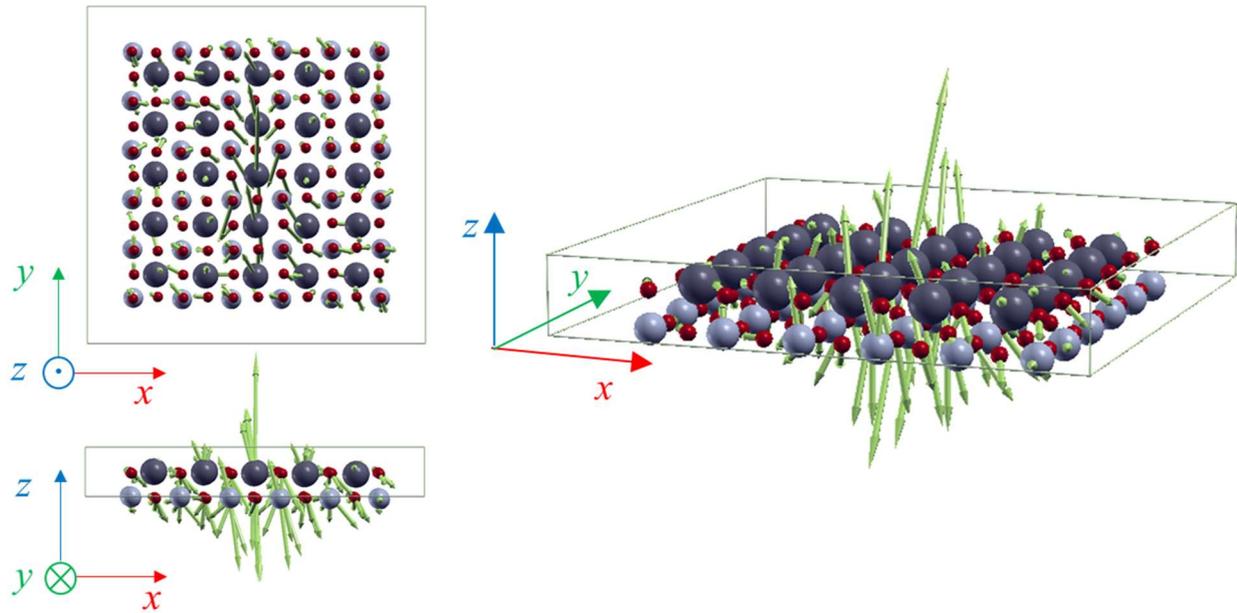


(d) Mode B at $\varepsilon = -1.42\%$ (compressive direction)

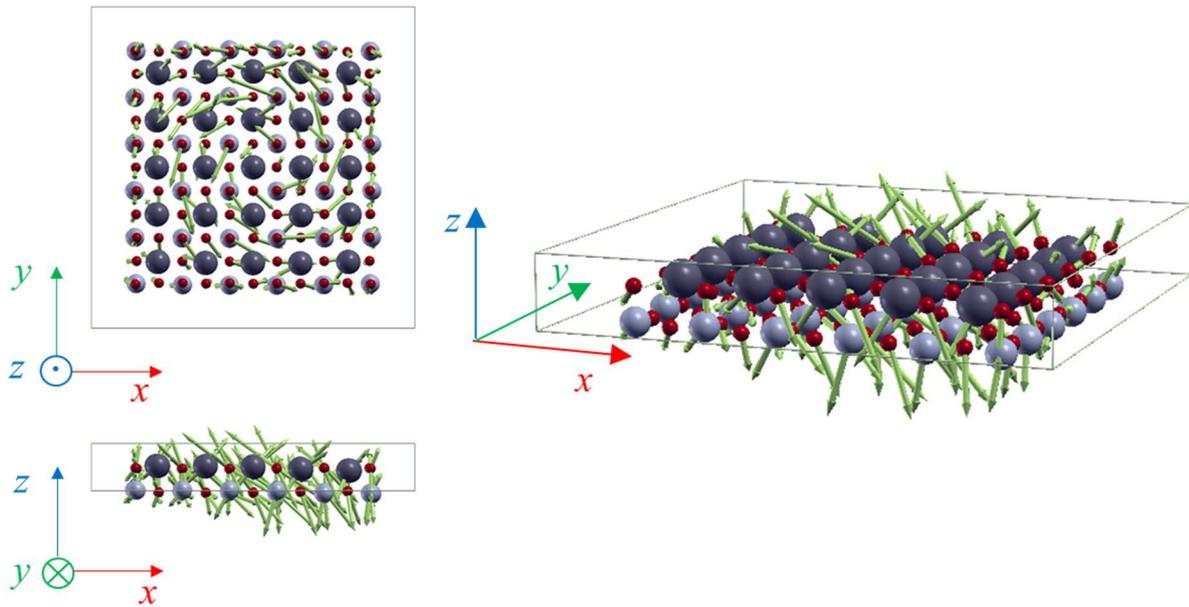


(e) Mode C and C' at $\varepsilon = -1.48\%$

Fig. 5.17 Continued.

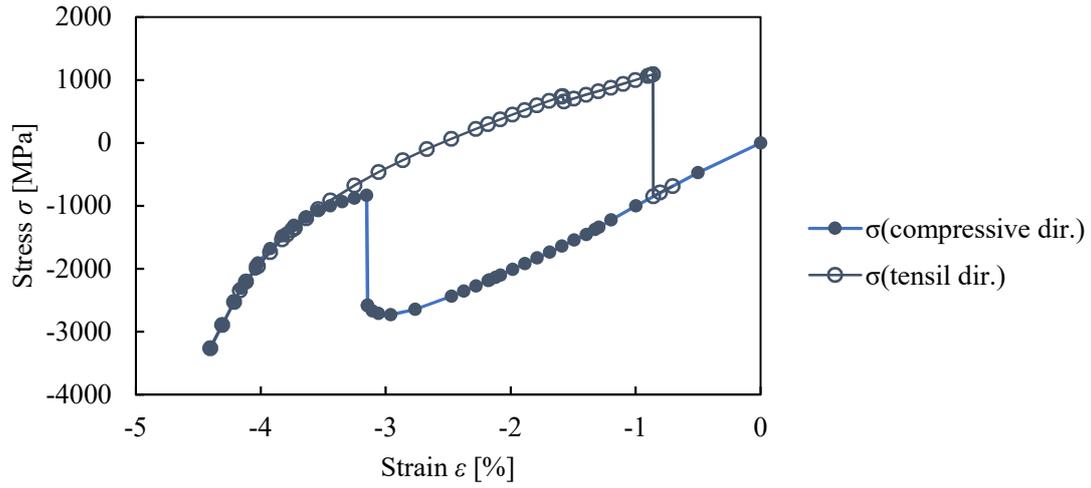


(f) Mode D at $\varepsilon = -1.16\%$ (tensile direction)

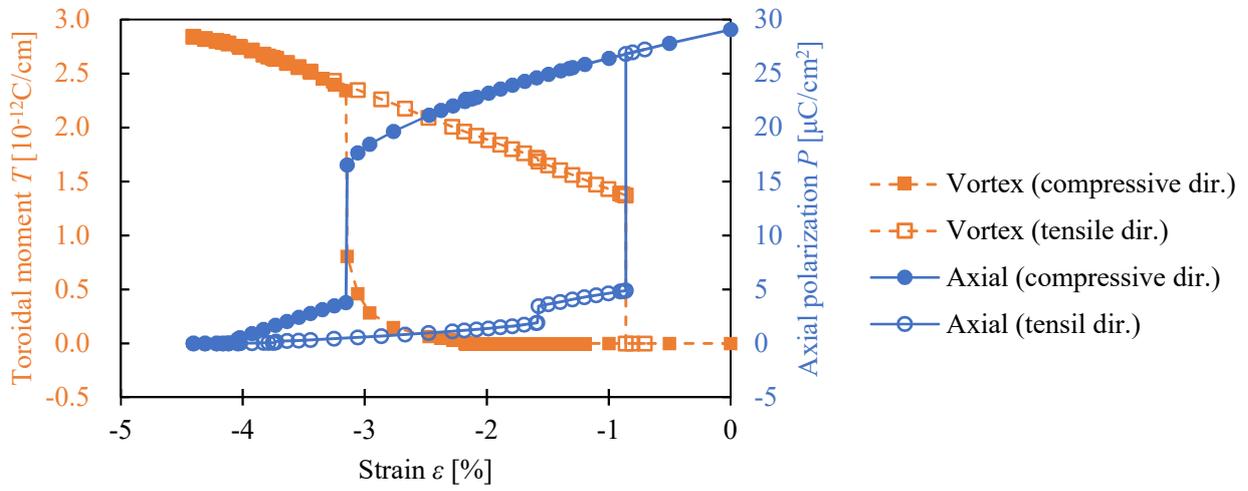


(g) Mode D at $\varepsilon = -0.18\%$ (tensile direction)

Fig. 5.17 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(g): Shape of Hessian eigenvector of 5x5 TiO₂ terminated nanowire.



(a) Stress strain curve



(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T

Fig. 5.18 Continued.

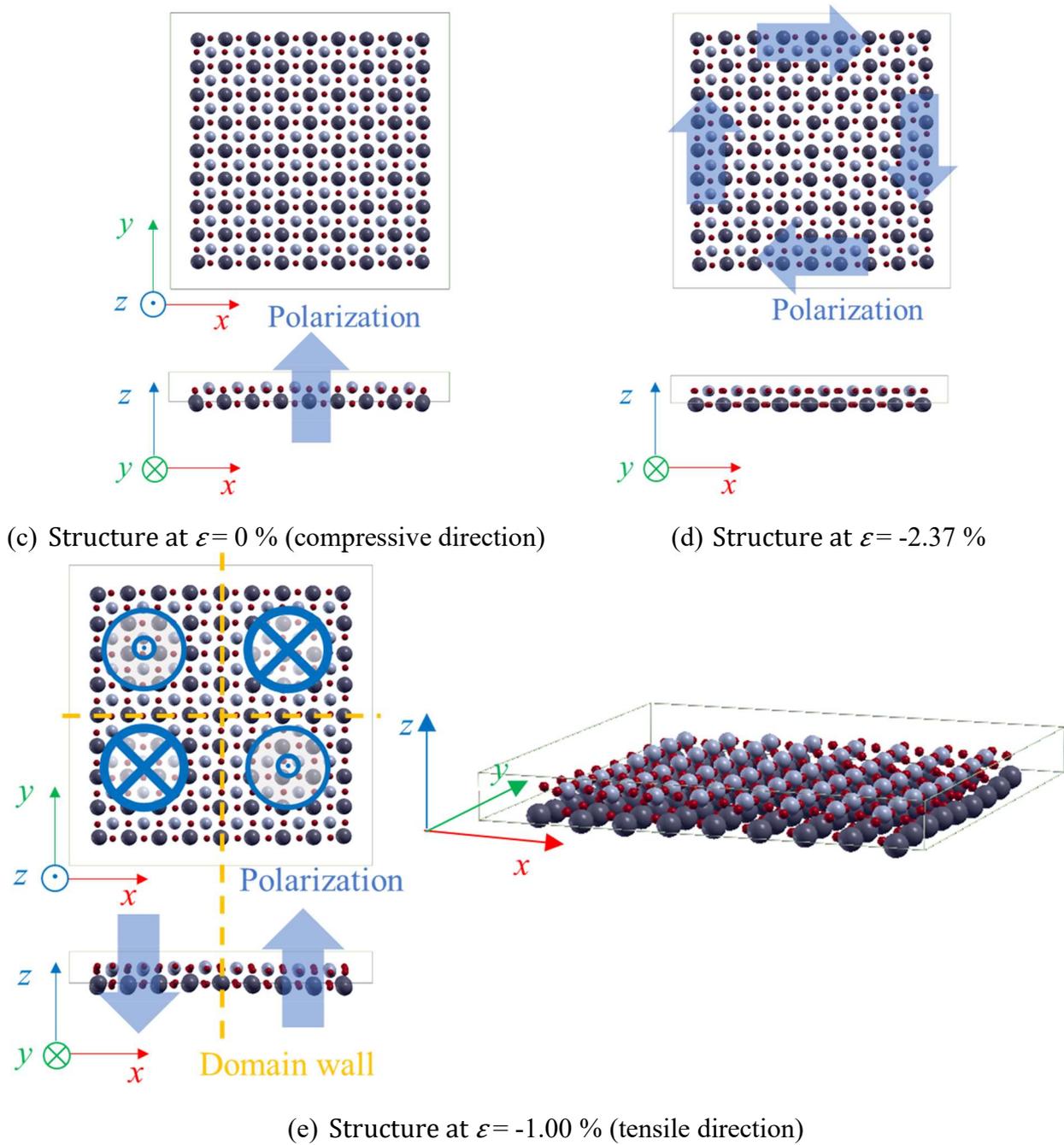
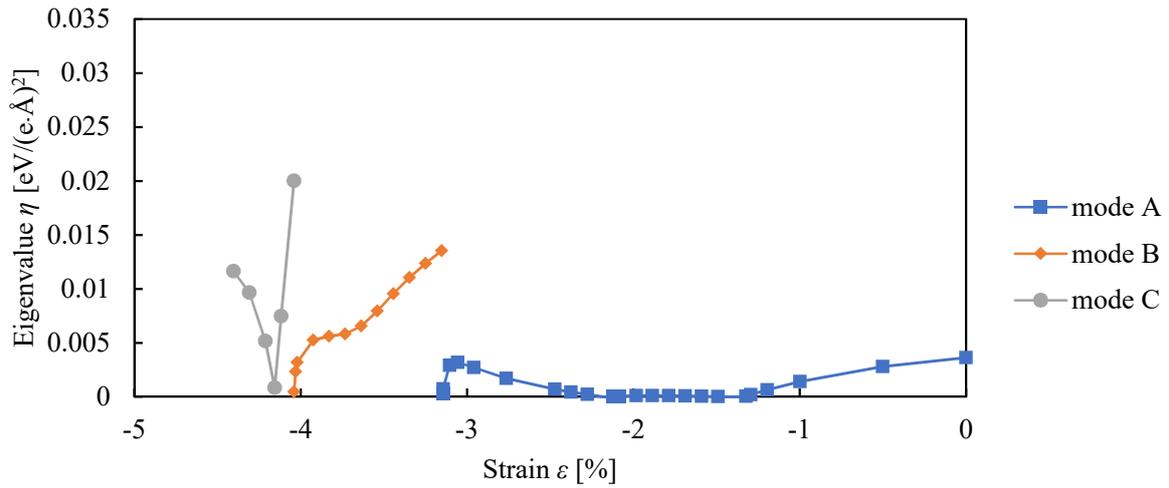
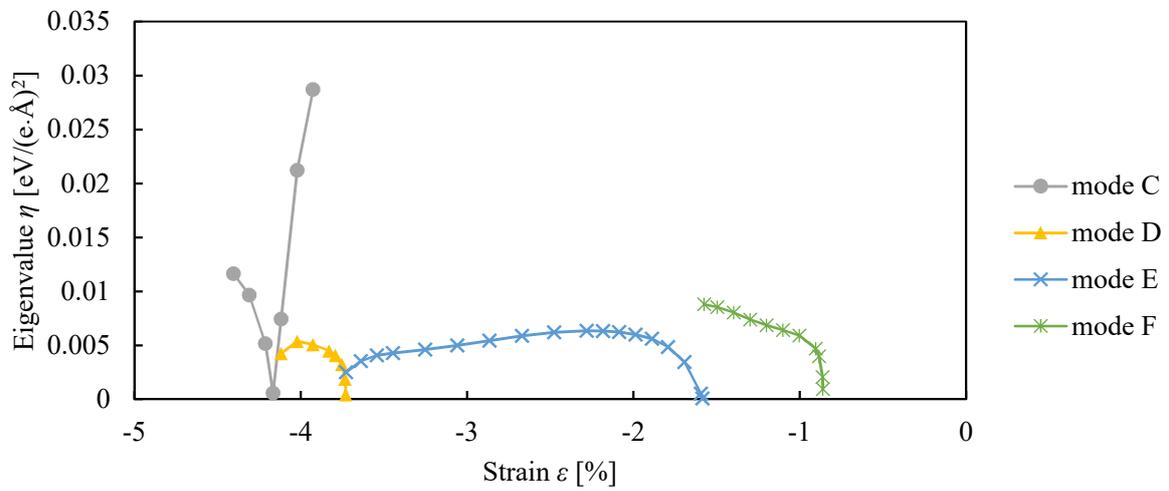


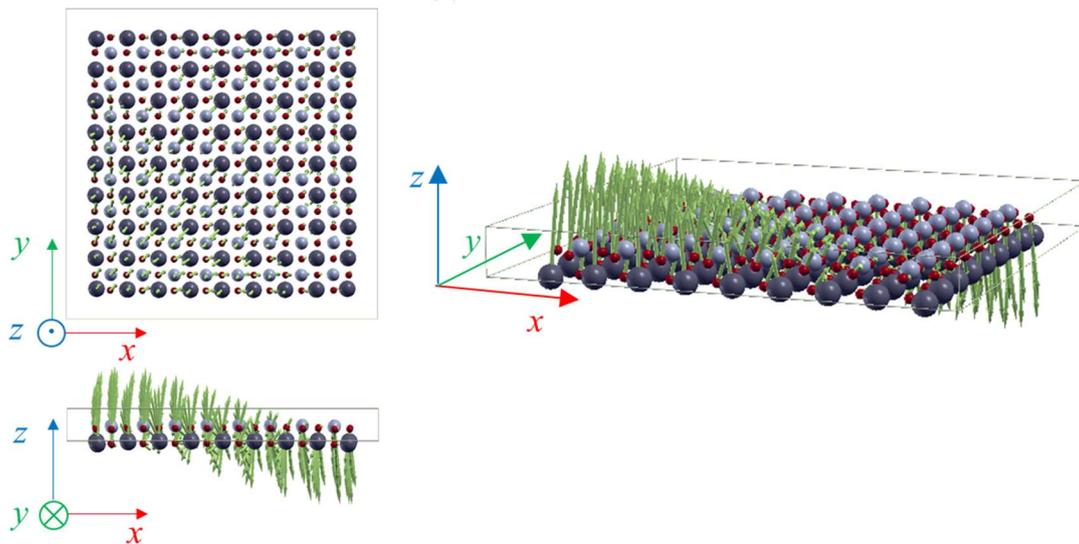
Fig. 5.18 Result of MD calculation of 8x8 PbO terminated nanowire.



(a) Compressive direction

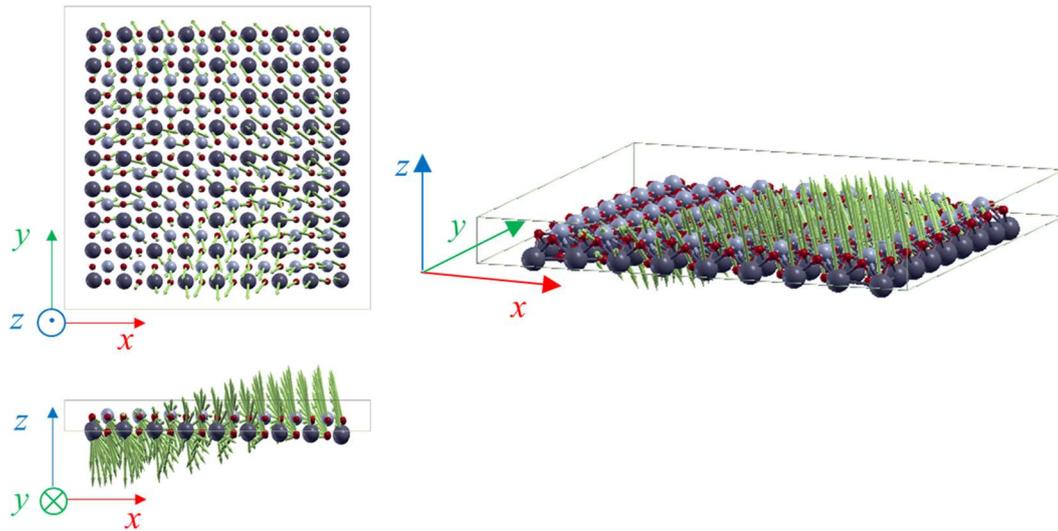


(b) Tensile direction

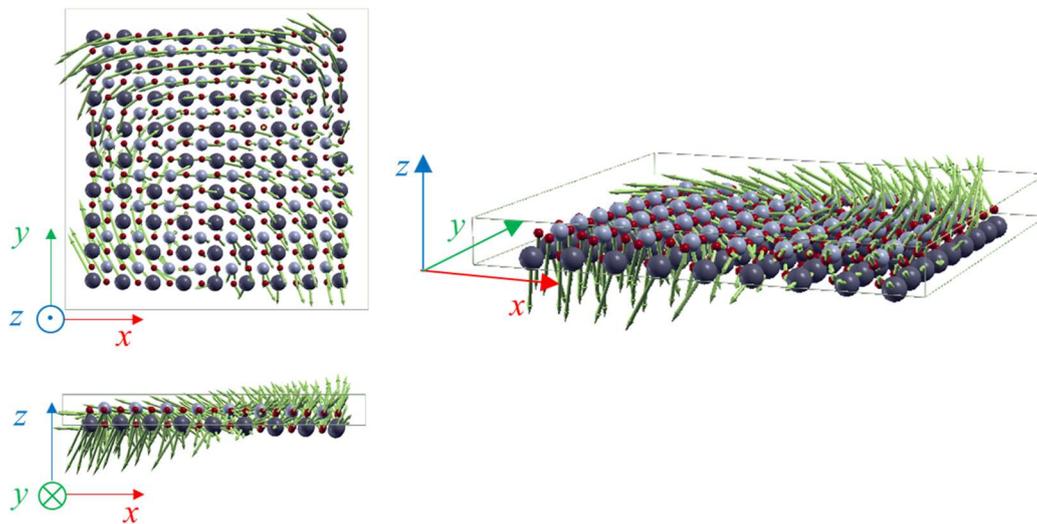


(c) Mode A at $\varepsilon = -1.32\%$ (compressive direction)

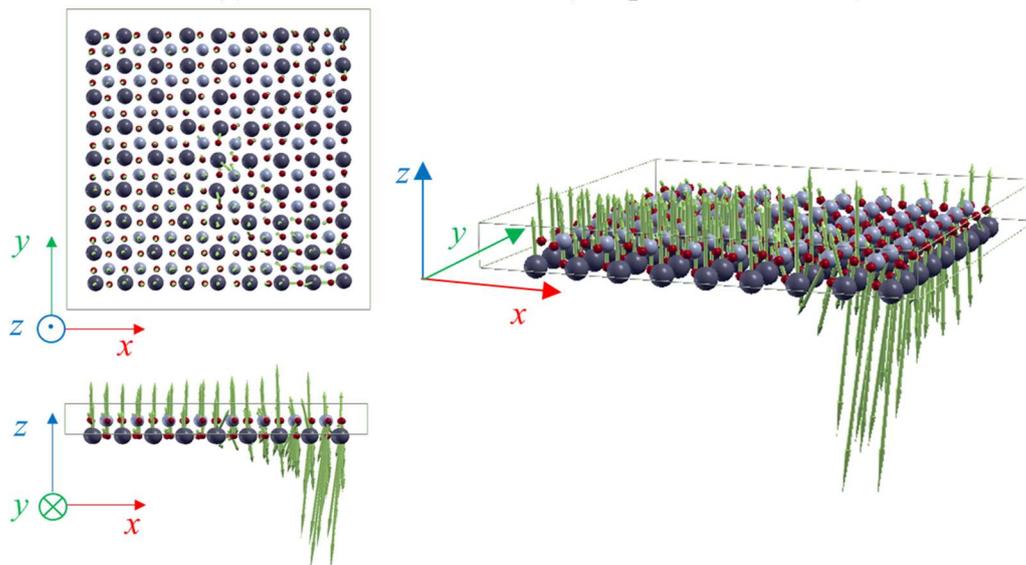
Fig. 5.19 Continued.



(d) Mode A at $\varepsilon = -2.17\%$ (compressive direction)

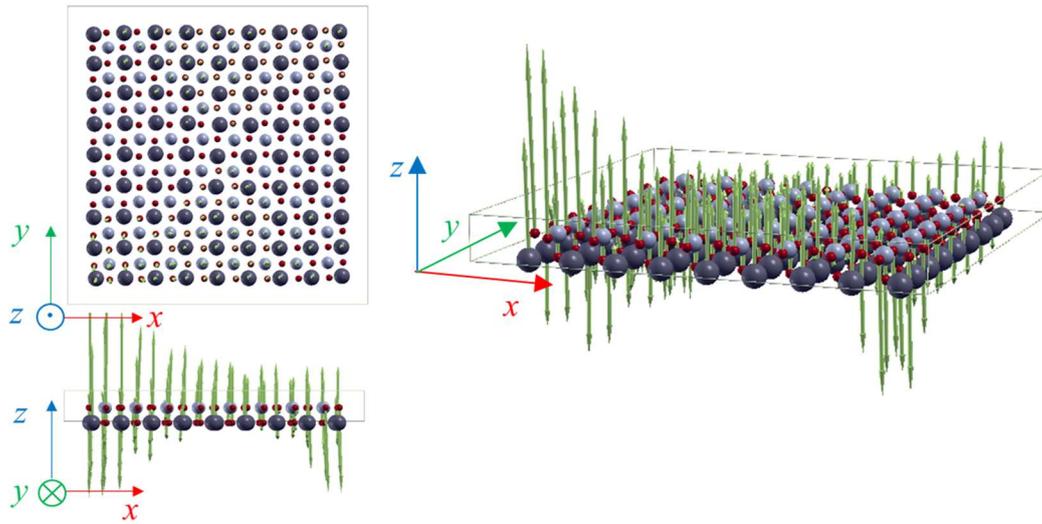


(e) Mode A at $\varepsilon = -3.14\%$ (compressive direction)

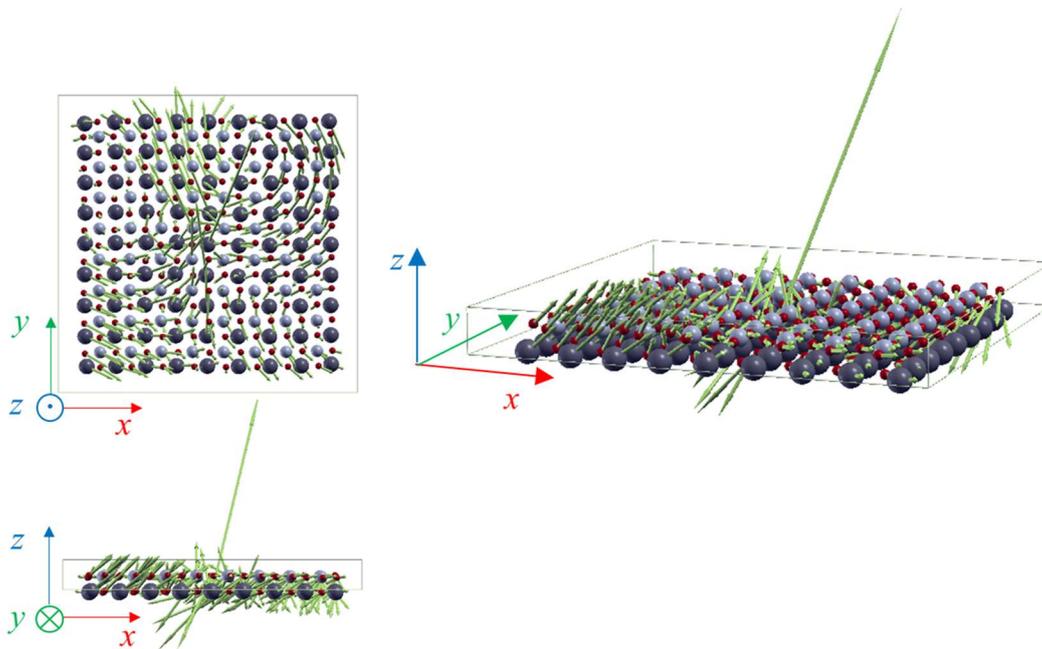


(f) Mode B at $\varepsilon = -4.04\%$ (compressive direction)

Fig. 5.19 Continued.

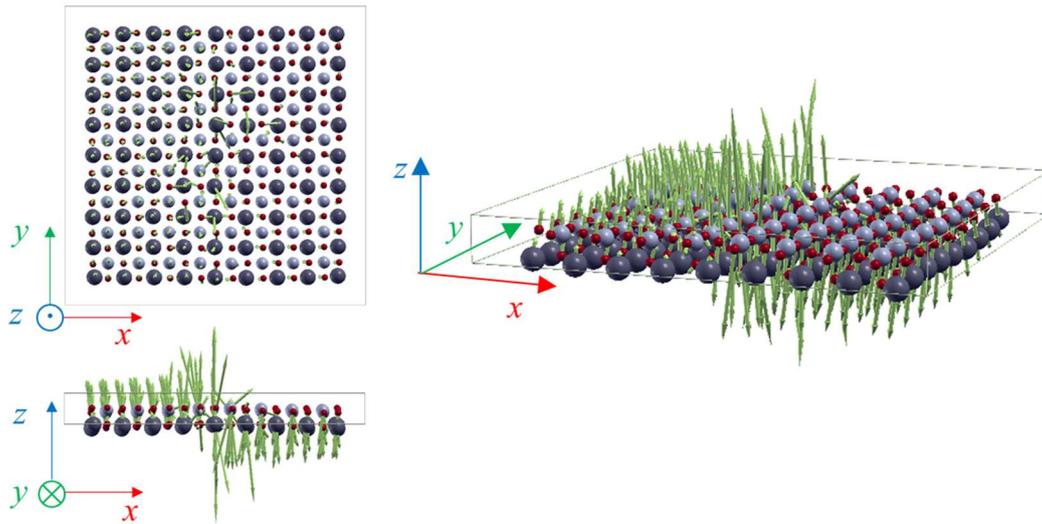


(g) Mode C at $\varepsilon = -4.16\%$

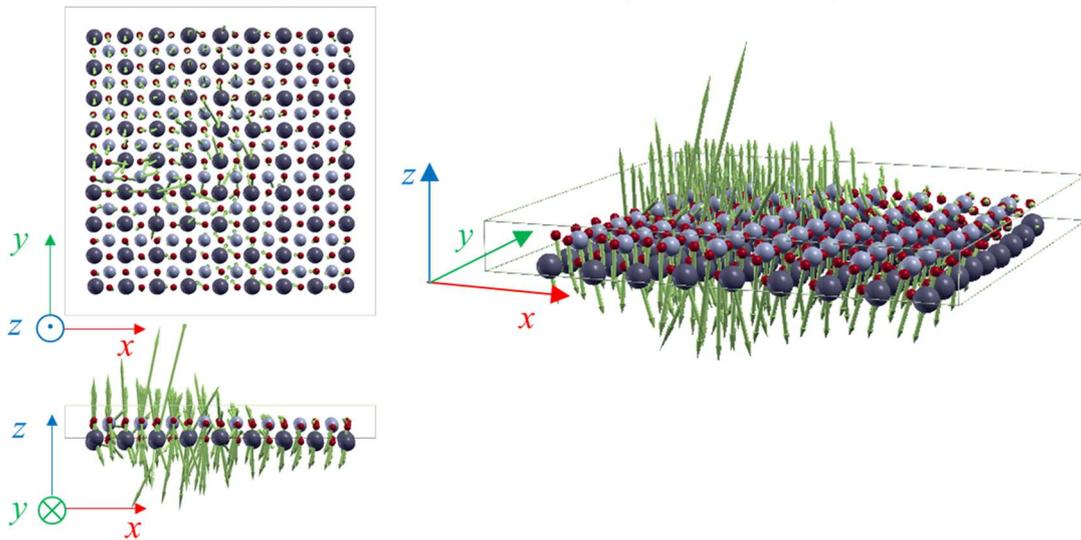


(h) Mode D at $\varepsilon = -3.73\%$ (tensile direction)

Fig. 5.19 Continued.

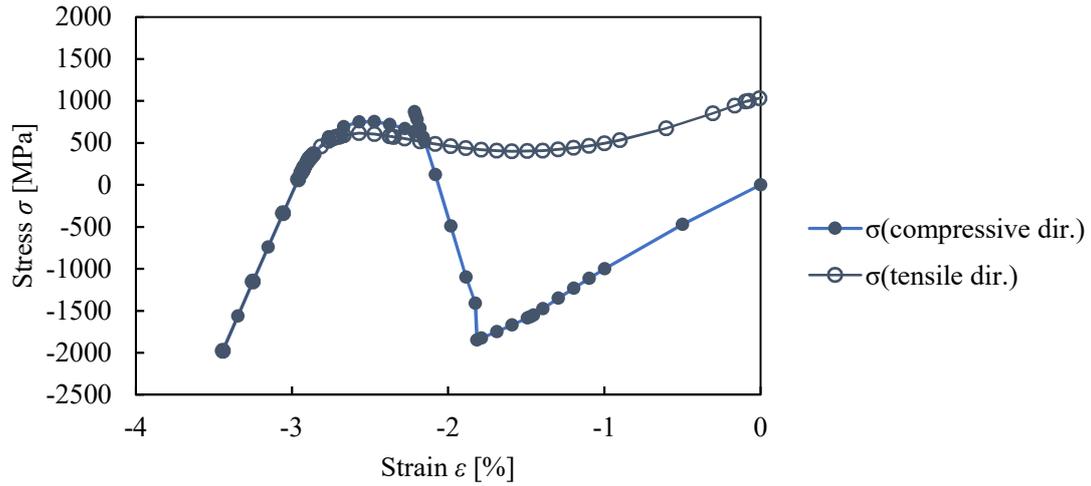


(i) Mode E at $\varepsilon = -1.58\%$ (tensile direction)

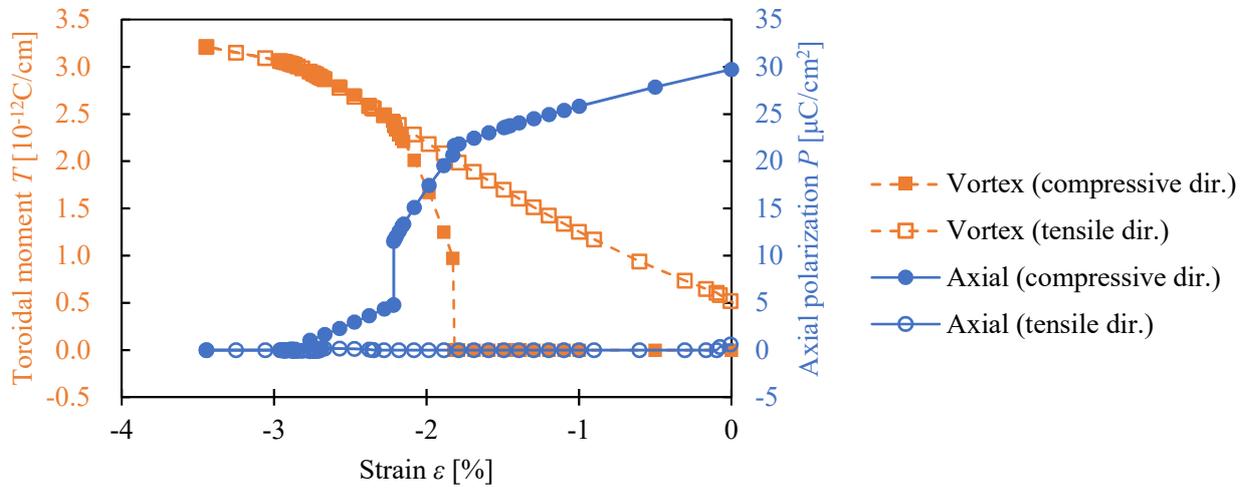


(j) Mode F at $\varepsilon = -0.86\%$ (tensile direction)

Fig. 5.19 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(j): Shape of Hessian eigenvector of 8x8 PbO terminated nanowire.

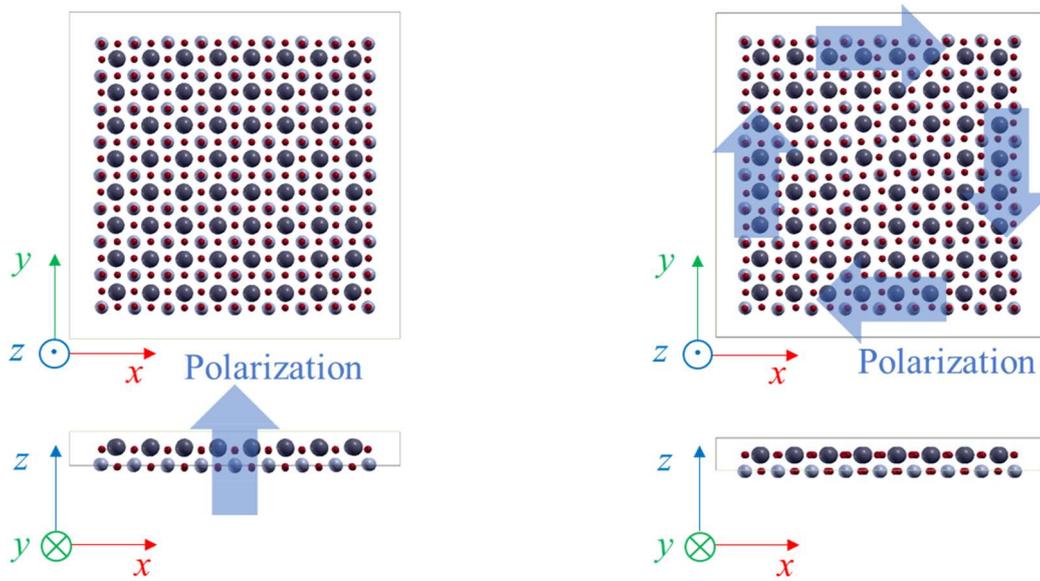


(a) Stress strain curve



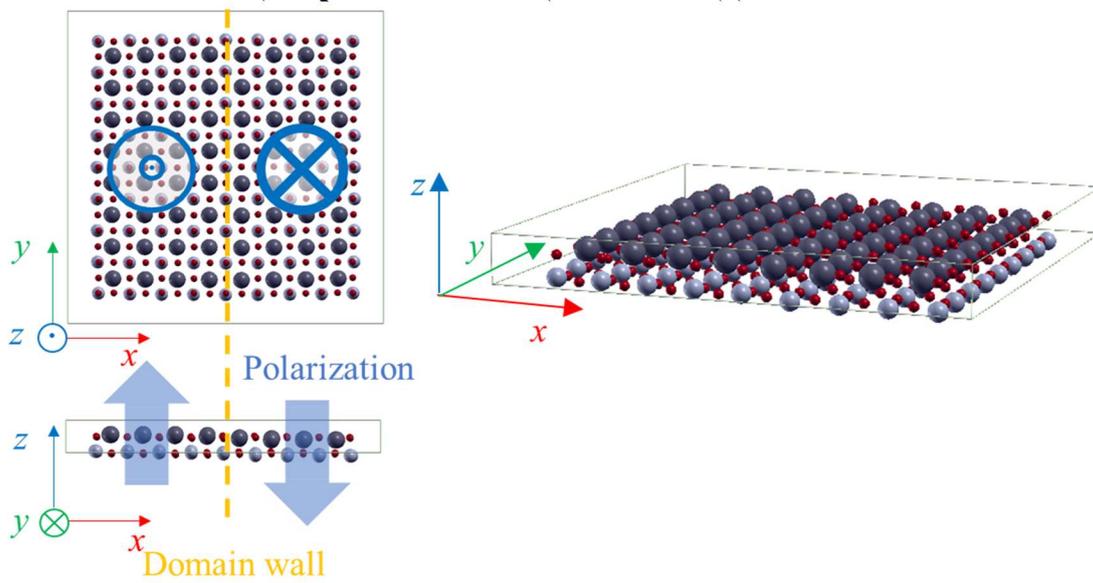
(b) Change of axial polarization P and toroidal moment T

Fig. 5.20 Continued.



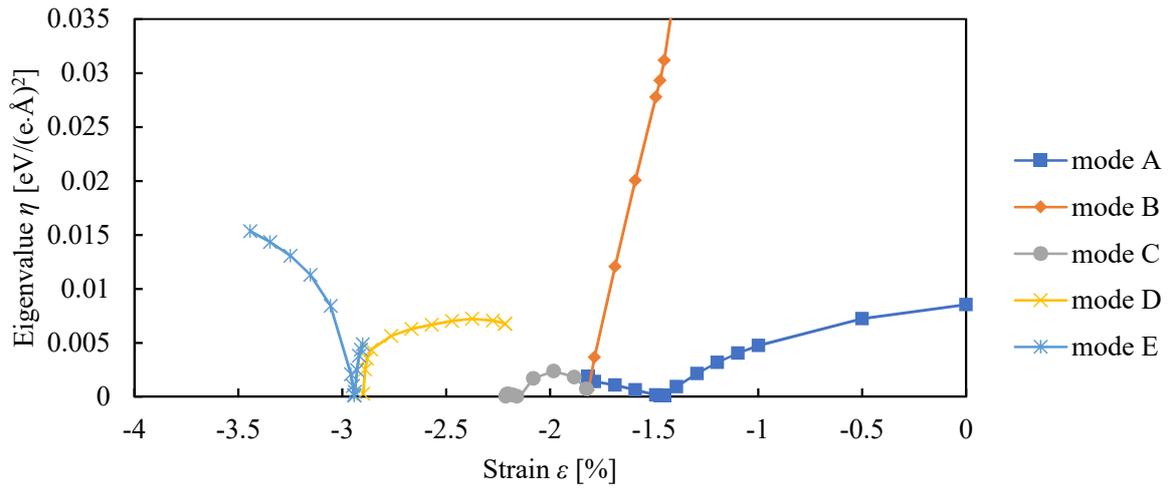
(c) Structure at $\varepsilon = 0\%$ (compressive direction)

(d) Structure at $\varepsilon = 2.37\%$

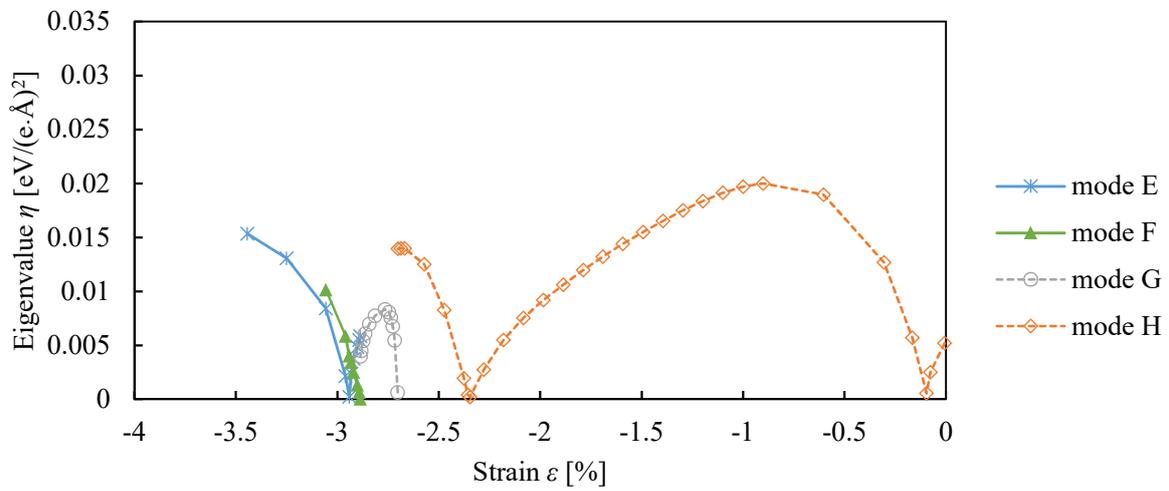


(e) Structure at $\varepsilon = 0\%$ (tensile direction)

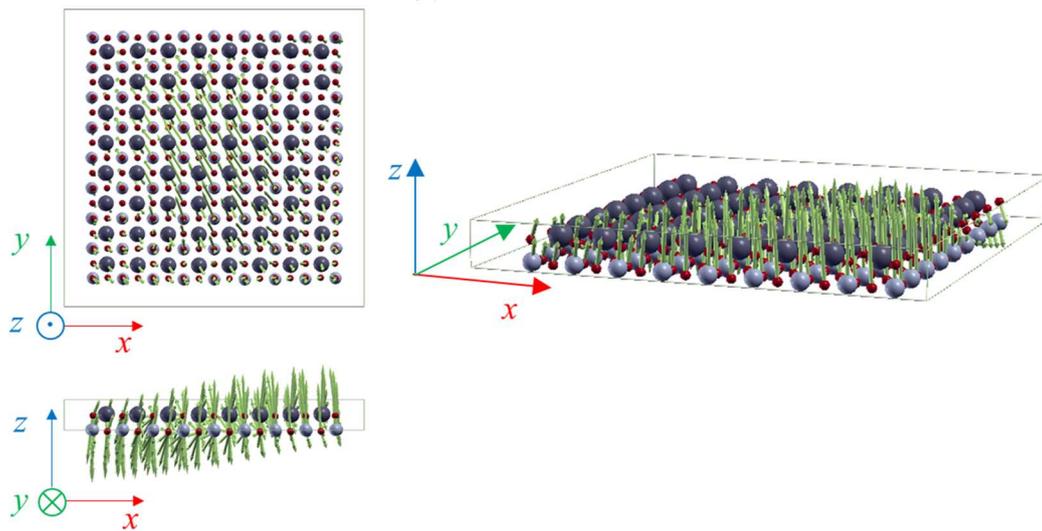
Fig. 5.20 Result of MD calculation of 8x8 TiO₂ terminated nanowire.



(a) Compressive direction

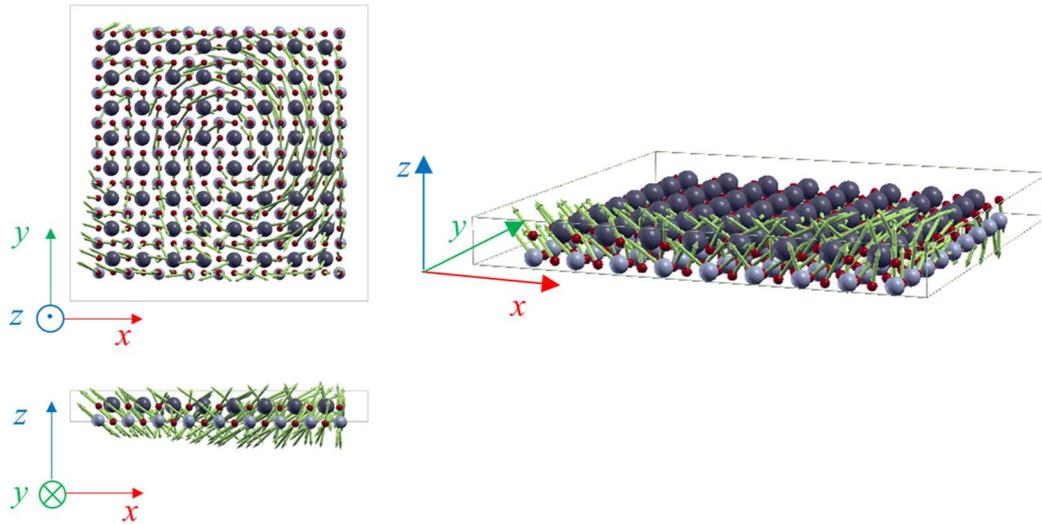


(b) Tensile direction

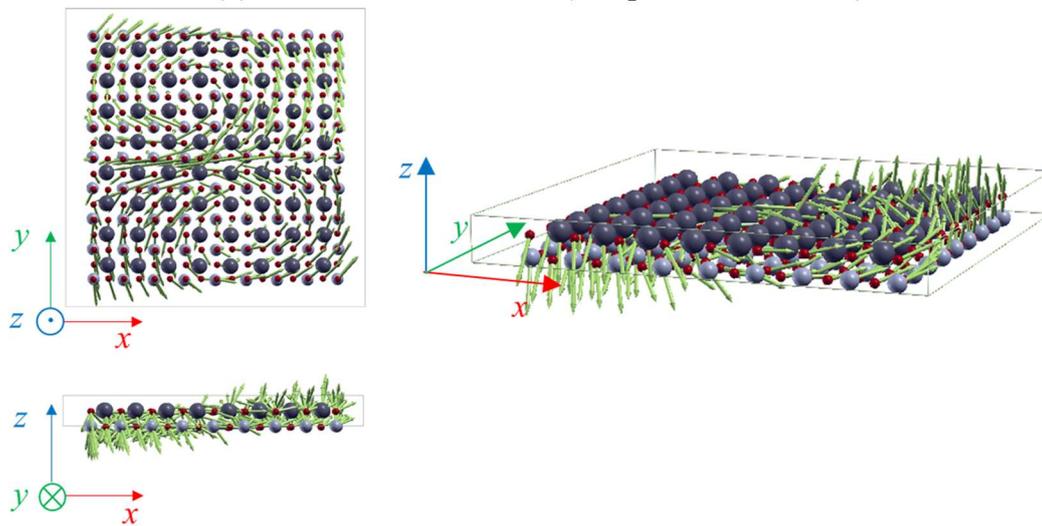


(c) Mode A at $\varepsilon = -1.45\%$ (compressive direction)

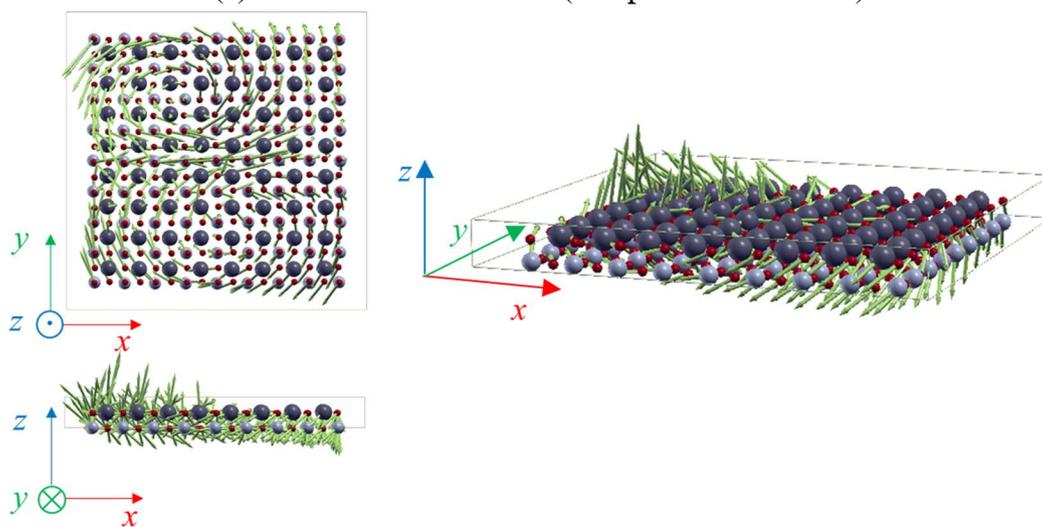
Fig. 5.21 Continued.



(d) Mode B at $\varepsilon = -1.82\%$ (compressive direction)

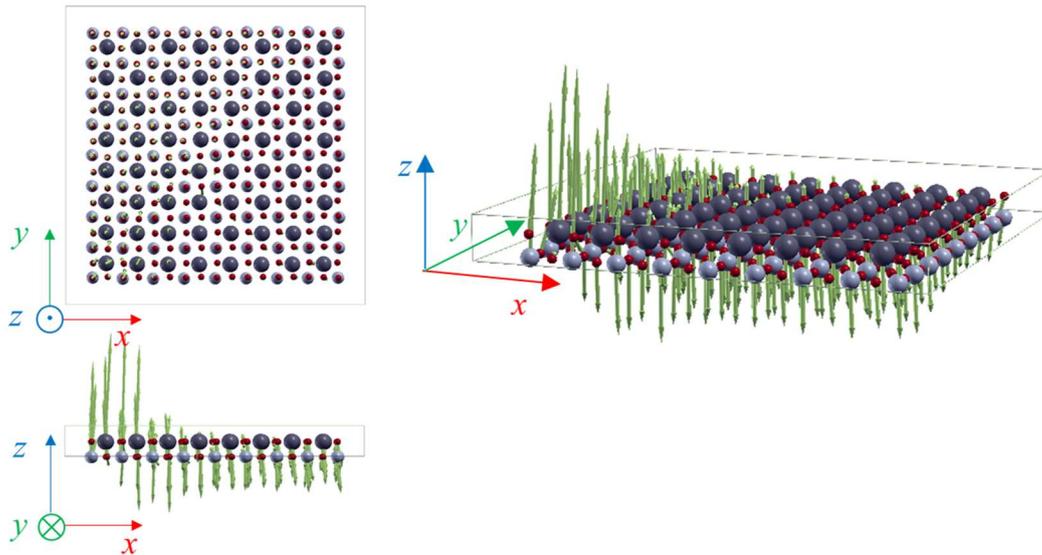


(e) Mode C at $\varepsilon = -2.15\%$ (compressive direction)

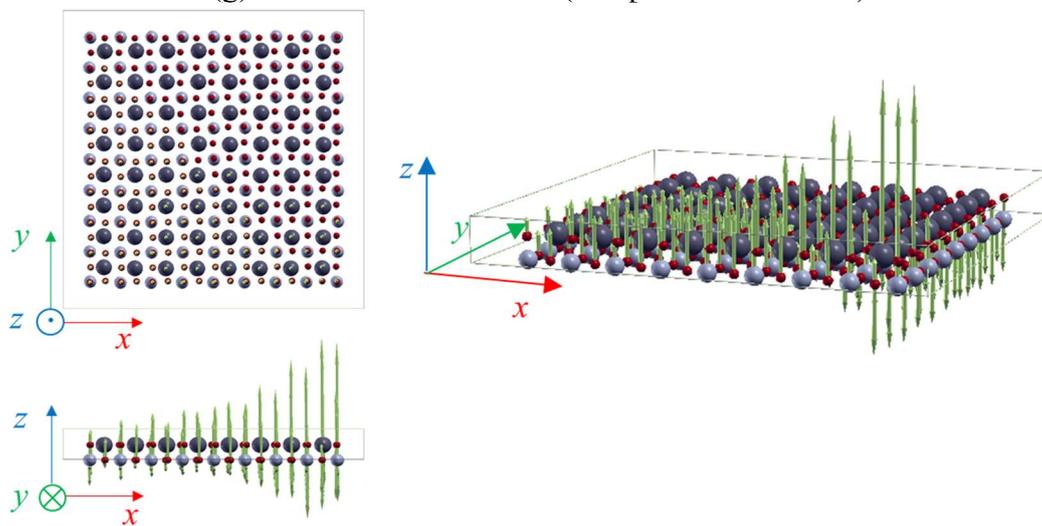


(f) Mode C at $\varepsilon = -2.21\%$ (compressive direction)

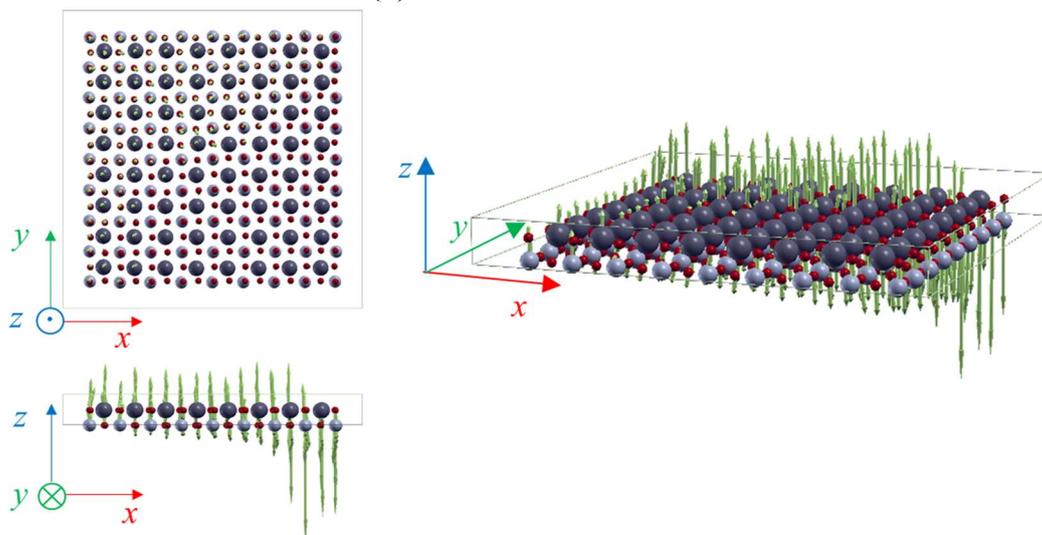
Fig. 5.21 Continued.



(g) Mode D at $\varepsilon = -2.90\%$ (compressive direction)

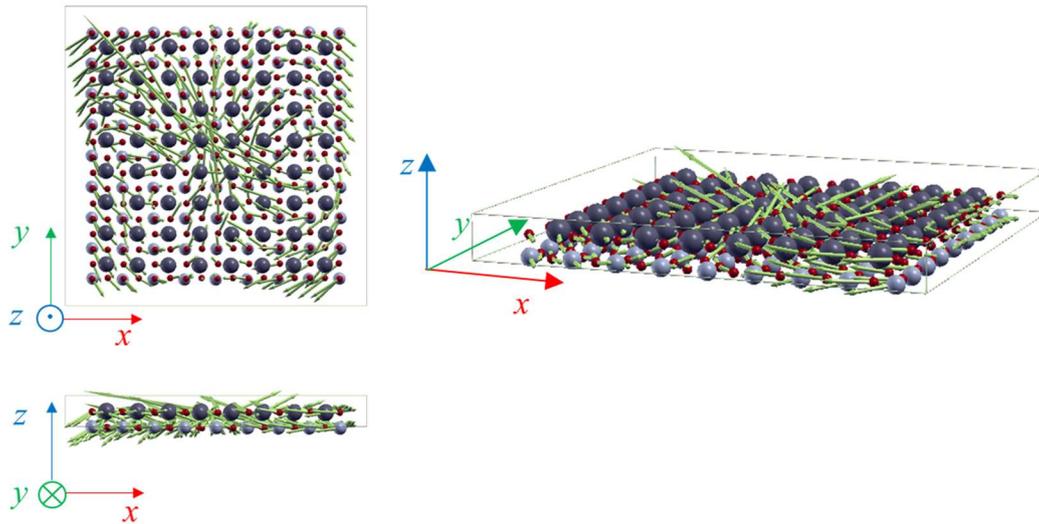


(h) Mode E at $\varepsilon = -2.94\%$

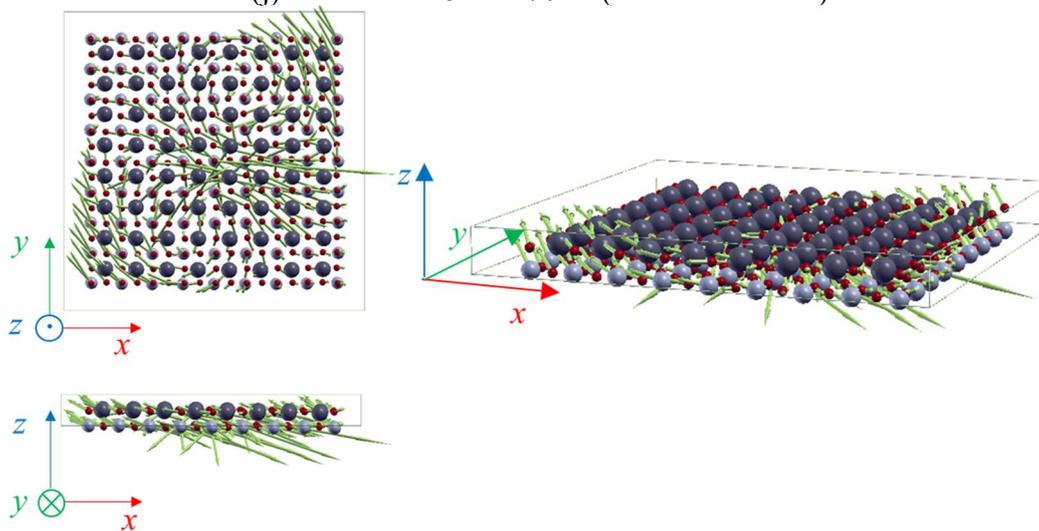


(i) Mode F at $\varepsilon = -2.89\%$ (tensile direction)

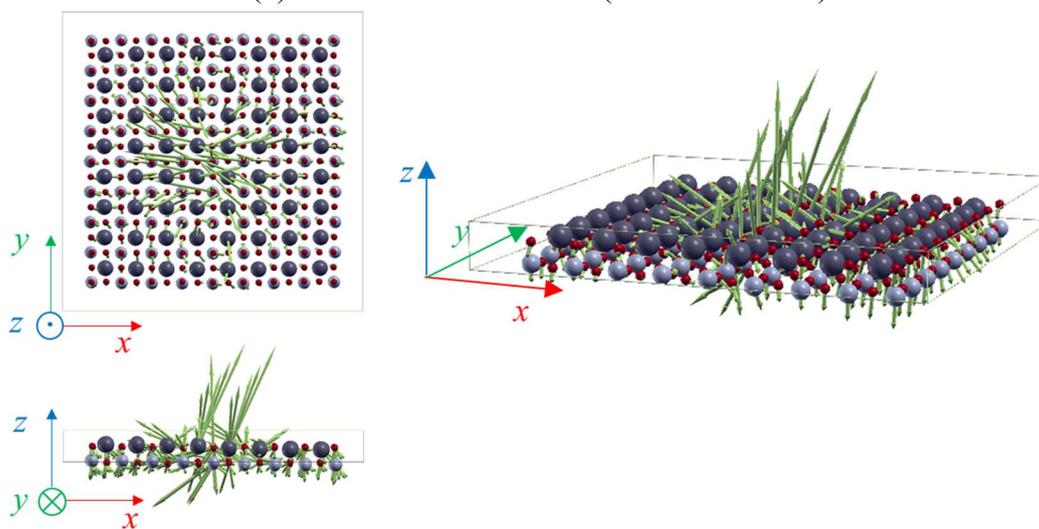
Fig. 5.21 Continued.



(j) Mode G at $\varepsilon = -2.70\%$ (tensile direction)



(k) Mode H at $\varepsilon = -2.36\%$ (tensile direction)



(l) Mode H at $\varepsilon = -0.10\%$ (tensile direction)

Fig. 5.21 (a), (b): Development of Hessian eigenvalue and (c)~(l): Shape of Hessian eigenvector of 8x8 TiO₂ terminated nanowire.

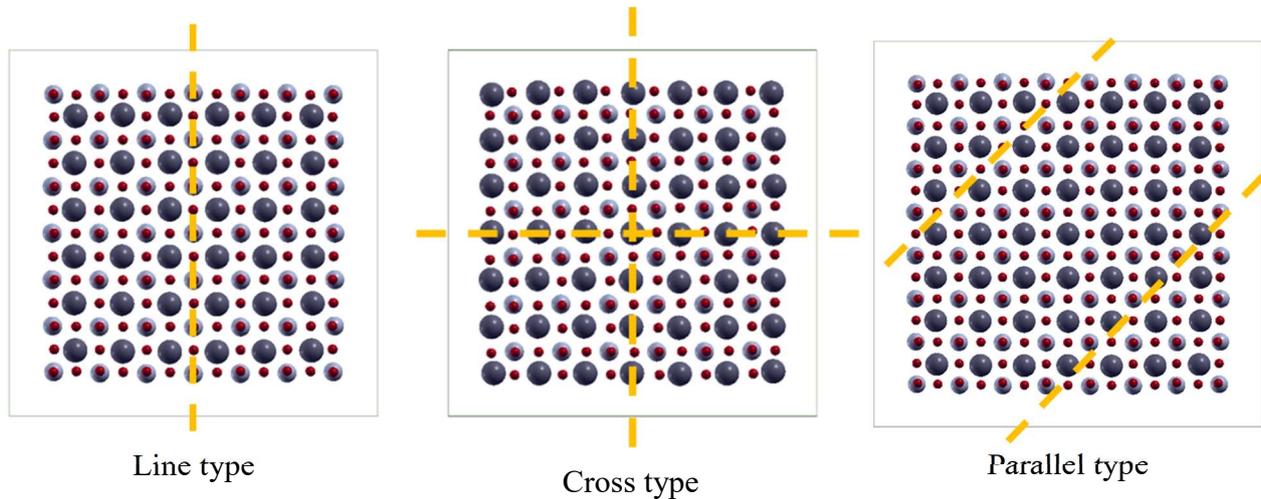


Fig. 5.22 Type of Domain-wall obtained by MD calculation. Yellow break line is domain-wall.

Table 5-6 Relationship between nanowire size, termination and type of domain-wall.

Size	PbO terminated	TiO ₂ terminated
3x3	No DW	No DW
4x4	No DW	No DW
5x5	Line type DW	Line type DW
6x6	Cross type DW → No DW	Line type DW
7x7	Cross type DW → No DW	Cross type DW → parallel type DW
8x8	Cross type DW → No DW	Line type DW

5.6 まとめ

本章では、PTO ナノワイヤの分極相転移のメカニズムと、それに伴う機能的不安定性を検討するために、ダイポールポテンシャルのポテンシャルパラメータ及びダイポールポテンシャルにおける ASI 解析の手法を構築し、様々なサイズ・終端構造を持つ PTO ナノワイヤの MD 計算と ASI 解析を行った。

5.4 節では、DFT より得られたデータを基に、ダイポールポテンシャルのポテンシャルフィットメントを行った。ダイポールポテンシャルを用いることにより、既存のシェルモデルポテンシャルでは再現できなかったナノワイヤ構造の MD 計算が可能になった。しかし、弾性率や有効電荷などの定量的な再現には至っていないことから、さらなるポテンシャルの改善が必要といえる。

5.5 節では、異なる終端構造を含むナノワイヤ構造に対し、軸方向圧縮引張 MD 計算を行い、ナノワイヤの構造に対し、分極相転移現象の様相がどのように変化するかを検証し、ASI 解析を用いてそのメカニズムを検討した。ナノワイヤに対し圧縮ひずみを負荷することによって、分極状態が軸方向に平行な状態から渦巻いた状態に遷移することが、MD 計算の枠組みでも再現することができた。このとき、遷移の途中に分極状態が交じり合った領域（遷移相）が存在すること、終端構造によっては安定状態が複数存在することが分かった。また、ナノワイヤを太くすることによって、圧縮除荷時にナノワイヤ内部にドメインウォールが発生し、圧縮時と除荷時で異なる相転移挙動を示すことが分かった。さらに、ナノワイヤのサイズや終端構造によって相転移のメカニズムは異なるということが明らかになった。

第6章 結論

6.1 結果の総括

ナノ構造に特有の機械的・機能的性質が注目され、それを利用した新規デバイスなどの創製が期待されている中で、ナノ構造体において生じる特異な現象のメカニズムの解明が必要である。本研究では、1次元ナノ構造が荷重を受ける際に生じる座屈、変形・破壊、相転移といった様々な現象を「原子レベルの構造不安定」と捉えて統一的に取扱い、その発生メカニズムを明らかにすることを目的として、原子・電子シミュレーション並びに原子レベル不安定解析を実施した。

第3章では、CNTの座屈変形解析を実施した。固有モードの初期固有値とひずみに対する固有値の傾きが、構造の周期長さと太さによって異なることにより、座屈形状と座屈条件が変化することが明らかになった。このとき、不安定モードの形状と座屈形状は必ずしも対応しないことも分かった。さらに、ASI解析で得られる固有モードの変化を連続体理論と比較することにより、zigzag CNTでは連続体シェル理論を用いることで、座屈メカニズムを定性的に表現できることが明らかになったことから、ASI解析で得られる固有値を定量的に再現する連続体理論のパラメータを提示した。Armchair CNTの固有モードの挙動はzigzag CNTとほぼ同様であったが、chiral CNTでは原子配列に起因する螺旋状不安定モードの発現によって、連続体モデルでは再現することが困難な2段階の構造不安定化が見られることが分かった。

また、単層zigzag CNTの座屈変形に伴うバンドギャップエネルギーの変化も明らかにした。座屈前のバンドギャップエネルギーは臨界ひずみに依存するが、座屈後のバンドギャップエネルギーは座屈後の荷重と座屈形状によって決まることが分かった。

さらに、静水圧による多層CNTの径方向座屈変形のメカニズムについての検討も行った。多層CNTの径方向座屈では、径方向の変形を発生させるモードの固有値が線形に変化することが分かり、各モードの不安定化条件（臨界圧力）を予測することができた。加えて、原子モデルで得られた結果を先行研究の連続体理論の結果と比較し、両者が定量的に、ある程度一致することが明らかとなり、条件次第では原子モデルで特異な径方向座屈が現れることも分かった。

第4章では、SiCナノワイヤの引張変形解析を実施した。ナノワイヤ内の欠陥の位置によって、すべり変形（転位の発生）となるか劈開（き裂の発生）となるかの違いが生じることが分かった。これは、欠陥の位置により、固有モードがどのように発展するのかが異なるためであるが、変形の違いや変形の発生位置が不安定モードの形状に現れるということが明らかになった。

また、同じモデルであっても、ひずみの刻み幅（ひずみ増分）のわずかな違いによって、

異なる変形が発生しうることも分かったが、これは、ひずみ増分によっては複数のモードが同時に不安定化するためであることが明らかになった。温度を上げることによっても変形の形態がすべり変形から劈開へと変化することが明らかとなり、固有モードの発展からそのメカニズムを推測した。さらに、ナノワイヤの太さを変えた場合、ナノワイヤを太くしても現れる変形は変わらないのに対し、細くすると異なる変形が現れることが分かった。

第5章では、PTO ナノワイヤの引張圧縮変形に伴う分極相転移の解析を実施した。既存のシェルモデルポテンシャルでは、ナノワイヤ構造の安定性を再現できず、構造相転移のMD計算が実行できないことが判明した。そのため、新たにダイポールポテンシャルに基づくモデルを構築し、ナノワイヤ構造の構造相転移のMD計算を実施した。さらに、ダイポールモーメントを自由度として含むASI解析手法を構築し、その妥当性の検証とナノワイヤの分極相転移のメカニズム解明を行った。

ナノワイヤが細い場合は、2つの不安定現象を起因とした分極相転移が発生するのに対し、ナノワイヤが太くなった場合は、3つ以上の不安定現象を起因とした分極相転移が発生することが明らかになった。さらにナノワイヤが太い場合は、内部にドメインウォールが生じ、荷重負荷時と除荷時で挙動が変化することが示唆された。

以上のように、原子レベルの構造不安定という観点から、座屈や破壊、転位の移動、相転移といった、1次元ナノ構造で問題となりうる現象の発生メカニズムを明らかにすることができた。分子動力学法のような通常の原子シミュレーションでは検討することが難しい、構造不安定に至るまでのプロセスをASI解析によって調べることで、何がその構造不安定を引き起こしたかというメカニズムを明らかにしたことで、さらにマクロ材料に対する知見からは予想できない特異なメカニズムが1次元ナノ構造体ではしばしば生じることを示したことは、工学的に意義深い成果であると考えられる。

また、デバイス応用的観点からも重要な知見が得られた。例えば単層CNTの軸圧縮座屈によるバンドギャップ変化では、座屈後のバンドギャップが応力と良い相関を示す構造とそうでない構造に分類されることが示された。PTO ナノワイヤの分極相転移については、ワイヤ太さが大きくなると軸方向ひずみの繰返し負荷に対してドメインウォールが形成されることで分極履歴にヒステリシスが生じ、その挙動の制御が難しくなることが示された。以上のような知見はデバイス応用に活かすことができると考えられ、本研究のような原子モデル解析が実際のデバイス設計の一助となることを示すことができたと思われる。

ASI解析は、系を構成する全原子の座標に関するヘッシアン行列の行列固有値問題の求解が必要であり計算コストが小さくないこと、基本的に調和近似に基づいた不安定モード評価であるため各原子が（外力との平衡状態の下での）最適位置にある状態の構造不安定性しか評価できないこと（熱揺らぎによる構造変化などは厳密には議論できないこと）などの問題点があるものの、ASI解析を援用することでナノ構造体の構造不安定現象について理解を深めることができたといえる。このように原子レベルのメカニズムに対する理解

を深化させるための道筋を示したことも一つの成果であると考えられる。

6.2 今後の課題と展望

第3章のCNT軸方向圧縮座屈解析では欠陥を含まない単層CNTを対象としたが、実際にCNTデバイス応用を考える際には、多層CNTの座屈メカニズムや欠陥が座屈挙動に与える影響などについても検討する必要がある。多層CNTについてはASI解析の計算コストが大きくなるだけでなく、各層のカイラリティが違った場合にどのような相互作用を及ぼすかなど、検討すべきパラメータが膨大となるため本論文の範囲外としたが、将来の課題である。軸方向長さの影響については連続体シェル理論で用いるべきパラメータをASI解析から決定でき、軸方向に極めて長い波長のモード挙動についても検討可能であることを示したが、欠陥を含む場合にはこの手法がそのまま適用できなくなるため、新たな枠組みの構築が必要と考えられる。

CNTの機能性、例えば本研究で検討した電子状態のバンドギャップについても、多層構造や欠陥構造を含む場合にどのような挙動を示すかは重要な検討事項である。

また、多層CNTの径方向座屈についても、軸方向長さや層間距離、カイラリティの影響の検討、径方向座屈後の電子状態や振動特性の検討などが残された課題として挙げられる。

第4章では、SiCナノワイヤの強度が、欠陥を入れる位置によって大きく異なることを、そのメカニズムとともに明らかにした。欠陥の位置によっては、原子を1つ除去しただけでも、欠陥を含まない場合と比較して顕著な臨界ひずみの減少がみられるなど、欠陥の果たす役割は極めて大きいことを示した。実際のSiCナノデバイスでは欠陥がより多くなることから、変形のメカニズムや変形競合の条件がより複雑化することが予想される。また、本研究では固有モードの形状を基に、有限温度による競合現象のメカニズムを検討したものの、有限温度下での変形挙動、例えば、細いナノワイヤの臨界ひずみが温度でどの程度揺らぐかなどについては、その詳細を解明しきれていない。有限温度下での変形挙動もナノデバイスの設計には重要な要素であるため、さらなる検討が必要である。

第5章では、PTOの相転移現象のメカニズムを明らかにした。しかし、本研究で作成したダイポールポテンシャルはPTOの物性を定量的に再現するに至っておらず、ポテンシャル改善が喫緊の課題としてあげられる。また、本研究では{100}表面を有するナノワイヤのみを取り扱ったが、ナノワイヤの表面方位は様々であることが予想されるため、その検討が必要である。さらに、モデルの軸方向周期が長くなる場合、軸に平行な回転分極が現れることが指摘されており [73]、相転移現象のメカニズムもより複雑になることが予想される。実際のナノデバイスへの利用を考えると、不純物や欠陥の影響も検討することが必要である。

最後に本研究の展望について述べる。本研究では1次元ナノ構造の不安定現象のうち、

比較的基礎的な問題を取り扱った。本研究の到達点は、原子レベルの構造不安定現象という観点から、1次元ナノ構造を利用したナノデバイス設計・創製に有意義な知見を得ることである。したがって、今後は、よりナノデバイスに近いモデルを用いた検証を行っていくなど、応用を強く意識した研究を進める必要がある。ナノデバイスに利用可能な1次元ナノ構造には、先に述べた多層CNTや欠陥を多く含むSiCナノワイヤ以外にも、近年研究が進んでいるコンポジットナノワイヤ [4][74][75]がある。これは複数の材料を利用しているため、構造の境界(界面など)で特異な変形現象が発生することが考えられることから、原子レベル構造不安定解析を用いたメカニズムの検討が必要となる。また、本研究では、軸方向の周期境界、軸方向の荷重負荷という比較的単純な拘束条件を用いたが、実際のナノデバイスでは、終端部の影響や拘束条件によって変形がより複雑化することが考えられる。例えば、単純支持か固定支持かにより座屈条件が変化することは材料力学の基本であり、曲げやねじり変形では破壊と座屈が同時に発生することが想定される。PTOナノワイヤのような piezoelectric 材料では、軸方向圧縮変形により相転移と座屈変形が競合することや、荷重と電場が同時にかかる状況も存在すると考えられる。本研究で示したように、このような複雑な拘束条件下での変形メカニズム解明にも、ASI解析は有効である。本研究をベースに以上のような展開がなされれば、1次元ナノ構造を利用した高性能なナノデバイス設計・創製が促進されると考える。

参考文献

- [1] 岩井 洋 , 角嶋 邦之, “シリコンナノワイヤ FET 技術,” 電子情報通信学会誌, 第 95 巻, 第 4 号, pp. 278-283, 2012.
- [2] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang and C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, vol. 449, pp. 885-890, 2007.
- [3] J. Y. Lee, X. Lu and Q. Lin, "High-Q silicon carbide photonic-crystal cavities," *Applied Physics Letters*, vol. 106 041106, 2015.
- [4] J. Tatebayashi, Y. Ota, S. Ishida, M. Nishioka, S. Iwamoto and Y. Arakawa, "Nanowire-quantum-dot lasers on flexible membranes," *Applied Physics Express*, vol. 11 065002, 2018.
- [5] M. Darnon, T. Chevolleau, O. Joubert, S. Maitrejean, J. C. Barbe and J. Torres, "Undulation of sub- 100 nm porous dielectric structures: A mechanical analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 91 194103, 2007.
- [6] H. B. Peng, C. W. Chang, S. Aloni, T. D. Yuzvinsky and A. Zettl, "Ultrahigh frequency nanotube resonators," *Physical Review Letters*, vol. 97 087203, 2006.
- [7] B. Charlot, W. Sun, K. Yamashita, H. Fujita and H. Toshiyoshi, "Bistable nanowire for micromechanical memory," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18 045005, 2008.
- [8] H. Shima, M. Sato, K. Ishibashi, S. Gohsh and M. Arroyo, "Diverse corrugation pattern in radially shrinking carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 82 085401, 2010.
- [9] Y. Lu, J. Song, J. Y. Huang and J. Lou, "Fracture of sub-20nm ultrathin gold nanowires," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 3982-3989, 2011.
- [10] A. Kubo, S. Nagao and Y. Umeno, "Molecular dynamics study of deformation and fracture in SiC with angular dependent potential model," *Computational Materials Science*, vol. 139, pp. 89-96, 2017.
- [11] Y. Umeno, T. Kitamura and A. Kushima, "Theoretical analysis on electronic properties of zigzag-type single-walled carbon nanotubes under radial deformation," *Computational Materials Science*, vol. 30, pp. 283-287, 2004.
- [12] S. V. Dmitriev, T. Kitamura, J. Li, Y. Umeno, K. Yashiro and N. Yoshikawa, "Near-surface lattice instability in 2D fiber and half-space," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 1215-1224, 2005.
- [13] Y. Umeno, T. Shimada and T. Kitamura, "Dislocation nucleation in a thin Cu film from molecular dynamics simulations: Instability activation by thermal fluctuations," *Physical Review B*, vol. 82 104108, 2010.
- [14] A. Acharya, A. Beaudoin and R. Miller, "New perspectives in plasticity theory: Dislocation nucleation, waves, and partial continuity of plastic strain rate," *Mathematics and Mechanics of Solids*, vol. 13, pp. 292-315, 2008.
- [15] M. Born , K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon press, oxford, 1954.
- [16] R. Hill and F. Milstein, "Principles of stability analysis of ideal crystals," *Physical Review B*, vol. 15, no. 6, pp. 3087-3096, 1977.
- [17] D. C. Wallace, "Thermoelasticity of stressed materials and comparison of various elastic constants," *Physical Review*, vol. 162, no. 3, pp. 776-789, 1967.
- [18] I. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot and D. Wolf, "Crystal Instabilities at Finite Strain," *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 25, pp. 4182-4185, 1993.

- [19] K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip and S. Suresh, "Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations," *Physical Review B*, vol. 67 104105, 2003.
- [20] K. Yashiro and M. Fujihara, "Molecular dynamics study on atomic elastic stiffness in Si under tension: homogenization by external loading and its limit," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 20 045002, 2012.
- [21] K. Yashiro, "Molecular dynamics study on atomic elastic stiffness at mode I crack tip in Si: Precursor instability in their eigenvalue before crack," *Computational Materials Science*, vol. 120, pp. 120-127, 2016.
- [22] 川地 正樹, 木下 佑介, 大野 信忠, "波状カーボンナノチューブの座屈挙動 – 波状カーボンナノチューブの座屈挙動 –," 計算数理工学論文集, 第 13 卷, 04-131129, 2013.
- [23] 嶋田 隆広, 阪本 博, 北村 隆行, "原子構造体のマルチフィジックス不安定性クライテリオンの提案と 強誘電体のドメインスイッチングへの適用," *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 第 61 卷, 第 2 号, pp. 155-161, 2012.
- [24] G. Pilania and R. Ramprasad, "Complex polarization ordering in PbTiO₃ nanowires: A first-principles computational study," *Physical Review B*, vol. 82, no. 15 155442, 2010.
- [25] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner, "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon," *Physical Review B*, vol. 51, no. 19, pp. 12947-12957, 1995.
- [26] G. Seifert and H. Eschrig, "LCAO-Xalpha Calculations of Transition Metal Clusters," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 127, no. 2, pp. 573-585, 1985.
- [27] W. M. C. Foulkes and R. Haydock, "Tight-binding models and density-functional theory," *Physical Review B*, vol. 39, no. 17, pp. 12520-12536, 1989.
- [28] 上田 顯, コンピュータシミュレーション-マクロな系の原子運動-, 朝倉書店, 1990.
- [29] C. W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Englewood Cliffs, N.J: Prentice-Hall, 1973.
- [30] M. Parrinello and A. Rahman, "Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular Dynamics Study," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 14, pp. 1196-1199, 1980.
- [31] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255-268, 1984.
- [32] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A*, vol. 31, no. 3, pp. 1695-1697, 1985.
- [33] J. H. Hagelaar, E. Bizek, C. F. Flipse and P. Gumbsch, "Atomistic simulations of the formation and destruction of nanoindentation contacts in tungsten," *Physical Review B*, Vols. 73, 045425, 2006.
- [34] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni and S. B. Sinnott, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, pp. 783-802, 2002.
- [35] S. J. Stuart, A. B. Tutein and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 14, pp. 6472-6486, 2000.
- [36] Y. Mishin, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, "Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 15, pp. 4029-4041, 2005.

- [37] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano and J. P. Rino, "Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics if elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide," *Journal of Applied Physics*, vol. 101 103515, 2007.
- [38] P. Tangney and S. Scandolo, "An ab initio parametrized interatomic force field for silica," *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 19, pp. 8898-8904, 2002.
- [39] P. Beck, P. Brommer, J. Roth and H. R. Trebin, "Ab initio based polarizable force field generation and application to liquid silica and magnesia," *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, no. 23 234512, 2011.
- [40] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot and J. Eggebrecht, "Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise $r(-1)$ summation," *Journal Of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8254-8282, 1999.
- [41] T. Shimada, K. Wakahara, Y. Umeno and T. Kitamura, "Shell model potential for PbTiO₃ and its applicability to surfaces and domain walls," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 20, no. 32 325225, 2008.
- [42] P. P. Ewald, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale," *Annalen der Physik*, 1921.
- [43] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169-11186, 1996.
- [44] [Online]. Available: <https://www.potfit.net/wiki/doku.php>.
- [45] J. B. Adams and F. Ercolessi, "Interatomic Potentials from First-Principles Calculations : The Force-Matching Method," *Europhysics Letters*, vol. 26, no. 8, pp. 583-588, 1994.
- [46] F. Herrera, M. Lozano and J. L. Verdegay, "Tackling Real-Coded Genetic Algorithms: Operators and Tools for Behavioural Analysis," *Artificial Intelligence Review*, vol. 12, no. 4, pp. 265-319, 1998.
- [47] N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, M. S. Dresselhaus and R. Saito, "Diameter dependence of thermoelectric power of semiconducting carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 92 165426, 2015.
- [48] J.-C. Charlier, T. Ebbesen and P. Lambin, "Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes," *Pyhysical Review B*, vol. 53, no. 16, pp. 11108-11113, 1996.
- [49] L. Yang and J. Han, "Electronic structure of deformed carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 1, pp. 154-157, 2000.
- [50] J.-M. Zhang, R.-L. Liang and K.-W. Xu, "Effect of Uniaxial strain on the band gap of zigzag carbon nanotubes," *Physica B*, vol. 405, pp. 1329-1334, 2010.
- [51] H. W. Yap, R. S. Lakes and R. W. Carpick, "Mechanical Instabilities of Individual Multiwalled Carbon Nanotubes under Cyclic Axial Compression," *Nano Letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1149-1154, 2007.
- [52] R. Ansari, H. Rouhi and S. Sahmani, "Thermal effect on axial buckling behavior of multi-walled carbon nanotubes based on nonlocal shell model," *Physica E*, vol. 44, p. 373-378, 2011.
- [53] B. Safaei, P. Naseradinmousavi and A. Rahmani, "Development of an accurate molecular mechanics model for buckling behavior of multi-walled carbon nanotubes under axial compression," *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 65, p. 43-60, 2016.
- [54] W. Flügge, *Stress in Shells*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- [55] [Online]. Available: <http://www.cmsm.iis.u-tokyo.ac.jp/software.html>.
- [56] [Online]. Available: <https://www.dftbplus.org/>.
- [57] H. Shima, S. Ghosh, M. Arroyo, K. Iiboshi and M. Sato, "Thin-shell theory based analysis of

- radially pressurized multiwall carbon nanotubes," *Computational Materials Science*, vol. 52, pp. 90-94, 2012.
- [58] Y. Umeno, Y. Kinoshita and T. Kitamura, "DFT simulation of ideal shear deformation of SiC polytypes," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 15, pp. 27-37, 2006.
- [59] M. Skowronski and S. Ha, "Degradation of hexagonal silicon-carbide-based bipolar devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 99 011101, 2006.
- [60] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems," *Physical Review B*, vol. 39, no. 8, pp. 5566-5568, 1989.
- [61] T. Y. Kim, S. S. Han and H. M. Lee, "Nanomechanical Behavior of -SiC Nanowire in Tension : Molecular Dynamics Simulations," *Materials Transactions*, vol. 45, no. 5, pp. 1442-1449, 2004.
- [62] H. Tsuzuki, J. P. Rino and P. S. Branicio, "Dynamic behaviour of silicon carbide nanowires under high and extreme strain rates: a molecular dynamics study," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 5 055405, 2011.
- [63] 吉野泰成, "SiC の変形および破壊の素過程に関する分子動力学法および原子構造不安定モード解析," 修士論文.
- [64] [Online]. Available: <https://lammps.sandia.gov/>.
- [65] R. Jones, "Ferroelectric nonvolatile memories for embedded applications," *Proceedings of the IEEE 1998 Custom Integrated Circuits Conference*, pp. 431-438, 1998.
- [66] K. Yamakawa, K. Imai, O. Arisumi, T. Arikado, M. Yoshioka, T. Owada and K. Okumura, "Novel Pb(Ti, Zr)O₃(PZT) crystallization technique using flash lamp for ferroelectric RAM (FeRAM) embedded LSIs and one transistor type FeRAM devices," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 41, no. 4 B, pp. 2630-2634, 2002.
- [67] G. Sági-Szabó, R. E. Cohen and H. Krakauer, "First-Principles Study of Piezoelectricity in PbTiO₃," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 19, pp. 4321-4324, 1998.
- [68] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, "Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites : an ab initio HF / DFT study," *Computational Materials Science*, vol. 29, pp. 165-178, 2004.
- [69] M. G. Stachiotti and M. Sepiarsky, "Nanoscale toroidal ferroelectricity in PbTiO₃," *Ferroelectrics*, vol. 427, no. 1, pp. 41-51, 2012.
- [70] M. C. Hsu, I. C. Leu, Y. M. Sun and M. H. Hon, "Template synthesis and characterization of PbTiO₃ nanowire arrays from aqueous solution," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, no. 5, pp. 1421- 1425, 2006.
- [71] L. Liu, T. Ning, Y. Ren, Z. Sun, F. Wang, W. Zhou, S. Xie and L. Song, "Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of PbTiO₃nanotube arrays," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 149, no. 1, pp. 41-46, 2008.
- [72] T. Shimada, T. Xu, Y. Uratani, J. Wang and T. Kitamura, "Unusual Multiferroic Phase Transitions in PbTiO₃ Nanowires," *Nano Letters*, vol. 16, no. 11, pp. 6774-6779, 2016.
- [73] X. Fu, I. I. Naumov and H. Fu, "Collective dipole behavior and unusual morphotropic phase boundary in ferroelectric Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ nanowires," *Nano Letters*, vol. 13, pp. 491-496, 2013.
- [74] Z. Gui, L. W. Wang and L. Bellaiche, "Electronic properties of electrical vortices in ferroelectric nanocomposites from large-scale ab initio computations," *Nano Letters*, vol. 15, pp. 3224-3229, 2015.

- [75] R. Azimirad, A. H. Bayani , S. Safa, “The effect of concentration of H₂ physisorption on the current-voltage characteristic of armchair BN nanotubes in CNT-BNNT-CNT set,” *Pramana - Journal of Physics*, 87: 46, 2016.

研究業績

(1) 投稿論文

1. M. Sato, H. Shima, M. Sato and Y. Umeno, "Axial buckling behavior of single-walled carbon nanotubes: Atomistic structural instability analysis", *Physica E* 103 (2018) pp. 130-142
2. Y. Umeno, Masanobu Sato, and H. Shima, "Axial compression induced tuning of the electronic energy band gap of carbon nanotubes" in preparation.

(2) 査読あり国際学会論文

1. M. Sato and Y. Umeno, "Atomistic model analysis of deformation of carbon nanotubes under axial compression", AEP2016: 13th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications, Hiroshima University, Hiroshima, Japan, 2016.12.04-08, *Key Engineering Materials* 725 (2016), pp. 451-455.
2. Y. Umeno, M. Sato, H. Shima and M. Sato, "Atomistic modeling analysis of buckling behavior of compressed carbon nanotubes". (MSMF8-ISAM4, 2016.06.27-29, Brno, Czech Republic, *Solid State Phenomena* 258 (2016), pp. 61-64)

(3) 学会での発表 (国内)

1. 佐藤誠修, 久保淳, 梅野宜崇, 「圧縮荷重を受ける多層ナノチューブ座屈の分子動力学シミュレーション」, 第20回分子動力学シンポジウム, 山形大学, 2015年5月22日 (ポスター発表)
2. 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 ASI 解析」, 日本機械学会第28回計算力学講演会, 横浜国立大学, 2015年10月10日~12日
3. 佐藤誠修, 久保淳, 梅野宜崇, 「軸方向圧縮荷重によるカーボンナノチューブ座屈の分子動力学計算と ASI 解析」, 第21回分子動力学シンポジウム, 富山大学, 2016年5月27日 (ポスター発表)
4. 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 ASI 解析」, 第21回計算工学講演会, 朱鷺メッセ (新潟), 2016年5月31日~6月2日
5. 佐藤誠修, 久保淳, 吉野泰成, 梅野宜崇, 「SiC の転位移動と破壊現象に対する分子動力学計算と ASI 解析」, 第22回分子動力学シンポジウム, 名城大学, 2017年5月26日

6. 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」, 第 22 回計算工学講演会, ソニックシティー (さいたま市大宮), 2017 年 5 月 31 日~6 月 2 日
7. 佐藤誠修, Wu CHANG, 梅野宜崇, 「Dipole potential を用いた PbTiO₃ ナノワイヤの分極構造変化に関する分子動力学解析」, 第 3 回マルチスケール材料力学シンポジウム, 高知工科大学永国寺キャンパス, 2018 年 5 月 25 日

その他研究の一部を担当した論文

(4) 学会での発表 (国際学会)

1. Y. Umeno, M. Sato, H. Shima and M. Sato, "Atomistic modeling of buckling behavior of pressurized carbon nanotubes", EMN (Energy Materials Nanotechnology) Meeting on Carbon Nanostructures, Double Tree by Hilton Alana-Waikiki Beach, Hawaii, USA, 2016.03.27-31.
2. Y. Umeno, M. Sato, H. Shima and M. Sato, "Computational analysis of buckling mechanism and multiphysics of CNTs under axial compression", EMN (Energy Materials and Nanotechnology) Meeting on Carbon Nanostructures, Radisson Resort Celebration, Orland, FL, USA, 2017.02.19-23.
3. Y. Umeno, M. Sato, H. Shima and M. Sato, "Atomistic modeling analysis of structural instability of carbon nanotubes under pressure", SES 2017 Boston: 54th Annual Technical Meeting of Society of Engineering Science, ASME-AMD Joint Conference, Northeastern University, Boston, MA, USA, 2017.07.25-28.
4. Y. Umeno, M. Sato and A. Kubo, "Atomistic modeling of multiphysics in nanostructures", ACE-X2018: The 12th International Conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting, Amsterdam, The Netherlands, 2018.7.1-5.

(5) 学会での発表 (国内)

1. 吉野泰成, 佐藤誠修, 久保淳, 梅野宜崇, 「有限温度下の SiC の変形と破壊に関する分子動力学シミュレーション」, 第 21 回分子動力学シンポジウム, 富山大学, 2016 年 5 月 27 日 (ポスター発表)

謝辞

本論文は、筆者が東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の博士課程に在籍中の研究成果をまとめたものです。

同専攻の梅野宜崇准教授には指導教官として本研究の実施にあたって終始、ご指導・ご鞭撻を賜りました。修士課程を含めて5年間、先生にはご負担ばかりかけておりましたが、それでも熱心に私を導いていただきました。本論文が完成したのも、ひとえに先生のご助力あってのものであります。心より厚く御礼申し上げます。

また、東京大学大学院工学系研究科の枝川圭一教授、佐藤文俊教授、柳本潤教授、吉川暢宏教授（五十音順）には、お忙しい中、本論文の審査をお引き受けいただきました。私の拙い発表に対し真摯に耳を傾けてくださり、また、ご助言・ご指導をいただきました。心より感謝申し上げます。

本研究は、多くの方々のご協力なしではできませんでした。山梨大学大学院総合研究部生命環境学域の島弘幸准教授には、CNTの電子状態についての知見をご教授いただきました。北海道大学大学院工学研究院北方圏環境政策工学部門の佐藤太裕准教授には、連続体シェル理論についてご教授いただきました。ここに感謝の意を表します。

梅野研究室の久保淳特任助教、吉野泰成くん（当時、修士課程）と Wu Chang くん（当時、修士課程）には、本研究の一部にご協力をいただきました。また、河合江美特任研究員、土田茂宏技術専門員には、研究を進めるうえで様々なご支援をいただきました。誠にありがとうございました。

研究室の先輩や後輩、豊田工業大学機械システム分野固体力学研究室の椎原良典准教授、東京大学生産技術研究所の土屋研究室の皆様をはじめ多くの方々との出会いが、私の5年間の研究生活を有意義なものとし、それがまた、研究を進めていくうえでの原動力にもなりました。この場を借りて感謝の意を表します。

最後に、今日に至るまで、ありとあらゆる面で私を支えてくれた両親に感謝申し上げます。

本研究の一部は JSPS 科研費 JP15H03888 の助成を受けたものです。