

柔軟構造体・複雑構造体の変形解析のための 分子動力学シミュレーション

中 谷 彰 宏*・中 谷 敬 子**・下 川 智 嗣***

ABSTRACT Molecular dynamics method has two essential features. First, it is based on the formulation involving the finite deformation framework, and it is applicable to flexible structures of which the geometrical nonlinearity is remarkable. Secondly, it adopts the precise explicit time integration and it can overcome strong history dependent properties. Owing to the former feature, it is advantageous for the deformation analysis of flexible structures. The latter feature is useful for the deformation analysis of complex structures. From the viewpoint of such deformable body analysis, we review our molecular dynamics studies: instability of follower force, surface-surface interaction in patterned self-assembled monolayers, and deformation of nanocrystalline metal. Finally, the atomistic simulations are compared with the model of continuum mechanics and the role of each model is discussed.

1. はじめに

分子動力学(Molecular Dynamics; MD)法では, 一般に考察する系に含まれる全ての分子・原子の配置の汎関数として系全体のポテンシャルエネルギーを表現し, 配置の変化を引き起こす駆動力を, それに対応する熱力学的力, すなわち, ポテンシャルエネルギーのこう配として評価する. 例えば, 材料を内部自由度のない質量 m の N 個の原子の集合体の系としてモデル化すると, 系のポテンシャルエネルギー Φ は, 原子座標 $\mathbf{q} = (q^1, q^2, \dots, q^N)$ の関数であり, 個々の原子の座標成分の変化に関連する力 $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ は, Φ のこう配によって評価される. この例に対する MD 解析では, $\mathbf{q}$ に対する初期条件が与えられた初期値問題に対して, 運動方程式,

$$m \frac{d^2 \mathbf{q}}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{q}) = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{q}} \quad (1)$$

を数値的に時間積分することにより, 原子の座標 $\mathbf{q}$ の時間発展を Lagrange 的な描像で追跡する.

MD 法は, 本来, ミクロな現象を理解し, 統計力学を駆使してマクロ特性の評価に結びつける方法と位置

づけることができるが, ここでは, 変形や力学特性の評価を目的とする変形構造体の力学解析手法としての MD 法に応用について考える. そのような視点で捉えると, MD 法には2つの大きな特長があるように思われる. 第一は, MD 法では単純な定式化ながらも最初から本質的に有限変形を扱う定式化になっており, 幾何学的非線形が顕著な問題の構造解析を簡単に実施できること, 第二は, 時間発展を陽に扱うので, 強い材料非線形性・履歴依存性を示す材料であっても簡単に構造解析が実施できることである. 例えば, 仮に原子構造を連続体の代表点として捉えた場合に変位が多価関数になるような複雑な変形が生じるような問題も容易に取り扱うことができる.

本稿では, 前者を柔軟構造体の変形解析, 後者を複雑構造体の変形解析と呼ぶことにし, 分子動力学法の適用について考える. 本質的に, このような定義は, 観察する空間的・時間的スケールに依存するものであり, また, 高分子の分子鎖の回転による二面角の変化過程を考えればわかるように一般には両者を単純に分けて考えることができない場合もあることを注意しておく.

2. 柔軟構造体の変形解析

2.1 エラスティカ問題

上述の定義に従えば, エラスティカ問題は柔軟構造体の解析例の一つである. この問題は, 単純な構成式(例えば, 第2 Piola-Kirchhoff 応力と Green のひずみの

Deformation Analysis of Flexible Structure and Complex Structure by Molecular Dynamics. By Akihiro Nakatani (Osaka University), Keiko Nakatani (Osaka Prefectural College of Technology) and Tomotsugu Shimokawa (Kanazawa University).

* 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻

** 大阪府立工業高等専門学校総合工学システム学科

*** 金沢大学大学院自然科学研究科システム創成科学専攻

間に線形関係)を仮定し、端点の条件を与えた時の、弾性線の形状を決定する問題であり、微小ひずみだが有限変位であるという幾何学的非線形問題の典型である(図1(a),(b)参照)。問題自身は古典的だが、長い線の端点だけで構造の変形をコントロールする技術は、カーボンナノチューブのマニピュレーション²⁾などナノテクノロジー分野でも重要な問題の一つであると考えられる。この弾性線の問題において、古典的にはひずみエネルギーは曲率の関数で表現されるが、軸線上の物体点に適切な原子構造を仮定すると局所的な原子の相対位置の関数で表現することができる。次節では、これとよく似た例として、トラス構造でできた柱の大たわみ問題について示す。

2.2 非保存力を受ける柱の問題³⁾

トラス構造(部材が軸力のみを受け、結合部で回転が自由な骨組構造)では、構造全体のひずみエネルギーは、単軸荷重をうける個々の部材のひずみエネルギーの総和で与えられる。部材の両端の節点を原子と対比して考えると、トラスの変形解析と、原子間相互作用に二体ポテンシャルを仮定した原子モデルの構造解析との間でアナロジーが成立する。このような着想に基づき、MD法のトラス構造解析への適用について考える。

同様の問題は有限要素法などの手法でも解析可能であるが、MD法の周辺では、コンピュータの発展とともに、並列計算などにより大自由度の問題が扱えるノウハウが蓄積されてきていることに加えて、相空間の面積保存性とシンプレクティック(Symplectic)性を兼ね備えた、力学系の運動方程式を解く数値解法として特化した数値積分演算子(Numerical Integrator)に対する理論的な意味付けが進み、様々な安定なスキームが考案され発展している。このような背景のもとミクロシミュレーション分野で培われたノウハウが、マクロ構造解析に効率の良いシミュレーション手法として転化

できる可能性がある。

解析例として、従動力を受ける柱、Beckの柱の問題を考える。このような問題では、ある条件下でフラッターと呼ばれる振動型不安定挙動が現れることが知られている。図2は、解析モデルを示している(図は実際にフラッターを生じた時の解析結果のスナップショットである)。

図2の構造は、図3(a)に示す一端固定で自由端に従動力を受ける理想化された問題の具体例とみなすことができる。図3(b)は、MD解析の結果得られた荷重 $P = 18\text{kN}$ 、減衰係数 $\gamma = 10\text{kg/s}$ の場合のフラッターの様子を一定シンクロのストロボ撮影風に表示したものである。図3(c)に示すように一定振幅で振動している様子がわかる。この時の振動モードは柱の無負荷時の固有振動数とは異なっている。図3(d)は、MD解析の結果得られた荷重作用点の変位と時間の関係から、周波数解析を行なって得た従動力と固有振動数の関係を示している。 $P < 10\text{kN}$ の領域では、2つの固有振動の重ね合わせで表現されていたが、荷重を増加させてゆくと $P = 10\text{kN}$ 近傍でこれらの区別ができなくなり、一つの振動数のフラッター現象へと移行する。このような接線従動力に対しては、Beckにより、フラッターに対する臨界荷重が、

$$P_* = 20.05093 \frac{EI}{l^2} \quad (2)$$

で与えられている。ここで考えている構造は、長さ $l = 10\text{m}$ の等価曲げ剛性は、 $EI = 4.7501 \times 10^4 \text{Nm}^2$ であり、 $P_* = 9.52\text{kN}$ となり、フラッターに移行した荷重値は理論値と良く一致することがわかる。

図3(d),(f)は荷重作用点の描く軌跡を床面に投影した図である。初期に一定面内で振動が起こっていたものが、微小な擾乱によってある条件下では時間とともに面外振動に移行する。このような3次元的な運動に

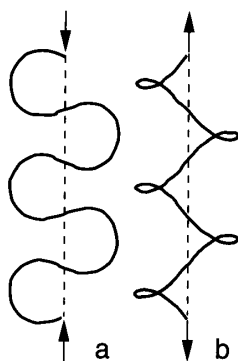


図1 エラスティカ問題。(a),(b)は模式図¹⁾

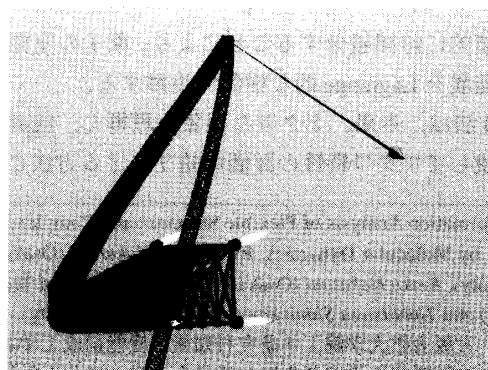


図2 ロケット推力を受けるトラス構造のフラッター

についてはこれまでほとんど議論されていないが、ここで示したようなMD法を用いたシミュレーションが新しい問題を提起する可能性がある。

2.3 自己組織化単分子膜の摺動特性の検討⁴⁾

長鎖アルキル化合物と固体を反応させると自発的に

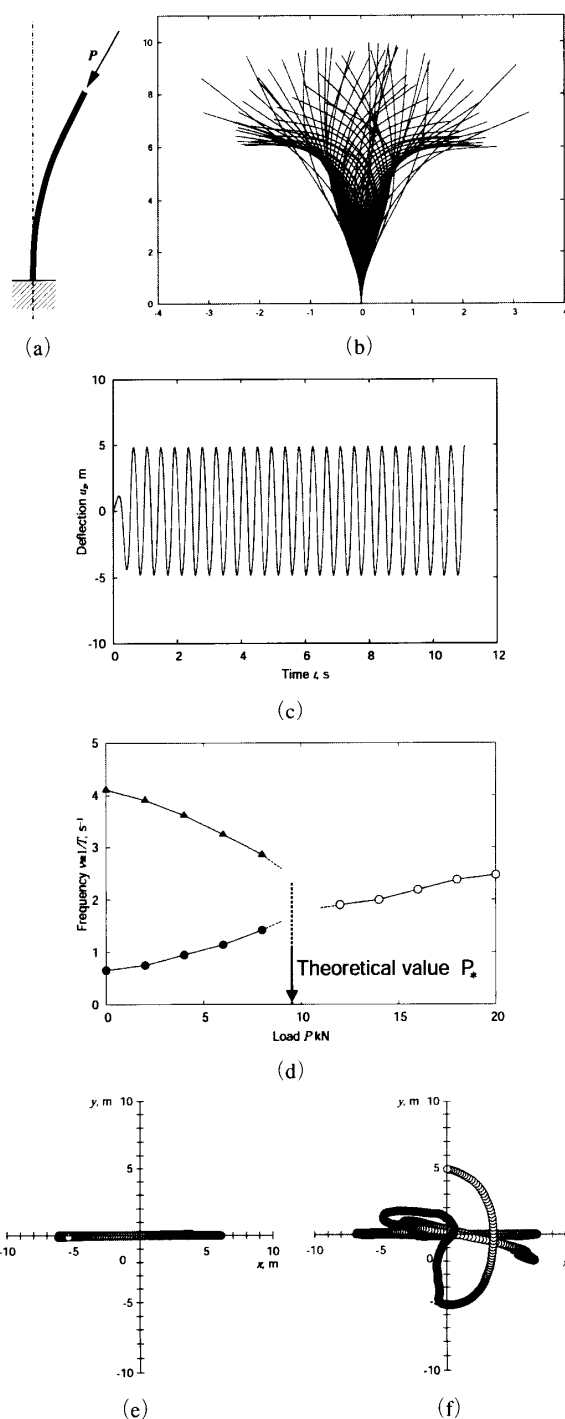


図3 接線従動力を受ける Beck の柱の問題。(a)モデル模式図、(b)変形形態のスナップショット、(c)荷重作用点の変位と時刻の関係、(d)荷重と固有振動数の関係、(e)変形初期の面内振動、(f)面外振動への移行

高い配向性を持つ分子膜が形成される。この自己組織化の過程で形成された膜は、自己組織化単分子膜(Self Assembled Monolayer; SAM)と呼ばれる。様々な種類のSAMが発見されているが、なかでも水素末端のシリコン表面上に規則正しく配列されたアルキル単層膜の共有結合膜は、バイオセンサーや半導体テクノロジーへの応用を始めとする幅広い応用の可能性から注目を集めている。一方、その力学的機能に注目した利用法としてマイクロマシン・ナノマシン(MEMS, NEMS)の摩耗、接着、摩擦を減少させるコーティング層としての役割が考えられ、様々な研究が行なわれている^{5,6)}。

図4は、SAMの模式図とコーティングの概念を示している。このような系の特性を知るための手がかりとして、SAMを表面に有する2つの基板を押しつけて相対的に摺動させる際の構造変化と摺動特性を評価する。

SAMの生成パターンを制御して表面にできるポテンシャル場の周期性を制御することができれば、このような摺動特性を制御することができると考えられる。すなわち、図5(a)のように上下同じパターンでミスフィットのないものを摺動させると、ポテンシャルの山と谷を乗り越える際の力の変化が大きくなりスティックスリップのような挙動が現れるのに対して、図5(b)のように上下面でミスフィットを作ることにより、Frenkel-Kontorova型のポテンシャルが作られ、結

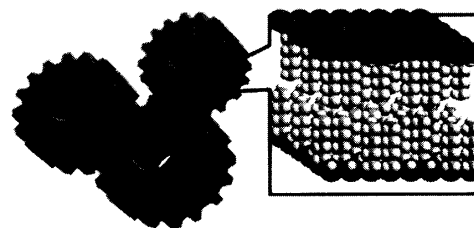


図4 自己組織化単分子膜によるコーティングの概念

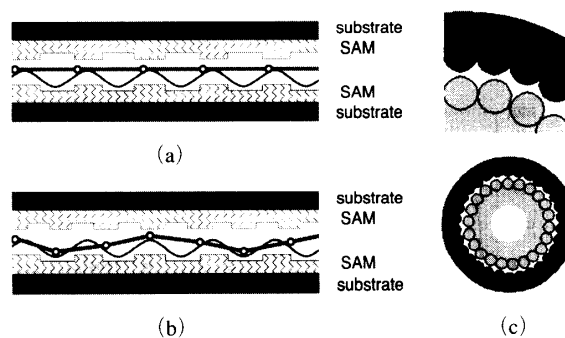


図5 ミスフィットによる鞍点の導入。(a),(b)はミスフィットがない場合とある場合に作られるポテンシャル場の模式図、(c)はミスフィットを応用した Van der Waals ペアリング

果的により小さな力で運動が可能とするメカニズムを考えることができると予想される。これは、格子すべりにおける転位の役割と似ており、実際、図5(c)のようなミスフィットを応用したVan der Waalsベアリングも研究されている。

ここでは、Au(111)基板上的SAMと、Si(111)基板上的SAMとの相互作用について考える。Au(111)面とSi(111)面では、格子定数の違いから上述のミスフィットが現れる。加えて、Au(111)面では結晶学的に等価なサイトすべてに均質にSAMが形成されるが、Si(111)面では、最もエネルギー的に安定な結合状態は50%のシリコンが共有結合をしている状態であり、異方性があることが分っている⁷⁾。

解析は分子動力学法を用いて行なう。基板は剛体とし、SAM内の高分子連鎖構造の全ポテンシャルエネルギーは、結合相互作用ポテンシャルと非結合相互作用ポテンシャルの和で表現されると仮定する。結合相互作用ポテンシャルは、結合力による項、結合角の曲による項、二平面のねじれの項の全ての組み合わせの総和で表現されると仮定し、経験的に表わされているMM3パラメーター⁸⁾を用いる。一方、非結合相互作用として、6-12 Lennard-Jonesポテンシャルで表されるVan der Waals(VdW)ポテンシャルを考える。ここでは、結合相互作用に関係する原子どうしでは、非結合相互作用はないものとする。この研究の解析において

はcut-off値は9Åとし、Switching関数を8.1Åから導入して、徐々にVdW力を減少させていくこととする。これらのポテンシャルに加えて、基板からの影響を考慮したポテンシャルを用いる。

解析は、第一段階で上面を下面に近づけるz方向にhだけ接近させ、第二段階で8psの分子の構造最適化を行ない、第三段階で下面を固定しておいたまま、上面を100m/sで動かして摺動特性を計測する。摺動特性の方向依存性について検討するために、第三段階での上面をすべらせる方向を面内で $\theta = 0, 30, 90^\circ$ と変化させる。

図6と図7は、それぞれAu基板どうし、Si基板とAu基板の摺動時の応力と相対すべり量の関係を示している。ここで応力は変位を拘束している原子にはたらく力を実効面積で除した値で評価している。Au基板どうしのミスフィットがない場合、SAMを構成する分子鎖の間隔に対応する周期運動が現れる。一方、AuとSi基板を摺動させた場合には、緩和が急速に起こり、応力変化はほぼ一定になり、Au基板どうしに比べて応力変動量も小さいことがわかる。

3. 複雑構造体の変形解析

3.1 構成式の選択のスケール依存性

構成関係式は、材料に固有な応答特性を表現するために、運動学的(幾何学的)量と力学的量を関係づける。

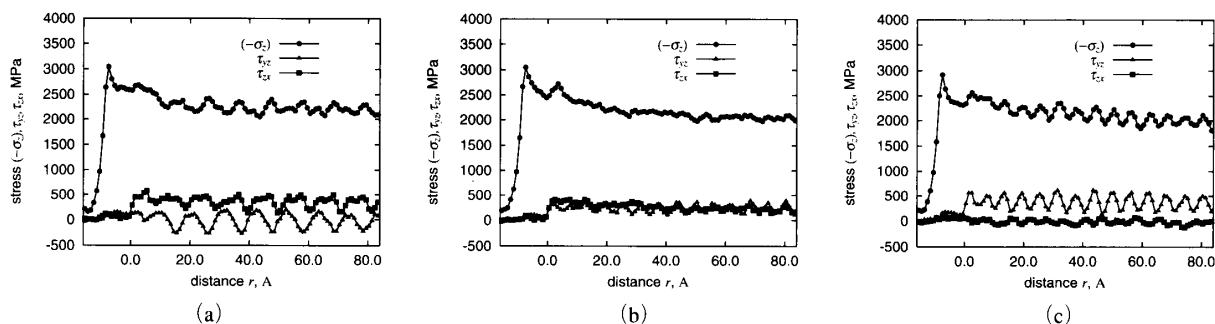


図6 応力とせん断変位の関係(Au 基板どうしの摺動) (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 30^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$

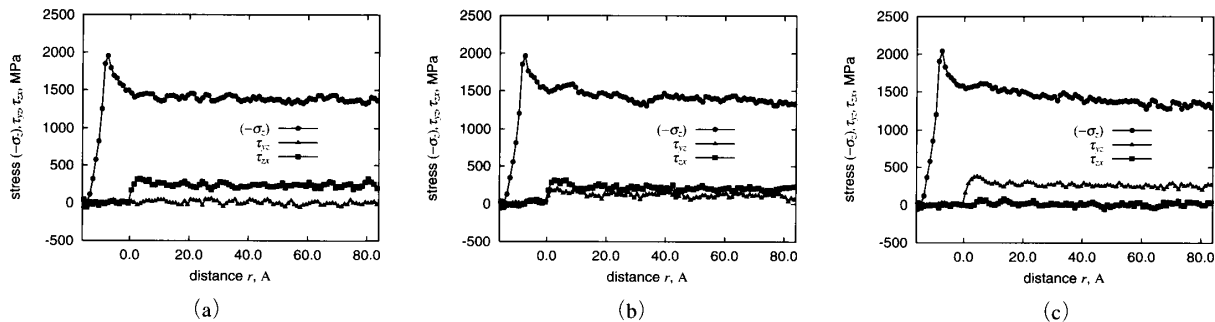


図7 応力とせん断変位の関係(Si 基板と Au 基板の摺動) (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 30^\circ$, (c) $\theta = 90^\circ$

いわば、自由エネルギー表現に相当する。決定の原理、局所作用の原理、客観性の原理など、構成式が満たすべき前提には様々な仮説が設けられる。

塑性変形は、微視的にみれば結晶のすべり、双晶変形、拡散過程といった著しい不均一変形をともなっているにもかかわらず、多くの塑性理論では、物体点の近傍に位置する点の運動が十分になめらかで、物体点の運動と変形こう配の履歴によって特徴づけられるとする仮定、すなわち、単純体(simple material)の仮定が用いられている。これらの不均一変形を微視的に見れば、一般に、カオティックであり単純体の仮定は成立しえないから、この仮定が持ちこまれた構成式を用いる限り、これらの微視的不均一変形を力学の問題として陽に扱うことは難しい。ところが、MD法では、原子の結合の切断と再構築が自然な形でモデル化されるため、微視的な変形メカニズムを調べる道具として簡単に用いることができる。次節では、このような問題への応用としてナノ多結晶の塑性変形について述べる。

3.2 アルミニウムナノ多結晶体の変形⁹⁾

アルミニウムナノ結晶体の変形解析の例を示す。原子間相互作用としてMishinらの原子埋め込み法¹⁰⁾を用い、2次元的に結晶粒を配置したモデルに対して行なう。平均結晶粒径は約5nmであり、8個の結晶粒を1unitとしてこのユニットを12×12配置するため1152個の結晶粒から構成される(約170万原子)。モデルの寸法は1.1×120×207nmであり、全方向に周期境界条件を適用する。500fsごとに0.0004の引張ひずみを与えることで、引張変形解析を実行する。後の解析結果はこの引張ひずみの公称値で変形の程度を表すものとする。なお、変形は平面ひずみ条件を仮定し、試験片の横方向の収縮は一樣とし法線応力成分を零になるようにセル長を制御する。解析温度は100K、300K、500Kの一定条件で行なう。fcc、hcpと欠陥構造は第一隣接原子の幾何学的な情報を用いてCNAアルゴリズム¹¹⁾

で分類する。

図8(a)に $\varepsilon=0.12$ における原子構造を示し、図8(b)に粒Aの結晶方位の変化、図8(c)にひずみ0.00から0.12における相当ひずみ、図8(d)にひずみ0.00から0.12における変位こう配の反対称成分 ω_{yz} を絶対値で示す。図8(a)の粒Cと粒Dの縞模様のずれや、図8(c)の相当ひずみがこの領域に大きな値を示していることから、粒界すべりが生じていることが確認できる。図8(a)の粒内の縞模様の変化より、粒界すべりと同時に、粒界会合部の幾何学的なミスフィットを緩和するメカニズムとして、粒Aは反時計回り、粒B、B'は、時計回りに回転していることが確認できる。このとき、図8(c)の粒内A、Bに大きな相当ひずみが存在しないこと、図8(d)の $|\omega_{yz}|$ が粒内で大きいことから、粒内の結晶すべりを伴わない粒回転であることが理解できる。

図8(e)にGutkinらによって提案されている粒界すべりによる粒回転メカニズムの概略図を示す¹²⁾。せん断変形を受けるとき左側の粒界から粒界すべりが生じるとする。このとき粒界内のバーガースベクトルは、粒界面に平行である。この粒界すべりによるバーガースベクトルが三重点で粒界面に垂直方向のバーガースベクトルに分解され、その後、粒界面に沿った転位が上昇運動を行ない(ここでは回位対と見なすことができる)、再び三重点で合成され、粒界面に平行なバーガースベクトル成分を持つ転位となり、粒界すべりを生じる。そのとき、中央の粒と上下に隣接する粒間にずれは生じず、それぞれ反対方向に粒回転する。Gutkinらのメカニズムは、MD計算により得られた図8(a)に示す変形を良く説明している。三重点間の距離が短いナノ結晶においては、粒界すべりにより生じるミスフィットをアコモデーションするメカニズムとして粒界内の転位上昇を伴う粒の回転が考えられる。

図9にひずみ0.12における、各結晶粒の重心が均質変形した場所(黒丸)と実際に塑性変形した場所からの

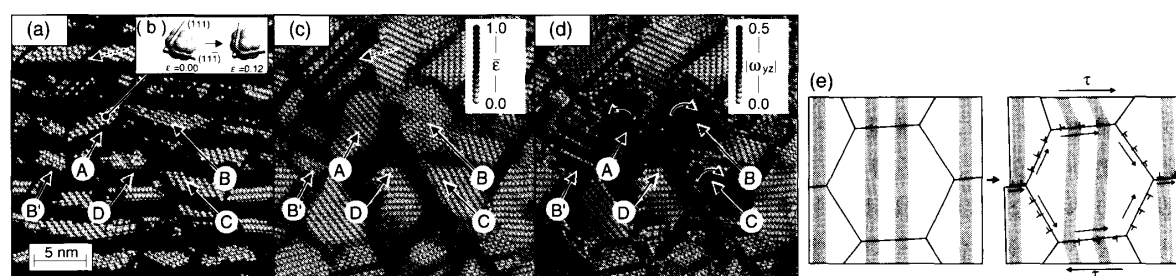


図8 粒径5nmのAlナノ結晶の変形(ひずみ $\varepsilon=0.12$)。 (a)原子配置, (b)結晶粒Aの配向($\varepsilon=0.00$ and 0.12)、 (c)相当ひずみの分布($\bar{\varepsilon}=0.00$ から 0.12 まで)、 (d)変位こう配の反対称成分の分布 $|\omega_{yz}|$ ($\varepsilon=0.00$ から 0.12 まで)、 (e)粒界すべりと結晶粒の回転¹²⁾。

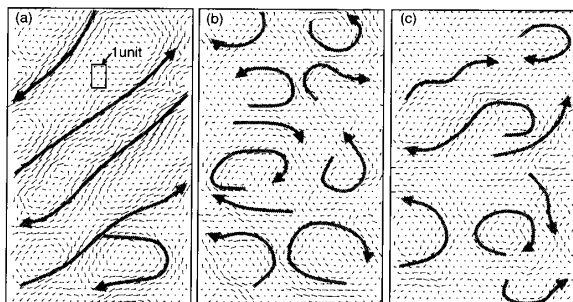


図9 結晶粒の重心の運動として見た変形パターン(初期から, $\varepsilon = 0.12$ まで). (a) 100K, (b) 300K, (c) 500K.

ずれを示す。ずれは実際の値を4倍に拡大している。四角で示している領域が1unitの領域である。図9より同じ構造をしたunitの周期的な構造にも関わらず、長距離に及ぶ粒集団挙動が確認できる。また、温度が高くなる程、矢印で示した変形パターンの規則性がなくなっていることが確認できる。このような粒集団挙動は、原子構造レベルの粒界すべり・移動・拡散よりもマクロなメソスケール現象であり、その発生機構やマクロ特性への影響についての研究はまだスタートしたばかりである。

4. おわりに

原子シミュレーションが、著者らの専門分野である材料力学分野で行なわれている解析とどのように関連するのかを考えながら、分子動力学法を複雑構造体・柔軟構造体の変形解析に用いるという観点から著者らの解析例を紹介してきた。ここで例を挙げた構造よりもっと柔軟なあるいは、複雑な構造の変形を取り扱った研究は数多あり、その多くは従来の変形理論ではアプローチすることが難しい問題である。このような問題に対して原子シミュレーションの果たす役割は大きいと期待される。

一方、MD法そのものは、本来、物理ベースのモデルに基づいており、連続体モデルベースのFEMのような偏微分方程式の数値解法といった一般性は期待できず、変形体を扱うといっても出発点は全く異なっている。しかしながら、例えば、等方弾性体を表現するための原子間ポテンシャルの開発⁽¹³⁾や、離散力学モデルの設計分野への応用⁽¹⁴⁾、原子間ポテンシャルの基づく連続体モデル⁽¹⁵⁾などの研究に共通して見られるように、原子モデルと連続体ベースの計算力学モデルとの関わりを考えることによって、共通点を見いだすことが可能になる。逆に構造の持つ離散性が性質に密接に結びつく場合の理解も深まると考えられる。

なおSAM摺動解析の結果の一部は、大阪大学大学院学生 神崎伸彦君によるものであることを記し謝意を表します。

参考文献

- 1) A.E.H. Love: A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, 4th Eds., Dover Edition (1946)
- 2) O. Lourie, D.M.Cox and H.D.Wagner: Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **81**-8, 1638 (1998)
- 3) 中谷敬子, 杉山吉彦: ロケット推力を受けるトラス構造物の振動特性の評価, 日本材料学会第9回分子動力学シンポジウム講演論文集, 9/12 (2004)
- 4) A. Nakatani, N. Kanzaki and H. Kitagawa: Molecular Dynamics Study of Anisotropic Friction-Properties on Interface between Patterned Self-Assembled Monolayers, Z.H.Yao, M.W.Yuan, W.X.Zhong eds., *Computational Mechanics*, Tsinghua University Press & Springer-Verlag (2004)
- 5) A. B. Sieval, A. B., B. van den Hout, H. Zuilhof and E. J. R. Sudhölter: Molecular Modeling of Alkyl Monolayers on the Si (111) Surface, *Langmuir*, **16**-7, 2987/2990 (2000)
- 6) S. Yuan, Z. Cai, L. Xiao, G. Xu and Y. Liu: Molecular Simulation of Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface, *Science in China*, **B**, **46**-2 165/175 (2003)
- 7) L. Zhang and S. Jiang: Molecular Simulation Study of Nanoscale Friction for Alkyl Monolayers on Si(111), *J.Chem.Phys.*, **117**-4, 1804/1811 (2002)
- 8) N. L. Allinger, Y. H. Yuh and J.-H. Lii: Molecular Mechanics, the MM3 Force Field for Hydrocarbons. I, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8551/8565 (1989)
- 9) T. Shimokawa, A. Nakatani and H. Kitagawa: Grain size dependence of the relationship between intergranular and intragranular deformation of nanocrystalline Al by molecular dynamics simulation, *Phys. Rev. B*, **71**, 224110(1/8) (2005)
- 10) Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos: Interatomic Potentials for Monoatomic Metals from Experimental Data and *ab initio* Calculations, *Phys. Rev. B*, **59**-5, 3393/3407 (1999)
- 11) J. D. Honeycutt and H. C. Andersen: Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4950/4963 (1987)
- 12) M. Yu Gutkin, I. A. Ovid'ko and N. V. Skiba: Crossover from Grain Boundary Sliding to Rotational Deformation in Nanocrystalline Materials *Acta Mater.*, **51**, 4059/4071 (2003)
- 13) R. Najafabadi and D. J. Srolovitz: Interatomic potentials for elastically isotropic crystals, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3**, 643/653 (1995)
- 14) J. Jansson and J.S.M. Vergeest: A discrete mechanics model for deformable bodies, *Comp.-Aided Design*, **34**, 913/928 (2002)
- 15) Y. Huang: Nanomechanics: A continuum theory based on the interatomic potential, Book of Abstract of IUTAM Symposium on Mechanical Behavior and Micro-mechanics of Nanostructured Materials, 27-30, June, 2005, Beijing, China.