

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：34303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21917

研究課題名（和文）大域的反応経路探索法の格子欠陥の運動挙動解析への適用と実時間問題への展開

研究課題名（英文）Application of Global Reaction Route Mapping Method to Migration-Behavior  
Analyses of Lattice Defects and Its Deployment to Real Time Scale Simulations

研究代表者

松本 龍介（Matsumoto, Ryosuke）

京都先端科学大学・工学部・准教授

研究者番号：80363414

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,600,000円

研究成果の概要（和文）：大域的反応経路探索法を並列計算機に実装し、結晶性材料に対する高速化のための種々の方法を導入した。そして、従来手法の適用が可能な空孔性欠陥の拡散挙動の解析に適用することで精度検証を行なった。その結果、与えられた初期構造から発生し得る構造変化が活性化エネルギーと共に自動的に網羅されることを示した。本手法は、格子欠陥の複雑な挙動を紐解く強力な手段になると言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属材料の力学特性は究極的にはミクロな欠陥の挙動に支配されているため、それらの欠陥の運動や相互作用の詳細を知ることは、部材の挙動予測や材料の高強度化において重要です。しかしながら、実際の時間スケールで複数の欠陥の複雑な相互作用を取り扱うことができる汎用的な計算手法が存在していません。本研究では、大域的反応経路探索法を結晶性の材料に適用し計算の効率化を行いました。そして、空孔性の欠陥が生じる構造変化とそれに必要な活性化エネルギーを、予備知識なしに網羅できることを示しました。本研究により、従来手法では解析が困難であった欠陥の複雑な運動を紐解く有力な手段が得られました。

研究成果の概要（英文）：The Global Reaction Route Mapping method was implemented to parallel computers, and some high speeding techniques for crystalline materials were introduced. We applied our method to the analyses of diffusion behavior of vacancy-type defects for which conventional methods are applicable, and then evaluated the accuracy of our method. It was shown that the possible structure changes from given initial structures are comprehensively listed up with associated activation energies. The method can be a powerful means to unravel the complicated behavior of lattice defects.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：格子欠陥 活性化エネルギー 材料力学 統計力学 原子シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

金属材料の力学特性は究極的には格子欠陥の挙動に支配されている。したがって、電子・原子レベルのシミュレーションは、材料強度学の分野で不可欠な研究手段の一つになっている。研究代表者は格子欠陥の運動挙動や、添加元素と格子欠陥の相互作用に関する解析を多数行なってきたが、実現象のタイムスケールで複数の格子欠陥の複雑な相互作用を取り扱う計算手法が存在しないことに問題を抱えてきた。例えば典型的な原子レベルのシミュレーション手法である分子動力学法で扱える時間スケールは現在でも精々 $\mu\text{s}$ のオーダーとなっている。従って、材料変形の解析を行う場合、ひずみ速度を非現実的な大きさ( $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ )に設定せざるを得ない。これによって、応力によって活性化エネルギーが急激に減少する熱活性化過程、すなわち活性化体積の大きい現象が優先的に生じてしまい、往々にして現実には生じない結果が得られる。また、各種の加速法や粗視化法が開発されているが、解析者のモデリングに極めて強く依存する手法ばかりであり、解析対象に応じて ad hoc 的な取り扱いが不可欠となっていた。

### 2. 研究の目的

格子欠陥の運動問題では、応力下で熱活性化過程の発生頻度に従って次々と活性化エネルギーを超えていく現象を取り扱う必要がある。カイネティックモンテカルロ(KMC)法は統計力学に立脚して長時間の現象を解析できる優れた手法であるが、発生し得る熱活性化過程のデータベースの作成に問題を抱えており応用が限られてきた。本研究では、データベースの作成において、大域的反応経路探索(GRRM; Global Reaction Route Mapping, 文献①)法の利用に着目した。GRRM法は化学分野で、分子の異性体間の遷移を解析するために開発されたものであり、理論的には膨大な数の初期探索方向に対して解析を行うことで、全ての熱活性化過程を網羅することができる。分子の構造変化と、金属中の格子欠陥の運動と相互作用は、複雑な熱活性化過程を超えて生じるという点で類似性がありながら、系に含まれる原子数や構造の対称性が大きく異なる。本研究では、GRRM法を並列計算機に実装し、結晶性材料に対する高速化のための種々の方法を導入することで、金属結晶において局所安定構造より発生し得る熱活性化過程を網羅する(図1)。

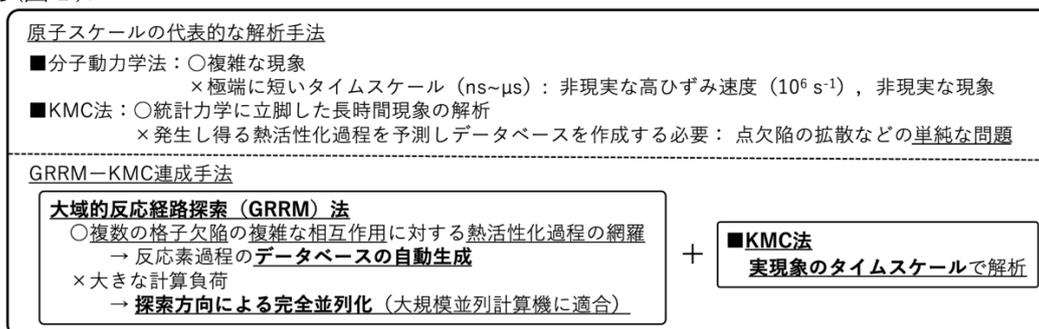


図1 種々のシミュレーション手法の問題点と本研究でのねらい

### 3. 研究の方法

金属中の格子欠陥の運動の活性化エネルギーを評価する際にはもっぱら NEB(Nudged Elastic Band)法(文献②)が用いられている。NEB法では始点となるエネルギー極小点と終点となる極小点を決めてポテンシャル曲面上に仮想的なゴムを張り、鞍点に滑らせるように移動することで、活性化エネルギーを評価する。NEB法は扱いが容易である反面、結果が初期条件、すなわち最初のゴムの張り方に強く依存するという欠点があり、大凡の反応経路が予測できるような単純な問題にしか適用できない。

本研究では、解析対象として、熱活性化過程の網羅が容易でNEB法の適用が可能な空孔と複空孔の拡散挙動の解析にGRRM法を適用することを通して、精度検証と解析の高速化を行う。

### 4. 研究成果

(1)周期境界条件などの金属結晶の解析に用いられている各種の手法をGRRM法に導入した。また、GRRM法では固有振動モードを基底として原子の変位を記述するが、本研究では大幅に自由度を削減するために、格子欠陥まわりの原子運動に強く寄与する基底に重みを与えて初期探索方向を決定するようにプログラムを開発した。また、個々の探索方向に対する計算をMPI(Message Passing Interface)を用いて並列処理するようにプログラムに変更を加えた。これにより、大規模並列計算機を用いた計算が可能となった。

(2)原子間ポテンシャルを単純なレナード・ジョーンズポテンシャルとして、原子数 $10^7$ からなる単空孔を含むfcc結晶中の空孔拡散経路解析を行なった。初期状態となる結晶構造を入力するだけで空孔拡散において最も重要な経路である空孔の第一近接原子が拡散する経路12個が解析され、開発したGRRM法プログラムで金属結晶の未知の最小エネルギー経路探索が可能である

ことを示唆した。

(3)原子間ポテンシャルをより実材料に近い鉄の EAM ポテンシャル(文献③)へと置き換え, bcc 鉄中の単空孔や複空孔の拡散経路解析を行った. 単空孔の拡散経路解析では第一近接原子が拡散する 8 経路が自動的に求められ, またその時の活性化エネルギーが NEB 法で求められたものと同じ値を示すことを確認した. 2 個の単空孔が結合した複空孔の拡散経路解析では, 異なる空孔配置間の構造変化, また複空孔から単空孔 2 個へと分離する際の活性化エネルギーを求め, 初期状態に関わらず経路を探索できることを示した(図 2). また, 複空孔が拡散する際の活性化エネルギーについて一般的に用いられる近似より小さなエネルギーで拡散できることを明らかにした.

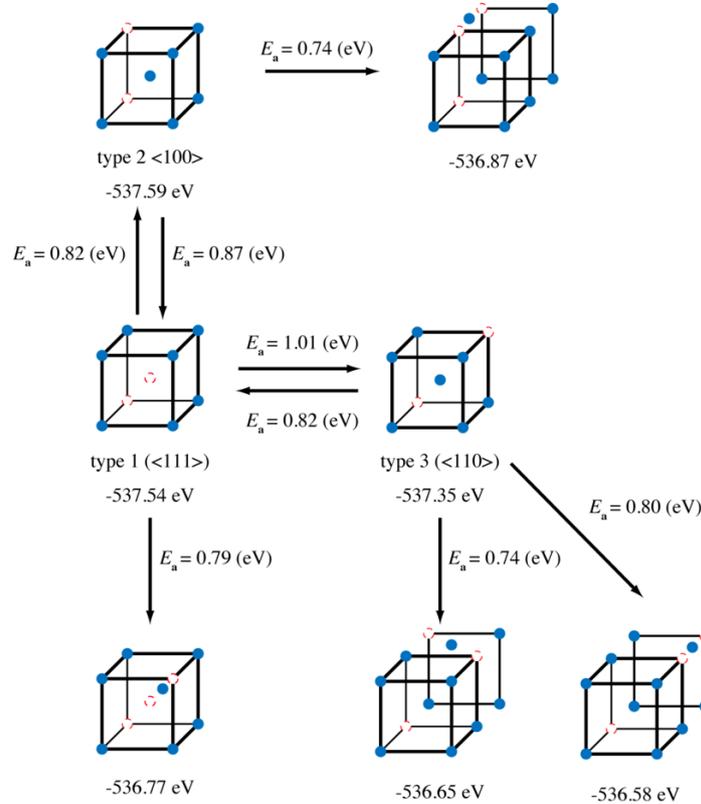


図 2 複空孔 (V2) の拡散挙動と活性化エネルギー

(4)鉄と水素の二元系に対応できるようにプログラムに改良を加えて, 空孔水素複合体の拡散挙動の解析を行った. 単空孔が水素を 2 個トラップした空孔水素複合体(V1H2)および複空孔が一つの水素原子をトラップした空孔水素複合体(V2H1)に関して, 再安定構造を起点として生じ得る配置変化と, 配置間の活性化エネルギーを評価することができた.

本研究では対象とする格子欠陥は空孔性の小規模なものにとどまったが, 同じ方法論により対象とする欠陥を空孔性のものから転位や空孔クラスターなど大型のものにしていくことで, 複雑な欠陥の相互作用現象を紐解く有力な手段になると言える.

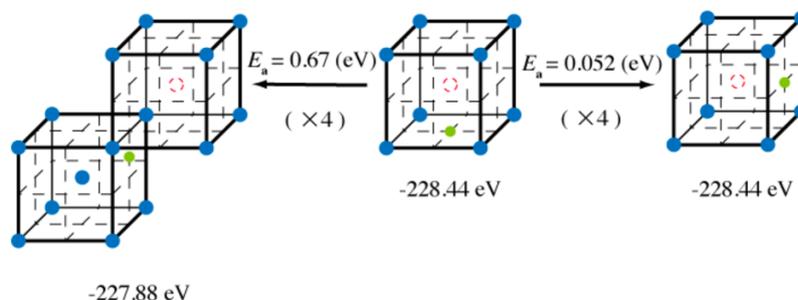


図 3 空孔水素複合体 (V1H1) における水素の拡散挙動と活性化エネルギー

<引用文献>

- ①S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, pp.3683-3701, (2013).
- ②G. Henkelman, H. Jónsson. J. Chem. Phys., 113, pp.9978-9985, (2000).
- ③M. Wen, X. Xu, S. Fukuyama, K. Yokogawa. J. Mater. Res., 16-12, pp.3496-3502, (2001).

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Nagase Shuki, Matsumoto Ryosuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Evaluation and Modeling of Anisotropic Stress Effect on Hydrogen Diffusion in Bcc Iron	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1265 ~ 1271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.Z-M2020823	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 NAGASE Shuki, MATSUMOTO Ryosuke	4. 巻 69
2. 論文標題 Evaluation and Modeling of Anisotropic Stress Effect on Hydrogen Diffusion in Bcc Iron	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6. 最初と最後の頁 119 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.69.119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagase Shuki, Matsumoto Ryosuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Volumetric Strain Dependence of Quantum Diffusion of Hydrogen in bcc Iron	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 1294 ~ 1299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-340	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本龍介
2. 発表標題 原子モデルに基づく水素脆化の素過程の検討 (Al中のポイド成長とFe中の転位運動)
3. 学会等名 軽金属学会「アルミニウム中の水素と材料物性研究会 第5回研究会」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Matsumoto, S. Nagase, S. Taketomi
2. 発表標題 Atomistic Study of Nonhydrostatic Stress Effects on the Hydrogen Diffusion in Fe
3. 学会等名 International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本龍介
2. 発表標題 純鉄における転位と水素，空孔および空孔水素複合体の相互作用に関する分子動力学解析
3. 学会等名 第2回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap <a href="https://researchmap.jp/read0115219">https://researchmap.jp/read0115219</a> 京都先端科学大学 教員紹介 <a href="https://www.kuas.ac.jp/edu-research/profile/ryosuke-matsumoto">https://www.kuas.ac.jp/edu-research/profile/ryosuke-matsumoto</a>
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------