

令和 6 年 5 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15013

研究課題名（和文）水素誘起材料劣化機構の包括的な動的過程解析

研究課題名（英文）Comprehensive Analysis of Hydrogen-Induced Material Degradation Mechanisms through Dynamic Calculations

研究代表者

清水 康司 (Shimizu, Koji)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：00838378

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算データをもとに作成した機械学習原子間ポテンシャルを用いて、水素による材料劣化機構を原子スケールから明らかにすることを目指したものである。具体的にはまず、アルミニウム中での水素拡散の予測精度を検証し、その後、水素の原子核の量子効果を考慮した動的計算を行った。さらに、比較的大規模な計算モデルを用いた分子動力学計算による引っ張り試験を実施し、アルミニウム中において水素が凝集することで材料破壊を促進するという結果を得た。さらに、アルミナ-アルミニウム系についても解析を進め、界面近傍における水素挙動について予備的な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素による材料劣化機構の理解は水素社会の実現に向けた重要な課題であり、材料中における水素の拡散や凝集、欠陥との相互作用等について原子レベルでの解析をより一層推し進める必要がある。本研究では、アルミニウム系材料に着目しそこでの水素の動的過程を調査するために、機械学習を用いた計算手法の開発と応用に取り組んだ。本計算手法を用いた多角的な水素挙動の解析によって、材料劣化につながる要因について様々な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to understand the mechanism of material degradation induced by hydrogen from atomic-scale using machine-learning interatomic potentials constructed using first-principles calculations based on density functional theory. Specifically, we accessed the accuracy of predicting hydrogen diffusion in aluminum and performed dynamical calculations considering the quantum effects of hydrogen nuclei. Furthermore, stress tests were conducted through molecular dynamics simulations using relatively large-scale computational models, revealing the hydrogen aggregation within aluminum which accelerates material fracture. Additionally, we conducted further analysis on the alumina-aluminum system, obtaining preliminary results on hydrogen behavior near interfaces.

研究分野：計算科学

キーワード：機械学習ポテンシャル 第一原理計算 水素脆化

1. 研究開始当初の背景

水素による材料劣化に関する研究は実験・理論ともに古くから盛んに行われてきた。しかし、劣化に直接関与するであろう材料中の水素拡散に関するデータのばらつきや、水素の測定自体の難しさから、劣化機構にはまだ不明な点が多い。他方、近年の実験技術の発展によって、水素添加による材料強度の変化や金属合金中の水素分布について、従来の理解とは異なる測定結果が報告されてきている。理論計算においては、材料中での水素の微視的な振る舞いを調べるために、第一原理計算を用いた研究がこれまで盛んに行われてきた。特に、アルミニウム材料に着目すると、空孔サイトにおいて水素が安定であることや粒界の凝集エネルギーが水素添加によって減少すること等が既に報告されている。しかし、このような原子レベル計算による材料中での細孔(ポア)の形成や成長過程、各種欠陥と水素の相互作用についての詳細な理解はまだ得られていない。また、最も軽い元素である水素の動的過程では、原子核の量子力学的効果が重要となる場合がある。例えば、 α -鉄中での水素拡散において顕著な量子トンネル効果が見出されている[1]が、水素脆化においてこのような量子効果がどの程度重要であるかは全く調べられていない。

2. 研究の目的

本研究ではまず、信頼性の高い理論計算によって、欠陥や粒界を含むモデルにおける水素の存在形態(原子位置・荷電状態等)を原子スケールから明らかにする。なお、ここではアルミニウム系材料を主に扱う。次に、材料劣化の初期過程から進行までについての動的過程による解析を行い、劣化機構において材料中に存在する水素が果たす役割についての包括的な理解を得ることを目指す。さらに、軽元素である水素の原子核の量子効果(非局在性やトンネル効果)が拡散現象や欠陥との相互作用に及ぼす影響についても解明することを目的とする。

3. 研究の方法

密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算は物性予測において信頼性の高い計算手法として広く用いられており、バルク材料中における空孔での水素の安定性やいくつかの粒界での凝集エネルギー等は調べられているが、計算コストが高いため取り扱うことのできる系には制限がある。そこで本研究では、DFT計算データを用いた機械学習によって作成した原子間ポテンシャルの方法(機械学習原子間ポテンシャル)を使用した。これにより、計算コストの低減と信頼性の維持の両立が期待できるため、水素による材料劣化機構の包括的な理解に向けた解析を実施した。なお、機械学習原子間ポテンシャルには、高次元ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)の方法[2]およびquadratic spectral neighbor analysis potential (qSNAP)の方法を使用した[3]。そして、動的過程の解析には著名な分子動力学(MD)計算ソフトウェアであるLAMMPSを使用し、NNP用を用いたMD計算には自作のインターフェースを使用した。

水素の原子核の量子力学的効果として、固体中における非局在性および量子トンネル効果がその動的過程に影響する可能性があると考えられ、これらの量子効果を含めて解析する計算手法として経路積分セントロイド分子動力学(PICMD)法がある。この方法は第一原理計算と組み合わせることもできるが、統計性を得るために多数のサンプリングが必要となるため、第一原理MD計算よりもさらに計算コストが高くなる。そこで本研究では、PICMD法と機械学習ポテンシャルを組み合わせることで、計算コストを低減した解析を実施した。

4. 研究成果

(1) 荷電欠陥を取り扱うことのできる NNP 手法の開発

水素環境下でのアルミニウム材料の劣化機構の解析において、酸化被膜であるアルミナの考慮が重要であり、その中で水素はプロトン(H^+)やヒドリド(H^-)のように異なる荷電状態で存在し得ることが知られている。そのため、本研究目的の達成のためには、荷電状態を考慮できる機械学習原子間ポテンシャル手法の開発が必要であり、そのような手法はこれまで存在しなかった。

そこで、水素は含んでいないが、荷電欠陥として多くの先行研究が存在する窒化ガリウム中の荷電窒素空孔を対象材料とした。DFT計算によって、多様な原子配置の構造に対してエネルギーと原子にはたらく力を算出した。また、窒素空孔の荷電状態として、中性、+1価、+2価、+3価を考慮した。構造情報を入力とする従来型のNNPでは、同一の入力に対して荷電状態毎に異なる出力(エネルギー)を予測することは困難であったため、入力に系の荷電状態の情報を追加するという簡便な改良を加えた。その結果、異なる荷電状態に対するエネルギーの予測精度を劇的に向上させることができた。また、欠陥生成エネルギーについても良好な精度で予測が可能であり、訓練データ構造のサンプリング方法の改善や荷電欠陥の補正エネルギーの考慮によってさらなる精度の向上につながるという知見を得た。さらに、荷電欠陥を含んだ構造についてのフォノンバンドについてもDFT計算をよく再現できることを示した[4]。

(2) アルミニウム中の水素拡散における量子力学的効果の検証

水素を含むバルクのアルミニウム系の多様な原子構造について DFT 計算を実施し、そこで得られたデータをもとに NNP を作成した。そして、NNP を用いた MD 計算によって水素の拡散挙動を解析し、先行研究での計算値を再現することを確認した。次に、NNP を用いた PICMD 計算を実施し、水素の原子核の量子力学的効果を考慮した拡散係数を算出したところ、低温時において古典 MD 計算よりも高い値が得られた(図1参照)。これは量子トンネル効果に起因するものであり、量子力学的効果を考慮した機械学習原子間ポテンシャルによる動的過程計算が可能であることを確かめることができた。

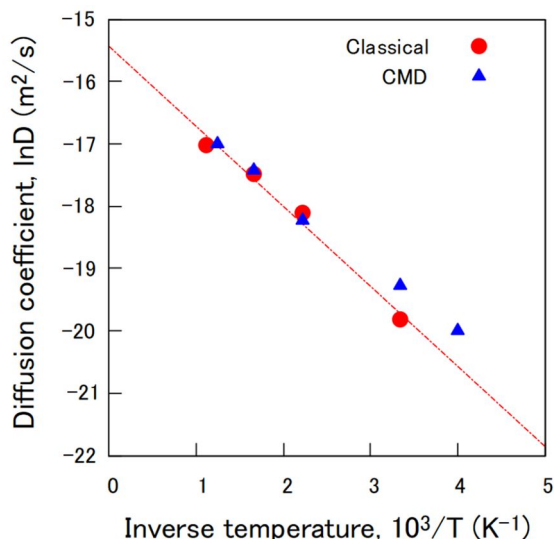


図1. NNP を用いた古典 MD および PICMD 計算で得られたアルミニウム中における水素の拡散係数のアレニウスプロット。

(3) 電場印加下におけるイオン移動挙動の解析手法の開発

材料中におけるイオン移動において、印加電場から受ける影響を調べることは重要である。そこで本研究では、密度汎関数摂動法 (DFPT) 計算で算出した各イオンのボルン有効電荷を予測するニューラルネットワーク (NN) モデルを開発した。そして、予測したボルン有効電荷と一様電場との積をイオンが印加電場から受ける外力とし、NNP と組み合わせることで電場印加下における動的過程計算手法とした。本手法の妥当性を検証するために、固体電解質材料であり既に多数の DFT 計算データを保有していたリン酸リチウムを対象材料として使用した。作成した NN モデルと NNP による電場下での MD 計算を行った結果、電場方向に沿ってリチウムイオンの移動が促進されるという物理的に妥当な結果を得ることができた。さらに、本計算手法をアモルファス構造のリン酸リチウムにも適用したところ、結晶に比べてはるかに電場の影響を受けやすいことが判明した[5]。

(4) 水素導入時のアルミニウム系材料の劣化機構に関する機械学習原子間ポテンシャル解析

大規模な計算モデル(数千~数万原子程度)での材料劣化機構の解析には、NNP よりも一般的に計算コストが低い qSNAP モデルを使用することが望ましいことが本研究課題での取り組みを通じて判明した。そこで、様々な欠陥と複数の水素原子を含む多様な原子配置の構造モデルに対する DFT 計算データを用いて qSNAP モデルを作成した。そして、アルミニウムの基本的な物性や水素の拡散障壁等について DFT 計算との比較から、作成した qSNAP モデルの予測精度を検証し良好な結果を得た。

次に、アルミニウム中に水素原子をランダムに導入した初期構造モデルを使用し、MD 計算による引っ張り試験を実施した。その結果、材料中に存在する水素原子は MD 計算の進行に伴って凝集する傾向があることがわかり、凝集した水素の近傍で材料の破壊が進行しやすいという結果が得られた。また、水素を導入しない場合に比べて破壊が進行しやすいこともわかった。

アルミニウム表面は一般的に酸化膜に覆われており、アルミナとアルミニウムの界面における原子拡散が材料劣化に重要であることが知られている。そこで、qSNAP モデルの適用範囲をアルミナとアルミニウムの界面系へと広げるために、DFT 計算データセットの大幅な拡充とポテンシャルの再訓練を行った。そして、水素原子を含有する大規模なアルミナ-アルミニウム界面系モデルに対して MD 計算を行い、そこでの水素挙動を調べたところ、界面近傍に水素がトラップされやすいという予備的な結果を得た。今後ここでの解析を発展させて材料劣化の微視的なメカニズムの解明に引き続き取り組む。

引用文献

- [1] H. Kimizuka et al., Phys. Rev. B 83, 094110 (2011).
- [2] J. Behler and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 98, 146401 (2007).
- [3] M.A. Wood and A.P. Thompson, J. Chem. Phys. 148, 241721 (2018).
- [4] K. Shimizu et al., Phys. Rev. B 106, 054108 (2022).
- [5] K. Shimizu et al., Sci. Technol. Adv. Mater. Meth. 3, 2253135 (2023).
- [6] M. Yamaguchi et al., Comput. Mater. Sci. 156, 368 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 K Shimizu, Y Dou, EF Arguelles, T Moriya, E Minamitani, S Watanabe	4. 巻 106
2. 論文標題 Using neural network potentials to study defect formation and phonon properties of nitrogen vacancies with multiple charge states in GaN	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 054108 (1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.106.054108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SHIMIZU Koji, ARGUELLES Elvis F., LI Wenwen, ANDO Yasunobu, MINAMITANI Emi, WATANABE Satoshi	4. 巻 64
2. 論文標題 Alloying Process at the Interface of Au-Li Studied Using Neural Network Potential	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 369 ~ 374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Koji, Arguelles Elvis F., Li Wenwen, Ando Yasunobu, Minamitani Emi, Watanabe Satoshi	4. 巻 103
2. 論文標題 Phase stability of Au-Li binary systems studied using neural network potential	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 094112 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.094112	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 清水康司、渡邊聡	4. 巻 28
2. 論文標題 ニューラルネットワークを用いた原子間ポテンシャルの材料科学における応用事例	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本神経回路学会	6. 最初と最後の頁 3-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3902/jnns.28.3	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9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Koji Shimizu, Emi Minamitani, Satoshi Watanabe
2. 発表標題 Phonon and Point Defect Related Properties of GaN Studied using Neural Network Potential
3. 学会等名 Psi-k Conference 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koji Shimizu, Emi Minamitani, Satoshi Watanabe
2. 発表標題 Phonon and Point Defect Related Properties of GaN Studied using Neural Network Potential
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Shimizu, W. Liu, W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, S. Watanabe
2. 発表標題 Construction of neural network potential to investigate interface structures of metal/Li3PO4
3. 学会等名 MEMRISYS2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 清水康司, 安藤康伸, 南谷英美, 渡邊聡
2. 発表標題 ニューラルネットワークポテンシャルによるAu/Li3PO4界面近傍での欠陥挙動解析
3. 学会等名 2021年日本真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Shimizu, E.F. Arguelles, W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, S. Watanabe
2. 発表標題 Alloying Process at the Interface of Au-Li Studied Using Neural Network Potential
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 K. Shimizu, S. Watanabe
2. 発表標題 Analysis of Atom and Ion Behavior near Interfaces and Defects using Machine Learning Potentials
3. 学会等名 Summit of Materials Science and Global Institute for Materials Research Tohoku User Meeting 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水康司、Elvis F. Arguelles, Wenwen Li, 安藤康伸、南谷英美、渡邊聡
2. 発表標題 ニューラルネットワークポテンシャルによる金-リチウム合金系の解析
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水康司、Elvis F. Arguelles, Wenwen Li, 安藤康伸、南谷英美、渡邊聡
2. 発表標題 ニューラルネットワークポテンシャルによる金-リチウム合金化過程の解析
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水康司、李文文、安藤康伸、南谷英美、渡邊聡
2. 発表標題 ニューラルネットワークポテンシャルによるAu(111)/Li3PO4界面近傍での欠陥挙動解析
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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