

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686072

研究課題名(和文)次世代軽元素テクノロジーのための固体中ダイナミクスの量子・原子論的モデリング

研究課題名(英文)Quantum and atomistic modeling of dynamics in solids for next-generation light-element-based technologies

研究代表者

君塚 肇 (Kimizuka, Hajime)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60467511

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,700,000円

研究成果の概要(和文)：軽元素テクノロジーの高度化・実用化のための研究開発を推進するには、量子効果に由来する軽元素の特異な挙動を定性的かつ定量的に把握することが求められる。本研究では、多重レプリカ分子動力学法を拡張・援用することにより、量子効果および熱的效果を取り入れた自由エネルギー地形を評価するための材料モデリング手法を構築し、構造材、透過材等の典型モデル系における軽元素の拡散・偏析・反応等のキネティクスおよびダイナミクスを量子論・原子論的に解析した。

研究成果の概要(英文)：For the promotion of research and development in light-element-based technologies, it is required to understand the peculiar behavior of light atoms (hydrogen, helium, lithium and their isotopes) in materials due to their nuclear quantum effects. In this study, we developed a framework for modeling based on the multi-replica molecular dynamics approach to evaluate the free-energy profiles for the diffusion and reactions while taking into account the quantum and thermal effects. Using this method, we analyzed the kinetic and dynamic properties of hydrogen and its isotopes in the typical models of structural metals and hydrogen-permeation/barrier materials.

研究分野：金属物性

キーワード：軽元素ダイナミクス 量子効果 多重レプリカMD法 自由エネルギー地形

1. 研究開始当初の背景

近年、環境・エネルギー問題への意識の高まりから、従前の化石燃料・核燃料への依存を低減させた新しいエネルギー技術の積極利用が注目されている。例えば、水素貯蔵・吸蔵および燃料電池等の水素利用技術、ヘリウムや水素同位体による核融合反応を利用する核融合炉技術、蓄電装置の要となるリチウム利用技術等が挙げられる。これらの技術に共通するのは、水素、ヘリウム、リチウムおよびその同位体等の「軽い元素」をエネルギー媒体として利用し、なおかつ構造材、電極、透過膜等の種々の材料内において当該元素の挙動を高度に制御しようとしていることである。これらの軽元素利用技術（すなわち「軽元素テクノロジー」）において軽元素の移動現象はその性能を決める重要な因子となるため、材料内の軽元素の動的過程（例えば拡散・偏析・輸送・反応等）の機構を詳細に理解することは軽元素に対する効率的な制御技術を確立する上で不可欠と言える。

その一方、軽元素の拡散は一般に非常に高速に進むことから、材料中の軽元素の挙動を直接的に検出・測定することは容易ではなく、その詳細については未だ明らかにされていない部分が多い。そのため軽元素挙動の詳細理解には原子レベルでの理論的解析手法の活用が望まれており、実際に第一原理計算や分子動力学法等に基づく種々の解析が現在行われている。しかしながら、軽元素の挙動においては原子の軽量性に起因する量子効果（特に、量子揺らぎや離散的な振動エネルギー準位等）が顕著な影響を及ぼすため、量子効果を直接的に取り扱わない当該手法では軽元素のダイナミクスを適切に評価することは一般に困難である。これまで量子効果に注目した原子・分子挙動に対する方法論は主に化学や表面物理の分野で発展してきたが、軽元素利用技術において着目される固体材料に対して応用された例は現状では非常に少ない。これは、固体材料系（特に格子欠陥等を含むバルク系）においては取り扱うべき系の自由度が格段に増加するため、そのダイナミクスを量子効果および熱的效果を完全に取り入れた上で評価しようとする膨大な計算負荷を要し、現実的な解析を行うことが困難となるのが一因として挙げられる。

2. 研究の目的

本研究では、軽元素テクノロジーの高度化・実用化のための研究開発に貢献するため、量子効果に由来する軽元素の特異な挙動を定性的かつ定量的に評価するための材料モデリング手法を構築することを目的とする。

具体的には、(a)量子効果を評価する経路積分法、(b)熱力学的自由エネルギー勾配を評価する拘束分子動力学法、(c)遷移状態、活性化障壁を評価する反応経路探索手法を

連成させた解析の枠組みを実現することを目標とする。

更に、構造材、透過材、電極材等の典型モデルにおける軽元素の拡散・偏析・反応等の動的過程の詳細を獲得し、軽元素特有の固体中のキネティクスおよびダイナミクスを量子・原子論的に明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、複数レプリカ系の同時発展を取り扱うための材料モデリング手法である多重レプリカ分子動力学 (MRMD) 法を拡張・援用することにより、量子効果および熱的效果を取り入れた自由エネルギー地形 (最小自由エネルギー経路) を評価するための材料モデリング手法を構築する。MRMD の枠組みには、その形態の類似性から、最小エネルギー経路を探索する代表手法である Nudged Elastic Band 法や量子効果を取り扱うための一手法である経路積分分子動力学法も自然な形で取り込まれる。複数の MRMD アプローチを階層的に組み合わせることで、量子効果と熱的效果の双方を取り入れ、特に軽元素を対象とした自由エネルギー面上の反応経路の探索手法を構築する。

本課題は、(1)量子効果・熱的效果を考慮した反応経路探索手法の構築、(2)第一原理フィッティングポテンシャルモデルの構築、(3)構築手法の適用による固体中の軽元素キネティクスおよびダイナミクスの評価、の3つのフェーズで実施する。これにより、軽元素の拡散・反応過程の原子描像による自由エネルギー地形を獲得し、量子・原子論に基づく固体中の軽元素キネティクスおよびダイナミクスの機構を明らかにする。

(1) 量子効果・熱的效果を考慮した反応経路探索手法の構築

量子統計力学に基づき量子力学的粒子の有限温度下の状態を評価する経路積分分子動力学 (PIMD) 法を適用する。まず量子効果のみを取り入れた反応経路探索手法を実現するため、量子効果を評価するための PIMD 法および遷移状態・活性化障壁を評価するための Nudged Elastic Band (NEB) 法を方法論的に連結させたソフトウェアの枠組みを構築する (PIMD-NEB 法)。具体的には、(1)NEB 計算により反応経路の中間状態を試行的に推定し、(2)PIMD 計算により各中間状態の量子鎖重心力 (すなわち量子力学的自由エネルギー勾配) を評価し、(3)その結果を NEB 計算に戻し中間状態を更新する、という反復収束過程を MRMD 法の枠組みでソフトウェア実装する。

その後、構築した手法に熱的效果を取り入れるため、熱振動に由来する自由エネルギー勾配を評価するための拘束分子動力学法を新たにソフトウェア実装する。更に、構築し

た PIMD-NEB 法に対して拘束分子動力学法を連成させ、量子効果と熱的效果の双方を取り入れた最小自由エネルギー経路を評価するためのモデリング手法を実現する。

(2) 固体中の溶質原子間相互作用の評価と第一原理フィッティングポテンシャルの構築

物性予測が可能な第一原理計算に基づいて軽元素を含む溶質原子の固溶に伴う母相金属系の各種エネルギー値の要点を獲得し、そのエネルギー値を再現するような解析的ポテンシャルモデル(第一原理フィッティングポテンシャル)を構築する。これにより、上述のサンプリング過程において解析の精度を保ちながら計算負荷を低減させることを試みる。

(3) 固体中の軽元素キネティクス・ダイナミクスの評価

上述の経路積分分子動力学法、拘束分子動力学法、反応経路探索手法等および解析的ポテンシャルモデルを活用して、構造材料として主要な鉄、アルミニウム、マグネシウム等の金属中の溶質元素の(1)格子拡散、(2)結晶欠陥による捕捉挙動、および(3)その同位体効果に関する評価を行う。特に量子効果の寄与により、温度に伴って材料中の水素の拡散経路・障壁がどのように、またどの程度変化するかという論題に対して詳細を明らかにする。

4. 研究成果

上述の研究方法に基づき、研究期間内で整備を進めた経路積分分子動力学コード、拘束分子動力学コード、反応経路探索コード等を用いて、以下の項目に対して具体的な解析を行い、その妥当性を評価した。得られた成果を以下にまとめる。

(1) 量子効果・熱的效果を考慮した反応経路探索手法の構築

密度汎関数法コード Conquest (または VASP) を解析エンジンとしてソフトウェア的に疎結合させることで、第一原理計算ベースの相互作用に基づく経路積分シミュレーションを実現するための枠組みを構築した。これにより、第一原理計算法と経路積分分子動力学法とを連成させた第一原理経路積分分子動力学法を実行することが可能となった。なお本件は、英国 UCL の M. Gillan 教授および D. Bowler 博士との共同研究の成果である。水素環境下における構造材料ならびに水素貯蔵・透過材料系として重要なアルミニウム、パラジウム、マグネシウム等に

おける水素存在状態および水素拡散過程を評価することを目的として、最小エネルギー経路探索手法を用いて格子間サイト間の拡散障壁を求め、更に上述の第一原理経路積分分子動力学法を用いることで、金属中の水素原子の格子間サイト間における固溶エネルギー差ならびに水素原子の量子確率分布を評価した。

軽元素を含む一般的な原子拡散・欠陥移動過程の温度依存性を評価するため、(1) 超平面を規定した拘束ダイナミクスに基づく拘束分子動力学法、および(2)線形ばねによる束縛による非ボルツマンサンプリングを活用した自由エネルギー勾配評価手法を構築した。また本手法を活用することで、主にマグネシウム、鉄、ジルコニウム系を対象として原子・空孔等の格子欠陥の移動過程における自由エネルギー地形を獲得した。

(2) 固体中の軽元素キネティクス・ダイナミクスの評価

PIMD 法の派生である経路積分セントロイド分子動力学法およびリングポリマー分子動力学法を活用することで、鉄中の重水素、三重水素等の水素同位体の量子的拡散ダイナミクスを評価した。特に、水素拡散過程における経路と障壁の温度変化に対する量子効果および同位体効果を定量的に明らかにした。

第一原理計算により、体心立方構造を有する鉄結晶中における炭素-空孔複合体による水素のトラップ効果を定量的に評価した。得られた空孔-炭素-水素複合欠陥に対する第一原理計算結果を活用して、原子挿入法に基づく鉄-炭素-水素三元系原子間ポテンシャルを構築した。更に、得られたポテンシャルを用いて分子動力学法により空孔・溶質元素の拡散過程ならびに複合欠陥の形成過程の解析を実施した。

鉄中固溶水素系を対象として、統計集団理論に基づくモンテカルロ法の組み合わせからなるギブス法を応用し、材料中の異種元素の固溶過程における平衡状態を、ある異種元素濃度を有する材料外部系の影響を考慮しながら解析する枠組みを構築した。その結果、本アプローチにより材料外部の異種元素濃度の影響だけではなく、材料内部における異種元素間の相互作用をも考慮した上で、対象系の平衡状態を模擬できることが示唆された。本解析では、当該系に対する第一原理フィッティングポテンシャルを使用した。

リチウムイオン電池の負極材料として用いられるグラファイト層間化合物中のリチウム原子の面内充填・規則化挙動に注目し、第一原理計算に基づきグラファイト層間化合物の層間におけるリチウム原

子の固溶エネルギーならびに相互作用エネルギー等を解析し、層間化合物構造の安定性のリチウム濃度依存性を評価した。

(3) 固体中の溶質原子間相互作用の評価とモデル構築

種々の統計力学的サンプリング過程をより効率的に実現することを目的に、主に溶質元素が固溶した金属結晶系を対象として、溶質拡散・規則化過程において特徴的な種々の相互作用ならびに着目するエネルギー曲面を第一原理計算よりも低い計算コストで記述できるような有効ポテンシャルを検討した。主に鉄基、アルミニウム基、およびマグネシウム基合金系を対象として、母相中の格子欠陥と溶質原子との間の相互作用を記述するモデルを提案した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

(1) L.Huang, W.-Z.Han, S.Ogata, H.Kimizuka, Z.-C.Yang, C.Weinberger, Q.-J.Li, B.-Y. Liu, X.-X.Zhang, J.Li, E.Ma, Z.-W.Shan, From "Smaller is Stronger" to "Size-Independent Strength Plateau": Towards Measuring the Ideal Strength of Iron, *Advanced Materials*, 査読有, (2015), 掲載決定
DOI: 10.1002/adma.201500377

(2) M.Fronzi, H.Kimizuka, S.Ogata, Atomistic investigation of the vacancy-assisted diffusion mechanism in Mg ternary (Mg-RE-M) alloys, *Computational Materials Science*, 査読有, Vol.98, (2015), 76-82
DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.10.053

(3) H.Kimizuka, S.Kurokawa, A.Yamaguchi, A.Sakai, S.Ogata, Two-Dimensional Ordering of Solute Nanoclusters at a Close-Packed Stacking Fault: Modeling and Experimental Analysis, *Scientific Reports*, 査読有, Vol.4, (2014), 7318-1-9
DOI: 10.1038/srep07318

(4) 松原和輝, 君塚肇, 尾方成信, 構造異方性を考慮した準調和近似に基づく Mg の熱膨張挙動の第一原理解析, *材料*, 査読有, Vol.63, (2014), 188-193
DOI: 10.2472/jsms.63.188

(5) 君塚肇, 尾方成信, 鉄中の水素の拡散機構および転位との相互作用に関する量子論的モデリング, *日本学術振興会第 133 委員会 50 周年記念誌*, 査読無, (2013), 147-152

(6) 譚田真人, 君塚肇, 尾方成信, 原子論に基づく Fe-Si 合金中のらせん転位と Si 原子の相互作用の評価, *日本金属学会誌*, 査読有, Vol.77, (2013), 409-414
DOI: 10.2320/jinstmet.JAW201311

(7) H.Kimizuka, S.Ogata, Predicting Atomic Arrangement of Solute Clusters in Dilute Mg Alloys, *Materials Research Letters*, 査読有, Vol.1, (2013), 213-219
DOI: 10.1080/21663831.2013.838705

(8) H.Kimizuka, M.Fronzi, S.Ogata, Effect of alloying elements on in-plane ordering and disordering of solute clusters in Mg-based long-period stacking ordered structures: A first-principles analysis, *Scripta Materialia*, 査読有, Vol.69, (2013), 594-597
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.07.003

(9) T.Yoshikawa, T.Takayanagi, H.Kimizuka, M. Shiga, Quantum-thermal crossover of hydrogen and tritium diffusion in alpha-iron, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol.116, (2012), 23113-23119
DOI: 10.1021/jp307660e

[学会発表](計 21 件)

(1) 高橋和平, 奥田龍, 石井明男, 譚田真人, 君塚肇, 尾方成信, アンブレラサンプリングによる有限温度下の材料中点欠陥の拡散障壁評価, 日本機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学

(2) 新原康介, 磯野翔汰, 譚田真人, 君塚肇, 尾方成信, グラファイト層間化合物におけるゲスト原子の面内秩序性に関する第一原理研究, 日本機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学

(3) 本田晋太郎, 中上雄史, 譚田真人, 君塚肇, 尾方成信, 第一原理計算による銅/アルミニウム表面における塩素吸着特性の評価, 日本機械学会関西学生会平成 26 年度学生員卒業研究発表講演会, 2015.3.14, 京都大学

(4) T.Q.Nguyen, H.Kimizuka, S.Ogata, Atomistic Modeling of Hydrogen-Vacancy-Carbon Interactions in Alpha Iron, The 9th International Conference on Computational Physics (ICCP9), 2015.1.7-11, Singapore

(5) T.Q.Nguyen, H.Kimizuka, S.Ogata, Hydrogen-Vacancy-Carbon Formation in BCC

Iron: First-Principles Study, The 9th Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization (ACCMS-V0) General Meeting, 2014.12.20-22, Okinawa

(6) H.Kimizuka, S.Ogata, Role of Intercluster Interactions in Chemical Ordering in Mg-Based Nanolamellar Phases with a Long-Period Stacking Order: A First-Principles Study, Materials Research Society (MRS) 2014 Fall Meeting, 2014.11.30-12.5, Boston, USA

(7) H.Kimizuka, S.Ogata, Modeling of short- and medium-range order in Mg-based nanolamellar phases with a long-period stacking order, International Workshop on Multiscale Computational Materials Science, 2014.11.10-11, Sendai

(8) H.Kimizuka, K.Matsubara, S.Ogata, Role of intra- and intercluster interactions in solute ordering in dilute Mg alloys: A first-principles study, 2nd International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2014) (招待講演), 2014.10.24-29, Haikou, China

(9) 田中俊也, 君塚肇, 尾方成信, モンテカルロ法を用いた Mg 基 LPSO 合金における溶質原子クラスターの面内秩序化の解析, 日本材料学会第 19 回分子動力学シンポジウム, 2014.5.16, 福岡大学

(10) 磯野翔汰, 猪原彰大, 君塚肇, 尾方成信, 第一原理経路積分分子動力学法によるアルミニウム中格子間水素原子の存在状態の評価, 日本機械学会関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, 2014.3.17, 大阪府立大学

(11) 中上雄史, 松原和輝, 君塚肇, 尾方成信, Al-Cu 合金における溶質元素の短範囲規則構造に関する第一原理的研究, 日本機械学会関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, 2014.3.17, 大阪府立大学

(12) 小澤周平, 西野隆博, 石井明男, 君塚肇, 尾方成信, 大正準集団分子シミュレーションによる結晶欠陥中の固溶原子の偏析挙動の解析, 日本機械学会関西学生会平成 25 年度学生員卒業研究発表講演会, 2014.3.17, 大阪府立大学

(13) 奥田龍, 猪原彰大, 君塚肇, 尾方成信, マグネシウム結晶における転位移動障壁に対する温度効果の原子レベル解析, 日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス,

2013.9.17-19, 岐阜大学

(14) 猪原彰大, 石井明男, 君塚肇, 尾方成信, 金属中の格子欠陥の拡散過程における活性化自由エネルギーの評価, 日本材料学会第 18 回分子動力学シンポジウム, 2013.5.17, 東京工業大学

(15) 奥田龍, 西野隆博, 猪原彰大, 君塚肇, 尾方成信, 原子シミュレーションを用いたマグネシウムにおける転位移動の温度依存性の評価, 日本機械学会関西学生会平成 24 年度学生員卒業研究発表講演会, 2013.3.15, 大阪工業大学

(16) 福市真之, 君塚肇, 尾方成信, 経路積分分子動力学法を用いたポテンシャル場中の電子局在化の解析, 日本機械学会関西学生会平成 24 年度学生員卒業研究発表講演会, 2013.3.15, 大阪工業大学

(17) H.Kimizuka, S.Ogata, First-Principles Study of Solute-Stacking Fault Interaction in Magnesium, Materials Research Society (MRS) 2012 Fall Meeting, 2012.11.26, Boston, USA

(18) 吉川武宏, 高柳敏幸, 君塚肇, 志賀基之, α -Fe 中での水素同位体の量子的拡散ダイナミクス, 第 26 回分子シミュレーション討論会, 2012.11.26, 福岡

(19) 猪原彰大, 君塚肇, 尾方成信, 鉄中の水素拡散の同位体効果に関する経路積分シミュレーション, 日本機械学会第 25 回計算力学講演会, 2012.10.7, 神戸

(20) 松田宙樹, 譯田真人, 君塚肇, 尾方成信, 拘束 MD 法によるアモルファス金属の局所構造の自由エネルギー評価, 日本機械学会第 25 回計算力学講演会, 2012.10.7, 神戸

(21) 君塚肇, 鉄中の水素の拡散機構および転位との相互作用に関する量子論的モデリング, 日本学術振興会「材料の微細組織と機能性」第 133 委員会・第 214 回研究会(招待講演), 2012.7.27, 大阪

〔その他〕
ホームページ等
<http://tsme.me.es.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
君塚肇 (KIMIZUKA HAJIME)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 60467511