

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02415

研究課題名(和文)合金組織形成ダイナミクスの原子論的理解に向けた分子動力学解析の時間スケール加速

研究課題名(英文)Acceleration of Molecular Dynamics for Atomistic Understanding of Microstructure Formation Dynamics

研究代表者

澁田 靖 (Shibuta, Yasushi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：90401124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子動力学シミュレーションの加速化手法の一つであるCollected Variable driven Hyperdynamics(CVHD)法を拡張し、本研究において新たな仮想原子加速手法を開発した。これにより侵入型固溶体(Fe-C)のみならず置換型固溶体(Fe-Cr)の溶質拡散の時間加速を実現した。さらにメタダイナミクスによる自由エネルギー曲面探索法を応用し、液相の定義をすることなく非平衡界面(融点以外)の固液界面エネルギー算出手法を新たに開発した。この手法を用いて純鉄固液界面エネルギーの温度依存性を検討し、過冷温度の増加につれ界面エネルギーも増加することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において新たに開発した、数値シミュレーションに基づく非平衡温度下における界面物性温度依存性導出手法は、実験的に計測が困難な高温物性値の理解を可能にし、材料組織予測技術の高精度化に貢献できる。また数値シミュレーションに基づく材料組織学の新たな学理発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new virtual atom acceleration method is developed by extending Collected Variable driven Hyperdynamics (CVHD) method, which is one of the acceleration methods for molecular dynamics (MD) simulations. This method enables time acceleration of solute diffusion not only in an interstitial solid solution (Fe-C) but also in a substitutional solid solution (Fe-Cr). Furthermore, we have developed a new method for calculating the solid-liquid interfacial energy at non-equilibrium interfaces (outside the melting point) without defining the liquid phase by applying the free energy surface search method based on metadynamics. Using this method, we investigated the temperature dependence of the interfacial energy of pure iron solid-liquid interfaces and found that the interfacial energy increases with increasing undercooling temperature.

研究分野：マテリアルモデリング

キーワード：金属物性 時間加速分子動力学 メタダイナミクス 非平衡界面物性 自由エネルギー曲面探索 スロ
ーダイナミクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

合金材料の更なる高機能化・高品質化を達成するため、製造プロセス各段階における材料組織の高精度制御が不可欠である。組織を制御し製品の機能を最大限に発揮するために粒界や添加元素、転位などの不均一要素をナノスケールで制御することが求められており、組織形成に関わる諸現象を原子スケールで理解することが不可欠である。しかし組織形成過程のダイナミクス(動力学)を原子レベルで直接観察することは困難であり、生成後の組織を静的に観察して推察するのが主流である。そこで近年、原子軌跡を直接追跡できる分子動力学(MD)法による材料組織生成ダイナミクスの解明が期待されているが、一般に MD 法で扱える時空間スケールは nm、ナノ秒程度であり、実験結果との定量的な比較は現状困難である。

特に、時間スケールに関しては MD 法では原子の運動を追跡するために 10-15 秒程度の小さな時間刻みが不可欠である。一般に並列計算による時間スケールの加速は困難であるため様々な時間加速化手法が開発されてきた。基本的には元のポテンシャルエネルギー表面にバイアスポテンシャルを足し合わせ、底上げされたポテンシャル表面で MD 計算を行う加速化を行うものであり、代表的な手法としてメタダイナミクス[1]やハイパーダイナミクス[2]、Adaptive Boost 法などが提案されている。これらの加速化手法を用い、例えば α 鉄中の炭素 1 原子拡散や、Cu 粒界部からの転位発生など従来の MD 計算のみでは扱えない時間スケールの解析の報告例はあった。しかしこれらの手法ではあらかじめ加速したい現象の経路が既知である系にのみしか適用できず、未知・想定外の事象を含めた動的現象を加速することは不可能である。これらを克服するため、例えば熱揺らぎを陽に扱わず熱振動効果を粗視化するなど新しい手法も開発されつつあるが、ユニバーサルな系に適用できる時間加速化手法は未だ確立していないのが当該分野の背景であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、溶質原子の界面偏析、格子欠陥の形成・移動及び粒界への吸収など、従来の MD 計算の時間スケールで追跡できなかった拡散支配型のスローダイナミクス現象が合金組織形成過程に与える影響を原子スケールの視点から明らかにすることである。これを達成するため、以下の項目を実施した。

(1) 固相内溶質拡散を実現する加速化 MD 手法の開発

メタダイナミクスのバイアスポテンシャルを用いた加速化手法として知られる Collected Variable driven Hyperdynamics(CVHD)法を拡張し、これまで従来侵入型固溶体仮想原子の加速による置換型固溶体の溶質拡散の時間加速スキームの新規に構築した。

(2) メタダイナミクスに基づく固液界面自由エネルギー新規導出の確立

メタダイナミクスによる自由エネルギー曲面探索法を応用し、非平衡温度下でも適用可能な固液界面自由エネルギー導出方法を新規に開発した。この手法を用いて純金属固液界面エネルギーの温度依存性を検討した。

3. 研究の方法

本研究では、MD シミュレーション時間加速化および自由エネルギー曲面探索にメタダイナミクスを導入した。メタダイナミクス法とは MD 法において系のポテンシャルを任意の集団変数(Collective Variable, CV)の関数として表し、逐次的にガウス関数型のポテンシャルで埋めることにより別な状態への遷移(反応)を容易にする方法である。メタダイナミクス法は、未知のポテンシャル曲面を探索することが可能な反面、動力学情報が失われてしまう。そこで、前項(1)の研究には、1つの反応イベントが発生後それまでの反応座標とバイアスをリセットすることで動力学情報を有したまま連続的な反応加速が可能な Collective-variables driven hyperdynamics(CVHD)法[3]を拡張した。CVHD 法は侵入型溶質原子の拡散現象加速にはそのまま適用できるが、主に空孔を介して原子位置を交換する置換型溶質原子の拡散現象の加速にはそのまま手続できない。そこで本研究では溶質原子ではなく空孔拡散を加速する CV を新たに開発した。具体的に、空孔位置に仮想原子を設置し、仮想原子と周囲の原子との結合長の歪みを CV とした。全原子の中で配位数の少ない原子を抽出しそれらの重心位置を仮想原子の位置とすることで(図1)、この CV を用いた CVHD で連続的な空孔拡散を低温帯で加速化させることに成功した[4]。

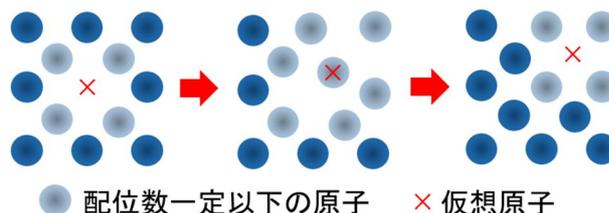


図1 仮想原子による空孔拡散加速化の概念

前項(2)の研究には、原子数が同じで形状が異なる2つの直方体セルを用い、固相 固液共存 液相間の遷移を加速化したメタダイナミクス計算を行い、固液共存系における2つの直方体セルの自由エネルギー差を面積差で除した値から固液界面エネルギーを導出する方法を新たに提案した(図2)[5]。本研究におけるシミュレーションは、分子動力学ソフトウェア LAMMPS[6]に PLUMED[7]プラグインを用いてメタダイナミクス/CVHD のアルゴリズムを組み込んで実施した。

4. 研究成果

(1) 固相内溶質拡散を実現する加速化MD手法の開発

図3(a)に Fe-19at%Cr において 500 K, 5000 ps での CVHD シミュレーションおよび MD シミュレーションで得られた空孔位置の軌跡を示す。加速化をしない MD シミュレーションでは 500 ps の間でわずか数回の遷移しか確認できなかった一方、CVHD シミュレーションでは空孔が頻繁に遷移し、計算時間内に系全体を移動している様子が確認できる。図3(b)に同 CVHD シミュレーションにおける実時間 加速化時間(hypertime)対応関係を示す。約 200 倍の加速化が実現されていることが確認できた。同様の CVHD 計算を様々な温度領域で計算し、遷移回数から見積もった拡散係数の温度依存性を図1(c)に示す。参考のため比較的短時間で遷移がみられる高温領域で MD 計算も行い導出した拡散係数も示す。グラフの傾きから CVHD, MD 計算から得られる拡散係数はそれぞれ 0.57 eV, 0.54 eV と近い値を得ることができた。これより本手法による仮想原子による空孔拡散加速が正しく行われていることが確認できた。空孔拡散の活性化エネルギーと空孔生成エンタルピーの和より自己拡散係数を導出した。同様の計算を純鉄系についても行い、空孔拡散活性化エネルギーの Cr 濃度依存性は顕著でないことを見出した。

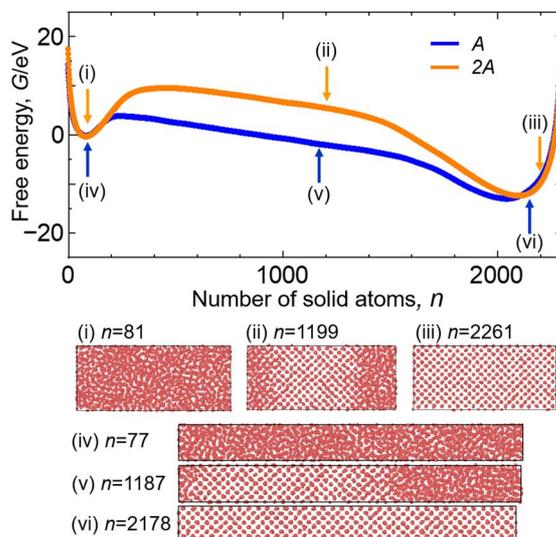


図2 メタダイナミクスを用いた固液界面エネルギー導出：過冷度 50 K における自由エネルギー曲面と原子構造の一例 [5]

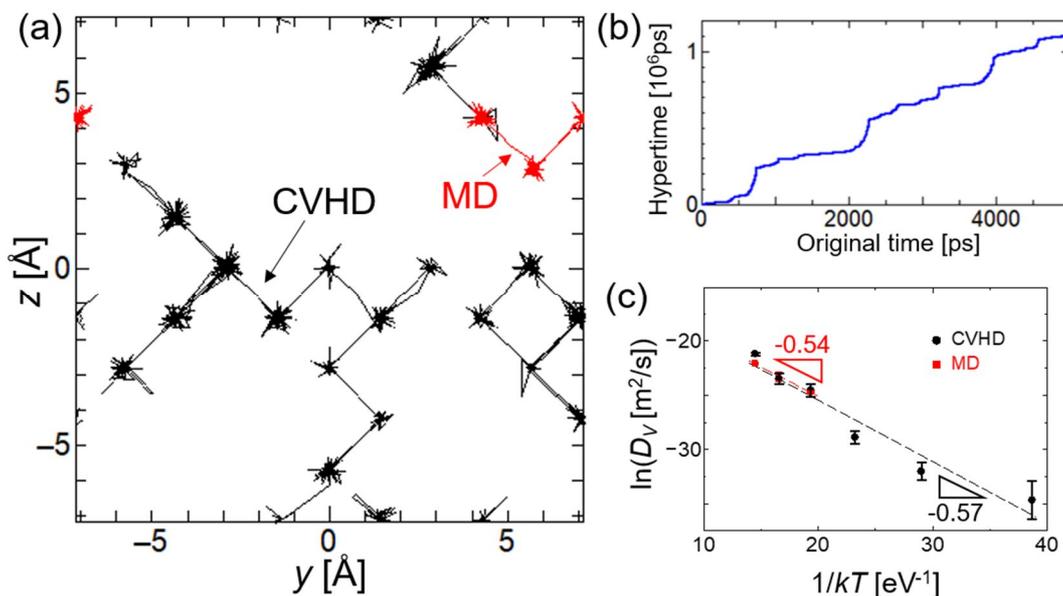


図3 (a) Fe-19at%Cr において 500 K, 5000 ps での CVHD および MD シミュレーションで得られた空孔位置の軌跡の投影図。(b) CVHD シミュレーションにおける実時間 加速化時間(hypertime)対応関係。(c) CVHD および MD シミュレーションから得られた空孔拡散の拡散係数温度依存性 [4]。

(2) メタダイナミクスによる非平衡温度下における固液界面自由エネルギー導出

α 鉄およびニッケルの固液界面エネルギーの温度依存性について検討した。図4に固相原子数をCVとしたメタダイナミクスによる様々な温度下での純鉄系の固相 固液共存 液相遷移自由エネルギー曲面を示す。図中、各温度5回ずつ計算した平均値および標準偏差を示す。いずれの温度域においても報告されている実験値・計算値と概ね同程度であり、本手法は妥当であることが確認できた。温度上昇につれ界面エネルギーの値がゆるやかに減少し負の相関があることが分かった。これはデータ同化による界面エネルギー温度依存性の傾向[8]と一致する。

以上まとめると、本研究により、現行のMD法では到達不可能な時間スケールの組織形成に係るスローダイナミクス現象について、メタダイナミクスおよびCVHD法の導入によりその原子論的描像を追える可能性を示すことができた。さらにメタダイナミクスの自由エネルギー曲面探索手法の応用により、非平衡温度下の固液界面エネルギー導出手法を確立した。これらの手法を実用合金系に発展させることにより、数値シミュレーションによる材料組織予測技術の高精度化が一層進展すると期待される。

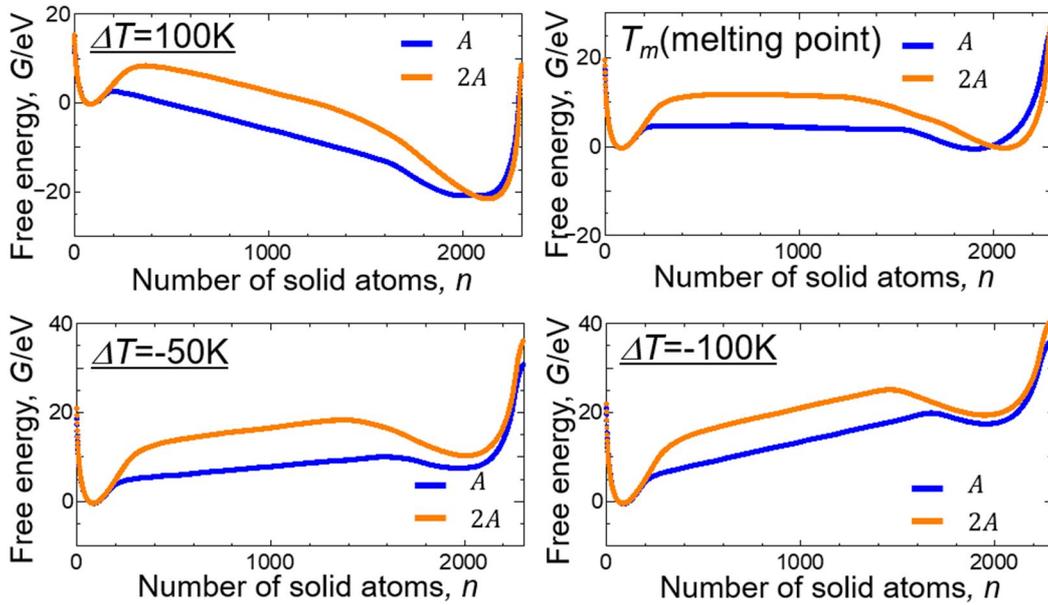


図4 メタダイナミクスによる純鉄系の固相 固液共存 液相遷移自由エネルギー曲面の温度依存性。負の過冷度(ΔT)は過熱(super heat)状態を示す[5]。

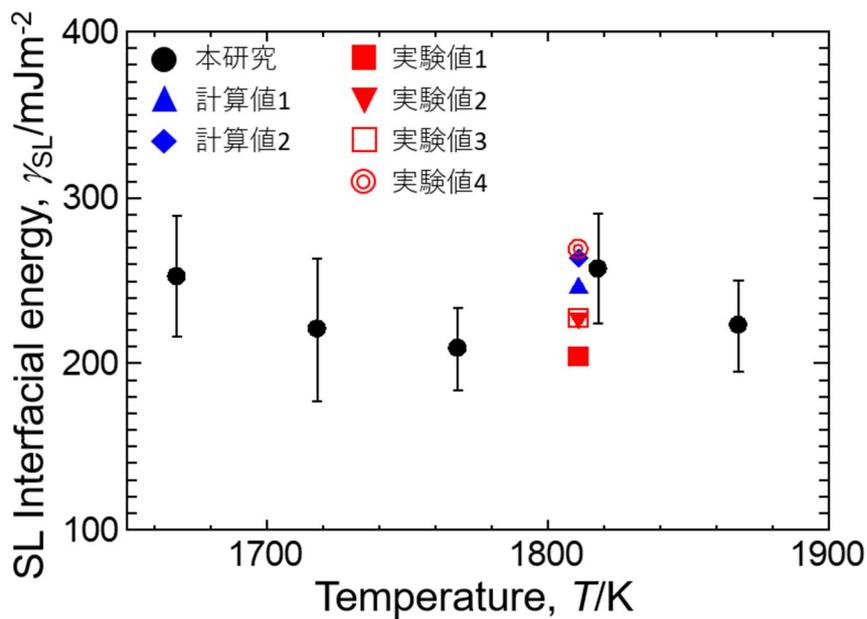


図5 メタダイナミクスにより導出した鉄固液界面エネルギーの温度依存性 [5]。参考のため計算および実験による報告値も示す(出典は文献[5]を参照)。

< 引用文献 >

- [1] A. Laio, M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. 99 (2002) 12562–12566.
- [2] A.F. Voter, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 3908–3911.
- [3] K.M. Bal, E.C. Neyts, J. Chem. Theory Comp. 11 (2015) 4545–4554.
- [4] H. Ebina, S. Fukuhara, Y. Shibuta, Comp. Mater. Sci. 196 (2021) 110577.
- [5] K. Ueno, S. Fukuhara, Y. Shibuta. Mater. Trans. 63 (2022) 209-216.
- [6] S.J. Plimpton, J. Comput. Phys. 117 (1995) 119.
- [7] G.A. Tribello, M. Bonomi, D. Branduardi, C. Camilloni and G. Bussi, Comput. Phys. Commun. 185 (2014) 604613.
- [8] Y. Nagatsuma, M. Ohno, T. Takaki, Y. Shibuta, Nanomaterials 11 (2021) 2308.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Fujinaga Takuya, Watanabe Yoshimi, Shibuta Yasushi	4. 巻 182
2. 論文標題 Nucleation dynamics in Al solidification with Al-Ti refiners by molecular dynamics simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109763 ~ 109763
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.109763	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 Fukuya Teppei, Shibuta Yasushi	4. 巻 184
2. 論文標題 Machine learning approach to automated analysis of atomic configuration of molecular dynamics simulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109880 ~ 109880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2020.109880	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 Bal Kristof M., Fukuhara Satoru, Shibuta Yasushi, Neyts Erik C.	4. 巻 153
2. 論文標題 Free energy barriers from biased molecular dynamics simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114118 ~ 114118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0020240	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 該当する
1. 著者名 Fukuhara Satoru, Bal Kristof M., Neyts Erik C., Shibuta Yasushi	4. 巻 171
2. 論文標題 Entropic and enthalpic factors determining the thermodynamics and kinetics of carbon segregation from transition metal nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 806 ~ 813
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.09.059	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 該当する

1. 著者名 Fukuhara Satoru, Bal Kristof M., Neyts Erik C., Shibuta Yasushi	4. 巻 177
2. 論文標題 Accelerated molecular dynamics simulation of large systems with parallel collective variable-driven hyperdynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109581 ~ 109581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commat.2020.109581	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 該当する

1. 著者名 Ebina Hiroyasu, Fukuhara Satoru, Shibuta Yasushi	4. 巻 196
2. 論文標題 Accelerated molecular dynamics simulation of vacancy diffusion in substitutional alloy with collective variable-driven hyperdynamics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 110577 ~ 110577
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commat.2021.110577	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 Fukuhara Satoru, Shibuta Yasushi	4. 巻 3
2. 論文標題 Free energy surface of initial cap formation in carbon nanotube growth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 6191 ~ 6196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NA00377A	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 Nagatsuma Yuhi, Ohno Munekazu, Takaki Tomohiro, Shibuta Yasushi	4. 巻 11
2. 論文標題 Bayesian Data Assimilation of Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Properties of Nickel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 2308 ~ 2308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11092308	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 Ueno Kensho, Fukuhara Satoru, Shibuta Yasushi	4. 巻 63
2. 論文標題 Temperature Dependence of Solid-Liquid Interfacial Energy for Pure Metals by Metadynamics-Based Simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 209 ~ 216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2021156	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5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 K. Ueno, Y. Shibuta
2. 発表標題 Solid-liquid interfacial energy of Fe-Cr alloy under temperature gradient by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 MCWASP XV (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Fujinaga, Y. Shibuta
2. 発表標題 Molecular dynamics approach to athermal heterogeneous nucleation of solidification
3. 学会等名 MCWASP XV (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野健祥・福原智・澁田靖
2. 発表標題 メタダイナミクスを用いた非平衡温度下の純鉄固液界面エネルギー導出
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第181回春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野健祥・澁田靖
2. 発表標題 メタダイナミクスを用いた純金属固液界面エネルギー温度依存性の検討
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Shibuta
2. 発表標題 Bridging the gap between molecular dynamics and phase-field simulations for microstructure formation
3. 学会等名 2021 International Conference on Phase-Field Method and Related Methods (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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		
ベルギー	アントワープ大学		