

経路積分セントロイド分子動力学法による BCC 金属中の水素拡散性とその温度依存性の評価

君塚 肇 森 英喜 牛田裕己 尾方成信

大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 571-576
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)
© 2009 The Japan Institute of Metals

Evaluation of Hydrogen Diffusivity and Its Temperature Dependence in BCC Metals: A Path-Integral Centroid Molecular Dynamics Study

Hajime Kimizuka, Hideki Mori, Hiroki Ushida and Shigenobu Ogata

Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, Toyonaka 560-8531

We have analyzed the diffusion behavior of interstitial hydrogen in bcc iron and niobium using path-integral centroid molecular dynamics (CMD) method, which can describe the real-time evolution of particles based on quantum statistical mechanics. In this study, the embedded-atom-method (EAM) potential model for the iron-hydrogen interaction is developed to reproduce the *ab initio* minimum energy path of hydrogen migration based on the density functional theory (DFT) data in the literature, while the description of niobium-hydrogen interaction is based on an empirical potential model. Time evolutions of mean-square displacements of hydrogen atoms in the two bulk metals are calculated at various temperatures, and then diffusion coefficients and activation energies of hydrogen migration are evaluated. Especially in the case of iron, the results are in good agreement with experimental measurements over a wide temperature range. In order to characterize the quantum effects on the hydrogen diffusion process, the CMD results are compared with those obtained from classical molecular dynamics method. The obtained results indicate that the quantum effects can play a significant role in hydrogen diffusivity over a wide temperature range in these bcc metals.

(Received April 27, 2009; Accepted May 12, 2009)

Keywords: hydrogen diffusion, iron, niobium, quantum effects, path-integral centroid molecular dynamics method

1. 緒 言

金属内の水素の振舞い、特に水素の移動・拡散現象は理学的、工学的な重要性から古くより注目されてきた^{1,2)}。例えば金属中に存在する水素の移動および捕捉(トラップ)現象はその金属の機械的特性に対して顕著な影響を与え得ることから、水素脆化現象における素過程の理解に直接的に関与する。また近年注目されている水素吸蔵、燃料電池等の水素利用技術に関しては、水素の移動現象はその性能を決める重要な因子となる。従って、金属内の水素の拡散機構を詳細に理解することは、水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。

このような背景から、これまで金属中の水素拡散挙動に関しては拡散係数の温度依存性や同位体効果を主な標的として実験的に多くの研究が為されてきた³⁻⁸⁾。しかし、水素是最軽量の元素であるためその拡散は非常に速く進行すること、更に多くの場合はその含有量が僅かであることから、金属中の水素挙動を直接的に検出、測定することは容易ではない。更に各実験方法により測定可能な温度領域に制約があることや測定データのばらつき等の問題から、水素拡散挙動に関す

る詳細についてはいまだ明らかにされていない部分が多い。

従って、水素の拡散過程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、多くの手法が採られている。例えば第一原理計算によって、基底状態の電子構造に基づいて金属中の水素の溶解サイトや断熱ポテンシャル面に関する詳細な情報が得られている(例えば Ref. 9, 10)。またこれらの情報に基づいて、材料中の水素の量子状態が明らかにされている¹⁰⁾。しかしながら、これらの手法では水素の拡散ダイナミクスを直接評価したり、有限温度における金属結晶格子の安定配置からのゆらぎの効果を完全に取り入れるのは一般的に困難である。一方、古典分子動力学計算では古典統計力学に基づき各原子の時間発展を解析することにより、水素原子の拡散過程が直接観察でき、加えて有限温度における金属結晶格子のゆらぎの効果も自動的に考慮することが可能である。しかしながら、水素拡散現象において重要となる量子ダイナミクスを取り扱うことができない。金属中の原子の拡散は多くの場合古典的な熱活性化過程によって支配されるが、水素のように質量が軽い原子の場合には量子力学的トンネル効果や離散的な振動エネルギー準位等の要素も関与する¹⁾。このような因子は古典統計力学に基づいた枠組みでは記述することができない。

そこで本研究では、有限温度における金属中の水素の移動・拡散過程を首尾よく記述するために、量子統計力学¹¹⁾に基づいて粒子の実時間発展を追跡する経路積分セントロイド分子動力学法^{12,13)}を適用し、量子効果が金属中の格子間水素の拡散過程に及ぼす影響を評価する。また本報では金属の結晶構造の中で代表的な体心立方(BCC)金属、特にその中でも鉄(Fe)およびニオブ(Nb)に着目する。鉄についてはその工学的重要性から多くの実験研究がなされているものの、鉄は水素溶解度が低いことから一般に測定が難しく、他金属種と比較して水素拡散挙動に関する測定データは限られている。特に低温では微量に残存する格子欠陥の影響が強く現れるため、実験値のばらつきが大きく信頼に足るデータを系統的に取得することは容易ではない。一方、ニオブについては同じBCC金属に属するものの鉄と比較して実験データが整備されていることから、相互比較の対象として選択する。

なお、これまでの古典統計力学に基づく分子動力学を用いた水素-金属系のダイナミクス研究においては、水素-金属間の原子間相互作用モデルは実験値等を加味して経験的に定められることが多かった(例えば Ref. 14,15))。本研究では、水素拡散過程に及ぼす量子効果および有限温度効果の影響を定量的に把握するため、水素-鉄間の原子間相互作用については第一原理計算に基づく最小エネルギー経路とそれに沿った断熱ポテンシャルエネルギー変化を再現したモデルを構築し、その上で経路積分理論に基づいて量子ダイナミクスを評価する。

2. 解析手法

本研究では、量子効果が鉄およびニオブ中の水素拡散過程に及ぼす影響を評価するため、経路積分セントロイド分子動力学(Path Integral Centroid Molecular Dynamics, 以下CMD)法^{12,13)}および古典分子動力学(古典MD)法の双方を用いて格子間水素原子の拡散挙動を解析し、結果を比較する。各温度点で水素原子の平均自乗変位の時間発展を評価し、その結果に対してアインシュタインの関係式から水素の拡散係数を求める。さらに拡散係数の温度依存性(アレニウスプロ

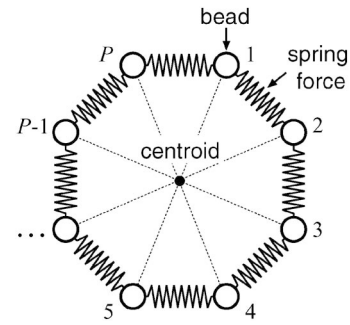


Fig. 1 Schematic of a discretized P -point ("bead") cyclic path and its centroid for a single quantum particle.

ット)から水素拡散の活性化エネルギーを求め、実験値と比較する。

2.1 経路積分セントロイド分子動力学法

量子効果を考慮するためにファインマンの経路積分理論¹¹⁾を適用する。経路積分理論によれば量子系における粒子の分配関数が、Fig. 1のようにバネで連結した P 個の質点系(ファインマン経路)の古典的分配関数と同じ形になる。従ってこの仮想的な古典系に対する運動方程式を解くことにより、量子系の計算が実現できる。 P 個の連結質点系の軌跡は粒子の存在分布を表し、その重心をセントロイドと呼ぶ。セントロイドに掛かる力をカノニカル集団下での P 個の連結質点系に働く力の平均として求め、この力を用いてセントロイドに対する古典運動方程式を解くことで粒子位置の時間発展を求める。この手法を経路積分セントロイド分子動力学(CMD)法^{12,13)}と呼ぶ。

CMD法では実時間のセントロイドの運動が半古典的な運動方程式

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = \langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C \quad I=1, \dots, N \quad (1)$$

に従って記述される。ここで、 M_I と $\mathbf{R}_I(t)$ はそれぞれ物理系の I 番目の粒子の質量とセントロイド座標である。式(1)の右辺は、セントロイドに掛かる力 $\mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^C, \dots, \mathbf{R}_N^C)$ のカノニカル集団下における配置平均の形となっている。すなわち、

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \rangle_C = \frac{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^C) \mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^C, \dots, \mathbf{R}_N^C) \exp[-\beta V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]}{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_i^C) \exp[-\beta V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]} \quad (2)$$

である。ここで、 $\beta=1/(k_B T)$ 、 $\mathbf{r}_i^{(j)}$ は i 番目の粒子の j 番目のビーズの位置であり、 \mathbf{R}_i^C は i 番目の粒子における P 個のビーズの重心で表されたセントロイド座標である。

$$\mathbf{R}_i^C = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \mathbf{r}_i^{(j)} \quad (3)$$

\mathbf{F}_I は I 番目の粒子のセントロイドに作用する粒子間相互作用 Φ による力、すなわち各ビーズに作用する Φ による力の総和であり、次式で記述される。

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{R}_1^C, \dots, \mathbf{R}_N^C) = \sum_{j=1}^P \mathbf{f}_I^{(j)} = -\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})}{\partial \mathbf{r}_i^{(j)}} \quad (4)$$

また、式(2)の $V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})$ は離散化された作用積分、すなわち同型ビーズに作用する全ポテンシャルである。

$$V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k_i (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} \Phi(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right] \quad (5)$$

ここで、隣接ビーズ間のバネ定数は $k_i = M_i P / \beta^2 \hbar^2$ であり、 $\mathbf{r}_i^{(P+1)} = \mathbf{r}_i^{(1)}$ である。

実際の計算において、式(1)に基づきセントロイドに関する自由度の実時間発展を求めるには、セントロイド座標により陽的に表される力 $\langle \mathbf{F}_I \rangle_C$ を知る必要がある。そのため本

計算では、ビーズの座標をユニタリ変換に基づいて基準座標に変換する形式(normal-mode transformation)¹⁶⁾を採用する。また基準座標に関する時間スケールはセントロイド座標に関する時間スケールよりもはるかに短いことから、時間積分の実行に当たっては多重時間ステップ法¹⁷⁾を適用する。

2.2 原子間相互作用

本解析では、鉄およびニオブの原子間相互作用として原子挿入法(Embedded Atom Method, 以降 EAM)モデルを用いる。EAM モデルでは系全体のエネルギーは式(6)により表現できる。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N F_i(\bar{\rho}_i) \quad (6)$$

ここで、 r_{ij} は i, j 番目の原子間の距離で、 ϕ_{ij} は i, j 原子間の 2 体ポテンシャルである。 F_i は埋め込みエネルギー、 $\bar{\rho}_i$ は原子 i が周りから受ける電子密度で式(7)のように定義できる。

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \rho_j(r_{ij}) \quad (7)$$

ここで、 ρ_j は原子 j からの寄与による電子密度である。

2.2.1 Fe-H 系原子間相互作用モデル

Fe-H 間のポテンシャル ϕ_{FeH} は次のモース関数によって表現する。

$$\phi_{\text{FeH}}(r) = \alpha_1 \{ \exp[-2\alpha_2(r - \alpha_3)] - 2 \exp[-\alpha_2(r - \alpha_3)] \} \quad (8)$$

ここで $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ はフィッティングパラメータである。本研究ではこれらのパラメータを、Jiang および Carter⁹⁾ による第一原理密度汎関数計算によって得られた水素の原子移動(migration)の最小エネルギー経路を再現するように求めている。結果として、本ポテンシャルでは $4 \times 4 \times 4$ の単位格子からなる鉄の超格子に水素原子を 1 個配置した系において、隣接四面体格子間位置(T サイト)間の移動障壁を 8.49 kJ/mol (0.088 eV)、八面体格子間位置(O サイト)と最小エネルギー経路の鞍点(S サイト)との距離を 40.7 pm、O サイトと T サイト間の水素の配置エネルギー差を 13.9 kJ/mol (0.14 eV)、水素の T サイトにおける溶解エネルギーを 19.3 kJ/mol (0.20 eV) と設定している。また溶解サイトとしては T サイトが最も安定となる。ここで注目すべき点は、これらのエネルギー値には水素の基準振動の零点エネルギー補正は加えられていないことである。そのため、本ポテンシャルモデルは量子効果が加味されていない裸(bare)のポテンシャルエネルギー面を記述する。またフィッティングパラメータの決定に当たっては実験値等に関する経験的な要素は含まれていない。本稿ではこのポテンシャルを第一原理フィッティングポテンシャルと呼ぶ。

ϕ_{FeH} に対して、更にカットオフ距離 r_c において滑らかに相互作用を打ち切るために次式のような線形項を付加する。

$$\phi(r) = \phi_{\text{FeH}} + a(r - r_c) + b \quad (9)$$

このとき $a = -\phi'_{\text{FeH}}(r_c)$, $b = -\phi_{\text{FeH}}(r_c)$ である。また Fe-H 系の EAM ポテンシャルを構築するために、水素の電子密度に対するスケーリング因子を適用する。その際、水素の埋め込みエネルギーは水素の全エネルギーが影響を受けない状態

Table 1 Parameters for the mixed two-body potential ϕ_{FeH} .

α_1 (kJ mol ⁻¹)	9.34
α_2 (nm ⁻¹)	43.3
α_3 (nm)	0.165
a (kJ mol ⁻¹ nm ⁻¹)	-1.2959×10^{-2}
b (kJ mol ⁻¹)	2.9930×10^{-4}
r_c (nm)	0.42
S_H	32.0

で修正される必要がある。その修正は次のように与える。

$$\rho_H = S_H \rho_H \quad (10)$$

$$F_H(\bar{\rho}) = F_H(\bar{\rho}/S_H) \quad (11)$$

ここで S_H はスケーリング因子である。 ϕ_{FeH} の各パラメータを Table 1 に示す。

なお、H-H 間相互作用には Angelo および Baskes らによる EAM ポテンシャル^{18,19)}を、Fe-Fe 間相互作用には Mendeleev ら²⁰⁾による EAM ポテンシャル(potential 2)を適用する。

2.2.2 Nb-H 系原子間相互作用モデル

Nb-H 系の解析には Gillan による経験的ポテンシャル²¹⁾を用いる。本モデルでは、Nb-Nb 間相互作用は Finnis-Sinclair (FS)ポテンシャル²²⁾によって表される。 N 個の原子からなる系のエネルギー E は EAM ポテンシャルと同様の形式で式(6)により表され、電子密度 $\bar{\rho}_i$ は

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N (r_{ij} - d)^2, \quad r_{ij} \leq d \quad (12)$$

の関数形を持つ。電子密度 $\bar{\rho}_i$ を持つ原子 i の埋め込みエネルギー $F(\bar{\rho}_i)$ は、次式の関数形で表される。

$$F(\bar{\rho}_i) = -A \sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (13)$$

また Nb-Nb 間の 2 体ポテンシャル ϕ_{NbNb} は次式で記述される。

$$\phi_{\text{NbNb}}(r) = (r - c)^2 (c_0 + c_1 r + c_2 r^2), \quad r \leq c \quad (14)$$

Nb に対する F と ϕ のパラメータは Finnis および Sinclair によって与えられているが、フォノンスペクトルにおけるゾーン境界の振動数が過小評価される問題があるため、Gillan はエネルギー係数を 1.9 倍する修正を施している²¹⁾。また原子間距離 r が最近接距離よりも小さくなる際は $\phi_{\text{NbNb}}(r)$ を $B_0 + B_1 \exp(-r/d)$ に置き換えることで、近距離における ϕ_{NbNb} の不安定性を解消している。また Nb-H 間の相互作用 ϕ_{NbH} については次の指数関数ポテンシャルで記述する。

$$\phi_{\text{NbH}}(r) = C \exp(-r/\sigma) \quad (15)$$

ここで C, σ の値はニオブ中の水素の局在振動数が再現されるように $C = 4.12 \times 10^{-15}$ J, $\sigma = 1.62 \times 10^{-11}$ m と与えられている²¹⁾。なお本ポテンシャルにおける隣接 T サイト間のエネルギー障壁は、Nudged Elastic Band (NEB)法²³⁾による計算から 9.33 kJ/mol (0.097 eV) と見積もられる。

2.3 解析モデルと解析条件

本研究で対象とする金属は、BCC 構造を持つ無欠陥の鉄およびニオブである。計算体系は、 $4 \times 4 \times 4$ の単位格子からなる金属原子数 128 個の系に対して、T サイトに水素原子を 1 個配置したものをを用いる。このとき鉄、ニオブそれぞれ

れの格子定数は 285.53 pm および 330.08 pm とし、計算セルは 1 辺 1.14212 nm および 1.32032 nm の立方体系にそれぞれ設定する。境界条件は 3 次元方向に周期境界条件を用いる。経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算、古典分子動力学 (古典 MD) 計算ともに時間ステップは $\Delta\tau = 0.1$ fs, 総時間は 0.3 ns とする。ここで CMD 計算における時間積分には Reference System Propagator Algorithm (RESPA) に基づく多重時間ステップ法¹⁷⁾を適用し、セントロイド座標に関する時間積分は $\Delta\tau$ 毎に実施する一方、基準座標に関する時間積分は $0.1 \Delta\tau$ 毎に実施する。温度は鉄の系については 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 K の計 7 点, ニオブの系については 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 750, 1000 K の計 9 点とし、各温度点においてそれぞれ温度制御を行い計算する。温度制御に関しては古典 MD 計算では Nosé-Hoover 法^{24,25)}を用い、CMD 計算ではセントロイドの熱浴に対して Nosé-Hoover 法、ビーズの熱浴に対して massive Nosé-Hoover chains 法²⁶⁾を用いる。なお CMD 計算では各原子を $P = 64$ 個の仮想粒子に離散化し、これらの存在分布をサンプリングしながら時間発展を評価する。ポテンシャルは前述のように Fe-H 系には本研究で開発した第一原理フィッティングモデルを、Nb-H 系には Gillan²¹⁾ による原子挿入法モデルを適用する。カットオフ距離は、Fe-H 系では Fe-Fe 間について 0.53 nm, Fe-H 間について 0.42 nm とし、Nb-H 系では Nb-Nb 間について 0.42 nm, Nb-H 間について 0.28 nm とする。

2.4 拡散係数および活性化エネルギーの評価手法

水素の拡散係数は、CMD 法と古典 MD 法のそれぞれから得られた原子座標の時系列データを基にアインシュタインの関係式

$$D = \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \quad (16)$$

から計算する。ここで D は拡散係数、 \mathbf{r} は水素原子の位置座標、 $\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$ は平均自乗変位の時間平均である。式 (16) より、横軸を時間、縦軸を平均自乗変位としたときに得られる直線の傾きが D に対応づけられる。ここで時間平均の計算に当たっては、分子動力学計算の全時系列データ (0.3 ns) から時間幅を 1.5 ps おきにずらして複数の時系列データ (2.5 ps) を確保してサンプリングする。また得られた時系列データについては 0.0~0.5 ps および 2.0~2.5 ps のデータを切り捨て、それ以外のプロットを最小自乗法により直線近似して傾きを求める。

活性化エネルギーについては、拡散係数に関するアレニウスプロットから求める。次に示すアレニウスの式から活性化エネルギー E_a 、頻度因子 D_0 が求められる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (17)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。式 (17) から横軸を $1/T$ 、縦軸を $\ln D$ にとれば、 $-E_a/k_B$ および $\ln D_0$ はそれぞれ直線の傾きと切片となる。本解析では、着目する温度領域におけるアレニウスプロットを最小自乗法で直線近似し、活性化エネルギー E_a を求める。

3. 解析結果と考察

3.1 鉄中の水素拡散挙動の温度依存性

Fig. 2(a) に CMD 法 (量子系) および古典 MD 法 (古典系) により得られた鉄中の水素拡散のアレニウスプロットを示す。500 K 以上の高温領域においては古典系と量子系の拡散係数はほぼ一致する一方、温度が低下するにつれて明確な乖離が認められる。これは低温領域では量子効果が無視できず、拡散機構が顕著に変化することを示している。

アレニウスプロットの温度変化に着目すると、古典系の結果では全温度領域 (100~1000 K) でほぼ線形的に変化するのに対し、量子系の結果では 400~500 K 付近で屈曲が現れ、低温領域での拡散係数の低下が抑制されている様子が確認できる。このようなアレニウスプロットの屈曲についてはニオブ、タンタル等の BCC 金属において実験的に報告されている挙動であるが¹⁾、鉄に関しては実験可能な温度領域が他金属種と比べて限られていることからこれまで十分に言及されていなかった。

本解析によって得られた低温領域 (300 K) および高温領域 (1000 K) における拡散係数を実験値とともに Table 2 に示

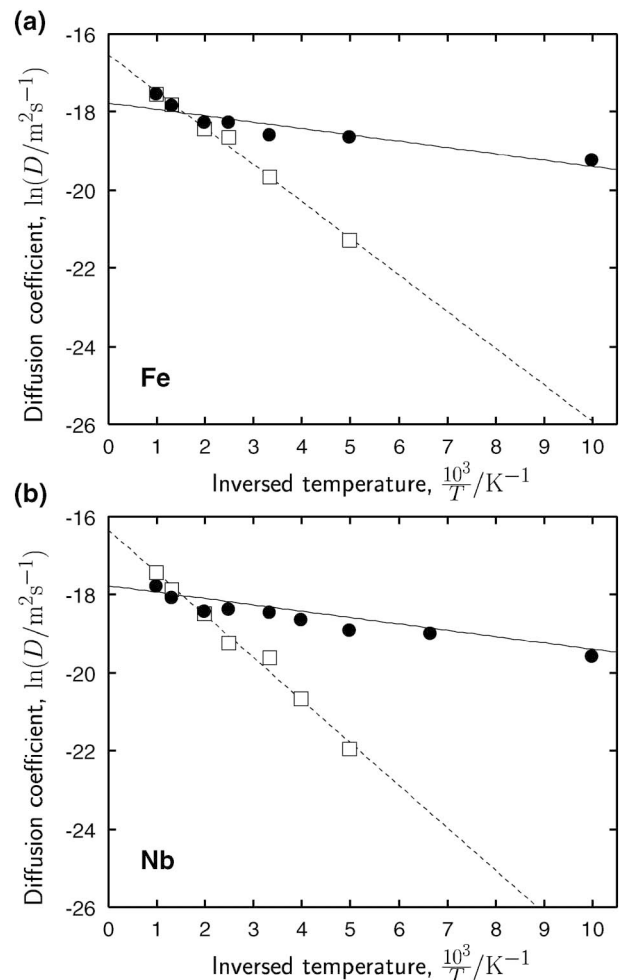


Fig. 2 Arrhenius plots of the diffusivity of hydrogen in bulk (a) iron and (b) niobium. Open squares and solid circles represent classical (MD) and quantum (CMD) results, respectively.

Table 2 Calculated values for diffusion coefficients (D in $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) of hydrogen in α -iron, together with experimental values.

	$T=300 \text{ K}$	$T=1000 \text{ K}$
Calc. (Classical)	0.29	2.39
Calc. (Quantum)	0.83	2.37
Expt. (Ref. 4))	0.87 ^a	2.63 ^b
Expt. (Ref. 5, 6))	0.74 ^a	2.45 ^b

^a at 293 K.

^b at 973 K.

す。Table 2 から明らかなように、量子系の計算結果は 300 K および 1000 K の双方において実験値と定量的に非常に良く一致している。一方、古典系の計算結果は 300 K において実験値と乖離しており、拡散係数が過小評価されていることが分かる。しかしながら 1000 K においては量子系および古典系の計算値にほとんど差は見られず、双方とも実験値とよく一致する。これは、高温領域における水素拡散機構は熱活性化過程が支配的であることから古典的枠組みによる記述が有効であるのに対し、温度が低下するに従ってトンネル効果等の量子効果の影響が大きくなるため量子的枠組みによる記述が不可欠となることを表している。

ここで、低温領域 (<300 K) における鉄中の水素拡散の活性化エネルギーをアレニウスプロットから求めたところ、古典系では 200~300 K の領域で 8.14 kJ/mol (0.084 eV)、量子系では 100~300 K の領域で 0.85 kJ/mol (0.0088 eV) となり、約 9.5 倍の差が見られた。今回採用した第一原理フィッティングポテンシャルでは隣接 T サイト間のエネルギー障壁が 8.49 kJ/mol (0.088 eV) となるように設計されていることから、古典系で得られた活性化エネルギーは評価手法の精度確認の観点では妥当な値を示していると言える。しかしながら、上述のように古典系では量子効果が考慮されていないことから拡散機構の遷移に伴う非線形的な温度依存性を記述することができず、量子系と比べて活性化エネルギーが低温領域で過大評価されることとなる。続いて鉄中の水素拡散の活性化エネルギーについて既存の実験値^{3,4,6)}と比較するため、対象の温度範囲が一致する高温領域 (300~1000 K) において活性化エネルギーおよび頻度因子を評価した。得られた結果を Table 3 に示す。Table 3 を参照すると、量子系の計算結果は定量的にも実験値と非常に良い一致を示していることが確認できる。また断熱ポテンシャル面における水素の移動障壁 8.49 kJ/mol に対して有効活性化エネルギーは約 0.42 倍まで大きく低下していることが分かる。これは量子力学的なトンネル過程が、拡散機構として優勢に働いていることを示唆している。以上のことから、本解析のアプローチは広範な温度領域における鉄中の水素拡散挙動を記述する上で妥当なものであると言える。

3.2 ニオブ中の水素拡散挙動の温度依存性

次に、Fig. 2(b) に CMD 法および古典 MD 法により得られたニオブ中の水素拡散のアレニウスプロットを示す。鉄と同様に 500 K 以上の高温領域においては古典系と量子系の拡散係数はほぼ一致する一方、温度が低下するにつれて明確

Table 3 Calculated values for an activation energy (E_a) and a pre-exponential factor (D_0) of hydrogen diffusivity in α -iron in the temperature range of 300~1000 K, together with experimental values.

	E_a (kJ/mol)	D_0 ($10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
Calc. (Classical)	7.33	5.92
Calc. (Quantum)	3.56	3.23
Expt. ^a (Ref. 3))	3.38	3.35
Expt. ^b (Ref. 4))	3.85	4.20
Expt. ^c (Ref. 5, 6))	4.27	4.15

^a between 240 and 970 K.

^b between 290 and 1040 K.

^c obtained at only two different temperatures of 293 and 973 K.

な乖離が認められる。またアレニウスプロットの温度依存性に関しては、古典系の結果では全温度領域 (100~1000 K) でほぼ線形的に変化するに対して、量子系の結果では 400~500 K 付近で屈曲し、低温領域での拡散係数の低下が抑制されている。このような挙動は実験的に報告されているものと定量的に整合する¹⁾。しかし、実験ではアレニウスプロットが屈曲し活性化エネルギーが変化する温度は 250 K 付近とされており、本計算結果は 200 K ほど高く現れている。

ニオブ中の水素拡散の活性化エネルギーを求めたところ、200~1000 K の温度領域で古典系では 9.05 kJ/mol (0.094 eV)、量子系では 1.97 kJ/mol (0.020 eV) となり、鉄と同様に量子系の方が古典系よりも拡散プロセスが促進されることが確認できる。なお、ニオブ中の水素拡散における活性化エネルギーは実験値として、108~250 K の領域で 6.56 kJ/mol^{1,7)}、250~560 K の領域で 10.2 kJ/mol^{1,7)}、873~1373 K の領域で 14.1 kJ/mol⁸⁾ が報告されている。ニオブにおいては鉄の場合とは異なり、活性化エネルギーは古典系の計算結果の方が定量的には近い値を示していることが分かる。

この要因としては、今回採用した Nb-H 系のポテンシャル²¹⁾が水素の局在振動モードに関する実験値を再現するように経験的に定められているために、そのポテンシャルパラメータには既に量子効果の影響が加味されてしまい断熱ポテンシャル面の移動障壁がもとから低く設定されていることが考えられる。実際に Sundell ら¹⁰⁾による第一原理密度汎関数計算の結果では、ニオブにおける水素の T サイト間の移動障壁は零点振動エネルギーを加味しない状態で 14.3 kJ/mol (0.148 eV) と求められている。一方、採用した経験的ポテンシャルでは同値は 9.33 kJ/mol (0.097 eV) と求められることから、断熱ポテンシャル面における水素の移動障壁が実験値と比較しても過小評価されていることが分かる。従って本ポテンシャルについては、古典的枠組みにおいて高温領域で使用する限りはある程度有効であるものの、今回の計算のように経路積分理論に基づいて量子ダイナミクスを評価する場合は量子効果の影響が二重計上されてしまい、特に低温領域において活性化エネルギーが過小評価されてしまう。Nb-H 系に関して拡散挙動の温度変化を実験値等との整合を含めてより精密に評価するためには、Fe-H 系に対して行ったアプローチと同様に、第一原理的に評価されたエネルギー値を基準とする解析的ポテンシャルを構築した上で経路積分理論に基づいた記述を行うことが有効である。

4. 結 言

経路積分セントロイド分子動力学法と古典分子動力学法を活用し、体心立方構造金属である鉄とニオブを対象として有限温度における水素拡散挙動を解析した。量子効果を考慮することで鉄およびニオブ中の水素拡散の活性化エネルギーは古典系に比べて大幅に低下し、拡散プロセスが促進される挙動が確認できた。さらに量子効果の影響は温度が低下するに従い顕著に現われる一方、500 K 以上の高温領域では量子効果がほぼ無視され得ることが示された。これらの拡散係数の温度依存性は、既報告の実験による傾向とも一致する。特に、鉄については第一原理計算に基づく各種エネルギー値を再現するように原子間相互作用モデルを構築し、解析に供した。その結果、本ポテンシャルモデルにおける拡散係数および活性化エネルギーの値は、定量的にも既報告の実験値とも整合した。これは本研究で採用したアプローチが、有限温度における金属中の水素拡散挙動を記述する上で妥当なものであることを示している。

本研究は、科学研究費補助金基盤研究 B(20360055)および次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発の補助を受けて実施した。

文 献

- 1) Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties, 2nd Edition*, (Springer series in Materials Science 21, Springer, Berlin, 2005).
- 2) H. Wipf: *Hydrogen in Metals III. Properties and Applications: Topics in Applied Physics*, Vol. 73, ed. by H. Wipf, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 1997) pp. 51-91.
- 3) Y. Hayashi, H. Hagi and A. Tahara: *Z. Phys. Chem. N. F.* **164** (1989) 815.
- 4) M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Isshiki and K. Igaki: *Scripta Metall.* **16**(1982) 973-976.
- 5) J. L. Dillard: *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **270**(1970) 669.
- 6) Th. Heumann and E. Domke: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972) 825-826.
- 7) Zh. Qi, J. Völkl, R. Lässer and H. Wenzl: *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**(1983) 2053-2062.
- 8) T. Eguchi and S. Morozumi: *J. Japan Inst. Metals* **41**(1977) 795-802.
- 9) D. E. Jiang and E. A. Carter: *Phys. Rev. B* **70**(2004) 064102-1-9.
- 10) P. G. Sundell and G. Wahnström: *Phys. Rev. B* **70**(2004) 224301-1-7.
- 11) R. P. Feynman and A. R. Hibbs: *Quantum Mechanics and Path Integrals*, (McGraw-Hill, New York, 1965).
- 12) J. Cao and G. A. Voth: *J. Chem. Phys.* **100**(1994) 5093-5105.
- 13) K. Kinugawa, P. B. Moore and M. L. Klein: *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 1154-1169.
- 14) M. Wen, X. Xu, S. Fukuyama and K. Yokogawa: *J. Mater. Res.* **16**(2001) 3496-3502.
- 15) B.-J. Lee and J.-W. Jang: *Acta Mater.* **55**(2007) 6779-6788.
- 16) J. Cao and G. J. Martyna: *J. Chem. Phys.* **104**(1995) 2028-2035.
- 17) G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias and M. L. Klein: *Mol. Phys.* **87**(1996) 1117-1157.
- 18) J. E. Angelo, N. R. Moody and M. I. Baskes: *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **3**(1995) 289-307.
- 19) M. I. Baskes, X. Sha, J. E. Angelo and N. R. Moody: *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **5**(1997) 651.
- 20) M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun and M. Asta: *Phil. Mag.* **83**(2003) 3977-3994.
- 21) M. J. Gillan: *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987) 563-566.
- 22) M. W. Finnis and J. E. Sinclair: *Phil. Mag. A* **50**(1984) 45-55.
- 23) H. Jonsson, G. Mills and K. W. Jacobsen: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, ed. by B. J. Berne, G. Ciccotti and D. F. Coker, (World Scientific, Singapore, 1998) pp. 385-404.
- 24) S. Nosé: *Mol. Phys.* **52**(1984) 255-268.
- 25) W. G. Hoover: *Phys. Rev. A* **31**(1985) 1695-1697.
- 26) D. J. Tobias, G. J. Martyna and M. L. Klein: *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12959-12966.