



Title	時間拡張原子モデリング法による材料欠陥中における拡散現象に関する研究
Author(s)	石井, 明男
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27501
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

工 16298

時間拡張原子モデリング法による
材料欠陥中における拡散現象に関する研究

平成 25 年 3 月

石井 明男

時間拡張原子モデリング法による
材料欠陥中における拡散現象に関する研究

博士(工学)論文提出先
大阪大学大学院基礎工学研究科

平成25年 3月

石井 明男

Abstract

Atomic level experiments have been available as a result of substantial development of the experimental techniques. It is naturally expected that the direct comparison and collaboration between atomistic modeling and experiments. Unfortunately, however, huge time scale gap is still lying between them even space gap has been almost closed. In this thesis, to overcome the time scale gap, coarse-grained atomistic modeling for long time scale is newly developed, and atomic diffusion dynamics in crystalline defect are clarified using the modeling method.

First, newly developed adaptive boost (AB) accelerated molecular dynamics method is proposed. In this method, a smooth histogram of collective variables is first estimated by canonical ensemble molecular dynamics calculations, and then a temperature-dependent boost potential is iteratively constructed to accelerate the MD simulation. This method not only allows us to observe the rare events but also to evaluate the profile of free energy and trial frequency along the reaction coordinate. Furthermore, multi replica molecular dynamics (MRMD) concept is also proposed for effective parallel computation.

Second, carbon diffusion in BCC iron crystal with and without dislocation is analyzed using the AB accelerated molecular dynamics method. It is found that migration of carbon in iron may be accelerated not in the dislocation line direction ξ , but in a conjugate diffusion direction called c . This accelerated random walk arises from a simple crystallographic channeling effect. c is a function of the Burgers vector b , but not ξ , thus a dislocation loop possesses the same c everywhere. The 71° mixed dislocation is the only case we see straightforward pipe diffusion, that does not depend on dislocation mobility. It is also demonstrated that for any close packed slip planes in some lattice structures, migration of interstitials may be accelerated in a conjugate diffusion direction c in dislocation core using a stacking fault model and first principles density functional calculation.

Finally, creep mechanism in nanocrystalline (NC) metals are predicted by molecular dynamics and rate-controlling equation. The dominating creep mechanism transits from grain boundary diffusion, to GB sliding, and then dislocation nucleation with increasing stress. A stress-temperature deformation-map in NC metals accommodated by the competition among different stress-driven, thermally activated processes is proposed. Based on these analysis, constitutive equation for NC creep is eventually proposed.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	時間拡張原子モデリング法の重要性	1
1.1.1	材料の機械的特性のマルチスケールモデリング	1
1.1.2	時間拡張モデリングの重要性	5
1.1.3	時間拡張原子モデリング法	6
1.2	材料中の拡散と材料の機械的特性	9
1.3	論文の構成	11
	参考文献	12
第 2 章	時間拡張原子モデリング法	21
2.1	緒言	21
2.2	分子動力学法	21
2.2.1	運動方程式の数値時間積分法	21
2.2.2	温度制御手法	23
2.2.3	応力制御手法	24
2.3	時間拡張原子モデリング法の開発：Adaptive boost 法 (AB 法)	26
2.3.1	理論	26
2.3.2	数値計算手法	31
2.3.3	離散データからのなめらかな状態密度分布の導出法	34
2.3.3.1	集団変数空間が一次元の場合	34
2.3.3.2	集団変数空間が多次元の場合	35
2.3.4	AB 法の有効性の検討	35
2.3.4.1	AB 法による BCC 鉄中炭素の拡散係数の評価	35
2.3.4.2	AB 法と hyperdynamics 法との比較	40
2.4	マルチレプリカ分子動力学法 (MRMD)	42
2.4.1	種々の MRMD 法	42
2.4.2	MRMD フレームワークの概念	44
2.4.3	レプリカ相互作用	46
2.4.4	レプリカ交換操作	46
2.4.5	MRMD フレームワークによる各種 MRMD 法の実現	47
2.4.5.1	並列レプリカ法, マルチウオーカーメタダイナミクス法, AB 法	47
2.4.5.2	NEB 法, PIMD 法	47
2.4.5.3	REMD 法	49

2.4.6	並列計算アルゴリズム	49
2.4.6.1	レプリカ独立並列計算法	49
2.4.6.2	統合レプリカ分割並列計算法	50
2.5	MRMD コードの並列化効率の評価	51
2.6	MRMD 計算コードを用いた各種 MRMD 解析の実施	54
2.6.1	並列レプリカ法を用いた α 鉄中水素拡散の解析	54
2.6.2	NEB 法を用いた α 鉄中水素拡散の活性化エネルギー障壁の解析	55
2.6.3	PIMD 法を用いた量子効果を考慮した α 鉄中水素拡散の解析	56
2.6.4	マルチウオーカーメタダイナミクス法によるメタダイナミクス計算 の高速化)	58
2.6.5	MRMD 法における AB 法の動作確認	61
2.7	結言	61
参考文献		62
第 3 章 転位芯における侵入型固溶原子の拡散メカニズム		66
3.1	緒言	66
3.2	α 鉄転位芯における炭素原子の拡散メカニズム	66
3.2.1	AB 法および分子動力学法による刃状転位芯での炭素拡散解析	67
3.2.1.1	解析モデルおよび計算条件	67
3.2.1.2	転位芯における炭素の拡散経路	70
3.2.1.3	炭素と転位の協調運動	73
3.2.1.4	拡散係数の温度依存性とエントロピー効果	75
3.2.2	拡散経路の原子構造解析	76
3.2.3	外部負荷下での転位芯炭素拡散	80
3.2.4	複数の炭素原子が刃状転位芯に存在する場合の転位芯拡散	80
3.3	他の結晶構造およびすべり面での侵入型固溶原子の転位芯高速拡散の可能性の検討	82
3.3.1	第一原理計算による CDD の活性化エネルギーの評価	91
3.4	結言	93
参考文献		95
第 4 章 ナノ金属結晶におけるクリープ変形メカニズム		99
4.1	緒言	99
4.2	解析モデルおよび解析条件	100
4.3	応力によるクリープメカニズムの遷移	102
4.3.1	クリープ速度の粒径依存性	106
4.3.2	活性化体積の応力依存性	107
4.3.3	ナノ金属結晶クリープ変形メカニズムマップ	108
4.3.4	ナノ金属結晶クリープ変形の構成方程式の導出	110
4.4	結言	112

参考文献	113
第 5 章 結論	117
付 録 A レプリカ交換法 ⁽¹⁾	119
参考文献	122
付 録 B メタダイナミクス法	123
B.1 メタダイナミクス法の理論	123
B.2 拘束分子動力学法	124
参考文献	126
付 録 C Nudged Elastic Band Method	127
C.1 Plain Elastic Band Method	127
C.2 Locally Updated Planes Algorithm	128
C.3 Nudged Elastic Band Method	128
参考文献	130
付 録 D 経路積分分子動力学法 (PIMD)	131
D.1 分子動力学法	131
D.2 セントロイド変数	131
D.3 経路積分セントロイド分子動力学法	132
D.3.1 経路積分セントロイド分子動力学法 of 概念	132
D.3.2 基準振動セントロイド分子動力学法	133
D.3.3 NMCMD 法 of ミクロカノニカル運動方程式	135
D.3.4 REversible REference System Propagator Algorithm	137
参考文献	139

第1章 序論

1.1 時間拡張原子モデリング法の重要性

1.1.1 材料の機械的特性のマルチスケールモデリング

近年、構造材料の機械的特性を非経験的に予測し、材料設計指針を確立することを目指して、計算機によるモデリングやシミュレーションがさかんに実施されている⁽¹⁾。特に構造材料では、材料内部で生じる現象や内部構造のマルチスケール性が、そのマクロな機械的特性を決定しているといっても過言ではない。Fig. 1.1 に示すように、電子構造が原子間の非線形の相互作用を決定し、非線形に相互作用する多数の原子が作り出す協調運動がさらに上位スケールにおける欠陥を形成しその運動を決定する。そして、これらの欠陥同士も互いに非線形な相互作用をすることによって、さらに上位スケールでの欠陥構造を形成し、その振る舞いを特徴づける。このようなスケール間相互作用の連鎖によって、最終的に構造材料のマクロな機械的特性が発現している。したがって、構造材料の機械的特性を原理原則すなわち電子・原子論から非経験的に説明し、これを予測するためには、このマルチスケール性を陽に取り扱うことが不可欠である。このため、構造材料のモデリングやシミュレーションでは、電子・原子の振る舞いを解析する第一原理電子状態計算法⁽²⁻⁴⁾や分子動力学計算法⁽⁵⁾、ひとつの原子または原子集団からなる欠陥を素過程としてその集団運動を解析する離散転位動力学 (dislocation dynamics; DD) 法⁽⁶⁾やマイクロスコピックフェーズフィールド (microscopic phase field; MPF) 法^(7, 8)、内部結晶組織の形態を解析するフェーズフィールド (phase field; PF) 法⁽⁹⁾、形成された内部結晶組織の機械的特性を解析する結晶塑性有限要素法⁽¹⁰⁾など、各特徴スケール毎にそこでの現象を首尾よく記述できる解析を実施し、これらを解析パラメーターを通じて関連づけることや、同時実行することが行われている。このようなスケール間の相互作用を考慮したモデリングや解析手法はマルチスケールモデリングもしくはマルチスケール解析と呼ばれ、この 20 年間に計算機の能力の著しい向上を背景に、大きな発展を遂げている。しかしながら、いかなる材料や機械的特性をも表現することができる汎用的な手法が確立されているわけではなく、対象とする材料、予測したい機械的特性に応じて、都度どのようなパラメーターを用いてスケール間を接続するのか、またどのような解析手法を選択するのかを、実験事実

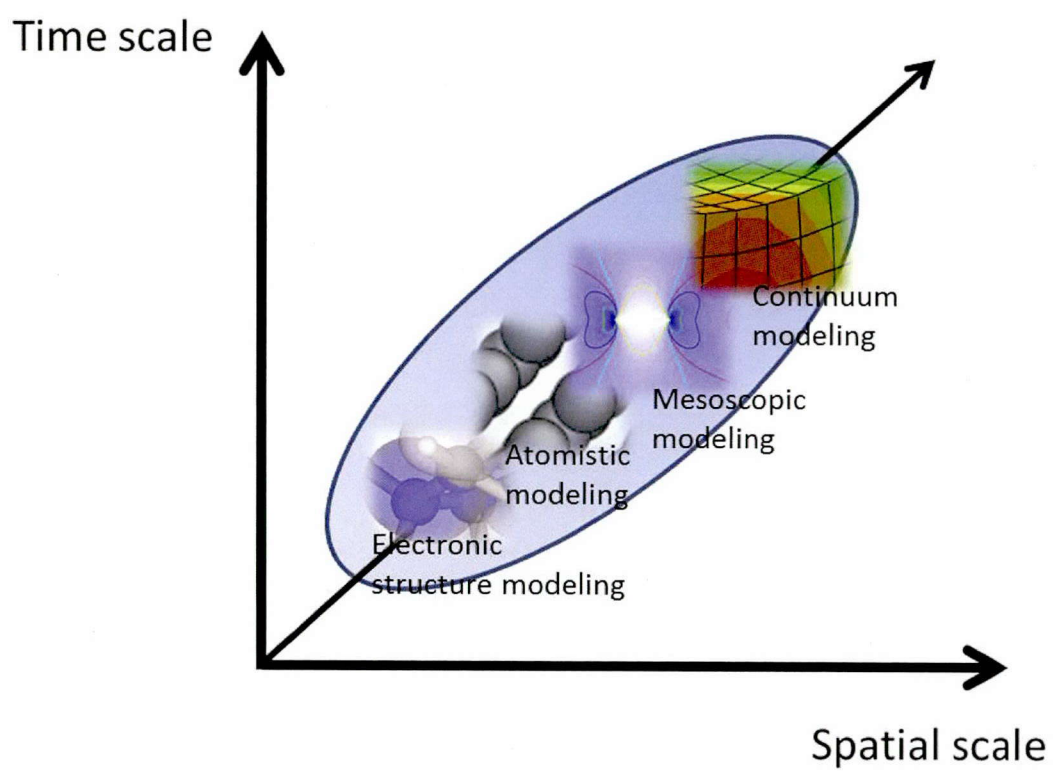


Fig. 1.1: Multi-scale phenomena in materials.

と照らし合わせながらモデリングしなければならないのが現状である。この観点からは、完全に非経験的な材料の機械的特性の予測というものは少なくとも現状では不可能であり、精緻な実験との二人三脚が不可欠である。完全に非経験的な予測が可能であるとするならば、それは非線形相互作用する要素が形成する構造やその振る舞いを理論的に記述するメソスケールの科学や理論 (mesoscale science and theory) の発達を待たねばならないと考える。現状では、実験事実によるガイドを受けながら、実験困難な極限条件での特性を予測したり、実験で観察が困難な変形途中での材料内部の現象やごく短時間の局所領域の挙動を観察したり、実験ではコストがかかるパラメータスタディをしたり、実験では直接得ることができないエネルギー論的な情報を得たり、といったことが現在の計算機モデリングやシミュレーションの役割であろう。

現在、このような計算機モデリングが意味を持ちつつあるのは、要所要所でモデリングの確からしさを立証できる実験技術の著しい向上にあることは疑いがない。実験がモデリングのガイドとなり得るためには、モデリングで着目している重要因子を的確に抽出する実験が必要である。すでに様々な因子が非線形に絡み合っている実験データは、それそのものはもちろん有用かつ貴重なものであるが、モデリングのガイドとして供することは難しい。例えば近年では、ナノインデンテーション^(11, 12)やナノピラーの変形試験⁽¹³⁾がさかんに実施され、単結晶の理想強度やひとつひとつの転位などの格子欠陥の発生やその運動が観察されている。これらの試験結果は、それ以前に実施されていた結晶の理想強度の第一原理計算⁽¹⁴⁾や転位発生⁽¹⁵⁾もしくは運動のモデリング⁽¹⁶⁾の妥当性を証明することにつながっている。また、高性能電子顕微鏡による原子レベルでの材料中欠陥の直接観察なども限られた条件下ではあるが実施され、例えば、不純物と転位との相互ダイナミクスモデリングのガイドとなり得る情報を与えている⁽¹⁷⁾。

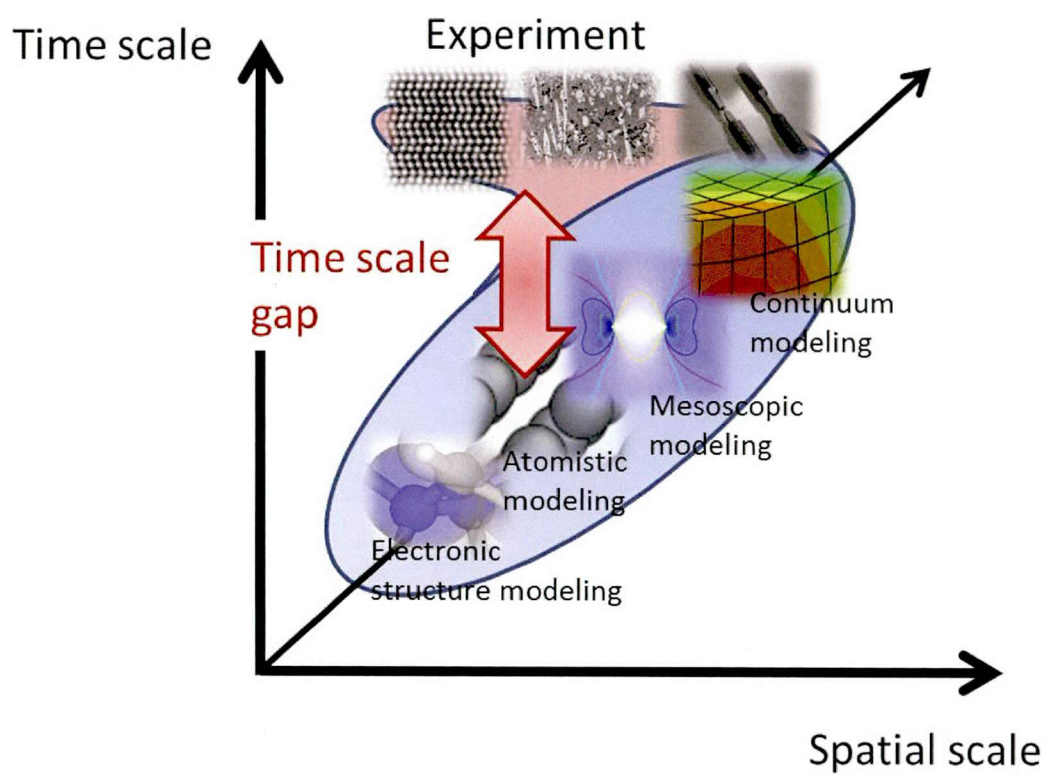


Fig. 1.2: Time scale gap between atomistic modeling and nano-scale experiments.

1.1.2 時間拡張モデリングの重要性

以上では、マルチスケールモデリングが実験とが二人三脚の関係を保ちながら発展しつつあることを述べた。しかしながら、この両者にはまだ大きなギャップが残っている。それは時間スケールのギャップである。Fig. 1.2に示すように、実験技術の発達により実験では原子構造や場合によっては電子構造までをとらえることができるナノスケール実験が可能になっている。一方で、計算機モデリングにおいても、様々な制限があるものの空間スケールに関しては電子・原子スケールからマクロな連続体スケールまでの現象を取り扱うことができるようになってきている⁽¹⁾。したがって、空間スケールでは両者の直接比較が可能となっており、近年のマルチスケールモデリングの発展や実験と計算との融合研究による現象の予測や理解につながっている^(18, 19)。しかしながら、Fig. 1.2に示すように特に原子や電子の振る舞いが重要なミクロスケールの事象において、実験の時間スケール (s~hour) は、電子・原子のダイナミクスを直接扱う第一原理電子状態計算や分子動力学計算でカバーできる時間スケール (高々 ns 程度) に比べて極めて長く、両者の時間スケール間に大きなギャップが存在する。したがって、原子拡散や転位生成などの熱活性化過程に支配された原子スケールのスローダイナミクスが支配的な現象を解析対象とする場合、両者の直接比較は一般的に困難である。例えば、材料変形の解析において変形や強度のひずみ速度依存性や温度依存性を議論する場合に、狭い時間枠しか解析できない分子動力学計算では、低頻度の転位生成、転位運動、原子拡散などの事象をとらえることができないため、実験と大きく異なる結論を導出してしまうことがある⁽²⁰⁾。なお、Fig. 1.2からもわかるように、マクロな解析では着目する解析対象の質量が大きくなるため、解析の時間スケールは必然的に長くなり、実験の時間スケールとのギャップはない。ただし、解析対象の質量が大きいということは、ミクロ事象がすでに何らかの平均化によって粗視化されてしまっていることを意味しており、マクロな解析のみから電子・原子レベルで何が起きているのかを詳細に把握することができない。さらに言えば、そもそも電子・原子レベルの詳細を知らずして、マクロ事象の支配方程式を原理原則に基づいて構築することは不可能である。

以上のような事情から、現在最も計算機モデリングに求められているのが、電子・原子スケール解析の時間スケールの拡張である。何らかの形で、これらミクロな情報を獲得しつつ長時間で生じる現象をとらえることが可能になれば、真にマルチスケールモデリングと実験との融合が確立できる。このような背景から、本論文では特に原子モデリングの時間スケール拡張をひとつの大きな柱として検討を進める。

1.1.3 時間拡張原子モデリング法

このような背景から近年になって、原子モデリング法の時間拡張に関する研究がさかんに行われており、様々なアプローチが存在する。最も直感的で brute-force 的な方法は計算の高速化である。具体的には、ハードウェアの高速化、計算コードの高速化、計算アルゴリズムの改良である。近年では計算プロセッサ単体の高速化に陰りがみられ、プロセッサを多数用意し並列処理をすることによる高速化が一般的となっている。また、それに適した計算アルゴリズムの開発が行われている⁽²¹⁻²³⁾。しかしながら、これらの方法では多少の時間スケール拡張ができたとしても、前述のような 10^{10} にもなる時間スケールのギャップを完全に埋めることは難しい。もし、万が一時間スケールギャップを埋めるような計算機環境を構築でき、計算が実施できたとしても、はき出される莫大なデータを一かたに処理し、どのようにしてデータマイニングを行って重要なデータを抽出するのが問題となる。結局はこの段階で時間の粗視化をする必要がでてくる。このように、最終的に時間粗視化をするのであるならば、最初からなんらかの時間粗視化理論やモデリングに基づく粗視化解析を行い、計算機にかかる負荷を軽減させる方が遙かに効率がよい。現状、時間粗視化手段としては、平衡統計力学を用いるのが唯一の手段である。

系全体が温度一定、応力一定の平衡状態にある場合に、系の中で起こる熱活性化過程の頻度は以下に示すアレニウスの式によって表現できる。

$$\nu(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(T)}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

ここで ν_0 は温度に依存しない定数であり、対象とする事象（過程）の試行頻度を表す。 T は温度、 k_B はボルツマン定数、 $\Delta G(T)$ はギブスの活性化自由エネルギーである。 ΔG が十分小さく（したがって ν が大きく）、原子モデリング法が直接解析できる時間内に、対象とする事象が起こりうる場合には時間拡張を行う必要はない。ところが、 ΔG が少し大きくなると ν は指数関数的に急激に小さくなり、事象発生の時間スケールが原子モデリング法の時間スケールを簡単に超えてしまう。このような場合になんらかの手法で時間粗視化を行って長時間の現象を獲得する必要がある。

その方法としてまず考えられるのが、起こりうる熱活性化過程の活性化自由エネルギーと試行頻度を見積り、上式を使って単位時間あたりの各過程の発生回数（発生頻度）を計算することである。これができれば、その発生頻度を使って、これらの熱活性化過程が起こりつつ進行する系の長時間発展を予測することができる。なお、これらの熱活性化過程は、互いに独立な過程でなくてはならない。このような考え方を実現する手法のひとつとして、kinetic Monte Carlo(kMC) 法⁽²⁴⁾がある。上式によって評価できる各事象の発生頻

度の比からある瞬間の各事象の発生確率を評価し、その発生確率に基づいて事象を選択し発生させていくことで、系の時間発展を解析する手法である。比較的古くから行われてきた効率の良い手法であり、多くの応用例がある。しかし問題点は、起こりうる事象の活性化自由エネルギーと試行頻度をあらかじめなんらかの手段で求めておく必要があることと、ある状態で起こりうるすべての事象が既知でないと実質的に実行が困難なことである。また、系のダイナミクスを獲得することはできない。近年開発されたメタダイナミクス法⁽²⁵⁻²⁷⁾も同様の考え方に基づいている。こちらは分子動力学法などにより原子構造を直接扱いながら系を発展させるのであるが、その際同時に、系の自由度によって張られる位相空間上で定義される自由エネルギー曲面を、局所的に値を持つなめらかな微小関数によって埋めていくことで、もとの自由エネルギー曲面の形状を明らかにする手法である。位相空間上で自由エネルギー曲面の全貌をあからさまにすることができれば、そこから活性化自由エネルギーを求めることができるだけでなく、原理的には起こりうる事象をすべて抽出することができ、各事象が起きる過程での最小自由エネルギー経路などの情報も獲得できる。なお、現在ではいくつかの派生手法が存在するが、もともとのメタダイナミクス法はこのように自由エネルギー曲面の詳細を求める手法として設計されており、試行頻度の直接評価ができなく、こちらも系のダイナミクスを獲得することができない。

次に考えられるのが、実質的に活性化自由エネルギー ΔG が低い状況を人工的に作り出し、原子モデリング計算でのダイナミクスを加速させる手法である。これには例えば、モデルのレプリカを複数用意してそれぞれのレプリカに対して異なる温度で分子動力学計算を行いながら、詳細つり合いの条件を満たすようにレプリカを交換して、系の準安定状態からの脱却を促進させ、効率よく位相空間内をサンプリングするレプリカ交換法^(28, 29)、高分子などの緩和を促進するため、一時的に系のポテンシャル関数を変更する方法⁽³⁰⁾や結合のつながりかえを施すダブルブリッジング法⁽³¹⁾、系の自由エネルギー曲面がフラットになるように人工的なブーストポテンシャルを付与することで、熱活性化プロセスの有効活性化エネルギーを低下させ、イベントの加速ならびに位相空間内の効率的なサンプリングを実現する各種エネルギーブースト法などがある。特にエネルギーブースト法では、ブーストポテンシャルの評価手法を工夫することによってもとの自由エネルギー曲面を評価することや、正確な時間加速の評価からイベント発生の実時間を見積もることができる。このエネルギーブースト法の先駆的な研究が Torrie ら⁽³²⁾のアンブレラサンプリング法である。この手法ではオリジナルのポテンシャル曲面に人工的なバイアスポテンシャル（アンブレラポテンシャルとも呼ばれる）を付加して、位相空間内のサンプリング領域を拡張する。そして後に統計力学的な処理によって、バイアスポテンシャルの影響を取り

除く。通常の分子動力学法では位相空間内の自由エネルギーが高い領域でのサンプリング頻度が低くなるため、そこでの精度高い統計量を計算することが難しいが、バイアスポテンシャルを付加して系が自由エネルギーの高い場所に比較的長時間とどまることを強いることによって、そこでの統計量を効率的に得ることができる。この手法はバイアスポテンシャルというエネルギーブーストを行っているが、系のダイナミクスを獲得するというよりも、自由エネルギー曲面の詳細を明らかにする目的で使用されている⁽³³⁻³⁶⁾。その意味では、メタダイナミクス法とも共通点がある。また発展手法として、自由エネルギー曲面を平坦にするポテンシャルを自動生成してそれをオリジナルのポテンシャル曲面に付加することで、通常の分子動力学法の時間スケールではカバーできない位相空間内の広い範囲でのサンプリングを可能としたマルチカノニカル法⁽³⁷⁻³⁹⁾がある。Voter ら⁽⁴⁰⁾は遷移状態理論が適用できる場合に、ブーストポテンシャルを加えることによりイベント発生が加速された系と現実の系の時間スケールの関係を導き、これを用いて加速分子動力学計算を実施している。これは hyperdynamics 法と呼ばれている。このときブーストポテンシャルには事前に設定されたポテンシャル関数が用いられる。このようにこの手法では、ブーストポテンシャル関数をあらかじめ設定する必要がある。したがって、実際の問題に適用するためには、あらかじめ自由エネルギー曲面の概形がわかっている必要があり、その応用範囲は限られる。Miron ら^(41, 42)は hyperdynamics 法の考え方を応用し、原子の結合エネルギーに付加エネルギーを加える形のブーストポテンシャルを用いることによって、hyperdynamics 法の汎用性を向上させた Bond-boost 法を開発している。原子の結合エネルギーにエネルギーを加える形にすることで、自由エネルギーの概形の予測が難しい状況にもある程度柔軟に対応できるが、しかし依然としてどの程度のエネルギーを加えるかについては明確な指針がなく、必要以上に大きなエネルギーを加えると、対象とする重要事象が時間粗視化によって平均化され見えなくなる危険性もある。Hara ら⁽⁴³⁾は系のひずみを起こりやすくするブーストポテンシャルを付加する adaptive strain boost 法を開発して、結晶表面からの転位生成過程の活性化自由エネルギー、活性化エンタルピー、活性化エントロピーなどを評価している。これらの hyperdynamics 法およびその派生手法では、どのようなブーストポテンシャルを加えるかについての普遍的なレシピが提供されていないことが問題である。どの手法も事前にある程度対象とするスローダイナミクスが特定されており、それに応じたブーストポテンシャルが用いられている。したがって、これらのエネルギーブースト法はあらかじめある程度イベントが特定されている場合には安心して適用可能であるが、どのようなイベントが起こるかの特定が難しい問題に適用する場合には注意を要する。その一方で、先に紹介したマルチカノニカル法やメタダイナ

ミックス法では、系のダイナミクスは獲得できないものの、計算の中で自動的に自由エネルギー曲面に適応する形で adaptive にブーストポテンシャルが決定されるため、事前にイベントが特定されていなくても適用することができる。このように、既存の手法は一長一短である。

そこで本研究では、これらの手法の長所を融合した adaptive boost 法 (AB 法) を提案する⁽⁴⁴⁾。系のポテンシャルエネルギー曲面に応じて解析の中で自動的にブーストポテンシャルを決定し、これを用いて時間加速率を計算しつつ系の正しいダイナミクスを獲得する。本手法では時間を正しく評価してダイナミクスを計算していることから事象の発生頻度を直接評価できるとともに、必要な場合には自由エネルギー曲面の詳細の獲得も可能である。

1.2 材料中の拡散と材料の機械的特性

材料の機械的特性を支配する原子スケールのスローダイナミクス現象として、不純物原子拡散がある。不純物原子は、材料の塑性変形を支配している転位の挙動に影響を与え、結果として強度、降伏、延性などの機械的特性を大きく変化させる⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾。例えば、炭素鋼が上下降伏点を示すのは固溶している不純物原子が転位まわりに形成するコットレル雰囲気によって転位の動きが制限されることに起因していると考えられている⁽⁴⁸⁻⁵⁴⁾。また、ひずみ時効は、応力付加によってコットレル雰囲気から抜け出した転位に再度コットレル雰囲気が形成されることに関係していると考えられている⁽⁴⁸⁾。これらの現象は古くから知られており、材料設計時に考慮すべき重要な因子であることは今では常識となっている。しかしながら、原子レベルから原理原則に基づくこれらの現象の解明はほとんどなされていない。

とはいえ近年少しずつではあるが、原子モデリング法により、固溶原子と転位の相互作用メカニズムに関する研究が行われはじめ、いくつかの興味深い成果が得られては始めている。例えば、Trinkle ら⁽⁵⁵⁾はモリブデンの固溶軟化のメカニズムを説明している。具体的には、第一原理電子状態計算を用い、らせん転位の運動を支配しているキンク対生成の頻度が固溶元素によって高くなり転位運動が容易になることを予測して、固溶軟化が起こることを説明している。また、Leyson ら⁽⁵⁶⁾はアルミニウム内における転位と固溶原子の相互作用を第一原理計算で求め、それを基にして材料の降伏応力を予測しており、実験データと整合する結果を得ている。確かに、これらの転位と固溶原子の相互作用に関するエネルギー論的な研究は、固溶原子による機械的特性に変化に対する一定の説明を与えることに成功しているが、それだけでは十分とは言えない。なぜなら、材料の機械的特性

はひずみ速度や温度、ひずみ時効の緩和時間などによって変化することから、転位と固溶原子のダイナミクスを陽に取り扱うことが不可欠であるからである。しかしながら、結晶中での固溶原子のダイナミクスつまり拡散現象はまだ十分に原子レベルからは明らかにされていない。最も理想的な条件下での拡散現象である完全結晶中の拡散でさえ、鉄中水素拡散⁽⁵⁷⁾など非常に高速な拡散が期待できる場合を除いて、現実的な時間スケールでのダイナミクスの計算はほとんど見られない。転位近傍や転位中での固溶原子の動的挙動についても、いくつかの理論研究がある^(58, 59)もののまた端緒についたばかりである。

転位や粒界など結晶欠陥中での固溶原子の拡散挙動で興味深いのが高速パイプ拡散現象^(46, 59-68)である。例えば転位の場合、転位線に沿って固溶原子がバルク結晶中に比べて非常に高速に拡散することが実験により報告されている^(69, 70)。もしこのような高速拡散が実現されているとすると、例えばコットレル雰囲気を形成するのに要する時間が変化することになり、ひずみ時効の緩和時間などに大きな影響を与えるはずである⁽⁷¹⁻⁷³⁾。しかしこれも原子レベルでの詳細が不明であるのと、どのような結晶構造や転位構造、どのような母材と溶質元素の組み合わせでもこのような高速拡散が発生するかについてほとんどわかっていない。実際、最近の理論計算⁽⁵⁸⁾ではじめて、鉄中のらせん転位の転位線に沿った水素拡散がバルク結晶中に比べて極めて遅くなることわかったぐらいである。

そこで本研究では、開発した AB 法または分子動力学法を用いて、 α 鉄中の転位芯における侵入型固溶原子である炭素の拡散について詳細に解析し、原子レベルからその拡散メカニズムについて明らかにすることで、高速パイプ拡散の可能性について言及する。また、この解析を通して得た知見に基づいて、鉄-炭素以外の組み合わせについても検討を加える。

不純物原子の拡散同様、拡散が機械的性質に影響を与えるものとして、原子もしくは空孔拡散がある。比較的高温では、特に粒界など結晶材料中欠陥部での原子拡散がさかんになり、材料に応力が負荷されている場合には、材料内部での原子輸送が生じ、結果として材料全体にひずみが発生するクリープ変形が生じる。クリープ変形は原子拡散に強く関連していることから、その変形は一般的にゆっくりであるが、温度上昇に敏感で、温度が上昇するにつれ変形速度は加速度的に速くなる^(74, 75)。クリープ変形の変形メカニズムは負荷応力で変化すると考えられている、クリープ試験での活性化体積などのデータから、負荷応力が小さい場合には原子拡散が変形を担うが、負荷応力が大きくなると、転位の運動による塑性変形が次第に変形を担うようになると予測されている⁽⁷⁶⁻⁷⁸⁾。しかし、変形途中の内部の原子構造の変化を実験で観察するのは容易ではなく、実際にそのような応力のレベルによってメカニズムの遷移が起きているのかについて原子レベルでは明らかにさ

れていない。

本研究では、特に近年高強度・高延性が実現できる可能性があるとして注目されているナノ金属結晶^(79, 80)についてクリープ変形のメカニズム^(81, 82)を分子動力学法を用いて解析する。またさらに、この分子動力学解析によって得た知見を利用して、クリープ変形の構成方程式を導出する。これにより、分子動力学解析を実施していない温度や応力条件の下での変形を予測することが可能となる。粒界部の全体に対する体積分率が大きいナノ金属結晶材料は、いわば欠陥だらけであるため、拡散が生じやすくクリープ強度が極めて低いことが問題となっている⁽⁸³⁾。クリープ変形のメカニズムを原子レベルで明らかにすることは、従来結晶材料並の高いクリープ耐性をもつナノ金属結晶材料開発にむけて重要な指針を提供することになる。

1.3 論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。第1章の緒言に続き、第2章では時間拡張原子モデリング法として新たに開発したAB法の理論と実現手法について述べる。さらには、AB法を含め様々な複数の原子モデルを同時に扱うマルチレプリカ分子動力学法をすべてひとつのフレームワークで実現することのできるMRMDの概念を提案し、その計算機上での実現方法を述べ、実際にそのコードを用いた各種計算例を示す。第3章では、 α 鉄の転位中での炭素の拡散挙動を時間拡張原子モデリング法を用いて解析した結果を示し、エネルギー論、原子構造の観点から考察を行う。第4章では、分子動力学法を用いたナノ金属結晶中のクリープ変形メカニズムの解析結果について述べ、最終的にクリープ変形の構成方程式を提案する。最後に5章で結言を述べる。

参考文献

- (1) E.B. Tadmor and R.E. Miller. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques*. Cambridge University Press, 2011.
- (2) W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, Vol. 140, No. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- (3) P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, Vol. 136, No. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- (4) J. Ihm, A. Zunger, and M.L. Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 12, No. 21, pp. 4409–4413, 1979.
- (5) J.M. Haile. *Molecular dynamics simulation: elementary methods*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- (6) R.J. Amodeo and N.M. Ghoniem. Dislocation dynamics. I. A proposed methodology for deformation micromechanics. *Physical review B*, Vol. 41, No. 10, pp. 6958–6967, 1990.
- (7) A.G. Khachaturian. *Theory of structural transformations in solids*. John Wiley and Sons, New York, NY, 1983.
- (8) L.Q. Chen and A.G Khachaturyan. Computer simulation of structural transformations during precipitation of an ordered intermetallic phase. *Acta metallurgica et materialia*, Vol. 39, No. 11, pp. 2533–2551, 1991.
- (9) A. Karma and W.J. Rappel. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Physical Review E*, Vol. 53, No. 4, pp. 3017–3020, 1996.

- (10) D. Raabe and F. Roters. Using texture components in crystal plasticity finite element simulations. *International Journal of Plasticity*, Vol. 20, No. 3, pp. 339–361, 2004.
- (11) U. Landman, W. D. Luedtke, N. Burnham, R. Colton, et al. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, Vol. 248, No. 4954, pp. 454–461, 1990.
- (12) R. Saha and W.D. Nix. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, Vol. 50, No. 1, pp. 23–38, 2002.
- (13) Z. Fan, H. Razavi, J. Do, A. Moriwaki, O. Ergen, Y.L. Chueh, P.W. Leu, J.C. Ho, T. Takahashi, L.A. Reichertz, et al. Three-dimensional nanopillar-array photovoltaics on low-cost and flexible substrates. *Nature materials*, Vol. 8, No. 8, pp. 648–653, 2009.
- (14) S. Ogata, J. Li, and S. Yip. Ideal pure shear strength of aluminum and copper. *Science*, Vol. 298, No. 5594, pp. 807–811, 2002.
- (15) T. Zhu, J. Li, K.L. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip, and S. Suresh. Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 52, No. 3, pp. 691–724, 2004.
- (16) V.V. Bulatov, L.L. Hsiung, M. Tang, A. Arsenlis, M.C. Bartelt, W. Cai, J.N. Florando, M. Hiratani, M. Rhee, G. Hommes, et al. Dislocation multi-junctions and strain hardening. *Nature*, Vol. 440, No. 7088, pp. 1174–1178, 2006.
- (17) K. Arakawa, K. Ono, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi, and H. Mori. Observation of the one-dimensional diffusion of nanometer-sized dislocation loops. *Science*, Vol. 318, No. 5852, pp. 956–959, 2007.
- (18) D. Alf, M.J. Gillan, and G.D. Price. The melting curve of iron at the pressures of the earth’s core from ab initio calculations. *Nature*, Vol. 401, No. 6752, pp. 462–464, 1999.
- (19) N. Zaafarani, D. Raabe, R.N. Singh, F. Roters, and S. Zaefferer. Three-dimensional investigation of the texture and microstructure below a nanoindent in a Cu sin-

- gle crystal using 3D EBSD and crystal plasticity finite element simulations. *Acta materialia*, Vol. 54, No. 7, pp. 1863–1876, 2006.
- (20) T. Zhu and J. Li. Ultra-strength materials. *Progress in Materials Science*, Vol. 55, No. 7, pp. 710–757, 2010.
 - (21) Z. Fan, F. Qiu, A. Kaufman, and S. Yoakum-Stover. Gpu cluster for high performance computing. In *Proceedings of the 2004 ACM/IEEE conference on Supercomputing*, pp. 47–58. IEEE Computer Society, 2004.
 - (22) M.S. Friedrichs, P. Eastman, V. Vaidyanathan, M. Houston, S. Legrand, A.L. Beberg, D.L. Ensign, C.M. Bruns, and V.S. Pande. Accelerating molecular dynamic simulation on graphics processing units. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 30, No. 6, pp. 864–872, 2009.
 - (23) B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, Vol. 4, No. 3, pp. 435–447, 2008.
 - (24) M. Kotrla. Numerical simulations in the theory of crystal growth. *Computer Physics Communications*, Vol. 97, No. 1, pp. 82–100, 1996.
 - (25) A. Laio and F.L. Gervasio. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 71, No. 12, pp. 126601–126623, 2008.
 - (26) A. Laio, A. Rodriguez-Forte, G.F. Luigi, M. Ceccarelli, and M. Parrinello. Assessing the accuracy of metadynamics. *Journal of physical chemistry. B, Condensed matter, materials, surfaces, interfaces, & biophysical chemistry*, Vol. 109, No. 14, pp. 6714–6721, 2005.
 - (27) A. Barducci, G. Bussi, and M. Parrinello. Well-tempered metadynamics: A smoothly converging and tunable free-energy method. *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 2, pp. 020603–1–5, 2008.
 - (28) Y. Sugita and Y. Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, Vol. 314, No. 1-2, pp. 141–151, 1999.

- (29) Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto. Multidimensional replica-exchange method for free-energy calculations. *arXiv preprint cond-mat/0009120*, pp. 1–13, 2000.
- (30) K. Kremer and G.S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, No. 8, pp. 5057–5086, 1990.
- (31) S.J. Plimpton, K. Kremer, G.S. Grest, R. Auhl, and R. Everaers. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *Proposed for publication in Journal of Chemical Physics.*, Vol. 119, No. SAND2003-2449J, pp. 1–12, 2003.
- (32) G.M. Torrie and J.P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: umbrella sampling. *Journal of Computational Physics*, Vol. 23, No. 2, pp. 187–199, 1977.
- (33) C. Bartels and M. Karplus. Multidimensional adaptive umbrella sampling: applications to main chain and side chain peptide conformations. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 18, No. 12, pp. 1450–1462, 1997.
- (34) P. Virnau and M. Müller. Calculation of free energy through successive umbrella sampling. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 120, No. 4, pp. 10925–10930, 2004.
- (35) C.Y. Lee and H.L. Scott. The surface tension of water: A Monte Carlo calculation using an umbrella sampling algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 73, No. 9, pp. 4591–4596, 1980.
- (36) W. E, W. Ren, and E. Vanden-Eijnden. String method for the study of rare events. *Physical Review B*, Vol. 66, No. 5, pp. 052301–1–4, 2002.
- (37) B.A. Berg. The multicanonical ensemble: A new approach to computer simulations. *International Journal of Modern Physics C*, Vol. 3, No. 5, pp. 1083–1098, 1992.
- (38) B.A. Berg and T. Neuhaus. Multicanonical algorithms for first order phase transitions. *Physics Letters B*, Vol. 267, No. 2, pp. 249–253, 1991.
- (39) B.A. Berg and T. Celik. New approach to spin-glass simulations. *Physical Review Letters*, Vol. 69, No. 15, pp. 2292–2295, 1992.

- (40) A.F. Voter. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Physical Review Letters*, Vol. 78, No. 20, pp. 3908–3911, 1997.
- (41) R.A. Miron and K.A. Fichthorn. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 119, No. 12, pp. 6210–6216, 2003.
- (42) R.A. Miron and K.A. Fichthorn. Multiple-time scale accelerated molecular dynamics: addressing the small-barrier problem. *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 12, pp. 128301–1–4, 2004.
- (43) S. Hara and J. Li. Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 18, pp. 184114–1–7, 2010.
- (44) A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka, and J. Li. Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron. *Physical Review B*, Vol. 85, No. 6, pp. 064303–1–7, 2012.
- (45) M.E. Glicksman. *Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications*. Wiley New York, 2000.
- (46) P. Shewmon. *Diffusion in solids*. Wiley, 1989.
- (47) H. Mehrer. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer Verlag, 2007.
- (48) A.H. Cottrell and B.A. Bilby. Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, Vol. 62, No. 1, pp. 49–62, 2002.
- (49) B. Soenen, A.K. De, S. Vandeputte, and B.C. De Cooman. Competition between grain boundary segregation and Cottrell atmosphere formation during static strain aging in ultra low carbon bake hardening steels. *Acta Materialia*, Vol. 52, No. 12, pp. 3483–3492, 2004.
- (50) J.Z. Zhao, A.K. De, and B.C. De Cooman. Kinetics of cottrell atmosphere formation during strain aging of ultra-low carbon steels. *Materials Letters*, Vol. 44, No. 6, pp. 374–378, 2000.

- (51) A. Van den Beukel. Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties. *Physica status solidi (a)*, Vol. 30, No. 1, pp. 197–206, 2006.
- (52) D. Hull and D.J. Bacon. *Introduction to dislocations*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- (53) J.A. Yasi, L.G. Hector, and D.R. Trinkle. First-principles data for solid-solution strengthening of magnesium: From geometry and chemistry to properties. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 17, pp. 5704–5713, 2010.
- (54) J.A. Yasi, L.G. Hector, and D.R. Trinkle. Prediction of thermal cross-slip stress in magnesium alloys from direct first-principles data. *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 14, pp. 5652–5660, 2011.
- (55) D.R. Trinkle and C. Woodward. The chemistry of deformation: How solutes soften pure metals. *Science*, Vol. 310, No. 5754, pp. 1665–1667, 2005.
- (56) G.P.M. Leyson, W.A. Curtin, L.G. Hector Jr, and C.F. Woodward. Quantitative prediction of solute strengthening in aluminium alloys. *Nature materials*, Vol. 9, No. 9, pp. 750–755, 2010.
- (57) H. Kimizuka, H. Mori, and S. Ogata. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 9, pp. 094110–1–7, 2011.
- (58) H. Kimizuka and S. Ogata. Slow diffusion of hydrogen at a screw dislocation core in alpha-iron. *Physical Review B*, Vol. 84, No. 2, pp. 024116–1–6, 2011.
- (59) K. Tapasa, Y.N. Osetsky, and D.J. Bacon. Computer simulation of interaction of an edge dislocation with a carbon interstitial in α -iron and effects on glide. *Acta materialia*, Vol. 55, No. 1, pp. 93–104, 2007.
- (60) R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, and R.A. Kemper. *Kinetics of materials*. Wiley-Interscience, 2005.
- (61) Y.R. Kolobov. *Grain boundary diffusion and properties of nanostructured materials*. Cambridge International Science Publishi, 2007.

- (62) J. Huang, M. Meyer, and V. Pontikis. Is pipe diffusion in metals vacancy controlled? A molecular dynamics study of an edge dislocation in copper. *Physical Review Letters*, Vol. 63, No. 6, pp. 628–631, 1989.
- (63) J. Rabier and M.P. Puls. Atomistic calculations of point-defect interaction and migration energies in the core of an edge dislocation in NaCl. *Philosophical Magazine A*, Vol. 59, No. 3, pp. 533–546, 1989.
- (64) R.C. Picu and D. Zhang. Atomistic study of pipe diffusion in Al-Mg alloys. *Acta Materialia*, Vol. 52, No. 1, pp. 161–171, 2004.
- (65) A.D.L. Claire and A. Rabinovitch. A mathematical analysis of diffusion in dislocations. i. application to concentration ‘tails’. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 14, No. 27, pp. 3863–3879, 1981.
- (66) Y.N. Dastur and W.C. Leslie. Mechanism of work hardening in hadfield manganese steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 12, No. 5, pp. 749–759, 1981.
- (67) X. Sauvage and Y. Ivanisenko. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation. *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 5, pp. 1615–1621, 2007.
- (68) M. Legros, G. Dehm, E. Arzt, and T.J. Balk. Observation of giant diffusivity along dislocation cores. *Science*, Vol. 319, No. 5870, pp. 1646–1649, 2008.
- (69) G.R. Love. Dislocation pipe diffusion. *Acta Metallurgica*, Vol. 12, No. 6, pp. 731–737, 1964.
- (70) O.A. Ruano, A.K. Miller, and O.D. Sherby. The influence of pipe diffusion on the creep of fine-grained materials. *Materials Science and Engineering*, Vol. 51, No. 1, pp. 9–16, 1981.
- (71) R.A. Mulford and U.F. Kocks. New observations on the mechanisms of dynamic strain aging and of jerky flow. *Acta Metallurgica*, Vol. 27, No. 7, pp. 1125–1134, 1979.

- (72) J.M. Robinson and M.P. Shaw. Microstructural and mechanical influences on dynamic strain aging phenomena. *International Materials Reviews*, Vol. 39, No. 3, pp. 113–122, 1994.
- (73) C. Fressengeas, A.J. Beaudoin, M. Lebyodkin, L.P. Kubin, and Y. Estrin. Dynamic strain aging: A coupled dislocation? solute dynamic model. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 400, No. 25, pp. 226–230, 2005.
- (74) Y. Fan, Y.N. Osetsky, S. Yip, and B. Yildiz. Onset mechanism of strain-rate-induced flow stress upturn. *Physical Review Letters*, Vol. 109, No. 13, pp. 135503–1–5, 2012.
- (75) T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, and K. Gall. Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation nucleation. *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 2, pp. 025502–1–4, 2008.
- (76) M. Kabir, T.T. Lau, D. Rodney, S. Yip, and K.J. Van Vliet. Predicting dislocation climb and creep from explicit atomistic details. *Physical Review Letters*, Vol. 105, No. 9, pp. 095501–1–4, 2010.
- (77) R.L. Coble. A Model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline Materials. *Journal of Applied Physics*, Vol. 34, No. 6, pp. 1679–1682, 1963.
- (78) H. Lüthy, R.A. White, and O.D. Sherby. Grain boundary sliding and deformation mechanism maps. *Materials Science and Engineering*, Vol. 39, No. 2, pp. 211–216, 1979.
- (79) J. Schiøtz and K.W. Jacobsen. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science*, Vol. 301, No. 5638, pp. 1357–1359, 2003.
- (80) L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, and K. Lu. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, Vol. 304, No. 5669, pp. 422–426, 2004.
- (81) P. Huang, F. Wang, M. Xu, K.W. Xu, and T.J. Lu. Dependence of strain rate sensitivity upon deformed microstructures in nanocrystalline Cu. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 15, pp. 5196–5205, 2010.

- (82) L. Sun, A.V. Krasheninnikov, T. Ahlgren, K. Nordlund, and F. Banhart. Plastic deformation of single nanometer-sized crystals. *Physical Review Letters*, Vol. 101, No. 15, pp. 156101–1–4, 2008.
- (83) M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, Vol. 51, No. 4, pp. 427–556, 2006.

第2章 時間拡張原子モデリング法

2.1 緒言

序論で述べたとおり，原子拡散に関連した事象のモデリングにおいては，原子スケールの空間解像度を保ちつつ，時間スケールに関しては，原子振動に比べて極めて長い時間の事象の追跡を可能とする時間拡張原子モデリング法が不可欠である．本論文では，原子スケールのモデリング法として，個々の原子の運動を追跡することができる分子動力学法 (MD 法) を用いる．そしてその時間拡張手法として，新たに Adaptive boost 法 (AB 法) を提案する．

本章では，まず分子動力学法について簡単に述べ，その後，新たに提案する AB 法の理論並びにその実現方法について述べる．最後に，本論文で提案する AB 法を含め，種々の時間拡張手法や経路積分分子動力学法 (PIMD 法)，最小エネルギー経路探索法などの複数の原子モデルのレプリカを同時に扱う粒子ダイナミクス計算手法を，統一して一つの分子動力学計算コード上で実現し，さらには高速並列計算を可能とする，マルチレプリカ分子動力学 (MRMD) の概念を提案する．また，具体的ないくつかの応用例を示す．

2.2 分子動力学法

分子動力学法は， N 粒子系の時間発展を古典運動方程式

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

を数値時間積分することにより解析する手法である．ここで m_i , $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ粒子 i の質量と位置， U は系全体のポテンシャルエネルギーである．

2.2.1 運動方程式の数値時間積分法

分子動力学計算を実行する際の運動方程式の数値時間積分には Tuckerman らにより開発された REversible REference System Propagator Algorithm (RESPA) ⁽¹⁾ に速度ベルレ法を適用して用いる．RESPA ではアンサンブルに応じたハミルトニアン $\mathcal{H}$ から，リウビル演算子，時間発展演算子を導出し，Trotter の定理を援用し，時間積分アルゴリズムを作る．

古典粒子系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

と書ける. $\mathbf{p}$ は粒子の運動量である. $\mathcal{H}$ を使ってリウビル演算子 $\hat{L}$ を

$$\hat{L} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (2.3)$$

と定義する. $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ で表される任意の物理量 $X(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ の時間変化は, リウビル演算子を使って

$$\frac{dX}{dt} = \hat{L}X \quad (2.4)$$

と表すことができる. 式(2.4)に式(2.2), (2.3)を代入すると左辺が0になる. つまり, このリウビル演算子 (式(2.3)) を使ったアルゴリズムでは $\mathcal{H}$ が保存する. 式(2.4)を形式的に解くと時刻 0 に $X(0)$ である場合, 時刻 Δt での X の値は

$$X(\Delta t) = \exp(\Delta t \hat{L})X(0) \quad (2.5)$$

となり, 発展演算子 $G(\Delta t)$ は

$$G(\Delta t) = \exp(\Delta t \hat{L}) \quad (2.6)$$

となる. 分子動力学法で時間積分の対象となる物理量は $\mathbf{p}, \mathbf{r}$ であるから, 式(2.5)の X にそれぞれ代入すると次式になる.

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(\Delta t) &= G(\Delta t)\mathbf{p}(0) \\ \mathbf{r}(\Delta t) &= G(\Delta t)\mathbf{r}(0) \end{aligned} \quad (2.7)$$

式(2.7)を使ったアルゴリズムを作るためには以下の Trotter の定理が必要で, 2つの交換不可能な演算子 A, B に対して

$$\exp[\Delta t(A + B)] = \left\{ \exp\left[\frac{\Delta t}{2}A\right] \exp[\Delta t B] \exp\left[\frac{\Delta t}{2}A\right] \right\}^M + O\left(\frac{\Delta t^3}{M^2}\right) \quad (2.8)$$

が成り立つ. 式(2.8)を使って式(2.6)の $G(t)$ を分解できる. また, 式(2.7)から積分アルゴリズムを導出する際には, 次の公式を使う.

$$\begin{aligned} \exp\left(\mathbf{c} \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}}\right) A &= A \\ \exp\left(\mathbf{c} \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r}) &= f(\mathbf{r} + \mathbf{c}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

式(2.8)を用いて時間発展演算子を作った場合、時間反転対称性を満たす積分法を作ることができる。

式(2.3)に式(2.2)を代入することにより、

$$\hat{L} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \quad (2.10)$$

となる。ただし、

$$\mathbf{f} \equiv -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.11)$$

$\mathbf{f}$ は粒子に作用する力である。

式(2.10)のリウビル演算子を式(2.4)に代入して、 $\mathbf{p}$, $\mathbf{r}$ の時間変化を求めると、

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{f} \quad (2.12)$$

が得られる。これは運動方程式である。

時間発展演算子 $G(\Delta t)$ (式(2.6)) は

$$G(\Delta t) = \exp \left[\Delta t \left(\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) \right] \approx \exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{f}}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{f}}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \quad (2.13)$$

となる。ここで、式(2.8)を利用した ($M=1$)。

式(2.13)を式(2.7)に代入すると、座標と運動量の時間積分の式ができる。式(2.9)を用いると、一つの時間ステップでの計算は以下のとおりとなる、

$$\begin{aligned} (a) \quad & \mathbf{p} + \frac{\mathbf{f}}{2} \Delta t \rightarrow \mathbf{p} \quad \left(\exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{f}}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \text{の計算} \right) \\ (b) \quad & \mathbf{r} + \frac{\mathbf{p}}{m} \Delta t \rightarrow \mathbf{r} \quad \left(\exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \text{の計算} \right) \\ (c) \quad & \text{新しい座標 } \mathbf{r} \text{ 用いて } \mathbf{f} \text{ を計算しなおす。} \\ (d) \quad & \mathbf{p} + \frac{\mathbf{f}}{2} \Delta t \rightarrow \mathbf{p} \quad \left(\exp \left[\frac{\Delta t \mathbf{f}}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \text{の計算} \right) \end{aligned}$$

力 $\mathbf{f}$ は位置 $\mathbf{r}$ の関数であるので $\mathbf{r}$ を更新した後に $\mathbf{f}$ も更新する。

2.2.2 温度制御手法

温度 T 一定のカノニカル (NVT) アンサンブルを実現するための温度制御手法として、Nosé-Hoover 法^(2,3)を用いる。自由度1の仮想的な熱浴を表す仮想粒子(座標 s , 運動量 p_s , 質量 Q)を考える。なお、ここでは実際の粒子の議論と対応づけるために、仮に座標、運動量、質量と呼んでいるが、実際にはこれらはそれらと異なる次元を持つ。例えば Q の次元は $[(質量) \times (距離の二乗)]$ である。

この熱浴との熱のやりとりによって系の平均温度 T が設定温度 T_0 に保たれる。ここでは、Tuckerman ら⁽⁴⁾によって RESPA の枠組に拡張された手法を用いる。

仮想粒子を含めた系全体のハミルトニアン $\mathcal{H}'$ は次式で表される。

$$\mathcal{H}' = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + N_f k_B T_0 \ln s \quad (2.14)$$

ここで、 N_f は自由度、

$$N_f = 3N \quad (2.15)$$

であり、 k_B はボルツマン定数である。これより $\eta = \ln s$ として、運動方程式は

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{p_s}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta} &= \frac{p_s}{Q} \\ \dot{p}_s &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T_0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる。式 (2.16) を満たすリウビル演算子は

$$\hat{L} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + \frac{p_s}{Q} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{p_s \mathbf{p}}{Q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} + f_s \frac{\partial}{\partial p_s} \quad (2.17)$$

ここで、 f_s は仮想粒子に働く力である。式 (2.17) から得られる時間発展演算子は Trotter の定理を使って分割すると、

$$\begin{aligned} G(\Delta t) &\approx \exp \left[\frac{\Delta t}{2} f_s \frac{\partial}{\partial p_s} \right] \exp \left[-\frac{\Delta t}{2} \frac{p_s}{Q} \mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{p}_\partial}{Q} \frac{\partial}{\partial s} \right] \\ &\times \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \mathbf{f} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \\ &\times \exp \left[\frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{p}_\partial}{Q} \frac{\partial}{\partial s} \right] \exp \left[-\frac{\Delta t}{2} \frac{p_s}{Q} \mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right] \exp \left[\frac{\Delta t}{2} f_s \frac{\partial}{\partial p_s} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

となる。

2.2.3 応力制御手法

温度一定に加えて、応力 σ 一定でのアンサンブル ($N\sigma T$ アンサンブル) を実現する方法として Parrinello-Rahman⁽⁵⁾ の方法を用いる。応力を一定とするために、周期境界条件を付与した基本シミュレーションセル (以下、基本セル) の形状と大きさを表現する 3 つの基底ベクトル (9 成分) が付加的な自由度として与えられる。

基本セルの3つの基底ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を用いて行列 $\mathbf{L}$ を定義する.

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \\ &= \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (2.19)$$

基本セル内部の粒子の位置 $\mathbf{r}_i$ は, 0 から 1 までの成分からなるベクトル $\mathbf{q}_i$ を用いて,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{L}\mathbf{q}_i \quad (2.20)$$

で表される. 粒子の速度 $\dot{\mathbf{r}}_i$ は, セルの伸縮や傾斜による変位 $\dot{\mathbf{L}}\mathbf{q}_i$ からの寄与は算入しないことにし,

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{L}\dot{\mathbf{q}}_i \quad (2.21)$$

とする. ここで計量行列 $\mathbf{G}$ を導入する.

$$\mathbf{G} = \mathbf{L}^T \mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

このとき, 粒子 j から粒子 i に向かうベクトル $\mathbf{r}_{ji} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ の長さ r_{ji} は,

$$r_{ji}^2 = |\mathbf{r}_{ji}|^2 = (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i)^T \mathbf{G} (\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i) \quad (2.23)$$

で表される. さらに逆格子を考えて,

$$\frac{2\pi}{V} \mathbf{J} = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad \mathbf{c} \times \mathbf{a} \quad \mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.24)$$

とすると,

$$\mathbf{J}^T \mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \times \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \times \mathbf{a} \\ \mathbf{a} \times \mathbf{b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{c} \end{pmatrix} = V \mathbf{I} \quad (2.25)$$

ここで $\mathbf{I}$ は単位行列である. これを用いて温度, 応力一定における仮想系に対するハミルトニアンは,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' &= \frac{1}{2} \sum_i m_i s^2 \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_i + U(\mathbf{q}, \mathbf{L}) \\ &+ \frac{p_s^2}{2Q} + N_f k_B T \ln s + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{L}}^T \dot{\mathbf{L}}) + \sigma_0 V\end{aligned}\quad (2.26)$$

と書ける．ここで， σ_0 は外部応力であり， W は仮想的な体積浴の質量である．ハミルトニアンから仮想時間に対する運動方程式

$$\ddot{\mathbf{q}}_i = -\frac{1}{m_i s^2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial U_{ji}}{\partial r_{ji}} \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{r_{ji}} - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{q}}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{q}}_i \quad (2.27)$$

$$\ddot{s} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i m_i s \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_i - \frac{N_f k_B T}{s} \right] \quad (2.28)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{L}} = \frac{1}{W} \left[\frac{1}{V} \left\{ \sum_i m_i s^2 \mathbf{L} \dot{\mathbf{q}}_i (\mathbf{L} \dot{\mathbf{q}}_i)^T \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{i>j} \sum \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{L}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \{ \mathbf{L}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \}^T \right\} - \sigma_0 \mathbf{I} \right] \mathbf{J} \end{aligned} \quad (2.29)$$

が得られる．現実系の時間に変換して最終的に，

$$\ddot{\mathbf{q}}_i = -\frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \frac{\partial U_{ji}}{\partial r_{ji}} \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{r_{ji}} - \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{q}}_i - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{q}}_i \quad (2.30)$$

$$\ddot{s} = \frac{s}{Q} \left[\sum_i m_i s \dot{\mathbf{q}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_i - N_f k_B T \right] + \frac{\dot{s}^2}{s} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{L}} &= \frac{1}{W} \left[\frac{1}{V} \left\{ \sum_i m_i \mathbf{L} \dot{\mathbf{q}}_i (\mathbf{L} \dot{\mathbf{q}}_i)^T \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{i>j} \sum \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{L}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \{ \mathbf{L}(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \}^T \right\} - \sigma_0 \mathbf{I} \right] \mathbf{J} + \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{L}} \\ &= \frac{s^2}{W} (\boldsymbol{\sigma} - \sigma_0 \mathbf{I}) \mathbf{J} + \frac{\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{L}} \end{aligned} \quad (2.32)$$

が導かれる．なお，応力テンソルは次式を用いて計算することができる．

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \dot{\mathbf{r}}_i \right\rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \right\rangle \quad (2.33)$$

2.3 時間拡張原子モデリング法の開発：Adaptive boost 法 (AB 法)

2.3.1 理論

分子動力学計算では， $6N$ 次元位相空間での軌跡を得ることができる．エルゴード性を仮定するならば，十分長時間の分子動力学計算を実施すれば，位相空間内の同一エネルギー状態は等確率で出現する．しかしながら， $3N$ 次元の原子座標空間で表現されているポテンシャルエネルギー U の曲面に深い谷が存在する (Fig. 2.1) と，系は位相空間内の局所領域に長時間滞在することになり，分子動力学計算の時間内では位相空間全体を行き渡ることがなく，エルゴード性が失われる．対象とする現象の時間スケールが分子動力学法の時間スケールと同じであるならば，対象とする現象も位相空間内の局所領域内で閉じて

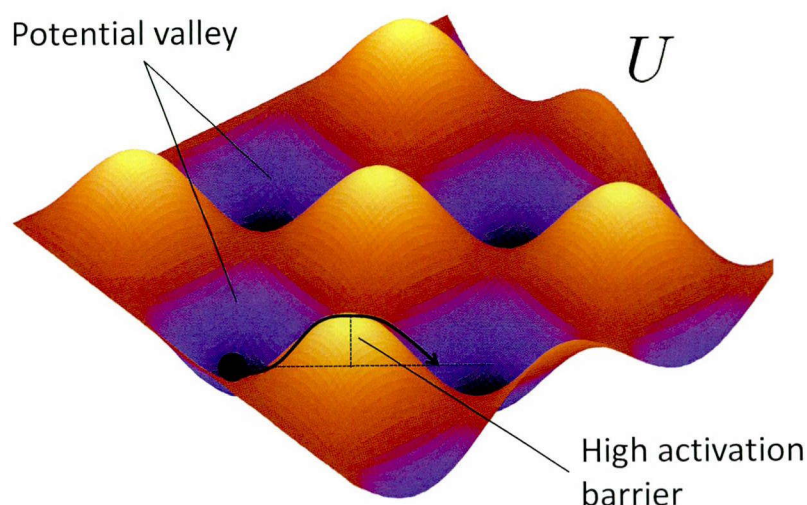


Fig. 2.1: Potential surface with deep valley.

おり，このことは大きな問題とはならないが，拡散などのスロダイナミクス現象では，現象の時間スケールが分子動力学計算で計算可能な時間スケールに比べて極めて長くなることがあり，この場合には実際の現象で行き渡る位相空間の領域と分子動力学計算のそれとが異なってしまう．その結果，統計量に違いが生じることや，重要な遷移イベントをシミュレートすることができなくなることがある．

このような問題を解決するために，AB法では，オリジナルのポテンシャルエネルギー曲面 U (もしくはハミルトニアン $\mathcal{H}$) に対して，分子動力学計算によって自動的に決定されるブーストポテンシャル $\Delta V(\mathbf{r})$ を足すことにより，ポテンシャルエネルギー曲面の深い谷からの離脱を促進させる (Fig. 2.2)．一つのポテンシャルエネルギー曲面の谷からから離脱して，別の状態へ移る遷移時間は，このポテンシャルエネルギー曲面の人工的な細工によって変化してしまう．系が十分長くポテンシャルエネルギー曲面のある谷に存在して，別の状態への遷移プロセスに遷移状態理論が適用できる場合には，以下のように，時間の換算を行うことで，実際の時間スケールを導出することができる⁽⁶⁾．なお，このようにブーストポテンシャルを用いて，自由エネルギーの谷の曲面形状を変化させると，自由エネルギーの谷における系の挙動はもはや元の自由エネルギー曲面と同じとは言えない．しかし，ブーストポテンシャルを加えたとしても，その最大が自由エネルギーの谷の深さを超えない程度ならば，遷移状態理論が適用できることになり，自由エネルギーの谷から離脱して別の谷に移る頻度を正確に求めることができる．すなわち遷移プロセスの時間スケールは正しく求まる．本研究においてこれから議論する拡散やクリープ変形では，これらの速度に直接関係している熱活性化プロセスの発生頻度を求めることが最も重要であ

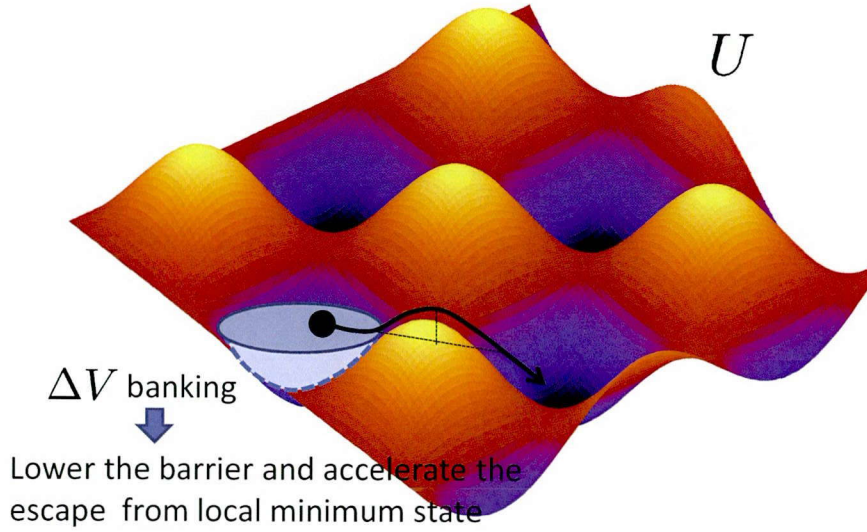


Fig. 2.2: Boost potential accelerates the escape from local minimum state.

り，自由エネルギーの谷における系の挙動の詳細はあまり重要でない。

N 粒子の系において状態 i から j に遷移する過程を考える．状態 i における部分分配関数は $\int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \Theta_i \exp(-\beta(\mathcal{H}))$ で表される．分配関数が位相空間全体にわたる状態和であるのに対して，部分分配関数はその一部での状態和である．自由エネルギーの谷 i という位相空間内の一部の領域に系が存在する場合の状態の和となる．ここで Θ_i は状態 i においては 1，それ以外では 0 となる関数である．また $\beta = 1/k_B T$ は逆温度である．これを用いて i から j 状態に遷移する速度 $k_{i \rightarrow j}$ は鞍点の座標を $\mathbf{q}$ とすると

$$k_{i \rightarrow j} = \frac{\int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}) \Theta_i |v_\perp| \exp(-\beta(\mathcal{H}))}{2 \int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \Theta_i \exp(-\beta(\mathcal{H}))} \quad (2.34)$$

と表される．ここで δ はデルタ関数であり， $|v_\perp|$ は $3N-1$ 次元の超平面に垂直な方向への移動頻度である．この遷移速度は上記のように，状態 i と j 間の鞍点における状態和を状態 i の部分分配関数，すなわち状態 i における状態和で割った形をしている．これはいわば，状態 i の自由エネルギーの谷から状態 j へ移る確率を示している．またブーストポテンシャル ΔV を系に加えた場合，部分分配関数は変化して $\int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \Theta_i \exp(-\beta(\mathcal{H} + \Delta V))$ となる． ΔV は鞍点において $\Delta V = 0$ を満たすとする．

$$V(\mathbf{q}) = 0 \quad (2.35)$$

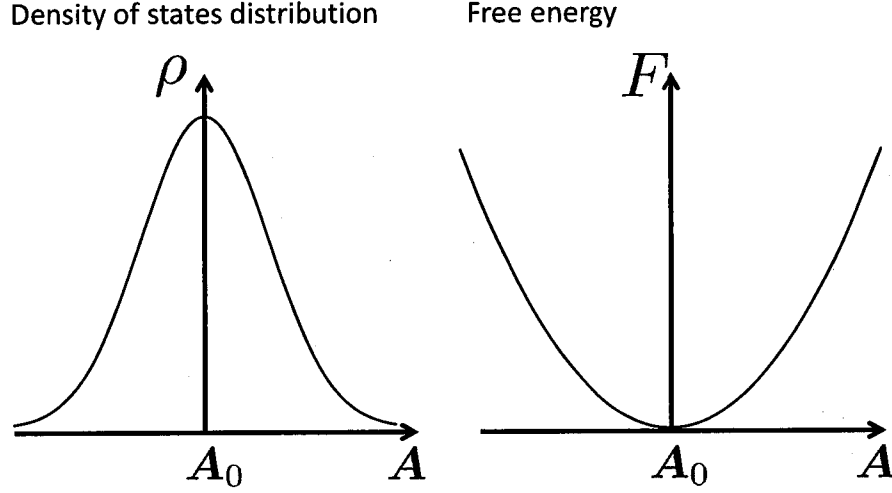


Fig. 2.3: Relation between $\rho(A)$ and free energy.

この時の遷移速度 $k_{i \rightarrow j}^{\text{boost}}$ は

$$k_{i \rightarrow j}^{\text{boost}} = \frac{\int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{q}) \Theta_i |v_\perp| \exp(-\beta(\mathcal{H}))}{2 \int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \Theta_i \exp(-\beta(\mathcal{H} + \Delta V))} \quad (2.36)$$

となる. $k_{i \rightarrow j}$ と $k_{i \rightarrow j}^{\text{boost}}$ の式より

$$k_{i \rightarrow j} = k_{i \rightarrow j}^{\text{boost}} \frac{1}{\langle \exp(\beta \Delta V(\mathbf{A})) \rangle} \quad (2.37)$$

という関係が求まる. ここでブラケットはブーストポテンシャル曲面におけるカノニカルアンサンブルの統計平均を表す. 遷移速度の逆数が時間となるので, 結果として局所安定状態 i から j への遷移時間と実遷移時間の間には以下の関係が成り立つ.

$$t_{i \rightarrow j} = t_{i \rightarrow j}^{\text{boost}} \langle \exp(\beta \Delta V(\mathbf{A})) \rangle. \quad (2.38)$$

この式によって時間スケールの換算が可能となる.

ブーストポテンシャルを足すことにより状態遷移を加速促進する手法として, hyperdynamics⁽⁶⁾法をはじめとする, いくつかの手法⁽⁷⁻⁹⁾が提案されている. しかしながら, これらの手法は事前にポテンシャルエネルギー曲面の形状をある程度把握しておいて, それに基づいて, ブーストポテンシャル関数のポテンシャルパラメーターを事前に決定しておく必要がある. ポテンシャルエネルギー曲面が事前にある程度予測できる場合には, これらの手法は大変良い計算効率を示すが, 一般的にはポテンシャルエネルギー曲面が事前に予測できることはまれであることから, 汎用性に難がある. また, ポテンシャルエネルギー曲面の概形がわかっている場合には, kMC(kinetic Monte Carlo) 法⁽¹⁰⁾を用いる方が効率が良い.

AB法の最大の特徴は、一定温度カノニカルアンサンブル下での分子動力学計算によるポテンシャルエネルギー曲面の谷における位相空間の局所サンプリングから、自動的にポテンシャルエネルギー曲面形状を反映したブーストポテンシャルを数値的に導出できる点にある。まず、系のポテンシャル $U(\mathbf{r})$ を、加速させる現象の特徴的な自由度を表すひとつまたは複数の集団変数^(11, 12)(collective variable: CV) $\mathbf{A} \equiv \{A_1(\mathbf{r}), \dots, A_M(\mathbf{r})\}$ の関数として表現する。

$$U(\mathbf{A}(\mathbf{r})) = U(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

このそれぞれの集団変数 $\mathbf{A}$ には、系の $3N$ の自由度のうちから任意の自由度を割り当てることができる。たとえば、原子座標、原子間結合ボンドの長さ⁽⁷⁾、結合角、原子ひずみ⁽⁹⁾、基本セルの基底ベクトル⁽¹³⁾等を集団変数とすることができる。当然、 N 原子系の個々の座標を $3N$ 個の変数を集団変数として定義することも可能であるが、計算効率の観点からも、特徴的な現象を抽出するという観点からも、極力その数を少なくするのが望ましい。

次に、目的に応じて温度や温度・圧力一定のアンサンブルを実現する分子動力学解析を実施し、次式を用いてポテンシャルエネルギー曲面の谷の中で出現するミクロ状態の状態密度分布 $\rho(\mathbf{A})$ を集団変数によって張られる空間上で評価する。

$$\rho(\hat{\mathbf{A}}) = \frac{\int \dots \int \delta(\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{A}}) \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int \dots \int \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}. \quad (2.40)$$

ここで、 $\beta \equiv 1/k_B T$ である。またこの式の分母は分配関数 Z であり、次式で表せる。

$$Z = \int \dots \int \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}. \quad (2.41)$$

この分配関数を用いて系全体の自由エネルギーは次式で定義される。

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.42)$$

集団変数 $\mathbf{A}$ で張られる空間上での自由エネルギー曲面は、

$$\begin{aligned} F(\hat{\mathbf{A}}) &= -k_B T \ln \int \dots \int \delta(\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{A}}) \exp(-\beta\mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \\ &= -k_B T \ln Z \rho(\hat{\mathbf{A}}) \\ &= -k_B T \ln \rho(\hat{\mathbf{A}}) - k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (2.43)$$

と表される。カノニカル分布を仮定とすると、温度一定であるため、右辺第2項は定数となる。系の駆動力は自由エネルギー差であり、自由エネルギー曲面の定数シフトがあつて

も結果に影響しない。したがって、集団変数で張られる空間上での自由エネルギー曲面は、温度 T と求められた $\rho(\mathbf{A})$ の関数として、

$$F(\mathbf{A}) = -k_B T \ln \rho(\mathbf{A}) \quad (2.44)$$

と書ける。Fig. 2.3 は状態密度分布と自由エネルギー曲面の関係を示した模式図である。状態密度が大きいところすなわち系が長時間滞在するポテンシャルの谷では自由エネルギーが小さくなる。

したがって、オリジナルのハミルトニアンに対して、

$$\Delta V(\mathbf{r}) = k_B T \ln \rho(\mathbf{A}) \quad (2.45)$$

を足すことにより、ポテンシャルエネルギー曲面を埋めて平坦化し⁽¹⁴⁾、状態遷移を促進させることが可能となる。状態密度分布が自由エネルギー曲面に応じて Fig. 2.3 のように変化するため、 $\Delta V(\mathbf{r})$ は自由エネルギー曲面の底、エネルギーが低い場所では値が高くなり、エネルギーが上昇するに従って自然と低くなる。このように自由エネルギーの曲面の形に応じてブーストポテンシャルが変化し、自由エネルギー曲面の谷をちょうど平坦にすることが可能となる。また、本 AB 法では後に述べるアルゴリズムにより、過剰にブーストポテンシャルが付加される前に状態遷移が発生するようになっており、ブーストエネルギーを過剰に加えることが自動的に抑えられる。過剰にブーストエネルギーを加えることは過剰な時間粗視化を意味しており、対象とするイベントが粗視化の中に埋もれてしまい、目的の時間スケールの情報を抽出することができなくなる。ブーストポテンシャルを事前に規定する必要がある従来の手法では、自由エネルギー曲面が複雑で予測困難な場合に、過剰なブーストエネルギーを付加してしまう恐れが常にあるため、応用範囲が限られていた。本手法では、上で述べたようにあらゆる自由エネルギー局面に対しても自動的に適応して、適切なブーストエネルギーを与えることができる。

2.3.2 数値計算手法

理論的には、十分長時間の分子動力学計算を実施し、十分なマイクロ状態のサンプリング数があれば、式 (2.45) を用いて、ポテンシャルエネルギー曲面を完全に平坦化することができる。しかしながら、実際には分子動力学計算で得られるサンプリング数が有限であるため、ポテンシャルエネルギーを完全に平坦化する $\rho(\mathbf{A})$ を求めることは不可能である。

そこで、実際の数値計算では、ブーストポテンシャルの評価を複数回に分けて実施することにより (Fig. 2.4)、効率的にブーストポテンシャルを評価することを考える。

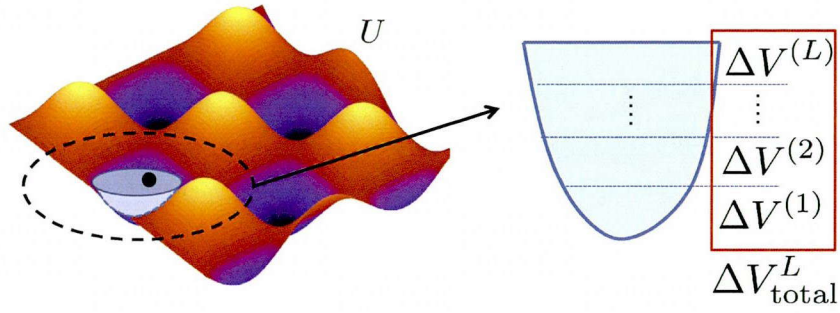


Fig. 2.4: Iterative boosting potential.

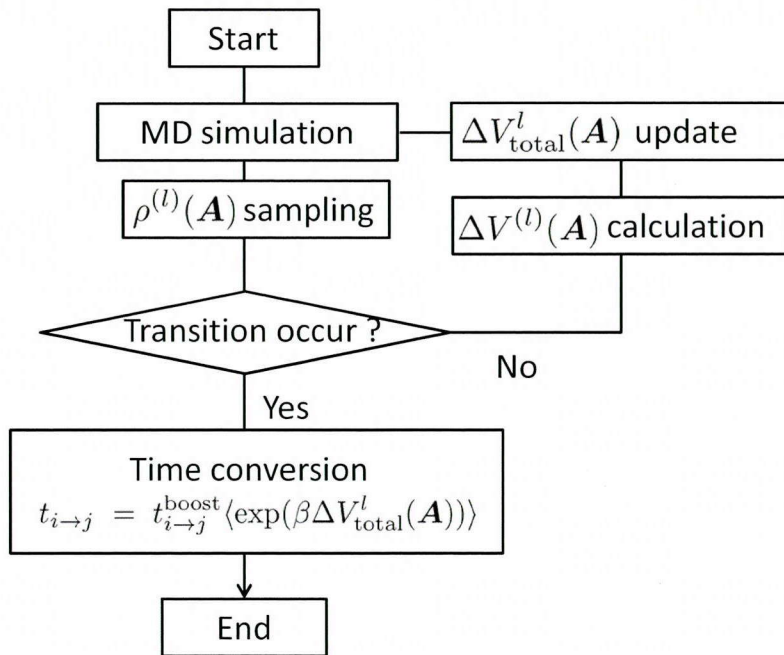


Fig. 2.5: Flowchart of AB method.

まず、特定のアンサンブルを実現した分子動力学計算を K ステップ行い、集団変数空間の K 個の離散位置データ $\{\hat{\mathbf{A}}_k \equiv \mathbf{A}(\mathbf{r}(k\Delta t))\}$ を得る。ここで Δt は運動方程式の数値積分時間ステップであり、 $k = 1..K$ である。この離散データから後に述べる密度分布の評価法により、連続でなめらかな状態密度分布 $\rho^{(0)}(\mathbf{A})$ を得る。もし、この K ステップ間に状態遷移が起きていなければ、状態密度分布からブーストポテンシャルを与える次式を用いて、初期ブーストポテンシャル $\Delta V^{(1)}(\mathbf{A})$ を得る。

$$\Delta V(\mathbf{A}) = \begin{cases} k_B T \ln \frac{\rho(\mathbf{A})}{\rho_{\min}} & \rho(\mathbf{A}) \geq \rho_{\min} \\ 0 & \rho(\mathbf{A}) < \rho_{\min} \end{cases} \quad (2.46)$$

なお、ポテンシャルエネルギーが比較的高く、 K ステップ間のサンプリング数が極端に少ない集団変数空間領域での状態密度の分布には、統計的な誤差が多く含まれているため、ここでは、状態密度の下限值 $\rho_{\min}$ を定義し、それ以下の状態密度についてはブーストポテンシャルの計算には考慮しないことにしている。具体的には、全体のサンプリング数のうち、5% 以下に相当するサンプリングの影響を無視するように $\rho_{\min}$ を設定する。次に、求められた $\Delta V^{(1)}(\mathbf{A})$ をオリジナルのポテンシャル曲面 $V(\mathbf{r})$ に加え、新たなポテンシャル曲面を作成する。そして、この新たな作られたポテンシャル曲面を用いて、再び K ステップの分子動力学計算を行う。この計算においても状態遷移がまだなお見られない場合には、この K ステップ間のサンプリングから新たな $\rho^{(1)}(\mathbf{A})$ を計算し、 $\Delta V^{(2)}(\mathbf{A})$ を求める。そして、これをさらにポテンシャル曲面に加える。この一連のプロセスを、 K ステップ間の分子動力学計算内で状態遷移が起きるまで行う。状態遷移が起きるまでに総計 L 回のブーストポテンシャルの加算が行われたとすると、それまでに加えられたブーストポテンシャルの合計は以下の式で表される。

$$\Delta V_{\text{total}}^L(\mathbf{A}) = \sum_{l=1}^L \Delta V^{(l)}(\mathbf{A}) \quad (2.47)$$

このとき、遷移が起きるまでの実時間は、式 (2.38) に $\Delta V(\mathbf{A}) = \Delta V_{\text{total}}^L(\mathbf{A})$ として、ブーストポテンシャルを代入することにより求めることができる。この一連の操作をフローチャートにしたのが Fig. 2.5 である。

なお、ブーストポテンシャルによる原子 i に作用する力は次式の通りである。

$$\mathbf{F}_i^{\text{boost}} = -\frac{\partial(\Delta V(\mathbf{A}))}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial(\Delta V(\mathbf{A}))}{\partial \mathbf{A}} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.48)$$

また、鞍点付近では、状態密度がほとんど 0 となるため、自動的に条件式 (2.35) が満たされる。

本アルゴリズムでは、ポテンシャルエネルギー曲面が完全に平坦化される前に、遷移が生じるため、正しく遷移に要する時間を見積もることができるものの、 K が大きい場合には、遷移過程の自由エネルギー障壁を正しく見積もることはできない。正しい自由エネルギー障壁は、たとえば以下のような“ブレーキ”アルゴリズムによって実現することができる。 L_P 回ブーストポテンシャルの付与のあとの分子動力学計算で遷移が生じたとする。この遷移が生じた後、計算を止めて、再度遷移前の状態に系を戻して、そこから、次式に示すとおり、さらに細かくブーストポテンシャルを足していくことで、ポテンシャルエネルギー曲面をちょうど平坦化できるブーストポテンシャルを求める。

$$\Delta V_{\text{total}}^L(\mathbf{A}) = \sum_{l=1}^{L_P-1} \Delta V^{(l)}(\mathbf{A}) + \sum_{l=L_P}^L \alpha_l \Delta V^{(l)}(\mathbf{A}) \quad (2.49)$$

ここで、 α ($0 \leq \alpha_l < 1$) はスケーリング因子であり、 $l \geq L_P$ である。最終的に求められるブーストポテンシャルの符号を逆転させた $-\Delta V_{\text{total}}^L(\mathbf{A})$ は自由エネルギー曲面 $F(\mathbf{A})$ の良い近似となっている。

2.3.3 離散データからのなめらかな状態密度分布の導出法

2.3.3.1 集団変数空間が一次元の場合

集団変数が1つの場合に、baby-bathwater scheme⁽¹⁵⁾を用いて、分子動力学計算で得られる離散データから1次元空間でのなめらかな密度分布 $\rho(x)$ を導出する。 x の関数として、1次元の離散密度分布 $\hat{\rho}(x)$ を次式で表す。

$$\hat{\rho}(x) \equiv \sum_{k=1}^K \delta(x - \hat{x}^k), \quad (2.50)$$

ここで、 $x \in (0, 2\pi]$ とし、 $x = 2\pi(A - \hat{A}^{\min})/(\hat{A}^{\max} - \hat{A}^{\min})$, $\hat{x}^k = 2\pi(\hat{A}^k - \hat{A}^{\min})/(\hat{A}^{\max} - \hat{A}^{\min})$, $\hat{A}^{\max} = \max_{1 \leq k \leq K} \hat{A}^k$, $\hat{A}^{\min} = \min_{1 \leq k \leq K} \hat{A}^k$ である。 $\hat{A}^k$ は k ステップ目の分子動力学計算で得られる集団変数の値である。 δ はデルタ関数である。 $\hat{\rho}(x)$ を用いてキュムラントを次式のとおり定義する。

$$c(x) \equiv \int_0^x \hat{\rho}(x') dx'. \quad (2.51)$$

このように定義すると $c(0) = 0, c(2\pi) = K$ となる。残余関数 $R(x)$ を以下のように定義する。

$$R(x) = c(x) - \frac{Kx}{2\pi}. \quad (2.52)$$

このように定義すると $R(0) = R(2\pi) = 0$ を満たすため、残余関数はフーリエ近似を用いて以下のような連続関数として近似される。

$$R(x) \approx \tilde{R}(x) = \sum_{n=1}^M \{a_n(\cos(nx) - 1) + b_n \sin(nx)\}, \quad (2.53)$$

M は近似するフーリエ級数の総数である。これを用いて

$$\rho(x) = \sum_{n=1}^M \{-na_n \sin(nx) + nb_n \cos(nx)\} + \frac{K}{2\pi}. \quad (2.54)$$

を得る。このようにして密度分布の連続関数 $\rho(x)$ を得られる。

2.3.3.2 集団変数空間が多次元の場合

集団変数が複数存在する場合の密度分布は Eapen ら⁽¹⁶⁾の手法を用いる。3N 次元の場合 $\rho(\mathbf{A})$ は以下のように近似できる。

$$\rho(\mathbf{A}) \equiv \exp \left(- \sum_{\mathbf{n}} \lambda_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{A}) \right), \quad (2.55)$$

$\psi_{n_i}(A_i) = A_i^{n_i}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) であり、 $\lambda_{\mathbf{n}}$ はラグランジュの未定乗数である。これはニュートンラプソン法⁽¹⁶⁾を用いて数値的に以下の式を解くことにより決定される。

$$\int \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{A}) \exp \left(- \sum_{\mathbf{n}} \lambda_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{A}) \right) d\mathbf{A} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \psi_{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{A}}^k) \quad (2.56)$$

2.3.4 AB 法の有効性の検討

2.3.4.1 AB 法による BCC 鉄中炭素の拡散係数の評価

AB 法の有効性を検討するために、詳細な実験データが提供されている BCC 鉄中の炭素拡散の拡散係数の評価を行う。炭素は、 α 鉄 BCC 結晶格子中において、八面体中心の O サイトに主として存在し、結晶格子中の拡散は隣接する O サイト間で起こることが知られている⁽¹⁷⁾ (Fig. 2.6)。室温における炭素の拡散係数は 10^{-16} [cm²/s] 程度であり⁽¹⁸⁾、これは、一回の O サイト間ジャンプに要する平均時間が 10^{-1} [s] であることを意味する。したがって、高々ナノ秒程度の時間スケールしか扱えない通常の分子動力学法を用いて拡散現象を解析することは難しい。

計算モデルには 432 個の鉄原子を含む α 鉄格子 (6×6×6 の BCC 単位格子) に一つの炭素原子を挿入した基本セル (以下計算セル) を用いる。原子間相互作用ポテンシャルには

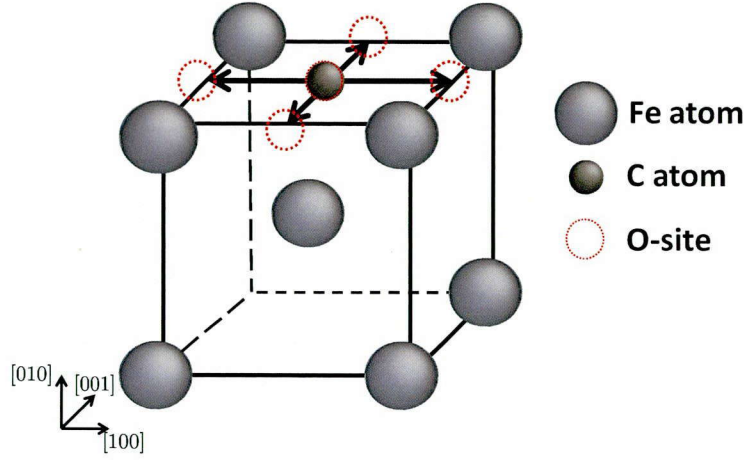


Fig. 2.6: Schematics of C atom hops between adjacent O-sites in α -Fe.

Fe-C 系の embedded-atom model (EAM) ポテンシャル⁽¹⁹⁾ を用いる．カノニカルアンサンブル実現のために，Nosé-Hoover 法^(2, 3)を使用する．計算セルのマトリックス $\mathbf{L}$ は各温度で内部応力が 0 となる値に固定する．

このモデルを用いて，付録 C に述べる nudged elastic band (NEB) 法により O サイト間炭素移動の活性化ポテンシャルエネルギー障壁を評価したところ，0.86 [eV] であった．周期境界条件の影響を評価するために， $10 \times 10 \times 10$ の BCC 単位格子の大きな計算セルを用いて，同様に活性化ポテンシャルエネルギーを評価したところ，その差が 1.1 [meV] と十分小さかった．したがって $6 \times 6 \times 6$ のモデルでも周期境界条件の影響はほぼ無視できる．

まず，すべての鉄原子の重心を原点として炭素位置ベクトル $\mathbf{r}_C$ を定義した場合の，その鉄結晶 [100] 方向への射影 $r_C^{[100]}$ のみを集団変数として採用する．これは [100] 方向に沿った炭素の隣接 O サイト間の拡散を加速することを意味する．設定温度によってブーストポテンシャル評価のためのサンプリング数 K を変化させる．具体的には， $K = 10^4$ ($T = 500, 600$ [K]), $K = 10^5$ ($T = 300, 400$ [K]) $K = 10^6$ ($T = 200$ [K]) とする．また， $\Delta t = 2$ [fs] とする．

300 [K] におけるハミルトニアンへのブーストポテンシャルの加算状況を Fig. 2.7 に示す．なおここでは，自由エネルギー曲面の詳細と獲得するというよりも O サイト間ジャンプ頻度を求めるのが目的であるので，ブレーキアルゴリズムを用いての自由エネルギー曲面の導出は行わない．Fig. 2.7 からわかるように，この条件では，3 回目のブーストポテンシャル加算後に状態遷移が生じている．

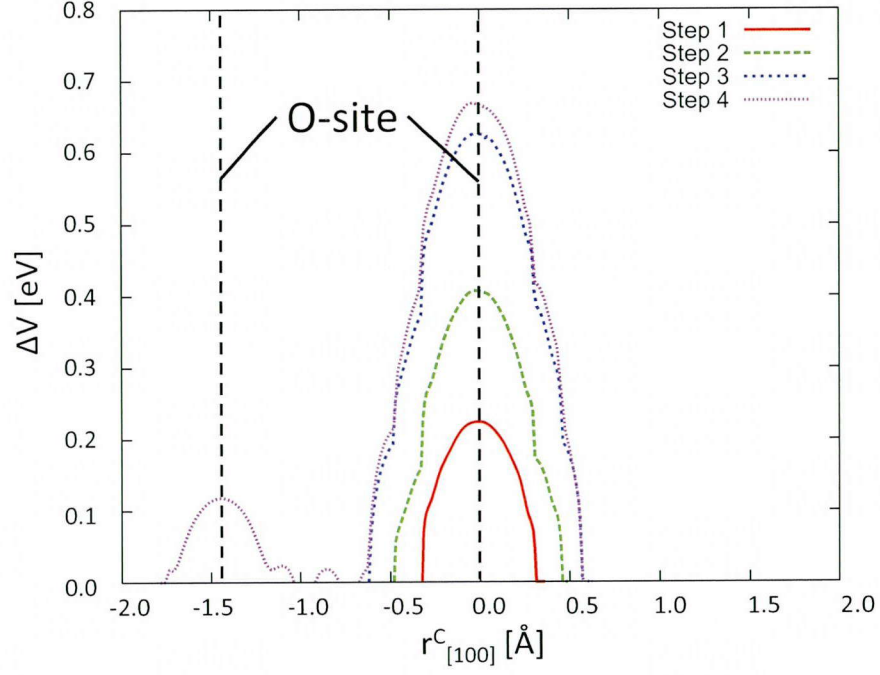


Fig. 2.7: Boost energy $\Delta V_{\text{total}}^l$ ($l = 1, 2, 3, 4$) used in l th accelerated MD runs at $T = 300[\text{K}]$

Table 2.1: Acceleration factor at each temperature

Temperature K	$\bar{t}_{\text{O} \rightarrow \text{O}}$ [ns]	$\bar{t}_{\text{O} \rightarrow \text{O}}^{\text{boost}}$ [ns]	$\bar{t}_{\text{O} \rightarrow \text{O}} / \bar{t}_{\text{O} \rightarrow \text{O}}^{\text{boost}}$
200	1.48×10^{16}	1.02×10^{-1}	1.45×10^{17}
300	3.24×10^8	5.64×10^{-2}	5.72×10^9
400	7.08×10^4	8.22×10^{-2}	8.78×10^5
500	2.48×10^2	8.12×10^{-3}	3.07×10^4
600	4.64	4.72×10^{-3}	9.78×10^2

次に各温度において、同様の解析を初期原子速度をランダムに変えて5回行い、これらから求められるOサイト間ジャンプ時間の平均 $\bar{t}_{O \rightarrow O}$ から拡散係数 D_C を求める。拡散係数は平均ジャンプ時間の逆数 $\bar{\nu} = \bar{t}_{O \rightarrow O}^{-1}$ を用いて以下の式から求めることができる⁽²⁰⁾。

$$D_C = \frac{1}{6} \bar{\nu} d^2. \quad (2.57)$$

ここで d は隣接Oサイト間距離であり、 $d \approx 1.44[\text{\AA}]$ である。

Table 2.1 に、各温度での拡散係数、平均ジャンプ実時間、AB法での時間、および時間加速率を示す。200[K]では、時間加速倍率が 1.45×10^{17} と非常に大きな値となっており、実験でも困難な長時間スケールの拡散の解析が可能となっている。

Figure 2.8 は拡散係数の温度依存性を示したグラフである。 $T = 200[\text{K}]$ から $600[\text{K}]$ までの比較的低温ではAB法を用い、 $T = 600[\text{K}]$ から $800[\text{K}]$ では通常の分子動力学法を用いて次のアインシュタインの式より算出している。

$$D_C = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_C(t) - \mathbf{r}_C(0)|^2 \rangle \quad (2.58)$$

600[K]では、比較のため、AB法と通常の分子動力学法の両方を用いて、それぞれ拡散係数を求めているが、良い一致を示している。このことから、AB法の換算後の時間スケールが正しく、AB法の正当性が言える。拡散の活性化エンタルピーは、本グラフの傾きより算出できる。200[K]から800[K]の間の結果を最小二乗近似で直線近似し、その傾きから求められる活性化エンタルピーは0.90[eV]である。これは実験値(0.77~0.90[eV])や第一原理計算結果と0.86[eV].⁽²¹⁾よい一致を示している。また拡散係数とエントロピー、エンタルピーの関係は以下の式で表現できる。

$$D_C(T) = D_0 \exp \left(-\frac{H(T) - TS(T)}{k_B T} \right) \quad (2.59)$$

ここで、 D_0 は温度に独立な定数である。得られた拡散係数と温度の逆数との関係が直線にはほぼ乗っていることから、活性化エンタルピーの温度依存性はなく、活性化エントロピーは無視できるほど小さい。

次に、集団変数として $\mathbf{A} = \{r_C^{[100]}, r_C^{[010]}, r_C^{[001]}\}$ の3つを用いて、複数の集団変数を用いることで状態密度の定義空間が多次元の場合に対してもAB法が正しく動作することを確認する。温度を400[K]とした場合についてのみ解析を行う。 $3.0 \times 10^6[\mu\text{s}]$ の間計算を行い、式(2.58)を用いて拡散係数を求めたところ、 $D = 4.47 \times 10^{-13} [\text{cm}^2/\text{s}]$ となった。この値は集団変数を1つとした一次元拡散モデル解析の同温度の結果 (Fig. 2.8) $D = 4.88 \times 10^{-13} [\text{cm}^2/\text{s}]$ とほぼ一致しており、複数の集団変数を用いても問題なく時間拡張ができていることを示している。

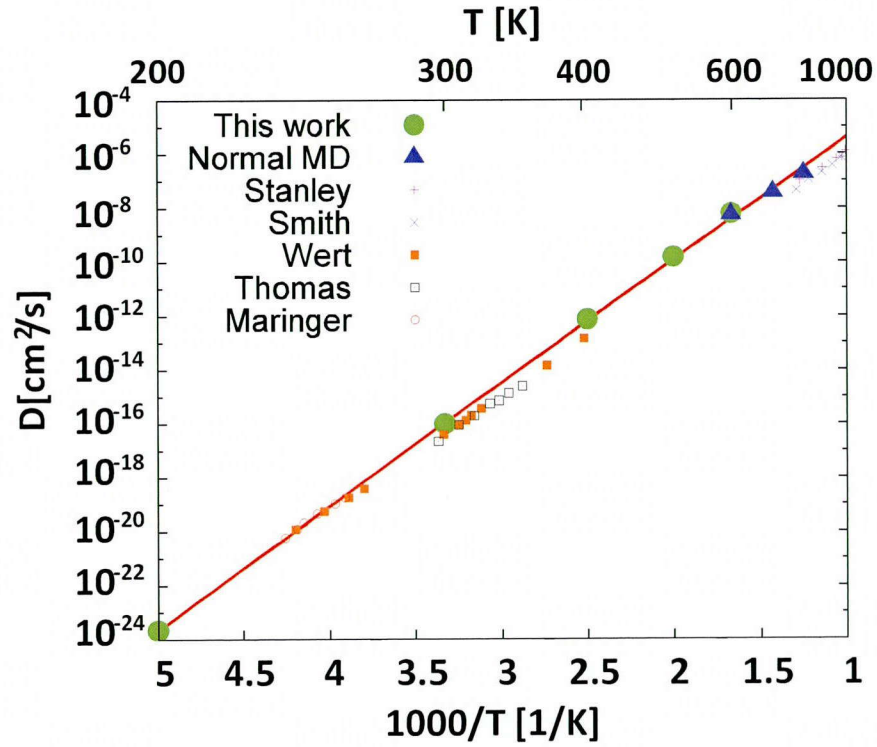


Fig. 2.8: Temperature dependence of C diffusivity in α -Fe. Filled circles and filled triangles indicate the diffusivity calculated by the adaptive boost method and conventional MD method, respectively. The line was calculated from these plots by using the least-squares method. Other plots indicate experimental values ^(22–26).

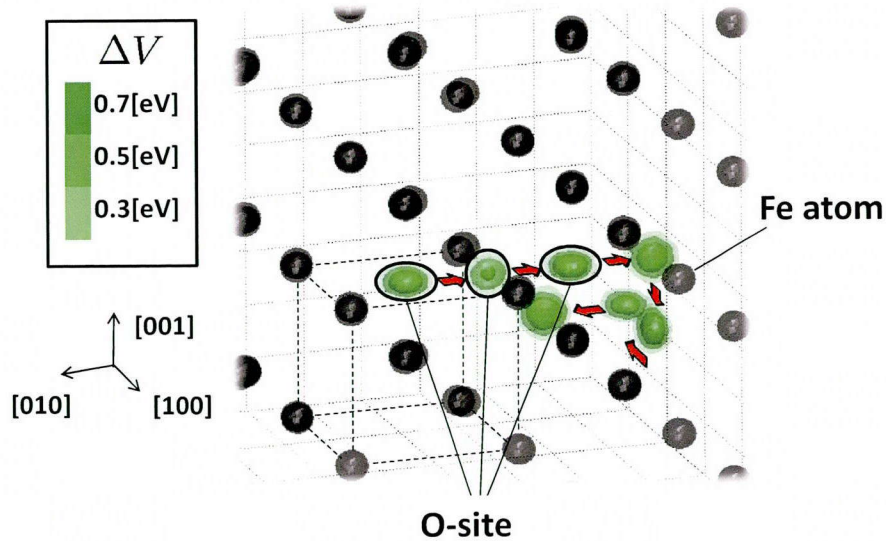


Fig. 2.9: Boost energy isosurface of $\Delta V_{\text{total}}^{20}$ at 400K. Black clouds indicate the positions of Fe atoms. Arrows indicate the C atom jump sequence.

Figure 2.9 は、20 個目のブーストポテンシャル $\Delta V_{\text{total}}^{20}$ までを加算した、全ブーストポテンシャルの和の等値面を結晶モデル中に示したものである。O サイトに隣接する 4 つの O サイトはすべて同一面上にあるため、炭素はその面上を拡散し、その面に垂直な方向へは移動しない。従って ΔV は面内に広がる楕円形状をしている。

2.3.4.2 AB 法と hyperdynamics 法との比較

AB 法の有効性を示すため、最も類似の方法である hyperdynamics⁽⁶⁾でも同様のモデルを用いて拡散係数を求め、比較を行う。hyperdynamics では、ブーストポテンシャル ΔV を、AB 法のようにその都度サンプリングによって、自由エネルギー曲面に応じてアダプティブに決定するのではなく、固定した既知の関数形で表現する。

$$\Delta V = \Delta V^{\text{cos}} + \Delta V^{\Delta\epsilon} \quad (2.60)$$

$$\Delta V^{\text{cos}} = \frac{h}{2} [1 + \epsilon_1 / (\epsilon_1^2 + g_{1p}^2 / d^2)^{1/2}] \quad (2.61)$$

$$\Delta V^{\Delta\epsilon} = \begin{cases} a[1 - 3q^2 + 2q^3] & q < 1 \\ 0 & q \geq 1 \end{cases} \quad (2.62)$$

ϵ_1 と ϵ_2 はヘッセ行列 $H_{ij} \equiv \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_k\}_{k=1,2,\dots,N})}{\partial \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j}$ の固有値であり、 $q = \epsilon_2 - \epsilon_1$ である。ただし、 $\epsilon_1 < 0$ である。 g_{1p} はヘッセ行列の固有値ベクトルのポテンシャルの勾配ベクトル $\mathbf{g}$ ($g_i \equiv \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}$) への射影であり、 ϵ_1 の固有ベクトルを $\mathbf{C}_1$ とすると、 $g_{1p} = \mathbf{C}_1 \mathbf{g}$ である。これらは最急降下法を用いて計算される。 $3N$ 次元の任意のベクトル $\mathbf{s}$ を用いて、数値計算で求められる固有値の推定値を ϵ^{num}

$$\epsilon^{\text{num}}(\mathbf{s}) = [U(\mathbf{r} + \eta \mathbf{s}) + U(\mathbf{r} - \eta \mathbf{s}) - 2U(\mathbf{r})] / \eta^2 \quad (2.63)$$

とすることができる。 η は任意の微小値である。この研究では $\eta = 0.01$ とした。 $\mathbf{r}$ は系の $3N$ 次元位置ベクトルとする。また ϵ^{num} のベクトル $\mathbf{s}$ による微分は次式で表される。

$$\frac{\partial \epsilon^{\text{num}}}{\partial s_i} = [g_i(\mathbf{r} + \eta \mathbf{s}) - g_i(\mathbf{r} - \eta \mathbf{s})] / \eta \quad (2.64)$$

この 2 つの式を用いることにより最急降下法を適用することが可能である。これから ϵ^{num} が最小となるベクトル、 $\mathbf{s}_{\text{min}}$ が求められる。この時の ϵ^{num} が求める ϵ_1 となり、 $\mathbf{s}_{\text{min}}$

がその固有ベクトル $\mathbf{C}_1$ となる. ϵ_2 も同様にして求められる. ただしこの時, $\mathbf{s}$ は $\mathbf{C}_1$ に垂直な方向に変化を拘束した状態で最急降下法を適用する. また g_{1p} を求めるには ϵ^{num} の代わりに以下の $\epsilon_{\pm\lambda}^{\text{num}}$ を用いる.

$$\epsilon_{\pm\lambda}^{\text{num}}(\mathbf{s}) = \epsilon^{\text{num}}(\mathbf{s}) \pm \lambda \left[\frac{U(\mathbf{r} + \eta\mathbf{s}) - U(\mathbf{r} - \eta\mathbf{s})}{2\eta} \right]^2 \quad (2.65)$$

ここで λ は任意の微小値であり, 本研究では $\lambda = 0.0001$ とする. この式に最急降下法を施すことにより, $\epsilon_{\pm\lambda}^{\text{num}}(\mathbf{s}_{\min})$ を求め, そこから

$$(g_{1p})^2 = [\epsilon_{+\lambda}^{\text{num}} - \epsilon_{-\lambda}^{\text{num}}]/2\lambda \quad (2.66)$$

として求められる. このようにして毎ステップ, 固有値と g_{1p} を求めて, 先ほどのブーストポテンシャルの式に代入し, そのブーストポテンシャルをポテンシャル曲面に加えることにより, hyperdynamics を実現することが可能となる.

また, h , d , $\Delta\epsilon$ は固定パラメータであり, 事前に決定しておく必要がある. 特に, h , a は, ΔV^{cos} , $\Delta V^{\Delta\epsilon}$ の大きさに直接影響を与えるパラメータであり, 加速率に直接影響を与える. ここでは, 事前にパラメータを決定することが困難なことを想定して, h , a を種々変化させて, hyperdynamics 分子動力学計算を実行する. 簡単のため, 以下の計算では $h = a$ とする. また, 温度を 400 [K] とし, 各 h に対して, 3000 ステップの hyperdynamics 分子動力学計算を実施する. なお, 他のパラメータについては, 隣接 O サイト間距離 1.44[Å] を考慮して, $d = 0.6[\text{\AA}]$, $\Delta\epsilon = 0.1[\text{eV}]$ とする.

表中の $\times$ は炭素拡散が 3000 ステップ以内に起きなかったことを示す. $h(=a) \leq 0.25[\text{eV}]$ では, ブーストポテンシャルが小さく, 炭素拡散は起きていない. $h(=a) > 0.25[\text{eV}]$ では炭素の拡散が見られたが, 拡散係数が $h(=a)$ に強く依存している. 事前にポテンシャルエネルギー曲面の概形がわかっている場合には $h(=a)$ の値を経験的に決めることが可能であり, hyperdynamics は有効である. しかしながら, 全くわかっていない場合には, 適切な $h(=a)$ を定めることが難しく, hyperdynamics は誤った結果を出力する可能性がある. 特に, table 2.2 の $h(=a) = 0.4$ の場合のように, ブーストポテンシャルが過大になってしまうと, 遷移状態理論が適用できなくなり, 結果の信頼性がなくなる. また, ブーストポテンシャルが小さいと, 状態遷移が長時間にわたり起きないため, 結果として多大な計算時間を必要とする. 一方, 本研究で提案する AB 法では, ブーストポテンシャルが実際の自由エネルギー曲面に適応する形で自然に決定されるため, その危険性がなく, 効率も高い. ただし, AB 法ではブーストポテンシャルを求める際に分子動力学法を用いた長時間サンプリングを必要とするため, 的確なパラメータを使用して精度が保証されている hyperdynamics 法と比較すれば, 計算時間は長くなる.

Table 2.2: Diffusivity at 400K with some $h(=a)$ on hyperdynamics: $\times$ means that carbon diffusion didn't occur with the $h(=a)$

$h(=a)$ [eV]	D [cm ² /s]
0.1	$\times$
0.2	$\times$
0.25	$\times$
0.28	8.664×10^{-12}
0.3	4.506×10^{-12}
0.35	1.503×10^{-13}
0.4	1.019×10^{-14}
*AB method result	7.53×10^{-13}

2.4 マルチレプリカ分子動力学法 (MRMD)

分子動力学法や粒子動力学法 (簡単のため, 以降これらをまとめて分子動力学法と呼ぶ) は様々な科学分野で原子・分子 (本節では総称して粒子と呼ぶ) によって構成される粒子系の時間発展の獲得に用いられている^(27, 28). 近年, モデル系のレプリカを多数用いて分子動力学計算を実施する手法が用いられるようになった. ここではこれらを総称して, マルチレプリカ分子動力学 (MRMD) 法と呼ぶ. 具体的には, 最小反応エネルギー経路を評価する nudged elastic band (NEB) 法^(29, 30), 粒子の量子効果を考慮した動力学計算を実施する経路積分分子動力学法^(31, 32), 系のレプリカ群の動力学計算を並列に実施して位相空間のマルチサンプリングを行う並列レプリカ法⁽³³⁾などがある. また, 前節で述べた AB 法も, K ステップのサンプリング過程を並列に実施することで, 並列レプリカ法の範疇に含むことができる.

本研究では, これらの MRMD 法を統一して単一の分子動力学法計算プログラムで扱えるような枠組み (MRMD フレームワーク) を提案し, 実現する. 提案する枠組みの最大の特徴は, 既に開発されている通常の並列分子動力学法計算プログラムがあれば, それに大きな変更を加えることなく, 数多くの MRMD 計算が実現できることである.

2.4.1 種々の MRMD 法

最も単純な MRMD 法は並列レプリカ法⁽³³⁾である. この手法は, 対象とする粒子モデルのレプリカ系を多数用意して, 相空間上の異なる初期位置からレプリカごとに独立して分子動力学計算を行う手法である. エルゴート性を仮定すれば, 単一のモデルを用いた十分に長時間の分子動力学計算によってサンプリングする位相空間領域と同じ領域を, 多数

の独立なレプリカを用いて並列してサンプリングすることが可能となり、サンプリング計算の高速化が期待できる。したがって、ある物理量の統計平均は、すべてのレプリカにわたってその物理量のサンプリング平均を取るにより得られる。また、高い熱活性化障壁を有するイベントを並列レプリカ法を用いてシミュレートすれば、イベントの発生までの計算時間を、レプリカ数に反比例する形で短くすることができる。

レプリカ交換分子動力学 (replica exchange molecular dynamics; REMD) 法^(34, 35)も MRMD 法に含むことができる。この方法は、分子が大きく変形運動の時定数が極めて長いタンパク質の折り畳みの解析などに使われている手法である。REMD 法では並列レプリカ法と同様、各レプリカで独立に分子動力学計算を行う。ただし、各レプリカはそれぞれ温度が異なる熱浴に接続され、詳細釣り合いの式によって決められる遷移確率で粒子配置が別のレプリカのそれと入れ替えられる。この交換操作は、系が自由エネルギー曲面の深い谷から脱却するのを促す。レプリカ交換法の詳しい説明は付録 A に記載する。

メタダイナミクス (metadynamics) 法^(11, 36)は、前述の AB 法と同じく集団変数空間で自由エネルギー曲面を表現し、小さなガウス関数をオリジナルのポテンシャルエネルギー曲面に毎ステップ付加しながら、分子動力学計算を実施することで、状態遷移を促進させる方法である。hyperdynamics 法のように、固定関数のブーストポテンシャルを足すのではなく、分子動力学計算をしながら、アダプティブにポテンシャルエネルギー曲面を埋めていくという観点からは、AB 法に類似しているが、AB 法のように先にサンプリング計算をして、密度分布を算出するのではなく、分子動力学計算をしながら、ガウス関数を加算していくため、AB 法に比べ効率が劣る。

ポテンシャルエネルギー曲面へのガウス関数の付与を、単一のウォーカー（粒子配置空間内を動き回るポテンシャルエネルギー探索プローブ）によってするのではなく、独立した複数のウォーカーを異なるレプリカに配置し、異なる粒子配置空間内の位置から出発させることで、並列してポテンシャルエネルギー曲面を埋めることができ、計算を加速させることが可能である。このように複数のウォーカーと複数レプリカを使用するマルチウォーカーメタダイナミクス (multi-walker metadynamics) 法の場合には、MRMD 法として扱うことができる。メタダイナミクス法の詳しい説明は付録 B に記載する。

Nudged elastic band (NEB) 法^(29, 30)は化学の分野で提案された手法で、位相空間上の 2 点を結ぶ最小エネルギー経路 (minimum energy path; MEP) を求める手法である。NEB 法では、仮想バネに繋がれた複数のレプリカを使用する。したがって、これも MRMD 法に含まれる。NEB は、最小エネルギー経路を求めるだけでなく、状態遷移の活性化エネルギーも評価することができる。位相空間上の 2 点間を固定し、この上に仮想バネで繋が

れた複数のレプリカを配置し、緩和する。緩和後のレプリカを繋ぐ経路が最小エネルギー経路である。NEB法の詳しい説明は付録Cに記載する。

経路積分分子動力学法 (path-integral molecular dynamics; PIMD)^(31, 32)は、ファインマンの経路積分理論にしたがって原子運動の量子効果を考慮することを可能にする分子動力学法である。詳しい説明は付録Dに譲るが、仮想粒子を仮想バネでつなげたビーズモデルに対する古典運動方程式を数値積分することで、量子効果を考慮した動力学計算を実現する方法である。このビーズモデルは本質的にMRMD法のNEBのバネ接続されたレプリカ系と形式的には全く同じであるため、NEB同様、MRMD法に含まれる。

最後にAB法は、分子動力学計算によるサンプリングを並列レプリカ法を用いて高速化できるのに加え、マルチウオーカーメタダイナミクス法と同様に異なる集団変数空間位置から並列して自由エネルギー曲面を埋める操作を開始することで高速化することができる。このように2段階のMRMD法としての実現手段がある。

これらの手法が、様々な分野で開発され、全く違う目的を持つにもかかわらず、本研究で提案するMRMDの枠組みで統一して考えることができる。ここでは、まずMRMDの概念を説明し、上位概念である、MRMDから上記の手法をそれぞれ解釈する。その後、具体的にMRMD法を計算機上で実現するために、従来の分子動力学計算コードへどのように組み込むかについて具体的に説明する。最後に、開発した並列計算MRMDプログラムを用いて、上記手法を用いた解析を実際実施してその動作を確認する。

2.4.2 MRMD フレームワークの概念

Fig.2.10に一般的なMRMD法での計算の進行過程を描いた概念図を示す。MRMD計算では、複数のレプリカを有する全体系（マルチレプリカ系）を考え、各レプリカ I において、レプリカに含まれる粒子 i に対して、時間発展の分子動力学計算を行う。一般的に、レプリカは相互作用しており、時間発展時に情報を交換する。これは、既存のすべてのMRMD法を包含するフレームワークである。

本節では簡単のため前節までと異なり、レプリカ数を N 、粒子数を n で表す。なお、正確に言えば、実時間発展の動力学計算だけでなく、共役勾配法、再急降下法などの原子・分子構造の最適化手法や、モンテカルロ法などの構造発展手法を適用することも可能である。

以下ではまず、MRMDフレームワークにおいて重要なレプリカ相互作用と、レプリカ交換の概念を説明し、その後、既存の各種MRMD法が、MRMDフレームワークの中でどのように実現されるかを述べる。

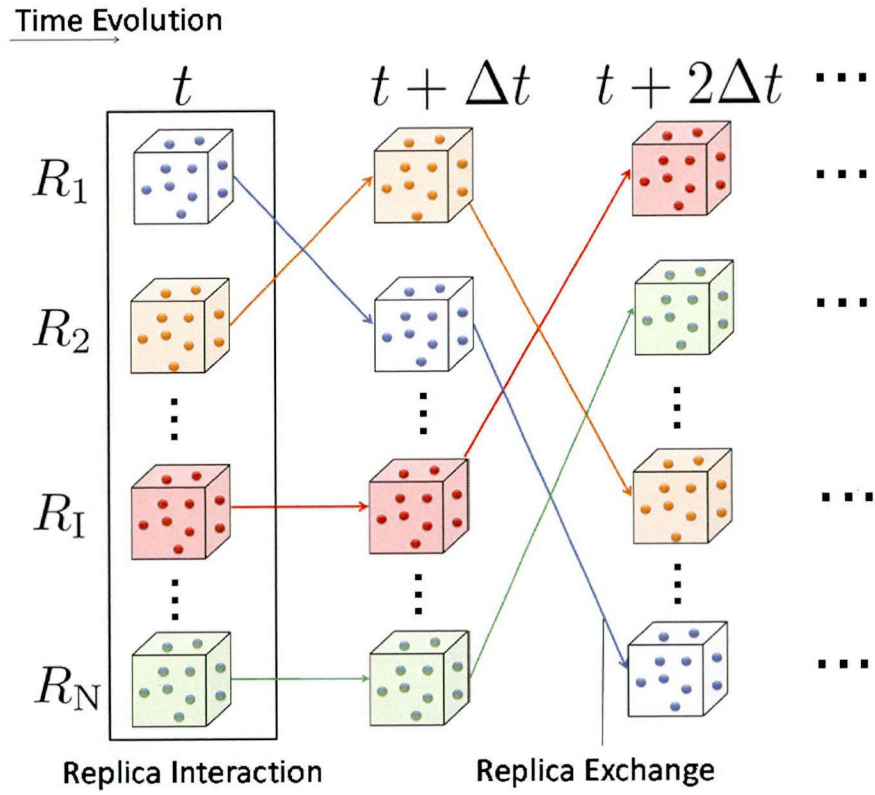


Fig. 2.10: Conceptual illustration of MRMD framework. Each replica R_I is integrated with interaction and mutual exchange. Colors are assigned to each replica to follow its location at each time step. Δt is the time step to be used in MD.

2.4.3 レプリカ相互作用

MRMD 法において、あるレプリカ内の粒子は大きく分けて2種類の力を受ける．一つはレプリカ間相互作用，もう一つはレプリカ内力である．レプリカ間相互作用としては、NEB 法，PIMD 法などでレプリカ間に設定される仮想バネによる力がある．これらの手法では、あるレプリカ I の中の粒子 i は、別のレプリカに属する粒子から $\mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}}$ のレプリカ間相互作用力を受ける．

レプリカ内力としては、同一レプリカ内の粒子から受ける力（本来のポテンシャルエネルギー曲面の粒子位置に対する勾配）や MRMD 計算の途中で加えられるポテンシャルエネルギー変化によるものが挙げられる．レプリカ I 内の粒子 i は、同一レプリカ内の別の粒子からレプリカ内力 $\mathbf{F}_{iI}^{\text{intra}}$ を受ける．ポテンシャルエネルギー変化としては、マルチウオーカーメタダイナミクス法や AB 法でのガウス関数やブーストポテンシャルの付加がこれに相当する．

これらをまとめると、レプリカ I 内の i 粒子にかかる力は以下のように表わされる．

$$\mathbf{F}_{iI} = \mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}} + \mathbf{F}_{iI}^{\text{intra}}, \quad (2.67)$$

$$\mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}} = \mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}}[\mathcal{R}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{I-1}, \mathbf{R}_{I+1}, \dots, \mathbf{R}_N), \mathbf{R}_I] \quad (2.68)$$

$$\mathbf{F}_{iI}^{\text{intra}} = \mathbf{F}_{iI}^{\text{intra}}(\mathbf{R}_I). \quad (2.69)$$

ここで、レプリカ I の一般化座標をそれに含まれる粒子配置の関数として

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_I(\mathbf{r}_{1I}, \mathbf{r}_{2I}, \dots, \mathbf{r}_{n^I I}) \quad (2.70)$$

と表現している． $\mathbf{r}_{iI}$ はレプリカ I 内の粒子 i の座標ベクトルであり、 n^I はレプリカ I 内の粒子数である．また一般的に、このレプリカ間力 $\mathbf{F}_{iI}$ は二体間力である必要はない．

2.4.4 レプリカ交換操作

REMD 法などでは、時間発展時にレプリカ交換操作を行う必要がある．レプリカ内の粒子座標、粒子速度などすべての粒子情報を交換する．時間 t と時間 $t + \Delta t$ の間でのレプリカ交換操作は $\mathbf{X}_I(t + \Delta t) = \mathbf{X}_J(t)$, $\mathbf{X}_J(t + \Delta t) = \mathbf{X}_I(t)$. と表現できる． $\mathbf{X}_I$ はレプリカ I 内の粒子情報の集合であり、 $\mathbf{X}_I = \mathbf{X}_I(\mathbf{x}_{1I}, \mathbf{x}_{2I}, \dots, \mathbf{x}_{n^I I})$ である．ただし、 $\mathbf{x}_{iI} = \mathbf{x}_{iI}(m_{iI}, \mathbf{r}_{iI}, \mathbf{v}_{iI}, \mathbf{F}_{iI})$. ここで、 m_{iI} , $\mathbf{v}_{iI}$, $\mathbf{F}_{iI}$ はそれぞれ、レプリカ I 内の粒子 i の質量、速度、力のベクトルである．

2.4.5 MRMD フレームワークによる各種 MRMD 法の実現

ここでは、いくつかの既存手法が MRMD フレームワークの中でどのようにして実現されるかについて述べる。

2.4.5.1 並列レプリカ法, マルチウオーカーメタダイナミクス法, AB 法

並列レプリカ法 [Fig. 2.11(a)] は、単にレプリカ間力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{inter}}$ を零に設定し、レプリカ内力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{intra}}$ を通常の分子動力学法のようにポテンシャルエネルギー曲面の勾配に設定することにより実現できる。

マルチウオーカーメタダイナミクス法 [Fig. 2.11(b)] は、レプリカ間力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{inter}}$ を零に設定し、レプリカ内力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{intra}}$ をオリジナルのポテンシャルエネルギー曲面による力と加えられたガウス関数によるポテンシャルエネルギー曲面の変化による力の和に設定する。なお、各レプリカで独立にポテンシャルエネルギー曲面を変化させているために、その変化が空間内で重なりを持ち独立性を失う前に、レプリカ同士で通信を行い、各レプリカが常に同じポテンシャルエネルギー曲面をサンプリングして計算が進むようにしなければならない。各レプリカにおけるガウス関数によるポテンシャルエネルギー曲面の変化を統合し、付与したガウス関数を統合して自由エネルギー曲面を再構築する操作が必要となる。

AB 法は、先にも述べたように、ブーストポテンシャルを評価するための K ステップの分子動力学サンプリング計算を、並列レプリカ法を用いて分割して並列に実施することができる。さらには、この集団変数空間内でブーストポテンシャルを付加していくプロセスを、マルチウオーカーメタダイナミクス法と同様の実現方法で並列に実施することができる。ただし、レプリカ内力には、マルチウオーカーメタダイナミクス法でのガウス関数による力の代わりに、ブーストポテンシャルによる力を用いる必要がある。このように、AB 法の MRMD フレームワーク内での実現方法としては、2 段階で MRMD 計算を適用する方法が最も効率が良い。

2.4.5.2 NEB 法, PIMD 法

NEB 法や PIMD 法 (Figs. 2.11(c) と 2.11(d)) では、すべてのレプリカの粒子数は等しくなくてはならない。仮想バネによってレプリカ同士を、NEB 法の場合では鎖状に、PIMD 法の場合は環状につなぐ。この際の、仮想バネによるレプリカ間に作用する力をレプリカ間力とすることによって実現できる。

NEB 法の場合は、レプリカ間力 $\mathbf{F}_{ij}^{\text{inter}}$ 以下のようになる。

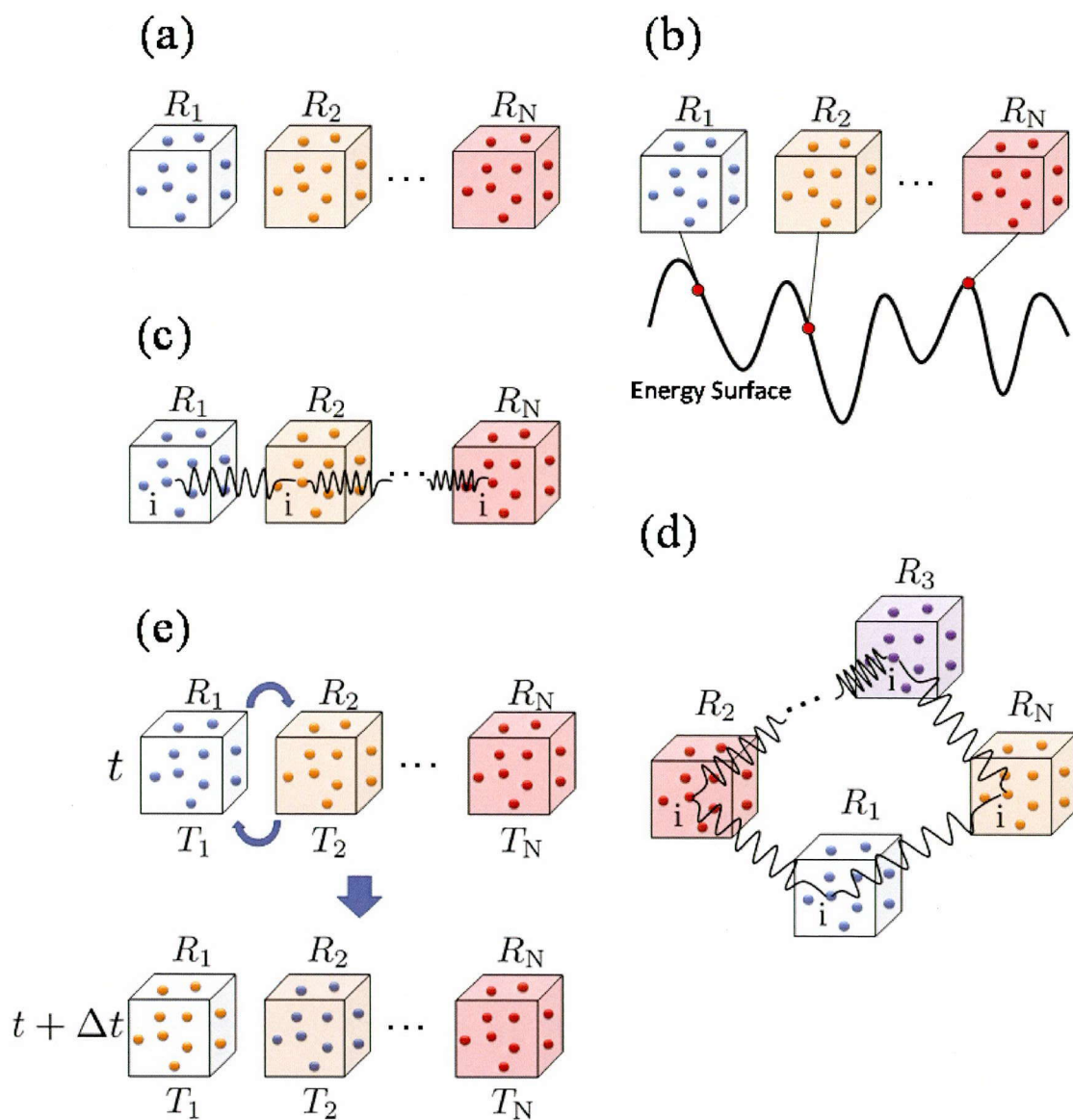


Fig. 2.11: Topologies of replica arrangements for various existing MRMDs: (a) parallel replica method, (b) parallel metadynamics, (c) nudged elastic band method, (d) path-integral molecular dynamics, and (e) replica-exchange molecular dynamics.

$$\mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}} = \mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}}[\mathcal{R}(\mathbf{R}_{I-1}, \mathbf{R}_{I+1}), \mathbf{R}_I] \quad (2 \leq I \leq N-1), \quad (2.71)$$

ここで $\mathbf{F}_{iI}^{\text{inter}}[\mathcal{R}(\mathbf{R}_{I-1}, \mathbf{R}_{I+1}), \mathbf{R}_I] = -k_{I-1}(\mathbf{r}_{iI} - \mathbf{r}_{iI-1}) - k_I(\mathbf{r}_{iI} - \mathbf{r}_{iI+1})$ であり, k は隣接レプリカ間をつなぐバネのバネ定数である. レプリカの両端は位相空間に固定され, そのレプリカにおいては力の計算は必要ない.

PIMD の場合は, 1 および N のレプリカをつないで環状とするために,

$$\mathbf{F}_{i1}^{\text{inter}} = \mathbf{F}_{i1}^{\text{inter}}[\mathcal{R}(\mathbf{R}_N, \mathbf{R}_2), \mathbf{R}_1], \quad (2.72)$$

かつ

$$\mathbf{F}_{iN}^{\text{inter}} = \mathbf{F}_{iN}^{\text{inter}}[\mathcal{R}(\mathbf{R}_{N-1}, \mathbf{R}_1), \mathbf{R}_N]. \quad (2.73)$$

とする.

2.4.5.3 REMD 法

REMD (Fig. 2.11(e)) 法は, レプリカ交換操作を除いて本質的には並列レプリカ法と同じであり, 同様の方法で実現できる. 実際の交換操作は原子情報のすべてを通信して交換するのではなく, レプリカ番号の交換, すなわち, $I \rightarrow J$, $J \rightarrow I$ とすることで容易に実現できる.

2.4.6 並列計算アルゴリズム

並列計算アルゴリズムで最も重要なことは, どのように計算を分割して各プロセッサに割り振るかである. ここでは, MRMD フレームワークで用いている 2 つの並列化手法について述べる.

2.4.6.1 レプリカ独立並列計算法

レプリカ独立並列計算法は最も直感的な並列計算法であり, それぞれのレプリカ内での計算を別々のプロセッサに割り当て, 並列計算を実施する. 一般的にレプリカ間の相互作用に関する通信に要する時間は, レプリカ内の分子動力学計算に要する時間よりかなり短いため, このような分割法が効率のよい並列計算を実現する. プロセッサがマルチコアを持つ場合には, あるプロセッサに割り当てられた計算を, 内部コア数に応じて領域分割法⁽³⁷⁾や粒子分割法⁽³⁷⁾を用いてさらに並列に計算することにより, 多段階の並列計算が可能になる. しかしながら, 本手法には上記のようなメリットがあるものの, 並列化効率が並列計算機システムの構成に強く依存することがデメリットである. 例えば, レ

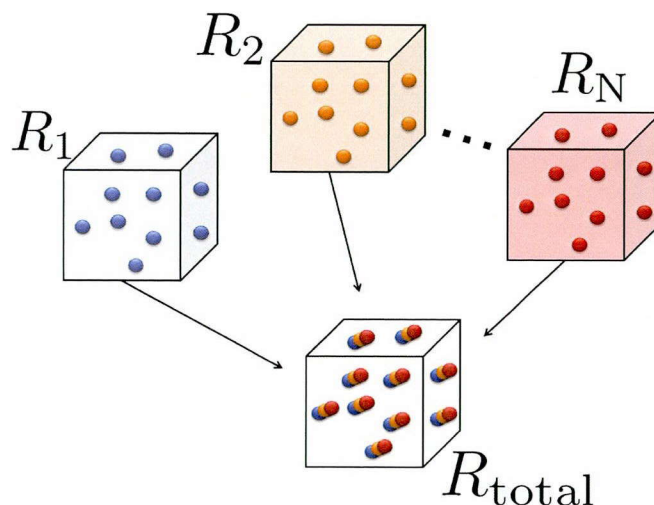


Fig. 2.12: Replica integration into a single image.

プリカ数がプロセッサ数を上回った場合，このアルゴリズムを直接適用することはできない．

2.4.6.2 統合レプリカ分割並列計算法

並列計算機の構成に強く依存しない並列計算法として，統合レプリカ分割並列計算法を提案する．Fig. 2.12 にレプリカ統合分割の概念図を示す．すべてのレプリカ内のすべての粒子をひとつの統合レプリカ $\mathbf{R}_{\text{total}}$ に集約する．

$$\mathbf{R}_{\text{total}} = \{\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N\}. \quad (2.74)$$

その後，統合レプリカに対して，領域分割法もしくは粒子分割法を施して並列計算を行う．このようにすることにより，一般的な単一レプリカを用いる分子動力学並列計算コードをそのまま変更なしに適用することができる．本手法では，プロセッサ数に応じて分割数を変えることが可能であり，並列計算機システムの構成の影響をそれほど強く受けない．しかし，領域分割法ならびに粒子分割法を用いるために，レプリカ別独立並列計算法に比べてプロセッサ間の通信量が多くなることがある．MRMD フレームワークでは上記の2つの分割法を使い分けることによって，計算環境に応じた計算の高速化を実現できる．本研究では，既存分子動力学計算コードに簡単に組み込むことのできるこちらの並列化手法を用いている．

2.5 MRMD コードの並列化効率の評価

ここでは、MRMD フレームワークの統合レプリカ分割並列計算法にしたがって構築した計算機プログラムコードを用いて並列計算を実行して、その並列化効率を評価した。並列計算機には Beowulf PC クラスタを使用する。このクラスタは8つのノードからなり、個々のノードには2つの Intel[®] Xeon X5570 (2.93 GHz) クアッドコア プロセッサが搭載され、合計 64 個の計算コアを有している。ノード間の通信にはギガビットイーサネットを使用する。また計算コード並列化のプラットフォームとして Message Passing Interface (MPI) ライブラリを使用し、プログラムコンパイラには Intel[®] C/C++ compiler Ver. 11.1 を用いる。

ここでは、一例として複数レプリカを取り扱う NEB 法を用いて並列化効率を評価する。比較のため、単一レプリカに対する分子動力学計算法を用いた並列計算も実施する。MRMD の NEB 計算では $N = 21$ の鉄原子からなるレプリカ系を用意する。ひとつのレプリカに含まれる原子数は $n = 82,081$ であり、総計 1,723,701 個の鉄原子の計算となる。また比較する分子動力学計算では、NEB 計算での原子総数とほぼ同数の 1,714,750 の鉄原子 ($95 \times 95 \times 95$ 単位格子) を含む系を用いる。ともに、領域分割法を適用し、ポテンシャルは鉄の EAM ポテンシャル⁽³⁸⁾を使用する。ポテンシャルによる原子間相互作用のカットオフ半径を $6.0 \text{ [\AA]}$ とする。

MRMD の NEB 計算および分子動力学計算で最も計算時間を要する力の計算にかかった計算時間を Table 2.3 に示す。計算の速度向上率 W と並列化効率 E をそれぞれ以下のように定義する。

$$W = C_1/C_P \quad (2.75)$$

$$E = C_1/(C_P P) \quad (2.76)$$

ここで、 P はプロセッサコア数であり、 C_1 と C_P はそれぞれ一つのプロセッサコアを用いた場合と P 個のプロセッサコアを用いた場合の計算時間を表している。

Fig. 2.14 は MRMD 計算、分子動力学計算それぞれについて、並列数 (= 使用プロセッサコア数) に対する速度上昇率をプロットしたものである。単一レプリカである分子動力学計算は高い並列計算効率を実現しており、64 プロセッサコア数に至るまで、ほぼ線形的に速度が上昇している。その一方で、MRMD 法においてはそれより最大で 2.4 倍程度計算時間が遅くなっている。MRMD 計算では、領域分割法で設定される領域間ののりし

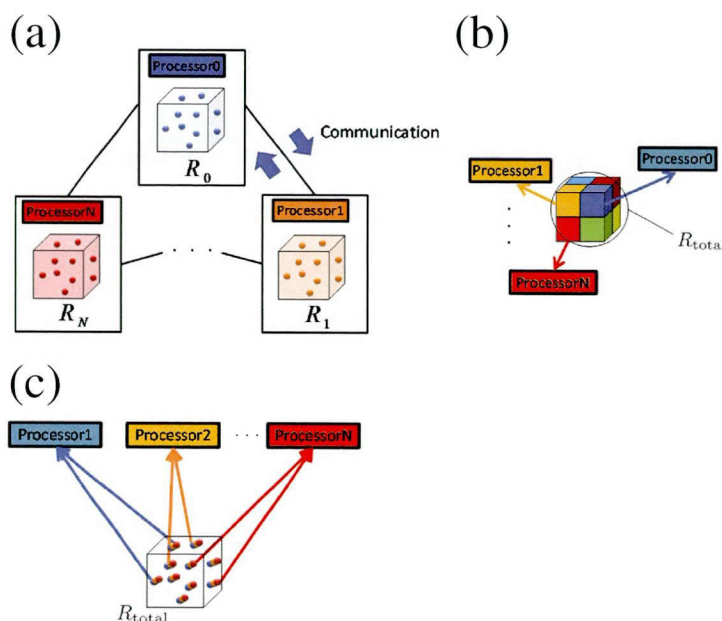


Fig. 2.13: Data partitioning strategies for parallel MRMD: (a) replica decomposition, (b) domain decomposition, and (c) particle decomposition.

ろにあたる通信バッファ境界領域に含まれる原子数が、単一レプリカの場合に比べてレプリカ数に比例して多くなり、その結果、通信量が多くなることが原因のひとつである。

加えて、この2つの計算でレプリカの大きさが異なるにもかかわらず、どちらの場合も通信バッファ境界領域の厚さをポテンシャルカットオフの大きさに同じく設定していることにも原因がある。MRMD 計算においては、 $(138.7 \times 92.7 \times 111.8 [\text{\AA}^3])$ の小さなレプリカを使用しており、プロセッサ数2から64個への増加に伴い、境界領域の体積のレプリカ全体の体積に対する割合が25% から80% に増加する。一方、分子動力学計算では $(271.3 \times 271.3 \times 271.3 [\text{\AA}^3])$ という大きなレプリカを用いて計算しているため、10% から30% 程度までしか増加しない。ちなみに、単一レプリカの分子動力学計算で32プロセッサを使用したときと、MRMD で2プロセッサを使用したときとでは、同程度のデータ通信量と計算量の割合になるが、この場合の並列化効率ほぼ同じであった。

このように、統合レプリカ分割並列計算法は、並列化効率という意味では、単一レプリカの分子動力学法やほとんど通信のないレプリカ別独立並列計算法よりも低いですが、その一方で既存のプログラムに容易に組み込むことができ、並列計算機の構成によらず使用できるという大きなメリットを有している。

Table 2.3: Benchmark results of the parallel domain-decomposed MD and MRMD calculations on the PC cluster.

Number of processors	Time per step [s]	Speedup	Efficiency [%]
<i>Conventional MD (for a single replica system)</i>			
1	14.65	1.00	—
2	7.76	1.89	94
4	4.21	3.48	87
8	2.58	5.67	71
16	1.10	13.30	83
32	0.53	27.67	86
64	0.26	56.78	89
<i>MRMD (for a 21-replica system)</i>			
1	14.97	1.00	—
2	8.97	1.67	83
4	5.31	2.82	71
8	3.25	4.60	58
16	1.75	8.54	53
32	1.20	12.50	39
64	0.64	23.51	37

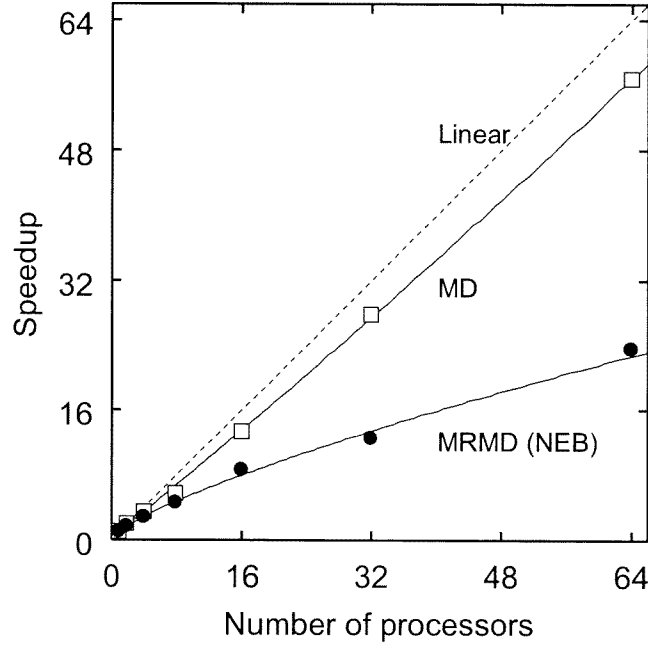


Fig. 2.14: Speedup versus number of processors for domain-decomposed MD and MRMD using about 1.7-million-particle system.

2.6 MRMD 計算コードを用いた各種 MRMD 解析の実施

作成した MRMD 計算コードによる各種 MRMD 法解析を示す。

2.6.1 並列レプリカ法を用いた α 鉄中水素拡散の解析

並列レプリカ法によって鉄中の水素の拡散係数の計算を行う。水素の拡散係数 D_H はアインシュタインの式 (2.58) を用いて、平均二乗変位 (mean square displacement; MSD) の時間 t に関する変化率より求める。この解析では、10 個のレプリカを用いる。1 つのレプリカは 1 つの水素原子と 128 個の BCC 構造に配列した鉄原子からなる立方体形状のセルである (Fig. 2.15)。境界条件として周期境界条件を適用する。侵入型固溶原子である水素をレプリカごとに BCC 結晶内の異なる安定サイトに配置する。原子間ポテンシャルには鉄-水素系^(38, 39)の EAM ポテンシャルを使用し、時間刻み 0.1[fs] の速度ベルレ法を用いて、20[ps] 間系を発展させた。この間、Nosé-Hoover^(2, 3)法により温度制御を行い、500[K] のカノニカルアンサンブルを実現する。また比較として、同じ鉄-水素系レプリカをひとつだけ用いた単一レプリカ系分子動力学計算を 200[ps] 行う。当然ながら、同じサンプリング数を得るのに、MRMD 計算の 10 倍近くの時間を要する。

Fig. 2.16 は、2 つの手法を用いて得られた水素の MSD の時間発展を示すグラフである。2 つの曲線はよく一致しており、MRMD 計算プログラムコードが正しく動作しているこ

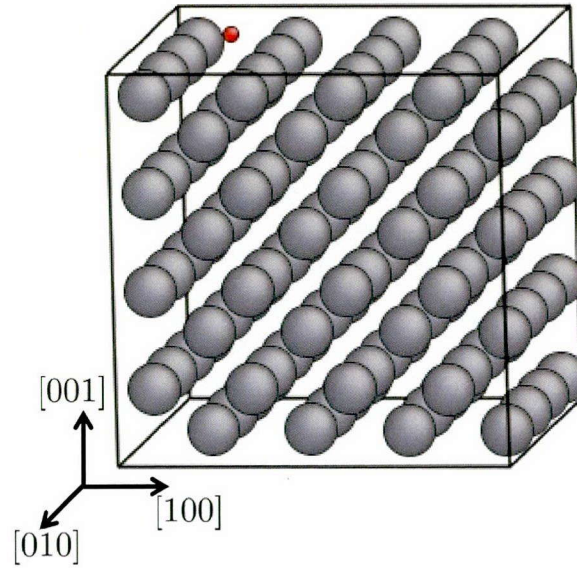


Fig. 2.15: Fe-H Cell. Red atom is a hydrogen, other atoms are irons.

とがわかる．つまり，10 個のレプリカ系を用いた計算の統計誤差は，その 10 倍の長さの分子動力学計算を行った場合のそれと等しいことがわかる．MRMD 計算を用いれば，同じ計算時間でもレプリカ数を増やすことで，統計誤差を減らすことができる．

2.6.2 NEB 法を用いた α 鉄中水素拡散の活性化エネルギー障壁の解析

レプリカ間力がある場合の MRMD 法のひとつである NEB 法を用いて， α 鉄中水素拡散の活性化エネルギー障壁と MEP の計算結果を示す．計算モデルには前述の並列レプリカ法による計算と同じものを使用する（鉄 128 原子，水素 1 原子）．

NEB 法に初期条件として与える初期経路としてレプリカ鎖の両端のレプリカ（始点と終点のレプリカ）を線形につないだ経路を仮定した．始点と終点のレプリカではそれぞれ水素を BCC 鉄中の隣接する T サイト（四面体サイト）に配置する．この T サイトが安定サイトであることは事前に確認している．両端のレプリカを含めたレプリカ数は $N = 21$ とする．NEB において，レプリカ間力とレプリカ内力の和は以下の式で表される．

$$\mathbf{F}_{iI} = - \left(\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_{kI}\}_{k=1,2,\dots,n^I})}{\partial \mathbf{r}_{iI}} \right)_{\perp} + (\mathbf{F}_{iI}^s)_{\parallel}, \quad (2.77)$$

第一項はポテンシャルエネルギー勾配による力の経路に垂直な方向成分であり，第二項は，経路に沿った方向にのみ作用する仮想バネによる力である．このレプリカ系を，構造最適化手法である FIRE 法⁽⁴⁰⁾を用いて最適化する．最適化は，両端の固定レプリカを除く

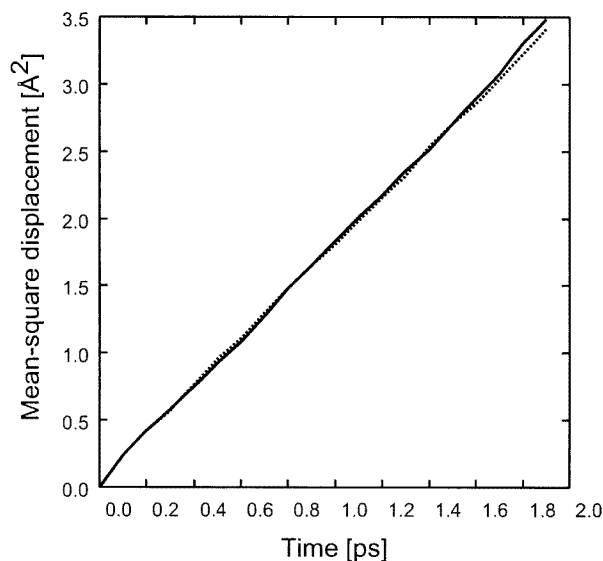


Fig. 2.16: Time evolution of the mean square displacements of hydrogen atoms. Solid line is from the MRMD calculation with ten replicas, and the dotted line is from the conventional MD calculation (with one replica), which required a ten-fold increase in computation time.

$n(N-2)$ の自由度に対して実施し、各原子に対する力の大きさが $160.2[\text{fN}]$ ($10^{-4}[\text{eV}/\text{\AA}]$) 以下に収束するまで行った。

NEB 計算で得られた結果を Fig. 2.17 に示す。これは隣接 T サイト間の水素拡散経路に沿ったエネルギー変化である。また、Fig. 2.18 に初期に仮定した経路と得られた MEP を示す。両端のレプリカのエネルギーと鞍点に到達したレプリカとのポテンシャルエネルギー差から求めた拡散の活性化エネルギー障壁は $0.087 [\text{eV}]$ であった。これは MRMD を使用しない場合の NEB 計算の結果と一致しており、MRMD の計算プログラムコードに間違いがないことを確認した。これらより、本研究の MRMD 計算プログラムコードによる NEB 計算が正しく動作していることがわかる。

2.6.3 PIMD 法を用いた量子効果を考慮した α 鉄中水素拡散の解析

レプリカ間力が作用する MRMD 法のひとつである PIMD 法を用いた、量子効果を考慮した鉄中水素拡散の解析結果を示す。PIMD 法では量子粒子と同型対応するファイマンビーズの重心にかかる平均力を利用して系を発展させる。ここでは、系に含まれる水素原子および鉄原子をそれぞれ、 N 個の仮想バネでつながれた仮想粒子からなるビーズによって表現する。つまり、系に n 個の原子が含まれている場合には、合計 $n \times N$ 個の仮想粒子を扱うことになる。それぞれの原子 i を表現するビーズの重心位置の時間発展は以下の

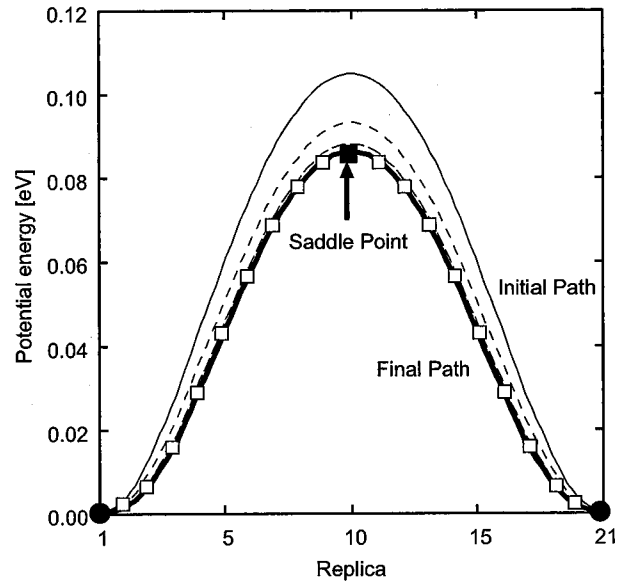


Fig. 2.17: Energy profile for H diffusion between the nearest-neighbor tetrahedral sites. The both ends of the chain (solid sphere) are fixed at tetrahedral sites.

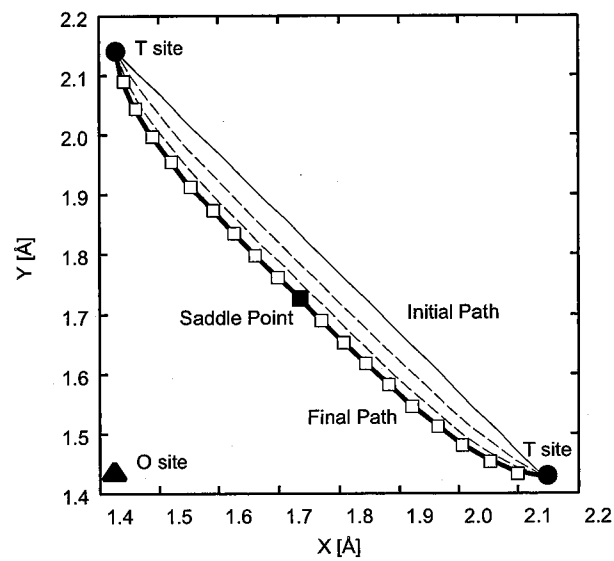


Fig. 2.18: Initial guess and converged MEP obtained for different iterations (up to 313).

古典運動方程式を用いて求める。

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i^C(t) = \langle \mathbf{F}_i^C(\mathbf{r}_1^C, \dots, \mathbf{r}_n^C) \rangle \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.78)$$

ここで、 m_i と $\mathbf{r}_i^C(t)$ はそれぞれ、原子 i の質量とその重心の位置である。 $\mathbf{r}_i^C$ およびその重心にかかる力 $\mathbf{F}_i^C$ はそれぞれ、次式で表現できる。

$$\mathbf{r}_i^C = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N \mathbf{r}_{iI}, \quad (2.79)$$

$$\mathbf{F}_i^C = \sum_{I=1}^N \mathbf{F}_{iI} = -\frac{1}{N} \sum_{I=1}^N \frac{\partial \Phi(\{\mathbf{r}_{kI}\}_{k=1,2,\dots,n^I})}{\partial \mathbf{r}_{iI}}, \quad (2.80)$$

ここで、 I はビーズ内の仮想粒子の番号であり、MRMD 法におけるレプリカの番号でもある。すなわち、系に含まれる n 個の原子すべてについて、それぞれの原子を表現するビーズ中の粒子 i をレプリカ I 内に配置することになる。結果として、各レプリカには n 個の仮想粒子が含まれることになる。計算モデルには前述の並列レプリカ法による計算と同じものを使用する(鉄128原子、水素1原子)。ビーズ数(レプリカ数)は $N = 64$ とする。

Fig. 2.19 には温度 300[K] で得られた水素原子の拡散の様子を示している。水素原子は広がったビーズによって表現されており、その分布形状が変化しながら拡散する様子がみられ、直感的に量子効果が顕著であることがわかる。一方で、鉄原子は水素原子に比べて重いので、仮想バネのバネ定数が大きく、ビーズの広がりほとんど確認できず、量子効果が小さいことがわかる。

300[K], 1000[K] における水素の拡散係数 D_H を水素のビーズの重心位置の平均二乗変位から式 (2.58) を用いて求めた結果を Table. 2.4 に示す。なお比較のため、量子効果を考慮できない通常の古典分子動力学法による結果も示している。これらの結果を比較すると、特に低温において量子効果が顕著になり、拡散係数が古典論に比べて3倍程度の大きさとなることがわかる。したがって、低温における水素拡散では、量子効果を陽に考慮する必要がある⁽⁴¹⁾。また、293[K], 973[K] における水素の拡散係数の実験値がそれぞれ $0.87 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$, $2.63 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$ ⁽⁴²⁾ であることから、量子効果を考慮した MRMD 計算が妥当な評価をしていることがわかる。

2.6.4 マルチウオーカーメタダイナミクス法によるメタダイナミクス計算の高速化)

計算過程を視覚化しやすくするため、Fig. 2.20 に示す Lennard-Jones ポテンシャルの重ね合わせで作成された一次元ポテンシャル曲面に対して、MRMD 法のひとつであるマル

Table 2.4: H Diffusivity at 300[K] & 1000[K]

Temperature	300[K]	1000[K]
PIMD	$0.83 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$2.37 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$
MD	$0.29 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$	$2.39 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{s}]$

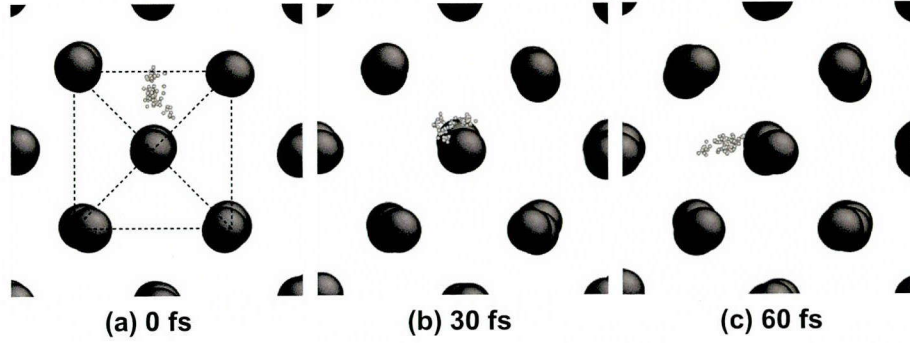


Fig. 2.19: Determination of H diffusion in bulk Fe using PIMD based on the MRMD scheme. Black and gray spheres represent Fe and H particles, respectively.

チウオーカーメタダイナミクス法を適用する．使用した具体的なポテンシャルエネルギー関数 U を次式に示す．

$$U(x) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{x - r_1} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x - r_1} \right)^6 \right\} + 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{x - r_2} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x - r_2} \right)^6 \right\} \quad (2.81)$$

ここで, $x \in (0.0, 10.0)[\text{\AA}]$, $r_1 = 0.0[\text{\AA}]$, $r_2 = 10.0[\text{\AA}]$ とし, $\varepsilon = 0.0103[\text{eV}]$, $\sigma = 3.4[\text{\AA}]$, とする．この U の形状は Fig. 2.20 中の太線に示す通りである．

Fig. 2.20(a) には, 左のポテンシャルの谷から単一ウオーカーのメタダイナミクス計算を実施した際の, ポテンシャルエネルギー曲面をガウス関数で埋めていくプロセスを示す．この際に使用するガウス関数 $v(x)$ は以下の通りであり, それぞれのパラメータ値は $\omega = 5.10 \times 10^{-5}[\text{eV}]$, $\delta x = 0.03[\text{\AA}]$ とする．

$$v(x) = \omega \exp \left(-\frac{|x - x_0|^2}{2\delta x^2} \right) \quad (2.82)$$

ここで x_0 はガウス関数の中心であり, 分子動力学法によるサンプリングの x の平均位置より決まる．左のポテンシャル谷を埋めるのに 1000 メタダイナミクスステップ, 2つのポテンシャルの谷を埋めるのには 2000 ステップかかっていることがわかる．次に, Fig. 2.20(b) にはマルチウオーカーメタダイナミクス法による結果を示す．最初 2つのウオーカーをそれぞれ別の谷に配置し, 計算を実施する．その結果, それぞれの谷は並列して独立に埋

まっていき，単一ウォーカーの場合の約半分の 1000 ステップで 2 つのポテンシャル谷を埋める成功した．また，2 つのポテンシャルの谷が埋まった後は，2 つのレプリカ間で現在のポテンシャル曲面の情報交換が行われ，その後も正しく計算が進行した．これにより，MRMD 計算でのマルチウォーカーメタダイナミクス法が正しく機能していることが示された．

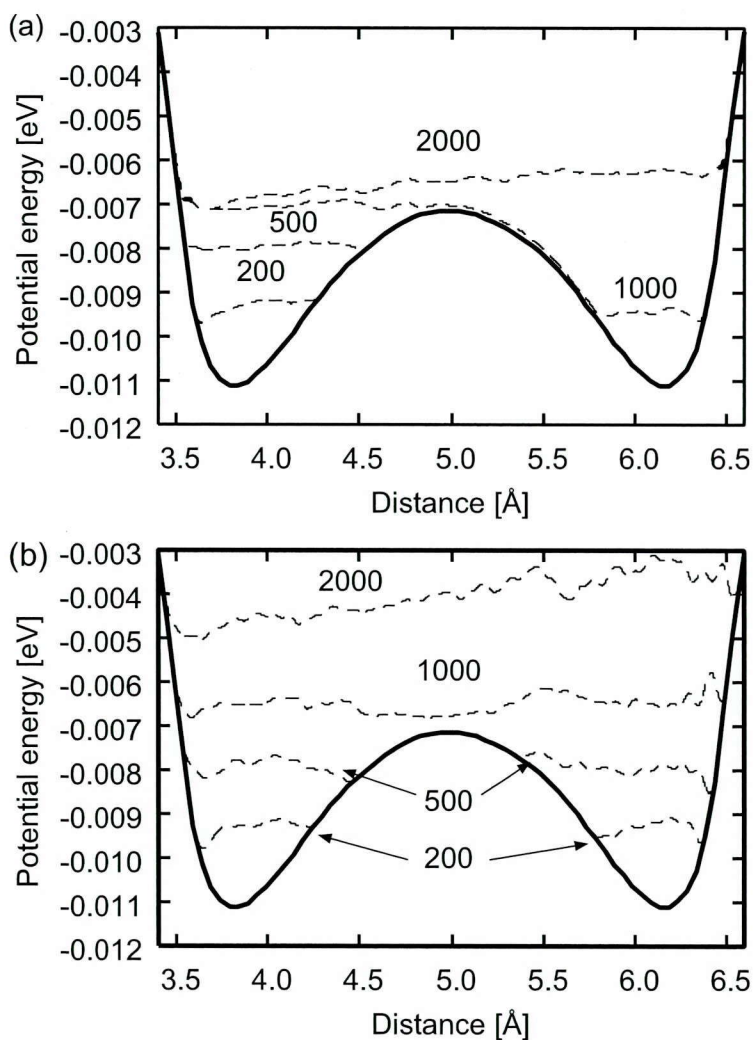


Fig. 2.20: Time evolution of the metadynamics potential with (a) a single walker and (b) two walkers. The starting potential (thick solid line) is one-dimensional symmetric double well and steadily filled with Gaussians (dotted lines). The dynamic evolution is labeled by the number of dynamical iterations.

2.6.5 MRMD 法における AB 法の動作確認

AB 法の動作確認については、並列レプリカ法、マルチウオーカーメタダイナミクス法についての動作確認をすることと等価であり、ここでは実施しない。

2.7 結言

本章では、時間スケール拡張を目的として Adaptive-boost(AB) 法を開発し、鉄結晶中の炭素原子の問題に適用することにより、その精度、効率、正当性について議論した。また、マルチレプリカ分子動力学法を統合して単一のプログラムで実現することのできる MRMD フレームワークを提案し、それを実際に計算機上で実現するとともに、いくつかの問題に適用し、その動作確認を実施した。

参考文献

- (1) M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, No. 3, pp. 1990–2001, 1992.
- (2) S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, No. 6, pp. 511–519, 1984.
- (3) W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695–1697, 1985.
- (4) G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, and M.L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics*, Vol. 87, No. 5, pp. 1117–1157, 1996.
- (5) M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 52, No. 12, pp. 7182–7190, 1981.
- (6) A.F. Voter. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Physical Review Letters*, Vol. 78, No. 20, pp. 3908–3911, 1997.
- (7) R.A. Miron and K.A. Fichthorn. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 119, No. 12, pp. 6210–6216, 2003.
- (8) R.A. Miron and K.A. Fichthorn. Multiple-time scale accelerated molecular dynamics: addressing the small-barrier problem. *Physical Review Letters*, Vol. 93, No. 12, pp. 128301–1–4, 2004.
- (9) S. Hara and J. Li. Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 18, pp. 184114–1–7, 2010.

- (10) M. Kotrla. Numerical simulations in the theory of crystal growth. *Computer Physics Communications*, Vol. 97, No. 1, pp. 82–100, 1996.
- (11) A. Laio and F.L. Gervasio. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 71, No. 12, pp. 126601–126623, 2008.
- (12) M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R.A. Broglia, et al. Plumed: A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, Vol. 180, No. 10, pp. 1961–1972, 2009.
- (13) J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, and D. Wolf. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Physical Review B*, Vol. 52, No. 17, pp. 12627–12635, 1995.
- (14) J.C. Wang, S. Pal, and K.A. Fichthorn. Accelerated molecular dynamics of rare events using the local boost method. *Physical Review B*, Vol. 63, No. 8, pp. 085403–1–9, 2001.
- (15) J. Li, P.G. Kevrekidis, C.W. Gear, and I.G. Kevrekidis. Deciding the nature of the coarse equation through microscopic simulations: The baby-bathwater scheme. *SIAM review*, Vol. 49, No. 3, pp. 469–487, 2007.
- (16) J. Eapen, J. Li, and S. Yip. Statistical field estimators for multiscale simulations. *Physical Review E*, Vol. 72, No. 5, pp. 1–16, 2005.
- (17) H. Mehrer. *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Springer Verlag, 2007.
- (18) A.E. Lord Jr and D.N. Beshers. The mechanical damping of iron from room temperature to 400°C at 7 megacycles/sec. *Acta Metallurgica*, Vol. 14, No. 12, pp. 1659–1672, 1966.
- (19) T.T. Lau, C.J. Först, X. Lin, J.D. Gale, S. Yip, and K.J. VanVliet. Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 21, pp. 215501–1–5, 2007.

- (20) 小岩昌宏, 中島英雄. 材料における拡散: 格子上のランダム・ウォーク. 内田老鶴圃, 2009.
- (21) D.E. Jiang and E.A. Carter. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Physical Review B*, Vol. 67, No. 21, pp. 214103–1–10, 2003.
- (22) J.K. Stanley. *Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, Vol. 185, p. 752, 1949.
- (23) R.P. Smith. *Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, Vol. 105, No. 224, 1962.
- (24) C.A. Wert. Diffusion coefficient of C in α -iron. *Physical Review*, Vol. 79, No. 4, pp. 601–605, 1950.
- (25) W. R. Thomas and G. M. Leak. *Philosophical Magazine*, Vol. 986, No. 45, 1954.
- (26) R.E. Maringer. *Journal of Applied Physics*, Vol. 2375, No. 31, 1960.
- (27) M.P. Allen and M.R. Wilson. Computer simulation of liquid crystals. *Journal of computer-aided molecular design*, Vol. 3, No. 4, pp. 335–353, 1989.
- (28) D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic press, 2001.
- (29) H. Jonsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions in: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker (Eds.), Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific, Singapore, 1998.
- (30) G. Henkelman and H. Jonsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, No. 22, pp. 9978–9985, 2000.
- (31) R.P. Feynman, A.R. Hibbs, and D.F. Styer. *Quantum Mechanics and Path Integrals: Emended Edition*. Dover Publications, 2010.

- (32) M.E. Tuckerman. Path integration via molecular dynamics. *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms* (Grotendorst, J., Marx, D. and Muramatsu, A., Eds.), Vol. 10, No. 1, pp. 260–298, 2002.
- (33) A.F. Voter. Parallel replica method for dynamics of infrequent events. *Physical Review B*, Vol. 57, No. 22, pp. 13985–13988, 1998.
- (34) Y. Sugita and Y. Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, Vol. 314, No. 1-2, pp. 141–151, 1999.
- (35) Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto. Multidimensional replica-exchange method for free-energy calculations. *arXiv preprint cond-mat/0009120*, pp. 1–13, 2000.
- (36) A. Laio and M. Parrinello. Escaping free-energy minima. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 99, No. 20, pp. 12562–12566, 2002.
- (37) S. Plimpton, et al. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, Vol. 117, No. 1, pp. 1–19, 1995.
- (38) M.I. Mendelev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, D.Y. Sun, and M. Asta. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Philosophical Magazine*, Vol. 83, No. 35, pp. 3977–3994, 2003.
- (39) H. Kimizuka, H. Mori, and S. Ogata. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 9, pp. 094110–1–7, 2011.
- (40) E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Physical Review Letters*, Vol. 97, No. 17, pp. 170201–1–4, 2006.
- (41) H. Kimizuka and S. Ogata. Slow diffusion of hydrogen at a screw dislocation core in alpha-iron. *Physical Review B*, Vol. 84, No. 2, pp. 024116–1–6, 2011.
- (42) M. Nagano, Y. Hayashi, N. Ohtani, M. Isshiki, and K. Igaki. Hydrogen diffusivity in high-purity alpha iron. *Scripta Metallurgica*, Vol. 16, No. 8, pp. 973–976, 1982.

第3章 転位芯における侵入型固溶原子の拡散メカニズム

3.1 緒言

前章において AB 法の有効性を確かめるために α 鉄バルク結晶中における炭素拡散を解析したが、本章では結晶の線欠陥である転位芯での侵入型固溶原子の拡散メカニズムについて議論する。まず、AB 法を用いて α 鉄の転位芯中における炭素拡散の解析を行い、得られた知見から、様々な結晶構造や侵入型固溶原子について転位中の拡散のメカニズムを考察する。

これまで、転位芯における侵入型固溶原子の拡散メカニズム一般に関して、原子レベルから議論した研究は見られない。原子拡散の専門書^(1, 2)にも、十分な記述は見られない。しかし、転位芯における侵入型固溶原子の挙動の理解は、侵入型固溶原子が転位運動に与える影響や、結晶中での侵入型固溶原子の拡散経路を特定する上で不可欠であり、固溶原子を添加することによって、機械的特性を制御している多くの構造材料の変形メカニズムを理解する上で重要である⁽³⁻⁶⁾。例えば、ひずみ時効の時定数は、固溶原子が拡散して転位まわりにコットレル雰囲気を形成する時間と強く関係している⁽⁷⁾。

3.2 α 鉄転位芯における炭素原子の拡散メカニズム

侵入型固溶原子が結晶中の転位や粒界といった欠陥にトラップされ、その中でバルク結晶中よりも高速に拡散することが常識的に議論されている^(1, 3-6, 8-12)。特に、転位線方向の高速拡散は高速パイプ拡散と呼ばれる⁽¹³⁾。しかしながら最近の理論研究において、 α 鉄中水素のらせん転位芯での転位線方向拡散は、バルク結晶中よりも遅くなることが明らかにされており⁽¹⁴⁾、必ずしも転位線に沿って高速に拡散するとは言えない。したがって、パイプ拡散がバルク結晶中拡散よりも高速であることを仮定して議論することは危険であり、それぞれの場合について原子レベルから慎重に検討しなければならない。ただし、少なくとも侵入型固溶原子が転位や粒界にトラップされることに関しては、著者の知る限りではその反例は見当たらない。

バルク結晶中の拡散係数に対して転位線方向に拡散係数が大きく変化するというパイプ

拡散モデルを仮定すると、転位密度 ρ を含む結晶における有効拡散係数テンソル $\mathbf{D}_{\text{effective}}$ と無欠陥完全結晶中の拡散係数テンソル $\mathbf{D}_{\text{lattice}}$ との差は、転位芯での転位線方向のスカラ拡散係数 D_{core} と転位線方向ベクトル $\boldsymbol{\xi}$ を用いて次式で表すことができる。

$$\mathbf{D}_{\text{effective}} - \mathbf{D}_{\text{lattice}} = \rho \delta^2 D_{\text{core}} \boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\xi}^T, \quad (3.1)$$

ここで、すべての転位は $\boldsymbol{\xi}$ 方向に伸びていると仮定しており、 ρ は結晶中の転位密度であり、 δ は転位芯の直径である。このモデルには、転位をパイプとして扱う考え方は反映されているものの、転位のバーガースベクトル $\mathbf{b}$ の情報が含まれておらず、転位の性格に対する依存性は考慮されていない。

このようなパイプ拡散のモデルが正しいかどうかを原子レベルから検討することに加えて、転位のパイエルズ応力が低く転位が動くときに、転位にトラップされている侵入型溶質原子は転位と一緒に動き、協調運動をすることが予想されるが、このプロセスの原子レベルでのメカニズムも興味深い。

そこで本節では、AB 法による原子レベルの拡散解析や結晶構造の幾何学解析によって、 α 鉄における各種転位中の侵入型炭素拡散のメカニズムを原子レベルから調べることにより、上記パイプ拡散の仮定の妥当性や協調運動のメカニズムを調べた。これまでの常識に反して、炭素の拡散速度がバルク結晶中に対して大きく変化する方位は、転位線方向 $\boldsymbol{\xi}$ ではなく、バーガースベクトル $\mathbf{b}$ とは別の共役な方向（共役バーガースベクトル方向） $\mathbf{c}$ 方向であることがわかった。これを具体的に表現すると次式のようになる。

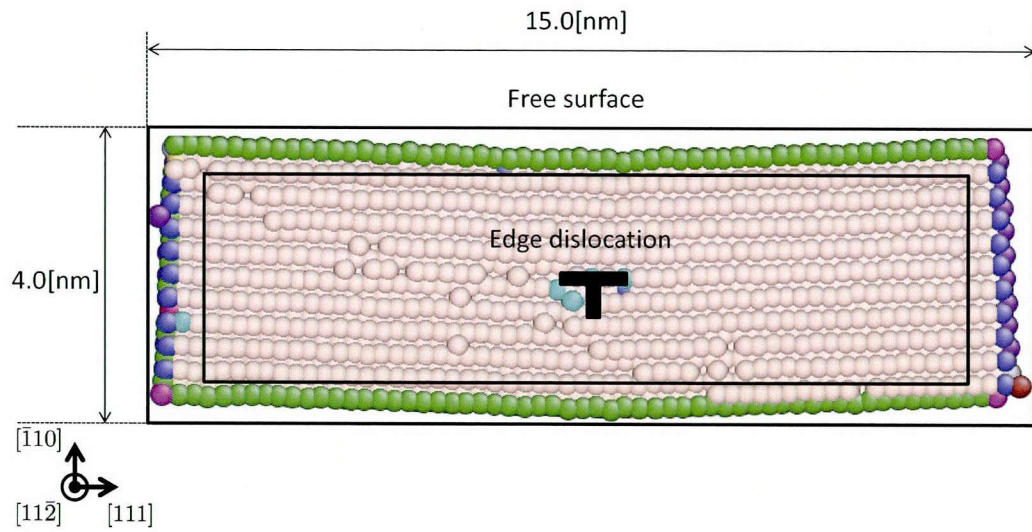
$$\mathbf{D}_{\text{effective}} - \mathbf{D}_{\text{lattice}} = \rho \delta^2 D_{\text{core}} \mathbf{c} \mathbf{c}^T. \quad (3.2)$$

以降では、この $\mathbf{c}$ を共役拡散方向 (conjugate diffusion direction; CDD) と呼ぶ。 $\mathbf{c}$ は $\boldsymbol{\xi}$ とは無関係であり、バーガースベクトル $\mathbf{b}$ とすべり面の方位 $\mathbf{n}$ のみの関数である。これは $\mathbf{c}$ が、転位線の具体的な形状や性格ではなく、結晶の幾何構造にのみ依存していることを示している。以下、その結論に至るまでの解析結果について具体的に示す。

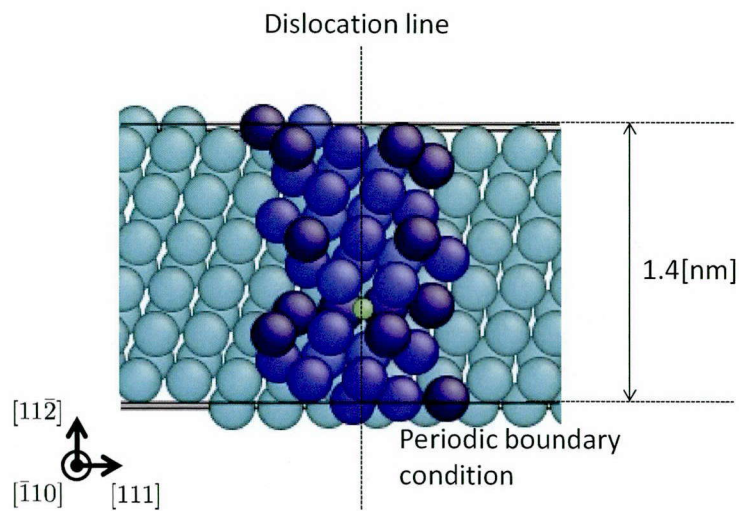
3.2.1 AB 法および分子動力学法による刃状転位芯での炭素拡散解析

3.2.1.1 解析モデルおよび計算条件

ここでは AB 法または分子動力学法を用いた刃状転位芯中の炭素拡散現象の解析について述べる。計算モデルには、 α 鉄の原子モデルセル $1.4 \times 15 \times 4 [\text{nm}]$ ($2[11\bar{2}] \times 30[111] \times 10[\bar{1}10]$) の中心に、 $\mathbf{b} = [111]a/2$, $\boldsymbol{\xi} = [11\bar{2}]/\sqrt{6}$ を持った刃状転位を導入したモデルを用いる (Fig. 3.1)。なお、 $[111]$, $[\bar{1}10]$ 方向のモデル端は固定もしくは自由境界（自由表面）とし (Fig.



(a)



(b)

Fig. 3.1: Simulation model. (a) Side view from slip plane. (b) Top view from slip plane. Small particle is carbon and the others are irons.

3.1(a)), 転位線方向 $[11\bar{2}]$ には周期境界条件を適用する (Fig. 3.1(b)). a は格子定数である. したがって, この刃状転位はすべり面 $(\bar{1}10)$ (単位法線ベクトル $\mathbf{n} = [\bar{1}10]/\sqrt{2}$) 上にある. 以降, この節で扱う転位はすべてこの面上にあるものである.

次に, 刃状転位の転位芯に侵入型固溶原子として炭素を一つ挿入し, AB 法もしくは, 比較的高温においては通常分子動力学法を用いて, 炭素の拡散挙動を解析する. 両手法において, Nosé-Hoover 熱浴^(15, 16)を使用して温度一定のカノニカルアンサンブルを実現する. また, 原子間ポテンシャルには前章で用いたものと同じ鉄-炭素系の EAM ポテンシャル⁽¹⁷⁾を使用する. 拡散解析を実施する前に, FIRE 法⁽¹⁸⁾を用いてモデルの原子構造の構造緩和を行う. 計算は 200[K]~1000[K] の温度範囲における各種温度下で実施する. AB 法の集団変数には炭素原子の位置ベクトルの $[11\bar{2}]$ 方向への射影 $r_{[11\bar{2}]}^C$ を採用する. サンプルング数を $K = 10^5$ とする. 運動方程式の数値積分の時間ステップを $\Delta t = 2$ [fs] とする.

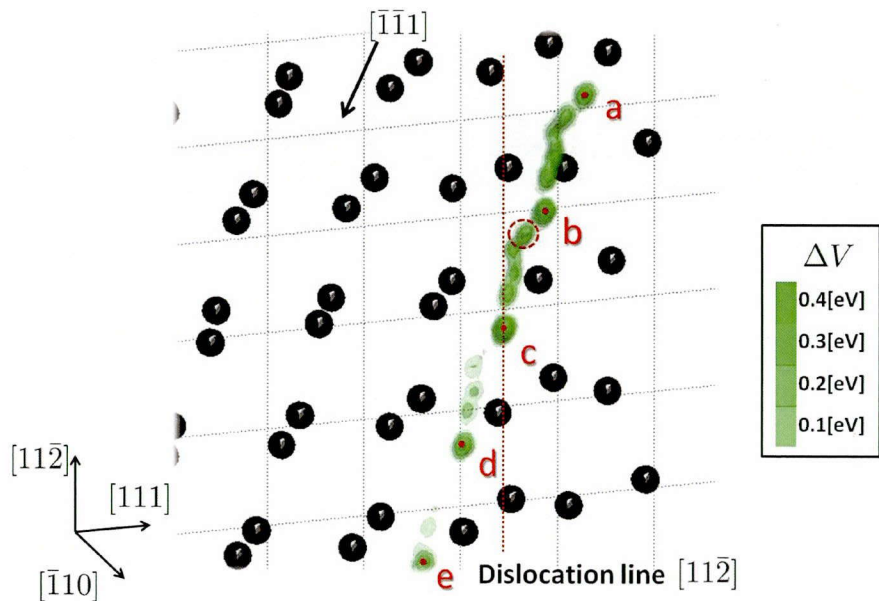


Fig. 3.2: Boost energy isosurfaces of $\Delta V_{\text{total}}^{19}$. Black clouds indicate the positions of Fe atoms. Vertical dotted line and dashed circle indicate dislocation line and initial position of C atom, respectively. The labels “a” ~ “e” indicate long-stay sites. Small red dots in (b) indicate center of the long-stay sites.

3.2.1.2 転位芯における炭素の拡散経路

Fig. 3.2 は温度 200[K] において 19 個目のブーストポテンシャル $\Delta V_{\text{total}}^{19}$ までを加算した、全ブーストポテンシャルの和の等値面を転位のモデル中に示したものである。この図は AB 法によって炭素の移動と同時にブーストポテンシャルを埋めた図であるが、そのポテンシャル等値面は炭素の拡散の軌跡をも示している。ここではまず、転位芯での拡散経路を抽出することだけを目的とし、モデル両端を固定することで転位運動を拘束して解析を行っている。その拡散軌跡を見ると、転位線方法 ξ ではなく、前述の CDD 方向（共役拡散方向）へ拡散していることがわかる。この方向の具体的な結晶方位を Fig. 3.3 の右下図に示す。これは $(\bar{1}10)$ すべり面上の転位のバーガースベクトルと共役な方向である。具体的にはそれぞれ、 $\mathbf{c} = [11\bar{1}]/\sqrt{3}$, $\xi = [11\bar{2}]/\sqrt{6}$, $\mathbf{b} = [111]a/2$ である。したがってこの拡散は、式 (3.2) で記述されるべきものである。

CDD に転位線が向いている特別な混合転位以外の一般的な転位の転位芯では、CDD への炭素の連続的な拡散移動が生じたとすると、転位が静止している場合には、炭素は転位芯から離れていくことになる。しかしながら、炭素は転位との引力相互作用があるため、転位芯からの距離をとる方がエネルギー的に不利であり、自発的にこのような炭素

の CDD 方向への連続的な拡散は生じない。結果として炭素は、かなりの時間転位芯での CDD 方向のパスに沿って転位芯を中心に行ったり来たりし、時折転位線方向の高いエネルギー障壁を乗り越えて、隣接する CDD パスに移ることで、転位線方向への遅いパイプ拡散をするのみである。しかしながら、この BCC 結晶中の刃状転位のようにパイエルスバリアが低く、非常に動きやすい転位に炭素原子がトラップされた場合には、炭素の拡散と同時に転位の運動についても考える必要がある。転位が移動できる場合には、転位線の移動速度ベクトル $\mathbf{v}_{\text{disl}}$ と CDD 方向と炭素の移動速度ベクトル $\mathbf{v}_C^{\text{CDD}}$ との相対速度ベクトル $\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\text{disl}} - \mathbf{v}_C^{\text{CDD}}$ の方向が転位線方向と平行であれば、炭素は転位線ベクトルの方向へも比較的早く移動することが可能であるはずである。実際に、モデル両端を自由境界として、転位の運動を許容して実施した解析では、転位運動をとまなう転位線方向への炭素拡散が見られた。この具体的な結果については後述する。

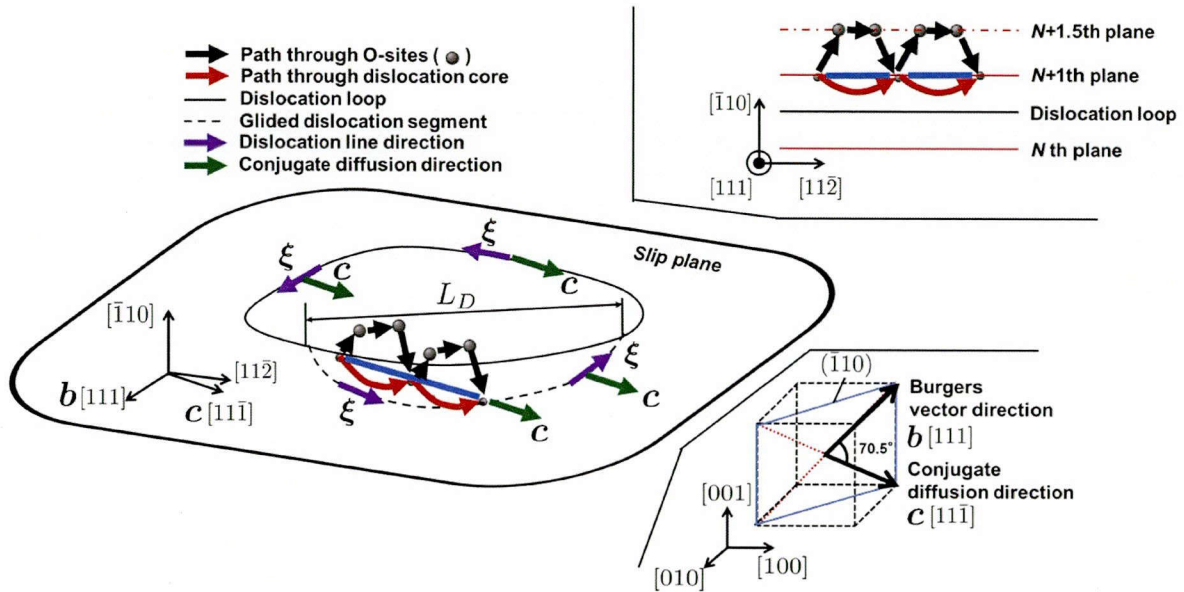


Fig. 3.3: Illustration of conjugate channeling effect in dislocation core diffusion. Black arrows indicate the carbon diffusion path through bulk lattice (O-site) along $[11\bar{1}]$ and black dots indicate the O-site along the path. Red arrows indicate the carbon diffusion path through dislocation core along $[11\bar{1}]$. L_D is the maximum dislocation core length which can be dragged by single carbon atom (See text for details). The dislocation loop is located between N th and $N+1$ th plane as shown in upper right figure. A carbon needs to move half plane higher than the $N+1$ th atomic plane and pass through two O sites. Lower right figure show the relation between conjugate diffusion vector c and Burgers vector b .

Fig. 3.3はこれらのことを総合して示した概念図である。すべり面に転位ループが存在し、そこに炭素原子がトラップされる。トラップされた炭素原子は転位線方向が異なる転位ループの場所に依らず常にCDD方向に拡散する。それと同時に転位ループは炭素原子を転位芯内に保つように、その形状を変える。図中右上の図は、解析結果から得られたバルク結晶中および転位芯付近の炭素拡散時のすべり面に垂直な方向への炭素原子の変位を示している。黒の矢印で示した経路は、バルク結晶中で隣接Oサイトを経由して拡散する場合の拡散経路であり、鉄のある $(\bar{1}10)$ 原子面(図中の $N+1$ 面)に存在する炭素原子は、そのとなりの $(\bar{1}10)$ 原子面とのちょうど中間を経由して、ホップするような形で拡散していく。これに対して、転位芯では、赤の矢印で示すように、鉄の $(\bar{1}10)$ 原子面内にほぼ平行に転位ループがある面に近づくようにアーチを描いて拡散する。

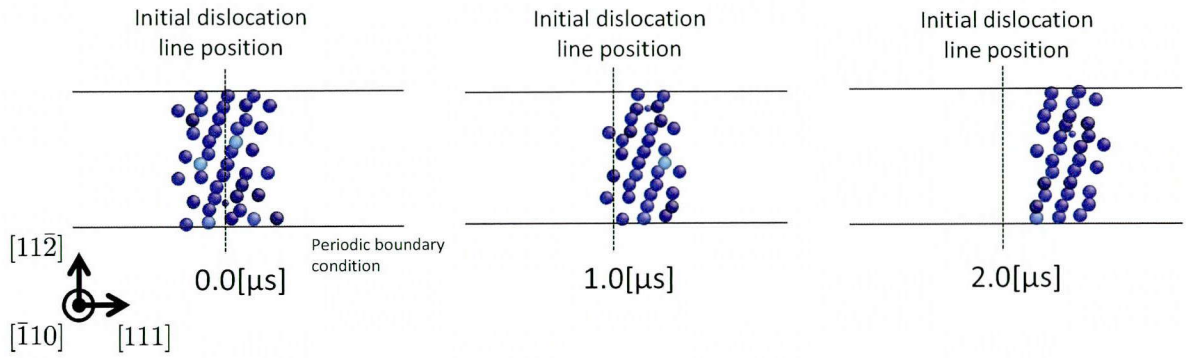


Fig. 3.4: Carbon dislocation co-movement at 200[K]. Small particle is carbon atom and the others are irons. Only the atoms near the edge dislocation are shown.

3.2.1.3 炭素と転位の協調運動

同じモデル同じ温度下で、今度はモデル端を自由表面にして、刃状転位の動きを拘束しないで実施した解析結果を Fig. 3.4 に示す。図より、刃状転位が炭素原子を転位芯にトラップしながら移動することで、炭素原子の転位線方向への輸送が実現されていることがわかる。このような現象が起こるためには、刃状転位の可動性が高いと同時に転位が炭素をトラップする際に得られるバインディングエネルギーが高いことが必要となるが、実際に α 鉄の刃状転位のパイエルス障壁やパイエルス応力 (23[MPa] ⁽⁵⁾) は非常に低く、さらには本ポテンシャルを用いて評価した刃状転位の炭素原子に対するバインディングエネルギーは 0.96[eV] と大きい。このように、刃状転位と炭素原子は協調して運動することから、これらをまとめて、熱振動によりランダムウォークを行う要素からなる“分子”，または“複合体”として捉えることができる。

この“分子”の大きさを示す特徴長さは、炭素原子と協調運動する転位線の長さである。これは以下のようにして大まかに見積もることが可能である。まず、炭素と転位線（転位芯）との距離を d として、 $d = 0$ から $d = \infty$ の範囲において求めたポテンシャルエネルギー $U(d)$ の傾きの最大値から、炭素－転位間の引力の最大値を求める。

$$F_{\max} \equiv \max_d \frac{\partial U}{\partial d} \quad (3.3)$$

これは、いわゆる Zener のピンニング力である。本ポテンシャルを用いて評価した結果、 $F_{\max} \simeq 1.0[\text{eV}/\text{nm}]$ となった。パイエルス応力を $\tau_{\text{PN}} = 23[\text{MPa}]$ とすると、Zener のピンニング力により炭素と協調運動できる転位線長さ L_D (Fig. 3.3) は、

$$L_D \simeq \frac{F_{\max}}{b\tau_{\text{PN}}} \simeq 50[\text{nm}] \quad (3.4)$$

と求められる。すなわち繰り返しになるが、炭素原子は転位運動に影響を与え、また同時に転位が炭素の運動に影響する。これまでの、転位と炭素挙動に関する議論の多くでは、止まっている転位に対して、炭素がどう拡散していくのかという描像が使われることが多かったが、本解析結果に示すとおり、実際は両方の運動を同時に考慮して議論する必要がある、この点においてパラダイムシフトが必要である。この転位と炭素の協調運動は、塑性変形を考えるにあたり新たな要素を考慮する必要があることを示唆している。主としてせん断応力を駆動源にする転位の運動と、濃度勾配、応力の静水圧成分の勾配、ポテンシャル勾配を駆動源とする溶質炭素原子の運動との間に強い相関があるということは、これらの駆動源の間にも強い相関があるということを意味する。これはこれまでほとんど議論されていない。例えば、鉄中に炭素原子の濃度勾配があれば、それによって炭素が駆動され、転位を運動させる駆動力を発生させる。また逆に、系にせん断応力を作用させて転位を駆動させれば、それによって炭素が運搬されることになり、それが炭素の濃度分布を変化させる。このことから塑性変形時の応力を考える場合には、転位と炭素との協調運動を考える必要があり、それぞれを個別に取り扱うことは意味をなさない。なお、これまででこのような協調運動を取り扱った理論解析はないが、電子顕微鏡による転位運動の観察からそれが示唆されている⁽¹⁹⁾。

さらに協調運動は、炭素が転位まわりに形成するコットレル雰囲気形成メカニズムについても新たな要素を考慮する必要があることを示唆している。これまで転位への炭素の偏析は、転位に対して炭素がアプローチし、転位の運動を大きく制限するという描像が用いられているが、転位と炭素が協調して運動できるならば、転位が炭素を取り込んだ後も転位はある程度動いて、付近の炭素を取り込むことができるはずである。

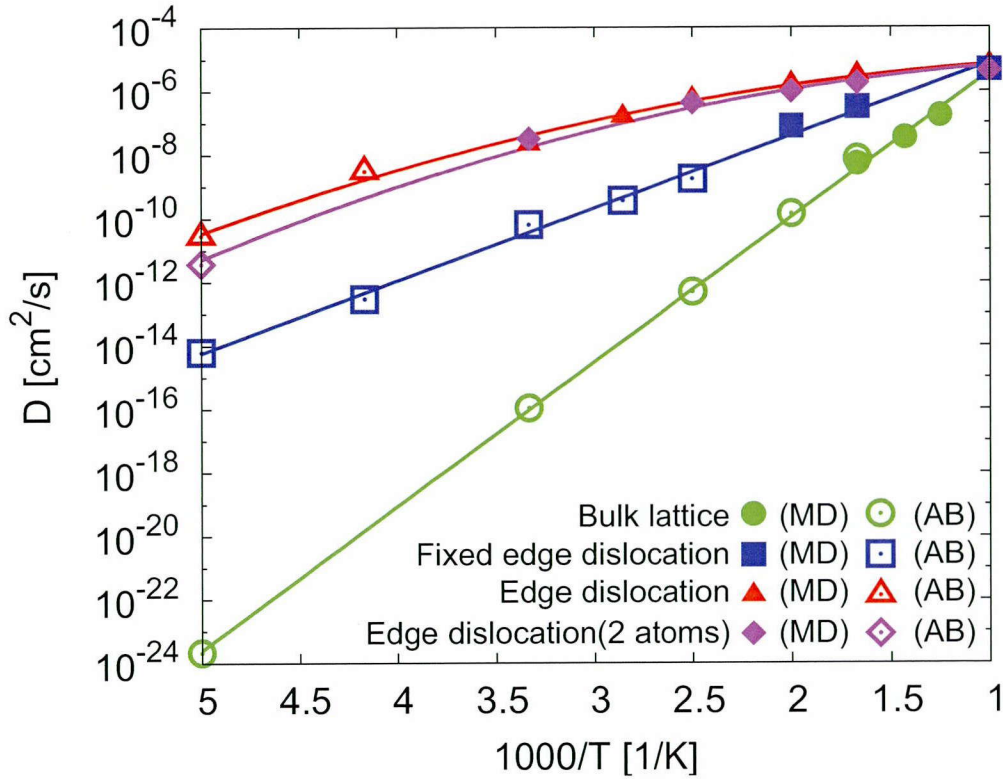


Fig. 3.5: Temperature dependence of carbon diffusivity, D_C in α -iron. MD and accelerated MD (AB) ⁽²⁰⁾ results are displayed with filled and open symbols, respectively. Results in bulk lattice, in fixed edge dislocation core, and in free dislocation core are displayed with circles, squares, and triangles, respectively. Additionally, the results of the case of two carbon atoms in free dislocation core are displayed with diamonds. The lines are polynomial fits as guide to the eye.

3.2.1.4 拡散係数の温度依存性とエントロピー効果

前章同様、式 (2.58) に示すアインシュタインの式を用いて、刃状転位芯での炭素の拡散係数とその温度依存性を評価する。 $\mathbf{r}_C(t)$ は炭素の時間 t における位置である。 Fig. 3.5 にその評価結果をアレニウスプロットの形で示す。 刃状転位と炭素が協調運動する場合の炭素原子の拡散係数 D_C (赤線) は、バルク結晶中のそれに比べ高い。 また拡散係数の温度依存性はアレニウスプロットにおいて線形ではなく、曲率を持つ。 これは、活性化自由エネルギーに温度依存性があることを意味している。 $D_C(T)$ は前章の式 (2.59) のアレニウスの形の形でも表わすことができる。 式 (2.59) と Fig. 3.5 の傾きから、活性化エンタルピーは一般的には温度の関数として、

$$H(T) = -k_B \frac{\partial \ln(D_C(T))}{\partial (1/T)} \quad (3.5)$$

と求めることができる．求めた活性化エンタルピーを温度に対してプロットしたのが Fig. 3.6(a) である．そしてこの活性化エンタルピーを式 (2.59) に代入し，活性化エントロピー $S(T)$ の変化を求めたのが Fig. 3.6(b)) である．

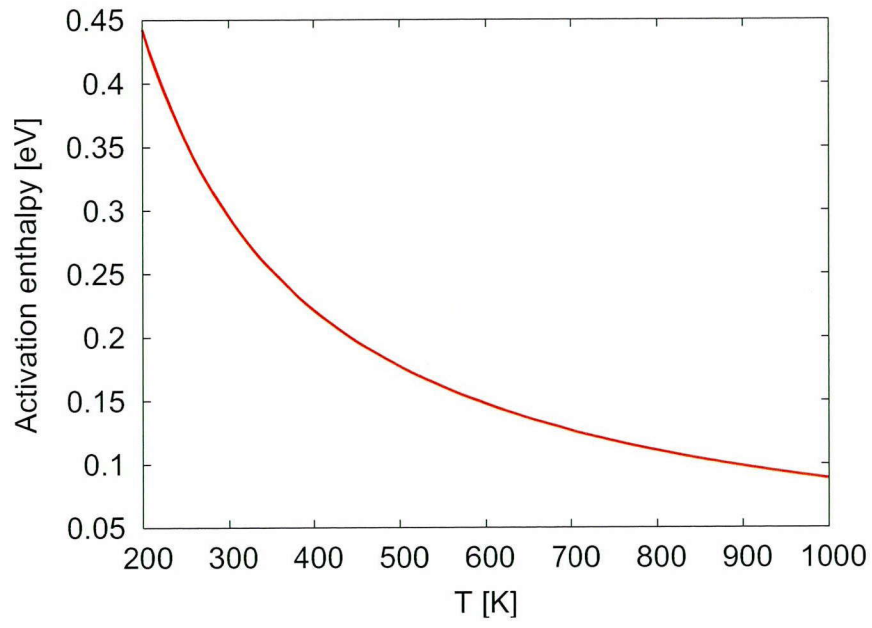
活性化エンタルピーは温度が高くなるに従って急速に減少し，高温において一定値に収束しつつあることがわかる．また活性化エントロピーも温度に対して同様の挙動を示している．同様の挙動は，fragile な特性を示すガラス物質の緩和ダイナミクスのエントロピーの温度依存性にも見られる⁽²¹⁻²³⁾．

この活性化エンタルピーの温度に対する変化が何に起因するものかを確かめるため，モデル端の原子を拘束することにより転位運動を拘束して，同様に炭素の拡散係数の温度依存性を求める．その結果が Fig. 3.5 中の青線である．バルク結晶中拡散と同様，アレニウスプロットにおいて線形関係を示しており，活性化エンタルピーの温度依存性が見られない．このことから，転位の動きが活性化エンタルピーの温度依存性の原因になっていることがわかる．この $H(T), S(T)$ の温度依存性は，温度によって次第に変化する相の遷移のようなものではないかと想像でき，低温から高温に至るにしたがって，現象が固体結晶中様拡散から液体中様拡散に近づいているとも考えることができる．

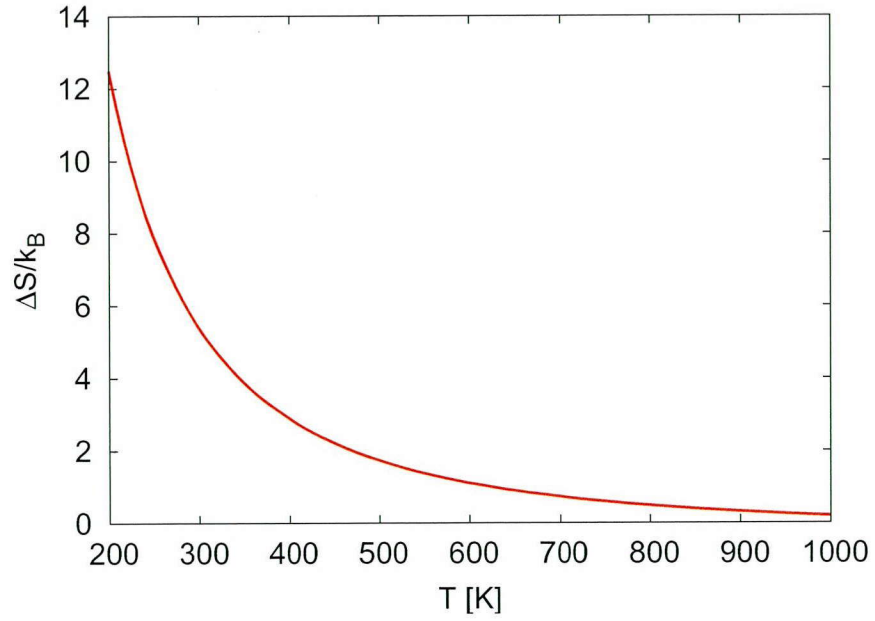
3.2.2 拡散経路の原子構造解析

ここでは，原子構造の観点から上記動力学計算によって示された拡散経路について詳しく考察する．まず，動力学解析で用いた刃状転位モデルを用いて議論する．転位を挟む隣接 $(\bar{1}10)$ 面， N と $N+1$ 原子面の関係を描いたものを Fig. 3.7 に示す．図からわかるようにそれぞれの $(\bar{1}10)$ 原子面内で， $[111]$ および $[11\bar{1}]$ の 2 方向に通路のような幅の広い直線的なスペース (in-plane-avenue) が存在することがわかる．転位芯から離れた完全結晶の箇所では， N と $N+1$ 原子面内 $[11\bar{1}]$ の in-plane-avenue は $[\bar{1}10]$ 方向から見て互いにずれており，互いの in-plane-avenue を相殺する形になっている．炭素原子が転位芯ではない完全結晶中のこの 2 面間に存在しても，ずれた 2 面により $[11\bar{1}]$ 方向に伸びた広いスペースは存在しないので， $[11\bar{1}]$ 方向への拡散エネルギー障壁は高くなる．そして，相対的に O サイト経由での拡散の方が拡散障壁が小さくなり，O サイト経由の拡散経路が選択される．同様のことは $[111]$ 方向についても言える．

一方，転位芯付近においては先ほどの 2 面はバーガースベクトル方向に互いにシフトする (本モデルの場合， $\langle 111 \rangle$ 方向)．転位芯位置ではそれぞれの原子面での in-plane-avenue がちょうど重なり，Fig. 3.7 左図に示すように $[11\bar{1}]$ 方向に 2 面にわたる広い直線的なスペース (avenue) が現れる．この方向は転位のバーガースベクトル方向 (すべり方向) と共役なすべり方向である．バーガースベクトルが $\langle 11\bar{1} \rangle$ の場合には，今度は $\langle 111 \rangle$ 方向に



(a)



(b)

Fig. 3.6: Temperature dependence of (a) activation enthalpy and (b) activation entropy.

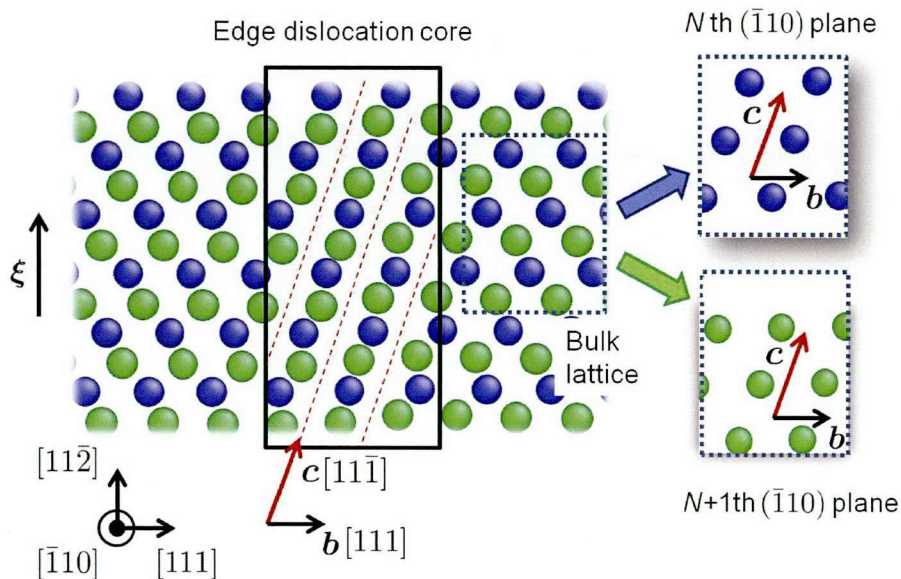


Fig. 3.7: Conjugate diffusion avenue in edge dislocation core. Blue and green dots indicate the atoms on N th and $N+1$ th $(\bar{1}10)$ planes, respectively. Red dashed lines indicate the conjugate diffusion avenue in the dislocation core.

avenue が現れる．このようにバーガースベクトルの方向と avenue が現れる方向には，共役な関係がある．ここで使用した共役拡散方向 (CDD) という名称にはその義を含めている．したがって，侵入型炭素原子がこの広い avenue に沿って高速拡散することが容易に想像できる．なおここでは，あくまで拡散するための空隙の大きさによって炭素原子の高速拡散を説明したが，空隙の広さだけでなく，鉄原子と炭素原子との原子間の相互作用が拡散を支配する因子であることも当然考えなくてはならない．上記 AB 法の解析より，鉄中炭素の場合には，この因子を考慮してもやはりこの avenue が高速拡散経路であることがわかるが，炭素以外の他の侵入原子や鉄以外の他の結晶材料中でも同じことが言えるかどうかについては，それぞれの場合について原子間相互作用の特徴を考慮しながら慎重に議論する必要がある．これについては後の節で議論する．

ここまでは刃状転位のモデルを用いて説明をしてきたが，avenue の方向はあくまでバーガースベクトルの方向と関連しており，転位線の方には依存しない．したがって，混合転位，らせん転位など転位の性格に依らず同じ方向が avenue となる．Fig. 3.8 にそれぞれの転位芯に現れる avenue を示す．ここから，らせん転位など avenue の方向と転位線方向との角度が大きな転位では，侵入型固溶原子が転位芯で高速に動ける距離が短く，その一方で，それらの方向が一致する特別な 71° 混合転位の場合には，その距離は転位線の長さに等しくなることがわかる．転位芯における侵入型固溶原子の高速拡散経路の長さはお

よそ以下の式で表わされる．

$$L_M \simeq \frac{2r_C(\boldsymbol{\xi})}{\sqrt{1 - (\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{c})^2}} \quad (3.6)$$

ここで， $r_C(\boldsymbol{\xi})$ は転位芯の半径である． L_M は $\mathbf{c}$ と $\boldsymbol{\xi}$ が平行の場合（71°混合転位の場合）のみ発散し，高速拡散経路の長さが転位線の長さに等しくなることがわかる．また，この71°混合転位芯内の炭素の拡散係数 D_C を分子動力学計算求めたところ，300[K]において $2.26 \times 10^{-7}[\text{cm}^2/\text{s}]$ となり，前述した刃状転位芯における炭素拡散係数 $2.07 \times 10^{-7}[\text{cm}^2/\text{s}]$ (Fig. 3.5)とほぼ同じとなった．これは，転位の性格に依らず高速拡散経路に沿って同じ高速拡散現象が生じていることを証明している．なお，らせん転位においても，転位の動きを拘束しないで，上記刃状転位の場合と同様の解析を実施した結果，CDDに沿って炭素が拡散することが確認できた．また，らせん転位に関してはパイエルスバリアが大きいため，転位と炭素原子との協調運動は見られなかった．

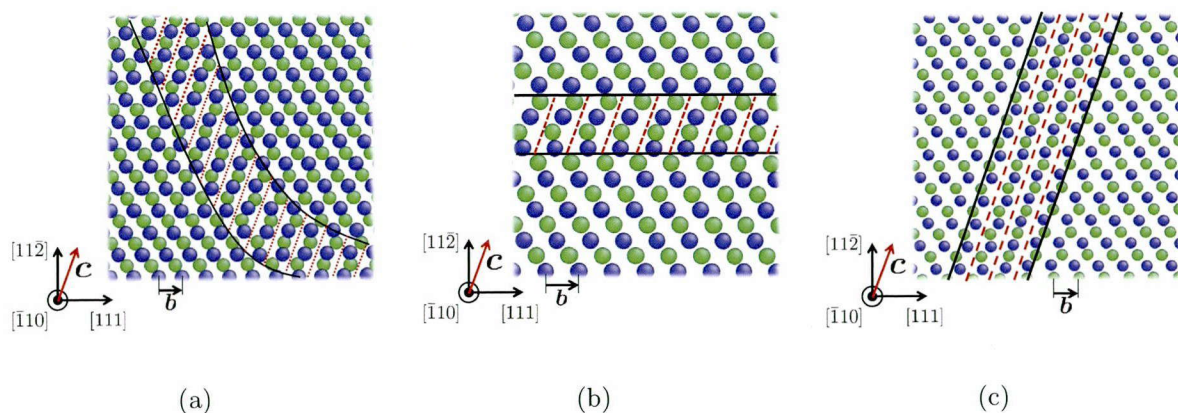


Fig. 3.8: Geometries of (a) curved dislocation core, (b) screw dislocation core, and (c) mixed dislocation core along $c[111]$ (71° dislocation). Blue and green dots indicate the atoms on N th and $N+1$ th $(\bar{1}10)$ planes, respectively. Black lines are the eye guides for the dislocation cores. Red dashed lines indicate the conjugate diffusion avenue along $c[111]$ in the dislocation core.

3.2.3 外部負荷下での転位芯炭素拡散

先に考察したとおり、 71° 混合転位でない場合、侵入型固溶原子の輸送には転位の移動が不可欠である。それには駆動力が必要であるが、その駆動力として2つを考えることができる。一つは、侵入型固溶原子の濃度勾配に起因する熱力学的駆動力である。この濃度勾配によって、侵入型固溶原子にその勾配の方向への駆動力が作用する。その方向がCDDと異なる場合には、侵入型固溶原子への駆動力ベクトルの転位線に垂直でかつすべり面内方向の成分が転位に駆動力を与え、それが転位のパイエルス応力を超える場合には転位を運動させる。結果として、侵入型固溶原子が輸送されることになる。もう一つは、外部からの応力に起因する駆動力である。転位を運動させるのに十分な応力下では、転位が応力場から受ける力によって動き、それにより侵入型固溶原子の輸送方向を制御することが可能である。後者を実際に確かめるため、炭素原子1つを転位芯に配置した刃状転位モデルの $[11\bar{2}]$ 方向の自由表面にFig. 3.9右下に示す方向 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ にせん断応力0.8[GPa]を付加して、温度300[K]でAB法による計算を行う。この時の一つの状態を取り出したものがFig. 3.9であり、侵入型固溶原子が転位線の中心には存在しないことがわかる。これは転位が応力の影響を受けたため炭素と転位の作用力の平衡位置がバーガスベクトル逆方向 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ に移動したためである。これにより、炭素は常に転位芯への移動を駆動されるため、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向への移動の頻度が上がり、結果として炭素と転位の協調移動は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ へ駆動される。

AB法による計算の結果をFig. 3.10に示す。結果が示すように炭素の転位の $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ への協調運動が実際に確認された。先ほど評価した転位と炭素原子との引力を超える力が転位に作用した場合転位は炭素とともに動かないため、このような現象は見られない。しかしそれよりも小さい応力では、応力によって転位と炭素の平衡位置をずらし、このように炭素と転位の協調運動の移動方向を制御することができる。

3.2.4 複数の炭素原子が刃状転位芯に存在する場合の転位芯拡散

これまでの刃状転位と炭素原子の協調運動については、単一の炭素原子が転位芯にトラップされた場合についてのみ議論を進めてきたが、実際の材料中では多数の炭素原子が転位芯にトラップされているはずであり、その場合について議論を拡張する必要がある。そこでここでは、炭素原子が複数トラップされた場合の、転位線と複数炭素原子からなる“分子”の挙動について考察する。まず、転位線の長さ L_D の部分にトラップされた炭素原子が2つの場合を例として考える。この場合、“分子”は転位線と2つの侵入型固溶原子の3つの要素によって構成されていると考えることができる。なお、2つの炭素原子の距離

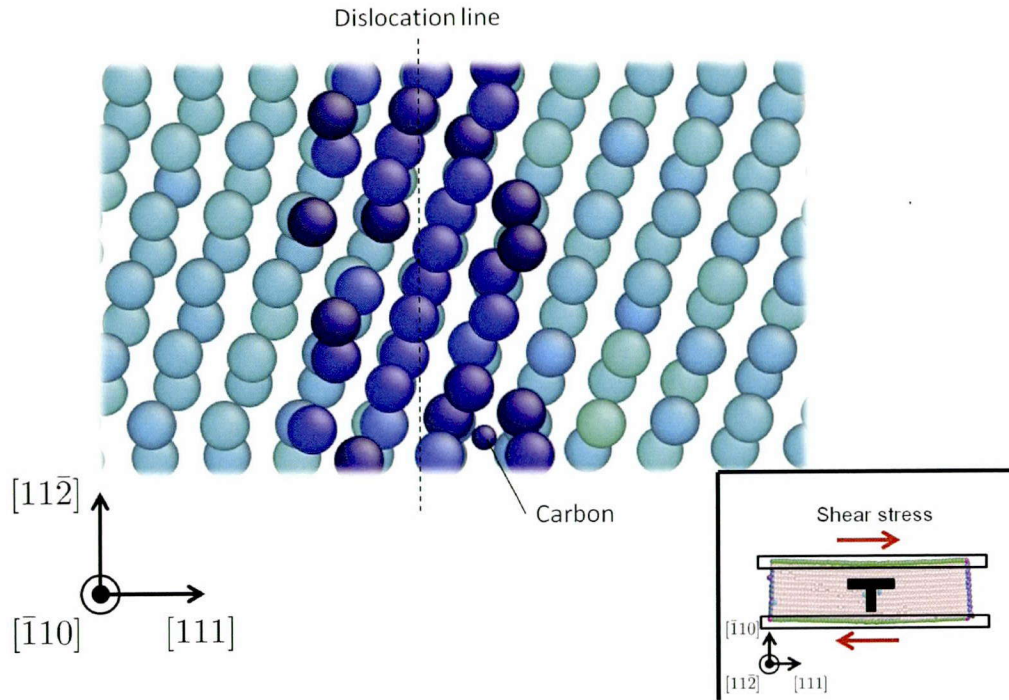


Fig. 3.9: Dislocation-carbon “complex” structure with shear stress 0.8[GPa]. The particles colored by deep blue are irons in the dislocation core and the atoms colored by waterly blue are other irons. Black dashed line indicates the dislocation line. Red arrows indicates shear stress direction. Shear stress is applied to the atoms embraced by the black line.

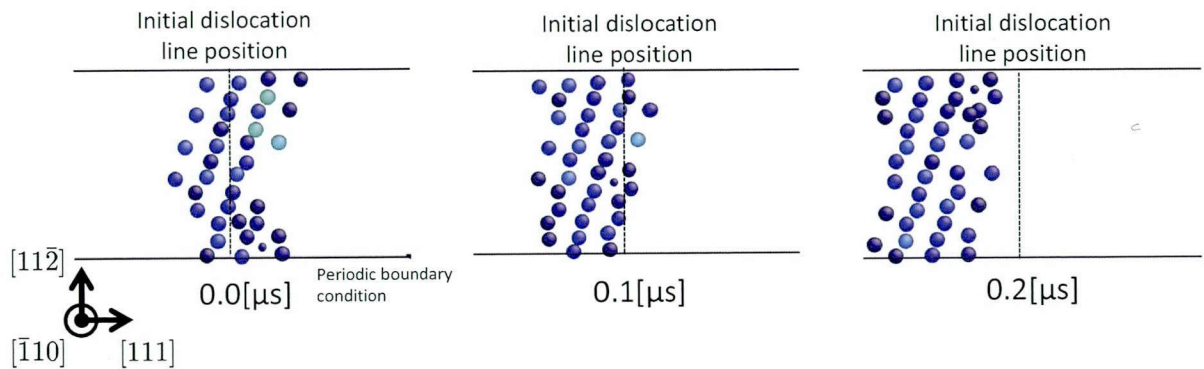


Fig. 3.10: Carbon dislocation co-movement with shear stress 0.8[GPa] at 300[K]. Small particle is carbon and the others are irons. Only the atoms near the edge dislocation are shown.

が L_D を超える場合には、それぞれの炭素原子と付近の転位がつくる2つの“分子”は独立運動すると考えて良い。3つの要素からなる“分子”が並進運動をするためには、少なくとも2つの炭素原子が同じCDD方向に同時に変位する必要がある。なぜなら、例えば逆方向に変位したならば、それぞれの侵入型固溶原子が転位線に与える力の方向が逆になり互いに打ち消されるため、結果として転位にはそれを移動させるための有効な力が働かず、“分子”全体としての並進運動は実現しない。2つの炭素原子は基本的には転位芯でランダムに近い熱振動をしていることから、これらがCDD方向に同じく変位する確率は、1つの炭素原子がCDD方向に変位する場合の確率の二乗程度になり、“分子”が全体として並進運動する確率はトラップされる炭素原子数の増加にしたがって急激に低下する。

実際に刃状転位で使用したモデルの転位線に沿って2つの炭素を0.7[nm]の間隔で配置したモデルを使用し、“分子”の並進運動を表現する2つの炭素原子の重心位置の拡散係数の温度依存性を求めたところ、Fig. 3.5のピンクの線のようになった。全体として拡散係数が炭素1つの場合に比べて低下しており、確かにその運動が困難になっていることがわかる。なお、高温においてはその変化はほとんど見られない。これは、上記エンタルピーの温度依存性の説明でも述べたとおり、極めて高温では、転位芯における炭素の周りの状態があたかも液体に近くになっており、3つの要素からなる“分子”という描像はもはや適切ではなく、個々の要素がほぼ独立な動きをしていることが原因であると考えられる。

3.3 他の結晶構造およびすべり面での侵入型固溶原子の転位芯高速拡散の可能性の検討

前節では転位芯の原子構造解析を行うことにより、CDDを明らかに示した。ここまでの議論では、侵入型固溶原子として炭素を考えていたが、原子構造解析の部分については、侵入型固溶原子の種類に依らず一般的な議論になっている。ここでは、以上のBCC(111)での構造解析を、BCCの他のすべり面である(112)面および(123)面、FCCの主すべり面(111)面、HCPの主すべり面、(0001)また柱面すべり(10 $\bar{1}$ 0)について行う。

Fig. 3.11(a)にBCC結晶の(112)すべり面の原子構造を示す。すべり方向は $[11\bar{1}]$ のみである。Fig. 3.11(b)はすべり面を面に垂直な方向から隣接面を見た図であり、(c)はすべり面を側面方向から見た図である。したがって、CDDは存在しないが、(b)に示すように、すべり面をその隣接面に対してすべり方向に $2b/3$ 、もしくは $-b/3$ 平行移動させることにより、幅広の $[1\bar{1}0]$ 方向へのavenueを開くことができる((d))。しかしながら、Fig. 3.11(c)に示すように、avenueの $[112]$ 方向の高さは、 $a' (= 0.94a)$ を用いて $a'/2$ しかない。ここで a は最隣接原子間距離である。先に解析を行った $(\bar{1}10)$ 面でのavenueの高さ $\sqrt{3}a'/2$ に比べて0.6倍程度であり、原子構造解析だけからは高速拡散路であるとは言えない。

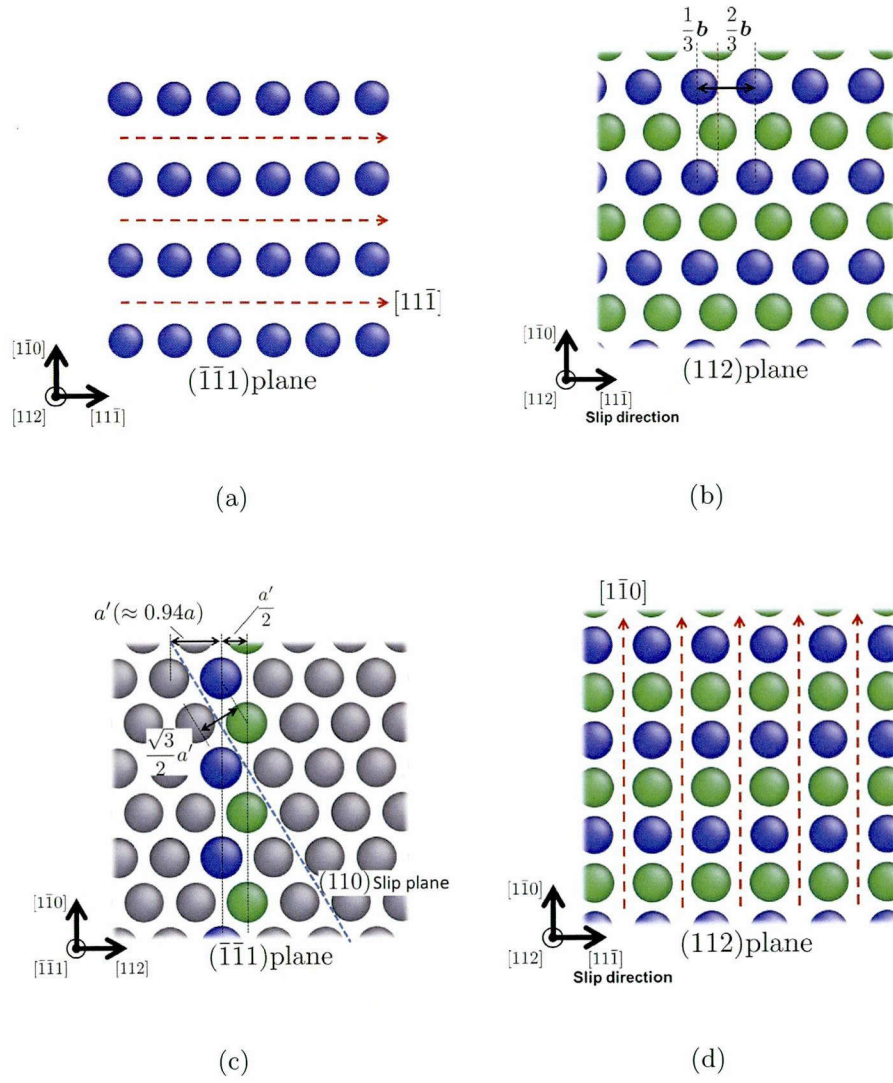


Fig. 3.11: Atomistic structure of BCC (112) plane, (a) one slip plane, (b) adjacent two slip planes, (c) side view of slip planes, (d) adjacent two planes with relative $2b/3$ shift to slip direction. a is lattice constant. The plane which the atoms belong to is distinguished by the color of atoms, blue and green. Blue atom plane and green atom plane are adjacent two planes.

Fig. 3.12(a) に BCC 結晶の (123) すべり面の原子構造を示す. すべり方向は (112) 面同様, $[11\bar{1}]$ のみである. Fig. 3.12(b) はすべり面の隣接面を面に垂直な方向から見た図であり, (c) はすべり面を側面方向から見た図である. したがって, CDD は存在しないが, (b) に示すように, 先ほどと同様にすべり面をその隣接面に対してすべり方向に $2b/3$, もしくは $-b/3$ 平行移動させることにより, 部分的に $[5\bar{4}1]$ 方向への avenue を開くことができる ((d)). しかしながら (d) からわかるように, avenue の途中で原子が存在しており, 完全に avenue を開くことはできない. また Fig. 3.12(b) に示すように隣接面間の距離が BCC(112) すべり面の場合に比べてさらに小さく, $a/3$ であり, この方向への高速拡散が起きる可能性は低い,

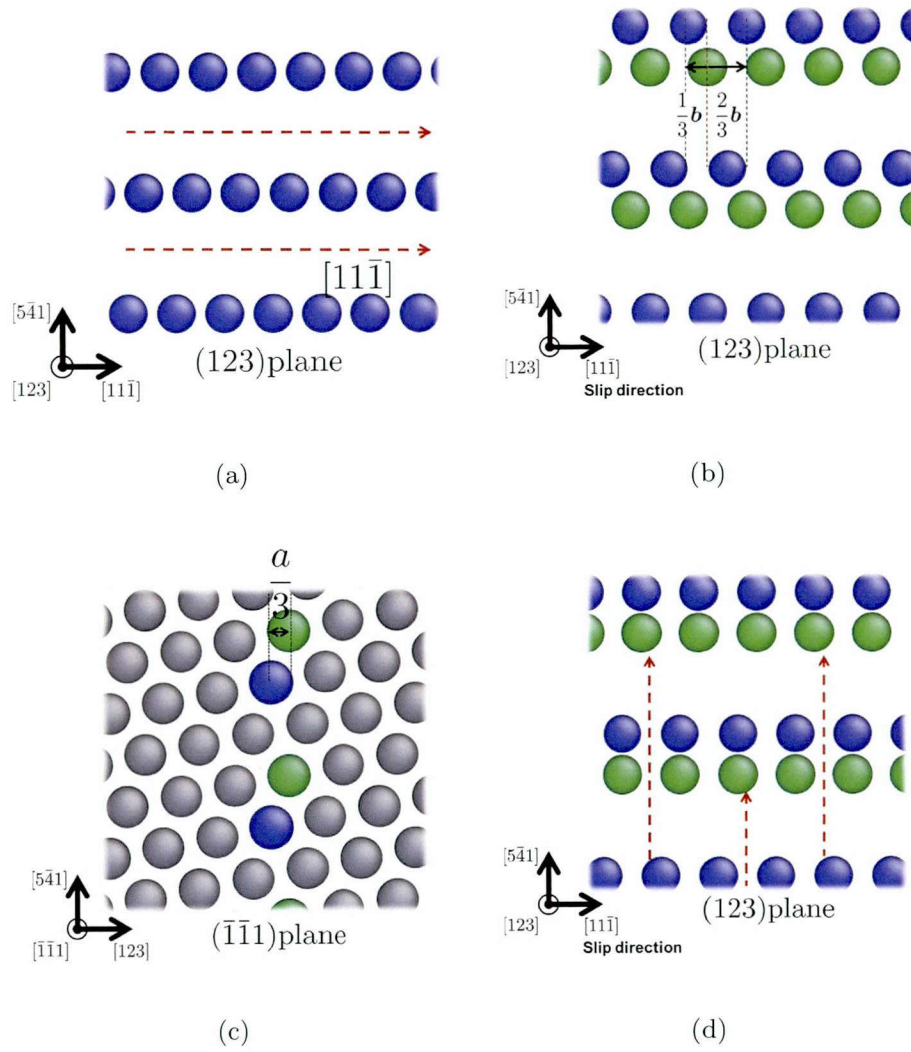


Fig. 3.12: Atomistic structure of BCC (123) plane, (a) one slip plane, (b) adjacent two slip planes, (c) side view of slip planes, (d) adjacent two planes with relative $2b/3$ shift to slip direction. a is lattice constant. The plane which the atoms belong to is distinguished by the color of atoms, blue and green. Blue atom plane and green atom plane are adjacent two planes.

Fig. 3.13(a) に FCC 結晶のすべり面 (111) の原子構造を示す。FCC においてすべり面は (111) 面及びそれと等価な面のみである。(111) 面上のすべり方向は、Fig. 3.13(a) に赤の点線で示すように、 $[\bar{1}10]$, $[01\bar{1}]$, $[10\bar{1}]$ の 3 つである。また FCC 結晶では、 $[01\bar{1}]$ 方向をバーガースベクトル方向に持つ完全転位は $[11\bar{2}]$ と $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向をそれぞれバーガースベクトルに持つ 2 つの部分転位に分解する (Fig. 3.13(b))。そこで、ひとつの (111) すべり面の原子構造を部分転位バーガースベクトル方向 $[11\bar{2}]$ へ半バーガースベクトルずらした場合の原子構造を Fig. 3.13(d) に示す。図からわかるように $[\bar{1}10]$ 方向に avenue が現れる。したがって、FCC 結晶の場合、刃状転位芯内での転位線方向の高速拡散が示唆される。また、別の部分転位バーガースベクトル方向 $[\bar{1}2\bar{1}]$ にずらすと別の方向 $[01\bar{1}]$ に avenue が現れることからわかるようにこれらは CDD になっている。これは等価な他のすべり方向をバーガースベクトル方向としても全く同じことが言える。また隣接面間の距離 (avenue の高さ) はおよそ $\sqrt{3}a/2$ 程度になっている ((c))。これは FCC における隣接面間の距離の中で最も大きい。

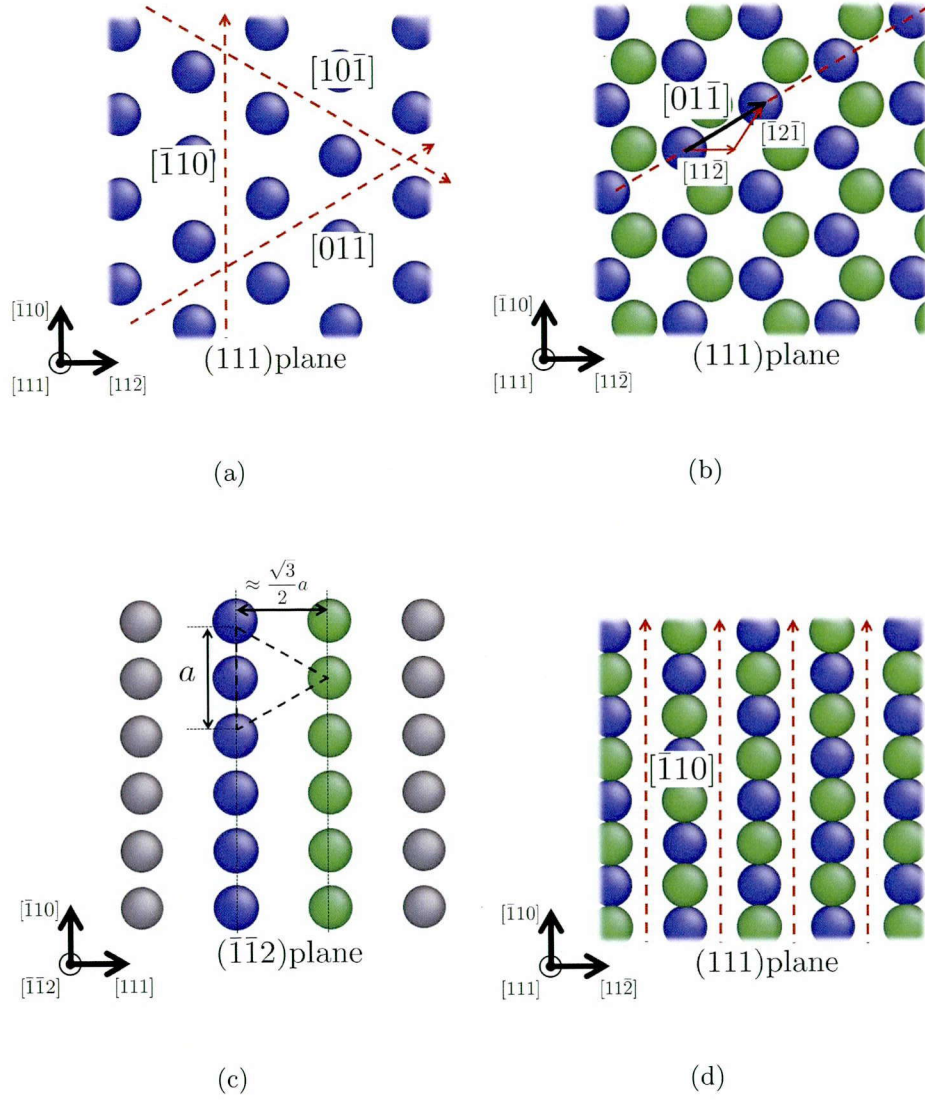


Fig. 3.13: Atomistic structure of FCC (111) plane, (a) one slip plane, (b) adjacent two slip planes, (c) side view of slip planes, (d) adjacent two planes with relative $b/2$ shift to the partial Burgers vector direction $[11\bar{2}]$. a is lattice constant. The plane which the atoms belong to is distinguished by the color of atoms, blue and green. Blue atom plane and green atom plane are adjacent two planes.

Fig. 3.14(a) に HCP 結晶の底面 (0001) の原子構造を示す. この面は FCC の (111) 面と全く原子構造を有している. すべり方向は Fig. 3.14(a) に示すように, $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[\bar{2}110]$, $[11\bar{2}0]$ の 3 つであり, FCC 同様, Fig. 3.14(b) のように完全転位は部分転位に分解する. 半バーガースベクトル部分転位方向 $[01\bar{1}0]$ にある底面を隣接面に対してずらした構造を Fig. 3.14(d) に示しており, $[11\bar{2}0]$ 方向に avenue が現れている. なお, avenue の方向は FCC 同様 CDD である. また隣接面間の距離はちょうど HCP の高さ方向の格子定数 c となる ((c)). これは当然 HCP における隣接面間の距離の中で最も大きい.

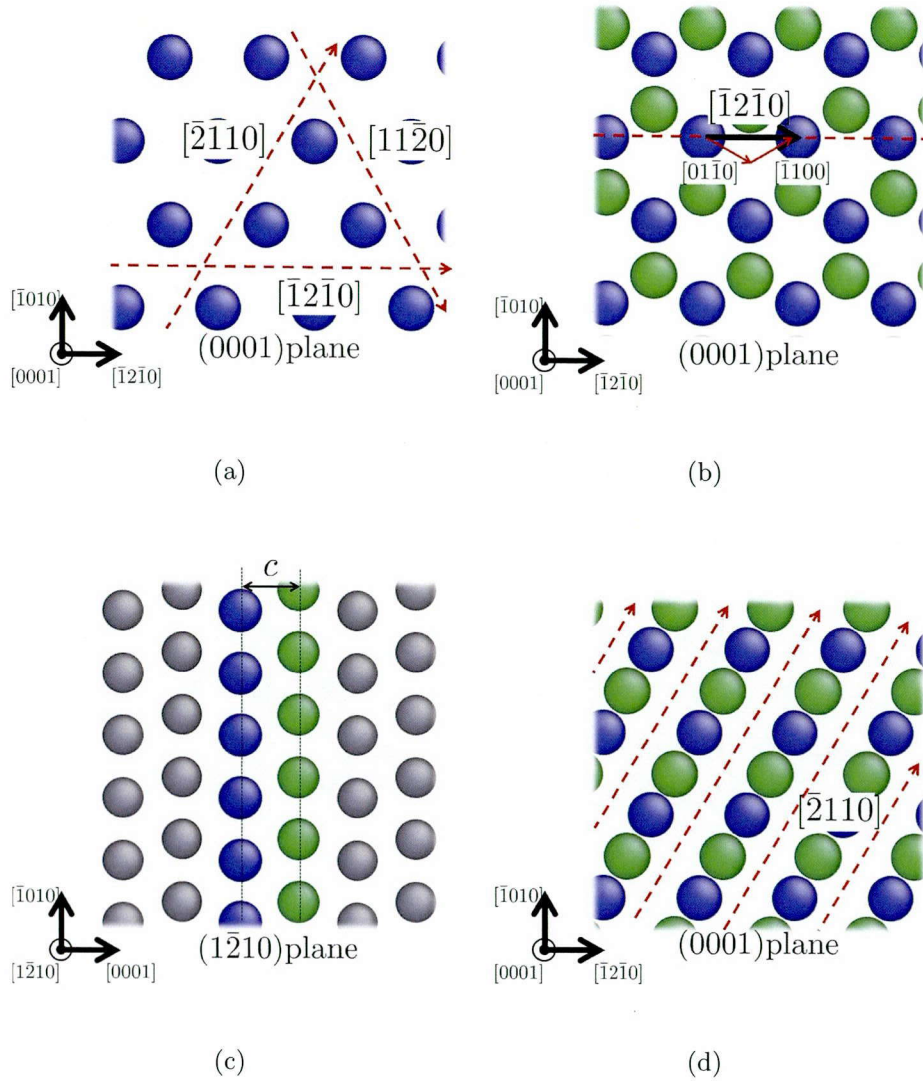


Fig. 3.14: Atomistic structure of HCP basal plane, (a) one slip plane, (b) adjacent two slip planes, (c) side view of slip planes, (d) adjacent two planes with relative $b/2$ shift to the partial Burgers vector direction $[01\bar{1}0]$. c is lattice constant. The plane which the atoms belong to is distinguished by the color of atoms, blue and green. Blue atom plane and green atom plane are adjacent two planes.

Fig. 3.15(a) に HCP 柱面 $(10\bar{1}0)$ の原子構造を示す. すべり方向は $[\bar{1}2\bar{1}0]$ のみである. したがって CDD は存在しない. また, 積層欠陥エネルギーが大きく^(24, 25), 部分転位への分解は考慮しない. Fig. 3.15(d) に示すようにすべり面を側面から見ると, ひとつのすべり面に対して原子の重なり方が異なる隣接面が 2 つある. それぞれの構造を (c), (d) に示す. (b) に示したすべり面では原子構造をすべり方向に $b/2$ だけ平行移動することにより, $[0001]$ 方向へ avenue が現れるが ((e)), (d) に示すように最隣接原子間距離 a に比べて隣接面間は極端に狭く $(\frac{a}{2\sqrt{3}})$, 高速拡散は期待できない. また, (c) に示したすべり面では元々 $[0001]$ 方向に avenue があるが, 原子構造をすべり方向に平行移動すると逆にその avenue が閉ざされてしまうので $[0001]$ 方向への拡散は期待できない ((f) はすべり方向に $b/2$ 平行移動したもの). また隣接面間距離も $\frac{a}{\sqrt{3}}$ と少し広くなるがやはり最隣接原子間距離 a に比べて狭い. 従って, 先ほどの場合と同様, 柱面すべりの場合の転位芯における高速拡散が起きるとは想像しにくい.

これまでの議論をまとめれば, BCC, FCC, HCP すべての結晶構造において複数のすべり方向を持つ主すべり面においては CDD への avenue は転位内では存在し, 高速拡散が実現する可能性がある.

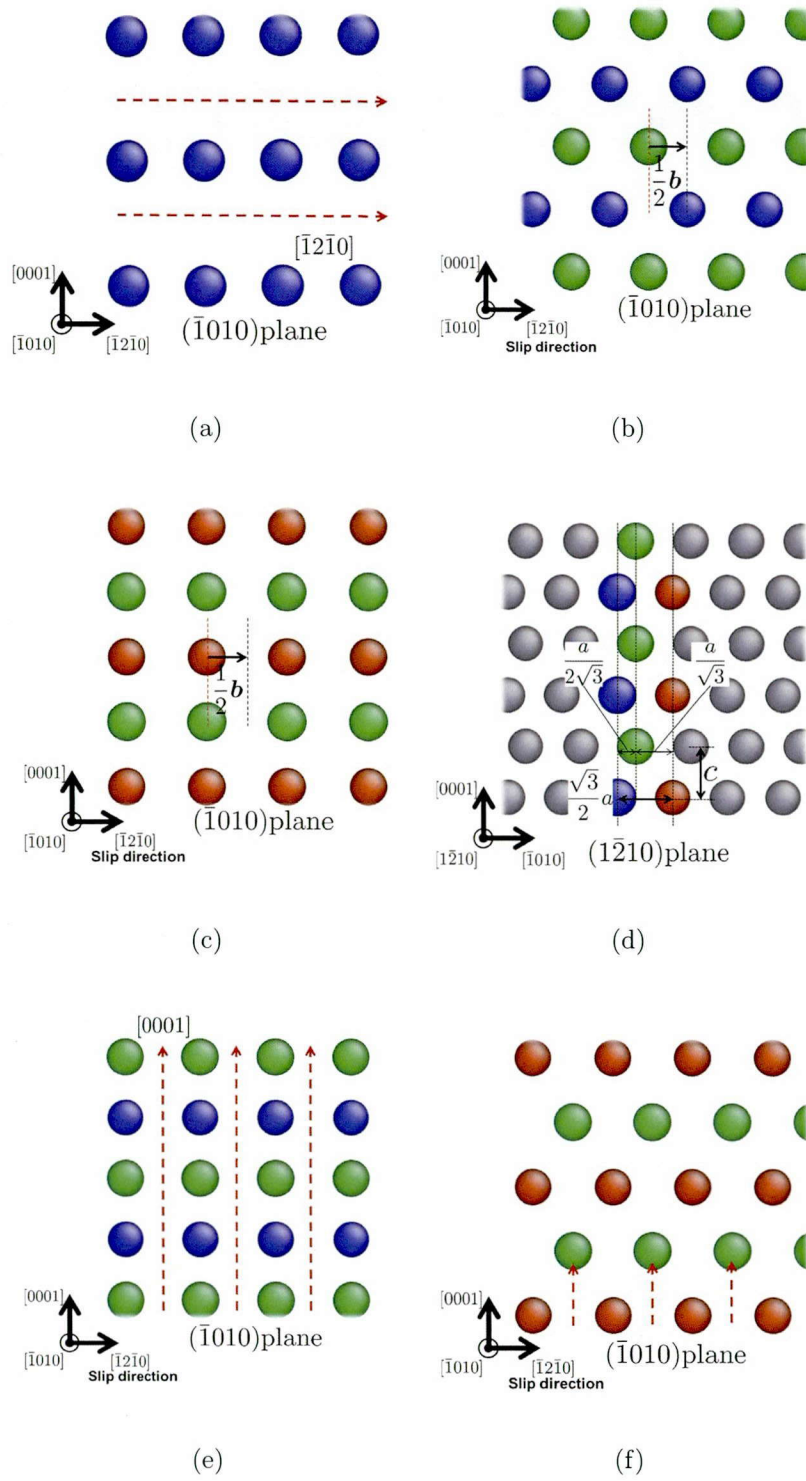


Fig. 3.15: Atomistic structure of HCP prism plane (HCP prism plane has two type of adjacent planes pair, blue-Green red-green), (a) one slip plane, (b),(c) adjacent two slip planes ((b) blue-green pair and (c) red-green pair), (d) side view of slip planes, (e),(f) adjacent two planes with relative $b/2$ shift to slip direction ((e) blue-green pair and (f) red-green pair). a , c is lattice constant. The plane which the atoms belong to is distinguished by the color of atoms, blue green, and red. Blue atom plane and green atom plane are adjacent two slip planes. Red atom plane and green atom plane are other adjacent two slip planes.

3.3.1 第一原理計算による CDD の活性化エネルギーの評価

原子構造解析により、BCC, FCC, HCP 結晶のすべり面で CDD が存在することがわかった。しかし原子構造解析によって幾何学的に大きな自由体積をもつ経路が存在しても、それが必ずしも高速拡散の実現には直結しない。なぜならば、転位芯のように完全結晶から大きく乱れた原子構造を有する箇所には、不純物である侵入原子が存在するような条件では、完全結晶中とは異なる侵入原子と転位芯原子との間で結合が形成され、それがバルク結晶中に比べて大きな拡散の活性化エネルギーを誘起する可能性も否定できない。そこで、このような結合の可能性を考慮しつつ高速拡散が実現されるかどうかを確かめるために、ここでは、密度汎関数法 (density functional theory; DFT) に基づく第一原理計算 (first-principles calculation)⁽²⁶⁻²⁸⁾ を用いて、電子状態状態を考慮した CDD の活性化エネルギーの評価を行う。当然、同じ結晶構造、同じすべり面であっても、結晶を構成する原子の原子種と侵入原子の原子種との組み合わせで電子状態が異なるため、一般的には活性化エネルギーは変化する。以下では、原子構造解析によって予測された CDD 方向に沿って、様々な種類の金属-侵入型固溶原子の組み合わせに対して活性化エネルギーの評価を行う。

DFT での交換相関相互作用には一般化密度勾配近似⁽²⁹⁾ (generalized gradient approximation; GGA) を用いる。具体的な GGA の関数形には、Perdew-Wang に⁽³⁰⁾ よって提案されたものを用いる。電子の波動関数は平面波により展開し、擬ポテンシャルには Projector augmented wave (PAW) 法⁽³¹⁾ を用いる。ブリルアンゾーン内の積分は Monkhorst-Pack⁽³²⁾ の k 点メッシュを用いて実行し、原子構造緩和には共役勾配法を用いる。計算には VASP⁽³³⁾ (Vienna Ab-initio Simulation Package) コードを用いる。原子モデルとして、BCC 結晶の場合、CDD 解析では $2.5[111] \times [11\bar{2}] \times 2[\bar{1}10]$, バルク結晶中拡散の解析では $3[100] \times 3[010] \times 3[001]$ の大きさのモデルセルを使用する (Fig. 3.16(a)). FCC 結晶の場合、それぞれ $[11\bar{2}] \times [\bar{1}10] \times 2[111]$, $2[100] \times 2[010] \times 2[001]$ のモデルセルを (Fig. 3.16(b)), HCP の場合はそれぞれどちらも $3[\bar{1}2\bar{1}0] \times 3[\bar{1}010] \times 3[0001]$ のモデルセルを使用する (Fig. 3.16(c)). ここで方位の前の数字は、モデルセルにおけるその方位に沿ったそれぞれの結晶構造の単位格子数を表している。

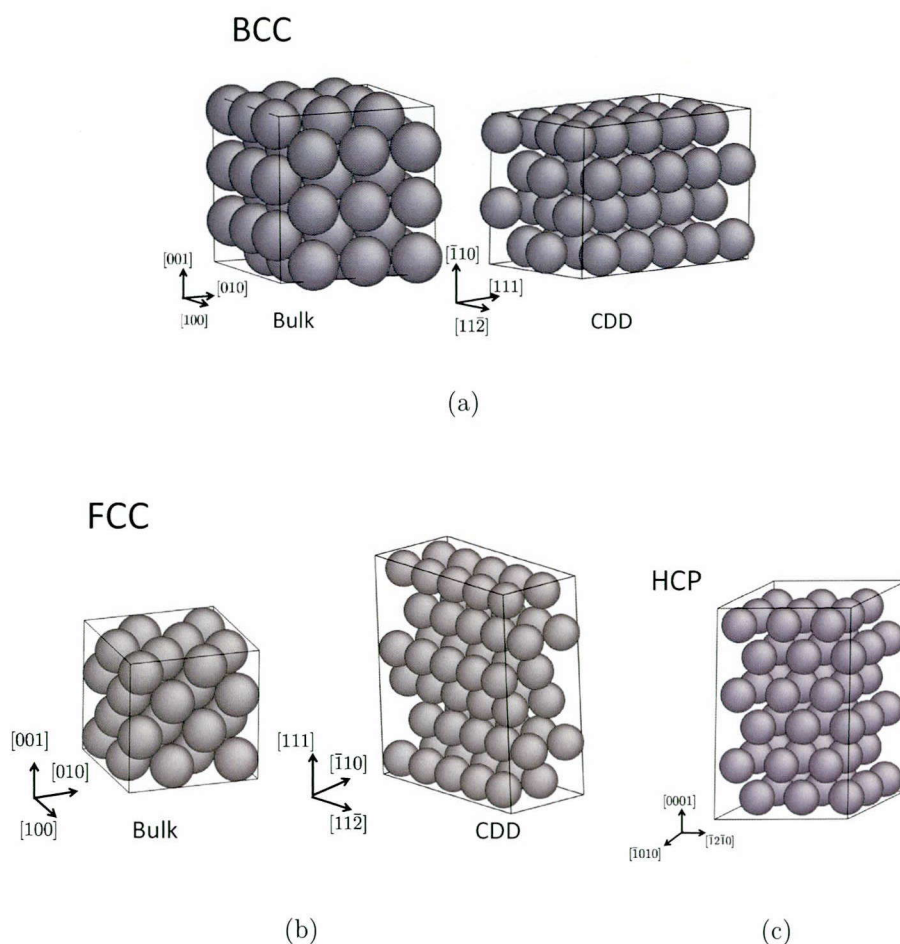


Fig. 3.16: Simulation cell for DFT calculation. (a) BCC, (b)FCC, (c)HCP.

バルク結晶中拡散の解析では、まず侵入型固溶原子を結晶中の安定サイトに配置し、その状態で原子構造およびセル体積、形状の緩和を行う。CDD 解析では、前述した CDD 原子構造解析で行ったのと同様、原子面をすべり方向に $b/2$ の大きさ平行移動させて転位芯構造を模擬したモデルをまず作成する。これは GSF 計算のコンセプトと同じである⁽³⁴⁾。その上で、侵入型固溶原子を挿入して、その状態で原子構造およびセル体積、形状の緩和を行う。これらの緩和後のモデルにおいて、モデル内の結晶を構成する原子群の重心を固定しつつ、モデル内に挿入した侵入型固溶原子を隣接する安定サイトの方向（バルク拡散方向もしくは CDD 方向）へ少しずつ強制的に移動させ、その経路に沿ったポテンシャルエネルギーの変化から拡散の活性化エネルギー ΔQ を評価する。なお、この侵入型固溶原子の移動の際には、結晶を構成する原子のすべての自由度、侵入型固溶原子の移動方向に対して垂直な面内方向の自由度、さらにはセル形状の自由度についてエネルギーが最小になるように緩和計算を実施する。

Table 3.1: Comparison of activation energy barrier between along CDD and along bulk diffusion path.

Lattice & slip plane	Base material- solute atom	Activation energy barrier		
		$\Delta Q_{\text{CDD}}[\text{eV}]$	$\Delta Q_{\text{Bulk}}[\text{eV}]$	$\Delta Q_{\text{CDD}}/\Delta Q_{\text{Bulk}}$
BCC (111) plane	Fe-H	0.02	0.1	0.2
	Fe-B	0.0089	0.75	0.012
	Fe-C	0.14	0.89	0.16
	Fe-N	0.15	0.81	0.19
FCC (111) plane	Cu-H	0.01	0.23	0.043
	Cu-C	0.25	0.63	0.40
	Al-H	0.018	0.075	0.24
HCP basal plane	Mg-H	0.032	0.13	0.25
	Mg-C	0.5	0.92	0.54
	Ti-H	0.02	0.37	0.054

得られた各種金属材料と侵入型固溶原子との組み合わせにおける CDD の拡散の活性化エネルギー ΔQ_{CDD} とバルク結晶中拡散の活性化エネルギー ΔQ_{Bulk} とを比較したものを table. 3.1 に示す. 低下率 $\Delta Q_{\text{CDD}}/\Delta Q_{\text{Bulk}}$ に多少の大小があるが, 基本的にどの組み合わせにおいても, バルク結晶中に比べて CDD の拡散活性化エネルギーは大きく低下している. すなわち原子構造解析によって得られた仮定の通り, 電子論に基づく原子間結合を考慮しても転位芯において侵入型固溶原子が共役方向に高速拡散を行うことを確かめることができた.

既存の研究との比較では, 水素のバルク鉄結晶中拡散の活性化エネルギーが第一原理計算によって 0.088[eV] と求められており⁽³⁵⁾, 本研究の結果 0.1[eV] 比べて少し小さい. これは, 本研究で使用したモデルセルの大きさが小さいことによるが, その差は CDD と結晶中拡散の活性化エネルギーの差に比べて十分に小さい. また, 炭素のバルク鉄結晶中の活性化エネルギーは, これまでの実験および電子状態理論計算で 0.77-0.90[eV]^(36, 37) と見積もられており, 本研究で得られた 0.89[eV] は妥当である.

3.4 結言

時間拡張原子モデリング法と原子構造解析から, α 鉄の ($\bar{1}10$) 面上の転位芯では転位線方向にかかわらず炭素拡散が共役拡散方向 (CDD) に拡散することを示した. この CDD は転位線の方向に依存せず, バーガースベクトルの方向にのみ依存している. これまで述べられてきた高速パイプ拡散は転位線と CDD が等しい場合, すなわち 71° 混合転位にお

いてのみ転位の移動を伴わずとも発生することがわかった。これ以外の転位の場合、転位の運動が原子拡散に即時追従する場合のみ高速拡散をする可能性がある。

また、様々な格子構造において、すべり面の原子構造の解析から高速拡散の可能性を議論した。さらに、この原子構造解析において高速拡散が予測される場合において、第一原理電子状態計算を用いた拡散エネルギー障壁の解析を各種金属-侵入型固溶原子の組み合わせにおいて実施し、これらすべてが高速拡散経路になり得ることを示した。

参考文献

- (1) P. Shewmon. *Diffusion in solids*. Wiley, 1989.
- (2) M.E. Glicksman. *Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications*. Wiley New York, 2000.
- (3) M. Legros, G. Dehm, E. Arzt, and T.J. Balk. Observation of giant diffusivity along dislocation cores. *Science*, Vol. 319, No. 5870, pp. 1646–1649, 2008.
- (4) R.C. Picu and D. Zhang. Atomistic study of pipe diffusion in Al-Mg alloys. *Acta Materialia*, Vol. 52, No. 1, pp. 161–171, 2004.
- (5) K. Tapasa, Y.N. Osetsky, and D.J. Bacon. Computer simulation of interaction of an edge dislocation with a carbon interstitial in α -iron and effects on glide. *Acta materialia*, Vol. 55, No. 1, pp. 93–104, 2007.
- (6) X. Sauvage and Y. Ivanisenko. The role of carbon segregation on nanocrystallisation of pearlitic steels processed by severe plastic deformation. *Journal of Materials Science*, Vol. 42, No. 5, pp. 1615–1621, 2007.
- (7) A. Van den Beukel. Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties. *Physica status solidi (a)*, Vol. 30, No. 1, pp. 197–206, 2006.
- (8) R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, and R.A. Kemper. *Kinetics of materials*. Wiley-Interscience, 2005.
- (9) J. Huang, M. Meyer, and V. Pontikis. Is pipe diffusion in metals vacancy controlled? A molecular dynamics study of an edge dislocation in copper. *Physical Review Letters*, Vol. 63, No. 6, pp. 628–631, 1989.
- (10) J. Rabier and M.P. Puls. Atomistic calculations of point-defect interaction and migration energies in the core of an edge dislocation in NaCl. *Philosophical Magazine A*, Vol. 59, No. 3, pp. 533–546, 1989.

- (11) A.D.L. Claire and A. Rabinovitch. A mathematical analysis of diffusion in dislocations. I. Application to concentration 'tails'. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 14, No. 27, pp. 3863–3879, 1981.
- (12) Y.N. Dastur and W.C. Leslie. Mechanism of work hardening in hadfield manganese steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 12, No. 5, pp. 749–759, 1981.
- (13) G.R. Love. Dislocation pipe diffusion. *Acta Metallurgica*, Vol. 12, No. 6, pp. 731–737, 1964.
- (14) H. Kimizuka, H. Mori, and S. Ogata. Effect of temperature on fast hydrogen diffusion in iron: A path-integral quantum dynamics approach. *Physical Review B*, Vol. 83, No. 9, pp. 094110–1–7, 2011.
- (15) S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, No. 6, pp. 511–519, 1984.
- (16) W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, Vol. 31, No. 3, pp. 1695–1697, 1985.
- (17) T.T. Lau, C.J. Först, X. Lin, J.D. Gale, S. Yip, and K.J. VanVliet. Many-body potential for point defect clusters in Fe-C alloys. *Physical Review Letters*, Vol. 98, No. 21, pp. 215501–1–5, 2007.
- (18) E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Physical Review Letters*, Vol. 97, No. 17, pp. 170201–1–4, 2006.
- (19) K. Arakawa, K. Ono, M. Isshiki, K. Mimura, M. Uchikoshi, and H. Mori. Observation of the one-dimensional diffusion of nanometer-sized dislocation loops. *Science*, Vol. 318, No. 5852, pp. 956–959, 2007.
- (20) A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka, and J. Li. Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron. *Physical Review B*, Vol. 85, No. 6, pp. 064303–1–6, 2012.
- (21) C.A. Angell, et al. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, Vol. 267, No. 5206, pp. 1924–1935, 1995.

- (22) K. Ito, C.T. Moynihan, and C.A. Angell. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. *Nature*, Vol. 398, No. 6727, pp. 492–495, 1999.
- (23) A. Kushima, X. Lin, J. Li, J. Eapen, J.C. Mauro, X. Qian, P. Diep, and S. Yip. Computing the viscosity of supercooled liquids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, No. 22, pp. 224504–224515, 2009.
- (24) J.A. Yasi, L.G. Hector, and D.R. Trinkle. First-principles data for solid-solution strengthening of magnesium: From geometry and chemistry to properties. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 17, pp. 5704–5713, 2010.
- (25) J.A. Yasi, L.G. Hector, and D.R. Trinkle. Prediction of thermal cross-slip stress in magnesium alloys from direct first-principles data. *Acta Materialia*, Vol. 59, No. 14, pp. 5652–5660, 2011.
- (26) W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, Vol. 140, No. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- (27) P. Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, Vol. 136, No. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- (28) J. Ihm, A. Zunger, and M.L. Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 12, No. 21, pp. 4409–4413, 1979.
- (29) D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, Vol. 41, No. 11, pp. 7892–7895, 1990.
- (30) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, Vol. 46, No. 11, pp. 6671–6687, 1992.
- (31) G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, Vol. 59, No. 3, pp. 1758–1775, 1999.

- (32) H.J. Monkhorst and J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, Vol. 13, No. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- (33) G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, Vol. 54, No. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- (34) S. Ogata, J. Li, and S. Yip. Energy landscape of deformation twinning in bcc and fcc metals. *Physical Review B*, Vol. 71, No. 22, pp. 224102–1–11, 2005.
- (35) D.E. Jiang and E.A. Carter. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc fe from first principles. *Physical Review B*, Vol. 70, No. 6, pp. 064102–1–9, 2004.
- (36) D.E. Jiang and E.A. Carter. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Physical Review B*, Vol. 67, No. 21, pp. 214103–1–10, 2003.
- (37) C.A. Wert. Diffusion coefficient of C in α -iron. *Physical Review*, Vol. 79, No. 4, pp. 601–605, 1950.

第4章 ナノ金属結晶におけるクリープ変形メカニズム

4.1 緒言

前章までの解析では、構造材料の機械的特性を決める重要なスローダイナミクス現象のひとつとして侵入型固溶原子の結晶内拡散を取り上げ、その原子レベルでのメカニズムの詳細を時間拡張した分子動力学法を用いて考察した。

本章では、同じく構造材料の機械的特性を論ずる上で重要なクリープ変形のメカニズムについて、原子レベルの知見を通じて議論する。クリープ変形も基本的には、原子拡散がその主たる支配因子であると考えられている。これまで数多くの実験的研究がなされ⁽¹⁻⁴⁾、多くの経験的知見が蓄積されているものの、そのメカニズムを原子レベルから説明した研究は多くない。その最大の理由は、侵入型固溶原子の拡散と同様、現象の時間スケールが原子モデリング手法の時間スケールに比べて極端に長いために、実時間での変形を原子レベル解析で直接とらえることが困難なためである。それでも近年、これまでクリープ変形のメカニズムについて分子動力学計算の結果⁽⁵⁻⁸⁾が報告されているが、拡散が支配的と考えられる低応力から転位運動が支配的と考えられる高応力まで、そして様々な温度下でのクリープ変形の統一的な説明を与えるには至っていない。そこで、本研究では分子動力学計算でも解析可能な高温でのクリープ変形の原子レベル解析を基に、クリープ変形のメカニズムを明らかにする。さらにアレニウスの式のパラメーターを予測することにより、様々な応力および温度条件にも適用しうるクリープ変形の構成方程式を導出する。

対象材料として、ナノ金属結晶を取り上げる。近年の研究により、結晶粒径をナノレベルまで小さくすることにより、高強度・高延性を両立できることがわかっている^(9, 10)が、結晶粒界部の全体体積に占める割合が極めて多くなることで粒界拡散や粒界移動が生じやすくなり、その結果としてクリープ強度が極めて低くなってしまうという問題がある⁽¹¹⁾。ナノ金属結晶材料の実用化に向けて、その設計方針の確立が待たれるが、そのためにはクリープ変形のメカニズムの解明が不可欠である。最近の研究では、転位の運動が主として変形を支配する条件下でのナノ金属結晶の変形メカニズムは、通常粒径の結晶材料の変形メカニズムと大きく異なることが指摘されている⁽¹²⁻¹⁴⁾が、原子拡散が支配的になるク

クリープ変形のメカニズムについての考察はまだ十分になされていない。

通常粒径 ($d > 1\mu\text{m}$) の金属結晶材料の定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は、経験的に以下の Mukherjee-Bird-Dorn 式⁽¹⁵⁾ でよく表現できることが知られている。

$$\dot{\epsilon} = A(1/d)^P \sigma^n \exp\left(-\frac{\Delta Q}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

ここで A は温度に依存する定数であり、 d , σ , T はそれぞれ結晶粒径、負荷応力、温度である。また、 P , n はそれぞれ粒径指数、応力指数と呼ばれる。 ΔQ は有効熱活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。実際に様々な特徴的なクリープ変形の形態が、パラメーター ($n, P, \Delta Q$) の組み合わせを変えることによって統一的に表現できる。例えば、Coble クリープ (粒界拡散)⁽¹⁶⁾、Nabarro-Herring クリープ (格子拡散)⁽¹⁷⁾、粒界すべりクリープ⁽¹⁸⁾、転位による power-low クリープ⁽¹⁹⁾ はそれぞれ、 $(1, 3, \Delta Q_{GB})$, $(1, 2, \Delta Q_L)$, $(2, 3, \Delta Q_{GB})$, $(> 4, 0, \Delta Q_L)$ によって実験結果をよく表す。しかしながら、ナノ金属結晶材料において、このようなクリープ変形の構成方程式は確立されていない。

通常粒径の材料では、常温において粒内の転位運動が塑性変形を支配する主たる素過程となっている。一方で、ナノ結晶では結晶粒が小さいため、粒内での転位の運動が大きく制限されることで結晶粒の変形が拘束される。このため、次に変形しやすい粒界が変形を担うことになり、粒界における空孔拡散、粒界すべり、粒界から粒内への転位生成が塑性変形を支配するようになる^(13, 14)。このことが原因となって、常温でもクリープ変形挙動を示す。以下では、具体的に銅ナノ結晶に対して (σ, T, d) を変化させながら分子動力学法によるクリープ変形解析を行い、対応する ($n, P, \Delta Q$) を同定し、最終的に構成方程式を導出する。

4.2 解析モデルおよび解析条件

分子動力学計算には 3 次元周期境界を持つ立方体セルを用いる。その内部に Fig. 4.1 (a) に示すように、ランダムな結晶方位を持つ銅原子からなるボロノイ結晶粒 16 個を体心立方型に配置する。平均結晶粒径が 8.0, 10.7, 13.4, 16.0[nm] の 4 つのモデルを作成する。原子間相互作用には EAM ポテンシャル⁽²⁰⁾を用いる。Nosé-Hoover 法を用いて温度を、Parrinello-Rahman 法を用いて応力を一定に保つ。クリープ変形解析を実施する前に、すべてのモデルのすべての計算条件において、それぞれ温度一定および応力 0 の条件でモデルの原子構造およびセルの形状を 200[ps] の間緩和させる。その後、各種温度および各種一定単軸応力下 (T, σ) で、モデルの引張り軸方向のひずみの時間変化を見る。

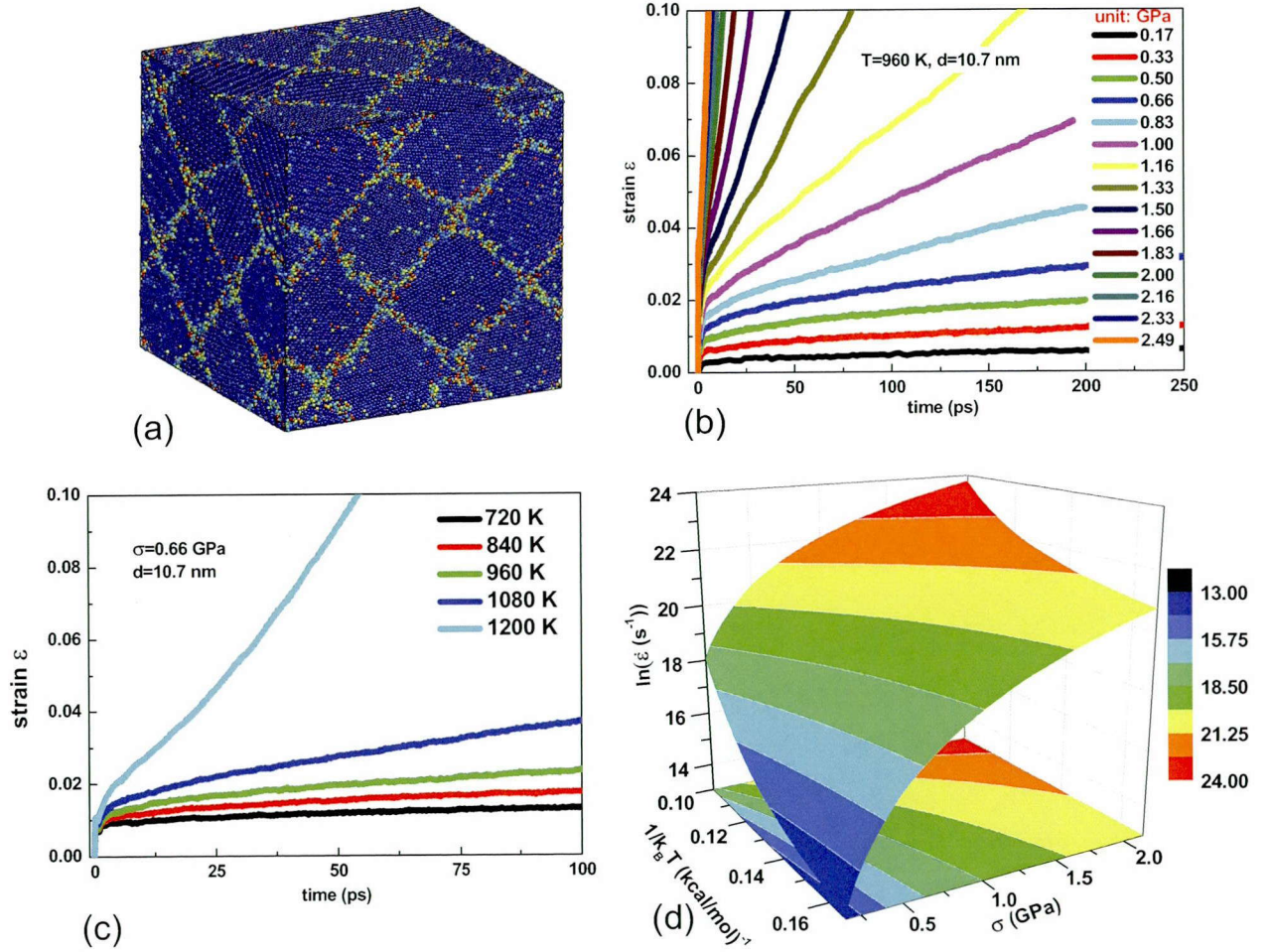


Fig. 4.1: (a) Simulation model of the NC copper after thermal relaxation. Atoms are colored by centro-symmetry parameter,⁽²¹⁾ which distinguishes the atoms in grain boundaries from those in perfect face-centered cubic (fcc) lattice. The calculated creep curves at varying (b) stress and (c) temperature. (d) The natural logarithm plot of the determined steady-state creep rate $\ln \dot{\epsilon}$ against stress and inverse temperature.

4.3 応力によるクリープメカニズムの遷移

Fig. 4.1 (b), (c) はともに結晶粒サイズが 10.7[nm] で、それぞれ温度 960[K] で 0.17~2.49 [GPa] の各種単軸応力下での単軸ひずみの時間依存性、応力 0.66[GPa] で 720~1200[K] の各種温度での単軸ひずみの時間依存性を示したグラフである。なお、実際に負荷した応力の範囲は図に示したものよりも広く 66[MPa] から 3.5[GPa] までの解析を実施している (非常に低い応力, 高い応力の場合は図に載せていない)。また, 高い温度設定になっており, 非常に速いひずみ速度が得られているが, ここでは先にも述べたように, アレニウスの式のパラメーターを決定することが主たる目的で, 高温にすることで変形プロセスを加速し, 分子動力学計算の短い時間スケールで定常クリープを発生させている^(5, 6)。

応力を負荷した直後の変形初期において, ひずみは短時間 Δt の間に急激に増加するが, これはこのモデルの場合初期転位が存在しないことから, 主として弾性変形によるものであり, 事実, $\epsilon \Delta t = \sigma / E$ で表現できる。ここで, E はモデルのヤング率である。その後, ひずみ速度 (クリープ速度) は減少しながら最終的にはほぼ一定となり, 定常クリープに至る。クリープ速度はこのときの最小のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ から求める。Fig. 4.1(d) は温度の逆数と応力に対してクリープ速度の対数 $\ln \dot{\epsilon}$ をプロットしたものである。クリープ速度は応力, 温度の上昇に伴って単調に増加する常識的な挙動となっている。このようにして, $\dot{\epsilon}$ と (σ, T, d) の関係を定量的に評価することで, クリープのメカニズムとその物理を理解することができる⁽¹²⁾。

先にも述べたとおり, 応力指数 n (またはその逆数であるひずみ速度感受性指数 m) はクリープ中の変形メカニズムを理解する上で重要なパラメーターである。応力指数は $n = \sigma \Omega / \sqrt{3} k_B T$ と表され, 実験でも測定可能な有効活性化体積 Ω と関係がある^(12, 22)。なお, 有効活性化体積は一般的には粒径, 温度および応力に依存する。応力指数や有効活性化体積は主に変形のメカニズムの素過程を反映して決定されるもので, 時間スケールに依存しないパラメーターであることから, 原子モデル計算と実験との対応を検討する上で重要な役割を持つ。

クリープ速度と応力との間にべき乗関係 ($\dot{\epsilon} \propto \sigma^n$) が成り立つ⁽¹⁵⁾と仮定すると, 応力指数はクリープ速度から $n = \partial \log \dot{\epsilon} / \partial \log \sigma$ と求めることができる。Fig. 4.2(a) に温度 960[K], 粒径 10.7[nm] の場合の負荷応力とクリープ速度の関係を示す。両軸が対数のプロットであるので, 傾きが応力指数になる。クリープ速度は応力の増加 (66[MPa] ~ 3.5[GPa]) に伴い, $10^6 \sim 10^{10}[\text{s}^{-1}]$ と変化し, 応力指数で見れば 1 に近い値から 4 以上の値にまで増加している。以下では, 各応力下での原子構造の変化を見ることで, 応力指数とクリープ変形メカニズムとの関連を考察する。

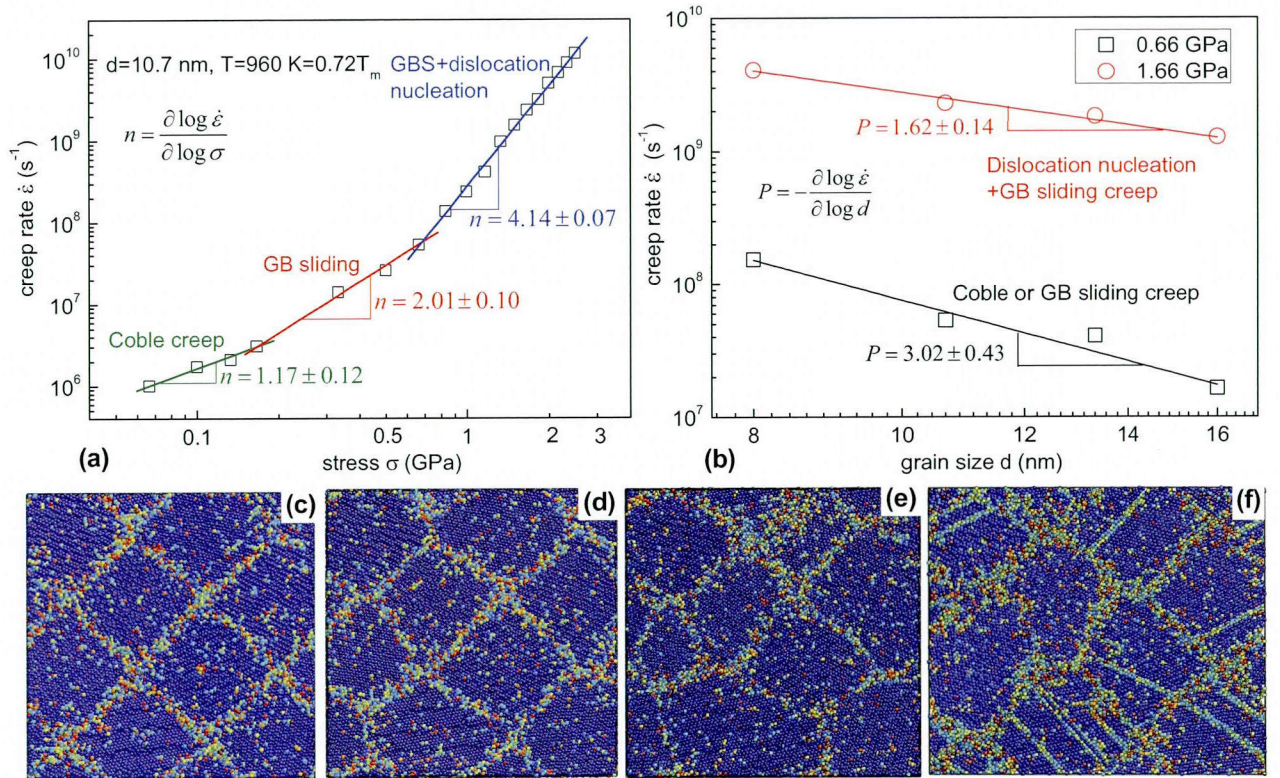


Fig. 4.2: (a) Log-log plot of steady-state creep rate against stress. (b) Log-log plot of creep rate against grain size at stress of 664[MPa], and 1.66[GPa]. The straight lines are linear fittings. The snapshots show (c) initial configuration before loadings, (d) 66[MPa], 300[ps], $\epsilon=0.23\%$, (e) 166[MPa], 1000[ps], $\epsilon=0.95\%$, (f) 1.66[GPa], 30[ps], $\epsilon=3.28\%$, respectively. (d) to (f) are within steady-state creep. Atoms are colored by centro-symmetry parameter,⁽²¹⁾ which distinguishes those atoms in GBs and stacking faults.

応力が 66-166[MPa] の比較的低い範囲では、応力指数は $n = 1.17 \pm 0.12$ となった。応力指数 1 は、経験的に Coble クリープ⁽¹⁶⁾ または Nabarro-Herring クリープ⁽¹⁷⁾ と呼ばれる粒界もしくは粒内での原子拡散（原子空孔拡散）によるクリープ変形が支配的な場合に計測されるといわれる。このとき、ひずみ速度は応力とほぼ比例するニュートン流体的挙動を示す。原子拡散による原子輸送で材料内での体積再配分が生じ、結果として $\sigma\Omega$ に比例する巨視的ひずみが生じる⁽²³⁾。ただし、 $\frac{\sigma\Omega}{k_B T} \ll 1$ である。 $n \approx 1$ は粒界拡散（Coble クリープ）、粒内格子拡散（Nabarro-Herring クリープ）の両方に起因する可能性があるが、ナノ金属結晶において、粒界体積の割合が通常粒径の材料に比べて大きいこと（粒径 10.7[nm] で約 15%）を考えると、この場合塑性変形を支配するメカニズムは Coble クリープであると予測できる。実際に、Fig. 4.2(d) の原子構造図に示すように、粒内の拡散、粒界の運動、転位運動はほとんど確認されず、原子運動のほとんどが粒界部に集約されていることがわかる。このようにナノ金属結晶の原子レベル解析でも応力指数が 1 の場合では、確かに粒界での原子拡散によって変形が進行していることが確かめられる。

応力が 166-664[MPa] の範囲では、応力指数は $n = 2.01 \pm 0.10$ となった。応力指数 2 は、経験的には粒界すべりによるクリープ変形⁽¹⁸⁾ が支配的な場合に計測されるとされる。粒界すべりも基本的には粒界部での原子拡散を伴うが、必ずしも原子が粒界でランダムな拡散を示すのではなく、ある種の協調運動を起こすことによって粒界の移動を伴い⁽²⁴⁾、結果として結晶粒の形が変化する。実際に、Fig. 4.2(e) の原子構造図に示すように、粒界が移動することにより変形が進行していることがわかる。また、転位の挙動は確認できない。このことから、応力指数が 2 の場合では、主として粒界の移動により変形が進行していることが確かめられる。

応力が 664[MPa] 以上の時、応力指数は $n = 4.14 \pm 0.07$ となった。応力指数 4 以上は、経験的には転位運動によるクリープ変形が支配的な場合に計測されるとされる⁽¹⁹⁾。近年の粒径 26[nm] の銅ナノ結晶を用いたクリープ試験でも、ひずみ速度感度が $m=0.243$ ($n=4.12$)⁽³⁾ が得られており、本計算結果と整合している。なお、ナノ金属結晶においては、結晶内の初期転位密度が極めて低く、粒内での多数の転位が相互作用しながら発展することは起こりにくく、それよりも粒界からの転位生成が転位による塑性変形を支配する主たるメカニズムであることが知られている^(13, 14, 22, 25)。実際に、Fig. 4.2(f) の原子構造図に示すように、粒内において転位が稼働した形跡を示す積層欠陥が見られ、またそのほとんどが結晶粒を貫通していることから、主として粒界から粒内部に向けて発生した転位のアクティビティによってクリープ変形が進行していることが確かめられる。

粒界からの転位発生を明らかに見るために、転位が発生した結晶粒の内部の原子構造を

Fig.4.3 に示す．なお，この図では部分転位によって生成された積層欠陥を明示するために，FCC 構造に属している原子を消している．図の上部では，粒界の一方から部分転位が張り出し，積層欠陥を残しつつ粒内に進展しつつある様子が見て取れる．また，図の下部には，既に部分転位が結晶粒の反対側の粒界に到達し，残された積層欠陥が粒を貫通している様子が見て取れる．このように，ナノ金属結晶においては，粒界は転位の生成源として振る舞うと同時に，転位の消滅サイトとしても振る舞うことがわかる．これは，ナノサイズの結晶のように小さく限られた結晶空間内では，複数の転位が同時に存在することがほとんど許されないため，転位同士の反応や衝突が起こる確率が極めて少なくなることによる．ただし，残された積層欠陥が次に粒内に張り出した転位と相互作用することは十分にあり得ることであり，変形が進行するにつれて，変形特性が変化することは十分に考えられる．通常結晶粒サイズの結晶材料の転位によるクリープ変形が，粒内の転位間の相互作用によって支配されているのと対照的である．

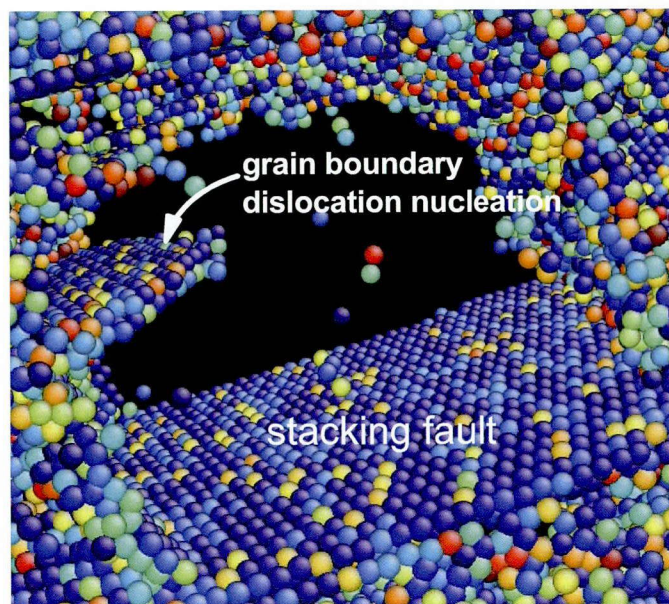


Fig. 4.3: Dislocation nucleation from grain boundary and the left stacking fault during creep deformation at (1.66[GPa], 480[K]), and 74 picoseconds. The grain size is 10.7[nm]. Atoms are colored by centro-symmetry parameter,⁽²¹⁾ while the perfect fcc atoms are not shown for clarity.

4.3.1 クリープ速度の粒径依存性

先にも述べたように、一般的には粒径もクリープ速度に影響を与えることが知られている⁽²³⁾。Nabarro-Herring クリープでは粒径指数は $P = 2$ 、Coble クリープおよび粒界すべりによるクリープでは $P = 3$ である。これは、以下のようにして理解できる。Nabarro-Herring クリープでは、原子もしくは原子空孔の flux は $\exp(\pm\sigma\Omega/k_B T)/d$ に比例する。ひずみ速度はこの flux を粒径で割ることで計算でき、結果としてクリープ速度の粒径依存性は $1/d^2$ となる。Coble クリープ、粒界すべりクリープでは粒界の断面積を結晶粒の断面積で割った係数 δ/d をこれに掛ける必要があるため、結果として $1/d^3$ ⁽¹⁶⁾ となる。ここで、 δ は粒界の幅を表す。

本計算の結果、Fig. 4.2(b) に示すように、粒界拡散や粒界すべりが支配的である 0.66[GPa] において P は 3 程度となり、これは上記の議論に整合している。その一方で、転位運動が支配的となる応力 1.66[GPa] においては $P \approx 1.6$ となり、一般的にクリープ速度に明確な粒径依存性がない通常粒径の結晶金属とは異なる結果となった。これも、通常粒径の結晶材料とは異なる粒界からの転位生成が支配的なメカニズムであることに起因している。具体的には、粒界からの転位生成の活性化体積は粒径が小さくなるとともに小さくなる⁽²⁶⁾ ことが原因である。転位生成におけるクリープ速度は以下の式で表される⁽²⁷⁾。

$$\dot{\epsilon} \simeq N \left(\frac{3\delta}{d} \right) \left(\frac{b}{d} \right) \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta G}{k_B T} \right) \quad (4.2)$$

ここで N は一つの結晶粒内に存在する原子の数である。結晶粒における $\frac{3\delta}{d}$ は粒界の割合を表しており、 $\frac{b}{d}$ は一本の転位の生成によって生じるひずみである。 ν_0 は転位生成の試行頻度である。 $\Delta G = \Delta Q - \sigma\Omega - T\Delta S$ はギブスの活性化自由エネルギーであり、 σ および Ω はそれぞれ単軸引張り応力と有効活性化体積である。 ΔS は活性化エントロピーである。この式と $P = -\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln d$ を用いれば、転位の生成における粒径指数は以下の式となる。

$$P = 2 - \frac{\sigma}{k_B T} \frac{\partial \Omega}{\partial \ln d} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta Q}{\partial \ln d} \quad (4.3)$$

この式により、粒径指数は活性化体積、活性化エネルギーの粒径依存性によって決められている。粒界からの転位生成の活性化体積は粒径が小さくなるとともに小さくなるならば、 $\frac{\partial \Omega}{\partial \ln d} > 0$ である。また本研究のように解析する粒径の範囲が小さく、付加する応力が高い場合この式の右辺第 3 項 $\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta Q}{\partial \ln d}$ の効果は小さく、右辺第 2 項が支配的であると考えられる。従って $P \approx 1.6 < 2.0$ はこの理論式とよく合致している。

4.3.2 活性化体積の応力依存性

クリープ変形が熱活性化過程によって支配されているという事実⁽¹²⁻¹⁴⁾と粒径のべき乗に比例するという経験則だけを用いると、統計力学の観点からクリープ速度は次式で表現できる．前出の Mukherjee-Bird-Dorn 式はあくまで経験式であるが、本式には、熱活性化過程であることと粒径依存性以外の経験則を用いていない．

$$\dot{\epsilon} = A(1/d)^P \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

ここで、 A は比例定数で、 P は粒径指数である． $\Delta G = \Delta Q - \tau\Omega - T\Delta S$ はギブスの活性化自由エネルギーであり、 τ および $\Omega \equiv -\partial\Delta G/\partial\tau = \sqrt{3}k_B T \partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \sigma$ はそれぞれ有効局所せん断応力と有効活性化体積である． ΔS は活性化エントロピー、 σ は単軸引張り応力であり、 $\sqrt{3}$ は垂直応力を有効せん断応力に変換する際に現れる係数である⁽¹²⁾． $\tau\Omega$ 項はクリープ変形において熱活性化過程が活性化エネルギー障壁を超える駆動力を与える．実際に、前述の応力指数の遷移は活性化自由エネルギーが $\tau\Omega/k_B T$ に依存することに起因している．直感的な活性化体積 Ω の物理的解釈は熱活性化過程において、その過程に寄与したすべての原子の体積の総和である．この活性化体積を見積もって熱活性化過程の“サイズ”を知ることで、内部でどのような活性化プロセスが起動したかを調べることができる．実際に実験でも、ひずみ速度急変試験などによって活性化体積を見積もり、熱活性化過程を推測することが行われる．単原子の拡散であれば、活性化体積は原子体積程度であるが、転位の生成や粒界すべりの場合では多数の原子による過程であるため、 Ω は数十 b^3 程度になる．

Fig. 4.4 に、応力に対するクリープ速度 $\ln \dot{\epsilon}$ の変化を示す．また、応力に対する活性化体積の変化も図内に示す．応力の上昇によって活性化体積が $10b^3$ から $0.1b^3$ へ減少しているのがわかる．なお、この活性化体積は銅ナノ結晶の実験（粒径 10[nm]）から得られた値 $8b^3$ ⁽²⁸⁾とも定量的によく一致している．また、Asaro らがナノ結晶中の転位生成機構を表現したモデルを用いて求めた理論的な予測値 $3 \cdot 10b^3$ ⁽²²⁾とも一致する．クリープ変形の有効活性化体積 Ω_{eff} は、拡散による Ω_{diff} 、粒界すべりによる Ω_{gbs} 、転位生成による Ω_{disl} の関数として表現されるはずであり、与えられた条件下でどれが支配的になるかが決まる．原子拡散過程に寄与する原子数は応力の影響をほとんど受けないはずであるので、 Ω_{diff} の応力依存性はほとんどない．これに対して、 Ω_{gbs} および Ω_{disl} は応力の影響を受けて減少するため、低応力域での有効活性化自由エネルギーの減少は主として Ω_{gbs} の減少によるもので、高応力域での減少は Ω_{disl} の減少によるものである．なお、 Ω_{eff} は 3.5[GPa] でほぼ 0 になっているが、ここでは $\tau\Omega$ による仕事によって有効活性化自由エネルギーがほぼ 0

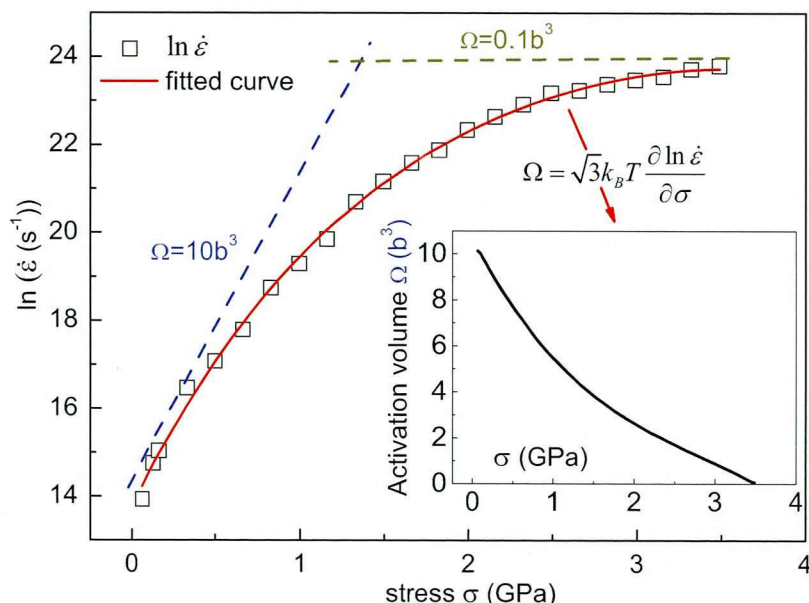


Fig. 4.4: Natural logarithm plot of creep rate versus stress, and the red curve is the polynomial fit. The inset shows the activation volume as function of stress.

になることにより，転位生成過程がもはや熱活性化過程ではなく，athemal な過程になっていることを意味する．

4.3.3 ナノ金属結晶クリープ変形メカニズムマップ

粒径 10.7[nm] のモデルに対して得られた各温度，各応力でのクリープ速度から描いた変形メカニズムマップを Fig. 4.5(a) に示す．温度・応力条件による応力指数 $n(\sigma, T/T_m)$ の違いを色を変えて示している．ここで T_m は銅の融点温度 1357[K] である．また実際には応力指数のみでなく，粒径指数や他の活性化パラメーターにクリープ変形メカニズムは依存する．

この図よりも明らかなように，ある温度において，coble クリープ ($n = 1$) はごく限られた低応力でのみで起き，応力上昇に従い，応力指数は $n = 2$ の粒界すべりクリープに遷移する．さらに高応力においては，応力指数が増加し，転位生成による変形に遷移していくことがわかる．また，ある応力下では，温度上昇に伴って，応力指数が減少する傾向にあり，クリープメカニズムが転位生成によるものから拡散によるものへと遷移する傾向が見て取れる．

これらをまとめると，低温，高応力域から高温，低応力に環境条件が変化するにしたがって，クリープ変形は転位による displacive なものから，拡散による diffusive なものへと遷移していく． $T < 600$ [K] 以下の低温の分子動力学計算データは存在しないが，他の熱活性化過程が競合することは考えにくいため，この傾向は継続されるものと考えられる．

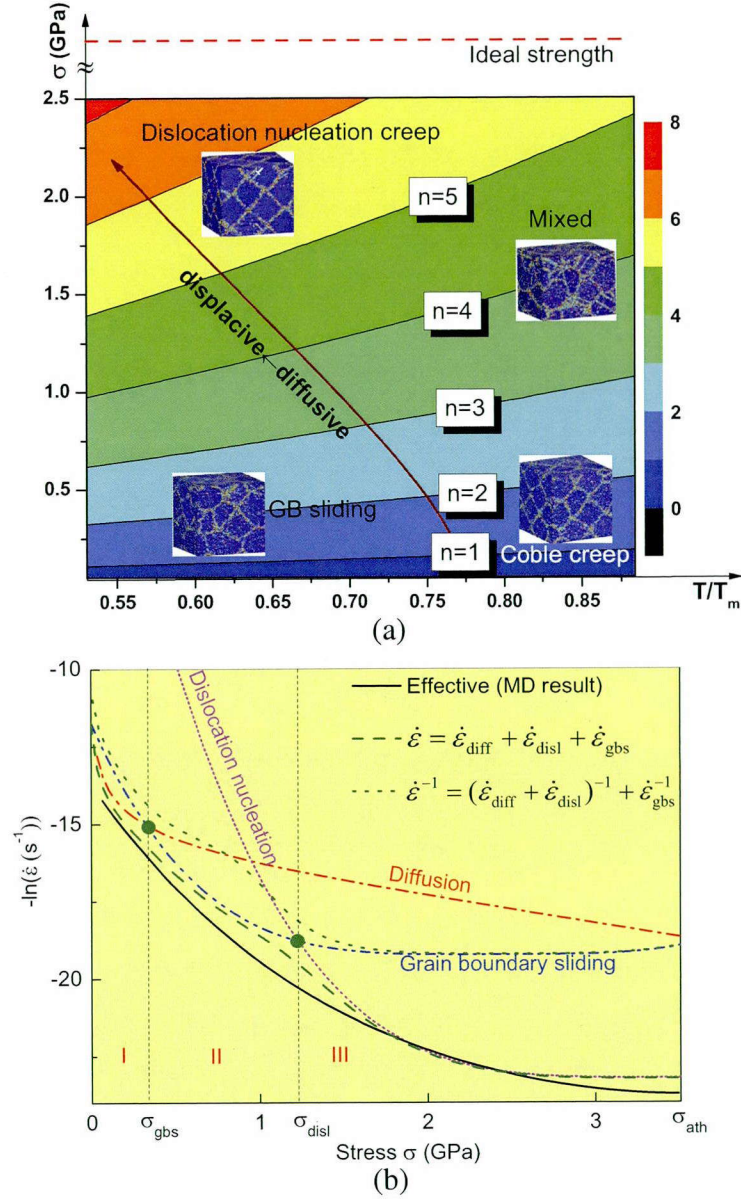


Fig. 4.5: (a) The proposed deformation map in the temperature-stress space for nanocrystalline copper showing competition among diffusion, grain boundary sliding, and dislocation nucleation creep. (b) $-\ln \dot{\epsilon}$ versus stress for creep governed by three individual mechanisms, the present MD results is plotted for comparison. The deformation mechanism transition is driven by the competition among these stress-driven, rate controlling processes. Region I, II, III define the stress range where GB diffusion, sliding, and dislocation nucleation dominate creep, respectively.

4.3.4 ナノ金属結晶クリープ変形の構成方程式の導出

次にナノ金属結晶のクリープの構成方程式の導出を行う．これまでに述べてきたように，クリープ変形の素過程の主たるものは，粒界拡散，粒界すべり，粒界からの転位生成の3つの熱活性化過程であり，応力や温度条件によって支配的なメカニズムが変化することの，基本的にはこれらの組み合わせによってクリープ変形が生じていると考えることができる．Fig. 4.5(b) はクリープ速度の対数と応力との関係を示すプロットである．図中に本分子動力学解析で数値的に得られたクリープ速度の応力依存性を黒の実線で示している．なおこの図では，ひずみ速度の対数にマイナスを付けたものを縦軸としているため，グラフの下に至るほどひずみ速度が速いことに注意する．

まず，この分子動力学計算で得られたクリープ速度が3つの熱活性化過程をどのように組み合わせさせて実現されているかについて考察する．以下の式(4.5)，(4.6)，(4.7)はそれぞれ粒界拡散^(23, 29)，粒界すべり⁽³⁰⁾，転位生成⁽³⁰⁾のそれぞれが単独で生じたときに発生するひずみ速度（クリープ速度）を表す理論式である．

$$\dot{\epsilon}_{\text{diff}} = \frac{\delta D_{\text{b0}}}{d^3} \exp\left(-\frac{Q_{\text{GB}}}{k_{\text{B}}T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma\Omega_{\text{diff}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.5)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{gbs}} = \epsilon^{\text{T}} \frac{3\delta}{d} \nu_{\text{gbs}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{GB}} - \sigma\Omega_{\text{gbs}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.6)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{disl}} = \frac{b}{d} \nu_{\text{disl}} \exp\left(-\frac{Q_{\text{DN}} - \sigma\Omega_{\text{disl}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (4.7)$$

δ は粒界幅であり，ここでは，バーガースベクトルの2倍 $\delta = 2b$ と仮定する．分子動力学法で使用した原子モデル Fig. 4.1(a) からこの仮定は妥当である．また， $3\delta/d$ は粒径 d の粒の体積に対するまわりの粒界体積の比を表す． ϵ^{T} は各々の粒界すべりの熱活性化過程が全ひずみに与える単位ひずみであり， $\epsilon^{\text{T}} = 0.015^{(30)}$ の値を用いる． δD_{b0} は粒界拡散の頻度因子であり，近似的に $5.0 \times 10^{-15} [\text{m}^3/\text{s}]^{(31)}$ を用いる． ν_{gbs} と ν_{disl} は粒界すべりや粒界からの転位生成の試行頻度である．式(4.7)は前出の式(4.2)とは少し異なるが，これはここでは $\nu_{\text{disl}} = N \left(\frac{3\delta}{d}\right) \nu_0$ と考えているからである．これらの現象は活性化体積中に含まれる多数の原子の集団的挙動によるものであり，試行頻度は原子振動の振動数 (約 $10^{13} / \text{s}$) 比べると小さくなる．ここでは，銅のナノピラーの表面からの転位生成の自由エネルギー曲面の曲率から求めた転位生成頻度 $\nu_{\text{disl}} \sim 5 \times 10^{11} / \text{s}^{(32)}$ を近似的に用いる．また， $\nu_{\text{gbs}} \sim 10^{11} / \text{s}$ とする．これは，経験的な粒界すべりクリープ式 $\dot{\epsilon}_{\text{gbs}} = 2 \times 10^{15} D_{\text{b0}} \exp(-Q_{\text{GB}}/k_{\text{B}}T) \frac{\mu b}{k_{\text{B}}T} (b/d)^3 (\sigma/\mu)^{2(18)}$ とよく合致する．なお， $\mu = 42.1 [\text{GPa}]$ は銅のせん断定数である． Q_{GB} は粒界拡散の活性化エネルギーであり，粒界における欠陥形成エネルギーと移動エネルギーを含む．この値は粒界の構造に大きく依存するが，ここで

は同じ EAM ポテンシャルを用いて銅の高傾角粒界に沿った自己拡散係数の分子動力学解析により求められた値 $0.62[\text{eV}]^{(33)}$ を近似的に用いる。転位生成の活性化エネルギー Q_{DN} には、NEB 法を用いて求めた粒界からの転位生成過程の活性化エネルギー $2.0[\text{eV}]$ を用いる。粒界の性格によって活性化エネルギーの値が数 eV のオーダーで変化するが、ここでは平均的な値を採用している。それぞれの活性化体積 Ω は基本的に応力の増加によって非線形的に減少する。ただ、原子拡散の活性化体積 Ω_{diff} は小さく、先にも述べたように応力に対して大きく変化しないため、ここではこれを定数として、銅結晶における銅原子 1 個の体積 $11.82[\text{\AA}^3]$ を用いる。また、粒界すべりと転位生成に関しては、活性化エネルギー $Q(\sigma) = Q - \sigma\Omega$ の応力依存性に関する経験式 $Q(\sigma) = Q(0)(1 - \sigma/\sigma_{\text{ath}})^\alpha$ を用いる。ここで $Q(0)$ は応力が無い場合の活性化エネルギーであり、 σ_{ath} は $0[\text{K}]$ における転位生成に必要な応力である。これには、分子動力学計算によって求めた $3.5[\text{GPa}]$ を用いる。また、粒界すべりの場合ではこれを $2.4[\text{GPa}]$ とする。これは高傾角粒界の理想的なせん断強度はおおよそバルク銅のその半分とされるからである⁽³⁰⁾。 α は応力の上昇による活性化体積の変化を表現するため 4 とし⁽²⁵⁾、粒径は $d = 10.7[\text{nm}]$ 、温度は $T = 960[\text{K}]$ とする。

以上のパラメーターを式 (4.5), (4.6), (4.7) に代入し、それぞれを同じく Fig. 4.5(b) に赤、青、マゼンタ色でプロットする。これらのメカニズムの活性化体積の違いにより、応力の増加に対するそれぞれのひずみ速度の増加率が異なる。低応力では、転位生成によるひずみ速度は極めて遅いが、応力の増加に伴い、転位生成に起因するひずみ速度は急激に速くなる。粒界拡散によるひずみ速度は、低応力では 3 つのメカニズムの中で最も速いが、応力の増加に伴ってその増加率は減少する。粒界すべりによるひずみ速度は、低応力では他の 2 つのメカニズムの中間に位置し、応力の増加に伴って、最初急激に減少するものの、最終的にはほぼ一定値となる。このような各メカニズムによるひずみ速度の応力に対する応答の違いにより、これらの曲線の間に交点が現れる。粒界拡散と粒界すべりのカーブの交点が位置する応力 σ_{gbs} よりも低応力側（領域 I）では、粒界拡散によるひずみ速度が最も速く、粒界拡散が支配的なメカニズムであることがわかる。また、 σ_{gbs} より高応力側で、かつ粒界すべりと転位生成のカーブの交点が位置する応力 σ_{disl} よりも低応力側（領域 II）では、粒界すべりによるひずみ速度が最も速く、粒界すべりが支配的なメカニズムであることがわかる。 σ_{disl} よりも高応力側（領域 III）では、転位生成によるひずみ速度が最も速く、転位生成が支配的なメカニズムであることがわかる。このような応力によるメカニズムの遷移は、既を示した本研究の分子動力学計算の結果と整合するものである。また、実験結果^(3, 4)とも整合する。

3 つの過程がお互いに独立であり線形であると仮定すると、有効クリープ速度は $\dot{\epsilon} =$

$\dot{\epsilon}_{\text{diff}} + \dot{\epsilon}_{\text{disl}} + \dot{\epsilon}_{\text{gbs}}$ と書くことができ、Fig. 4.5(b) の緑の破線で示す曲線となる。一方、粒界拡散と転位生成過程は互いに独立と考えられるが、粒界すべりが粒界拡散や転位生成挙動と非線形的な相互作用をしている可能性がある。このように仮定すると有効クリープ速度は $\dot{\epsilon}^{-1} = (\dot{\epsilon}_{\text{diff}} + \dot{\epsilon}_{\text{disl}})^{-1} + \dot{\epsilon}_{\text{gbs}}^{-1}$ と書くことができ⁽²³⁾、Fig. 4.5(b) の緑の点線で示す曲線となる。これら2つの仮定に基づく曲線を分子動力学法で直接求めた黒の実線の曲線と比較すると、前者が良い近似となっていることがわかる。したがって、ここではナノ金属結晶のクリープ変形を表現する構成方程式として、 $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{\text{diff}} + \dot{\epsilon}_{\text{disl}} + \dot{\epsilon}_{\text{gbs}}$ を提案する。

4.4 結言

MD 解析により、ナノ金属結晶のクリープ変形は、粒界拡散、粒界すべり、転位生成の3つの変形メカニズムが競合して生じていることがわかった。また、応力によってこれらのうち支配的なメカニズムが変化することがわかった。ナノ金属結晶では通常粒径の結晶材料では見られない粒径依存性があることがわかった。応力および温度の関数としてナノ金属結晶のクリープ変形メカニズムマップを導出した。さらには、解析結果からアレニウスの式のパラメーターを予測することにより、クリープ変形の構成方程式を導出した。これらの解析はAB法を用いることなく通常の分子動力学法を用いて解析したが、実験事実との整合性を考えても十分妥当な構成方程式を与えることができた。しかしながら、構成式は妥当ではあるものの、分子動力学解析を通常の実験に比べて非常に高温、高応力下で実施したため、実験が実施される温度、応力域での原子運動の詳細を直接獲得することはできていない。このためには、AB法を用いた解析が必要であり、今後の課題である。

参考文献

- (1) R. Raj and M.F. Ashby. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 2, No. 4, pp. 1113–1127, 1971.
- (2) J. Weertman. Steady-state creep through dislocation climb. *Journal of Applied Physics*, Vol. 28, No. 3, pp. 362–364, 1957.
- (3) Z. Jiang, X. Liu, G. Li, Q. Jiang, and J. Lian. Strain rate sensitivity of a nanocrystalline Cu synthesized by electric brush plating. *Applied physics letters*, Vol. 88, No. 14, pp. 143115–1–3, 2006.
- (4) P. Huang, F. Wang, M. Xu, K.W. Xu, and T.J. Lu. Dependence of strain rate sensitivity upon deformed microstructures in nanocrystalline Cu. *Acta Materialia*, Vol. 58, No. 15, pp. 5196–5205, 2010.
- (5) V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, and H. Gleiter. Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular-dynamics simulation. *Nature materials*, Vol. 3, No. 1, pp. 43–47, 2004.
- (6) D. Wolf, V. Yamakov, S.R. Phillpot, A. Mukherjee, and H. Gleiter. Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: relationship to experiments? *Acta Materialia*, Vol. 53, No. 1, pp. 1–40, 2005.
- (7) T.T. Lau, A. Kushima, and S. Yip. Atomistic simulation of creep in a nanocrystal. *Physical Review Letters*, Vol. 104, No. 17, pp. 175501–1–4, 2010.
- (8) M. Kabir, T.T. Lau, D. Rodney, S. Yip, and K.J. Van Vliet. Predicting dislocation climb and creep from explicit atomistic details. *Physical Review Letters*, Vol. 105, No. 9, pp. 095501–1–4, 2010.
- (9) J. Schiøtz and K.W. Jacobsen. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science*, Vol. 301, No. 5638, pp. 1357–1359, 2003.

- (10) L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, and K. Lu. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, Vol. 304, No. 5669, pp. 422–426, 2004.
- (11) M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, Vol. 51, No. 4, pp. 427–556, 2006.
- (12) T. Zhu and J. Li. Ultra-strength materials. *Progress in Materials Science*, Vol. 55, No. 7, pp. 710–757, 2010.
- (13) E. Ma. Watching the nanograins roll. *Science*, Vol. 305, No. 5684, pp. 623–624, 2004.
- (14) X. Li, Y. Wei, L. Lu, K. Lu, and H. Gao. Dislocation nucleation governed softening and maximum strength in nano-twinned metals. *Nature*, Vol. 464, No. 7290, pp. 877–80, 2010.
- (15) A.K. Mukherjee, J.E. Bird, and J.E. Dorn. Experimental correlations for high-temperature creep. *Transactions of American Society for Metals*, Vol. 62, p. 155, 1969.
- (16) R.L. Coble. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, Vol. 34, No. 6, pp. 1679–1682, 1963.
- (17) C. Herring. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, No. 5, pp. 437–445, 1950.
- (18) H. Lüthy, R.A. White, and O.D. Sherby. Grain boundary sliding and deformation mechanism maps. *Materials Science and Engineering*, Vol. 39, No. 2, pp. 211–216, 1979.
- (19) M.E. Kassner and M.T. Pérez-Prado. *Fundamentals of creep in metals and alloys*. Elsevier Science Limited, 2004.
- (20) Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, and J.D. Kress. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Physical Review B*, Vol. 63, No. 22, pp. 224106–1–6, 2001.
- (21) J. Li. Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 11, No. 2, pp. 173–178, 2003.

- (22) R.J. Asaro and S. Suresh. Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins. *Acta Materialia*, Vol. 53, No. 12, pp. 3369–3382, 2005.
- (23) S. Karato. *Deformation of earth materials: an introduction to the rheology of solid earth*. Cambridge University Press, 2008.
- (24) A. Karma, Z.T. Trautt, and Y. Mishin. Relationship between equilibrium fluctuations and shear-coupled motion of grain boundaries. *Physical Review Letters*, Vol. 109, No. 9, pp. 095501–1–5, 2012.
- (25) T. Zhu, J. Li, A. Samanta, A. Leach, and K. Gall. Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation Nucleation. *Physical Review Letters*, Vol. 100, No. 2, pp. 025502–1–4, 2008.
- (26) M. Kato. Thermally activated dislocation depinning at a grain boundary in nanocrystalline and ultrafine-grained materials. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 516, No. 1, pp. 276–282, 2009.
- (27) Y. Wang, A. Ishii, and S. Ogata. Grain Size Dependence of Creep in Nanocrystalline Copper by Molecular Dynamics. *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 1, pp. 156–160, 2012.
- (28) J. Chen, L. Lu, and K. Lu. Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu. *Scripta Materialia*, Vol. 54, No. 11, pp. 1913–1918, 2006.
- (29) M.A. Meyers. *Mechanics and Materials: Fundamentals and Linkages*, ed. MA Meyers, RW Armstrong, and HOK Kirchner. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- (30) A.S. Argon and S. Yip. The strongest size. *Philosophical magazine letters*, Vol. 86, No. 11, pp. 713–720, 2006.
- (31) H.J. Frost and M.F. Ashby. *Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon press, 1982.
- (32) S. Hara and J. Li. Adaptive strain-boost hyperdynamics simulations of stress-driven atomic processes. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 18, pp. 184114–1–7, 2010.

- (33) T. Frolov and Y. Mishin. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction. *Physical Review B*, Vol. 79, No. 17, pp. 174110–1–5, 2009.

第5章 結論

以下、これまでに述べた時間拡張原子モデリング法，転位中の侵入型固溶原子拡散，ナノ金属結晶クリープについて簡単なまとめと今後の展望を述べてこの研究の結言とする。

時間拡張原子モデリング手法

この論文ではまず代表的な原子モデリング法である分子動力学法の時間スケールの拡張を目的として，adaptive boost(AB) 法を開発した．これにより，これまで難しかった未知の自由エネルギー曲面を持った解析対象系の分子動力学計算を加速することを可能とし，今回扱った拡散現象以外の解析対象への応用が期待できる．AB法の残された課題は集団変数の数が多くなったときの計算量の削減である．3章で取り扱ったような個々の原子の拡散を考えるならば，現象を支配する集団変数は数個となるが，転位生成などのように，活性化体積の大きい現象では集団変数が劇的に増化し，多数次元の状態サンプリングとその連続関数近似に多大な計算量が必要となり，計算が現実的に難しくなる．このような場合には，少ない集団変数で対象とする熱活性化過程を表現することを考えなくてはならないが，対象とする熱活性化過程に応じて都度検討する必要がある，どのような場合にも適用できる集団変数選択のレシピがない．今後，この点の改善がひとつの課題である．また，多数次元での解析の場合でも高速計算が可能なようにアルゴリズムを改善することも必要である．そのためには，例えば bond-boost 法などと組み合わせて，AB法でブーストポテンシャルを計算する前に，かなり深いポテンシャルの谷を概略ポテンシャル関数で事前に埋めておくこともひとつの方向であると考ええる．

転位芯中における拡散

構造材料の機械的特性に大きな影響を与える，原子レベルのスローダイナミクス現象の代表として，転位芯内の侵入型固溶原子拡散を扱った．この結果，これまで常識的に議論されてきたパイプ拡散がどのような場合においても起こるわけではなく，すべり面やすべり方向によって規定される特別な方向にのみ生じることを示した．

この結論はこれまでの転位芯における固溶原子の拡散に対する考え方を大きく変える可能性を有している。

ナノ金属結晶のクリープ変形

分子動力学計算によりナノ金属結晶のクリープ変形メカニズムの原子レベルでの解明と構成方程式の導出を行った。今回の解析では、クリープ変形が、粒界拡散、粒界すべり、粒界からの転位生成のメカニズムがほぼ独立で、それらの単純な線形和によって表せることを示した。しかし、その根拠となった分子動力学解析は非常に高温におけるものであり、このメカニズム間の線形関係が解析で確認できていない低温（常温）においても維持されるかどうかについては不明である。この点を明らかにするためにはやはり低温での原子レベル解析を直接実施する必要がある。そのためには、このような問題にも適用できる時間拡張原子モデリング法が不可欠である。従って今後はAB法を用いた解析を予定している。

本研究では材料中の原子レベルのスローダイナミクス現象として、転位芯中の侵入型固溶原子の拡散、及びナノ金属結晶のクリープ変形について解析を行った。しかしながら、まだ多くの原子レベルスローダイナミクス現象が明らかにされていない。例えば、腐食や疲労なども原子レベルから解析すべき問題である。今後はこの研究での経験を活かして、これらの課題の解決にも尽力したい。

付 録 A レプリカ交換法⁽¹⁾

原子数 N , 質量 $m_k (k = 1, \dots, N)$ で各原子の座標ベクトルと運動量ベクトルがそれぞれ $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$, $\mathbf{p} \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ で表現される系を考える. 系のハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ は運動エネルギー $K(\mathbf{p})$ とポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{r})$ の和で表され,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

となる. ここで,

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_k} \quad (\text{A.2})$$

となる. 温度 T のカノニカルアンサンブルでは, ハミルトニアン $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ の下での各状態 $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ の実現確率はボルツマン因子に依存し, 温度とボルツマン定数 k_B の積の逆数 β を $\beta = 1/k_B T$ とすると,

$$W_B(\mathbf{x}; T) = \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \quad (\text{A.3})$$

となる. 温度 T での平均の運動エネルギーは

$$\langle K(\mathbf{p}) \rangle_T = \left\langle \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_k} \right\rangle_T = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{A.4})$$

次に, 互いに相互作用しない独立した M 個のレプリカ系にそれぞれ異なる温度 $T_m (1, \dots, M)$ を与える. ここでレプリカ系とは, 系の大きさ・形状が同じであり, 内部の同じ位置に同じ原子をもつ系とする. レプリカ系と温度は一対一対応しており, レプリカ系の番号を $i (i = 1, \dots, M)$ とすると温度の番号 $m (m = 1, \dots, M)$ で置換することができ, 逆に温度の番号もレプリカ系の番号で置換でき次のように表現できる.

$$\begin{cases} i = i(m) \equiv f(m) \\ m = m(i) \equiv f^{-1}(m) \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

$f(m)$ は m の順列を表す関数であり, $f^{-1}(m)$ はその逆関数である.

$\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1^{[i(1)]}, \dots, \mathbf{x}_M^{[i(M)]}) = (\mathbf{x}_{m(1)}^{[1]}, \dots, \mathbf{x}_{m(M)}^{[M]})$ が一般化したアンサンブルのある状態を表すとする。ここで、 $\mathbf{x}_m^{[i]}$ の上付き文字と下付き文字はそれぞれレプリカ系と温度の番号である。その状態 $\mathbf{X}$ はレプリカ番号 i 、温度 T_m の中にある N 個の原子の M 組の位置 $\mathbf{r}^{[i]}$ と運動量 $\mathbf{p}^{[i]}$ によって特定される。

$$\mathbf{x}_m^{[i]} \equiv (\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})_m \quad (\text{A.6})$$

レプリカ系は相互作用しないので、この全アンサンブルでの状態 $\mathbf{X}$ に対する重み因子 W_{REM} は、各レプリカ系と温度に対するボルツマン因子の積によって与えられる。

$$W_{\text{REM}}(\mathbf{X}) = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M \beta_{m(i)} \mathcal{H}(\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]}) \right\} = \exp \left\{ - \sum_{m=1}^M \beta_m \mathcal{H}(\mathbf{r}^{[i(m)]}, \mathbf{p}^{[i(m)]}) \right\} \quad (\text{A.7})$$

これらを用いて、一組のレプリカ系同士の交換について考える。レプリカ番号 i 番で温度 T_m の系とレプリカ番号 j 番で温度 T_n の系で交換をすると仮定し、交換後の状態を $\mathbf{X}'$ とすると、

$$\mathbf{X} = (\dots, \mathbf{x}_m^{[i]}, \dots, \mathbf{x}_n^{[j]}, \dots) \rightarrow \mathbf{X}' = (\dots, \mathbf{x}_m^{[j]'}, \dots, \mathbf{x}_n^{[i]'}, \dots) \quad (\text{A.8})$$

ここで、レプリカ交換後の関数を f' と表記すると、

$$\begin{cases} i = f(m) \rightarrow j = f'(m) \\ j = f(n) \rightarrow i = f'(n) \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

となる。

$$\begin{cases} \mathbf{p}^{[i]'} \equiv \sqrt{\frac{T_n}{T_m}} \mathbf{p}^{[i]} \\ \mathbf{p}^{[j]'} \equiv \sqrt{\frac{T_m}{T_n}} \mathbf{p}^{[j]} \end{cases} \quad (\text{A.10})$$

とすると互いの系の原子は式 (A.4) を満たすことになり、これを用いてレプリカ系の交換をより詳細に記述すると、

$$\begin{cases} \mathbf{x}_m^{[i]} \equiv (\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})_m \rightarrow \mathbf{x}_m^{[j]'} \equiv (\mathbf{r}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]'})_m \\ \mathbf{x}_n^{[j]} \equiv (\mathbf{r}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})_n \rightarrow \mathbf{x}_n^{[i]'} \equiv (\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]'})_n \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

となる。また、式 (A.11) は以下の式 (A.12) と等価である。

$$\begin{cases} \mathbf{x}_m^{[i]} \equiv (\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})_m \rightarrow \mathbf{x}_n^{[i]'} \equiv (\mathbf{r}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]'})_n \\ \mathbf{x}_n^{[j]} \equiv (\mathbf{r}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})_n \rightarrow \mathbf{x}_m^{[j]'} \equiv (\mathbf{r}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]'})_m \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

この交換過程が平衡分布に収束するために、遷移確率 $w(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}')$ は以下の詳細釣り合いの原理⁽²⁾を満たさなければならない。

$$W_{\text{REM}}(\mathbf{X})w(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') = W_{\text{REM}}(\mathbf{X}')w(\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X}) \quad (\text{A.13})$$

式 (A.1), (A.2), (A.7), (A.12), (A.13) より以下の式を得る.

$$\begin{aligned}
\frac{w(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}')}{w(\mathbf{X}' \rightarrow \mathbf{X})} &= \exp \left\{ -\beta_m [K(\mathbf{p}^{[j]}) + U(\mathbf{r}^{[j]})] - \beta_n [K(\mathbf{p}^{[i]}) + U(\mathbf{r}^{[i]})] \right. \\
&\quad \left. + \beta_m [K(\mathbf{p}^{[i]}) + U(\mathbf{r}^{[i]})] - \beta_n [K(\mathbf{p}^{[j]}) + U(\mathbf{r}^{[j]})] \right\} \\
&= \exp \left\{ -\beta_m \frac{T_m}{T_n} K(\mathbf{p}^{[j]}) - \beta_n \frac{T_n}{T_m} K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right. \\
&\quad \left. - \beta_m [U(\mathbf{r}^{[j]}) - U(\mathbf{r}^{[i]})] - \beta_n [U(\mathbf{r}^{[i]}) - U(\mathbf{r}^{[j]})] \right\} \\
&= \exp(-\Delta)
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$$\Delta \equiv [\beta_n - \beta_m] (U(\mathbf{r}^{[i]}) - U(\mathbf{r}^{[j]})) \tag{A.15}$$

式 (A.13), (A.14) にメトロポリス法⁽³⁾を用いることにより, 遷移確率 $w(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}')$ は以下ようになる.

$$w(\mathbf{X} \rightarrow \mathbf{X}') \equiv w(\mathbf{x}_m^{[i]} | \mathbf{x}_n^{[j]}) = \begin{cases} 1 & (\Delta \leq 0) \\ \exp(-\Delta) & (\Delta > 0) \end{cases} \tag{A.16}$$

レプリカ交換 MD 法では各レプリカ系の温度を固定して独立して MD を実行し, ある頻度でレプリカ系同士を式 (A.16) の確率に基づき交換を行っていくことにより, 状態遷移を促進することができる.

参考文献

- (1) Y. Sugita and Y. Okamoto. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. *Chemical Physics Letters*, Vol. 314, No. 1-2, pp. 141-151, 1999.
- (2) V.I. Manousiouthakis and M.W. Deem. Strict detailed balance is unnecessary in Monte Carlo simulation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, No. 6, pp. 2753-2756, 1999.
- (3) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる. コンピュータシミュレーションによる物質科学. 共立出版, 1996.

付 録 B メタダイナミクス法

B.1 メタダイナミクス法の理論

メタダイナミクス法⁽¹⁾は Parrinello ら⁽²⁾によって提案され、例えば、シリコン結晶の準安定相の計算⁽³⁾に用いられている。メタダイナミクス法の基本的なアイデアは、系の自由度のうち任意に選んだ自由度に対する自由エネルギー曲面を、既知の関数によって埋め合わせていくことで、自由エネルギー曲面を明らかにすると同時に、すべての準安定状態を見つけることにある。

自由エネルギー曲面 F を定義する自由度として、 d 個の集団変数 (Collective Variable: CV) $\mathbf{A}$ を考える。つまり、 $F = F(\mathbf{A})$ 。このとき d は系が持つ全自由度 N と同じかそれよりも小さい必要がある ($d \leq N$)。原子系の問題では、 $\mathbf{A}$ に例えば、原子座標、結合角、結合距離、ひずみ、またはそれらの関数などを選ぶことができる。

2 章でも述べたように、カノニカルアンサンブル下で系がある $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{A}}$ の状態である場合の密度はハミルトニアン $\mathcal{H}$ を用いて次式で求められる。

$$\rho(\hat{\mathbf{A}}) = \frac{\int \cdots \int \delta(\mathbf{A}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{A}}) \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int \cdots \int \exp(-\beta \mathcal{H}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}. \quad (\text{B.1})$$

ここで $\mathbf{A}$ は d 次元のベクトル $(A_1, \dots, A_d)$ である。ここから $F(\mathbf{A})$ は以下のように表される。

$$F(\mathbf{A}) = \frac{1}{\beta} \ln \rho(\mathbf{A}) \quad (\text{B.2})$$

ここで $\beta = 1/k_B T$ である。 $\mathbf{A}$ を後に述べる拘束分子動力学法を使って自由エネルギーを定義する空間内のある位置 $\mathbf{A}^{t_m}$ に固定する。一般的には、固定位置で自由エネルギー曲面のこう配が存在するために、これを固定するために拘束力 $-\mathbf{f}^{t_m} = \partial F / \partial \mathbf{A} |_{\mathbf{A}=\mathbf{A}^{t_m}}$ が必要となる。この力は、カノニカルアンサンブル下で、ある有限温度の拘束分子動力学法を実施し、 $\mathbf{A}$ を $\mathbf{A}^{t_m}$ に固定するための拘束力の統計平均をとることによって求める⁽⁴⁾。メタダイナミクス法では、その力に従って次式により、自由エネルギー曲面をガウシアン関数によって埋めながら $\mathbf{A}$ を移動させ、自由エネルギーを定義した空間内の探索を行う。なお、 t_m はメタダイナミクス法における m 回目の探索ステップを意味する。

$$\mathbf{A}^{t_{m+1}} = \mathbf{A}^{t_m} + \delta A \frac{\tilde{\mathbf{f}}^{t_m}}{|\tilde{\mathbf{f}}^{t_m}|} \quad (\text{B.3})$$

$$\tilde{\mathbf{f}}^{t_m} = \mathbf{f}^{t_m} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{A}} V(\mathbf{A}, t_m) \quad (\text{B.4})$$

$$V(\mathbf{A}, t_m) = \omega \sum_{t'_m \leq t_m} \exp \left(-\frac{|\mathbf{A} - \mathbf{A}^{t'_m}|^2}{2\delta A^2} \right) \quad (\text{B.5})$$

ここで, δA は探索ステップ幅であり, ノルム $|\mathbf{A}|$ は集団変数空間において $|\mathbf{A}| = \sqrt{\sum_i A_i^2}$ と定義される. 力 $\tilde{\mathbf{f}}^{t_m}$ は次式に示すように力 $\mathbf{f}^{t_m}$ と t_m メタステップまでに足し合わされる, 高さ ω , 幅 δA のガウシアン の合計 $V(\mathbf{A}, t_m)$ から求められる力との和である.

式 (B.3) に従い自由エネルギーの谷が $V(\mathbf{A}, t_m)$ によって埋められると, $\mathbf{A}$ はその付近に存在する最も低い自由エネルギー障壁を乗り越え, 別の自由エネルギーの谷に移動していく (Fig. B.1). このプロセスを繰り返していくことで, 最終的には自由エネルギー曲面の探索範囲内に存在する全ての谷が埋められることになる. このとき, $F(\mathbf{A})$ と $V(\mathbf{A}, t_m)$ の間には以下の関係が成り立ち, 自由エネルギー曲面をあからさまにすることが可能となる.

$$F(\mathbf{A}) = - \lim_{t_m \rightarrow \infty} V(\mathbf{A}, t_m) \quad (\text{B.6})$$

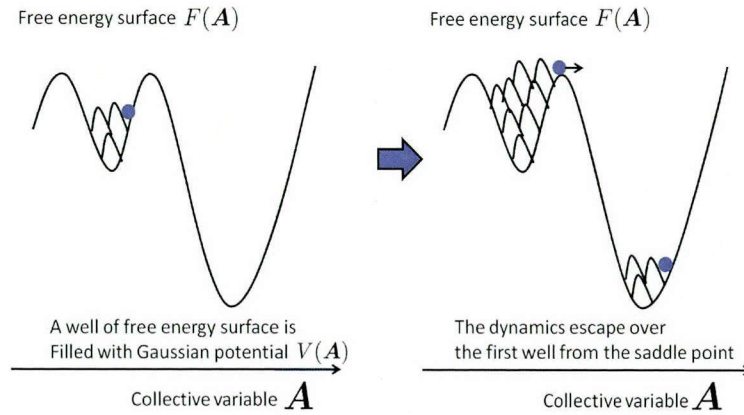


Fig. B.1: Concept of metadynamics method.

B.2 拘束分子動力学法

$\mathbf{f}^{t_m} = -\partial F / \partial \mathbf{A}^{t_m}$ を求めるために, 拘束分子動力学法を用いる. 本研究では RATTLE 法⁽⁵⁾を採用する. RATTLE 法はホロノミックな拘束条件 $\mathbf{g}$ を満たしながら運動方程式を解く手法である. 解くべき運動方程式は次式で表わされる.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{B.7})$$

ここで λ_k はラグランジの未定乗数, L はラグランジアン, K は拘束条件の数である. 速度ベルレ法を用いて式 (B.7) を解く場合には, 原子位置は次式で更新される.

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \mathbf{f}(t) - \frac{\Delta t^2}{2m} \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial g_k}{\partial \mathbf{r}} \\ &= \mathbf{R} - \Delta \mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

ここで, $\mathbf{f}$, $\mathbf{R}$ はそれぞれオリジナルのポテンシャルエネルギーこう配から計算される原子に作用する力と, 原子時間発展後の原子位置, $\Delta \mathbf{r}$ は付加された拘束条件 $\mathbf{g}$ から計算される拘束力による修正変位である. 式 (B.8) は非線形の発展方程式であり, $t = t$ において満足されていた拘束条件 $\mathbf{g}$ が $t = t + \Delta t$ においても満足されるように λ_k を求めるためには繰り返し計算を必要とする. λ_k の長時間平均 $-\langle \lambda_k \rangle$ が拘束力 $-\mathbf{f}^{tm}$ となる.

参考文献

- (1) A. Laio and F.L. Gervasio. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 71, No. 12, pp. 126601–126623, 2008.
- (2) A. Laio and M. Parrinello. Escaping free-energy minima. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 99, No. 20, pp. 12562–12566, 2002.
- (3) R. Martoñcaron, others. Crystal structure transformations in SiO_2 from classical and ab initio metadynamics. *Nature Materials*, Vol. 5, No. 8, pp. 623–626, 2006.
- (4) M. Sprik and G. Ciccotti. Free energy from constrained molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 109, No. 18, pp. 7737–7734, 1998.
- (5) H.C. Andersen. Rattle: A. *Journal of Computational Physics*, Vol. 52, No. 1, pp. 24–34, 1983.

付録C Nudged Elastic Band Method

NEB 法 (Nudged Elastic Band Method)⁽¹⁾ は最小経路探索法の一つで, 化学反応の初期の状態と最終の状態からその二つの状態を結ぶ状態の中で必要なエネルギーが最も低くなる状態を探し出す手法である.

NEB 法は Plain Elastic Band Method と Locally Updated Planes Algorithm の二つのよい部分を組み合わせて欠点を解消した手法であるため, まずその二つの手法を述べた上で NEB 法の計算手法を示す.

C.1 Plain Elastic Band Method

Plain Elastic Band Method(以下 PEB 法) は, 初期状態と最終状態の状態を 1 つの位相点と考え, 状態間を補完していくつかの位相点を作成する. 隣り合った位相点を仮想的なバネで繋ぐとすると, すべての位相点をバネの全エネルギーは式 (C.1) で示される. PEB 法ではこの目的関数 S^{PEB} を最小化することによって最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path)(以下 MEP) を探し出す手法である.

$$S^{\text{PEB}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{P-1}) = \sum_{I=0}^P U(\mathbf{R}_I) + \sum_{I=1}^P \frac{PK}{2} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I-1})^2 \quad (\text{C.1})$$

$\mathbf{R}_I$: I 番目の位相点の位置ベクトル, $P+1$: 位相点の数

U : ポテンシャルエネルギー, K : バネ定数

しかし, PEB には MEP ではない経路に収束してしまう corner cutting という現象を起こす可能性がある欠点と, 鞍点付近の位相点の数が少なくなってしまう (sliding down) という欠点が指摘されている.

C.2 Locally Updated Planes Algorithm

Locally Updated Planes Algorithm(以下 LUP) では以下の式 (C.2) により位相点の位置を決定する.

$$(\mathbf{F}_I)_\perp = -\nabla U(\mathbf{R}_I) |_\perp = -\nabla U(\mathbf{R}_I) + (\nabla U(\mathbf{R}_I) \cdot \hat{\mathbf{q}}_I) \hat{\mathbf{q}}_I \quad (\text{C.2})$$

$(\mathbf{R}_I) |_\perp$: 経路に垂直な方向

$$\hat{\mathbf{q}}_I = \frac{\mathbf{R}_{I+1} - \mathbf{R}_{I-1}}{|\mathbf{R}_{I+1} - \mathbf{R}_{I-1}|} : \text{経路の接線方向単位ベクトル}$$

この式 (C.2) の力に従い, 経路に垂直な超平面内の位置のみを移動させて, MEP を探し出す手法が LUP である. この LUP の欠点としては, 各位相点同士が結合していないため, 位相点の分布が偏ってしまう欠点と MEP が複数存在する場合, 各位相点が別の MEP に収束してしまい結果的に得られる経路が不連続になってしまうという欠点が指摘されている.

C.3 Nudged Elastic Band Method

Nudged Elastic Band Method(以下 NEB) は PEB と LUP の良い点を組み合わせた手法である. PEB の問題として先ほど corner cutting と sliding down があると述べたが, その原因は経路に垂直なばね力が位相点を MEP から遠ざける力となってしまうため, 経路方向のポテンシャルエネルギー勾配によって位相点が低いエネルギーにいくためである. したがって, この欠点をなくすために NEB では以下の式 (C.3) に表される力を用いて MEP を探索する.

$$\mathbf{F}_I^{\text{NEB}} = (\mathbf{F}_I)_\perp + (\mathbf{F}_I^{\text{S}})_\parallel \quad (\text{C.3})$$

位相点に働く力 $\mathbf{F}_I^{\text{NEB}}$ を経路に垂直なポテンシャルエネルギー U の勾配による力 $(\mathbf{F}_I)_\perp$ と経路に平行なばね力 $(\mathbf{F}_I^{\text{S}})_\parallel$ の和によって表現している. これらを定義するため, 次の様な条件で変化する τ を導入する.

$$\tau_I = \begin{cases} \tau_I^+ & (U_{I+1} > U_I > U_{I-1}) \\ \tau_I^- & (U_{I+1} < U_I < U_{I-1}) \end{cases} \quad (\text{C.4})$$

$$\tau_I^+ = \mathbf{R}_{I+1} - \mathbf{R}_I \quad \tau_I^- = \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I-1} \quad (\text{C.5})$$

また I の位相点においてポテンシャルエネルギーが極値をとる場合，すなわち $U_{I+1} < U_I > U_{I-1}$ ，及び $U_{I+1} > U_I < U_{I-1}$ の場合，

$$\tau_I = \begin{cases} \tau_I^+ \Delta U_I^{\max} + \tau_I^- \Delta U_I^{\min} & (U_{I+1} > U_{I-1}) \\ \tau_I^+ \Delta U_I^{\min} + \tau_I^- \Delta U_I^{\max} & (U_{I+1} < U_{I-1}) \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

とする．ここで

$$\Delta U_I^{\max} = \max(|U_{I+1} - U_I|, |U_{I-1} - U_I|) \quad (\text{C.7})$$

$$\Delta U_I^{\min} = \min(|U_{I+1} - U_I|, |U_{I-1} - U_I|) \quad (\text{C.8})$$

である．

この τ_I 方向の単位ベクトル， $\hat{\tau}_I$ を用いて $(\mathbf{F}_I^S)_\parallel$ は

$$(\mathbf{F}_I^S)_\parallel = K(|\mathbf{R}_{I+1} - \mathbf{R}_I| - |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I-1}|) \hat{\tau}_I \quad (\text{C.9})$$

とする．またこの時経路に垂直な力 $(\mathbf{F}_I)_\perp$ は，

$$(\mathbf{F}_I)_\perp = -\nabla U(\mathbf{R}_I) + (\nabla U(\mathbf{R}_I) \cdot \hat{\tau}_I) \hat{\tau}_I \quad (\text{C.10})$$

となる．

参考文献

- (1) H. Jonsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions* in: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker (Eds.), *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific, Singapore, 1998.

付録D 経路積分分子動力学法(PIMD)

D.1 分子動力学法

分子動力学法 (MD) は述べたように, N 体粒子系の時間発展を古典力学運動方程式

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{D.1})$$

の数値解を差分法により求めることでシミュレーションする方法である. ここで m_i , $\mathbf{r}_i$ はそれぞれ粒子 i の質量と位置である. またこれまでポテンシャルエネルギーを U で表したが, ここでは文字の重複を避けるため V で表す.

D.2 セントロイド変数

簡単のため 1 次元系を例にして述べる. 経路積分法に基づき N 体粒子系の時間発展を追跡する場合, N 個のそれぞれの粒子が P 個の質点に離散化された座標によって表されるため, 分子動力学法の枠組みをそのまま適用するには複雑である. しかし, 虚時間を τ , $\beta (= 1/(k_B T))$ を逆温度, $\hbar$ をプランク定数とし, 虚時間経路の平均位置であるセントロイド

$$\mathbf{r}^C = \frac{1}{\beta \hbar} \int_0^{\beta \hbar} d\tau \mathbf{r}(\tau) \quad (\text{D.2})$$

を定義すると, 量子統計力学の表式はセントロイドを変数⁽¹⁾とした半古典的な形になる. すなわち, 形式的にセントロイド密度を

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \int \dots \int d\mathbf{r}(\tau) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^C) \exp(-\beta V[\mathbf{r}(\tau)]) \quad (\text{D.3})$$

と定義すれば, 量子分配関数はセントロイド変数のみの積分として

$$Z = \int d\mathbf{r} \rho_c(\mathbf{r}) \quad (\text{D.4})$$

$$Z = \left(\frac{M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int \exp(-\beta V(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{D.5})$$

と書ける. この場合有効ポテンシャルは

$$V(\mathbf{r}) = \left(\frac{12M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{\mathbf{r}} V(\mathbf{r} + \tilde{\mathbf{r}}) \exp(-6\tilde{\mathbf{r}}^2 M/\beta\hbar^2) \quad (\text{D.6})$$

となり，セントロイド座標 $\mathbf{r}$ 近傍で原子間ポテンシャル V をガウス型分布の重みで平均したものであることが知られている．ガウス型分布は量子系の粒子の空間的な広がりを表している．この式にみるようにセントロイド変数は古典系の粒子と同じような役割を果たしている．したがって，セントロイド変数を座標変数にとれば，分配関数でみる限り $V(\mathbf{r})$ を半古典系の運動方程式として捉えることができる．

D.3 経路積分セントロイド分子動力学法

D.3.1 経路積分セントロイド分子動力学法の内容

経路積分セントロイド分子動力学法 (PICMD 法)^(2, 3) の根幹部分を 3 次元の N 個の粒子系に対して量子系における粒子を離散化した表現で述べる．PICMD 法^(4, 5) 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

$$M_I \ddot{\mathbf{r}}_I(t) = \langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C \quad I = 1, \dots, N \quad (\text{D.7})$$

にしたがって記述される．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 (D.7) の右辺は，セントロイドにかかる力 $\mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1^C, \dots, \mathbf{r}_N^C)$ のカノニカルアンサンブル下における配置平均の形となっている．つまり，

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C = \frac{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^C) \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1^C, \dots, \mathbf{r}_N^C) \exp[-\beta V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]}{\int \dots \int \prod_{i=1}^N \prod_{j=1}^P d\mathbf{r}_i^{(j)} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^C) \exp[-\beta V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})]} \quad (\text{D.8})$$

である．ここで， $\mathbf{r}_i^{(j)}$ 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．

$$\mathbf{r}_i^C = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \mathbf{r}_i^{(j)} \quad (\text{D.9})$$

$\mathbf{F}_I$ 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 V による力，すなわち各ビーズに作用する V による力の総和であり，次式で記述される．

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1^C, \dots, \mathbf{r}_N^C) = \sum_{j=1}^P \mathbf{f}_I^{(j)} = -\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\})}{\partial \mathbf{r}_i^{(j)}} \quad (\text{D.10})$$

また，式 (D.8) 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．

$$V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^P \left[\frac{1}{2} k_i (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^{(j+1)})^2 + \frac{1}{P} V(\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}) \right] \quad (\text{D.11})$$

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。

PICMD 法の枠組みにおいて、式 (D.7) を数値的に解くことにより、粒子のセントロイドの実時間軌跡が計算されることになる。しかし、式 (D.7) の計算には大きな問題がある。それは右辺の力がカノニカルアンサンブル下における配置平均の形になっていることである。すなわち、セントロイドの位置は時間と共に変化するが、右辺はその座標の関数の形をしているため、セントロイドに対する MD の各時刻において右辺の多重積分を一々評価しなければならない。しかし、この多重積分の計算は膨大な時間を要する。PICMD シミュレーションの計算技法に関しては、いかにしてこの困難を克服するかという点が大きな要素を占める。Cao ら⁽⁴⁾は論文中で、以下の3つの技法の可能性を提案している。それらはすなわち、(1) セントロイド力を直接数値計算する brute force 法 (力づく法)、(2) セントロイド力を有効調和近似する方法、(3) セントロイド力に対して擬ポテンシャルを適用する方法である。本研究では (1) の brute force 法の一つである基準振動セントロイド分子動力学法 (NMCMD 法) を用いる。

D.3.2 基準振動セントロイド分子動力学法

Cao および Voth の基準振動セントロイド分子動力学法 (NMCMD 法)^(4, 6)について述べる。まず、ビーズの座標 $\{\mathbf{r}_i^{(j)}\}$ を、ビーズ間のポテンシャルの項が対角化されるような基準座標 $\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}$ に変換する。すると、以下に示すようにセントロイドの座標が分離し、セントロイドの運動方程式 (D.7) の右辺の力 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C$ は、陽的にセントロイドの自由度で表現されることになる。このような基準座標変換⁽⁷⁾は、

$$\mathbf{q}_i^{(n)} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{j=1}^P U_{nj} \mathbf{r}_i^{(j)} \quad n = 1, \dots, P \quad (\text{D.12})$$

$$\mathbf{r}_i^{(j)} = \sqrt{P} \sum_{n=1}^P U_{jn} \mathbf{q}_i^{(n)} \quad j = 1, \dots, P \quad (\text{D.13})$$

のようなユニタリー変換により行うことができる。ここで

$$U_{jn} = \frac{1}{\sqrt{P}} \left(\cos \frac{2\pi jn}{P} - \sin \frac{2\pi jn}{P} \right) \quad (\text{D.14})$$

である。ユニタリー行列 U は式 (D.11) のビーズをつなぐバネのポテンシャル項を対角化する。固有値は n 番目の基準角振動数 $\omega_i^{(n)}$ の二乗で、

$$\omega_i^{(n)2} = 2k_i \left(1 - \cos \frac{2\pi n}{P} \right), n = 1, 2, \dots, P \quad (\text{D.15})$$

で表せる．ここで P 番目のモードは $\omega_i^{(P)} = 0$ となることから，セントロイドの自由度は $\mathbf{r}_i^C = \mathbf{q}_i^{(P)}$ となる．よって，式 (D.8) はこの基準座標変換によって，

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \mathbf{F}_I(\mathbf{q}_1^{(P)}, \dots, \mathbf{q}_N^{(P)}) \exp[-\beta V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{q}_i^{(P)}) \exp[-\beta V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\})]} \quad (\text{D.16})$$

のように変換される．ここで，ユニタリー変換のヤコビアンが 1 であるということを用いた．すると， P 番目の基準座標について積分され，

$$\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C = \frac{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-\beta V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]}{\int \cdots \int \prod_{i=1}^N \prod_{n=1}^{P-1} d\mathbf{q}_i^{(n)} \exp[-\beta V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)]} \quad (\text{D.17})$$

となる．ここで， V はセントロイドのある配置 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ と $3N(P-1)$ 個の基準座標の関数

$$V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \quad (\text{D.18})$$

に帰着する．力の平均 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C$ は，セントロイドの配置 $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ に対する有効ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i'^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} V(\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] \quad (\text{D.19})$$

を持つ力学系に対して，温度 T で正準 Monte Carlo 計算か定温分子動力学計算の平均として求めることができる．しかしながら，前述したように式 (D.7) の運動方程式の軌跡を計算するには，この配置平均をセントロイドの配置の時間発展 $(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$ に応じて各時間ごとに繰り返さなければならない．これには膨大な計算時間が必要なため，Cao らは $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) \rangle_C$ をさらに簡便に評価できるよう，以下の方法を提案した．すなわち，(1) まず， $3N(P-1)$ 個の基準座標の仮想質量 $m_i'^{(n)}$ を十分小さくとることによって，基準座標を非常に高速に動かし，基準座標の配置が効率的にサンプリングされるようにする．(2) 基準座標毎に別々の Nosé-Hoover 型の熱浴つまり massive Nosé-Hoover chain (MNHC) を接続することによって，式 (D.16) 中の正準分布 $\exp(-\beta V)$ を短時間で効率的に発生させられるようにする．(3) セントロイドは，平均力 $\langle \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_C$ ではなく，

瞬間的な力 $\mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$ にしたがって運動すると仮定する. すなわち, 式 (D.16) を書き換えて,

$$M_I \ddot{\mathbf{r}}_I(t) = \mathbf{F}_I(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)) \quad (\text{D.20})$$

とみなす. この概念は平均力を瞬間力で近似するという点で Car-Parrinello シミュレーションに似ている. NMCMD 法によるシミュレーションは, この (1)~(3) の方法に基づいた運動方程式を, 適切な積分法で数値的に解くことによって実現される.

D.3.3 NMCMD 法のミクロカノニカル運動方程式

NMCMD シミュレーションのための衣川ら⁽⁶⁾により考案されたミクロカノニカル運動方程式を具体的に示す. 枠組みは前節の (1)~(3) の手法に基づいている. (3) より I 番目のセントロイドのミクロカノニカル運動方程式は,

$$M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = \mathbf{F}_I(\text{centroid}) \quad (\text{D.21})$$

のように書ける. 右辺は瞬間力である. 次に (2) より, $3N(P-1)$ 個の Massive Nosé-Hoover chain(MNHC) を $3N(P-1)$ 個の基準座標 $\mathbf{q}_I^{(n)} = (q_{I1}^{(n)}, q_{I2}^{(n)}, q_{I3}^{(n)})$ に結合する. 各 chain の長さを M とし, I 番目の粒子の基準座標の σ 成分に結合した chain の ν 番目の変数を, $\chi_{I\nu\sigma}^{(n)} (\nu = 1, \dots, M; \sigma = 1, 2, 3)$ と定義する. 1 自由度に 1 個の Nosé-Hoover chain 型熱浴を接続することにより, 基準座標に関する正準分布が生成されていることが期待される. このとき, 基準座標の運動方程式は, 基準座標ベクトルの 3 成分について,

$$m_I'^{(n)} \ddot{q}_{I\sigma}^{(n)} = -m_I^{(n)} \omega_I^{(n)2} q_{I\sigma}^{(n)} + g_{I\sigma}^{(n)} - m_I'^{(n)} \dot{q}_{I\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)}, \quad n = 1, 2, \dots, P-1; \sigma = 1, 2, 3 \quad (\text{D.22})$$

と書ける. 右辺第 2 項 $\mathbf{g}_I^{(n)} = (g_{I1}^{(n)}, g_{I2}^{(n)}, g_{I3}^{(n)}) = -(1/P)(\partial V / \partial \mathbf{q}_I^{(n)})$ は I 番目の粒子の n 番目の基準座標に作用する粒子間相互作用からの力である. 式 (D.22) の右辺第 3 項は, 基準座標と熱浴とのカップリングを表し, 基準座標はその速度に比例した正または負の抵抗力を受ける. なお, $\chi_{I1\sigma}^{(n)}$ は熱浴 chain 内の第一番目の熱浴の自由度, すなわち基準座標に直接結合した Nosé-Hoover 熱浴である. 一方接続した MNHC の運動方程式は, $n = 1, \dots, P-1$ および $\sigma = 1, 2, 3$ に対して,

$$\begin{aligned} \Omega_{I1} \ddot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)} &= m_I'^{(n)} \dot{q}_{I\sigma}^2 - k_B T - \Omega_{I1} \dot{\chi}_{I1\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I2\sigma}^{(n)} \\ \Omega_{I\nu} \ddot{\chi}_{I\nu\sigma}^{(n)} &= \Omega_{I(\nu-1)} \dot{\chi}_{I(\nu-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T - \Omega_{I\nu} \dot{\chi}_{I\nu\sigma}^{(n)} \dot{\chi}_{I(\nu+1)\sigma}^{(n)} \\ \Omega_{IM} \ddot{\chi}_{IM\sigma}^{(n)} &= \Omega_{I(M-1)} \dot{\chi}_{I(M-1)\sigma}^{(n)2} - k_B T \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

である．式 (D.23) は合計 $3NM(P-1)$ 個の運動方程式の組である．ミクロカノニカル NMCMD シミュレーションを行うためには，式 (D.21)，式 (D.22)，式 (D.23) の連立常微分方程式の組を多重時間スケール積分法を用いて数値的に解けばよい．時間平均をとると，この動力学は基準座標の組 $\{\mathbf{q}_i^{(n)}\}$ に対して正準分布 $\exp(-\beta V)$ を生成する．

NMCMD の保存量は，熱浴からの寄与とセントロイドからの寄与も含めて，全系に対して

$$\mathcal{H}_{\text{NMCMD}} = \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^P \left[\frac{\mathbf{p}_i^{(n)2}}{2m_i'^{(n)}} + \frac{1}{2} m_i^{(n)} \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} + \frac{1}{P} V(\{\mathbf{q}^{(n)}\}) \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\sigma=1}^3 \left[\frac{1}{2} \Omega_{i\nu} \dot{\chi}_{i\nu\sigma}^{(n)2} + k_B T \chi_{i\nu\sigma}^{(n)} \right] \quad (\text{D.24})$$

で与えられる．粒子間ポテンシャル V は基準座標系の非調和項となっており，モード間のカップリングに対応している．

つぎに，仮想質量 $m_i'^{(n)} (n=1, \dots, P)$ について言及する． $m'^{(n)}$ は，

$$m_I'^{(n)} = \mu_I m_I^{(n)} \omega_I^{(n)2} \quad n=1, \dots, P-1 \quad (\text{D.25})$$

のようにとる．このように仮想質量を選択すると式 (D.22) は，右辺第 2, 3 項の力がなければ，

$$\mu_I \ddot{\mathbf{q}}_I^{(n)} = -\mathbf{q}_I^{(n)} \quad (\text{D.26})$$

となり， $3N(P-1)$ 個の基準座標が単一周期，

$$T_I^{(\text{eff})} = 2\pi \sqrt{\mu_I} \quad (\text{D.27})$$

で振動するようになる．このように質量をとることで前述 (1) のように遅い基準振動の周期を短くできる．このとき， $T_I^{(\text{eff})}$ がセントロイドの運動の周期よりも十分短くなるように μ_I の値を選択するべきである．以上より，十分短い時間 $\Delta\tau$ の間で， $3N(P-1)$ 個の基準座標は式 (D.22) にしたがって急速に動き，その運動は式 (D.21) に従って動くセントロイドに比べて十分速い．したがって，自由度の時間スケールの違いから， $\Delta\tau$ の範囲では $3N(P-1)$ 個の基準座標系の有効ハミルトニアン $\mathcal{H}'$ についての式 (D.19) が成り立つと考えてよい．

セントロイドの温度を一定に保つ時はセントロイドに熱浴を付け加えればよい．このとき，衣川ら⁽⁶⁾は熱浴に Nosé-Hoover chain 型の熱浴⁽⁸⁾を接続させているが，本研究では Nosé-Hoover 型の熱浴⁽⁸⁾を接続することにする．セントロイドの運動方程式は

$$M_I \ddot{\mathbf{r}}_I = \mathbf{F}_I - M_I \dot{\mathbf{r}}_I \dot{\xi}_I \quad (\text{D.28})$$

のように改変される．さらにこれには Nosé 熱浴が結合しており，その運動方程式は，

$$Q_1 \ddot{\xi}_1 = \sum_{i=1}^N M_I \dot{r}_i^2 - 3Nk_B T \quad (\text{D.29})$$

のように与えられる．その結果定温 NMCMD を行うには， $3N(P-1)$ 個の基準座標の式 (D.22)，MNHC に式 (D.23)，セントロイドの式 (D.28)，セントロイドに結合した Nosé-Hoover の式 (D.29) を連立して解けばよいことになる．この運動方程式に対する保存量は

$$\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_{\text{NMCMD}} + 3Nk_B T \xi_1 + \frac{1}{2} Q_1 \dot{\xi}_1^2 \quad (\text{D.30})$$

である．

D.3.4 REversible REference System Propagator Algorithm

定温 NMCMD 法に対する数値積分のアルゴリズムについて述べる．式 (D.22)，式 (D.23)，式 (D.28)，式 (D.29) の連立微分方程式の数値積分は，基準座標に関する式 (D.22)，式 (D.23) の時間スケールがセントロイドに関する式 (D.28)，式 (D.29) の時間スケールよりはるかに短いため，REversible REference System Propagator Algorithm (RESPA) ⁽⁹⁾ を使って行う．

全系に対するリウビル演算子は次のように書ける．

$$iL = iL_1 + iL_2 + iL_3 + iL_{\text{MNHC}} \quad (\text{D.31})$$

ここで，

$$\begin{aligned} iL_1 &= iL_1^{(NM)} = \sum_{n=1}^P iL_1^{(n)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N -(m_i^{(n)}/m_i'^{(n)}) \omega_i^{(n)2} \mathbf{q}_i^{(n)2} \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i^{(n)}} \\ iL_2 &= iL_2^{(NM)} + iL_2^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{q}}_i^{(n)} \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \end{aligned} \quad (\text{D.32})$$

$$iL_3 = iL_{\text{ext}} + iL_{\text{NH}}$$

である．上付き文字の (NM) と (C) はそれぞれ， $3N(P-1)$ 個の基準座標と $3N$ 個のセントロイドの座標に作用する演算子を意味する． iL_1 は参照力 (reference force) の時間発展として扱い， iL_1 と iL_{ext} (NMHC に作用する演算子) は短い時間刻み δt で積分する． iL_2 は $3NP$ 個の速度の時間発展である．また， iL_3 は，参照力以外の力であり， Δt で積分する． iL_3 のうち， iL_{ext} は粒子間相互作用による力 (external force) の演算子であり，

$$iL_{\text{ext}} = iL_{\text{ext}}^{(NM)} + iL_{\text{ext}}^{(C)} = \sum_{n=1}^{P-1} \sum_{i=1}^N (\mathbf{f}_i^{(n)}/m_i'^{(n)}) \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{q}}_i^{(n)}} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i/M_i) \cdot \nabla_{\dot{\mathbf{r}}_i} \quad (\text{D.33})$$

である。 iL_{NH} はセントロイドに接続した Nosé-Hoover 熱浴に作用する演算子である。

iL_1 を短時間 δt で積分するような XI-RESPA アルゴリズムに基づけば、全体の時間発展演算子は

$$\begin{aligned}
e^{iL\Delta t} = & [\exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2) \exp(iL_3\Delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \\
& \times \exp(iL_2\delta t) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2)] \\
& \times [\exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \\
& \times \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2)]^{N_{\text{RESPA}}-2} \\
& \times [\exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2) \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \\
& \times \exp(iL_1\delta t/2) \exp(iL_3\Delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}\delta t/2)] \quad (\text{D.34})
\end{aligned}$$

と書ける。式 (D.31), 式 (D.32), 式 (D.33) を式 (D.34) に代入すると, $n = 1, \dots, P-1$ の時間発展演算子は,

$$\begin{aligned}
e^{iL^{(NM)}\Delta t} = & [\exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_{\text{ext}}^{(NM)}\Delta t/2) \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \\
& \times \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2)] \\
& \times [\exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \\
& \times \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2)]^{N_{\text{RESPA}}-2} \\
& \times [\exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_2^{(NM)}\delta t) \\
& \times \exp(iL_1^{(NM)}\delta t/2) \exp(iL_{\text{ext}}^{(NM)}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{MNHC}}^{(NM)}\delta t/2)] \quad (\text{D.35})
\end{aligned}$$

となり, セントロイドの時間発展演算子は,

$$\begin{aligned}
e^{iL^{(C)}\Delta t} = & [\exp(iL_{\text{NH}}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{ext}}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_2^{(C)}\Delta t) \\
& \times \exp(iL_{\text{ext}}^{(C)}\Delta t/2) \exp(iL_{\text{NH}}^{(C)}\Delta t/2)] \quad (\text{D.36})
\end{aligned}$$

となる。式 (D.36) は参照力が 0 のときの古典系の定温 MD に対する積分子である。

参考文献

- (1) J. Cao and G.A. Voth. A new perspective on quantum time correlation functions. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 99, No. 12, pp. 10070–10073, 1993.
- (2) J. Cao and G.A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. I. Equilibrium properties. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 100, No. 7, pp. 5093–5105, 1994.
- (3) J. Cao and G.A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. II. Dynamical properties. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 100, No. 7, pp. 5106–5117, 1994.
- (4) J. Cao and G.A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. IV. Algorithm for centroid density. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 101, No. 5, pp. 6168–6193, 1994.
- (5) J. Cao and G.A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the Feynman path centroid density. III. Phase space formalism and analysis of centroid molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 101, No. 7, pp. 6157–6167, 1994.
- (6) K. Kinugawa, P.B. Moore, and M.L. Klein. Centroid path integral molecular dynamics simulation of lithium para-hydrogen clusters. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 106, No. 5, pp. 1154–1169, 1997.
- (7) J. Cao and G.J. Martyna. Adiabatic path integral molecular dynamics methods. II. Algorithms. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 104, No. 5, pp. 2028–2035, 1996.
- (8) G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé&Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, No. 4, pp. 2635–2643, 1992.

- (9) M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 97, No. 3, pp. 1990–2001, 1992.

謝辞

本研究を遂行するにあたって、また大学4年時からこれまでの5年間にわたり多大な助言や助力、ご指導を下さった尾方成信教授、君塚肇准教授に深く感謝いたします。先生方のおかげで研究に興味を持ち、研究を通して様々なことを学ぶことができました。また、本論文の副査を快く引き受けて下さり、学位論文に対して多くの前向きなコメントをくださった平尾雅彦教授、小林秀敏教授、荻博次准教授にも深く感謝致します。さらには研究員の Yunjiang Wang 氏、Guo-jie Jason Gao 氏には日頃の研究に関する議論に加え、英語に関してアドバイスを頂き深く感謝致します。また譯田真人助教授、現産業技術短期大学の森英喜助教授にも平素より有益な議論させて頂いたことを感謝致します。

マサチューセッツ工科大学の Ju Li 教授には、留学を快く引き受けて下さり、3ヶ月間ではありましたが、留学中に幾度となく議論をしていただき、その時のアドバイスによって本研究が大きく前進致しました。深く感謝申し上げます。留学時に議論やサポートをして下さった Xiaofeng Qian 氏、川合光幹氏、Yu Chieh Lo 氏、Mingda Li 氏にも感謝申し上げます。私にとってこの3カ月間のマサチューセッツ工科大学への留学は非常に有意義なものでした。サポートいただきました尾方成信教授をはじめ、大阪大学の皆様に感謝申し上げます。

また、研究環境にご配慮いただいた花見眞司氏や学生時代を通じて様々にお世話になりました機械科事務室の方々にも感謝致します。そして、共に過ごしてきた尾方研究室の学生の皆様に感謝します。中でも共同で研究を進めた塚本章人氏や松原和輝氏、積極的に議論や質問を私に投げかけ、盲点を指摘して下さった猪原彰大、松田宙樹氏、山本真氏、西野隆博氏、伊東勝道氏、毛利圭佑氏、竹中唯太氏に感謝いたします。

投稿論文及び学会講演のリスト

学術雑誌

1. A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka, J. Li “Adaptive-boost molecular dynamics simulation of carbon diffusion in iron”, *Physical Review B*, Vol. 85, No. 6, pp. 64303-1-6, 2012.
2. A. Ishii, H. Kimizuka, S. Ogata “Multi-replica molecular dynamics modeling”, *Computational Materials Science*, Vol. 54, No. 1, pp. 240-248, 2012.
3. Y. Wang, A. Ishii, S. Ogata “Grain Size Dependence of Creep in Nanocrystalline Copper by Molecular Dynamics”, *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 1, pp. 156-160 2012.
4. Y. Wang, A. Ishii, S. Ogata “Transition of creep mechanism in nanocrystalline metals”, *Physical Review B*, Vol. 84, No. 22, pp. 224102-1-7, 2011.

国際会議

1. ○ A. Ishii, S. Ogata, J. Li, “Carbon diffusion and trapping mechanisms in the edge dislocation core on (110) plane of BCC iron”, *Multiscale Materials Modeling conference 2012* シンガポール 2012年10月 (ポスター発表)
2. ○ A. Ishii, S. Ogata, J. Li, “Molecular dynamics calculation and geometric analysis reveal the carbon diffusion mechanism in BCC iron dislocation core”, *IUMRS International conference. on Electronic Materials 2012* 横浜 2012年9月 (口頭発表)
3. Y. Wang, ○ A. Ishii, S. Ogata “Creep mechanisms and temperature dependent entropic effect in nanocrystal”, *2011 Materials Research Society Fall Meeting*, ボストン 2011年11月 (ポスター発表)
4. ○ A. Ishii, S. Ogata, H. Kimizuka “Adaptive boosting method for accelerated

molecular dynamics”, *International Symposium on Atomistic Modeling for Mechanics and Multiphysics of Materials 4*, 東京 2011 年 7 月 (口頭発表)

国内学会・シンポジウム

1. ○ 石井明男, 尾方成信, 君塚肇, Ju Li, 「Adaptive Boosting 法の開発とそれを用いた鉄中炭素拡散の解析」, 第 1 回日本材料学会マルチスケールモデリングシンポジウム, 大阪大学, 2011 年 5 月 (ポスター発表)
2. ○ 石井明男, 牛田裕己, 君塚肇, 尾方成信, 「マルチレプリカ分子動力学モデリング法とその応用」, 第 22 回日本機械学会計算力学講演会, 金沢, 2009 年 10 月 (口頭発表)
3. ○ 石井明男, 君塚肇, 尾方成信, 「GPU における多目的分子シミュレーションプログラムの開発」, 第 14 回日本計算工学会計算工学講演会, 東京, 2009 年 5 月 (口頭発表)
4. ○ 石井明男, 君塚肇, 尾方成信, 「Graphic Processing Unit(GPU) を用いた分子動力学計算の高速化」, 日本機械学会関西学生会平成 20 年度学生員卒業研究発表講演会, 大阪, 2009 年 3 月 (口頭発表)

受賞

1. 基礎工学研究科賞, 大阪大学 基礎工学研究科, 2011 年 3 月
2. 日本材料学会分子動力学部門 MD 賞, 日本材料学会分子動力学部門, 2011 年 5 月

