分子動力学法による Ni 結晶中の水素拡散挙動とその素過程の解析[†]

政 家 利 彦^{*} 土 井 祐 介^{**} 中 谷 彰 宏^{**}

Analysis of Hydrogen Diffusion Process and Elementary Process in Nickel Crystal by Molecular Dynamics Simulation

by

Toshihiko MASAIE^{*}, Yusuke DOI^{**} and Akihiro NAKATANI^{**}

Hydrogen diffusion process in nickel crystal is examined by using molecular dynamics method. Firstly the diffusion coefficients of hydrogen at several temperature are evaluated. The diffusion coefficients obtained by using mean square displacements agree well with those obtained by the jump diffusion theory. Considering the correlation factors of hydrogen diffusion, the diffusion coefficients obtained by the jump diffusion theory is more close to that obtained by using mean square displacements. Secondly, the elementary process of hydrogen diffusion is discussed. The activation energy of hydrogen diffusion obtained by using mean square displacements and that obtained by nudged elastic band method are different, since the jump of hydrogen atom to next stable site is finished before the nickel atoms construct the stable structure with transition site including hydrogen. Considering the energy landscape between the stable site and transition site including hydrogen, the activation energy obtained by nudged elastic band method is modified to be close to that obtained by mean square displacements.

Key words : Molecular dynamics, Diffusion, Hydrogen, Elementary process, Mean square displacement, Jump diffusion model, Nudged elastic band method

1 緒 言

原子半径の小さい水素は容易に金属結晶材料中に拡散侵入する場合がある。この水素の性質を有効活用した例のひとつが水素吸蔵合金である。ある種の金属・合金は多量の水素を吸蔵し、その吸蔵・放出をコントロールすることにより Ni-水素蓄電池として利用されている¹⁾一方、水素ぜい化など水素が結晶材料の破壊に及ぼす影響は古くから問題となっている。水素ぜい化の原因の一つとして、水素自身も点欠陥である水素と、他の格子欠陥との相互作用による特異な水素拡散挙動が生む水素濃度分布の変化が考えられる。

金属結晶中における水素とその同位体の拡散について、Fukai と Sugimoto らは、実験的にアレニウスプロットを得ている。²⁾Magnin と Bosch, Wolski, Delafosse らによって、水素原子を含む単すべり面の Ni 単結晶において繰り返し負荷を与える実験も行なわれている。³⁾Panczyk と Rudzinski らによって水素原子の Ni 表面の吸着に対する理論と実験の比較もなされている。⁴⁾また、水素ぜい化について多くの数値シミュレーションがなされている。Bongiorno, Colombo, Cargnoni, Trioni らは、SiO₂ 中における水素拡散を分子動力学シミュレーションにより追跡している。そして平均二乗変位からアレニウスプロットを求め、実験値との比較を行なっている。^{5), 6)}Wen と Xu, Omura, Fukuyama, Yokogawa らによって、Ni 結

晶における水素ぜい化について Angelo, Baskes らによる埋め込み原子法 (EAM) ポテンシャル^{7), 8)}を用いた分子動力学シミュレーションによる研究がなされている。⁹⁾一方で、金属結晶中の水素原子について原子レベルから理解するために、第一原理分子動力学シミュレーションも行なわれている。水素原子の吸着エネルギーについて、密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学法により計算されている。Pd, Ni, Pt の表面での値の比較¹⁰⁾また Ni (100) 面と (111) 面上での比較といったことがなされている。¹¹⁾Ni 中の水素原子について熱膨張や四面体構造中心である T サイトを経由した拡散の素過程を考慮し、水素原子の振動数から拡散係数を求め、その温度依存性からアレニウスプロットが得られている。¹²⁾

第一原理計算では、吸着やトラップといった拡散に直接関係する基本過程におけるエネルギー面の構造を厳密に求めることができる。しかし、水素原子の平均二乗変位のように時間発展を伴う動的な効果については、計算コストから考慮することが難しい。

結晶中の水素原子の拡散挙動については、マクロ的なスケールにおいても、ミクロ的なスケールにおいても、非常に多岐に渡る研究がなされている。しかしながら、マクロとミクロの拡散特性のそれぞれの考察はなされている一方で、それらを統一的かつ定量的に取り扱った上で、それらの間を繋ぐ理論を作ることはなされていない。そこ

[†] 原稿受理 平成 19 年 12 月 10 日 Received Dec. 10, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0871

^{**} 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘, Dept. of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Eng., Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0871

で、本研究ではミクロ的な拡散特性とマクロ的な拡散特性を定量的に繋げる理論の枠組に着目する。本稿では、水素原子の平均二乗変位により求められた拡散係数と、跳躍拡散モデル (Jump Diffusion Model) および Nudged Elastic Band 法 (NEB 法) を用いて得られた拡散係数の相違について報告し、Ni-fcc 構造における水素特有の拡散メカニズムについて明らかにすることを目的とする。まず、分子動力学シミュレーションにより Ni 構造中の水素拡散過程を追跡し、そこから水素原子の平均二乗変位を求める。さらにそこから拡散係数を求め、アレニウスプロットを得る。また、跳躍拡散モデルにより同様に拡散係数を求め、両者を比較する。ここで、跳躍拡散理論に相関係数の考えを導入することで、さらに両者の拡散係数を比較する。また、NEB 法により Ni 構造中の水素拡散素過程における最小エネルギー経路を求め、分子動力学シミュレーションの結果と比較する。

2 解析のモデルと解析方法

2・1 水素拡散過程の解析

分子動力学シミュレーションにより Ni 中の水素拡散過程を追跡する。Ni と水素の相互作用は、Angelo と Baskes らによる EAM ポテンシャル^{7), 8)}を用いて解析する。解析対象となる Ni 構造単位セルを Fig. 1 に示す。単位セルの座標軸と結晶学的方位は $x[1\bar{1}0]$, $y[111]$, $z[\bar{1}\bar{1}2]$ とする。実際の計算は、この単位セルについて x , y , z 軸それぞれについて周期境界条件を用いて行なう。単位セルの大きさは 34.85Å , 36.58Å , 34.49Å とする。各原子の初速度は Box-Muller 法にて、設定温度に対応した正規乱数で規定する。設定温度を 1000K , 900K , 800K , 700K , 600K と変えた際の Ni-fcc 構造について十分に 20ps の緩和計算を行なった後、水素原子を配置して拡散過程を追跡する。また、水素原子は非常に軽いいため、挙動を厳密に追跡するためには十分に短い時間ステップ幅を必要とする。予備計算として、時間ステップを 1fs , 0.1fs , 0.01fs とした際の水素の挙動を比較し、計算の速度と精度を実現するために 0.1fs を採用する。

2・2 水素原子の拡散係数

水素原子の平均二乗変位 $\langle R(t)^2 \rangle$ と、拡散係数 D^{msd} はアインシュタインの公式により、 $\langle R(t)^2 \rangle = 6D^{\text{msd}}t$ の関係がある。¹³⁾ 水素原子の平均二乗変位は、以下の式で示される。

Fig. 1 Atomic model of single crystalline Ni.

$$\langle R(t)^2 \rangle = \sum_{i=0}^{N_s-1} [r(t + i\Delta t) - r(\Delta t)]^2 \quad (1)$$

ここで、 N_s はサンプル数を、 Δt はサンプル間の時間間隔を意味する。 N_s が大きいほど統計精度は高く、 Δt が大きいほどサンプルは互いに独立となる。しかし、サンプル数は計算して得られるデータ数を上限としているため、平均二乗変位を求める際には、全ステップ数との兼ね合いで決める。¹³⁾ また、水素原子の拡散は熱活性化過程であることから、 $D^{\text{msd}} = D_0 \exp(-E_a/kT)$ の関係がある。¹⁾ k はボルツマン定数、 T は温度を示している。次式に従い、活性化エネルギー E_a をアレニウスプロット ($\ln D^{\text{msd}}$ と $1/T$ の関係) の傾きから求める。

$$E_a = -k \frac{\partial \ln D^{\text{msd}}}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

また、跳躍拡散モデル¹⁴⁾により同様に拡散係数を求める。跳躍拡散モデルでは、拡散のサイト間での移動が独立な過程であるとし、その1つの格子点における滞在時間に比べ、ジャンプに要する時間が充分に短いとした上で、その粒子の存在確率から拡散係数を求める考え方である。fcc 構造における格子間原子は、母材原子の八面体構造中心である O サイト間をジャンプし、拡散することが知られている。その過程は、熱活性化過程であり O サイト間ジャンプの頻度 ν は $\nu = \nu_0 \exp(-E_a/kT)$ の形であらわすことができる。頻度を求めるためにジャンプ回数をカウントする際には、水素原子のトラップされている O サイトから隣接 O サイトへのベクトルの射影ベクトルを考える。この隣接 O サイトは fcc 構造において 12 個あるので、その正負の符号を考慮して 6 方向について考える。6 方向の結晶学的方位は $[1\bar{1}0]$, $[110]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$ となっている。いずれかのサイトへジャンプする頻度を ν とした時に拡散係数 D^{freq} はジャンプ先のサイト数 Z とジャンプ距離 s を用いて $D^{\text{freq}} = Zs^2\nu/6$ という関係がある。¹⁴⁾ ここでジャンプ距離 s は O サイト間距離であり、Ni の格子定数 $a_0 = 3.52\text{Å}$ を用いて $s = a_0/\sqrt{2}$ となる。ジャンプをカウントした全隣接サイトについての合計をサイト数 12 で割り D^{freq} を求め、平均二乗変位により求めた拡散係数 D^{msd} と比較する。

2・3 拡散の相関係数

平均二乗変位は、時間 t での水素原子の変位量の二乗を求める。跳躍拡散理論では、1つ1つの O サイト間ジャンプベクトルが独立して完全にランダムなジャンプを行なっていると仮定する。この2つを比較するため、頻度により計算された拡散係数に、各ジャンプ間の相関を示す相関係数¹⁵⁾を導入することで、連続したジャンプを数値的に評価する。以下に、相関係数について述べる。ある原子が、サイト間ジャンプ $\mathbf{r}_i$ で n 回のジャンプを繰り返した後は、

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (3)$$

が得られる。平均二乗変位は以下のように表すことができる。

$$\langle R_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \rangle + 2 \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \right\rangle \quad (4)$$

ここで、サイト間ジャンプの長さは全て等しく s である。よって以下の式を得る。

$$\langle R_n^2 \rangle = ns^2 + 2s^2 \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{i,j} \right\rangle \quad (5)$$

$\theta_{i,j}$ は、 i 番目と j 番目のジャンプベクトルのなす角である。この式はさらに以下のように書くことができる。

$$\langle R_n^2 \rangle = ns^2 \left\{ 1 + \frac{2}{n} \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{i,j} \right\rangle \right\} \quad (6)$$

この $\{\}$ で示される項を拡散における相関係数と呼ぶ。

$$f = \left\{ 1 + \frac{2}{n} \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \cos \theta_{i,j} \right\rangle \right\} \quad (7)$$

この相関係数 f は、すべてのジャンプベクトルが独立して完全にランダムであるならば 1 の値をとる。この式は以下のように置き換えることができる。

$$f = 1 + 2 \{ \langle \cos \theta_1 \rangle + \langle \cos \theta_2 \rangle + \dots \} \quad (8)$$

ここで、 $\langle \cos \theta_j \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle \cos \theta_{i,i+j} \rangle$ である。

ジャンプベクトルは結晶構造から

$$\langle \cos \theta_j \rangle = \langle \{ \cos \theta_1 \}^j \rangle \quad (9)$$

を得ることができる。したがって f は

$$f = 1 + 2 \langle \cos \theta_1 \rangle + 2 \langle \{ \cos \theta_1 \}^2 \rangle + 2 \langle \{ \cos \theta_1 \}^3 \rangle + \dots \quad (10)$$

で示される級数の総和として与えられる。これは、以下のように変形できる。

$$f = \frac{1 + \langle \cos \theta_1 \rangle}{1 - \langle \cos \theta_1 \rangle} \quad (11)$$

ここで、分子動力学シミュレーション結果から求められる N_{jump} 回の各水素原子ジャンプベクトルに対して、

$$\langle \cos \theta_1 \rangle = \frac{1}{N_{\text{jump}} - 1} \sum_{k=1}^{N_{\text{jump}}-1} \cos \theta_k \quad (12)$$

として相関係数を求める。 θ_k は、連続したジャンプ間のなす角度である。

2・4 NEB 法による拡散素過程の解析

分子動力学シミュレーションで得られた軌道から水素原子の拡散経路を検討するために、ここでは、対応する拡散経路に対して NEB 法¹⁶⁾を用いて活性化エネルギーを求める。まず共役こう配法により、水素原子が O サイトあるいは T サイトの局所安定配置に存在する場合の構造を計算する。次に現在用いているポテンシャルでの活性化エネルギーを正確に求めるために NEB 法を用いて、水素ジャンプの最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path) を求める。水素原子、およびその周囲に存在する Ni 原子について NEB 法を用いて、水素原子拡散素過程の最小エネルギー経路を求める。

加えて、O サイト間のエネルギー障壁の最大値のみから評価される拡散係数 D_{latt} を用いてジャンプ中に存在する T サイトを考慮した以下の式で示される拡散係数 D_{eff} ^{12), 17)}を求める。

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{latt}} / \left\{ 1 + \left(\frac{N_T}{N_L} e^{-E_b/kT} \right) \right\} \quad (13)$$

N_T/N_L は格子中の O サイトに対する隣接 T サイトの割合を示しており 2 となる。 E_b は遷移サイトと T サイト間のエネルギー差である。遷移サイトは拡散の素過程における鞍点であり、O サイト T サイト間にある最もエネルギーの高い位置をあわらす。このような考え方は、O サイト間を拡散ジャンプ中に T サイトを経由することを考慮することから、Diffusion with-Trapping と呼ばれている。

3 解析結果と考察

3・1 水素原子の拡散係数

温度を 1000K, 900K, 800K, 700K, 600K と変化した際の水素原子の平均二乗変位を求め、その傾きから各温度における水素原子の拡散係数 D^{msd} を計算、および、水素原子のジャンプ回数をカウントし、それを用いて拡散係数を求め、得られた拡散係数を Table 1 の 2 列目と 3 列目に示し、プロットしたものを Fig. 2 に示す。また、アレニウスプロットには比較のために実験値²⁾も示す。平均二乗変位、頻度のカウンターの二つの異なる手法により得られた拡散係数の値は、非常に良い一致を示していることがわかる。傾きから活性化エネルギー E_a^{msd}

Table 1 Diffusion coefficient of hydrogen in Ni at each temprature obtained by mean squaredisplacement, jump diffusion theory and considering the correlation factors. The unit of diffusion coefficient is [$10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$].

T[K]	D^{msd}	D^{freq}	fD^{freq}
600	2.833	3.227	2.617
700	7.683	6.453	10.95
800	15.62	12.97	13.89
900	32.03	20.29	23.52
1000	51.38	44.09	64.33

Fig. 2 Arrhenius plot of hydrogen diffusion coefficient in Ni at each temprature obtained by mean square displacement and jump diffusion theory.

Table 2 Correlation factors of hydrogen diffusion process at each temperature.

600K	700K	800K	900K	1000K
0.811	1.250	1.071	1.159	1.252

Fig. 3 (a) Displace along each direction and (b) schemastic draw during the jump of hydrogen.

を求めると $6.10 \times 10^{-20} \text{J}$ となり、実験値²⁾ $6.73 \times 10^{-20} \text{J}$ に近い値を示す。また、Fig. 2 の拡散係数軸切片から $D_0 = 0.3 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ の値を得る事ができる。実験値²⁾ $6.9 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ と同じオーダーの値であるとわかる。

3・2 拡散の相関係数

各温度についての拡散の相関係数を Table 2 に示す。この相関係数を考慮した跳躍拡散理論による拡散係数を Table 1 の 4 列目に示す。800K より高温の場合では、拡散の相関係数は高温であるほど大きくなる。水素原子の O サイト間ジャンプが完全に独立であるならば相関係数は 1 になる。一方で、高温における分子動力学シミュレーションでの特徴的な水素原子の挙動として、O サイトにトラップされている時間の短い、連続的なサイト間ジャンプが多く見られる。2つのジャンプベクトルのなす角 θ_k に対して、同じ方向のジャンプどうしである場合は θ_k は鋭角となり、 $\cos\theta_k$ は大きくなる。逆の方向どうしである場合は θ_k は鈍角となり、 $\cos\theta_k$ は小さくなる。以上のことと式 (11) より、高温であるほど大きくなる相関係数は、連続して同じ方向へ行くジャンプの存在によるものと考えられる。また、相関係数を考慮することで、800K と 900K の拡散係数は平均二乗変位により求めた拡散係数に近づいたことがわかる。一方、700K の相関係数は 800K の相関係数よりも高い値を示し、600K は 1 よりも小さい値を示している。これらは低温ではジャンプ頻度が小さく、サンプル数が少ないためと考えられる。

3・3 NEB 法による拡散素過程の解析

水素原子の拡散素過程について検討する。まず、設定温度 1000K における分子動力学シミュレーションの解析結果 13 から 14ps の、拡散中の水素原子拡散中の 1 ジャンプにおける挙動について Fig. 3 に示す。水素原子の変位について Fig. 3 (a) に示す。Fig. 3 (b) に、13.4 ~ 13.6ps の水素原子と Ni 原子の軌跡を 3 次元プロットして示す。X [110], Y [110], Z [001] 方向の変位を示している。水

素原子は O サイト、つまり Ni 原子八面体構造の中心位置である Ni-fcc 構造におけるトラップサイトに振動している。そして、破線で示す 13.4 ~ 13.6ps で、X 方向に大きく変位しており、ここで水素原子は次の O サイトへとジャンプしていることがわかる。13.6ps 以降は、次の O サイトにて再び振動する挙動を示し、トラップされていることがわかる。以上のように、分子動力学シミュレーションにより Ni-fcc 格子中における水素の拡散において、O サイト T サイト O サイトという経路が素過程となることがわかる。

続いて Fig. 4 に NEB 法により求めた最小エネルギー経路を示す。O サイトに水素原子を配置した場合の共役こう配法による最近接の Ni 原子の変位は 0.07Å である。ここでは、Ni 原子については共役こう配法で求めた完全結晶から変位 0.01Å 以上の原子を扱う。1つのイメージについて 86 個の Ni 原子と、1つの水素原子について NEB 法を用いて、水素原子拡散素過程の最小エネルギー経路を求める。縦軸には、NEB 法での各イメージにおける系全体のエネルギーと、Ni-fcc 構造の系全体のエネルギー

Fig. 4 Minimum energy path obtained by nudged elastic band method between Osite and Osite.

ギーの差を示している。横軸には、水素原子の各イメージの位置に対応した x 座標を示している。活性化エネルギー $E_a^{\text{neb}} = 8.40 \times 10^{-20} \text{J}$ であることがわかる。O サイト T サイト間のエネルギー差は $7.79 \times 10^{-20} \text{J}$ である。つまり遷移サイトにおいても、T サイトにおいても O サイトからのエネルギーの差は、平均二乗変位から拡散係数をアレニウスプロットすることで得られた活性化エネルギー $E_a^{\text{neb}} = 6.10 \times 10^{-20} \text{J}$ および、実験値²⁾ $6.73 \times 10^{-20} \text{J}$ よりも大きいことがわかる。これらの活性化エネルギーの差については、以下のように考察している。まず、分子動力学シミュレーション中において、水素原子は 27THz で Ni 格子中を振動している。また、Ni 原子は 6.3THz で振動している。ここで、1 ジャンプ過程を示す Fig. 3 を見ると、1 ジャンプは水素原子の 1 周期に相当する時間で行なわれていることがわかる。振動している Ni 原子間の開いた時に、水素原子は T サイトの方向へジャンプする。Ni 原子の安定構造を形成し、T サイトに水素原子がトラップされる前に、水素原子は次の O サイトへとジャンプし終えろと考えられる。このような挙動から、活性化エネルギーの違いが現れたと考えている。

さらに、平均二乗変位による値と実験値²⁾にあわせて、NEB 法により得られた活性化エネルギーを用いたアレニウスプロットの直線を $D = D_0^{\text{neb}} \exp(-E_a^{\text{neb}}/kT)$ として Fig. 5 に示す。しかし、NEB 法からは D_0^{neb} を求めることができない。600K における平均二乗変位による拡散係数のデータを通して $D_0^{\text{neb}} = 1.07 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}^2$ の値を与えてプロットしている。また、遷移サイトを考慮した Diffusion with-Trapping を導入して求めたアレニウスプロットを Fig. 5 に示す。式 (13) から、 $D = D_0^{\text{trap}} \exp(-E_a^{\text{neb}}/kT) / [1 + (N_T/N_L) e^{-E_b/kT}]$ という式で示している。 D_a^{msd} は D_a^{neb} 同様に、600K における平均二乗変位による拡散係数のデータを通して $D_0^{\text{trap}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}^2$ の値を与えてプロットしている。得られた直線は NEB 法により求められた

直線に比べ傾きが小さくなっており平均二乗変位による値に近づいていることがわかる。

4 結 言

分子動力学シミュレーションにより Ni 中の水素拡散過程を検討した。各温度で、平均二乗変位を用いて評価した拡散係数、および、跳躍拡散理論により評価した拡散係数は、互いに非常に近い値を示していることがわかった。また、アレニウスプロットをとり実験値と比較した場合、同じオーダーの値であるとわかった。跳躍拡散理論に相関係数を考慮することで、平均二乗変位により求めた拡散係数に、さらに近づくことがわかった。

NEB 法により水素原子拡散の最小エネルギー経路を求めた。水素原子平均二乗変位と NEB 法で求めた活性化エネルギーでは、平均二乗変位により得た活性化エネルギーを用いて計算される拡散係数の評価値の方が実験値に近い値を得た。これらの活性化エネルギーの差による拡散係数の評価値の違いは以下のように考えている。NEB 法では、ジャンプ中の最小エネルギー経路の探索を系全体の Ni 原子構造の安定化を含めて行なう。一方、分子動力学シミュレーションにおける水素原子拡散の 1 ジャンプは、振動している Ni 原子間の開いた時にジャンプし、その開いた Ni 原子構造のままジャンプを終える。そのため、水素原子の熱活性化過程で乗り越えるべきエネルギーと、NEB 法で求めた値との間に相違が見られたと考えられる。また、遷移サイトを考慮することで、平均二乗変位での値に近づくことがわかった。

平均二乗変位を求めることで得られた拡散係数と、素過程となる機構を考慮することにより得られた拡散係数に対し、その温度依存性を比較し、Ni-fcc 構造中における水素原子特有の拡散メカニズムについて考察した。これらを用いることにより、将来的に第一原理計算で、正確に断熱ポテンシャル面の形状が求められた際には、より正確にマクロ的な拡散特性を予測することができるようになると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Y. Fukai, K. Tanaka and H. Uchida, "Suiso to kinzoku -jisedai heno zairyougaku-" (1998) Uchida Rokakuho.
- 2) Y. Fukai and H. Sugimoto, "Diffusion of hydrogen in metals", *Advances in Physics*, Vol.34, No.2, pp.263-326 (1985).
- 3) T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski and D. Delafosse, "Cyclic plastic deformation behavior of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content", *Materials Science and Engineering A*, Vol.314, pp.7-11 (2001).
- 4) T. Panczyk and W. Rudzinski, "Kinetics of dissociative hydrogen adsorption on the (100) nickel single crystal face: a statistical rate theory approach", *Applied Surface Science*, Vol.233, pp.141-154 (2004).
- 5) A. Bongiorno, L. Colombo and F. Cargnoni, "Hydrogen diffusion in crystalline SiO₂", *Chemical Physics Letter*, Vol.264, pp.435-440 (1997).
- 6) A. Bongiorno, L. Colombo and M. I. Trioni, "Migration of

Fig. 5 Arrhenius plot of hydrogen diffusion coefficient in Ni crystal obtained by mean square displacement, nudged elastic band method and considering the trapping site.

- atomic hydrogen in crystalline and amorphous SiO₂: a molecular dynamics study”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.216, pp.30-35 (1997).
- 7) J. E. Angelo, N. R. Moody and M. I. Basles, “Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.3, pp.289-307 (1995).
- 8) M. I. Baskes, X. Sha, J. E. Angelo and N. R. Moody, “Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.5, pp.651-652 (1997).
- 9) X. Xu, M. Wen, Z. Hu, S. Fukuyama and K. Yokogawa, “Atomistic process on hydrogen embrittlement of a single crystal of nickel by the embedded atom method”, *Computational Materials Science*, Vol.23, pp.131-138 (2002).
- 10) G. W. Watson, R. Wells, D. J. Willock and G. J. Hutchings, “*ab initio* simulation of the interaction of hydrogen with the {111} surface of platinum, palladium and nickel. A possible explanation for their difference in hydrogenation activity”, *Chemical Communications*, issue 8, pp.705-706 (2000).
- 11) R. Ishiwatari and M. Tachikawa, “Unrestricted density functional study on the adsorption of hydrogen molecule on nickel surface”, *Journal of Molecular Structure*, Vol.735-736, pp.383-387 (2005).
- 12) E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C. B. Geller, R. Najafabadi and G. A. Young, “Temperature-dependent diffusion coefficients from *ab initio* computations : Hydrogen in nickel”, Knolls Atomic Power Laboratory, LM-06K021, 16p (2006) <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/881301-n8bIc4/881301.PDF>.
- 13) A. Ueda, “Computer simulation –macro na kei no nakano genshiundou–” (1990) Asakura Shyoten.
- 14) Y. Fukai, “Kakusan genshyou no buthuri” (1998) Asakura Shyoten.
- 15) Th. Heumann, “Diffusion in Metallen Grundlagen Theorie Vorg” ange in Reinmetallen und Legierungen” (2005) Springer-Verlag Tokyo.
- 16) H. Jonsson, G. Mills and K. W. Jacobsen, “Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions”, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, B. J. Berne, G. Cicotti and D. F. Coker pp.385-404 (1998).
- 17) A. McNabb and P. K. Foster, “A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels”, *Transactions of the Metallurgical Society of American Institute of Mining Engineers*, Vol.227, pp.618-627 (1963).