

動的モンテカルロ法プログラムの開発と拡散への応用

○遠藤 明¹・磯田直征¹・黒川 仁¹・草谷友規¹・三浦隆治¹・久保百司¹・宮本 明^{1,2}

¹ 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

² 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 04)

【緒言】

固体表面上等における原子・分子の拡散の解明は、より制御された半導体材料作製要素技術の確立や工業触媒の耐シンタリング性向上による長寿命化、無機・有機分離膜のさらなる高効率化のために重要な役割を演じると考えられる。当研究室ではこれまでに、高速化量子分子動力学法[1]、非平衡分子動力学法[2]などの新しい計算化学手法の開発に成功し多様な系への応用に展開している。これらの知見をメソ・マクロレベルの現実的な系へと発展させ材料設計へと繋ぐための第一歩として、本研究では大規模系を高速に計算可能な動的モンテカルロ (Kinetic Monte-Carlo; KMC) プログラムの開発を行い、その応用例として金属酸化物担体表面上での金属の拡散現象に関する検討を行った。

【計算方法およびモデル】

当研究室で開発した KMC_DIFF プログラムを用いた。本プログラムでは、固体表面や細孔上の吸着サイトを網目状に繋いだモデル上で対象となる原子・分子を拡散させる。あるサイトから他のサイトへの拡散事象をイベント i とすると、発生させた乱数 $v \in [0, 1]$ が次式

$$p_{i-1} < v \leq p_i$$

を満たす場合にこのイベント i は採択される。ここで、 p_i は次式で求められる (A_j , ΔE_j , R , T はそれぞれ頻度因子、サイト～サイト間拡散の活性化エネルギー、気体定数、温度である) [3]:

$$p_i = \sum_{j=1}^i \frac{k_j}{k_{total}}$$

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{RT}\right)$$

また、 ΔE_j の決定には、周期境界条件下での第一原理計算で算出したポテンシャルエネルギー曲線を Morse 型 2 体ポテンシャル関数にフィッティングすることで得たポテンシャルエネルギー表面から算出する方法を採用した[4]。担持金属触媒表面の例として、Pd₁/MgO(001)表面をモデル化した。MgO(001)表面のモデルとして、図に示すように Mg サイト 2 個、O サイト 2 個、Bridge サイト 8 個、Hollow サイト 4 個からなるユニットを考えた。また 2 次元の周期境界条件を考慮しており、図に示すよう各々のサイトはそれぞれ 8 個の近接サイトを有することになる。

【結果および考察】

シミュレーションの温度を 298.15K、KMC 計算の試行回数を 10^6 回と設定し、図に示す各サイト上に Pd を 1 個配置した 16 通りの初期位置について KMC シミュレーションを行った。図中に破線で囲った 2 箇所の酸素サイトに関して、各サイトに近接する 8 個のサイトへの移動回数の平均値を解析したところ、Pd 原子の MgO 表面上での拡散パスにおいて、O サイトから Hollow サイトへの拡散が支配的であることが明らかとなった。この結果は、周期境界条件下での第一原理計算結果を反映させた力場の下での分子動力学計算により得られた Pd₁/MgO(001)表面における Pd 原子の拡散パス[4]とよく一致していることが確認され、KMC シミュレーションおよび本プログラムの有効性が示された。当日は、Pd 原子拡散の温度依存性、滞在時間の分布や他の系に応用した例も発表する。

【文献】

- [1] M. Elanany et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1518 (2003).
- [2] Y. Kobayashi et al., *Desalination*, **147**, 339 (2002).
- [3] D. Paschek et al., *Langmuir*, **17**, 247 (2001).
- [4] A. Endou et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 4255 (2000).

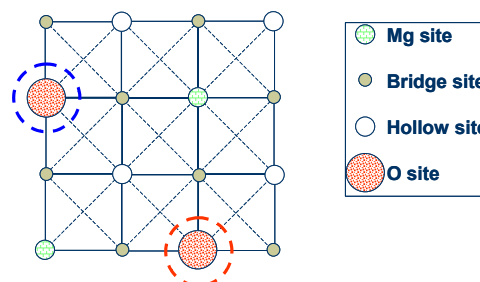


図 MgO(001)表面のモデル図