

# 1P19 温度および圧力に依存する反応表現機能を実装した 古典分子動力学計算プログラムの開発と応用

○三浦隆治<sup>1</sup>、坪井秀行<sup>1</sup>、古山通久<sup>1</sup>、遠藤 明<sup>1</sup>、  
久保百司<sup>1,2</sup>、Carlos A. Del Carpio<sup>1</sup>、宮本 明<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-1302)

<sup>2</sup> 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>3</sup> 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 6-6-10)

## 【緒言】

近年、計算化学が様々な分野へ普及するに伴い、特に表面反応の解析において、より大規模な系での反応過程を含んだシミュレーションが求められている。我々はこれまで、数万原子を超える系を計算可能な古典分子動力学法に、計算中に原子のパラメータを自動的に変更する機能を実装し、反応過程を考慮した大規模計算を実現しているが、今回さらに応用範囲を広げるべく、周辺の温度や圧力によって反応する確率を変動させる機能を実装し、結晶構造の相変化過程などへの適用を試みた。

## 【方法】

本研究で開発した分子動力学計算プログラムは、これまで当研究室で開発してきた NEW-RYUDO プログラムを用いた。これには既に距離に依存した確率に基づいて原子の属性を変更する機能を実装しており、今回新たに温度に依存する式(1)および圧力に依存する式(2)を実装した。ここで、 $S$  は 0.0 から 1.0 までの乱数、 $N$  が確率基準値、 $r$  が現在距離、 $r_{\max}$  が最大反応距離で、 $T$  は現在の系内温度、 $T_0$  は基準温度、 $T_c$  は温度依存度、 $P$  は現在の系内圧力、 $P_0$  は基準圧力、 $P_c$  は圧力依存度である。これらの式を導入することで基準温度および基準圧力の前後で確率を変化させることができる。これらの確率による反応表現機能を検討するため、今回は  $ZrO_2$  の単位結晶を粗視化したモデルを用いて、温度上昇および圧力上下に伴う相変化過程の計算を行った。

$$S < N \left( \frac{r_{\max} - r}{r_{\max}} \right) \left( \tan^{-1} \left( \frac{T - T_0}{T_c} \right) / \pi + 0.5 \right) \quad (1)$$

$$S < N \left( \frac{r_{\max} - r}{r_{\max}} \right) \left( \tan^{-1} \left( \frac{P - P_0}{P_c} \right) / \pi + 0.5 \right) \quad (2)$$

## 【結果と考察】

温度依存の反応表現機能の実施例として、単斜晶クラスターと立方晶クラスターが接したモデルを作成し、高温化に伴い単斜晶が斜方晶に変化する様子をテストした(図1)。計算中は温度 300K から 1300K まで上昇させた。真空中に置かれたクラスターが熱振動により回転しているが、計算は安定して進行し、単斜晶が斜方晶に変化する様子を再現できた。

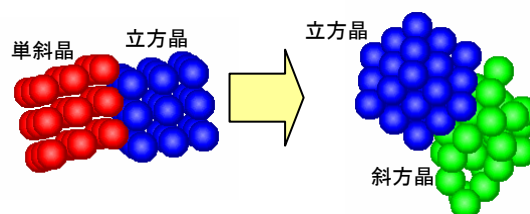


図1 温度依存の計算例

次に、圧力依存の反応表現機能の例として、2種類の結晶構造が圧力1気圧で入れ替わるモデルを検討した。各パラメータは試験用に暫定的に設定し、1気圧以上で粒子Aに、1気圧以下で粒子Bに変化するようにした。まず、粒子Aのみで作成したバルクモデルについて、粒子Bとほぼ同数になるまで圧力1気圧の緩和計算を行った(図2)。次に、セルを圧縮して圧力を徐々に上げる計算(図3a)と、膨張させて圧力を下げる計算(図3b)を行い、それぞれ粒子Aおよび粒子Bにかたよる結果を確認できた。

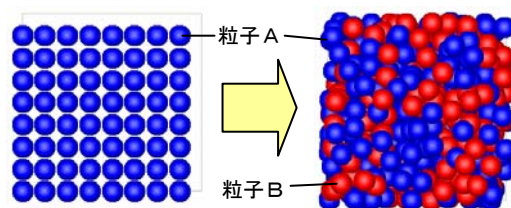


図2 圧力1気圧による緩和計算

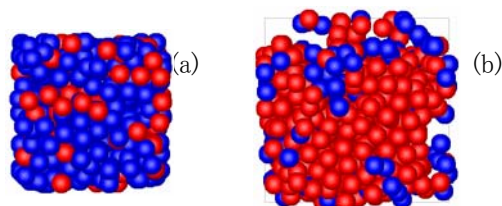


図3 セルの圧縮および膨張による相変化  
(a)圧縮 (b)膨張

以上より、本研究で開発した分子動力学計算プログラムによって、温度および圧力の変化を考慮しつつ反応を含んだ大規模系を計算化学的に検討することが可能になったといえる。