

## 分子動力学法による材料系の構造ダイナミクス

5H-3

大田原 一成 新上 和正  
ATR 環境適応通信研究所

## 1. はじめに

材料系の分子動力学法によるシミュレーションにおいて、構造変化を特徴づける方法の検討と構造変化の主体を解析するため、合金材料について電子状態計算を含む分子動力学計算を行い、その構造ダイナミクスを追跡した。その結果、Basin を軸として構造変化を追跡することで特徴を明瞭に引き出せることを示す。例として、軽くて強い機械的性質を持つアルミ合金組成の 3 元系クラスターについての結果を紹介する。

## 2. 構造ダイナミクス

系のエネルギーは次のハミルトニアンで与えた<sup>1</sup>。

$$H[p_{j\alpha}, q_{j\alpha}] = \frac{1}{2} \sum_{j\alpha}^{N3} \left( \frac{p_{j\alpha}^2}{m_j} + V[q_{j\alpha}] \right) \quad (1)$$

ここで  $m$  は原子の質量,  $q_{j\alpha}$ ,  $p_{j\alpha}(\alpha=x, y, z)$  は  $j$  番目の原子の座標とその共役変数,  $N$  は原子数,  $V[q_{j\alpha}]$  はポテンシャルエネルギーで、核-電子間と核-核間の相互作用からなり、半経験的分子軌道法である MNDO-PM3 法<sup>2</sup> を用いて計算した。構造ダイナミクスは、分子動力学法で生成した。ここで系のダイナミクス状態は相空間上の点として  $\{p_{j\alpha}, q_{j\alpha}\}$  で表される。

アルミ合金の組成であるアルミニウム、マグネシウム、亜鉛原子から構成したクラスターについて、ダイナミクスを行った際のポテンシャルエネルギーの時間変化を図 1(上) に、ダイナミクスの各相点から構造最適化を行い、求めた local minimum のエネルギーを図 1(下) に示す。

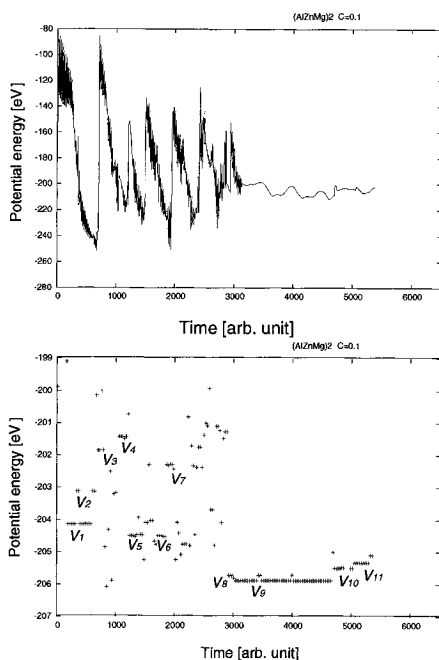


図 1. ポテンシャルエネルギーの時間変化

時間の経過とともにポテンシャルエネルギーは急速に変化し、それに伴って構造が大きく変化する。ここでは (a) 構造変化をどのように特徴づけることができるか、さらに (b) その構造変化はどのように起るのかを明らかにする。

ポテンシャルエネルギー曲面を投影した概念的に図 2 に示す。ここでエネルギー曲面内の頂点間を稜線で結び、それによって (図中の点線) 囲まれた領域を Basin と呼ぶ。そして Basin には 1 つの local minimum (図中の黒点) がある。これは図 1(下) の各相点から求めた local minimum ( $V_i : i = 1, 2, \dots$ ) に対応している。

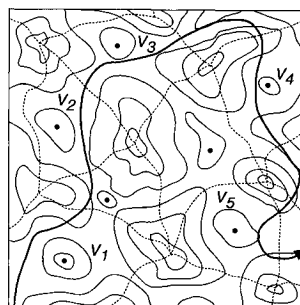


図 2. Basin 構造とシフトマップによる表示

このようにポテンシャルエネルギー曲面は、幾つもの Basin が重なることなしに分れており、また、構造変化は必ず Basin 間の遷移によって起る。従って、Basin を軸としてダイナミクスを追跡することにより、構造変化を特徴づけることが可能になる(ダイナミクスによる軌道を、図2の矢印付き太線で示した)。

### 3. 構造変化の特徴

アルミ合金を構成する原子種からなるクラスターについて、ダイナミクスを行った結果を図3に示す。ここで、 $V_i$  は各相点から求めた local minimum を表す。 $V_1$  から  $V_6$  について、エネルギーが近いように見えるが、全ての構造は異なっていた。特に、 $V_2$  と  $V_3$  間でエネルギー差が大きいことから構造を比較したところ、時間ステップが 20500 以下の場合には、4つの亜鉛原子が平面な構造を保持していたが、時間ステップが 20500 を越えた後では、四面体構造を取っていることが分った。また、種々の初期構造から出発したとしても時間経過が進むにつれ、亜鉛原子がその他の原子種に比べ、クラスターの中心に配置する傾向が見られた。これは亜鉛原子間の相互作用が強いことを示唆するが、各原子種のバルクの物性値である融点の高低からは説明することができない。

Basin 間の遷移によって生じる配置の差を原子種ごとに図5に示す。これから、隣接する Basin 間では、亜鉛原子が最も小さく動き、マグネシウム原子が最も大きく動くことが分る。

これらのことから、4つの亜鉛原子が平面または四面体構造を取りながら中心に配置し、その周囲をアルミニウムとマグネシウム原子が動きながら、配置するように構造変化が起きているものと理解できる。

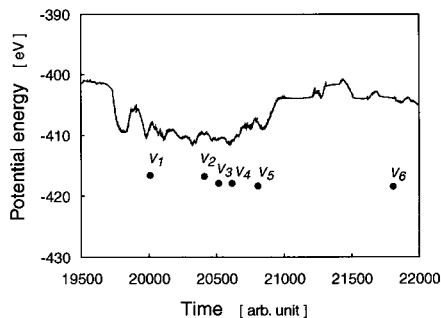


図3. 3元系クラスターのダイナミクス

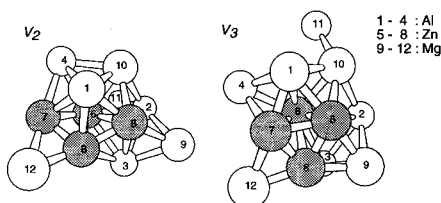


図4. local minimum( $V_2, V_3$ )の原子配置

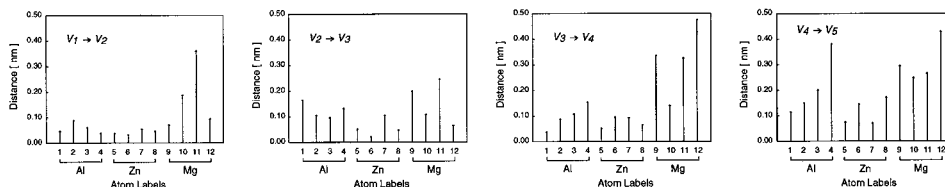


図5. 構造遷移による原子の移動

### 4. まとめ

構造ダイナミクスを Basin を軸に記述し、構造変化を特徴づけることができた。また、例として計算したアルミ合金を構成する原子種からなるクラスターについて、構造変化の特徴を理解できた。しかし今回の例では、構造変化を起こす引き金となる動きを捉えることができなかった。

### 参考文献

- 1) K. Shinjo and T. Sasada, "Hamiltonian Systems with Many Degrees of Freedom: Asymmetric Motion and Intensity of Motion in Phase Space", Phys. Rev. E54, pp.4686-4700 (1996).
- 2) J. J. P. Stewart, "Optimisation of Parameters for Semi-empirical Methods I.", J. Comp. Chem. 10, pp.209-220 (1989).
- 3) K. Ohtawara and K. Shinjo, "Structural dynamics of composite nanomaterials: a molecular dynamical study", ICCE/8 Tenerife (2001).