

相転移経路ネットワークに基づく相転移過程の速度論解析： 二元系Lennard-Jonesクラスター結晶を用いた検討

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³WPI-ICReDD, ⁴JST-ERATO, ⁵NIMS

○近藤 翔哉¹, 名畑 壱志¹, 前田 理^{2, 3, 4, 5}

【序】速度論的安定性は、材料の重要な性質の一つである。その計算化学的な評価には、結晶構造間の相転移経路の網羅的な探索と、それらの活性化障壁の計算が必要である。結晶構造は通常、周期境界条件によりモデル化されるが、単位胞の大きさが十分でない場合、相転移経路上の結晶構造モデルの構造変化は現実に観測される相転移現象と対応しない。周期境界条件下の結晶構造の速度論的安定性を評価する際は、相転移現象の記述に十分な単位胞のサイズが自明ではない点が問題となる。

反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法[1]は周期系にも拡張されており[2]、相転移経路を系統的に探索して相転移経路ネットワークを自動生成する。また、二元系 Lennard-Jones クラスター結晶は、パッキング構造の異なる複数の結晶相を表現でき、単純かつ解析的な数式でポテンシャル面が記述できるモデル系として知られている[3]。本研究では、相転移経路上の構造変化における単位胞のサイズ依存性を調べるため、単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法を用いて、二元系 Lennard-Jones クラスター結晶の相転移経路探索を実施した。

【方法】異種モデル原子 α 、 β を同数含む系において、 α 、 β がそれぞれ凝集し合った分離構造 A と、 α 、 β が均一に混ざり合った混合構造 B を作成した。 $\sigma_{\alpha\alpha} = 3.76$ [Å], $\sigma_{\beta\beta} = 2.80$ [Å], $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})/2 = 3.28$ [Å] の条件の下で、両者の内部エネルギーが一致するように Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ $\epsilon_{\alpha\beta}$ を調整した。単位胞あたりの原子数を 8、16、32、64 と増やして相転移経路探索を行い、結晶相 A、B 間の相転移経路を求めた。

【結果・考察】16原子からなる系の相転移経路ネットワークを Fig. 1 に示す。得られた相転移経路ネットワークは、主に低い活性化障壁からなる多数の経路により構成されていた。このネットワークから抽出された構造 A、B 間を結ぶ速度論的に最も有利な相転移経路のエネルギープロファイルを Fig. 2 に示す。この相転移経路によると、分離構造 A から中間的な混合度をもつ複数の構造を経由し、混合構造 B に転移する。中間体の構造の数はセルのサイズが大きいくほど増加する傾向があった。これは、PES 上における分離構造 A と混合構造 B の間の領域には準安定構造が多数存在しており、それらの構造はユニットセルのサイズを大きくすることで表現できる。本発表では、単位胞あたりの原子数が異なる系における A、B 間の相転移経路の比較を行い、構造変化過程の詳細について報告する。

【参考文献】

[1] S. Maeda and Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **11**, 1538 (2021). [2] M. Takagi *et al.*, *Phys. Rev. B*, **95**, 184110 (2017). [3] K. Shiraiishi *et al.*, *PNAS*, **120**, 14, e2215153120 (2023).

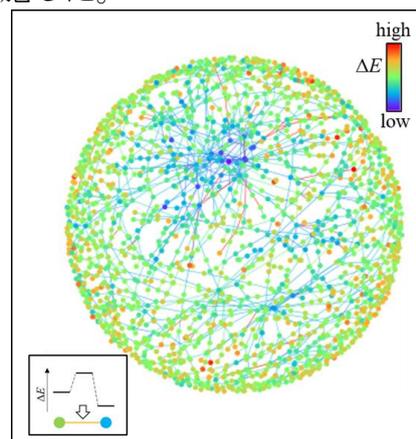


Fig. 1 The phase transition path network of binary Lennard-Jones cluster crystals (16 atoms / unit cell).

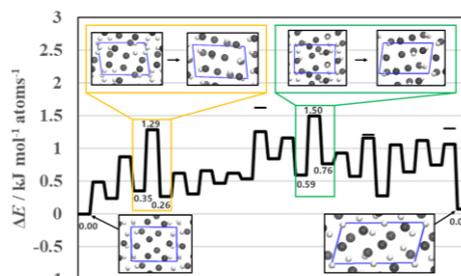


Fig. 2 The obtained phase transition path from the structure A to the structure B (16 atoms / unit cell).