

MedeAは原子・分子レベルのシミュレーション技術を基に様々な材料の物性評価を行うための統合環境です。固体の振動特性を計算するMedeA Phononを用いることで、熱振動に起因する熱力学諸量を計算することができます。本文では、MedeA Phononで算出される自由エネルギーを用いた固体の熱膨張率推算について紹介します。

■ 格子振動と熱膨張率の計算

■ MedeA Phononによる格子振動計算

MedeA Phononは、直接法¹⁾によって固体の振動特性を計算するソフトウェアです。直接法では、格子を構成する原子の座標を3次元方向に微小変化させ、得られた原子上の力の変化量から、格子の固有振動ベクトルおよび振動数を算出します。力の計算にはMedeA VASPを用いますので、第一原理計算の精度で振動特性を予測することができます。

■ 自由エネルギーの温度依存性評価

振動数は格子ベクトルに対して分散しており、逆格子空間で積分することで状態密度 $g(\omega)$ を得ることができます。

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{k,j} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k,j))$$

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{1}{2} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

ここで k は波数ベクトル、 j は固有振動モードを指します。状態密度からヘルムホルツ自由エネルギー $A(T)$ を以下のように得ます。

$$A(T) = \sum_{i,\mu} dk_B T \int_0^\infty g_{i,\mu}(\omega) \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) d\omega$$

ヘルムホルツ自由エネルギー $A(T)$ は温度の関数ですので、有限温度での格子系のエネルギー評価が可能になります。

■ 熱膨張率の推算

熱膨張は熱振動の非調和性に起因しますが、MedeA Phononでの計算は定積条件下で、調和振動近似内で行われます。異なる複数の体積に対し

て調和振動近似の計算を行い、体積依存の物性推算に適用することは一種の擬調和振動子近似に対応し、非調和性のある程度考慮することができると考えられます。

MedeA Phononの計算で熱膨張率を計算するためには、複数の体積下での振動計算を行い、自由エネルギーの温度依存性から各温度における最安定構造を求めます。体積-最安定エネルギープロットの傾きから体積膨張率が計算でき、等方的な格子であれば、その1/3が線膨張率に相当します。

■ 適用事例

■ fcc Ni線膨張率の温度依存性

以下に典型的な系として、fcc Ni について計算した結果を示します。

図1に格子長と温度の関係をプロットしたものを示します。青線が計算値、赤円が実験値です。赤円の実験値は構造データベースICSDに登録されているエントリ情報をMedeA InfoMaticAで検索し、温度情報が掲載されているものを選択し編集しました。

計算値と実験値を比較すると、全温度領域にわたって格子長が過大評価されています。これは密度汎関数法でGGA汎関数を用いた場合の典型的な傾向です。両者の差は概ね0.01Å以内であり、高精度で予測できていることが窺えます。また、その傾きに注目すると、全般にわたり実験値と計算結果でほぼ同程度の傾きを示していることが分かります。線膨張率は格子長変位の温度依存性に比例することから、高精度での予測が期待できます。

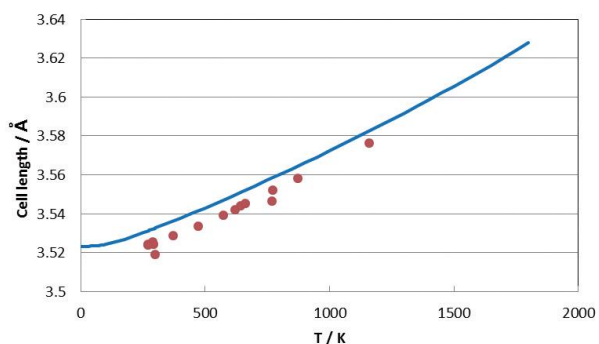


図1 MedeA Phonon計算で得られたfcc Niの格子長の温度変化(青線)および実験値(赤円)

続いてMedeA Phonon計算で得られたfcc Niの線膨張率を表1に示します。広い温度範囲にわたって、実験値に近い値がMedeA Phonon計算によ

って求められることが示されました。

表1 MedeA Phonon計算で得られたfcc Niの線膨張率

線膨張率 $10^{-6} / \text{K}$	
実験値*	計算値
12.5 (0~100 °C)	13.9 (300 K)
16.5 (300~600 °C)	16.6 (750 K)
19.0 (1000 °C)	18.9 (1250 K)

* 実験値は化学工学便覧より抜粋

1) K. Parlinski, Z.Q. Li, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4063.