

MedeAは、第一原理計算や力場計算を基に材料の様々な物性を算出することができます。本稿では、MedeA VASPインターフェースに搭載される生成エネルギー自動計算機能について解説します。

■ MedeA VASPと生成エネルギー自動計算機能

MedeAはVASP計算エンジンとして搭載し、図1に示すインターフェースを備えます。MedeA VASPインターフェースでは各種計算パラメーターの設定、PAWポテンシャルの選択など、様々な設定を行うことができ、MedeA VASPで算出可能な各種物性値もチェックボックスにチェックを入れるだけで簡単に得ることができます。生成エネルギー自動計算機能もその一部となっています。

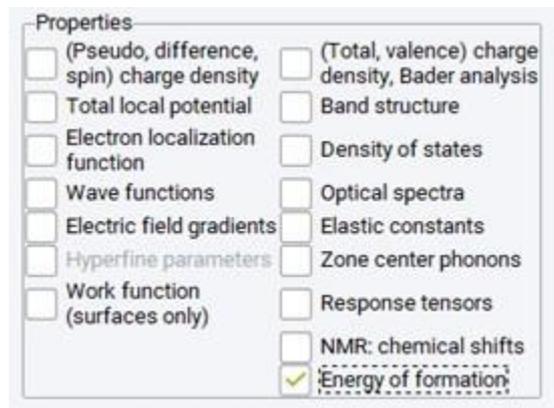


図1. MedeA VASPインターフェース算出物性値設定項目。Charge densityやBand structure等のプロパティは、チェックをいれることで自動計算可能。

生成エネルギー自動計算機能では、Energy of formationにチェックを入れるだけで、計算モデルからその組成を判別し、各構成元素の標準状態での安定な単体の構造のエネルギーを求めます。各構成元素の単体の構造はデータベースとしてMedeA内に格納されており、与えられた計算条件に従って構造最適化を行い、エネルギー値を求めます。各元素について得られたエネルギー値を計算モデルのエネルギー値から差し引くことで生成エネルギーを求めます(式1)。

$$E_{eof} = E_{model} - \sum_i n_i E_i \quad \text{式1}$$

ここで E_{eof} は生成エネルギー、 E_{model} は計算モデルのエネルギー、 E_i は構成元素 i のエネルギー、 n_i は計算モデルに含まれる構成元素 i の個数です。

単体の構造や電子状態が複雑で取り扱いが難しいケースでは、異なる相で計算を行い安定相とのエネルギー差(固定値)を差し引くなどの別操作が行われます。また希土類元素の場合、Ce_2などf電子をあらわに取り扱わないPAWポテンシャルについては、単体の計算を正しく行えないため対象外となっています。

■ 生成エネルギーと標準生成エンタルピーの比較

計算される生成エネルギーは、標準生成エンタルピーと比較されることがあります。最も大きなエネルギー変化は電子状態変化に起因するため比較的良い一致が見られることもありますが、生成熱と比べ、生成エネルギーでは電子のエンタルピー変化や零点振動エネルギーが考慮されていません。

表1にMedeA VASPの機能を用いて計算された生成エネルギーと実験で得られた標準生成エンタルピーの比較を挙げます。各物質で値のオーダーは概ね一致しますが、差が大きいものでは1割ほどの開きがあります。

表1. 計算された生成エネルギーと標準生成エンタルピー(実験値^{1, 2)})の比較。単位はkJ/mol。

	生成エネルギー	標準生成エンタルピー
TiO ₂ (rutile)	-882.1	-944.0
Al ₂ O ₃	-1460.7	-1675.69
CeO ₂	-1007.0	-1088.6

■ 格子振動効果の考慮

さらに、格子振動の効果を検討したエネルギー評価を行うことで、温度の効果を取り入れることができます。MedeAではMedeA Phononモジュールを使うことで零点振動エネルギーに加え、格子振動に起因するエントロピーの値を算出することができます。MedeA Phononの計算法などについては「MedeA Phononによる熱膨張率の計算」を併せてご参照ください。

- 1) Chase, M.W., Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, Monograph 9, 1-1951.
- 2) Konings, R. J. M. et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2014**, 43, 013101.