

2020.04.30 第6回計算ゼミ

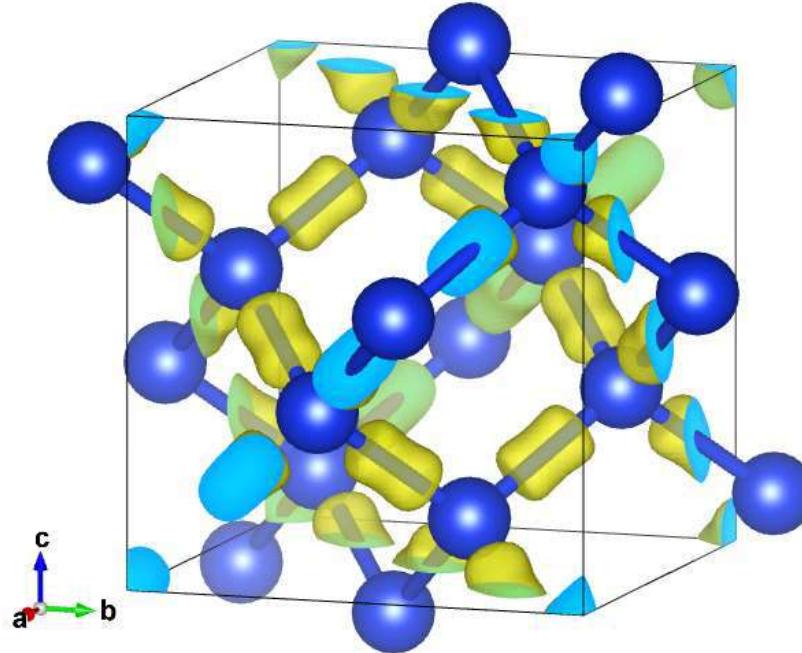
形成エネルギーの計算

九州大学大学院総合理工学府
西堀研究室
二宮翔

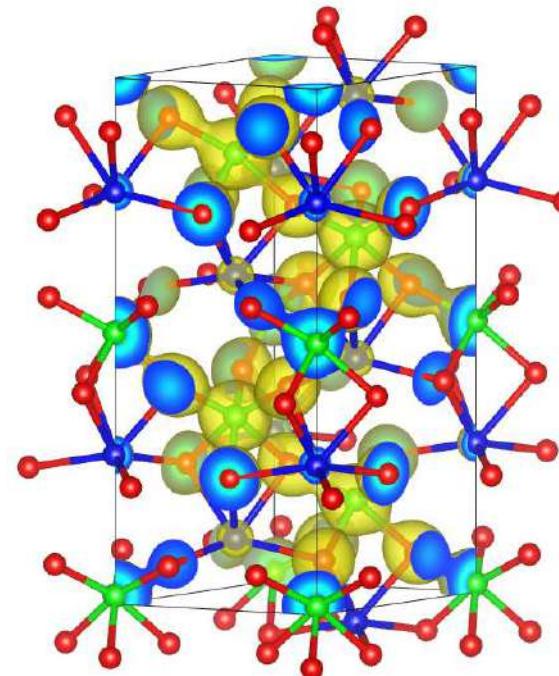


電荷密度のプロット例

Si

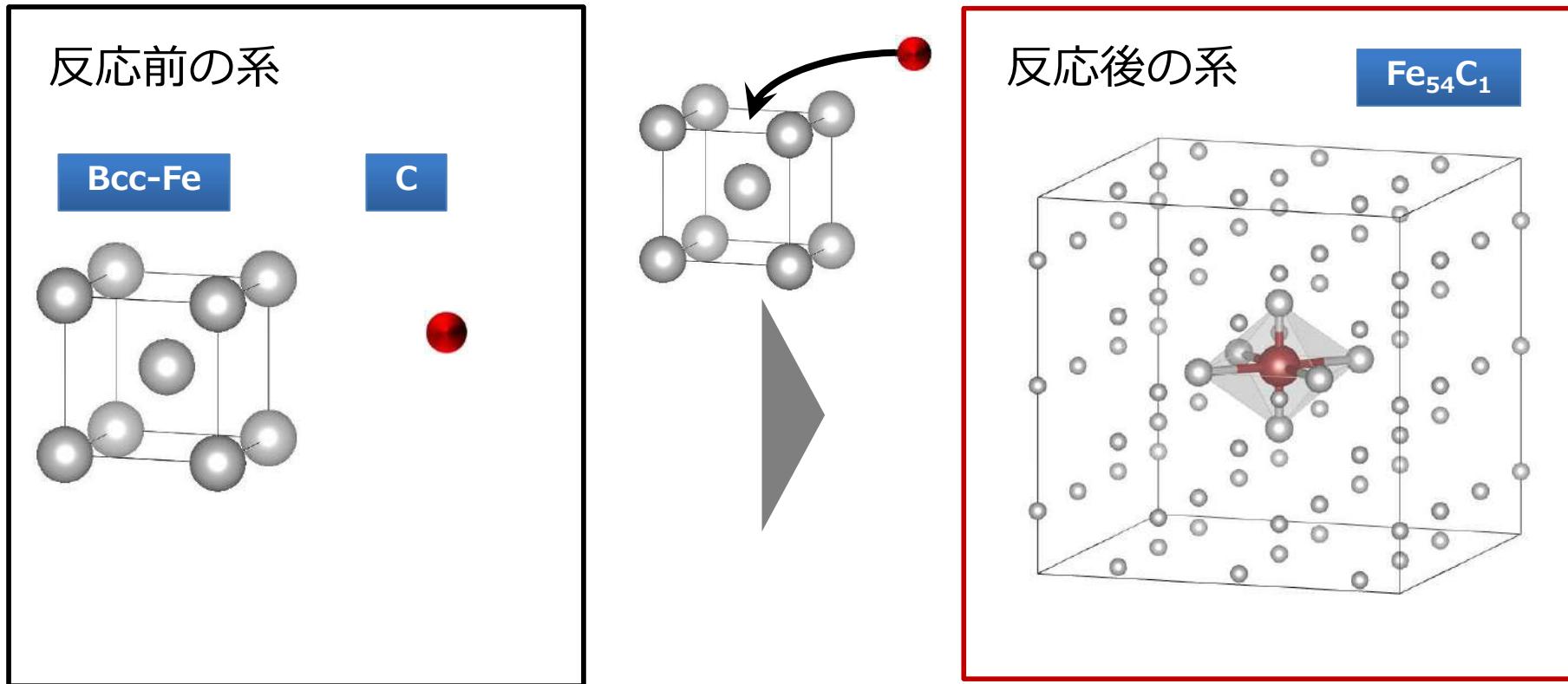


LiNbO₃



Siで共有結合、LiNbO₃でイオン結合している様子がわかる
計算方法はwiki参照、scf計算してればすぐ描ける

形成エネルギーとは



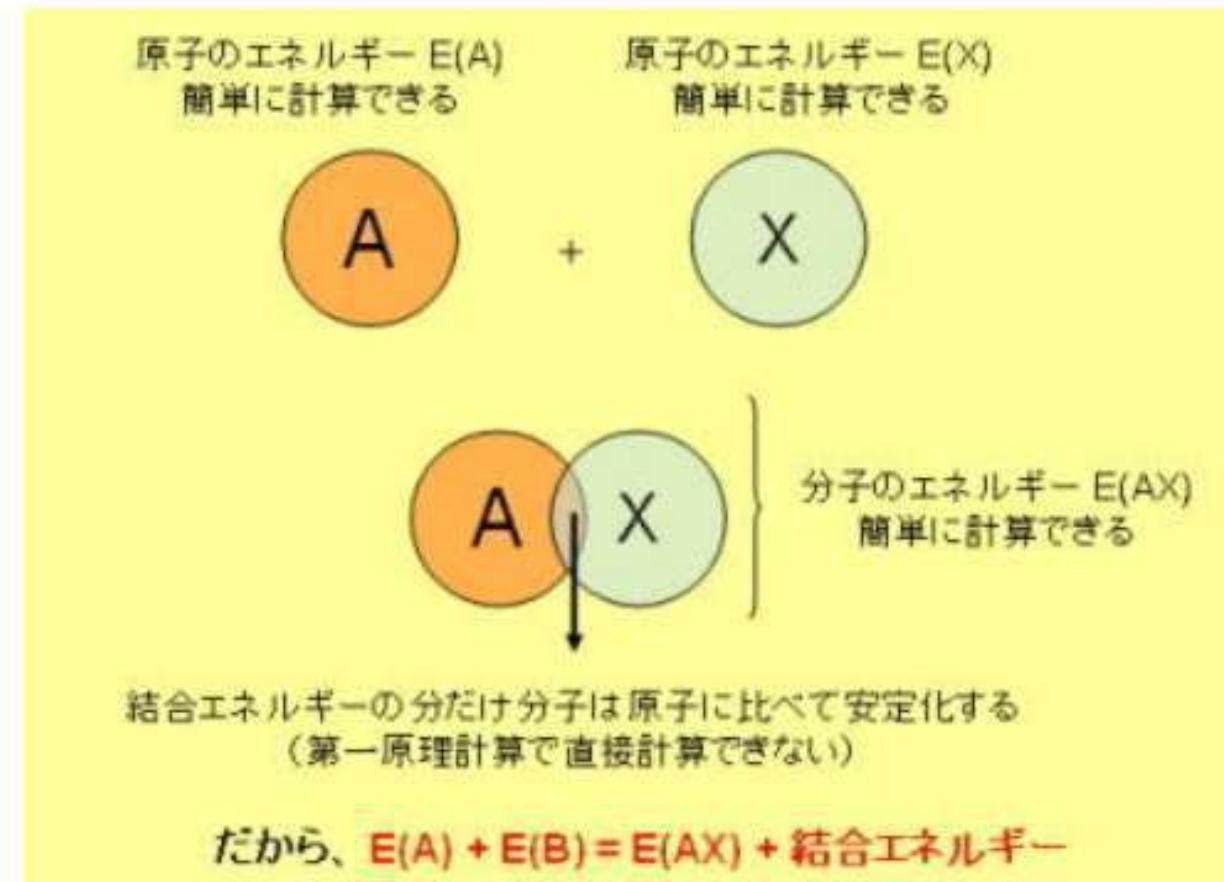
形成エネルギー：反応後の系がどれだけ安定かを定量的に評価

形成エネルギーとは

$$\text{結合エネルギー} = E(AX) - \{ E(A) + E(X) \}$$

となる。注意しなければいけないのは符号で、ただのトータルエネルギーの場合は安定化するほど負の大きな値になるが、結合エネルギーの場合は、結合が強くなるほど正の大きな値になる。

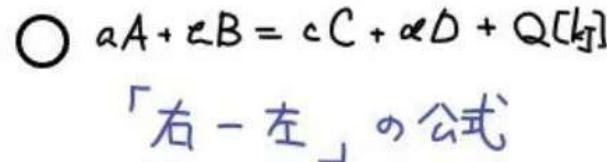
図にすると下みたが感じ・・・。あまり図にする必要も無いかもしれないけれど・・・



基本的には熱化学方程式、ヘスの法則の考え方と一緒に

おもて

熱化学方程式



うら

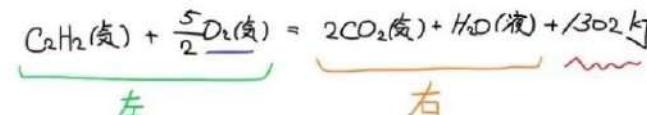
反応熱、 $Q = (右の生成熱の和) - (左の生成熱の和)$

$aA + cB = cC + dD + Q[\text{kJ}]$
 $Q = (cQ'_c + dQ'_d) - (aQ'_A + cQ'_B)$

Q.

二酸化炭素（気体）の生成熱は394 kJ/mol、
 液体の水の生成熱は286 kJ/molである。
 また、アセチレン（気体）の燃焼熱は1302 kJ/mol
 である。アセチレン（気体）の生成熱はいくらか。

アセチレン（気体）の燃焼の熱化学方程式は、



求めるアセチレンの生成熱を $Q'[\text{kJ}]$ とし、
 「右 - 左」の公式を用いる。

$1302 = (2 \times 394 + 286) - (Q' + \frac{5}{2})$

反応熱

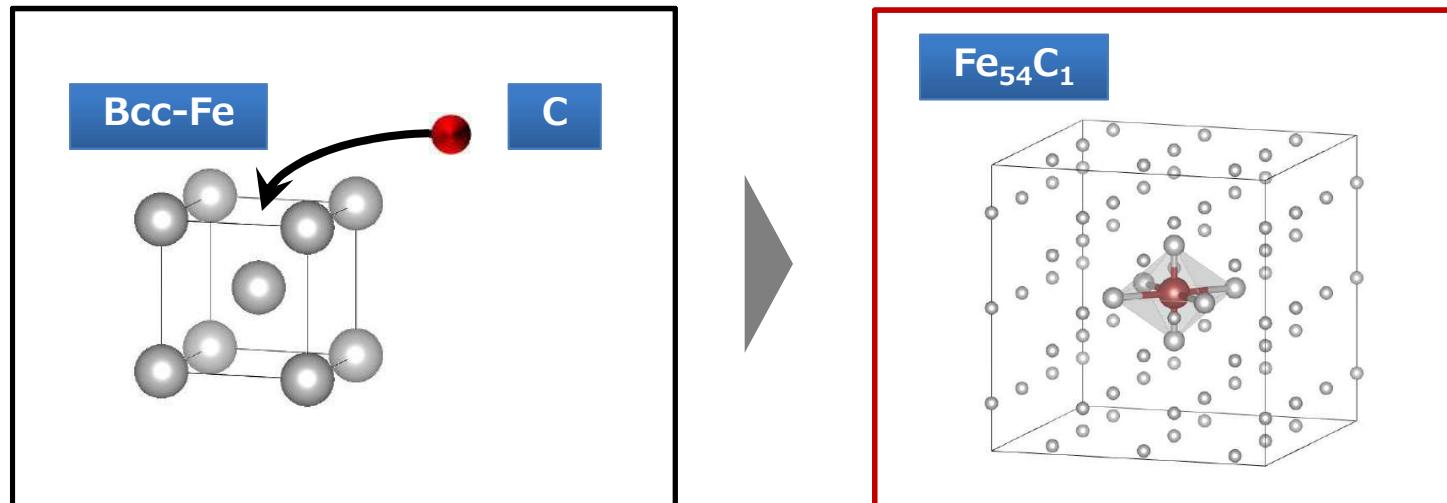
$\therefore Q' = -228 \text{ kJ/mol}$

単体の生成熱は
 0 と考えよ

公式

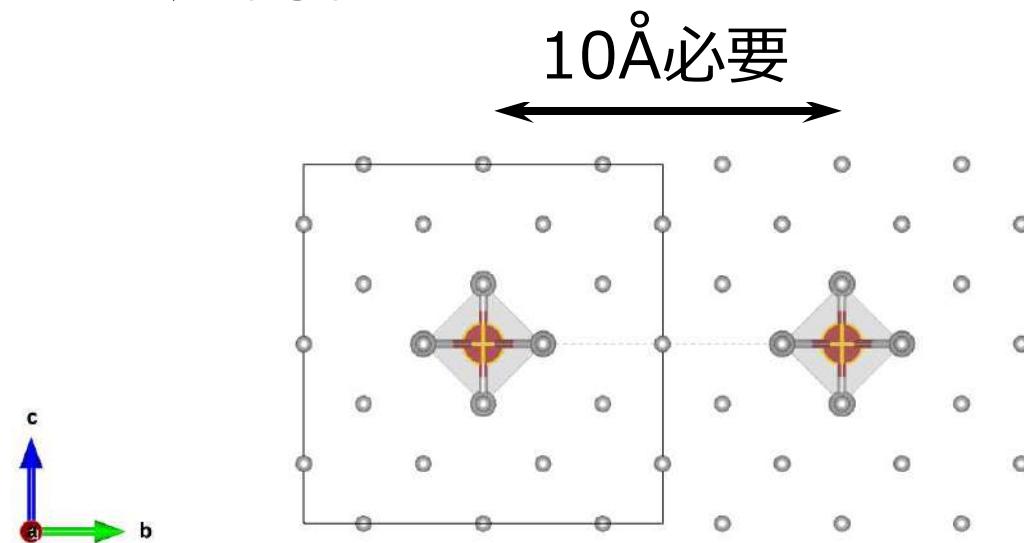
形成エネルギー =
(スーパーセルで欠陥を含んだ全エネルギー)
- (完全結晶の全エネルギー)
+ (Σ(欠陥形成のために結晶に出入りする原子種の数(整数) * 化学ポテンシャル))
+ (点欠陥の持つ有効電荷 * 系のフェルミエネルギー)

具体例 FeとCから Fe_mC_n 組成の(任意の構造の)鉄炭化物を形成するときのエネルギー



$$E_{form} = \frac{E(fFe_mC_n) - \{mE(Fe) + nE(C)\}}{m + n}$$

- 系の前後で、原子数が保存されており、電気的中性の原理も満足していかなければならない
- 点欠陥の計算モデルでは、点欠陥同士が相互作用しないように、点欠陥同士を 10\AA 程度離したスーパーセルを用いる。(ホントは 10\AA で良いかのセルサイズ依存性の検証が必要)
- 元素の単体のエネルギーは室温で最安定な構造のものを計算して、それを原子数で割ったものを用いる(Cならグラファイトとか)
- 酸素欠陥、色中心など、系の電荷が変わらるような点欠陥の計算はややこしいことがある。



➤ 以下の形成エネルギーに関する問題を解くにあたり、どのような計算をすれば良いかの計画を立てよ。化学結合、電子状態についても同時に検討するよう、計画を建てること。

Q.1 BaTiO₃にLaを添加したとする。LaはペロブスカイトのAサイトとBサイトのどちらと置換しやすいかを考えよ。
(片山くん、池田くん、西堀先生)

Q.2 fcc-Pdとfcc-Cu合金から、fcc-CuPdとbcc-CuPdの1:1合金を作成したいとする。これらの合金は安定な構造であろうか？また、fcc-CuPdとbcc-CuPdではどちらの構造が安定であろうか？
(藤野くん、宮野くん)

Q. Bcc-Fe中に固溶した固溶炭素の形成エネルギーおよび固溶炭素の侵入サイトが八面体位置か四面体位置かを予測せよ

- 単体のFeとCはそれぞれbcc-Feとグラファイトから計算を行う。まずはじめにそれぞれの構造でk点と波動関数の収束性を確認した後、構造最適化計算を行う。構造最適化後の構造からエネルギーを求める。系の全エネルギーを原子数で割ることを忘れないように気をつける。
- 固溶炭素の計算はスーパーセルモデルを作成して行う。Bcc-Feの格子定数は2.866Åであるから、 $3 \times 3 \times 3$ のスーパーセルを用い、そこにCを一つ八面体位置or四面体位置に侵入して計算を行う。このとき、組成は $Fe_{54}C_1$ となる。（ $3 \times 3 \times 3$ では固溶炭素同士の距離が10Åに満たないが、VASPでの計算の報告から、 $3 \times 3 \times 3$ でセルサイズの収束性は十分との報告あり） $cutwfc$ の値は上の単体で求めた条件のうち、エネルギーが高い方を採用する。K点に関しては、bcc-Feで求めたk点数の一辺を1/3にしたものを使う。（仮にbcc-Feで $k_x=9$ ならスーパーセルの時 $k_x=3$ ）。条件選定後、構造最適化計算を行う。なお、FeにCが侵入した際は格子が歪bct構造になることが報告されているため、格子も緩和させる。従って、vc-relaxを選択する。構造最適化計算したものの全エネルギーを形成エネルギーの計算に用いる。形成エネルギーの式は下記の通り。

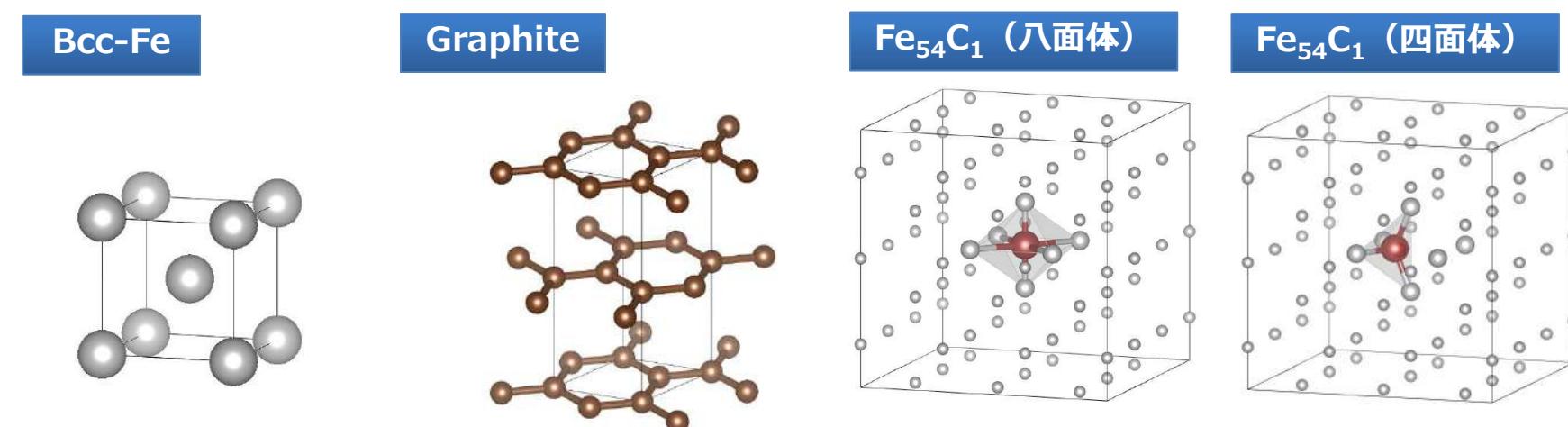
$$E_{form} = \frac{E(fFe_{54}C_1) - \{54E(Fe) + 1E(C)\}}{54 + 1}$$

- 電子状態については、すべてにおいて構造最適化後の構造を使う。Bcc-FeについてはDOSとBand計算を行う。スーパーセルモデルにおいては、バンド計算が意味をなさないため、DOS計算を行う。Bcc-Feでバンド計算を行うのは、DOS同士の比較からバンドの状態が予測できるためである。Cの欠陥準位が加わるだけと考えられるため推測が可能である。

計画の例

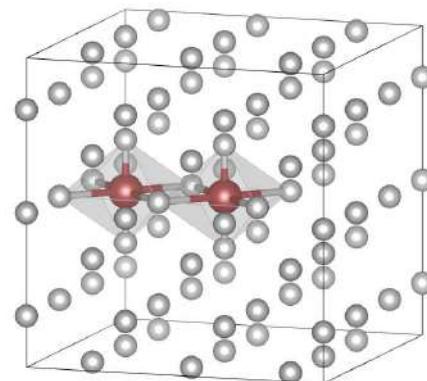
Q. Bcc-Fe中に固溶した固溶炭素の形成エネルギーおよび固溶炭素の侵入サイトが八面体位置か四面体位置かを予測せよ

- 従って、計算する項目は以下のとおりとなる。
- Bcc-Fe : convk, convwfc, vc-relax, dos, band
- Graphite : convk, convwfc, vc-relax
- Fe₅₄C₁(八面体) : vc-relax, dos
- Fe₅₄C₁(四面体) : vc-relax dos

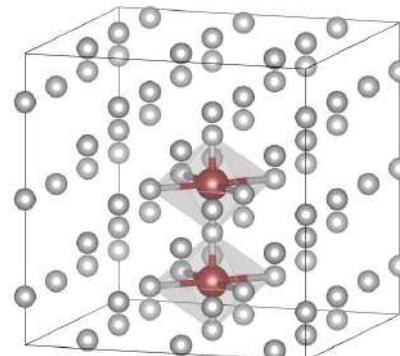


発展) リファレンスの別の定義

Fe54C2中のC同士の配置のエネルギーについて検討したいとき、Cのリファレンスを次のように取ることができます。この方が正確な計算になりえる



VS



Fe₅₄C₁ (八面体)

Fe₅₄

