

第一原理計算による表面エネルギーの評価

2023年9月12日

概要

第一原理計算を用いると、結晶・表面など様々な物質の状態における電子・原子構造を取得することが可能です。取得した情報はそのまま材料開発の指標に使用されたり、実験値が既知の場合は計算の妥当性の検証に使用されます。

第一原理計算において結晶の特定面が真空中に接した表面(スラブ)モデルの計算を行い、その全エネルギーと単結晶(バルク)モデルの全エネルギーとの差を計算することにより、表面エネルギーを求めることができます。表面エネルギーはへき開面の安定性や、ぬれ、付着を議論する際に参照される指標となっており、結晶表面の性質を表す基本的な物理量となっています。

本書では、Winmostarで各種金属の表面エネルギーを評価した例を示します。

計算条件

Al, Pd, Pt, Auそれぞれについてバルクモデルと(111)面の表面モデルを作成しました(図1)。結晶の格子定数は文献[1]の値としています。また、バルクモデルから作成した表面モデルは厚さ5原子層、真空層厚さ16 Åとしました。本書の計算にはQuantum ESPRESSO 7.1を使用しました。汎関数にはLDA(PZ)とPBEを使用し、ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを使用しました。波動関数および電荷密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ50 Ry、450 Ryとしました。k点の計算にはMonkhorst-Packの方法を利用し、k点の密度(Spacingパラメータ)は0.28 Å⁻¹としました。スミアリングにはMarzari-Vanderbilt法を使用し、broadeningのパラメータは0.02 Ryとしました。

計算結果

図2に、各物質における表面エネルギーについて、実験値と、LDAとPBEを用いたときの計算値との比較を示します。なお、本書のPBEでの計算値は先行研究[1]におけるPBEでの計算値を0.1 eV/atom以内で再現しました。

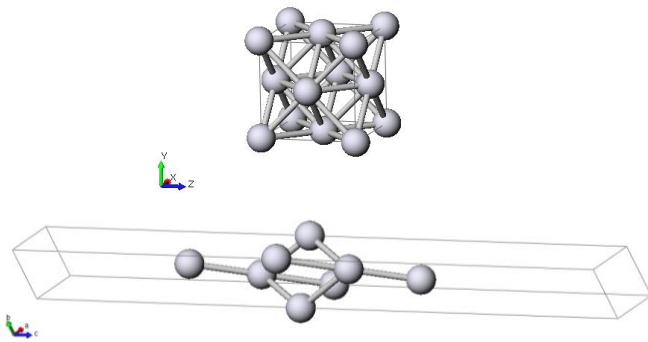


図1 計算に用いたPtバルクモデル(上)と表面モデル(下)

図2より、本書の計算と実験値との間では、ある程度相関があることが分かります。また、本書の計算と実験値とのずれはLDAで最大0.5 J/m²、PBEで最大1.0 J/m²程度となっており、今回の検証の範囲ではLDAの方が実験値に近いことがわかりました。

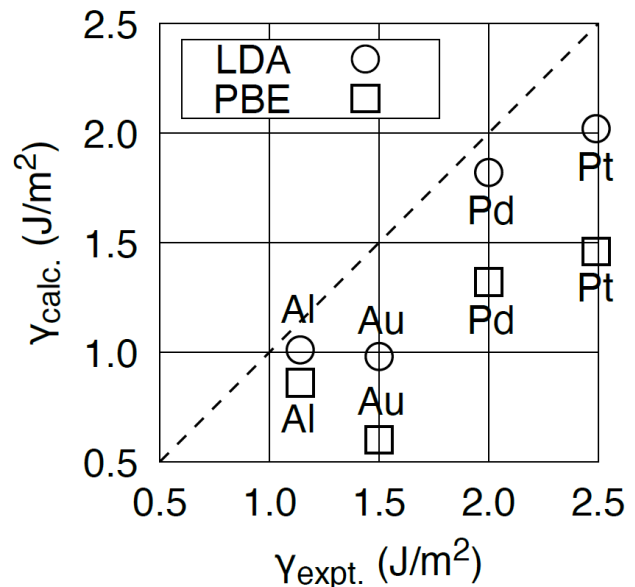


図2 実験値と計算値の比較

Winmostarを用いたバルクおよび表面モデルのエネルギー算出手順については無料のチュートリアル資料において細かく紹介されており、初心者の方でも実施できるようになっています。

通常、様々な物質に対するモデルの作成や物性値の算出作業は煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いるとマウス操作のみで手軽に実行でき、作業を大幅に効率化できます。Winmostar V11以降では、各種処理の高速化、オプション設定の拡充、さらなる自動化を予定しています。

Winmostarバージョン: 11.5.3

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO

引用: [1] Phys. Rev. B 80, 235407 (2009).