

第一原理計算による仕事関数の評価

2023年8月17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金属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、フェルミエネルギー(E_F)と真空中におけるポテンシャルエネルギーの準位を算出することで仕事関数を評価することができます。仕事関数は物質から1つの電子を取り出すに必要なエネルギーであり、金属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で各種金属の仕事関数を評価した例を示します。

計算条件

Al, Pd, Pt, Auそれぞれについて厚さ5原子層、真空層厚さ16 Å、(100)面の表面モデルを作成しました(図1)。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0.31 Å⁻¹としました。スメアリングにはMarzari-Vanderbilt法を使用し、broadeningのパラメータは0.02 Ryとしました。結晶の格子定数は文献[1]の値として作成した表面モデルについてSCF計算を実行しました。

計算結果

図2に、Ptについて算出した表面垂直方向のポテンシャルエネルギー分布 $V(z)$ (青線)と E_F (赤線)を示します。 E_F は位置に依存しませんが、図2において仕事関数を分かりやすく示すために $V(z)$ の高さにプロットされています。図2より、表面モデルが作り出すポテンシャルエネルギーにより、表面モデル付近(図2中央付近)の $V(z)$ が真空領域(図2両端付近)よりも低くなっている様子が分かります。仕事関数の計算値は表面モデルから最も離れた位置の $V(z)$ と E_F の差としました。

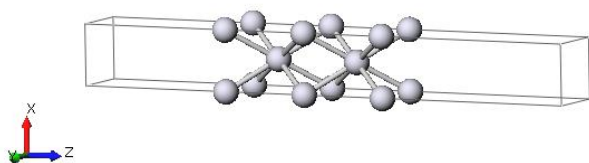


図1 計算に用いた(100)面のPt表面モデル

図3に、各物質における仕事関数の実験値 $\Phi_{\text{expt.}}$ [1]、LDAおよびPBEでの計算値 Φ_{calc} を示します。図3より、実験値と計算値の間である程度相関がみられ、本書の計算では実験値と計算値(LDA)の差は大きくても0.3 eV程度に収まっていることが分かります。また、本書の計算値は先行研究[1]における計算結果を0.1 eV以内で再現しました。本書の計算値には汎関数に対する依存性が見られ、異なる汎関数で検証することの重要性も示されました。

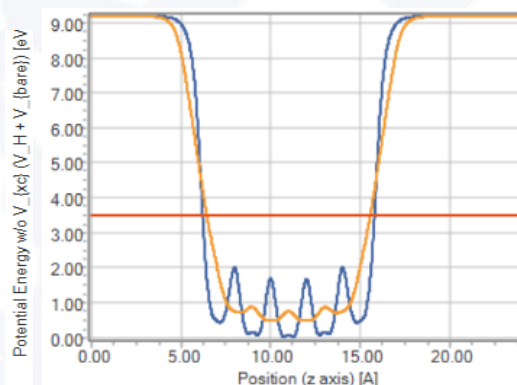


図2 Ptスラブモデルのポテンシャルエネルギー分布

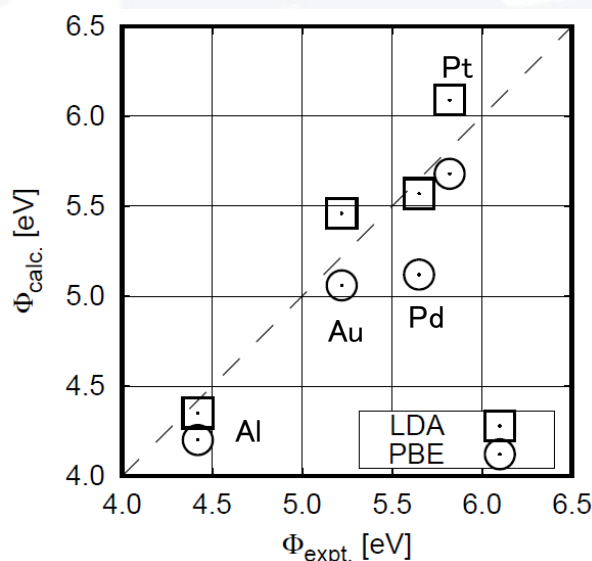


図3 実験値と計算値の比較

Winmostarを用いた仕事関数の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: 11.5.2

対応ソルバ: Quantum ESPRESSO

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