

第一原理熱力学によるナノ機能元素の理論計算

田中 功^{1), 1)}, 世古 敦人^{***} 弓 削 是 貴²⁾小山 幸典²⁾ 大場 史康²⁾ 松 永 克 志^{3), 2)}

* 京都大学大学院工学研究科 1)教授 2)助教 3)准教授(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

** 財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所 1)主管研究員 2)客員研究員

*** 京都大学次世代開拓研究ユニット; 助教

First Principles Thermodynamics Calculations of Atomic Scale Modifications; Isao Tanaka^{*,**}, Atsuto Seko^{***}, Koretaka Yuge^{*}, Yukinori Koyama^{*}, Fumiyasu Oba^{*}, Katsuyuki Matsunaga^{*} (*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. **Japan Fine Ceramics Center, Nagoya. ***Pioneering Research Unit for Next Generation, Kyoto University, Kyoto)**Keywords:** first principles calculations, cluster expansion, Monte Carlo simulation, alloy structure, phase diagram, ceramics, semiconductor, zinc oxide, tin oxide, Pt-alloy catalyst

2009年1月13日受理

1. はじめに

近年計算機と計算技術が飛躍的に進歩したことにより、100原子を越える単位格子についての高精度の第一原理計算を多数に並行して行うことが可能になってきた。その結果、材料の有限温度での構造や物性を第一原理計算の精度を損ねることなく予測することが可能となった。温度の効果を取り入れる第1ステップは、格子振動(フォノン)の計算である。純物質結晶の比熱や自由エネルギーの温度依存性はフォノンによるものが主成分である。すでに幾つかの物質について擬調和近似のもとで第一原理計算によりこれらの熱力学的物性値が評価され、実験と良い一致を示すことが報告されている。

2元系以上の固溶体では、溶質原子の配置効果を取り入れることが必須である。温度効果の第2ステップとして、網羅的な第一原理計算結果に、クラスター展開法などの統計処理を施すことで、この合金構造を取り入れることが挙げられる。第一原理計算とクラスター展開法とを連携させるというアイデアは1980年代に提案されている⁽¹⁾⁽²⁾が、その適用範囲はFCC, BCCなど単純構造の合金に限定されていた。最近になって非稠密構造や欠陥構造、表面・界面、多元系などに適用範囲を広げることが可能になり、実用的に興味ある材料系についての状態図を議論することが視野に入ってきた。従来からの熱力学計算は実験結果から演繹されたものである。鉄鋼材料のようにデータベースが充実している場合には、信頼に足る熱力学計算が可能であるが、新奇物質や表面・界面におけるナノ機能元素のように未知な系にこの手法は適用できない。その壁を打破するのが、第一原理計算によって得られた情報に基づいた熱力学計算である。これを本稿では第一原理熱力学計算と呼ぶことにする。

2. クラスター展開法

いくら計算機が進歩しても、合金配列を網羅的に第一原理計算することは容易ではない。FCCなど高対称の母格子で合金のモデル構造の単位格子(スーパーセル)を小さいものに限定すれば、すべての配列を第一原理計算することが不可能ではない。たとえば、 $A_{0.25}B_{0.75}$ 組成のFCC固溶体の場合、単位格子を $2 \times 2 \times 2$ 倍した32原子から構成されるスーパーセルで可能な合金配列は、6573とおりと見積られる。しかし対称性が低下すると、その種類は最大で ${}_{32}C_8 \approx 1 \times 10^7$ とおりにまで増大し、もはや網羅的な計算は不可能となる。そこですべての合金配列を網羅的に計算するのではなく、幾つかのサンプル構造について第一原理計算を行い、その結果を、それぞれのサンプル構造に含まれる原子のペアや三角形、四面体といった「クラスター」の数に従って解析するというのが、クラスター展開法である。

クラスター展開法では、2元系の場合、全エネルギー E を、式(1)のように展開する。

$$E = V_0 + \sum_i V_i \sigma_i + \sum_{i,j} V_{ij} \sigma_i \sigma_j + \sum_{i,j,k} V_{ijk} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + \dots = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} \rangle \quad (1)$$

ここで σ_i は各格子点 i での原子種を区別するもので、たとえばA原子に $\sigma_i = +1$ 、B原子に $\sigma_i = -1$ というようなスピン変数を使う。 V_{α} はクラスター α のエネルギー E への寄与の大きさを表す係数であり、有効クラスター相互作用(effective cluster interaction ECI)と呼ばれる。 $\langle \phi_{\alpha} \rangle$ は相関関数と呼ばれ、クラスター α に含まれる原子の平均的配置を表現したものであり、サンプル構造毎に固有の値をとる。FCCなどの稠密構造の場合には、クラスターの数 m を数種類に

限定し、第一原理計算を行うモデル構造の数 N を $N=m$ とし、 m 個の ECI を解析的に求めることが簡便である。しかし、 N 種類のモデル構造の選び方には任意性があり、求められる ECI に系統的な誤差が生じる。これを改善するためにクラスターの数を増やそうとしても、一次独立な N 種類の構造を多数選ぶのは難しい。よって一般的なクラスター展開を行う場合には、 $N > m$ となるようにとり、式(1)で表現されるクラスター展開によるエネルギー E_{CE} と、第一原理計算で求められたエネルギー E_{DFT} との交差検定スコア (cross validation score) が最小になるように、ECI をフィッティングによって求めるのが常套手段である。第一原理計算を行うモデル構造の数 N とその種類、クラスターの数 m とその種類の選び方は、クラスター展開の成否を決める重要な問題である。クラスターを選ぶ際には遺伝的アルゴリズムなどの最適化手法を用いる⁽³⁾、必要な精度を損なわずに ECI の組を求めることができれば、クラスター変分法やモンテカルロ法により、構造探索や物理量の統計平均を求めることができる。以上の計算の流れを図1に示した。

3. MgO-ZnO 擬2元系状態図とその圧力依存性

MgO と ZnO は常温・常圧下で岩塩型(陽イオン6配位)およびウルツ鉱型構造(陽イオン4配位)を取る。両者の6配位陽イオン半径は 86 pm および 88 pm と近いため、ZnO に 6 GPa 程度の圧力を加えることで岩塩型構造に相転移する。また常圧でも岩塩相に最大 40 mol% ZnO 程度の固溶限が存在することが知られている。この MgO-ZnO 擬2元系を対象に第一原理計算を行い、フォノン計算に基づいた振動の自由エネルギーも評価した上で、クラスター変分法により固相での平衡状態図を求め、その圧力依存性を議論した⁽⁴⁾。フォノン計算を含む第一原理計算は、岩塩型とウルツ鉱それぞれ組成の異なる5種類の規則構造について5点の圧力の下で行った。MgO-ZnO 擬2元系では、酸素原子の副格子が共通

しているため、陽イオンの配置だけをクラスター展開法で取り扱った。

得られた 1200 K での 0 GPa および 5 GPa 下での自由エネルギー曲線を図2に示す。岩塩型構造はウルツ鉱型構造に比べて圧力とともに相対的な安定性が増し、5 GPa 加圧下では 1200 K で全率固溶となった。図にあるように共通接線から固溶限を求めることができる。常圧下での状態図は図3に示したとおりである。図中点線で示したものはフォノンの寄与を無視した場合の固溶限である。実験結果をもとにして作成された常圧下での状態図では、1300 K での固溶限が約 30 mol% ZnO と予測されており⁽⁵⁾、フォノンの寄与を取り入れた計算結果の方が実験結果に近いものとなっている。また圧力に伴う固溶限の拡大についても、実験結果と良く一致している。

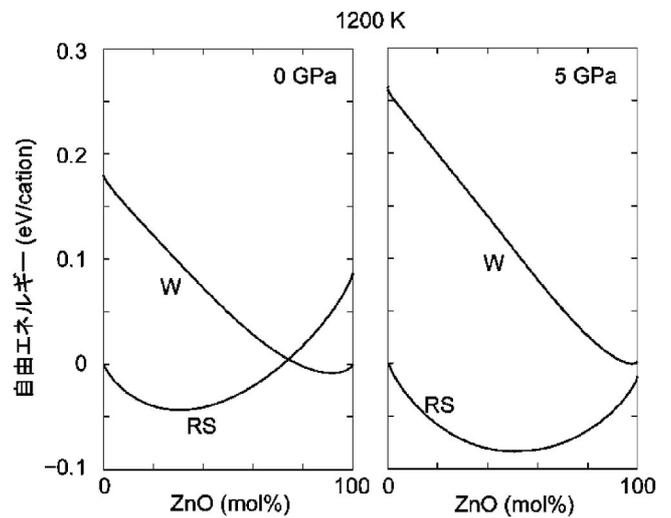


図2 MgO-ZnO 擬2元系の 1200 K での 0 GPa および 5 GPa 下での自由エネルギー曲線。RS：岩塩型相。W：ウルツ鉱型相。

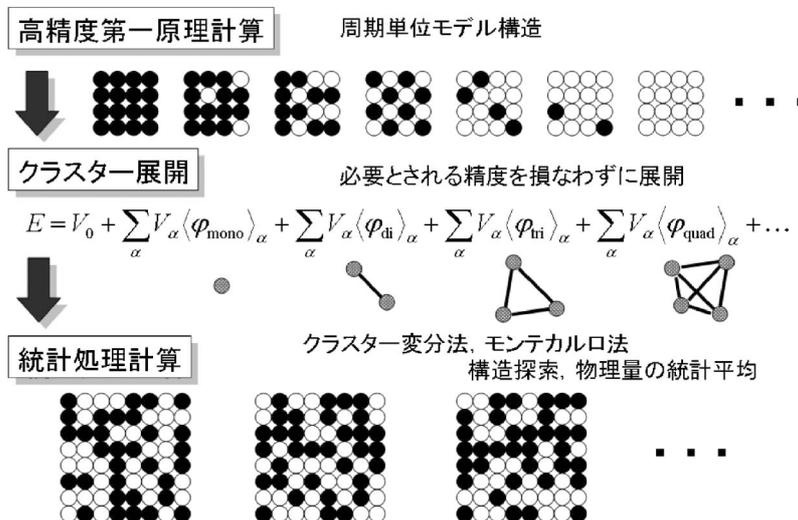


図1 第一原理計算結果に基づいたクラスター展開法の流れ。

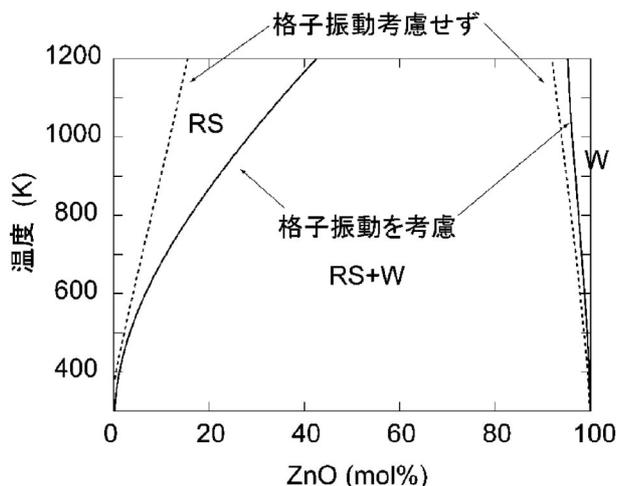


図3 MgO-ZnO 擬二元系の計算状態図.

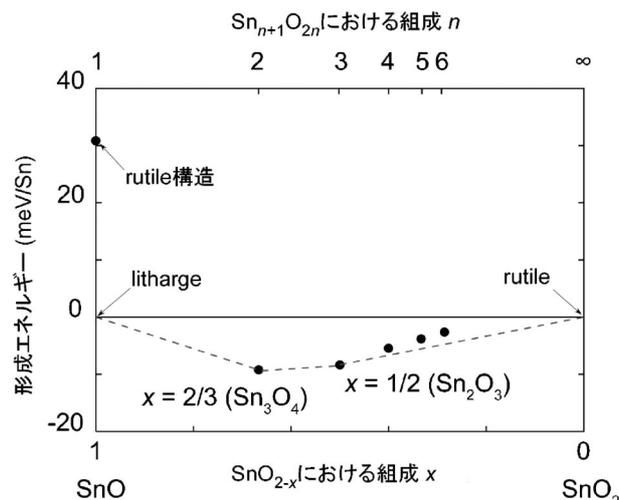


図4 SnO_{2-x} の基底状態での最安定構造の形成エネルギー.

4. SnO_{2-x} の安定性と構造探索

SnO_2 は TiO_2 と同様に常温・常圧下でルチル型構造を持ち、また酸素欠乏型の不定比を取りやすいことが知られている。不定比 TiO_{2-x} が一連のシア構造を持つことが古くから実験的に良く知られているのに対し、不定比 SnO_{2-x} ($0 < x < 1$) については、 Sn_2O_3 のような化合物形成の報告例はあるものの、その構造や安定性についてほとんど実験的情報はなかった。実験的に知られている SnO のリサーチ型構造は、ルチル型構造の Sn 原子副格子を保ったまま、O 原子副格子に規則的に空孔を置くことで表現できる。本研究ではこれに注目し、この酸素空孔の配列を検討した⁽⁶⁾。まず酸素空孔を様々に取り入れた SnO_{2-x} のモデル構造 (48原子から成るスーパーセル) について750種類の第一原理計算を行い、得られたエネルギーをクラスター展開した。クラスター数は、261種の候補から遺伝的アルゴリズムによって25種を選び出した。その後、6912原子のスーパーセルを用いて、シミュレーテッド・アニーリング法により基底状態での構造探索を行った。

図4は、計算の結果求められた幾つかの組成についての基底状態での最安定構造の形成エネルギーをリサーチ型 SnO とルチル型 SnO_2 を基準として示したものである。点線はこれらのエネルギーの凸包(convex hull)と呼ばれるもので、この線上にエネルギーが位置する Sn_2O_3 と Sn_3O_4 だけが基底状態で安定相となることを示している。図5に示すようにこの Sn_3O_4 は、ルチル構造の(101)面に酸素空孔が一層並んだ層状構造を持つ。それ以外の SnO_{2-x} についても同様の構造、すなわち酸素欠乏層の間隔が組成に応じて変化する一連のホモログス構造となることが判明した。この構造は、従来の粉末 X 線回折の実験結果と矛盾しないものであった。

5. Pt-Rh 2 元系合金での表面偏析の解析

Pt 合金表面は、固体高分子燃料電池の電極などで重要な

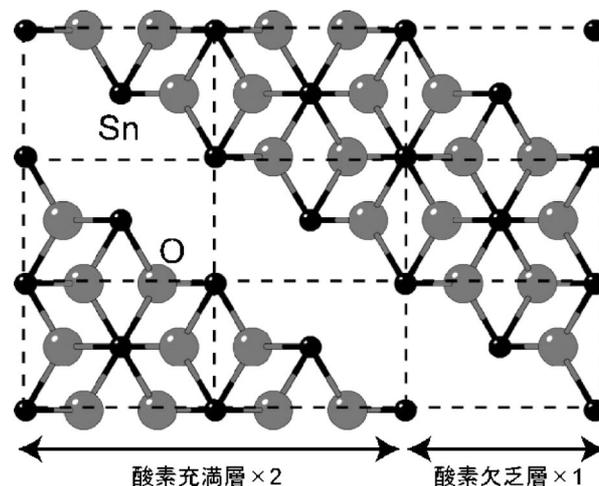


図5 Sn_3O_4 の結晶構造の計算による予測結果。大きい球と小さい球は、それぞれ O と Sn 原子。

触媒反応の場であり、多くの研究が行われている。しかし合金化により耐 CO 被毒などの触媒性能が大きく変化する場合があります。合金の表面組成についての情報は極めて限定的であり、したがって触媒反応への合金元素効果は十分に解明されていなかった。本研究では、幾つかの実験結果が報告されている Pt-Rh 2 元合金を対象に、表面をあらわに取り入れた第一原理計算とクラスター展開を行い、表面偏析現象を定量化した⁽⁷⁾。

第一原理計算は、(111)表面を作るために 17 \AA 厚みの真空層を含んだ原子数42原子のスーパーセル94種類について行い、得られたエネルギーをクラスター展開した。展開にあたっては、同種原子でも表面からの距離に応じて識別し、最終的には18種類のクラスターを採用した。モンテカルロ計算には、6804原子から成る表面モデルを用いた。

図6には、 $\text{Pt}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}$ 組成の合金について、(111)表面付近の基底状態での原子配列を示す。表面第1層は Pt (赤) の

