

CaF₂の基礎特性の評価

(2) DFTに基づく高温物性解析

Evaluation of fundamental properties of CaF₂

(2) DFT analysis of high-temperature properties

*中村 博樹¹, 町田 昌彦¹, 加藤 正人¹

¹原子力機構

密度汎関数法 (DFT) を用いた第一原理分子動力学によって CaF₂ の高温での基礎物性を評価した。特に高温での熱膨張率や比熱を評価し、ブレディック転移の影響について調査した。

キーワード : 第一原理計算, CaF₂

1. 緒言

本シリーズ発表の (1) では CaF₂ の比熱等に関する実験結果の解析を報告した。本発表では、CaF₂ の高温熱物性を原子シミュレーションで評価し、実験結果と比較することによって、そのメカニズムを明らかにすることが目的である。特にブレディック転移と呼ばれる高温での比熱の相転移的な変化に注目した。

2. 計算方法

CaF₂ に対して、室温から融点付近まで等温等圧 (NPT) の第一原理分子動力学計算を行い、比熱及び熱膨張率を評価した。この際、3×3×3 のスーパーセル (原子数 324 個) の系を用いて、シミュレーション時間 4ps の計算を行った。密度汎関数法 (DFT) の計算には VASP コードを用い、交換相関エネルギーとしては PBEsol を採用した。

3. 結果及び考察

図 1 に第一原理分子動力学で得られた CaF₂ のエンタルピーを示した。この図からわかるように、1300K 付近でエンタルピーの非線形な増加が見られた。エンタルピーのフィッティングを微分して得られた比熱 (図 2) を見るとやはり 1300K にピークが現れた。これがブレディック転移に対応していると考えられる。この値は実験値より 100K 程度小さいが比熱の定性的な振舞いはよく再現できている。

ブレディック転移のメカニズムを理解するために、転移の前後での原子の運動を観察した。1000K 以上になると一部の F 原子がサイト間の移動を開始し、1300K に達するとほぼすべての F 原子がサイト間の移動を行うようになっていた。したがって、ブレディック転移はすべての F 原子が自由にサイト間移動できるようになったことによるものであると考えられる。

本発表では、熱膨張率など、他の物性値とブレディック転移の関係についても議論する。

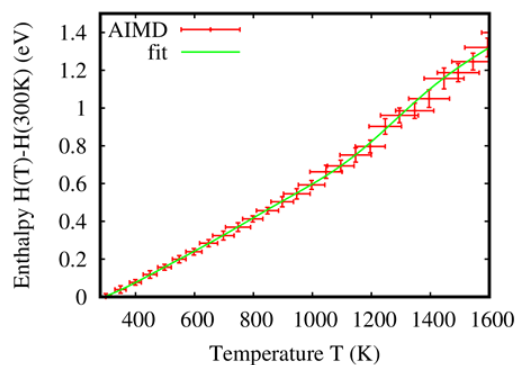


図 1: 第一原理分子動力学 (AIMD) によって得られた CaF₂ のエンタルピー

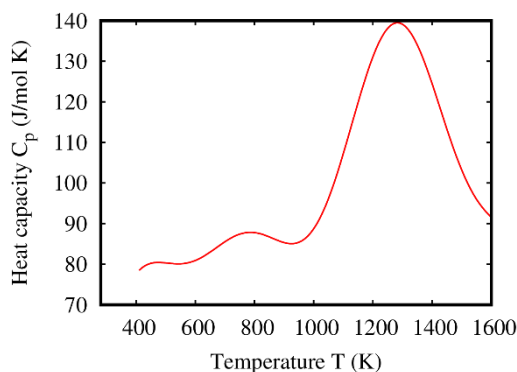


図 2: CaF₂ の比熱

*Hiroki Nakamura¹, Masahiko Machida¹ and Masato Kato¹

¹Japan Atomic Energy Agency