

EOS 解説書

CaTCalc では圧力依存性を表現する EOS (状態方程式 : Equation of state) として Grover EOS と Birch-Murnaghan EOS (および Murnaghan EOS) をサポートしている。

1. Grover 状態方程式

Grover EOS は Grover-Getting-Kennedy のモデルに基づく状態方程式で、ThermoCalc で導入された新しい EOS である[1]。金属系の熱力学データベースでは標準的な EOS になりつつあると思われる。

EOS として最も基本的なものに Murnaghan EOS がある。これは、多くの物質で体積弾性率 B が圧力 P とともに線形に大きくなること、つまり、 $dB/dP=N$ (一定) がほぼ成り立つという実験的事実に基づくものである。一方、Grover EOS は、もう少し精密な検討を行って見いだされた B の対数と体積変化 V/V_0 の比例関係に基づいて開発されたものである。文献 1 で整理された形になったが、文献 1 では弾性率の逆数である圧縮率を用いて表現されているので、以下では弾性率を用いた表現を示すことにする。

標準圧力 $P=P_0$ での体積 V_0 と体積弾性率 B_0 を用いると、上述の比例関係は次式のように表現できる。

$$\ln\left(\frac{B}{B_0}\right) = A \cdot \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)\right) \quad (1)$$

A は比例定数であるが、この両辺を P で微分すると、

$$\frac{1}{B} \frac{\partial B}{\partial P} = -\frac{A}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P}$$

が得られる。体積弾性率の定義 :

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (2)$$

から、上式は、

$$\frac{\partial B}{\partial P} = A \left(\frac{V}{V_0}\right)$$

となる。前述のように、Murnaghan EOS は左辺を圧力に依存しない一定値で近似するものであるが、これは体積の減少が小さい低圧でのみ成立する。これに比べ、Grover EOS では左辺が圧力とともに体積に比例して高圧で減少すると仮定していることになる。さらにこの式から、比例定数 A は標準圧力での左辺、つまり、 B'_0 であることがわかる。すなわち、

$$A = B'_0 \equiv \left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_{P=P_0}$$

である。よって、Grover EOS では、(1)式から、

$$\left(\frac{B}{B_0}\right) = \exp\left(B'_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)\right)\right) \quad (3)$$

となる。(2)式と(3)式から体積と圧力の関係式が得られるが、これは容易に積分できて次式が得られる。

$$P = P_0 + B_0 \exp(B'_0) \cdot \left\{ Ei\left(B'_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)\right) - Ei(B'_0) \right\} \quad (4)$$

但し、 Ei は次式で定義される指数積分である。

$$Ei(z) = \int_z^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

次に、Gibbs エネルギーへの寄与は、

$$\Delta G = \int_{P_0}^P V dP$$

であるが、(2)式と(3)式から、

$$-V \frac{\partial P}{\partial V} = B_0 \cdot \exp\left(B'_0 \cdot \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)\right)\right)$$

であり、これから

$$\Delta G = \int_{P_0}^P V dP = -B_0 \int_{V_0}^V \exp\left(B'_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right) dV$$

となる。これも容易に積分できて、

$$\Delta G = \frac{V_0 B_0}{B'_0} \cdot \left\{ \exp\left(B'_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right) - 1 \right\} \quad (5)$$

が得られる。よって、圧力 P に対して、体積は(4)式から指数積分の逆関数を用いて決定され、得られた体積 V により、(5)式から ΔG が得られ、さらに(3)式から体積弾性率が得られる。

2. Birch-Murnaghan 状態方程式

Birch-Murnaghan EOS は恐らく最も標準的に用いられている EOS である。詳細は書籍等に譲るが、結晶の有限ひずみに基づいて、ひずみエネルギーをそのテーラー級数で多項式近似して得られるものである。1 次近似は Murnaghan EOS に帰着するが、一般に 3 次がよく用いられる。文献 2 によると、材料や相によらず、多くの EOS の中で最も良い振る舞いを示すようである。

V_0 を標準圧力 $P = P_0$ での体積とすると、有限ひずみは次式で表される（文献 3 を参照）。

$$z = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (6)$$

内部エネルギーを z でテーラー展開し、その体積微分で圧力を求めると、3 次までで次式が得られる。

$$P = P_0 + \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

但し、 B_0 と B'_0 はそれぞれ、標準圧力 $P = P_0$ での体積弾性率、及び、その圧力微分である。

なお、Helmholtz エネルギーは次式で与えられる。

$$\Delta E = \frac{9}{2} V_0 B_0 z^2 \{1 + (B'_0 - 4)z\} \quad (8)$$

Gibbs エネルギーはあまり文献で見ないが、次式になる。

$$\Delta G = 3 V_0 B_0 \cdot z \left\{ \frac{7}{2} z + 1 + \frac{3}{2} (B'_0 - 4) z (3z + 1) \right\} \quad (9)$$

体積弾性率は(2)式を用いて計算される。

3. パラメータの与え方

どちらの EOS でも V_0, B_0, B'_0 をパラメータとして与える。ここで添え字の 0 は $P = P_0$ の基準圧力での値という意味であり、温度については T の値であることに注意しなければならない。例えば、

$$V_0 = V(P_0, T) = V(P_0, T_0) \cdot \exp(\alpha(T))$$

である。ここで $\alpha(T)$ は体積熱膨張率である。

パラメータの与え方としては、CDB では $V_0 = V(P_0, T)$ をパラメータ VT として与えても良いが、TDB と同様に $V(P_0, T_0)$ を V0 で、 $\alpha(T)$ を VA で与えてもよい。例えば、

Parameter VT(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 7.042095E-6*EXP(2.3987E-5*T+1/2*2.569E-8*T**2); 6000 N!

あるいは、

Parameter V0(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 7.042095E-6; 6000 N!

Parameter VA(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 2.3987E-5*T+1/2*2.569E-8*T**2; 6000 N!

としてセットで与える。つまり $VT = V0 \cdot \exp(VA)$ である。

体積弾性率 B_0 に関しては、TDB と同様に体積弾性率そのものではなく、その逆数の圧縮率をパラメータ VK として与える。例えば、

Parameter VK(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 5.965E-12+6.5152E-17*T; 6000 N!

B'_0 に関しては、Grover EOS の場合はパラメータ VD で与える。例えば、

Parameter VD(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 5.089705; 6000 N!

あるいは TDB と同様に、 $VC = VT / VD$ の関係があるパラメータ VC で与えても良い。

Parameter VC(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 1.3836E-06; 6000 N!

一方、Birch-Murnaghan EOS の場合はパラメータ VN で与える。

Parameter VN(BCC_A2;Fe;Va;0) 298.15 4; 6000 N!

CALPHAD 関連の文献では TDB のパラメータとして VC が報告されている。 B'_0 のデータが無い場合は $VD=5$ を与えると良い近似になる。なお VN では $VN=4$ が良い近似となる。また、当然ながら一つの相に対しては EOS は統一する必要がある。

4. パラメータが与えられていない場合の取り扱い

相の構成成分全てに VT が与えられていない場合は、圧力の寄与はゼロとして計算しない。VT が与えられている成分が一つでもある場合は圧力の寄与を考慮するが、数値計算上の問題から、VT (または V0) が与えられていない成分に対しては VT に十分に小さな値 ($VT=1E-08$) を自動で設定するようにした。

一方、相に VK が与えられている成分が一つも無い場合は、圧力の寄与として V^*P のみを考慮する。逆に VK が与えられている成分が一つでもあれば各 EOS を適用するが、VK が与えられていない成分に対しては十分小さな値 ($VK=5E-13$) を自動で仮定する。これも数値計算の安定化をはかるためである。なお、これはダイヤモンドの 4 倍の体積弾性率に相当する。また、VD、VC あるいは VN については、それらの値が与えられていない場合は $VD=5$ 、あるいは $VC=V0/5$ 、もしくは $VN=4$ を自動で仮定する。これは低圧力の範囲で良い近似値となると期待される。

以上のような自動設定で、少なくとも主要相の主成分に必要なパラメータが与えられていれば、十分に正しい推定計算が出来るものと思われる。なお、デフォルトの EOS は Birch-Murnaghan EOS である。

5. 高圧の振舞いと EOS の適用可能範囲

VT に体積熱膨張による温度依存性を導入すると、どちらの EOS でも高圧で S や C_p が負になるという欠点がある。これはこのような EOS の一般的問題であるが、本質的に EOS の適用範囲を決めるものと言える。なお、(5)式や(9)式では温度依存性は VT に依るものが主である。もし体積熱膨張や B などに温度依存性が無ければ ΔG に温度依存性は無いので S や C_p が負になることは無い。

6. パラメータのアセスメント

CaTCalc に組み込まれている Fitting ツールに各 EOS のパラメータを最適化する機能がある。圧力依存の体積の測定値がある場合や、第一原理計算で Energy-Volume の計算値が有る場合はパラメータを最適化することができる。使用法については Manual を参照されたい。後者については以下にモデルの詳細を示す。

7. 第一原理計算における Debye-Gruneisen モデル

CaTCalc では準調和 Debye-Gruneisen モデルに基づいた第一原理計算によるデータベース開発をサポートしているので、その概略を以下に示す。

温度依存の C_p や高圧での体積や弾性率などの振る舞いを計算する手法として準調和 Debye-Gruneisen 近似が開発されている。その具体的な方法に関しては様々な検討が行われているが、CaTCalc では Shang らによる解析[4]を参考に次のような計算法を採用した。

まず、基底状態における化合物の体積と全エネルギーの関係を計算し、(8)式の Birch-Murnaghan EOS で fitting し、絶対零度における体積や体積弾性率、及び後者の圧力微分を得る。

次に、下式でデバイ温度を評価する。

$$\Theta(V) = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2)^{1/3} V_0^{1/6} f(\nu) \left(\frac{B_0}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{V_0}{V}\right)^\gamma \quad (10)$$

但し、 ν は Poisson 比であり、 $f(\nu)$ は下式で計算する。

$$f(\nu) = \left[\frac{2}{3} \left(\frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)} \right)^{3/2} + \frac{1}{3} \left(\frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \right)^{3/2} \right]^{-1/3} \quad (11)$$

γ は Gruneisen パラメータであるが、下記の Dugdale-MacDonald 近似で計算する。

$$\gamma = (1 + B'_0) / 2 - 1 \quad (12)$$

次に、 M としては下記で計算される有効質量を用いる。

$$\ln(M_{A_x B_y}) = \frac{x}{x+y} \ln(M_A) + \frac{y}{x+y} \ln(M_B) \quad (13)$$

以上より、温度と体積依存の Helmholtz エネルギーとして、

$$F(T, V) = E_{tot}(V) + F_{vib}(T, V) + F_{el}(T, V) \quad (14)$$

$$E_{tot}(V) = E_0 + \Delta E \quad (15)$$

$$F_{vib}(T, V) = k_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - \exp(-\frac{\Theta}{T})) - D(\frac{\Theta}{T}) \right] \quad (16)$$

を得る。なお、 D は次の Debye 積分である。

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dz \frac{z^3}{\exp(z) - 1} \quad (17)$$

F_{el} は絶縁体に対しては寄与が無く、導電体であっても、特に室温以下の低温では比較的小さいことが知られているので以下無視する。

各温度における平衡体積は(14)式を体積に関して最小化すれば求まるが、その簡易的な方法として Self-consistent に解く手法が用いられる。つまり、各温度において幾つかの体積で $F(V, T)$ を計算し、得られた値に対して(8)式の Birch-Murnaghan EOS を fitting することで温度依存の平衡体積などを求める。定積比熱は

$$C_V = 3R \left[4 D(\frac{\Theta}{T}) - 3 \frac{\frac{\Theta}{T}}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1} \right] \quad (18)$$

で計算され、体積熱膨張率は、

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_0 V} \quad (19)$$

で計算し、さらに

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (20)$$

を用いて有限温度の C_p を得る。CaTCalc には、各温度で上述のパラメータを計算するツールとともに、それらを適当な温度の関数としてモデル化するツールも組み込まれている。具体的な使い方はマニュアルを参照のこと。

参照文献

1. [X.-G. Lu, M. Selleby, B. Sundman, Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc, Calphad 29 \(2005\) 49-55.](#)
2. [Latimer, K., Dwaraknath, S., Mathew, K. et al. Evaluation of thermodynamic equations of state across chemistry and structure in the materials project. npj Comput Mater 4, 40 \(2018\).](#)
3. [桂智男,丹下慶範,高圧力の科学と技術,Vol. 30, No. 3 \(2020\),237.](#)
4. S-L. Shang, et al, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.12.006>
5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.056>
6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2012.04.005>
7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.09.046>
8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.03.014>
9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.054>
10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.049>

最終校正 2022 年 11 月 22 日

株式会社 計算熱力学研究所

Research Institute of Computational Thermodynamics (RICT), Inc.

Homepage: <http://www.rictsyste.ms.com>

Email: mail@ricsyste.ms.com