

低炭素社会実現のための 密度汎関数法に基づいた 第一原理分子動力学シミュ レーション技術の開発

課題責任者 大野隆央 (物質・材料研究機構)
課題参加者 奈良純 (//)
山崎隆浩 (//)
田島暢夫 (//)
甲賀純一郎 (//)

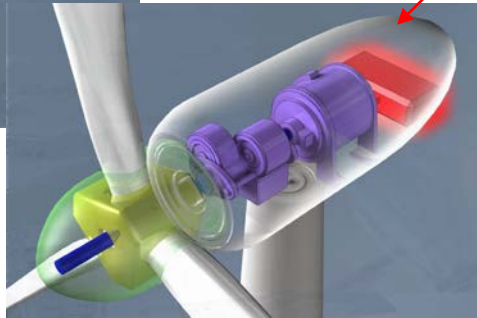
低炭素・省エネルギーのための物質科学研究



太陽光発電
(太陽電池)

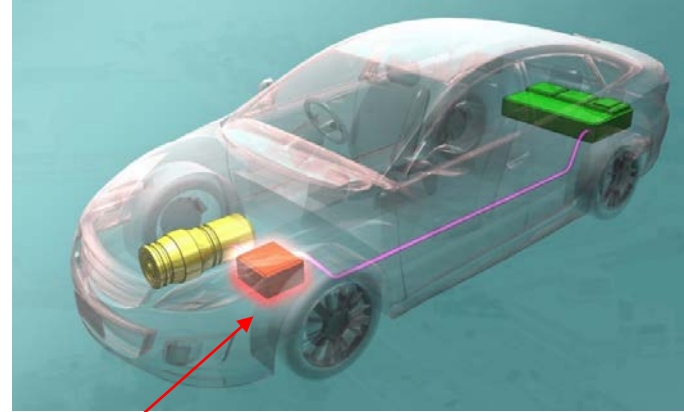


風力発電



インバーター
(ラージギャップ半導体)
(絶縁層)

燃料電池車・電気自動車



燃料電池
(電解質)
(触媒)

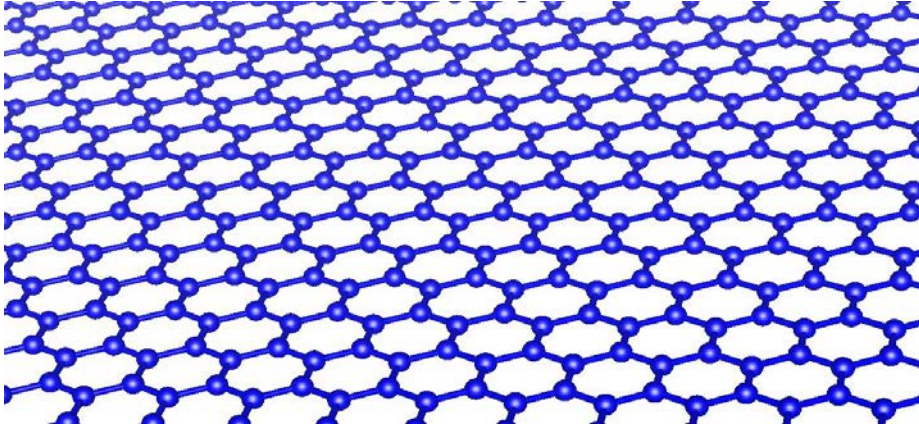
充電池
(電解質)
(電極材料)

他にも
高強度材料
レアメタル代替材料

・
・

二次元系新物質

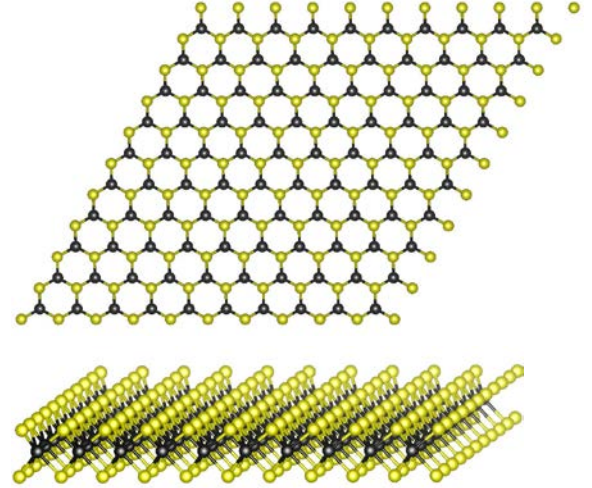
グラフェン (C)



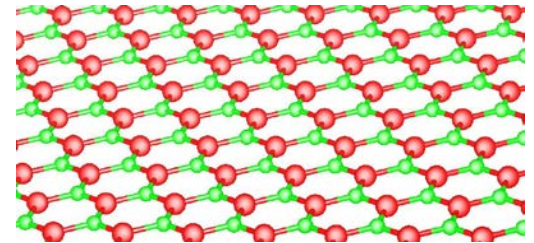
高速・高強度・軽量などの特徴から様々な応用が提案

- ・ 高速・省エネルギー電子デバイス
- ・ 軽量構造材
- ・ センサー
- ・ ろ過材料 (海水の脱塩など)
- ・
- ・

遷移金属カルコゲナイド



ボロンナイトライド (BN)



原子レベルでのシミュレーション

材料研究では、**電子状態**を考慮した原子レベルでのシミュレーションが必要
特に、**化学反応**が関係するシミュレーションでは不可欠

シュレーディンガー方程式（ミクロの振舞いを記述する）

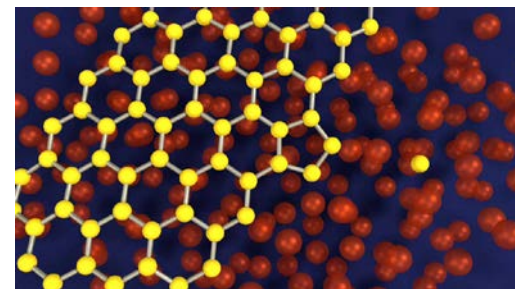
$$H\Phi = E\Phi$$

多体系のためこのままでは計算できないが、**密度汎関数理論**
及びそれに基づいた一体近似により計算が可能になった。

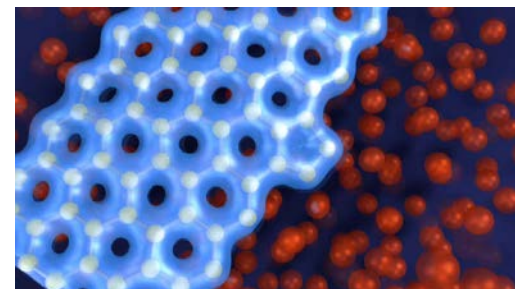
コーン・シャム方程式（上記と似ているが別物）

$$H[\rho]\varphi_i = \varepsilon_i S\varphi_i$$

銅の上のグラフェン



電子雲表示なし



電子雲あり（グラフェン周辺）

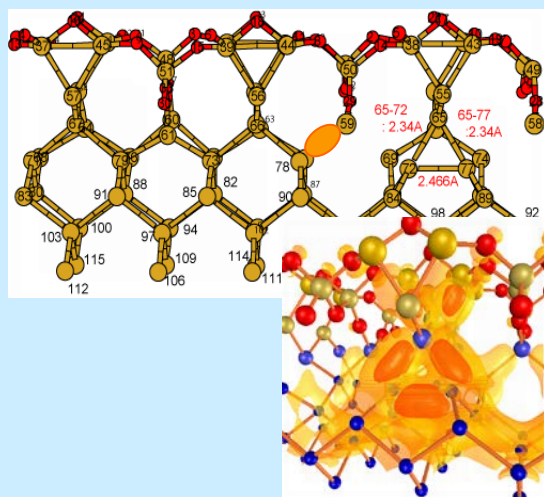
第一原理電子状態計算プログラPHASE/0

密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の電子状態解析ソフト

- 金属・絶縁体・半導体など、あらゆる材料の取り扱いが可能
- 充実した機能解析(誘電応答、反応解析、実験解析など)を提供
- 数万原子規模の系に対応可能な高い並列性能
- 対応プラットフォームは、Windows PC からスーパーコンピュータまで
- 付属GUIと支援スクリプトによって、容易に実行が可能

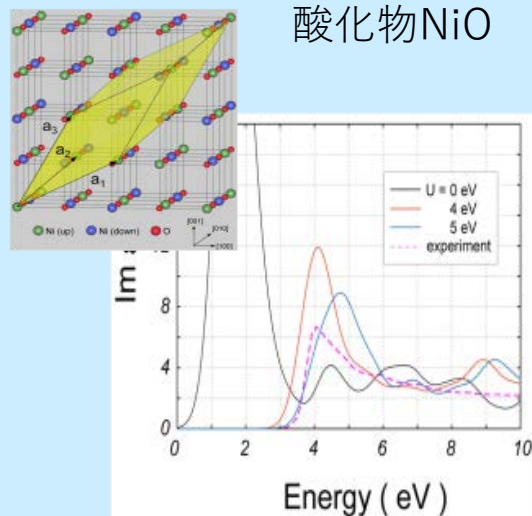
構造解析: 半導体界面

Si/SiO₂界面構造

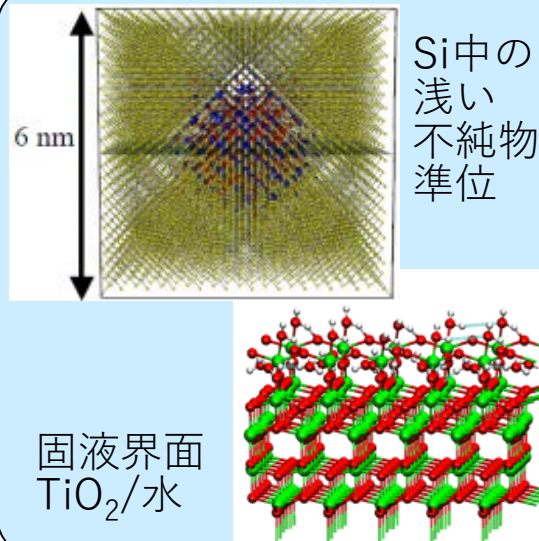


物性解析: 誘電応答

酸化物NiO



大規模解析(数万原子)



PHASE/0の主要機能

基本機能	全エネルギー, 電荷密度, 構造最適化, 状態密度, バンド構造
交換相関ポテンシャル	LDA, GGA
擬ポテンシャル	TM型擬ポテンシャル, ウルトラソフト擬ポテンシャル, PAWポテンシャル
分子動力学	エネルギー一定, 温度一定
高精度な電子状態解析	DFT+U, ハイブリッド汎関数, ファンデルワールス相互作用, 時間依存DFT
化学反応解析	NEB法, Blue Moon法, メタダイナミクス法
その他解析機能	振動解析, ストレステンソル, 弾性定数 実験解析 (STM, XPS, AFM, 陽電子消滅) 誘電関数 (電子系および格子系), 非線形感受率, 圧電定数 ワニエ関数, ボルン有効電荷, ESM法
解析支援	GUI (入力作成, 可視化), 解析支援スクリプト

基礎方程式：密度汎関数法とSCF計算

全エネルギー 運動エネルギー 外場 (原子核など) ハートリー項 交換相関項

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

変分法

$$H[\rho]\varphi_i = \varepsilon_i S\varphi_i$$

SCF計算

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occup} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Local} + V_{XC} + V_{NL}$$

擬ポテンシャル法のため

全エネルギー

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

波動関数により様々な物理量の計算が可能

大規模並列計算向けチューニング

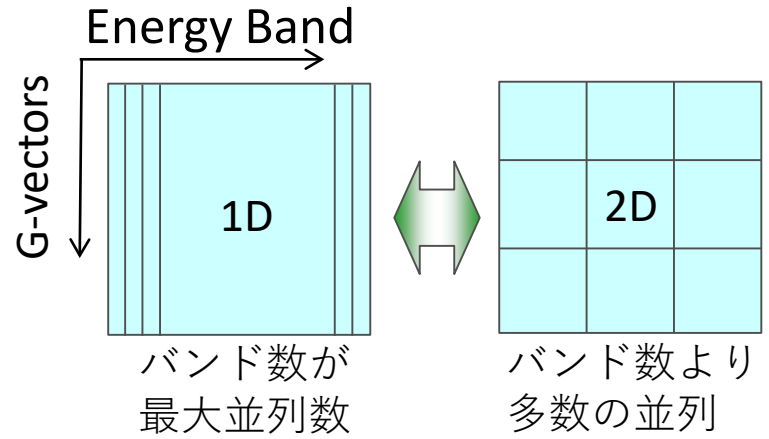
$$H\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i S\varphi_i(\mathbf{r}) \quad \text{行列対角化}$$



$$(H - \varepsilon_i S)\varphi_i(\mathbf{r}) \Rightarrow 0 \quad \text{逐次近似解法}$$

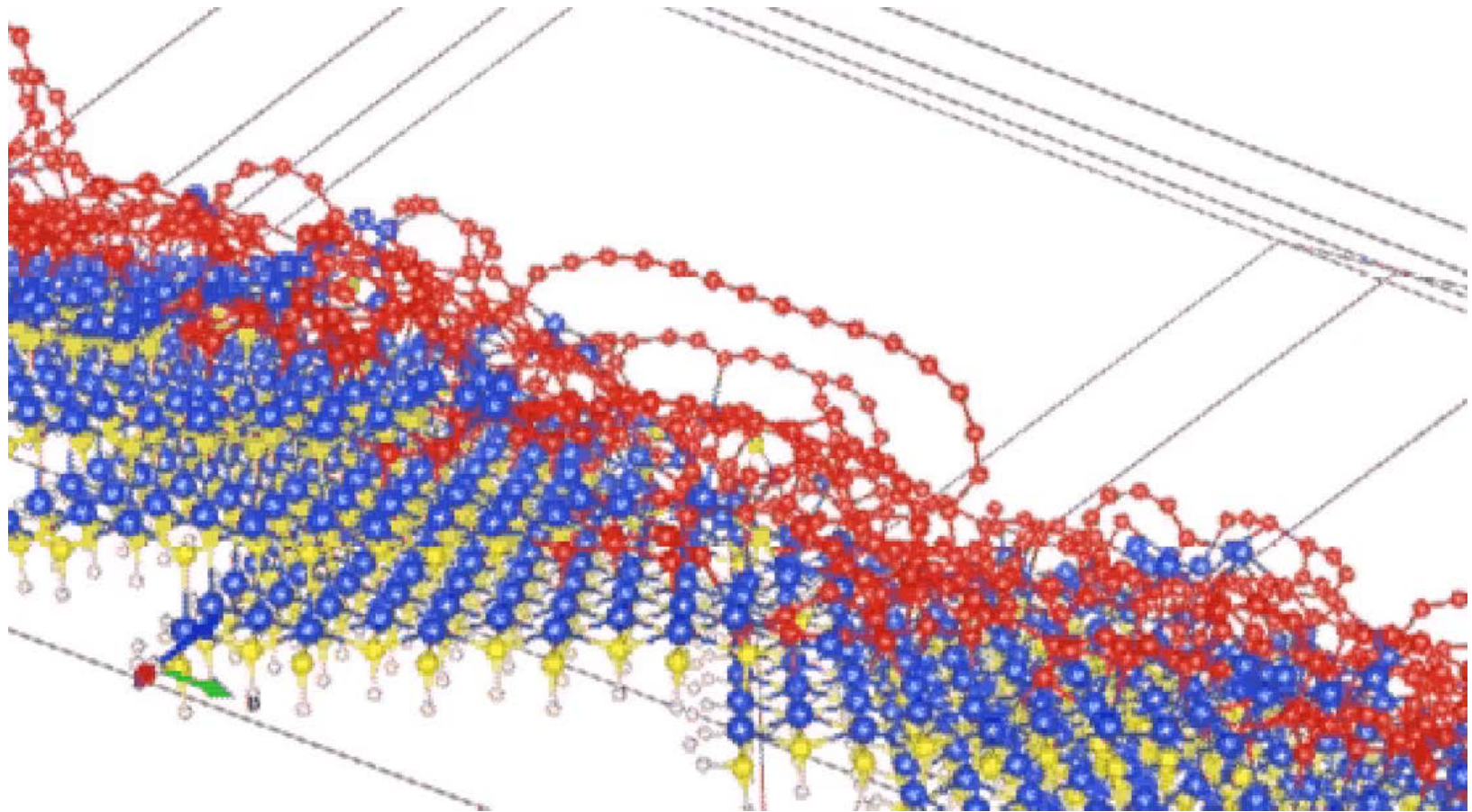
(各固有状態に関する並列化が可能)

- 多次元並列化： バンド、Gベクトル
- BLAS適用： 行列・行列積への書き換え
- FFT： 各FFTの計算は小規模並列
(x,y,zの軸を入れ替える)
- 部分対角化： ScaLAPACKの適用

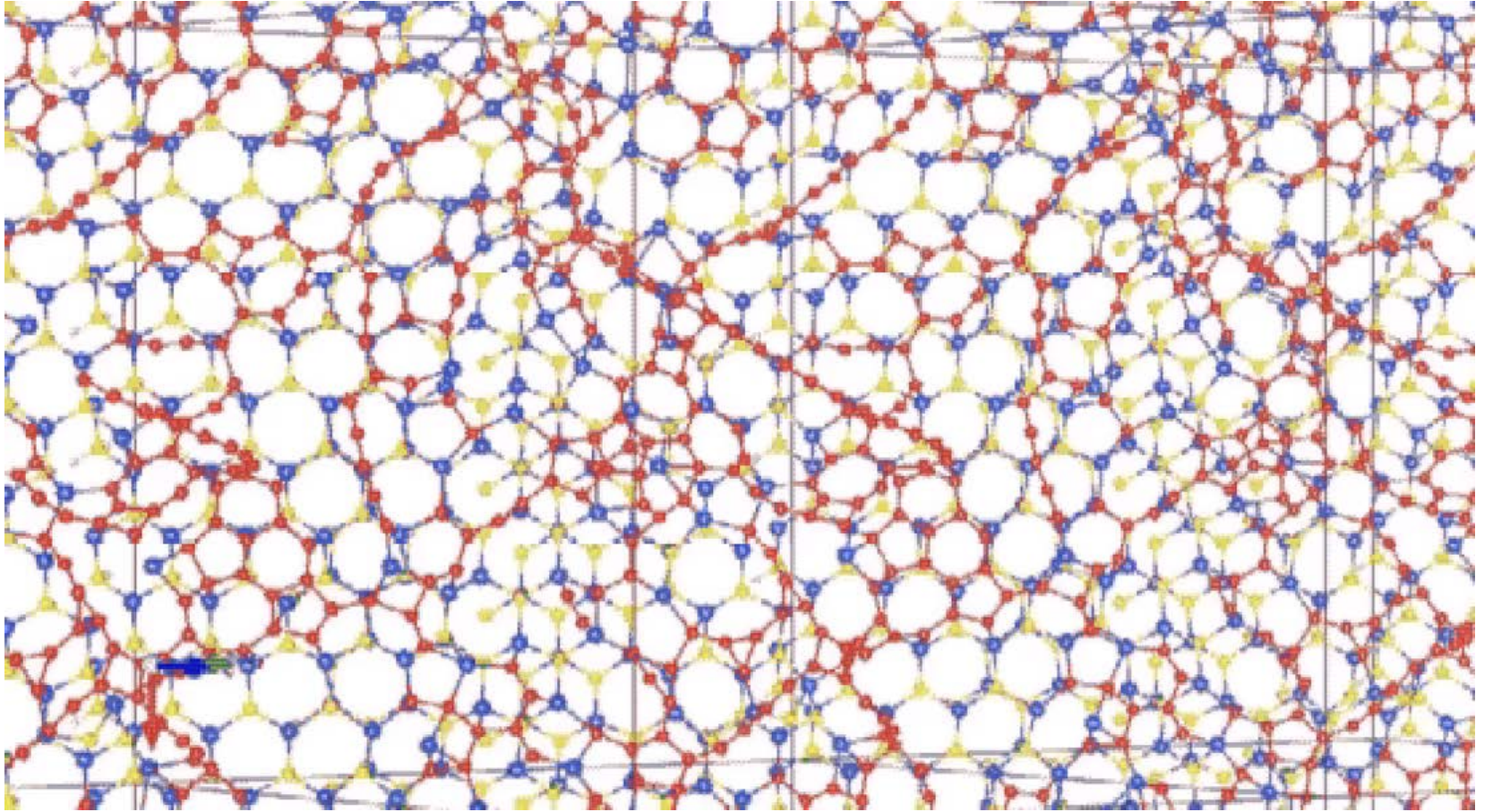


SiCの熱分解法による
グラフェン成長メカニズム
の研究

SIC上のグラフェン成長MD (サイドビュー)

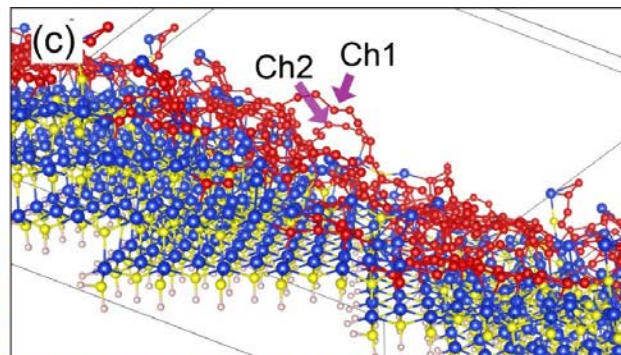
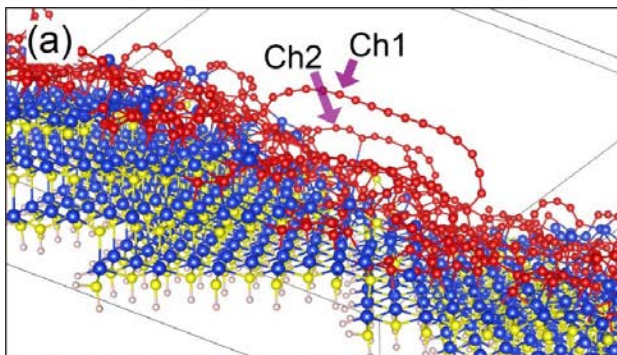


SiC上のグラフェン成長（トップビュー）

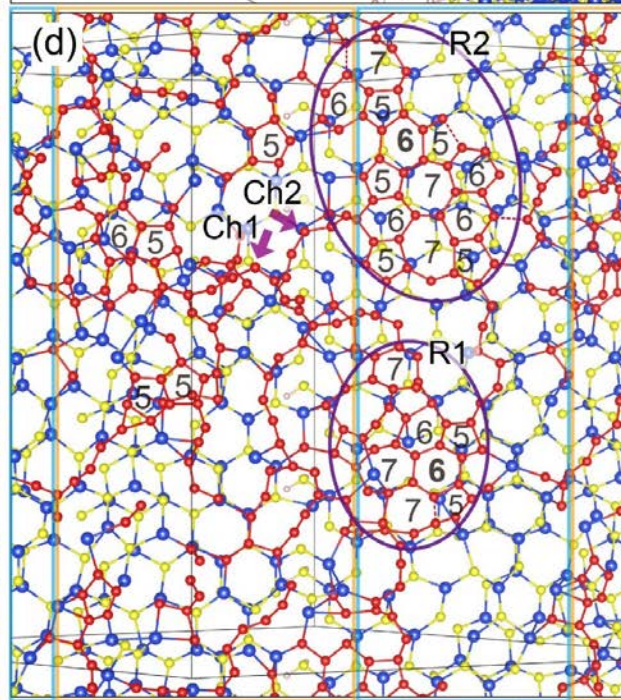
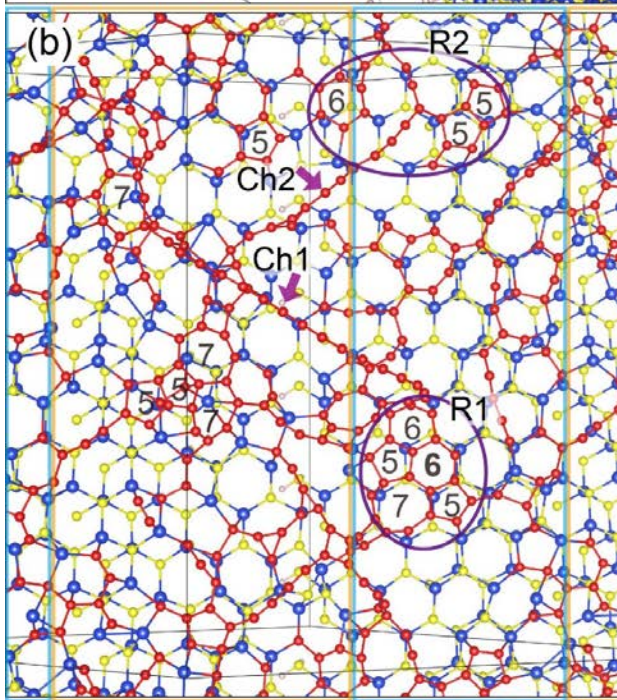


グラフェン核の成長

長いchainの存在



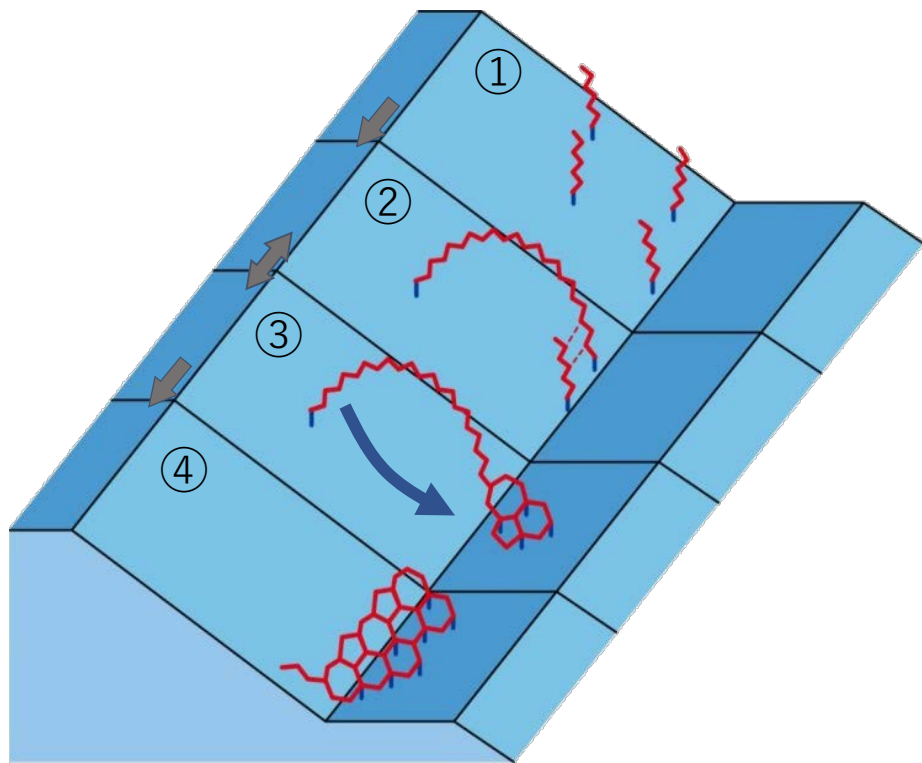
小数の環構造が存在



環構造の集合した2次元構造の形成

グラフェン成長モデルの提案

C-chain を中間体とする成長モデル

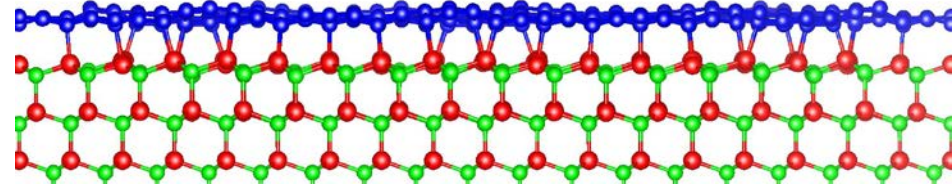


- ① C-chain形成
初期は環構造は形成されない
- ② C-chainの移動・成長
長い場合には10数原子のchainが形成される
- ③ C環構造形成
Chainがまとまる形で環構造を形成する。複数の環構造が同時に形成されることが多い
- ④ C-chain吸収、グラフェン成長
Chainを吸収する形で、グラフェン片が大きくなっていく

グラフェンとSiCの界面への 水素インターカレーション の研究

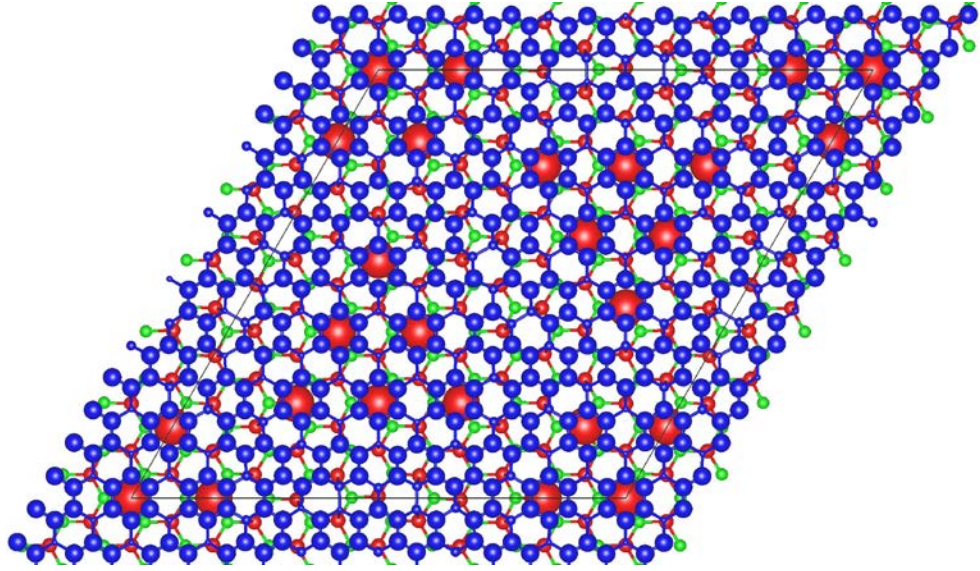
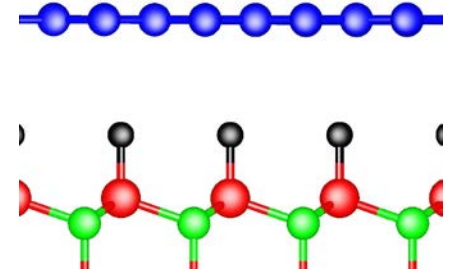
水素インターカレーション研究の背景

グラフェン層 (特徴が失われている)



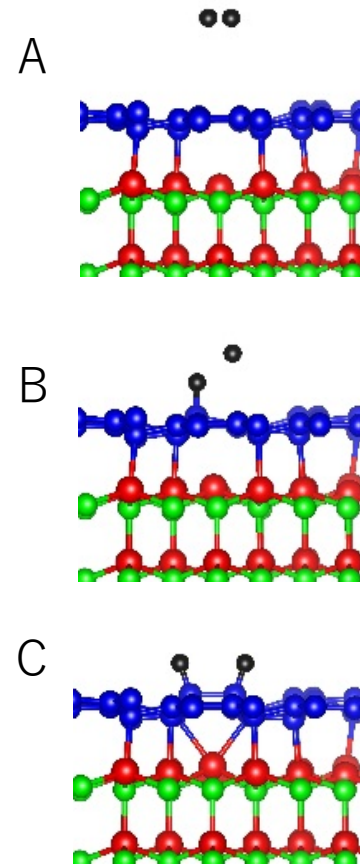
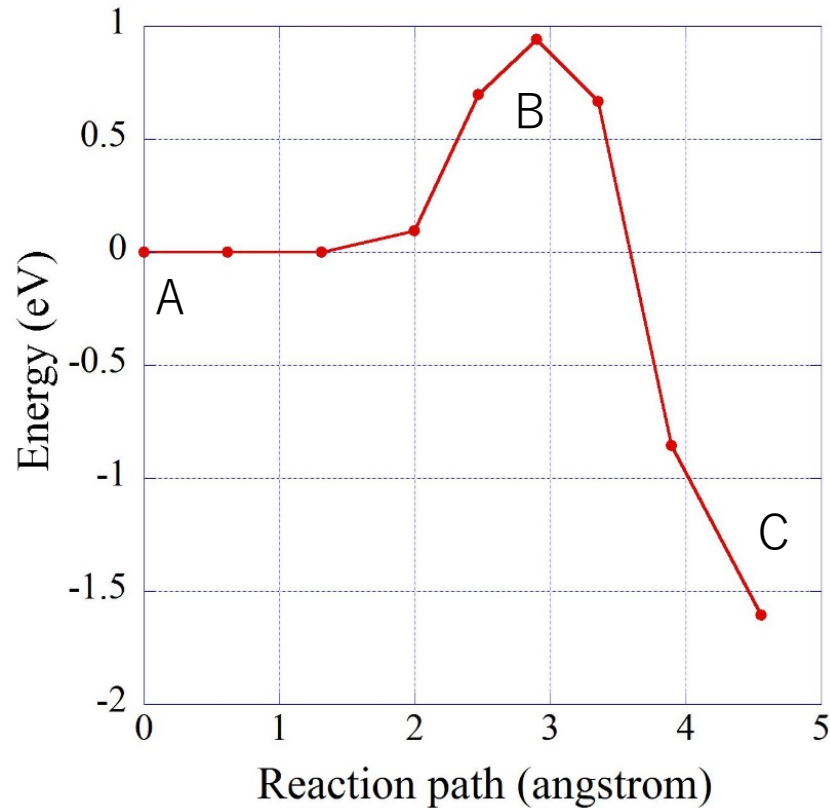
SiC層

水素
→
侵入



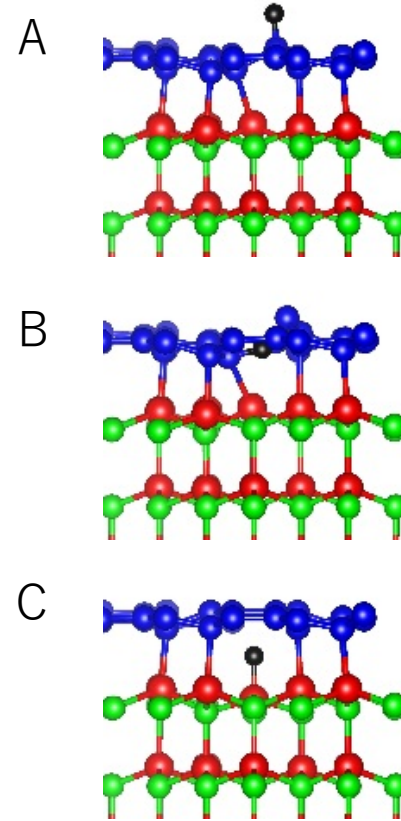
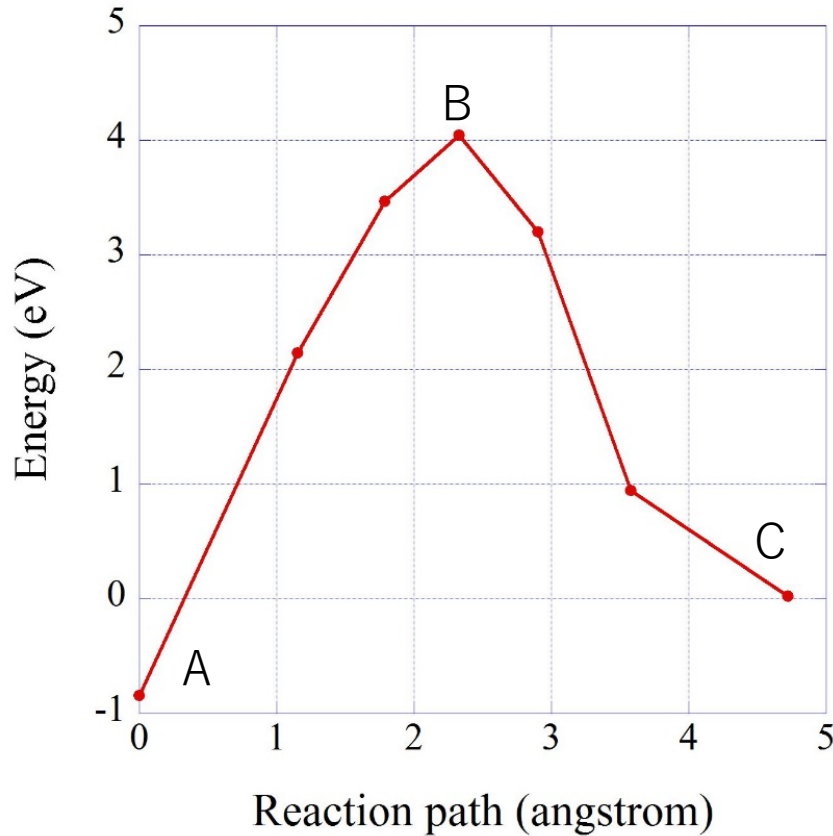
- 水素がグラフェンとSiCの間に侵入することにより化学結合を切断し、グラフェンの性質を回復する。
- グラフェンの性質の回復は限定的である。水素の侵入、浸透メカニズムの理解が必要

水素分子の解離吸着



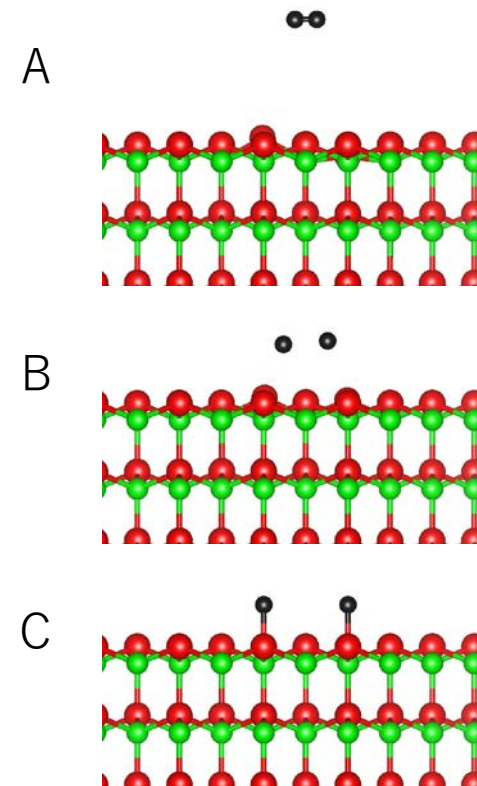
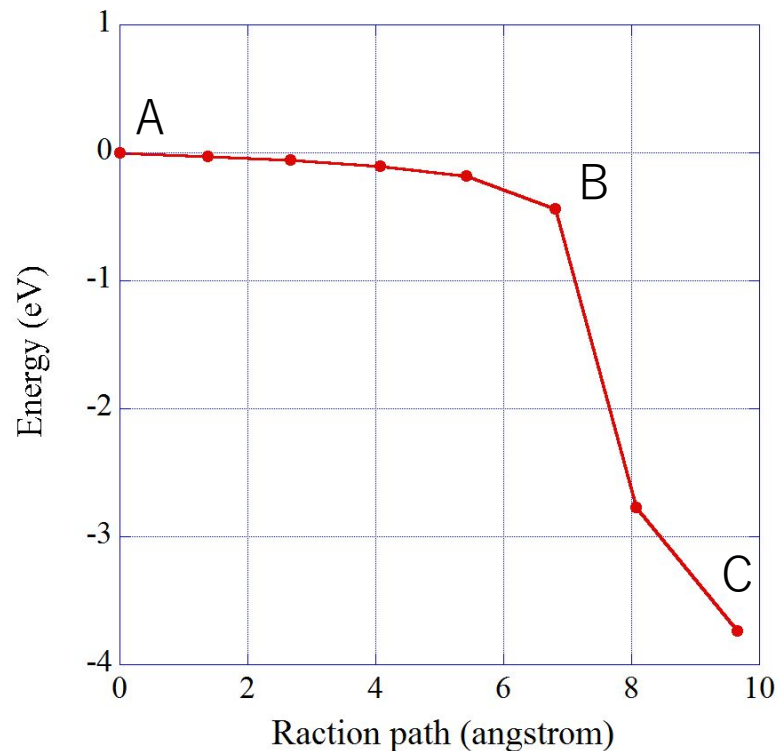
エネルギー障壁は**1eV**で小さく、吸着しやすい。逆過程は**2.6eV**で、次のスライドで示す透過より起こりやすい。

グラフェン膜の六員環の水素原子の透過



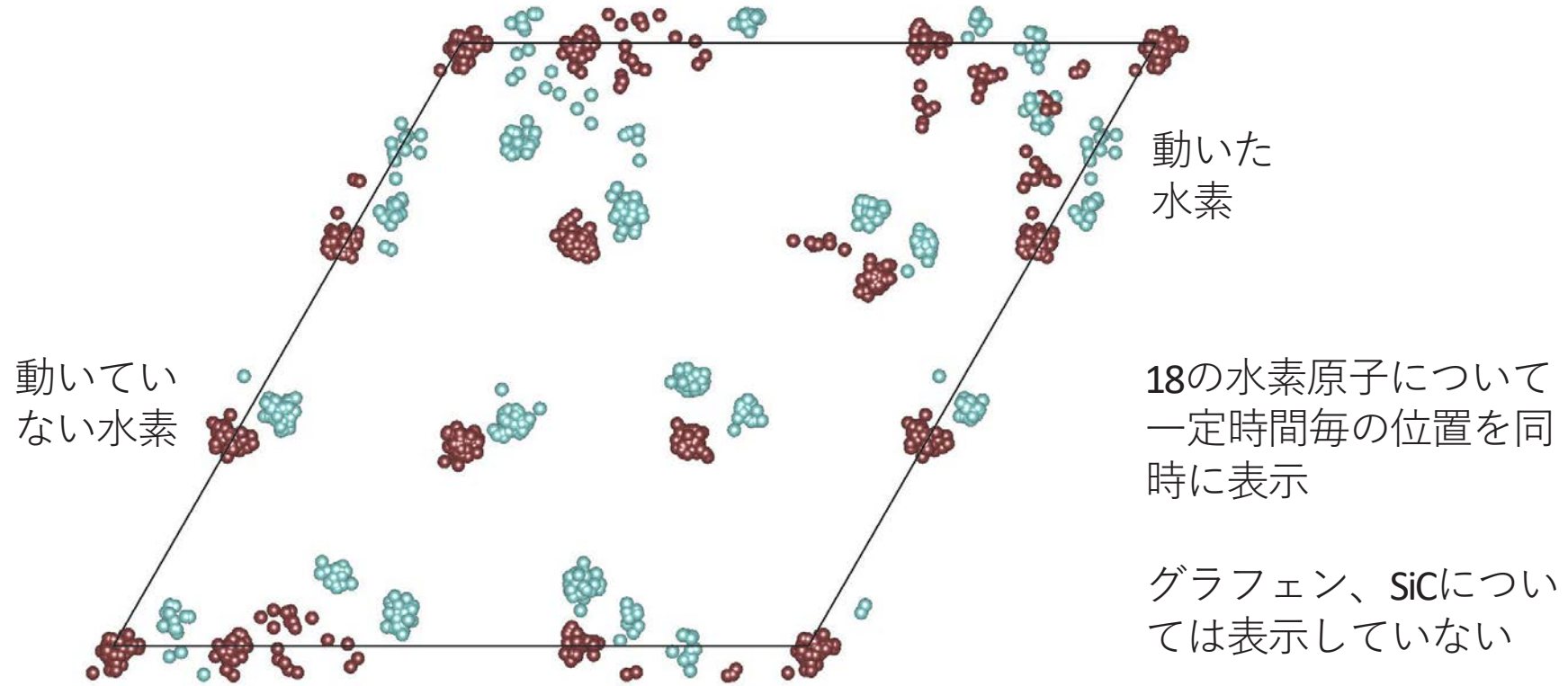
5eVのエネルギー障壁があり、水素原子は透過するよりも前述の吸着の逆過程で脱離すると考えられる。

SiC表面における水素分子の解離吸着



水素分子はエネルギー障壁なしに解離吸着する。グラフェンに亀裂があれば水素はそこから侵入し素早く解離吸着すると考えられる。

SiCグラフェン界面における水素原子の移動



幾つかの水素原子が大きく移動している様子から、侵入した水素は素早く拡散していくと考えられる。よってアニール時間を延ばすことにより水素が広く行き渡ると考えられる。

まとめ

- 省エネルギー社会実現に向けた物質科学研究を推進するための第一原理計算プログラム（**PHASE/O**）の開発について紹介した。
- グラフェン成長シミュレーションを行い、その結果から成長メカニズムについて提案した。
- グラフェンとSiCの間へのH原子侵入メカニズムについて探索し、希釈水素ガスによるアニーリング法を提案した。