

# 計算材料科学のための物質情報構築法の開発

CAMPグループ

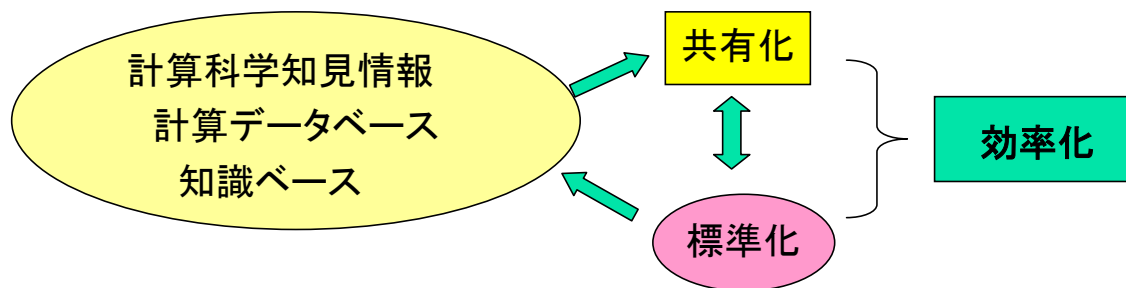
大西 檣平(NEC)

善甫 康成(住友化学)

# CAMPプロジェクト

(Collaborative Activities for Materials Science Programs)

民間異業種研究者の計算科学知見情報標準化活動



## ◆ 目的

- (1) 計算材料科学の知見情報として利用可能な形での蓄積
- (2) 知見情報として利用可能な情報のためのシステム開発
- (3) 材料計算に関する知識ベースによる計算情報の公開

**クラスター系: 新化合物合成コード(2004)**

- ナノ物質データベース構築
- 電子・原子計算知見情報集積

次年度計画(2004)

→

今年度成果(2005)

◆非周期系LCAO-PSプログラム

物理量計算プログラムの並列化

データベース作成プログラムの並列化

基本的な並列化チューニング完了

ナノサイズ金属クラスター水素吸蔵(表面領域、バルク領域)

◆物質情報標準化プラットフォーム構築

出力データ加工 → 入力データ生成

代表的材料での原子・電子構造情報の取出しとデータ蓄積

◆周期系プログラムCAMP-ATAMIの移植

第一原理分子動力学並列計算標準化

バルクの物性量算出のための基本動作の確認

発光吸収スペクトル  
電子分極に基づく誘電率

# 新化合物合成コード : ナノマテリアルシミュレーション

## ナノクラスターの電子・原子構造決

(1) 高機能触媒: 燃料電池等  
**Cluster-morphology**  
クラスター環境(担持効果)

(2) 高密度材料  
磁気メモリ  
水素吸蔵  
分子FET  
...

(3) イオン+水クラスター: 環境問題

**(4) 金属+水素系: エネルギー**

- 金属クラスター  
Pt触媒 ← 燃料電池  
Pt<sub>13</sub>/Pt<sub>55</sub>/Pt<sub>87</sub>/Pt<sub>135</sub>... Au, Pd, Ru...  
準正多面体: fcc構造、20面体構造
- 酸化物クラスター  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : スピン分極(フェリ磁性?)  
Cr<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub>O<sub>z</sub>
- 合金クラスター  
触媒設計(Pd<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>)、磁性合金(Pt<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>)  
Nb<sub>x</sub>H<sub>y</sub>
- 金属+水、水素クラスター  
スケール付着問題: Feイオンの水中での  
振舞い(FeOOH)

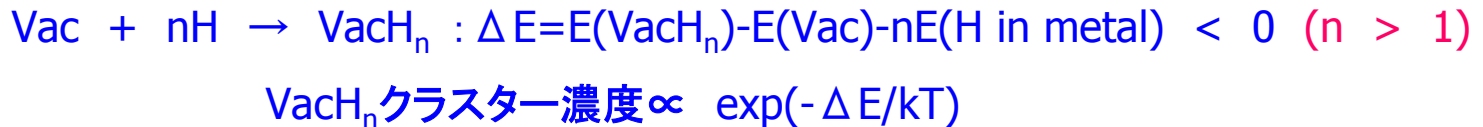
知識ベースの構築: 代表的材料での原子・電子構造計算とデータ蓄積

# 金属水素系

水素吸蔵、水素透過、水素貯蔵、構造材料:エネルギー問題

- 金属中に固溶したHの系

- 空孔に水素クラスター形成  
Hを含む空孔生成を促進

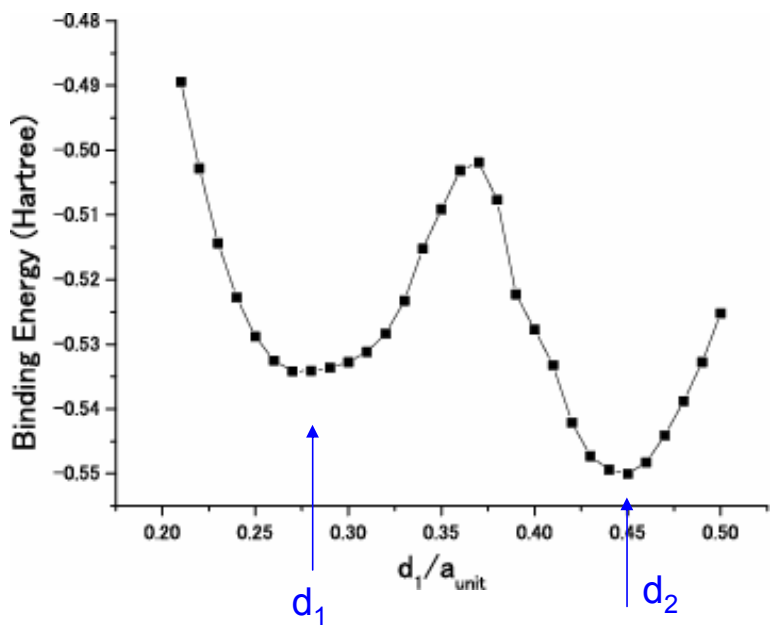
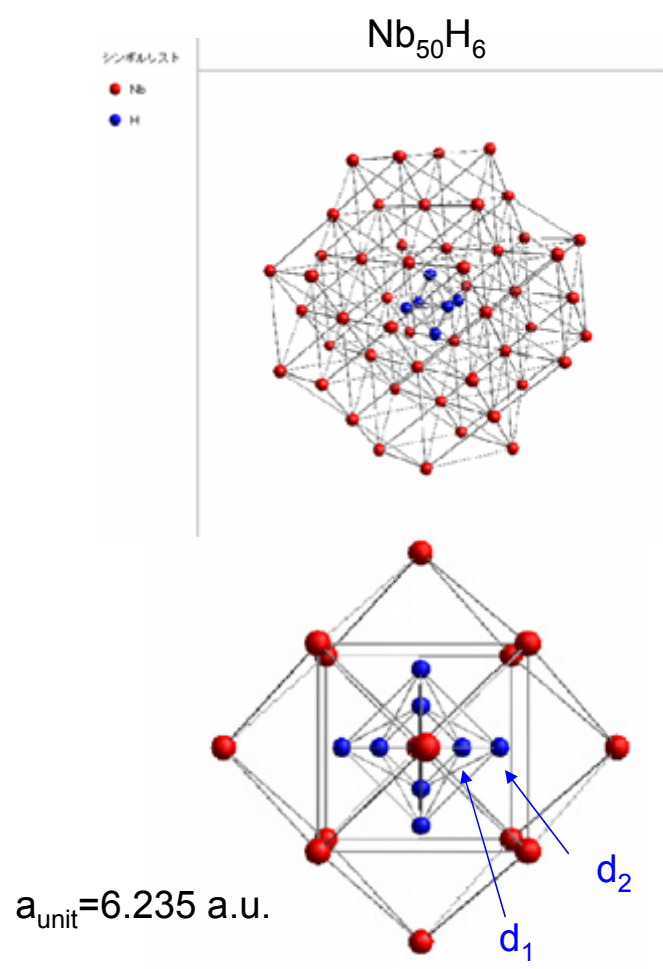


- Superabundant vacancy (SAV)

- 実験で観測することが難しい

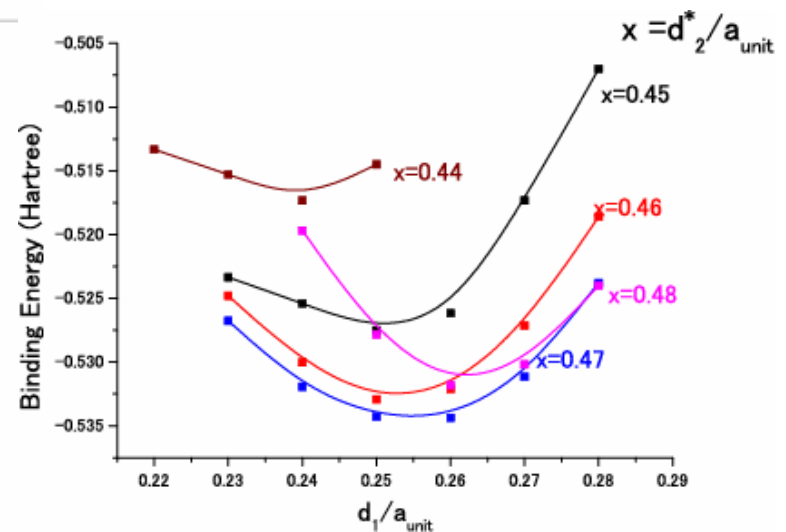
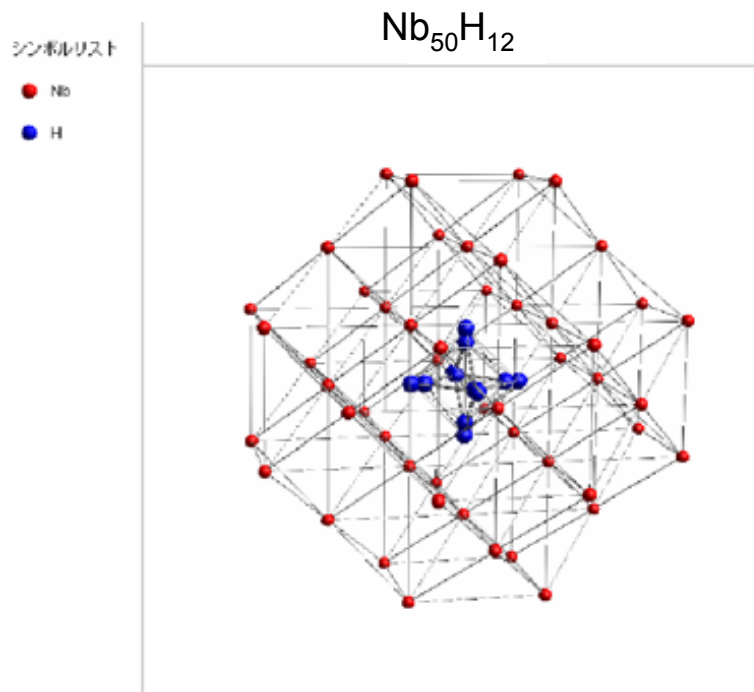
クラスターモデルによるシミュレーション

# Hydrogen-Vacancy Cluster in Nb<sub>50</sub>H<sub>6</sub>



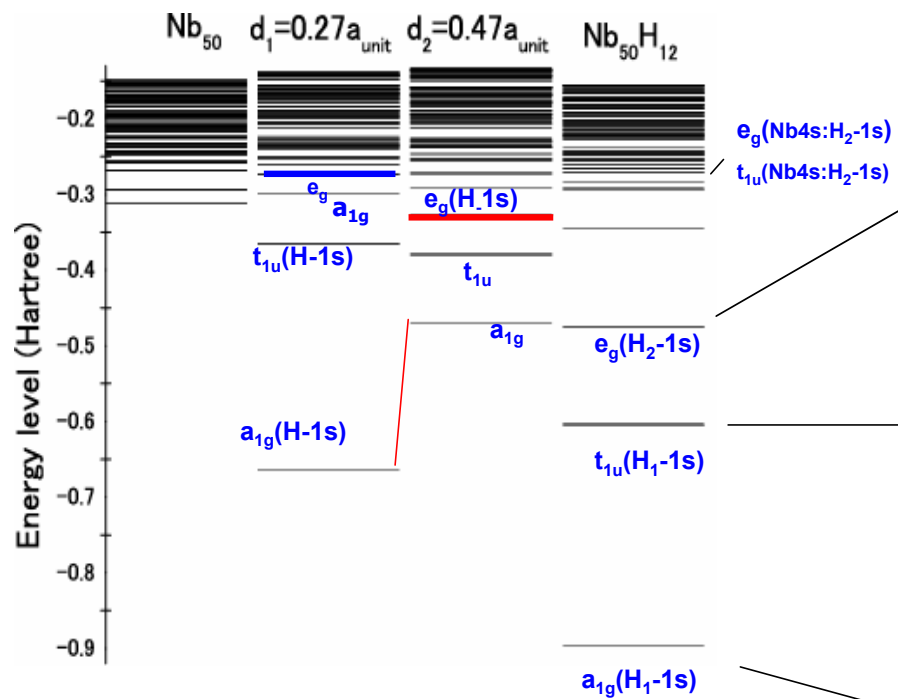
$$E_b = \{E(\text{Nb}_{50}\text{H}_6) - \text{Nb}_{50}\} / 6$$

# Hydrogen Molecule-Vacancy Cluster in Nb<sub>50</sub>H<sub>12</sub>

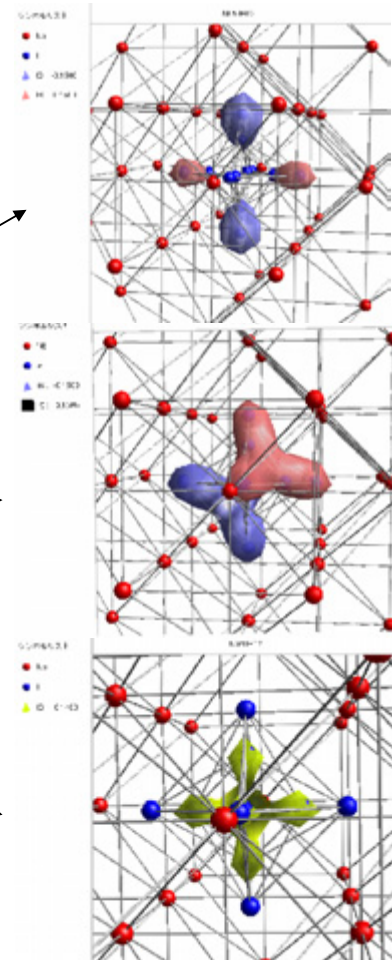


$$E_b = \{E(\text{Nb}_{50}\text{H}_{12}) - E(\text{Nb}_{50})\} / 12$$

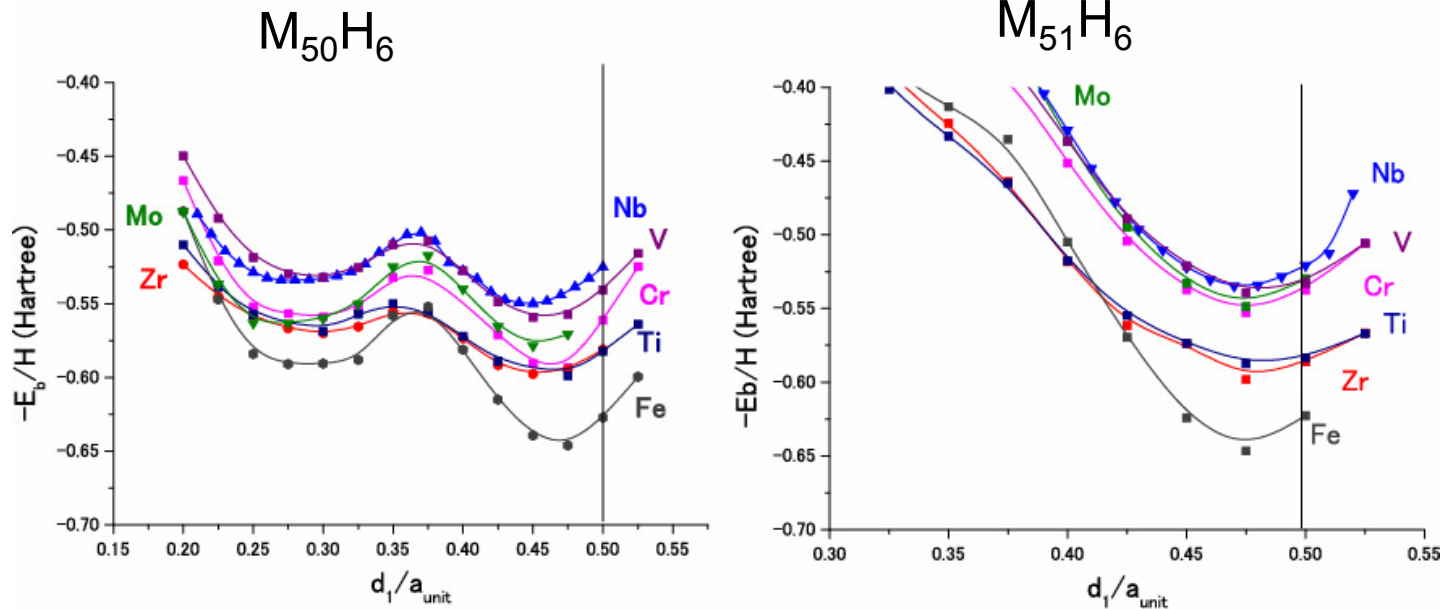
# Hydrogen induced states



## wave functions



# Hydrogen Binding Energy in Metal Clusters

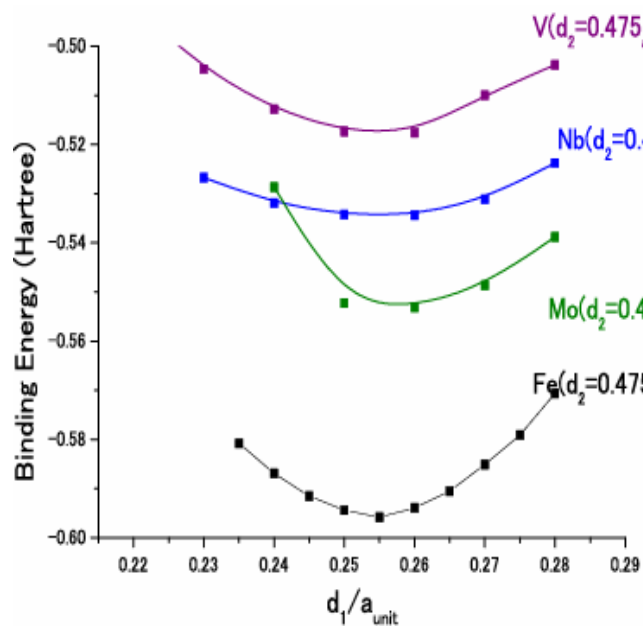


Binding Energy difference=

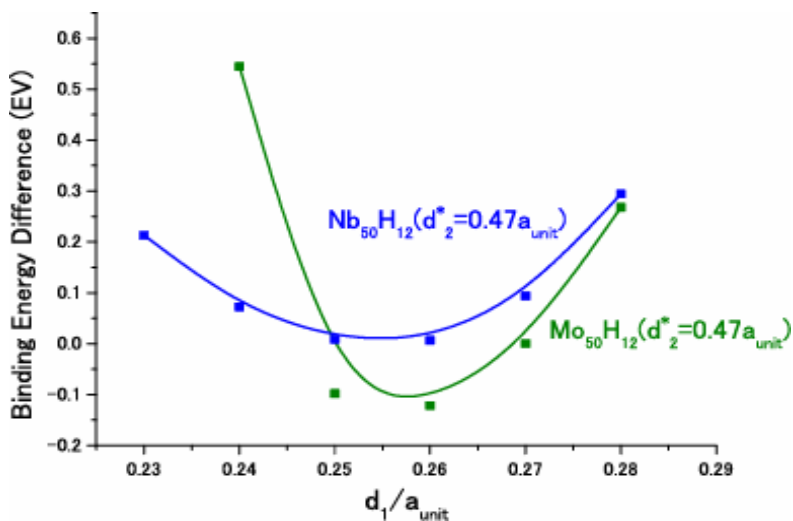
$$\{E(Nb_{50}H_6) - E(Nb_{50})\}/6 - \{E(Nb_{51}H_6) - E(Nb_{51})\}/6$$

$$= 0.42(\text{eV})$$

**(0.46 eV: exp.: J.Phys.Condens. 16 1335 ,2004)**



$$\text{Binding Energy} = \{E(\text{M}_{50}\text{H}_{12}) - E(\text{M}_{50})\} / 12$$



Binding Energy difference

$$= \{E(\text{M}_{50}\text{H}_{12}) - E(\text{M}_{50})\} / 12 - \{E(\text{M}_{51}\text{H}_6) - E(\text{M}_{51})\} / 6$$

12個のH<sub>12</sub>がbulkより空孔中が安定

## 1次計算データベースと知見情報

- bcc クラスタ

M=Zr( $\gamma$ ), Ti( $\gamma$ ), Nb, V, Mo, Cr, Fe

M<sub>50</sub>H<sub>6</sub>, M<sub>50</sub>H<sub>7</sub>, M<sub>50</sub>H<sub>8</sub>, M<sub>50</sub>H<sub>12</sub>, M<sub>50</sub>, M<sub>51</sub>

(1) Double minimum in Vacancy site

(2) H<sub>6</sub>, H<sub>12</sub>: stable in Metal-Cluster-Vacancy

Vacancy -H<sub>6,12</sub> cluster 形成

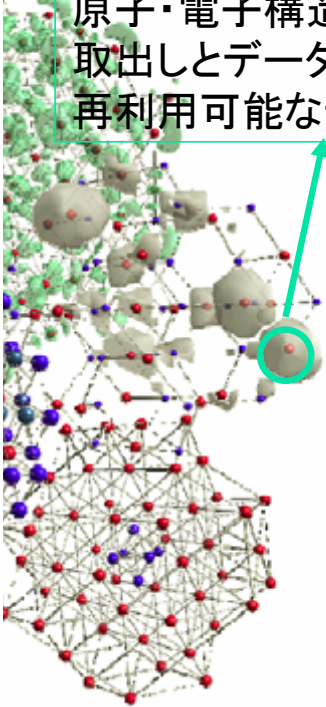
(3) H<sub>2</sub>の位置: 6%面内 H<sub>1</sub>: 中心から面まで55%の距離

結合距離: 水素分子より6%程度短い

- fcc: Pd/H、Pt/H: Double minimum
- hcp: Zr/H、Ti/H: 計算中

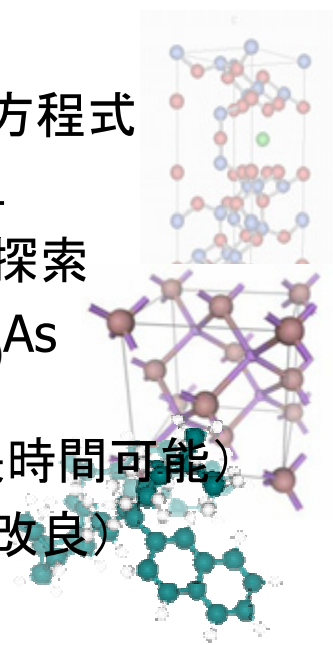
# 計算手法

原子・電子構造情報の  
抽出とデータベース化  
再利用可能なデータ



## 物性量の算出

- 時間依存シュレディンガー方程式  
実時間、実空間メッシュ
- (1) クラスタ：有機EL用色素探索
- (2) 周期系(バルク)： $\text{Al}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$
- 精度の向上(時間発展を長時間可能)
- 課題：効率向上(並列化の改良)



# TDDFT Formalization

## Lagrangian

$$\begin{aligned}
 L = \int_{\Omega} d^3r & \left( \frac{\sum_i |\vec{\nabla} \phi_i / i - eA \hat{z} \phi_i|^2}{2m} - \frac{1}{8\pi} \vec{\nabla} V(\mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla} V(\mathbf{r}) \right. \\
 & + en(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + en_{\text{ion}}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \\
 & \left. + \mathcal{V}_{\text{ion}}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \right) - \frac{\Omega}{8\pi} \left( \frac{dA}{dt} \right)^2 - i \int_{\Omega} d^3r \sum_i \phi_i^* \frac{\partial \phi_i}{\partial t} \\
 & \left[ \begin{aligned}
 -\frac{\nabla^2}{2m} \phi_i - \frac{e}{mi} A \nabla_z \phi_i + \frac{e^2}{2m} A^2 \phi_i + \left( eV + \frac{\delta \mathcal{V}_{\text{ion}}}{\delta n} + \frac{\delta \mathcal{V}_{\text{xc}}}{\delta n} \right) \phi_i &= i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i \\
 \frac{\Omega}{4\pi} \frac{d^2 A}{dt^2} - \frac{e}{m} \sum_i \langle \phi_i | \nabla_z / i | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{m} A N_e + \frac{\delta}{\delta A} \int_{\Omega} \mathcal{V}_{\text{ion}} d^3r &= 0
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

## Time Evolution

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = H(n(t)) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad \frac{1}{\epsilon(\omega)} - 1 = \frac{1}{A_0} \int_{0_+}^{\infty} e^{i\omega t - \eta t} \frac{dA(t)}{dt} dt$$

# 時間依存密度汎関数法(TDDFT)

**Kohn-Sham equation** (Hohenberg and Kohn 1964, Kohn and Sham, 1965)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

$$\text{where } n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Ground state properties

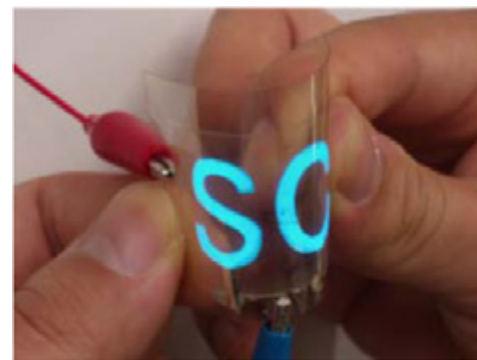
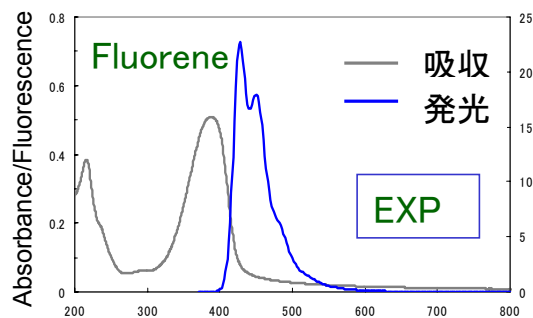
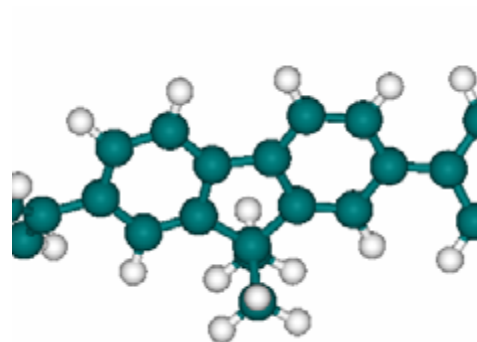
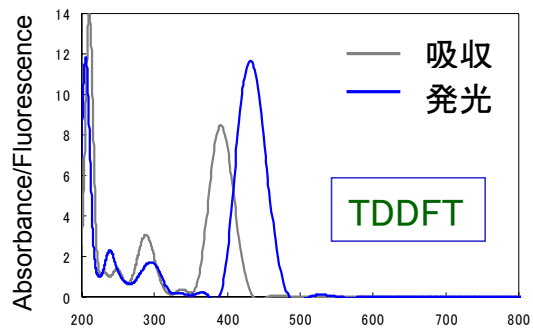
**Time-Dependent Kohn-Sham equation** (Runge and Gross 1984)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_a V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_a) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \mu_{xc}(n(\vec{r}, t)) + V_{ext}(\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\vec{r}, t)$$

$$\text{where } n(\vec{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\vec{r}, t)|^2$$

Excitations, Dynamics...  Optical properties

# 表示用有機材料

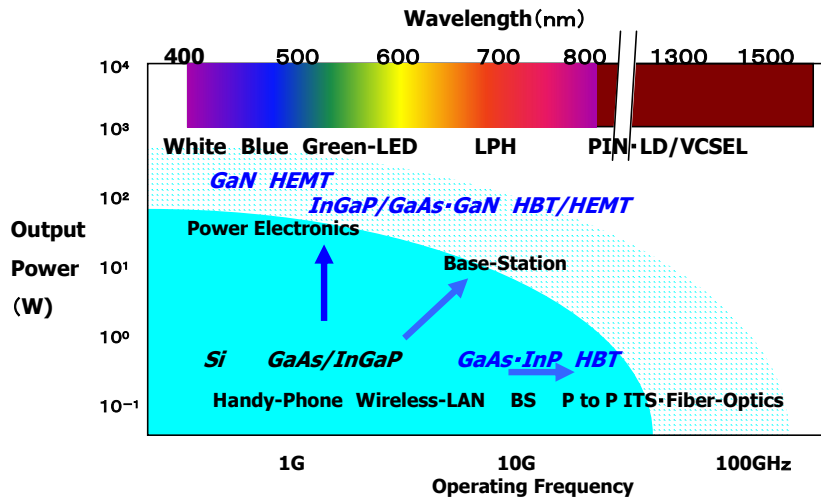


波長 (nm)

# 化合物半導体への適用

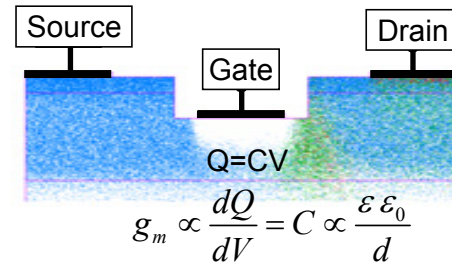


|    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|
|    | B  | C  | N  | O  |
|    | Al | Si | P  | S  |
| Zn | Ga | Ge | As | Se |
| Cd | In | Sn | Sb | Te |



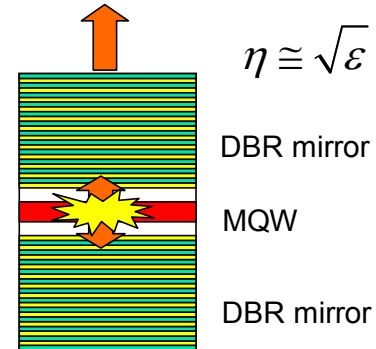
MESFET

Electronic device



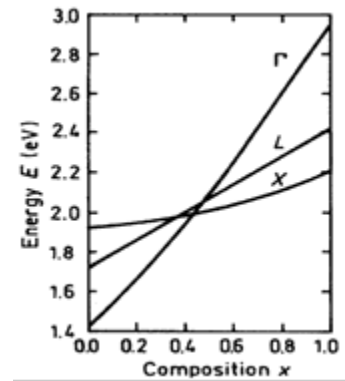
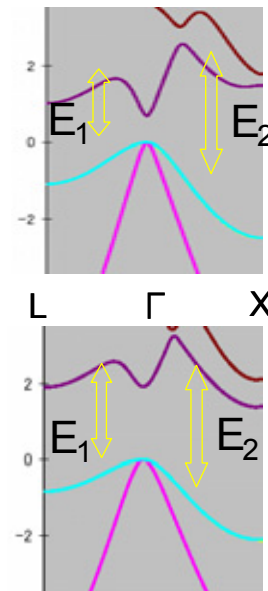
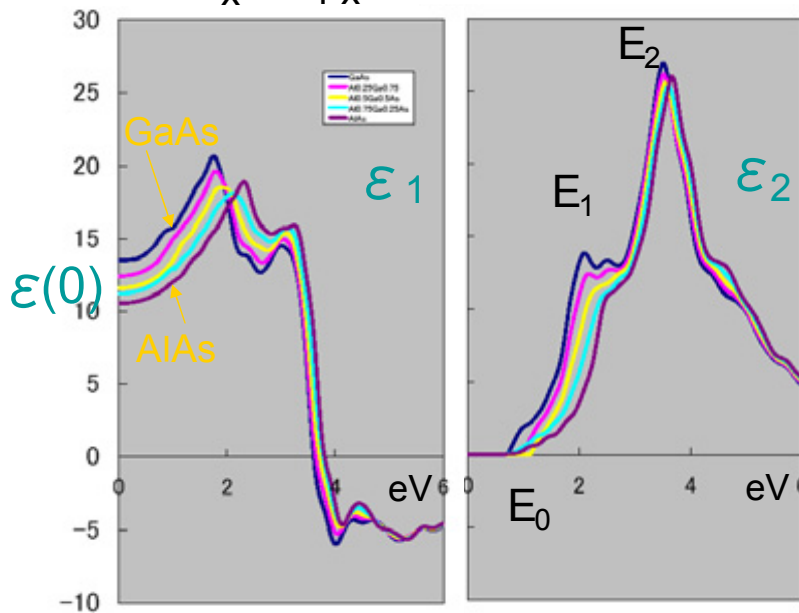
VCSEL

Optical device



# $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の誘電率

## $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ の誘電率



伝導電子帯および価電子帯のエネルギー分離

## 今年度のまとめ →

## 次年度計画

### ◆新化合物合成コード(非周期系LGAO-PSプログラム)

ナノサイズの金属クラスターの電子構造計算  
データベース作成プログラムの並列化

様々な原子構造と種類の組合せ  
電子構造計算を順次実施

### ◆物質情報標準化プラットフォーム構築

出力データ加工 → 入力データ生成  
原子・電子構造計算とデータ蓄積

擬原子のデータベース構築継続

### ◆周期系プログラムCAMP-ATAMIの移植

CAMP-Atamiの並列化作業の着手  
原子・電子情報データ利用による連携動作確認

連携動作および並列化の効率改善

材料解析および設計などへの実用化  
(一部の材料では基本動作確認済み)

# CAMP group members in the ES project

- NEC Corp., Fundamental and Environmental Research Labs.
- Toyota Central R&D Labs., INC
- Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tsukuba Research Labs.
- Toshiba Corp., R&D Center,
- Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Advanced Technology Research Center
- Asahi Glass Co. Ltd., Research Center
- FDK Corp., R&D Div.
- Sony Corp., Research Center
- Fuji Research Institute Corp.
- ANCL, Inc.
- NEC Informatic Systems, Ltd.
- NEC System Technologies, Ltd.