第一原理計算ソフトウェアAdvance/PHASEを用いた 拡散経路のシミュレーション ^{岡崎 一行*} 胡 春平**

Simulation of Diffusion Path Using Advance/PHASE

Kazuyuki Okazaki * and Chunping Hu**

第一原理計算を用いて、物質中の原子の拡散経路を Nudged Elastic Band 法を用いてシミュレーションした事例を報告する。具体的には、グラファイト中にインターカレートされたリチウム原子の拡散過程をシミュレーションした。第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 4.0 では、中間状態の構造を最適化するための時間積分法として Fast Inertial Relaxation Engine アルゴリズムを導入したので、その有効性を紹介する。

Keywords: 第一原理計算, 最小エネルギー経路計算, Nudged Elastic Band 法, 障壁エネルギー, Li-GIC, リチウム拡散

1. はじめに

新しい材料を開発するために、第一原理計算 (量子化学計算も含む)を用いた物性値のシミュ レーションが行われている。第一原理計算は、材 料の特性をその電子状態から明らかにしようと する手法であり、基礎的な特性を知ることができる。 しかし、通常の第一原理計算では、電子状態を計 算するときは原子核が止まっているとする Born-Oppenheimer 近似を用いている。そのため、静的 特性のシミュレーションと比較して、動的特性を 直接シミュレーションすることはあまり得意で はない。第一原理分子動力学法のように動的特性 を直接シミュレーションする方法もあるが、静的 特性のシミュレーションと比較して、計算コスト が高くなる傾向にある。本稿では、静的なシミュ レーションから動的特性の要因となる物性値の1 つである活性化障壁エネルギーを求める方法を 紹介する。

* アドバンスソフト株式会社 関西支店 Kansai Branch, AdvanceSoft Corporation ** アドバンスソフト株式会社 第1事業部 Computational Science and Engineering Division I, AdvanceSoft Corporation

2. 計算手法

2.1. 第一原理計算

第一原理計算とは、実験的パラメータを用いず に、物理学の第一原理(古典力学、電磁気学、統 計力学、量子力学) に基づき、物質の性質を電子・ 原子レベルで精密に解析する手法である。計算機 上で物質の電子状態をシミュレーションする。第 一原理計算には、ポテンシャルの選び方(全電子 ポテンシャルや擬ポテンシャルなど)や波動関数 などの展開に用いる基底関数(平面波や原子軌道 など)の違いでさまざまな手法がある。第一原理 計算ソフトウェア Advance/PHASE では、密度汎 関数理論(Hohenberg-Kohn の定理[1]、Kohn-Sham 方程式[2])に、局所密度近似[3-8](LDA)や一 般化勾配近似[9-12](GGA)を適用している。また、 周期境界条件を用いて、波動関数や電子密度など を平面波基底で展開して計算している。さらに、 計算精度をできるだけ落とさずに計算量を減ら すために、第一原理擬ポテンシャル法(ノルム保 存擬ポテンシャル[13,14]、ウルトラソフト擬ポテ ンシャル[15])を用いている。各々の理論の詳細 は本稿では省略するが、興味のある方は参考文献 [16]を参照いただきたい。

2.2. Nudged Elastic Band 法

化学反応機構や物質の原子レベルでの拡散機 構を理解するためには、その反応や拡散の経路を 解析し、始状態と終状態、そして遷移状態の構造 とエネルギーなどを調べることが有効である。与 えた構造(始状態)の周りをシミュレーションし ながら、遷移状態がある方向へ分子を変形させ、 これを繰り返すことによって、考えうるすべての 反応経路を全自動で探索する Global Reaction Route Mapping (GRRM)法[17]もあるが、計算コ ストがかかる方法となっている。始状態と終状態 が決まっているときに、その間を結ぶ最小エネル ギー経路と鞍点(遷移状態)を求める方法のひとつ に、Nudged Elastic Band (NEB)法[18-20]がある。

NEB 法を用いた最少エネルギー経路計算にお いては、始状態の原子配置(**R**_i)および終状態の原 子配置(**R**_N) が既知であるので、始状態と終状態の 間の中間状態の原子配置(**R**_i, i=2~N-1)やエネル ギーなどを隣接する状態(イメージ)間がバネによ って結ばれているという拘束条件の下で構造最 適化を行う。ここで **R**_i は、各イメージにおける 3M 次元 (M は原子数)の座標である。NEB 法の 中間状態における初期原子配置は始状態と終状 態から任意に決定することが可能であるが、始状 態と終状態を等分割し決める方法が多くの場合 採用される。

NEB 法を用いた中間状態の最適化計算は、複数の中間状態が強い相関を持っているために、効率よく最適化できないという問題がある。古典分子動力学(MD)シミュレーションに基づいた Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE)アルゴリズム[21]は、ポテンシャルエネルギー面の形状に応じて速度の修正および時間ステップの調整を行うことで、構造緩和計算を大幅に加速する能力が示されており、古典 MD のみならず、第一原理計算にも応用することができる。第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE では、NEB 計算の時間積分法として FIRE アルゴリズムを Ver. 4.0で導入した。



図1 LiC₆の結晶構造。ユニットセルで表示している

3. 計算結果

リチウムイオン2次電池の負極に用いられてい るリチウムがインターカレートされたグラファ イト(Li-GIC)内でのリチウムの拡散経路のシミュ レーションを例に、NEB 法を用いた計算結果を 紹介する。

3.1. Li-GIC の結晶構造

Li-GICには、インターカレートされているリチ ウムの量に応じて、さまざまな構造がある。その 中でも、リチウムが高濃度でインターカレートさ れている LiC₆を用いてシミュレーションを行っ た。図1に、LiC₆の構造を示す。図1のユニット セルで拡散のシミュレーションを行うと、ユニッ トセルには1個のリチウム原子が含まれているだ けなので、周期境界条件を用いた計算では、全て のリチウム原子が同じ方向に同時に移動する計 算を行うことになる。これでは、拡散の素過程を シミュレーションしていることにはならないの で、ユニットセルを2×2×2に拡張した計算セル でシミュレーションを行う。この計算セル(図 3) を用いると、炭素膜間には4個のリチウム原子が 存在し、リチウム原子層は2層存在する。

平面波基底で展開するときのカットオフエネ ルギーは、波動関数を 700.00 eV、電子密度を 6300.00 eV とした。交換・相関エネルギー汎関数 には GGA を適用し、PBE 汎関数[10]を用いた。 また、弱い分散力である van der Waals 相互作用 を考慮した補正を行うために、DFT-D3[22]を用 いた。ブリルアンゾーン内の積分は、4×4 ×4の 一様メッシュとした。擬ポテンシャルは、炭素原 子にはウルトラソフト擬ポテンシャル[15]を、リ



 図 3 完全系での拡散シミュレーション Step 1
 (a) 始状態から(b) 終状態へ赤丸で囲んだ リチウム原子が拡散している







図 5 遷移状態の構造

チウム原子にはTM型ノルム保存擬ポテンシャル [14]を用いた

3.2. 拡散経路のシミュレーション

3.2.1. 完全系での拡散

はじめに、NEB 法を用いて、図 3(a)から(b)に 赤丸で囲んだリチウム原子が拡散するときのシ



図 4 拡散経路 Step 2の2つの終状態 ミュレーションを行った。この経路を拡散 Step 1 とする。経路を求めるために用いる中間イメージ は8点とした。このとき、通常の MD アルゴリズ ムを用いたところ、拡散経路が求まるまでに 1738 回の構造に対する繰り返し計算が必要だった。経 路に沿ったエネルギー変化を図 2に示す。この拡 散では、Image 7 のときに最大エネルギーとなり、 このエネルギーを拡散の活性化障壁エネルギー と考える。そのエネルギー値は 0.44 eV となった。 遷移状態は、図 5 の構造のときであることが分か り、これはグラファイトの炭素・炭素結合の上を通 過した直後だった。

次に、拡散 Step 1 の終状態(図 2(b))を始状態と し、図 4 の構造を終状態となる 2 つの経路(Step 2)を考えた。1 つ目の拡散(Step 2·1)は、下層のリ チウム原子(図 3(b)の青丸で囲んだ原子)が炭素 の六員環を通り抜けて、Step 1 の拡散で空いたサ イトに移動する経路である。2 つ目の拡散(Step 2· 2)は、図 3(b)の緑丸で囲んだリチウム原子が移動 する経路である。図 7 に経路に沿ったエネルギー 変化を示す。ここから、Step 2·1 (図 4(a)のプロ ファイル)は非常に活性化障壁エネルギーが大き く(7.90 eV)、このような拡散は起こらないと考え られる。また、遷移状態は炭素の六員環を通り抜 けるときになる。Step 2·2 における活性化障壁エ ネルギーは、0.20 eV となっており、拡散が一度 起こると、次の拡散は起こりやすくなっているこ



ープロファイル

とが分かる。この拡散経路の計算にも通常の MD アルゴリズムを用いており、3000 回以上の繰り 返し計算が必要だった。

これまでのシミュレーションで、NEB 法を用 いた計算では、中間状態の収束までに多くの繰り 返し計算が必要であることが分かった。そこで、 次のステップからは FIRE アルゴリズムを用いる ことにした。

考慮した経路は、図 4(b)から図 8 になる拡散 を考えた(Step 3-1、Step 3-2)。FIRE アルゴリズ ムを用いると、65 回の繰り返し計算で収束した。 これは、通常の MD を用いた場合の 1/50 以下に なった。このことから、新しく導入した FIRE ア ルゴリズムが中間状態のシミュレーションに対 して有効であることが明らかになった。

この拡散経路に沿ったエネルギープロファイ ルを図 6 に示す。Step 3-1 では活性化障壁エネル ギーは 0.23 eV となり、Step 3-2 では 0.20 eV と なった。Step 3 では、Step 3-2 方が起こりやすく、 その終状態のエネルギーも図 8(b)の構造の方が



図 6 図 5(b)から図7に拡散したときのエネルギ ープロファイル

低くなると分かった。

3.2.2. 欠陥系での拡散

LiC₆では、完全系でもリチウム原子の間に隙間 があるので、拡散することが可能である。しかし、 リチウム原子がわずかに少なくなっている場合、





拡散がどのように変化するかを知ることも重要 である。別のグラファイト層間から炭素原子層を 通り抜ける拡散が起こらないことは既に分かっ ているので、層内での拡散だけを考慮した。そこ で、NEB 法を用いて、図 10(a)→(b)→(c)の順に 拡散するときのシミュレーションを行った。図 10(a)の点線の黒丸で囲んだ一のリチウム原子が 抜けており(リチウム原子空孔)、赤丸のリチウム 原子が拡散しているとした。この拡散により、リ チウム原子とリチウム原子空孔が入れ替わった ことになる。

図 9 に拡散経路に沿ったエネルギープロファ イルを示す。この拡散経路での活性化障壁エネル ギーは、(a)→(b)は 0.37 eV となり、(b)→(c)は 0.17 eV となった。(a)→(b)の活性化障壁エネルギーは、 完全系での拡散の Step 1 よりも小さい(完全系 の Step 1 では、0.44 eV)という結果になった。 (b)→(c)の活性化障壁エネルギーが(a)→(b)よりも 小さいのは、(b)のエネルギーが(a)や(c)よりも





0.20 eV 高い状態となっているためである。これ らのことから、欠陥があるとリチウム原子の拡散 が起こりやすくなることが分かる。この結果は、 Tanaka らの結果[23]と一致する。

一方で、完全系にリチウム原子空孔を作るには、 空孔生成エネルギー*E*_{vac} 0.24 eV が必要となる。 この値は

 $E_{\rm vac} = E_{\rm LiC_6-Li} + E_{\rm Li} - E_{\rm LiC_6}$

の定義で計算した。ここで、*E*_{LiC₆-Li}はリチウム原 子空孔がある Li-GIC の全エネルギー、*E*_{Li}は金属 リチウム結晶の全エネルギー、*E*_{LiC₆}は完全系の Li-GIC の全エネルギーである。これらのことか ら、リチウム原子空孔が存在するとリチウム原子 の拡散が起こりやすくなる(活性化障壁エネルギ ーが 0.07 eV 低くなる)が、それ以上の空孔生成 エネルギーが必要となることが分かる。

これらの NEB 法での拡散経路の最適化には、 FIRE アルゴリズムを用いた。繰り返しの回数は、 (a)→(b)が 98 回、(b)→(c)が 86 回だった。

4. まとめ

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE を用いて、Li-GIC 中で Li 原子が拡散するときの 経路に沿ったエネルギープロファイルと遷移状 態をシミュレーションした。

Li-GIC の中で、高濃度でリチウム原子がインタ カレーとされている LiC₆で拡散経路を求めると、 第 1 ステップ(図 3(a)から(b)への拡散)の拡散障 壁エネルギーが 0.44 eV となった。グラファイト



図 11 欠陥がない(完全系)Li-GIC (LiC₆)でのリ チウム原子が拡散するときのエネルギー プロファイル

の炭素層を通り抜ける拡散では、拡散障壁エネル ギーが 7.90 eV となり、このような拡散はほとん ど起こらないことが分かった。続いて起こる拡散 からは、拡散障壁エネルギーが 0.20 eV 程度とな り、リチウム原子が拡散し始めると、次のステッ プからは障壁エネルギーが小さくなることが分 かった。一連の経路に沿ったエネルギープロファ イルを図 11 に示す。

次に、1 個のリチウム原子が抜けている場合での拡散を調べると、活性化障壁エネルギーは 0.37 eV と 0.17 eV となり、原子空孔がない場合と比較して、低い障壁エネルギーとなることが分かった。しかし、原子空孔を作るには 0.24 eV のエネルギーが必要であることも分かった。

遷移状態は、すべての場合で、リチウム原子が 炭素原子間結合の上を通過した直後(図 5)である ことが分かった。

完全系の場合(図 11)では(b)→(c)に移動するよ りも(b)→(a)に戻る移動の方が低い活性化障壁と なり、活性化障壁を越える確率がボルツマン分布 に従うとすると、(b)→(a)に戻る移動の方が起こ りやすい事象であることが分かる。一方で、欠陥 系の場合では(b)→(a)の移動も(b)→(c)の移動もほ ぼ同じ活性化障壁となり(図 9)、同じ確率で起こ る事象であることが分かる。

NEB 法による最小エネルギー経路探索におい て、これまでのアルゴリズム(quenched MD など) を用いた最適化では、1600~3000 回の繰り返し 計算が必要だった。それは、NEB 法による最小エ ネルギー経路計算では各イメージの構造は強い 相関があるため構造の最適化が難しいからであ る。しかし、Advance/PHASE Ver. 4.0 で新たに 導入した FIRE アルゴリズムを用いると、60~ 100 回程度の繰り返し計算で拡散経路を見つける ことができた。

参考文献

- P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] E. P. Wigner, Theor. Chim. Acta 46 (1977) 1.
- [4] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629.
- [5] J. F. Janak, V. L. Moruzzi, A. R. Williams, Phys. Rev. B 12 (1975) 1257.
- [6] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274.
- [7] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [8] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [9] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [11] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 890.
- [12] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- [13] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [14] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [15] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [16] R. M. Martin, "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press (2008). [訳:寺倉清之、寺 倉郁子、善甫康成、「物質の電子状態」丸善出 版 (2012)]

- [17] https://iqce.jp/GRRM/index.shtml
- [18] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen,
 "Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations", edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker, World Scientific, Singapore, 1998, p. 385.
- [19] G. Henkelman, P. Uberuaga, H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113 (2000) 9901.
- [20] G. Henkelman, H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113 (2000) 9978.
- [21] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, and P. Gumbsch, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 170201.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
- [23] K. Toyoura, Y. Koyama, A. Kuwabara, F. Oba, I. Tanak, Phys. Rev. B 78 (2008) 214303.
- Advance/PHASEは、文部科学省の国家プロジェクト

 「戦略的基盤ソフトウェアの開発」

(http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/index.html)とそれ に続く「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開 発」(http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html) によって開発された第一原理計算ソフトウェアを、アド バンスソフト株式会社で独自に開発を進めてきた計算ソ フトウェアです。

※ 技術情報誌アドバンスシミュレーションは、 アドバンスソフト株式会社 ホームページのシ ミュレーション図書館から、PDF ファイルが ダウンロードできます。(ダウンロードしてい ただくには、アドバンス/シミュレーションフ ォーラム会員登録が必要です。)