

ナノ構造形成・新機能発現における電子論ダイナミクス

代表者: 押山淳(東大工)

分担者: 岩田潤一(東大工)

実空間手法, RSDFT, Siナノ構造

宮崎剛(物材機構)

オーダーN手法, CONQUEST, 生体反応, 界面

尾崎泰助(北陸先端大)

大規模計算手法, OpenMX

土田英二(産総研)

有限要素基底, FEMTECK, 電池(プロトン移動)

連携研究者: 重田育照(阪大基礎工)

量子化学, 実空間Car-ParrinelloMD, 生命科学

内田和之(東大工)

実空間法, 平面波法, ナノ科学

平山博之(東工大総合理工)

表面・界面ナノ構造の顕微分光実験

研究協力者: David Bowler (U College London) *CONQUEST*

Mauro Boero (U Strasbourg) *CPMD*

古家真之介(東大工)

RSDFTの開発とその応用

手法の開発とその応用

A01のご教示！
A03の成果吸収！

- 物質デザインには力の計算が重要
 - 安定構造、準安定構造、反応の鞍点の探索
- LDA/GGAの限界を超えて
 - エネルギーギャップ、強相関係数問題

→ ハイブリッド(GGA+HFA)汎関数の可能性

→ 他班とのコラボレーション: 多体問題

- 大規模計算で10nm構造(10万原子系)のDFT計算
 - 電子デバイス、電池、生体系: ナノ界面の安定性、電子状態

→ RSDFT, CONQUEST, OpenMX, FEMTECKの高度化

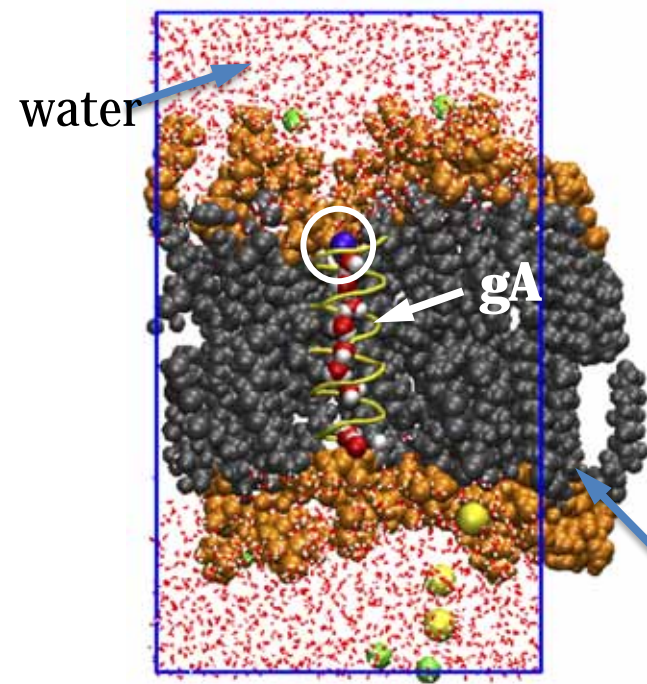
→ 他班とのコラボレーション: 電子、スピン、熱輸送

- 反応ダイナミクス
 - 生体内反応(イオン輸送、酵素反応、)、物質生成反応(エピタキシャル成長、原子拡散、)

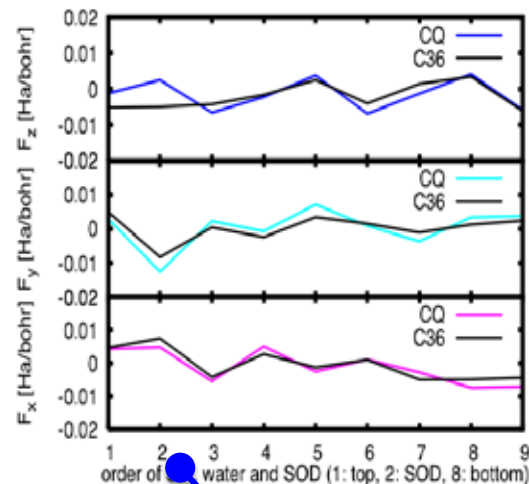
→ RS-CPMD, MetaDynamics

CONQUESTの開発と応用計算

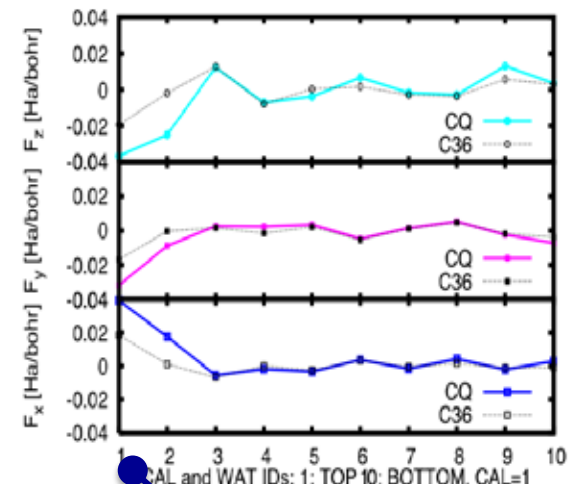
- CONQUESTの高効率化
- DFT-D2 の導入 (vdW の効果)
- イオンチャネルgramicidin Aに対するself-consistent 第一原理計算(下図)



脂質2重層中のgramicidin A
(水分子を含めて > 15000 原子)



Top Na Bottom



Top Ca Bottom

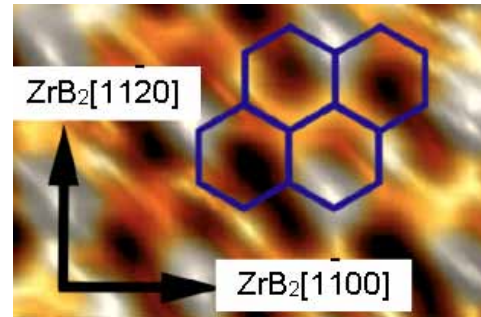
チャンネル中に配列した水分子とイオンに対して働く力:
古典力場CHARMMによる力は、DFTの計算値に比べ
イオン周り、特に2価の場合に大きな差が出てくる。

尾崎研@JAISTにおける最近のトピック

1. ZrB₂上のSilicene構造の同定 (高村(由)研@JAISTとの共同研究)

高村(由)研@JAISTにおいて最近、ZrB₂上でSiからなるGraphene様構造(Silicene)の生成が報告された。我々は密度汎関数法を用いて構造探索を行い、二種類の波打ち蜂の巣構造が安定であることを見出した。さらにSi 2pのXPSスペクトル、STM像、ARPESに関して実験・計算を比較検討し、波打ち構造の一つがほぼ実験結果と整合することを見出した。

STM像(実験)



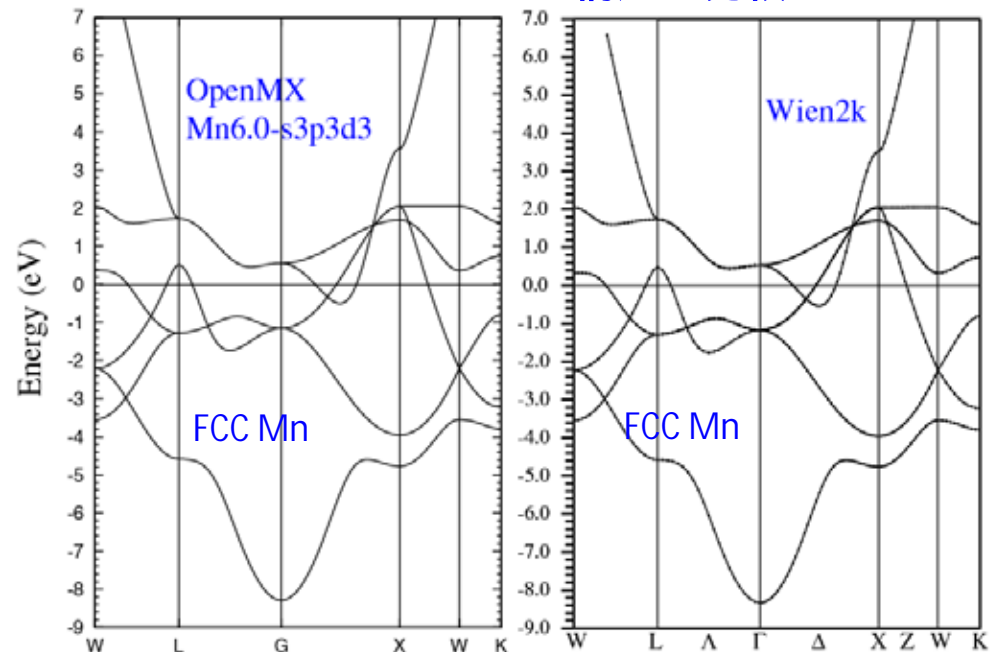
安定構造(計算)



2. 高精度擬ポテンシャル及び局在基底関数の作成

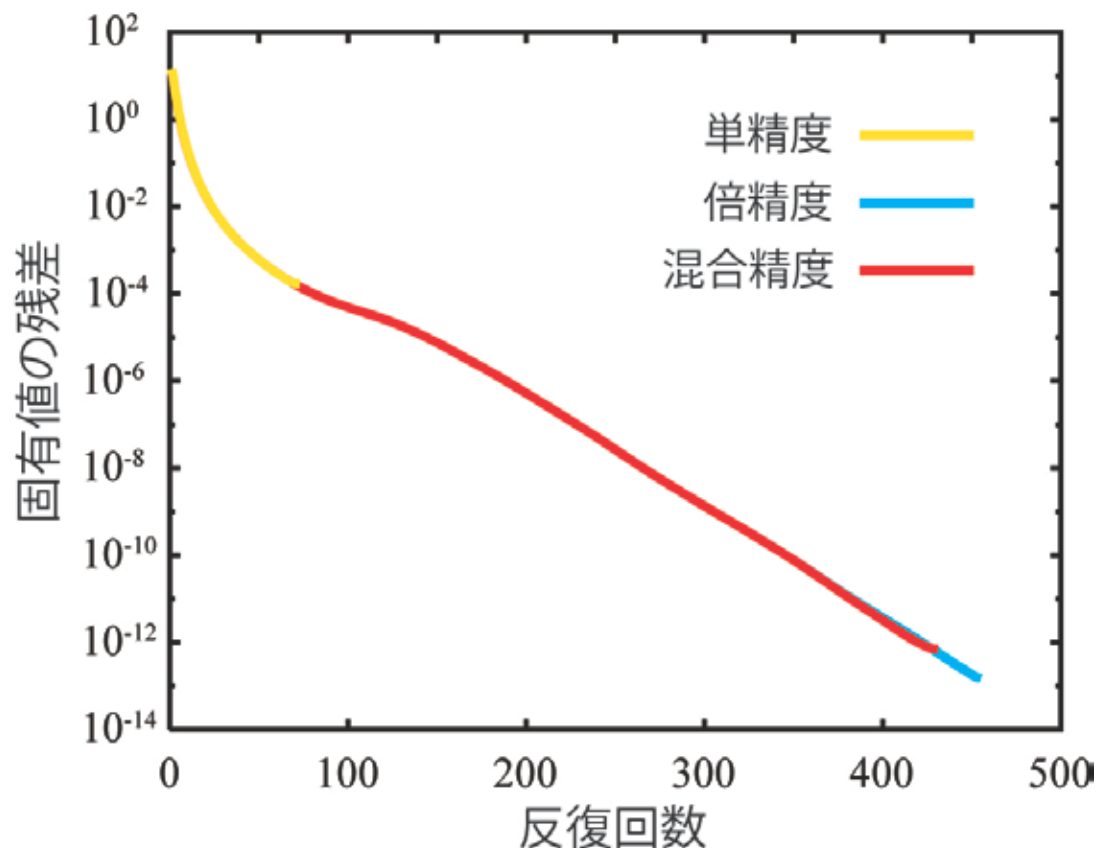
Vanderbiltによるウルトラソフト擬ポテンシャル法においてノルム保存を課した擬ポテンシャルを開発した。また変分最適化法と部分空間回転法に基づく数値擬原子基底関数を最適化する新しい計算手法を開発した。開発した手法を用いて49元素の最適化擬ポテンシャル・基底関数のデータベースを構築した。Wien2kと比較し、格子定数、体積弾性率の平均絶対誤差は0.006、2.2GPaである。

FCC Mnのバンド構造の比較



混合精度演算による電子状態計算

- ⌋ 「行列対角化」が電子状態計算のボトルネック
 - ⊗ 巨大な疎行列の固有値・固有ベクトルを反復法で計算する
 - ⊗ 行列の次元は 10^5 - 10^6 , 固有値の数は 10^2 - 10^3 程度が普通
- ⌋ 通常は倍精度 (64-bit) で計算するが、単精度 (32-bit) を部分的に使用することで、かなりの高速化・省メモリ化を実現できる
 - ⊗ 精度の低下は無視できる程度に抑えられる
- ⌋ $O(N^3)$ 部分の演算は全て level-3 の BLAS/LAPACK で実行できるため、高い性能を実現できる
- ⌋ 高度な前処理を単精度で行うことも有効である
 - ⊗ 特に「実空間法」では役に立つ
- ⌋ 詳細については <http://arxiv.org/abs/1108.4509> を参照

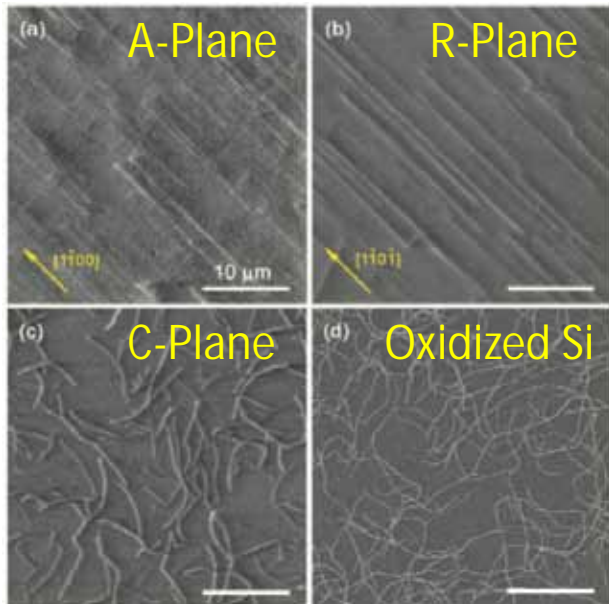


約 40000 次元の行列の固有値 1500 個程度を同時に計算した場合の収束の様子

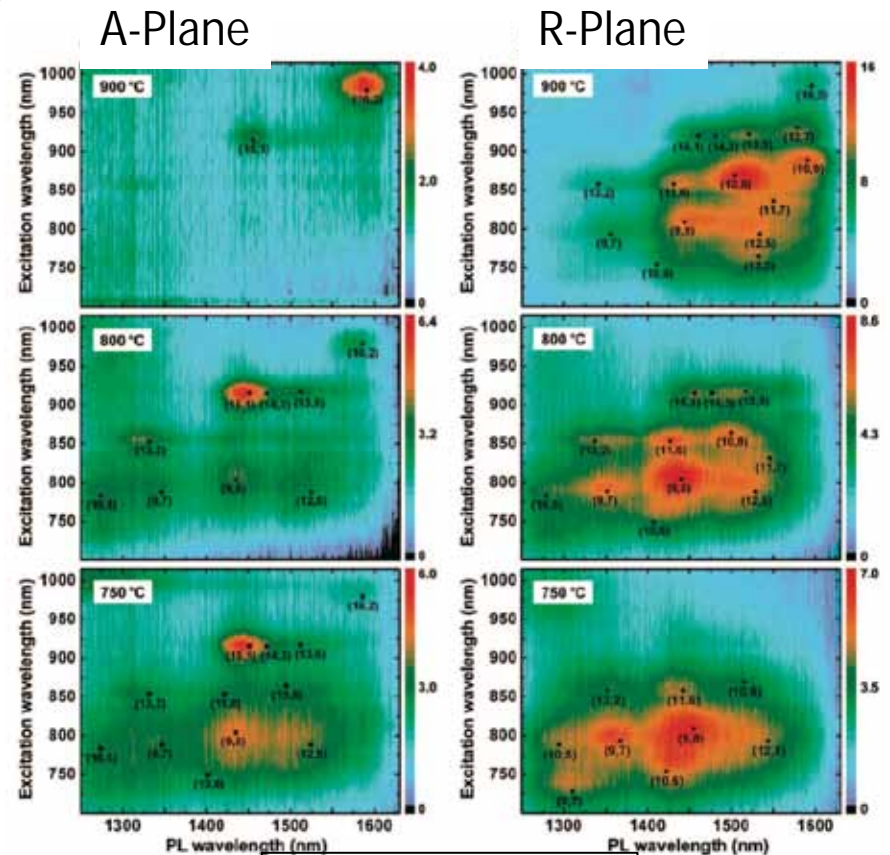
「混合精度」は「単精度」並みの計算コストで「倍精度」並みの精度を実現できる

Growth of Aligned SWCNTs

- ü Electric-field driven CVD on oxidized Si (Joselevich & Lieber, Nano Lett. 2002)
- ü Gas-flow driven CVD on oxidized Si (Huang, Woodson, Smalley & Liu, Nano Lett. 2005)
- ü Step driven CVD on faceted sapphire (Ismach, Kantorovich & Joselevich, JACS 2005)
- ü CVD Growth along **Particular Directions on R- and A-Planes of Sapphire**,... and Possible **Control of Chirality** (Ago and his collaborators, 2005)



- $[1\bar{1}00]$ growth on $A(11\bar{2}0)$ plane
- $[1\bar{1}0\bar{1}]$ growth on $R(1\bar{1}02)$ plane
- Almost Zigzag on A-plane and Armchair on R-plane



Ishigami et al.,
JACS 2008

PL Contour Maps

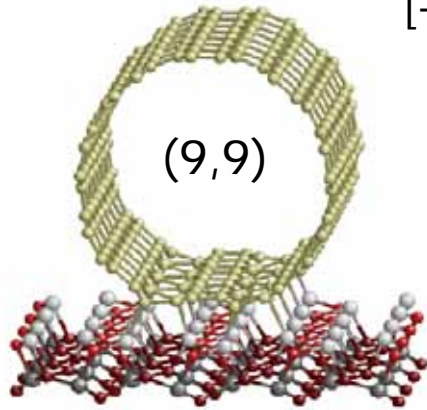
On the Al-Rich Surface

S. Jeong & A. Oshiyama, PRL, 107, 065501 (2011)

R (1-102) Plane

Along the **observed** direction,

[-1101] direction



(9,9)

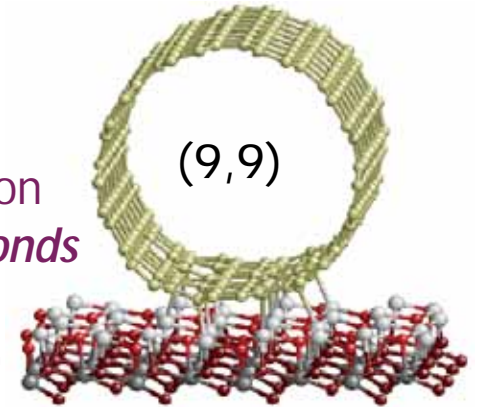
Flattening of CNT
CNT: $sp^2 \rightarrow sp^3$
Four Al-C bonds
per unit

$d_{Al-C} = 2.04 \sim 2.15$
 $E_{ad} = 5.74$ eV/nm

Along the **different** (perpendicular)
direction,

Similar to
[-1101] direction
But Three Al-C bonds
per unit

$d_{Al-C} = 2.05 \sim 2.20$
 $E_{ad} = 2.99$ eV/nm

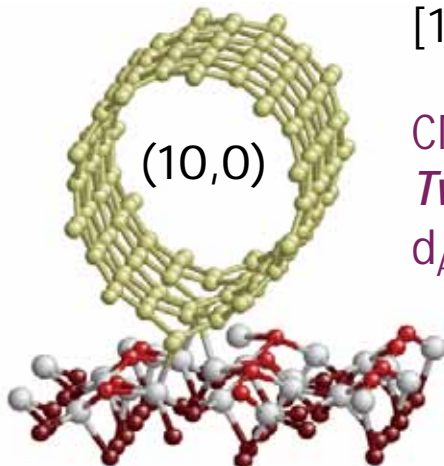


(9,9)

A (11-20) Plane

Along the **observed** direction,

[1-100] direction

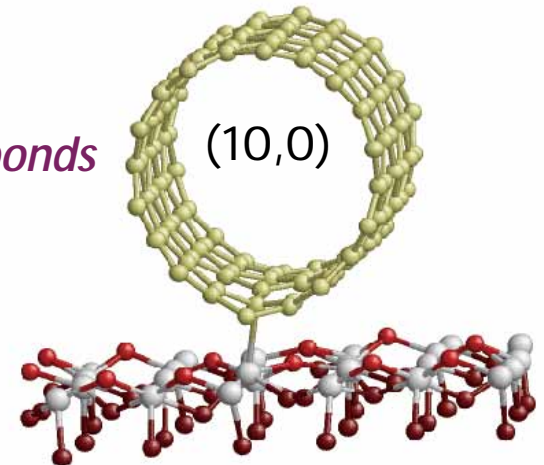


(10,0)

CNT: $sp^2 \rightarrow sp^3$
Two Al-C bonds
 $d_{Al-C} = 2.06, 2.10$
 $E_{ad} = 1.62$ eV/nm

Along the **different** (perpendicular)
direction,

CNT: $sp^2 \rightarrow sp^3$
One or Two Al-C bonds
 $d_{Al-C} = 2.04, 2.43$
 $E_{ad} = 0.71$ eV/nm

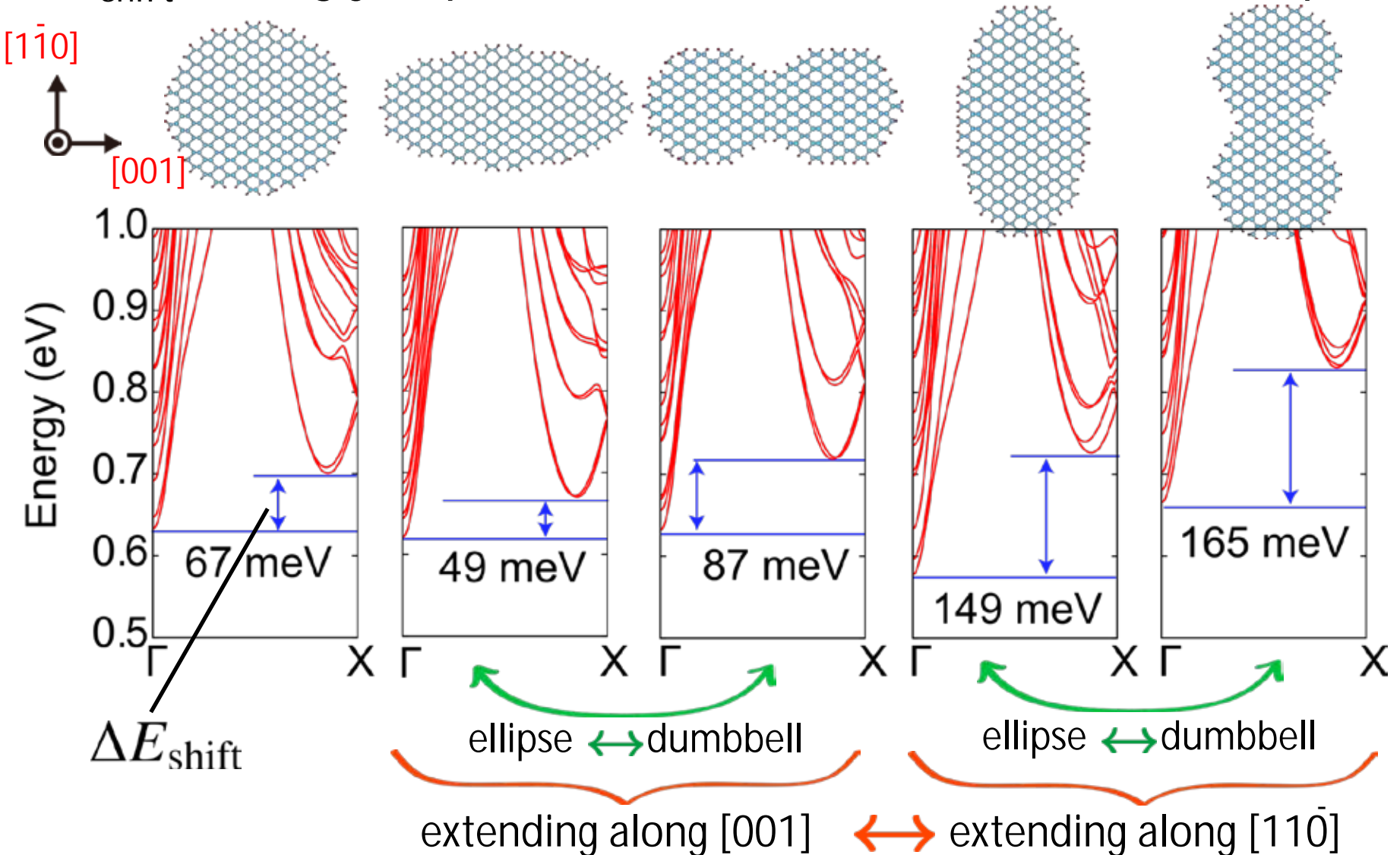


(10,0)

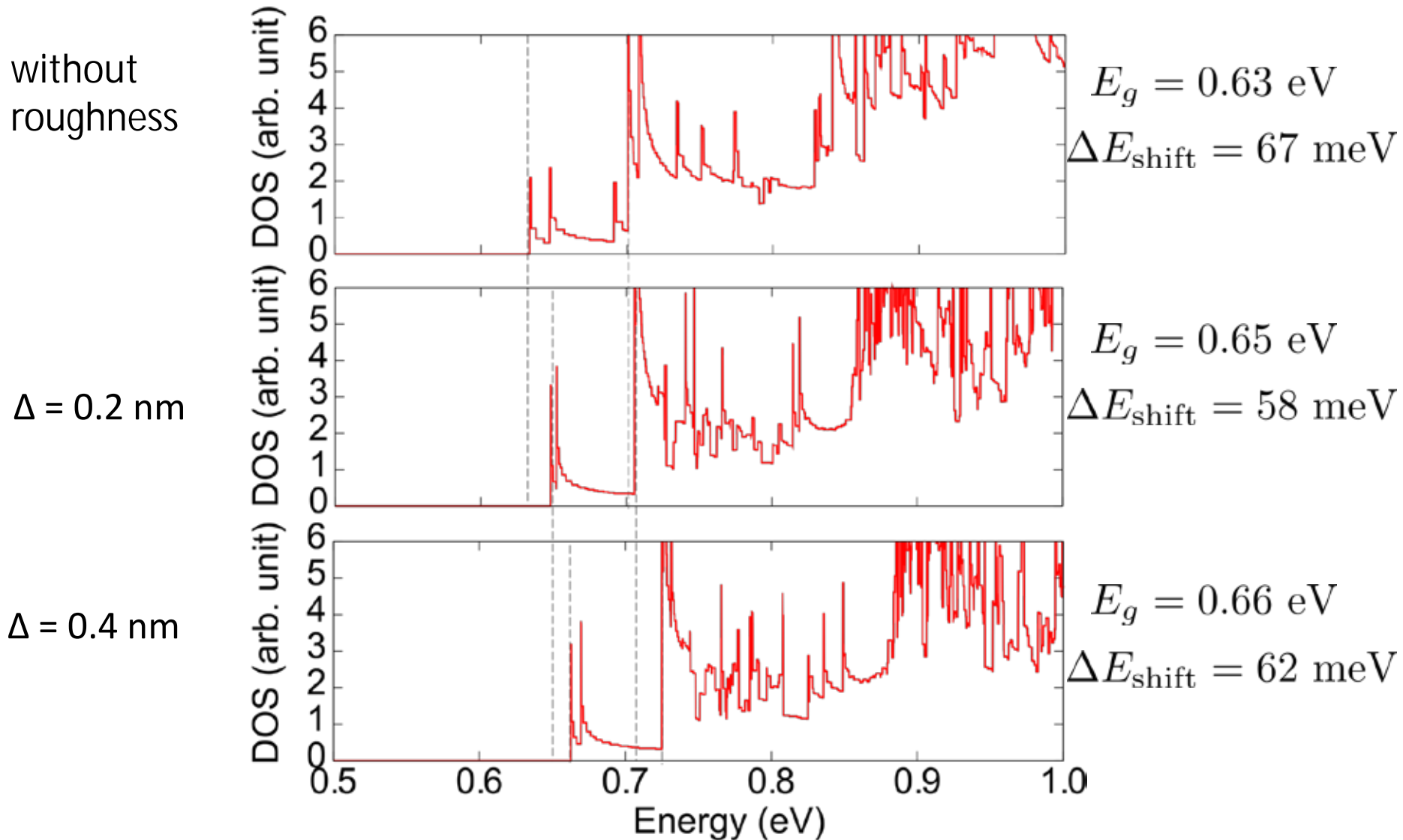
Conduction Band Structures of Various Si(110) NWs

S. Kyogoku, J.-I. Iwata & A. Oshiyama, IEEENano2011, pp1322

ΔE_{shift} strongly depends on the cross-sectional nano-shapes



Modification of DOS by Sidewall Roughness



Effects of roughness are minor when Δ is smaller than 0.4 nm

Car-Parrinello Molecular Dynamics for Self Diffusion in Crystalline Silicon

K. Koizumi, M. Boero, Y. Shigeta & A. Oshiyama, to appear in PRB (2011)

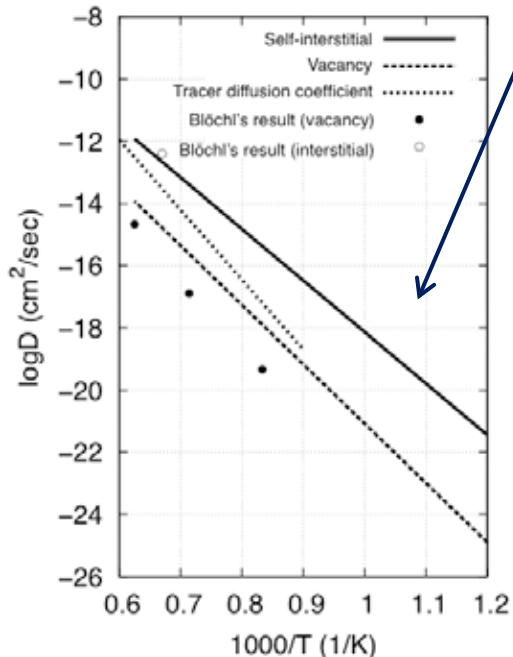
$$D = \frac{\hbar}{m} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \longrightarrow \text{Arrhenius behavior}$$

-What is the dominant mechanism m ? Interstitial atom or vacancy?

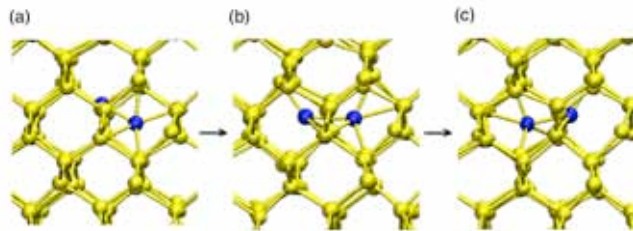
-Values DS ($DS_{\text{form}} + DS_{\text{mig}}$) and DE ($DE_{\text{form}} + DE_{\text{mig}}$)? Theory & Experiment?

- Static DFT calculations DE_{form} , Vibrational spectrum DS_{form}
- CPMD DS_{mig} and DE_{mig}

$$\text{diffusivity} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R(t) - R(0) \rangle^2}{t}$$



It's Interstitial!



GGA improves LDA Substantially... But still different from Experimental $DE_{\text{form}} + DE_{\text{mig}}$

