

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業
『みんなのスパコン』TSUBAME によるベタスケールへの飛翔)
成果報告書 平成 23 年度 産業利用トライアルユース

利用課題名: Li-グラファイト層間化合物のステージ構造変化に関する
ハイブリッド量子古典シミュレーション
Hybrid quantum-classical simulation on the change in stage structure
of the Li-graphite intercalation compound

利用課題責任者

旭 良司

Ryoji Asahi

所属: 株式会社豊田中央研究所

Affiliation: Toyota Central R&D Labs., Inc.

<http://www.tytlabs.co.jp/>

Li-グラファイト層間化合物に対して、挿入 Li とその周辺グラファイト原子とを電子状態計算(=量子)領域とし他の炭素原子は経験的原子間相互作用モデルを用いる古典領域とするハイブリッド量子古典シミュレーション法を適用し、Li の移動に従って量子領域を再選択することでグラファイト中の Li 拡散過程を調べた。グラファイトの平均層間距離が圧縮された場合に比べ、伸張された場合には拡散が速くなり、ホッピング的な拡散に加え弾道的に移動することがあることを確認した。また、全計算コストを低減し、より実際的な問題にハイブリッド法を適用する為、オーダーN 型実空間密度汎関数コード(DC-RGDFT)の開発を行った。

We perform a series of the hybrid quantum-classical simulation runs for dynamics of a single Li-ion in the graphite for various values of the averaged inter-layer distance. It is found that the Li diffusivity is suppressed substantially when the inter-layer distance is compressed by a few percent from the equilibrium value. On the other hand, the Li diffusivity is unaffected by stretching of the inter-layer distance up to a few percent. Moreover, in order to treat a large QM region, we have developed the divide-and-conquer-type real-space grid DFT (DC-RGDFT) method.

Keywords: Li-graphite intercalation compound, hybrid simulation, density functional theory, diffusivity, stress dependence

背景と目的

グラファイトに代表される層状物質はその層間にイオンなど他の物質を取り込み、層間化合物を形成する。特に、層間にリチウム(Li)が挿入された Li-グラファイト層間化合物はリチウムイオン電池の負極にも実用化されている材料である。リチウムイオン電池における基本原理は、電解質相を介して正負極間でLiが移動することであり、電池性能の観点からは、グラファイト中 Li の拡散速度は電池から取り出すことができる最大の電流値に直接対応する。Li-グラファイト層間化合物(Li-GIC)ではLi挿入に伴い層間距離がおよそ10%伸張する。Li挿入に伴うグラファイトの構造変化は応力場を生成し、Li拡散に影響を及ぼすと考えられる。

本研究では、グラファイトの平均層間距離と Li 拡散の相関について、ハイブリッド量子古典シミュレーション

法を用いて調べ、Li-GIC のステージ構造共存状態における拡散係数低下につながる知見を得る。¹⁾

また、実材料モデルを扱うことをめざし、ハイブリッド法における量子力学計算のオーダーN化の検討も行った。本研究では、量子力学計算として並列化に適した実空間密度汎関数法による電子状態計算コード(RGDFT)を適用しているが、系に含まれる原子数Nに対して計算量が N^3 で増大する為に、計算コストの観点から多くの原子を取り扱うことが難しい。そこで、量子領域を分割領域の重ね合わせで表現することによりオーダーN化を可能にした Divide-and-Conquer(DC)型-RGDFTコードを開発した。²⁾

概要

Li-グラファイト層間化合物に対して、挿入 Li とその

周辺グラファイト原子を電子状態計算(=量子)領域とし、他の炭素原子は経験的原子間相互作用モデルを用いる古典領域とするハイブリッド量子古典シミュレーション法を適用した。ここで、Li の移動に従って量子領域を再選択することでグラファイト中の Li 拡散過程を計算する。電子状態計算には実空間差分型の密度汎関数法を適用し大規模並列計算を可能とする。実験データから、Li-グラファイト層間化合物は、挿入 Li 量によって様々なステージ構造を形成することが知られている。ステージ構造の生成には Li 挿入に伴うグラファイトの構造変化が影響していると考えられる。そこで、まず、グラファイトの平均層間距離と Li 拡散の相関について、ハイブリッド量子古典シミュレーション法を用いて調べた。

また、取り扱う原子数の増加に伴う計算コストを低減する為、量子計算のオーダーN 化が重要となる。オーダーN 型量子力学計算法に関する先行研究として、Yang³⁾の提唱した Divide-and-Conquer(DC)法、DC型と Govindら⁴⁾による電子密度の embed 効果取り入れの考え方を一部導入した Shimojoら⁵⁾の手法が挙げられる。我々は Shimojoら⁵⁾をさらに発展させることで、計算精度を向上させた DC-RGDFT コードを開発した。我々の DC-RSDFT 法コードでは、全量子系で統一フェルミレベルを持つ部分領域の重ね合わせ集合体で表し(分割統治法)、他の領域からの相互作用を Kohn-Sham 方程式における外場、ハートリー場、交換相関相互作用に関する補正ポテンシャルの形で適切に取り入れることにより、部分領域の重なりが十分薄い場合においても高精度が維持できることを特徴とする。具体的には、部分領域の Kohn-Sham 方程式に embed ポテンシャルと density-template ポテンシャルを導入する。Embed ポテンシャルは全電子密度と各領域の電子密度のずれを最小にするように働き、領域分断の影響を少なくする。特に領域境界においては、density-template ポテンシャルにより各領域で求めた電子密度を全電子密度に近づけるようにする。

結果および考察

グラファイト中 Li 拡散過程に対するシミュレーションでは、Li 挿入の初期過程を想定し、3072 個の C 原子から成る AB 型構造のグラファイトに Li を 1 個挿入

した(図 1)。層間距離 $L_x=34.44 \text{ \AA}$, $L_y=29.83 \text{ \AA}$, $L_z=27.74 \text{ \AA}$ を基準とし、温度 $T=423\text{K}$ にて平均層間距離を伸張・圧縮した場合の Li 拡散過程を調べた。

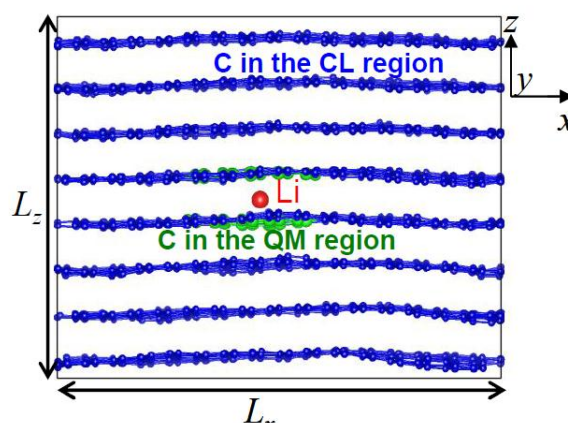


図 1: y 方向から見た計算モデル図。赤、緑、青小球はそれぞれ Li, 量子力学計算の対象とした量子領域(QM region) の C, それ以外の C 原子(古典領域:CL region)を表す。

2.9%伸張及び 3.9%圧縮した際の 10 ピコ秒間の Li の軌跡を図 2 に示す。開始(最終)の Li 位置を白抜き矢印(赤球)で表している。グラファイトの層間距離が長くなると Li は広い範囲にわたってよく拡散した。拡散の軌跡を詳細に見ると、(x,y)座標が同じ値となる上下の層に重なって位置する C 原子を避けるように移動するホッピング的な拡散に加えて、上下の C 原子間を弾道的に進む動き(図 2 黒矢印)がみられた。一方、層間距離が短くなると cage 効果により Li の動く範囲は比較的狭い領域に制限された。

Li の平均二乗変位を図 3 に示す。本シミュレーションでは系に Li イオンが 1 個しか存在していないため、より統計性の良いデータを得るため、一つの長いシミュレーションから 0.01ps 毎に時間の原点をとった時系列データを切り出して平均二乗変位を計算した。したがって、図 3 に示したデータは拡散係数を見積もることが可能なほどには十分な直線部が得られていないが、拡散の平均層間距離 L_z 依存性について、以下の特徴を知ることができる。層間を 0.6%, 2.9%伸張した場合の平均二乗変位は、圧縮した場合よりも大きく Li の拡散が速い。ただし、2.9%伸張した場合には、長時間の拡散はやや遅くなる傾向がある。これは、Li が上下どちらかのグラファイト層にトラップされるためであり、実際その様子を確認している。圧縮の場合に長時間の拡散

が低下しているのは、先に述べた cage 効果によるものと考えられる。

Li-GIC では Li 密度に応じてステージ構造を生成する。二つのステージ構造が共存する場合には、Li の拡散係数が著しく低下することが報告されている。ステージ構造の共存状態では、グラファイトの層間距離が圧縮されたり伸張されたりした状態になっていると考えられる。本研究から得られた圧縮された場合に Li の自己拡散係数が低下するという結果は、相共存状態での Li 拡散を律速している可能性がある。

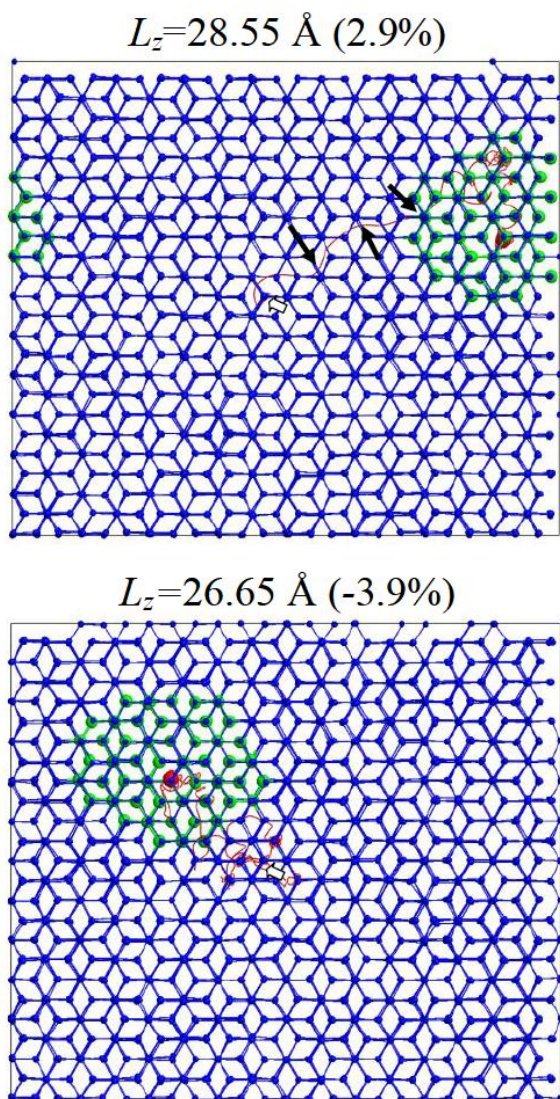


図 2: z 方向から見た 10 ピコ秒間の Li の軌跡。開始の Li 位置を白抜き矢印、最終の Li 位置を大きい赤球で表している。緑球は QM 領域における C 原子。黒矢印は x,y 座標が同じである上下の C 原子の間を Li が通り抜けた場所を示す。

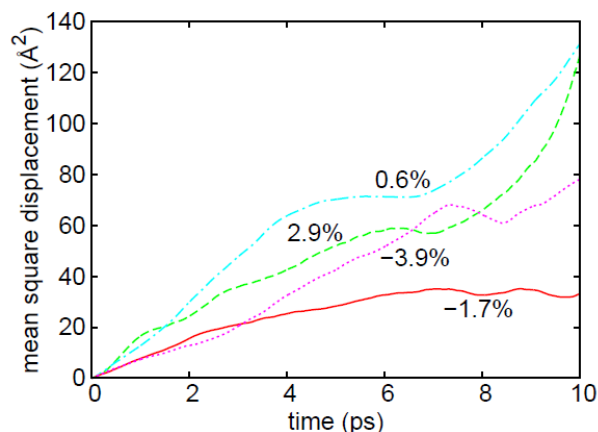


図 3: 平均層間距離 L_z を伸張(0.6%, 2.9%)および圧縮(-1.7%, -3.9%)した際の Li の平均二乗変位の時間変化

開発した DC-RGDFT コードの計算時間に関するベンチマークテストの結果を図 4 に示す。計算は原子数 $N=48,384, 1296, 3072, 6000$ の Al クラスタをそれぞれ、1, 8, 27, 64, 125 個の領域に分割して行い、電子状態計算の SCF を 25 回とした。計算機 1 コアあたりに分配される原子数が 4 原子程度となるよう計算のコア数を設定したところ、従来の計算手法では全計算時間は原子数 N に対して N^3 で増大するが、DC-RGDFT では原子数 N に比例することを確認した。

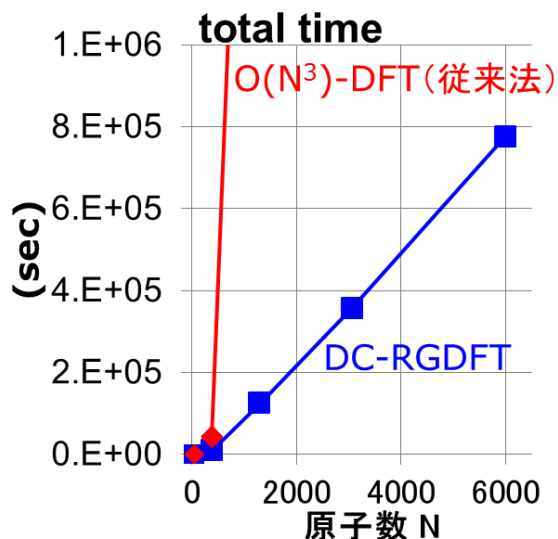


図 4: 全計算時間と原子数 N の関係

DC-RGDFT 法コードの Li-GIC への適用例を図 5 に示す。電子密度分布に領域分割による影響はみられない。また、古典系とのハイブリッド化が可能な力精度が得られていることを確認した。

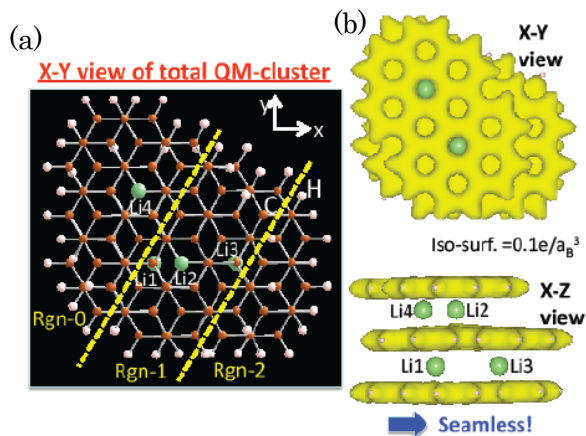


図 5: DC-RGDFT の Li-GIC への適用例。(a) 計算モデル。全計算領域を三つに分割。(b) 電子密度分布の $0.1e/a_B^3$ の等値面。

まとめ、今後の課題

ハイブリッド量子古典シミュレーション法により、Li-GIC のグラファイトの層間距離と Li 拡散との関係を調べた。層間が圧縮されると拡散は遅くなり、伸張されると速くなる。層間が伸張された場合、ホッピング的な拡散に加えて、炭素原子の間を弾道的に拡散する様子が見られた。圧縮された場合はホッピングによる拡散のみが見られ、cage 効果により長時間限られた範囲にとどまる。このような層間距離と Li 拡散の関係が、ステージ混在状態における拡散係数の低下の一因となっていると考えられる。

全計算コスト低減をめざして、オーダー-N 型量子力学計算プログラム DC-RGDFT コードを開発した。開発した DC-RGDFT コードは、対象系規模の拡大と比例して計算パワーを増大するなら計算時間が変わらないこと、全計算時間は原子数 N に比例することを確認した。今後は、古典 MD 計算プログラムとのハイブリッド化を行い、グラファイト中に複数 Li が存在する場合に適用し、Li 拡散における Li-Li 相互作用の影響などを調べる。

参考文献

- 1). N. Ohba, S. Ogata, T. Tamura, S. Yamakawa and R. Asahi, CMES-Comp. Model. Eng. **75**, 247 (2011).
- 2). N. Ohba, S. Ogata, T. Kouno, T. Tamura and R. Kobayashi, Comput. Phys. Commun.

(2012) in press.

- 3). W. Yang, *et al.*, J. Chem. Phys. **103**, 5674 (1995).
- 4). N. Govind, *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 7677 (1999).
- 5). F. Shimojo, *et al.*, Comput. Phys. Commun. **167**, 151 (2005).