

超高速第一原理電子状態計算コードの開発と応用

柳澤将^{1,2}, 小野倫也², 稲垣耕司², 森川良忠², Arno Schindlmayr³

¹琉球大学理学部, ²大阪大学大学院工学研究科, ³Univ. Paderborn

1. 緒言

本共同研究プロジェクトの目的は、ナノ構造の電子状態を大規模なモデルを用いて予測するための、第一原理計算コードを開発することである。特に、ペタコン世代の計算環境でグローバルスタンダードとなるコードを開発することに重点をおいているため、従来の計算手法に捉われず、ベクトル計算機・並列計算機に適した計算アルゴリズムを採用するようにしている。特に小野がこれまで開発してきた実空間差分法に基づく計算手法は、その代表的なものである。この方法は、並列化が難しい従来法のように波動関数を平面波に展開する代わりに、空間内に配置したグリッドポイント上の波動関数やポテンシャルの値を直接求める。そのため、計算空間をサブドメインに分割し、サブドメイン内の計算を各 CPU に分担させて計算させることが容易にできる。このような並列方法を用いれば、CPU 間の通信も非常に少ないので並列計算に適している。また、本プロジェクトで開発する計算コードは、上記の MPI によるノード間並列のみでなく、マイクロタスク処理等によるノード内並列にも適していることが、サイバーサイエンスセンターおよび他大学の計算機センターの計算機リプレースの際のベンチマーク試験において実証されている。さらに、森川はこれまでのサイバーサイエンスセンターとの共同研究により、SX シリーズ上でチューニングされた高効率な第一原理計算アルゴリズムの開発に精通している。

平成 24 年度は、京コンピュータの利用も念頭にチューニングに注力した。平成 23 年度中に OpenMP によるハイブリッド並列化を組み込んだが、更なる高効率化が必要であった。そこで、プログラム STATE について、平面波基底ではベクトルの直交化部分に時間がかかり、並列化効率を落としていることが分かっていた。ここを格段に高効率な並列化するために、ブロック化グラムシュミットを導入した。MPI による並列化で格段の並列効率を実現した。

以上のプログラム開発と平行して、基礎科学的にも、また、応用上の観点からも重要な系について適用し、以下に示すような成果を上げた。

2. GW 近似による有機結晶の第一原理バンド計算

有機半導体を材料とする電子デバイスは、次世代の電子材料として国際的に研究開発がさかんである。有機分子からなる結晶では分子を中心に広がるパイ電子雲間の結合が弱く、電気伝導を担うキャリア(電子・正孔)は電子雲を飛び移るように伝導(ホッピング伝導)すると考えられ、移動度は無機半導体のバンド伝導よりはるかに小さいとされてきた。

しかし最近の実験では、ルブレ単結晶[1]などで無機半導体に劣らない正孔移動度が報告され、ルブレ単結晶での有効正孔質量も 0.7 前後(静止電子質量比 $[m_h^*/m_e]$)と決められた[2]。

一方、理論的には密度汎関数理論(DFT)による第一原理バンド計算で、実験に近いルブレのバンド構造が得られた[3]が、孤立分子や分子二量体の電子構造や飛び移り積分を DFT などで計算し、それをパラメータに用いて典型的なホッピングを考慮したモデルでも、実験で観測された伝導度を説明できる[4]、という報告もある。

これらの研究の基盤となる DFT 計算では、近似交換・相関ポテンシャルの問題でバンド構造が実験と必ずしも一致しないことがある。本研究[5]では、より理論研究の精密さを高める

ため、ルブレン単結晶のバンド構造をいまだ計算報告例のないGW近似[6]によって計算した。

2. 1 計算方法

ルブレン単結晶の単位格子は4分子からなる斜方晶(図1a, b)で、格子定数は実験値に固定した。STATEプログラムコード[7]を用い、格子内の原子位置を最適化した。原子核のクーロンポテンシャルをノルム保存擬ポテンシャルで表し、価電子波動関数を平面波基底で展開した。電子の交換・相関ポテンシャルにはPBE汎関数を用い、分子間のファンデルワールス(vdW)力の記述のため、半経験的にvdW力をPBE汎関数に取り込んだ[8]。

こうして得られた固有関数・固有エネルギーを0次とし、GW近似に基づく自己エネルギーの計算を行った。GW近似で得られる準粒子エネルギーは光電子分光の実験で観測される占有・非占有状態と物理的に対応する[6]。GW近似はDFTと比べ計算機負荷が膨大だが、我々は、一般的なGW近似のプログラムよりも、計算系のサイズに対するスケールリングで有利なGW space-time法[9]のプログラムを、サイバーサイエンスセンターSX-9上で整備し研究を進めた。本研究のシミュレーションは主にSX-9上で64コア(可能な場合128コア)を使用して行われた。

2. 2 計算結果・考察

PBEによるバンド構造(図2)は先行研究[3]とよく一致した。以降、GW近似による結果を、PBEと比較して述べる。GW近似の計算で十分な収束を達成するのは一般に容易でないが、本研究ではSX-9を利用し大規模な系での計算実行を可能にしたため、収束の達成も容易になり、以降の議論に十分な収束(HOMOバンド幅: 0.02 eV以内)に達している。

実験[2]では、最高占有(HOMO)バンドのブリルアンゾーン(BZ)内の Γ -Y方向(結晶の**b**軸に対応; 図1)に沿うバンド幅0.4 eVに対し、 Γ -Y方向(**a**軸に対応)にほとんど幅のない、異方的なバンド構造が見られた。本研究のPBEのバンド構造でも先行研究[3]同様それが再現された。GW近似の自己エネルギー補正で幅は大きくなり、特に Γ -Y方向で0.12 eV増加した。

Γ 点での直接バンドギャップはPBEより1.2 eV増加し、大幅な改善が見られる。LUMOバンド幅はHOMOバンド幅の半分で、先行研究と一致した[3]。HOMOバンドを Γ 点付近で放物線にフィットし、有効正孔質量 $[m_h^*/m_e]$ はPBEで1.0、GW近似で0.89と求められた。自己エネルギー補正で実験値[2]により近づき、バンド伝導的描像を支持する結果が得られた。

自己エネルギー補正によるバンド幅の増加は、絶縁体や分子結晶など、原子または分子間で波動関数が節をもつ場合に見られることを以前Shirleyが指摘した[10]。DFTの交換・相関エネルギーは、原子または分子間位置に電子雲が集中すると過剰に下がり、その傾向は特に原子・分子間の波動関数に多くの節が見られる程顕著で、したがって波動関数の節構造に依存することも指摘された[10]。

このバンド幅の説明は本研究にも適用される。図3に、HOMOバンドの Γ 点とY点の波動関数を示す。 Γ 点では分子を中心に広がるが、隣接分子同士は混成せずに孤立分子の描像を保つ一方、Y点の波動関数は明らかに、結晶**b**軸方向の分子のスタックとともに、波動関数の位相が揃って混成している。このように、 Γ 点のHOMOバンドの波動関数は、Y点よりも分子サイトに集中し、その結果、 Γ 点でのDFTのバンドエネルギーは過剰に下がり、GW近似よりバンド幅が小さくなる、と説明できる。PBEとGWによる交換・相関エネルギー寄与 V_{xc} と Σ の、HOMO[Γ]と[Y]での差(表1)は、バンド幅の差と同じであるのが分かる。

このように、**b**軸方向の分子スタックによる波動関数の混成とバンド幅・有効質量への効果を定量的に明らかにできた。さらに従来の正孔移動度の測定で見られた、**b**軸方向の伝導チャンネルとも今回の結果は一致しているように見える。従来よりも精密なバンド計算によっ

て、実験で示唆されたバンド伝導の描像を電子状態の観点から明らかにできた。今後は、ホッピング伝導の支配性がより高いとされるルブレン以外の有機結晶にも本研究の方法を適用し、有機結晶での伝導機構のさらなる理解に寄与したいと考える。

3. フラーレンポリマーの電子状態・輸送特性計算

C₆₀ フラーレン堆積膜に電子線を照射すると、C₆₀ 同士が重合して導電性を持った C₆₀ フラーレンポリマーが形成されることが報告されている[11]。第一原理計算により C₆₀ フラーレンポリマーの電子状態も調べられ、六方晶構造のポリマーが金属的な性質を示すことが分かっている[12]。近年、ポリマーの原子構造に関して走査型トンネル顕微鏡を用いた詳細な実験が行われ、重合した C₆₀ フラーレンポリマーが菱面体晶構造を形成することが発見された[13]。この結果は、第一原理計算が示す六方晶構造と一致しないが、堆積膜も菱面体晶構造を形成することから、ポリマーが菱面体晶構造を形成している可能性が高い。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、金属的な性質を示す菱面体晶構造の C₆₀ フラーレンポリマーの電子状態と電子輸送特性を調べた。

3. 1 計算方法

我々の用いた第一原理シミュレーションプログラムは、実空間差分法と呼ばれる計算手法に基づいている[14,15]。この計算手法は、固体表面の電子状態計算によく用いられている平面波展開法と異なり基底関数を全く用いないため、任意の境界条件の設定が可能である。特に、従来の平面波展開法では、表面のように深さ方向に半無限に結晶が続くようなモデルを扱うことが困難であるため、薄膜が周期的に続くスラブ構造で近似せざるを得なかったが、本計算手法ではこのような問題はない。したがって、半無限の表面深部からの続く波動関数が重要な役割を担う物理現象、たとえば電極間に挟まれた分子の電子輸送特性などを正確に計算することができる。

本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.5 bohr とし、ポテンシャルが急峻に変化する原子の近傍のみ Timesaving Double-grid 法を用いて 0.17 bohr とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似を用いた。電極間に挟まれたナノ構造体の散乱波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスは散乱波動関数の透過係数をランダウアーの公式に代入して計算した。計算条件の詳細については参考文献[16]に示す。一般に電気輸送特性計算は、電子状態計算に比べて計算時間・記憶容量ともに約 10 倍の計算資源が必要である。本研究で行う 2~3 百原子からなるモデルの輸送特性計算には、SX-9 のようなスーパーコンピュータを用いることにより、効率的に研究を実施することができる。

図 4 に電子状態計算に用いた C₆₀ ポリマー、図 5 に輸送特性計算に用いた C₆₀ ダイマーの原子構造を示す。図 4 では、層内の C₆₀ は [2+2] の 4 員環結合で結ばれ、層同士は、重合前は隣り合う層の 6 員環が向き合った 3 つのダンベル型結合、重合後は 3 つのダンベル型結合のうち 1 つの 6 員環が解けたピーナツ型結合で結ばれている。輸送特性計算では、重合前のダンベル型結合で結ばれた C₆₀、重合後のピーナツ型結合で結ばれた C₆₀ をダイマーとして切り出し、結合部分の原子構造の違いによる輸送特性の変化を調べた。

3. 2 電子状態と輸送特性

図 6 に層構造の場合のフラーレン重合膜のバンド図を示す。図 4(a) のダンベル結合で結ば

れたモデルではフェルミ準位近傍に 0.5 eV のバンドギャップが存在するが、図 4(b)のようにピーナツ型結合に変化することでバンドギャップが消滅する。これは、ダンベル型は分子間が sp^3 軌道で結合されていたのに対し、ピーナツ型は sp^2 軌道で結合されている。一般に、カーボン系材料の電子輸送を担う電子は sp^2 軌道を構成する電子であると考えられていることから、ピーナツ型への構造遷移がポリマーの金属的な性質に寄与しているものと示唆される。

次に、ダンベル型/ピーナツ型の結合構造の遷移が、 C_{60} 分子間の輸送特性に与える影響を調べた。図 7 に電極からの入射電子のエネルギーに対するコンダクタンスの変化を示す。フェルミ準位より少し上のピークは、 C_{60} 分子の 3 つの縮退した最低空軌道 t_{1u} によるものである。ピーナツ型に遷移すると、分子間結合が sp^3 軌道から sp^2 軌道に変わり、 t_{1u} 軌道から構成される準位がエネルギー的に分散するため、ピークが低くなる。また、結合状態の変化により、フェルミ準位よりも低い位置に新たな結合準位が生成されるため、ピーナツ型ではフェルミ準位よりも低いエネルギーでコンダクタンスが大きくなる。この結果、ピーナツ型ではダンベル型に比べコンダクタンススペクトルがなだらかになる。この結果は走査トンネル分光の実験結果とも一致しており、図 4(b)のモデルが金属的な性質を示すフラーレンポリマーの原子構造であると考えられる。本研究の詳細については、参考文献[16]にて紹介してある。

4. 結言

以上記述してきた様に、本共同研究によって第一原理電子状態計算プログラム STATE-Senri と RSPACE のさらなる高度化を進めたとともに、それらを用いて有機デバイスで重要となるルブレンの固体やフラーレンポリマー等の構造と電子状態に関する研究を展開し、第一原理計算機シミュレーションによる物質科学分野への貢献を行った。

参考文献

- [1] J. Takeya et al., Appl. Phys. Lett. **90**, 102120 (2007).
- [2] S. Machida et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 156401 (2010).
- [3] Z. Q. Li et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 016403 (2007); D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, and J.-L. Brédas, Adv. Mater. **17**, 1072 (2005).
- [4] G. Nan et al., Phys. Rev. B **79**, 115203 (2009); S.-H. Wen et al., J. Phys. Chem. B **113**, 8813 (2009).
- [5] S. Yanagisawa, Y. Morikawa and A. Schindlmayr, *submitted*.
- [6] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [7] Y. Morikawa, H. Ishii and K. Seki, Phys. Rev. B **69**, 041403 (2004).
- [8] S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [9] M. M. Rieger et al., Comput. Phys. Commun. **117**, 211 (1999); C. Freysoldt *et al.*, Comput. Phys. Commun. **176**, 1 (2007).
- [10] E. L. Shirley, Phys. Rev. B **58**, 9579 (1998).
- [11] J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, Appl. Phys. Lett. **82**, 595 (2003).
- [12] J. Onoe, T. Ito, S.I. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi, and S. Ueda, Phys. Rev. B **75**, 233410 (2007).

- [13] M. Nakaya, M. Aono, and T. Nakayama, *Carbon* **49**, 1829 (2011).
 [14] J.R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1240 (1994)
 [15] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First Principles Calculations in Real-Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures* (Imperial College, London, 2005).
 [16] T. Ono and S. Tsukamoto, *Phys. Rev. B* **84**, 165410 (2011).

表 1 結晶中での HOMO のバンドエネルギーに対する、DFT 交換・相関エネルギー(V_{xc})と、GW 近似での交換・相関エネルギー(Σ)の寄与。単位は eV。 Γ 点で、 V_{xc} が Y 点よりも 0.59 eV 下がり、 Σ よりも 0.12 eV 余計に下がるのが分かる。

	V_{xc}	Σ_x	Σ_c	Σ
HOMO[Γ]	-14.50	-15.10	0.71	-14.40
HOMO[Y]	-13.91	-14.84	0.93	-13.92
HOMO[X]	-14.37	-15.02	0.74	-14.28

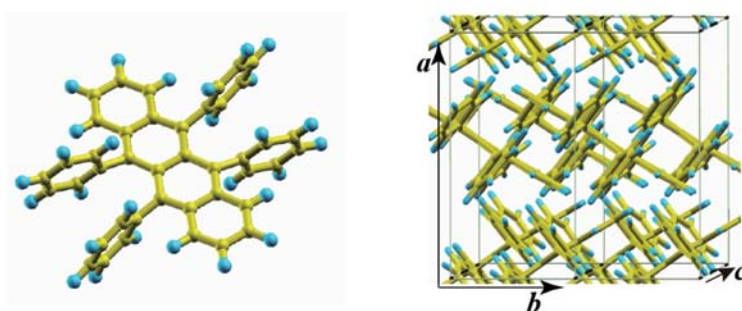


図 1. ルブレンの単分子(左)と、単結晶(右)の図。 a, b, c は結晶軸を表し、 b 軸方向に分子がスタックする様子が示されている。単位格子の長さは、 a : 1.41289 nm, b : 0.71455 nm, c : 2.67450 nm。

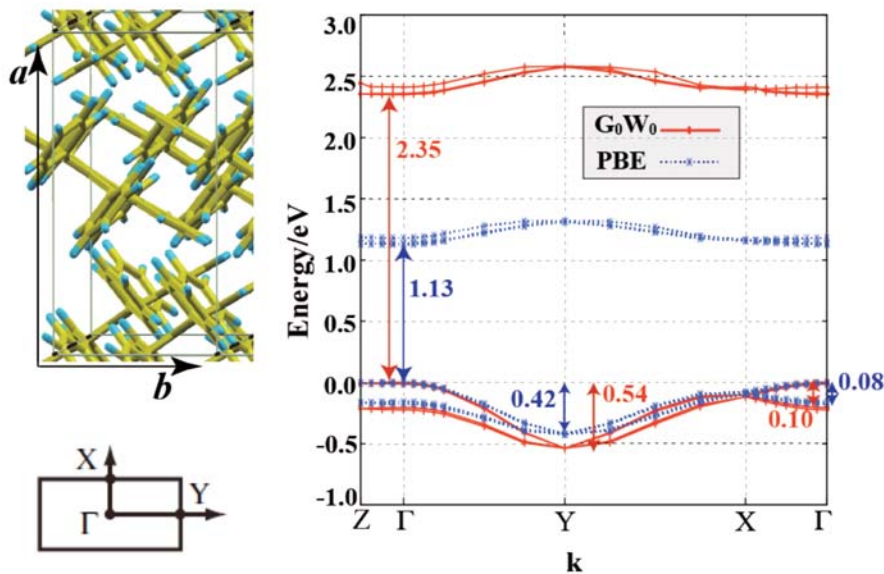


図 2. ルブレン単結晶のバンド計算の結果。Γ-X、Γ-Y 方向がそれぞれ結晶 a, b 軸に対応(左上下参照)。右のバンド図は、Γ 点の HOMO バンドエネルギーを基準とするエネルギー分散を表す。

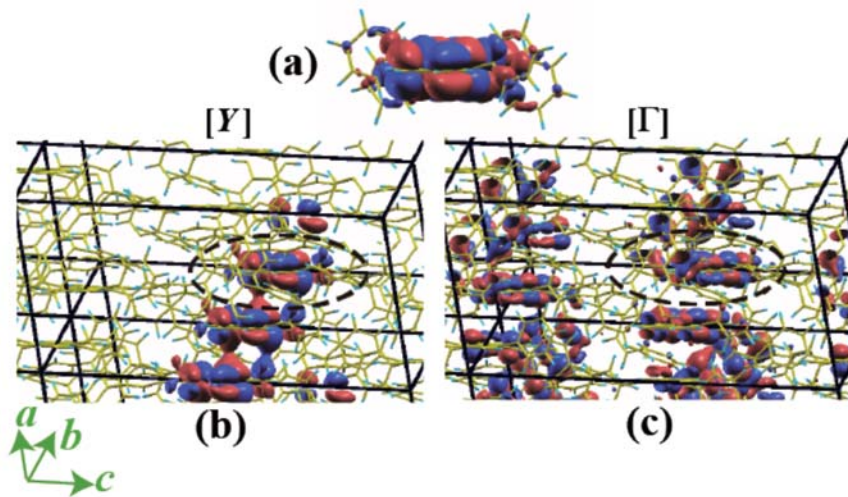


図 3. ルブレン単結晶での HOMO[Y] (左、(b))、HOMO[Γ] (右、(c)) の波動関数の等高面図。等高面は大きさ $7.14 \text{ \AA}^{-3/2}$ に対応し、色の違いは波動関数の符号の違いを表す、単位格子を太い実線で示す。比較のため、結晶の図の黒破線で囲まれたのと同じ配向・原子位置を持つ、孤立したルブレン単分子の HOMO 波動関数の等高面(a)も示す。

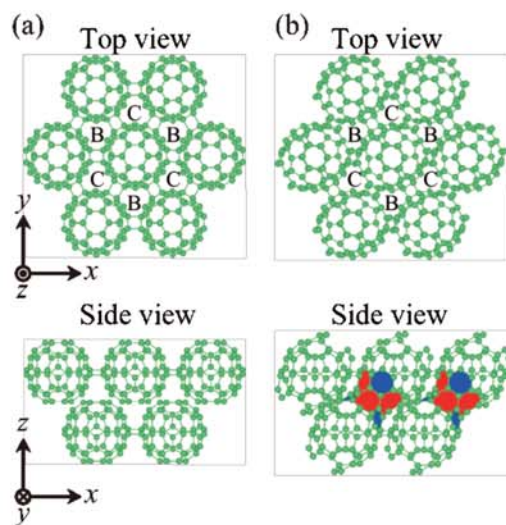


図4 計算モデル。Top view の B、C は上面、下面の C₆₀ の位置である。(b)の青色、赤色で塗りつぶした部分は、6員環、7員環である。

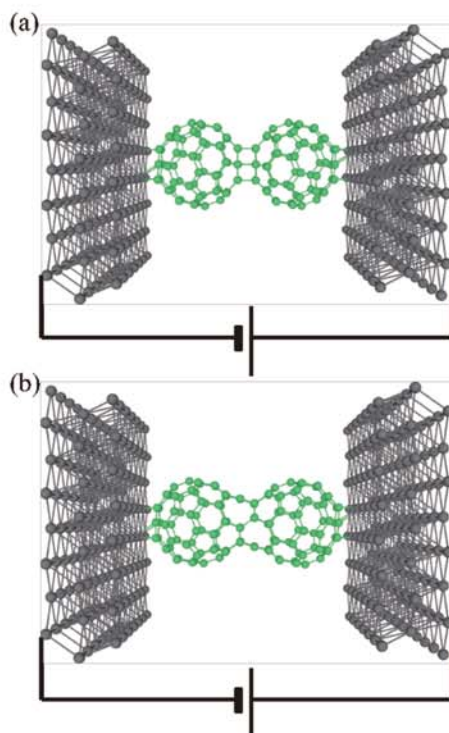


図5 輸送特性計算のモデル図。(a)はダンベル型、(b)はピーナッツ型である。

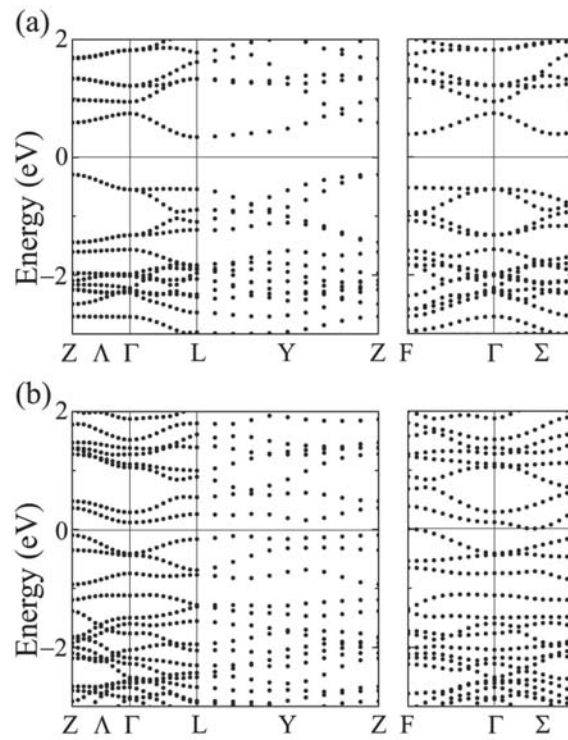


図 6 C_{60} ポリマーのバンド図。(a)ダンベル型結合、(b)ピーナッツ型結合。

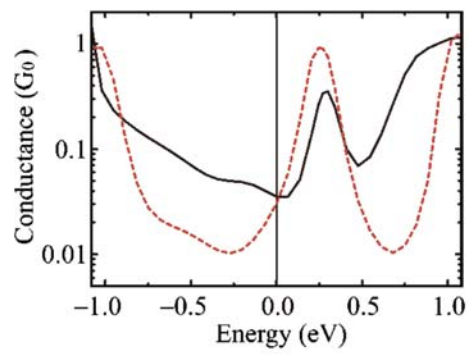


図 7 コンダクタンススペクトル。赤破線がダンベル型、黒実線がピーナッツ型である。