

jh190062-NAH

## GWspace-time コードの大規模な有機-金属界面への適用に向けた高効率化

柳澤 将 (琉球大学)

**概要** GWspace-time コードによる大規模な表面・界面系の効率的な計算を可能にするため、今年度は、共同研究者との協力のもと、主に SX-ACE 上での実行における、コード全体の通信コストやベクトル化率について検証を行なった。表面などの二次元系の電子状態に向けた計算法についても、非周期的な方向でクーロンポテンシャルを打ち切る方法の実装を進めた。計算の収束性に大幅な改善が見られ、表面・界面系への適用の可能性が高まった。これまでの共同研究によるプログラムの改善により、表面・界面系への適用も含め、以前よりも複雑で大きなサイズの問題への応用計算の成果も得られた。

### 1. 共同研究に関する情報

#### (1) 共同研究を実施した拠点名

東北大学サイバーサイエンスセンター

#### (2) 共同研究分野

- 超大規模数値計算系応用分野
- 超大規模データ処理系応用分野
- 超大容量ネットワーク技術分野
- 超大規模情報システム関連研究分野

#### (3) 参加研究者の役割分担

- ・柳澤 将 (琉球大学・代表) プログラム開発・テストおよび、実物質系の大規模計算の実行。
- ・江川 隆輔 (東北大学・副代表) プログラム効率化のための実装および助言。

### 2. 研究の目的と意義

本研究では、有機半導体電子材料の基礎的な電子物性の理解に資するため、基礎的な物理学（第一原理）をもとにする電子状態計算のプログラムの整備・開発を進めている。特に、有機分子膜と金属電極との接触する領域（界面）でのキャリア（電子・正孔）注入障壁の正確な予測に向けた第一原理計算（GW近似）を可能にするため、大規模な並列計算を効率的に実行することを目的に、MPI 並列と OpenMP とのハイブリッド並列の実装を行ってプログラムの効率向上を進めている。

有機半導体の電子物性の実験研究は日本

では歴史と実績があり、現在でも分野を先導する最先端の成果が得られている。本研究では、コード開発の進展とともに、大規模な計算機資源を利用することで、有機半導体の実験事実に対する、理論計算による洞察・解釈の深化をはかっている。

2017 年度より計算プログラムコード GWspace-time (GWST) をもとに、研究プロジェクトを継続してきた。

本年度は、引き続きノード内でのタスク並列実行や、比較的ノード・コア数の多い計算でのコードの動作効率の検討に加え、副代表をはじめとする東北大学サイバーサイエンスセンター（東北大学 CC）の共同研究の協力のもとに、本研究で中心的に使用する SX-ACE 上でのプログラムコードの詳細な性能解析により、性能向上をはかった。

また、GWST プログラムによる比較的規模の大きい応用として、以前報告した、表面での有機分子の配向に依存した電荷注入準位の精密な決定に関する成果 [K. Yamada and S. Yanagisawa et al., Phys. Rev. B **97**, 245206 (2018)] を発展させ、より実際の、p/n 型有機半導体の混合膜についても、電荷注入準位の物理的な支配要因の検討を進めた。

さらに、現時点のコードの応用目標と考える、より現実的な材料に近い、有機半導体の薄膜自体を GWST によって扱う取り組みについても、計算の収束性を高める工夫を行な

った。

### 3. 当拠点公募型研究として実施した意義

2016 年度まで、東北大学 CC と共同研究を進め、*GW* 近似プログラムの整備・開発や、それを用いた有機半導体の電子物性計算で少なからず成果を収めてきた。特に、通常の PC クラスタよりも 1 コアあたりのメモリの多い SX-ACE を使用することで、比較的大きなサイズの問題にもプログラムを適用できる利点がある。また、平面波基底関数に基づく第一原理計算コードであるため、ベクトル化によって得られる利点も大きい。

2017 年度より、東北大学 CC からプログラム開発の支援を受けながら、効率のよい大規模な並列計算を可能にし、計算対象をバルク結晶だけでなく、表面・界面などの並進対称性のない系にまで拡大するため、計算機資源の使用料金で大きなメリットのある貴拠点公募型共同研究として進めている。

昨年度からは東北大学 CC の共同研究者との、定期的なディスカッションも開始しており、より綿密な共同研究の体制を確立している。また、物性の計算科学コミュニティにも成果を広めることによって、同センターでの開発プログラムの使用を広めることができる点でも意義があると言える。

### 4. 前年度までに得られた研究成果の概要

固体・結晶系の準粒子エネルギーを正確に予測できる *GW* 近似の計算プログラム GWST を、有機半導体系の表面・界面の問題にも適用できるよう、MPI 並列とノード内タスク並列 (OpenMP) とのハイブリッド並列の導入によって、並列化効率の向上を試みた。プログラム中の複素誘電行列の逆行列化計算において、ScaLapack のライブラリの使用をやめ、並列度が増すにつれて通信時間の増大で発生するボトルネックの解消を進めた。計算データは、ノード・プロセス間では独立な変数

についてノード間に分散させ、さらにノード内でタスク並列化を行うようにした。結果、計算時間の短縮と並列化効率の改善が見られた。ノード内タスク並列化については、逆行列化計算における LU 分解とその後のプロセスにおいて、タスク並列化の効率に差異が見られ、使用する数値計算ライブラリの選択などの工夫が必要であることが示唆された。これらの成果については、本年度に査読付き国際会議プロシーディングスにて報告した (「7. 研究業績一覧」(2)を参照)。

表面の周期的スラブの *GW* 近似による取り扱いに向け、表面での有機分子の配向に依存する静電ポテンシャルの効果と、有機半導体の結晶内部での注入電荷への誘起分極の効果とを切り分けて扱う工夫を行なった。有機半導体の表面の構造に依存した電荷注入準位の正確な決定が可能となることが分かった [S. Yanagisawa, AIP Conf. Procs. **1906**, 030014-1-4 (2017); K. Yamada, S. Yanagisawa et al., Phys. Rev. B **97**, 245206-1-8 (2018)]。

より現実材料に近い、数分子層からなる有機半導体薄膜をあらわに *GW* 近似で取り扱うため、周期的スラブモデルの導入によって人為的に起こる、薄膜表面に垂直な方向に隣接するスラブ間のクーロン相互作用を取り除く方法(クーロン相互作用カットオフ法)を GWST コードに実装する取り組みも進めた。結果、代表的な半導体薄膜シートのバンドエネルギーの再現への見通しがたった (今後、論文とし報告予定。「7. 研究業績一覧」(5)の第二番目を参照のこと)。

### 5. 今年度の研究成果の詳細

#### A. p/n 型有機半導体の混合膜における電荷注入準位の決定要因

有機薄膜太陽電池の材料として注目される金属フタロシアニン (MPc) について、p 型特性をもつ ZnPc と、分子周囲のすべての水素原子をフッ素原子に置換して n 型特性

を持たせた  $F_{16}\text{ZnPc}$  とを混合させ、太陽電池におけるバルクヘテロ接合の構造と電子状態の関係について知見を得ることを試みた。特に、太陽電池でも正孔一電子対（励起子）の生成効率と関係があると考えられる電子・正孔注入準位が、薄膜中の分子配置によってどう変わるかを、電子・正孔注入準位の再現にすぐれる GWST プログラムを用いて検討した。

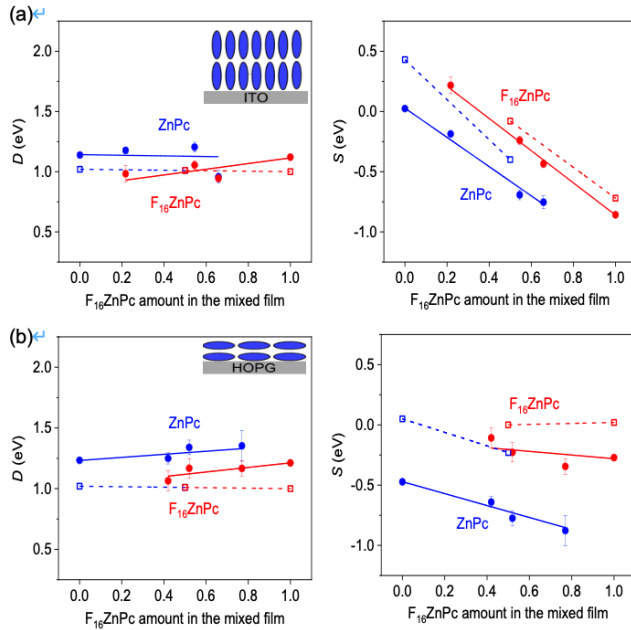


図 1. ZnPc と  $F_{16}\text{ZnPc}$  の混合薄膜における、電荷注入準位の支配要因（電子分極( $D$ )および静電エネルギー( $S$ ))の理論計算値（点線）と実測値（実線）の比較。横軸には  $F_{16}\text{ZnPc}$  の混合比を取った。(a)は薄膜の表面に対して分子が立ち上がった場合、(b)は表面に対し分子が寝ている場合を表す。

研究結果を図 1 に、実験での実測値と比較して示す。まず、注意する点として、有機固体・薄膜中での電荷のエネルギー準位は、電子分極（図 1 の  $D$ ）および静電エネルギー（図 1 の  $S$ ）によって支配されていることが実験・理論によって明らかになっている。そこで本研究でも、理論計算によって混合膜での電子分極  $D$  と静電エネルギー  $S$  をどの程度再現可能であるかに注目した。

電子分極  $D$  とは、物理的には、注入された

正または負の電荷が、周囲の電子雲の分極によって反対符号の電荷で取り囲まれることによる安定化のエネルギーの大きさで、主に結晶・薄膜を構成する各分子の内部の電子物性に由来すると考えられている。

本研究で用いた  $GW$  近似は、このような電子分極を正しく再現できる理論計算法である。実際、図 1(a-b)の左側のパネルから分かるように、 $F_{16}\text{ZnPc}$  の混合比に関わらず、 $D$  の光電子分光による精密な測定値とよく一致している。また、 $F_{16}\text{ZnPc}$  の混合比に関係なく  $D$  の値はほぼ一定であるが、これは、電子分極について以前から知られる、有機分子の種類に関係なくほぼ一定である、という事実を裏付ける結果と言える。

一方、静電エネルギー  $S$  は、結晶・薄膜を構成する各分子に局在する電荷が、分子間で静電相互作用することに由来するエネルギーであり、分子内の電荷分布に加え、分子同士の相互配置によっても変化する。実際、図 1(a-b)の右側のパネルから分かるように、分子が立っているか・寝ているかにより、さらには混合膜中の ZnPc と  $F_{16}\text{ZnPc}$  の混合比によっても  $S$  の値は大きく変化するのが分かる。

分子が立っているか・寝ているかによって大きな違いが見られるのは、すでに理論的に提案されたように、分子の配向に依存する電荷一四重極相互作用が支配的であるため、と説明できる[B. J. Topham and Z. G. Soos, Phys. Rev. B 84, 165405 (2011); K. Yamada and S. Yanagisawa et al., *ibid.* 97, 245206 (2018)]。

ZnPc と  $F_{16}\text{ZnPc}$  とは p 型/n 型の違いがあるように、分子周囲の電荷分布は正反対であるため、静電エネルギー  $S$  には正反対に寄与する。したがって、これらの混合比の変化によって、図 1(a-b)のように実験・理論ともに単調に連続的に  $S$  が変化するのは妥当と言える。

本研究の理論計算の結果では、 $S$  の値は実験値から、ややずれが目立つ。これは  $S$  の

計算の都合上、 $GW$  近似と別の方法で計算を行なっていること、および、計算コストの制約上、薄膜の層数および成膜のための基板の存在の有無など実験条件との相違があるのが主な理由と考えられる。それでも、定性的なトレンドについて実験をよく再現していると言える。

以上の成果から、有機薄膜太陽電池において重要な、電荷注入の準位や効率を支配する電子分極および静電エネルギーの効果を、薄膜の成膜条件や p/n 型有機半導体の混合比によって連続的に調整することができる可能性が示唆された。

この成果は、当該物質系を研究する実験家グループとの共同研究成果として査読つき国際誌 *Physical Review B* 誌に投稿中である (「7. 研究業績一覧」(5)の第一項目を参照)。一方、本計算モデルのような理論的取り扱いでの有機薄膜の層数依存性について、研究代表者単独で詳細に検討を進めてきており、その成果を査読つき国際誌に報告した (「7. 研究業績一覧」(1)を参照)。

## B. 非周期系でのクーロン相互作用カットオフの実装: 収束性の改善

一般に固体・結晶系の電子状態・バンドエネルギーの第一原理計算では、周期的ポテンシャル下の電子波 (ブロッホ波) を効率よく計算するために、周期的境界条件の下で平面波基底関数を用いる。

表面などの二次元周期系では、表面垂直方向に周期性がないため、周期的な単位格子 (ユニットセル) を、その方向に沿って大きめに取り、隣接セル同士が相互作用しないよう工夫する (スーパーセルの方法; 図 2 を参照)。スーパーセルの方法は、自由電子の振る舞いに近い典型金属などの表面では電子間相互作用が短距離的で小さく、極めて有効である。しかし、一般に固体中の多体電子間のクーロン相互作用は、誘起分極で遮蔽されても長距

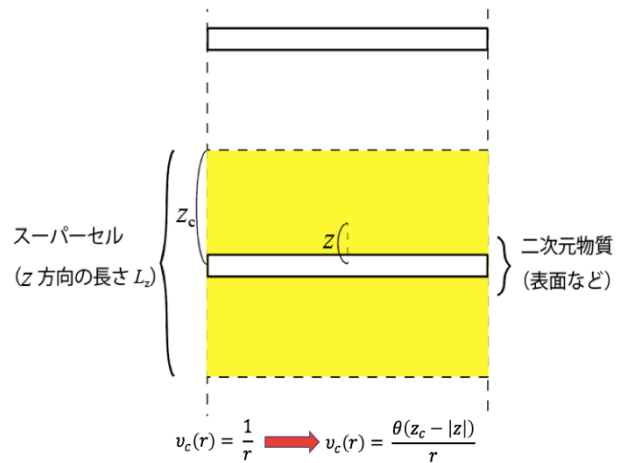


図 2. 二次元系でのクーロン相互作用打ち切りの概念図。表面からの距離 $|z|$ が $z_c$ を超えると、クーロン相互作用はゼロとなる。

離的である。セル間の人為的な相互作用を避けるには、 $100 \text{ \AA}$  以上のセル長が必要と見積もられるが、そのようなサイズのスーパーセルの計算は、今日の計算機環境でも実行は容易ではない。

その状況の改善のため、2006年に、相互作用すべきでない非周期的な方向のクーロン相互作用を、適当な距離 (カットオフ) で打ち切る方法が提案された [C. A. Rozzi et al., *Phys. Rev. B* **73**, 205119 (2006); S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)]. この方法では、たとえば二次元物質の場合、面に垂直な方向のクーロン相互作用が、表面からの距離 $|z|$ について、カットオフ $z_c$ を超えるとゼロになる (図 2)。

昨年度の成果報告では、そのクーロン相互作用カットオフ法の実装が大体成功したことを報告した。しかし、さらにテスト計算を重ねた結果、巨視的誘電定数に相当するガンマ点 ( $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ) における複素誘電行列 $\epsilon_{\mathbf{GG}'}(\mathbf{k}=\mathbf{0})$ の $\epsilon_{1,1}$ 要素 (“head”), および、それを元に計算される遮蔽ポテンシャル $W_{\mathbf{GG}'}(\mathbf{k}=\mathbf{0})$ の計算の実装に粗い点があることが分かった。

具体的には、昨年度まで $\epsilon_{\mathbf{GG}'}(\mathbf{k}=\mathbf{0})$ の計算を、実物質の一般的性質や、単純に $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ の極限を取ることにとづき、定数 1 としていたため、ブリルアンゾーン内の波数 $\mathbf{k}$ のサンプル数に対する収束の達成が容易でないことが明

らかになった。その点の改善に向け、特に  $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$  の極限で考慮すべき、極限をとる際の角度依存性をより正確な表式で扱うことで、ブリルアンゾーンサンプリングの  $\mathbf{k}$  点数に対する計算値の収束性の改善を試みた。

**表 2.** リンの二次元シート（フォスフォレン）でのクーロン相互作用打ち切りによるバンドギャップの計算結果（単位は eV）。左端の列は二次元ブリルアン域内の  $\mathbf{k}$  点数、Work1 は本年度の実装変更後、Work2 は変更前の結果にそれぞれ相当する。

バンドギャップ	Work1	Work2
10×14×1 $\mathbf{k}$ 点	1.79	2.22
22×30×1 $\mathbf{k}$ 点	1.77	1.95
30×42×1 $\mathbf{k}$ 点	1.81	1.95
40×54×1 $\mathbf{k}$ 点	1.85	1.92

表 2 に、その計算結果を示す。特に注目すべきは、実装の変更によって、比較的少ない  $\mathbf{k}$  点サンプル数 (10×14×1) でも、より大きなサンプル数の結果と比較して 0.1 eV 以内のバンドギャップ値の収束が得られていることであり、変更前に比べて収束性が著しく改善しているのが分かる。また、1.8 eV 程度の数値も、GWST 以外のコードを用いた同様のカットオフの方法での先行研究で報告された数値に極めて近くなっている。

実装の変更によって、GWST コードの二次元系への適用性が高まり、今後の有機半導体の二次元的な薄膜への適用の可能性がさらに開けたと言える。本年度の成果について、現在論文投稿を準備中である（「7. 研究業績一覧」(5)の第二項目を参照）。

また、計算規模の面で追記する点として、これまでの GWST コードの計算の高速化・大規模化の取り組みにより、上記の  $\mathbf{k}$  点サンプル数の収束チェックもより高度に行うことが可能となった。収束性改善後の場合のみに限るが、SX-ACE 上で 601 コア・ノードを使用した 40×60×1  $\mathbf{k}$  点のテストまで実行できてお

り（バンドギャップ値は 1.87 eV）、この規模のテストは、研究代表者が知る範囲ではどの先行研究の報告例よりも大規模である。

### C. プログラムコードの性能評価・考察

本計算プログラムの特徴として、一部の計算で要求される複雑な畳み込みの計算を避けるため、計算量が定義される空間を、高速フーリエ変換 (FFT) によって実空間ベクトル( $\mathbf{r}$ )と逆格子ベクトル( $\mathbf{G}$ )との間で、適宜スイッチさせている。32-64 コア程度使用の小・中規模程度のテストでの解析の結果、この際に必要な MPI\_ALLTOALLV 通信が、経過時間の上位（上記テストでは全経過時間の 50% 近く）を占めることが明らかになった。

本計算プログラムでの主要な計算量は、一般に  $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  または  $P(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  のように表されるが、MPI 並列時に  $\mathbf{r}$  から  $\mathbf{G}$  へのフーリエ変換を行う際、もう一方の実空間変数  $\mathbf{r}'$  について計算をブロック並列化し、 $\mathbf{G}$  へのフーリエ変換後には  $\mathbf{r}'$  を  $\mathbf{G}'$  にフーリエ変換するため、 $P(\mathbf{G}, \mathbf{r}')$  を  $\mathbf{G}$  についてブロック並列化する。このプロセスに必要な通信のために、MPI\_ALLTOALLV 通信を使用してきた。ALLTOALLV 通信のコストについては注意していたが、これまでのテストでは親プロセス (RANK0) で ALLTOALLV による通信のコストがほとんどなく、RANK0 以外でコストが顕在化していたため、本年度の東北大 CC の共同研究者による解析結果が出るまで気付くことができなかった。

今後は、通信処理の最適化のためのコンパイルオプションの検証や、MPI\_PUT/MPI\_GET による代替などの可能性を検討していくが、2020 年度以降に使用できる可能性のある SX-Aurora TSUBASA 上での使用も見据え、選択肢を慎重に検討していきたい。また、それと同時に、

ALLTOALLV 通信以外の部分でもベクトル化率を上げる余地があることも分かっており、今後、改善を進めていく。

## 6. 今年度の進捗状況と今後の展望

今年度は、MPI\_ALLTOALLV 通信や、それ以外のパートのベクトル化率の向上というコードの課題が明らかになった。

その一方で、有機半導体薄膜の物性に関わる応用計算や、今後の有機薄膜表面や有機—金属界面系への適用に向けた実装の改善の成果を上げることができた。

来年度は、有機薄膜表面全体を  $GW$  近似によって取り扱う試みを進め、有機—金属界面での界面準位接続の問題についても、 $GW$  近似の物理的特長を生かして適用を進めることを目指す。

そのために必要な、上述のプログラムコードの課題についても、東北大 CC の共同研究者との連携によって改善を進めていく。

また、「5. 今年度の研究成果の詳細」の項目 B, C それぞれについて、ご協力をいただいたドイツ・バーダーボルン大学の Arno Schindlmayer 教授、および、東北大学サイバーサイエンスセンターの山下 毅氏に、この場を借りて感謝申し上げます。

## 7. 研究業績一覧（発表予定も含む）

### (1) 学術論文（査読あり）

S. Yanagisawa, “Determination of the ionization energy and the electron affinity of organic molecular crystals from first-principles: dependence on the molecular orientation at the surface”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 031002 (2020).

### (2) 国際会議プロシーディングス（査読あり）

S. Yanagisawa, *T. Yamashita*, and R. Egawa, “Enhancement of the  $GW$  space-time program code for accurate prediction of the

electronic properties of organic electronics materials”, the proceeding book “Sustained Simulation Performance 2018 and 2019”, pp. 225-234 (Springer 2020).

### (3) 国際会議発表（査読なし）

- Y. Uemura, S. A. A. Rahman, S. Yanagisawa, and H. Yoshida, “Impact of the molecular quadrupole moment in the molecularly mixed film of organic semiconductors”, CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics: Theory, Materials, Interfaces, and Spectroscopy, Suzuki Umetaro Hall, RIKEN, Saitama, July 25-26, 2019 (poster).
- S. Yanagisawa and I. Hamada, “Role of the molecular configuration on the electronic structure of organic crystals: A combined DFT and  $GW$  study”, The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Osaka University Hall, Osaka, October 28-30, 2019 (poster).

### (4) 国内会議発表（査読なし）

### (5) その他（特許, プレスリリース, 著書等）

- Y. Uemura, S. A. A. Rahman, S. Yanagisawa, and H. Yoshida, “Impact of the molecular quadrupole moment in the molecularly mixed film of organic semiconductors”, *submitted to Phys. Rev. B*.
- S. Yanagisawa and A. Schindlmayer, *to be submitted*.
- S. Yanagisawa and I. Hamada, A Chapter in *Theoretical Chemistry for Advanced Nanomaterials - Functional Analysis by Computation and Experiment*, “Nano-scale first-principles electronic structure simulations of materials relevant to organic electronics”, pp. 89-131 (Springer Nature 2020).