

jh170055-NAH

## GW space-time コードの大規模な有機-金属界面への適用のための高効率化

柳澤 将 (琉球大学)

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。プログラム中の誘電行列の逆行列化計算において、ScaLapack のコードの使用をやめ、並列化と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、現在テスト可能な 64 コア程度の並列度で、計算時間の短縮と並列化効率の改善が見られた。今後は、より大規模なノード・コア数やサイズの問題への適用を進め、タスク並列化による効率化について詳細な検討を進める。表面（周期的スラブモデル）の GW 近似による取り扱いは、まだ実行できていないが、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により、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であることが分かった。

### 1. 共同研究に関する情報

#### (1) 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

研究代表者: 計算プログラム (GW space-time コード) の整備・開発、特に有機分子結晶の表面や界面での電子準位の予測を効率良く行うための並列計算効率の向上。同計算プログラムの、様々な有機半導体系の問題への適用。

共同研究先拠点: プログラム開発時の効率の測定・解析、プログラムの問題点についての助言、必要に応じコードの変更にも助力をいただいている。そのほか、日頃の開発作業での研究代表者からの質問の受付や回答。

電子物性を予測・再現する第一原理電子状態計算のプログラムの整備・開発を進める。特に本研究では、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できるよう、MPI 並列と、自動並列化や OpenMP とのハイブリッド並列の実装を行い、プログラム効率を向上することを主目的として進める。

GW 近似の計算は最近、国内外の物性の理論研究で広く行われる一方、日本国内では、大規模な計算資源を活用し有機電子材料系に適用した例や、表面・界面の系に適用した例は少ない。本研究計画の達成により、そのような状況を改善し、大規模な GW 近似計算による国内の大型計算機資源の使用を促すことにつなげたいと考える。

物性の第一原理計算では、局所密度近似 (LDA) ・一般化勾配近似 (GGA) に基づく密度汎関数理論 (DFT) の計算が大半を占め、重要な役割を果たしてきた。LDA や GGA では、空間中の任意の一点での局所量のみで全電子エネルギーや電子準位・エネルギーバンド構造が決まり、計算コストが比較的軽く、

### 2. 研究の目的と意義

本研究では、有機電子材料と関連のある物質系の基礎的な電子物性の理解に資するため、量子力学や電磁気学などをもとに物質の

大規模並列計算の実装・効率化も進み、すでに京コンピュータなどで大規模超並列計算の実績がある。しかし、計算の信頼性は電子間相互作用を物理的に近似した一体ポテンシャルに依存し、絶縁体・半導体のバンドギャップの予測の信頼性が低い、など、様々な物性計算に適用するのに問題があることが少なくない。

GW 近似は物質中のグリーン関数に基づく方法で、一体有効ポテンシャルではなく、電子間相互作用をより正しく考慮した電子準位（準粒子エネルギー）を計算し、バンドギャップなどの予測の信頼性が DFT 計算よりも高い。しかし、一般に、空間中の任意の二点間の非局所的な多体電子間相互作用の記述が必要で、DFT 計算よりもプログラムコードの並列化が容易でなく、計算に時間がかかる。本研究計画の達成により、GW 近似をはじめとする、DFT 計算よりも高度な第一原理計算法の大規模計算に向けた実装を促すことにもつながると考えられる。

また、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。その一方、実験的観測の難しい電子状態に関する理論的解釈でも、先端の成果を得ることで、総合的に有機半導体の研究分野を国際的にリードできる体制の構築にもつなげられる可能性がある。本研究では、コード開発の進展とともに、大規模な計算機環境の利用により、実験事実の理論計算による洞察・解釈の深化においても新規の成果を目指す。

### 3. 当拠点公募型共同研究として実施した意義

平成 28 年度まで、東北大学サイバーサイエンスセンター（以下、東北大 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得ることができた。特に、

通常の PC クラスタより 1 コアあたりのメモリが多い SX-ACE を使用することで、比較的大きなサイズの問題にプログラムを適用することができた。

今年度は、同センターより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るに至った。また、物性の計算科学コミュニティにも成果を広め、開発プログラムの使用を広めることが可能であ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

29 年度の新規課題のため、該当なし。

### 5. 今年度の研究成果の詳細

#### A. 自動並列化機能や OpenMP 導入による、MPI 並列とのハイブリッド並列の導入

##### A-1. 本年度の修正作業前のコードの状況

GW 近似の Fortran プログラムである GW space-time (GWST) コードには、研究代表者が整備・開発し、現状ではフラット MPI 並列が実装されている。そのため同一ノード内のプロセスどうしても、通信が発生している。並列度・プロセス数の増加に伴う通信のボトルネックの軽減を目指し、本研究では、逆行列化計算などのプログラムの主要部にコンパイラの自動並列化機能や OpenMP の導入による MPI とのハイブリッド並列を導入する作業を、SX-ACE 上で開始した。

固体結晶中のポテンシャルに周期的境界条件を科した場合、結晶中のブロッホ関数の展開のため、一般に平面波基底関数が使われる。研究代表者が今後対象と考える有機半導体結晶系では、数万から十万程度の基底数になる。GW 近似では、基底と同数の次元の微視的誘電行列の逆行列  $\epsilon_{GG'}^{-1}$  を求める。結晶

中の遮蔽クーロンポテンシャルを計算する際、この逆行列化計算が全計算時間の少なからぬ部分を占める。

逆行列化計算のため、これまで研究代表者は ScaLapack の LU 分解による逆行列化計算のライブラリを使用し、フラット MPI 並列で計算を行った。数万次元の倍精度複素行列の逆行列化計算を伴う物質系について、SX-ACE 上で 1024 コア前後の並列計算が可能になった。しかし、現状では、並列化が百数十コア程度になると、線形に効率化されることがわかった。図 1・表 1 に、典型的な有機分子結晶におけるテスト結果を示す。図 1 を見ると、計算時間は、コア数が 100 前後で、すでに線形効率化からずれ始める。プログラム内の各コードが全計算時間に占める割合を調べると、つねに ScaLapack のコード pzgetrf/pzgetri が最大の割合を占め、コア数が

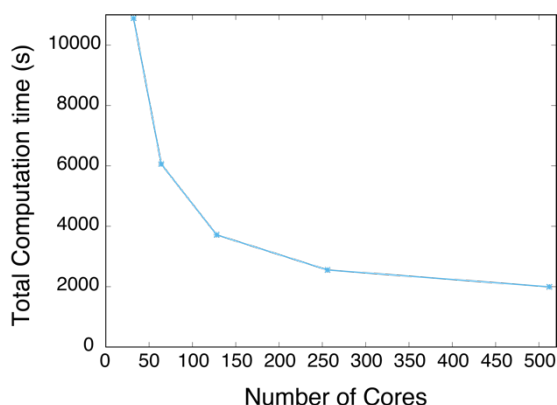


図 1 コードにおける全計算時間の、コア数に対する変化。SX-ACE 上でのフラット MPI 並列の計算で、計算時間計測には簡易性能解析機能 (ftrace) を使用。計算条件は、ナフタレン単結晶 (セル内 36 原子)、エネルギーカットオフ: 36 Ry、グリーン関数の計算での非占有バンド数: 2402。

増えるにつれ、割合も増している (表 1)。これらの逆行列化計算のコードが、コア数が増えた際のプログラムの線形効率化を特に妨げている、と言える。並列効率を改善するため、SX-ACE 上での逆行列化計算を、ノード

表 1 ScaLapack の逆行列化計算のコード (pzgetri、pzgetri)での計算時間。カッコ内は、プログラム全体に占める計算時間の割合。行列の次元は 8279。

コア数	計算時間 (秒)
32	1239 (11.4 %)
64	914 (15.1 %)
128	697 (18.8 %)
256	602 (23.6 %)
512	537 (26.9 %)

内のタスク並列で実行することを考えた。

### A-2. 本年度のコードの修正内容

逆行列化すべき誘電行列は、形式的に  $\epsilon(\mathbf{G}, \mathbf{G}', \mathbf{k}, i\omega)$  として表される。ここで  $\{\mathbf{G}\}, \{\mathbf{G}'\}$  は、逆格子ベクトルを表し、行列の添字となっている。  $\mathbf{k}, i\omega$  はそれぞれ波数ベクトル、虚振動数を表す。ScaLapack による逆行列化計算では、逆行列化する行列の配列を 2 次元サイクリックで分割することが求められる。本プログラムコードでは、逆行列化前後では  $\mathbf{G}$  または  $\mathbf{G}'$  について、データをブロック分割して分散しており、2 次元サイクリックでデータを分散させるために、やや複雑な通信を追加している。一方、逆行列化計算では波数ベクトルや虚振動数の数値グリッド  $k_j, i\omega_j$  についてデータをブロック分割しても、各プロセスは独立して逆行列化ができる。そのため、現状のコードからの書き換えが比較的少なく済み、必要な通信の追加も比較的簡易に済むことが分かった。

逆行列化の直前に  $k_j, i\omega_j$  グリッドについてノード間でデータを分割し、ノード内で OpenMP のタスク並列化を行えるよう、コードを改変した。逆行列化のルーチン自体も、ScaLapack の LU 分解による逆行列化計算ライブラリから、タスク並列化可能な ASL のライブラリを使用するように変更した (図 2 のイメージを参照)。コードの改変作業は、逆

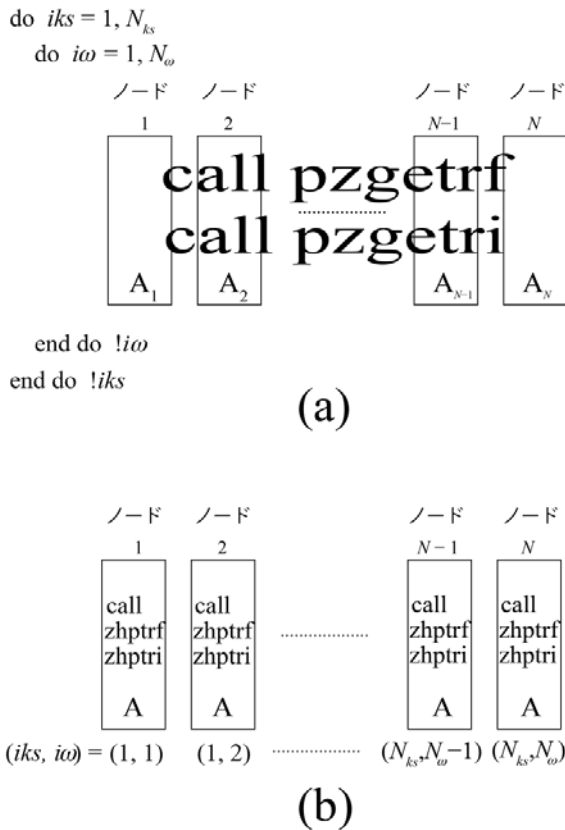


図 2 逆行列化の並列計算のイメージを表す図。(a)がこれまでのコードで、逆行列化を施す行列 A が、各ノード・コアに分割されている。(b)が、本研究で検討した方法で、各ノード内で逆行列化がタスク並列で行われる。

行列化の直前・直後に、ある特定の $(k_j, i\omega_j)$ の組に対応するノードと全コアとの間での MPI\_scatterv/MPI\_gatherv による通信の導入が主であった。逆行列化計算およびその前後の一部のコードでタスク並列化が起動され、それ以外の大部分は、特にコードの書き換えはせず、以前のコードと同様、フラット MPI 並列で動作するようにした。

現時点でコードの大枠は出来上がり、小さいサイズのテストを問題なく行えている。問題規模を大きくした際に、計算結果がずれる等の問題が発生している。しかし、これらは配列外参照やメモリリークの発生が原因である、と概ね明らかになっている。現在引き続きコード修正を行っており、修正の目処も立っている。そこで本報告では、これらの問

題の影響を受けずに得られた、タスク並列化を行わない 1 ノードあたり 1 コアの条件でのテスト結果を報告する。

表 2 修正コードと以前のコードとの比較。1 ノードあたり 1 コア。タスク並列化はされていない。計算条件など詳細は図 1 の表題に。

	32 コア	64 コア
修正コード	9944	5163
全計算時間 (秒)		
以前のコード	10836	6061
全計算時間 (秒)		

表 3 修正コードと以前のコードでの、逆行列化計算での計算時間。1 ノードあたり 1 コア。タスク並列化はされていない。

	32 コア	64 コア
修正コード (秒)	464	267
以前のコード (秒)	1239	914

### A-3. 修正コードと以前のコードとの比較

表 2 および 3 に、ScaLapack を用いたフラット MPI 並列によるこれまでのコードと、修正したコードでの計算時間を示す。ただし、このテストは 1 ノードあたり 1 コアのみで、タスク並列化は行っていない。

この結果を見ると、修正コードの方が以前よりも計算時間がかからず、その減少分は、逆行列化計算での計算時間の減少分にはほぼ対応することがわかる。一方、コア数が倍になった場合、表 3 のデータによると修正コードでの逆行列化計算の時間は線形に効率化されてない。これは、今回のテストでは (波数グリッド総数) × (振動数グリッド総数) = 224 で、32 では割り切れるが、64 では割り切れない数字であり、ノード総数 64 では、計測したプロセス (MPI\_COMM\_WORLD での ID:0) が、割り切れない余りのグリッド分の逆行列化計算を余分に行なったためである。その余剰分も考慮すると、修正コードの

逆行列化計算では、コア数の増加に対して線形に効率化されていることがわかる。

タスク並列化での効率化について、今回対象とした問題では、先述のエラーの影響でまだ正確に評価できていないが、これまでの経験などから、少なくとも現状のサイズ程度では、タスク並列化の起動などのオーバーヘッドの影響で十分な並列化効率は得られないだろうと推測している。前述のコードのエラーを解消し、少なくとも、もう一桁は大きい次元の行列を計算する問題へのテストを急ぐ必要がある。

### B. 高度な計算への適用：有機半導体結晶のイオン化エネルギー・電子親和力の決定

計算アルゴリズムの変更を進めつつ、物性予測の精度の向上や、計算対象をより高度化する工夫を行うことで、より実験的観測に即した理論値の予測およびその物理的要因の解釈ができたので、その成果も報告する。

実験では、固体・結晶の表面から放出される正孔・電子を検出し、それらを結晶から取り出すのに要するエネルギーである、イオン化エネルギー (IE) や電子親和力 (EA) を観測する。

一方、現状の計算プログラムでは、表面 (2 次元周期系) などの非周期性を持った系への適用が、十分な厚みの真空層を必要とするために計算コスト上、容易ではない。そのため、よく規定された真空準位を GW 近似の計算で定義し、IE や EA を決定するのが難しい。しかし、IE と EA の差 (バンドギャップ) が 3 次元周期系 (バルク) の性質で本質的に決まり、表面の分子の配向に依存する静電ポテンシャルで IE・EA が真空準位に対してシフトすると仮定すれば、GW 近似による 3 次元バルクのバンドギャップの計算値と、DFT 計算による表面 (周期的スラブモデル) での静電効果の見積もりとを合わせ、表面の分子配向に依存した IE・EA を見積もることができる

と考えた。

この見積もりにより、実験的に確認された、有機半導体 (ペンタセン) の表面上の分子配向 (図 3) を反映した IE・EA の変化を計算

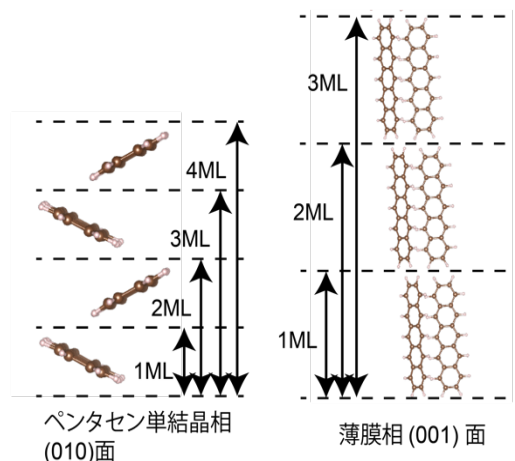


図 3 ペンタセンの 2 つの結晶相の表面に現れる、異なる分子の配向の様子。

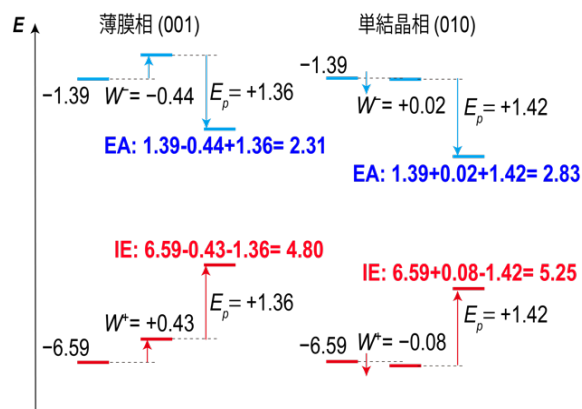


図 4 ペンタセンの 2 種類の分子配向での、イオン化エネルギー (IE) と電子親和力 (EA) の計算値。バルク中の誘起分極項 ( $E_p$ ) と、表面に依存する静電項 ( $W^+$ ,  $W^-$ ) は、それぞれ、GW 近似、DFT 計算で求められた。

で再現することができた。図 4 に、本研究のアプローチによって決まったペンタセンの複数の表面上での IE・EA を示す。

気相中の孤立分子と比べ、成膜された有機分子の薄膜では、薄膜に注入される電荷 (電子・正孔) の周囲の電子が注入電荷と反対符

号に分極し、注入電荷を安定化する効果（誘起分極）が大きい。また、薄膜の表面の構造や分子の配向の違いによる静電ポテンシャルへの効果（静電項）も予期される。これらの効果を、気相中の孤立分子からの変化として、図 4 でそれぞれ  $E_p$ 、 $W$  として表す。これらはそれぞれ  $GW$  近似、 $DFT$  計算で見積もられた。さらに、気相の  $IE \cdot EA$  の値（それぞれ 6.59 eV、1.39 eV）も利用し、図 3 の各結晶表面での  $IE/EA$  が計算される。数値を図 4 の中に示す。

注目すべきは、同じ分子性結晶でありながら、 $IE \cdot EA$  が 0.5 eV 以上も異なることである。この結果は、近年の高分解能光電子分光による測定値ともよく一致する。特にこのアプローチで重要なのは、固体表面での  $IE \cdot EA$  を支配する、バルク中の注入電荷への誘起分極の項（図 4 の  $E_p$ ）と、表面に依存する静電項（ $W^+$ ,  $W^-$ ）とに切り分けて考えたことである。この結果から、誘起分極の項は固体内部の性質に由来し、表面の構造による変化は小さいが、静電項の違いによって  $IE \cdot EA$  が著しく異なるのがわかる。このような分子配向に由来する静電項の支配要因は、分子の永久四極子能率と考えられる[B. J. Topham and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **84**, 165405 (2011)]。このように同一分子からなる結晶でありながら、表面での分子配向に依存して電子・正孔注入障壁が変化するという知見は、電子材料の機能性の向上・制御において有用と言える。

また、従来、実験的に決定が困難であった有機半導体の電子注入準位や  $EA$  について、実験技術の向上によって、高分解能な測定が可能になってきている。そのような測定を行う実験グループとの共同研究で、有機半導体薄膜での  $IE \cdot EA$  について、その表面配向依存性を詳細に調べた結果と、本計算の結果とを比較し議論した成果も、まもなく論文として発表される（研究成果リスト(1)）。

とはいえ、このアプローチでは誘起分極効

果が正孔と電子とで等しい、という仮定もあり、実際には、表面（周期的スラブモデル）自体を  $GW$  近似で計算することによる  $IE \cdot EA$  の決定が必要となってくる。その実現には、これまでよりも大規模な  $GW$  近似計算が必要であり、それに向けて本研究で開始したコードの開発・発展が必要である。

## 6. 今年度の進捗状況と今後の展望

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、並列効率の向上を試みた。

プログラムの並列効率の降下に最も影響の大きかった逆行列化計算のコードを、 $ScaLapack$  のコードから  $Lapack$  のコードに変更するとともに、逆行列化計算の並列化とは独立な 2 つの変数についてノード間で計算を分散させ、さらにノード内のタスク並列を行うようコードを変更した。コードの変更はほぼ完了し、現状では 64 コアの並列度において、以前のコードよりも全計算時間・並列化効率で改善が見られた。その改善は、主に逆行列化計算での計算時間・並列化効率の改善に由来することも確認された。

実際の適用目標と考える、より大きなサイズ・並列度の問題への適用が済んでいないが、その理由である配列外参照やメモリーリークについて修正作業を進めており、修正の目処も立ちつつあるため、速やかにより大きなサイズの問題での効率の検証が可能と考えられる。また、上述のテスト結果はタスク並列化を用いない 1 ノードあたり 1 コアの並列計算のテストであり、タスク並列化の効率の詳細な検証も、修正後同時に進めていく。

現状では、逆行列化計算の対象の行列の配列をまるごと 1 ノード内のメモリーに割り付けており、問題のサイズの増加につれてメモリーの不足が心配される。この点、 $SX-ACE$  は特にメモリーが多いこと、また  $SX-ACE$  以外でも、

ノード内に比較的多くのメモリを積んだメニーコアプロセッサが近年増えていることを考えれば、それほど深刻な問題ではないと思われる。

*GW*space-time コードでは、計算対象となる量は、逆行列化の手前の段階で  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  という実空間ベクトルの添え字を持つ。そこでは逆格子ベクトルへの高速フーリエ変換 (FFT) を行うため、 $\mathbf{G}$  と  $\mathbf{r}'$  の分割を入れ替えるための `alltoallv` の全プロセス間通信を行なっている。逆行列化よりも手前の、 $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  から  $(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$  への FFT のパートも、 $(k_i, i\omega_j)$  についてノード間でデータを分割することで、上述の `alltoallv` の通信が不要になる。この場合、FFT のパート付近もタスク並列化を行えば良く、その作業も試みたが、現状では、まだ並列化効率が十分に得られていない。その点も来年度検討できれば、と考えている。

また、本研究では、*GW* 近似によって、表面や界面などの非周期系の扱いを目標としており、今年度にも取り組みを開始できればよかったが、上述のコードの改変に時間がかかってしまったこと、また、非周期系の取り扱いのためのクーロンポテンシャルの計算法の導入に時間がかかったことがあり、そこまでたどり着けなかった。それでも、非周期系を取り扱う計算法の導入を、*GWST* コードの特徴である巨視的誘電関数の異方性 [C. Freysoldt et al., *Comput. Phys. Commun.* **176**, 1 (2007)] と組み合わせた取り扱いについて、ドイツの共同研究者と、同時並行して議論を進めてきた。その結果、少なくとも孤立分子系について、エネルギーギャップや  $IE \cdot EA$  を正しく計算できるようになった。来年度は、その計算法を表面・界面系に応用し、実際のテスト計算も行なっていく。

## 7. 研究成果リスト

### (1) 学術論文

K. Yamada, S. Yanagisawa, T. Koganezawa,

K. Mase, N. Sato, and H. Yoshida,

“Impact of the molecular quadrupole moment on ionization energy and electron affinity of organic thin films: Experimental determination of electrostatic potential and electronic polarization energies”, *Phys. Rev. B* 誌に掲載決定済.

### (2) 国際会議プロシーディングス

S. Yanagisawa,

“Theoretical determination of the ionization potential and the electron affinity of organic semiconductors”, *AIP Conference Proceedings* **1906**, 030014-1-4, Nov. 2017.

### (3) 国際会議発表

S. Yanagisawa,

“Theoretical determination of the ionization potential and the electron affinity of organic semiconductors”, *German Physical Society (DPG) Spring Meeting 2018*, Berlin, 3.11-3.16, 2018.

### (4) 国内会議発表

柳澤将, 「有機半導体結晶における電子準位・バンド構造の理論的決定」, 第一回琉球大学計算科学シンポジウム, 2017 年 6 月 23~25 日, 琉球大学工学部 1 号館.

### (5) その他 (特許, プレス発表, 著書等)