

全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学

佐原亮二* 小野頌太¹⁾* 大野かおる²⁾*

1. はじめに

全電子混合基底法プログラム TOMBO (TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program)は、「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムである。TOMBOは、東北大学金属材料研究所川添研究室において、川添良幸・現東北大学名誉教授と、当時助教授であった大野かおる・現横浜国立大学教授が中心となり、理論の構築からコード化までを一貫して開発している、数少ない純国産の第一原理計算プログラムのひとつである⁽¹⁾。

混合基底法とは、原子に局在した原子軌道関数 (atomic orbital, AO) と空間的に一様に広がる平面波 (plane wave, PW) の重ね合わせで一電子波動関数を記述する手法である (式(1))。本手法を全電子に拡張することで、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である。図1に、本手法による一電子波動関数の記述を示す。

$$\begin{aligned} \Psi^\lambda(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^\lambda \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} + \sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda \Phi_{jnlm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \underbrace{\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^\lambda |\mathbf{G}\rangle}_{\text{PW basis set}} + \underbrace{\sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda |\Phi_{jnlm}\rangle}_{\text{AO basis set}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで右辺第一項は平面波、第二項は原子軌道関数である。本手法には以下のような特徴がある。

- (1) 基底関数の数が大幅に減少する。例えば炭素系では、約 7 Ry の平面波のカットオフ・エネルギーで分子動力学をおこなえる。これに対して、従来の擬ポテンシャル法では 40 Ry 程度必要であった。
- (2) 芯電子軌道の原子軌道関数には原子の Herman-Skillman コードなどで正確に計算された数値原子軌道を使用するので、芯電子状態を正確に取り扱うことができる。
- (3) 原子軌道関数と平面波の重なりについては、角度方向については解析的に評価し、動径方向については対数メッ

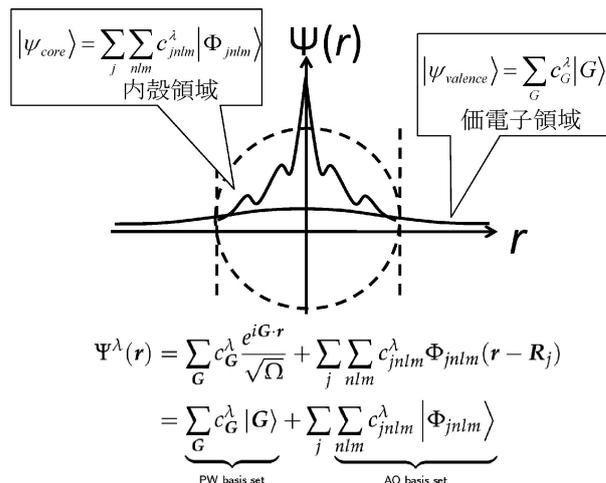


図1 TOMBO における一電子波動関数の記述。

シュを用いて球ベッセル関数を含む数値積分で精度よく求めている。

- (4) 互いに重なり合わない原子球の中でのみ値をもつ原子軌道関数を使用するため、隣接原子間の原子軌道関数同士の重なり行列の評価が必要なく、基底関数重ね合わせ誤差がない。また、オーバーコンプリートネスの問題も起こりにくい。

本稿では紙面の都合上、TOMBO を用いたこれまでの数多くの材料研究の中から、時間依存密度汎関数理論 (Time dependent density functional theory, TDDFT) に基づいた、新規エネルギー材料の理論設計に関する電子励起ダイナミクスシミュレーション研究を2件紹介する⁽²⁾⁽³⁾。また TOMBO がより広い分野に幅広く応用されるようにするため、現存する幾つかのバージョンを統一し、使用法の簡略化を進めている。ここでは、その新バージョンに小野らにより追加された高速化手法について紹介する⁽⁴⁾。

* (御物質・材料研究機構 元素戦略材料センター構造材料ユニット組織設計グループ主幹研究員 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1))

** 横浜国立大学大学院工学研究院知的構造の創生部門 1) 研究員 2) 教授

Materials Science Using All Electron Mixed Basis Program TOMBO; Ryoji Sahara*, Shota Ono** and Kaoru Ohno** (*National Institute for Materials Science, Research Center for Strategic Materials, Tsukuba. ** Department of Physics, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

Keywords: first principles calculation, all electron mixed basis approach, time dependent density functional theory, organic thin film solar cell, hydrogen storage materials, Chebyshev polynomial

2014年5月31日受理 [doi:10.2320/materia.53.400]

2. Zn フタロシアニンと C₆₀の電荷分離機構

近年、有機薄膜太陽電池が注目を集めている。これは、光を吸収する有機分子を電子給与体とし、C₆₀を電子受容体とするものである。電子給与体にはフタロシアニンやポルフィニンなど、光捕集性デンドリマーのコア分子としての役割を果たす分子が例として挙げられる⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。ここでデンドリマーとは、樹枝状の構造を持つナノメートルスケールの分子である。中でも、光捕集性デンドリマーは、デンドリマー側鎖で光エネルギーを吸収して、そのエネルギーがコアに移動するという光捕集機能を有している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

有機薄膜太陽電池の研究において、エネルギー変換効率の向上は大きな目標のひとつである。そのためには、電子給与体の光の吸収効率がひとつの課題となるが、電子給与体に側鎖を付加して光捕集性デンドリマーとすることで光吸収バンドを広げることが可能となり、エネルギー変換向上が期待される。

本稿では、TOMBOを用いたπ共役デンドリマーの電子ダイナミクス計算⁽²⁾⁽¹⁰⁾のうち、オリゴフェニレンビニレン(OPV1)を修飾したZnフタロシアニン(ZnPc)の光捕集機能とC₆₀への電荷分離機構のTDDFT電子励起ダイナミクス・シミュレーションについて紹介する⁽²⁾。

なお、本研究では、電子系は時間依存密度汎関数理論により扱った。一方、原子核系についてはNewton方程式により扱った。時間依存Kohn-Sham(TDKS)方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{r}, t) = H(t) \Psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

で与えられる。ここで $H(t)$ は電子系のハミルトニアンであり、 $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ は j 番目の準位の電子波束である。電子波束 $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ は

$$H(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_k(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

を満たす固有状態により

$$\Psi_k(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_{jk}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

のように展開することができる。ハミルトニアンがほとんど変化しないと見なされる適当な時間幅 Δt において、TDKS方程式を

$$\Psi_k(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_k \exp[-i\varepsilon_k(t)\Delta t] c_{jk}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

のように積分することができる。

図2(a)はZnPcとC₆₀から構成される系を示す。二分子間距離は0.3 nmである。また図2(b)は、基底状態におけるHOMO-LUMO近傍のエネルギー準位と各準位の波動関数であり、各準位がどの分子に属しているかを示している。この結果より、ZnPcとC₆₀とのエネルギー準位が半導体のpn接合同様の形になっている事が分かる。つまり、側鎖のエネルギーギャップがコアのエネルギーギャップより大きく、側鎖の電子を励起させることで、電子がコアのより低いエネルギーレベルに移動し、一方、側鎖に生じたホールはコアのよ

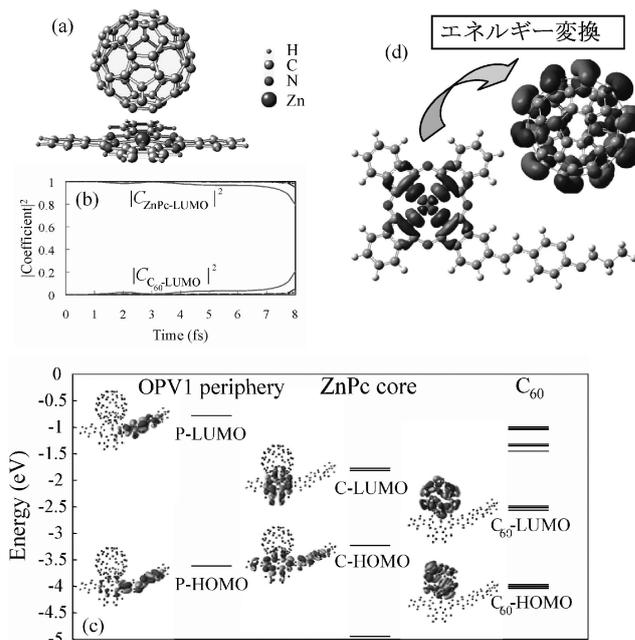


図2 (a)はZnPcとC₆₀から構成される系。(b)基底状態におけるHOMO-LUMO近傍のエネルギー準位と各準位の波動関数。(c)ZnPc-LUMOの電子波束に占める各固有状態の割合の時間変化。(d)各準位の波動関数。Znフタロシアニン(ZnPc)のエキシトンはC₆₀に電子を分離し、電荷分離が起こることが分かる。

り高いエネルギーレベルに移動する。

次にZnPcのHOMOからLUMOへ電子を選択的に励起させた状態からTDDFT計算をおこなった。図2(c)にZnPc-LUMOの電子波束に占める各固有状態の割合の時間変化を示す。時間発展によりZnPcとC₆₀の重ね合わせになっていることが分かる。また、図2(d)に各準位の波動関数を示す。これらより、ZnPcの電子を選択的に励起させることで、ZnPcからC₆₀への電子の移動が起きているといえる。

ZnPcをStar-Shaped Stilbenoid phthalocyanine (SSS1Pc)などのπ共役デンドリマーに置き換えることにより、より効率的な光捕集型の有機薄膜太陽電池を構成できるものと考えられる。

3. Ni触媒超微細粒子による水素分子解離反応

地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されている⁽¹¹⁾。実用化可能な貯蔵性能(6 mass%以上(米国エネルギー省目標値))達成を目的として、スピルオーバーを利用した水素貯蔵量向上法が注目されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。ここでスピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素分子を原子状水素に解離し、材料中へ拡散させる方法のことである。従来の第一原理計算による水素のスピルオーバー機構の研究は、解離した原子状水素の最終的な安定吸着位置、原子状水素の拡散パスに対するものが多

く、電子の基底状態による静的な研究に限られている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。一方、本機構のポイントは担持金属クラスター上における、水素分子が原子状水素へ解離するという初期過程である。そこで電子の励起状態を考慮した第一原理計算により、スピルオーバー機構の初期段階である水素分子の解離過程のダイナミクスを追い、水素分子の解離に対する金属ナノ粒子の効果について調査した研究を紹介する。計算手法は前節と同様である。

本研究では、最も単純且つ重要な系としてニッケルダイマーを担持金属クラスターとして導入することで、水素解離に及ぼす担持金属の効果を確認した⁽³⁾。そのため(1)電子の基底状態と(2)アップスピンのHOMO(最高被占有軌道, Highest Occupied Molecular Orbital)の電子をLUMO(最低空軌道, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)へ電子励起した場合について比較した。なお、本系においては、アップスピンのHOMOは30番目のレベルに対応し、LUMOは31番目のレベルに対応する。ただし、シミュレーションを遂行する際は、この約27倍である800番目のレベルまで考慮した。これは、電子の励起状態を扱い時間発展を追う場合、非常に高いレベルの軌道まで影響を受けるためである。

原子の初期配置として、ニッケルダイマーと水素分子が互いに90度の角度で配置する系を導入した。ただし、テスト計算として幾つかの初期配置についてシミュレーションをおこない、他の配置についても以下に述べる結果と同様の傾向が得られたことを確認している。

図3(a)-(c)に、イオン位置の時間発展を示す。図(a), (b), (c)は各々時刻0 fs, 20 fs, 40 fsにおける各イオンの配置のスナップショットである。この場合は基底状態とは異なる

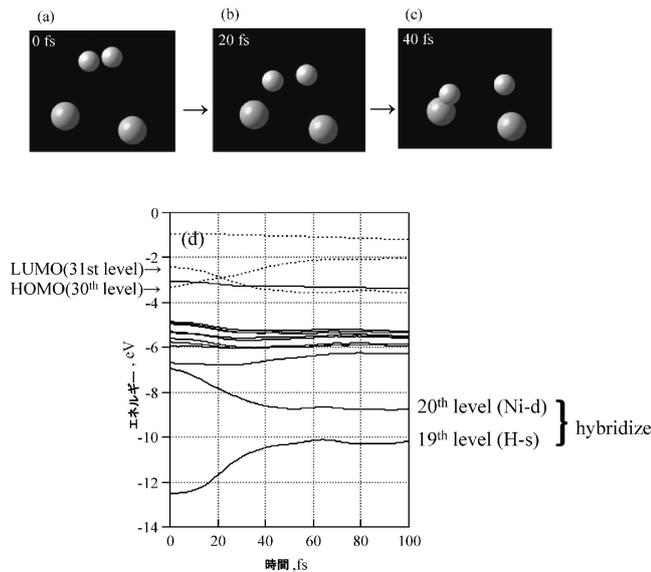


図3 一電子励起状態での、ニッケルダイマーと水素分子のイオン位置の時間発展。(a) 0 fs, (b) 20 fs, (c) 40 fsのスナップショット, および(d)各エネルギーレベルの時間発展。31番目のレベルにある電子が、約10 fs後に30番目のレベルに移り、水素分子が解離する事が分かる。

なり、時間と共に水素分子がニッケルダイマー上へ近づきながら原子状水素へと解離してゆく過程が示される。

図3(d)に、19番目から33番目の各エネルギーレベルの時間発展を示す。実線が被占有軌道、点線が空軌道を示している。シミュレーション開始後、約10 fsで30番目と31番目の軌道が交差し、電子が高い軌道(originally LUMO)から低い軌道(originally HOMO)へと移行することが分かる。この際に水素分子が解離し原子状水素となる。また、19番目と20番目のレベルは各々、水素のs軌道、ニッケルのd軌道が主であるが、時間と共に両軌道が近づき、混成軌道を形成し、最終的にはニッケルの水素化物が形成される。ニッケルを導入しない場合、同様の一電子励起のシミュレーションをおこなうと、水素分子のHOMO-LUMOギャップは11.2 eV程度と非常に大きい値を示す。これに対してニッケルダイマーを導入することにより、HOMO-LUMOギャップは0.1 eVのオーダーと、非常に小さい値になる事が分かる。このようなHOMO-LUMOギャップを減少させる事がニッケルダイマーの効果である。このエネルギーは熱的に、あるいは分子の衝突のエネルギーなどで与える事が可能であると考えられる。

このように、電子の基底状態と一電子励起状態の違いで、定性的にダイナミクスが異なる事が明確に示された。

4. 新バージョンに導入された高速化手法

新バージョンでは計算速度の高速化させるために、いくつかのアルゴリズムの修正をおこなっている。本節では、1次元球対称ポテンシャルを計算するための高速高精度 Fourier 変換法と Chebyshev 多項式を利用した行列要素計算法 (図4の二重線) について紹介する⁽⁴⁾。

(1) 1次元球対称ポテンシャル計算

基底関数として平面波関数と原子軌道関数を用いる混合基

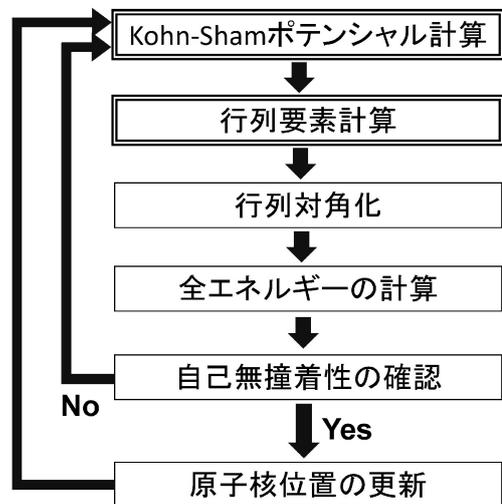


図4 計算の流れ図。Kohn-Shamポテンシャル計算と行列要素計算の高速化方法については本文を参照。

底法においては、以下の Fourier 変換で定義される j 番目の原子球内ポテンシャル $V_j(r_j)$ [$r_j = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$ (\mathbf{R}_j は j 番目の原子核位置)] を計算する必要がある。

$$V_j(r_j) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{v}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j) \frac{\sin|\mathbf{G}|r_j}{|\mathbf{G}|r_j} \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{G} は逆格子ベクトル、 $\tilde{v}(\mathbf{G})$ は Kohn–Sham ポテンシャルの滑らかな部分の Fourier 成分である。 $V_j(r_j)$ の計算に必要な演算数は、Fourier 空間内のグリッド数と原子球内の動径方向のグリッド数の積 ($\sim 64^3 \times 621$) に比例した極めて大きな数である。

我々は計算時間を短縮させるために、式(6)の \mathbf{G} に関する和を \mathbf{G} の角度に関する和と \mathbf{G} の絶対値に関する和の2つに分け、次式で与えられる球対称ポテンシャルを導出した。

$$V_j(r_j) = \sum_i \left[\sum_{\mathbf{G}'} \tilde{v}(\mathbf{G}') \exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{R}_j) \right] \frac{\sin G_i r_j}{G_i r_j} \quad (7)$$

ここで内側の和は $G_i \leq |\mathbf{G}'| \leq G_{i+1}$ [$G_i = i\Delta G$ (ΔG はパラメータ)] を満たす \mathbf{G}' について、外側の和は $i = 1$ から $n = 10000$ 程度まで取られ、それぞれ \mathbf{G}' の角度に関する和と絶対値に関する和に対応する。式(7)の演算数は 程度と見積もられるため、式(7)を用いる場合の計算時間は、式(6)を用いる場合に比べて大幅に減少する。

式(7)の近似表式の有効性を検証するため、 N_2 分子の全エネルギーを見積もった。計算には FUJITSU-PRIMEHPC FX10 (1core/16threads) を利用した。表1に示されるように、式(7)を用いることで、球対称ポテンシャル計算に必要な時間が10分の1程度に減少し、計算時間が大幅に短縮した。さらに、式(6)と式(7)を用いて評価した全エネルギーの差は、0.001%以下の誤差の範囲内で一致した。

(2) Chebyshev 多項式を利用した行列要素計算

混合基底法を用いる場合、Kohn–Sham ポテンシャルの行列要素は、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{PW} \rangle$ 、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{AO} \rangle$ 、および $\langle \text{AO} | V(r) | \text{AO} \rangle$ の3種類がある。ここで、 $|\text{PW}\rangle$ は平面波、 $|\text{AO}\rangle$ は原子軌道関数、 $V(r)$ は Kohn–Sham ポテンシャルを表す。 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{PW} \rangle$ の計算には FFT のライブラリを用いており、高速な計算が可能である。一方で、後者2つの行列要素は数値積分によって計算される。このため、行列要素を得るために必要な計算時間は平面波の数に比例して増大する。用いる平面波の数が多い(エネルギーカットオフ値が大きい)場合、行列要素計算に多くの時間がかかる。

行列要素の計算にかかる時間を短縮させるために、ポテンシャルフィッティング法を用いて行列要素を評価するサブ

表1 式(6), (7)の表式を用いた場合の N_2 分子の電子状態計算に必要な時間と全エネルギー。

	式(6)	式(7)
$V_j(r_j)$ の計算時間[s]	1332	133
全エネルギー[eV]	-2949.310	-2949.321

チェーンを新たに作成した。この方法を用いることで、行列要素を評価するための数値積分が計算コストの小さいフィッティング操作に置き換えられる。実際のポテンシャル関数と近似関数との誤差が極小になるようにするため⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、ポテンシャルフィッティングに用いる関数として Chebyshev 多項式を利用した⁽¹⁹⁾。具体的には、以下のようにアルゴリズムを改良した。

- (i) あらかじめ j 次の Chebyshev 多項式に $T_j(r)$ に関する行列要素 $\langle \text{PW} | T_j(r) / r | \text{AO} \rangle$ と $\langle \text{AO} | T_j(r) / r | \text{AO} \rangle$ を計算する。
- (ii) 各計算ループ内で、ポテンシャル $rV(r)$ を Chebyshev 多項式で展開する ($V(r)$ は原子核位置 ($r=0$) で発散するので、便宜上、関数 $rV(r)$ を Chebyshev 多項式で展開する.)。
- (iii) 予め計算しておいた Chebyshev 多項式に関する行列要素を用いて、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{AO} \rangle$ と $\langle \text{AO} | V(r) | \text{AO} \rangle$ を計算する。

このようにすると、各計算ループにおいて積分計算を実行する必要がなくなる。以前の TOMBO のプログラムでは、原子核を原点とする動径方向の数値積分を1回実行するために、621回の和を実行する。一方、ポテンシャルフィッティング法を用いると、フィッティング操作に用いる Chebyshev 多項式の数 M 回だけの和を実行する。孤立系と結晶系に対してテスト計算をおこなった結果、 $M \approx 30$ 程度で十分な計算精度が得られた。また、行列要素計算に必要な総演算数は $M/621 \approx 1/20$ 倍となり、行列要素計算の飛躍的な速度向上が達成された。

5. ま と め

本研究では、全電子混合基底法プログラム TOMBO を使った材料開発の一例として、時間依存密度汎関数理論に基づくエネルギー材料設計研究を紹介した。また TOMBO の新規機能として、高速化手法の紹介をおこなった。

なお、現在開発中であり完成目前のサブチェーンとして、ワニエ関数を抽出して電子伝導を計算し、全電子の枠組みで初めて連続状態を取り入れた電子伝導計算がおこなえる予定である⁽²⁰⁾。また、混合基底に対して電子間クーロン相互作用を極めて効率的に計算するアルゴリズムにより RPA 分極関数を簡単に計算することができ、TDDFT に基づいて van der Waals 力の計算が非常に精密可能となる予定である⁽²¹⁾。また、原子変位に対する非調和項の計算⁽²²⁾ を可能とすることにより、熱伝導と熱電変換の計算プログラムをリンクする予定である。

さらに、TOMBO コードの LDA の部分については、ソースコードを公開予定である。

TOMBO を使った研究に興味がある方は、筆者に問い合わせを頂きたい。

本研究の遂行にあたり、計算の一部は東北大学金属材料研究所のスーパーコンピューティングシステム SR16000/

M1, 東京大学物性研究所のスーパーコンピュータシステム FUJITSU-PRIMEHPC FX10を利用した。本研究の一部は、科学研究費補助金課題番号25289218, 24560813および HPCI 戦略プログラム課題番号 hp120023, hp120040の補助による。また、計算材料科学イニシアティブ CMRI からの助成を受けた。

文 献

- (1) K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe: Computational Materials Science: From *ab initio* to Monte Carlo Methods, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **129**(1999), 42-46.
- (2) Y. Kodama and K. Ohno: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 034101.
- (3) R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno and Y. Kawazoe: RSC Advances, **3**(2013), 12307.
- (4) S. Ono and K. Ohno: Book of Abstracts of the 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO) PS-9, (2013).
- (5) C. Pannemann, V. Dyakonov, J. Parisi, O. Hild and D. Wöhrle: Synthetic Metals, **121**(2001), 1585.
- (6) G. Matsunobu, Y. Oishi, M. Yokoyama and M. Hiramoto: Appl. Phys. Lett., **81**(2002), 1321.
- (7) M. E. Milanese, M. Gervald, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber and E. N. Durantini: J. Phys. Organic. Chem., **15**(2002), 844.
- (8) C. Devadoss, P. Bharathi and J. S. Moore: J. Am. Chem. Soc., **118**(1996), 9635.
- (9) M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi: J. Chem. Phys., **120**(2004), 2359.
- (10) Y. Kodama and K. Ohno: J. Chem. Phys., **125**(2006), 054501.
- (11) O. M. Yaghi, M. ÓKeefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim: Science, **300**(2003), 1127.
- (12) Y. W. Li and R. T. Yang: J. Phys. Chem. C, **111**(2007), 11086.
- (13) M. A. Miller, C.-Y. Wang and G. N. Merrill: J. Phys. Chem. C, **113**(2009), 3222.
- (14) H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi and T. Kyotani: J. Phys. Chem. C, **113**(2009), 3189.
- (15) Y. Li, F. H. Yang and R. T. Yang: J. Phys. Chem. C, **113**(2007), 3405.
- (16) P. P. Galina, G. N. Vayssilov and N. Rösch: J. Phys. Chem. C, **111**(2007), 14484.
- (17) 一松 信: 数値計算, 近代数学新書, (1963).
- (18) G. Dahlquist and A. Björck: Numerical Methods, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, (2003).
- (19) W. M. Press *et al.*: Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing, Cambridge University Press, (1996).
- (20) Y. Y. Liang and Y. Kawazoe: Book of Abstracts of The 20th Anniversary of TOMBO and Russian Megagrant Opening International Conference, (2013), 31.
- (21) R. V. Belosludov, H. Mizuseki, R. Sahara, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov and V. R. Belosludov: Computational Materials Science and Computer-aided Materials Design and Processing, Handbook of Sustainable Engineering, J. Kauffman, K. -M. Lee (eds.), Springer Science+Business Media Dordrecht, (2013), 1215-1247.
- (22) K. Esfarjani and H. T. Stokes: Phys. Rev. B, **77**(2008), 144112.