

先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】
『みんなのスパコン』TSUBAMEによるベタスケールへの飛翔
利用報告書 平成19年度新規利用拡大採択課題 i07nd

機能性無機材料の光学的電子的物性と構造設計の研究
Computational Study of Opto-electronic and Structural Design for Advanced Inorganic Materials

善甫康成
Yasunari Zempo

住友化学株式会社筑波研究所
Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Company
[http:// www.sumitomo-chem.co.jp/](http://www.sumitomo-chem.co.jp/)

機能性無機材料として、グラファイト結晶を中心に、その電子的物性を調べた。特に、格子定数計算、バンド構造、グラファイト層間へのLi挿入によるエネルギー変化など、今後の解析のための基礎情報として重要な物性を中心に検討を行った。これらの解析の中で用いたプログラムはLCAO型第一原理密度汎関数法に基づくものであるが、精度を保ちつつ比較的高速に解析を行うことが可能となった。TSUBAMEシステム利用により、機能性無機材料開発のための効率的な計算機シミュレーションの見通しを得た。

Electronic structures in graphite are investigated as one of examples in our study for advanced inorganic materials. Of particular interests to our research are in the lattice constant, the band structure and the energy change through Li intercalation processes, because these are basic important information for materials. In this study, we have used the LCAO type first-principles calculation, based on density functional theory. We have successively confirmed that our program runs relatively faster, keeping the accuracy, on TSUBAME, which allows us to realize effective and executable environment for our material development.

Keywords: エレクトロニクス材料／密度汎関数法／グラファイト／グラフェン

・背景と目的

最近の携帯電話などに見られるように、エレクトロニクス機器の高機能かつ小型化には目覚ましい進展がある。これを支えているのが、表示材料やエネルギー材料などの高性能なエレクトロニクス材料である。

高性能な材料開発に向けて、多元系の複雑な材料組成や異なる性質を持った材料の複合化など、開発の難易度は高まる一方、いかに高性能な材料をスピーディに開発するかが、材料開発の現場には強く求められているのが現状である。

本課題は、このように複雑で難易度の高い材料開発を、計算機シミュレーションを活用して効率よく進めるためのものである。想定する材料のモデル化には、少なくとも数十原子～数百原子程度を含む系が必要となるが、このような中規模～大規模サ

イズのモデル系を効率よく計算するためには、大規模メモリと大容量ストレージを備えた、大型の並列計算システムが必須となる。さらに、モデルの構造パラメータを少しずつ変えて行う計算機スクリーニングは、材料特性の変化の傾向を把握するために重要である。

しかしながら、このような中規模～大規模モデル系による計算機スクリーニングを多数試行するためには、上記のような大型並列計算システムが必須であるが、こうした計算環境を一企業において実現することは極めて困難であり、計算機シミュレーションを用いた材料開発を推進する上での大きなボトルネックとなっていた。

本プロジェクトでは、計算機シミュレーションを活用して、複雑化する材料開発を効率よく進めるために、TSUBAMEの豊富な計算資源を利用すること

で、その大きなボトルネック解決の見通しを得るとともに、大規模計算機利用のノウハウ蓄積を図ることを目的とする。

・概要

実際の解析に使用するアプリケーションプログラムを用いて、TSUBAME システムへの移植性や動作検証を行った。今回の検証作業には、グラファイトやグラフェンのモデル構造を用いた。これらは、炭素原子のみからなるため計算上も取り扱いやすいだけでなく、実際のエレクトロニクス材料としても幅広く利用されており、機能性無機材料としての要素を含んでいるためである。限られた期間内で上記目的を果たすために、動作検証には、数十原子程度の中規模サイズのモデルを用いた。具体的な検証計算例を、以下に示す。

①アプリケーションプログラムの移植作業

②並列化効率の検証

③グラファイト結晶の格子定数計算

④グラファイト結晶のバンド構造

⑤グラファイト層間への Li 挿入

これらの検証計算を通して、プログラムの移植性については特に問題がなく、今回我々が移植したアプリケーションプログラムの並列化計算としては 8 ～ 16 並列程度が実行性能として効率よいと判断した。

モデル材料系の計算では、移植したアプリケーションプログラムで基本物性が正しく計算できることを確認するとともに、有限温度での分子動力学計算も問題なく実行可能であることを検証した。

以上の検証結果から、我々自身がアプリケーションプログラムを移植し解析に用いていく上で、ほとんど大きな障害なしに使用環境を構築でき、短時間で実解析が実行できることを確認した。これは、大規模計算機を利用する側にとっては、非常に重要な点である。すなわち、シミュレーションの問題に応じて、自由に計算機システムを使い分ける自由度が増えたことになり、計算機シミュレーション実行時のボトルネック解消に有効であることが確かめられた。

上記①～⑤の具体的結果については、次項に示す。

・結果および考察

①アプリケーションプログラムの移植

今回の課題遂行において、我々が主に用いたプ

ログラムは、LCAO 型第一原理密度汎関数法に基づくものである。主要な並列化を SCALAPACK, BLACS などの並列化ライブラリにより行うものである。従ってライブラリにプログラムの性能が大きく左右される。幸い TSUBAME システムにチューニングされた Voltaire の MPI が整備されていたため、これを用いて、並列計算実行のためのモジュールを作成し、プログラムの移植を行った。

作業を進める上で基本となる解析系での動作確認および実行環境の整備を中心に行った結果についての要点を以下に纏める。

②並列化効率の検証

実務に用いる場合、同種の計算を多数実行する必要がある。このため、システムに合致した効率の高

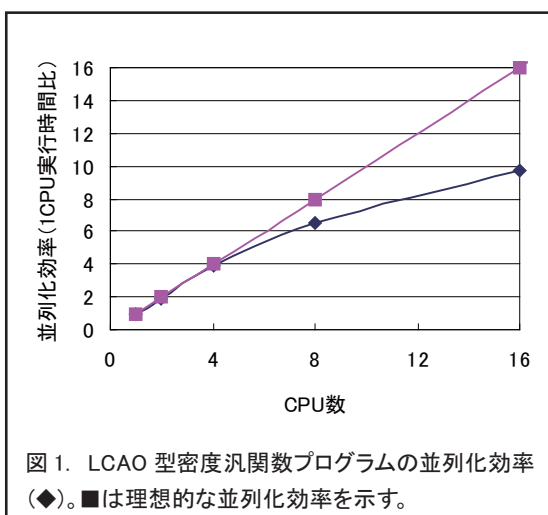


図 1. LCAO 型密度汎関数プログラムの並列化効率 (◆)。■は理想的な並列化効率を示す。

い使い方の把握が必要となる。そこで、上記①で移植したアプリケーションプログラムの並列化効率を調べた (図 1)。計算に用いた系は、グラファイト結晶の単位格子 ($a=2.464\text{\AA}$, $c=6.711\text{\AA}$) である。1CPU での実行時間を基準として、並列数を増やしたときの実行時間比を調べた結果、実行性能として 8～16 並列程度がよいと判断できる。

③グラファイト結晶の格子定数計算

上記①のアプリケーションプログラムを用いて、グラファイト結晶の基本構造算出した。構造の最適化は、まず a - 軸について最適化し、次に c - 軸について行うこととした。得られた結果を表 1 に示す。

a - 軸方向には、炭素間の強い共有結合が広がっているため、LDA/GGA とともに同じような結果を与え

表 1. グラファイト結晶の格子定数

	a-軸	c-軸
PW92	2.496(+1.3%)	6.309(-6.0%)
PBE	2.493(+1.2%)	7.082(+5.5%)
PW92-PBE 50:50hybrid	2.498(+1.4%)	6.627(-1.3%)

る。一方、c- 軸方向は弱いファン・デア・ワールス力のような弱い相互作用を記述することができないことが一般に知られている。

今回、我々が用いた汎関数は PW92、PBE およびハイブリッド（PW92 と PBE の 50:50 混合）であり、これらの比較を行った結果を表1に示す。簡便的ではあるがハイブリッドにより比較の実測に近い格子定数が得られることがわかる。なお汎関数のハイブリッドは量子化学分野での計算では実測値と合せるため多用されるものである。

以上の結果より、実際のアプリケーションで利用する汎関数について、一連の精度を確認するとともに、解析対象に合せた汎関数選択のための基礎情報を得ることができた。

④グラファイト結晶のバンド構造

我々が主に用いている LCAO を基にしたバンド計算は簡便であり、多くのパラメータランを行うことが可能であるという特徴を有する。上記③の検討で得られた格子定数を用いて、バンド構造を算出した。基底の用い方についても精度と計算の効率を考慮する上で検討する必要があるが、基底として DZ を用いれば、ある程度の精度を持って計算可能である。図 2 には、高精度の計算法として知られている FLAPW 法を用いた結果との比較を示し

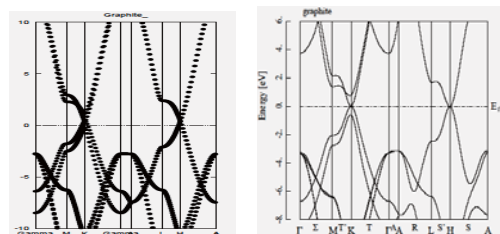


図 2. グラファイトのバンド構造（左：LCAO 型密度汎関数法、右：FLAPW 法）。

たものであるが、比較的良く一致していることがわかる。

⑤グラファイト層間への Li 挿入

Li イオン二次電池などの負極材料として用いられるグラファイトは、Li イオンがその層間に入り出すことにより、充放電におけるレドックス特性発現の一要素を担っている。今回の課題の中でも主要な解析対象である。

今後、解析を進めるための基本的なデータとして、グラファイト層間への Li 挿入のエネルギー変化を、構造最適化を行った場合と単純に初期構造のままの構造について調べた図 3 はスラブの中にグラファイトを配置し、規格化位置で 0.6 のところにある Li を基準として、エネルギーの変化を計算したものである。構造最適化の有無で、Li サイトの安定性が異なる様子がわかる。

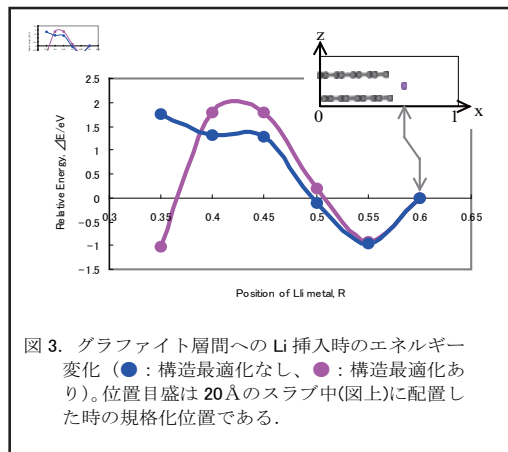


図 3. グラファイト層間への Li 挿入時のエネルギー変化（●：構造最適化なし、●：構造最適化あり）。位置目盛は 20 Å のスラブ中(図上)に配置した時の規格化位置である。

今回、理想的なグラファイト構造を用いた解析を行った。この結果は、欠陥などを含む、より実際に近い系での解析への足がかりとなるものと期待される。

・まとめ、今後の課題

新規テーマとして、利用可能な期間に制限のある中ではあったが、今回、我々は TSUBAME システムの継続利用を視野に入れ、今後の解析のための基礎的計算を集中的に実施した。一連の検証作業を通して、当初の目的である機能性無機材料開発のための効率的な計算機シミュレーションの見通しを得ることができた。ここで得られた基礎データを活用し、より大規模なモデルによる計算機スクリーニングを目指し、戦略利用テーマへの移行を行う予定である。実務での材料開発へ寄与できるものと期待する。