

「京」コンピュータによる π 共役高分子系の大規模量子電気伝導計算

¹鳥取大院工, ²JST-CREST, ³東工大元素 ○星健夫^{1,2}, 横山誠也¹, 井町宏人^{1,2}, 梶貴美¹, 多田朋史³

< 緒言 >

次世代エレクトロニクス材料である π 共役高分子では、ベンゼン環などを由来とする π 電子が伝導を担う。現実系は非理想構造であり、乱れ(disorder)の理解と制御が本質となる。実験・理論の共同研究[1]では、非理想構造での π 共役高分子 poly(phenylene-ethynylene) (PPE) において、ベンゼン環の間の2面体角のゆらぎに着目し、高移動度系を得る新しい分子デザイン原理が提案された。

上記研究の理論的発展として我々は、「京」コンピュータ上で独自開発された大規模電子状態計算ソフト ELSESES (<http://www.elses.jp/>) [2]を用い、非理想構造 PPE について、構造と量子伝導機構との系統的探索を行っている。予備的結果を報告する。

< 計算 >

ELSESES は、独自の超並列アルゴリズムを特徴として、100nm スケール(世界最大)の大規模電子状態計算が実現されている[2]。第一原理に基づく強束縛型理論を用いている。最近有機デバイス材料での電気伝導研究を主目的として、バリスティック・非バリスティック伝導の双方が扱える、波束ダイナミクスの超並列大規模計算の開発にとりくんでいる。波束 ψ の実時間発展 ($\delta\psi/\delta t = -iH\psi$) がシミュレート(ps オーダー)される。さらに、波束 ψ の空間的広がりを表す平均二乗変位 (MSD) を計算し、その時間変化の傾きから移動度をみつめる。従来は(計算時間の限界から) π 軌道近似[1]が必要だった大規模系でも、上記電子状態計算手法は実行できる。

< 結果・考察 >

最長 $L=700\text{nm}$ ($n=1000$ モノマー) までの非理想構造系が、para(直線)型・meta(ジグザグ)型の PPE 分子[1]それぞれに対して、計算された。HOMO 付近の(π 的)固有状態を初期状態として、(正孔)波束ダイナミクスを扱った。構造や初期状態などを変え、多数回の計算を行っている。共通した結果として、ベンゼン環の間の2面体角が大きく揺らぐ事により波束拡散は抑制された。計算条件によってばらつきが大きいものの、実験と同オーダーの移動度が得られた。また、para型構造より meta型構造が高移動度となる場合も得られ、これは論文[1]のデザイン原理に対応する。

系統的解析の基礎として、それぞれの非理想構造について、各固有状態ごとの MSD をグラフにまとめた。MSD 値が大きいほど、固有状態が広がっていることを意味する。図1に para型での例を示した。HOMO level ($E_{\text{HOMO}} = -11.98\text{eV}$) から下の約 1.3eV の幅をもったエネルギー領域において、固有状態の広がりがモノマー長 ($L_0=0.7\text{nm}$) と全長 ($L=700\text{nm}$) の中間的オーダーをとる「semi-localized π states」が現れた。例を図2に示した。2面体角が揺らぐと当該エネルギー領域の MSD 値が、理想構造での値から大幅に下がり、移動度も低くなる。この解析は汎用であり、材料探索の定量的指針を与える。

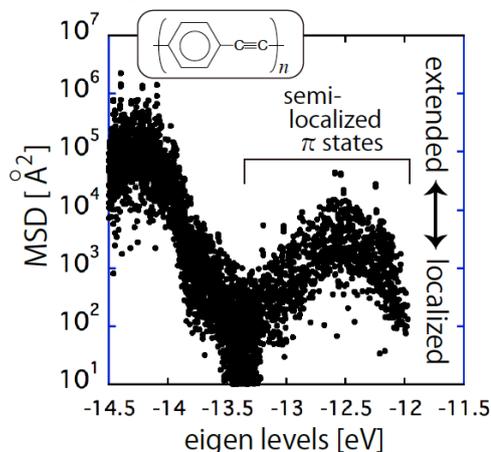


Fig. 1 Eigen levels and mean square displacement (MSD) for non-ideal para-type PPE. The monomer structure of PPE is shown in the inset.

[1] J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, Y. Tsuji, Nat. Commun. 4, 1691 (2013)

[2] T. Hoshi, S. Yamamoto, T. Fujiwara, T. Sogabe, S.-L. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter 24, 165502 (2012); H. Imachi, T. Hoshi, to appear in IPSJ Trans. ACS 52., Preprint: <http://arxiv.org/abs/1504.06443/>

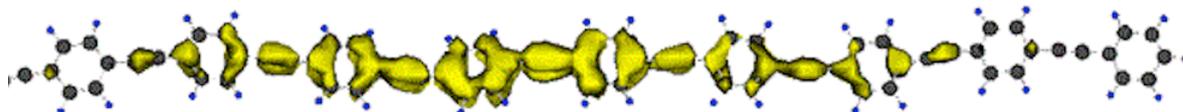


Fig. 2 Charge distribution of a semi-localized π state that appears in a region of a para-type PPE

Large-scale quantum transport calculations of π -conjugated polymers on the K computer
 Takeo HOSHI^{1,2}, Seiya YOKOYAMA¹, Hiroto IMACHI^{1,2}, Takami KAJI¹, Tomofumi TADA³
 (¹Department of Applied Mathematics and Physics, Tottori University, Tottori, Tottori 680-8550, Japan ²JST-CREST, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan ³Materials Research Center for Element Strategy, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan)
 Tel: +81-857-31-5324, Fax: +81-857-31-5747, E-mail:hoshi@damp.tottori-u.ac.jp