



第5回 CMSI 研究会

開催日程：2014年12月8日(月) - 10日(水)
開催場所：東北大学 片平キャンパス さくらホール

第5回 計算物質科学イニシアティブ(CMSI)研究会

日程:2014年12月8日(月)~10日(水)
場所:東北大学 片平キャンパス さくらホール

12月8日(月)

(†は若手奨励賞対象者)

12:15 受付開始
13:00-13:05 開会あいさつ

(座長：石村和也／分子科学研究所)

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

13:05-13:15 第1部会レビュー
今田正俊(東京大学), 天能精一郎(神戸大学)
13:15-13:35 自在回転部位を有するナノ複合分子の構造とダイナミクス：
結晶性分子ジャイロスコープと分子ベアリング
河野裕彦(東北大学) ----- A-1
13:35-13:55 相対論的量子化学を基礎にした化学現象の精密解析
波田雅彦(首都大学東京) ----- A-2
13:55-14:15 有機電子デバイス材料分子のための露わに相関した電子状態理論
大西裕也(神戸大学) † ----- A-3

(座長：小西優祐／産業技術総合研究所)

14:15-14:35 スピン軌道作用物質の第一原理的研究と理論物質設計
山地洋平(東京大学) † ----- A-4
14:35-14:55 2次元SU(N)一般化Heisenberg模型の相転移現象
鈴木隆史(兵庫県立大学) † ----- A-5
14:55-15:15 拡張したKitaev・Haizenberg模型の密度行列繰り込み群法による研究
遠山貴己(東京理科大学) ----- A-6
15:15-15:30 コーヒーブレイク

15:30-16:00 招待講演：結晶性材料の塑性変形と破壊靱性
東田賢二(九州大学)

(座長：尾崎泰助／東京大学)

16:00-16:20 エネルギーの効率的な創出、変換・貯蔵、利用の新奇基盤技術の開発
岡崎進(名古屋大学)
16:20-16:40 次世代の産業を支える新機能デバイス・高機能材料の創成
常行真司(東京大学)
16:40-17:00 基礎科学のフロンティア・極限への挑戦
毛利哲夫(東北大学)

12月9日(火)

(†は若手奨励賞対象者)

8:30 受付開始

(座長：西澤宏晃／分子科学研究所)

◎戦略課題2 「次世代先端デバイス科学」

9:00-9:05 第2部会レビュー

押山淳 (東京大学)

9:05-9:25 実空間第一原理計算プログラム RSDFT の応用と CPMD のチューニング

岩田潤一 (東京大学) ----- B-1

9:25-9:45 オーダーN法 DFT プログラム CONQUEST の最近の発展：

分子動力学と電子状態解析

宮崎剛 (物質・材料研究機構) ----- B-2

9:45-10:05 有機無機界面での化学反応・熱輸送解析シミュレーション

田中宏一 (株式会社デンソー) † ----- B-3

10:05-10:25 光近接場を利用した高機能デバイスの理論設計

信定克幸 (分子科学研究所) ----- B-4

10:25-10:40 コーヒーブレイク

(座長：五十嵐亮／東京大学)

10:40-11:00 OpenFFT: An Open-Source Package for 3-D FFTs with Minimal Volume of Communication

Truong Vinh Truong Duy (東京大学) † ----- B-5

11:00-11:20 新規高性能磁石の探索：NdFe₁₁TiN と周辺物質の第一原理計算

三宅隆 (産業技術総合研究所) ----- B-6

◎支援課題

11:20-11:40 フラストレート磁性体におけるトポロジカル励起の秩序化

- テンソルネットワーク法による量子スピンモデルの基底状態計算 -

大久保毅 (東京大学) † ----- F-1

11:40-12:00 ナノサイズ分子の新規構造及び機能の探索

- 大規模並列計算プログラムの効率的な開発と公開 -

石村和也 (分子科学研究所) † ----- F-2

12:00-13:20 昼休み

(座長：大久保毅 (東京大学))

◎戦略課題3 「分子機能と物質変換」

- 13:20-13:25 第3部会レビュー
岡崎進 (名古屋大学)
- 13:25-13:45 新しい並列シミュレーションによる大規模生体分子系の構造機能研究
北尾彰朗 (東京大学) ----- C-1
- 13:45-14:05 第一原理シミュレーションの階層的並列化
志賀基之 (日本原子力研究開発機構) ----- C-2
- 14:05-14:25 PCM SAC-CI の開発と応用
江原正博 (分子科学研究所) ----- C-3
- 14:25-14:45 ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス
西村好史 (早稲田大学) † ----- C-4
- 14:45-15:00 コーヒーブレイク

(座長：西原泰孝 / 東京大学)

- 15:00-15:20 フラグメント分子軌道法の開発と創薬への応用
北浦和夫 (神戸大学) ----- C-5
- 15:20-15:40 ポリオウिल्スの全原子分子動力学シミュレーション：
水溶液中でのカプシド安定性およびレセプターCD155 との相互作用
安藤嘉倫 (名古屋大学) † ----- C-6

◎支援課題

- 15:40-16:00 フラストレート磁性体の計算科学的研究
---カゴメ格子反強磁性体の磁場中異常量子現象---
中野博生 (兵庫県立大学) ----- F-3

16:00-18:10 ポスターセッション

18:30-20:30 懇親会

12月10日(水)

(†は若手奨励賞対象者)

8:30 受付開始

(座長：吉澤香奈子／東京大学)

◎戦略課題4 「エネルギー変換」

9:00-9:05 第4部会レビュー

杉野修 (東京大学), 山下晃一 (東京大学)

9:05-9:25 第一原理分子動力学シミュレーションによる ClO_4 分子と Pt(322) ステップ表面が水の解離に与える影響及び STATE 開発状況

木崎栄年 (大阪大学) † ----- D-1

9:25-9:45 第一原理分子動力学法を用いた高濃度リチウムイオン電池電解液の還元反応解析

袖山慶太郎 (京都大学) † ----- D-2

9:45-10:05 燃料電池正極での酸素還元反応のシミュレーション

杉野修 (東京大学) ----- D-3

(座長：西村好史／早稲田大学)

10:05-10:25 太陽電池における光電変換の基礎過程の研究と変換効率最適化・長寿命化にむけた大規模数値計算

山下晃一 (東京大学) ----- D-4

10:25-10:40 コーヒーブレイク

10:40-11:00 励起状態寿命の計算による DSSC の改良に向けて

安田耕二 (名古屋大学) ----- D-5

11:00-11:20 塩水中のメタンハイドレートの分解機構

矢ヶ崎琢磨 (岡山大学) † ----- D-6

◎招待講演2

11:20-12:00 Spatiotemporal Dynamics at Frictional Interfaces: From Constitutive Laws to Global Frictional Resistance

Yohai Bar Sinai (Weizmann Institute of Science)

12:00-13:20 昼休み

(座長：河津励／横浜国立大学)

◎戦略課題5 「マルチスケール材料科学」

- 13:20-13:25 第5部会レビュー
香山正憲 (産業技術総合研究所)
- 13:25-13:45 鋼中析出物界面の第一原理計算
澤田英明 (新日鐵住金株式会社) ----- E-1
- 13:45-14:05 第一原理計算に基づく Fe-Si 合金の固溶強化予測
譯田真人 (大阪大学) † ----- E-2
- 14:05-14:25 The first-principles mapping onto the phase field crystal model
Swastibrata Bhattacharyya (横浜国立大学) † ----- E-3
- 14:25-14:45 強誘電体の弾性熱量効果の分子動力学計算
西松毅 (東北大学) ----- E-4
- 14:45-15:05 合金凝固組織の高精度制御を目指した dendrite 組織の大規模数値計算
澁田靖 (東京大学) † ----- E-5

(座長：野田真史／分子科学研究所)

◎支援課題

- 15:05-15:25 物質デザインのための確率論的手法に基づく量子多成分系手法の高度化
立川仁典 (横浜市立大学) ----- F-4

15:25-15:40 コーヒーブレイク

◎小委員会活動報告

- 15:40-15:50 スパコン連携小委員会活動
- 15:50-16:00 産学官連携小委員会活動
- 16:00-16:10 人材育成・教育小委員会活動
- 16:10-16:20 広報小委員会活動
- 16:20-16:25 閉会のご挨拶

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

- P-1 高擬縮重励起状態における非断熱電子動力学と化学反応
米原文博（東京大学）†
- P-2 電子-格子相互作用を含む強相関電子系のための多変数変分モンテカルロ法
大越孝洋（東京大学）†
- P-3 アクトミオシンモーター動作を駆動する自由エネルギーランドスケープ
笹井理生（名古屋大学）
- P-4 並列固有値ソルバの統一的インターフェースを用いた厳密対角化パッケージの開発
坂下達哉（東京大学）†
- P-5 フラグメント分子軌道法を用いた光システム II の全電子計算
上島基之（神戸大学）
- P-6 動的密度行列繰り込み群法の改良と非線形光学応答の研究
曾田繁利（理化学研究所）
- P-7 第一原理ダウンフォールディング法を用いた鉄系超伝導体の超伝導機構の解析
三澤貴宏（東京大学）†
- P-8 多変数変分モンテカルロ法による正方格子 J_1 - J_2 Heisenberg 模型の解析
森田悟史（東京大学）†
- P-9 モデル空間量子モンテカルロ法の基底・励起状態のポテンシャル曲線への応用
大塚勇起（神戸大学）
- P-10 On the structure and dynamics of crystalline molecular gyroscopes: a semiclassical molecular dynamics simulation
Wilfredo Credo Chung（東北大学）
- P-11 MPS における特異値分解へのランダムネスの効果
五十嵐亮（東京大学）†
- P-12 Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry
Yunye Liang（東北大学）†
- P-13 カーネル法を用いた臨界現象の有限サイズスケーリング法とその応用
原田健自（京都大学）

◎戦略課題2 「次世代先端デバイス科学」

- P-14 RSPACE を用いた電子構造・輸送特性シミュレーション
小野倫也（筑波大学）†

- P-15 Effect of SiC stacking on the electronic properties of the SiC/SiO₂ interface
Christopher Kirkham (筑波大学) †
- P-16 伝導計算で現れる一般化固有値問題に対する Sakurai-Sugiura 法の適用
岩瀬滋 (大阪大学) †
- P-17 Excitons and Biexcitons in symmetric electron-hole bilayers
前園涼 (北陸先端科学技術大学院大学)
- P-18 Casida ansatz に基づいた励起状態間の行列要素の計算手法：
平面波・擬ポテンシャル枠組みでの精度評価
胡春平 (東京理科大学) †
- P-19 xTAPP のユーザビリティの向上
吉澤香奈子 (東京大学) †
- P-20 GCEED プログラムの計算精度及び計算効率の考察
野田真史 (分子科学研究所) †
- P-21 最局在ワニエ軌道を用いた有機強誘電体の分極発現機構の解明
石橋章司 (産業技術総合研究所)
- P-22 シリカガラス中の水分子による結合破壊反応の
ハイブリッド量子古典シミュレーション
河野貴久 (東京大学) †
- P-23 二層シリセンの積層構造と電子物性
酒井佑規 (東京大学) †
- P-24 Recursive approach for the NEGF method combined with the RSDFT code
Moshiour Rahaman (東京大学) †

◎戦略課題3 「分子機能と物質変換」

- P-25 Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics と Markov State Model を用いた
タンパク質構造変化の自由エネルギー計算
西原泰孝 (東京大学) †
- P-26 B 型肝炎ウイルスの全原子分子動力学シミュレーション
水口朋子 (名古屋大学) †
- P-27 Photophysics of fulvene under the non-resonant Stark effect.
Shaping the conical intersection seam
Sergi Ruiz-Barragan (分子科学研究所) †
- P-28 釣り合い条件の違いによるレプリカ置換分子動力学法の検証と生体分子への応用
西澤宏晃 (分子科学研究所) †

◎戦略課題4 「エネルギー変換」

- P-29 Toward Improvement of DSSC through Calculation of Lifetime
David Sulzer (分子科学研究所) †

- P-30 経路積分分子動力学法による階層的並列化と分子内振動解析への応用
河津励 (東京大学)
- P-31 蓄電デバイスの界面ダイナミクス制御技術確立に向けた理論的研究
大脇創 (株式会社日産アーク)
- P-32 Ca^{2+} 依存セルロース結合モジュールの選択的糖鎖結合の解析
吉田紀生 (九州大学)
- P-33 CuNi 合金系における熱電効率に関する数値シミュレーション
小西優祐 (産業技術総合研究所) †

◎戦略課題5 「マルチスケール材料科学」

- P-34 局所エネルギー・局所応力の第一原理計算法開発と材料界面への適用
香山正憲 (産業技術総合研究所)
- P-35 Cluster Variable Method を応用した振動の自由エネルギーの計算
山田泰徳 (東北大学) †
- P-36 第一原理計算によるチタン合金の電子状態解析と相安定性
佐原亮二 (物質・材料研究機構)
- P-37 移流集積法を用いたコロイド凝固過程の数値実験モデル
寺田弥生 (東北大学)
- E-4 強誘電体の弾性熱量効果の分子動力学計算
西松毅 (東北大学)

◎支援課題

- P-38 大規模スーパーセルを対象とした Screened KKR 法に基づく
第一原理電子状態計算コードの開発
土居抄太郎 (東京大学) †

◎一般

- P-39 CMSI の人材育成 ～ポスト「京」及びその先を見据えて～
下司雅章 (大阪大学)
- P-40 数値対角化によるスピナノチューブの量子相転移の研究
坂井徹 (日本原子力研究開発機構)
- P-41 虚時間長制御による量子臨界系の動的臨界指数測定
安田真也 (東京大学) †
- P-42 対称テンソル分解による配置間相互作用法とその発展
植村渉 (東京大学) †
- P-43 Ni 原子ドッピングに及ぼす希薄 Fe-Si 合金の力学特性の第一原理解析
陳迎 (東北大学)

- P-44 SiC(0001)表面上に形成されたナノファセットにおける局在スピン状態
澤田啓介 (東京大学)
- P-45 Investigation of Electronic Properties of Hydrated Task Specific Ionic Liquids using
Density Functional Theory
Surya V.J. Yuvaraj (東北大学)
- P-46 2014年度 東北大学計算材料学研究拠点 (CMRI) 人材育成・教育活動報告
寺田弥生 (東北大学)
- P-47 CMSI 計算科学技術特論Cのシラバス検討
岩田潤一 (東京大学)

◎ポスト「京」に向けたCMSIの取り組み (予稿なし)

- P-48 エネルギーの効率的な創出、変換・貯蔵、利用の新奇基盤技術の開発
岡崎進 (名古屋大学)
- P-49 次世代の産業を支える新機能デバイス・高機能材料の創成
常行真司 (東京大学)
- P-50 基礎科学のフロンティア-極限への挑戦
1) 鉄鋼材料の粒界破壊におけるマルチスケール解析：第一原理計算と破壊力学試験
山口剛 (JAEA)
- 2) 相転移と流体が織り成す大変動
川勝年洋 (東北大学)
- 3) 極限環境での状態変化：物質の理解から惑星深部へ
飯高敏晃 (理化学研究所)
- 4) 量子力学の基礎と情報：計算限界への調整
川島直輝 (東京大学)

支援課題 (予稿のみ)

- F-5 剪断流下のマルチラメラ欠陥ダイナミクス
芝隼人 (東京大学)
- F-6 HPCを用いた次世代電池の反応機構の解明
茂木昌都 (株式会社日産アーク)

第1部会

「新量子相・新物質の基礎科学」

自在回転部位を有するナノ複合分子の構造とダイナミクス： 結晶性分子ジャイロスコープと分子ベアリング

東北大院理 河野裕彦、Wilfredo Credo Chung、中村公亮、菅野学

近年、単分子単位で制御された機械的運動を実現する分子マシンの設計・合成が注目されている。また、そのような分子の集積化によって新たな機能をもつデバイスを作る試みも進んでいる。その1つとして有望視されている分子ジャイロスコープは、外部骨格（固定子）によって保護された回転子をもつ。近年、瀬高らは中央のフェニレン回転子が頑強な3つのシラルカン鎖で囲まれた結晶性分子ジャイロスコープを合成した[1]（図1のF原子がHで置き換わったもの）。結晶中でも回転子の周囲に広い空間を保持するため、回転障壁が小さい。温度を上げると回転子の高速回転のために複屈折性が急激に低下し、新たな光学材料として期待されている。我々は、密度汎関数強束縛（DFTB）法を用いて、周期境界条件の下、その構造と回転動力学に関する理論計算を行い、障壁が1 kcal/mol以下で、室温でもナノ秒以下の時間スケールで回転していると結論づけた[2]。

将来的には高速な回転制御（スイッチング）のために電磁パルスを利用することが考えられる。すでに、瀬高らは、図1の回転子の片側がフッ素で置換された双極子モーメントをもつ分子を合成し、結晶化することに成功した[3]。DFTB計算によれば、この系は2つの安定構造を有し、それらの間の回転障壁は5.6 kcal/molと4.5 kcal/molであった。動力学計算からは室温でも約3ナノ秒に1回の割合で高速で回転しているという結果が得られた。さらに、テラヘルツ光を照射した際にどの程度のエネルギーを回転子が吸収し、そのエネルギーがどのように固定子に流れていくかなどをDFTB/MDで調べ始めている。自由エネルギーが各化学種の物質と化学ポテンシャルの積の和で表せることを真似れば[4]、全エネルギーを各原子のエネルギーに分割できる。この原子分割エネルギー解析法を用いれば、各部位の機能を個別に評価することができる。

ナノマシンの基本単位となり得るフラーレン内包分子ベアリング[5]をとりあげ、軸受け内に捕捉されたフラーレン（軸分子）の回転速度と回転方向の支配因子の解明にもあたっている。その結果、軸分子が傾いてベアリングの縁に沿って歳差的に回る場合と、それより遅く軸を中心に自転的に回る場合があることがわかった。これらの回転が温度可変 NMR に現れる2種類の運動に対応していると考えられる。今後は、分子間力を高精度で評価できる電子状態計算法を活用して、構造やダイナミクスに関する議論を深めていきたい。

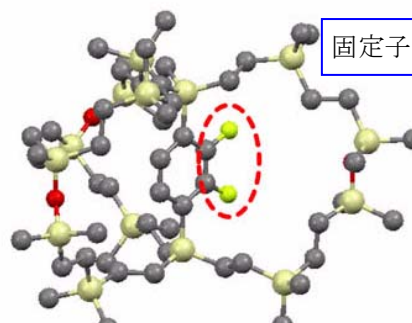


図1 合成されたシラルカン固定子をもつジャイロスコープ状分子の結晶中の構造。Si-O-Si 結合を含む3本の固定子からなる骨格によって保護された中央のフェニレン環（F原子は点線で囲まれている）が2つの平衡配置間を回転する。

[1] W. Setaka, S. Ohmizu, C. Kabuto, M. Kira, Chem. Lett. **36**, 1076 (2007).

[2] A. B. Marahatta, M. Kanno, K. Hoki, W. Setaka, S. Irle, and H. Kono, J. Phys. Chem. C **116**, 24845 (2012).

[3] W. Setaka, S. Ohmizu, and M. Kira, Chem. Lett. **39**, 468 (2010).

[4] S. Ohmura, H. Kono, T. Oyamada, T. Kato, K. Nakai and S. Koseki, J. Chem. Phys. **141**, 114105 (2014).

[5] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, and R. Iizuka, Chemical Science **4**, 1293 (2013).

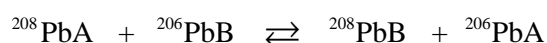
相対論的量子化学を基礎にした化学現象の精密解析

首都大学東京・理工学研究科、 波田雅彦、阿部穰里

電子状態の高精度計算を実現するためには、波動関数・ハミルトニアン・基底関数の3要素を必要に応じてバランス良く精密化する必要がある。本発表では正確なハミルトニアン、特に相対論補正や Non-Born-Oppenheimer (NBO)補正を考慮したハミルトニアンを必要とする化学現象に焦点を絞った適用事例を紹介する。

(1) 同位体交換反応における「体積効果」と「質量効果」の精密予測

同位体を含む化合物は、それぞれの分子振動数は異なるが電子状態は同じだと考えられてきた。それゆえ、例えば、重い鉛²⁰⁸Pbと軽い鉛²⁰⁶Pbが配位子AとBを交換する平衡反応



の平衡定数KがK=1からずれる原因は「分子振動の違い(質量効果)」であると信じられていた。しかし、近年、重原子においては、同位体間での原子核の僅かな「体積の相違」が電氣的クーロンポテンシャルに影響を与え、電子状態(エネルギー)が変化し、それが主原因となってK=1からのずれが起こるという理論が提案されている。核体積の僅かな変化を考慮できる精密な相対論的量子化学計算を使い[1]、同位体分離の平衡定数における体積効果と質量効果を議論する。

ウランや鉛化合物における同位体交換反応の体積効果を計算したところ、高次の相対論を考慮することで初めて実験値を再現した[2]。非相対論計算の結果は、実験値のオーダーや傾向すら再現しなかった。また、スピナー軌道相互作用が重要であることが判明しており、そのメカニズムを検討中である。

(2) 重原子化合物における non-Born-Oppenheimer (NBO) 補正効果の検証

プロトン移動が伴うような化学反応においては水素原子のNBO補正が必須であることは良く知られている。では、重原子のNBO補正は重要でないのだろうか？。また、相対論補正はNBO補正にどれほど関与するであろうか？。この問いに答えるために、BO近似の一次補正である Diagonal BO correction (DBOC)の計算ソフトをg軌道まで拡張し、DKH ∞ 相対論項を考慮した。

Noble-gas atomではDBOCは概ね原子番号に比例して増加した。またH₂X(X=O, S, Se, Te)の傘反転バリアーを計算した。H₂XでもDBOCの効果は重原子側で増加し、H₂Teでバリアー値そのものが約3000 cm⁻¹、相対論補正が約550 cm⁻¹、NBO補正值が110 cm⁻¹、両者の相乗効果は30cm⁻¹程度であった[3]。この結果、NBO補正は、重原子化合物の正確なポテンシャル曲面の研究には重要であると考えられる。

文献

- [1] M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **133**, 044309 (2010).
- [2] M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, and K. Hirao, *J. Comp. Chem. Jpn.*, **13**, 92 (2014).
- [3] Y. Imafuku, M. Abe, M. W. Schmidt, and M. Hada, *J. Comp. Chem. Jpn.*, **13**, 229 (2014).

有機電子デバイス材料分子のための露わに 관련된 電子状態理論

神戸大システム情報¹、分子研² 大西裕也¹、石村和也²、天能精一郎¹

有機 EL や有機薄膜太陽電池などの有機電子デバイスは、既に実用化されている製品も多いが、更なる高効率・長寿命化を目指して現在も盛んに研究されている。高効率化のための研究という観点から言えば、材料分子の立体構造や電子状態とデバイス性能の関係を明らかにする必要がある。現在主流となっているバルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池では、ドナー相とアクセプター相の相構造やそれらの界面の構造がデバイス性能を左右することが知られているが、これらの微視的な立体構造を実験で観測することは困難であり、正確な大規模計算による解析が必要である。また、これらの分子は凝集や積層により電子状態が変化するため、実際のデバイスの環境下での電子状態を高精度に計算するためには、やはり大規模な計算が必要となる。本研究では、有機分子の立体構造と電子状態を解明するための露わに 관련된 電子状態理論を開発・実装し、いくつかの有機電子デバイスの材料分子へ適用した。

立体構造の高精度計算のために、我々は既に大規模並列実装を行っていた露わに 관련된 二次の摂動論 (MP2-F12 法) [1] と Restrained Denominator 法を組み合わせた RD-MP2-F12 法[2]を開発し、GELLAN プログラムへ実装した。本手法は、式(1)に示されているように分母が経験的に決められたある閾値 τ よりも小さくならないように制限する手法であり、占有軌道と仮想軌道間のエネルギー差が小さくなるにつれて相関エネルギーが過大評価されるという MP2 法の不安定性を緩和するものである。

$$E_{\text{RD-MP2}}^{\text{corr}} = - \sum_{i,j}^{n_o} \sum_{a,b}^{n_v} \frac{\langle ab || ij \rangle (2 \langle ij || ab \rangle - \langle ab || ij \rangle)}{\max(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j, \tau)} \quad (1)$$

この RD-MP2-F12 を用いることで、分子間相互作用のため S66 テストセットにおいて、通常の MP2-F12 法の半分の誤差で分子間相互作用エネルギーを求めることに成功した。

電子状態の大規模高精度計算では、特に分子の最高被占軌道のエネルギーに相当するイオン化ポテンシャルの高精度計算のために、露わに 관련된 二次のダイソン準粒子エネルギーを式(2)のように定式化し、GELLAN プログラムへ実装した。

$$\epsilon_k^{D(2)} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \frac{1}{2} \sum_j^{\text{occ.}} \sum_{a,b}^{\text{vir.}} \frac{\langle ab || kj \rangle \langle kj || ab \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_j^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ.}} \sum_b^{\text{vir.}} \frac{\langle ij || kb \rangle \langle kb || ij \rangle}{\epsilon_i^{\text{HF}} + \epsilon_j^{\text{HF}} - \epsilon_k^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} + \sum_j^{\text{occ.}} \langle kj || r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{R}_{12} || kj \rangle \quad (2)$$

ここで、 \hat{Q}_{12} は強い直交化射影演算子、 \hat{R}_{12} は相関因子を含んだ rational generator である[2]。本手法を用いることで、通常の二次のダイソン準粒子エネルギーが示す基底関数に対する遅い収束性が大きく改善され、比較的小さなサイズの基底関数を用いても実験値と定量的に一致するイオン化ポテンシャルを算出することができるようになった。具体的な結果については当日発表を行う。

【文献】

- [1] Y.-y. Ohnishi; K. Ishimura; S. Ten-no; Int. J. Quantum Chem., in press.
- [2] Y.-y. Ohnishi; K. Ishimura; S. Ten-no; J. Chem. Theory Comput., in press.
- [3] S. Ten-no; J. Noga; WIREs Comput. Mol. Sci., **2**, 114-125 (2012).

スピン軌道作用物質の第一原理的研究と理論物質設計

東大院工量子相 山地洋平

近年イリジウム酸化物において、スピン軌道相互作用と電子間クーロン相互作用の協奏によって、スピン液体やワイル電子、トポロジカル磁壁といったトポロジカルな量子状態が発現する可能性が相次いで予言されている[1-3]。これらのトポロジカル量子相は、新しい量子相としての基礎科学的な面白さだけでなく、量子コンピューティングや低損失スピントロニクスへの応用の観点からも興味をもたれている。

トポロジカル量子コンピューティングの固体基盤として提案されたキタエフのスピン液体相[4]はとくに注目を集め、イリジウム酸化物 $A_2\text{IrO}_3$ ($A=\text{Li,Na}$)における実現可能性[1]が追求されて来た。しかし、現在ではイリジウム酸化物 $A_2\text{IrO}_3$ の基底状態は磁気秩序相であることが実験的に明らかになり[5]、キタエフのスピン液体実現に向けたイリジウム酸化物 $A_2\text{IrO}_3$ の物性解明とそれに基づく物質開発へ向けた実験的理論的研究が一層活発になっている。

本研究では、イリジウム酸化物 Na_2IrO_3 の第一原理的研究によって、スピン液体実現へ向けた理論的基礎の確立を目指す。まず、局所密度近似に基づく密度汎関数理論とワニエ基底、制限乱雑位相近似を用い第一原理的に導いた Na_2IrO_3 に対する多軌道ハバードモデルを出発点に、強結合展開によって第一原理有効スピンモデルを導出した[6]。2³²次元のヒルベルト空間における、Lanczos法と熱的純粋状態[7]に基づく数値計算によって、この第一原理モデルが実験で観測されている磁気秩序や比熱や帯磁率の温度依存性を正しく再現することを明らかにした。本研究によって、第一原理モデルに基づくスピン液体候補物質の理論物質指針を与えることが可能となった。

さらに、イリジウム酸化物を含むスピン軌道相互作用が強い5d遷移金属酸化物のトポロジカル絶縁相設計と、その界面における純粋スピンキャリア実現、磁性相におけるトポロジカル磁壁[3]の応用へ向けた第一原理的研究の展開を議論する。

なおイリジウム酸化物 Na_2IrO_3 に対する第一原理的研究は東京大学工学系研究科物理工学専攻の野村悠祐氏、栗田萌氏および理化学研究所の有田亮太郎チームリーダーとの共同研究であり、その他も含め今田正俊教授の指導のもと研究を進めてきました。この場を借りて謝意を表します。
文献

[1] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017205 (2009); J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027204 (2010).

[2] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **83**, 205101 (2011).

[3] Y. Yamaji and M. Imada, *Phys. Rev. X* **4**, 021035 (2014).

[4] A. Kitaev, *Annals Phys.* **321**, 2 (2006).

[5] S. K. Choi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 127204 (2012); F. Ye, *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 180403 (2012).

[6] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 107201 (2014).

[7] S. Sugiura and A. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 240401 (2012).

2次元 SU(N)一般化 Heisenberg 模型の相転移現象

兵県大工¹、京大情報²、東大物性研³、Hudan Univ.⁴ RIST⁵、東大理⁶

鈴木隆史¹、原田健自²、大久保毅³、Jie Lou⁴、松尾春彦⁵、藤堂眞治⁶、川島直輝³

2次元格子上の SU(N)スピンに対する一般化 Heisenberg 模型の相転移現象に注目が集まっている。この模型は反強磁性的 Heisenberg 型相互作用項 (J 項) に加えて Q 項と呼ばれる高次の Heisenberg 型相互作用項から成り、SU(N) JQ 模型と呼ばれる[1]。絶対零度では J 項と Q 項のパラメータ比を変えることで磁気秩序相から Valence Bond Solid(VBS)相への量子相転移することが知られている。近年脱とじ込め転移[2]の検証を目的として、磁気秩序相-VBS 相間の量子相転移に対するモンテカルロ計算が多数行われ、転移次数に関する議論が続いている[1,3]。また SU(N) JQ 模型の VBS 相側では格子の回転(並進)対称性の自発的対称性破れに伴う有限温度相転移が期待されることから、有限温度相図の観点から量子相転移点に向かって臨界普遍性がどのように振る舞うか調べられている。例えば正方格子上の SU(2) JQ₃ 模型については 90 度回転対称性を破る (Z₄) 場を持つ 2次元古典 XY 模型と同じ臨界現象を示すことが報告されており、量子臨界点に向かって VBS 秩序変数に U(1)対称性が現れる様子が報告されている[4]。

我々は本模型における脱とじ込め転移の可能性について正方格子、蜂の巣格子上でそれぞれ Q₂, Q₃ 項を持つ SU(N) JQ 模型に対する大規模モンテカルロ計算を行ってきた[5]。その結果、量子相転移、有限温度転移に関して次のことを明らかにした。(A)量子相転移：システムサイズが小さいと先行研究で示唆された 2次転移的な振る舞いが観測され、有限サイズスケーリングのスケーリング関数が正方格子、蜂の巣格子で同一である。量子相転移の臨界指数 ν はシステムサイズを大きくすると、特に SU(3)の場合に、1次転移を示唆する $\nu \rightarrow 1/D$ ($D=2+1$)に系統的に近づく[5]。(B)有限温度転移：1) 正方格子の場合、N によらず量子相転移点に近づくとも臨界指数 ν が単調に増大する。ただし η や γ/ν は一定で 2次元古典 Ising 模型の臨界指数と同じである。2) 蜂の巣格子の場合、3状態 Potts 模型の臨界指数が得られる。また転移温度 T_c が $T_c/(J+Q) \sim O(10^{-2})$ 以上の温度領域に存在するケースでは、正方格子、蜂の巣格子とも量子相転移点近傍でも 2次転移的な振る舞いが観測され、有限温度転移の振る舞いから 1次転移の兆候は確認できなかった。

文献

[1] A. W. Sandvik, Phys. Rev. Lett. 98, 227202 (2007).

[2] T. Senthil, et al., Science 303, 1490 (2004); M. Levin and T. Senthil., Phys. Rev. B 70, 220403 (R) (2004).

[3] R. G. Melko and R. K. Kaul, Phys. Rev. Lett. 100, 017203 (2008); A. W. Sandvik, Phys. Rev. Lett. 104, 177201 (2010); R. Kaul and A. W. Sandvik, Phys. Rev. Lett. 108, 137201 (2012); A. B. Kuklov et al., Phys. Rev. Lett. 101, 050405 (2008); K. Chen, et al., Phys. Rev. Lett. 110, 185701 (2013)など

[4] S. Jin and A. W. Sandvik, Phys. Rev. B 87, 180404 (R) (2013).

[5] K. Harada, et al., Phys. Rev. B 88, 220408 (R) (2013).

拡張したキタエフ・ハイゼンベルク模型の密度行列繰り込み群法による研究

京大基研¹、理研²、理研 AICS³、東理大理⁴ 新城一矢^{1,2}、曾田繁利³、遠山貴己⁴

キタエフ・ハイゼンベルク模型は層状 Ir 酸化物 $A_2\text{IrO}_3$ ($A=\text{Li}, \text{Na}$) の有効模型として精力的に研究が行われている。この模型はハニカム格子上で等方的なハイゼンベルク型の相互作用項と異方的なキタエフ型の相互作用項をもち、後者はスピン軌道相互作用によってスピンの $\text{SU}(2)$ 対称性が壊れた、新しいタイプのフラストレーションを導入する。基底状態は多様な相を示すことが知られているが、 Na_2IrO_3 で実現するジグザグ型反強磁性相を直接説明できない。そのため、さらに最近接を超えた相互作用や Ir 周りの酸素八面体の斜方晶歪みによる異方的な相互作用を導入した模型の提案が行われている。

我々はこの異方的な相互作用を導入して拡張したキタエフ・ハイゼンベルク模型を、密度行列繰り込み群法を用いて研究した [1]。スピン液体相の周りの基底状態相を調べた結果、強磁性相、 120° 型反強磁性相、2種類の不整合相、ジグザグ型反強磁性相が現れることがわかった。相境界はエネルギーの結合係数に対する2階微分を用いて決めた。ここで現れたジグザグ型反強磁性相は最近山地らによって研究された、より現実的な有効模型で得られた Na_2IrO_3 の基底状態と連続的につながる相である [2]。

さらに、この模型のエンタングルメント・エントロピー及びエンタングルメント・スペクトルを計算し以下の結果を得た。エンタングルメント・エントロピーは相転移点で必ずしも異常な振る舞いを示さず、拡張したキタエフ・ハイゼンベルク模型の相境界を決めるよい量にはならない。エンタングルメント・スペクトルに関しては、磁気秩序を持つ相では縮退しないが、キタエフスピン液体相では縮退する。このスピン液体相での縮退はゲージ揺らぎによるもので、縮退の数はキタエフスピン液体のトポロジカルな性質を反映して境界条件によって変化する。エンタングルメント・スペクトルの最低準位と第一励起準位の差で定義されるシュミット・ギャップは、スピン液体相と磁気秩序相間の境界を決める上で有用であるが、磁気秩序を持つ相間の境界に関しては、必ずしも境界を決めるよい量とはなっていない。

文献

[1] K. Shinjo, S. Sota, and T. Tohyama, arXiv:1410.4790.

[2] Y. Yamaji, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 107201 (2014).

第2部会

「次世代先端デバイス科学」

実空間第一原理計算プログラム RSDFT の応用と CPMD のチューニング

東大工¹、筑波大²、分子研³ 岩田潤一¹、内田和之¹、澤田啓介¹、
重田育照²、小泉健一³、押山淳¹

量子論の効果が顕著に現れるナノスケールの物質に対して、量子力学の第一原理に立脚してシミュレーションが、現在では計算機の進歩と相俟って、非常に大規模な系で実行可能となっている。しかし、現実のより複雑な状況をモデル化しようとする、たちまち 1000 原子を越えるような系を扱う必要に迫られる。我々はこれまで、超並列計算に適した実空間差分法に基づく第一原理計算プログラム「RSDFT」の開発を行ってきた [1]。RSDFT は特に「京」で非常に高い性能を示し [2]、これを用いて現在、数千～数万原子の第一原理計算が可能となっている。これまで、RSDFT の主要な機能は、基底状態の静的全エネルギー計算であったが、最近 Car-Parrinello 型の第一原理分子動力学計算 [3] の実装を行い、「京」におけるチューニングを進め、数千原子系での熱力学的ダイナミクスの実現可能性が見えてきた。

本発表では、RSDFT の最近の応用を紹介するとともに、RSDFT をベースに開発実装およびチューニングを行った RS-CPMD の実装と性能についてお話しする。表 1 に 1MD ステップの実行時間および主要ルーチンの実行時間の内訳を示す。RSDFT ではあまり注視されなかった、ポテンシャルや Hellmann-Feynman 力の計算部分が当初はボトルネックであったが、これらの部分が十分チューニングされた現在では、波動関数の直交性を保つための $O(N^3)$ のラグランジュ未定乗数の計算部分がボトルネックとなっている。

表：「京」における 1664 原子系（4,096,000 格子点, 2560 バンド）の実行時間内訳（秒）

	1 MD step	Lagrange 未定乗数	力とポテンシャル	Hamiltonian 演算	未定乗数 2
512 MPI×8 OMP	5.54	2.69	0.52	0.44	1.83

文献

[1] J.-I. Iwata et al., J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).

[2] Y. Hasegawa et al., Int. J. High Perform. Comp. Appl. 28, 335 (2014).

[3] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).

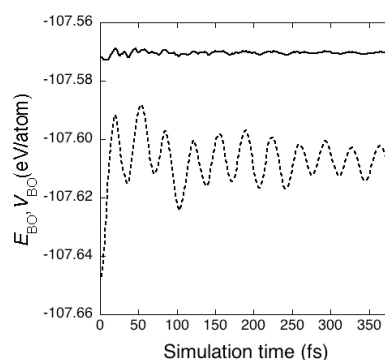
オーダーN法 DFT プログラム CONQUEST の最近の発展:分子動力学と電子状態解析

物材機構¹、東理大理工²、University College London³、筑波大システム情報系⁴

宮崎剛^{1,2}、有田通朗^{1,2}、中田彩子¹、David Bowler³、二村保徳⁴、櫻井鉄也⁴

我々は計算時間、必要なメモリ量が系の含む原子数 N に比例するオーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST を開発してきた。「京」上での最適化、並列化を進めた結果、百万原子系に対しても構造最適化を含む第一原理計算が可能になっていること、Ge hut cluster の研究において実際に 20 万原子系に対する構造最適化に成功したことを示してきた[1]。また、密度行列を表すための局在軌道の数を減らす手法を導入することにより、CONQUEST が金属系に対しても効率的な手法となっていることを示している[2]。今回は、CONQUEST の最近の発展として、オーダー N 法第一原理分子動力学 [3] と電子状態解析に対して報告する。

構造最適化の際には、前回のステップで最適化された密度行列を再利用することにより効率的な構造最適化が可能である。しかし、これを通常分子動力学に適用する際には厳密な収束条件が必要であり、計算時間が多く必要になる。本研究では Niklasson によって提案されている Extended Lagrangian Born-Oppenheimer 分子動力学 (XL-BOMD) の手法[4] と CONQUEST が用いている密度行列最適化 (Density Matrix Minimization : DMM) 法とを組み合わせる事によって、計算条件や収束条件が緩やかでも安定した分子動力学が可能となることを示した。オーダー N 法の計算条件によって、分子動力学の精度がどのように制御されるのかを詳細に調べ、32768 原子を含む系に対しても高精度の第一原理分子動力学が実際に可能であることを示した。これにより、精度の高いオーダー N 法第一原理分子動力学が効率的に行えるようになり、巨大系に対するオーダー N 法第一原理分子動力学を用いた理論研究が可能になったと言える。



一方、CONQUEST でオーダー N 法を用いる事により百万原子系に対しても精度の高い第一原理計算を行うことが可能であるが、Kohn-Sham 軌道やエネルギー準位を計算することは困難である。本研究では、CONQUEST で得られたハミルトニアン行列に櫻井杉浦法[5]を用いることによって、一電子状態が高効率で計算されることを報告する。

文献

- [1] M. Arita, S. Arapan, D. R. Bowler and T. Miyazaki, *J. Adv. Simulat. Sci. Eng.* 1, 87 (2014).
- [2] A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, *J. Chem. Theory Comput.* 10, 4813-4822 (2014).
- [3] M. Arita, D. R. Bowler and T. Miyazaki, *J. Chem. Theory Comput.* published online (DOI: 10.1021/ct500847y).
- [4] A. M. N. Niklasson, *Phys. Rev. Lett.* 100, 123004 (2008).
- [5] T. Sakurai and H. Sugiura, *J. Comp. Appl. Math* 159,119 (2003).

有機無機界面での化学反応・熱輸送解析シミュレーション

(株)デンソー¹, 名工大², (株)豊田中研³, 東大物性研⁴

田中宏一^{1,2}, 鍛島康裕², 大庭伸子³, 河野貴久⁴, 尾形修司²

(特別支援課題)「ナノ構造の電子状態から機械的性質までのマルチスケールシミュレーション」では本年, 以下3項目において成果を上げた: (i) オーダーN型の実空間グリッドDFT(DC-RGDFT)[1]を用いたハイブリッド量子古典法による, Liイオン電池に関連した負極グラファイト内でのLi群の自己捕捉的な熱拡散挙動の発見[2], 電位を下げたグラファイトと電解液との界面におけるLiが関与する素反応過程の解析, シリカガラス中に侵入した水分子群による欠陥形成過程の発見[3], (ii) 古典MD法による, アルミナとエポキシ樹脂との界面での熱輸送特性の解析[4], (iii) 剛体分子型の古典MD法による, 融点近傍の氷表面で生じる擬似液体層に関する構造解析と再結晶繰返過程の発見[5]. 本講演では, 上記(ii)を中心に, その概要を紹介する.

今後もさらに高密度化・高出力化が進む自動車用パワー素子等のために, 高い放熱性能を持つ樹脂系材料の開発が急務となっている. 実際例えば, 樹脂(エポキシ等)に μm サイズの高熱伝導性フィラー(アルミナ等)粒子を充填させて, 熱伝導率を実効的に高めることが行われている. 充填率が高まるにつれ, 実効的な熱伝導率が大きく向上する. 本研究ではこのような, アルミナフィラー間にnm厚のbisAエポキシ樹脂が挟まれた状況での, 樹脂厚および界面結合剤分子に依存したフィラー間の熱伝導特性を, 非平衡MDシミュレーション, フォノンの状態分布と分子あるいは原子毎のその強度への寄与解析, さらに波束の界面透過に関するシミュレーションを組み合わせ, 詳しく調べた[図1参照]. その結果, 以下の知見を得た: (i) アルミナ間の樹脂厚が, bisA分子長(約20Å)に比べて短くなると, bisA樹脂のフォノン強度分布の変化等から, bisA樹脂自身のフォノン特性が変化し, 実効的な熱伝導率が低下すること. (ii) 界面結合剤分子の導入により, bisA樹脂のフォノン強度が, アルミナ中のフォノン振動数の近辺で特に増大し, 実効的な熱伝導率の低下が少なくなること. (iii) 波束の伝播の様子から, フォノンの縦波と横波とで界面透過度が大きく異なり, 界面結合剤分子は, 特に横波の透過度を増加させること.

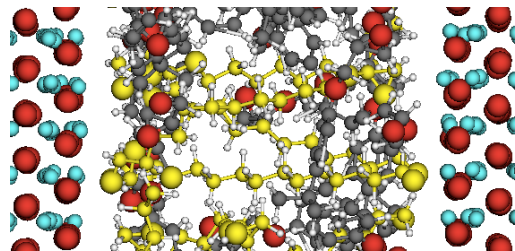


図1. アルミナに挟まれたbisAエポキシ分子と界面結合剤分子の系.

[1] N. Ohba, S. Ogata, T. Kouno et al., *Comp. Phys. Commun.* 183 (2012) 1664.

[2] N. Ohba et al., in preparation for submission.

[3] T. Kouno et al., in preparation for submission.

[4] K. Tanaka et al., in preparation for submission.

[5] Y. Kajima, S. Ogata et al., *J. Phys. Soc. Jpn. (Letter)* 83 (2014) 083601. [Editors'choice]

光近接場を利用した高機能デバイスの理論設計

分子研 信定 克幸

【序】電磁場（光）と物質の相互作用は、物質の物理的・化学的性質を理解する上で最も基本的かつ重要な現象であるばかりではなく、その相互作用を利用した機能性物質開発にも強く関係している。通常、光と物質（電子系）の相互作用を考える場合、所謂、双極子近似と呼ばれる簡便な近似を使うことが多く、実際、双極子近似が非常に有効であることは種々の実験的、理論的研究において示されてきた。可視光励起に話を絞れば、ターゲットの物質がせいぜい 100nm 程度以下、特に量子性が重要になってくると思われる数十 nm 程度以下では、可視光レーザーから発せられる光は、物質のサイズ領域ではその空間的変動が殆ど無視できる。別の言い方では、光から見れば物質（電子系）は一点で代表できる双極子とみなせる。これが双極子近似である。一方、ここ最近の飛躍的なナノテクノロジーの進展のおかげで、数 nm 程度以下の極めて精緻な高次ナノ構造体を作成することが出来るようになってきた。この様な局所構造と外部光との相互作用においては、当然、双極子近似が成り立つが、光による電子励起の結果、その局所領域に“纏わり付く”様に発生する光、すなわち光近接場が現れ、この光近接場自体も近傍の局所ナノ構造体と相互作用することができる。この場合には、光近接場と局所ナノ構造体の空間スケールはほぼ同等であり、もはや双極子近似は脆くも崩壊してしまい、双極子近似を越えた光と物質（電子系）の相互作用のより一般的な理論開発が必須となる。

【理論】数～数十 nm サイズの実在系ナノ構造体を対象として、その局所領域における光近接場と物質との相互作用を露に扱った光励起電子ダイナミクスの第一原理計算を、既存の量子化学計算やバンド計算のプログラムで実行することは難しい。そこで我々は、時間依存コーンシャム方程式を実時間・実空間のグリッド点で直接的に差分法を用いて解く独自の光励起電子ダイナミクス法 (GCEED: Grid-based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics) を開発してきた。通常の量子化学計算やバンド計算で現れる対角化や高速フーリエ変換などを全く必要とせず、極めて簡便な差分法に基づいたプログラムであるために超並列化計算に向いている。

【結果と議論】実在系ナノ構造体の光近接場励起ダイナミクスの基礎物理とそのダイナミクスに起因する物質機能発現のメカニズムについて議論する。具体的には、近接場光励起による二光子励起や機能反応場形成（一酸化炭素の効率的な光解離）について紹介する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Rev. A*, **80**, 043409 (2009).
- [2] M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, K. Yabana and T. Boku, *J. Comp. Phys.*, **265**, 145 (2014).
- [3] K. Iida, M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. A*, in press (2014), DOI: 10.1021/jp5088042

【謝辞】

本研究は科研費 (No. 25288012) の支援を受けて行われたものである。また、計算の一部は、京コンピュータ (Nos. hp120035, hp140054) を用いて実行したものである。

OpenFFT: An Open-Source Package for 3-D FFTs with Minimal Volume of Communication

Truong Vinh Truong Duy¹, Taisuke Ozaki¹ University of Tokyo¹

The fast Fourier transform (FFT) is an essential primitive in numerous fields of science and engineering. We have developed an open source parallel package, called OpenFFT [1], for 3-D FFTs with a communication-optimal decomposition method, achieving the smallest volumes of communication compared to the existing methods by two distinguished features: adaptive decomposition (Fig. 1a), and transpose order awareness (Fig. 1b) [2,3].

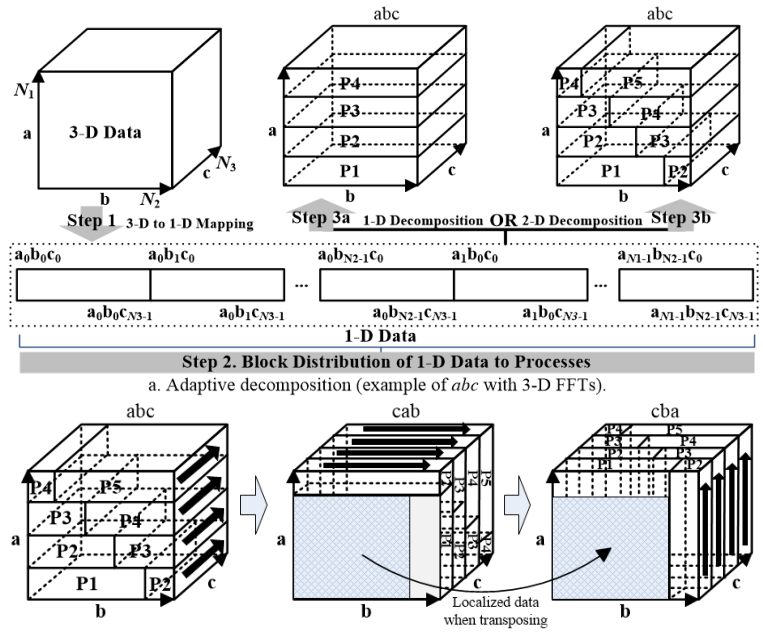


Fig. 1. Our decomposition method.

In the method, the FFT data is decomposed based on a row-wise basis that translates the corresponding coordinates from 3-D into 1-D (Step 1 in Fig. 1a) so that the 1-D data can be divided and allocated equally to the processes using a block distribution for a good load balance (Step 2 in Fig. 1a). As a result, the method can adaptively decompose the FFT data on the lowest possible degree depending on the number of processes (Step 3a or 3b in Fig. 1a). Additionally, as the dimensions involved in the decomposition are treated differently, different orders of transpose actually incur different degrees of data locality. The best transpose orders that can localize large amounts of data when transposing leading to the smallest volumes of communication are identified by analyzing all possible cases (Fig. 1b).

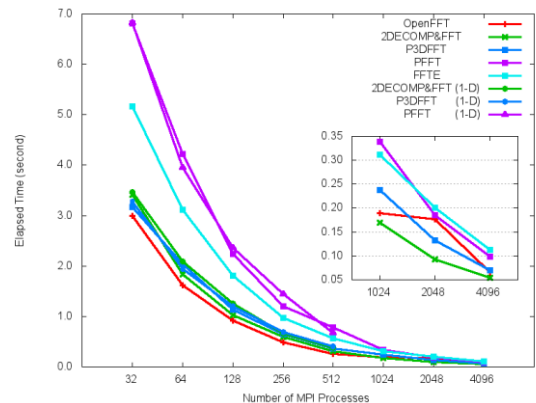


Fig. 2. Numerical comparison on a Cray XC30 (1024^3 data points).

Theoretical and numerical results show good performance and scaling properties of OpenFFT in comparison with other packages (Fig. 2). OpenFFT originates from and has been used in OpenMX [4].

References

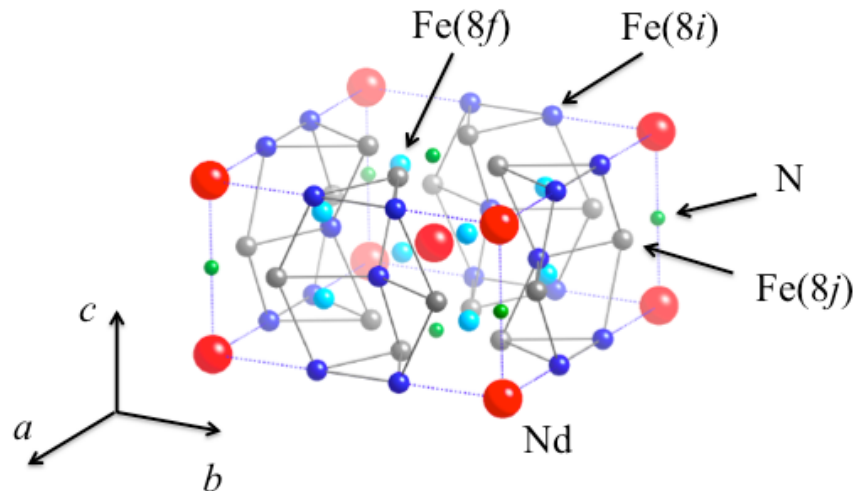
- [1] OpenFFT: Open source parallel package for 3-D FFTs, <http://www.openmx-square.org/openfft/>.
- [2] T.V.T. Duy, T. Ozaki; Comput. Phys. Commun., Vol. 185, Issue 1, pp. 153-164 (2014).
- [3] T.V.T. Duy, T. Ozaki; Comput. Phys. Commun., Vol. 185, Issue 3, pp. 777-789 (2014).
- [4] OpenMX: Open source package for Material eXplorer, <http://www.openmx-square.org/>.

新規高性能磁石の探索：NdFe₁₁TiN と周辺物質の第一原理計算

産総研¹、ESICMM² 三宅隆^{1,2}

最強磁石であるネオジム磁石の主相はNd₂Fe₁₄Bで、これを超える磁石化合物の探索が注目を集めている。高性能磁石には大きな磁化、高保磁力、高いキュリー温度が求められる。保磁力は材料組織に依存するが、物質固有の結晶磁気異方性と相関がある。ThMn₁₂構造のRFe₁₂系(Rは希土類元素)は、鉄リッチであるため大きな磁化が期待される。ただしRFe₁₂は熱力学的に不安定で、鉄の一部を安定化元素(Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Al, Siなど)で置換する必要がある。また窒化により磁化とキュリー温度が増大し、磁気異方性も大きく変化する。これらの物質群のなかでNdFe₁₁TiNは、Nd₂Fe₁₄Bに若干劣るものの磁化が大きく、磁気異方性定数とキュリー温度はNd₂Fe₁₄Bに勝る。

われわれは、QMASを用いた密度汎関数法計算によりNdFe₁₁TiNの磁性を調べた[1]。4f電子はオープンコアとして扱った。NdFe₁₁TiNをNdFe₁₂Nと比べると5.2μ_Bも磁気モーメントが減少するが、この差は置換した鉄サイトの磁気モーメントよりもはるかに大きい。NdFe₁₁Tiと比較すると、窒化によりFe-dとN-pの軌道混成が起こり、反結合状態の占有数がスピンの依存するため磁化が増加することがわかった。結晶場係数から磁気異方性を見積もった結果、Ti置換の効果は小さい一方で窒化の影響は大きく、Nd-N間の電子密度が増加するために、これを避けるようにNd-4f電子がab方向に広がり一軸異方性が誘起されることがわかった。添加元素をB, C, N, O, Fに[2]、また希土類元素をSm, Yに変えた計算[3]や、有限温度磁性の解明に向けた取り組みも紹介する。



図：NdFe₁₂Nの構造。NdFe₁₁TiNでは、Fe(8i)の一つをTiが占有する。

- [1] T.Miyake, K.Terakura, Y.Harashima, H.Kino, and S.Ishibashi, JPSJ **83**, 043702 (2014).
- [2] Y.Harashima, K.Terakura, Y.Harashima, H.Kino, S.Ishibashi, and T. Miyake (投稿準備中)
- [3] Y.Harashima, K.Terakura, Y.Harashima, H.Kino, S.Ishibashi, and T. Miyake (論文投稿中)

第3部会

「分子機能と物質変換」

新しい並列シミュレーションによる大規模生体分子系の構造機能研究

東大分生研¹ 北尾彰朗¹

タンパク質複合体などの大規模生体分子系の立体構造と機能の関係を明らかにするためには、長時間で大規模なシミュレーションを必要とする。これを通常分子動力学シミュレーションで研究するだけでは、現在、時間スケールでも空間スケールでも不十分なことが多い。そこで、単なる分子動力学の高速化だけではなく、様々なシミュレーション上の工夫が必要となる。

タンパク質分子は特定の分子との特異的な相互作用によって立体構造を形成し、その分子機能を発現する。タンパク質が形成する複合体構造および分子間相互作用を知ることは、蛋白質の機能を理解する上での重要な鍵となる。我々は、溶媒を露わに含めた全原子モデルの分子動力学シミュレーションとエネルギー表示法を用いて、結合自由エネルギーを高精度に評価し、最適な複合体モデルを選択する手法を開発した[1,2]。現在、開発した評価手法とクラスタリング手法等を組み合わせ、蛋白質-蛋白質複合体の構造予測への応用を行っている。

立体構造と機能の関係を理解するうえでは、タンパク質の機能と密接に関係する構造変化を見出し、更なる構造変化と自由エネルギー変化を計算することが望ましい。通常、現実的な計算コストで機能に関する重要な構造変化を誘起するためには、外部摂動が必要となり、パラメーター設定には経験を要する場合が多い。また、不適切な外部摂動を設定してしまった場合、アーティファクトが含まれる可能性がある。このような理由から、出来るだけパラメーター設定に煩わされず、かつアーティファクトを含まない自然な形で構造変化を誘起する手法として、カスケード型の超並列分子シミュレーション手法である **Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics** [3]を開発した。この計算法では、並列して行う複数の分子動力学計算のトラジェクトリから、特定の指標に基づいて設定したターゲットに近いスナップショットを選択し、それらからカスケード的に分子動力学計算を再実行することで、効率的にターゲット値に近づくことを可能にする。この計算法が効率的に構造をサンプリングできる理由は、次のサイクルの初期構造としてある特定の方向に起こるまれなゆらぎを選択することによって、それをより起こりやすくしていることにある。

更にこのシミュレーションによって得られた多数のトラジェクトリをマルコフ状態モデルで解析し、遷移確率行列を推定することで、自由エネルギー地形を計算する方法を開発している。これによって得られる生体分子系の構造変化と自由エネルギー変化の関係について発表する。

文献

[1] K. Takemura, H. Guo, S. Sakuraba, N. Matubayasi, A. Kitao; *J. Chem. Phys.* **137**, 215105 (2012).

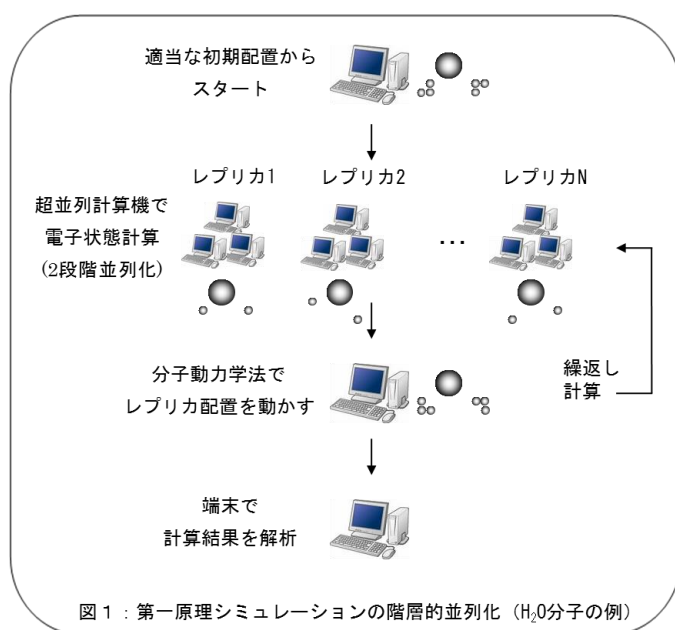
[2] K. Takemura, R. R. Burri, T. Ishikawa, T. Ishikura, S. Sakuraba, N. Matubayasi, K. Kuwata, A. Kitao; *Chem. Phys. Lett.* **559**, 94-98 (2013).

[3] R. Harada, A. Kitao; *J. Chem. Phys.* **139**, 035103 (2013).

第一原理シミュレーションの階層的並列化

原子力機構 志賀基之

多数の分子構造「レプリカ」について並列計算することで効率化され、超並列計算機の性能を最大限引き出すことのできる、一連のシミュレーション手法がある。これは多岐にわたるが、量子統計力学的シミュレーションである経路積分分子動力学法[1]、統計的アンサンブルを効率的に発生するレプリカ交換法[2]、非断熱動力学シミュレーションである surface hopping 法[3]、レア・イベントの経路アンサンブルを発生する Onsager-Machlup 法[4]や transition path sampling 法[5]、化学反応などの最小エネルギー経路を求める string 法[6]、自由エネルギー曲面を求めることのできる constrained MD 法[7]や metadynamics 法[8]などである。こうしたシミュレーションを、第一原理電子状態計算を基盤としたものにするにあたり、すでに並列化された第一原理計算コードについて、レプリカ並列も同時に行うことが望ましい。そこで、本研究では「レプリカ」と「電子状態」について階層的並列計算手法を確立し、拡張性を考慮した設計のもとでインタフェース・プログラム開発に取り組む(図1)。



また、水の同位体(軽水、重水)や水溶液の第一原理経路積分シミュレーションを行う。この手法では、虚時間経路積分理論に基づき、有限温度における原子の量子ゆらぎを「ビーズ」とよばれるレプリカで表現し、各ビーズに対して、断熱ポテンシャルを電子状態計算で求めながら配置サンプリングを行う。こうして、電子と原子核からなる系をまるごと量子論で扱うことで、熱的・量子的ゆらぎを厳密に取り入れた計算ができる。得られたアンサンブルの平均から諸々の物性が得られるようになる[9,10]。最近、マルチスケール・シミュレーションへ拡張も可能になった[11]。

文献

- [1] D. Chandler, P. G. Wolynes, **74**, 4078 (1981). [2] Y. Sugita, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 141 (1999). [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990). [4] H. Fujisaki, M. Shiga, A. Kidera, *J. Chem. Phys.* **132**, 134101 (2010). [5] C. Dellago, P. G. Bolhuis, F. S. Csajka, D. Chandler, **108**, 1964 (1998). [6] W. E, W. Ren, E. Vanden-Eijnden, *Phys. Rev. B*, **66**, 052301 (2002). [7] E. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, R. Kapral, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 472 (1989). [8] A. Laio, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **99**, 12562 (2002). [9] D. Marx and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **104**, 4077 (1996). [10] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). [11] M. Shiga, M. Masia, *J. Chem. Phys.* **139**, 044120 (2013); *ibid.* **139**, 144103 (2013).

PCM SAC-CI の開発と応用

分子研¹、計算科学研究センター²、京大 ESICB³ 江原正博^{1,2,3}、福田良一^{1,2,3}

電子励起状態に対する溶媒効果を考慮するための方法である、PCM (polarizable continuum model) SAC-CI (symmetry-adapted cluster-configuration interaction)法の理論開発とプログラムの実装を行っている。最近では、光吸収スペクトルの帰属のように、多数の電子状態に対する溶媒効果を効率良く考慮するため、cLR (corrected linear response) PCM SAC-CI 法[1]や PTE (perturbation theory at the energy level) PCM SAC 法[2]の開発を行った。これらの方法を組み合わせることで、孤立分子の SAC/SAC-CI 計算とほぼ同程度の計算量で、垂直励起状態に対する溶媒効果を考慮した計算が可能になった。

これらの方法を、オリゴチオフェン系の電子移動型色素の励起状態に適用し、溶媒効果と置換基効果が、電子移動効率に及ぼす影響を調べた[2]。また、タングステン[1]やルテニウム[3]のピリジン系金属錯体のスペクトルの帰属を行った。特に、新たに合成した N-ヘテロ環状カルベン型ルテニウム錯体の可視 - 紫外吸収スペクトルの帰属と、価電子状態の pH 依存性を明らかにした[3]。金属から離れた窒素へのプロトン化により、遠隔的に、カルベン錯体様の電子状態の寄与をコントロールできることが示された。これは、遠位のプロトン化によりルテニウムの形式酸化数を上げることができるので、触媒設計の新たな可能性を示す成果である。

文献

[1] R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (2014)

[2] R. Fukuda, M. Ehara *J. Chem. Phys.* **141**, 154104 (2014)

[3] T. Fukushima, R. Fukuda, K. Kobayashi, G. F. Caramori, G. Frenking, M. Ehara, K. Tanaka, *Chem. Euro. J.* in press

ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス

早大先進理工¹、名大院理² 九大先導研³、北大院理⁴、分子研⁵
中井浩巳¹、IRLE, Stephan²、吉澤一成³、武次徹也⁴、小林正人⁴、西村好史^{1,5}

我々はこれまでに、ナノスケール系の化学反応の動的過程を実用的な精度で追跡可能とするため、以下の2点について重点的に取り組んできた。

(1) 分割統治 (DC) 法[1]と密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[2]を組み合わせた DC-DFTB 理論の確立

(2) 超並列コンピュータで高効率に動作する実行プログラム DC-DFTB-K の開発

現在は、「京」一般利用課題においてアミン溶液を用いた CO₂ 分離・回収過程のシミュレーションに DC-DFTB 法を適用し、反応効率を改善するアミン溶液の探索・設計と、反応条件の最適化を目的とした研究を推進している。本発表では、この応用計算の現状と展望を中心に報告する。

アミンとの化学反応を利用して CO₂ を分離・回収する化学吸収法は、地球温暖化に対する有効な対策法の一つとして位置づけられている。現在用いられている吸収液では、CO₂ 放散過程に大きな熱エネルギーを必要とするため、今後の実用化に向けて速い吸収速度、大きな吸収容量、小さな反応熱、を満足する吸収液の必要性が高まっている。理論的知見に基づいて反応分岐比の予測や優位性の根拠解明を行うことは、将来の低コスト CO₂ 分離・回収に対して効果的に貢献できるアプローチとして期待されている。

典型的なアミン吸収液 5 種類 (AMP、MEA、PZ、IPAE、MDEA) に対して吸収過程と放散過程の DC-DFTB-MD シミュレーションを行った。その結果、全体では化学反応式の向きだけが異なる吸収過程と放散過程であるが、微視的な反応過程では全く異なる経路を通して反応が進行することを見出した。吸収過程では、まずアミンがプロトン化アミンになり水酸化物イオンを生成する。水酸化物イオンは水のネットワークを通じてプロトンの授受を行い、CO₂ 近傍に到達し重炭酸イオンを生成する。また、CO₂ とアミンが結合した双性イオンを経る経路では、同じく水のネットワークを通して水酸化物イオンが双性イオンに接近し、プロトンを引き抜くことでカルバメートを生成する。一方、放散過程ではプロトン化アミンが重炭酸イオンあるいはカルバメートとクーロンの引力により接近し、直接反応することにより CO₂ の脱離とアミンの再生が起こる。さらに DFTB 法の特徴を利用して、電荷と配位数の時間発展を追跡することにより、反応の電子論的な機構解明を行っている。

発表では、DC-DFTB-K プログラムの最近の整備状況や DFTB 法の応用領域拡張に不可欠なパラメータ開発の展望についても言及する予定である。

文献

[1] M. Kobayashi, H. Nakai; in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics*, (Springer, 2011), pp. 97–127.

[2] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk. Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert; *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998).

フラグメント分子軌道法の開発と創薬への応用

神戸大学・システム情報 北浦和夫

私たちはタンパク質の丸ごと量子化学計算が可能なフラグメント分子軌道法[1]の開発とこれを創薬研究へ応用するための機能拡張を行っている。本年度は、方法論の開発として、FMOを用いた化学シフトの計算法などを開発した。また、一昨年から開発を始めたFMO計算支援ソフトウェア（名称：FU）の機能拡張（電子密度分布の描画など）を行った。FMO法の創薬研究への応用として、インフルエンザウィルスのタンパク質（ヘマグルチニン、HA）の阻害剤の分子設計に関しては、FMO計算の初期構造として用いるための複合体構造をMDシミュレーションで作成し、予備的なFMO計算を行った。

1. FMO法の開発・機能拡張

- 1) NMR化学シフトの計算法：多重極子展開を用いて電子分布を近似することにより、すでに開発済みであった計算法を高速化・高精度化した[2]。これにより、タンパク質とリガンドの複合体構造に関するNMR実験との比較が可能になった。
- 2) FMOの解析的2次微分を用いたIR、Ramanスペクトルの吸収・散乱強度を効率よく計算する方法を開発した[3]。これにより、巨大分子についても計算と実験の比較が可能になった。
- 3) FMO/IMOMM法（FMOと力場の融合法）について、溶媒分子のみ力場で扱う方法は開発済みであったが、今回、共有結合を切断できるように拡張した。この方法でプロテインキナーゼ2とリガンドの複合体の構造最適化を行い、満足できるレベルで実験構造を再現することを示した[4]。これは、タンパク質とリガンドの複合体構造の計算予測を行う上で重要な方法になると期待される。
- 4) その他、TD-DFTによる開殻系の励起状態計算法などを開発した。

2. FMO計算支援ソフトウェア（名称：FU）の開発

本年度はFUの機能強化（電子密度分布の描画など）を行い実用性を高めた。タンパク質と有機リガンドからなる単純な複合体であれば1日程度でFMO計算の入力データが作成できるようになり、巨大系のFMO計算が容易になった。

3. ヘマグルチニン-リガンド複合体の構造モデルの作成

インフルエンザウィルスの表面タンパク質ヘマグルチニン（HA）阻害剤の設計に向けて、HAとリガンドの複合体3種（PDBID：1RU7を基に作成）について、FMO計算の初期構造として用いるためのMDシミュレーションを行った（用いたプログラムはGROMACS、力場はAmber99+GLYCAM、水はTIP3P）。これらの構造で、FMO/MP2/6-31G*で結合エネルギーを計算を行ったが、現在まで安定構造を見出せていない[5]。今後、更なる構造探索が必要である。

[1] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett., 313, 701 (1999)

[2] G. Qi et al., Chem. Phys. Lett., 165-173 (2014)

[3] H. Nakata et al., Chem. Phys. Lett., 67-74 (2014)

[4] D. G. Fedorov et al., Acc. Chem. Res., 2846-2856 (2014)

[5] P. Avramov et al., 未発表。

ポリオウィルスの全原子分子動力学シミュレーション： 水溶液中でのカプシド安定性およびレセプターCD155 との相互作用

名大院工¹、阪大蛋白研²、微化研³ 安藤嘉倫¹、吉井範行¹、山田篤志¹、藤本和士¹、
小嶋秀和¹、遠藤裕太¹、水谷圭佑¹、中川敦史²、野本明男³、篠田渉¹、岡崎進¹

当グループでは「京」コンピュータおよび汎用分子動力学 (MD) ソフトウェアMODYLAS[1]を用いて、水溶液中のポリオウィルスのエンベティカプシドを対象とした全原子分子動力学シミュレーションを行ってきた[2]。現在ポリオウィルスレセプターCD155との特異的相互作用について平均力による解析を進めている。本発表においてそれら研究の成果を報告する。

研究対象のポリオウィルスはエンベロープを持たない露出したカプシド内部に一本鎖 RNA を含む球形のウィルスである。核酸を含まないウィルス (エンベティカプシド) は人工ワクチンや DDS キャリアーへの応用が期待されているものの一般に水溶液中で不安定とされる。我々の全原子分子動力学計算によりポリオウィルスエンベティカプシドの不安定性はエンベティカプシド内部に生じる負圧によって説明できることがわかった。このカプシド内部の負圧はカプシドのもつ過剰な負電荷 (中性 pH 条件で $-240e$) によりカプシド内部に形成された電場に起因する。またポリオウィルスカプシドは溶媒の水分子を回転対称軸付近から透過する一方で、イオンをほとんど透過しない半透膜的性質を持つこともわかった。

一方ポリオウィルスカプシドと CD155 との特異的相互作用については、クライオ電顕より得られたポリオウィルスと CD155 との結合構造[3] (PDB ID: 3EPC) を参考にしつつ、上記ウィルス系に CD155 の先端の D1 ドメインを追加した系 (約 1,000 万原子) を計算対象とした。カプシドと D1 ドメイン両者の並進および重心周りの回転をガウスの最小拘束の原理により拘束しながらカプシドと D1 ドメイン間に作用する平均力を計算した。得られた平均力から、イオン水溶液中において、ともに負に帯電したカプシドと D1 ドメインとが引力的に相互作用する相対配置が存在することがわかった。さらにこのカ

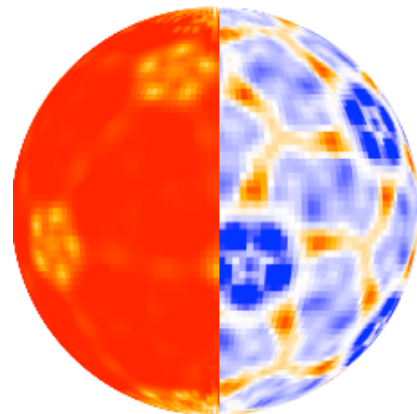


図 1 カプシド周囲の電場の動径方向への射影成分. 左半分は真空中, 右半分はイオン水溶液中での解析結果.

プシド-D1 ドメイン間の引力的相互作用はイオンによる静電相互作用の遮蔽効果が考慮された上での、カプシド周りに形成される電場 (図 1) によって説明できることを見いだした。

文献

- [1] Y. Andoh, N. Yoshii, K. Fujimoto, K. Mizutani, H. Kojima, A. Yamada, S. Okazaki, et al.; J. Chem. Theory Comput., **9**, 3201 (2013).
- [2] Y. Andoh, N. Yoshii, A. Yamada, K. Fujimoto, H. Kojima, K. Mizutani, A. Nakagawa, A. Nomoto, and S. Okazaki; J. Chem. Phys., **141**, 165101 (2014).
- [3] P. Zhang, et al.; Proc. Natl. Acad. Sci., **105**, 18284 (2008).

第4部会
「エネルギー変換」

第一原理分子動力学シミュレーションによる ClO₄分子と Pt(322) ステップ表面が 水の解離に与える影響及び STATE 開発状況

阪大院工¹、物材機構² 木崎栄年¹、稲垣耕司¹、濱田幾太郎²、森川良忠¹

燃料電池の Pt 表面での酸素還元反応 (ORR) において、ステップを持つ表面で平坦な Pt(111) 表面よりも格段に反応性が高くなることが報告されている[1, 2]。本研究では第一原理シミュレーションコード STATE を用いて ORR と Pt ステップ構造との関係を調べた。また、その際、ORR 表面の再現のためにカウンターアニオン ClO₄ を導入し、その存在が系に与える影響も考慮した。まず Pt(111)-3×2√3 平坦表面と Pt(322)-3×√17 スラブ表面上での水の挙動を第一原理分子動力学シミュレーションで調査した。その結果、Pt(322)表面のステップ構造上のブリッジサイトで水の解離が起こった。この結果得られた原子構造は Pt(322)ステップ表面で様々な吸着サイトにおける OH 分子のみの吸着エネルギーから得られた最安定構造と一致し、他の文献とも一致した[3, 4]。また、カウンターアニオンとして ClO₄ を導入することで Pt(322)ステップ表面のみでなく Pt(111)フラット表面でも水の解離が起こった。Pt ステップ表面で水の解離が起きた状態からさらにシミュレーションを続けると吸着 OH がさらに解離し、吸着 O 原子となる反応パスが得られた (図 1)。この結果は実験で観測された Pt ステップ構造上の吸着 O 原子の一部である可能性があり[4]、ステップエッジでの反応性の高さが示されつつある。

STATE の改良について、化学反応の自由エネルギー障壁を解析するのに必要な多くの構造のサンプリングを効率的に行うマルチレプリカのメタダイナミクス法をインプリメントした。現在、その計算効率の評価と物理パラメータの調整を進めている。

文献

- [1] A. Kuzume *et al.*; *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 333 (2007).
- [2] A. Hitotsuyanagi *et al.*; *Electrochim. Acta*, **82**, 512 (2012).
- [3] M. J. Kolb, M. T.M. Koper *et al.*; *JCP*, **140**, 134708 (2014).
- [4] M. J.T.C. van der Niet, M. T.M. Koper *et al.*; *Catalysis Today*, **202**, 105 (2013).

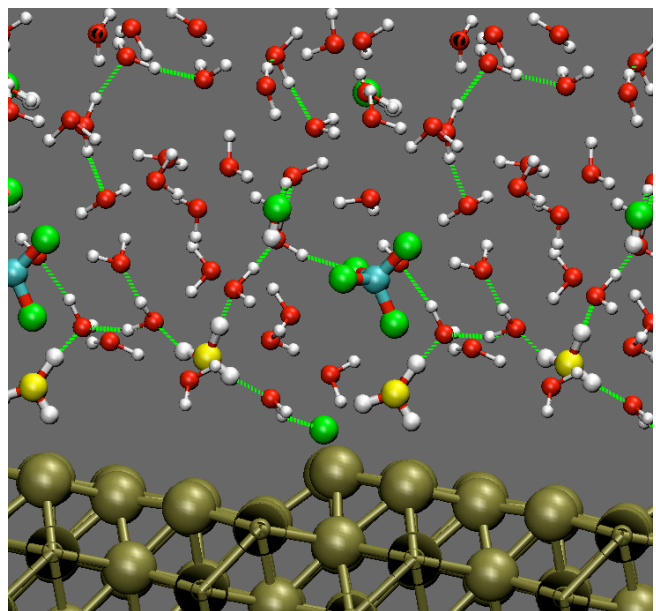


図 1. Pt(322)ステップ表面でのステップ構造上の吸着 OH の解離。

第一原理分子動力学法を用いた高濃度リチウムイオン電池電解液の還元反応解析

京大 ESICB¹, 物材機構 MANA², 東大院工³, JST さきがけ⁴

袖山慶太郎^{1,2}, 山田裕貴^{1,3}, 山田淳夫^{1,3}, 館山佳尚^{1,2,4}

リチウムイオン電池における有機電解液の電気化学的安定性は電池の安全性や寿命に対し極めて重要な要素であるが、その還元耐性の低さから多くの有機溶媒は実用化が難しかった。これに対し近年高濃度 LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSA)塩/アセトニトリル(AN)溶液を用いることで AN 溶媒が高い還元耐性を発現することが報告されたが[1]、その還元耐性向上メカニズムは未解明のままであった。本研究では、充電条件下における高濃度 Li 塩と AN 溶媒という複数の構成要素が存在する電解液の還元反応はどのように進み、どの電解液構成要素が先に還元されるのか、還元された分子は分解し得るのかといった、電解液の一般的還元反応を卑電位モデル(図 1)を用いて検討する。具体的には、実験と同じ濃度に調整した計算系に対し電子を過剰に加えた還元状態における第一原理分子動力学(DFT-MD)計算を行い、溶媒・塩の原子構造変化と電子状態、さらに Li 塩の還元分解の有無を調べることで、微視的な還元耐性向上メカニズムを明らかにする。

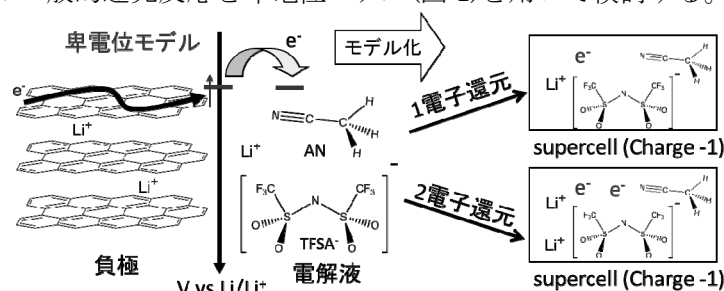


図 1. 充電時負極近傍の卑電位モデル

高濃度溶液(10-LiTFSA/20-AN, 4.2 mol dm⁻³ に対応)および低濃度溶液(Li-TFSA/43-AN, 0.4 mol dm⁻³ に対応) に対して、CPMD コードによる DFT Car-Parrinello MD 計算を行った。周期境界条件を課した一辺 15.74 Å の cubic cell を採用し、交換相関汎関数には PBE を用いた。

高濃度溶液における電子状態を調べたところ TFSA アニオンが自発的に分解することが明らかになった。これは過剰に加えた電子の入った軌道が TFSA 分子の S-CF₃ 間における反結合性σ*軌道であることに対応している[2]。このアニオンの還元分解生成物が負極/電解質界面に堆積していることが XPS の測定により実験的に確認された[1]。

低濃度電解液の 1 電子還元では、AN は還元されるものの分解反応は進行しなかった。AN の 1 電子還元分解耐性を調べるため、反応自由エネルギー障壁を計算できる Blue-moon ensemble 法を用いた結果、障壁は 60 kcal/mol となり、また AN 分解物の方が熱力学的に不安定となった(図 2)。2 電子還元では AN 分解生成物は安定となり、また反応障壁も低下するため AN の分解は 2 電子還元で進むことが明らかとなった。AN の 1 電子還元耐性により TFSA の犠牲的還元が優先的に進むことで、効率的にアニオン由来の SEI 膜が生成されると考えられる。

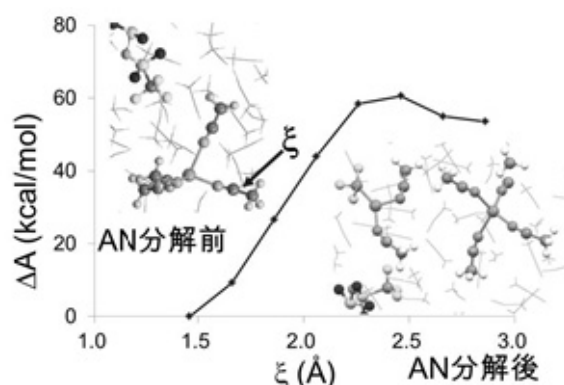


図 2. 2 電子還元(1 電子 AN、1 電子 TFSA)状態における反応自由エネルギー曲線

[1] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada; J. Am. Chem. Soc., **136**, 5039 (2014). [2] K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama; J. Phys. Chem. C, **118**, 14091 (2014).

燃料電池正極での酸素還元反応のシミュレーション

東大物性研¹、産総研² 杉野修¹、N. Bonnet^{1,2}、大谷実²

燃料電池正極反応の解明は電気化学上の難問であり、原子レベルで平坦な Pt(111)を用いた精密測定が行われているにもかかわらず、依然として諸説紛々の状況である。これは速い燃料電池反応を追える程の時間的な解像度（あるいは測定感度）に到達しておらず、手がかりに乏しいことに起因している。そこで、第一原理分子動力学計算から重要なデータを得ようと、高過電圧化での forced simulation による反応経路の探索 [1]、電位一定の下での計算手法 *potentiostat ab initio* MD の開発 [2] や有効遮蔽体法 (ESM) の改良 [3] を行ってきた。しかし計算だけから反応機構解明を行うためにはもう一段階手法を発展させ、計算規模・統計サンプリングを改善する必要がある。これは次年度以降の開発課題として掲げることとし、今回は実験データとシミュレーションを組み合わせて結論が得られないかを詳細に検討した。

ここでは種々の実験の結果を解析することにより、まず反応の律速段階の候補を絞り、さらに、実験データとシミュレーションから反応論のパラメータを詳細に求めるというやり方を取り、その解析結果から最も優勢な反応経路を推定することとした。この top-down 的な計算の結果、平衡電位付近では associative mechanism が優勢であり、電位が降下するにつれて dissociative mechanism が優勢になることがわかった。すなわち二つの機構が拮抗して、条件次第で優勢な機構が変わるという描像を得た。また、反応機構が拮抗する結果、反応の次数が酸素分圧に対して常に 1 に近い値をとるという実験事実を初めて説明できることなどがわかった。

実験とシミュレーションを組み合わせて機構解明することの重要性を改めて示すことができたわけで、これを他の界面に適用することにより、酸素還元反応の系統的な研究が可能になると考えている。

文献

[1] Y. Okamoto and O. Sugino, *J. Phys. Chem. C* 114, 4473 (2010)

[2] N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, *Phys. Rev. Lett.* 109, 266101 (2012)

[3] I. Hamada, O. Sugino, N. Bonnet, and M. Otani, *Phys. Rev. B* 88, 155427 (2013)

[4] N. Bonnet, M. Otani, and O. Sugino, *J. Phys. Chem. C* 118, 13638 (2014)

太陽電池における光電変換の基礎過程の研究と 変換効率最適化・長寿命化にむけた大規模数値計算

東大院工 山下晃一

本研究は、有機薄膜太陽電池における光エネルギー変換の高効率化を目指し、電荷対生成過程の初期過程であるドナー分子からアクセプター分子への電荷分離過程を高効率に起こす有機物材料を探索することを目的として行った。これまで、種々の有機薄膜太陽電池の異種有機分子界面について電子状態計算、マーカス理論、量子マスター方程式法を用いてドナー励起状態から電荷移動状態への電子緩和ダイナミクスを解析し、最適なドナー分子の理論的設計を検討した。その結果、ドナー分子からアクセプター分子への電荷移動型励起状態が存在すると、この励起状態が界面における光吸収による励起子生成と直接的な電荷移動を可能にし、ドナー凝縮層で生成した励起子が界面で解離する中間状態としても機能するため、変換効率向上に寄与すると結論した。そこで、この電荷移動型励起状態による高効率化を新規有機材料の設計指針とした。

現在、最も効率の高い有機系太陽電池でも10%程度であるが、有機系太陽電池の変換効率が低い原因として、有機物材料の誘電率が小さく、光吸収により生成した電子-正孔対がドナー・アクセプター界面へ拡散する過程、あるいは界面電荷移動状態において容易に再結合することが考えられる。そこで高誘電率有機物の理論的設計を行った。設計コンセプトとして、二次元的にパイ共役を展開することにより、分子の分極率を増加させた。具体的に、主鎖としてポリベンゼン環を炭素二重結合あるいは炭素三重結合により結合させ、側鎖にポリチオフェン系を導入した。クラウジウス・モソッティの関係式を用いて、密度汎関数法計算に基づく分子分極率から(電子的)誘電率を評価し、比誘電率が1.4程度に及ぶ有機材料の設計に成功した。これら有機物をドナー、PCBMをアクセプターとして光吸収スペクトルの計算を行い、界面電荷移動型電子遷移を確認した。

また、最近15%に迫る変換効率を達成した有機無機ペロブスカイト[1,2]の電子物性と光電荷移動の機構についての理論的解析を行った。まずメチルアンモニウム・ヨウ化鉛ペロブスカイトについて電子、正孔の有効質量がシリコンのそれらと同程度に小さいことを明らかにし、ambipolarな電子特性を議論した[3]。さらに ambipolar な特性の発現に、メチルアンモニウム・カチオンが重要な役割を果たしていることを明らかにした[4]。一方、キャリア、特にホールのバンド内緩和過程に関連した過渡吸収実験の結果について、キャリア-フォノン相互作用を考慮した多体摂動論に基づいた自己相互作用エネルギーの解析[5]から議論した。

文献

- [1] M. M. Lee *et al.* *Science* **338**, 643 (2012).
- [2] J. H. Heo *et al.* *Nature Photon.*, **7**, 486 (2013).
- [3] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4213-4216 (2013).
- [4] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 12176-12183 (2014).
- [5] H. Kawai, K. Yamashita, E. Cannuccia, A. Marini, *Phys. Rev. B*, **89**, 085202 (2014).

励起状態寿命の計算による DSSC の改良に向けて

分子研¹, 名大² David Sulzer¹, 井内哲², 安田耕二²

色素増感太陽電池 (DSSC) は安価な太陽電池の候補として期待されており、1991 年の画期的な報告以来、計数千報以上の論文が公表されている。エネルギー変換効率は 1993 年に 10%に達したが、その後 20 年の努力により僅か 3%改善されただけである。我々の最終目的は、理論化学計算によりこの停滞を破るヒントを見つける事である。

太陽光の光子は TiO_2 アナターゼナノ粒子に吸着した色素分子を励起する。励起された電子は TiO_2 の伝導体(CB)に 10^2 fs - 10^3 ps の間に注入され、電極まで拡散によりゆっくり輸送される。酸化された色素分子は、電解質に溶解している、色素近くにいる I^-/I_3^- redox couple に、数 μs の間に還元される。その他に、電子の漏れ出す不都合な反応も幾つかある。エネルギー効率は光電流と電圧の積に比例する。光電流は光子吸収と電子注入効率で決まる。電圧は主に CB と I^-/I_3^- 酸化還元電位の相対位置で決まるが、 TiO_2 から酸化された色素や I_3^- への電子移動副反応により、光電流に加え電圧も減少する。故にこれらの過程を分子レベルで正確にモデル化できれば、種々の過程の速さを比較でき、重要なものを決め最適化できるので、DSSC を改良するのに役立つだろう。

我々は、分子の多数の励起状態の寿命 (電子注入速度の逆) を求める新しい方法を報告する。この方法は、時間依存密度汎関数法(TDDFT)に対する、複素の自己エネルギー補正から成っている。この補正は半無限結晶の電子のバンド効果を表わしている。理想的なアナターゼ半無限結晶 (Q) の表面グリーン関数をまず計算する。次にそれをアナターゼのクラスターモデル (P) に対する自己エネルギーに変換する。この際、クラスター P の電子状態が半無限結晶 Q の電子状態になるべく一致するよう選ぶ。この複素ポテンシャルを用いて、我々は色素分子とクラスター P の励起状態を TDDFT で計算した。Q の伝導体が励起状態に与える影響は、複素吸収ポテンシャルとして表わされる。そのため励起状態は複素エネルギーを持ち、その虚部が寿命と電子注入速度を決める。

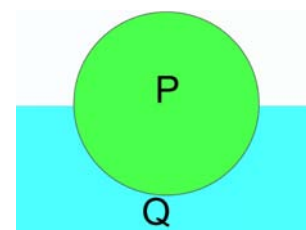


図 クラスターモデル P を囲む半無限結晶

半導体上の色素の構造は構造最適化し、他方半導体の原子は結晶構造に固定した。半無限固体の表面グリーン関数を、2層スラブモデルを積層した Hamiltonian から計算した。

TiO_2 に吸着した black-dye の最初の結果によると、クラスター境界に由来する人為性のため、モデルを注意深く決める必要がある事が分かった。色素クラスター系での電子注入に対応する励起状態は、色素から半導体への電荷移動状態なので、遷移の性質を見て選んだ。人為的なクラスター境界のため、半導体内部の電荷移動状態も現れた。これらは 1 fs 程度の短い寿命と小さな振動子強度を持った。色素から半導体への電荷移動は、大きな振動子強度を持ち、9 fs の寿命を持った。全体として、我々の方法は以前の *ab initio* 計算の注入速度を良く再現した。

将来の計画としては、この方法を半導体を含む色々な電荷移動現象に適用したい。例えばこの方法は、色素の三重項状態の寿命を計算したり、 TiO_2 と電解質間の電荷再結合を記述できる。三重項からの注入を最適化する事が、DSSC の光電流を減らさず電圧を改良する有望な方法として提案されている。また、アナターゼ表面の欠陥トラップ準位にある電子の、電解質への電荷移動を制御する事で、デバイス効率を改良できると言われているからである。

塩水中のメタンハイドレートの分解機構

岡山大理 矢ヶ崎琢磨、松本正和、田中秀樹

クラスレートハイドレートは、低温・高圧で安定な結晶であり、水の水素結合ネットワークでできた籠構造の中にゲスト分子が入った構造をしている。天然では、海底や永久凍土層に豊富なメタンハイドレートが存在することが知られており、これは未来のエネルギー資源の一つとして大きな注目を集めている。また、水素やメタンなどの保存と輸送、工場の排気からの二酸化炭素の分離などの目的にハイドレートを利用することが提案されている。このような産業利用を効率的に進めるためには、ハイドレートの分解や生成過程の分子機構の理解が不可欠である。

我々は、京コンピュータを用いて水中のメタンハイドレートの分解過程の分子動力学計算を行った。系は $9 \times 9 \times 9$ のユニットセルからなるメタンハイドレート(33534水分子+5832メタン分子)と、その周囲の約8万分子の水で構成される。分解に対する塩の効果을明らかにするために、ハイドレート周囲の水相にNaClを添加した計算も行った。分子動力学計算にはMODYLASパッケージを用いた[1]。

水中でハイドレートが分解すると、メタンが水相に溶け出していく。純水中ではメタンは素早く拡散し、水中にほぼ均一に分布する。分解が進むと液相はメタン過飽和状態になる。核生成過程を経てひとたびメタンの泡が生じると、その泡が周囲の液相中のメタン分子を吸い上げ、液相のメタン濃度が大きく減少する。我々は、この泡の生成によるメタン濃度減少がハイドレートの分解を促進することを見出した[2]。これは、メタン濃度の減少により、ハイドレートケージの再構成が抑制されるためである。

塩水中では、水に溶け出したメタンがハイドレートのすぐ近くに留まる。このため、泡が生じる前は、ケージの再構成が促され、分解が遅くなる。しかしながら、この局所的に高いメタン濃度のために過飽和の限界に達する時間が早くなり、泡が生成するまでの時間が純水中よりも短くなる。生じた泡は純水中の場合と同様にハイドレートの分解を促進する。すなわち、NaClはハイドレート分解を遅らせる効果と促進する効果の両方を持つのである[3]。

本研究の結果は、水中のガスハイドレートの分解速度を熱供給以外の方法でコントロールできることを示している。すなわち、塩などの添加物により泡の生成しやすさを変えることで、ハイドレートの分解を制御することができるということである。この機構は、海底のメタンハイドレートの効率的な回収や、ガスハイドレートによるエネルギー保存・輸送などの実用面で役立つ可能性がある。



塩水中でハイドレートが分解する様子。大きな球、小さな球がそれぞれハイドレート中と泡中のメタンを表している。

文献

[1] Y. Andoh *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201 (2013).

[2] T. Yagasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1900 (2014).

[3] T. Yagasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11797 (2014).

第5部会

「マルチスケール材料科学」

鋼中析出物界面の第一原理計算

新日鐵住金¹、東大物性研²、澤田英明¹、谷口俊介¹、川上和人¹、尾崎泰助²

鉄鋼材料に求められているニーズの中で、最も重要なものの1つが強度である。強度向上の機構としては固溶強化、析出強化、転位強化、細粒化の機構があるが、その内、析出強化は強化量の大きい機構として知られている。析出物の中には、母相と整合して析出し、サイズ増大によって部分整合状態や非整合状態に遷移するものがあるが、整合状態によって強度などに及ぼす影響が異なると考えられており、どのサイズで整合状態から部分整合状態に遷移するかを把握することは重要である。本研究では、オーダーN法による第一原理計算[1]と、古典分子動力学計算によって、析出物による界面エネルギーと歪エネルギーを算出し、整合状態から部分整合状態に遷移するサイズを求めた[2]。bcc鉄中に析出したTiCに対する実験では、転位の移動に対する析出物の抵抗力には析出物サイズ依存性があり、あるサイズで析出物サイズ依存性が変化し、析出物による強化機構が変化している可能性が示唆されている[3]が、そのサイズは、本研究で求められた整合状態から部分整合状態に遷移するサイズとよく合っていることが分かっている。

上述したように、鉄鋼材料の高強度化は重要な課題として取り組んでいるものだが、一方、高強度化が進むほど水素脆化が顕著になることが分かっており、水素脆化も重要な課題の1つになっている。水素脆化抑制のための1つの方策として、鋼中に水素が大量に取り込まれた時点で、一時的に析出物などの欠陥に水素を捕捉し、水素脆化が起き得る粒界に到達する水素量を少しでも減少させるという対策が考えられている。上記のTiCもその役割を果たす可能性がある析出物の1つとして考えられているもので、析出物と母相の界面部分に水素が捕捉されると考えられている[4]。ただ、これまで、TiCの部分整合界面での水素捕捉については、捕捉位置や捕捉エネルギーなど分かっていないことが多く、上記で用いた第一原理計算手法を用いて調べた。計算結果から、部分整合界面のミスフィット転位近傍には捕捉されにくいことが知見として得られている。

文献

[1] T. Ozaki, Phys. Rev. B **74**, 245101 (2006)

[2] H. Sawada, S. Taniguchi, K. Kawakami and T. Ozaki, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **21**, 045012 (2012)

[3] Y. Kobayashi, J. Takahashi and K. Kawakami, Scripta Mater. **67**, 854 (2012)

[4] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Kobayashi, T. Tarui: Scripta Mater. **63**, 261 (2010)

第一原理計算に基づく Fe-Si 合金の固溶強化予測

阪大院基工¹、京大 ESISM² 譯田真人¹、尾方成信^{1,2}

鉄鋼材料は、橋梁などの構造物や自動車などで広く用いられており、その高強度化はより安全で強靱な社会の実現に不可欠である。鉄鋼材料の強化機構の一つに固溶強化があり、これは塑性変形を支配する転位の運動を固溶原子が阻害することで生じることが知られている。しかしながら、その原子レベルの詳細なメカニズムについて明らかになっておらず、固溶強化の非経験的な予測は未だ困難な課題である。本研究では、固溶元素と鉄中のらせん転位との相互作用エネルギーを第一原理計算により評価することで、固溶強化の詳細なメカニズムの解明に挑戦する。なお bcc 鉄では、らせん転位が塑性変形に支配的な影響を与えることが報告されている。第一原理計算には OpenMX [1]を用いる。OpenMX では、計算負荷が原子数に比例する order- N 法を選択することで、数百個の原子を含む大規模原子モデルの計算負荷を低減することが可能である。原子モデルには、らせん転位と固溶原子の両方を含む原子数 500 程度のスーパーセルを用いる。鉄原子と置換した固溶原子が、らせん転位から無限に離れた状態のエネルギーをエネルギー基準として、そこからの変化分を両者間の相互作用エネルギーとして定義した。

固溶元素を Si とした場合、相互作用エネルギーは負の値となることが本解析により明らかとなった。これは Si 原子が転位から離れた位置に存在するよりも、転位の近く存在するほうがエネルギー的に安定であることを示している。言い換えれば、Si 原子がらせん転位の運動に影響を与え、その結果として鉄の塑性変形に影響を与えることを示唆している。第一原理計算から得られた相互作用エネルギーを再現する経験的ポテンシャルを構築し、それを用いてらせん転位の運動に伴う熱活性化過程のエネルギー障壁を求めた。その上で有限温度での転位の速度を解析したところ、Si 原子の影響によって、低温ではらせん転位の速度が速くなり、高温ではらせん転位の速度が遅くなる結果が得られた。これは、低温では固溶 Si により固溶軟化が生じる一方、高温では固溶強化が生じることを意味しており、実験で観察される温度による降伏強度の変化の傾向と一致する。Si 原子以外にも複数種の添加元素とらせん転位との相互作用エネルギーも評価し、元素ごとの固溶強化の予測を試みた。この結果については当日発表する。

文献

[1] <http://www.openmx-square.org/>

The first-principles mapping onto the phase field crystal model

Swastibrata Bhattacharyya¹, Kaoru Ohno¹ and Ryoji Sahara²

¹Department of Physics, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Yokohama 240-8501, Japan

²National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan

Understanding microstructures, formed during various processing conditions of materials, such as solidification, precipitation, heat treatment and rolling process, is very important in predicting their durability and performance in different applications. These microstructures play an important role in determining many material properties such as strength, ductility, hardness, corrosion resistance, wearability and temperature behavior to name a few. First principles methods such as density functional theory (DFT)^{1,2} cannot be used to study such phenomena due to the limitation of the maximum number of atoms it can deal with. Phase field model (PFM)³ offers a powerful tool to study evolution of microstructures and phase transformations theoretically. PFM has been successful in producing microstructural patterns and their dynamics in various alloys and mixtures. Phase field crystal (PFC) model^{4,5}, a modified methodology has also been developed to study the growth of crystals by including a periodic field into the standard PFM. However, PFM is a purely empirical approach and requires thermodynamic inputs that are difficult to measure. There is no direct connection between this model and the first principles methods. Hence PFM is not been widely accepted in various industries⁶. The purpose of our study is to bridge these two different methods to justify the phase field model from the viewpoint of the first principles theory. We start from the first principles DFT, which involves a functional of only electron density. Because the PFC model is based on the classical DFT^{7,8}, we will discuss the connection between these two theories. There is a problem in making this connection concerning the inconsistency with the continuity equation. We will propose an idea to overcome this difficulty. Furthermore, in this approach we have to consider the effect of temperature, which can be incorporated by taking a trace with respect to the atomic positions in a length scale shorter than the interatomic distances⁹. Although this is not a unique way to map onto the PFC model, we present a possible approach to connect the first principles DFT and the PFC model. This methodology will be explained in detail in the presentation.

Reference:

- [1] Hohenberg P. and Kohn W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2] Kohn W. and Sham L. *J. Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] Wheeler A. A., Boettinger W. J. and McFadden G. B. *Phys. Rev. A* **45**, 7424 (1992).
- [4] Elder K. R., Katakowski M., Haataja M. and Grant M. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245701 (2002).
- [5] Elder K. R. and Grant M. *Phys. Rev. E* **70**, 051605 (2004).
- [6] Chen L-Q. *Chin. Sci. Bull.* **59**, 1641 (2014).
- [7] Ramakrishnan T. V. and Yussouff M. *Phys. Rev. B* **19**, 2775 (1979).
- [8] Singh Y. *Phys. Rep.* **207**, 351 (1991).
- [9] Misumi Y., Masatsuji S., Sahara R., Ishii S., and Ohno K. *J. Chem. Phys.* **128**, 234702 (2008).

強誘電体の弾性熱量効果の分子動力学計算

東北大金研¹、アイオワ州立大学² 西松毅¹、Scott P. Beckman²、Jordan A. Barr²

われわれは強誘電体に特化した分子動力学計算プログラム `feram` (<http://loto.sourceforge.net/feram/>) の開発を 2005 年から続けている。昨年、 BaTiO_3 にかけた電場を on/off しながら分子動力学計算を行い電気熱量効果を見積る手法を開発した[1]。

今回、同様に、外部引っ張り応力を on/off しながら分子動力学計算を行い弾性熱量効果を見積る手法を開発した。外部引っ張り応力の下でカノニカル・アンサンブル計算を行い、その後引っ張り応力を切ってミクロ・カノニカル・アンサンブル計算を行うことにより直接的に分子動力学計算により弾性熱量効果 ΔT を見積ることができた[2]。分子動力学計算で用いている粗視化 (coarse graining) により系の比熱が過小評価され、その結果 ΔT が過大評価されるので、粗視化の度合いに応じた補正が必要であるのも同様である。図に `feram` の分子動力学計算によりえられた PbTiO_3 の弾性熱量効果 ΔT の温度および外部引っ張り応力依存性をを示す。

参考文献

[1] Takeshi Nishimatsu, Jordan A. Barr and S. P. Beckman: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 114605 (2013).

[2] Jordan A. Barr, S. P. Beckman and Takeshi Nishimatsu: Submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

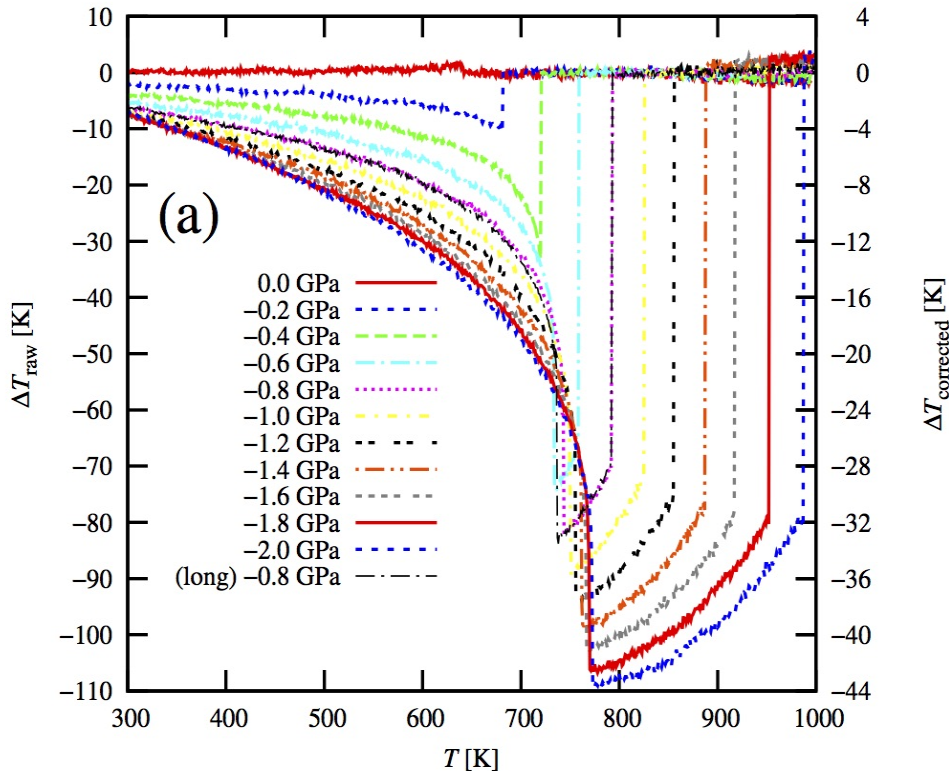


図: 分子動力学計算によりえられた PbTiO_3 の弾性熱量効果 ΔT .

合金凝固組織の高精度制御を目指した dendrite 組織の大規模数値計算

東大¹, 京工繊大², 北大³ 澁田靖¹, 高木知弘², 大野宗一³

合金材料の更なる高機能化・高品質化を達成するため、製造プロセス初段階の凝固過程における材料組織の高精度制御が強く求められている。しかし凝固現象はダイナミクスを直接観察することが難しいこと、流動・伝熱・溶質拡散等のマルチ・フィジックスが関与することから、凝固組織を制御することは大変困難である。凝固現象理解のためのシミュレーション研究も盛んであるが、当該分野における強力な手法であるフェーズフィールド・モデルが現状で扱えるシステム・サイズは、dendrite 数本のレベルに限定される。一方、凝固組織制御の主眼は、dendrite 間の相互作用とその統計的挙動にあるため、シミュレーションの大規模が不可欠である。本特別支援課題では、フェーズフィールド・モデルによる dendrite 組織形成の大規模シミュレーションを実行し、dendrite 集団の競合過程（規則性、淘汰則、偏析挙動）の解明を試み、合金の凝固組織に対する高精度制御法の発展を目指している。具体的には

- (1) 分子動力学法(MD)による原子レベルの凝固現象の解析と高温物性値の算出（澁田）
- (2) フェーズフィールド・モデルの高精度化（大野）
- (3) フェーズフィールド・シミュレーションの大規模化（高木）

の3つの課題に取り組んでいる。具体的に(1)では、100万原子程度のMD法解析により純鉄凝固核異方性発現および核生成過程について解析し、固液界面エネルギーや界面キネティクス係数などの高温物性値及導出や核生成プロセスが組織生成に与える影響を考察してきた。計算は領域分割法によるMD法アルゴリズムをCUDAにより開発、GPUに実装して数値解析を行っている。手法の詳細は文献[1-3]を参照いただきたい。図1に{100}面及び{110}面で切り出されたbcc結晶(固相核)を液相中に配置し融点以下(過冷度 300 K)に保持して得られた凝固核を示す。固相核は{100}面方向に優位に成長し4回対称の異方性形状が確認できる。また、図2に過冷却液相(過冷度 1200K)から核生成後、成長した組織の様子を示す。様々な方位をもつ結晶粒が生成する過程が確認された。本研究により金属系古典MD法解析において100万原子程度以上の容易に取り扱えるようになり、曲率を持った界面やその異方性、ランダムな方位を持つ多結晶構造など、これまで取り扱いが困難であった凝固核の異方性発現過程を直接解析できるようになった。

今回の発表では(1)の詳細に加え、(2)および(3)の進捗も説明する予定である。

文献

- [1] Y. Shibuta et al. ISIJ Int. **52**, 2205 (2012).
- [2] 小口・澁田・鈴木, 日本金属学会誌, **76**, 462 (2012).
- [3] Y. Shibuta et al. Scripta Mater. **86**, 20 (2014).

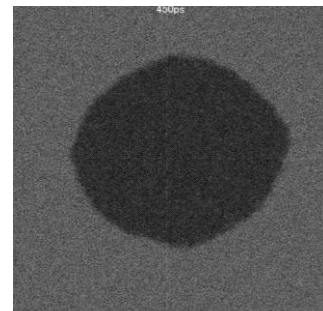


Fig. 1 Solid nucleus with anisotropy of four-fold symmetry [3].

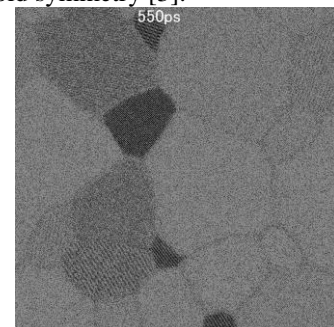


Fig. 2 Multigrain microstructure obtained after homogeneous nucleation.

支援課題

フラストレート磁性体におけるトポロジカル励起の秩序化 -テンソルネットワーク法による量子スピンモデルの基底状態計算-

東大物性研 大久保毅、川島直輝

近年の磁性体に関する研究では、複数の最適化条件が競合する、フラストレーションという概念に興味が集まり、それが引き起こす様々な新奇現象に興味が持たれている。フラストレート磁性体では、最適化条件の微妙なバランスにより低温まで秩序化が抑制されているため、その秩序化と物性の理解には、低温での励起構造や新しい自由度の影響を解明することが重要となる。しかし、低温で重要になる量子性に注目した場合、フラストレート量子スピン系では、通常は強力な計算手法として働く量子モンテカルロ法が、確率が負の値になる「負符号問題」のために効率的に働かないという困難が存在する。そのため、従来の二次元以上のフラストレート量子スピンモデルの数値シミュレーションでは、少数サイトの厳密対角化による研究が中心となっていた。しかし近年、二次元以上の量子多体系の基底状態を効率的に計算できる数値計算手法として、基底状態の波動関数をテンソルのつながり「テンソルネットワーク」により表現し、そのテンソル要素を最適化することにより基底状態を計算する「テンソルネットワーク法」が発展してきている[1,2]。テンソルネットワーク法では、負符号問題のような困難が生じず、フラストレート量子スピンモデルでも効率的に基底状態を計算する事が出来ると期待されている。

本講演では、このようなテンソルネットワーク法のうち、二次元量子系を二次元のテンソルネットワークで表現する、Projected Entangled Pair State (PEPS) 法 [1] に注目し、この PEPS 法を Na_2IrO_3 の有効スピンモデルに適用した結果を報告する。 Na_2IrO_3 では強いスピン軌道相互作用の影響により、磁性イオンの相対位置に依存して異なるスピン成分が相互作用する異方的な Kitaev 項と、通常の等方的な Heisenberg 項が共存した Kitaev-Heisenberg 模型が実現していると期待されている[3]。また、山地らにより、これら2つの相互作用に加えて非対角のスピン相互作用が Na_2IrO_3 の物性に効いているとした、一般化 Kitaev-Heisenberg 模型も、最近提案された[4]。我々は、このような一般化 Kitaev-Heisenberg 模型の基底状態を、無限系を計算できる infinite PEPS 法[5]を用いて計算し、山地らが得た厳密対角化による相図[4]との比較を行った。その結果、熱力学極限でも定性的には厳密対角化とほぼ同様の相図が実現していることが明らかとなった。講演では、テンソルネットワーク法で得られた相図の詳細について報告し、厳密対角化による相図との比較を議論する予定である。

文献

- [1] F. Verstraete and J. I. Cirac, arXiv:cond-mat/0407066.
- [2] G. Vidal, Phys. Rev. Lett. **99**, 220405 (2007)
- [3] J.Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliulin, Phys. Rev. Lett. **105**, 027204 (2010)
- [4] Y. Yamaji, Y.Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M.Imada, Phys. Rev. Lett. **113**, 107201 (2014).
- [5] J. Jordan, R. Orús, G. Vidal, F. Verstraete and J. I. Cirac. Phys. Rev. Lett. **101**, 250602 (2008).

ナノサイズ分子の新規構造及び機能の探索 -大規模並列計算プログラムの効率的な開発と公開-

分子研 TCCI 石村和也

[目標・目的]

非共有結合などいわゆる弱い相互作用や大きな置換基による立体障害の多用による新規分子構造・機能の設計、金属酸化物担体を含めた金属微粒子の触媒反応の詳細な解明と予測などを行うため、巨大分子・クラスターをまるごと計算できる量子化学並列計算アルゴリズムを開発、実装する。構造や分子特性の計算にも対応するため、エネルギー計算だけではなくエネルギー微分計算も整備する。開発したプログラムはオープンソースライセンスで公開し、多くの研究者が自由に使えるようにする。

[研究手法]

これまでに開発した高速 2 電子積分計算アルゴリズム[1]と Hartree-Fock 計算の MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズム[2]を基に、Hartree-Fock、DFT エネルギー微分並列計算アルゴリズムを開発した。多重ループの並列化では最外ループを OpenMP で、内側のループを MPI で計算を分散させることで、並列化のための追加コストをほとんどかけずにノード間、ノード内それぞれ均等な負荷分散を図った。1,2 電子積分などよく使われる計算ルーチンはライブラリ化して抜き出せる構造にしているため、エネルギー計算用 2 電子積分ルーチンを再利用して実装コストを削減した。さらに、構造最適化 1 サイクルの高速化、並列化の他に、サイクル数削減のため、Redundant coordinate 及び Rational Functional Optimization 法の実装も行った。

[具体的な成果]

京コンピュータで C₁₅₀H₃₀ (cc-pVDZ 基底, 2250 次元)の B3LYP エネルギー微分計算を行った。エネルギー計算とは異なり対角化計算を含まないため、表 1 のように 1 万 CPU コアでも非常に高い並列化効率を示した。Redundant 座標などの実装で、表 2 に示すように Cartesian 座標に比べ構造最適化サイクル数は約 1/5 になった。ソースコードを 2014 年 9 月 1 日に公開した。

表 1 C₁₅₀H₃₀ の B3LYP エネルギー微分計算時間(秒)と並列加速率(カッコ内)

CPU コア数	1024	8192	16384
微分計算時間	402.0	50.8	25.5
	(1024.0)	(8103.3)	(16143.1)

表 2 B3LYP/cc-pVDZ 構造最適化回数(初期構造 HF/STO-3G)

	Cartesian	Redundant
Luciferin(C ₁₁ H ₈ N ₂ O ₃ S ₂)	63	11
Taxol (C ₄₇ H ₅₁ NO ₁₄)	203	40

[考察・今後の計画]

ノード間並列化された行列対角化ライブラリの組み込みによる並列化効率の向上、振動、NMR など分子特性計算の並列アルゴリズムの開発と実装、京を利用した金属微粒子、金属錯体の計算を進める予定である。

[文献]

[1] K. Ishimura, S. Nagase, Theoret. Chem. Acc. **120**, 185-189 (2008).

[2] K. Ishimura, K. Kuramoto, Y. Ikuta, S. Hyodo, J. Chem. Theory Comp. **6**, 1075-1080 (2010).

フラストレート磁性体の計算科学研究 ---カゴメ格子反強磁性体の磁場中異常量子現象---

兵庫県立大学物質理¹、原子力機構 SPring8² 中野博生¹、坂井徹^{1,2}

解析が難しいことで知られるフラストレート磁性体の一つである $S=1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体について、京コンピュータを含む様々なスパコンを駆使して、磁場中の異常量子現象を捉える数値対角化法（ランチョス法）の研究を行った。

この系の磁化過程では、飽和磁化の3分の1の高さ($m=1/3$)に、磁場を増加させても磁化が増加しない磁場の領域が現れる。その付近の振舞は、相転移の臨界現象に関わる事柄として重要な問題である。密度行列繰り込み群法の計算に基づくグランドカノニカル解析によると、この高さで9サイト構造を持つ特定の量子状態が形成されて磁化プラトーが現れると報告されている[1]。そのような特定の状態が形成される場合、そのプラトートのすぐ外側で、放物的な分散関係が形成されると考えられることから、2次元系の磁化過程における臨界現象として、プラトートの端の両側で共通に直線的な振舞の出現が期待される。

我々は、京コンピュータを用いた数値対角化の計算により、 $S=1/2$ スピン系としては世界記録となるシステムサイズ42サイト系の磁化過程(図1参照)を得て、磁場中における異常量子現象を捉えることに成功した[2]。 $m=1/3$ の高さの両側で評価した臨界指数は、上述の直線的な振舞に対応する値と異なること、また、その指数は高磁場側と低磁場側で異なるという結果を得た。さらに、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型の歪みを相互作用に導入すると、 $m=1/3$ で、スピントロップ現象によって磁化ジャンプ[3,4,5]が発現する相が現れる。歪みを制御すると、 $m=1/3$ の状態は歪みのない場合が境界となる相転移を発現し、この相はフェリ磁性相と隣接する。この境界となっているという事実が、歪みのないカゴメ格子の場合の非自明な臨界指数に繋がっている。本研究では、オーソドックスな手法ながらも、信頼性の高い数値対角化の計算を、最新のスパコンでしかできない高並列ジョブとして実現するチャレンジが、他の方法では見逃されていた真の振舞の解明の成功に繋がっており、そのようなチャレンジの重要性を印象付けるものとなっている。

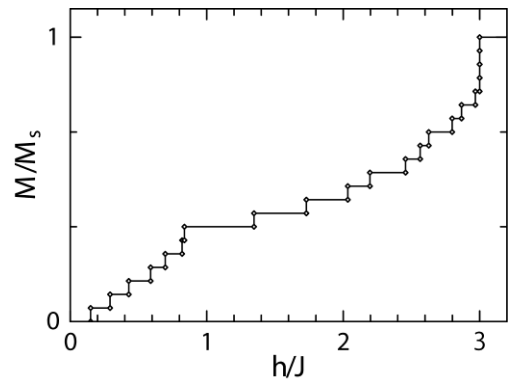


図1：カゴメ格子反強磁性体42サイトクラスターの磁化過程。

文献

- [1] S. Nishimoto, N. Shibata, and C. Hotta, Nat. Commun. **4**, 2287 (2013).
- [2] H. Nakano and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 104710 (2014).
- [3] H. Nakano and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 083709 (2013)
- [4] H. Nakano, M. Isoda, and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 053702 (2014)
- [5] H. Nakano, Y. Hasegawa, and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 084709 (2014)

物質デザインのための確率論的手法に基づく量子多成分系手法の高度化

横浜市大院・生命ナノ 立川仁典

電子の振る舞いのみを量子力学的に計算する従来の第一原理計算は、様々な科学現象に適用され、数多くの成功を収めてきた。一方、電子より重い粒子でも、水素原子核や正ミュオン（質量が陽子の 1/9）などの軽粒子では量子力学的振る舞いが顕著となり、古典的モデルでは説明できない現象が知られている。また電子と同じ質量を持つ陽電子においても、対消滅による非破壊測定という特性から、工学・医療など幅広い応用分野で実用化されている一方で、分子との相互作用に関する詳細な情報は皆無であった。そのため、これらの全軽粒子を含む系の高精度計算は、学問的な興味だけでなく、今後の社会・産業上の実問題の解決においても重要である。

このような背景の下、我々は水素原子核やミュオン、陽電子を電子と共に量子力学的に取り扱う量子多成分系手法[1-5]を展開してきた。その中でも、確率論的手法に基づいた量子モンテカルロ(QMC)法[2]、経路積分(PD)法[3,4]、さらには経路積分に基づいた量子モンテカルロ法[5]を駆使することで、様々な系の高精度計算を実現することができた。

たとえば QMC 法（拡散モンテカルロ法）を用いて、陽電子化合物における陽電子親和力や対消滅率の計算を実現したところ、それぞれの対応する実験結果[6]と良い一致を見出した[2,5]。また温度効果を含む PI 法を用いることにより、低障壁水素結合(LBHB)系における H/D 同位体効果[3]や、ミュオン化合物におけるミュオン上の超微細結合定数の定量的再現[4]にも成功した。これらの軽粒子を含む系では、従来の非経験的分子軌道計算だけでは、定性的な傾向さえも誤る場合があることを附記しておく。

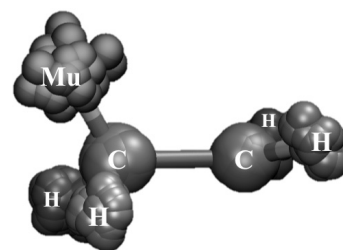


Figure 1. Schematic illustration of muonated ethyl radical by using PIMD [4].

一方、このような確率論的手法に基づいた QMC 法や PI 法は、on-the-fly 第一原理計算での並列化を考慮すると階層的な並列性を内包しているため、大規模超並列計算機に対して有効な手法として期待される。現在までに行った計算機環境では、3,000 コア程度の並列化実装実験では、ほぼ 100%の並列化効率を得ている。

当日は、LBHB や陽電子化合物に関する具体的な計算結果と共に、並列化実装に関する現状や展望に関しても詳細を述べたいと思う。

References:

- [1] MT, H. Nakai, et al, CPL**290**, 437 (1998), MT, CPL**350**, 269 (2001), MT, CPL**360**, 494 (2002), T. Ishimoto, MT, U. Nagashima, JCP**124**, 014112 (2006), T. Udagawa and MT, JCP**125**, 244105 (2006), T. Udagawa, T. Tsuneda, MT, PRA**89**, 052519 (2014). [2] T. Saito, MT, et al, JPC**100**, 6057 (1996), Y. Kita, R. Maezono, MT, et al, JCP**131**, 134310 (2009), Y. Yamada, Y. Kita, MT, PRA**89**, 062711 (2014). [3] M. Shiga, MT, S. Miura, CPL**332**, 396 (2000). MT and M. Shiga, JACS**127**, 11908 (2005). K. Suzuki, M. Shiga, MT, JCP**129**, 144310 (2008). [4] K. Yamada, Y. Kawashima, MT, JCTC**10**, 2005 (2014). [5] Y. Kita and MT, in preparation. [6] J. R. Danielson, C. Surko, et al, PRL**104**, 233201 (2010).

剪断流下のマルチラメラ欠陥ダイナミクス

東大物性研 芝 隼人

水中において非イオン性界面活性剤は自己集合してミセルや二重膜を形成し、剪断流下では豊かなレオロジー挙動を示す。特に、空間充填された多重ラメラベシクルの出現は特徴的な現象であり、実験的によく研究されてきた。オニオン相と呼ばれる状態への転移のメカニズムはよく分かっていない。X線あるいは中性子散乱実験の結果から、円柱状、あるいは波打ったラメラ構造がラメラ相からオニオン相への転移の途中で出現すると推測されている。一方、ラメラ相のシミュレーションはこれまでもいくつか見られるものの、オニオン相の系統的なシミュレーションはこれまで存在しなかった。オニオン相あるいはこの中間状態においては、マイクロメートルのオーダーに及ぶ同心状の巨大な構造が出現するため、分子動力学法ではこれまで取り扱うことができなかった。この巨大な空間構造を分子動力学計算のみで取り扱うために、本研究では二重膜の $\text{sub } \mu\text{m}$ スケールのパッチを一粒子で代表し単層膜を形成する、メッシュレス脂質膜モデルを用いる。流体環境を取り入れるために、陰溶媒で用いられてきたこのモデルを陽溶媒へと拡張し、脂質膜を貫通しないように短距離相互作用で流体粒子と膜粒子が相互作用している系とした上で、散逸粒子動力学法を用いて計算を行った。これまでに我々は、最終的なオニオン相までは到達していないものの、自己集合の過程にある系に対して剪断流を与えることによってロール状の中間状態などの再現をすることまでに成功している。[1]

これまでのところロール構造の形成メカニズムには我々は深く取り組んでこなかった。完全な配向秩序を持ったラメラスタック状態に対して剪断流をかけたときにはロール状の不安定化は起こっておらず、系に存在する欠陥構造がこの系の構造形成を支配していることが推察される。今回我々は、様々な欠陥を埋め込んだ平板ラメラ相の計算を行った結果、特定の欠陥配置がドメインの（剪断流れ方向を軸とする）回転運動をもたらすことを見出した。このような構造が複合的に乱雑に配置されることによって、ランダムな初期条件から得られた前述のロール構造が見られていることが示唆される。

文献

- [1] H. Shiba, H. Noguchi, and G. Gompper, *J. Chem. Phys.* **139**, 184502 (2013).
- [2] H. Shiba and H. Noguchi, *Activity Report 2013 of ISSP Supecomputer Center* 34-41 (2014).
- [3] 芝 隼人、分子シミュレーション研究会会誌：アンサンブル **16-1**, 139-144 (2014).

HPCを用いた次世代電池の反応機構の解明

株式会社日産アーク 茂木昌都、久保潤啓、大脇創、今井英人

【はじめに】

地球環境に優しいグリーンエネルギー促進・普及の観点から、温室効果ガスや有害ガスを全く排出しない、ゼロエミッション自動車の開発が進められている。こういった次世代自動車では、内燃機関に代り、リチウムイオン2次電池や燃料電池といった化学電池が主役となり、その性能向上に向けた開発がヒートアップしている。中でも、固体高分子形燃料電池は、室温付近で低温動作することが特徴で、小型化、高容量化が可能であるため、高出力化が期待でき、燃料電池車(FCV)搭載用として期待されている。一方で、反応を促進するために、Pt系触媒を大量に使用しており、FCV全体のコストを押し上げているほか、資源量にも限界があり、本格的な普及を妨げる要因となっている。このような状況の中、FCVの本格普及を見据え、Ptに代る元素戦略的にも有利な非貴金属系触媒として、遷移金属の酸化物が注目されている。この触媒は、高い電圧を可能にする高い酸素還元電位を示すものの、高出力を可能にするための酸素還元電流が小さいという問題があり、触媒活性密度を増加させたり、表面の電気伝導性を増大させたりする必要がある。

我々の研究グループでは、酸素還元反応を有利に進める電子状態を解明することを目的とし、共鳴光電子分光を中心とした実験手法と大規模な第一原理計算による電子状態のシミュレーションを組み合わせたアプローチを進めている。本支援課題では、酸化物系白金代替触媒のひとつである ZrO_2 系触媒に着目し、その活性と電子状態の相関について検討を行った。

【実験および計算手法】

放射光を用いた共鳴光電子分光スペクトルの測定は、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー BL-19Aで行った。スペクトルの解析は、第一原理計算(VASP&CASTEP)を用いて行った。最表面をO層としたスラブモデルを構築し、酸素還元反応の活性点として、最表面層にO原子空孔を導入した。

【結果】

触媒活性が高い ZrO_2 のスペクトルには、Binding Energy 3 eV付近に、欠陥がない参照物質の ZrO_2 では現れないピークが観測された(図1)。これまで、いくつかの実験的検証により、酸素空孔が活性点である可能性が示唆されている。第一原理計算の結果から、伝導帯下端(2eV付近)の状態密度の増加が示唆された(図2)。この準位に関連する共鳴効果が増大することで、前記ピークが増大したと考えられる。また、バンドギャップ中にも、欠陥準位(0eV付近)が形成されていることが示唆された。この欠陥準位が、酸素分子からの電子移動を伴う化学吸着の初期過程に有利に作用すると考えられ、 ZrO_2 系触媒の活性を高める要因のひとつになっていると考えられる。今後、さらに複雑な欠陥構造についても計算を進め、実験との整合性を詰め、触媒開発に応用する計画である。

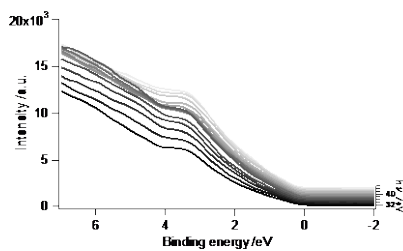


図1 高活性触媒の共鳴光電子分光スペクトル

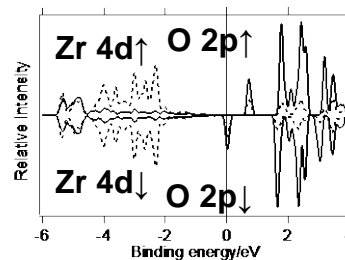


図2 ZrO_{2-x} (001)最表面のpdos

ポスター発表

高擬縮重励起状態における非断熱電子動力学と化学反応

東大院総合文化¹、CMSI²、TCCI³、米原丈博^{1,2,3}、高塚和夫^{1,2,3}

動機 エネルギー的に近接する励起電子状態群を複雑に遷移しながら進行する化学過程は、非ボルンオープンハイマー化学の中でも特に重要である。準位近接の為、僅かな分子変形運動であっても、電子と原子核の間の運動項結合を通じ、電子状態の多数の重ね合わせである電子波束が発生し得る。電子運動に様々な成分が含まれる為、単一或は二つの重ね合わせ状態に見られない、多種の時間スケールで発展する動的な電子状態が発現する。化学機能を持つ系には反応、光励起、部分系集合等を経て発生する、上述の特徴をもつと予想される過渡的な励起状態動力学が関わる系が多い。

分子系の構造揺らぎの効果に加え、電子励起状態群で進行する非断熱遷移過程、それに伴い生じ得る電子揺らぎが化学反応過程において果たす役割について、多く関心が寄せられている。然し乍ら、複雑さ故切り口が難しく、系と状況に応じた見通しの良い特徴付けが求められる。発表者らは光照射や非断熱性の関わる電子動力学の取り扱いを基礎として、電子の励起状態における特徴的变化の探索及び化学過程制御を目標の一部に掲げ研究を進めている。

内容 本発表では対象をクラスター化学に限定し、価電子欠損に起因し励起状態に高度な擬縮重性の出現しやすいボロンクラスター、特にここでは B_{12} を例として取りあげる。気相中での最安定構造を動力学計算の参照構造に採用した。これは平面からやや反り返った形で C_{3v} の対称性を持つ。基底状態ではボロンクラスターの電子欠損性を受けた3中心2電子結合と $\sigma-\pi$ 二重芳香性が特徴的である。励起状態では電子欠損性と対称性の高さの為、比較的低い励起状態に擬縮重性が出現する。

本研究は、クラスター分子の化学反応における非断熱遷移の影響を例示した先行研究[1]における電子状態の補助解析を意識しているが、今回は反応媒体としてのボロンクラスターの励起状態の特性解析に焦点を当てる。通常のUV光励起でもアクセス可能な領域に密集した励起状態群の中を進行する化学反応を探る上で、関与する電子励起状態を特徴付けたいと考えた。

状態選別の為に考案した解析手法では、電子の励起成分に着目する。電子動力学で得られる一般の電子波束を対象に、自然軌道の占有数が1に近いもの(表面自然軌道と呼ぶ)を動的励起成分の中で特徴的な電子成分と見なし、複素エルミート電子密度行列から重み付け射影演算子を用い抽出する[2]。この成分を用いる事で波動関数の分別と特徴付けが行い易くなる。非断熱電子波束の動的情報を含む一体密度行列に対して定性的な電子流解析を行う事を通じ、励起状態動力学と光電子角度分光データを関連づける為の実用的計算手法も提案されている[3]。特に、励起成分の結合次数密度解析への適用や二体相関解析を通じ、明確に状態を選別できるようになる。発表では静的、動的双方を取り上げ、後者においては励起状態群を区画に分け、電子波束動力学から特徴付ける。擬静的、動力学計算では、STO3G基底RHF計算で得たHOMO-1以上の分子軌道を活性軌道に採用し、軌道透熱化法を適用したCSF表現TDSDCI法を用い[4]、電子と分子の構造変化を露に取り込む半古典エーレンフェスト動力学計算を行い、得た電子波動関数を解析した。外部電場を用いた手法についても紹介する。限定的な近似模型と励起成分解析からは次が示唆される。

- (1) 状態の違いを見るには不安定度の高く外部摂動に対して鋭敏な成分に注目すると良い。
 - (2) 不對電子は励起状態が高くなるにつれ増加する。
 - (3) 低励起状態で電子揺らぎは顕著である。
 - (4) 高励起状態では占有率拡散の度合いが強く、時間依存電子特性量の振動数分布が広がる。
- 詳細は当日発表する。

[1] T. Yonehara and K. Takatsuka, J.Chem.Phys.**137**,22A520 (2012)

[2] K. Takatsuka, T. Fueno, K. Yamaguchi, Theor. Chim. Acta. **48**, 175 (1978)

[3] K.Takatsuka, J.Phys.B **47**,124038 (2014)

[4] T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499 (2012)

電子-格子相互作用を含む強相関電子系のための多変数変分モンテカルロ法

東大院工 大越孝洋、今田正俊

電子-格子相互作用は、従来型超伝導やパイエルス転移といった重要な現象を引き起こすことが知られている。しかし、強相関領域における電子-格子相互作用の役割については、未だ十分に研究が行われてきたとは言えない。強相関電子系の研究のために、長年精力的に用いられてきた数値計算手法の一つとしては、変分モンテカルロ法が挙げられる。しかし、電子-格子相互作用を含むような系に対しては、少数の変分パラメータによって適切な波動関数を仮定することが困難なために、ほとんど適用されて来なかった。

本研究において、私たちは、近年多数の変分パラメータを扱えるようになった変分モンテカルロ法(多変数変分モンテカルロ法[1-3])の利点を生かし、電子-格子相互作用を含めた電子系のための変分波動関数を提案した[4]。私たちの変分波動関数は、電子系の変分波動関数とフォノン系の変分波動関数の直積に、電子-格子間の相関を取り入れる相関因子を作用させたものになっている。この変分波動関数を用いた変分モンテカルロ法の妥当性を検証するために、一次元ホルシュタイン・ハバード模型に対する厳密対角化(ED)や密度行列繰り込み群(DMRG)といった数値的厳密な計算手法による結果との比較を行った。その結果、私たちの提案する変分波動関数は、高精度な結果を与えるものであることがわかった。さらに、私たちは二次元系への適用として、ハーフフィリングでの二次元正方格子上のホルシュタイン・ハバードモデルのシミュレーションを行った。本モデルでは、無限次元で厳密となる動的平均場理論(DMFT)による計算によって、反強磁性相と電荷密度波相が直接転移する基底状態相図が報告されている一方で、一次元の場合には、DMRGの計算によって、中間(金属)相が存在することが明らかになっている。そして私たちの計算の結果、二次元系においても中間相が存在することを示唆する結果を得た。

参考文献

- [1] S. Sorella, Phys. Rev. B 64, 024512 (2001).
- [2] S. Sorella, Phys. Rev. B 71, 241103 (2005).
- [3] D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn 77, 114701(2008).
- [4] T. Ohgoe and M. Imada, Phys. Rev. B 89, 195139(2014).
- [5] J. Bauer and A. C. Hewson, Phys. Rev. B 81, 235113 (2010)
- [6] H. Fehske *et al.*, EPL 84, 57001 (2008)

アクトミオシンモーター動作を駆動する自由エネルギーランドスケープ

名大計算理工¹、浙江工科大学² Qing-Miao Nie^{1, 2}、寺田智樹¹、笹井理生¹

アクチンとミオシン分子からなるアクトミオシンモーターの動作原理は、分子科学の重要な問題である。いわゆるレバーアーム仮説では「アクチンに強く結合したミオシンから無機リン酸 (Pi) が放出されると、ミオシンのレバーアームドメインの方向が変化し、力が発生する」と考えられている。これに対して1分子計測による結果から「ミオシンがアクチンに弱く結合しながら1方向に偏ったブラウン運動を行うことで、力を発生する」という、「偏ったブラウン運動仮説」が提案され論争になっていた。本研究で対象とするアクトミオシンモーターは、1万アミノ酸残基以上の巨大な蛋白質複合体がミリ秒以上にわたって運動する過程であり、通常的全原子分子動力学計算でカバーできる時空間範囲を超えたスケールの計算となるため、モデルの粗視化によって自由度を減らした記述をした。

筋肉の駆動モーターであるミオシン II および、アクチンフィラメント上をミオシン II とは逆方向に運動して物質を輸送するミオシン VI の運動に関する自由エネルギー面計算を行い、ミオシンの運動がレバーアーム仮説に近い機構に基づくのか、それとも偏ったブラウン運動仮説に近い機構に基づくのかという問題の分析を行った。

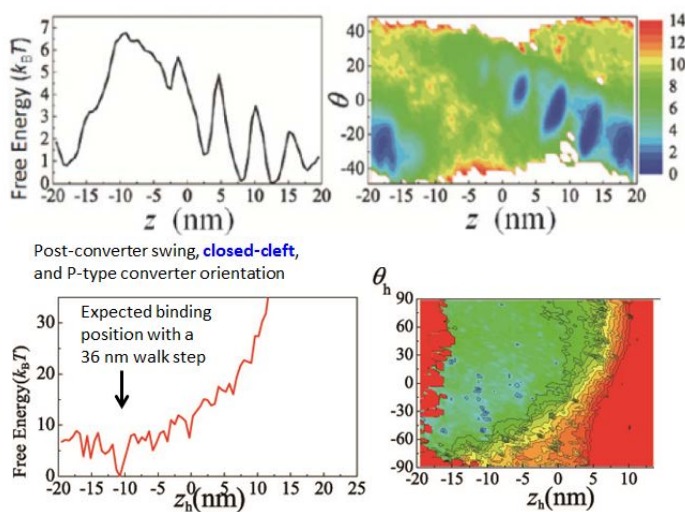


Figure: ミオシン頭部ドメインのアクチンフィラメント上の運動に関する自由エネルギー面。ミオシン II (上) およびミオシン VI (下)。フィラメントの長軸に沿ったミオシンの位置を座標とする 1 次元の自由エネルギー面 (左) および、フィラメントの長軸とその周りの角度の 2 次元座標の自由エネルギー面 (右)。

文献

- [1] Q.-M. Nie, M. Sasai, and T. P. Terada; Phys.Chem.Chem.Phys. **16**, 6441 (2014).
- [2] Q.-M. Nie, A. Togashi, T. N. Sasaki, M. Takano, M. Sasai, T. P. Terada; PLoS Comput. Biol. **10**, e1003552.

並列固有値ソルバの統一的インターフェースを用いた厳密対角化パッケージの開発 東大物性研¹ 坂下達哉¹, 五十嵐亮¹, 大久保毅¹, 藤堂眞治¹

固有値計算を含むアプリケーションにおいて、「京」をはじめとするスパコンで性能を引き出すには、ハイブリッド並列が施された最新の固有値ソルバを使いこなす必要がある[1]。そのために、我々は固有値ソルバの統一的インターフェース Rokko[2]を開発している。Rokkoでは、ユーザが使用するソルバをその違いを意識することなくプログラム実行時に選択できる。Rokko自体はC++で書かれているが、C/FORTRANのバイndenディングも用意している。Rokkoのビルドに際しては、Fujitsu/Intel/GNUコンパイラの違い、下部のライブラリとの依存関係、C++/C/Fortran言語間のリンクの問題をできるだけ自動で解決するようにCMakeのスク립トを工夫している。さらに、ユーザの便宜を図るために、固有値ソルバのインストールスク립トを含んでいることもRokkoの特徴である。

昨年度までは、密行列向けの固有値ソルバであるScaLAPACKの関数やEigenExaに対して統一的インターフェースを整備した。今年度は、疎行列向けの固有値ソルバであるAnasazi (Trilinos[3]に含まれる)やSLEPc[4]に対するインターフェースの開発に注力した。疎行列をソルバに渡すには、CRS (Compressed Row Storage)形式を用いる方法と行列・ベクトル積を行うルーチンを渡す方法があるが、双方についてAnasaziとSLEPcの違いを吸収するように統一的なインターフェースを実装した。また、チュートリアル資料[5]を作成し、ユーザプログラムからRokkoを使用するデモとして、量子スピン模型のハミルトニアン行列の厳密対角化パッケージTITPACK2を段階的に書き換えたサンプルプログラムも用意した。以上の進展について研究会で紹介する。

Rokkoを利用するパッケージとして、量子格子模型の汎用的な厳密対角化パッケージBarista[6]の開発も並行して進めている。Baristaでは、ALPS (Algorithms and Libraries for Physics Simulations)と連携することにより、格子やハミルトニアンをパラメータで簡単に指定できるようになっている。今年度はBaristaを用いたベンチマークも行った[7]ので、報告する。文献

[1] 坂下達哉：量子統計物理に現れる密・スパーズ行列の高性能並列固有値計算について、数理解析研究所 講究録, No. 1908, (2014). <http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~kyodo/kokyuroku/contents/pdf/1908-04.pdf>

[2] 坂下達哉, 五十嵐亮, 大久保毅, 藤堂眞治：並列固有値計算ソルバの統一的インターフェース Rokko. <https://github.com/t-sakashita/rokko.git>

[3] The Trilinos Project. <http://trilinos.org>

[4] Scalable Library for Eigenvalue Problem Computations. <http://www.grycap.upv.es/slepc/>

[5] 藤堂眞治, 坂下達哉：Rokko チュートリアル資料. <https://github.com/cmsi/rokko-tutorial>

[6] 坂下達哉, 五十嵐亮, 大久保毅, 藤堂眞治：統一的インターフェースを用いた量子格子模型の厳密対角化パッケージ Barista. <https://github.com/t-sakashita/barista>

[7] 五十嵐亮, 坂下達哉, 大久保毅, 藤堂眞治：対角化インターフェース Rokko を用いたハバード模型対角化における各種ソルバの性能比較, 27pAD-14, 日本物理学会第 69 回年次大会。

フラグメント分子軌道法を用いた光システム II の全電子計算

神大情報システム¹ 上島基之¹、北浦和夫¹、天能精一郎¹

植物の光合成初期過程は葉緑体内部のチラコイド膜上で行われ、光合成複合体 PS II は光エネルギーを利用して水を還元して酸素を放出する効率的な光触媒機能を有する。ここで PS II の活性中心(OEC)はマンガングラスタであり、反応初期過程において非常に重要な役割を担う。PS II における周辺タンパク質環境下での OEC が示す触媒機構を理解することができれば、PSII を模した触媒の設計や人工光合成への可能性を切り開くものである。

近年、PS II の結晶構造が詳細に解析された (図 1a) [1]ことをきっかけに光合成初期過程の理論研究が盛んになされている。しかしながら、PS II は約 12 万原子からなる巨大系であり、構造が完全に特定されているわけではない。OEC は光照射によって多段階の酸化状態 $S_n(n=0-4)$ を巡回しながら水の還元反応を進行させることが知られており(Kok サイクル; 図 1b)[2]、電子スピン共鳴(ESR)測定によって詳細な構造解析や電子状態解析がなされてきた。しかしながら OEC の構造が明確でないことに加えて測定そのものの困難さもあって完全に OEC の電子状態を帰属するに至っていない。そのため OEC の電子状態を帰属するための精密な電子状態計算は不可欠である。

近年、Stranger らはメタルリガンドを正しく考慮に入れた DFT 計算によって S_1 状態のマンガングラスタの平均酸化数は従来の平均 3.5 価よりも 3.0 価であることが示され、高分解能 X 線回折構造を説明出来ることを示した[3]。このことから OEC はタンパク質との相互作用により電子状態が大きく変化していることが考えられる。したがってタンパク質の電子的環境効果を明らかにすることは重要である。

本研究ではフラグメント分子軌道(FMO)法を用いて PSII の全電子計算を行い精密な構造を求め、タンパク質が OEC に及ぼす電子的環境効果を調べ、有用な周辺環境モデルを構築する。その上で OEC に対してモデル空間量子モンテ

カルロ計算による電子相関を含む精密な電子状態計算を行い、 S_n 状態の構造、スピン状態、酸化数の変化について議論する。以上により得られた計算結果を基にして従来とは本質的に異なるパラダイムの可能性を探り、新規な光触媒や人工光合成への可能性を開拓する。

文献

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J-R. Sgen, and N. Kamiya; Nature **473**, 55–61 (2011).
- [2] B. Kok, B. Forbush, and M. McGloin; Photochem. Photobio. **11**, 457–475 (1970).
- [3] S. Petrie, P. Gatt, R. Stranger, and R. J. Pace; Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 4651–4657 (2012).

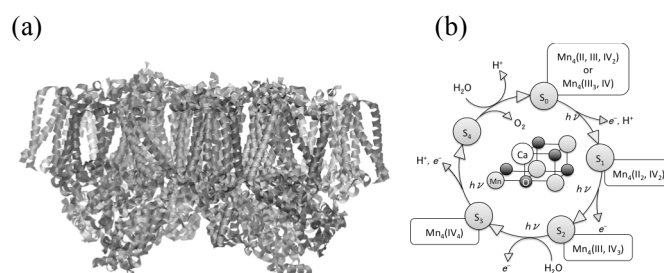


図 1: (a)PS II の高分解能 X 線回折構造;
(b)マンガングラスタの概略図と Kok サイクル。

動的密度行列繰り込み群法の改良と非線形光学応答の研究

理研 AICS¹、東理大理² 曾田繁利¹、遠山貴巳²

動的密度行列繰り込み群法は、密度行列繰り込み群法から拡張された数値的計算手法であり、強相関電子系において動的な物理量を計算することが可能な手法である。密度行列繰り込み群法では、通常、絶対零度における物理量を計算する際に基底状態を最適に表現するため、この基底状態を密度行列繰り込み群法のターゲット状態として取り扱い計算を実行する。さらに、動的密度行列繰り込み群法では、計算する動的な物理量に対応した励起状態も同時にターゲット状態として取り扱うことで、基底状態と対応する励起状態を最適に表現できるよう計算が実行される。したがって、通常の密度行列繰り込み群法と比較して、それぞれのターゲット状態を最適に表現するために必要な基底の数 m 、およびそれぞれのターゲット状態を計算するために必要な計算時間など、通常の密度行列繰り込み群法と比較して計算コストは増大する。

本研究では、この動的密度行列繰り込み群法を用いて、巨大な非線形光学応答と高速な緩和から新たな光スイッチング素子として期待されている Sr_2CuO_3 の 3 次の非線形光学応答の解析を行うことを目標に必要なアルゴリズムの開発も含めてその研究を行った。 Sr_2CuO_3 の光学応答を理解するためには、特に実験的にも観測されているフォノンにアシストされたスピン励起構造、及び電荷移動励起構造の振舞いから、電子 - 格子相互作用を取り扱う必要がある。しかしながら、格子系をあらわに含んだ量子格子模型の取り扱いは、その巨大な内部自由度のため、非常に大きな計算コストが要求される。そこで本研究では、このような電子 - 格子相互作用を含む量子格子模型を適切、かつより小さい計算コストで取り扱いが可能になるよう、これまで我々の開発してきた動的密度行列繰り込み群法アルゴリズムを改良した。

本研究開発における動的密度行列繰り込み群法の改良は、その計算の中で最も計算コストが大きい基底状態、及び対応する励起状態からなる動的密度行列繰り込み群法のターゲット状態の計算に焦点を絞り、その研究開発を行った。このターゲット状態の計算は、ハミルトニアン固有値問題である。したがって、ハミルトニアンの次元が小さくなれば、その計算コストは減少する。そこで、これまで我々の動的密度行列繰り込み群法のアルゴリズムでは同時に繰り込んできた電子系、及び格子系の自由度を 2 段階に分けて別々に繰り込むことにより、ターゲット状態の計算で取り扱われるハミルトニアンの次元を小さくすることで、計算コストを大幅に削減した。特にフォノンサイトを繰り込む際には電子系の相互作用は繰り込まれた演算子で表現される。しかしながら、本研究と並行して開発された多次元強相関系に対応した大規模並列密度行列繰り込み群法のアルゴリズムを応用することで、効率的な大規模並列アルゴリズムを実現した。

本研究では、ここで開発された動的密度行列繰り込み群法のアルゴリズム、およびより大きな系での計算を実行するために京コンピュータを用いてその計算を行った。模型として、電荷ゆらぎとカップルした Holstein 型の電子格子相互作用を含む Hubbard-Holstein 模型を採用し、以前の研究で得られた Sr_2CuO_3 に対応したパラメータを基本に計算を実行した。得られた計算結果から、各種パラメータと 3 次の非線形光学応答の強度の関係、及び 3 次の非線形光学応答にあたる電子 - 格子相互作用の効果が明らかにされた。

第一原理ダウンフォールディング法を用いた鉄系超伝導体の超伝導機構の解析

東大院工 三澤貴宏、今田正俊

強相関電子系に対する非経験的な計算を行うために、我々のグループでは第一原理バンド計算をもとにした低エネルギー有効模型導出 [1,2]とその有効模型の高精度解析[3,4,5]を組み合わせたハイブリッド手法（第一原理ダウンフォールディング法）の開発を行ってきた。今までの我々の研究で、この手法を鉄系超伝導体のいくつかの異なる物質に対して適用することで磁性の多様性を含む正常状態の性質を解明することに成功してきた[4,5].

本発表では、鉄系超伝導体で発現している超伝導の微視的機構を明らかにするために、鉄系超伝導体の典型物質であるLaFeAsOの第一原理的に導出した有効模型の解析を行った[6]。とくに、電子ドーピングとともに超伝導がどのように発現するかを、多変数変分モンテカルロ法を用いて調べた結果について発表する。今回の我々の計算では最大のシステムサイズとして、5軌道で $10 \times 10 = 100$ 格子点の計算（合計500格子点）を行い、超伝導の安定性を定量的に議論することに成功した。この解析の結果、実験と定性的に整合する電子ドーピングの領域で s_+ の対称性をもつ超伝導が発現することを見出した。また、5軌道のなかで最も局在性が強い軌道 (X^2-Y^2) が超伝導に最も寄与していることを明らかにした。これは、軌道選択的モット絶縁体の近接効果が超伝導発現に重要であることを示している。電子間の相互作用を系統的に変えた計算を行い、超伝導は反強磁性の1次相転移に隣接して発現することを明らかにした。さらに、超伝導秩序パラメータの大きさと1次相転移近傍で増大する一様な電荷密度揺らぎの増大が1対1に対応することを明らかにし、一様な電荷揺らぎの増大が超伝導の発現に大きく寄与していることを示した。また、ハバード模型における超伝導でも同様の1対1対応を発見したので、その結果についても報告する[7]。

文献

- [1] M. Imada and T. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 112001.
- [2] K. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 123708.
- [3] D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 114701.
- [4] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 023704.
- [5] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 177007.
- [6] T. Misawa and M. Imada, arXiv:1409.6536.
- [7] T. Misawa and M. Imada, Phys. Rev. B 90, 115137 (2014).

多変数変分モンテカルロ法による正方格子 J_1 - J_2 Heisenberg 模型の解析

東大物性研¹、ゲーテ大学²、東大物工³ 森田悟史¹、金子隆威²、今田正俊³

幾何学的フラストレーションと量子揺らぎが存在しているモット絶縁体では、絶対零度でも長距離秩序が生じない量子スピ液体が実現し得ると考えられている。このような量子スピ液体が存在する系の候補として、正方格子上のスピン $1/2$ J_1 - J_2 Heisenberg 模型が挙げられる。密度行列繰り込み群や変分モンテカルロ法などによる先行研究 [1-3] では、スタaggerド反強磁性相とストライプ反強磁性相の間に、磁気秩序のない領域が存在することが明らかになっている。しかしながら、その領域の性質は未だ結論が着いていない。本研究では、量子数射影の手法を用いた多変数変分モンテカルロ法 [4] を用いてこの模型の変分計算を行い、基底状態相図及び励起構造を求めた [5]。スピン量子数の射影により、基底状態とトリプレット励起状態のエネルギー差、いわゆるトリプレットギャップを直接見積もることが可能となっている。トリプレットギャップ及び相関関数の解析から、磁気秩序が存在しない中間領域はギャップレススピ液体相とギャップが開いている columnar VBC (valenced bond crystal) 相に分かれている結果を得た。また、スピ液体相ではスピン相関関数とダイマー相関関数が冪的に減少する特異な振る舞いが得られたので、これを報告する。

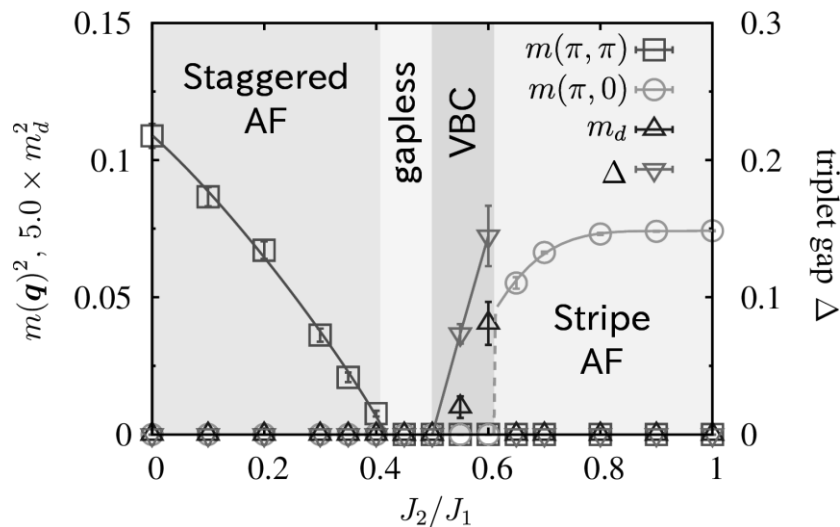


図 1. 多変数変分モンテカルロ法により得られた基底状態相図

文献

- [1] H.-C. Jang, et al.: Phys. Rev. B **86**, 024424 (2012)
- [2] S.-S. Gong, et al.: Phys. Rev. Lett. **113**, 027201 (2014)
- [3] W.-J. Hu, et al.: Phys. Rev. B **88**, 060402 (2013)
- [4] D. Tahara, M, Imada: J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 114701 (2008).
- [5] S. Morita, R. Kaneko, and M. Imada: arXiv:1410.7557

モデル空間量子モンテカルロ法の基底・励起状態のポテンシャル曲線への応用

神戸大学システム情報 大塚勇起、天能精一郎

励起状態のポテンシャル曲面や多核金属錯体のように擬縮重電子状態を持つ系を精密に計算するためには、多参照理論が必要である。配置空間の量子モンテカルロ法では、大きな active space から重要な電子配置を自動的に選択することが可能であるが、射影法に基づくため、擬縮重状態に応用すると精度が急速に落ちることや、励起状態の計算が困難であるという問題点がある。この問題を解決するために、モデル空間量子モンテカルロ法 (MSQMC 法) [1]は提案された。MSQMC 法では、配置空間は、Löwdin の分割法を用いて電子状態を特徴づけるモデル空間 (P-空間) と、それ以外の Q-空間に分けられ、シュレーディンガー方程式は以下のように書くことができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{PP} & \mathbf{H}_{PQ} \\ \mathbf{H}_{PQ} & \mathbf{H}_{QQ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \mathbf{C}_P \\ \mathbf{C}_Q \end{pmatrix} \quad (1)$$

係数のベクトルである \mathbf{C}_P と \mathbf{C}_Q は、トランスファー行列 \mathbf{T}_{QP} によって、 $\mathbf{C}_Q = \mathbf{T}_{QP} \mathbf{C}_P$ のように関係づけられる。MSQMC 法では、(2)式のような \mathbf{T}_{QP} の虚時間発展を、配置空間の量子モンテカルロ法を使用してシミュレーションし、定常状態になったとき、目的のトランスファー行列が得られる。

$$\frac{d\mathbf{T}_{QP}(\tau)}{d\tau} = -(\mathbf{H}_{QQ} - E\mathbf{I}_{QQ})\mathbf{T}_{QP}(\tau) - \mathbf{H}_{QP} \quad (2)$$

Effective Hamiltonian $\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}}$ は、 \mathbf{T}_{QP} を使用して $\mathbf{H}_{PP}^{\text{eff}} = \mathbf{H}_{PP} + \mathbf{H}_{PQ} \mathbf{T}_{QP}$ のように計算することができ、Effective Hamiltonian の対角化によって、完全縮重や擬縮重を伴う任意の励起状態を計算可能である。

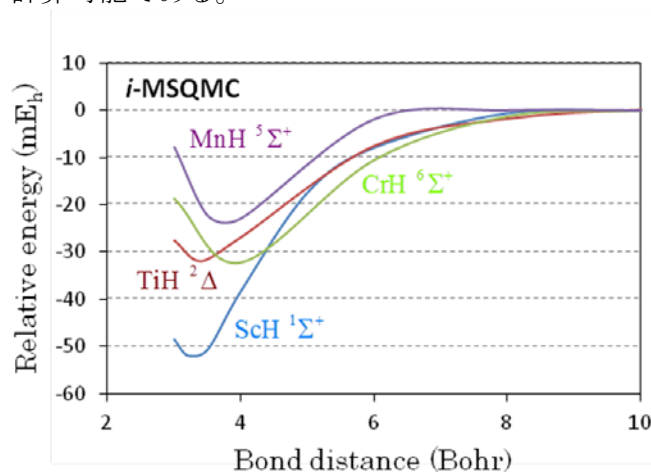


図1 MH⁺⁺ (M=Sc, Ti, Cr, Mn)の基底状態のポテンシャル曲線

図1に、MSQMC法によるMH⁺⁺ (M=Sc, Ti, Cr, Mn)の基底状態のポテンシャル曲線を示す。これらの状態は、実験では観測されておらず、解離極限に興味を持たれている。MSQMC法によってポテンシャル曲線を計算したところ、結合解離エネルギーは、他の高精度理論による結果と良い一致を示した。当日は、励起状態のポテンシャル曲線や、カチオンや中性での結合解離エネルギーの実験値との比較、他の分子の結果についても発表する予定である。

[1] S. Ten-no, J. Chem. Phys., 138, 164126, (2013).

On the structure and dynamics of crystalline molecular gyroscopes: a semiclassical molecular dynamics simulation

¹Tohoku University, ²DLSU-Manila, ³Tokyo Metropolitan University, ⁴Nagoya University

Wilfredo Credo Chung,^{1,2} Tomoya Michimata,¹ Tomohito Kobayashi,¹ Kazuto Ikeda,¹

Anant Babu Marahatta,¹ Manabu Kanno,¹ Wataru Setaka,³ Stephan Irle,⁴ and Hirohiko Kono¹

The structure, synthesis and function of molecular rotors have attracted much attention in recent years. The initiation and control of molecular rotation through pulsed lasers, thermal, and electrical means is currently being pursued.

Setaka et al.¹ synthesized a molecular gyroscope whose F-substituted *p*-phenylene rotor is protected by three polysiloxaalkane macrocages (Figure 1). We aim to investigate the rotational dynamics of Setaka's molecular gyroscope with a fluorinated rotor. We used the Density Functional based Tight Binding (DFTB) approximation to determine the structure and dynamics of the fluorinated molecular gyroscope using the DFTB+² suite of programs.

A single molecular gyroscope having a fluorine-substituted *p*-phenylene rotor enclosed by three polysiloxaalkane macrocages is extracted from the crystal structure. The geometry of the molecule is optimized under the SCC-DFTB approximation. Using the optimized geometry as the starting geometry, a 10-ps MD simulation at 0 K initial temperature was performed under the influence of a simulated 5.0 GV/m continuous-wave (CW) laser having a THz frequency of 29.6 cm⁻¹. The polarization direction of the field is perpendicular to the plane of the *p*-phenylene ring.

Shown in Figure 2 is the temporal profile of the dihedral angle described in Figure 1. In the case of the restricted rotor, the rotor appears to be trapped in the same structure with small oscillation amplitude in response to the THz electric field. The fully-free rotor overcomes the rotational barrier between structures A and B after around 4 ps and gets trapped around structure B with the dihedral angle reaching as far as 210°, about a 130-degree flip from the optimized structure. The flipping is completed within picoseconds under the influence of the THz field. The restricted rotor failed to rotate even when the dynamics is initiated by an electric field.

We have studied the rotational dynamics of a novel molecular gyroscope. Initiation of the dynamics by thermal means leads to a slow flipping motion in the nanosecond time scale. The above simulation also reveals the possibility of optically controlling the intramolecular rotation of the rotor for a much faster dynamics. We have shown that the DFTB approximation is suitable enough for a semiquantitatively accurate simulation of the phenomenon.

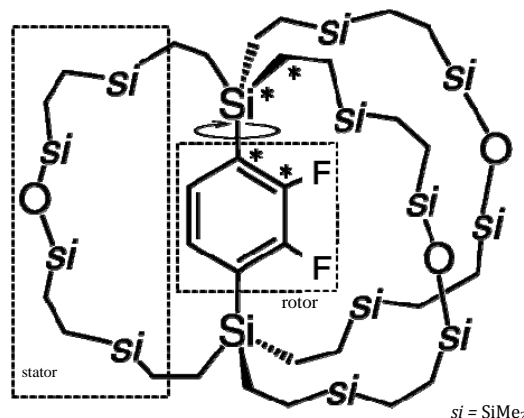


Figure 1. A single molecule of Setaka's molecular gyroscope.

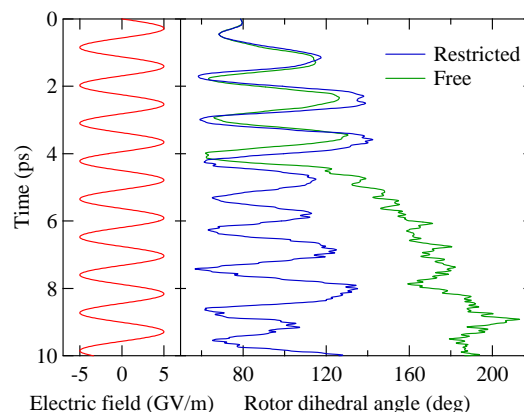


Figure 2. Temporal profile of the rotor dihedral angle under laser-induced conditions at 0 K.

[1] W. Setaka, S. Ohmizu, and M. Kira, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 468-469.

[2] B. Aradi, et al. *J. Phys. Chem. A*, 111(26):5678, **2007**; M. Elstner, et al. *Phys. Rev. B*, 58:7260, **1998**.

MPS における特異値分解へのランダムネスの効果

東大物性研 五十嵐 亮

現在、行列積状態(MPS)アルゴリズムは、テンソルネットワークの計算法の一つとして、特に 1 次元量子系の解析に関して標準的な手法となっている[1]。これは、MPS アルゴリズム、あるいはテンソルネットワーク法一般には量子モンテカルロ法で課題となっている負符号問題が存在せず、格子にフラストレーションがある系や、フェルミオン系であっても計算が可能であるからである。また、MPS 法を用いて基底状態のエネルギーおよび量子状態だけでなく、系の時間発展の計算に関しても手法が確立していることから、例えばスピン系の非弾性中性子散乱実験との比較などにおいても、大きな成果をあげている。

MPS アルゴリズムにおいて、計算の主要部分の一つに、特異値分解(SVD)を用いた次元圧縮がある。近年、応用数学の分野では、行列の低ランク近似を計算する際にランダムネスを利用することで、精度、計算の安定性、速度を向上させることができ、数多くの応用例がある[2]。今回、MPS アルゴリズムにおいて、乱択 SVD の効果を検証した結果を報告する。

参考文献

[1] U. Schollwöck, Ann. Phys. 326 (2011), 96-192.

[2] N. Halko, P. G. Martinsson, and J. A. Tropp, SIAM Rev. 53(2) (2011), 217-288.

Negatively curved cubic carbon crystals with octahedral symmetry

東北大 NiChe¹ Yunye Liang¹, Yoshiyuki Kawazoe¹

After several proposals of new 2-dimensional carbon nano structures, interest in their actual synthesis has begun to increase. One needs a clear orientation or criteria to describe those carbon structures in an appropriate way. Recently, we have proposed a systematic method for discovering new stable structures of carbon crystals with sp^2 -bonding using advanced mathematical methods. There are two key ideas: geometric descriptions based on curvatures, symmetries, etc. and the standard realization of crystal lattices via harmonic theory to identify stable coordinates. We apply this new method to study negatively curved carbon crystals with octahedral symmetry after Mackay–Terrones, and identify several new structures. The stability and electronic states of the proposed structures are investigated using first principles calculations.

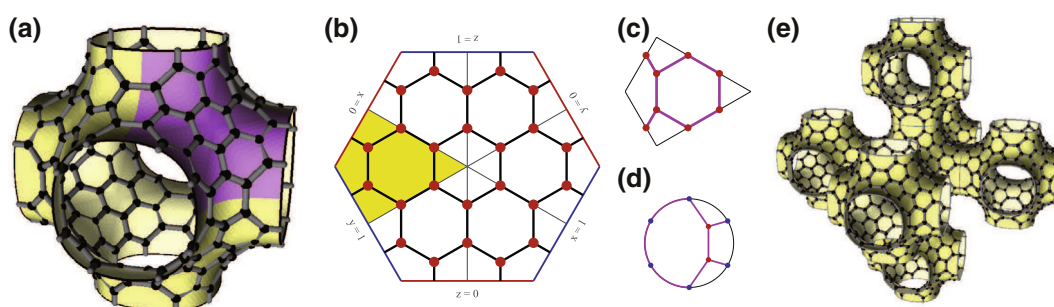


Figure. Mackay crystal and its reduction to a disk region. (a) Schwarz P-surface (b) The fundamental domain for octahedral symmetry of the crystal. (c) The fundamental domain (kite-like region) for dihedral group D_3 of the hexagonal region. (d) The kite-like region can topologically deform into the disk region.

Reference

- [1] M. Tagami, Y. Liang, H. Naito, Y. Kawazoe, M. Kotani, *Carbon*. **2014**, 76, 266.

カーネル法を用いた臨界現象の有限サイズスケーリング法とその応用

京都大学大学院情報学研究科 原田健自

相境界近傍で見られる臨界現象は様々な分野を結びつける普遍的な現象である。例えば、臨界点ではスケール不変であり、臨界点近傍ではスケーリング則が成立している。スケーリング則中のスケーリング指数は異なる系でも共有されていることが多く、臨界現象の分類に役立ち、それらをユニバーサリティクラスと呼ぶ。ユニバーサリティクラスの同定を計算結果や実験のデータから行う事をスケーリング解析と呼び、多くの臨界現象の研究で行われて来た。従来のデータ解析方法はスケーリング関数の多項式近似と最小二乗法を用いる。しかし、スケーリング関数を多項式近似するためには注意が必要な場合が多く使いづらかった。

本講演では、ベイズ推定を用いたスケーリング解析の新手法[1][2]とそれを実装した C++ パッケージ[3][4]を紹介する。カーネル法はガウス過程を用いたベイズ推定法の一つであり、そのスケーリング解析への応用[1]と最近提案したスケーリング補正の対処方法[2]を紹介する。幾つかのサンプル例を用いたテストにより、従来法のようなスケーリング関数に関する制約がない新手法のユニバーサリティクラス同定能力は高いことがわかっている。更に、新手法を実装した C++ パッケージ[3][4]を用いる事で、スケーリング解析に対する技術的な知識がなくても、簡単に実データに対するスケーリング解析が行う方法も紹介する。

文献

[1] Kenji Harada, Physical Review E **84**, 056704 (2011).

[2] Kenji Harada, arXiv:1410.3622 (2014).

[3] <http://kenjiharada.github.io/BSA/>

[4] Bayesian Scaling Analysis on MateriApps: <http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps/bsa/bsa>

RSPACE を用いた電子構造・輸送特性シミュレーション

筑波大計算科学研究センター、JST さきがけ 小野倫也

我々のグループでは、独自に密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード RSPACE[1]を開発している。このコードは、実空間差分法に基づいた数値計算アルゴリズムを採用しており、超並列計算機での優れたパフォーマンスに加え、従来の平面波を用いた計算方法では取り扱えなかった伝導特性計算も可能であるという特徴を持つ。本プロジェクトでは、開発した RSPACE を駆使し、次世代の電子デバイスが抱える界面でのキャリア移動に関する問題解決に取り組み、デバイスの具現化に貢献することを目的としている。

SiC デバイスは、パワーデバイスのなかでも、熱酸化により SiO₂ という安定な絶縁膜が作成可能であること、従来の Si デバイス作成技術を応用できることという利点をもつ。しかし、SiO₂/SiC 界面の界面欠陥が原因と考えられるキャリア移動度の低下やゲート電圧の閾値不安定性が、量産化へ向け解決すべき課題となっている。

本研究では、SiC 基板の酸化過程のシミュレーションを行い、SiO₂ 膜形成時に余剰となった SiC 基板の C 原子放出のメカニズムを調べた。その結果、①基板上に SiO₂ 膜が存在する SiO₂/SiC 界面では CO 分子として放出されるが、上部が真空である SiC 表面では CO₂ 分子として放出されること、②界面では、表面に現れるような多配位の C 原子は存在しないことが分かった。この違いは、SiC 基板上の SiO₂ 膜が界面での格子歪を抑えることによって起こる。実験に作成された界面でも、熱酸化膜/SiC 界面と堆積膜/SiC 界面では、異なった電気特性を示すことが分かっている[2]。このような熱酸化時における C 原子の振る舞いが、界面創成プロセスによる界面の電気特性の違いを引き起こす可能性がある。

文献

- [1] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, First-Principles Calculations in Real-Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures (Imperial College, London, 2005).
- [2] C. Kim, J.H. Moon, J.H. Yim, D.H. Lee, J.H. Lee, H.H. Lee, and H.J. Kim, Appl. Phys. Lett. **100**, 082112 (2012).

Effect of SiC stacking on the electronic properties of the SiC/SiO₂ interface

Center for Computational Sciences, University of Tsukuba¹, [Christopher Kirkham](#)¹, Tomoya Ono¹

Silicon Carbide is a wide band-gap semiconductor material that can be used for high temperature and power electronic devices, such as field effect transistors. These are conditions under which the traditionally used Silicon fails.

Like Si, the native oxide of SiC is SiO₂, but its use in practical devices has been hampered by the low channel mobility of the SiC/SiO₂ interface. This has been attributed to defects in the interfacial region, several types of which have been identified in previous studies [1][2].

In this work we performed electronic structure calculations using the RSPACE [3] code to investigate the effect of SiC stacking on the electronic properties of the SiC/SiO₂ interface, both in the presence and absence of defects. Measures such as the energies and Local Density of States (LDOS) of these structures were used as a means of comparison.

The interface was modelled using 4H-SiC and β -tridymite SiO₂, allowing for 4 possible variations of the clean interface, based on the SiC stacking and the relative positions of the SiC and SiO₂. Of these, the SiC stacking has the more significant effect.

Defects, such as excess C or O atoms, were then introduced into the interfacial region. Expanding on previous studies, several positions were investigated for each defect, in addition to the different SiC stackings.

We have found that the effect of defects on the interface LDOS varies with SiC stacking. In addition, some changes occur regardless of defect type. By comparison, defect position usually has relatively little effect.

[1] P. Deak *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6242–6253 (2007)

[2] A. Gavrikov *et al.*, *J. Appl. Phys.* **104**, 093508 (2008)

[3] Hirose K, Ono T, Fujimoto Y, Tsukamoto S: *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism*. London: Imperial College Press; 2005.

伝導計算で現れる一般化固有値問題に対する Sakurai-Sugiura 法の適用

阪大院工¹、筑波大² 岩瀬滋¹、小野倫也²

半無限電極に挟まれたナノ構造体の電気伝導特性を解析する方法として、非平衡 Green 関数 (NEGF)法が現在広く用いられている。NEGF 法は、半無限電極の影響を自己エネルギーとして散乱領域のハミルトニアンに取り込む。実空間差分法に基づく NEGF 法では、電極の一般化 Bloch 状態を用いることで自己エネルギーを効率的に計算する方法が提案されている[1]。一般化 Bloch 状態は周期系バルクに一般化 Bloch 条件を課すことで得られる一般化固有値問題を解くことで得られる。

$$\Pi_1 \Phi = \lambda \Pi_2 \Phi \quad (1)$$

ここで、 Φ は一般化 Bloch 状態、 Π_1, Π_2 は非エルミートな密行列、 λ は複素数である。これまで、(1)式に対して QZ 法が適用されてきたが、並列性が低い QZ 法では大規模な系を取り扱う場合に計算コストが大きくなり過ぎるという問題があった。そこで今回我々は、 $|\lambda| \ll 1, |\lambda| \gg 1$ にそれぞれ対応する急激に減衰または増大するエバネッセント波が電気伝導に寄与しないことに着目して、特定の領域内の固有値、固有関数のみを求める方法である Sakurai-Sugiura(SS)法[2,3]を(1)式に適用することで高速化を試みた。(1)式における固有値分布は複素平面上の単位円に関して対称となるため、単位円の外側では疎に、内側では密に分布する。SS 法は固有値間の距離が近い場合や積分経路と固有値の距離が近い場合誤差が大きくなることが指摘されていたが[3]、単位円の内側と外側の固有値の関係を使うことで、この問題を回避した。

数値実験として、CNT(10,10)の(1)式に対して SS 法と QZ 法で計算を行い両者の結果を比較した。 Π_1, Π_2 の行列サイズは 9216×9216 、SS 法のパラメータとして積分点数を 32 点、ブロック化の数を 2014 点、 $10^{-4} < |\lambda| < 10^4$ とした。計算は全て Intel Xeon E5-2690 (2.90GHz)を用いて倍精度演算で行った。固有値分布の比較を図 1 に示す。SS 法では領域内の固有値のみが計算されていることが分かる。計算時間は SS 法では 10818 秒、QZ 法では 37606 秒となり 3 倍程度の高速化を達成できた。今後は SS 法に MPI 並列を導入することでさらなる高速化を図る予定である。

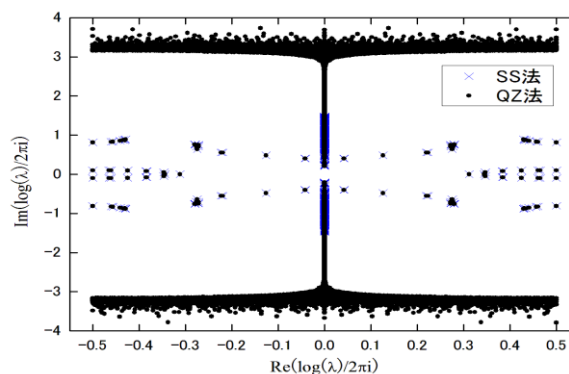


図 1: SS 法と QZ 法による固有値分布の比較

[1] T. Ono et al., Phys. Rev. B **86**, 195406 (2012)

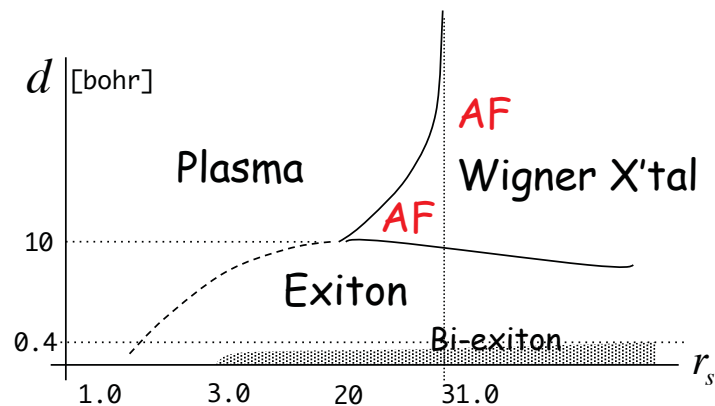
[2] T. Sakurai and H. Sugiura, J. Comput. Appl. Math. **159**, 112 (2003)

[3] 宮田孝史 他, 日本応用数理学会論文誌 **19**, (2009)

Excitons and Biexcitons in symmetric electron-hole bilayers

北陸先端大 前園涼

電子相関の取扱いに信頼性の高い多成分量子拡散モンテカルロ法を用いて、半導体二層膜における電子正孔系の励起子モット転移の様相を大域的に研究している[1]。電子密度が中濃度の領域 ($r_s \sim 5-8$) において二層膜の層間距離を小さくしていくと、電子正孔プラズマが励起子気体に転移するが、更に層間距離を絞ると励起子分子気体相に転移する状況が、密度行列算定、および、対分布関数の算定により記述されつつある。



図；本研究で得られる電子正孔二層膜の相図。横軸は電子間の平均距離（濃度変化に相当）、縦軸は層間距離で、いずれも Bohr 単位である。

$r_s=5.0$ 程度の距離では、 d を小さくしていくと、プラズマ相
→エキシトン相→バイエキシトン相と変化する。

本研究では、プラズマ状態と、電子と正孔のペアリング状態を統一的に記述出来る初期試行推定関数を用いた。着目した粒子位置まわりに構成される、他粒子の分布サンプリングから、二体相関関数や対分布関数を高い精度で算定する事が可能である。これを元に量子凝縮の出現や、空間的秩序の様相を同定する事が出来る。エキシトン相、バイエキシトン相を夫々特徴付ける秩序パラメタや対分布関数の解析から、図のような相図トポロジーを得つつある。

文献

[1] R. Maezono, Pablo Lopez Rios, T. Ogawa, and R.J. Needs, Phys. Rev. Lett. 110, 216407:1-5 (2013).

Casida ansatz に基づいた励起状態間の行列要素の計算手法： 平面波・擬ポテンシャル枠組みでの精度評価

東理大理¹、東大物性研² 胡春平¹、杉野修²、渡辺一之¹

多体波動関数で定義した一体演算子の行列要素は、様々な性質の計算に必要となる重要な物理量である。その例として、振動子強度、非断熱結合係数(NAC)、励起状態での原子に働く力(ENF)、スピン軌道相互作用(SOC)、および磁気円二色性の Faraday term の計算などが挙げられる。これらの行列要素を効率的に計算するために、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) に基づいた手法の開発が進んでいる。我々はこれまで、TDDFT を用いた基底状態と励起状態間の NAC の厳密な定式化および高精度な計算手法を開発してきた[1]。しかし、励起状態間の NAC については、この計算手法が直接に適用できない。このような励起状態間の行列要素の計算問題は、上記のほかの例でも見られる。

一方、基底状態と励起状態間の行列要素の定式化から、励起状態の多体波動関数を Casida ansatz で仮定する方法がある。この Casida ansatz を用いれば、単なる演算子の置き換えで、様々な励起状態間の行列要素の計算が可能になる。NAC、ENF、SOC へ適用した結果、「良好」であるという報告[2, 3]がある一方、著しく精度が落ちるとする報告[3]もある。しかし、これら先行研究での計算には Casida ansatz 以外の問題、特に平面波・擬ポテンシャル枠組みでの精度問題があり、その正当性に対する評価は出来ていない。本研究は、これらの手法を再考し、Casida ansatz の正当性および計算精度を検証することを目的とする。

実装は第一原理計算プログラム ABINIT に行った。一体演算子の違いによる Casida ansatz の適応問題に着目し、また擬ポテンシャルの精度問題を回避できる方法を考案し、NAC と ENF への実証を行っている。発表ではその詳細について議論する。また、ごく最近発表した全電子・原子基底での NAC 計算の文献結果[4]との比較も議論する。

文献

- [1] C. Hu, T. Tsukagoshi, O. Sugino, and K. Watanabe, Phys. Rev. B **87**, 035421 (2013);
C. Hu, O. Sugino, and K. Watanabe, J. Chem. Phys. **140**, 054106 (2014).
- [2] I. Tavernelli et al., J. Chem. Phys. **133**, 194104 (2010); F. F. de Carvalho et al., J. Chem. Phys. **140**, 144103 (2014).
- [3] J. Haruyama, T. Suzuki, C. Hu, and K. Watanabe, Phys. Rev. A **85**, 012516 (2012).
- [4] Q. Ou, S. Fatehi, E. Alguire, Y. Shao, and J. E. Subotnik, J. Chem. Phys. **141**, 024114 (2014); Q. Ou, E. Alguire, and J. E. Subotnik, J. Phys. Chem. B, 2014 (DOI: 10.1021/jp5057682).

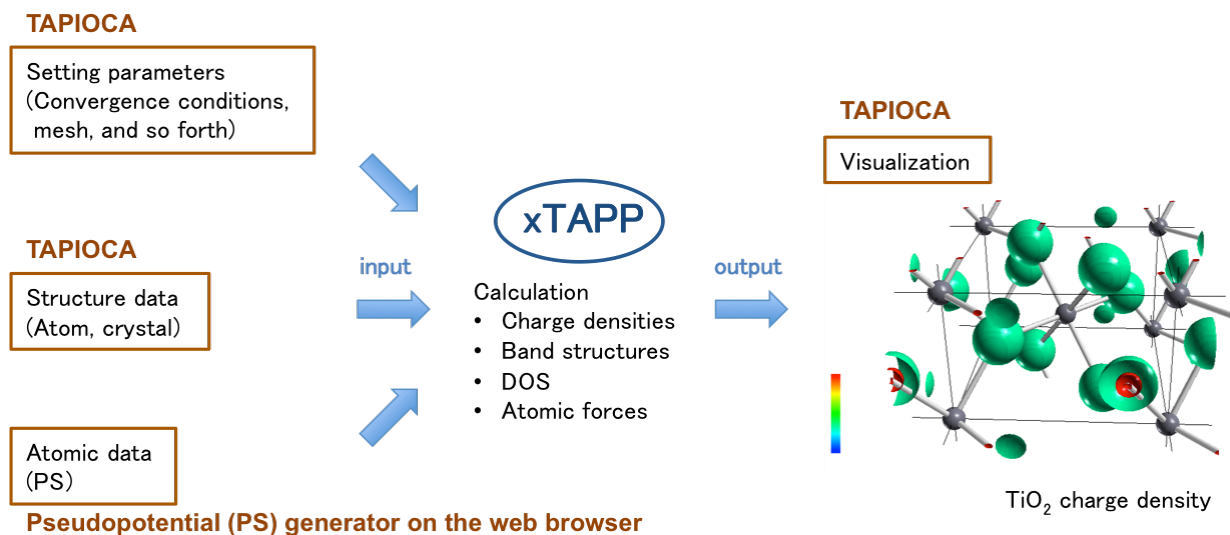
xTAPP のユーザビリティの向上

東大物性研¹、東大院情報理工²、東大院理³ 吉澤香奈子¹、吉本芳英²、常行真司^{1,3}

xTAPP[1]は、密度汎関数法 (DFT) に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理計算コードである。我々は xTAPP のユーザビリティの強化を積極的に行っている。xTAPP の補助ツールである可視化グラフィカルユーザーインターフェース (GUI) ソフトウェア TAPIOCA[2]の開発を進め、新たにウェブブラウザ上で xTAPP の擬ポテンシャルを生成するツール (PS generator on the web browser) も作成した。すでに水素からビスマスまで 83 原子の xTAPP 用の擬ポテンシャルを公開しており、既製の擬ポテンシャルを使うことも出来るが、計算の目的に合わせてユーザーが簡単に擬ポテンシャルを生成することも可能になった。下図が xTAPP のフローチャートであるが、補助ツールの充実により、入力ファイルの作成や出力の可視化が簡単に行える。

また、他の DFT コードとの連携を進めるために、前年度から行っている DFT コードの入力形式変換ツールの開発においては、xTAPP と同じ平面波基底の VASP[3]だけでなく、実空間 DFT の RSDFT[4]と局在基底の OpenMX[5]への変換も実装中である。

さらに、我々は、講習会やチュートリアル動画[6,7]を公開し、xTAPP の普及にも努めている。



Pseudopotential (PS) generator on the web browser

図 : xTAPP フローチャート

[1] 吉本芳英、TAPP コンソーシアム tapp@cms.phys.s.u-tokyo.ac.jp; <http://xtapp.cp.is.s.u-tokyo.ac.jp/>.

[2] <http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps/tapioca>.

[3] <http://www.vasp.at/>.

[4] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, B. Boku, K. Shiraiishi, S. Okada, and K. Yabana, J. Comput. Phys. **229**, 2339 (2010).

[5] T. Ozaki, H. Kino, J. Yu, M.J. Han, N. Kobayashi, M. Ohfuti, F. Ishii, T. Ohwaki, H. Weng, Computer code OpenMX. <http://www.openmx-square.org/>.

[6] <https://www.youtube.com/watch?v=BykCjjm-tS8>.

[7] <https://www.youtube.com/watch?v=FlhmarjhHms>.

GCEED プログラムの計算精度及び計算効率の考察

分子研¹ 野田真史¹、石村和也¹、信定克幸¹

光・電子機能を持った量子デバイスの例として、プラズモン導波路、化学・バイオセンサー、光触媒や太陽電池などが挙げられる。これらの機能の理解には、数～数十 nm 程度のナノ構造体における光照射後の電子ダイナミクスの解明が重要であるが、そのためには大規模並列計算が可能な差分法を用いた実時間・実空間第一原理電子ダイナミクス法による解析が有効である。しかし過去の差分法に基づく計算において、時間発展のテーラー展開の次数や時間幅などの最適な値を詳細に調べた研究例は殆ど存在しない。今回はそれらの最適値に関する研究を行った。

数値計算はこれまで我々が開発してきた GCEED(Grid-based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics)プログラム[1-3]を用いた。これは、実時間・実空間密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法である。差分法によって一電子 Kohn-Sham 方程式を解き、時間発展は簡便なテーラー展開を用いており、固有値対角化や高速フーリエ変換を必要とせず、大規模並列化に適している。テーラー展開の次数については、電子数の最低次が負符号となる 3 次、4 次、8 次について調べた。また、対象とする系は fcc-C₆₀ 1 ユニットセル、Au_n クラスタ ($n=146, 308, 560$)、Si₅₃₀H₂₅₆ クラスタとした。

テーラー展開を用いた時間発展法はユニタリー性を満たさないため、時間幅 Δt がある上限値を超えると電子数や全エネルギーが発散する。Bertsch らは、4 次のテーラー展開における Δt とハミルトニアン²の絶対値の積の上限値が $\sqrt{8}$ になることを示した[4]。同様にして、3 次と 8 次の上限値は $\sqrt{3}$ と 3.395 となる。これらの値の比は我々の計算で得られた Δt の上限値の比と一致していることが分かった。また、 Δt の上限値は系によらず一定であることが分かった。

次に、計算精度と計算コストについて調べた。3 次の場合には最大となる誤差が 3 電子、3.0mHartree/atom であり、精度が十分でないことが分かった。一方、4 次の場合には最大となる誤差が 0.004 電子、0.05mHartree/atom であり、精度が十分保障されることが分かった。また、「京」616 ノードにおける Au₃₀₈ の吸収スペクトル計算の実行時間は、3 次、4 次、8 次でそれぞれ 19630、15264、24636 秒であり、4 次が最も早かった。計算コストはテーラー展開の次数と時間ステップ数の積で見積もることができ、この見積もりと実行時間は一致している。

具体的な計算応用例としては、双極子放射場源が存在するときの一酸化炭素分子の解離の問題に取り組んでおり、双極子放射場源の位置や強さによって解離の様子が異なるという結果が得られている。詳細は当日発表する。

文献

- [1] M. Noda *et. al.*: J. Comput. Phys. **265**, 145 (2014).
- [2] K. Iida *et. al.*: J. Phys. Chem. A in press.
- [3] M. Noda *et. al.*: submitted to JPS conference proceedings.
- [4] G. F. Bertsch and K. Yabana: Introduction to Computational Methods in Many Body Physics, eds. M. Bonitz and D. Semkat (Rinton, Paramus, NJ, 2006), Chap. 3.

最局在ワニエ軌道を用いた有機強誘電体の分極発現機構の解明

産総研ナノシステム 石橋章司、寺倉清之

有機強誘電体の一つである TTF-CA (TTF: tetrathiafulvalene, CA: *p*-chloranil) について、理論計算で大きな自発分極を持つことが予測されていたが[1,2]、リーク電流などの問題のため、実験的な確認は困難であった。しかし、近年、小林らにより、計算の予測値 ($8\sim 10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) に迫る大きな自発分極 $6.3\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が確認されたのに加えて、点電荷モデルによる予想と比較して、分極ベクトルの向きが逆であること、および、その大きさが 20 倍以上大きいこと、が見出された[3]。この特異な自発分極の発現機構を解明するため、最局在ワニエ軌道を用いて電子構造の解析を行なった。

TTF-CA は、2 種類の分子が *a* 軸方向に交互積層する結晶構造を持ち、単位胞にはそれぞれ 2 分子ずつ計 4 分子が存在する[4]。TTF-HOMO と CA-LUMO の間で部分的な電荷移動が生じており、バンドギャップの上下にこれらの軌道に由来するバンドが 2 本ずつ形成されている[1]。90K での常誘電相 (パラメータ λ を用いて $\lambda=0$ と表現する) と 40K での強誘電相 ($\lambda=1$ とする) の実験構造、および、それらの格子定数と原子座標を線形補間した仮想構造 ($\lambda=0.1, 0.2, \dots, 0.9$) について、第一原理電子状態計算コード **QMAS** (<http://qmas.jp>) を用いて、各種計算を行なった。*a* 軸に沿った分極ベクトルに対応する分子の有効電荷テンソル成分が、実験結果[3]と同様の大きさと符合を有することに加え、顕著な λ 依存性を示すことも確認した[5]。さらに、この特徴的な挙動には、ギャップ直下の 2 バンドの寄与が大きいことも明らかとなった。これら 2 バンドについて、最局在ワニエ軌道を構築すると、TTF-HOMO と CA-LUMO の線形結合で近似できるような軌道が得られるが、 λ による軌道形状の変化、言い換えると TTF の両側の CA についての係数の変化が、有効電荷の挙動および自発分極の発現と符合していることが確認された[5]。その詳細について、ペロフスカイト構造を持つ遷移金属酸化物強誘電体についての解析結果と比較しながら、報告する。

文献

[1] S. Ishibashi and K. Terakura; *Physica B*, **405**, S338 (2010).

[2] G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. van den Brink, and S. Picozzi; *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 266401 (2009).

[3] K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, and Y. Tokura; *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 237601 (2012).

[4] M. Le Cointe, M.H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K.H. Kraft, N. Karl; *Phys. Rev. B*, **51**, 3374 (1995).

[5] S. Ishibashi and K. Terakura; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83**, 073702 (2014).

シリカガラス中の水分子による結合破壊反応の ハイブリッド量子古典シミュレーション

東大物性研¹、名工大院² 河野貴久^{1,2}、尾形修司²

(特別支援課題 課題代表 尾形)「ナノ構造の電子状態から機械的性質までのマルチスケールシミュレーション」

ハイブリッド量子古典シミュレーションを用いて、シリカガラス中に侵入した水分子群による欠陥形成過程を調べた。シリカガラスは、水により脆くなることが知られているが、詳細な反応過程はわかっていない。我々は、ハイブリッド量子古典シミュレーションを用いて、ガラス中の水分子による Si-O 結合破壊反応を調べた。水分子とその周辺領域は量子領域とし実空間グリッド DFT 計算、その他の領域は古典領域とし経験ポテンシャルを用いた。シミュレーション結果は、ガラス中に二つの水分子を含んだ系を圧縮した場合において、Si-O 結合と水分子による反応が起こり、Si-O 結合の破壊反応が起こることを発見した。この反応は、圧縮により二つの水分子が空隙内で近づき、水分子間でプロトン移動が起こり、結合破壊に至る過程であった ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow -\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}- + \text{H}_2\text{O}$)。

分子動力学シミュレーションなどの粒子系データの可視化を行うソフトウェア MAV を開発し公開した。計算機を用いた材料シミュレーションが広く利用されるにつれて、複雑化・大規模化する結果データを効率よく解析する上で、直感的な理解をサポートするデータ可視化ソフトウェアがシミュレーション分野に必要となってくる。現在、可視化ソフトウェアは様々なものがあるが、今回我々が開発・公開した MAV は、我々が開発しているハイブリッド量子古典シミュレーションの可視化を簡単に行うことを目的としている。MAV の表示画面を図 2 に示す。MAV は、MateriApps[1]に登録されている。

本発表では、シリカガラス中の水分子反応のシミュレーション結果について報告する。また、作成したソフトウェアの紹介をする。

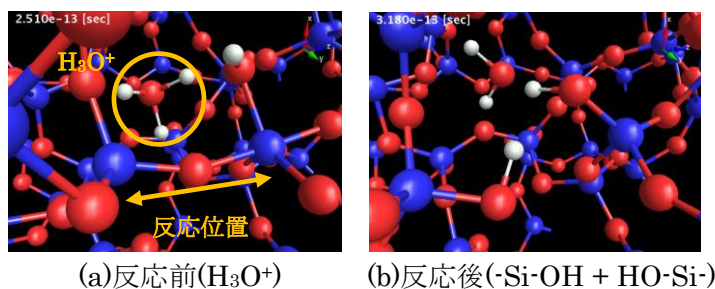


図 1. 結合破壊反応。

粒子は、Si: 青, O: 赤, H: 白を表す。

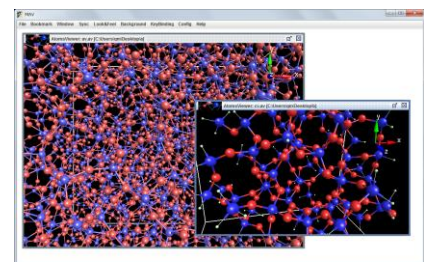


図 2. MAV の表示画面。

[1] <http://ma.cms-initiative.jp/ja>

二層シリセンの積層構造と電子物性

東大物工¹ 酒井佑規¹、押山淳¹

グラフェンの実験的合成の報告以来、単原子層の二次元物質は非常に注目されている[1]。また、単層物質そのものも興味の対象であるが、二層グラフェンにおける、グラフェン間の層間相互作用もまた非常に興味深い物理現象を引き起こすことが知られている[2-3]。シリコンの単原子層であるシリセンもグラフェン同様に興味深い物質であるが、これまでに Ag(111)、ZrB₂(0001)、そして Ir(111)表面上での合成が報告されている[4-7]。この比較的新しい単層物質であるシリセンにおいても、層間相互作用は重要な研究対象といえる。

本研究は、密度汎関数理論に基づく手法を用いて二層シリセンの安定構造、および電子的特性について系統的な解析を行ったものである。まず、初期原子配置と面内の格子定数を様々に変化させながら全エネルギーの変化を調べたところ、格子定数に対して全エネルギーを極小にする複数の積層構造を得た。そのうちのいくつかの構造に関してはフォノン分散に虚数の振動数モードがあらわれない安定な構造であることがわかった。いずれの安定構造においても層間距離は 2.5 Å よりも短かったことから、二層のシリセンは、グラフェン間の長距離相互作用とは異なり、共有結合的な層間相互作用によって結合していると考えられる。安定な積層構造としては 1×1 のユニットセル（セルあたり 4 原子）で表現されるものと、2×2 のスーパーセルで表現されるものが得られた。2×2 の構造は 1×1 のものよりも全エネルギーが低い傾向にあり、これらの低エネルギー構造では局所的にダイヤモンド構造のシリコンに近い原子配置が実現されており、これによって他の構造と比べて安定となっている。さらに、上に述べた熱力学的に安定な構造は積層構造に応じて半金属または半導体となることが明らかになった。

文献

- [1] K. S. Novoselov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] T. Ohta et al., *Science* **313**, 951 (2006).
- [3] A. Lucian et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 126802 (2011).
- [4] P. Vogt et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [5] P. Vogt et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021602 (2014).
- [6] A. Fleurence et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [7] L. Meng et al., *Nano Lett.* **13**, 685 (2013).

Recursive approach for the NEGF method combined with the RSDFT code

School of Eng., UTokyo¹, College of Sci. and Technol., Nihon U.²

Moshiour Rahaman¹, Hideomi Totsuka², Satoshi Watanabe¹ and Jun-Ichi Iwata¹

The RSDFT code, which is based on real-space density functional theory, is efficient for large scale electronic structure calculations on massively parallel supercomputers, and is expected to be powerful in examining nanoscale electronic devices. However, the function to evaluate electronic transport properties, which is essentially important in device operations, has not been implemented in this code yet. Therefore, we have been developing a code combining the nonequilibrium Green's function (NEGF) method with the RSDFT.

In real space representation of the electron transport in the NEGF formalism, the Hamiltonian matrix is highly sparse, with the only off-diagonal elements given by the high-order finite-difference expansion of Laplacian operator and the non-local part of the pseudopotentials. It is, however, in practice, a formidable task to find the inverse of the sparse matrix for solving the electron transport equation in the NEGF formalism. Therefore, the numerical computation is very expensive in the meaning of consuming huge computer resources.

The Recursion technique is an alternative method for obtaining the spectral properties of any Hamiltonian operator that, when defined on a finite basis, is relatively sparse. In order to solve an arbitrary eigenvalue problem, expanding the Green's function which determines the desired spectral density into a continued fraction is equivalent to the tridiagonalization of the associated model Hamiltonian in particular orthogonal basis.

We will employ the recursion technique to avoid the direct inversion of the sparse matrix in real space calculations. The recursion technique, which is applicable to an arbitrary Hamiltonian matrix, turns out to be a fast procedure for the determination of spectral density and exhibits some advantageous features leading to a reduction of computational effort, compared with other methods. In our presentation, preliminary results obtained from the NEGF-RSDFT by using the direct inversion technique will also be presented.

Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics と Markov State Model を用いた タンパク質構造変化の自由エネルギー計算

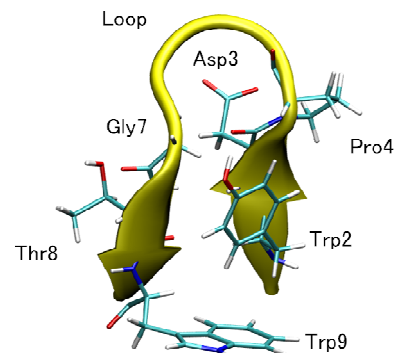
東大院総合文化¹、理研²、JST・CREST³、東大分生研⁴ 西原泰孝¹、原田隆平^{2,3}、北尾彰朗⁴

タンパク質の構造と機能の関係を理解するうえで、構造変化に対する自由エネルギーを曲面として表す自由エネルギー地形とその解析は重要である。しかし、分子動力学シミュレーションを用いて自由エネルギー地形を計算する場合、長時間の計算を必要とすることが多い。それは、自由エネルギー地形上に多数存在する局所安定構造にタンパク質が留まってしまいうためである。そこで我々は、Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics (PaCS-MD) [1]と Markov State Model (MSM) [2,3]を組み合わせ、自由エネルギー地形をより短時間でより効率良く計算する方法を提案する。

PaCS-MD は、構造既知の 2 つの状態間の遷移をバイアスなしで引き起こすことができる。具体的には、短いシミュレーションをカスケード的に多数行うことで大量の構造を発生させ、発生した構造の中から出現確率の低い構造を選択することによって目的の構造へ効率良く遷移させる。PaCS-MD では、タンパク質の構造空間を広くサンプリングできるだけでなく、構造遷移の情報も同時に得ることができる。そして、MSM は、対象としている系がマルコフ的であるとき、長いシミュレーションから状態間の遷移行列を推定し、平衡状態の確率分布を計算する方法である。タンパク質のフォールディング過程等の研究で広く使われており、既に確立した手法である。これら PaCS-MD と MSM とを組み合わせることで、多数の局所的な状態間遷移情報から、大域的な遷移行列と平衡状態の確率分布を得ることができる。PaCS-MD と MSM を組み合わせた本手法を小タンパク質である chignolin のフォールディング過程や T4-Lysozyme の開閉構造変化に適用し、得られた自由エネルギー地形について議論する。

文献

- [1] R. Harada and A. Kitao; *J. Chem. Phys.*, **139**, 035103 (2013).
- [2] J. Prinz, et al.; *J. Chem. Phys.*, **134**, 174105 (2011).
- [3] J. Chodera, et al.; *J. Chem. Phys.*, **126**, 155101, (2007)



HB1 : Asp3:N Thr8:O, HB2 : Asp3:N Gly7:O

図 1. Chignolin の構造

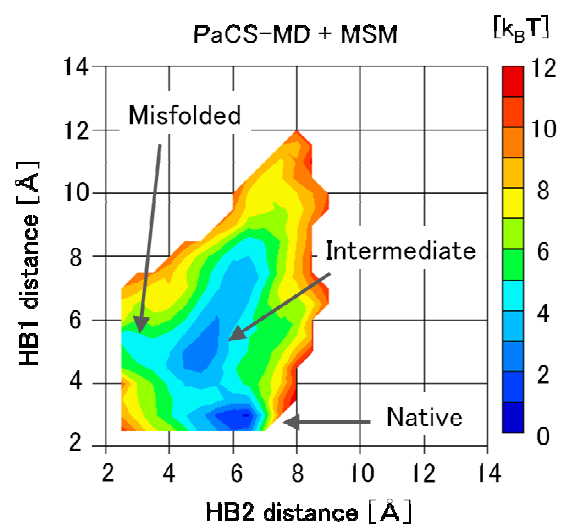


図 2. Chignolin フォールディング過程の自由エネルギー地形

B型肝炎ウイルスの全原子分子動力学シミュレーション

名大院工¹、名大院工計算科学センター²、名市大院医³、阪大蛋白研⁴、名大院医⁵
水口朋子¹、小嶋秀和¹、吉井範行²、篠田渉¹、尾曲克己³、中川敦史⁴、石川哲也⁵、田中靖人³、
岡崎進¹

B型肝炎は、B型肝炎ウイルス（HBV）の感染により引き起こされる疾患であり、日本では約150万人がHBVキャリアと言われている[1]。B型肝炎に対する抗ウイルス薬としては、インターフェロン、ラミブジン、およびアデホビルが知られているが、十分な治療効果が得られているとは言い難い。そんな中、新しい抗ウイルス薬であるエンテカビルが開発され、B型肝炎に対する有効な治療薬として注目を集めている。エンテカビルは、HBVの複製過程に作用して、ウイルスの増殖を抑えることが分かっているが、体内での詳細な作用機序については明らかになっていない部分が多い。特に、薬剤がウイルスカプシド（殻タンパク）内に輸送されるメカニズムについては、その過程を調べるための実験的手法が存在せず、シミュレーションに大きな期待が寄せられている。さらに、他の薬剤はもちろんのこと、新しい薬剤であるエンテカビルについても、すでに耐性菌が拡大しつつあり、新薬の開発が急がれている。本研究では、HBVカプシドに対する全原子分子動力学シミュレーションを実行し、薬剤がカプシド内へ輸送されるメカニズムを明らかにすることで、新薬開発に寄与する。

HBVのゲノムは、240個のタンパク質からなるウイルスカプシドに包まれている。図1にHBVカプシドの全体像を示す。HBVは複製の過程において、プレゲノムRNA(pgRNA)をカプシド内部に含んだ状態となり、その後、カプシド内でpgRNAからDNAへの逆転写が行われる。エンテカビルを含む逆転写酵素阻害剤は、この逆転写の過程に作用するため、初期構造としてpgRNAを内部に含んだHBVカプシドを用意する必要がある。pgRNAについては、クライオ電子顕微鏡による密度マップが得られているので[2]、この密度マップに対応したpgRNAの初期構造を作り、カプシド内に入れる。その後、電解質溶液を加えて、シミュレーションに用いる初期構造とする。

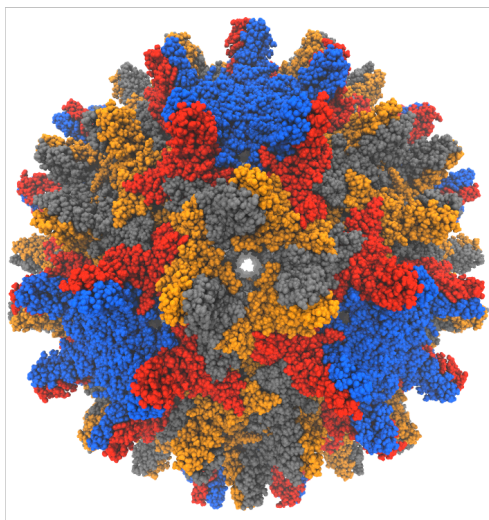


図1. HBVカプシドの全体像

文献

- [1] 天野学、後藤新; 日本薬理学雑誌, **129**, 287 (2007).
- [2] J. C.-Y. Wang, M. S. Dhasan and A. Zlotnick; PLOS Pathogens, **8**, e1002919 (2012).

Photophysics of fulvene under the non-resonant Stark effect.

Shaping the conical intersection seam

Sergi Ruiz-Barragan¹, Lluís Blancafort¹

A new mechanistic strategy to control the excited state lifetime of fulvene is introduced. It's based on shaping the topography of an extended seam of intersection with the non-resonant Stark effect. Fulvene has a very short excited state lifetime due to an energetically accessible seam of intersection which lies along the methylene torsion coordinate, and the initial decay occurs at the seam segment around the planar conical intersection structure. Starting from our previous¹ model for the excited state dynamics, we have followed a three-step approach to simulate the control. First, we have calculated the effect of a non-resonant electric field on the potential energy surface at the ab initio level, including the field in a self-consistent way. We find that the relative energy of the planar segment of the seam is increased by the non-resonant field. In the second step we simulate the control with a static field to derive the main control mechanisms. At moderately intense fields ($\epsilon \leq 0.03$ a.u.) the decay is faster compared to the field free case because the vibrational overlap between the excited and ground state vibrational functions is increased. However, at more intense fields ($\epsilon = 0.04$ a.u.) the planar conical intersection is energetically inaccessible and the decay occurs at a slower time scale, at the segment of the seam with more twisted geometries. In the third step, the control is exerted with a non-resonant dynamic field. The acceleration of the decay due to the improved vibrational overlap does not occur, but the decay can be made slower with a dynamic field of 0.08 a.u. The results show the viability of our approach to control the photophysics shaping the topology of the conical intersection seam, and they prove that the extended nature of the seam is crucial to simulate and understand the control.

文献

[1] L. Blancafort, F. Gatti, H. Meyer, J.Chem.Phys., 2011, 135

釣り合い条件の違いによるレプリカ置換分子動力学法の検証と生体分子への応用

分子研¹, 総研大² 西澤宏晃¹, 奥村久士^{1,2}

【諸言】

近年、タンパク質の構造空間を効率よく探索する手法としてレプリカ交換法 [1, 2] が広く用いられている。レプリカ交換法はレプリカが温度空間をランダムウォークすることにより、自由エネルギー極小状態に捕らわれることなく、効率的な構造空間のサンプリングを行うことができる手法である。当研究室では、より効率的な構造空間のサンプリングを行うために、レプリカ置換法 [3] の開発を行ってきた。レプリカ置換法ではレプリカの温度置換に諏訪・藤堂法 [4] を用いる。諏訪・藤堂法は従来のメトロポリス法とは異なり、詳細釣り合い条件を満たさずに状態遷移を行うモンテカルロ法であり、状態遷移のリジェクト率を最小化することができる。この方法によりレプリカ置換法はレプリカ交換法と比較して、レプリカの温度空間の効率的サンプリングが可能となった。

最近、諏訪、藤堂らにより詳細釣り合い条件を満たしながら、状態遷移のリジェクト率を最小化する理論が提案された。しかし、この手法はスピン系への適用にとどまっている。そこで本研究では、詳細釣り合い条件を満たす場合と満たさない場合の諏訪・藤堂法をレプリカ置換法へ適用し、生体分子に応用することで温度、構造空間のサンプリング効率を検証した。

【結果と考察】

両者の諏訪・藤堂法を用いたレプリカ置換法を chignolin に対して適用した。温度空間のサンプリング効率を比較するために、各手法においてレプリカの温度が最低温度 300 K から最高温度 450 K を経て、再び 300 K に戻った（あるいは 450 K から 300 K を経て、再び 450 K に戻った）回数の平均値を表 1 に示した。比較としてレプリカ交換法の結果も示した。標準誤差は bootstrap 法により推定した。レプリカ置換法では詳細釣り合い条件を満たす場合、満たさない場合のどちらでも、レプリカ交換法の結果に比べ 20 回程度多く温度が遷移し、より効率の良いサンプリングができていくことがわかる。またレプリカ置換法の両者の結果を比較すると、詳細釣り合い条件を満たさない手法の方がより温度が遷移することが分かった。詳細釣り合い条件を満たさない諏訪・藤堂法では必ず前の状態とは異なる状態に遷移するのに対し、詳細釣り合い条件を満たす諏訪・藤堂法ではすべての状態に一定の確率で遷移する可能性がある。その結果、同じ状態を行き来することでややサンプリング効率が低くなると考えられる。

表 1 各手法における温度のトンネリング回数の平均値

	平均値
REMD	124.95 ± 3.02
RPMD w/o DBC	148.85 ± 2.87
RPMD w/ DBC	141.50 ± 3.78

- [1] K. Hukushima and K. Nemoto: J. Phys. Soc. Jpn., **65** 1604 (1996).
- [2] Y. Sugita and Y. Okamoto: Chem. Phys. Lett., **314** 141 (1999).
- [3] S. G. Itoh and H. Okumura: J. Chem. Theory Comput., **9** 570 (2013).
- [4] H. Suwa and S. Todo: Phys. Rev. Lett., **105** 12060 (2010).

Toward Improvement of DSSC through Calculation of Lifetime

IMS¹, Nagoya University² David Sulzer¹, Satoru Iuchi² and Koji Yasuda²

Dye sensitized solar cells (DSSCs) are expected to be a cost-effective photovoltaic electricity generation, and more than a few thousand papers have been reported since the seminal work in 1991. The energy conversion efficiency reached 10% in 1993, but only 3% of increase was achieved after 20 years' efforts. Our final objective is to find clues to break this stagnation by *ab initio study*.

A photon of the sunlight excites a dye molecule absorbed on a TiO₂ anatase nanoparticle. The excited electron is injected to the conduction band (CB) of TiO₂ within 10² fs -10³ ps and then transported to an electrode slowly by diffusion. The oxidized dye is reduced by the I⁻/I₃⁻ redox couple near the dye dissolved in the electrolyte within a few μs. There are also several undesired, electron leakage reactions. The power efficiency is proportional to the photocurrent and the voltage. The current is determined by the photo-absorbance and the electron injection efficiency. The voltage is mainly determined by the relative position of CB and the I⁻/I₃⁻ redox potential, but undesired electron transfer from TiO₂ to the oxidized dye or I₃⁻ causes a loose in the total amount of produced electricity. Hence, a reliable method to model these processes at a molecular level would help to improve the yield of DSSCs by comparing timescale of the different steps and by optimizing and determining crucial one.

We present a new technique to estimate the lifetime (inverse of the injection rate) arising from many excited states of a molecule. It consists in a complex self-energy correction to the time-dependent density functional theory (TDDFT). This correction represents the electronic band effect of the semi-infinite crystal. The surface Green function of a perfect semi-infinite anatase structure (Q) is calculated. It is then converted to the self-energy for the cluster model of anatase (P) so that its electronic structure closely matches to the semi-infinite bulk Q. With this complex potential, we calculated the TDDFT excited states of a dye molecule attached to the cluster P. The effects arising from the conduction band of Q on the excited states are introduced through a complex absorbing potential. Thus, an excited state has a complex energy, whose imaginary part determines the lifetime and the injection rate.

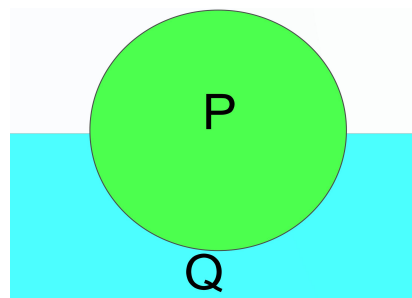


Fig. Partition of the bulk Q surrounding the molecule P

Geometry of the dye on the semi-conductor has been optimized whereas the semi-conductor atoms have been kept constrained to the original crystal structure. The surface Green's function of the semi-infinite bulk has been calculated from the Hamiltonian of the 2 layer slab model.

First results for the black-dye attached to TiO₂ shows that a careful design of the model system is important because some artifacts might appear due to the finite-size cluster approach. The important excited states of the cluster and the dye attached for the injection, are characterized by a dye to semi-conductor charge transfer states, and are selected by looking at the nature of the transition. Charge transfer states within the semi-conductor also appeared, because of the artificial cluster boundary. They exhibit small lifetimes around 1 fs, and small oscillator strengths. Lifetimes of 9 fs are observed for states with high oscillator strength and correspond to a charge transfer from the dye to the semi-conductor. Overall, our method reproduced previous *ab initio* results of the injection rate well.

In a future prospect, this strategy could be applied to model other charge transfer phenomena involving the semi-conductor. For example, lifetime of the triplet states of the dye can be calculated or the charge recombination between the electrolyte and the titanium oxide could be described. Optimization of the injection from the triplet state was proposed as the promising method to increase the voltage, while keeping the current. Controlling the charge transfer of the trapped electron in the anatase subsurface defect to the electrolyte is another promising strategy for improving device efficiency.

経路積分分子動力学法による階層的並列化と分子内振動解析への応用

東大院総文¹, 横浜市大生命ナノ², 河津 励^{1,2}, 立川 仁典²

経路積分分子動力学法は分子科学計算における原子核の質点近似を超えるための有力な計算手法の一つとして知られている。我々は特に *on the fly* で第一原理計算による力場計算を行い、計算高精度化と手順の簡便化を両立している[1]。この手法の問題点としては通常の第一原理分子動力学法の P 倍 (P=16~) の大きな計算コストが要求される点であるが、その理論構造の特徴から、シミュレーションを比較的容易に並列化することができるため、P 倍の計算資源を用いることで、ほぼ、通常の第一原理分子動力学計算と同等の実時間で計算することが可能である。我々は、経路積分分子動力学法による並列化と第一原理計算による力場計算の並列化を組み合わせた階層的並列化による高効率な並列計算と、それを用いて、原子核の量子効果に着目した新しい分子科学的描像の確立を目指している。

本発表では、我々の開発してきた経路積分分子動力学法プログラムに関するいくつかの並列計算ベンチマークを示すと共に、それを用いた分子科学的研究の一つとして、プロトン化シクロプロパンの特徴的にカップルした分子内運動について紹介する(Fig.1)。正三角形の骨格を持ったシクロプロパン分子にプロトンが吸着する場合、その頂点への縮退した三つの準安定なプロトン吸着構造を持つ[2]。それらの構造間のエネルギー障壁は比較的低く、それらの吸着部位間のプロトン移動が期待される。しかしながら、我々の解析では、プロトン吸着部位に現れるメチル様構造の回転とそこに含まれる炭素原子および残り二つの炭素原子の間の化学結合距離の伸縮が強くカップルした結果、これらの結合モードによりプロトン移動が阻害されることが示唆されている。関連の温度依存性など、その他のデータについてもポスターにて紹介する。

文献

[1] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa; *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008).

[2] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, A. A. Fokin, and S. Fornarini; *Chem. Eur. J.* **7**, 2916 (2001).

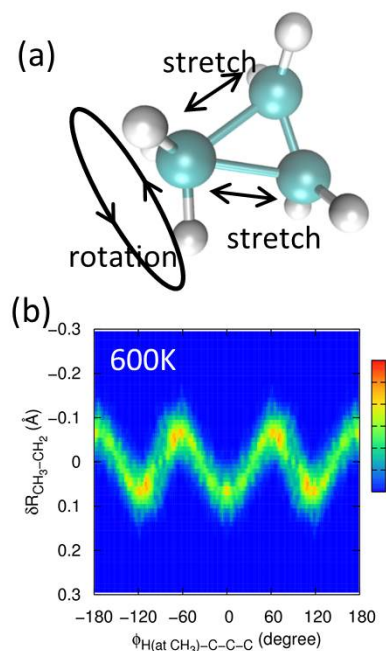


Fig.1. (a) プロトン化シクロプロパンとその分子内振動の模式図。(b)第一原理経路積分分子動力学法を用いて計算したプロトン化シクロプロパンの分子内振動におけるメチルグループ回転とC-C結合距離の相関図。

蓄電デバイスの界面ダイナミクス制御技術確立に向けた理論的研究

(株)日産アーク¹、産総研ナノシステム²、東大物性研³

大脇 創¹、池庄司民夫²、尾崎泰助³、大谷 実²

【背景と目的】 再生可能エネルギーの高度利用実現には、出力が安定しない自然エネルギーの負荷平準化のために高性能な蓄電デバイス開発が必要である。また、電気自動車・ハイブリッドカーなどの蓄電デバイスでは、航続可能距離や急速充電に関する課題を克服する必要がある。そこで我々は、蓄電デバイスの界面における分子レベルでの素過程と実験系で得られる物理量の対応関係を明らかにすることで界面電気化学現象コントロール技術の確立に貢献し、蓄電デバイス用材料開発に結びつく計算プロトコルを構築・実証し、スパコンを用いた材料開発の裾野を広げることを目指した。

【方法】 大規模第一原理 MD 計算に基づく電気化学系シミュレーションを実現するため、我々はこれまでに ESM 法[1]の O(N)法への導入[2]、大規模系計算に適用可能な電子状態解析手法の開発[3]、そして並列計算の高効率化を、第一原理計算コード OpenMX[4]に基づいて実施した。今回は更に、blue moon アンサンブル法を導入した[5]。我々は一連の手法を、① 電極・電解質界面における Li イオンの脱溶媒和過程、② Li 金属負極における溶媒分子の分解反応 のシミュレーションおよび解析に適用した。

【成果】 (概略は以下のとおり。詳細は当日のポスターセッションにて発表する)

① 電気化学反応シミュレーションにおける肝である、界面に印加された電圧をコントロールしながら分子動力学シミュレーションを実施することに成功し、脱溶媒和過程の反応自由エネルギープロファイルの計算に成功した。また、脱溶媒和過程に伴う溶媒和構造の変化についても克明に明らかにすることが出来た。

② 電解液の還元反応を抑える電極表面の不動態化皮膜 (SEI) の形成メカニズムを明らかにすることは、電解液・添加剤の設計や電極表面の修飾を行う上で必須である。Li 金属負極-[PC+LiBF₄]電解質界面を直接的に扱うことにより、PC 溶媒の還元反応を直接シミュレートすることに成功し、反応のメカニズムを分子レベルで詳細に明らかにした。

【今後の展開】 本研究において、電圧が印加された電極・電解質界面における電気化学反応シミュレーションの一連のプロトコルが完成した。更に、スーパーコンピュータ「京」を用いて実際に実用に堪えることも示された。今後はシミュレーションのみを用いた研究から脱し、実験との協働による応用を目指した段階へシフトする。シミュレーション技術の企業への橋渡し、および企業のスーパーコンピュータ利用促進を目指して「電気化学界面シミュレーションコンソーシアム」(代表：産総研 大谷 実) を設立し、電気化学反応シミュレーションの産業応用を加速する。

【文献等】

[1] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006). [2] T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, J. Chem. Phys. **136**, 134101 (2012). [3] T. Ohwaki, M. Otani, and T. Ozaki, J. Chem. Phys. **140**, 244105 (2014). [4] <http://www.openmx-square.org/> [5] (株)富士フィルム 奥野幸洋博士により実施。

Ca²⁺依存セルロース結合モジュールの選択的糖鎖結合の解析

九大院理¹、琉大院理² 吉田紀生¹、東雅大²、中野晴之¹

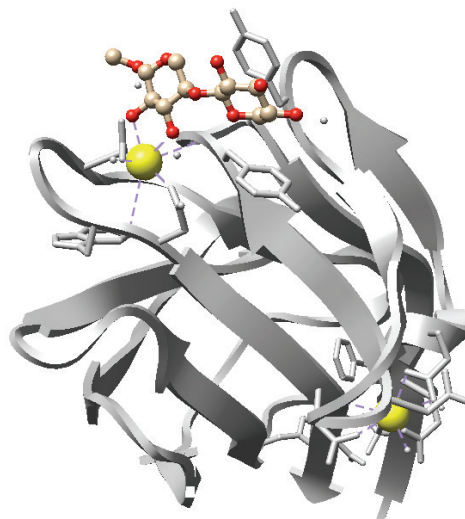
酵素（セルラーゼ）を用いたセルロースの分解は、マイルドな環境で反応を進めることができるため、効率的なバイオマス精製の一手法として注目されている。

セルラーゼは Carbohydrate Binding Module (CBM) と呼ばれるモジュールでセルロースを結合することが知られている。CBM は種類によって異なるセルロース構造を認識する。この選択的な結合のメカニズムを知ることで、より効率の良い酵素反応のデザインが可能になると期待される。

このような背景の下、我々のグループでは液体の統計力学理論(3D-RISM)と分子シミュレーション(MD)、量子化学計算手法を組み合わせ、CBM の選択的な糖鎖結合メカニズムを解析することを目的として研究を行っている。3つの手法(MD, 3D-RISM, 量子化学)を組み合わせることで、溶媒・イオンの効果、タンパク質構造揺らぎ、セルロース・タンパク質間相互作用を高精度に解析することが可能となる。本発表では、これらの手法を相補的・協同的に用いて、CBM の一種である CBM36 について行った解析を報告する。

CBM36 はグラム陽性細菌由来のキシラナーゼのモジュールであり、そのキシランの結合にはカルシウムイオンが重要な役割を果たしていることが示唆されている。[1] そこで、本研究では 3D-RISM, 分子シミュレーションを用いて CBM36 のキシラン結合におけるカルシウムイオンの役割について解析を行った。

また、今後の解析に用いる予定であるタンパク質の全電子状態計算手法(FMO)と 3D-RISM のマルチスケール手法(FMO/3D-RISM)について、新たに開発した効率的な計算手法について報告を行う。[2]



図：イオンとキシランを結合した CBM36 の X 線結晶構造[1]

文献

[1] S. Jamal-Talabani, A. B. Boraston, J. P. Turkenburg, N. Tarbouriech, V. M.-A. Ducros, G. J. Davies, *Structure*, **12**, 1177-1187 (2004).

[2] N. Yoshida, *J. Chem. Phys.*, **140**, 214118 (2014).

CuNi 合金系における熱電効率に関する数値シミュレーション

産総研ナノシステム 小西優祐、浅井美博

近年、排熱利用などの観点から熱電材料に関する研究が盛んに進められている。熱電材料の効率は無次元の指標 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{ph})$ によって評価される。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 T は温度、 κ_{el} は電子による熱伝導度 κ_{ph} はフォノンによる熱伝導度である。この ZT が 1 より大きい事が実用上である。実際に大きな ZT を得るには、ゼーベック係数、電気伝導度が大きく、熱伝導度が低い事が要求される。金属では電子による熱伝導度 κ_{el} は電気伝導度 σ に比例するため、 κ_{ph} を小さくする事が重要となる。

代表的な熱電材料として既に実用化されている半導体材料 BiTe があり、それ以外にも金属や有機分子など様々な系について実験、シミュレーションの両面から研究が進められている。合金系において発見されたものの一例として、 CuNi/Au 接合系における高い熱電効果[1]が挙げられる。これは、 CuNi 薄膜をスパッタリングで成長させる際に、スピノーダル分解によってナノ構造が生じた場合に非常に大きなペルチェ効果を示すというものである。これはここで形成された CuNi 合金が高いゼーベック係数を示す事を意味する。この結果より CuNi の熱電材料としての期待が高まるものの、実用的な熱電材料として考えた場合には合わせてフォノン熱伝導度を低くする必要がある。

本研究は、数値シミュレーションによってフォノン熱伝導度やゼーベック係数を評価し、高効率な熱電材料を得るために低いフォノン伝導度と高いゼーベック係数を持つ構造を探索する事を目的としている。ここでは、いくつかの異なるサイズのナノ構造を持つ CuNi 合金系を対象としてシミュレーションを行った。フォノン熱伝導度に関しては Reverse non-equilibrium molecular dynamics (RNEMD) [2] と呼ばれる非平衡分子動力学法によって系の中に温度勾配を生じさせて計算した。また、ゼーベック係数に関してはある程度の大きさの系ならば第一原理計算でフェルミ面近傍のバンド図を求める事により評価する事が可能[3]である。

文献

- [1] A. Sugihara et al., Appl. Phys. Exp. **3**, 065204 (2010).
- [2] F. Müller-Plathe, J. Chem. Phys. **106**, 6082 (1997).
- [3] M. Akasawa et al., J. Appl. Phys. **104**, 013703 (2008).

局所エネルギー・局所応力の第一原理計算法開発と材料界面への適用

産総研ユビキタス¹、京大 ESISM²、東大生産研³、香山正憲^{1,2}、S. Bhattacharya^{1,2}、

V. Sharma¹、H. Wang¹、田中真悟¹、椎原良典³

密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、結晶から欠陥、表面、粒界、界面等の安定構造や原子・電子挙動を高精度に解明することができる。PAW 法など効率的で高精度な平面波基底法を高速計算技法と組み合わせることで広範な応用が可能となった。しかし、平面波基底法では、全エネルギーや応力がセル内の積分値や平均値としてしか求まらない。欠陥を扱う見地からは、エネルギーや応力の局所分布が重要である。我々は、平面波基底法において、局所エネルギー、局所応力を計算する手法開発に取り組み、金属の表面・粒界・界面への適用を進めている[1-4]。

PAW 法コード QMAS[1]でエネルギー密度、応力密度[5]がスーパーセル内実空間メッシュ点データとして計算できる。gauge-dependent 問題を解決するため、特定の条件を満たす局所領域にスーパーセルを分割し、領域毎にエネルギー密度、応力密度を積分することを考える[2]。原子毎の gauge-independent な領域設定法として Bader 積分が有効で、各原子領域の局所エネルギー、局所応力（対角項の和）が unique な物理量として計算できる[3,4]。

Cu と Al の $\Sigma 9(122)$ 傾角粒界に適用し、EAM potential 計算と比較した[3]。Al 粒界の界面では、配位数の減った場所で対面原子同士が接近し、ボンド charge が増加した場所 (tighter site) と、対面に近接原子のない、原子間の離れた場所 (looser site) の両方が不可避的に出現する。前者では、局所エネルギーが大きく安定で、圧縮応力が働くが、後者では、高エネルギーで、引張応力が働く。EAM potential との差は大きく、価電子が構造乱れに敏感に応答する Al では EAM potential の適用性は良くない。一方、Cu 粒界では、価電子の顕著な再分布は見られず、EAM potential の結果との差も Al ほど顕著ではない。

bcc Fe の $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界[4]でも同様に、①界面で原子間が接近し、原子体積の小さい場所 (tighter site) と、②原子間が離れて原子体積が大きい場所 (looser site) の二種類が見られた。前者では、磁気モーメントの減少、局所エネルギーの低下、圧縮応力が見られ、後者では、逆に、磁気モーメントの増加、局所エネルギーの上昇、引張応力が見られた。また、不純物の粒界偏析エネルギーの局所エネルギー分解から、偏析利得は（置換型の場合）、①置換される粒界金属原子の pure 粒界での局所エネルギー（バルク結晶との差）、②不純物原子の粒界での局所エネルギー変化（バルクにある場合との差）、③粒界の不純物周囲の母相原子の局所エネルギー変化（pure 粒界での値との差）、④バルク中に不純物原子がある場合の周囲の母相原子の局所エネルギー変化（バルク結晶との差）の総和になる。Fe 粒界の Si 偏析について、各項の大小関係が偏析位置や不純物濃度で変化し、Initial-State Effect（①が支配）、Final-State Effect（②と③が支配）、Impurity-Impurity Interaction（②と③が支配）の観点で分析できることが示された。

Fe(001)/TiC(001)の baker-Nuttin 方位の coherent 界面で、界面平行方向と垂直方向のセルの格子定数を最適化し、局所応力と局所エネルギーの分布を調べた。界面で Fe 原子が Ti 直上に来た時と C 直上に来た時で、界面近傍の応力 profile に大きな違いが出ることで、intrinsic な格子定数差により、TiC サイドで圧縮応力、Fe サイドで引張応力が発生すること、界面の Fe-Ti ボンドと Fe-C ボンドの様相が大きく異なること等が判明した。

[1] S. Ishibashi *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 153310 (2007)

[2] Y. Shihara *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 075441 (2010); *ibid.* **87**, 125430 (2013)

[3] H. Wang *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 305006 (2013)

[4] S. Bhattacharya *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 135004 (2013); *ibid.* **26**, 355005 (2014)

[5] N. Chetty and R.M. Martin, Phys. Rev. B **45**, 6074 (1992); A. Filippetti and V. Fiorentini, *ibid.* **61**, 8433 (2000)

Cluster Variable Method を応用した振動の自由エネルギーの計算

東北大院工¹、東北大金研² 山田泰徳¹、毛利哲夫²

Cluster Variable Method (CVM) は Kikuchi[1]によって開発され、適切な basic cluster を選択することで配列のエントロピーを高い精度で近似することが可能である。そのため、CVM は平衡状態における相境界の原子配列の解析や長・短範囲規則度の計算に応用されてきた。一方、CVM の理論的な考察は Morita[2,3]や Schlijper[4]によって行われており、メビウスの反転公式を用いたエントロピー関数の近似と見なすことができる。本研究では CVM のこのような数学的側面を基に、CVM を応用した振動の自由エネルギーの解析を試みる。

本手法では、振動の自由エネルギーをサブクラスターごとの成分に分解し、それらの線形結合によって全系の振動の自由エネルギーを記述する。ここで特筆すべきは、本手法では単に少数のマトリックスの対角化によって振動の自由エネルギーの算出が可能であり、比較的計算コストのかかる Phonon DOS の解析を必要としない点である。

本研究では、Tight-binding 法の二次モーメント近似を用いて内部エネルギーおよび力定数を算出し、CVM を応用した比熱および熱膨張率の定量的計算を行った。

文献

- [1] R. Kikuchi; Phys. Rev., **81**, 988 (1951).
- [2] T. Morita; J. Stat. Phys. **59**, 819 (1990).
- [3] T. Morita; Prog. Theo. Phys. Supplement. **115**, 27 (1994).
- [4] AG. Schlijper; Phys Rev. B, **27**, 6841 (1983).

第一原理計算によるチタン合金の電子状態解析と相安定性

(独)物質・材料研究機構 佐原亮二

体心立方格子(BCC 格子)を有する β 型チタン合金は軽量、高強度、高耐食性などの特長があり、使用拡大が期待される材料である¹⁾。本研究は、第一原理計算により β Ti-X 合金(X = V, Cr, Fe, Co, Nb, Mo)の電子状態解析を行い、本合金の β 相安定性への固溶元素の役割を調べる事を目的とする。ここで、一般的に固溶体の第一原理計算を行う際の問題として、限られた原子数で不規則配置をいかに表現するか、が挙げられる。本研究では固溶体の不規則原子配置を模擬する Special Quasirandom Structure (SQS)モデル²⁾を導入し、従来のモデル計算を越えた高精度解析を行う。本モデルのポイントは、有限の原子数で理想的な固溶体の相関関数を可能な限り再現することである。

BCC 格子を有する $\text{Ti}_{1-x}\text{X}_x$ 合金($0 \leq x \leq 0.5$)について 128 原子から構成される SQS モデルを作成し、第一原理計算を実行する。比較のため DO₃、B2、B32 規則相について同様の計算を実行する。生成エネルギー、格子定数、弾性特性、状態密度解析を行い、得られた結果について、原子配置および添加元素濃度依存性の解析を行う。さらに、例として X=Mo の場合について、硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, HAXPES)で得られた価電子帯スペクトルと計算の比較を行う。得られた結果より、格子定数、価電子帯スペクトル等の実験値は、SQS モデルの方が規則相モデルより良く再現することが示された³⁾。本研究より、不規則原子配置を考慮する事が、固溶体の電子状態や相安定性を議論する上で非常に重要である事が明らかになった。当日は、 β 相安定性への添加元素依存性についても示す。

文献

- 1) X. Min, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya, and K. Tsuzaki, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 2693.
- 2) A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 353.
- 3) R. Sahara, S. Emura, S. Ii, S. Ueda, and K. Tsuchiya, Sci. Tech. Adv. Mat. 15 (2014) 035014.

移流集積法を用いたコロイド凝固過程の数値実験モデル

東北大金研 CMRI

寺田弥生

コロイド分散系では、実空間・実時間で液体相から結晶相への変化が観測可能なため、原子・分子系の凝固の素過程を明らかにするモデルシステムとして、非常に有効である。特に、移流集積法では、ガラスプレートをコロイド分散系のシンク部分から引き抜くのに伴い、分散系と周りの気体相が接する先端界面にて分散媒の蒸発が進み、ガラスプレート上でコロイド一層膜の液体状態となり、さらに先端界面に近い領域では、コロイドの凝固が進んでいくため、擬二次元凝固のモデルとなり得る。これまで野澤らの同手法による実験で、斥力相互作用を有する均一コロイド粒子に大きさの異なる微量の不純物コロイド粒子が混ざった系で、結晶化前のシンク内の液体相の不純物コロイド粒子濃度と結晶化後の不純物コロイド粒子濃度が異なることが分かっているが、その原因が明らかではない[1, 2]。また、微量の不純物コロイド添加のため、定量的な不純物コロイド粒子の挙動の解析が、これまでは実験的にも、数値計算でも難しかった。しかし、近年のスーパーコンピュータの発展により、定量的な解析が可能となりつつある。そこで、この凝固実験を再現するブラウン動力学モデルを構築し、不純物コロイド粒子のダイナミクスを解析した。数値実験モデルでは、特に、コロイド一層膜（擬二次元系）の液体相から結晶相の領域で、分散媒の蒸発による分散媒の流れによりコロイドが受ける力を一定方向への外力がかかっているものとして再現することとした（図1）。実験と同じ2%の不純物コロイド粒子が混じった系でのコロイド凝固過程について数値実験を行った結果のスナップショットの時間発展を図2に示す。不純物粒子が均一に分散したままで、結晶相、液体相、希薄相領域を順に形成し、コロイド凝固過程を定性的に再現出来た。今後、実験とのパラメータ比較などを行い、不純物コロイド粒子の挙動を明らかにする。

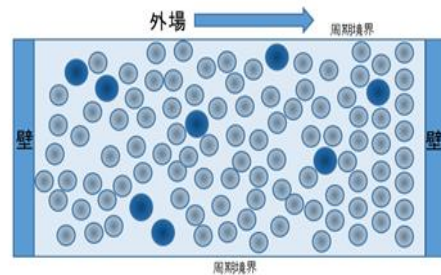


図1：移流集積法の数値実験モデル系

参考文献 [1] J. Nozawa et al. JPC B, 117, 5289-5295 (2013).

[2] J. Nozawa, private communication.

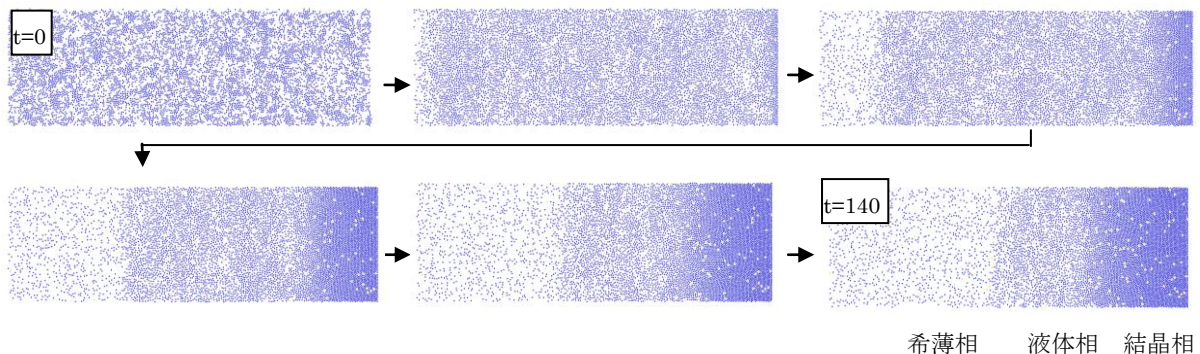


図2：直径比 1.5 の不純物コロイド粒子 2% のコロイド結晶化過程。

大規模スーパーセルを対象とした Screened KKR 法に基づく

第一原理電子状態計算コードの開発

東大物性研 土居抄太郎

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算は、これまでに様々な物質を対象として行われ成功を収めてきた。近年、より大規模かつ複雑な系を対象とした第一原理電子状態計算の必要性が高まっており、計算量が系の原子数 N に比例する性質を持つオーダー N 計算法の開発が進められている。その中で、Screened KKR 法は、全電子第一原理電子状態計算法である KKR Green 関数法のオーダー N 版として提案された。

KKR Green 関数法では、Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解いて有効ポテンシャルを計算する際に、Kohn-Sham 波動関数を求めるための固有値問題を回避し、系の一電子 Green 関数を直接計算して複素エネルギー積分することにより電子密度分布を計算する。系の一電子 Green 関数は、任意の参照系を元にした Dyson 方程式を解くことで計算され、 N に比例する次元を持つ正方行列の逆行列計算に帰着する。通常の KKR Green 関数法ではポテンシャル散乱体の存在しない自由空間を参照系としているが、Screened KKR 法においては、参照系として結晶の格子位置に斥力ポテンシャルを並べた系を採用する。このような参照系においては、斥力ポテンシャルよりも十分に低いエネルギー領域で Green 関数が実空間で指数関数的に減衰する。この場合、扱う行列が零要素の多い疎行列の形になり、効率的な疎行列ソルバーと組み合わせることにより、対象が金属・絶縁体であるかを問わず計算精度を損なうことなく大幅な高速化が実現できる。

これまでに Screened KKR 法は、二次元周期性を仮定し一次元方向に拡張された多層膜に対して広く適用されてきた。多層膜の場合、疎行列は単純なブロック 3 重対角の形になり、LU 分解を用いる逆行列計算により、計算量が層の厚さに対し正確にオーダー N となることが示されており、1 万層を超える多層膜に対する電子状態計算が問題なく実行可能である。

より一般的に、三次元方向に拡張された大規模スーパーセルの場合、一般的な形の疎行列を扱う必要がある。疎行列ソルバーとしては、LU 分解を用いる直接法ではなく、反復法の選択が有効である。反復法を用いると逆行列の列要素が独立に計算され、系の原子数に対する並列化が容易であり、高精度な全電子オーダー N 計算法として有望であると期待される。また、問題に応じて適切な前処理を選択することにより、反復法の収束を大幅に加速することができる。

我々は、フルポテンシャル KKR コードをベースに、逆行列計算を反復法により実行する大規模スーパーセルを対象とした Screened KKR コードを開発した[1]。今回の発表では、開発したプログラムによる種々のテスト計算の結果や、永久磁石材料に対して電子状態計算を適用する試みについて報告する。

[1] S. Doi, M. Ogura and H. Akai; J. Phys.: Conf. Ser. **454**, 012019 (2013).

CMSI の人材育成 ～ポスト「京」及びその先を見据えて～

阪大ナノセンター 下司 雅章

昨年度に引き続き、今年度は「計算科学技術特論B」を開講した。阪大豊中キャンパスから13ヵ所に配信して、CMSI 人材育成カリキュラムの第2弾の配信講義を実施した。昨年度の「計算科学技術特論A」よりも配信拠点が増え、公開されている講義の動画の閲覧数も着実に増加している。これらの講義は、主に並列化や高速化の要素技術を集めたものとなっており、今後は逆の視点で具体的なアプリの中にもどのように使われているかということ、公開されているアプリを中心に開発者に講義して頂くことも検討されている。

配信講義が、全国に分散している本コミュニティの学生や若手研究者を育成する手段として有効であることは間違いないが、それを継続して実施運営するためには、幾つかの解決すべき問題があることも明らかになってきた。また、講義の内容自体も、変化が早い先端の内容をいち早く取り入れて伝える使命があると考えており、次のポスト「京」及びその先のプロジェクトまでも継続して管理運営する必要がある。重点課題に取り組む機関は、それぞれの課題ごとに相応しい機関が選ばれ、プロジェクト期間ごとに変化があり得るかもしれない。しかし、人材育成及び分野振興は、今後10年、20年を見据えて、この分野を日本の基幹分野とするために、分野横断的で各分野の技術交流が常に行える体制を整えておくべきである。また、計算科学という分野が日本の科学分野の基幹となるならば、その場合はどのような体制にしていくべきか、今後の学部生からの教育や人材育成を考えて議論を始め、出来るだけ早く実際の形にしていくべきである。そして、産業界との連携でどれだけキャリアパスを作れるか、キャリアデザインできるかが極めて重要である。

CMSI での人材育成の取り組みは、日本が計算科学を科学の主要分野として本腰を入れて取り組む最初の段階を形作っていると考える。本格的な計算科学分野の人材育成をどのように体系化していくかを、残りの期間に出来る限り議論し、土台を築いておくべきである。



数値対角化によるスピナノチューブの量子相転移の研究

原子力機構 SPring-8¹、兵庫県立大物質理² 坂井徹^{1,2}、中野博生²

磁性を持つナノチューブとして、スピナノチューブと呼ばれる物質が低次元磁性体や強相関電子系分野で注目されている。その中で、フラストレーションの効果と量子効果が最も大きい $S=1/2$ 三本鎖スピナノチューブに焦点をあて、その基底状態と低エネルギーの励起について、数値的厳密対角化と有限サイズスケリングの手法を適用して解析した。従来の研究[1,2]により、この系は足方向の反強磁性相互作用 (J_1) に比べて十分大きい桁方向の反強磁性的交換相互作用 (J_2) がはたらくときには、スピングャップが開いていることが知られている。しかし、これまでの研究で取り扱われたシステムサイズ ($3L$) は30スピンの最大で、それに基づく解析では、このスピングャップが無限小の桁相互作用でも開くのか、あるいは、有限の臨界点があって、それ以上に強い相互作用が働くときだけ開くのか、明確になっていなかった。そこで本研究では、京コンピューターでなければ実現が困難な世界記録となるシステムサイズの42スピン・クラスターの数値対角化を成功させた。この計算結果に基づいて、一次元系においては現在最も信頼されている有限サイズスケリング法のひとつであるレベルスペクトロスコピー法によってサイズ外挿(図1参照)を行い、スピングャップ形成の量子相転移を解析した。その結果、十分高い精度で有限の臨界点が存在し、この臨界値より大きい桁相互作用のときのみスピングャップが開くことが明らかとなった。さらにこの臨界値を高い精度で見積もった[3]。

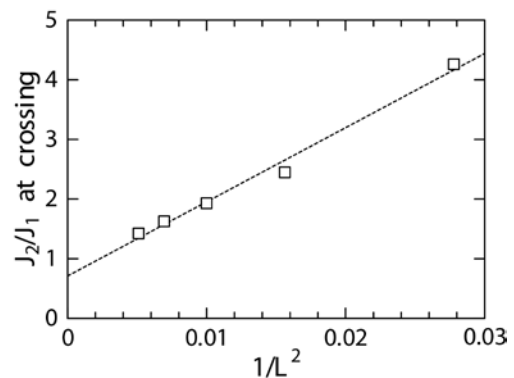


図1：レベルスペクトロスコピー法によるサイズ外挿。

文献

[1] T. Sakai et al., Phys. Rev. B 78 (2008) 184415.

[2] T. Sakai et al., J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 403201.

[3] T. Sakai, H. Nakano and K. Okunishi, to appear in J. Phys.: Conf. Ser.

虚時間長制御による量子臨界系の動的臨界指数測定

東大院工¹, 東大院理², 東大物性研³ 安田真也¹, 諏訪秀磨², 藤堂眞治^{2,3}

本発表では、2次元空間上で一様磁場中のスピン 1/2 量子 XY モデルにさらに交替磁場(隣り合うサイトでは大きさが同じで符号が異なるような磁場)を印加した場合について、文献[1]で提案された手法を適用し、動的臨界指数を推定した結果について述べる。このモデルでは、交替磁場の強さを 0 から強くしていくことによって、系は横方向に揃った強磁性状態から、磁場の向きにスピンの揃った状態に量子相転移が起こる。我々は、後述する動的臨界指数が、一様磁場が印加されることで 1 から 2 に変化する事を統一的な手法で解析できることを示した。また、同時に臨界点(今の場合、各一様磁場の強さに対する交替磁場の強さ)、その他の臨界指数の値が求まることを示した。

臨界点近傍では、システムの相関長が特徴的なベキ(臨界指数)で発散する。とくに量子系のシミュレーションでは、量子ゆらぎの効果を取り入れるため虚時間と呼ばれる新たな軸を導入し、ひとつ次元が高い系を計算することになる。実際、実空間の相関長に加えて、虚時間方向の相関も臨界現象の性質を決める重要な役割を担う。虚時間方向の相関長 ξ_τ と実空間の相関長 ξ の間には関係があり、 $\xi_\tau \propto \xi^z$ と表される。この z が動的臨界指数と呼ばれる。とくに、 $z = 1$ の場合、システムは Lorentz 対称であり、実空間と虚時間が比例定数を除いて等価であることを表している。我々は、このようなシステムに対して、虚時間の長さを量子モンテカルロ・シミュレーションの最中に制御し、実効的に等方的な系をシミュレーションする手法を提案した[1]。

動的臨界指数 $z = 1$ を仮定した計算は多く行われているが、 $z = 2$ の相転移や、特にランダム系では非整数の z を示す相転移もある。そのような場合には実空間と虚時間での相関長の伸び方に差があるため、有効アスペクト比が有限サイズスケーリング関係式に現れる。これまでは、ひとつのシステムサイズに対して複数の虚時間長でシミュレーションを行い、パラメータ数を増やしたスケーリングを行う方法[2]や、まず熱力学極限に外挿を行った上で相関長の温度依存性から動的臨界指数を見積もる方法[3]などが用いられてきた。前者の方法ではパラメータの推定が難しくなること、後者の方法では一度外挿をした後にフィッティングする手間がかかるところが難点である。一方で、我々の手法は虚時間長を自動的にチューニングすることから、虚時間も含めたシミュレーション系の等方性を自動的に確保できるため、新たなパラメータの導入や外挿が不要で、一度のフィッティングで動的臨界指数を測定することが可能である。

文献

[1] S. Yasuda, and S. Todo; Phys. Rev. E, **88**, 061301(R) (2013).

[2] H. Rieger, and A. P. Young; Phys. Rev. Lett., **72** 4141 (1994).

[3] A. Priyadarshiee, S. Chandrasekharan, J.-W. Lee, and H. U. Baranger; Phys. Rev. Lett., **97** 115703 (2006).

対称テンソル分解による配置間相互作用法とその発展

東大物性研 植村渉、笠松秀輔、杉野修

多電子系の波動関数をテンソル分解を用いて記述し、基底状態などの計算を行う手法は、密度行列繰り込み群法(DMRG)をはじめとして、今日までに極めて様々なものが提案されている。[1-3]しかし、DMRGには一次元系に対して最適であるという特徴があり、二次元以上の系では適用に問題がある場合があることが指摘されている。[4]われわれは対称テンソル分解を用いた配置間相互作用法(STD-CI)を2012年に提案した。[5]この手法では、波動関数を一階のテンソルによるテンソル積の級数として与えている。いくつかの小規模分子系で、この手法で全エネルギーが十分よく求まり、分解での項の数に対して収束性が高いことが示されている。さらにわれわれはこの手法を拡張し、拡張STD-CI(ESTD)を考案した。ESTDでは、波動関数の分解に用いるパラメータを拡張することで、より変分試行関数の空間が広がり、収束性が向上することを見出している。ESTDとSTD-CIを用いて水分子とハバードモデルについてエネルギーを求めた結果、ESTDでは元の手法よりエネルギーの収束性が大幅に改善している。われわれはさらにESTDを、より大きな系に適用することを検討している。

文献

- [1] S. R. White, Phys. Rev. Lett. 69, 2863 (1992).
- [2] S. R. White, Phys. Rev. B 48, 10345 (1993).
- [3] G. K.-L. Chan and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 116, 4462 (2002).
- [4] M. Kliesch, D. Gross and J. Eisert, Phys. Rev. Lett. 113, 160503 (2014).
- [5] W. Uemura and O. Sugino, Phys. Rev. Lett. 109, 253001 (2012).

Ni 原子ドッピングに及ぼす希薄 Fe-Si 合金の力学特性の第一原理解析
First-principles study of Ni doping effect on mechanical properties of dilute Fe-Si alloy

東北大学工学研究科¹、東北大学金属材料研究所² 陳迎¹、Arkapol Saengdeejing¹、毛利哲夫²
School of Engineering, Tohoku University¹, IMR, Tohoku University²
Ying Chen¹、Arkapol Saengdeejing¹、Tetsuo Mohri²

Fe-Si binary alloy has a variety of applications due to its excellent magnetic and mechanical properties. Some drastic change in mechanical properties as Si concentration increasing from 2-3 to 5-6wt.% has been intriguing since a long time ago. Our recent DFT calculations [1] re-produced a Si concentration dependence of the elastic properties in dilute Fe-Si alloy, which coincides with the experiments, and found a ductile to brittle transition as Si content crosses 4.2wt.%Si. Further calculations at finite temperature combining CVM (Cluster Variation Method) revealed the origin of the sharp change in the mechanical properties in 4.6-5.6wt.%Si region is the interplay between magnetovolume effect and structure ordering of $D0_3$ in Fe-Si alloy. Electronic structures analysis revealed that the instability at Fermi Energy originated from some particular Fe-Fe-O configurations results in a degradation of ductility at 4.2wt.%Si. Various simulations of Ni-doping into Fe-Si alloy have been performed, and a recovery of elastic properties at critical Si concentrations found when dopant Ni atoms form some particular Ni-Fe-O configurations, which is an encouraging experience of tailing band structures intentionally by creating specific atomic configurations which varies bonding states and generates re-distribution of electrons toward enhancing the specific physical property.

Reference

- [1] A. Saengdeejing, Y. Chen, K. Suzuki, H. Miura and T. Mohri, Computational Materials Science **70** (2013), 100

SiC(0001)表面上に形成されたナノファセットにおける局在スピン状態

東大院工 澤田啓介、岩田潤一、押山淳

固体のエピタキシャル成長中、自己組織化される表面ナノ構造は興味深い物性を示し、ナノデバイスのテンプレートとして用いられる[1]。特に、表面上に高い Miller 指数をもつ小さな面(ナノファセット)は典型的な表面ナノ構造であり、金属、半導体を含む固体微斜面上で頻りに形成される。次世代パワーデバイスとして注目されている SiC のエピタキシャル成長中に、(0001)面から僅かに傾いた微斜面において、ナノファセットが形成される事が報告されている[2-5]。SiC 表面上ナノファセットは、特定のファセット角度を持って周期的に形成され[2, 3]、そのファセットの高さが SiC バルク構造のユニットセルの高さの整数倍または半整数倍に量子化されていることが、AFM と TEM の観測から明らかとなっている[2-4]。近年、SiC 表面上ナノファセットに形成されたグラフェンナノリボンを直接ナノデバイスとして利用する試みが行われており[5]、ナノファセットにおける電子状態を解析する事は、デバイス設計の上で重要であると考えられる。

本研究では、SiC(0001)表面上に形成されたナノファセットについて、密度汎関数理論に基づく第一原理電子構造計算を行った。Fermi 準位付近に平坦な分散をもつエネルギー帯が出現し、この状態がナノファセットのステップエッジに分布していることを発見した。また、これらの電子状態の観測の可能性を探るため、ナノファセット表面が水素原子により終端される状況を仮定する。そこで、ナノファセット上のいくつかの位置での水素吸着エネルギーを見積もったところ、吸着する水素原子はエネルギー的にステップエッジよりも平坦なテラス表面を好む事が分かった。この結果から、ステップエッジにおける水素原子が脱着するような状況を引き起こす可能性が示唆される。この場合、ステップエッジに分布した電子状態が現れ、興味深いことに、その状態はスピン分極を引き起こす事が分かった。

文献

- [1] J. Stangl, V. Holy', and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004).
- [2] H. Nakagawa, S. Tanaka, and I. Suemune, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 226107 (2003).
- [3] M. Fujii and S. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 016102 (2007).
- [4] K. Arima, H. Hara, J. Murata, T. Ishida, R. Okamoto, K. Yagi, Y. Sano, H. Mimura, and K. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202106 (2007).
- [5] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. de Heer, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727 (2010).

Investigation of Electronic Properties of Hydrated Task Specific Ionic Liquids using Density Functional Theory

Surya V. J. Yuvaraj^{*,1,4}, Ravil Zhdanov², Rodion V. Belosludov³, Vladimir R. Belosludov^{2,4,6}, Oleg S. Subbotin^{2,4,6}, Kiyoshi Kanie⁴, Kenji Funaki⁴, Atsushi Muramatsu⁴, Takashi Nakamura⁴, Hiroshi Mizuseki⁵, and Yoshiyuki Kawazoe^{1,6}

¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-4 Aoba, Aramaki, Sendai - 980-8579, Japan.

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia.

³Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai - 980-8577, Japan.

⁴Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai - 980-8577, Japan.

⁵Korea Institute of Science and Technology, Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Republic of Korea.

⁶Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia.
(*corresponding author Email: suryavjy@niche.tohoku.ac.jp)

Ionic liquids (ILs) are organic salts composed of cations and anions. They are utilized for several applications ranging from electrochemistry, catalysis, metal extraction, pharmaceuticals and so on. The non-volatility, stability and tunable solubility of the ionic liquids (ILs) make them as suitable solvents for metal extraction instead of conventional volatile organic solvents. Task specific ionic liquids (TSILs) or designer solvents are synthesized and used to accomplish a particular application where the conventional ILs fails to succeed.

Recently, our experimental group have synthesized imidazolium based TSILs for extraction of rare earth metal atoms [1]. The metallurgists and chemical engineers recommend two immiscible phases (biphasic system) for energy efficient extraction technology. Generally, less hydrophilic ILs are suitable for biphasic metal extraction process. Absorption of water (H₂O) changes the physical and chemical properties such as density, viscosity, conductivity, polarity, melting point, hydrophobicity and hydrogen bonding capability of ILs. In this study, we report on the electronic properties of hydrated TSILs. The theoretical investigation discuss about the interaction of cation-anion, cation-water and water-water pairs to project the most hydrophobic ionic liquid applicable for extraction purpose.

Reference:

1. Surya VJ Yuvaraj, Surya V.J. Yuvaraj, Oleg S. Subbotin, Rodion V. Belosludov, Vladimir R. Belosludov, Kiyoshi Kanie, Kenji Funaki, Atsushi Muramatsu, Takashi Nakamura, Hiroshi Mizuseki, Yoshiyuki Kawazoe, *J. Mol. Liq.* doi:10.1016/j.molliq.2014.10.028, 2014

2014 年度 東北大学計算材料科学研究拠点 (CMRI) 人材育成・教育活動報告

東北大金研 CMRI¹ 東北大物理² 東北大金研 CCMS³ 寺田弥生¹、川勝年洋²、毛利哲夫^{3,1}

本拠点は、計算物質科学の中でも

1. 計算材料科学分野における研究体制の構築と最先端の研究成果の創出
2. 計算材料科学分野の国際連携と人的ネットワークの構築
3. 計算材料科学の研究者のコミュニティの人材育成と教育や産官学連携

を主たる事業としている。特に、2012 年度に、計算材料科学研究拠点のメンバーを中心に「マルチスケール計算材料科学」を軸とする第 5 部会が設立され、重点課題とともに 3 つの特別支援課題が現在遂行されている。そこで、人材育成・教育についても重点課題・特別支援課題の研究を軸に展開している。本発表では、特に、本年度の上記事業の内から、下記の報告を行う。

[1] 「” 金属の計算材料物性” - マルチスケールのアプローチ」セミナーシリーズ 実施

日時： 平成 26 年 10 月 7 日・10 月 14 日・10 月 21 日・11 月 7 日

全 8 回 ただし、11 月 7 日 (第 7, 8 回) は配信セミナー

1-6 回会場：東北大学理学研究科物理学教室

7-8 回会場：配信元 東北大学理学研究科物理学教室

配信先 東北大学 (片平)・東京大学 (本郷)・豊橋技科大学・名古屋大学

大阪大学 (豊中・吹田)・CMSI 神戸拠点・産総研つくば・京都大学・金沢大学

マルチスケール計算材料科学をキーワードに、第一原理計算から、平均場計算・フェーズフィールド法・CALPAD 法など、ミクロからマクロなスケールまでを俯瞰できるプログラムでのセミナーを企画した。さらに、最終日の第 7-8 回は講師として大学と企業からそれぞれ 1 名を招聘し、企業での最先端の応用や要請も含めた配信セミナーを行った。その結果、大学のみならず、複数の企業からの参加者があり、材料系の産業界での計算材料科学への普及を進めることが出来た。

[2] International Workshop on Multiscale Computational Materials Science & CMRI 研究会

日時： 平成 26 年 11 月 10-11 日 金研

参加者数： 52 名 (うち海外招待者 4 名 (ドイツ 2 名 アメリカ 2 名))

ミクロからマクロなスケールにわたる全電子第一原理計算、分子動力学法、定量的なフェーズフィールド法など様々な時空間スケールを取り扱う理論的手法の開発や改良、融合、さらに、これらの手法を用いた大規模数値計算によって、マルチスケールにわたる材料の様々な特性やプロセスの問題などを解明するために、この分野の最先端で活躍している 4 名の専門家を海外から招聘し、国内の計算材料科学研究者とともに最近のマルチスケール計算材料科学の最近の進展と今後の方向性について議論を行った。

[3] MateriApps 日本金属学会 2014 年秋期講演大会でのポスター発表

日時： 平成 26 年 9 月 24-26 日 名古屋大学

発表題目：「MateriApps:物質科学シミュレーションポータルサイトの開発」

MateriApps、MateriApps LIVE!に関する発表とデモンストレーションを行い、材料系での計算物質科学のニーズの発掘や MateriApps 普及を進めた。

CMSI 配信講義「計算科学技術特論 C」に関する意見募集

東大工¹、名大工²、東北大金研³、阪大ナノ⁴、岩田潤一¹、吉井範行²、寺田弥生³、下司雅章⁴

CMSI では人材育成・教育活動の一環として、TV 会議システムを利用した配信講義を実施している。これまで、平成 25 年度には「計算科学技術特論 A」、本年度には「計算科学技術特論 B」を開講し、いずれも好評を得ている。特論 A, B は、主催校の大阪大学では単位取得が可能な正式な授業として登録されている。受信する側の大学で、もしルールが整っていれば、単位取得が可能な授業として配信講義を利用するということもでき、またルール上単位認定が難しい場合には、単にセミナーとして受信することもできる。

来年 27 年度には、あらたに「計算科学技術特論 C」を開講予定である。特論 A, B が主に計算の要素技術に焦点を当て、比較的幅広い層をターゲットとする講義であったのに対し、特論 C では実際のアプリ開発者やアプリ開発を志望する人をターゲットとし、いくつかの具体的なアプリケーションに焦点をあて、

- そのアプリケーションが使われる背景
- 日常的に行える計算と、挑戦的な計算
- 具体的な実行のイメージ（入出力や結果の計算結果の利用法）
- 使用言語とプログラムの構成
- 開発運用体制

などを理解し、自分のアプリに足りないものを取り込もうという事を狙っている。本ポスターでは、特論 C の内容をより役立つものにするために、広く意見を募集する。

招待講演

結晶性材料の塑性変形と破壊靱性

九大工 東田賢二, 田中將己

材料破壊は構造物に関わる大事故の要因となるばかりか, 新材料の開発に際して, しばしば大きな障害となる. その素過程は原子間結合の切断であり, 破壊に関する諸問題は, グリフィスがその論文冒頭で述べているように, 究極的には原子間結合性の問題に帰着する[1]. しかし塑性変形可能な固体材料の破壊抵抗(靱性)は, 原子結合性の問題に加えて亀裂先端近傍の応力集中の塑性緩和過程に強く依存する. このため結晶性材料の靱性の物理的理解には, 破壊力学的手法の上に, より微視的な結晶塑性学のアプローチを融合させることが有効となる. それを具現化したものが, 「亀裂-転位相互作用」という結晶格子欠陥論を基盤とした破壊靱性理解, すなわち「転位による亀裂先端局部応力遮蔽効果(転位遮蔽効果)」と呼ばれる考え方である[2].

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{1-\nu^2}} - \sum k_D \quad (1).$$

式(1)はそれを示すもので, 左辺は巨視的破壊靱性値 K_{IC} , 右辺第1項は原子間結合の切断に関わる項 (μ, ν, γ は剛性率, ポアソン比, 表面エネルギーで原子結合性に関わる物性値), 右辺第2項 $\sum k_D$ は転位による応力遮蔽効果の総和を示す項である. ここで第2項は一般に負の値を取るため, 破壊靱性値 K_{IC} は転位導入により増加することになる. すなわち式(1)により, 原子結合性や転位といった結晶格子欠陥を, 破壊靱性という巨視的力学物性値に結び付けることが可能となる.

一般に結晶性材料は温度が低下すると脆化し靱性が低下する. これを延性-脆性遷移と呼ぶ. この現象は上記の転位遮蔽効果の考え方に基づき理解出来るが, そこでは時間と共に拡大する集中応力場(K-field)と塑性域の広がりとの競合関係により延性的か脆性的かが決せられることになる. 塑性域の拡大速度は, 転位速度と転位源密度により決まり, これを制御することにより遷移温度や低温靱性の改善を図ることが出来る. すなわち個々の転位の移動度や, 転位増殖過程の物理的理解が, 破壊現象の克服には不可欠である.

本研究の目的は, 結晶性材料の破壊靱性に及ぼす種々の因子(温度, ひずみ速度, 雰囲気などの外的因子, 溶質元素, 結晶粒界など材料の組成や組織)について, (1)原子結合性, (2)亀裂先端応力集中の塑性緩和能力の2つの観点から理解することにある[3-4]. 特に塑性緩和能力については, 上記のように転位移動度や転位増殖プロセスが重要となるため, 転位挙動に関連した力学試験や構造解析が重要となる. ここでは超高压電子顕微鏡法を用いた観察結果を紹介したい. そしてこれらの研究の今後の展開には, 劈開面や粒界での結合性, 転位芯構造やパイエルス障壁に及ぼす溶質原子の影響, 転位増殖過程のシミュレーションなど計算科学との連携が必須である.

文献

- [1] A. A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 221, 163 (1920).
- [2] R. Thomson : *Solid State Physics* vol. 39, *Academic Press, New York*, p.1 (1986).
- [3] K. Higashida, M. Tanaka, A. Hartmaier, Y. Hoshino: *Mater. Sci. Eng. A* 483-484,13(2008).
- [4] T. Shimokawa, M. Tanaka, K. Kinoshita, K. Higashida: *Phys. Rev. B* 83, 214113 (2011).

Spatiotemporal Dynamics at Frictional Interfaces: From Constitutive Laws to Global Frictional Resistance

Yohai Bar-Sinai¹, Robert Spatschek², Efim Brener³, Eran Bouchbinder¹

¹Chemical Physics department, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

²Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany

³Peter Grünberg Institut, Forschungszentrum Jülich, Germany

The strength and stability of frictional interfaces, ranging from tribological systems to earthquake faults, are intimately related to the underlying spatially-extended dynamics. We describe the general framework of rate-and-state friction, and devise a novel realistic friction model featuring both velocity-weakening and strengthening behaviors [1]. We then provide a comprehensive theoretical account, both analytic and numeric, of the spatiotemporal interfacial dynamics in this model [2]: Slowly extending creep patches undergo a linear instability at a critical nucleation size, which is nearly independent of interfacial history, initial stress conditions and velocity-strengthening friction. As a result of this instability fast rupture events (“earthquakes”) emerge. By quantifying energy partition (e.g. radiation and dissipation), the selection of interfacial rupture fronts and rupture arrest, we show that the presence or absence of velocity-strengthening friction can significantly affect the global interfacial resistance and the total energy released during frictional instabilities (“event magnitude”). Furthermore, we show that different forms of velocity-strengthening friction (e.g. logarithmic vs. linear) may result in events of similar magnitude, yet with dramatically different dissipation rates. These theoretical results may have significant implications on our understanding of frictional dynamics.

Literature

[1] Y. Bar-Sinai, R. Spatschek, E. Brener, E. Bouchbinder, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **119**, 1738-1748 (2014).

[2] Y. Bar-Sinai, R. Spatschek, E. Brener, E. Bouchbinder, *Physical Review E* **88**, 060403(R) (2013)

[3] Y. Bar-Sinai, R. Spatschek, E. Brener, E. Bouchbinder, arxiv 1407.4253 (2014)



Computational Materials Science Initiative
計算物質科学イニシアティブ

