

第2回 CMSI 研究会

「新物質・エネルギー創成を目指して」

開催日程： 2012年1月30日(月)、31日(火)
開催場所： 東北大学 金属材料研究所 講堂



第2回 計算物質科学イニシアティブ (CMSI) 研究会

日時：2012年1月30日（月）～31日（火）

場所：東北大学 金属材料研究所 講堂

1月30日(月)

10:00-10:05 開会挨拶

◎第一部会 「新量子相・新物質の基礎科学」 (座長: 押山 淳)

10:05-10:35 S-01 [重点課題] 相関の強い量子系の新量子相探求とダイナミックスの解明
[研究項目] 電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓
Instruction of the paper for CMSI Research meeting
今田正俊 (東京大学)

10:35-10:55 S-02 [研究項目] 動的密度行列繰り込み群法による反転対称性の破れた1次元
拡張ハバード模型の非線形光学応答の研究
**Dynamical DMRG study of non-linear optical response in
one-dimensional dimerized Hubbard model with nearest neighbor
Coulomb interaction and alternating on-site potential**
曾田繁利 (京都大学)

10:55-11:15 S-03 [研究項目] 2次元量子系の新しい臨界現象・量子相
**Novel Critical Phenomena and Phases in Two-Dimensional Quantum
Systems**
川島直輝 (東京大学)

11:15-11:45 S-04 [重点課題] 電子状態・動力学・熱揺らぎの融和と物質理論の新展開
[研究項目] 超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測
**Highly accurate electronic structure methods for predictions of fine
quantum states of molecules**
天能精一郎 (神戸大学)

11:45-12:05 S-05 [研究項目] 分子における電子の動的過程と多体量子動力
**Nonadiabatic electron dynamics and man-body quantum effects in
chemical dynamics**
高塚和夫 (東京大学)

12:05-12:25 S-06 [研究項目] 凝縮分子科学系における揺らぎとダイナミクス
Fluctuation and Dynamics in Condensed Molecular Systems
笹井理生 (名古屋大学)

12:25-13:30 CMSI 小委員会開催 (関係者のみ)

- ◎第二部会 「次世代先端デバイス科学」 (座長：今田 正俊)
- 13:30-14:00 S-07 [重点課題] 密度汎関数法によるナノ構造の電子機能予測に関する研究
Prediction of Electronic Properties of Nano-Structures based on Density Functional Thoery
 押山淳 (東京大学)
- 14:00-14:20 S-08 [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
Multi-scale simulation of nano-structures: from electronic state to mechanical property
 尾形修司 (名古屋工業大学)
- 14:20-14:40 S-09 [特別支援課題] ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと光・電子機能性量子デバイスの開発
Photoinduced Electron Dynamics in Nanostructures and Development of Photonic and Electronic-Functional Quantum Devices
 信定克幸 (分子科学研究所)
- 14:40-15:00 S-10 [特別支援課題] スピントロニクス/マルチフェロイクスの応用へ指向した材料探索
Materials Design for the Application to Spintronics and Multiferroics Devices
 斎藤峯雄 (金沢大学)
- 15:00-15:20 S-11 [特別支援課題] 新材料探索
Theoretical Search of New Materials for Electronic Devices
 常行真司 (東京大学)
- 15:20-15:30 休憩
- 15:30-16:30 一般発表 (ショートプレゼンテーション)
- 16:30-18:15 一般発表 (ポスターセッション) & コーヒー
- 17:30-18:00 ポスター賞評価会議 (関係者のみ)
- 18:30-20:00 懇親会・ポスター賞表彰式
 (場所：ホテルベルエア (金研より徒歩5分))

一般発表・ポスター発表

(★印は、ポスター賞エントリー)

- P-01 層状窒化物 β -MNCI(M=Ti, Zr, Hf)の超伝導密度汎関数理論による研究★
Layered Nitrides β -MNCI Studied with Density-Functional Theory for Superconductivity
明石 遼介 (東京大学)
- P-02 拡張アンサンブル法によるバルク水の研究
Extended Ensemble Study on Bulk Water
洗平 昌晃 (東北大学)
- P-03 オーダーN法 DFT 計算プログラム CONQUEST の開発★
Development of a linear-scaling DFT code CONQUEST
有田 通朗 (東京理科大学)
- P-04 第一原理分子動力学法による固液界面の電気二重層キャパシタンスに関する研究★
Ab initio molecular dynamics study of electric double-layer capacitance on solid-liquid interfaces
安藤 康伸 (東京大学)
- P-05 ペロフスカイト型ブロック層を持つ新超伝導体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ (Pn: As, P) についての
第一原理電子状態計算
First-Principles Electronic-Structure Calculations for Novel Superconductors
with Perovskite-like Blocking Layers $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ (Pn: As, P)
石橋 章司 (産業技術総合研究所)
- P-06 固体系の量子モンテカルロシミュレーションの GPGPU による高速化★
Acceleration of QMC electronic structure calculations using GPGPU applied to
extended solid systems
上嶋 裕 (北陸先端科学技術大学)
- P-07 "実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価方法の開発-2
全電子混合基底法 TOMBO による第一原理 Hartree-Fock, hybrid, GW 計算
"First-principles Hartree-Fock, hybrid, and GW calculations with all-electron mixed
basis approach, TOMBO"
大野 かおる (横浜国立大学)
- P-08 化学反応経路自動探索法の並列化による未踏化学領域の開拓
Parallel Reaction Route Explorer and Cultivation of Unknown Chemistry
大野 公一 (豊田理化学研究所)
- P-09 ナノ構造の輸送特性シミュレーション
First-principles transport simulation for nanoscale systems
小野 倫也 (大阪大学)
- P-10 計算物質科学における計算資源の効率的活用の検討
Efficient Utilization of Computational Resources on Computational Materials
川頭 信之 (東京大学 物性研究所)

- P-11 励起エネルギー移動における超交換項の寄与
Super-exchange interaction for the electronic excitation energy transfer
河津 励 (分子科学研究所/京都大学)
- P-12 電子フォノン結合異方性を考慮した第一原理超伝導物性予測★
Ab initio prediction of superconducting property considering anisotropy of
electron-phonon coupling
河村 光晶 (東京大学)
- P-13 Car-Parrinello 分子動力学法によるシリコン結晶内欠陥の拡散現象における自己拡散
係数の決定★
Determination of the self-diffusion coefficient of the silicon point defect diffusion
in crystal using Car-Parrinello molecular dynamics method
小泉 健一 (東京大学)
- P-14 ハイブリッド量子古典法で用いる実空間 DFT コードの高速化と性能評価
Optimization and performance test of real-space DFT code for hybrid
quantum-classical simulation
河野 貴久 (東京大学 物性研究所)
- P-15 スピノーダル分解による合金のナノ構造形成★
Making Nanostructures in Alloys by Using Spinodal Decomposition
小西 優祐 (産業技術総合研究所)
- P-16 分割統治(DC)量子化学計算プログラムの展開★
Development of divide-and-conquer (DC) quantum chemistry program
小林 正人 (早稲田大学)
- P-17 レプリカ交換法付加機能ソフトウェア：REM の開発と並列化効率
Parallelization efficiency of REM as the added function of simulation programs
柴 慶丈 (分子科学研究所)
- P-18 コンピュータによる知的材料設計
Computational Materials Design Case Studies
坂上 護 (大阪大学)
- P-19 エネルギー分布関数を用いた自由エネルギーの厳密計算
Free energy computation based on energy distribution function
桜庭 俊 (分子科学研究所)
- P-20 非平衡グリーン関数法による分子架橋系における過渡電流シミュレーション★
Non-Equilibrium Green's Function Simulations of the transient current
in Molecular Junctions
笹岡 健二 (東京大学)
- P-21 実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価方法の開発ー 3
鉄鋼材料の高強度化に向けた材料設計・評価手法の開発
Development of computational methodology to understand and design materials
for strengthening of steel
澤田 英明 (新日本製鐵 (株))

- P-22 第一原理経路積分法による量子的プロトン移動反応の理論的研究
Theoretical study on quantum proton transfer reactions using ab initio path integral simulation
志賀 基之 (日本原子力研究開発機構)
- P-23 実空間密度汎関数法に基づいた Car-Parrinello 分子動力学法の開発
Implementation of Car-Parrinello molecular dynamics based on real-space density functional theory
重田 育照 (大阪大学)
- P-24 全電子混合基底電子状態コード TOMBO の「京」コンピュータへの移植 (I)
Initial report on porting Tohoku University Mixed-Basis Program (TOMBO) to K-computer
志田和人 (東北大学)
- P-25 有機・色素増感型太陽電池における光電変換の基礎過程★
Study of fundamental processes of photo-energy conversion on organic / dye-sensitized solar cells
城野 亮太 (東京大学)
- P-26 3D-RISM による溶媒およびイオン配置予測アルゴリズムの開発
Algorithm for accurately predicting solvent and ion locations via 3D-RISM
シンディカラ ダニエル (分子科学研究所)
- P-27 量子 Walk による時間依存シュレーディンガー方程式の解法
A solution of Time-Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk
関野秀男 (豊橋技術科学大学)
- P-28 ウィルス T4 ゲノムパッケージングモーターの分子ダイナミクス
Molecular Dynamics of the Virus T4 Genome Packaging Motor
竹村 和浩 (東京大学)
- P-29 色素増感太陽電池系電極/電解質溶液界面・Ru 色素吸着に関する第一原理計算解析
First-principles exploration of Ru-dye adsorption and electrode-electrolyte solution interface in efficient dye sensitized solar cell
館山佳尚 (物質・材料研究機構)
- P-30 OpenMX の計算と通信パターン処理のモデル化に関する研究 (当日発表なし)
Performance Modeling of Computation and Communication Patterns in OpenMX
チュオンヴィンチュオンズイ (北陸先端科学技術大学)
- P-31 強相関電子系の励起ダイナミクスの研究 (当日発表なし)
Study of Excitation Dynamics in Strongly Correlated Electron Systems
遠山 貴巳 (京都大学)
- P-32 ウィルスの細胞侵入機構の解明のための FMO 理論開発と HIV 侵入阻害剤、griffithsin 複合体への応用
Development of the FMO methods in solvation for elucidating the mechanism of virus invasion to human cells
永田武史 (神戸大学 産総研勤務)

- P-33 2次元フラストレート系の磁化ランプと磁化プラトー
Magnetization plateau and magnetization ramp in two-dimensional frustrated systems
中野 博生 (兵庫県立大学)
- P-34 非線形均質化法による構造材料のマイクロ形態最適化★
Optimization of Microstructural Morphology for Structural Materials with Nonlinear Homogenization Method
仲村 岳 (成蹊大学)
- P-35 実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価方法の開発ー 4
feram コードによる PbTiO_3 の昇温/降温分子動力学シミュレーション
Heating-up and cooling-down molecular-dynamics simulations of PbTiO_3
西松 毅 (東北大学 金属材料研究所)
- P-36 陽溶媒メッシュレス脂質膜模型における形態転移と構造形成
Structure formation of lipid membrane using explicit-solvent meshless model
野口 博司 (東京大学 物性研究所)
- P-37 実時間・実空間電子ダイナミクス法プログラムの現状★
Present state of real-time and real-space electron dynamics method program
野田 真史 (分子科学研究所)
- P-38 Numerical Studies of Nonequilibrium and Time-dependent Process in
One-Dimensional Strongly Correlated Systems
Hantao Lu (京都大学)
- P-39 原子空孔欠陥を含む金属カーボンナノチューブの交流伝導のシミュレーション★
Simulation of AC Response of Defective Metallic Carbon Nanotubes
平井 大介 (東京大学)
- P-40 sp^3 ネットワークの構造多形とバンドギャップの関係の解明★
Clarification of the relations between stacking structures of sp^3 network materials and their band gaps
松下 雄一郎 (東京大学)
- P-41 "強相関電子系の第一原理計算 - 鉄系超伝導体と有機伝導体への適用 -"★
Ab initio study of strongly correlated electron systems -Applications to iron-based superconductors and organic conductors-
三澤 貴宏 (東京大学)
- P-42 大規模計算による水素ハイドレートの物理的および化学的性質の正確な記述方法
Accurate Description of the Physical and Chemical Properties of Hydrogen Hydrates: A Large-Scale Calculation
水関博志 (東北大学)
- P-43 超伝導体ピセンの第一原理構造最適化と電子状態
"First-principles structural optimization and electronic structure of the superconductor picene"
三宅 隆 (産総研)

- P-44 量子モンテカルロによる局所 Z2 ベリー位相の計算★
Quantum Monte Carlo method for the local Z2 Berry phase
本山裕一 (東京大学)
- P-45 1次元 Hubbard 模型における多変数変分モンテカルロ法の性能評価★
Performance of the many-variable variational Monte Carlo method for the one-dimensional Hubbard model
森田 悟史 (東京大学)
- P-46 異方的相互作用を持つ系の有限サイズスケーリング★
Finite size scaling analysis of the model with anisotropic interactions
安田 真也 (東京大学)
- P-47 トポロジカル絶縁体におけるエッジ状態への電子相関効果
Electron Correlation Effects on Edge States of Topological Insulators
山地 洋平 (東京大学)
- P-48 平面波基底第一原理計算コード (TAPP/QMAS) の比較
Comparison of first-principles codes (TAPP/QMAS) with a plane-wave basis
吉澤 香奈子 (東京大学 物性研究所)
- P-49 1/4 フィリング近藤格子模型における電荷秩序★
Charge ordering in the Kondo lattice model at quarter filling
吉竹 純基 (東京大学)
- P-50 大自由度多準位系における分岐波束上の電子位相動力学を記述する為の輻射場下分子非断熱遷移動力学理論と、Hybrid 並列計算
Hybrid parallel computation in the implementation of non-adiabatic bifurcation theory for electron phase dynamics in a molecular system under external laser field
米原 丈博 (東京大学)
- P-51 水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性★
Formation-Dissociation Mechanism and Thermodynamic Stability of Hydrogen and Methane Clathrate Hydrates
Lukman Hakim (岡山大学)
- P-52 4体補正フラグメント分子軌道 (FMO4) 法の開発と応用★
Development of the four-body corrected FMO (FMO4) method
渡邊千鶴 (東京大学 生産技術研究所)
- P-53 超並列古典分子動力学法におけるシステムノイズの影響★
Effects of System Noise on Massively Parallel Molecular Dynamics Simulation
渡辺宙志 (東京大学 物性研究所)

1月31日(火)

◎第四部会 「エネルギー変換」 (座長:岡崎 進)

- 9:00-9:30 S-12 [特別支援課題] 実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価手法の開発
Multi-Scale Computations to Understand and Design the Complex Structures and Properties of Real Engineering Materials toward Innovative Development
香山正憲 (産業技術総合研究所)
- 9:30-10:00 S-13 [重点課題] 燃料電池基礎過程シミュレーションへ向けて
Simulation of basic processes the fuel cell reactions
杉野修 (東京大学)
- 10:00-10:20 S-14 [重点課題] 水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性
Formation-Dissociation Mechanism and Thermodynamic Stability of Hydrogen and Methane Clathrate Hydrates
田中秀樹 (岡山大学)
- 10:20-10:40 S-15 [特別支援課題] 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
Large scale calculations on the fundamental processes of solar cells and their optimization in conversion efficiency and long lifetime
山下晃一 (東京大学)
- 10:40-11:00 S-16 [特別支援課題] 3D-RISM 理論に基づく大きなリガンド分子の分子認識解析手法の開発と応用
A new approach for investigating the molecular recognition of protein for large ligand molecule
吉田紀生 (分子科学研究所)
- 11:00-11:20 S-17 [特別支援課題] 高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究
Fundamental study for development of high-performance Li-ion battery
大谷実 (産業技術総合研究所)
- 11:20-11:50 S-18 [特別支援課題] ナノ構造体材料における高効率非平衡エネルギー変換過程とナノ構造創製の理論シミュレーション
Quantum simulations of highly efficient energy materials
浅井美博 (産業技術総合研究所)
- 11:50-13:10 CMSI 小委員会開催 (関係者のみ)

◎第三部会 「分子機能と物質変換」(座長：天能 精一郎)

- 13:10-13:40 S-19 [重点課題] 全原子シミュレーションによるウィルスの分子科学の展開
岡崎 進 (名古屋大学)
- 13:40-14:00 S-20 [特別支援課題] 拡張アンサンブル法による生体分子の高次構造と機能の解明
Investigation of structures and functions of biomolecules by
generalized-ensemble algorithms
岡本祐幸 (名古屋大学)
- 14:00-14:20 S-21 [特別支援課題] ポリモルフから生起する分子集団機能
Understanding and Design of Molecular Functions with Tuning of
Polymorphic Aggregate Structures
松林伸幸 (京都大学)
- 14:20-14:40 S-22 [特別支援課題] ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス
Theoretical Study on Reaction Control and Chemical Reaction
Dynamics of Nano and Bio Systems
中井浩巳 (早稲田大学)
- 14:40-15:00 S-23 [特別支援課題] 機能性分子設計－光機能分子と非線形外場応答分子の光物性
Design of Functional Molecules: Photophysical Properties and Nonlinear
External-Field Response Functions
太田浩二 (産業技術総合研究所)

15:00-15:20 コーヒーブレイク

◎「分野振興活動・WG活動」 (座長：山下 晃一)

- 15:20-15:30 S-24 [物性拠点] 川島直輝 (東京大学)
- 15:30-15:40 S-25 [スパコン連携小委員会] 川島直輝 (東京大学)
- 15:40-15:50 S-26 [分子拠点] 高塚和夫 (東京大学)
- 15:50-16:00 S-27 [材料拠点] 毛利哲夫 (東北大学/北海道大学)
- 16:00-16:10 S-28 [神戸拠点] 藤堂眞治 (東京大学)
- 16:10-16:20 S-29 [広報小委員会] 藤堂眞治 (東京大学)
- 16:20-16:30 S-30 [アプリ作業部会] 藤堂眞治 (東京大学)
- 16:30-16:40 S-31 [人材育成・教育小委員会] 赤井久純 (大阪大学)
- 16:40-16:50 S-32 [産官学連携小委員会] 浅井美博 (産業技術総合研究所)
- 16:50-17:00 S-33 [元素戦略(総括)] 常行真司 (東京大学)

17:30-19:30 評価会議 (関係者のみ)

口頭発表

2012年1月30日(月)

10時～18時

第一部会
「新量子相・新物質の基礎科学」

2012年1月30日（月）
10時5分～12時25分

電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓 (English title) Instruction of the paper for CMSI Research meeting

今田正俊、東京大学大学院工学系研究科

Masatoshi Imada, Department of Applied Physics, University of Tokyo

概要／Abstract

強相関電子のもつ特徴的なエネルギー階層構造を利用することによって、電子相関の強い系の電子状態を第一原理的に解明するための計算法が、3段階の総合的な手法 MACE(Multi-scale Ab initio scheme for Correlated Electrons) として確立した。本プロジェクトでは手法の要素となる、有効模型導出のための制限乱雑位相近似のコード、および模型ソルバーとして多変数変分モンテカルロ計算コードを高度に並列化し、MACEを適用して、鉄系超伝導体、有機導体、スピン軌道相互作用の強い系の物理の第一原理的解明を行なった。

By utilizing the energy hierarchy structure of strongly correlated electrons, 3-stage scheme called MACE(Multi-scale Ab initio scheme for Correlated Electrons) has been established for *ab initio* calculation of strongly correlated electron systems. In this project, codes for constrained random phase approximation(cRPA) for downfolding to low-energy effective models, and multi-variable variational Monte Carlo method for a low-energy solver have been highly parallelized. Applying MACE, we have elucidated physics of iron-based superconductors, organic conductors and systems with strong spin-orbit interaction.

[はじめに] 第一原理的な電子状態計算法は、物質の性質を理解し応用する上で基礎的な重要性を持っている。特に電子相関の強い系—強相関電子系—は近年多くの基礎物理学的に意義の高い現象の発見が続き、新機能や新原理を用いた応用への期待と合わせて、電子状態解明法確立への期待は大きい。このような現象や物性の例として高温超伝導をはじめ、重い電子系や有機導体などでの新機構超伝導、スピン液体などの新奇量子液体、分数量子ホール効果やトポロジカル絶縁体のようなトポロジー効果などがある。しかし密度汎関数法を含め、従来の電子状態計算法は強相関電子系への適用が困難であった。最近ようやく、強相関電子系のもつ特徴的なエネルギー階層構造を利用し、電子相関の強い系を第一原理的に解明するための計算—MACE—が可能になった。本プロジェクトの目的は MACE を方法論的に整備し、汎用的手法として確立して、京を含めスーパーコンピュータを用いた大規模計算によって強相関電子系の物性解明、予測に役立てることである。

MACE は 3 段階から成る。第1段階で大局的電子構造を密度汎関数法/GW 法に基づき求める。第2段階でフェルミレベルから遠い高エネルギー自由度の部分状態和を取り、消去する操作を繰込み群的に行ない、低エネルギー有効模型を導く。第3段階で有効模型を高精度低エネルギーソルバーで解く。この階層手法により密度汎関数法の抱える困難を克服する。第2段階では最局在ワニエ基底を求め、制限乱雑位相近似(cRPA) により、高エネルギー自由度からの遮蔽効果を取込んだ有効相互作用と運動エネルギーを求める。低エネルギーソルバーは多変数変分モンテカルロ法(mVMC)とクラスタ拡張した動的平均場法(DMFT)を当面採用する。

[手法開発] 採用する低エネルギーソルバーにはそれに整合する導出法で求めた有効模型を用いるのが好ましい。例えば2次元有効模型ソルバーを使って解くならば、模型の導出も2次元層以外の自由度を繰り込んで、それに合わせる必要がある。第一原理低次元模型や不純物模型のためのテイラーメイドな有効模型導出法の考察が進んだ。またクラスタ DMFT において、小さなクラスタでサイズ外挿の収束を速める方法を提唱した[2]。

[鉄系超伝導体への応用] 2008年2月に発見され、臨界温度が50度を超す鉄系超伝導体は発見後数か月で、多くの化合物が独自の超伝導と多様な臨界温度、磁性を示すことが明らかとなった。この化合物群には、LaFeAsOをはじめ、LaFePO、BaFe₂As₂のようなニクタイト型とFeSeやFeTeのようなカルコゲナイト型の化合物がある。発見後3年以上経つが、超伝導機構は解明されていない。電子相関効果がどの程度重要かについての合意も形成されていない。この化合物群に対し、MACEの第一段階で大局バンド構造を求め、第2段階のダ

ウンフォールディング法を適用し、定量的な低エネルギー有効模型を以前、世界に先駆けて導出した。

鉄系超伝導体は超伝導相近傍の母物質が反強磁性秩序を示すことが多いが、磁気秩序モーメント(秩序パラメタ)は物質群により多様で、秩序のないLaFePOから、モーメントが $2\mu_B$ 以上のFeTeまで多様であり、その原因が謎であった。我々は第一原理有効模型を、多変数変分モンテカルロ法で解き、物性を解明した[1]。その結果、図5のようにこの多様さが有効電子間相互作用の大きさの違いによって定量的にも10%以内の精度で説明できること、LaFeAsOでは実際に今までの第一原理計算で説明のできなかった小さな磁気モーメントが量子臨界点近傍の現象として説明できることを明らかにした。磁性の多様性の原因が、電子間相互作用の化合物に依存した違い(遡ると共有結合性とイオン性の違い)に由来することを第一原理的に明らかにしたわけである。

さらに、電子濃度 n の関数として磁気秩序パラメタの大きさを今年度計算し、図のように鉄系超伝導体の位置する $n=1.2$, $\lambda=1$ 付近の状態が $n=1$ を中心とするモット絶縁体の巨大な影響下にあることを明らかにした[1]。これは電子相関とモット絶縁体の物理の重要性を示す決定的な証拠であり、今後の超伝導機構解明にとっても鍵となる。

[有機伝導体の物性] MACEの第一、第二段階を適用し有機伝導体であるET塩とdmit塩の、単バンドおよび2-3バンドでの2次元有効模型を求め、今後のソルバーでの解析を可能にした。さらにET塩の有効模型を多変数変分モンテカルロ法で解き、モット転移(金属絶縁体転移)と金属および反強磁性絶縁体相の相図を求め、現実物質がモット転移のごく近くにあることを正しく再現した[3]。

[スピン軌道相互作用系への拡張] トポロジカル絶縁体やスピンホール効果などスピン軌道相互作用に起因した物理現象が注目を集めている。

このうち Sr_2IrO_4 と Ba_2IrO_4 は電子相関効果の効果は大きいものの、強いスピン軌道相互作用が絡み合っ初めて、モット絶縁体になる物質と考えられてきた。MACEを適用した結果、確かに強いスピン軌道相互作用により、モット絶縁体になりやすい単バンド系に帰着されることが分かった。しかし、DMFTをソルバーとして解いた結果は、絶縁化に反強磁性秩序を必要とするスレータ絶縁体と呼ばれるものであり、モット絶縁体とは異なることを示した。さらに単純なスレータ絶縁体ではなく、電子相関効果が反強磁性秩序と相乗効果を起こすことも示した。MACEに初めて重要なスピン軌道相互作用を組み込み、MACEの適用範囲をさらに広げた[4]。またトポロジカル絶縁体に電子相関効果が相乗するとき、トポロジカル絶縁体のエッジで特異なモット絶縁体が生じ得ることを、mVMCコードをスピン軌道相互作用を含む複素演算コードに拡張して計算することで示した[5]。

[アプリケーションの並列高度化] MACE第2段階で用いるcRPAおよび第3段階のソルバーであるmVMCの京での超並列化高度化が進んだ。いずれも2048ノードでの検証まで終えた。cRPAを例にとると、ストロングスケールリングで675ノードと2025ノードの比は現状で0.851である。また2025ノードでピーク性能比は8.64%である。

[今後の課題・展望] 京での並列化、高度化を進める。cRPAの例で単体ピーク性能比40%以上、10万コアで並列化効率90%以上を目指す。京の現実応用を開始し、鉄系超伝導体の超伝導機構、有機伝導体の量子スピン液体とモット転移機構、銅酸化物超伝導機構、スピン軌道相互作用と電子相関の絡む特異物性解明に取り組む。本課題は今年度中村和磨、三澤貴宏、森田悟史、有田亮太郎、酒井志朗、三宅隆、品岡寛の協力で行われた。

今年度の主な成果論文

- [1] T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada, arXiv:1112.4682.
- [2] S. Sakai, G. Sangiovanni, M. Civelli, Y. Motome, K. Held and M. Imada, Phys. Rev. B **85** (2012) 035102.
- [3] H. Shinaoka, T. Miasawa, K. Nakamura and M. Imada, arXiv:1110.6299.
- [4] R. Arita, J. Kuneš, A.V. Kozhevnikov, A.G. Eguiluz, M. Imada, arXiv:1107.0835.
- [5] Y. Yamaji and M. Imada: Phys. Rev. B **83** (2011) 205122.

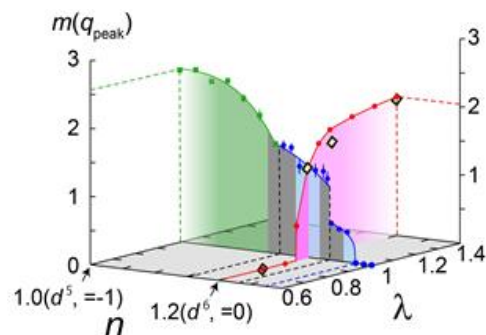


図: 磁気秩序パラメタを電子濃度 n と相互作用の強さ λ の関数としてプロットすると、 $n=1.2$ 付近に位置する鉄系超伝導体は $n=1$ に位置する強大なモット絶縁体の裾野に位置することがわかる。電子相関効果はこのモット絶縁体の浸み出し効果として捉えられることがわかる。[1]

動的密度行列繰り込み群法による反転対称性の破れた1次元拡張ハバード模型の
非線形光学応答の研究

**Dynamical DMRG study of non-linear optical response in one-dimensional dimerized
Hubbard model with nearest neighbor Coulomb interaction and alternating on-site
potential**

曾田繁利, 遠山貴己, 京都大学基礎物理学研究所, Serguei Brazovskii, LPTMS-CNRS, Univ. Paris-Sud
Shigetoshi Sota, Takami Tohyama, YITP Kyoto Univ., Serguei Brazovskii, LPTMS-CNRS, Univ.
Paris-Sud

近年、有機導体において巨大な非線形光学応答と超高速な緩和現象が報告されており、大きな注目を集めている。そこで、本研究ではこのような物質の光学応答を明らかにすることを目的とし、動的密度行列繰り込み群法を用いた解析を行った。特に、このような有機導体の光学応答では2次の非線形光学応答が報告されている。そこで、このような有機導体に対応した反転対称性の破れた系を採用し、このような系で指摘されている束縛状態と2次の非線形光学応答を明らかにした。

The optical response of organic compounds has been attracting much attention. The one of the reasons is the huge non-linear and ultrafast optical response. In order to investigate such optical properties, we carry out dynamical DMRG calculations to obtain optical susceptibility. In the present study, we introduce an alternating on-site potential giving the polarization in the system into the dimerized Hubbard model, which breaks the reflection symmetry of the system. The obtained linear and the 2nd order non-linear optical susceptibility make a prediction for non-linear optical experiments in the future.

巨大な非線形光学応答と超高速な緩和現象を示す物質は、光で光を制御する次世代の光スイッチング素子の材料として期待される。近年、有機導体においてもこのような光学応答を示す実験結果が報告されており[K. Yamamoto, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **77**, 7, 074709(2008)]、大きな注目を集めている。したがって、このような物質の光学応答を明らかにし、次世代光スイッチング素子の開発を促進することは重要であると考えられる。

本研究では、このような物質の光学応答の機構を明らかにすることを目的とし、特にこのような有機導体で報告されている2次の非線形光学応答に注目して研究を行った。特に、このような物質でその存在が指摘されている束縛状態との関係にも注目して、本研究を行った。

このような有機物質や高分子化合物の理論的研究では、これまで電子の飛び移りの大きさが右側のサイトと左側のサイトで異なる $1/4$ -filling の1次元拡張 Hubbard 模型において行われている。そこで、本研究においても、これと同様のモデルを基本とする。さらに、2次の非線形光学応答が現れる反転対称性の破れた系を導入するため、有機化合物の構造に対する考察から、交互にサイトポテンシャルの異なる系を採用した。このようなモデル設定の元、動的密度行列繰り込み群法を用いた線形、および2次の非線形光学応答の計算を実行した。

本研究で算出された2次の非線形光学応答は、不均一な電子の飛び移りとサイトポテンシャルが同時に導入された場合に現れ、これは系の反転対称性が破れた結果であると考えられる。ここで算出された2次の非線形光学応答は、同時に算出された線形の光学応答の結果を反映している。特に、このような系における動的密度行列繰り込み群法で指摘されていた束縛状態は、不均一なサイトポテンシャルを導入した結果破壊されると考えられ、その傾向は2次の非線形光学応答にも表れる。

今後の展望としては、このような有機導体の超高速な緩和過程の機構を明らかにするため、時間依存密度行列繰り込み群法による解析を試みたいと考える。特に、時間依存密度行列繰り込み群法は、巨大な計算コストを必要とすることから、大規模計算機による計算を実行したいと考える。

2次元量子系の新しい臨界現象・量子相

Novel Critical Phenomena and Phases in Two-Dimensional Quantum Systems

Kenji HARADA², Naoki KAWASHIMA¹, Jie LOU¹, Akiko MASAKI¹, Halhiko MATSUO¹,
Uichi MOTOYAMA⁴, Takahiro OHGOE¹, Hidemaro SUWA⁴, Takafumi SUZUKI³, Syngye TODO¹,
and Hiroshi WATANABE¹,

¹ ISSP, University of Tokyo

² Graduate School of Informatics, Kyoto University,

³ Graduate School of Engineering, Hyogo University

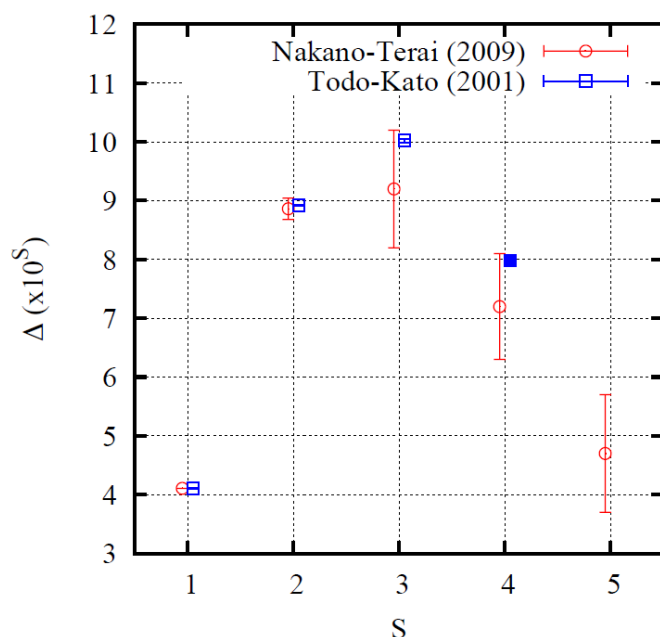
⁴ Graduate School of Engineering, University of Tokyo

低次元量子系は自由度間の相関効果が非自明な形で現れる系の典型であり、銅酸化物超伝導体や近年盛んに研究されている鉄系超伝導体でも、その2次元性と超伝導発現機構の間の関連が議論されている。このような学術的な流れに触発されて、もっとも単純化されたモデルにおいて、従来知られていなかったカテゴリの量子相転移、とくに、対称性の破れという範疇には入らない臨界現象についてもその可能性が指摘され、またある場合には発見されてきている。この領域での新しい発見は量子統計物理学のもっとも基礎的な知見として蓄積されつつあり、計算物理的手法によって大きな寄与が期待される領域でもある。一方で、レーザートラップ中での極低温原子系の凝縮が成功して以来、理想的な実験場としての光格子系が脚光を浴び、量子コンピュータや量子エミュレータへの期待が高まっているが、これについても、実際にどのような系が実現されているかの同定を初めとして、計算物理との協調が不可欠なフェーズにある。

こうした背景から、我々は新しいカテゴリの2次元量子スピン系、ボーズ系に関する量子臨界現象を大規模量子モンテカルロ法を用いることによって探索・解明することを試みてきた。今年度はとくに、通常SU(2)対称性をSU(N)対称性に拡張したSU(N)ハイゼンベルクモデルにおいて予想されている脱閉じ込め転移の有

無を検証するための大規模並列計算に向けた準備研究を行った。この転移は対称性の自発的破れという範疇には入らない量子臨界現象の可能性として注目されている。また、これと並行して、光格子系に関する研究として、ボーズハバードモデルに関する量子モンテカルロシミュレーションも行っている。

これらの研究で用いているのは、経路積分表示に基づく量子モンテカルロ法によるシミュレーションであるが、そのなかにも2つの流儀があり、我々はその両方を用いている。第1はループアルゴリズムであって、相互作用項間に競合の無い場合に非常に高い効率でシミュレーションを行うことができ、これに関しては、ナノ統合プロジェクトの一環として、ALPS/LooperとしてKコンピュータの本格稼働に向けて並列化版を作成しチューニングも行っている。



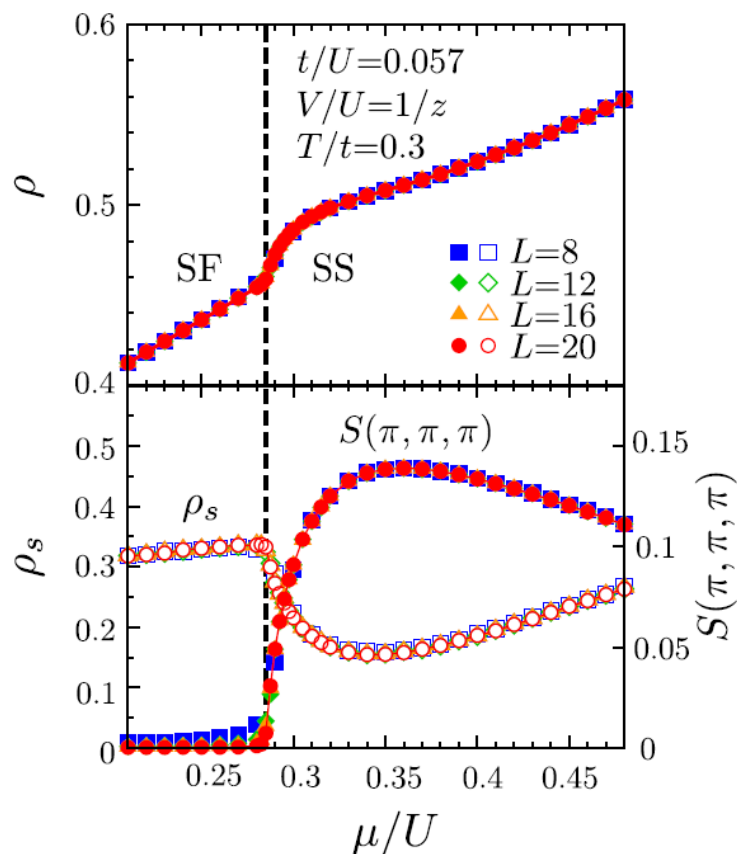
(図 1) 1次元反強磁性ハイゼンベルクモデルのエネルギーギャップ。S=4 までの計算で従来よりもはるかに高精度の計算に成功した。

第2はワームアルゴリズムであって、これは並列化が難しいものの、相互作用項間に競合がある場合でも高効率でシミュレーションを行うことができ、ボーズ系のシミュレーションなどに特に有効である。これについては、今年度は並列化の可能性を検討している段階である。

今年度の具体的成果としては、
 (1) ALPS/Looper の高度化を行い、ベンチマークとして、1次元量子スピン系におけるエネルギーギャップの精密測定に成功した(図1)、
 (2) SU(2) モデルを扱うための従来の量子モンテカルロ法アルゴリズムである ALPS/Looper を、SU(N) 対称性の場合に拡張し、さらに量子臨界点近傍を探索するために必要な多体スピン項を含むモデルを扱えるように一般化した、
 (2) SU(N) モデルに第4近接相互作用を入れた系で $N=5,6,7$ の場合の臨界現象を予備的に調べた、
 (3)

長距離相互作用/ソフトコアボーズ Hubbard モデルに関して従来知られていなかった整合濃度超流動固体相が安定の存在することなどを検証した(図2)、
 (4) 量子フォノンとスピンのカップルした系において空間一様な磁気無秩序相を発見した、
 (5) 詳細つり合いを満たさない新しいモンテカルロ法のアルゴリズムの一般論を提案した、などが挙げられる。

脱閉じ込め転移に関しては、臨界現象ではなく、弱い1次相転移であるとする立場もあり、より確度の高い結論を得るには、1次転移であるとした場合に予想される転移点での相関長よりも大きな系に関する計算を行う必要がある。このため、来年度以降の計画として、Kコンピュータの大規模利用開始にあわせて、1辺の長さが1000程度の系の転移を調べることによって、この問題に対する決定的な結論を得たいと考えている。また、SU(N) モデルは、1次元量子スピン系について有名なハルデン予想の2次元版というべき、基底状態の周期的な N 依存性が予想されているが、現段階では $1/N$ 展開理論からの予測に過ぎず、実際の計算で確かめられた例はない。我々は2012年度以降の研究において、これを確認したいと考えている。



(図2)非整合超流動固体相の特徴を示す密度、超流動密度、静的構造因子のプロファイル。点線のすぐ右側の領域で粒子数密度が0.5からずれており、同時に超流動密度、静的構造因子がともに有限値であることが分かる。

[1] H. Suwa and S. Todo, Phys. Rev. Lett. 105, 120603 (2010).

[2] 「詳細つり合いを満たさないモンテカルロ法」諏訪秀麿, 藤堂眞治, 日本物理学会誌, 66, 370 (2011).

[3] H. Suwa and S. Todo, arxiv:1106.3562 (2011).

[4] Jie Lou, Shu Tanaka, Hosho Katsura, and Naoki Kawashima, Phys. Rev. B 84, 245128 (2011).

[5] Takahiro Ohgoe, Takafumi Suzuki and Naoki Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn., 113001 (2011).

[6] Takahiro Ohgoe, Takafumi Suzuki and Naoki Kawashima, arXiv:1110.5261v1. (2011).

重点課題:電子状態・動力学・熱揺らぎの融和と分子理論の新展開
研究項目 1:超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測
**Highly accurate electronic structure methods for predictions
of fine quantum states of molecules**

天能精一郎、神戸大学システム情報学研究科
Seiichiro Ten-no, Kobe university

概要／Abstract

様々な力学が複雑に絡み合う化学現象を取り扱う分子科学は、本質的にマルチスケール・マルチフィジックスの学問である。我々は、計算物質科学イニシアティブの活動の大目標として、3つの研究項目からなる電子状態・動力学・熱揺らぎの融和と分子理論の新展開を目指している。研究項目1では、ポストハートリーフォック手法を超並列計算環境でフルに利用した、ナノスケールの分子系での微細量子構造予測を目標にしている。本年度は、京を用いた分子求積MP2法とMP2-F12法の実装が概ね終了し、試験計算にたどり着くことが出来た。ここでは、その詳細と、並行して進んでいる幾つかの研究課題について述べる。

Molecular science, which aims at dealing with chemical phenomena obeying different mechanics in complicated ways, is a multi-scale / multi-physics interdisciplinary substantially. Our principal objective is to establish new insights in molecular theory associated with a fusion of electronic structure, dynamics, and thermal fluctuation. The goal of the item 1 in our project is to predict fine quantum state of molecules in terms of post-Hartree-Fock methods on massive parallel computing environments. In this financial year, we completed the implementation of the numerical MP2 and MP2-F12 methods using the K super computer with several pilot calculations. The detail of the development along with other subjects proceeding at the same time in the project will be presented.

【序】 重点課題「電子状態・動力学・熱揺らぎの融和と分子理論の新展開」では、化学現象の理論解明に必要な様々な力学による協働を正確に取り扱い、更に京速コンピューターのパフォーマンスを最大限に引き出す事により、分子科学分野からの社会貢献と学問の発展を目指すものである。重点課題を成す3つの項目の内、研究項目1「超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測」では、超並列計算環境と非経験的分子軌道法を用いた、ナノスケール分子系の微細量子構造の定量的予測を目標にしている。最先端の計算手法とアーキテクチャーを最大限に活用して、これまで取り扱いが困難であった計算を実現する事により、計算分子科学分野の可能性を大幅に飛躍させる事を目標としている。

【研究手法】 多くの化学現象は既知の基本原則から成り立っており、その機構や支配因子を理論的に確立するには、精度の高いモデル計算と信頼度を裏付ける関連研究とが不可欠である。非経験的分子軌道理論は、平均場の描像を出発点にして、摂動理論(MP2, MP3, MP4,…)や結合クラスター理論(CCSD, CCSD(T), CCSD(TQ),…)を用いる事により、全エネルギーにしてミリハートリー精度で孤立系の電子状態を決定する画期的な計算科学手段である。半世紀以上の開発の歴史を持つ非経験的分子軌道理論分野であるが、本戦略課題で利用を目指している超並列計算の実現には多くのハードルが存在している。例えば、ガウス型基底関数を用いた複雑な四中心積分の計算に関するロードバランスや単体性能、積分変換に伴う通信量の増加等の問題である。

本研究では、高精度のポストハートリーフォックを京速コンピューター上で実現するために、分子求積法を用いたMP2法(分子求積MP2法)とMP2-F12法[1-2]の超並列実装を行った。分子求積MP2法では、ペアエネルギー

ギー

$$e_{ij}^{(2)} = \hat{a}_{ab} \frac{(ai|bj)[2(ai|bj) - (aj|bi)]}{e_i + e_j - e_a - e_b}$$

に必要な二電子積分の一方の空間積分を、三次元の求積和で置き換える。

$$(ai|bj) = \hat{a}_g f_a(\mathbf{r}_g) \bar{f}_i(\mathbf{r}_g) \left\langle b \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_g|} \right| j \right\rangle$$

二電子反発積の計算には、一つの求積点を含む 2 インデックスと3インデックスのオブジェクトしか必要でなく、求積点をプロセッサに分散させることにより、積分の生成から積分変換までを完全独立に演算することが出来る。更に、その後の通信量も通常ポストハートリーフォック計算で必要な4乗から3乗のスケールに減らすことができ、大規模計算に適している事が示される[3]。MP2-F12法は、分子求積MP2法に比べて遥かに複雑な計算が必要であるが、基本的に同様の方法で超並列実装が可能である。通信後の最終段階の部分寄与計算は、占有軌道の積に関するペアエネルギーを分散させている[4]。

【結果】 京速コンピューター「京」を用いた C_{60} に対する分子求積 MP2 の計算時間のスケーリングを図1に示す。分子求積 MP2 法では、3,840 ノード(30,720 コア)で並列化効率80%以上の良好な性能が得られている。通信のスケールは、占有軌道 O 、非占有軌道 V 、求積点の数 G に対して OVG であるので、系を大きくする事により高い並列性能を得ることが出来る。更に、 C_{60} については、世界で初めて MP2-F12 法の計算を実行し、完全基底関数に近い二次摂動エネルギーを得た。又、図2に示すモデルグラフェンについても、計算京速コンピューターを用いて、分子求積MP2法によるポストハートリーフォック法によるシート間の相互作用を初めて計算した。

次年度以降は、ここで触れなかった CC-F12 法、相対論、擬縮重電子状態理論での実装を行い、メタルクラスターやレアアースメタルの取り扱いを可能とし、様々な応用研究へと繋げる。

本論文の結果の一部は、理研が実施している京速コンピューター「京」の試験利用によるものである。

【参考文献】

[1] S. Ten-no, J. Chem. Phys., **121**, 117 (2004).

[2] S. Ten-no, J. Chem. Phys., **126**, 014108, (2007).

[3] K. Ishimura, S. Ten-no, Theor. Chem. Acc., **130**, 317 (2011).

[4] K. Ishimura, S. Ten-no, unpublished result (2012).

[5] S. Ten-no, Theor. Chem. Acc., (the 50th year anniversary issue) (2012) in press.

[6] S. Ten-no, Theor. Chem. Acc., (the 50th year anniversary issue) (2012) in press.

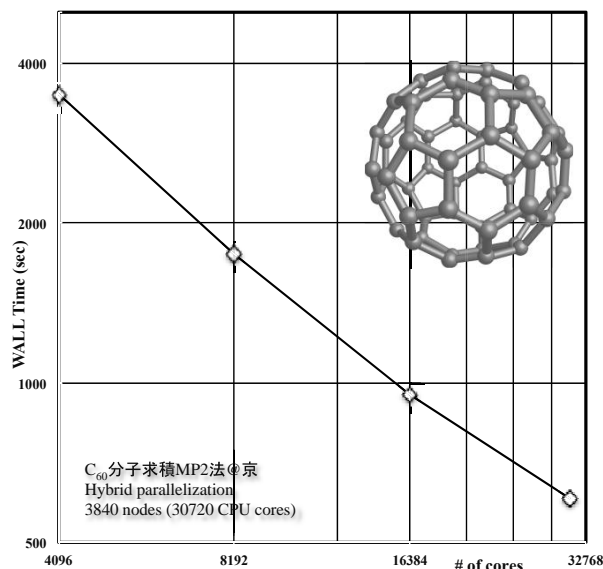


図1 京速コンピューターでの C_{60} に対する分子求積 MP2 計算時間のスケーリング

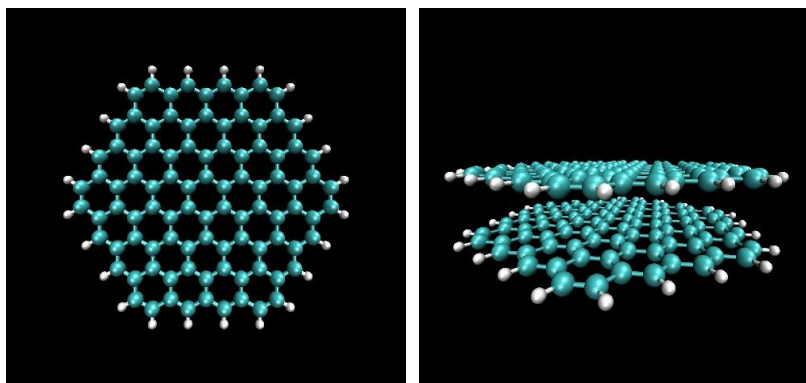


図2 分子求積 MP2 法で計算した、モデルグラフェン ($C_{96}H_{24}$) (左)とシート間相互作用のための幾何構造

分子における電子の動的過程と多体量子動力学

Nonadiabatic electron dynamics and many-body quantum effects in chemical dynamics

東大院総合文化研究科 高塚和夫, 高橋聡, 新崎康樹, 米原文弘,

概要

私たちは、現代の実験科学の到達点に即して、分子科学理論も Born-Oppenheimer 描像の枠組みを超えて新たな展開が必要だと考えている。具体的には

分子の電子原子核同時動力学について：

1. 高い電子励起状態の電子動力学. ここでは、電子は原子核の運動と強い kinematic な相互作用をする。2. 高縮重電子状態の化学. いわゆる電子エネルギー面（単にポテンシャルエネルギー面と呼んでいる）や断熱状態を一枚一枚切りだすことが意味の無い状態。（連続状態ではない）。3. アト秒時代の極超短パルスレーザーによる電子状態の実時間追跡。4. 強いレーザー場におかれた分子の化学反応と電子状態制御。5. イオン化プロセスあるいは電離状態に移行する電子の動的素過程と、分子への（発光を含む）再結合。

多体量子動力学について：

1. 多次元実時間量子（半古典）動力学. タンパクなどの量子動力学を目指す。2. 多次元トンネル現象。3. 多次元非断熱過程。

Abstract

Chemical theory and its application to dynamical electrons in molecules under intense electromagnetic fields is one of our main goals in this project, in which we take an explicit account of nuclear nonadiabatic (kinematic) interactions along with simultaneous coupling with intense optical interactions. All the electronic wavefunctions studied here are necessarily time-dependent, and thereby beyond stationary state quantum chemistry based on the Born-Oppenheimer framework. As a general and tractable alternative framework with which to track the electronic and nuclear simultaneous dynamics, we have established an on-the-fly method to calculate the electron and nuclear wavepackets coupled along the branching non-Born-Oppenheimer paths, through which their bifurcations, strong quantum entanglement between nuclear electronic motions, and coherence and decoherence among the phases associated with them are properly represented. Other goals in this project includes real time tracking of nonadiabatic electronic states, chemical dynamics in densely degenerate electronic states coupled with nuclear motions and manipulation and/or creation of new electronic states in terms of intense lasers, and so on.

We are also establishing a new semiclassical mechanics that can be applied to chemical dynamics of large molecular systems.

Reviews

1) “Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields”, K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93-156, (2009).

2) “Exploring dynamical electron theory beyond the Born-Oppenheimer framework: From chemical reactivity to non-adiabatically coupled electronic and nuclear wavepackets on-the-fly under laser field”, Kazuo Takatsuka and Tahehiro Yonehara, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective article)* **13**, 4987-5016 (2011).

3) “Fundamental Approaches to Nonadiabaticity: Towards a Chemical Theory beyond the

Born-Oppenheimer Paradigm.” Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki, Kazuo Takatsuka, *Chemical Reviews*, **112**, 499-542 (2012).

The original papers are to be tracked back in the above review articles.

凝縮分子科学系における揺らぎとダイナミクス Fluctuation and Dynamics in Condensed Molecular Systems

斉藤真司(分子研)、佐藤啓文(京大)、笹井理生(名大)

Shinji Saito (IMS), Hirofumi Sato (Kyoto Univ), and Masaki Sasai (Nagoya Univ)

概要／Abstract

高効率のエネルギー変換、高機能の情報変換を担う溶液内反応を理解し設計するために、水をはじめとする液体、および生体高分子からなる凝縮分子系の構造と運動のシミュレーション法を開発する。複雑な分子の周りの溶媒和構造を明らかにするための高い並列化効率を示す multi-center molecular Ornstein-Zernike (MC-MOZ) 法を開発・検証し、水の大きな動的揺らぎを高いサンプリング効率で解析することのできる非平衡シミュレーション法を展開、通常分子動力学計算では到達の難しい長時間に及ぶタンパク質の大規模構造変化のモデルを構築して、凝縮分子系の計算科学の進展に貢献した。

Development of innovative simulation methods is strongly desired to understand and design the important chemical reactions which can carry highly efficient energy transduction or highly functional information processing. Since many of those reactions proceed in condensed phase of solutions or biomolecules, we need to develop new computation methods to analyze structures and dynamics of condensed phase systems: The multi-center molecular Ornstein-Zernike (MC-MOZ) method to reveal solution structures around complex solute molecules, the non-equilibrium simulation method to analyze the large dynamical fluctuation of liquid water, and the coarse-grained model of proteins to simulate their large scale structural change were developed to open new perspective in computational molecular science of condensed phases.

目標・目的

多くの有用な化学反応、そしてほとんど全ての生化学反応は溶液中で、あるいは溶液に接した環境で進行する。高効率のエネルギー変換、高機能の情報変換を担う溶液内反応を理解し、設計するためには、溶液の構造と運動を理解する計算が本質的な役割を果たすはずである。また、水溶液中の生体高分子の長時間にわたる大規模な構造変化を計算することが必要である。本重点課題では、次の3つの目標に向けて、液体および生体高分子からなる凝縮分子科学系におけるシミュレーション法を開発する。

(1) 溶液中で高機能反応を担う溶質分子の周りには、特異的な溶媒和構造が生成され、溶質の反応を決定的にコントロールする。しかし、溶媒の大きな揺らぎを平均する計算を実行するのは容易ではない。この問題を解くための有力な方法は、積分方程式の理論を3次元場の方法として展開する3D-RISM法であるが、必要な計算コストは高く、並列化効率も低い。この困難を克服するための理論を展開し、高い並列化効率を持つ方法によって、重要な分子の周りの特異的な溶媒和構造を明らかにする。

(2) 溶媒としてとりわけ重要なのは水であるが、液体の水分子はランダムに組み換えを起こす水素結合のネットワークを形成しており、他の液体にはない大きな動的揺らぎを示して、水溶液反応を支配する。大きな揺らぎを示す系について統計的に十分なサンプリングを行うためには、通常分子動力学計算では膨大な計算コストが必要となる。この動的揺らぎの解析を可能にする高効率の計算理論を開発し、水および水溶液の三次赤外分光データを解析する方法を構築し、非線形分光光学をリードする理論を展開する。

(3) 多くの重要な生化学反応はミリ秒以上のスケールでタンパク質の大きな構造変化を伴って進行する。こうした長時間・大規模現象について、通常分子動力学計算では、適切な統計的サンプリング

を行うことが難しく、タンパク質を粗視化した高効率のモデルを構築することは不可欠である。本課題では、溶媒和モデルの知見を取り入れた粗視化モデルの構築を行い、高機能反応の裏に隠された大きな構想揺らぎの役割を明らかにする。

研究手法

(1) MC-MOZ 法は、溶媒和構造を参照項と残差項に分割して求め、後者については溶質分子を構成する原子毎に独立した計算が行えるために並列化効率が極めて良い。一方で参照項は全構成原子間での通信が必要であるために並列化効率が悪く、全体のボトルネックになっていた。本課題では完全並列化を目指して、個別原子にのみ関わる情報から参照項を算出する方法を考案し、その安定性と並列化効率について検討した。

(2) 非平衡シミュレーションを利用した水の三次赤外分光法の解析を進めた。この分光法は 3 つの異なる時間に印加された電場に対する系の応答を調べる分光法であり、印加する電場の時間間隔を変化させることにより、通常の赤外スペクトルでは得られない系の揺らぎや緩和の情報の獲得が可能となる。平衡および非平衡シミュレーションを利用して三次応答関数を見積もり、詳細なダイナミクスの解析を行う。

(3) タンパク質の大規模構造変化を自己無撞着に扱う新しい粗視化モデルを開発した。複数構造間の遷移の自由エネルギー面を解析し、遷移メカニズムを明らかにして、タンパク質による反応の制御機構を分析する。

成果および今後の計画

(1) 改良した MC-MOZ 法を水溶液中のカーボンナノチューブに適用し、数値解の安定性も高く、ほぼ完全な並列化効率を達成する計算法を見いだした。分子研の Altix 等を用いたベンチマーク計算の結果を Fig.1 示す。従来法と比較して高い効率化が達成されている。

(2) 水の分子内運動の二次元赤外スペクトルを求め、OH 伸縮運動と HOH 変角運動の振動数変調の様相を解析した。その結果、OH 伸縮運動の振動数変調が主に分子間運動により引き起されているのに対し、HOH 変角運動の振動数変調は HOH 変角運動と OH 伸縮運動の強いカップリングにより引き起されていることを明らかにした。今後は、水中のエネルギー緩和について解析を進め、水溶液中での化学反応や生体分子の機能発現機構の基礎をなす水のダイナミクスの包括的理解を目指す。

(3) 新しい粗視化モデルをアデニレートキナーゼ、DHFR などのタンパク質の反応解析に応用し、タンパク質構造変化の多様さが反応を制御する機構を明らかにした。

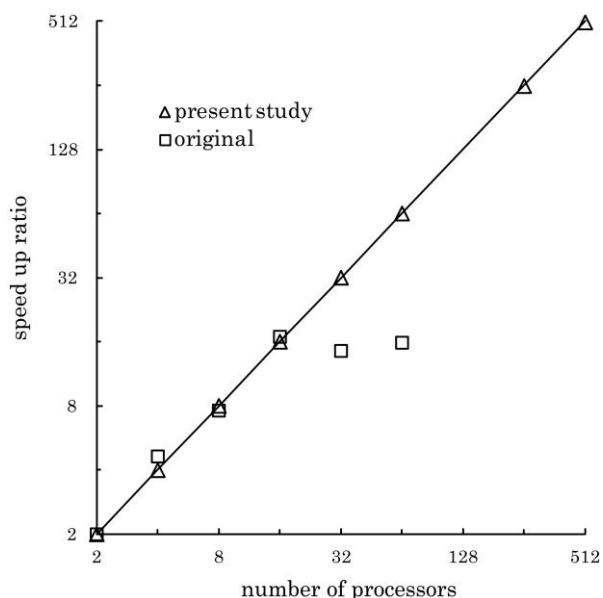


Fig. 1: The comparison of parallel efficiencies by the improved version and MC-MOZ method.

関連する論文

T. Yagasaki and S. Saito, "A Novel Method for Analyzing Energy Relaxation in Condensed Phases Using Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations: Application to the Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Liquid Water" *J. Chem. Phys.* **134**, 184503 (9 pages) (2011).

K. Kido, D. Yokogawa and H. Sato, "The Development of a Revised Version of Multi-Center Molecular Ornstein-Zernike Equation" *submitted*.

K. Itoh and M. Sasai, "Statistical Mechanics of Protein Allostery: Roles of Backbone and Side-Chain Structural Fluctuations" *J. Chem. Phys.* **134**, 125102 (18 pages) (2011).

第二部会
「次世代先端デバイス科学」

2012年1月30日（月）
13時30分～15時20分

密度汎関数法によるナノ構造の電子機能予測に関する研究: RSDFT の開発とその応用
Prediction of Electronic Properties of Nano-Structures based on
Density Functional Theory

押山淳^a、岩田潤一^a、古家真之介^a、重田育照^b、内田和之^a、小泉健一^a、松下雄一郎^a、京極真也^a

^a 東京大学工学系研究科物理工学専攻

^b 大阪大学基礎工学研究科物質創成専攻

A. Oshiyama, J.-I. Iwata, S. Furuya, K. Uchida, K. Koizumi, Y.-I. Matsuhita, S. Kyogoku,

Department of Applied Physics, The University of Tokyo

Y. Shigeta

Department of Materials Engineering Science, Osaka University

概要

本重点課題は複数のアプローチによるナノ構造体の電子機能予測を目指している。本稿では、そのうち、実空間密度汎関数理論(RSDFT)を軸とする研究の成果を報告する。超並列マルチコア・アーキテクチャのコンピュータ上での RSDFT コードの高速化、高度化が行われた。高速化に関しては、「京」全体のリソースの 7/10 を用いて行った、シリコン・ナノワイヤーの 10 万原子計算において、実効性能 3.08 ペタフロップス(実行効率 43.6%)というパフォーマンスを達成し、Gordon Bell Prize (Peak Performance)を受賞した。これにより、シリコン・ナノワイヤーの電子状態、炭素ナノチューブとシリコン界面の相互作用などが明らかになった。またハイブリッド交換相関エネルギーの導入が、バンドギャップ問題を大きく改善することもわかった。

This project try to predict new properties of nano-structures based on various methodologies based on the density functional theory. We here report, among a variety of accomplishments, on the development of RSDFT code and what has been obtained from RSDFT calculations. The RSDFT code has been developed and tuned on K computer at Kobe, achieving 3.08 PFLOPS performance with 43.6 % efficiency for DFT calculations for Si nanowire, and thus obtained the Gordon Bell Prize in 2011. Various physical properties of Si and carbon nano-structures have been clarified.

本研究課題の目的は、10nm スケールのナノ構造体に対する、密度汎関数理論による第一原理計算を、次世代スパコンで実行可能にする高速計算技法を確立し、それによりナノ構造体の原子・電子構造とデバイス特性、さらには構造体生成の機構を明らかにし、さらに輸送現象、過渡現象を扱うシミュレーション技法を確立し、ナノ接合系での電子、熱、原子の輸送特性を解明することである。本稿では、RSDFT(Real Space Density Functional Theory)によるアプローチの成果を報告する。

[社会的・学術的位置づけ]

半導体テクノロジーはポストスケーリング時代を迎え、ナノドット、ナノワイヤーなどの構造体および炭素ナノチューブ、グラフェンなどの新奇物質が次世代デバイスの不可欠な要素となっている。それらナノ構造体の構造的安定性と電子機能についての高精度の予測は、計算科学に課せられた喫緊の課題である。また次世代デバイスは、ナノスケールの異種界面系とも捉えられ、そこでの構造的安定性と電子状態への影響を解明することも不可欠となっている。さらには電子、熱、原子の輸送特性の解明は次世代デバイス設計に欠かせない。

[研究手法]

本グループでは、超並列アーキテクチャ計算機に最適な実空間密度汎関数法(RSDFT)を手法の軸に据え、従来からの平面波基底法も相補的に利用し、またダイナミクス探索のツールとして Car-Parrinello 分子動力学法

(CPMD)を採用している。手法(プログラム開発)の側面では、第一に RSDFT の超並列アーキテクチャ上での高速化が、第二に CPMD 法の実空間化が重要なターゲットである。さらには RSDFT の多機能化も喫緊の課題である。CPMD の実空間化の詳細については、重田による報告を参照されたい。

[具体的な成果]

1. RSDFT の高度化

超並列マルチコア・アーキテクチャの次世代コンピュータ上での物質科学計算では、物質科学分野と計算機科学・工学分野さらには応用数学分野間の学融合が重要であることは、すでにたびたび指摘されていることである(新学術領域コンピューティクス <http://computics-material.jp/>)。RSDFT の開発と高度化は、まさにその一つの典型であると考えている。本年度は筑波大学、理化学研究所の、計算機科学の研究者との共同により、「京」の試験利用を活用し、先端的なコードチューニングを行った。MPI+OpenMP のハイブリッド並列は当然のことであるが、空間並列とバンド並列を併用した新しいアルゴリズム、固有値問題解法の新しいアルゴリズム(今村法)、「京」のハードウェアを意識したチューニング、などの技法により、RSDFT は格段の高速化が達成された。「京」全体の7割のリソースを利用して 107,292 個の原子から構成されるシリコン・ナノワイヤー(直径 20nm、長さ 6nm)の電子状態計算を実行したところ、3.08PFLOPS の実効性能(43.6%の実行効率)を記録した。また 10,000 原子程度の電子状態計算は、「京」の全体のリソースの 100 分の 1 程度を用いて 24 時間で実行できる状況に到達した。これらの成果に対して、2011 年度のスーパーコンピューティング国際会議において、Gordon Bell Prize (Peak Performance)が授与された。日本としては、これは 2003 年の地球シミュレータを用いた受賞以来のことである。とりわけ、DFT による電子状態計算という、極めて複雑な数理的構造を持つコンピューテーションでの peak performance 部門での受賞は、特筆すべきことであると考えている。

2. Si ナノワイヤーの電子状態解明

Moore のスケーリング則が破綻している半導体テクノロジーにおいては、新たな構造、新たな物質群をテクノロジーに取り込むことが重要な課題となっている。それらテクノロジーの起爆剤の中でも、シリコン・ナノワイヤー・トランジスターに期待するところは大きい。それはこれまでの我々の生活を支えてきた、平面型 CMOS トランジスターの微細化に伴う問題点を克服できる可能性が高い。それはワイヤーをチャンネルとして用い、周りをゲートで囲むことにより、オフ時の漏れ電流を抑え、省エネデバイスとしての有用性を発揮させると共に、チャンネル長さを 10nm 以下に抑え込むことにより、電子散乱を生じないバルスティック伝導を可能にすることが期待されているからである。

しかしながら、どのような結晶方位でどのような形状のナノワイヤーを作ればよいかは五里霧中の状況である。信頼できる計算結果の出現が待ち望まれていた(<http://www.itrs.net/>)。

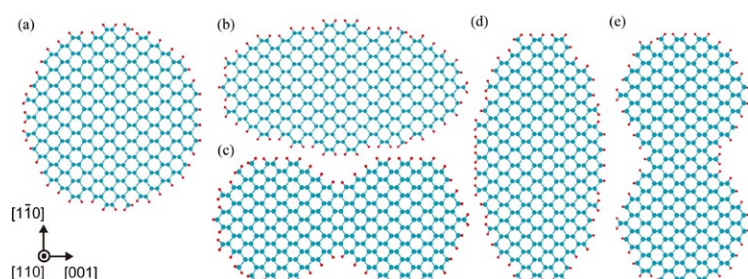


図1:断面サイズ 3nm – 6nm の
様々 Si(110)ワイヤーの断面形状

図1は最も性能がよいと目されている(110)方向の Si ナノワイヤーの様々な断面形状である。図2はそのそれぞれに対する、ギャップ付近の伝導帯構造である。バルスティック伝導を考えた場合、エネルギーギャップ付近に多くの電子準位が存在する方が、電流電圧特性が向上し、またオン・オフのけじめがはっきりする。我々の計算結果から、Si(110)ナノワイヤーで、(001)方向に広がった断面形状[図 1(b)]が、ワイヤー型トランジスターに最も適合していることがわかる。

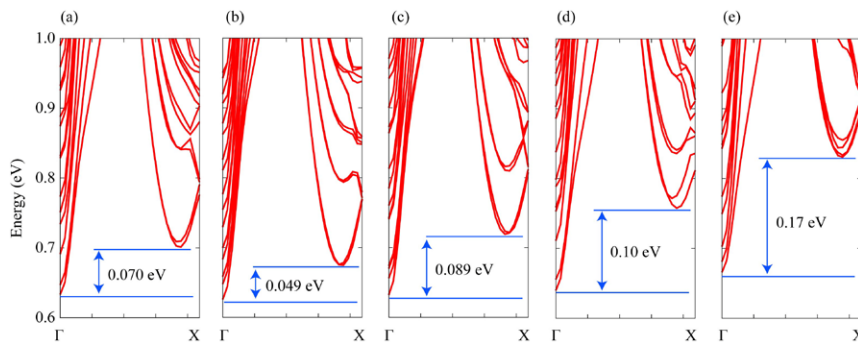


図2: 図1のそれぞれの断面形状の Si(110)ナノワイヤーの伝導帯

3. CPMD による原子拡散

原子拡散は物質創成あるいはデバイスの作成において、必要不可欠なプロセスである。多くの実験結果とそれに基づく経験的のものづくりの処方箋があるとはいえ、ナノのスケールに突入したテクノロジーでは、量子論に立脚した処方箋が望まれる。その意味で、密度汎関数理論に立脚した拡散機構の解明と自由エネルギーバリアーの計算が必須である。しかしながら現状では、静的計算による、拡散経路の探索とエンタルピー障壁の計算は存在するが、ダイナミカル計算による拡散係数の直接計算はほとんどない。我々は CPMD により、Si 結晶中の Si 原子の自己拡散を調べた。その結果、vacancy を介する機構よりは、自己格子間原子の助けを借りて拡散する機構の方が自由エネルギー障壁が低いこと、計算された拡散係数は LDA 近似では実験との不一致が目立つが、GGA 近似により、定量的一致が見られることがわかった。

4. サファイア表面上での炭素ナノチューブの整列

炭素ナノチューブはその魅惑的な物性のゆえに、次世代テクノロジーの起爆剤として期待されている。それは直径、カイラリティに依存した多様な物性に起因している。しかしこれは直径・カイラリティを制御しなければ、テクノロジーで有用な材料とはなり得ないことをも示している。また、デバイスとして作用させるためには基板上に配列させることが不可欠である。カーボン・ナノサイエンスにおける喫緊の課題は、炭素ナノの形状制御と基板上での整列である。我々は、サファイア表面上で、ある決まった方向に炭素ナノチューブが整列することを DFT 計算で見出した。それは表面の異方性により、より安定なナノチューブ・表面間の結合が形成されるためであることがわかった(図3)。

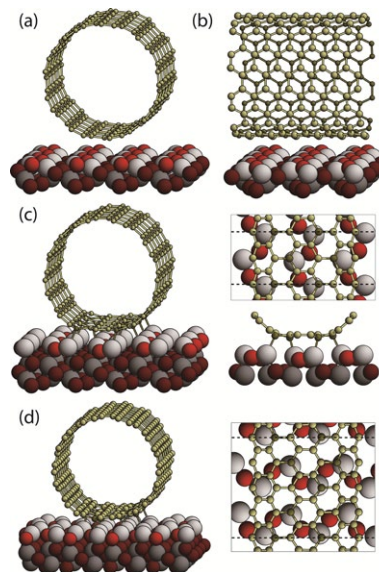


図3: サファイア R 面上での炭素ナノチューブの安定構造。(a)(b) ストイキオメトリック表面では強い結合は存在しない。(c)(d) は Al リッチ表面上での構造であり、強固なボンディングが形成されている。

5. ハイブリッド汎関数によるバンドギャップ

DFT は多くの物質に対して適用され、大きな成功をおさめてきたが、重大な問題は、半導体のバンドギャップの過小評価である。我々はこれは、交換・相関エネルギーに対する LDA、GGA 等のセミローカルな近似の問題であると考えている。すなわち Hartree-Fock 近似では、ハートリー・ポテンシャルと交換ポテンシャルとが正確にキャンセルして、偽の自己相互作用は生じないが、DFT のセミローカルな近似ではキャンセルが不十分で、自分自身との相互作用が残っている。そこで、ハートリー・フォック近似と GGA 近似とをハイブリッドさせる近似の有用性の検証が望まれる。我々は、DFT の断熱定理に基づいた PBE0 近似、HSE 近似、LC 近似を用いて様々な結晶のバンドギャップを計算し、セミローカルな近似を大幅に改善する結果を得ることができた(図4)。

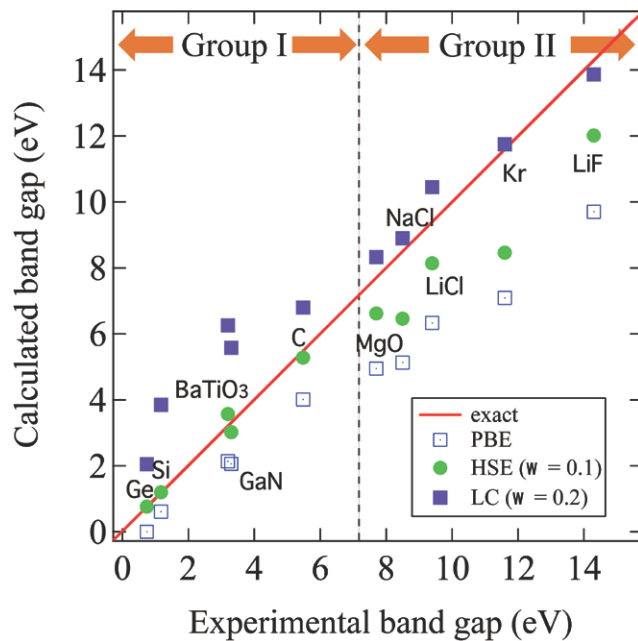


図4: ハイブリッド近似による各種結晶のバンドギャップ。 w はクーロン相互作用を長距離部分と短距離部分に分けるパラメータである。ギャップの比較的狭い、共有結合物質では、HSE ハイブリッド近似が良好な結果を与え、ギャップの比較的ひろい、イオン性結晶では、LC (Long-range corrected) 近似が良好な結果を与えることが見てとれる。

[主な論文]

1. H. Iwai, K. Natori, K. Shiraiishi, J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Yamada, K. Ohmori, K. Kakushima and P. Ahmet, "Si Nanowire FET and Its Modeling" *Science China* **54**, 1004 - 1011 (2011).
2. Y.-I. Matsushita, K. Nakamura and A. Oshiyama, "Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators" *Phys. Rev. B* **84**, 075205 (2011).
3. A. Oshiyama and J.-I. Iwata, "Large-scale electronic-structure calculations for nanomaterials in density functional theory" *J. Phys: Conference Series* **302**, 012030 (2011).
4. S. Jeong and A. Oshiyama, "Selective Alignment fo Carbon Nanotubes on Supphire Surfaces: Bond Formation between Nanotubes and Substrates" *Phys. Rev. Lett.* **107**, 065501 (2011).
5. S. Kyogoku, J.-I. Iwata, and A. Oshiyama, "First-principle Study of Energy-Band Control by Cross-Sectional Morphology in [110]-Si Nano Wires" *Proc. IEEE Int. Conf. Nanotechnology (Portland, August 2011)* pp1322-1326
6. K. Koizumi, M. Boero, Y. Shigeta and A. Oshiyama, "Self-diffusion in crystalline silicon: A Car-Parrinello molecular dynamics study", *Phys. Rev B* **84**, 205203 (2011).

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
**Multi-scale simulation of nano-structures: from electronic state
to mechanical property**

尾形修司, 名古屋工業大学
Shuji Ogata, Nagoya Institute of Technology

概要 / Abstract

ナノ構造を持つ電子材料や環境エネルギーシステムの開発に役立てるため、外部応力と外部電場に依存した電子状態計算を部分的な領域のみに適用するハイブリッド量子古典コードを発展させた。今年度は、独自の定式化でオーダーN化した実空間差分型 DFT コードのベンチマークテスト、外部電場のハイブリッドコードへの導入、ハイブリッドシミュレーションによりグラファイト中の Li イオンの熱拡散率がテラヘルツ帯の垂直電場印可により大きく増大することを見いだした。

We have advanced the hybrid quantum-classical simulation code that performs the electronic structure calculation of a region under both mechanical and electric field from the environment, to utilize it in developing the nano-structured electronic materials and the environmental or energetic systems. In this fiscal year, we have performed performance tests of our order-N real-space DFT code, modified the hybrid code to include the electric field, and found through the hybrid simulation runs the enhanced Li-ion diffusivity in graphite by vertical alternating electric field at a Terahertz range.

Report

The real-space implementation of the Kohn-Sham density-functional theory (RSDFT) using the finite difference method for the derivatives of variables has attractive features of parallelizability in addition to universality in target materials and conditions. Following the divide-and-conquer (DC) strategy, we have proposed [1] a linear scaling RSDFT method for various materials by advancing a former formulation. In the Kohn-Sham-type equation for a domain, we have introduced (i) the density-template potential for the density continuity at the domain boundary with simple stepwise weight-functions and (ii) the embed potential to take into account all the quantum correlation effects with other overlapping domains in addition to the classical effects of ionic and electronic Coulomb potentials. We have thereby realized reasonably high accuracies in atomic forces irrespective of the electronic characters of materials. The timing tests on parallel machines have demonstrated the linear scaling of the DC-RSDFT code with little communication time between the domains.

The RSDFT or DC-RSDFT method mentioned above has been hybridized with the classical, empirical inter-atomic potential model using the buffered cluster method. In the hybrid quantum (QM)-classical (CL) simulation method, we apply the (DC-) RSDFT method to a region in which chemical reactions should occur, while the classical empirical atomistic method to the environmental region. The mechanical coupling of the two regions at the atomistic scale is realized by introducing artificial buffer atoms to both methods. The atomic forces are calculated concurrently at every time step to simulate the dynamics of the atoms.

We have applied the hybrid QM-CL simulation method to investigate the thermal diffusion of the

Li ion in graphite [2]. The Li ion in graphite creates a long-range stress field around itself by expanding the interlayer spacing by about 10%. We have investigated the stress dependence of diffusivity of the Li ion in graphite at 423K using the hybrid QM-CL simulation method by changing the average interlayer spacing. In the method, a relatively small region for the density-functional theory of electrons selected adaptively around the Li ion is embedded in the total system described by classical interatomic potential that includes the term relating to the dispersion force between the C atoms in different layers, to include the effect of the surrounding C atoms in the QM region at a reasonable computational cost. It has been found that the Li diffusivity depends sensitively on the interlayer spacing.

We have further advanced the hybrid QM-CL simulation code to include the external electric field in addition to the long-range stress field in the first-principles simulation. The hybrid simulation runs for Li dynamics in graphite have been performed at 423 K under various settings of the amplitude and frequency of alternating electric fields perpendicular to C-layers. We have thereby found that the in-plane diffusivity of the Li ion is enhanced significantly by the electric field if the amplitude is larger than 0.2 V/\AA within its order and the frequency is as high as 1.7 THz [3]. The microscopic mechanisms of the enhancement have been clarified.

Publications

- [1] N. Ohba, S. Ogata, K. Kouno, T. Tamura, and R. Kobayashi: Linear scaling algorithm of real-space density functional theory of electrons with correlated overlapping domains, *Comp. Phys. Commun.*, submitted.
- [2] N. Ohba, S. Ogata, T. Tamura, S. Yamakawa, and R. Asahi: A hybrid quantum-classical simulation study on stress-dependence of Li diffusivity in graphite, *Computer Modeling in Engineering & Sciences*, Vol. 75, No. 4, pp. 247-266 (2011).
- [3] N. Ohba, S. Ogata, T. Tamura, R. Kobayashi, S. Yamakawa, and R. Asahi: Enhanced thermal diffusion of Li in graphite by alternating vertical electric field: a hybrid quantum-classical simulation study, *J. Phys. Soc. Jpn. (Lett)*, Vol. 81, pp. 023601-1-4 (2012).

ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと光・電子機能性量子デバイスの開発

Photoinduced Electron Dynamics in Nanostructures and Development of Photonic- and Electronic-Functional Quantum Devices

信定 克幸(分子研)、矢花 一浩(筑波大)、渡辺 一之(東京理大)
Katsuyuki Nobusada (IMS), Kazuhiro Yabana (U. Tsukuba),
Kazuyuki Watanabe (Tokyo U. Sci.)

概要

本研究課題において我々は、電磁場導波路、波長コンバータ、量子データ・情報転送素子等の高付加価値を持つ次世代ナノフォトニックデバイスを理論的に開発することを目指して、一般的な光学応答理論及びその理論に基づく数値計算プログラムの開発を行っている。我々の理論計算は時間依存密度汎関数理論に基づき、数値計算には実時間・実空間グリッド上で差分法を用いて解く手法を使っている。現在までのところ、物性研 Altix マシンにおいて 8192 コアの計算を行い、理研京コンピュータ(576 コア)において速度向上率約 85%、実効性能 10%以上のパフォーマンスを達成している。本研究課題においては超並列化に向けた更なるプログラム開発を進め、新規ナノフォトニックデバイスの理論開発を行う。

Abstract

We have currently been developing generalized optical response theory and efficient computational programs of electron and electromagnetic field coupled dynamics in an effort to theoretically design next generation nanophotonic devices with valuable functions such as waveguides of electromagnetic field, wave converters, and quantum data or information transmitters. Time-dependent density functional theory underlies our method of calculations and its computations are carried out in real-time and real-space grid points by using a simple finite difference method. We have succeeded in performing the electron dynamics simulations with 8192 cores architecture of Altix in ISSP and achieving the computation with more than 10% effective performance (ca. 85% speed up) in K-computer (576 cores) in RIKEN. We are planning in this project to further develop our computational program suitable for highly massive parallelization and to design new photonic devices theoretically.

目標・目的

理論や計算手法の開発と計算機能力の飛躍的な向上のおかげで、次世代量子デバイス候補となり得るナノ構造体の個々の物性の理解は格段に進んでいる。しかしその一方で、大容量、超高速、超極小、高効率、新規化学反応性等、次世代量子デバイスに課せられた要求レベルは非常に高く、個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔りがあることも事実である。この溝を埋めるためには、機能性発現のメカニズムの解明を行い、任意の機能性を物質に付加する方法を見出す必要がある。我々は、ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考える。本研究課題では、次世代スパコンを使ってナノ構造体における実時間光誘起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解するとともに、光エネルギー伝播、超高速スイッチング、量子データ転送、光触媒作用等の光・電子機能を持つ量子デバイスを計算により提案し設計することを目指す。

社会的・学術的位置づけ

エネルギー問題や希少元素代替問題の解決の一つとして、高効率エネルギー変換や新規反応を促進するた

めの反応場を形成し得る量子デバイスの開発が考えられる。そのような新規デバイス候補として本研究課題においては、ナノフォトニックデバイスを挙げる。より具体的には、ナノ粒子列や量子ドット列の第一原理電子・電磁場ダイナミクス計算を行うことによって、既存のシリコン電子デバイスとは異なるメカニズムに基づいて作動する次世代量子デバイス開発を促進することが可能となる。また、本研究課題で進める光と物質の露わな相互作用を取り込んだ光学応答理論及びその理論に基づくアルゴリズム開発は、ナノ構造体光誘起電子ダイナミクス一般に広く適用できる汎用性の高いものである。

研究手法

時間依存 Kohn-Sham 方程式を実時間・実空間グリッドにおいて差分法で解く手法を用いて、光誘起電子ダイナミクスの数値的解明を行う。エネルギー停留値を求めるために、共役勾配法と DIIS 法を併用して収束解を効率的に求める手法を採用し、ポアソン方程式を解く際の多極子展開の最適化、可変計算グリッドの採用等を行い、効率的な数値計算を実行することが可能である。また、物質と電磁場の相互作用を露に取り込むため、マクスウェル方程式と Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解くことが必要となるが、マクスウェル方程式も同様に実時間・実空間グリッド上で差分法に基づいて解く手法を採用する。このため電子ダイナミクスと電磁場ダイナミクスの解法を同一のアルゴリズムで解くことが可能となり、非常に効率な超並列化プログラミングを行う事ができる。MPI と OpenMP を併用したハイブリッド並列を採用し、Kohn-Sham 軌道及び計算空間メッシュに関する並列化を行う。

具体的な成果

物性研スパコン(戦略機関向け)を使った電子ダイナミクス法プログラムの開発を進めた。H23 年度は最大 8192 コアを使って、 C_{60} 分子アレイの吸収スペクトルの計算を行った。32 コアに対して 1024 コアと 8192 コアではそれぞれおよそ 80%と 45%の速度向上率となった。計算空間を多数個の立方体(サイコロ)に分割するが、そのサイコロ間での隣接通信の増大が速度向上率を下げる原因であることが分かった。また、1024 コアで実効性能はおよそ 2.6%と見積もっており、これはキャッシュヒットミスが一因であることが分かった。一方、京コンピュータにおいて集中的にプログラム開発を行った結果、572 コア(トライアル枠)において実効性能は 10.56%に達した。

考察・今後の計画

ボトルネックとなっている隣接通信の増大とキャッシュヒットミスは共にラプラシアン演算評価に用いる差分法の分点数(9 点差分)が多いことに関係しており、今後は精度を保ちながら分点数を減らす事ができる他のアルゴリズム(例えば、Mehrstellen 法等)に変更し速度向上率及び実効性能の改善を試みる。また、コア数の増大に従い、全体通信の増大も無視できなくなっており、これに関しては、空間領域のデータを一部通信しないアルゴリズムに変更する予定である。

更に、マクスウェル方程式を解くためのルーチンを電子ダイナミクス法に実装し、ナノ粒子アレイにおける表面プラズモンポラリトンのエネルギー伝播のシミュレーションを行う予定である。

参考論文

- [1] K. Nobusada and K. Yabana, Phys. Rev. A, **75**, 032518 (2007)
- [2] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, **80**, 043409 (2009)
- [3] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, **82**, 043411 (2010)

スピントロニクス／マルチフェロイクスの応用へ指向した材料探索
Materials Design for the Application to Spintronics and Multiferroics Devices

齋藤峯雄¹、小田竜樹¹、小口多美夫²、尾崎泰助³、石井史之¹

金沢大理工¹、阪大産研²、北陸先端大融合院³

Mineo Saito¹, Tatuki Oda¹, Fumio Oguchi², Taisuke Ozaki³, Fumiyuki Ishii¹

Kanazawa University¹, Osaka University², JAIST³

OpenMX、CPVO、HiLAPW の三つのプログラムの開発を行っている。OpenMX に関しては、擬ポテンシャルの高精度化を行い、波数空間におけるスピントロニクス解析のためのプログラム開発や、ノンコリニア磁性を考慮した伝導計算コードを開発した。CPVO においては、並列化のテストを行い良好な結果を得た。HiLAPW においては、空間群コードの開発を行った。

The OpenMX, CPVO and HiLAPW codes are developed. In the case of OpenMX, we make highly-reliable pseudopotentials. The programs that analyzes the spintronics properties and evaluate quantum transport in the noncollinear magnetic case are developed. We evaluate the efficiency of the parallel computing by using CPVO and the results are successful. The code based on the group theory linking to HiLAPW is developed.

シリコン半導体デバイスの微細化が、やがて限界を迎えるであろうと予想され、新しいデバイス動作原理に基づくテクノロジーが期待されている。スピントロニクス／マルチフェロイクスの応用分野として、不揮発性磁気メモリ、スピンホール素子、スピン電界効果トランジスタ、マルチフェロイクセンサーなどが挙げられ、そのようなデバイスに最適な材料の探索が必要である。このような探索をコンピュータを用いて行える様にするため、本研究では、第1原理シミュレーション計算コードの開発を行う。カー・パリネロ分子動力学法プログラム [CPVO]、全電子 FLAPW コード [HiLAPW] 及び擬原子局在基底コード [OpenMX] の3つのコードを開発する。それぞれの計算手法の長所を活かして必要な計算機能を搭載し、京コンピュータ様にチューニングを行う。

OpenMX に関しては、最適化擬ポテンシャル及び最適化基底関数を開発した。多参照エネルギー点から構築されたノルム保存型 Vanderbilt 擬ポテンシャルに着目し、その対数微分、バンド構造、格子定数、体積弾性率に対する誤差 (FLAPW 法を参照として) が最少化されるように、擬ポテンシャルのパラメータを最適化した。FLAPW 法と比較し格子定数、体積弾性率の平均誤差 (10 元素) はそれぞれ 0.0056 Å, 2.2GPa となり、高精度化が達成された。また、波数空間(フェルミ面上)のスピ解析プログラムの開発、ノンコリニア磁性を考慮したコンダクタンス計算プログラムの開発、及びグリーン関数法による交換相互作用の計算の並列化コードの整備を行った。今後、OpenMX においては、スピン軌道相互作用を取り入れた伝導計算を可能とし、トンネル磁気抵抗効果、ノンコリニア磁性体やトポロジカル絶縁体の伝導特性、カイラル磁性体の巨大磁気抵抗などの第一原理伝導計算を可能とする。また、ハイブリッド汎関数法の開発を行い、高性能な計算を実行できる様にする。

CPVO においては、磁気接合系 (真空/Fe/MgO/FeCo/Au(001)/真空、84 原子系) を用いてストロングスケールリングテストおよびウィークスケールリングテスト (WST) を行った。WST の結果は、図1に示した。WST の最大規模計算は、k 点 256 点、バンド並列 4、OpenMP 並列 8 で行った。ノード当たり 1/4 の k 点(バンド並列 4)分の計算を担当することになっている。カー・パリネロ(CP)法の時間発展部分では、k 点並列とバンド並列が主要な並列処理になっており、リスタートファイル (RF) 出力の影響を除けば、比較的良いスケールリングを示した。本研究で開発している並列計算は、行列積 (MM) 計算、FFT

計算、その他の計算に分類される。すでに MM と FFT の計算部分の並列化効率が上がっているため、実際の並列計算で通常、「その他の計算」の部分は全経過時間の 60%程度である。この部分の高効率化を目指し今後ともさらに並列化作業を推進し、バンド並列計算の実績作りを推進する必要がある。

また、全電子 FLAPW 法計算コード HiLAPW とリンクした空間群コードの開発を行った。今後は、直接法によるフォノン計算や Berry 曲率によるトポロジカル不変量計算を行うコード開発を行う。

論文発表

(1) Large-Scale Electronic Transport Calculations of Finite-Length Carbonnanotubes Bridged between Graphene Electrodes with Lithium-Intercalated Contact, M. Ohfuchi, T. Ozaki, and C. Kaneta, Appl. Phys. Express 4, 095101, 2011.

(2) Exchange Functional by a Range-Separated Exchange Hole, M. Toyoda and T. Ozaki, Phys. Rev. A 83, 032515, 2011.

(3) Accurate Finite Element Method for Atomic Calculations Based on Density Functional Theory and Hartree-Fock Method, T. Ozaki and M. Toyoda, Comp. Phys. Comm. 182, 1245, 2011.

(4) Influence of Surface Ligands on the Electronic Structure of Fe-Pt Clusters: A Density Functional Theory Study, T.T. Trinh, T. Ozaki, and S. Maenosono, Phys. Rev. B 83, 104413, 2011.

(5) Edge States of Bi Nanoribbons on Bi Substrates: First-Principles Density Functional Study, H. Kotaka, F. Ishii, M. Saito, T. Nagao, and S. Yaginuma, Jpn. J. Appl. Phys., in press.

(6) Magnetism in Dehydrogenated Armchair Graphene Nanoribbon, K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito, J. Phys. Soc. Jpn., 80, 044712, 2011.

(7) First-Principles Calculation of the Interlayer Distance of the Two-Layer Graphene, M. S. Alam, J. Lin, and M. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 0802133, 2011.

(8) A Comparative Ab Initio Study on Electric-Field Dependence of Magnetic Anisotropy in MgO/Fe/Pt and MgO/Fe/Au Films, M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, Y. Miura and M. Shirai, J. Appl. Phys., 109, 07C107, 2011.

(9) Role of van der Waals Interaction in Crystalline Ammonia Borane, K. Yamauchi, I. Hamada, H. B. Huang, and T. Oguchi, Appl. Phys. Lett. 99, 181904, 2011.

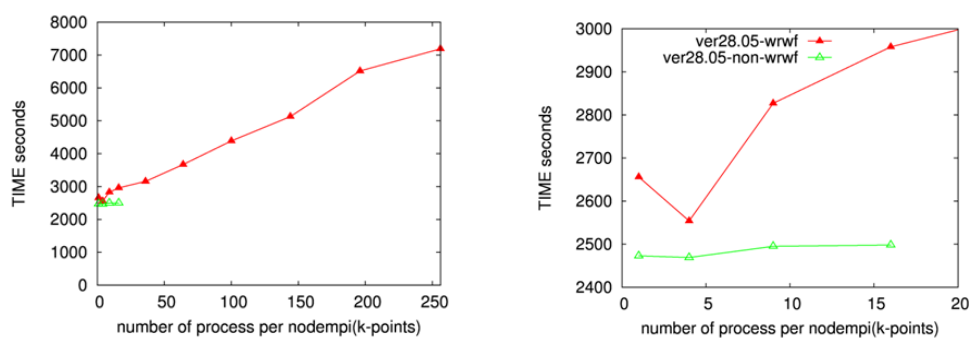


図1 CP 法 10 ステップの計算時間(ウィークスケーリングテスト). 横軸はk点(プロセッサ数に比例した量で、横軸 256 は、2048CPU の計算)の結果を示す。データの上の線はファイル出力を含めた経過時間、下の線はファイル出力を行わない経過時間. (a)全体図(b)横軸拡大図

新材料探索

Theoretical Search of New Materials for Electronic Devices

常行真司¹、吉本芳英²、田中 功³、石橋章司⁴、土田英二⁴、前園 涼⁵

¹東大, ²鳥取大, ³京大, ⁴産総研, ⁵北陸先端大

Shinji Tsuneyuki¹, Yoshihide Yoshimoto², Isao Tanaka³, Shoji Ishibashi⁴, Eiji Tsuchida⁴,

Ryo Maezono⁵

¹U. Tokyo, ²Tottori U., ³Kyoto U., ⁴AIST, ⁵JAIST

概要／Abstract

本課題では、密度汎関数法およびそれを超える高精度物質機能シミュレーション技法を確立し、次世代電子デバイスのブレークスルーを引き起こす新奇物質群を探索する。またデバイスとしての実現可能性を念頭に置き、化合物の自由エネルギー計算を実現することで、ものづくりプロセスにも踏み込んだ研究を目指す。

We are developing accurate and reliable methods of first-principles computer simulations of materials based on or beyond the density functional theory to search for novel materials that bring innovation to the electronic devices. Considering feasibility of their synthesis, we also study thermodynamic s of the materials.

1. 手法開発に関する成果

密度汎関数法およびそれを超える高精度物質機能シミュレーション技法の確立、化合物の自由エネルギー計算の実現など、新規物質群の探索に向けた手法開発を行った。今年度の主な成果は下記の通りである。

(1) 第一原理波動関数理論トランスコリレイティッド法プログラム TC++において、これまでの SCF 方程式を用いた一電子軌道最適化に加え、新たにジャストロウ関数最適化を現実的な時間内で実現するコードを開発した。また TC++の第一原理量子モンテカルロ法プログラム CASINO への接続を目指し、ハートリーフォック擬ポテンシャルを生成するプログラムを開発した。[常行]

(2) 平面波基底を用いた密度汎関数法のプログラム xTAPP 開発では、GPGPU を用いた厳密な交換相互作用の計算コードのプロトタイプを OpenCL を用いて開発した。[吉本]

(3) 同じく平面波基底を用いた密度汎関数法のプログラム QMAS 開発においては、従来の MPI 並列に加えて OpenMP を用いたスレッド並列を用いるハイブリッド並列化がほぼ完了した。[石橋]

(CMSI 拠点研究員(吉澤)の協力を得て、xTAPP, QMAS および海外ソフトの性能比較を実施中である。)

(4) 有限要素法による密度汎関数法プログラム FEMTECK など、電子状態計算に必要な大規模行列の対角化において、32 ビットの単精度実数を部分的に利用することで計算の精度を損なうことなく 30%以上の高速化が可能であることを示した。この手法では計算コストの高い N^3 の部分は全てレベル3の BLAS/LAPACK を利用して計算できるため、理論ピーク性能に近いパフォーマンスが期待できる。GPU 等のアクセラレータと組み合わせることも可能である。[土田]

(5) 信頼性の高い電子状態計算手法である第一原理量子モンテカルロ法に対して、GPGPU を用いた一部換装による高速化に取り組んだ。分子系を対象とした FMO-QMC 法に対する適用では、汎用コードの一部換装により 20 倍の高速化を達成した。また固体周期系の大規模計算について、律速部分となる軌道関数の数値的構成ルーチンを GPU 処理に換装する試みを進めている。[前園]

(6) CASP(cluster analysis of structure population)法を開発し、多数の第一原理計算結果をグループ化して、それぞれのグループについてクラスター展開の誤差を最小化することでクラスター展開の誤差を下げ、予測値の信頼性を系統的に向上させた。[田中]

2. 実証研究の成果

- (1) 格子振動の虚数モードに従う動的安定構造探索手法を用い、 As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 における蛍石型構造由来の結晶構造探索を実施した。[田中]
- (2) 実験で実現されながら構造が確定していないグラフェンと GaN の界面構造を第一原理計算を用いて探索し、グラフェンの大きな格子歪と化学結合の組み換えを伴う $\text{GaN} \sqrt{3} \times \sqrt{3} / \text{graphene} \cdot 2 \times 2$ 構造が最安定構造であること、またこの系でスピン分極が生じ、バイアス電圧でコントロールできることを予測した。[常行]
- (3) 岡山大グループが発見した新奇超伝導体 K ドープ coronene および K ドープ picene の結晶構造を理論計算で決定し、電子構造についての知見を得た。また産総研で新たに発見・合成された新奇超伝導体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ を第一原理計算で解析し、フェルミ面の枚数・形状などの電子状態が、Fe-As/P のネットワーク構造に大きく依存することを明らかにした。P 系における超伝導転移温度の高低もフェルミ面の多寡と関連付けられる事を示唆する結果を得た。[石橋]
- (4) 水/氷系のマルチカノニカルシミュレーションを行い、密度汎関数法による第一原理計算と組み合わせることで、氷の融点(潜熱)として 411 K (13.9kJ mol⁻¹)得た。[吉本]

3. 今後の計画

ジャストロウ関数の最適化を含むトランスコレイティッド法の完全 SCF 計算、一電子励起 CI 計算の実現と実証計算および第一原理量子モンテカルロ法との接続、平面波基底の密度汎関数法プログラムへのハイブリッド汎関数実装、複数の平面波基底プログラムの比較検討に基づく高度化を行う。また効率的な位相空間探索手法の開発を検討中である。これらさまざまな第一原理計算手法を用いて新物質探索を行う。

TC++(トランスコレイティッド法), QMAS(平面波基底による密度汎関数法), FEMTECK(有限要素法による密度汎関数法), CASINO(第一原理量子モンテカルロ法)は、「京」でのテスト計算を希望する。またいくつかのコードでは、GPGPU の利用推進を計画している。

[主な論文]

1. Y. Gohda and S. Tsuneyuki, Structural phase transition of grapheme caused by nitride epitaxy, Appl. Phys. Lett., in press.
2. J. Yamauchi, Y. Yoshimoto and Y. Suwa, Identification of boron clusters in silicon crystal by B1s core-level X-ray photoelectron spectroscopy: A first-principles study, Appl. Phys. Lett. 99, 191901 (2011).
3. A. Seko and I. Tanaka. Grouping of structures for cluster expansion of multicomponent systems with controlled accuracy. *Phys. Rev. B* **83**, 224111 (2011).
4. A. Matsumoto, Y. Koyama, A. Togo, M. Choi and I. Tanaka. Electronic structures of dynamically stable As_2O_3 , Sb_2O_3 , and Bi_2O_3 crystal polymorphs. *Phys. Rev. B* **83**, 214110 (2011).
5. T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki, *Ab initio* electronic structure of solid coronene: Differences from and commonalities to picene, *Phys. Rev. B* **84**, 020507(R) (2011).
6. T. Kosugi, T. Miyake and S. Ishibashi, First-principles Electronic Structure of Superconductor $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$: Comparison with LaFePO and $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 014701 (2012).
7. E.Tsuchida and Y-K.Cho, Iterative diagonalization of symmetric matrices in mixed precision and its application to electronic structure calculations, *Comput.Phys.Commun.*, in press.
8. Y. Uejima, T. Terashima, R. Maezono, You have full text access to this content
Acceleration of a QM/MM-QMC simulation using GPU, *J. Comput. Chem.* 32, 2264-2272 (2011).

<一般発表>
ショートプレゼン
ポスター発表

2012年1月30日(月)
15時20分～18時

層状窒化物 β -MNCI(M=Ti, Zr, Hf)の超伝導密度汎関数理論による研究
Layered Nitrides β -MNCI Studied with Density-Functional Theory for
Superconductivity

明石遼介¹・中村和磨^{1,2}・有田亮太郎^{1,2,3}・今田正俊^{1,2}

¹東京大学工学系研究科, 113-8656 東京都文京区本郷

²JST-CREST, 113-8656 東京都文京区本郷

³JST-PRESTO, 332-0012 埼玉県川口市

Ryosuke Akashi,¹ Kazuma Nakamura,^{1,2} Ryotaro Arita,^{1,2,3} Masatoshi Imada^{1,2}

¹Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656,
Japan

²JST-CREST, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

³JST-PRESTO, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

概要(200字程度)／Abstract(about 100 words)

電子ドーピングされた層状窒化物 β -MNCI(M=Ti, Zr, Hf)における超伝導について、遷移金属依存性および電子ドーピング量依存性に注目して超伝導密度汎関数理論に基づき研究した。我々は超伝導転移温度について次の結果を得た：(1) 重遷移金属種への置換とともに(Ti→Zr→Hf)、転移温度は高まる (2) 見積もり値は実験値より50%小さい (3) ドーピング量の減少とともに低下する。以上のうち(2)(3)は実験と反し、従来の電子フォノン結合理論で取り入れられていない効果の重要性が示唆される。

We studied the superconductivity in electron-doped layered nitrides β -MNCI(M=Ti, Zr, Hf) focusing on its transition-metal dependence and doping-rate dependence using the density-functional theory for superconductivity. For its transition temperature, we obtained the following results: (1) As the mass of transition metal increases (Ti→Zr→Hf), the transition temperature increases. (2) The estimated value is 50% lower than experimental value. (3) It decreases as the doping rate is lowered. The above (2) and (3) contradict to experiment and hence suggest the significance of the effects not included in the conventional electron-phonon mechanism.

層状窒化物超伝導体[1]は、電子ドーピングによって転移温度最大26Kの超伝導を発現することから、これまで多くの研究がなされてきた。しかし、その超伝導ペア形成機構は未だに明らかではない。NMR ナイトシフト[2]、トンネル分光[3]、比熱計測[4]によればそのギャップ関数はフルギャップが示唆されるが、窒素同位体効果[2]は小さい。電子フォノン結合[4, 5]は小さいことが示唆される一方で、ギャップ/転移温度比[3]はこの物質が強結合超伝導体であることを示唆する。以上のような相矛盾する実験結果が報告されていることから、その超伝導メカニズムの微視的解明が強く望まれている。

本研究の目的は、第一原理計算の見地から層状窒化物における超伝導の微視的メカニズムについての知見を得ることである。既存の理論研究は従来型電子フォノン機構の妥当性検証と非従来型機構の提案の両面から行われてきたが、特に前者については、電子間クーロン力についての第一原理的な考察が欠けており、定量性が不足していた。我々は近年提唱された超伝導密度汎関数理論(SCDFT)[6]に基づく計算プログラムを実装し、層状窒化物 β -MNCI(M=Ti, Zr, Hf)の研究に適用する。SCDFTの長所は電子間クーロン相互作用の効果を μ^* などの経験的パラメータ無しに取り入れられる点であり、これにより電子フォノン結合と電子間クーロン相互作用双方が第一原理的に取り扱われる。SCDFTはすでに従来型電子フォノン機構の超伝導体に対する応

用例が報告されており[7], T_c 実験値を精度よく再現していることから, SCDFT は電子フォノン強結合理論における電子質量繰り込みや遅延効果を精度よく取り入れられるということが広く受け入れられつつある. 従来これらの効果は Migdal-Eliashberg 理論[8]に基づき議論されていたものであり, ゆえに SCDFT は Migdal-Eliashberg 理論と共に従来型電子フォノン機構の良い表現であることが示唆される.

今回我々は, SCDFT を β -MNCI に適用し, 以下の結果を得た: (1) 遷移金属 M に対する T_c 依存性は $Ti < Zr < Hf$ であり, 実験と一致する. (2) しかし, 実験値に比べ T_c を 50% 程度過小評価する. (3) また, T_c の電子ドーピング量依存性について実験と逆の依存性を予言する. (2)(3) のような実験との不一致はこれまでの SCDFT の適用例では見られなかった点であり, 結果, Migdal-Eliashberg 理論で取り入れられていない効果(自己エネルギー/ギャップ関数/フォノングリーン関数の波数依存性・電子間クーロン相互作用の波数/エネルギー依存性など)が, 今回の系において重要であることを強く示唆する.

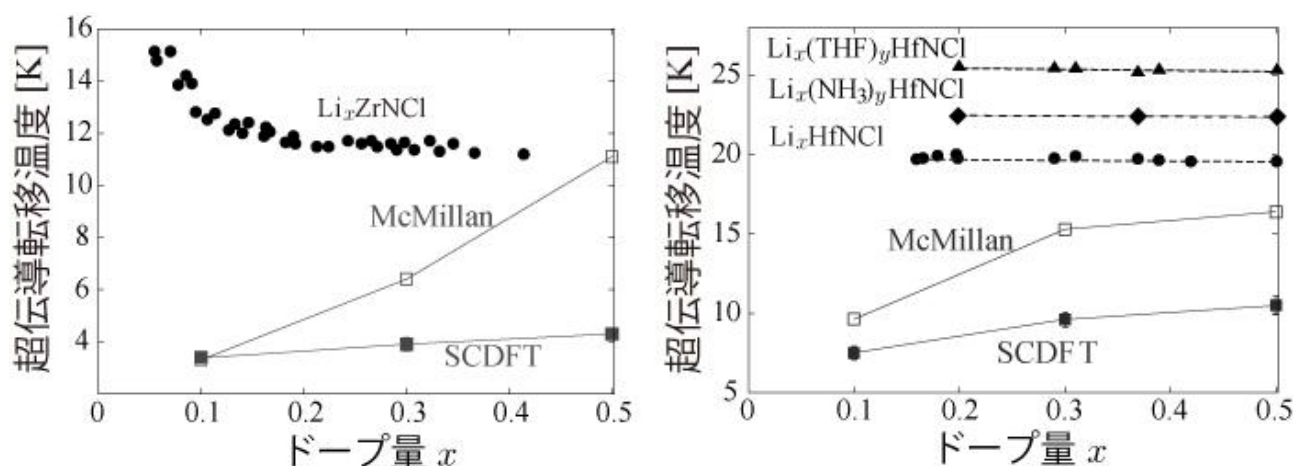


図: 超伝導転移温度の SCDFT に基づく予言値 (黒・四角) と実験値の比較, McMillan 公式[9]に基づく予言値 (白・四角) も共にプロットする. (左) Li_xZrNCI 系. 実験値 (黒・丸) は[10]より引用. (右) Li_xHfNCI 系. 実験値 (黒・三角, 菱形, 丸) は[10]より引用.

[1] レビューとして, S. Yamanaka, *J. Mater. Chem.* **20**, 2922 (2010).
 [2] H. Tou *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 100509 (2003); Y. Taguchi, *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 064508 (2007).
 [3] T. Ekino *et al.*, *Physica B* **328**, 23 (2003); T. Takasaki *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **73**, 471 (2010).
 [4] Y. Taguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217002 (2005).
 [5] H. Tou *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5775 (2001); A. Kitora *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 023706 (2007); R. Weht *et al.*, *Eur. Phys. Lett.* **48**, 320 (1999).
 [6] M. Luders, *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 024545 (2005).
 [7] M. A. L. Marques, *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 024546 (2005);
 A. Floris, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037004 (2005).
 [8] A. B. Migdal, *Sov. Phys. JETP* **34**, 996 (1958); G. M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960)
 [9] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968); P. B. Allen and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975);
 K. H. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 1425 (1995).
 [10] Y. Taguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107001 (2006); T. Takano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 247005 (2008); Y. Kasahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 077004 (2009).

拡張アンサンブル法によるバルク水の研究
Extended Ensemble Study on Bulk Water

洗平昌晃, 赤木和人, 塚田捷
東北大学原子分子材料科学高等研究機構

Masaaki Araidai, Kazuto Akagi, and Masaru Tsukada
WPI Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

マルチカノニカルモンテカルロ法を開発し、バルクの水の系を対象とし研究を行った。六車等による先行研究と同様の系(64 水分子)、同様の古典力場ポテンシャル(TIP4P)を用いた結果を報告する。さらに、異なる力場ポテンシャルを用いて、同様の系を計算し結果の比較を行う。

Bulk water system is investigated by multicanonical Monte Carlo (MUCA-MC) method. The system includes 64 water molecules and TIP4P is employed as the classical force-field potential of water molecule. We report the comparison between our results and the previous results by Muguruma et. al., and further study the same system using the different force-field potential.

携帯式電子機器の多様化・電気自動車の登場・自然エネルギー発電の実用化など、化学電池は今後も社会・産業にとって非常に重要なエネルギー源の一つである。化学電池の基本原理は化学エネルギーと電気エネルギーの変換であり、これまでに多様な電池が開発され実用化されている。中でも、リチウムイオン電池に代表される二次電池や燃料電池などは、そのさらなる高性能化に向けて精力的に技術開発が行われている。特に、燃料電池は水素と酸素を供給し電気を発生させる一種の発電装置であり、その高性能化が達せられたならば、現在のエネルギー事情を大きく変える可能性を秘めている。

電池に電気が流れる微視的機構は、イオンの電解質中もしくは水溶液中での移動である。これを理論的に扱うためには、非常に複雑なモデリングと十分な統計的解析が必要となる。この問題に取り組むために、我々は拡張アンサンブル法の一つであるマルチカノニカル (MUCA)法に着目している。この手法は、通常のカノニカル法とは異なり、エネルギー軸上の探索を可能にすることから、液体の様な緩和の遅い問題に対しても効率的に統計的解析が可能である。また、このことは位相空間上の効率的な探索も意味しており、より汎用的な力場ポテンシャルの作成を可能にする。我々はこの手法を電池の問題に適用し、電池の高性能化のための原理・原則を見つけたいと考えている。

以上に向けての第一歩として、現在はマルチカノニカルモンテカルロ(MUCA-MC)法を開発している。まずは、先行研究[1]と同様の系(水64分子)、同様の古典力場ポテンシャル(TIP4P)を用いて、バルクの水の系を計算している。さらに、異なる力場ポテンシャル(KKY)を用いた計算結果との比較を行う。

今後は、マルチカノニカル分子動力学法(MUCA-MD)を開発し、MUCA-MCの結果との比較を行う。これにより、研究遂行にあたっての基本的道具がそろふことになる。その後は、これらの手法を用いて、水溶液中の電解質イオンや電解質中の水素イオンの速度論・動力学の研究を行う予定である。

最後に、両手法(MUCA-MC と MUCA-MD)とも液体の系に限定されない汎用的な手法であるので、様々な問題に適用可能であることを述べておく。

[1] C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, Internet Electron. J. Mol. Des. 1, 583-592 (2002).

オーダー N 法 DFT 計算プログラム CONQUEST の開発 Development of a linear-scaling DFT code CONQUEST

物質・材料研究機構¹⁾、東京理科大学²⁾、University College London³⁾、
有田通朗^{1,2)}、D. R. Bowler³⁾、宮崎 剛^{1,2)}

National Institute for Materials Science¹⁾、Tokyo University of Science²⁾、
University College London³⁾

M. Arita^{1,2)}、D. R. Bowler³⁾ and T. Miyazaki^{1,2)}

オーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST は、英国 UCL と物材機構 (NIMS) で共同開発されているプログラムである。プログラムの並列化効率は極めて高く、100万原子系というような超大規模系に対する第一原理計算までもターゲットとしている。本講演では、このプログラムを京速コンピュータ「京」に移植した作業と現在の並列化効率を報告する。さらに、CONQUEST に DFT-D2 法を導入した方法を説明し、イオンチャンネル gramicidin A の系に対する全原子第一原理計算の適用例を紹介する。

CONQUEST is a linear-scaling (or $O(N)$) DFT code developed by a joint team of UCL and NIMS. It is highly parallelized and designed to perform DFT calculations on very large systems, containing up to millions of atoms. Here, we report the present parallel efficiency of the code on the K-computer and the implementation of the DFT-D2 method to the code. The example of an all-atom DFT calculation of a complex biological system, gramicidin A ion channel in a lipid bilayer, is also demonstrated.

量子論にもとづき、原子、分子の振る舞いを電子レベルから明らかにすることができる第一原理計算は、実験結果に依存せずに定量性のあるデータを提供できる強力な研究手法である。計算機の進歩、計算手法の発展により第一原理計算が扱える系のサイズは大きくなり、研究対象となる物質、現象の種類は広がってきた。しかし、現在でも第一原理計算が扱える系の原子数 N には一千程度に壁があり、さらなる大規模系への第一原理計算の適用が望まれている。例えば、生体系に対する研究や、様々な新規ナノ構造による新機能探索には、数万原子もしくはそれ以上を含む系に対する第一原理計算が必須となることが多い。しかし、通常用いられている第一原理計算手法では計算量が N の3乗に比例して増加するために、このような超大規模系に対する第一原理計算を実現する事は極めて困難である。

本研究は、計算時間、計算に必要なメモリ量が N に比例するオーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST を開発することにより、このような大規模系に対しても第一原理計算を可能とする事を目的とする。計算手法は密度行列最適化である。この方法は密度行列が局所的である事を用い、系のサイズによらないカットオフ半径を導入することによりオーダー N 法を実現している。密度行列は、各原子に局在している軌道と疎行列によって表されている。ターゲットとなる系のサイズは現在数百万原子系までを想定している。

本年度は、主に京速コンピュータ「京」におけるプログラムの実行性能、並列性能の向上に取り組んだ。CONQUEST では様々な種類の演算が行われている。計算時間の内訳の計測を行い、一番時間がかかる疎行列の行列積におけるハイブリッド並列 (OpenMP+MPI) 部分の最適化、ノンブロッキング通信を用いることによる演算部分と通信部分のオーバーラップの試み、ハイブリッド並列部分の拡大などを行った。「京」は現在試験期間運用中であり、我々の最適化作業も現在進行形であるが、シリコン系に対する並列化性能を調べた結果、約4000ノード (約3万コア) を用いた計算においてもほぼ理想的な並列化性能が得られることをすでに確認している。

また、密度汎関数法(DFT)にもとづく第一原理計算において問題となる van der Waals (vdW) 相互作用を補完する為に、通常の DFT 計算に半経験的な 2 原子間ポテンシャルによる補正項を加えるという DFT-D2 法をプログラムに導入した。この補正項計算部分にかかる時間は DFT 計算の部分に比べて小さいが、この計算に関してもオーダー N 法を保つようにプログラムの作成を行った。この手法を簡単な 2 原子分子に適用し、他の計算結果と比較した。さらに、イオンチャネル gramicidin A (GA) に対して、バルク水、イオン、脂質二重層、GA をすべて含む複雑系に対して全原子セルフコンシステント第一原理計算を行い、原子に働く力に対して第一原理計算と古典力場によって得られる結果の比較を行った。この系の第一原理計算においても DFT+D2 法を適用し、vdW 補正項の効果を調べた。

今後は、実際の研究における超大規模系に対する応用計算を実現するために、非一様系に対する並列化効率の向上を行う。また、実行効率のさらなる向上、高精度計算のための局在軌道最適化手法の改善などを行い、様々な系に対する応用計算（例えば半導体ナノ表面構造に対する計算）を開始する予定である。

本研究は、物材機構の中田彩子博士、Dr. Sergiu Arapan、理研の大塚教雄博士、UCL の Prof. M. J. Gillan、そして産総研の篠田渉博士等との共同研究である。

1. D. R. Bowler and T. Miyazaki, "O(N) methods in electronic structure calculations", Rep. Prog. Phys., in press. (Feb. 2012).
2. A. M. P. Sena, T. Miyazaki and D. R. Bowler, "Linear-scaling constrained density functional theory in CONQUEST", J. Chem. Theory Comput. 7, 884 -891 (2011).

第一原理分子動力学法による固液界面の電気二重層キャパシタンスに関する研究
Ab initio molecular dynamics study of electric double-layer capacitance
on solid-liquid interfaces

安藤 康伸, 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
合田 義弘, 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
常行 真司, 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻, 東京大学物性研究所

Yasunobu Ando, Department of Physics, The University of Tokyo

Yoshihiro Gohda, Department of Physics, The University of Tokyo

Shinji Tsuneyuki, Department of Physics and The Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo

概要 / Abstract

固液界面が巨大な静電容量を持つことは知られていたが、その微視的な理解は不十分だった。そこで第一原理分子動力学法を用いて、特に固液界面近傍に生じる電気二重層の静電容量に関する微視的な解析を行った。その結果、これまでの理論では電極と溶液中の電解質の間で起きていると考えられていた界面での電位降下は、電極表面と再近接水分子層の間で起きていることが明らかになり、静電容量の制御に界面構造が重要な役割を果たすことが示唆された。

It has been well-known that solid-liquid interfaces have a large capacitance due to the formation of the electric double-layer (EDL). However, in conventional theories, the capacitance near the interfaces have still been treated as an empirical parameter. Thus, we investigate the capacitance of solid-liquid interfaces with *ab-initio* molecular dynamics. As a result, we reveal that total electrostatic potential mainly changes within a space between an electrode and water molecules closest to the electrode surface, which cannot be explained by the conventional EDL models. It indicates that the atomic structure of solid-liquid interfaces plays an important role to determine the EDL capacitance.

固液界面に生じる電気二重層は電気化学反応の基礎過程やデバイス利用など、基礎・応用の双方で非常に重要な系であり、その研究は古くからなされている [1]。電気二重層とは、溶液内のイオンと金属表面に生じる誘起電荷が界面近傍でキャパシタのように電荷整列する、界面特有の現象である。特に固液界面は電気二重層によって高い静電容量をもつことが知られており、応用上もこの現象を利用した電気二重層キャパシタが、クリーンエネルギーのストレージとしてや出力密度の高い新たな二次電池として期待されている [2]。

現在用いられている電極-電解質水溶液界面における電気二重層の基本モデルは、Helmholtz, Gouy, Chapman らによって構築された [1]。彼らの理論によると、電気二重層がもつ静電容量は、Helmholtz 層と拡散層がもつ静電容量の並列接続によって求められる。Helmholtz 層とはイオンが存在しない領域のことで、この領域で急激な電圧降下が生じていると考えられている。その厚みは電極-最近接イオン間距離で特徴づけられ、およそ 1 nm といわれている。そして Helmholtz 層の外側を拡散層と呼ぶ。また実験的に得られた静電容量から、高バイアス下では静電容量はほぼ Helmholtz 層の容量で決まっていること、Helmholtz 層では水の誘電率は一桁にまで小さくなることが示唆されている。拡散層がもつ静電容量は解析的に求めることができるが、一方で Helmholtz 層の静電容量は経験的パラメータとして取り扱われており、また電極材料などの特性も考慮されていなかった。そこで本研究では Helmholtz 層の静電容量を非経験的に決定し、電気二重層の構造や、静電容量の大きさを決める要因をナノスケールから理解する事を目的とした。

固液界面のシミュレーションには密度汎関数法 (Density functional theory: DFT) に基づく第一原理分子動力学を用いた。さらに電気二重層のシミュレーションを行うにはバイアス電圧を印加した固液界面を取り扱う必要があるため、有効遮蔽媒質 (Effective screening medium : ESM) 法を組み合わせ利用した [3,4]。我々は第一原理分子動力学法の高速計算を実現するために、平面波基底-擬ポテンシャル法に基づいた、並列された DFT 計算コード xTAPP へ ESM 法を実装した。その結果、従来の 400 倍以上の計算速度を実現し、今回の研究が可能になった。実際に計算した系は、グラフェン-ナトリウムイオン水溶液、グラフェン-塩化物イオン水溶液、そして白金-ナトリウムイオン水溶液の3種類である。電極-ナトリウムイオン水溶液界面は陰極側を、電極-塩化物イオン水溶液界面は陽極側のシミュレーションに対応している。

電極から溶液内に電場を印加すると、外部電場は分子中の電子と水分子が持つ電気双極子によって遮蔽される。その結果生じる水内部に誘起された静電ポテンシャルを評価するために、本研究では電子と電気双極子による遮蔽効果を個別に扱って解析を行った。この手法により、原子核に由来するポテンシャル振動を取り除く事が可能となり、溶液内部に誘起されたポテンシャル変化を取り出す事に成功した。

以上のような解析方法を用いて求められた、3つの系内部に誘起されたポテンシャル分布を図1に示す。なおグラフェン-塩化物イオンの結果は符号を反転させてある。図1をみるといずれの系でも界面近傍でのみ大きなポテンシャル変化が起きている事がわかる。このポテンシャル変化に基づいて静電容量を見積もると、それぞれ 11, 7.3, 13 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ という値が得られ、実験で得られているオーダーに一致した。

以上のように、我々是非経験的に Helmholtz capacitance を求めることに成功し、さらに電気二重層における急激なポテンシャル変化は電極-イオン間ではなく、電極-水分子間にある空間で起きている、という新しい電気二重層のモデルを構築することができた (図2)。新しいモデルではこれまでのモデルとは異なり、Helmholtz 層で水の比誘電率が著しく小さく見積られることはない。また、静電容量は電極表面と電極に最近接した水分子の構造に大きく依存することがわかる。この結果から、電極表面の形状や疎水・親水性などといった特徴から静電容量の大きさを制御できる可能性が示唆することができた。

参考文献

- [1] G. Gouy, J. Phys. (France) 9, 457 (1910); D. L. Chapman, Philos. Mag. 25, 475 (1913).
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Mater. 7, 845 (2008).
- [3] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006).
- [4] M. Otani *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 24802 (2008).

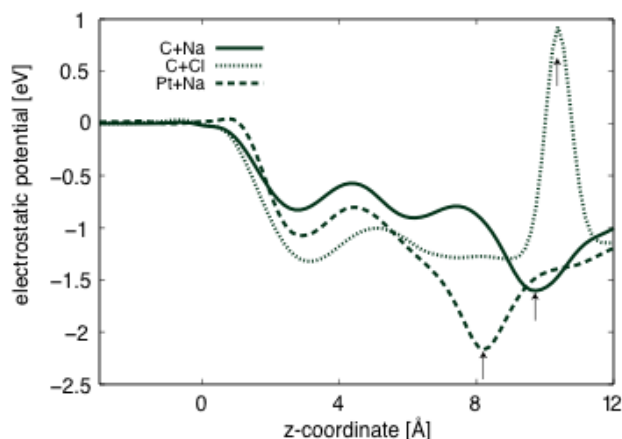


図1 界面垂直方向に関する各系の静電ポテンシャルの変化。矢印はイオンの位置を示している。横軸の原点が電極表面の原子核位置を表しており、静電ポテンシャルは界面平行方向に関し平均化されたものである。

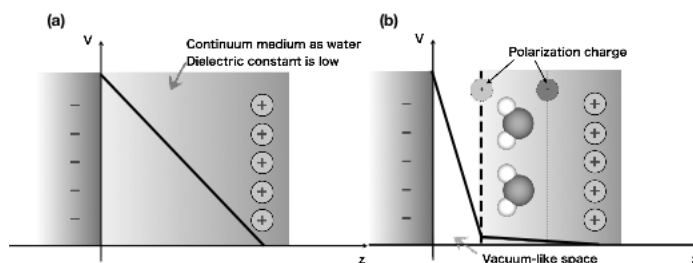


図2 (a)これまでの電気二重層モデルにおける静電ポテンシャル変化 (b) 今回の計算結果により得られた新しいモデルと静電ポテンシャル変化

ペロブスカイト型ブロック層を持つ新超伝導体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ (Pn : As, P) についての
第一原理電子状態計算

**First-Principles Electronic-Structure Calculations for Novel Superconductors with
Perovskite-like Blocking Layers $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{Pn}_2$ (Pn : As, P)**

小杉太一¹、三宅隆^{1,2,3}、石橋章司^{1,3}

¹産総研ナノシステム、²JST-CREST、³JST-TRIP

Taichi Kosugi¹, Takashi Miyake^{1,2,3}, Shoji Ishibashi^{1,3}

¹Nanosystem Research Institute (NRI) "RICS", AIST, ²JST-CREST, ³JST-TRIP

ペロブスカイト型のブロック層を持つ鉄系超伝導体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ の電子状態を第一原理計算で調べた。 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ はアンフォールドされたブリルアンゾーンにおいて、 Γ の周りに二つと(π,π)の周りに一つの正孔的フェルミ面を持つことが分かった。これは $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ とは対照的である。最局在ワニエ関数を用いた解析により、これら二物質の電子構造の差は主にニクトゲン原子の高さの差に由来することが明らかになった。混晶 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{As},\text{P})_2$ の電子状態についても調べた。

We investigate the electronic structures of iron-based superconductors having perovskite-like blocking layers, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ and $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$, from first principles. $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ is found to have two hole-like Fermi surfaces around Γ , and one hole-like Fermi surface around (π,π) in the unfolded Brillouin zone. It is in contrast with $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$. Analysis using maximally localized Wannier functions clarifies that the differences between their band structures originate mainly from the difference in pnictogen height. Alloying effect on the electronic structure of $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{As},\text{P})$ is also analyzed.

LaFePO ($T_c=5$ K) [1]と LaFeAsO ($T_c=26$ K) [2]における超伝導の発見以来、鉄系超伝導体の研究が理論的にも実験的にも盛んに続いている。これらの物質の転移温度は鉄層からのニクトゲン(Pn)原子の高さ h と関係があることが知られている[3]。超伝導に関与するのはフェルミ準位近傍の鉄の d 軌道であるため、 h の違いが d 軌道由来の電子状態にどう影響するかを調べるのが重要である[4]。

ペロブスカイト型のブロック層を持つ鉄系物質における超伝導も報告されている。本研究ではそれらのうちの $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ ($h=1.306$ Å, $T_c=17.1$ K)と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($h=1.500$ Å, $T_c=28.3$ K) [4]の電子状態を密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算で調べた[5]。計算には、Projector Augmented-Wave (PAW)法と平面波基底を用いたプログラム QMAS Quantum MAterials Simulator) [6]を用いた。得られたこれらの物質の電子バンド構造を図 1 に示す。 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ は Γ の周りに三つのフェルミ面を持つ。一方、同じく FeP 層を持つ LaFePO の Γ の周りのフェルミ面は二つであり、この違いが、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ が LaFePO よりも高い転移温度を持つことにつながっていると予想される。また、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ は Γ の周りに二つのフェルミ面を持つ[7]。フェルミ準位近傍の電子状態を詳細に調べるため、最局在ワニエ軌道による d 軌道モデルを構成した。これとバンドのアンフォールディング[8]を組み合わせることで 5 バンドモデルを構成できる。 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ のそれぞれの構造に対し、化学組成を $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ あるいは $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ にしたときの 5 バンドモデルによるバンド構造は図 2 のようになった。化学組成が違っていても構造が同じであればバンド構造はかなり近い。特にフェルミ準位近傍では化学組成の違いはほとんど影響しないことが分かる。バンド構造の決定に大きく影響しているのは隣接する鉄原子に局在した d_{xy} ワニエ軌道間の電子の飛び移り積分である[7]。その値を調べたところ、構造の違いが組成の違いよりも大きく影響することが分かった。具体的には、 h の違いが飛び移り経路 Fe-Pn-Fe からの寄与に大きく影響する。

電子状態が主に構造で決まることが明らかになったため、 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ の構造を線形に結び付けた構造を用いて $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ の電子状態計算を行なった。その結果、バンド構造や裸の感受率など、電子状態に系統的な変化が生じることが確認された。

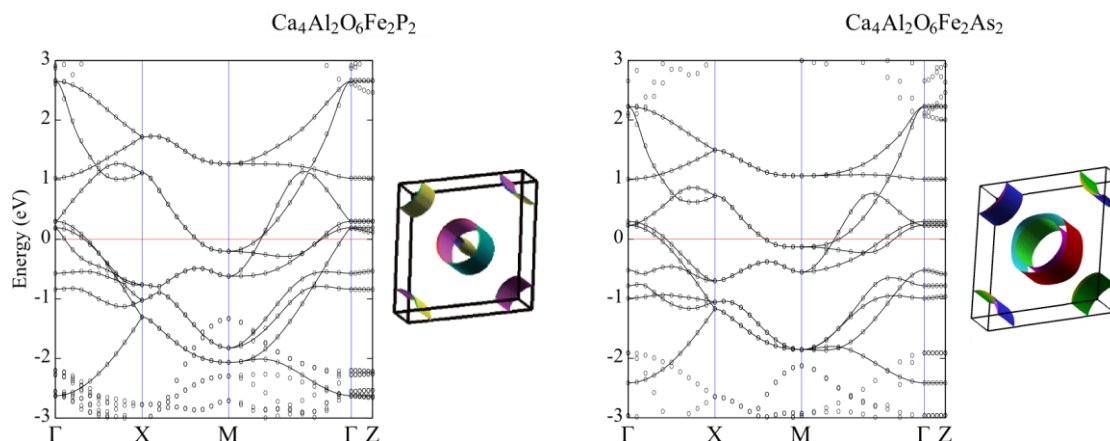


図 1. $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ の DFT バンド(円)と最局在ワニエ関数による補間(曲線)。フェルミ面も示した。

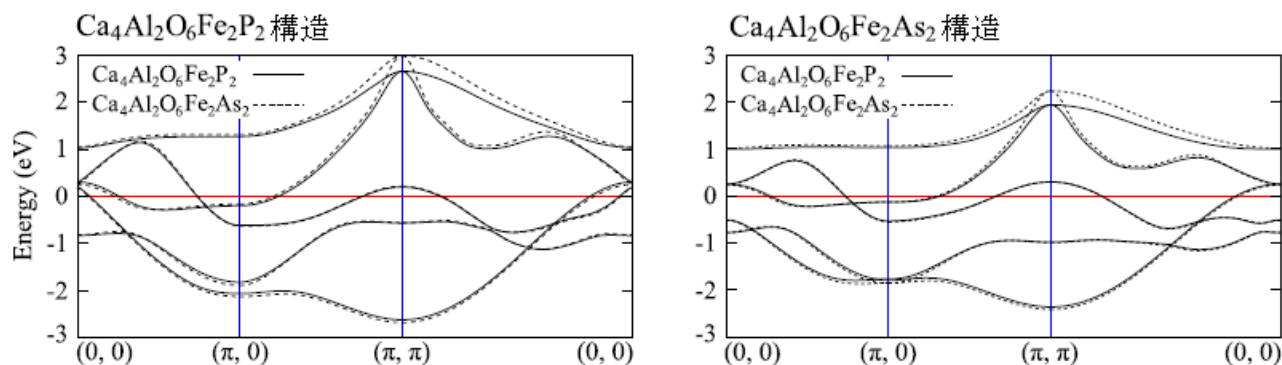


図 2. $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ と $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ のそれぞれの構造に対し組成を変えたときの 5 バンドモデルによるバンド構造。エネルギーの原点は各系のフェルミ準位とした。

- [1] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [3] C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 083704.
- [4] P. M. Shirage, K. Kihou, C. H. Lee, H. Kito, H. Eisaki, and A. Iyo: *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 172506.
- [5] T. Kosugi, T. Miyake, and S. Ishibashi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 014701.
- [6] <http://qmas.jp>.
- [7] T. Miyake, T. Kosugi, S. Ishibashi, and K. Terakura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 123713.
- [8] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki: *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 087004.

固体系の量子モンテカルロシミュレーションの GPGPU による高速化 Acceleration of QMC electronic structure calculations using GPGPU applied to extended solid systems

上嶋裕, 前園涼 北陸先端科学技術大学院大学・情報科学研究科

Yutaka Uejima and Ryo Maezono School of Information Science, JAIST.

概要(200 字程度) / Abstract(about 100 words)

信頼性の高い電子状態計算手法である第一原理量子モンテカルロ法に対して GPGPU を用いた高速化を行った。律速部分となる軌道関数の数値的構成ルーチンを GPU 処理に換装した。各電子/各軌道ごとのスプライン基底関数展開の積和構築を、GPU による並列分散処理で高速化した。TiO₂ 固体の 1536 電子の基底エネルギー値シミュレーションに適用し、単精度で 30.8 倍の高速化を達成した。

We accelerated *ab-initio* QMC electronic structure calculations by using GPGPU. The bottleneck of the calculation is replaced by CUDA subroutines, building up spline basis set expansions of electronic orbital functions. We achieved 30.8 times faster evaluation of the bottleneck for the simulation of TiO₂ solid with 1536 electrons.

[社会的・学術的位置づけ]

量子モンテカルロ法は従来の電子状態計算手法に比べ、電子間相互作用の取扱いに信頼性の高い手法である。統計的手法故に、並列化性能は 90%(20,000 並列)と高く、超並列スパコンに適した手法である。実用性が著しく向上を遂げており、従来手法が難渋する分子間力や磁性の問題に対する適用が期待されている。

一方、現行技術での CPU 単体コアの性能向上が限界を迎えつつある。超並列計算と、メニーコア・プロセッサやアクセラレータを使いこなした更なる演算加速が、昨今の計算機科学の研究課題になっている。アクセラレータ手法として高性能で安価な GPGPU が普及しつつあるが、大規模な汎用計算コードを全換装する事は、GPGPU 特有の計算構造の観点から現実的ではない。律速部分のみを GPU 上で処理させる一部換装による性能向上を目指すことが現実的方策となる。

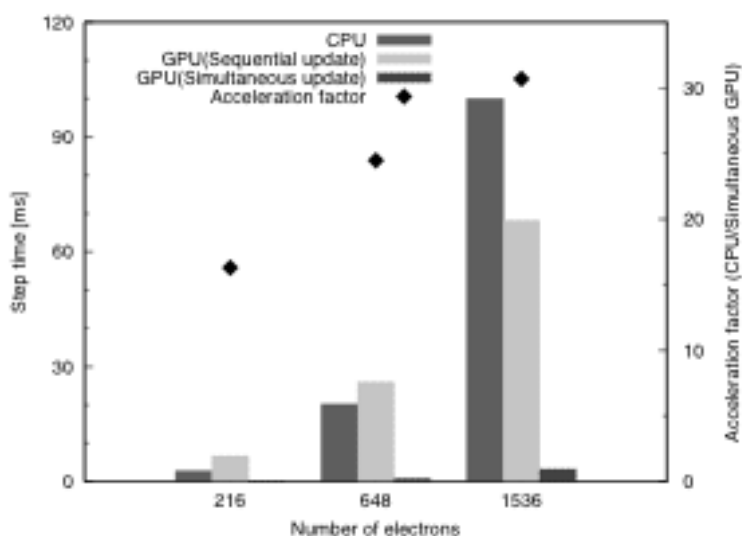


図1.律速箇所の性能加速比

我々は量子モンテカルロ法電子状態計算の一部換装による演算加速に取り組んでいる。分子系を対象とした FMO-QMC 法に対する適用では、汎用コードの一部換装により 20 倍の高速化を達成している[1]。

本研究では、この手法を固体系の量子モンテカルロ計算に適用し、計算の律速部分である電子軌道関数の数値的構成サブルーチンを GPU で処理するよう汎用コードの一部を換装した。初期の実装では GPU で処理される律速部分の並列度や演算量が乏しく、性能の向上が見られなかった。そこで電子の更新アルゴリズムを見直し、GPU 演算に適した更新法を実装したところ、大幅に性能を上げ、TiO₂ 固体の 1536 電子の基底エネルギー値シミュレーションにおいて、単精度で 30.8 倍の高速化を達成した(図 1)。今後は残りの律速となっているエネルギー評価ルーチンへの GPU 処理の適用やハイブリッド MPI(MPI+GPU)化を行い、更なる実用性の向上を目指す。

[1] Yutaka Uejima, Tomoharu Terashima, Ryo Maezono, “Acceleration of a QM/MM- QMC simulation using GPU”, J. Comput. Chem. 32, 2264-2272, 2011.

実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価方法の開発ー2
全電子混合基底法 TOMBO による第一原理 Hartree-Fock, hybrid, GW 計算
**First-principles Hartree-Fock, hybrid, and GW calculations
with all-electron mixed basis approach, TOMBO**

大野かおる、桑原理一* 横浜国立大学大学院工学府物理工学コース; *アクセルリス(株)
水関博志、志田和人、佐原亮二、西松毅、川添良幸 東北大学金属材料研究所
野口良史 東京大学物性研究所

**Kaoru Ohno, Riichi Kuwahara*, Department of Physics, Graduate School of Engineering,
Yokohama National University; *Accelrys K.K.**

**Hiroshi Mizuseki, Kazuhito, Shida, Ryoji Sahara, Takeshi Nishimatsu,
Yoshiyuki Kawaoze, Institute for Materials Research, Tohoku University
Yoshifumi Noguchi Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo**

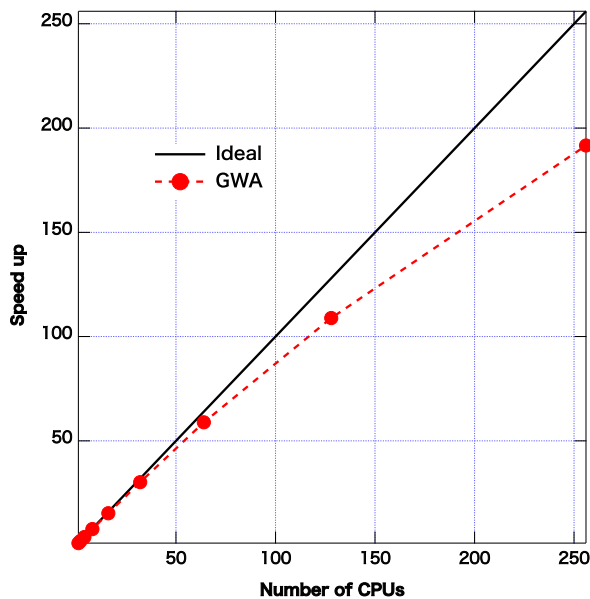
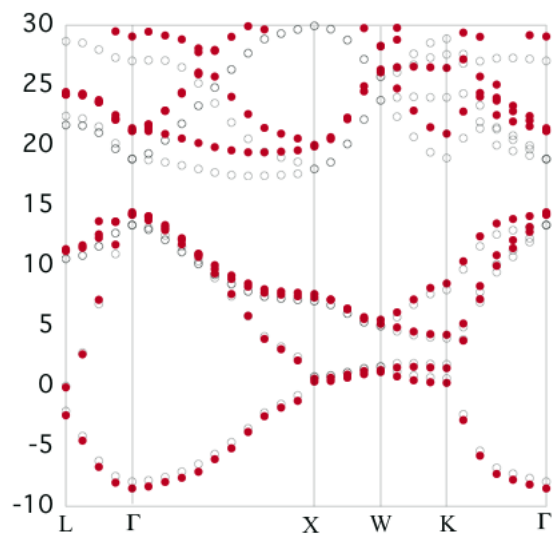
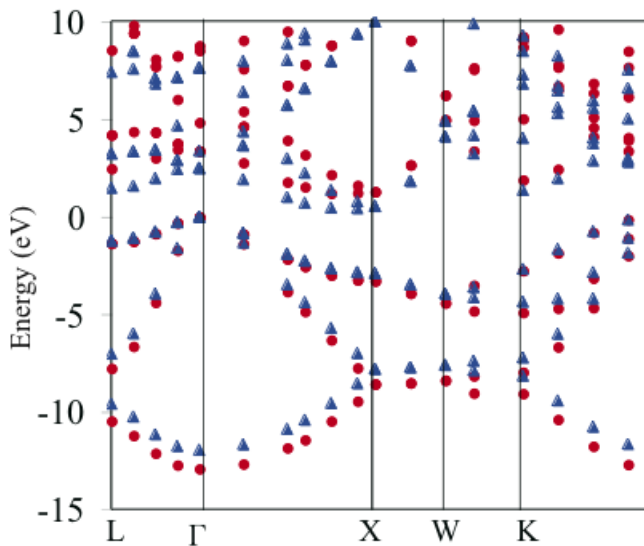
実用材料を計算する出発点として、金属、絶縁体の電子相関とバンドギャップの深刻な問題を解決する必要がある。我々が独自開発した全電子混合基底プログラム TOMBO は比較的少数の原子軌道関数と平面波で 1 電子軌道を表現する第一原理計算手法であり、LDA または Hartree-Fock から出発して hybrid, 2nd-order, GW , Bethe-Salpeter などの計算が可能であり、これにより孤立系から結晶系までの幅広い系に対して正確なバンドギャップと電子状態を予言することができる。

As a starting point of calculating actual materials, one has to solve the serious problems of electron correlations and band gap of metals and insulators. Our original all-electron mixed basis program, TOMBO, describes one-electron orbitals in terms of relatively small number of atomic orbitals and plane waves. Beginning with LDA or Hartree-Fock, we can perform hybrid, 2nd-order, GW and Bethe-Salpeter calculations and predict correct band gap of variety of systems from isolate to crystal systems.

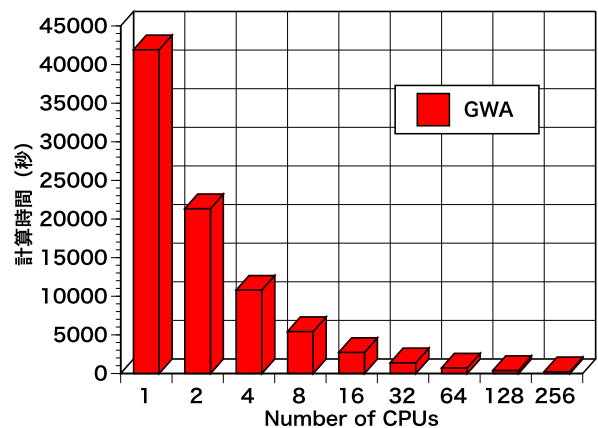
[社会的・学術的位置づけ]「目標・目的」LDA は簡便な計算手法であり、材料科学はもとより広い分野に普及しているが、バンドギャップを過小評価するため、正確な基底状態を表せないという重大な問題をかかえている。実用材料を計算する際、まず金属、絶縁体の電子相関とバンドギャップの問題を解決する必要がある。また、機能性実用材料の研究には電子励起スペクトルの計算が欠かせない。このためには、LDA の枠組みを超えて Hartree-Fock や hybrid, 2nd-order, GW , Bethe-Salpeter 計算を行うことが必要である。我々が 20 年近くの歳月をかけて開発してきた「全電子混合基底法」(プログラム名 TOMBO) は、全電子の枠組みで数値原子軌道関数と平面波の両方を基底として孤立系、表面・界面、結晶の電子状態計算および(基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)の問題無く)第一原理分子動力学計算に適用できるという他に類を見ない優れた特徴を持つ、我が国が自信を持って世界に発信することのできる完全オリジナルな第一原理計算手法である。このコードを用いて Hartree-Fock や hybrid, 2nd-order, GW , Bethe-Salpeter 計算を行い、界面や不純物を含む金属、絶縁体の電子状態を精密に調べ、高機能実用材料の研究に寄与することを目的とする。

[研究手法] 現実の材料を計算する上で、金属か絶縁体かで電子状態の計算方法は大きく異なる。実際にはバンドギャップが存在していても、計算の出発点が LDA では金属になってしまう物質群があり、この問題を解決するためには、どうしても Hartree-Fock レベルの計算が必要である。逆に Hartree-Fock 計算はエネルギーギャップを過大評価してしまうので、それを回避するために我々は hybrid 計算および GW 計算を行う。我々が用いる「全電子混合基底法」は手法自体が海外のものまねでなく日本発の独自のものである点、そして全電子の枠組みで広範な適応性と優

れた計算精度を誇る点で、社会的なインパクトがある。これにより、電子相関やエネルギーギャップの問題を一切のパラメータを用いずに解決することができるため、真の物質設計・材料設計が可能となる。これらの並列計算では極めて高いスケーラビリティが期待されるため、「京」でのチューニングを進め、数万コアの超並列計算により、真に世界初の実用材料の高精度精密計算を実行する。さらに、必要に応じて TDDFT に基づいて電子励起状態を考慮した分子動力学計算を実行する。



全電子混合基底法(TOMBO)を用いたシリコン(左上)とダイヤモンド(右上)のバンド計算結果(●が GWA、▲, ○は LDA)。GWA の並列化スケーラビリティ(左、下)。



[考察・今後の計画] ペロブスカイト系合金材料、金属と絶縁体の界面、半導体中の不純物などを対象とし、プログラムの整備・公開を含めて、実用材料に対して我が国が世界に誇れる多数の研究成果を出していく計画である。

[1] 田所洋一、横浜国立大学大学院工学府物理工学コース修士論文「全電子混合基底法によるハートリーフォック摂動計算プログラムの開発と孤立原子への応用」(2011.3)、日本物理学会 2010 年秋期大会 26aTF1.

[2] 桑原理一、野口良史、大野かおる「全電子混合基底法による自己無撞着 GW 計算プログラムの開発」日本物理学会 2011 年秋期大会 22pPSA.

[3] Soh Ishii, Shohei Iwata, and Kaoru Ohno, "All-Electron *GW* Calculations of Silicon, Diamond, and Silicon Carbide", Mater. Trans. **51** (12), 2150-2156 (2010).

[4] Yoshifumi Noguchi and Kaoru Ohno, "All-electron first-principles *GW* + Bethe-Salpeter calculation for optical absorption spectra of sodium clusters", Phys. Rev. A **81**, 045201;1-4 (2010).

化学反応経路自動探索法の並列化による未踏化学領域の開拓 Parallel Reaction Route Explorer and Cultivation of Unknown Chemistry

大野公一 豊田理化学研究所

Koichi OHNO, Toyota Physical and Chemical Research Institute

各化学式に可能な化学種とその反応経路を全面的に自動探索する GRRM 法を、並列化することで、飛躍的な探索効率の向上が予想され、非並列 1cpu で数十年かかる 12 原子系の探索を、数千 cpu の並列 GRRM 法では数日程度で行うことが見込まれる。

The GRRM method enabling us to discover the entire chemical species and their reaction channels for a given chemical formula has been improved considerably by a parallel algorithm. The entire reaction network for a 12 atom system can be explored within a few days with several thousands of cpu by the parallel GRRM algorithm, though it will take much longer than several decades of years with one cpu by the nonparallel GRRM method.

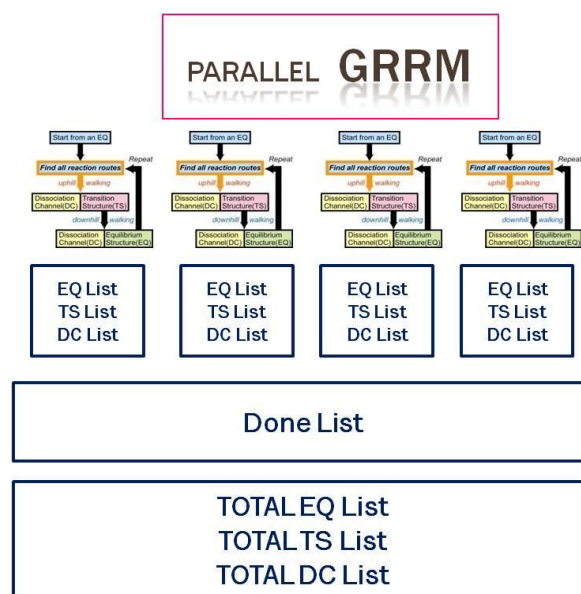
原子の集団を素材として有益な物質を効率的に作り出すことは、化学の重要な課題である。既に人類が手にした化合物の種類は 5000 万種類にも及ぶが、この数は 12 種類の原子 1 個ずつを並べたときに予想される順列組み合わせの $12! \approx 4$ 億 7900 万に遥かに及ばない。すなわち、原子の組み合わせで可能な化学の世界の極一部しか、まだ人類は手にしていない。

原子集団に可能な化学の世界は量子化学計算で原理的には完全に解明可能であるが、12 原子系でも対象となるポテンシャル空間は $3 \times 12 - 6 = 30$ 次元にもなり、1 次元 10 点、全部で 10^{30} 個の格子点を 1 点 1 秒で計算したとしても 10^{30} 秒 $= 3 \times 10^{23}$ 年かかるはずであり、ビッグバンから現在までの 130 億年 $= 1.3 \times 10^{10}$ 年かけても、全体の 10^{13} 乗分の 1 程度しか調べられず、殆ど探索したことにならない。

このため、特定の化学式で表される化合物に、どのような異性体があり、それらがどのような反応経路で結ばれているかを調べ尽くすことは、不可能と考えられてきたが、我々はポテンシャルの非調和下方歪みに着目することで、有限の手数で異性体と反応経路を芋づる式に見つける超球面探索法を考案し、それを搭載した GRRM プログラムを開発してきた[1]。

超球面探索法では、各平衡構造の周囲の反応経路を全部見つけ出す「1 点周り探索」を繰り返すことで全反応経路網を暴き出す。1 点周り探索は、存在する平衡構造の数の範囲でリニアな並列化が可能であり、原子数の多い系の全反応経路網の探索時間を、1 点周り探索に要する時間程度に短縮できる。

非並列 GRRM を 1 cpu で扱うと、12 原子系の全反応経路網の探索に数十年を要するが、並列 GRRM を 1000 cpu で扱えば 10 日程度、5000 cpu で数日程度に短縮できる。現在、研究室の数十 cpu 規模で、並列 GRRM のパフォーマンスを調査中である。



[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 384, 277 (2004), S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* 109, 5742 (2005), K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 110, 8933 (2006), S. Maeda, K. Ohno and K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* 113(8), 1704-1710 (2009), S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 2734-2743 (2009), K. Ohno, S. Maeda, *Mol. Sci.* 5, A0042 (2011).

ナノ構造の輸送特性シミュレーション

First-principles transport simulation for nanoscale systems

小野倫也、大阪大学大学院工学研究科

Tomoya Ono/Graduate school of engineering, Osaka University

[概要]

第一原理輸送特性計算により、電子線照射後の C_{60} フラーレンポリマーの電子状態と電子輸送特性を調べた。 sp^3 結合したダンベル型の重合鎖は半導体的な電子状態を示したが、結合の一部が sp^2 結合したピーナツ型に変わると金属的な電子状態に変化した。ダンベル型では、フェルミ準位のわずかに上に t_{u1} 準位による鋭いコンダクタンススペクトルのピークが見られたが、ピーナツ型に遷移することによりなだらかになった。この結果は、走査トンネル分光の実験結果とも一致している。

[abstract]

We implemented density functional calculations of the atomic configuration of electron-beam irradiated C_{60} thin films. It is found that a rhombohedral C_{60} polymer with sp^3 -bonded dumbbell-shaped connections is a semiconductor with a narrow band gap. In addition, the polymer changes to exhibit metallic behavior by forming sp^2 -bonded peanut-shaped connections. Conductance below the Fermi level increases and the peak of the conductance spectrum arising from the t_{u1} states of the C_{60} molecule becomes obscure after the connections are rearranged. The present rhombohedral polymer is a candidate for representing the structure of the metallic C_{60} polymer at the initial stage of electron-beam irradiation.

[研究の背景]

C_{60} フラーレン堆積膜に電子線を照射すると、 C_{60} 同士が重合して導電性を持った C_{60} フラーレンポリマーが形成されることが報告されている。¹⁾第一原理計算により C_{60} フラーレンポリマーの電子状態も調べられ、六方晶構造のポリマーが金属的な性質を示すことが分かっている。²⁾近年、ポリマーの原子構造に関して走査型トンネル顕微鏡を用いた詳細な実験が行われ、重合した C_{60} フラーレンポリマーが菱面体晶構造を形成することが発見された。³⁾この結果は、第一原理計算が示す六方晶構造と一致しないが、堆積膜も菱面体晶構造を形成することから、ポリマーが菱面体晶構造を形成している可能性が高い。そこで本研究では、第一原理計算を用いて、金属的な性質を示す菱面体晶構造の C_{60} フラーレンポリマーの電子状態と電子輸送特性を調べた。

[計算方法]

本研究で用いた第一原理シミュレーションプログラムは、実空間差分法と呼ばれる計算手法に基づいている。^{4,5)}本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.5 bohr とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似を用いた。電極間に挟まれたナノ構造体の散乱波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスは散乱波動関数の透過係数をランダウアーの公式に代入して計算した。計算条件の詳細については研究成果5に示す。

図1に電子状態計算に用いた C_{60} ポリマー、図2に輸送特性計算に用いた C_{60} ダイマーの原子構造を示す。図1では、層内の C_{60} は $[2+2]$ の4員環結合で結ばれ、層同士は、重合前は隣り合う層の6員環が向き合った3つのダンベル型結合、重合後は3つのダンベル型結合のうち1つの6員環が解けたピーナツ型

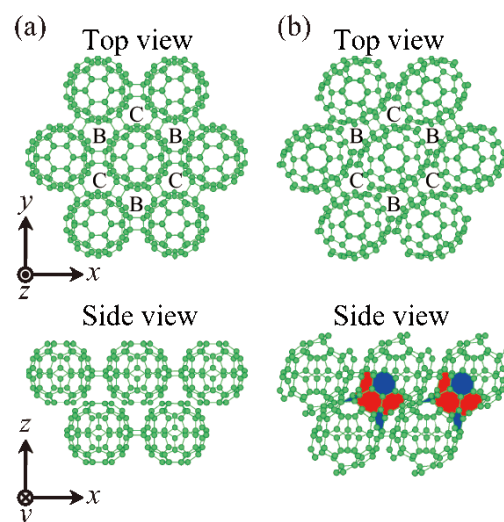


図1 計算モデル。Top view の B、C は上面、下面の C_{60} の位置である。(b)の青色、赤色で塗りつぶした部分は、6員環、7員環である。研究成果5より転載。

結合で結ばれている。輸送特性計算では、重合前のダンベル型結合で結ばれたC₆₀、重合後のピーナツ型結合で結ばれたC₆₀をダイマーとして切り出し、結合部分の原子構造の違いによる輸送特性の変化を調べた。

[結果と考察]

図 1(a)のダンベル結合で結ばれたモデルではフェルミ準位近傍に0.5 eVのバンドギャップが存在するが、図 1(b)のようにピーナツ型結合に変化することでバンドギャップが消滅する。これは、ダンベル型は分子間がsp³軌道で結合されていたのに対し、ピーナツ型はsp²軌道で結合されている。一般に、カーボン系材料の電子輸送を担う電子はsp²軌道を構成する電子であると考えられていることから、ピーナツ型への構造遷移がポリマーの金属的な性質に寄与しているものと示唆される。

次に、ダンベル型/ピーナツ型の結合構造の遷移が、C₆₀分子間の輸送特性に与える影響を調べた。図 2に電極からの入射電子のエネルギーに対するコンダクタンスの変化を示す。フェルミ準位より少し上のピークは、C₆₀分子の3つの縮退した最低空軌道t_{1u}によるものである。ピーナツ型に遷移すると、分子間結合がsp³軌道からsp²軌道に変わり、t_{1u}軌道から構成される準位がエネルギー的に分散するため、ピークが低くなる。また、結合状態の変化により、フェルミ準位よりも低い位置に新たな結合準位が生成されるため、ピーナツ型ではフェルミ準位よりも低いエネルギーでコンダクタンスが大きくなる。この結果、ピーナツ型ではダンベル型に比べコンダクタンススペクトルがなだらかになる。この結果は走査トンネル分光の実験結果とも一致しており、図 1(b)のモデルが金属的な性質を示すフラーレンポリマーの原子構造であると考えられる。本研究の詳細については、研究成果5にて紹介してある。

[参考文献]

- 1) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, Appl. Phys. Lett. 82, 595 (2003).
- 2) J. Onoe, T. Ito, S.I. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi, and S. Ueda, Phys. Rev. B 75, 233410 (2007).
- 3) M. Nakaya, M. Aono, and T. Nakayama, Carbon 49, 1829 (2011).
- 4) J.R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, Phys. Rev. Lett. 72, 1240 (1994)
- 5) 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).

[今年度の主な成果発表論文]

1. T. Ono and S. Saito: First-Principles Study on Electronic Structure of Dangling Bond at Ge/GeO₂ Interfaces, Appl. Phys. Exp. 4, 021303 (2011).
2. S. Saito and T. Ono: First-Principles Study on Structural Properties of GeO₂ and SiO₂ under Compression and Expansion Pressure, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 021503 (2011).
3. S. Saito and T. Ono: Structural model for the GeO₂/Ge interface: A first-principles study, Phys. Rev. B 84, 085319 (2011).
4. T. Ono, S. Tsukamoto, Y. Egami, and Y. Fujimoto: Real-space calculations for electron transport properties of nanostructures, J. Phys.: Condens. Matter 23, 394203 1-13 (2011).
5. T. Ono and S. Tsukamoto: First-principles study on atomic configuration of electron-beam irradiated C₆₀ film, Phys. Rev. B 84, 165410 (2011).
6. T. Ono, T. Ota, and Y. Egami: Fully spin-dependent transport of triangular graphene flakes, Phys. Rev. B 84, 224424 (2011).

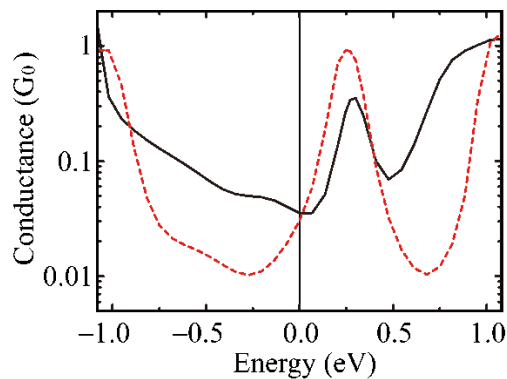


図 2 コンダクタンススペクトル。赤破線がダンベル型、黒実線がピーナツ型である。研究成果5より転載。

計算物質科学における計算資源の効率的活用の検討

Efficient Utilization of Computational Resources on Computational Materials

川頭信之、東京大学物性研究所

Nobuyuki Kawagashira, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

概要／Abstract

計算物質科学の研究には、物理現象をシミュレーションするためのスパコンという計算資源が必須となっており、その効率的活用は、研究を進める上でも大変重要な課題である。スパコンの利用統計に基づき、最近の研究状況の変化を考慮して、計算資源の効率化について検討を加える。CMSI では6種類の計算資源サービスを行っており、その利用状況を分析することで、利用の問題点を抽出し、効率的利用の方針を探る。今後、計算資源を頻繁に利用する研究者への調査を行い、スパコン利用の問題点を浮き彫りにして、更なる改善策を見つけていきたい。

For computational material sciences, supercomputers are necessary to simulate the physical phenomena. The efficient utilization of computational resources is a crucial point for research activity. We investigate usage of supercomputers by their usage statistics. The CMSI provides its members with 6 types of supercomputer services. We will seek effective usage by analyzing the usage situation. More detail consultation to casual users will lead us to a further improvement of supercomputer utilization.

CMSI では6種類の計算資源サービスを提供しており、その利用状況を分析することで、利用の問題点を抽出し、効率的利用の方針を探っていききたい。

計算資源は以下の通りである。(1)東京大学物性研究所システム B(15360 コア、108 TFLOPS)。(2)分子科学研究所(三台のスパコン:それぞれ 4.0 TFLOPS、4.0 TFLOPS、5.4 TFLOPS)。(3)東京大学情報基盤センター(1024 コア、9.4 TFLOPS)。(4)名古屋大学情報基盤センター(3072 コア、30.7 TFLOPS)。(5)東京大学物性研究所 PC クラスタ Psi(120 コア、1.2 TFLOPS)。(6)京コンピュータ(8162 TFLOPS)。(1)と(2)は計算資源の 20%を大規模計算用として戦略利用として提供している。計算資源の不足分を補うために、外部資源として、(3)と(4)を契約し、メンバーに提供している。(5)については、京コンピュータでの大規模計算をスムーズに進めるためにデバッグ用として購入した。(6)は世界最速の計算資源であるため、計算物質研究に重要なツールになると考え、平成 24 年 11 月の共用開始に向け、既に試験運用として7グループを登録し、大規模計算の準備を進めている。

利用者別に統計調査を行なったところ、利用者の占有的利用が見られたが、他の利用者への不便は生じていなかったようである。

スパコン利用申請の連絡については重点課題や特別課題の課題代表者に依頼して行なっているが、研究グループ内の各研究者の独立性が高くなっており、実際のスパコン利用者への連絡が円滑に進んでいないという事例がよく見られた。同じ研究室内ではノウハウの共有や事務連絡等のコミュニケーションが円滑に行われているが、一旦研究室が異なってしまうと情報の共有はうまくいっていない。CMSI では研究者が研究機関をまたがって研究を行うケースが多いので、情報共有の問題は非常に重要である。

また、複数の計算資源サービスは個々に計算機ハードウェアや運用方針が異なっているため、様々な問題が生じてきている。アカウント登録の方法、使用時間の計算方法、使用できるソフトウェアが個々のサービスで異なっており、利用者にとって分かりにくい状況となっている。これらの理解しにくさがユーザーをスパコン利用から遠ざけている可能性が高いのである。

これらの問題点を改善すべく、検討・実施を行なった。(4)と(5)の利用について課題代表者以外のメンバーでも申請できるように申請手続きを改善した結果、利用者と運用率が増加した。運用実績のばらつきについても、利用案内の周知を頻繁に行うことにより運用率に改善が見られた。

今後の方針として、計算資源を利用する関係者をあらかじめ登録しておくことや直接利用する研究者が申請できるような体制を作っていく、実際に利用する人が容易に計算資源を使える状況を作っていく。また、マニュアルやウェブサイトでのドキュメントの充実を図り、利用申請後の利用手順を分かりやすく解説するとともに、利用上の計算アルゴリズム、並列プログラミング等のノウハウ、計算結果の共有を推進し、計算物質科学コミュニティを作り上げていきたいと考えている。

最近ではサーバーも安価になり研究室内でも購入が可能となっており、その範囲内で研究を行う方が便利である場合が多く、スパコン運用の煩雑さによって利用を妨げ、大規模計算でブレークスルーするかもしれない研究の芽を摘んでいる可能性も考えられる。課題審査や申請手続きに時間がかかるようであれば、現代のようにスピードが重要な時代にはこの研究分野自体が取り残されてしまう可能性が高い。研究者をスパコン利用から遠ざけるのではなく、スパコン利用に近づけるようにするのが CMSI のミッションであると思う。スパコンでの大規模計算利用の敷居を下げ、一人でも多くの研究者に新しい研究分野を切り開いてもらいたいと考えている。

励起エネルギー移動における超交換項の寄与

Super-exchange interaction for the electronic excitation energy transfer

河津励^{1,2}、長谷川淳也^{1,3,4}、¹京大福セ、²分子研、³京大工、⁴量化研

Tsutomu Kawatsu^{1,2} and Jun-ya Hasegawa^{1,3,4}, ¹Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, ²Institute for Molecular Science, ³Department of Engineering, Kyoto University, ⁴Institute for Quantum Chemistry

概要(200字程度)／Abstract(about 100 words)

励起エネルギー移動(EET)は光合成や生体発光等の光-エネルギー変換の最も標準的な素過程の一つであり、工学的にも有機太陽電池や蛍光プローブ等として利用される。その効率を決める重要な因子の一つが励起状態間の電子共鳴に拠るカップリングの大きさである。本研究ではEETにおけるカップリングへの架橋分子上の仮想励起状態による超交換項の寄与を計算、および解析する手法を開発している。これにより、個別の励起状態や架橋分子に拠る影響を調べている。

The excitation energy transfer (EET) is the most popular fundamental process for the photoenergetics as the photosynthesis and bioluminescence, that industrially emulated in the organic photovoltaic cell and fluorescence probe. The EET efficiency is impotent and determined by the electronic coupling between the excitations. In this study, we have developed a method for calculating and analyzing contributions of the super-exchange term through the virtual excitation states on the bridge molecule to the EET electronic coupling. We have then investigated the type of bridge molecules and excitation states.

【社会的・学術的位置づけ】

分子内或いは分子間の励起エネルギー移動は、有機太陽電池や蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)による分子イメージングを主導する物理化学原理である。従って、工学的な応用の為には、励起エネルギー移動の原理に裏付けされた分子設計が望まれている。

「目標・目的」

励起エネルギー移動は励起状態間の相互作用が本質であるので、電子論的メカニズムを解明することができれば、分子設計において重要となる知見が得られると期待できる。特に中間状態の寄与については未だ理解が進んでいない面も多く、新しい設計戦略の指標の一つとなる可能性がある。

【研究手法】

励起エネルギー移動におけるドナー(D)・アクセプター(A)間の電子的相互作用を量子化学的手法で計算し、更に、局在化基底を用いた tunneling flux 解析を行うことで、励起エネルギー経路を明らかにする手法を開発した。

【具体的な成果】

モデルペプチド分子を用いて、様々な分子配向における D-A の電子的相互作用を解析した。分子軌道の局在化法を用いて、アミノ酸残基とペプチド鎖の励起状態の寄与を明確化した。その結果、モデルペプチド分子の場合、D-A 相互作用はほぼ D-A 間の直接的な相互作用により決まること、D-A の配向により直接的な相互作用が小さい時には、超交換機構による中間状態が重要になること、中間状態としてはアミノ酸残基やペプチド結合部位とのエキシトン状態が主要になることなどが明らかになった。また一方で、アミノ酸の種類に拠る中間状態としての貢献度を調べることによって、中間状態としての状態としての重要度が主にそのエネルギーに拠ることを

見出した。

[考察・今後の計画]

今後の研究課題として、より具体的に励起エネルギー移動が問題となる系に適用して電子的相互作用を評価することや、中間状態を制御することで電子的相互作用を増大するための分子設計指針を得ることが挙げられる。

[主な論文]

T. Kawatsu, and J. Hasegawa, Int. J. Quant. Chem. (in press).

T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, J. Phys. Chem. A 115, 10814-10822 (2011).

J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyota, and K. Matsuda, Chem. Phys. Lett. 508, 171-176 (2011).

電子フォノン結合異方性を考慮した第一原理超伝導物性予測
Ab initio prediction of superconducting property
considering anisotropy of electron-phonon coupling

河村光晶^A, 合田義弘^A, 常行真司^{A,B}

東京大学大学院理学系研究科物理学専攻^A, 東京大学物性研究所^B

M. Kawamura^A, Y. Gohda^A, S. Tsuneyuki^{A,B}

Department of Physics, The University of Tokyo^A

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo^B

概要

我々は第一原理からの超伝導体の物性予測を目指し、超伝導密度汎関数理論(SCDFT)[1]に基づく数値計算コードの開発を行っている。我々のコードでは電子-フォノン結合の異方性をすべて取り扱うことが出来る。本発表ではそのテスト計算として、Al、Nb、MgB₂ に対してそのギャップ関数、転移温度を求めた。その結果、MgB₂ の場合では異方性の効果が結果に大きく影響を及ぼすことを示した。

Abstract

We are developing a numerical code based on density functional theory for superconductors (SCDFT) for the *ab initio* prediction of properties of superconductors. This code allows us to treat the electron-phonon coupling anisotropically. In this work, we calculate gap functions and transition temperatures of Al, Nb, and MgB₂ as test cases. We demonstrate that the anisotropy greatly affect the result in the case of MgB₂.

超伝導体の物性(ギャップ関数や転移温度など)を第一原理から予測することは、既存の物質における現象の理解のためにも、また未知の物質の探索の面からも重要であると考えられる。そのための方法として従来用いられている Eliashberg 理論では、現実的な計算を行うためには(計算コストの問題から)ギャップ関数の異方性を無視して次元数を減らす必要がある。また、電子間のクーロン相互作用に関しては現象論的に扱うに留まる。我々はこれに対して、近年開発され単体金属[2]・MgB₂[3]・高圧下アルカリ金属[4]・グラファイト層間化合物[5]等に適用されてその転移温度を良く再現している超伝導密度汎関数理論(SCDFT)に着目し、この理論に基づく数値計算コードの開発を行っている。本研究ではこの数値計算コードのテスト計算として Al, Nb, MgB₂ のギャップ関数と転移温度を求めた。

SCDFT の枠組みにおいては、系の自由エネルギーに対して電子密度・超伝導秩序変数に関する汎関数微分を行い、BCS のギャップ方程式に似た方程式を得る[6]。それを解くことにより得られるギャップ関数の温度変化を調べ、転移温度を予測することが出来る。このギャップ関数には(Kohn-Sham 固有値同様)物理的な意味は無いが、Fermi 面上の軌道に対応するギャップ関数はトンネル効果等の実験で観測されるギャップと近似的に対応付けることが出来る。

本研究では電子フォノン結合の異方性を全て考慮に入れた計算と、異方性を無視して平均化した計算を行った。その結果として得られた準粒子励起の状態密度を図 1 に示す。Al, Nb に関しては定性的な違いは見られないが、MgB₂ の場合にはかなり異なっている。異方的な計算では 2 重のギャップ構造があるが、等方的な計算で

はそれが見られない。この2重のギャップ構造は Fermi 面近傍の2種類の軌道(σ 軌道と π 軌道)に由来するもので、トンネルコンダクタンスの測定でも観測される。ただし、本研究で得られた MgB_2 のギャップ関数は、実験結果から得られるものと比べるとかなり小さい。この不一致は、本研究において電子間の遮蔽されたクーロン相互作用を Thomas-Fermi の遮蔽近似で計算したために、 σ - σ 間のクーロン反発を過大評価したためであると考えられる。

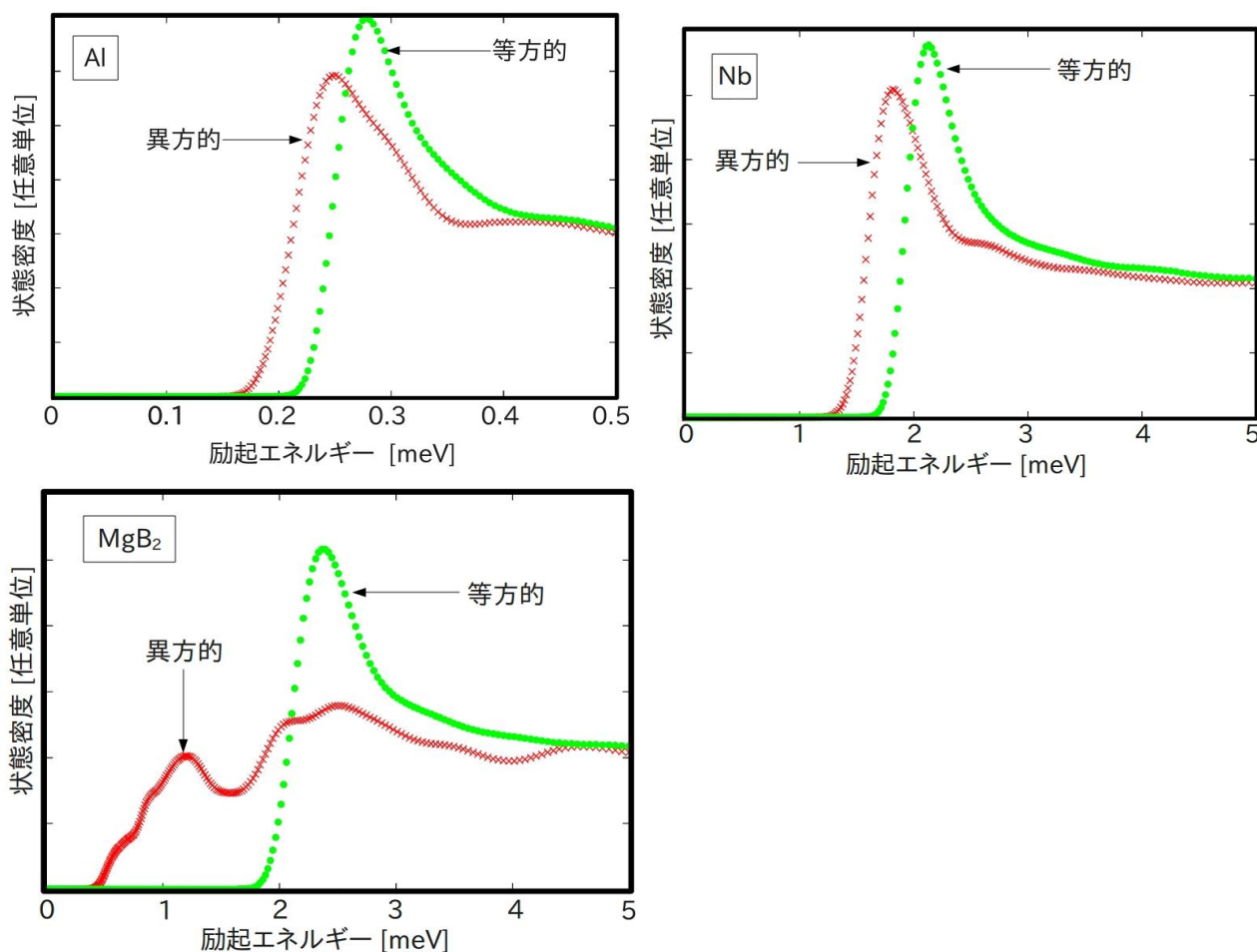


図 1 : Al, Nb, MgB_2 における準粒子励起の状態密度。

本研究では SCDFT に基づく数値計算コードを開発し、Al, Nb, MgB_2 のギャップ関数を計算した。Al, Nb に対しては定量的に実験に近い値を得られ、 MgB_2 に関してはそのトンネルコンダクタンスの振る舞いを定性的には説明できた。

MgB_2 の場合において問題になっていると考えられる遮蔽クーロン相互作用をより精密に計算するために、乱雑位相近似による誘電関数を用いて局所的な遮蔽の効果を取り入れることが今後の課題である。また、我々はこの手法を軽い原子を含む超伝導体(例えばホウ素ドープダイヤモンド[7])への適用を試みる予定である。

[参考文献]

- [1] L. N. Oliveira, E. K. U. Gross, and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **60**, 2430 (1988).
- [2] M. A. L. Marques *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024546 (2005).
- [3] A. Floris *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 037004 (2005).
- [4] G. Profeta *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 047003 (2006).
- [5] A. Sanna *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 020511 (2007).
- [6] M. Lüders *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024545 (2005).
- [7] E. Ekimov *et al.*, Nature **428**, 542 (2004).

Car-Parrinello 分子動力学法によるシリコン結晶内欠陥の拡散現象における自己拡散係数の決定

Determination of the self-diffusion coefficient of the silicon point defect diffusion in crystal using Car-Parrinello molecular dynamics method

東大院工^A, IPCMS^B, 阪大基礎工^C

小泉健一^{A,B}, Mauro Boero^B, 重田育照^C, 押山淳^A

The University of Tokyo^A, IPCMS CNRS-University of Strasbourg^B, Osaka University^C

Kenichi Koizumi^A, Mauro Boero^B, Yasuteru Shigeta^C, Atsushi Oshiyama^A

概要／Abstract

シリコン結晶内における欠陥の拡散はシリコンデバイス作成の際に重要である。ドーパントの拡散はシリコン結晶内の欠陥の拡散によって引き起こされると考えられている。界面における構造形成は拡散現象と密接に結びついており、このような点からシリコン結晶内の自己拡散のメカニズムは物理、材料分野の 50 年来の問題となっている。この現象を曖昧さ無く研究するためには動的な過程を再現できる分子動力学の手法が必須であるが、化学結合の組み替えを伴うため第一原理に基づくシミュレーションが必須である。しかし、これまで現実的なモデルと十分なシミュレーション時間の報告は無い。化学反応の考察には、汎関数依存性の問題も伴うので表面での化学反応で多く用いられる GGA の検討も必要である。今回我々は、自己拡散係数を求めることで自己拡散の主要なメカニズムとその原子スケールでの動的過程を明らかにし、同時にこの問題に対する GGA の有効性を明らかにした。

Atomic diffusion in materials plays a central role in the fabrication of silicon devices. We determined self-diffusion coefficient by using first-principle calculations and simulations. In order to clarify the microscopic picture of the self-diffusion in Si and obtain the corresponding self-diffusion constant, we here perform extensive and detailed Car-Parrinello MD simulations within both LDA and GGA.

[社会的・学術的位置づけ]

シリコンデバイス生成には、不純物ドーピングの過程が不可欠であるが、この不純物は結晶格子における欠陥を介して拡散すると考えられている。シリコン結晶内の自己拡散はデバイスの構造形成にも直結した問題である。このため、シリコン結晶内の欠陥の拡散メカニズムを特定する事は工業上大きな意味を持つ。このようなことから物理の問題としては、原子スケールでの自己拡散におけるメカニズムを調べる事が問題となっていた。しかし静的な計算では温度依存性などの点で経験的パラメータが必要になるなど、議論に曖昧さが出てしまう。動的過程を化学結合の組み替えまできちんと記述するためには、量子論的に系を扱う第一原理分子動力学が曖昧さを排した最もダイレクトな取り扱いであり、物理として大きな意義がある。この問題についていくつかの報告はすでにあるが、欠陥の濃度を過大評価し、シミュレーションの時間についても根拠がはっきりした報告は無い。今回はこのような点を全て改善し、この問題について、現在の計算リソース内での出来る限り完全な再評価を行った。

[目標・目的]

目標、目的は次の四点である。

1. 今までに無いリアルなモデルと拡散現象の記述に十分な時間スケールでのシミュレーションを行う。ユニットセルの大きさは欠陥の濃度を表す。これまで報告のある 64 原子のモデルでは明らかに欠陥の濃度を過大評価していると考えられる。今回は 216 原子入ったユニットセルを用い、平均自乗距離が直線でフィッティングするのに十分なシミュレーション時間を用いた。
2. 自己拡散係数を全て経験的パラメータを排した第一原理の手法で求める。欠陥は interstitial, vacancy が考えられ、これらの自己拡散への寄与はどのようになっているのかという問題は自己拡散のメカニズムの問題であり、これを明らかにする。
3. 反応の自由エネルギーバリアを改善すると考えられる GGA での計算を行い LDA のケースとメカニズムの違い、改善点等を調べる。LDA では、自己拡散係数を大きく見積もる可能性が P. Blöchl 等によってすでに報告されている。GGA は固体表面での化学反応に広く用いられており、これは反応に必要な自由エネルギー曲面の描写の改善によるもので、量子化学分野では良く知られた汎関数依存性の問題と言える。GGAの有効性が見られるかを確認する。GGAでのシミュレーションはこれまでに報告がない。
4. 分子動力学シミュレーションは言うまでもなく、目で見える原子スケールでの拡散現象の情報を提供する。シリコンの自己拡散現象は原子のどのような振る舞いによって起こっているのかを明らかにする。

[研究手法]

Car-Parrinello 分子動力学と静的な計算を併用し、自己拡散係数を求めるのに必要な全てのパラメータを第一原理計算から求めた。計算には LDA と GGA を用いた。計算に用いたプログラムは Car-Parrinello 分子動力学が実装されている CPMD である。これまでの Car-Parrinello 法での報告には見られないが、我々の計算ではフェルミレベル付近の欠陥順位の問題から電子の仮想的エネルギーの増加が見られたため、電子の自由度にも熱浴を結合している。

[具体的な成果]

GGA は、アイソトープの拡散実験の報告のある温度範囲内において、LDA の結果を大幅に改善することが明らかとなった。GGA の改善は主に migration energy と formation entropy の増加によるものである。LDA と GGA では拡散の原子レベルでのメカニズムが異なり、原子交換を行う遅い過程が GGA では特徴的に見られることが明らかとなった。LDA では格子間をすり抜けるより速い過程が多くみられた。メカニズムについて Interstitial と vacancy どちらがより自己拡散に寄与するのかという問題について LDA では interstitial mechanism が優勢であることが自己拡散係数の結果から明らかとなり、シリコン結晶内の自己拡散のプロセスを原子スケールの視点から明らかにした。

[主な論文]

Kenichi Koizumi, Mauro Boero, Yasuteru Shigeta, and Atsushi Oshiyama, Self-diffusion in crystalline silicon:

A Car-Parrinello molecular dynamics study, Physical Review B, 84, 205203, 2011

ハイブリッド量子古典法で用いる実空間 DFT コードの高速化と性能評価 Optimization and performance test of real-space DFT code for hybrid quantum-classical simulation

河野貴久, 東京大学 物性研究所

尾形修司, 名古屋工業大学

Takahisa Kouno, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

Shuji Ogata, Nagoya Institute of Technology

概要／Abstract

電子状態を計算する領域と古典原子として扱う領域を適切に組み合わせることで対象系全体の計算効率を上げるハイブリッド量子古典シミュレーションコードを発展させた。電子状態計算には、並列性に優れ境界条件の任意性が高い実空間 DFT 法を用いる。今年度は、大規模系に対応するためにその独自のオーダーN化を提案し、その並列性能に関するベンチマークテストを行った。さらに、我々の実空間 DFT コードの計算効率に関する分析を通じて、その高速化について検討を進めた。

We have advanced the hybrid quantum (QM)-classical (CL) simulation code, which combines the electric structure calculation for the QM region and the empirical inter-atomic potential for the CL region to shorten the total computation time of the total (i.e., QM plus CL) system. In the hybrid code, the real-space DFT method is used because of its high parallel efficiency and flexibility about the boundary condition. In this fiscal year, we have proposed a divide-and-conquer-type, order-N real-space DFT method for large QM region, and tested its code on supercomputers to measure parallel efficiency. Furthermore, we have proceeded optimization of the real-space DFT code through its analyses about computation efficiency.

ハイブリッド量子古典法は、電子状態を計算する領域と古典原子として扱う領域を適切に組み合わせて材料内部のダイナミクスを大規模かつ高精度でシミュレートする方法である。ダイナミクスのシミュレーションを行うため、1タイムステップ毎の計算時間は10分程度以下であることが望ましい。ハイブリッド量子古典コードでは量子領域の計算に実空間 DFT 法を用いているが、量子領域の計算時間は古典領域に比べて大変長い時間を必要とする。本研究の目的はハイブリッド量子古典コードの高速化であり、総計算時間の大部分を占める実空間 DFT 計算の高速化に焦点を絞った。実空間 DFT コードについては、既存コードの Kohn-Sham 固有値計算に Iwata 等 (J.Comp.Phys. 2010) による Gram-Schmidt 直交化アルゴリズムを取り入れて高速化を行った。また、コードの分析を行ったところ、Kohn-Sham 方程式の差分計算部分が非効率的と分かった。軌道関数等の3次元実空間データはコード内では1次元データとして管理しているが、差分計算で必要となるデータアクセスの際に1次元のインデックスを適切に管理することで、効率良くその 1 次元データにアクセスする方法を考案し高速化を進めた。オーダーN化した実空間 DFT コードについては、その並列性能を名古屋大学情報基盤センターのスパコン FX1 システムを用いて調べた。

今後は、ハイブリッド量子古典コードのさらなる高速化と大規模並列化に対応するために、これまで行ってきた MPI 並列だけではなく OpenMP によるスレッド並列も組み込んだハイブリッド並列化を行う予定である。さらに、大規模並列環境や大規模対象系における性能評価も行う予定である。

スピノーダル分解による合金のナノ構造形成 Making Nanostructures in Alloys by Using Spinodal Decomposition

小西 優祐¹、福島鉄也²、佐藤和則²、浅井美博¹、吉田博²
産総研ナノシステム¹、阪大基礎工²

Yusuke Konishi¹, Tetsuya Fukushima², Kazunori Sato²,
Yoshihiro Asai¹, Hiroshi Katayama-Yoshida²
NRI-AIST¹ and GSES Osaka University²

概要

金属、半導体におけるナノ構造形成が容易に出来る手法としてスピノーダル分解が注目されている。本研究では、KKR-CPA 法により合金の各原子間の相互作用を計算し、それを用いた構造形成のモンテカルロシミュレーションを行った。Spinodal decomposition attracts attention as a method for making nanostructures in alloys and semiconductors. In this study, we calculate interactions between atoms in alloys and simulate making structures by using Monte Carlo method.

金属、半導体におけるナノ構造形成は熱電材料や太陽電池などの効率を上げる手段として注目されている。ナノサイズの構造を作る方法には様々なものがあるが、実用化を考えた場合安価で容易に行えるものであるかが重要になってくる。その意味でスピノーダル分解を用いたものが注目されている。これは高温の物質を冷却した時に相分離が起きる事を利用したものであり、適当な温度、組成で蒸着させる事によってナノ構造を形成する。ここでは温度、成長速度などのパラメータを変えつつシミュレーションする事によって欲しい構造を得るための条件を探索する事を目的としている。

今回、まず CuNi 合金(Cu 20%, Ni 80%)において 4.7nm の範囲まで相互作用を求めた。KKR-CPA 法[1]によってポテンシャルを第一原理的に計算し、そこから金属原子間のポテンシャルを導く事ができる[2]。このポテンシャルを用いたイジング模型[2,3]を使って緩和のシミュレーションをモンテカルロ法によって行った。シミュレーションは高温の初期状態から、急冷して熱浴法により粒子をフリップさせる。通常使われる川崎ダイナミクスでは低濃度におけるリジェクトの割合が非常に大きくなり、特に相分離した状況では緩和が非常に遅いという問題がある。ここでは離れた位置にある 4 粒子を選び、粒子間で原子数が保存するようにしてシミュレーションを行った。

この計算では、薄膜をある程度低温でゆっくりと積層させていった場合に昆布相[2]と言われる擬一次元の構造を形成する。Fig. 1 は高温から 300K に急冷したものを z 軸方向から見たもので、ここでは数 nm から約 20nm のサイズの構造をとる事が分かる。また、急冷した温度が低い方が高い時に比べて構造のサイズが小さくなる傾向がある。この事を用いて温度制御により欲しいサイズの構造を得るための指針を作る事が出来ると考えられる。今後の計画としてはこのようにして形成した一次元構造の熱伝導、電気伝導の計算を行い、構造形成の条件の最適化に役立てたいと考えている。

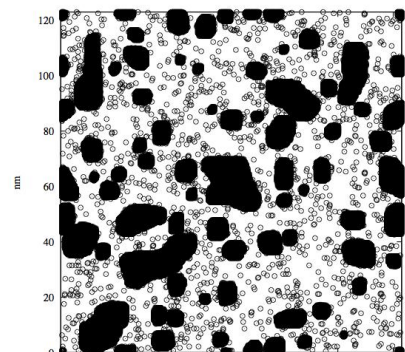


Fig. 1:

CuNi のシミュレーションのスナップショット。高温から 300K に急冷した。z 軸方向から見た図で○が Cu 原子を表している。

- [1] H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter **1** 211 (1989)
- [2] K. Sato et al., Rev. Mod. Phys. **82** 1633 (2010)
- [3] N. D. Vu et al., Appl. Phys. Exp. **4** 015203 (2011)

分割統治(DC)量子化学計算プログラムの展開 Development of divide-and-conquer (DC) quantum chemistry program

小林正人^{a,b}・河東田道夫^{b*}・永瀬茂^b・中井浩巳^a(^a早大、^b分子研)

Masato Kobayashi,^{a,b} Michio Katouda,^b Shigeru Nagase,^b and Hiromi Nakai^a
(^aWaseda Univ., ^bInst. Mol. Sci.)

概要(200字程度)／Abstract (about 100 words)

著者らは、線形コストスケーリング量子化学計算法のひとつである分割統治(DC)法の計算プログラムの開発を推進してきた。DC法では、 π 共役系などの空間分割手法に基づく計算では難しいとされている系も高精度に取り扱うことが可能である。本稿では、DCプログラム開発の進捗状況について、特に最近のDC-MP2計算の高並列化と光学応答計算への展開を中心に報告する。

The authors and coworkers have developed the linear-scaling quantum chemical calculation method based on the divide-and-conquer (DC) method. The DC method is able to accurately treat π -conjugated systems, which are considered to be difficult to apply in the spatial fragmentation methods. In this paper, we report recent progresses in the development of the DC program, i.e., the massive parallelization of the DC-MP2 code and the extension to optical response theories.

DC-MP2計算では、分割された部分系ごとのMP2計算を順に行い、この計算結果を足し合わせることで全系のMP2相関エネルギーを得る。そこで、最外ループで実現されている部分系の制御と、この内側で行われる各部分系のMP2計算処理の並列化を階層的に行うことにより、二段階並列化を実現した[1]。右図はアラニン20量体のDC-MP2計算をT2K-Tsukubaで実行したときの並列化効率を示している。2段階並列化を行うことにより、劇的に効率が改善したことがわかる。より大きな系を計算する場合には、この効率はさらに向上することが確かめられている。

DC法を用いた光学応答計算法の開発は、2つのアプローチを用いて推進している。ひとつは、エネルギーの電場に対する微分を数値的に計算して静的応答を見積る有限場(FF)法である。このアプローチでは、電子相関も取り込んだDC-MP2、DC-CCSD計算のエネルギーから高精度に分極率、超分極率を計算することに成功している[2]。もう一方は、外場の項をあらわに取り込んだ時間依存(TD)SCF方程式から動的応答を見積る方法である。これまでにも、このアプローチによる動的分極率の見積りについて報告を行ったが[3]、最近、この手法を動的超分極率計算にも拡張した[4]。Push-pull型の共役ポリマーなどの非線形応答が注目される系で、本手法の有用性が検証されている。

[1] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **32**, 2756 (2011).

[2] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Theor. Chem. Acc.* **130**, 701 (2011).

[3] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010).

[4] M. Kobayashi, T. Touma, and H. Nakai, *submitted*.

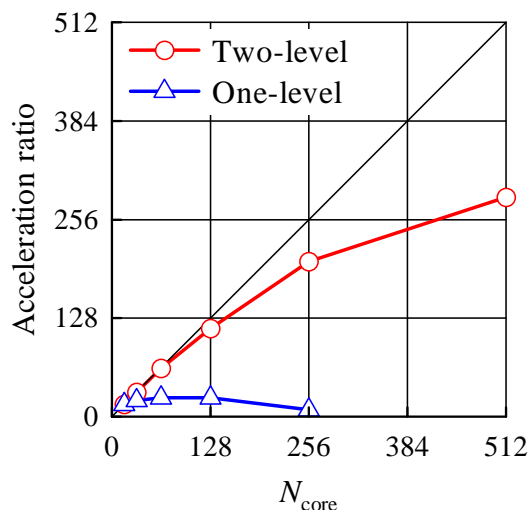


Fig. Acceleration ratios for DC-MP2/6-31G* calculations of (Ala)₂₀ obtained with one- and two-level parallelization schemes.

* 現所属: 理研 AICS

レプリカ交換法付加機能ソフトウェア:REM の開発と並列化効率 Parallelization efficiency of REM as the added function of simulation programs

榮 慶丈^{1,2}, 岡本 祐幸^{1,3,4}

¹名大院理, ² CMSI (分子研拠点), ³名大構造生物研, ⁴名大計算科学研

Yoshitake Sakae^{1,2} and Yuko Okamoto^{1,3,4}

¹Department of Physics, Nagoya University, ²CMSI, ³Structural Biology Research Center, Nagoya University, ⁴Center for Computational Science, Nagoya University

概要 / Abstract

計算可能な時間内に十分なサンプリングをおこなうことができない生体分子をはじめとした複雑な系に対し、有効なサンプリング手段の一つとしてレプリカ交換法がある。この方法はエネルギーの空間上のランダムウォークを実現することで、通常のカノニカルシミュレーションよりも効率的な構造探索を実現することができる。我々は既存のシミュレーションプログラムにこのレプリカ交換法の機能を付加するアプリケーション REM の開発をおこなっている。本発表では分子シミュレーションプログラム Modylas に REM を組み込んだ例を示す。

The replica-exchange method (REM) is one of the efficient sampling techniques for molecular simulations for DNA and proteins. REM has high conformational sampling efficiency by allowing configurations to heat up and cool down for the temperature. In this poster, we introduce an application program, which is the added functional program for existed molecular simulation programs. By incorporating our program into existed simulation programs, users of the simulation programs can perform the simulation by REM. For an example, we applied REM into Modylas, which is one of the molecular dynamics simulation programs.

1. はじめに

生体分子をはじめとした様々な系の計算機シミュレーションをおこなう場合、系の複雑さのために局所的な安定状態にトラップされてしまい、計算可能な時間内に十分なサンプリングがおこなうことができないことがしばしば起こる。この問題を解決するためにマルチカノニカル法やレプリカ交換法などの拡張アンサンブル法が提案されている。この方法はエネルギー空間上のランダムウォークを実現することで、通常のカノニカルシミュレーションよりも効率的な構造探索を実現することができる。今回我々は様々な既存のシミュレーションプログラムを用いて容易にレプリカ交換法を実現する手段として、レプリカ交換法付加機能ソフトウェア (REM) を開発した。

2. REM の概要

レプリカ交換法ではレプリカと呼ばれる同じ系であるものの各々温度の異なる複数のコピーを用意し、これを同時に実行する。そしてあるシミュレーション間隔ごとに詳細つり合いを満たすように温度交換の手続きをおこなうことで、それぞれのレプリカが温度空間上のランダムウォークを実現する(図1)。

REM は既存のシミュレーションプログラムに MPI を利用したサブルーチンの形で組み込むことでレプリカ交換法の機能を付加する。近年並列計算機環境に適用するために分子シミュレーションプログラムは MPI を利用した並列化処理が可能であるのは一般的である。これらのプログラムに対し、REM では MPI コミュニケータを複数用意する(MPI_Comm_split を利用)。これらのコミュニケータがそれぞれ各レプリカに対応する。そしてこれらを同時に実行し、シミュレーションのある間隔ごとに用意したサブルーチン(rep_exchange)を呼び出し、温度交換処理をおこなう(図2)。

3. Modylas への適用

本研究では REM の適用例として分子動力学シミュレーションプログラム Modylas に本プログラムを組み込んだ。計算機には京コンピュータ及び名古屋大学情報基盤センターの FX1 を用いた。シミュレーション条件として TIP3P の水分子を1万個配置し、レプリカ数を4~128(京は 72)まで変えてレプリカ交換処理にかかる並列化率を測定した。結果として並列化率はともに 99.8%以上となり、良い並列化効率が得られた(図3)。当日はさらに多くのレプリカ数を用いた場合の並列化効率を示す予定である。

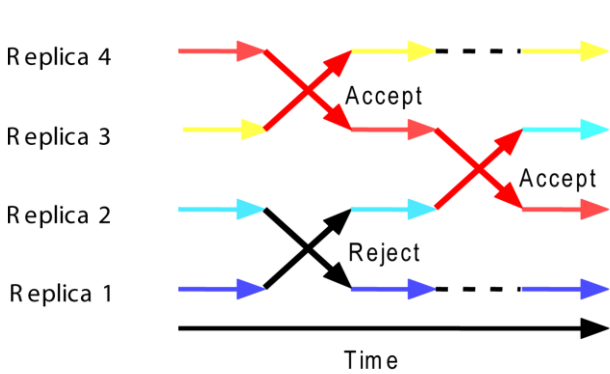


図1. レプリカ交換法の概念図

ここでは例として4つのレプリカを用い、シミュレーションの間に温度の交換を繰り返している。

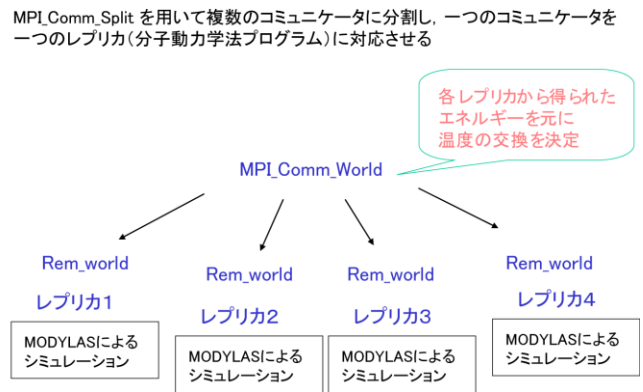


図2. REM の概念図

REM では各レプリカに対応するシミュレーションの系ごとに MPI コミュニケータを用意する

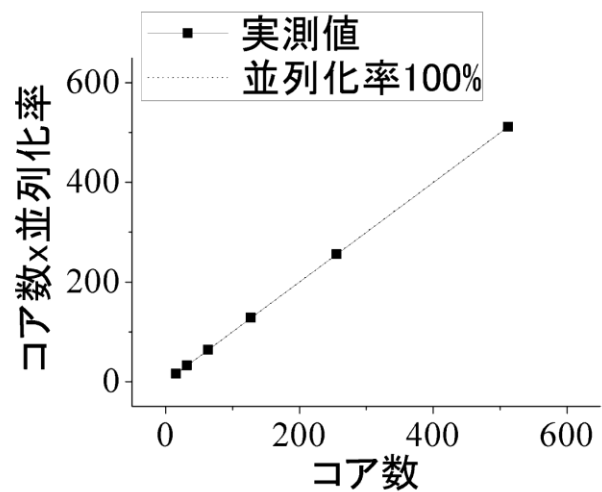
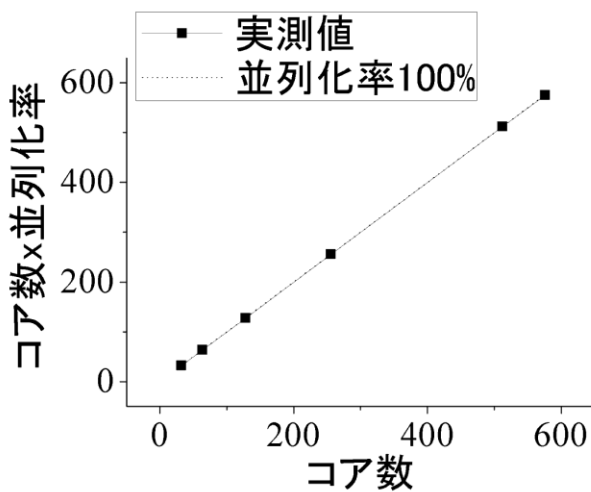


図3. REM の並列化効率の測定結果

左が京コンピュータ、右が名大 FX1 による測定結果を示す。京コンピュータでは1ノード8コアを1レプリカ、FX1 では1ノード4コアを1レプリカとし、ノード内は Modylas による OpenMP 並列処理をしている。

コンピュータによる知的材料設計 Computational Materials Design Case Studies

坂上 護、笠井 秀明
大阪大学大学院精密科学・応用物理学専攻

Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai
Dept. of Prec. Sci. & Technol. and Appl. Physics, Osaka University

概要/Abstract

私たちが直面している 21 世紀のエネルギー問題などに対して、近年コンピュータを用いた理論的アプローチが盛んに行われている。コンピュータの性能が、飛躍的に向上することで、夢でしかなかったデバイスが理論的に研究され、開発され始めている。そうした状況の中で、理論的アプローチの手法も従来の実験の解析という枠を大きく超えて、望む物性を持つ材料の設計を行うマテリアルデザインの時代を迎えつつある。ナノ構造像体について、既にいくつかのデザインが成功しておりますますの発展が望める。

Novel materials and devices that were once considered the stuffs of science fiction are, one after the other, becoming a reality. It would not be an exaggeration to say that we are coming to the Age of Designer Materials. A Designer Material has to do something. It has to be Functional. It makes no sense to fabricate a nanoscale material that is complex and yet does nothing when its environment changes. To address the questions raised above, and to test the concepts and principles developed for realizing designer materials, we use Surfaces as our playground/testing ground. Allowing us access to the appropriate reduced dimensionality and means to manipulate the degree of complexity, and emergence of function.

We entered the 21st Century witnessing several remarkable progress in Science and Technology. Novel materials and devices that were once considered the stuffs of science fiction are, one after the other, becoming a reality. It would not be an exaggeration to say that we are coming to the Age of Designer Materials. Complex materials are designed to have desired properties, with both basic and technological applications. Some present day examples include artificially patterned structures, forever smaller integrated circuits, magnetic storage devices, composite materials, polymer blends, doped transition metal oxides, self-assembling nano-structures, molecular electronics, etc.

The unifying themes that have emerged in the last several years are:

- i. quantum size effects (in association with new phenomena in the nanoscale);
- ii. complexity (in association with new phenomena emerging from the collective interaction of simple structures);
- iii. functionality (in association with the new properties emerging as a response to changes in the environment).

A Designer Material has to do something. It has to be Functional. It makes no sense to fabricate a nanoscale material that is complex and yet does nothing when its environment changes. We want a material that has many varied and competing

ground states so that an external stimulus (heat, pressure, electric field, magnetic field, etc.) can be used to switch its properties.

At the same time, we can ask such questions as:

- Can we achieve an understanding of collective phenomena to create materials with novel, useful properties?
- Can we design materials having predictable, and yet often unusual properties?
- Can we design and construct multicomponent molecular devices and machines?
- Can we harness, control, or mimic the exquisite complexity of nature to create new materials that repair themselves, respond to their environment, and perhaps even evolve?
- Can we develop the characterization tools and the theory to help us probe and exploit this world of complexity?

To address the questions raised above, and to test the concepts and principles developed for realizing designer materials, we use Surfaces as our playground/testing ground. Allowing us access to the appropriate reduced dimensionality and means to manipulate the degree of complexity, and emergence of function.

At the the meeting for the study, time permitting, we will discuss about the current state-of-the-art in Materials Design, esp., efforts being made to employ Computational Materials Design (CMD) techniques (cf., e.g., [1,2]), together with the associated (Surface) Reaction Design (CRD) techniques [3]. For the examples, we pay particular attention to what Nature has given us as benchmark systems, i.e., bio-inspired materials design, and also the role and advantage of inducing spin polarization, and controlling the dynamics of the reaction partners. We focus on the designer materials for Fuel Cell and (Nano)Spintronics applications [1–5].

References:

- [1] H. Kasai, H. Akai and H. Yoshida, Computational Materials Design from Basics to Actual Applications, Osaka University Press (2005) (in Japanese)
- [2] H. Kasai and M. Tsuda, Intelligent/Directed Materials Design for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Hydrogen Storage Applications, Osaka University Press (2008) (in Japanese)
- [3] H. Kasai, W.A. Diño, R. Muhida, Prog. Surf. Sci. 72 (2003) 53.
- [4] For further specific references, cf., e.g.,
www.dyn.ap.eng.osaka-u.ac.jp/pub.html.
- [5] Spintronics (a new-coined word meaning "spin transport electronics"), also known as magnetoelectronics, is an emerging technology that exploits both the intrinsic spin of the electron and its associated magnetic moment, in addition to its fundamental electronic charge, in solid-state devices, in the nano-scale/dimensions.

エネルギー分布関数を用いた自由エネルギーの厳密計算 Free energy computation based on energy distribution function

桜庭 俊^{1,2}, 松林 伸幸²

1 分子科学研究所, 2 京都大学化学研究所

Shun Sakuraba^{1,2}, Nobuyuki Matubayasi²

1 Institute for Molecular Sciences, 2 Institutes for Chemical Research, Kyoto University

我々はエネルギー分布関数表示に基づく自由エネルギー差の厳密値の計算手法を開発した。開発された手法は古典統計力学における自由エネルギーを厳密に計算する。本手法は過去のエネルギー分布関数表示に基づく自由エネルギー差計算法を一般化したものとなる。また現在の state-of-art な自由エネルギー差計算手法と同等の収束性を持ち、より簡便である。

We developed a simulation analysis method to compute the free energy difference between two systems, based on energy distribution functions. The proposed method calculates the free energy difference in classical statistical mechanics. The method can be viewed as a generalization of the Overlapping Distribution method and the Yokogawa's entropy computation method. It shows the convergence behavior comparable to the state-of-art free energy computation method, and is simpler in implementation.

目的

系の自由エネルギー差の計算は、シミュレーション研究の結果を物質的な計測結果(存在比、熱量計計測結果等)と結び付ける上で重要な役割を果たす。古典系での2状態の自由エネルギー差を厳密に計算するため、ShingとGubbinsはoverlapping distribution (OD) methodと呼ばれるエネルギー分布関数に基づく推定手法を提案し[1]、横川と池上は溶液の分布関数理論に基づく推定法を提案した[2]。本研究ではこれらの研究をまとめ、自由エネルギー差の計算をエネルギー分布関数の汎関数として再構築する。さらに誤差解析を行い、出力誤差を最小化する厳密計算手法を提案する。

手法概要

2つの系を系 0, 系 1 と名付け、その温度をそれぞれ T_0 , T_1 とし、系のポテンシャル関数を $V_0(\mathbf{r})$, $V_1(\mathbf{r})$ と置く。 \mathbf{r} は系の座標で2つの系で共通である。簡単のため $U_0(\mathbf{r}), U_1(\mathbf{r})$ を

$$U_0(\mathbf{r}) = (k_B T_0)^{-1} V_0(\mathbf{r}), \quad U_1(\mathbf{r}) = (k_B T_1)^{-1} V_1(\mathbf{r}). \quad (1)$$

で定義する。ここで k_B はボルツマン定数である。系の(無次元)自由エネルギー差は

$$\Delta f = -\log \frac{\int \exp[-U_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\int \exp[-U_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}. \quad (2)$$

で表わされる。ここで、エネルギー分布関数として $\rho_\lambda(\varepsilon)$ を定義する($\lambda = 0, 1$)。

$$\rho_\lambda(\varepsilon) = \frac{\int \delta(U_\lambda(\mathbf{r}) - U_0(\mathbf{r}) - \varepsilon) \exp[-U_\lambda(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\int \exp[-U_\lambda(\mathbf{r})] d\mathbf{r}} \quad (3)$$

$$= \langle \delta(U_\lambda(\mathbf{r}) - U_0(\mathbf{r}) - \varepsilon) \rangle_\lambda.$$

$\langle \dots \rangle_\lambda$ は系 λ でのアンサンブル平均を表し、統計平均で置き換えることでシミュレーションから近似的に計算できる。自由エネルギー差を ρ で整理することで

$$\Delta f = \log \rho_1(\varepsilon) - \log \rho_0(\varepsilon) + \varepsilon. \quad (4)$$

を得る。式(4)は任意の ϵ に対し成立する。この式に $\int w(\epsilon) d\epsilon = 1$ を満たす任意の重み関数 $w(\epsilon)$ を掛け積分することで、自由エネルギー差の汎関数表示

$$\Delta f[w] = \int w(\epsilon) [\log \rho_1(\epsilon) - \log \rho_0(\epsilon) + \epsilon] d\epsilon. \quad (5)$$

を得る。この汎関数は厳密であり、また OD 法、横川の手法を一般化した形となる。OD 法は $w(\epsilon)$ を一定の範囲について定数、横川の手法では $w(\epsilon) = 1/2 (\rho_0(\epsilon) + \rho_1(\epsilon))$ とした場合に対応する。我々は式(5)の統計誤

差を評価し、誤差の最小化によって最適な重み関数として $w(\epsilon) \propto \frac{\rho_0(\epsilon)\rho_1(\epsilon)}{\rho_0(\epsilon)+\rho_1(\epsilon)}$ を得た。この重み関数 $w(\epsilon)$ を用

いた手法を harmonic mean overlapping distribution (HMOD) 法と名付けた。詳しい導出については[3]を参照されたい。

実験

シミュレーションから得られるサンプル数は有限であるため、実際の自由エネルギー計算は統計的な誤差を持つ。手法の実用上の精度を知るために、古典分子シミュレーション計算を行い評価した。真空中の ADP の単分子を 150 K から 300 K まで温度変化させ、それに伴う自由エネルギー差を測定した。力場には Meagher らのパラメータを用いた[4]。比較対象の自由エネルギー計算手法として OD、横川の手法(Yokogawa)、Bennett acceptance ratio (BAR) method [5]、本研究の手法(HMOD)を用意し、multiple BAR method [6]によって計算した正しい自由エネルギー差からの誤差を比較した。

結果と考察

150~280 K の ADP と、300 K の ADP の自由エネルギー差の誤差を図 1 に示す。HMOD は OD、Yokogawa と比較し大幅な改善を示し、 $\rho_\lambda(\epsilon)$ を用いた方法としては最も良い性能を示す。また HMOD は state-of-art な手法とされる BAR と遜色ない精度を与えるが、実装はより容易である。その他の系に関する結果や、導出の詳細については、当日議論する。

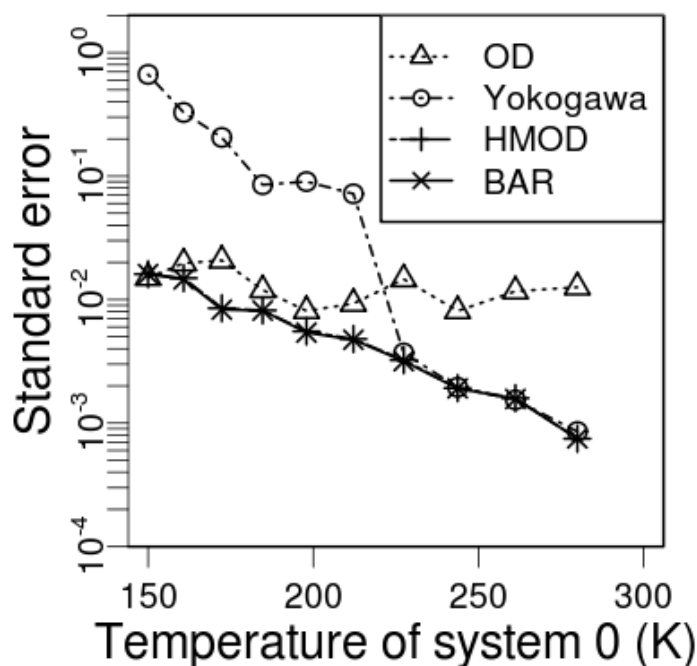


図 1: 各手法で計算された自由エネルギー差の誤差評価(低値ほど良い)。HMOD と BAR の値はほぼ等しく、図上では重なって示されている。

参考文献

- [1] K. S. Shing and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* **46**, 1109 (1982).
- [2] D. Yokogawa and T. Ikegami, *J. Chem. Phys.* **131**, 221101 (2009).
- [3] S. Sakuraba and N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.* **135**, 114108 (2011).
- [4] K.L. Meagher, *et al. J. Comput. Chem.* **24**, 1016 (2003).
- [5] C. H. Bennett, *J Comput Phys*, **22**, 245 (1976).
- [6] M. R. Shirts and J. D. Chodera, *J Chem Phys*, **129**, 124105 (2008).

非平衡グリーン関数法による分子架橋系における過渡電流シミュレーション

Non-Equilibrium Green's Function Simulations of the transient current in Molecular Junctions

笹岡健二, Wei Liu, 山本貴博^A, 渡邊聡, 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 ^A東京理科大学工学部教養

Kenji Sasaoka, Wei Liu, Takahiro Yamamoto^A, Satoshi Watanabe, Department of Material Engineering, The University of Tokyo, ^ADepartment of Liberal Arts, Tokyo University of Science

電極と分子間が弱結合した分子架橋系における過渡電流を、非平衡グリーン関数法を用いてシミュレーションした。その結果、バイアス電圧の印加速度が速い場合、時間依存電流は複雑な振動をしながら定常状態に到達することがわかった。この特徴は、分子軌道基底から定性的に解釈できる。また、印加速度が遅くなるにつれ、この電流振動の振幅が減少していくこともわかった。

We have simulated the transient current in molecular junctions weakly coupling with an electrode, by using non-equilibrium Green's function method. We found that, in the case of fast switching speed of bias voltage, the time-dependent transient current approaches to the steady state with complex oscillations. This characteristic can be interpreted qualitatively in terms of molecular levels. Moreover, we have demonstrated that, as the switching speed becomes slower, the amplitude of this current oscillation decreases.

分子エレクトロニクスの実用化を目指して、金属電極に架橋された単分子の電気伝導に関する研究が、国内外問わず精力的に行われている。これは、単分子素子が従来の素子と比べて高集積化、高速動作可能であるというだけでなく、様々な分子を架橋することで新機能を有した次世代素子を設計できると期待されているためである。近年、急速に発達している測定技術や数値計算手法により、分子架橋系における非定常電流に関する実験的・理論的研究が行われ始めている。例えば、単一エネルギー準位を持つ分子架橋系にバイアス電圧が印加された後、定常電流値付近の過渡電流振動や定常電流値を超える過渡電流(電流オーバーシュート)が出現することが理論的に予測されている。これらの過渡応答は素子の動作を不安定にする因子であり、これら因子を抑制することは、単分子素子の実現するうえで重要な課題である。しかしながら、先行理論研究の多くは理想化もしくは単純化されたモデルの過渡応答を解析しており、より現実的なモデルでの過渡応答に関する理論研究はごく僅かである。そのため、分子架橋系における非定常輸送現象の基礎理解は未だ不十分である。

そこで本研究の目的は、分子架橋系における過渡電流をより現実的なモデルで解析し、分子架橋系の非定常量子輸送現象の基礎的理解を深めることである。我々は、現実的なモデルの第1歩として、2つの効果を議論する。1つは分子構造を考慮したモデルであり、単分子素子の設計指針を与える上で重要なモデルである。他方は、単分子素子の動作速度がバイアス電圧の立ち上がり時間に匹敵するほど高速であることから、バイアス電圧の立ち上がり時間を考慮したモデルである。

本研究は Wide Band Limit 近似内の非平衡グリーン関数法を使用して、分子架橋系における過渡電流シミュレーションを行った。通常、非平衡グリーン関数法は、ステップ関数型電圧や交流電圧等の特定な時間依存性を持つ電圧の印加下での過渡電流を計算する手法である。本研究はバイアス電圧のスイッチング速度を議論するために、非平衡グリーン関数法の計算手続きを工夫して、数値計算を実行した。

(1) 分子構造を考慮したモデル[1]

オクタテトラエンを架橋した系における過渡応答シミュレーションした。この時、分子と電極間の結合はバイアス電圧よりも十分に弱いとした。ステップ関数型のバイアス電圧が印加された後、過渡電流は非常に複雑に振

動をしながら、定常状態に緩和する。我々は、この過渡的挙動が各分子軌道を通る電流成分にほぼ分解でき、各分子軌道を通る過渡電流に現れる電流振動の振動数がバイアス電圧と分子軌道のエネルギー差から与えられることを示した。この振動は電子の電極-分子の往復運動を意味し、電極と分子間の波動関数の時間的干渉が起源であると考えられる。また、オクタテトラエンは 8 つの分子軌道を有しているが、そのうちの 2, 3 個の分子軌道からの過渡電流への寄与が支配的であることが明らかとなった。

(2) バイアス電圧の立ち上がり時間を考慮したモデル

電極と弱結合した分子架橋系における過渡応答には電流振動が出現することをすでに述べた。バイアス電圧印加速度を考慮したシミュレーションを行った結果、この電流振動が印加速度によって強く変調されることがわかった。第 1 に、印加速度が遅くなるにつれ、その振動振幅が減少し、最終的に電流振動は消失する。すなわち、印加速度が電子の分子軌道からの流出率に比べて十分に遅ければ、過渡電流は断熱的に変化する。第 2 に、ステップ関数型の時間依存性を持つモデルでは振動数が時間変化しないのに対して、印加速度を考慮したモデルでは、振動数は徐々に増加する。この振動数の時間変化を解析するために、ウェーブレット解析を行った。これは時間-周波数領域のスペクトルを調べるに非常に有用な解析方法である。過渡電流のウェーブレットスペクトルから、振動数の時間変化がバイアス電圧の時間変化と同じであることが判明した。また、断熱的な印加の極限では、過渡電流のウェーブレットスペクトルはバイアス電圧のウェーブレットスペクトルと同じになることを見出した。

本研究では、電極と弱く結合した分子架橋系の過渡応答は、分子軌道ごとの過渡応答に分解できることが判明し、単一分子軌道の計算から、現実的な分子架橋系の過渡応答を予測可能であることを示した。本研究で提案した分解法は、分子架橋系における過渡応答の定性的な理解を手助けするだけでなく、数値計算コストの面においても非常に優れている。また、過渡電流の印加速度依存性に関する結果は、電流振動に関する基礎的理解を深めただけでなく、バイアス電圧印加速度は分子架橋系において無視できない影響を及ぼすことを示唆した。今後の展開として、実験結果と比較を行うために、電子間相互作用や電子-フォノン相互作用、ならびに原子ダイナミクスを考慮した予測シミュレーションを開発していきたいと考えている。

[1] W. Liu, K. Sasaoka, T. Yamamoto, S. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **109**, 123705 (2011)

実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価方法の開発－3

鉄鋼材料の高強度化に向けた材料設計・評価手法の開発

Development of computational methodology to understand and design materials for strengthening of steel

澤田英明、川上和人 新日本製鐵(株)

H. Sawada, K. Kawakami Nippon Steel Corporation

概要

鉄鋼材料の高強度化は幅広い用途に対して重要な課題である。その課題のために、強度支配因子の素過程を計算材料科学によって解明することを目指している。今回、鉄の高強度化に有効な析出物の析出・成長の支配因子である界面エネルギーを計算した。鉄と析出物間の部分整合界面の計算には1000原子以上を扱う必要があるが、オーダーN法とTSUBAME2.0利用によって可能にした。今後、より計算機資源の必要な異相界面や転位等に対象を広げていく予定である。

Strengthening of steel is important for wide variety of usage. Thus, elementary process of controlling factor for strength is necessary to understand by computational material science. Interface energy between iron and precipitate is important factor for precipitation and growth of precipitate. Calculation of interface energy for semi-coherent interface was performed for the unit cell with more than 1000 atoms by order-N method on TSUBAME2.0. In future target will be spread to more computational cost demanded ones like complicated interface and dislocation and so on.

[社会的・学術的位置づけ]

鉄鋼材料の用途は、自動車、船、ビル、橋、建設・産業機械、液化天然ガス・石油貯蔵タンク、パイプライン、発電プラントなど多岐にわたるが、社会インフラを形成するものとして使われているものも多く、安全性や信頼性は非常に重要な課題である。安全性や信頼性を確保することは、強度、さらには靱性や溶接特性など、鉄の基本的特性を向上させていくことに他ならない。また、自動車用途等に代表されるように、高強度化は軽量化に資する技術であり、自動車の燃費向上、CO₂排出削減にも1980年代以降役立ってきたが、今後更に重要であることは言うまでもない。

強度が低下する原因は、鉄の中で原子レベルの滑りが起こり、微細な変形、破壊に繋がることである。そして、最近の研究で、原子レベルの滑りを制御するのに、微細なクラスタや析出物が有用であることが見出されている。必然的にこれらの原子レベルのクラスタや析出物が成長してしまうと強化機構が変化し、鋼板としての特性変化や使用環境における強度低下をもたらすことになる。これらは我々が日常的に使っている鉄鋼製品の安心と安全性に直接的に繋がる現象であり、エネルギー変換に用いられる鉄鋼製品においても重要視されている課題である。

「目標・目的」

上記課題の解決は実験のみからのアプローチでは不可能であり、計算材料科学の寄与が必須である。そして、計算材料科学の役割は、鉄中での原子の滑り、変形を担う転位の動きを電子論の立場から解明していくことである。具体的には、転位芯の構造を明らかにし、パイエルスポテンシャルや、転位の滑り時に生じる積層欠陥エネルギー、転位と合金元素や不純物との相互作用、更には、転位と析出物との相互作用などを算出することである。転位の動きの抑制や粒径制御に重要な働きをする析出物については、転位との相互作用と同時に、その核生成・成長の過程を知る必要があり、そのためには、析出物と鉄母相との界面エネルギーが重要な因子となることは言うまでもない。

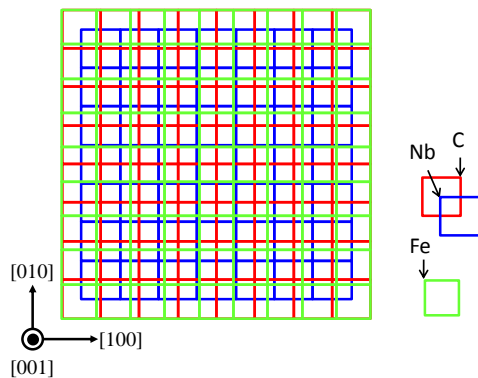
[研究手法]

上記課題の解決には、第一原理計算の結果からクラスタ展開法を經由して原子間相互作用ポテンシャルを求め、それに基づいて、クラスタ変分法、モンテカルロ法などによって、有限温度への拡張を行うことが重要である。更に、結晶粒の成長など組織形成の様子をフェーズフィールド法によって把握する必要がある。しかし、これらの統計力学の計算には第一原理計算に基づく相間の界面エネルギーなどの情報が欠かせない。また、強度という視点では、第一原理計算に基づいた転位、積層欠陥エネルギーなどの情報が必要である。

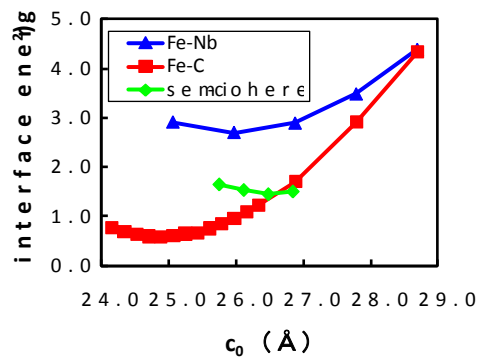
これらの計算機シミュレーションによって実験と相補的な情報を得、材料開発に活かしていく上で、計算機資源の上でネックとなるのは、第一原理計算に頼らざるを得ない箇所である。従来の第一原理計算では、例え「京」を利用したとしても困難な対象もあり、本研究では一つの試みとして、オーダーN法を用いる。オーダーN法としてはOpenMXを使用しており、これまで、東工大TSUBAME2.0利用し360並列で1462原子からなる鉄/析出物界面の原子構造を最適化した実績がある。しかし、上記鉄/析出物界面は鋼中で想定される最小規模のものであり、更に大きい系での計算が必須である。現時点でのターゲットとしては、原子数として1万個を超える規模、並列数としても1万程度が必要と考えており、そのためには、「京」での大規模並列計算が非常に有効である。

[具体的な成果]

鋼の強度制御のために重要な役割を果たす析出物の析出や成長を決める重要な因子である析出物NbCと母相bcc-Feの界面エネルギーの計算に成功した。析出物と鉄母相の部分整合界面の計算には1000個以上の原子を含む単位胞(図1)の計算が必要だが、第一原理計算のオーダーN法をTSUBAME2.0の上で遂行することで成功をみた。計算結果を図2に示すが、部分整合界面の界面エネルギー(図2中のsemi-coherent)は、FeとCが近接した場合(図2中のFe-C)とFeとNbが近接した場合(図2中のFe-Nb)の整合界面の界面エネルギーの中間程度の値になること、Fe層とNbC層の層間距離はFeとNbが近接した整合界面の値に近いことが分かった。



(図1)部分整合界面の単位胞(ab面)



(図2)整合、部分整合の異相界面エネルギー

[今後の計画]

今後、歪エネルギーを計算することによって、析出物が整合から部分整合に遷移する大きさを見積り、実験との比較を行う。実験による界面エネルギーの直接の測定が困難なため、絶対値の比較は困難であるが、析出物が整合か部分整合かの判断は収差補正電子顕微鏡によって可能になっている。更に、析出物や母相の違いによる異相界面エネルギーの変化を計算することを計画している他、より大規模な計算を必要とする課題(例えば、転位と点欠陥との相互作用の計算など)への展開を検討する。

第一原理経路積分法による量子的プロトン移動反応の理論的研究

Theoretical study on quantum proton transfer reactions using ab initio path integral simulation

志賀基之、日本原子力研究開発機構

Motoyuki Shiga, Japan Atomic Energy Agency

概要(200 字程度) / Abstract(about 100 words)

水素結合系におけるプロトン移動反応では、零点振動やトンネル効果といった原子核の量子性が関与している。本研究では、脱プロトン化された水クラスターにおけるプロトン移動反応で量子効果がどのような役割を果たすかを明らかにするため、ab initio 経路積分分子動力学シミュレーションを実行した。これは、虚時間経路積分法により量子化された原子核配置について非経験的電子状態計算を行うことで、原子核と電子から構成される多体系の量子統計を Born-Oppenheimer 近似のもとで丸ごと第一原理的に解く手法である。

Proton transfer reactions in hydrogen-bonded systems involves nuclear quantum effects such as zero-point vibration and tunneling. In this paper, I will present the study on the role of quantum effects on the proton transfer reactions in deprotonated water clusters, etc. using ab initio path integral molecular dynamics simulations. This method enables one to solve the quantum statistics of the many-body system composed of nuclei and electrons totally from first principles within the Born-Oppenheimer approximation, by carrying out ab initio electronic structure calculations of quantum nuclear configurations according to the imaginary-time path integral formalism.

経路積分シミュレーションは、一つの粒子(この場合は原子核)の量子統計は互いにバネで環状につながった多数の粒子の古典統計に等しいという Feynman の虚時間経路積分理論の結果を利用したもので、有限温度における複雑な量子多体系のゆらぎを数値的に厳密に取り扱うことができるという特色がある[図 1 左]。これを非経験的電子状態計算と統合した ab initio 経路積分シミュレーションを用いて、多数の原子核と電子からなる系を丸ごと第一原理的に扱った計算が可能である[1-4]。

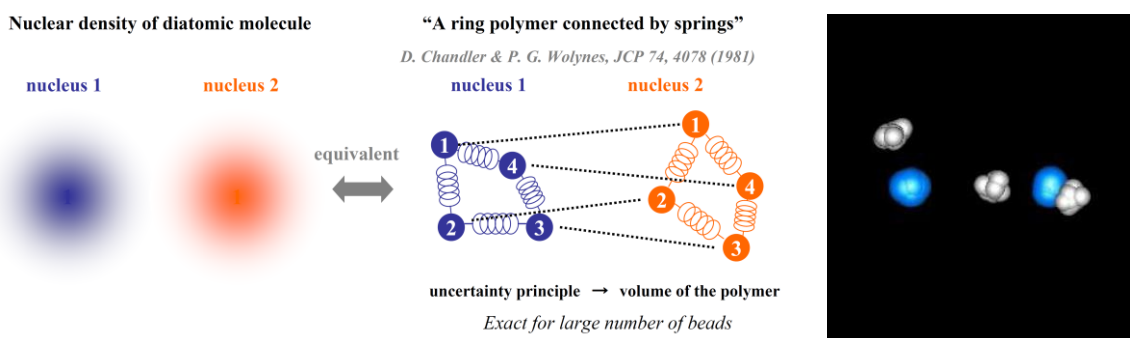


図1: 左は二原子分子の経路積分表示の模式図、右は H_3O_2 のシミュレーションにおけるスナップショット

本研究では、プロトン移動反応系である、脱プロトン化された水二量体 H_3O_2 の場合を取り上げる[5-7]。通常の ab initio 計算で構造最適化すると、 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}^-$ と $\text{OH}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ という形をした二つの安定構造が得られる。しかし、量子ゆらぎ、熱ゆらぎを考慮した経路積分シミュレーション[図 1 右]を行うと、実は水素結合を担うプロトンは酸素間に挟まれた広い空間にわたって分布していることがわかる。これは、 H_3O_2 では二つの間の共鳴状態 $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ を作り、プロトンが非局在化することで、両側の酸素原子と同時に結合したよう

な格好になるためである。また、これにともない、O...O 間距離はプロトンの相対位置と 관련된 動径分布を示す。さらに、両端のプロトンは O...O 軸のまわりで複雑な束縛回転運動しており、この系の構造は極めて“フロッピー”である。このように、量子統計力学的なゆらぎにより決まった形をもたない分子描像は、従来の水素結合に対する見方の修正を迫るものかもしれない。

Path integral simulations is based on Feynman's imaginary-time path integral formalism, according to which the quantum statistics of a particle (in the present case, a nucleus) is identical to the classical statistics of many particles connected with each other into a ring by springs. It has an advantage that the fluctuation of complex quantum many-body systems can be taken into account in a numerically rigorous manner. By combining this with ab initio electronic structure calculation, ab initio path integral simulation allows one to compute many-nuclei many-electron systems fully from first principles [1-3].

In this paper, we study the case of deprotonated water dimer H_3O_2^- that exhibits proton transfer reaction [4-6]. From the geometry optimization using the conventional ab initio calculation, we obtain two stable structures in the forms, $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}^-$ and $\text{OH}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$. However, in the path integral simulation where the quantum and thermal fluctuation is taken into account, it is found that the proton is actually widely distributed in the space between the two oxygen atoms. This is because there is a resonance in between the two states as $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, and the proton is delocalized so that it bonds with both oxygen atoms at the same time. Accordingly, the distribution with respect to the O...O distance is correlated with that of the relative position of the proton. In addition to this, the non-bonded protons in both ends have a complex motion with hindered rotation around the O...O axis. Therefore, the structure of this system is very “floppy”. The molecular description of such flexible structure due to quantum statistical fluctuation may lead us to alter our conventional perception of hydrogen bonding.

[1] D. Marx and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 104, 4077 (1996).

[2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* 332, 396 (2000); *J. Chem. Phys.* 115, 9149 (2001).

[3] A. Kaczmarek, M. Shiga, D. Marx, *J. Phys. Chem. A* 113, 1985 (2009).

[4] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11908 (2005).

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

[6] M. Shiga, K. Suzuki and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 132, 114104 (2010).

実空間密度汎関数法に基づいたCar-Parrinello分子動力学法の開発

Implementation of Car-Parrinello molecular dynamics based on real-space density functional theory

重田育照^a、岩田潤一^b、古家真之介^b、内田和之^b、小泉健一^b、Mauro Boero^c、押山淳^b

(^a阪大基礎工、^b東大院工、^cIPCSM CNRS-University of Strasbourg)

Yasuteru Shigeta^a, Jun-ichi Iwata^b, Shinnosuke Furuya^b, Kazuyuki Uchida^b,

Kenichi Koizumi^b, Mauro Boero^c, and Atsushi Oshiyama^b

(^aOsaka Univ., ^bUniv. Tokyo, and ^cIPCMS CNRS-University of Strasbourg)

概要(200字程度) / Abstract(about 100 words)

大規模系の化学反応の追跡には、第一原理に基づく分子動力学シミュレーションが必須であるものの、その計算量が莫大であるため、実行出来る系は限られて来た。1985年にCarとParrinelloは、古典MD法と密度汎関数理論とを巧みに組み合わせた第一原理分子動力学法(CPMD)を提唱し、その問題点を克服した。更なる大規模系の計算の為には並列計算に向く実空間密度汎関数法(RSDFT)に基づく実装が望ましい。そこで我々は、RSDFT法に基づくCPMD法を周期系のコードに対して実装し、セル内に1000原子を含むSi結晶に対して比較的小さな規模の計算機でのテストを行った。

One of the major problems in plane-wave-based Car-Parrinello molecular dynamics stems from the high computational costs required by systems larger than a few hundreds of atoms. Nonetheless, applications to nano- and bio-systems can easily exceed this size, this requiring a more efficient approach represented by a combination of the method with real-space density functional theory (RS-CPMD). In this work, we present our RS-CPMD implementation with periodic boundary condition, assessing its efficiency on a supercell of crystalline Si containing 1000.

[社会的・学術的位置づけ]

近年、ナノスケールにおける興味深い系の物性や反応、例えばナノ界面の電子構造、生体内物質や超分子化学などで起こる化学反応が研究対象として盛んに研究されており、理論計算、特に第一原理計算のターゲットも1千~1万あるいはそれ以上の原子数からなる系へと広がりを見せている。当研究グループの開発した実空間密度汎関数法のコード(HP-RSDFT)は、京コンピュータ上においてシリコン4万~10万原子レベルの静的な計算を可能にして来た。一方、粒子数の増大に伴い、系の物性を記述する為には、単一の構造だけでなく統計力学的な配置(エントロピー)の寄与も重要となってくる。そのような統計力学的な寄与を考慮に入れる為には、通常、分子動力学(MD)やモンテカルロ(MC)シミュレーションが用いられるが、古典分子動力学法では化学反応の取り扱いが困難であり、また通常的第一原理計算では時間がかかりすぎるという難点があった。その困難さを避けるため、CarとParrinelloは1985年に電子の自由度を表している波動関数に仮想的な質量を与え、波動関数も分子動力学的な時間発展によって解いていくという画期的なアイデアを提案した[R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).]。この第一原理分子動力学の手法をRSDFTに組み込むことで(RSDFT-CPMD)、エピタキシャル成長のプロセスや、全原子を量子論的に扱った蛋白質内での化学反応など、今までに無い規模の化学反応シミュレーションが可能となる。

「目標・目的」

本研究の目的は、実空間密度汎関数法に基づくCar-Parrinello分子動力学法（CPMD）を実装し、その並列効率・計算スピードを向上させる事で、大規模系の化学反応シミュレーションを行う基盤を確立する事にある。目標は1000原子超のレベルの化学反応解析を行う事である。

「研究手法」

実空間差分法に基づくCPMD法はSchmidtらによって初めて実装されたものの[R. Schmidt, J. Comp. Chem. 25, 799 (2004)], 精度をコントロールするのが難しく、その適用例が極めて少ない。そこで我々は、岩田らによって開発されたRSDFT法に基づくCPMD法を周期系コードに対して実装し、テスト系としてSi結晶の動力学に適用した。

「具体的な成果」

Siの結晶(単位格子長 $a=51.31$ a.u., 単位セル内に1000原子配置)のNVT分子動力学の計算結果($T=300\text{K}$)を行った。用いた交換相関汎関数は局所密度近似(Perdew-Zunger)、メッシュ長は $dx\sim 0.855$ a.u. ($E_{\text{cut}}\sim 13.5$ Ryに相当)、時間刻み $dt=0.1\text{fs}$ 、電子系の仮想質量は800 a.u.である。擬エネルギーの誤差は最大約 1.0×10^{-8} a.u./atom であり、メッシュ長の割に非常に高い精度でエネルギー保存が成り立っている。この結果は、本実装における速度ベレ/能勢・フーバー熱浴法が、Schmidらの実装におけるベレ法/2nd generation thermostatと比較し、エネルギー保存性において優れている事を示している。

フラットMPIによる並列計算の性能は、図に示す様に64 core (Altix 3700 Itanium 1.6GHz 2core/1cpu)の計算時間は1ステップ当たり75.7秒と第一原理MDとしては許容範囲の計算時間であるが、10 ps 超のシミュレーションの為に更なる高速化が必要である。また、計算効率は64 core ではstrong scalingで50%程度であるが、計算のボトルネックは非局所力の計算、ならびに波動関数力の $\hat{H}\psi_i$ の計算であることが判っている。2つの点をより高速にする事で、大規模かつ複雑な系のシミュレーションが可能となる事が予想される。

「考察・今後の計画」

本実装では、第一目標である1000原子のSiのCPMDシミュレーションのテストを比較的小さな計算システムにおいて達成したと言える。1000原子系での計算のボトルネックは、Hellmann-Feynman力の計算並びに波動関数にかかる力の計算であった。今後はOpen MPIとのハイブリッド並列により、スレッド並列のコードを開発する事で、より高速なコードの実装を行う。プレリミナリーではあるがより多くのcoreを用いて9216 Si原子のテストを行った所、波動関数のデータの分散、および直交化の計算に関してチューニングが必要であった。より現実的な1万原子超のモデル系のCPMD計算にむけ、全体的なプログラムの改良が必須である。また、大規模系のレイアウトである化学反応追跡の為に、効率的な自由エネルギー計算手法の開発が必要である。Blue Moonアンサンブル、ならびに、Metadynamicsの手法も併せて開発中である。

「主な論文」

現在準備中

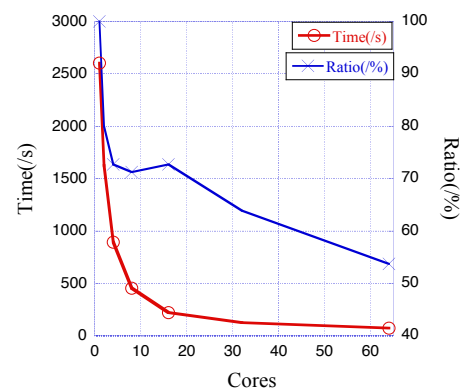


図 1000 Si 計算の CPU time(s)と並列化効率

全電子混合基底電子状態コード TOMBO の「京」コンピュータへの移植 (I)
Initial report on porting
Tohoku University Mixed-Basis Program (TOMBO) to K-computer

志田和人、CMSI 拠点研究員
川添良幸、東北大学金属材料研究所
Kazuhito Shida, CMSI
Yoshiyuki Kawazoe, IMR Tohoku University

概要 / Abstract

東北大学金属材料研究所で開発された全電子混合基底電子状態コード TOMBO を神戸で試験稼働中の「京」で作動させる機会を得た。利用可能な最大ノード数は72であった。標準的な計算ライブラリの利用が可能であったため、移植そのものはいくつかの些細な問題を除けば容易であったが、計算性能、殊に絶対的な flops 値には大きな不満が残った。問題の一部は、試験稼働段階にあるシステムの成熟により解消すると考えられ、残りの部分の解決策を考察する。

We obtained opportunity to experimentally run the Tohoku University Mixed-Basis Program (TOMBO) ab initio code on K-computer under development in Kobe. Parallel execution of the code in up to 72 computing nodes of K-computer was permitted. Although the porting to the K-computer from the supercomputers we have been using was easy, the performance was far from satisfactory, due to numerous problems mainly encountered in FFT routines. Here, we discuss these problems and their possible solutions.

「目標・目的」量子力学を用い物質の電子状態を第一原理から求める計算を実行するための理論的背景は数十年前に提示されているが、その計算を現実に実行し、さらにさまざまな実際の材料で計測されるであろう物性値を精確に予想できるほどの精度を計算に持たせることは現在でも困難である。いうまでもなく、困難の最大のもは計算量の大きさであり、可能な限り高速な計算機と、その高速計算機のアーキテクチャーに合わせた計算手法および実装の選択が必要である。

東北大学金属材料研究所川添研究室で開発されてきた電子状態コード TOMBO は全電子混合基底を用いることからこのような目的に適しており、また計算量の面で主要な部分を占める GW 近似部は多数の計算ノードで多数の高速フーリエ変換 (FFT) を行う形式であるため、本来的に並列計算機向きの手法となっている。今回、この TOMBO コードを「京」コンピュータ上に移植し、初期的な性能評価を行った。

[研究手法]提供された Fortran90 ソースコードを持ち込みクロスコンパイル、実行した。線形代数の計算には SCALAPACK, FFT には FFTW を使い、これらは共にベンダーによって既に用意されていたライブラリを用いた。ただし FFT については、のちに Radix FFT のオープンな実装である FFTE に交換した。また、最適化についてはノード間のデータ分散等について多様な組み合わせをテストする時間がなかったため、MPI+OpenMP による並列化にベンダーからの推奨オプションを付けてコンパイルするという標準的な手法のみを用いることになった。

[具体的な成果]プロファイリングによって表示された計算速度は、ウォールクロックにより概算した値とほぼ一致しており、京の最大計算能力から見ると相当低いものだった。ノード数に対する強スケーリングは、初期の実験段階であることを考えると極端に悪いとも言いが、1 ノードでの性能が低いことに助けられている面がある。

京コンピュータにおける1ノードあたりの最大計算能力128Mflops は毎クロック毎に独立な2つの積和演算を行った場合に可能になるが、FFTE の中枢部ではソースコード上でそれが可能であるように見える。しかるに、計算量の大部分をほとんど通信なしで行える中心的なセクションでも実際に記録されたのは最大演算能力の25%ほどにすぎない。以下のこの現象の直接的原因については、プロファイリングのデータ等から以下のような事が言える。

1. 自動最適化は基本的には成功している。すなわち、lst ファイルによれば、TOMBO 中枢部の再内側ループにおいてコンパイル時に SIMD 命令への自動変換が行われた旨の表記がある。ただし具体的にどれほど効率的だったのかは不明。

2. スレッド間の負荷分散が良好とは言えない。システム中のランダム要素の影響を受けているというよりも、他よりも大きな計算負荷を「系統的に」与えられているスレッドがあるように見える。

3. ノード間負荷分散も、採用されたかなりシンプルな並列化モデルから予想される線と比較して相当悪く、不釣り合いに大きな時間を「同期」によって消費している。ただし、これは実験できた問題サイズが相当小さいこととの関連が疑われ、問題サイズの拡大で解決される可能性がある。

4. FFTE を用いた場合、たしかに FFTW よりも実行時間が相当短くなる。だが、おそらく RadixFFT のため演算の総数そのものが FFTE では削減されており、このため FFTE のほうがより良い選択だ、とは言えない面がある。京の1ノード上で完結するように最適化された FFTW の登場が待たれる。

5. 特異的な事象として、同じ計算を複数回に渡って行わせた場合にシステムが示す時間経過が数十パーセントに渡ってばらつく事象が見られた。HDD への大量のテンポラリーファイル書き出しという事象が関係しているとも考えられる。

総じて、これ以上の並列化にはシステム内部でおきていることについて今以上に精細な情報を取得・解析することが重要であるが、今回はその時間が得られなかった。一方、頻繁なシステムの改良とともに解消が期待される問題(例えばシステム時間計測の再現性)もあるため、今後も機会を得て移植・最適化作業を継続する。

なお本研究は、文部科学省の HPCI 戦略プログラム、および、計算物質科学イニシアティブの助成を受けたものである。

有機・色素増感型太陽電池における光電変換の基礎過程

Study of fundamental processes of photo-energy conversion on organic / dye-sensitized solar cells

城野亮太^{1,2}, 館山佳尚², 山下晃一¹

¹東京大学大学院工学系研究科, ²物質・材料研究機構

Ryota JONO^{1,2}, Yoshitaka TATEYAMA², Koichi YAMASHITA¹

¹The University of Tokyo, ²National Institute for Materials Science

概要/Abstract

変換効率 15%超を目指した有機・色素増感型太陽電池の開発は、低コストかつ環境調和型のエネルギー資源獲得のために不可欠である。我々は、この目標を達成するためには理論科学的な基礎過程の理解および設計指針の提案が必須であるという認識のもと、(1) 酸化チタン半導体の電子状態 (2) 酸化チタン-電解液界面での酸化還元反応 (3) 新たな光電変換機構を示す有機化合物の物性に関する研究を行なった。

The dye-sensitized solar cells (DSSC) is needed to establish a sustainable society. Theoretical insight should contribute to obtain more efficient photo-energy conversion of DSSC. From the viewpoint of this idea, we have studied (1) the electronic states of titanium oxide 2 nm size nano-cluster, (2) the redox reaction at the interface between titanium oxide and electrolyte, and (3) the novel material showing direct electron transfer from organic molecules to semiconductor and the property of charge separated states showing two different life times.

[社会的・学術的位置づけ]

有機系太陽電池は、シリコン系太陽電池と比べ製造工程が簡易で原料も入手容易であることから次世代のグリーンエネルギー源として期待されている。色素増感型太陽電池(DSSC)は2011年に変換効率12%を達成し、太陽光発電ロードマップ(PV2030+)で謳われる「2017年までに実験室レベルで15%超の変換効率達成」へ向けてさらなる研究が進められている。現在もっとも変換効率の高いDSSCに用いられている色素の光電変換効率(IPCE)を100%に最適化したとしても、全体のエネルギー変換効率は14%程度に留まるため、この目標達成にはDSSCシステム全体を考慮した最適化が必要である。しかし、DSSCを構成する、色素光捕集、酸化チタン内部抵抗、電解液での酸化還元反応、等の基礎過程は経験的な知見はあるものの十分な理解には至っておらず、DSSC全体の最適化のための指針はないのが現状である。したがって我々は、理論科学的に個々の基礎過程を理解することから出発し、これら基礎過程の相互作用が太陽電池の効率にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることで、高効率太陽電池設計のための最適化指針を提案することを目標とする。

[目的]

色素増感型太陽電池を (1) 酸化チタンナノクラスター (2) 酸化チタン-電解液界面での酸化還元反応 (3) 色素・有機化合物による光捕集、に分けそれぞれの基礎過程で起きている電子移動の反応機構を解明する。

[結果と考察]

(1) 酸化チタンナノクラスター

DSSCで用いられる酸化チタンナノクラスターは粒径20 nmほどのアナターゼ型微結晶である。従来行われてきた周期境界条件を課した表面モデルでは、表面と内部の電子状態の違いを考察することが難しいため、粒径2 nmのアナターゼ型(TiO₂)₁₅₁ (3624電子)を作成し、PBE汎関数を用いて局在基底・平面波基底混合法を用いて構造最適化を行った。プログラムにはCP2Kを用いた。図(1)は得られた最適化構造のLUMO(伝導帯下端に相当)である。このような清浄表面を持ち対称性が高いナノクラスター

では、空軌道は断面全域にわたって分布しており、表面と内部で同じ電子状態を共有していた。また、LUMO よりも 0.1 eV ほどエネルギーが高い空軌道はほぼナノクラスター全域に分布していることから、色素から酸化チタンへの電子注入はエネルギーマッチングさえ一致すれば比較的効率良く行われることが示唆され、数 ps のオーダーで電子注入が完了するという実験結果と一致する。また、注入された電子が表面だけではなく内部も伝わって全域に分布することは、酸化チタンナノクラスター間の電子移動が効率よく行われるために必要であると考えられ、できるだけ原子欠陥のないナノクラスター作成が効果的であると考えられる。今後は、表面あるいは内部に生じる欠陥およびアセトニトリル溶媒が電子状態に及ぼす影響を考慮した、酸化チタンナノクラスター設計を行う。

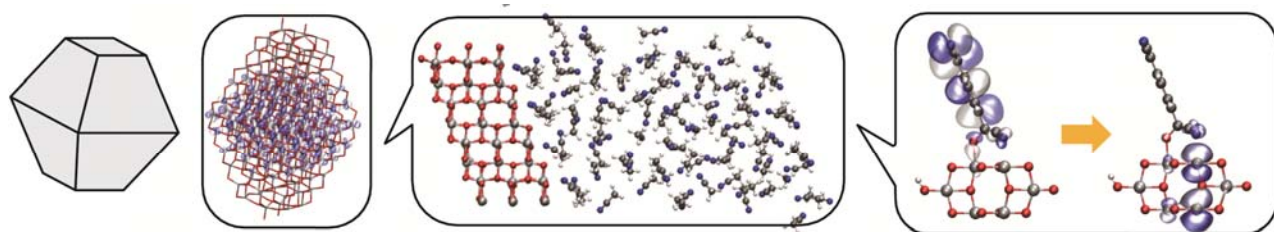
(2) 酸化チタン・電解液界面での酸化還元反応

電解液中の酸化還元対(I-/I₃⁻)は色素再活に重要な役割を果たすが、酸化状態にあるヨウ素原子は酸化チタン表面から電子を奪うことで変換効率低下の原因になると考えられ、添加物等によりこの逆電子移動を抑える試みがなされてきた。この逆電子移動の反応機構を解明するため、酸化チタン・アセトニトリル溶媒の界面を周期境界条件の下でモデル化し、ヨウ素原子の表面接近可能性を考察した。本系は 780 原子 3232 電子からなり、CP2Kを用いて Born-Oppenheimer 分子動力学法による構造空間探索を行った。図(2)は得られた平衡状態にある界面のスナップショットであり、すべての表面原子がアセトニトリルによって覆われているわけではなく、原理的にはヨウ素原子は表面に到達可能であることを確認した。これは系の表面積を半分で行った Car-Parrinello 分子動力学法による結果と同様である[1]。今後は表面からのヨウ素/ヨウ化物イオンの距離に応じた自由エネルギーを計算することで、逆電子移動の反応機構を解明する。

(3) 色素・有機化合物による光捕集

より多くの短絡電流密度を得るためには色素の吸収波長領域をより近赤外まで延長する必要がある。我々はジシアノメチレン化合物(TCNX)が、酸化チタン表面で界面錯体を形成し、色素の励起状態を経る従来の色素増感型太陽電池と異なり、図(3)に示すように有機分子から酸化チタン伝導帯へ直接電子注入が起きる系であることを見出した[2]。さらに、最適化された構造における赤外吸収を実験と比較することにより、界面の構造と電子状態/逆電子移動反応について考察した[3]。今後は直接注入の反応機構を解明することで、近赤外光を利用した分子設計を行う。

一方で DSSC における電子移動反応では励起状態の寿命が長いほど、光電変換効率の向上が期待できる。有機系太陽電池の材料として利用可能なポルフィリンを用いたドナーアクセプター対について SAC-CI 計算を行い、電荷分離状態に 2 つの異なる寿命をもつものがあることを示した[4]。この知見をもとに励起状態の寿命に着目した色素の開発が可能である。



(1) 大規模 TiO₂ ナノクラスター (2) TiO₂ アセトニトリル界面 (3) TCNQ から TiO₂ への直接注入

[1] Sumita, M.; Sodeyama, K.; Han, L.; Tateyama, Y. *J.Phys.Chem.C* **115**, 19849-19855 (2011)

[2] Jono, R.; Fujisawa, J.; Segawa, H.; Yamashita, K. *J.Phys.Chem.Lett.* **2**, 1167-1170 (2011)

[3] Manzhos, S.; Jono, R.; Yamashita, K.; Fujisawa, J.; Nagata, M.; Segawa, H. *J.Phys.Chem.C* **115**, 21487-21493 (2011)

[4] Jono, R.; Yamashita, K. *J.Phys.Chem.C* **116**, 1445-1449

3D-RISM による溶媒およびイオン配置予測アルゴリズムの開発

Algorithm for accurately predicting solvent and ion locations via 3D-RISM

シンディカラ ダニエル¹, 吉田紀生^{1,2}, 平田文男^{1,2}

1) 分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域

2) 総合研究大学院大学・機能分子科学専攻

Daniel J. Sindhikara¹, Norio Yoshida^{1,2}, Fumio Hirata^{1,2}

1) Department of Theoretical and Computational Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

2) Department of Functional Molecular Science, The Graduate University for Advanced Studies, Okazaki 444-8585, Japan

Abstract

We have created a simple algorithm for automatically predicting the explicit solvent atom distribution of biomolecules. The discrete distribution is extracted by processing data from a 3D-RISM calculation. Our algorithm predicts the optimal location of solvent molecules and ions given a rigid biomolecular structure and the solvent composition. The algorithm was tested on HIV-1 protease and the rotor ring of F-ATP synthase. Comparing to experimental structure we get average prediction error of 0.45-0.65 Å. The 3D-RISM calculations and placement analysis can be performed on modest computers within hours and minutes respectively. It is extremely useful for examining multiple specific solvent-solute interactions, and also as a convenient method for generating initial solvent structures for MD calculations.

Social and Scientific Significance

Molecular recognition is the interaction between biomolecules and molecules in their environment towards their function. Despite the huge number of experiments on molecular recognition, there is a dearth of theoretical studies that properly include solvent effects. Our novel and speedy method will bring realism and insight into fundamental processes in the body.

Purpose

Our study seeks to elucidate the role of solvent and ions in biomolecules. By using a very accurate theory (3D-RISM) we sought to create a method for finding specific locations of biologically significant water and ions inside proteins. The knowledge of these specific locations can provide important information about the function of these biomolecules.

Research Technique

In order to use our placement algorithm, first a 3D-RISM calculation must be performed on the system. One must obtain the 3D structure of their system and determine the appropriate solvent composition to do this. The 3D-RISM calculation will produce a 3D distribution function of the solvent sites with respect to the solute. Our method analyzes this distribution by successively finding the highest likelihood location of the solvent site. The probability is reduced near each placed solvent site in order to avoid aberrations in local density. This is iterated until the density

reaches 1.5 that of bulk.

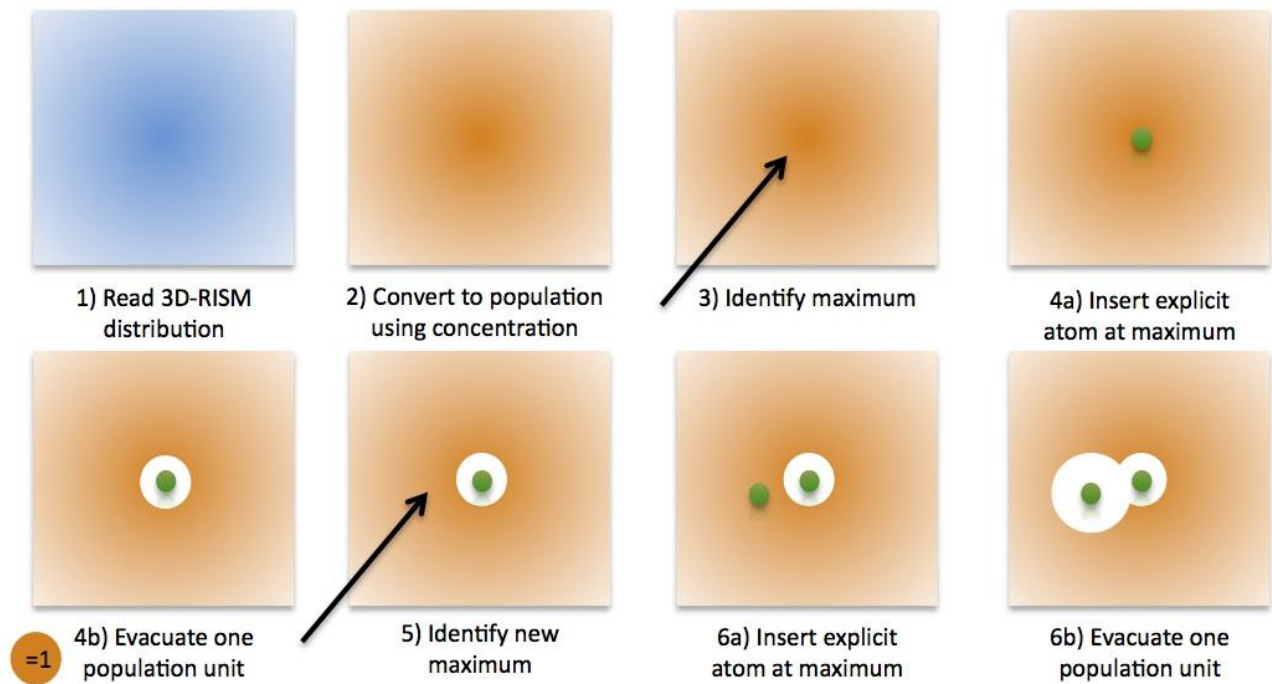


Figure 1) Workflow of automated placement algorithm. The algorithm turns 3D-RISM output into a discrete distribution of atoms.

Concrete Results

We tested our method on two systems: the KNI-275 bound form of HIV-1 protease and the rotor ring of F-ATP synthase. We compared the location of water and ions to those in the crystal structure and obtained an average spatial error of 0.45-0.65Å.

Future plans

We would like to apply the algorithm to many more systems and help give insight to simulators and experimentalists alike. Further we are developing a method to accurately predict the orientation in addition to the location.

Publications

This paper is currently under review, but we maintain a website with up-to-date details including the source code and a tutorial for those who wish to use the program: goo.gl/uLohs

量子 Walk による時間依存シュレーディンガー方程式の解法

A solution of Time-Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk

関野秀男、浜田信二、川畑雅之
豊橋技術科学大学

Hideo Sekino, Shinji Hamada and Masayuki Kawahata
Toyohashi University of Technology

概要

量子 Walk (QW) の手法により電子の時間依存シュレーディンガー方程式を解いた。初期波動関数の局在性が非常に高い時は波動関数のそのカイラリティにしたがって空間的に散逸するが、ガウシアンのような幅にある初期分布関数の時間発展は差分法と同様な時間発展を示す。実空間とコイン空間(内部自由度)変化率比を定めるパラメーターによって解の精度とそれを得る効率を変えることが可能である。

Abstract

The time-dependent electronic Schrödinger equation is solved by a Quantum Walk (QW) method. When the initial wavefunction is very localized, they disperse according to their chirality, but the initial wavefunctions with spatial distribution width such as Gaussian distribution present a time progression as the one by finite difference methods. A parameter which defines the ration of spatial and coin (internal degree of freedom) space variations determines the precision and the efficiency of the method.

[社会的・学術的位置づけ] シミュレーション量子物質科学にとって新しい方法論を導入。量子コンピューティング的な方法論の実用性を示した。

[目標・目的] 量子波動関数の時間発展に対し確率論的な解釈をすることによってより効率の良いアルゴリズムを開発実装する。

[研究手法] 確率論的ユニタリー変換を繰り返す QW 法によって波動関数の時間発展させる。

[具体的な成果] QW 法により厳密解や有限差分法などの従来法による解が再現できる。

[考察・今後の計画] 多次元一般問題に拡張して、現実系シミュレーションでの高効率性を示す。

[主な論文] “A Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk”, Hideo Sekino, Masayuki Kawahata and Shinji Hamada, AP-IRC 2011, Journal of Physics Conference Series (JPCS), to be published

[Social and scientific positioning] A new methodology for simulation quantum materials science is introduced. It was shown that the method used in quantum computing is practical.

[Target /Purpose] Development and implementation of highly efficient algorithm for time progression of quantum wavefunction by introducing stochastic methodology.

[Research technique] Obtain the time progression of wavefunction by the QW where consecutive stochastic unitary transformations are taken place.

[Concrete result] Exact results and the ones by traditional methods such as finite difference method are reproduced by the QW.

[Consideration/Future plan] Extension to realistic problems with 3D and prove the efficiency of the method

[Main publication papers] “A Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk”, Hideo Sekino, Masayuki Kawahata and Shinji Hamada, AP-IRC 2011, Journal of Physics Conference Series (JPCS), to be published

ウィルス T4 ゲノムパッケージングモーターの分子ダイナミクス Molecular Dynamics of the Virus T4 Genome Packaging Motor

竹村 和浩¹、北尾 彰朗^{1,2} ¹東大分生研、²JST,CREST
K. Takemura¹, A. Kitao^{1,2} ¹IMCB,Univ.of Tokyo, ²JST,CREST

概要(200 字程度)／Abstract(about 100 words)

プロカプシド内へ DNA を詰め込む分子機構を解析するため、ウィルス T4 ゲノムパッケージングモーターの構成要素である gp17 の分子動力学シミュレーションを行った。Gp17 を構成する ATPase 活性をもつ N 末端ドメインとヌクレアーゼ活性を有する C 末端ドメイン間の角度と距離が大きく変化するドメイン運動が特徴的な運動として観測され、gp17 のよる DNA の詰め込みとの関連が期待される。

[背景・目的]

ほぼ全てのバクテリオファージは、カプシドを形成する前段階において、空のプロカプシド内にゲノムをパッケージ、すなわち大きな負電荷を有する DNA を限られた空間に押し込める過程を持つ。DNA のプロカプシド内への詰め込みは、ATP 加水分解とパッケージングモーターにより駆動される。ウィルス T4 ゲノムパッケージングモーターは gp16、gp17、gp20 から構成され(図1)、ミョシンモーターの約 20 倍に相当する 60pN もの力を発生させると報告¹されており、そのメカニズムは興味深い。モーターを構成するタンパク質のひとつである gp17^{2,3}は、5 量体を形成して DNA の移送を行う。Gp17 単量体の X 線結晶構造は、電子顕微鏡像より得られている 5 量体構造にフィットせず、立体構造が大きく異なることが予想され、またその立体構造変化は DNA の移送に関わると予想されている。上述の立体構造変化に着目して、gp17 単量体の分子動力学計算を 150 ナノ秒行い、その分子挙動を検討した。

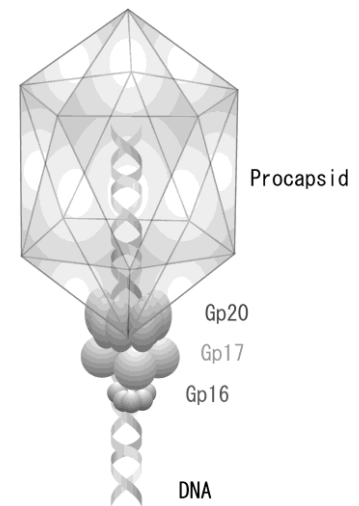


図1 モーターの概念図

[結果・考察]

Gp17 は ATPase 活性をもつ N 末端ドメイン(1-360、NTD)とヌクレアーゼ活性を有する C 末端ドメイン(361-610、CTD)からなる(図 2a)。結晶構造からの RMSD を解析した結果、NTD と CTD のそれぞれのドメインの RMSD が 2 Å 程度で安定しているのに対して、gp17 全体の RMSD は 100 ns 付近で 5 Å を超える大きい値を示した(図 2b)。ドメイン間の運動を解析するため、ドメインをつなぐリンカー部(356-364)の重心から NTD、CTD、それぞれのドメインの重心へのベクトルがなす角度、またドメイン間の重心間の距離を計算した。Gp17 全体の RMSD が大きい値を示した 100 ns 付近において、結晶構造と比較してドメイン間の角度は約 20° 小さくなり、重心間の距離は 3 Å 程度小さい値を示した。また、主成分解析の結果、揺らぎの約 50%を支配する第一主成分はドメイン運動を表し(図 2e,f)、gp17 の特徴的な運動だと考えられる。

DNA をプロカプシド内へ移送する過程において、NTD と CTD 間の距離が変わることが予想されており³、検出した動きは DNA のプロカプシド内への移送に関わると考えられる。ドメイン間の距離が変わる過程における、ドメイン間の界面の大きさ、大きく寄与する残基や相互作用、またリンカー部のコンホメーション等を解析した結果について報告する予定である。

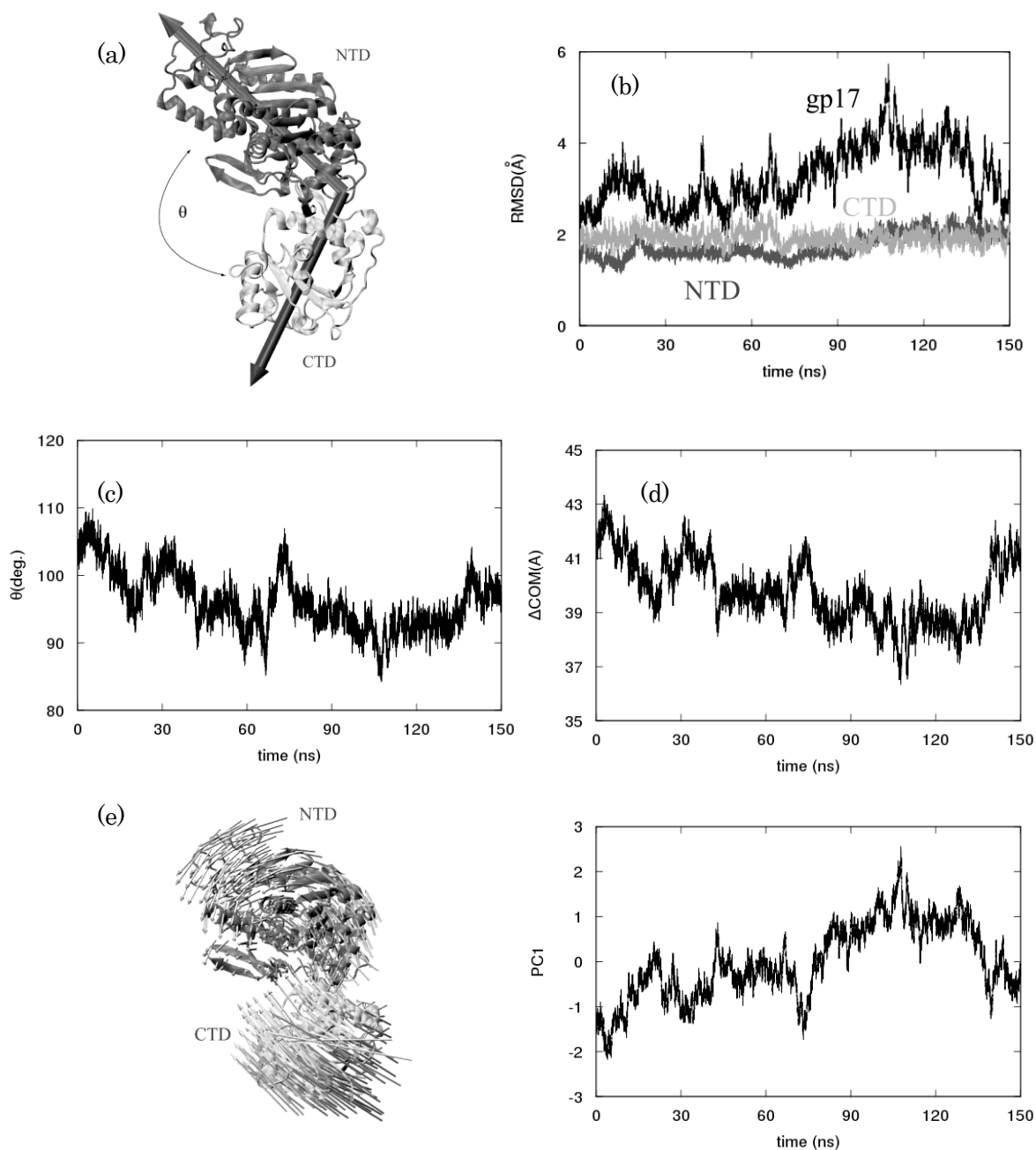


図 2 (a)gp17 の構造 (b)結晶構造からの RMSD (c) ドメイン間の角度
(d)ドメイン間の重心距離 (e)PCA 第一主成分(f)第一主成分への射影

[今後の計画]

Gp17 は 5 量体を形成して DNA の移送を行うが 5 量体の高分解能の構造は解かれておらず、詳細なメカニズムは不明である。Gp17 単量体のシミュレーション結果、特に観測されたドメイン運動を中心にメカニズムを検討し、5 量体モデルの作成と DNA 移送メカニズムの検討を予定している。

[references]

1. D.N. Fuller, D.M. Raymer, V.I. Kottadiel, V.B. Rao, and D.E. Smith, PNAS, **104**, 16868 (2007).
2. S. Sun, K. Kondabagil, P.M. Gentz, M.G. Rossmann, and V.B. Rao, Mol. Cell, **25**, 943 (2007).
3. S. Sun, K. Kondabagil, B. Draper, T.I. Alam, V.D. Bowman, Z.Zhang, S. Hegde, A. Fokine, M.G. Rossmann, and V.B. Rao, Cell, **135**, 1251 (2008).

色素増感太陽電池系電極／電解質溶液界面・Ru 色素吸着に関する第一原理計算解析 First-principles exploration of Ru-dye adsorption and electrode-electrolyte solution interface in efficient dye sensitized solar cell

館山佳尚^{1,2,3}、隅田真人¹、袖山慶太郎¹

NIMS WPI-MANA¹、JST さきがけ²、JST CREST³

概要／Abstract

低コストの次世代太陽電池の一つとして実用化が期待されている色素増感太陽電池(DSC)の更なる変換効率・耐久性の向上を目指して、その微視的メカニズムの理論的解明に取り組んだ。TiO₂アナターゼ電極-アセトニトリル電解質溶液界面の平衡状態とその水汚染効果およびTiO₂アナターゼ電極へのRuピリジル系色素吸着様式とその電子状態依存性に関する大規模第一原理計算解析を実行し、原子・電子スケールの新しい知見を得た。

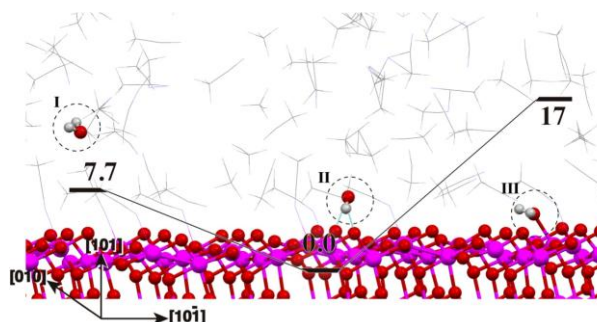
We investigate microscopic mechanism of dye-sensitized solar cell (DSC) aiming at improving the efficiency and durability for further industrial applications. Equilibrium states of TiO₂ electrode / acetonitrile solution interface and adsorption manner of highly efficient Ru dye on the TiO₂ surface are examined by large-scale first-principles calculations. We have found several novel aspects of DSC on the atomic and electronic scale.

昨今の国内エネルギー事情の中、色素増感太陽電池 (DSC) は低製造コストの次世代有機太陽電池の一つとして実用化が期待されている。しかし、DSC の普及には効率や耐久性の更なる向上が必要である。そのためには TiO₂ 電極と色素分子・電解質溶液界面における界面電子移動過程の微視的理解が求められている。これらは遷移金属酸化物／有機溶媒界面や TiO₂ 表面上の遷移金属錯体吸着といった、第一原理計算解析がこれまで行われてこなかった電子相関が絡む大規模系でもあり、その解析の実行は応用的観点のみならず基礎物理的・計算科学的にも重要なものとなっている。

そこで我々は第一原理 Car-Parrinello MD を中心に用いながら、この色素増感太陽電池系の界面反応過程の解明を最終目標に、まず TiO₂ 電極-電解質溶液界面、TiO₂ 表面への Ru 色素吸着系の平衡状態探索に取り組んだ。本研究の特徴は溶媒分子を陽に取り扱うことにより、界面吸着・水素結合・溶媒和を精度よく記述できる所にある。固液界面系においては 400 原子以上からなるスーパーセル系の統計サンプリングを複数の初期条件について実行した。一条件あたり NIMS および東大物性研のスパコン上の 128MPI-1024MPI 並列計算数週間に相当する。「京」の利用により本研究の学術的・社会的貢献が大きく前進することが期待される。

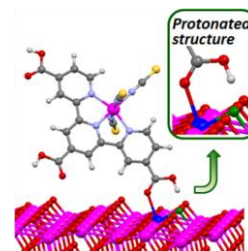
具体的な成果についてはまず TiO₂ アナターゼ(101) / アセトニトリル(MeCN)溶液界面の平衡状態解析を行った。DSC は大気条件下で作成されるため製造過程における水の混入が不可避である。一方この水が効率・耐久性に負の影響を与えることが知られていることから、混入水分子の影響についても調べた[1]。その結果、図に示すような三つの準安定状態が得られた。

状態 I は水分子が MeCN 溶液の中にある状態で、水分子は MeCN 分子で覆われて TiO₂ 表面に到達できない。一方、先に水分子が TiO₂ 表面に吸着している場合、状態 III を経由して状態 II になり、表面から脱離しない。状態 II はエネルギー的にも最も安定で、水分子の H が表面 O_{2c} サイト と水素結合を形成し、その電子状態 1b₁ 軌道が TiO₂ 価電子帯頂上の直下にあり、TiO₂ 表面にきた光励起ホールを受け入れてラジ



カル化しやすいことが分かった。これは DSC の安定性・耐久性低下に大きく影響すると考えられる。

また TiO₂/色素/電解質溶液系への展開を目指し、高変換効率をもたらす Ru 色素の TiO₂ アナターゼ(101) 表面への吸着状態に関する理論解析に取り組んだ[2]。1 つの terpyridine 配位子と 3 つの NCS 基を持つ black dye の真空中における吸着構造探索を行い、色素の表面吸着に際しカルボキシル基のプロトンが表面に移らず色素にとどまっている方が安定であるという、従来とは異なる結果を得た。次にプロトン位置の異なる 5 種の構造に関して UV スペクトルを TDDFT で計算した所、上記の安定構造が最もよく実験結果に一致することを確認した。このプロトン位置は界面電子状態に影響を与えることから、DSC の効率向上に対して新たな知見を与える物となっている。



今後の計画としては、これまでの電極-溶液界面、電極-色素吸着といった 2 元系の解析を一步進めて、電極-色素-溶液界面の 3 元系への解析と進め、最終目標である界面化学反応の探索に着手していく予定である。そのために H24 年度は「京」の利用を積極的に推進していきたい。

主要論文

[1] M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, and Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C*, 115, 19849 (2011).

[2] K. Sodeyama, M. Sumita, C. O'Rourke, U. Terranova, A. Islam, L. Han, D. R. Bowler, and Y. Tateyama, Submitted to *J. Phys. Chem. Lett.*

OpenMX の計算と通信パターン処理のモデル化に関する研究
Performance Modeling of Computation and Communication Patterns in OpenMX

チュオンヴィンチュオンズイ 尾崎泰助

先端融合領域研究院

北陸先端科学技術大学院大学

Truong Vinh Truong Duy and Taisuke Ozaki

Research Center for Integrated Science

Japan Advanced Institute of Science and Technology

概要(200字程度)／Abstract(about 100 words)

Performance modeling is of crucial importance to enabling performance analysis and optimization of large-scale applications. This work is aimed at developing a performance model of OpenMX based on computation and communication patterns to detect hotspots and parallel inefficiencies for optimizing its performance. We first identify and model application characteristics of OpenMX such as global data distribution, memory access rate and communication rate per data unit, message counts and sizes, etc. by automatically profiling and manually examining the code. Then we obtain system characteristics of the target systems such as sustained memory bandwidth, message transfer time, and flops by running a set of microbenchmarks. Finally, we map the model onto the target systems, and validate and refine the model accordingly.

A typical calculation can be divided into 3 phases: input for initializing variables, output for storing results, and main loop for performing the main computation. The main loop includes two sub-loops: outer MD loop for charge guessing, calculation of Hamiltonian and overlap matrix, SCF loop, and geometry optimization, and inner SCF loop for solving the eigenvalue equation, Poisson solver, and charge mixing. The total execution time is simply modeled as a summation of contributions from the above 3 phases, with the main loop as a dominant contributor. Each contributor is then modeled using computation time, communication time, and overlap time between them. The computation time can be obtained by running with 1 and P processors for separating sequential and parallel portions. The communication time is modeled by the numbers of point-to-point and collective messages, and the time taken to perform a bi-directional or collective operation for transferring a message of S bytes on a system of P processors, with a latency of L , a bandwidth of B , and a contention factor of C . The overlap time is given by identifying non-blocking communication routines. In addition, we analyze the impact of 1D, 2D, and 3D domain decomposition techniques on the size of communication among processors. 2D and 3D decompositions are proven to outperform 1D decomposition, as they can significantly reduce the communication size, which remains almost constant in 1D. To assist the modeling process, we employ profilers, system tools, and microbenchmarks such as CrayPat, HPCToolkit, PAPI, and Intel MPI Benchmarks.

An accurate model can be used for many purposes, especially for performance optimization. We are now in the process of validating and refining the model on the target systems. Based upon insights and suggestions provided by the model, we plan to optimize the performance of OpenMX for extreme-scale calculations.

強相関電子系の励起ダイナミクスの研究

Study of Excitation Dynamics in Strongly Correlated Electron Systems

遠山 貴巳, 京都大学基礎物理学研究所

Takami Tohyama, Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University

強相関電子系に特有な非平衡・励起ダイナミクスの探索と解明を進めるため、動的密度行列繰り込み群法を用いた研究を行った。特に、電子・格子相互作用の効果をとり入れた一次元モット絶縁体（ハバード・ホルシュタイン模型）に対するレーザー・パルス照射後の時間発展の振る舞いを調べ、初期緩和過程の特徴を解明した。さらに、格子系と結合した一次元量子スピン系のスピン励起ダイナミクスを計算し、フォノンに媒介されたスピン励起構造の詳細を明らかにして非弾性中性子散乱実験に対する提案を行った。

We performed dynamical density-matrix renormalization group calculations in order to investigate dynamical properties in strongly correlated electron and spin systems. Examining the time evolution of the half-filled one-dimensional (1D) Hubbard-Holstein model, we clarify relaxation processes just after laser pumping pulse. For the 1D spin-Peierls model, we find spin excitations assisted by phonons based on the results of dynamical spin correlation functions. We discuss the possibility of observing the spin-phonon coupled features in inelastic neutron scattering experiments.

SPring-8 や J-PARC 等の国内大規模量子ビーム施設の稼働や、海外での同様な施設の発展の中で、量子ビームを用いた強相関電子系の研究が進んでいる。また、アト秒に届くレーザーによるポンプ・プローブ分光などの超高速分光の発展もめざましく、それを用いた強相関電子系の研究も進められつつある。強相関電子系とは、電子間に働くクーロン相互作用が物性に重要な役割を果たす系で、高温超伝導体やモット絶縁体などを含む遷移金属酸化物がその例である。強相関電子系では電子内部自由度であるスピンや電荷、軌道さらに格子振動が複雑な形で絡み合っており、量子ビームや超高速分光法を用いた各種非平衡・励起ダイナミクスに、強相関電子系特有の量子現象が出現する可能性がある。励起ダイナミクスの研究によって得られる外場への応答の理論や量子ビームを用いたスペクトロスコーピーなどの実験に対する情報は、強相関基礎科学の深化に貢献し、強相関電子系特有の電子内部自由度による量子効果を最大限活用した次世代新機能デバイスの設計指針は応用へとつながると期待される。

本研究では、強相関電子系・量子スピン系の電荷・スピン励起などの計算を通じて強相関電子系に特有な非平衡・励起ダイナミクスの探索と解明を進めるとともに、強相関効果を利用した光スイッチなど次世代デバイス創成指針の構築を目指す。そのために、量子ビームや超高速分光の実験グループとの連携も進める。

手法としては、強相関電子の自由度を正確に記述する格子模型をまず設定し、その模型に動的に拡張された密度行列繰り込み群法(DMRG)、時間依存性を記述する DMRG、厳密対角化法などを適用して、非平衡・励起ダイナミクスを計算する。動的 DMRG は、次世代ナノ統合プロジェクトで中核アプリとして開発が進められてきている。

平成 23 年度の成果の一つは、電子相関とともに電子・格子相互作用の効果をとり入れた一次元モット絶縁体の模型に対して、レーザー・パルス照射後の時間発展の計算を行い、定常状態に移行するための初期緩和過程の特徴を解明したことである [論文1]。一次元ハバード・ホルシュタイン模型において次近接ホッピングエネルギーより 10 倍大きなオンサイトクーロン相互作用とエキシトンを生成するのに必要な次近接クーロン相互作用、さらに Sr_2CuO_3 を想定してホッピングエネルギーの 1/10 程度のエネルギーを持つアインシュタイン型フォノンを導入した。システムサイズは 12 格子点で、フォノンは量子的に取り扱った。動的 DMRG を時間依存性を計算可

能な形に拡張した手法を用いた。電子・格子相互作用がない場合は、電場パルスで生成された二重占有数は時間とともにわずかに減少し、それによるエネルギー減少をスピン自由度のエネルギー増加で補償している(パルス照射後は全エネルギーは一定であることに注意:図1参照)。一方、電子・格子相互作用が存在すると、スピン自由度へのエネルギー移行は抑制され、その代わりにフォノンを励起することで二重占有減少に伴うエネルギー減少を補償している。つまり、電子・格子相互作用の存在のもとでは、初期緩和過程はフォノン自由度によって支配されている。また、有効電子・格子相互作用が初期緩和のための特徴的な時間スケールに関係していることもわかった。今後は、より大きなサイズでの計算とともに、初期緩和過程での光学伝導度スペクトルの時間変化、さらに3次の非線形光学応答スペクトルの計算を進めたい。

第二の成果は、格子系と結合した一次元量子スピン系のスピン励起ダイナミクスを計算し、運動量依存スピン励起構造の詳細を明らかにするとともに実験に対する提案を行ったことである [論文2]。現在、J-PARCの実験グループにより、一次元スピン・パイエルス物質 CuGeO_3 に対する非弾性中性子散乱スペクトルの測定が進んでいる。それと歩調を合わせて、一次元スピン・パイエルス模型に対する動的スピン相関関数を動的DMRGを用いて計算した(図2参照)。パラメータとして CuGeO_3 に対して確立されている最近接および次近接反強磁性相互作用の値を採用する。さらに、その相互作用と結合する光学フォノンをアインシュタイン型フォノンとして近似する。そのフォノンのエネルギーはスピン・パイエルスギャップよりもかなり大きいことが、この系の特長となっている。そのため、スピン・パイエルス転移後もこのフォノンはソフト化されずに生き残っている。計算の結果、通常のスピン励起の分散構造に加えて、フォノンエネルギー上部に強度は弱いものの、フォノンに媒介されたスピン励起が存在することを確認した。運動量 π 近傍に明瞭な構造が現れる。実験との詳細な比較が今後の課題である。また、この系に不純物を導入した際に現れる反強磁性スピン励起の観測実験がJ-PARCで進められているので、対応する計算を実行し、実験に対する有用な情報を提供する予定である。

その他、一次元 TMTTF 系有機物質の電子状態の解明や強誘電性を有する共役ポリマーのデザイン化を目標として、ダイマー形成を伴う電荷秩序系の二次の非線形光学応答スペクトルの計算を進めている。その成果の一部は、日本物理学会にて発表している。また、電子系ではないが、一次元冷却フェルミオン原子のスペクトル関数の計算が分担者の町田グループによって進められ、その成果が公表されている [論文3]。

[論文1] H. Matsueda, S. Sota, T. Tohyama, and S. Maekawa, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 013701(L) (2012).

[論文2] T. Sugimoto, S. Sota, and T. Tohyama, J. Phys. Soc. Jpn., in press.

[論文3] A. Yamamoto, S. Yamada, M. Okumura, and M. Machida, Phys. Rev. A **84**, 043642 (2011).

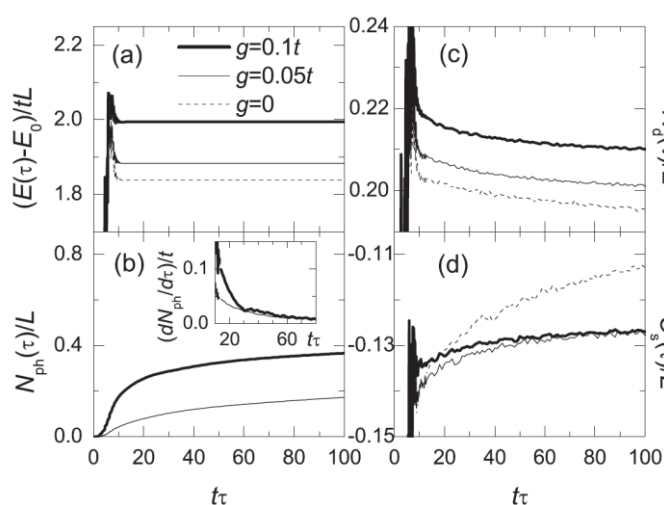


図1 レーザー・パルス照射(時間 $t=0$ から約 $t\tau=10$ まで)後の一次元ハバード・ホルシュタイン模型の様々な物理量の時間発展。(a) 全エネルギー、(b) フォノン数、(c) 電子の二重占有数、(d) 最近接スピン相関。

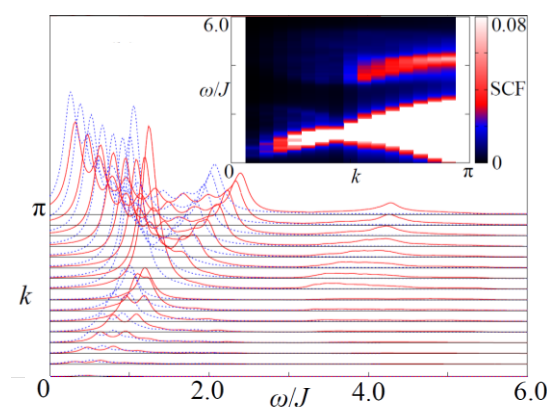


図2 一次元スピン・パイエルス模型の動的スピン相関関数の運動量依存性(赤線)。青線は対応する有効スピン模型の結果。アインシュタイン型フォノンのエネルギーは $\omega=3J$ 。挿入図は強度マップ。

ウイルスの細胞侵入機構の解明のための FMO 理論開発と HIV 侵入阻害剤、griffithsin 複合体への応用

Development of the FMO methods in solvation for elucidating the mechanism of virus invasion to human cells

永田武史^{ab}, Dmitri G. Fedorov^b, 北浦和夫^{ab} (^a神戸大学, ^b産総研)

Takeshi Nagata, Dmitri G. Fedorov, Kazuo Kitaura, Kobe University, AIST

概要(200 字程度) / Abstract(about 100 words)

我々は主に Drug design やウイルス活性部位の結合機構解明のために、生体では必須の、溶媒を考慮したフラグメント分子軌道(FMO)法を開発した。ウイルス活性部位近傍の顕な溶媒を高精度に記述する EFP 法、その外部の溶媒を記述する PCM 法との連成法 FMO/EFP/PCM 法を開発し、griffithsin と糖鎖(HIV)の複合体の結合機構の解明のために適用した。

We have mainly developed the FMO methods in solvation for drug design and elucidating the mechanism of interaction between the active site of virus and a ligand molecule. The EFP method, which can explicitly describe the solvent molecules very accurately near the active site of virus and the PCM method, which considers the solvent as the polarizable continuum and surrounds the EFP solvent, are combined with the FMO method. This FMO/EFP/PCM method is applied to a monomeric griffithsin complex with a high-mannose branched carbohydrate ligand.

[序]

HIV ウイルスは自身の膜表面に gp120 という糖タンパクを持っていて、HIV が宿主細胞に侵入する際に働く。一方、Griffithsin は海草の紅藻類(Red Alga)である Griffithsia から採取されたタンパク質で、抗 HIV 作用を示すレクチンの一種である。HIV ウイルスが宿主細胞に侵入するとき、Griffithsin の活性部位が gp120 の糖鎖部分(mannose 部分)と結合することで、HIV の侵入を阻害することが期待される。本研究では高精度分子軌道法を適用することで、その阻害に関して重要な知見を得る。そして、それをもとに drug design への応用を目指す。

[研究手法]

本研究では、タンパク質-リガンド相互作用を高精度に計算するための方法論開発として、幾つかのステップが必要であった。まず、溶質であるタンパク質のエネルギーを高精度かつ高速に計算できる手法である FMO 法を近傍の溶媒分子を顕かつ高精度に扱うことが可能な effective fragment potential (EFP)法と混成する、FMO/EFP 法を開発した。次に、バルクの溶媒を考慮する手法である polarizable continuum model (PCM)法と FMO 法を組み合わせた FMO/PCM 法を開発した。FMO/EFP 法は顕に溶媒を考慮するので、バルクの効果を考慮することができない欠点があり、一方、FMO/PCM 法は帯電した残基があるタンパク質などの系では精度が落ちることが知られている。これらの弱点を補って高精度計算を目指すため、我々は FMO/EFP/PCM 法を開発した。また、EFP による FMO fragment への寄与を解析する FMO/EFP 相互作用解析を開発し、griffithsin 複合体(PDB ID: 3LL2)に適用した。本研究ではタンパク質の溶媒による分極が protein-ligand 相互作用に重大な影響があるかどうかを調べる。タンパク質を、リガンドからの距離により、3つの領域を定義し、分極効果を議論することで、分極の補償関係を見極める。究極的には分子装飾により、分極を適切にコントロールし、drug design の一助とする手法の確立を目指す。

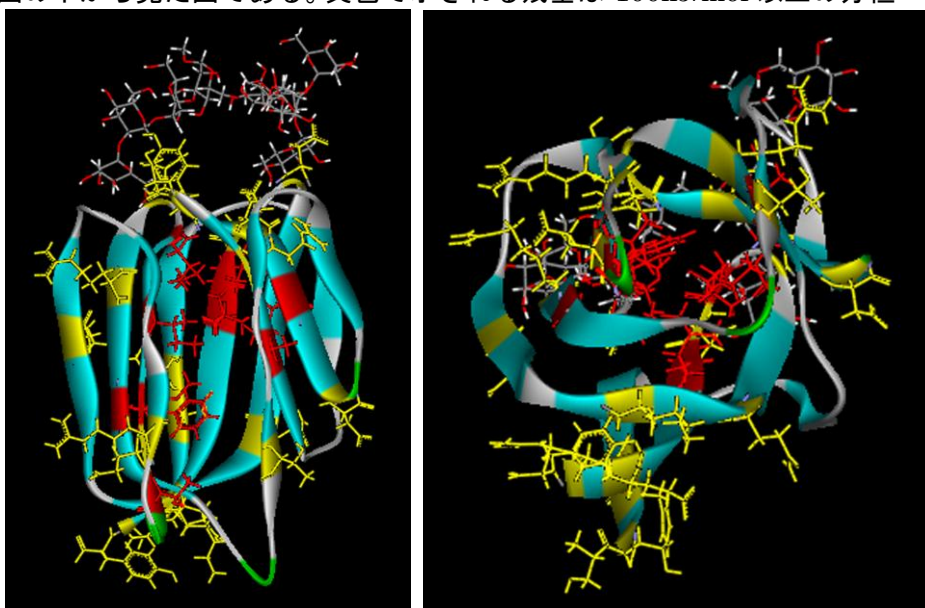
[計算手続]

Griffithsin は 123 個のアミノ酸残基からなる 1748 原子のレクチンタンパク質である。FMO 法では一残基一フラグメントの割り当てを行った。griffithsin の活性部位と結合した High-Mannose 型の糖鎖リガンドは 9 つの糖からなる FMO/EFP 法による相互作用解析の前処理として、TIP3P の水 box(92.5 Å × 102.5 Å × 86.5 Å)の中に複合体を

入れ、分子力場計算により、構造を決定した。はじめに、0Kでの全体の構造最適化の後、296Kまで温度を上げて水分子の配置のみを平衡化するために分子動力学計算を行い、再び0Kまで除冷した。次に、0Kで全体の構造最適化をし、296 K、1.0 atm、NPT一定のMDで系を平衡化(200 ps)し、0Kまで除冷して構造最適化をした。最適化構造から、溶質と、その周辺の水の層(8 Å、4 Å)を抜き出した。得られた構造を用いて、FMO/EFP、FMO/EFP/PCM計算を実行した。

[結果と議論]

はじめに、FMO/EFP相互作用解析を用い、真空状態の griffithsin から EFPの水により、どのように分極しているかについて議論する。下の左右の図は griffithsin 複合体で、左下が正面から griffithsin 複合体を見た図で、右下が左下図の下から見た図である。黄色で示される残基は-100kJ/mol以上の分極エネルギーが得られたもので、タンパク質表面に散らばっているのがわかる。赤色で示された残基は分極の寄与が正の値を持っているもので、それらは右下図からわかるように、タンパク質の内部にあることがわかる。以上から分かることは、タンパク質表面の残基の置換は比較的容易なことで、より薬効の高い分子設計が可能である。



次に、griffithsin 複合体に対し FMO/EFP、FMO/PCM、FMO/EFP/PCM 計算を行った。リガンドである糖鎖と直接相互作用するアミノ酸残基を Active 領域、糖鎖から 8Å までを Buffer 領域、それより遠くの領域を Far 領域と定義し、protein-ligand 間の pair interaction energy (PIE)を計算した。Active 領域の PIE の合計値が最も大きく、最も重要な寄与であることが分かる。FMO/EFP/PCM 計算では EFP4Å 水層、EFP8Å 水層、ともにほぼ一定の値を示し、溶媒に対して収束していることが分かる。FMO/EFP では EFP8Å 水層を考慮しても、EFP8ÅPCM の値からは数 kcal/mol のズレがある。結局、protein-ligand 相互作用を計算する上で FMO/EFP/PCM 法は、EFP4Å 水層を考慮すれば十分高精度であることが示された。

Convergence of the pair interaction energies (kcal/mol) in the solvent							
				Configuration 1 of EFP waters			
	gas	PCM[1(2)]	PCM <1>	EFP4Å	EFP4Å PCM	EFP8Å	EFP8ÅPCM
Active	-301.2	-291.0	-289.8	-276.9	-282.3	-279.4	-283.4
Buffer	6.9	8.0	7.8	6.8	7.8	7.7	7.8
Far	2.7	0.5	0.3	-2.7	-1.0	-1.8	-0.7

[結論と今後の計画]

以上、FMO/EFP相互作用解析とFMO/EFP/PCM法はdrug designではかなり有効な道具となりうることを示すことが出来た。今後の研究としてはFMO/EFP相互作用解析とPIE(DA)を連携して、溶媒による分極とPIEの相関を明らかにし、drug designのための理論の確立とその応用をしていきたい。

2次元フラストレート系の磁化ランプと磁化プラトー

Magnetization plateau and magnetization ramp in two-dimensional frustrated systems

中野博生、坂井徹、兵庫県立大学、原子力機構 SPring8

Hiroki Nakano and Toru Sakai; U. of Hyogo and SPring8, JAEA

概要／Abstract

フラストレーションを有する反強磁性体の磁化過程には、特徴的な振舞いの一つとして磁化プラトーがしばしば現われる。三角格子反強磁性体で飽和磁化の3分の1の高さで明瞭にその磁化プラトーが発現する。それに対して、磁化プラトーとは明瞭に異なる振舞を示す現象がカゴメ格子反強磁性体の磁化過程の同じ高さで数値対角化法の大規模並列計算によって見出され、それを「磁化ランプ」と名付けた。

Magnetization plateaus are often observed in magnetization processes of several quantum spin antiferromagnets with frustration as characteristic phenomena; the triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet reveals such a magnetization plateau at the one third of the saturation. At the same height of magnetization, on the other hand, the kagome-lattice Heisenberg antiferromagnet shows a phenomenon that is clearly different from typical magnetization plateaus by large-scale parallel calculations of numerical diagonalization of finite-size clusters. We call this new phenomenon a “magnetization ramp.”

カゴメ格子反強磁性体は、スピンの向きについてフラストレーションが発生する典型的な事例として関心を持たれ、三角格子などと共に多くの研究が精力的になされてきた。特に実験的には、近年、新規物質が複数報告されていて、その物性解明が進んでいる[1]。しかしながら $S=1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の性質が十分な理解に至った段階ではない。今回、そのような系の磁化過程について考える。系を記述する模型が特定されれば、その系の性質を調べるだけなら計算機を盛大に使いさえすればよいのでは、と簡単に思われるかもしれないが、実はそれほど容易なことではなく、格子の2次元性とフラストレーションのために密度行列繰り込み群や量子モンテカルロ法による計算から有効な知見を引き出すことが難しい状況となっている。これらの制約の下で実行可能な計算科学的手法としては、数値対角化法(ランチョス法)の計算が有力な候補となるが、取り扱えるクラスターサイズが小さなものに限られることに起因して物理量の解像度は粗く、特徴的な振舞いが見逃されてきた可能性がある。

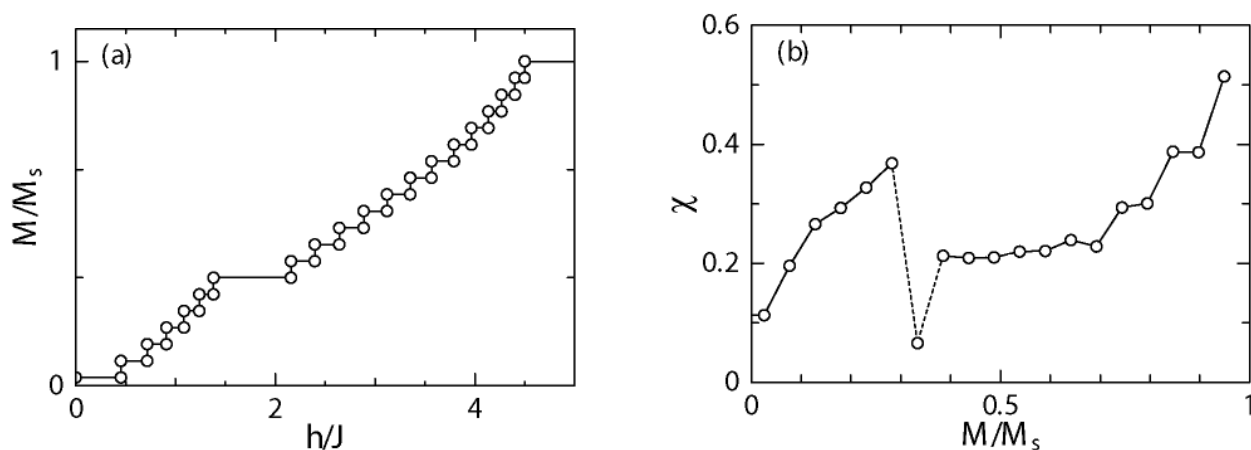


図1: 三角格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化過程(a)と微分磁化率の磁化依存性(b)を39サイトの有限サイズクラスターについて数値対角化法で求めたもの。飽和磁化の3分の1付近の振舞に磁化プラトーの特徴が明瞭に現われている。

S=1/2カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化過程については、数値対角化の方法によって既に調べられている[2,3]。カゴメ格子反強磁性体では、磁化過程の立ち上がりの振る舞いと密接な関係があるスピギャップ問題[4,5]が良く知られているが、それ以外の高さに現れる特徴的な振舞いとして、飽和磁化の3分の1の高さで、磁場の増加に対して磁化の増加が非常に小さい磁場領域があり、「磁化プラトー」が発現していると報告されていた。これに対し、我々は、磁化過程としては過去に行われていない最大で39サイトまでの結果を大規模並列計算によって得て、慎重な解析を行った。

2次元系では、典型的な「磁化プラトー」が発現している場合、プラトーの両端の位置が明瞭に特定でき、さらに、プラトーのすぐ外側では(低磁場側、高磁場側に関わらず)磁場に比例して磁化が変化する。この様子は、磁化過程の傾き、すなわち微分帯磁率の振る舞いに明瞭に現れ、やはり2次元フラストレート系である三角格子反強磁性体ではっきりと捉えることができる(図1参照)。それに対して、カゴメ格子反強磁性体では、飽和磁化の3分の1の高さの所で、磁場の変化に対して磁化の変化がほとんどない磁場領域が存在するものの、その磁場の高さの低磁場側では傾きが発散的な振舞いを示すと共に、高磁場側では傾きがほとんどなくなって、微分帯磁率の不連続性は高磁場側で失われており、高磁場側と低磁場側で異なる振舞いとなっている(図2参照)。3分の1の高さの幅についても、系統的なデータ列が十分に取れないことに起因して外挿において深刻なサイズ依存性は残るものの、無限系で幅が残る三角格子反強磁性体と同じ解析の結果として、幅が残らない様子がカゴメ格子反強磁性体で得られている。我々は、このようなカゴメ格子反強磁性体の磁化過程の異常な振舞いを新たに「磁化ランプ」と名付けた[6,7]。

この異常量子現象の発現機構は未解明であり、解決が待たれている。我々は、磁化ランプ現象をより良く理解していくために、より大きな系での磁化過程を得るべく、大規模計算の実現を進めていきたいと考えている。

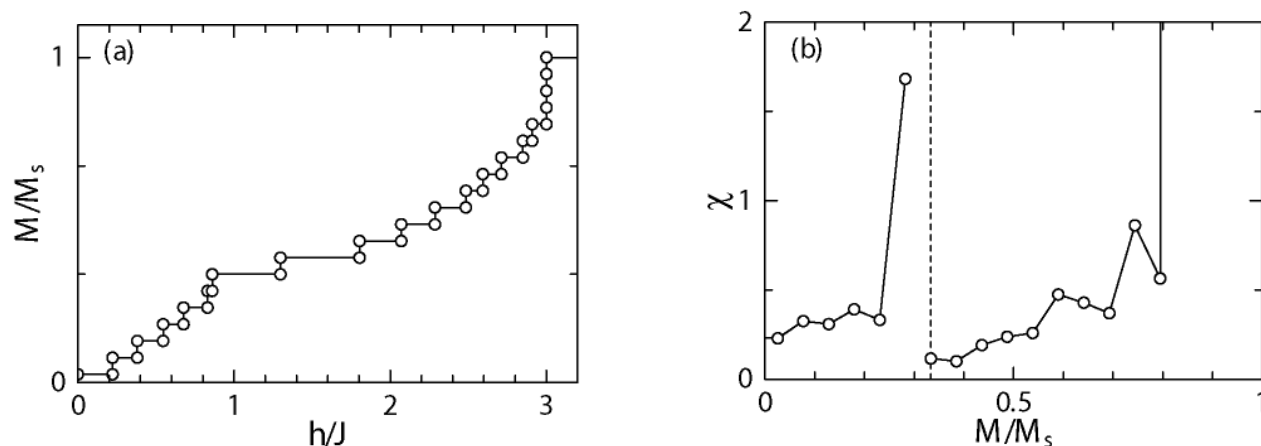


図2: カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化過程(a)と微分帯磁率の磁化依存性(b)を39サイトの有限サイズクラスターについて数値対角化法で求めたもの。飽和磁化の3分の1付近の振舞いに、典型的な磁化プラトーとは異なる振舞いが明瞭に現われている。

- [1] P. Mendels and F. Bert; J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 011001 (2010).
- [2] K. Hida; J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 3673 (2001).
- [3] A. Honecker, J. Schulenberg, and J. Richter; J. Phys.: Condens. Matter **16** S749 (2004).
- [4] P. Sindzingre and C. Lhuillier; Eur. Phys. Lett., **88**, 27009 (2009).
- [5] H. Nakano and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn., **80**, 053704 (2011).
- [6] H. Nakano and T. Sakai; J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 053707 (2010).
- [7] T. Sakai and H. Nakano; Phys. Rev. B **83**, 100405(R) (2011).

非線形均質化法による構造材料のマイクロ形態最適化
Optimization of Microstructural Morphology for Structural Materials
with Nonlinear Homogenization Method

仲村岳, 成蹊大学 工学研究科 機械工学専攻

渡邊育夢, (独)物質・材料研究機構

弓削康平, 成蹊大学 理工学部

Gaku NAKAMURA, Seikei University

Ikumu WATANABE, National Institute for Materials Science

Kohei YUGE, Seikei University

既定の材料特性を発現する構造材料のマイクロ材料組織を逆解析する数値解析手法を開発する。非線形均質化法と数理最適化法を組み合わせることで、形態を変数としたマイクロ材料組織の力学応答を平均化し、マクロ材料特性に関する目的関数の制約条件付き最大・最小化問題を解析する。数値解析例として、マクロポテンシャルエネルギーを最大化するマイクロ材料組織の形態最適化問題を定式化し、開発法の有効性を検証した。

An algorithm is proposed to design microscopic morphology of structural materials for the prescribed macroscopic mechanical properties. The nonlinear homogenization and mathematical optimization methods are employed to define and solve an optimization problem of microstructure with constraint conditions. As an example, a numerical analysis was carried out for the maximization problem of macroscopic potential energy to verify the proposed algorithm.

1. はじめに

マイクロ材料組織を基にしたマクロ力学応答の解析的、数値解析的手法に関する研究報告は数多くみられる。近年では計算機の高性能化に伴い、大規模なマルチスケール非線形解析が実施されている。また、既定のマクロ応答に対して、入力となるマイクロ材料組織の形態を逆解析する研究もなされている^{例え1)}。しかしながら、有限変形するマイクロ材料組織の逆解析については、未だ研究報告が見られない。そこで、マイクロ材料組織とマクロ応答の関連性を俯瞰する一助とするために、前述の逆解析の数値的な解析手法を確立することを目的とする。本研究では、非線形均質化法に基づき、マクロポテンシャルエネルギーを最大化するマイクロ形態の最適化問題を定式化し、その数値解析アルゴリズムを開発する。

2. 定式化

マイクロ材料組織の変形解析を準静的陰解法により実施し、そのマクロ応答を均質化法により導出される2変数境界値問題を解くことで求める。ここでは、二相からなる金属材料組織を想定し、有限変形および材料非線形性を考慮する。さらに、マイクロ材料組織の形態を変数としてマクロな外力ポテンシャルエネルギーを最大化する最適化問題を定式化する。さらに、外力としてマクロ構造で直交する3軸それぞれの方向に単軸引張負荷を与え、それぞれの荷重パターンの何れに対してもポテンシャルエネルギーが最大となるように最適化を実施する。したがって、次のように最適化問題を定式化する。

$$\begin{aligned} & \text{maximize } \mathcal{G}(\rho, \mathbf{v}^0, \mathbf{v}^1) \\ & \text{s.t. } \begin{cases} (\mathbf{v}^0, \mathbf{v}^1) \in \{\text{solution of two scale B.V.P.}\} \\ \int_y \rho dy - V_o = 0 \end{cases} \end{aligned}$$

ここに、目的関数となるマクロポテンシャルエネルギー \mathcal{G} は、マクロ構造の基本境界に与えられた速度の反力がする仕事の和として定義した。 ρ は設計領域となるマイクロ代表体積要素の材料分布を表すパラメータで $\rho \in [0, 1]^2$ 、 $\mathbf{v}^0, \mathbf{v}^1$ は均質化法による2変数境界値問題のマクロ、マイクロ平衡方程式を満たす速度ベクトルを示す。なお、本研究ではマイクロ材料組織の形態最適化のみに着目し、マクロ一様変位場を仮定することでマクロ構造解析を簡

略化した。

いま、マイクロ材料組織を構成する相を A, B 相とし、マイクロ Cauchy 応力 σ^0 を、次式のように設計変数 ρ による複合則で表現する。

$$\sigma^0 := \rho^\gamma \sigma_A^0 + (1 - \rho^\gamma) \sigma_B^0 \quad (1)$$

ここに σ_A^0 , σ_B^0 は A, B 相に作用する Cauchy 応力、 γ はそれぞれの相を明瞭に分離するためのべき乗数で、2 ~ 3 程度とした。また、マイクロ材料組織の各相は硬化応力を Swift の式とする J2 流れ則に従う等方硬化弾塑性材料と仮定する。したがって、マイクロ材料組織の応力評価は、各相において同一のひずみ増分により、 σ_A^0 , σ_B^0 をそれぞれ応力積分した後、式(1)により実施する。

3. 数値解析例

設計領域を 8,000 のボクセル要素からなる単位立方体とし、各軸方向にマクロ単軸引張負荷を与え最適化計算を実施した。マクロ速度は直交する三軸方向に公称ひずみが 50 パーセントとなるまで単調に与えた。また、体積制約として、マイクロ材料組織 A, B 相それぞれの占める体積分率を 50 パーセントとした。設計領域における密度分布の初期値は 0.5 とし、中心部のみ 0.6 とした。どちらの相もヤング率 200[GPa], ポアソン比 0.3 とした。

Fig.1 に最適化反復計算 0, 20, 40, 60 ステップで得られた相当応力と軸対数ひずみの関係をそれぞれ示す。参考のために、マイクロ材料組織 A 相と B 相の単相硬化応力もそれぞれ示す。最適化反復計算 40 ステップ目と同 60 ステップ目の相当応力と軸対数ひずみ関係はほぼ一致し、この状態が最適化反復計算 200 ステップまで続くことから、マクロポテンシャルエネルギーは収束しているといえる。また、Fig.2 に最適化反復計算 60 ステップにおける設計領域の密度分布の様子をそれぞれ示す。ここでは、密度値が 0.55 以上の領域のみ表示し、密度値が 1.0 に近い黒い領域は A 相となる。

4. まとめ

非線形均質化法により複合則を適用したマイクロ材料組織の形態最適化問題を定式化し、最適性基準法に基づく解析アルゴリズムによる数値解析例を示した。これにより、大変形を伴う非線形弾塑性材料からなる二相のマイクロ材料組織の形態および材料特性を節点密度法により表現し、高強度化を実現するマイクロ形態を数値的に求めることができた。今後は、三相以上で構成されたマイクロ材料組織に対応できるよう最適化手法を拡張する。

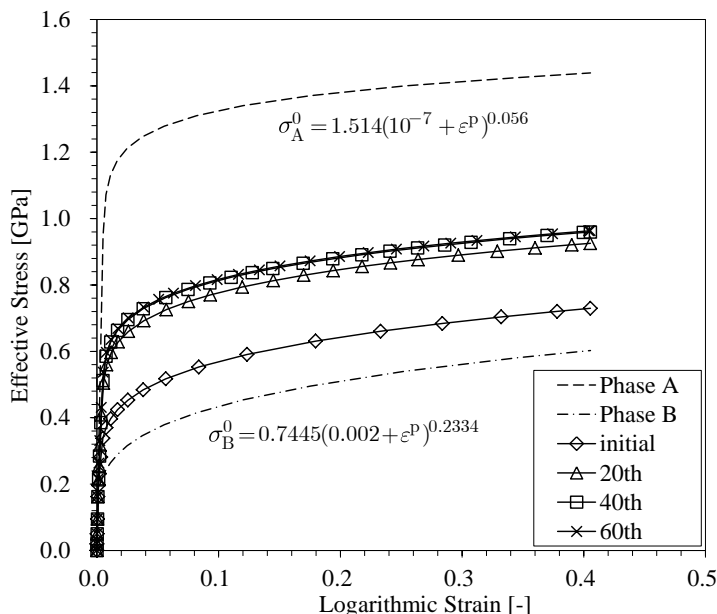


Fig.1 Comparison of macroscopic stress-strain curves at initial, 20th, 40th, 60th, optimization steps.

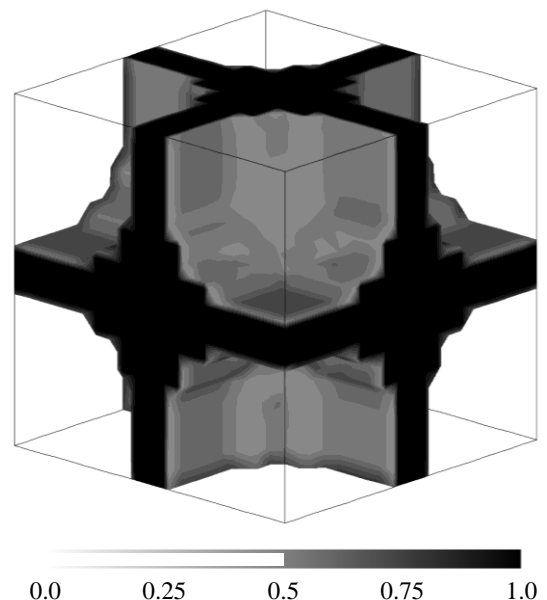


Fig.2 Optimized microstructure. Density distribution of phase A at 60th optimization step.

参考文献

- 1) O. Sigmund: Materials with prescribed constitutive parameters: an inverse homogenization problem. *Int. J. Solids Struct.*, **31**, pp.2313-2329, 1994.
- 2) K. Matsui *et al.*: Continuous approximation of material distribution for topology optimization, *Inter. Jour. Numer. Methods Engrg.*, **84**, pp.733-756, 2004.

feram コードによる PbTiO_3 の昇温／降温分子動力学シミュレーション

東北大金研, インド JNCASR^A, 米 Rutgers 大^B
 西松毅, 青柳健大, 木口賢紀, 今野豊彦, 川添良幸,
 Anil Kumar^{AB}, Umesh V. Waghmare^A

Heating-up and cooling-down molecular-dynamics simulations of PbTiO_3

IMR, Tohoku University, JNCASR, India^A Rutgers University, USA^B
 Takeshi Nishimatsu, Kenta Aoyagi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno,
 Yoshiyuki Kawazoe, Anil Kumar^{AB}, Umesh V. Waghmare^A

PbTiO_3 のための有効ハミルトニアンのパラメータを新しく決定し、われわれが開発したペロブスカイト型強誘電体のための高速分子動力学計算コード feram (<http://loto.sourceforge.net/feram/>) [T. Nishimatsu, U. V. Waghmare, Y. Kawazoe and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **78** (2008) 104104] によりその昇温／降温分子動力学シミュレーションを行った。単一ドメインの強誘電相を初期状態とする昇温シミュレーションでは 677 K で常誘電相への相転移が起きた。各サイトの分極がランダムな方向に向いた常誘電相からの降温シミュレーションでは、バルクのシミュレーションで結晶中に反分極場ができないにもかかわらず、90°ドメイン構造ができ、それが 592 K で凍結された。そのため、格子定数の温度依存性は降温シミュレーションの低温側で見かけ上 $a = b \neq c$ の正方晶でないような振舞をする (図 1)。上記 2 つの相転移温度の平均値 634 K はその実験値 $T_C = 763$ K より多少低いがよく一致している。

feram コードはこのようにドメイン構造などマイクロな微細構造をシミュレートできると同時に格子定数や誘電率の温度依存性などマクロな量も評価することができる。

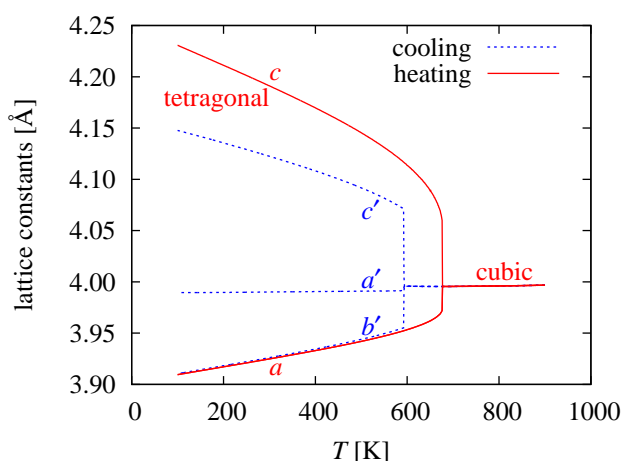


図 1: PbTiO_3 の昇温／降温分子動力学シミュレーションにおける格子定数の温度依存性。

陽溶媒メッシュレス脂質膜模型における形態転移と構造形成

Structure formation of lipid membrane using explicit-solvent meshless model

野口 博司・芝 隼人 東京大学物性研究所

Hayato Shiba and Hiroshi Noguchi,

概要

数十万粒子のソフトコア粒子で構成される流体系と、メッシュレス脂質膜模型を組み合わせたシミュレーションを行い、脂質膜の自己集合や構造転移を調べている。1ベシクルの内外に圧力差があるときには、よく知られた扁長形や円盤形状への形態転移、膜の開裂による溶媒輸送が再現されるモデルであることが確かめられた。Lees-Edwards 型境界条件を実装することにより、剪断流下での膜溶媒混成系特有の構造形成も調べた。剪断率や膜粒子の比重に応じて、多重膜構造が形成される。

In this paper, we combine the meshless membrane model with a fluid composed of around half a million soft-core particles, in order to study membrane assemblies in a solvent. A vesicle is demonstrated to reproduce well known behaviors under pressure difference between the inside and the outside, such as morphological transitions to prolate and stomatocyte shapes, solvent flow due to membrane cleavage, and so on. Using the Lees-Edwards boundary condition, we also investigate structure formation peculiar to membrane systems in a solvent under shear. The membranes form multi-lamellar shape, depending on the shear rate and composition.

生体膜系のモデル計算として提唱された粗視化分子動力学法は、膜の変形、自己集合、更には発芽や動的な形態転移、融合や変形など、様々な実験系で見られてきた現象の再現に成功している。特にメッシュレス模型は膜弾性理論に即して高度に粗視化されており、計算量を節約しつつポロジー変化を許した膜のダイナミックモデルを実現していると共に、膜弾性に本質的な振舞いを抽出して調べることが容易となっている。

上述のメッシュレス模型をソフトコア粒子系の液体環境と同一系として解くことにより、膜構造に対して溶媒の持つ効果を調べた結果を報告する。数十万～百万粒子数の大規模系の計算を長時間行うために、領域分割型の分散並列コードをフルクラッチに実装した。運動量保存型の確率熱浴の一種である散逸粒子動力学型の熱浴を実装し、流体効果を調べられるようにした。第一の具体例として、内外に圧力差が存在するときに起こるベシクルの形態転移や開裂現象といった、近年の理論モデルや典型的な実験で見られている現象を再現できることを示す。

また、Lees-Edwards 剪断境界条件を領域分散並列化に対して実装することで剪断下のダイナミクスを調べられるようになった。特に注目すべきこととして、多層ラメラ型のベシクルの形成がシミュレーションで初めて実現された。剪断率が一定の値となる周辺で構造の形成が促進されており、すぐれて動的な効果である。今後は剪断率や膜粒子組成比への依存性などを系統敵に調べることからはじめ、最終的には実験系で従来見られてきたオニオン相形成機構などの解明に繋げる。

実時間・実空間電子ダイナミクス法プログラムの現状

Present state of real-time and real-space electron dynamics method program

野田 真史、信定 克幸 (分子研)

Masashi Noda and Katsuyuki Nobusada (IMS)

概要

数十 nm 程度のナノ構造体の光学応答計算の前段階として、実時間・実空間電子ダイナミクス法により C_{60} フレーレンが 5 個並んだ系の計算を行った。その結果、物性研および筑波大のスパコンにおいて速度向上率が 40% 程度(8192 コア)得られた。また、京スパコンにおいて速度向上率が 85% 程度、実行効率が理論性能比の 10% 得られた。

Abstract

We have calculated a $C_{60} \times 5$ linear array system by using a real-time and real-space electron dynamics method preliminary to optical response calculations of nano structures with several tens of nanometer. As a result, we have achieved 40% speed up (8192 cores) on super computers in ISSP and Tsukuba University. We have also achieved 85% speed up and 10% effective performance on the K computer in RIKEN.

[目的]

数 10nm 程度のナノ構造体における光誘起ダイナミクスを第一原理計算の観点から調べた研究はまだ報告されていない。このような研究は、光触媒や太陽電池における光照射直後の電子ダイナミクスを明らかにするという点で重要であるといえる。また、電磁場と電子系の相互作用をあらわに取り込みながら、ナノ粒子列や量子ドット列の光学応答を計算することで、新たな量子デバイスの開発の指針を得ることが期待できる。そこで、本研究でこの様なナノ構造体光学応答の大規模計算に適した実時間・実空間電子ダイナミクス法プログラムを開発することを目的とした。

[研究手法]

これまで我々が開発してきた時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法 [1-3] は、差分法によって一電子 Kohn-sham 方程式を解くので、軌道並列および空間並列が容易に可能であり、大規模並列に適している。そこで、この電子ダイナミクス法を MPI 及び OpenMP によるハイブリッド並列により大幅拡張した。また、基底状態計算に Multigrid 法の採用及び RMM-DIIS 法の採用等を行った。さらに、ハートリーポテンシャルを求める際に用いられる多極子展開において、多極子の数を減らすことにより計算時間の短縮を試みた。 C_{60} フレーレンを 5 個並べた系を対象として、光誘起電子ダイナミクスの計算を行い、並列化効率の向上やアルゴリズムの更なる改良を行った。

[具体的な成果]

物性研究所のスパコン Altix 4700 と筑波大のスパコン T2K におけるベンチマークの結果を図 1 に示した。いずれも 8192 コア/32 コア比で速度向上率が 40% 程度得られている。これらの計算はポアソン方程式を解く際の閾値が厳しい条件で行ったため、閾値を緩くすることで速度向上率が上がることを期待できる。次に、京スパコンでのベンチマークの結果を図 2 に示した。576 コア/32 コア比で速度向上率が 84% 程度得られた。この結果を外挿すると 8192 コア/32 コア比で約 60% 程度の速度向上率が期待できる。さらに、576 コアにおける実行性能も理論性能比の 10% 程度得られている。

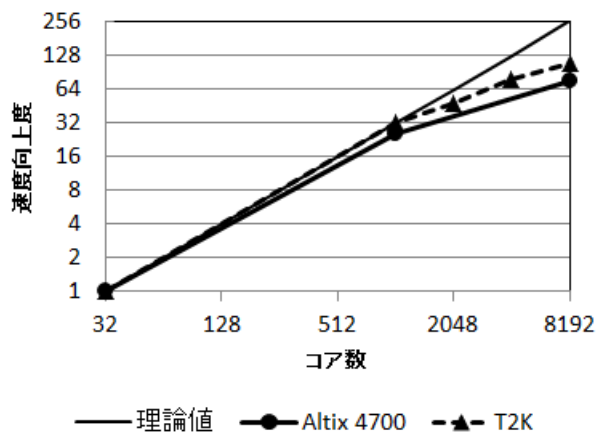


図1 物性研 Altix 4700 および筑波大 T2K におけるベンチマークの結果

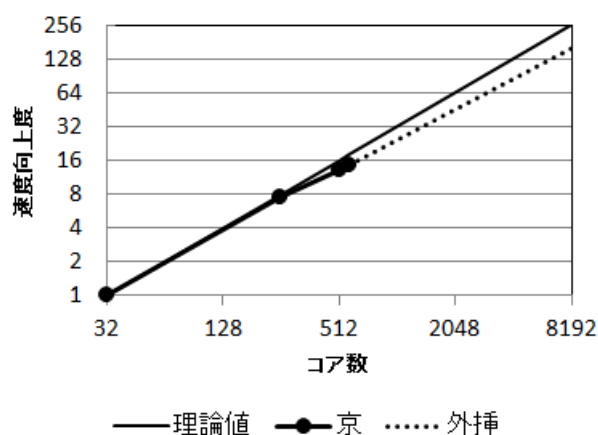


図2 京スパコンにおけるベンチマークの結果

[今後の計画]

京スパコンでより多くのコア数で計算を行いながら、速度向上率および実行効率の向上を目指す。その後、光触媒や太陽電池を対象としたより大きな系での計算を行う。また、電磁場と電子との相互作用を考慮に入れた計算を行うことによって、新たな量子デバイスの開発の指針を得ることを目指す。

[主な論文]

- [1] K. Nobusada and K. Yabana, Phys. Rev. A, **75**, 032518 (2007).
- [2] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, **80**, 043409 (2009).
- [3] T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A, **82**, 043411 (2010).

Numerical Studies of Nonequilibrium and Time-dependent Process in One-Dimensional Strongly Correlated Systems

Hantao Lu

Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University

Abstract

My project in CMSI is the nonequilibrium and time-dependent subjects in low dimensional strongly correlated systems. Till now, by using time-dependent density-matrix renormalization group and Lanczos method, I have carried out numerical studies on polaron formation and photoinduced charge order in one-dimensional Hubbard models. The manuscript compositions based on these results are in process.

I have joined CMSI since July 1st, 2011, as a postdoc in Yukawa Institute for Theoretical Physics (YITP), Kyoto University. In collaboration with Prof. Tohyama in YITP, Dr. S. Sota, also in YITP, and Prof. H. Matsueda from Sendai National College of Technology, I began the project on numerical studies of nonequilibrium and time-dependent issues in one-dimensional (1D) strongly correlated systems. Nonequilibrium process in strongly correlated electron systems, which, in many aspects, may be qualitatively different from the weakly interacting counterpart, can provide us new insights into the dynamic properties of the systems. The numerical methods we are employing include time-dependent density-matrix renormalization group (DMRG) algorithm and Lanczos method.

With the help of Prof. Tohyama and Dr. Sota, I started with the polaron formation process in 1D half-filled (extended) Hubbard-Holstein model under the action of laser pulse, which can induce photocarriers, namely, holons and doublons, into the system. By treating the Holstein-style phonon degrees of freedom in a fully quantum mechanical manner, we traced the formations and evolutions of the polarons (the bound states of phonons and charges) by calculating the real-time doublon-phonon correlation functions. From the numerical results, we can observe clear signals of polaron after the electron-phonon (e-p) coupling goes beyond a threshold value. In order to figure out the effect of phonon-number cutoff imposed on each lattice site, which is inevitable in numerical simulations, we carried out a scaling study in terms of the cutoff and found nice convergence for not so strong e-p couplings. On the other hand, in the strong coupling regime, it is difficult to reach satisfactory convergence for reasonable lattice size, since the truncate error in DMRG is growing with the increase of the cap of phonon numbers, and the correlation function, which behavior sensitively depends on the accuracy of handling phonon degrees of freedom, becomes shady even for small DMRG truncation error which, in usual cases, can be safely ignored. We are thinking about how to improve the situation within the DMRG frame now.

During the study, we noticed that there could be a photoinduced phase transition when the system is near to the SDW-CDW phase boundary. Based on further study, we can illustrate one interesting example of photoinduced phase transitions in low dimensional strongly correlated systems. By

using time-dependent Lanczos method, the nonequilibrium process of the 1D extended Hubbard model at half-filling without phonons, and driven by external laser pulse is investigated. Starting from the spin-density-wave (SDW) side, we found that by tuning the laser frequency and strength, a sustainable charge density order can be spotted even after the pulse turned off. This phenomenon has its root in the spectral properties. The preliminary results of spectrum analysis on small size systems show that with increasing nearest-neighbor interactions, charge-order favorite eigenstates move from high energy regime to less dense low energy part accordingly, which leaves themselves prone to be picked up by laser pulse. The conditions of the emergence of charge density order and possible experimental realization will be elaborated later after further results on larger system size come out.

For even future plan, I'm thinking about that. Maybe the nonequilibrium issues on topological nontrivial systems, one kind of today's hot clicks, sound attractive. I also hope that from the collaborations with Prof. Peter Prelovsek and Bonca Janez's group in Jozef Stefan Institute, Slovenia, more fruitful output can be expected.

Publications

1. Hantao Lu, S. Sota, H. Matsueda, and T. Tohyama, "Photoinduced phase transition in one-dimensional extended Hubbard model", 2012 (preparation).
2. Hantao Lu, S. Sota, H. Matsueda, and T. Tohyama, "Polaron formation in one-dimensional Mott insulator by laser pump", 2011 (unpublished).

原子空孔欠陥を含む金属カーボンナノチューブの交流伝導のシミュレーション Simulation of AC Response of Defective Metallic Carbon Nanotubes

平井大介¹, 山本貴博,² 渡邊聡¹

¹ 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻, ² 東京理科大学工学部第一部教養(物理)

Daisuke Hirai¹, Takahiro Yamamoto², and Satoshi Watanabe¹

¹Department of Materials Engineering, The University of Tokyo

²Department of Liberal Arts (Physics), Faculty of Engineering, Tokyo University of Science

概要

原子空孔欠陥を含む金属カーボンナノチューブの交流応答特性を非平衡グリーン関数法に基づく計算機シミュレーションによって解析した。欠陥を導入した結果、欠陥準位周辺に容量的な応答が誘起されること、そして、この容量的応答は直径が大きいほど強く現れることが分かった。さらに興味深いことに、直流コンダクタンスは欠陥の位置に依存しないが、交流位相はこの位置に強く依存することが明らかになった。

Abstract

We have performed a numerical simulation on AC transport properties of metallic carbon nanotubes (CNT) using the Keldysh nonequilibrium Green function method. We found that a capacitive response is induced around a defect level and this capacitive response appears remarkably in large-diameter CNTs, which is in contrast to the diameter-independent AC phase of pristine metallic CNTs. More interestingly, the AC phase depends on position of vacancy, which makes a strong contrast to vacancy-position independence of the DC conductance.

金属カーボンナノチューブ(CNT)は高許容電流密度を持つナノ配線材料であり、ポスト銅配線の1つとして有力視されている。また、従来の材料と比べて極めて大きなキャリア移動度も兼ね備えていることから、超高周波デバイスへの応用も期待されている。しかし、高周波信号の下での金属 CNT の交流応答特性は十分に理解されていない。

先行理論研究では、無欠陥の金属 CNT の交流応答が調べられ、sub-THz 領域では交流コンダクタンスは周波数に対して減少し、交流位相は誘導的に振る舞うことが示された[1]。また、金属電極との接触の影響を解析した研究からは、直流コンダクタンスと交流位相の間には相関があることが示唆されてきた[2]。これらの研究は金属 CNT の交流応答を理解する上で重要な基礎となるものだが、実際の実験で用いられる系はより複雑であり[3,4]、得られる交流応答特性を十分に理解するには至っていない。

上記の問題を踏まえ、本研究は、これまで重要と考えられていながら焦点を当てられてこなかった交流応答への

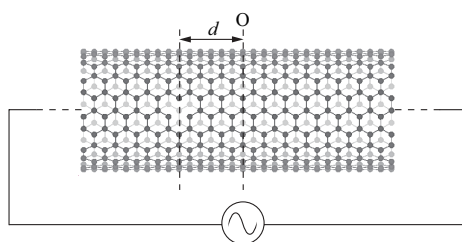


図 1. 原子空孔欠陥を含む (10,10)CNT.

の欠陥の影響を理論的手法に基づき解析する。本研究では、原子空孔欠陥を含む金属 CNT の sub-THz 交流応答を解析するために、非平衡グリーン関数法に基づく計算機シミュレーションを行った。強束縛モデルを用い、また電極に対してはワイドバンド極限を採用した。本研究で用いた系は長さが 12.546 nm であり、原子空孔欠陥を一つだけ含む armchair CNT である。このような条件下では、アドミタンスは $Y(\hbar\omega) = G_{DC} + iE\hbar\omega$ のように表される (G_{DC} : 直流コンダクタンス, E : エミッタンス, ω : 交流周波数)。エミッタンスは交流位相に対応する。まず、空孔欠陥が CNT の中心に導入された場合のエミッタンスの

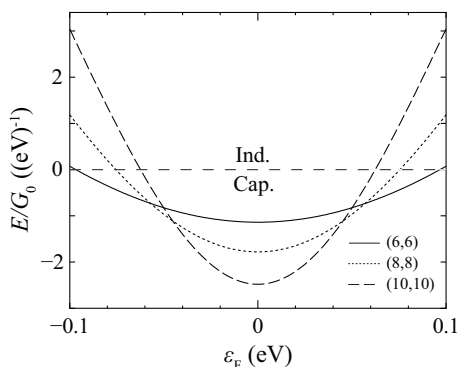


図 2. 原子空孔欠陥を含む armchair CNT のエミッタンスのフェルミレベル依存性.

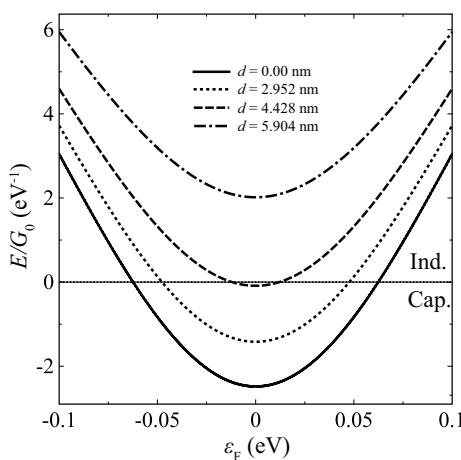


図 3. 様々な原子空孔欠陥の位置に対する(10,10)CNT のエミッタンスのフェルミレベル依存性.

振る舞いを調べた[5,6]. その結果, 欠陥準位周辺で容量的応答を示すことが分かった. 無欠陥の金属 CNT のエミッタンスは誘導的応答を示す[1]ことから, この容量的応答は欠陥準位による電子散乱の結果生じることが分かる. また, この容量的応答は直径が大きい CNT ほど顕著に現れる. これは, 直径が大きな CNT ほど欠陥周辺に存在する電子散乱に寄与する状態が局在することから理解できる. 無欠陥の金属 CNT のエミッタンスは直径に依存しない[1]ことから, この直径依存性は欠陥の導入によって現れたといえる.

次に, 空孔欠陥が CNT の中心からずれたところに位置している場合の交流応答を調べた[5]. 直流コンダクタンスは空孔の位置に依存しないことが知られているが, エミッタンスは欠陥が CNT の中心から離れていくと, 容量的応答から誘導的応答へ転移することが分かった. 電子散乱が起きているにも関わらず, 誘導的応答が現れることは非常に興味深い. これまでの先行理論研究では, 直流コンダクタンスとエミッタンスの振る舞いには相関があると考えられてきたが, 本研究で考察したようなケースではこの相関が現れないことが明らかとなった. 欠陥の位置に依存してパリティ対称性が破れることが, エミッタンスの振る舞いに影響を与えていると考えられる.

これまでの研究では, 欠陥が CNT に一つだけ存在する場合の交流応答の理論解析を行い, 交流応答特有の振る舞いを明らかにしてきた. 現在, 欠陥が複数個存在する場合の交流応答特性の解析を進めている. 特に, 欠陥による散乱が引き起こす干渉効果が交流応答に及ぼす影響を明らかにしたいと考えている. 計算機シミュレーションの観点からは, より原子数の多い系に対する適用と, 強束縛モデルでなく密度汎関数法レベルのシミュレーションとその解析という 2 つの方向で進めていく予定である.

参考文献

[1] T. Yamamoto, et al., Phys. Rev. B 81, 115448 (2010).
 [2] T. Yamamoto, et al., Phys. Rev. B 82, 205404 (2010).
 [3] C. Rutherglen, et al., Appl. Phys. Lett. 93, 083119 (2010).
 [4] C. Highstrete, et al., Appl. Phys. Lett. 95, 203111 (2009).
 [5] D. Hirai, et al., Appl. Phys. Exp. 4, 075103 (2011).
 [6] D. Hirai, et al., Jpn. J. Appl. Phys. in press.

sp^3 ネットワークの構造多形とバンドギャップの関係の解明

Clarification of the relations between stacking structures of sp^3 network materials and their band gaps

松下雄一郎、古家真之介、押山淳
東大院工

Y. -I. Matsushita, S. Furuya, A. Oshiyama

Department of Applied physics, The University of Tokyo

[概要／Abstract]

通常、固体物質内における電子状態は各原子の軌道が重なることによって作られると考えられてきた。半導体物性の解明に関してもこれまでは原子軌道に基づいて理論が構築されてきた。ところが、今回の研究は sp^3 結合からなる半導体の伝導帯は一般に原子核から離れた格子空間内部に広がった”float”した状態であり、原子軌道由来の電子状態ではないことを明らかにした。さらにこの floating state を考慮することにより、 sp^3 結合からなる構造多形半導体に見られるバンドギャップの大きな構造依存性が自然に説明出来ることを明らかとした。

Atoms constitute condensed matters in which electron states generally have their own atomic-orbital characters and produce various physical and chemical properties. We here show that certain electron states of the lowest conduction bands in covalent semiconductors ranging from Silicon to III-V compounds distribute *not* near atomic sites but in internal channels, thus *floating* in matters, by performing first-principles total-energy electronic-structure calculations. Shapes of floating electron clouds depend on symmetry of the crystal and explain drastic and mysterious variation of the energy gaps in several polymorphs of compound semiconductors.

[背景]

ワイドギャップ半導体である炭化ケイ素 (SiC) は高温動作が可能であり、またシリコンの10倍という高い絶縁破壊電界強度を持つことからパワーデバイスとして優れた性質をもち、デバイス応用に関して多くの研究が行われている。また、SiC は数百種類にも及ぶ準安定構造が存在し、多形であることが知られている。Hexagonal symmetry をもつ Wurtzite 構造や Cubic symmetry をもつ Zinc blende 構造はその代表的な構造であろう。それら構造間の差は第三近接以降の差でしかなく、局所的な原子構造に違いはない。しかしその一方で、実験において SiC のバンドギャップは構造に大きく依存して (40%にもおよぶ程に) 変化することが観られている: Zinc blende 構造では 2.40 eV である一方、Wurtzite 構造では 3.33 eV である。従来の原子軌道に基づいた理論からは、この多形間のバンドギャップの奇異な振る舞いは理解しがたいものであり、デバイス応用の観点からのみならず、学術的な観点からも SiC は多くの興味をもたれている。これまで実験・理論両方面から多くの先行研究がなされてきた一方で、バンドギャップの構造依存性のメカニズムは未だに明らかにはされていない。

[目標・目的][研究手法]

本研究において、私たちは密度汎関数理論の一般化勾配近似 (GGA) を用いて次の二つの点を明らかにすることを目的とした。

- ・ 何故 SiC においてこれほどまでに大きなバンドギャップの変化が見られたのか?
- ・ バンドギャップが結晶構造に大きく依存してバンドギャップが変化する現象は他の sp^3 の物質に関

しても一般的に見られる現象であるのか？

[具体的な成果]

- GGA による計算においてもバンドギャップの大きな構造依存性は再現された。さらに、SiC 以外の sp^3 物質 (Si, diamond, GaN, AlN, BN) においても一般的に見られる現象であることがわかった。
- SiC の伝導帯のバンド構造が多形間で全く異なっていることを見いだした。(図 1 参照)

Wurtzite 構造において伝導体下端は K 点、Zinc blende 構造では M 点であった。さらに Zinc blende 構造において伝導体下端の電子状態は他の構造の時と比較して 0.9 eV 程度準位が下がっている様子が見られた。伝導体下端の電子状態の準位の下がりやがバンドギャップに影響していることを見いだした。

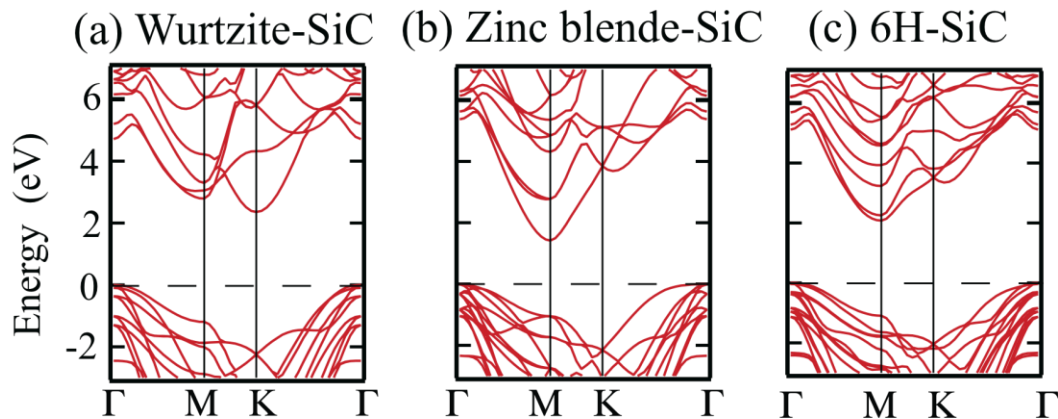


図1: SiC の多形間のバンド構造の比較

③、伝導体下端の波動関数は原子核から離れた格子間空間の中を広がった、まさに物質内部を漂った、”float”した状態であることを見いだした。また、float の仕方は結晶の対称性に依存しており、floating state の存在がバンドギャップの変化と密接に関係していることを明らかにした。

[考察・今後の計画]

floating state が物性に及ぼす影響を定量的に調べていくことにより、デバイス設計に重要な理論的示唆を行っていく。

[社会的・学術的位置づけ]

半導体産業の規模は今や全世界で 2500 億米ドルを超える程であり、さらにその規模は現在もなお年率 10% の成長を続けている。まさに空前絶後の大産業であると言えるであろう。さらには半導体産業に期待される社会的要求は今後益々増すことになるであろう。さらなる半導体の可能性を追求する際、半導体の基礎物性の理解は必要不可欠なものとなる。今回の報告は、まさに半導体基礎物性を理解する上で根幹となる部分であり、その社会的・学術的意義は極めて大きなものであると考えている。

[主な論文]

[1] Y. -I. Matsushita, S. Furuya, A. Oshiyama, submitted to PRL.

強相関電子系の第一原理計算
— 鉄系超伝導体と有機伝導体への適用 —

***Ab initio* study of strongly correlated electron systems
-Applications to iron-based superconductors and organic conductors-**

三澤 貴宏^{A,B}、品岡 寛^{B,C}、中村 和磨^{A,B}、今田 正俊^{A,B}

^A東大院工, ^BCREST-JST, ^C産総研ナノシステム研究部門

^ADept. Appl. Phys. (Univ. of Tokyo), ^BCREST-JST, ^CAIST

T. Misawa^{A,B}, H. Shinaoka^{B,C}, K. Nakamura^{A,B}, and M. Imada^{A,B}

[概要]

次世代エレクトロニクスの有効な候補である強相関物質の物性を理論的に解明・予測するために、我々のグループでは第一原理有効模型導出と有効模型の高精度解析を組み合わせた相関電子系のためのハイブリッド手法(MACE)を開発した。本発表ではこの手法を鉄系超伝導体、有機伝導体に対して適用した結果について発表する。特に有効模型の解析に用いた多変数変分モンテカルロ法の精度、利点について詳しく発表する。

To understand and predict electronic properties of strongly correlated electron system, we develop the Multi-energy-scale *Ab initio* scheme for Correlated Electrons (MACE), which is a hybrid method of *ab initio* calculations that combines the density functional theory with an accurate low-energy solver. In this poster, we will show that this method works well for iron-based superconductors and organic conductors. We will also explain the accuracy and advantages of multi-variable variational Monte Carlo method.

[本文]

バンド幅に匹敵する強い相互作用が電子間に働く系は強相関電子系といわれ、高温超伝導、量子スピン液体など多彩な現象が発現することが知られている。このような幅広い可能性を秘めている強相関電子系の物性を非経験的な理論を用いて解明することは、物質設計に新しい指針をあたえるのみならず、新しい物理を開拓することにもつながり、応用・基礎物理の両方の観点から大きな注目を集めている。

強相関電子系に対する非経験的な第一原理計算を行うために、我々は固体が持つ階層構造に注目した。すなわち物性に主に寄与しているのはフェルミーエネルギー近傍の自由度のみということに着目して、フェルミーエネルギーから遠く離れた高エネルギー部分の消去を行い、低エネルギーの少数の自由度のみを残した第一原理有効模型を非経験的に導出した。この有効模型に対して、高精度な計算を実行することで、強相関電子系の物性を第一原理に基づいて計算することが可能になる。

この手法を鉄系超伝導体の4種類の異なる化合物の第一原理有効模型に適用した結果、磁気秩序モーメントの物質依存性がほぼ定量的に再現できることが明らかになった。特に、磁気秩序モーメントの大きさは個々の物質の相互作用の大きさにスケールされて支配されていることを明らかにした。さらに、有効模型にホールドープを行うことにより、 d^6 の電子配置(5個の d 軌道に6電子)にある鉄系超伝導体の母物質は、 d^5 (5個の d 軌道に5電子)のモット絶縁体の巨大なドームの端にいることを明らかにした。モット絶縁体の大きな影響をうけている点は高温超伝導が発現している銅酸化物と類似する。しかし、銅酸化物の場合はモット絶縁体のドームはドーピング濃度が10-20%程度までしか及んでいないのに対して、鉄系超伝導体の場合は100%以上に及んでいる。この巨大なモット絶縁体の影響は多軌道性及ぶフント結合に起因しており、鉄系超伝導体の大きな特徴であることを明らかにした。現実の物質においてホールドープを行うことによって、この理論的予測の実験的検証が期待される。

また、有機伝導体にもこの手法を適用し、有機伝導体において観測されているモット転移を定性的かつある程度定

量的に再現できることを示した。鉄系超伝導体と有機導体という全く異なる物質群に対して、定量的な成功を収めたことは、我々の第一原理計算手法の有用性・汎用性を示している。

今後の計画としては、磁性、モット転移に比べて、さらに低エネルギーの物性である超伝導や、量子スピン液体などの発現可能性を精査することが挙げられる。このような低エネルギー物性の検証には有限サイズ効果を排除するために巨大なシステムサイズでの計算が必要である。そのために、大規模な計算を行う計算資源が必要不可欠である。

[主な論文]

[1] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 023704.

[2] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: arXiv:1112.4682.

[3] H. Shinaoka, T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: arXiv:1110.6299, to appear in J. Phys. Soc. Jpn..

大規模計算による水素ハイドレートの物理的および化学的性質の正確な記述方法

Accurate Description of the Physical and Chemical Properties of Hydrogen Hydrates: A Large-Scale Calculation

水関博志¹、R. V. Belosludov¹、O. S. Subbotin²、V. R. Belosludov²、川添良幸¹
東北大金研¹、Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS²

H. Mizuseki¹, R. V. Belosludov¹, O. S. Subbotin², V. R. Belosludov² and Y. Kawazoe¹
¹ Institute for Materials Research, Tohoku University
² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS

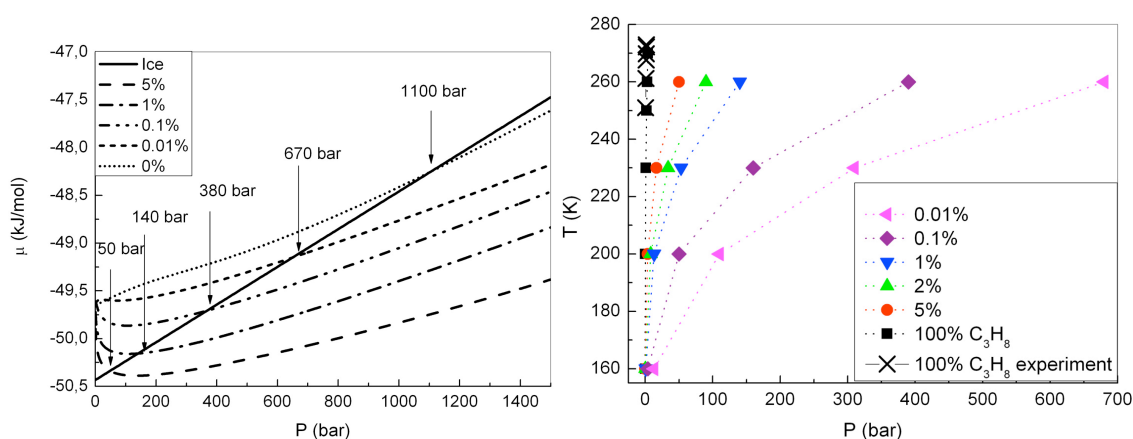
概要／Abstract

水素ハイドレートを水素貯蔵材料として利用するためには、各種ハイドレート結晶構造が安定に存在できる圧力、温度領域の情報は重要である。我々は、ゲスト-ホスト間、ゲスト-ゲスト間の相互作用、ケージ内に複数個のゲスト分子を内包した系を考慮した格子力学計算と第一原理計算を組み合わせた計算手法にもとづく相図作成方法を提案し、アルゴン、メタン、キセノンのハイドレートの実験データとの比較から、計算方法の妥当性を確認した。この手法を用いて水素分子+第2ゲスト分子を貯蔵したハイドレートの相図を作成し、水素ハイドレートの形成圧力を劇的に下げる添加剤(ヘルプガス)を探索した。

For practical application of hydrogen clathrate as hydrogen storage materials, it is important to know the region of stability of these compounds (there are several type of gas hydrate structures with different cage shapes) at various pressure and temperatures. Therefore, we develop a statistical thermodynamic theory of clathrate hydrates based on combination of lattice dynamics and a first-principles calculation that accounts for the mutual influence of guest and host molecules (non-rigid host lattice) and guest-guest interaction - especially when more than one guest molecule occupies a cage. The validity of the proposed approach was checked for argon, methane and xenon hydrates and results were compared with known experimental data. At the next stage the proposed theory has been used for construction phase diagram of pure and binary hydrogen hydrates with the possibility of multiple filling of cavities by guest molecules.

水素ハイドレートを水素貯蔵材料として利用するためには、様々なガス分子を含む各種ハイドレート構造が安定に存在できる温度、圧力領域を正確に把握することが重要である[1]。現在、ガスハイドレートの p-T 相図を作成する計算手法は、van der Waals と Platteeuw[2]の先駆的な理論研究に立脚している。この理論とそれから派生した理論は、次の仮定の上に構築されている。(a) 各ケージにはゲストが 1 個のみ入る。(b) ゲスト分子同士はお互いに影響を及ぼさない。(c) ホスト格子はゲスト分子の数や種類に影響を受けない。水素ハイドレートのように複数個のゲスト分子をケージに含む系では、この仮定を満たさない。そのため、本研究ではゲスト-ホスト間、ゲスト-ゲスト間の相互作用、複数個のゲスト分子を内包した系を考慮した格子力学と第一原理計算に基づくクラスレートハイドレートの統計熱力学理論を構築した。第一原理計算からゲスト分子同士の相互作用、各種クラスレートハイドレート構造のゲージ内のゲスト分子の位置とエネルギーの情報を求めた。アルゴン、メタン、キセノンのハイドレートの実験データとの比較から、本研究の計算方法の妥当性を確認した[3]。この計算手法を用いて、複数個のゲスト分子がケージを占有している水素単成分または他のガス種を含む 2 成分系ハイドレートの相図を作成した。得られた水素単成分 CS-II ハイドレートの相図は実験結果と良い一致を示した[4]。電荷密度分布の解析では水素分子と水のホストケージ間に弱い相互作用があることを示していた。テトラヒドロフラン THF 分子とホスト格子間の相互作用は水素分

子とホスト格子間の場合よりも大きく、THF 分子は水素ハイドレートの安定性に大きく寄与している。これらの結果はゲスト-ホスト間の相互作用が相図を決める本質的な物性であり、水素ハイドレートの相図を描く上で重要なことを示唆している。本研究の計算結果は、THF ゲストを含む水素ハイドレート形成圧力は大きく減少可能であることを示している。ガス相にわずかな量のプロパンを加えることで、270K の条件下では、貯蔵できる水素量は約 4wt%に上昇する。異なるケージを持つガスハイドレート構造は数種類存在している。それらの中で、実現できれば CS-II 構造よりも多くの水素貯蔵が可能であると考えられている構造がある。水素単成分 CS-I ハイドレートはより水素を貯蔵することができるが、CS-II、氷と比較すれば熱力学的に不安定である。本研究では、ガス相に第 2 ガス成分をわずかに入れることにより、低圧力領域で水素-メタン[5]、水素-エタン[6]2 成分系の CS-I 構造が実現する可能性を示した。この 2 つの系では水素の貯蔵量はメタン、エタンの含有量に依存することも明らかにした。メタン分子は、水素-メタン CS-I ハイドレートの安定性に寄与し、その安定な熱力学的領域はメタンの含有量に強く依存することが明らかになった。このように 2 成分ハイドレートの最適なガス組成やその形成条件の決定に、本研究で提案している計算方法は有効であり、これらの系の水素貯蔵材料としての実用性を議論する上で重要である。この手法は CS-IV のように実験報告の無い未知のハイドレート構造における水素貯蔵能の評価にも活用できる[7]。さらに、2 成分ハイドレートの熱力学的性質の解明に有効であり、クラスレートハイドレート基の新規水素貯蔵材料の実験探索をサポートできる。



左図: 温度 260K における第 2 ゲスト分子(プロパン)を 0.01%から 5%入れた時の氷および水素ハイドレート結晶構造 CS-II の化学ポテンシャルの圧力依存性。

右図: 氷と水素ハイドレート結晶構造 CS-II の相変化境界を示す p - T 相図。ハイドレート構造を形成する圧力が 5%のプロパンにより減少する。実験データは J. Chem. Eng. Data **53**, 2182 (2008)

参考文献:

- [1] V. V. Struzhkin, *et al.*, Chem. Rev., **107**, 4133 (2007).
- [2] J. H. van der Waals and J. C. Platteeuw, Adv. Chem. Phys. **2**, 1 (1959).
- [3] V. R. Belosludov, *et al.*, Mater. Trans., **48**, 704 (2007).
- [4] R. V. Belosludov, *et al.*, J. Chem. Phys., **131**, 244510 (2009).
- [5] V.R. Belosludov, *et al.*, Comput. Mater. Sci., **49** S187-S193 (2010).
- [6] R. V. Belosludov, *et al.*, Mol. Sim., in press.
- [7] M. Souissi, *et al.*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., **69**, 281 (2011).

超伝導体ピセンの第一原理構造最適化と電子状態

First-principles structural optimization and electronic structure of the superconductor picene

小杉太一¹、三宅隆^{1,2}、石橋章司¹、有田亮太郎^{2,3,4}、青木秀夫⁵

¹産総研ナノシステム、²JST-CREST、³東大工、⁴JST-PRESTO、⁵東大理

Taichi Kosugi¹, Takashi Miyake^{1,2}, Shoji Ishibashi¹, Ryotaro Arita^{2,3,4}, Hideo Aoki⁵

¹Nanosystem Research Institute (NRI) "RICS", AIST, ²JST-CREST, ³Department of Applied Physics, University of Tokyo, ⁴JST-PRESTO, ⁵Department of Physics, University of Tokyo

芳香族物質 K_x picene の結晶構造を第一原理計算による構造最適化を用いて探索した。超伝導が $x=3$ において発見されている。本研究では $x=1-4$ について系統的に調べた。得られたすべてのドーピング構造において、ピセン分子の二次元配列は大いに歪んでいるが、元の結晶対称性は保たれた。それらの電子構造中では、分子のゆがみと再配列だけでなく分子と金属原子との混成が起きていることが分かった。このためリジッドバンド近似は不適切である。

We theoretically explore the crystal structures of K_x picene for which a new aromatic superconductivity has recently been discovered for $x = 3$, by systematically performing first-principles full structural optimization covering the concentration range $x = 1-4$. The crystal symmetry of the pristine picene is shown to be preserved in all the optimized structures despite significant deformations of each picene molecule and vast rearrangements of array of molecules. In the electronic structure obtained for the optimized structures, the rigid-band approximation is invalidated since the dopants affect the electronic properties not only through the rearrangement and distortion of molecules, but also through hybridizations between the molecules and metal atoms.

最近、初の芳香族超伝導体 K_x picene が $x=3$ 付近 ($T_c=7-18$ K) で発見された。[1] その後ピセンだけでなく K_x coronene ($x=3$, $T_c=15$ K)[2] と K_x phenanthrene ($x=3$, $T_c=5$ K)[3] でも超伝導が報告されている。しかし実験でも理論でも芳香族超伝導物質に関する研究はまだ少ない。 K_x picene の超伝導が電子機構によるものであればフォノン機構によるものであれば、まずはその原子配置を確定しなければならない。本研究では $x=1-4$ について第一原理計算による最適構造探索を行った。[4] 密度汎関数に基づく電子状態計算には QMAS [5] を用いた。

$x=3$ で得られた二つの構造を図 1 に示す。 K_3 picene では3個の K 原子がすべて分子層内にあり、 K_2K_1 picene では2個が分子層内で1個が層間にある。どちらも金属的なバンド構造を持っている。 K_3 picene は K_2K_1 picene よりも分子あたり 0.465eV だけ安定であるが後者の方が実験値[1]に近い格子定数を持っている。他の x で得られた構造では、 $x=1$ のとき金属で $x=2,4$ のとき絶縁体であった。これは K 原子あたり 1 個の電子がピセン分子に供与されているためである。フェルミ準位付近の電子状態を最局在ワニエ関数で解析したところ、非ドーピング時と同様[6]、ピセン分子の LUMO と LUMO+1 に由来することが分かった。しかし分子の歪みのためワニエ関数の形は x によって大いに異なる。さらに、K 原子の軌道とピセンの分子軌道の混成が起こっており、非ドーピング構造のバンドのフェルミ準位を単純に上下させるリジッドバンド近似ではドーピング構造の電子状態を正しく記述できないことが分かった。また飛び移り積分の解析により、 K_2K_1 picene の電子構造は非ドーピングおよび K_3 picene よりも三次元的であることが分かった。これは電子構造が一次的であるコロネンとは対照的である。[7]

$Rb_{3.1}$ picene と $Ca_{1.5}$ picene においても $T_c=7$ K の超伝導が報告されている。[2] このことは分子あたり 3 個の電子の供与が固体ピセンに超伝導を引き起こすことを示している。これらの物質の原子配置の特定も今後は必要

である。

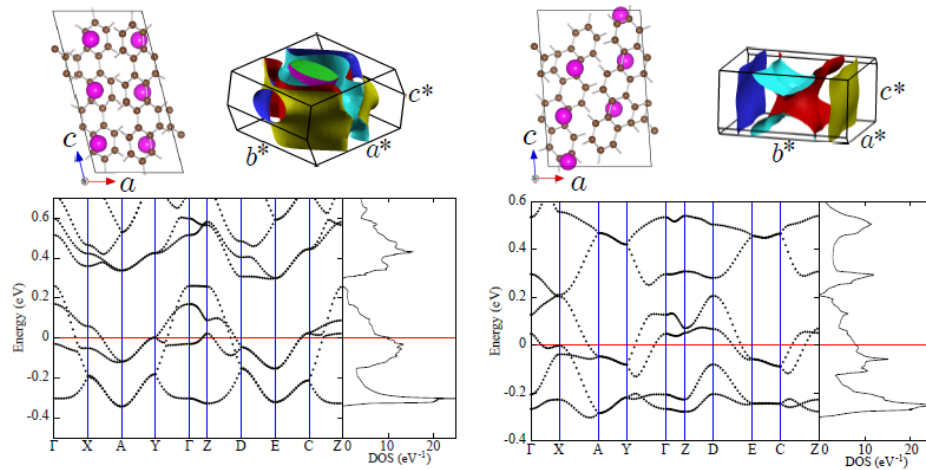


図 1. K₃picene (左) と K₂K₁picene (右) の原子配置とバンド構造とフェルミ面。

- [1] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, and Y. Kubozono, *Nature (London)* **464**, 76 (2010).
- [2] Y. Kubozono, M. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi, and H. Aoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16476 (2011).
- [3] X. F. Wang, R. H. Liu, Z. Gui, Y. L. Xie, Y. J. Yan, J. J. Ying, X. G. Luo, and X. H. Chen, *Nat. Commun.* **2**, 507 (2011).
- [4] T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **84**, 214506 (2011).
- [5] <http://qmas.jp/>
- [6] T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 113704 (2009).
- [7] T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita, and H. Aoki, *Phys. Rev. B* **84**, 020507(R) (2011).

量子モンテカルロによる局所 Z_2 ベリー位相の計算

Quantum Monte Carlo method for the local Z_2 Berry phase

本山裕一, 藤堂眞治^A 東大院工, 東大物性研^A

Yuichi Motoyama, Synge Todo^A

Department of Applied Physics, the University of Tokyo

The Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo^A

概要 / Abstract

局所 Z_2 ベリー位相の経路積分量子モンテカルロ法による計算手法を考案し、1次元鎖や梯子格子上の $S=1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグ模型について実際に計算を行った。相転移点から離れた点では精度よく計算を行えた。また、量子モンテカルロ法を用いて熱力学的極限での相転移点を精度よく見積もるための新たな物理量を提案した。これにより帯磁率の有限サイズスケーリングよりも小さな計算からより高精度の見積もりを得られた。

We presented a path integral Monte Carlo method for the local Z_2 Berry phase and demonstrated it for the antiferromagnetic Heisenberg models on chains and ladders. We can calculate it with high accuracy far from the critical points. We also proposed a new method and observable for the accurate estimate of critical points at the thermal limit. Using this method, higher accuracy was obtained from smaller simulations than usual finite size scaling of susceptibility.

量子スピン系において、例えば整数スピン1次元鎖や梯子格子などの基底状態は非磁性で、有限のスピンギャップを持っておりスピンギャップ系と呼ばれる。これは対称性の破れのない一見秩序のない系であるが、ストリングオーダーのようないわゆる隠れた秩序、トポロジカルオーダーパラメータの導入によって、さらに細かい特徴づけや相分類がおこなえる。従来のストリングオーダーやそれらの発展は、1次元ないし擬1次元系においてしか記述が出来なかったが、初回の提案した局所 Z_2 ベリー位相は2次元以上においても適用できる有力なオーダーパラメータと考えられる。これはハミルトニアンのある空間的な一部分に摂動を与え、この摂動を断熱的に変化させて元に戻したときに基底状態が得る幾何学的位相(ベリー位相)であり、摂動を与えた場所の性質に依存して、 0 か π の2値に量子化される。例えばハイゼンベルグスピン系の場合、あるボンドが寄与する項にひねり(位相因子)をあたえ、そのひねり角を断熱的に 0 から 2π へと変化させる。その時、このボンドがシングレットボンドとなる場合は π が、そうでなければ 0 が得られる。また、摂動によりギャップが閉じた場合は、そこでのベリー位相は未定義となる。こうして定義されたベリー位相の空間分布をもちいて、スピンギャップ系の相分類をおこなう。

Z_2 ベリー位相は今まで厳密対角化によってのみ計算がなされてきた。しかし、得られる臨界点には有限サイズ効果が効いてくるため、熱力学的極限に到達するためには、厳密対角化以外の手法、特に2次元以上でも計算したいので、量子モンテカルロ法を用いて大サイズの計算をする必要がある。ベリー位相の計算では、基底状態の計算、2状態の内積計算、位相項からもたらされる複素数重み、などによってモンテカルロ計算はなされてきていなかった。そのため、我々は Z_2 ベリー位相の有用性を広げるため、また量子モンテカルロ法の適用範囲を広げるため、量子モンテカルロ法による Z_2 ベリー位相の計算手法を考案した。

まず、パラメータ θ に関する線積分を King-Smith-Vanderbilt 公式を用いて離散化すると、

$$\gamma = i \int \langle \psi | \frac{d}{d\theta} | \psi \rangle d\theta = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_j^M \text{Arg} \langle \psi(\theta_j) | \psi(\theta_{j+1}) \rangle$$
 となり、ここで ψ は基底状態をあらわす。次にこの基底

状態をべき乗法で表して、 $\text{Arg}\langle \psi(\theta_j) | \psi(\theta_{j+1}) \rangle = \text{Arg} \lim_{\beta \rightarrow \infty} \langle \phi | e^{-\beta H(\theta_j)/2} e^{-\beta H(\theta_{j+1})/2} | \phi \rangle$ を得る。ここで β は逆温度、 H はハミルトニアン、 ϕ は任意の状態である。次に連続虚時間経路積分で展開することで重み関数(ひねりの位相因子によって複素数となる)の和の形に直す。最後にモンテカルロ平均として扱えるように、重み関数を絶対値と位相の項に分け、また絶対値の和を規格化因子として導入する。必要となるのは偏角なので、この変形(実数による除算)は正当化される。

$$\text{Arg}\langle \phi | e^{-\beta H(\theta_j)/2} e^{-\beta H(\theta_{j+1})/2} | \phi \rangle = \text{Arg} \sum W = \text{Arg} \sum \frac{W}{|W|} |W| = \text{Arg} \frac{\sum W / |W|}{\sum |W|} = \text{Arg} \left\langle \frac{W}{|W|} \right\rangle$$

W は重み関数で、和は虚時間方向で固定端となるすべての世界線配位についてとる。最後の項の山カッコはモンテカルロ平均を意味する。 $|W|$ はすべての θ に対して同じもの ($\theta=0$ のもの) となるため、一度のシミュレーションで全ての θ に対する計算が行える。

これを用いて 1 次元ボンド交代鎖や梯子格子のベリー位相を計算した。それぞれ、相互作用の強さをかえることで、シングレットボンドの組み合わせが変わる相転移が起きる。相転移点から離れたところでは精度よく計算できたが、相転移点近くでは誤差が大きくなってしまった。これは相転移点付近では、内積の絶対値が小さくなることで、偏角の誤差が大きくなってしまったためであり、複素数重み問題が残っているのだと考えられる。現在は、離散化に関してもう一度連続極限をとりなおし、また負符号問題の解法の一つであるメロンクラスターアルゴリズムを適用するなどして、この問題に取り組んでいる。

離散化の連続極限を取ることによって、ベリー接続が直接計算できる形で得られる。今回、図1のような梯子格子において、ゲージを固定した時のベリー接続の $\theta=0$ での値が、量子相転移点直上においてはサイズ依存性がなくなることを見出した。これを用いて、いくつかのサイズでベリー接続のパラメータ依存性を計算し、グラフの交点を見ることによって精度よく相転移点を見積もることが出来る。梯子格子において、 $\alpha=0.5$ で固定して r を変化させた時の相転移点を調べるとき、帯磁率の有限サイズスケールでは、サイト数 768 までの計算を用いて転移点を $r=1.2265(5)$ と見積もることができるが、ベリー接続を使うことでサイト数 512 までの計算で $r=1.2268(3)$ と、より小さな計算からより高精度に見積もることができた。

今回の提案手法を用いることで、スピギャップ系に対して、転移点から離れた場所では局所ベリー位相を用いて相の特徴づけをして、転移点はベリー接続を用いて精度よく見積もる、ということがおこなえるようになる。今後は、ベリー位相の計算精度の向上や、ベリー接続による転移点見積もり手法の理論的裏付けをしていき、平行して、2次元以上の系への適用を考えていく予定である。また、負符号問題があるために、フラストレート系への適用はまだできない。負符号問題への挑戦はますます重要になっていくと思われる。

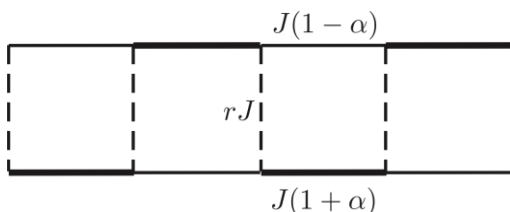


図 1 ボンド交代梯子

今回 $\alpha=0.5$ で固定し、 r を変えた時の相転移を見ている。

1次元 Hubbard 模型における多変数変分モンテカルロ法の性能評価

Performance of the many-variable variational Monte Carlo method for the one-dimensional Hubbard model

森田 悟史, 金子 隆威, 今田 正俊 (東大院工)

Satoshi MORITA, Ryui KANEKO, and Masatoshi IMADA

Department of Applied Physics, University of Tokyo

概要(200字程度) / Abstract(about 100 words)

多変数変分モンテカルロ法の性能評価として, 1次元 Hubbard 模型の基底状態の物性を精度よく再現できることを報告する. 変分モンテカルロ計算を half-filling と quarter-filling で行い, 基底状態のスピン相関関数のべき減衰および運動量分布関数の Fermi 波数近傍でのべき的振る舞いを, Tomonaga-Luttinger 理論で示されている臨界指数も含めて正確に記述できることを明らかにした.

The accuracy of the many-variable variational Monte Carlo method has been tested on the one-dimensional Hubbard model. We report our variational function can describe the ground-state physics of this model in the both half- and quarter-filling cases. The power decay of the spin correlation function and the power-law behavior of the momentum distribution near the Fermi wave number coincide with the Tomonaga-Luttinger theory.

強相関電子系の数値計算手法として MACE (Multi-scale *Ab initio* Scheme for Correlated Electrons) と呼んでいる階層的電子状態計算法の開発, 応用が進んでいる. [1] 第一原理計算を出発点とし, cRPA (constrained Random Phase Approximation), 次元縮約等のダウンフォールディング手法により低エネルギー有効模型を導出し, 高精度低エネルギーソルバーを用いて電子状態計算を行う. 本発表では, 最終段階である高精度低エネルギーソルバーの 1 つである多変数変分モンテカルロ法 (mVMC) [2] の性能評価結果を報告する.

mVMC の基本は, その名前の通り, 変分原理である. 変分パラメータを含む変分波動関数を仮定し, エネルギー期待値を変分パラメータに関し最小化することで, 基底状態を求める. この手法では, 大量の変分パラメータにより変分波動関数の自由度を確保することで, 様々な状態を表現できるのが特徴である. また, 通常の量子モンテカルロ法と異なり負符号問題は発生しない. 変分パラメータの最適化には, Newton 法を改善し, 波動関数の揺らぎを考慮することで安定化させた Stochastic Reconfiguration 法 [3] を用いている.

我々の mVMC で仮定する変分波動関数は, 一体部分のペア波動関数, 多体効果を導入する相関因子, 系の対称性を反映させる量子数射影の 3 つの部分から構成される. 一体部分のペア波動関数は, バイアスが掛かっていない点に特徴がある. 通常の変分計算では少数の変分パラメータからなる平均場スレーター行列式を仮定するが, この一般形を再考察し最大限に自由度を緩和させたものを用いている. 相関因子としては, Gutzwiller-Jastrow 因子, doublon-holon 相関因子を取り入れている. Gutzwiller 因子により RVB 状態が表現でき, Jastrow 因子により Mott 転移の記述も可能である. 量子数射影としては, スピン量子数射影や運動量射影を取り込むことができる. この量子数射影を行うことで, 基底状態の対称性が回復し高精度な解を得ることができる. また, 例えば $S=1$ へのスピン量子数射影を行うことで, トリプレット励起状態なども計算可能である.

本発表では, mVMC の性能評価を行い, 1次元 Hubbard 模型に対し基底状態の変分計算結果を報告する. エネルギー誤差は 0.5%以内となっており, 基底状態のスピン相関のべき減衰や Quarter-filling における運動量分布の Fermi 波数近傍でのべき的振る舞いを概ね正確に記述できることを示す.

- [1] M. Imada and T. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 112001
- [2] D. Tahara and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 114701
- [3] S. Sorella: Phys. Rev. B **64** (2001) 024512

異方的相互作用を持つ系の有限サイズスケーリング

Finite size scaling analysis of the model with anisotropic interactions

安田真也(東大院工), 藤堂眞治(東大物性研)

Shinya Yasuda(Department of Applied Physics, Univ. of Tokyo), Synge Todo(ISSP)

概要(200字程度) / Abstract(about 100 words)

空間的に非等方的な系に対する新しい有限サイズスケーリング手法を提案する. この方法では, 系が有効的に等方的となるよう, 系のアスペクト比を動的に調整する. これにより, アスペクト比が最適化され, 非等方性からくる補正を小さく抑えることができる. さらに, 等方的な系では臨界指数だけでなく臨界振幅もユニバーサルとなるため, より精密なユニバーサリティクラスの検証が可能となる.

We propose a new finite-size scaling technique for systems with special anisotropy, where the aspect ratio of the system is adjusted dynamically so that the system becomes effectively isotropic. By this way, the aspect ratio is optimized and thus corrections due to the anisotropy can be minimized. Furthermore, it becomes possible to investigate the universality class more precisely, as not only the critical exponent but also the critical amplitude are universal in the effectively isotropic system.

計算機を用いて2次相転移を調べる方法の一つに有限サイズスケーリングがある. これは, 有限のシステムサイズを持つ系のシミュレーションしか行うことが出来ない計算機で相転移を調べる方法として広く用いられている. 通常の有限サイズスケーリングでは, いくつかのシステムサイズ L に対してシミュレーションを実行し, 転移点直上で物理量が L に対して中的に振る舞うことを用いて, 臨界点(相転移点)を特定し, 臨界現象を特徴づける臨界指数の組を求める. さらに, L に対して同じ巾で振る舞う物理量同士の比(臨界振幅)も臨界現象を特徴付ける普遍的な値を取ることが知られており, 一般的にこちらの方がより精密な評価が可能である. しかしながら, 後者は系のアスペクト比に依存するため, 系が異方的である場合には有用な量ではない.

近年, 有限サイズスケーリング法を用いて Wenzel らにより行われた研究で, ある種の異方的相互作用を持つ量子スピン系のモデルが通常予想されるものと異なるユニバーサリティクラスに属するという結果が出たことが報告された[1]. 我々は, この原因がシステムの異方性にあると考え, この異方性を取り除き臨界振幅をより詳細に評価することにより, 彼らの結果をより精密に検証できると考えた. 我々は Robbins-Monro アルゴリズムを用いて, モンテカルロシミュレーションの実行中に, 異方的な相互作用を持つ系を effective に等方的な系に動的に調整するという手法を考案した. この方法は, 2次元系だけではなく, より高次元の系や経路積分に基づく量子モンテカルロ法と組み合わせて用いることもできる. 当日は, 我々のアルゴリズムの詳細に加え, 応用の前段階として行った, 非等方的相互作用を持つ2次元古典 Ising 模型と, 1次元横磁場 Ising 模型に対して, 等方的な場合と同一の臨界振幅が得られたことを報告する.

[1] S. Wenzel, L. Bogacz, and W. Janke; Phys. Rev. Lett., **101**, 127202 (2008)

トポロジカル絶縁体におけるエッジ状態への電子相関効果 Electron Correlation Effects on Edge States of Topological Insulators

山地 洋平、今田正俊、東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

Youhei YAMAJI and Masatoshi IMADA,

Department of Applied Physics, School of Engineering, The University of Tokyo

近年、乱れや格子欠陥に強く高い移動度を示すと期待される表面金属状態を有する新しいクラスの半導体、トポロジカル絶縁体が実験理論の両面から注目を集めている。本研究では、非磁性の乱れのもとでは絶縁化しないと考えられてきたトポロジカル絶縁体の表面状態が、電子の運動エネルギーに匹敵するクーロン相互作用のもとでどのように振る舞うかを数百の変分パラメータを最適化する変分波導関数法によって解析した。結果、トポロジカル絶縁体の典型的タイトバインディングモデルであるKane-Meleモデルに短距離クーロン相互作用を印加した場合、表面での電気伝導が抑制され、モット絶縁相的振る舞いが現れることが明らかとなった。

Topological insulators are newly discovered states of matters. Differently from ordinary crystalline insulators or semiconductors, the topological insulators are characterized by the existence of conducting edge or surface states robust to time-reversal symmetric disorders and impurities. Here we examine the robustness of these edge states in the presence of strong Coulomb repulsions. By optimizing variational wave functions with hundreds of variational parameters, we study finite clusters of the Kane-Mele-Hubbard model, one of the canonical models of topological insulators with short-range Coulomb repulsions, and show that Mott insulating behaviors appear at the edge states, from analysis of edge charge and spin Drude weights.

結晶格子中の多体電子状態に対する基礎科学研究は長年、半導体を始めとするデバイスの発展を支え今日の科学技術の礎となってきた。その一方、近年になって電子の電荷以外のスピン等の内部自由度のデバイス応用や、グラフェンで見いだされた有効質量がほぼ0となるディラック電子の伝導特性が、従来の半導体科学を質的に飛躍させる可能性が議論されている。

とりわけ近年理論的予言に基づき実験的に存在が確立されたトポロジカル絶縁体では、(2次元トポロジカル絶縁体について)量子スピンホール伝導が観測され、一般に有効質量0のディラック電子が結晶の表面や端に伝導層を形成することが知られており、活発な研究の対象となっている。これらの伝導性は、結晶内部や表面・端の不規則性や格子欠陥などでは変更を受けない『トポロジカル』な性質であり、結晶の質に左右されないという応用上好ましい性質を持つと考えられている。しかしながら、発見以来、トポロジカル絶縁体の研究は、半導体と同様、主に電子間のクーロン相互作用を考慮しない理論に基づいて進められてきた。結晶格子中の電子間に不可避に存在するクーロン相互作用のもとでのトポロジカル絶縁体の性質を明らかにすることは、応用上重要となる相互作用のもとでの表面状態の安定性のみならず、新たな電子相関の物理という基礎科学的興味からも注目を集めている。

本研究では、トポロジカル絶縁体の表面伝導の、電子間相互作用にたいする安定性を数値計算によって明らかにすることを目的とする。数百から数千の変分パラメータを含む変分波動関数を用いて、2次元トポロジカル絶縁体の典型的かつ最初のモデルである Kane-Mele モデルに短距離クーロン相互作用を加えた、Kane-Mele-Hubbard モデルの解析を行った。変分パラメータの最適化には、Stochastic reconfiguration と呼ばれる重み付きサンプリングを用いた変分モンテカルロ法を用いた。端状態の伝導特性を明らかにするために、ハミルトニアンにベクトルポテンシャルを導入し、基底状態波導関数の応答を計算することで、電荷およびスピンのコヒーレントな伝導の指標であるドルーデ重みの計算を行った。

結果として、クーロン相互作用によって、絶縁体になりにくいと考えられてきたトポロジカル絶縁体の表面状態において、(1)電荷輸送が抑制される一方、(2)スピンの輸送がよりコヒーレントになることが明らかとなった。また、従来の金属のモット絶縁相とは異なる新奇量子相が形成されている可能性があり、『クーロン相互作用による非磁性表面モット絶縁相への相転移現象』の、大規模並列計算による解明が今後の研究課題として予定されている。

これまでの成果は論文としてまとめられ既に出版されている：“Mott physics on helical edges of two-dimensional topological insulators,” Youhei Yamaji and Masatoshi Imada, Phys. Rev. B **83**, 205122 (2011).

平面波基底第一原理計算コードの比較

Comparison of first-principles codes with a plane-wave basis

吉澤香奈子¹、合田義弘²、常行真司^{1,2}
K. Yoshizawa¹, Y. Gohda², and S. Tsuneyuki^{1,2}

¹東大物性研、²東大院理

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

²Department of Physics, The University of Tokyo

概要／Abstract

スーパーコンピュータ上での計算に適した平面波基底第一原理計算コードの日本での整備を目指す。今年度は既存の日本のコードである TAPP と QMAS の特徴を理解するために、TAPP と QMAS および海外の計算コードのシリアル計算速度の比較を行った。

We develop new first-principles codes with a plane-wave basis to exploit a super-computer in Japan. We compare the calculation time of TAPP, QMAS, and a foreign code to investigate the performance of the existent Japanese codes.

密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法の中でも平面波基底関数を用いた擬ポテンシャル法は、原子に働く力の高精度計算が容易な上に、カー-パリネロ法や逐次対角化を用いることで比較的大きな系にも適用できることから、バンド計算、構造最適化、動力学計算など様々な物性シミュレーションに使われてきた。またフーリエ変換に基づく定式化であるため、新しい方法論を導入することが比較的容易であり、現在も多様な発展を続けている。一方でコンピュータの並列度が上がると、並列数に合わせて計算対象のサイズを大きくするウィークスケーリングの条件であっても CPU 間の通信コストが障害となり、性能を十分に生かすことが難しくなることも知られており、近年めざましい進化を遂げている高並列スーパーコンピュータの性能を十分に生かす新しいコードの開発が求められている。そこで我々は、国内で開発が進められて来たいくつかの擬ポテンシャル法コードを解析し、それらの長所を生かすことで、並列性能、利便性、汎用性の高いコードを整備することを目指している。

今年度は TAPP [1,2] ver. 3.2.0、TAPP の改良版である xTAPP [3] ver. 110426、QMAS [4] ver. 110511 を取り上げ、それらの特徴を理解するため、計算条件をそろえてシリアル計算の速度の比較を行った。また、現在日本のコードが世界的にどの水準にあるのか確認するために、海外のコードとも比較を行った。テスト計算では構造最適化は行わず、結晶構造と平面波基底のカットオフエネルギーを同じにして、純粋に Kohn-Sham 方程式を解く部分の速さを比較した。

今回の計算によって、それぞれのコードの最初のセットアップの時間と k 点や iteration の数が増えた時の計算時間の増加率がわかった。今回はユニットセルの小さな結晶の計算に限ったが、今後セルサイズ依存性や並列性能についても検証する予定である。それらの解析結果に基づき、それぞれのコードの良さを生かした新しいコードの設計を考えたい。

[1] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe, and O. Sugino, Phys. Rev. B **54**, 5586 (1996).

[2] O. Sugino and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1858 (1992).

[3] 吉本芳英, private communication.

[4] 石橋章司ほか, [<http://www.qmas.jp/>].

1/4 フィリング近藤格子模型における電荷秩序

Charge ordering in the Kondo lattice model at quarter filling

吉竹 純基、三澤 貴宏、求 幸年

東京大学 物理工学専攻

Junki Yoshitake, Takahiro Misawa, Yukitoshi Motome

Department of Applied Physics, The University of Tokyo

電子(準粒子)の有効質量が真空中の電子質量の 100~1000 倍に増大する重い電子系は、量子多体問題の典型例として精力的に研究されている。そのような重い電子系を記述する模型の一つに近藤格子模型がある。近藤格子模型が示す種々の興味深い性質のひとつとして、我々は 1/4 フィリングにおける電荷秩序の発現可能性に注目し、正方格子近藤格子模型の性質を、変分モンテカルロ法及びクラスター動的平均場理論を相補的に用いて調べた。その結果見出した電荷秩序相に関して、その電子状態や磁気的性質を詳細に議論する。

Heavy-fermion systems, where the effective mass of quasiparticles is two or three orders of magnitude larger than the bare electron mass, have been extensively studied as a prototypical example of quantum many-body problems. The Kondo lattice model is one of the simplest models for heavy-fermion systems. Among many different phases described by the Kondo lattice model, we explore a possibility of a charge-ordered state at quarter filling on a square lattice by using the variational Monte Carlo simulation and cluster dynamical mean-field theory. As a result, we found that a charge-ordered state appears in the intermediate coupling region. We discuss electronic and magnetic properties in the charge-ordered state in detail.

重い電子系と呼ばれるランタノイドやアクチノイド化合物といった f 電子系では、しばしば電子(準粒子)の有効質量が真空中の電子質量の 100~1000 倍に増大する特異な振る舞いが見られる。この重い電子的挙動はこれらの物質中に存在する遍歴電子と局在電子という 2 つの性質の異なる電子の間の相互作用によって生じると考えられており、量子多体問題の典型例として実験・理論の両側面から長年にわたって精力的に研究されている。

このような重い電子系を記述する基本的な模型の一つとして、伝導電子と局在スピンの間の交換相互作用(J)を取り入れた近藤格子模型がある。近藤格子模型では J や遍歴電子の電子密度を変えることにより、重い電子的挙動を示す常磁性金属、近藤絶縁体、磁気秩序状態などさまざまな相が現れることが知られている。これらの状態は、定性的には、局在スピンの交換相互作用を通じて近藤一重項と呼ばれる非磁性の状態を安定化する効果と、局在スピン同士が遍歴電子を介して有効的に相互作用することにより磁性状態を安定化させる効果、そしてその二つの効果の競合によって理解されている。このように近藤格子模型において現れる種々の状態はスピン自由度を通じて理解されることが多いが、伝導電子の電荷の自由度が重要となる例として、電荷密度の濃淡が規則的に配列する電荷秩序相がある。近藤格子模型はあらわには電子間の反発力を持たないことから、こうした電荷秩序相の発現は、非自明な量子多体効果の現れと考えられる。

これまでに、1 次元近藤格子模型に対して、強相関極限($J = \infty$)からのホッピング(t)に関する摂動計算により、最近接サイト間に有効的な反発力が得られることが知られている[1,2]。また最近では、無限次元における動的平均場理論を用いた感受率の計算から、1/4 フィリングにおいて低温で電荷秩序状態への不安定性が現れることが示されている[3]。しかし、電荷秩序相が 2 次元や 3 次元で安定か、また電荷秩序相がどういった磁性や電子状態を伴うかは未解明である。

そこで我々は、正方格子上の $1/4$ フィリング近藤格子模型を考え、変分モンテカルロ法及びクラスター動的平均場理論を相補的に用いて調べた。変分モンテカルロ法では、一般化された BCS 変分波動関数を用いて 6×6 、 8×8 、 10×10 サイトで計算を行い、サイズ外挿により熱力学的極限における基底状態の性質を調べた。クラスター動的平均場理論では、不純物問題のソルバーとして連続時間モンテカルロ法を用いて、 2×2 サイトのクラスターに対する有限温度の計算を行った。

まず、変分モンテカルロ法により、 J の変化に対する基底状態相図を求めた。その結果、電荷秩序を伴った基底状態が広い範囲の J にわたって実現していることが分かった。また、電荷秩序状態は、電荷密度が低いサイト間で反強磁性的なスピン秩序を持つことが分かった。

次に、クラスター動的平均場理論を用いて有限温度での性質を調べた。その結果、中間的な J の領域で、電荷秩序相への有限温度相転移が現れることが分かった。また、このパラメータ領域において、電荷秩序が形成されるよりも低い温度で磁気相関が発達する振舞いが見られた。このことは、変分モンテカルロ法で得られた基底状態に見られた反強磁性的秩序とコンシステントである。

今後の課題としては、まず、電荷秩序相の安定化機構を調べる事が挙げられる。 J が中間的な領域で電荷秩序相が広く得られた理由は、定性的には強相関極限で得られる有効的な反発力から理解できるが、定量的にも、強相関極限での有効モデルで理解されるかを調べる。また、スペクトル関数などの計算を行い、電荷秩序に伴う電子状態や励起構造の変化を明らかにする。さらに、ドーピングやフラストレーションを加えた際に電荷秩序がどこまで安定か、電荷秩序が壊れた際にどのような状態に転移するのかについても明らかにする。

本研究で用いた変分モンテカルロ法及びクラスター動的平均場理論は、それぞれ異なった形で量子揺らぎと空間相関を取り込んだ計算であるが、お互いを相補的に組み合わせることで絶対零度および有限温度での解析を系統的に行うことができる。これらの計算手法の組み合わせは、重い電子系のみならず、量子力学的相互作用が本質的な役割を果たす他の系にも適用可能であり、量子多体系を考える上で有用である。

[1] H. E. Hirsch, Phys. Rev. B **30**, 5383 (1984).

[2] M. Sigrist, H. Tsunetsugu, K. Ueda, and M. Rice, Phys. Rev. B **46**, 13838 (1992).

[3] J. Otsuki, H. Kusunose, and Y. Kuramoto, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 034719 (2009).

大自由度多準位系における
分岐波束上の電子位相動力学を記述する為の
輻射場下分子非断熱遷移動力学理論と、
Hybrid 並列計算
(Hybrid parallel computation in
the implementation of non-adiabatic bifurcation theory
for electron phase dynamics in a molecular system
under external laser field)

第二回 CMSI 研究会

2012 年 1 月 30/31 日 於 東北大学 金属材料研究所

○米原文博、高塚和夫 東京大学(総合文化)

○Takehiro Yonehara, Kazuo Takatsuka Univ. Tokyo (Basic science)

概要文

高塚グループでは、化学反応動力学における動的電子理論の構築を支援する理論計算手法として、大自由度多準位系に適用が可能な、分岐波束上の電子位相動力学を記述する輻射場下分子非断熱遷移動力学理論の開発を進めている(参考文献[1-5])。本方法論が Hybrid 並列計算と高い親和性を持つことを、ab initio on-the-fly 計算の特徴を有する計算モデルを用いた実装例を通じ報告する。時間があれば、分野振興の観点から、量子モンテカルロ法、分子動力学法の分野における並列計算技法の適用、多自由度量子動力学計算手法への技法還元の可能性についても言及したい。

Abstract

For constructing the dynamical electron theory in chemical reaction dynamics, Takatsuka Group have recently developed the non-adiabatic bifurcation theory with a novel concept of force matrix. This is intended to trace electron phase dynamics accompanied with wave packet branching in a molecular system under external laser field. We report the usefulness of Hybrid parallel computation in the implementation of the present non-adiabatic bifurcation theory.

We may also refer the vision of utilizing the parallel computing techniques in quantum Monte Carlo as well as molecular dynamics research field and application of the calculation techniques to the quantum molecular dynamics with large degrees of freedom, which is aimed at a mutual exchange in the areas of computational materials science.

(参考文献) 次頁

[1]

Fundamental Approaches to Nonadiabaticity:

Towards a Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm.

Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka

Chem. Rev. [10.1021/cr200096s](https://doi.org/10.1021/cr200096s) (2011)

[2]

Exploring dynamical electron theory beyond the Born-Oppenheimer framework:

From chemical reactivity to non-adiabatically coupled electronic and nuclear wavepackets on-the-fly under laser field.

Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara

Phys. Chem. Chem. Phys. [13](https://doi.org/10.1039/c1cp21498g), 4987 (2011)

[3]

Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry on the fly with continuous path branching due to nonadiabatic and intense optical interactions.

Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka

J. Chem. Phys. [132](https://doi.org/10.1063/1.3244102), 244102 (2010)

[4]

Non-Born-Oppenheimer electronic and nuclear wavepacket dynamics.

Takehiro Yonehara, Satoshi Takahashi and Kazuo Takatsuka

J. Chem. Phys. [130](https://doi.org/10.1063/1.314113), 214113 (2009)

[5]

Generalization of Classical Mechanics for Nuclear Motions on Nonadiabatically Coupled Potential Energy Surfaces in Chemical Reactions.

Kazuo Takatsuka

J. Phys. Chem. A [111](https://doi.org/10.1021/ja06807a011), 10196 (2007)

水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性
**Formation-Dissociation Mechanism and Thermodynamic Stability of
Hydrogen and Methane Clathrate Hydrates**

Lukman Hakim, 松本正和、田中秀樹

Lukman Hakim, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

Background

At present most of the world's energy supply comes from fossil fuel and nuclear sources. Both energy sources have undesirable characteristics. Fossil fuel is not renewable and produces greenhouse gases that worsen the global warming situation. Nuclear plants produce radioactive fission products and possess a high risk from melting down. Given such facts while the global demands for energy never steady nor decrease, a new energy source which do not depend on fossil fuels and have a tolerable environment impact has been a critical subject of research for decades. Among numerous materials investigated, two alternatives are hydrogen and methane from clathrate-hydrate. Hydrogen is a clean fuel that gives enormous energy and produce only water vapor when combusted. However, the practical use of hydrogen is challenged by its difficulty in storage and transportation mean. Here clathrate hydrate has been considered as a possible candidate to be a safe hydrogen storage material. On the other hand, methane clathrate-hydrate is already available in abundance and remain unexploited on the sea floor, thus an effective and efficient method to recover methane from its hydrate compound is needed.

In order to devise an effective and efficient method to obtain a fuel gas trapped inside a clathrate hydrate structure and to synthesize a clathrate hydrate material having properties that fit to the interest, it is crucial to understand the thermodynamic stability and phase diagram of the hydrate compound. Therefore, it is sensible to systematically investigate the stability of clathrate hydrate from the molecular detail that builds up the system. This can be achieved by using a computer simulation that provides a direct route from the microscopic details to the macroscopic properties of experimental interest. Also, in many occasions, computer simulation has been proven to be able to discover new properties and phenomena of a system, owing to its freedom in accessing a state which hardly attainable by experimental work.

Research Objectives

Our research work is aimed to investigate the stability and melting process of clathrate hydrate containing fuel gas. For this purpose, the work consists of several objectives: starting from the fundamental analysis of clathrate hydrates containing simple guest molecules, then investigating the thermodynamic stability of clathrate hydrates containing hydrogen gas, devising a theoretical model by extending the van der Waals-Platteeuw (vdWP) theory to construct a global phase diagram of the hydrate, and examining the melting process of clathrate hydrate containing methane using computer simulation.

Methods

The inclusion of guest particle inside the cavities of clathrate hydrate is investigated using a hybrid type of Monte Carlo (MC) simulations in grand-canonical (GC) ensemble. An analysis for a relevant thermodynamic potential and a theoretical model based on the extended vdWP theory are described to quantify the stability of clathrate hydrate in term of chemical potential which then gives a global phase diagram in pressure, temperature, and chemical composition space. The melting process of methane clathrate hydrate is investigated using isothermal-isobaric molecular dynamics (MD) simulations. The interaction between water molecules is described with TIP4P potential in all simulations. Hydrogen is modeled with linear molecule having both Lennard-Jones (LJ) site and coulomb sites, and methane is modeled with LJ sphere.

Results

The predominant effect of the size of guest (gas) particle in determining the stability of clathrate hydrate structure is clarified using a simple hydrate system consists of ice I_c filled with inert gas. The GC/NPT (NVT) MC simulation reproduces the ratio of guest-water in clathrate hydrates at its maximum occupancy and the solubility of gas inside a stable ice. The simulation also shows the instability of gas hydrate of ice I_c structure when the guest occupancy is partial, and this further suggests that the stabilizing effect induced by the existence of guest particle can be extended to other metastable form of ices as well, hence a novel clathrate hydrate form can be produced.

The theoretical calculation based on extended vdWP theory is prescribed to quantify the stability of each clathrate hydrates in term of chemical potential of water, from which the phase boundaries in phase diagram can be determined. The obtained phase diagram for hydrogen hydrates from the theoretical calculation shows one-phase, two-phase, and three-phase equilibrium state that are consistent with the experimental finding which reported the transition of hydrogen hydrate structure from ice II to ice I_c under compression. The phase diagram is expected to be an important guideline to obtain a certain type of hydrogen hydrate structure, either as a single phase or coexisting phases.

MD simulations are carried out to investigate the melting process of methane clathrate-hydrate inside liquid water. The results obtained from MD simulations show the melting process of methane clathrate hydrate at ambient pressure and room temperature, followed by a phase separation between methane gas and the melted clathrate hydrate.

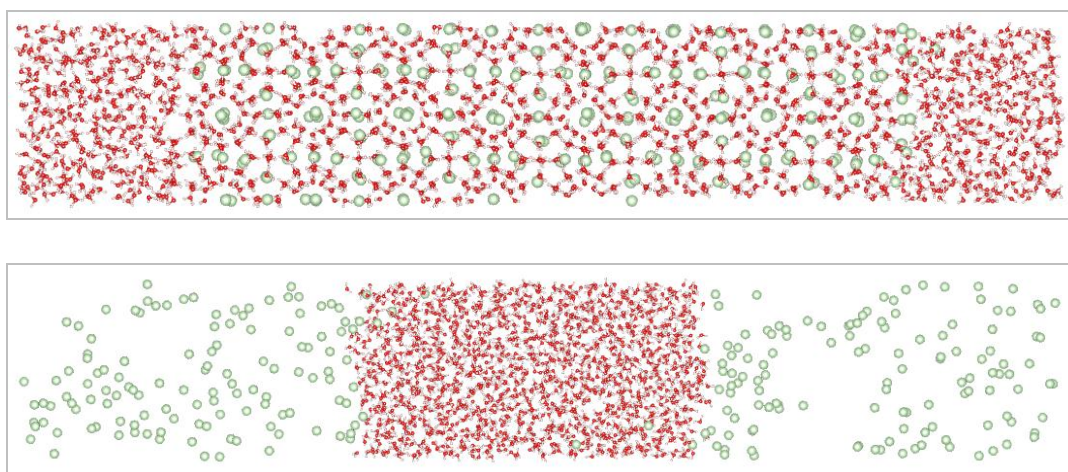


Fig. 1. Simulation cell of methane clathrate-hydrate inside liquid water (top), and simulation snapshot during phase separation of methane gas from the melted clathrate-hydrate at $T = 298$ K (bottom).

Future plans

Our research will be aimed to simulate the realistic melting process of methane clathrate hydrate using KEI super computer facility. A deeper understanding, from molecular detail, of the melting process of clathrate hydrate for methane recovery can be expected by examining the simulation results. The simulation cell size will be of millimeter order and the parallel algorithm for MD simulation will be handled using MODYLAS software.

Publications

1. Hakim L., Koga K., Tanaka H., *Phys. Rev. Lett.*, 104, 115701 (2010).
2. Hakim L., Koga K., Tanaka H., *Phys. Rev. B*, 82, 144105 (2010).
3. Hakim L., Koga K., Tanaka H., *Physica A*, 389, 1834-1838 (2010).
4. Hakim L., Matsumoto M., Koga K., Tanaka H., *J. Phys. Soc. Jpn.*, In Press (2012).

4 体補正フラグメント分子軌道 (FMO4) 法の開発と応用 Development of the four-body corrected FMO (FMO4) method

渡邊千鶴^a、福澤薫^{a,b}、沖山佳生^a、望月祐志^{a,c}、塚本貴志^{a,b}、加藤昭史^b、田中成典^d、中野達也^{a,e}
東大生研^a、みずほ情報総研^b、立教大^c、神戸大^d、国立医薬品食品衛生研^e

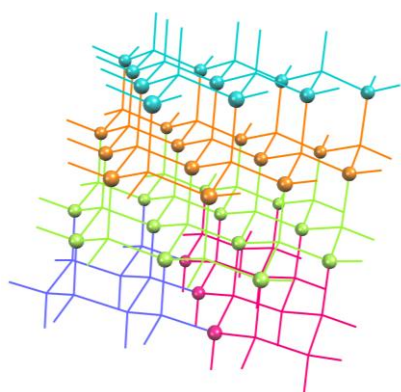
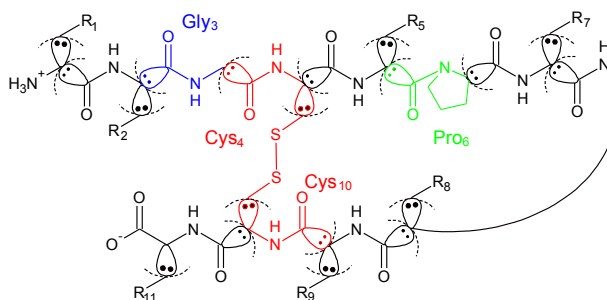
Chiduru Watanabe^a, Kaori Fukuzawa^{a,b}, Yoshio Okiyama^a, Yuji Mochizuki^{a,c},
Takayuki Tsukamoto^{a,b}, Akifumi Kato^b, Shigenori Tanaka^d, Tatsuya Nakano^e

The University of Tokyo^a, Mizuho Information & Research Institute Inc^b, Rikkyo University^c,
Kobe University^d, NIHS^e

概要 / Abstract

4 体補正フラグメント分子軌道 (FMO4) 法によって、生体高分子系において、従来よりも、さらに細かいフラグメント分割での計算が可能となった。また、ダイヤモンド結晶のような固体のモデリングも可能となった。

The four-body corrected fragment molecular orbital (FMO4) method [1] was implemented at the second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) level. A series of accuracy tests relative to the previous two-body and three-body treatments (FMO2 and FMO3) were performed, by comparing with the reference energies obtained by regular MO calculations. It was confirmed that FMO4 is superior to FMO2 as well as FMO3 in accuracy. Notably, a nonconventional fragmentation by separating main and side chains in amino acid residues was enabled through the FMO4 calculations: see the right figure. The incremental cost due to fragment tetramers would be easily tractable by using massively-parallel computers. This new ability should be beneficial to the so-called fragment-based drug design (FBDD),



where two complexes (HIV-1 protease and Estrogen receptor) were employed to show how the resolution of inter-fragment interaction energies (IFIEs) is enhanced. Furthermore, the FMO4 method was applied to adamantane-shaped clusters (both carbon and silicon) with three-dimensional bonding framework: see the left figure. Reasonable accuracy was then verified, suggesting that the analyses on surface interactions between proteins and non-conductive solids will be accessible.

Reference

[1] Tatsuya Nakano, Yuji Mochizuki, Katsumi Yamashita, Chiduru Watanabe, Kaori Fukuzawa, Katsunori Segawa, Yoshio Okiyama, Takayuki Tsukamoto and Shigenori Tanaka, *Chemical Physics Letters* 523 (2012) 128-133.

超並列古典分子動力学法におけるシステムノイズの影響 Effects of System Noise on Massively Parallel Molecular Dynamics Simulation

渡辺宙志、東京大学物性研究所

Hiroshi Watanabe, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

概要(200 字程度) / Abstract(about 100 words)

オペレーティングシステムのデーモンなどによるノイズ(OS ジッタ)は、100 プロセス程度ではあまり問題とならないが、1 万プロセスを超える超並列型計算機においては致命的な問題となる。そこで、今回我々は OS ジッタにおけるハードウェアマルチスレッディングの影響について調べた。東京大学物性研究所の SGI Altix ICE 8400EX における 8192 MPI プロセスのシミュレーションをハイパースレッディングを有効にして実行したところ、有効でない場合に比べて並列化効率が大きく改善された。これはハードウェアマルチスレッディングが、演算効率だけでなくシステムノイズ改善にも効果的であることを示す。

Noise from an operating system can decrease parallel efficiency seriously for massively parallel simulations. In order to study the effect of hardware multithreading on the noise, we performed benchmark simulations with and without Hyper-Threading Technology on SGI Altix ICE 8400EX system consisting of Intel Xeon processors at the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo. It is found that the Hyper-Threading Technology reduces the noise from the operating system, and therefore, it improves the parallel efficiency.

Keywords: Massively Parallel Processing, Molecular Dynamics Simulation, OS Jitter

近年の計算能力の向上により、これまで実現困難であると思われて来た計算が手に届くようになって来た。特に気液混相流などに代表されるマルチスケール、マルチフィジックスと呼ばれる系は、スケールが大きく異なる現象の共存が数値計算を困難なものとしており、これまでは階層的なアプローチにより取り扱われて来たが、近年のスーパーコンピュータにおいてはミクロスケールからの直接計算が現実味を帯びて来ている。ただし、近年の計算能力の向上は主に計算コア数の増加によっており、大規模計算には並列化が必須となる。さらに、1 万プロセスを超えるような超大規模計算(Massively Parallel Processing, MPP)においては、アプリケーションのみならず、OS などのシステム側のチューニングも必須となる。なかでも OS のデーモンなどに由来する OS ジッタと呼ばれるシステムノイズは、1 ステップが短く、毎ステップ全プロセスでバリア同期を必要とするアプリケーションにとって致命的となりうる。そこで我々は、OS ジッタに対するハードウェアマルチスレッディングの影響について調べた。ハードウェアマルチスレッディングは、Intel プロセッサではハイパースレッディング (Hyperthreading Technology, HT)と呼ばれており、一つの物理コアを OS 側に二つ以上の論理コアとして認識させる技術である。本来はレジスタやパイプラインといった計算資源の有効活用などに用いられるが、スレッドのスムーズな切り替えをサポートすることから、OS ジッタを軽減する可能性がある。

対象となるアプリケーションとして、カットオフのある Lennard-Jones ポテンシャルを用いた短距離分子動力学法コードを用いた[1,2]。空間分割は単純領域分割で、並列化には MPI のみを用いている。測定は東京大学物性研究所システム B (SGI Altix ICE 8400EX)、8192 プロセスで行った。コアあたりの粒子数を 50 万粒子とし、プロセス数やそのほかの条件は変えず、BIOS の設定で HT を無効にした場合と有効にした場合で性能を調べた。その結果、1 ノード 4MPI プロセスの計算結果とウィークスケーリングで比較して HT が無効である場合には並列化効率は 66%であったが、HT を有効にすることで効率が 90%まで向上した。各プロセスの力の計算に要した時間を調べたところ、それぞれの場合において揺らぎに定性的な変化はなかった、HT を無効にした場

合では極端に遅いプロセスが存在するが、HTが有効な場合は最も遅いプロセスの計算時間の平均値からのずれが小さくなることで、全体として計算時間が短くなったことがわかった。以上から、HTに代表されるハードウェアマルチスレッディングは、OSジッタ軽減にも有効であることがわかった。

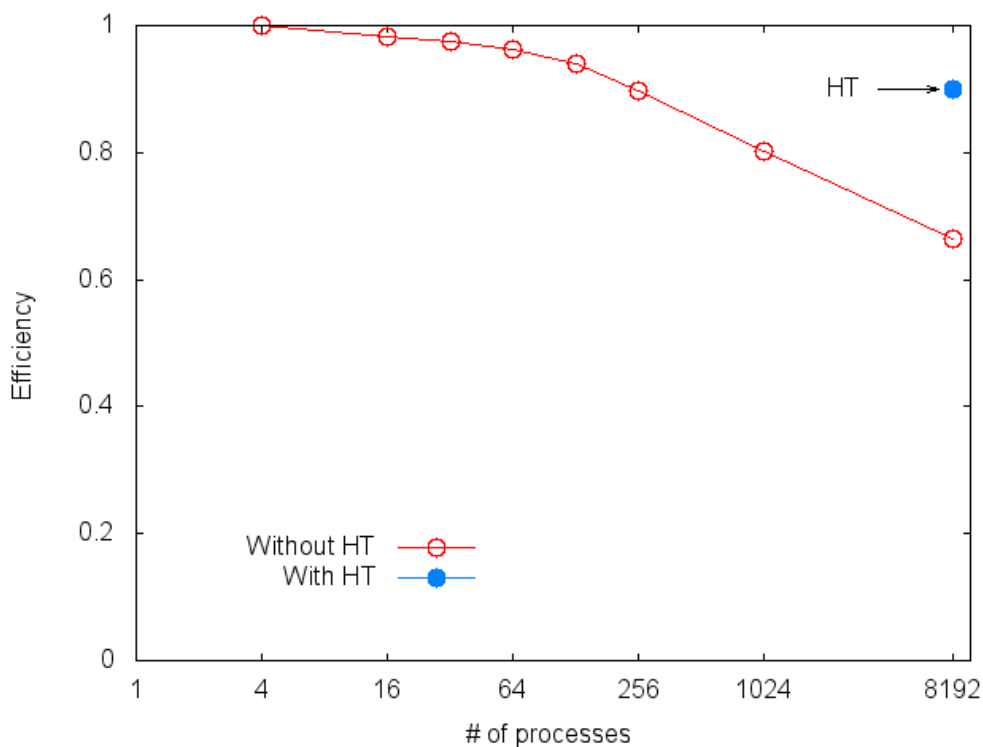
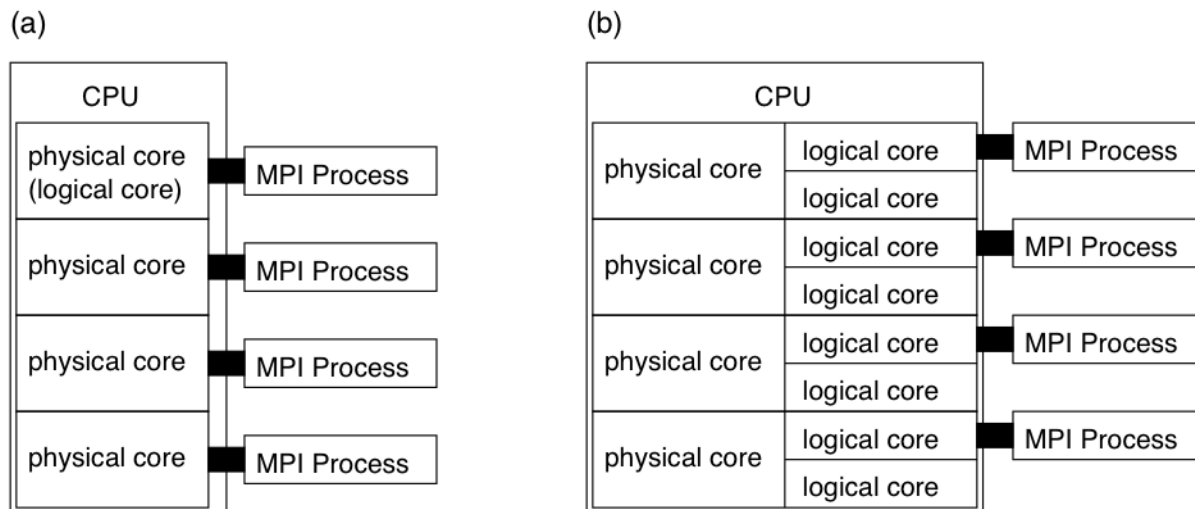


図2: プロセス数と並列化効率。HTが有効でない場合、最大プロセス(8192)では、4プロセスに比べて効率が66%程度まで低下しているが、HTを有効にすると90%まで改善する。

参考文献:

- [1] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito, Prog. Theor. Phys. 126 203-235 (2011)
- [2] <http://mdacp.sourceforge.net/>

口頭発表

2012年1月31日(火)

9時～17時

第四部会
「分子機能と物質変換」

2012年1月31日(火)
9時～11時50分

実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価手法の開発

Multi-Scale Computations to Understand and Design the Complex Structures and Properties of Real Engineering Materials toward Innovative Development

代表：香山正憲（産総研）、大野宗一（北大）、大野かおる（横国大）、陳迎、川添良幸（東北大）、小山敏幸（名工大）、川上和人（新日鐵）

M. Kohyama (AIST), S. Ohno (Hokkaido Univ.), K. Ohno (YNU), Y. Chen, Y. Kawazoe (Tohoku Univ.), T. Koyama (NIT), K. Kawakami (Nippon Steel)

研究協力者：西谷滋人（関学大）、澤田英明、松宮徹（新日鐵）、田中真悟（産総研）、毛利哲雄（北大）、田中功（京大）、水関博志、西松毅（東北大）、廣澤渉一（横国大）、尾方成信（阪大）

高効率エネルギー変換や省エネルギー用の耐熱材料、高比強度軽量材料の開発のために複雑な内部組織（粒界、不純物、異相界面、転位や欠陥等々）の構造や性質を解明せねばならない。特に不純物・合金成分の効果の解明、レアメタル代替の研究が重要である。実験観察とも連携して、第一原理計算から熱統計力学手法、メゾ手法など、様々な手法の連携で解明する。特に大規模 DFT 計算により、粒界・界面・欠陥の構造と力学的な応答、そこでの不純物・合金成分の役割を電子レベルから解明する。

It is of great scientific and engineering importance to understand and design the structure and properties of real engineering materials containing complex inner structures such as grain boundaries, phase boundaries, precipitates, dislocations and defects, which dominate structural, thermal and various properties. In this study, we deal with such structures and properties by using multi-scale computational schemes as effective combination among DFT, statistical-thermodynamic and meso-scale schemes, in collaboration with experiments. Especially, we perform large-scale DFT calculations of grain boundaries and phase boundaries with various impurities or alloy elements.

【社会的・学術的位置づけ】「目標・目的」

熱エネルギーを高効率に機械・電気エネルギーに変換する耐熱材料や低燃費・省エネルギーに寄与する高比強度軽量材料等の飛躍的高性能化が求められている。こうした材料の強度・信頼性は、ミクロの原子間結合のみならず、メゾスケールの内部組織（析出相・粒界・異相界面・転位・点欠陥・不純物偏析等の集合体）に支配され、それらを系統的に設計・制御することが肝要である。そのために、第一原理による電子構造計算やエントロピーを考慮した自由エネルギー計算、さらにミクロからメゾ、マクロを繋ぐマルチスケール計算が必須となる。本課題では、超並列大規模計算機環境を用いて、大規模第一原理計算・自由エネルギー計算を実行し、さらにフェーズフィールド法等により、ミクロ-メゾ-マクロを繋ぐマルチスケール計算技術を確立し、内部組織の安定性、微細構造、強度、諸特性を解明する。

本課題は、構造材料等の強度や機能に関わる重要問題の解決を大きな目的とし、実際の材料の実験・開発研究者と緊密な連携を行いながら進める。第一原理計算から熱統計力学手法、メゾ手法など、様々な計算手法を動員し、これらを組み合わせることで最終目標への到達を試みるが、粒界・界面・欠陥・添加元素を含む複雑構造の安定性や引っ張り・せん断過程の大規模第一原理計算が最も肝要な部分であり、従来の計算限界を超えた成果を目指す。特に不純物・合金成分が内部組織の安定性や力学挙動、諸性質に及ぼす効果の解明は、科学的にも元素戦略上も極めて重要である。

【研究手法】

様々なスケールの計算手法を組み合わせることで、材料中の複雑な欠陥や組織、それらの応力下での挙動（機械的性質）や諸性質を解明する。種々の手法の連携により組織や機械的性質を解明する「方法論」を確立することも重要な課題である。特に、①組織の形成・安定性予測について、高精度自由エネ

ルギー計算による相図計算、各相の自由エネルギーや界面・粒界・欠陥の第一原理計算をフェーズフィールド法と連結することで、各種凝固・熱処理条件に対応した内部組織形成の三次元シミュレーションを行う。②内部組織を持つ材料の機械的性質について、各相や界面・欠陥の理論強度、変形・破壊の進展の素過程の第一原理計算をメゾ手法やフェーズフィールド法と連結してシミュレートする。不純物や合金成分の効果の解明は、第一原理計算に基づく電子挙動の解明を通じて初めて可能となる。

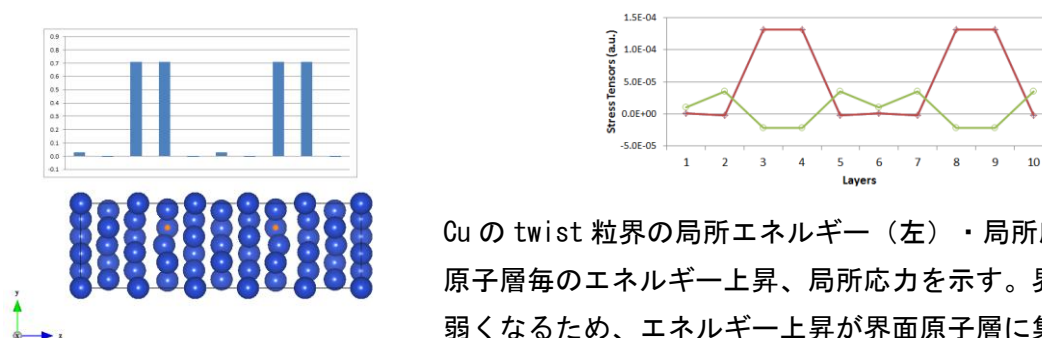
計算時間を要し超並列大規模計算機が必要となるのは、粒界・界面・欠陥を含む複雑構造の安定性や引っ張り・せん断過程の大規模第一原理計算であり、平面波基底 PAW 法プログラム QMAS（最適化は産総研）、混合基底法プログラム TOMBO（最適化は東北大金研）、オーダーN 法プログラム OpenMX（最適化は北陸先端大）を対象に応じて使い分ける。QMAS では「局所エネルギー密度・応力密度の手法」など複雑な欠陥や機械的性質の分析に威力を発揮する新手法開発（産総研）を行っており、適用する。QMAS はバンド MPI 並列+FFT スレッド並列のハイブリッド並列で、且つ変形過程を複数の構造モデル間の NEB 法で連結させた大規模並列計算を行う。OpenMX は実空間領域並列で、すでに Tsubame で鉄の異相界面の大規模並列計算（1500 原子 360 並列）の実績がある（新日鐵）。TOMBO は励起状態含む電子状態解析で高い並列効率実績がある（横国大・東北大）。また、同様に内部組織が重要な役割を果たす誘電体材料についても、FERAM（東北大）を用いたマルチスケール解析を進める。

【具体的な成果】

これまで鉄鋼材料（鉄合金）、アルミ合金について、実験・開発側との緊密な協議・連携を進め、喫緊に解明すべき内容を議論し、準備計算を行ってきた（JST 産学共創プロジェクト「ハミルトニアンからの強度設計」、CMSI 元素戦略 WG「構造材料の部」実験・計算連携検討会（2011/10/4）、計算材料科学研究拠点（東北大金研）第二回シンポジウム「計算材料科学の展望：構造用材料の機械的性質・耐熱強度における課題克服と産官学連携推進に向けて」（2011/12/6-7））。

鉄合金について、Fe-Si 合金系の原子配列や諸特性、相安定性の計算（北大・毛利、東北大・陳）、Fe 系粒界構造の計算や局所応力計算法の開発（産総研・香山、田中）、高温変形や拡散のシミュレーション手法開発（阪大・尾方）、Fe/析出相界面計算（新日鐵・澤田ら）等を行っている。

「局所応力・局所エネルギーの方法」は、スーパーセル内の局所領域のエネルギーや応力を求める手法で、大規模構造の第一原理計算、とりわけ力学挙動の計算で威力を発揮すると期待される（図）。



Cu の twist 粒界の局所エネルギー（左）・局所応力（右）解析。原子層毎のエネルギー上昇、局所応力を示す。界面で結合が弱くなるため、エネルギー上昇が界面原子層に集中し、また界面に平行な引っ張り応力（赤線）が発生している。

【考察・今後の計画】

引き続き名大 FX1 や東大 HA を用いてテスト、準備計算を進める。鉄（鉄合金）粒界（不純物偏析系）、鉄／析出物界面、アルミ粒界（不純物偏析系）、アルミ／析出物界面等の安定構造と応力への力学応答の大規模第一原理計算を進める。これら大規模第一原理計算と相安定性の自由エネルギー計算やフェーズフィールド法計算との系統化・連携化を進める。

【主な論文】 1) R.-Z. Wang, S. Tanaka and M. Kohyama, Mater. Trans. **53** (2012) 140, 2) Y. Shihara, M. Kohyama and S. Ishibashi, Phys. Rev. B **81** (2010) 075441

燃料電池基礎過程シミュレーションへ向けて

Simulation of basic processes of the fuel cell reactions

赤木和人 (東北大)、洗平昌晃 (東北大)、池庄司民夫 (東北大)、稲垣耕司 (阪大)、大谷実 (産総研)、杉野修 (東大)、滝本桂成 (東大)、塚田捷 (東北大)、ニセフォーボネット (産総研)、濱田幾太郎 (東北大)、眞塩徹也 (日産)、森川良忠 (東北大)、牛山浩 (東大)

K. Akagi (Tohoku U.), M. Araidai(Tohoku U.), T. Ikeshoji(Tohoku U.), K. Inagaki(Osaka U.), M. Otani (AIST), O. Sugino(U. Tokyo), Y. Takimoto(U. Tokyo),M. Tsukada (Tohoku U.), B. Nicephore (AIST), I. Hamada(Tohoku U.), T. Mashio (Nissan C.) Y. Morikawa (Osaka U.), H. Ushiyama (U. Tokyo)

本課題では、燃料電池過程の電極触媒反応に焦点を当て、その非平衡過程のシミュレーション法の確立を目指す。現在の最高水準の電子状態計算・統計力学的計算の範囲内で、固体表面および水溶液側の両方を同精度で記述したうえで、自由エネルギーおよび反応動力学過程を求め、どこまで正確な描像を得られるのかを探るのが目的である。これまで第一原理分子動力学計算プログラム STATE に改変を加え、(1)計算セルの拡大(2)拡張アンサンブル法の導入(3)有効遮蔽体法(ESM)の電位一定シミュレーション化の準備を行い、ペタフロップス級の計算資源を活用した新規シミュレーションプログラムを開発してきた。マクロと第一原理計算結果をつなぐための課題についても議論する予定である。

水素エネルギー社会において燃料電池の果たすべき役割は極めて重要である。燃料電池は19世紀に発明され、以来、電気化学の中心課題の一つとして研究が行われてきた。最近では精密表面科学的手法等の導入により、原子レベルの研究が飛躍的に進んでおり、その発展が燃料電池機能の革新的改善につながるものと、大きな期待が寄せられている。一方、第一原理計算は表面科学の強力な手法として発展してきた。燃料電池に関わる固液界面にも第一原理計算が積極的に応用され、精密表面科学実験と組み合わせる事により、新たな分野が切り開かれているという段階である。ただ、この固液界面は原子的に平坦な界面を構成しているものの、液体構造や(液体との)電子移動など真空表面下での表面と異なる複雑な過程が関わるため、それを扱うための第一原理計算手法のさらなる高度化が必要となっている。

これまで我々は第一原理計算を用いて電気化学反応を動力学的に扱い、その微視的過程を解明するための活動を行ってきた。有効遮蔽体法(ESM)を開発して固液界面に電位差を与えながら水素(酸素)発生過程を追うシミュレーションを行ってきた。これらの研究はJPSJの論文賞が与えられる等、高い評価を得てきた。しかしながら(主に計算時間の制限によ

り)、計算セルのサイズと液体のサンプリングが不十分であることや、平衡電位や反応の活性化エネルギーに関する実験結果との不一致が見られることが明らかになり、計算手法の高度化が必要なフェーズに至っている。そこで、本研究では高度かつ高並列計算可能な統計力学的手法や平均場理論の導入により、これらの問題を克服することを目指す。また、その計算と古典的計算手法の融合を図り、原子レベルからマクロ（電流電圧曲線：再クリックボルタンメトリ等）の説明を行う。具体的には、拡張アンサンブル法を用いたサンプリングの改善、レプリカ並列法等を用いた（電位に関連する）長距離クーロンの扱いの改善、新規古典力場法等との組み合わせによる（より）マクロな計算の実現、これらの結果に基づく kinetic model 改善を行う。

まず、ターゲットとなる第一原理計算プログラムを STATE に絞り、その並列性能の向上の作業を行ってきた。その結果、これまでの計算の規模（100 原子相当）を 5~10 倍にまで拡大できる見通しとなった。これまでの計算結果及び古典力場法を用いた解析から、この規模の計算を行うと液体水の統計的記述が著しく改善される事がわかってきた。次に、この高並列化された STATE に基づき、拡張アンサンブル法（主にマルチカノニカル法）とレプリカ並列化法を導入するための検討を行ってきた。これにより電位差一定の条件下で十分なサンプリングを行うことができるはずである。

今後この方法を、白金表面の水素（酸素）発生過程に適用し、これまでの計算結果がどのように改善されるかを調べ、その計算結果に基づき現在の計算科学のレベルから推測される最高レベルの機構解明を行う予定である。方法が確立されれば順次、他の電極触媒材料での反応機構の解明や機能予測を行っていく予定である。また、リチウム二次電池や色素増感太陽電池における電気化学反応過程にも、本手法は適用可能なはずである。

水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性

Formation -Dissociation Mechanism and Thermodynamic Stability of Hydrogen and Methane Clathrate Hydrates

田中秀樹、松本正和、Lukman Hakim、甲賀研一郎、岡山大学大学院自然科学研究科

水関博志、東北大学金属材料研究所

三浦伸一、金沢大学大学院自然科学研究科

Hideki Tanaka, Masakazu Matsumoto, Lukman Hakim, Kenichiro Koga,

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ.

Hiroshi Mizuseki, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.

Shinichi Miura, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.

概要

ハイドレートの有効利用を実現するために、熱と物質の移動を取り入れたシミュレーションを行い、生成解離過程や熱力学的安定性を明らかにし、ハイドレートの制御可能性に関する科学的知見を確立する。上記目標を達成するため、本年度は特に自由エネルギー計算をおこない、広い温度・圧力における熱力学的安定構造とその予測法の完成をめざした。さらに、融解の機構を解明のための条件について、試行的なシミュレーションを実施した。

Molecular dynamics (MD) simulation taking account of heat and mass transfer will be made in order to examine mechanism of formation-dissociation processes and thermodynamic stability of clathrate hydrates, which is expected to serve to establish a simple and easier way to handle them in its commercial usage. We investigate the thermodynamic stability of various clathrate hydrate structures. Also made are some trial MD simulations for exploration of melting process of methane clathrate hydrates.

[社会的・学術的位置づけ]

水の大きな熱容量や融解の潜熱は、氷やハイドレートの蓄熱材としての可能性として検討され、また実用化されている。一方、メタンハイドレートは石油や石炭などの他の化石燃料に比べ燃焼時の二酸化炭素排出量がおおよそ半分であり埋蔵量が2倍以上と期待され、しかも日本近海に世界有数の埋蔵量を誇る地域がある。しかしメタンハイドレートを低コストでかつ大量に採取する方法については様々な検討がされているものの技術的な課題が多く、基礎物性の正確な予測が社会から強く要請されている。また来るべき脱炭素化社会におけるエネルギー源としての水素の安全で安価な貯蔵法として水素ハイドレート利用できる可能性があり、その実用化に向けた検討を行う必要がある。大型実験施設JPARKでの中性子実験からもハイドレートの基礎物性を探る動きがあり、実験・シミュレーション両面から研究できる体制になりつつある。メタンハイドレートの効率的な採取方法など、その有効利用を実現するためには特に生成解離過程や熱力学的安定性を明らかにする必要がある。そのために、実在の境界条件下において熱と物質の移動を取り入れたシミュレーションを行い、相転移過程の熱力学的な側面だけでなく動力的な側面を含めて明らかにし、メタンハイドレートの制御可能性に関する科学的知見を確立する。同様の手法で水素ハイドレートに関しても効率的な生成解離過程や安定性を明らかにすることにより、水素の安全で安価な貯蔵法としてのハイドレート利用の可能性を探る。

[計算手法]

メタンハイドレートに関しては長時間のMDシミュレーションを行い、律速過程を含めた融解と結晶成長の全貌を

明らかにする。水素ハイドレートに関しては、固溶体モデル等を用い、自由エネルギー計算に基づく熱力学的安定性の評価により、相図の作成やクラスレート安定化プロモーター分子の分子種と組成の包括的な探索を実施する。数百万の水分子に接するメタン-エタンの混合ガスについて、サブミリ秒にわたるシミュレーションを行う予定であるが、この規模の計算に関しては、これまでのプロジェクトで開発されてきた高度に並列化されたプログラムmodylasと自作のプログラムを組み合わせることにより実施することができる。水素ハイドレートに関する自由エネルギー計算については、自作のプログラムにより行う予定であるが、このための基本的な方法の一部を我々は確立している。また第二・三部会でも自由エネルギー計算の手法開発がおこなわれており、これらを広い温度圧力組成範囲に適用することにより、実用化の可能性を探ることができると期待される。

[具体的な成果]

水素ハイドレートについては重点研究員が報告する。ゲスト分子種によるハイドレートの構造選択性について、Frank-Kasper型の範囲内において一般的な安定性の予測方法を見出した。その結果、可能な無数の構造の中で、自然界に存在するものが数種類に限られる理由を明らかにした。これは、Frank-Kasper型結晶では3種類の基本構造の線形結合により化学ポテンシャルが表現できることと、van der Waals Platteeuw理論を組み合わせたものであり、その他の構造のゲスト導入による化学ポテンシャル変化は下図の三角形の内部の1点で表されることに基づいている。また、温度圧力だけでなく多成分ゲスト種の組成も含めた安定構造の予測方法を確立した。これは準結晶などにも適用可能であり、また臭素ハイドレートに応用して、その特殊な構造の原因を示した。

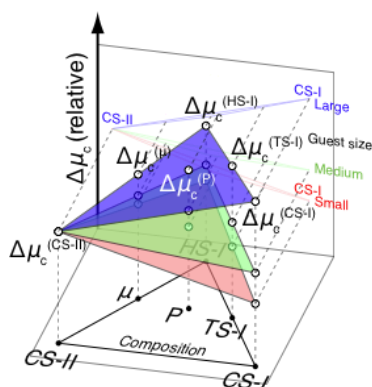


図 多様なハイドレートのゲスト導入による水の化学ポテンシャル変化

ハイドレートの熱力学的安定性の統計力学的な予測方法において、より実在系に近い新しい参照系を導入して、それを幾種類かのゲストを包接するハイドレートに対して適用した。この方法は、実在系との関連から、ゲストのホスト格子への影響を見通しよく取り入れることができる。また、GCMCシミュレーションを通じて安定性を評価するときに、誤差を小さくすることができて、特に多成分や多重占有では、一種類の占有率とその占有の自由エネルギー計算で十分であることから、有用な方法となることが期待される。

[主な論文]

1. Hydrophobicity in Lennard-Jones solutions, M. Ishizaki, H. Tanaka, K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2328-2334 (2011)
2. Lattice- and network-structure in plastic ice, K. Himoto, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19876-19881 (2011)
3. On the Structure Selectivity of Clathrate Hydrates, M. Matsumoto, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 25, 8257-8265 (2011)
4. On the Thermodynamic Stability of Clathrate Hydrates V: Phase Behaviors Accommodating Large Guest Molecules with New Reference States, H. Tanaka, M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 14256-14262 (2011)

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

Large scale calculations on the fundamental processes of solar cells and their optimization in conversion efficiency and long lifetime

山下晃一¹, 杉野修², 宮本良之³, 館山佳尚⁴, 長谷川淳也⁵, 城野亮太^{1,4}, 河津励⁵

¹東大工学系研究科, ²東大物性研究所, ³産業技術総合研究所, ⁴物質・材料研究機構, ⁵京大福井研究センター

K. YAMASHITA¹, O. SUGINO², Y. MIYAMOTO³, Y. TATEYAMA⁴, J. HASEGAWA⁵, R. JONO^{1,4}, T. KAWATSU⁵

¹The University of Tokyo, ²ISSP, ³AIST, ⁴NIMS, ⁵Kyoto University

概要／Abstract

次世代太陽電池として実用化が期待されている有機薄膜太陽電池と色素増感太陽電池の更なる変換効率・耐久性の向上を目指して、その微視的メカニズムの理論的解明に取り組んだ。具体的には(1) 電子供与分子/電子受容分子の異種界面での電子ダイナミクスと励起エネルギー移動、(2) 色素から酸化チタンへの電子注入過程、(3) 酸化チタン-電解液界面での酸化還元反応について研究を行った。

We investigate the microscopic mechanisms of dye-sensitized solar cells aiming at improving the efficiency and durability for further industrial applications. The following fundamental processes are studied, (1) the electron dynamics and the energy transfer at donor-acceptor interfaces, (2) the electron injection process from dyes to titanium oxide, (3) the redox reaction at the interface between titanium oxide and electrolyte.

有機系太陽電池は、無機系太陽電池と比べ製造が簡易で原料も安価であることから次世代のクリーンエネルギー源として期待されている。しかし電子供与分子/電子受容分子の異種界面を利用した有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率は8%程度と未だ低く、また色素増感型太陽電池は2011年に変換効率12%を達成しているが、これら有機系太陽電池の普及には変換効率や耐久性の更なる向上が必須である。そのためには異種界面での電荷分離過程、TiO₂電極と色素分子・電解質溶液界面における界面電子移動過程の微視的理解が不可欠である。これらの基礎過程は遷移金属酸化物/有機溶媒界面やTiO₂表面上の励起電子ダイナミクスや遷移金属錯体吸着といった、第一原理計算の観点からは電子励起状態や電子相関が絡む大規模系であり、その解析計算の実行は応用的観点のみならず計算科学的にも重要である。本課題では太陽光エネルギー変換の基礎過程を計算科学的に理解し明らかにすることにより、高効率長寿命太陽電池設計のための最適化指針を提案することを目的とする。

(1) 電子供与分子/電子受容分子の異種界面での電子ダイナミクスと励起エネルギー移動

電子供与分子 (Donor) と電子受容分子 (Acceptor) の異種界面を利用した有機薄膜太陽電池では、エキシトンの拡散速度、寿命、電荷分離確率といったエキシトン・ダイナミクスが光エネルギー変換効率を律する重要な要因である。量子 Master 方程式を用いた Donor/Acceptor の配向変化に伴うエキシトン・ダイナミクスの解析により、Donor (TFB)/Acceptor (F8BT) の配向を変化させた際の電荷移動状態 (D⁺/A⁻) の強い配向依存性が見られた{1}。特に、安定構造 (配向角 0 度) の場合、励起状態から電荷移動反応が起きるが、10 度の時には電荷移動反応は全く起こらず、また-10 度では電荷移動後に Acceptor 励起状態 (D/A*) への逐次的な緩和が起きるといった現象が見られた。これらの電子移動ダイナミクスの違いは、配向の変化にともなう、Donor/Acceptor の分子軌道の相互作用の違いによる励起状態の変化で定性的に説明できた。より大規模系でのエキシトン・ダイナミクスの計算手法を開発し、界面 nm スケール・分子スケールでの界面設計による高効率化の理論的設計を目指す。

また有機材料における光起電性能と、光起電中の構造劣化を明らかにできるシミュレーション技術を確立する目的で TTF-TCNQ (Donor/Acceptor ペア) について、分子 2 量体の安定な構造における光吸収スペクトルを検証した [2]。有機材料の吸収スペクトル、および吸収エネルギーと一致した周波数の光照射による電子励起・電子正孔分離のプロセスを時間依存第一原理計算で調べ、このプロセス中に発生する原子核運動もシミュレーションすることにより、材料の構造変化、温度上昇、構造劣化の可能性を検証する。分子軸に平行に赤橙色と紫外の波長の光を当てると、偏光方向と垂直、すなわち TTF 分子と TCNQ 分子との間に発生している分極の増大が起きることを見出した。特に赤橙色の光照射の場合の分極増大は著しく大きく光起電性能に期待が持てることが分かった。今後長時間シミュレーションを行うことにより、電子励起後の電荷分離に伴う格子運動の計算を実行し、光起電中の分子構造変化、発熱を評価する予定である。

一方、励起エネルギー移動における Donor/Acceptor 間の電子的相互作用を量子化学的手法で計算し、局在化基底を用いた tunneling flux 解析を行うことで、励起エネルギー移動経路を明らかにする手法を開発した [3,4]。モデルペプチド分子を用いて、様々な分子配向における D-A の電子的相互作用を解析した。D-A 相互作用はほぼ D-A 間の直接的な相互作用により決まること、D-A の配向により直接的な相互作用が小さい時には、super-exchange 機構により、中間状態が重要になること、中間状態としてはアミノ酸残基やペプチド結合部位とのエキシトン状態が主要になることなどが明らかになった。今後より具体的に励起エネルギー移動が問題となる系に適用して電子的相互作用を評価し、中間状態を制御することで電子的相互作用を増大するための分子設計指針を得る。

(2) 色素から酸化チタンへの電子注入過程

色素から酸化チタンへ電子注入が起こる一般的な色素増感型太陽電池と異なり、界面錯体型の太陽電池では色素あるいは表面吸着分子から酸化チタンへ直接電子注入が起こる。まず酸化チタンと吸着分子の複合系について TDDFT/B3LYP/6-31G* 計算により界面錯体型の電荷移動遷移を明らかにした [5]。一方、酸化チタンへ注入された電子の色素分子への逆電子移動は IPCE の効率を下げる。この現象の要因の1つとして振電相互作用による内部転換を指摘し [6,7]、TCNE, TCNQ, TCNAQ の逆電子移動反応について励起状態における振電相互作用に着目した解析を行った [8]。π共役の増長による光吸収量の増加と、分子サイズ増大に伴う低振動数振動寄与による逆電子移動の増加のトレードオフにより、TCNQ が最も高い IPCE をもつという実験結果を説明することに成功した。さらに酸化チタン表面に吸着した水の電子注入過程への影響を第一原理計算で検討した [9]。また界面電荷移動型直接遷移を実験的に観測する手法をレーザー場下の多準位結合系の時間依存シュレーディンガー方程式の解析解から理論的に提案した [10]。

(3) 酸化チタン-電解液界面での酸化還元反応 [11]

本項については、館山佳尚氏、城野亮太氏による論文を参照。

主要論文

- [1] M. Fujii, K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.*, **514**, 146-150 (2011).
- [2] M. Yoon, Y. Miyamoto, and M. Scheffler, *New J. Physics*, **13**, 073039 (2011).
- [3] T. Kawatsu, K. Matsuda, and J. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A* **115**, 10814-10822 (2011).
- [4] J. Hasegawa, T. Kawatsu, K. Toyota, and K. Matsuda, *Chem. Phys. Lett.* **508**, 171-176 (2011).
- [5] R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1167-1170 (2011).
- [6] S. Manzhos, H. Segawa, K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **501**, 580-586 (2011).
- [7] S. Manzhos, H. Segawa, K. Yamashita, *Chem. Phys. Lett.* **504**, 230-235 (2011).
- [8] S. Manzhos, R. Jono, K. Yamashita, J. Fujisawa, M. Nagata, H. Segawa, *J. Phys. Chem. C* **115**, 21487-21493 (2011).
- [9] S. Manzhos, H. Segawa, K. Yamashita, *PCCP*, in press (2012).
- [10] K. Mishima, K. Yamashita, *Theor. Chem. Acc.*, **130**, 227 (2011).
- [11] M. Sumita, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C* **115**, 19849-19855 (2011).

3D-RISM 理論に基づく大きなリガンド分子の分子認識解析手法の開発と応用

A new approach for investigating the molecular recognition of protein for large ligand molecule

清田泰臣, 吉田紀生, 平田文男 (分子研)

Yausomi Kiyota, Norio Yoshida, Fumio Hirata (Institute for Molecular Science)

概要

分子認識は酵素反応の初期過程や薬剤分子の作動機構に関係する重要な生理過程である。3D-RISM 理論はこれまで、分子認識に対して応用され多くの成果を挙げてきた。しかし、これまでの方法では多糖類やドラッグなどの複雑な構造を持つ有機分子の分子認識へは応用されてこなかった。これは、3D-RISM を解く際の数値不安定性に起因するものであり、本研究では新たな解法を提案することで、実際の薬物分子への応用を可能にした。

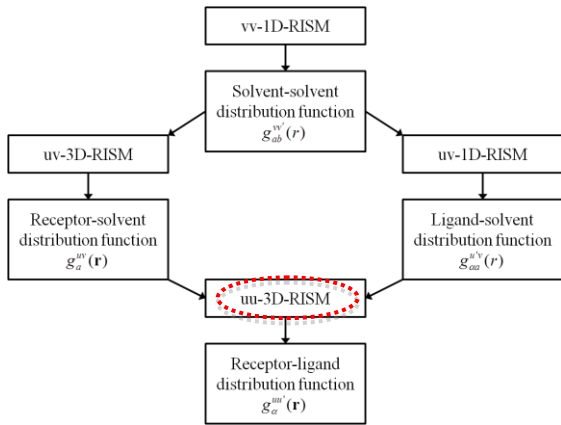
我々のグループでは、これまでに液体の統計力学に基づいた 3D-RISM 理論により、多くのタンパク質の分子認識過程を理論的に解析してきた[1]。タンパク質の分子認識は多くの生体内反応の初期過程であり、その機構を解明することは、生理作用、薬理作用を分子論的に議論する際の基点となる。3D-RISM 理論により分子認識を扱うことの利点は、生体内環境である溶媒を考慮したうえで、認識される分子の 3 次元分布関数を直接的に得られる点にある。しかし、これまでの 3D-RISM 理論を用いた研究では、リガンド分子が大きくなると、OZ 方程式の要請により、解くべき変数が増大するという困難があった。本研究では、この問題を克服するため、多サイトを持つリガンド分子を溶質(無限希釈下: $\rho_\gamma=0$)として扱う手法(uu-3D-RISM 法)を導入し、創薬分野でのモデルタンパク質の一つとされる Phospholipase A2 について、アスピリンが結合する系[2]についての検証を行った。[2]

uu-3D-RISM 法は、従来の 3D-RISM 方程式を拡張した手法である(スキーム 1)。従来の手法では、リガンド分子を含んだ溶媒系によりタンパク質-溶媒系を解くのにに対して(スキーム 1 内の uv-3D-RISM に相当)、uu-3D-RISM 法では、リガンド分子-溶媒系においてもリガンド分子を溶質として取り扱い(uv-1D-RISM)、それを用いてタンパク質-リガンド分子系を解く。この uu-3D-RISM 法を用いて、アスピリンの 3 次元分布関数を求めた。得られた 3 次元分布関数からリガンド分子の位置と配向を決定するため、Potential of mean force 及び Overlap に基づくスコア関数を用意し、リガンド分子の位置を決定した。

Phospholipase A2 によるアスピリンの分子認識の解析結果を図 1 に示す。図は、用意したスコア関数で最も評価の高かった構造であり、一連の解析によって、結合サイト内における X 線構造を再現する配向を予測可能にした。[3] それぞれのスコア関数は位置と配向を決めるために用意したものだが、このうち位置を決定するためのスコア関数は、リガンド分子の確率分布を表す側面も持つ。解析の結果、結合サイトのみならずタンパク質表面にも複数のピークが現れることから、これらはリガンド分子の着脱過程における経路や中間体を示す可能性があると考えており、今後、解析を続ける予定である。

参考文献

- [1] (a) T. Imai, M. Kinoshita, and F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 1-6 (2004). (b) N. Yoshida, S. Phongphanphanee, and F. Hirata, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4588-4595 (2007).
- [2] Y. Kiyota, N. Yoshida, and F. Hirata, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3803-3815 (2011)
- [3] R. K. Singh, A.S. Ethayathulla, T. Jabeen, S. Sharma, P. Kaur, and T. P. Singh, *J. Drug Target.* **13**, 113-119 (2005)



スキーム 1 : UU-3D-RISM の解法

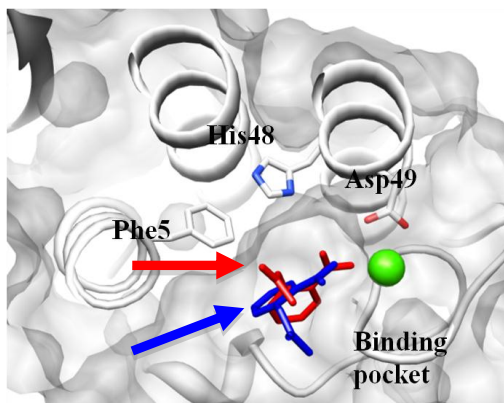


図 1 : UU-3D-RISM により予測したアスピリンの位置 (赤) と X 線で解析された位置 (青)

高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究

Fundamental study for development of high-performance Li-ion battery

大谷 実¹, 大脇 創²

¹産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門, ²日産自動車株式会社 総合研究所

Minoru Otani¹, Tsukuru Ohwaki²

¹NISSAN Research Center

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

概要

リチウムイオン二次電池系の電気化学反応シミュレーション実現に必要な大規模第一原理分子動力学計算ツールとして, Krylov 部分空間法に基づく $O(N)$ 密度汎関数法計算スキームに有効遮蔽媒体法を導入した。固液界面の大規模第一原理分子動力学計算を $O(N)$ 法で行う際, 各相での計算精度の違いによりモデル系内の温度分布に偏りが生じることが分かった。そこで各相に独立した熱浴を適用する温度制御法を導入することで, $O(N)$ 法に基づく界面系の動力学シミュレーションを安定的に実行させることを確認した。

Abstract

For the purpose of realization of large-scale first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations for electrochemical reactions in Li ion secondary batteries, a combination scheme of $O(N)$ DFT calculation based on Krylov subspace method and ESM method has been developed. It has been found that an $O(N)$ -based FPMD calculations for a liquid-solid interface suffers from unequal temperature distribution in the system, which is caused by difference in the accuracy of $O(N)$ calculation between two phases. We have indicated that applying independent heat bath for each phase leads to more stable MD calculations based on $O(N)$ methods without the unequal temperature distribution.

社会的・学術的位置づけ

リチウムイオン二次電池は電気自動車を中心とした新たなモータリゼーションの大きな要の一つである。近年の電気化学系における原子・分子レベルでの観測技術の発展と相俟って, 計算科学の電池用材料開発へのより積極的な適用が求められるようになった。界面反応の原子・分子スケールでの理解は, リチウムイオン二次電池の特性向上や長寿命化のための基盤技術となり, モノづくりの基盤強化につながると期待される。

目標・目的

リチウムイオン二次電池 (LIB) の電極材料と電解質の界面には電池動作に伴い被膜構造が形成され, 電池の充放電特性や劣化に大きな影響を与える。しかし, この界面の被膜構造 (Solid Electrolyte Interphase: SEI) の電極表面における形成過程はほとんど分かっていないのが現状である。本研究では, 原子スケールのシミュレーションを用いて SEI の形成機構の基礎物性を原子スケールで理解することを目標にした。また, LIB では分子量の大きい溶媒分子群を扱うため, 必然的に計算モデルが大規模になる。そのため, LIB 系のシミュレーションを実現する大規模第一原理分子動力学計算用ツールの開発・整備を目指した。

研究手法

本研究では, 第一原理計算プログラム OpenMX に実装されている $O(N)$ 第一原理計算スキームに有効遮蔽媒体 (Effective Screening Medium; ESM) 法を導入し, それに基づいた分子動力学 (MD) 計算を, LIB 系

電極-電解質界面モデルに適用して検証を行なった。

電極表面モデルは H 終端 Si(111) スラブとし、電解質領域は溶媒和構造を有する Li^+ 1 個を含むプロピレンカーボネート(PC)分子群(20 分子)とし、それらから Si 系負極-電解質界面モデルを構築した。また、密度汎関数法計算の交換相関汎関数は GGA-PBE とし、カットオフエネルギーは 170 Ry とした。O(M)法計算は Krylov 部分空間法に基づいて実行した。MD アンサンブルは NVT, MD 温度は 500K, 温度制御は velocity scaling 法を 50 MD-step 毎に適用し、系内の水素は全て重水素に置き換えた上で MD-step 幅は 1.2 fs とした。

具体的な成果・考察

Krylov 部分空間法に基づく O(M)計算は、他の手法と比較して、金属、半導体、絶縁体のいずれの系でも SCF 収束性が高いことが特徴であり、様々な電子構造系の電極材料が適用されるリチウムイオン二次電池系や、電位制御過程に伴なってバンドギャップが変化する系を対象とする第一原理計算に効力を発揮する。しかしながら、1500 MD-step 辺りで両相間の平均温度が約 300 K もの差が生じ、モデル電極スラブよりも溶媒分子領域の温度が低くなって溶媒分子の良好な熱運動が保持されなくなった。これは、O(M)法を固液界面モデルに適用した場合には、同一の計算条件の下で各相における波動関数の計算精度が異なる状況が起こり(一般的にはバンドギャップが小さい系ほど精度が低くなる)、力の計算精度のより低い方が保存量のドリフト率が大きくてより高温になって(今回の場合では、半導体である Si スラブの方の精度がより低くなった)、結果としてモデル系内で温度分布の偏りが生じるものであることが分かった。

そこで我々は、モデル電極スラブと溶媒分子群それぞれに独立な熱浴を適用し、velocity scaling 法に基づく温度制御を行ないながら同様の MD 計算を実行した。この温度制御法による計算では、モデル電極スラブと溶媒分子群共に設定温度付近で温度が良好に制御され、4000 MD-step 計算が進行した後も、両相間での平均温度の差は見られなかった。これにより、O(M)法に基づく大規模 MD 計算を固液界面系に適用する場合、各相に独立した熱浴を適用することで、より安定した MD 計算を長時間スケールで実現することが示された。

今後の計画

これまでのところ、O(M)法と ESM 法に基づく大規模な電極-電解質界面系の第一原理分子動力学計算を安定的に実行するためのツール開発に力点を置いてきた。今後は、シミュレーションの時間スケール拡張も視野に入れ、SCF 収束性向上のための新たなアルゴリズムの導入にも取り組む。また、モデルサイズを数千原子オーダーに拡張した更なる大規模計算を実行することで、SEI 生成機構についての検討を進める。

主な論文

T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, J. Chem. Phys., submitted.

Quantum simulations of highly efficient energy materials

浅井美博†、中村恒夫†、小西優祐†、吉田博‡、佐藤和則‡

産総研ナノシステム†、阪大基礎工‡

Y. Asai†, H. Nakamura†, Y. Konishi†, H. Katayama-Yoshida‡, K. Sato‡

NRI-AIST† and GSES Osaka University‡

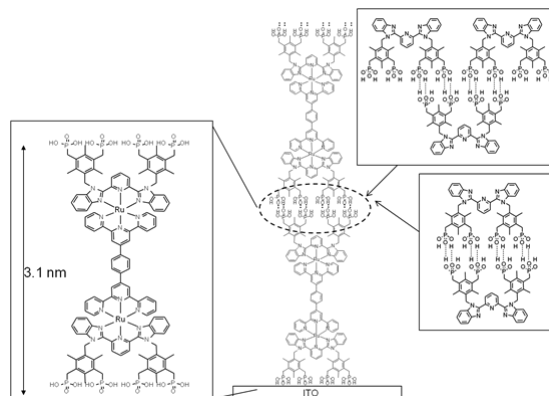
ナノワイヤーやバルクに埋め込まれた低次元構造においては、高い変換効率を持つ熱電変換や光電変換が期待されるが、その最適化条件や創成プロセス等、不明な点が多い。スーパーコンピュータを用いた理論シミュレーションを行う事により、それらを探る。本課題では熱電変換材料や光ダイオード・量子ドット等のデバイス型太陽電池をターゲットとし、電気化学電池等は取り扱わない。Nanostructured materials such like nanowires and low dimensional structures embedded in bulk materials are expected to exhibit highly efficient thermoelectric and/or photoelectric conversions. Optimal conditions and materials requisites to realize the high efficiency will be determined by quantum simulations powered by supercomputers.

[社会的・学術的位置づけ]

身の回りの温度差など未利用のエネルギーを活用した発電技術、即ちエネルギーハーベスティング技術への期待が高まっている。実用化の観点からはフィルム化が必要であり、フレキシブルエレクトロニクスとの融合も重要であろう。昨今報告例が増えている非在来型熱電材料の開発、特にナノ構造化材料や有機材料への期待が大きい。高効率太陽電池への期待が量子ドットに大きくかかっている事は周知である。これらのデバイスの動作過程には非平衡量子散逸過程が深く関わる。昨今の研究の進展により、デバイス技術の確立に有益な学術研究に大きなブレークスルーが可能である。本課題研究は①「エネルギー変換過程の非平衡量子シミュレーション」と②「多階層連結シミュレーションによるナノ超構造物性予測とデザイン」のサブ課題の融合的な協力により研究を進める。

① エネルギー変換過程の非平衡量子シミュレーション

サブ課題①では熱電変換や光電変換プロセスの非平衡量子シミュレーションを行い、それらの変換効率を最大化するナノ構造要因を解明する。非平衡伝導シミュレーションにエネルギー散逸過程の記述を取り入れた理論スキーム(Keldysh Green 関数法を用いて書かれている)がシミュレーションの基礎理論となる。既に2008年の論文[1]で非弾性的な電子格子相互散乱による局所熱発生・熱輸送・電気伝導を自己無撞着的に決める理論を定式化していたが、今年度これに電子相関効果を加えた。これらの計算機能は tight-binding コード keldyTB に集約している。電子相関効果による電子・正孔励起の抑制がフォノンダンピングを減少し、その結果としてフォノン熱輸送(放熱)の増大→局所加熱の減少が起こる事を解明した。[2] この理論スキームを用いて分子ダイオードの整流性が電子相関により増大する事も見出した(ASU 実験グループとの共同研究)。[3-5] これらの成果を解説などにまとめた。[6,7] これらは熱電変換や光ダイオードに関連した詳細基礎研究であり、今後予定している光電変換シミュレーションでは電子相関効果に加えてこれらの熱散逸効果も含める予定である。非弾性散乱と局所加熱の影響を無視すれば、熱電変換効率因子は $ZT=(S^2G/\kappa)T$ で与えられる。有機材料を用いた熱電接合の場合、高振動分子振動と電極金属の低エネルギーフォノンの振動数ミスマッチが大き



小さなβを持つ有機金属多層 SAM 膜の基本ユニット[8]

い為にフォノンコンダクタンス κ が小さくなる(ZTが大きくなる)という利点がある。一方、有機分子のフロンティア軌道エネルギーと電極フェルミエネルギーの大きなギャップの為にパワー因子 S^2G で損をするという欠点もある。[6] この欠点を克服する為には有機金属錯体が有用である。有機金属錯体の伝導度の分子長依存性は小さな減衰定数 β を持ち、それが金属原子の為に生じたフェルミレベルに近接した分子準位に由来する事が実験・理論の共同研究により明らかになっている。[8] 今後、第一原理コードHiRUNEを用いたパワー因子 S^2G の計算を予定している。

[1] Y. Asai, **Phys. Rev. B** 78, 045434 (2008). [2] Y. Asai, **Phys. Rev. B** 84, 085436 (2011). [3] Y. Asai, H. Nakamura, J. Hihath, C. Bruot, and N.J. Tao, **Phys. Rev. B** 84, 115436 (2011). [4] J. Hihath, C. Bruot, H. Nakamura, Y. Asai, I. Díez-Pérez, Y. Lee, L. Yu, and N.J. Tao, **ACS Nano**, 5, 8331 (2011). [5] H. Nakamura, Y. Asai, J. Hihath, C. Bruot, and N.J. Tao, **J. Phys. Chem. C**, 115, 19931 (2011). [6] 浅井、中村、島崎；**固体物理**, 12月号(2011)印刷中。[7] Y. Asai, **APS March Meeting, invited talk**, Boston (2011). [8] K. Terada, H. Nakamura, K. Kanaizuka, M. Haga, Y. Asai, and T. Ishida, unpublished.

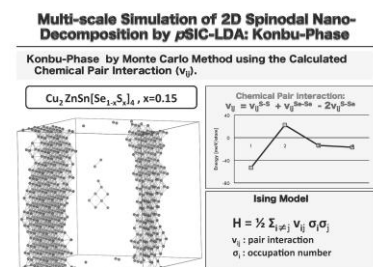
② 多階層連結シミュレーションによるナノ超構造物性予測とデザイン

1. 半導体ナノスピントロニクス材料のデザインと実証[1-4]

半導体ナノ超構造を舞台に、磁性半導体による高いキュリー温度 (T_c) と自己組織化ナノ超構造の創製法をデザイン主導で実証した。モンテカルロ法により計算した T_c は実験と定量的な一致を示す。同時ドープング法による高い T_c のデザイン、多階層連結シミュレーションに基づいた自己組織化スピノダル・ナノ分解による昆布相(2次元結晶成長)および大理石相(3次元結晶成長)のデザインと高いブロッキング温度を実証した。

2. 自己修復する不老不死の高効率太陽電池デザイン [5-8]

CuInSe₂, Cu(In, Ga)Se₂ や Cu₂ZnSn(Se, S)₄ をベースとし、欠陥を自己修復する不老不死の太陽電池材料のデザインと実証を報告する。(In, Ga), (Se, S)のスピノダル分解による自己組織化ナノ超構造昆布相の多階層連結シミュレーション結果と実験を比較した。タイプIIのバンド構造により、太陽光による電子正孔ナノ高速分離とナノ超構造離散準位を利用した逆オージェ効果による多重励起子による高効率化を議論した。負の活性化エネルギーを持つCuAlS₂をベースとしたp型・n型透明伝導体についてもデザインした。



3. ナノ超構造による高効率熱電材料のデザインと実証[9]
 Cu-Ni、および、Fe-Cu系合金の二次元スピノダル・ナノ分解による昆布相を利用した巨大ペルチェ効果、フラット・バンドを持つデラップオサイト自然超格子p型CuAlO₂や二次元自然超格子(LaO)_n(CuS)_mの巨大ゼーベック係数と高効率熱電材料のデザインと実証をおこなった。

[1] M. Seike et al., **JJAP**, 50 (2011) 090204. [2] L. Bergqvist et al., **Phys. Rev. B** 83 (2011) 165201. [3] H. Fujii et al., **APEX**, 4 (2011) 043003. [4] K. Sato et al., **Rev. of Mod. Phys.**, 82, (2010) 1633. [5] Y. Tani, et al., **APEX**, 3, (2010)101201. [6] Y. Tani, et al., **APEX**, 4, 021201 (2011). [7] M. Oshitani, et al., **APEX**, 4, 022302 (2011). [8] Y. Tani et al., submitted to **APEX**. [9] Nguyen Dang Vu et al., **APEX**, 4, (2010) 015203.

③ 産総研・阪大基礎工の共同研究

将来的には阪大で計算している低次元ナノ構造を埋め込んだバルク材料の熱電性能を理論シミュレーションで見積もる予定である。本年度は昆布相超構造の創成シミュレーションを阪大メンバーの協力の下、産総研小西が行った。

[1] 小西優祐、福島鉄矢、佐藤和則、浅井美博、吉田博、日本物理学会第67回年次大会(2012)

第三部会
「次世代先端デバイス科学」

2012年1月31日（火）
13時10分～15時00分

全原子シミュレーションによるウイルスの分子科学の展開

岡崎 進、名大院工

概要

本年度は、約 1000 万原子で構成されるウイルスの全原子シミュレーションを目指して、昨年度に引き続いてソフトの開発を行うとともに、シミュレーションを実行するに際しての初期配置の作成、平衡化等の準備を行った。同時に、既存システムを用いて約5万原子系で構成される正20面体周期境界条件下でのウイルスカプシドの分子動力学計算に着手し、また水中でのレセプターの構造や動力学についての研究を行った。

本研究は、物質と生命の境界領域にあるウイルスを計算科学の俎上に乗せ、ウイルスの分子論を展開しようとするものである。その中では特に、ウイルスが持つRNAを包むカプシドに注目し、カプシドとレセプターとの特異な相互作用、分子認識を自由エネルギーレベルで明らかにし、さらには結合後のカプシド構造の変化など、感染初期過程の分子機構の解明を図る。一方で、構成タンパク質間の接合構造と熱ゆらぎ、また、温度、pH、溶媒など環境に依存した構造の特徴や、さらには抗体との相互作用などカプシドの物理的、化学的性質を明らかにする。

ウイルスは、生体環境における pH7.4 においてはカプシドタンパク質中のアミノ基やカルボキシル基がイオン解離し、カプシド表面に構造的な強い電荷を持つ。このため、分子動力学法に基づいた全原子シミュレーションにおいては、長距離のクーロン相互作用を厳密に評価する必要がある。しかしながら、これまで長距離力の計算に用いられてきている Particle Mesh Ewald(PME)法においては全対全通信を必要とする FFT に依存しており、高並列化が困難であった。そこで、本研究においては京の並列性能を最大限に引き出すために FFT を回避し、新たに周期境界条件下での Fast Multipole Method(FMM)による長距離相互作用計算に基づいた分子動力学シミュレーションを実施する。計算に用いる高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト modylas は、グランドチャレンジ研究と連携して開発を進めており、本年度は京の実機を用いた高度化を行った。

FMM は、図1に示すように、遠距離にあるセル中の多数の原子の電荷を多極子展開し、一方でこの多極子が及ぼす電場を自セルの中心の周りで局所展開し、オーダーNの演算とするものであり、本研究においてはMD計算を周期境界条件下で行うために最大セルの多極子に対して Ewald 法を適用した。

FMM に従うと、まず原子 j の持つクーロン相互作用エネルギーは、球面調和関数による多極子展開を用いて

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r} \sum_n \sum_{m=-n}^n M_n^m \frac{Y_n^m(\theta, \varphi)}{r^n}$$

と表す。ここで、

$$M_n^m = \sum_i Q_i Y_n^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \Delta r_i^n$$

は電荷 i が作る n 次の多極子モーメントである。 Y_n^m は球面調和関数であり、 α_i, β_i および θ, φ は、 O を原点とする極座標で表したときに、原子 i と注目しているセル中の原子がそれぞれ持つ天頂角と方位角である。この式を用いて多極子との相互作用を、多数の原子に対して直接計算すると、オーダー $M \log N$ となる。この計算をツリー法と呼んでいる。FMMでは、さらに自セルの中心座標 O' の周りでテーラー展開する。二つのセルの中心間の距離は原子の位置に関係なく固定されており、展開係数の中に含めることができる。このとき、相互作用は

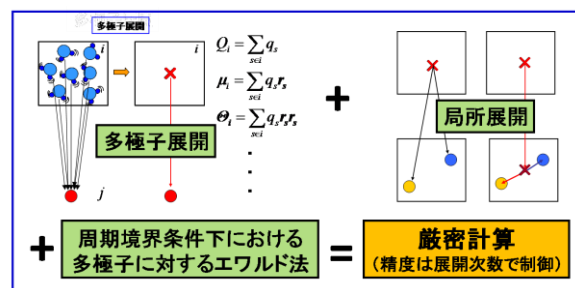


図1 FMMで用いる多極子展開と局所展開。

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j L_j^k Y_j^k(\theta', \varphi') \Delta r'^j$$

で表される。 L_j^k は j 次の局所展開係数であり、多極子 M_n^m も含む形となっている。また、 θ' 、 φ' は、自セルの中心を原点とする極座標で表したときに、セル中の注目している原子の持つ天頂角と方位角である。多極子展開と局所展開を用いると、相互作用の計算負荷はオーダー N となる。

ソフトは大きく演算部と通信部に分けて考えることができる。演算部については、これまですでに、IF文の除去、1重ループ化、SIMD 命令の利用等について、また通信部では直接計算部の完全領域分割化を行ってきたが、今年度新たに、演算部でのメモリアクセスの最小化、セクタキャッシュ、プリフェッチの利用、オンキャッシュ化、ループ長の最適化、演算量の削減等を行い、また通信部では、直接計算部でのメタデータ法採用による並べ替えの除去、FMM 計算部の多階層近接通信化、負荷アンバランスの解消、スレッド並列の最適化等を行った。図2には、1,249,984 原子系に対して分割セル数 728、カットオフ距離 12 Å、FMM階層数5、展開次数4のMD計算について、現時点での8,192 ノード、65,536 コア並列までの対64ノード比の並列化性能を示す。8,192 ノードに至るまで極めて良好な並列化効率を得られており、理論ピーク性能比 10%以上という目標性能に到達し得る見通しを得ている。今後は、 2^n の最大値である 65,536 ノード、524,288 コアまでの並列最適化を行う予定であるが、実際の通信アーキテクチャに整合した通信のマッピングが課題になるものと考えている。

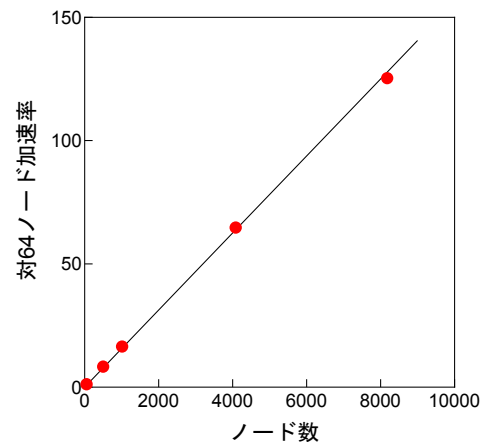


図2 ホットスポットの直接計算演算部並列化効率。対64ノード比。直線は理想的な並列化効率。

一方で、既存の計算機システムを用いて、小児マヒウイルスカプシドとレセプターに対する予備計算を開始した。前者については、正20面体周期境界条件を施した系に対して約5万原子でウイルスを構成し、温度、圧力一定でのMD計算に着手した。図3に基本セルと、基本セルから構成した正20面体のウイルスカプシドのスナップショットを示す。

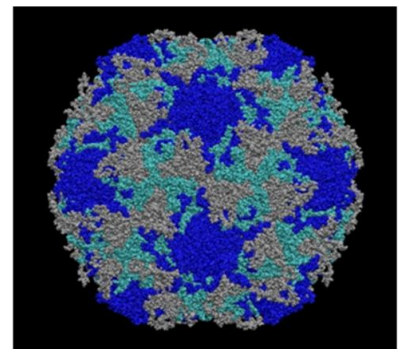
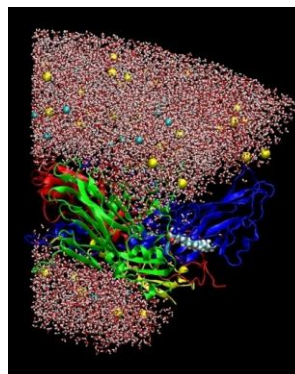


図3 小児マヒウイルスの全原子分子動力学シミュレーション。正20面体周期境界条件を用い、約5万原子でウイルスカプシドと水を構成。左図は基本セル、右図は基本セルから構成したウイルスカプシド。

現在、いずれも平衡化の途中であるが、今年度末までには平衡化を終了し、この系を用いて自由エネルギーの試行計算を開始する予定である。

- 1) K. Fujimoto, N. Yoshii, S. Okazaki, “Free energy profiles for penetration of methane and water molecules into spherical sodium dodecyl sulfate micelles obtained using the thermodynamic integration method combined with molecular dynamics calculations”, *J. Chem. Phys.*, **131**, 014511(2012).
- 2) K. Fujimoto, N. Yoshii, S. Okazaki, “ ”, *Mol. Simul.* (2012), in press.

拡張アンサンブル法による生体分子の高次構造と機能の解明

Investigation of structures and functions of biomolecules by generalized-ensemble algorithms

岡本祐幸^{1,2,3}

¹名大院理, ²名大構造生物研, ³名大計算科学研

Yuko Okamoto^{1,2,3}

¹Department of Physics, Nagoya University, ²Structural Biology Research Center, Nagoya University, ³Center for Computational Science, Nagoya University

概要

多自由度複雑系では、系にエネルギー極小状態が無数に存在するために、従来のモンテカルロ法や分子動力学法に基づくシミュレーションでは、それらエネルギー極小状態に留まってしまう困難がある。この困難を克服するために、我々は、拡張アンサンブル法 (generalized-ensemble algorithm) と総称される手法を適用することを主張してきた。本研究は、拡張アンサンブル法を生体分子系に適用して、生体分子構造・機能の解明を目指すものである。

There is a great difficulty in simulations of complex systems, because there exist an astronomically large number of local-minimum-energy states, forcing the simulation to get trapped in these states. In order to overcome this difficulty, we have been advocating the uses of the generalized-ensemble algorithms. In this work, we try to apply generalized-ensemble algorithms to biomolecular systems in order to study the structures and functions of biomolecules.

「目的」

生体分子の機能はその立体構造により決まっている。つまり、形が決まって初めて、その生体分子系の機能が原子分子の詳細を含めて議論できることになる。しかし、計算機能力の絶望的な不足により、これまで、構造予測は不可能とされ、おもに、X線回折実験やNMR実験により構造決定がされてきた。もし、計算機シミュレーションによる立体構造予測が可能になると、生体分子の構造形成の機構を解明できるばかりでなく、酵素反応の発現原理やイオンチャンネルの機能解明、医薬品の開発、間違っただり畳みに起因する病気の発現原理の解明など、その応用範囲は計り知れない。本研究は拡張アンサンブル法と総称される強力なシミュレーション手法を生体分子系に適用することを目指す。

【研究手法】

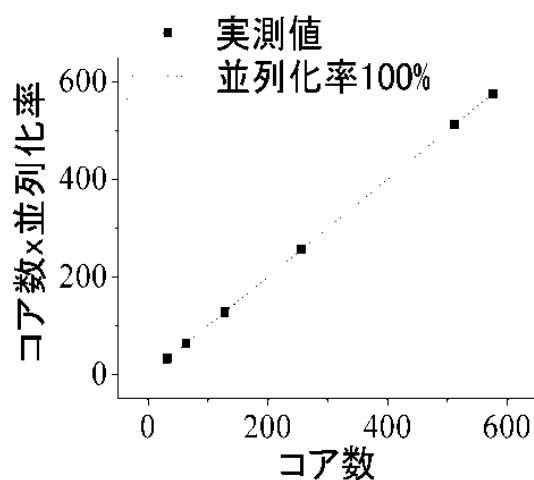
拡張アンサンブル法を生体分子系への適用は20年近く前に我々によって提唱された[1]。その後、我々が開発したレプリカ交換分子動力学法 (Replica-Exchange Molecular Dynamics: REMD)[2] (福島・根本の交換モンテカルロ法の分子動力学法版) は生体分子系のシミュレーションの分野に広く受け入れられた。我々は、更に生体分子系に適したいろいろな拡張アンサンブル法を開発してきた (解説としては例えば文献[3-6]を参照された)。例えば、マルチカノニカルレプリカ交換分子動力学シミュレーションによって、小タンパク質の折り畳みに成功した[7]。本研究では、これらの拡張アンサンブル法を適用する。

【本年度の主な成果】

我々が開発したレプリカ交換アンサンブル法をタンパク質への薬剤候補のドッキングシミュレーションに適用し、自由エネルギー最小状態が実験の結果と一致する構造を持つことを示した[8]。また、レプリカ交換分子動力学法を脂質二重膜系に適用し、ゾル・ゲル相転移を調べ、ゲル相に2つの相があることを示した[9]。更に、分担者の奥村久士(分子研)は、小ペプチドシニヨリンのマルチバーリック・マルチサーマルシミュレーションに成功した

[10]。更に、分担者の志賀基之(原研)は、ab initio 経路積分法を水二量体の系に適用した(例えば、文献[11]参照)。また、分担者の高橋英明(東北大)は、real-space grid DFT による QM/MM 法と溶液理論の合体に成功した[12]。将来的には、これら量子化学シミュレーションにも拡張アンサンブル法を導入する予定である。

また、「京」上でのレプリカ交換分子動力学法プログラムのチューニングは CMSI 拠点研究員の榮慶丈が中心に、以下のようになされた。第3部会代表の岡崎進らが開発した超並列分子動力学法プログラム Modylas にレプリカ交換分子動力学法を組み込んで、最大限の並列化効率を実現した。シミュレーション条件として TIP3P の水分子を1万個配置し、レプリカ数を4~128(京は 72)まで変えてレプリカ交換処理にかかる並列化率を測定した。以下の図と表にその結果をまとめる。京における並列化率はともに 99.8%以上となり、良い並列化効率が得られた。今後、より多くのコア数を用いた環境での超並列チューニングを進めていく予定である。



コア数	レプリカ数	並列化率(%)
32	4	99.78
64	8	99.82
128	16	99.74
256	32	99.89
512	64	99.99
576	72	99.85

[参考文献]

1. U.H.E. Hansmann and Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.* **14**, 1333 (1993).
2. Y. Sugita and Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 141 (1999).
3. A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto, *Biopolymers* **60**, 96 (2001).
4. Y. Sugita, A. Mitsutake, and Y. Okamoto, in *Lecture Notes in Physics*, W. Janke (ed.) (Springer, Berlin, 2008) pp. 369-407.
5. A. Mitsutake, Y. Mori, and Y. Okamoto, in *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols*, L. Monticelli and E. Salonen (eds.) (Humana Press, Berlin, 2012), in press.
6. H Okumura, S.G. Itoh, and Y. Okamoto, in *Practical Aspects of Computational Chemistry II*, J. Leszczynski and M.K. Shukla (eds.) (Springer, Berlin, 2012), in press.
7. T. Yoda, Y. Sugita, and Y. Okamoto, *Biophys. J.* **99**, 1637 (2010).
8. H. Kokubo, T. Tanaka, and Y. Okamoto, *J. Comput. Chem.* **32**, 2810 (2011).
9. T. Nagai, R. Ueoka, and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024002 (2012).
10. H. Okumura et al., in preparation.
11. M. Shiga, K. Suzuki, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **132**, 114104 (2010).
12. H. Takahashi et al., in preparation.

ポリモルフから生起する分子集団機能

Understanding and Design of Molecular Functions with Tuning of Polymorphic Aggregate Structures

松林 伸幸、京都大学 化学研究所

Nobuyuki Matubayasi, Institute for Chemical Research, Kyoto University

本課題の目的は、熱ゆらぎ程度の強さの相互作用・相関によって生成されるソフトな自己組織化構造や分子集団の機能を、単一分子の性質や分子内・分子間相互作用から計算科学的に予測することである。溶液・ミセル・脂質膜・タンパク質・高分子非晶のような様々な種類の弱秩序系への物質結合を、拡張された意味での溶媒和として定式化し、エネルギー表示溶液理論と分子動力学シミュレーションを組み合わせ、全原子レベルでの自由エネルギー解析を行う。

The purpose of the present theoretical-computational works is to understand and design the functions of soft, self-organizing systems from basic knowledge of single-molecular properties and intra- and intermolecular interactions. A key function is the molecular binding, and its unified treatment is conducted by extending the concept of solvation to a variety of weakly ordered systems such as ionic liquid, micelle, lipid membrane, protein, and polymer amorphous. The binding strength, site, and lifetime are governed by the free energy, and the molecular dynamics simulation is combined with the energy-representation theory of solutions to facilitate the free-energy computation for highly efficient analyses at atomic resolution.

界面活性剤や脂質、高分子のような多官能性の分子は、温度や塩・共溶媒濃度のような外部パラメータによって多様な自己組織化状態を示し、ミセルや脂質膜・液晶のようなナノ・メソスケールのソフト構造体として機能する。そのような弱秩序系の機能を、単一分子の性質や分子間相互作用から計算科学的に予測することが、本課題の目的である。分子集団系への物質結合を対象とし、結合量・結合サイト・結合寿命を統一的に高精度で計算・解析する手法を確立する。

ミセル・脂質膜・タンパク質・高分子非晶は、物質の分配・分離・認識・輸送に関与し、応用範囲が極めて広い。生体模倣材料、ドラッグデリバリーシステム(DDS)、海水淡水化、食品・コスメティックといった広範な社会的ニーズに直結する。これらの機能を定める物理量が、結合量・結合サイト・結合寿命であり、結合パラメータに対応する自由エネルギーを軸とする理論・シミュレーション手法の開発は、学術的に意義深いだけでなく、社会的ニーズに応えるものでもある。

本研究では、溶液(イオン液体や超臨界流体も含む)・ミセル・脂質膜・タンパク質・高分子非晶のような様々な種類の弱秩序系への物質結合を、「溶媒和」として定式化することで、統一的な計算・解析手法を確立する。そのために、溶質・溶媒の概念を拡張する。対象系における混合過程の前後に変わらず存在する成分を溶媒と呼び、混合後のみに系にある成分を溶質と呼ぶ。例えば、ミセルへの分子取り込み(可溶化)の場合、取り込まれる分子が溶質、界面活性剤と水が溶媒ということになる。この場合の溶媒は混合溶媒であり、ナノレベルで見ると不均一である。ミセル・脂質膜・タンパク質への分子結合を、不均一混合溶媒における溶媒和という枠の中で解析する。計算の主対象は、拡張された意味での溶媒和に関わる自由エネルギーである。しかし、理論・計算では、自由エネルギーは、非常にコストの高い量として悪名高い。溶媒和自由エネルギーを高速かつ正確に計算するために、エネルギー表示の溶液分布関数理論を定式化し、それを MD と組み合わせている。実験値と比較可能な精度を保ちつつ、自由エネルギー計算が飛躍的に高速化されている。また、上に述べた拡張型の溶媒和現象を統一的な枠組みの中で解析できるようになりつつある。

エネルギー表示法による自由エネルギー計算ソフトとして、*ermod*を開発している。*MD*または*MC*ソフトへの組込みと出力トラジェクトリ解析の両方に対応し、*QM/MM*手法とも連携可能である。*MPDyn*, *myPresto*, *DL_POLY*に組込み済みであり、*NAMD*, *Gromacs*, *AMBER*との連携の自動化が達成されている。*modylas*との連携が、現在進行中である。*ermod*ソフトは、既に公開されている。ソースコードも公開し、利用説明書を英文で用意してある。サポート体制は万全とは言い難いが、ユーザーグループを作り、web上で情報交換をしている。

タンパク質丸ごとの水和自由エネルギーの計算が可能になっている。平衡ゆらぎで出現するスナップショット構造における水和自由エネルギーと、タンパク質構造エネルギーの関係を調べた。2つのエネルギーは、傾き-1で相関していることが見出された。タンパク質構造のゆらぎを駆動し、補償するものが、溶媒水であることを示す。補償関係のために、構造スクリーニングを効率化できることも分かった。また、これまでに例の無い大規模系として、466残基・7165原子を持つ、ATP合成酵素の F_1 - β サブユニットの自由エネルギー解析を全原子レベルで行い、水和が駆動力となって、タンパク質構造の大きな変化を惹起していることを明らかにした。

生体関連分子と脂質膜の相互作用を探るために、リン脂質二分子膜への*glycophorin A*の膜貫通ドメインの結合解析を行った。これは23残基からなり、ヘリックスを形成する。脂質を*DMPC*とし、膜貫通型配置を実現する駆動力を明らかにするために、膜貫通型配置とタンパク質が膜に埋め込まれた配置の2つの状態を検討した。エネルギー表示法を用いて、タンパク質の溶媒和自由エネルギーを計算した。ここでの溶媒和とは、タンパク質の真空から膜内の上記2つの配置への移行である。溶媒和自由エネルギー計算において、溶媒種とされるのは*DMPC*と水、溶質はタンパク質そのものである。実験に符合して、膜貫通型配置が約20 kcal/mol安定であった。トータルの自由エネルギーを、*DMPC*からの寄与と水からの寄与に分割し、水の寄与が配置の決定要因であることを見出した。ここから、水領域に共溶媒を加えることで、タンパク質-脂質膜の相互作用を改変できることが期待される。

共溶媒効果の解析のために、まず、タンパク質に対する尿素効果を、混合溶媒中での溶媒和という立場から、自由エネルギー解析を行った。*horse heart cytochrome c* (104残基+heme、1748原子)を対象とし、尿素共溶媒の効果が分散引力に支配されていることを明らかにした。現在、実証のために、実験グループとの共同研究に入っている。

産学連携も積極的に行っている。注力しているのは、 CO_2 吸収液の解析である。イミダゾリウム系イオン液体を吸収液とした場合、アニオン選択が、 CO_2 吸収能の鍵を握っていることを明らかにした。

他の課題メンバーの進捗は、以下の通りである。まず、実用的な高分子分離膜の原子・分子レベル設計に向けて、茂本(東レ)は、様々な骨格を持つ高分子のランダム非晶について、小分子の溶解自由エネルギーを、全原子モデルで系統的に解析した。実験値を kcal/mol の精度で再現することに成功し、実地の高分子設計に、計算化学が現実的な時間スケールで寄与できることを示した。また、吉井(名大)は、界面活性剤からなるミセルを対象として、そこへの可溶化を全原子MDシミュレーションで解析した。界面活性剤と水からの寄与を分けて論じ、水和構造の影響の及ぶ範囲を明らかにした。

サブミクロン以上の長さスケールの現象の取扱いには、現状では、粗視化モデルの導入が必要となる。全原子での知見と結ぶために、篠田(産総研)は、界面張力や膜弾性などについて定量性を保つ粗視化モデルを開発した。連続体モデルでは、100 nm以下のリポソームの安定性評価に問題があることを見出し、脂質膜内部構造の緩和の影響を明らかにした。泰岡は、液晶を対象として、全原子MDで見出される分子形状の変化を粗視化MDに取り入れ、ネマティック液晶相と等方流動相の転移温度のより正確な評価を可能とした。川勝(東北大)は、MDにおける分子間相互作用の部分自己無撞着場(平均場)で置き換えるという粒子-連続場ハイブリッドシミュレーション法を開発し、*DPPC*, *DOPC*等のリン脂質二分子膜の構造を再現することに成功している。野口(東大)は、溶媒効果を陽に取り入れたメッシュ膜モデルを構築し、膜の形態転移や開裂現象に対する浸透圧の重要性を示した。剪断条件への拡張も行い、剪断環境下特有の構造形成を検討している。

ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス
Theoretical Study on Reaction Control and
Chemical Reaction Dynamics of Nano and Bio Systems

中井 浩巳(早稲田大学、代表)、イレ ステファン(名古屋大学)、
武次 徹也(北海道大学)、吉澤 一成(九州大学)

NAKAI, Hiromi (Waseda Univ), IRLE, Stephan (Nagoya Univ),
TAKETSUGU, Tetsuya (Hokkaido Univ), YOSHIZAWA, Kazunari (Kyushu Univ)

概要／Abstract

本課題では、次世代スパコンを使用し、現実的な反応モデルを化学的精度で取り扱い、反応経路の探索と反応制御、新しい化学反応を可能とする反応場設計の学術的基盤を確立することを目指している。さらにこれらの研究成果を産業と社会に還元することも目標としている。本論文では、研究テーマの概略に加えて、来年度に向けての新たな取り組み、量子動力学法について解説する。

The present subject aims to establish the conceptual basis for the theoretical design of chemical reactions, considering realistic reaction models and model chemistries with high accuracy, making full use of the next-generation supercomputer. In particular, we made progress in the automatic search of reaction coordinates, proposed reaction control, and the design of reaction fields for novel chemical reactions. This paper describes the overall projects, the analysis of chemical reactions in nanomaterials as this-year achievement, and the new theoretical treatment, i.e. parallelized quantum-mechanical molecular dynamics (pQMMD) as the next-year subject.

[社会的・学術的位置づけ、目標、全体計画]

化学反応の精密制御は化学者の長年の夢である。これまでに理論化学によって様々な化学反応が解明され、設計されてきたが、ナノスケール(ナノ・生体系)の反応系を精密に解析し、その制御を行うことは現在においても容易ではない。例えば、ナノ分子では大規模系の反応条件の最適制御が求められており、産業界でも有用な触媒反応では金属表面における反応制御が求められる。生体酵素反応は常温常圧で反応を高選択的に触媒する究極のグリーンケミストリーを実現するものであり、エネルギー問題や環境問題を解決する糸口となる。さらに反応制御のためには反応の動的過程－反応ダイナミクスについても解明する必要がある。本課題では、次世代スパコンを使用し、現実的な反応モデルを化学的精度で取り扱い、反応経路の探索と反応制御、新しい化学反応を可能とする反応場設計の学術的基盤を確立することを目指している。さらにこれらの研究成果を産業と社会に還元することを目指している。

この目的のために、本課題では、

- (S1) ナノ・生体系の化学反応解析(中井 G)、
- (S2) ナノ材料の化学反応ダイナミクス(イレ G)、
- (S3) 励起状態の化学反応ダイナミクス(武次 G)、
- (S4) 酵素と触媒の化学反応制御(吉澤 G)

という課題に取り組んでいる。また、次世代スパコン上で高いパフォーマンスのもと稼働するよう、

- (P1) 分割統治(DC)法(中井 G)、
- (P2) pQMMD 法(イレ G)

の理論・プログラムの開発・改良を行っている。(P1)については、CMSI 研究員(小林)が本研究会において、「分割統治(DC)量子化学計算プログラムの展開」という演題で発表する予定である。

「量子分子動力学法」

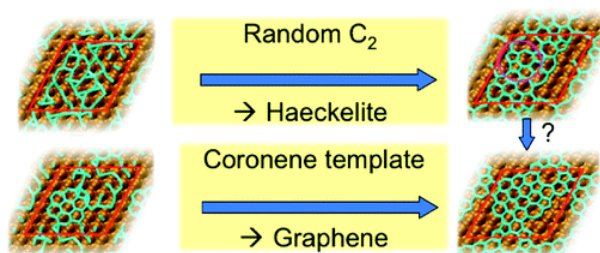


Fig. 1. Haeckelite (top) and graphene (bottom) formation on a Ni(111) surface in DFTB-based QM/MD simulations.

one hand, and high-level wavefunction or density functional theory-based analysis of structures and energies identified in successful trajectories. Until now, we mainly employed density-functional tight-binding (DFTB)-based QM/MD simulations up to nanosecond timescales in the study of (metallo)fullerene, carbon nanotube, and graphene [2] formation mechanism. For instance, we identified a “pentagon-first” mechanism by which sp^2 -carbon chains coalesce in their condensation to yield pentagon-heptagon-like sp^2 -carbon networks on metal terraces (see Fig. 1, top panel). Our simulations predicted that, with the use of hexagonal sp^2 seed clusters, desirable hexagon formation can be promoted in the graphene growth synthesis (Fig. 1, bottom panel). In the talk, we will report other examples for reaction mechanisms that were identified by the analysis of QM/MD trajectories.

Typically, straightforward MD has the severe limitation that it cannot effectively overcome relatively high reaction barriers. We are therefore now developing a massively parallel pQMMD program to overcome this timescale limitation via the introduction of parallel replica metadynamics based on QM/MD simulations. In addition, our new pQMMD program will allow the automatic postprocessing of promising reactive trajectories using quenching techniques (see Fig. 2 for an example).

[主な論文]

- (1) “Two-level hierarchical parallelization of second-order Møller–Plesset perturbation calculations in divide-and-conquer method”, M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, **32**, 2756 (2011).
- (2) “Template Effect in the Competition Between Haeckelite and Graphene Growth on Ni(111): Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations”, Y. Wang, A.J. Page, Y. Nishimoto, H.-J. Qian, K. Morokuma, S. Irle, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18837 (2011).
- (3) “Ab initio molecular dynamics approach to tunneling splitting in polyatomic molecules”, Y. Ootani, T. Taketsugu, *J. Comput. Chem.*, **33**, 60 (2012).
- (4) “Molybdenum-catalyzed transformation of molecular dinitrogen into silylamine: Experimental and DFT study on the remarkable role of ferrocenyldiphosphine ligands”, H. Tanaka, A. Sasada, T. Kouno, M. Yuki, Y. Miyake, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 3498 (2011).

Theoretical minimum energy reaction pathway (MERP)-based investigations are faced with nearly insurmountable difficulties in the elucidation of reaction mechanisms occurring in complex systems, mainly due to the associated large system size and long time scales required for their description. A practical and sensible solution to these problems lies in the interplay between reactive quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulations based on inexpensive yet accurate potentials on

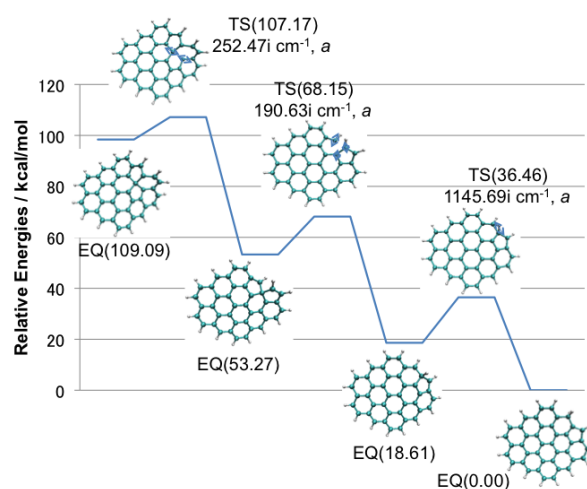


Fig. 2. QM/MD-derived MERP of defect annealing in a graphene flake, obtained by trajectory quenching.

Design of Functional Molecules: Photophysical Properties and Nonlinear External-Field Response Functions

江原正博(分子研)、中野雅由(阪大)、太田浩二(産総研)、藪下聡(慶應大)、小関史朗(大阪府大)

M. Ehara (IMS), M. Nakano (Osaka U.), K. Ohta (AIST), S. Yabushita (Keio U.), S. Koseki (Osaka Pref. U.)

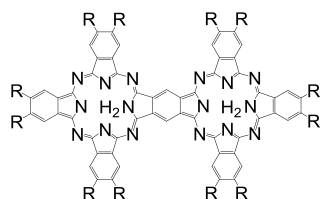
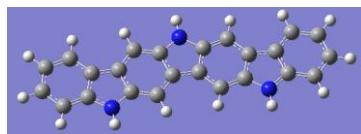
高分子系有機 EL である梯子型共役分子やその窒素置換体、ヘテロ原子を含む青色発光分子、りん光型有機 EL である Ir 錯体、広いエネルギー領域の光の利用を目的とした π 拡張系分子や色素増感分子の光物性や電子移動を研究した。また、開殻分子系の非線形光学(NLO)応答に関しては、BS-DFTQME 法の開発、ポリアセン類の開殻性と芳香族性の関係、フェナレニルユニットからなる一次元グラフェンや超ポリエンの設計および接続様式・サイズによる NLO 応答の制御指針の提案を行った。さらに、光合成アンテナ系の励起移動速度、およびランタニド三ハロゲン化物の f-f 吸収強度に関する研究を行った。

Photophysical properties and photochemistry of OLEDs such as ladder-type polyphenylene and its derivatives, Ir complexes, dyes for near Infrared region (fused phthalocyanine dimer), and novel D- π -A type dyes for DSC have been investigated. The nonlinear optical (NLO) properties of one-dimensional open-shell graphene nanoflakes and superpolyenes composed of phenalenyl units as well as the origin of large NLO properties of transition metal compounds have been investigated. The effects of external field application and the introduction of donor/acceptor groups to open-shell systems have been examined. The excitation energy transfer (EET) rate constant within the Light-Harvesting complex (LH2) in photosynthetic Purple Bacteria and f-f transition intensities of lanthanide trihalide molecules have been studied theoretically.

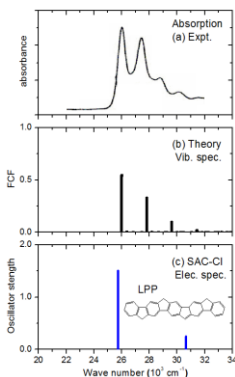
分子の励起状態に関する知見は、分子科学分野の基礎および応用の双方の面で重要である。最近では TDDFT 法が広く使用されているが、その励起状態に関する記述が不十分な場合も少なくない。我々はクラスター展開理論を開発して来た。この方法は化学的精度を持つが、一方で計算コストが高く、大規模分子への応用が限られていた。本研究では、大規模分子へ応用可能な理論・プログラム開発を行い、現在の化学が抱える光化学の諸問題に応用し、そこから得られた知見に基づいて、分子設計や開発を行いたい。これらは学術的にも工学的にも重要で意義深いものである。例えば、有機 EL は薄型ディスプレイや照明など広く利用されているが、製造コスト、発光色、発光効率、安定性など改善すべき課題が多く残されており、理論による光物性の評価は新規材料を設計・開発する上で重要である。特に、高分子系有機 EL は、低コスト・塗布加工などの利点があり、梯子型分子は発光や導電性を示す分子として興味深い。また、広い波長領域の光エネルギーを利用できる色素の開発が期待されており、大規模 π 共役系の分子や色素増感分子などの理論研究は重要である。これらの様々な機能分子の光物性や光化学について、Direct SAC-CI 法による信頼性の高い理論解析を行った[1-4]。非線形外場応答分子は、将来のフォトニクスにおける超高速光スイッチや大容量光メモリー、超微細加工技術、フォトダイナミックセラピー等の応用があり、これらの実現のためには高効率な特性をもつ NLO 系の設計が不可欠である。そのためには大きな非線形応答を有する物質系の探索とその制御指針の構築が必須である。我々は、実験に先駆けて、理論により、「開殻性」がこれら非線形光学応答の重要な支配因子の一つであることを示した。今年度は、対象系の拡大と新規な構造-特性相関、化学的修飾や外場摂動の効果、方法論の開発に焦点を絞り研究を推進した[5-11]。また、光合成アンテナ系の励起移動速度における分子振動の影響を明らかにし、ランタニド三ハロゲン化物の f-f hyper-sensitive 遷移強度がハロゲン原子による動的結合モデルで説明出来ることを示した[12]。

高分子系有機 EL である梯子型ペンタフェニレンとその窒素置換体[1]やヘテロ原子を含む発光分子を実験と協力して研究した[2]。また、近赤外領域の光エネルギーの利用を目的とした π 拡張系分子である融合型フタロシアンダイマー(Pc2)や D- π -A 型太陽電池色素増感分子の光物性や電子移動[4]についても研究した。梯子型

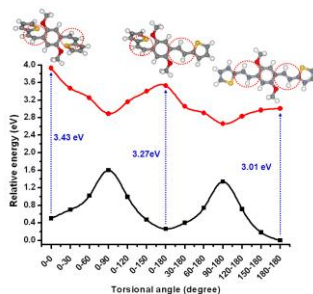
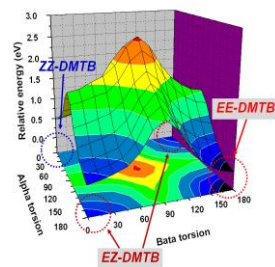
分子では窒素置換によって、N 原子に分布を持つ軌道が影響を受けることを利用し、強い強度をもつ発光エネルギーを制御できることを示した。吸収・発光スペクトルの振動構造を評価する方法を提案し、実験スペクトルの振動構造を再現することに成功した。また、実験と協力し、青色発光を示す π 共役分子を研究し、その光物性、励起状態の溶媒効果、trans-cis 光異性化ダイナミクスを明らかにした。Pc2 の互変異生体の安定性の違いから、近赤外領域の光エネルギー活用に重要となる Q-band の構造の違いを明らかにした[3]。さらに、実験と共同で新しい D- π -A 型色素増感分子を開発した[4]。今後、化学修飾・設計を行い、プロトタイプパネル作製を目指す。



梯子型 π 共役分子[1]と融合型フタロシアニン分子[3]

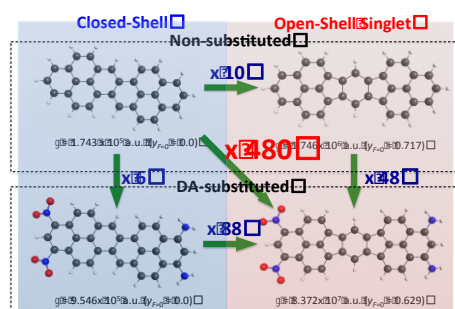
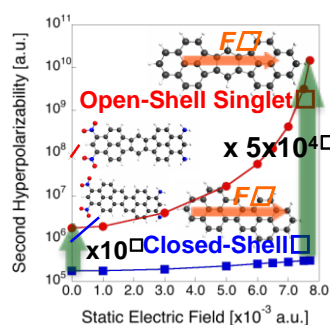


梯子型分子の発光スペクトルと振動構造[3]



新規青色発光有機 EL 分子の光異性化[2]

外場応答分子系に関しては、本年度は、ポリアセンの開殻性と芳香族性の相関[5]を解明し、未知の一次元グラフェン[6]や超ポリエン[7]を設計し、その開殻性の構造依存性と非線形光学効果との相関を明らかにした。また、非対称開殻系への展開として、巨大電場効果やドナー・アクセプター置換基導入効果[8]、有機系以外への展開として、遷移金属含有系[9]を検討した。方法論としては、開殻系の電子ダイナミクスの実現のため BS-DFTQME の開発[10]、電荷移動励起状態を正しく見積もれる LC-TDDFT の領域分割パラメータの非経験的な最適化法[11]の提案を行った。巨大電場効果について下図に示す。実在のジフェナレニル分子である IDPL は、同サイズの閉殻分子系に比べ、静電場印加により、NLO 特性が 10^4 倍のものの増大を示し、また、ドナー・アクセプター導入によっても、閉殻系に比べて約 10^2 倍の増大が示され、同様の効果が期待できることが判明した。以上の結果より、中間開殻系の優位性と外部静電場印加あるいは置換基導入による顕著な特性制御が可能になった。これらは例えば NLO 特性に基づく超高速光スイッチの実現に寄与するものと期待される。



三次非線形特性 (γ) の静電場効果とドナー・アクセプター置換基導入効果

- [1] P. Poolmee, M. Ehara, H. Nakatsuji, *Theor. Chem. Acc.* **130**, 161-173 (2011).
- [2] S. Suramitr, R. Fukuda, M. Ehara, et al., *J. Phys. Chem. A* in press.
- [3] R. Fukuda, M. Ehara, submitted.
- [4] S. Namuangruk, M. Ehara, R. Fukuda, V. Promarak, et al., submitted.
- [5] K. Yoneda, M. Nakano et al., *ChemPhysChem*, **12**, 1697 (2011).
- [6] S. Motomura, M. Nakano et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20575 (2011).
- [7] M. Nakano, R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8767 (2011).
- [8] M. Nakano, T. Minami, K. Ohta et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1094 (2011).
- [9] H. Fukui, M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2063 (2011).
- [10] R. Kishi, M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 3565 (2011).
- [11] T. Minami, M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1725 (2011).
- [12] M. Hatanaka, S. Yabushita, *Chem. Phys. Lett.*, **504**, 193-198 (2011).



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

