

# 第3回 CMSI 研究会

『超並列計算が拓く新しい計算物質科学』

開催日程：2012年12月3日（月）～5日（水）  
開催場所：自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター



## 第3回 計算物質科学イニシアティブ(CMSI)研究会

日程:2012年12月3日(月)~5日(水)

場所:自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター

12月3日(月)

(†は若手奨励賞対象者)

開会挨拶

(座長：山地洋平(東京大学))

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

- 10:00-10:20 新量子相・新物質の基礎科学の展望  
今田正俊(東京大学), 天能精一郎(神戸大学)
- 10:20-10:35 ワームアルゴリズムの並列化  
正木晶子(東京大学) † ----- A-1
- 10:35-10:50 脱閉じ込め臨界現象のユニバーサリティ  
原田健自(京都大学) ----- A-2
- 10:50-11:05 動的密度行列繰り込み群法による一次元強相関電子系の  
非線形光学応答の研究  
曾田繁利(理化学研究所) † ----- A-3
- 11:05-11:20 多変数変分モンテカルロ法による  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  第一原理有効模型の  
基底状態解析  
森田悟史(東京大学) † ----- A-4
- 11:20-11:35 第一原理電子状態計算法をもとにした高温超伝導体にたいする電子状態計算  
三澤貴宏(東京大学) ----- A-5
- 11:35-11:50 密度行列繰り込み群を用いた量子化学計算  
柳井毅(分子科学研究所) † ----- A-6
- 11:50-12:05 メニーコアプロセッサと量子化学  
安田耕二(名古屋大学) ----- A-7

12:05-13:45 ..... 昼休み .....  
CMSI 運営委員会 (担当者のみ)

(座長：坂下達哉(東京大学))

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

- 13:45-14:00 高精度 MP2-F12 法によるフラーレンの超並列量子化学計算  
大西裕也(神戸大学) † ----- A-8
- 14:00-14:15 量子古典対応における特異点の除去：超多体量子動力学に向けて  
高塚和夫(東京大学) ----- A-9

◎戦略課題2 「次世代先端デバイス科学」

- 14:15-14:35 次世代先端デバイス科学の展望  
押山淳 (東京大学)
- 14:35-14:50 RSPACE を用いた電子構造・輸送特性シミュレーション  
小野倫也 (大阪大学) ----- B-1
- 14:50-15:05 シリコン表面上のゲルマニウムハットクラスター成長に対する  
オーダーN 法第一原理計算  
宮崎剛 (物質・材料研究機構) ----- B-2
- 15:05-15:20 分割統治型実空間 DFT コードを用いたハイブリッド量子古典シミュレーション  
大庭伸子 (豊田中央研究所) ----- B-3
- 15:20-15:35 ナノ構造体における近接場光励起ダイナミクスの第一原理計算  
信定克幸 (分子科学研究所) ----- B-4
- 15:35-15:50 ..... コーヒーブレイク .....

(座長：米原文博 (東京大学))

◎戦略課題2 「次世代先端デバイス科学」

- 15:50-16:05 高強度パルス光と物質の相互作用を記述する  
第一原理マルチスケールシミュレーション  
矢花一浩 (筑波大学) ----- B-5
- 16:05-16:20 界面磁気異方性エネルギーの実証計算と駆動電界閾値の予測  
小田竜樹 (金沢大学) ----- B-6
- 16:20-16:35 第一原理電子状態計算コード OpenMX の超並列化及び高精度化  
尾崎泰助 (北陸先端科学技術大学院大学) ----- B-7
- 16:35-16:50 多様な結晶におけるフォノンの非調和性に関する直接的計算  
東後篤史 (京都大学) ----- B-8
- 16:50-17:05 第一原理トランスコリレイティッド法に基づく  
ジャストロウ因子最適化の新手法  
越智正之 (東京大学) † ----- B-9

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

- 17:05-17:20 三次元溶媒和構造の分布関数理論  
佐藤啓文 (京都大学) ----- A-10

(座長：藤堂眞治 (東京大学))

◎招待講演

17:20-17:50 超並列で FFT は高速に動かせるか？  
-- スーパーコンピュータ「京」上での PHASE の性能最適化を通じて  
黒田明義 (理化学研究所) ----- S-1

17:50-18:00 ..... コーヒーブレイク .....

◎討論会

18:00-19:00 「将来のスパコンのありかた検討会」 (HPCI コンソーシアム共催)

12月4日(火)

(†は若手奨励賞対象者)

(座長：野田真史(分子科学研究所))

◎戦略課題3 「分子機能と物質変換」

- 9:00-9:20 分子機能と物質変換の展望  
岡崎進(名古屋大学)
- 9:20-9:35 光機能分子の物性化学: Direct SAC-CI法による共役系分子の研究  
福田良一(分子科学研究所) ----- C-1
- 9:35-9:50 ナノスケールの化学反応を取り扱うDC-DFTB法の開発と並列化  
西澤宏晃(早稲田大学/分子科学研究所) † ----- C-2
- 9:50-10:05 分割統治MP2プログラムの最近の展開と性能評価  
小林正人(早稲田大学) † ----- C-3
- 10:05-10:20 分子動力学計算ソフトMODYLASの開発と  
巨大分子集団系シミュレーションへの展開  
安藤嘉倫(名古屋大学) † ----- C-4
- 10:20-10:35 小児マヒウイルスの全原子シミュレーション  
岡崎進(名古屋大学) ----- C-5
- 10:35-10:50 ..... コーヒーブレイク .....

(座長：河野貴久(東京大学))

◎戦略課題3 「分子機能と物質変換」

- 10:50-11:05 フラグメント分子軌道法と溶媒モデルとの融合法と  
その解析的エネルギー勾配の開発  
北浦和夫(神戸大学) ----- C-6
- 11:05-11:20 拡張アンサンブル法による分子の構造と機能の解明  
岡本祐幸(名古屋大学) ----- C-7
- 11:20-11:35 均一および不均一水溶液系における混合溶媒効果の自由エネルギー解析  
松林伸幸(京都大学) ----- C-8
- 11:35-11:50 ミセルの生成と難溶分子の可溶化の分子動力学シミュレーション  
吉井範行(名古屋大学) ----- C-9

◎戦略課題4 「エネルギー変換」

- 11:50-12:05 ナノ構造制御によるカルコパイライト型およびII-VI族化合物  
太陽電池材料の計算機マテリアルデザイン  
佐藤和則(大阪大学) ----- D-1

12:05-12:20 光増感剤の合理的分子設計にむけて：環境効果と励起エネルギー移動  
長谷川淳也（北海道大学）----- D-2

12:20-13:50 ..... 昼休み .....  
CMSI 各小委員会（担当者のみ）

（座長：水口朋子（分子科学研究所））

◎一般課題

13:50-14:05 フラストレート磁性体の計算科学的研究  
--空間異方性を持つ三角格子 S=1 ハイゼンベルク反強磁性体--（支援課題）  
中野博生（兵庫県立大学）----- F-1

14:05-14:20 ペタスケールコンピュータにおける分子動力学法の可能性  
渡辺宙志（東京大学）----- F-2

14:20-14:35 剪断流下の脂質膜系の構造形成（支援課題エントリー）  
芝隼人（東京大学）†----- F-3

14:35-14:50 3d 遷移金属化合物における  $L_{2,3}$  端 X 線吸収スペクトルの第一原理計算  
池野豪一（京都大学）†----- F-4

14:50-15:05 量子ウォーク法による時間依存シュレインガー方程式の解法  
関野秀男（豊橋技術科学大学）----- F-5

15:05-15:20 ..... コーヒーブレイク .....  
.....

（座長：榮慶丈（分子科学研究所））

◎分野拠点課題

15:20-15:35 フラストレート磁性体におけるトポロジカル相転移の  
大規模並列モンテカルロシミュレーション  
大久保毅（東京大学）†----- F-6

15:35-15:50 量子化学超並列計算基盤プログラムの開発  
石村和也（分子科学研究所）†----- F-7

15:50-16:05 ポテンシャルスムージングによる Wang-Landau サンプリングの拡張に向けて  
志田和人（東北大学）----- F-8

◎戦略課題 4 「エネルギー変換」

16:05-16:20 3D-RISM-SCF によるピロリン酸の加水分解反応解析  
吉田紀生（九州大学）----- D-3

(座長：寺倉清之 (産業技術総合研究所))

◎招待講演

16:20-16:50 第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクス  
田中功 (京都大学) ----- S-2

16:50-18:15 ..... ポスターセッション&コーヒー .....

18:30～ 懇親会 (岡崎コンファレンスセンター 1階 中会議室)



12月5日(水)

(†は若手奨励賞対象者)

(座長：河津励(分子科学研究所))

◎戦略課題4 「エネルギー変換」

- 9:00-9:20 エネルギー変換の展望  
杉野 修, 山下 晃一 (東京大学)
- 9:20-9:35 First-Principles Molecular Dynamics under Constant Potential  
Nicephore Bonnet (産業技術総合研究所/東京大学) ----- D-4
- 9:35-9:50 第一原理分子動力学計算コード STATE の京コンピュータでの  
計算効率向上を目指した改良  
稲垣耕司 (大阪大学) ----- D-5
- 9:50-10:05 電極界面の解析と拡張アンサンブル法の適用  
杉野修 (東京大学) ----- D-6
- 10:05-10:20 高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究  
大脇創 (日産自動車株式会社) ----- D-7
- 10:20-10:35 メタンハイドレートの分解過程の分子動力学計算  
矢ヶ崎琢磨 (岡山大学) † ----- D-8
- 10:35-10:50 ..... コーヒーブレイク .....

(座長：大久保毅(東京大学))

◎戦略課題4 「エネルギー変換」

- 10:50-11:05 有機・色素増感型太陽電池における光電変換の基礎過程(2)  
城野亮太 (東京大学) † ----- D-9
- 11:05-11:20 クラスレートハイドレート基のガス貯蔵材料の理論研究  
水関博志 (東北大学) ----- D-10
- 11:20-11:35 外部電場下における C<sub>60</sub> 分子の光励起スペクトル第一原理計算  
野口良史 (東京大学) † ----- D-11
- 11:35-11:50 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  
澤田英明 (新日鐵住金株式会社) ----- D-12
- 11:50-13:20 ..... 昼休み .....
- 部会小委員会 (担当者のみ)

(座長：吉澤香奈子 (東京大学))

◎材料戦略課題・特別支援課題提案

- 13:20-13:40 マルチスケール材料科学  
毛利哲夫 (北海道大学／東北大学)
- 13:40-13:55 合金凝固組織の高精度制御を目指した dendrite 組織の大規模数値計算  
大野宗一 (北海道大学) ----- E-1
- 13:55-14:10 超高速分子動力学計算による強誘電体薄膜キャパシタの高性能化  
西松毅 (東北大学) ----- E-2
- 14:10-14:25 ナノクラスターから結晶までの機能性材料の全電子スペクトルとダイナミクス  
大野かおる (横浜国立大学) ----- E-3
- 14:25-14:40 ..... コーヒーブレイク .....

(座長：小西優祐 (産業技術総合研究所))

◎計算物質科学分野振興

- 14:40-14:50 物性拠点・スパコン連携小委員会  
川島直輝 (東京大学)
- 14:50-15:00 分子拠点  
高塚和夫 (東京大学)
- 15:00-15:10 材料科学拠点  
毛利哲夫 (北海道大学／東北大学)
- 15:10-15:20 CMSI 神戸・広報小委員会  
藤堂眞治 (東京大学)
- 15:20-15:30 人材育成・教育小委員会  
赤井久純 (大阪大学)
- 15:30-15:40 産官学連携小委員会  
浅井美博 (産業技術総合研究所)
- 15:40- 閉会挨拶
- 16:00-18:00 企画室会議 (担当者のみ)

◎戦略課題1 「新量子相・新物質の基礎科学」

- P-1 高擬縮重電子状態を持つ系の電子動力学と光化学過程における波束の非断熱分岐の記述  
米原文博 (東京大学)
- P-2 Parallel computational study of the free energy landscape of myosin II in the coupled sliding and binding process of the force-generation  
Qing Miao Nie (名古屋大学/分子科学研究所) †
- P-3 Numerical Studies on Nonequilibrium Processes in One-Dimensional Strongly Correlated Systems  
Hantao Lu (京都大学) †
- P-4 スピン系の厳密対角化パッケージの並列化と高精度化  
坂下達哉 (東京大学) †
- P-5 トポロジカル絶縁体表面での超伝導相の安定性  
山地洋平 (東京大学) †
- P-6 ALPS/diagonalization の並列化とその強相関フェルミオン系への応用の試み  
五十嵐亮 (東京大学) †
- P-7 多変数変分モンテカルロ法を用いた  $J_1$ - $J_2$  ハイゼンベルグ模型の解析  
金子隆威 (東京大学) †

◎戦略課題2 「次世代先端デバイス科学」

- P-8 Car-Parrinello 分子動力学法によるグラフェンの酸素プラズマエッチングの反応機構とその自由エネルギー障壁の決定  
小泉健一 (東京大学) †
- P-9 ペロブスカイト型強誘電体における Rashba 効果の第一原理計算  
石井史之 (金沢大学)
- P-10 実時間・実空間電子ダイナミクス法による  $C_{60}$  ナノ構造体の光学応答計算  
野田真史 (分子科学研究所) †
- P-11 ナノ構造の交流伝導特性のシミュレーション  
笹岡健二 (東京大学) †
- P-12 分割統治型実空間密度汎関数(DC-RGDFT)コードの性能評価  
河野貴久 (東京大学)

### ◎戦略課題3 「分子機能と物質変換」

- P-13 膜タンパク質のフリップ-フロップ運動の自由エネルギー解析  
水口朋子（京都大学／分子科学研究所）†
- P-14 MODYLAS の自由エネルギー計算機能-熱力学的積分法  
藤本和士（名古屋大学）†
- P-15 遺伝的アルゴリズムを取り入れたタンパク質のフォールディングシミュレーション  
榮慶丈（名古屋大学／分子科学研究所）

### ◎戦略課題4 「エネルギー変換」

- P-16 トンネル移動における中間ブリッジ状態  
河津励（金沢大学／分子科学研究所）
- P-17 First-Principles Study of Fe/TiC Interfaces: Local-Stress and Local-Energy Distribution  
Sharma Vikas（産業技術総合研究所）†
- P-18 水溶液-電極界面系の構造・ダイナミクス・化学反応  
赤木和人（東北大学）

### ◎拠点研究課題

- P-19 A Domain Decomposition Method for Large-Scale DFT Electronic Calculations  
Truong Vinh Truong Duy（北陸先端科学技術大学院大学／東京大学）
- P-20 平面波基底第一原理計算コードの開発：入力形式の統一化  
吉澤香奈子（東京大学）
- P-21 合金でのナノ構造形成と熱伝導  
小西優祐（産業技術総合研究所）†

### ◎一般課題

- P-22 ハイブリッドDFTによるGaP固溶体の光学伝導度  
合田義弘（東京大学）
- P-23 異方性の動的制御による量子相転移の数値的解析  
安田真也（東京大学）†
- P-24  $Z_2$ ベリ-位相の量子モンテカルロ計算  
本山裕一（東京大学）†
- P-25 強誘電体の電気熱量効果の直接的な分子動力学計算  
西松毅（東北大学）

- P-26 第一原理計算を用いた F ドープ  $\text{TiO}_2$  系のキャリア活性化率と  $\text{TiOF}_2$  生成の熱力学  
神坂英幸 (東京大学)
- P-27 有機分子の溶液中での電子移動に関する理論的研究  
臼井孝介 (名古屋大学)

# 招待講演

## 超並列で FFT は高速に動かせるか？

--- スーパーコンピュータ「京」上での PHASE の性能最適化を通じて

### Can We Use FFTs on Massively Parallel Machines?

--- Through Performance Optimization of "PHASE" for the K computer

黒田明義<sup>1</sup>, 南一生<sup>1</sup>, 山崎隆浩<sup>2</sup>, 奈良純<sup>3</sup>, 甲賀淳一郎<sup>4</sup>, 宇田毅<sup>4</sup>, 大野隆央<sup>3,5</sup>

理研 AICS<sup>1</sup>, (株)富士通研究所<sup>2</sup>, 物材機構<sup>3</sup>, (株)ASMS<sup>4</sup>, 東大生研<sup>5</sup>

A. Kuroda<sup>1</sup>, K.Minami<sup>1</sup>, T. Yamasaki<sup>2</sup>, J. Nara<sup>3</sup>, J. Koga<sup>4</sup>, T. Uda<sup>4</sup>, and T. Ohno<sup>3,5</sup>

RIKEN AICS<sup>1</sup>, FUJITSU Lab. Ltd.<sup>2</sup>, National Institute for Materials Science<sup>3</sup>, ASMS, Co. Ltd<sup>4</sup>,  
The University of Tokyo IIS<sup>5</sup>

スーパーコンピュータ「京」の開発では、システム検証並びに運用開始時に最大限の成果を出すことを目的に実アプリケーションを用いた評価並びに高性能化を行ってきた。ナノ材料第一原理分子動力学プログラム「PHASE」を対象に実施した性能最適化により、スーパーコンピュータ「京」の全 82,944 ノードを用いて 2.1PF の性能を達成し、10,000 原子規模の系であれば構造緩和計算や短時間の MD 計算も可能となった。本稿では、本性能最適化の中でも、CMSI のアプリケーションでしばしば問題になる FFT について、2 軸並列化を行うことによるスケーラビリティの向上の可能性について議論する。

In the development of the K computer, we optimized real application codes and evaluated the system using those applications, for the purpose of the achievement of the maximum performance at the start of its operation service. By using the optimized version of a first-principles electronic structure calculation code, PHASE, we achieved 2.1 PFLOPS on all 82,944 nodes of the K computer. Now, PHASE has quite high efficiency to perform structure optimization calculations for O(10,000) atom systems. In this paper, we explain the optimization scheme of PHASE in terms of multi-axis parallelization, especially focusing on a tuning of FFT operations, whose performance would be one of critical problems in the CMSI applications as well as in PHASE.

#### [社会的・学術的位置づけ]

本稿で紹介する性能最適化は、スーパーコンピュータ「京」(以下「京」と呼ぶ。)にて、運用開始時に最大限の科学的成果を出すことを目的としている。そのために幅広い分野から、様々な計算特性を考慮して、対象アプリケーションを選択し、実アプリケーションを用いたシステムの機能・性能評価並びに、システムの性能を最大限に生かすための性能最適化が行われた。今回、ナノ材料第一原理分子動力学プログラム「PHASE」(以下 PHASE と呼ぶ。)を対象に実施した性能最適化について報告する。

#### [目標・目的]

PHASE は、CMSI でもしばしば必要とされる密度汎関数法(以下 DFT と呼ぶ)を用いた第一原理計算を行うアプリケーションである。第一原理計算には様々な手法が提案されているが、古くから用いられている波動関数を波数展開する手法を採用している。本手法は精度的には安定ではあるが、FFT を多用するため性能向上が難しいアプリケーションである。ここでは、「京」全 82,944 ノードを用いて効率 20%を目標に性能最適化を実施した。

#### [研究手法]

DFT での主要計算部はハミルトニアン行列の固有値問題であるため、主要演算部は  $O(N^3)$  の演算特性を持つ。これらの固有値問題を繰り返し法にて求解するが、大部分の箇所は、ハミルトニアン行列と波動関数束との積など行列行列積(DGEMM)の形で書き替えが可能となる。この書き替えにより、非局所ポテンシャル項の計算や直交化、対角化の箇所は、データ再利用性が高まり高効率が見込める。それに対して、FFT を用いる区間は演

算量は  $O(N^2 \log N)$  であり、 $N$  が大きい極限の大規模計算では、DGEMM を使った演算に対する相対的コストが下がることが期待できる。しかし実際には FFT に起因する alltoall 全体通信により、並列性能が悪化し、超並列で性能悪化の要因となる。

アプリケーションノード中には様々な物理量による多重ループが存在する。一般の並列化では 1 つのループに対して並列化を行われるが、超並列ではループ長を確保するために、いくつかの軸で並列化をすることにより性能が向上する。DFT ではバンド軸と波動関数の展開軸(PHASE では波数)が存在し、オリジナルプログラムでは主にバンド並列を行っていたが、波数方向の並列軸を増やすという性能最適化を実施した(図 1)。

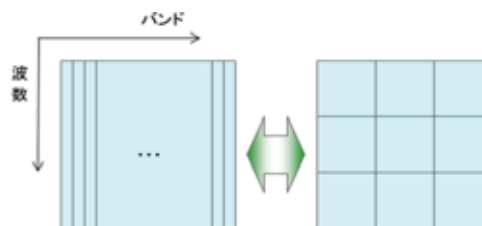


図 1 PHASE における二軸並列化

この手法により、FFT は波数軸方向にのみ alltoall 通信するため、FFT を担う対象ノードは、サブコミュニケータ空間への局所化が可能となり、通信対象ノード数も減少する。実際に最適な分割比を考えると「京」82,944 並列で波数分割数は1,000程度となり、大幅な並列性能の向上が期待される。FFT の並列性能が向上すれば、演算密度の高い行列行列積に比べて相対的にコストは下がり、超並列でも期待する性能を得ることが可能となる。

### [具体的な成果]

「京」で測定したワイドギャップ半導体 SiC<sub>3,800</sub> 原子の SCF1 回の並列性能を図 2 に示す。12,288 並列まで FFT が DGEMM と同程度の並列性能を達成できていることがわかる。原子数よりも遙かに多い分割数まで計算可能であることは注目すべき点である。また強並列性能が向上したことから、比較的小規模な系でも並列数を増やすことで繰り返し計算が可能となり、4,000 原子程度であれば 3,000 並列以上であれば構造緩和まで可能となった(3,000 並列 2 日程度)。SiC<sub>12,248</sub> 原子を 12,288 並列で計算し、半日ほどで SCF 収束(200SCF)の実績があり、「京」全 82,944 ノードでは SiC<sub>20,330</sub> 原子で SCF 効率 20%、2.1PF を達成し、FFT を含むアプリケーションとしては画期的な性能が得られた。科学的な成果については、SiC 螺旋転位の半導体性能への影響について講演で紹介する。

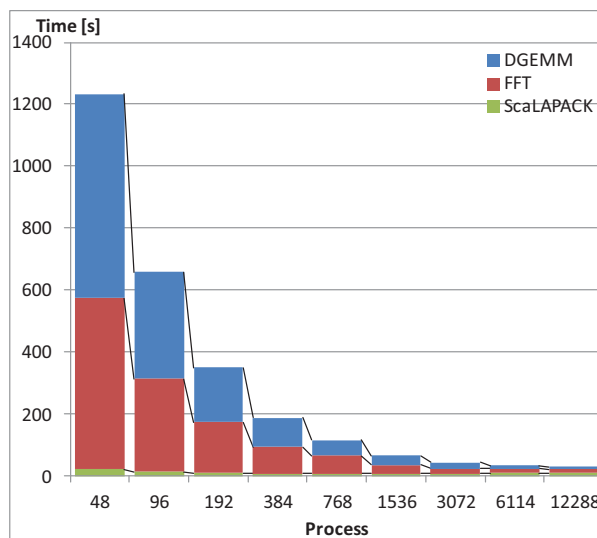


図 2 「京」で測定した並列性能(SiC 3,800 原子系)

### [考察・今後の計画]

今回超並列下で FFT 自身は決して速くはならなかったが、FFT の並列性能向上に成功した。その要因は主要演算部が FFT に比べて演算密度が高いこと。超並列に対応して、異なる物理量のループを用いた多軸並列を実施したことによる全体通信の局所化による。後者はループ長確保の観点からも、「京」以外でのこれからの超並列下では必須であり、条件が整うことで計算機科学の分野で常識とされたことも打ち破れる可能性がある。

今回、FFT については 3D-FFT を 2 次元分割し 2 回の alltoall が行われる手法が用いられている。今後、「京」の Tofu ネットワークで最適化された 3 次元分割の FFT ライブラリを利用することで、alltoall 通信対象は更に削減( $\sim O((10^3)^{1/4}) \sim 17$ )可能であり、性能向上が期待される。

### [主な論文]

- 1) 黒田 明義, 長谷川 幸弘, 寺井 優晃, 井上 俊介, 市川 真一, 小松 秀実, 大井 憲行, 安藤 琢也, 山崎 隆浩, 大野 隆央, 南 一生: ナノ材料第一原理分子動力学プログラム PHASE の京速コンピュータ「京」上の計算性能最適化, ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム論文集, pp.144-152 (2012).



# 第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクス Materials Informatics based on First Principles Calculations

田中 功, 世古 敦人, 大場 史康, 東後 篤史 京都大学

Isao TANAKA, Atsuto SEKO, Fumiyasu OBA and Atsushi TOGO Kyoto University

## 概要 / Abstract

多数の第一原理計算により系統的に獲得したデータをもとに、データマイニング手法を用いて、効率的な新材料開発に繋げるマテリアルズ・インフォマティクスの現状と将来展望を紹介する。この手法は、多種多様な元素、組成、構造の中から望みの特性を最適化する組合せを探索するという材料の研究開発において有用であり、今後重要性を大きく増すと予想されるが、米国をはじめとする諸外国に比べ、わが国でのこの分野の研究者は極めて少ない。

Current status and future prospects of materials informatics based on massive sets of first principles calculations are given. When data mining and high-throughput screening techniques are applied to the first principles database, selection or discovery of materials from a diversity of chemistry, composition, and structures is expected to be made efficiently. Despite the importance of the technique, however, the number of researchers in this field is currently very limited in Japan as compared to the US and other nations.

## 第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクスとは

材料に関する様々なデータを計算機によって統合・整理し、データマイニング技法によって必要な知識を取り出す手法のことを一般的にマテリアルズ・インフォマティクスと呼んでいる。近年、高精度な第一原理計算が現実的な時間内に多数実行できるようになり、それを活用したマテリアルズ・インフォマティクスに基づく材料開発研究が視野に入ってきた。図1に、筆者らの考える材料研究・開発の流れを示す。多数の第一原理計算結果をもとに、フォノン計算やクラスター展開法を適用することで、固溶体で有限温度といったような現実系でのデータを温度や圧力、化学ポテンシャルの関数として獲得する。そして、そのようなデータをもとに、適切な記述子(descriptor)の導入あるいは、非線形回帰分析のようなデータマイニング技法を用い、そのうえで、ハイスループット・スクリーニングを行うことで適切な実験計画(Design of Experiments)を行うのである。

わが国では、未だマテリアルズ・インフォマティクスを単なるデータベース作りというように時代錯誤に認識されることが多いが、図1に示す1次データベースを作るだけでは、材料探索には全く不十分であることを強調したい。多くの材料機能は、様々なスケールでの階層構造の性質が創発的に現れたものであり、物質の一次情報と材料機能を結ぶ物理モデルは、大抵の場合に自明ではないからである。

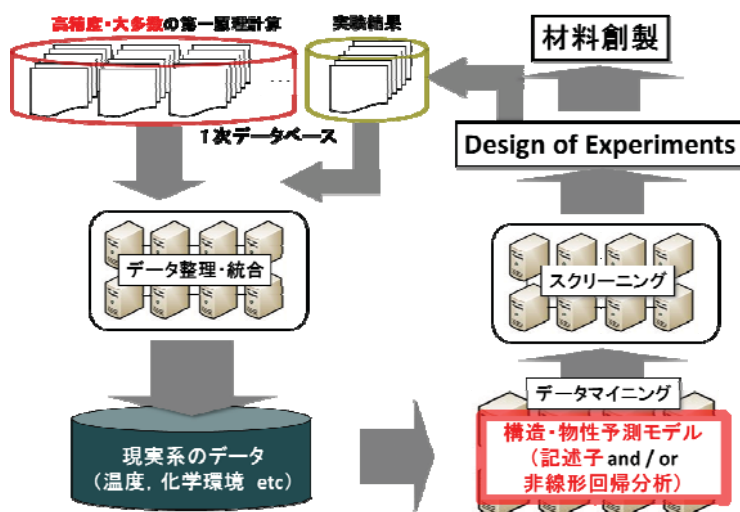


図1 第一原理計算に基づいた材料創製の流れ

## 諸外国における現況

最近、米国を中心に Materials Genome, Materials Informatics, Inverse Materials Design などのタイトルのもとで、計算機を利用して材料情報を整理し、材料開発に役立てようという大型プロジェクトが開始している。MATERIALS PROJECT[1]と AFLOWLIB[2]という WEB サイトには、それぞれ 30000 件余、16500 件のデータが収録・公開されており、それを使った精力的な研究が進められている。欧州では、CECAM の 2011 年の会議に Materials Informatics というテーマが取り上げられ、韓国では、最近 KIST に MIDAS[3]という WEB サイトが構築された。学会では、2012 年秋の MRS において、Materials Informatics ならびに Advanced Multiscale Materials Simulation—Toward Inverse Materials Computation という 2 つのシンポジウムが開催され、2013 年 6 月の PACRIM で Ceramics by Genome, 同年秋の MRS で Strategies and Techniques to Accelerate Inorganic Materials Innovation と次々に計画されており、材料科学者と情報科学者の連携が進もうとしている。

## 筆者らの取り組み

上述の 2 つのサイトに公開されている第一原理計算の結果は数万種類である。この程度の一次データ獲得は比較的容易と筆者らは考えている。図2には、東後が開発した自動計算オープンソース cogue[4]を利用し、立方晶ペロブスカイト結晶 530 種類について GGA レベルでの第一原理計算を VASP コードによって計算し、その格子体積と体積弾性率の関係をプロットしたものである。この計算は、8 ノードの PC により、全体が 6 時間程度で終了した。

このような一次データを利用して、特性値を予測した結果を紹介する。化合物の融点は、実験結果が豊富であるが、第一原理計算からは直接には求めにくいものである。融点の物理モデルとしては、Lindemann rule が古くから知られているが、定量的な議論に耐えるものではない。ここでは、226 種類の単体および 2 元化合物について、構成元素の原子番号、原子量、価電子数、元素の周期、化合物組成など根源的な変数のほかに、網羅的な第一原理計算で得た凝集エネルギー、体積弾性率、格子体積、最近接原子間距離を説明変数の候補とし、Sequential Forward Floating Selection 法で説明変数を取捨選択し、サポートベクトル回帰法を用いて融点を予測した。その結果を図3に示す。Training data が学習に用いたデータであり、Test data は検証に用いたデータである。このような粗い手法でも、平均二乗誤差 270K で予測することが可能であった[5]。

現段階では、第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクスは端緒にすぎたばかりであるが、世界の趨勢を見るにつけ、適用例を増やし、経験を積んでいくことが急務と考えている。

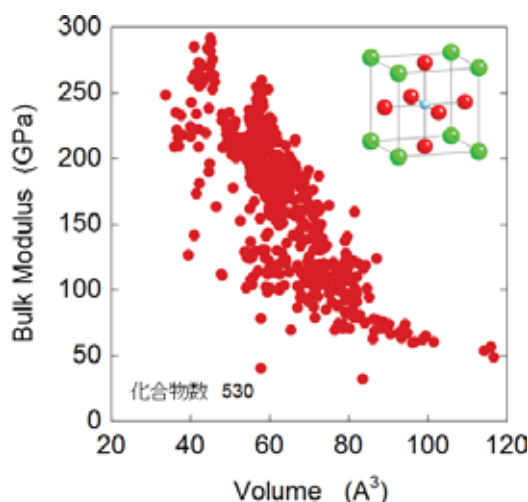


図2 立方晶ペロブスカイト型化合物 530 種類の第一原理計算結果

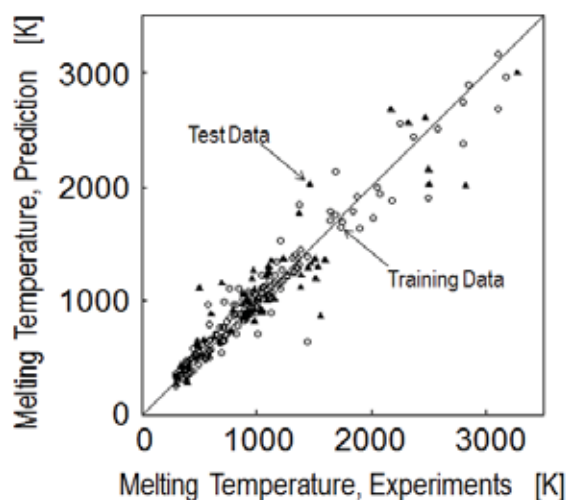


図3 226 種類の単体および 2 元化合物の融点について機械学習による予測結果

[1] <http://www.materialsproject.org/>

[2] <http://www.aflowlib.org/>

[3] <http://cmd.kist.re.kr/>

[4] <https://github.com/atztogo/cogue>

[5] T. Maekawa, A. Seko *et al.* unpublished 2012

## 戦略課題1

「新量子相・新物質の基礎科学」

# ワームアルゴリズムの並列化

## Parallelization of the Worm Algorithm

正木 晶子<sup>1</sup>、原田 健自<sup>2</sup>、鈴木 隆史<sup>3</sup>、藤堂 眞治<sup>1</sup>、川島 直輝<sup>1</sup>

東京大学物性研究所<sup>1</sup>

京都大学情報学研究科<sup>2</sup>

兵庫県立大学工学系研究科<sup>3</sup>

量子モンテカルロ法のワームアルゴリズムを大規模系に適応するために改良した。ワームアルゴリズムは並列化に不向きなアルゴリズムであるが、ワームを複数投入できるようなアルゴリズムにすることで虚時間方向に関して並列化を実現した。横磁場  $S=1/2$  XXZ モデルに適用したところ、よい並列化効率を得られた。また、このアルゴリズムでは横磁場も縦磁場も同時に扱え、これまでのアルゴリズムでは測定が困難であった、多点相関の測定が可能となった。

We modified a worm algorithm, which is one of quantum Monte Carlo algorithms, to simulate large systems. Since a usual worm algorithm is difficult to parallelize, we introduce a new type of multi-worm algorithm. We parallelized our algorithm for an imaginary time axis and applied it to quantum XXZ spin model with transvers field. As a result, a good parallelization efficiency have been achieved. Moreover by this new algorithm it is possible to calculate models with both longitudinal and transverse field and to measure multi-point correlation functions.

### [導入及び学術的位置づけ]

量子モンテカルロ法(QMC)は量子スピン系や格子ボーズ粒子系などにおいて非常に精密かつ大規模な計算ツールとして重宝されている。中でもワームアルゴリズムは、有限温度の格子系において大局的で効率的な状態更新ができ、大きなサイズで厳密な計算結果が得られる[1,2]。このようなワームアルゴリズムでも、臨界領域のような相関長が非常に長いところを計算しようとすれば緩和までに時間がかかり、有限時間での精密な測定が困難になってくる。

また、他の大規模計算の適用例として、光学格子中に配置された極低温冷却原子気体があげられる。この系はボーズ・ハバードモデルや量子スピン系を実験的に再現でき、量子シミュレータとして新規な量子相の発見や量子コンピュータへの応用が期待されている。QMC は、このような光学格子系の解析と非常に相性がよく、平均場近似では無視されてしまう相転移に重要な寄与を与える量子揺らぎを厳密に取り入れた計算ができるために、実験結果の定量的な予言と理論的解釈のためのツールとして期待されている。しかし定量的な議論をしようとすれば、実験規模の格子サイズは  $10^6$  乗以上のオーダーであるため、これも非常に長い計算コストを要するものとなっている。

このような時、並列化は有効な手段として考えられるが、通常ワームアルゴリズムでは、1 対のワームが動きながら状態を更新していくという手続き上、並列化は困難とされてきた。

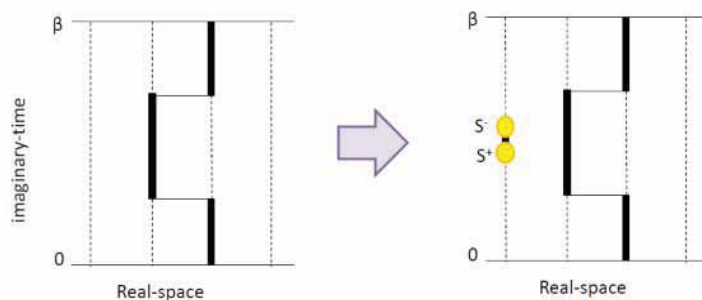
### [目標・目的]

上に述べた大規模系の計算を可能にするために、ワームアルゴリズムを並列化し、大規模系へ適用することを目標とする。先に述べたように、ワームアルゴリズムは並列化に不向きなアルゴリズムとなっているため、我々はワームアルゴリズムが並列化できるように更新方法やスケールリング則を修正する。

### [研究手法と具体的な成果]

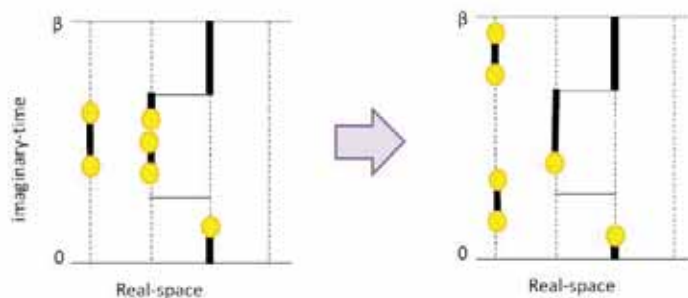
並列化のためにマルチワームアルゴリズムを新たに考案し用いる。ここでは具体的な計算方法を示す。

通常のワームアルゴリズム(図1)では、解くべきハミルトニアンを使って表される配位空間中の1点に1つのワーム対(生成演算子と消滅演算子の積)を挿入し拡張配位空間を作る。この時ワームの重みとなる $\eta$ には自由度がある。この空間中をワームのヘッドと呼ばれる一方の演算子(生成または消滅演算子)が動き回り状態を更新していく。ワームのヘッドがテール(もう片方の動かない演算子(消滅または生成演算子))と出会ったとき対消滅し、ワーム挿入前とは異なる新たな状態が完成する。



(図1:ワームアルゴリズムでのワーム挿入の概念図)

マルチワームアルゴリズム(図2)では、横磁場の入ったハミルトニアンを用いる。横磁場 $\eta$ の項の重みに従う密度でワームは挿入されるため、ワームは配位空間中に複数入り得る。マルチワームアルゴリズムと呼ばれる



(図2:マルチワームアルゴリズムでのワームの挿入の概念図)

所以である。並列化のために空間分割しワームを動かす際、量子モンテカルロ法が正しく実行されるために、エルゴード性とつり合い条件が満たされるように注意する必要がある。我々のアルゴリズムではワームに時間の情報を持たせることと、ある区間ごとにいるワーム数のパリティを定義し用いることでエルゴード性とつり合い条件を満たすアルゴリズムを完成させ、その並列化に成功した。また、横磁化の測定に関してはワームの存在密度を測定するという方法を考案し、これを応用することで2点相関関数だけでなく多点相関関数も計算することを可能にした。

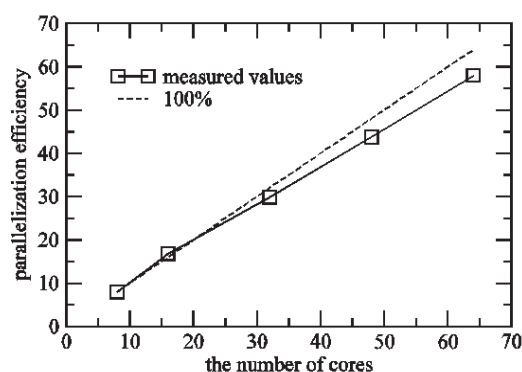
簡単な例として2次元 $S=1/2$  XXZ スピン系に適用し、weak scalingにより並列化効率を計算した。図3は東京大学情報基盤センターのFX10を用いて $L=16$ で逆温度=コア数としてテストを行った結果である。境界をまたぐ区間ではパリティと区間の長さのみを交換することで通信サイズを抑えた。結果、試行した範囲でよい並列化効率を得ることができた。

[考察・今後の計画]

現在横磁場が入っているモデルを解いているが、 $\eta = 0$  付近ではワームの密度が小さくなるため、緩和に時間がかかるようになる。そのため、横磁場が入っていない $\eta = 0$ の極限を知りたいければ物理量を $\eta$ に関して外挿する必要がある。また、ソフトコアボーズ・ハバードモデルに拡張する際に、ワームの挿入に関してもう1段階修正が必要になることがわかっている。これらの課題は現在検討中である。

[関連する論文]

[1] N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and I. S. Tupitsyn, JETP Lett. 87, 310 (1998).  
 [2] Yasuyuki Kato, Takafumi Suzuki and Naoki Kawashima, Phys. Rev. E 75, 066703 (2007).



(図3:weak scaling での並列化効率)



# 脱閉じ込め臨界現象のユニバーサリティ Universality of Deconfined Critical Phenomena

原田 健自、京都大学 大学院情報学研究科

Kenji Harada, Graduate school of informatics, Kyoto universality, Japan

## 概要／Abstract

反強磁性相と Valence Bond Solid(VBS)相間の量子連続相転移を研究するため、SU(N)一般化されたハイゼンベルグモデルのユニバーサリティクラスを量子モンテカルロシミュレーションにより決定した。正方格子やハニカム格子上のこれらのモデルはハイゼンベルグ相互作用だけでなく VBS 秩序を誘起する4体や6体相互作用をもつ。従って、反強磁性-VBS 相間の量子臨界現象を起こすと考えられている。有限サイズスケーリング解析の結果、SU(3)や SU(4)の場合は臨界現象が存在することがはっきりと示された。ただ、相関長の発散を特徴づける臨界指数  $\nu$  の評価に強い有限サイズ効果があることが先行研究との比較からわかった。このことは本研究で行ったような大規模な計算シミュレーションの必要性を示している。

To study a continuous phase transition between antiferromagnetic and valence bond solid (VBS) phases, we determine the universality class of the generalized SU(N) Heisenberg models by quantum Monte Carlo simulations. These models on a square lattice and a honeycomb one have antiferromagnetic Heisenberg interactions and four- or six-body interactions which enhance VBS orders. Thus, a quantum continuous transition between antiferromagnetic and VBS phases may occur on these models. The results of finite size scaling analysis clearly show the continuous transition in the SU(3) and SU(4) cases. However, strong finite size effects exist to estimate a critical exponent  $\nu$  which characterizes the divergence of a correlation length. In fact, present results are systematically different from those in a previous study. Thus, the large-scale computations are necessary in these cases.

## [社会的・学術的位置づけ]

臨界現象は連続的に秩序が出現する相転移の時に見られる現象であり、相転移点(臨界点)近傍で物理量に対するスケーリング則が成立するという特徴を持つ。特に重要な事は、このスケーリング則を特徴付ける指数(臨界指数)に関して普遍性(ユニバーサリティ)が成立すると考えられている点である。つまり、様々な異なる物質が共通した臨界指数をもつ。このような臨界指数値のセットをユニバーサリティクラスといい、その決定は臨界現象の本質を捕まえることを意味する。

臨界現象の研究は、無秩序相から秩序相への連続的相転移現象の理論的枠組み(Landau-Ginzburg-Wilson(LGW)パラダイム)として20世紀に非常に進展した LGW パラダイムでは、相は秩序変数によって特徴づけられ、臨界現象は臨界点での秩序変数の対称性の自発的破れ(低下)として捉えられる。もし、この枠組みに属さない臨界現象が発見されれば、21世紀の物理学における重要な進展になると考えられている。特に、そのような臨界現象のユニバーサリティクラスが明らかになれば、特定の系だけでなく様々な系の臨界現象の研究に寄与すると期待されている。

## [目標・目的]

我々は LGW パラダイムに属さない新しい臨界現象の探求を行ってきた。特に注目しているのは、Senthilらが提唱した“脱閉じ込め臨界現象”(deconfined critical phenomena)である。例えば、反強磁性相とVBS(Valence bond solid)相など、それぞれの相でスピン空間の回転対称性と格子空間の並進対称性など、異なる対称性が自発的に破れている場合を考える。LGW パラダイムでは、両相に大小関係がないため一次転移しか許されないケース

であるが、Senthil らの理論で提唱された脱閉じ込めメカニズムがあれば、そのような場合でも連続相転移が存在する可能性がある。しかし、彼らはそのメカニズムを提案しているだけであり、それを実現するハミルトニアンなどマイクロなモデルについては何も述べてはいない。我々の研究の目的は脱閉じ込め臨界現象を示すモデルを求め、その詳細を明らかにすることである。

### [研究手法]

脱閉じ込め臨界現象を起こす可能性のある複数の格子モデルに対して、大規模な量子モンテカルロシミュレーションを行い、その量子相転移現象を詳細に調べた。モデルは量子モンテカルロ法の負符号問題がでないように構成した。また、さらに、少なくとも磁気相ではサンプル間の相関が非常に小さいループアルゴリズムが適用可能なものをデザインした。臨界現象のユニバーサリティの研究にはこのようなデザインされたハミルトニアンをもつモデルを用いても問題ないと考えられている。このモデルのシミュレーションには、4体相互作用等の多体相互作用を効率的に扱うことができるハイブリッド並列化されたループアルゴリズムのコードを作成し用いた。

### [具体的な成果]

反強磁性ハイゼンベルグ相互作用をシングレットへの射影演算子  $P_{ij}$  として定義した場合、射影演算子  $P_{ij}$  の線形項 (J 項: 通常のハイゼンベルグ相互作用) に加えて、 $P_{ij} P_{kl}$  などの2次や3次などの4体、6体相互作用項 (Q 項) を導入したモデル (JQ モデル) を取り上げる。これら JQ モデルで、J 項が強い極限では反強磁性相、Q 項が強い極限では VBS 相である時、J/Q が有限のところ、反強磁性相と VBS 相間の量子臨界現象が期待することができる。先行研究では、正方格子で4体 Q 項を導入したモデルは反強磁性-VBS 間の量子臨界現象が見えるケースとして活発に研究されてきた。我々は同じモデルだけでなく、ハニカム格子 (6体相互作用) や、第4近接に強磁性 J 項を入れたモデルの拡張を行い、それらの量子相転移現象の研究を総合的に行った。これらの拡張を行う事で脱閉じ込めメカニズムの正当性の検証を行う事ができる。具体的には、VBS 秩序場の異方性に対する安定度やユニバーサリティクラスの系統的变化などの検証が行う事ができる。

今回の発表では、正方格子の4体 Q 項を持つ SU(N)一般化したモデルの臨界現象の解析結果を中心に紹介する。我々は先行研究の計算を完全に含む大規模計算 (最大格子サイズは SU(3)と SU(4)モデルで先行研究の3倍、SU(2)モデルで4倍) を行い、有限サイズスケーリング解析より、その臨界指数を精密に評価した。Table 1 に正方格子上の SU(3)と SU(4)一般化した JQ モデルの臨界指数をまとめた。

Table 1. Results of finite size scaling analysis.

SU(N)	$Q_c/(J_c + Q_c)$	$\nu$	$\eta_d$
SU(3)	0.334(1)	0.49(7)	0.11(9)
SU(4)	0.0814(5)	0.55(7)	0.35(7)

ここで、 $Q_c/(J_c + Q_c)$  は臨界点の J 項と Q 項の臨界点の値、 $\nu$  は相関長の発散を特徴付ける臨界指数、 $\eta_d$  は VBS 秩序の臨界点での相関のべき減衰を特徴付ける臨界指数である。

### [考察・今後の計画]

今回は先行研究の3倍から4倍程度の格子サイズを用いた解析を行った。しかし、並列度を固定すると大きな格子サイズの独立なサンプルを求めるためのコストは格子サイズの約 5 乗に比例して増えるため、臨界指数の評価精度は現在のところ先行研究と同程度である。しかし、我々の臨界点  $Q_c/(J_c + Q_c)$  と臨界指数  $\eta_d$  の評価は先行研究と矛盾せず安定した評価になっており、SU(3)と SU(4)の場合に反強磁性-VBS 間の量子臨界現象が存在することを明瞭に示すことができた。ところが、臨界指数  $\nu$  については先行研究の結果とかなり違っている。例えば、先行研究の一つでは、SU(3)モデルで  $\nu=0.65(3)$ 、SU(4)モデルで  $\nu=0.70(2)$  である。また、SU(2)モデルに関しては、スケーリング解析が安定しておらず引き続き研究が必要であると考えている。今後は、ハニカム格子や第4近接を入れた JQ モデルの結果との比較を行うことで、VBS 秩序場の異方性に対する安定度やユニバーサリティクラスの系統的变化の検証を通して、脱閉じ込めメカニズムなどこの新しい量子臨界現象の全体像を明らかにする予定である。

動的密度行列繰り込み群法による一次元強相関電子系の非線形光学応答の研究  
Dynamical density matrix renormalization group study of non-linear optical response  
of one-dimensional strongly correlated electron system

曾田繁利<sup>1</sup>, 遠山貴己<sup>2</sup>

<sup>1</sup>理研計算科学研究機構, <sup>2</sup>京都大学基礎物理学研究所

Shigetoshi Sota<sup>1</sup>, Takami Tohyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>RIKEN AICS, <sup>2</sup>YITP, Kyoto University

### 概要／Abstract

本研究では、動的密度行列繰り込み群法により、一次元モット絶縁体の3次の非線形光学応答の計算を行った。一次元モット絶縁体に対応するモデルとして拡張ハバードモデルを採用し、さらに電荷揺らぎを起因とするホルシュタイン型の電子-格子相互作用を導入した。典型的な一次元モット絶縁体として知られる Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> に対応するパラメータを採用し、その計算を試みた。本研究により計算された3次の非線形光学応答は、比較的大きな電子-格子相互作用による効果を示し、その重要性が確認された。

We studied the third-order non-linear optical response of one-dimensional Mott insulators by using the dynamical density matrix renormalization group method. We employed an one-dimensional extended Hubbard model which corresponds to the one-dimensional Mott insulators. Also, we introduced a Holstein-type electron-phonon interaction which is important for understanding the optical response in the one-dimensional Mott insulators. We calculated the non-linear optical response using the parameters corresponding to Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> which is known as a kind of the one-dimensional Mott insulators. Our calculated results show a relatively large effect of the electron-phonon interaction on the calculated third-order non-linear optical response.

### [社会的・学術的位置づけ]

現在、電気的信号を介することなく光で光を制御することが可能な超高速光スイッチングデバイスの開発が注目されている。その材料の主要な候補のひとつとして、Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> に代表される、いわゆる一次元モット絶縁体が挙げられる。我々は、この一次元モット絶縁体による新しいタイプの光スイッチングデバイス開発への可能性に対して、理論的立場からその研究を行った。

### [目標・目的]

超高速全光スイッチングデバイスの開発へ向けて、重要となるキーワードは「巨大な非線形光学応答」と「超高速な緩和」である。つまり、光で光を制御する過程は多光子吸収過程であり、これは非線形光学応答に対応する。したがって、そこでどれだけ大きなシグナルが得られるかが重要である。また、超高速な緩和は超高速なスイッチングに対して重要である。一次元モット絶縁体は、実験的に、これらの特徴を持つ物質として確認されている。この魅力的な現象の背景には、系の次元性とその内部自由度が独自の集団的量子現象を作り上げていると考えられる。そこで我々はこの非自明な集団的量子現象を解明し、さらにより巨大な非線形光学応答と超高速な緩和に重要な要因を理論的研究の立場から提示し、その開発を促進することを目標として研究を進めた。

### [研究手法]

本研究では適切なモデルを設定し、非線形光学応答において主要な項である3次の非線形光学応答の計算を実行した。まず研究対象として、本研究では一次元モット絶縁体を想定し、その電子状態をよく記述できることが知られている、半充填の一次元拡張ハバードモデルを採用した。さらに、これまでの研究により、一次元モット絶縁体の光学応答において電子-格子相互作用の効果が重要であることが明らかになっていることから、電荷



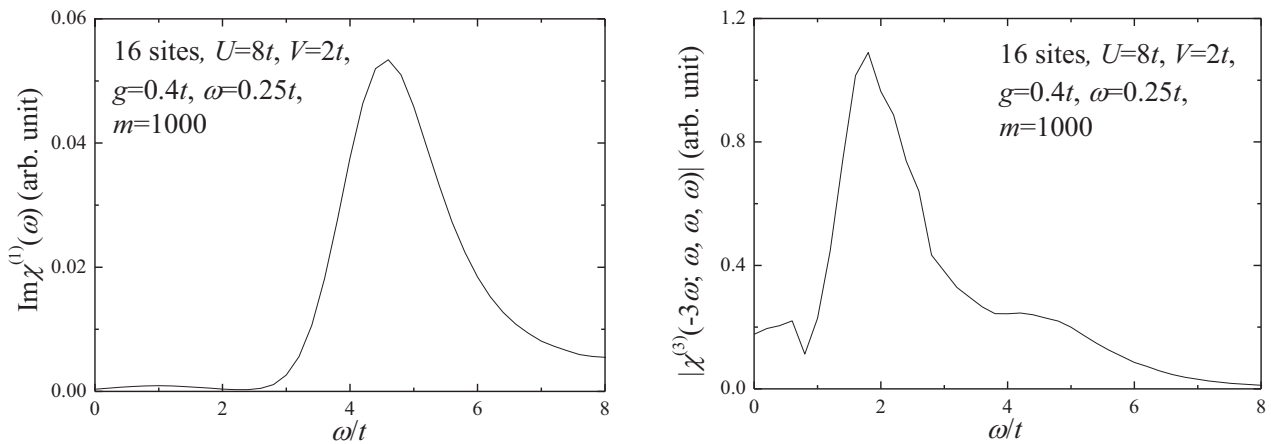
の揺らぎをその起因とするホルシュタイン型の電子-格子相互作用を導入した。また、格子系としては、量子化されているアインシュタインフォノンを採用した。本研究におけるモデルのパラメータとしては、これまでの研究により一次元モット絶縁体に分類される物質のひとつである  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  に対応するパラメータが明らかになっているため、その値を基準として採用し、計算を実行した。

本研究の計算手法としては、特に一次元モット絶縁体のような低次元強相関電子系の研究手法として大きな成果を上げている密度行列繰り込み群法を基本とした。特に、非線形光学応答のような動的な物理量の計算に対して拡張された密度行列繰り込み群法である動的密度行列繰り込み群法を採用し、3次の非線形光学応答の計算を実行した。

ところで、本研究では一次元モット絶縁体の光学応答に重要な電子-格子相互作用を取り扱うため、格子(ボゾン)の自由度を取り扱う必要がある。この事情は、本研究の実行に必要な計算コストを極めて巨大にする。そこで本研究では、高度に並列化された動的密度行列繰り込み群法のプログラムを開発し、10Pflops 級の理論性能を誇る京コンピュータを用いて、その計算を行った。我々の開発した超並列計算に対応した動的密度行列繰り込み群法のプログラムは、京コンピュータにおいて、24576ノード利用時に理論性比約70%の効率で計算が可能であることが確認されている。このようなプログラム開発の元、従来のスーパーコンピュータでの実行が非現実的であった巨大な数値計算を京コンピュータの利用の元で実行し、一次元モット絶縁体の3次の非線形光学応答の計算結果が得られた。

## [結果・考察]

本研究で得られた動的密度行列繰り込み群法による計算結果を下に示す(左図:線形光学応答、右図:3次の非線形光学応答)。



本研究で得られた非線形光学応答の結果(右図)は、線形の光学応答(左図)から理解される。まず、一次元モット絶縁体( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ )を想定した本研究において、光学応答の主要な構造はモットギャップを超えた位置に現れ、線形光学応答(左図)における  $\omega=4.5t$  付近に頂点を持つ構造がこれに対応する。一方、同一の振動数を持つ3つの光子が関与する過程について計算された3次の非線形光学応答(右図)は、そのエネルギー( $\omega=4.5t$ )の  $1/3$ の周期で対応する構造が現れることが確認される。また、電子-格子相互作用を含む系で計算された本研究の計算結果には、フォノンにアシストされたスピン励起の構造が現れることが確認される(右図の  $0\sim 2t$ )。これは、3次の非線形光学応答の結果(右図)にも明確に表れている( $0\sim 0.7t$ )。この結果は、全光制御型スイッチングデバイスへの応用に対して、電子-格子相互作用の効果も重要であることを示しており、その制御は重要な意味を持つと考えられる。

# 多変数変分モンテカルロ法による $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 第一原理有効模型の基底状態解析

## Ground-state analysis of $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ by many-variable variational Monte Carlo method

森田悟史, 金子隆威, 今田正俊 東京大学大学院工学系研究科

Satoshi Morita, Ryui Kaneko and Masatoshi Imada

Department of Applied Physics, The University of Tokyo

### 概要 / Abstract

強相関電子系の計算手法として第一原理計算を元にした階層的電子状態計算手法 (MACE) の開発を進めている. 今回, 我々は, 低温でスピン液体的性質を示す物質として注目を集めている有機 Mott 絶縁体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  に対し, この手法を適用した. 本発表では, この物質の第一原理有効模型に対し多変数変分モンテカルロ法による基底状態解析の結果を報告する.

Three-stage calculation scheme based on the energy hierarchical structure, called MACE (Multi-scale *Ab initio* Scheme for Correlated Electron), is developed for *ab initio* calculation of strongly correlated electron system. This scheme is applied to an organic Mott insulator  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ , which exhibits quantum spin-liquid behavior at low temperature. We report the ground-state properties of the *ab initio* effective model for this material calculated by the many-variable variational Monte Carlo method.

強相関電子系は, 近年, 高温超電導や量子スピン液体など非常に多彩な現象が発見され, 新現象や新機能を利用した次世代デバイスとしての応用が期待されている. 我々のグループでは, 強相関電子系の計算手法として MACE (Multi-scale *Ab initio* Scheme for Correlated Electrons) と呼ぶ階層的電子状態計算手法の開発, 応用を進めている. 典型的な強相関電子系では, フェルミレベル近傍の低エネルギーバンドが孤立しており, この低エネルギー自由度が系の物性を支配している. そこで, フェルミレベルから離れた高エネルギー自由度を取り込んだ低エネルギー有効模型の導出を非経験的に行う. 具体的な手順としては, 第一原理計算を出発点とし, 最局在ワニエ軌道を求め制限 RPA 法により高エネルギー自由度による遮蔽効果を取り込んだ有効相互作用と運動エネルギー項を求める (ダウンフォールディング). 最後に, 得られた第一原理有効模型を, 変分モンテカルロ法などの高精度な低エネルギーソルバーで解析することで電子状態計算を行う.

本研究では, この手法を有機 Mott 絶縁体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  に対し適用する. この物質は, 有効相互作用 (約 220K) に比べ 1 万分の1の低温でも磁気秩序を示さず, 量子スピン液体の候補物質として考えられている [1]. 磁性を持った  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  層と非磁性の  $\text{EtMe}_3\text{Sb}$  層を持つ層状構造をしており, 層内で2つの  $\text{Pd}(\text{dmit})_2$  分子が結合しダイマーを組んでいる. このダイマー結合は強く, LUMO の結合バンドと HOMO の反結合バンドが反転し, HOMO の反結合バンドが half-filling となる Mott 絶縁体となっている. また, ダイマーは三角格子を組むように配列しており, 非常にフラストレーションの強い系になっている.

中村らは, 次元縮約ダウンフォールディング法を用いて  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の第一原理有効模型を導出した [2]. 同じくスピン液体の候補物質であるがホッピングの異方性が正方格子に近い  $\kappa$ -ET 塩と異なり,  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の有効模型は一次元異方性の強い異方的三角格子のホッピングを持っている特徴がある.

本研究では, 有効模型の基底状態解析手法として多変数変分モンテカルロ法 (mVMC) [3] を用いた. 今回

用いた変分波動関数は、スレーター行列式を一般化した一体部分、電子相関を取り入れる相関因子、基底状態に期待される対称性を回復する量子数射影の 3 つの要素から構成される。特定の磁性解を仮定しないという意味で、通常の変分モンテカルロ法に比べバイアスが少ない波動関数となっている。また、量子数射影により高精度な基底状態計算が可能となっている。

講演では、中村らによって計算された  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の 2 種類の第一原理有効モデルについて考察し、高精度の多変数変分モンテカルロ法で解析した結果について議論する。

[1] T. Itou, *et al.*: Phys. Rev. B **77** (2008) 104413

[2] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, and M. Imada: arXiv:1208.3954

[3] D. Tahara and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 114701

## Analyses of high- $T_c$ superconductors based on the first principle calculations

三澤 貴宏、今田 正俊 [東大院工, CREST-JST]

Takahiro Misawa and Masatoshi Imada

Dept. Appl. Phys. (Univ. of Tokyo), CREST-JST

### [概要]

高温超伝導に代表される強い電子相関にもたらされる新奇量子相の性質を解明・予測するために、我々のグループでは第一原理計算をもとにした有効模型導出とその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第一原理計算手法」(MACE)の開発・応用をおこなっている。本発表ではこの手法を鉄系超伝導体に適用した結果について発表する。さらに、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・利点および超伝導への適用結果についても発表する。

Strong electron correlations often induce novel quantum phases such as high- $T_c$  superconductors. To reveal and predict the nature of novel quantum phases, 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 presentation, we will show results of application of this method to iron-based superconductors. We will also explain the accuracy, advantages, and applications to superconductors of multi-variable variational Monte Carlo method.

### [本文]

液体ヘリウムや極低温原子ガス、半導体やファインセラミクスを包含する量子多体系においてボーズアインシュタイン凝縮の実現や、量子ホール液体・高温超伝導といった新奇量子相の発見は物理学の基礎概念のみならず次世代テクノロジーの発展にもインパクトを与えてきた。今世紀に入っても量子多体系では全く新しい量子相の発見が実験理論の双方から相次いでおり、とりわけ理論的取り扱いが困難な、粒子間の強い相互作用が生み出す新しい量子相の発見・解明は、今世紀の基礎物理学におけるグランドチャレンジである。そのなかでも、銅酸化物高温超伝導や鉄系超伝導体に代表される強相関電子系の電子状態を第一原理計算を用いて解明する研究は、現代物理学の最先端にあり、新しい原理・新しい機構を発見し利用しようとする世界的な激しい競争の中で特に重要な位置を占める。

我々は電子間のクーロン相互作用の効果の大きい強相関現実物質の物性解明という困難の大きな課題に対して、エネルギー階層構造を利用した第一原理電子状態計算法 (MACE)を開発してきた[1-4]。この手法では第一原理計算に基づいたバンド構造から、フェルミエネルギー近傍の自由度のみを残した第一原理有効模型を導出する。そして、その有効模型を高精度な低エネルギーソルバーで解析することで、強相関物質の物性を解明・予測する[2-4]。

この手法を新しい超伝導体である鉄系超伝導体に適用した結果、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。さらに、鉄系超伝導体の異常物性がモット絶縁体のしみだし効果で統一的に説明できることを明らかにした[2-3]。現在、磁性よりもさらに一桁低い低エネルギーの物性である超伝導の発現可能性を検証している。

### [主な論文]

- [1] T. Miyake and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 112001.
- [2] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 023704.
- [3] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 177007.
- [4] H. Shinaoka, T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 034701.

密度行列繰り込み群を用いた量子化学計算  
Quantum Chemistry with Density Matrix Renormalization Group

柳井 毅、分子科学研究所  
Takeshi Yanai, Institute for Molecular Science

概要(200字程度)／Abstract(about 100 words)

密度行列繰り込み群を用いた非経験的量子化学計算に関する手法開発および応用計算に関して発表する。

We will present our recent progress in the multireference electronic structure methods based on the density matrix renormalization group (DMRG) theory and its partner dynamical correlation models. Following Chan's successful adaptation of the DMRG algorithm to ab initio quantum chemistry calculations, we use it to describe a substantial amount of static correlation for multireference systems requiring large active space, e.g. CAS(28e,32o) or even larger. Developing our efficient implementation of the DMRG method, we recently demonstrated its significant applicability to challenging multireference chemistry, involving strongly-correlated electronic states of transition metal complexes and  $\pi$ -conjugated molecules.

# メニーコアプロセッサと量子化学 Many-Core Processors and Quantum Chemistry

安田耕二、名古屋大学、エコトピア科学研究所  
Koji Yasuda, EcoTopia Science Institute, Nagoya University

## 概要／Abstract

近い将来、大型計算機の能力は消費電力で制限されると言われている。そこで電力効率の良い計算機として、多数のコアを比較的低速で動作させる、メニーコア型プロセッサが注目されている。この種の計算機で量子化学計算を行う際の問題点を議論する。消費電力を抑えるには、ノード外通信だけでなく、チップ外メモリーの読み書きも減らす必要がでてくる。そこで Gauss 型基底関数を用いた時の長所と短所を、計算量と通信量の点から検討する。

The performance of a supercomputer will be limited by the power consumption near future. Many-core processors, that consist of huge number of simple cores running rather slow clock speed, attract attention as power efficient computers. The advantages and shortcomings of them for the quantum chemical calculations will be presented. To reduce power consumption it is necessary to reduce not only the internode data transfer but also the offchip memory access. From this point the advantages of the Gaussian basis sets will be examined.



# 高精度 MP2-F12 法によるフラーレンの超並列量子化学計算

## Massively Parallel Quantum Chemical Calculation of Fullerene with Highly Accurate MP2-F12 Method

大西裕也<sup>1</sup>、石村和也<sup>2</sup>、天能精一郎<sup>1</sup>、<sup>1</sup>神戸大学、<sup>2</sup>分子科学研究所  
Yu-ya Ohnishi<sup>1</sup>, Kazuya Ishimura<sup>2</sup>, Seiichiro Ten-no<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Kobe Univ. <sup>2</sup>IMS

### 概要

超並列環境での MP2-F12 法の実行が可能な量子化学計算プログラムの実装を行い、有機伝導体の候補として盛んに研究されている C<sub>60</sub> フラーレンの基底関数極限での構造および二量体間のポテンシャルエネルギー曲線を MP2-F12 計算により求めた。得られた構造は実験値と良好な一致を示した。開発したプログラムは、京コンピュータにおいて 16384 個のコア数 (2048 ノード) でも 99 % の並列化効率を達成した。

A quantum chemical program which enables the MP2-F12 calculation on massively parallel computer such as K-computer has been developed and implemented. The program has been applied to calculate the geometry of C<sub>60</sub> fullerene, which is known as a candidate of the organic conducting material, and potential energy curve of C<sub>60</sub> dimer in the basis set limit with the MP2-F12 theory. A good agreement with the experimental result has been obtained in the geometry with the MP2-F12/aug-cc-pVTZ method. The program has achieved the excellent performance in the parallel efficiency of 99 % with 16384 cores (2048 nodes) on K-computer.

### [ 社会的・学術的位置づけ ]

経験的なパラメータを必要としない量子化学計算は、実験では同定が困難な反応中間体や未知の物質の構造や物性を求めることができるために、既に化学の多くの分野で日常的に利用されるようになってきている。本研究では、定量的にも信頼できる結果を与える露わに相関した二次の摂動論 (MP2-F12) 法を、京コンピュータのような超並列環境で実行するためのプログラムを世界で初めて開発した。これにより、有機伝導体のような分子性結晶から成る機能性物質の微視的構造の解明が可能となり、更に高機能な材料の創成に役立つものと期待できる。

### [ 目標・目的 ]

超並列環境で良好なパフォーマンスを示す高精度量子化学計算プログラムを開発し、広く供することが本研究の第一の目的である。また、それを用いて従来では不可能であったサイズの機能性分子の高精度計算を行い、基礎的かつ普遍的な理論に基づいてこれらの分子の物性を明らかにし、新規な機能を有した材料設計に貢献することも本研究の目的として挙げられる。

### [ 研究手法 ]

C<sub>60</sub> フラーレン分子および二量体の MP2 計算および MP2-F12 計算では超並列環境で実行可能な GELLAN プログラムを用い、全て京コンピュータを用いて計算を行った。計算に用いた CPU コア数 (ノード数) は計算によって若干異なるがおおよそ 80000 (10000) 程度である。基底関数は cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ および aug-cc-pVTZ であり、求積点の数は、原子当たり 9312, 16800, および 24576 個である。また、MP2-F12 法による結果と密度汎関数理論 (DFT) による結果を比較するために Gaussian09 プログラムを Xeon X5690 プロセッサ搭載ワークステーションで実行した。

[ 具体的な成果と考察 ]

超並列環境で実行可能な MP2-F12 法を GELLAN プログラムへ実装した。本実装においては、必要な分子積分などを数値グリッドで展開する[1]。例えば、分子積分は次のように表現される。

$$\langle ij|ab\rangle = \sum_g \bar{\varphi}_i(\mathbf{r}_g) \varphi_a(\mathbf{r}_g) \langle j|1/r_g|b\rangle \quad (1)$$

ここで、 $g$  がグリッド点を表し、これを MPI 並列化すると同時に、各プロセス内での繰り返し計算を OpenMP 化することでハイブリッド並列を実現している。また、エネルギーの計算では、占有軌道の対に対して MPI 並列を行い、各プロセスでの行列積に対して DGEMM を用いることでハイブリッド並列を実現している。このアルゴリズムに従って、 $C_{60}$  フラーレン単量体の MP2-F12/cc-pVTZ 全電子計算を行った場合の実行効率が表 1 に示されている。16384 CPU (2048 ノード)を用いた場合には、99%の並列化効率となっており、32768 CPU コア (4096 ノード)を用いた場合でも、86%の並列化効率を示すという良好なパフォーマンスを得た。

表 1.  $C_{60}$  フラーレン単量体の MP2-F12/cc-pVTZ 全電子計算における実行時間 (秒)、速度向上、および並列化効率(%)

Number of CPU cores	8192	16384	32768	65536
Total times (sec.)	2805.0	1414.9	812.6	524.1
Speed-ups	8192.0	16240.4	28279.2	43844.7
Efficiency (%)	100	99	86	67

開発したプログラムを用いて、 $C_{60}$  フラーレンの基底関数極限での構造を MP2-F12 法を用いて  $D_{2h}$  対称として求めたところ、五員環を構成する結合長 (R[P-H]) が 1.402 Å、六員環と六員環の境界の結合長 (R[H-H]) が 1.441 Å となった。これらの値は、実験値[2]である、R[P-H] = 1.38(2) Å および R[P-P] = 1.454(12) Å と実験の誤差の範囲で一致している。

二量体の計算では、六員環と六員環の境界が向かい合うようにして  $D_{2h}$  の対称性を持ったものの計算によりポテンシャルエネルギー曲線を描き、種々の DFT 法との比較を行った。詳細については、当日発表を行う予定である。

[ 今後の計画 ]

本研究により、DFT 法では正確な計算が不可能な分散力が相互作用の主となる系においても、超並列計算に対応した GELLAN プログラムの MP2-F12 法によってフラーレンのような大きな分子間でも分子間力の算出が可能であることが明らかになったので、今後は、実際に有機伝導体として用いられている物質の計算をより多くの系で行いたい。特に、ごく最近佐藤らにより発見された高い伝導度を示す外部修飾した金属内包フラーレン[3]について、種々の置換基とフラーレン間の分子間力を算出し、修飾する置換基の設計指針などに貢献したい。

[ 参考論文 ]

- [1] (a) S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **126**, 041018 (2007). (b) K. Ishimura, S. Ten-no, *Theor. Chem. Acc.* **130**, 317-321 (2011).
- [2] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, and G. Meyer, *Science*, **337**, 1326-1329 (2012).
- [3] S. Sato, S. Seki, Y. Honsho, L. Wang, H. Nikawa, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2766-2771 (2011).



量子古典対応における特異点の除去： 超多体量子動力学に向けて  
**Removal of singularity in quantum-classical correspondence: Towards  
real-time many-body molecular quantum dynamics**

高塚和夫、高橋聡 東京大学

**Kazuo Takatsuka, Satoshi Takahashi University of Tokyo**

**概要**

分子内の電子は、まさに波動力学によって適切に記述されるスケールを持っているが、原子核は電子の4-5桁大きい質量のため、分子サイズに比べてかなり短い波長しかもたない。その結果、量子論においても理論的扱いがきわめて難しく、かといって古典系でもない、という半古典力学系が現出する。偏微分方程式論では、このように「短波長領域の解」を解析する理論を漸近理論と呼び、シュレディンガー方程式以前から存在している。「半古典力学」を最も必要としており、また最大の受益者は分子科学者のはずであるが、いまだに我々が満足して使うことができる実時間多体半古典力学は完成しておらず、むしろ MD (Molecular Dynamics 法)におけるように古典力学だけが頼りであることは、周知の事実である。経路積分あるいは van Vleck determinant を拠り所に、半古典力学を作る営みが続けられているが、(1)量子論と古典論の接続において「発散」が出現する、(2)量子効果を記述するために必要な不安定性行列が多次元系への展開を強く阻む、(3)短波長性の反映として現れる振動積分に対して停留位相近似を使うため(結果は美しい)、それによって失われる(折り込まれてしまう)量子論的情報の回復が絶望的に難しい、などの険しい困難に見舞われている。これらの困難は、「量子論を量子論たらしめているものは何か」あるいは、「量子効果の階層性の存在」ということを反映している。

最近の化学動力学の発展は、半古典力学に新たな要求を突き付けている。一つは、タンパクの動力学への応用に期待されるような多次元性への展開であるが。もう一つは、非断熱電子動力学から現れる non-Born-Oppenheimer 軌道(ニュートン力学の解にはなっていない)の量子化である[1]、強い電磁場(レーザー場)中の化学動力学への対応が必要になっている。レーザー場中でも、原子核の波長が長くなるわけではないので、より難しい状況の中で短波長の問題を考えなければならないのである。我々は、新しい方法論で、実時間多体量子動力学理論を構築しており、超並列計算の準備を進めているので、ごく手短かに報告したい。

理論の骨子は以下の通りである。

- 1) Action Decomposed Function [2] を基礎として Lagrange の流体(位相流)形式を展開する。
- 2) 軌道近傍の「速度ベクトル場の勾配(実際には divergence)」を使って発散のメカニズムを明らかにし、簡単な幾何学的意味とそれに付随する量子位相が現れることを明らかにする。また、不安定性行列から脱却し、超多体論へと進む道筋を明示する。
- 3) 発散を回避するための量子力学的メカニズム(量子拡散)を明らかにし、その数値的取り扱い方法を提案する。

**Abstract**

Asymptotic analysis has revealed that there lies a deep discrepancy in between quantum and classical mechanics in their mathematical structures. In particular, the stationary phase approximation (SPA) applied under the assumption of small  $\hbar$  as in dynamics of nuclei in molecules frequently brings about divergence in the amplitude of a semiclassical wavefunction and related quantities. This divergence is intuitively attributed to a singular projection of phase-space distribution of classical trajectories onto configuration space for a

corresponding quantum wavefunction. In this talk we discuss a quantum theory along a phase-space flow in the Lagrangian view that does not require the stability matrix [2]. Besides, we take full account of quantum diffusion, or quantum smoothing, to remove the singularity, and clarify the mechanism of removal of the singularity. This work is aimed eventually at applications to a large dimensional system without divergence beyond the current realm of semiclassical mechanics.

[1] “Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields” Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93-156, (2009); “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).

[2] “Global Representation of Maslov-type Semiclassical Wavefunction and Its Spectrum in a Small Number of Classical Trajectories.” K. Takatsuka and A. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1404-1407 (1997).

# 三次元溶媒和構造の分布関数理論

## Distribution Function Theory of 3D Solvation Structure

佐藤啓文、京都大学工学研究科分子工学専攻

Hirofumi Sato, Department of Molecular Engineering Kyoto University

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

我々が開発を進めている MC-MOZ 法は、タンパク質など大型分子近傍の溶媒分布関数を液体の統計力学理論に基づき計算する方法である。これまでに、参照項の計算アルゴリズムを改善することで、並列化効率の大幅な向上に成功している。また同法では、溶媒和自由エネルギーの表式が解析的に与えられる。我々は、適切な補正を施すことで、幅広い溶媒に関して自由エネルギーの精密な算出が可能となることを示した。

MC-MOZ is a powerful procedure to compute solvent distribution function around a large-size molecule such as protein based on statistical mechanics. By improving the algorithm for the reference term, the parallel efficiency was remarkably improved. Thanks to an analytical nature of the method, a closed expression of the solvation free energy is available. Here we propose a simple correction to compute accurate solvation free energy for a variety of solvent system.

[社会的・学術的位置づけ] 溶媒和自由エネルギーは溶液系を特徴づける最も基本的な熱力学量の一つであるが、その精密な計算は必ずしも容易ではない。液体の積分方程式理論では自由エネルギー表式が解析的に与えられている点で極めてユニークであり、実際上も重要な意味を持つ。

[研究手法] MC-MOZ は蛋白質など巨大分子周辺の溶媒和構造を効率的に計算できる手法である[1]。溶媒和構造を参照項と残差項に分割して求め、残差項については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高い。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。最近、我々は個別の構成原子のみに関わる情報から参照項を算出する方法を幾つか考案し、その数値解の安定性や並列化効率について検討した。とりわけ擬似的 1D-RISM 方程式を参照項として用いた場合に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ことを見いだした[2]。

一方、溶媒和自由エネルギーについては、最も基本的には HNC 近似に基づく解析的表式が与えられている。しかし多くの溶液系で実験値に比べて系統的に過大評価することが広く知られていた。Kovalenkoらによる補正法(RBC)は、水溶液中の自由エネルギー評価を大きく改善するが、最近我々は、溶媒の分子構造情報に基づいてこれを更に改善する新しい方法(CB-RBC)を提案した[3]。

[具体的な成果] HNC、RBC、CB-RBC および分子シミュレーションから得た溶媒和自由エネルギーについて比較を行った。水溶液については RBC と CB-RBC はほぼ同等の精度を保つが、クロロホルムやベンゼンなどの有機溶液については、HNC はもちろん RBC でも誤差が大きい。一方、CB-RBC では平均誤差が 2 kcal/mol 以内と十分な精度が得られ、著しい改善が見られている。これは RBC においては、溶媒分子のサイズによって排除体積が過大評価される可能性があることに関係しており、CB-RBC においては分子の化学結合の情報を用いることで同効果の実効的な補正を達成していることに由来している。

### [主な論文]

1. Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato, Takashi Imai, Shigeyoshi Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **130**, 064111 (2009).
3. Kentaro Kido, Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato, *J. Chem. Phys.* **137**, 024106 (2012).
2. Kentaro Kido, Daisuke Yokogawa, Hirofumi Sato, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 223-228 (2012).

## 戦略課題2

「次世代先端デバイス科学」

RSPACE を用いた電子構造・輸送特性シミュレーション  
First-principles simulations for electronic structure and transport property using  
RSPACE code

小野倫也, 齊藤正一朗, 大阪大学大学院工学研究科  
Tomoya Ono, Shoichiro Saito, Graduate School of Engineering, Osaka University

### 概要 / Abstract

独自に第一原理計算コード RSPACE を開発している。この方法は、並列計算機での優れたパフォーマンスに加え、従来の平面波を用いた計算方法では取り扱えなかった伝導特性計算も可能であるという特徴を持つ。開発したコードは、新たな半導体デバイスやカーボン系材料を用いたデバイスのデザインに使う予定である。本講演では、これを用いたマテリアル・デバイス開発研究の例として、カーボン系材料を用いた電子デバイスデザインや MOSFET の機能予測シミュレーションを紹介する。

We are developing RSPACE code based on the density functional theory, which is suitable for the execution on massively parallel computers and enables us to study transport properties of nanostructures sandwiched between electrodes. RSPACE code is going to be used for the design of semiconductor devices and new electronic devices using carbon-based materials. We introduce some simulations for the electronic structure of MOSFET and transport properties of carbon-based materials as examples of the studies using RSPACE code.

### [社会的・学術的位置づけ]

21 世紀の IT 産業を支える半導体デバイスや光通信デバイスでは、微細化や高機能化にともない、構成する素子がナノスケールに近づきつつある。次世代のナノデバイスの候補として、フラレンやナノチューブを用いた分子デバイス、電子に加えてスピンも制御するスピントロニクスデバイスが注目されており、デバイスの高性能化にはこれらの開発が重要であることは言うまでもない。ところが、現在のアプローチは実験により経験的に判明している因果関係を頼りに分析を行っており、その内部のメカニズムが分かっていない場合が多い。このように実験的研究のみでは明らかにすることが困難な問題に対し、実験的手法に加えて理論計算により各現象がなぜ起こるのかという内部のメカニズムを明らかにすることができれば、その応用、発展の可能性がさらに広がるはずである。

本課題では、これまでナノ構造の電子状態と電気伝導特性を予測すべく、実空間差分法と呼ばれる独自の第一原理計算手法と計算コード(RSPACE)を開発するとともに、これを用いて電極間に構築されたナノ構造の伝導特性を予測し、新材料・デバイスをデザインする研究を進めている。

### [目標・目的]

独自に開発した第一原理計算コード RSPACE を改良し、これを用いてフラレンやカーボンナノチューブなどカーボン系材料や半導体を用いたナノデバイスの機能評価とデザインを行う。従来のコヒーレントな電気伝導に加え、スピン輸送現象や電子励起も伴ったホッピング伝導も研究対象に含む。チャンネルとなるナノ構造体と電極界面での接合状態の違いやドープ元素の違いが導電性など伝導特性にどのような影響を及ぼすのかを電子素過程から精緻に調べ、得られた知見をもとに新電子デバイスを設計する。さらに、第一原理計算の結果を実験にフィードバックすることにより、新たなナノデバイスの開発への指針を与えることを目指す。

## [今年度の具体的な成果]

ここでは、今年度、RSPACE を用いて行った研究の一例を紹介する。

ワイドバンドギャップ半導体である SiC は、次世代のパワーデバイスへの応用が期待されている。数ある SiC 結晶多形の中でも、4H-SiC は他の結晶多形に比べてバンドギャップが大きく、バルク中のキャリア移動度が大きいことから、特に注目されている。しかし、SiC 基板の酸化中に様々な欠陥が SiC とその酸化膜(SiO<sub>2</sub>)界面に形成されることが問題となっている。本研究では、SiC(0001)表面・SiC(0001)/SiO<sub>2</sub>界面の酸化過程における C 原子の放出、および SiO<sub>2</sub>バルク中の C 原子の放出に関する第一原理計算を行った。

まず SiC の酸化反応に着目し、C 原子、CO 分子、CO<sub>2</sub> 分子のうち、CO 分子が最も SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から放出される可能性が高いことがわかった。次に、4H-SiC(0001)表面における特定の C 原子周りの Si-C 結合中に O 原子を挿入し、最も安定に Si-O-C 結合を形成できる構造を探索した。この際、O 原子は最大三つ目まで挿入し、それぞれの場合で最も安定な O 原子のサイトを計算した。二つ目の O 原子は一層目と二層目の Si-C 二重層の間の Si-C 結合間に挿入されるのが最も安定であることがわかった。これは、SiC(0001)面の酸化は Si(001)面と異なり、layer-by-layer で進まないことを示唆している。次にそれぞれのモデルから C 原子と O 原子を取り除いた。取り除いた後の系が最も安定となる C 原子と O 原子の組み合わせを調べ、CO 分子放出後の構造を決定した。CO 分子放出前の O 原子の数が多いほど、CO 分子放出のエネルギー利得が大きい。つまり、酸化が進むほど、CO 分子放出が起こりやすいことが分かった。また、SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面でも同様の結果が得られた。最後に、SiO<sub>2</sub>バルク中での CO 分子放出を調べた。C 原子が SiO<sub>2</sub>バルク中に残存するとした場合、SiC 基板が酸化されずに残った Si-C 結合として存在するはずである。そこで、SiO<sub>2</sub>バルク中の Si 原子一つを C 原子で置き換え、C 原子と最近接の Si 原子の間に結合している O 原子を取り除くことにより、SiO<sub>2</sub>バルク中の Si-C 結合をモデル化した。このモデルからの CO 分子放出のエネルギー利得は-4.25eV であり、SiO<sub>2</sub>酸化膜中からの CO 分子放出は起こりにくいことがわかった。したがって、CO 分子放出は主に SiC の酸化過程で起こり、C 原子が一度 SiO<sub>2</sub>酸化膜中に残ると CO 分子として放出されないことを第一原理計算により突き止めた。

## [今後の計画]

今年度の研究は、SiC(0001)/SiO<sub>2</sub> 界面に残留秩序構造が残っていることを仮定して行った。実際の界面では、酸化物はアモルファスが大部分を占め、秩序構造の存在は部分的に限られる。モデルサイズを大きくし、アモルファス界面を扱うとともに、界面欠陥や欠陥滅処理原子を導入した場合の原子構造と電子状態を調べる。一方、SiC デバイスは、従来の Si デバイスに比べて移動度が低くとどまっており、これが SiC デバイス量産化へのボトルネックとなっている。この原因を探るため、界面欠陥と界面伝導特性の相関を探る。

また、パワーデバイス以外にも、グラフェン、カーボンナノチューブなどを用いた新規デバイスのデザインにも RSPACE を使っていく。

## [今年度の主な論文]

1. Tomoya Ono, Yoshitaka Fujimoto, and Shigeru Tsukamoto: First-principles calculation methods for obtaining scattering waves to investigate transport properties of nanostructures, *Quantum Matter*. 1(1) 4-19 (2012).
2. Tomoya Ono, Yoshiyuki Egami, and Kikuji Hirose: First-principles transport calculation method based on real-space finite-difference nonequilibrium Green's function scheme, *Phys. Rev. B*, in press.
3. Takashi Kojima and Tomoya Ono: First-principles study on transport property of peapods, *Cur. Appl. Phys.*, in press.



# シリコン表面上のゲルマニウムハットクラスター成長に対するオーダーN法第一原理計算 Order- $N$ DFT calculations of the growth of Ge hut clusters on Si surface

S. Arapan<sup>1)</sup>、有田通朗<sup>1,2)</sup>、D. R. Bowler<sup>3)</sup>、宮崎 剛<sup>1,2)</sup>  
物質・材料研究機構<sup>1)</sup>、東京理科大学<sup>2)</sup>、University College London<sup>3)</sup>、  
S. Arapan<sup>1)</sup>、M. Arita<sup>1,2)</sup>、D. R. Bowler<sup>3)</sup> and T. Miyazaki<sup>1,2)</sup>  
NIMS<sup>1)</sup>、Tokyo University of Science<sup>2)</sup>、UCL<sup>3)</sup>

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

オーダー $N$ 法 DFT 計算プログラム CONQUEST は、超大規模系に対する第一原理計算を可能とする。本研究では、ストレスを利用したナノ構造制御を可能とすることを目標とし、シリコン(001)表面上に3次元島状成長したゲルマニウムハットクラスター構造(約2万原子系)に対するオーダー $N$ 法第一原理計算を実現した。構造最適化手法を用いることにより、吸着ゲルマニウムの安定性の場所依存性等を明らかにした。

Our linear-scaling DFT code CONQUEST can employ first-principles calculations on very large-scale systems. In this study, we have performed  $O(N)$  DFT calculations on about 20,000-atom systems of Ge 3D islands on Si(001) surface, aiming to control the morphology of the nanostructured materials. We have investigated the position dependence of the stability of a single Ge dimer adsorbed on the facets of Ge hut cluster, using the structure relaxation technique with  $O(N)$  DFT.

## [社会的・学術的位置づけ]

最近ではデバイスのサイズは数十ナノメートルの域に達し、その電子的特性は原子、分子スケールの構造に強く依存している。次世代デバイスのデザインには原子レベルでの構造制御が必須となる。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構造、電子状態を定量的に予言することができる強力な研究手法である。しかし、様々な新規ナノ構造、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計算が必須となることが多い。通常の第一原理計算手法では系が含む原子数  $N$  の3乗に比例して計算時間が急激に増加し、このような大規模系に対する第一原理計算を実現することは困難であるが、我々は計算時間、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している。

## 「目標・目的」

本研究の目的は、シリコン(001)表面上にゲルマニウムが成長する時に現れる3次元島構造の成長過程のメカニズムを大規模第一原理計算によって明らかにすることである。ここから得られる知識を元に、ヘテロエピタキシー成長における格子不整合を積極的に用いたナノ構造制御、そしてその結果得られる電子状態制御を実現可能とすることを最終目標とする。

## [研究手法]

我々の計算手法は密度汎関数法に基づき、擬ポテンシャル法を用いている。また、オーダー $N$ 法には密度行列最適化手法を用いているが、この手法では電子状態の局所性を利用するために補助密度行列の非対角項にカットオフ半径を導入し、オーダー $N$ 法を実現している。密度行列は、局在基

底関数によって表される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。本手法は密度行列のカットオフ半径に対して変分法になっており、この計算パラメータに対する全エネルギー依存性を調べることで、計算精度を確認することができる。

### [具体的な成果]

最初に、昨年度から進めてきたプログラムの京速コンピュータ「京」上での最適化、並列化をさらに進めた。シリコン系に対するテスト計算の結果、百万原子系に対しても第一原理計算が可能であることを示した。(右図)

シリコン表面上のゲルマニウムに関しては、図のように約2万原子を含む横に長いハットクラスタの構造を最初に構造最適化によって求めた。その結果、高さによってゲルマニウム間の平均距離がごくわずかに異なる事を確認した。その後、縦、横二つのファセット面に対してゲルマニウムダイマーが吸着する際の吸着エネルギーの場所依存性を構造最適化計算により求めた。その結果、1) 吸着位置が高い場合の方がより安定、2) 頂点や尾根が特に安定、ファセット間の稜線も安定、3) 縦と横のファセット面上で大きな差は見られない、ということが示された。これらの結果から、結晶成長はハットクラスタの上部から始まる事が示唆される。

### [考察・今後の計画]

上記で得られた結果のハットクラスタのサイズ依存性等を明らかにする必要がある。さらに、結晶成長において重要な核形成過程を明らかにするために、吸着ゲルマニウム量が増加した時の安定性の変化を調べる。この依存性が場所によって異なれば、実験である成長条件下において観察されている結晶成長の異方性を明らかにすることができる。

プログラム CONQUEST は、物材機構の中田彩子博士、理研の大塚教雄博士、UCL の L. A. Truflandier 博士, Mr. L. Tong 氏, M. J. Gillan 教授等との共同開発である。

### [主な論文]

1. D. R. Bowler and T. Miyazaki, "O(N) methods in electronic structure calculations", Rep. Prog. Phys. 75, 036503-1-43 (2012).
2. T. Otsuka and T. Miyazaki, "A quantum chemistry study of Ds-Pa unnatural DNA base pair", published online DOI: 10.1002/qua.24094 (2012).
3. L. A. Truflandier, T. Miyazaki, and D. R. Bowler, "Linear-scaling implementation of exact exchange using localized numerical orbitals and contraction reduction integrals", submitted.

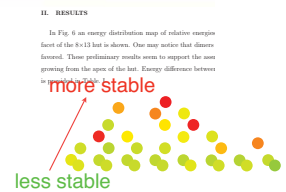
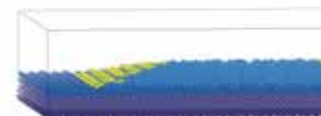
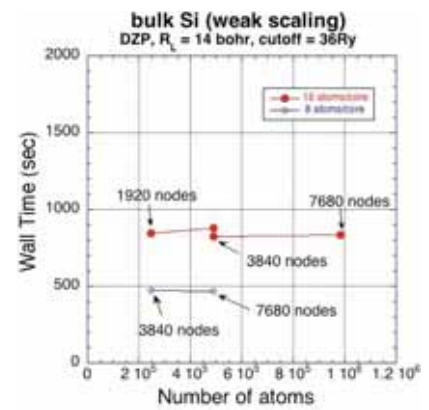


FIG. 6. Energy distribution of Ge dimers shown in Fig. 2 and 3 to grow.



# 分割統治型実空間 DFT コードを用いたハイブリッド量子古典シミュレーション Divide-and-Conquer-type Real-Space-Grid DFT and Its Application to Hybrid QM-CL Simulation

大庭 伸子, 豊田中央研究所

Nobuko OHBA, Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.

河野 貴久, 東京大学物性研究所

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

尾形 修司, 名古屋工業大学

Shuji OGATA, Nagoya Institute of Technology

## 概要

我々は、分割統治型であり実空間グリッド上で数値表現するオーダーN 密度汎関数(DC-RGDFT)コードを開発し、並列計算環境に最適化する。DC-RGDFT コードを用いた大規模な第一原理 MD シミュレーションを、Li イオン二次電池内の負極近傍での固体電解質(SEI)と電解質(液体)との界面を通じた Li イオンの輸送プロセスに関して最初に行う。さらに、グラファイト中 (i.e., Li イオン二次電池の負極に相当)を拡散する多数の Li イオンのダイナミクスに関するハイブリッド量子古典シミュレーションを行う。その際、量子領域としては複数の Li イオンの周辺部を動的に選択し、DC-RGDFT 法あるいはその分割無に相当する RGDFT 法を、あらかじめ確保したノード数の並列計算環境において、物理精度を落とさずに総計算時間が少なくなるように、実行中に適切に割り振る。

We develop and optimize our divide-and-conquer-type, real-space grid implemented order-N density-functional theory (DC-RGDFT). Using the DC-RGDFT code, we firstly perform large-scale, first-principles molecular dynamics simulations of Li-ion transport through the interface between the solid-electrolyte interface (SEI) and liquid electrolytes near the negative electrode in the Li-ion battery. We then perform the hybrid QM-CL simulation runs to understand the diffusion of many Li ions in graphite (i.e., the negative electrode in the Li-ion battery) with the QM regions selected adaptively around the Li ions during a run, to which either the DC-RGDFT or its single domain version is applied to minimize the overall computation speed under the pre-allocated number of compute nodes in a parallel machine without losing the physical accuracy.

研究内容を表す図を以下に示す。

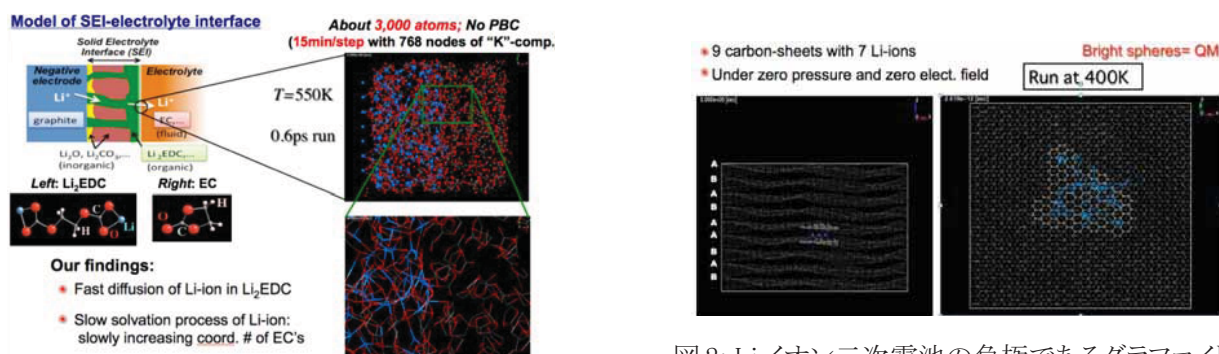


図1: Li イオン二次電池の負極近傍で、固体電解質と電解質(液体)との界面を流れる Li イオン群に関する DC-RGDFT シミュレーション

図2: Li イオン二次電池の負極であるグラファイト中を拡散する Li イオン群に関するハイブリッド量子古典シミュレーションの例

# ナノ構造体における近接場光励起ダイナミクスの第一原理計算 First-Principles Calculations of Near-Field Excitation Dynamics in Nanostructures

信定 克幸、野田 真史 (分子科学研究所)

Katsuyuki Nobusada and Masashi Noda (Institute for Molecular Science)

## 概要

プラズモン導波路、太陽電池、光触媒などの光・電子機能性を持ったナノ構造体を理論的な観点から設計することを目的として、ナノ光学理論及びその理論に基づく数値計算手法の開発を進めている。より具体的には、機能性ナノ構造体デバイスの分子論設計に資する可視光エネルギー変換の基礎メカニズムの知見を得ることを最終的な目標としている。このようなナノ光学理論の開発や機能性デバイスの開発においては、光と物質の露な相互作用の理解が鍵となる。我々は、時間依存コーンシャム方程式とマイクロレベルでのマクスウェル方程式をカップルさせて自己無撞着に解くことによって、光と物質の相互作用、すなわち電子・電磁場ダイナミクスを記述しようと試みている。今回の発表では、第一に電子ダイナミクス計算方法のベンチマークテストとして、 $C_{60}$  分子が規則的に配置したナノ構造体の光学応答の結果を示し、次に金属ナノ粒子アレイを対象として光と物質の露な相互作用の効果を議論する。

We are currently developing nano-optics theory and a numerical method based on the theory in an effort to theoretically design photo-electronic nanostructure devices such as plasmon waveguides, solar cells, and photocatalyst. More specifically, our final goal is to gain fundamental insights into mechanisms of visible-light energy conversion in application to molecular design of functional nanostructure devices. Explicit light-matter interaction is the key to developing non-optics theory and developing functional devices. We describe the light-matter interaction, i.e., electron and electromagnetic field dynamics, by solving a time-dependent Kohn-Sham (TDKS) and microscopic Maxwell coupled equation self-consistently. We here first present the optical response of  $C_{60}$  nanostructures as benchmark tests of electron dynamics simulations and then discuss recent results of the explicit light-matter interaction effect in metal nanocluster arrays.

## [目標・目的]

電子制御を基礎とする従来の電子デバイスとは異なり、光と電子の両方の制御を基礎とする光・電子機能性デバイスの理論的設計を行うことを目的とする。光・電子機能性デバイスの端的な例としては、太陽光エネルギー変換デバイス的一种である太陽電池や光触媒が挙げられ、その他にも電磁場エネルギーの伝播素子としてのプラズモン導波路、量子データ転送素子、化学・生物センサー等多くの有用なデバイスが考えられる。このようなデバイス動作原理の根幹に存在する物理は、物質中の原子・分子の素性すなわち電子物性と電磁場が露に相互作用することであり、この相互作用が物質機能と密接に関係し、結果的に光・電子機能性デバイスの高機能化にも繋がるものである。

系のサイズがオングストロームレベルの少数原子系では光と物質の露な相互作用が一般的には顕著に現れないため、上記した様な光・電子機能性デバイスへの展開を考える場合には、少なくとも数ナノメートル程度以上の空間配列を制御したナノ構造体を対象とすることが必要と考える。これらの現状を踏まえ、我々のグループでは、高い光・電子機能性を持ったナノ構造体を理論的な立場から設計することを最終的な目標として、ナノ光学理論の構築、その理論に基づく大規模数値計算手法の開発、及びその理論・数値計算プログラムの実在系ナ

ノ構造体デバイス設計への展開を試みている。より具体的には、近接場光励起反応場を介した光エネルギー変換メカニズムの根本的な理解を中心的な課題と設定し、金属ナノ粒子アレイの電磁場エネルギー伝播デバイスや酸化物半導体ナノ粒子を使った高効率可視光応答特性を持った光触媒の分子論的設計を行う。

### [社会的・学術的位置づけ]

電子制御を基礎とする電子デバイスに代わり得る、光・電子制御に基づく新しい機能性を持った次世代デバイスは我々の実生活を更に豊かにする可能性を秘めており、この観点から当該理論・計算科学的研究の社会的意義は高いと考える。一方、物質科学において光と物質の相互作用は最も基礎的かつ重要な研究課題の一つであることは間違い無い。しかし、従来の研究においては光と物質の露な相互作用を取り込んだ研究例は非常に少なく、一般的にはナノ構造体の光学応答は十分に理解されておらず、当然の結果として光・電子機能性デバイス開発の試みも限られている。当該研究課題においては、この問題点に直接的に切り込む為のナノ光学理論とその理論に基づく大規模数値計算プログラムの開発、その理論・数値計算科学に基づくナノ構造体の光エネルギー変換の解明を主たる理論的目標としており、十分に新規性の高いものであると考える。

### [研究手法]

電磁場と電子系の露なカップリングを取り込むために、電磁場はマイクロレベルのマクスウェル方程式、電子系は時間依存コーンシャム(TDKS)方程式で記述し、両方程式をカップリングさせて自己無撞着に解く。具体的には、実空間計算グリッド上で差分法に基づいて TDKS 方程式を直接的に解き、時間発展部分もテーラー展開で評価する手法を使う。両手法共に簡便かつ陽的な解法を用いており、基底関数系展開に基づく一般的な量子化学計算やバンド計算の数値計算上のボトルネックである固有値対角化や高速フーリエ変換が一切現れず、超並列プログラミングにも非常に適している。

### [具体的な成果]

マクスウェル方程式と比較すると、電子ダイナミクス(TDKS 方程式)の数値解法の方が圧倒的に難しいために、これまで我々は十数ナノメートル程度以上のナノ構造体も対象にできる電子ダイナミクスの超並列計算プログラムの開発を最優先に行ってきた。既に、京において 24,576 ノード(196,608 コア)の実機稼働も行っており、9 月下旬からの京一般利用枠にも採択され更なる並列化を進めている。1 万ノード程度までであれば 80%程度以上の速度向上率と 7%程度の実行性能、一部アルゴリズムに関しては 20%程度の実行性能も達成している。今回の発表では、ベンチマークテストとして採用した  $C_{60}$  分子が規則的に配列したナノ構造体の光学応答(光吸収スペクトル)の結果を紹介する。一方、マクスウェル方程式の解法のプログラム実装に関しては既に終了し、現在、電磁場カップリングの効果と光学応答の関係についての数値計算と解析を進めており、その幾つかの結果も紹介する予定である。

### [考察・今後の計画]

電子・電磁場ダイナミクスを露に取り込んだ数値計算プログラムの更なる開発を続ける。最終的には、近接場光励起反応場を介した光エネルギー変換メカニズムを根本的に理解し、金属ナノ粒子アレイの電磁場エネルギー伝播デバイスや酸化物半導体ナノ粒子系を使った高効率可視光応答特性を持った光触媒の分子論的設計を行う。

### [主な論文]

- [1] M. Noda, T. Yasuike, K. Nobusada and M. Hayashi, *Chem. Phys. Lett.*, 550, 52 (2012).
- [2] T. Yasuike, K. Nobusada and M. Hayashi, *Phys. Rev. A*, 83, 013201 (2011).
- [3] T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Rev. A*, 82, 043411 (2010).
- [4] T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Rev. A*, 80, 043409 (2009).

# 高強度パルス光と物質の相互作用を記述する第一原理マルチスケールシミュレーション First-principles multi-scale simulation for interaction of strong laser pulse with solids

矢花一浩、筑波大学計算科学研究センター

Kazuhiro Yabana, Center for Computational Sciences, University of Tsukuba

## 概要／Abstract

我々は、高強度パルス光と物質の相互作用を第一原理から記述する新しいシミュレーション法の開発を行っている。高強度レーザー光のもとでは電子ダイナミクスの強い非線形性のために、電磁場に対するマクスウェル方程式と電子ダイナミクスを記述するシュレディンガー方程式を同時に結合して解くことが必要となる。我々は電子ダイナミクスに対して時間依存密度汎関数法を用いて計算コードを作成し、Si 結晶を例に計算を行った。

We are developing a first-principles simulation scheme describing interactions of high intensity laser pulse and solids. Due to strong nonlinearity of the electron dynamics induced by the strong laser electric field, coupled equations of the Maxwell equations describing macroscopic electromagnetic fields and the time-dependent Schroedinger equation describing electron dynamics are solved simultaneously. We have implemented the method using time-dependent density functional theory for electrons, and achieved calculations taking crystalline Si as an example.

## 目的

本研究は、先端の光科学分野の課題である高強度・超短パルス光と物質の相互作用を解明するため、光の電磁場により物質中に生じる電子ダイナミクスと、その電子ダイナミクスから発生する分極(巨視的電磁場)のダイナミクスを同時に解き進める、これまでにない第一原理計算法を確立し、発展させることを目的としている。

光と物質の相互作用に対する理論的・計算科学的研究は、従来電磁気学と量子力学に基づく2つの立場から行われてきた。すなわち、マイクロメートルを典型的な波長とする光の物質内での伝播に対しては、巨視的マクスウェル方程式に基づく(例えば FDTD 法=有限差分時間領域法を用いた)電磁場シミュレーションが行われてきた。一方、巨視的マクスウェル方程式に現れる物質定数(誘電関数、透磁率など)に対しては、量子力学を基礎に持つ密度汎関数理論や量子多体摂動論などの第一原理計算が長足の発展を遂げ、計算物質科学研究の State-of-the-Art を示すものとされてきた。

ところが今日の先端の光科学研究は、上記の電磁気学と量子力学に分離された記述が許されない極限的な状況で著しい発展を示している。すなわち、アト秒科学に代表される超高速分光では、フェムト秒またはそれ以下の時間スケールで起こる光と電子の相互作用が関心の的であり、電磁場が引き起こす電子ダイナミクスを時間依存シュレディンガー方程式により直接記述することが必須である。また、入射した光が物質構造にダメージを与え壊変をもたらす近傍の光強度では、高密度なキャリア生成による極限的な非線形光応答に関心が持たれており、このような高強度電場のもとではもはや光と電子の相互作用に摂動展開を用いることは許さず、光電磁場のダイナミクス(マクスウェル方程式)と電子の量子ダイナミクス(時間依存シュレディンガー方程式)を直接結合した記述が不可欠となっている。

そこで我々は、電子ダイナミクスを時間依存密度汎関数法に基づき第一原理計算により記述し、マクスウェル方程式と時間依存コーン・シャム方程式を同時に解き進める新しい第一原理シミュレーション法の開発を目指している。レーザー光の典型的な波長と電子ダイナミクスの空間スケールが大きく乖離することから、定式化に際しては通常の巨視的物質に対する電磁気学で仮定される応答の局所性を仮定し、巨視的電磁場と微視的電子ダイナミクスを記述する2種類の空間格子を用意して両者を統合するマルチスケール・シミュレーション法を提案し、計算コードの開発と、計算による現象の解明に取り組んでいる。



## 計算手法と並列化の実装

我々の開発する計算法の中核を担うのは、空間的に一様な光電場のもとにある結晶中での電子ダイナミクスを記述する、時間依存コーン・シャム方程式に対する実時間・実空間解法を用いたソルバーである。我々はそのソルバーを2000年に開発して以来改良を進め、これまで誘電率の実時間計算、誘電体の光絶縁破壊、半導体および半金属のコヒーレントフォノン生成の記述などに用いてきた。このソルバーは、k点及び軌道に対して高い効率で並列化が可能である。

マウスウェル方程式と結合したマルチスケール計算では、物質中の巨視的電磁場を記述するために用意する巨視的格子点の各点で、この電子ダイナミクス・ソルバーを並列に解くことになる。これまで我々が行った1次元の光伝播では、1次元空間座標を256点に分割している。異なる巨視的格子点で交換される情報は、隣接点の巨視的情報(ベクトルポテンシャルとカレント)に限られることから、これらの巨視的格子点の計算に対して、極めて高効率な並列化が可能である。

これまで、Si、ダイヤモンド、SiO<sub>2</sub>結晶の表面に直線偏光をしたパルス光が垂直に入射する場合に関し計算を行った。すでに電場強度に伴う反射率の変化や、物質表面の誘電率の超高速変化など、興味深い結果が得られており、その一部は論文に出版している。また我々は、京コンピュータの早期利用の機会を利用し、開発した計算コードのチューニングを進めた。上記のSiに対する計算では、20,000コアを用いて30分程度の計算時間を要し、SiO<sub>2</sub>ではその数倍の計算時間となる。開発した計算コードに対しプロダクトランに近い状況で、およそ10万コアを用いたハイブリッド並列計算における実行効率が18%を超える概ね良好な計算性能であることを確認している。

## 今後の計画

本研究で開発した計算コードは、高強度パルス光と物質の相互作用に対して汎用性の高いものであり、実験研究と連携した研究の展開を図りたいと考えている。現在は、独マックスプランク量子光学研究所のアト秒科学実験グループと、高強度パルスと誘電体の相互作用に関する共同研究を立ち上げている。

また、現在の計算コードは直線偏光の1次元伝播の場合に限られている。2次元の巨視的電磁場への拡張や、縦電場を含む場合への拡張など、新たな定式化を含めたシミュレーション法の拡張により、さまざまな現象への適用が可能となる。これらの拡張を進め、高い汎用性を持つ計算法として確立したいと考えている。

## 出版論文

1. K. Yabana, T. Sugiyama, Y. Shinohara, T. Otobe, G.F. Bertsch, “Time-dependent density functional theory for strong electromagnetic fields in crystalline solid”, Phys. Rev. B85, 045134 (2012).
2. Y. Shinohara, S.A. Sato, K. Yabana, J.-I. Iwata, T. Otobe, G.F. Bertsch, “Nonadiabatic generation of coherent phonons”, J. Chem. Phys. 137, 22A527 (2012).

## 界面磁気異方性エネルギーの実証計算と駆動電界閾値の予測

### Proving computation on the interface magnetic anisotropy energy and prediction to the threshold of driving electric field

小田竜樹、石井史之、斎藤峯雄、金沢大理工

Tatsuki Oda, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Institute of Science and Engineering,  
Kanazawa University

#### 概要

スピントロニクス開発へ貢献すべく、電界印加下で磁気異方性エネルギー(MAE)を評価するための、第一原理電子状態計算コードを開発し、良好な計算効率を得ることに成功した。開発した計算コードを用いて、界面(磁性合金層/誘電体層)系の電界印加下でのMAEの定量性を実証するための計算を行った。異方性転移を予測する電界閾値を見積もる試験的な計算を行い、電界駆動型磁気メモリの開発に有効な知見を得る道筋を議論した。今後、計算規模を拡大することにより、実験との定量的議論に堪え得る計算を実施する。

Contributing to development in spin electronics applications, we have developed the first-principles electronic structure calculation code and successfully obtained a reasonable computation efficiency at K-computer so that the magnetic anisotropy energy (MAE) can be evaluated under electric field. We have demonstrated that the code has been used in the interface of magnetic-metal-alloy/dielectric-material, proving qualitative accuracy in the estimation of magnetic anisotropy energy. As a test calculation, we have evaluated the threshold electric field driven to a magnetic anisotropy transition and discussed the way which leads to the scheme for getting effective knowledge in the development of electric-field-driven type magnetic memory.

#### 社会的・学術的位置づけ, 目標・目的

スピントロニクスへ貢献するナノサイズの電子デバイス材料を対象とした理論研究は、第一原理からの大規模計算を実現し、物理量を予測する成果を得ることで、開発研究において本当の意味で実験と対等で互いに補完的關係を確立して、新規デバイス開発の手がかりを供給することができる。低消費電力社会で必要とされる電界駆動型の磁気メモリ開発等において、磁気異方性エネルギー(MAE)計算などの理論計算が必要不可欠であることが証明されることは、パイロット的研究期間を圧縮する新しい開発形態を生み出すと期待される。

スピントロニクスにおける新しい手がかりの発見は、高度情報化社会に新たな開発研究の見通しを与え、大きなインパクトがある。電界駆動型の磁気メモリ開発への貢献は、コンパクト化(大容量化)、超高速化、不揮発化、超低消費電力化といった仕様を同時に高度化する道を切り開く点で大きな成果へとつながる。

電界駆動型の磁気メモリ材料の設計指針を得るために、電界印加を可能にした密度汎関数法に基づいた計算コードを用いて、界面電子状態あるいは接合系薄膜の電子状態に関する高精度の知見を得ることを目的とする。界面(磁性合金層/誘電体層)系または磁気トンネル接合(磁性合金層/誘電体層/磁性合金層)系において、磁気メモリの柱となる磁気異方性とその電界変調量の見積りにより材料探索を遂行する。そのために計算で得られる MAE の定量性を実証することが一つの一里塚となる。また電界印加により面直磁気と面内磁気に移り変わり得るが、その閾値電界を予測することにより材料の有用性を判断する知見となる。

#### 研究手法

磁性合金層と誘電体層の接合系薄膜において界面磁気異方性を予測するため、密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算コードを用いて MAE を評価する。そのために、スピン軌道相互作用(SOI)を含む相対論的

効果を十分に考慮した計算手法を用いた。平面波基底およびウルトラソフト型擬ポテンシャルを用いた計算コード CPVO を用いた。原子構造の最適化を行ったうえで、電界印加下で MAE を評価できるのが特徴である。MAE を予測するには、フェルミ準位近傍で高エネルギー側と低エネルギー側へわずかにスピン軌道分裂した軌道エネルギー準位を精度よく評価する必要がある。そのため多数のk点(電子軌道における膜面内方向の波数)を取り入れた計算が不可欠である。要求されるk点数は、256-1024 点程度となる。また磁性原子を扱うため、エネルギーカットオフとして 30Ryd 以上に対応した平面波基底数が必要で、大規模計算となる。磁気接合系(真空/Fe/MgO/FeCo/Au(001)/真空、84 原子系)における、「京」を用いた計算コードの実行効率とスケールリングは、図1のように良好な結果が得られている。電子軌道の分割数 16 から 1 に応じて実行効率は 23%から 50%と得られている。

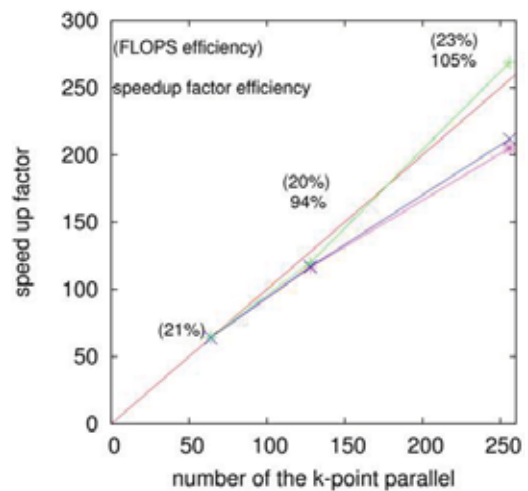


図1 最大 4096 ノードを用いたk点 256 点に関するストロングスケールリングテスト。(その他 2048,1024 ノードを用いた。)

### 具体的な成果、考察・今後の計画

電界印加下において MAE を評価する研究は、FePt 膜[1,2]、FePd 膜[2]、MgO/Fe/Au(001)膜[3,4]などにおいて報告してきた。論文[4]においては電界誘起磁気異方性転移が現れる閾値電界を議論し、現実的な大きさの閾値電界を実現できる可能性を示した。MAE は、電子状態計算より求める SOI からの寄与と磁気双極子双極子相互作用 (DDI) からの寄与の和である。後者はいわゆる形状磁気異方性のことであり、磁性薄膜は面内磁気に寄与する。電界印加により磁気モーメントはほとんど変化しないため、MAE の電界変化は、SOI の寄与から生じている。これまでより大きな系にて MAE の定量性を実証することを念頭に、界面系(真空/MgO/Fe<sub>3</sub>Co/Au(001)/真空、24 原子系)で 256 個のk点を考慮して MAE の評価を行った。零電界での MAE は、1.34mJ/m<sup>2</sup>であり、外部電界に対する変化分は-19fJ/Vm であった。前者の数値は実験データと直接比較できないが、実験値とかけ離れてはしないと推察される。DDI に起因する磁気異方性を考慮しても、面直磁気を示し実験結果を再現している。しかしながら、後者の電界に対する変化分は電界の正負の変化に対して、MAE の増減が実験データと異なっており、実験との相違に対して検討が必要となっている。こういった電界に対する MAE 変化量の大きさについてもこれまで数倍から数 10 倍程度の相違がみられる[1-5]。相違の原因は、理論計算だけに注目すれば計算精度による問題のほか、小規模計算に制限された計算モデルに求められる。異方性転移の閾値電界を見積もると6V/nmとなるが、現実的な最大印加可能電界を0.5V/nmとして、異方性転移を実現しようとするれば、電界に対する MAE の変化割合を 10 倍以上大きくする必要があることが判明した。

今後、京コンピュータでの本格計算が許可されれば、計算規模を拡大することにより合金混成比をより詳細に考慮することが可能となり、実験との定量的議論に堪え得る計算を実施する。

### [主な論文]

- [1] M. Tsujikawa and T. Oda, Phys. Rev. Lett., **102** (2009) 247203
- [2] M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, Y. Miura and M. Shirai, J. Appl. Phys., **109** (2011) 07C107
- [3] S. Haraguchi, M. Tsujikawa, J. Gotou, T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys., **44** (2011) 064005
- [4] M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, J. Appl. Phys., **111** (2012) 083910
- [5] 小田竜樹, 原口辰也, 辻川雅人, 応用電子物性分科会誌 18 巻 5 号(2012)



## 第一原理電子状態計算コード OpenMX の超並列化及び高精度化

### Massive Parallelization and quantitative accuracy validation of OpenMX

尾崎泰助<sup>1</sup>, Truong Vinh Truong Duy<sup>1,2</sup>, <sup>1</sup>北陸先端科学技術大学院大学、<sup>2</sup>東京大学物性研究所

Taisuke Ozaki<sup>1</sup> and Truong Vinh Truong Duy<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Research Center for Simulation Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,

<sup>2</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

#### [概要]

数十万コアによる効率的な超並列第一原理電子状態計算を目指し、OpenMX に実装されたオーダーN クリロフ部分空間法の超並列化を行った。131,072 原子から構成されるダイヤモンド格子に対して、スーパーコンピュータ「京」の 131,072 コアを使用し、その並列効率は 67.7%であった。また OpenMX の高精度化に取り組み、71 元素に対して最適化擬ポテンシャル・数値局在基底のデータベースを構築し、 $\Delta$ -factor を用いてその精度を定量的に評価した。Towards massive parallelization of large-scale DFT calculations using a few hundred thousands, we parallelized the O(N) Krylov subspace method implemented in OpenMX, based on a 3D domain decomposition method using a modified recursive bisection and inertia moment tensor methods. We also developed optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials and optimized numerical pseudo-atomic basis function, and validated quantitatively using a delta-factor.

#### [目的]

産業界で議論されているリチウム電池内の化学反応や鉄系構造材料中の微視的構造と力学特性の関係等を明らかにするためには、数千から数万原子系の第一原子電子状態計算を実行する必要がある。これらの計算を実現するために、我々は擬ポテンシャル法、数値局在基底法、O(N)クリロフ部分空間法に基づく第一原理電子状態計算コード OpenMX の開発を進めている。今回、さらなる大規模かつ高精度な計算を可能とするために OpenMX の超並列化手法と高精度化手法の開発に取り組んだ。

#### [具体的な成果及び今後の計画]

効率的な超並列第一原理電子状態計算を実現するために可能な限り、データを局所化し、通信量を最小化するために、新しい三次元領域分割法を開発した。本手法は修正再帰二分法と慣性モーメントテンソル法に基づいており、任意のプロセス数、任意の形上の物質を取り扱うことの出来る一般性の高い手法である。さらに数値グリッドを4つのデータ構造で管理し、通信量の最小化を図った。また本グリッド構造に関連し、通信量が最適化される新しい3次元高速フーリエ変換(3D-FFT)の並列化手法を開発した。131,072 原子から構成されるダイヤモンド格子に対して、スーパーコンピュータ「京」の 131,072 コアを使用し、その並列効率は 67.7%であった。さらに OpenMX の高精度化に取り組んだ。Vanderbilt 型擬ポテンシャルのノルム保存版を開発し、FLAPW+LO 法である Wien2k コードの結果を参照系として、擬ポテンシャルの最適化を行った。また変分最適化法と部分空間ユニタリー変換法によって可搬性の高い高精度数値局在基底を作成し、データベースとして整備した。71 元素に対して得られた最適化擬ポテンシャル・基底関数の精度を  $\Delta$ -factor を用いて定量的に評価し、他の擬ポテンシャル法との詳細な比較を行った。開発した新しい OpenMX を用いて、現在、CMSI 内の他グループと協力し、リチウム電池内の化学反応や鉄系構造材料の析出物界面構造中の大規模第一原理電子計算に取り組んでいる。また新しい3D-FFTの並列化手法が4D-FFT、5D-FFTに拡張できることが分かったため、詳細な定式化を進めている。

#### [主な論文]

[1] T.V.T. Duy and T. Ozaki, arXiv:1209.4506 (2012).

# 多様な結晶におけるフォノンの非調和性に関する直接的計算 Straightforward calculations of phonon anharmonicity of crystals

東後 篤史<sup>1</sup>、田中 功<sup>1,2</sup>

1. 京都大学構造材料元素戦略研究拠点
2. 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

Atsushi Togo<sup>1</sup>, Isao Tanaka<sup>1,2</sup>

1. Elements Strategy Initiative for Structural Materials, Kyoto University
2. Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

## 概要

結晶の非調和性は、熱伝導などの基本的な物性に関連するものであるが、系統的、定量的な計算はほとんど行われていない。そこで、結晶の非調和性を計算するためのソフトウェアを開発し、多様な結晶のフォノン、フォノン間相互作用、モード Grüneisen パラメータを計算した。

## Abstract

Phonon anharmonicity has not been well studied systematically and quantitatively though it relates to important physical properties such as thermal conductivity. We have developed a software to calculate anharmonicity of crystals and calculated phonon, phonon-phonon interaction, mode-Grüneisen parameter of various crystals using the software.

フォノン、フォノン間相互作用、モード Grüneisen パラメータを得るために必要な2次と3次の力の定数を以下のように計算する。結晶構造からスーパーセルを作り、原子の座標を有限変位させる。2次の力の定数の場合は原子を1つ、3次の力の定数の場合は原子を2つ変位させる。このとき、変位させる原子と方向は結晶の対称性から最小限のものを選ぶ。つぎにスーパーセル内のすべて原子に働く力を第一原理計算から求め、差分法を用いて2次と3次の力の定数をそれぞれ計算する。2次の力の定数から dynamical matrix を作り、その固有値問題を解くことによりフォノン振動数とフォノン分極ベクトルが得られる。フォノン振動数とフォノン分極ベクトルから得られる MgO の部分状態密度を図1に示す。一般に重い原子ほど低い振動数を持つので、Mg の状態密度は O のものよりも低振動数側に現れる。フォノン間相互作用は、3次の力の定数をフォノン空間に変換したもとのから計算される。多体摂動論の2次の項の自己エネルギーの虚数部を MgO の LO モードに対して計算したものを図2に示す。650 cm<sup>-1</sup> 付近に LO モードの振動数があり、この振動数における自己エネルギーの虚数部の逆数が、フォノンの lifetime となる。温度の上昇にともないフォノンが励起されるので、300 K のフォノンの lifetime は 0 K のものより短い。図2に示している Two phonon 状態密度は、フォノン間相互作用強度を定数と仮定したときの自己エネルギーの虚数部に対応する。自己エネルギーの虚数部と Two phonon 状態密度のピークの位置の違いから、フォノン間相互作用強度を考慮して計算しないと、正しく自己エネルギーの虚数部を表現できないことが明らかである。なお3次の力の定数の計算は結晶の非調和の効果を直接的に得ることができる反面、計算コストが大きい。したがって、比較的計算コストが小さく、かつ結晶の非調和の効果を部分的に知ることができるものとして、モード Grüneisen パラメータ

$$\gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial V}$$

が使われることが多い。これは体積の変化に対するフォノン振動数の変化量を正規化したものであり、値が大きいほど非調和性が高い。図3に MgO のモード Grüneisen パラメータの計算結果を示す。ブリルアンゾーンの経路に沿って描いたものと、逆格子空間のメッシュサンプリング点上の値を描いたものをそれぞれ示している。図3左からは TO モードの非調和性が高いことがわかる。これは岩塩型構造に一般にみられることが我々の計算から

わかっている。図3右からブリルアンゾーン全体におけるモード Grüneisen パラメータの分布を読み取ることができる。とくに、LO モードが高振動数域で局在していることがわかる。この分布の形状は、岩塩型構造をとるものの間でも特徴が分かれる。熱伝導率が低いことで知られる同じ岩塩型構造の PbTe は MgO と大きく違った形状を持っている。以上の計算において、第一原理計算には VASP コードを用いた。

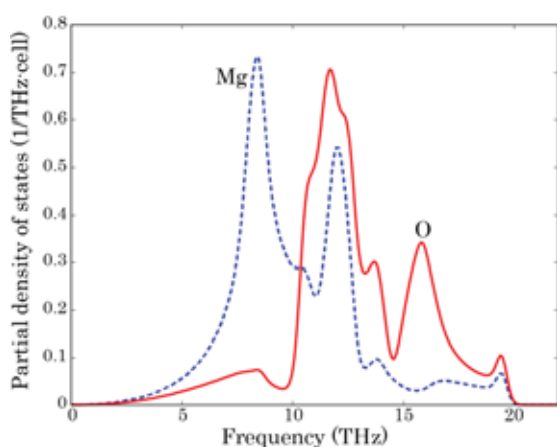


図1. MgO の部分状態密度。

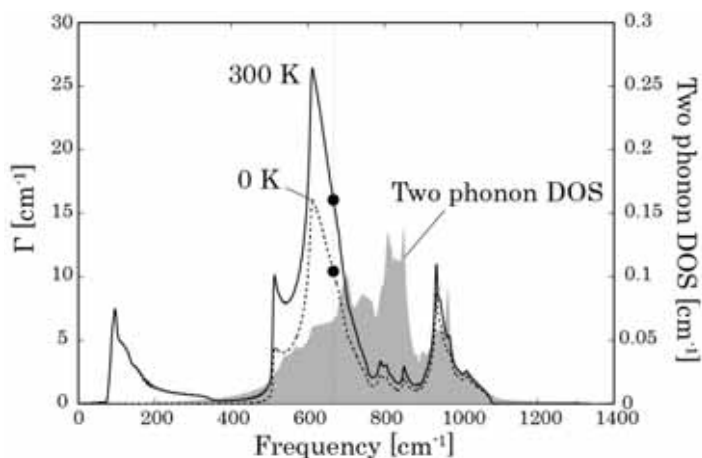


図2. MgO の LO モードの自己エネルギーの虚数部 ( $\Gamma$ ) と two phonon 状態密度。

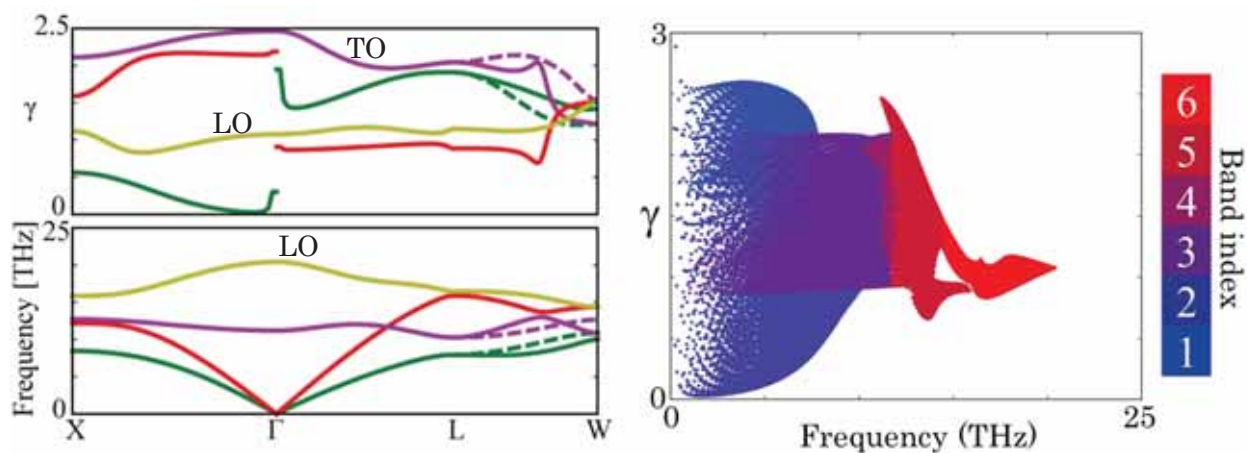


図3. MgO のモード Grüneisen パラメータ(左上、右)と phonon バンド構造(左下)。右図は逆格子空間のメッシュサンプリング点上の値で、色(数字)はバンドインデックスを振動数が低いほうから数えたもの。

ソフトウェアは工学的な成果物であるので、理論的に正しいと思っても正しく動作しないこともある。したがって、ソフトウェアの信頼性の向上は、物理の理論とはまったく違った観点で重要である。ソフトウェアの信頼性は使われることによって磨かれるものであり、たくさんの人が使いたくなるような魅力をもったソフトウェアを作る必要がある。そのために、ソフトウェアの機能だけでなく、使いやすいユーザーインターフェースを意識して開発を行っている。結果として、科学の発展に寄与するソフトウェアが育っていくものと考えている。本研究で用いたソフトウェア phonopy はオープンソースプロジェクトとして公開している(<http://phonopy.sourceforge.net/>)。これらの計算を系統的に、効率よく、また精度よく計算するためには、結晶の対称性を考慮したソフトウェアの開発が不可欠である。結晶の対称性を扱う部分は多くが分離可能なのでライブラリ化している。この spglib もオープンソースプロジェクトとして公開している(<http://spglib.sourceforge.net/>)。

第一原理トランスコリレイティッド法に基づく  
ジャストロウ因子最適化の新手法  
New method for optimizing the Jastrow factor  
based on the first-principles transcorrelated method

越智正之<sup>1</sup>、常行真司<sup>1,2</sup>、<sup>1</sup>東京大学大学院理学系研究科、<sup>2</sup>物性研究所

Masayuki Ochi<sup>1</sup> and Shinji Tsuneyuki<sup>1,2</sup>, <sup>1</sup>Department of Physics, The University of  
Tokyo, <sup>2</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

**概要／Abstract**

トランスコリレイティッド(TC)法は波動関数理論の一種であり、多体波動関数としてジャストロウ因子という2変数関数によって電子相関を記述する因子と、一電子軌道で構成されるスレーター行列式の積を仮定する。一電子軌道の最適化は比較的lowコストで行えるものの、ジャストロウ因子の最適化には従来、変分モンテカルロ法のように計算コストの大きな方法を必要としていた。本研究では、ジャストロウ因子最適化の新手法を提案し、いくつかの固体への適用例を発表する。

Transcorrelated (TC) method is one of the wave-function theories. In the TC method, we assume that the many-body wave function is a product of the Jastrow factor, which describes the electron correlation effect with a two-body function, and the Slater determinant of one-electron orbitals. While optimization of the one-electron orbitals can be performed with a relatively low computational cost, that for the Jastrow factor is much expensive, e.g., by using variational Monte Carlo. In this study, we propose a new method for optimizing the Jastrow factor, and show some results for the method applied to solids.

密度汎関数理論(DFT)は物質の電子状態計算を、lowコストで定量的に予測する能力を持ち、様々な物質に適用されている。しかし、簡単な近似の範囲内では正確な結果を与えるのが難しいケースもあり、例えばバンドギャップの正確な計算や van der Waals 力の記述を行うことが出来ない。高精度計算は第一原理計算の広範な応用を目指す上で重要な課題である一方、DFT に基づく計算手法は、極めて非自明な交換相関汎関数を扱うため、系統的な精度向上が難しい。

本研究で用いるトランスコリレイティッド(TC)法[1-6]は、波動関数理論に基づく計算手法の一つであり、露に多体波動関数を扱う、それにも関わらずバンド構造が得られる、全エネルギーが計算可能である、などの特徴を持つ。TC法では多体波動関数としてジャストロウ因子という2変数関数によって電子相関を記述する因子と、一電子軌道で構成されるスレーター行列式の積を仮定する。

$$\Psi = F\Phi, \quad F = \exp\left(-\sum_{i \neq j} u(x_i, x_j)\right), \quad \Phi = \det[\varphi_i(x_j)]$$

そして、多体ハミルトニアンをジャストロウ因子で相似変換する。

$$H\Psi = E\Psi \Leftrightarrow H_{TC}\Phi = E\Phi \quad (H_{TC} = F^{-1}HF)$$

そして一電子軌道に対する自己無撞着方程式を導き、最適化された一電子軌道と軌道エネルギーを得る。以上の手続きにより、一電子軌道の最適化は比較的lowコストで行える[6]ものの、ジャストロウ因子の最適化には従来、変分モンテカルロ法のように計算コストの大きな方法を必要としていた。

そこで我々は、「擬分散」というlowコストで計算可能な量を定義し、その最小化を指導原理としてジャストロウ因子最適化を行う新手法を提案した。擬分散は以下の式で定義される。



$$\sigma_{TC}^2 = \sum_i |\langle \Phi_i | (H_{TC} - E) | \Phi \rangle|^2$$

ここで  $\Phi_i$  は励起配置の一部であり、3N 次元積分を行わずに固有状態からのずれを評価できることが擬分散の特徴である。また、ジャストロウ因子の長距離部分の最適化には乱雑位相近似 (RPA) を用いる。現在のところ、ギャップの大きな絶縁体のバンドギャップに関して、従来の計算と比べて大幅な改善が得られている。(表 1) 一方でギャップの小さな半導体のバンドギャップは大きく見積もられており、原因の究明が必要と考えられる。今後は、本手法を他の様々な物質にも適用していく予定である。なお本研究において、LDA 計算には TAPP (Tokyo Ab initio Program Package)、HF 法と TC 法の計算には TC++[4,6]を用いた。

	Si	$\beta$ -SiC	LiF
TC (previous)	1.7 [6]	2.4 [6]	10.5
TC (this study)	2.0	3.2	14.0
Experiment	1.2	2.4	14.2

表 1. 固体のバンドギャップの計算値。TC (previous)は従来の単純なジャストロウ因子を用いたもの、TC (this study)はRPAによって長距離成分を最適化したもの。なお本表のデータでは長距離成分の最適化のみを行い、擬分散最小化による短距離成分の最適化は行っていない。

- [1] S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. R. Soc. London Ser. A **309**, 209 (1969).
- [2] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. **330**, 169 (2000).
- [3] N. Umezawa and S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).
- [4] R. Sakuma and S. Tsuneyuki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 103705 (2006).
- [5] H. Luo, J. Chem. Phys. **133**, 154109 (2010).
- [6] M. Ochi, K. Sodeyama, R. Sakuma, and S. Tsuneyuki, J. Chem. Phys. **136**, 094108 (2012).

## 戦略課題3

「分子機能と物質変換」

光機能分子の物性化学: Direct SAC-CI 法による共役系分子の研究  
Chemical properties of photofunctional molecules:  
direct SAC-CI study on conjugated molecules

福田良一、江原正博 分子科学研究所、計算科学研究センター

Ryoichi Fukuda and Masahiro Ehara

Institute for Molecular Science and Research Center for Computational Science

機能性分子の光物性を、量子化学計算により研究した。計算方法は、クラスター展開法に基づく symmetry-adapted cluster (SAC)/SAC-configuration interaction (SAC-CI)法を用い、フタロシアニンやフラーレン等の、比較的大きな共役系を持つ色素や材料分子を計算対象とした。Direct SAC-CI 法を共有メモリーによる並列計算に対応させることで、大きな分子の電子励起状態を、幅広いエネルギー領域にわたり、精度良く計算することが可能になった。

Optical properties of photofunctional molecules were studied with quantum chemical methods based on a cluster-expansion theory of the symmetry-adapted cluster (SAC) and SAC-configuration interaction (SAC-CI) methods. Electronic excited states of dye and material molecules including large conjugated systems, for example phthalocyanines and fullerenes, were investigated. The direct SAC-CI method and its program were developed for shared-memory parallel computations of many excited states in wide energy range with good accuracy for large molecular systems.

[社会的・学術的位置づけ]

分子の電子励起状態の性質を知ることは、光と分子の相互作用という視点から特に重要である。光エネルギーの効率的な利用は、社会的に重要な課題であり、その基礎となるのは、分子や材料の励起状態の研究である。また、分子材料や生体分子の広範なエネルギー領域の励起状態の性質を調べることで、紫外線による材料の劣化や、生体のダメージ等のメカニズムが解明され、材料の長寿命化や高耐久化、病気治療などへの応用が期待される。分子結晶や多量体、分子集合体など巨大分子系における励起状態の詳細な理論を構築することは、学術的にも重要な課題である。

[目標・目的]

本課題においては、大規模系の励起状態を扱うための理論を構築し、高並列計算に対応したプログラム開発を行い、分子集積系や蛋白質などの励起状態に応用し、光物性を量子レベルで解明し、新規な機能分子の理論設計を行うことを目的とする。今回は、direct SAC-CI (symmetry-adapted cluster-configuration interaction)法を、共有メモリーによる並列計算に対応させ、大きな共役系を持つ分子の多数の励起状態の計算に適用した。

[研究手法]

SAC/SAC-CI 法は、基底状態をクラスター展開法である SAC 波動関数

$$\Psi_{\text{SAC}} = \sum_I \exp(c_I S_I^\dagger) |\Phi_0\rangle \quad (1)$$

で記述し、励起状態は SAC-CI 波動関数

$$\Psi_{\text{SAC-CI}}^{(p)} = \sum_K d_K R_K^\dagger |\Psi_{\text{SAC}}\rangle \quad (2)$$

で記述する。R, S は、1, 2電子励起演算子であり、SAC-CI 法では、摂動選択法を取り入れ、2電子励起演算子の寄与をあらかじめ見積もり、重要な物のみを考慮する。SAC-CI 方程式は疎行列の固有値問題であり、Davidson の繰り返し法で解くが、Direct SAC-CI 法では、繰り返しベクトルを分子積分から、疎行列/ベクトルの



線形代数を用いて、直接構築する。繰り返しベクトル計算を、各 CPU コアに割り当て、並列計算を行った。

### [具体的な成果]

Parallel direct SAC-CI により、図1に示すような、クラスター展開法では、世界最大規模の分子の電子励起状態を、近赤外から近紫外までのエネルギー領域に対して、精度よく計算することができた。例として、図2に C<sub>60</sub> フラーレンの結果を示す。この例では、縮退を考慮しなければ、230の電子状態を同時に求めている。

水分子の酸化触媒として働く、ルテニウム化合物[Ru(tpy)(PAD)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>の紫外 - 可視スペクトルの pH 依存の変化を、プロトン化状態の変異と、それに伴う電子状態の変化により説明し、水酸化のメカニズムを解明した。

電子励起に対する周辺環境の効果を考慮する PCM SAC-CI 法を開発した。これは、垂直電子遷移における周辺環境の分極効果を考慮し、励起状態の構造最適化の際は、電子状態ごとに、環境効果を self-consistent に取り込む方法である。蛍光プローブ分子の吸光/発光波長と、溶媒の極性、プロトン性との関係を明らかにした。

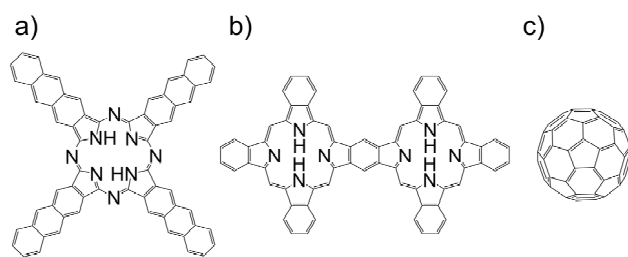


図1. Direct SAC-CI 計算例 a) 拡張フタロシアニン (C<sub>64</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>)、b) フタロシアニン融合体(C<sub>58</sub>H<sub>30</sub>N<sub>16</sub>)、c) C<sub>60</sub> フラーレン

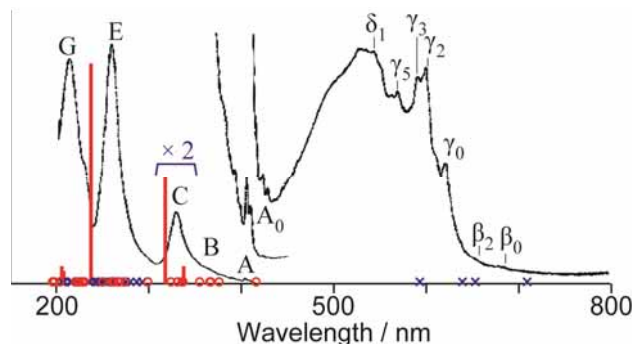


図2. C<sub>60</sub> フラーレンの紫外 - 可視スペクトルと SAC-CI 計算結果の比較。

### [考察・今後の計画]

さらなる理論開発、高並列化を行うとともに、集合体、多分子系の光物性の研究を進める。

### [主な論文]

1. "Formulation and implementation of direct algorithm for the symmetry adapted cluster and symmetry adapted cluster-configuration interaction method", R. Fukuda and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128**, 094105 (2008).
2. "Excited states and electronic spectra of extended tetraazaporphyrins", R. Fukuda, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **133**, 144316 (2010).
3. "Excited states and electronic spectra of annulated dinuclear free-base phthalocyanines: a theoretical study on near-IR-absorbing dyes", R. Fukuda and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **136**, 114304 (2012).
4. "Electronic excitations of C<sub>60</sub> fullerene calculated using the *ab initio* cluster expansion method", R. Fukuda and M. Ehara, *J. Chem. Phys.* **137**, 134304 (2012).
5. "Photo-isomerization and proton-coupled electron transfer (PCET) promoted water oxidation by mononuclear cyclometalated ruthenium catalysts", S. K. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **51**, 5386 (2012).
6. "Nonequilibrium solvation for vertical photoemission and photoabsorption processes using the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method in the polarizable continuum model," R. Fukuda, M. Ehara, H. Nakatsuji, and R. Cammi, *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (2011).
7. "Optical absorption and fluorescence of PRODAN in solution: Quantum chemical study based on the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method," R. Fukuda, R. Chidthong, R. Cammi, and M. Ehara, *Chem. Phys. Lett.* **552**, 53 (2012).

## ナノスケールの化学反応を取り扱う DC-DFTB 法の開発と並列化

### Development and parallelization of DC-DFTB to treat nanoscale chemical reactions

西澤宏晃<sup>1,2</sup>、中井浩巳<sup>2,3,4</sup>、西村好史<sup>5</sup>、横川大輔<sup>5</sup>、Stephan Irle<sup>5</sup>

<sup>1</sup>分子研、<sup>2</sup>早大理工研、<sup>3</sup>早大先進理工、<sup>4</sup>JST-CREST、<sup>5</sup>名大院理

Hiroaki Nishizawa<sup>1,2</sup>, Hiromi Nakai<sup>2,3,4</sup>, Yoshifumi Nishimura<sup>5</sup>, Daisuke Yokogawa<sup>5</sup>, Stephan Irle<sup>5</sup>

<sup>1</sup>IMS, <sup>2</sup>RISE Waseda Univ., <sup>3</sup>Waseda Univ., <sup>4</sup>JST-CREST, <sup>5</sup>Nagoya Univ.

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

これまでに理論化学によってさまざまな化学反応が解明され、それに基づいて設計が行われてきたが、ナノスケールの反応系を精密に解析し、その制御を行うことは現在でも容易ではない。このような系を取り扱うために、比較的高精度な計算を低コストに行うことができる電子密度強束縛 (DFTB) 法に、中井、小林らにより開発が進められてきた分割統治 (DC) 法を組み合わせた DC-DFTB 法の開発、さらに京での実行も踏まえた並列化を行った。

In the past, various chemical reaction analyses and material designs have been performed based on the theoretical chemistry. However, complete analysis and control are difficult for the nanoscale system's reaction. To treat these chemical reactions, we focus on the density functional based tight binding (DFTB) theory. DFTB can evaluate total energy with relatively high precision at low cost. The new theory, called DC-DFTB, applies the divide and conquer (DC) theory to DFTB, can  $O(N)$  calculation with small prefactor. The numerical tests were carried out for polyethylene molecules. The computational time obtained by the DC-DFTB theory is drastically reduced.

#### [目標・目的]

大規模複雑系を取り扱うために、密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いる。DFTB 法は量子化学計算で広く用いられている密度汎関数理論に基づく半経験的手法である。本手法は比較的高精度な結果を低コストで得ることができるため、ナノスケールの反応系を精密に解析し、その制御を行うことが可能になると考えられる。しかし、その計算コストは  $O(N^3)$  であり、大規模系に対する分子動力学計算は困難である。手続きごとに計算時間を調査すると、対角化が原因であることが示された。そこで、本研究ではこの計算時間の削減のために、中井、小林らによって開発が進められてきた、分割統治 (DC) 法を DFTB 法に適用した DC-DFTB 法の開発を行い、大規模複雑系に対する化学反応解析を行うことを目指す。

#### [具体的な成果]

上述した DC-DFTB 法の開発を行い、ポリエチレン ( $C_{2n}H_{2n+2}$ ) 分子で数値検証を行った。

初めに、Fig. 1 に DC-DFTB 法を用いて計算を行ったときの計算時間を示す。 $C_2H_2$  を 1 ユニットとし、部分系を 1 ユニット、バッファ領域を左右 8 ユニットとした。左図には比較のために通常の DFTB 法による結果も灰色で示した。図からも明らかのように、DC-DFTB 法により計算コストを大幅に削減することに成功している。また、右図に拡大図を示しているが、DFTB 法でボトルネックとなっていた対角化の計算コストが、 $O(N)$  となっていることが確認できた。また、ほかの手続きの計算時間も前因子が小さく、全体としても  $O(N)$  が達成できていることが分かる。

次に計算精度について述べる。Fig. 2 に DC-DFTB 法においてバッファサイズを変えたときの、通常法とのエネルギーの誤差を示した。部分系は 1 ユニットで変化しないため、その誤差は原子数に比例して増加していることが分かる。バッファ領域を左右 3 ユニットとしたとき、 $C_{2500}H_{2502}$  分子では 30

$mE_h$  以上の誤差があるが、バッファ領域を大きくするにつれてその誤差は減少する。左右 7 ユニットのバッファ領域とした場合、 $1 mE_h$  以下の誤差で全エネルギーを求めることができた。

分子動力学計算に必要なエネルギー勾配法に対しても同様に DC 法を適用したところ、エネルギー計算と同様に小さい誤差で  $O(N)$  を達成した。

最後に、本手法を京で実行するために MPI と OpenMP を用いた Hybrid 並列化を行った。DC 法で計算する各部分系は独立であることから、各部分系を MPI により並列化し、内部を OpenMP で並列化している。 $C_{1000}H_{10002}$  分子に対して適用した並列化効率を Fig. 3 に示す。各ノードは 8 スレッドで計算されている。各成分とエネルギー勾配計算は 4000 コアを用いた場合でも 92% 以上の非常に高い並列化効率を得られていることが分かる。それに対してエネルギー計算は現状、30% 程度と並列化効率が低い。この原因として DC 法において共通の Fermi 準位を決定するという手順が律速になっていることが分かっている。現在、この手続きを簡略化し、全体として高い並列化効率を得ることを目指している。

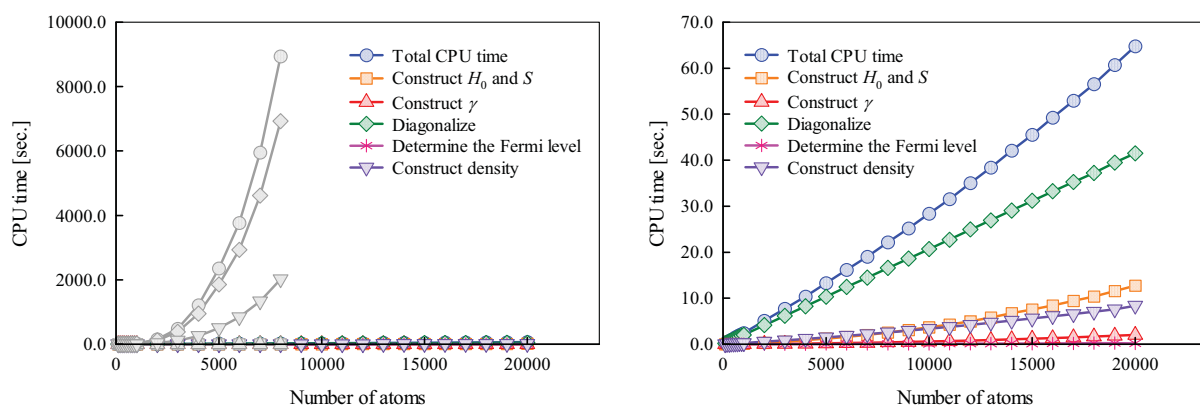


Fig. 1 Computational time for energy calculation of  $C_{2n}H_{2n+2}$  obtained by DC-DFTB and conventional DFTB.

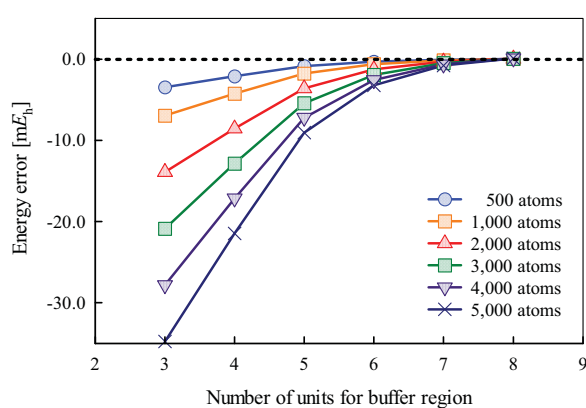


Fig. 2 Buffer-size dependency of the energy error in  $C_{2n}H_{2n+2}$  obtained by DC-DFTB [in  $mE_h$ ].

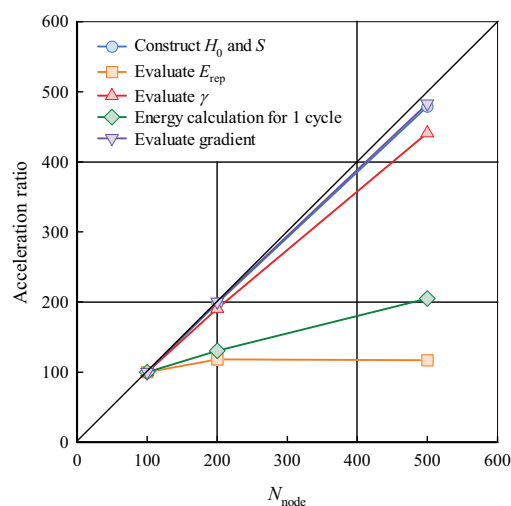


Fig. 3 Acceleration ratio for DC-DFTB calculation

### [今後の計画]

今後は DC-DFTB 法を用いて大規模複雑系に対する化学反応を取り扱う。計算手法の整備はほぼ完了し、大規模系に対して計算を行うことは可能である。現実的に計算を行うために必要なこととして、DFTB 計算で必要となるパラメータの作成、化学反応を加速するためのレプリカ交換法の開発などが挙げられる。Irlle 研究室と共同でこれらの開発と複雑系への適用を並行して行う。

# 分割統治 MP2 プログラムの最近の展開と性能評価

## Recent advances in the divide-and-conquer MP2 program and its performance assessment

小林正人<sup>a</sup>・中井浩巳<sup>b</sup>(<sup>a</sup>早大高等研、<sup>b</sup>早大先進理工)

Masato Kobayashi<sup>a</sup> and Hiromi Nakai<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Waseda Inst. Adv. Study, <sup>b</sup>Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda Univ.)

### 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)法に基づく計算プログラムの開発を推進してきた。DC法では、 $\pi$ 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、特にDC法に基づくMP2計算プログラムの最近の展開と性能評価について報告する。

The authors and coworkers have developed the linear-scaling quantum chemical calculation program based on the divide-and-conquer (DC) method. The DC method can accurately treat  $\pi$ -conjugated systems, which are considered to be difficult to apply in the spatial fragmentation methods. In this paper, we report recent progresses in the DC-MP2 program and show its practical performance.

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[1]。我々はこの計算プログラムを量子化学計算パッケージ GAMESS に実装してきた。これまでに、高並列環境での効率的利用のため、最外ループで行わ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[2]。GAMESS には3つのMP2計算コード(IMS, DDI, Serial)が組み込まれているが、いずれもプロセス並列化のみ実装されていた。このコードに対して OpenMP を使用してハイブリッド並列化を行った。右図は開発した OpenMP 並列コードを用いて1ノードの Intel 計算機でポリエン C<sub>30</sub>H<sub>32</sub> の計算を行った時の計算時間を示す。シングルスレッドでは最も計算時間が大きい Serial コードが、スレッド数を増やすと最も短くなり、コードによりスレッド数を増やした時の加速が大きく異なることがわかった。

また最近、構造最適化計算やダイナミクスを実現するため、DC-MP2 法に対するエネルギー勾配法も開発した[3]。DC-MP2 エネルギー勾配計算では、十分な精度を得るのに必要なバッファ領域の大きさがエネルギー計算よりも大きくなるものの、構造最適化計算などを高効率に行えることが確認された。

[1] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007)

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

[3] M. Kobayashi and H. Nakai, *submitted*.

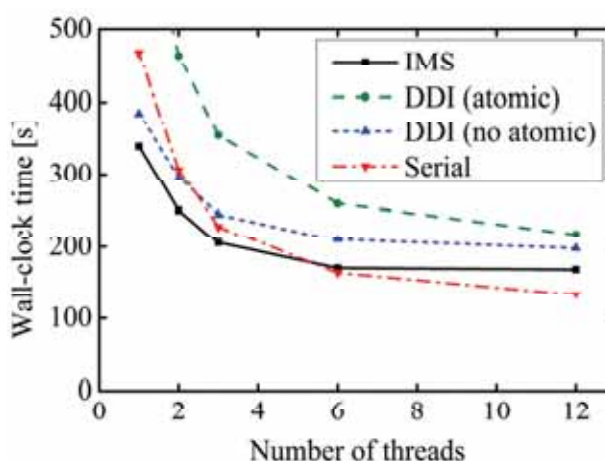


Fig. Wall-clock time for DC-MP2/6-31G calculations of C<sub>30</sub>H<sub>32</sub> with three hybrid parallelized DC-MP2 algorithms. Intel Xeon X5650 processor was used with up to 12 CPU cores.



# 分子動力学計算ソフト MODYLAS の開発と 巨大分子集団系シミュレーションへの展開

## Development of molecular dynamics calculation software MODYLAS and its application to huge molecular systems

安藤 嘉倫, 名大院工  
Yoshimichi Andoh, Nagoya University

### 概要

京コンピュータ上での運用を前提に進めてきた汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS (MOlecular DYnamics simulation software for LARge Systems) 開発の内容を述べる。長距離静電相互作用の計算を高速多重極展開法 (FMM) により行いつつ、三次元トーラスネットワークに最適化した通信コードおよびデータ構造を実装することにより、京のフルノード規模において高並列性能かつ高演算性能なソフトウェアを実現した。巨大分子集団系シミュレーションへの展開についても紹介する。

### 開発内容

MODYLAS 開発の目的は、分子科学分野での幅広い計算対象を京コンピュータ上で高速かつ高効率に計算することにある。取扱う計算系には次のような特徴がある。

- ・化学組成および構造の両面で多様である
- ・分子間の静電相互作用が支配的である
- ・従来分子動力学計算で対象としてきた系にくらべ空間スケールが大きい
- ・系に長時間スケールのダイナミクスが含まれる

系の多様性に対応するため CHARMM (with CMAP), AMBER/OPLS といった代表的な汎用ポテンシャルモデルを使用可能とした。これら汎用ポテンシャルは分子内相互作用、短距離 Lennard-Jones 相互作用、長距離静電相互作用から構成され、特に静電相互作用の計算については標準的な PME (Particle Mesh Ewald) 法に加え高速多重極展開法 (FMM) を実装した。FMM は演算量が  $O(N)$  であることに加え並列性能を低下させる全体通信を含まず、数千ノード規模以上においても良好な並列性能を示した。さらに我々は 1 step あたりの計算時間削減のため、通信の前後処理が極力発生しないデータ構造 (メタデータ法と呼称) を考案しかつ 3D トーラスネットワークに最適化した通信方式を採用することで Tofu の性能を最大限に引き出したレーテンシー律速の通信コードを開発した。メタデータ法に従った通信の結果、座標および多極子データは連続に装填され、低キャッシュミス率の演算をも同時に実現している。MODYLAS は京コンピュータをフルノード規模使用した場合であっても高並列性能および高演算性能を発揮する汎用分子動力学計算ソフトウェアである。

### 研究への展開および他ソフトとの連携

当グループでは京コンピュータの試験利用期間および供用開始以降、重点課題枠において小児マヒウイルス系に対して最大 8192 ノードを使用した計算を継続して進めている。MODYLAS は REM (レプリカ交換法), ermod (高速溶媒和自由エネルギー計算) をはじめ、FMO (フラグメント MO 計算), MPDyn (粗視化 MD) といった幅広いソフトと連携し、京コンピュータを用いたサイエンス課題および産業利用課題において今後中心的役割を果たしていく。

# 小児マヒウイルスの全原子シミュレーション All-Atomistic Molecular Dynamics Study of Polio Virus Capsid

安藤嘉倫、水谷圭介、藤本和士、山田篤志、吉井範行、岡崎 進、名古屋大学  
中川敦史、大阪大学

Y. Andoh, K. Mizutani, K. Fujimoto, A. Yamada, N. Yoshii, S. Okazaki, Nagoya University  
A. Nakagawa, Osaka University

京コンピュータ上で、MODYLAS を用いたウイルスの全原子分子動力学シミュレーションを開始した。現在、水中の小児マヒウイルスカプシドの計算が進行中である。この系は、周期境界条件下にあって互いに長距離力を及ぼしながら運動している約 1,000 万個の原子から構成され、シミュレーションの実行には京コンピュータが不可欠である。現在までの予備計算で、興味深いいくつかの静的、動的性質が得られつつある。

MODYLAS has been applied to all-atomistic molecular dynamics(MD) simulations of a viral system, where an investigation of fluctuating structure of poliovirus in water is in progress. The calculations have been done using K-computer to trace the trajectory of a poliovirus capsid in water composed of about ten million atoms in a cubic MD cell in the periodic boundary condition. Preliminary analysis of the trajectory presents several interesting structural and dynamic properties of the capsid.

## [目標、目的]

高並列汎用分子動力学シミュレーションソフトmodylasを用いて水中の小児マヒウイルスカプシド(約 1000 万原子)の全原子シミュレーションを行い、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、物質科学としてのウイルスの分子論を確立する。感染の最初のプロセスであるウイルスとレセプターの結合であるが、本課題では特に、このカプシドとレセプターの特異な相互作用を自由エネルギーレベルで明らかにし、感染初期過程の分子機構を解明する。

また、ウイルスの構造体であるカプシドは安定であるとともに、柔軟でフレキシブルな構造を持たなければならない。これらがどのように実現されているのか、分子動力学計算に基づいて物理的、化学的な立場から解明する。さらには、カプシドの水溶液中における構造安定性について、構成タンパク質間の接合構造と熱ゆらぎについて詳細な解析を行い、また温度、pH、溶媒など、環境に依存した構造の特徴を分子レベルで明らかにする。

## [研究手法]

全原子 MD シミュレーションにより、京の構造や動力学を分子レベルで解析する。時定数の長い現象に対しては、熱力学的積分法を用いた自由エネルギー計算により、平衡論的に検討する。プログラムには、これまで我々のグループで開発してきている高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS を用い、FMM により長距離力を厳密に評価しながら運動方程式を解く。

## [今後の計画]

現在、京コンピュータ上で MD 計算を継続実施中であり、熱平衡到達後の軌跡を用いてウイルスカプシドの構造的特徴、動力学的特徴を明らかにするため、これらに対して分子レベルでの詳細な解析を行う。一方で、レセプターとウイルスの特異な相互作用について、自由エネルギーレベルでの解析を開始し、感染初期過程の分子機構を解明する。

# フラグメント分子軌道法と溶媒モデルとの融合法とその解析的エネルギー勾配の開発 (English title) Instruction of the paper for CMSI Research Meeting

北浦和夫、神戸大学  
Kazuo Kitaura (Koube Univ.)

## 概要

私たちは創薬への応用を目指してフラグメント分子軌道(FMO)法の機能拡張を行ってきた。ドラッグデザインにおいては、水溶液中でのタンパク質とリガンドとの結合構造と結合エネルギーを評価することが重要である。そのための方法として、FMO法と溶媒の連続誘電モデル(PCM)はすでに開発済みであったが、今回、約2倍に高速化した方法(FMO/PCM<1>法<sup>1)</sup>を開発した。新法は高速であることに加えてエネルギー勾配が解析的に計算できるという特徴を持っているため、構造最適化計算が可能になった。

A new energy expression is proposed for the fragment molecular orbital method interfaced with the polarizable continuum model (FMO/PCM). The solvation free energy is shown to be more accurate on a set of representative polypeptides with neutral and charged residues, in comparison to the original Formulation. The analytic first derivative of the energy with respect to nuclear coordinates is formulated at the second-order Møller-Plesset (MP2) perturbation theory level combined with PCM, for which we derived coupled perturbed Hartree-Fock equations

## 1. 新 FMO/PCM 法

FMO/PCM法の全エネルギーは次式である。

$$E^{\text{FMO/PCM}} = \sum_I E_I'' + \sum_{I>J} (E_{IJ}'' - E_I'' - E_J'') + \sum_{I>J} \text{Tr}(\Delta \mathbf{D}^{IJ} \tilde{\mathbf{V}}^{IJ}) + G + G_{\text{cdr}} \quad (1)$$

ここで、 $N$ はフラグメント数、 $E_X''$ は孤立した溶質フラグメントの内部エネルギーで、溶媒中におけるフラグメント $X$ の全エネルギーから他のフラグメントからの静電ポテンシャル( $\mathbf{D}^X \tilde{\mathbf{V}}^X$ )と溶媒からの静電ポテンシャル $\mathbf{D}^X \mathbf{W}^X$ を引いた次の量である。

$$E_X'' = E_X - \text{Tr}(\Delta \mathbf{D}^X \tilde{\mathbf{V}}^X) - \text{Tr}(\mathbf{D}^X \mathbf{W}^X) \quad (2)$$

式(1)は、フラグメントペア $IJ$ 間の電荷移動による密度行列変化 $\Delta \mathbf{D}^{IJ} = \mathbf{D}^{IJ} - (\mathbf{D}^I \oplus \mathbf{D}^J)$ とに伴う静電ポテンシャルの変化を表している。 $G$ は溶質-溶媒 (apparant surface charge;ASC)間の静電ポテンシャルエネルギーで、

$$G = \frac{1}{2} \mathbf{V}^T \mathbf{q} \quad (3)$$

$\mathbf{q}$ がASCで $\mathbf{V}$ はキャビティ表面に溶質がおよぼす静電ポテンシャルである。 $G_{\text{cdr}}$ はパラメータで空孔形成エネルギー(c)、溶質-溶媒間の分散相互作用エネルギー(d)と交換反発エネルギー(r)の和である。

FMO法では、全エネルギーと同様に、 $\mathbf{V}$ を次式のようにモノマーとダイマーの寄与として求める。

$$\mathbf{V} = \sum_I \mathbf{V}^I + \sum_{I>J} (\mathbf{V}^{IJ} - \mathbf{V}^I - \mathbf{V}^J) \quad (4)$$

既開発のFMO/PCM法ではダイマーの計算を終えたあとでダイマーの寄与を計算していた。本方法では、

$$G \approx \frac{1}{2} \left[ \sum_I \mathbf{V}^I \right]^T \mathbf{q} + \sum_{I>J} (\mathbf{V}^{IJ} - \mathbf{V}^I - \mathbf{V}^J)^T \mathbf{q} \quad (5)$$

と近似することにより、ダイマーの計算時に静電ポテンシャルへの寄与を計算することで、ダイマー計



算を繰り返す必要がなくなり対応する旧法 (FMO/PCM[1(2)]法) と比べて約 2 倍の高速化を達成した。本近似 (FMO/PCM<1>と呼ぶ) による精度低下はほとんどない。また、本近似を導入することで解析的エネルギー勾配の計算も可能になった。

## 2. 結果

FMO/PCM[2(1)]と新 FMO/PCM 法の精度(ab initio PCM との差) を表 1 に示す。計算レベルは、RHF/6-31G(+)(d)で、 $\alpha$ mR で Rm 量体 $\alpha$ -helix、同様に $\beta$ mR は $\beta$ -sheet コンフォメーションを示す。1I2Y (PDB コード) は Trp-cage mini protein である。両者は過大、過少評価と誤差の傾向は異なるが、その絶対値は同程度である。図 1 は FMO/RHF-D/PCM<1>/6-31(+)(d) (RHF-D は RHF エネルギーに経験的分散エネルギーを加えた方法) による 1I2Y の構造最適化の結果を NMR の実験構造 (紫色) を重ね合わせて比較したものである。両者のデカルト座標の RMSD は 0.41 Å であり、妥当な安定構造が求まったといえる。

表 1 FMO/PCM<1> ( $\Delta E_{<1>}$ ) と FMO/PCM[1(2)] ( $\Delta E_{[1(2)]}$ ) の誤差。  $E_{\text{MO/PCM}}^{\text{solv}}$  は ab initio PCM の水和自由エネルギー(kcal/mol)

System	$\Delta E_{(1)}$	$\Delta E_{[1(2)]}$	$E_{\text{MO/PCM}}^{\text{solv}}$
$\alpha$ 40ALA	0.551	-1.483	29.281
$\alpha$ 40ARG	0.590	-1.420	-16.833
$\alpha$ 40GLU	0.495	-1.499	-32.039
$\beta$ 40ALA	2.954	-0.823	-28.348
$\beta$ 40ARG	2.978	-0.758	-74.146
$\beta$ 40GLU	2.804	-0.952	-92.482
1I2Y	0.037	0.161	-117.679

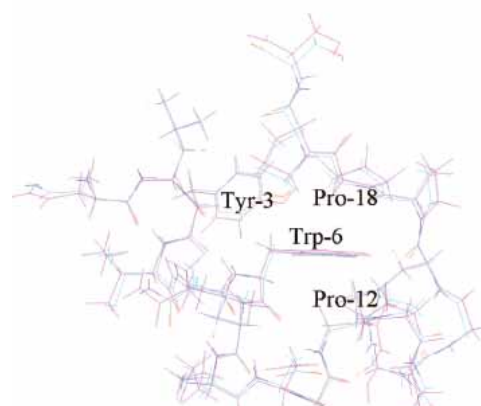


図 1 1I2Y の最適化構造と NMR 実験構造 (紫色) の重ね合わせ

## 3. 結論

新 FMO/PCM 法は、高速に計算できること、特に解析的エネルギー勾配が計算できることが特徴である。本方法はドラッグデザインにおける有用な計算法になると期待される。

## 謝辞

本研究は本年 6 月に逝去された故・永田武史博士の成果である。永田氏の貢献に感謝するとともに謹んでご冥福をお祈りします。

## 主な論文

1. T. Nagata, D.G. Fedorov, H. Li, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 136, in press (DOI:10.1063/1.4714601)
2. Takeshi Nagata, Dmitri G. Fedorov, Kazuo Kitaura, Theoret. Chem. Acc., **131**, 1136-(15) (2012)
3. Takeshi Nagata, Dmitri G. Fedorov, Hui Li, Kazuo Kitaura, J. Chem. Phys., 136, 204112-14 (2012)
4. T. Nagata, D.G. Fedorov, K.Kitaura, Chem. Pys. Lett. 544, 87-93 (2012)
5. Takeshi Nagata, Dmitri G. Fedorov, Toshihiko Sawada, Kazuo Kitaura, J. Chem. Pys. A, 116, 9088-9099 (2012)
6. H. Nakata, Hiro, D.G. Fedorov, T. Nagata, S. Yokojima, K.Ogata, K.Kitaura, S.Nakamura, J. Chem., Phys. 137, in press (DOI:10.1063/1.4714601)

# 拡張アンサンブル法による分子の構造と機能の解明 Structures and Functions of Molecules Studied by Generalized-Ensemble Algorithms

岡本祐幸、名古屋大学

Yuko Okamoto, Nagoya University

## 概要／Abstract

新しい拡張アンサンブル法を開発するとともに、拡張アンサンブル法の様々な系への適用を行った。新規拡張アンサンブル法としては、温度と外磁場に関する2次元焼き戻し法と密度汎関数分子動力学焼き戻し傘サンプリング法を開発した。前者は2次元イジング模型の温度と外磁場に関する相転移のクロスオーバーに、また、後者はマロンアルデヒドのプロトン移動に適用して、その有効性を示した。更に、昨年提案したレプリカ交換傘サンプリング法に基づく薬剤候補のドッキングシミュレーションを継続した。

New generalized-ensemble algorithms have been developed and various generalized-ensemble algorithms have been applied to various systems. New algorithms are 2-dimensional simulated tempering in temperature and external magnetic field and density functional theory molecular dynamics simulated tempering umbrella sampling. The former generalized-ensemble algorithm was applied to the study of crossover of phase transitions in 2-dimensional Ising model, and the latter was applied to the study of proton transfers of malonaldehyde. The drug candidate screening method based on replica-exchange umbrella sampling, which was developed last year, has been applied to some protein systems.

## [社会的・学術的位置づけ]

多くの多自由度複雑系のシミュレーションにおいて共通の困難は、系に無数にエネルギー極小状態が存在するために、シミュレーションがそれらエネルギー極小状態に留まってしまい、誤った答えを出してしまうことである。我々は、この困難を克服するために、拡張アンサンブル法 (generalized-ensemble algorithms) と総称される手法を適用することを分子シミュレーションの分野で提唱し、多くの有効な拡張アンサンブル法を開発してきた。これによって、小蛋白質の自然の構造への折り畳みに成功するとともに、薬剤候補分子のターゲット蛋白質へのドッキングシミュレーションにも成功してきた。特に後者は新しい創薬手法を提案するものであり、大きな社会的インパクトが期待される。

## 「目標・目的」

有効な拡張アンサンブル法を開発することによって、生体分子系や他の多自由度複雑系における、国産の新しいシミュレーション法を提案するとともに、従来の手法ではなし得なかった成果を出すことが目標である。

## [具体的な成果]

まず、2つの新規拡張アンサンブル法を開発した。温度と外磁場に関する2次元焼き戻し法 (Simulated Tempering and Magnetizing) [1]と密度汎関数分子動力学焼き戻し傘サンプリング法 (Simulated Tempering Umbrella Sampling) [2]である。そして、前者は2次元イジング模型の温度と外磁場に関する相転移のクロスオーバーに、また、後者はマロンアルデヒドのプロトン移動に適用して、その有効性を示した[1,2]。更に、昨年提案したレプリカ交換傘サンプリング法 (Replica-Exchange Umbrella Sampling) [3]に基づく薬剤候補のドッキング法[4]に基づくシミュレーションを継続し、同じ蛋白質に結合する2種類の薬剤候補の結合の強弱が実験結果と一致することを示した[5]。そして、現在、より定量的な小分子結合の自由エネルギー計算を実行中である[5]。

更には、依頼されて書いた総説・解説文が数報出版された[6-10 など]。

## [考察・今後の計画]

多自由度複雑系で有効な拡張アンサンブル法の開発によって、精度の良い定量的な計算ができるようになってきた。特に、全く新しい独自の薬剤候補スクリーニング法の有効性が示されてきたので、国産の創薬法としてより完成度を高めていきたい。特に、薬剤候補が蛋白質の外から結合部位まで入っていくシミュレーションはできているが、より正確な結合自由エネルギー計算のためには、薬剤候補分子が蛋白質のポケットに入ったり出たりを繰り返す必要がある。現在、多次元レプリカ交換法の次元をもう一次元上げることによって、これを可能にすることを目指しているところである。

## [参考文献]

- [1] T. Nagai and Y. Okamoto, Simulated tempering and magnetizing: application of two-dimensional simulated tempering to the two-dimensional Ising model and its crossover, *Physical Review E* **86**, 056705 (2012).
- [2] Y. Mori and Y. Okamoto, Free energy calculations of a proton transfer reaction by simulated tempering umbrella sampling first principles molecular dynamics simulations, submitted for publication, arXiv:1206.0348.
- [3] Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto, Multidimensional replica-exchange method for free-energy calculations, *Journal of Chemical Physics* **113**, 6042 (2000).
- [4] H. Kokubo, T. Tanaka, and Y. Okamoto, *Ab initio* prediction of protein-ligand binding structures by replica-exchange umbrella sampling simulations, *Journal of Computational Chemistry* **32**, 2810 (2011).
- [5] H. Kokubo, T. Tanaka, and Y. Okamoto, in preparation.
- [6] 依田隆夫, 杉田有治, 岡本祐幸, 疎水コアと $\alpha$ -ヘリックスを含む小蛋白質のフォールディングシミュレーション, *生物物理* **52**, 22 (2012).
- [7] 榮慶丈, 依田隆夫, 杉田有治, 岡本祐幸, タンパク質系分子シミュレーションのための力場関数, *日本物理学会誌* **67**, 343 (2012).
- [8] Y. Okamoto, Generalized-ensemble algorithms for protein folding and unfolding, *Current Physical Chemistry* **2**, 92 (2012).
- [9] H. Okumura, S.G. Itoh, and Y. Okamoto, Generalized-ensemble algorithms for simulations of complex molecular systems, in *Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, J. Leszczynski and M.K. Shukla (eds.) (Springer, Dordrecht, 2012) pp. 69-101.
- [10] A. Mitsutake, Y. Mori, and Y. Okamoto, Enhanced sampling algorithms, in *Biomolecular Simulations: Methods and Protocols*, L. Monticelli and E. Salonen (eds.) (Humana Press, New York, 2012) pp. 153-195.

均一および不均一水溶液系における混合溶媒効果の自由エネルギー解析  
**Free-energy analysis of mixed-solvent effect in homogeneous and  
inhomogeneous aqueous solutions**

松林 伸幸、京都大学 化学研究所

水口 朋子、自然科学研究機構 分子科学研究所

**Nobuyuki Matubayasi, Institute for Chemical Research, Kyoto University**

**Tomoko Mizuguchi, Institute for Molecular Scicene**

共溶媒を加えることで、水溶液中の溶質分子の挙動変化を惹き起こすことができる。共溶媒効果は、比較的手軽で安価な制御が可能であるが、その理解と設計には、溶質・水・共溶媒の相互作用を原子レベルで解析する必要がある。本研究では、水と共溶媒を混合溶媒として、タンパク質系の自由エネルギー解析を2種類行う。1つは、尿素を共溶媒とし、変性効果の元となる相互作用因子を決定する。もう1つは、水と脂質を不均一混合溶媒として、脂質膜中におけるタンパク質のフリップフロップ運動の経路を検討する。

The configuration of a functional molecule such as protein can be strongly modified by adding a cosolvent. To control and utilize the cosolvent effect, it is desirable to analyze the cooperation and/or competition of intra- and intermolecular interactions among solute, water, and cosolvent at atomic resolution. In the present work, we address the cosolvent or mixed-solvent effect on protein by focusing on the interactions with urea denaturant and with lipid membrane. The target of urea study is to identify the intermolecular interaction component responsible for protein denaturation. The membrane system is treated as a mixed solvent with nano-scale inhomogeneity, and we examine the flip-flop motion in it.

水和・溶媒和の重要性は、溶液・生物物理・界面・電気化学などの諸分野で、広く認識されている。課題は、溶媒和の役割を定量的に解析し、溶媒和効果の modulation による化学過程の制御を行うことである。我々は、水素結合・疎水効果のような水の特異な相互作用をあらわに取扱うことができる全原子モデルを用いて、分子シミュレーションと溶液理論の融合手法によって、溶媒和効果の定量的解析を行っている。

溶質がタンパク質のような大きな多官能性分子であるとき、分子内効果と溶媒和効果は、両方が強く、しばしば競合の関係にある。強い効果の打消し合い、すなわち、大きな数同士の引き算が重要であり、計算化学の立場からは難物である。しかし、溶媒和項は、温度や圧力の変化・共溶媒の添加によって、modulation が可能である。溶媒和効果が強い(溶媒和自由エネルギーの絶対値とゆらぎが大きい)ということから、modulation による tuning 幅が大きいことが期待される。この考えに立って、タンパク質に対する共溶媒効果の自由エネルギー解析を行っている。

1つの研究対象は、尿素変性を惹起こす相互作用成分の同定である。尿素添加に伴う溶媒和自由エネルギーの変化および溶質-溶媒相互作用の平均和の変化を計算した。対象とした溶質は、アミノ酸アナログと horse heart cytochrome *c* (104 残基+ヘム, 1748 原子)である。溶質-溶媒相互作用の変化を、さらに、静電項の寄与と分散相互作用項の寄与に分割した。純水から尿素-水混合溶媒への溶媒変化に伴う溶媒和自由エネルギーの変化は、静電項の変化とは無相関であり、分散項のみとの強い相関が見出された。また、排除体積項の変化とも無相関であった。尿素変性を担うのは、分散引力であることを示している。

また、脂質膜とタンパク質の相互作用を、フリップフロップ運動の経路に焦点を当てて、検討している。タンパク質が、glycophorin A の膜貫通ドメイン(23 残基)であるとき、膜の中に埋まったままでひっくり返る過程と膜表面に一度出る過程を比較し、膜中に居る過程が支配的であることを明らかにしている。

# ミセル生成と難溶分子の可溶化の分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics Study of Micelle Formation and Solubilization of Immiscible Molecules to the Micelle

藤本和士、河田真治、小森美佳、吉井範行、岡崎 進、名大院工

K. Fujimoto, S. Kawada, M. Komori, N. Yoshii, and S. Okazaki, Nagoya University

### 概要/Abstract

界面活性剤分子が水中に分散した状態から自発的にミセルを形成する過程を、長時間に及ぶ分子動力学 (MD) 計算を行って追跡することにより、界面活性剤分子の会合過程に関する知見を得た。さらに会合したミセルに関して、様々な鎖長のアルカンやアルコール、アミンを水中からミセル中に移行したときの可溶化自由エネルギーを MD 計算に基づく熱力学的積分法により求めた。可溶化分子のアルキル鎖長や極性基の違いが可溶化分子の水中とミセル中の分配に与える影響について分子論的知見を得た。

Long-time molecular dynamics (MD) calculations, which were started from randomly placed surfactant molecules in a simulation box, have been performed in order to clarify micellar aggregation process. Concerning the aggregated micelle, free energy of transfer of molecules such as alkanes, alcohols, and amines of various alkyl chain lengths from water phase to the micelle has been calculated using thermodynamic integration method combined with molecular dynamics calculations. The effects of alkyl chain length or polar group on the partition of the molecules between water phase and the micelle have been investigated in detail at a molecular level.

**[社会的・学術的位置づけ]** 界面活性剤分子を水中に溶かし臨界ミセル濃度以上にすると、疎水基を内側に親水基を外側に向けて自発的に会合したミセルと呼ばれる構造が形成される。ミセルは水に難溶性の疎水性の分子と結合し、その分子を水に溶解 (可溶化) させることができる。この可溶化現象は、薬物の体内輸送、有機農薬や塗料、化粧品の水への分散など様々な工業的用途で用いられており、さらなる高度な利用に向けて可溶化現象の分子レベルでの理解が求められている。さらに基礎科学的興味はもとより、ミセルへの可溶化分子の取り込みとも関連して、界面活性剤単分子が水中に分散した状態から1つのミセルに会合するプロセスも注目される。

**[目標・目的]** 界面活性剤分子のミセルへの会合については、一般に疎水性相互作用が重要と考えられている。しかしながら、実際にはイオン性界面活性剤では親水基に電荷を持ったり、あるいは親水基のサイズが大きい場合などがあり、親水基が会合に大きく影響を与えている可能性がある。ここでは、親水基にこのような特徴を持つ界面活性剤分子の会合過程を直接 MD 計算により再現し、実際にどのような相互作用が会合に影響しているのかについて知見を得る。

さらに、ミセルへの分子の可溶化の分子論については、難溶性のアルカン分子とミセルとの相互作用を明らかにするために、水中からミセル中へ移行に伴う自由エネルギー変化 (可溶化自由エネルギー) を評価する。また可溶化への極性基の影響を明らかにするために、メチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの四つの極性基を持つ分子の水中からミセル中への移行に伴う自由エネルギー変化についても評価を行い、アルキル鎖長や極性基の種類によってミセルとの親和性がどのように変化するかについて知見を得る。

**[研究手法]** ミセルの会合シミュレーションの対象とする界面活性剤分子として、イオン性の sodium dodecylsulfate (SDS) および非イオン性で大きな親水基を持つ octaethyleneglycol monododecyl ether (C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>) を採用した。SDS については 60 分子、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> については 100 分子を基本セル内にランダムに配



置し、隙間に水分子を配置したものをそれぞれの初期構造とし、温度圧力一定の条件下で、界面活性剤分子が概ね一つに会合するまでの長時間MD計算を行った。また比較のためn-ドデカン 60分子の水中における会合過程についての同様のシミュレーションも合わせて行った。

一方、可溶化に関しては、SDS ミセルを対象に計算を行った。SDS分子 60個および溶媒の水分子に加えて、可溶化分子として疎水的なメタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンといったアルカン分子、および極性基を有するメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールのいずれか1分子配置した系を用意した。圧力温度を制御しつつMD計算を行った。可溶化分子の水中から SDS ミセル中への移行に伴う自由エネルギーは、熱力学的積分法を用いて計算した。

**【具体的な成果】** 会合初期過程(SDS, C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>は0 ns~10 ns、ドデカンは0 ns ~ 3 ns)における SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、ドデカンの平均会合数  $N$  の時間  $t$  に対する変化を両対数プロットで Fig.1に示す。いずれの分子も  $N \propto t^\alpha$  の関係を満たしている。フィッティングにより得られた  $\alpha$  の値は、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>は  $0.8 \pm 0.1$  であり、疎水的なドデカンの  $0.8 \pm 0.3$  と同様な値であった。さらにいずれも Lifshitz-Slyozov(LS)則 ( $\alpha = 1$ ) とよい一致を示しており、拡散的にミセルが成長していることがわかる。一方、SDSはLS則には従わず、単純な拡散過程とならない。これは SDS ミセルの親水基間の強い静電反発によるものと考えられる。

可溶化に関しては、疎水的なメタン、オクタンおよび極性基を有するメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの可溶化自由エネルギーを Fig.2 に示す[1]。疎水的なメタンやオクタンのみならず、極性基を導入したオクチルアミン、オクタノールについても水中よりミセル中の方が安定である。これはオクチル基の疎水性が極性基の親水性を上回ることによる。しかしながら、アルキル部がメチル基になると自由エネルギー差は熱揺らぎ (2.5kJ/mol) 程度となり、水中にもかなり分布するようになる。さらにこれら分子の SDS ミセル水溶液中での空間分布を通常の MD 計算のトラジェクトリから調べた結果、メタン、オクタンは SDS ミセル中心付近に局在する[2]のに対して、メチルアミンは SDS ミセルの親水基に吸着するように可溶化した。メタノールは SDS ミセルの親水基から水相にかけて一様に分布し、オクチルアミン、オクタノールはミセルに層状的に可溶化することがわかった[1]。

**【今後の計画】** 以上のように、MD計算により SDS や C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> ミセルの会合過程における知見を得るとともに、SDS ミセルについては分子の可溶化の微視的知見を得ることができた。今後、可溶化に関しては非イオン性のミセルへの展開をはかるとともに、さらにはヘキサゴナル相や逆ミセル相といった異なる会合構造へも研究をすすめる。

#### 【主な論文】

- [1] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **133**, 074511 (2010), **137**, 094902 (2012).  
 [2] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **136**, 014511 (2012).

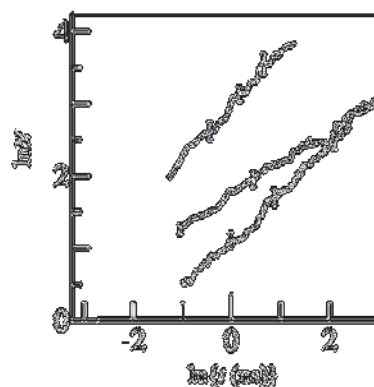


Fig.1. 会合数  $N$  と時間  $t$  の関係. 実線: SDS、点線: C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、鎖線: ドデカン.

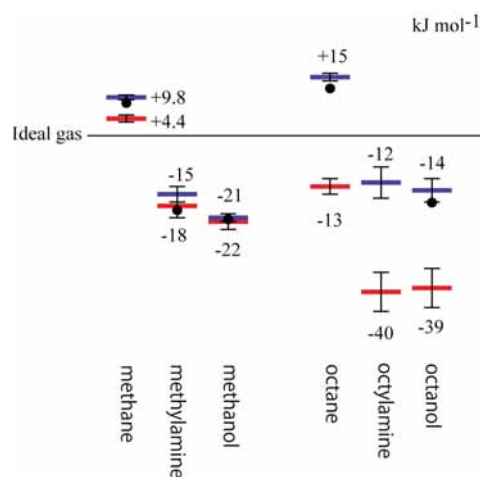


Fig.2. 気相中からミセル水溶液の水相 (→) およびミセル (←) へ移行した時の自由エネルギー差. 数字は自由エネルギーを表しており、●は実験より求められた水和の自由エネルギー.

戦略課題4  
「エネルギー変換」



ナノ構造制御によるカルコパイライト型および II-VI 族化合物  
太陽電池材料の計算機マテリアルデザイン

Computational Materials Design of Chalcopyrite- and II-VI-based  
Solar Cell Materials by Controlling Nano-structures

佐藤和則<sup>1,2</sup>, 谷義政<sup>1</sup>, 吉田博<sup>1</sup>, 阪大基礎工<sup>1</sup>, さきがけ<sup>2</sup>

Kazunori Sato<sup>1,2</sup>, Yoshimasa Tani<sup>1</sup>, Hiroshi Katayama-Yoshida<sup>1</sup>  
Osaka Univ.<sup>1</sup>, PRESTO-JST<sup>2</sup>

概要

カルコパイライト型化合物  $\text{CuInSe}_2$  (CIS)、CIS の In を Zn と Sn で置き換えた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) や II-VI 族化合物半導体である CdTe は太陽電池材料として使用されているが、低コスト化のためにエネルギー変換の高効率化が求められている。本研究ではこれらの化合物半導体の混晶系に注目し高効率化の方法を第一原理計算とモンテカルロ法によるシミュレーションに基づき提案する。

カルコパイライト型化合物である  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) は直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体で、高い光吸収係数と欠陥自己修復機能により低コストの太陽電池材料として注目されている[1]。In の一部を Ga で置き換えた多結晶  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) は CIS よりも高効率で、約 20% の変換効率が実現されている。In の使用量を削減のために、 $\text{In}^{3+}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Sn}^{4+}$  で置き換えた  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4(\text{S}_4)$  (CZTS) も低コスト太陽電池として注目されるようになってきたが、更なる高効率化が求められているところである[2]。また、II-VI 族化合物半導体である CdTe は禁制帯幅 1.44eV をもち高効率太陽電池材料として有望な材料の一つである。また、CdTe は直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体で高い光吸収係数をもち大面積化も比較的容易であることから低コストな材料としても期待されている。

本研究では CIGS の高効率の起源、CZTS 太陽電池材料および II-VI 族化合物太陽電池材料の高効率化について第一原理電子状態計算に基づき議論する。電子状態は KKR 法および PAW 法を用いて計算し、それぞれ CPA 法、クラスター展開法と併せて用いることで系の混合エネルギーをもとめた。たとえば CIGS の場合、 $\Delta E(x) = E(\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2) - [(1-x)E(\text{CuInSe}_2) + xE(\text{CuGaSe}_2)]$  で定義される混合エネルギーは計算の結果、正で上に凸であることがわかった。CIS と CGS のバンドアラインメントがタイプ II であると、相分離の結果 Ga 濃度の不均一が生じ電子と正孔を空間的に分離することができるようになるため高効率化が期待できる[3]。CZTS においても、Se の一部を S に置き換えた系  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$  を考えると S と Se の相分離が予測された (Fig. 1) [4]。CZTSe と CZTS のバンドアラインメントがタイプ II であると Se と S の不均一により効率的な電子-正孔分離が実現し、高効率化が期待できる。

同様な材料設計は II-VI 族化合物半導体についても有効である[5]。CdTe と CdSe および CdS の混晶半導体、 $\text{Cd}(\text{Te}, \text{S})$  や  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  の混合エネルギーは正で上に凸の曲線となり相分離を起こす傾向があることがわかった (Fig. 2)。CdTe と CdS のバンドアラインメントがタイプ II であると期待されるので、相分離の結果 Te と S の濃度不均一が生じた場合、電子と正孔を空間的に分離することができるようになるため高効率化が期待できる[5]。クラスター展開法で得られた相互作用を用いモンテカルロシミュレーションを行うことで相分離をシミュレートし、 $\text{Cd}(\text{Te}, \text{S})$  や  $\text{Cd}(\text{Te}, \text{Se})$  での自己組織化現象を議論し、高効率化にむけた材料設計を提案する。

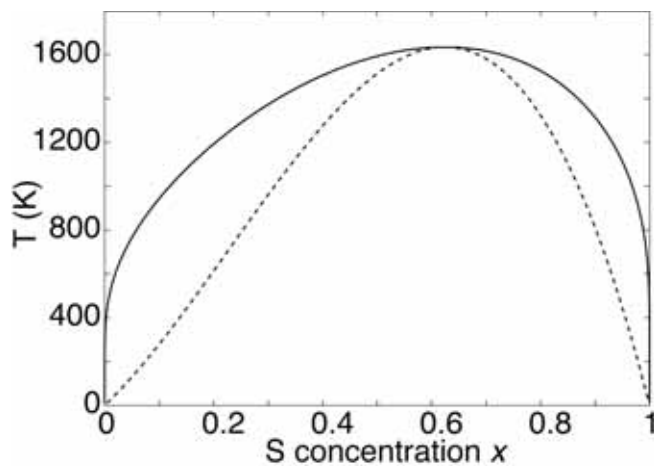


Fig. 1: 計算で得られた  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{1-x}, \text{S}_x)_4$  の相図。実線はバイノーダル線、点線はスピノーダル線を表す。

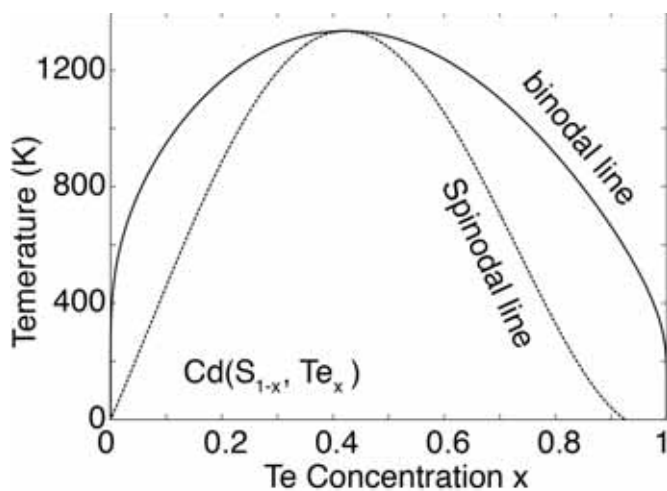


Fig. 2: 計算で得られた  $\text{Cd}(\text{S}, \text{Te})$  の相図。実線はバイノーダル線、点線はスピノーダル線を表す。

参考文献：

- [1] S. B. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B57 (1998) 9642.
- [2] Teodor K. Todorov *et al.*, Adv. Mater. 22, (2010) E156–E159.
- [3] Y. Tani *et al.*, Appl. Phys. Express 3 (2010) 101201.
- [4] Y. Tani *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 050202.
- [5] M. Oshitani *et al.*, Appl. Phys. Express 4 (2011) 022302.

光増感剤の合理的分子設計にむけて:環境効果と励起エネルギー移動  
Toward Rational Molecular Design of Photosensitizer:  
Environmental Effect and Excitation Energy Transfer

長谷川淳也<sup>1</sup>、河津励<sup>2,3</sup>、<sup>1</sup>北海道大学、<sup>2</sup>TCCI(分子科学研究所)、<sup>3</sup>金沢大学

J. Hasegawa<sup>1</sup>, T. Kawatsu<sup>2,3</sup>, <sup>1</sup>Hokkaido University, <sup>2</sup>TCCI(IMS), <sup>3</sup>Kanazawa University

概要(200字程度)／Abstract(about 100 words)

光エネルギーの吸収や移動などのエネルギー変換過程に関連して、分子の励起状態の物性制御に資する研究成果について発表する。ある一群の分子は周辺の分子環境に応じて光吸収波長を大きく変化する。レチナル色素について、その起源を解析したところ、色素との電荷移動励起や環境分子における局所励起が寄与していることが明らかになった。周辺環境の励起波動関数には局所性を反映した構造があり、環境効果を記述する波動関数モデルを示唆している。また、ドナー-ブリッジ-アクセプター型分子における一重項・三重項励起エネルギー移動経路を解析する手法の開発を行った。

In this paper, we report our recent studies that are relevant to rational molecular design for excitation energy-conversion processes. Depending on the molecular environment, some molecules significantly change their photo-absorption energies. Our study on retinal chromophores showed that the origin is in charge-transfer and local excitations in the environment. The structure of the environmental wave function turned out to be very simple, which suggests a wave function model for describing the solvatochromism. We also developed analytical tool for the singlet and triplet energy transfers in Donor-Bridge-Acceptor type molecular systems.

[社会的・学術的位置づけ]

殆どの場合、分子は溶液などの凝集系中に存在する。連続体近似やQM/MMモデルを越えて、分子の励起に対する環境の電子的応答の起源を解析により明確にし、環境の電子的応答を波動関数モデルで記述した。これらの成果は、励起状態に対する溶媒効果の記述を高度化したと位置付けられる。

[目標・目的]

太陽電池などで用いられる光増感剤ではCT型励起を用いるものが少なくない。従って、分子環境によりポテンシャルエネルギーが影響を受けやすい系である。環境効果を正しく考慮することで、増感剤の光化学ポテンシャル面の分子設計をより正確にする。

[研究手法]

分子軌道法を基礎とする励起状態理論を用いた。局在化分子軌道を用いて励起状態波動関数の性質を解析し、励起エネルギー分割解析を定義した。

[具体的な成果]

大きな溶媒効果を示す系の解析手法、および環境効果を記述するための波動関数を用いた量子化学的モデルを提案した。

[考察・今後の計画]

環境効果を記述する波動関数モデルをより多くの系に応用して適応性を議論する必要がある。局所性を活かした計算コードの開発し、大規模計算における並列処理を可能にする。

[主な論文]

J. Hasegawa, K. J. Fujimoto, and T. Kawatsu, J. Chem. Theo. Comp. 8, 4452-4461 (2012).

T. Kawatsu and J. Hasegawa, J. Phys. Chem. C 116, 23252-23256 (2012).

# 3D-RISM-SCF によるピロリン酸の加水分解反応解析

## Theoretical analysis of hydrolysis of pyrophosphate by 3D-RISM-SCF

HONG Jooyeon<sup>1</sup>, 吉田紀生<sup>2</sup>, CHONG Song-Ho<sup>1</sup>, LEE Chewook<sup>1</sup>, HAM Sihyun<sup>1</sup>, 平田文男<sup>3</sup>

1 Sookmyung Women's university, Korea, 2 九州大学, 3 分子研

Jooyeon Hong<sup>1</sup>, Norio Yoshida<sup>2</sup>, Song-Ho Chong<sup>1</sup>, Chewook Lee<sup>1</sup>, Sihyun Ham<sup>1</sup>, Fumio Hirata<sup>3</sup>

1 Sookmyung Women's University, 2 Kyushu University, 3 IMS

### 概要 / Abstract

液体の統計力学理論である 3D-RISM 法を電子状態理論のハイブリッド法である 3D-RISM-SCF を用いて水溶液内のピロリン酸の加水分解反応解析を行った。本研究で得られた結果は実験と良く一致し、水和による溶質—溶媒間相互作用がピロリン酸加水分解反応を正しく記述するための重要な要素であることが示された。また、溶媒の分布から加水分解エネルギーに溶媒が果たす役割を分子論的に明らかにした。

We investigate the molecular origin of hydrolysis free energy of a model compound of ATP, pyrophosphate, in water using the 3D-RISM-SCF theory that integrates the ab initio quantum chemistry method and the statistical mechanical theory of liquids. We apply this method to four different charged states of pyrophosphate for which experimental data for hydrolysis free energies are available.

われわれの体内では、アデノシン三リン酸(ATP)を媒体とするエネルギー循環が絶え間なく行われている。この一連のエネルギー循環に関してこれまで多くの研究が行われてきた。しかし、このエネルギー論の最も基本的な部分である、ATP 加水分解エネルギー(ATP エネルギー)の起源に関してすら、統一的理解が得られていないのが実情である。

本研究では、ATP のモデル分子であるピロリン酸の加水分解反応の自由エネルギー解析を行った。ここでは、3D-RISM-SCF を用いて、反応物、生成物、反応中間体の自由エネルギー解析を行った。ピロリン酸には 4 つの解離状態が、無機リン酸塩にも 3 つの解離状態が存在し、反応としての組み合わせは 4 つ存在する。その全てを解析し、溶媒が反応に与える影響を精査した。<sup>1</sup>

今後は、ATP をターゲットに QM/MM/RISM を用いて、溶媒だけでなくタンパク質の影響も含めた解析を行う予定である。

### Reference

1. J. Hong, N. Yoshida, S.-H. Chong, C. Lee, S. Ham, F. Hirata, *JCTC*, 2012, 8, 2239-2246

# First-Principles Molecular Dynamics under Constant Potential

Nicéphore Bonnet<sup>1,2</sup>, Tetsuya Morishita<sup>1</sup>, Osamu Sugino<sup>2</sup>, and Minoru Otani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Nanosystem Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan*

<sup>2</sup>*Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan*

## Abstract

A simulation method for conducting first-principles molecular dynamics (FPMD) at constant electrode potential is introduced. The system is allowed to exchange electrons with a reservoir at fixed potential, and dynamical equations for the total electronic charge are derived from the energy of the extended system. In combination with a thermostat, this potentiostat scheme reproduces thermal fluctuations of the charge with the correct statistics, implying an appropriate treatment of the potential as a control variable. This opens the way for a realistic treatment of voltage-driven devices, such as electronic or electrochemical systems.

## Main text

First-principles molecular dynamics (FPMD) based on the density functional theory (DFT) has been used in the study of a wide variety of physical and chemical systems. From its original microcanonical formulation, this technique has been extended to treat cases in which the temperature or pressure of the system is controlled. However, in many important systems, such as the field-effect transistor, or electrochemical power conversion devices, electric potential bias serves as an additional control variable. Consequently, it is worth developing methods to run grand-canonical MD simulations in which the potential of an electrode is controlled.

In this work, we propose an approach for conducting FPMD simulations at constant electrode potential. The system is allowed to exchange electronic charge with an external potentiostat at potential  $\Phi_{\text{pot}}$ , which means that the total electronic charge of the system,  $n_e$  ( $\geq 0$ ), becomes a dynamical variable. Denoting  $E(r_i, n_e)$  the potential energy of the system as a function of particle positions and electronic charge, and given the fact that the energy cost of removing one electron from the potentiostat is  $+e\Phi_{\text{pot}}$ , the extended energy taking into account the presence of the

potentiostat is  $A = E(r_i, n_e) + n_e \Phi_{\text{pot}}$ . Accordingly, the derivative  $-\frac{\partial A}{\partial n_e}$  can be

interpreted as a fictitious electric force  $F_e$  acting upon the total electronic charge. Therefore, by introducing the fictitious momentum  $P_{n_e}$  and mass  $M_{n_e}$ , the following dynamics are written for the charge:

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{P_{n_e}}{M_{n_e}},$$

$$\frac{dP_{n_e}}{dt} = F_e = \Phi - \Phi_{\text{pot}},$$

where, by definition,  $\Phi = -\frac{\partial E}{\partial n_e}$  is the *electrode potential*. Applying these charge

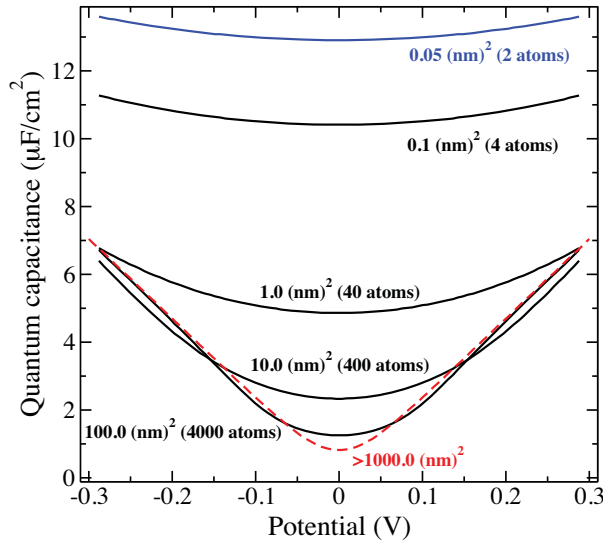
dynamics to a system already connected to a Nosé-Hoover thermostat [1,2] can be shown to lead to the grand-canonical distribution at the preset temperature  $T$  and

potential  $\Phi_{\text{pot}}$ , thus giving access to the real statistics under potential control.

In this situation, the thermal energy causes  $n_e$  to fluctuate around its average  $\langle n_e \rangle$ . By applying linear response theory to the grand-canonical distribution, the differential static capacitance of the system,  $C_0$ , is obtained as [3]

$$C_0 \equiv -\frac{d\langle n_e \rangle}{d\Phi_{\text{pot}}} = \frac{\sigma_{n_e}^2}{kT},$$

where  $\sigma_{n_e}$  denotes the standard deviation of the charge, and  $k$  is Boltzmann's constant. In electronics, this relation is known as *Johnson-Nyquist noise* [4,5]. To assess the relevance of thermal fluctuations at the nanoscale, we have applied our method to the determination of the grand-canonical quantum capacitance of graphene. Assuming the atoms of graphene are frozen, the energy function  $E(r_i, n_e) = E(n_e)$  is derived from a rigid band model of the ideal 2D lattice [6] and is used to obtain the extended energy  $A$ . The grand-canonical capacitance is obtained from the distribution of the charge, in accordance with the Johnson-Nyquist relationship. From the results shown in Fig. 1, it appears that the grand-canonical surface capacitance is larger for smaller systems, which is a direct consequence of the specific electronic structure of graphene and of thermal fluctuations of the charge at the nanoscale.



**Fig. 1:** Surface capacitance of graphene when connected to a potentiostat (potential given in x-axis), for different sizes of the graphene sample. As the size increases, the capacitance decreases, until converging to the red curve.

From a practical viewpoint, it is important to note that in our potentiostat scheme, electronic structure calculations and charge dynamics are treated separately. At every MD step, the total electronic charge is computed from the aforementioned charge dynamics, following which the electronic structure calculation is performed with this fixed charge value. This modularity makes the approach robust and easy to implement.

In conclusion, the proposed scheme offers a simple and robust way to perform FPMD calculations under voltage control. At the nanoscale, fluctuations of the charge are not negligible, and they are correctly taken into account by our approach. Another field is the study of electrochemical reactions under potential control, and we plan to apply our new methodology to this important subject.

## References



- [1] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [2] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [3] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume, “Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics”, Springer, 1991.
- [4] J. Johnson, *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928).
- [5] H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- [6] J. Xia et al., *Nat. Nano.* **4**, 505 (2009).

# 第一原理分子動力学計算コード STATE の京コンピュータでの 計算効率向上を目指した改良

## Improvement of computational efficiency of first-principles simulation code “STATE” in K computer

稲垣耕司<sup>A</sup>、濱田幾太郎<sup>B</sup>、木崎栄年<sup>A</sup>、森川良忠<sup>A</sup>、大谷実<sup>C</sup>、池庄司民夫<sup>B</sup>、杉野修<sup>D</sup>

<sup>A</sup>大阪大学、<sup>B</sup>東北大学、<sup>C</sup>産業技術総合研究所、<sup>D</sup>東京大学

Kouji Inagaki<sup>A</sup>, Ikutaro Hamada<sup>B</sup>, Hidetoshi Kizaki<sup>A</sup>, Yoshitada Morikawa<sup>A</sup>,

Minoru Otani<sup>C</sup>, Tamio Ikeshoji<sup>B</sup>, Osamu Sugino<sup>D</sup>,

<sup>A</sup>Osaka Univ., <sup>B</sup>Tohoku Univ., <sup>C</sup>AIST, <sup>D</sup>Univ. of Tokyo

### 概要／Abstract

化学反応過程を解析する第一原理分子動力学シミュレーションアプリケーション STATE を京コンピュータ上で効率よく動作するコードを開発した。非並列計算部分の削減を行うことにより、ストロングスケーリング(8192 ノード対 4096 ノード)で 82%以上を達成した。さらに、既に組み込まれている二重並列に加えて新たにレプリカ並列計算をインプリメントして三重並列化を実現することにより、ウィークスケーリング(48レプリカ 24576 ノード対 1レプリカ 512 ノード)で 95%以上という高効率計算を達成した。

We improved our first-principles molecular-dynamics simulation code “STATE”, which can be used for analysis of chemical reactions. By reducing non-parallel procedures and by introducing a replica parallel scheme, highly efficient parallel calculations are realized. The new code achieved 82% efficiency in strong-scaling within 8192 nodes for single replica calculation and 95% efficiency in weak-scaling within 24576 nodes for 48 replica calculation.

STATE コード<sup>1</sup>は FORTRAN90 で記述された密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学(MD)計算アプリケーションであり、交換相関項と原子殻ポテンシャルには、一般化勾配近似とウルトラソフトまたはノルム保存擬ポテンシャルがそれぞれ組み込まれている。波動関数や電子密度は平面波展開法により取り扱われる。また、構造最適化計算により物質の安定原子構造を求めることや、熱浴を用いた温度一定下での MD 計算などが可能である他、拘束条件付き MD 計算(NEB; Nudged Elastic Band 法、Blue Moon 法)により反応活性化障壁の解析が可能である。これらの計算のためには複数のサンプリング原子構造(レプリカ)を同時に計算する必要がある。また、ESM(Effective Screening Media)法により、表面に電位の印可された系、すなわち電極表面について計算することが可能である。さらには、経験的手法であるが van der Waals 力を計算する手法も組み込まれており、金属表面上に存在する有機物等の分子のより高精度な解析が可能である。地球シミュレータを用いた従来の STATE の MD 計算では、Pt 表面に水 32 分子が存在する 133 原子系での当時としては大規模な計算に成功している<sup>2</sup>。しかし周期境界条件下で電荷移動反応をシミュレートすると界面電気二重層が大きく変化し、電極電位が変化してしまうので、面内方向のモデルサイズは注意深く検討される必要がある。この影響を評価するためにはモデルサイズを大きくし、収束性を議論する必要がある。本プロジェクトでは京コンピュータを使いより大きな規模での計算により Pt 電極表面での反応を明らかにすることを大きな目的としている。

本研究では、京コンピュータでの高効率な高並列計算を実現するプログラム改良を行った。このためには、アムダールの法則から明らかのように、プログラム中の非並列計算部分を従来の低並列の場合よりも抑制する必要がある。そこで、(1)非並列計算部分を削減するプログラム改良、(2)非並列部分を並列化するための並列軸を増やすプログラム改良、の二つのプログラム開発を実施した。

(1)の非並列計算部分削減について、STATE の計算負荷が高い電子状態計算部分において重点的に改良を行った部分を太線、太字で示したのが Fig. 1 である。オーダー $N^3$ の高い計算負荷を持つ波動関数間の直交化処理や部分対角化処理と、オーダー $N^2$ であるがバンド並列を用いることができないポテンシャル算出処理

で、非並列処理部を削減する改良を行った。個々の改良は、通信レイテンシーの影響をできるだけ避けるためプロセス間通信をできるだけ一括して行うなど、これまでの並列化数では問題にならなかった細かな阻害点についての多数の修正が中心である。また直交化の部分については行列積演算を多用することで計算効率を高める改良を併せて行っている。その結果、上記の Pt-H<sub>2</sub>O モデルを *xy* 面内で各 3 倍に拡張した 1197 原子モデルの計算において、ノード数 8192 対 4096 のストロングスケーリングで 82% という高効率を実現した。

(2) の並列軸を増やすプログラム改良は、これまでの *k* 点並列とバンド (部分的に *G* 点並列) の二重並列に加えてレプリカ並列を追加することにより行った。Fig. 2 は、レプリカ並列計算プログラムのフローチャートである。マスタープロセスはレプリカ指示入力ファイルに従ってレプリカを生成し、それぞれのレプリカに個別の入力ファイルを与えて各レプリカの計算を起動する。各レプリカのプロセスは独立に MD 計算を行い、原子の構造データをマスタープロセスに送る。このデータは他のレプリカにもマスタープロセスを通じて送られ、NEB 計算の際に用いられる。この通信には MPI-2 の片側通信を利用することで、Fortran プログラム上での明示的な同期を省略し、プロセス間の MD 計算の進捗度の差に依存しない通信を実現している。このプログラムを用いて全レプリカに同一構造を与えたテスト計算において、1 レプリカ 512 ノードに対して 48 レプリカ 24576 ノードの場合で 95% 以上の効率を示すことが明らかとなった。

以上のように高い並列化実行効率を達成したが、スレッド並列化等、単体性能としてまだ改良の余地があることがわかっている。今後、これらに対する改良を行い、さらなる高効率化を目指した改良を継続する予定である。

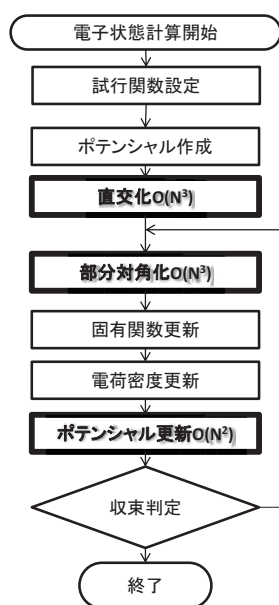


Fig. 1 Flow of electronic state calculation in STATE code and improved procedures indicated by bold letters and thick boxes for highly efficient calculation with a large number of calculation nodes.

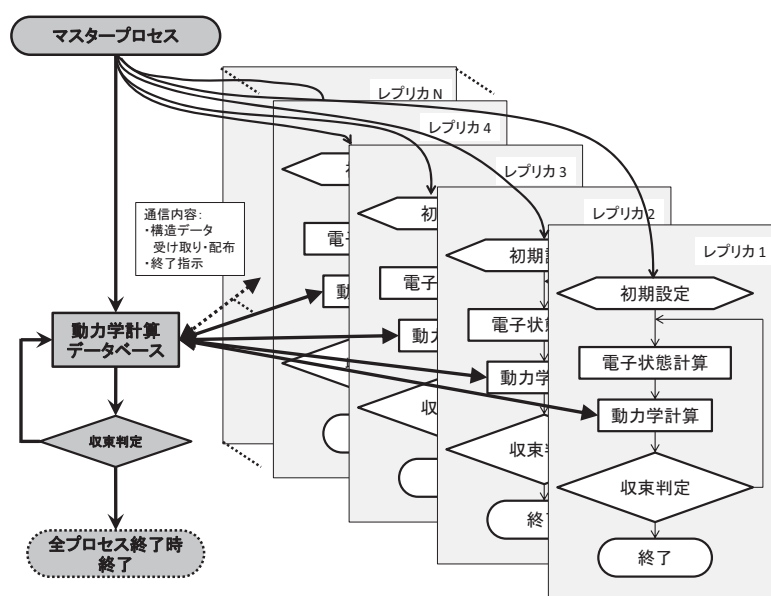


Fig. 2 Schematic flow of newly developed multi-replica calculation for highly parallel calculation. A small amount of control data which includes atomic configuration of each replica is gathered onto a master process. The data are distributed to all replica processes and used for NEB or Blue Moon calculation.

## Reference

1. Y. Morikawa, H. Ishii and K. Seki, Phys. Rev. B 69 (2004) 041403.
2. O. Sugino, I. Hamadab, M. Otani, Y. Morikawa, T. Ikeshoji and Y. Okamoto, Surf. Sci. 601 (2007) 5237-5240.

# 電極界面の解析と拡張アンサンブル法の適用

## Analysis of the electrode interface and application of the extended ensemble simulation

赤木和人<sup>1)</sup>、洗平昌晃<sup>1)</sup>、杉野修<sup>2)</sup> 東北大 WPI<sup>1)</sup>、東大物性研<sup>2)</sup>  
Kazuto Akagi<sup>1)</sup>, Masaaki Araidai<sup>1)</sup>, and Osamu Sugino<sup>2)</sup>  
WPI Tohoku University<sup>1)</sup>, ISSP University of Tokyo<sup>2)</sup>

### 概要

電極・水溶液界面の構造と触媒反応を理論的に解析する際、水素結合網と水和構造(すなわち電気二重層)を如何に正確に記述できるかが重要な問題となる。本研究課題では、これらを動的なシミュレーションから記述する試みと静的な自由エネルギー計算から記述するための研究を行う。そのためにはまず、計算や模型の空間および計算の時間スケールと記述の精度の関係を明らかにする必要がある。この目的のために、第一原理(および古典)分子動力学計算を行い、計算結果の解析を行ってみた。この解析においては、界面付近の水素結合網の幾何学的特徴およびその時間変化を系統的に調べ、その解析結果に基づき、京を用いた大規模計算に用いるべき模型の大きさ、シミュレーション時間に関する考察を行った。

次に、触媒反応を静的に研究するために必要な自由エネルギーを、如何に効率的に計算するかについて検討を行った。本研究では、マルチカノニカル法や Wang-Landau 法に基づき、位相空間をエネルギー殻上で効率的に乱歩する方法を基本に、さらにマルチオーダー法に基づき、反応経路に沿った位相領域を乱歩する方法の効率を調べることにした。マルチオーダー法は基本的に、構造相転移のシミュレーションと同じ方法であり、反応経路を一次的に仮定する従来法に比べて経験を要しないという長所がある。テスト計算として、氷の構造相転移に同手法を適用して、精度および効率のチェックを行った。

解析の結果、水素結合網の性質を反映させたシミュレーションを行うためには、従来の第一原理計算模型に比べて長さ方向に二倍の拡張を行う必要があることがわかった。これは、十分に達成可能な大きさであり、そのために必要な STATE の並列計算効率の向上を、大阪大学班が行っている。時間的長さに関しては相当の計算量が必要となる(自由エネルギー計算に関しては、従来の第一原理計算でカバーする時間スケールを二桁程度の増加)ので、第一原理計算結果を基に力場模型を構築してシミュレーションする方向で進めることにした。したがって東北大学班としては、京で得られる第一原理分子動力学計算結果を系統的に解析し、如何にそれを力場模型化するかがテーマとなる。同時に、界面化学反応系に有効なマルチオーダー法のさらなる効率の向上も行っていく。これらの結果を基に、第一原理分子動力学計算を如何に補正して、定量的な結果に近づけるかがこれからの課題である。

# 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<sup>1</sup>, 大脇 創<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門, <sup>2</sup>日産自動車株式会社 総合研究所

Minoru Otani<sup>1</sup>, Tsukuru Ohwaki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

<sup>2</sup>Nissan Motor Co., Ltd

## 概要

リチウムイオン二次電池 (LIB) 系の電気化学反応シミュレーションを効率的に実行するべく、我々は主に次世代スーパーコンピュータ「京」において、 $O(N)$ 法に基づく大規模系に特化した第一原理分子動力学計算 (FPMD) ツールの開発を行った。本報告では、これまでの取り組み内容とその成果、今後の研究方針について示す。

## Abstract

For the purpose of realization of large-scale first-principles molecular dynamics (FPMD) simulations for electrochemical reactions in Li ion secondary batteries, a scheme of  $O(N)$  first-principles molecular dynamics calculation tool has been developed mainly on the K computer. The achievements in our activities and our future research will be presented.

## 社会的・学術的位置づけ

LIB の高性能化は、電気自動車を中心とする新モータリゼーションや蓄電インフラを普及させるための要の一つである。その LIB の高性能化が急がれる昨今、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に期待が持たれている。そのような状況から、界面反応の分子スケールでの基礎的理解は、LIB の性能向上や長寿命化を追究する上での欠かせない基盤技術となり、電気化学エネルギーデバイスを中心とするモノづくりの基盤強化に繋がると期待される。

## 目標・目的

LIB の性能 (容量および充放電サイクル耐久性) 支配因子は、セル内の各部位 (主に電極および電解質) における様々なスケールにおいて存在する。その中で、電極・電解質界面における原子・分子レベルでの構造や現象はイオン伝導性や電極材料の安定性に大きな影響を及ぼすため、最も重要な研究対象の一つとなる。例えば、電池動作に伴って負極・電解質界面に生成する被膜構造 (SEI; Solid Electrolyte Interphase) は電池の充放電特性や劣化に大きな影響を与える。最近では、SEI の高性能化を目論んで、有機電解液に各種の添加剤を加えることでより高いサイクル安定性と出力を示す SEI を探索する試みが行われている。

しかし、SEI の生成過程 (界面における有機分子の反応機構) に関する基礎的知見は非常に少なく、そのため高性能 SEI の設計指針も明確化されていないのが現状である。そこで本研究では、第一原理シミュレーションに基づき、電極・電解質界面における現象を原子・分子スケールで解明することを目標とした。また、LIB 系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ことから、 $O(N)$ 大規模 FPMD 用ツールの開発・整備を行った。

## 研究手法

より大規模な第一原理計算をより安定的に実行し、目的とする電気化学系でのシミュレーションを効果的に行



うために、(1)電気化学系シミュレーションのための境界条件導入 (2)並列化効率向上および高速計算化 (3) $O(N)$ 法に基づく FPMD 計算の安定的実行の実現 (4)大規模系計算における電子状態解析の効率的な方法の開発 の4つを念頭に、第一原理計算プログラム OpenMX[1]の改良と拡張を行った。

## 具体的な成果

- ・ **電気化学系シミュレーションのための境界条件導入:** Krylov 部分空間法に基づく  $O(N)$ 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 計算の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 LIB 系や、電位制御過程に伴ってバンドギャップが変化する場合を対象とする第一原理計算に効力を発揮する。そこで我々は、 $O(N)$ 第一原理計算スキームに有効遮蔽媒体 (Effective Screening Medium; ESM) 法[2]を導入し、電気化学系の大規模第一原理計算を可能性とした[3]。
- ・ **並列化効率向上および高速計算化[4]:** 並列化のために系をクラスタに分割して各プロセスに割り振る際、クラスタ周辺の隣接原子群の情報を各プロセスのバッファ領域に保持させる代わりに、on-the-fly で通信を介して情報を取得するようにした。それにより、並列度に対するメモリサイズの scalability を実現し、strong scaling で 75%以上の並列化効率を得た。また、Krylov 部分空間法に基づく計算で最も負荷の高い行列対角化プロセスにおいて、ループの unrolling 化や SSE (Streaming SIMD Extensions) によるベクトル化を実施した。それにより、該当プロセスで約2倍の高速化を果たし、シミュレーションで扱う時間スケールの拡張が図られた。
- ・  **$O(N)$ 法に基づく FPMD 計算の安定的実行の実現:**  $O(N)$ 法を固液界面系モデルに適用した場合、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い)、力の計算精度のより低い方の相で保存量のドリフト率が大きくなってより高温となり、結果的にモデル系内で温度分布の偏りが生じることが分かった。そこで我々は、(1)各相に独立な熱浴を適用した Velocity Scaling 法に基づく温度制御機能 (2)Langevin 熱浴法に基づく温度制御機能 を導入した。これらにより、 $O(N)$ 法に基づく大規模 MD 計算を固液界面系に適用する場合でも、より安定した MD 計算を長時間スケールで実現することを確認した。
- ・ **大規模系計算における電子状態解析の効率的な方法の開発:** FPMD 計算で反応が確認された場合、その機構を検討する方法の一つとして、反応分子とその近傍を含む領域における電子状態の解析が必要となる。しかし実際には、一般的に計算規模が増大するに従って波動関数の詳細な解析は困難となる。そこで我々は、 $O(N)$ 法のスキームに基づいて、Natural Atomic Orbital[5]を系内の任意の領域において計算する手法を開発し、大規模サイズモデルにおける局所領域の電子状態を効率的に抽出して解析することを可能とした[6]。

## 考察・今後の計画

$O(N)$ 法と ESM 法に基づく大規模な電極・電解質界面系の FPMD 計算を、安定的かつ効率的に実行するためのツールを整備した。今後は「京」において、これまでは困難であった大規模サイズのモデルおよび長時間スケールでの計算を実行し、電極・有機系電解質界面での電気二重層と有機溶媒分子の酸化還元反応機構を解明するべく、有機溶媒や Li 塩、添加剤の複数の異なる組み合わせについて広範にシミュレーションを行う。

## 主な論文(\*)・注釈

[1] <http://www.openmx-square.org/> [2]\*\* Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006). [3] T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, J. Chem. Phys., **136**, 134101 (2012). [4] 北陸先端大 尾崎泰助准教授および Truong Vinh Truong Duy博士(第二部会「次世代先端デバイス科学」所属)と共同で実施。[5] J. Chem. Phys., **83**, 735 (1985). [6]\*\* T. Ohwaki, and T. Ozaki, to be submitted.



# メタンハイドレートの分解過程の分子動力学計算 Molecular dynamics study of methane hydrate dissociation

矢ヶ崎 琢磨, 松本 正和, 田中 秀樹

岡山大学

Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, Hideki Tanaka

Okayama University

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

分子動力学シミュレーションによりメタンハイドレートの分解過程の解析を行った。ハイドレートと水からなる二相系とそれらに加えメタンガスの相を含む三相系の融点を比較したところ、メタンの気相の存在がハイドレートの分解に大きく寄与していることが明らかになった。この結果を元に、我々はメゾスコピックなスケールにおけるメタンハイドレートの不均一な分解機構を提案する。この機構では気泡の生成が重要な役割を果たす。

We investigate the dissociation process of methane hydrate by using molecular dynamics simulations. We compare the dissociation temperature of methane hydrate for the two-phase system consisting of hydrate and liquid water with that for the three-phase system which also includes the gas phase of methane. It is found that the hydrate dissociation is greatly facilitated by the gas phase. Based on this result, we propose an inhomogeneous dissociation mechanism for methane hydrate on a mesoscopic scale in which the formation of bubbles plays a important role.

メタンハイドレートは水でできた籠の中にゲスト分子と呼ばれる分子を含む物質であり、低温、高圧力な条件下で安定に存在する。安定なガスハイドレートの構造は3種類あるが、メタンハイドレートはそのうちI型の構造に分類される。充填率 100% の場合、I型のハイドレートでは水 46 分子に対し 8 分子ものゲスト分子が含まれる。これは、液体の水の中のメタンの含有量とは比べ物にならないほどの量である。

メタンハイドレートは、日本近海の海底に非常に多く存在している。海底のハイドレートは天然ガス資源として大きな期待がもたれているが、いまだに産業的に十分な利益を得られる回収法は開発されていない。現在、積極的に検討されているのは減圧法と呼ばれる方法である。これは、減圧により海底でメタンハイドレートを融解させ、メタンだけを海上で回収する方法である。また人為的なものだけでなく、自然におけるメタンハイドレートの分解も重要である。メタンは二酸化炭素よりも大きな温室化効果を持つが、古代の地球の気温変動と海底のメタンハイドレートの分解の間に密接な関係があることが示唆されている [1]。

メタンハイドレートは、科学的な視点からも産業的な視点からも重要な物質である。しかしながら、その分子論的詳細が十分に明らかにされているとは言い難い。van der Waals-Platteeuw 理論を基礎とする計算手法により、占有率や構造などに関するハイドレートの熱力学的な側面についての理解は深まっている [2, 3]。一方、分解や結晶化などの非平衡過程における動的な振る舞いについての我々の知識はいまだ不十分である。本研究では、メタンハイドレートの分解過程の分子動力学(MD)シミュレーションを行う。京コンピュータの威力を生かし、既存の計算機シミュレーションでは到達できないメゾスコピックな領域におよぶ幅広いスケールにおけるメタンハイドレートの分解機構の解析を行う。また、得られた知見から産業的な応用への提言を目指す。

一般に MD 計算における物質の融点は実験のそれとは大きく異なる。また、力場モデルごとに融点は大きく異なっている。そのため、まず初めにいろいろなモデルで融点を求める計算を行い、実験に近い結果を示す適切なモデルを選択する必要がある。本研究では融点の計算方法として、秩序相と無秩序相の共存状態を初期条件とし、その相界面の移動を観察するという方法を用いた。この方法は結晶成長の遅い系には向いていないが、単純な MD 計算だけで容易に融点を見積もることができるという利点がある。本研究では、図に示す二成分

三相系を初期構造とした。系は水 736 分子とメタン 128 分子からなる。ハイドレートの部分は  $2 \times 2 \times 2$  の単位格子からなり、系全体が固体になると  $4 \times 2 \times 2$  の結晶となる。初期状態では、ハイドレートには水側とメタン側の二種類の界面が存在する。

融点計算は結晶成長の速い 100 MPa において行った。TIP4P/Ice、TIP4P/2005、TIP4P、SPC/E、TIP3P の融点はそれぞれ 312 K、280 K、265 K、255 K、 $< 220$  K であった。

実験の融点は 305 K である。これと比較すると、最も良いモデルは TIP4P/Ice となる。しかしながら、このモデルは元々 Ih の融点の再現のみを目的としており、拡散係数や動径分布関数などその他の物性についてはあまり良い結果を示さない。そこで本研究では、比較的实验と近い融点を持ち、かつその他の物性もよく再現する TIP4P/2005 モデルを水のモデルとして採用することにした。メタンのモデル依存性も検討したが、これは結果に大きな影響を与えなかった。そこで、一般に広く用いられている OPLS モデルを採用することにした。

現実的に興味を持たれるのは、大気圧ないしはそれに近い低圧力における分解過程である。TIP4P/2005 モデルを用いて大気圧 0.1 MPa の計算を行ったところ、260 K より高温でハイドレートは分解した。ハイドレートには二つの界面があるが、融解する場合は常に気相との界面から先に分解し、水との界面は非常に壊れにくいことが明らかになった。ハイドレートと水の界面の安定性を確かめるため、図の構造から気相部分を取り除き、水とハイドレートだけとした系の計算を行った。この条件では、ハイドレートは大気圧下で 300 K まで安定に存在した。この結果は、メタンの気相の存在がハイドレートの分解に大きく寄与していることを示している。

この振る舞いの原因として考えられる機構は以下の通りである。大気圧下、常温近くで最も安定な系の状態は水とメタンガスに二相分離した状態である。次に安定なのがハイドレート状態、最も不安定なのが水にメタンが溶解した状態である。気相がハイドレートに近い、もしくは接している状態ならば、ハイドレートから最も安定な二相分離した状態に容易く移ることができる。しかしながら、水にハイドレートが囲まれた状態での融解の場合は、必ず途中でメタンが水に溶解した状態を取らなければならない。系はこの不安定な状態を嫌う。そのため、この条件では融解が進みにくいのである。

以上は比較的小きな系の計算結果である。これを踏まえて、十分に大きな系において観察されるであろう分解機構を考察する。ハイドレートの周りが水に囲まれた状況を考える。融点付近で、ハイドレートは水との界面から分解するが、この過程は速くはないだろう。ある程度分解が進むと、水-ハイドレート界面近傍のメタン濃度が高くなり、メタンの気相の核が生成する。この核、気泡の存在がその周囲のハイドレートの分解を助け、その後の融解が速やかに進行する。すなわち、気泡の周りだけ速く分解するという不均一な描像である。もしこの機構が正しいのならば、超音波などを用いて気泡生成を誘発することで、これまでより効率的なハイドレート回収が行えるようになるかもしれない。

気泡はマクロなスケールでは一様に生成するように見えるだろう。すなわち、実験のスケールでは分解は均一である。また、これまでの MD 計算でも分解は均一的であると言われている。これは系のサイズが小さく、ナノスケールにおよぶ気泡の影響を取り扱うことができていないためであろう。我々は今後、京コンピュータを用いて、これまでの MD 計算では扱えなかった巨大な系の分解過程のシミュレーションを行う予定である。もし想定しているモデルが正しいければ、ハイドレートの分解はマクロにもマイクロにも均一だが、気泡の大きさに近いメゾスコピックなスケールで見れば不均一であるという結果が得られるだろう。

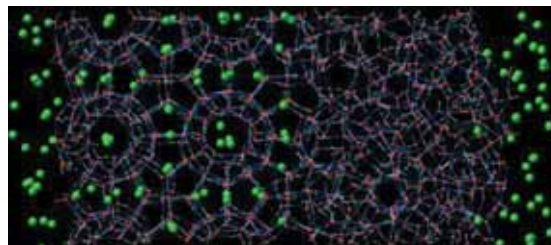


図: ハイドレート-水-メタンガス共存系

[1] E. D. Sloan Jr, Nature 426, 353 (2003).

[2] H. Tanaka and K. Kiyohara, J. Chem. Phys. 98, 8110 (1993).

[3] M. Matsumoto and H. Tanaka, J. Phys. Chem. B 115, 8257 (2011).

## 有機・色素増感型太陽電池における光電変換の基礎過程(2)

### Study of Fundamental Processes of Photo-Energy Conversion on Organic / Dye-Sensitized Solar Cells (2)

城野亮太<sup>1,2,3</sup>, 館山佳尚<sup>3</sup>, 山下晃一<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院総合文化研究科, <sup>2</sup> 東京大学大学院工学系研究科, <sup>3</sup> 物質・材料研究機構

Ryota JONO<sup>1,2,3</sup>, Yoshitaka TATEYAMA<sup>3</sup>, Koichi YAMASHITA<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>The University of Tokyo, <sup>3</sup>National 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、本年度は電解液中の酸化還元反応の解明を行なった。

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 the redox reaction in the electrolyte.

#### [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ク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」へ向けた研究が進められている。しかし、DSSC を構成する、色素光捕集、酸化チタン内部抵抗、電解液中での酸化還元反応、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。本年度は電解液の電気化学に注力した。

#### [結果と考察]

電解液中の酸化還元対は色素再活に重要な役割を果たし、ヨウ素( $I_3^-/I^-$ )が広く用いられてきた。DSSC 全体の変換効率を決める要因の 1 つである開放電圧  $V_{OC}$  は、酸化還元対の電位と酸化チタン伝導体下端のエネルギー差で見積もることができるため、より高い  $V_{OC}$  を示す酸化還元対の開発が望まれている。我々はまずはじめにコバルト錯体に注目し、比較的簡単な計算方法によって酸化還元準位の実験値を再現することに成功した。また、配位子を構成する官能基の種類が垂直イオン化ポテンシャル(vertical  $IP$ )を、配位子の構造が緩和エネルギー( $\lambda = \text{vertical } IP - \text{adiabatic } IP$ )を決定づけている事がわかった。この研究により、コバルト錯体の酸化還元電位を自在に制御することが可能になると考えられる。次にコバルト錯体の酸化還元準位と、実験で測定された  $V_{OC}$  から酸化チタンの伝導体下端のエネルギーを  $-0.2 \text{ V vs NHE}$  と見積り、ヨウ素を用いた DSSC の電子伝達機構を考察した。従来からの  $I_3^-/I^-$  が電子伝達を担うという考えは理論最大開放電圧( $\text{max } V_{OC}$ )が  $0.55 \text{ V}$  程度であるのに対し、実測の  $V_{OC}$  が  $0.7 \text{ V}$  以上を示すことから棄却され、 $I_2/2I^-$  が光電極・対極の両方において重要な電子移動反応であることがわかった。本研究を基にした新規酸化還元対の設計指針構築への発展が期待できる。

#### [主な論文]

- [1] 城野亮太・山下晃一, 「第一原理計算～構造最適化に向けた 材料・デバイス別 事例集～」, 第 3 章 第 3 節 第 3 項 色素増感型太陽電池, 情報機構(2012 年) ISBN 978-4-905545-38-5
- [2] Jono, R.; Sumita, M.; Tateyama, Y.; Yamashita, K. *J.Phys.Chem.Lett.* accepted

# クラスレートハイドレート基のガス貯蔵材料の理論研究 Theoretical Study of Gas Storage Materials based on Clathrate Hydrate

水関博志、東北大学金属材料研究所

Hiroshi Mizuseki, Institute for Materials Research, Tohoku University

## 概要／Abstract

第一原理計算から得られたパラメーターを用いた計算手法を用いて、持続可能な社会を実現するために必要な材料の設計が行われている。我々のグループでは、ゲスト分子の周りを水分子が籠状構造を作る各種ガスハイドレート構造の  $p$ - $T$  相図を作成する計算手法を確立した。弱い相互作用のパラメーターを評価するために、van der Waals 分散力係数を計算するために実空間で扱う時間依存 DFT を全電子混合基底法プログラムにインプリメントした。また、経験的パラメーターを必要とすることなくクラスレートハイドレートの熱力学係数を求める計算方法を統合した。これらの手法を用いて、すでに報告されている実験データのみでなく、クラスレートハイドレートの熱力学的に安定な未知の温度・圧力領域の物性予測が可能である。また、クラスレートハイドレートが安定に存在できる範囲のガス貯蔵能、およびガス組成を予測することができる。

The methods used parameters directly evaluated from first-principles calculations can be applied to design and experimental realization of materials for a sustainable future. An original approach has been realized that allows us to construct a  $p$ - $T$  phase diagrams of various gas hydrates, three-dimensional hydrogen-bonded water structures in which water molecules arrange themselves in a cage-like structure around guest molecules, with complex gas compositions. In order to evaluate the parameters of weak interactions, a time-dependent density-functional formalism and local density technique entirely in real space have been implemented for calculations of vdW dispersion coefficients for atoms within the all-electron mixed-basis approach. The combination of both methods enables one to calculate thermodynamic properties of clathrate hydrates without resorting to any empirical parameter fittings. Using the proposed method it is possible not only confirm the existing experimental data but also predict the unknown region of thermodynamic stability of clathrate hydrates, and also propose the gas storage ability as well as the gas composition for which high-stability region of clathrate hydrates can be achieved.

## 〔社会的・学術的位置づけ〕〔目標・目的〕

クラスレートハイドレートとは、水分子で構成される 3 次元ホスト構造に、ゲスト分子を取り込むことのできるゲスト-ホスト材料である。天然ガス(メタン)ハイドレート(GHs)は地球上に多く存在し、世界の海底に  $10^{16}$  kg を超える量が存在していると推定されていることから、この天然ガスハイドレートは有望なエネルギー資源と考えられている。また、水素ハイドレートを水素貯蔵材料として利用する観点からも、各種ガス成分を含むハイドレート結晶構造ごとに安定に存在できる圧力、温度領域の情報は重要である。

## 〔研究手法〕

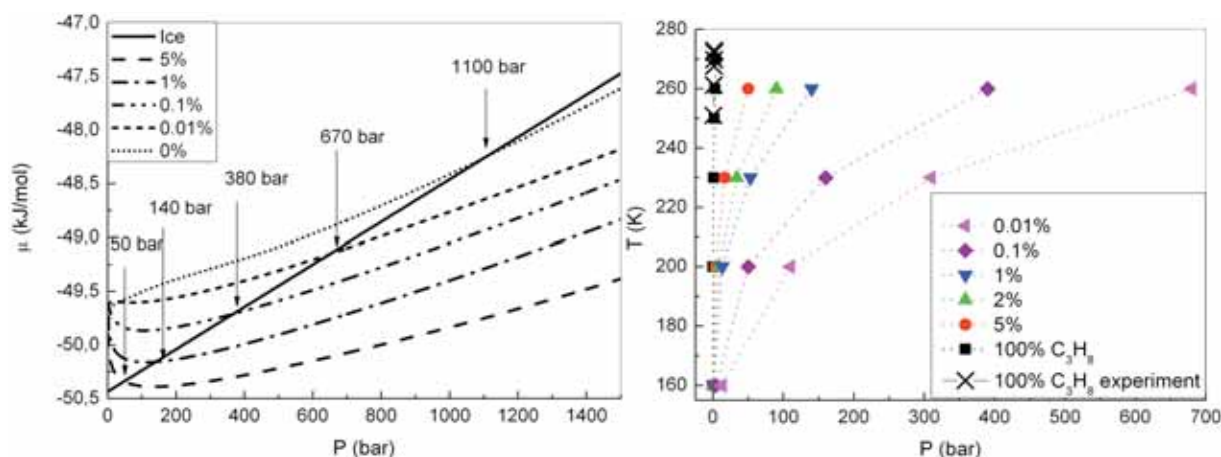
我々は格子力学計算と第一原理計算を組み合わせた計算手法にもとづく相図作成方法を提案し、アルゴン、メタン、キセノンのハイドレートの実験データとの比較から、計算方法の妥当性を確認した。この手法を用いて水素分子+第2ゲスト分子を貯蔵したハイドレートの相図を作成し、水素ハイドレートの形成圧力を劇的に下げることができる添加剤(ヘルプガス)を探索した。第一原理計算を用いたゲスト-ホスト間の相互作用の正確な評価に



基づいて、各種圧力下の熱力学性質と含まれるガス成分を正確に見積もる。広範囲の圧力、温度領域でガスハイドレートの相図(圧力、温度依存性)を求める。複数個の占有、ホスト格子の緩和、ゲストの量子的振る舞いを考慮した計算方法を用いて、ゲスト分子が複数個入ったハイドレートの構造、動力学、熱力学的性質を予測する。ゲストガスと氷の平衡条件下でハイドレート形成の熱力学条件を決定する。ハイドレート中のガス成分量を広範囲の圧力、温度領域で見積もる。

### [具体的な成果]

下に示すように化学ポテンシャルと相図に基づいて議論してきた。これらの結果はゲストとホスト間の相互作用が本質的であり、水素ハイドレートの相図計算では正確に見積もるべき項目であることを示している。



左図: 温度 260 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)

本計算手法を用いて、すでに報告されている実験データのみでなく、クラスレートハイドレートの熱力学的に安定な未知の温度・圧力領域の物性予測を行っている。また、クラスレートハイドレートが安定に存在できる範囲のガス貯蔵能、およびガス組成の予測を進めている。本計算手法は、弱いゲスト-ホスト相互作用を持つ非化学量論組成の包接化合物に広く適用可能であり、新規ガス貯蔵材料の設計に役立つものである。

### [考察・今後の計画]

今後 TOMBO の開発を進め、それを高性能並列コンピュータで実行することにより氷中のマクロなハイドレート相を調べ、自己保存効果の起源とこの現象の積極的な利用方法を見いだす。

### [主な論文]

- [1] Belosludov V R, Subbotin O S, Krupskii D S, Belosludov R V, Kawazoe Y and Kudoh J 2007 Mater. Trans. 48 704
- [2] Belosludov R V, Subbotin O S, Mizuseki H, Kawazoe Y and Belosludov V R 2009 J. Chem Phys. 131 244510
- [3] Belosludov R V, Zhdanov R K, Subbotin O S, Mizuseki H, Soussi M, Kawazoe Y and Belosludov V R 2012 Mol. Simul. 38 773

# 外部電場下における C<sub>60</sub> 分子の光励起スペクトル第一原理計算 First-principles calculation for C<sub>60</sub> molecule under external electric field

野口良史、杉野修  
東京大学物性研究所

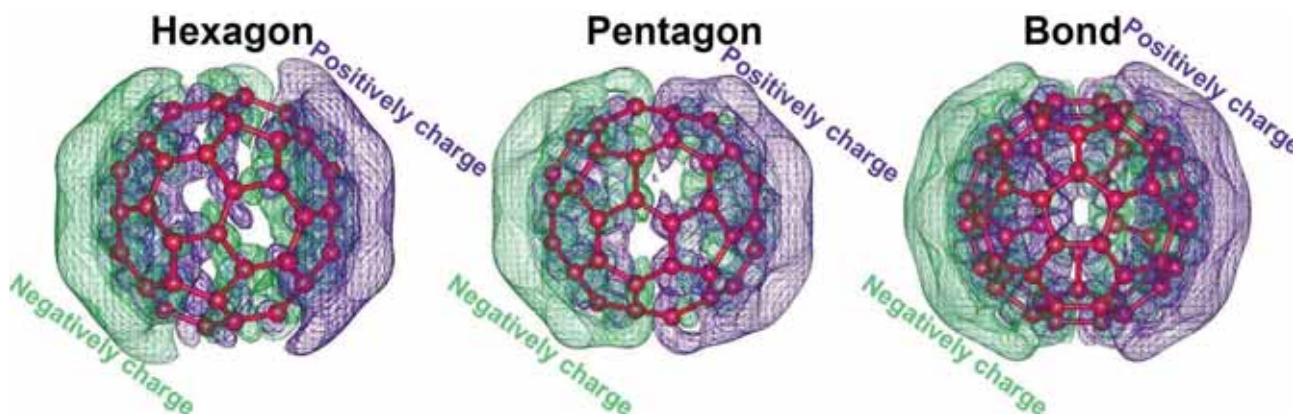
Yoshifumi Noguchi and Osamu Sugino,  
Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo

フラーレン誘導体はその電子親和力の高さや電子を受容した際の構造変化が小さいなどの理由から、有機太陽電池の電子受容体(アクセプター)としての性質に優れている。実際に、フラーレン誘導体と電子許容体(ドナー)としてはたらく  $\pi$  共役系分子(またはポリマー)を接合させた材料を用いた有機太陽電池の研究が盛んに行われている。

本研究では、有機太陽電池で起こる複合的な現象の中でも最も根本的な現象である光励起過程に注目し、外部電場下における分子の励起状態を高精度第一原理により計算する。光励起過程(特に光吸収過程)を計算するためには、励起子の影響を正しく計算に取り込むことが必要である[1]。そこで本研究では電子-ホール2粒子グリーン関数(Bethe-Salpeter 方程式)を GW 近似の範囲で解く、いわゆる GW+Bethe-Salpeter 法を用いる。図1に孤立フラーレンの6員環(Hexagon)、5員環(Pentagon)そして6員環に共有されたC-C結合(Bond)の3方向に 0.5V/Å の電場をかけた際の価電子の電子密度の変化を示す。これら3つの状態に対して GW+Bethe-Salpeter 法により光吸収スペクトルを計算し、外部電場が励起スペクトルに及ぼす影響を議論する予定である。

またプログラム開発の面では、GW+Bethe-Salpeter 法は通常的第一原理計算手法である密度汎関数(DFT)法に比べると膨大な計算量を必要とするために、たとえ本研究で取り扱うような~100 原子程度の小規模系の計算を行う際にもスーパーコンピュータの複数ノードを使用しなければならず、高度に並列化されたプログラムが必要になる。そのために数十万 CPU コアの並列計算を想定したプログラム設計からはじめ、全電子混合基底法プログラム(TOMBO)に並列版 GW+Bethe-Salpeter 法の開発を行った。本発表では Fujitsu FX10 の 96 ノード(1,536CPU コア:384MPI×4OpenMP ハイブリッド並列)を使用した GW のベンチマークテストの結果も示しつつプログラムの開発状況を報告する予定である。

図1. 外部電場下(0.5V/Å)における孤立フラーレンの価電子密度変化。



[1] Y. Noguchi, O. Sugino, M. Nagaoka, S. Ishii, and K. Ohno, J. Chem. Phys., **137**, 024306 (2012).



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  
Multi-Scale Computations to Understand and Design the Complex Structures and  
Properties of Real Engineering Materials toward Innovative Development

澤田英明、谷口俊介、川上和人 新日鐵住金(株)、尾崎泰助 北陸先端大

H. Sawada, S. Taniguchi, K. Kawakami Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation

T. Ozaki JAIST

## 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について、界面エネルギーと歪エネルギーをそれぞれ第一原理計算と分子動力学法によって求め、析出物界面が整合から部分整合に遷移する析出物の大きさを見積もった。今後、整合・部分整合遷移の析出物依存性を調べる他、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. Transition size from coherent to semi-coherent interface was estimated for the precipitate which is valid for strengthening of steel. The estimation was carried out by the calculation of Interface and strain energies for the precipitate. In future precipitate dependence on the transition size will be examined, and target will be spread to 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、CO<sub>2</sub> 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いうまでもない。

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、微細なクラスター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ー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ー展開法を経由して原子間相互作用ポテンシャルを

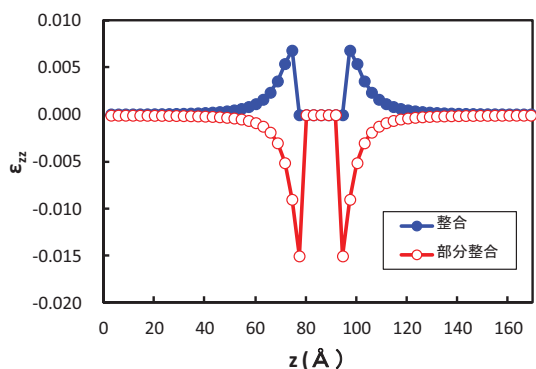
求め、それに基づいて、クラスタ変分法、モンテカルロ法などによって、有限温度への拡張を行うことが重要である。更に、結晶粒の成長など組織形成の様子をフェーズフィールド法によって把握する必要がある。しかし、これらの統計力学の計算には第一原理計算に基づく相間の界面エネルギーなどの情報が欠かせない。また、強度という視点では、第一原理計算に基づいた転位、積層欠陥エネルギーなどの情報が必要である。

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、北陸先端大尾崎らによって行われた京でのチューニングの結果、鉄原子千個から一万個超の計算において、コア当たりの原子数と計算時間の間に良い直線関係が得られるなど、高い並列化効率が確認できている。そこで、現在、鉄/析出物界面を対象に、原子数5000個程度の計算を遂行中である。

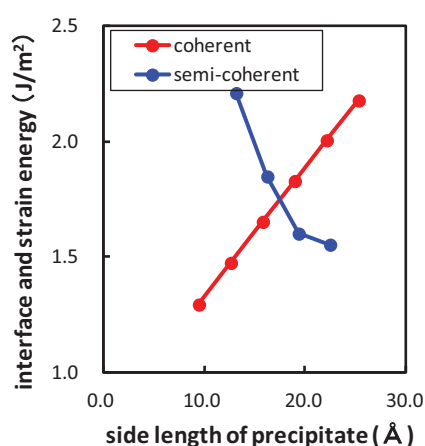
### [具体的な成果]

鋼の鋼強度化のために重要な役割を果たす析出物は、その成長過程において、整合析出物から部分整合析出物へと遷移すると考えられているが、析出物が整合であるか部分整合であるかによって、析出物の周囲に生じる歪が大きく異なることが分かっている。例えば、図1は板状析出物の板面に垂直な方向の歪を見積もった結果であるが、整合析出物では引張歪が生じるのに対して、部分整合析出物では圧縮歪が生じる。つまり、鋼中に整合析出物と部分整合析出物のどちらを分散させるかによって、転位移動に対する析出物の効果が大きく違うと考えられる。そこで、析出物と鉄の界面エネルギーを第一原理計算のオーダーN法、析出物周囲の歪エネルギーを古典分子動力学法によって求め、整合析出物と部分整合析出物の界面・歪エネルギーの析出物サイズ依存性を算出した。図2には、析出物板面の辺の長さに対する界面エネルギーと歪エネルギーの和を示したが、板面の辺の長さ20Å弱で、整合析出物から部分整合析出物に遷移することが分かる。

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)析出物周囲の歪量



(図2)整合、部分整合析出物の界面・歪エネルギー

### [今後の計画]

今回、鋼中析出物NbCが整合から部分整合に遷移する大きさを見積った。今後、NaCl型の他の析出物についても計算を行い、析出物による違いを明らかにしたい。更に、転位移動に対する点欠陥の影響や、鋼の高強度化によってより重要になっている水素脆化に対する課題への展開を検討する。

# 特別支援課題提案

合金凝固組織の高精度制御を目指したデンドライト組織の大規模数値計算  
A large scale computation of dendrite structures for highly accurate control of  
solidification microstructure in alloys

大野 宗一<sup>1)</sup>、高木 知弘<sup>2)</sup>、澁田 靖<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 北海道大学、<sup>2)</sup> 京都工芸繊維大学、<sup>3)</sup> 東京大学

Munekazu Ohno<sup>1)</sup>, Tomohiro Takaki<sup>2)</sup>, Yasushi Shibuta<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Hokkaido University, <sup>2)</sup>Kyoto Institute of Technology, <sup>3)</sup>The University of Tokyo

## 概要

合金材料の高機能化・高品質化を可能にする凝固組織制御法を発展させることを目的とし、合金凝固におけるデンドライト集団組織の形成過程を高精度・大規模シミュレーションによって解析する。本研究課題では、i)分子動力学法による凝固現象の高温物性値算出、ii)デンドライトの高精度計算を可能にするフェーズフィールド・モデリング、そして iii)フェーズフィールド・シミュレーションの大規模化によるデンドライト集団組織の解析、の三つの課題を遂行し目標の達成を試みる。

## Abstract

A highly accurate and large scale computation of formation process of dendrite structures is attempted with a view to develop a controlling method of solidification microstructure for production and design of alloys with high functionality and/or high quality. To this end, the present study tackles three important issues; i) Estimation of high temperature physical quantities related to the solidification microstructure based on molecular dynamics simulations, ii) phase-field modeling for highly accurate computation of dendrites and iii) a large scale phase-field simulations for dendrite structure.

## [目的]

合金材料の更なる高機能化・高品質化を達成するために、合金の製造プロセスの初段階である凝固過程において、その材料組織を高精度に制御することが強く求められている。しかしながら、凝固現象はダイナミクスを直接観察することが難しいこと、さらには流動・伝熱・溶質拡散等のマルチ・フィジクスが関与する現象であることから、現段階で凝固組織を望みのままに制御することは大変困難である。こういった背景から、凝固工学においてはシミュレーション研究に寄せられる期待は極めて大きい。ただし、凝固組織をシミュレートする最も強力な手法であるフェーズフィールド・モデルが現状で扱えるシステム・サイズは、計算負荷の点からデンドライト数本のレベルに限定される。一方で凝固組織制御の主眼は、デンドライトを最小の構成要素としたときの要素間の相互作用とその要素の統計的挙動にある。本研究課題では、フェーズフィールド・モデルによるデンドライト組織形成の大規模シミュレーションを実行することで、凝固工学における喫緊の課題であるデンドライト集団の競合過程(規則性、淘汰則、偏析挙動)の解明を試み、合金の凝固組織に対する高精度制御法の発展を目指す。

## [研究手法・計画等]

本研究課題では、デンドライト組織の高精度・大規模シミュレーションを実行するために、1)分子動力学法(MD)による原子レベルの凝固現象の解析と固液界面エネルギー等の高温物性値の算出、2)フェーズフィールド・モデルの高精度化、3)フェーズフィールド・シミュレーションの大規模化、の三つの課題に取り組む。主な計算対象は鉄基合金である。まず 1)の結果を 2)のモデリングに導入し、1)+2)のモデルに基づいて 3)の大規模化を行う。デンドライト組織形成を記述する際は、数 100nm 以下の空間分解能を要するが、凝固組織制御で対象とする空間スケールは mm スケールである。したがって、本研究課題における計算は  $10^{12}$  オーダーの空間メッシュ数を必要とし、これはスパコンの活用が必須の計算規模である。また、各計算コードの並列化の検討や担当者間の連携を既に進めている。

# 超高速分子動力学計算による強誘電体薄膜キャパシタの高性能化

## Materials Design of High-Performance Ferroelectric Capacitors Using Fast Molecular-Dynamics Simulations

西松毅（東北大学金属材料研究所）， Scott P. Beckman（アイオワ州立大学），  
森分博紀（ファインセラミックスセンター）

Takeshi Nishimatsu (IMR, Tohoku University), Scott P. Beckman (Iowa State University),  
Hiroki Moriwake (JFCC)

**概要:** われわれの開発している第一原理有効ハミルトニアンに基づいた強誘電体のための超高速分子動力学計算プログラム **feram** により，強誘電体薄膜キャパシタの物性を分子動力学シミュレーションにより予測し，その応用デバイスである不揮発性強誘電体メモリ (FeRAM) などの高性能化を目指す。

**Abstract:** **feram** is a fast molecular-dynamics (MD) simulator for bulk and thin-film ferroelectrics based on first-principles effective Hamiltonian. Using this fast MD simulation code, we endeavor to design materials for high-performance ferroelectric capacitors.

近年，環境保護や安全衛生管理の観点から，物性実験が高コストになりつつある。一方，コンピューターの高速化と高容量化はめざましい。このような環境下，応用上必要とされる特性をもったデバイスや物理的に興味深い現象が期待される物質を物性理論に基づいてコンピューターにより設計 (Materials Design) できるようにすることの重要性が増大してきている。この Materials Design を究極の目標として，特に積層セラミックコンデンサ (MLCC) や不揮発性強誘電体メモリ (FeRAM) の高性能化に資するため，われわれは第一原理有効ハミルトニアンに基づいた強誘電体のための超高速分子動力学計算プログラム **feram** の開発を進め，また，フリーソフトウェアとして広く一般の利用に供してきた (<http://loto.sourceforge.net/feram/>)。

この強誘電体用に特化した分子動力学計算プログラム **feram** の特徴は，電極(金属板)が電荷に対して静電的な鏡とみなせることを巧妙に利用して強誘電体薄膜キャパシタを周期境界条件の下で扱えること，ペロブスカイト型強誘電体のユニットセル1つにつき1つの電気双極子を定義するという粗視化を行っている点，高速フーリエ変換 (FFT) を用いて長距離力である双極子-双極子相互作用を逆空間で超高速に計算していることなどである。様々な物理的数学的手法と OpenMP による並列化など最先端の計算機的手法とにより高速化が図られている。Linux クラスタやスーパーコンピュータ上で高速に動作する。

**feram** により今まで得られた主な研究成果には次のものがある：

- チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  の薄膜キャパシタが短絡された電極間にはさまれている場合のエピタキシャル成長ひずみ-温度の相図と電極の不完全な遮蔽の影響を明らかにした [Jaita Paul, Takeshi Nishimatsu, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99**, 077601 (2007)].
- 強誘電体薄膜キャパシタの繰り返しの分極反転で疲労したことにより細ったヒステリシスループの分子動力学シミュレーションに初めて成功 [Takeshi Nishimatsu, *et al.*: Phys. Rev. B **78**, 104104 (2008)].
- 強誘電体薄膜キャパシタの分極反転における面内圧縮歪みの影響の解明 [Jaita Paul, Takeshi Nishimatsu, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **93**, 242905 (2008)].

- 新しいGGA汎関数によるBaTiO<sub>3</sub>用の有効ハミルトニアンの改良 [Takeshi Nishimatsu, *et al.*: Phys. Rev. B **82**, 134106 (2010)].
- 分子動力学計算による強誘電体の電気熱量効果の予想 [S. P. Beckman, L. F. Wan, Jordan A. Barr and Takeshi Nishimatsu: Materials Letters **89**, 254 (2012)].
- PbTiO<sub>3</sub>の90°ドメインの分子動力学シミュレーションによる再現 [Takeshi Nishimatsu, *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 124702 (2012)].

今後も強誘電体薄膜を応用したデバイスの高性能化を目指し、プログラムの高速化や高機能化を含め、研究と開発を進める。



# ナノクラスターから結晶までの機能性材料の全電子スペクトルとダイナミクス All electron spectra and dynamics of functional materials from nanoclusters to crystals

大野かおる、小野頌太、横浜国立大学大学院工学研究院

佐原亮二、水関博志、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, Shota Ono, Graduate School of Engineering, Yokohama National University**

**Ryoji Sahara, Hiroshi Mizuseki, Institute for Materials Research, Tohoku University**

**Yoshifumi Noguchi, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo**

## 概要／Abstract

ナノクラスターから結晶までの機能性材料の全電子スペクトルとダイナミクスを調べることを目的にして、既存の第一原理計算手法の欠点を補う汎用性の高い全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発を進める。全電子の枠組みで DFT や TDDFT に基づくダイナミクス計算を行い、真空中、溶液中、結晶表面での化学反応や電子励起反応を調べるとともに、バンドギャップやバンド構造を正しく再現できる GW 近似に基づく XPS, UPS スペクトル計算を行い、Bethe-Salpeter 方程式を解く精密な光吸収スペクトル、オージェ・スペクトル計算を行う。

To investigate all electron spectra and dynamics of functional materials from nanoclusters to crystals, a versatile program TOMBO is developed using the all-electron mixed basis approach, which removes weak points of preexisting first-principles methods. Ground- and excited-state chemical reactions in the vacuum, liquids, or on the surface are investigated within the all-electron DFT and TDDFT formalism. XPS and UPS spectra are calculated by using the GW approximation, which can correctly reproduce energy gap and band structure. Optical absorption and Auger spectra are accurately calculated by solving the Bethe-Salpeter equation.

## [社会的・学術的位置づけ]「目標・目的」

密度汎関数理論 (DFT) に基づく LDA 等はエネルギー・ギャップを過小評価し、例えば Ge を金属と予測してしまう。これに対して、多体摂動論に基づく GW 近似は LDA と Hartree-Fock 近似を混合したハイブリッド法を越えて信頼性が高く、高いニーズがある。本研究課題では機能性材料として分子、クラスター、表面、TiO<sub>2</sub> や SrTiO<sub>3</sub> 結晶などの XPS, UPS スペクトル、不純物準位、光吸収スペクトル、Auger スペクトルを多体摂動論に基づく全電子 GW 近似と Bethe-Salpeter 方程式の方法で詳細に調べる。また、金属ナノクラスターを触媒とする水素分子の解離、二酸化炭素から蟻酸の生成、鉄の酸化などの種々の化学反応ダイナミクスを全電子の枠組みで DFT や TDDFT で扱うことを目的とする。

## [研究手法]

現在用いられている殆どの第一原理計算手法は欧米で開発されたものである。それぞれ一長一短があり、万能ではない。例えば、1 電子軌道を原子軌道関数基底のみで表す方法には基底の不完全性の問題や基底関数重なり誤差 (BSSE) の問題がつきまとう。平面波基底のみで表す方法には芯電子の取り扱いの不完全性や擬ポテンシャルの不完全性の問題があり、水素のイオン化 (プロトン化) も扱えない。マフィンティンを用いる方法では、結晶以外 (真空領域) を扱うことが出来ない。

本研究課題では、これらの欠点を補う汎用性の高い計算手法として、1 電子軌道を数値原子軌道関数

(AO) と平面波 (PW) の線形結合として表す『全電子混合基底法』 (プログラム名 TOMBO) を用いる。これは孤立系から結晶系までの芯電子から自由電子までの全軌道を 1 電子ハミルトニアン の完全固有状態として記述できる他に類を見ない、我が国が世界に誇ることのできる純国産の第一原理計算手法であり、GW 近似や Bethe-Salpeter 方程式などを用いた精密な電子励起スペクトル計算も可能である。コードは高度にハイブリッド並列化されており、どの計算機でも実行可能である。

### [具体的な成果]

これまでに TOMBO を用いた TDDFT 電子励起ダイナミクス・シミュレーションを行い、次の発見をした：(1)  $\text{Li}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{LiH}$  や  $\text{H}_2 + \text{F}_2 \leftrightarrow 2\text{HF}$  の電子励起反応を発見した[1,2]。(2) 光捕集機能を持つ  $\pi$  共役 dendrimer のアンテナ (periphery) のオリゴ・フェニレン・ビニレン (OPV1) の HOMO-LUMO ギャップがコアの亜鉛フタロシアニン (ZnPc) 等の HOMO-LUMO ギャップを取り囲むエネルギー準位構造であることが光捕集機能 (アンテナの光吸収で生じた電子・正孔がコアに集まる機能) の要因であることを発見した[3,4]。(3) 有機薄膜太陽電池における ZnPc と  $\text{C}_{60}$  の分子接合系の電荷分離機構 (電子が  $\text{C}_{60}$  に正孔が ZnPc に留まり、分離する機構) は、HOMO-LUMO ギャップが pn 接合的な階段状のエネルギー準位構造であることが要因であることも見出し、ZnPc を  $\pi$  共役 dendrimer に置き換えることで、光捕集電荷分離機構が可能なことを発見した[5]。(4) Ni クラスタに  $\text{H}_2$  が近づくと 0.1 eV 程度の僅かな励起エネルギーで 2H に解離すること (スピンオーバープロセス) を発見した[6]。また、TOMBO を用いた GW 計算として、各種クラスタ[7-10]、GaAs クラスタと GaAs 結晶[11]、Si、SiC、ダイヤモンド結晶[12]を扱い、Auger スペクトル計算[13]、光吸収スペクトル計算[14,15]を行ってきた。

### [考察・今後の計画]

今後 TOMBO の開発を進め、それを高性能並列コンピュータで実行することにより各種実用有用材料の特性予測とマテリアル・デザインを行い、計算材料科学の発展に貢献する。

### [主な論文]

- [1] T. Sawada, Y. Kawazoe and K. Ohno, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5** (Nos.5-6) 609-611 (2004).
- [2] T. Sawada and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 234-239 (2005).
- [3] Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 365242;1-8 (2007).
- [4] Y. Kodama, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 064217;1-6 (2009).
- [5] Y. Kodama and K. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 034101;1-3 (2010).
- [6] R. Sahara, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe, to be submitted.
- [7] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **63**, 155104;1-6 (2001).
- [8] S. Ishii, K. Ohno, Y. Kawazoe and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **65**, 245109;1-6 (2002).
- [9] S. Ishii, K. Ohno, V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **68**, 195412;1-5 (2003).
- [10] E. Kikuchi, S. Ishii, and K. Ohno, *Phys. Rev. B* **74**, 195410;1-6 (2006).
- [11] E. Kikuchi, S. Iwata, S. Ishii, and K. Ohno, *Phys. Rev. B* **76**, 075325;1-9 (2007).
- [12] S. Ishii, S. Iwata, and K. Ohno, *Mater. Trans.* **51** (12), 2150-2156 (2010).
- [13] Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **77**, 035132;1-7 (2008).
- [14] Y. Noguchi and K. Ohno, *Phys. Rev. A* **81**, 045201;1-4 (2010).
- [15] Y. Noguchi, O. Sugino, M. Nagaoka, S. Ishii, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **137**, 024306;1-5 (2012).

## 一般課題・分野拠点課題

フラストレート磁性体の計算科学的研究  
--空間異方性を持つ三角格子  $S=1$  ハイゼンベルク反強磁性体--  
**Computational-Science Study of Frustrated Magnets**  
--  $S=1$  Heisenberg Antiferromagnet on Spatially Anisotropic Triangular Lattice --

中野博生<sup>A</sup>、藤堂眞治<sup>B</sup>、坂井徹<sup>A,C</sup>、兵庫県立大物質理<sup>A</sup>、東大物性研<sup>B</sup>、原子力機構<sup>C</sup>  
Hiroki Nakano<sup>A</sup>, Syngye Todo<sup>B</sup>, Toru Sakai<sup>A,C</sup>, Uni. of Hyogo<sup>A</sup>; ISSP, Uni. of Tokyo<sup>B</sup>; JAEA<sup>C</sup>

**概要／Abstract**

空間異方性を持つ三角格子  $S=1$  ハイゼンベルク反強磁性体について、等方的な場合から 1 次元鎖の間で、等方的な系が持つ 3 副格子構造の長距離秩序の振る舞いを、数値対角化法によって調べた。その結果、長距離秩序相の領域は、これまでの近似による研究から考えられてきたものよりも、ずっと狭いことが分かった。

We study the  $S=1$  Heisenberg antiferromagnet on spatially anisotropic triangular lattice by means of the numerical diagonalization method. We examine the behavior of the long-range order of three-sublattice structure observed in the isotropic system between the isotropic case and the case of isolated one-dimensional chains. It is found that the region of the long-range ordered phase is much narrower than that was considered from the results by means of approximations.

2 次元反強磁性体がフラストレーションを有する系の一つに、三角格子上のハイゼンベルク反強磁性模型があり、かごめ格子反強磁性体などと共に高次元フラストレート系の典型として、多くの磁性研究者に強い関心を持たれている。解析が難しい多体問題である量子ハイゼンベルク模型は、様々な近似を用いて調べられているものの、系の振る舞いについて近似を超えたより良い理解を得る必要性から、近似を用いない直接数値シミュレーションによる知見の重要性が高まっている。しかしながら、系の高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法や量子モンテカルロ法の適用が困難なことから、信頼性の高い知見を得る方法が、(系の大きさが小さいものしか取り扱えない)数値対角化法に限られている状況である。特に、構成スピンの大きさが  $S=1/2$  である三角格子反強磁性体は古くから精力的に調べられ、基底状態では隣り合うスピンの角度をなし、3 個の副格子のスピンの構造を有する長距離秩序状態が実現していると広く信じられている[1-4]。このような系に対する良い候補物質は、実験的にも見つかっている[5]。しかしながら、構成スピンの大きさが  $S=1$  である場合は、数値対角化法で取り扱える系の大きさが ( $S=1/2$  の場合と比べても更に) 著しく小さいものに制限されてしまうため、数値対角化法による取り組みはほとんど行われていない。

今回、等価な方向として 3 個の方向がある三角格子上の  $S=1$  ハイゼンベルク反強磁性体が空間異方性を持ち、1 次元鎖に至るルートで相互作用を制御する場合を調べる。(図 1 参照。) 等方的な三角格子の場合 ( $J_1=J_2$ ) には、上で述べた 3 副格子構造の長距離秩序が  $S=1/2$  の場合と同様に形成されていると考えられる一方、1 次元鎖直上 ( $J_2=0$ ) では、ハルデンギャップが発生していることから、長距離秩序は失われる。したがって、相互作用を制御するルートの途中で、3 副格子構造の長距離秩序が失われることが予測される。この問題に対して、[6]は、linked-cluster series expansion の近似法を用いて調べ、長距離秩序が消失するのは  $J_2/J_1=0.33$  である、という結果を得ている。さらに、coupled cluster method の近似で調べた[7]は、長距離秩序相がもっと広いという結果を報告している。

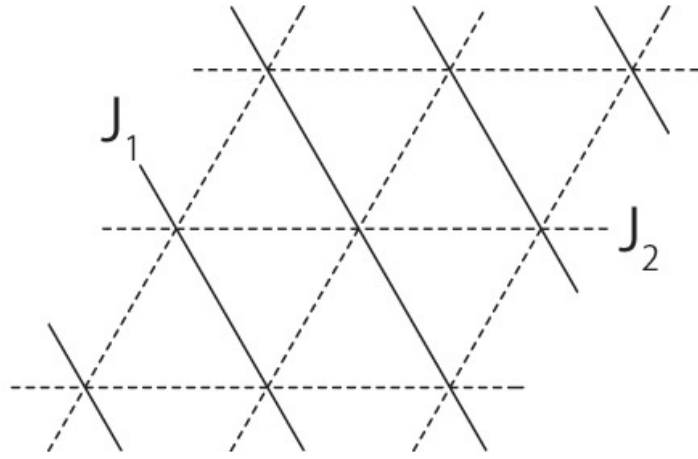


図1:空間異方性を持つ三角格子。頂点に  $S=1$  スピンが局在したハイゼンベルク模型を考える。

実線のスピン間相互作用の強さを  $J_1$ 、破線の相互作用の強さを  $J_2$  としている。

そのような状況で、我々は、かごめ格子反強磁性体の研究[8-10]で培った数値対角化法の大規模並列計算のプログラムと技術を活用して、今回の  $S=1$  三角格子ハイゼンベルク反強磁性体の計算を行った。今回取り扱ったクラスターサイズの中で最大のものは  $N_s=27$  であり、その計算は、東大情報基盤センターの **FX10** で実施した。(これまで  $S=1$  スピン系を数値対角化法で取り扱った最大サイズは、著者らの知る限り、[11]における  $N_s=24$  が最大である。) 今回、我々が様々なクラスターサイズで調べた3副格子構造の長距離秩序の振る舞いは、秩序相の領域が、[6,7]の近似の結果で得られているものよりもずっと狭いものであることを示唆する結果となった。これにより、近似では捉えることが出来なかった空間異方性を持つ三角格子  $S=1$  ハイゼンベルク反強磁性体の真の振る舞いを捉えることに成功した[12]。

- [1] D. A. Huse and V. Elser: Phys. Rev. Lett. **60**, 2531 (1988).
- [2] Th. Jolicoeur and J. C. Le Guillou: Phys. Rev. B **40**, 2727 (1989).
- [3] R. R. P. Singh and D. A. Huse: Phys. Rev. Lett. **68**, 1766 (1992).
- [4] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, and L. Pierre: Phys. Rev. B **50**, 10048 (1994).
- [5] Y. Shirata, H. Tanaka, A. Matsuo, and K. Kindo: Phys. Rev. Lett. **108**, 057205 (2012).
- [6] T. Pardini and R. R. P. Singh: Phys. Rev. B **77**, 214433 (2008).
- [7] P. H. Y. Li and R. F. Bishop: Euro. Phys. J. **85** (2012) 25.
- [8] H. Nakano and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 053707 (2010).
- [9] T. Sakai and H. Nakano: Phys. Rev. B **83**, 100405(R) (2011).
- [10] H. Nakano and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 053704 (2011).
- [11] H. Nakano and A. Terai: J. Phys. Soc. Jpn. **78** 014003 (2009).
- [12] H. Nakano, S. Todo, and T. Sakai: in preparation.



# ペタスケールコンピュータにおける分子動力学法の可能性 Molecular Dynamics Simulations on Peta-scale Computer

渡辺宙志 東京大学物性研究所

Hiroshi Watanabe ISSP, University of Tokyo

## 概要

我々は東京大学情報基盤センターFX10の全系(4800 ノード)を用いてベンチマーク計算及びプロダクトランを行った。ベンチマークでは最大で 384 億粒子の計算を行い、193TFLOPS(ピーク性能比 17%)の性能を達成した。プロダクトランでは 14 億 5 千万粒子系において急減圧シミュレーションを行い、多重気泡生成から気泡間相互作用による Ostwald 的成長を確認した。本講演では、短距離分子動力学法を題材に、なぜ大規模計算が必要か、最先端のスパコンでどの程度の計算が可能であるか、そして今後の大規模計算の展望について述べる。

## Abstract

We perform benchmark simulations involving up to 38.4 billion Lennard-Jones particles were performed on PRIMEHPC FX10 at the Information Technology Center of the University of Tokyo, and a performance of 193 teraflops was achieved (17.0% execution efficiency). Cavitation processes were also simulated and Ostwald-like ripening was observed after the multibubble nuclei. Our results demonstrate that the molecular dynamics method is a promising method that can be applied to petascale computers.

## 「目標・目的」

本研究の目的は、主に気液混相流を対象とした相転移を伴う非平衡輸送現象の数値的研究、及びそれに基づいた理論構築である。気液混相流はマイクロな相互作用の結果生じる相転移現象と、マクロに現れる流動現象がカップルした典型的なマルチスケール、マルチフィジックスの問題であり、スケールが大きく異なりつつもお互いに影響を与えあうことが理論的、数値的な研究を難しくしている。そこで我々は、系を構成する全ての粒子の運動を分子動力学法により追跡する全粒子計算により、マクロな気液混相流をマイクロな相互作用から直接再現する。全粒子計算を行うことで、マルチスケールな問題を恣意性無く取り扱うことができるが、必然的に大規模計算が必要となる。現在、京コンピュータを筆頭にペタフロップスを超える計算機が利用可能になりつつある。近年の計算機においては、計算能力の向上はコア数の増加及び SIMD 化によっており、そのような大規模な計算機による計算は、計算そのものがチャレンジとなるが、短距離古典分子動力学計算はペタスケール級及びそれ以上のスケールのコンピュータにおける有望なアプリケーションのひとつである。本研究では気液混相流研究への第一歩として、まず急減圧液体における多重

気泡生成および気泡間相互作用の解明を目指す。また、実際に大規模計算を行った経験を中心に、ペタスケール級の計算機では何ができるのか、そしてそれ以上の計算機における展望を探る。

#### [モデルと手法]

計算手法はカットオフのある Lennard-Jones ポテンシャルを用いた分子動力学計算。並列化は、ノード内は OpenMP スレッド並列、ノード間は MPI プロセス並列によるハイブリッド並列としたが、どちらも空間分割を用いる pseudo-flat-MPI 法を採用した。この手法では、ハイブリッド計算と Flat-MPI 計算を自由に切り替えることができ、かつ、どちらもコアに割り当てられる計算を完全に同じにすることができる。また、通常のループ分割による並列化では最内側ループにおいて OpenMP 並列化と SIMD 最適化を同時に考慮しなければならないが、pseudo-flat-MPI 法ではより上位レベルにおいて OpenMP 並列化がなされているため、SIMD 最適化のみを考慮すればよい。

#### [具体的な成果]

東京大学情報基盤センターの PRIMEHPC FX10 (1.13 PFLOPS)においてベンチマーク、及び多重気泡生成現象のシミュレーションを行った。ベンチマークでは1ノードあたり800万粒子に固定し、ノード数を増やす weak scaling により、最大で4800ノード、384億粒子の計算を行った。コア単位で見ればまったく等価な計算を行っており、かつ計算時間に比べて通信時間は無視できるほど小さいと思われるにもかかわらず、ハイブリッド計算は Flat-MPI に比べて倍程度遅く、かつ性能も安定していない。それに比べて Flat-MPI の場合にはほぼ完全なスケーリングが得られている。しかし、4800ノードを使用した計算において、Flat-MPI はノードあたり14GBのメモリを利用しているのに対し、ハイブリッドは10GBと、ノードあたりで4GBの差が生じた。

また、14億4千万粒子を用いて、急減圧シミュレーションを行った。このシミュレーションでは解析のためにメモリを大量に使用するため、Flat-MPI ではなく、ハイブリッドで計算を実行した。その結果、急減圧後の多重気泡生成と、その後の気泡間相互作用によるオストワルド成長を再現できた。また、気泡数分布関数の時間発展を精度よく求めることができた。

#### [考察・今後の計画]

気泡数分布の時間発展の解析には、最低でも一億粒子、精度良く計算するためには十億粒子以上の計算が必要であるが、それは1ペタフロップス程度の計算機によって実現可能であることを示した。今後は、気泡数分布関数の時間発展の解析による気泡間相互作用の解明を目指す。なお、流動と相転移のカップルした現象を調べるには、さらに大規模な計算機が必要となる見込みである。

#### [主な論文]

- [1] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito, Prog. Theor. Phys. 126 203-235 (2011).
- [2] H. Watanabe, N. Ito, and C.-K. Hu, J. Chem. Phys. 136 204102 (2012).
- [3] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito, arXiv:1210.3450
- [4] <http://mdacp.sourceforge.net/>

# 剪断流下の脂質膜系の構造形成

## Structure formation of lipid membranes under shear

芝隼人、野口博司(東京大学物性研究所)

ゲルハルト・ゴンパー(ユーリヒ総合研究機構)

Hayato Shiba, Hiroshi Noguchi (Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo)

Gerhard Gompper (Forschungszentrum Jülich)

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

陽に溶媒を粒子系として取り入れたメッシュレス脂質膜模型を構築、並列化プログラムを作成し、剪断流下の構造形成を研究した。散逸粒子動力学型の熱浴で温度制御された 100 万粒子規模の溶媒中に粗視化膜を集合、構造変化を観察し、剪断率と膜粒子の組成比に依存した相図を作成した。剪断流れの方向と鉛直な面内に円柱形の不安定化が起きていることが発見され、過去の実験研究と一致を見ている。

A meshless membrane model with explicit solvent is constructed and a parallelized code made for it to simulate its structure formation under shear deformation. The membrane particles are put in a solvent represented by  $10^6$  particles with dissipative particle dynamics thermostats, and their structure changes are observed. We have completed constructing a phase diagram dependent on the shear rate and the composition of the membrane particles. In qualitative consistency with the experiments, undulation instability perpendicular to the shear flow direction is observed.

生体中の膜を構成する脂質分子二重膜系の構造変化は、ソフトマター科学の中心的課題の一つである。特にオニオン相と呼ばれる主に剪断流下で頻繁に観察される充填マルチラメラベシクル構造は長年の未解決問題として 20 年来議論されてきた。オニオン相は強い粘性の増加(シアシックニング)を伴い、ソフトマターレオロジーの典型的問題でもある。このオニオン相を構成する脂質膜の層数は 100 層以上におよび、その空間スケールの大きさからこれまでシミュレーションの研究対象とされることがなかった。本質的に大規模シミュレーションが必要となる課題であるとともに、非平衡系で起こる秩序形成の例として物理学的に興味深い課題である。

本研究ではオニオン相の形成機構解明に繋げることを目標として、マルチラメラベシクルを非経験的に研究できるよう、粗視化された脂質膜模型を構築、大規模シミュレーションを用いて解いた。モデルは、脂質二重膜分子数百個を1粒子で表現し一重膜で表す粗視化度の大きな古典粒子モデルであり、少ない自由度でより多くの空間自由度を表すことが可能である。このモデルに陽溶媒を取り入れた合計 100 万粒子程度の分子動力学体系を空間分割型の並列化によって用意し、Lees-Edwards 型境界条件によって剪断を印加可能なシミュレーションスキームを構築・実装した。特に、最新の結果においては、粗視化粒子の離散性に伴うアーティファクトとして出現する、枯渇相互作用の排除に注意を払った。

物性研究所スーパーコンピューター、および東大情報基盤センターOakleaf-FX 上での最大 1024 コア並列計算により、剪断率、膜の組成比に対する相図を調べた。十分に膜の組成比が大きい場合には、剪断流に対して垂直面内に不安定化を起こし、円柱形状に近づく。この状態から得られる膜密度に対する静的構造因子はリング状であり、実験で見られるものに近い。球状マルチラメラ充填ベシクル相の実現には時空間方向のサンプリングが不足しており、更なる計算の大規模化、ダイナミクスの加速がこれからの課題である。

### [参考文献]

H. Shiba, H. Noguchi, and G. Gompper, in preparation.

H. Shiba and H. Noguchi, Phys. Rev. E 81, 051501 (2011).

# 3d 遷移金属化合物における $L_{2,3}$ 端 X 線吸収スペクトルの第一原理計算

## *Ab initio* calculations for $L_{2,3}$ x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds

池野豪一, 田中功 (京都大学)

Hidekazu Ikeno, Isao Tanaka (Kyoto University)

3d 遷移金属の  $L_{2,3}$  端 X 線吸収スペクトル(XAS)には, 空間的に局在した遷移金属  $2p$  内殻空孔および  $3d$  電子間の強い電子相関に起因する複雑な多重項構造が現われる. 我々は, 相対論配置間相互作用(CI)法に基づく第一原理計算プログラムの開発を行い,  $L_{2,3}$  端 XAS の計算へと適用した.  $d$  電子数, 配位数, 対称性の異なる様々な系において,  $L_{2,3}$  端 XAS の計算を系統的に行ったところ, スペクトル形状, 化学シフトおよび branching ratio を定量的に再現することに成功した.

The shape of a x-ray absorption spectrum (XAS) at the  $L_{2,3}$ -edge of 3d transition metal (TM) elements is dominated by the multiplet structures because of the strong electronic correlations among spatially localized  $2p$  core-hole and  $3d$  electrons. The authors have developed an *ab initio* relativistic configuration interaction (CI) program for XAS, and applied it for interpretation of TM- $L_{2,3}$  XAS with different  $d$ -electron numbers, coordination numbers, and symmetries. The spectral shapes, chemical shift and branching ratio have been satisfactory reproduced by this method.

### [社会的・学術的位置づけ]

X 線吸収スペクトル(XAS)は内殻から非占有軌道への電子遷移に対応するスペクトルであり, 物質中の特定元素周辺の局所構造・電子状態を実験的に観測する有力な手法である. 今日では物性物理, 材料科学, 触媒科学, 生化学等, 様々な分野において利用されている. しかし, 実験スペクトルから電子状態に関わる有益な情報を得るためには, 量子力学に基づく理論計算が必要不可欠である.

内殻  $1s$  から非占有  $p$  軌道への遷移に対応する  $K$  端 XAS については, 内殻空孔を取り入れた密度汎関数理論計算により定量的にスペクトルを再現することができる[1]. 一方, 主に  $3d$  遷移金属内殻  $2p$  軌道から非占有軌道である  $3d$  軌道への電子遷移に対応する  $L_{2,3}$  端 XAS においては, 空間的に局在した  $2p$  内殻空孔と  $3d$  電子間の強相関に起因する微細構造が現われ, 密度汎関数理論等の一電子近似を用いた計算ではこれらのスペクトルを再現することができない. 一般的には Anderson 不純物モデル等, 経験的パラメータを含むモデルハミルトニアンを用いた半経験的手法により解釈がなされているが, この方法では構造が未知の系についてスペクトルを理論予測することができない, 扱える対称性に制限がある等の問題点がある. 従って, 遷移金属  $L_{2,3}$  端 XAS と局所構造・電子状態との関連を解明するには, 原子番号とその座標のみを入力とし, 他の経験的なパラメータを一切使用しない新たな理論計算方法の開発が望まれる.

### [目標・目的]

遷移金属  $L_{2,3}$  端 XAS の計算には電子間の相互作用を精確に考慮し, さらに内殻の相対論効果を取扱う必要がある. 本研究では, 相対論・多電子系第一原理計算による遷移金属  $L_{2,3}$  端 XAS の計算手法を開発する. また, 実用材料における遷移金属元素周辺の局所環境解析へと応用し, 強相関係における XAS の汎用的な解析手法の確立を目指す.

### [研究手法]

電子間の強い相関を取り扱うことができる理論計算手法として, 相対論分子軌道を用いた第一原理配置間相互作用(CI)法を開発した[2,3]. まず, 相対論分子軌道計算によって得られた 4 成分の波動関数を用いて Slater 行列式を構築し, それらの線形結合で多電子系波動関数を記述した. 遷移金属の内殻  $2p$  空孔およ



び  $3d$  電子間の電子相関を精確に計算するため、遷移金属  $2p$  および  $3d$  軌道を活性空間として扱い、取り得る全ての電子配置を考慮した。多電子ハミルトニアンを完全対角化して得られた多電子系エネルギー、波動関数を用いて電気双極子遷移の振動子強度を直接計算した。

### [具体的な成果]

一例として MnO および 5mol%Mn 添加 ZnO における Mn- $L_{2,3}$  端 XAS の実験スペクトルと第一原理相対論 CI 法により得られた理論スペクトルを右図に示す。計算には、 $Mn^{2+}$  イオンのと最近接の  $O^{2-}$  イオンからなるクラスターモデルを用いた。MnO と Mn 添加 ZnO における Mn イオンの配位数は 6 および 4 である。また、周囲の原子位置に点電荷を配置して Madelung ポテンシャルを考慮した。2 つの実験スペクトルには  $L_3$  端の肩の強度や  $L_2$  端の形状に明瞭な違いが見られる。理論スペクトルはこれらのスペクトル形状の違いや、 $L_3/L_2$  強度比 (branching ratio) を定量的に再現していることが分かる。

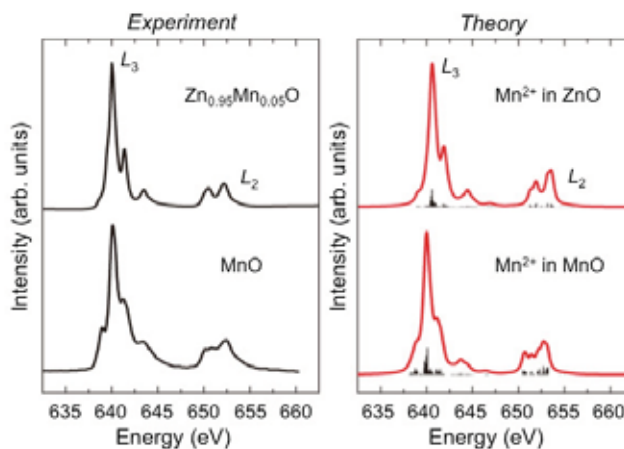


図 MnO および Mn 添加 ZnO における Mn- $L_{2,3}$  端 XAS の実験スペクトル(左)と理論スペクトル(右)

一部の系においては、配位子から励起中心の遷移金属原子への電荷移動(多電子励起)がスペクトル形状に影響を与えることが知られているが、CI法においては、それに対応する Slater 行列式を考慮することで自然に取り扱うことができる[2,3]。これまでに、X 線および電子線エネルギー損失スペクトルの測定と上記の理論計算手法を組み合わせることで、リチウムイオン二次電池の正極材料における遷移金属の化学状態分析[4,5]や、ワイドギャップ半導体に添加した遷移金属周辺の局所環境を解明[6]することに成功している。

### [考察・今後の計画]

本研究で開発した相対論 CI 法を用いて、 $3d$  遷移金属酸化物における  $L_{2,3}$  端 XAS の系統的な計算を行ったところ、様々な  $d$  電子数、配位数、対称性を持つ系について実験スペクトルを定量的に再現することに成功した。しかし、現行のプログラムでは、多数の原子からなる複雑な配位子を含む錯体や、金属、磁性体等の長距離相互作用が重要な役割を果たす系に適用する場合、考慮すべき Slater 行列式の数が膨大になり、ハミルトニアン行列の完全対角化を現実的な計算時間で実行することは困難である。今後は、ハミルトニアン行列要素を必要な時に on-the-fly で計算する直接 CI 法により、始状態のエネルギー、波動関数のみを計算し、Green 関数を用いてスペクトルの計算を行うようにプログラムの拡張を行う。これにより、より大規模なモデルを用いた  $L_{2,3}$  端 XANES の解析が可能となる。

### [主な論文]

- [1] I. Tanaka, T. Mizoguchi, and Y. Yamamoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2013-2029 (2005).
- [2] H. Ikeno, F.M.F. de Groot, E. Stavitski, and I. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 104208 (2009).
- [3] H. Ikeno, T. Mizoguchi, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **83**, 155107 (2011).
- [4] H. Ikeno, I. Tanaka, Y. Koyama, T. Mizoguchi, and K. Ogasawara, *Phys. Rev. B* **72**, 075123 (2005).
- [5] H. Ikeno, T. Mizoguchi, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and I. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11871 (2011).
- [6] H. Hayashi, R. Huang, H. Ikeno, F. Oba, S. Yoshioka, I. Tanaka, and S. Sonoda, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181903 (2006).



# 量子ウォーク法による時間依存シュレーディンガー方程式の解法 Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk

関野秀男<sup>1</sup>、浜田信二<sup>2</sup>、川畑雅之<sup>1</sup>

<sup>1</sup>豊橋技術科学大学、<sup>2</sup>理化学研究所計算科学機構

Hideo Sekino<sup>1</sup>, Shinji Hamada<sup>2</sup> and Masayuki Kawahata<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Toyohashi University of Technology, <sup>2</sup>Riken AICS

## 概要／Abstract

離散時間、離散空間量子ウォーク法を実空間グリッド上での量子確率振幅の時間発展に対応させ、内部自由度に対応した空間での局所ユニタリー変換から構成される時間発展演算を実行することにより、グリッド間隔に対して緩やかな分布をもつ波動関数の時間依存シュレーディンガー方程式解が得られた。時間発展の完全なユニタリー性から解は安定であり、差分法より効率的に解けるアルゴリズムを導ける。空間依存解像度を持つアルゴリズムの導入で更なる効率化を目指している。

An efficient algorithm of solving Time-dependent Schrödinger Equation is introduced by applying discrete time/space Quantum Walk method on the real space grid with internal degree of freedom. The time-evolution operation thus constructed is completely unitary and the solution is stable for the wavefunctions slowly varying in space with respect to the grid interval. More efficient algorithm based on variable resolution in space is in search.

量子ダイナミクスは一般的には時間依存シュレーディンガー方程式を解いて得られるが、超並列などの次世代計算機環境では手法アルゴリズムのシンプルさも重要な要素である。離散時間、離散空間による量子ウォーク法はまさにそういった目的にかなった方法論である。物質科学への応用といった面でのオリジナリティはもちろん、その基本アルゴリズムのシンプルさから次世代物質科学シミュレーションの有力な方法論となる候補と考えられる。

Simplicity of the algorithm is important in materials science simulation in next generation computer environment. The algorithm by Quantum walk is very simple and well fit to massively parallel computer architects to apply. The rather noble application of Quantum walk method to materials science introduced here is not only academically original but also a powerful candidate for next generation materials science simulation.

## Reference

“A Solution of Time Dependent Schrödinger Equation by Quantum Walk”, P.J.P.C, (2012) 352 012013

フラストレート磁性体におけるトポロジカル相転移の  
大規模並列モンテカルロシミュレーション  
Large-scale Monte Carlo Simulation of a Topological Phase Transition  
in Frustrated Magnets

大久保毅, 兼子裕崇, 渡辺宙志, 川島直輝 東京大学物性研究所  
Tsuyoshi Okubo, Hirotaka Kaneko, Hiroshi Watanabe, and Naoki Kawashima  
ISSP, University of Tokyo

## 概要

相互作用に競合が存在する二次元格子上的古典ハイゼンベルグスピン系では、しばしば、特殊な渦励起“ $Z_2$ ボルテックス”が存在し、系の秩序化の主役となる。本研究では、この  $Z_2$  ボルテックスの解離・凝集に伴う有限温度相転移の詳細を明らかにするために、大規模並列モンテカルロシミュレーションが可能なプログラムを開発し、数千格子間隔以上という非常に長いスピン相関長に迫る、大きな系での平衡化したシミュレーションを行った。

## Abstract

In two-dimensional frustrated magnets, a topological defect “ $Z_2$  vortex” often plays an important role in orderings of the systems. In order to clarify the nature of a topological phase transition driven by  $Z_2$  vortex binding-unbinding, we develop a parallel Monte Carlo simulation code and perform large-scale Monte Carlo simulations comparable to a spin correlation length around the estimated transition temperature.

## [背景と目的]

近年の磁性体に関する研究では、フラストレーションという概念に興味が集まり、それが引き起こす様々な新奇現象に興味を持たれている。フラストレーションとは、複数の最適化条件が競合することにより、系がそれら全てを同時に満たすことができなくなっている状態であり、磁性体に限らず、様々な状況で現れる概念である。フラストレート磁性体では、最適化条件の微妙なバランスにより低温まで秩序化が抑制されているため、その秩序化と物性の理解には、低温での励起構造や新しい自由度の影響を解明することが重要となる。近年の実験で次々と報告されている新奇な物理現象を理解するために、フラストレート系における特異な励起の秩序化・ダイナミクスに関する理論的な研究が渴望されている。

このような背景から、本研究では、フラストレーションが存在する古典スピン系を対象に、二次元のハイゼンベルグスピン系で生じる特殊なトポロジカル励起 ( $Z_2$ ボルテックス) に注目した研究を行った。 $Z_2$ ボルテックスは二次元のフラストレートしたハイゼンベルグスピン系に共通して存在する重要な励起であるにも関わらず、1984年に川村らによって提唱された ([1])  $Z_2$ ボルテックスの解離・凝集に伴う有限温度転移 ( $Z_2$ ボルテックス転移) の検証を含め、現時点でもその性質について未解明の部分が多い。

本研究の大きな目的は、 $Z_2$ ボルテックス転移の有無を、大規模並列モンテカルロシミュレーションにより明らかにすることである。 $Z_2$ ボルテックスの秩序化については、これまで、二次元三角格子ハイゼンベルグ模型を中心に研究が行われてきたが、見積もられた転移温度近傍でのスピン相関長が数千格子間隔である一方で、これまでの研究では、スピン相関長未満の大きさでしか平衡化した計算ができておらず [2]、有限温度で観測される  $Z_2$ ボルテックス密度の急激な変化が、真の相転移であるか、急激なクロスオーバーでしかないのかを区別することができていなかった。本研究では、三角格子模型を粗視化した有効模型を用いることで、大規模並列計算を可能とし、提案以来およそ 30 年に渡り決着のついていない  $Z_2$ ボルテックス転移の謎について、数値的な答えを出すことを目指している。

## [モデルと手法]

$Z_2$  ボルテックス転移に関する大規模並列モンテカルロシミュレーションを効率的に実行するため、二次元三角格子古典ハイゼンベルグ反強磁性体の局所的なオーダーパラメタである  $SO(3)$  行列が、 $L \times L$  の正方格子上で強磁性相互作用する有効モデル[3,4]を考える。有効モデルでは、元のモデルに存在していた相互作用のフラストレーションが見かけ上取り除かれるため、大域的なスピン更新方法の一つであるクラスターアルゴリズムを用いた効率の良いモンテカルロシミュレーションが可能となる。さらに、二次元正方格子を実空間でタイル状のセルに分割し MPI による並列化を行うことで、これまでの計算サイズを越える  $L=2048$  以上の計算が大規模並列計算により実行できると期待できる。

## [具体的な成果]

今年度は、MPI 並列を用いた大規模並列モンテカルロシミュレーションプログラムを実際に開発し、最大サイズ  $L=4096$  までの系で平衡化したシミュレーションを行った。

現状のプログラムでの、システムサイズ  $L=4096$  における並列化効率を図 1 に示した。1024 コアの並列では、やや効率が落ちるものの、256 コア並列まででは、理想値に近い実用上十分な並列性能を得ることができている。

発表では、開発したプログラムを用いて、 $Z_2$  ボルテックス転移の詳細を解析した結果を報告する。従来の研究でオーダーパラメタとして用いられていた Vorticity Modulus[3,4]に加えて、より直接的に系のトポロジカルな性質をとらえることのできる“トポロジカルオーダーパラメタ”[5]の計算結果もふまえて、 $L=4096$  までの計算から  $Z_2$  ボルテックス転移の詳細を議論する予定である。

## [参考文献]

- [1] H. Kawamura and S. Miyashita J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984).
- [2] H. Kawamura, A. Yamamoto, and T. Okubo, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 023701 (2010).
- [3] H. Kawamura and M. Kikuchi, Phys. Rev. B **47**, 1134 (1993).
- [4] M. Caffarel, P. Azaria, B. Delamotte, and D. Mouhanna, Phys. Rev. B **64**, 014412 (2001).
- [5] H. Kunz and G. Zumbach, Phys. Rev. B **46**, 662 (1992).

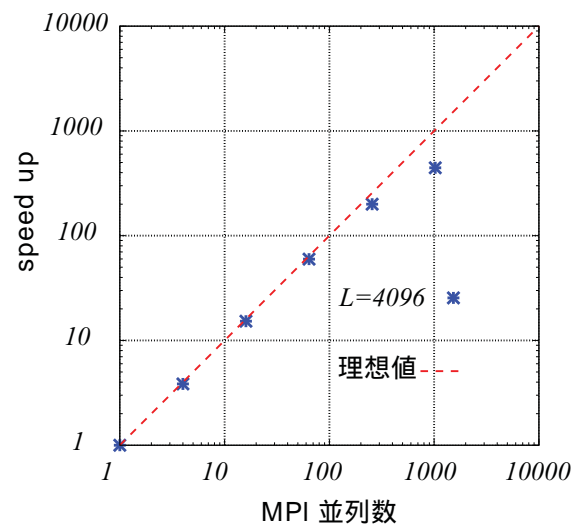


図1. システムサイズ  $L=4096$  における、MPI 並列によるスピードアップの効率。

# 量子化学超並列計算基盤プログラムの開発 Development of Core Program for Parallel Quantum Chemistry Calculations

石村和也 (分子研, TCCI)

Kazuya Ishimura (Institute for Molecular Science, TCCI)

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

オープンソースの量子化学超並列計算プログラム開発を2012年4月から始めた。京コンピュータでの高い並列性能及び実行性能の達成だけでなく、2電子積分など計算の一部を抜き出せる構造にして、他の研究者の容易な利用も考慮に入れた開発を行っている。京で(C<sub>150</sub>H<sub>30</sub>)<sub>2</sub>のHartree-Fock計算(cc-pVDZ基底, 2400次元)を行ったところ、16384CPUコアで計算全体の並列化効率は66%、行列対角化を除いた計算の効率は85%であった。今後は様々な計算及びエネルギー微分計算の並列アルゴリズムの開発と実装を行い、ナノサイズ分子への適用を目指す。

## 「目標・目的」

京コンピュータを始めとするスーパーコンピュータで、ナノサイズ分子の構造最適化及びプロパティ計算を効率良く行うためのアルゴリズム及びプログラム開発を行う。1、2電子積分計算ルーチンなどどの計算でも使用する部分はライブラリ化し、さらにオープンソースにすることで、他の研究者も容易に使えるようにする。

## 「研究手法」

これまでに開発した2電子積分計算アルゴリズムとHartree-Fock計算のMPI/OpenMPハイブリッド並列アルゴリズムを基に、新たな量子化学並列計算プログラムの開発を行った。京での開発で得たノウハウを設計段階から取り入れ並列性能及び実行性能を高めるとともに、よく使われる計算ルーチンはライブラリ化し抜き出せる構造にしている。巨大分子もしくは重原子を含む分子に対応できるよう、1、2電子積分計算で用いるBoys関数F<sub>m</sub>(T)計算でのChebyshev展開の次数を上げ精度の向上も行った。

## 「具体的な成果」

Xeon(2.53GHz, 12CPUコア)マシン1ノードを用いて、GAMESSと本プログラムの比較をTaxol分子(C<sub>47</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>14</sub>)のHartree-Fock計算で行った(Table 1)。本プログラムではSPシェル(Lシェル)を別々に扱っているため、Pople型の6-31G(d)基底関数を利用した場合、計算時間はGAMESSに比べ約5%の減少であるが、SPシェル型ではないcc-pVDZ基底では約4割削減できている。

本プログラムの並列性能を調べるため、京コンピュータを用いてC<sub>150</sub>H<sub>30</sub>分子(cc-pVDZ基底, 2250次元, 16 SCF cycles)のHartree-Fock計算を行った。密行列対角化計算ではノード内スレッド並列化富士通SSL-IIライブラリをリンクして、分割統治法を用いている。Fig.1に示すように、計算全体の並列加速率は16384CPUコアで10881倍(並列化効率66%)、対角化を除いた計算での加速率は13937倍(85%)であった。対角化計算時間の占める割合は、2048コアで5%、16384コアで38%である。

Table 1 Taxol分子のHartree-Fock計算時間(sec)

Basis set	GAMESS	本プログラム
6-31G(d) (1032 functions, 14 SCF cycles)	706.4	666.6
cc-pVDZ (1185 functions, 14 SCF cycles)	2279.9	1434.3

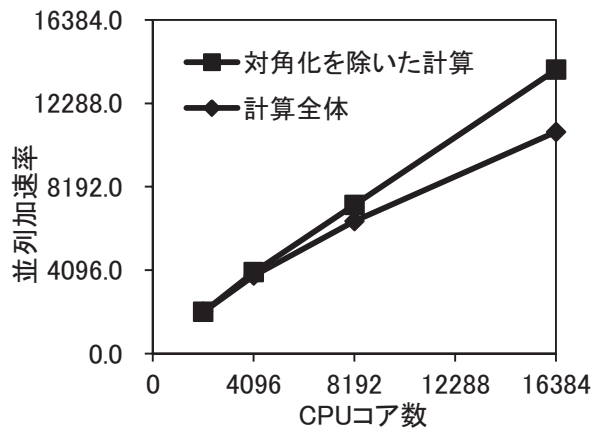


Fig. 1 C<sub>150</sub>H<sub>30</sub> 分子の並列加速率

[考察・今後の計画]

量子化学計算のコアとなる部分のプログラムはほぼ完成し、その計算性能及び並列性能は非常に高く、構造はシンプルであることから、これからの超並列計算の基盤として利用できる。今後は行列対角化を含まない方法を導入し並列化効率を向上させ、さらに Hartree-Fock 法以外の計算とそれらのエネルギー微分計算アルゴリズムの開発と実装を行う。ナノサイズ分子の構造最適化とプロパティ計算を可能にし、触媒や電池などの応用計算を行う予定である。



# ポテンシャルスムージングによる Wang-Landau サンプリングの拡張に向けて Toward an extension of Wang-Landau sampling by means of techniques related to potential smoothing

志田和人、川添良行

計算材料科学研究拠点，東北大学

K. Shida, and Y. Kawazoe

IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577 Japan

## 概要／Abstract

物理学・材料科学における多数のチャレンジングな問題が最適化問題に帰結されるが、現代では解法の並列性の高いことも重要である。ポテンシャルスムージング法はユニークで強力な最適化問題解法であるが、対象ポテンシャルへの数学的制限のため、応用範囲が狭く並列性も小さかった。これを解決するために、やや異なる方向性でのスムージング法の拡張を提案する。

The potential smoothing method transforms an optimization into a series of easier problem, in a direct and systematic fashion. This powerful method has only narrow application due to mathematical requirements for the subject potential. We propose a version of potential smoothing that is applicable for Ising model, that may be useful for a more efficient sampling as an extension of Wang-Landau sampling, and perhaps a better parallelism.

[社会的・学術的位置づけ] 物理学・材料科学における多数のチャレンジングな問題が最終的には大自由度の最適化問題に帰結される。これらの問題を効率よく解く手法、とりわけ、効率を落とさずに多数の並列な計算機群で解く手法は、これからの計算機物理学とその応用に大きな意味を持つ。

[目標・目的] ポテンシャルスムージング法はユニークで強力な最適化問題解法であるが、基本的に対象ポテンシャルに対し数学的制限があり適用対象が狭かった。これを解決するため、イジングモデルのようなより単純なハミルトニアンに適用できるよう手法の拡張を目指した。

[研究手法] 基本戦略は単純であり、ポテンシャルに大きさの異なる積分核等をかけて様々な程度のスムージングを実現する従来手法に対し、ポテンシャルを異なる「粗さ」をもつ二つ以上の関数に(和が保存されるという意味で)分解する。例えばポテンシャルの「大局的構造」を示す部分と、それに重畳される無秩序なノイズ様の部分とに分解する。理想的な分割においては、モンテカルロ法や CG 法などは凹凸の少ない「大局的」部分に対してはるかに高効率になるはずである。

[具体的な成果] 例題として、相互作用項の大きさがランダムである正方格子上的イジングモデルに対して、ハミルトニアンを「大局的」と「ノイズ」の二つの部分に分解するヒューリスティック手法を開発した。次にこれら二つの部分があたかも独立したものであるかのように2重の Wang-Landau サンプリングを実施すると、元のハミルトニアンに同等のサンプリングを行った場合に比べ低いポテンシャル領域へのサンプリングがかなり促進された。しかし副作用として数値的不安定性が大きく悪化した。

[考察・今後の計画] 数値的不安定性を取り除く事が最大の課題となる。また、現在のヒューリスティック手法は相互作用項の「正負」のみがランダムであるイジングモデルに対して無力なのでこれを取り除く。クラスター変分法に類似の考え方でスピン間の相関がより強い部分を特定・抽出する手法が有望と考えている。また、2重の Wang-Landau サンプリングを2重の交換モンテカルロ法に置き換えることで問題の並列度を大幅に増大できないか検討している。

## ポスター発表

高擬縮重電子状態を持つ系の電子動力学と  
光化学過程における波束の非断熱分岐の記述

**Electron wavepacket dynamics in highly quasi-degenerate coupled  
electronic states : description of wave packet branching in photochemical  
process**

○米原文博、高塚和夫 CMSI、TCCI、東京大学(総合文化)

○Takehiro Yonehara、Kazuo Takatsuka CMSI、TCCI、Univ. Tokyo (Basic science)

概要

高塚グループでは、非断熱光化学過程を含む化学反応全般を電子動力学の視点から統一的に理解し、制御することを目指した研究を行っている。実験研究においても、フェムト秒を超えてアト秒スケールでの情報を得ることが可能になりつつある。理論側には、電子、原子核そして光との間の結合動力学を電子時間スケールで記述することが求められる。この目標に向け、(A)光、非断熱等一般の電子遷移を取り扱うことが出来、(B)遷移より生じる原子核波束の分岐とその上の電子波束動力学の物理を同時に記述することが可能で、(C)実践的な計算解析手法の開発をグループ内で進めている。既に複数の分子系へ適用され、開発途上ながら、電子動力学の視点から化学結合変化に伴う分子内電子エネルギー移動に関する興味深い知見と、化学過程に関する微視的な理解の可能性が示された。

[1-6]

今回は、高擬縮重電子励起状態を持つ系における非断熱遷移過程を取り上げる。特に、ホウ素クラスターを含む系に関し、(I)非断熱遷移による系の自励的な電子励起と(II)非断熱反応経路の分岐を例示すると共に、ホウ素原子の価電子空間における高い非占有性の為に生じる高擬縮重性が与え得る次の可能性を提示したい[1];

- (1) 高縮重励起状態間の非断熱遷移を介した電子と分子運動の間の頻繁なエネルギー交換
- (2) 無数の非断熱遷移経路と輻射場を利用した化学反応の新規開拓
- (3) 高縮重電子状態群を素材として生成される、クラスター構造に応じた多様な化学反応場

当日のポスター発表では、研究過程で用いた計算技法について説明する予定である。

One of projects in our group is the construction of fundamental chemical reaction theory including electron dynamics and quantum entanglement between electrons and nuclei due to wave packet branching in general non-adiabatic chemical process. For this purpose, we have developed theoretical calculation scheme partly combined with ab initio quantum chemistry. Several applications have been done by us. [1-6]

In this presentation, we treat a system having highly quasi-degenerate coupled electronic states, including Boron cluster. Boron atom has a high vacancy in the valence orbital spaces, of which cluster compounds may provide novel flexible reaction fields associated with quasi-degeneracy. We illustrate the possibility of new types of non-adiabatic chemical reaction and its control through the property of the present electronic states having high sensitivity against small external perturbation such as an external field and molecular motion.

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

[2] Takehiro Yonehara, Kota Hanasaki and Kazuo Takatsuka *Chem. Rev.* **112**, 499 (2011)

[3] Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4987 (2011)

[4] Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka *J. Chem. Phys.* **132**, 244102 (2010)

[5] Kazuo Takatsuka and Takehiro Yonehara *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)

[6] Takehiro Yonehara and Kazuo Takatsuka *Chem. Phys.* **366**, 115 (2009)

ミオシンIIの力発生における結合・滑り協調過程の自由エネルギーランドスケープ  
**Parallel computational study of the free energy landscape of myosin II in the coupled sliding  
and binding process of the force-generation**

聂青苗<sup>1,2,3</sup>, 笹井理生<sup>1</sup>, 寺田智樹<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学工学研究科, <sup>2</sup>分子科学研究所, <sup>3</sup>浙江工科大学応用物理学科

Qing-Miao Nie<sup>1,2,3</sup>, Masaki Sasai<sup>1</sup>, Tomoki P. Terada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>Institute for Molecular Science, <sup>3</sup>Zhejiang University of Technology

## 概要

筋肉の主成分であるアクチンとミオシンが力を発生する機構について、これまでレバーアーム模型と偏りのあるブラウン運動模型の2つが提案されており、論争が続いている。この論争の解決に向けて、我々はミオシンとアクチンフィラメントからなる系のシミュレーションを行っている。これまでの計算結果は、ミオシンの構造とリガンド状態の変化に伴って自由エネルギーランドスケープが変化し、ミオシンがアクチンフィラメントに結合する途上でフィラメント上を滑って力を発生するという仮説を支持している。

## Abstract

The mechanism of the actomyosin motor is still under debate. To resolve the controversy between the lever-arm model and the biased Brownian motion model, we study the contribution of the conformational change of myosin head during the coupled sliding/binding motion of myosin on the actin filament in depth. We found that the shape of the free energy landscape and the position of the free energy minimum are different in three conformational/chemical states of myosin, which can be attributed to both the conformational change of myosin and different electrostatic interactions between actin and myosin.

**[Social and scientific positioning]** The actomyosin motor is responsible for muscle contraction, converting the chemical energy of ATP to the mechanical work. The mechanism of this motor remains controversial: In the most widely believed lever-arm model, it has been hypothesized that the mechanical force is generated by the conformational change of the myosin head. In contrast, a single molecule (SM) observation has shown that the myosin head shows the biased Brownian motion while keeping weakly bound to the actin filament (Kitamura et al., Nature (1999)). Settlement of this controversy is important not only for the muscular (i.e., myosin II-based) motor, but also for the nonmuscular (myosin V or VI-based) motors (Geeves, Nature (2002)). The controversy has triggered active investigations on roles of the Brownian motion in molecular motors (Shiroguchi et al., Science (2007) & Okada et al., Nature (2003)).

**[Target /Purpose]** In the preceding computational work (Takano et al., PNAS (2010)), the myosin structure was fluctuating around the rigor conformation. However, myosin can assume other conformations (pre-stroke, post-stroke, rigor). Besides, these conformational changes are coupled with the change of the ligand bound to myosin (ADP+Pi, ADP, none). In the present study, to analyze the relative importance of the lever-arm motion and the biased Brownian motion, we investigate how the myosin motion is affected by changes in the myosin conformation from the pre-stroke, post-stroke to the rigor one, as well as changes in the electrostatic charges due to the release of the hydrolysis products.

**[Research technique]** The amino acid residues are treated in a coarse-grained manner as particles represented by the C $\alpha$  atoms. A Go-like model is employed to describe the intramolecular interaction between coarse-grained particles. With regard to the intermolecular interactions between myosin and the actin filament, in addition to the electrostatic interactions, we employ van der Waals interactions for the prestroke and poststroke states and Go-like interactions for

the rigor state. To simulate the actomyosin systems as studied by the SM measurement, we applied the curtain-rail restraint to the myosin tail. The Langevin dynamics is employed to calculate the free energy landscape. We divided the region around the actin filament close to the curtain-rail into  $4 \times 8 = 32$  parts, each of which is sampled by the use of umbrella potential. Thus obtained data are combined by the weighted histogram analysis method (WHAM).

**[Concrete result]** Using a coarse-grained Go model and WHAM, the free energy landscapes of actomyosin for three conformational/chemical states of myosin are obtained, as shown in Fig.1. We found that the shape of the free energy landscape and the position of the free energy minimum are different in three conformational/chemical states of myosin, which can be attributed to both the conformational change of myosin and different electrostatic interactions between actin and myosin. The asymmetric ratchet-like free energy landscape is found for the ligand-free myosin with the rigor state conformation. Our simulated results suggest that the lever-arm conformational change and the associated release of ADP and Pi promote the unidirectional motion over the landscape through the shift of the free energy minimum.

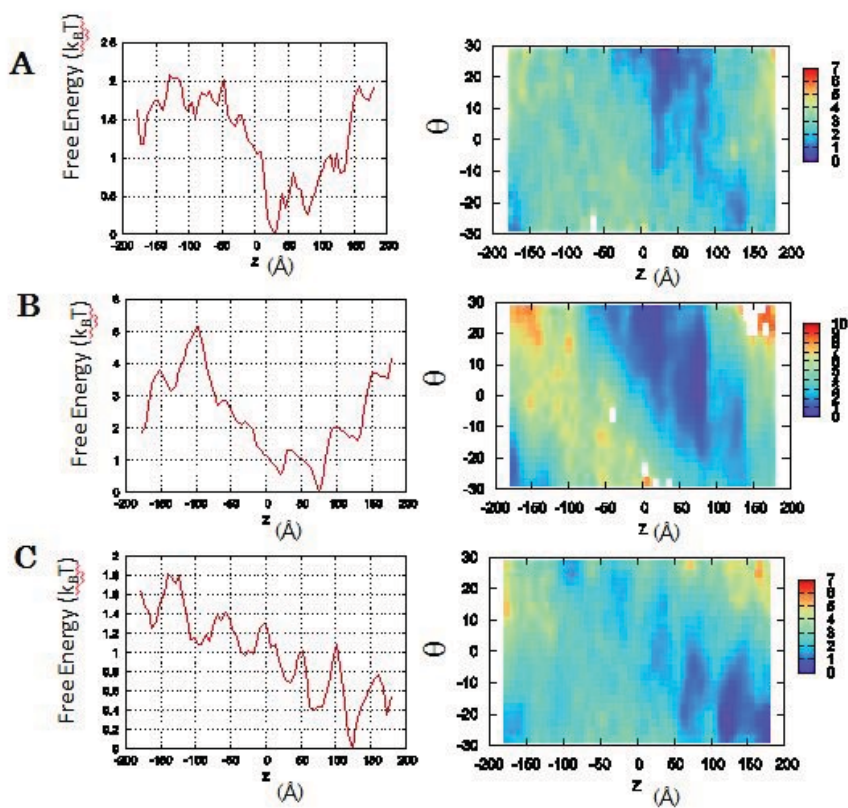


Fig.1 The 1D (left column) and 2D (right column) free energy landscape of pre-stroke state (A), post-stroke state (B) and rigor state (C).  $Z$  is the position of the myosin head along the actin filament and  $\theta$  is the angle around the actin filament. The tail of myosin is constrained to move along the line  $\theta = 0$ .

**[Consideration/Future plan]** Since the larger fluctuations are expected than the present model at positions which are unresolved by X-ray crystallography (disordered loops in myosin and the N-terminus of actin subunit), we will examine in silico whether these large fluctuations play significant roles. In addition, the possible role of the myosin tail unfolding and/or the rotational distortion of actin filament can also be examined by including these effects in the model. The coupling of the conformational change of the myosin head and the process of the weak-to-strong binding to the actin filament will also be investigated using a double-well structure-based model of the myosin head.



# Numerical Studies on Nonequilibrium Processes in One-Dimensional Strongly Correlated Systems

Hantao Lu<sup>1</sup>, Shigetoshi Sota<sup>2</sup>, Hiroaki Matsueda<sup>3</sup>,  
Janez Bonča<sup>4,5</sup>, and Takami Tohyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University, Kyoto, 606-8502, Japan

<sup>2</sup> Computational Materials Science Research Team, RIKEN AICS, Kobe, Hyogo 650-0047, Japan

<sup>3</sup> Sendai National College of Technology, Sendai, 989-3128, Japan

<sup>4</sup> Faculty of Mathematics and Physics, University of Ljubljana, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>5</sup> J. Stefan Institute, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

By using the time-dependent Lanczos method, the nonequilibrium process of the half-filled one-dimensional extended Hubbard model, driven by a transient laser pulse, is investigated. In large on-site Coulomb interaction, there are two phases connected by a first order quantum phase transition, i.e., spin-density-wave (SDW) and charge-density-wave (CDW) phases, which are characterized by algebraic decay of spin correlations and a long-range (staggered) charge order, respectively. When the system is subjected to the irradiation of a laser pulse, from the SDW side near the phase boundary, with proper laser frequency and strength, a sustainable charge order enhancement can be realized while local spin correlations remain. Analogously, from the CDW side, the suppression of long-range charge order is accompanied with a local spin correlation enhancement. We analyze the conditions and investigate possible mechanisms of the emerging order enhancements. In off-resonance region, more extended recovery of spin correlations which may come from nonlinear effect is also observed. [1, 2]

Nonequilibrium physics in strongly correlated systems is a recent emerging research field with activities and efforts increasingly involved. The study not only can expand our understanding on the dynamic properties of strongly correlated systems, but also can afford opportunities to utilize the knowledge in real world. Among them, one appealing topic is photoinduced phase transition, where new features of electronic or structural orders can be aroused when the system we are interested in is exposed to external irradiations.

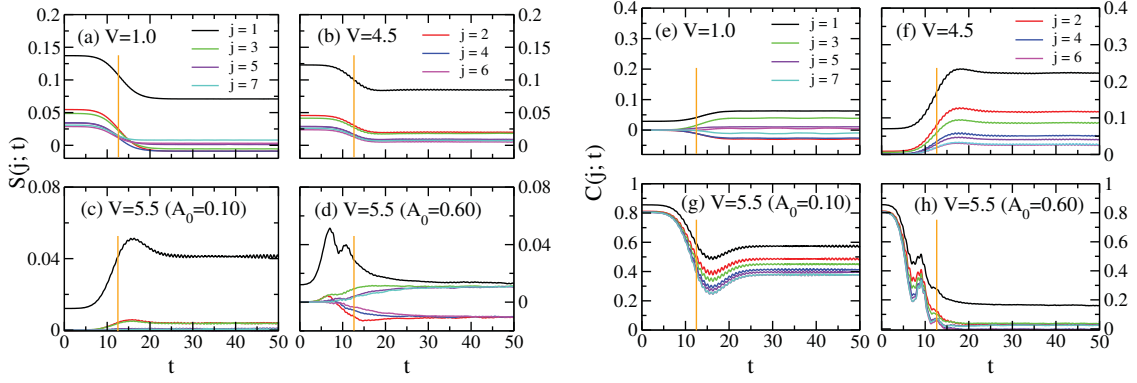
Due to the complexity of nonequilibrium process, numerical simulations are essential to obtain quantitative results. In this study, working on the half-filled one-dimensional extended Hubbard model, we study the nonequilibrium dynamics of the system under the application of laser pulse. Our numerical methods include the time-dependent Lanczos and density-matrix renormalization group. The real-time evolutions of the charge-charge and spin-spin correlations are examined. We have found that near the phase boundary which separates the SDW and CDW phases, a local enhancement of charge (spin) order that is absent in the original SDW (CDW) phase can be realized with proper laser pulses. The results are summarized in Fig. 1 [2].

The next step, which will go beyond the simple setup with more experimental relevance, can be expected.

## Publications

1. Hantao Lu, Shigetoshi Sota, Hiroaki Matsueda, Janez Bonča, and Takami Tohyama, “Enhanced

2. Hantao Lu, Shigetoshi Sota, Hiroaki Matsueda, Janez Bonča, and Takami Tohyama, “Photoinduced spin-order destructions in one-dimensional extended Hubbard model”, arXiv:1211.1749 (submitted).



**Figure 1:** The time-dependence of the spin-spin (left, from (a) to (d)) and charge-charge (right, from (e) to (h)) correlations as functions of distance (labeled by  $j$ ) for 14-site lattice obtained by the Lanczos method. We set the on-site interaction  $U=10$ , and  $V$  is the nearest-neighbor interaction. The phase transition in equilibrium happens around  $V=5.1$ . The laser pulse with Gaussian magnitude modulation reaches its full strength at  $t=12.5$ , as indicated by a solid line in each subfigure. The pumping frequencies are set to match the resonance peaks of the optical absorption spectra.  $A_0$  is proportional to the laser strength. Notice that in (f) ((c)), a local enhancement of charge (spin) order is established by the pulse.

スピン系の厳密対角化パッケージの並列化と高精度化  
Parallelization and High Precision Computation of  
Exact Diagonalization Package for Spin Systems

坂下 達哉、藤堂 眞治

東京大学 物性研究所 計算物質科学研究センター

Tatsuya Sakashita, Synge Todo

Center of Computational Materials Science, ISSP, Tokyo Univ.

概要 / Abstract

統計物理の大規模シミュレーションには、量子モンテカルロ法等の統計的手法が知られているが、これらの手法では負符号や統計誤差の問題がある。このような問題が起こる場合には、厳密対角化の手法は依然として有用である。そこで、我々はこの手法についてスーパーコンピュータ向けの高精度で効率的な並列化実装の開発を行っている。

Although statistical methods such as quantum Monte Carlo method are known for a large scale simulation in statistical physics, there are problems of negative sign and statistical error with these methods. For these cases, *exact diagonalization method* is still useful. Therefore, we develop accurate and efficient parallel implementation of this method for supercomputer.

「目標・目的」

厳密対角化のパッケージとしては TITPACK をはじめ KobePack, SpinPack といったライブラリが知られているが、いずれもボトルネックとなる固有値解法において並列化が十分ではない。そのため、例えば反強磁性ハイゼンベルグ鎖を対称性を用いてブロック対角化しても、扱えるサイト数は少ない。本研究の目的は、上記のパッケージをもとに効率的な並列化を行うことで、扱えるサイト数をわずかでも増加させることである。また、固有値解法に対して数値誤差の少ない高精度な実装方法を追求することも課題としてあげられる。作成したパッケージは最終的に ALPS に組み込み公開することを目標とする。

【研究手法・今後の計画】

厳密対角化のプログラムは、小規模、中規模、大規模の系に対して三種類を用意する。

小規模用のプログラムでは、ハミルトニアンを密行列として扱い、固有値解法にも密行列用の Householder 三重対角化と逆反復法を用いる。既存の厳密対角化のパッケージにおいて、この実装は自前で提供されることが多いが、これを ScaLapack 等のライブラリに差し替えた場合との性能を比較する。また、QR 法や分割統治法など他の固有値解法の使用も検討する。

中規模・大規模用のプログラムでは、疎行列を扱う。疎行列の固有値解法においては、疎行列と近似固有ベクトルとの積演算を繰り返し行うが、スピン系に現れる疎行列はゼロ要素が非常に多く特殊な形状をしているため、これを利用した効率的な実装が期待できる。

疎行列の固有値解法として既存のパッケージで用いられているのは、主に Lanczos 法である。最初に、これを MPI と OpenMP により並列化する。しかしながら、Lanczos 法は固有値が縮退に近い状況では不安定である。そのため、近年、疎行列の固有値解法として Jacobi-Davidson 法などの新しい解法が考案されている。Lanczos 法とこれらの新しい解法を適用した場合の解の収束速度、精度を比較する予定である。

大規模用のプログラムでは、大きな行列の全成分を一度に計算するのではなく、メモリ容量を超えないように必要な数個のベクトルのみを計算するといった工夫が施されている。このような事情から、新しい固有値解法を実装するにあたって既存のライブラリをそのまま利用することができない場合には、新たな実装方法を考案する。

# トポロジカル絶縁体表面での超伝導相の安定性

## Robustness of Unconventional Superconductivities on Topological Insulator Surfaces

伊藤祐斗、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

Y. Ito, Y. Yamaji, and M. Imada, Department of Applied Physics, University of Tokyo

### 概要／Abstract

3次元トポロジカル絶縁体表面状態では、スピンと運動量が強く結びついたフェルミ面に起因して、通常の2次元電子ガス等と異なり乱れによる局在が起こりにくい。このようなトポロジカル絶縁体表面において、等方的引力によって生じるs波とp波が混成した新奇な超伝導相が、従来のBCS超伝導と同様に非磁性の乱れに対して安定であることをAbrikosov-Gor'kovの摂動論およびBogoliubov-de Gennes方程式を用いて明らかにした。

Strong spin-momentum locking on three-dimensional topological insulator surfaces results in antilocalizations of gapless metallic states on these surfaces. Together with the spin-momentum locking, isotropic attractive interactions on the topological insulator surfaces induce unconventional superconductivities that are a mixture of s-wave and p-wave superconductivities. In the present study, we show robustness of the superconductivities against nonmagnetic impurities by using the perturbative Abrikosov-Gor'kov theory and solving the Bogoliubov-de Gennes equation.

[社会的・学術的位置づけ] 2000年代半ばから活発な研究が始まったトポロジカル絶縁体は、従来の半導体や超伝導体とは異なる新たな『真空』として、乱れに強いスピンと運動量が強く結びついた表面金属状態や、量子化されたスピン・異常ホール効果等を示す。その表面状態の研究は、基礎科学的興味はもちろん、スピントロニクスプラットフォームとしての期待から応用研究の観点からも多大な注目を集めている。表面での超伝導相は、マヨラナ粒子の発現に利用できるとの理論的提案からとりわけ注目を集めている。

[目標・目的] 本研究では、トポロジカル絶縁体表面での超伝導の、表面では不可避に存在する乱れに対して安定性を明らかにする。

[研究手法] 代表的な3次元トポロジカル絶縁体である $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の有効格子模型にたいしてAbrikosov-Gor'kovの摂動論およびBogoliubov-de Gennes方程式を適用する。とくに非摂動的な不純物ポテンシャルに対しては、表面に磁性・非磁性の不純物ポテンシャルを配したスラブ状の系について、最大4万次元程度のBogoliubov-de Gennes方程式を数値的に対角化し自己無撞着に解く。

[具体的な成果] Abrikosov-Gor'kovの摂動論およびBogoliubov-de Gennes方程式によって超伝導ギャップの不純物依存性を、摂動的な不純物から母体のバンド幅に匹敵する強い不純物ポテンシャルに至る範囲で求め、トポロジカル絶縁体表面の新奇な超伝導相の安定性が明らかとなった。

[考察・今後の計画] これまでの成果を踏まえ、マヨラナ粒子を磁束によって誘起した場合の安定性を明らかにする。また、不純物ポテンシャルを一般化し、ステップやテラスの形状によるスピン流の制御へ向けた大規模数値シミュレーションを行う。

### [主な論文]

Y. Ito, Y. Yamaji, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 084707 (2012).

ALPS/diagonalization の並列化とその強相関フェルミオン系への応用の試み  
Parallelizing ALPS/diagonalization and its test application  
to the strongly correlated fermion systems

五十嵐 亮、坂下 達哉、藤堂 眞治、東京大学物性研究所

Ryo Igarashi, Tatsuya Sakashita, Synge Todo,

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

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

ALPS(Algorithms and Libraries for Physics Simulations)プロジェクトは、強相関量子系のための、C++による高性能なシミュレーションコード、および基盤となるライブラリを提供するオープンソースプロジェクトである。我々は現在、ALPS を基盤にした厳密対角化プログラム ALPS/diagonalization の並列化に取り組んでいる。今回は、強相関フェルミオン系への応用を念頭に置いてその並列化の現状を報告する。

The ALPS project (Algorithms and Libraries for Physics Simulations) is an open source effort aiming at providing high-end simulation codes for strongly correlated quantum mechanical systems as well as C++ libraries for simplifying the development of such code. We are currently developing the parallelized ALPS/diagonalization, which is the exact diagonalization program based on the ALPS library. We report the current detailed status of the parallelized ALPS/diagonalization and show some results when applied to the fermion system.

[社会的・学術的位置づけ]

ALPS/diagonalization は、ハバード模型、アンダーソン模型からスピン模型まで、多様な強相関量子模型を、1次元鎖から3次元面心立方格子などまで、多様な格子形状に配置した系をシミュレーションできる汎用性の高いプログラムである。一方で、対角化という手法の制約から、大きい格子の計算には、並列化が必須である。プログラムの汎用性から、強相関コミュニティの厳密対角化のリファレンス実装となりうると考えている。

[目標・目的]

ALPS/diagonalization の汎用性から、研究室のワークステーションから、スーパーコンピュータまで利用が予想されるため、OpenMP 並列化による最大40倍の高速化、およびOpenMP/MPI ハイブリッド並列化による最大10000倍程度までのウィークスケーリングによる高速化を目指し、最終的には複雑な相互作用が入った強相関フェルミオン系の新奇な状態の探索を行いたい。

[研究手法]

行列生成ルーチンは一般に軽視されがちであるが、計算量は対角化と同じであるため、独自の並列化実装が必須である。その一方、対角化計算部分はeigen3、SLEPcなどの高品質なライブラリがあるため、対角化ライブラリを交換可能にすることで、計算結果の正確性を担保するとともに、並列化効率の比較も行う。

[考察・今後の計画]

早期に、行列生成ルーチンおよび対角化計算ルーチンそれぞれのOpenMP並列化のチューニングを行うとともにMPIハイブリッド並列のプロトタイプを完成させ、複雑な相互作用が入った強相関フェルミオン系の計算を行う予定である。並行して、高品質なALPSのスケジューラを利用し、これらの系の広いパラメータ空間の探索を進めていきたい。

[主な論文]

- [1] A. F. Albuquerque *et al.* (ALPS collaboration) J. Mag. Mag. Mater. **310**, 1187 (2007).
- [2] B. Bauer *et al.* (ALPS collaboration) J. Stat. Mech. P05001 (2011).



# 多変数変分モンテカルロ法を用いた $J_1$ - $J_2$ ハイゼンベルグ模型の解析

## Many-variable variational Monte Carlo study of $J_1$ - $J_2$ Heisenberg model

金子 隆威、森田 悟史、今田 正俊(東大院工)

Ryui KANEKO, Satoshi MORITA, Masatoshi IMADA

Department of Applied Physics, University of Tokyo

### 【概要】

正方格子上的  $J_1$ - $J_2$  ハイゼンベルグ模型の基底状態を多変数変分モンテカルロ法により詳細に調べた。14×14 サイトまでの計算の結果、スタッガード反強磁相とストライプ反強磁性相に挟まれた領域にスピン液体相を見出した。このスピン液体相では、シングレット・トリプレット間のスピギャップが有限に開いた、長距離秩序のない基底状態が実現していた。発表では、我々が求めた基底状態と Jiang らが密度行列繰り込み群を用いて得た基底状態[Phys. Rev. B 86, 024424 (2012)]との関連を議論する。

We investigate the ground state properties of the spin-1/2  $J_1$ - $J_2$  Heisenberg model on the square lattice by using the many-variable variational Monte Carlo method. By calculating ground states up to 14×14 system, we show that the phase between the staggered and striped antiferromagnetic phases is characterized as a spin liquid with the absence of long-range magnetic order and a nonzero spin singlet-triplet energy gap. We discuss the relation to a recent result obtained by density matrix renormalization group method reported by Jiang *et al.* [Phys. Rev. B 86, 024424 (2012)].

### 【本文】

絶対零度においても幾何学的フラストレーションと量子ゆらぎの効果によって明示的な対称性の破れを伴わない絶縁体状態、いわゆる量子スピン液体状態は古くから盛んに研究されてきた。量子スピン液体状態が実現されると考えられる模型の中で最も単純なもの1つは、正方格子上的  $J_1$ - $J_2$  量子スピン1/2 ハイゼンベルグ模型である。 $J_1$ ,  $J_2$  はそれぞれサイト間の最近接相互作用、次近接相互作用を表す。 $J_2$  の小さい極限では、正方格子上的ハイゼンベルグ模型と同様に、波数  $q = (\pi, \pi)$  に磁気ピークを持つスタッガード反強磁性状態が実現する。一方で、 $J_2$  が  $J_1$  に近づく極限では、波数  $q = (0, \pi)$  あるいは  $(\pi, 0)$  に磁気ピークを持つストライプ反強磁性状態が実現する。 $J_2$  が  $J_1/2$  程度の領域では、幾何学的フラストレーションと量子ゆらぎの効果で磁気長距離秩序の生じない状態が実現すると期待されているが、その素性については現在も活発な議論が続いている[1-6]。

量子多体系の基底状態を高精度に求める数値計算手法は多数ある。その中でもフェルミオンの共鳴原子価結合(RVB)状態を用いた変分モンテカルロ法は、直感的に量子スピン液体を再現できる数値計算手法の1つである。Capriottiらは、この手法を  $J_1$ - $J_2$  ハイゼンベルグ模型に適用し、 $0.4 < J_2/J_1 < 0.5$  の領域にシングレット・トリプレット間のスピギャップの閉じた非磁性状態が実現することを提唱した[3]。また、彼らはダイマー相関を計算し、この基底状態が並進対称性の破れを伴わないことも確認した。

バイアスの少ない非常に高精度な数値計算手法の1つとして、密度行列繰り込み群法も挙げられる。この手法は元来1次元電子系の手法だが、近年、円筒境界条件を課した2次元系にも適用されるようになってきた。ごく最近、Jiang らは密度行列繰り込み群法を用いた詳細な解析によって、 $0.4 < J_2/J_1 < 0.62$  の領域にシングレット・トリプレット間のスピギャップが有限に開いた、磁気およびダイマー相関長距離秩序のない基底状態が実現することを提唱した[4]。彼らは、エンタングルメントエントロピーと呼ばれる物理量を計算することで、この基底状態が  $Z_2$  量子スピン液体であると結論づけている。

変分モンテカルロ法と密度行列繰り込み群法はいずれも  $J_1$ - $J_2$  ハイゼンベルグ模型の中間領域において量子

スピン液体状態を再現するが、そのスピンギャップのふるまいには相違がある。前者はスピンギャップの閉じたスピン液体状態を実現するのに対して、後者はスピンギャップの開いたスピン液体状態を実現する。この相違の最も大きな原因は、変分モンテカルロ法に必然的に存在するバイアスである。実際、Capriottiらの計算[3]では、ギャップ関数に対称性を仮定した変分波動関数を用いていた。得られた波動関数のうち最もエネルギーの低かったもののギャップ関数には節があり、そのため常にスピンギャップの閉じた基底状態しか得られなかった。ごく最近、スピンギャップの開いたスピン液体状態を再現する目的で、LiらがボソンのRVB状態を用いた変分モンテカルロ法を提案している[5]。しかし、彼らの手法は適用できるシステムサイズが小さく、まだ発展途上である。

我々は、変分モンテカルロ法と密度行列繰り込み群法の計算結果の不一致を解消する目的で、スピンギャップの閉じた状態と開いた状態を公平に扱うことができる変分波動関数を構築した。改善された変分波動関数を用いて、周期境界条件における $J_1$ - $J_2$ 量子スピン1/2ハイゼンベルグ模型を再考した。また、スピン量子数・全運動量・格子の回転および反転操作に付随した量子数射影を考慮することで、密度行列繰り込み群では得ることが出来なかった多数の低励起状態を計算した。

変分波動関数のバイアスを取り除くために、我々は多変数変分モンテカルロ法[7]を用いた。変分波動関数として、拡張された一体部分のペア波動関数とスピン量子数・全運動量・格子の対称性( $\pi/2$ 回転と反転)に付随した量子数射影を考慮した。この手法を用いて、周期境界条件における $J_1$ - $J_2$ 量子スピン1/2ハイゼンベルグ模型を詳細に解析した。テスト計算としてまず、 $4\times 4$ サイトの基底状態のエネルギーを計算した。得られたエネルギーは厳密対角化の結果と統計誤差の範囲内で一致し、通常の変分モンテカルロ法に比べて高精度な結果を得た。次に、 $14\times 14$ サイトまで基底状態を計算したところ、スタグガード反強磁相とストライプ反強磁性相に挟まれた領域にスピン液体相を再現した。密度行列繰り込み群の先行研究[4]と同様に、このスピン液体相ではシングレット・トリプレット間のスピンギャップが有限に開いた、磁気およびダイマー相関長距離秩序のない基底状態が実現していた。さらに、これらの低励起状態の全運動量、格子の回転および反転操作の下での対称性を明らかにした。

我々は、変分波動関数の対称性の仮定を取り除くことで、フェルミオンのRVB状態を用いた変分モンテカルロ法を用いてもスピンギャップの開いた量子スピン液体状態が実現できることを初めて示した。我々の手法は、量子スピン液体状態が実現すると期待されている他の系に対しても高精度な計算結果を与えると期待できる。

- [1] E. Dagotto *et al.*, Phys. Rev. Lett. 63, 2148 (1989).
- [2] L. Capriotti *et al.*, Phys. Rev. Lett. 84, 3173 (2000).
- [3] L. Capriotti *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87, 097201 (2001).
- [4] H. C. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B 86, 024424 (2012).
- [5] T. Li *et al.*, Phys. Rev. B 86, 075111 (2012).
- [6] L. Wang *et al.*, arXiv:1112.3331.
- [7] D. Tahara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 114701, 77 (2008).

# Car-Parrinello 分子動力学法によるグラフェンの酸素プラズマエッチング の反応機構とその自由エネルギー障壁の決定

Car-Parrinello molecular dynamics studies on reaction mechanisms of oxygen plasma etching  
of graphene surface and their free-energy barriers.

東大院工<sup>A</sup>, IPCMS<sup>B</sup>, 阪大基礎工<sup>C</sup>

小泉健一<sup>A</sup>, Mauro Boero<sup>B</sup>, 重田育照<sup>C</sup>, 押山淳<sup>A</sup>

The University of Tokyo<sup>A</sup>, IPCMS CNRS-University of Strasbourg<sup>B</sup>, Osaka University<sup>C</sup>

Kenichi Koizumi<sup>A</sup>, Mauro Boero<sup>B</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>C</sup>, Atsushi Oshiyama<sup>A</sup>

## 概要 / Abstract

酸素プラズマエッチングは、グラフェンの構造形成における重要な加工技術の一つである。この過程は酸素プラズマがグラフェン表面をアタックし、その後 CO<sub>2</sub> または CO として脱離することによって表面炭素がエッチングされるというグラフェン表面における化学反応によって進行すると考えられてきた。第一原理分子動力学法は化学結合の組み替えを記述できるため、このような化学反応のシミュレーションに効果を発揮する。しかしながら、炭素-炭素、酸素-炭素の化学結合は数 eV の強い結合であり、通常のシミュレーションでは反応に必要な自由エネルギーバリアを超えることができず、ローカルミニマムにトラップされてしまうため、化学反応を引き起こす何らかの別の仕掛けが必要になる。今回は、自由エネルギーのミニマムを強制的に埋め立てていくメタダイナミクス法と、拘束によって強制的に化学反応を引き起こすブルームーンアンサンブル法を組み込んだ Car-Parrinello 分子動力学法により、このエッチングプロセスで起こる反応過程の詳細を明らかにするとともに、同時に計算できる自由エネルギーのバリアから、最も起こりうる反応過程を特定した。

Oxygen plasma etching has been a key process in the fabrication of electronic circuits and has recently received a renovated interest in view of the realization of nano-scale carbon-based devices. The detailed knowledge of atomic-scale mechanisms of etching processes is likely to contribute to provide a detailed control of the etching processes. These processes are driven by chemical reactions involving breaking and formation of several chemical bonds. In such process, the system must overcome some free-energy barriers. Therefore, we combined free-energy sampling techniques, namely metadynamics and blue-moon ensemble, to enhance the standard Car-Parrinello molecular dynamics. With this computational set-up, we simulated the etching processes of graphene surface.

## [社会的・学術的位置づけ]

グラフェンは Geim 等のノーベル賞受賞以来、爆発的に研究の裾野が広がり、次世代のナノデバイス材料の有力な候補になっている。これをデバイススケールでコントロールするためには、その構造を自由にコントロール必要がある[1,2]。酸素プラズマエッチングはこれらの加工におけるキーテクノロジーの一つであり、酸素プラズマによって、数層あるグラフェンを削ることによって層のコントロールを行うこと[1]や、高分子マスクと組み合わせる必要部分の削ることにより形状のコントロールが可能になる[2]。またグラフェンはゼロギャップ半導体のため実際のデバイス応用には、バンドギャップを与える必要がある。近年、グラフェン表面に水素吸着、酸素吸着させることによりグラフェンのバンドギャップが開くという報告が多数でてきた[3-5]。これとほぼ同様の原理でグラフェン

表面にエッチングによって孔を空けることによりバンドギャップをコントロールできるという報告もある[6]。したがって酸素プラズマエッチングはグラフェンの構造だけでなく電気的性質をコントロールするためのキーテクノロジーであり、この原理を解明することは、物理、化学の問題だけでなく材料科学として高いインパクトを持つものである。

### [目標・目的]

1. 酸素プラズマは、酸素分圧および放電のエネルギーによって成分が大きく異なることがわかっている。主な成分は原子状酸素と荷電を持った酸素分子( $O_2^+$ )である。これらのうちどれが本質的にエッチングに寄与しているかを決定する。これは、実際の実験においてプラズマの状態を最適化することに寄与できると考えている。

2. 1970年代、グラファイト表面の酸素プラズマ反応における実験的研究が精力的に行われCO脱離、CO<sub>2</sub>脱離の可能性が示唆されてきた。我々の知りうる範囲内ではどちらが本質的なパスなのかは、いまだに決定されていないようである。シミュレーションによって反応の詳細なメカニズムを明らかにするとともに、この問題に反応に必要な自由エネルギーバリアの視点から答えを出す。

### [研究手法]

Car-Parrinello分子動力学とメタダイナミクス、ブルームーンアンサンブルを結合し、グラフェン欠陥部分と酸素原子及び荷電した酸素分子との化学反応を追うシミュレーションを行った。これらの手法はローカルミニマムを超えて実際の化学反応をシミュレートするために必須であるばかりでなく、同時にその化学反応に必要な自由エネルギーバリアを算出する事が可能となる。これによって様々なCO脱離、CO<sub>2</sub>脱離のプロセスの可能性を探り、最もバリアの低いプロセスを決定する事で、実現可能な反応プロセスを決定した。Mono-vacancy, di-vacancy 周りのエッチングプロセスに注目した。これは、mono-vacancy ではダングリングボンドがあるため欠陥周りにスピン密度が生じることがわかっているため、ダングリングボンドの無い di-vacancy の場合と比較するためである。

### [具体的な成果]

シミュレーションにより、COの脱離プロセスは4.5eVの自由エネルギーバリアを持ち、CO<sub>2</sub>の場合では、中間体を経る二段階のプロセスを辿り、その自由エネルギーバリアは1.5eVであることを明らかにした。このことから、CO<sub>2</sub>脱離が主なプロセスであることが判り、その詳細なメカニズムを提示できた。Mono-vacancy, di-vacancyの比較により、二重項である $O_2^+$ は欠陥の周りにスピン密度(ダングリングボンド)が存在するときのみ欠陥に低いバリアで吸着し、反応に寄与する事が判った。原子状酸素は欠陥周りのスピン状態に関わらず反応に寄与する事が明らかとなった。

### [主な論文]

K. Koizumi *et al.* To be submitted to PRL.

### [参考文献]

- [1] F. Rao *et al.* Nanotechnology (IEEE-NANO), 2011 11th IEEE conference
- [2] L. Ci *et al.* Adv. Mater. **21**, 4487, (2009)
- [3] A. Nourbakhsh *et al.* Nanotechnology **21**, 435203 (2010)
- [4] R. Balog *et al.* Nature Mater. **9**, 315, (2010)
- [5] H. Gao *et al.* J. Phys. Chem. C **115**, 3236 (2011)
- [6] J. Bai *et al.* Nature Nanotech. **5**, 190, (2010)

# ペロブスカイト型強誘電体における Rashba 効果の第一原理計算

金沢大数物<sup>1</sup>, 金沢大自然<sup>2</sup> 石井史之<sup>1</sup>, 大西峰志<sup>2</sup>, 小鷹浩毅<sup>2</sup>, 斎藤峯雄<sup>1</sup>

## First-principle calculation for Rashba effect of perovskite-type ferroelectrics

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,

<sup>2</sup>Faculty of Mathematics and Physics, Kanazawa University,

<sup>1</sup>F. Ishii, T. Onishi<sup>2</sup>, H. Kotaka<sup>2</sup>, and M. Saito<sup>1</sup>

低消費電力や高速スイッチングデバイスの可能性から、スピンを制御するスピントロニクスが新しいエレクトロニクスとして注目されている。スピン制御を実現するには、スピン軌道相互作用(SOI)を駆使する必要がある。その中でも空間反転対称性が破れた系で生じる Rashba 効果が注目されている[1]。Rashba 効果は波数空間でスピン分裂、スピン渦を引き起こし、スピン電界効果トランジスタ(Spin-FET)に応用できると考えられている[2]。この効果の大きさを表すものとして Rashba 係数 $\alpha$ があり、近年、角度分解光電子分光(ARPES)実験を用いて、さまざまな物質について測定が行なわれている[3]。これまで我々は Si 上に平坦な薄膜が形成される Bi 系について外部電場を考慮した第一原理計算手法を用いて、ラシュバ効果を明らかにしてきた [4,5]。本研究では強誘電体ゲート FET(FeFET)を用いた Spin-FET 実現を想定して、ペロブスカイト型強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  のバルクおよび薄膜に

ついて、電気分極反転過程の電子状態を調べた。バルク強誘電相では価電子帯トップの X 点で Rashba 効果が確認され(図 1(a)), Rashba 係数 $\alpha$ は大きな電気分極依存性があることがわかった。さらに、分極反転により波数空間でのスピン反転が起こることがわかった。Rashba 係数 $\alpha$ は、エネルギー分散より  $k_R$  と  $E_R$ (図 1(a))から、 $\alpha = 2E_R/k_R$  の関係式より見積もった。結果より、 $\text{PbTiO}_3$  は Au(111)や Bi(111)表面と比べて同程度のラシュバ係数を持ち、電気分極を介して電場

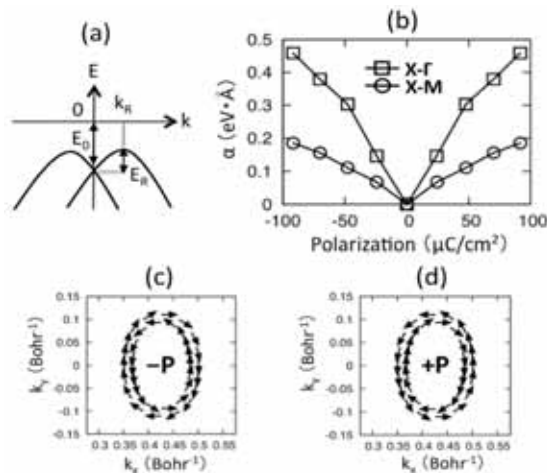


図 1: (a)エネルギー分散と  $k_R$  と  $E_R$ ,  
(b)Rashba 係数 $\alpha$ の電気分極依存性  
(c),(d)波数空間におけるスピン渦

でラシュバ係数を制御できるため、Spin-FET 材料として有望であると期待される。

[1] E. I. Rashba, Sov. Phys. Solid State **2**, 1109 (1960).

[2] S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. **56**, 665 (1990).

[3] K. Ishizaka, et al., Nature Mater., **10**, 1038 (2011).

[4] H. Kotaka, F. Ishii, M. Saito, T. Nagao, and S. Yaginuma, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 025201 (2012).

[5] H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, submitted.



# 実時間・実空間電子ダイナミクス法による $C_{60}$ ナノ構造体の光学応答計算

## Optical response calculations of $C_{60}$ nanostructures by real-time and real-space electron dynamics method

野田 真史、信定 克幸 (分子研)

Masashi Noda and Katsuyuki Nobusada (IMS)

### 概要／Abstract

十～数十ナノメートル程度のナノ構造体の光学応答計算を行うことを目標として、実時間・実空間電子ダイナミクス法プログラムの大規模並列化を行っている。今回はベンチマークとして、 $C_{60}$  フラーレン分子が規則的に配列した幾つかのナノ構造体の吸収スペクトルの計算を行ったところ、京 12288 ノード(98304 コア)で 7%程度の実行効率を得た。面心立方格子型結晶(fcc)である  $C_{60}$  固体の単位格子の吸収スペクトルは実験結果と良い一致を示した。

We are currently developing the massively parallelized simulation program of real-time and real-space electron dynamics in an effort to calculate optical response of nanostructures at the scale of tens to several tens of nanometers. We have calculated the absorption spectra of nanostructures regularly constructed from the  $C_{60}$  fullerene molecules as benchmark tests and achieved ~7% peak performance on the K computer with 12288 nodes (98304 cores). The computed absorption spectrum of the face-centered-cubic (fcc) unit of solid  $C_{60}$  is in good agreement with the experimental observation.

### 「目的」

エネルギー伝播や量子データ転送素子としてのプラズモン導波路、化学・バイオセンサー、光触媒や太陽電池などの高い光・電子機能を持った次世代ナノデバイスの開発には、ナノ構造体における光学応答の理解が鍵を握ると考える。特に電磁場と電子の露なカップリングに起因する光・電子機能性は新規デバイス設計の根幹に関わるが、そのようなカップリングは一般的に十～数十ナノメートルサイズのナノ構造体において顕著になると予想される。このサイズを持つナノ構造体の電子・電磁場ダイナミクスを第一原理的に計算した例は存在せず未知の領域である。この現状を踏まえ、十～数十ナノメートルサイズのナノ構造体の電子ダイナミクス(光学応答)を計算するための超並列化プログラムの開発を行うことを第一の目標として研究を進めている。

### 【研究手法】

従来から一般的な電状態計算として用いられてきた量子化学計算やバンド計算においては、基底関数展開を理論の基礎としているために、系のサイズが大きくなるにつれ計算コストが膨大になる。そこで我々は、基底関数展開を一切使わない実空間差分法を用いることにした。この方法においては計算コストは空間の大きさと軌道の数に比例するので、計算コストの増大を抑えることができ、しかも超並列化にも適したアルゴリズムである。また、時間発展はテーラー展開に基づく簡便なアルゴリズムを用いており、この点に関しても大規模並列化に適している。

### 【具体的な成果】

$C_{60}$  フラーレン分子 32 個をシート状に並べた系の吸収スペクトル計算をテストとして行った。系の大きさは 4nm × 5nm 程度である。ベンチマークの結果、京 12288 ノード(98304 コア)で 6.87%の実行効率が得られ、12288 ノード/6144 ノード比で 76%の並列効率が得られた。

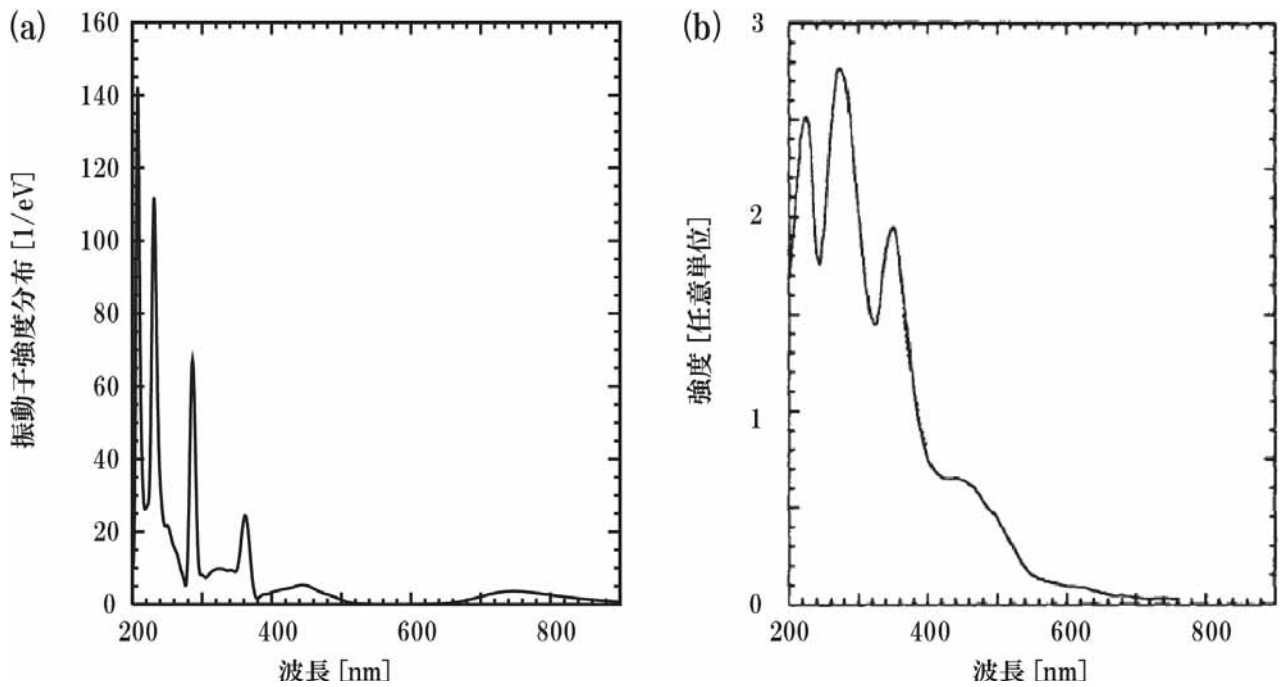


図 1 固体 fcc 結晶の単位格子の吸収スペクトル (a)計算、(b)実験[1]

次に  $C_{60}$  固体 fcc 結晶の単位格子の吸収スペクトルの計算を行った。図 1 は計算結果と実験[1]の比較を表しており、両者によい一致があることが分かる。

#### [今後の計画]

十数ナノメートル程度以上のナノ構造体を扱うために更なるプログラムのチューニングを行う。同時に電磁場とのカップリングを考慮に入れたアルゴリズムの実装を進める。既に光・電磁場カップリングの定式化とプログラムへの実装は終わっており、金属クラスターを対象にして、電磁場カップリングを考慮に入れた光学応答計算を行う予定である。

[1] S. Kazaoui, R. Ross and N. Minami, Solid State Commun. **90**, 623 (1994).

# ナノ構造の交流伝導特性のシミュレーション Simulation of AC Response of Nanostructures

笹岡健二<sup>1</sup>, 平井大介<sup>1</sup>, 山本貴博<sup>2</sup>, 渡邊聡<sup>1</sup>

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

Kenji Sasaoka<sup>1</sup>, Daisuke Hirai<sup>1</sup>, Takahiro Yamamoto<sup>2</sup>, and Satoshi Watanabe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering, The University of Tokyo

<sup>2</sup>Department of Liberal Arts (Physics), Faculty of Engineering, Tokyo University of Science

## 概要

非平衡グリーン関数法によるナノ構造の交流伝導特性計算の結果を紹介する。まず有効質量近似に基づく実空間計算で量子ポイントコンタクトについて計算し、交流応答のフェルミ準位依存性について実験と一致する振舞いを得た。次に局在基底第一原理計算で空孔を含む金属カーボンナノチューブについて計算し、空孔準位近傍と未結合ボンド準位近傍で交流応答のフェルミ準位依存性に大きな違いがあることを見出した。

## Abstract

We present the results of our simulations on AC transport properties of nanostructures within the nonequilibrium Green's function method. For a quantum point contact, we have obtained good agreement with experiments on the Fermi-level dependence of AC responses using real-space simulations with the effective mass approximation. For metallic carbon nanotube with a vacancy, we have found that the distinct difference in the Fermi-level dependence of AC responses between the vacancy state and dangling bond state.

Si デバイスの一層の縮小化とポスト Si デバイスの探索が活発に進められている。これを念頭にナノスケール電気伝導特性の研究も活発に進められているが、電子デバイスが既に GHz 程度の周波数で動作しているにもかかわらず、交流伝導特性の研究は少ない。したがって、次世代の電子デバイスの開発に向けて、ナノ構造の交流伝導特性の研究は重要な課題である。本研究では、様々なナノ構造の交流伝導特性をシミュレーションし、その結果を解析して交流伝導特性の振舞いを解明することを目指す。これに向けて、大規模ナノ構造の交流伝導特性を計算するコードの開発も合わせて行う。

計算には非平衡グリーン関数(NEGF)法を用いる。我々はこれまでに強結合モデルに基づく計算も行ってきたが[1-4]、本講演では有効質量近似に基づく実空間計算[5]と局在基底第一原理計算の結果を主に報告する。いずれについても自グループで計算コードを開発したが、後者では電子状態の情報は SIESTA で計算している。なお、上述の方法ではすべて線形応答近似と電極に対するワイドバンド極限近似とを用いているが、線形応答近似を用いない計算も単一レベル量子ドットに対する強結合モデル計算で試みている。

まず量子点接触について、有効質量近似に基づく実空間計算により、フェルミ準位依存性に着目して交流応答特性を解析した。その結果、サセプタンスには階段状の構造がはっきり見てとれるのに対し、コンダクタンスの方はより緩やかな変化をしていることがわかった。この特徴は、実験結果にみられるゲート電圧依存性と定性的に一致しているが、既報の他グループの計算では再現できなかったものである。我々の計算ではさらに、ゲート電圧の増加(フェルミ準位の上昇に対応する)と共にサセプタンスが容量的(負の値)から誘導的(正の値)に変化すること、およびこの転移が起こるゲート電圧が周波数に依存せず、点接触の幅に依存することもわかった。

次に原子空孔を含む金属カーボンナノチューブについて、局在基底第一原理計算によって解析した。計算の結果、空孔状態の近傍と未結合ボンド状態の近傍のいずれにおいても容量的なサセプタンスの振舞いが見られたが、両者には大きな違いがあることもわかった。すなわち、未結合ボンド状態の近くには誘導的なサテライ

トピークが見られたのに対し、空孔状態の近傍にはこのようなサテライトピークは現れなかった。簡単なモデルに基づく解析の結果、サテライトピークの出現はメインピークの鋭さと強い相関を持つことがわかった。

以上のような計算を踏まえ、より大規模なナノ構造の交流伝導特性計算に向けて実空間密度汎関数法計算コード RSDFT を用いた交流伝導特性計算を今後進めていく。

#### 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] D. Hirai, et al., Appl. Phys. Exp. 4, 075103 (2011).
- [4] D. Hirai, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51, 04DN01 (2012).
- [5] K. Sasaoka, et al., Phys. Rev. B 84, 12540 (2011).

# 分割統治型実空間密度汎関数(DC-RGDFT)コードの性能評価 Performance Benchmark of Divide-and-Conquer-type Real-space Grid DFT code

河野貴久, 東京大学物性研究所

尾形修司, 名古屋工業大学大学院

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

Shuji Ogata, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

## 概要／Abstract

我々は, 材料のダイナミクスを大規模かつ高精度にシミュレートするためにハイブリッド量子古典法を用いたシミュレーションを行っている. 量子領域の計算には, 実空間密度汎関数(RGDFT)コードを用いている. より大規模な量子領域を扱うために, 新たに分割統治型密度汎関数(DC-RGDFT)コードを開発した. 本論文では, DC-RGDFT コードの性能評価について報告する.

We are planning to perform the hybrid quantum (QM)-classical (CL) simulation of large-scale systems of materials to investigate the atomic dynamics at high accuracies of the density-functional theory. The real-space grid-based density-functional theory (RGDFT) is applied to the QM region. To extend its applicability to much larger QM regions, we develop a linear-scaling, divide-and-Conquer type RGDFT called DC-RGDFT. In this paper, we report the performance benchmark of the DC-RGDFT code.

我々は, 電子状態を計算する量子領域と古典原子として扱う古典領域を適切に組み合わせるハイブリッド量子古典法を用いた材料シミュレーションを行っている. 量子領域の計算には, 並列化に適している実空間密度汎関数(RGDFT)コードを適用する. しかしながら, RGDFT は原子数  $N$  に対して計算量が  $O(N^3)$ で増加するため, 大規模な量子領域に関して, 計算時間の問題から長いダイナミクスを追いかけることは難しい. そこで我々は, 計算量  $O(N)$ である分割統治型実空間密度汎関数(DC-RGDFT)コードを開発した [N. Ohba, S. Ogata, K. Kouno, et al, *Comp. Phys. Commu.* 183 (2012) 1664]. DC-RGDFT コードは, 大規模並列計算機で動かすこと目的に, 並列化として, (1) DC 分割による並列化, (2) 実空間分割による並列化, (3) 波動関数のレベル並列化, (4) スレッド並列化の4つが行われている. (1),(2),(3)は MPI 並列で実装されている. コードの実行において, 計算資源の有効活用のため, これらの並列数を適切に設定する必要がある. 今回は, 現状の DC-RGDFT コードの並列性能評価として, ストロングスケーリングとウィークスケーリングのテストを行った.

DC-RGDFT コードの性能評価は, Fujitsu FX10 で RGDFT のグリッドサイズ 0.55a.u., SCF10 回の設定で実行時間の測定を行った. ストロングスケーリングテストでは, Si1728 クラスタを 32MPI&8Thread 並列で計算した場合 1587 秒, 空間分割による並列化を2倍に増やした 64MPI&8Thread 並列で計算した場合 806 秒となり高い並列化性能であった. ウィークスケーリングテストでは, Si<sub>1728</sub> クラスタは 64MPI&8Thread 並列で 806 秒, Si<sub>3456</sub> クラスタは 128MPI&8Thread 並列で 1205 秒, Si<sub>6912</sub> クラスタは 256MPI&8Thread 並列で 1404 秒という結果となり, オーダー $N$ に近い傾向を示した. Si<sub>1728</sub> クラスタの場合から Si<sub>3456</sub> クラスタの場合での時間の増加は, DC 分割並列で必要となるバッファ領域の増加による計算領域拡大が原因である. 実行効率には, Si<sub>6912</sub> クラスタの場合で約 5%であった.

今後の計画は, DC-RGDFT コードを用いたハイブリッド量子古典法の応用として, Li イオン二次電池の負極材料における欠陥を含むグラフェン中の複数 Li イオンの拡散シミュレーションを行う予定である. このシミュレーションでは, QM 領域に Li イオン周辺領域を選択する必要がある. 複数の Li イオンの移動に対応して, QM 領域の選択と計算資源の割り当てを動的に行うことを計画している.



# 膜タンパク質のフリップーフロップ運動の自由エネルギー解析

## Free-energy analysis of the flip-flop motion of membrane proteins

水口朋子<sup>1,2</sup>、松林伸幸<sup>2</sup>

1 分子科学研究所, 2 京都大学化学研究所

Tomoko Mizuguchi<sup>1,2</sup>, Nobuyuki Matubayasi<sup>2</sup>

1 Institute for Molecular Science, 2 Institute for Chemical Research, Kyoto University

### 概要／Abstract

タンパク質が生体膜内でその向きを 180 度変えるフリップーフロップ運動は、生体膜の再構成や物質の輸送という観点から重要であるが、それに加えて、タンパク質と膜との相互作用を研究する上でも興味深い現象である。フリップーフロップ運動のメカニズムを解明するためには、分子内および分子間相互作用の知見が必要であり、原子レベルでの解析が望まれる。本講演では、全原子モデルを用いて分子動力学シミュレーションを行い、フリップーフロップ運動の経路を溶媒和自由エネルギーにより評価する。

The flip-flop motion, which is the phenomenon that some proteins and peptides in membrane turn around between two opposite transmembrane orientations, is an important mechanism for the reconstruction of biological membrane and the transportation across membrane. In order to clarify the flip-flop mechanism, the insights into inter- and intramolecular interactions are needed, thus analyses at atomic resolution are desirable. In the present study, we examine the path for the flip-flop motion in terms of the free-energy calculation using all-atom molecular dynamics simulations and solution theory.

### [背景・目的]

膜タンパク質の膜内における配置は、生体膜がその機能を発揮する上で重要な役割を果たし、ドラッグデリバリーシステムなどの観点からも注目されている。タンパク質の膜内配置は、タンパク質、脂質、水などの複雑な分子間および分子内相互作用から決定される。したがって、全原子型のアプローチによる原子レベルでの解析が必要とされている。

本講演では、タンパク質のフリップーフロップ運動に関連した膜内配置をいくつか用意し、全原子型のシミュレーションを行って、それぞれの配置における自由エネルギーを計算する。フリップーフロップ運動とは、膜タンパク質が生体膜内でその向きを 180 度変える運動のことで[1,2]、生体膜の再構成や、膜を通した物質の輸送に関係していると考えられている。さらに、タンパク質と膜および水との相互作用という観点からも、興味深い現象である。しかし、その仕組みに関してはほとんど研究が進んでおらず、明らかでない。本研究の目的は、膜内タンパク質の安定性を分子レベルで議論し、フリップーフロップ運動に理論的な解釈を与えることである。

### [モデル・手法]

脂質分子として DMPC (1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine) 分子を用いて、242 個の脂質分子による脂質二重膜を構成した。タンパク質としては Glycophorin A (GpA) の膜貫通部分 23 残基のみを用いた。水分子には TIP3P モデルを採用し、脂質二重膜の上下に 10000 個の水分子を配置した。系の全原子数は 58,925 個である。分子力場には CHARMM を用いた。定温定圧アンサンブルにより、温度を 303 K、圧力を 1 atm に設定した。また、自由エネルギーの計算にはエネルギー表示法[3,4]を用いた。

[具体的な成果]

フリッパーフロップ運動に関して2つの経路を考える(図1)。一つは膜内にタンパク質全体が埋まる経路であり(path1)、もう一つはタンパク質がいったん膜外に出る経路である(path2)。2つの経路における特徴的な配置について、タンパク質の溶媒和自由エネルギーを計算した。ここでいう溶媒とは、脂質二重膜と水分子から成る不均一混合系のことである。その結果、path1の方が自由エネルギー障壁が低いことが明らかになった。さらに、溶媒和自由エネルギーを脂質からの寄与と水からの寄与に分けたところ(図2)、タンパク質の安定性は脂質によってほぼ決まっていることが分かった。

[参考文献]

- [1] S. Jayasinghe, M. Barranger-Mathys, J. F. Ellena, C. Franklin and D. S. Cafiso, *Biophys. J.* **74**, 3023 (1998).
- [2] S. Seppala, J. S. Slusky, P. Lloris-Garcera, M. Rapp and G. von Heijne, *Science* **328**, 1698 (2010).
- [3] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **117**, 3605 (2002); *J. Chem. Phys.* **118**, 2446 (2003).
- [4] N. Matubayasi, W. Shinoda and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **128**, 195107 (2008).

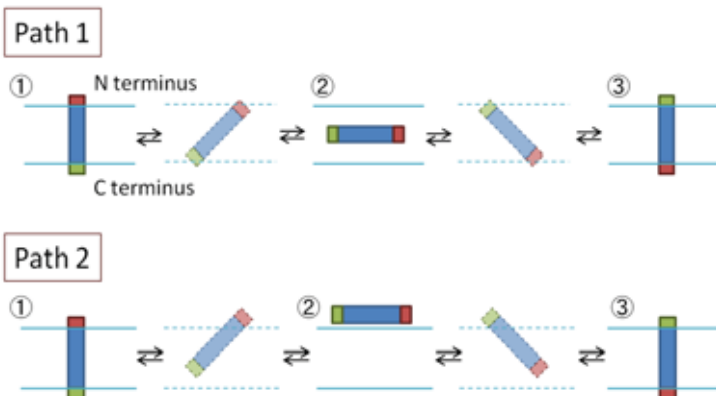


図1. フリッパーフロップ運動において考えられる2つの経路  
 図中 ①, ②, ③ で示された構造は、図2の横軸と対応している。

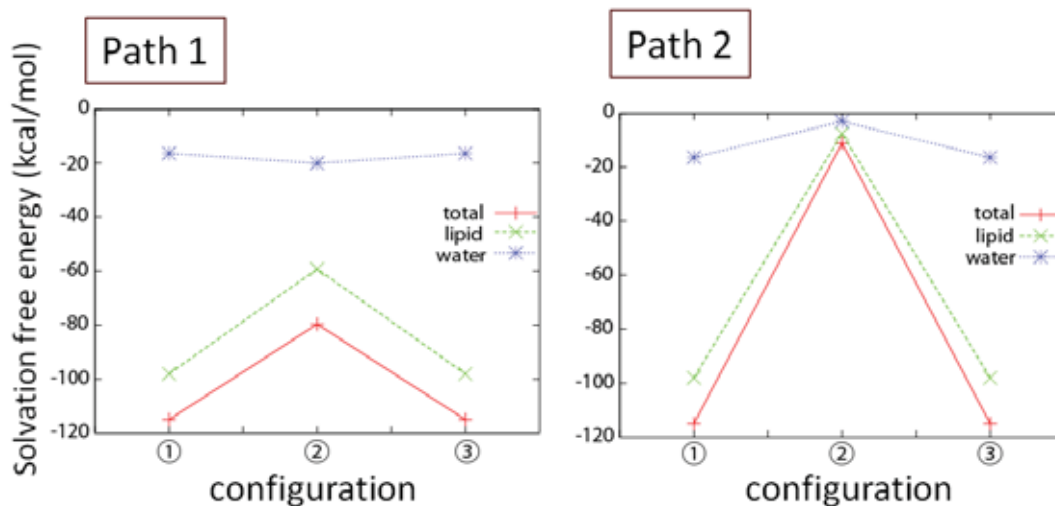


図2. 溶媒和自由エネルギー

横軸の ①, ②, ③ は図1の構造と対応している。

脂質からの寄与は緑(破線)、水からの寄与は青(点線)で示してある。

赤の実線は両方の寄与を足し合わせたものである。

# MODYLAS の自由エネルギー計算機能-熱力学的積分法

## Free Energy Calculation by MODYLS – Thermodynamic Integration Method

藤本和士<sup>1</sup>、安藤嘉倫<sup>1</sup>、吉井範行<sup>2</sup>、岡崎 進<sup>1</sup>

1) 名大院工 2) 名大院工 計算セ

K. Fujimoto, Y. Andoh, N. Yoshii, and S. Okazaki,

1) Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

2) Center for Computational Science, Graduate School of Engineering, Nagoya University

### 概要/Abstract

凝集系の現象を分子レベルで解明するためには、分子動力学(MD)計算が非常に強力な手法である。我々は大規模な系の計算を可能とするために、高並列分子動力学ソフトMODYLASの開発を行っている。しかし、遅い現象の理解には通常の MD 計算だけでなく、自由エネルギーを求める必要がある。そのために、MODYLASでも自由エネルギー計算が可能ないように開発を行っている。

Molecular dynamics (MD) calculation is a powerful tool in order to clarify phenomena of condensed system at molecular level. Therefore, we develop the highly concurrent MD software, MODYLAS. However, it is needed to understand the slow phenomena by the free energy calculation combined with MD calculation. Therefore, we also add the free energy calculation method to MODYLAS.

### [社会的・学術的位置づけ]

物質の膜透過、ウィルスとレセプターの結合など時定数の遅い現象を理解するためには、自由エネルギーを計算する必要がある。自由エネルギーを求めることにより、結合の強さ・位置を知ることができる。さらに、MD 計算と合わせることで、それら結合の強さ・位置について分子レベルでの理解が可能となる。これらの知見は、新薬開発などにおける基礎的な理解になりうると考えられる。

### 「目標・目的」

自由エネルギーの計算が可能で高並列分子動力学ソフトMODYLASの開発

### [自由エネルギー計算方法]

熱力学的積分法により、以下の式を用いて自由エネルギーを計算する。

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(\lambda_2) - G(\lambda_1) \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{dG}{d\lambda} d\lambda \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda\end{aligned}$$

$V$ は系のポテンシャルエネルギー、 $\lambda$ はカップリングパラメータ。 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均。

### [具体的な成果]

ここでは、 $\lambda$ をSDSミセルとメタン分子の距離とした場合の例を示す。図1にSDSミセルの数密度プロファイル、平均力および自由エネルギープロファイルを示す。図1(b)において正の力はミセルから排除する力(斥力)であり、負の力はミセル内に取り込む力(引力)である。図1(b)のメタンの平均力を見ると、 $r = 2$  nm付近において大きな引力が働いており、この力によって、メタンがミセル内に取り込まれることがわかった。一方で、水分子は  $0.5 < r < 2$  nm の範囲において、斥力が働いておりミセルに取り込まれない。また、図1(a)から明らかなように、SDSミセルの

重心付近は低密度である。この低密度領域に可溶化分子を追いやるために、メタン、水分子ともにミセル重心付近で引力が働いている。図 1(c)に平均力を積分した自由エネルギープロファイルを以前の我々の結果と松林らの分布関数理論による結果と共に示した。メタンの SDS ミセルへの取り込み過程において大きなエネルギー障壁は見られなかった。さらに、ミセル内において自由エネルギーはほぼ一定であるが、上述の引力に対応して中心付近の自由エネルギーが熱エネルギー程度わずかに低いことも示されている。これは平均力の時と同様に、ミセル中心の炭化水素密度が低いことを反映した振る舞いであると思われる。結局、メタンはミセル中に障壁なく取り込まれ、局在化することなく動き回れることが分かった。一方で、水分子はミセル内において不安定であるため、水分子のミセル内への取り込みは行われなことがわかる。ただし、メタンと同様に、ミセル重心付近はわずかに安定である。

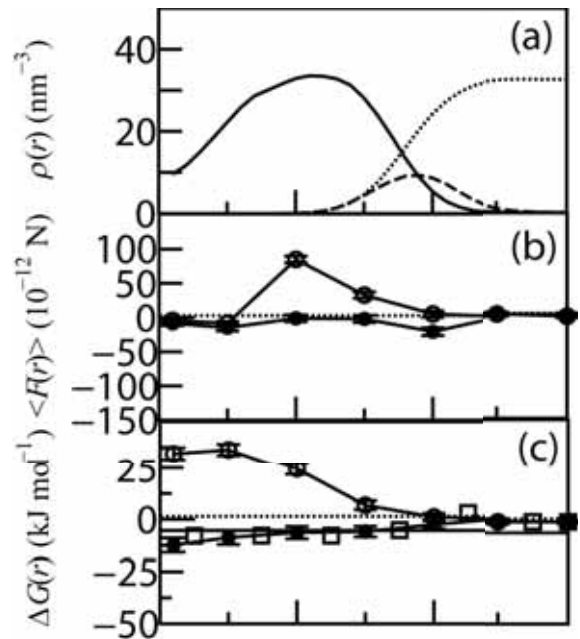


図 1 (a) SDS ミセルの数密度プロファイル。—：疎水基、…：親水基、- - -：水。(b) メタン(●)および水(○)にかかる平均力。(c) メタン(●)および水(○)の自由エネルギープロファイル。—は以前の我々の結果、□は松林らの計算結果

#### [今後の計画]

この手法をウィルス/レセプター系に適用し、ウィルス-レセプターの結合自由エネルギーを計算し、その分子論を明らかにする。

#### [主な論文]

- K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **133**, 074511 (2010)  
 K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **136**, 014511 (2012)  
 K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **137**, 094902 (2012)

# 遺伝的アルゴリズムを取り入れたタンパク質のフォールディングシミュレーション Folding simulations of proteins by using genetic algorithm

榮 慶丈<sup>1,2</sup>、岡本 祐幸<sup>1,3,4</sup>、<sup>1</sup>名大院理、<sup>2</sup>分子研、<sup>3</sup>名大構造生物研、<sup>4</sup>名大計算科学研

Yoshitake SAKAE<sup>1,2</sup> and Yuko OKAMOTO<sup>1,3,4</sup>, <sup>1</sup>Department of Physics, Nagoya University,

<sup>2</sup>Institute for Molecular Science, <sup>3</sup>Structural Biology Research Center, Nagoya University, <sup>4</sup>Center for Computational Science, Nagoya University

## 概要／Abstract

タンパク質はその独自の立体構造を持つことによってはじめて生命活動に必要な機能を発揮する。我々はこれまで分子シミュレーションの手法を用いてアミノ酸の1次元配列の情報から特定の立体構造を予測する、折り畳み問題に取り組んできた。本研究では遺伝的アルゴリズムをシミュレーションに取り入れた、より効率的に構造探索をおこなうことができる手法を提案する。適用例として3つのタンパク質(Trp-cage, Villin headpiece, Protein A)の折り畳みシミュレーションを試み、それぞれ実験構造に似た構造を得ることができた。

Proteins have the life functions by forming the characteristic tertiary structures. We have performed the folding simulation of proteins in order to predict the native structures from the specific sequence of amino acids. In this study, we propose the new conformational search method for proteins by using genetic algorithm. We applied this method to three proteins (Trp-cage, Villin headpiece, Protein A). As the results, the conformations obtained from the simulations were in good agreement with the experimental results.

## [社会的・学術的位置づけ]

DNA やタンパク質といった生体高分子はその独自の立体構造を持つことによって生命活動に必要な機能を発揮する。しかしながら一方で正常な折り畳みとはならず異常な構造に折り畳まれたタンパク質が生体に害を成し病気を引き起こす要因にもなることが知られている。このようにタンパク質の折り畳みを知ることは単に生命現象についての知見を深めるだけでなく病気の治療や薬の開発にもつながる重要なテーマである。

## [目標・目的]

しかしながら現在のところ折り畳み問題を計算機による分子シミュレーションによって解くのは困難である。これはタンパク質の構造が複雑であり、無数の局所的な安定構造が存在するためにタンパク質が極小状態にトラップされてしまい、広い構造空間を限られた計算時間内に探索できないためである。この問題を克服するため今回我々は遺伝的アルゴリズムを利用した構造探索法を新たに提案する。

## [研究手法]

本手法では通常のカノニカルシミュレーションを複数同時に実行し、ある一定期間ごとに遺伝的交叉により作成した新しい構造を提案する。もし新しく提案した構造がこれまでシミュレーションで得られた構造よりも優れたもの(ポテンシャルエネルギーが低いもの)であれば、新しく提案した構造を初期構造としたシミュレーションを開始する。これを繰り返すことである極小状態に留まっている構造が別のよりエネルギー低い極小状態へ移っていく。すなわち本手法は構造空間上の極小状態間を次々と移ることでタンパク質系のような膨大な構造空間上のサンプリングを実現する。

## [具体的な成果]

今回提案した手法を用いて、3つのタンパク質, Trp-cage(20 残基), Villin headpiece(36 残基), Protein A(60 残基中 47 残基)に対し折り畳みシミュレーションを試みた。結果として実験構造と比較して、得られた平均二乗偏差(RMSD)の最小値はそれぞれ 0.81 Å, 2.23 Å, 1.71 Åとなり良好な結果が得られた。



# トンネル移動における中間ブリッジ状態 Intermediate states for the tunnel transfer

河津励<sup>1,2</sup>、長谷川淳也<sup>3</sup>、三浦伸一<sup>4</sup>、<sup>1</sup>自然科学研究機構分子科学研究所、<sup>2</sup>金沢大学大学院自然科学研究科、<sup>3</sup>北海道大学触媒化学研究センター、<sup>4</sup>金沢大学理工学域

Tsutomu Kawatsu,<sup>1,2</sup> Jun-ya Hasegawa,<sup>3</sup> Shinichi Miura,<sup>4</sup> <sup>1</sup>Institute for Molecular Science, National Institute of Natural Science, <sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, <sup>3</sup>Catalysis Research Center, Hokkaido University, <sup>4</sup>Institute of Science and Engineering, Kanazawa University

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

二状態間のトンネル移動であっても、多くの中間状態をブリッジとして介在することで、その速度や性質が決まる[1]。我々は、中間ブリッジ状態で繋がったトンネル経路を考え、トンネル現象の性質を調べる方法を開発してきた。まず、励起エネルギー移動に関するコンドン遷移によるトンネル経路の一重項励起[2,3]と三重項励起[4]の場合の違いについてのグリーン関数法による結果を示す。その後、開発中である経路積分インスタントン法による、水素原子のトンネル移動に関する結果を示す。

The rate or character of the tunnel transfer between two states is influenced by its intermediate states[1]. We have developed methods to determine the tunneling pathway connecting such intermediate states for analyzing tunnel effects. We first report a result of the difference between tunneling pathways of the singlet[2,3] and triplet[4] excitation energy transfers in Condon transfer using Green's function method. We then show a result of hydrogen atom transfer using the program of instanton approach in the path integral method that we have improved.

**[社会的・学術的位置づけ]** 電子、励起子、プロトン等のトンネル移動は生体のエネルギー変換に重要な働きをしており、近年では有機太陽電池、有機 LED、燃料電池などの人工エネルギー変換の発達によって工業分野においても同様に興味を持たれる現象となっている。一重項励起エネルギー移動は光合成や有機太陽電池の光捕集において主要な役割を果たしており、三重項励起エネルギー移動は光合成の阻害要因の除去にかかわっている。また、LED の中間生成物は一重項励起子であり、副生成物は三重項励起子であり、これらの振る舞いは興味深い。また、後半の水素原子のトンネル移動は燃料電池等にも関わってくる。後者についてはむしろ原子核トンネル現象の取り扱いという面でも重要であり、励起エネルギー移動の原子核の効果やコンドン遷移近似の影響などを計算するのに役立つと考えている。

**[目標・目的]** 我々は、多くの中間状態を含むトンネル現象を数値的に計算する方法を開発することを目的としている。また、現在は特に励起エネルギー移動のトンネル経路の性質について深い知見を得たいと考えている。これにより、将来的には、有機太陽電池の光捕集系や有機 LED の発行体等のデザインに対してこれまでとは異なるアプローチを提案できればと考えている。

**[研究手法]** 我々は二つの相補的なトンネル移動に対するアプローチを用いてプログラム開発や計算等を行っている。一つは、二つの電子状態間の遷移に関するカップリングに対し、中間状態をグリーン関数で導入する方法であり、原子核を固定したコンドン遷移の近似を前提としている。他方は経路積分法で、特に重要な作用停留値周辺の振動だけを考慮するインスタントン法で、こちらは半古典的なアプローチであるが、原子核の運動やトンネル移動を扱うことができる。

**[具体的な成果]** これまでに開発してきた、局在化ハートリーフック軌道の一電子励起スレーターデターミナントを基底関数として、励起エネルギー移動のトンネル経路と電子カップリングを計算するプログラムを三重項励起エネルギー移動に拡張し、一重項と三重項の励起エネルギー移動のトンネル経路を比較し、それらが定性的に異なることを見出した。具体的には一重項励起エネルギー移動ではFig.1上のように中間状態として局在化励起子が使われ、少ないステップでドナーからアクセプターへ励起子が移動する[3,4]。一方の三重項励起エネルギー移動では、Fig.1下のように、電荷分離状態が中間状態として選ばれ、多くの電子移動とホール移動がカップルした形で多段階的に全体のカップリングが表現されることがわかった[1]。

一方、インスタントン法の開発では、まず、系の各時間ステップのポテンシャルの計算に経験的なDMBE IVポテンシャルを使用する形で開発を進め、簡単なHO<sub>2</sub>の水素原子の移動に関するモデル系での計算を行った。その結果、Fig.2のように青線の固有反応座標(IRC)とは異なるトンネル経路(緑線)を得られることがわかった。この違いは、トンネル移動においては純粋な古典軌道と異なり、重い酸素原子が動きにくいと推測できる。現在は、各時間ステップのポテンシャル計算を量子化学計算で行うように改良を加え、テスト計算および機能と効率の拡張を行っている。

**[考察・今後の計画]** まずインスタントン法のプログラムの開発を進める。経路積分法であるインスタントン法は並列計算に向いており、続けて並列化を行う。インスタントン法の開発がある程度進めば、原子核のトンネルをインスタントン法で、扱い、電子状態をグリーン関数法で扱った励起エネルギー移動の計算に着手する。グリーン関数法のプログラムに関しては現状では並列化をあまり考慮されていないが、それについても順次対応していく。

**[主な論文]**

1. T. Kawatsu, "Review: Pathway analysis for peptide-mediated electronic coupling in the super-exchange mechanism of ET and EET," *Pep. Sci.* **2012**, DOI: 10.1002/bip.22142.
2. T. Kawatsu, J. Hasegawa, K. Matsuda, "Singlet Excitation Energy Transfer Mediated by Local Exciton Bridges," *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13865-13876.
3. T. Kawatsu, J. Hasegawa, "Excitation energy transfer in GFP-X-CFP model peptides (X = amino acids): Direct Versus through-bridge energy transfers," *Int. J. Quant. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/qua.24027.
4. T. Kawatsu, J. Hasegawa, "Sequentially Coupled Hole-Electron Transfer Pathways for Bridge-Mediated Triplet Excitation Energy Transfer," *J. Phys. Chem. C* **2012**, DOI: 10.1021/jp307482e.

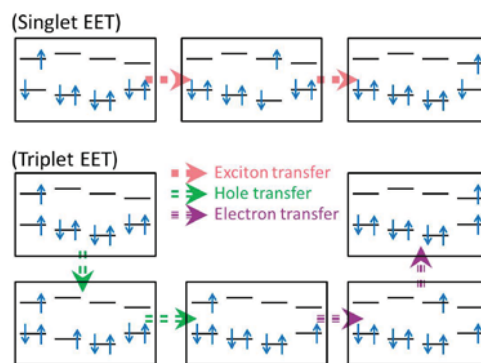


Fig.1. ブリッジ状態経由励起エネルギー移動の模式図。一重項(上)と三重項(下)の場合。それぞれの横棒は局在化電子軌道を表す。

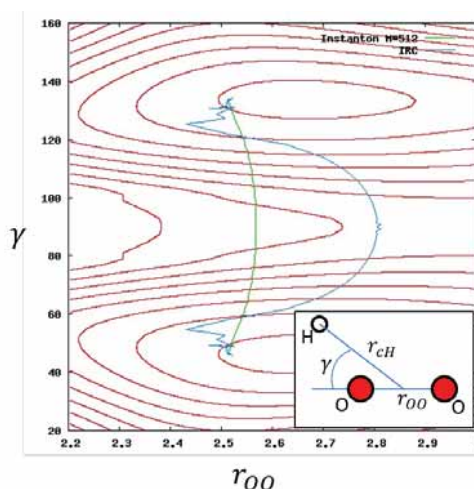


Fig.2. HO2 上の水素原子移動のトンネル経路(緑)と固有反応座標(青)。縦横軸に関しては図中図を参照。

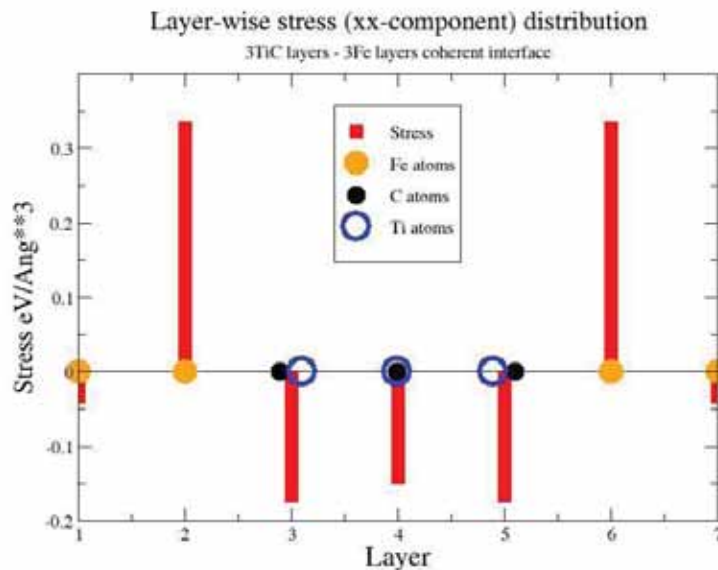
# First-Principles Study of Fe/TiC Interfaces: Local-Stress and Local-Energy Distribution

V. Sharma, S. Tanaka, Y. Shiihara<sup>1</sup> and M. Kohyama

Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Midorigaoka, Ikeda, Osaka, Japan

<sup>1</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo, Japan

The main purpose of our project is to study the mechanical properties of structural materials containing various defects, grain boundaries and interphase boundaries by using first-principles calculations with the help of large-scale supercomputers. As a first step, we chose the Fe(001)/TiC(001) interface due to well-known usage of TiC for enhancement of strength of steel by surface-coating and precipitation. In our study, we deal with the coherent interfaces, while realistic semi-coherent interfaces are dealt with by our collaborators using huge supercells. Our present study focuses on the local-stress and local-energy distribution at the interface by using *ab initio* local-energy and local-stress schemes [1]. The calculations are performed using density-functional theory (DFT) employing the projector augmented wave (PAW) method [2], implemented by QMAS (Quantum MATerials Simulator) package [3]. Here, we deal with the Fe/TiC coherent interface model with the orientation of  $\{001\}_{bcc}/\{001\}_{NaCl}$  and  $\langle 100 \rangle_{bcc}/\langle 110 \rangle_{NaCl}$ . We obtain basic properties, compared to earlier studies [4-6], and we obtain local stress and local energy by integrating the stress density and energy density [1] in proper local regions for the first time. In the coherent interface model, there should occur large stresses around the interface, of which the distribution should be effective to analyze the stability and mechanical property of such coherent interfaces. The integration is performed in each layer-by-layer region as in Ref. [1]. The next step of this work shall be, to deal with the stress and energy distribution of other coherent or semi-coherent interfaces between Iron and transition-metal carbides or nitrides. **Acknowledgement:** We thank Dr. H. Sawada (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation) and Dr. S. Ishibashi (Nanosystem, AIST) for fruitful discussions.



[1] Y. Shiihara, M. Kohyama and S. Ishibashi, Phys. Rev. B **81**, 075441 (2010), [2] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999), [3] <http://qmas.or.jp>, [4] A. Arya and E. A. Carter, J. Chem. Phys. **118**, 8982 (2003), [5] T. Shishidou *et al.*, J. Appl. Phys. **93**, 6876 (2003), [6] J. H. Lee *et al.*, Phil. Mag. **85**, 3683 (2005).

# 水溶液-電極界面系の構造・ダイナミクス・化学反応 Structure, dynamics and chemical reaction at “aqueous solution / electrode” interfaces

赤木和人<sup>1</sup>、濱田幾太郎<sup>1</sup>、洗平昌晃<sup>2</sup>、塚田捷<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東北大学 WPI-AIMR、<sup>2</sup>筑波大学 計算科学研究センター

Kazuto Akagi<sup>1</sup>, Ikutaro Hamada<sup>1</sup>, Masaaki Araidai<sup>1</sup>, Masaru Tsukada

<sup>1</sup>WPI-AIMR, Tohoku University, <sup>2</sup> CCS, University of Tsukuba

電極反応の大規模シミュレーションの準備として固液界面近傍の水素結合ネットワークの時間および空間スケールを調べ、「リアルな固液界面」の記述に必要な諸条件を見積もった。電解質系としては NaCl 水溶液-Au(111)表面系の DFT-MD 計算を行い、バルク水溶液との構造の違いや特異吸着アニオンの振る舞いの起源を明らかにした。また、水-Pt(111)陰極系での水素発生の素過程における界面水と電極電位の役割を調べた。

As preparation for large-scale simulation of electrode systems, time and spatial information on hydrogen-bond network at the interfacial region was investigated and essential conditions necessary for description of “realistic liquid-solid interface” were elucidated. As an electrolyte system, DFT-MD calculations of a NaCl<sub>aq</sub>-Au(111) interface were performed, difference in structure with bulk solution and origin of specific adsorption of anions were clarified. Regarding the water-Pt(111) anodic system, the role of interfacial water and potential bias on elementary processes of hydrogen evolution reaction was also studied.

リチウムイオン電池などエネルギー密度の高い「非水系」のアプローチに対し、マイルドな条件下でエネルギー変換を実現する「水系」のアプローチは汎用かつ環境負荷の小さい技術体系として重要である。第4部会の燃料電池課題ではこの「水系」の電気化学における電極の触媒機能の微視的な理解を目指す。本計算に先立って「系の妥当な設定とは何か」を認識しておかなくてはならない。それは、対象とするイベントにとってリアルな固液界面と言える空間スケールと統計的に意味のある時間スケールを知ることであり、あるいは電極電位と吸着種の被覆率の関係を知ることである。

このような観点から、我々のグループは以下のような課題を実施した。

1. 水素結合の構造とダイナミクスに注目した界面の時間スケールと空間スケールの見積もり  
→ 古典分子動力学法を用いて種々のモデル界面での水素結合ネットワークを解析し、例えば水との界面に現れる最初の階層構造の記述は、典型的に 15Å 以上の液層と 100ps 程度の緩和時間を要することを確認した。
2. バルク電解質水溶液との比較に基づく電極近傍での電解質水溶液の構造とダイナミクスの理解  
→ 参照系として NaCl 水溶液についての第一原理分子動力学計算を行い、バルク溶液中ではイオン対構造を取る一方で Au(111)電極近傍ではイオン対を解消すること、特異吸着アニオンの生成が電極表面の親水度と関係していることを確認した。
3. 燃料電池陰極での水素発生反応の素過程の解明  
→ ESM 法(大谷・杉野、2006)を実装した第一原理分子動力学計算によって Tafel 過程および Heyrovsky 過程として知られる2つの素過程への電極電位および吸着水素原子の被覆率の影響を調べた。吸着平衡の被覆率が非常に大きいとの感触を得ている。
4. 電極と水分子間の物理吸着を定量的に記述できる密度汎関数の提案

→ van der Waals 密度汎関数の枠組みに基づいて、水との相互作用が弱い固液界面系を記述するのに適した交換エネルギーと相関エネルギーの組み合わせを探っている。

5. 溶液系の構造緩和の加速と水和イオンの自由エネルギーの評価を目的とした拡張アンサンブル法の実装

→ Wang-Landau の提案に基づいたマルチカノニカル法の実装をモンテカルロ法と分子動力学法の組み合わせにて行い、水溶液系の位相空間の探索に使うためのチューニングを進めている。

今後、電極反応の大規模な第一原理シミュレーションの正当性を向上させること、および、「より良い初期値」を生成することにこれらの知見を生かす。本研究会では上記の課題からいくつかの結果を紹介する。



# 大規模第一原理電子状態計算を実現する領域分割法の開発

## A Domain Decomposition Method for Large-Scale DFT Electronic Calculations

Truong Vinh Truong Duy<sup>1,2</sup> and Taisuke Ozaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Simulation Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

<sup>2</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

### Abstract

We present a three-dimensional domain decomposition method for atoms and grids to enable large-scale DFT calculations. A modified recursive bisection method is developed based on the moment of inertia tensor for reordering the atoms along a principal axis to ensure data locality in the atom decomposition. In the grid decomposition, we define four data structures to make data locality consistent with that of the clustered atoms, and propose a method for solving the Poisson equation using FFT with communications minimized. Benchmark results taken with the OpenMX code show that the parallel efficiency at 131,072 cores is 67.7% compared to the baseline of 16,384 cores on the K computer.

### Research purpose

With tens of petaflops supercomputers already in operation and exaflops machines expected to appear within the next 10 years, generally applicable and efficient methods are required to take advantage of such extreme-scale machines and solve a wide variety of problems. Our main concern in this work is the development of an efficient three-dimensional domain decomposition method applicable to both conventional and linear scaling methods to enable large-scale DFT calculations on massively parallel computers. The method should assign approximately the same computational amount to each process for load balancing, and hold the locality of the clustered atoms in space to minimize inter-process communications. Also, it should be applicable to any numbers of processes and atoms, any distribution patterns of atoms in space, and is computationally inexpensive.

### Methodology

The domain decomposition method is composed of two sub-methods: (i) the atom decomposition method and (ii) the grid decomposition method. In the former method, we develop a modified recursive bisection method to decompose the system with any number of processes and atoms. It involves constructing a binary tree, and each tree node has a number representing the number of processes treating the domain under that node. To ensure data locality, the moment of inertia tensor is applied to find a principal axis for each domain so that the atoms that are close in real space are also close on the principal axis. Then, the atoms in the corresponding domain are reordered from three dimensions to one dimension by projecting them onto the principal axis, and are divided into two sub-domains depending on their projections in a balanced way among the processes to fit the structure of the binary tree. The decomposition is performed recursively until there are as many sub-domains as processes.

After the atoms have been distributed to the processes, the grid points belonging to their basis functions must also be allocated to the corresponding processes. In the latter method, we define four

data structures for the partitioning of grids that are carefully constructed to make data locality consistent with that of the clustered atoms for minimizing inter-process communications between the processes. We also propose a decomposition method for solving the Poisson equation using the three-dimensional FFT in the Hartree potential calculation, which is better in terms of communication efficiency than a previously proposed parallelization method based on a two-dimensional decomposition. In addition, we let the processes perform on-the-fly communications to reduce memory usage.

## Result

For evaluation, we perform benchmark calculations with the OpenMX code and  $O(N)$  Krylov subspace method. Figure 1 demonstrates that the atoms are practically localized to the process holding them in the atom decomposition, which is of great importance to reduce the communication amount and memory usage for performance enhancement. Figure 2 shows the strong scaling results with the diamond and DNA structures on the K computer. The parallel efficiency at 131,072 cores is 67.7% compared to the baseline of 16,384 cores with 131,072 diamond atoms.

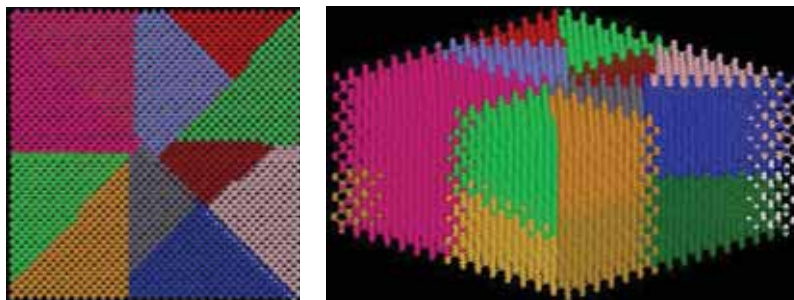


Figure 1: Decomposition with 16,384 diamond atoms and 19 processes: top view (left) and side view (right).

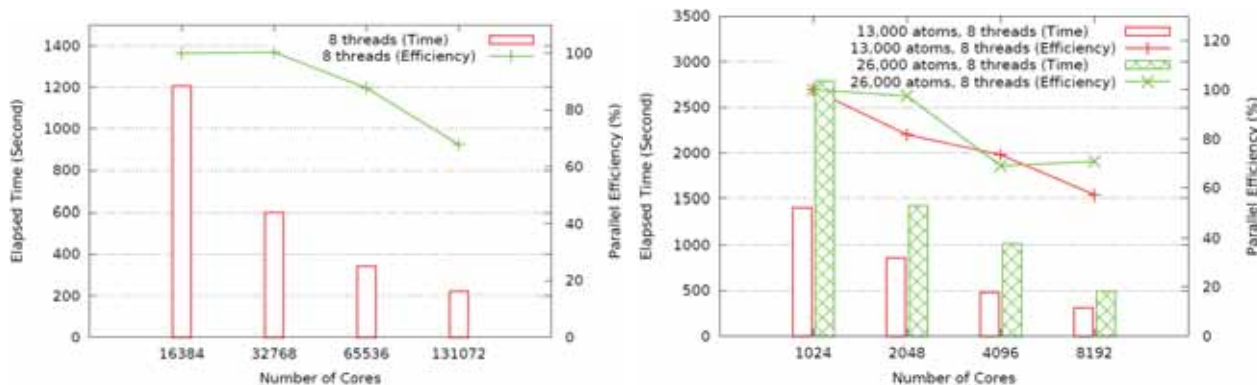


Figure 2: Strong scaling on the K computer: 131,072 diamond atoms (left) and 13,000 and 26,000 atoms in the DNA structure (right).

## Conclusion

We have developed a three-dimensional domain decomposition scheme consisting of two methods for the atom and grid decompositions, which is shown to be effective with hundreds of thousands of cores and atoms in different structures. We are now in the process of tuning the performance of some particular subroutines to further accelerate the calculations and achieve a higher efficiency.

## Reference

- [1] T.V.T. Duy and T. Ozaki, arXiv:1209.4506 (2012).

# 平面波基底第一原理計算コードの開発:入力形式の統一化

## Development of first-principles codes with a plane-wave basis

吉澤香奈子<sup>1</sup>、吉本芳英<sup>2</sup>、合田義弘<sup>3</sup>、川頭信之<sup>1</sup>、常行真司<sup>1,3</sup>

K. Yoshizawa<sup>1</sup>, Y. Yoshimoto<sup>2</sup>, Y. Gohda<sup>3</sup>, N. Kawagashira<sup>1</sup>, and S. Tsuneyuki<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>東大物性研、<sup>2</sup>鳥取大工応数、<sup>3</sup>東大院理

<sup>1</sup>Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

<sup>2</sup>Dept. Appl. Math. and Phys. Tottori Univ.

<sup>3</sup>Department 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開発を行っている。各コードの入力形式の統一化を目指し、xTAPPとQMASに対応した入力形式の変換プログラムを作成した。

We develop new first-principles codes with a plane-wave basis to exploit a super-computer in Japan. We write the exchange program of the input formats for xTAPP and QMAS, because of the standardization of the input formats.

密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理計算コードの開発は長い歴史があり、多機能も進んでおり、国内に多数のプログラムが存在する。発展するスーパーコンピュータや様々な物質や物理量に対応するため、日本のコード開発の今後の方向性を考えなければならない。我々は既存の国内のコードを基礎として、海外のコードに対抗出来るような新しいコードの作成を目指している。そこで、まず TAPP [1,2] ver. 3.2.0、TAPPの改良版であるxTAPP [3] ver. 110426、QMAS [4] ver. 110520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とパラレル計算の速度の比較を行った。さらに、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。そして、計算速度だけでなく、入力形式の簡便さや擬ポテンシャルの有無など、コードによる利便性の違いも明らかになった。現在各々のコードを使っている研究者に新しいコードを利用してもらうためには、彼らが使いやすい入力形式を整備する必要がある。それには、新しいコードを用いる時に既存のコードの入力ファイルがそのまま使えると便利である。

新しいコードで既存のコードの入力ファイルを利用出来るようにするために、各コードによって入力に必要なパラメータが異なるので、入力部分のプログラムを揃えるのではなく、前処理として各コードの入力形式に変換するプログラムを作成する。今回は、pythonを用いて、QMASの入力形式からxTAPPの入力形式に変換する前処理のプログラムを作成した。さらに、xTAPPとQMASだけではなく、日本の他のコードや海外のコードなど、全てのコードの入力形式に対応することを目指している。また、このプログラムは新しいコードが既存の各コードの入力形式に対応するだけでなく、研究者がいろいろなコードを利用する際に便利な入力形式の変換ツールになる。研究者が使うコードを自由に変更できるようになれば、各コードの交流の活性化も期待できる。

さらに今後は、入力形式だけでなく、出力形式も統一し、各コードによって得られた Kohn-Sham 状態などを用いて他の物理量を計算することに役立てたいと考えている。

[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, TAPP コンソーシアム [tapp@cms.phys.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:tapp@cms.phys.s.u-tokyo.ac.jp).

[4] 石橋章司ほか, [<http://www.qmas.jp/>].

# 合金でのナノ構造形成と熱伝導

## Making Nanostructure in Alloys and Thermal Conductivity

小西 優祐、産業技術総合研究所ナノシステム研究部門  
Yusuke Konishi, NRI-AIST

熱電材料はエネルギー問題への関心の高まりもあり現在さかんに研究されている。本研究は、合金を急冷する事によって出来るナノ構造を利用して良い熱電材料を設計する事を目的としている。まず、構造形成のシミュレーションをモンテカルロ法によって行った。原子間に働く相互作用は第一原理計算を用いて計算している。次に様々な構造について、フォノンの熱伝導度を分子動力学法によって計算した。両端に熱浴を付けて温度勾配を作り、エネルギーの流量を計算する事によって熱伝導度を導く。

These days, thermoelectric materials have been extensively studied because of concerns about energy problem. The purpose of this study is designing a good thermoelectric material by using nanostructure that is made by quenching alloys. First, we simulated making nanostructure by Monte Carlo method. The interactions between atoms are calculated by ab-initio method. Next, we calculated values of phonon thermal conductivity in various structures by using molecular dynamics. Heat baths were placed at both ends and the thermal gradient was made. We derived thermal conductivity from energy flux.

最近のエネルギー問題への注目もあり、熱電材料への関心が高まっている。良い熱電材料があれば排熱などを利用して電気を得る事が可能である。このような物質としては BiTe 系の合金材料が有名であるが、日本においても性能指数  $ZT \sim 2$  を目標に開発が続けられており、近年有機系の材料において大きく発展している。他方、合金系の物質においては最近 CuNi の合金においてスパッタリングによる結晶成長により良いゼーベック係数を示す事が発見された[1]。この物質では、結晶成長時に急冷される事によるスピノーダル分解が起きており、約 10nm の一次的な構造を示す。良い性能の熱電材料を得るには高いゼーベック係数に加えて高い電気伝導度と低いフォノン熱伝導度が要求され、そのような条件については多くの議論の余地がある。本研究はこの中で特にフォノン伝導度について計算、評価し物質設計に役立てる事を目的としている。

まず、合金系において、急冷した場合の構造形成についてモンテカルロ法を用いたシミュレーションを行った。モデルとしては格子気体模型を用い、原子間の相互作用はKKR-CPA法[2]より求めた。シミュレーションでは高温からクエンチした状態で一定ステップ進め、その後系に高温の層を加えていく事を繰り返して構造を形成させていった。構造の形成は層を加える量によって変わり、ある程度以下の成長速度では直径が数 nm～数 10nm の柱状のナノ構造を形成する事が見られた(図)。

上記のシミュレーションにより、構造が出来ると次はその物性が問題となる。良い熱電材料を得るには高いゼーベック係数、電気伝導度とともに低い熱伝導度を持つものが良い。ここで熱伝導度は電子による寄与とフォノンによる寄与に分かれ、電子による部分は電気伝導度に比例する。よって熱伝導度の部分についてはフォノンによる寄与が低い事が重要となる。ここではフォノン伝導度を計算するのに分子動力学法による熱伝導シミュレーションを行った。モンテカルロで求めた構造について両端に熱浴を付ける事によって温度勾配を作り、系におけるエネルギーの流量を計算する事で熱伝導度を導く。ここで粒子間の相互作用は EAM モデル[3]によって与える。

今後は電気伝導のシミュレーションも合わせて行い、モンテカルロによる構造決定、分子動力学法によるフォノン伝導の計算と合わせて合金系における熱電材料の設計に活かしていくのが目標である。

- [1] A. Sugihara et al., APpl. Phys. Exp. **3**, 065204 (2010).
- [2] H. Akai, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 211 (1989).
- [3] J. Cai and Y. Y. Ye, Phys. Rev. B **54**, 8398 (1996).

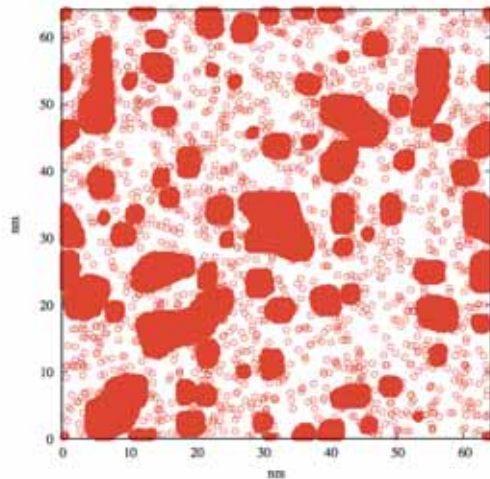


図: Ni80% Cu20%の系で 300K の温度で行ったシミュレーションの z 軸方向からのスナップショット。256 x 256 x 10 の薄膜に対して 5000MCS 進めた。丸で示されているのが Cu 原子。



# ハイブリッドDFTによるGaP固溶体の光学伝導度

## Hybrid-DFT study for optical conductivity of GaP alloys

合田 義弘<sup>A</sup>、常行 真司<sup>A,B</sup>

東大理<sup>A</sup>、東大物性研<sup>B</sup>

Yoshihiro Gohda<sup>A</sup> and Shinji Tsuneyuki<sup>A,B</sup>

Dept. Phys.<sup>A</sup> and ISSP<sup>B</sup>, The University of Tokyo

### 概要／Abstract

従来のDFT-GGA-PBE 汎関数と非局所Hartree-Fock交換項を断熱結合定理に基づき混合したハイブリッドDFT法(HSE汎関数)によりバンドギャップの定量性を確保し、GaPの電子状態と光学伝導度を第一原理的に考察した結果、MgとOの同時ドーピングが中間バンド太陽電池材料特性の発現に有効である事が示唆された[APL, in press].

Optical conductivity is calculated on the basis of hybrid-density functional theory, where the band-gap problem of the standard generalized gradient approximation is remarkably cured. By large scale calculations with 216-site supercells, optimal doping condition for GaP is proposed, i.e. co-doping of Mg and O [APL., in press].

Optical conductivity, which is of importance to access the performance of solar cells, can be calculated on the basis of time-dependent perturbation theory taking one-electron response to the light into account. In spite of the simplicity neglecting excitonic effects, the approach mentioned above is still challenging, because it is necessary to obtain quantitative description of the band gap. Since it is well known conventional approximations in density functional theory (DFT) such as generalized-gradient approximation (GGA) significantly underestimate the band gap, climbing the “Jacob’s ladder” [1] onto the fourth rung, i.e. on the level of hybrid-DFT [2], is indispensable. Hybrid-DFT incorporates nonlocality of the exchange interaction, which reduces the self-interaction error in the GGA.

In this work, spectra of the optical conductivity for a few highly mismatched compound-semiconductor alloys are calculated on the basis of time-dependent perturbation theory with the HSE functional of hybrid-DFT [2], which is compared with those obtained by the PBE functional of the GGA. Thanks to the practical computational costs of hybrid-DFT compared with the *GW* approximation based on many-body perturbation theory, structures with realistic dopant concentrations are handled with 216-site supercells. Ideal composition of alloys in the sense of active optical transition energies and the formation energy are compared, where calculated results propose that the optimal doping condition is co-doping of Mg and O less than 2% [3].

[1] J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).

[2] J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).

[3] Y. Gohda and S. Tsuneyuki, Appl. Phys. Lett., in press.

# 異方性の動的制御による量子相転移の数値的解析

## Numerical analysis of quantum phase transitions with controlling anisotropy

安田真也(東大院工), 藤堂眞治(東大物性研)

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

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

相互作用が空間的に異方的である系に対する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 spatially anisotropic interactions, where the aspect ratio is adjusted dynamically so that the system becomes effectively isotropic. This method optimizes the aspect ratio and thus can minimize corrections due to the anisotropy. Furthermore, it becomes possible to investigate the universality class more precisely, because not only the critical exponents but also the critical amplitudes are universal in effectively isotropic systems.

有限サイズスケーリングでは, 複数のシステムサイズ  $L$  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  $L$  に対して巾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. ここで, 特に等方的な系においては  $L$  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, 臨界振幅は系のアスペクト比に依存するため, 系が異方的な相互作用を持ってい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[1], 実際に特定の異方性をシステムが持っている場合は, 有限サイズスケーリングに対する補正項の影響が大きくなるという可能性が指摘された[2]. 我々は, 異方性を取り除くことで有限サイズスケーリングに対する補正を小さくし, 臨界振幅をより詳細に評価することにより, 上記の結果をより精密に検証できると考えた. そこで 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, 上記モデルでの計算を行った. 当日は, 我々のアルゴリズムの詳細に加え, 文献[1]で提案されたモデルが通常のユニバーサリティクラスに属する古典系と同一の臨界振幅が得られたことを発表する.

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

[2] L. Fritz, R. L. Doretto, S. Wessel, S. Wenzel, S. Burdin, and M. Vojta; Phys. Rev. B, **83**, 174416 (2011)

# $Z_2$ ベリー位相の量子モンテカルロ計算 Path-Integral Monte Carlo Method for the Local $Z_2$ Berry Phase

本山裕一<sup>A</sup>、藤堂眞治<sup>B</sup> <sup>A</sup>東大院工、<sup>B</sup>東大物性研

Yuichi Motoyama<sup>A</sup>, Syngge Todo<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Department of Applied Physics, University of Tokyo

<sup>B</sup>Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

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

量子モンテカルロ法を用いた  $Z_2$  ベリー位相の計算手法を考案した。この計算には複素数問題が発生するが、ループクラスターアップデートおよびメロンクラスターアルゴリズムを適用することでこれを回避した。計算例として、ボンド交代反強磁性梯子における量子相転移の転移点を計算し、従来の結果と矛盾しない結果を得た。また、ゲージ固定したベリー接続の値そのものがトポロジカル秩序変数となり得ることを見出した。

We proposed a new quantum Monte Carlo method for the local  $Z_2$  Berry phase. Although there is the complex weight problem, it can be avoided by adopting the loop cluster update and the meron cluster algorithm. To demonstrate this, we calculated the local  $Z_2$  Berry phase of a bond-alternating antiferromagnetic ladder and estimated the quantum critical point. The result is consistent with previous studies. We also pointed out that the gauge-fixed local  $Z_2$  Berry connection can be another topological order parameter.

$S=1$  反強磁性鎖や  $S=1/2$  反強磁性梯子の基底状態は、全体として  $S=0$  となり、また有限の励起ギャップが開いた状態となる。これらの基底状態は、相互作用の強さを変えることによって量子相転移を起こすが、これらの相は磁化といった古典的な秩序変数では記述できず、例えばストリング秩序変数[1]などのトポロジカル秩序変数を用いる必要がある。

局所  $Z_2$  ベリー位相[2]はトポロジカル秩序変数の1つである。これは局所的に(たとえばある1本のボンドに)摂動をあたえて系を断熱的に変化させ、ひとまわりして元の系に戻ってきた時に基底状態が得る幾何学的位相である。系が反ユニタリー対称性(たとえば時間反転対称性)を持つ場合、この値は基底状態の性質に応じて  $0$  か  $\pi$  に二値化される。そして、ギャップが閉じない限り、摂動に対して安定であるため、この値を秩序変数として用いることが出来る。スピン系では、摂動をあるボンドのひねりとして入れるとベリー位相が定義でき、バレンスボンド描像において、バレンスボンドが奇数個あるボンドでは  $\pi$  が、偶数個あるボンドでは  $0$  となる。ストリング秩序変数でもバレンスボンドの偶奇を測れるが、ベリー位相では有限系でも二値化されるので相転移を捉えやすく、また、2次元以上の系でも適用できるという利点がある。しかし、今までは厳密対角化でのみ計算が行われており、特に2次元系において、十分大サイズの計算がなされているとは言いがたい。そこで、量子モンテカルロ法のような、大規模計算を系の次元によらず、バイアスなしに行う計算手法が必要となる。

ベリー接続を数値的に計算するには、摂動パラメータを離散化して微分を差分化し、2つの基底状態の内積の偏角を計算する必要がある[3]。量子モンテカルロ法でこれを計算するためには、基底状態をある状態からの射影(ハミルトニアン指数関数)として表し、その射影演算子を経路積分展開することで実行する。その際、射影による波動関数の規格化因子や、モンテカルロ法による確率の規格化因子が現れるが、必要となるのは偏角のみであるため、これらの実数量はすべて落とすことができる。離散化したパラメータを、再度連続極限をとりなおすことで、ゲージ固定したベリー接続のモンテカルロ法による表式を得る。これは  $0$  に近いモンテカルロ平均値を、他の  $0$  に近いモンテカルロ平均値で割るといふ、負符号問題と同種の形となっており、実際に計算するとその統計誤差が大きく、積分してベリー位相にした際には誤差が量子化幅よりも大きくなってしまふ。この問題はメ

ロンクラスターアルゴリズムを用いることで、幾つかのひねり角においては克服することができるので、ベリー接続を幾つかの離散点で精度よく計算し、関数当てはめにより積分値、すなわちベリー位相を計算するという戦略を取る。

ボンド交代梯子格子上の  $S=1/2$  反強磁性ハイゼンベルグ模型について、 $Z_2$  ベリー位相を計算し、量子相転移点を見積もった。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^L \left[ J (1 + (-1)^j \delta) \mathbf{S}_{1,j} \cdot \mathbf{S}_{1,j+1} + J (1 - (-1)^j \delta) \mathbf{S}_{2,j} \cdot \mathbf{S}_{2,j+1} + J' \mathbf{S}_{1,j} \cdot \mathbf{S}_{2,j} \right]$$

で与えられる。ここで  $\mathbf{S}_{ij}$  は  $i$  番目の鎖の  $j$  番目のサイトにあるスピン演算子で、 $L$  は鎖の長さである。 $\delta$  を固定して  $J'/J$  を 0 から増やしていくと、バレンスボンドが  $J(1+\delta)$  のボンド(strong leg bond)から  $J'$  のボンド(rung bond)へと移る量子相転移が起きる。それにしたがって、それぞれのボンド上の  $Z_2$  ベリー位相の値も、 $\pi$  から 0 へ、0 から  $\pi$  へと変化する。量子モンテカルロ法による計算では、基底状態への射影が完全に行えないために、結果として得られるベリー位相の値は二値化されずにこの変化はなまるのだが、leg bond 上のベリー位相と rung bond 上のベリー位相とが同じ値を取る点を、そのシステムサイズでの転移点見積りとして、サイズ外挿を行った。 $\delta=0.5$  では、この外挿は  $1/L$  の 1 次式で綺麗にフィッティングでき、その熱力学的極限での値は  $J'/J = 1.2266(6)$  ( $L \leq 32$ ) となった。これは帯磁率の有限サイズスケール結果  $J'/J = 1.2268(2)$  ( $L \leq 256$ ) とよい一致を示している。

また我々は、ひねり角一定、ゲージ固定したベリー接続の値そのものもまた、トポロジカル秩序変数としてこの系を記述していることを見出した。特に、真の転移点上ではサイズ依存性がなく、すべてのサイズでの曲線が交わっている。ベリー接続から有限サイズスケールングによって得られた転移点は  $J'/J = 1.2268(1)$  ( $L \leq 256$ ) となった。ベリー接続はベリー位相よりも計算が容易であり、特にひねり角  $\theta=0$  では負符号問題もないため、従来のループアルゴリズムと全く同等のコストで計算が行える。

二次元系への適用を目指し、ダイマー化正方格子での計算を行ったが、この系では一次元系でのダイマー・ダイマー相転移 (ギャップフルからギャップフル) と違い、ネール・ダイマー相転移 (ギャップレスとギャップフル) であり、転移の片側では  $Z_2$  ベリー位相が未定義となるために、一次元系ほどうまく転移点の情報を引き出すことができていない。今後は二次元系での  $Z_2$  ベリー位相をどう扱うかが課題となる。

本研究での、計算手法の提案および一次元系での計算結果は、現在論文を投稿中である。

[1] M. den Nijs and K. Rommelse, Phys. Rev. B 40, 4709 (1989).

[2] Y. Hatsugai, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2604 (2004).

[3] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 47, 1651 (1993).

# 強誘電体の電気熱量効果の直接的な分子動力学計算

## Direct Molecular-Dynamics Simulations of Electrocaloric Effect in Ferroelectrics

西松毅（東北大学金属材料研究所）

Takeshi Nishimatsu (IMR, Tohoku University)

**概要:** われわれは第一原理有効ハミルトニアンに基づいた強誘電体のための超高速分子動力学計算プログラム **feram** の開発を進めている。今回、BaTiO<sub>3</sub> の電場下の分子動力学シミュレーションによりその電気熱量効果を予測した。

**Abstract:** **feram** is a fast molecular-dynamics (MD) simulator for bulk and thin-film ferroelectrics based on first-principles effective Hamiltonian. Using this fast MD simulation code, we estimate electrocaloric effect of BaTiO<sub>3</sub>.

近年の気相成長技術の発達により、均質で膜中の欠陥の少ない強誘電体薄膜が作られるようになりつつある。欠陥の少ない薄膜には今までは不可能であった強い電場をかけることができ、その ON/OFF により大きな電気熱量効果 (electrocaloric effect) が期待できる。固体冷却装置などへの応用が期待されている。

さきごろ、われわれは、われわれが開発を続けている強誘電体に特化した分子動力学計算プログラム **feram** (<http://loto.sourceforge.net/feram/>) により BaTiO<sub>3</sub> の電場下の分子動力学計算を行い、電気熱量効果を見積った[1]。そこでは、しかしながら、熱力学的な関係式を使って  $dP_z/dT$  から間接的に電気熱量効果  $\Delta T$  を見積っていたため、 $dP_z/dT$  が発散する、外部電場  $E_z$  が小さな場合にはその見積りに困難があった。

今回、有限の外部電場  $E_z$  下でカノニカル・アンサンブル計算を行い、その後  $E_z=0$  としてマイクロ・カノニカル・アンサンブル計算を行うことにより直接的に分子動力学計算により電気熱量効果  $\Delta T$  を見積ることができた(図)。

### 参考文献

[1] S. P. Beckman, L. F. Wan, Jordan A. Barr and Takeshi Nishimatsu: Materials Letters **89**, 254 (2012)].



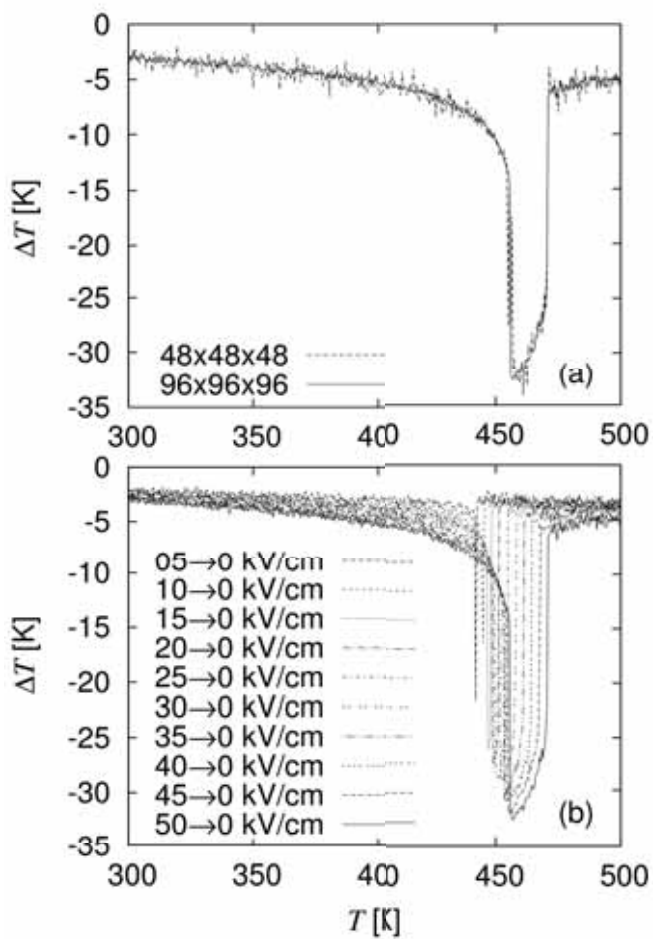


図 (a) 直接的な分子動力学計算による BaTiO<sub>3</sub> の電気熱量効果  $\Delta T$  の温度依存性. 外部電場  $E_z=50$  kV/cm を 0 kV/cm にした場合. 300~500 K を 0.5 K 刻みで 401 温度でサンプリング. 2つのスーパーセルサイズ 48x48x48 と 96x96x96 との結果の比較. 系全体のゆらぎのためスーパーセルサイズが小さいと正確な値を得られないことがわかる. (b) 初期外部電場  $E_z$  を 5~50 kV/cm に変えて得られる電気熱量効果  $\Delta T$  の違い.

# 第一原理計算を用いた F ドープ TiO<sub>2</sub> 系のキャリア活性化率と TiOF<sub>2</sub> 生成の熱力学 First-principle study of the carrier activation ratio in F-doped anatase TiO<sub>2</sub> system and the thermodynamic analysis of the formation of TiOF<sub>2</sub> phase

神坂 英幸(東大理)、水口 菜々子(東大工)、山下 晃一(東大工)、長谷川 哲也(東大理)

Hideyuki KAMISAKA\*<sup>1</sup>, Nanako MIZUGUCHI\*<sup>2</sup>, Koichi YAMASHITA\*<sup>2</sup>,  
Tetsuya HASEGAWA\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> Department of Chemistry, The University of Tokyo

\*<sup>2</sup> Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

## 概要 / Abstract

フッ素ドープしたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 系のキャリア活性化率を、第一原理計算を使って研究した。密度汎関数法によるバンド計算手法を用いた。汎関数には、PBE+U を用いた。+U パラメータを generalized Koopman's theorem (gKT)を指針に決定し、複数の電荷状態を考慮した計算を行った。第一原理計算の結果と、電子放出がもたらす Burstein-Moss 効果を組み合わせると、妥当なキャリア活性化率が再現できた。

We investigated the carrier activation ratio in F-doped anatase TiO<sub>2</sub> using the DFT-based first-principle band structure method. The PBE functional plus Hubbard +U terms was used. The +U terms were applied to Ti 3*d*, O 2*p*, F 2*p* orbitals independently, that were carefully calibrated to fulfill the generalized Koopman's theorem (gKT). Calculation of the doped structures with different charge states revealed that the excess electron from F dopant is trapped at the adjacent Ti 3*d* orbital as designated Ti<sup>-</sup> - F<sup>+</sup> when the Fermi level is above  $e_{CBM} + 0.086$  eV, while the structure emits an electron at higher Fermi level. Considering the Burstein-Moss effect in anatase TiO<sub>2</sub> and this electron trapping mechanism, we obtained the carrier activation ratio, which is consistent with the experiment.

## [序論]

Nb ドープしたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> は、酸化インジウムスズ(ITO)に匹敵する透明性・伝導性を発現する。フッ素ドープした TiO<sub>2</sub> (FTO)にも同様の透明性・伝導性が期待されるが、実際に PLD 法でこの物質を合成すると、キャリア活性化率が 20・30%程度に留まることが報告されている。また合成条件によっては、TiOF<sub>2</sub>相が混入する[1]。新規透明伝導性物質の開発・設計には、キャリア活性化率がどのように決まっているか、その微視的機構を明らかにする必要がある。

## [研究手法]

本研究では、密度汎関数法によるバンド計算手法を使って、上記問題を研究した。計算レベルは GGA+U を用いた。GGA 部分には PBE 型汎関数を採用し、+U パラメータを Ti 3*d*, O 2*p*, F 2*p* 軌道それぞれに加えることとした。+U パラメータの値は、一般化 Koopman 定理(generalized Koopman's Theorem ; gKT)を指針に決定し、誘電率や原子のイオン化エネルギーも参考にした。酸素置換型フッ素ドープ(Fo)およびチタン置換型(FTi)を考慮し、複数の荷電状態について計算を行った。セルには 8 倍セル(Ti<sub>16</sub>O<sub>31</sub>F および Ti<sub>15</sub>O<sub>32</sub>F)を用いた。スピン制限法とスピン非制限法の両方を用いて計算し、スピンの影響を考慮した。TiOF<sub>2</sub> と自由エネルギーを比較するため、低いエネルギーをもつ TiOF<sub>2</sub> の O/F アニオン配置を構造サンプリングによって求めた。得られた第一原理計算の結果を用いて、統計力学にもとづく化学熱力学計算を行った。O/N 分布によるエントロピー、自由電子の自由エネルギー、捕捉電子がもつスピン状態によるエントロピーを考慮した。格子振動の影響は、

デバイ模型で表現した。

**[結果]**

計算結果から、 $F_0$  および  $F_0^+$ の生成エネルギーをフェルミ準位の関数としてプロットした(図 1)。この図から、FTO 系ではフェルミ準位が伝導帯下端よりわずかに高くなると、F ドープメントに隣接した Ti 3d 軌道に電子捕捉が生じることが解った(図 2)。この構造はポーラロンの性質を有しており、 $F_0^+$ 骨格に一電子付加しても、構造最適化を行わない限り、電子捕捉は生じなかった。

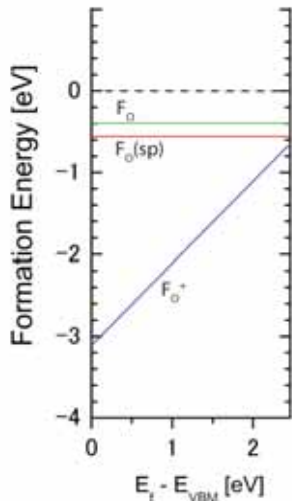


図 1:  $F_0^+$ ,  $F_0$  構造の生成エネルギー。 $F_0^+$ は電子放出を伴うため、周辺の Fermi 準位の関数となる。 $F_0(sp)$ の(sp)は、スピン分極を表す。フェルミ準位が  $e_{CBM} + 0.086$  eV で  $F_0(sp)$  と  $F_0^+$ が交差する。

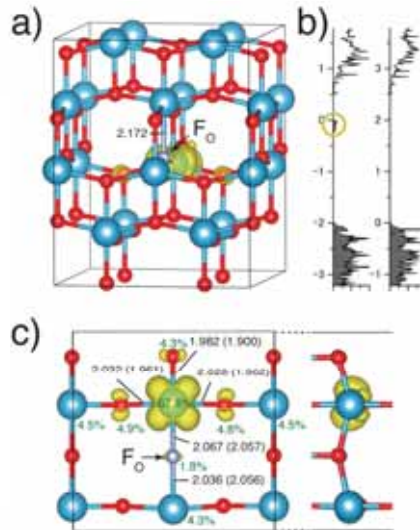


図 2: a)  $F_0$  構造が捕捉した電子の電荷密度(黄色は  $0.03 \text{ \AA}^{-3}$ )。b) 対応する電子状態密度。c) a)を上からみたところ。パーセントは Bader 電荷解析による電子ポピュレーションの数値。括弧内の核間距離は、捕捉電子がない場合 ( $F_0^+$ )。

**[考察]**

第一原理計算の結果と、アナターゼ  $TiO_2$  での Burstein-Moss シフトを組み合わせ、簡単なモデル構築を行った。3% FTO および 6% FTO に対し、このモデルを用いて  $T = 300K$  および  $T = 800K$  でのキャリア活性化率を統計力学計算によって求めた。その結果、実験値と比較して妥当なキャリア活性化率 10.0% – 31.5% が得られた。

また 3% FTO、6% FTO、 $TiO_2$ 、 $TiOF_2$  の

自由エネルギーを比較すると、図 3 のようになった。毛ららの実験は、 $T = 800K$ 、 $P(O_2) = 10^{-5}$  Torr で行われており、実験と対応する結果が得られた。

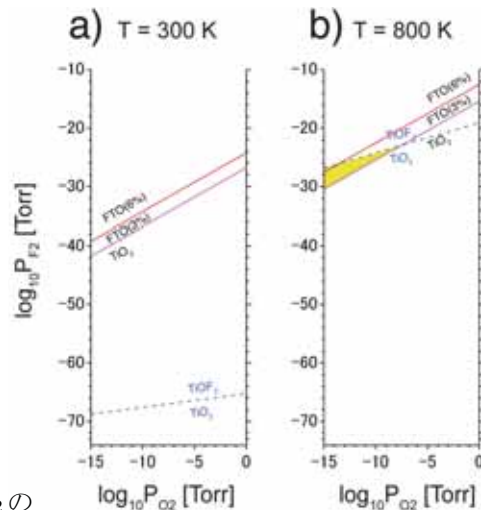


図 3: 統計力学を使った 3% FTO、6% FTO、 $TiO_2$ 、 $TiOF_2$  の自由エネルギー比較。図中の線は、自由エネルギーが一致する境界を表す。青色の点線は  $TiOF_2$  と  $TiO_2$  の境界で、赤および紫はそれぞれ 3% FTO と 6% FTO、6% FTO と  $TiOF_2$  の境界を示す。

**[文献]**

[1] S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, Y. Yamada, T. Shimada, T. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **111**, 093528 (2012).  
 [2] H. Kamisaka, N. Mizuguchi, K. Yamashita, T. Hasegawa, *Adv. Chem. Lett.* (submitted).

# 有機分子の溶液中での電子移動に関する理論的研究

## The study of the electron transfer of organic molecular in solution

○白井 孝介, 横川 大輔, イレ ステファン (名大院理)

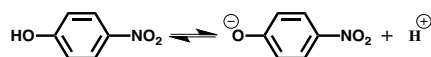
Kosuke Usui, Daisuke Yokogawa, Stephan Irle

Department of Chemistry, Nagoya University.

**【概要】** 溶媒効果を考慮した、基底状態・励起状態計算を行った。具体的には *p*-nitrophenol に RISM-SCR-SEDD 法と MCQDPT2 を組み合わせた手法を適用した。その結果、励起エネルギーにおいて定量的な結果が得られ、さらにエネルギーを各要素に分解することを試みた。それぞれのエネルギーは溶媒構造の変化、動径分布関数と関連して考えた。

**【はじめに】** クロミズムを示す分子は外部刺激に応答して、電子状態や物性を変化させるため、近年は分子材料として注目を集めている。一方、理論の分野では量子化学計算を利用した分子の励起状態計算の手法が広く用いられるようになってきた。そのため、より実在に近い系の取り扱いが必要とされている。本研究では「ソルバトクロミズム分子」に着目し、溶媒効果を考慮した励起状態計算を行った。具体的には量子化学・統計力学的手法を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法 [1] により、溶媒構造を含めた議論を試みた。

**【方法】** モデル分子として *p*-nitrophenol (PNP) とそのアニオン (PNP<sup>-</sup>) を採用した。



Scheme 1. PNP (left), PNP<sup>-</sup> (right). pKa=7.08

気相 (GAS) に加え、RISM-SCF-SEDD 法を用いて水中 (W)、2-pyrrolidone (PYR) 中での溶媒効果を考慮した。B3LYP/6-31+G(d) で構造最適化後、基底関数 aug-cc-pVDZ の CASSCF (10,12) に動的電子相関を含む MCQDPT2 で一点計算を行った。溶媒の密度と比誘電率を Table 1. に示す。

Table 1. Solvent data (density, dielectric constant)

Solvent	density / (g cm <sup>-3</sup> )	dielectric const.
W	1.00	76.2
PYR	1.14	27.4

**【結果と考察】** 計算からそれぞれの励起エネルギーが得られた。(Table 2.)

Table 2. Excitation energy (neq : nonequilibrium)

		$\Delta E / (\text{kcal mol}^{-1})$		
		eq	(neq)	exp. [2]
	GAS	101.57		
PNP	PYR	101.77	(100.14)	
	W	102.39	(124.06)	90.2
	GAS	56.60		
PNP <sup>-</sup>	PYR	55.75	(54.59)	67.9
	W	44.40	(55.49)	71.0

PNP と PNP<sup>-</sup> の励起エネルギーの違いが計算でも顕著に現れた。Table 1. の比誘電率は W と PYR で大きく異なっているにもかかわらず、溶媒の違いによる励起エネルギーの変化がそれほど大きくない。この結果を理解するために励起エネルギーの分解を行い、溶媒や電子状態、構造の変化に伴うエネルギーへの寄与を考えた。詳細はポスター発表で紹介する。また RISM-SCF-SEDD の特性を生かし、動径分布関数  $g(r)$  による溶媒構造、溶質-溶媒間の相互作用の議論も行った。得られた動径分布関数の一つを見てみると、2Å 付近に強いピークが認められた。

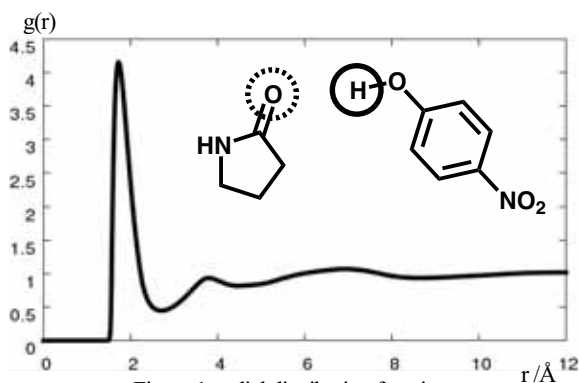


Figure 1. radial distribution function.

この動径分布関数からは PNP のヒドロキシル水素と PYR のカルボニル酸素には強い相互作用 (水素結合) が存在していることが分かった。その他の溶媒、溶質間においてもこのようなピークを示すサイトが存在し、電子状態や電荷分布と関連づけることができた。さらに励起状態と基底状態の動径分布関数と比較してみると、溶媒の配向がどのように変化するか考察を行った。

ポスター発表ではこれらの溶媒構造の違いを紹介し、電子状態の変化と溶媒緩和の関係、Marcus 理論と関連した議論をする予定である。

### 【参考文献】

- [1] D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007).  
 [2] García, B., Aparicio, S., Alcalde, R., Ruiz, R., Dávila, M. J., Leal, J. M. *J. Phys. Chem. B.* **108**, 3024 (2004)



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

