

第6回CMSI研究会 HPCI戦略プログラム 分野2「新物質・エネルギー創成」 最終報告会

2015年12月7日(月)～8日(火)
東京大学・小柴ホール(本郷キャンパス)

計算物質科学イニシアティブ(CMSI)
東京大学物性研究所計算物質科学研究センター(CCMS)
自然科学研究機構分子科学研究所計算分子科学研究拠点(TCCI)
東北大学金属材料研究所計算材料科学研究拠点(CMRI)

第6回 計算物質科学イニシアティブ (CMSI) 研究会

日程：2015年12月7日（月）～8日（火）
場所：東京大学 本郷キャンパス 小柴ホール

12月7日(月)

- 9:30 受付開始
- 10:00-10:15 開会のあいさつ
常行真司 (CMSI 統括責任者/東京大学)
瀧川仁 (東京大学)
工藤雄之 (文部科学省)
平尾公彦 (理化学研究所・計算科学研究機)
- ◎第1部会 **新量子相・新物質の基礎科学**
(座長：大越孝洋/東京大学)
- 10:15-10:45 電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓に関する研究
今田正俊 (東京大学) A-1
- 10:45-11:05 強相関電子系の励起ダイナミクスの研究
遠山貴巳 (東京理科大学) A-2
- 11:05-11:25 量子モンテカルロ法による新しい量子相・量子臨界現象に関する研究
川島直輝 (東京大学) A-3
- 11:25-11:35 集合写真
- 11:35-12:55 昼休み
- (座長：西澤宏晃/分子科学研究所)
- 12:55-13:25 超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測
天能精一郎 (神戸大学) A-4
- 13:25-13:45 分子における電子の動的過程と多体量子動力学
高塚和夫 (東京大学) A-5
- 13:45-14:05 凝縮分子科学系における揺らぎとダイナミクス
斉藤真司 (分子科学研究所) A-6
- 14:05-14:20 コーヒーブレイク
- ◎第2部会 **次世代先端デバイス科学**
(座長：坂下達哉/東京大学)
- 14:20-14:50 密度汎関数法によるナノ構造時空場での電子機能予測とその実現
押山淳 (東京大学) B-1

14:50-15:10	ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと 光・電子機能性量子デバイスの開発 信定克幸（分子科学研究所）・・・・・・・・・・ B-2
15:10-15:30	ナノ構造の電子状態から機械的性質までの マルチスケールシミュレーション 尾形修司（名古屋大学）・・・・・・・・・・ B-3
15:30-15:50	スピントロニクス／マルチフェロイックスの応用へ 指向した材料探索 斎藤峯雄（金沢大学）・・・・・・・・・・ B-4
15:50-16:10	新材料探索：その手法開発と応用 常行真司（東京大学）・・・・・・・・・・ B-5
16:10-18:10	ポスターセッション
18:20-20:00	懇親会&表彰式

講演時間と質疑応答時間

30分講演の場合の発表 25分 質疑応答 5分、
20分講演の場合の発表 15分 質疑応答 5分

12月8日(火)

9:00	受付開始
◎第3部会	分子機能と物質変換
	(座長：河津励/分子科学研究所)
9:30-10:00	全原子シミュレーションによるウイルスの分子科学の展開 岡崎進(名古屋大学)・・・・・・・・・・C-1
10:00-10:20	拡張アンサンブル法による生体分子の高次構造と機能の解明 志賀基之(日本原子力研究機構)・・・・・・・・・・C-2
10:20-10:40	ポリモルフから生起する分子集団機能 松林伸幸(大阪大学)・・・・・・・・・・C-3
10:40-11:00	ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス 中井浩巳(早稲田大学)・・・・・・・・・・C-4
11:00-11:20	機能性分子設計ー光機能分子と非線形外場応答分子の光物性 江原正博(分子科学研究所)・・・・・・・・・・C-5
11:20-12:50	・・・・・・・・・・昼休み・・・・・・・・・・
◎第4部会	エネルギー変換
	(座長：米原丈博/東京大学)
12:50-13:10	ナノ構造体材料における高効率非平衡エネルギー変換過程と ナノ構造創製の理論シミュレーション 浅井美博(産業技術総合研究所)・・・・・・・・・・D-5
13:10-13:40	エネルギー変換の界面科学 杉野修(東京大学)・・・・・・・・・・D-1
13:40-14:10	水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性 田中秀樹(岡山大学)・・・・・・・・・・D-2
14:10-14:30	太陽電池における光電変換の基礎過程の研究と 変換効率最適化・長寿命化にむけた大規模数値計算 山下晃一(東京大学)・・・・・・・・・・D-3
14:30-14:50	バイオマス利用に向けた酵素反応解析 吉田紀生(九州大学)・・・・・・・・・・D-4
14:50-15:05	・・・・・・・・・・コーヒーブレイク・・・・・・・・・・

◎第5部会 マルチスケール材料科学

(座長：只野央将/東京大学)

- 15:05-15:35 金属系構造材料の高性能化のためのマルチスケール
組織設計・評価手法の開発
香山正憲 (産業技術総合研究所) E-1
- 15:35-15:55 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
大野宗一 (北海道大学) E-2
- 15:55-16:15 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-3
- 16:15-16:35 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-4
- 16:35-16:50 コーヒーブレーク

◎小委員会活動

- 16:50-17:00 人材育成・教育
赤井久純 (東京大学)
- 17:00-17:10 産官学連携
浅井美博 (産業技術総合研究所)
- 17:10-17:30 広報・MateriApps
藤堂眞治 (東京大学)
- 17:30-17:50 計算物質科学研究センター・スパコン連携
川島直輝 (東京大学)
- 17:50-18:00 計算分子科学研究拠点
高塚和夫 (東京大学)
- 18:00-18:10 計算材料科学研究拠点
毛利哲夫 (東北大学)
- 18:10-18:20 拠点代表者総括
常行真司 (CMS I 統括責任者/東京大学)

講演時間と質疑応答時間

30分講演の場合の発表 25分 質疑応答 5分、
20分講演の場合の発表 15分 質疑応答 5分

12月7日(月) 16:10-18:10

「ポスター賞」「ビジュアル賞」 全ポスター発表が対象

◎第1部会 新量子相・新物質の基礎科学

- P-1 高擬縮重励起状態における電子波束と光化学反応性の相関に関する理論化学的研究
米原丈博(東京大学)
- P-2 多変数変分モンテカルロ法による電子格子相互作用を考慮したハバード模型の数値解析
大越孝洋(東京大学)
- P-3 並列固有値ソルバの統一的インターフェースと量子スピン系の数値対角化パッケージの開発
坂下達哉(東京大学)
- P-4 光システム II マンガンクラスタの電子状態計算および解析
上島基之(神戸大学)
- P-5 密度行列繰り込み群法による三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型の研究
曾田繁利(理化学研究所)
- P-6 多変数変分モンテカルロ法を用いた積層した2次元ハバード模型の解析
三澤貴宏(東京大学)
- P-7 乱択アルゴリズムによる特異値分解を用いたテンソルネットワーク法の性能評価
森田悟史(東京大学)
- P-8 モデル空間量子モンテカルロ法の並列プログラムの開発と励起状態への応用
大塚勇起(神戸大学)
- P-9 MPS への乱択アルゴリズムの適用の効果
五十嵐 亮(東京大学)
- P-10 Negative sign problem in continuous-time quantum Monte Carlo: optimal choice of single-particle basis for impurity problems
品岡 寛(埼玉大学)
- P-11 時間依存変分原理に基づく有限温度変分モンテカルロ法の開発
高井健作(東京大学)
- P-12 混合原子価スピネルの電荷・スピン・軌道ゆらぎ: 一般化感受率の固有モード解析
上原周(東京大学)
- P-13 実空間繰り込みを用いたクラスター動的平均場理論の開発
窪田大(東京大学)

- P-14 露わに相関した電子状態理論の超並列実装による有機電子材料の高精度計算
大西裕也(神戸大学)
- P-15 圧力下硫化水素における高温超伝導の第一原理計算に基づく研究
明石遼介 (東京大学)
- P-16 ナノ・バイオ分子の動力学：分子ベアリング内部回転とDNA鎖切断
河野裕彦 (東北大学)
- P-17 密度汎関数法を超える相関電子系の低エネルギー有効ハミルトニアン導出法
平山元昭 (東京工業大学)
- P-18 ボンドランダムネスが誘起する三角・カゴメ磁性体の量子スピン液体相
下川続久朗 (大阪大学)
- P-19 Na_2IrO_3 の第一原理ハミルトニアンに基づくスピン液体実現のための物質設計指針
山地洋平 (東京大学)
- P-20 モンテカルロスペクトロスコーピーによる量子スピン系のスケーリング次元解析
諏訪秀磨 (東京大学)
- P-21 量子スピン液体近傍の磁気揺らぎとダイナミクス：
Kitaev 模型に対するクラスター動的平均場近似による研究
吉竹純基 (東京大学)
- P-22 Tensor network algorithm by coarse-graining tensor
renormalization on finite periodic lattices
Hui-Hai Zhao (東京大学)
- P-23 非平衡強相関電子系のための時間依存多変数変分モンテカルロ法
井戸康太 (東京大学)
- P-24 Vortex Crystals with Chiral Stripes in Itinerant Magnets
小澤 遼 (東京大学)
- P-25 斥力・引力ハバード模型の強結合超伝導における隠れたフェルミオンの出現
酒井志朗 (理化学研究所)
- P-26 Metadynamics of polyalcohol dehydration in water
Ruiz-Barragan, Sergi(分子科学研究所)

◎第2部会

次世代先端デバイス科学

- P-27 Importance of Interlayer States at the SiC/SiO₂ Interface
Kirkham Christopher (筑波大学)
- P-28 第一原理輸送シミュレーションを用いた4H-SiC/SiO₂界面移動度の劣化機構の解析
岩瀬滋 (大阪大学)

- P-29 金属有機構造体内部に発生する光近接場を利用した
アセチレン分子の光励起ダイナミクス
野田真史(分子科学研究所)
- P-30 シリカガラス中の水分子による結合破壊反応
河野貴久 (東京大学)
- P-31 第一原理分子動力学計算を高速化する時間発展アルゴリズムの開発
土田 英二 (産業技術総合研究所)
- P-32 界面・薄膜系におけるスピン軌道結合係数の第一原理計算
石井史之 (金沢大学)
- P-33 スピントロニクス材料界面の磁気異方性、電子状態、超並列計算
小幡正雄 (金沢大学)
- P-34 Block Davidson 法を用いた平面波基底 Transcorrelated 法の固体への適用
越智正之 (大阪大学)
- P-35 実空間第一原理計算プログラム RSDFT と非平衡グリーン関数法を
組み合わせた電子伝導特性計算プログラムの開発
戸塚英臣 (日本大学)
- P-36 強電界およびレーザー照射下における電界蒸発ダイナミクスの第一原理計算
内田一樹 (東京理科大学)
- P-37 オーダーN法第一原理計算プログラムの開発と半導体ナノ表面構造問題への応用
宮崎剛 (物質・材料研究機構)

◎第3部会 分子機能と物質変換

- P-38 Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics と Markov State
Model を用いた自由エネルギー地形の計算
西原泰孝 (東京大学)
- P-39 レプリカ置換分子動力学の高度並列化
西澤宏晃(分子科学研究所)
- P-40 分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学(DC-DFTB-MD)法による
プロトン拡散シミュレーション
西村好史(分子科学研究所)

◎第4部会 エネルギー変換

- P-41 Toward Improvement of DSSC through Calculation of Lifetime
David Sulzer(分子科学研究所)
- P-42 プロトン化シクロプロパンのメチル基回転における逆同位体効果
河津励(分子科学研究所)

P-43 THF ハイドレートの結晶成長機構
矢ヶ崎琢磨 (岡山大学)

◎第5部会 マルチスケール材料科学

P-44 第一原理材料シミュレータ QMAS への2成分DFT法の導入
石橋章司 (産業技術総合研究所)

P-45 Derivation of first principles phase field crystal model
Swastibrata Bhattacharyya (横浜国立大学)

P-46 Properties of solid-liquid interface of Al-Cu alloys
by molecular dynamics simulation
Sankar Kumar Deb Nath (東北大学)

◎支援課題

P-47 多重気泡生成過程における気泡間相互作用の数値的解析
～ つぶつぶシミュレーションの極北へ ～
渡辺宙志 (東京大学)

P-48 フラストレート磁性体の計算科学的研究
---正方カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化ジャンプ---
中野博生 (兵庫県立大学)

P-49 フラストレート磁性体におけるトポロジカル励起の秩序化
大久保毅 (東京大学)

P-50 物質デザインのための確率論的手法に基づく量子多成分系手法の高度化
立川仁典 (横浜市立大学)

P-51 ナノサイズ分子の新規構造及び機能の探索
石村和也(分子科学研究所)

◎その他・一般

P-52 第一原理計算向け入出力支援ツールの開発: TAPIOCA と C-Tools
吉澤香奈子 (高度情報科学技術研究機構)

P-53 東京大学におけるCMSI人材育成・教育の取り組み
岩田潤一 (東京大学)

P-54 TCCIにおける教育人材育成活動報告
吉井範行 (名古屋大学)

P-55 東大物性研ソフトウェア開発・高度化プロジェクト事例の紹介(2)
OpenMXにおける固有チャンネル解析機能
河村光晶 (東京大学)

P-56 CMSI人材育成の取り組みとポスト「京」以降の展望と課題
下司雅章 (東京大学)

- P-57 反対称ジェミナル積を用いた配置間相互作用法による
高精度第一原理計算
植村渉 (東京大学)
- P-58 東大物性研ソフトウェア開発・高度化プロジェクト事例の紹介(1)
～有効模型ソルバー用オープンソースソフトウェア HΦ
吉見一慶 (東京大学)
- P-59 Rotational dynamics of a crystalline molecular gyroscope driven by
an external terahertz field
Wilfred Credo Chung(東北大学)
- P-60 東北大学計算材料科学研究拠点 (CMRI) と東北大学教育拠点における
人材育成・教育活動
寺田弥生(東北大学)
- P-61 非平衡分子動力学法を用いた合金系熱電材料の研究
小西優祐 (東京大学)

第1部会

新量子相・新物質の基礎科学

電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓に関する研究

東大院工 今田正俊

本研究では電子相関の強い現実物質について高精度での数値研究により物性を理解・予測した。さらに未解明現象の背後の本質と機構を追究し、合わせて高精度計算手法の開発も進めた。

課題参加者全体での共同研究として、スピン軌道相互作用の強いイリジウム酸化物のトポロジカルな物性、特に蜂の巣格子構造を持つ Na_2IrO_3 の磁性を解明した。この物質は、キタエフ模型とよばれる理論模型で物性が良く表されるという主張がなされていた。この結果、新量子相として注目されるキタエフ液体実現への期待を生んだ。しかし、その後現実物質は、磁気秩序を持ちキタエフ模型とは異なることが明らかとなり、その原因の究明が課題となった。本研究では、 Na_2IrO_3 の第一原理的な有効模型を、厳密対角化、密度行列繰り込み群、テンソルネットワーク法を総動員して解き、ジグザグ型とよばれる磁気秩序を示す実験結果を定量的に再現し[1]、さらにキタエフ量子液体を実現するにはどのような処方箋が可能であるかを明らかにした[2]。

パイロクロア構造を持つ物質群 $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (R は希土類元素) もスピン軌道相互作用が大きい。この物質群の多くは低温で all-in-all-out 型とよばれる磁気秩序を示す。我々は秩序相ではバルクや表面は通常の金属に見えるが、磁気秩序に伴う磁壁がトポロジカルに保護された金属的な界面を持つことを予言した[3]。最近の実験でこの予言の正しさが実証された。通常のトポロジカル相と異なり、磁壁という動かせる界面が金属的になる点でこの磁壁は画期的である。我々はこの磁壁がヘリカル金属となり、円偏光二色性や異常ホール伝導等の特異な性質を示すことも予言している。

高効率な太陽電池は太陽光を良く吸収することが求められる。光吸収により励起子が作られ、この励起子が電子と空孔に電荷分離し、反対の電極に移動することで起電力を持つ。しかし、光で励起された電子と空孔は量子力学の原理に従うため、光からの励起が容易であればあるほど、電子と空孔が再結合して元の木阿弥になる確率も増大する。この再結合を抑えて、長時間要する電荷分離まで励起子を保つことが効率上昇を促す。光合成などにヒントを得て、光から直接励起される明励起子から、光を放出しない暗励起子にエネルギー緩和とデコヒーレンスを経て素早く不可逆遷移させることが励起子の寿命を保つために大変有効であるという原理を、量子マスター方程式の数値解法を新たに定式化することでカーボンナノチューブを例にとって実証した[4]。

鉄系超伝導の基本機構解明[5]に続いて銅酸化物の第一原理模型を求める研究と、界面での高温超伝導の機構解明が進んでいる。また隠れたフェルミオンが銅酸化物超伝導転移温度上昇の主因であるという機構の解明が進み、鉄系との関連も明らかになってきている[6,7]。

強相関係の非平衡ダイナミクスや有限温度での性質を議論する手法の開発が進んだ[8,9]。さらに強相関電子系の第一原理手法のより高精度な定式化が進み応用が広がってきた[10,11]。

[1]Y.Yamaji *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 107201 (2014). [2]Y.Yamaji, T.Suzuki, N.Kawashima, and M. Imada, in preparation. [3] Y.Yamaji *et al.*, Phys. Rev. X **4**, 021035 (2014). [4] Y.Yamada *et al.* Phys. Rev. Lett. **115**, 197701 (2015). [5] T.Misawa *et al.* Nat. Commun. **5**, 5738 (2014). [6] S.Sakai *et al.* arXiv: 1411.4365. [7] S. Sakai *et al.* Phys. Rev. B **92**, 180503 (2015) [8] K. Ido *et al.* arXiv:1507.00274 [9] K. Takai *et al.* arXiv:1510.05352. [10]M. Hirayama *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 093703 (2015) [11] M. Hirayama *et al.* arXiv:1511.03757.

強相関電子系の励起ダイナミクスの研究

東理大理 遠山貴巳

強相関電子系では励起ダイナミクスにも特有の量子現象が出現するためその特徴を解明することが必要である。本研究課題では一次元・二次元系量子多体系の励起スペクトルや非平衡ダイナミクスを計算するための動的密度行列繰り込み群法(DDMRG)の開発・高度化に取り組んだ。その結果、「京」において大規模で実行効率の高い計算が可能となった。

以下、DDMRGを用いた成果のいくつかについて報告する。

銅酸化物一次元モット絶縁体では、電子相関に起因するモットギャップが絶縁体を特徴付ける。しかし、銅と酸素からなる結合には0.1eV程度の光学フォノンが存在し、電子系と強く結合することが知られている。そこで、その電子・格子相互作用が光学励起応答に及ぼす効果についてハバード・ホルシュタイン模型を用いて調べた。ポンプ・プローブ分光の実験グループと共同で、 Ca_2CuO_3 にポンプ光照射直後に出現するギャップ内状態がフォノン媒介スピン励起による光学応答と対応することを明らかにした [1]。また、三次高調波発生(THG)の計算から Sr_2CuO_3 に対応するパラメータでは電子・格子相互作用があってもスペクトル強度は変化しないことを明らかにした(図1参照)。また線形光学応答とは異なり、電子・格子相互作用がなくても、スピン励起に伴う構造が現れること、その強度は電子・格子相互作用によって増大することを示した。

二次元系に対しては、最近の共鳴非弾性X線散乱実験の発展と歩調を合わせて銅酸化物高温超伝導体に対するスピン・電荷励起を調べた。特に、電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体で期待される共鳴非弾性X線散乱スペクトルを予測し実験への提案を行った [3]。スピン励起は実験で報告されたようにキャリア濃度とともに高エネルギー側に移動する(図2参照)。また、電荷励起はスピンとの強い結合の結果、長波長・低エネルギーにおいて強い強度が現れることを予測した。

文献

- [1] H. Matsuzaki, H. Nishioka, H. Uemura, A. Sawa, S. Sota, T. Tohyama, and H. Okamoto: Phys. Rev. B **91**, 081114(R) (2015).
- [2] S. Sota, T. Tohyama, and S. Yunoki: J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 054403 (2015).
- [3] T. Tohyama, K. Tsutsui, S. Sota, and S. Yunoki: Phys. Rev. B **92**, 014515 (2015).

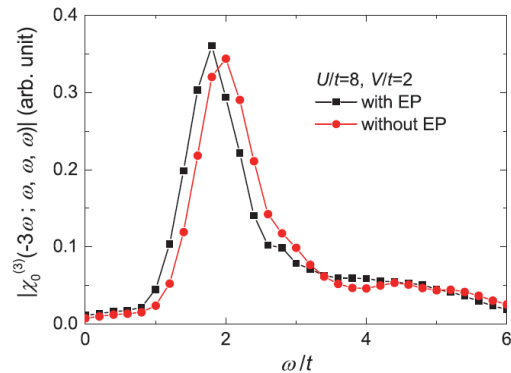


図1 Sr_2CuO_3 の THG の計算結果

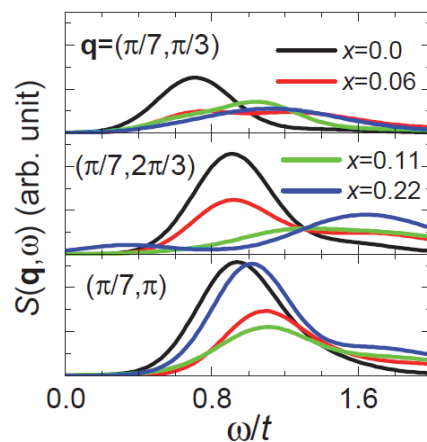


図2 電子ドーパ系の動的スピン電荷構造因子

量子モンテカルロ法による新しい量子相・量子臨界現象に関する研究

東大物性研¹ 川島直輝¹

近年、強相関電子系の研究においては、新しいタイプの量子状態が熱心に議論されている。なかでも磁性原子を含む物質におけるスピン液体状態などの非磁性状態がこの分野での最近の主要な研究対象となっている。スピナー重項ペアが空間的に規則的に配列したVBS状態はこの種の状態のなかでもっともシンプルなものであるが、ハルデーギャップ現象において本質的な役割を持っていることが広く知られているほか、近年は、対称性に守られたトポロジカル状態の典型例としても基礎的な価値のある研究対象であると認識されている。さらに、量子情報学の知見を物性科学に応用する試みのなかで、テンソルネットワーク理論が急速に進展してきているが、有限次元テンソルネットワークによって厳密に表現可能である状態として頻繁に引き合いにだされる量子状態でもある。

このVBS状態に対して、揺らぎを加えて、量子臨界現象を実現させた場合に典型的に生じる状況としてスピノンの脱閉じ込め転移がある。スピノンは通常の磁気励起マグノンが2つに分離した一種の分数励起であり、脱閉じ込め転移に関しては場の理論に基づいたさまざまな予測がある一方、実際にこれを観測することはモデル系であっても難しく、理論的予測の検証について多く試みがなされてきたにも関わらず、十分に明確で信頼性の高い観測が報告されていなかった。

とくに、格子モデルにおいては、格子からくる空間回転対称性の低下にともなって、脱閉じ込め転移においては、標準的な自発的対称性の破れに基づいた量子臨界現象の説明を超えたものとなるであろうという理論的な予測[1]があつて、注目を集めていた。この新奇な量子臨界現象については、実際には通常の一次転移であり新奇な2次転移としては存在しないという主張もあり、議論が分かれていた。この議論に対して明確な結論をだすためにわれわれは多体相互作用のはいったSU(N)ハイゼンベルクモデルに対する量子モンテカルロ法を実行して、正方格子とハチの巣格子の場合について臨界現象を詳細に検討した。[2, 3] この結果、有限サイズスケールリングがシステムサイズ $L=384$ までの範囲で、有限サイズスケールリングが良好であることや、対称性の破れ方が異なるにもかかわらず格子の種類によらない臨界指数がえられた。これらのことは2次転移の存在を強く示唆するものである。一方で、臨界指数の評価には強いサイズ依存性があることも確認された。

さらにCMS Iとしての活動のなかで、われわれのグループがテンソルネットワーク法を次世代の計算物性科学の中心的方法論の一つになりうるものとして研究してきた成果についても言及する。

[1] T. Senthil, A. Vishwanath L. Balents, S. Sachdev, and M. Fisher, *Science* **303**, 1490 (2004)

[2] Kenji Harada, Takafumi Suzuki, Tsuyoshi Okubo, Haruhiko Matsuo, Jie Lou, Hiroshi Watanabe, Synge Todo, and Naoki Kawashima: *Phys. Rev. B* **88**, 220408(R) (2013)

[3] Takafumi Suzuki, Kenji Harada, Haruhiko Matsuo, Synge Todo and Naoki Kawashima, *Phys. Rev. B* **91**, 094414(1-7) (2015)

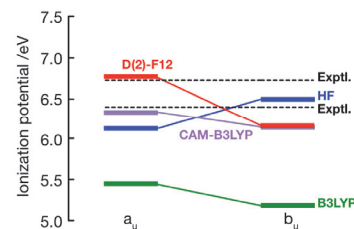
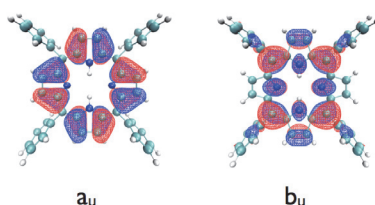
超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測

神戸大システム情報 天能精一郎

電子状態の高精度計算は反応や光励起が関わるあらゆる化学現象の説明に不可欠な物質科学のバックボーンである。露わに電子相関を考慮した理論は、高精度電子計算の主たる障害である一電子基底関数の収束を本質的に改善する手段であり、本課題では多電子積分の系統的な分解法と短距離相関因子を用いる事により量子化学分野で発展を遂げてきた F12 電子状態理論を用いた研究を行って来た。F12 理論では、論理推進演算子[1,2]を含む対関数に運動エネルギー演算子が作用することにより、波動関数の不連続性（カusp）の原因であるクーロン相互作用の短距離発散がシュレディンガー方程式の全域で取り除かれ、著しく信頼度の高い分子軌道計算を行う事が可能となる。

$$-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\hat{\mathcal{R}}_{12}\{pq\} = -r_{12}^{-1}\{pq\} + O(r_{12}^0), \quad \forall pq \quad (1)$$

ナノスケールの物質に F12 理論を応用するために分子求積法に基づく MP2-F12 法の MPI/OpenMP ハイブリッド実装を行い[3]、ヘテロ環状カルベンによるフラレン複合体による有機デバイス分子の候補物の検討を行った。又、大規模な共役分子系の分子間相互作用を定量的に見積もるための制限分母を用いた摂動法 (RD-MP2-F12)を提案し[4]、分散相互作用による新奇的な化学結合の由来について非経験的な計算手法を用いて明らかにするとともに、多様な修飾フラレンの分子設計に応用した。さらに、主に有機太陽電池を準粒子描像から研究するための二次ダイソン F12 法 (D(2)-F12)の開発を行い、応用研究を進めている[5]。



本講演では、これら F12 理論 二次ダイソン F12 法によるイオン化ポテンシャルの計算やモデル空間量子モンテカルロ法[6,7]による課題での成果を総合的に紹介し、今後の展望を行う。

【参考文献】

- [1] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **121** 117 (2004).
- [2] S. Ten-no and J. Noga, *WIRs: Computational Molecular Science*, **2** 114 (2012).
- [3] Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, and S. Ten-no, *Int. J. Quantum. Chem.*, in press (2015).
- [4] Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, and S. Ten-no, *J. Chem. Theor. Comp.*, **111** 4857 (2014).
- [5] Y.-y. Ohnishi and S. Ten-no, in preparation.
- [6] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **138** 164126 (2013).
- [7] Y. Ohtsuka and S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, in press.

分子における電子の動的過程と多体量子動力学

東大総合文化¹ 高塚和夫¹

化学動力学理論を新しい次元に入れ、その応用として新たな化学・分子科学を展開することを目標として、アト秒電子動力学から比較的大きな生体内分子の励起状態化学反応までを対象として研究を進めている。ここでは、そのうち次の2点について報告する。

1) 非断熱電子動力学理論による電子の動的過程

Born-Oppenheimer (BO) 近似が破綻する領域では、複数のポテンシャル面が動力学に関与するため、真に興味深い化学現象が発現する。その領域では、ポテンシャル面が相互に擬縮重 (avoid cross) したり完全に縮重 (conical intersection) したりする。それによって、電子の波動関数と原子核運動の波動関数がそれぞれ分岐し混じり合い、coherence が破られるまではそれらが entangle した状態が作られる。さらに加えて、強いレーザーにより誘起される非断熱遷移をカップルさせると、分子は普段見せない顔を見せるようになる。私たちは、このような興味深い現象をいくつか発見してきた。この講演では、分岐する波動関数の coherence に関する過去の理論を踏まえたうえで、筆者らが提案した「分岐する波束を表現する分岐軌道」(Path-branching representation) の概念を紹介したい。[1, 2]

ここでは、二つの応用例を簡単に紹介する。一つは、有機光化学系や生体内光化学反応における、電荷分離の基本的メカニズムの提案と解明である。他の一つは、ボロンクラスターの高励起電子状態における超高擬縮重密集状態群に発生する巨大揺らぎのダイナミクスである。BO 近似の破れが著しく、断熱的な意味での電子エネルギーやポテンシャルエネルギー曲面の概念が意味を失うため、理論化学が嘗て見たことが無い非断熱電子状態が出現する。

2) 化学動力学のための多体量子動力学理論の展開

化学反応動力学過程を原子核の運動を追跡するための多体量子論・半古典力学の新たな展開を報告する。経路積分, Nelson の確率量子化, Bohm の量子ポテンシャルの方法, WKB 理論, と比較しつつ、筆者らが提案している Action Decomposed Function (ADF) の理論を紹介する。[3, 4] 基本的に精神としては、古典軌道を量子化するものであるが、低次の WKB 理論では現れない「横波」と、それに伴う「量子位相」が見いだされた。また、その量子位相を生み出す内在的なダイナミクスも明らかになった。この理論の多次元動力学への応用についても報告する。

文献

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

[2] “Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm”, K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, Y. Arasaki, (World Scientific, 2015)

[3] S. Takahashi and K. Takatsuka, Phys. Rev. A **89**, 012108 (2014).

[4] K. Takatsuka and S. Takahashi, Phys. Rev. A **89**, 012109 (2014).

凝縮分子科学系における揺らぎとダイナミクス

分子研¹、京大²、名大³ 齊藤真司¹、佐藤啓文²、笹井理生³

溶液や生体分子系を始めとする凝縮分子系では、分子の電子状態変化から分子集合体・集団の構造変化の複雑な絡み合いなど多階層に跨る幅広い時間空間的スケールを持つ変化が誘起され、系の物性や機能の発現へと繋がる。このような動力学は凝縮分子系において普遍的に見られ、高度な分光法などに基づく実験研究も進められているが、我々の理解は未だに非常に限られている。本課題では、凝縮分子系における物性や機能が分子運動の揺らぎや構造変化により如何に生み出されているかを解明することを目的に研究を進めてきた。

具体的には、並列計算に即した MCMOZ (Multi Center Molecular Ornstein-Zernike) 法をはじめとした様々な液体の積分方程式理論を開発・発展させた。とくに、MCMOZ 法の並列化効率について調べるとともに量子化学計算との結合にも成功した。さらに、溶液中の分子の構造の揺らぎや拡散過程を記述する理論を新たに開発した[1]。また、タンパク質の構造変化は酵素反応など機能発現に不可欠であるが、この変化の多くはミリ秒以上と遅く計算科学的に挑戦的な課題である。そこで、新しい粗視化計算モデルを開発し、ランドスケープ上の構造変化と反応のカップリングの解析により、ジヒドロ葉酸還元酵素の触媒反応では構造変化が触媒反応を律速すること[2]、アクチン-ミオシン系について、アクチン線維上のミオシンの滑り運動が力発生において重要な役割を果たしていることを示した[3]。

さらに、水の揺らぎが超高速動力学および熱力学的異常性に如何に関わっているかについて解析を進めてきた。他の液体に比べ、水中の化学反応や緩和が速いことは実験的にもよく知られている重要な性質である。我々は分子シミュレーションを駆使した二次元赤外分光法や三次非線形応答関数の解析により、水における非常に速い振動揺らぎやエネルギー緩和の分子機構を明らかにした[4]。また、水はその特異的熱力学的性質の点でも非常に興味深い物質である。とくに、過冷却状態で異常性がより明確になることから、過冷却状態の異常性（高密度・低密度液体状態の存在とそれらの状態間の揺らぎ）が常温の水の性質に影響を及ぼしていると考えられている。これまでに、我々は Widom 線上 (~220K) の揺らぎの時空間動力学を明らかにしてきた[5a]。さらに幅広い温度領域の過冷却水を解析し、より低い温度で高密度液体領域の細分化および動的不均一性の変化による新しい動的転移を見出した[5b]。当日は、これらについて紹介する。

文献

- [1] K Kido, D. Yokogawa, and H. Sato, Chem. Phys. Lett. **531**, 223 (2012), K. Kido, K. Kasahara, D. Yokogawa, and H. Sato, J. Chem. Phys. **143**, 14103 (2015), Y. Matsumura and H. Sato J. Chem. Phys. **143**, 014104 (2015), K. Kasahara and H. Sato, J. Chem. Phys. **140**, 244110 (2015).
- [2] T. P. Terada, T. Kimura, and M. Sasai, J. Phys. Chem. B **117**, 12864 (2013).
- [3]. Q.-M. Nie, A. Togashi, T. N. Sasaki, M. Takano, M. Sasai, and T. P. Terada, PLoS Comp. Biol. **10**, e1003552 (2014).
- [4] T. Yagasaki and S. Saito, Annu. Rev. Phys. Chem. **64**, 55 (2013), S. Imoto, S. S. Xantheas, and S. Saito, J. Chem. Phys., **139**, 044503 (2013), J. Phys. Chem. B **119**, 11068 (2015).
- [5] a) S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, J. Chem. Phys. **138**, 094503 (2013), b) submitted.

第2部会

次世代先端デバイス科学

密度汎関数法によるナノ構造時空場での電子機能予測とその実現

東大院工 押山淳

第二部会「次世代先端デバイス科学」の重点課題は、2014年度より、信定克之（分子研）、矢花一浩（筑波大）の両氏の参画を得て、従来からの課題名「密度汎関数法によるナノ構造の電子機能予測」から標記課題名へ変更し、光あるいはレーザー励起による電子機能のダイナミカルな改変をも取り扱うこととした。主なる参加者は、上記2名に加え、岩田潤一（東大院工）、内田和之（東大院工、現在京都産業大学）、澤田啓介（東大院工、現在理研）、古家真之介（東大院工、現在アルゴグラフィックス（株））、小泉健一（東大院工、現在分子研）、宮崎剛（物材機構）、中田彩子（物材機構）、小野倫也、重田育照、C. Kirkham（筑波大）、である。

本プログラム期間内では、密度汎関数理論に基づく原子構造・電子状態計算手法、分子動力学手法の開発と、京コンピュータ上での高度化を行い、物質科学での種々の問題に適用した。とくに、京コンピュータおよびポスト京コンピュータのアーキテクチャとして採用されている、マルチ/メニーコア超並列アーキテクチャに適している実空間手法の開発・高度化、具体的には RSDFT、CONQUEST、RSPACE コードの高度化に傾注した。これは従来手法における Fast Fourier Transform (FFT)が全体ノード間通信を含むことから、FFTを必要としない実空間手法を採用したものである。成果の一例としては、RSDFTによる10万原子 Si ナノワイヤー電子状態計算が、その高い実行効率によってゴードンベル賞（最高性能賞）を獲得している。

本講演では、実空間手法の高度化の状況をレビューした後、物質科学計算の一例として、実験的に観測されている SiC 表面でのナノファセットの自己組織化のミクロな機構と、形成されたナノファセットでの、新たな電子スピン偏極という新現象について報告する[1]。計算は RSDFT コードを用い、交換相関エネルギー汎関数には、GGA 近似あるいは HSE 近似を用いた。

SiC(0001)表面では、エピタキシャル成長中あるいは熱処理中に、ナノファセットが自己組織化する。RSDFT 計算により、このナノファセットは原子レベルでは1双原子層の高さのステップがバンチングしたものであること、ステップ間の斥力相互作用と表面エネルギーの兼ね合いにより、ファセット面[(112-n)面]が実験条件によらずほぼ一定であること（魔法角）、が明らかとなった。さらに、このバンチングした双原子層ステップに平行な方向に分布した特異な電子状態が出現することが見出された。これは主にステップ端での炭素原子のダングリングボンドの重ね合わせであり、ステップ端に沿った方向に平坦バンドを生み出すことが明らかとなった。さらに表面に水素原子を曝露すると、水素は表面テラスの Si 原子さらにはステップ端の Si 原子を選択的に被覆し、ステップ端 C 原子から成る特異的な状態がフェルミ準位に位置すること、被覆の程度により、平坦バンドの電子占有率を制御することが可能で、その結果、ナノファセットのステップ端に、強磁性状態あるいは反強磁性状態が出現することが見出された。磁性状態と非磁性状態のエネルギー差が小さいため、磁性発現は低温に限られるが、非磁性元素だけから成る典型的な半導体表面での、自己組織化ナノ構造における磁性発現という意味で興味深い。

[1] S. Sawada, J.-I. Iwata, A. Oshiyama, APL 104, 051605 (2014); submitted (2015).

ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと光・電子機能性量子デバイスの開発

分子研 信定克幸

光と物質（電子系）の相互作用は物質の幾何学的構造、反応性、光応答特性等を決定するための非常に有用な現象であるが、同時に物質の光機能発現に強く関与しており、その詳細な理解は極めて重要である。物質科学の研究領域において光と物質の相互作用を取り扱う場合、光の波長は物質系のサイズよりも十分に大きく、物質には一様な外部電場が印加されているとする双極子近似を用いることが殆どである。一方、最近では数ナノメートルサイズの精密なナノ構造体の作成が可能となってきたが、光がこの様なナノ構造体と相互作用すると、“近接場光”と呼ばれる局所光が構造体近傍に纏わり付く様に発生する。この近接場光が近傍の物質（電子系）と相互作用することによって、双極子近似を仮定した従前の光応答とは大きく異なる現象が起こり得る。近接場光はその発生源となるナノ構造体の局所構造を反映したナノメートルサイズの空間分布を持つため、近接場光と物質の相互作用の解明には、光が空間的に一様であるとする双極子近似は成立せず、ナノメートル領域で起こる光と物質の相互作用を扱うためのより一般的なナノ光応答理論が必要となる。

我々はこれまでに光と物質の相互作用を、より正確に扱うためのナノ光応答理論及びその理論に基づく光励起電子ダイナミクスの第一原理計算法の開発を行ってきた（Grid-based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics: GCEED）[1]。時間依存コーン・シャム（TDKS）方程式を実空間グリッド上で差分法に基づいて直接的に解き、時間発展計算も差分法を用いて解く。固有値対角化や高速フーリエ変換等が含まれておらず、差分法のための簡便なアルゴリズムで構成されており、超並列計算にも非常に適している。金クラスターの局所表面プラズモン共鳴の研究では、実在系ナノ構造体の第一原理計算としては最大規模の Au_{1414} を対象とした[2]。また、実空間グリッド法に基づくために、孤立系、3次元周期系、界面・表面系等、対象系を問わず計算可能であり、電場、磁場、電圧等の静的・動的な外場を印加することも可能である。従前の光励起では低効率もしくは本質的に困難とされている物質の光励起素過程（非線形光学応答、電子的禁制遷移、始・終状態で異なる波数を持つバンド状態間遷移等）を、近接場光を用いることによって陽的に励起できることを第一原理計算の観点から実証することを進めた。光・電子機能性デバイスの理論設計の試みとして、誘電体界面上の金属クラスターの光応答特性[3]、電極表面上の分子の表面増強ラマン散乱の電位依存性[4]、近接場光を用いた物質の二光子励起、間接バンドギャップ半導体の波数励起の計算を行った。

文献

- [1] M. Noda, K. Ishimura, K. Nobusada, K. Yabana and T. Boku, *J. Comp. Phys.*, **265**, 145 (2014). [2] K. Iida, M. Noda, K. Ishimura and K. Nobusada, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 11317-11322 (2014). [3] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, *J. Chem. Phys.*, **142**, 214702 (2015). [4] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, *J. Chem. Phys.*, **141**, 124124 (2014).

ナノ構造の電子状態から機械的性質までのマルチスケールシミュレーション

名工大院,¹ 豊田中研,² デンソー,³ 東大物性研⁴ 尾形修司,¹ 大庭伸子,² 田中宏一,³ 河野貴久^{4,1}

実用デバイスの高性能化に関連して、ナノスケールで複雑な界面の、実際的な設定でのシミュレーションが強く期待されている。本課題では、DFT コードのみでは直接扱えない大規模な複雑界面について、ハイブリッド量子古典法を用いて DFT レベルの計算精度を全イオンに働く力に対して実現しつつ、イオン輸送、化学反応、熱(フォノン)輸送等をシミュレートする。ハイブリッド量子古典法は、QM/MM 法の適用が困難な稠密固体にも、精度を落とさずに適用できる。

本年は以下の項目について進展があった。

1. 分割統治型の実空間グリッド DFT である DC-RGDFT コード [1]を用いたハイブリッド量子古典コードを用いて、Li イオン電池のグラファイト負極内部での Li イオン群の熱拡散挙動に関するシミュレーションを行った。Li イオン群を囲むように上下の炭素シートが変形して形成された比較的大きな cage の中で個々の Li イオンが、相関を持ちながら良く拡散する一方、cage 自身の拡散は、希薄極限での Li イオンの場合と同程度であること等がわかった [2]。
2. 光ファイバーや超長期間データ保存デバイス等、ミッションクリティカルな用途に使われるシリカガラスと環境水分子との反応に関するハイブリッド量子古典シミュレーションを行った。内部の Si-O ボンドが、dimer 化した水により、複数の条件が満たされる場合には、容易に切断されうることを発見した [3]。
3. パワー素子のための電気絶縁性放熱材料として、セラミックスフィラーを混入させた高分子材料が期待されている。アルミナとエポキシ樹脂との界面を通じた熱伝導に関連して、アルミナ間に nm 厚の bisA エポキシ樹脂が挟まれた状況での、樹脂厚および界面結合剤に依存したフィラー間の熱伝導特性を、非平衡 MD シミュレーション、フォノンの状態分布と分子あるいは原子毎のその強度への寄与解析、さらに波束の界面透過に関するシミュレーションを組み合わせて調べた [4]。
4. 構造材の軽量化等のため、異種材料間の接着・密着技術の高度化が必要となっている。Al 酸化被膜とエポキシ樹脂との接着強度に対する水分子侵入による効果を明らかにするために、ハイブリッド量子古典シミュレーションを行った。その結果、epoxy 基 O と酸化皮膜 Al との Al-O ボンドが接着力に大きく寄与しており、水分子が界面に多くなると、Al-O(epoxy)ボンドが弱くなることで接合強度が低下し、さらに樹脂分子同士の絡み合いが変化しやすくなる様子も見られた [5]。

[1] N. Ohba, S. Ogata, T. Kouno et al.: *Comp. Phys. Commun.* 183 (2012) 1664-1673.

[2] N. Ohba, S. Ogata, T. Kouno et al.: *Comp. Mat. Sci.* 108 (2015) 250-257.

[3] T. Kouno, S. Ogata et al., in preparation.

[4] K. Tanaka, S. Ogata et al.: *Int. J. Heat & Mass Trans.* 89 (2015) 714-723.

[5] S. Ogata, et al., in preparation.

スピントロニクス／マルチフェロイックスの応用へ指向した材料探索

金沢大理工¹、阪大産研²、東大物性研³

齋藤峯雄¹、小田竜樹¹、小口多美夫²、尾崎泰助³、石井史之¹

シリコン半導体デバイスの微細化が、限界を迎えるであろうと予想され、スピントロニクス／マルチフェロイックスを利用した革新的デバイスの開発が注目されている。このような新しいデバイスでは、スピン軌道相互作用がデバイス動作原理に決定的な影響を及ぼすため、材料に及ぼすスピン軌道相互作用の効果をシミュレーションにより解明する必要がある。とくに、材料が持つ特性がデバイス動作にどのような影響を与えるのかを明らかにするため、材料の表面・界面・ナノ構造における原子構造や電子構造を明らかにする必要があり、大規模系のシミュレーションを可能とするプログラムの開発を行わなくてはならない。

上記の要請に応えるため、本研究ではスピン軌道相互作用を取り入れた第一原理計算を行う事ができるプログラムの開発を行う。大規模計算が行える様にするため、カー・パリネロ分子動力学コード (CPVO) と擬原子局在基底コード (OpenMX) の整備を行った。CPVO では、昨年度開発を行ったシステム並列機能 (類似の計算が一度に実行できる機能) についての試験的計算を実施した。また、OpenMX の精度向上のため、ノルム保存型多重参照エネルギー擬ポテンシャル法を開発した。さらに、動径関数の形状最適化を行った最適化擬ポテンシャルと基底関数のデータベースを構築した。より精密な計算が行える全電子 FLAPW 法コード (HiLAPW) の整備も行った。

スピン軌道相互作用の影響を明らかにするため、上記の計算コードの計算結果を解析するプログラム開発を行った。スピントクスチャを計算し、可視化するプログラム及びベリー曲率や異常ホール効果に関する計算を行うプログラムの開発を行った。これらのプログラムを用いたシミュレーションにより、スピン軌道相互作用に基づく新奇な現象を発見している。

応用研究では、磁気トンネル接合系や表面・ナノ構造における原子構造や電子構造の解明を行った。ZnO の(10-10)表面においては、永久スピン旋回スピントクスチャが出現する事を明らかにした[1]。これまで、永久スピン旋回構造は、閃亜鉛構造系のみで発見されている。本研究では、対称性の異なるウルツ鉱型材料でも、永久スピン旋回構造が出現する事をはじめて明らかにした。また、Bi 薄膜において巨大なスピン分裂を持つ 1 次元エッジ状態がスピン・角度分解光電子分光法実験により発見され、シミュレーションによりスピン分極の面外成分がある事を明らかにした[2]。これらの特異なスピン構造に関する研究は、今後のスピントロニクス応用に重要な示唆を与えるものである。

[1] M. A. Absor, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, Appl. Phys. Express 8, 073006 (2015).

[2] A. Takayama, T. Sato, S. Souma, T. Oguchi, and T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. 114, 066402 (2015).

新物質探索：その手法開発と応用

東大院理¹、東大物性研²、常行真司^{1,2}

量子現象に関する基礎研究から生まれた数々の知見を生かし、新しい半導体特性、磁気特性、超伝導特性を持つ物質・材料を、計算科学的手法を用いて探索すること、またその方法論の開発は、革新的な次世代先端デバイスにむけた重要課題である。本課題では第1部会の研究グループや元素戦略拠点と連携して、電子状態計算や構造シミュレーションの手法開発と応用に取り組んできた。担当者は発表者のほか吉本芳英（鳥取大）、田中功（京都大）、石橋章司（産総研）、土田英二（産総研）、前園 涼（北陸先端大）、三宅隆（産総研）であるが、学生も多数参加している。

基盤となる密度汎関数法(DFT)のプログラムとしては、平面波基底をもちいる QMAS(石橋)、xTAPP(吉本)、有限要素法を用いる FEMTECK(土田)を開発し、数々の機能強化と高速化に取り組んできた。このうち GPL ライセンスで公開した xTAPP については、入出力を簡便に行うための TAPIOCA という GUI を整備し公開した(CMSI 拠点研究員 吉澤加奈子(現 RIST))。また目的に合わせて DFT コードを選択しやすくするため、xTAPP と、同じく第2部会で開発している差分法コード RSDFT(岩田ほか)、局在基底コード OpenMX(尾崎)、広く使われている海外アプリである平面波基底コード VASP の入力データ相互変換ツール C-Tools(吉澤)の第1版を作成した。これらの基盤的 DFT プログラムを利用して原子間の非調和相互作用を決定し、格子熱伝導率を計算するためのプログラム ALAMODE(只野央将(現 東大工))、応答関数計算等でのブリリュアンゾーン積分の収束を早める最適化テトラヘドロン法ライブラリ libtetraz(河村光晶(現 物性研))を開発し、公開した。

通常の DFT 以外の電子状態計算手法としては、拡散量子モンテカルロ法のプログラム CASINO(前園)の高度化と京コンピュータ向け最適化を行った。またトランスコリレイティッド法のプログラム TC++(越智正之(現 阪大))の開発を行い、並列化とアルゴリズム改変による高速化、励起状態計算を含む手法拡張を行った。第1部会と連携し、超伝導密度汎関数理論のプログラム整備(明石遼介(現 東大理)、河村ほか)も行った。

これらの第一原理電子状態計算手法は、希土類磁石化合物[1]、熱電材料として期待されるクラスレート化合物[2]、超高圧下の硫化水素超伝導体[3]、Nd-Fe-B 磁石粒界等、様々な物質の物性解明と材料探索に用いられている。講演ではそのいくつかを簡単に紹介する予定である。

文献

[1] T. Miyake, K. Terakura, Y. Harashima, H. Kino, S. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn., 83, 043702 (2014).

[2] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki: Phys. Rev. Lett. 114, 095501 (2015).

[3] R. Akashi, M. Kawamura, S. Tsuneyuki, Y. Nomura, and R. Arita, Phys. Rev. B, 91, 224513 (2015).

第3部会

分子機能と物質変換

全原子シミュレーションによるウイルスの分子科学の展開

名大院工 岡崎 進

本課題においては、京コンピュータで高い性能を発揮できる高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS の開発を進め、これを用いて小児マヒウイルスカプシドの全原子シミュレーションを実施し、カプシドの物理化学的性質[1]や感染の初期過程であるレセプターとの結合等を分子レベルで明らかにしてきた。

【MODYLAS】 MODYLAS は、京コンピュータにおける超並列計算に対応するために、長距離力の計算に並列化効率を大幅に低下させる FFT を用いず、FMM を用いている。65,536 ノード (524,288 コア) を用いた計算では、1,000 万原子系の MD 計算 1 ステップの実行を 5 ms で終える性能を有している。MODYLAS は、自由エネルギー計算をはじめとして分子シミュレーションに関わる様々な機能を備えており、京コンピュータ等を用いたナノ分野、バイオ分野における分子集団系の研究に用いることができる。なお、本ソフトはソース公開している[2]。

【MD 計算】 シミュレーションに用いる系は、電解液中のカプシドで約 650 万原子、レセプターを含む系では約 1,020 万原子で構成することができる。初期構造は X 線結晶構造解析からのものを用いているが、本研究においては empty capsid に対するシミュレーションとなっている。

【カプシドの物理化学的性質】 熱平衡状態において、水分子はカプシドの内部と外部とを行き来する。水の移動速度は速く、約 25 マイクロ秒でカプシド内のすべての水分子を自発的に交換する。このことは、小児マヒウイルスは数千気圧にもものぼる圧力耐性を有する一方で、乾燥に対して容易に不活化するといったことをよく説明している。一方で、少なくともシミュレーション時間内では電解質は透過させていない。つまり、カプシドは浸透膜として機能する。生理的条件下での電解質濃度において浸透圧はさほど高くはなく、カプシドの安定性に影響するほどではないだろう。事実、真水中でもウイルスは長時間活性を保つ。

カプシド内外の電解液の状態はさらに興味深い。カプシド内の電解液圧力は負の値を示す。負圧はバルクにおいては存在し得ないが、小さな空間であるカプシド内では保たれる。小児マヒウイルスや口蹄疫ウイルスなどピコルナ科のウイルスにおいては自然界でも多く empty capsid が生成されるが、これらは RNA を含む完全なウイルスと比べ不安定である。負圧はこの不安定性の一因となっていると考えられる。

【感染初期過程】 一方で、感染の初期過程であるレセプターとウイルスの結合において、両者の相互作用を自由エネルギーレベルで解析した。MD 計算からは、CD155 レセプターと小児マヒウイルスとの間に働く平均力は比較的近距离において引力として働き得ることが示されているが、これは小さいものでしかなく、このような巨大な構造体間でもわずかに水中のメタン-メタン間の相互作用と同程度でしかない。これは、レセプターがウイルスを認識する際に、かなり確率論的な過程が含まれていることを意味する。

[1] Y. Andoh et al. *J. Chem. Phys.* **141**, 165101 (2014).

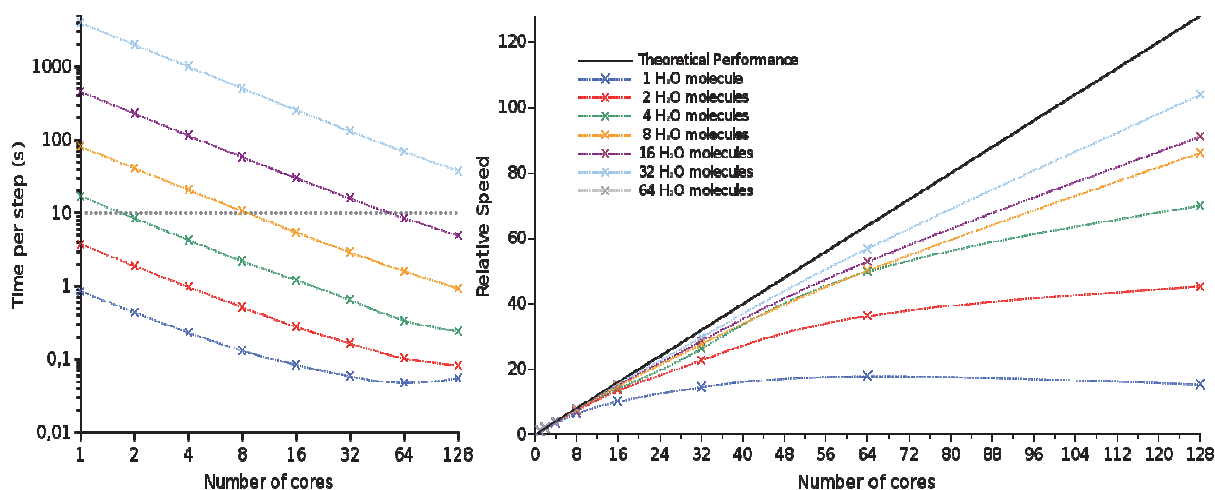
[2] Y. Andoh et al. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201 (2013).

拡張アンサンブル法による生体分子構造・機能の解明

原子力機構 志賀基之

本課題は、レプリカ交換法などの拡張アンサンブル法によって分子シミュレーションを高度化し、超並列計算機を利用することで、いままで知られていなかった複雑な生体分子の構造と機能に迫るものである。

本発表では、並列性能を最大限発揮できる計算手法の一つとして、同じ系の異なる分子構造についてポテンシャル計算を同時に行う分子シミュレーションについて取り上げる。これには、統計サンプリングを扱うレプリカ交換法のほか、量子統計力学を扱う経路積分法、非断熱動力学を扱うサーフェスホッピング法、反応経路を扱うストリング法、自由エネルギー計算を扱う拘束分子動力学法やメタダイナミクス法なども含まれる。これらの多くは経験ポテンシャルやモデルポテンシャルのもとで確立されてきたものだが、今後は、第一原理計算を基盤として、さらに高度化されたシミュレーションが可能になる。その際、すでに電子状態計算に並列化されたコードについて、レプリカ並列をも同時に行うことが技術的課題になっている。そこで、本研究では「レプリカ」と「電子状態」について階層的に並列化した計算手法を確立するとともに、それを容易に可能とするインタフェース“PIMD”の開発した[1]。このプログラムは、今年度中にソースを無償公開することを予定している。下図は、PIMDと分子科学研究所・石村和也氏の開発したSMASH [2]の組み合わせを用いて、水クラスターについて試行計算を行った結果である[2]。系のサイズが大きくなればなるほど、実行に必要なCPU数が増えるが、並列化効率は良くなる様子が見て取れる。



[1] M. Shiga, PIMD version 1.7, 2015.

[2] K. Ishimura, Scalable Molecular Analysis Solver for High-performance computing systems (SMASH). <http://smash-qc.sourceforge.net/>

[3] S. Ruiz-Barragan, K. Ishimura, M. Shiga, submitted for publication.

ポリモルフから生起する分子集団機能

阪大基礎工 松林伸幸

界面活性剤や脂質、高分子のような多官能性の分子は、温度や塩・共溶媒濃度のような外部パラメータによって多様な自己組織化状態を示し(ポリモルフ)、ミセルや膜、そして液晶のようにナノあるいはメソスケールのソフトな構造体に自己組織化する。この構造に基づいて、系は分子の認識、分配、分離、輸送などの多様な機能を集団として発揮する。生体模倣材料、ドラッグデリバリーシステム、海水淡水化、食品・コスメティックといった広範な社会的ニーズに直結し、応用範囲が極めて広い機能である。

本課題の目的は、熱ゆらぎ程度の強さの相互作用・相関によって生成されるソフトな自己組織化構造や分子集団の機能を、単一分子の性質や分子内・分子間相互作用から計算科学的に予測することである。溶液・ミセル・脂質膜・タンパク質・高分子非晶のような様々な種類のソフト分子集団への異種分子の結合を、拡張された意味での溶媒和として定式化し、エネルギー表示溶液理論と大規模分子動力学シミュレーションを組み合わせ、化学的個性を反映した全原子モデルでの自由エネルギー解析を行った。

溶媒和効果の改変による機能性分子の構造変化を調べるために、タンパク質の尿素変性を惹起こす相互作用成分の同定を行った。尿素添加の効果を、尿素-水混合溶媒中と純水溶媒中での溶媒和自由エネルギーの差として定式化し、アミノ酸アナログと horse heart cytochrome *c* の解析を行った。その結果、純水から尿素-水混合溶媒への移行に伴う溶媒和自由エネルギーの変化は、溶質-溶媒相互作用エネルギーの変化の内の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。排除体積項の変化とも無相関であり、尿素変性を担うのは分散引力であることを示した。

また、フリップ-フロップ運動の経路に焦点を当てて、膜タンパク質と脂質膜の相互作用を解析した。タンパク質を 20 残基からなる alamethicin とし、膜貫通配置とともに、膜の法線方向に対して直角となる配置を、膜中心からの法線距離を 5 Å ごとに変えて検討した。各配置について、膜を構成する脂質分子と水を混合溶媒と見なし、タンパク質を溶質とすることで、溶媒和自由エネルギーを計算した。自由エネルギー計算の結果、膜貫通配置が最安定であり、膜の法線方向に対して直角となる配置では、法線距離が 15 Å 程度のとき、自由エネルギー安定化が起こることを見出し、直角配置での溶媒和自由エネルギーの法線距離依存性が、水からの寄与によってもたらされることを明らかにした。水とタンパク質の引力的相互作用は、タンパク質が膜の外側にあり水に近いほど強くなるが、水による排除体積効果(斥力的相互作用の主要部分)は、水の密度増加に伴い急増する。そこで、2つの相互作用の効果の拮抗により、膜の法線方向に対して直角の配置を取るとき、タンパク質は疎水コアの外部領域で安定化する。このような引力と斥力の拮抗機構は、疎水小分子の場合の挙動と共通であることも示した。

さらに、高分子の吸水能を、自由エネルギー計算に基づいて検討した。ここでは、高分子運動の緩慢さによるサンプリング効率の低下の問題を解決するために、レプリカ交換法を用いるとともに、高分子鎖をセグメントの集合と捉え、溶質である水と溶媒と見なすセグメントの相互作用の分布関数を用いることで吸水の自由エネルギーを構成した。セグメントは、サイズが小さいので運動が早く、サンプリング効率が良い。疎水基のみからなる高分子から親水基を含むものまで、多様な高分子を検討した結果、自由エネルギー計算値の実験値との差は平均 0.5 kcal/mol であり、高分子系の全原子自由エネルギー計算が、実用的な精度と速度で可能であることを示した。

ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス

早大理工¹、名大院理²、北大院理³、九大先導研⁴、分子研 TCCI⁵
中井浩巳¹、Stephan Irle²、武次徹也³、吉澤一成⁴、小林正人³、西村好史^{1,5}

ナノスケール系で起こる化学反応を精密に制御するための指針を確立することは、化学プロセスの合理化や材料の性能評価、新規材料の設計・提案を可能とし、エネルギーの効率的な利用などにつながる。本研究課題では、(a)2次摂動論(MP2)などの電子相関理論を用いた高精度な解析(H23~24年度)および(b)密度汎関数強束縛(DFTB)法を用いた量子力学的分子動力学(QM-MD)計算による反応解析(H24~27年度)の2つを軸として研究を遂行した。特に、「京」コンピュータなどの超並列環境に対応させるため、代表者らが開発を進めてきた分割統治(DC)法を基盤としてプログラム開発を行った。(a)では、量子化学計算プログラム GAMESS に導入されている DC コードをもとに、MPI/OpenMP の2段階並列化のアルゴリズムを開発した。(b)では、独自のプログラム DC-DFTB-K を作成し、エネルギー計算、構造最適化、振動数計算、そして、QM-MD 計算の実行を可能とした[1]。本発表では、(b)の理論・プログラム開発と化学反応シミュレーションについて報告する。

化学結合の生成・開裂を伴わない原子・分子の集団的な物性を評価する方法として、古典MDシミュレーションは大きな成果を上げてきた。たとえば、岡崎氏らの MODYLAS ではウイルス(~10,000,000 原子)の全原子計算に成功している。一方、化学反応を取り扱う QM-MD シミュレーションは、ガウス基底を用いる場合、~100 原子程度、平面波基底や DFTB 法を用いる場合、~1000 原子程度が限界である。本研究で開発した DC-DFTB 法では、計算負荷の最も大きいハミルトニアン対角化の計算コストを線形にすることに成功した。さらに、部分系の計算を各ノードに効率的に分配することにより、高い並列化効率を達成した(図1)。たとえば、水50万分子(150万原子)のエネルギー計算は、「京」コンピュータ 16,000 ノード(128,000 コア)を用いて約40秒で実行できる。

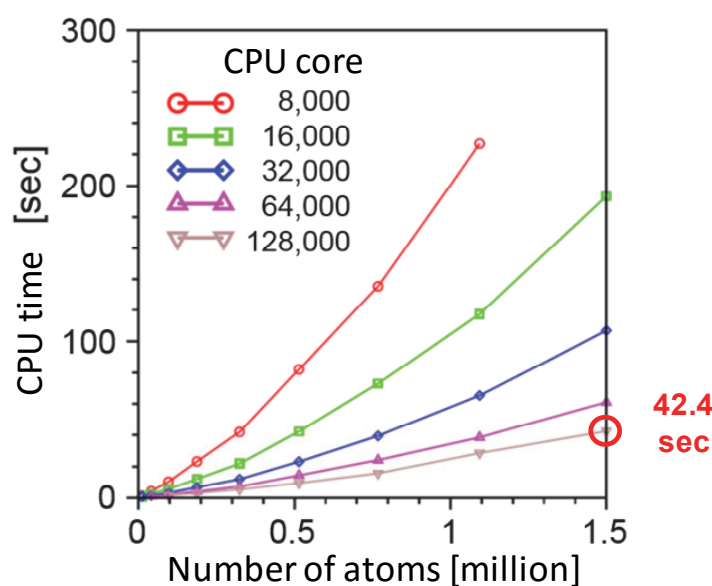


図1. 「京」コンピュータを用いた $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 500,000$) の DC-DFTB 法のエネルギー計算。

DC-DFTB-K を用いた応用研究として、(1)Li イオン二次電池における SEI 膜生成過程[2]、(2)水溶液中におけるプロトンの Grotthuss 拡散過程[3]、(3)アミン溶液を用いた CO_2 化学吸収法における CO_2 吸収・放散過程[4]を検討した。

[1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, H. Nakai, *in preparation*. [2] Y. Nishimura, T. Kaiho, H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.* **14**, 43 (2015). [3] H. Nakai, A. W. Sakti, Y. Nishimura, *J. Phys. Chem.*, *submitted*. [4] H. Nakai, Y. Nishimura, T. Kaiho, T. Kubota, H. Sato, *in preparation*.

機能性分子設計－光機能分子と非線形外場応答分子の光物性

分子研¹、京大 ESICB² 江原正博^{1,2}

光機能性分子では、分子の光学的性質とともに分子集合体における励起ダイナミクスが重要であり、優れた機能創出にはナノスケールの現象の理解とそれに基づく分子設計が必須である。光機能材料の開発は、これまで実験的なスクリーニングや工学的技術に基づいていたが、これまでにない機能分子の開拓には、より論理的な手法が不可欠である。本課題では、光機能分子や非線形光学分子の光電子過程を明らかにし、分子設計の指針を示すことを目的とした。

光機能分子に関しては、励起状態の溶媒効果を効率的かつ定量的に記述する理論の開発や電子移動が重要となる系への適用や電子移動の化学指標に関する研究を行った。さらに、大規模系における準安定な共鳴状態を記述できる理論の開発を行い、様々な光機能分子の光物性について研究を行った。本発表では、最近の研究から、均一系光触媒および不均一系光触媒に関する研究について報告する。

実験と協力し、水の酸化反応を効率的に行うルテニウム錯体の分子設計を行った。この錯体は、化学的および電気化学的に酸素発生が確認された単核のルテニウム錯体としては最初の例である[1]。この光錯体触媒は、配位子のリモート N ヘテロカルベン、すなわちリガンドのプロトン化による Ru=C 結合の生成が鍵となっている。この Ru=C 結合をさらに効率的に生成するためにリガンドの分子設計を行った[2]。UV-Vis 光吸収、¹³C NMR、結合次数、エネルギー分割の解析によって、より強い Ru=C 結合を生成するキレート配位子の理論設計を行った。

大気汚染物質である NO_x を除去する方法に選択的還元反応(SCR)がある。チタニア表面によるアンモニア脱硝反応(NH₃ SCR)では、光照射により低温で NO を還元し、分解することができる。この固体光触媒では、NH₃ が表面に解離吸着して NH₂ ラジカルが生成し、NO が N₂+H₂O に還元される。そのメカニズムは EPR 測定等に基づいて実験的に提案されているが、詳細なエネルギー論や光励起によるスピン生成とその分布はこれまでに理解されていない。本研究では、チタニア表面における可視光を用いたアンモニア脱硝反応について理論解析を行った。

文献

[1] S.K. Padhi, R. Fukuda, M. Ehara, K. Tanaka; *Inorg. Chem.* **51**, 5386-5392 (2012).

[2] T. Fukushima, R. Fukuda, K. Kobayashi, G. F. Caramori, G. Frenking, M. Ehara, K. Tanaka; *Chem. Eur. J.* (communication) **21**, 106-110 (2015).

第4部会
エネルギー変換

エネルギー変換の界面科学

東大¹、阪大²、東北大³、物材機構⁴、産総研⁵、日産アーク⁶
杉野修¹、森川良忠²、稲垣耕司²、木崎栄年²、赤木和人³、館山佳尚⁴、大谷実⁵、大脇創⁶

本課題では、二次電池や燃料電池における電極界面のシミュレーション手法開発および実際の問題の解決を目指したシミュレーションを行っている。前者の活動として、電極界面に電位差を与えそれを一定に保つためのアルゴリズムや、自由エネルギー曲面探索を複数次元の反応座標に拡張するための手法、第一原理計算結果をもとに力場を構築するための統計的手法などの開発を行ってきた[1]。また、第一原理計算プログラム STATE や stat-CPMD の並列化軸の拡張を進め、反応経路に沿って自由エネルギー計算を一気に行うことにより並列効率の向上を果たしてきた。応用計算としては、リチウムイオン二次電池やリチウム空気電池の反応・イオン輸送、全固体電池の界面抵抗、燃料電池の反応機構にかかわる課題に取り組んできた。本講演では、これら本重点課題で得られた成果を報告する。

今回特に、5年間に得られた進展ならびに新たに浮き彫りになった課題について焦点を当てて議論する。リチウムイオン二次電池に関しては、電極・溶液界面でのイオン拡散や界面付近での反応のシミュレーションは進展した[1]が、複雑な界面の形成過程に関してはようやく着手できたという段階である。しかしながら、力場を構築して時空スケールを拡張した計算を行うことにより、リチウム空気電池に関する酸化物形成過程の問題にアクセスすることが可能になり、有効な手法として期待できるようになった。また、燃料電池に関しては過電圧を印加した下での電極反応動力学の計算を行ってきたが、精度が要求されるような電極反応機構の解明という段階には至ることができなかった。それでも、実験結果と合わせた解析に基づき機構を絞り込むことが可能になり[2]、一方では、自由エネルギー計算アルゴリズムの発展により機構解明への道が少しずつ開けようとしている。

なお、本年に発足した電気化学界面シミュレーションコンソーシアム（主宰：大谷）[3]を通じた産学官の意見交換が盛んに行われるなど、シミュレーションの普及に向けた活動が活発化している。

文献

[1] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014). Y. Tateyama, M. Sumita, Y. Ootani, K. Aikawa, R. Jono, L. Han, K. Sodeyama, *J. Phys. Chem. C* 118, 16863-16871 (2014).

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

[3] <http://eisconsortium.org/>

水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性

岡山大院自然 矢ヶ崎琢磨、松本正和、田中秀樹

メタンハイドレートの温度、圧力、組成に対する相挙動の解明、生成解離の熱力学量の理論的予測を行った。メタンハイドレートの中・大規模分子動力学シミュレーション実施により、融解速度の外部条件依存性の検討を実施した。

MODYLAS や GROMACS を用いて 10 万分子以上の大規模シミュレーションを実施し、メタン分離の速度について新たなメカニズムを見出した[1]。その中で、ハイドレートと接する界面が水である場合には、メタンの過飽和水溶液とそれから生じる気泡が、重要な役割を果たしていることを指摘してきた。これに対して、より現実的な条件であるハイドレートが NaCl 水溶液と接する場合の、同条件下のシミュレーションを実施した[2]。その結果、融解機構は NaCl の存在により大きく変化するが、その変化の仕方は一様ではなく、分解速度の抑止と促進の両方に寄与していることが判明した。この中で、高濃度の NaCl 水溶液中では、解離速度が促進され、また気泡の生成が界面で起きていることを見出した。これは、電解質水溶液中でのメタンの高い化学ポテンシャル（低い溶解度）により起きていることが判明した。

本年度には、電解質 NaCl に引き続き非電解質の thermodynamic inhibitor となるアルコールの共存下の解離ダイナミクスを解明するための左図のような、2相が共存する初期状態からの MD シミュレーションを実施した[3]。初期段階での解離速度は、NaCl 水溶液では減少するが、メタノールによっては増加する。その後の解離速度を決定する気泡生成は、機構は異なるが、電解質とメタノールにより両者とも促進されることが分かった。すなわち、電解質ではメタンのより強い疎水相互作用による凝集に、メタノール水溶液ではより大きなメタンの溶解度に起因している。さらに、メタンハイドレートに対する kinetic inhibitor の効果について、その作用の機構を解明した[4]。

尚、これらのダイナミクスについての知見は「京」を用いてははじめて得ることができた。

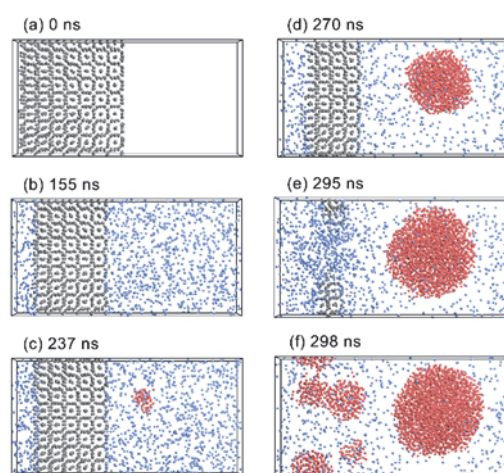


図 $T=306$ K における 2 相共存状態からのメタンハイドレートの解離の時間発展。

文献

- [1] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1900 (2014).
- [2] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118** 11797 (2014).
- [3] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015) in press.
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **137**, 120

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

東大院工 山下晃一

【はじめに】太陽光の有効利用は昨今のエネルギー問題の観点から喫緊の課題である。太陽電池における太陽光エネルギー変換の高効率化に向けて実験的・理論的研究が盛んに行われている。本研究では有機系太陽電池、無機・有機ハイブリッド太陽電池を具体的に取り上げて、異種有機分子界面における電荷移動と電荷分離過程、太陽電池材料における光誘起キャリア移動ダイナミクスに関する理論的解析を行った。

【有機系太陽電池】単結晶シリコンでは Shockley-Queisser 限界値 30%に迫る変換効率が達成されているが、現在、最も効率の高い有機系太陽電池では 12%程度である。このように有機系太陽電池の変換効率が低い原因として、まず有機物材料の誘電率が小さく、またドナー・アクセプター異種界面で電子-正孔対が再結合することが上げられる。一方、最近の分光実験研究では、界面での電荷移動状態のエネルギー緩和に注目し、ホットプロセスあるいはクールプロセスでの電荷分離過程が議論されている。これらのドナー・アクセプター異種界面での電子移動、電荷分離といった光エネルギー変換効率を律する重要な要因について量子化学計算に基づく長距離電荷移動の観点から議論した。

【ペロブスカイト太陽電池】最近 20%を越える変換効率を達成したペロブスカイト太陽電池の電子物性と光誘起電荷移動に関して理論的解析を行った。メチルアンモニウム・ヨウ化鉛ペロブスカイトについて電子、正孔の有効質量がシリコンのそれらと同程度に小さいことを明らかにし[1]、ambipolar な電子特性を明らかにした。また ambipolar な特性の発現に、メチルアンモニウム・カチオンが重要な役割を果たしていることを見出した[2]。一方、キャリア、特にホールのバンド内緩和過程に関連した過渡吸収実験に関連して、電子-フォノン相互作用を考慮した密度汎関数多体摂動論[3]に基づいた自己相互作用エネルギーの解析からホールのバンド内緩和寿命を予測した[4]。CsPbI₃及びPbI₃⁻骨格の電子状態及びキャリア寿命の計算結果から、価電子帯上端付近の状態密度が小さいことがホットホールの長寿命化をもたらすことを明らかにした。また低ヒステリシス化、非鉛化に向けた材料設計を行った[5-8]。

文献

- [1] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 4213-4216 (2013).
- [2] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 12176-12183 (2014).
- [3] H. Kawai, K. Yamashita, E. Cannuccia, A. Marini, *Phys. Rev. B*, **89**, 085202 (2014).
- [4] H. Kawai, G. Giorgi, A. Marini, K. Yamashita, *Nano Lett.*, **15**, 3103-3108 (2015).
- [5] G. Giorgi, J. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 4694-4701 (2015).
- [6] G. Giorgi, K. Yamashita, *Chem. Lett.*, **44**, 826-828 (2015).
- [7] G. Giorgi, K. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8981-8991 (2015).
- [8] G. Giorgi, K. Yamashita, *Nanotechnology*, in press (2015)

バイオマス利用に向けた酵素反応解析

九大院理¹、琉大理² 谷本勝一¹、東雅大²、吉田紀生¹、中野晴之¹

植物の細胞壁を構成するセルロース，ヘミセルロースおよびリグニン等の酵素分解は，バイオ燃料生成において最も重要なプロセスの一つである。本課題ではセルロース分解の酵素反応を分子論的に理解することで，高効率酵素反応，ひいてはバイオマス生成効率の向上に資する知見を得ることを目的とした方法論・プログラムコードの開発および応用を行ってきた。

ヘミセルロースの主要成分であるキシランに活性を示す β -キシロシダーゼは、キシランを分解する触媒ドメインとキシランを結合するセルロース結合モジュール(CBM)からなる。キシランのCBMへの結合は加水分解の初期段階であり律速段階となっている。CBMはその分子認識機構の違いによって多数のファミリーに分類されている。本研究で対象とする *Paenibacillus polymyxa* 由来のキシラナーゼ 43A は Ca^{2+} イオン依存性のキシラン結合モジュールをもつ。この結合モジュールは CBM36 というファミリーに属しており、このファミリーは Ca^{2+} イオン存在下でキシランを選択的に認識するという特異な性質をもつ。

本研究では分子シミュレーションと生体分子の溶媒和理論である 3D-RISM 法を用いて、CBM36 の分子認識プロセスにおける Ca^{2+} イオンの役割およびキシラン選択性を明らかにすることを目的とする。

3D-RISM 法は液体の統計力学理論に基づいて生体分子の溶媒和を記述することのできる理論である。これまで、ナノ統合拠点および CMSI での研究開発により、京コンピュータを含む超高並列スーパーコンピュータへの 3D-RISM 法の実装・高度化を行ってきた。[1] 本研究では、この超高並列 3D-RISM プログラムおよびその技術をワークステーションレベルに還流したプログラム[2]を用いて計算を行った。

まず、*Paenibacillus polymyxa* 由来のキシラナーゼ 43A の、(1)キシランと Ca^{2+} が結合したホロ体、(2)ホロ体の Ca^{2+} を Mg^{2+} に置換した構造、(3)ホロ体からキシランを取り除いた構造、(4) Mg^{2+} が結合しキシラン結合活性を失ったアポ体、(5)アポ体の Mg^{2+} を Ca^{2+} に置換した構造および(6)キシランのみ、の 6 つのモデル系に対して 20 ns 間の MD シミュレーションを行い、平衡化および構造のサンプリングを行った。サンプリングした構造に対して 3D-RISM 法により、溶媒和構造および溶媒和自由エネルギーを求め

得られた結果から、 Mg^{2+} 結合状態では CBM36 が失活することが示された。また、 Ca^{2+} とキシランおよび CBM36 との相互作用解析，結合による水和構造の変化などから、 Ca^{2+} 結合によって変化した CBM36 の構造がキシランの選択的結合に寄与していることが示唆された。

詳細は当日報告する。

文献

[1] Y. Maruyama, N. Yoshida, H. Tadano, D. Takahashi, M. Sato, F. Hirata; *J. Comput. Chem.*, 35, 1339 (2014).

[2] Y. Maruyama, F. Hirata, *J. Chem. Theory Comput.*, 8, 2062 (2012)

ナノ構造体材料における高効率非平衡エネルギー変換過程と ナノ構造創製の理論シミュレーション

産総研 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター (CD-FMat) ¹、阪大基礎工 ²

浅井美博 ¹、中村恒夫 ¹、Marius Buerkle ¹

(尾崎順一 ¹)、吉田博 ²、佐藤和則 ²

本課題で実施の研究の内、紙数・時間の都合上、産総研 CD-FMat での実施分の研究を中心にその成果について報告する。当研究センターでは電気・熱・スピン等に関わる非平衡伝導現象の Keldysh グリーン関数法を用いた新規理論構築から、第一原理非平衡グリーン法 (NEGF: Non-Equilibrium Green Function method) を用いた材料デバイスの最適材料探索研究まで幅広く行っており、後者に前者の成果を取り入れつつ研究を推進している。「京」に関わるのは主に後者の「京」を用いた計算高速化に関わる技術部分のみであるが、研究の全貌を示す為に、前者の成果を含めた報告を行う。今期に実施した研究テーマは以下の通り：

- 1) 電流ノイズに対する電子・フォノン散乱とフォノン輸送の影響に関する完全計数統計理論^[1]
- 2) 第一原理 NEGF 法に基づくフォノン熱伝導度と ZT の計算プログラムの開発とその応用^[2]
- 3) フォノン熱伝導度に体するフォノン・フォノン散乱効果の第一原理計算^[3]
- 4) ゼーベック係数に関するブレイクジャンクション計測実験と第一原理計算の比較^[4]
- 5) 有機分子の単分子計測実験と第一原理計算の比較^[5,6]
- 6) DNA のゼーベック係数の塩基列依存性に関する実験と理論^[7]
- 7) HfO₂/TiN 抵抗変化型ランダムアクセスメモリの原子層挿入によるオン・オフ比の増大機構に関する第一原理 NEGF を用いた研究^[8,9]
- 8) カルコゲナイド超格子相変化メモリ材料 (Sb₂Te₃|GeTe) のスイッチ機構に関する第一原理 NEGF 計算を用いた研究^[10]
- 9) 電気伝導に対する強相関効果に関する時間依存 DMRG 法を用いた研究^[11]

報告講演ではこれらの成果の内、幾つかを選んで紹介する。

文献

- [1] Y. Asai, *Phys. Rev. B* **91**, 161402-1-4 (R) (2015). [2] M. Buerkle, T.J. Hellmuth, F. Pauly, and Y. Asai, *Phys. Rev. B* **91**, 165419-1-8 (2015). [3] M. Buerkle and Y. Asai, *in preparation*. [4] S.-K. Lee, M. Buerkle, R. Yamada, Y. Asai and H. Tada, *Nanoscale*, in press. [5] D. Miguel, L.Á. de Cienfuegos, A. Martín-Lasanta, S.P. Morcillo, L.A. Zotti, E. Leary, M. Buerkle, Y. Asai, R. Jurado, D.J. Cárdenas, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, J.M. Cuerva, and M.T. González, *J. Am. Chem. Soc.* in press. [6] R. García, M.Á. Herranz, E. Leary, M.T. González, G. Rubio Bollinger, M. Buerkle, L.A. Zotti, Y. Asai, F. Pauly, J.C. Cuevas, N. Agraït and N. Martín, *Beilstein J. Org. Chem.* **11**, 1068–1078 (2015). [7] Y. Li, L. Xiang, J. L. Palma, Y. Asai and NJ Tao, submitted to *Nature Commun.* [8] H. Nakamura and Y. Asai, submitted to *Sci. Rep.* [9] X. Zhong, I. Rungger, P. Zapol, H. Nakamura, Y. Asai and O. Heinonen, *in preparation*. [10] H. Nakamura, Y. Asai and J. Tominaga, *IWCE 2015, Purdue*. [11] J. Ozaki and Y. Asai, 日本物理学会、2015 年秋季大会。

第5部会

マルチスケール材料科学

金属系構造材料の高性能化のためのマルチスケール組織設計・評価手法の開発

産総研¹、新日鉄住金²、阪大基礎工³、原子力機構⁴、東大物性研⁵

香山正憲¹、澤田英明²、川上和人²、譯田真人³、尾方成信³、Vikas Sharma¹、

田中真悟¹、石橋章司¹、板倉充洋⁴、山口正剛⁴、尾崎泰助⁵

【目的】

金属系構造材料では、種々の析出相・粒界・欠陥・合金元素等で構成される微細組織が機能を支配するため、ミクロの電子・原子の振る舞いからメゾの微細組織の構造や特性を理解し、マクロの機械的性質や機能を予測するマルチスケール組織設計・評価技術の開発が必要である。本研究では、異相界面・粒界・転位等の大規模複雑構造の第一原理計算を行い、安定構造や諸性質、合金成分との相互作用を明らかにするとともに、それらを Phase Field 法に繋げる手法を確立する。

【TiC/Fe 界面の整合・部分整合遷移：OpenMX】

鉄鋼材料中の典型的な析出相である TiC 粒子による強化機構解明のため、Fe/TiC の整合界面と部分整合界面のオーダーN 法大規模第一原理計算を行ってきた。析出粒子が小さい時は TiC(100)/Fe(100)の整合界面構造で成長するが、粒子サイズが大きくなると misfit 歪エネルギー増加のため、misfit を緩和する不整合な部分整合界面に遷移する。OpenMX を用いて金属系では未曾有の大規模第一原理計算 (4319 原子/セル) を実行し、遷移の臨界サイズが 2.3nm 程度であることを明らかにした。これは最近の転位との相互作用の実験をよく説明する。さらに界面の水素捕獲能を検討するため、水素の存在する部分整合界面の大規模第一原理計算を試み、各種サイトで安定性が異なり、局所的な電荷との相関が重要であることが判明した。(担当：主として新日鉄住金)

【鉄中の転位芯と合金元素の相互作用：OpenMX】

微細組織を構成し、機械的性質を支配する鉄中のらせん転位芯の大規模第一原理計算を OpenMX を用いて行った。不純物のない場合の安定構造、移動時の準安定構造が良好に再現された。各種合金原子が転位芯にある場合と結晶にある場合を比較し、結合エネルギーを求めた。結果は固溶強化効果の実験と合致し、周期表の位置に依存した変化が見られ、結合エネルギーを決める因子を詳細に分析した。また、転位芯の安定構造と準安定構造のエネルギー差が合金原子の存在で変化する現象が見られ、転位の移動障壁が合金原子の存在で大きく変化することを意味し、重要な知見である。(担当：主として阪大)

【TiC/Fe の整合界面、金属中の点欠陥：QMAS】

平面波基底コード QMAS の大規模並列化を進めるとともに、異相界面や点欠陥への適用を進めた。TiC/Fe 整合界面について、QMAS コードで開発された局所エネルギー・局所応力解析法の適用を進め、界面のエネルギー・応力の局所分布が界面原子種 (Fe-Ti か Fe-C か) に顕著に依存することが判明した。(担当：主として産総研)

【マルチスケール計算に向けて】

第一原理計算と Phase Field 法の連携について、本重点課題と第五部会の合同の研究会等において、理論的・計算技術的な検討をさらに進めた。特に第一原理に基づく Phase Field 法の定式化の可能性について、詳細な議論を進めた。

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

¹北大、²京工遷大、³東大 大野宗一¹、高木知弘²、澁田靖³

実用合金の多くは casting・凝固プロセスによって製造され、歩留り向上、低コスト化、さらには材料の高機能化・高品質化を達成するために、凝固組織の高精度制御が求められている。特に、多くの合金系で現れるデンドライト組織の形成機構や、デンドライトのサイズ・形態の制御因子を解明することは重要な課題である。フェーズフィールド・モデルはデンドライト組織の形成過程を記述する強力な計算モデルであるが、計算コストが高いため、対象とできるシステムサイズがデンドライト数本程度に限られてきた。また、インプットパラメータである高温物性値（固液界面エネルギーや動力学係数等）の実測値や計算値が欠如していることから、実用材料の凝固現象を定量的にシミュレートすることに困難が伴ってきた。本特別支援課題では、1)分子動力学法(MD)による凝固現象の高温物性値の算出及び凝固現象の原子論的理解、2)デンドライトの高精度計算を可能にする定量的フェーズフィールド・モデリング、3)大規模フェーズフィールド・シミュレーションの三つの課題を実施することで、組織形成の高精度解析のための方法論の発展と、デンドライト集団の競合成長過程の解明を試みた。

上記 1) の課題においては、百万原子の大規模 MD シミュレーションによって、純物質の凝固における結晶成長を直接シミュレートし、固相の異方的な成長形態を再現することに成功した。そして、その解析をもとに動力学係数の異方性を算出する新たな方法を提案した[1]。さらに、本大規模シミュレーションによって、等温凝固中の核生成挙動を記述することに成功し、MD のみから凝固の TTT 線図を求めることが可能になった。

上記 2) の課題においては、実用合金系の凝固現象を高精度に記述可能な定量的フェーズフィールド・モデルの構築を行った。上記 1) の MD から求めた高温物性値をそのままインプットできる形に定式化されている点が本モデルの特徴の一つである。また、MPI 並列による高速化を行い、FX10 を用いた性能検証において良好な並列化効率が示された。さらに、等温凝固並びに一方向凝固におけるデンドライト成長を対象に、詳細な精度検証を実施し、diffuse interface の範疇で組織形態を適切に記述することができる最大の界面幅まで、高精度なシミュレーションが可能であることが示された[1]。これは、本モデルが高精度かつ大規模な計算を可能にすることを意味するものであり、従来のモデルと比較して極めて優れたモデルであることが示された。

上記 3) の課題においては、デンドライト競合成長の大規模計算を実施し、100 本以上のデンドライト間の競合成長のシミュレートに成功した[1]。そして、デンドライト競合成長過程を詳細に解析することで、実プロセスにおける凝固組織制御に関わる重要な知見を得た。一方向凝固において、熱流方向と結晶の優先成長方位が一致しているデンドライトが優先的に成長することが従来想定されてきた。しかし、本解析において、熱流方向に対して優先成長方位がある程度傾きを持って成長していても、1次デンドライトアーム間隔の調整機構との兼ね合いで、他のデンドライトを淘汰しえることが示され、デンドライト淘汰則の新たな一面を浮き彫りにした。

文献

[1] Y. Shibuta, M. Ohno, T. Takaki: JOM, **67**, 1793 (2015).

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

東北大金研¹、インド JNCASR²、ワシントン州立大学³、ファインセラミックスセンター⁴

西松毅¹、Umesh V. Waghmare²、Scott P. Beckman³、森分博紀⁴、久保百司¹

2015 年に実施した研究

1. 強誘電体の弾性熱量効果の分子動力学シミュレーション[1]
2. 強誘電体の熱伝導の分子動力学シミュレーション

強誘電体の熱伝導の分子動力学シミュレーション

相転移のある強誘電体の熱伝導の性質は興味深い。われわれが開発を続け、フリーソフトウェアとして配布している第一原理有効ハミルトニアンに基づく分子動力学計算プログラム feram (<http://loto.sourceforge.net/feram/>) により BaTiO₃ の熱伝導率の温度依存性を見積った。細長いスーパーセルの 1/4 のところに熱を注ぎ込み、3/4 のところから同量の熱を吸い取り、長さ方向の温度プロファイルを調べる手法を用いた (図 1)。分極が熱流の方向と垂直な場合、相転移温度で熱伝導率に飛びが出るのがわかった。ただし、分子動力学計算で用いている粗視化 (coarse graining) により系の自由度が 2/5 になっているにもかかわらず、熱伝導率は 1 桁程度過大評価されている。シミュレーションのスーパーセルに欠陥、ドメイン、粒界がないこと、いくつかの非線形性と非調和性を無視していること、が原因であろう。

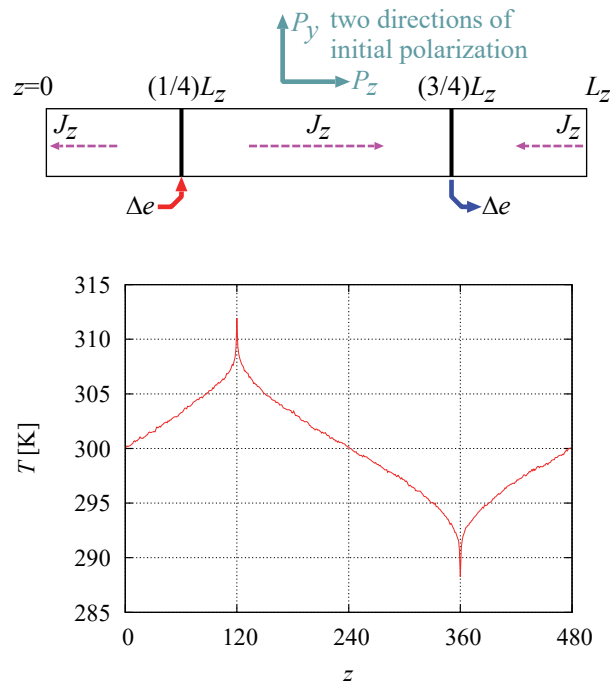


図 1 分子動力学シミュレーションのスーパーセルの模式図 (上) と温度プロファイルの例 (下)。文献

[1] Jordan A. Barr, S. P. Beckman and Takeshi Nishimatsu: “Elastocaloric Response of PbTiO₃ Predicted from a First-Principles Effective Hamiltonian”, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 024716/1-5 (2015).

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

横浜国大院工¹、物材研²、東大物性研³ 大野かおる¹、小野頌太¹、佐原亮二²、野口良史³

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、従存の第一原理計算手法の欠点を補うために、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』に基づく独自プログラム TOMBO の開発を進めてきた[1]。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¹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(BSE)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。最近、最新版のプログラム TOMBO Ver.2 の Windows 版と LDA 部分のソースコードを公開したところである。詳しくは[2]の URL を見て頂きたい。

本研究では、このプログラムの公開に向けた高機能化・汎用化、マニュアルの整備に取り組むと同時に、このプログラムを用いて、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に関する計算を行ってきた。特に、全電子の枠組みで密度汎関数理論(DFT)や時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づくダイナミクス計算を行い、CO₂分子への水素原子吸着反応[1]や Ni₂による水素分子解離反応[3]などを調べるとともに、DFTの枠組みを超えてバンドギャップやバンド構造を正しく再現できる one-shot GW 近似に基づく UPS 光電子スペクトル計算を行い[4]、BSEを解く精密な XAFS 芯電子光吸収スペクトル計算を行ってきた[5]。

我々は、TOMBOを発展させ、自己無撞着 GW 近似に基づく全エネルギー計算[6-8]とそれを超えた自己無撞着 GW Γ 法のプログラム開発にも取り組んでいる。特に、最近 one-shot GW + BSE 光吸収スペクトル計算が小さな原子・分子系では良好な結果を与えないことを示し[9]、それが自己無撞着 GW Γ 計算で改善されることを示した[10]。

文献

[1] S. Ono, Y. Noguchi, R. Sahara, Y. Kawazoe, and K. Ohno, *Comp. Phys. Comm.* **189**, 20 (2015).

[2] <http://www.ohno.ynu.ac.jp/tombo/index.html>

[3] R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *RSC Advances* **3**, 12307 (2013);

「水素利用技術集成 Vol. 4」(エヌ・ティー・エス、2014) pp. 143-148.

[4] M. Zhang, S. Ono, and K. Ohno, *Phys. Rev. B* **92**, 035205 (2015).

[5] Y. Noguchi, M. Hiyama, H. Akiyama, Y. Harada, and N. Koga, *J. Chem. Theor. Comp.* **11**, 1668 (2015).

[6] R. Kuwahara and K. Ohno, *Mod. Phys. Lett. B* **28**, 1450166 (2014).

[7] R. Kuwahara, Y. Tadokoro, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **141**, 084108 (2014).

[8] R. Kuwahara and K. Ohno, *Phys. Rev. A* **90**, 032506 (2014).

[9] D. Hirose, Y. Noguchi, and O. Sugino, *Phys. Rev. B* **91**, 205111 (2015).

[10] R. Kuwahara, Y. Noguchi, and K. Ohno, in submission.

ポスター発表

高擬縮重励起状態における電子波束と光化学反応性の相関に関する理論化学的研究

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

[研究概要：プロジェクト成果総括の一部を含む]

分子系の個性は量子力学に基づく電子特性に支配される。非断熱遷移や光遷移を通じ状態重ね合わせが頻発する、励起化学反応過程における電子の量子力学の実際的な描像は、多数の励起状態の重ね合わせや非断熱分岐を利用し新規分子反応を開拓していく上で、重要な情報を与える。我々は、新規な分子状態の創成、化学反応のロバストな制御、およびそれらの観測可能性の理論提示を目指している。外場中における分子系の励起状態動力学を一般的に取り扱うことのできる理論計算手法を構築し、これを第一原理電子状態計算ツールに融合的に実装することを通じて、これまで種々の分子系への適用を行い、上目的に関する知見を蓄積してきた。[1-7]

現在、低価電子軌道における電子欠乏性の為に、励起状態においては高縮重性と柔軟で解離しづらい結合特性および顕著な電子揺らぎが期待されるホウ素クラスターを対象に、特異な励起状態に発現する化学反応を、電子動力学を追跡することで調べている。特に、結合電子にも分子内を超高速に移動する化学エネルギーキャリアにもなる、不對電子の生成消滅と揺らぎが生み出す新規反応場の可能性に注目している。複雑に干渉する電子と分子の波束を外場により変更し、分子状態を制御することで新反応相を探る研究に取り組んでいる。

開発した理論手法を用いることで、ホウ素クラスターの不對電子揺らぎと反応性に関し、次に挙げる知見を得る事ができた。(i) 励起状態が高くなるにつれ不對電子量が増大する事 (ii) 電子揺らぎは低い励起状態で大きい事 (iii) 高い状態密度を持つ高励起状態群では速やかな状態拡散に伴い不對電子揺動が抑制される事 (iv) 電子構造異方性をもつクラスターでは反応性が不對電子活性と連動し、レーザー分極に顕著に依存する事 (v) 低周波数レーザーを用いることで有効ポテンシャルの大きな変化と多光子励起後の非断熱性の促進を受け反応性が増大する事。[6,7,8] いずれも、高擬縮重励起状態から新規な光化学機能を導く研究において必要となる、多数の励起状態がもつ量子的な集団特性を理解していく上で有用な知見である。

[発表内容]

得られた成果の中から、計算技術と物質科学に対応して、次の二点に絞りポスター発表を行う。(A) 分子波束が折り返しを伴い複雑に非断熱分岐する、多電子準位多次元系の非断熱遷移動力学において、精度を維持したまま電子諸量を効率良く計算する為の工夫について。(これは分子集合系の光化学機能の開拓にとって重要となる、高擬縮重状態での電子動力学を追跡する際に有用。)(B) 不對電子の鋭敏性解析(結合次数密度、外場応答)と非断熱遷移による電子状態拡散の情報をを用いる事により、高擬縮重励起状態の分別および励起状態群の電子特性分類が可能になる事と、化学反応性の上昇に有利な外場環境(レーザー場、原子付加)を理論提示できる可能性について。詳細は当日発表する。

[1] K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93 (2010)

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

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

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

[5] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, (2015), World Scientific

[6] 分子科学討論会 (2014, 1E19) / (2015, 4E13)、○米原丈博、高塚和夫

[7] 論文投稿準備中、米原丈博、高塚和夫

[8] <https://kaken.nii.ac.jp/d/p/25810001.en.html>

多変数変分モンテカルロ法による 電子格子相互作用を考慮したハバード模型の数値解析

東大院工 大越孝洋、今田正俊

電子格子相互作用は、従来型超伝導やパイエルズ転移といった重要な現象を引き起こすことが知られている。しかし、強い電子間相互作用と電子格子相互作用がいかに競合または協力するかについて、未だ十分に理解されているとは言えない。これは、ただでさえ解析に多くの困難を抱える強相関電子系に、さらにフォノンという自由度も精度よく取り扱う必要があるためである。このような系を数値的に研究するために、私たちは最近、(拡張)ハバード模型に対する高精度汎用ソルバーである多変数変分モンテカルロ法を電子格子相互作用も取り扱えるように改良を行った。

今回、私たちは改良した多変数変分モンテカルロ法を用いて、オンサイト・クーロン相互作用と電子格子相互作用を共に考慮した最も単純な模型と言えるホルシュタイン・ハバード模型における基底状態の研究を行った。この模型は、一次元の場合には密度行列繰り込み群による研究によって、**half-filled** において電荷密度波相とスピン密度波相の間に中間(金属)相が現れることが知られている。一方で、無限次元で厳密な結果を与える動的平均場理論による結果では中間相が存在しないことが報告されている。このような背景の下、私たちは二次元系において中間相が存在するか否かについて関心を持ち、数値解析を行った結果、その存在を確認することができた。さらに、ドープ領域に生じる超伝導についても、相分離との絡み合いの可能性も含めて調べた結果を報告する。

文献

- [1] D. Tahara and M. Imada; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 114701 (2008).
- [2] T. Ohgoe and M. Imada; *Phys. Rev. B*, **89**, 195139 (2014).
- [3] H. Fehske *et al.*; *Phys. Rev. B*, **84**, 57001 (2008).
- [4] J. Bauer and A. C. Hewson; *Phys. Rev. B*, **81**, 235113 (2010).

並列固有値ソルバの統一的インターフェースと 量子スピン系の数値対角化パッケージの開発

東大物性研¹、東大院理² 坂下達哉¹、五十嵐亮¹、本山裕一¹、大久保毅¹、藤堂真治^{2,1}

並列版の固有値ソルバとしては、密行列向け (EigenExa、ELPA、Elemental、ScaLAPACK)、疎行列向け (Anasazi、SLEPc) といったライブラリが知られているが、これらのライブラリの使用者は少ない。その原因として、以下が挙げられる。

- ライブラリによって、ソルバの呼び出し方法、インストール方法がばらばらであること
- 上記のライブラリを用いたプログラム作成は、エラーの発生箇所が特定しづらくデバッグが容易でないため、膨大な労力を要する。

また、固有値ソルバの性能 (計算時間や計算精度) は、行列サイズ、行列の成分、アーキテクチャに依存するため、ユーザは使用するソルバをその都度判断し使い分ける必要がある。しかしながら、使用するソルバを変えるには、プログラムの書き換えに甚大な手間がかかる。

ソルバの使用法を統合する仕組みは SLEPc や Elemental にもあるが、それは他のソルバを外部パッケージとして使用できるようにするものである。このような方法では、元になるライブラリと仕様が合わないソルバは取り込めない。そのため、多くのユーザの獲得に成功していない。そこで、我々は全てのソルバを平等な立場で統合するインターフェース Rokko を一から作成することにした。

Rokko は、以下のように、固有値計算に関わる並列プログラミングのハードルを下げることに成功した。

- インターフェースを共通化し、ソルバごとに異なる部分にはラッパーを被せ、ユーザは意識しなくても良いようにした。個々のソルバのバージョンが上がっても、その変化はラッパーに吸収させ インターフェースは不変に保つので、ユーザプログラムの変更は不要である。
- コアの部分は C++ を用いて記述する事で、ソフトウェアを明確に階層化し、デバッグを容易にした。
- C および Fortran、Python からも呼び出せるようにした。
- CMake 等のフリーツールを活用することで、異なるソルバ間、C++/C/Fortran のプログラミング言語間、アーキテクチャ (PC から標準的な Intel CPU を搭載したスパコン、「京」を筆頭とする最新のスパコンまで) の違いによって起こるエラーを解消し、ソルバと Rokko の インストールのかなりの部分を自動化できた。

共通インターフェースの実装にはファクトリと呼ばれる手法を用いて、プログラム実行時にもソルバを選択できるようにした。これにより、ユーザはソルバを切り替えるために、プログラムを再コンパイルする必要がない。

Rokko の使用例として、量子スピン系の数値対角化パッケージを構築した。このパッケージに限らず、Rokko は 他のアプリからも使用可能な汎用的なインターフェースに仕上がっている。

Rokko は、Boost ライセンスで Git リポジトリ (<https://github.com/t-sakashita/rokko>) にて公開中である。以上の成果についてポスター発表を行う。

光システム II マンガンクラスタの電子状態計算および解析

神大情報システム¹ 上島基之¹、北浦和夫¹、天能精一郎¹

植物の光合成初期過程における酸素発生は葉緑体内部のチラコイド膜上にある光合成複合体 (PSII) がその役割を担う。ここで酸素発生過程における PS II の活性中心(OEC)はマンガンクラスタである。PS II における周辺タンパク質環境下での OEC が示す触媒機構を理解することができれば、PSII を模した触媒の設計や人工光合成への可能性を切り開くものとなる。

OECはKokサイクル(図1b)のように光照射によって多段階の酸化状態 $S_n(n=0-4)$ を巡回しながら水の還元反応を促進させる。[2]ここで各酸化状態は電子スピン共鳴(ESR)によって観測されるが、実験的に ESR 測定が困難な系であることや、マンガン d 電子の電子相関がもたらす基底状態付近の電子状態の複雑さに起因して、酸化状態 $S_n(n=0-4)$ の帰属とその電子的構造は未だ不明瞭なままである。

マンガンクラスタは強相関電子系であり、多体相互作用が本質である。柳井らは 35 軌道から構成される 10^{18} の自由度を有する活性空間に対して密度行列繰り込み群法 (DMRG-CASSCF) を用いることで、マンガンクラスタの静的電子相関を取り込んだ電子状態計算に初めて成功した。[3] 他方でスピン非制限型の非対称(BS: broken-symmetry)解を参照すれば近似的に静的電子相関が取り込まれるので、密度汎関数理論(DFT)に基づいた OEC の電子状態計算もなされている。しかし、BS-DFT 法は高次スピン多重項の混入による影響が大きいので、電子状態や構造に関する精緻で定量的な議論を行うためにはスピン混入を除去することが不可欠である。Scuseria らによって近年開発された SUHF 法は平均場近似レベルの計算量でありながら従来とは異なる厳密なスピン射影であり、さらに静的電子相関も取り込まれるので非常に有用である。[4]

本研究では OEC フラグメントに対して BS 法で静的電子相関効果を取り込んだ電子状態計算を行い、その上で SUHF 法を行う。ESR などの実験との比較しながらスピン状態の帰属を行う。また各スピン状態で構造最適化を行う。以上のようにして Kok サイクルにおける反応に寄与する電子状態や反応機構を明確にすることによって従来とは本質的に異なるパラダイムの可能性を探り、新規な光触媒や人工光合成への可能性を開拓する。

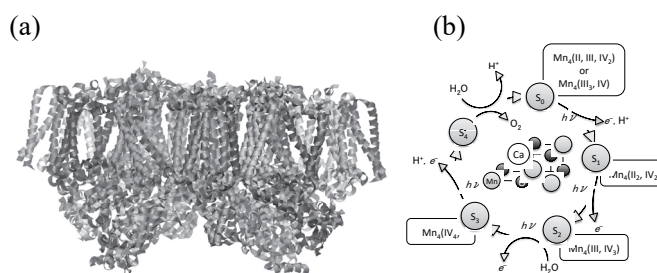


図 1: (a)光システム II (PS II)の高解像度 X 線結晶回折構造; (b)マンガンクラスタ(OEC)の概略図と Kok サイクル。

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J-R. Sgen, and N. Kamiya; Nature **473**, 55–61 (2011).
- [2] B. Kok, B. Forbush, and M. McGloin; Photochem. Photobio. **11**, 457–475 (1970).
- [3] Y. Kurashige, G.K.-L. Chan, and T. Yanai, Nature Chemistry **5**, 660–666 (2013).
- [4] C. A. Jimenez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, and G. E. Scuseria. J. Phys. Chem. **136** 164109 (2012).

密度行列繰り込み群法による三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型の研究

理研¹、京大基研²、東理大理³ 曾田繁利¹、新城一矢²、柚木清司¹、遠山貴己³

相対論的なスピン・軌道相互作用はそれが重要な役割を果たすトポロジカル絶縁体の発見以降、大きな注目を集めている。このトポロジカル絶縁体状態の発現そのものに電子相関は本質的ではないと考えられている。しかしながら、電子相関が強くなると、スピン・軌道相互作用と競合してスピン液体状態に分類される新奇量子相が現れることが報告されている。本研究では、三角格子上で定義される Kitaev-Heisenberg 模型における量子状態の解明を行う。この模型自体はスピン・軌道相互作用と幾何学的フラストレーションが競合する大変興味深い模型であるが、 A_2IrO_3 系 ($A=Li, Na, K$) の模型としても正当性を持っている。なぜなら、Ir の 5d 軌道の軌道波動関数の軌道の形状のため、各ハニカムで分子軌道を作った場合、それぞれの分子軌道がハニカム間で独立になっているからである。また、電子密度は最高占有分子軌道に電子がちょうどひとつ詰まって場合になっており、有効模型として、ハニカム格子の双対格子である三角格子状に電子がひとつづける状況となる。さらに、この系にスピン軌道相互作用が導入された場合は、この分子軌道間にスピン依存するホッピングが生じるため、相互作用の強い強結合極限では、自然に三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型が導かれる。したがって、この三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型がどのような新しい量子状態を示すかは、 A_2IrO_3 系の量子状態を理解する上でも極めて重要であると考えられる。そこで、本研究では密度行列繰り込み群法による精密計算により、スピン・軌道相互作用とスピン・フラストレーションの効果の競合によって、この三角格子量子スピン系でどのような磁気相が実現するかを明らかにした。本研究で用いた密度行列繰り込み群法は、本来、一次元強相関量子系の計算に対して非常に有効な計算手法である。密度行列繰り込み群法の二次元強相関量子系への応用は、エンタングルメント・エントロピーの面積則からも知られる通り、その量子もつれの大きさから精密計算の実施のために非常に大きな計算資源が要求されるため、密度行列繰り込み群法での取り扱いを困難にする。しかしながら、近年の大規模計算機の発展により、この密度行列繰り込み群法の二次元強相関系への応用は現実的なものとなっている。さらに、本研究で取り扱う三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型の解析は、スピンの幾何学的フラストレーションにより量子モンテカルロ法ではいわゆる負符号問題が発生すること、また系の秩序状態の取り扱いに対して十分大きな系を取り扱う必要性から密度行列繰り込み群法による解析が期待される。そこで本研究では、大規模並列計算に対応した密度行列繰り込み群法のアルゴリズムを開発し、京コンピュータを用いて三角格子 Kitaev-Heisenberg 模型の磁気秩序の解析を行った。本研究では、基底エネルギーとエンタングルメント・エントロピー、およびエンタングルメント・スペクトラムより、系の磁気秩序に対する量子相転移点を評価し、スピン-スピン相関関数の結果から、各量子相の磁気秩序を明らかにし、その相図を作成した。さらに、本研究で得られた各磁気秩序相間のすべての量子相転移は、基底エネルギー、および系の長距離相関に対応するエンタングルメント・スペクトルの振る舞いから、一次相転移である事を明らかにした。本研究発表では、本研究で得られた磁気秩序に対する相図を示し、さらに格子形状の双対性の観点からハニカム格子 Kitaev-Heisenberg 模型との比較も含めて議論する。

多変数変分モンテカルロ法を用いた積層した2次元ハバード模型の解析

東大院工 三澤貴宏、今田正俊

銅酸化物における高温超伝導の転移温度はCuO₂面にドーピングされたキャリア濃度に依存しており、キャリア濃度の関数としてドーム型の構造を示すことが知られている。しかしながら、近年、銅酸化物の界面LaCuO₄/La_{2-x}Sr_xCuO₄において、超伝導転移温度(T_c)がドーピング量(x)に依存せず、 $T_c \sim 42\text{K}$ とほぼ一定値をとる新奇現象が発見されている[1]。これは従来の常識に反する実験結果であり、この新奇現象の微視的な起源を明らかにすることは、界面で実現していると考えられる理想的なCuO₂面の本質的な性質を解明することにつながることを期待でき、銅酸化物における高温超伝導機構を明らかにするうえでも重要である。

銅酸化物のこの界面での新奇現象の微視的機構を解明するために、界面構造を単純化した積層した2次元ハバード模型に対して、高精度の多変数変分モンテカルロ法を用いた計算を実行した[2-4]。我々が用いた変分モンテカルロ法の大きな特徴としては一体波動関数として、一般化されたペアリング波動関数を採用していることである[2-4]。このペアリング波動関数が含む変分パラメータを適切に調整することによって、反強磁性絶縁体及び金属、さらには異方的超伝導を対等に取り扱うことができる。この波動関数の柔軟性は界面のように層ごとに異なる相が実現する複雑な系を取り扱う上で必要不可欠である。本発表では、この手法をもちいて、積層したハバード模型における超伝導状態を解析した結果について報告する。

解析の結果、我々は絶縁相と金属相の界面から十分はなれたバルクの電子密度によらず、界面の電子濃度がほぼ一定に保たれることを明らかにした。電子濃度が一定であることを反映して界面での超伝導相関の大きさも、バルクの電子密度に大きく依存せず、ほぼ一定に保たれることを見出した。この電子濃度及び超伝導相関のピン止めは、単層のハバード模型で生じていた相分離が界面構造をとることで禁制されることから生じていることを明らかにした結果について発表する。

文献

- [1] J. Wu *et al.*, Nat. Mat. **12**, (2013) 877.□
- [2] D. Tahara and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, (2008) 114701.□
- [3] T. Misawa and M. Imada, Nature Communications **5**, (2014) 5738.
- [4] T. Misawa and M. Imada, Phys. Rev. B **90**, (2014) 115137.

乱択アルゴリズムによる特異値分解を用いたテンソルネットワーク法の性能評価

東大物性研 森田悟史

量子多体系の数値計算手法として、フラストレーション系など広範囲の系に適用できると考えられているテンソルネットワーク法が盛んに研究されている。テンソルネットワーク法では、密度行列繰り込み群で用いられる行列積状態を多次元への拡張したテンソル積状態で系の状態を表現する。古典系においても実空間繰り込み群を正しく再現する手法としてテンソルネットワーク繰り込み法が提案されるなど、非常に多くの注目を集めている。これらテンソルネットワーク法において重要な役割を果たしているのが、特異値分解などの行列分解である。虚時間時間発展を作用させたり、繰り込み操作を行ったりする際には、テンソル間を結ぶボンド次元の増加が避けられないが、計算時間やメモリ量などの制約によりボンド次元を下げる近似を行う必要がある。テンソル間を伝達する情報を極力落とさないように適切な射影演算子を挿入する必要があり、上位の特異値を残す近似が良く用いられる。

このような行列のランクを下げる近似手法として、乱数を用いたアルゴリズムが提案されている [1]。 $m \times n$ 行列のランクを k まで下げる場合、計算コストは $O(mnk)$ となる。これは Krylov 部分空間を用いた方法と同じオーダーであるが、行列 - 行列積が使用できるため計算時間の削減が見込まれる。また、ある種の構造を持ったランダム行列を用いることで、高速フーリエ変換を利用し計算コストをさらに $O(mn \log k)$ まで下げることが可能である。当然ながら、行列分解の結果には統計的誤差が含まれており、計算コストと正確さはトレードオフの関係にある。しかし、テンソルネットワーク法で重要なのは上位の特異値であり、下位の特異値に含まれる誤差がテンソルネットワーク法全体の性能にどのような影響を与えるかは不明である。

そこで本講演では、乱択アルゴリズムによる特異値分解を各種のテンソルネットワーク法に適用し、その性能評価を行う。特に、Krylov 部分空間を用いた方法と比較し、精度や計算時間に現れるランダムネスの効果、影響を考察する。

文献

[1] N. Halko, et al.: SIAM Review, 53, 217 (2011)

モデル空間量子モンテカルロ法の並列プログラムの開発と励起状態への応用

神戸大学システム情報 大塚勇起、天能精一郎

量子モンテカルロ法は、高精度かつ高並列化効率な理論であるが、基底状態への射影に基づくため、一般的に基底状態しか計算することができない。励起状態や(擬)縮重状態への拡張を目的として、モデル空間量子モンテカルロ法(MSQMC)法[1]は提案された。本研究では、並列プログラムを開発することによって、MSQMC法の実用化を達成し、原子化エネルギーや基底・励起状態のポテンシャル曲線の超高精度計算を行った。

MSQMC法では、Löwdinの分割法を用いて、配置空間を電子状態を特徴づけるモデル空間(P空間)と、それ以外のQ空間に分ける。このとき、シュレーディンガー方程式は(1)式のように書くことができる。

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

係数のベクトル \mathbf{C}_P と \mathbf{C}_Q は、トランスファー行列 \mathbf{T}_{QP} によって、 $\mathbf{C}_Q = \mathbf{T}_{QP}\mathbf{C}_P$ のように関係づけられる。MSQMC法では、 \mathbf{T}_{QP} の虚時間発展を量子モンテカルロ法を使用してシミュレーションすることによって、 \mathbf{T}_{QP} を求める。Effective Hamiltonianを、 \mathbf{T}_{QP} を使用して計算することができ、その対角化によって、完全縮重や擬縮重を伴う任意の励起状態を計算可能である。

MSQMC法の並列プログラムの開発し、基底・励起状態のポテンシャルエネルギー曲線に応用することによって、MSQMC法が擬重退状態や励起状態に応用可能であることを実証した[2]。

プログラムの並列化は、各ノードが完全に異なるウォーカーを持ち、ウォーカーの比較をノード内のみで行うというアルゴリズムを使用して、並列化効率を向上させた。Fig. 1に C_2 の基底状態計算でのCPU数に対する加速を示す。この系では、4096 CPUを使用したとき、3221.9倍の加速が得られた。ウォーカー数の増加に伴って、さらに並列化効率は向上する。

原子化エネルギーの計算では、FCIQMC等の最高精度の理論による結果や実験値との良い一致が得られた。これらの計算の中で、initiator近似によって持ち込まれたSize-inconsistency errorは、ウォーカー数を増加させることで系統的に削減できることを実証した。また、光化学反応への応用を目的として、conical intersectionの計算も行った。

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

[2] Y. Ohtsuka and S. Ten-no, J. Chem. Phys., in press.

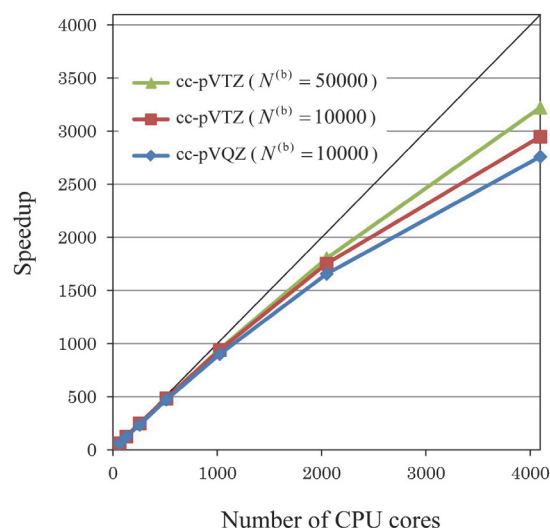


Figure 1 Speedups of \hat{r} MSQMC calculations against the number of CPU cores for the ground state C_2 calculations

MPS への乱択アルゴリズムの適用の効果

東大物性研 五十嵐 亮

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

MPS アルゴリズムにおいて、計算の主要部分に、特異値分解(SVD)を用いた次元圧縮と対角化がある。近年、応用数学の分野では、行列の低ランク近似を計算する際にランダムネスを利用することで、精度、計算の安定性、速度を向上させることができ、数多くの応用例がある[2]。今回、MPS アルゴリズムにおいて、乱択アルゴリズムを導入した時の精度と計算の安定性について検証し、報告する。

参考文献

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

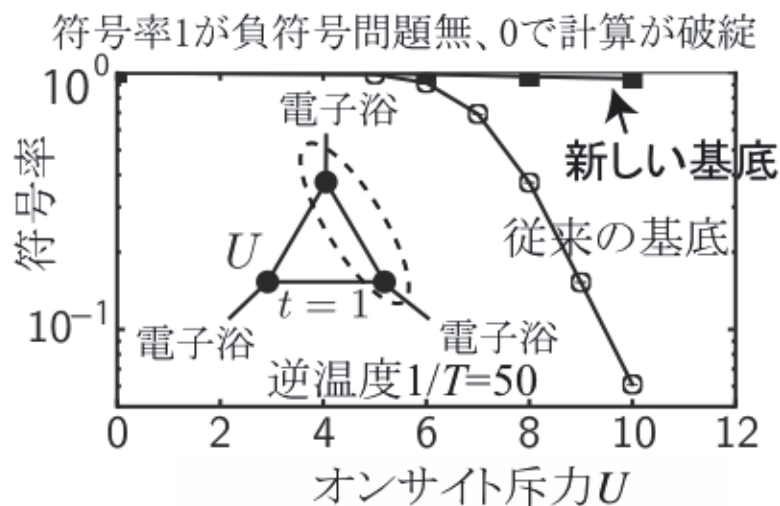
[2] N. Halko, P. G. Martinsson, and J. A. Tropp, SIAM Rev. 53(2) (2011), 217-288.

Negative sign problem in continuous-time quantum Monte Carlo: optimal choice of single-particle basis for impurity problems

Saitama University¹, Ecole Polytechnique², ETH Zurich³, University of Fribourg⁴
Hiroshi Shinaoka¹, Yusuke Nomura², Silke Biermann², Matthias Troyer³, Philipp Werner⁴

負符号問題はフェルミオン系に対する量子モンテカルロ法の本質的な問題である。近年、連続時間モンテカルロ法が動的平均場理論に対する有効な不純物問題ソルバーとして広く使われるようになった。連続時間モンテカルロ法における負符号問題は、動的平均場理論をクラスターや多軌道系へ拡張する際の主要なボトルネックである。

本発表では一粒子基底依存性を系統的に調べる。我々は特に 2 種類のアプローチ hybridization expansion (CT-HYB) と interaction expansion (CT-INT) を 3 サイト、4 サイト不純物問題に対して調べる。これらの系における負符号問題は、非自明な一粒子基底を使うことで大幅に抑えられることを示す。このような基底は、クラスター内のホッピングの一部を対角化することで得られる。例として、CT-INT 法と 3 サイト不純物問題に対する結果を下図に示す。従来の基底では負符号問題が強相関領域で深刻化するが、新しい基底ではその影響が大幅に抑えられる。この新しい基底は、三角形の 1 辺上のホッピングを対角化することで得られる。当日、より大きなサイト数、多軌道系への拡張も議論する。



文献

[1] H. Shinaoka, Y. Nomura, S. Biermann, M. Troyer, P. Werner, to appear in PRB (arXiv:1508.06741).

時間依存変分原理に基づく有限温度変分モンテカルロ法の開発

東大院工 高井健作、井戸康太、三澤貴宏、山地洋平、今田正俊

変分モンテカルロ法 (VMC) [1] を時間依存変分原理 [2, 3] に基づいて有限温度に拡張することにより、有限温度変分モンテカルロ法 (FT-VMC) を開発した [4]。FT-VMC 法では、多変数変分波動関数 [1] に対して時間依存変分原理を適用し、温度無限大に対応するランダムな状態を虚時間発展させ、各温度のアンサンブル平均 (混合状態) に対応する少数の純粋状態を生成、有限温度の計算を行う。これまでも、全ヒルベルト空間を張り切る基底を用意した場合には、少数の純粋状態の乱数平均を用いた量子転送モンテカルロ法 [5] や有限温度ランチョス法 [6] などの手法が開発され、スピン系や電子系の格子模型一般に適用されてきた。また、熱力学極限においては各温度のアンサンブル平均に対応した状態が単一の純粋状態、熱的量子純粋 (TPQ) 状態で表現されることが数学的に示されている [7]。この TPQ 状態を用いて測定された結果はエラーバーの範囲で厳密な結果を与える。FT-VMC 法では、VMC において用いられているバックフロー相関関数 [8, 9] を取り込んだペア波動関数に相関因子をかけたものの線形結合による、基底状態計算では高精度の試行波動関数を用いて各温度に対応する近似的な純粋状態を構成する。時間依存変分原理に基づく試行波動関数の虚時間発展は VMC による基底状態の計算に用いられてきた SR (stochastic reconfiguration) 法 [10] と等価である。負符号問題の制約を受けず高精度な多変数波動関数に基づく FT-VMC 法は、広汎な強相関電子系に適用可能な手法である。本研究では、FT-VMC 法を 1 次元および 2 次元ハバード模型に適用し、TPQ 状態を用いて得られた結果との比較による精度検証を行い、エネルギー、二重占有度、最近接スピン相関などの物理量が高い精度で両者が一致することを確認した。

文献

- [1] D. Tahara and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114701 (2008).
- [2] A. McLachlan, *Molecular Physics* **8**, 39 (1964).
- [3] J. Haegeman, T. J. Osborne and F. Verstraete, *Phys. Rev. B* **88**, 075133 (2013)
- [4] K. Takai, K. Ido, T. Misawa, Y. Yamaji and M. Imada, arXiv: 1510. 05352 (2015).
- [5] M. Imada and M. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3354 (1986).
- [6] J. Jaklič and P. Prelovšek, *Phys. Rev. B* **49**, 5065 (1994).
- [7] S. Sugiura and A. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 240401 (2012).
- [8] L. F. Tocchio, F. Becca, and C. Gros, *Phys. Rev. B* **83**, 195138 (2011).
- [9] K. Ido, T. Ohgoe, and M. Imada, arXiv:1507.00274 (2015).
- [10] S. Sorella, *Phys. Rev. B* **64**, 024512 (2001).

混合原子価スピネルの電荷・スピン・軌道ゆらぎ：一般化感受率の固有モード解析

東大院工¹、埼玉大理² 上原周¹、品岡寛²、求幸年¹

強相関電子系では、電子の持つ電荷・スピン・軌道の自由度が競合し、特異な物性が発現する。特にスピネル酸化物 AB_2O_4 の B サイトは、幾何学的なフラストレーションを持つパイロクロア格子を構成しているため、B サイト上の電子が主役を成す系ではこの競合が顕著になる。さらに B サイトの形式価数が非整数の場合には、スピン・軌道の他に電荷の自由度も活性化される。こうしたいわゆる混合原子価スピネルが示す物性の起源には未解明な点が多く残されている。例えば AlV_2O_4 は約 700K で 7 量体という特異なクラスター形成を伴う構造相転移を示すが[1]、その機構は理解されていない。またスピネル酸化物 LiV_2O_4 は、d 電子系にもかかわらず重い電子的挙動を示す物質として注目を集め[2]、その起源に関して様々な提案がなされているが決着はついていない。こうした物性の微視的な理解を進め、より新奇な物性を開拓していくためには、電子の持つ電荷・スピン・軌道の自由度、結晶場分裂、スピン軌道相互作用、電子間相互作用といった要素を含んだ微視的なモデルに対する系統的な研究が必要不可欠である。

本研究では、こうした系統的な研究のひとつとして、第一原理計算と乱雑位相近似を組み合わせた理論解析を行った[3]。局所密度近似と最局在ワニエ関数による解析から求めた現実的なパラメータに基づいて、パイロクロア格子上的多軌道ハバードモデルを構築した。これに対して乱雑位相近似を適用して、電荷・スピン・軌道自由度全てを含んだ一般化感受率の計算を行った。また感受率の固有モードを解析することで、常磁性金属相における支配的なゆらぎの性質を調べた。その結果、 AlV_2O_4 については従来の研究[1]で 7 量体化状態において重要とされている σ 結合型の分子軌道に対応するゆらぎが増大することが分かった。 LiV_2O_4 については a_{1g} 軌道を主体とする光学型のスピンゆらぎが存在していることが分かった。このゆらぎは中性子散乱実験で得られた散乱強度と関係している可能性がある。また LiV_2O_4 の示す圧力誘起金属絶縁体転移については、 AlV_2O_4 の絶縁化とは異なる機構であることが示唆された。

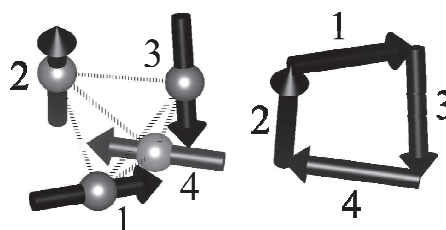
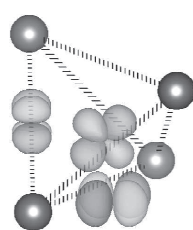
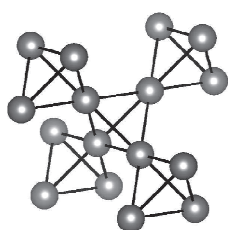


図1: パイロクロア格子 図2: AlV_2O_4 の σ 結合型ゆらぎ 図3: LiV_2O_4 の光学スピンゆらぎ

文献

[1] Y. Horibe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 086406 (2006).

[2] S. Kondo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).

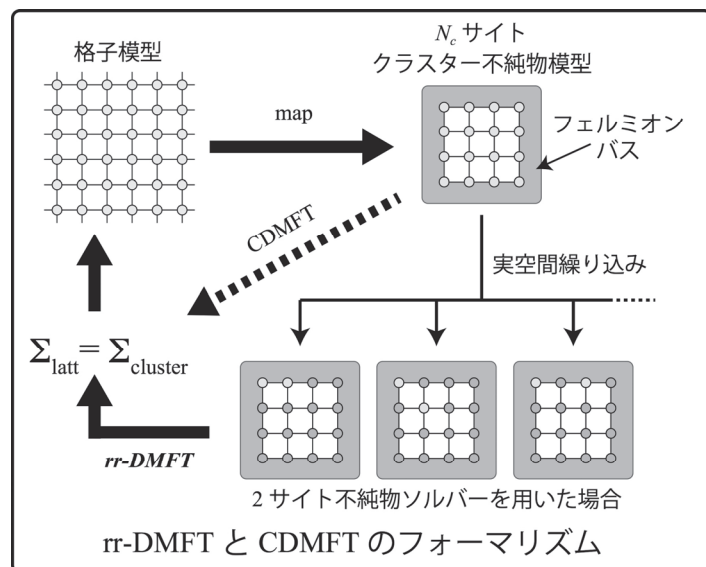
[3] A. Uehara, H. Shinaoka, and Y. Motome, preprint (arXiv:1506.06023), to be published in Phys. Rev. B.

実空間繰り込みを用いたクラスター動的平均場理論の開発

東大院工¹、理研²、窪田大¹、酒井志朗²、今田正俊¹

強相関電子系には Mott 転移や銅酸化物高温超伝導を始めとする未解決問題が多く残されている。この系では電子間相互作用が大きいことから、摂動論を超えた手法が必要となり、これまでにいくつもの手法が提案されてきた。中でも、幅広い模型を絶対零度から有限温度まで取り扱うことのできる動的平均場理論(DMFT)[1]や、そのクラスター拡張であるクラスター動的平均場理論(CDMFT)[2]などは広く追究されている。これらは Hubbard 模型などの格子模型を、相互作用を持つ単一あるいは複数の不純物と、相互作用のないフェルミオンバスからなる不純物模型にマップして解く手法であり(下図参照)、クラスター内の電子相関を正確に取り込むことが可能である。実際、これらは Mott 転移や、銅酸化物での d 波超伝導や擬ギャップなどの理解に重要な役割[3,4]を果たしてきたが、大きなクラスターサイズを扱うには多大な計算コストが必要であり、熱力学極限の物理量を予測することが難しい。

我々はこの困難を乗り越えるための手法として、*real-space renormalization DMFT* (*rr-DMFT*)を提案する。この手法では実空間繰り込みを用いて元の大きなクラスター模型を複数の小さなクラスター模型に帰着させて解いていく。例えば、図では 16 サイトクラスター不純物模型を複数の 2 サイト不純物模型に帰着させて解く様子を示している。このような方法をとることで、rr-DMFT は従来の CDMFT に比べて計算コストを大幅に削減しながら大きなサイズのクラスターを扱うことが可能となる。本発表では、ベンチマークとして 2次元正方格子 Hubbard モデルに本手法を適用し、スピン構造因子や自己エネルギー、Mott 転移点を計算した結果を示す。それを通して rr-DMFT が従来の CDMFT よりも低い計算コストで効率的に空間相関を取り込めることを示す。



文献

- [1] A. Georges *et al.*; Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [2] T. Maier *et al.*; Rev. Mod. Phys. **77**, 1027 (2005).
- [3] B. Kyung *et al.*; Phys. Rev. B **73**, 165114 (2006).
- [4] S. Sakai *et al.*; Phys. Rev. B **82**, 134505 (2010).

露わに相関した電子状態理論の超並列実装による有機電子材料の高精度計算

神戸大院システム情報¹、分子科学研究所² 大西裕也¹、石村和也²、天能精一郎¹

我々はこれまでに CMSI プロジェクトにおいて、次世代電子デバイスの候補となる有機分子の幾何構造と電子構造の高精度計算に取り組んできた。

有機電子デバイス中では分子は凝集状態にあり、それらの分子の配向がデバイス性能に大きな影響を与えることが知られているため、これらの分子間相互作用エネルギーを正確に計算し、分子配向を予測する必要がある。しかしながら、分子間相互作用を正確に計算するためには、高精度な計算が必要なことが知られており、大きな分子に対して適用するためには、できる限り計算コストの小さな手法を用いなければならない。我々は post Hartree–Fock 法と呼ばれる一連の分子軌道法の中で最も計算コストが小さな二次の摂動論 (MP2) が、分子の占有軌道と非占有軌道の軌道エネルギー差が大きい時には、分子間相互作用を正確に計算できる一方で、軌道エネルギー差が小さい時には、分子間相互作用を過大評価するという事実に着目し、分母を制限した二次の摂動論 (RD-MP2) を開発し、露わに相関した電子状態理論 (F12 法) と組み合わせた RD-MP2-F12 法を超並列実装することで、分子間相互作用の正確かつ大規模な計算を実現した。[1,2]

電子構造としてはイオン化ポテンシャルに着目し、これの高精度計算を行った。イオン化ポテンシャルは、分子の最高占有分子軌道 (HOMO) エネルギーと密接に関係しており、分子の電子的物性を反映した重要な物理量の一つである。有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池では、有機層のイオン化ポテンシャルは無機電極からの正孔の注入しやすさの指標となっていたり、酸素や水に対する安定性を評価したりするために用いられている。本研究では、Fig. 1 に示すように二次のグリーン関数法 (GF2) から得られる準粒子エネルギーは基底関数に対して収束が遅い一方で、基底関数極限では実験値と非常によい一致を示すという事実と、準粒子エネルギーの表式が二次の摂動論から導かれることに着目し、露わに相関した電子状態理論と組み合わせることで、基底関数に対する収束性を早め、現実的な大きさの基底関数で高精度なイオン化ポテンシャルを計算する GF2-F12 法の開発を行った。また、超並列実装を行うことで大きな分子のイオン化ポテンシャルの計算も可能とした。これらの詳細な理論および結果については当日ポスター発表を行う。

文献

[1] Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, S. Ten-no; J. Chem. Theory Comput., **10**, 4857 (2014).

Theory Comput., **10**, 4857 (2014).

[2] Y.-y. Ohnishi, K. Ishimura, S. Ten-no; Int. J. Quantum Chem., **115**, 333 (2015).

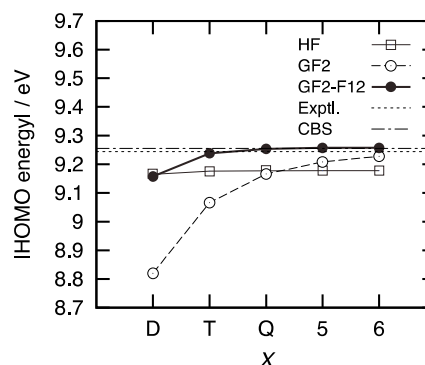


Fig. 1. Basis set dependence of the absolute value of the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy calculated by the HF, second-order Green's function (GF2), and explicitly correlated GF2-F12 with aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6) basis set.

圧力下硫化水素における高温超伝導の 第一原理計算に基づく研究

東大院理¹、物性研²、Ecole Polytechnique³、理研 CEMS⁴、JST-ERATO⁵

明石遼介¹、河村光晶²、常行真司^{1,2}、野村悠祐³、有田亮太郎^{4,5}

最近、硫化水素が超高压下で転移温度(T_c) \approx 200Kの超伝導を示すとの報告があった[1]。実験においては大きな同位体効果が観測されているため、超伝導の発現はフォノン起源の従来型機構で大まかには説明できると思われる。しかし T_c の高さをもたらす要因を理解するためにはより定量的な検討が必須である。例えば T_c 観測値は試料を加圧する際の温度によって異なる温度依存性を示すことが知られている。これは T_c の構造依存性を示唆する。ごく最近になり X 線散乱による結晶構造の絞り込みが進んできているが[2]、理論計算の立場からもありうる構造の検討を進めクロスチェックする必要がある。また従来型超伝導機構の枠内でも T_c に定量的影響を与えうる効果は電子間クーロン反発によるペアリング抑制、プラズモン揺らぎ、水素のゼロ点振動、フォノン非調和効果など多数あり、これらの T_c への効果の評価も高 T_c の理解には重要である。

我々は非経験的第一原理計算に基づきこの問題に取り組んでいる[3,4]。まず超伝導密度汎関数理論に基づく T_c 計算[5,6]を行い、これまで理論的に予言された結晶構造をインプットとして算出した T_c を観測値と比較し、一致度合を検証するとともに、プラズモン揺らぎの T_c への効果を評価した[3]。これにより次の点が明らかになった：(i) H_2S 組成(封入試料と同一)を仮定した場合の T_c 理論値は 60K 程度となる一方、 H_3S 組成の場合は 150-260 K 程度に達し、実験値のうち高い T_c を示すデータグループは後者との一致が良い (ii) プラズモン揺らぎの効果はインプットの構造および圧力値によらず 10%程度 (iii) 低圧側の実験値は P-1- H_2S 相および R3m- H_3S 相によりよく再現される一方、高压側は計算との一致が悪い (iv) 計算された T_c の最大値は実験値より 60K ほど高い。またその後我々は、第一原理計算からいくつかの新しい準安定構造を発見した[4]。当日はこれらの結果と実験における高 T_c 相の関連性も議論する予定である。

文献

- [1] A. P. Drozdov, *et al.*, Nature **574**, 277 (2015).
- [2] M. Einaga, *et al.*, arXiv:1509.03156.
- [3] R. Akashi, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 224513 (2015).
- [4] R. Akashi *et al.*, in preparation.
- [5] M. Lüders *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024545 (2005); M. A. L. Marques *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 024546 (2005).
- [6] R. Akashi and R. Arita, Phys. Rev. Lett. **111**, 057006 (2013).

ナノ・バイオ分子の動力学：分子ベアリング内部回転とDNA鎖切断

東北大院理¹、DLSU-Manila²、神戸大院理³、河野裕彦¹、中村公亮¹、菱沼直樹¹

Wilfred Credo Chung^{1,2}、天能精一郎³、大西裕也³

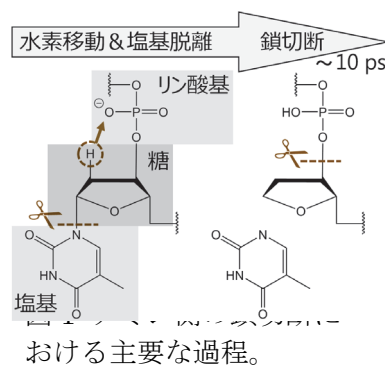
ナノ・バイオ分子の動的挙動はそれらの機能発現と深く関わっている。たとえば、剛性の高いフレーム中に自由に回転する部位（回転子）を持つ分子はナノデバイスの重要なパーツ（分子ベアリング）として大きな役割を担うことが期待されている。有限長カーボンナノチューブに化学修飾したフラーレン（回転子）を詰め込むことで、世界最小のカーボンナノチューブベアリングが作り出されている[1]。このカーボンナノチューブベアリングでは、外枠（ベアリング）に捕らわれた回転子が2種類の回転をしていることが、NMR スペクトルにより明らかになってきた。本研究では、このような大きな回転子とベアリングの分子間相互作用はどの程度か、また、それによって決まる障壁の高さや回転頻度はどのくらいかを、京の GELLAN 量子化学プログラムや密度汎関数緊密結合法(DFTB)を使った動力学 (DFTB/MD) によって明らかにした。また、広範囲の電荷移動やエネルギー移動を伴うとバイオ分子のダイナミクスにも注目し、DNA の一部分が放射線から高い熱エネルギーを得たという状況設定の下、扱いやすい短鎖モデル DNA の化学反応動力学計算 (DFTB/MD) を行った。

【分子ベアリング】実験で観測されている回転の2つの異なる挙動が、DFTB/MD 計算により軸が傾いた状態での旋回と自転（主軸回り）であることがわかった[2]。それぞれの活性化エネルギーを動力学計算から 4.0 kcal/mol、5.3 kcal/mol と算出した。また、GELLAN に実装された RD-MP2-F12 法によって、同定した2つの安定構造の精密なエネルギーを得ている。安定点間のエネルギー差は DFTB 法では 2.5 kcal/mol で、RD-MP2-F12 法では 4.1 kcal/mol であった。

【短鎖 DNA の鎖切断】本研究で用いたモデル DNA の構造を図1に示す。手始めに4つのアデニン-チミン塩基対のみからなるモデル DNA を対象とした。鎖切断に至る過程を Mulliken 電荷と振動エネルギー移動の観点から解析した。なお、エネルギー移動の解析には、分子の全ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを各構成原子に分配する手法（原子分割エネルギー法）を用いた。1原子あたり 0.3 ~ 0.4 eV を与えた動力学計算の結果からアデニン側の鎖は切れず、鎖切断はチミン側で起こりやすいことが判明した（チミンの電子吸引性が高い）。多くの場合、糖からリン酸基への水素移動（あるいは糖から塩基への電子移動）を引き金としてチミン塩基の脱離が起こり、後に糖とリン酸基との間で鎖が切断する（図1）。この一連の過程は初期時刻から10ピコ秒程度のオーダーで進行した。詳細な解析により、電子が不足した糖とリン酸に向かって他の遠方のヌクレオチドから電子・エネルギーが供与され、鎖切断が起こっていた。つまり、鎖に生成した局所的な電荷欠損と広領域の電子・エネルギー移動が鎖切断の鍵であることがわかった。

[1] H. Isobe et al., Chem. Sci. **4**, 1293 (2013).

[2] H. Isobe, K. Nakamura, S. Hitosugi, S. Sato, H. Tokoyama, H. Yamakado, K. Ohno and H. Kono, Chem. Sci. **6**, 2746



密度汎関数法を超える相関電子系の低エネルギー有効ハミルトニアン導出法

東工大理¹、産総研 CD-FMat²、東大院工³、Ecole Polytechnique⁴

平山元昭¹、三宅隆²、今田正俊³、Silke Biermann⁴

強相関電子物性を第一原理的に解き明かす方法(MACE(Multiscale *ab initio* scheme for correlated electrons))による、強相関電子系の電子構造計算が近年盛んに行われている[1]。とりわけ、密度汎関数法(DFT)に基づく大局的なバンド構造から低エネルギー自由度間の有効相互作用を導出する方法である制限乱雑位相近似法(cRPA)[2]の開発などによって、第一原理に基づく低エネルギー有効モデルのパラメーターの高精度な計算が可能になってきている。しかしながら、現在の低エネルギー有効モデルの導出法には、大きな2つの課題が残っている。1つはDFT期待値をモデルに用いることによる低エネルギー自由度の相関効果の二重勘定、もう1つは静的な低エネルギー有効モデルで無視されるパラメーターの周波数依存性の問題である。これらは従来無視されることが多かったが、それぞれバンド幅の数割に及ぶエネルギースケールを有しており[3,4]、手法のさらなる改良が急務であった。

本研究では、上記の問題を解決できる、DFTを超えた低エネルギー有効ハミルトニアンの導出法の提案を行う[5]。計算された有効モデルを変分モンテカルロ法や動的平均場近似(DMFT)などの低エネルギーソルバーを用いて計算することにより、高精度な電子構造計算が可能となる。本研究では、SrVO₃の t_{2g} 軌道に対する低エネルギー有効ハミルトニアンの計算・検討を行った。具体的には、我々はDFT/LDAに基づきSrTiO₃の大局的なバンド分散を計算した。最局在Wannier軌道を用いて低エネルギー自由度のヒルベルト空間を構成し、cRPA[2]を用いて低エネルギー自由度間の有効相互作用を決定した。次に、ハミルトニアンに内在する問題の解決を行った。まず制限GW法(cGW)[3,6]を用いて、DFTの交換相関ポテンシャルの代わりに高エネルギー起源の制限自己エネルギーのみを有効モデルの1体項に繰り込み、低エネルギー自由度の相関効果の二重勘定を消去した。次に、有効モデルのパラメーターの持つ周波数依存性の効果の繰り込みを行った。周波数依存性の効果は低エネルギー自由度に起因するため、精密な取り扱いが求められる。本研究では、Casulaらによるボゾン化の手法[7]とcGWを組み合わせたハイブリッドな手法の開発を行った。具体的には、周波数依存性の局所的な効果はボゾンの自由度に置き換えることで厳密に繰り込み、残る広域の非局所的な効果はRPAの範囲で繰り込んだ。我々はさらに低エネルギー自由度の交換項の繰り込みも行った。最終的なバンド幅はLDAの結果に比べ14%大きくなっており、GW+DMFTの結果等とのよい整合を示す高精度な静的な有効モデルを得ることが出来た。

[1] M. Imada and T. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 112001 (2010). [2] F. Aryasetiawan, *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 195104 (2004). [3] M. Hirayama, T. Miyake, and M. Imada, Phys. Rev. B **87**, 195144 (2013). [4] M. Hirayama, T. Misawa, T. Miyake, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 093703 (2015). [5] M. Hirayama, T. Miyake, M. Imada, and S. Biermann, arXiv:1511.03757. [6] F. Aryasetiawan, J. M. Tomczak, T. Miyake and R. Sakuma, Phys. Rev. Lett. **102**, 176402 (2009). [7] M. Casula, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 126408 (2012)

ボンドランダムネスが誘起する三角・カゴメ磁性体の量子スピン液体相

阪大理、下川統久朗、川村光

P. W. Anderson の理論提案 [1] 以降、極低温まで如何なる磁気秩序も示さない量子スピン液体状態の探索研究が盛んに行われている。近年になって、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ 等の $S=1/2$ 有機三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体や $S=1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルグ反強磁性体ハーバースミスサイト ZnCu₃(OH)₆Cl₂ などが量子スピン液体的な挙動を示すことが報告され、その振る舞いの起源に注目が集まっている。我々は、これらの物質が示すスピン液体的な性質を理解するためには「ランダムネス」の効果が重要であると考えている [2][3][4]。例えば上記の有機三角格子磁性体では、極低温下において誘電分極の自由度がグラス化する可能性が指摘されており [5][6]、低温で凍結した分子ダイマー内の電荷分布に不均一性が存在するため、系のスピン間相互作用に実効的なランダムネスが存在しうる。またカゴメ磁性体ハーバースミスサイトでは、三角面を形成する Zn²⁺の一部が Cu²⁺によってランダムに置換されること [7]からくるヤーンテラー歪みが、カゴメ面内のスピン間相互作用にランダムネス効果を与える可能性がある。

そこで我々は $S=1/2$ 三角・カゴメ格子ハイゼンベルグ反強磁性体に対するボンドランダムネスの効果を理論的に調べた [2][3][4]。厳密対角化法および Thermal pure quantum state 法 [8]による数値計算によって種々の物理量を計算したところ、どちらの模型においてもランダムネスの強さがある閾値を超えたところでギャップレス（またはニアリーギャップレス）な非磁性状態が現れ、様々な実験結果を定性的に、または半定量的に説明しうることを見出した。この非磁性状態は、シングレットダイマーが空間的にランダムに配置され時間的に凍結している「ランダム・シングレット状態」ではないかと提案している。講演ではこれまで得られた計算結果の詳細や実験結果との比較について述べるつもりである。

文献

- [1] P. W. Anderson: Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
- [2] K.Watanabe, H.Kawamura, H.Nakano and T.Sakai, JPSJ **83**, 034714 (2014).
- [3] H.Kawamura, K.Watanabe and T. Shimokawa, JPSJ **83**, 103704 (2014).
- [4] T. Shimokawa, K. Watanabe and H. Kawamura, Phys. Rev. B **92**, 134407 (2015).
- [5] C. Hotta, Phys. Rev. B **82**, 241104(R) (2010).
- [6] M. Naka and S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 063707 (2010).
- [7] D. E. Freedman, *et al*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 16185 (2010).
- [8] S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **111**, 010401 (2013).

Na₂IrO₃の第一原理ハミルトニアンに基づくスピン液体実現のための物質設計指針

東大院工¹、兵庫県大²、東大物性研³ 山地洋平¹、鈴木隆史²、川島直輝³、今田正俊¹

電子相関とスピン軌道相互作用が拮抗しうる 5d 遷移金属酸化物では、スピン軌道相互作用およびそれがもたらす磁気異方性と電子間クーロン相互作用の協奏によって、トポロジカルな量子相が発現する可能性が相次いで予言されてきた[1,2]。とくに Ir⁴⁺を含むイリジウム酸化物は、高温超伝導体の母物質である銅酸化物 La₂CuO₄における Cu²⁺と同様にシンプルな電子状態から構成されるモデル物質として、活発な研究の舞台となっている。

絶縁体であるハニカム格子イリジウム酸化物 A₂IrO₃ (A=Li,Na) においては、強いスピン軌道相互作用がもたらす異方的交換相互作用が注目を集めている。G. Jackeli と G. Khaliullin らの理論的研究[1] において、A. Kitaev が導入した異方的にスピンの相互作用する 2 次元量子可解模型[2]、いわゆるキタエフ模型が、A₂IrO₃において実現されるとの指摘が契機となった。キタエフ模型は一見非常に人工的で、ハニカム格子の 3 方向のボンドにおいて、それぞれ S=1/2 の x 成分、y 成分、z 成分のみが相互作用するイジング型の異方的交換相互作用がはたらく。このような異方的相互作用は自明な磁気秩序の発達を阻み、実際、キタエフ模型の厳密な基底状態が、自発的対称性の破れを示さない量子スピン液体であることが示されている[2]。このような背景から、ハニカム格子イリジウム酸化物での量子スピン液体の実現が期待され注目を集めてきた。しかし残念ながら、恐らくはシンプルな理論模型と現実物質の電子状態との差異のために、A₂IrO₃においてスピン液体相は実現されていない。現在ではイリジウム酸化物 A₂IrO₃の基底状態は磁気秩序相であることが実験的に知られている[3]。

本研究では、Na₂IrO₃の第一原理ハミルトニアン[4]から出発して、キタエフ模型の固体結晶における実現のための物質設計指針を示す。数値解析によって、キタエフ模型と Na₂IrO₃ 第一原理ハミルトニアンに共通して、比熱の温度依存性に 2 ピーク構造が存在することがわかってきた。この温度依存性に現れる 2 つのピーク温度の比が、スピン液体相への距離を定量的に与えることを提案する[5]。また、エントロピーの温度依存性から、キタエフ模型におけるスピン液体発現の鍵となる、2 種類の特性の異なるマヨラナ準粒子へのスピン自由度の分裂が捉えられることを議論する。

文献

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

[2] A. Kitaev, Ann. Phys. 321, 2 (2006).

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

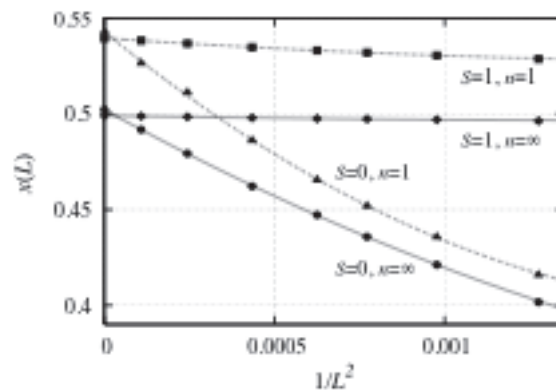
[4] Y. Yamaji, Y. Nomura, M. Kurita, R. Arita, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. 113, 107201 (2014).

[5] Y. Yamaji, T. Suzuki, N. Kawashima, and M. Imada, in preparation.

モンテカルロスペクトロスコーピーによる量子スピン系のスケーリング次元解析

東大院理, 諏訪秀磨

経路積分量子モンテカルロ法は統計誤差を除き厳密に量子系をシミュレートでき、特に強相関系に対して強力な解析手段となっている。この手法では、秩序変数や感受率といった熱力学的な物理量から、基底状態や相転移現象を解析できる。一方で、トポロジカル相等の非自明な相では、系のスペクトルや励起状態の解析が重要となる。またスペクトルは臨界状態の解析にも有用である。しかしこのような動的な物理量をモンテカルロ法で計算することは容易でない。これは量子系の固有エネルギーを期待値の形で表すことが一般的にできないからである。そこで我々は、スペクトルの中の最低励起エネルギー(ギャップ)をバイアスなくモンテカルロ計算する新しい手法を開発し、既存手法の問題となっていた曖昧な解析手順を取り除くことに成功した[1]。具体的には、虚時間相関関数のフーリエ成分をうまく組み合わせることにより、真のギャップに収束する推定量列を構成した。さらに、開発したエネルギーギャップ計算法を格子自由度と相互作用する1次元量子スピン系に応用した。この系は、スピンパイエルス物質 CuGeO_3 や、トラップされたイオンを用いる量子シミュレータに対する理論モデルとなっており、Tomonaga-Luttinger 液体相からダイマー相へ、スピンと格子の量子性を反映した非自明な量子相転移を示す。本研究では、これまでの解析法(対角化法・密度行列くりこみ群法等)における困難を解決し、相転移の臨界性を初めて解明した(図)。格子自由度の量子性により、スピン格子相互作用が relevant から marginal に変化し、普遍的な Kosterlitz-Thouless 転移が生じること、また転移点は $k=1$ SU(2) Wess-Zumino-Witten モデルで記述できることを明らかにした。我々のギャップ計算法を用いて励起速度を一般的に求めることも可能[2]であり、今後さらなる応用と発展が期待される。



図：転移点における、シングレット励起(S=0)とトリプレット励起(S=1)に対応する有効スケーリング次元のシステムサイズ依存性。既存の推定量($n=1$, second-moment estimator)は系統誤差のため整合する値へ収束しないが、改善された推定値($n=\infty$)は理論から期待される値(1/2)へ高精度に収束する。図は参考文献[1]からの転載。

[1] H. Suwa and S. Todo *Phys. Rev. Lett.* **115**, 080601 (2015), arXiv:1402.0847

[2] A. Sen, H. Suwa, and A. W. Sandvik, accepted from *Phys. Rev. B*, arXiv:1505.12535

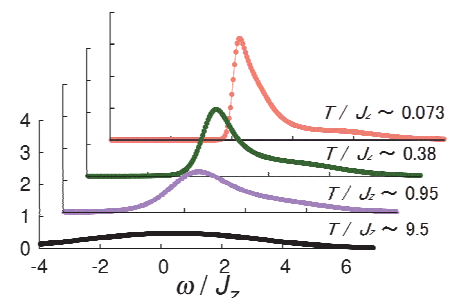
量子スピン液体近傍の磁気揺らぎとダイナミクス： Kitaev 模型に対するクラスター動的平均場近似による研究

東大院工¹、東工大院理工² 吉竹純基¹、那須讓治²、求幸年¹

最低温まで対称性の破れが生じない状態である量子スピン液体は、秩序変数により特徴づけられる通常の磁気秩序状態とは質的に異なった新奇な量子状態が実現していると考えられることから注目を集めている。近年、Kitaev 模型の基底状態が量子スピン液体であることが理論的に厳密に示され[1]、この模型で磁性が良く記述されると考えられている Ir 酸化物や RuCl₃ などに対し精力的な研究が行われている。例えば RuCl₃ では、最低温では磁気秩序状態となるが、磁気転移温度よりも少し上の温度で、磁化率がカusp構造をとること[2]、非弾性中性子散乱においてインコヒーレントなピークがあらわれること[3]などが見出され、量子スピン液体への近接効果を捉えている可能性が指摘されている。一方、理論的には、基底状態における動的なスピン相関[4]や有限温度における静的な物理量[5,6]などが調べられているが、上記の実験結果との比較の上で重要となる有限温度における動的な性質については、未だ十分な研究は行われていない。

そこで我々は、量子スピン液体近傍の常磁性状態が示す特徴的な磁気揺らぎやダイナミクスを明らかにする目的で、Majorana fermion 形式によるクラスター動的平均場近似法(CDMFT)を Kitaev 模型に適用して熱力学的性質と動的性質の解析を行った。この CDMFT は本研究で新しく開発したものであり、Kitaev 型の量子スピン模型に広く適用可能である。静的な物理量に関しては、CDMFT の不純物問題を厳密に解くことが可能であり、先行研究の量子モンテカルロ法の結果[6]と比較を行って、広い温度範囲で定量的に正しい結果を与えることを確認した。動的な物理量の計算は、CDMFT の収束解を用いて、連続時間量子モンテカルロ法と最大エントロピー法により行った。

その結果、磁化率、動的スピン構造因子、磁気緩和率の温度依存性に特徴的な振る舞いを見出した。まず磁化率は、Kitaev 相互作用程度の温度より低温で Curie-Weiss 則からずれ始め、それより 2 桁程度低温でピークを示す。一方、動的スピン構造因子は、中間温度領域でインコヒーレントな成分が増大し、低温に向けて急速にコヒーレントなピークが成長する振る舞いを示す(図)。磁気緩和率は中間温度領域で特徴的な増大を示す。これらはすべて最低温における量子スピン液体が示すスピンの分數化を反映した振る舞いと考えられる。発表では、相互作用が強磁性・反強磁性の両方、および異方的な場合まで含めた計算結果を詳しく議論し、実験的な量子スピン液体観測への提案を行う。



図：相互作用が強磁性で等方的な場合の動的スピン構造因子。

- [1] A. Kitaev, *Ann. Phys.* **321** (2006) 2.
- [2] J. A. Sears *et al.*, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 144420.
- [3] A. Banerjee *et al.*, arXiv:1504.08037.
- [4] J. Knolle *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **112** (2014) 207203.
- [5] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 197205.
- [6] J. Nasu, M. Udagawa, and Y. Motome, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 115122

Tensor network algorithm by coarse-graining tensor renormalization on finite periodic lattices

Hui-Hai Zhao^{1,2}, Zhi-Yuan Xie^{3,4}, Tao Xiang^{3,5} and Masatoshi Imada¹

¹*Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Japan*

²*Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan*

³*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

⁴*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*

⁵*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing, China*

We develop coarse-graining tensor renormalization group algorithms to compute physical properties of two-dimensional lattice models on finite periodic lattices. Two different coarse-graining strategies, one based on the tensor renormalization group and the other based on the higher-order tensor renormalization group, are introduced. In order to optimize the tensor-network model globally, a sweeping scheme is proposed to account for the renormalization effect from the environment tensors under the framework of second renormalization group. We demonstrate the algorithms by the classical Ising model on the square lattice and the Kitaev model on the honeycomb lattice, and show that the finite-size algorithms achieve substantially more accurate results than the corresponding infinite-size ones.

非平衡強相関電子系のための時間依存多変数変分モンテカルロ法

東大工 井戸康太、大越孝洋、今田正俊

遷移金属酸化物や有機伝導体といった強相関物質では、光誘起相転移などの魅力的な非平衡現象が観測されている。こうした非平衡強相関電子系を理論的に扱える手法の代表例として、動的平均場理論[1]や密度行列繰り込み群[2-4]が挙げられる。しかし、これらの手法はそれぞれ、無限次元、一次元系に適した手法となっているため、未だ現実の二次元や三次元における非平衡強相関電子系を取り扱うことは困難である。二・三次元系を扱える手法として Lanczos 法を用いた時間発展演算や非平衡動的クラスター近似[5]が挙げられるが、システムサイズやクラスターサイズの増大とともに、必要な計算コストが指数関数的に増大していくので、計算できる系は小さなサイズに限られてしまい、空間相関を十分取り込むことができない。

そこで本研究では、様々な空間次元における大きなシステムサイズの非平衡強相関電子系を扱うことを目指して、数値計算手法の開発を行った[6]。本研究における手法は、平衡系で高精度な結果を算出することのできる試行波動関数を時間依存変分原理[7]に基づいて時間発展させるという考えに基づいている。本研究では、試行波動関数として、量子数射影が演算された Jastrow 型波動関数を用いた。本試行波動関数が強相関電子系の基底状態を高精度に記述できている事は、多変数変分モンテカルロ法を用いた研究によってすでに示されている[8]。

非平衡強相関電子系に対する本試行波動関数の有用性を示すために、強相関電子系の基本モデルである Hubbard 模型における相互作用クエンチを対象としたベンチマーク計算を行った。ベンチマーク計算の結果、運動量分布や超伝導相関関数といった様々な物理量のダイナミクスが本試行波動関数によって高精度に記述されることを示した。また、物理量のダイナミクスに対する試行波動関数の依存性を示すことで、厳密解を再現するためには、多数の変分パラメータを導入した事、および量子数射影を施した事が重要であることを明らかにした。

文献

- [1] H. Aoki *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 779 (2014).
- [2] G. Vidal, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 040502 (2004).
- [3] S. R. White and A. E. Feiguin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 076401 (2004).
- [4] A. J. Daley *et al.*, *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* P04005 (2004).
- [5] N. Tsuji, P. Barmettler, H. Aoki, and P. Werner, *Phys. Rev. B* **90**, 075117 (2014).
- [6] K. Ido, T. Ohgoe, M. Imada, arXiv:1507.00274 (2015).
- [7] J. Haegeman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 070601 (2011).
- [8] D. Tahara and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 114701 (2008).

Vortex Crystals with Chiral Stripes in Itinerant Magnets

Univ. of Tokyo¹, Los Alamos National Lab.², Univ. of Virginia³

R. Ozawa¹, S. Hayami², K. Barros², G.-W. Chern^{2,3}, Y. Motome¹, and C. D. Batista²

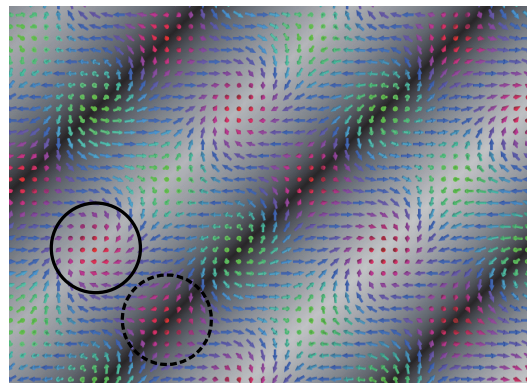
Noncoplanar spin configurations in itinerant magnets have been attracting much interest because they act as a huge effective magnetic field for itinerant electrons through the spin Berry phase mechanism and bring about peculiar magneto-transport phenomena [1,2]. Localized spin systems with the Dzyaloshinsky-Moriya interaction, which originates from the spin-orbit coupling on a noncentrosymmetric lattice, are good platforms of stabilizing noncoplanar spin configurations, such as skyrmion crystals. In the absence of the spin-orbit coupling, however, the noncoplanar spin textures are not common in localized spin systems. On the other hand, in itinerant magnets, several noncoplanar spin configurations have been found even without the spin-orbit coupling; they appear at particular electron filling fractions with special properties of the Fermi surface. Here, we explore a further possibility of noncoplanar spin configurations in a generic case of itinerant magnets.

For this purpose, we consider the Kondo lattice model on a square lattice, one of the simplest models of itinerant magnets. By performing a large-scale, unbiased Langevin dynamics simulation based on the kernel polynomial method [3], we find noncoplanar vortex-antivortex crystals which are characterized by two wave vectors (double- Q) (see Figure) [4]. We examine their stabilization mechanism by complementary studies including (1) a perturbation expansion with respect to the spin-charge coupling and degree of noncoplanarity, (2) a direct diagonalization of the full Hamiltonian, and (3) a truncation of the spin scattering processes in higher harmonics. All these studies consistently clarify that the double- Q vortex crystals can be the ground state in a wide range of electron filling without the spin-orbit interaction. Our results indicate that the key ingredient is “frustration” between competing multiple ordering wave vectors, which exists ubiquitously in itinerant magnets.

文献

- [1] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **62**, R6065 (2000).
- [2] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Science **291**, 2573 (2001).
- [3] K. Barros and Y. Kato, Phys. Rev. B **88**, 235101 (2013).
- [4] R. Ozawa, S. Hayami, K. Barros, G.-W. Chern, Y. Motome, and C. D. Batista, preprint (arXiv:1510.06830).

Fig. Schematic picture of a noncoplanar vortex crystal. Arrows show the in-plane spin components. Solid and dashed circles show vortex and antivortex spin patterns, respectively. The background shows striped modulation of the spin scalar chirality, triple product of neighboring spins (noncoplanarity).



斥力・引力ハバード模型の強結合超伝導における隠れたフェルミオンの出現

理研 CEMS¹、東大院工²

酒井志朗¹、今田正俊²

超伝導体における準粒子のダイナミクスは、Cooper 対を形成する機構を如実に反映する。実際、従来型の超伝導体において、フォノン媒介のペアリング機構を確立したのは、トンネル伝導度スペクトルを Migdal-Eliashberg 理論に基づいて解析した、準粒子ダイナミクス（周波数に依存した電子構造）の研究であった。同様に、銅酸化物高温超伝導体のペアリング機構—未だに確立した理論がない—についても、準粒子ダイナミクスの研究は解明への大きな手掛かりを与えうる。特に、低ドープ領域では、正常状態の一電子励起にギャップ的な振る舞い（擬ギャップ）が観測されており、従来型超伝導体とは根本的に異なるダイナミクスが示唆されている。見かけ上よく似た擬ギャップは、冷却フェルミ原子ガスの強結合（BEC）領域においても観測されており、その超伝導状態における準粒子ダイナミクスが従来型とどのように異なるのか、また銅酸化物超伝導とどのような関係にあるのか、という問題も興味深い。

我々は、銅酸化物の理論模型である 2 次元斥力ハバード模型において、*d* 波超伝導及び擬ギャップ状態における準粒子自己エネルギーの周波数依存性を数値計算によって求め、詳しく解析した[1]。また、冷却フェルミ原子系の模型として、無限次元引力ハバード模型の強結合 *s* 波超伝導状態及び擬ギャップ状態も同様に解析した[2]。その結果、

- i) いずれの擬ギャップ状態も正常自己エネルギーの極の存在によって特徴づけられること、
 - ii) 超伝導転移温度以下では、正常自己エネルギーに加え、異常自己エネルギーにも極が現れること、
 - iii) 1 電子グリーン関数中で自己エネルギーの極は正常部分と異常部分の寄与で打ち消し合い、スペクトル関数にギャップを作らないこと、
 - iv) 超伝導ギャップは、自己エネルギーの極とは別のグリーン関数の零点によって作られること、
 - v) 更に温度を下げると、斥力の場合は自己エネルギーの極構造がより顕著になるが、引力の場合には正常部分と異常部分が打ち消し合わなくなり、やがて極構造自体が消失すること、
 - vi) 自己エネルギーの極は斥力の場合には超伝導を強化するが、引力の場合には弱めること、
- を見出した。

i),iv)は擬ギャップと超伝導ギャップが別物である（別の特異点に由来する）ことを示すが、ii),iii)によって両者は密接に関係している。これらは斥力と引力で共通である。一方、v),vi)は斥力と引力の違いを示す。我々は、iii)が準粒子と隠れたフェルミオンの励起との混成に由来することを突き止めた。つまり、斥力・引力どちらの場合にも超伝導転移前後の準粒子のダイナミクスは、隠れたフェルミオン励起（ただし、斥力と引力の場合で異なる励起）との混成に支配される。これは、ボソン（フォノン）がダイナミクスを支配する従来型超伝導体との決定的な違いである。

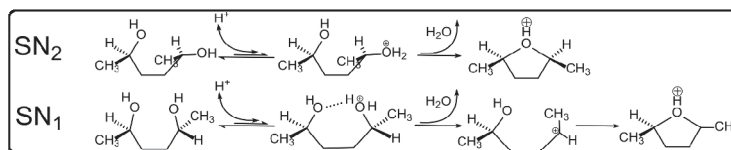
[1] S. Sakai, M. Civelli, and M. Imada, arXiv:1411.4365.

[2] S. Sakai, M. Civelli, Y. Nomura, and M. Imada, Phys. Rev. B **92**, 180503 (R) (2015).

Metadynamics of polyalcohol dehydration in water

JAEA¹, IMS², UB³, Ruiz-Barragan, Sergi^{1,2}; Ribas-Ariño, Jordi³; Shiga, Motoyuki¹

The best selection of the solvent is an important challenge in the design of “Green Chemistry” synthesis [1]. Since water is non-toxic, easily tractable due to its non-volatility, and a chemically abundant substance, the stereoselective organic reactions in aqueous solutions is an appropriate choice in terms of green chemistry. In this direction, the dehydration of polyalcohols are one of the prototypical organic reactions taking place in water. This reaction is sensitive to thermodynamic environments, such as the temperature and the pressure, as well as the acidity [2-3]. A particular example of dehydration of polyalcohols is 2,5-hexanediol. Recently, high-temperature and high-pressure conditions with a mild acid have been reported to be highly stereoselective [3]. These experimental findings suggest the stereoselective reaction mechanisms SN₂ reaction via the concerted process (Figure 1). The aim of the present work is to clarify the complete mechanism of the 2,5-hexanediol in acidic water from the theoretical view point and to understand the role of the water. For this purpose, the free energy landscape of the reaction in water was obtained with *ab initio* Car-Parrinello metadynamics simulation [5]. Here, *ab initio* string method [4] and metadynamics simulation of a cluster model was used to select and test the appropriate reaction coordinates for this reaction.



MEP's of SN₁ and SN₂ mechanisms are obtained with the string methods before running metadynamics at MP2/def2-SV(P) and PBE/def2-SV(P). The activation energies of the two mechanisms have a large difference, being the SN₂ more favorable (SN₂=39 kcal/mol, SN₁=62 kcal/mol at PBE level). From the MEP, three CV's were selected in the metadynamics, two for describing the reaction and other to discern the mechanism. Next, *ab initio* metadynamics has been carried out with CPMD at 523 K for a system composed of a hexandiol molecule, 70 water molecules and a proton to mimic the experiments [3]. The results show that the meta-stable protonated alcohol is formed before the main reaction occurs at around 20 kcal/mol. Later the concerted process occurs, forming the meta-stable protonated cyclic ether, in a similar way as in the string method and the previous metadynamics with the model system. The water environment is fundamental in the bond breaking.

References.

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, Chemical Society Reviews, 39, 301 (2010) (2007).
[2] S. Hunter, et al. J. Org. Chem., 71, 6229 (2006)
[3] A. Yamaguchi, et al., ACS Catalysis, 1, 67-69 (2010)
[4] W. E. W. Ren, and E.V.-Eijnden, J. Chem. Phys., 126, 164103
[5] A. Laio, M. Parrinello, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 99, 12562-12566 (2002)

Importance of Interlayer States at the SiC/SiO₂ Interface

University of Tsukuba¹, JST-PRESTO², [Christopher James Kirkham](#)¹, Tomoya Ono^{1,2}

SiC is a wide band gap semiconductor material with a high operating temperature and voltage, allowing it to be used under conditions where the traditionally used Si fails. Its native oxide is SiO₂, the same as Si, making it ideal for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs). However, the poor mobility of the SiC/SiO₂ interface compared with the ideal bulk SiC value [1] prevents its widespread adoption.

One potential cause for the poor mobility is defects at the interface, with those that contribute interface gap states garnering the most attention. Advancements in growth techniques can now reduce the density of these defects to the point where they no longer contribute to the mobility, but there is still room to improve the mobility further. Thus alternative causes are being investigated.

SiC has a variety of polytypes, which vary based on the stacking of subsequent bilayers. Within these bilayers there are two inequivalent lattice sites, known as *h* (hexagonal) and *k* (quasi-cubic). The most commonly used polytype is 4H-SiC, which consists of four repeated bilayers, alternating between *h* and *k* sites.

It is well understood that the properties of bulk SiC, such as the band gap, change with polytype. This can be explained in terms of interlayer floating states along the conduction band edge [2]. When considering interfaces, the stacking order within single polytypes matters, due to the nature of these floating states. This is important for real devices, because whilst polytype can be controlled prior to oxidation, the stacking order at the interface cannot.

We present first-principles calculations, performed using RSPACE [3], on the 4H-SiC/SiO₂ interface, exploring the differences between interfaces where the SiC terminates at *h* or *k* site Si atoms. By examining the local density of states we find that the band gap at the interface changes based on interface type, due to the nature of the floating states. For *h* type interfaces the floating states expand to the interface, whereas for *k* type interfaces they stop at the second bilayer from the interface.

These differences have implications when defects, such as excess O atoms, are introduced. *h* and *k* type interfaces behave differently in the presence of defects, due to the floating states. The floating state at the interface is removed for *h* type interfaces, whilst the *k* type interfaces remain unchanged, because there is no floating state to remove. Other features, such as gap states, do not vary between interface type.

We show that some defects previously thought to be electrically inactive, do in fact alter the electronic properties of the interface, but only for a given interface type. SiC MOSFETs are primarily of the n-channel type, so the changes we have observed at the conduction band edge will be important for their operation. Our work suggests possible future areas of research, based on manipulating the nature of floating states.

[1] VV. Afanas'ev, M. Bassler, G. Pensl, and M. Schulz, Phys. Status Solidi A, **162**, 321 (1997).

[2] Y. Matsushita, S. Furuya, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., **108**, 246404 (2012).

[3] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, First Principles Calculations in Real Space Formalism, Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures, Imperial College, London (2005).

第一原理輸送シミュレーションを用いた 4H-SiC/SiO₂ 界面移動度の劣化機構の解析

阪大院工¹、筑波大計算科学センター² 岩瀬滋¹、Christopher Kirkham²、小野倫也²

SiC は、Si に比べて高い絶縁破壊電圧、飽和ドリフト速度、熱伝導率を持つ材料であるため、その特性を生かした高電圧、高速動作、低オン抵抗のパワーデバイスの実現に向けた研究が精力的に行われている。SiC パワーデバイスで特に問題となっているのは、SiC/SiO₂ 界面に存在する高濃度の欠陥準位によるキャリア移動度の低下やゲート閾値不安定性である。そのため、界面欠陥準位の物理的起源を明らかにし、界面欠陥低減のための本質的解決策を見つけることは、SiC パワーデバイスの実用化の上できわめて重要な課題である。

これまでの SiC-MOSFET の電気特性評価と第一原理計算に基づく予測から、伝導帯直下に欠陥準位を持つ炭素欠陥がキャリア移動度を低下させる要因であることが示唆されている[1]。また、熱酸化時に自然に形成される酸素欠陥も C-O の π 結合に起因する欠陥準位がギャップ中に現れるため[2]、キャリア移動度に影響を与える可能性が高い。しかし、これらの欠陥とキャリアの電気伝導特性の関係についての詳細な研究は行われておらず、その根底にある物理は十分に理解されているとは言えない。

本研究では、実空間差分法に基づく第一原理電子輸送シミュレーションを行い、先行研究で提案された炭素および酸素欠陥が 4H-SiC(0001)/SiO₂ 界面の伝導特性に与える影響について調べた。また、4H-SiC(0001)はその積層構造を反映して 2 種類の表面が考えられるため、局所的な構造の異なる 2 種類の界面モデルを計算モデルとして採用した。

シミュレーションの結果、伝導帯付近のコンダクタンスは欠陥の種類よりも、むしろ界面モデルの違いによって大きく変化することが明らかになった。これは 4H-SiC の伝導帯端の波動関数が特定の格子間で最大振幅を持つという性質に起因していると考えられる[3]。つまり、界面直下で局所状態密度が高くなる界面モデルでは、界面欠陥による構造の変化によって伝導帯端の状態が消失するためコンダクタンスが大きく低下する。一方、界面第 2 層で局所状態密度が高くなるモデルでは界面欠陥は伝導帯端の電子状態にほとんど影響を与えず、コンダクタンスにも顕著な変化は見られない。この結果は SiC の積層構造を考慮に入れた界面デザインが重要であることを示唆しており、興味深い。一方、価電子帯付近のコンダクタンス変化は界面モデルに依らず、酸素欠陥を導入した場合に大きく減少するという結果が得られた。これは、酸素欠陥が価電子帯近傍に作る欠陥準位による電子散乱が原因であると考えられる。

参考文献

- [1] P. Deák, J. M. Knaup, T. Hornos, C. Thill, A. Galli and T. Frauenheim: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 6242 (2007)
- [2] C. J. Kirkham, T. Ono: arXiv:1508.01590
- [3] Y. Matsusita, S. Furuta and A. Oshiyama: *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 136403 (2012)

金属有機構造体内部に発生する光近接場を利用した アセチレン分子の光励起ダイナミクス

分子研 野田真史、信定克幸

金属有機構造体(MOF)は多孔性の配位ネットワークを持つことから、ガス貯蔵、特定物質の分離材料、触媒物質として注目を集めている。この物質に光を照射し、MOFの骨格周辺に作り出される光近接場を利用することにより、MOFに新規光反応場としての役割を与えることが期待できる。この反応場はMOFの電子構造に強く依存すると考えられるが、第一原理計算を用いて反応場下における分子の光励起ダイナミクスを計算した例はない。そこで我々は光近接場が存在するときの分子の光誘起電子ダイナミクスの第一原理計算を行い、励起ダイナミクスの一例としてMOF-5におけるアセチレン分子の2光子励起過程の解析を行った。

これまで我々は数 nm 以上の実在系ナノ構造体の光誘起電子ダイナミクスを扱うことができる第一原理計算手法プログラム GCEED を開発してきたが[1]、このプログラムに周期系を取り扱う機能を実装し計算を行った。

MOF-5 単体とアセチレン分子単体の吸収スペクトルを計算した結果、それぞれ 4.63eV と 9.26eV に吸収があることが分かった。MOF-5 の共鳴励起振動数の 2 倍がアセチレン分子の吸収に相当し、MOF-5 から発する光近接場の 2 倍波がアセチレン分子の励起を促すことが期待できる。このことを確かめるため、次の手順でアセチレン分子の励起を調べた。まず、MOF-5 の共鳴である 4.63eV の振動数を持つレーザーを照射し、ハートリーポテンシャルの時間発展を計算した。入射レーザー強度は 10^{12}W/cm^2 であり、パルス幅が 30fs のものを 2 回照射した。その後、得られたハートリーポテンシャルを用いてアセチレン分子単体の電子状態を時間発展させた。このときにもレーザーを照射した。図にアセチレン分子の HOMO(縮重)の占有数の変化を示す。これにより MOF-5 から発する光近接場によって 2 光子励起が起こっていることがわかる(赤線)。また、比較のために、レーザー場のみが存在し、光近接場がないときの占有数の変化も調べた(青線)。図にみられるとおり、レーザーの照射がなくなるとともに励起も起こっていないことがわかる。光近接場を利用した新奇光化学反応誘起デバイス設計への展開が可能であると考えられる。

文献

[1] M. Noda *et. al.*; J. Comput. Phys., **265**, 145 (2014), M. Noda *et. al.*; JPS Conf. Proc., **5**, 011010 (2015), K. Iida *et. al.*; J. Chem. Phys., **142**, 214702 (2015).

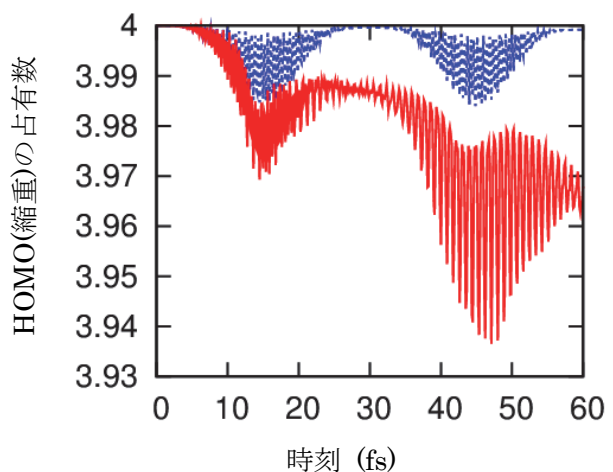


図: アセチレン分子の HOMO(縮重)の占有数の変化。赤(実線)は光近接場とレーザー場が存在するとき、青(点線)がレーザー場のみが存在するときの変化である。

シリカガラス中の水分子による結合破壊反応

東大物性研¹、名工大院² 河野貴久^{1,2}、尾形修司²

シリカガラスは、光ファイバーでの利用やストレージでの利用の研究が行われている。シリカガラスは、耐水性が高いといわれるが、製造時による反応や外部から侵入した水分子との反応で Si-O 結合が破壊され Si-OH が作られ、ガラスの特性を変化させたり劣化を促進したりすることが知られている。そのため、シリカガラスと水分子との Si-O 結合破壊反応が起こる条件や反応メカニズムを理論予測することは重要である。

我々は、ハイブリッド量子古典シミュレーションを用いて、シリカガラス中の水分子による結合破壊反応を調べた。シリカガラス中の水分子とその周辺領域は量子領域とし実空間グリッド DFT 計算を適用し、その他の領域は古典領域とし経験ポテンシャルを用いた (図 1)。シリカガラスの空隙に水分子を配置して、系全体を圧縮させながらシミュレーションを実行した。水分子を配置した空隙や圧縮の方向によっては、Si-O 結合と水分子による反応が起こり、Si-O 結合の破壊反応が起こった。反応が起こった様子を図 2 に示す。この反応は、圧縮により二つの水分子が空隙内で近づき、水分子間でプロトン移動が起こり、結合破壊に至る過程であった ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- + \text{OH}\cdot + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow -\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}- + \text{H}_2\text{O}$)。

シミュレーション結果から水分子による結合破壊反応が起こる条件として、(1)空隙内で二つの水分子が集まり OH \cdot と H₃O⁺になること、(2)OH \cdot が Si に付いて 5 配位になること、(3)不安定化した Si-O 結合の酸素と H₃O⁺の水素が結合すること、が必要でありこれらの条件は系を圧縮することで起きやすいことが分かった。本発表では、これらの反応過程について報告をする。

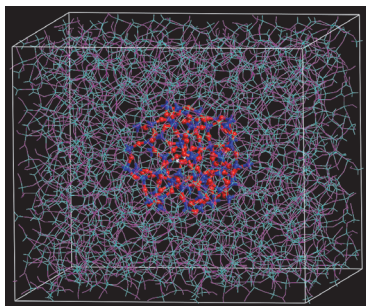
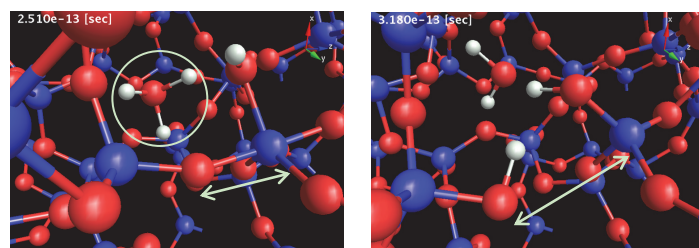


図 1 hybrid QM-CL
中心部は QM 領域、その他は CL 領域を示す。



(a)反応前(H₃O⁺)

(b)反応後(-Si-OH + HO-Si-)

図 2 結合破壊反応。

原子は、Si: 青、O: 赤、H: 白を示す。

第一原理分子動力学計算を高速化する時間発展アルゴリズムの開発

産業技術総合研究所 土田 英二

第一原理分子動力学計算においては現在でも最も基本的な時間発展法であるベルレ法が広く使われている。ベルレ法では、系の中で最も速い振動の周期を T とした時、時間ステップ h の最大値は $h_{\max} = T/\pi$ で与えられる。ただしこの式は系の運動が調和振動に近い場合にのみ成立し、実際の第一原理計算では（非調和性の影響により） $h \sim h_{\max}/2$ で計算が破綻することが多い。系を最初に平衡化する場合やグローバルな構造最適化を行う場合には（過程はそれ程重要ではないため）安定限界になるべく近い値 (h_A) を使用することが合理的である。一方、プロダクションランの場合にはあまり h を大きく取ると計算結果に悪影響が出るため、概ね $T/20 \sim T/15$ 程度の値 (h_B) を採用することが普通である。

本講演では、ベルレ法に適切な拡張を行うことにより、前者の h_A を 1.5 倍程度、後者の h_B を 2 倍程度向上させることが可能であることを示す[1,2]。また、原子質量の最適化 [3] と組み合わせることで更に計算効率を上げることも可能であることが分かった。具体例として、熔融塩や液体の水について色々な条件下で Born-Oppenheimer 動力学計算を行い、数値精度及び計算コストを検証した。

[1] E. Tsuchida, “Stabilization of *Ab Initio* Molecular Dynamics Simulations at Large Time Steps”, JPS Conf. Proc. **5**, 011019 (2015) (<http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.5.011019>).

[2] E. Tsuchida, “An efficient time-stepping scheme for *ab initio* molecular dynamics simulations” (<http://arxiv.org/abs/1511.01979>).

[3] E. Tsuchida, “*Ab initio* mass tensor molecular dynamics”, J. Chem. Phys. **134**, 044112 (2011) (<http://dx.doi.org/10.1063/1.3543898>).

界面・薄膜系におけるスピン軌道結合係数の第一原理計算

金沢大数物¹, 金沢大院自然² 石井史之¹, 山口直也², 水田耀ピエール², 坂谷文成², 澤端 日華瑠¹, Absor, Moh Adhib Ulil², 西田美穂², 小鷹浩毅², 斎藤峯雄¹

電場に起因したスピン軌道分裂を引き起こす Rashba 効果は、電界効果スピントランジスタ (Spin-FET) などのスピントロニクス応用の観点から注目されており [1,2]、物質表面や反転中心を持たない結晶で発見されている [3]。現実のデバイス応用を考える上で重要となってくるのは、半導体界面 (量子井戸構造) の二次元電子ガス系におけるスピン軌道相互作用結合係数の大きさであり、III-V 族半導体ヘテロ構造等で多く研究がなされてきた。近年、酸化物界面や表面で発見されている高い移動度を有する二次元電子ガスが注目されており、新しいスピントロニクス材料としても期待されている。他方、スピンゼーバック効果等のスピン流を活用したデバイスの性能を決定する上で重要である「スピン流を電流に変換するための変換係数」は、スピン軌道結合係数によって支配されることが知られている。

本発表では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて、ZnO のバルク [4]、非極性ナノ薄膜 [5]、LaAlO₃/SrTiO₃ 界面 [6]、Bi 多層膜、III-V 族半導体界面系、SrTiO₃ 等の酸化物強誘電体薄膜、について、スピン軌道結合係数を系統的に調べたので、それらについて報告する。また、スピン軌道結合係数の起源を明らかにするために、運動量空間のスピン構造とワニア関数を用いた層分極の計算プログラム開発をおこなった。さらに、物理量との相関を調べるため、ベリー曲率や異常ホール効果の計算プログラムの整備もおこなったので、それらについても報告する。

文献

- [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] M. A. Absor, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, *Applied Physics Express* **8**, 073006 (2015).
- [5] M. A. Absor, H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, *Applied Physics Express* **7**, 053002 (2014).
- [6] M. Nishida, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, *Mol. Simul.*, **41**, 923 (2015).

スピントロニクス材料界面の磁気異方性、電子状態、超並列計算

金沢大学理工、小幡正雄、北川直裕、吉川大輝、ヌルル-イクサン、中野博斗、小田竜樹

スピントロニクスにおける研究は、MRAM 開発の分野等で精力的に推進されている。動的電場を印加しスピントルクを発生させて磁化反転を行う電圧駆動型 MRAM は、消費電力を極端に低減させる方法として期待されている[1]。また電界に対し磁気異方性が敏感な系の探索も始まっている[2,3]。これらの系では Fe/MgO 界面やその類似界面を有するものがたびたび採用されてきており、このような界面が大きな面直磁気異方性を発現することが明らかとなっている[4,5]。本研究会では、Fe/酸化物界面における磁気異方性と電子状態に関する、密度汎関数法に基づいた第一原理的計算による研究成果および超並列計算手法の進展を報告する。

第一原理計算は、密度汎関数理論に基づいた平面波基底ウルトラソフト型擬ポテンシャル第一原理分子動力学計算コードを用いて行った。界面の構造緩和を行った後、界面の電子状態や磁気状態について解析を行った。計算した系は、Fe/MgO 界面または Fe/SrTiO₃ 界面を 1 つまたは 2 つもついくつかのスラブである。

Fe/MgO 界面では、大きな面直磁化異方性を示す[4,5]が、電場に対しても比較的大きな変調を示すことが明らかになっている[2,3,6]。Fe/酸化物界面の電子状態で特徴的なのは、界面共鳴状態[7,8,9]の存在と Fe-O 間の軌道混成である。後者の中でも、Fe3d(3z²-r²)と O2pz の軌道混成は界面の 2 次元 Fe 層の面直磁気異方性を増大させる働きをすることがすでに明らかとなっている[4]が、その他の d(xz+yz), d(xy), d(x²-y²)といった軌道の軌道混成についても特徴的な挙動を示している。またこれらは界面共鳴状態とも深く関わっており、Fe/SrTiO₃ 界面の結果も含めて、系による違いを報告する。

このような界面の電子状態あるいは磁気異方性エネルギーの計算は、スラブ配置により計算が行われるが、2 成分スピノル波動関数を用いてスピン軌道相互作用を考慮したノンコリニア磁性計算を多数の面内 k 点を採用して実行するとともに、界面構造緩和を可能としている平面波基底を採用した計算手法となっているため、比較的大規模な計算となる。超並列計算機にて計算を実施するが、電場値だけが異なるような同程度の計算規模の系について一度にまとめて計算するシステム並列計算コード開発を推進してきた。現在のところコード開発に留まっているが、現在の開発状況を報告する。

- [1] Y. Shiota et al.: Nat. Mater., 11, 39 (2012).
- [2] T. Nozaki et al.: Appl. Phys. Express, 6, 073005 (2013).
- [3] D. Yoshikawa et al.: Appl. Phys. Express, 7, 113005 (2014).
- [4] R. Shimabukuro et al.: Physica E, 42, 1014 (2010).
- [5] S. Ikeda et al.: Nat. Mater., 9, 721 (2010).
- [6] T. Nozaki et al.: Appl. Phys. Lett., 96, 022506 (2010).
- [7] W. H. Butler et al.: Phys. Rev. B, 63, 054416 (2001).
- [8] P.-J. Zermatten et al.: Phys. Rev. B, 78, 033301 (2008).
- [9] D. Yoshikawa et al.: JPS Conf. Proc. 5, 011012 (2015).

Block Davidson 法を用いた平面波基底 Transcorrelated 法の固体への適用

阪大院理¹、東大院理²、理研 CEMS³、東大物性研⁴
越智正之¹、山本良幸²、有田亮太郎³、常行真司^{2,4}

強相関電子系の電子状態を高い信頼性をもって予測することは、第一原理計算にとって最も重要な課題の一つである。多くの弱相関物質で成功を収めている密度汎関数理論 (DFT) の欠点として、計算精度の系統的な向上が難しいという点があり、それがこの課題の解決を困難なものとしている。近年、それに対する有効なアプローチとして、波動関数理論が活発に固体に適用され始めている[1]。波動関数理論は多体問題を露に扱うため、例えば波動関数をより精緻にしていくことで、系統的にその精度を高めていくことが出来る。一方で高い計算コストを必要とするため、複雑な固体に現実的なコストで適用できるような波動関数理論が待望されていた。

本研究で用いる transcorrelated (TC) 法[2-5] は、そのような望ましい性質を満たす波動関数理論として、近年その適用範囲が急速に広がってきている。TC 法はジャストロウ・スレイター型の波動関数を用いることで電子相関効果を効率的に取り扱い、その計算コストは電子相関のない Hartree-Fock 法と (粒子数などに関して) 同じオーダーで済む[6]。弱相関固体に対しては信頼精度の高いバンド構造を与えることが確かめられてきた[5,6] TC 法だが、強相関固体への適用のためには克服しなければならない課題が存在する。そのひとつは基底関数に関する問題で、現在のところ LDA 軌道の線形結合として TC の一電子軌道を表現しているが、強相関固体ではその収束性が著しく悪くなるのが我々によって確かめられていた。

そこで本研究では、平面波基底を用いた TC 法の固体バンド計算を行った。Block Davidson 法を用いた逐次対角化を適用することで、効率良く SCF 方程式を解けることを確かめた。また、それを用いてコア電子が価電子バンドに及ぼす影響を調べた。コア電子は通常は擬ポテンシャルに含まれるが、ここでは擬ポテンシャルに含める場合と含ませない場合、両者のバンド構造を比較した。結果、価電子バンドの深い準位はコア電子の露な取り扱いによって精度が改善されるものの、より上の状態については両者の場合で consistent な結果が得られることが確かめられた。d 軌道や f 軌道を含むような強相関固体においてはセミコア電子を露に取り扱う必要があると考えられ、こうした研究を通じて強相関固体への適用の準備が整ったといえる。

文献

- [1] G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse, and A. Alavi; *Nature* **493**, 365 (2013).
- [2] S. F. Boys and N. C. Handy; *Proc. R. Soc. London Ser. A* **309**, 209 (1969).
- [3] S. Ten-no; *Chem. Phys. Lett.* **330**, 169 (2000); *ibid.* 175 (2000).
- [4] N. Umezawa and S. Tsuneyuki; *J. Chem. Phys.* **119**, 10015 (2003).
- [5] R. Sakuma and S. Tsuneyuki; *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 103705 (2006).
- [6] M. Ochi, K. Sodeyama, R. Sakuma, and S. Tsuneyuki; *J. Chem. Phys.* **136**, 094108 (2012).

実空間第一原理計算プログラム RSDFT と非平衡グリーン関数法を組み合わせた 電子伝導特性計算プログラムの開発

日大理工¹、東大工² 戸塚英臣¹、Moshiour Rahaman^{2,*}、岩田潤一²、渡邊聡²

*現所属：Thermo-Calc Software

実空間第一原理計算プログラム RSDFT は、超並列計算機で大規模な電子状態計算を効果的に行えるだけでなく、半導体デバイスの性能予測などに応用できる強力なツールとして期待されている。実際京コンピュータ上で RSDFT により 10 万原子からなる Si ナノワイヤの第一原理電子状態計算が行われ、非常に高い計算性能を示している[1]。しかし、RSDFT には電子輸送特性を評価する機能は実装されていないため、半導体デバイスにおける量子輸送現象の解析を行うことは難しい。そこで半導体デバイスのような大規模な系での量子輸送現象の解析を目標に、非平衡 Green 関数 (Nonequilibrium Green's Function、以下 NEGF) 法と RSDFT を組み合わせ第一原理に基づく電子伝導特性計算プログラムの開発を行った。NEGF 法と密度汎関数法を組み合わせることにより、有限バイアス下での電子状態を自己無撞着に求めることができる。

NEGF 法と密度汎関数法による電子伝導特性計算プログラムで計算速度のボトルネックになるのは半無限電極の表面 Green 関数の計算と密度行列を求めるエネルギー積分である。そこで半無限電極の Green 関数は Lopez-Sancho 等による Quick iterative scheme[2]を、またエネルギー積分は Ozaki による方法[3]を用いた。

本発表では開発した電子伝導特性計算プログラムの紹介とナノ構造の電気伝導特性の計算結果を紹介する。

文献

- [1] J.-I. Iwata *et al.*, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).
- [2] M. P. Lopez-Sancho *et al.*, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 1205 (1984).
- [3] T. Ozaki, Phys. Rev. B 75, 035123 (2007).

強電界およびレーザー照射下における電界蒸発ダイナミクスの第一原理計算

東理大理、内田一樹、Elena P. Silaeva、鈴木康光、渡辺一之

固体が強電界に晒されたとき電界蒸発が生じる。最近では、強電界に加えてフェムト秒レーザーを用いて電界蒸発が引き起こされる。そのようなレーザー補助電界蒸発は Laser-assisted atom probe tomography (La-APT) [1]の動作原理である。La-APT は原子分解能を持って物質構造を三次元的に解析することができる技術である。特に金属試料に対しては正確な原子分布を得ることができる。しかし、半導体や絶縁体の解析では分解能の欠如や化学組成の不一致がよく観察される。これは半導体、絶縁体におけるレーザー補助電界蒸発のメカニズムがいまだに明らかになっていないためである。

本研究の目的は、強電界およびレーザー照射下における電界蒸発メカニズムを第一原理から解明することである。計算方法は局所密度近似 (LDA) [2]を用いた密度汎関数理論 (DFT) および時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) [3]である。光吸収スペクトル計算には線形応答 TDDFT[4]を用い、電子-イオン相関ダイナミクス計算には TDDFT-MD 法[5]を用いた。計算モデルは Si₁₀ クラスタである。

まず、印加された静電界強度が大きくなるにつれて HOMO-LUMO エネルギーギャップが減少することを見出した。これはワイドバンドギャップ物質において共通の傾向である[6]。さらに、光吸収スペクトルの低エネルギー領域 (1~4 eV) において、静電界の増加に伴って光吸収が増加することを確認した。この低エネルギー領域は La-APT の実験で用いられるレーザーのエネルギーに対応した領域であり、強電界によってレーザーのエネルギーがより効率的に吸収されることを示している。次に、電界強度、レーザー強度を変えながら電界蒸発ダイナミクスのシミュレーションを行った。このシミュレーションからは、電界強度が強くなるほどより低強度のレーザーで電界蒸発が生じることが確認された[7]。この結果は実験と定性的に一致している[7]。

文献

- [1] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, G. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, and B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043705 (2006).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- [3] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 997 (1984).
- [4] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density-Functional Methods*, Part I, edited by D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995).
- [5] O. Sugino and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 2579 (1999).
- [6] E. P. Silaeva, L. Arnoldi, M. L. Karahka, B. Deconihout, A. Menand, H. J. Kreuzer, and A. Vella, *Nano Lett.* **14**, 6066 (2014).
- [7] E. P. Silaeva, K. Uchida, Y. Suzuki, and K. Watanabe, *Phys. Rev. B* **92**, 155401 (2015).
- [8] E. P. Silaeva, A. Vella, N. Sevelin-Radiguet, G. Martel, B. Deconihout, and T. E. Itina, *New J. Phys.* **14**, 113026 (2012).

オーダーN法第一原理計算プログラムの開発と半導体ナノ表面構造問題への応用

物材機構¹、東理大理工²、ロンドン大³

宮崎剛^{1,2,3}、S. Arapan¹、有田通朗²、中田彩子¹、D. R. Bowler^{1,3}

通常用いられている第一原理計算手法は系の含む原子数 N が数百を越えると計算量が N の3乗に比例して急激に増大するという問題がある。この問題を解決するために、計算時間が N に比例する“オーダー N 法”と呼ばれる計算手法が世界の複数のグループで開発されてきた[1]。我々が開発してきたオーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST は並列化効率が極めて高く、「京」を用いることにより、百万原子を含む超巨大系に対しても第一原理計算による研究が可能であることを示した[2] (図1)。

このプログラムを用いることにより、シリコン表面上に成長したゲルマニウム3次元島構造の成長過程に対する研究を行い、20万原子系に対する構造最適化を含めた第一原理計算による研究を行った。その結果、島構造が成長する時には島の上部から下部に向かって成長が進むこと等が示された[2,3]。また最近では、シリコンとゲルマニウムによって作られるコアシェル型のナノワイヤーの最適化構造と電子状態の計算を行っている。

新しい計算手法の導入も進め、オーダー N 法を用いても安定性の高い分子動力学を高効率で行う手法を開発し、実際に3万原子を越える系に対して高精度の第一原理分子動力学を実現することに成功した[4] (図3)。また、高精度の基底関数を用いた計算を高効率で行うために、マルチサイト法と呼ばれる手法の開発を行った[5,6]。この手法は、対角化を用いた通常的第一原理計算手法でも有効であり、少数のCPUを用いて1万原子を越える系に対する第一原理計算を実現することに成功した。

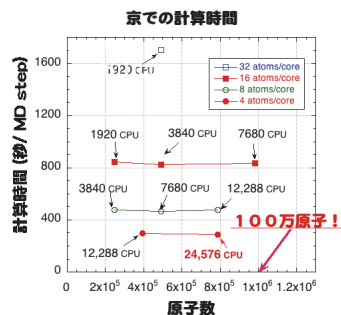


図1: 「京」における計算時間

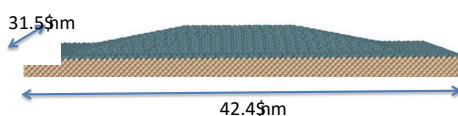


図2: 第一原理計算によって構造最適化されたシリコン上ゲルマニウムの3次元構造

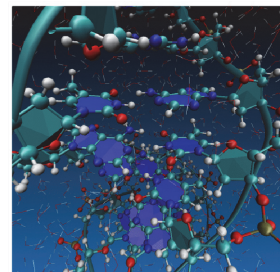


図3: 水溶媒中のDNAに対する第一原理分子動力学のスナップショット構造

文献

- [1] D. R. Bowler and T. Miyazaki, Rep. Prog. Phys. 75, 036503 (2012).
- [2] M. Arita, S. Arapan, D. R. Bowler and T. Miyazaki, J. Adv. Simulat. Sci. Eng. 1, 87 (2014).
- [3] S. Arapan, D. R. Bowler and T. Miyazaki, submitted.
- [4] M. Arita, D. R. Bowler and T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput. 10, 5419-5425(2014)
- [5] A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput. 10, 4813-4822 (2014).
- [6] A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, Phys. Chem. Chem. Phys., in press. (published online. DOI: 10.1039/c5cp00934k)

Parallel Cascade Selection Molecular Dynamics と Markov State Model を用いた自由エネルギー地形の計算

東大院総合文化¹、筑波大²、東大分生研³ 西原泰孝¹、原田隆平²、北尾彰朗³

分子動力学 (MD) 計算を用いてタンパク質構造変化の自由エネルギー地形を計算する場合、長時間の MD 計算が必要となる場合が多い。それは、タンパク質の構造変化に時間がかかる、つまり、自由エネルギー地形上に多数存在する局所安定状態にタンパク質がとどまってしまうためである。計算時間を短縮させるために、レプリカ交換法や metadynamics、umbrella sampling といった様々な手法が開発されてきた。しかし、これらの手法の中には、系にかけるバイアスといったパラメータを興味の対象に応じて最適化する必要があるうえ、最適化にも長い計算時間を必要とする場合も多い。そこで我々は、Parallel Cascade Selection MD (PaCS-MD) [1] と Markov State Model (MSM) [2] を組み合わせて、自由エネルギー地形をより短時間で効率よく計算する方法を提案している。

PaCS-MD はカスケード型の MD 計算法であり、短時間 MD 計算を繰り返しおこなうことで構造既知の 2 つの状態間の遷移をバイアスなしで引き起こすことができる。MSM は、対象となる系のダイナミクスがマルコフ的であるとき、長時間 MD 計算から状態間の遷移行列を推定し、平衡状態の確率分布を計算する方法である。これら PaCS-MD と MSM とを組み合わせることで、多数の局所的な状態間遷移情報から、大域的な遷移行列と平衡状態の確率分布を得ることができる。本手法を 2 次元のモデルポテンシャル系での状態遷移に適用し、その有用性を確かめた (図 1)。また、小タンパク質 chignolin のフォールディングに適用し (図 2)、得られた自由エネルギー地形について議論する。

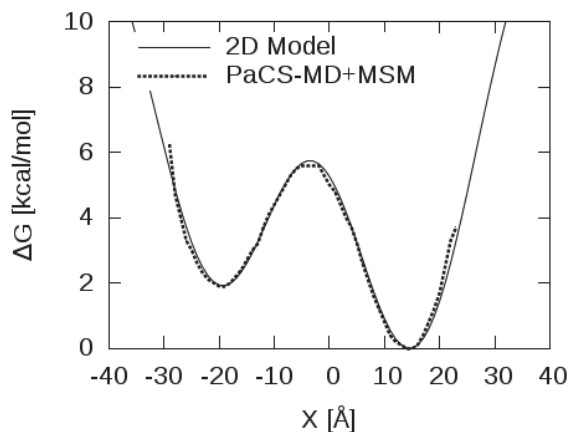


図 1 2次元モデル系の自由エネルギー曲線

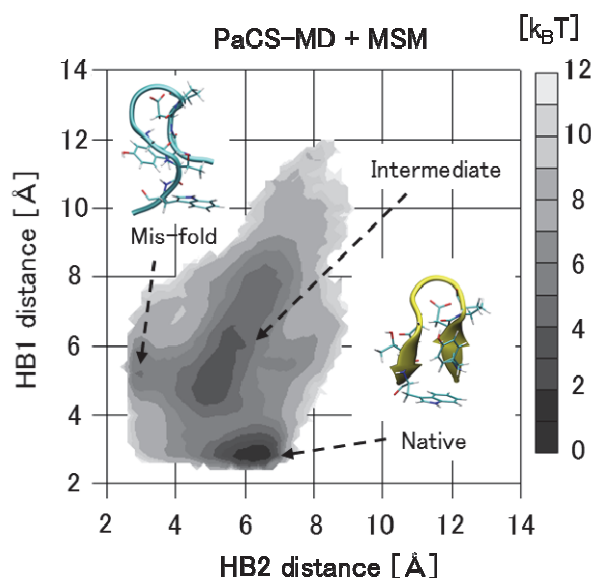


図 2 Chignolin の自由エネルギー地形

文献

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

[2] J. Printz, et al. *J. Chem. Phys.*, **134**, 244108 (2011).

レプリカ置換分子動力学の高度並列化

分子研¹, 総研大² 西澤宏晃¹, 奥村久士^{1,2}

近年, タンパク質の構造空間を効率よく探索する手法としてレプリカ交換法 [1, 2] が広く用いられている。レプリカ交換法はレプリカが温度空間をランダムウォークすることにより, 自由エネルギー極小状態に捕らわれることなく, 効率的な構造空間のサンプリングを行うことができる手法である。当研究室では, より効率的な構造空間のサンプリングを行うために, レプリカ置換法 [3] の開発を行ってきた。レプリカ置換法ではレプリカの温度置換に諏訪・藤堂法 [4] を用いる。従来のレプリカ置換法では詳細釣り合い条件を満たさない諏訪・藤堂法が用いられていたが, 詳細釣り合い条件を満たす諏訪・藤堂法を用いた研究も行い, とともにレプリカ交換法と比較してレプリカの温度空間の効率的サンプリングが可能であることが実証された [5]。

本研究では, このレプリカ置換法の並列実装を分子動力学計算と併せて行った。(i)レプリカ内の並列化と(ii)レプリカ間の並列化それぞれについて, 以下のように実装した。まず, レプリカ内の分子動力学計算は, これまでに提案されている領域分割を用いた並列化手法 [6] により計算が可能であり, 本研究においても領域分割による実装を行っている。長距離力の計算には Particle Mesh Ewald (PME) 法を用いており, ここで必要となるフーリエ変換はノードごとに変換する領域を制限することで計算量を削減し, 一部の通信のみで分子動力学計算に必要な変換を行った。次に, レプリカ間の通信には全レプリカの情報が必要となるため, 各レプリカに代表となるレプリカを定義した。その代表となるレプリカ間でのみ通信を行うコミュニケーターを作成し, レプリカ内通信→レプリカ間通信の2段階の通信を行うことで全通信を避け, 通信量を削減した。

本研究で実装した並列プログラムを, 水分子 100 万原子に対して適用した。レプリカ数を 10 個とした, レプリカ置換分子動力学計算を行った。水分子の計算は TIP3P で行っており, 長距離力は PME を用いて計算している。図 1 にノード数に対する並列加速率を示した。各ノードは 8 スレッドで OpenMP により並列化されている。1,250 ノードの計算に対して, 5,000 ノードの計算では 97.61%の並列化効率を得ることに成功した。また実行性能も 19.6%であり, 本手法により高度並列化を行えたと考えられる。

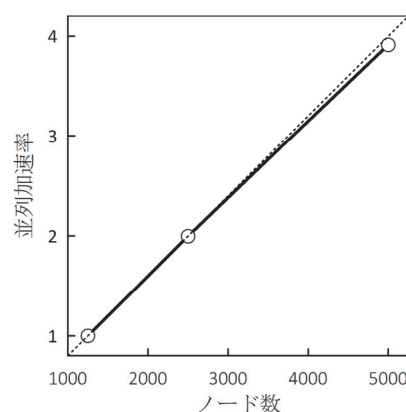


図 1. レプリカ置換分子動力学計算の並列加速率

文献

- [1] K. Hukushima and K. Nemoto: J. Phys. Soc. Jpn., **65** 1604 (1996).
- [2] Y. Sugita and Y. Okamoto: Chem. Phys. Lett., **314** 141 (1999).
- [3] S. G. Itoh and H. Okumura: J. Chem. Theory Comput., **9** 570 (2013).
- [4] H. Suwa and S. Todo: Phys. Rev. Lett., **105** 12060 (2010).
- [5] H. Nishizawa, H. Okumura, J. Phys. Soc. Jpn., **84** 074801 (2015).
- [6] Y. Andoh, *et al.*, J. Chem. Theo. Comp., **9** 3201 (2013).

分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法による プロトン拡散シミュレーション

分子研¹、早大理工研²、早大先進理工³、JST-CREST⁴、京大 ESICB⁵
西村好史^{1,2}、Sakti Aditya Wibawa³、中井浩巳^{2,3,4,5}

水溶液中におけるプロトンの拡散係数(D_p , 0.94 Å²/ps) [1] は、水分子の自己拡散係数(D_v , 0.23 Å²/ps) [2]と比較して約4倍大きい。その理由として、水の水素結合ネットワーク中をプロトンが跳び移って移動する Grotthuss 機構[3]の影響が考えられている。プロトン拡散の動的特性を理論的に評価するため、多状態原子価結合(MS-EVB)法[4]、Car-Parrinero (CP)法[5]、密度汎関数強束縛(DFTB)法[6]などによる分子動力学(MD)計算が、これまでに適用されてきた。DFTB-MD を用いた先行研究[7,8]では、拡散係数の比(D_p/D_v)を精度よく記述できていなかった。古典 MD 計算では、系のサイズが小さい場合に拡散係数を過小評価する傾向が知られており[9]、DFTB-MD における同様の影響について検証する必要がある。本研究では、我々が開発を進めている分割統治型 DFTB-MD (DC-DFTB-MD)法[10,11]に基づくプロトン拡散シミュレーションを行った[12]。

各シミュレーションで用いられた分子数および温度 300 K における拡散係数の比較を Table 1 に示す。線形スケーリングを達成する DC-DFTB-MD 法を用いることで、従来法より大きな水 523 分子とプロトン 1 個からなる系の解析が容易となった。得られた拡散係数の値は先行研究の結果を改善し、実験結果とよく一致することが確認された。当日は、Grotthuss 機構に由来する拡散係数の算出やプロトン移動速度の温度依存性に対する検討などについても報告する予定である。

Table 1. Number of species N and calculated diffusion coefficients at 300 K for different theoretical methods and experiments.

	Previous work			This work	Experiment
	CPMD [7]	DFTB2 [7]	DFTB3 [8]	DC-DFTB3	
$N(\text{H}^+)/N(\text{H}_2\text{O})$	1/128	1/128	1/128	1/523	
D_v [Å ² /ps]	0.10	0.65	0.38	0.19	0.23 [2]
D_p [Å ² /ps]	0.33	0.90	0.66	0.91	0.94 [1]
D_p/D_v	3.30	1.38	1.74	4.77	4.09

[1] N. K. Roberts; H. L. Northey; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **70**, 253 (1974). [2] R. Mills; J. Phys. Chem., **77**, 685 (1973). [3] C. J. T. de Grotthuss; Ann. Chim., **LVIII**, 54 (1806). [4] G. A. Voth; Acc. Chem. Res., **39**, 143 (2006). [5] R. Car; M. Parrinello; Phys. Rev. Lett., **55**, 2471 (1985). [6] M. Elstner; G. Seifert; Phil. Trans. R. Soc. A, **372**, 20120483 (2014). [7] C. M. Maupin; B. Aradi; G. A. Voth; J. Phys. Chem. B, **114**, 6922 (2010). [8] P. Goyal; M. Elstner; Q. Cui; J. Phys. Chem. B, **115**, 6790 (2011). [9] I.-C. Yeh; G. Hummer; J. Phys. Chem. B, **108**, 15873 (2004). [10] H. Nishizawa; Y. Nishimura; M. Kobayashi; S. Irle; H. Nakai; in preparation. [11] Y. Nishimura; T. Kaiho; H. Nakai; J. Comput. Chem. Jpn. **14**, 43 (2015). [12] H. Nakai; A. W. Sakti; Y. Nishimura, submitted.

Toward Improvement of DSSC through Calculation of Lifetime

IMS¹, Nagoya Univ.², David Sulzer^{1,2}, Satoru Iuchi², Koji Yasuda²

Dye sensitized solar cells (DSSCs) are expected to be cost-effective photovoltaic electricity generation, but the energy conversion efficiency has not been satisfactory. The efficiency reached 10% in 1993, but only 3% of increase was achieved after 20 years. Our final objective is to find origins of this stagnation by *ab initio* study.

In standard DSSCs, a photon of the sunlight excites a dye adsorbed on a TiO₂ anatase nanoparticle. The excited electron is injected to the conduction band of TiO₂ within 10² fs -10² ps and then transported to an electrode slowly by diffusion.

We have developed a new technique to estimate the electron transfer rate in the initial step of DSSC as lifetimes of the excited states of a molecule. The total wave function is required to have the outgoing wave asymptotically in the semiconductor. The eigenvalue of the Schrödinger equation under this condition becomes complex, whose imaginary part determines the state lifetime. For this, the effect of the semi-infinite bulk Q (Fig. 1) is encoded in the complex self-energy calculated from the Green's function. Infinite number of orbitals in the bulk Q system, that prevent the application of standard *ab initio* methods, are eliminated. Currently the excited states of the dye adsorbed on the TiO₂ nanocluster (P) are calculated by the time-dependent density functional theory. Our method gives the correction to the excited state due to the band effect of the semi-infinite crystal.

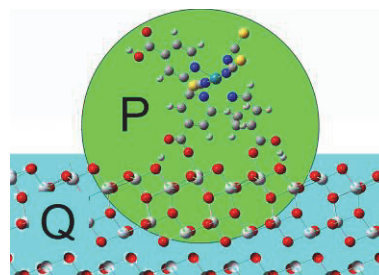


Fig. 1: Partition of the bulk Q surrounding the molecule P.

Geometry of the black-dye on the anatase (101) surface was optimized using Perdew, Burke and Ernzerhof functional and plane-wave basis. DSSC contains various ions including counter-cation of the black dye. In addition solvent (acetonitrile) effect is crucial to reproduce the ultraviolet and visible (UV/Vis) absorption spectra. We modeled them using PCM or by adding them explicitly.

Absorption spectrum for the black-dye attached to TiO₂ shows that some artifacts might appear due to the finite-size cluster approach. This was overcome by a careful design of the model system. We successfully reproduced the experimental UV/Vis absorption spectra and obtained dye-to-semi-conductor charge transfer excited states.

Overall, our method reproduced previous results of the injection rate well. The main difference from the previous work is that the injection rate only for the lowest anion state was reported [1], whereas the present method provides the injection rates for many excited states. The important excited states for the injection are characterized by dye to semi-conductor charge transfer states, from which injection occurs within 12 fs. Electron injection towards the semiconductor gap state requires more than 50 fs because gap states orbital is not in phase with the ones of the semi-infinite crystal, implying small transfer integrals. The results are in agreement with experimental trends and demonstrate the advantage of considering many excited states.

We also examined effects of surface modification such as the effect due to a proton adsorption on the semiconductor. The results show their importance in the efficiency of the injection in accordance with experimental study. For example, if the cation moves from the surface to the dye, electron injection is predicted to occur more slowly (about 200 fs).

In a future prospect, geometrical deformation of the dye adsorbed on the surface will be modeled. A correct statistical sampling of the ground state geometries would allow to access to more accurate lifetime. Moreover, study of additional dyes is underway and helps us to decipher important factor for an efficient electron injection.

[1] Martsinovich N. *et al*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 16668 (2012).

プロトン化シクロプロパンのメチル基回転における逆同位体効果

分子研¹、横浜市大院生命ナノ² 河津励^{1,2}、立川仁典²

プロトン化シクロプロパンはエチレンにメチル基がついたメサニウムエチレン構造をとることが知られている(Fig.1)。構造最適化及びメチル基回転に関する遷移状態計算の結果から、このメチル基の回転がメチル基に結合する二つの炭素との距離の伸縮とカップルしていることがわかる。この遷移状態に対するポテンシャル障壁は0.07kcal/mol とかなり低く、原子核を古典粒子に近似した通常の分子動力学シミュレーションを行うと、比較的低温でも頻繁な回転が見いだされ、遷移状態近傍に構造分布を持つ。一方で、原子核を量子的に扱う経路積分分子動力学法による構造解析では、前述の分子動力学法の結果と比較して、遷移状態近傍構造の分布が優位に少ないことがわかった。300Kにおけるプロトン化シクロプロパンとその水素同位体のメチル基

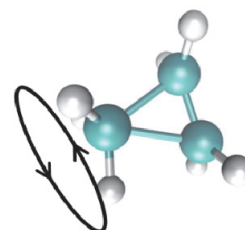


Fig.1. プロトン化シクロプロパン。

回転角構造分布の計算結果を Fig.2 に示す。横軸はメチル基の回転角を示しており、0度と180度にそれぞれ鏡面対称となる安定構造があり、さらにそこから60度強ずれた位置に別の二つの水素が存在する。また、分子の対称性から、0度~90度、180度~90度、-180度~90度はそれぞれ、0~90度と等しいため、Fig.2ではこれらを積算した上で0~90度の範囲のみを示している。原子核の量子効果を考慮した場合、原子核の量子揺らぎの効果により、構造分布は広がることが多いが[1]、このケースでは、むしろ原子核量子効果によりメチル基回転は抑制され、量子揺らぎの強いH体の分布が、より量子揺らぎの弱いT体や量子効果を含まないClassicalの結果よりも局在していることがグラフからわかる。この系では、分子の構造に由来したポテンシャルの非調和性の寄与により、遷移構造における

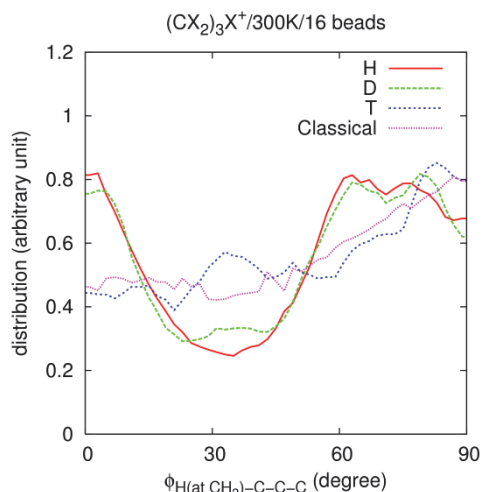


Fig.2. 経路積分分子動力学法で計算したプロトン化シクロプロパンのメチル回転角の構造分布。

ゼロ点エネルギーが平衡構造のそれを上回っており、遷移状態が強い束縛状態を伴う。このような振る舞いは、分子結晶内運動における量子的局在化[2]や、結晶表面の水素原子拡散における逆同位体効果[3]として知られる現象と同質であり、本研究はその分子内振動における報告となる。

文献

- [1] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa; J. Chem. Phys., **129**, 144310 (2008).
- [2] H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, T. Miyake; Nature, **404**, 259 (2000).
- [3] T. Miyake, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki; Surf. Sci., **363**, 403 (1996).

THF ハイドレートの結晶成長機構

岡山大 矢ヶ崎琢磨、松本正和、田中秀樹

ほとんどのクラスレートハイドレートは、高圧下で生成される。しかしながら、水に任意の比で混ぜることができる tetrahydrofuran (THF) のハイドレートは、常圧下、277.6 K で生成される。そのため、実験研究において、THF ハイドレートはメタンハイドレートなどの代用品として頻繁に用いられている。

我々は THF ハイドレートの結晶成長過程の分子動力学シミュレーションを行った。既存の力場モデルは、溶媒としての THF の物性を再現するように作られており、水中の溶質としての振る舞いを正しく再現しない。そこで初めに、水と自由エネルギーの実験値を指標として、THF の力場モデルを開発した。これを用いて、京コンピュータで大規模な結晶成長シミュレーションを行った。シミュレーションで得られた融点は 275 K である。これは実験値と非常に近い。

従来の理論研究により、水への溶解度が高いゲストのハイドレートほど結晶成長が速い事が報告されている[1]。また、十分な高濃度ならば、メタンハイドレートの結晶成長速度が氷よりも速い事が示されている[2]。THF は水と完全に混合する。したがって、その結晶成長速度は氷よりも速い事が予想される。しかしながら、我々のシミュレーションにより、THF ハイドレートの結晶成長速度が氷のそれよりも数十倍も遅いということが明らかになった。

THF ハイドレートには大きさの異なる二種類のケージ構造がある。THF の分子サイズは比較的大きく、結晶中では大ケージにのみ含まれる。ハイドレートと水溶液の界面には開いた小ケージ構造が存在する。MD シミュレーションにより、この界面の小ケージに THF がトラップされている様子が観察された。結晶が成長するためには、界面の小ケージから THF が脱離しなければならない。この脱離過程の詳細を調べるため、アンブレラ法を用いて THF 分子の界面の小ケージへの吸着自由エネルギーを評価した。その結果、THF 分子が表面の小ケージから脱離するためには、最大で 4.2 kJ/mol の自由エネルギー障壁を越えなければならないことが明らかになった。この値は融点における熱エネルギーよりも明らかに高い。したがって、表面の小ケージに吸着された THF の存在が、THF ハイドレートの遅い結晶成長速度の原因であると結論づけられる。

これまでの実験研究では、メタンハイドレートに対する速度論的成長阻害剤の機能を評価するために、代用品として THF ハイドレートが用いられていた[3]。THF 分子が小ケージに吸着する機構は、阻害剤のハイドレート表面への吸着機構と同じである[4]。そのため、阻害剤と THF の吸着過程が互いに競合している可能性がある。本研究は、従来考えられていたより、THF をメタンの代用とすることに問題があるかもしれないことを示唆している。

文献

- [1] S. Liang and P. G. Kusalik, *J. Phys. Chem. B* **114**, 9563 (2010).
- [2] J. Vatamanu and P. G. Kusalik, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15896 (2006).
- [3] M. A. Kelland, *Energy Fuels* **20**, 825 (2006).
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 12079 (2015).

第一原理材料シミュレータ QMAS への 2 成分 DFT 法の導入

産総研 CD-FMat 石橋章司

構造材料としての金属や電子・光学材料としての半導体において、空孔型欠陥の存在が性能や機能発現を大きく左右することが知られている。陽電子消滅法は、電子の反粒子である陽電子が固体中で（カチオン）空孔に選択的に捕獲される性質を利用することで、空孔型欠陥の代表的な研究手法の一つとなっている。

陽電子消滅法による欠陥研究は、主として、消滅ガンマ線エネルギーのドップラー拡がり、あるいは、陽電子寿命を測定することによって行なわれる。前者については、しばしば、スペクトル形状を S と W の 2 つのパラメータで表わして解析が進められる。単純な場合を除いて、結果の解釈には、理論計算の支援が必要となることが多い。我々はこれまで主として窒化物半導体中の空孔型欠陥における陽電子状態や消滅パラメータ計算に QMAS を活用し、実験結果の解釈に寄与してきた[1]。そこでは、「通常法」と呼ばれる手順、すなわち陽電子の存在が原子位置や電子状態に影響を与えないと仮定し、原子位置・電子状態計算の後、それらを固定して陽電子状態を計算するという手順で計算を進めた。窒化物では妥当な結果が得られる一方で、Ge や Si では、空孔型欠陥に捕獲された陽電子寿命が過小評価される傾向があった[2]。そこで、捕獲された陽電子が空孔構造や電子状態を与える影響を明示的に考慮する「2 成分 DFT 法[3,4]」を QMAS に導入し、各種半導体において、欠陥構造や消滅パラメータを「通常法」と「2 成分 DFT 法」で計算し比較を行なった[2]。その結果、「柔らかい」すなわち体積弾性率の低い物質では、両計算法による結果の間で有意な差が見られ、実験結果の再現には、「2 成分 DFT 法」の適用が必要であることが示された。 d ブロック金属中の単空孔においても同様の計算を行なったところ、やはり体積弾性率の小さいものほど、両計算法による計算結果の乖離が大きい傾向があることが明らかとなった[5]。

QMAS へ導入した「2 成分 DFT 法」の詳細と適用例について報告する。

文献

- [1] S. Ishibashi and A. Uedono; J. Phys.: Conf. Ser. **505**, 012010 (2014).
- [2] S. Ishibashi and A. Uedono; J. Phys.: Conf. Ser., in press.
- [3] E. Boroński and R. M. Nieminen; Phys. Rev. B **34**, 3820 (1986).
- [4] M. J. Puska, A. P. Seitsonen, and R. M. Nieminen; Phys. Rev. B **52**, 10947 (1995).
- [5] S. Ishibashi; J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 083703 (2015).

Derivation of first principles phase field crystal model

Swastibrata Bhattacharyya¹, Kaoru Ohno¹, Ryoji Sahara^{2,3}

¹Department of Physics, Yokohama National University, Yokohama, Japan

²National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japan

³Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany

Microstructures, formed during various processing conditions of materials, play an important role in determining many material properties such as strength, ductility, hardness, wearability and temperature behavior to name a few. First principles methods such as density functional theory (DFT)[1,2] cannot be used to study such phenomena due to the limitation of the maximum number of atoms. Phase field models (PFM)[3] such as phase field crystal (PFC) model[4,5] offers a powerful tool to study evolution of microstructures and phase transformations theoretically. However, PFM is a purely empirical approach and there is no direct connection between this model and the first principles methods. Hence PFM is not been widely accepted in various industries. The purpose of our study is to bridge these two different methods to derive the PFM from first principles theory. We first, modified the Cahn-Hilliard equation in terms of the diffusion constant. The total energy was calculated from first principles and the free energy was obtained by taking the local trace of the total energy with respect to the atomic coordinates in a length scale less than the interatomic distances. The complete first principles PFC model was derived by substituting the calculated free energy into the modified Cahn-Hilliard equation. Using this equation we studied the growth of a crystal from nuclei in a liquid. Furthermore, in this approach we have included the effect of temperature. Although this is not a unique way to map onto the PFC model, we present a possible approach to connect the first principles and the PFC model.

References

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn; Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L. J. Sham; Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [3] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger and G. B. McFadden; Phys. Rev. A 45, 7424 (1992)
- [4] K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja and M. Grant; Phys. Rev. Lett. 88, 245701 (2002)
- [5] K. R. Elder and M. Grant; Phys. Rev. E 70, 051605 (2004).

Properties of solid-liquid interface of Al-Cu alloys by molecular dynamics simulation

Sankar Kumar Deb Nath¹, Yasushi Shibuta², Munekazu Ohno³, Tomohiro Takaki⁴

¹Computational Materials Research Initiative, Institute for Materials Research, Tohoku University, Japan, ²Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan, ³Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan, ⁴Faculty of Mechanical Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

Using an embedded atom method (EAM potential) Al-Cu alloys are simulated to obtain their melting points, solid-liquid interfacial velocity and average kinetic coefficients. Directional solidification technique is used in the present simulation to obtain melting points, solid-liquid interfacial velocity, average kinetic coefficient, and interfacial free energy of Al-Cu alloy materials. Melting point of Al-Cu alloys is determined by a specific temperature which vanishes the solid-liquid interface velocity when the solid and liquid region of a simulation cell is heated at a constant temperature. The slope of the solid-liquid interface velocity is used to obtain kinetic coefficient of Al-Cu alloy materials. Effects of sizes on the solid-liquid interfacial velocity and average kinetic coefficient of these materials are also studied. Solidification rate of liquid Al-Cu alloys below the melting point and liquefaction rate of the solid region of Al-Cu alloys above the melting point are investigated to determine instantaneous kinetic coefficient of Al-Cu alloys with time steps during heating the whole simulation cell at a constant temperature. Fraction of Al and Cu in the liquid and solid regions of the slabs of Al-Cu alloys are investigated until the same simulation of Al-Cu alloys contain liquid and solid regions. Effects of crystal orientations on the solid-liquid interfacial velocity and average kinetic coefficient of Al-Cu alloys are also investigated. Preliminary studies of the solid-liquid interfacial free energy of Al-Cu alloys is obtained by fitting the relation between the critical nucleus size and the reciprocal of the critical undercooling temperature. To validate the present simulation results, the obtained melting points of Al-Cu alloys from the present simulation are compared with those of CALPHAD database.

多重気泡生成過程における気泡間相互作用の数値的解析 ～ つぶつぶシミュレーションの極北へ ～

東大物性研 渡辺宙志

「2位じゃダメなんですか?」そもそも HPCI というプロジェクトは、この問いへの答えとして用意されたものであった。本来科学というものは、それまで誰もやっていない、誰も知らなかったことを明らかにしていく営みであるから、全ての研究は(その重要度の大小はあれ)本質的に1位なのであって、2位などありえない。しかし、その研究に使う道具はどうであろうか。世界一の性能を持つパソコンや、世界一の磁場を発生させる実験装置でないとできない研究はあるのか? 数値計算屋なら、使うコードの性能も世界一でなければならないのだろうか? もちろん研究者全員が何かしらの世界一の道具を持っているわけではないし、一般には世界一の道具でなくても研究はできるわけだが、それでも「道具の世界一」にこだわる人がいる。短距離古典分子動力学法による世界一の大規模計算を目指す私もその一人である。

分子動力学法(Molecular Dynamics Method, MD)とは、世界を粒子、すなわち「つぶつぶ」で表現し、そのつぶつぶ間の相互作用を定義することで、後はニュートン力学に従って時間発展させ、その系の性質を調べる方法論である。特に古典 MD は、現実の物質がもつ性質をなんらかの意味で古典近似した相互作用を用いて、現実世界への予言力を期待するものである。MD はタンパク質の挙動から銀河形成まで幅広く用いられている手法であるが、物性物理に着目すれば、多くの場合、系の性質に強く影響するのはクーロン相互作用などの遠距離力である。遠距離力をそのまま扱おうと計算量が莫大なものとなるため、それをどうにかするのが MD の中心的な課題となる。さて、「短距離古典 MD」とは、相互作用にはカットオフがあり、それより遠くにある粒子とは全く相互作用しないと仮定することで遠距離力を全く扱わない古典 MD である。短距離力しか扱わないことで、並列化が容易になる、計算が楽になるなどのメリットがあるが、当然ながら扱える系に強い制限がかかる。特に多くの物理現象の舞台となる「水」が扱えないというのは致命的で、産業応用に向けた予言能力をほとんど失ってしまう。

そんな予言能力のない計算手法をなぜ極めようとするのか、短距離相互作用しかない系を大規模に計算してなにか意味のある結果を出せるのか、実際に「京」フルノードで計算してみて何がわかり、何がわからなかったのか。本ポスターではそのあたりを紹介してみたい。

参考文献

- [1] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito: Prog. Theor. Phys. 126 203-235 (2011).
- [2] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito: Comput. Phys. Commun. **184** 2775-2784 (2013).
- [3] H. Watanabe, M. Suzuki, H. Inaoka, and N. Ito: J. Chem. Phys. **141** 234703 (2014).
- [4] <http://mdacp.sourceforge.net/>

フラストレート磁性体の計算科学的研究 ---正方カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化ジャンプ---

兵庫県立大学物質理 中野博生

解析が難しいことで知られる $S=1/2$ ハイゼンベルク反強磁性体がフラストレーションを持つと、量子揺らぎが増大し、より難しい問題となる一方で、物理的興味が更に強まるため、多くの研究者によって研究が進められている。支援課題として採択された本課題では、京コンピュータを含む様々なスパコンを駆使して、この系の磁場中の異常量子現象を捉える数値対角化法（ランチョス法）の研究を行ってきた。特に、カゴメ格子反強磁性体を中心とする複数のフラストレート磁性体に関し、新たな知見を数値対角化の大規模並列計算によって提供してきた。

本講演では、正方カゴメ格子の場合の反強磁性体の磁化過程を調べた結果について報告する。この格子では、カゴメ格子と共通な構造（正三角形の頂点共有）がありながら、一方で、少し異なるネットワークで平面が埋め尽くされている。この格子の反強磁性体では、我々が以前に[1]で調べた結果として、磁化過程の途中、飽和磁化の3分の1の高さの高磁場側の端で非自明な磁化ジャンプが36サイトまでの有限系で現れることを見出している。同様の挙動は、その後、カイロペンタゴン格子[2,3]、手裏剣結合蜂の巣格子[4]、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型と呼ばれる歪みを持つカゴメ格子の系でも確認された[4,5]。この現象は、特定の事例だけで見つかる特異なものではなく、様々な場合に見られる一般的な現象であることが分かっている。2015年度は、正方カゴメ格子に僅かな歪みを導入する場合の磁化ジャンプの変化について、より大きな42サイト系までの計算から得た、より高解像度の磁化過程の結果を基に解明した[6]。併せて、ジャンプの前後のスピンの状態に、スピンの軸方向が一斉に向きを変える振舞も捉えられている。この振舞は、スピン空間に異方性を持つ系で発現することが広く知られているスピンプロップと同じ現象である。ところが、上述の系のハミルトニアンはスピン空間に関して等方的な系であるため、この現象が異方性を起源とするものではないことがわかる。それゆえ、我々が捕らえた振舞は、系が有するフラストレーションに起因して現れる非自明現象となっている。この新奇な磁化ジャンプの新たな知見は、物質の磁性とフラストレーション効果を深く理解する足がかりとなることが期待される。

計算の一部は、理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られたものである(課題番号：hp130070, hp130098, hp150024)。

文献

- [1] H. Nakano and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 083709 (2013).
- [2] H. Nakano, M. Isoda, and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 053702 (2014).
- [3] M. Isoda, H. Nakano, and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 084710 (2014).
- [4] H. Nakano, T. Sakai, and Y. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 084709 (2014).
- [5] H. Nakano and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn., **83**, 104710 (2014).
- [6] H. Nakano, Y. Hasegawa, and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn., **84**, 114703 (2015).

フラストレート磁性体におけるトポロジカル励起の秩序化

東大物性研 大久保毅、川島直輝

近年の磁性体、強相関係の研究では、複数の最適化条件が競合することにより、それら全てを同時に満たせなくなっているような、“フラストレーション”という概念に興味が集まり、それが引き起す様々な新奇現象に興味が集まっている。フラストレート磁性体では、最適化条件の拮抗により低温まで長距離の磁気秩序が抑制されるため、その秩序化と物性を理解するためには、低温での励起構造やフラストレーションが生み出す新しい自由度の影響を解明することが重要な課題となっている。

このCMSI 支援課題では、フラストレートした相互作用を持つ二次元ハイゼンベルグ反強磁性体で一般的に生じる、特殊なトポロジカル励起 (Z_2 ボルテックス) に注目し、 Z_2 ボルテックスの有限温度での秩序化の可能性について検討してきた。1984 年、川村らによって、この Z_2 ボルテックスの解離・凝集により、スピン相関長が有限に保たれたまま、自由な Z_2 ボルテックスの有無のみが変わるというトポロジカル相転移、 Z_2 ボルテックス転移の存在が提案された[1]。しかし、これ迄に研究が行われてきた三角格子ハイゼンベルグ模型では、予想される相転移温度でのスピン相関長が数千格子間隔以上になる一方、この長さを超える十分に大きな系での数値シミュレーションが困難であるため、提案から 30 年経った現在でも、 Z_2 ボルテックス転移の有無について、完全な決着には到ってはいない。

我々は、期待される転移温度でのスピン相関長を超える非常に大きな系の解析を目指し、二次元三角格子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 $S_0(3)$ の回転行列が $L \times L$ の正方格子上で相互作用する有効モデル[2, 3]を考察した。大規模並列クラスターアルゴリズムを用いたモンテカルロシミュレーションのコードを開発し、平成 26 年度までに $L=8192$ までの系を平衡化して解析した結果、 Z_2 ボルテックス転移のオーダーパラメタに、相転移を示唆する変化を確認できたが、その振る舞いから外挿した推定転移温度でのスピン相関長は、およそ 1 万格子間隔程度であり、 $L=8192$ は未だ十分に大きい系とは言えないことも明らかとなった。今年度は、京の若手人材育成課題に採用され、京を用いて、スピン相関長を超える $L=16384$ での計算を進めている。ポスターでは、これまでに得られた $L=16384$ の結果を含めて、大規模数値計算により Z_2 ボルテックス転移に決着をつけられる可能性を議論したい。

文献

[1] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 4138 (1984).

[2] H. Kawamura and M. Kikuchi, Phys. Rev. B **47**, 1134 (1993).

[3] M. Caffarel, P. Azaria, B. Delamotte, and D. Mouhanna, Phys. Rev. B **64**, 014412 (2001).

物質デザインのための確率論的手法に基づく量子多成分系手法の高度化

横浜市大院・生命ナノ 立川仁典

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

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

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

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

当日は、LBHB[7]や陽電子化合物に関する具体的な計算結果と共に、並列化実装に関する現状や展望に関しても詳細を述べたいと思う。

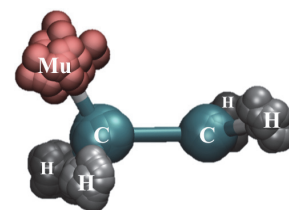


Figure 1. Schematic illustration of muonated ethyl radical by using PIMD [4].

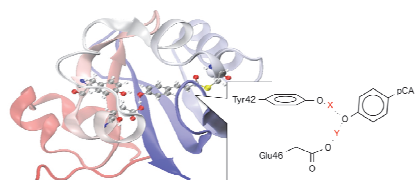


Figure 2. LBHB in Photo Yellow Protein [7].

References:

- [1] MT, H. Nakai, et al, CPL290, 437 (1998), MT, CPL350, 269 (2001), MT, CPL360, 494 (2002), T. Ishimoto, MT, et al, JCP124, 014112 (2006), T. Udagawa and MT, JCP125, 244105 (2006), T. Udagawa, T. Tsuneda, MT, PRA89, 052519 (2014). [2] T. Saito, MT, et al, JPC100, 6057 (1996), Y. Kita, R. Maezono, MT, et al, JCP131, 134310 (2009), Y. Yamada, Y. Kita, MT, PRA89, 062711 (2014). [3] M. Shiga, MT, S. Miura, CPL332, 396 (2000). MT and M. Shiga, JACS127, 11908 (2005). K. Suzuki, M. Shiga, MT, JCP129, 144310 (2008). [4] K. Yamada, Y. Kawashima, MT, JCTC10, 2005 (2014). [5] Y. Kita and MT, in preparation. [6] J. R. Danielson, C. Surko, et al, PRL104, 233201 (2010). [7] Y. Kanematsu and MT, JCP141, 185101 (2014).

ナノサイズ分子の新規構造及び機能の探索

分子研 TCCI 石村和也

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

[研究手法] Hartree-Fock 計算で最もコストがかかる Fock 行列計算では、4 重ループの最外ループを OpenMP で、内側の第 3 ループを MPI で計算を分散させることで、並列化のための追加コストをほとんどかけずにノード間、ノード内それぞれで均等な負荷分散を図った。同様に、DFT 及び MP2 エネルギー計算、エネルギー微分計算についても MPI/OpenMP ハイブリッド並列アルゴリズムを開発、実装した。1,2 電子積分などよく使われる計算ルーチンはライブラリ化して抜き出せる構造にしているため、容易に再利用でき実装コストを削減した。さらに、構造最適化 1 サイクルの高速・並列化の他に、サイクル数削減のため、Redundant coordinate の実装も行った。

[具体的な成果] 京コンピュータで(C₁₅₀H₃₀)₂(cc-pVDZ 基底, 4500 次元, 16 SCF サイクル)の B3LYP エネルギー計算を行った。初期軌道計算を含めた全計算時間の並列加速率を図 1 に示す。10 万 CPU コアレベルでも 50%以上の並列化効率、13%以上の実行性能を達成した。98304 コアで 148 秒であり、数百原子(数千基底)系の計算がスーパーコンピュータを用いて容易に行えるようになった。また、Redundant 座標などの実装で、表 1 に示すように Cartesian 座標に比べ構造最適化サイクル数は約 1/5 になり、実用的な構造計算が可能になった。開発したプログラムは 2014 年 9 月に Apache2.0 ライセンスで公開し[1]、1 年間でダウンロード数は 309(そのうち海外からは約 20%)であった。応用計算では、元素戦略プロジェクト連携して、金クラスターAu₂₄(SeR)₂₀の複雑な構造を MP2 法を用いて解明した[2]。

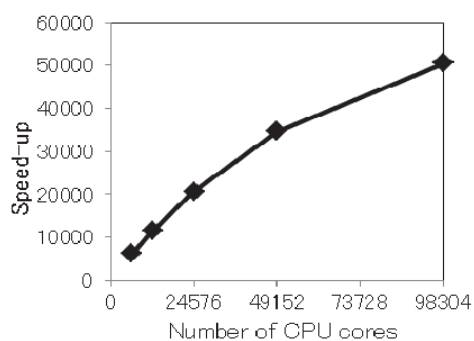


図 1 B3LYP エネルギー計算の並列加速率

表 1 B3LYP/cc-pVDZ 構造最適化回数(初期構造 HF/STO-3G)

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

[1] K. Ishimura, SMASH software, <http://smash-qc.sourceforge.net/>.

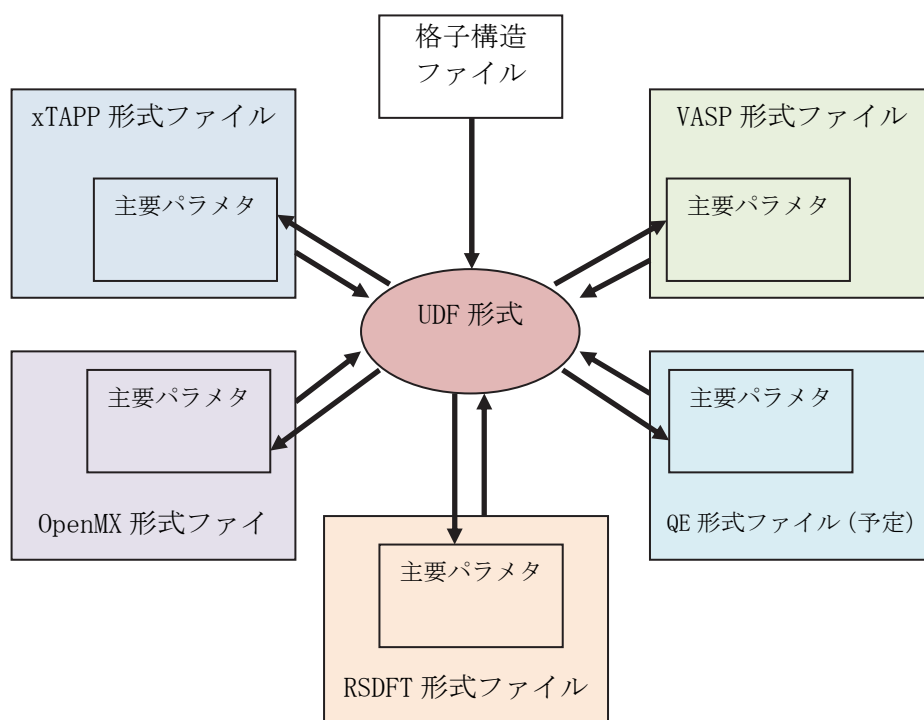
[2] N. Takagi, K. Ishimura, et al., J. Am. Chem. Soc., **137**, 8593-8602 (2015).

第一原理計算向け入出力支援ツールの開発：TAPIOCA と C-Tools

高度情報科学技術研究機構¹、東大院情報理工²、東大院理³ 吉澤香奈子¹、吉本芳英²、常行真司³

我々は、擬ポテンシャル法による平面波基底の DFT コード xTAPP[1]において、ユーザビリティの向上を図っており、xTAPPの補助ツールである GUI ソフトウェア TAPIOCA の開発を進めている。TAPIOCA は、xTAPP の入力支援や、出力データからバンドや DOS の 2 次元グラフや、波動関数・電子密度・ポテンシャルなどの 3 次元空間分布図の可視化を行うものである。そして、今回新たに格子構造の対称性の自動設定機能を加えた。これは与えられた実格子ベクトルと原子の内部座標からその結晶単位胞の空間を不変とする全ての対称操作を探し出し、計算に必要な対称性を決めるものである。この機能を加えることによって、xTAPP の主要パラメタに推奨値を与え、CIF 形式または XYZ 形式の構造ファイルを開くだけで xTAPP の入力ファイルを自動作成することが可能になった。

また、我々は GUI による複数の DFT コードの入力形式変換ツール C-Tools の開発も行っている。我々はこの入力変換ツールのために統合パラメタ形式 (UDF 形式) を作成した。これは各種の DFT コードで共通となる普遍的で基本的な最小限のパラメタで構成されるものである。この入力変換は、始めにあるコードの入力の主要パラメタが読み込まれ、一度 UDF 形式に変換された後に、他のコード形式に変換され、そのコードの入力ファイルとして保存される仕組みになっている。さらに、TAPIOCA と同様に、構造ファイルを開くだけで対応している DFT コードの入力ファイルを自動作成できる。C-Tools は現在、xTAPP、OpenMX (局在基底)、RSDFT (実空間)、VASP (平面波基底) に対応しているが、今後さらに Quantum ESPRESSO (QE) を加える予定である。



図：C-Tools 入力変換の仕組み

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

東京大学における CMSI 人材育成・教育の取り組み

東大院工¹、岩田潤一¹、大越孝洋¹、山地洋平¹、

HPCI 戦略プログラム分野 2 における人材育成の取り組みとして、東京大学では、物質科学のための計算数理 I および「物質科学のための計算数理 II」というそれぞれ半期の講義を、大学院工学系研究科および理学系研究科の共通科目として 2012 年より開講している。「物質科学のための計算数理 I」では、計算機の使い方や Fortran の初歩から講義をはじめ、最終的には OpenMP と MPI による並列計算の初歩、BLAS や LAPACK の利用までを習得することを目的としている。一方、「物質科学のための計算数理 II」では、より本格的な物質科学のアプリの詳細について学習することを目的とし、モンテカルロ法および平面波基底による第一原理計算プログラムの実装を行っている。

大学院講義の他に、TV 会議システムを利用した配信講義「計算科学技術特論 C」の開講を 2015 年より開始した[1]。これまで大阪大学が中心となって「計算科学技術特論 A,B」が開講されてきたが、特論 C ではそれらと一線を画す内容となっており、作成したプログラムの公開や普及、さらなる開発や発展に役立つ、ソフトウェア工学的な側面が強調されている。物質科学のコミュニティーでは、このような内容の教育を受ける機会はほぼ 0 であると思われるので、今後より洗練された形で、特論 C が発展することを期待している。本講演では、上記 2 点の内容について紹介する。

文献

[1] <http://www.cms-initiative.jp/ja/events/2015-haishinC>

TCCIにおける教育人材育成活動報告

名大院工計算セ、吉井範行

CMS Iにおける教育人材育成の一環として、計算分子科学研究拠点(TCCI)においても2011年度より、分子科学分野について様々な教育人材育成活動を展開してきた。これまでの5年にわたる活動について報告する。

【スクール関連】

- (1) 分子シミュレーションスクール：分子シミュレーションの初学者を対象とした講義。分子シミュレーションの基礎理論から最新の応用研究に至るまでを、毎回15名の専門家がオムニバス形式で講義した。講義は学部卒業程度の予備知識で理解できる内容であり、シミュレーションの経験を必要としない。毎年、自然科学研究機構岡崎カンファレンスセンターにおいて、4日間、集中講義形式で行われ、毎回80-100名近い参加者を集めた。この5年間の活動において、のべ428名の参加があった。その内訳は8割程度が学部、大学院生等の大学関係者であったが、毎回2割の企業研究者の参加も見られ、産業界の人材育成にも貢献した。
- (2) 量子化学ウィンターカレッジ：量子化学の基礎理論に関する講義。電子状態計算に関心のある学部学生、大学院学生、若手研究者、実験研究者を対象として、毎年、テーマに沿った講義が持たれた。岡崎カンファレンスセンターにて毎年12月に2日間にわたって開催され、毎回50名程度、これまでの4回で182名が参加した。最新の研究成果も取り扱われるため、研究者の参加者も少なくない。国内における電子状態理論の普及に大きな成果を挙げている。
- (3) 分子シミュレーション夏の学校：毎年、夏季に開催されている分子シミュレーションに関するサマースクール。計算科学に関する研究室が持ち回りで幹事校をつとめ開催されてきた。3~4名の講師を招き、基礎理論から最先端の研究成果までを講義・紹介していただいた。5年間で179名の参加があった。ポスターセッションも設けられ、参加者同士の交流も図られた。
- (4) 超並列化技術国際ワークショップ：海外において開発されている超並列プログラムの開発リーダーや若手開発者の招待講演、および国内の開発者の講演からなるワークショップ。4年間で194名参加。これにより量子化学を中心とする国内外の開発動向についての情報交換、技術的詳細についての情報収集が可能となった。

【配信講義、単位互換】

- (1) CMS I 計算科学技術特論 A, B, C

阪大(特論A,B)、東大(特論C)から配信された本講義において、分子科学サイドから分子シミュレーションや量子化学、さらには大規模MDの並列化技術についての講義を担当した。

- (2) 名古屋大学・総研大間の単位互換講義

名大と総研大との間で結ばれている大学院間の単位互換の枠組みを活用し、それぞれの大学院において開講されている計算科学に関する講義をそれぞれの学生が相互に履修した。

上記のスクール関連(1)-(4)のみでも計1000名近くに教育することができた。これらの活動は、計算分子科学の教育人材育成を高いレベルで効率的に実施できるものであり、今後とも継続が望まれる。最後に、これらの活動にご協力いただいた先生方に心より感謝いたします。

東大物性研ソフトウェア開発・高度化プロジェクト事例の紹介(2) OpenMX における固有チャンネル解析機能

東大物性研 河村光晶、吉見一慶、尾崎泰助、杉野修

東京大学物性研究所では、物性研究所共同利用スーパーコンピュータ（以下、物性研スパコン）の利用促進を目指し、2015年4月からソフトウェア開発・高度化のプロジェクトを開始している[1]。本発表では、本プロジェクトの事例として今年度行っている第一原理計算プログラムパッケージ OpenMX[2]への固有伝導チャンネル解析機能の追加について報告する。

ナノデバイスや磁気抵抗素子の電気伝導・スピン伝導において、電子がデバイス中のどの領域を通り抜けるかという事を知ることにより、伝導現象の微視的描像の理解やデバイス開発を進展させることが出来ると考えられる。そのような目的のために有用な方法として、第一原理非平衡 Green 関数法[3]を用いた遷移確率行列の計算と、それに続く固有チャンネル解析[4]がある。ここで遷移確率行列 \hat{T} 、透過率 t 、固有チャンネル $|\varphi_i\rangle$ の間には次の関係がある。

$$\hat{T}|\varphi_i\rangle = t_i|\varphi_i\rangle, \quad t = \sum_i t_i.$$

すなわち大きな透過固有値 t_i をもつ固有チャンネルは伝導に強く寄与する。図 1 に我々が OpenMX に実装した機能を用いて計算した、反強磁性的ドメイン壁をもつ 8-ジグザググラフェンナノリボンの固有チャンネルを示す。この系はエッジ部分にスピン分極を持つことが知られている。図 1 からはそれらの領域を電子が伝導していることが分かる。

また、高度化プロジェクトで平行して開発をしている実空間電流・スピン流解析機能についても報告する。これらの機能は OpenMX 次期バージョン(3.8)にて公開予定である。

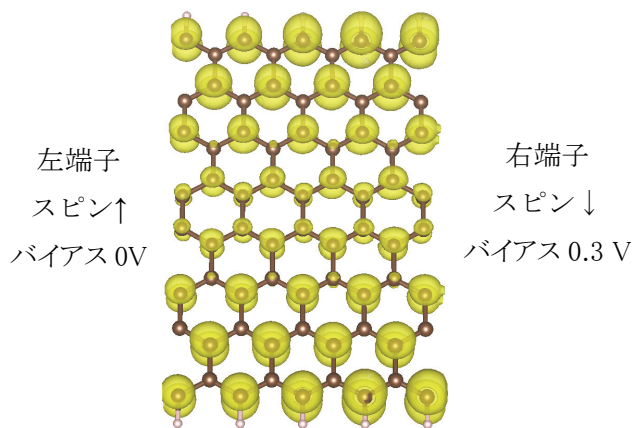


図 1: エッジ(紙面では上下)を水素終端した 8-ジグザググラフェンナノリボンの 0.3V バイアス下におけるスピン↓電子の固有チャンネル。

[1] <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/supercom/rsayh2/softwea-dev>

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

[3] T. Ozaki, K. Nishio, and H. Kino, Phys. Rev. B **81**, 035116 (2010).

[4] M. Paulsson and M. Brandbyge, Phys. Rev. B **76**, 115117 (2007).

CMSI 人材育成の取り組みとポスト「京」以降の展望と課題

東大物性研 下司 雅章

HPCI 戦略プログラム分野 2 の事業の FS の報告書の中は、大きく分けると研究開発課題と特別支援課題に対する支援を行うことと、計算科学技術推進体制構築が述べられている。人材育成は後者の中に含まれて大変重要な位置づけになっている。CMSI を中心として計算物質科学のそれぞれのコミュニティが連携しあって研究体制および教育体制を構築することが、本事業の目標であった。計算物質科学分野の若手人材を育成するためのカリキュラムを策定すること、それを実施する上で、多地点配信システムを用いた双方向のオンライン講義や e-learning を実施するなどを挙げていた。

大学院博士前期課程においては各大学院研究科が計算物質科学の基礎となる考え方などの知識や計算技術などを教育するが、計算物質科学における共通の基盤を与える教育カリキュラムに関しては教育拠点が提供する、ということを踏まえて、大阪大学を配信拠点として「計算科学技術特論 A」「計算科学技術特論 B」を全国最大 13 ヲ所に配信した。これらの講義はすべて録画されており、それらを Youtube 上で公開し、テキストも Slideshare で公開している。[1] これらの視聴数も順調に伸びており、特に手軽に情報が得られる Slideshare のテキストの視聴回数は多いものは、2015 年 11 月 16 日時点で 7300 を超え、それに続く講義も 3800 程度になっており、最先端の技術を広く公開して情報を提供できている。大阪大学においては、基礎工学研究科博士課程前期および後期課程の学生の正式単位に認定されており、毎年 3~8 名程度の単位取得者がいる。他の大学でも部分的に講義で利用するなど行われている。これらの講義は戦略プログラム終了後も継続して実施する。

これらの講義を実施した土台の上に、CMSI では「計算科学技術特論 C」[2]や「マルチスケールの計算科学」[3]なども立ち上がり、多地点配信による双方向のオンライン講義の実施は CMSI のコミュニティではいつでも実施可能な体制が整った。しかし、講義が数個あるだけでは体系的なカリキュラムが策定されたとはいえない。戦略プログラム終了後には 9 つの重点課題を中心として研究を推進する体制となっているが、人材育成や分野振興などが予算措置として含まれていない。日本における計算科学の人材育成の体制作りは始まったばかりでこれからが大事である。計算物質科学のみならず、さらに広い分野を含めての計算物質科学人材育成カリキュラム策定を目指して取り組むことも考えるべきである。そのようなポスト「京」以降の展望と課題も講演では議論する。

文献

[1] http://www.cms-initiative.jp/ja/events/2013_haishin,

<http://www.cms-initiative.jp/ja/events/2014-haishin>,

<http://www.cms-initiative.jp/ja/events/2015-haishinA> .

[2] <http://www.cms-initiative.jp/ja/events/2015-haishinC> .

[3] <http://www.cms-initiative.jp/ja/events/20140305-cmrihaishin> .

反対称ジェミナル積を用いた配置間相互作用法による高精度第一原理計算

東京大学物性研究所¹

植村渉¹、笠松秀輔¹、杉野修¹

Steve Whiteによる密度行列繰り込み群法の提唱以降、低ランクのテンソルで波動関数を表示し、変分計算を行う研究は多大な発展を遂げてきた。[1]われわれは多電子系の波動関数の持つ反対称性に着目し、これを明示的に利用した、対称テンソル分解にもとづく変分手法を2012年に提案した。[2]さらにパラメータとして用いるテンソルの拡張を行い、この手法がいわゆる反対称ジェミナル積 (Antisymmetrized Geminal Power, AGP) の線形結合に帰着することを見出した。この状態についてエネルギーの期待値などを求めるフォーマリズムを導出し、水分子について変分計算を行い、基底状態エネルギーが厳密解から $1\mu\text{Hartree}$ 以内の誤差で求まるという高精度な結果を得た。[3] この手法では多電子系の基底状態などを正確に求める変分計算が電子数の5乗のスケールリングで行えることが分かっており、将来的な拡張の可能性を含めて、極めて有望な第一原理計算手法だと考えられる。

[1] S. R. White, Phys. Rev. Lett. **69**, 2863 (1992).

[2] W. Uemura and O. Sugino, Phys. Rev. Lett. **109**, 253001 (2012).

[3] W. Uemura, S. Kasamatsu and O. Sugino, Phys. Rev. A **91**, 062504 (2015).

東大物性研ソフトウェア開発・高度化プロジェクト事例の紹介(1) ～有効模型ソルバー用オープンソースソフトウェア HΦ

東大物性研¹, 東大院工², 東大院理³,
吉見一慶¹, 河村光晶¹, 山地洋平², 三澤貴宏², 藤堂眞治^{1,3}, 川島直輝¹

東京大学物性研究所では、物性研究所共同利用スーパーコンピュータ（以下、物性研スパコン）の利用促進のため、2015年4月からソフトウェア開発・高度化のプロジェクト^[1]を開始している。ソフトウェア開発・高度化プロジェクトでは、並列計算の高度化・複雑化に対応するため、物性研究分野で特に重要であり物性研スパコン上での利用が見込まれるプログラムを対象に開発・高度化の作業を行う。これにより、利用者がより簡便に高度な並列計算を実施できる環境を整備し、新規現象の予測や実験結果との検証などを迅速に可能とするユーザビリティの高い計算機資源を提供することを一つの目的としている。また、高度化されたソフトウェアはオープンソースソフトウェアとして公開することを基本としていることから、物性研スパコンに留まらず様々な計算機資源で利用可能であり、本プロジェクトを通じた物性物理コミュニティ全体への発展に関しても期待される。本発表では、本プロジェクトの事例として今年度開発・高度化された有効模型ソルバー用オープンソフトウェア HΦ に関して紹介する。

量子格子模型の数値厳密対角化法は、量子多体問題、とくに強相関電子系の数値的研究を行う際の最も基本的な手法である。先駆的な量子スピン模型に対する数値対角化パッケージ TITPACK^[2]は、その公開以来、20年以上にわたって幅広いユーザーに利用されてきた。HΦは、TITPACKに代わる並列計算機対応数値対角化パッケージを目指し開発・高度化されている(2015年10月9日にプレリリース版が公開^{[3],[4]})。対象とする模型は、ハバード模型やハイゼンベルグ模型などを含む様々な量子格子模型であり、ランチョス法に基づく基底状態あるいは有限温度物理量計算が可能である。模型の選択は非常に柔軟に行え、電子生成消滅演算子で書けるあらゆる1体項と2体相互作用をユーザーは指定することが可能となっている。

発表では、HΦを事例にしたソフトウェア開発・高度化の基本的な進め方、高度化・開発した（もしくはする）機能の概要および、HΦの利用方法、実際のシミュレーション結果に関して説明する予定である。

文献

- [1] <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/supercom/rsayh2/softwea-dev>
- [2] http://www.stat.phys.titech.ac.jp/~nishimori/titpack2_new/index-e.html.
- [3] <http://ma.cms-initiative.jp/ja/listapps/hphi/hphi>
- [4] <https://github.com/QLMS/Hphi>

Rotational dynamics of a crystalline molecular gyroscope driven by an external terahertz field

¹Tohoku University, ²DLSU-Manila, ³Tokyo Metropolitan University, ⁴Nagoya University
Wilfredo Credo Chung,^{1,2} Tomoya Michimata,¹ Tomohito Kobayashi,¹ Kazuo Ikeda,¹ Anant Babu
 Marahatta,¹ Manabu Kanno,¹ Wataru Setaka,³ Stephan Irle,⁴ and Hirohiko Kono¹

The general concept of molecular gyroscopes, which consist of a central rotating unit (*i.e.*, the rotor) linked to a shielding frame (*i.e.*, the stator) as it is in macroscopic gyroscopes, was proposed toward functional molecular engineering in the last decade [1]. Thereafter a variety of crystalline molecular gyroscopes has been synthesized. Setaka *et al.* have reported the synthesis of a novel crystalline molecular gyroscope with a 2,3-difluorophenylene encased in three long disiloxane chains (Fig. 1) [2]. The large robust stator protects the rotor from the influence of surroundings and ensures the availability of space necessary for rotation inside the crystal. Moreover, high-speed driving of the polar rotor is expected to be possible by THz radiation. The induced internal rotation can change the optical properties (*e.g.*, birefringence) of crystalline molecular gyroscopes, which may lead to applications as next-generation optical materials.

To assess the feasibility of driving internal rotation in the crystalline molecular gyroscope in Fig. 1 by THz radiation, we performed simulations on its structure and rotational dynamics using the density-functional-based tight-binding method [3]. It is, so to speak, a semiempirical version of the density functional theory and thus applicable even to crystals with a nanoscale unit cell. Furthermore, we define $S_j(t)$ is the atom-resolved energy directly supplied to atom j at up to time t through the interaction with the applied field $\epsilon(t)$ as

$$S_j(t) = \int_0^t \frac{dq_j(\{\mathbf{R}_j(t')\}, \boldsymbol{\epsilon}(t'))}{dt'} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t') dt'$$

and relate it to the ensuing dynamical behavior of the atom subject to the said field. Here, q_j and \mathbf{R}_j refer to the charge and position of atom j . The sum of $S_j(t)$ for a set of atoms (*e.g.* rotor atoms, stator atoms, *etc.*) is also related to the collective behavior of that set of atoms. Figure 2 demonstrates the usefulness of the quantity $S_j(t)$. Here it is shown that the molecular gyroscope at 298 K absorbed more energy from the electric field most of the time, resulting in a faster rotational speed of the rotor (~ 14 GHz) compared to that a 0 K (~ 11 GHz).

By comparing $S_j(t)$ with the change in the atom resolved energy without the dipole interaction $\Delta E_j^0(t) = E_j^0(t) - E_j^0(0)$, the fate of the atom-resolved energy from the field can be tracked (Here, $E_j^0(t)$ is the field-free energy of atom j at time t). Our simulation results indicate that $S_j(t)$ may be transferred to other atoms or molecules both in an intramolecular and intermolecular fashion.

References

- [1] Z. Dominguez *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7719 (2002).
 [2] W. Setaka *et al.*, *Chem. Lett.* **39**, 468 (2010). [3] M. Elstner *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

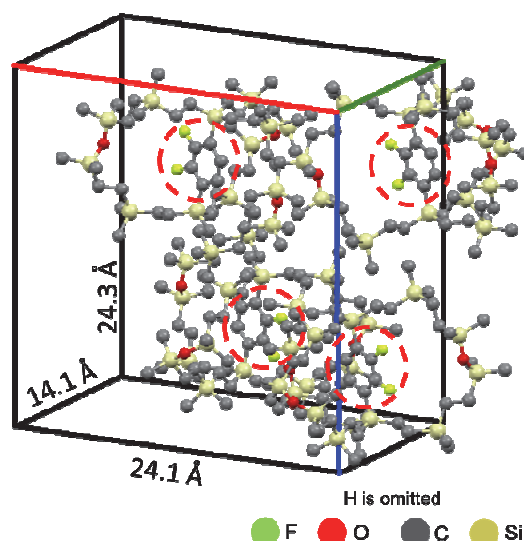


Figure 1. A unit cell of a crystalline molecular gyroscope having fluorinated phenylene rotors. The rotor sites are encircled.

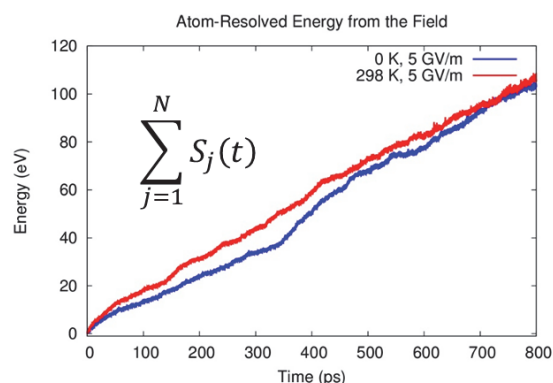


Figure 2. Sum of atom-resolved energy from the field for all N atoms of the molecular gyroscope at 0 K (blue) and 298 K (red). Continuous-wave electric field strength and frequency was set at 5 GV/m and 0.89 THz, respectively.

東北大学計算材料科学研究拠点（CMRI）と東北大学教育拠点における 人材育成・教育活動

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

CMRI は、計算物質科学の中でも

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

を主たる事業としてきた。2012 年度には「マルチスケール計算材料科学」を軸とする第 5 部会が設立され、重点課題とともに 3 つの特別支援課題が遂行されている。同時に東北大学は本イニシアティブの教育拠点の一つでもあるため、CMRI 及び東北大学教育拠点として、人材育成・教育活動では、マルチスケール計算材料科学をキーワードとして第 5 部会の重点課題・特別支援課題の研究を軸に展開してきた。これまでに大学院生以上を主な対象としてマルチスケール計算材料科学について俯瞰できるセミナーシリーズ（全 8 回）を企画し、平成 25、26 年度後期にオンサイト（一部配信）で実施してきた。本年度は、以下で述べる計算物質科学人材育成コンソーシアムとの共催で、材料科学分野のみならず、物性科学、分子科学、材料デザインも含めたマルチスケール計算物質科学セミナーシリーズを 1 月以降に予定している。また、MPI プログラミング講習会を毎年各地で開催し、材料分野でのハイパフォーマンスコンピューティング（HPC）技術普及も支援してきた。CMSI の他拠点との人材育成・教育のための連携活動の一環としては、配信講義受講用のテレビ会議システムを東北大学片平キャンパス（金研）のみならず工学系・理学系の研究科がある東北大学青葉山キャンパス（物理）にも導入し、計算物質科学に興味を持つ受講者がより身近な会場で配信講義を受講できる体制を構築し、所属によらない均一な教育を受けられる機会を増やすことに努めた。さらに、平成 26、27 年度、CMSI 人材育成・教育小委員会の若手国際 WS 企画助成によって CMRI 国際ワークショップにおける海外招待者数名の招聘旅費等の助成を受け、若手研究者が海外の研究者と議論を深める機会を支援した。

しかしながら、このような計算物質科学の分野振興や人材育成も担ってきた本「京」プロジェクトが本年度で終了するため、新たな計算物質科学分野における人材育成の体制構築が必要とされている。そのため、文部科学省「科学技術人材育成のコンソーシアムの構築事業（次世代研究者プログラム）」によって、新たに、東北大学を代表機関、東京大学・分子科学研究所・大阪大学を共同実施機関として「計算物質科学人材育成コンソーシアム(Professional development

Consortium for Computational Materials Scientists : PCoMS)」を構築し、ポスト「京」事業と協調した若手研究者の安定雇用・イノベーション人材育成の環境の整備を今後進め、

- ・ポスト「京」等を利用し HPC 技術を駆使した最先端の物質科学研究を遂行できる若手研究者の育成と安定な雇用環境整備（次世代研究者人材育成）
 - ・産業界に計算物質科学研究の成果や技術の汎用化を行う人材育成（イノベーション人材育成）
- を推進する計画である。

非平衡分子動力学法を用いた合金系熱電材料の研究

東大物性研¹、産総研ナノシステム² 小西優祐¹、浅井美博²

排熱利用などの観点から、近年熱電材料の研究が盛んに進められている。代表的な熱電材料として BiTe などの半導体材料があり、現在ある程度実用化されている。それ以外にも金属や有機分子など様々な系について実験、シミュレーション両面から研究が進められている。本研究では、合金系材料に関して取り上げるが、その一例として、CuNi/Au 接合系における高い熱電効果[1]がある。これは、CuNi 薄膜をスパッタリングで成長させる際に、スピノーダル分解によってナノ構造が生じた場合に非常に大きな熱電効果を示すものである。このような材料中のナノ構造は、熱電効果を変化させるとともに、熱伝導度に関してもコントロール出来る可能性があり、注目されている。本研究では、主にこのような構造が熱伝導度に与える影響に関して報告する。

本研究で熱伝導度に注目する理由は、熱伝導度により熱電材料の効率が変化するからである。熱電材料の効率は無次元の指標 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{el} + \kappa_{ph})$ によって評価される。ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 T は温度、 κ_{el} は電子による熱伝導度 κ_{ph} はフォノンによる熱伝導度である。この指標が 1 を超える物質が実用上必要で、3 を超える物質が望まれている。実際に大きな ZT を得るためには、大きなゼーベック係数 S を得るだけでなく、フォノン熱伝導度 κ_{ph} を小さくする事が要求される。

本研究は、数値シミュレーションによってフォノン熱伝導度やゼーベック係数を評価し、高効率な熱電材料を得るために低いフォノン伝導度と高いゼーベック係数を持つ構造を探索する事を目的としている。ここでは、いくつかの異なるサイズのナノ構造を持つ CuNi 合金系を対象としてシミュレーションを行った。フォノン熱伝導度に関しては Reverse non-equilibrium molecular dynamics (RNEMD) [2] と呼ばれる非平衡分子動力学法によって系の中に温度勾配を生じさせて計算した。

文献

[1] A. Sugihara et al., Appl. Phys. Exp. **3**, 065204 (2010).

[2] F. Müller-Plathe, J. Chem. Phys. **106**, 6082 (1997).