

Title	北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告2015-2016
Author(s)	井口, 寧; 本郷, 研太; 宮下, 夏苗
Citation	Technical memorandum (School of Information Science, Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology), IS-TM-2018-001: 1-59
Issue Date	2018-04-16
Type	Others
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15099
Rights	
Description	テクニカルメモランダム (北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科情報科学系)

北陸先端科学技術大学院大学
共有計算サーバ使用成果報告 2015-2016

井口寧, 本郷研太, 宮下夏苗 編
2018年4月16日
IS-TM-2018-001

北陸先端科学技術大学院大学
情報社会基盤研究センター
〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

要旨

本報告は北陸先端科学技術大学院大学において、学内で共同利用されている計算サーバや並列計算機を用いて、2015年度及び2016年度に行われた先端的諸研究の概要および発表論文について、各利用者の協力に基づいて報告を頂き、一編の報告書として取りまとめたものである。

目次

1. JAIST における共有計算サーバー環境	1
2. 2015 年度	7
2.1. 情報科学分野の計算サーバー利用研究	8
第一原理拡散モンテカルロ法による分子間相互作用評価	本郷研太, 前園涼
Fast Search of Audio Fingerprint using Tesla K40 GPGPU	Nguyen Mau Toan
数値流体解析を用いた脳動脈瘤に関する研究	南部育
2.2. マテリアルサイエンス分野の計算サーバー利用研究	12
金クラスターの構造性能相関と溶媒和効果に関する計算化学的検討	鈴木聖人, 谷池俊明
有機トランジスタに用いる活性層材料の配向に関する研究	酒井平祐
水素化ケイ素化合物の FT-IR スペクトルに関する研究	高岸秀行
Phonon study of extremely thin silicon films and carbon dioxide molecule adsorption on graphene	M. Manoharan
Catalytic Mechanisms for Electrochemical Energy Storage	Guo-Liang Chai
InSb 及び Sb ₂ Te ₃ の電子状態および光学誘電率の第一原理計算	佐野陽之
分子動力学計算を活用した糖鎖の立体構造解析	山口拓実
粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質二重膜の相分離と自発的膜変形	下川直史
回転するアクテヒブマターの集団運動に関する研究	永井健
2.3. 知識科学分野の計算サーバー利用研究	24
古典分子動力学計算、第一原理計算、逆モンテカルロモデリングを併用したアモルファス酸化物の構造解析	小島真司, ダム ヒョウ チ

3. 2016 年度 26

3.1. 情報科学分野の計算サーバー利用研究 27

第一原理シミュレーションとベイズ統計に基づく物質探索

本郷研太

ACTIVITY REPORT OF FY2016

Ryo Maezono

THE GROUND STATE OF IRON PHTHALOCYANINE (II): A DIFFUSION MONTE CARLO STUDY

Tom Ichibha, Zhufeng Hou, Kenta Hongo and Ryo Maezono

ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS OF LAYERED PEROVSKITE COMPOUND, $\text{Li}_2\text{LATA}_2\text{O}_6\text{N}$

Apichai Jomphoak, Kenta Hongo, and Ryo Maezono

ION DIFFUSION IN LEAD-FREE SOLDER

Genki Prayogo and Ryo Maezono

DFT+U ON ND-FE-B COMPOUNDS

Adie Tri Hanindriyo, Soumya Sridar, KC Hari Kumar, and Ryo Maezono

スパコンを用いたペグソリティアの解法に関する研究

上原隆平

2 分探索木を利用した低演算量な 11 正規化部分空間法に基づくチャンネル推定

高野泰洋

数値流体解析を用いた脳動脈瘤コイル塞栓術後の再発に関する研究

南部 育、井口 寧、河村 知記

実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な MPI マルチキャスト機能の実装に関する研究

長嶺祐輔、森眞一郎、井口 寧

3.2. マテリアルサイエンス分野の計算サーバー利用研究 44

A study on the proton conductive organized polyimide thin film

Yuki Nagao

InSb 及び Sb_2Te_3 の電子状態および光学誘電率の第一原理計算

佐野陽之

Single-Molecule Imaging of a Polymer and All-atom MD Simulations

Tomoyuki Ikai and Ken-ichi Shinohara

二成分荷電脂質膜の粗視化分子動力学シミュレーション: 相分離と形態変化ダイナミクス

伊藤 弘明、下川 直史

静電相互作用が引き起こすコロイドの膜透過と相分離

下川 直史、伊藤 弘明

C. elegans の集団運動に関する研究

永井健

分子シミュレーションによるタンパク質の結合ポケット解析と基質の結合構造予測

齋藤大明

Active Sites Engineering for Exceptional ORR and OER Bifunctionality Metal-free Catalysts

Guoliang Chai

3.3. 知識科学分野の計算サーバー利用研究 57

第一原理駆動型逆モンテカルロモデリング法の開発

小島真司、ダム ヒョウ チ

4. 謝辞 59

1. JAISTにおける共有計算サーバ環境

情報社会基盤研究センター 井口寧

1.1 概要

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) では、全学で共有利用可能な計算サーバは、その利用者が参加する MPC グループを中心として MPC グループの取りまとめを行う MPC 管理グループと計算機の実務的な運用を担当する情報社会基盤研究センター (以下情報センター) とが親密な連携をとりながら運用されている。MPC グループは共有計算サーバの利用者から構成されるグループであり、MPC 管理グループは MPC グループのユーザーからの声を吸い上げキュークラスの設定の調整として反映することや mpc メーリングリストにおける利用者間の利用の調停を行っている。

1.2 2015-2016 年度の活動

2015, 2016 年度の JAIST における MPC グループおよび MPC 管理グループの主だった活動について述べる。

2015 年 4 月 21 日に MPC 管理グループと mpc ヘビーユーザー、情報センターによるミーティングを開催し、運用に関しての議論を行った。議論、意見として、「コンパイラや可視化ツールなどを除き、長時間のプロセスを自動的に kill する処置を設けるべき」、「基本的小お作法の周知徹底が必要であり、半ば強制的にでも MPC メーリングリストに入るようにすべき」、など、有益な意見が多数挙げられた。

また、機器が更新となった UV3000, XC40 の利用講習会も含め、並列計算機ユーザの技術レベルの向上、理解の促進を目的とし、各システム、ソフトウェアに関する利用者講習会を企画した。開催した講習会の一覧を表 1 に示す。

例年開催している MPI, OpenMP など並列プログラミングをテーマとした講習会のほか、利用者の増加傾向の見られる Python, JAVA などの講習会を企画した。表 1 には記載していないが、計算機で利用者の多い Matlab や MaterialsStudio など各種ソフトウェアの講習会を開催し、計算機で実行する前の基本的なソフトウェア利用、データ作成などについて学ぶ機会も提供している。

環境面では Python について anaconda python を用い、ユーザ自身が個人用の Python 実行環境を簡易に構築できるよう module とドキュメントを準備した。これにより、JAIST の計算機における Python 利用の道筋を確立した。

開催月	講習会
2017年1月	Cray XC40 First Workshop
2016年11月	Python@CX250 Cluster User Workshop Cray XC30 ユーザ相談会
2016年7月	初級並列機講習会- UV3000 で試す初級並列計算と Python
2016年6月	初級並列機講習会- PC クラスタを使ってみよう Cray XC30/MPI 初級者講習会 並列計算機利用者オリエンテーション
2015年10月	Cray XC30/最適化プログラミング講習会 SGI UV1000 MPI-OpenMP ハイブリッドプログラミング講習会 JAVA Multithreading@PC Cluster User workshop
2015年7月	MATLAB Parallel Computing @ PC Cluster
2015年6月	Cray XC30/MPI 初級者講習会 SGI UV1000 / Parallel Programming 初級者講習会 GPGPU/OpenACC プログラミング初級者講習会 並列計算機利用者オリエンテーション

1.3 新規導入・更新システム

次に、2015年—2016年に稼働した計算サーバの概要を表2に示す。

2016年2月にSGI UV1000が機種更新され、SGI UV3000が新規に稼働した。CPUコア数が768から1,536に、メモリ容量が12TiBから32TiBになったことが大きな性能向上である。同年8月には同時並行タスクの実行性能を評価するベンチマークテストであるSPEC CPU Rateにおいて、SPECintR_rate_base2006 Baseline 50,200、SPECfpR_rate_base2006 Baseline 51,500と、いずれも**世界新記録**を達成している。

2016年12月にはCray XC30の後継機となる、Cray XC40が稼働した。理論演算性能は359TFlopsから662TFlopsとなり、より大規模かつ高速な計算能力を提供できる。導入後性能評価を行ったところ、2017年6月のTop500にて337位にランクインした。運用面での特徴としては、パワーキャッピング機能を有しており、電力逼迫期にはクロック周波数など動作性能を低下させることによって、消費電力を抑えることが可能となっている。JAISTで初のパワー

キャッピング機器であり，夏季などの電力消費の多い期間などに適応した柔軟な運用が期待されている．

1.4 まとめ

本報告「北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2015-2016」は 2015 年度，2016 年度に情報センター提供の共有計算サーバを利用した研究の概要とその成果を報告している．mpc メーリングリストを通じて，MPC 管理グループと情報センターから本報告への寄稿依頼を行い，各著者のご厚意により，情報科学分野から 13 件，材料科学分野から 17 件，知識科学分野から 2 件，と多彩な報告書を提出いただいた．ここに深く感謝申し上げます．

現在，これまで計算機とあまり縁のなかった研究分野でも計算機実験が容易に実施できるようになり，最先端の教育研究活動を開拓，実施，展開していく上での強力な研究基盤として，計算機の重要性は激増している．近年の特徴としては，上に述べたように，Matlab や MaterialsStudio，また Python など様々なアプリケーションソフトウェアがこれら超並列システムの上で動作している．ユーザーは超並列システムを利用しているという意識無く，解きたい問題の解決のためのプラットフォームとして超並列システムを利用する状況になってきている．

システム利用状況の把握は，これまで実績のある研究分野に対するサポート強化だけではなく，新規利用実績のある研究分野を見出すことで，本学における新しい教育研究展開の潮流を知ることができる．こうした教育研究展開の把握は，将来的には，次期計算サーバ導入時の重要な策定指針となり，より充実した計算機環境の構築に繋がるものと期待される．寄稿報告を俯瞰すれば，共有計算サーバは本学の教育研究インフラとして幅広い研究分野で利活用されている様子が見て取れる．共有計算サーバは，本学の先端的な教育研究活動をこれまで以上に躍進させる必須の教育研究基盤として，今後益々，その重要性が増していくものと期待される．

表 2:JAIST で利用可能な計算サーバ(2015-2016)

機種名	主な仕様
Cray XC40 (2017/1～)	分散メモリ，スカラー型 システム 全 548 ノード (1,096CPU, 19,728Core) 総理論演算性能: 662.8TFLOPS メモリ容量: 68.5TiB 作業用データ領域: 200TB (Lustre) ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2695v4 2.1GHz 18Core x2 Memory: 128GiB (16GB DDR4-2133 ECC x8)

<p>Cray XC30 (~2016/12)</p>	<p>分散メモリ, スカラー型 システム 全 360 nodes (720CPU, 8640 CPU cores) 総理論演算性能: 359.4TFLOPS Memory: 46TiB 作業用データ領域: 200TB (Lustre) ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2690v3 2.6GHz (12Core) x2 Memory: 128GB (16GB DDR4-2133 ECC x8)</p>
<p>SGI UV3000 (2016/3~)</p>	<p>共有メモリ型(ccNUMA 方式) システム 128 nodes, 1,536 CPU cores, 32TiB memory が ccNUMA 方式により結合され、単一メモリ空間を持つ。 総ノード数: 128 ノード (256CPU, 1,536Core) 総理論演算性能: 71,270GFLOPS メモリ容量: 32TiB ノード構成 CPU: Intel Xeon Processor E5-4655v3 x 2 メモリ: 256GB (DDR4-2134MHz x 8) NUMA-link6 (6.7GB/秒/node)によりノードを結合 ディスク装置 121TB 利用可能ソフトウェア Gaussian16, Gaussian09, GaussView</p>
<p>SGI UV1000 (2012/3~2016/2)</p>	<p>共有メモリ型(ccNUMA 方式) システム 96 nodes, 1536 CPU cores, 12TB memory が ccNUMA 方式により結合され、単一メモリ空間を持つ ノード構成 CPU: Intel Xeon Processor E7-8837 x 2 メモリ: 128GB (DDR3-1033MHz x 4) NUMA-link5 (15GB/秒/node)によりノードを結合 ディスク装置 51TB 利用可能ソフトウェア Gaussian16, Gaussian09, GaussView</p>
<p>vSMP (2012/3~2016/2)</p>	<p>共有メモリ型(vSMP Foundation を用いて BIOS レベルで接続し、仮想的なシングル OS のシステムを構成) システム 8 台の物理ノードにより 仮想的な 128Core, 870GB のシステムとして構成 Infiniband QDR 4x によるノード間接続 作業用データ領域: 32TB(pNFS) ノード構成(Fujitsu Primergy RX300 S7) CPU: Intel Xeon E5-2690 2.90GHz x2 Memory: 128GB</p>
<p>Fujitsu CX250 クラスタ (2014/3~2018/2)</p>	<p>システム Fujitsu Primergy CX250 S2 全 108nodes, 216CPU, 2160 CPU cores Infiniband FDR 4x によるノード間接続 作業用データ領域 : 50TB, 一部ノードから GPFS による高速 I/O ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2680v2 2.80GHz (10Core) x2 Memory: 64GB (4GB DDR3-1866 ECC x16) ノードメモリバンド幅: 119GB/s 利用可能ソフトウェア Gaussian16, Gaussian09, GaussView, Materials Studio, Matlab, Lammmps, Python, Python 版 TensorFlow, etc.</p>

GPU ノード (2015/3～2019/2)	全 4nodes, 80CPU cores, 8 GPU ノード構成 CPU : Intel Xeon E5-2680v2 2.8GHz (10core) x2 GPU : Tesla K40 x2 Memory: 64GB 主なソフトウェア,開発環境: CUDA 7.0 cula, PGI Compiler
----------------------------	--

参考文献

- [1] 佐藤 理史(編),”JAIST における超並列関連研究 : 1992 年度-1993 年度”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-94-0001, (1994).
- [2] 佐藤 理史(編),”JAIST における超並列関連研究 : 1994 年度-1996 年度”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-97-3, (1997).
- [3] 佐藤 理史(編),”JAIST における超並列関連研究(1997 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-98-1, (1998).
- [4] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(1998 年度-2000 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2002-003, (2002).
- [5] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2001 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2002-004, (2002).
- [6] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2002 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2003-001, (2003).
- [7] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2003 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2004-002, (2004).
- [8] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2004 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2005-001, (2005).
- [9] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2007”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2008-002, (2008).
- [10] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2008”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2009-001, (2009).
- [11] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2009”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2010-001, (2010).

[12] 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2010”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2011-001, (2011).

[13] 佐藤 幸紀, 尾崎 泰助 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2011”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2012-001, (2012).

[14] 佐藤 幸紀, 尾崎 泰助 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2012”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2013-001, (2013).

[15] 佐藤 幸紀, 宮下 夏苗, 尾崎 泰助 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2013”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2014-001, (2013).

[16] 宮下 夏苗, 井口 寧 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2014”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

IS-TM-2015-001, (2014).

2. 2015 年度

2.1. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

第一原理拡散モンテカルロ法による分子間相互作用評価

所属・氏名 情報科学系 本郷研太、前園涼

使用計算機: Altix UV1000、CX250

第一原理拡散モンテカルロ (DMC) 法は、従来手法の密度汎関数法に比べて、分子間相互作用の記述に高い信頼性を持つ手法として注目されている。しかしながら、電子間相互作用のランダムサンプリングに基づく当該手法は、莫大な計算コストを必要とするため、適用可能な分子サイズは大きく制限されていた。利用者らは、本学の大型並列計算機群を利活用することで、DMC 研究分野では適用事例のない分子サイズ規模や実験結果のない分子種に対して、分子間相互作用の高精度評価に取り組んでいる。

今年度は、昨年度からの継続研究として、シクロヘキサシラン二量体の結合曲線 (図 1 パネル左) を典型的な分子配向パターンで求め、それらの漸近的挙動からハマカー定数を算出する枠組みを開発した (Altix UV1000/32 コア並列を使用)。ハマカー定数は、濡れ性などの制御パラメータとして産業応用上も重要な物理量であるが、第一原理計算に基づく計算科学的アプローチによる算出スキームはこれまで確立されていなかった。信頼性の高い DMC 法に基づく当該アプローチは、実験結果の報告されていない分子種に対しても適用可能で

あり、汎用性の高いハマカー定数算出スキームとして、需要が大いに期待される。なお、本研究は、科研費若手研究 (B) の支援を受けて実施しており、これまでの成果を、国内・国際学会で発表するとともに、原著論文にまとめ、現在投稿中である。また、今年度は新たに、B-DNA 中に存在する塩基対全 10 種のスタッキング相互作用 (図 1 パネル右) を評価した (CX250/320 コア並列を使用)。

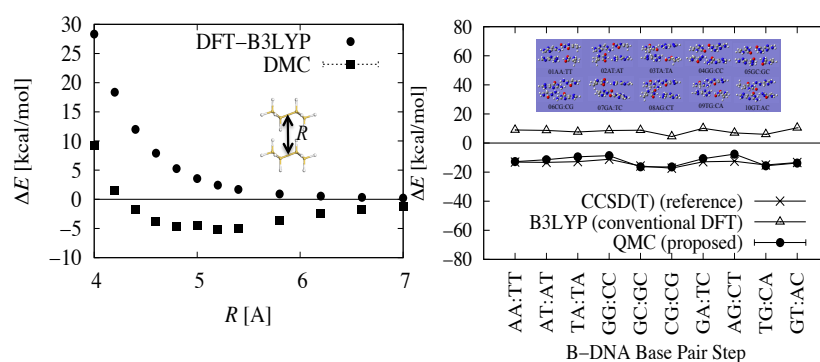


図 1 : シクロヘキサシラン二量体の結合曲線 (パネル左) と B-DNA 塩基対 10 種のスタッキング相互作用 (パネル右)。比較のため、DMC 法の初期試行関数として採用した DFT-B3LYP の結果も図示している。また、パネル左では、参照比較の目的で、CCSD(T)/CBS の結果も図示している。

研究業績

- 1) K. Hongo, M.A. Watson, T. Iitaka, A. Aspuru-Guzik, R. Maezono, "Diffusion Monte Carlo Study of Para-Diiodobenzene Polymorphism Revisited", J. Chem. Theory Comput. 2015, 11, 907-917. (原著論文・査読あり)
- 2) 本郷研太、前園涼、「分子間相互作用の量子モンテカルロ法シミュレーション」、第 9 回分子科学討論会、東京工業大学、東京、2015 年 9 月 17 日 (国内学会・口頭発表 2E21)。
- 3) K. Hongo and R. Maezono, "QMC high performance computing of molecular interactions", Pacificchem 2015, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/20 (国際学会・口頭発表)。

取得研究費

- 1) 平成 27 年度科研費・若手研究 (B)、「半導体液体プロセスにおける微視的濡れ性制御：計算科学的アプローチ (研究代表者：本郷研太；15K21023)」、4,160 千円 (H27 年 4 月～H29 年 3 月)。

Fast Search of Audio Fingerprint using Tesla K40 GPGPU

School of Information Science, Inoguchi – Laboratory

Nguyen Mau Toan

Machine:: pcc

Abstract

Audio fingerprint is the digital fingerprint, that can help to identify the audio content. The most usage of audio fingerprint is detection the illegal contents to support the artists protect their copyright. Because nowadays, there are millions audio and video contents are uploaded to internet, so they can't detect the intellectual property infringement by hand. This research will help the big companies analytic the big data and detect illegal contents by searching the fingerprints with the powerful of GPGPUs. The main principle of our method is using K-modes to divide database into groups with similar fingerprints, so each group will be stored in one GPGPU. In addition, each GPGPU have a hashing structure for support find the most similar fingerprint for multiple queries at the same time. Our method can handle parallel 1000 queries in the 10 million fingerprints database and 50x faster than the original method with sequence queries.

In the Figure 1, We have two GPGPUs in one node. Each GPGPU have its own data and the hash table for support of Locality-Sensitive Hashing (LSH). Depend of number cores of GPGPUs we can choose the best queue length for this GPGPU. The fingerprints in one queue will be handle at the same time on its device. And the role of CPU is cluster the input fingerprints and choose the most suitable GPGPU for every fingerprints. The most significant is that our system also parallel the threads of CPU and GPGPU. The CPU can still cluster when GPGPU is working.

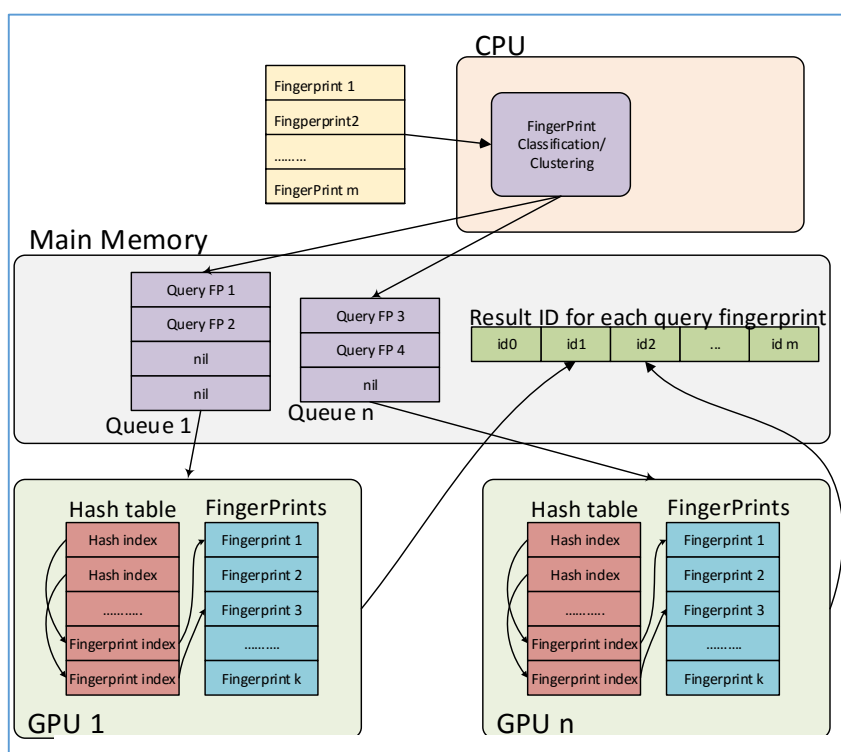


Figure 1: Fast Search Audio FingerPrint System using GPGPUs Overview

Obtained budget (If you got.)

- 1) 10/2015-3/2016: JASO scholarship ¥ 48,000 /Month
- 2) 10/2015-3/2016: Lab Assistant (Inoguchi-lab) ¥ 27,000 /Month

数値流体解析を用いた脳動脈瘤に関する研究

金沢大学脳神経外科 南部育

使用計算機: lin, pcc.

研究概要

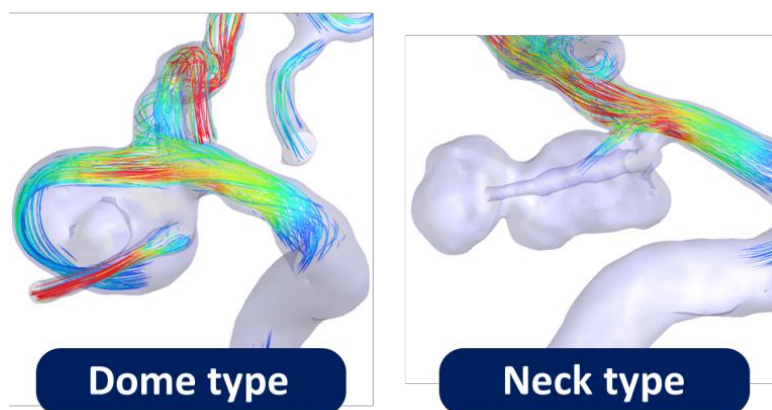
脳動脈瘤破裂によって生じるくも膜下出血は、高い死亡率と高い後遺症発現率を有する疾患である。近年、数値流体力学 (Computational fluid dynamics: CFD) 解析を用いて動脈瘤の破裂リスクを評価した報告が多数ある。今回は、新たな基準を設けて動脈瘤内の **streamline** を表示し、**flow pattern** と破裂リスクとの関連性を検討した。

内頸動脈後交通動脈分岐部瘤 50 例 (破裂瘤 25 例、未破裂瘤 25 例) を対象とし、拍動流による CFD 解析を行った。親動脈の最大血流速度の 50 % 以上を **stream line** として表示し、瘤内の **flow pattern** を評価した。動脈瘤ドーム内に **stream line** が表示されるものを **Dome type**、動脈瘤頸部にのみ表示されるものを **Neck type** と分類し、破裂リスクを評価した。また、それぞれの **type** と形態学的・血行力学的特徴との関連性を評価した。

50 例中、**Dome type** は 44 例、**Neck type** は 6 例であり、**Neck type** では 6 例中 5 例 (83%) が破裂瘤であり、**Neck type** で破裂瘤の割合が高い傾向であった。**Neck type** の動脈瘤は **Dome type** と比較して瘤の高さが高く、頸部が小さい形態学的特徴を持ち、低い壁面せん断応力、不規則な血流、うっ滞した血流を伴っていた。**Neck type** の **flow pattern** を示す動脈瘤は破裂リスクが高い可能性がある。

各種 CFD パラメーターの算出は、北陸先端科学技術大学が所有する共有計算サーバーを使用した。

Flow patterns



2.2. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

【緒言】2 nm 以下の粒子として定義されるクラスターは、構成原子に対する表面原子の割合が著しく高く、クラスターが置かれた物理化学的環境によって、多様な構造・電子状態をとりその反応性が変化する。特に溶媒和効果による影響は広く、クラスター調製時や触媒反応時など多岐にわたって伺える。金はクラスターサイズとなることで初めて有用な触媒活性を発現することから注目が集まっている。しかし、環境下における金属クラスターの構造を原子レベルで観測することは現状難しい。計算化学においては、構造候補が膨大であるため魔法数クラスターなどの既知構造に検討が限られてきた。そこで本研究では、遺伝子アルゴリズム (GA) と密度汎関数計算 (DFT) の併用にに基づき、金クラスターの構造や性能に対する溶媒和効果を非経験的に検討する方法を確立した。

【計算手法】本研究で確立した方法を Figure 1 に示す。まず、GA と DFT (GGA-PBE/DNP) を用いて上で Au_{13-25} の真空中における最安定及び準安定構造を非経験的に決定した。なお、本研究の DFT は主に Fujitsu CX250 Cluster で実行した。得られた膨大な構造群を、階層的クラスター分析に基づき分類し、クラスターごとに 5 種類の代表構造を抽出した。各代表構造の周囲を溶媒分子 (water あるいは ethanol)、続いて連続誘電体で囲み、DFT による構造最適化を実施した。この方法によって、溶媒の分子レベルでの相互作用と計算コストを両立した溶媒和効果の検討が可能となった。

【結果・考察】溶媒和効果は金クラスターの構造に大きく依存し、構造間でエネルギー準位の逆転が発生した。魔法数の Au_{20} においては、四面体型のクラスターが真空下では圧倒的に安定であるが、水中では 2 番目に安定な構造となった (Figure. 2)。更に構造間のエネルギー差は大きく減少し、構造多様性の発現を示唆した。一方、他の原子数では、特定の準安定構造が優先して安定化され、構造多様性はむしろ減少した。 Au_{13-25} における各構造の結果を総合すると球状かつ起伏を持った構造が強い溶媒和効果を受け優先的に安定化することがわかった。

$Au \cdot H_2O$ (1 分子) 相互作用を考慮した場合、平面に比べエッジに対する溶媒和効果のほうが強いため起伏が有利に働く。しかし、起伏が強すぎるとクラスター周囲の水分子同士の水素結合が発生せず周囲の水密度とともに吸着する水分子の数が減少するため、溶媒和効果が弱くなる。結果、クラスター周囲の水素結合ネットワークと強い吸着力を両立する適度な起伏を持つ構造がより安定化される傾向を持つと結論付けた。

Keywords : Metal cluster; Structure; Solvation effect; Density functional theory

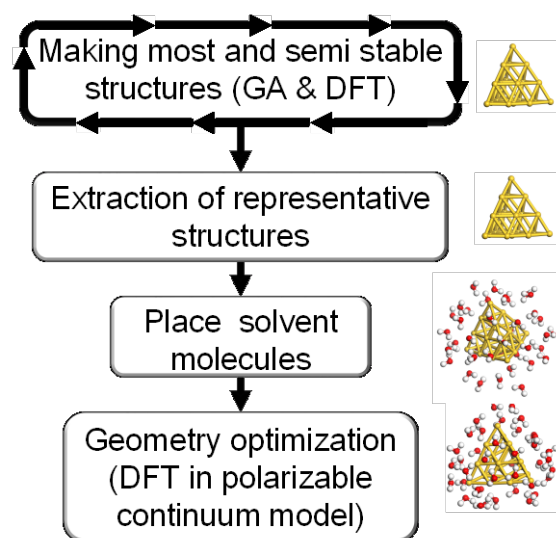


Figure 1. A proposed scheme of ab-initio structure determination and investigation of solvent effects for metal clusters

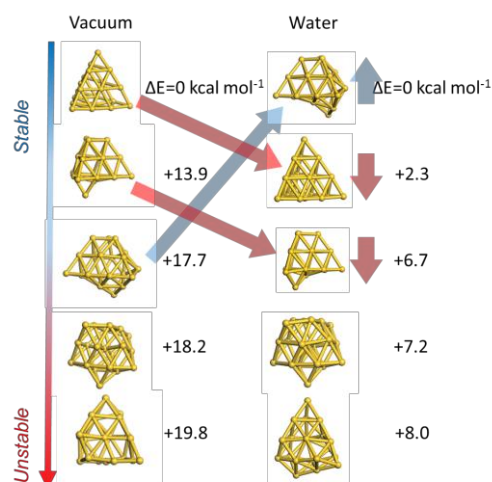


Figure 2. Solvation effects on the stability of most and metastable Au_{20} clusters.

有機トランジスタに用いる活性層材料の配向に関する研究

先端化学技術研究科

応用物理学領域 酒井平祐

使用計算機: pcc、Altix

概要

我々は、有機電界効果トランジスタ(Organic field-effect transistor, OFET)をベースとした感圧素子の研究に取り組んでいる。この素子では、感圧部に印加された圧力のシグナルを低電圧駆動 OFET によって検出している。この低電圧駆動 OFET の活性層(半導体層)には 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacene (TIPS-pentacene、図 1a) と Polystyrene (PS、図 1b)の混合物(TIPS-pentacene/PS)を溶液プロセスにより製膜したものを用いている。^{1, 2} この OFET の低電圧駆動には TIPS-pentacene/PS 薄膜中の TIPS-pentacene が Source/Drain 電極間で結晶性が高くなるように成膜すること必須である(図 2)。

図 2 の偏光顕微鏡写真から、本研究で用いている TIPS pentacene/PS 膜の結晶性は高いことが分かり、Source/Drain 電極間に平行に配向していることが予想される。しかしながら、この配向を具体的に評価し、OFET の電気特性と相関づけた研究報告例は未だ無い。OFET の Source/Drain 電極間における分子配向は顕微 Raman 分光法を用いることで評価が可能であることが知られている。³ そこで、本研究では本学の計算機にて、Gaussian09, Gaussview を用いて TIPS-pentacene の基準振動計算を実施した。現段階で TIPS-pentacene の基準振動計算は完了している。今後、Raman 分光法を用いた分光測定実験を実施し、その実験結果と計算結果を照らし合わせて、配向の評価を進めていきたいと考えている。

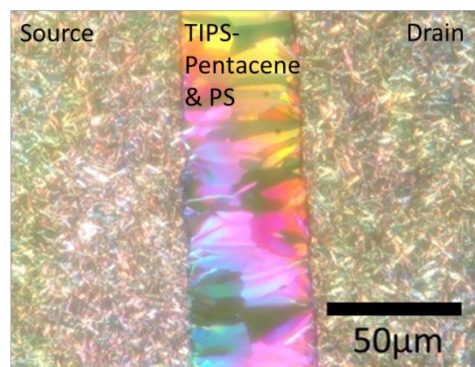
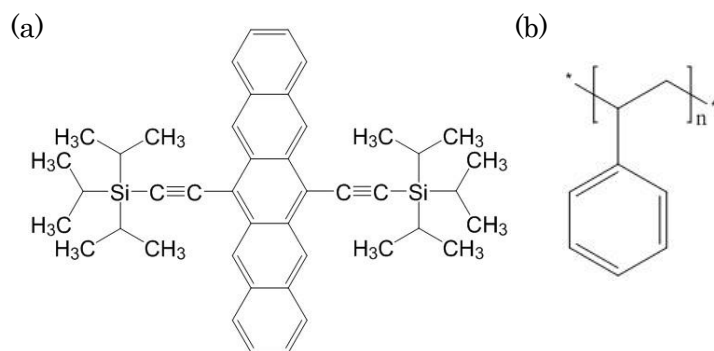


図 1 (a) TIPS-pentacene の構造 (b) Polystyrene の構造

図 2 OFET 電極間の偏光顕微鏡写真

References

1. R. Hamilton, J. Smith, S. Ogier, M. Heeney, J. E. Anthony, I. McCulloch, J. Veres, D. D. C. Bradley and T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.* **21** (10-11), 1166-1171 (2009).
2. F. Linrun, T. Wei, X. Xiaoli, C. Qingyu and G. Xiaojun, *Electron Device Letters, IEEE* **34** (1), 129-131 (2013).
3. Y. Hosoi, D. M. Deyra, K. Nakajima and Y. Furukawa, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **491**, 317 - 323 (2008).

水素化ケイ素化合物の FT-IR スペクトルに関する研究

マテリアルサイエンス研究科

下田研究室 高岸秀行

使用計算機: pcc

これまで下田研究室では、シクロペンタシラン(cyclopentasilane, Si_5H_{10})を原料としたアモルファスシリコン薄膜作製法を開発してきた。この原料は液体の水素化ケイ素化合物であり、一定以上の温度で熱処理することで高品質の半導体アモルファスシリコン薄膜へと変換できる。ただし、これまでその反応機構は未解明のままだった。そこで今回、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) の測定と、密度汎関数法による振動計算を行い、それらを相互に参照することで反応機構の解明に挑んだ。

計算には Gaussian09 (B3LYP/6-311++G**) を利用した。有機化合物に関しては迅速かつ精度よく計算できることが知られているためである。計算機は PC クラスタを利用した。

はじめに既知の水素化ケイ素化合物 (約 30 種類) に関して FT-IR ピーク位置の計算を行い、実測値と比較した(図 1)。一定方向にズレが見られたので補正係数を算出した。求めた補正係数 (Scaling factor = 0.964) を利用することで、比較的良い精度 (20 cm^{-1} 以内) でピーク位置を予測することが出来た。次に反応中に出現すると想定されるケイ素化合物 (約 90 種類) に関して同様の計算と補正を行った(図 2)。それらを分子構造 (分子量、分岐、環構造など) に基づいて分類することで、分子構造と FT-IR ピーク位置を関連付けた。

これらの計算結果を元に実験値をピーク分離し、構造を関連付けた。ピーク面積の変遷を追跡したところ、熱反応は 3 段階で進行すること、反応の進行と共に架橋が形成されている様子などが分かった。この反応機構は、他の分析結果 (たとえば熱重量-質量分析法) の結果とも矛盾しない。

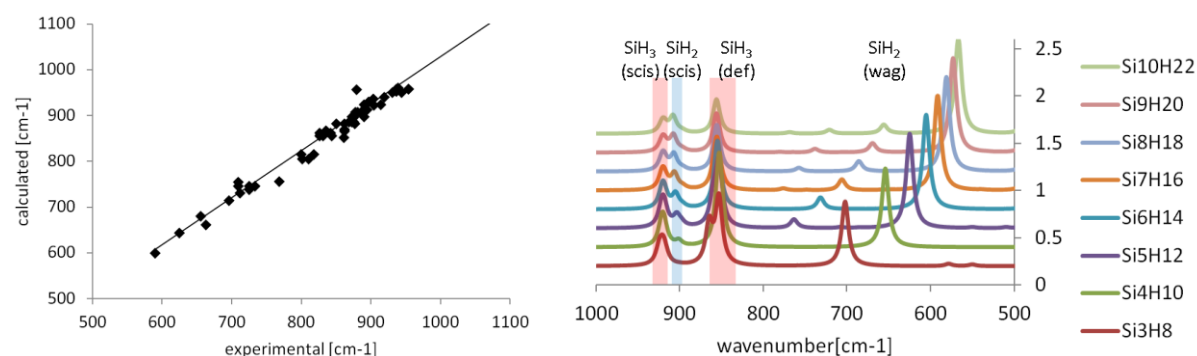


図 1 FT-IR の実測値と計算値の相関

図 2 類似化合物の FT-IR ピーク位置予測の一例

以上のように、実験と計算を組み合わせることで反応を解釈することが可能となった。水素化ケイ素化合物の合成や単離は容易ではなく、このため実測値を集めることは難しい。その点、計算機上であれば容易に分子を作成することができ、また精度よく FT-IR ピークを計算することもできる。実験と計算を併用することで効率よく研究を進めることが可能となることが改めて示された。

関連発表論文

T. Masuda, H. Takagishi, K. Yamazaki, T. Shimoda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press [査読あり]

Phonon study of extremely thin silicon films and carbon dioxide molecule adsorption on graphene

M. Manoharan

Mizuta Lab, School of Material science, JAIST,

Machines used: Cray XC30, SGI Altix UV1000

Program code: OpenMX, SIESTA

XC30 → 256 cores/job; Altix UV1000:64-128CPUs/job

As the graphene has the highest surface-to-volume ratio, it is the most attractive candidate for the high sensitivity gas sensor. In this research, density functional simulations were performed to study the adsorption of carbon dioxide gas molecules on the graphene for different electric fields. Even though the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) exchange and correlation functionals are successfully used in many materials properties study, they have poor description in van der Waals bonding. In the gas molecule physical adsorption, the van der Waals bonding plays a crucial role. In order to do more accurate gas adsorption calculations, we have used the nonlocal correlation functional proposed by Dion et al. (referred as vdW-DF). All the vdW-DF calculations were performed with the SIESTA package. vdW-DF calculations were performed with SIESTA and molecular dynamics simulations were done with OpenMX package.

Publications:

1. Jian Sun, Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta “Room Temperature Detection of Individual Molecular Physisorption using Suspended Bilayer Graphene”, *Science Advances*, 2, 4 e1501518, 2016.
2. Le The Anh, Nguyen Tien Cuong, Pham Tien Lam, Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta, Hideki Matsumura, Nobuo Otsuka and Dam Hieu Chi “First-principles study of hydrogen-enhanced phosphorus diffusion in silicon”, *Journal of Applied Physics*, vol.119, 045703, 2016.
3. Jian Sun, Manoharan Muruganathan, and Hiroshi Mizuta “Detection of individual CO₂ molecules adsorption with suspended graphene in an electrical field”, *Proc. Of IEEE SENSORS*, pp.1-4, Nov. 2015.
4. Manoharan Muruganathan, Jian Sun, Tomonori Imamura and Hiroshi Mizuta “Electrically Tunable van der Waals Interaction in Graphene-Molecule Complex”, *Nano Letters*, vol.15, no.12, pp. 8176-8180, 2015.
5. M. Manoharan, J. Sun and H. Mizuta “Graphene - Nano-electromechanical system switches and van der Waals (vdW) interaction controlled sensing of CO₂“ to be presented at the EMN Meeting on Carbon Nanostructures, Hawaii, 27-31 March, 2016, USA (Invited Talk).
6. J. Sun, M. E. Schmidt, M. Manoharan, and H. Mizuta “Graphene-based Nanoelectromechanical (NEM) Switch”, KAUST-NSF Research Conference on Electronic Materials, Devices and Systems for Sustainable Future 2016, Thuwal, 14-16 March, 2016, Saudi Arabia (Invited Talk).
7. H. Mizuta, T. Iwasaki, S. Suzuki, Takechi, A. Hammam, J. Sun, M. E. Schmidt and M. Manoharan, “Downscaled graphene devices for low-power nanoelectronics and advanced sensing” IISc-JAIST Joint Workshop on Functional Inorganic and Organic Materials, Nomi, 7-8 March, 2016, Japan (Invited Talk).
8. Hiroshi Mizuta, Ohta Takechi, Takuya Iwasaki, Marek E. Schmidt, Jian Sun, Yoshishige Tsuchiya, Stuart Boden, Mikio Koyano and Manoharan Muruganathan “NEMS Technology and phonon engineering”, The

current state of the electronic properties application JSAP meeting “Phonon Engineering Perspectives”, Kanazawa Institute of Technology Graduate School of Toranomon campus, November 25, 2015, Japan (Invited Talk).

9. Hiroshi Mizuta, Takuya Iwasaki, Shunei Suzuki, Ahmed Hammam, Jian Sun, Marek E. Schmidt and Manoharan Muruganathan “Recent progress of graphene nanoelectronic and NEM device technologies for advanced applications” Perspectives in Nano Information Processing Cambridge, 14-16 December, 2015, UK (Invited Talk).
10. Hiroshi Mizuta, Takuya Iwasaki, Shunei Suzuki, Ahmed Hammam, Jian Sun, Marek E. Schmidt and Manoharan Muruganathan “Downscaled graphene nanoelectronic and NEM devices for advanced applications” The 2nd Malaysia-Japan Joint Symposium on Nanotechnology, Ishikawa, 10-12 November, 2015, Japan (Invited Talk).
11. Le The Anh, Daniel Moraru, Manoharan Muruganathan, Michiharu Tabe, Hiroshi Mizuta “First-principles study of the impact of inter-dopants interaction on their wavefunctions in downscaled P-B codoped Si nanorods” The 63rd JSAP Spring Meeting, 2016, Ookayama Campus, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, March 19-22, 2016.

Catalytic Mechanisms for Electrochemical Energy Storage

Name: Guo-Liang Chai

Affiliation: Department of Chemistry, University College London, UK.

Used machines: XC30 and PC cluster (HPCC)

Simulation codes used: Quantum-Espresso and CPMD

Abstract

Fuel cells and metal air batteries are important devices for clean energy storage. Cathode oxygen reduction reaction (ORR) is crucial to the efficiency of these technologies. In recent years, carbon materials catalysts (CMC) are extensively investigated to replace expensive noble metal catalysts (NMC) for electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) in electrochemical devices. For further development of CMC, two issues are urgent to be clarified. First, the CMC are always suffered from two-electron ORR ($2e^-$ ORR) to form H_2O_2 , and the corresponding mechanism is unknown. Second, the active sites for ORR on CMC are still under debate. There are at least two types of ORR reaction pathways for CMC, that is, direct four-electron pathway and two-electron pathway.

It was found that the $2e^-$ ORR on CMC is much more intriguing than traditional *ad-O₂* mechanism on NMC at least on two aspects. One is that the O_2 adsorption barrier on metal free CMC surface is relatively high (around or larger than 0.6 eV for N doped graphene), while H_2O_2 formation on them is rather favorable. On the other hand, the maximum half-wave potential expected for the *ad-O₂* mechanism is 0.70 V versus reversible hydrogen electrode (RHE), while the half-wave potential for metal free CMC is around 0.40 V. These contradictions suggest that the dominating mechanism for the H_2O_2 formation on metal free CMC are different from the *ad-O₂* mechanism. A new mechanism was derived for H_2O_2 formation on CMC based on both DFT and *ab initio* molecular dynamic calculation results. The reaction barriers, free energy variations for elementary steps, half-wave potentials and X-ray photoelectron spectroscopy are simulated for many different catalytic structures. For CMC, the most favorable reaction pathway is through an indirect O_2 activation that do not need to be adsorbed on catalytic surface for $2e^-$ ORR. The results also indicate that the active sites for this $2e^-$ ORR mechanism should show low activation barrier and appropriate binding energy to CMC surface. The calculated half-wave potentials for H_2O_2 formation via new mechanism also agree well with experimental results. The current work not only important for developing new CMC for ORR but also provides insight for electrochemical synthesis of H_2O_2 .

Publications:

- 1) **Guo-Liang Chai**, Z. Hou, T. Ikeda and K. Terakura, Two-electron Oxygen Reduction on Carbon Materials Catalysts: New Mechanisms and Active Sites, Under submission to *J. Am. Chem. Soc.* (2016).

「InSb 及び Sb_2Te_3 の電子状態および光学誘電率の第一原理計算」

佐野陽之

石川工業高等専門学校一般教育科・教授

<目的>

InSb や Sb_2Te_3 などの機能層を含む光ディスクでは、光の解像限界以下の微小ピットを読み取ることができる超解像現象が起こることが知られている。この現象は入射光によって発生する熱で機能層の光学誘電率が変化するために起こるが、その詳細はまだ解明されていない。本研究では、機能層材料として有望な InSb や Sb_2Te_3 を対象に、融解による光学誘電率の変化の起源を明らかにするため、結晶状態と融解状態の InSb と Sb_2Te_3 の電子状態及び光学誘電率の計算を行う。

<内容>

第一原理計算には VASP (Vienna ab-initio simulation package) を用いた。これまでの計算により、InSb の融解による誘電率変化のメカニズムはほぼ解明できた。また、 Sb_2Te_3 の結晶に関する計算もほぼ完了している。本年度は、融解状態 Sb_2Te_3 の電子状態計算を行うため、まず高温における MD 計算による液体構造モデルの作成を行った。総原子数 135 個と 235 個の二つの液体モデルを作成し、その電子状態と光学誘電率の計算を行った結果、両モデルで本質的な違いがないことが確認できた。また、液体状態の密度の設定によって光学吸収が顕著に変化することが分かった。現在は、結晶状態と液体状態の結果を比較し、融解による誘電率変化のメカニズムを調べているところである。

なお本研究は、JAIST マテリアルサイエンス研究科の水谷教授との共同研究に基づいて、JAIST の SGI-Altix-UV1000 と Cray-xc30 を用いて実施した。

<研究業績等> 本研究に関連する研究発表を以下に示す。

論文発表

- (1) H. Sano and G. Mizutani, “Ab initio calculations of the optical properties of crystalline and liquid InSb”, AIP Advances 5(11), 117110/1-9 (2015). (査読有)
- (2) H. Sano, T. Shima, M. Kuwahara, Y. Fujita, M. Uchiyama, and Y. Aono, “Study on response function of super-resolution readout of an optical disc by multi-physics simulation”, Technical Digest of International Symposium on Optical Memory 2015 (ISOM15), pp. 74-75 (2015). (査読なし)

学会発表

- (1) H. Sano, T. Shima, M. Kuwahara, Y. Fujita, M. Uchiyama, and Y. Aono, “Study on response function of super-resolution readout of an optical disc by multi-physics simulation”, International Symposium on Optical Memory 2015 (ISOM'15), Toyama Japan, October 4-8, 2015. Tu-I-04 (October 6, 2015)
- (2) 佐野陽之、水谷五郎、“融解によるInSbの光学応答変化の第一原理計算”応用物理学会 2015年9月13日 (名古屋国際会議場) 13a-2A-6

<関連取得研究費>

科研費基盤研究 (C) 「ナノサイズ光学窓の形成による超解像効果発現の最適条件の理論的探索
平成27年度～30年度、研究代表者：佐野陽之

分子動力学計算を活用した糖鎖の立体構造解析

マテリアルサイエンス研究科・山口拓実

使用計算機: Fujitsu CX250 Cluster

概要

糖鎖は、核酸、タンパク質と並ぶ第三の生命鎖とも呼ばれ、細胞間コミュニケーションをはじめ様々な生命活動において重要な働きをしている。また、糖鎖は、ウイルス感染やがんの転移に関与するほか、アルツハイマー病の発症にも深く関わるということが明らかになりつつあり、医薬分野においても注目を集めている。ところが、こうした糖鎖生物機能の重要性にも関わらず、その物理化学研究、特に、立体構造の解明は十分になされていない。大きな要因の一つには、糖鎖が内部運動の自由度に富み、水溶液中では一定のコンフォメーションをとらず絶えず揺らいでいることがあげられる。生体分子機能の理解を深めるためには、その3次元構造について精密な情報を収集することが不可欠であるが、糖鎖の立体構造を正しく理解するためには、静的な安定構造を捉えるのではなく、コンフォメーションの揺らぎを含めた動態としての描象が求められる。こうした状況のもと、私たちは、核磁気共鳴 (NMR) 分光法による実験と分子シミュレーションを組み合わせ、糖鎖の動的構造解析法の開発に取り組んできた。

NMR 法は、溶液中の生体分子の3次元構造とそのダイナミクスに関する情報を得るために有効な実験手法の一つである。しかし一般に、糖鎖のコンフォメーション変化のタイムスケールは NMR のそれよりも速い。そのため、糖鎖の NMR 計測結果は、あたかも一種類の立体構造をもつかのように捉えられてしまう。糖鎖の NMR 解析には、様々なコンフォメーションの加重平均に基づいた構造情報をいかに取扱うかといった点を考慮しなければいけない。そこで、分子動力学 (MD) シミュレーションを活用することで、複雑な糖鎖のダイナミクスを描き出すことを行った。

本研究では、細胞内においてタンパク質の品質を表示するタグとして機能し、タンパク質の適切な立体構造形成を促すための情報を提示する役割を担う高マンノース型糖鎖について、MD 計算と NMR 法による立体構造解析を実施した。計算には Fujitsu CX250 Cluster を使用し、AMBER12 プログラムパッケージを用いた MD 計算を行った。この際、複雑に枝分かれした糖鎖の3次元構造を正しく反映するために、レプリカ交換 MD 法を用いることで幅広い構造空間を探索した。このようにして、糖鎖の MD 計算によって得られた複数のコンフォマーを考慮した構造アンサンブルモデルを作成するとともに、NMR 実験から求めた情報と照らし合わせることで、シミュレーションによる構造サンプリングの適切さを評価した。その結果、高マンノース型糖鎖の適切なコンフォメーション空間の探索を実現することができ、立体構造を溶液中でのダイナミクスを含めて明らかにすることに成功した。

研究業績

- 1) 山口拓実, “NMR と分子シミュレーションによる糖鎖の三次元構造ダイナミクスの描像”, 蛋白研セミナー「構造を基盤とする蛋白質科学における未解決問題」, 東京, 2016年3月2日 (招待講演)
- 2) 山口拓実, Zhu Tong, 佐藤匡史, 加藤晃一, “安定同位体標識モノグルコシル化糖鎖の調製と NMR 立体構造解析”, 日本化学会第 96 春季年会, 京田辺, 2016年3月24日

粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質二重膜の相分離と自発的膜変形

マテリアルサイエンス研究科 助教 下川 直史

使用計算機：SGI Altix UV1000

【概要】

生体膜の主成分であるリン脂質は親水基と疎水基を併せ持つ代表的な両親媒性分子である。リン脂質を水中に溶かすと自発的に二重膜構造を形成するため、リン脂質二重膜は生体膜のモデル系として注目されている。多成分のリン脂質から成る人工脂質二重膜(リポソーム)は十分低い温度において組成の不均一な構造を形成することが知られている。そのため、物理的には水と油のように非相溶となるため相分離として理解されている。一方この相分離構造は生物学的にはラフトと呼ばれる飽和脂質とコレステロールに富んだ領域のモデルとして注目されている[1]。また、リポソームは浸透圧などの外部ストレスにより容易にその形態を変化させる。このダイナミックな膜変形も生細胞の機能発現において重要である。したがって、多成分リン脂質二重膜における相分離ドメイン形成と膜変形の理解は物理・生物の両面において重要な課題である。

リポソームを使った現在までの多くの研究では電氣的に中性なリン脂質が使われてきた。しかし、生体内には負電荷を親水頭部に有したリン脂質が存在しており、その静電相互作用が相分離・膜変形にどのような影響を与えているかはいまだに明らかになっていない。そこで、荷電脂質を含む脂質二重膜での相分離[2]と変形の挙動[3]を実験的に明らかにしてきた。特に荷電不飽和脂質と中性飽和脂質の組み合わせのときに膜面上に膜孔が自発的に形成されることがわかった。実験結果に基づいて粗視化分子動力学シミュレーションにより計算を行ったところ同様の結果を得ることに成功した。また、実験では確認できなかった、荷電脂質が膜孔の縁に局在し膜孔を安定化している機構が明らかになった (Fig.1)。これらの結果を学術論文としてまとめ発表した[3]。

シミュレーションにより相分離・膜変形を詳細に解析したところ、従来知られている電氣的に中性な相分離ドメインとは異なったドメイン成長則が明らかとなった。荷電相分離ド

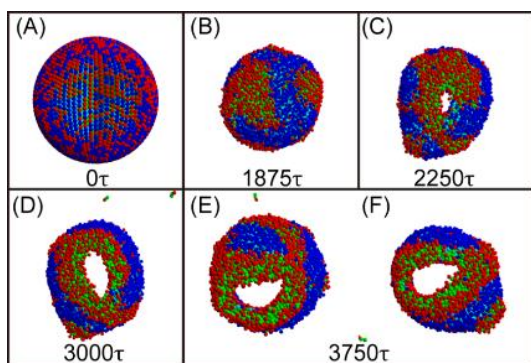


Fig.1 荷電脂質二重膜での膜孔形成のスナップショット。赤が荷電脂質、青が中性脂質。

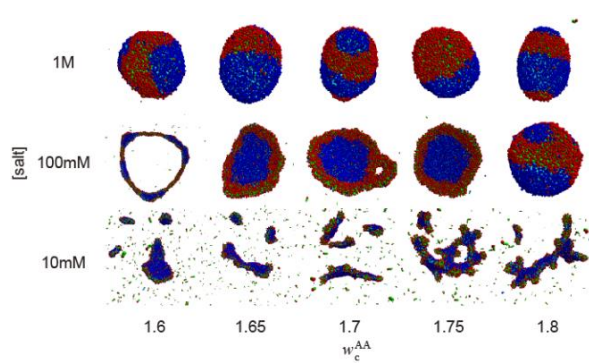


Fig.2 塩濃度と脂質間相互作用を変化させたときのリポソーム形状。赤が荷電脂質、青が中性脂質を表している。

メインの成長は三次元の相分離では見られない、二次元膜面特有の物理現象であり、その説明は非常に有用であると言える。さらに静電相互作用による膜変形に関しても、ディスク状・紐状・バイセルといった構造形成が示唆された (Fig.2)。また、現在はコロイド粒子と脂質膜との相互作用を明らかにするためのシミュレーションを行っている。

【参考文献】

- [1] K. Simons, E. Ikonen, *Nature*, **387**, 569 (1997).
- [2] H. Himeno, N. Shimokawa, S. Komura, D. Andelman, T. Hamada, M. Takagi, *Soft Matter*, **10**, 7959 (2014).
- [3] H. Himeno, H. Ito, Y. Higuchi, T. Hamada, N. Shimokawa, M. Takagi, *Phys. Rev. E*, **92**, 062713 (2015).

【関連業績】

発表論文

- 1. “Coupling between pore formation and phase separation in charged lipid membranes”
H. Himeno, H. Ito, Y. Higuchi, T. Hamada, N. Shimokawa, M. Takagi, *Phys. Rev. E*, **92**, 062713 (2015).
- 2. 「荷電リン脂質を含む脂質二重膜での相分離と膜変形の結合」
下川 直史、新学術領域研究「分子ロボティクス」News Letter, No.16, p.6 (2016).

学会発表

- 1. 「粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質膜の相分離と変形」
下川 直史、新学術領域研究「分子ロボティクス」平成 27 年度公募班新規採択者発表会
東京工業大学 田町キャンパスイノベーションセンター (平成 27 年 5 月 9 日)
- 2. 「静電相互作用が作る脂質膜の構造と形状」
下川 直史、「分子ロボティクス」2015 年 7 月月例研究会 (北陸)
石川県四高記念文化交流館 (平成 27 年 7 月 24 日)
- 3. “Coupling between pore formation and phase separation in charged lipid membranes”
Naofumi Shimokawa, Hiroki Himeno, Hiroaki Ito, Yuji Higuchi, Tsutomu Hamada,
Masahiro Takagi, *Physics of Cells: From Molecule of Systems (PhysCell 2015)*
Kloster Banz, Bad Staffelstein, Germany (平成 27 年 9 月 2,3 日)
- 4. 「粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質膜の相分離と変形」
下川 直史、第 7 回新学術領域研究「分子ロボティクス」領域会議
西浦温泉ホテルたつき (平成 28 年 3 月 15 日)

外部資金

- 科学研究費補助金 新学術領域研究[分子ロボティクス] (公募研究) (代表)
「粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質膜の相分離と変形」
(平成 27 年度～平成 28 年度)

回転するアクティブマターの集団運動に関する研究

所属・氏名 マテリアルサイ

エンス研究科・永井 健

使用計算機: CX250

概要

近年、非平衡物理の研究者を中心に生物などの自発的に運動する物一般を表す「アクティブマター」という単語がしばしば用いられる。これは鳥の群れや魚の群などの生物が形作る秩序だった集団運動がアクティブマターに普遍的に見られる現象と多くの研究者に考えられているためである。このような考えを持つ研究者によりアクティブマターの集団運動に関する普遍的な理論枠組みが盛んに研究されてきた。このような枠組みで最も有名なものは1995年にVicsekらが提案したVicsekモデルである。Vicsekモデルはアクティブマターの多粒子モデルで、各粒子は近くの粒子と相互作用し運動方向を揃える。集団運動の相転移に関する普遍性の探索を目的としていたため、Vicsekモデルは系の対称性だけで記述されている。そのため、運動方法などの系の詳細に依存しない、集団運動に普遍的な性質を探索することが出来る。Vicsekモデルと異なる対称性を持つモデルについても盛んに研究されており、秩序相への転移挙動や密度のゆらぎの系の対称性に対する依存性が理論的に見出されている。これらの結果の幾つかは我々の抗生物質によって伸ばした大腸菌を用いた研究により、現実世界でも生じることが実験的に確かめられている。また、走化性のない真性粘菌の集団が運動方向の揃った相に転移する時、Vicsekモデルで予言されていた転移挙動を示すことが筑波大の桑山等によって報告されている。

本研究は回転運動するアクティブマターの集団運動に関する普遍則の探索を目的としている。ガラスに固定された分子モーターに駆動される微小管が回転運動し、その回転速度が長時間維持されることがわかっている。微小管の密度が高密度になると、微小管は渦状に整列し、生じた渦状構造が六角格子状に並ぶ。図1のようにこの渦の格子状の集団運動はVicsekモデルを元にした系の対称性だけで記述された数理モデルで再現できる。これは回転するアクティブマターが普遍的に渦の格子状の集団運動を起こすことを示唆している。実際に寒天上を滑走するシアノバクテリア、ガラス上を走る線虫、寒天上を走るフラノバクテリアのでも渦の格子状の集団運動が見られる。これら3種類の渦の格子の発生要因を明らかにするため、微小管の集団運動解析に用いた数理モデルを元にそれぞれの実験に対応する数理モデルを作り、解析した。その結果、全ての実験系で微小管と同様に個体の回転運動と短距離の運動方向を揃える相互作用によって渦の格子が生じていることが明らかになった。

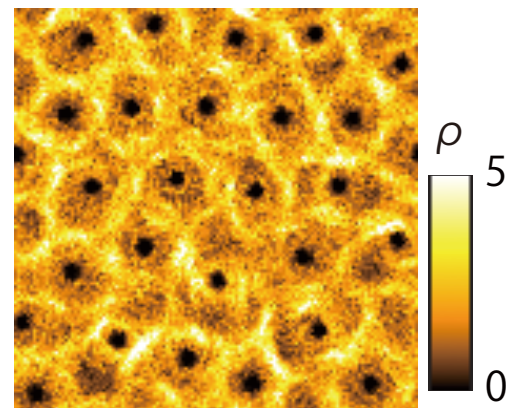


図 1: 回転するアクティブマターが作る渦の格子。系の対称性だけで記述された数理モデルのシミュレーション結果を示す。図の色は局所密度を表す。様々な実験系で同様のメカニズムによる集団運動が生じる。

2.3. 知識科学分野の計算サーバ利用研究

古典分子動力学計算、第一原理計算、 逆モンテカルロモデリングを併用した アモルファス酸化物の構造解析

物質・材料研究機構 小原 真司
知識科学研究科 ダム ヒョウチ
使用計算機 Cray XC30

我々は、実験・理論計算とデータ科学との融合によるアモルファス酸化物の構造モデリング技術の開発に着手した。

実験データとしては、放射光 X 線や中性子、電子線を用いた回折実験データを主体とし、分子動力学計算、第一原理計算による理論的な構造モデルが実験データを忠実に再現するような構造リファインメントを逆モンテカルロモデリングに行う事を第一目的としている。そして、得られた構造モデルから予測される回折パターンやエネルギーを機械学習させることにより、実験と機械学習によるアモルファス構造スクリーニング技術を確立することが最終目標である。

そのために、我々の身の周りに存在するガラスの主成分であるアモルファスシリカ(SiO_2)や、アモルファスシリコンとアモルファスシリカの二相から構成されるアモルファス SiO に注目し、前者は高密度化させることによる構造変化を、後者はその不均一構造の精密モデリングを目的として、構造モデルの構築を行っている。とくに、第一原理計算コード CP2K を用いれば Cray XC30 上で 3,000 個の粒子を含むアモルファス構造の大規模理論計算が行え、実験データを再現する大きな構造モデルが得られるという大きな利点がある。

これまで、高密度アモルファスシリカやアモルファス SiO の構造モデリングに成功しており、詳細な解析を行っている。

今後は、機械学習を導入し、高速アモルファス構造スクリーニング法の確立を試みる。

研究業績

- (1) 小原真司, 平岡裕章, 西山宣正, 増野敦信, 井上博之, 平田秋彦,
E. G. Escobar, 小野寺 陽平, J. Akola, 尾原幸治, 坂田修身, 谷口 尚,
放射光 X 線回折と計算機シミュレーションによる永久高密度シリカガラス
の

精密構造解析

第 29 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム

2016 年 1 月 9~11 日, 柏

3. 2016 年度

3.1. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

第一原理シミュレーションとベイズ統計に基づく物質探索

所属・氏名 情報科学系・本郷研太

使用計算機: UV3000/CX250

物質・材料科学分野では、並列計算機の進展と汎用ソフトウェアの普及を背景に、計算科学/シミュレーション研究の需要が増大しているが、最近、「計算科学」に「統計科学・データ科学」を融合した、新しい物質・材料研究「マテリアルズ・インフォマティクス(MI)」が世界的に注目されている。利用者は、本学の大型並列計算機資源を利活用し、関連取得研究費に記載したような、シミュレーションと MI 関連の研究プロジェクトを推進している。シミュレーション研究では特に、分子間力記述に信頼性の高い量子モンテカルロ法を用いて、産業応用上も重要な濡れ性制御の問題に取り組んでいる。濡れ性制御の問題は、ミクロには、分子間力評価の問題に還元できるが、その定量評価は、計算コストと計算精度の両面で、従来の計算科学的アプローチの難渋する問題である。利用者の採用している量子モンテカルロ法は、モンテカルロサンプリングにより分子間力を高精度で再現できるが、物理的に許容できる統計精度を達成するためには、大量のサンプリングが必要となる。そのため、当該プロジェクトの推進には、本学クラスの計算機資源が必須となる。また、MI 研究では、設定物性値を持つ化合物構造を予測する問題をベイズ統計に基づく逆問題として定式化した新しい物質探索手法の開発を行った。ベイズ事後分布に供する回帰モデルの構築には、第一原理計算で生成した大量の学習データが必要となるが、本学大型並列計算機の利活用は、そのハイスループット計算を実現し、研究加速に繋がった。

【関連発表論文】

- 1) Kenta Hongo and Ryo Maezono, "Practical diffusion Monte Carlo simulations for large noncovalent systems" in Recent Progress in Quantum Monte Carlo, (ed. L. Mitas, P.-N. Roy, and S. Tanaka), ACS Division of Physical Chemistry, 2016, pp.124-147. (査読有)
- 2) Kousuke Nakano, Kenta Hongo, and Ryo Maezono, "Phonon dispersions and Fermi surfaces nesting explaining the variety of charge ordering in titanium-oxypnictides superconductors", Scientific Reports, 6, 29661, (2016). (査読有)
- 3) Hisaki Ikebata, Kenta Hongo, Tetsu Isomura, Ryo Maezono, Ryo Yoshida, "Bayesian molecular design with a chemical language model", Journal of Computer-Aided Molecular Design, 31, 379, (2017). (査読有)

【関連取得研究費】

- 1) 平成 27 年度科研費・若手研究(B) "半導体液体プロセスにおける微視的濡れ性制御:計算科学的アプローチ(研究代表者)", 平成 27 年 4 月-平成 29 年 3 月
- 2) 平成 27 年度科研費・基盤研究(B) "ベイズ統計と量子化学を基盤とする新薬候補分子の探索(研究分担者)", 平成 27 年 4 月-平成 32 年 3 月
- 3) 平成 27 年度科研費・新学術領域(研究領域提案型) "複合アニオン化合物の創製と新機能(研究分担者)", 平成 27 年 8 月-平成 32 年 3 月
- 4) 平成 27 年度 JST イノベーションハブ構築支援事業 "情報統合型物質・材料開発イニシアティブ(研究分担者)", 平成 27 年 10 月-平成 33 年 3 月
- 5) 平成 28 年度戦略的創造研究推進事業さきがけ(個人型研究), "ベイズ事後分布を探索重みに活用した物質構造探索の予測性向上(研究代表者)", 平成 28 年 10 月-平成 32 年 3 月

ACTIVITY REPORT OF FY2016

Ryo Maezono/Assoc. Prof./Information Science

The Investigation of Hydrodeoxygenation (HDO) and Decarbonylation (DCO) Process of Methyl Butanoate on NiMoS Surfaces: Ab Initio Study

Collaboration with Institut Teknologi Bandung, Indonesia

One of the main problem in palm oil refineries conversion to biofuel is to calculate the optimized reaction pathways. The reaction pathways are divided into two ways: decarbonylation (DCO) and hydrodeoxygenation (HDO). If both of the processes can be determined the production of palm oil based biofuel with a higher cetane number than that of fossil fuel might be a realizable process. This is a very complex interaction and to uncover the physical phenomena responsible for the interaction is a real challenge. The basic information needed to do so are:

1. Information of the reaction pathways connecting the reactant and product. Question to be answered here is how much activation energy required for each elementary reaction.
2. Catalyst material used to increase the rate of these reactions. The main problem here is the selectivity of catalyst materials that can facilitate the desired reaction pathways. Selectivity becomes an important issue because it is directly related to the efficiency of the reaction and the minimization of the unwanted products.

The purpose of this research is to answer two questions above in the context of the formation reaction of palm oil based biofuel; namely HDO and DCO reactions. In this research, we use transition metal sulfide catalysts such as MoS₂ phase promoted by nickel. It is because NiMoS is known to be selective for the refineries process. Numerous experimentals and theoretical works have provided atomistic descriptions of the NiMoS active phases. Although some experimental investigations on NiMoS active phase had been conducted in the recent years, however some problems remain unresolved. The density functional theory (DFT) based on ab initio computational method will be used to simulate all possible reactions via calculating the activation energy at the elementary reaction and then screening against various selective catalyst candidates. Computational methods have been selected for this research because it can save time and cost when compared with the experimental method which for now still relies on trial and error. This method also allows us to reveal in detail the processes that take place at the atomic level that are often difficult to access experimentally.

This research will be performed in three step;

1. Investigation surface interaction between Methyl Butanoate (C₅H₁₀O₂), Hydrogen (H₂) and NiMoS surfaces. The purpose of this investigation is to find the active site of the molecules on the surface and also to know the effect of H₂ molecules on the Methyl Butanoate adsorption process.
2. Investigation of HDO process. The purpose of this research is to know the elementary reaction pathways of the HDO process.
3. Investigation of DCO process. The purpose of this research is to know the elementary reaction pathways of the DCO process.

GAN Bandgap Calculation Using QMC

Collaboration with IIT Guwahati, INDIA

We studied bandgap of Group 3 Nitrides (AlN, GaN, and InN) using Quantum Monte Carlo methods motivated by their many possible applications in semiconductor industry especially GaN. After encouraging preliminary results using large core approximation of electrons, we decided to further study GaN using small core size such that number of valence electrons in study increased significantly (which also means higher computational resources required).

The result from first run is very promising when compared to experimental results. Currently we are investigating GaN with even lower time-step which will allow us to further extrapolate to ideal time step of 0 which cannot be directly computed with finite computation resources.

This study will lead to :

- 1) First QMC study of Group3 Nitrides in existing literature.
- 2) Comparison with other computational methods (most importantly DFT) for Nitrides which are known to have certain limitations/shortcomings.
- 3) Understanding of how semicore electron influence bandgap calculation in Group 3 Nitrides as well as associated computational cost with DMC which will be indicative of performance of DMC as a general QMC tool .

DMC study of TiO₂

Collaboration with hahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran

Among transition metal oxides, Titanium dioxide (TiO₂) is a widely used material with many applications as photocatalyst, in solar cells for the production of hydrogen and electric energy, as gas sensor and so on. In addition, its unique properties in the form of nanoparticles such as high photocatalytic activity due to its large surface area has made it in top of researches. In particular, TiO₂ nanotube has received more attention. On the other hand, it is reported that TiO₂ nanotube have a band gap slightly larger than those of bulk structure. Therefore, it is attempted to narrow the band gap to improve the TiO₂ nanotube functionality. Doping is one of the methods which can be referred. Usually, noble metal nanoparticles are used since they show high catalytic activity. However, they are expensive and rare. So, the use of non-noble metal catalyst having high activity is of considerable attention. Copper (Cu) based materials are getting more attention since they are abundant, have relatively low cost, and great catalytic activity.

In the present work, it is desired to investigate the structural and electrical properties of Cu-doped TiO₂ nanotube in the framework of density functional theory (DFT) using plane wave pseudopotential method within PBE+U functional as implemented in Quantum ESPRESSO package. On the other hand, regarding the unique properties of TiO₂, having information about its surface and the way of improving its operation is of great interest. It usually shows wide applications in fields such as photocatalysts, hydrophilic films and gas sensors. Meanwhile, it is shown that surface modification of TiO₂ is one of the effective methods to improve its performance. In many cases, (110) surface of rutile TiO₂ is used as a model substrate. Here, ab initio investigation of H-doped rutile TiO₂ is preferred using Quantum ESPRESSO package within PBE+U functional and plane wave pseudopotential method.

Investigation of TiO₂ surface reactivity

Collaboration with University College London, UK

Materials of the composition SiO_x-TiO₂ ($0 \leq x \leq 2$) are of particular interest for many technologies such as catalysis¹, gas sensing² or water splitting³. Many applications rely heavily on its surface properties and a good understanding of its surface electronic structure is crucial to build new and improved technologies. TiO₂ is often used as a photocatalyst, be it for self-cleaning glasses, water purification or hydrogen production. Thus a great amount of research has been conducted investigating the interaction of water with TiO₂ surfaces.⁴ The formation of Si-O-Ti bonds alters the electronic structure of the surface leading to unique catalytic properties while maintaining high thermal and chemical stability.

TiO₂ displays superhydrophilic behaviour under UV irradiation. This is commonly attributed to the generation of electron hole pairs and the charge carriers contribute to the oxidisation of molecules on the surface and the formation of hydroxyl groups is linked to a reduction in the water contact angle. Addition of silica may increase the photocatalytic activity if the two substrates are in close contact. In fact it has been reported that incorporation of SiO₂ into TiO₂ films will lead to a reduction in the water contact angle.⁵ Depositing SiO_x on the TiO₂ (110) surface in air leads to monolayer growth, nucleating at step edges and kink sites. Deposition in vacuum results in a much rougher surface. In both cases the wettability of the surface is reduced. Despite many experimental studies, theoretical work of SiO_x on TiO₂ surfaces is still rare.

Previously we modelled a clean rutile TiO₂ (110) surface and its interactions with SiO as well as SiO₂. The adsorption of single molecules indicated an epitaxial growth of SiO on TiO₂. However, Rutile TiO₂ is readily reduced during annealing at 1000°C forming surface oxygen vacancies and interstitial Titanium. Therefore we investigated the adsorption of SiO and SiO₂ at an oxygen vacancy on the surface, elucidating on the structure formed by these compounds upon adsorption.

In a next step we want to continue our work on this system working towards understanding experimental data of epitaxially grown films of SiO_x on TiO₂. At high vacuum and high annealing temperatures the rutile TiO₂ (110) surface may also reconstruct and we intend to model the adsorption of siliconoxide molecules on a reconstructed surface. In a next step we will move from modelling individual molecules to thin film overlayers. This will build a basis for investigating the interaction of H₂O with such a surface.

Anharmonic Calculations in Hybrid Perovskite Solar Cells

Collaboration with Cambridge University, UK

We are conducting large-scale calculations including anharmonic vibrational effects on hybrid organic-inorganic perovskite systems. These systems have great potential as solar cell materials, but are not yet fully understood. Our calculations aim to study the effect of the motion of the organic molecule contained within the perovskite lattice on the electronic band structure. This is important as the band structure directly affects these materials' use in solar cells. It is hoped that by understanding these systems better we can move towards using them in practical circumstances as solar cells.

TDDFT study of cage clusters

Collaboration with University of Yaounde I, Cameroon

Fullerenes C_n (n being the number of carbon atoms) are allotropes of carbon that possess the particularity to form empty hollow cages, wide enough to accommodate atomic systems A of small size, to form complexes A@C_n. This property of encapsulating systems make them to be good candidates for

interesting applications. Indeed they are predicted to be used as ensembles for drug pinpoint delivery to cure cancers for example, or to constitute traps for virus in medicine, and in electronics, they would be used as building tools for quantum computers. These kinds of applications require a good knowledge of the way the cage and the confined system interact together, how isolated the encapsulated system is in the cage and which modifications on the properties of the cage arise from the presence of the dopant system. How does the presence of the atoms modify the static and dynamical properties of C60 cage? Is there any similarity in the behavior of these properties according to the type (centered or off-centered) of confined atom? How well can the presence of the atom and its type be noticed while studying external excitation by electron energy loss? How all those results are linked together? This project intends to study those questions.

Quantum Monte Carlo study of the energetics of rutile, anatase, brookite, and columbite TiO₂ polymorphs

Collaboration with Cambridge University, UK

Titanium dioxide (TiO₂) is a technologically preeminent material, which is used in photovoltaics, photocatalysis, and as a catalyst support. Despite its technological relevance, its fundamental properties are not fully understood: it is not even known what is the most stable structure of TiO₂. In this project, we study four types of TiO₂, the rutile, anatase, brookite, and columbite polymorphs, using state of the art computational methods. We use quantum Monte Carlo to describe the electrons and density functional theory to describe the atomic quantum and thermal motion, fully incorporating the effects of anharmonicity. Our calculations allow us to construct the most accurate phase diagram of this important material to date, predicting that at low temperatures the anatase structure is the most stable structure, but the rutile structure is stabilized above about 630 K.

[1] J. Trail, B. Monserrat, P. Lopez Rios, R. Maezono, and R.J. Needs, Physical Review B, in press.

THE GROUND STATE OF IRON PHTHALOCYANINE (II): A DIFFUSION MONTE CARLO STUDY

Tom Ichibha^{1,*}, Zhufeng Hou², Kenta Hongo^{1,2,3} and Ryo Maezono¹

¹*School of Information Science, JAIST, Nomi, Ishikawa, Japan*

²*National Institute of Materials Science, Tsukuba, Ibaraki, Japan*

³*PRESTO, JST, Kawaguchi, Saitama, Japan*

*E-mail: ichibha@icloud.com

ABSTRACT:

The ground state of the iron (II) phthalocyanine (FePc) stands as a several decades of problem [1] and be still under controversy. Although the ground state is known as triplet state and its candidates are restricted in these four electronic configurations: A_{2g} , B_{2g} , $E_g(a)$ and $E_g(b)$ [2], the previous DFT works gave different predictions depending on XC functionals [3]. We applied CASSCF+DMC and DFT (M06, M06L and M06-2X)+DMC to evaluate the relative energies of those four configurations reliably, without XC functionals. All of our DMC calculations consistently predicted A_{2g} as the ground state and characteristic 'N-shape' prediction, which can be, we found, also justified by the recent spectroscopy experiment for gas phase [4].

We considered how DFT predictions depend on XC functionals and perceived the balance of exchange and correlation is essential to reproduce DMC prediction: Comparing several DFT with DMC, with different percentages of exact exchange, we found exchange promotes the A_{2g} ground state and 'N-shape', where short-range exchange is much more important than long-range one. Whereas, correlation suppresses this tendency in opposite, found from comparing HF, CASSCF and CASPT2.

We identified the discrepancies being due to the assumptions made in the superposition model [5] in ligand field theory, which has also been employed in literature to explain the ground state of FePc. Our orbital analysis shows that the assumptions are too simple to describe the proper stabilizing mechanism explained by the orbital shapes: Oversimplified symmetry assumptions as well as the ignorance of outer ligand structures cannot capture the stabilization [destabilization] of b_{2g} [e_g] orbitals, those actually realizes A_{2g} as the most stable state.

This work is accepted by Scientific Reports in April, 2017 and the paper is uploaded in arXiv [6].

REFERENCES:

- [1] J. Fernandez-Rodriguez *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 214427 (2015).
- [2] K. Nakamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 235129 (2012).
- [3] N. Marom and L. Kronik, *Appl. Phys. A* **95**, 165 (2009).
- [4] B. Brena *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 074312 (2011).
- [5] D.J. Newman and B. Ng, *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989)
- [6] T. Ichibha *et al.*, [arXiv:1606:08706](https://arxiv.org/abs/1606.08706) (2016) [accepted by *Sci. Rep.* in April, 2017]

ACHIEVEMENTS:

- [1] "A DMC study on FePc electronic state", T. Ichibha, K. Hongo and R. Maezono, APS March Meeting 2016, 2016/03/14, Baltimore Convention Center, Baltimore, Maryland, USA

[2] "Essential factor for DFT predictions of relative energies in FePc: A Diffusion Monte Carlo study", T. Ichibha, Z. Hou, K. Hongo and R. Maezono, APS March Meeting 2017, 2017/03/13, Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, Louisiana, USA

[3] 「鉄フタロシアニンの拡散量子モンテカルロ計算」, 市場友宏, 本郷研太, 前園涼, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016/09/15, 金沢大学角間キャンパス

[4] T. Ichibha, Z. Hou, K. Hongo, and M., arXiv:1606:08706 (2016) [accepted by *Sci. Rep.* in April, 2017]

ACHIEVEMENTS:

XC40, CX250, UV3000

ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS OF LAYERED PEROVSKITE COMPOUND, $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$

Apichai Jomphoak, Kenta Hongo, and Ryo Maezono*

**Graduate School of Information Science, JAIST*

E-mail: mwkapj1401@icloud.com

The crystal structure of layered perovskite compound $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$, having the tetragonal unit cell with the space group $I4/mmm$, has been successfully synthesized and determined from laboratory X-ray powder diffraction. $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ has a layered perovskite structure similar to that of $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_7$ [1]. All O/N sites consist of mixture of 85.70% O and 14.30% N atoms. The Li-O/N distance of 2.0812 Å is in good agreement with those of $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_7$ and other oxides [2].

All the first-principle density functional theory (DFT) calculations described here were performed using virtual crystal approximation (VCA) in CASTEP [3] implementation based on the generalized gradient correction (GGA) to exchange-correlation potential in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional [4]. The authors restricted and treated the systems as non-spin-polarized in all calculation steps. The Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials (UPP) were used with a plane wave basis set that was truncated at a kinetic energy of 380 eV. The k sampling with 6x6x1 k-point grid was set in the Brillouin zone. A sampling of reciprocal space was used such that distance between k-point separations was about 0.04 Å⁻¹. The authors specified the convergence threshold for the maximum displacement during geometry optimization to be 5x10⁻⁴ Å.

As the detailed atomic coordinates for $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ were unknown, at the first stage, the full structural optimization of this phase was performed both over the lattice parameters and the atomic positions. However, due to symmetry, there are 3 possible sites of O/N. The BFGS optimization scheme [5] with the structural symmetries was used to find the stable positions. After the final self-consistency cycle, the theoretical equilibrium structures were obtained when the remaining forces acting on all the atoms were less than 0.01 eV/Å, and the remaining stress was less than 0.02 GPa. The present calculations are restricted to the athermal limit, in which temperature effects and zero-point motions are neglected, and the energy convergence criteria for self-consistent calculations were set to 5x10⁻⁶ eV/atom. After VCA calculations, the lattice parameters, atomic positions, band structures, density of states, and partial density of states were obtained. The Li atoms exclusively occupy the four-coordinated site Wyckoff position 4d with a full occupancy, which is located between the perovskite layers. Valence and conduction bands of this compound mainly consist of N-2p and Ta-5d, respectively. On the other hand, their hybridization between N-2p and O-2p from the calculation result seems smaller than authors' expectation. For the case of TaON, hybridization between N-2p and O-2p was known to be large.

REFERENCES:

- [1] N. K. McGuire and M. O'Keeffe, *J. Solid State Chem.* **54**, 49 (1984).
- [2] M. Kaga, H. Kurachi, T. Asaka, B. Yue, J. Ye, and K. Fukuda, *Powder Diffr.* **26**, 4 (2011).
- [3] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [5] B. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Kohn, *J. Comput. Phys.* **131**, 233 (1997).

ACHIEVEMENTS:

- [1] A. Jomphoak, R. Maezono, and T. Onjun. "Density Functional Theory of Graphene/Metallophthalocyanines: Electronic Structure of CuPc, NiPc, and CoPc on Graphene," in the 2nd International Conference Advanced in Functional Materials (AFM 2016), 8-11 August 2016, Jeju, South Korea (2016) S1:8PVS-60
- [2] A. Jomphoak, R. Maezono, and T. Onjun. "Self-Interaction Effects of Transition Metal Phthalocyanines on Graphene: A DFT Study," in the 18th International Workshop on Computational Physics and Materials Science: Total Energy and Force Methods, 12-14 January 2017, Trieste, Italy (2017)
- [3] A. Jomphoak, R. Maezono, and T. Onjun. "Density Functional Theory of Graphene/Cu Phthalocyanine Composite Material," Surf. Coat. Tech. **306**, 236 (2016).
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.015.

MACHINES:

CX250 [Program: Accelrys Materials Studio]

ION DIFFUSION IN LEAD-FREE SOLDER

Genki Prayogo and Ryo Maezono*

**Graduate School of Material Science, JAIST*

E-mail: g.prayogo@icloud.com

Usage of Pb-based solder is being phased out because of its negative effects on human health. However, transition to lead-free solder is not without problems, with replacement alloys having several unfavorable properties. Of particular concern is formation of voids in Cu_3Sn phase of Cu-Sn alloy, as it compromises solder joint strength. This void formation is known to be caused by differences in diffusion rate of constituent ions. Although these rates have been studied well, previous works gave differing conclusions [1].

We investigated how Cu and Sn ion diffuse in Cu_3Sn alloy from ab initio approach and estimate their diffusion constant. Ion diffusion is modeled as a Markov chain, and diffusion constant is calculated from defects formation energy and energy barrier. Phonon frequencies for each diffused ions are also calculated to predict diffusion constant at finite temperature. The Cu_3Sn phase is reported to be a long-range periodic structure, with $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Ti}$ and D0_{19} type structures appear mutually [2]. All possible diffusions paths within one unit cell of both structure types are considered for Cu and Sn ions. In our model, each of these diffusion paths are optimized for minimum energy by climbing nudged elastic band method (c-NEB). Five-frequency model as described by M. Koiwa et al. and T. Ito et al. [3,4] is used to determine the final diffusion constant.

We have determined that ion diffusion in Cu_3Sn phase occurs mainly in one planar direction. Finite temperature diffusion constant from phonon calculations also shows comparable result with previous experimental data.

REFERENCES:

- [1] S. Kumar, C. A. Handwerker, and M. A. Dayananda. Intrinsic and Interdiffusion in Cu-Sn System. 2011. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 32 No. 4 309-319.
- [2] X. Sang, K. Du, and H. Ye. An ordered structure of Cu_3Sn in Cu-Sn alloy investigated by transmission electron microscopy. 2009. Journal of Alloys and Compounds 469 129-136.
- [3] M. Koiwa and S. Ishioka. Random Walk Properties of Lattices and Correlation Factors for Diffusion via the Vacancy Mechanism in Crystals. 1983. Journal of Statistical Physics Vol. 30 No. 2.
- [4] T. Ito, S. Ishioka & M. Koiwa (1990) Correlation factor for diffusion via sublattice vacancy mechanism in the L12-type ordered alloy, Philosophical Magazine A, 62:5, 499-510, DOI: 10.1080/01418619008244915

MACHINES:

XC40, CX250, UV3000 [Program: VASP]

DFT+U ON ND-Fe-B COMPOUNDS

Adie Tri Hanindriyo*, Soumya Sridar[#], KC Hari Kumar[#], and Ryo Maezono*

*Graduate School of Advanced Science and Technology, JAIST

[#]Department of Metallurgical and Materials Engineering, IITM

E-mail: adietri@icloud.com

The compound Nd₂Fe₁₄B is widely used in manufacturing permanent magnets. This interest has driven much of the research on the Nd-Fe-B system, including its phase diagram as the result of numerous thermodynamic experiments. Computational calculation of phase diagrams (CALPHAD) initially exclusively used experimental data, but has since begun to utilize the results of first-principles calculation. To this end, Density Functional Theory (DFT) is used to calculate formation enthalpies of Nd-Fe-B compounds.

Hubbard U correction is used to account for the localized nature of Nd 4f electrons, known to be a failure of the GGA exchange-correlation potential used[1]. Comparison between 2 methods of choosing Hubbard U value is drawn: a simplified implementation of GGA+U[2] using effective Hubbard U value ($U_{\text{eff}} = U - J$) and GGA+U+J from constrained random phase approximation (cRPA) for bulk Nd[3]. Formation enthalpies resulting from both Hubbard U values are compared with experimental values and plain GGA. It is shown that plain GGA fails to obtain good agreement with experimental data, while both Hubbard U correction methods are sufficient to accurately calculate formation enthalpies of several Nd-Fe-B compounds.

Besides formation enthalpy, CALPHAD can also use the specific heat under constant pressure (C_p) as thermodynamic data to construct the proper phase diagram. To do this, GGA+U is used to obtain an energy vs. volume curve for Nd-Fe-B compounds, which is then fitted to the third order Birch-Murnaghan equation of state. Force constants are calculated using the frozen phonon method. C_p is then obtained for every 10 degrees increment from 0K to 1000K, where calculations results begin to fluctuate and lose reliability. This process has been completed for the compound NdB₆.

REFERENCES:

- [1] Anisimov, Vladimir I., Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. (1991). "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I". *Phys. Rev. B.*, 44, p.943-954
- [2] Cococcioni, Matteo and Stefano de Gironcoli. (2005). "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method". *Phys. Rev. B.*, 71, 035105
- [3] Nilsson, F., R. Sakuma, and F. Aryasetiawan. (2013). "Ab initio calculations of the Hubbard U for the early lanthanides using the constrained random-phase approximation". *Phys. Rev. B.*, 88, 125123

ACHIEVEMENTS:

- [1] "DFT+U on Nd-Fe-B compounds", Adie Tri Hanindriyo, Soumya Sridar, KC Hari Kumar, and Ryo Maezono, APS March Meeting 2017, 2017/03/13. Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, Louisiana, USA

MACHINE:

CX250 [Program: Quantum Espresso v5.3.0]

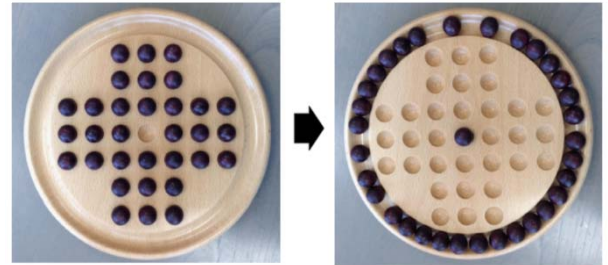
スパコンを用いたペグソリテアの解法に関する研究

所属・氏名 情報科学系・上原隆平

使用計算機: SGI Altix UV3000

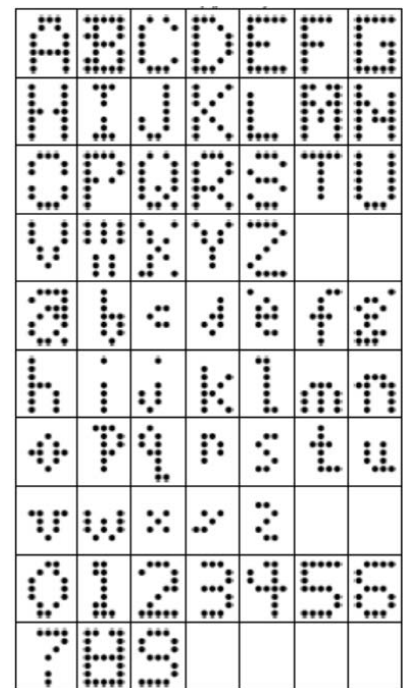
概要

ペグソリテアとは、古典的なパズルのひとつである(右図)。1990年、上原・岩田が NP 完全性を証明し、一般には手におえない問題であることを示した。1990年当時、上原は修士論文の中でこのパズルを解析し、PCで半月程度かけて解を探索したが、せいぜい数個の解しか見つけることができなかった。それから四半世紀、



計算機的能力は飛躍的に向上した。本研究では、スパコンの特性を生かしたアルゴリズムを新たに開発し、すべての解を数分で全列挙することに成功した(文献[3,4])。本研究は、単なる解の列挙にとどまらず、さらに以下の二つの研究へと発展した。

1. 上記研究の手法を生かしてペグソリテアを用いたフォントを開発し、アートと数学の融合を目指した国際会議に採択された(文献[1,2])。作成したフォントを右に示す。これはすべて、一つの初期盤面から到達できるパターンである。
2. 上記の研究で使ったスパコンの特性を計算モデルとして定式化することを目指し、NIIの公募型研究に理論的な枠組みのさらなる研究を申請し、採択されるに至った(関連取得研究費[1])。



関連発表論文

- 1) T. Oikawa, K. Yamazaki, T. Taniguchi, and R. Uehara: A Peg Solitaire Font, Bridges 2017, 2017/07/27-2017/07/31, Ontario, Canada. (査読あり、採択済)
- 2) T. Oikawa, K. Yamazaki, T. Taniguchi, R. Uehara: Development of Peg Solitaire Font, IEICE Technical Report, COMP2016-50, Vol. 116 No. 503, pp. 1-4, 2017/03/07. (査読なし)
- 3) T. Oikawa, I. Kanemoto, T. Saitoh, M. Kiyomi, and R. Uehara: Experimental Enumeration of Solutions for Peg Solitaire (Short Talk), IPSJ SIG Technical Report, 2016-AL-159-3, p. 1, 2016/09/23. (査読なし)
- 4) I. Kanemoto, T. Saitoh, M. Kiyomi, and R. Uehara: Counting the Number of Solutions for Peg Solitaire, IEICE Technical Report, COMP2016-14, Vol. 116, No. 211, pp. 1-5, 2016/09/06. (査読なし)

関連取得研究費

- 1) 平成29年度国立情報学研究所公募型共同研究「スパコン時代の計算モデルの構築とアルゴリズムの研究開発」

2分探索木を利用した低演算量な ℓ_1 正規化部分空間法に基づくチャネル推定

神戸大学工学研究科 高野泰洋

使用計算機 pcc

研究概要

従来の部分空間射影を用いた ℓ_2 Minimum mean square error (MMSE) チャネル推定は、Massive multi-input multi-output (MIMO)システムにおいて、Pilot contamination (PC) 問題により推定性能の劣化を被る。この課題に対し、これまで本研究は、チャネル長制約を利用した ℓ_1 正規化 MMSE チャネル推定法がPC問題の解決策となる数学的根拠を示してきた。しかし、断続的無線接続環境や Doubly selective fading channel において、 ℓ_1 正規化 MMSE 推定は貪欲アプローチにより全ての候補解から最適解を導くため、高い演算量が課題となっていた。

そこで本研究は、低演算量な ℓ_1 正規化 MMSE 推定チャネル推定法を提案した。具体的には、 ℓ_1 MMSE 推定の候補解の赤池情報規範(AIC)の曲線が Quasi convex 性を示すことに着目し、2文探索木を利用して有意な解候補のみ算出する。これにより、演算量を $O(W^4 N_T)$ から $O(\log W \cdot W^3 N_T)$ に削減した ℓ_1 MMSE 推定チャネル推定アルゴリズムを実現した。ここで、 W はチャネル長、 N_T は送信アンテナ数である。Figure 1 に示すように、提案手法(ℓ_1 MB-BST)は全探索アルゴリズム(ℓ_1 MB-CVT)と同等の推定性能を達成する。なお、基準となる全探索アルゴリズムは長時間の評価時間を要するが、並列計算機を利用することで、効率的に性能評価を実施することができた。

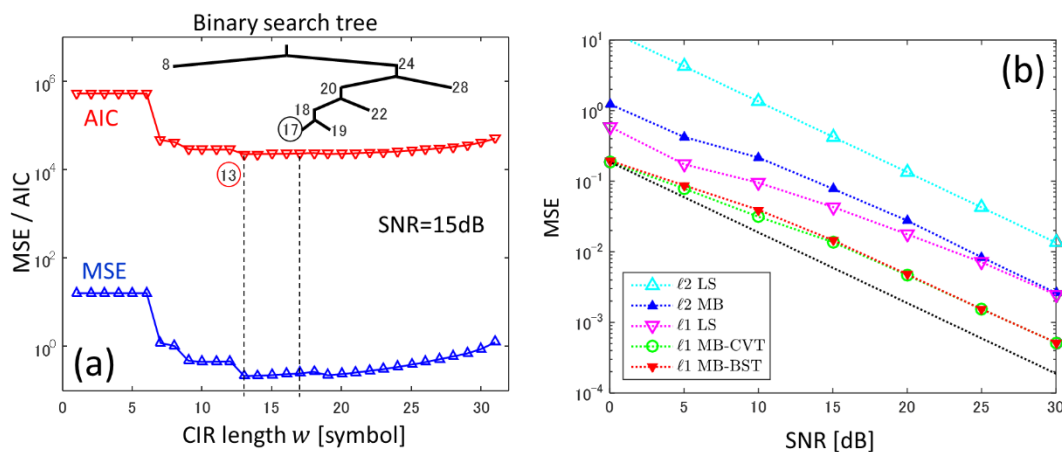


Figure 1 Vehicular-A チャネルにおける(a)AIC 値と(b)提案法(ℓ_1 MB-BST)の MSE 性能

研究業績

- [1] Y. Takano, "A complexity efficient ℓ_1 regularized subspace-based channel estimation using binary search trees", *2016 10th International Conference on Signal Processing and Communication Systems (ICSPCS)*, Gold Coast, QLD, 2016, pp. 1-6.
- [2] 高野泰洋, "情報規範を用いた L_1 正規化 MMSE チャネル推定法の性能", RCS 研究会, Jan. 2017.

数値流体解析を用いた脳動脈瘤コイル塞栓術後の再発に関する研究

情報社会基盤研究センター 井口 寧
情報科学研究科 河村 知記
使用計算機: lin, pcc.

研究概要

脳動脈瘤コイル塞栓術後の再発には血行力学的因子が関与していると考えられる。今回は、治療前のモデルとコイル塞栓術後のモデルを同時に作成し、数値流体力学 (Computational fluid dynamics: CFD) 解析を用いて再発と関連する血行力学的因子を検討した。

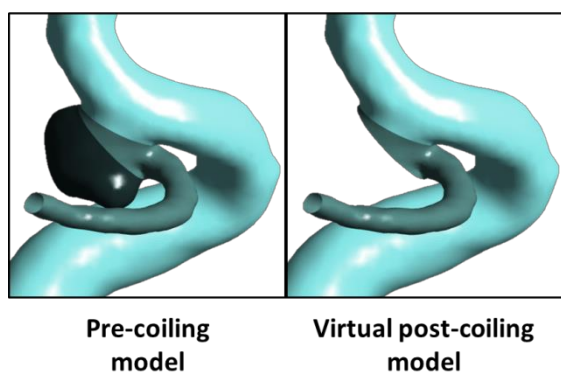
コイル塞栓術を行った内頸動脈瘤 50 例 (再発 7 例、非再発 43 例) を対象とし、術前の血管撮影画像から、pre-coiling model と動脈瘤を人工的に削除した virtual post-coiling model を作成した (Figure 1)。両モデルに対して CFD 解析を行い、pre-coiling model の neck 面や virtual post-coiling model の仮想コイル面における血行力学的因子を評価した。そして再発と関連する血行力学的因子を検討した。

再発群では、非再発群と比較すると、pre-coiling model のネック面における inflow area と inflow rate が有意に高値であった。再発群では、virtual post-coiling model の仮想コイル面における pressure が有意に高値であった。ROC 解析を行うと、pressure の AUC は 0.967 であり、最も高値であった。

Virtual post-coiling model はコイル表面にかかる血行力学的因子を術前に評価できる点で非常に有用であり、コイル面にかかる pressure が最も強い再発因子である可能性が考えられた。

各種 CFD パラメーターの算出は、北陸先端科学技術大学が所有する共有計算サーバーを使用した。

Figure 1



実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な MPI マルチキャスト機能の実装に関する研究

福井大学大学院工学研究科情報・メディア工学専攻 長嶺祐輔, 森眞一郎

情報社会基盤研究センター 井口 寧

使用計算機: Cray XC30 使用ソフト Cray MPICH

概要

本研究では, MPI を用いたマスタ・スレーブ型の大規模並列処理環境下で, 実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な動的マルチキャスト機構を提案・実装し, 北陸先端科学技術大学院大学の共有計算サーバを用いて有効性を検証した. また福井大学で構築したカスタムクラスタでの性能評価実験と比べて共有計算サーバでは極めて安定した性能を得ることができた.

[1. 動的マルチキャスト機構の実装]

今回の実装においては, マルチキャストの受信対象となり得るスレーブノードは任意のノードからの MPI メッセージを受信可能な状態であると仮定する. このとき, マスタノードの負荷を軽減するため, マスタノードはマルチキャストの受信対象となったスレーブノード群の中から 1 台のスレーブノードのみに配信先の情報と配信データを配信し, それ以降の配信動作は受信対象となったスレーブノード同士で分散配信を行う実装を行なった. 使用する分散配信のアルゴリズムは, binomial-tree と binomial-tree_ring_all_gather とし, メッセージ長に応じて選択する.

1. 1 動的な配信木の構築

マルチキャストの受信対象となるスレーブ・ノード群の構成に応じた配信木の動的構築が必要である. マスタノードは配信木の構築に必要な情報として, 全スレーブノード分のビットマップデータを用意し, マルチキャストの受信対象となるスレーブノードに対応した bit に 1 を, それ以外に 0 を記録した配信先情報(以下 bmp と記す)を作成する. その後, 最も rank 番号の小さいスレーブノードに bmp を配信する. bmp を受け取ったスレーブノードは, bmp を元に配信木を構成するランクのみからなる配信リストを動的に構築し, リスト全体の長さならびにリスト上での自分の相対的な位置から, 配信アルゴリズムにおける自らの役割を認識する.

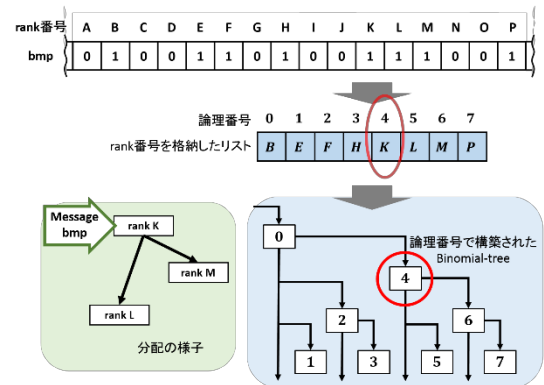


図 1. rank 番号 K を例とした資源ノードにおけるマルチキャストの処理フロー

図 1 は, rank B, E, F, H, K, L, M, P にマルチキャストを行う場合の bmp および動的に構築された配信リストと binomial-tree を示している.

1. 2 スレーブノードでの処理フロー

分配構造が動的変動することから, スレーブノードでは自らがマルチキャストの対象に含まれるか否か, また, マルチキャストの受信対象となった場合にどの rank から情報を受け取るかは, 実際にビットマップ(bmp)を受け取るまで判らない. そこで, マルチキャストの対象に含まれる可能性をもったスレーブノードは任意 rank からのメッセージを受信可能にする MPI_ANY_SOURCE を送信元として設定して, MPI 受信を可能な状態にしておく. 受信したメッセージがマルチキャストに関連するものか否かの識別は MPI メッセージに付随する tag 情報を用いて行う.

[2. 性能評価結果]

前章までに示した動的マルチキャスト機能を実装することで、既存の MPI_Bcast では実現できない動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能となった。本章では、実装した動的マルチキャスト機能の実装効率を検証するため、同じ構成のワークノード群に予め静的なコミュニケータを設定し MPI_Bcast を行った場合と、本提案の動的マルチキャストの性能を比較する。評価実験には並列計算機 Cray XC30 の 256 ノードを用いた。各ノードに 1 ランクを割り当て 256 個のワークノードを起動し、その中の r ノードにマルチキャストするのに要する実行時間を計測した。 r の値としては 8, 16, 32, 64, 128 および 256 について検証を行ない、それぞれ $0 \sim r-1$ のランク番号をもつノードに配信を行った。各 r の値に対して 100 回計測を行い、上位下位それぞれ 10% を除いたトリム平均を行なった値を実行時間とした。評価に用いたメッセージサイズとしては 80 [KB] と 8 [MB] を用いた。なお、MPI の集団通信機能を利用したマルチキャストとの比較では、コミュニケータを実行時に動的に生成し、生成したコミュニケータに属すノード群に対して MPI_Bcast を行う方式を採用する。この際、コミュニケータの動的生成時の不必要な同期待ちオーバーヘッドの影響を排除するため、起動時に設定される MPI_COMM_WORLD に属す全てのノードがコミュニケータの作成を待機している状態でマルチキャストを開始し、新規のコミュニケータを作成して、当該コミュニケータに対する MPI_Bcast が完了するまでに要する時間を測定した。

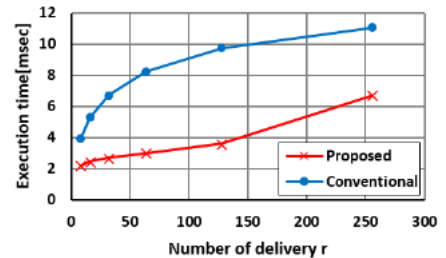


図 2. メッセージ長 8[MB]時の実行時間

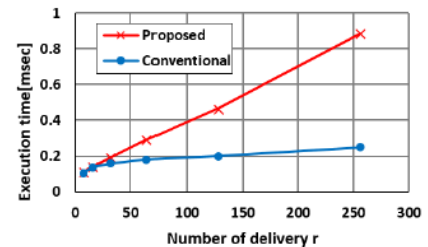


図 3. メッセージ長 80[KB]時の実行時間

メッセージサイズが 8 [MB] の場合の実行時間を図 2 に示す。縦軸が実行時間、横軸が配信数である。提案した動的マルチキャスト (Proposed) は MPI_Bcast (Conventional) に対して約 2 倍の速度性能を確認した。一方で、メッセージサイズが 80 [KB] の場合 (図 3)、提案した動的マルチキャストは MPI_Bcast よりも低速となった。これは、配信ノード数が 2 のべき乗であったために、中規模データサイズのメッセージに対する MPI_Bcast の第 3 のアルゴリズムである "doubling" (binomial-tree_scatter_doubling_allgather) という通信回数 $O(\log r)$ の手法を用いて MPI_Bcast が最適化を行なったのに対して、提案した動的マルチキャストが "ring" アルゴリズムを用いて $O(r)$ の通信回数が必要であったためであると考えられる。しかしながら、我々の提案した動的マルチキャストにおいても 256 ノードへの配信が約 1.3 [ms] で終了しており、実用上十分な性能が得られていると考える。また、我々の提案手法においても "doubling" アルゴリズムを実装することで MPI_Bcast と同等の性能が得られるものと考えられる。福井大学で構築したカスタムクラスタでも同様の性能評価実験を行い有効性を確認できているが、カスタムクラスタと比べて共有計算サーバでは極めて安定した性能を得ることができた。

[謝辞] 本研究の機会を与えて頂いた情報社会基盤研究センターの井口寧教授に感謝いたします。

関連発表論文

- 1) 長嶺祐輔, 福間慎治, 森眞一郎: 実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な MPI 環境下でのマルチキャストの実装, 第 15 回 情報科学技術フォーラム FIT2016, RC-009, pp1--6, 2016 [査読あり (FIT2016 論文賞受賞)]

関連取得研究費

- 1) 平成 28 年度北陸地区国立大学学術研究連携支援事業「グリーン IoT 社会を支える先端情報技術実践教育推進機構」(金沢大学 深山正幸, 福井大学 福間慎治, 北陸先端大学院大学 田中清史)
- 2) 科学研究費補助金 基盤研究(B) (H25~H27), 「マッシュブコア環境での対話的実時間シミュレーション手法の研究」, 福井大学 森眞一郎

3.2. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

Abstract

Advanced polymer electrolyte membranes (PEMs) are developed in recent years due to their wide range of applications, particularly in the fuel cell application. Sulfonated polyimide (SPI) thin films shows a high proton conduction and exhibit a lyotropic liquid crystal property. The SPI thin film shows the organized structure and its organized structure contributes the high proton transport property. In this study, two sulfonated polyimide (SPI) thin films were prepared with water and THF/water mixed solvents to investigate the casting solvent effect. The SPI thin film prepared with THF/water showed more than 5 times higher proton conductivity than that prepared with water mixed solvent at the low relative humidity (RH) and 298K. To reveal the origin for the difference of the proton conductivity, geometry optimization by DFT, polarized optical microscopy (POM), grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS), and p-polarized multiple angle incidence resolution spectrometry (pMAIRS) were carried out. The molecular ordered parts using LC properties in the SPI thin films exhibited almost identical structure in the low RH condition. On the other hands, the molecular orientation of the imide C=O groups in the non-ordered parts, which could not be detected by POM and GISAXS, showed the different angles. The proton conductivity at the low RH condition is affected by the degree of the molecular orientation in the non-ordered parts of the SPI thin films. Results of DFT calculation showed the alternative tilting structure between the imide groups and aromatic rings with the alkyl sulfonated chains.

Published paper:

- 1) Effect of Casting Solvent on Interfacial Molecular Structure and Proton Transport Characteristics of Sulfonated Polyimide Thin Films (Selected as HOT article)
Y. Nagao, K. Krishnan, R. Goto, M. Hara, S. Nagano
Anal. Sci., 33, 35 - 39 (2017) (Published in January 10, 2017)

「InSb 及び Sb_2Te_3 の電子状態および光学誘電率の第一原理計算」

石川工業高等専門学校・佐野陽之

使用計算機：SGI Altix UV3000, Cray XC30

<目的>

InSb や Sb_2Te_3 などの機能層を含む光ディスクでは、光の解像限界以下の微小ピットを読み取ることができる超解像現象が起こることが知られている。この現象は入射光によって発生する熱で機能層の光学誘電率が変化するために起こるが、その詳細はまだ解明されていない。本研究では、機能層材料として有望な InSb や Sb_2Te_3 を対象に、融解による光学誘電率の変化の起源を明らかにするため、結晶状態と融解状態の InSb と Sb_2Te_3 の電子状態及び光学誘電率の計算を行う。

<内容>

第一原理計算には VASP (Vienna ab-initio simulation package) を用いた。これまでの計算により、InSb の融解による誘電率変化のメカニズムはほぼ解明され、 Sb_2Te_3 結晶に関する計算もほぼ完了している。本年度は、融解状態 Sb_2Te_3 の電子状態と光学誘電率の計算結果を分析し、InSb と同様に融解によって電子状態が semiconductor-like から metal-like に変化し、それによって誘電率もバンド間遷移を反映したピーク構造から Drude 型に変化することを明らかにした。現在は、InSb と Sb_2Te_3 の違いについて分析・検討を行っている。

なお本研究は、JAIST マテリアルサイエンス研究科の水谷教授との共同研究に基づいて実施した。

<研究業績等> 本研究に関連する研究発表を以下に示す。

論文発表

- 1) H. Sano, T. Shima, M. Kuwahara, Y. Fujita, M. Uchiyama, and Y. Aono, “Response function of super-resolution readout of an optical disc studied by coupled electromagnetic–thermal simulation”, Jpn. J. Appl. Phys. 55(9S), 09SB02/1-6 (2016). (査読有)

<関連取得研究費>

- 1) 科研費基盤研究 (C) 「ナノサイズ光学窓の形成による超解像効果発現の最適条件の理論的探索 平成27年度～30年度、研究代表者：佐野陽之

Single-Molecule Imaging of a Polymer and All-atom MD Simulations

Tomoyuki Ikai and Ken-ichi Shinohara

使用計算機 : pcc

使用ソフト : Materials Studio (Forcite, Amorphous Cell)

Direct observation of structure and dynamics in a polymer chain (1)

Direct observation of a polymer chain deepens the understanding about its structure and function. The study of single-polymer-chains was made possible after the scanning probe microscope (SPM) and the total internal reflection fluorescent microscope (TIRFM) had been developed. The author succeeded in the direct observation of the long-chain branch (LCB) structure in a low-density polyethylene (LDPE), and the structural dynamics of a polymer chain in a functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) and an ethylene-propylene (EP) rubber measured by a fast-scanning atomic force microscope (FS-AFM). Single-molecule imaging of a macromolecular motion in a chiral helical polymer was achieved by the FS-AFM, and the diffusion coefficient of each part of the polymer chain was measured. Furthermore, a molecular walking along a rail of a synthetic helical polymer was discovered. This walking such as a crawling locomotion was observed by the FS-AFM in an organic solvent at room temperature. This result is a breakthrough that serves as the first step in order to create an artificial life function as a synthetic molecular motor driven by a thermal fluctuation in non-aqueous media. A working mechanism of the molecular motor was investigated by all-atom molecular dynamics (MD) simulations. On the other hand, the photonic function of the light-emission from a rigid-rod conjugated polymer was measured using TIRFM at room temperature. The light-emission from a single polymer chain as it slowly and dynamically changes over a cycle lasting a few seconds has been successfully detected using TIRFM with a built-in spectroscope.

Impact of a minority enantiomer on the polymerization of alanine-based isocyanides with an oligothiophene pendant (2)

L- and D-Alanine-based enantiomeric isocyanides bearing a quinquethiophene pendant group were (co)polymerized using a nickel catalyst. The influences of the monomer feed ratio on the polymerization kinetics and the resulting polymer structures, including molecular weights and backbone conformations, were investigated by chromatography, circular dichroism spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and all-atom MD simulations. For polymerization of the enantiopure monomer, the chain growth reaction was almost complete within a few minutes and yielded a one-handed helical polyisocyanide. The polymer single chains of micrometer-order length were directly observed by high-resolution AFM. When the polymerization feed contained 9 mol% of the antipode comonomer, the monomer consumption rate and polymer molecular weight decreased to ca. one seven-hundredth and one one-hundredth of the values obtained in the enantiopure system, respectively. We also found that the polymer containing only 2 mol% of antipode units did not adopt a helical structure at all and possessed a totally random-coil conformation.

A cellulose-based chiral fluorescent sensor for aromatic nitro compounds with central, axial, and planer chirality (3)

Chiral sensing using fluorescent responses as output signals is an attractive technique for enantiodifferentiation in terms of its rapidity, high sensitivity, simplicity and high-throughput ability. However, because the reported sensors can only be applied to a limited type of chiral molecule (mainly compounds with a chiral center), it is still a great challenge to develop a powerful fluorescent sensor applicable to various types of chirality. Herein, we synthesized a novel chiral fluorescent sensor (Ce-3) containing a benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-based π -conjugated group as a fluorescent signaling unit through a two-step polymer reaction,

including carbamoylation and cross-coupling reactions, using microcrystalline cellulose as a starting material. The enantioselective fluorescence response of this modified cellulose to aromatic nitro compounds was investigated in solution and in the solid state. Ce-3 exhibited enantioselective fluorescence quenching for a wide range of aromatic nitro compounds with central, axial and planar chirality. Visual chiral detection based on a change of the visible emission color was also achieved with Ce-3 in conjunction with anthracene as an achiral fluorescent dye. A corresponding model molecule did not show any marked sensing ability, suggesting that the regular higher-order structure of Ce-3 plays a key role in this efficient chiral sensing. The Ce-3 structure was also discussed by all-atom MD simulations.

Cellulose derivatives bearing pyrene-based π -conjugated pendants with circularly polarized luminescence in molecularly dispersed state (4)

A series of novel cellulose derivatives bearing pyrene-based π -conjugated pendants as a fluorescent unit was synthesized from microcrystalline cellulose via carbamoylation followed by Sonogashira-Hagihara cross-coupling, and their photoluminescence and circularly polarized luminescence (CPL) properties were investigated in solution. The cellulose derivatives Ce-1 and Ce-2 carrying the pyrene units at the 2,3,6- and 2,3-positions of the repeating glucose unit, respectively, exhibited greenish CPL with dissymmetry factors (g_{lum}) greater than 3.0×10^{-3} . In contrast, the analogous polymer (Ce-3), carrying the pyrene unit only at the 6-position, and the model molecules (GI-1 and GI-2) mainly emitted bluish monomer fluorescence with lower g_{lum} values less than 0.5×10^{-3} . Both the helical chirality derived from the cellulose backbone and the intramolecular excimer formation of the pyrene units were considered to play key roles in the efficient CPL. The influence of the substitution patterns of the pyrene units on the emission properties was investigated by all-atom MD simulations.

研究業績

査読付き論文

1. Ken-ichi Shinohara, "Single-Molecule Imaging of a Polymer: Direct Observation of Structure and Dynamics in a Polymer Chain", *Kobunshi Ronbunshu* **73**, 491-504 (2016). 【特集号・総合論文】
2. Tomoyuki Ikai, Yuya Wada, Yugaku Takagi, Ken-ichi Shinohara, "Impact of a minority enantiomer on the polymerization of alanine-based isocyanides with an oligothiophene pendant", *Polym. Chem.* **7**, 7057-7067 (2016). 【表紙掲載】
3. Tomoyuki Ikai, Daisuke Suzuki, Ken-ichi Shinohara, Katsuhiro Maeda, Shigeyoshi Kanoh, "A cellulose-based chiral fluorescent sensor for aromatic nitro compounds with central, axial, and planer chirality", *Polym. Chem.* **8**, 2257-2265 (2017).
4. Tomoyuki Ikai, Yutaka Kojima, Ken-ichi Shinohara, Katsuhiro Maeda, Shigeyoshi Kanoh, "Cellulose derivatives bearing pyrene-based π -conjugated pendants with circularly polarized luminescence in molecularly dispersed state", *Polymer* **117**, 220-224 (2017).

二成分荷電脂質膜の粗視化分子動力学シミュレーション：相分離と形態変化ダイナミクス

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 特任研究員 伊藤 弘明

マテリアルサイエンス系 助教 下川 直史

使用計算機：SGI Altix UV3000

【概要】

生体膜の主成分であるリン脂質は親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性分子の代表例である。多成分のリン脂質が水中で形成する人工脂質二重膜（リポソーム）は、十分低い温度において組成の不均一な相分離構造を形成することが知られており、生体膜において飽和脂質とコレステロールに富むラフトと呼ばれる領域のモデル系として注目されてきた[1]。また、リポソームは浸透圧などの外部ストレスにより容易にその形態を変化させる。このダイナミックな膜変形も生細胞の機能発現において重要である。したがって、多成分リン脂質二重膜における相分離ドメイン形成と膜変形の理解はソフトマター物理学・生物学の両面において重要な課題である。

リポソームを使った現在までの多くの研究では電氣的に中性なリン脂質が使われてきた。しかし、生体内には負電荷を親水頭部に有したリン脂質が存在しており、その静電相互作用が相分離・膜変形にどのような影響を与えているか、そのメカニズムは未だ明らかになっていない。そこで、荷電脂質を含む脂質二重膜での相分離[2]と変形の挙動[3]について、本研究で粗視化分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションにより相分離・膜変形を詳細に解析したところ、従来知られている電氣的に中性な相分離ドメインとは異なったドメイン成長則が明らかとなった(Fig.1)。さらに、荷電脂質を含む系では相分離の開始が中性脂質の系に比べ遅延が生じることがわかった。また、脂質組成比が1:1の系で、中性の系ではスピノーダル分解型の相分離が進行するが、片方の脂質種が電荷を有する荷電脂質膜では組成に関する対称性が破れ、核形成型の相分離が起きていることが示唆された。さらに静電相互作用による膜変形に関しても、ディスク状・紐状・バイセルといった構造形成が示唆され、脂質間の引力パラメータと塩濃度を変化させ系統的にどのような形態が表れるかを明らかにした。また、自発的な膜孔形成では、荷電脂質に富む相分離ドメイン内で荷電脂質分子が傾き、二重膜を

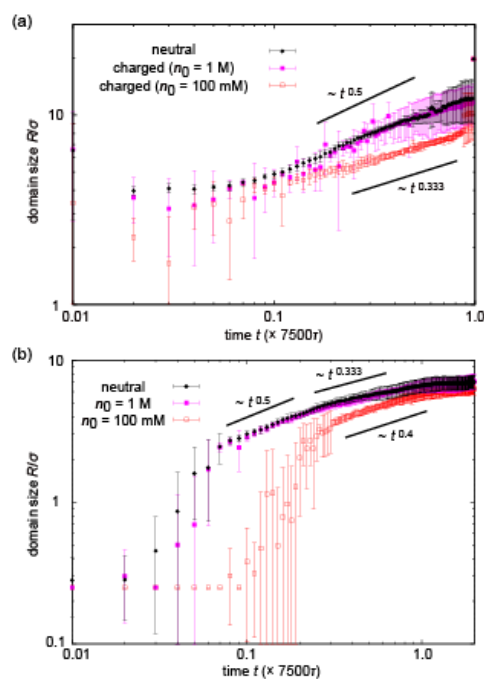


Fig.1: ドメインサイズの時間変化。(a)が荷電脂質：中性脂質=2500:2500、(b)が荷電脂質:中性脂質=1500:3500。(a)ではスピノーダル分解型 ($\sim t^{0.5}$) から核形成型 ($\sim t^{0.33}$) への変化、(b)では相分離開始の遅延が見られる。

構成している脂質分子の配向秩序が乱れることがきっかけとなっていることがわかった (Fig.2)。これらの結果は論文としてまとめ発表した[4]。

【参考文献】

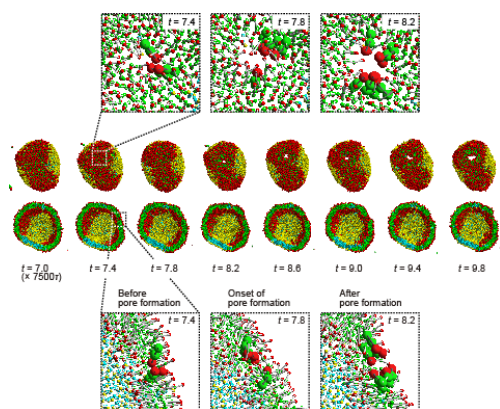


Fig.2:荷電脂質:中性脂質=2500:2500 における膜孔形成における分子の動きを示したスナップショット。 $t=7.4$ 付近で膜孔が開き始めるが、その際荷電脂質（親水頭部が赤、疎水尾部が緑のビーズで表されている）が膜内で傾いている様子がわかる。

- [1] K. Simons, E. Ikonen, *Nature*, **387**, 569 (1997).
 [2] H. Himeno, N. Shimokawa, S. Komura, D. Andelman, T. Hamada, M. Takagi, *Soft Matter*, **10**, 7959 (2014).
 [3] H. Himeno, H. Ito, Y. Higuchi, T. Hamada, N. Shimokawa, M. Takagi, *Phys. Rev. E*, **92**, 062713 (2015).
 [4] H. Ito, Y. Higuchi, N. Shimokawa, *Phys. Rev. E*, **94**, 042611 (2016).

【関連業績】

発表論文・著書

1. “Coarse-grained molecular dynamics simulation of binary charged lipid membranes: Phase separation and morphological dynamics”
 H. Ito, Y. Higuchi, N. Shimokawa, *Phys. Rev. E*, **94**, 042611 (2016).

学会発表

1. 「膜内相分離が誘起する荷電脂質ベシクルのトポロジー的形態変化」
 伊藤 弘明、新学術領域研究「分子ロボティクス」第4回分子ロボティクス若手の会
 石川県政記念 しいのき迎賓館 セミナールーム B (平成 28 年 8 月 20 日)
2. 「荷電脂質ベシクルの膜内相分離と形態変化の粗視化シミュレーション」
 伊藤 弘明、樋口 祐次、下川 直史、日本物理学会第 72 回年次大会
 大阪大学豊中キャンパス (平成 29 年 3 月 18 日)

外部資金

なし

静電相互作用が引き起こすコロイドの膜透過と相分離

マテリアルサイエンス系 助教 下川 直史

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 特任研究員 伊藤 弘明

使用計算機：SGI Altix UV3000

【概要】

細胞とナノ粒子の相互作用は薬剤送達（ドラッグデリバリーシステム）への応用から注目されている。さらに、工業的応用の汎用性から様々なナノ粒子、ナノ材料の開発が進められているが、それらの細胞毒性に関しても理解する必要がある。そのため、ナノ粒子がどのように細胞への取り込まれるのか、どのような影響を与えるのかを理解することは重要である。実験において実際の細胞やモデル系（リポソーム）を用いてナノ粒子の取り込み挙動は様々研究がなされている。数値シミュレーションによっても研究が行われているが、ほとんどが中性の脂質とナノ粒子（コロイド）の相互作用を扱っている。しかし、細胞には荷電脂質が存在し、さらにコロイドも電荷を有している場合が多い。そのため、コロイドと細胞膜の静電相互作用が粒子の取り込み挙動をどのように支配しているかは重要な問題である。

我々は荷電脂質膜の相分離・形態変化について実験・粗視化分子動力学シミュレーションを用いて研究を進めてきた[1,2]。そこで、負電荷脂質膜へ荷電コロイドを添加した際の粒子の挙動を粗視化分子動力学シミュレーションによって明らかにした。

はじめに電荷を有していない中性コロイドを添加し、コロイドと脂質との親水相互作用・疎水相互作用を変化させその挙動を計算した。その結果、疎水相互作用が十分に強くなるとコロイドは膜表面に吸着する状態から、膜内やリポソーム内へ取り込まれることがわかった (Fig.1)。負電荷脂質と異符号の電荷を有する正電荷コロ

イドではこの取り込み挙動が促進された。価数が+10の時は中性とほぼ同じ挙動を示したのに対し、+50ではコロイドの吸着により荷電脂質がコロイド近傍に強く集積し相分離ドメインを形成することがわか

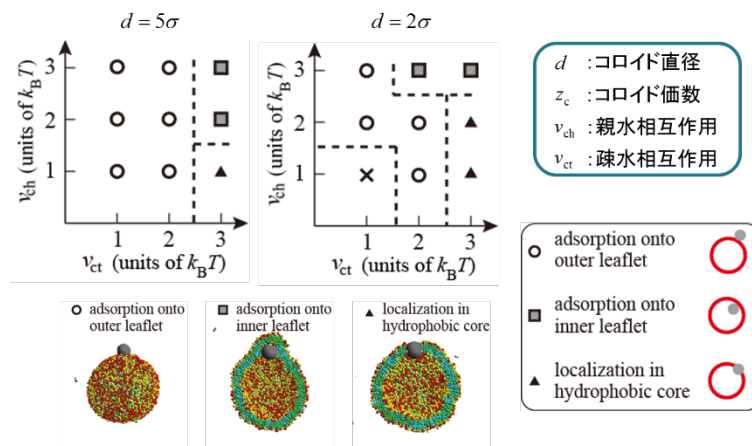


Fig.1: 中性コロイドの挙動。疎水相互作用が強いと膜内やリポソーム内に取り込まれやすい。

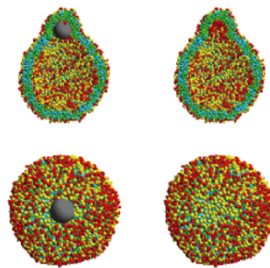


Fig.2: 荷電コロイドの吸着による相分離。(上) 正電荷コロイドの吸着により負電荷脂質（頭部が赤）が集積。(下) 負電荷コロイドの吸着により中性脂質（頭部が黄色）が集積。

った(Fig.2)。さらに価数が-50の負電荷コロイドを添加すると、親水・疎水相互作用が弱いと膜面から離れていくのに対し、非静電相互作用が十分に強いと膜面に吸着することがわかった。また、その際荷電脂質がコロイド近傍から排除され、中性脂質が集積することがわかった。

【参考文献】

- [1] H. Himeno, H. Ito, Y. Higuchi, T. Hamada, N. Shimokawa, M. Takagi, *Phys. Rev. E*, **92**, 062713 (2015).
- [2] H. Ito, Y. Higuchi, N. Shimokawa, *Phys. Rev. E*, **94**, 042611 (2016).

【関連業績】

発表論文・著書

1. “脂質膜の相分離”
下川 直史、材料表面の親水・親油の評価と制御設計 (テクノシステム株式会社)、第8章/第9節 (分筆)、531-539 (2016).
2. “2次元・3次元膜ダイナミクスと細胞信号伝達”
下川 直史、高木 昌宏、*膜(MEMBRANE)*, **41**, 233-239 (2016).

学会発表

1. 「粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質膜の相分離と変形」
下川 直史、新学術領域研究「分子ロボティクス」最終領域会議
東京大学本郷キャンパス (平成29年3月12日)

外部資金

- 科学研究費 基盤研究(C) (代表)
「荷電脂質膜における多価イオン間静電相互作用と相分離」
(平成29年度～平成32年度)

分子シミュレーションによるタンパク質の結合ポケット解析と基質の結合構造予測

所属・氏名 理化学研究所・齋藤大明

使用計算機: xc30, xc40

【概要】

新規薬剤の開発のためには、タンパク質の機能を阻害/活性化する基質（薬剤）分子や結合サイトの同定、気質が結合した複合体構造の詳細が必須であり、これらを高速・高精度に予測・解析するための理論的手法の開発が切望されている。コンピュータを用いた薬剤スクリーニングや複合体構造の予測法にドッキングシミュレーションがある。ドッキングシミュレーションは、創薬開発コストを効率化・迅速化させるための基盤技術として用いられて久しいが、未だこれら技術による新規薬剤の開発・実用化への貢献度は少ない。これは、タンパク質-基質間の親和性評価のためのスコア関数が、計算速度の制限から単純化されていることや、タンパク質の構造を剛体として取り扱っていることが原因の一つである。タンパク質の結合サイトの動的構造は、基質との形状相補性（「鍵と鍵穴」）や分子親和性（分子間相互作用）、誘導適合（induced fit）を決定する重要特性であることから、タンパク質の構造フレキシビリティを考慮した分子ドッキング法の開発は至要課題である。本研究では(1)分子動力学(MD)計算を用いて結合ポケットの形状変化を含めたレセプターのアンサンブル構造作成し、これら構造に対して(2)分子ドッキング計算を行い、(3)結合構造の最適化(induced fit)を行う。(4)最後に基質-タンパク質間の分子親和性を自由エネルギー計算を用いて評価する。これら手法の開発・洗練により、より相互作用や構造相補性が良い基質の結合構造を見いだす。また、開発した手法を化合物スクリーニングに応用し手法の有効性について議論する。

【方法・計算モデル】

本研究では基質-タンパク質の結合構造が X 線構造解析によりすでに解かれているモデルを採用した(PDB ID 2HI4)。この PDB ファイルからリガンド(阻害剤)を取り除き、レセプターの周りに水分子を配置させて初期構造を作成した。始めに定温・定圧 MD 計算($T = 300\text{K}$, $P = 1\text{atm}$)を実行し、タンパク質の溶媒和された平衡構造を作成する。MD の力場は Amber99-ILBN を使い、水分子のモデルは TIP3P を用いた。MD 計算には Gromacs5.1.2 を用いた。

分子ドッキング計算は MD 計算によって生成されたレセプターのアンサンブル構造に対して行う。本研究ではレセプターの分子誘導適合をモデルするために、ドッキングにより示された結合ポーズの構造最適化を行う。その後、最適化された結合構造に対し MM-GBSA 法[2]を用いてリガンド-レセプターの結合自由エネルギー（スコア値）を評価する。最後に、作成したリガンド分子配座に対して、結晶の基質座標を reference にした根平均自乗変位(RMSD)計算を行い、結果の正当性を評価する。誘導適合分子ドッキング計算は系が平衡化した 1μ 秒分のデータを用いて行いた。本研究では 1000 個のレセプター構造に対して誘導適合分子ドッキング計算を行い、それらの結合ポーズに対するスコア値と RMSD 計算を行った。ドッキングに用いたプログラムは Dock6.6 を使い、リガンドの力場パラメータは Generalized Amber Force Field (GAFF), 原子の部分電荷は AM1 法を用いて RESP 電荷を適用した。構造最適化と結合自由エネルギー計算には Amber14 を用いた。

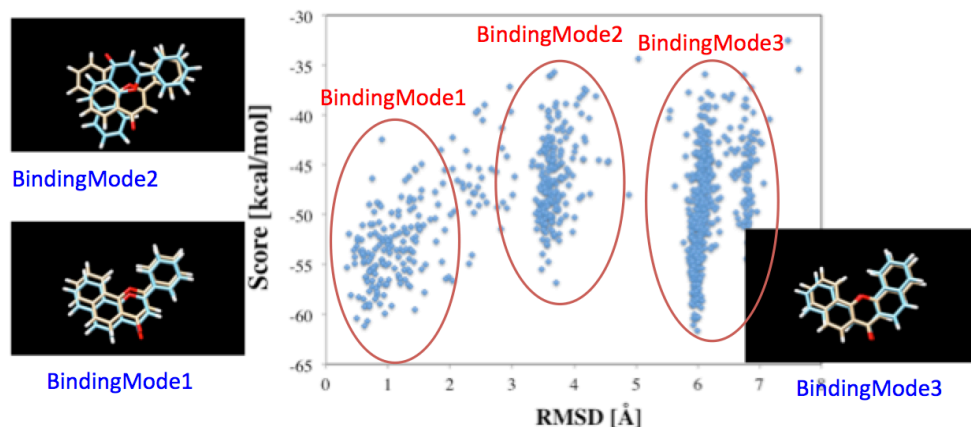


図1: RMSD 値に対する結合エネルギーと各結合モードでの結合ポーズ比較

【結果】

ドッキングによって予測された全ての基質配座のスコア値（結合自由エネルギー）を RMSD 値に対してプロットした結果を図1に示す。ドッキングの結果、結合ポーズは大きく3つの結合モードに分類される結果が示された。結合モード1では RMSD の値が小さくなるに従って結合エネルギーが低くなる結果が得られ、用いた手法の有効性が示された。最も結合エネルギーが低かった時のリガンドの RMSD 値は ~ 0.6 Å程度であり、結晶で解かれた基質配座とほぼ一致する結果を示した。結合モード2は分子全体が側面方向に反転したような配向で、結合モード3では分子長方向に反転したような配向となっていた。図1に示されるように、結合モード3では結合した分子の形状が実験の正解の結合構造とほぼ重なったようなポーズとなっており、また結合エネルギーも正解の結合ポーズの値と同程度であることが示された。このことから、結合モード3の結合ポーズも阻害活性のポーズとなりえると考えられる。

【関連学会発表】

- 1) 分子シミュレーションによるタンパク質の結合ポケット解析と基質の結合構造予測、齋藤大明、水上卓、沖本憲明、泰地真弘人、第30回分子シミュレーション討論会 大阪、2016/11/30-12/2
- 2) 分子ドッキングと分子動力学シミュレーションを用いたシトクロム P450(CYP1A2)活性部位における化合物の結合分布解析、齋藤大明、水上卓、平野秀典、大塚教雄、沖本憲明、泰地真弘人、第10回分子科学討論会 2016 神戸、2016/9/13-15
- 3) Prediction of sites of metabolism of compounds for CYP1A2 by combined molecular simulations、齋藤大明、水上卓、平野秀典、大塚教雄、沖本憲明、泰地真弘人、CBI 学会 2016 年大会、2016/10/25-27
- 4) アンサンブルドッキングを用いた CYP1A2 に対する薬剤代謝部位予測、齋藤大明、水上卓、平野秀典、大塚教雄、沖本憲明、泰地真弘人、第54回日本生物物理年会、2016/11/25-27

C. elegans の集団運動に関する研究

所属・氏名 マテリアル・永井 健

使用計算機: hpcc, uv3000, xc40

概要

水中を遊泳する微生物や、電場や化学反応を使って運動するコロイドなどの自己駆動粒子集団でしばしば秩序だった構造が観察され、様々な系で似通った現象が見られる。そのため系の詳細によらない普遍則があると考えられており、Vicsek モデル[1]などの自己駆動粒子の集団運動に対する数理モデルが盛んに研究されてきた。その結果、幾つかの普遍則が予言されており、化学走性を持たない細胞性粘菌のソリトン状の構造や大腸菌集団の長距離相関を持った密度ゆらぎ[2]など幾つかの予言された現象が現実の系でも観察されている。我々は 2 次元平面で回転運動を示す自己駆動粒子集団に注目し、Vicsek モデルを元にした多粒子モデルのシミュレーションを hpcc, uv3000, xc40 で行った。我々のモデルでは臨界密度以上で渦状構造を作り、出来た渦が空間を埋め尽くす。この現象はガラスに固定された分子モーターに駆動される微小管集団で観察されている[3]。我々の数理モデルは運動の詳細を考慮しない点粒子の多粒子モデルであるため、渦状構造の形成は様々な系で普遍的に観測されると期待される。

回転運動を示す自己駆動粒子に成り立つ普遍則を探るため、今回は二次元面上の *C. elegans* の集団運動を解析した。*C. elegans* が回転運動を示すことはよく知られている。*C. elegans* の密度を上げると図 1 のようにネットワーク構造を作り、ネットワークで囲まれた渦状構造が空間を埋め尽くすことがわかった。渦は激しく大きさを揺らがせながら、消滅生成を繰り返す。上記の我々の数理モデルにおいても同様に渦がランダムに消滅生成を繰り返す相が見出されている。そこで、*C. elegans* と数理モデルの渦の大きさ分布を比較してみた所、ともに大きい渦サイズ部分で対数正規分布となることがわかった。この解析において hpcc の GPU を用いて matlab による画像解析を行った。湿度に対する集団運動の依存性も我々のモデルで再現されることから、モデルで考慮した主要な運動特性である回転運動と衝突時に働く運動方向を揃える相互作用が *C. elegans* のネットワーク構造形成の主要因であると結論づけた。

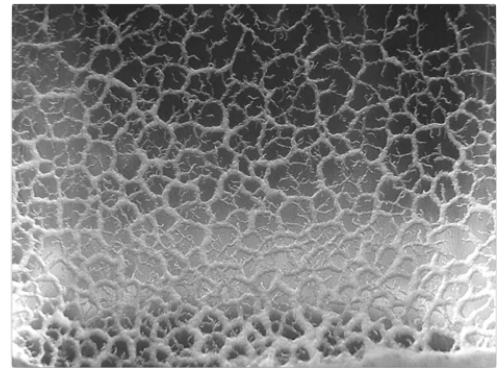


図 1: *C. elegans* の集団運動。

[1] T. Vicsek, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (1995).

[2] D. Nishiguchi, *et al.*, *Phys. Rev. E* (2017).

[3] Y. Sumino, *et al.*, *Nature* (2012).

発表論文リスト

- 1) 永井健, 伊藤浩史, 杉 拓磨, 「*C. elegans* 集団の動的ネットワーク形成」, 日本物理学会第 72 回年次大会.

Active Sites Engineering for Exceptional ORR and OER Bifunctionality Metal-free Catalysts

School: University College
London

Name: Guoliang Chai

Machine: XC30 and CX250

Bifunctional catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) are highly desirable for rechargeable metal-air batteries and regenerative fuel cells. However, the commercial oxygen electrocatalysts (mainly noble metal based) can only exhibit either ORR or OER activity, and also suffer from inherent cost and stability issues. It remains challenging to achieve efficient ORR and OER bifunctionality on a single catalyst. Metal-free structures offer relatively large scope for such bifunctionality to be engineered within one catalyst, together with improved cost-effectiveness and durability. Herein, by closely coupled computational design and experimental development, highly effective bifunctionality is achieved in a phosphorus and nitrogen co-doped graphene framework (PNGF) - with both ORR and OER activities reaching the theoretical limits of metal-free catalysts, superior to the noble metal counterparts in both (bi)functionality and durability. In particular, with the identification of active P-N sites for OER and N-doped sites for ORR, we successfully intensified such sites by one-pot synthesis to tailor the PNGF. The resulting catalyst reaches an ORR potential of 0.845 V vs. RHE at 3 mA cm⁻² and an OER potential of 1.55 V vs. RHE at 10 mA cm⁻², respectively. Its combined ORR and OER overpotential of 705 mV is much lower than those reported previously for metal-free bifunctional catalysts.

Published papers:

- 1) Guo-Liang Chai,^{*†} Kaipei Qiu,[†] Mo Qiao, Maria-Magdalena Titirici, Congxiao Shang, and Zhengxiao Guo,^{*} *Energy Environ. Sci.*, **2017**, DOI: 10.1039/C6EE03446B. (IF=25.427)

3.3. 知識科学分野の計算サーバ利用研究

第一原理駆動型逆モンテカルロモデリング法の開発

物質・材料研究機構 小原 真司
知識科学研究科 ダム ヒョウ チ
使用計算機: Cray XC40

概要

非晶質物質の構造解析の難しさは、実験から得られる構造情報が乏しいことに起因していると言っても過言ではない。結晶の場合は、回折パターンに現れるブラッグピークを空間群という記述子を用いることにより一意的に表現できる。非晶質物質は、回折パターンがブロードでかつ、空間群のような記述子が存在しないため、回折パターンを規格化してフーリエ変換した二体相関関数でしか構造情報を記述できない。

近年の計算機実験の発達により非晶質物質の構造解析は進化したと言えるが、回折実験データを忠実に再現できる構造モデルの構築は未だに困難である。一方、McGreevy と Pusztai により開発された逆モンテカルロ (Reverse Monte Carlo (RMC)) モデリング法は、回折実験データに基づいた構造モデルを構築することができる。しかしながら、モンテカルロベースであることから得られた構造はユニークでない点はこれまで指摘され続けて来た。RMC のもっとも大きな問題点は、回折実験データを再現するもっとも秩序のない構造を作ることである。この問題点を解決するために我々は第一原理を用いた構造リファインメントに取り組んでいる。

実験データとしては、放射光 X 線や中性子を用いた回折実験データを主体とし、RMC より得られた構造を初期構造として第一原理計算によりリファインを行う。そして、第一原理計算より得られた構造情報 (二体分布関数、配位数分布、角度分布関数) や NMR から得られた実験結果を再現するように RMC における束縛条件としてフィードバックした、第一原理駆動型逆モンテカルロモデリング法を使った研究を行っている。

今後は得られた情報をデータベース化することにより、第一原理駆動型逆モンテカルロモデリングに多くの構造情報を学習させる。さらには、機械学習の導入により、将来的には計算コストの大きい第一原理を用いない機械学習駆動型逆モンテカルロモデリング法の開発を試みる。

関連発表論文

- 1) A. Hirata *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 11591 (2016).
- 2) Y. Onodera *et. al.*, *Nat. Commun.*, in press.

関連取得研究費

- 1) JST さきがけ「機能性不規則系物質の原子・電子レベル構造解析基盤の構築」小原真司
- 2) JST さきがけ「実験・計算データのマイニングと精密結晶構造解析との融合による逆問題可解な材料設計技術の開発」ダム ヒョウ チ

4. 謝辞

JAIST の並列計算機利用者メーリングリストである MPC メーリングリストを通じて各計算機利用者へ報告書の作成を依頼し、これに応じて頂いた各著者のご厚意によって、本報告書を取りまとめることができました。

ご多忙のところ、報告書の作成にご協力を頂いた著者各位に心から感謝いたします。