

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2011
Author(s)	佐藤, 幸紀; 尾崎, 泰助
Citation	Technical memorandum (School of Information Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology), IS-TM-2012-001: 1-73
Issue Date	2012-07-03
Type	Others
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/10574">http://hdl.handle.net/10119/10574</a>
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情報科学研究科)

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

佐藤幸紀, 尾崎泰助 編

2012年7月3日

IS-TM-2012-001

北陸先端科学技術大学院大学  
情報科学研究科  
〒923-1292 石川県能美市旭台 1-1

## 要旨

2011 年度に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行われた研究の概要および発表論文リストを紹介する。

## 目次

1. JAIST における共有計算サーバ環境 .....	4
2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究 .....	8
潜熱を考慮した鼻腔壁面モデルを用いた鼻腔シミュレーション .....	9
ステントによる血管拡大が脳動脈瘤に及ぼす影響 .....	10
OpenFOAM を用いた血流解析の GPU による高速化 .....	12
糖鎖層の溶質輸送におよぼす電荷の影響 .....	16
ケニアでの第一原理電子状態計算チュートリアルの実施 .....	17
量子拡散モンテカルロ法を用いた電子状態計算 .....	19
The report on the use of JAIST's computational facilities .....	20
固体系の量子モンテカルロシミュレーションに対する GPGPU による高速化に対する研究 .....	21
コード実行時におけるプログラムのデータ依存関係の抽出 .....	23
タイミング調整機能を持つ集積化データパス回路のための設計最適化と調整アルゴリズム .....	24
リコンフィギャラブル・コンピューティングにおけるデータ転送を考慮した効果的な処理法とその実装手法に関する研究 .....	26
3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究 .....	27
全学共用計算サーバ・並列計算機利用レポート .....	28
オーダーN交換汎関数の計算 .....	29
不均一系 Ziegler-Natta 重合の計算化学的遷移状態分析に基づく活性予測 .....	31
磁性を考慮した穴あきグラフェンの安定構造と電子伝導 .....	35
固液界面系に対する第一原理分子動力学計算の安定的実行（第一原理計算プログラム OpenMX に基づく検討） .....	37
コレステロールを含んだ脂質二重膜の水分子透過性 .....	39
遷移金属酸化物のノンコリニア磁性状態の第一原理計算 .....	41

溶媒和自由エネルギー計算とデータマイニング法によるタンパク質の水和現象の解明 .....	43
Theoretical Calculation for Proton Transfer in Biological System – Clarification of Catalytic Mechanism of Enzyme – .....	45
Fiscal report for the use of JAIST's machines.....	47
Reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons on TiO <sub>2</sub> (110): towards formation for carbon nanostructures.....	49
Large-scale Benchmark Calculations of OpenMX Code on Cray XT-5 .....	51
First-principle calculations of electron states of an AsGa atom in a Be-doped low-temperature grown GaAs layer .....	55
First-principle study on transport phenomena of nano-scale carbon based materials .....	57
Adsorption of highly aromatic rings compounds on Sing wall carbon nanotubes.....	59
Ab-initio study of cyclopentasilane and liquid cyclopentasilane	
Electronic structure of antisite As defect in Be-doped GaAs.....	60
Studies of Interfacial Charge Transfer in Au-Ag and Pt-Ag Nanoparticles: DFT Calculations .....	61
Towards an Extreme Scale First-Principles Calculation Code.....	62
Computation of Optimized structure and Electronic structure of Polymer and small molecule .....	63
Investigations of carbon alloy catalyst by using first-principles methods.....	65
The Report on Use of Computing Facilities of JAIST.....	67
The Report on Use of Computing Facilities of JAIST.....	68
<b>4. 知識科学分野の計算サーバ利用研究.....</b>	<b>70</b>
第一原理計算による液体材料の物性評価.....	71
<b>5. 謝辞.....</b>	<b>73</b>

## 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 佐藤幸紀

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。情報センターは JAIST 情報環境システムと連携しつつ学内共有の計算資源として計算サーバを設計・導入・管理・運用している。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。情報センターと MPC グループ・MPC 管理グループの関係は参考文献[9]や[10]を参照願いたい。

2011 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と共有計算サーバ環境の更新点を以下説明する。2011 年度は 2012 年 2 月 9 日に MPC 管理グループと mpc ヘビーユーザーと情報センターによるミーティングを開催し、運用に関する議論を行った。議論の内容としては以下のようなものであった。情報センターより 2012 年 3 月から稼働開始の Altix と vSMP の紹介を行った後、キューイングシステムの構成について議論を行った。また、情報センターより既設の mpc マシンの稼働率の状況を説明した後、各マシンのキュー構成の見直しや利用方針の確認を行った。議論の結果、Materials Studio については、Visualiser 経由のジョブは PCC-LM 系に投入するよう設定・広報し、ユーザが直接投入するジョブは pcc-hs 系に投入してもらうということが確認された。また、申請キュー(LONG-L)の申請を行う場合は、その申請を利用希望日の 2 週間前とルール変更することを決定した。なお、申請キューに関しては 2011 年度は 1 件の申請があり、申請に沿って 11 月 11 日から 12 日にかけてリソースの利用を調整した。

情報センターは並列計算機ユーザーの技術レベルの向上へのサポートの一環として半期に一度程度の利用者講習会を行っている。2011 年度は 6 月に Cray XT5, SGI Altix4700, NEC SX-9, Appro クラスタシステムの利用者講習会を開催した。また、これらの利用者講習会の前に並列機の利用に必要な UNIX の知識を紹介する 30 分間の UNIX 初心者セミナーも開催した。6 月にはこれらの講習会に加えて Altix XE Cluster に搭載された FPGA ノードを利用するための勉強会を開催し、Impulse/C でのプログラミングにより FPGA ハードウェアアクセラレータを利用する方法に関する講習を行った。10 月には性能解析およびプログラムチューニング・キャッシュ効率化により 100 倍速くなるプログラムを体感することをテーマとした Cray XT5 利用者講習会、CUDA を用いた GPU の利用をテーマとした GPU クラスタ講習会、JAVA でのプログラ

ミングをテーマとした PC クラスタシステム/JAVA プログラミングの講習会を開催した。

2012 年 4 月時点の計算サーバの概要を表 1 に示す。2012 年 3 月に Altix-4700 がリプレースされ、1536CPU コアと 12TB の大規模単一メモリ空間を提供する Altix-UV と vSMP という大規模共有メモリを持つ並列機が新規に稼働した。これらの稼働に合わせて、Altix-4700 はサービスを終了し、Intel Itanium シリーズでサポートしていた IA-64(EPIC)命令セットに対応するマシンが共有計算サーバから姿を消した。このため、Altix-4700 から Altix-UV にプログラムを移行する際にはソースコードの再コンパイルが必要となる。

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 2011」は 2011 年度に情報センターから提供されている共有計算サーバを利用した研究の概要とその成果報告である。各ユーザーのニーズを的確に把握し、さらに充実した計算機環境を構築することを目的として、MPC 管理グループと情報センターにより mpc メーリングリストにおいて本報告への協力の依頼を行った。その結果、各著者のご厚意によって情報科学分野から 11 件、材料科学分野から 22 件、知識科学分野から 1 件の報告の提出をいただいた。寄稿された報告より、共有計算サーバは JAIST の教育研究のインフラとして幅広いアプリケーションに利用されている様子がうかがえる。以上のように、共有計算サーバは先端的な教育研究環境を整備する意味でますます重要性を増しているといえる。

表 1:JAIST で利用可能な計算サーバ(2012 年 4 月 1 日現在)

機種名	主な仕様
Cray XT5	分散メモリ, スカラー型 CPU: Quad-Core AMD Opteron 2.4GHz (Shanghai) 計算ノード: CPU: AMD Opteron 2.4GHz×256×8(19.6TFLOPS) メモリ: 16GB×256 = 4TB CPU 間接続: 3D トーラス結合 帯域幅: CPU-CPU 間 6.4GB/s(HyperTransport) CPU-メモリ間 5.3GB/s ノードから外部へのデータ転送 7.68×18 = 138.24GB/s(双方向) サービスノード: CPU: AMD Opteron 2.4GHz×4×8 メモリ: 16GB×8 = 128GB
SGI Altix-UV1000	共有メモリ型(ccNUMA 方式) 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 * 2 基 メモリ: 128GB (DDR3@1033MHz * 4 channels ) NUMA-link5 (15GB/秒/node)によりノードを結合 OS: SUSE Enterprise Server 11 SP1 ディスク装置 51TB

vSMP	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) 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 ノード構成(Fujitsu Primergy RX300 S7) Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2690 2.90GHz ×2 基 128GB メモリ Infiniband QDR 4x によるノード間接続 OS:CentOS 5.6 ディスク装置 32TB, pNFS による高速 IO、/work としてマウント
NEC SX-9	共有メモリ型、ベクトル処理 CPU: ベクトル型 102.4GFLOPS/CPU (合計 409.6GFLOPS) メモリ:256GB(共有メモリ) メモリバンド幅:1CPU あたり 256GB/s (合計 1024GB/s) ディスク装置:5TB(RAID6) OS:SUPER-UX(UNIX System V 準拠)
Apollo PC クラスタ	<Apollo gB222X/1143H> 分散メモリ型 システム全体で 704CPU コア, 2560GB のメモリ (高速演算ノード)64node CPU: Intel Xeon 2.93GHz(Nehalem-EP 4core)×2 メモリ:24GB DDR3 (大容量メモリノード)8node CPU: AMD Istanbul 2.6GHz(Istanbul 6core)×4 メモリ:128GB DDR2 ディスク装置:/work 4.1TB(RAID6 Luster ファイルシステム) OS: Rad Hat 5.4 Infiniband 4×QDR
Apollo GPU クラスタ	分散メモリ型 Appro 1323G2-SM10 全体で 144Core, Memory 288GB 1 ノードの構成: AMD Opteron 6136 (Magny-Cours 8core) * 2 基 NVIDIA Tesla M2050 * 2 基 32GB DDR3 9 ノードのシステム全体で総理論演算性能 10.6TFlops (CPU 1.3TFlops + GPU 9.3TFlops) Infiniband 4xQDR によるノード間接続 ログインノード(SAS ディスク+NFS ファイルサービス) WORK 領域 2.2TB 主なソフトウェア CentOS 5、PGI Compiler、PBS Professional
SGI AltixXE250	分散メモリ型 Master ノード: Intel Xeon 2.8GHz/12MB(8 コア)×1 ノード CPU: Intel Xeon 2.8GHz/12MB×2 (8 コア)×4 ノード FPGA: Intel Xeon 2.13GHz/12MB(4 コア)×1 ノード FPGA モジュール: XtremeData Inc XD2260i (Altera Stratix III SE260 FPGA×2)
IBM Cell B.E.	分散メモリ型 CPU: IBM Power5+ 2.1GHz(管理ノード) IBM PowerX 8i Cell 3.2GHz ×2×8 ノード 理論性能:217GFlops×8=1.7TFlops



## 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).

## 2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

## 潜熱を考慮した鼻腔壁面モデルを用いた鼻腔シミュレーション

情報科学研究科 松澤研究室

埴田 翔

利用計算機: Appro gB222X/1143H, Cray XT5, Appro GPU cluster.

鼻腔は、鼻孔から咽頭に続く空間である。鼻腔内は、甲介が張り出すことにより、上鼻道、中鼻道、下鼻道が形成され、構造が複雑である。また、鼻腔には、肺や気管を保護するために、吸気した空気を最適な温度や湿度に調節する機能がある。鼻腔の機能を解明するために、CFD(Computational Fluid Dynamics) 解析や様々な実験が行われている。

我々は、鼻腔内の温度や湿度を解析するために、鼻腔壁面モデルを構築した。この鼻腔壁面モデルを用いてことで、鼻孔から吸気した空気の温度や湿度は、咽頭に達するまでに、最適な温度や湿度に調節されていることを明らかにした。しかし、このモデルは、潜熱による熱の移動を考慮していない。潜熱とは、蒸発や凝縮などの相転移により移動する熱量である。鼻腔内では、吸気した空気へ鼻腔粘膜から水が供給される場合や空気中から鼻腔粘膜に水が移動する際に、水が相転移することが考えられる。したがって、潜熱を考慮した鼻腔壁面モデルを構築した。

本研究では、X線CT画像から鼻腔形状を再構築し、潜熱を考慮した鼻腔壁面モデルを用いて解析をおこなった。鼻腔内の空気の流れについては、潜熱を考慮したものと考慮していないもの間で、変化は見られなかった。温度が25[°C]、相対湿度が35[%]の空気を吸気した場合、潜熱を考慮した解析結果は、潜熱を考慮していない結果に比べて、鼻弁およびキーゼルバッハ部位で低い温度分布が見られた。また、相対湿度については、潜熱を考慮した結果の方が、高い相対湿度分布が見られた。これは、潜熱により温度上昇が抑えられたことで、相対湿度が上昇したと考えられる。吸気した空気は、咽頭に達するまでに、温度は体温近く、相対湿度は100[%]近くまで、加温加湿されていた。

さらに、実験結果と比較することで、潜熱を考慮した鼻腔壁面モデルの妥当性を確認した。今後の課題としては、副鼻腔の中で最も体積が大きい上顎洞に注目し、本モデルを用いて解析を行い上顎洞の機能を明らかにする。最後に、JAISTの並列計算機環境を用いることで、多くの解析を円滑に行うことができた。

### 研究業績:

- 1 埴田翔, 森太志, 熊畑清, 渡邊正宏, 石川滋, 松澤照男, 潜熱を考慮した壁面モデルを用いた上顎洞を含む鼻腔内解析, 第24回バイオエンジニアリング講演会, January 2012.
- 2 A.Asato, S.Hanida, M.Watanabe, F.Mori, K.Kumahata, S.Ishikawa, T.Matsuzawa, Flow Visualization in Human Nasal Cavity, The 11th Asian Symposium on Visualization, June, 2011.

## ステントによる血管拡大が脳動脈瘤に及ぼす影響

利用計算機：Appro GPU クラスタ, SGI AltixXE クラスタ, Appro PC クラスタ, Altix4700

情報科学研究科 松澤研究室 森太志

脳動脈瘤は、血管の一部が脆くなり膨らむ疾患である。この疾患は、無症状で進行し破裂することによって明らかになるケースが多い。X線 CT などによって未破裂で見つかった場合、破裂を防ぐ治療が必要になってくる。近年、患者の体に対して低侵襲的であるステント治療が注目されている。ステント治療とは、脳動脈瘤の開口部にステントと呼ばれる網目状に構築された金属を留置する治療方法である。この治療方法の目的は、ステントを留置することによって、瘤内への流入量を減少し、瘤壁にかかる影響を減少させることである。しかし、ステント治療において、ステントの留置位置によっては、流入量が増加するケースやステント周辺での血栓症が報告されている。そこで、我々はステントによる血管拡大に着目した。ステント治療をおこなう際、血管からの離脱を防ぐために留置する場所の血管径よりも大きい径のステントを留置する。このため、血管は拡大することが予測されるが、血管拡大による脳動脈瘤への影響は明らかになっていない。また、ステント治療有無に関わらず、脳動脈瘤に対する親血管形状が瘤への影響に関係していることが報告されている。それ故、我々はステントによる血管拡大が瘤へ及ぼす影響を脳動脈瘤を模したモデル形状を用いて血流解析をおこない明らかにした。

ステントによる血管拡大だけ(開口部にステントが無い状態)での解析をおこなった。その結果、血管拡大をすることによって流入量は減少し、瘤壁にかかる壁ずり応力が減少した(Fig.1)。血管拡大によって、ある程度のステント効果が得られた。また、血管拡大(開口部にステントが無い状態)とステント留置(開口部にステントがある状態)を比較したとき、瘤への流入量は、ステント留置の方が血管拡大より減少する(Fig.2)。しかし、ステントの留置位置によっては、ステントによる阻害効果より促進効果が上回る可能性があり、この状態ではステントの目的とは逆効果である。ステントによる最適化による研究が行われているが、様々な瘤形態に対して万能なものを構築することは難しい。また、留置位置の解析結果を忠実に臨床において再現することも難しい。このことより、ある程度の流入量の減少効果や瘤壁にかかる壁ずり応力の減少が得られるならば血管拡大を考慮することは効果があると考えられる。ただし、血管拡大を考慮することによって、形状の体積が増加による圧力の増加が考えられる。この圧力増加について検討したが、ステント留置と血管拡大での瘤壁にかかる圧力応力分布の差は、数 Pa であり、血圧をあげるために必要なエネルギーに比べるとほとんど影響がないと考える。

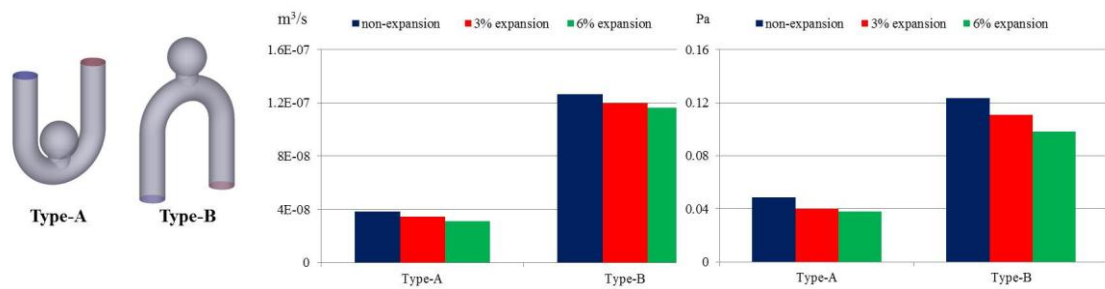


Fig.1 Inflow rate (left) and Wall Shear Stress (WSS) distribution of Type-A and Type-B

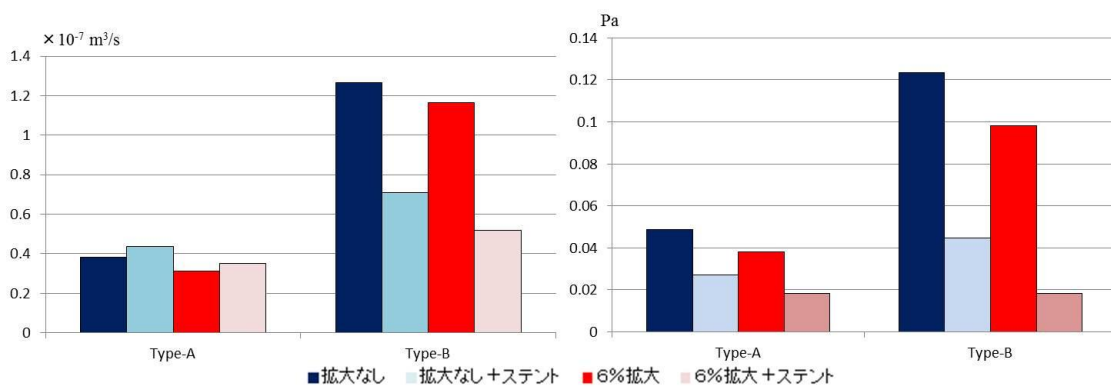


Fig.2 Inflow rate (left) and Wall Shear Stress (WSS) distribution of comparison between 6 % blood vessel expansion without stent and non-expansion with stent in Type-A and Type-B

本研究では、ステントによる血管拡大が瘤への及ぼす影響を血流解析を用いて明らかにした。血管拡大は、瘤に対してある程度の流入量の減少および瘤壁にかかる壁ずり応力は減少し、ある程度の効果へとつながると考える。最後に、この計算には利用機器で挙げた超並列計算機を用いた。これらの計算機上で並列計算をおこなうことで計算負荷の軽減、計算時間の短縮ができた。

### 研究業績

森太志, 松澤照男. 脳動脈瘤に対するステントによる血管拡大を考慮した血流解析. 日本機械学会 2011 年度年次大会(CD-ROM). J022041 (2011).

森太志, 松澤照男. ステントによる血管拡大が脳動脈瘤に及ぼす影響に関する血流解析. 日本機械学会 北陸信越支部第 49 期総会・講演会講演論文集(CD-ROM). OS020410 (2012).

# OpenFOAM を用いた血流解析の GPU による高速化

西條 晶彦\*† 松澤 照 男††

## GPU Acceleration of Blood Flow Analysis using OpenFOAM

AKIHIKO SAIJOU\*† and TERUO MATSUZAWA††

### 1. はじめに

医療分野において計算機内で仮想的にシミュレーションを行うことで、非侵襲的に結果を予測するシミュレーションが行われつつある。このような医療シミュレーションの一つに血管内の血液の流れをシミュレーションするものがある。計算機内で血管構造モデルを構築し、血液と同じ条件の流体計算を行うことで血流の様相や血管への影響を仮想的に予測することが出来る。

流れのシミュレーションは通常、非常に計算量が多く記憶容量も大量に必要な“重い”計算であるが、近年の計算機性能の向上にともない、より複雑で現実的な条件を用いた大規模計算をすることが可能になってきた。複雑かつ大規模な計算を高速に行うためには、高性能計算機 (HPC) 用い、さらに HPC を効率的に使うよう最適化されたコードの開発を行う必要がある。

現在、HPC の分野においてグラフィックプロセッサ (GPU) を計算のアクセラレータとして用いることがトレンドとなっている。GPU は元々はリアルタイムで 3D ゲームなどの画面を生成するものであるが、製造ベンダーから汎用計算のためのプログラミングインタフェースが提供されたことにより、線形代数や分子動力学、量子力学などの高速計算に用いられている。GPU は大量の単純な計算素子と高速なメモリを持つことにより、通常の CPU に比べて、高性能、安価、

電力効率の高い計算が可能である。

本研究では汎用の流体解析ソルバサイトである OpenFOAM を用い、血管内流れ解析ソルバの GPU 対応版を開発した。血管流れ解析には OpenFOAM の定常非圧縮粘性流体 SIMPLE 法ソルバである simpleFoam を用い、線形ソルバである前処理付き共役勾配 (PCG) 法を GPU に対応させた。

simpleFOAM の GPU 版 PCG 法ソルバによる血流解析には、Jacobi 前処理を使ったものがあるが<sup>1)</sup>、一般に Jacobi 法のような並列度の高い前処理手法は CG 法の反復数を収束させる力が弱い。CG 法の反復数は問題サイズに比例するため、大規模計算には不完全 Cholesky のような陰解法前処理を用いることが望ましい。また、CPU から並列計算に適した GPU 用のデータ構造の変換にコストがかかっているという問題がある。

本研究では GPU による高速な前処理手法として CUDA ITSOL<sup>2)</sup> の RCM-Multi-Color 不完全 Cholesky 前処理ルーチンを使用する。また、SIMPLE 法の特徴を利用し、データ構造のキャッシングを行うことで初期化時間の大幅な短縮を行った。作成したソルバを流体計算に求められる倍精度の演算に対応した計算用 GPU として JAIST PCC-GPU クラスタに搭載されている NVIDIA M2050 を用いて血管内流れ解析の高速化を行った。

### 2. SIMPLE 法による定常流れ解析

本報での血管内流れ解析には定常非圧縮粘性流体の物理モデルを用い、圧力解法には SIMPLE 法を用いる。支配方程式は定常非圧縮粘性流れの連続の式と Navier-Stokes 方程式 (運動量方程式) である。

† School of Information Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai 1-1, Nomi, Ishikawa, Japan

†† Research Center for Advanced Computing Infrastructure, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Asahidai 1-1, Nomi, Ishikawa, Japan

$$\begin{cases} \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0, \\ (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} - \nabla \cdot (\nu \nabla \mathbf{U}) = -\nabla P \end{cases} \quad (1)$$

OpenFOAM における SIMPLE 法ソルバではこの 2 式を有限体積法 (FVM) により離散化し、以下の圧力解法スキームを用いて物理量を算出する<sup>3)</sup>。

点  $p$  における運動量方程式は次のように離散化される。

$$\begin{aligned} a_p \mathbf{U}_p &= H(\mathbf{U}) - \nabla P \\ \Rightarrow \mathbf{U}_p &= \frac{H(\mathbf{U})}{a_p} - \frac{\nabla P}{a_p}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{where } H(\mathbf{U}) = - \sum_n a_n \mathbf{U}_n.$$

ここで  $a_p$  は移流項を上流差分などで離散化して得られる  $U_p$  の係数、 $H(\mathbf{U})$  は  $p$  点の近接セルの離散化行列に  $\mathbf{U}$  を作用させたものを表している。

連続の式の離散化は次のようになる。

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \sum_f \mathbf{S} \mathbf{U}_f \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{S}$  は FVM の検査体積の境界面に外向きに垂直な面ベクトルであり、 $\mathbf{U}_f$  はその面での速度である。

境界面  $f$  における速度は離散化された運動量方程式において補間を用いて得ることが出来る。

$$\mathbf{U}_f = \left( \frac{H(\mathbf{U})}{a_p} \right)_f - \frac{(\nabla P)_f}{(a_p)_f} \quad (4)$$

上式を離散化された連続の式に代入して圧力の方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left( \frac{1}{a_p} \nabla P \right) &= \nabla \cdot \left( \frac{H(\mathbf{U})}{a_p} \right) \\ &= \sum_f \mathbf{S} \left( \frac{H(\mathbf{U})}{a_p} \right)_f \end{aligned} \quad (5)$$

この圧力の方程式を中央差分で離散化すること圧力場の線型方程式  $Ax = b$  が得られる ( $x$  は圧力の節点のベクトル  $[P_1, P_2, \dots, P_N]$ ,  $b$  は対応する右辺のベクトル)。係数行列  $A$  は対称となり、方程式は前処理付き CG 法によって高速に解くことが出来る。

SIMPLE 法では現在のステップの速度場から中間的な速度場を算出し、これを用いて圧力の線型方程式を解く。収束条件のループを減らすために、不足緩和を行う<sup>4)</sup>。新しい圧力場が連続の式を満たすように速度場を修正する。圧力場と速度場が収束するまでこのループを繰り返す。ここでは、この速度場修正のための反復を CG 法の反復と区別するために前者を外部反復、後者を内部反復と呼ぶ。

### 3. 線形ソルバの GPU 化

前処理付き CG 法のアルゴリズムは以下のようになる<sup>5)</sup>。ここでのベクトル  $\mathbf{p}$  などの表記は前節の物理的な圧力などと関係がないことに注意。

Given  $\mathbf{x}_0$ .

Let  $\mathbf{p}_0 = \mathbf{b} - A\mathbf{x}_0$ ,

$\mathbf{z}_0 = M^{-1}\mathbf{r}_0$ ,

$\mathbf{r}_0 = \mathbf{p}_0$ ,

$k = 0$ .

repeat

$$\alpha_k = \frac{\mathbf{p}_k^T \mathbf{r}_k}{\mathbf{p}_k^T A \mathbf{p}_k}$$

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k$$

$$\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \alpha_k A \mathbf{p}_k$$

$$\mathbf{z}_{k+1} = M^{-1} \mathbf{r}_{k+1}$$

$$\beta_k = \frac{\mathbf{r}_{k+1}^T A \mathbf{p}_k}{\mathbf{p}_k^T A \mathbf{p}_k}$$

$$\mathbf{p}_{k+1} = -\mathbf{r}_{k+1} + \beta_k \mathbf{p}_k$$

$$k = k + 1$$

until ( $\|\mathbf{r}_k\| \leq \epsilon$ )

PCG 法で計算時間のかかるものはこのうちの疎行列ベクトル積 (SpMV) と前処理の適用部である。本研究では GPU におけるこれらのルーチンに Li と Saad による線型ソルバライブラリである CUDA ITSOL を用いる。SpMV の高速化には疎行列格納形式として行列要素を対角方向に保持する JAD (JAgged Diagonal) 格納形式を用いる。前処理には Multi-color 不完全 Cholesky 分解ルーチン mcilu0 (対称行列であるので MC-IC(0) と同値) を使い、各反復において色分けされたブロックごと三角解法 (疎行列の前進・後退代入) を行う。Multi-color を用いた IC は高速であるが収束性が低い。ここでノードを Reverse Cuthill-McKee (RCM) オーダリングによって並べ替えることで反復数の増加を軽減する。

#### 3.1 初期化の高速化

SIMPLE 法では圧力と速度が収束するまで外部反復を繰り返す。その度に線型ソルバは何度も呼ばれるため全体の高速化のためには線型ソルバの初期化時間も高速化する必要がある。係数行列  $A$  を OpenFOAM の行列格納形式から JAD 形式に変換し、この行列から導かれる前処理行列  $M$  を作成しなおす必要がある。ここで、式 (5) の左辺から分かるように SIMPLE 法では与えられる係数行列の値は外部反復ごとに変更されるが、非ゼロ要素の位置は節点の結合度によって決まるため変化しない。これより、内部反復の最初に

	Original (CPU)	Uncached	Cached
Initialization time [s]	0.33	16.5	1.78

JAD 形式への要素の並び替え順をキャッシュしておくことで、2 回目の外部反復以降では行列値のみを並べ替えるだけになり高速に変換できる。前処理行列の作成では行列値の計算は行わなくてはならないが、非ゼロ要素の位置を決めるシンボリック分解などは省略できる。このように GPU データ形式への変換順序のキャッシュを行った結果、表 1 に示すように初期化時間の高速化が行えた。

#### 4. 血流解析の高速化

本報では血管モデル形状として U 字曲がり管を用いて解析を行った。流体には血液を想定した動粘度を設定。本報では線形ソルバの性能をみるために乱流モデルの導入はおこなわずレイノルズ数 100 の層流として計算を行ったが、OpenFOAM の機能により乱流モデルを導入することは比較的容易である。主な解析条件は表 2 にまとめてある。OpenFOAM のソルバの計算時間は、圧力の線形ソルバ部とそれ以外の部分（速度場の導出、離散化行列のセットアップ、境界条件の設定など）に分かれている。本報ではメッシュサイズを変えて 10 ステップ目の 1 外部反復の圧力ソルバの時間を CPU と GPU で比較した。

##### 4.1 U 字円管流れのシミュレーション

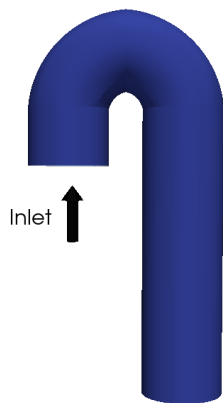


図 1 U 字円管流れ

ヒトの胸部大動脈を模した U 字円管を図 1 に示す。管径 42 [mm]、Inlet 部長さ 30 [mm]、Outlet 部長さ 150 [mm] が半径 30 [mm] の曲がり管で接続されている。境界条件として Inlet から円管方向に速度  $U = 0.00761$  [m/s] を、Outlet に圧力  $p = 0$  [Pa] を

10 ステップ目の圧力計算 (U 字管)	143,750	1,125,000	2,531,250
CPU 内部反復数	201	387	369
処理時間 [s]	1.895	33.15	83.31
GPU 内部反復数	247	493	606
処理時間 [s]	0.384	4.783	13.21

与える。レイノルズ数は 100 となる。

この形状を一樣に分割した 3 つのメッシュを用いて CPU(1 コア) と GPU(1 カード) の圧力ソルバ計算の比較を行った。1,125,000 ノード数のケースにおける 50 ステップ目の結果を図 2 に示す。線形ソルバの結果は表 3 にまとめ、グラフ 3 に図示した。

##### 4.1.1 結果

GPU 圧力ソルバは全体処理時間で最大約 7 倍の高速化を達成した。一方、線形ソルバとしての反復数に注目すると、処理サイズが大きくなるにつれ GPU の Multi-Color IC 前処理は、CPU の不完全 Cholesky 前処理に比べて反復数の増加が大きくなっている。より一層の高速化のためには、MC の色数を増やして並列度を落とすかわりに反復数を抑えるトレードオフの最適値を見つける必要があると考えられる。

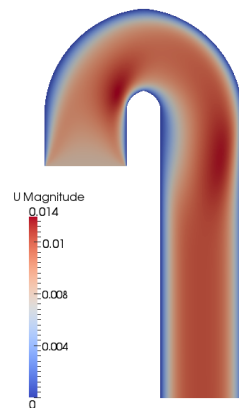


図 2 U 字円管流れの様相

## 5. 結論

本研究では、汎用の流体ソルバスイートである OpenFOAM から血流解析を想定した定常非圧縮粘性流体のソルバである simpleFoam を用い、この線形ソルバ部を GPU によって高速化した。人間の動脈を模した U 字円管モデルで計算したところ、圧力ソルバの比較として CPU と GPU で 5 倍から 7 倍の高速化を達成した。



解析に用いた H/W	JAIST PCC-GPU (CPU: AMD Opteron 6128@2.0GHz / GPU: NVIDIA M2050)
解析に用いた S/W	OpenFOAM-2.1.0 の simpleFoam (倍精度)
血液の動粘性係数	$\nu = 3.3 \times 10^{-6}$ [kg/m.s]
流体モデル	層流を仮定
境界条件	レイノルズ数 100 となるような Inlet 速度, Outlet の圧力は 0 [Pa], 壁面 non-slip
不足緩和係数	圧力場 0.3, 速度場 0.7
定常状態の収束条件	(前ステップとの差) 圧力場 $1.0 \times 10^{-6}$ , 速度場 $1.0 \times 10^{-6}$
線形ソルバの条件	
速度場	DILU-BiCG 残差収束条件 $\ \mathbf{r}\ _1 \leq 1.0 \times 10^{-8}$
圧力場	CPU: DIC-PCG / GPU: RCM-MC-IC(0)-PCG 残差収束条件 $\ \mathbf{r}\ _1 \leq 1.0 \times 10^{-8}$

表 2 解析条件

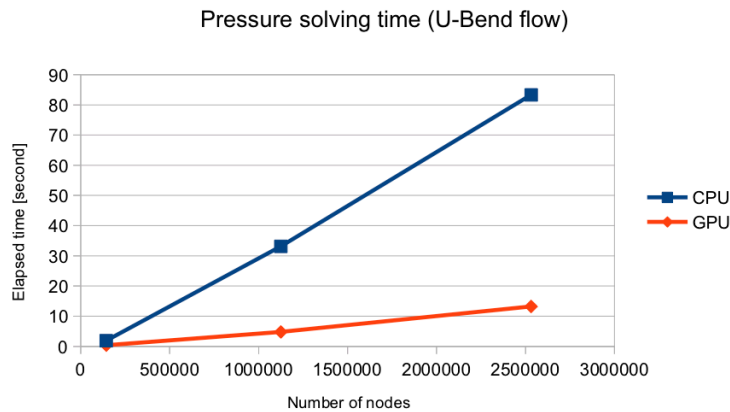


図 3 圧力計算時間

## 6. 謝 辞

本研究は JAIST GRP 制度により情報社会基盤研究センター (RCACI) から補助を受けている。また、計算機環境を提供していただいたことにも感謝を表す。

## 参 考 文 献

- 1) Malecha Ziemowit M, Mirosław Lukasz, Tomczak Tadeusz, Koza Zbigniew, Matyka Maciej, Tarnawski Wojciech, Szczerba Dominik. "GPU-based simulation of 3D blood flow in abdominal aorta using OpenFoam". Archives of Mechanics, 2011, vol. 63, No 2, pp. 137-161
- 2) R.Li, Y.Saad. "GPU-accelerated preconditioned iterative linear solvers," Report umsi-2010-112, Minnesota Supercomputer Institute, University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2010.
- 3) "The SIMPLE algorithm in OpenFOAM - OpenFOAMWiki" <http://bit.ly/wGi2e1>
- 4) J.H.Ferziger, M.Peric. "Computational Methods for Fluid Dynamics." Springer-Verlag Berling, Heidelberg, 1996.
- 5) Y.Saad. "Iterative Methods for Sparse Linear Systems". PWS Publishing Co.,Massachusetts, MA, 2000.

## 糖鎖層の溶質輸送におよぼす電荷の影響

関西大学システム理工学部 関 眞佐子

血管壁の内腔表面に存在する糖鎖層は、微小血管壁を介する血液と血管外組織間の物質輸送において、蛋白質等の溶質の分子フィルターの役割を果たしていることが知られている。その透過性には、溶質サイズの他に、溶質のもつ電荷が大きく影響している。これは糖鎖層のもつ負電荷に起因すると考えられ、ほぼ同じ大きさで、電荷の符号が異なる 2 種類の球状蛋白質では、正電荷を持つ方が大きな透過性を示すことが動物実験により示されている。本研究では、糖鎖層の構造解析結果をもとに、表面電荷をもつ溶質が糖鎖層を通過するモデルを作成して、溶質周りの流れ場および電場を解析することで、血管壁糖鎖層の溶質透過性に及ぼす電氣的な影響を調べた。

糖鎖層のモデルとして、一連のコア蛋白質を円柱形状(直径 12 nm)と近似し、それらが一辺の長さ 20 nm の正六角形の頂点の位置に平行に並んでいるものと仮定した。円柱表面は一様に負に帯電しており、溶質は球形粒子で、一様な表面電荷をもつものとした。円柱群の両側に溶質の濃度差、圧力差がある場合に、拡散と移流による溶質の輸送を解析した。媒質は溶質に比べて十分小さな正負イオンを含む電解質溶液で、一様なニュートン流体とみなせるものとした。

溶質周りの電場については、ポアソン・ボルツマン方程式をスペクトル有限要素法を用いて数値的に解いた。得られた電場から静電自由エネルギーを計算し、溶質粒子と細孔表面電荷の間の静電相互作用エネルギーを評価した。流れ場については、レイノルズ数が十分小さいためストークス方程式に基づき、有限要素法で解析を行なった。

解析の結果、負電荷を有する糖鎖層を負に帯電した溶質が透過する場合、電荷がない場合に比べて溶質の拡散および移流による輸送は顕著に減少することが分かった。この減少の程度は、溶質半径が大きくなるほど、電荷密度が増加するほど、また媒質のイオン濃度が減少するほど大きくなった。これは、溶質と円柱表面の電荷間の相互作用が増加した結果、その斥力によって溶質が円柱間に入りにくくなったためと解釈される。得られた反射率を実験結果と比較したところ、糖鎖層の電荷密度が  $-10 \text{ mEq/l}$  から  $-30 \text{ mEq/l}$  程度であれば、血漿アルブミンに対して計測されている高い反射率を説明できることが分かった。本解析結果から、微小血管壁の溶質透過性は、デバイ長が短い場合でも電荷の有無や符号により顕著に影響されることが示唆された。

### 研究業績

- [1] 関眞佐子, 秋永剛, 板野智昭, 松澤照男: 糖鎖層を介する浸透流の静電モデル. 日本機械学会 2010 年度年次大会講演論文集(6) 143-144, 2010.
- [2] 大谷英之, 秋永剛, 関眞佐子, 松澤照男: 糖鎖層の溶質輸送特性に及ぼす帯電の影響. 第 16 回関西大学先端科学シンポジウム講演集 108-113, 2012.

## ケニアでの第一原理電子状態計算チュートリアルの実施

統計数理研究所・データ同化研究開発センター 本郷研太

北陸先端科学技術大学院・情報科学研究科 上嶋裕, 前園涼

使用計算機：SX-9

情報科学研究科・前園グループでは、2012年3月9日～13日の日程で、Chepkoilel University College・物理学科(ケニア・エルドレット市)のNicholas Makau博士およびGeorge Amolo博士の研究グループを訪問し、両博士の研究グループに所属する学生(学部生及び大学院生)を主な対象として、第一原理電子状態計算チュートリアルを行った。Makau-Amoloグループでは主に、固体周期系をターゲットとして、密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算を行っている。他方、前園グループでは、生体分子・クラスターなどから固体周期系・固体表面までの幅広い物質系をターゲットとして、DFT法や分子軌道法といった従来法ではなく、電子相関効果に対して信頼性の高いとされる量子モンテカルロ法(QMC)による電子状態計算を行っている。

QMC法は元々、原子・分子などの比較的小さな系を対象とした精密計算ツールとして発展してきたが、その計算アルゴリズムが本質的に並列的であるために、最近の超大規模並列計算機に適しており、その結果として、QMC計算で取り扱うことの出来る系のサイズは格段に増加している。このような背景から、QMC法は、物質材料設計に多大な影響を及ぼす電子相関効果に対して、最も客観的情報を与える強力なツールとして、近年、益々、注目されている。しかしながら、QMC計算で確実に成果を上げることの出来る研究グループは、国内はもとより、世界的に見ても、ごく少数の研究グループに限定されているのが研究コミュニティの現状である。物質材料設計研究におけるQMC研究の需要が今後益々大きくなることに疑いの余地はないが、当該研究分野の発展には、QMC計算のプロを育成し、研究分野の裾野を広げる必要がある。また、物質材料設計の研究分野で対象とする物質系は多種多様で、1研究グループだけで対処できる研究対象には自ずと限界があるため、国内に留まらず、広い視点から、世界的規模での共同研究を推進する必要がある。このような研究分野の現状を鑑み、本チュートリアルは、QMC法による物質材料設計研究における人材育成と国際交流の推進を目的として行われた。

本チュートリアルでは、まず始めに、前園准教授によりQMC研究へ導入として、QMC法の概要、研究グループで実施した最新の研究成果、および前園グループで使用している大型並列計算機環境を紹介し、続いて、Makau-Amoloグループを代表して、Amolo博士が最新の研究成果を報告し、両研究発表について積極的な議論が行われた。これらの発表の後、実務を通じて、QMC法をより理解するために、QMC計算の体験実習を行った。この実習は、情報科学研究科修士2年(当時)の上嶋氏と本郷が担当し、孤立系としては水分子で、固体周期系としては硅素

結晶の2つの物質系を題材とした。QMC計算の手順として、まず始めに、QMC計算に必要なスレーター・ジャストロー型多電子波動関数を構築するために、前段計算として従来電子状態計算法による反対称多電子波動関数(スレーター行列式)の生成を行う。次に、QMC計算のフェーズとして、スレーター・ジャストロー型関数中のパラメータ最適化を行い、それを出発点として拡散モンテカルロ法を実施し、各種物理量を算出する。本チュートリアルでは、原子・分子・固体と物質系に依らず、QMC計算の汎用プログラムであるCASINOプログラム(<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/casino2.html>)を用いた。CASINOはケンブリッジ大学のRichard Needs教授の研究グループによって開発・保守されている。それに対して、従来法による前段計算では、水分子と硅素結晶で異なるプログラムパッケージを使用しており、前者については量子化学計算パッケージ *Gaussian09* (G09: <http://www.gaussian.com/index.htm>)を用い、後者については電子状態計算パッケージ Quantum Espresso (QE: <http://www.quantum-espresso.org>)を用いた。QEはフリーソフトウェアであり、各人のPC上で実行できるが、G09は商用ソフトウェアであり、貴学の共有計算サーバ群の一つである、NEC SX-9にインストールされており、これを用いて、本チュートリアルの事前準備を行った。

なお最後に付記しておく、前園グループでは、2012年5月28日~6月8日に、ケニア・エルドレット市で開催される、"2nd African School on 'Electronic Structure' Methods and Applications" (ASESMA2012)"に参加して、同様のチュートリアルを実施する予定であり、本チュートリアルはその予行演習も兼ねて実施された。

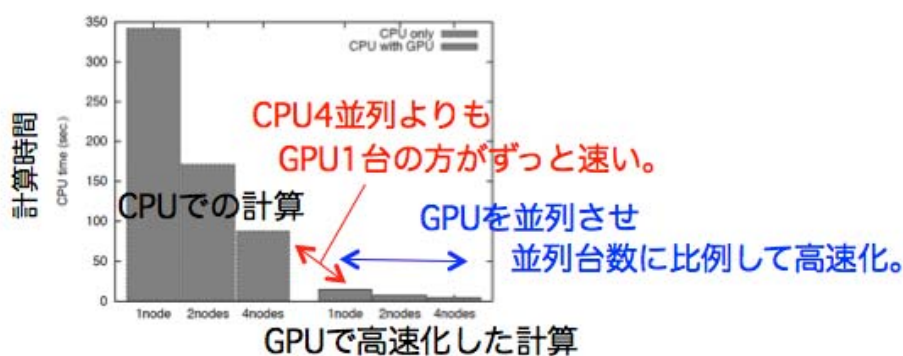
研究業績

なし

## 量子拡散モンテカルロ法を用いた電子状態計算

北陸先端科学技術大学院大学・情報科学研究科 前園グループ

物質デザインにおける複合相関の様相記述は理論的にも旧くから大きな挑戦課題とされてきた。多体電子論の数値的手法である当該法は、この課題に対して最も客観的情報を与える強力なツールであり、大規模高速計算の進歩により、近年、益々、その重要性を増しつつある。本研究では、この手法を用いた非一様系第一原理電子状態計算を用いて、電子物性における高次の電子相関効果の解明を進めている。当該年度は、金属ナノワイヤ間の分散力における非加算性の研究、チタン酸化物の高圧相構造に対する電子状態計算、遷移金属元素のノルム保存型擬ポテンシャル生成に関する研究、DNAの塩基間スタッキングに関する研究、化合物半導体 GaAs の電子状態計算、固体系量子モンテカルロ法電子状態計算の GPU を用いた計算加速、分子結晶 DIB の電子状態計算について、HPC の利用を行った。



図：GPGPUによるシミュレーションの高速化（発表論文[3]より）。

### 発表論文：

- 1) "Ab initio quantum Monte Carlo study of the binding of a positron to alkali-metal hydrides", Yukiumi Kita, Ryo Maezono, Masanori Tachikawa, Mike Towler, and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **135**, 054108 (2011).
- 2) "Quantum Monte Carlo simulations with RANLUX random number generator", Kenta Hongo and Ryo Maezono, Progress in NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 2, pp. 51-55 (2011).
- 3) "Acceleration of a QM/MM-QMC simulation using GPU", Yutaka Uejima, Tomoharu Terashima and Ryo Maezono, J. Comput. Chem. **32**, 2264-2272 (2011).

### 使用計算機：

CRAY XT5, Appro PC Cluster, NEC SX-9, APPRO GPU クラスタ

## **The report on the use of JAIST's computational facilities**

School of information science

Mohaddeseh Abbasnejad (Collaboration with Dr. Ryo Maezono and Mohammed Kotb HASSEN)

Used Machine: Cray-XT5

### **1- Structural, electronic, and dynamical properties of Pca21-TiO<sub>2</sub> by first principles**

First-principles calculations of the structural, electronic, and mechanical properties of the modified fluorite structure of TiO<sub>2</sub> with Pca21 symmetry are obtained using the plane-wave pseudopotential density functional theory. The results indicate that Pca21-TiO<sub>2</sub> is a semiconductor with an indirect band gap. The calculated static dielectric constants are larger than those of anatase and brookite, but they are much smaller than those of rutile. The calculated bulk modulus using the equation of state is in good agreement with that calculated from elastic constants. The calculated bulk modulus is in agreement with a recent theoretical and experimental report, which confirms that the experimentally claimed structure (cubic fluorite phase) can be Pca21-TiO<sub>2</sub>.

For this work, we used density functional theory calculations with quantum ESPRESSO code on Cray-XT5 machine with 16 cpus/job.

#### **Publications:**

M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh, and R. Maezono, *Europhys. Lett.* 97, 56003 (2012).

### **2- Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO<sub>2</sub>**

We have studied the high-pressure cubic fluorite polymorph of TiO<sub>2</sub> (c-TiO<sub>2</sub>) using the diffusion Monte Carlo (DMC) method. The estimated bulk modulus is within the range reported previously in density functional studies, high, but does not rival that of diamond. The calculated excitation energies within DMC are consistent with the results of GW approximation. The infrared frequency of c-TiO<sub>2</sub>, obtained via the frozen phonon method within DMC, shows non-negligible anharmonicity. This suggests that c-TiO<sub>2</sub> might be stabilized if this anharmonicity is considered. Our DMC results could help to establish more accurate results for c-TiO<sub>2</sub> compared with the widely-scattered meanfield results.

We use density functional theory calculations with Quantum-Espresso code, and Quantum Monte Carlo with CASINO code. The calculations are carried out on Cray XT5 machine with 16 nodes/job.

#### **Publications:**

M. Abbasnejad, E. Shojaei, M. R. Mohammadizadeh, M. Alaei, and Ryo Maezono, submitted.

# 固体系の量子モンテカルロシミュレーションに対する GPGPU による高速化に対する研究

利用計算機：Appro GPU Cluster (1323G2-SM10)

情報科学研究科 前園研究室 上嶋 裕

ナノ材料開発の基礎研究として物質特性をシミュレーションする電子状態計算の一つに量子モンテカルロ法がある。量子モンテカルロ法は統計手法を用いるので、汎用計算コードの並列化性能は 99%以上 (80,000 並列時) と非常に高く、近年のスーパーコンピュータが超並列化されていることに伴ってその活躍が期待されている。量子モンテカルロ法は基礎方程式を解くのに恣意的な近似を用いず、方程式を実直に取り扱っているため、電子状態計算の中での信頼性は非常に高いが、一方で計算の主たる対象となっている固体や大規模分子の計算では、膨大な計算時間を要することが課題となっている。

この解決策として、並列計算を行なっている各コアで律速となっている箇所を何らかの方法で高速化できれば、計算全体の高速化を図ることができる。これを実現する手法の一つがハイブリッド並列化である。ハイブリッド並列は、MPI 並列が行われている各ノード (または CPU コア) 内で、さらに並列計算を行う手法である。その手法として OpenMP を用いることが挙げられるが、OpenMP は CPU 内のコアを用いて並列計算を行うため、顕著な高速化が見込めないという問題がよく知られている。OpenMP を超えるハイブリッド並列手法の一つとして、グラフィックカード内の演算ユニット (GPU) を利用した GPGPU (General-purpose computing on GPU) による高速化が注目されている。GPU は CPU と比べ多数の演算ユニットを有し、浮動小数点演算能力が非常に高い。また GPU は少ない消費電力で高い演算性能を発揮できる観点から多くのスーパーコンピュータや大規模クラスターに搭載されつつある。

本研究では、固体系の量子モンテカルロ計算の汎用コードにおける律速箇所について GPGPU を用いた部分換装を行い、計算ノード単体における計算速度面での性能向上を図ることを目的とした。換装後、Appro GPU Cluster を用いて評価を行った。律速箇所の演算量は計算対象系の電子数の自乗程度に比例するため、電子数を  $216(\text{Si}) \cdot 648(\text{TiO}_2) \cdot 1536(\text{TiO}_2)$  と変化させ評価を行った。また、GPU の倍精度演算は単精度時と比べ、理論性能は 1/2 に落ちる。量子モンテカルロ法の場合、律速箇所の換装は単精度演算を用いた場合でも計算結果への影響が小さく、計算要求精度を十分に満たすことが分かっているが、演算精度の違いによる計算速度の影響も評価した。その結果を図 1、計算速度向上比を表 1 に示す。

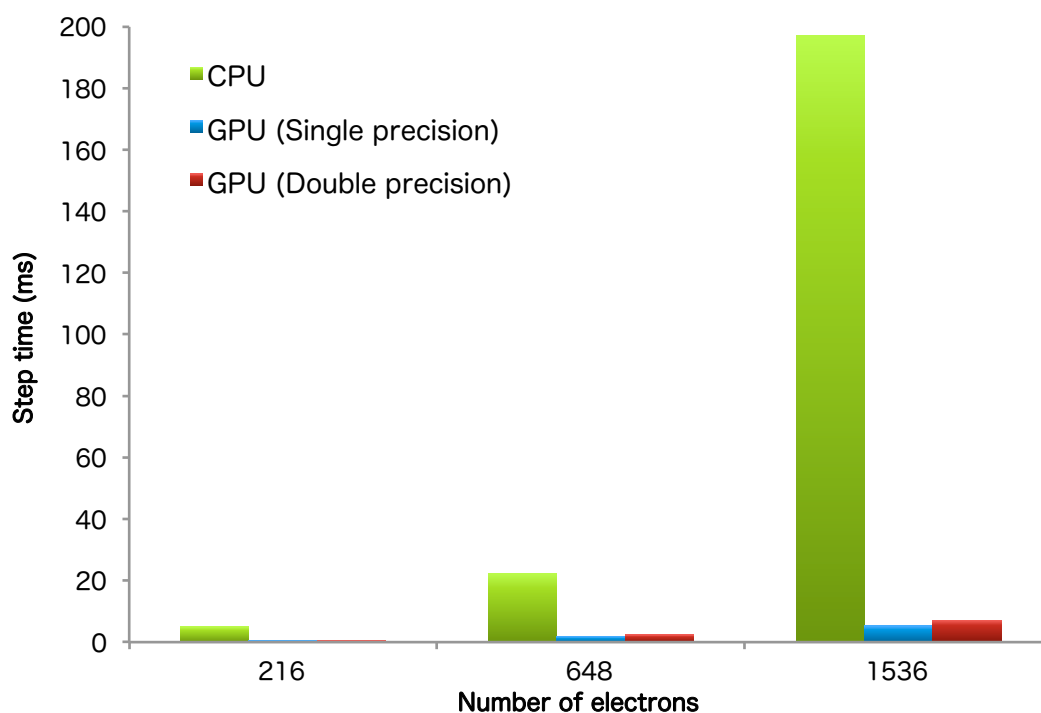


図1 律速箇所の計算時間

表1 GPU を用いた場合の計算速度向上比

Number of electrons	216	648	1536
GPU (Single precision)	11.0	12.4	37.4
GPU (Double precision)	7.9	9.25	27.6

TiO<sub>2</sub> 固体の 1536 電子の量子モンテカルロシミュレーションにおいて、単精度演算時では 37.4 倍、倍精度では 27.6 倍の律速箇所の高速化を達成した。倍精度演算時においても、十分な性能向上が見られた。倍精度演算が単精度の 1/2 の性能まで落ちない理由としては、CPU↔GPU 間で生じるデータ転送時間によって、GPU コアの演算性能が顕著に表れないなどの要因が挙げられる。また、計算対象の電子数が多くなるにつれ、GPU での演算密度が高まり、GPU コアを効率良く利用できることから、計算の性能向上は大きくなる。近年、量子モンテカルロ法で扱う対象の電子数が多くなっている観点から、GPU による高速計算の利点はさらに強まっていくことが予測される。

#### [研究業績]

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



## コード実行時におけるプログラムのデータ依存関係の抽出

情報社会基盤研究センター 佐藤幸紀

使用計算機 pcc, pcc-m, alitx-xe

プログラムのソースコード解析やコンパイラ技術に基づく静的フロー解析の枠を超えてコントロールフローやメモリデータフローを抽出しコードチューニングに応用することを目的として、動的バイナリ変換 (Dynamic Binary Translation) システムにて実行時にプログラムの関数やループ間のデータ依存関係をバイナリコードより抽出する機構の設計及び実装を行った。

アプリケーションのバイナリコードを実行するのに合わせてリアルタイムにメモリ依存を検出するために最後にメモリライトアクセスを行ったメモリアドレスを効率的に記録するデータ構造を新規に開発した。メモリ依存を検出するためのオーバーヘッドを時間とメモリの面から評価することを試みた。SPEC CPU2006 ベンチマークの Ref データセットを利用して評価を行った結果、現実的なメモリオーバーヘッドで実時間のうちにメモリ依存を検出できることが分かった。さらに、リアルタイムなメモリ依存情報に基づく結果から実用的な命令処理方式のモデルとしてどのようなものが考えられるかという考察を行った。この過程で、メモリ依存関係を効率的に表現するために、関数呼び出しとループネスト構造を表現する L-CCT (Loop-Call Context Tree)形式をメモリ依存を含んだ LCCT+M (Loop-Call Context Tree with Memory)形式に拡張し、関数やループノード間のメモリを介したデータ依存をソースコードを読むことなしで理解できるようにした。また、関数やループノード間の並列性に加えて、ループ反復間に存在するループ並列性を解析できるようにループ反復をモニタする機能を追加することを行った。これらの結果、アプリケーションバイナリコードを実行する際にリアルタイムに依存を検出し、メモリ依存のない並列性を持つと考えられる部分を抽出できることが分かった。

### 研究業績等

- [1] Yukinori Sato, Yasushi Inoguchi and Tadao Nakamura. On-the-fly Detection of Precise Loop Nests across Procedures on a Dynamic Binary Translation System. Proceedings of 2011 ACM International Conference on Computing Frontiers. 2011年5月
- [2] Yukinori Sato. HPC systems at JAIST and development of dynamic loop monitoring tools toward runtime parallelization. High Performance Computing on Vector Systems 2011, 2012年, pp. 65-78.
- [3] 佐藤幸紀, 井口寧, 中村維男. バイナリトランスレーションによるループ反復間のデータ依存解析. 第133回ハイパフォーマンスコンピューティング研究発表会, 2012.3.26, 神戸市
- [4] 佐藤幸紀, 井口寧, 中村維男. Loop-call context tree を用いたランタイムデータフロー解析. 2011年並列/分散/協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ, 2011.7.27, 鹿児島市

数十ナノメートルの最小線幅で回路構造が形成される現代の極微細集積回路においては、製造ばらつきによる集積回路中の遅延時間やタイミングのばらつきが顕在化しており、タイミング誤りによる製造歩留まり低下やマージン設計による性能向上の飽和が問題となっている。この問題を回路システムと設計の立場から根本的に解決する手法として、製造後にチップ個別のタイミング調整を行う回路方式 (Post-Silicon Skew Tuning : PSST) を提案している。この回路方式が実際のアプリケーションに対して十分な性能を発揮するためには、タイミング調整を予め考慮した集積回路の設計最適化と製造後の個別チップに対するタイミング調整手法が重要となる。

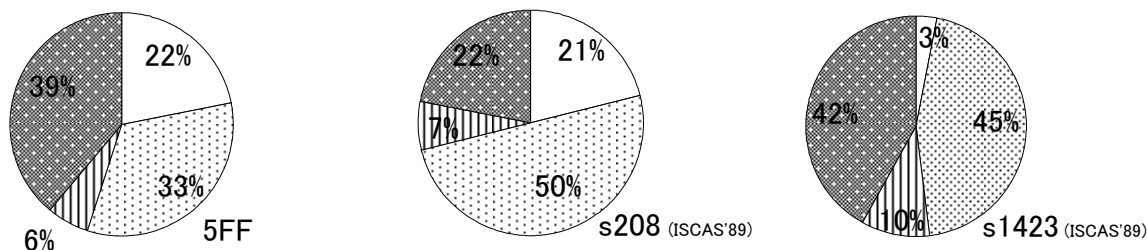
### 1. PSSTのための高位合成

ここで考えるタイミングスキューとはクロック信号が各フリップフロップ(あるいはレジスタ)に到着する時刻差を云うが、PSSTは製造後のチップ個別にこのタイミングスキューを調整することにより、製造ばらつきによるタイミング誤りを補正して高い製造歩留りを達成したり、個別チップ毎の最高性能を引き出そうとするものである。実装すべきアプリケーション(計算手続き)中の全ての演算がタイミング的に正しく実行できるタイミングスキュー調整量が存在することが、計算手続きの実行スケジュールとハードウェア資源への割当てにて決まる辺重み付き有向グラフ(スキュー制約グラフ)が正サイクルを持たない事と等価であることから、回路中の遅延時間の確率的分布を考慮したスキュー制約グラフが『正サイクルを持つ確率:PPC』を最小化する回路合成手法を検討・提案する。特に当該年度においては、PPCを解析的に求める事の困難さから、モンテカルロシミュレーションに基づくPPC数値解析を利用し、暫定解を逐次改善する発見的合成手法を提案した。前年度において同目的のために提案した順序彩色に基づく手法との比較実験では、より正確な評価値(モンテカルロシミュレーションから得られる)に基づく回路最適化の優位性が確認されたが、その一方で暫定解の逐次改善の最適化アルゴリズムとしての限界から、必ずしも常に最善の解を生成するとは限らないことも明らかとなった。今後、より最適化能力の高い最適化アルゴリズムと正確なPPC見積とを組み合わせた回路最適化手法の検討を行う予定である。

### 2. PSSTのためのPDE調整アルゴリズム

実際の PSST の適用には、信号遅延時間を調整する機構 PDE(Programmable Delay Element)を予め回路中の制御信号経路上に挿入しておき、LSI 製造後の個別チップ毎にこの PDE 調整を介してスキュー調整を行うことになる。PDE 調整は、(1)回路の遅延時間計測により遅延時間情報を収集し、PDE 調整量が満たすべきタイミング条件を全て代数式として列挙し、整数線形計画法を利用して解く手法、(2) PDE 調整とタイミングテストを繰り返すトライアル・アンド・エラーに基づく手法に大別される。前者はコストの高い遅延時間計測を、回路中の多数の信号伝搬路や PDE 本体に対して適用する必要があるため、非常にコストが高い。また、後者についてはこれまで組織的手法がなく、有限実行ステップ停止性すら保証されていない。こうした中であって、回路のセットアップ・タイミング・テストとホールド・タイミング・テストの結果に基づいてスキュー制約グラフに相当する調整量制約グラフを逐次更新しながら、PDE 調整量を更新していくトライアル・アンド・エラー手法を提案した。この手法は、理論的には PDE 制御量とそれに対応する PDE 遅延量の間、ある種の線形性を仮定するものであり、厳密な PDE 調整手法(PDE

調整解が存在するならば、必ず PDE 調整が成功する)とはなっていないが、有限実行ステップ停止性を備えた PDE 調整法となっている。検証実験(計算機シミュレーション実験)では、各ベンチマーク回路(5FF, s208, s1423)に対して、確率的に遅延変動を受けた 100 のテスト回路を生成し、それぞれに対して提案する PDE 調整手法と ILP に基づく厳密解法を適用し、調整性能を評価した(下図)。提案は PDE 調整手法として改善の余地は大きいが、遅延量計測と比べて安価なタイミングテストだけを利用し、かつ有限実行ステップ停止性を備えた初めての実用的な PDE 調整手法である。



PDE 調整性能：白--PDE 調整なしで回路動作した割合，薄灰色--提案の PDE 調整にて調整が成功した割合，縦縞--PDE 調整解が存在する(ILP 解法にて保証)が提案手法がそれを見つけれなかった割合，濃灰色--PDE 調整解が存在しない(ILP 解法にて保証)回路の割合

## 研究発表

- [1] Mineo Kaneko, Keisuke Inoue, ``Ordered Coloring-Based Resource Binding for Datapaths with Improved Skew-Adjustability'', Proceedings of ACM Great Lakes Symposium on VLSI (GLSVLSI 2011), ACM Order No. 477118, ISBN:978-1-4503-0667-6, pp.307-312 (May 2011)
- [2] 李健, 金子峰雄, ``タイミングテストを利用する LSI 製造後スキュー調整アルゴリズム'', 電子情報通信学会 基礎・境界ソサイエティ大会, 講演 A-3-17, 基礎・境界講演論文集 p.91 (September 2011)
- [3] Keisuke Inoue, Mineo Kaneko, ``Register Binding and Domain Assignment for Multi-Domain Clock Skew Optimization'', 電子情報通信学会 VLSI 設計技術研究会, VLD2011-51, pp.61-66 (September 2011)
- [4] Keisuke Inoue, Mineo Kaneko, ``Early Planning for RT-Level Delay Insertion during Clock Skew-Aware Register Binding'', Proceedings of IFIP/IEEE International Conference on Very Large Scale Integration and System-on-Chip (VLSI-SoC) 2011, pp.154-159 (October 2011)
- [5] Mineo Kaneko, ``A Basic Study on Timing-Test Scheduling for Post-Silicon Skew Tuning'', 電子情報通信学会 VLSI 設計技術研究会, VLD2011-79, DC2011-55, pp.159-164 (November 2011)
- [6] 春田洋佑, 金子峰雄, ``製造後スキュー調整性を最大化する RTL 資源割当法'', 電子情報通信学会 VLSI 設計技術研究会, VLD2011-127, pp.43-48 (March 2012)
- [7] Keisuke Inoue, Mineo Kaneko, ``Register Binding and Domain Assignment for Multi-Domain Clock Skew Scheduling-Aware High-Level Synthesis'', Proceedings of International Symposium on Quality Electronic Design (ISQED), pp.778-783 (March 2012)
- [8] Mineo Kaneko, Jian Li, ``Post-Silicon Skew Tuning Algorithm Utilizing Setup and Hold Timing Tests'', Proceedings of IEEE International Symposium on Circuits and Systems, pp.125-128, May 2012.

## リコンフィギャラブル・コンピューティングにおける

### データ転送を考慮した効果的な処理法とその実装手法に関する研究

使用計算機：altix-win, altix-xe-fpga

情報科学研究科 井口研究室 荒木光一

Field-Programmable Gate Array(FPGA)などのリコンフィギャラブル・デバイスをアクセラレータとして活用するリコンフィギャラブル・コンピューティングが注目されている。リコンフィギャラブル・デバイスは再構成を行うことで様々な処理をハードウェアとして実現でき、それらの処理をアクセラレートできる。近年ではリコンフィギャラブル・デバイスのハードウェア実装方法として高位合成が採用され始めている。高位合成は拡張された C 言語などの高位言語からハードウェアを実装するため、ハードウェア実装経験や知識のないユーザにでも容易にハードウェア実装が可能であり、企業では開発期間短縮や開発コスト削減ができる。

しかしながら、これまでの高位合成はハードウェア化する処理のアルゴリズムのみを考慮してハードウェア実装を行っているため、データ転送などの含めたシステムレベルの視点から見るとデータ転送機構の性能低下、不要なハードウェアサイズの大規模化や消費電力の増加などが考えられる。近年のリコンフィギャラブル・コンピューティングではデータ転送機構に高いバンド幅の HyperTransport や PCI Express などを利用しているため、データ転送がボトルネックという常識が変化しつつある。従って、データ転送とのバランスを考慮してハードウェア実装する必要がある。

本研究では、データ並列性を持つループを対象として、データ転送を考慮した効果的な処理方法をその実装フレームワークを提案した。提案実装フレームワークは高位合成を用いた従来のハードウェア実装方法にデータ転送時間のライブラリを追加し、データ転送とのバランスを考慮してハードウェアを実装する。Impulse CoDeveloper の実装方法(データ転送を考慮しないハードウェア実装方法)を比較対象として提案実装フレームワークの評価を行った。Impulse CoDeveloper による実装の結果がハードウェアのクロックサイクル時間がデータ転送時間より短い場合では、提案実装フレームワークは実行時間を変化させることなく使用ハードウェア・リソース数を 11.39%、動的消費電力を 13.87%削減した。また、逆の状況では、提案実装フレームワークはデータ転送機構のスループットを向上させたことで実行時間を 1.12 倍高速に処理した。

最後に、本研究の提案実装フレームワークは情報社会基盤研究センターが提供する altix-win と Impulse CoDeveloper Version3.60.h.1 を用いて実装を行った。

#### 研究業績

[1] 荒木 光一, 佐藤 幸紀, 井口 寧, "高速データバスに接続された FPGA における HW ボトルネックを解消するための設計フレームワーク", 信学技法 RECONF2011-33, pp.63-68, (Sep. 2011)

### 3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

## 全学共用計算サーバ・並列計算機利用レポート

尾崎泰助 先端融合領域研究院

使用計算サーバ：xt5

計算規模：1~10 プロセッサ，計算時間は最大で1日程度

研究の概要；『オーダーN 大規模密度汎関数法コード:OpenMX の開発と応用』

密度汎関数理論は金属、半導体、生体分子等の広範囲の物質群に適用可能な汎用性の高い手法であるが、その計算時間は系のサイズ(基底関数もしくは原子数)の三乗に比例しており、ナノメートルサイズの系を取り扱うことは実際上、困難である。我々は大規模系への密度汎関数理論の適用限界を拡張するために計算量が原子数に単に比例したオーダーN 法と呼ばれる新しい計算手法を開発している。開発された新しい計算手法はプログラムパッケージ:OpenMX (<http://www.openmx-square.org/>)に組み込み、GNU-GPLの規約の下で無償公開している。本年度の研究内容を以下に要約する。

### 「高精度擬ポテンシャル及び局在基底関数の開発」

密度汎関数法に基づく擬ポテンシャル・局在基底法は計算精度と計算コストのバランスのとれた手法であり、また様々な物理量を計算する上で拡張性が高いという利点を有している。しかしながら擬ポテンシャル及び局在基底の導入により、全電子 FLAPW 法や擬ポテンシャル平面波法と比較し、計算精度の面からはより一層の改善が求められている。我々は本手法の計算精度を向上させるために、最適化擬ポテンシャル及び最適化基底関数を構築し、その結果をユーザーが容易に利用できるようにデータベースの整備を行った。我々は多参照エネルギー点から構築されたノルム保存型 Vanderbilt 擬ポテンシャルに着目し、その対数微分、バンド構造、格子定数、体積弾性率に対する誤差(FLAPW 法を参照として)が最少化されるように、擬ポテンシャルのパラメータを最適化した。また最適化基底関数は変分最適化法に基づき以下の手続きで構成した。孤立原子、モデル分子、単純な固体構造に対して変分最適化法を用いて基底関数の動径成分を最適化し、次に得られた変分最適化基底関数を部分空間内でのユニタリー変換を行い冗長な基底成分を取り除き、最適化基底セットを構成した。FLAPW 法と比較し、本手法によって計算された格子定数、体積弾性率の平均誤差(10 元素)はそれぞれ 0.0056 Å, 2.2GPa であり、計算精度が大幅に向上した。図 5 に示された FLAPW 法との比較から、バンド構造も高精度に計算されていることが分かる。また基底関数重なり誤差もおよそ 0.5kcal/mol 程度まで低減できることが分かった。OpenMX のユーザーが容易にこれらの最適化擬ポテンシャル・最適化基底関数を利用できるように擬ポテンシャル・基底関数及びテスト計算のデータベースを構築し、web ブラウザを通して容易に参照できるように整備した(論文発表、準備中)。

# オーダーN交換汎関数の計算

先端融合領域研究院 豊田雅之

使用計算機: xt-5, pcc

計算規模: 1-64 core, 1day~1week

## 研究の概要

密度汎関数理論に基づく電子状態計算は、計算精度と計算速度のバランスが良いために、物性予測シミュレーションのためのツールとして材料科学の分野で広く用いられている手法である。このバランスの良さは電子間相互作用を局所密度近似(LDA)で記述することによるものであるが、一方で、LDAに起因する自己相互作用誤差の問題などが知られており、計算精度の向上が求められている。我々は、電子の1次簡約密度行列から厳密な交換相互作用を計算し、LDAの交換相互作用を補正する手法の開発に取り組んでいる。本年度は、超並列計算機を用いた大規模計算への応用のために、計算スケールアップの向上に取り組んだ。交換ホール局在性に注目して、その短距離成分と長距離成分を分割すると、交換ホールの総和とモーメントを保存する条件を課すことで、長距離成分を精度よく近似できることを発見した。この近似により、原子数や基底関数数の増加に対する計算量の増加が比例するオーダーNの計算手法で交換相互作用を計算することが可能となった。現在、局在基底を用いる電子状態計算プログラム OpenMX への、この手法の実装に取り組んでいる。この研究において、精度と速度の計測のために本学の共用計算サーバーの Cray XT5 と PC クラスタ(pcc)を使用した。計算の成果は、国内外の6件の学会や研究会で報告を行った。

## 研究業績

### 国際学会における発表(2報)

- [1] M. Toyoda and T. Ozaki, "Exchange Functional by a range-separated exchange hole," (poster) 14th International Density Functional Theory Conference: Applications in Physics, Chemistry, Biology Pharmacy, アテネ, ギリシャ, 2011年8月29日~9月2日.
- [2] M. Toyoda and T. Ozaki, "Order-N method for calculating orbital-dependent exchange," (poster) The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-14), 東京大学武田先端知ビル, 2011年10月30日~11月2日.

#### 国内学会・研究会における発表（４報）

[3] 豊田雅之, 尾崎泰助『オーダーN交換汎関数』日本物理学会2011年秋季大会, 富山大学五福キャンパス, 2011年9月21日～24日.

[4] M. Toyoda and T. Ozaki, "Low-order scaling calculation of orbital-dependent exchange functional", 第三回金沢大・北陸先端大ジョイント・ミーティング, 北陸先端大, 2011年12月21日.

[5] 豊田雅之, 尾崎泰助『オーダーN交換汎関数の開発』(ポスター発表), 東京大学物性研究所共同利用スーパーコンピュータ成果報告会(東京大学物性研究所), 2012年2月20日～21日.

[6] 豊田雅之, 尾崎泰助『オーダーN交換汎関数の開発』(ポスター発表), 文部科学省科学研究費新学術領域研究「コンピューティクスによる物質デザイン: 複合相関と非平衡ダイナミクス」研究会(東京大学工学部6号館), 2012年3月16日～17日.



## 不均一系 Ziegler-Natta 重合の計算化学的遷移状態分析に基づく活性予測

(マテリアルサイエンス研究科 助教) 谷池 俊明

## 概要

MgCl<sub>2</sub> 担持型 Ziegler-Natta(ZN)触媒を用いたプロピレン重合において、活性点が C<sub>2</sub> 対称性を有する三価の Ti 種であることは周知の事実であり、その一般形は Busico 等によって提案されたスリーサイトモデル<sup>1)</sup>によって記述される(Fig. 1)。スリーサイトモデルは可能な全ての活性点構造を考慮した汎用的なモデルではあるが、言い換えれば、MgCl<sub>2</sub> の担持面や Ti 種の核数、配位子 L<sub>1,2</sub> の正体といった活性点構造の詳細に関する解答を与えはしない<sup>2)</sup>。すなわち、モデルの枠内で記述される多数の活性点候補の内、実際に存在し、優れた性能を与えるものがどのような構造を有するかについては依然未知であり、高性能触媒開発におけるボトルネックの一つとなっている。

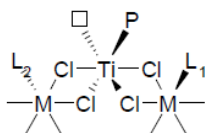


Fig. 1. Three-sites model for MgCl<sub>2</sub>-supported Ziegler-Natta propylene polymerization catalysts  
(M = Mg, Ti, Al, or none; L<sub>1,2</sub> = Cl, donor, or none)

近年、我々は実験結果に裏打ちされた密度汎関数計算によって、MgCl<sub>2</sub> (110)平坦面上で Ti 単核種の近傍の L<sub>1,2</sub> に共吸着したドナーが Ti 種と立体・電子的に相互作用することで、高立体・位置特異的な活性点を形成する共吸着モデル(Fig. 2)を提唱した<sup>3-6)</sup>。さらに、長年盲目的に仮定されてきた MgCl<sub>2</sub> 平坦面の近似を脱し、ステップやエッジの効果を考慮した初めての密度汎関数計算を行ない、ドナーの共吸着モデルの枠内で実触媒表面構造を精度良くモデリングすることに成功した<sup>5)</sup>。以上の網羅的な検討を通して、我々はこれまでに20種に及ぶ活性点構造の性能を計算化学的に評価してきた。本研究は、種々の活性点におけるプロピレン挿入の遷移状態を詳細に分析することで、高性能な活性点が共通して持つ特徴を導き、より優れたな活性点を計算化学的に予見するための指針を与えることを目的とする。

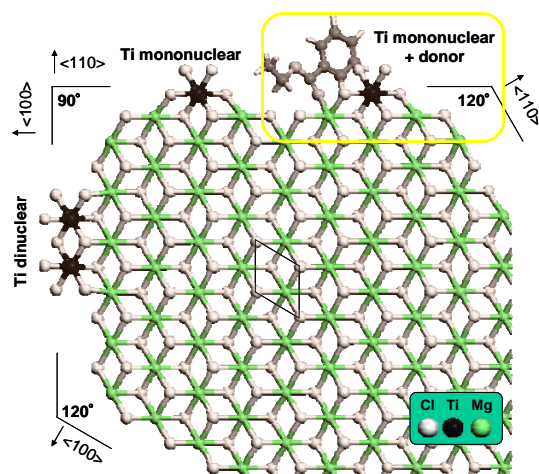


Fig. 2. Active site models in  $\text{MgCl}_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts. The “coadsorption model” is shown in the frame.

### 計算方法

密度汎関数計算には DMol3 を用い、主に Altix4700 で実行した。交換相関汎関数として GGA PBE を、基底関数には DNP 及び有効殻ポテンシャルを用いた。 $\text{MgCl}_2$  (110)・(100)表面はスラブ法による無限遠表面として表し、(110)表面には 6 原子層の  $p(2 \times 2)$  のユニットセルを、(100)表面には 14 原子層の  $p(4 \times 1)$  のユニットセルを使用した。このような(110)・(100)平坦表面を出発点として、 $\text{MgCl}_2$  単位の加減によって各表面上にステップやエッジ構造をモデリングした。ドナーには ethylbenzoate, diethylphthalate, 9,9-bis (methoxymethyl)fluorene を用いた。各活性点のプロピレン重合性能の評価には、気相プロピレンの  $E$  を零点とした見かけの活性障壁 ( $\Delta E_{\text{ap}}$ ) を用い、最安定な  $re \cdot si$  面挿入間の  $E$  差を立体特異性 ( $\Delta \Delta E_{\text{stereo}}$ )、最安定な 1,2・2,1 挿入間の  $E$  差を位置特異性 ( $\Delta \Delta E_{\text{regio}}$ ) とした。

### 成果

計 17 種の活性点構造を Ti 単核種 (●)、Ti 二核種 (■)、ドナーと共吸着した Ti 単核種 (▲) に分類し、これらの立体・位置特異性を Fig. 3 にまとめた。ドナーと共吸着した活性種のみが、プロピレン重合において高い立体・位置選択性を示すことがわかる。活性の発現要因は立体・位置特異性のそれとは明らかに異なっており、両者の間に有意な相関は認められなかった。

活性の発現要因を特定するため、プロピレン挿入の最安定経路の遷移状態を特徴付ける構造・電荷的パラメータとの相関を検討した。Fig. 4 に活性と相関の高いパラメータを 3 例示す。高活性な活性点は幾つかの共通点を持っており、遷移状態においてモノマーが電子リッチになる程、また、Ti と成長鎖の  $C_\alpha$  間の距離が短くなる程、モノマーの  $C_1$ , Ti, 成長鎖の  $C_\alpha$  で構成される角が開く程、 $\Delta E_{\text{ap}}$  が低くなり高い活性を示した。

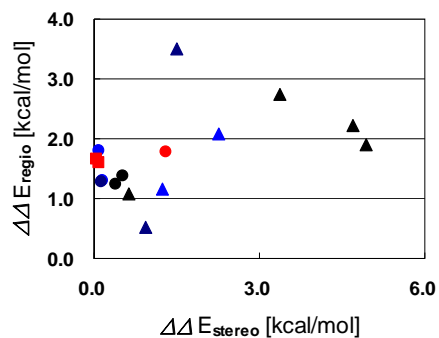


Fig. 3. Stereo- and regio-specificities of various active sites. (●) Ti mononuclear species, (■) Ti dinuclear species and (▲) Ti mononuclear species coadsorbed with donors.

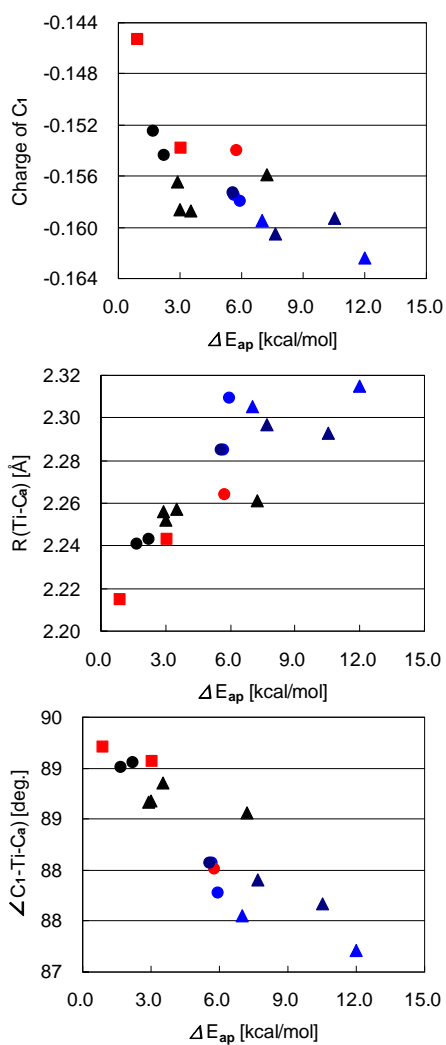


Fig. 4. Results of transition states analysis. Correlation with the propylene insertion activity.

## 文献

- 1) V. Busico, P. Corradini, L. De Martino, A. Proto, V. Savino, E. Albizzati, *Makromol. Chem.* **1985**, 186, 1279.
- 2) B. Liu, T. Nitta, H. Nakatani, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2412.
- 3) T. Taniike, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1918.
- 4) 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代ポリオレフィン総合研究, 三恵社, **2008**, 2, 60.
- 5) 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代ポリオレフィン総合研究, 三恵社, **2009**, 3, 75.
- 6) T. Taniike, M. Terano, *to be published*.

## 発表論文リスト

なし.

## 主な発表

1. " Ziegler-Natta プロピレン重合における水素による連鎖移動反応機構の理論的検討", 谷池 俊明, 寺野 稔, 第 60 回高分子年次大会, 大阪, 2011 年 5 月 25 日-27 日.
2. " Ziegler-Natta プロピレン重合触媒の活性表面構造のモデリング", 谷池 俊明, 寺野 稔, ワークショップ「ナノ粒子触媒の構造制御と表面化学」, 北見, 2011 年 6 月 28 日-29 日.
3. "Ziegler-Natta 触媒における高性能活性点構造の発現", 谷池 俊明, 寺野 稔, 第 60 回高分子討論会, 岡山, 2011 年 9 月 28 日-30 日.
4. "High-Precision Active Surface Modeling of Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization Catalysts", Toshiaki Taniike, Minoru Terano, International Symposium & The Third Iwasawa Conference on Catalysis and Surface Sciences for Efficient Utilization of Carbon Resources and Related Topics, Xiamen, China, Dec. 2-5, 2011.
5. "High-precision modeling of active sites in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", Toshiaki Taniike, Minoru Terano, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011, Nara, Japan, Dec. 4-8, 2011.
6. "Molecular-Level Elucidation of Heterogeneous Catalysis by Means Of DFT Calculations", Toshiaki Taniike, The 1st PTT Group Process Simulation Seminar, Bangkok, Thailand, Jan. 24, 2012.
7. "密度汎関数計算に基づく Ziegler-Natta プロピレン重合触媒の高精度モデリング", 谷池 俊明, 寺野 稔, CMSI 元素戦略 WG 「触媒の部」 実験計算連携検討会, 京都, 2011 年 11 月 12 日-6 日.
8. "密度汎関数計算を用いた不均一系 Ziegler-Natta 触媒成分の相互作用マップのモデリング", 谷池 俊明, 寺野 稔, 高資源循環ポリマー研究センターセミナー (第 3 回), 能美, 2011 年 11 月 25 日.

# 磁性を考慮した穴あきグラフェンの安定構造と電子伝導

株式会社 富士通研究所

實宝 秀幸

使用計算サーバ：Cray-XT5

計算規模：1~128 プロセッサ (計算時間は最大2日程度)

## 【概要】

第一原理計算により、磁性と平面的でない原子構造を考慮した原子スケールの周期的な穴を持つグラフェンの安定構造と電子伝導特性を調べた。その結果、磁性と平面的でない原子構造は伝導特性には大きな影響を及ぼさないことが分かった。

## 【背景】

グラフェンは高移動度を持つことで知られるが半金属であるため、電子デバイスに応用するためにはバンドギャップの制御が重要である。近年、ナノスケールの穴が周期的に並んだグラフェンが作られ、バンドギャップを持つことが実験的に報告されている[1, 2]。昨年度我々は、周期的な穴を持つグラフェンが対称性や周期に応じて金属にも半導体にもなること、およびその伝導特性を理論的に報告した[3]。その際、構造は平面的で対称性の高い原子配置を仮定し、磁性も考慮していなかった。しかし、ジグザグエッジを持つ三角形の穴が周期的に並んだグラフェンは、強磁性となることが報告されている[4]。そこで今年度我々は、磁性を考慮し、非平面的な構造も含めた最安定な構造、及びそれらの伝導特性を第一原理計算により調べた。用いた計算コードはOpenMXである。

## 【結果と議論】

グラフェンシートから2次元周期的に1、4、6原子を取り除いて形成された穴が開いた構造について調べた。4原子穴については、水素原子がグラフェン面の上下に分かれた図1(a)の構造が最安定で、強磁性を示すことが分かった。図1(b)は、これまでに調べていた、水素が面内にある高い対称性を持ち、非磁性の場合の結果である。今回見出した最安定構造(a)は構造(b)より2.1eV安定であり、フェルミ準位付近でのスピン間のスプリットが大きいことが分かった。これらのバンド構造の結果からランダウア公式によって求めた電流電圧特性を図2に示す。(a)と(b)の伝導特性に

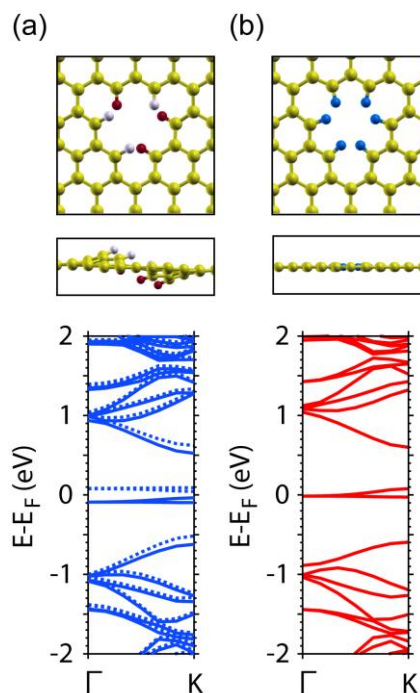


図1. 4原子穴の(a)非平面的な構造と(b)平面的な構造の上と横から見た原子構造、及び(8×8)周期におけるバンド構造。黄色球は炭素原子、白、赤、青色球はそれぞれグラフェン面の上下、面内の水素原子を表す。(a)のバンド構造の実線と点線はスピンの違いを表す。

大きな差はないことが分かった。1 原子穴も同様に、強磁性で水素原子が面の上下に分かれた構造が安定となり、伝導特性も非磁性で水素原子画面内にある構造とほぼ同じであった。6 原子穴の場合は、これまで考えていた非磁性で水素原子が面内にある構造が最も安定であった。このように、磁性と非平面的な原子構造を考慮しても、伝導特性には大きな影響を与えないことが分かった。

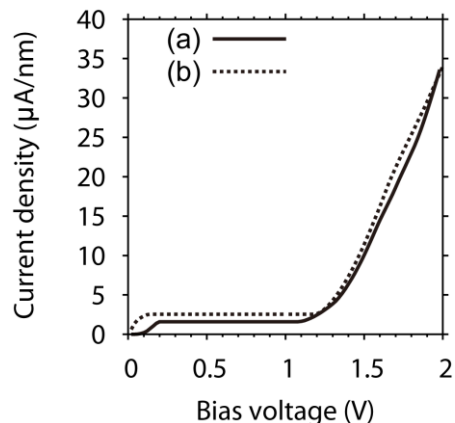


図 2. 図 1(a)(b)の各構造における電流電圧特性。

#### 【参考文献】

- [1] J. Bai *et al.*, Nature Nanotech. **5**, 190 (2010).
- [2] X. Liang *et al.*, Nano Lett. **10**, 2454 (2010).
- [3] 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 p.47.
- [4] D. Yu, *et al.*, Nano Res **1**, 56 (2008).

#### 【論文発表】

- 1) “Theoretical study on electron transport properties of graphene sheets with two- and one-dimensional periodic nanoholes”, H. Jippo, M. Ohfuchi and C. Kaneta, Phys. Rev. B **84**, 075467 (2011). <査読あり>

#### 【学会発表】

- 1) “First-principles study on stable geometry and magnetism of graphene with periodic nanoholes”, H. Jippo, M. Ohfuchi and C. Kaneta, 第41回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 首都大学東京, 2011年9月5~7日 (3-4).
- 2) “磁性を考慮した穴あきグラフェンの安定構造と電子伝導”, 實宝, 大淵, 金田, 2011年秋季 第72回 応用物理学会学術講演会, 山形大学, 2011年8月29日~9月2日 (31p-K-7).

## 固液界面系に対する第一原理分子動力学計算の安定的実行 (第一原理計算プログラム OpenMX に基づく検討)

日産自動車株式会社 総合研究所 大脇 創

使用計算機： Appro PC Cluster, 計算規模： 64~128 プロセッサ

**【概要】** 第一原理計算プログラム OpenMX[1]の分子動力学 (MD) 計算で用いられる温度制御法の一つ Velocity Scaling (VS) 法を, 各領域に独立した熱浴を適用できるように拡張した。その拡張された VS 法を特に液相が有機溶媒で構成される固液界面系の MD 計算に適用し, 温度分布の観点からより安定的な MD 計算が実行できることを確認した。

**【背景】** 本研究ではリチウムイオン二次電池 (LIB) 系の界面における電気化学反応を解明することを目的に, OpenMX に基づく第一原理 MD シミュレーションを行っている。一般的に LIB 系では比較的分子量の大きい有機溶媒が用いられるため, 反応場としての界面構造をシミュレーションで詳細に検討するためには大規模 MD 計算を実行する必要がある。従って我々は  $O(N)$ -DFT に基づく大規模第一原理 MD 計算の LIB 系への適用を目指している。しかし, そのような計算では, MD 計算中に系の温度分布に偏りが生じてしまう可能性が高い。これは (1) 比熱の異なる相が共存していること (2) 溶媒分子間, 溶媒-固体表面間の相互作用が主に比較的弱い van der Waals 力で支配されているため, 系内での熱伝導性が弱いこと (3)  $O(N)$ 法では各相での波動関数の精度に差があり (相対的に精度の悪い領域で保存量が保存されず), その状況で全系に均一な熱浴を適用すると温度勾配が領域間に発生すること, などが原因である。そこで我々は, 各相に対して独立した熱浴を適用することでこの問題を回避し, 目指す大規模 MD 計算をより安定的に実行する方策とすることを検討した。

**【方法】** OpenMX 3.6 を元に, 任意に分割した各領域 (原子で指定) に独立した熱浴を適用できるよう VS 法を拡張した。テスト計算対象として, H 終端 Si(111)スラブとプロピレンカーボネート (PC) + Li で構成された電解質との界面モデル (全 389 原子) を用いた。MD 計算は Krylov 部分空間法に基づく  $O(N)$ -DFT で実行し, 単一熱浴を適用した場合 (以下, case-A) とスラブと電解質の両領域にそれぞれ独立した熱浴を適用した場合 (case-B) での, それぞれの系の温度プロフィールを比較・検討した[2]。

**【結果と考察】** 図 1 に case-A, B それぞれでの各領域における温度変化を示した。Case-A では Si スラブと電解質領域との間で著しい温度差が生じている。電解質領域 → Si スラブへの温度の流入が生じていることから,  $O(N)$ 法に基づく MD 計算中, 常に (力の計算精度が相対的に低い) Si

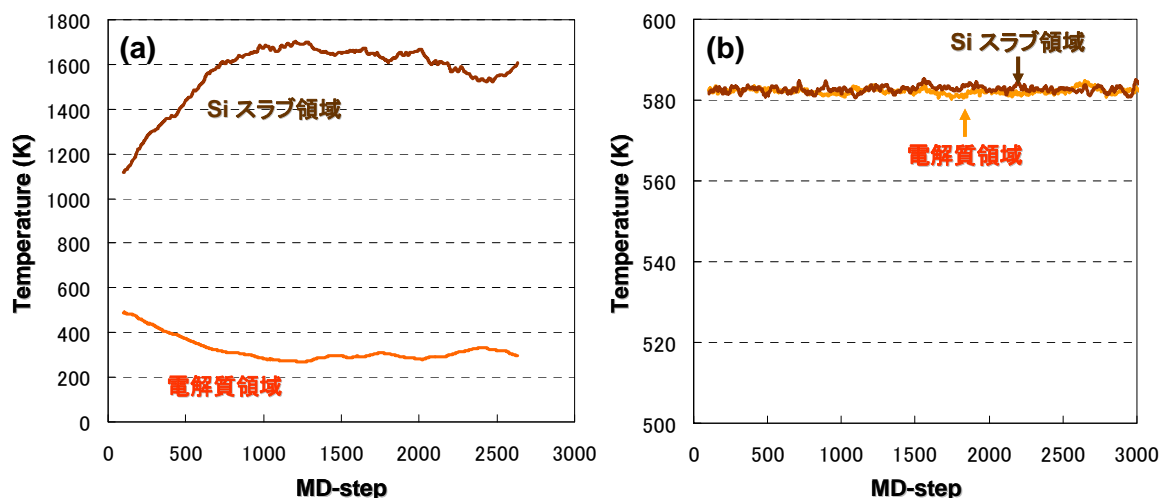


図1. 異なる熱浴条件で実行した MD 計算における, 各領域での温度変化. (a) case-A: 系全体に単一の熱浴を適用した場合; (b) case-B: 各領域に独立した熱浴を適用した場合. 温度は各 MD-step とその前後 100 MD-step での運動エネルギーの平均から算出.



スラブで力の過大評価（負の摩擦力）が起こっていると考えられる。一方の case-B では、両領域での温度が平均的に一致し、安定的に MD 計算が実行できていることが確認できた。

**【まとめ】** 温度分布の点からより安定的な大規模 MD 計算を実行するための方策の一つを確認した。一般的に MD 計算における温度制御の問題では、それが物理的考察に影響を与えていないかどうかを慎重に見極める必要がある。今後は温度制御法についてもテストし、より界面反応系に適切な制御方法について検討する。

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

[2] 電気化学的条件をモデルに与えるために有効遮蔽体（ESM）法を適用し、全系電荷を 0 とした。また、カットオフエネルギーは 170 Ry, 交換相関汎関数は GGA-PBE, 1 MD-step 当り 1.2 fs（水素は Deuterium）として計算を実行した。



## コレステロールを含んだ脂質二重膜の水分子透過性

研究者：長尾秀実, 齋藤大明

使用計算機：XT5

【序】コレステロールは生体膜中に数多く存在し、膜に含まれるコレステロール分子比率の変化に従って膜の構造や流動性等の物性を大きく変化させることが知られている。また、コレステロールはグリセロ脂質よりも、スフィンゴ脂質との親和性が良く、これら脂質の混合系において、コレステロールの添加により相分離を誘起し、コレステロールリッチなマイクロドメインを形成することが知られている。これら脂質二重膜におけるコレステロール効果に関する研究は、これまで多くの実験や分子シミュレーションが行われてきており膜内における構造等の詳細が明らかとなってきた。しかしながらコレステロールの脂質二重膜に対する親和性や、膜の重要特性である分子の膜透過性に関する詳細は明らかではない。本研究ではグリセロ脂質(dipalmitoyl phosphatidylcholine; DPPC)二重膜とスフィンゴ脂質(dipalmitoyl sphingomyelene; PSM)二重層膜の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、これら2種類の脂質膜に対するコレステロール濃度の変化に対する構造の変化や分子間の相互作用、水の膜透過性について報告する。

【方法】MD シミュレーションはスフィンゴ脂質・グリセロ脂質二重膜中のコレステロール濃度を0%~50%の間で10%ずつ変化させて行った。脂質用の力場は Vattulainen 等が開発した GROMACS ポテンシャルを用いた。系の平衡化のためまず50nsの予備計算を行い、その後50nsの本計算によりダイナミクスや構造解析を行った。各コレステロール濃度における分子面積や膜厚の大きさ、脂質アシル鎖のオーダーパラメータやゴージュ構造の割合、原子分布や空隙分布の解析により、コレステロールによる脂質膜の構造変化を調べた。水分子の膜透過性の評価は solute-diffusion モデルにより評価した。このモデルによると溶質の透過係数  $P$  は膜内の拡散  $D_z(z)$  や透過自由エネルギー  $\Delta G(z)$  を用いて以下の式で評価される[4]。

$$\frac{1}{P} = \int_{z_1}^{z_2} \frac{\exp(\Delta G(z) / RT)}{D_z(z)} dz \quad (1)$$

ここで、 $\Delta G$  は Cavity biased particle insertion (CBPI)法を用いて行った。膜の水和領域(15~30Å)における水分子の拡散係数は平均自乗変位(MSD)により評価し、膜内領域(0~15Å)における拡散は力の自己相関関数から評価した。

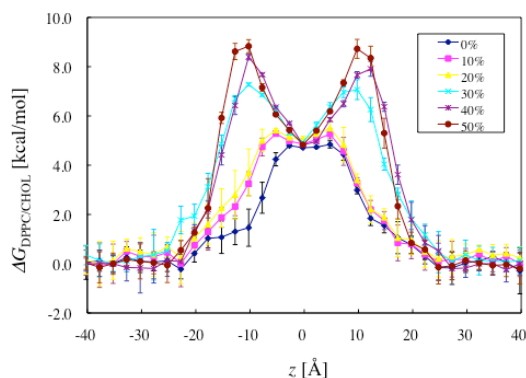


図 1. 各コレステロール濃度における DPPC 二重膜に対する水の膜透過自由エネルギー特性

【結果】 図 1 に CBPI 法を用いて評価された DPPC 二重膜の膜面法線方向に沿った水分子の膜透過自由エネルギー障壁の変化の様子を示す。この図で横軸原点が二重膜中心に対応し、およそ  $|z| < 20 \text{ \AA}$  が二重膜の疎水鎖領域となる。同領域における水の化学ポテンシャルは膜外の領域( $|z| > 30 \text{ \AA}$ )に比べて高く、これは水分子の膜透過の自由エネルギー障壁の高さを示す。コレステロール

濃度の増加に伴う自由エネルギー障壁の変化に対し

では、コレステロール分子の存在する $|z| < 5 \sim 15 \text{ \AA}$ において明確に増加する結果を得た。これはコレステロール添加により水分子の膜透過性が減少することを意味する。これはコレステロールの存在する $|z| < 5 \sim 15 \text{ \AA}$ 領域における膜内パッキング密度の増加や、それに伴う疎水性の増加がエネルギー障壁の増加の原因となっていると考えられる。同様の結果は PSM 二重膜においても見られた。低コレステロール濃度(~30%)領域では PSM 系の方がエネルギー障壁が高い結果を示した。

図2に DPPC 膜の各コレステロール濃度における、膜厚方向に対する水分子の拡散係数  $D_z(z)$  の変化の様子を示す。水の拡散は、全てのコレステロール濃度において、膜の極性基付近で最も拡散が小さくなり、膜の中心部付近に向かって増加する結果を示した。また、コレステロール濃度の増加により、膜内の拡散係数は減少する結果が示された。同様の結果は PSM 膜にも見られた。低コレステロール濃度(~20%)では PSM 膜の拡散の方が若干拡散は大きい結果が示されたが、高コレステロール濃度では(30~50%)2つの脂質間の拡散に大きな違いは見られなくなった。図3に DPPC、PSM 膜の各コレステロール濃度における水の透過係数の様子を示す。コレステロール濃度の増加により、DPPC、PSM 膜共に透過係数は減少する結果が示された。また、PSM 膜の透過係数は DPPC 膜より小さい結果が示された。これらの結果は実験観測の結果と定性的に一致する。一方、高コレステロール濃度(30~50%)では透過性に大きな変化が見られなくなり、DPPC、PSM 膜の拡散に違いも見られなくなった。これらの特性は DPPC、PSM 膜内の水の拡散や自由エネルギー特性に対するコレステロール効果と密接に関連しており、特に、自由エネルギー障壁の増加が透過係数の減少に大きく寄与している事が、これらの計算により明らかとなった。

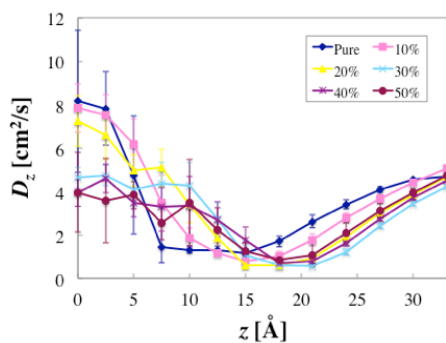


図 2. 各コレステロール濃度における DPPC 膜内の水の拡散定数

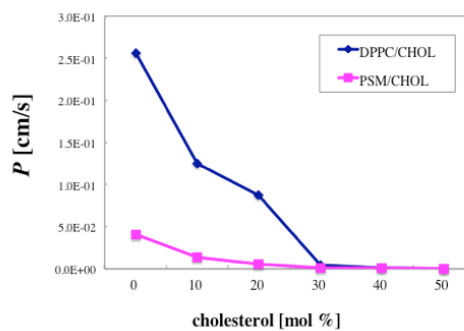


図 3. DPPC, PSM 膜の各コレステロール濃度変化に対する水の透過係数

#### 【発表論文】

1. Hiroaki Saito, Wataru Shinoda "Cholesterol Effect on Free Energy Profile of a Water Across DPPC and PSM Lipid Bilayers: A Molecular Dynamics Study", J. Phys. Chem. B 115, (2011) 15241-15250.
2. Hiroaki Saito, Taku Mizukami, Shuhei Kawamoto, Takeshi Miyakawa, Masashi Iwayama, Masako Takasu, Hidemi Nagao "Molecular dynamics studies of lipid bilayer with gramicidin A: effects of gramicidin A on membrane structure and hydrophobic match", Int. J. Quantum Chem. 112, (2012) 161-170.

## 遷移金属酸化物のノンコリニア磁性状態の第一原理計算

RCIS 寺倉グループ 大西 宏昌\*

使用計算機 : Appro PPC, Cray XT5

遷移金属酸化物は、強誘電性、(反)強磁性、超電導等、様々な物性を示す。これらは遷移金属の  $3d$  軌道の局在性が格子自由度等と複雑に絡んで起こされる現象であり、その理解は、所謂、強相関系物質として物性物理学における主要な研究テーマの一つである。また、近年ではこれらの物性を新規電子デバイスに応用する試みも進んでおり、その重要性は増すばかりである。

本研究では、特に強相関系物質の金属絶縁体転移を利用した新規トランジスタ開発における、チャンネル材料の物性評価、スクリーニングを主目的として、密度汎関数法を基にした第一原理電子状態計算を行った。特に、その候補として有力視されている  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{Y}$ , ランタノイド) について、スピン軌道相互作用、ノンコリニア磁性まで考慮した計算を行った。計算コードについては産総研ナノシステム研究部門が中心となって開発を行っている PAW 法と平面波基底を用いた QMAS コード(<http://qmas.jp/>)を用いた。

これにより、 $\text{YNiO}_3$  の基底状態における反強磁性状態は図 1 のような特異なスピン配置を持つ事や、電子ドーピングされた  $\text{CaMnO}_3$  では図 2 に示した様な反強磁性秩序に少量の強磁性秩序が混じったキャント状態が実現し金属となる事などを明らかにした。

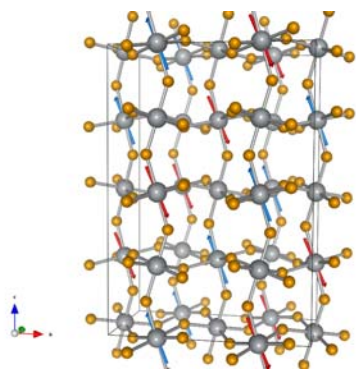


図 1:  $\text{YNiO}_3$  の反強磁性磁気構造

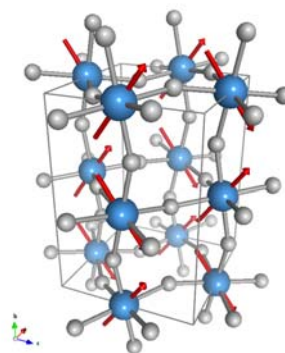


図 2: 電子ドーピングされた  $\text{CaMnO}_3$  のキャントした反強磁性磁気構造

- [1] 大西宏昌、石橋章司、寺倉清之、 $\text{RNiO}_3$  ( $R=\text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$ ) の磁気秩序についての第一原理計算による研究、日本物理学会 2011 年秋季大会、23pGH-7, 富山大学
- [2] H. Ohnishi, T. Kosugi, S. Ishibashi and K. Terakura, "Weak ferromagnetism in the lightly electron-doped  $\text{CaMnO}_3$ ", The 14<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, University of Tokyo, Tokyo, Japna, Oct.30-Nov.2. 2011 (ポスター発表)
- [3] H. Ohnishi, T. Kosugi, S. Ishibashi and K. Terakura, "First-Principles Study of The Lightly

\* 産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

Electron-Doped  $\text{CaMnO}_3$ ”, Frontier of Functional-Oxide Nano Electronics – Application to Novel Three Terminal Switches -, NIMS (sengen-site), Nov.10-11, 2011.

- [4] H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, “Weak ferromagnetism in lightly electron-doped  $\text{CaMnO}_3$ ”, APS meeting 2012:Q9.00001, Feb. 29, 2012, Boston, USA
- [5] H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, submitted to Phys.Rev. B.

## 溶媒和自由エネルギー計算とデータマイニング法によるタンパク質の水和現象の解明

使用計算機：xt5, altix4700

報告者：マテリアル科学研究科，水上 卓

【概要】水和現象は，タンパク質だけではなく様々な物質について幅広い機能を実現する．水分子は比較的能量の高い水素結合でネットワークを作り，かつ配位構造の変化において分子間での大きなエネルギーのやりとりがあるために液体としては他に見られない特異な性質を示す．しかしまた同じ理由によって，分子動力学計算などで水分子の軌跡を追跡すると特異な（カオス的な）振る舞いが観測される．この現象は水分子が生体物質の機能発現を賦活・実現していることが期待されるとともに，従来の手法による解析を困難にしてきた．そこで，(1)溶媒和自由エネルギー計算により反応過程における自由エネルギー的な側面を調査し，同時に水分子の振る舞いの複雑性に関しては(2)データマイニング法により解析を行うことを計画し，以上2つの側面から水和現象の調査を行った．

### 【方法】

#### (1) 溶媒和自由エネルギー計算；

自由エネルギー計算には，溶液理論を用いたエネルギー表示法 (N.Matsubayasi, and M.Nakahara, *J.Chem.Physics*, **113**, 6070 (2000)) を用いた．水中のタンパク質を溶質に分子動力学計算を行い得られたトラジェクトリからタンパク質-溶媒相互作用を見積り，相互作用のエネルギー分布を産出した．次に溶質を含まない水分子のみからなる系の動力学計算を行い，その系に溶質をインサクションすることにより同様にタンパク質-溶媒相互作用のエネルギー分布を算出し，次に溶質あり/なしのエネルギー分布を比較することにより，溶媒和自由エネルギーを見積もった．

#### (2) データマイニング法；

MD トラジェクトリにおける水分子の酸素原子(O)の位置座標を用いて特徴空間を作成し，その特徴空間上の主成分解析 (PCA) を行うことで分類を行った．タンパク質表面には“水和水“と呼ばれる安定的に強く水素結合している水分子が存在することが知られている．本手法で，タンパク質表面からの距離を用いず水分子の動的な振る舞い情報のみから”水和水“と”バルク水“を分離することに成功した．またこの方法ではさらに詳細な水分子の振る舞いのクラス分けが実行されるが，それらと物理的なモデルとの対応付けを進めている．

### 【結果】

球状タンパク質(Photoactive Yellow Protein)が生理的温度で示す構造変化に対して溶媒和自由エネルギーを計算すると， $10^1$ - $10^2$ kcal/mol程度の非常に大きな変化を示した．これは生理的反応におけるタンパク質自由エネルギー変化の数十倍というオーダーであり構造変化における溶媒効果の影響の大きさを示している．構造変化過程における溶媒和自由エネルギーを詳細に解析すると，第一水和層における水分子の密度がエネルギー変化に大きく関与することがわかった (論文 1, 国内発表 1)．また，2つのタンパク質 (Barnase-Barstar) によるドッキング過程において溶媒和自由エネルギーを計算すると，タンパク質間のファンデルワールス距離が小さくなると共にエネルギーの安定化が起こった．これはドッキングにおける溶媒効果の寄与を示している．またこのときタンパク質周辺の水分子の密度を調べると，

溶媒和自由エネルギーが大きくなる過程に水和サイトの発生など水和層の変化が関与していることが解った (国際発表 2). また同じタンパク質を用い, データマイニング法によりドッキング過程の水分子の分類を行って, タンパク質間の領域に“水和水”が生じてくる過程をあきらかにした. (国際発表 1).

今後, データマイニング法により水分子の振る舞いのクラス分けをすることによって溶媒状態のまったく新しい視点からの“同定”を行い, その各状態について溶媒和自由エネルギーを計算することによって反応 (の方向) における溶媒の寄与を定量化し, 水和現象の複雑性の解明とその応用を目指す.

【謝辞】 JAIST の計算機環境を支えていただいている皆様並びに, 本研究の共同研究者の皆様へ深く感謝いたします.

#### 【発表論文】

1. “Solvation effect on the structural change of a globular protein : a molecular dynamics study” Taku Mizukami, Hiroaki Saito, Shuhei Kawamoto, Takeshi Miyakawa, Masashi Iwayama, Masako Takasu, and Hidemi Nagao, International Journal of Quantum Chemistry 112,(2012),344-350 (査読あり)

#### 【主な国内発表】

1.生物物理学会第 49 回年会 “The solvation free energy in structural change of PYP, PYP 構造変化に伴う溶媒和自由エネルギーの変化” Taku Mizukami, Hiroaki Saito, and Hidemi Nagao 水上卓, 齋藤大明, 長尾秀実 (2011 年 9 月 18 日 兵庫県立大学姫路書写キャンパス, 口頭発表)

#### 【主な国際発表】

1. “The effect of structural change on Barnase-Barstar complex in terms of solvent water behavior” Taku Mizukami, Ayumu Sugiyama, Ho Tu Bao, Dam Heui Chi. The 6th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6), September,9,2011. Singapore.
2. “Solvation effect on the protein docking process : a molecular dynamics study” Taku Mizukami, Hiroaki Saito, Takeshi Miyakawa, Masashi Iwayama, Masako Takasu, and Hidemi Nagao Sanibel 53st Sanibel Symposium *February, 28, Brunswick, USA.*

## Theoretical Calculation for Proton Transfer in Biological System

— Clarification of Catalytic Mechanism of Enzyme —

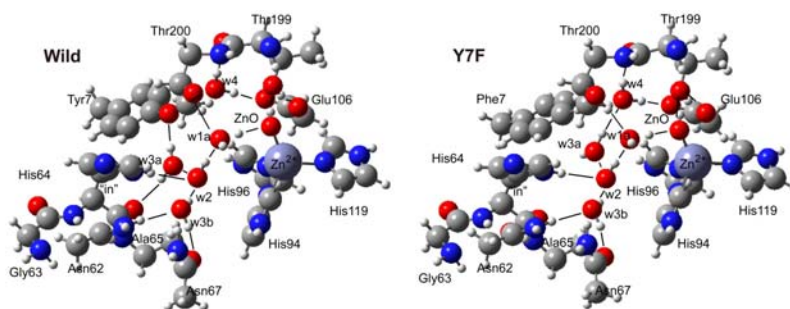
Center for Nano Materials and Technology, Assistant Professor Hideto Shimahara

**Introduction:** The hydrogen bond (H-bond) has been considered as the pathway where protons can be moved or transferred between molecules. A sequential manner to transfer protons along several or more H-bonds, referred to as the H-bond relay or proton-transport, is essential for widespread biological functions or vital controls in living system where the chemical versatility of histidine can often be characterized as a donor or acceptor of protons. This is mainly based on the potentially chemical properties and multiple conformations of its imidazole such as protonation, tautomerization, and rotation. Carbonic anhydrase (CA) has been studied extensively as a model enzyme in an effort to understand the controlled or fine-tuned movement of protons in the efficiently histidine-regulated H-bond relay. In this study, we investigate the H-bonding interactions of His<sup>64</sup> with acidic groups *via* water molecules in the active site of human CA II isozyme using density-functional theory calculation which provides the information about the binding energies of the water molecules with active site cavity and/or in the water-bridge.

**Computational Models for Active site:** In order to construct a model of expressing the active site as a molecular cluster used here, *atomic coordinate* files that specify three-dimensional molecular structures revealed by X-ray crystallography are available in the literature (for wild type and Y7F-CAII). We construct models, which consists of the zinc ion, Tyr<sup>7</sup>/Phe<sup>7</sup>, Asn<sup>62</sup>, Gly<sup>63</sup>, His<sup>64</sup>, Ala<sup>65</sup>, Asn<sup>67</sup>, His<sup>94</sup>, His<sup>96</sup>, Glu<sup>106</sup>, His<sup>119</sup>, Thr<sup>199</sup>, Thr<sup>200</sup>, and six water molecules by extracting coordinates of atoms from the *coordinate* file. For His<sup>64</sup> of wild type, the “in” conformation has been chosen as the representative because its coordinate or configuration is well-consistent with that of Y7F-CAII. By artificially adding hydrogen atoms to the active site structures using the GaussView program, the ~100 candidate structures of the active site models were created. Considering the electric charge of zinc ion, Glu<sup>106</sup>, and zinc-bound solvent within the model, the total charge was assumed to be +1 and 0 in case of zinc-bound H<sub>2</sub>O and OH<sup>-</sup>, respectively.

**Theoretical Calculations:** The density-functional theory (DFT) type computations using Becke’s three-parameter hybrid exchange functional and the Lee-Yang-Parr correction functional (B3LYP) (Becke JPC 1993) method and 6-31G(d,p) split-valence basis set have been demonstrated to provide reliable explanation of models including transition metals (Bergquist 2003, Bottoni 2004, Sugimori 2005) and H-bonding interactions (Giuseppe Buemi, 2006). All DFT calculations were performed in combination with the self-consistent reaction field (SCRf) method (Onsager 1936) by which a solute such as active site models and buffer molecules are placed in a cavity within a continuum with dielectric constant,  $\epsilon$ , so-called the solvent reaction field. As a model to create the cavity in the reaction field, we employed the polarized continuum model (PCM) (Tomasi 1994) using an integral equation formulation model (IEF-PCM) (Cossi et al, 2002), in which the cavity having a set of overlapping or interlocking spheres with slightly enlarged van der Waals radii centered on each atom or on the atomic group is known to be created to wrap or envelop such solute. In the calculations, we have evaluated the active site models with two PCM approaches: one calculation with the polarized conductor calculation model and the other calculation with the radii and non-electrostatic terms, referred to as the CPCM and SMD, respectively. A model using a conductor has been demonstrated to provide capable description of models of hCAII (Bottoni 2004). The CPCM and SMD have been implemented in Gaussian03 and Gaussian09, respectively. Considering the active site model placed in the hydrophobic environment within protein, the dielectric constant of hydrophobic solvent such as diethylether ( $\epsilon = 4.24$ ) has been chosen to approximate the environment. For buffer molecules in the bulk water, the dielectric constant of water ( $\epsilon = 78.36$ ) has been used. All calculations were performed with the NEC-SX8 and SX9 machines equipped with the Gaussian 03 and 09 series of programs, respectively.

We applied the DFT theory to the active site models to predict the interaction of His<sup>64</sup> with the two acidic groups, zinc-bound solvent and Glu<sup>106</sup>, *via* water molecule. The hydrogen atoms were added to the active site models of wild type and Y7F to be or contain the N <sup>$\delta$ 1</sup>-H tautomer of His<sup>64</sup> and zinc bound-OH<sup>-</sup> (designated as N <sup>$\delta$ 1</sup>-H-His<sup>64</sup>/Zn-OH<sup>-</sup> model in which this protonation was considered to be appropriate on the basis of a  $K_T$ -HB empirical rule), and then geometries of the coordinate





or configuration of all hydrogen atoms were optimized (the coordinate of remaining atoms is fixed during the optimization process) with the DFT level. The molecular geometry with the lowest energy, as shown in figures, was chosen from ~50 candidate structures of  $N^{\delta 1}\text{-H-His}^{64}/\text{Zn-OH}^-$  model. Assuming that an angle of X-H---Y contact (X, Y = O or N) as an H-bond tends towards linearity  $>140^\circ$ , in which the pathways were confirmed to be seen in both structures of wild type and Y7F mutant as well:  $\text{His}^{64}\text{-H}_2\text{O}(\text{w}2)\text{-H}_2\text{O}(\text{w}1\text{a})\text{-}^-\text{OH-Zn}^{2+}$  and  $\text{His}^{64}\text{-H}_2\text{O}(\text{w}3\text{a})\text{-Tyr}^7\text{-H}_2\text{O}(\text{w}4)\text{-Glu}^{106}$  in wild type, whereas  $\text{His}^{64}\text{-H}_2\text{O}(\text{w}2)\text{-H}_2\text{O}(\text{w}1\text{a})\text{-}^-\text{OH-Zn}^{2+}$  and  $\text{His}^{64}\text{-H}_2\text{O}(\text{w}2)\text{-H}_2\text{O}(\text{w}3\text{a})\text{-H}_2\text{O}(\text{w}4)\text{-Glu}^{106}$  in the Y7F mutant.

For evaluating a degree of the interaction such as H-bond strength, it is necessary to calculate a more accurate energy of the considered molecules compared to the energy in the optimization result. To obtain the theoretical estimates, which are provided that a zero-point in the energy scale is defined, for the stationary structures, vibrational frequencies are calculated at the same DFT level of methods after the optimization process of the molecular geometry: the energy values are corrected for zero-point vibrational energy (ZPVE) and temperature (298K) effect.

**Interaction between His<sup>64</sup> and Acidic Groups in the Active Site within Carbonic Anhydrase II—Wild Type and Y7F-mutant—:** For models containing water molecules, the location or orientation of a variety of water dipole moments contributes to the magnitude of the total energy of model structure. Using the corrected energy for ZPVE and temperature effect, we evaluated the energetic contribution of the solvent-solvent or solvent-residue interaction to the total energy of the active site model containing water molecules: the interaction or binding energy  $\Delta E_s$  is expressed by

$$\Delta E_s = E_{\text{tot}} - (E_{\text{H}_2\text{O}} + E_{\text{tot-H}_2\text{O}})$$

where  $E_{\text{tot}}$ ,  $E_{\text{H}_2\text{O}}$ , and  $E_{\text{tot-H}_2\text{O}}$  are the energies of an active site model, an individual H<sub>2</sub>O molecule (i.e. w1, w2, w3a, w3b, w4) extracted from the active site model, and the remaining cluster of the active site model, respectively. The interaction energies were calculated in the relation to each five water molecule in active site models, as shown in Figure 3. For both models of wild type and Y7F mutant, all  $\Delta E_s$  were negative values (i.e. the interaction of each water molecule with the remaining clusters of the active site is attractive or favorable). Comparing each water molecule of wild type with that of Y7F mutant,  $\Delta E_s$  values of the w1 (-17.1 kcal/mol) and w2 (-7.76 kcal/mol) within wild type is the almost same as that of w1 (-17.5 kcal/mol) and w2 (-6.88 kcal/mol) within Y7F mutant, whereas the  $\Delta E_s$  values of w3a (-10.1 kcal/mol), w3b (-8.1 kcal/mol), and w4 (-23.5 kcal/mol) within wild type is smaller than that of w3a (-2.1 kcal/mol), w3b (-2.0 kcal/mol), and w4 (-13.7 kcal/mol) within Y7F. Considering them, the His<sup>64</sup>—Zn-OH<sup>-</sup> interaction in wild type is similar to that in Y7F, whereas the His<sup>64</sup>—Glu<sup>106</sup> interaction is quite less attractive in Y7F compared to wild type. Using this approximation, we considered to be appropriate to predict a qualitatively decreased  $K_T$  value of His<sup>64</sup> in Y7F compared to wild type, which could be compared with and confirmed in NMR experiment.

講演リスト : 1. 核磁気共鳴 (NMR) 法に基づくヒスチジン残基の互変異性/水素結合解析手法と量子化学的 (QM) 手法を用いた炭酸脱水酵素高機能変異体の触媒機構の解析, 島原秀登, 杉森公一, 吉田卓也, 長尾秀実, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 日本分子生物学会第 11 回春季シンポジウム, 金 沢, 2011. 05. 25-26

2. Theoretical study of isotope-induced additivity of chemical shift in benzene, Kimikazu Sugimori, Hiroyuki Kawabe, and Hideto Shimahara, XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, Kanazawa, 2011. 09. 11-17

3. NMR・QM 法を用いた炭酸脱水酵素の高活性変異体における触媒機構の解析, 島原秀登, 杉森公一, 吉田卓也, 長尾秀実, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 第 7 回 日本炭酸脱水酵素研究会学術集会, 東京, 2011. 09. 17

4. ベンゼン誘導体の同位体化学シフトに関する理論的研究, 杉森 公一, 川辺 弘之, 島原 秀登, 第 5 回 分子科学討論会, 札幌, 2011. 09. 20-23

5. The Mutation in the Hydrogen Bond Relay between the Glu---His Effects on the Tautomerism of His and on the Behavior of H<sub>2</sub>O, Increasing the Kinetic Rate of Carbonic Anhydrase -QM and NMR Analysis-, Hideto Shimahara, Kimikazu Sugimori, Takuya Yoshida, Hidemi Nagao, Takashi Nakazawa, Tadayasu Ohkubo, Yuji Kobayashi, 第 34 回日本分子生物学会年会, 横浜, 2011. 12. 13-16

6. Theoretical study of H/D isotope-induced chemical shift in ethylene and benzene derivatives, K. Sugimori, H. Kawabe, H. Shimahara, The 52nd Sanibel Symposium, Florida, USA, 2012. 02. 19-24



# Fiscal report for the use of JAIST's machines

March 15, 2012

## 1 Personal Information

Name: Nguyen Cong Thanh  
ID: s0840209  
E-mail: nguyen.cong.thanh@jaist.ac.jp

## 2 Affiliation

Lab: Suzuki (1920)  
School: School of Materials Science

## 3 Machines used

- Cray XT5

## 4 Typical computational size

- Usage time: 02 days/week
- Number of processors:
  - PE Number (mppwidth=32)
  - Thread number per 1PE (mppwidth=1)
  - PE Number per Node (1-8) (mppnppn=2)

## 5 Abstract of the study

InAs thin films in host substrate can be fabricated by Epitaxial Lift-Off (ELO) and some bonding methods [1]. Thickness dependent mobility of InAs was investigated by H. Takita et al. It has high-electron-mobility when InAs thickness is small [2]. InAs is the only binary III-V compound semiconductor that exhibits a natural surface accumulation. Almost materials have Fermi level between valence and conduction bands, but the Fermi level of InAs is actually above the conduction band [3]. It is therefore very likely that

an accumulation layer is present at both the top and bottom surface or interface of a thin InAs epilayer with an intermediate bulk-like region between them [4]. This leads to the formation of a depletion layer under the surface. It should be noted that when the thin film thickness is quite large the conducting electron near the two surfaces behave as the two two-dimensional electron gas (2DEG), but in the case of the thickness down to ultrathin they will combine together to be only one 2DEG and the transport properties are changed. That is being investigated experimentally, but there many unclear points.

The purpose of this project is calculation of electron transport properties in InAs when the thickness is down to ultrathin. Some scattering mechanisms may be considered here to calculate electron transport properties, such as acoustic phonon, polar optical phonon, inter-volley phonon, ionized impurity, piezoelectric, surface and interface scattering [4]. It should be noted that the thickness of the thin film InAs is ultrathin.

The minor research will help us to have a better understanding about carrier transport properties in the InAs thin film and it is easier to optimize some parameters for this material. In other hand, numerical calculation plays an important role to analysis and estimates the results of any experiment.

## 6 References

- 1 Y. Jeong, M. Shindo, M. Akabori, and T. Suzuki: Epitaxial Lift-Off of InGaAs/InAlAs Metamorphic High Electron Mobility Heterostructures and Their van der Waals Bonding on AlN Ceramic Substrates, Applied Physics Express, Vol. 1, No. 2, 021201 (2008)
- 2 H. Takita, M. Akabori, and T. Suzuki: High-electron-mobility thin layers down to 100 nm obtained by epitaxial lift-off and normal/inverted van der Waals bonding on flexible substrate, International conference on Solid State Devices and Materials, Sendai, pp.256-257 (2009)
- 3 C. A. Mead and W. G. Spitzer: Fermi Level Position at Semiconductor Surfaces, Phys. Rev. Lett., 10, pp.471-472 (1963)
- 4 L. Ö. Olsson, C. B. M. Andersson, M. C. Håkansson, J. Kanski, L. Ilver, and U. O. Karlsson: Charge Accumulation at InAs Surfaces, Phys. Rev. Lett. 76, pp.3626-3629
- 5 K. Tomizawa: Numerical simulation of submicron semiconductor devices, Artech House, pp.79-83 (1993)

Reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons on TiO<sub>2</sub>(110): towards formation for carbon nanostructures

Giulio Biddau

theoretische Festkörperphysik, Institut für Physik, Humboldt Universität zu Berlin

Newtonstrasse 15, 12489 Berlin

CRAY-XT5

32 nodes per job, 2 jobs per week

In the most recent times, particular relevance has been given to the possibility to obtain carbon nanostructures from polycyclic aromatic hydrocarbons, which synthesis and doping are much easier than other known procedures on the final products. Thus such approach may open new path to new systems, not otherwise obtainable, new molecules and with a priori established properties.

Such methodology has been already applied for the synthesis of fullerenes and heterofullerenes doped with 3 nitrogen atoms, with almost 100% efficiency<sup>1</sup>. Further developments have investigated the single process of adsorption and related phenomena chirality<sup>2</sup> related to one of the step of such methodology.

In this work<sup>3</sup> we have faced another major issue: the transferability of such efficient synthesis to a non metallic substrate, as the previous work.

We mainly focus on the dehydrogenation process and an important clue to understand transferability of the process.

On experimental results we have investigated through DFT code Openmx version 3.6 the possible different interaction of dehydrogenated molecule with oxygen atoms.

Therefore we have characterized the optimal basis set and then considered different dehydrogenated molecular precursors and, through the Nudged Elastic Band (NEB) method, we have understood the energy barriers for different carbon-hydrogen bond and the effect of underneath oxygen atoms.

The results show a relevant effect of such process in the energy levels of the adsorbates and then a change in the molecular properties, which from semiconductive passes to conductive.

If with the density of states we have characterized the electronic properties, through the Tersoff Hamann approximation, we have compared the experimentally obtained STM images with the molecular orbitals. Regardless to the tip dependent experimental scanning

probe microscopy methodology, our theoretical results appear in very good agreement for both empty and filled states.

Thus, we have been able to show the formation of fullerene like species and to determine that the induced curvature in the adsorbate structure is one of the fundamental switches for further cyclization process.

1] Nature **454**, 865-869 (2008)

2] Chem. Eur. J. **16** , (47) 13920-13924 (2010)

3] submitted

## LARGE-SCALE BENCHMARK CALCULATIONS OF OPENMX CODE ON CRAY XT5

### 1. Introduction

OpenMX is a parallelized electronic structure code, based on density-functional theory (DFT) method and designed for large-scale materials simulations. It has been developed in the group of Prof. Ozaki Taisuke (JAIST) and is available to the scientific community under the GNU general public licence. Our group at the Universidad Autónoma de Madrid, led by Prof. Rubén Pérez, has been involved in code application and development for several years as a part of a collaboration with Prof. Ozaki.

Defining features of the OpenMX code are norm-conserving pseudopotentials, pseudo-atomic orbital numerical basis sets (PAOs) and alternative algorithms for the computation of ground-state charge density and energy within the DFT framework. The most commonly employed method for computing charge density in DFT codes is matrix diagonalisation, a procedure where system resources such as time and memory scale as  $\sim N^3$  with system size ( $N$  is the number of atoms in the simulated system). This makes large-scale DFT calculations (system size larger than several hundred atoms) prohibitively costly. OpenMX code additionally features low-order scaling ( $\sim N(\log N)^2$ ) and linear-scaling ( $\sim N$ ) numerical methods, which involve a controlled approximation to the exact DFT results that can be tuned to balance calculation accuracy and efficiency. Application of these computational methods on supercomputer systems containing thousands of cores enables DFT calculations of thousands of atoms, and thus large-scale, high-accuracy materials simulations.

### 2. Cray XT5 test objectives

My research project in the group of Prof. Rubén Pérez, concerns simulation of simultaneous NC-AFM and STM imaging of the Cu(100)-O surface oxide material, a known catalyst. It is carried out in collaboration with experimental groups at Yale University (US). One of our research targets involve simulation of domain changes on the Cu-O surface, shown in fig. 1, in order to understand the atomistic nature of surface domains and the role of surface defects in nucleating alternative surface domains. To this purpose, it is necessary to carry out large-scale DFT simulations involving 1,000s of atoms. We are planning to apply to the PRACE project to perform such calculations using the OpenMX code.

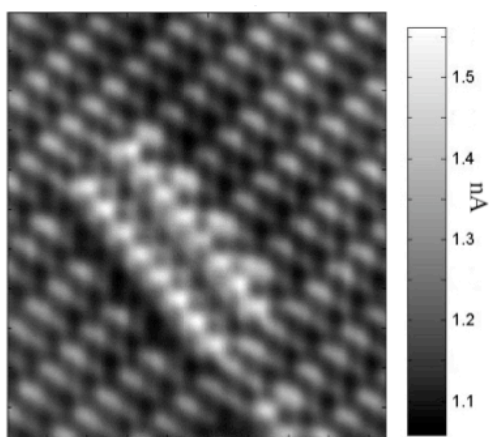


figure 1: STM image of surface domain

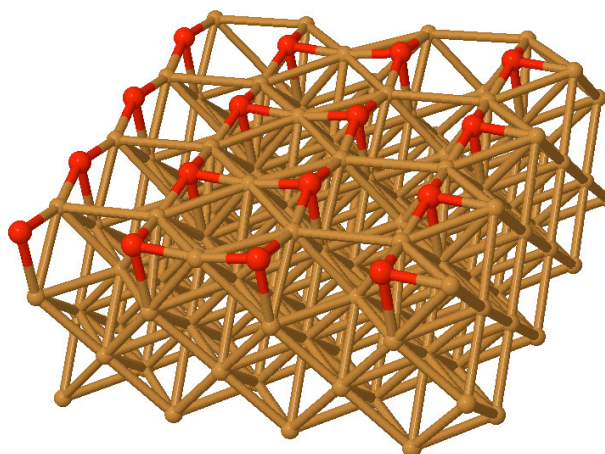


figure 2: test1 system, 4x4 unit cell, 136 atoms

PRACE is a European supercomputing project which awards short-term use of very large supercomputers to high-calibre peer-reviewed research projects. The factor critical to successful application for the PRACE resources is good code scalability (parallel efficiency). Our group has been granted preliminary access to the PRACE machines to obtain OpenMX scalability information using a small number of core hours. In order to optimise the use of allocated resources and carry out PRACE benchmark calculations in the most instructive and efficient manner, we performed preliminary benchmark calculations on the Cray XT5 supercomputer at JAIST.

### 3. Test system and methodology

Code benchmarking on the PRACE systems (and also XT5) needs to be carried out on test systems relevant to the scientific problem studied. Therefore, I prepared input files featuring a 4-layer Cu(100)-O slab: periodic in X and Y directions and separated by a layer of vacuum in the Z direction (figure 2). As code efficiency varies with the size of the test system and total no. of cores used, I generated 7 different test unit cells distinguished by the length of the unit cell: details are listed in table 1.

test ID	test1	test2	testX10	testX12	test3	test4	test5
unit cell id	4	8	10	12	14	16	20
cell dim. [Å]	14.716	29.432	36.790	44.148	51.506	58.864	73.580
no. atoms	136	544	850	1224	1666	2176	3400

table 1: test system details

OpenMX benchmark calculations were performed for each of these 7 systems, with the total number of cores  $N_c$  ranging from 4 to 2048 (depending on system size). Given the total number of cores  $N_c$ , each calculation was performed with 1, 2 and 4 threads using the hybrid (MPI and openmp) code functionality in order to understand the most resource-efficient manner of using the same set of resources (note that number of MPI processes  $N_{mpi}$  was changed with thread count to keep  $N_c$  the same). Data analysis was carried out to extract information about total simulation time, memory requirements and core hours spent. Further timing information from OpenMX code was used to compute the time needed to execute a single SCF iteration (the number of SCF cycles performed affects total simulation time). This quantity was used to compare different simulations and calculate code speed-up and efficiency.

### 4. Benchmark test results

The calculations outlined above for 7 different test systems were performed on the LONG-L queue of the Cray XT5 machine in the period 16.00h 11 Nov. - 16.00h 12 Nov 2011. Total system use was approximately 15,000 core hours. The OpenMX version 3.6 executable used was provided by the Ozaki group and was hybrid-compiled and optimised to the XT5 hardware.

Figures 3-5 show the typical results of data analysis obtained for each of the 7 test systems. A defining feature of all test cases was found to be a marked reduction in memory requirement for simulations carried out using 4 threads: in this case memory requirement also starts converging with increasing number of cores  $N_c$  used (figure 3). Similar behaviour was observed with the time requirement, 4-thread calculations were fastest given the same  $N_c$  (figure 4).

In order to evaluate speed-up for the threaded calculations, we computed the ideal speed-up based on the MPI only (1 thread) data point for the smallest  $N_c$ : that time was halved as the number of cores was doubled. Ideal speed-up ( $S_{id}$ ) was compared to actual speed-up ( $S_r$ ) in efficiency plots, where efficiency was computed as  $(S_r/S_{id}) * 100$  for a given  $N_c$  data point. Figure 5 illustrates that

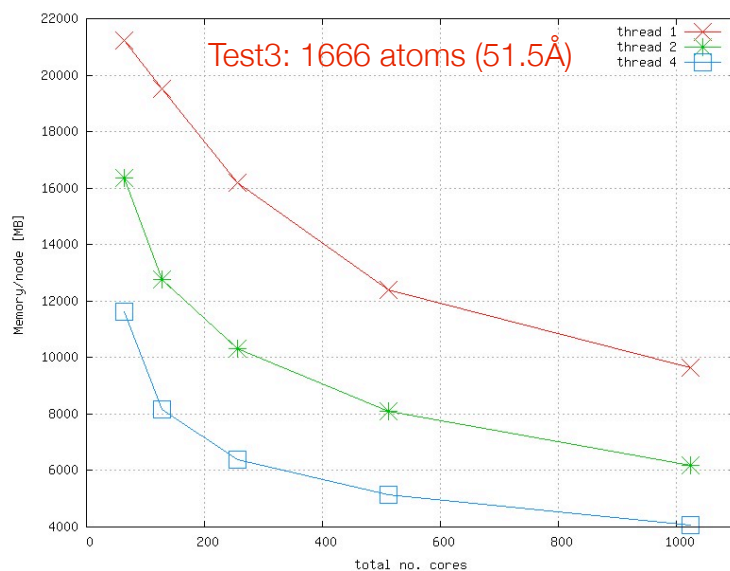


figure 3:  
Strong scaling:  
memory

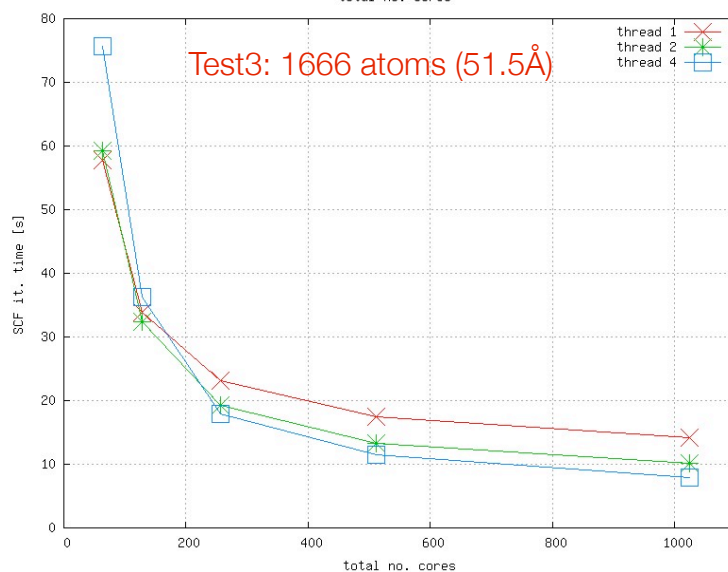


figure 4:  
Strong scaling: time

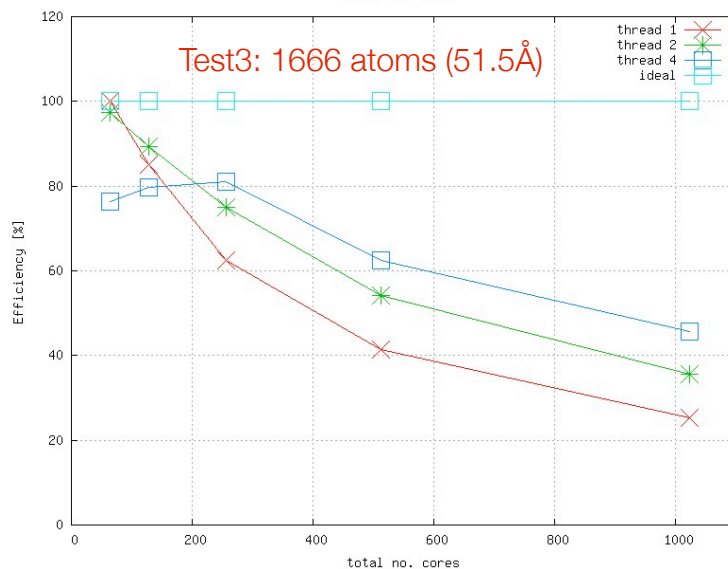


figure 5:  
Speed-up efficiency

speedup efficiency typically drop to ~40% for the largest calculations regardless number of threads used. However, efficiency data for 4-thread calculations is more uniform, with only a 30% drop in efficiency across the entire range of  $N_c$  - this would be evident if we had used the smallest 4-thread data point for the 100% reference. Moreover, it is possible to identify a peak in efficiency in the 4-thread dataset for each test system size: in figure 5 (system size is 1666 atoms), the calculation using 256 cores is particularly efficient (although not faster than calculations with higher  $N_c$ ).

## 5. Summary

Large-scale benchmark tests on Cray XT5 were important not only to learn about OpenMX code performance on the Cu-O surface system, but also about the methodology of such calculations and the time required to perform them. This data will be invaluable for similar benchmarking calculations on the PRACE supercomputer in Europe.

We realise that results obtained on the XT5 machine reflect also the characteristics of the XT5 hardware and software, but we hope to use XT5 tests for guidance towards the expected results when we perform the PRACE benchmarks. We hope to reproduce the notable efficiency of multi-threaded jobs over MPI only jobs, and we hope to be able to reproduce the recorded speed-up data for multi-threaded jobs. If we were able to obtain the same OpenMX code performance on the PRACE machines, this result would make a strong contribution to our main PRACE project application, and highlight the work of the Ozaki group at JAIST in European supercomputing circles.



# First-principle calculations of electron states of an $\text{As}_{\text{Ga}}$ atom in a Be-doped low-temperature grown GaAs layer

Mohd Ambri Mohamed, Pham Tien Lam and Nobuo Otsuka

School of Materials Science, JAIST

Magnetic properties resulting from localized spins associated with antisite arsenic ions in Be-doped low-temperature-grown GaAs (LT-GaAs) layers were studied by measuring the magnetization of lift-off samples. With fast cooling, the magnetization of samples at 1.8 K becomes significantly lower than that expected from Curie-type paramagnetism in the range of the applied field to 7 T, and a transition from low magnetization to the magnetization of paramagnetism occurs upon the heating of samples to 4.5 K. With slow cooling, on the other hand, samples have a paramagnetic temperature dependence throughout the measurement-temperature range. These experimental observations are explained by the cooperative transition of electron states of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects, which is closely related to the normal–metastable state transition of EL2 defects in semi-insulating GaAs. The similarity of the transition observed in this system to the normal–metastable state transition of the EL2 defect was also suggested by first-principle calculations of the electron state of an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect with a doped Be atom.

We carried out first-principle calculations for the transition of an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom with a Be atom in a GaAs crystal to investigate the change in the spin distribution. A GaAs ( $2 \times 2 \times 2$ ) supercell with size of  $11.306 \text{ \AA}$  was used for the calculations. One  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom was placed at the center of the supercell, while one Be atom occupied the second-nearest-neighbor cation site of the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom. For the metastable state, the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom was initially displaced in the [111] direction by  $1.2 \text{ \AA}$ , which was obtained in an earlier theoretical study on a neutral  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom in the metastable state. All configurations were then fully relaxed to reach the minimum-energy structures. Density functional theory was used for the calculations. The generalized gradient approximation functional in the PBE formula developed by Perdew, Burke and Ernzerhof for the exchange correlation and double numerical plus polarization basis set were used. A  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst–Pack grid of k-points was employed for the Brillouin-zone integrations. All calculations were performed using Dmol3 code by altix machine with 8 cores per job.

Figure 1 presents the spatial spin density distribution, density of states (DOS) and spin DOS of two models: (a) a Be atom and an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom at substitutional sites in a GaAs crystal and (b) a Be atom at a substitutional site and an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom at an interstitial site in a GaAs crystal. For each DOS and spin DOS, the energy  $E = 0$  corresponds to the Fermi energy. To observe the spin density distribution in each model, calculations were made by imposing the condition that the total spin is conserved in each supercell; antiferromagnetic coupling between spins in adjacent supercells was not allowed. In Fig. 1(a), there is a highly localized spin distribution around the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  site, and its state is located in the middle of the bandgap as seen in the DOS and spin DOS. In Fig. 1(b), on the other hand, spins are delocalized over all As sites, but there is a tendency for localization around the displaced  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom to a certain degree. As an important difference from Fig. 1(a), the spin state is completely mixed with the valence band in the DOS and spin DOS of model (b). This implies the coalescence of the impurity band made of the states of Be and displaced  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atoms with the valence band due to their high concentrations resulting from the small size of the supercell. If a large supercell is used, these states are expected

to be located at levels close to the valence band. The large delocalization of spins in Fig. 1(b) also suggests a strong tendency of antiferromagnetic coupling of spins in a real crystal even at low spin concentrations. The results presented in Fig. 1 indicate that localized spins are associated with  $\text{As}_{\text{Ga}}$  ions at substitutional sites but disappear with the displacement of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  ions to interstitial sites at a finite temperature. These calculation results strongly support our explanation of the observed transition in Be-doped LT-GaAs as being similar to the normal–metastable state transition of EL2 defects.

Our observations indicate a transition of the magnetic state in Be-doped LT-GaAs layers. The observations are explained by the cooperative transition of electron states of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects, which is closely related to the normal–metastable state transition of EL2 defects in SI-GaAs. The above explanation of the observed transition is supported by first-principle calculations of electron states of an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect with a doped Be atom.

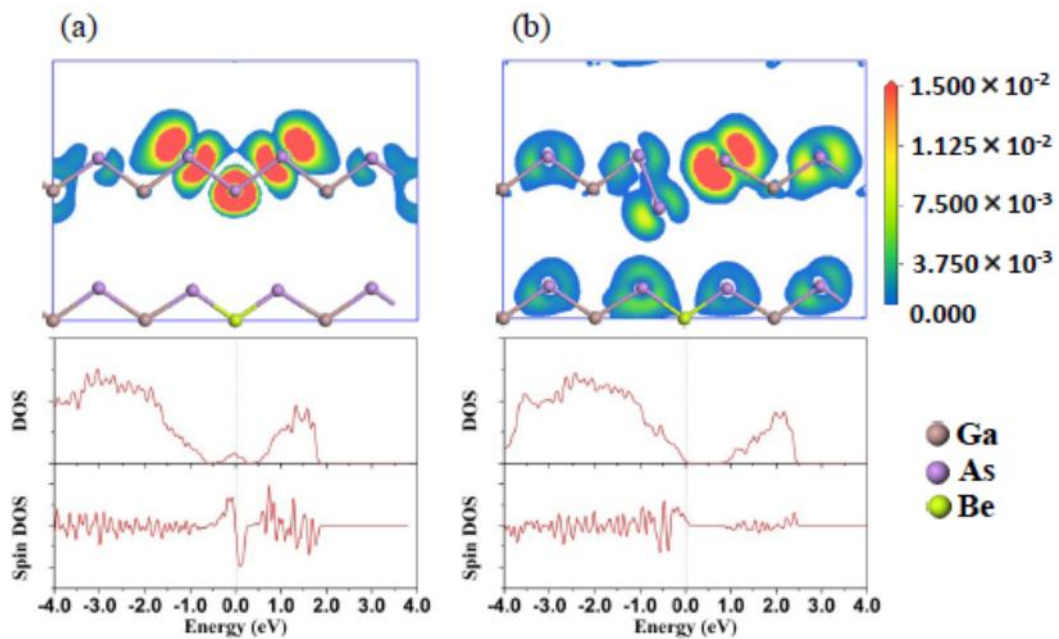


Fig. 1. Spatial spin density distribution, density of states (DOS) and spin DOS of two models: (a) a Be atom and an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom at substitutional sites in a GaAs crystal and (b) a Be atom at a substitutional site and an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom at an interstitial site in a GaAs crystal. For each DOS and spin DOS, the energy  $E = 0$  corresponds to the Fermi energy.

# **First-principle study on transport phenomena of nano-scale carbon based materials**

NGUYEN Cuong Tien (s0840208)

Otsuka Lab., School of Materials Science

Used Machines:

1. XT5: Small jobs (1-16nodes/1-128cores)
2. Altix4700:~16cores/job

## **Abstract**

Nowadays, nano-scale materials systems have been attracting much attention due to recent developments in advanced experimental techniques. There are many nano-scale materials that have been successfully fabricated in experiments. Among them, carbon based materials have shown great promise for use in nano-scale materials devices. This study was motivated by recent successful fabrications of carbon nanotubes (CNTs) field-effect transistor fabricated by direct growth method and U-shaped graphene channel transistors using the gallium focused ion beam technology. We have performed first-principle calculations for studying electronic and transport properties of nano-scale carbon based materials systems. The objective of this study is to understand the fundamental aspects of electron transport process in these nano-scale carbon based material systems. In particular, we investigated the transport phenomena at the interface between metal electrodes and CNTs channels, the influences of tailored shapes on the transport properties of graphene systems, and the adsorptions of gas molecules on graphene to assist designing adsorption gas molecule sensors.

Theoretically, there are two chief difficulties in investigating electronic transport properties of a nano-scale materials system. The first is that the system is in a non-equilibrium state. The second is that the system is needed to be an infinite system without periodic boundary conditions. Both difficulties can be overcome by first-principle approaches with combination of DFT and NEGF methods. This approach has been successfully used to calculate electronic and transport properties of the nano-scale materials systems. In particular, the DFT method can take into account the many-body interaction effects while NEGF method can treat the non-equilibrium effects and also the non-periodic boundary conditions. Therefore, the combination of DFT and NEGF methods are used in this study. In my calculations, the electronic transport properties are investigated by using OpenMX package (using XT5 machine). The

electronic structures are calculated by using both OpenMX and Dmol3 of Material studio software (using XT5 and Altix4700 machines).

In summary, by using the combination of DFT and NEGF methods, we have performed first-principle calculations to investigate transport phenomena of nano-scale carbon based material systems including the direct-growth-contacted SWNTs channel/Co electrodes systems and tailored shape graphene systems. The electronic structure and reconstructions at the interface between SWNTs channel and Co electrodes were shown to understand the nature of chemical bonding at the interface and how does SWNTs channel interact with Co electrodes. The influences of the interface on the electron transport of Co/SWNTs/Co system are analyzed. The electronic and quantum transport in selected tailored shape graphene systems were studied. The obtained results shown that the designed tailored-shape graphene systems can be used to controlling the gap energies. These results suggest a new possibility to open a band gap of nano-scale devices based on graphene. These results have also provided valuable information for designing potential nano-scale graphene material based devices. The adsorptions of several kinds of gas molecules on graphene were investigated to support for designing adsorption gas molecule sensors.

## Publications

<Papers>

1. Nguyen Tien Cuong, Hiroshi Mizuta, Bach Thanh Cong, Nobuo Otsuka, and Dam Hieu Chi, **Ab-initio Calculations of Electronic Properties and Quantum Transport in U-shaped Graphene Nanoribbons**, submitted for *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*.
2. Nguyen Tien Cuong, Mohd Ambri Mohamed, Nguyen Thanh Cuong, Akihiko Fujiwara, Nobuo Otsuka, and Dam Hieu Chi, **Reconstruction and Electronic Properties of Interface between Carbon Nanotubes and Ferromagnetic Co Electrodes**, *in preparing*

<Presentations>

1. Nguyen Tien Cuong, Hiroshi Mizuta, Nobuo Otsuka, and Dam Hieu Chi, **Ab-initio Calculations of Electronic Properties and Quantum Transport in U-shaped Graphene Nanoribbons**, *Presented at ACCMS6 (The 6th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science), 2011*
2. Nguyen Tien Cuong, Hiroshi Mizuta, Nobuo Otsuka, and Dam Hieu Chi, **First-principle study on band gap control using U-shaped graphene nanoribbons**, *preparing for JAIST ISEN2012 conference*

## Adsorption of highly aromatic rings compounds on Sing wall carbon nanotubes

Nguyen Xuan Viet

School of Materials science

Using machine: Cray-XT5

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are 1D conjugated  $\pi$  system that exhibit unique structural, mechanical, electrical, and electromechanical properties. In SWNTs is unique among other solid state materials in that every atom is on the surface. Surface properties could therefore be critical to the physical properties of SWNTs and their applications. The electronic properties of nanotubes coupled with the specific recognition properties of the immobilized bio-systems would indeed be an ideal miniaturized sensor.

Since SWNTs are typical conjugated  $\pi$  system, it naturally leads to the functionalization methods based on conjugated  $\pi$  systems. The  $\pi$ - $\pi$  interaction of adsorbed molecules and graphene and SWNT surfaces have been studied to clarify its role in these adsorptions in theoretical view of point.

In the research, I used cpmd code on Cray-XT5 to study the structure of small  $\pi$ -conjugated molecules on SWNT. The calculations were performed by using 128 cores / job.

Pham Tien Lam  
School of Materials Science  
Used machine: Cray-XT5 and Altixs, pcc-m1.

## **1. Ab-initio study of cyclopentasilane and liquid cyclopentasilane.**

Cyclopentasilane ( $\text{Si}_5\text{H}_{10}$  - CPS) is one of the most important precursors for synthesizing functional solutions of liquid processes to fabricated electronic devices. CPS has the ability to undergo ring-opening polymerization and to transform to high purity Si. In addition, CPS can also act as a solvent of polysilanes. However, CPS and polysilane are very active material; it is difficult to study the properties of CPS and polysilane solutions. Computer simulations, therefore, are expected to be important methods to study properties of the liquid CPS.

We studies of the physical properties of the liquid cyclopentasilane. We focused on interactions between CPS molecules and the bonding nature in the CPS solution. The interactions between CPS molecules were investigated by G09 and Dmol3 code. In this work, microscopic properties of the liquid CPS have been studied by first principles simulations. The reactions of CPS in the liquid CPS are also investigated. We found that the delocalization of molecular orbitals (MOs) of CPS plays a significant role in the interaction between CPS molecules and between CPS molecules and CPS radicals. The hydrogen bonds between CPS molecules have been proposed. These hydrogen bonds strongly affect on the structure of the liquid CPS. We also found the hydrogen bonds which are formed between CPS molecules and CPS radicals. We believe that the results of this work have given important insights into the structure and properties of the liquid CPS.

For this study I mainly used CPMD code on XT5 sever with 32 cores / job. The G03 code on pcc-m1 server was also used with 8 cores /job. The Dmol3 calculations were performed on altix saver with 8 cores / job.

## **2. Electronic structure of antisite As defect in Be-doped GaAs.**

Magnetic properties resulting from localized spins associated with antisite arsenic ions AsGa in Be-doped low-temperature-grown GaAs (LT-GaAs) layers were studied by measuring the magnetization of lift-off samples. The magnetization was found to decrease monotonically when a sample was kept at a fixed low temperature. The displacement of an AsGa defect to an interstitial site was considered the most likely origin of the observed transition from high magnetization to low magnetization at low temperature. We carried out first-principle calculations for the transition of an AsGa atom with a Be atom in a GaAs crystal to investigate the change in the spin distribution.

For this research I mainly use Dmol3 code on altix with 8 cores / job.

Publications:

1. Ab-initio study of the intermolecular interaction and structure of liquid cyclopentasilane  
Chemical physics (in press)
2. Cooperative Transition of Electronic states of antisite As defects in Be-doped low-temperature-grown GaAs layers, Journal of applied physics 10 123716 (2011)

# Studies of Interfacial Charge Transfer in Au-Ag and Pt-Ag Nanoparticles: DFT Calculations

Trinh Thang Thuy  
Maenosono Lab., School of Materials Science  
Machine used: X-cray5  
Program code: OpenMX  
Typical computational size: 48h and # of procs. of 4

Charge transfer in heteromeric structures such as gold–silver core–shell (Au@Ag) nanoparticles (NPs) and gold–silver–gold double-shell (Au@Ag@Au) NPs was demonstrated using X-ray absorption near-edge structure (XANES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. XANES analyses confirmed that the d-orbital hole density of the Au atoms increases in the following order: Au foil  $\cong$  Au NPs < Au@Ag NPs < Au@Ag@Au NPs. In conjunction with observed positive and negative shifts in the Au 4f and Ag 3d binding energies in XPS spectra of Au@Ag and Au@Ag@Au NPs, it shown that d electrons are transferred from Au to Ag in the heteromeric NPs due to the charge compensation mechanism. By taking advantage of the charge transfer phenomenon, one can modify the electronic structure of heteromeric NPs with enhanced chemical stability and optical/electronic properties.

In this study, we perform DFT calculations to investigate the structural and electronic properties as well as electron redistribution of Au-Ag and Pt-Ag systems under periodic boundary and cluster conditions. Based on analyses using Mulliken populations and the density of states as well as the difference in charge density, we further clarify the electron transfer between Au and Ag. All of the calculations were performed by an *ab initio* DFT code, OPENMX.

# Towards an Extreme Scale First-Principles Calculation Code

---

**Title:** Project Researcher

**Name:** Truong Vinh Truong Duy

**Affiliation:** Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo

Currently stationed at Ozaki Laboratory, Research Center for Integrated Science, Japan  
Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)

**Machines used:** Cray XT5, SGI ALTIX4700

**Program code used:** OpenMX (<http://www.openmx-square.org/>)

**Typical computational size:** Around one hour and 128 processors

## Abstract of the study

OpenMX is a popular open source software package for large-scale simulations in the search for new materials in the field of computational sciences. OpenMX supports MPI, OpenMP, and hybrid MPI/OpenMP parallelization schemes. This study is aimed at optimizing the performance of OpenMX to make the best use of the state-of-the-art supercomputers.

As such, this work requires a thorough understanding and implementation of multi-level parallelism in both the code and the underlying architectural platforms. We first identify computation and communication patterns of OpenMX to detect hotspots and parallel inefficiencies for performance tuning opportunities. We analyze application characteristics of OpenMX, such as global data distribution, memory access and usage, message counts and sizes, etc. by automatically profiling (CrayPat and HPCToolkit) and manually examining the code. System characteristics of the target systems, including cache size, sustained memory bandwidth, message transfer time, and flops, are also obtained by using microbenchmarks. We then apply various optimization techniques at multiple levels: at domain decomposition level to provide better computation to communication ratios, at cache and memory level to make the code more cache friendly and memory efficient, and at processor level to utilize instruction level parallelism.

Through this work, OpenMX is expected to enable simulations at an unprecedented scale, and eventually, to contribute to the development of new materials for the betterment of our global village.



## Title: Computation of Optimized structure and Electronic structure of Polymer and small molecule.

Name: Tran Toan Viet - S1140208

Affiliation:

Machines you used: XT5, PCC and SX9

Program code you used: OPENNX 3.6 ( XT5), Gaussian 09 ( PCC and SX9)

Typical computational size :

\* XT5: Small package: 128 Cores; 7 hrs- 10 hrs /per calculation. I have used XT5 from 2011 Dec to now.

\* PCC: 12 Core; 3 days - 7 days/per calculation. Used from 2011 Nov to 2012 Jan.

\* SX9: 4 Core; 3 days - 7 days/per calculation. Used from 2011 Nov to 2012 Jan

### Abstract of the study:

My study is to design and synthesize the small molecules and polymer for Organic solar cell devices. As all we knew, the main energy we use today is based on the combustion of fossil fuels ( oil, gas, coal...) and they are not forever and cause many serious environmental problems. So, nowadays, human being try to use another renewable energy sources such as solar energy, wind energy, tidal energy... The solar energy is neither run out nor have any significant harmful effects on environment. One of the good ways to get this energy sources is to use the solar cell panels. But up to now, most of marketed solar cell panels is very high price because it is produced from Si base and other inorganic components in a very complicated procedure. So we need a low cost solar cell for widespread applications.

The organic photovoltaic is fabricated on organic agents: dye, semiconductor polymer... This solar cell is processed from solution at room temperature onto a flexible substrate by using a cheaper deposition method like spin coating or blade coating. So it must be a low cost technology. But organic solar cell can still not commercially compete with silicon solar cell because of low efficiency and soon degradation. So we need to study to overcome these problems.

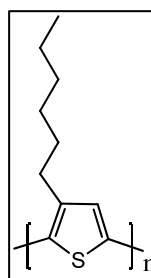
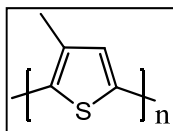
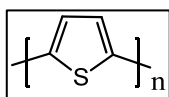
There are many factors to make a efficient organic solar cell devices, but the materials is a key factor. One of limitation of energy conversion process in organic solar cells is the limited overlap between the active layer absorption and the solar spectrum. Over 60% of the total solar photon flux is at wavelengths  $\lambda > 600$  nm ( $E < 2.07$ eV). So, to absorb most of the solar energy, the active materials have a low band-gap to make a high current device. But unfortunately, that will cause to low open voltage circuit ( Voc) because the Voc strongly depends on the difference of energy between the highest occupied molecular orbital (D-HOMO) of the electron donor material and the lowest unoccupied molecular orbital (A- LUMO) of the electron acceptor material. So here, we must balance to archive a high-performance organic solar cell device. As a rule of thumb, the ideal donor material have the HOMO level from -5.4 eV to -5.2 eV and LUMO level from -3.9 eV to - 3.7 eV and the band gap is 1.5 eV.

From the above design requirement, we need to use computational method to calculate and ensure that the small molecule and polymer adapt to electronic properties for Organic solar cells. From 2011 Nov to now, I have apply the computation to calculate the optimized structure and electronic structure of following molecule:

#### 1. Trans Poly Acetylene : $-(CH-CH)_n$

Optimized structure:  $a = 2.4750 \text{ \AA}^0$  ( Exp:  $2.46 \text{ \AA}^0$ ).

#### 2. Poly Thiophene family ( PT, P3MT, P3HT)

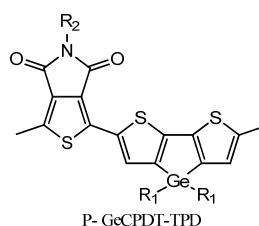
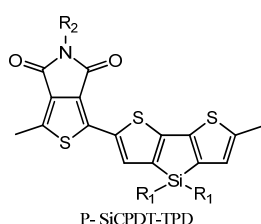


By OpenMX: Optimized structure:  $a = 7.825 \text{ \AA}^0$  (PT)

By Gaussian:  $a = 7.833 \text{ \AA}^0$ ,  $E_g = 2.177 \text{ eV}$

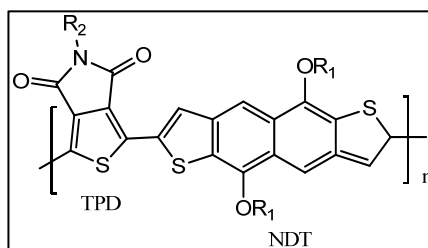
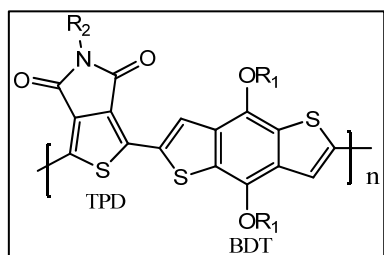
Exp: Orthorhombic Unit cell:  $a = 7.8 \text{ \AA}^0$ ,  $b = 5.55 \text{ \AA}^0$ ,  $c = 8.03 \text{ \AA}^0$ , Monoclinic:  $a = 7.83 \text{ \AA}^0$ ,  $b = 5.55 \text{ \AA}^0$ ,  $c = 8.20 \text{ \AA}^0$ ,  $\beta = 96^\circ$  (PT),  $E_g = 2.0 \text{ eV}$ .

#### 3. Silole and Germole containing polymer



By OpenMX: Optimized structure:  $a = 11.75 \text{ \AA}$ .

#### 4. Benzodithiophen (BDT) and Naphthodithiophene (NDT) polymer



By Gaussian:  $E_g = 2.15 \text{ eV}$  (BDT) and  $E_g = 2.05 \text{ eV}$  (NDT)

Exp:  $E_g = 1.81 \text{ eV}$

**Conclusion:** Computational method is one of the most powerful tool to design the new polymer for Organic solar cells. By calculation, I have designed the new polymer (NDT) with quite good electronic properties to fabricate the solar cells. And now, I am synthesizing this polymer, after that, I will characterize this polymer and compare with the results of computational.

**Title:**

Investigations of carbon alloy catalyst by using first-principles methods

**Name:**

Xianlong Wang

**Affiliation:**

Department of Organic and Polymetric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

**My study is strongly collaborated with Prof. Terakura****Machines you used:**

XT5 and PCC

**Program code you used**

PWSCF and CP2k

**Typical computational size (time and # of procs.)**

20hours with 32 procs

**Abstract of the study****I. Selective nitrogen doping in graphene: Enhanced catalytic activity for the oxygen reduction reaction**

The structural and electronic properties of N-doped zigzag graphene ribbons with various ratios of di- to mono-hydrogenated edge carbons are investigated within the density functional theory framework. We find that the stability of graphitic N next to the edge, which is claimed to play important roles in the catalytic activity in our previous work, will be enhanced with increasing the concentration of di-hydrogenated carbons. Furthermore, the di-hydrogenated edge carbons turn out to be easily

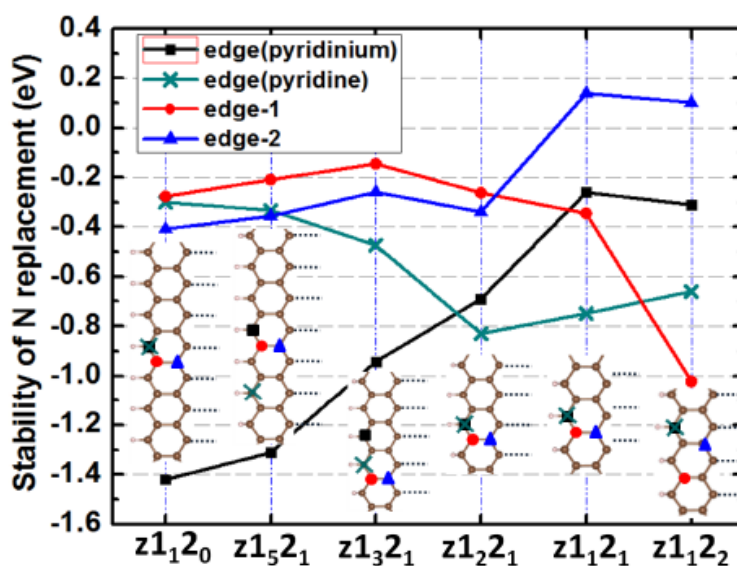


FIG. 1: The relative energies of a single N dopant at the edge, edge-1, and edge-2 sites with respect to the total energy of N doped at the center of ZGNRs. For N at the edge, two possibilities of pyridinium-like and pyridine-like are considered. The most stable site for each of the four possibilities in each ZGNR is colored in black, green, red, and blue, respectively.

converted into mono-hydrogenated ones in the presence of oxygen molecules at room temperature. Based on our results, we propose a possible way to enhance the oxygen reduction catalytic activity of N-doped graphene by controlling the degrees of hydrogenation of edge carbons. The characteristic features in the X-ray absorption and emission spectra for each specific N site considered here will also be given.

[1] Xianlong Wang et al., PRB 84, 245434 (2011)

## II. Theoretical Characterization of X-Ray Absorption, Emission, and Photoelectron Spectra of Nitrogen Doped in Graphene

*K*-edge x-ray absorption, emission, and photoelectron spectra of nitrogen doped in graphene are systematically investigated by using first-principles methods. In this study we considered pyridiniumlike, pyridinelike, cyanidelike, and aminelike nitrogens at armchair and zigzag edges and pyrrolelike nitrogen at armchair edge as well as graphitelike nitrogen at graphene interior site. Our results indicate that nitrogen configuration and its location (armchair or zigzag edge) in nitrogen-doped graphene can be identified via the spectral analysis. Furthermore, some controversial spectral features observed in experiment for N-doped graphenelike materials are unambiguously assigned. We also discuss the distribution of nitrogens along the edges.

### Preparing to submit

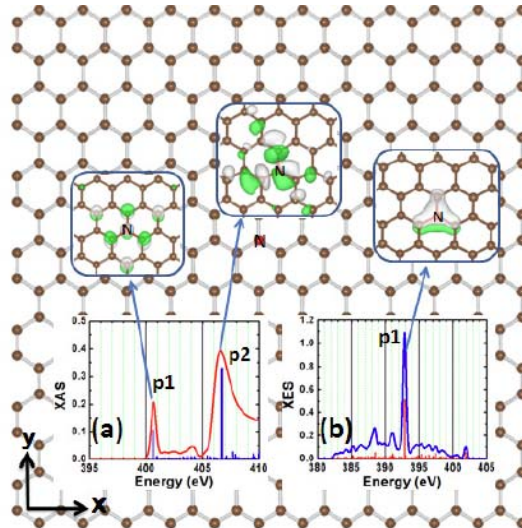


FIG. 2: (Color online) The supercell of infinite graphene with N dopant at interior site. The XAS and XES of graphitelike N are shown in the insets of (a) and (b), respectively. The final- (initial-) state wavefunctions corresponding to peak  $p_1^{\text{XAS}}$  and  $p_2^{\text{XAS}}$  ( $p_1^{\text{XES}}$ ) are also shown in the insets for XAS (XES).

## The Report on Use of Computing Facilities of JAIST

Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Zhufeng HOU

Used machines: Cray xt5 and PC cluster (pcc)

Typical computational size: 48 hours and 32(or 64) procs.

Simulation codes used: Quantum-Espresso, OpenMX, and CP2K

### 1. Interplay between Nitrogen Dopants and Native Point Defects in Graphene

To understand the interaction between nitrogen dopants and native point defects in graphene, we have studied energetic stability and electronic structures of N-doped graphene with vacancies and Stone-Wales (SW) defect by performing the density functional theory calculations.

Our results show that N substitution energetically prefers to occur at the carbon atoms near the defects, especially for those sites with larger bond shortening, indicating that the defect-induced strain plays an important role in the stability of N dopants in defective graphene. In the presence of mono-vacancy, the most stable position for N dopant is the pyridine-like configuration while for other point defects studied (SW defect and di-vacancies) N prefers a site in the pentagonal ring. The effect of native point defects on N dopants is quite strong: while the N doping is endothermic in defect-free graphene, it becomes exothermic for defective graphene. Our results imply that the native point defect and N dopant attract each other, i.e., cooperative effect, which means that substitutional N dopants would increase the probability of point defect generation and vice versa. Our findings are supported by recent experimental studies on the N doping of graphene. We have also studied the effect of Fe adsorption on the stability of N dopant aggregation. Our results suggest that 4 pyridine-like N dopants at the 5-8-5 di-vacancy may be quite stable in the presence of iron.

Our results show that vacancies in graphene act as hole dopants and that two substitutional N dopants are needed to compensate for the hole introduced by a mono-vacancy. Compared with the case of an isolated N dopant in perfect graphene, the electrons donated by substitutional N dopants would be localized significantly when an N-N pair forms and/or native point defects exist, indicating that the concentration of free carriers introduced by N dopants would be lower than that of doped N. We have studied N *K*-edge X-ray adsorption spectroscopy (XAS) spectra of N dopants at vacancies and Stone-Wales (SW) defect. For pyrrole-like N at a pentagonal ring of vacancies and SW, the positions and profiles of the two main features in its N *K*-edge XAS spectra are quite similar to those of graphite-like N. This will lead to a difficulty for distinguishing the pyrrole-like N and graphite-like N in graphene by the XAS technique.

#### Publication:

1. Zhufeng Hou, Xianlong Wang, Takashi Ikeda, Kiyoyuki Terakura, Masaharu Oshima, Masa-aki Kakimoto, and Seizo Miyata, *Interplay between Nitrogen Dopants and Native Point Defects in Graphene*, submitted for publication (2011), available at <http://arxiv.org/abs/1112.5733v1>.
2. Zhufeng Hou, Xianlong Wang, Takashi Ikeda, Kiyoyuki Terakura, Masaharu Oshima, Masa-aki Kakimoto, and Seizo Miyata, *Electronic Structures of N-doped Graphene with Native Point Defects*, in preparation.

# The Report on Use of Computing Facilities of JAIST

<sup>1</sup>Research Center for Integrated Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan

<sup>2</sup>Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Hongming Weng

Used machines: XT5, Appro PC Cluster

## 1. Electronic structure of the delafossite-type $\text{CuMO}_2$ ( $M = \text{Sc, Cr, Mn, Fe, and Co}$ ): Optical absorption measurements and first-principles calculations

**Abstract:** We compared the results of first-principles calculations with measured absorption spectra in thin films of delafossite-type  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Sc, Cr, Mn, Fe, and Co}$ ) taken at 10 K. Two optical transitions were found: one is associated with  $\text{Cu}3d + \text{O}2p \rightarrow \text{Cu}3dz^2 + 4s$  observed in all of the  $\text{CuMO}_2$  films, and the other is associated with  $\text{Cu}3d + \text{O}2p \rightarrow M3d$  detected for  $M = \text{Mn, Fe, and Co}$ . The energy of the former transition showed an unexpected dependence on the atomic number of  $M$ . An abrupt change of this energy occurs for  $M = \text{Cr}$ , which is explained as a result of the interaction between the  $\text{Cu}3dz^2+4s$  and  $M 3d$  bands.

The results have been published as Rapid Communications on Phys. Rev. B **84**, 041411 (R) (2011).

## 2. Phase diagram of $\text{LaVO}_3$ under epitaxial strain: Implications for thin films grown on $\text{SrTiO}_3$ and $\text{LaAlO}_3$ substrates

**Abstract:** Various exotic phenomena have been observed in epitaxially grown films and superlattices of transition-metal oxides. In these systems, not only the interface properties but also the strain-induced modification in the bulk properties play important roles. With the recent experimental activities [Y. Hotta, T. Susaki and H. Y. Hwang Phys. Rev. Lett. **99** 236805 (2007)] in mind, we have studied the epitaxial strain effects on the electronic structure of Mott insulator  $\text{LaVO}_3$ . The present work is based on the calculations using density-functional theory supplemented by adding local Coulomb repulsion  $U$  for V d orbitals. The range of strain studied here extends from  $c/a=0.98$  (bulk  $\text{LaVO}_3$  case) to  $c/a=1.107$  ( $\text{LaAlO}_3$  substrate case). In this range of the strain, we have found the following three different

antiferromagnetic spin-ordering (SO) phases. For  $0.98 < c/a < 1.005$ , the combination of C-type SO and G-type orbital ordering (OO) is the most stable. The bulk  $\text{LaVO}_3$  belongs to this range. For  $1.005 < c/a < 1.095$ , the ground state has A-type SO and G-type OO.  $\text{LaVO}_3$  epitaxially grown on  $\text{SrTiO}_3$  is in this range. When  $c/a > 1.095$ , G-type SO with ferromagnetic OO becomes the ground state. This range includes the case of  $\text{LaAlO}_3$  substrate. The implications of these results with regard to the experimental data for thin films of  $\text{LaVO}_3$  on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  substrates will be described. Detailed discussion is given on the mechanisms of stabilizing particular combination of SO and OO in each of three phases.

The calculations have been done with OpenMX code (<http://www.openmx-square.org/>) developed by T. Ozaki. The maximally localized wannier function part is developed by myself. The results have been published as Regular Article on Phys. Rev. B **82**, 115105 (2010).

### 3. Pressure-induced superconductivity in topological parent compound $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

**Abstract:** We report a successful observation of pressure induced superconductivity in a topological compound  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with  $T_c$  of  $\sim 3$  K between 3 to 6 GPa. The combined high-pressure structure investigations with synchrotron radiation indicated that the superconductivity occurred at the ambient phase without crystal structure phase transition. The Hall effects measurements indicated the hole-type carrier in the pressure-induced superconducting  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystal. Consequently, the first-principles calculations based on the structural data obtained by the Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns at high pressure showed that the electronic structure under pressure remained topologically nontrivial. The results suggested that topological superconductivity can be realized in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  due to the proximity effect between superconducting bulk states and Dirac-type surface states. We also discuss the possibility that the bulk state could be a topological superconductor.

The OpenMX code (<http://www.openmx-square.org/>), developed by T. Ozaki and partially myself is used for the calculations. This work is published on PNAS, **108**, 24 (2011).

#### 4. 知識科学分野の計算サーバ利用研究



## 第一原理計算による液体材料の物性評価

ERATO 下田ナノ液体プロセスプロジェクト 杉山 歩  
使用計算機: SX-9, Appro PC-cluster

液体プロセスでは従来プロセスと異なる組成、前駆体構造、中間体構造を持ち、その分子レベルでの違いを解明する事は液体プロセスの問題解決の為には不可欠である。本研究では計算機シミュレーションにより液体プロセスによるデバイス作製の各プロセス段階での構造と物理特性評価を行った。具体的な研究課題は以下の二点である。

1. 環状シリコン材料分子の物性評価
2. インジウム系液体材料の組成評価

それぞれの成果について以下に述べる。

### 1. 環状シリコン材料分子の物性評価

常温での存在が可能である環状シラン溶液にはシクロペンタシラン (CPS) 分子とシクロヘキサシラン (CHS) 分子から成る溶液があり、分子レベルではそれぞれ三個、五個の安定構造を取り得る事を確認している。CPS 溶液に見られる Si-H-Si 結合は分子間での電子授受を伴う結合であり、この時の環状シラン分子の反応を第一原理計算により見積もった。電子授受に対する反応を比較するため CPS, CHS 分子に電子を一個 (-e) 追加した場合、一個抜いた場合の構造安定性を調べ、CPS, CHS は共に電子を抜いた場合にのみ大きく歪むことが確認された。この電子抜出に対する構造変化は構造変化に伴う UV 吸収スペクトルのレッドシフトを矛盾無く説明するもので、溶液状態で考えられる UV 吸収スペクトルのテイル部分はこれら環状シラン溶液の特徴的な性質から説明出来た。

この特徴をより詳細に議論する為に、5員環、6員環のシリコンリングに対して、修飾基として水素とメチル基を用意し、それぞれの場合の電荷密度の差及び結合エネルギーから修飾基の違いによる特色を議論した。この比較から修飾基が水素の場合では5員環、6員環共に挿入した電子は修飾基である水素に多く移動し、リング自体には大きな影響を及ぼしていない。一方、修飾基がメチルの場合には電子は Si-Si 結合の間での増加が確認される。この電子のシリコンリングへの流入によりリングを構成する Si-Si 結合の結合長は広がる。この結果、メチル基が修飾基となるシリコンリングでは5員環、6員環共に水素が修飾基の場合と比べて結合力が弱い事が確認された。一方、5員環、6員環の比較では一般的により分子量の大きな6員環が結合力も弱い事が予想される。しかし、修飾基が水素の場合である CPS, CHS の比較では5員環の CPS がより不安定である事が確認された。この CPS の不安定性から分子間相互作用に対してもより強く影響を受け、UV 吸収スペクトルや沸点等の溶液の物性においてもその影響が見られる。今後はより詳細な電子状態を議論からこの不安定性の起源の解明に繋げたい。

## 2. インジウム系液体材料の組成評価

本プロジェクトで使用する In-acac 溶液は溶質 In-acac と溶媒プロピオン酸 (95wt%) から成る溶液である。この溶液を密閉容器内で攪拌 (120 °C,1h) し、前駆体溶液とするがこの時、In-acac はどのような形で存在しているのか、また、溶液塗布後 100 °C 焼成により中間体と成るが、この時の構造についても不明である。本研究では In の配位子として存在する acac が溶媒のプロピオン酸で置換される事を想定し、図 1 に示す 4 つの置換モデルを想定し、計算を行った。本モデル分子を第一原理計算 (CAM-B3LYP/Lanl2dz) による構造最適化ののち振動解析を行い、実験による FT-IR との比較を行った。図 1 の 4 つのモデルから計算した振動スペクトルと溶液塗布後 (乾燥,100 °C 焼成) 時の FT-IR スペクトルの比較を行った (図 2)。100 °C 焼成後の FT-IR スペクトルの実験値は In-acac モデルの振動スペクトルと良い一致を示しており、100 °C 焼成後の中間体においても In-acac の構造は保たれている事を示唆している。また本計算で示した 1600cm<sup>-1</sup> 付近のピークは acac の環由来のピークである事がわかった。実験で行った前駆体溶液塗布後の UV 処理によりこの 1600cm<sup>-1</sup> 付近のピークは消失する事から UV 処理により In-acac 構造が崩れる事が予想される。

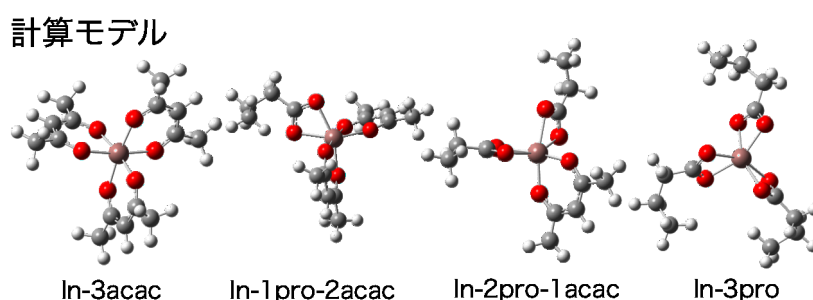


図 1：前駆体溶液中での In 酸化物モデル

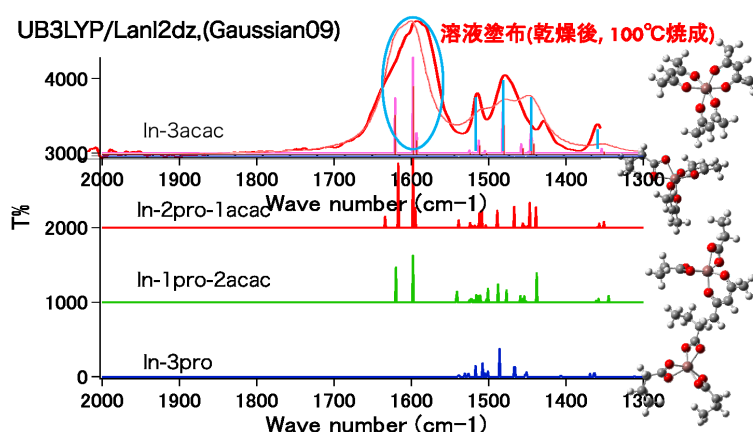


図 2：計算による In 酸化物モデルの振動スペクトルと前駆体溶液の FT-IR スペクトル

研究成果: 特に無し

## 6. 謝辞

本報告は、JAIST の並列計算機利用者メーリングリストである `mpc` メーリングリストにおいて各ユーザへ報告を依頼し、各著者のご厚意によって提出いただいた文章をまとめたものである。ご多忙のところ、ご協力をいただいた著者各位に感謝します。