

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2012
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-2013-001: 1-58
Issue Date	2013-07-25
Type	Others
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/11442">http://hdl.handle.net/10119/11442</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 2012

佐藤幸紀, 尾崎泰助 編

2013年7月25日

IS-TM-2013-001

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

## 要旨

2012 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
鼻腔内における潜熱の影響の検討.....	9
重複大動脈瘤の治療順に関する非定常血流学シミュレーション.....	10
超音波画像を用いた左心室の拍動シミュレーション.....	11
Amazon GPU クラウドによる OpenFOAM 流体計算の性能測定.....	12
CFD 解析を用いた血管内流れ(偽腔閉塞型大動脈解離から起因する ULP の経時 変化と脳動脈瘤におけるステント留置後の親血管拡大の影響).....	17
量子モンテカルロ法電子状態計算を用いた物性調査.....	19
第一原理電子状態計算による DNA スタッキング.....	20
Quantum Monte Carlo study of high-pressure cubic TiO <sub>2</sub> .....	21
メモリ階層チューニングのためのメモリプロファイラの研究開発.....	22
リコンフィギャラブル・コンピューティングのための 高位合成を用いた自動 ハードウェア・チューニングに関する研究.....	24
3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究.....	25
不均一系 Ziegler-Natta 重合用ドナー化合物の非経験的設計への試み.....	26
計算・実験科学両手法を用いた創薬利用ヒスチジン解析技術の開発及び CO <sub>2</sub> 捕捉・貯蔵法の開発—QM・NMR 法を用いて炭酸脱水酵素活性部位の水素結合ネ ットワークで起こるプロトン輸送を読み解く—.....	29
Theoretical Study of a $\pi$ -stacking Interaction in Carbonic Anhydrase. .....	31
A study on the proton transport property of oriented Nafion thin films for fuel cells.....	33
Gaussian09 を用いた、水素化ケイ素化合物の NMR および IR スペクトルの計算 .....	34

H24 年度 共有計算サーバー成果報告書.....	36
The Report for Using JAIST' s Computational Servers.....	37
First-principles study of hydrogen-enhanced phosphorus diffusion in silicon.....	38
Origin of cooperative transition of antisite-Arsenic defects in Be-doped low-temperature-grown GaAs layers.....	39
First-principles calculations on germanene and <i>hexagonal</i> Boron-Nitride .....	41
The study of silicene by using computational facilities of JAIST...	42
Massive Parallelization of OpenMX.....	43
Ab Initio study of point defects in Armchair Graphene Nanoribbon...	44
ナノ孔構造を有するグラフェンナノリボンにおける電子状態の理論解析...	45
鉱物テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の電子構造.....	46
The report on Use of Computing facilities of JAIST.....	47
The report on Use of Computing facilities of JAIST.....	49
電子ドーピングされた $\text{CaMnO}_3$ の磁性についての 第一原理電子状態計算による研究.....	50
大規模第一原理計算に対応した Natural Atomic Orbital 解析.....	51
脂質二重層膜におけるグラミシジン A の構造と圧力特性. ....	53
エッジ修飾されたアームチェア型グラフェンナノリボンの第一原理計算...	55
InSb の電子状態および光学誘電率の第一原理計算 .....	57
<b>4. 謝辞.....</b>	<b>58</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。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。

2012 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。2012 年度は 2013 年 1 月 30 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、運用に関しての議論を行った。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 2013 年 3 月に稼働開始の Cray XC30 の紹介を行った後、XT5 からの移行する際の留意点や、新システムの運用やキューイングシステムの構成について議論を行った。運用を円滑にすることを支援することを目的とした議論の結果、稼働開始直後のタイミングで利用者説明会を開催することが確認された。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や利用方針の確認を行った。

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主に春と秋に利用者講習会を行っている。2012 年度は 6 月に Cray XC30、SGI Altix-UV1000、Appro PC Cluster/GPU Cluster、ScaleMP vSMP Foundation の各システムに関する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。10 月には Cray XT5 / プログラム性能解析と最適化、Appro GPU Cluster / GPU の利用と応用、NEC SX-9 / ベクトル型計算機の特徴と利用法、SGI Altix UV1000 / 並列化プログラミングの各システムの講習会と、アプリケーションソフトウェアに関して Materials Studio についての 2 日間の講習会および Gaussian09 に関する講習会を開催した。また、2013 年 3 月 11 日には XC30 の初回講習会を開催した。

2013 年 4 月時点の計算サーバの概要を表 1 に示す。2013 年 3 月に Cray XT5 がリプレースされ、Cray XC30 が新規に稼働した。JAIST で稼働する Cray XC30 は新しい Aries インターコネクトチップを搭載し Dragonfly トポロジにて接続されたマシンとしてはアジア地区では初めての稼働であり、その性能は 2013 年 6 月 17 日に発表されたスパコンランキング TOP500 (June 2013) において 433 位に位置する強力なマシンである。

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 2012」は 2012 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 10 件、材料科学分野から 22 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(2013 年 4 月 1 日現在)

機種名	主な仕様
Cray XC30	分散メモリ, スカラー型 システム 総ノード数: 360 ノード (720CPU, 5760Core) 総理論演算性能: 119.8TFLOPS メモリ容量: 22.5TB 作業用データ領域: 200TB (Lustre) ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2670 2.6GHz (8Core) x2 Memory: 64GB (8GB DDR3-1600 ECC x8) (コアあたり 4GB) ノード理論演算性能: 332.8GFLOPS ノードメモリバンド幅: 102.4GB/s 主なソフトウェア コンパイラ: Cray Compiler, Intel Compiler, GNU Compiler ライブラリ: GNU C(glibc), CSML(BLAS, LAPACK, ScaLAPACK, FFTW)
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	<p>&lt;Apollo gB222X/1143H&gt;  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</p>
Apollo GPU クラスタ	<p>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</p>

#### 参考文献

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



科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2005-001, (2005).

[9] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2007”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2008-002, (2008).

[10] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2008”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2009-001, (2009).

[11] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2009”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2010-001, (2010).

[12] 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2010”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2011-001, (2011).

[13] 佐藤 幸紀, 尾崎 泰助 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2011”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2012-001, (2012).

## 2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

## 鼻腔内における潜熱の影響の検討

情報科学研究科 松澤研究室

埴田 翔

利用計算機: Appro gB222X/1143H, VSMP, Altix UV.

### 研究概要

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、鼻腔の機能を明らかにするために、鼻腔内の温度や湿度を解析するための鼻腔壁面モデルを構築した。また、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、水が相転移が起きていると推測される。したがって、生体現象に近い解析を行うために潜熱による熱の移動を考慮した。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。

本研究の目的は、X線 CT 画像から鼻腔形状を再構築し、潜熱を考慮した解析および潜熱を考慮していない解析の両方を行い比較することで、鼻腔内における潜熱の影響を明らかにすることである。

シミュレーションは非定常解析を対象とし、呼吸を模した流量波形を咽頭で与え、鼻孔では自由流入とした。また、様々な条件下における潜熱の影響を検討するために、吸気する空気の条件は、暑く湿った空気、暑く乾燥した空気、冷たく湿った空気、冷たく乾燥した空気の4つの条件で検討をこなした。

すべてのケースにおいて、鼻腔内の温度分布および湿度分布に潜熱による影響を確認することができた。吸気したが暑く湿ったケースでは、凝縮潜熱の影響が見られ、他の吸気のケースでは、蒸発潜熱の影響が見られた。また、潜熱の影響が顕著にみられたのは、暑い吸気のケースであった。これは、暑い空気の方が、飽和水蒸気量が多いため、鼻腔壁面と空気との間の水の移動量が多くなるためと考えられる。潜熱は鼻腔の前方部において、温度分布や湿度分布に影響を与えることが確認された。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 Sho HANIDA, Futoshi MORI, Kiyoshi KUMAHATA, Masahiro WATANABE, Shigeru ISHIKAWA, Teruo MATSUZAWA, Airflow Simulation of Nasal Cavity with Maxillary Sinus using Latent Heat Model, 10th International Symposium Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering, 2012年3月.
- 2 埴田翔, 森太志, 熊畑清, 渡邊正宏, 石川滋, 松澤照男, 非定常解析による鼻腔内における潜熱の影響の検討, 第9回生体工学と流体工学に関するシンポジウム, 2013年2月.
- 3 埴田翔, 森太志, 熊畑清, 渡邊正宏, 石川滋, 松澤照男, 潜熱を考慮した鼻腔内流れの非定常解析, 日本機械学会北陸信越支部 第50期総会・講演会, 2013年3月.

# 重複大動脈瘤の治療順に関する非定常血流学シミュレーション

北陸先端大科学技術大学院大学 情報科学研究科 大拙 陽介

## 使用計算機

Appro PC Cluster, SGI Altix-UV 1000, SGI Asterism

## 研究概要

大動脈瘤とは、大動脈壁面が膨れて突起が形成された疾患である。瘤が破裂した場合90%程度の確率で死に至る。重複大動脈瘤とは大動脈に2つ以上の瘤が形成される場合を呼ぶ。瘤は胸部と腹部での形成頻度が高いことが統計により判明している。重複大動脈瘤の治療には、患者の負担軽減のため、腹部の瘤を治療したあとに胸部の瘤を治療する方法が一般的である。しかし、腹部瘤の治療後に未治療の胸部瘤が破裂する症例が報告されている。これまでに、胸部瘤または腹部瘤単体の血流学シミュレーションは多数行われてきたが、重複瘤における解析事例は異常に少なく、未治療瘤への影響は明らかとなっていない。そのため本研究では、CT画像から再構成された重複した瘤を持つ大動脈形状に対して非定常解析を行い、片方の瘤を治療した状態における未治療の瘤への影響を調べた。

最初に、CTによって撮影された画像から流体領域を抽出し形状を作成した。形状は未治療のもの、腹部の瘤のみ治療、胸部の瘤のみ治療した形状の3種を作成した。治療部分にはステントグラフトが内挿されたと仮定し、瘤の膨らみをVascular Modelling Tool Kitを用いて除去した。計算の境界条件には上行大動脈部に流入量波形による境界条件そして末端部に一様分布の固定圧力を設定した。流量波形を与えた際、poisuille流れを仮定し流入面に対して法線方向に空間的な2次元の放物線状の分布として設定した。また壁面にはnon split境界条件を使用した。計算式はNavier Stokes方程式と連続の式をPISO法を用いて速度と圧力に分解し、有限体積法を用いて離散化している。離散化には移流項には一時精度風上差分、拡散項に二次精度差分、そしてEuler時間更新とした。メッシュの作成と計算にはオープンソースの汎用流体ツールのOpenFOAM-2.1.1を使用し、Altix-UVとAppro PC clusterにて並列計算を行い、SGI Asterismを用いて計算結果の可視化を行った。

解析の結果ステント挿入後、胸部、腹部にかかわらず未治療の瘤においてはwall shear stressが減少することが確認できた。しかしながら、腹部の瘤を先に治療した後の胸部の瘤においては圧力が上昇した。胸部の瘤を先に治療した場合圧力の減少を確認した。以上の結果から、血流学的には重複大動脈瘤の治療には胸部大動脈瘤を治療した後に腹部を治療する方法が効果的であると考えられる。また重複大動脈瘤の治療後の破裂の場合、wall shear stressよりも圧力のほうが重要な要因ではないかと推察する。

## 研究業績

- ・ 大拙陽介, Nhat Bui Minh, 大竹裕志, 渡邊剛, 松澤照男 2013, 重複大動脈瘤の非定常血流解析による治療予測, 第50回北陸流体工学研究会, 富山, 2013年3月
- ・ 大拙陽介, Nhat Bui Minh, 大竹裕志, 渡邊剛, 松澤照男 2013, 生体工学と流体工学に関するシンポジウム 金沢, 2013年2月

# 超音波画像を用いた左心室の拍動シミュレーション

北陸先端大科学技術大学院大学 情報科学研究科 大拙 陽介

## 使用計算機

Appro PC Cluster, SGI Altix-UV 1000

## 研究概要

左心室は全身に血液を送り出すポンプの役割を果たす臓器である。心臓の機能は年齢と共に低下することが知られており、また、統計的に日本では心疾患は癌に次ぐ死因である。心疾患の診断には医療画像が用いられる。医療画像の撮影に使われるCTやMRIは、三次元のデータが得られる点や空間解像度では優れているが、それぞれ高い放射線量や磁性体をインプラントした患者への使用制約などがあり、また設備が高価である。そこで機材が安価であり、最も広く用いられている二次元の超音波画像を用いて簡易三次元形状を作成し、非定常計算の移動境界問題を解くことで左心室の拍動流れの再現を試みた。

時系列で撮影された25枚の医療画像を3次精度の多項式補間を用いて時間的に補間し、流体領域を医療画像からピクセル輝度値に対して閾値を用いて抽出した。抽出する際、左心室形状だけでなく左心房、上行大動脈、僧帽弁と大動脈弁も抽出した。抽出した画像からLaplas方程式を用いて、流体領域内での深さ方向への重みを決定することで簡易三次元ボクセル形状を作成した。次に、形状変化を追従するためにボクセル値を基にblock matching algorithmを使用して、壁面の移動速度を計算した。形状と流体の支配方程式との通信は、計算された壁面の移動速度を流体・個体界面において非圧縮性Newton流体仮定のNavier-Stokes方程式の外力項に代入することによって行った。流体計算にはHSMAC法を使用し速度と圧力に分け、離散化は移流項には二次精度の風上差分法、拡散項は二次精度中心差分を用い、Euler時間更新によって非定常の流れ場を計算した。計算の境界条件は、モデルの左心房と大動脈部は自由流入流出とし、壁にはnonslip境界条件を与えた。壁の境界条件は壁に対して法線方向の速度成分に外力項への壁面移動速度の代入、接線方向の速度成分に対しては mirror node を使い nonslip 条件を与えた。

計算にはAppro PC ClusterとSGI Altix-UV 1000を使用し、準定常状態に到達するまで5拍動間行った。計算の結果、縮小期には大動脈からの渦を伴わない高速な拍出流れ、左心房の拡張期に特徴的な僧帽弁から流れこむ噴流と、それに伴う旋回流れが確認できた。

## 研究業績

- Yosuke Otsuki, Akihiro Kurita, Teruo Matsuzawa, Left Ventricle Cardiovascular Simulation Using Chronologically Sequential Ultra Sound Images, World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, Bejin, China, 26th-31st, May, 2012 (査読あり)
- Yosuke Otsuki, Akihiro Kurita, Teruo Matsuzawa, Cardiovascular Flow Simulation by Correlation Based Optical Flow, Virtual Physiological Human 2012, London, UK, 18th-20th, Sept, 2012 (査読あり)

# Amazon GPU クラウドによる OpenFOAM 流体計算の性能測定

西條 晶彦<sup>1</sup> 井口 寧<sup>1,2</sup> 松澤 照男<sup>1,3</sup>

AKIHIKO SAIJO<sup>1</sup> YASUSHI INOBUCHI<sup>1,2</sup> TERUO MATSUZAWA<sup>1,3</sup>

## 1. はじめに

医療におけるシミュレーションの利用例として、血管の MRI 画像から仮想的な血管構造を構築し血液の流体シミュレーションを行うことで手術などの経過を実際の患者に対して影響をあたえることなく、非侵襲的に予測する、というものがある。このような実際の複雑な血管構造を用いたシミュレーションは非常に大規模になるので、解析には高性能計算機 (High Performance Computer) を用いる必要がある。

近年、クラウドコンピューティング形態での大型計算機利用が行われつつある。従来の据え置き (Inhouse) 型ではクラスタマシンを購入あるいはリースして集団で使うのに対し、クラウドでは個人が欲しいだけの計算機資源に対して料金を支払うことでその場で仮想マシンの形で計算機資源を借り受けるというものである。このような IaaS (Infrastructure as a Service) 形態のクラウド計算機利用は大規模データ解析などの分野では既に多く利用されており、据え置き型の PC の需要を置き換えている。しかしながら HPC 分野でのクラウドにおける実用的な計算の例は未だ少ない。

クラウド HPC を用いるメリットのひとつは提供されるマシンが仮想マシンであるため、アプリケーションやライブラリ、コンパイラ環境を利用者個人が好きなように設定することが出来ることである。据え置き型のマシンでも管理者権限があれば可能であるがクラウドのほうが利便性

が高い。また、単発的に小規模な計算を行うような使用例の場合、据え置き型の HPC を一定期間借りるよりもコストの面で有利な場合がある。一方、クラウド HPC のデメリットとしては遅い MPI 通信速度や仮想コア CPU のための性能低下、性能のブレがある。HPC クラウドが実際の研究用途に十分な性能があるかという問題はアプリケーションの性質に依存する。MPI 通信をほとんど必要としないアプリケーションの場合は高い性能が出る可能性がある一方、MPI 密結合な場合は高速な通信インフラを持つ据え置き型 HPC と比べて性能が非常に低下することが予想される。実際のクラウドアプリケーションの性能はプログラムの構成や通信のパターンに強く依存する。

HPC 向けのクラウドサービスに Amazon EC2 (Elastic Compute Cloud) がある。EC2 サービスの HPC 計算ノードとして CCI (Cluster Compute Instance) があり、HPC 向けの高性能ノードを持っている。CCI では NVIDIA の CUDA 対応 GPU カードを搭載した GPU CCI がある。HPC の計算を EC2 CCI で行う研究はいくつかあるが、ほとんどがマイクロベンチマークやそれに近いアプリケーションによる計算であり、クラウド計算機で流体問題における実用的な HPC 計算はあまり行われていない。

本研究では Amazon EC2 の GPU CCI を用いて、実際の流体科学計算に用いられる OpenFOAM を GPU CCI に対応させ、実際の人体の血管からスキャンした大動脈メッシュを用いて血流の非定常乱流解析を実行し、Amazon GPU クラウドと Inhouse 型の GPU クラスタとで性能を比較した、

<sup>1</sup> 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学科  
Japan Advanced Institute of Technology and Science, School of Information

<sup>2</sup> 情報社会基盤研究センター

<sup>3</sup> シミュレーション科学研究センター

## 2. Amazon GPU Cluster Compute Instance

Amazon CCIはAmazon EC2によって提供されるクラウド仮想マシンであり、科学技術計算に適した高性能仕様の計算機である。本研究ではCCIのうち、GPUを搭載しているインスタンスである“Cluster GPU Quadruple Extra Large Instance” (cg1.4xlarge) [6]をOn Demand形態で使用する。比較のためにInhouseのInfiniband GPU Cluster (pcc-gpu)を用いる。それぞれの仕様は表1にまとめた。

## 3. 環境セットアップとMPI性能評価

### 3.1 環境セットアップ

本研究ではAmazon EC2のGPU CCIを利用する。GPU CCIのノードは現在、アメリカ合衆国東部 (Virginia) 地域のみで提供されており、日本から利用する場合は操作やファイルの転送にやや遅延がある。また、デフォルトでは最大2ノードしかGPUインスタンスを立ち上げられないので、それ以上のノード数を利用する場合はAmazonに申請して利用可能ノードを引き上げてもらう必要がある。

CCIを利用することは非常に容易である。ブラウザからアクセスできる管理コンソールが用意されており、その上でVM、ストレージの管理、ネットワークの設定などを行う。最初にインスタンスを設定したのち、それをテンプレートとしたVMを複数立ち上げることで仮想クラスタを構築できる。また、APIを経由して端末からコマンドでVMを設定することもできる。

計算に使用するOSとしてCluster GPU Amazon Linux AMIの2012.03版を使用した。これはRed Hat Enterprise LinuxをベースにしたAmazonの提供するマシンイメージであり、MPI通信とGPUを実行するのに必要なHVM (Hardware Virtual Module) やCUDAを使うためのツールキットがあらかじめインストールされている。

EC2 CCI上のクラスタ構築ツールとしてStarCluster[7]やOpenFOAMのEC2用VMであるCloud-Flu[8]があるが、本研究ではGPUコードを使うためツールは用いず、GCCコンパイラでOpenFOAMをコンパイルし、システムにインストールしたOpenMPIを使用してクラスタ環境を構築した。またXeonの機能であるHyperThreadingは性能低下やプログラムの予期せぬ終了を招くことがあるので無効にした。

ストレージは各ノードがそれぞれOSのためのローカルのルートストレージを持つ。並列計算のためには各ノードからNFSなどで永続ストレージであるEBS(Elastic Block Store) ボリュームをマウントすることもできるが、OpenFOAMは各ノードのローカルストレージでI/Oを行うことが出来るため共有ストレージは使用しなかった。

### 3.2 MPIベンチマーク

Intel MPI Benchmarks (IMB) によるMPI通信性能の比較を行った。比較するのは流体の並列計算で用いる、ノード間の袖領域 (Ghost Cell) の通信と倍精度浮動小数点の縮約通信である。最初の例は2ノード (インスタンス) 間でIMB PingPongのメッセージサイズを変化させて実行時間を計測した。図1がCCI (cg1.4xlarge) とInhouse クラスタ (pcc-gpu) の結果である。メッセージサイズが大きくなるに従い、CCIの通信は6倍近く遅くなるのがわかる。縮約通信はサイズを8bytesに固定し、ノードの並列数を変化させた。図2が結果である。CCIにおける縮約通信のレイテンシは非常に悪く、100倍遅いということがわかる。このような遅い通信を避けるコードでなければEC2上では高速にならないことがわかる。

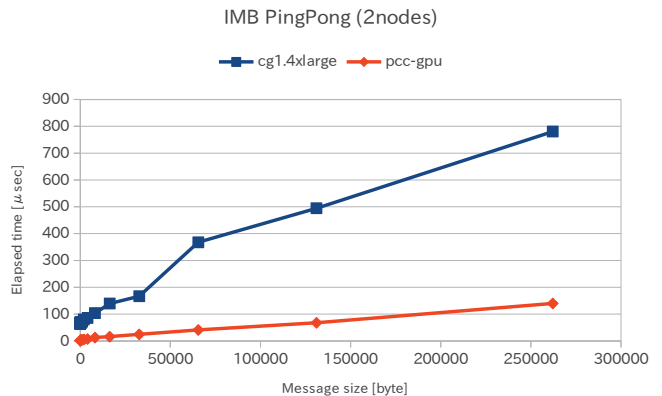


図1 メッセージサイズに対する2ノード間通信時間: EC2 CCI vs. Inhouse Cluster

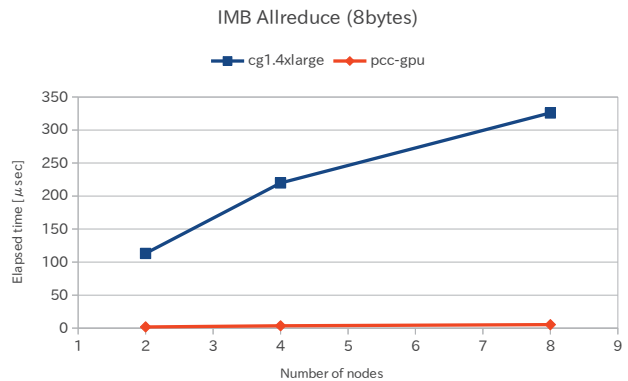


図2 ノード数に対する全体縮約通信時間: EC2 CCI vs. Inhouse Cluster

表 1 EC2 GPU Cluster Instance and Inhouse GPU Cluster

Table 1 Specification

Hostname	cg1.4xlarge	pcc-gpu
CPU	Intel Xeon X5570 2.93 GHz	AMD Opteron 6136 2.4 GHz
CPU Cores	2(8 w/o HyperThreading)	2(16)
Memory	22 GB	32 GB
GPU	NVIDIA Tesla M2050 × 2	
Network I/F	10 Gigabit Ethernet	Infiniband QDR
OS	Cluster GPU Amazon Linux AMI 2012.03	CentOS 6.2
Compiler	GNU GCC 4.4.6 Options: -O2 -fPIC	
CUDA Version	NVIDIA CUDA 4.2	CUDA 4.1
MPI Library	Open MPI 1.5.3	MVAPICH2 1.7

#### 4. OpenFOAM GPU 流体計算

以上のベンチマークの結果を考慮し、OpenFOAM による血管内流れ解析の計算を行う。

本研究での血管内流れ解析には非定常非圧縮粘性流体の物理モデルを用い、支配方程式は連続の式と(外力項のない) Navier-Stokes 方程式(運動量方程式)である。解法アルゴリズムには PISO 法を用いる。

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

OpenFOAM における PISO 法ソルバでは時間項を Euler で、空間項を有限体積法 (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(アルゴリズム 1)[3]

節点 (Node)  $p$  における運動量方程式は次のように離散化される。

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

$$\text{where } H(\mathbf{U}) = - \sum_{n \in \text{NEIGHBOR}(p)} a_n \mathbf{U}_n.$$

ここで  $a_p$  は移流項を上流差分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。

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \sum_{f \in \text{FACE}} \mathbf{S} \mathbf{U}_f \quad (3)$$

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。

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

#### Algorithm 1 PISO 法

- 1: **repeat**
- 2: 境界条件の設定
- 3: 中間流速の計算のため運動量方程式を解く
- 4: セル界面の質量流束の計算
- 5: PCG 法で圧力方程式を解く
- 6: セル界面での質量流束を修正
- 7: 新しい圧力場から速度場を修正
- 8: 境界条件の更新
- 9: 定められた回数だけ 4. から繰り返す
- 10: 時間ステップを勧める
- 11: **until** 最終時間ステップに到達

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  $A \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$  が得られる ( $\mathbf{x}$  は圧力の節点のベクトル  $[P_1, P_2, \dots, P_N]$ ,  $\mathbf{b}$  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。

PISO 法では現在の時間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 [4]。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。何度か繰り返して次の時間ステップに進む。

#### 4.1 線型ソルバの GPU 化

前処理付き CG 法はアルゴリズム 2 に擬似コードの形で表す [5]。なお、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関係がない。

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 SpMV のルーチンに Li, Saad らによる線型ソルバライブラリである CUDA ITSOL[2] を用いる。



**Algorithm 2** Parallel Preconditioned Conjugate Gradient

```

1: Given  $\mathbf{x}_0$ .
2: Let  $\mathbf{p}_0 = \mathbf{b} - A\mathbf{x}_0$ ,  $\mathbf{z}_0 = M^{-1}\mathbf{r}_0$ ,  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{p}_0$ ,  $k = 0$ .
3: repeat
4:   MPI Send GHOST CELLS of  $\mathbf{p}_k$ .
5:    $\mathbf{q}_k = A\mathbf{p}_k$ 
6:   MPI Recv GHOST CELLS of  $\mathbf{q}_k$ .
7:    $\alpha_k = \mathbf{p}_k^T \mathbf{r}_k / \mathbf{p}_k^T \mathbf{q}_k$ 
8:   MPI Allreduce SUM  $\alpha_k$ .
9:    $\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k$ 
10:   $\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \alpha_k \mathbf{q}_k$ 
11:   $\mathbf{z}_{k+1} = M^{-1}\mathbf{r}_{k+1}$ 
12:   $\beta_k = \mathbf{r}_{k+1}^T \mathbf{q}_k / \mathbf{p}_k^T \mathbf{q}_k$ 
13:  MPI Allreduce SUM  $\beta_k$ .
14:   $\mathbf{p}_{k+1} = -\mathbf{r}_{k+1} + \beta_k \mathbf{p}_k$ 
15:   $k = k + 1$ 
16: until ( $\|\mathbf{r}_{k+1}\| / \|\mathbf{r}_0\| \leq \epsilon$ )

```

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。

**4.1.1 AMG 前処理**

前処理計算の並列性と収束性は線型ソルバの性能を決める 2 大因子である。一般に並列度の高い前処理子は収束性が落ちるというトレードオフの関係にある。しかし、マルチグリッド前処理は高い並列性と収束を持った前処理であり、高い並列性が求められる GPU 計算と相性がよい。本研究では幾何格子構造の情報を利用せずに行列から代数的に粗行列を生成することができる代数的マルチグリッド (Algebraic MultiGrid) 前処理を用いる。本研究では CUDA による AMG の実装に CUSP ライブラリ [9] の smoothed\_aggregation コードを用いた。

AMG 前処理は強力な反面、少ないデバイスメモリを大量に使うという欠点がある。そこで前処理子 (preconditioner) は float で確保し、前処理自体は単精度で行うことでこれを少々緩和する。

**4.2 計算条件**

計算条件を設定する。計算対象は人間の胸部大動脈 (Thoracic Aorta) を MRI スキャンすることによって得られた血管構造を ANSYS 社の Gambit によって格子化し、OpenFOAM 用格子に変換した。格子化の細分度を調整することで、SMALL, LARGE の計算格子を生成した。図 3 が格子化した大動脈メッシュの SMALL である。この図において左の矢印で示した部分が流入口、下側が流出口であり、指定の境界条件を与える。

計算格子の大きさ、計算条件の詳細についてはそれぞれ表 2, 表 3 にまとめている。

領域分割は OpenFOAM 付属の Scotch 自動分割ライブラリ [10] によってサイズがほぼ等しくなるように分割す

表 2 計算格子

Table 2 Meshes

Name	SMALL	LARGE
Num. of Points	678,892	1,412,899
Size [MB]	400	870

表 3 計算条件

Table 3 Simulation parameters

ソルバ	pisoFoam (OpenFOAM-2.1.1)
物性値	動粘性係数 $\nu = 3.33 \times 10^{-6}$ [m <sup>2</sup> /s](血液)
乱流モデル	LES 乱流モデル
流入側境界条件	流入速度 $V = 0.65$ [m/s] (Re = 6500)
流出側境界条件	腹部側 $P = 0$ [Pa]
外部収束緩和係数	圧力・速度ともに 0.6
外部反復収束条件	$\ \delta P\ _1 \leq 1.0 \times 10^{-6}$ and $\ \delta V\ _1 \leq 1.0 \times 10^{-6}$
線形ソルバ	圧力 GPU-AMG-CG 法, 速度 diagonal-BiCG 法
内部反復収束条件	相対残差ノルム $\ \mathbf{r}\ _1 \leq 1.0 \times 10^{-8}$

る。例として、図 4 は計算領域を 4 分割して色分けしたものである。



図 3 胸部大動脈の格子

図 4 4 領域分割の例

**4.3 結果**

GPU CCI において 1 ノードにおける格子サイズのスケールリング (図??) とノード並列度に対するスケールリング (図 5, 6) のベンチマークを行った。

MPI の非常に大きなレイテンシにも関わらず、ノードに対するストロングスケールリングでは 8 並列で CPU の内部反復では 9 倍、外部反復では 8 倍と、EC2 上のソルバも高い並列度を保ってスケールすることができた。

**5. 関連研究**

EC2 クラウド HPC の性能測定を行った研究として Zhai ら [11] は EC2 において MPI ベンチマークの IMB, ベンチ

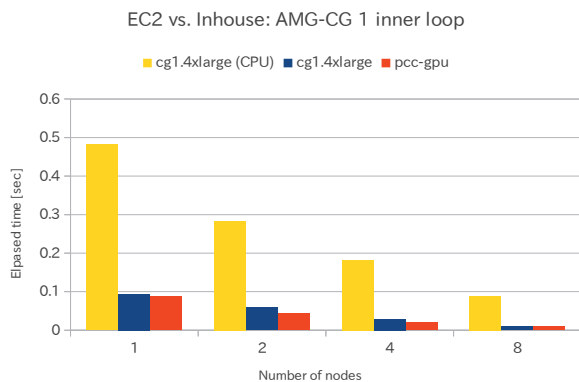


図 5 並列度に対する GPU CCI と Inhouse Cluster の AMG-CG 内部反復の比較

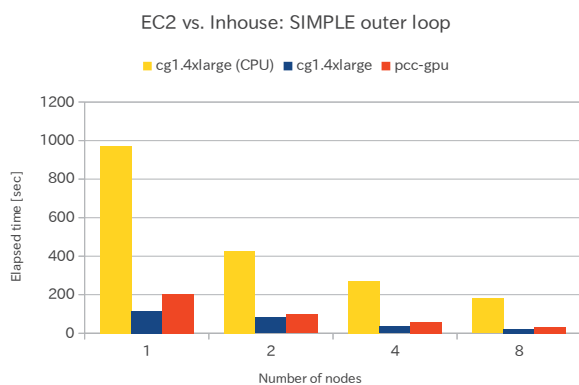


図 6 並列度に対する GPU CCI と Inhouse Cluster の PISO 外部反復の比較

マークパッケージである NAS Parallel Benchmarks による実行を行い、I/O 性能やコストも含めた性能測定を行なっている。本研究では流体計算の実アプリケーションによる EC2 クラウドの性能と、スケールの効果をみた。

## 6. 結論

本研究では Amazon EC2 の GPU CCI インスタンスを用いて IMB の性能測定を行い、通信をなるべく行わない GPU-AMG-CG ソルバを開発して、血流流体の解析に適用して EC2 上で計算を行った。その結果、EC2 上においてもスケールすることができた、

## 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 PISO algorithm in OpenFOAM - OpenFOAMWiki,

- 入手先 ([http://openfoamwiki.net/index.php/The\\_PISO\\_algorithm\\_in\\_OpenFOAM](http://openfoamwiki.net/index.php/The_PISO_algorithm_in_OpenFOAM))
- [4] J.H.Ferziger, M.Peric. “Computational Methods for Fluid Dynamics.” Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1996.
- [5] Y.Saad. “Iterative Methods for Sparse Linear Systems”. PWS Publishing Co.,Massachusetts, MA, 2000.
- [6] Amazon: EC2 Instance Type (online): 入手先 (<https://aws.amazon.com/ec2/instance-types/>)
- [7] Star: Cluster 入手先 (<http://web.mit.edu/star/cluster/>)
- [8] Alexey Petrov, Andrey Simurzin Cloud Flu. 入手先 ([http://sourceforge.net/apps/mediawiki/cloudflu/index.php?title=Main\\_Page](http://sourceforge.net/apps/mediawiki/cloudflu/index.php?title=Main_Page))
- [9] Nathan Bell and Michael Garland. “Cusp: Generic Parallel Algorithms for Sparse Matrix and Graph Computations”, 2012. 入手先 (<http://cusp-library.googlecode.com>)
- [10] SCOTCH: A Software Package for Static Mapping by Dual Recursive Bipartitioning of Process and Architecture Graphs. “Proceedings of HPCN’96”, Brussels, Belgium. LNCS 1067, pages 493-498. Springer, April 1996. F. Pellegrini and J. Roman. 入手先 ([www.labri.fr/perso/pelegrin/scotch/](http://www.labri.fr/perso/pelegrin/scotch/))
- [11] Yan Zhai, Mingliang Liu, Jidong Zhai, Xiaosong Ma, and Wenguang Chen. “Cloud versus in-house cluster: evaluating Amazon cluster compute instances for running MPI applications”. In State of the Practice Reports (SC’11). ACM, New York, NY, USA, Article 11,10 pages. 2011

**CFD 解析を用いた血管内流れ**  
**(偽腔閉塞型大動脈解離から起因する ULP の経時変化と**  
**脳動脈瘤におけるステント留置後の親血管拡大の影響)**

東京大学 情報学環 森 太志

(利用計算機 : Altix XE クラスタ, Appro gB222X/1143H)

1. 偽腔閉塞型大動脈解離から起因する ULP の経時変化

世界中において、高齢化社会が進むに従い大動脈瘤や大動脈解離などの大動脈疾患の死亡率および罹患率は増加している。これらの疾患における経時変化の予測は、患者の診断や経過観察に必要な情報である。近年、疾患の経時変化に対して、CFD 解析を用いた様々な研究がおこなわれている。我々のグループは、偽腔閉塞型大動脈解離から起因する Ulcer like projection (ULP) に対する経時変化について明らかにするため、CFD 解析を用いた解析をおこなった。CFD 解析と医者による診断の結果を組み合わせることによって、今後の大動脈疾患の診断の向上につなげることができる。

本研究では、偽腔閉塞型大動脈解離の形状を時系列な Computed Tomography (CT) から形状再構築をおこない、非定常解析をおこなった。その結果、拡大傾向にある ULP 内の渦中心の移動軌跡は、一致していた。また、ULP 内の圧力が高い部分や壁ずり応力の方向が異なる部分で ULP が進展していることを明らかにした。それ故、CFD 解析は、疾患の経時変化の予測に対して有益であることを示唆し、医療診断と組み合わせることによって多面的な情報を与えることができる。

2. 脳動脈瘤におけるステント留置後の親血管拡大の影響

脳動脈瘤は、血管壁の一部が脆弱することによって膨らむ疾患である。多くの脳動脈瘤は、破裂することによってその存在が明らかになり、破裂した場合最悪の場合死亡する可能性がある。また、未破裂の脳動脈瘤が発見された場合の治療方法として、クリッピングやコイル塞栓術、ステント治療がおこなわれているが、患者の体に対して低侵襲的な治療法であるコイル塞栓術やステント治療のような血管内治療が注目されている。血管内治療の目的は、コイルやステントを留置することによって瘤内への流れを低減させて動脈瘤壁を保護する。そして、流れを停滞させることより瘤内の血栓成長を促進し、瘤内を塞栓することができる。本研究では、ステントを留置したときの親血管の拡大が瘤内の血栓閉塞に対して及ぼす影響を明らかにするために、ステント留置後の血管拡大を考慮した血管モデル形状や医療画像から再構築した血管形状を構築し CFD 解析を用いて検討をおこなった。

ステント留置後の血管拡大を考慮した場合、流れのメカニズムが異なる直円管モデルと曲がり管モデルにおいて、瘤内への流入量の減少および瘤壁にかかる壁ずり応力分布の低

下がみられた。曲がり管モデルにおいて、瘤の発症位置を変更した解析をおこない、血管拡大の効果は、瘤ポジションに依存することを明らかにした。また、ステント治療後は、ステントストラットによる血流障害と親血管拡大が見られるが、このとき流入量の総減少率のうち 20%の親血管拡大の効果が見られた。そして、瘤壁にかかる壁ずり応力分布においても、流入量と同様に親血管拡大の効果は大きかった。それ故、血管拡大の効果は、血管拡大なしのモデルよりも瘤内の流入速度および瘤壁にかかる壁ずり応力分布が低下するため脳動脈瘤内の血栓成長に対して効果的であると考ええる。

最後に、これらの研究には超並列計算機である SGI 社の Altix XE クラスタや Approach B222X/1143H を用いた。これらの計算機上で並列計算をおこなうことによって計算負荷の軽減、計算時間の短縮ができた。

#### 研究業績

1. Futoshi Mori, Hiroshi Ohtake, Go Watanabe and Teruo Matsuzawa. Numerical Simulation in Ulcer-Like Projection due to Type B Aortic Dissection with Complete Thrombosis Type. Chapter of AORTIC ANEURYSM -RECENT ADVANCES (2012) (in press).
2. Futoshi Mori, Nhat Minh BUI, Teruo Matsuzawa “Effect of Parent Artery Expansion by Stent Placement for Saccular Cerebral Aneurysms”, Ninth International Conference on Flow Dynamics: 420-421 (2012)

# 量子モンテカルロ法電子状態計算を用いた物性調査

情報科学研究科 前園研究室

今村光良

利用計算機: XC30 Altix

近年、半導体デバイス形成の新しい手法として、液体プロセスが注目を集めている。フォトリソグラフィを用いた従来プロセスにおいては、真空プロセスや大掛かりな装置が必要であること、気体原料の扱いにくさ、原料の使用効率が悪く廃棄物が大量に発生すること等が問題とされる。液体プロセスは、真空プロセス不要で、材料の利用効率が高く、機器の小型化・低コスト化を可能とする産業的利用価値の高いものであり、注目度の高い次世代のプロセス技術である。液体プロセスにおいては、液体シリコンと呼ばれるシクロペンタシラン、および、シクロヘキサシランを前駆体液として、ナノ・インプリントされた基板の上に塗布し、焼成することでデバイスが構成される。この際、前駆体液の基板への濡れ性制御がプロセスの重要な鍵となる。適正な濡れ性を損なうと、前駆体液は基板の上に濡れ拡がらず、ナノ・インプリントに流れ込まないためデバイスを構成することが出来ない。濡れ性制御は現在、経験的・発見的な溶液調製に依存しているが、そのマイクロなメカニズムを解明し、指導指針を得る事は、液体プロセスを汎用化させ、資源効率を高める上でも重要な課題である。濡れ性制御の解明には、溶液の構成分子に対する分子間力の特性を明確にする事が第一歩となる。近年、実用性を大きく増している第一原理計算を用いて分子間距離に対する結合曲線を明らかにすることで、濡れ性に関わる各種熱力学量に必要なパラメタが算定可能となる。密度汎関数法をベースとした第一原理計算の現行従来法は、分子間力の算定・予見に難渋することが知られているが、この用途に高い信頼性を持つ量子拡散モンテカルロ法を用いて、結合曲線の第一原理計算による算定を進めている。

利用者は、まず、結合曲線評価に用いるシクロヘキサシランの2量体を作成し、量子拡散モンテカルロ法を用いて、結合曲線の算定を行った。その結果、図1に示すように結合曲線を描画することに成功した。

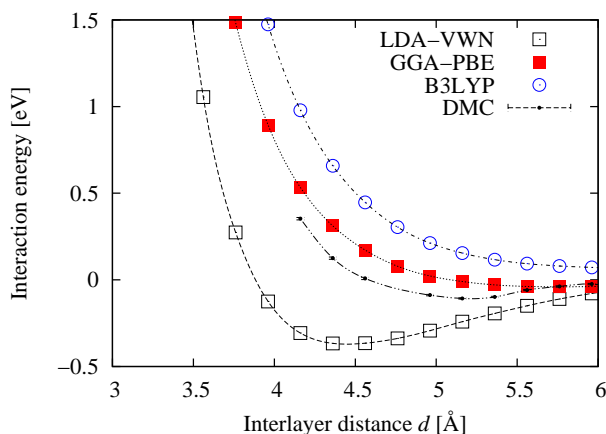


図 1: シクロヘキサシランの結合曲線

## 第一原理電子状態計算による DNA スタッキング

情報科学研究科 本郷研太、前園涼

使用計算機: Altix UV1000, SX-9

水素結合や分散力といった分子間力は、共有結合やイオン結合などの通常の化学結合と比較して弱い相互作用であり、蛋白質など生体分子の構造・機能、分子結晶の結晶多形を支配し、その高精度再現は、醸造や薬理など生体反応の理解と設計を行う上で、計算科学的研究における重要な課題となっている。特に電子間斥力の量子揺らぎに起因する分散力は、記述の難しい相互作用であり、コンピューティクスによる物質デザインに対する大きな挑戦課題を与えている。

第一原理量子モンテカルロ (QMC) 法は、最も信頼性の高い理論予測を与える第一原理電子状態計算手法のひとつとして知られている。この手法は、アルゴリズムが本質的に並列的であるため、近年の大規模超並列計算機との親和性もよく、分子・固体と広く現実物質系に対し結合様式を問わず適用可能となっている。そのため、計算精度と計算コストの両面で非常にバランスのとれた手法として、近年、特に注目されている。利用者はこれまで、分散力の取扱いに信頼性の高い QMC 法電子状態計算を、有機分子結晶 (para-diiodobenzene) の2つの結晶多形に初めて適用し、その相対的安定性の理論予測に成功した。

利用者は最近、QMC 法により、B-DNA 中の Watson-Crick 型塩基対間 (AA:TT) スタッキングの再現に成功した。当該研究では、QMC 計算によりスタッキングエネルギーを算出し、その固定節依存性を検証するとともに、各種密度汎関数のベンチマーク計算を行った。量子モンテカルロ法における試行関数生成、及び、密度汎関数法計算は、Altix UV1000, SX-9 上にインストールされている量子化学計算パッケージ *Gaussian 09* を用いて実行した。

### 研究業績

1. The Importance of Electron Correlation on Stacking Interaction of Adenine-Thymine Base-Pair Step in B-DNA: A Quantum Monte Carlo Study, K. Hongo, N. T. Cuong, R. Maezono, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9, pp 1081-1086.

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

北陸先端大情報科学<sup>1</sup>、テヘラン大物理<sup>2</sup> 前園涼<sup>1</sup>、モハデセ・アバスネジャド<sup>2</sup>

立方晶蛍石構造をとるチタン酸化物の高圧相は、超硬物質としての可能性[1,2]や、高い誘電定数故の光学的性質[3,4]から、応用可能性を含めて興味を持たれている物質である。本研究では、量子拡散モンテカルロ法電子状態計算を用いて、この相の物性を取り扱った[5]。当該手法においては、安定な数値的射影演算を確保し、且つ、格子定数などの基礎物性を適切に記述するチタン擬ポテンシャルの選定が挑戦的難点とされている。この点について、異なる幾つかのコアサイズや擬ポテンシャル生成法について注意深い事前検討を行った[6]。超硬物質としての可能性に関して、密度汎関数法での結果の齟齬が議論されてきたが[1,2]、本手法による体積弾性率の算定では、ダイヤモンドの 450 GPa 程度に対し、250GPa 程度と同定され、超硬物質としての可能性に否定的な結果を支持した。光学的性質に関連して、光学ギャップの算定を行った。GW 法によるギャップ値の報告[7]と整合する結果を得た。当該物質の高い誘電定数を巡って、密度汎関数法による赤外モードのフォノン周波数算定に幾つかの取り組みがあり[3,4]、調和近似下での見積もりにおいて、互いの齟齬のある報告が知られている。本手法で赤外モードを見積もると、大きな非調和性が示され、これを取り入れる事で構造がより安定化する可能性が示唆された。

TABLE IV. The Excitation energies at the  $\Gamma$  and X wave vectors of c-TiO<sub>2</sub>. The statistical error bars on the DMC energies are  $\pm 0.07$  eV.  $\Gamma_{25\nu} \rightarrow \Gamma_{15\nu}$  is the width of the valance band at the  $\Gamma$  point calculated via indirect excitations to  $X_{2c}$ , and  $X_{5\nu} \rightarrow X_{2\nu}$  is the width of the two highest valance bands at the X-point calculated via indirect excitations to  $\Gamma_{12c}$ .

Exciton	(in unit of eV)					
	DMC (Ewald) <sup>a</sup>	LDA-USPP <sup>a</sup>	PBE-USPP <sup>a</sup>	PBE-NCPP <sup>a</sup>	PBE-WIEN2k <sup>a</sup>	GW <sup>b</sup>
$X_{2\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	2.90	1.05	1.11	1.22	1.13	2.369
$X_{5\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	5.21	3.29	3.17	3.23	3.17	4.932
$\Gamma_{15\nu} \rightarrow X_{2c}$	4.76	2.76	2.65	2.63	2.64	3.994
$\Gamma_{25\nu} \rightarrow X_{2c}$	10.76	8.27	7.67	7.62	7.63	9.921
$\Gamma_{15\nu} \rightarrow \Gamma_{12c}$	4.10	1.98	1.97	2.06	1.98	3.602
$\Gamma_{25\nu} \rightarrow \Gamma_{15\nu}$	6.01	5.49	5.02	4.98	4.99	5.927
$X_{5\nu} \rightarrow X_{2\nu}$	2.31	2.23	2.06	2.02	2.04	2.563

a; Our work[1], b; ref.[3]

### 文献

- [1] V. Swamy et.al., Phys. Rev. Lett. **98**, 035502 (2007).
- [2] Y.C. Liang et.al., Phys. Rev. B **77**, 094126 (2008).
- [3] M. Mattesini et.al., Phys. Rev. B **70**, 115101 (2004).
- [4] G.-M. Rignanese et.al., Int. J. Quantum Chem. **101**, 793 (2005).
- [5] M. Abbasnejad, E. Shojaee, M. R. Mohammadizadeh, M. Alaei, and R. Maezono, Appl. Phys. Lett. **100**, 261902 (2012).
- [6] M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh and R. Maezono, Europhys. Lett. **97**, 56003 (2012).
- [7] X. G. Kong, Y. Yu, and T. Gao, Eur. Phys. J. B **76**, 365 (2010).

## メモリ階層チューニングのためのメモリプロファイラの研究開発

情報社会基盤研究センター 佐藤幸紀  
使用計算機 pcc, pcc-m, altix, vsmp

メモリの速度性能・容量の伸びが、メニーコア化するプロセッサの伸びに追いつかないというメモリウォール問題は今後のスパコンアーキテクチャにおいて顕著となると予想されている。このメモリウォール問題に対して、コンパイラ・メモリ管理技術・シミュレーションアルゴリズムなどにまたがったコデザインによる新しい基盤ソフトウェア技術を開発することによりスパコンアーキテクチャの性能向上を持続させることを目標とする研究を H24 年度より JST CREST「ポストペタスケール時代のメモリ階層の深化に対応するソフトウェア技術」(研究領域「ポストペタスケール高性能計算に資するシステムソフトウェア技術の創出」)として推進している。特に、JAIST の佐藤グループでは「メモリ階層対応ダイナミックコンパイル技術の研究開発」として、メモリ階層や異種メモリのパラメータの相違をアプリケーションのデータ参照局所性に最大限マッピングするメモリ階層対応ダイナミックコンパイル技術を開発し、メモリ階層チューニングを自動/半自動で行うダイナミックコンパイラツールチェーンとして確立することを目指して研究開発を進めている。

H24 年度は、メモリ局所性プロファイラの要素機能の研究開発、および、メモリ階層におけるメモリ性能シミュレータのプロトタイプの実装に取り組んだ。メモリ局所性プロファイラに関しては、実行バイナリコードからメモリ参照に関する情報を抽出し、アプリケーションのメモリ局所性情報として提供する上での主要な基本的機能の実装を行い、逐次実行ベンチマークプログラムを用いて評価を行った[1]。また、メモリ局所性プロファイラにより生成されるアプリケーションのメモリ局所性情報を実際のコードチューニングやメモリ局所性管理ソフトウェアに応用する際のインターフェースの検討を行った。

本メモリプロファイラは、動的ライブラリがリンクされているバイナリコードにおいても、動的ライブラリの実行区間も含めて全てのコード実行をプロファイルすることが可能である。また、MPI のコードもプロセス毎にその挙動の解析を行うことができる。また、デバッグ情報付加によるソースコードとの対応付けやソースコードのないバイナリコードの解析も可能である。現状の実装では、本ツールを利用したプロファイルのオーバーヘッドとして、解析を行わないネイティブのコード実行と比べて、約 50 倍の実行スピードの低下、約 20 倍のメモリ消費が発生する。実行速度オーバーヘッドを削減する評価の一環としてデータ依存プロファイルする機能をオフとし、実際の実行時のループ階層構造のみを出力した結果、3 倍の実行スピード低下、2 倍のメモリ消費に抑えられることが分かった。さらなるオーバーヘッドの低下を目指す一方で、



引き続き、データ依存プロファイルの有り無しの使い分けをツールの利用イメージを具体化させつつ検討していく予定である。

メモリ性能シミュレータに関しては、実行バイナリコードを入力として実行時に L1 キャッシュおよび L2 キャッシュの挙動をシミュレーション可能な実行駆動型キャッシュシミュレータのプロトタイプの実装を行った。また、既存のアクセラレータにおけるメモリ階層の詳細構造や特性に関する調査を実施し、調査の一環としてアクセラレータにおけるメモリ階層構造をアプリケーション特性に応じて再構成可能デバイスを用いてカスタマイズするという自由度が与えられた場合の性能を評価した[2] [3]。

#### 研究業績等

- [1] Yukinori Sato, Yasushi Inoguchi and Tadao Nakamura. Whole Program Data Dependence Profiling to Unveil Parallel Regions in the Dynamic Execution. In Proceedings of 2012 IEEE International Symposium on Workload Characterization (IISWC 2012). La Jolla, Nov. 2012. (DOI: 10.1109/IISWC.2012.6402902).
- [2] Yukinori Sato, Yasushi Inoguchi and Tadao Nakamura. Evaluating Reconfigurable Dataflow Computing Using the Himeno Benchmark. In Proceedings of 2012 International Conference on ReConFigurable Computing and FPGAs (ReConFig2012). Cancun, Dec. 2012. (DOI: 10.1109/ReConFig.2012.6416746).
- [3] データフロー処理に基づく FPGA アクセラレータのコード開発手法と性能評価, 佐藤幸紀, 第 4 回アクセラレーション技術発表検討会 9 月 6 日～7 日 福井大学

## リコンフィギャラブル・コンピューティングのための

### 高位合成を用いた自動ハードウェア・チューニングに関する研究

使用計算機：altix-win

情報科学研究科 井口研究室 荒木光一

リコンフィギャラブル・コンピューティングは、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利用することで、高いパフォーマンスを実現する。近年、そのリコンフィギャラブル・デバイス上に実装するハードウェア開発において、高位合成が利用され始めている。高位合成の入力は高級言語をベースとした高位合成言語であるため、ユーザは容易にハードウェアを開発できる。しかしながら、より高いパフォーマンスを実現するハードウェアを実装するためには、高位合成レベルにおいて、ユーザがハードウェア・チューニングを手動で施す必要がある。また、ユーザは、ハードウェア実装のために高級言語を高位合成言語へ修正する必要があり、高位合成言語仕様の理解が要求される。ユーザにとっては、高級言語でハードウェア・チューニングが施されたハードウェアを実装できることが理想である。

そこで、本研究では、データ並列性を持つループと処理対象とし、高級言語で記述したソースファイルの入力のみで、ハードウェア・チューニングを自動で施す手法を提案する。提案するハードウェア・チューニングの目標は高速化であり、パイプライン・チューニングと並列化のチューニングでその目標を達成する。パイプライン・チューニングは、アルゴリズムのデータパスを細かく分割し、それらをハードウェアとして実装することで、高速化を目指す。この高速化の一方で、データ転送の影響によるパフォーマンスの限界を考慮して、効率的な実装も図る。パフォーマンスの限界に達することができない場合、データ転送が一時停止するため、並列化のチューニングは並列化でその一時停止を防ぎ、システムレベルでの高速化を図る。

高位合成ツールである Impulse C(altix-win に搭載)で、提案する自動ハードウェア・チューニング手法を実装した。Impulse C は FPGA 上へのハードウェア実装を対象とし、入力は Impulse C 言語である。Impulse C 言語は、C 言語をベースとした高位合成言語であり、ハードウェア開発のために、従来の C 言語に存在しない独自の関数や記述が必須である。そこで、C 言語から Impulse C 言語への変換器を実装して、高級言語でのハードウェア開発を実現した。評価の結果、提案手法は少ない記述量で高速なハードウェアを実現できることを示した。また、データ転送によるパフォーマンスの限界を考慮したことで、ハードウェア開発の工程を増加させることなく、効率的なハードウェアも実現できることも示した。

#### 研究業績

- [1] 荒木 光一, “リコンフィギャラブル・コンピューティングのための高位合成を用いた自動ハードウェア・チューニングに関する研究”, 博士論文, 2013 年 3 月

### 3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

## 不均一系 Ziegler-Natta 重合用ドナー化合物の非経験的設計への試み

(マテリアルサイエンス研究科 准教授) 谷池 俊明

## 背景

近年の計算科学の発展は固体触媒に関する現実的なシミュレーションを可能にした。一方で、第一原理計算に基づく固体触媒あるいは触媒反応の開発は未だに大きな挑戦である。不均一系 Ziegler-Natta 触媒における計算科学では、ドナーと呼ばれる新規ルイス塩基化合物の開発がターゲットとされてきたが、これまでに提唱されたモデルは、ドナーに関する多様な実験結果を同時に説明可能なほどに高精度ではなかった。

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、種々の結果を統一的に説明可能な共吸着モデル (Fig. 1) を提唱した<sup>1,2</sup>。本研究では、このモデルを更に高精度化し、遂にはモノエステル系ドナーを用いた Ziegler-Natta 触媒の性能を定量的に再現することに初めて成功した。

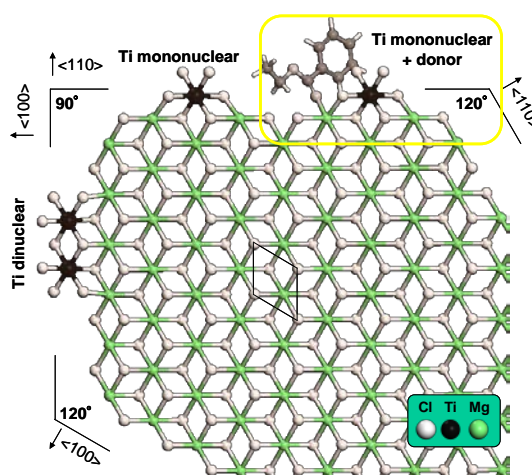


Fig. 1. Active site models in  $\text{MgCl}_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts. The “coadsorption model” is shown in the frame.

## 計算方法

密度汎関数計算には DMol3 を使い、主に PCC 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。過去に実験結果<sup>3</sup>が報告されている一連のモノエステル系ドナー (Fig. 2) に関する詳細な計算を行なった。

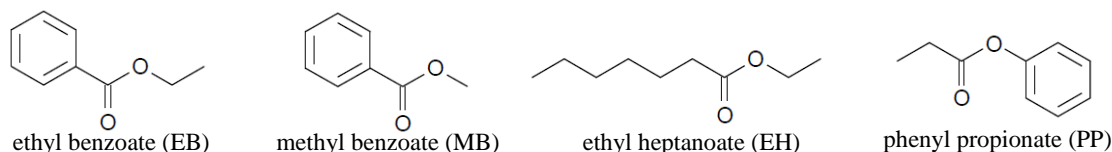


Fig. 2. Employed monoter-ester-type donors.

## 成果

各モノエステル化合物 (Fig. 2) を用いた触媒のプロピレン重合活性は、EB > EH > MB > PP の順となる。詳細は割愛するが、このような触媒活性は、各種ドナーが活性化剤としてのアルキルアルミニウム (ここではトリエチルアルミニウム) によって担体表面上から脱離する際の活性化エネルギーの計算値と、一対一の相関関係を有することがわかった (Fig. 3)。この事実は、アルキルアルミニウムによってドナーが脱離することが触媒の失活原因となることを示唆する。これは、ドナー脱離後の Ti 活性種の凝集の加速という実験事実とも符合する<sup>4</sup>。このように、高活性な触媒を与えるドナーは担体表面上に安定的に担持されている必要がある。一方、実験的に与えられるポリプロピレンの立体規則性は、各ドナーに固有な活性点の立体特異性の計算値と定量的な相関関係を有した (Fig. 3)。これは、ポリマーの一次構造が基本的には活性点構造によって規制されていることを意味する。

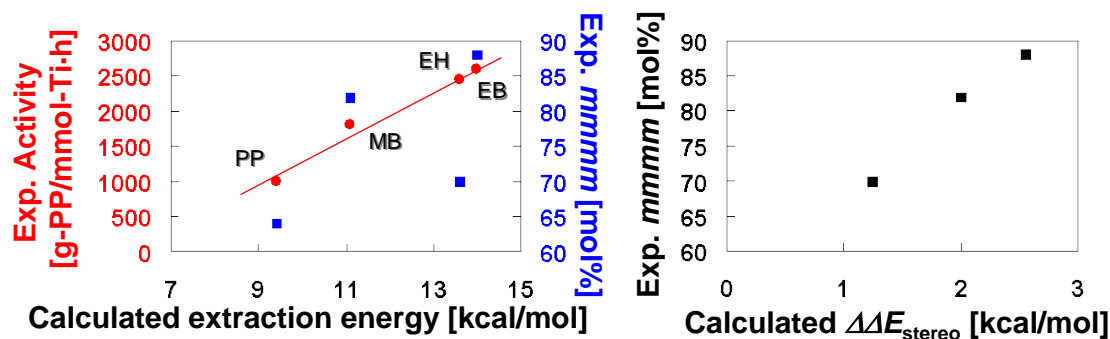


Fig. 3. Correlation between experimental and calculated data.

以上、本研究では計算・実験科学的に整合性の高いモデルを用いることで、触媒性能に関する実験結果を第一原理的に定量再現することに成功し、計算科学を主導とする不均一系触媒の開発に道を拓いた。

## 文献

- 1) T. Taniike, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1918.
- 2) T. Taniike, M. Terano, *J. Catal.* **2012**, 293, 39.
- 3) B. Liu, R. Cheng, Z. Liu, P. Qiu, S. Zhang, T. Taniike, M. Terano, K. Tashino, T. Fujita, *Macromol. Symp.* **2007**, 260, 42.
- 4) S. A. Sergeev, V. A. Poluboyarov, V. A. Zakharov, V. F. Anufrienko, G. D. Bukatov, *Mackomol. Chem.* **1985**, 186, 243.

## 発表論文リスト

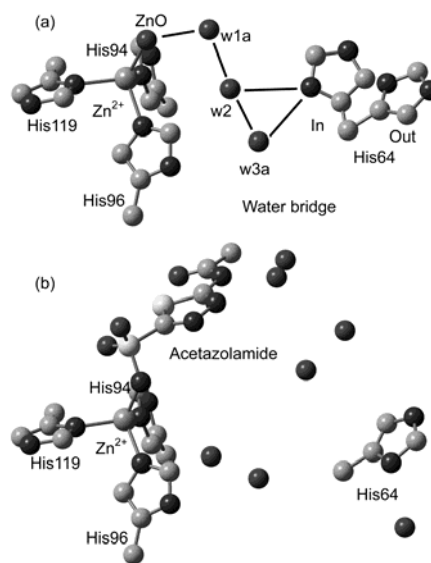
- 1) T. Taniike, M. Terano, *J. Catal.* **2012**, 293, 39.

## 主な発表

1. “Towards Ab-Initio Prediction of Donors for Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, 8<sup>th</sup> International colloquium on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, Kanazawa, Japan, Mar. 27-30, 2012.
2. “Ziegler-Natta 触媒用ドナーの非経験的スクリーニング法の開発”, 谷池 俊明, 寺野 稔, 第61回 高分子学会年次大会, 横浜, 2012年5月29-31日.
3. “Ziegler-Natta 触媒用エステル系ドナーの分子構造と性能の相関に関する計算科学的検討”, 谷池 俊明, 寺野 稔, 第7回次世代ポリオレフィン総合研究会, 東京, 2012年8月9-10日.
4. “オレフィン重合触媒の高精度モデリングと非経験的設計”, 谷池 俊明, 寺野 稔, 第4回金沢大-JAIST 計算物質科学研究会, 金沢, 2012年9月5日.

**概要：**幾つかの連なった分子の間を結ぶ水素結合の上をプロトンが次々と移動する様子は、水素結合リレーと呼ばれ、より速くプロトンを輸送する手段として広く見られる。蛋白質におけるその輸送は生体機能の発現に密接に関わることから生命の維持に極めて重要と考えられ、その過程に多くの研究者が魅了される。中でもヒスチジンは、側鎖イミダゾールの酸-塩基・互変異性平衡といった化学特性に加え、スウィングやフリップフロップのような配向変化( $\chi^1$ ,  $\chi^2$ )に起因する多彩な能力から、効果的なプロトン供与体や受容体として特徴付けられ、水素結合リレーに密接に関わると考えられてきた。炭酸脱水酵素(CA)は、このようなヒスチジン調節型水素結合リレーによって高度に制御されたプロトン輸送を理解するためのモデルとして半世紀近く研究される。この酵素はCO<sub>2</sub>水和反応を触媒することで植物のCO<sub>2</sub>取込み、動物の呼吸、貝殻の形成等様々な生理的過程を調節する。ヒトではCAの機能を阻害する薬物が緑内障等の治療に認可され、片やその機能を促進する薬物が精神疾患に有効と期待される。最近では、乳癌細胞で顕著に発現するCAが新たな癌抑制剤開発ターゲットとして話題を呼び、さらにCA機能を模倣したCO<sub>2</sub>を固体炭酸に転換する生触媒技術に興味もたれる。いずれの場合も薬物改良やCO<sub>2</sub>捕獲・貯蔵法の開発に、構造機能相関解析に基づく詳細な触媒機構が不可欠である。本研究は、報告者が解き明かしたヒスチジンの互変異性定数と水素結合との間の規則性と本酵素の触媒機構に基づき、計算科学と実験科学の両手法を用いて、創薬・環境ライフサイエンス応用を図ることを目的とする。

CAは二酸化炭素と水をH<sup>+</sup>と重炭酸イオンに変換する亜鉛含有酵素である。その機能発現に枢要なはたらきを担うHis64について、これまでその配向変化を必要としないプロトン輸送過程を含む触媒機構を評価するための計算科学解析を実施してきた。そこでは(a)に示すwater bridgeとHis64を経由して亜鉛結合水から外部のバッファ分子へH<sup>+</sup>が移動する内容が含まれる。今年度、(b)に示すように、亜鉛に結合することによって阻害能を発揮するAcetazolamideがそのwater bridgeの形成を妨げる点に注目し、図に描かれたヒスチジンのみかけのpKa(亜鉛結合水とHis64のもの)とその互変異性定数を500MHz NMR装置によって決定、その定数に基づいて定性的に予想される水素結合様式をGaussian09実装NECSX-9マシンによる量子化学的手法(DFT, SMD法)を用いて解析した。ハイスペックかつ高機能な計算機マシンである本学NECSX-9マシンによって国際的にハイレベルな競争にあるこの領域に対し本研究を遂行することが可能であった。以下に本研究に係る本年度の成果を明記する。



## 本年度の成果リスト

国際学会(1-6), 国内学会(7-10), 学術論文(11-14), 特許出願(15), 科研費採択(16), 共同研究費採択(17)

1. Theoretical study of a  $\pi$ -stacking interaction in carbonic anhydrase, Muhamad Koyimatu, [Hideto Shimahara](#), Kazutomo Kawaguchi, Hirosaki Saito, Hidemi Nagao, International Symposium on Computational Science 2013, Kanazawa, 2013.02.18-21

2. An Approach to Water Molecule Dynamics Associated with Motion of Catalytic Moiety, [Hideto Shimahara](#), Kimikazu Sugimori, Muhmad Koyimatu, Hidemi Nagao, Tadayasu Ohkubo, and Yuji Kobayashi, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, 2012.12.02-07

3. Theoretical Model for Assessing Properties of Local Structures in Metalloprotein M. Koyimatu, [H. Shimahara](#), M. Iwayama, K. Sugimori, K. Kawaguchi, H. Saito, and H. Nagao, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, 2012.12.02-07

4. 創薬と CO<sub>2</sub> 捕捉バイオミメティクスに His 調節型水素結合リレー経路則を応用, 島原秀登, 第 11 回国際バイオテクノロジー展/技術会議 BIOtech2012, 東京, 2012.04.25-27
5. 選択的な CO<sub>2</sub> 捕捉を可能とするバイオミメティクス—炭酸脱水酵素の機能を利用・模倣して—, 島原秀登, 第三回 国際自動車素材・加工展, 東京, 2012.03.14-16
6. Theoretical study of H/D isotope-induced chemical shift in ethylene and benzene derivatives, K. Sugimori, H. Kawabe, and H. Shimahara, The 52nd Sanibel Symposium, America, 2012.02.19-24

---

7. QM 法と NMR 法を用いて炭酸脱水酵素活性部位の水素結合ネットワークで起こるプロトン輸送を読み解く, 島原秀登, 杉森公一, Muhamad Koyimatu, 長尾秀実, 大久保忠恭, 小林祐次, 第 6 回分子科学討論会, 東京, 2012.09.18-21
8. Hydrogen-bonding Network and His64 in Carbonic Anhydrase, 炭酸脱水酵素の水素結合ネットワークと His64 Muhamad Koyimatu, 島原秀登, 杉森公一, 岩山将士, 杉森哲也, 川口一朋, 齊藤大明, 吉田卓也, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 長尾秀実, 第 6 回分子科学討論会, 東京, 2012.09.18-21
9. エチレンおよびベンゼン誘導体の H/D 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 6 回分子科学討論会, 東京, 2012.09.18-21
10. 溶液 NMR 法を用いた炭酸脱水酵素の亜鉛結合水の pK<sub>a</sub> の決定—H/D 交換による His-溶媒接触の可能性—, 島原秀登, 杉森公一, Koyimatu Muhamad, 吉田卓也, 長尾秀実, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 第 12 回蛋白質学会年会, 名古屋, 2012.06.20-22

---

11. Theoretical Model for Assessing Properties of Local Structures in Metalloprotein M. Koyimatu, H. Shimahara\*, M. Iwayama, K. Sugimori, K. Kawaguchi, H. Saito, and H. Nagao\*, AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, AIP Conf. Proc., 1518, 626-629, 2013
12. An Approach to Water Molecule Dynamics Associated with Motion of Catalytic Moiety, Hideto Shimahara\*, Kimikazu Sugimori, Muhamad Koyimatu, Hidemi Nagao, Tadayasu Ohkubo, and Yuji Kobayashi, AIP Conf. Proc., 1518, 610-613, 2013
13. 去勢抵抗性前立腺がん治療をめぐる新薬開発競争：構造基盤阻害剤設計に布石 島原秀登 (2013) ファルマシア 49, 67
14. Nucleosome Structural Changes Induced by Binding of Non-histone Chromosomal Proteins HMGN1 and HMGN2, Hideto Shimahara\*, Takaaki Hirano, Kouichi Ohya, Shun Matsuta, Sailaja S. Seeram, and Shin-ichi Tate, FEBS Open Bio, accepted, 2013

---

15. 特許出願 出願番号：特願 2012-159181 出願日：平成 24 年 7 月 18 日 発明の名称：炭酸脱水酵素阻害剤のスクリーニング方法, 炭酸脱水酵素阻害剤, 炭酸脱水酵素阻害剤のスクリーニングキット, 二酸化炭素水和触媒能を有する物質のスクリーニング方法及び選択的二酸化炭素捕捉能を有する媒体 島原秀登
16. 科学研究費採択「炭酸脱水酵素を利用した選択的二酸化炭素捕捉水和触媒の開発と固体炭酸への転換」 研究期間：2012 年 4 月 1 日～2015 年 3 月 31 日(予定) 研究分野：環境関連化学 研究種目：基盤研究(C) 島原秀登
17. H24 金大と JAIST との教育研究活動の支援採択「金属含有蛋白質のプロトン輸送の機構解明に係る共同研究グループ」 研究期間：2012 年 4 月 1 日～2014 年 3 月 31 日(予定) 金大-長尾秀実, Muhamad Koyimatu, 杉森公一, JAIST-島原秀登



## Theoretical Study of a $\pi$ -stacking Interaction in Carbonic Anhydrase

Muhamad Koyimatu (D2)<sup>a</sup>, Hideto Shimahara<sup>b</sup>, Hidemi Nagao<sup>a</sup>

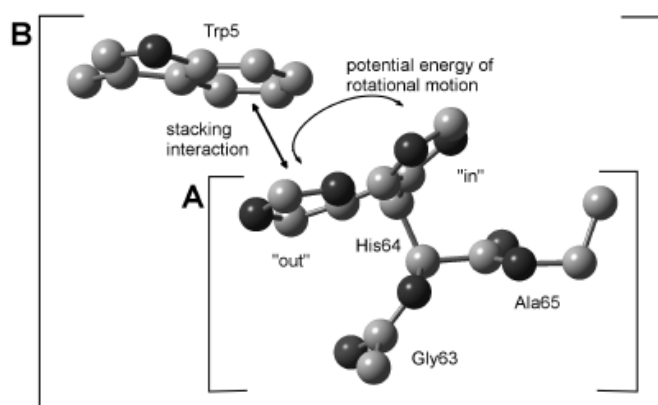
<sup>a</sup>Kanazawa University, <sup>b</sup>JAIST

**Summary:** Carbonic anhydrase (CA) can be found in plants, animals, and certain bacteria. CA is zinc-containing enzyme that catalyses the reversible hydration of carbon dioxide to form bicarbonate and an excess proton. The role of the zinc ion in the enzyme is explained through the two-step mechanism. In the first step, the zinc-bound hydroxide binds to the carbon dioxide to form the zinc-bound bicarbonate. The bicarbonate of this intermediate is replaced by a water molecule. In the second step, the zinc-bound hydroxide is regenerated by transferring a proton from the zinc-bound water molecule to an exogenous proton acceptor such as buffer in solution.

Human CA II (HCA II) has  $10^6 \text{ s}^{-1}$  of the maximal turn over rate that is the fastest value among those of CA isozymes. A kinetic study shows that the maximal rate of a mutant, in which His64 is replaced by another residue, decreases to the similar value to isozymes. The X-ray crystallographic data of HCA II shows that the distance between the imidazole ring of His64 and the zinc-bound water is approximately 7.5 Å in the active site, and several water molecules are visible between them. His64 has two conformations, "in" and "out", representing the direction of the imidazole ring toward and away from the active site. Therefore, His64 is accepted to facilitate the transfer of the productive proton from the zinc-bound water to a buffer molecule in bulk-water through intervening hydrogen bonded water molecules. Many researchers have focused on drawing the mechanism of the proton transfer of HCA II.

For a long time, the final step of the proton transfer (the release of the proton from His64 to buffer) has been assumed to be connected with a rotational or swinging movement between "in" and "out". For example, Maupin et al. reported that this conformational change should occur in the catalysis by using molecular dynamics simulations of a model system. However, the indole of Trp5 was not used in the model system. According to the crystal structure, the indole ring of Trp5 planar parallels to the imidazole ring of "out" conformation of His64 in an off-centered structure, in which a face-to-face or stacking interaction should be formed to stabilize the two aromatic rings. In addition, Riccardi et al. and Shimahara et al. suggested that the orientation of His64 need not influence the proton release. Mikulski et al. also supported it, using kinetic and X-ray methods. Therefore, the possibility that the existence of the indole ring of Trp5 interrupts the rotational movement of His64 remains.

In this study, in order to estimate detailed rotational properties of His64, we constructed two model systems with and without Trp5, and then simulated by using MP2 method with 6-311++g(d,p) basis sets. The goal of our study is to clarify the detailed mechanism of catalysis.



**Figure:** **A.** A model system of Gly63-His64-Ala65 structure. When the imidazole ring passes above the main chain axis of the Gly63-His64-Ala65 by rotation ( $\chi_1 = 0$ ), there is thought to be the potential energy of rotational motion. **B.** A model system of Gly63-His64-Ala65 structure with Trp5. When the "out" conformation is stabilized by the indole via the stacking interaction, a change should be investigated in the potential energy. The potential energy surface of the A model system was compared with that of the B model system where Trp5 is included.

**Model structures and computational details:** Two model systems were constructed to investigate the  $\pi$ -stacking interaction between Trp5 and His64, as shown in Figure 1. The first model system A consists of Gly63, "out" conformation of His64, and Ala65. The coordinates were obtained from the protein database (PDB) file of the crystal structure of HCA II (2CBA). The  $\chi_1$  angle of the "out" was changed: twelve points of  $\chi_1$  angle were manually adjusted (-98°, -78°, -58°, -38°, -18°, -10°, 10°, 21°, 41°, 61°, 81°, 101°). In these structures, hydrogen atoms were artificially added. Considering that there are three forms of imidazole: the positively charged imidazolium, the N $\delta$ 1-H tautomer, or the N $\epsilon$ 2-H tautomer, we totally constructed 36 structures. The C $\beta$  and indole of Trp5 was added to the first model A to construct the second model system B. The coordinates were also obtained from the PDB file. The same manipulations were performed to the model B (36 structures). Thus, we totally constructed 72 structures. The density-functional theory (DFT) using Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr (B3LYP) method was employed for the structural optimization of the location of hydrogen model systems. During the optimization, hetero atoms (carbon, nitrogen, and oxygen) were fixed. Considering the special interaction between electrons such as the  $\pi$ -stacking, it is necessary to use the electron correlation method. Since B3LYP does not included the electron correlation theory, we used the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) method to estimate the energy of structure. Thus we performed two-step calculation to obtain the energies of structures. First, B3LYP/6-31G(d,p) level was employed to optimize the geometry of hydrogen atoms in the structures. Second, we determined the energy of the optimized structure at the MP2/6-311++G(d,p) level. Self-consistent reaction field (SCRF) method were performed on all calculations  $\epsilon=4.24$ . **Calculations were performed with the NEC SX9 machine equipped with the Gaussian 09 series of programs.**

**Conclusion:** These calculations allow us to determine the potential energies of the imidazole side chain rotation in the model that has the  $\pi$ -stacking interaction of the imidazole with the indole. The result indicates that  $\pi$ -stacking interaction causes an increase of the rotational potential energy. In addition, the hydrogen bond interaction between His64 and zinc-bound water is also likely to interrupt the rotational movement (under calculation). These imply that the rotational movement of His64 is not required for the catalysis of HCA II.

**List of articles, conferences, and collaborations:**

1. Theoretical Model for Assessing Properties of Local Structures in Metalloprotein M. Koyimatu, H. Shimahara\*, M. Iwayama, K. Sugimori, K. Kawaguchi, H. Saito, and H. Nagao\*, AIP Conf. Proc., 1518, 626-629, 2013, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, 2012.12.02-07
2. An Approach to Water Molecule Dynamics Associated with Motion of Catalytic Moiety, Hideto Shimahara\*, Kimikazu Sugimori, Muhamad Koyimatu, Hidemi Nagao, Tadayasu Ohkubo, and Yuji Kobayashi, AIP Conf. Proc., 1518, 610-613, 2013, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, Sendai, 2012.12.02-07
3. Theoretical study of a  $\pi$ -stacking interaction in carbonic anhydrase, Muhamad Koyimatu, Hideto Shimahara, Kazutomo Kawaguchi, Hirosaki Saito, Hidemi Nagao, International Symposium on Computational Science 2013, Kanazawa, 2013.02.18-21
4. Hydrogen-bonding Network and His64 in Carbonic Anhydrase, Muhamad Koyimatu, 島原秀登, 杉森公一, 岩山将士, 杉森哲也, 川口一朋, 齊藤大明, 吉田卓也, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 長尾秀実, 第6回分子科学討論会, 東京, 2012.09.18-21
5. H24金大とJAISTとの教育研究活動の支援採択「金属含有蛋白質のプロトン輸送の機構解明に係る共同研究グループ」研究期間: 2012年4月1日~2014年3月31日(予定) 金大-長尾秀実, Muhamad Koyimatu, 杉森公一, JAIST-島原秀登

A study on the proton transport property of oriented Nafion thin films for fuel cells

School of Materials Science

Yuki Nagao

Used MPC : Appro PC Cluster

Solid state ionics is a research field attracting much current attentions because it provides the ideal power sources for use with portable electronic devices. One of the most urgent subjects in this field is to understand proton transport properties at the interface between polymer electrolyte and other materials from the viewpoint of developing much more powerful energy.

In this study, a Nafion thin film was prepared by spincoating on a silicon (Si) substrate to investigate the proton transport property at the interface. The infrared (IR) p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (p-MAIRS) technique was applied to investigate the in-plane (IP) and out-of-plane (OP) spectra to the surface. The IP spectrum showed a well-known spectrum, but the OP spectrum was quite different from the IP spectrum. An anomalous IR peak was observed in the OP spectrum at  $1260\text{ cm}^{-1}$ .

From quantum chemistry calculations, using a DMol3 package in Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software Inc.), this peak was attributed to the  $-\text{SO}_3\text{H}$  vibration modes between two sulfonic acid groups with hydrogen bonds. These results demonstrate that the Nafion thin film on Si substrate had a highly oriented structure with the sulfonic acid groups at the side chain.

Impedance measurements of Nafion thin film were conducted to investigate the proton transport property of the Nafion thin film on  $\text{SiO}_2$  substrate. The proton conductivity of the thin film exhibited a lower value than that of the commercial Nafion membrane. The low proton conductivity of the Nafion thin film was related with these highly oriented structures and hydrogen bonds.

#### Publications

1. Y. Nagao, "Highly Oriented Sulfonic Acid Groups in a Nafion Thin Film on Si Substrate", *The Journal of Physical Chemistry C*, in press.
2. Y. Nagao, "Substrate dependence of the proton transport and oriented structure in oligo[(1,2propanediamine)-alt-(oxalic acid)] thin films", revised.

## Gaussian09 を用いた、水素化ケイ素化合物の NMR および IR スペクトルの計算

下田研究室 研究員 高岸秀行

利用計算機：SX-9、PCCluster

### 【概要】

水素化ケイ素化合物の核磁気共鳴法(NMR)および赤外分光法(IR)のスペクトルを Gaussian により計算した。その結果を化合物の構造解析に利用した。

### 【背景】

当研究室では水素化ケイ素化合物を用いた研究を行っている。そのなかで化合物の構造解析が必要になることは少なくない。有機化合物の構造解析において NMR や IR は強力な分析手法であるが、試料が混合物の場合はスペクトルが複雑になるため、解析は容易ではない。さらに、水素化ケイ素化合物は空气中で不安定であるため過去の報告例が少なく、類似化合物の参照すら難しい。そこで Gaussian09 を用いて水素化ケイ素化合物の NMR スペクトルおよび IR スペクトルを計算し、参考値として用いることにした。

### 【手法】

Gaussian09 を用いた (B3LYP/6-31++G\*\*)。はじめに、既知の化合物に関して安定構造、振動(IR)および NMR の計算を行った。次に計算値と実測値から補正係数 (スケール因子) を算出した。その後、種々の水素化ケイ素化合物に関して計算を行い、先に求めたスケール因子によって補正し、実測値と比較した。いずれも比較的計算コストの高い手法を用いたが、1分子あたり 0.1~3 時間程度で計算は完了した。

### 【結果の一部】

#### 1. スケール因子の算出 (NMR)

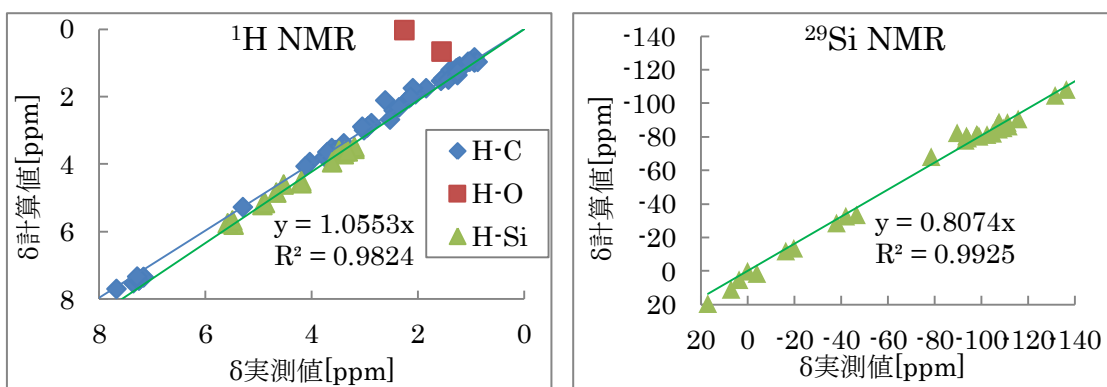


図 1. 既知の有機化合物に関する NMR 化学シフト値  $\delta$  の計算

水素化ケイ素化合物に関しては B3LYP で精度良く計算できることを確認した。計算値と実測値の比から、スケール因子は  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{29}\text{Si}$  それぞれ 0.95、1.00、1.24 と算出した。

## 2. CaSi から合成した水素化ケイ素化合物の分析 (NMR)

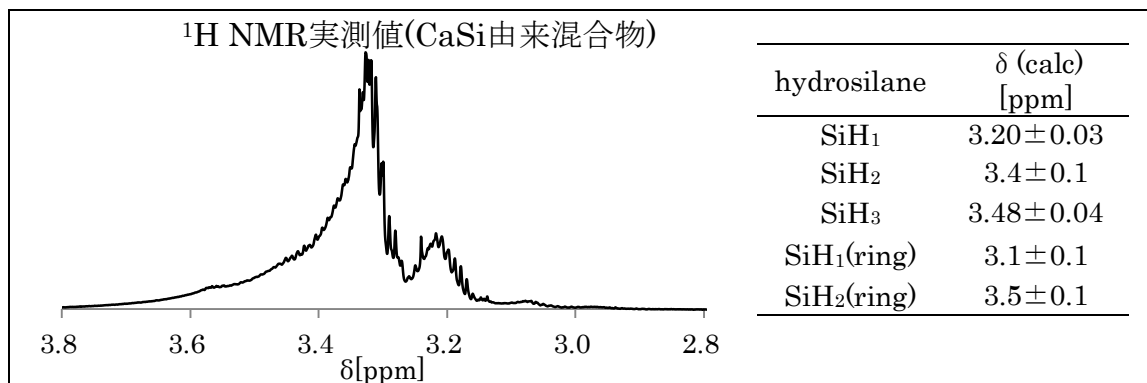


図 2. NMR 実測値(左)と計算値(右)

calcium silicide から生成しうる化合物すべてに関して計算し、実測値と比較した。生成した化合物は混合物（分離精製不可）のため同定には至らなかった。ただ、当初の予想に反して、分岐を持つ水素化化合物が多く含み、一方で環状化合物をほとんど含まないことがわかった。

## 3. cyclohexasilane の酸化による生成物の分析 (IR)

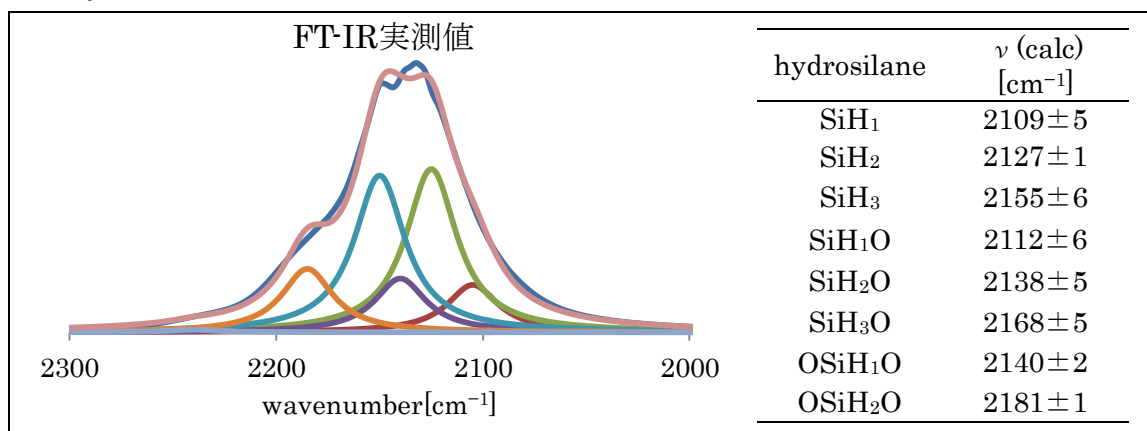


図 3. FT-IR 実測値(左)と計算値(右)

環状水素化ケイ素化合物の酸化反応で生成しうる化合物すべてに関して計算し、その結果を元に実測値をピーク分離した。各成分の時間変化を追跡することで、酸化反応メカニズムを推測した。計算による補助が無ければこの解析は出来なかった。

### 【外部発表】

なし

## H24年度 共有計算サーバー成果報告書

グリーンデバイス研究センター 研究員  
村上 嘉崇

## 1. 本研究について

金属酸化物材料は、導電性、半導体性、絶縁体性などの様々な特性を示すことから近年高い関心を集めている。一方で、省資源・省エネルギー技術の観点から、溶液から電子デバイスを作製する液体プロセスが注目されている。しかしながら、液体プロセスによる薄膜の特性は、従来の真空プロセスに比べ劣っていることが多い。液体プロセスは、溶液中における金属錯体の構造変化、熱分解とその後の結晶化プロセスなど、複雑なメカニズムを含んでいる。そのため、液体プロセスを用いて高性能な薄膜デバイスを実現するには、前駆体溶液から固体形成までの過程を理解することが重要である。我々の研究室では、Indium Tin Oxide (ITO) や  $ZrO_2$  などをモデル材料として、溶液から固体化への形成メカニズムの解明を進めている。

## 2. 計算サーバー使用目的

$ZrO_2$  に関して、前駆体溶液から固体までの焼成過程における有機成分変化を、FT-IR により追跡した。焼成過程において、Zr に配位している有機成分が変化している事を示唆する結果が得られた。しかしながら、振動スペクトルのみのデータでは、有機成分に対応するピークを帰属することが出来なかった。

前駆体溶液から溶媒が気化した、乾燥ゲル状態の構造解析に有効な機器分析に関して、FT-IR 以外の有効な手段を見出せていなかった。そのため、理論計算手法による振動スペクトルシミュレーションと実測データを比較することで、構造を解明することを試みた。

## 2. 実験方法

ChemBio3D を用いてモデリング後、MM2 による構造最適化を行い、座標ファイルを作成した。この座標ファイルを用いて、NEC SX-9 の Gaussian09 による DFT 計算を実施した。汎関数として B3LYP、基底関数として LanL2DZ を使用した。

前駆体溶液の質量分析等から得られた溶液構造を基に、モデリングに用いる推定構造を決めた。この推定構造から計算した振動スペクトルと実測データを比較した。

## 3. 結果と考察

推定構造からのシミュレーション結果と実測データを完全に一致させることが出来なかった。しかしながら、原料として用いている Zr 錯体の持ち込み配位子と溶媒成分が配位子置換している可能性が高いことがわかった。

今回の計算サーバーを利用したシミュレーション結果は、対外発表可能な信頼性のある結果を得ることが出来なかった。一方で、メカニズム解明に繋がる知見を得ることが出来た。この知見を今後の研究の発展に活かして行きたい。

## 4. 発表論文

なし。

## The Report for Using JAIST's Computational Servers

**Name:** Guoliang Chai

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

**Collaborator:** Prof. Kiyoyuki Terakura in JAIST

**Used machines:** Cray xt5(xc30) and PC cluster(pcc)

**Typical computational size:** 24(or 12) hours for 32(or 128) procs.

**Simulation codes used:** Quantum-Espresson and CPMD

### Abstract of the work

The shortage of energy resources and environmental pollution are two urgent problems in contemporary society. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is expected to make important contributions to solving these problems. The efficiency of PEMFC is determined by oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode, and up to now the most effective cathode catalysts for the ORR are platinum based catalysts. However, its large scale commercial applications are hindered by high cost of Pt, and the Pt based electrode also suffers from low selectivity, poor durability and CO deactivation. Currently, the carbon alloy catalysts (CACs) are the most promising catalysts alternative to Pt-based catalysts because of their good performance for ORR, low cost, rich resource and free from CO "poisoning".

In this study, we use first principles calculations to investigate the ORR active sites and ORR mechanisms. Firstly, the free energy barrier for O<sub>2</sub> adsorption on different active sites on CACs was calculated by molecular dynamics using CPMD code. Secondly, Gibbs free energy difference for each electrochemical elementary step was calculated by density functional theory using Quantum-Espresson. A lot of different types of g-N doped CACs were considered to search for the ORR active sites. With the results of these calculations, we found that Stone-Wales defect sites may have good performance for four-electron ORR. Our results also show that CACs with some specific curvatures can approach the ORR activity which is comparable to that of Pt catalyst (0.79 eV). We hope that the present study may lead to the improvement of the efficiency of hydrogen fuel cells.

### Publication:

1. Guo-Liang Chai, Zhu-Feng Hou, Takashi Ikeda, Da-Jun Shu, and Kiyoyuki Terakura, *Active Sites and Mechanisms for Oxygen Reduction Reaction of Nitrogen-Doped Carbon Alloy Catalysts*, preparing for publication (2013).

# First-principles study of hydrogen-enhanced phosphorus diffusion in silicon

Le The Anh

Otsuka Lab, School of Material science, JAIST,

Machines used: Cray XT5

Program code: Quantum Espresso

Typical computational size: XT5, Small package, 128 Cores

We present a first-principles study on the interstitial-mediated diffusion process of neutral phosphorus (P) atoms in a silicon crystal with the presence of mono-atomic hydrogen (H). Under the condition that either P or Si atoms occupies the substitutional site and the other P or Si atom and a H atom occupy nearby interstitial sites, we derived four low-energy P-Si-H defect complexes whose formation energies are significantly lower than those of P-Si defect complexes. These four defect complexes are classified into two groups, A and B as indicated in Figure 1. In group A, a H atom is located near a Si atom, whereas in group B, a H atom is close to a P atom. We have found that defect complexes can migrate with low barrier energies if a H atom stays close to the same atom. Group B complexes can migrate from one lattice site to another with an H atom staying close to a P atom. Group A complexes cannot migrate from one

lattice site to another without a transfer of a H atom from one Si atom to another Si atom. A change in the structure of defect complexes between group A and B during the migration results in a transfer of a H atom between P and Si atoms. The results for diffusion of group B complexes show that the presence of mono-atomic H significantly reduces the activation energy of P diffusion in a Si crystal, leading to the enhancement of diffusion of P atoms at low temperatures, which has been suggested by recent experimental studies.

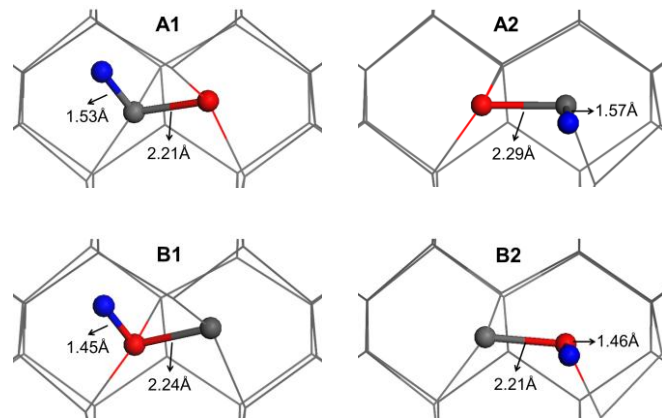


Figure 1. Four complexes are classified into two groups, A and B. In group A complexes (A1 and A2), a H atom is located near a Si atom, whereas in group B complexes (B1 and B2) a H atom is close to a P atom. In all four structures an H atom occupies a tetrahedral interstitial site, and directions of H-P and H-Si bonds are nearly parallel to  $\langle 110 \rangle$  directions.



# Origin of cooperative transition of antisite-Arsenic defects in Be-doped low-temperature-grown GaAs layers

Mohd Ambri Mohamed, Pham Tien Lam and Nobuo Otsuka

School of Materials Science, JAIST

We investigated the origin of the cooperative transition of antisite-Arsenic defects in Be-doped low-temperature-grown GaAs layers by first principle calculations [1]. 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 surrounding lattice due to the transition. In this study, the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect at the substitutional and interstitial site are named normal and displaced state, respectively.

A  $3 \times 3 \times 3$  supercell consisting of 216 atoms with an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom and a Be atom, was used. 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 displaced state, the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom was initially displaced in the [111] direction by 1.2Å, which was obtained in an earlier theoretical study on a neutral  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom in the metastable state [2]. 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.

According to the first-principles calculation [2], the total energy of an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect in the displaced state is higher than that in the normal state by 0.24 eV. Therefore, a sample with a very low concentration of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects is expected to relax monotonically towards the normal state at a fixed temperature. Interactions among  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects, however, are expected to modify the relaxation process significantly in a sample with a relatively high concentration of defects. A change of the structure of an  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect between the normal and displaced state is expected to result in a large strain in the surrounding lattice.

Fig. 1(a) and (b) show (110) planes of the supercell for the normal and displaced state, respectively. Sizes of the deviation of the interatomic spacing  $\Delta d/d$  from that in the perfect GaAs crystal, 0.2448 nm, are shown by different colors in the figures. As seen in these figures, a change in  $\Delta d/d$  in the order from  $10^{-2}$  to  $10^{-3}$  occurs over the nearly whole supercell when the  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom transforms from the normal state to the displaced state. Many  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects, therefore, collectively contribute to the strain field and lead to long range elastic interactions among them. Another important structural aspect of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects is their random distribution in a crystal. A high-energy and complex strain field, therefore, is expected to form if both normal and displaced state coexists in a sample. Such a strain field suppresses transitions of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects from the displaced state to the normal state if the latter is the minority state in a sample; a number of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects in the normal state decreases so as to remove a complete strain field, resulting in bistability at non-equilibrium [3].

The average distances of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects in these samples are a few nm. It is, therefore, unlikely that these defects electronically interact with each other, as the direct exchange energy of normal-state  $\text{As}_{\text{Ga}}$  is only a few  $\mu\text{eV}$  [4]. The changes in the interatomic distance between  $\text{As}_{\text{Ga}}$  atom and nearest neighbor atoms with the transition from the normal state to the displaced state are more than 4% [5]. Furthermore, an earlier X-ray diffraction analysis of the structure of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects

shows that the interatomic spacing of the normal state gradually decreases over the distance of approximately 3 nm from  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect [6]. These results imply that lattice distortions caused by one  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect extends to nearby  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defect which results in cooperative transition.

In conclusion, we studied the origin of a cooperative transition of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects in Be-doped LT-GaAs layers. Results of magnetization measurements of samples with different  $\text{As}_{\text{Ga}}$  concentrations and first principle calculations suggest that elastic interactions of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects via complex lattice strains induced by the coexistence of the normal and displaced states lead to the cooperative transition. Further studies, however, are necessary to quantitatively clarify their strain field. Based on the first principle calculations, it is expected that cooperative transition of  $\text{As}_{\text{Ga}}$  defects may also result in the occurrence of abrupt change in the electron transport property.

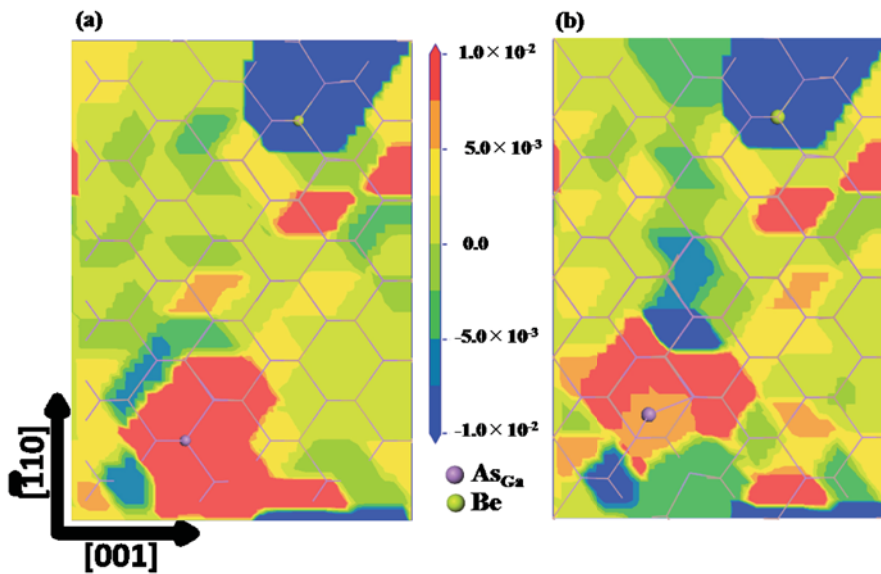


Fig. 1. (110) planes of the supercell containing  $\text{As}_{\text{Ga}}$  and Be atom for (a) the normal state and (b) displaced state, showing sizes of the deviation of the interatomic spacing  $\Delta d/d$  from that in the perfect GaAs crystal.

- [1] Mohd Ambri Mohamed, Pham Tien Lam, K. W. Bae, and N. Otsuka, J. Appl. Phys. **110** (2011) 123716.
- [2] D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2187.
- [3] Mohd Ambri Mohamed, Pham Tien Lam, K. W. Bae, and N. Otsuka, J. Appl. Phys. **113**, (2013) 053504.
- [4] K. W. Bae, Mohd Ambri Mohamed, D. W. Jung, and N. Otsuka, J. Appl. Phys. **109** (2011) 073918.
- [5] Mohd Ambri Mohamed, Pham Tien Lam, and N. Otsuka, J. Cryst. Growth, in press.
- [6] S. Fukushima and N. Otsuka, J. Appl. Phys. **101** (2007) 073513.

# First-principles calculations on germanene and *hexagonal* Boron-Nitride

**Name:** GIMBERT Florian

**Affiliation:** Takamura Lab, School of Materials Science

**Used Machines:** Cray-XT5

**Program code:** OpenMX

## *Germanene*

Graphene has been extensively studied due to its exotic electronic properties, but its integration into Si-based device technologies is difficult. For this reason, interest for other elements with honeycomb structure emerged. It has been recently predicted by first-principles calculations that freestanding silicene and germanene, the counterparts of graphene but made of Si and Ge atoms respectively, have graphene-like electronic structure. So far, silicene has only been observed experimentally on Ag and ZrB<sub>2</sub> substrates but the substrate-induced symmetry breaking and the hybridization between the silicene and the substrate causes the loss of the Dirac fermion characteristics. Currently, the properties of germanene remain in a large extent unknown.

I have performed density functional theory calculations using the OpenMX code, which is based on norm-conserving pseudopotentials. The electronic properties of germanene have been calculated in function of the strain and a stable freestanding layer occurs with a buckling. Another motivation was to see if a stabilization of germanene multilayers could be obtained, as multilayer silicene nanoribbons seem experimentally realized on Ag(110). I have so studied stacks of germanene with different strain and thickness. Our results show a strong modification of the bands structure with an important hybridization between the Ge layers. The graphene-like electronic structure with linear dispersion around the Fermi level is not seen anymore. The stability of germanene on ZrB<sub>2</sub> was also studied by molecular dynamics with the OpenMX code.

**Typical computational size:** 1-64 processors

## *Hexagonal Boron-Nitride*

Currently, atomically thin layers of carbon (graphene), silicium (silicene), germanium (germanene) and hexagonal boron-nitride (*h*-BN) attract a lot of attention. Systems combining graphene and *h*-BN showed a promising properties. *h*-BN bulk has interesting characteristics like high temperature stability, low dielectric constant, large thermal conductivity. Ultrathin layers of boron nitride appears so like good functional materials. The successful growth of single BN layers by chemical vapor deposition (CVD) or subsequent chemical reactions has been reported, for example, on various 3d, 4d, and 5d transition metals. Depending on lattice mismatch, symmetry of the supporting surface and interaction strength between BN and metal, a variety of morphologies can be achieved. The growth of hexagonal BN layer on ZrB<sub>2</sub> was realized by Prof. Yamada-Takamura and I started to study this system by first-principles calculations.

**Typical computational size:** 212-356 processors

## The study of silicene by using computational facilities of JAIST

School of materials science

Chi-Cheng Lee

(in collaboration with Yukiko Yamada-Takamura and Taisuke Ozaki)

Used Machine: Cray-XT5 and Appro PCC Cluster

Silicene is a newfound material that could be the most promising candidate for the future industrial applications. Not only the fascinating Dirac cone electronic dispersion that has triggered a tremendous amount of studies on graphene has been identified with the Si-based free-standing regularly buckled structure but also the structural flexibility of silicene highlights the tunability of the electronic property. In order to have a better understanding of silicene, we have performed the calculations of free-standing silicene and silicene on  $\text{ZrB}_2(0001)$  thin film. The calculation is based on the density functional theory (DFT) within a generalized gradient approximation (GGA), implemented by the OpenMX code.

From the investigations of free-standing structures, we found several interesting phases besides the regularly buckled and planar ones, for example, a planar-like structure and charge-density-wave structures. The planar-like structure exhibits one Si protrusion per hexagon while the other five Si atoms reside in the same plane. The charge-density-wave phase is found to possess lower energy than the regularly buckled one under stress. Even for the free-standing phases, a big supercell is needed to allow more degrees of freedom in showing different charge-density-wave phases with various wavelengths. The various phases imply the more allowable engineering and tunability than that in graphene.

For the silicene on  $\text{ZrB}_2(0001)$ , we first focus on the study of one Si per  $(2 \times 2)$   $\text{ZrB}_2(0001)$ . The planar-like structure, which exhibits one Si protrusion per hexagon, is found to fit the substrate quite well. In fact, we can explain why the planar-like structure can gain more energy from this simple analysis. Indeed, such a planar-like structure is found to be the ground state on the  $(2 \times 2)$  unit cell of  $\text{ZrB}_2(0001)$ . Furthermore, we found the existence of a stripe boundary is preferred for this system. In order to study the property of silicene with the stripe domains on  $\text{ZrB}_2(0001)$ , a large-scale calculation has been performed. Moreover, we have developed an unfolding method by using LCAO basis to investigate the electronic structure in the same Brillouin zone. From that the electronic band structures of free-standing silicene, silicene on the  $(2 \times 2)$  unit cell of  $\text{ZrB}_2(0001)$ , and silicene on  $\text{ZrB}_2(0001)$  with the stripe domains can be compared on the equal footing. The translational symmetry breaking can be easily visualized. Some of the large-scale calculation of silicene on  $\text{ZrB}_2(0001)$  with stripe domains are still under investigation.

For these studies, the computational resources that we have used range from one core/job to  $>200$  cores/job depending on the purpose. For example, we need a computational resource to be larger than 200 cores per job for the domain study and only need one core per job for the unfolding procedure. Some of the results of these studies are in preparation of submission.

# Massive Parallelization of OpenMX

---

Truong Vinh Truong Duy

ISSP, The University of Tokyo

Currently stationed at Ozaki Laboratory, RCSS, JAIST

*3 April 2013*

Machines: Cray XT5, SGI Altix UV1000, Appro PC Cluster.

Code: OpenMX (<http://www.openmx-square.org/>).

Typical computational size: ~ two hours and 256 processors

## Abstract

OpenMX (Open source package for Material eXplorer) is an open source parallel software package for large-scale simulations in the discovery and development of new materials in the field of computational material sciences. To enable large-scale calculations with hundreds of thousands of atoms and cores and make the best use of parallel computers, our group has parallelized OpenMX with two massively parallel methods: a 3-D domain decomposition method for atoms and grids [1], and a domain decomposition method for multi-dimensional FFTs [2].

In the former method [1], we first develop a modified recursive bisection method based on the moment of inertia tensor to reorder the atoms along a principal axis from three dimensions to one dimension to ensure data locality in the atom decomposition. The atoms in the original domain are recursively divided into the sub-domains depending on their projections on the principal axis in a balanced way among the processes. We then define four data structures to make data locality consistent with that of the clustered atoms for minimizing inter-process communication in the grid decomposition. Meanwhile, the latter method [2] is developed with two distinguishing features: adaptive decomposition and transpose order awareness for achieving minimal communication amounts compared to the previously proposed methods. Based on a row-wise decomposition that translates the multi-dimensional data into one-dimensional data for allocating to the processes, our method can adaptively decompose the data in the lowest possible dimensions to reduce communication amount. Also, this decomposition offers plenty of orders in data transpose, and different order results in different amount of communication. By analyzing all possible cases, we find out the best transpose orders with minimal communication amounts for 3-D, 4-D, and 5-D FFTs. Also, our method is generalized to M-D FFTs. In addition, efforts have been made to reduce memory usage by on-the-fly communications, improve the MPI communication among the MPI processes with non-blocking routines, and accelerate calculations by various optimization techniques such as the application of BLAS level 3, SSE, loop unrolling, etc.

Benchmark results show that a diamond system of 65,536 atoms could be processed in less than 1,000 seconds with 2,048 cores of the Cray XT5. We also confirm that OpenMX is capable of processing systems of up to 131,072 atoms on the XT5. On the K computer, the parallel efficiency at 131,072 cores is 67.7% compared to the baseline of 16,384 cores.

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

[2] T.V.T. Duy and T. Ozaki, arXiv:1302.6189 (2013).

# Ab Initio study of point defects in Armchair Graphene Nanoribbon

M. Manoharan

Mizuta Lab, School of Material science, JAIST,

Machines used: Cray XT5, SGI Altix4700

Program code: OpenMX

Typical computational size: XT5 → Small package, 128 Cores; Altix UV1000:64CPUs/job

Graphene is widely studied due to its remarkable material properties that include very high carrier mobilities and large current carrying capabilities. Undesirably, defects are created in the geometrically defined regions during electron/ion beam exposure in the device fabrication process. These defects strongly affect the electronic properties of the device. In this work, we study the electronic states and transmission properties of Graphene Nanoribbon (GNR) with point defects based on Density Functional Theory and Non Equilibrium Green's Function techniques based on openmx code. 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 by Prof. Ozaki group. Initially, the device channels with point defects were geometrically optimized (Fig. 1a) and the resultant geometrical structures were used in the further ab-initio simulations. Emergence of much localized gap state was noticed from the density of states calculation GNR with the point defects (Fig. 1b). But, transmission spectrum showed no transmission around the gap states (Fig. 1c). It was revealed from the wavefunction analysis that the emergence of the localized gap state is due to the spatial localization of the wavefunction around the defect region. As a result, the overall carrier transmission rate was reduced. Also, transport bandgap widening occurs with the increase in the number of point defects.

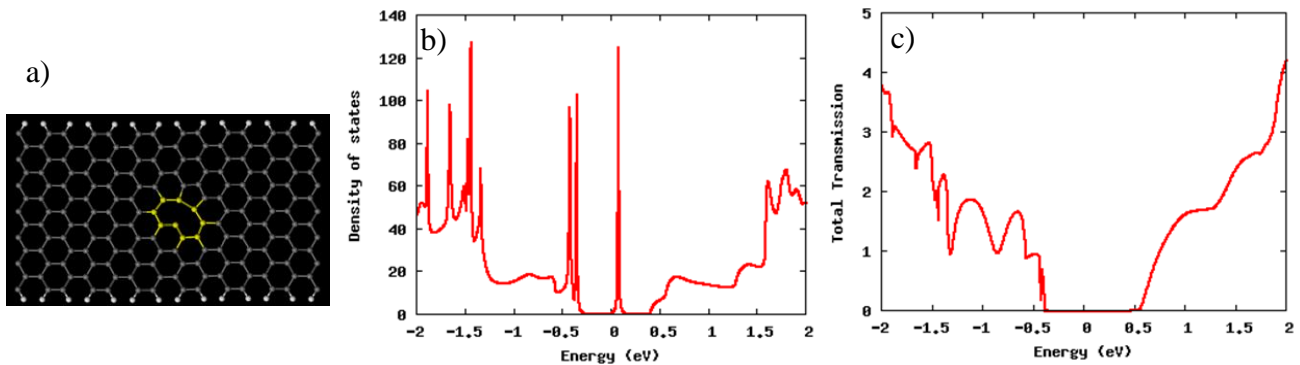


Fig. 1 a) Rearranged single vacancy defect structure in the GNR channel after the geometrical relaxation, b) Density of states and c) Transmission Spectrum of the geometrically optimized single vacancy defect in the GNR channel.

## Publications:

1. M. Manoharan, K. Kitagawa, and H. Mizuta, "Ab Initio study of point defects in Armchair Graphene Nanoribbon", The 60<sup>th</sup> JSAP Spring meeting, 29p-G10-4, 2013, Kanagawa.
2. M. Manoharan, H. Mizuta "Ab Initio Study of Downscaled Graphene Nanostructures with Point Defects" BIT's 2nd Annual World Congress on NANO-S&T, 5-8, Qingdao, October 2012.
3. M. Manoharan, H. Mizuta "Impact of Point Defects in the Graphene Nanoribbon on its Transport Characteristics", Conference on Computational Physics (CCP2012), Refereed, DFT-18, Kobe, Japan, October, 2012.

ナノ孔構造を有するグラフェンナノリボンにおける電子状態の理論解析

(マテリアルサイエンス研究科 水田研究室 M2) 北川 景市

使用計算機 SGI Altix UV1000

計算規模 16 ~ 128 core

(掲載したデータでは最大 4 日程度)

概要

グラフェンは、そのキャリアの輸送特性において、現在の半導体に比べて遥かに高い移動度を示すため、高速トランジスタへの応用が期待されている。しかし、グラフェンはゼロバンドギャップ材料であるために、スイッチングトランジスタを作製した場合、その電流 ON/OFF 比が非常に小さいという大きな問題を持つ。ごく最近、ヘリウムイオンビーム技術を用いて意図的にグラフェンに欠陥を導入することで、電流 ON/OFF 比が向上することが示唆されているが、その微視的なメカニズムは解明されていない。本研究では、グラフェンナノリボンに点欠陥を導入した構造に対して、密度汎関数理論を用いた電子状態の第一原理解析と、非平衡量子輸送方程式に基づく電子輸送特性解析を行い、点欠陥の数と配置の影響を解析した。

密度汎関数理論を用いた電子状態の第一原理解析と、非平衡量子輸送方程式に基づく電子輸送特性解析には OpenMX を用い、主に SGI Altix UV1000 で実行した。計算の成果は修士論文研究に利用した。

成果

アームチェア型グラフェンナノリボン (AGNR) に単一点欠陥を導入した構造で状態密度と透過スペクトルを計算した結果、バンドギャップ中には点欠陥に起因する電子の局在準位が生じ (図 1)、また点欠陥による散乱により透過係数が低下することが確認された (図 2)。また、点欠陥の数を増加するにつれ、透過スペクトルにおけるエネルギーギャップ(トランスポートギャップ)が徐々に広がることを初めて見出した。

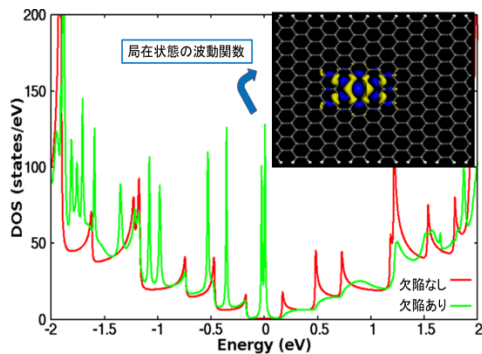


図 1 : 欠陥の有無の電子状態

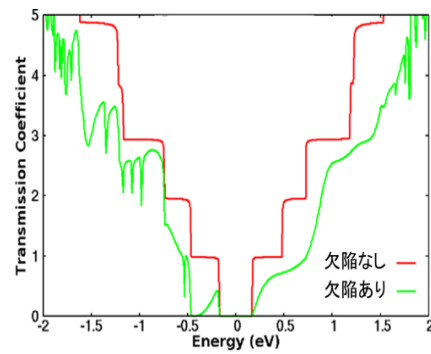


図 2 : 欠陥の有無の透過スペクトル

## 鉍物テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の電子構造

マテリアルサイエンス研究科 末國 晃一郎

利用計算機 : Cray XT5

近年、自然エネルギーを用いた発電が積極的に進められている。太陽光、風力、水力、地熱、温度差エネルギーなどが該当する。温度差エネルギーを利用した発電は「熱電発電」とも呼ばれる。熱電発電の長所は、日常生活や工業分野などにありふれた高温熱源と外気温との温度差を電力に直接変換できる点である。

熱電発電では、熱電変換材料と呼ばれる化合物からなる固体素子が熱と電気との変換を担う。既存の高性能材料は、毒性のある元素の鉛(Pb)や稀少なテルル(Te)を多量に含有し、このことが実用化への障害となっている。環境や人体にやさしい元素を含む高性能材料が創製されれば、熱電発電の実用化が加速すると期待されている。

我々は最近、資源豊富で環境負荷の低い元素である銅(Cu)と硫黄(S)からなる硫化鉍物のテトラヘドライト  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Sb : アンチモン)が、実用高温領域である  $400\text{ }^\circ\text{C}$  において高い熱電変換性能を示すことを発見した。材料の性能は、無次元熱電性能指数  $ZT$  で評価される。この指数は、絶対温度  $T$  と物質固有の物理量である電気抵抗率  $\rho$ 、熱電能  $S$ 、および熱伝導率  $\kappa$  を用いて、 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$  と表される。様々な材料との比較から、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の高い性能の要因は、高い  $S^2 / \rho$  と極端に低い  $\kappa$  であると分かった。本研究では、高い  $S^2 / \rho$  の起源を明らかにするため、OpenMX を用いて電子構造(バンド分散、状態密度)を調べた。

バンド計算の結果、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  は半導体的な電子構造をもち、価電子帯と伝導帯の間には  $1\text{ eV}$  以上のギャップがあると分かった。フェルミ準位  $E_F$  が価電子帯端から  $0.1\text{ eV}$  程度低いエネルギーに位置し、さらに、 $E_F$  での電子状態密度が高いことから、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  は金属的な電気伝導を示すことが示唆された。これは、 $\rho$  の実験データが金属的にふるまうことと対応する。また、逆格子空間の  $\Gamma$  点に大きなフェルミ面が、P 点に小さなフェルミ面が存在することも明らかになった。一般的に、小さなフェルミ面は大きな熱電能  $S$  を誘起するが、良い電気伝導をもたらさない(高い  $\rho$  をもたらす)。しかし、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  では、多重度の高い P 点を中心に 3 本のバンドが存在し、正味として  $8(\text{多重度}) \times 3 = 24(\text{枚})$  のフェルミ面が電気伝導に寄与することにより、高い  $S$  に加えて低い  $\rho$  が発現したと考えられる。このように、計算により、 $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の高い  $S^2 / \rho$  は特徴的な価電子帯構造によるとわかった。

母体である  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  に Ni を少量置換することで  $ZT$  が 40% 向上する。Ni 置換によるバンド形状の変化と  $ZT$  向上との関係について今後明らかにし、その成果を国際的学術誌に発表する予定である。

### 発表論文リスト:

マテリアルサイエンス研究科・富澤雄基の修士論文で計算結果を発表。(2012 年度)



# 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, SGI Altix UV1000

## 1. The electronic structure of NaIrO<sub>3</sub>, Mott insulator or band insulator?

**Abstract** – Motivated by the unveiled complexity of nonmagnetic insulating behavior in the pentavalent post-perovskite NaIrO<sub>3</sub>, we have studied its electronic structure and phase diagram in the plane of Coulomb repulsive interaction and spin-orbit coupling by using the newly developed local density approximation plus Gutzwiller method. Our theoretical study proposes that the metal-insulator transition can be generated by two different physical pictures: renormalized band insulator or Mott insulator regime. For the realistic material parameters in NaIrO<sub>3</sub>, Coulomb interaction  $U = 2.0$  eV ( $J = U/4$ ) and spin-orbit coupling strength  $\eta = 0.33$  eV, it tends to favor the renormalized band insulator picture as revealed by our study.

The calculations in this work is partially performed by using OpenMX software package (<http://www.openmx-square.org>) developed by T. Ozaki in JAIST. LDA+Gutzwiller calculations are based on the accurate effective low energy Hamiltonian from Wannier Function orbitals. This work is published on EPL, 101 (2013) 27003.

## 2. Dirac Semimetal and topological phase transitions in A<sub>3</sub>Bi (A=Na, K, Rb)

**Abstract** – The vacuum of Standard Model above electroweak transition can be regarded as a system with marginal Fermi points (MFP), which is not stable and may decay into three topologically distinct universality classes, i.e., vacua with gap, fermi surfaces, or Weyl points. We expect that, condensed matters with emerging relativistic quantum field theory in the low energy corner, may be relevant to such physics as well. Here we show, based on first-principles calculations, that crystalline A<sub>3</sub>Bi ( $M=Na, K, Rb$ ) are three dimensional (3D) Dirac semimetals with MFP protected by crystal symmetry. They possess non-trivial Fermi arcs on the surfaces, and can be driven into various topologically distinct phases by explicit breaking of symmetries. Giant diamagnetism, linear quantum magnetoresistance, and quantum spin-Hall effect will be expected for such novel compounds.

This work is performed with VASP and BSTATE software package and the results are published on Phys. Rev. B **85**, 195320 (2012)

## 3. Magnetic ordering and multiferroicity in MnI<sub>2</sub>

**Abstract** – Density-functional calculations are carried out to investigate incommensurate magnetic structures and ferroelectric polarization in the newly discovered multiferroic material MnI<sub>2</sub>. The exchange interactions among local moments on Mn are parameterized by mapping the mean-field Heisenberg model on to the total energy difference of several magnetic ordering states. The experimentally observed noncollinear magnetic states are well reproduced by using this model and exchange interaction parameters. The direction of polarization experimentally measured is also consistent with the result derived from the symmetry analysis of the

magnetically ordered state. In particular, we find that the interplane magnetic exchange coupling is pivotal to the emergence of the spiral magnetic structure. This noncollinear magnetic structure, combined with spin-orbit coupling mainly from I ions, is responsible for the appearance of ferroelectric polarization.

This work is performed with VASP software package and the results are published on Phys. Rev. B **86**, 134413 (2012)

#### 4. Fermi surface sheet-dependent band splitting in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> revealed by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy

**Abstract** – High-resolution angle-resolved photoemission measurements have been carried out on Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. We observe clearly two sets of Fermi surface sheets near the  $(\pi,0)$ - $(0,\pi)$  line, which are most likely attributed to the surface and bulk Fermi surface splitting of the  $\beta$  band. This is in strong contrast to the nearly null surface and bulk Fermi surface splitting of the  $\alpha$  band, although both have identical orbital components. Extensive band structure calculations are performed by considering various scenarios, including structural distortion, spin-orbit coupling, and surface ferromagnetism. However, none of them can explain such a qualitative difference of the surface and bulk Fermi surface splitting between the  $\alpha$  and  $\beta$  sheets. This unusual behavior points to an unknown order on the surface of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> that remains to be uncovered. Its revelation will be important for studying and utilizing novel quantum phenomena associated with the surface of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> as a result of its being a possible p-wave chiral superconductor and a topological superconductor.

This work is performed with WIEN2k software package and the results are published on Phys. Rev. B **86**, 165112 (2012)

#### 5. Correlated Topological Insulators with Mixed Valence

**Abstract** – We propose the local density approximation+Gutzwiller method incorporating a Green's function scheme to study the topological physics of correlated materials from the first principles. Applying this method to typical mixed valence materials SmB<sub>6</sub>, we find its nontrivial Z<sub>2</sub> topology, indicating that SmB<sub>6</sub> is a strongly correlated topological insulator. The unique feature of this compound is that its surface states contain three Dirac cones in contrast to most known topological insulators.

The LDA part calculations are performed with WIEN2k software package and the results are published on Phys. Rev. Lett. **110**, 096401 (2013)

## 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, CP2K, and OpenMX

### 1. Oxidation of vacancies and its influence on nitrogen doping in graphene

The non-precious carbon alloy catalysts (e.g., nitrogen-doped graphene) have recently been shown to have high catalytic reactivity towards oxygen reduction reaction (ORR) in polymer electrolyte fuel cell (PEFC). In most of the carbon alloy catalysts synthesized in various ways, the content of oxygen is generally higher than that of nitrogen. To understand the effect of oxygen-containing functional groups on the nitrogen doping in defective graphene sheets, we have extended our previous density functional theory calculations [1,2] to study i) the adsorption of epoxy and hydroxyl on graphene with vacancies; ii) the interaction between oxygen-containing functional groups and N substitution. Our results show that oxygen-containing functional groups energetically prefer to be adsorbed on the defect sites. In particular, the ether group (C-O-C in plane) is more stable than other functional groups (e.g., epoxy, ketone, hydroxyl, and threefold O) around monovacancy and divacancy. Our results also show that the oxygen-containing functional groups and N substitution attract each other. It means that N substitution is energetically favorable at the site next to the adsorption site of oxygen-containing functional groups on graphene. In the presence of an ether group at vacancies, the substitutional N tends to be a pyridinium-like configuration at monovacancy and a pyridine-like one at divacancy.

### 2. Theoretical analysis of O K-edge x-ray photoelectron and adsorption spectra of oxygen functional groups in oxidized graphene

To understand the local structures of oxidized graphene (or graphene oxide), we have simulated the oxygen K-edge x-ray photoelectron and adsorption spectra (XPS and XAS) of different oxygen functional groups (carbonyl, hydroxyl, epoxy, ketone, ether, threefold O, and so on) at the edge, at vacancies, and/or on surface of graphene. The chemical shift of oxygen 1s core-level binding energy is studied. The origins of the features in the simulated O K-edge XAS spectra of these oxygen functional groups are clarified. The simulated spectra support the commonly accepted model that hydroxyl and epoxy would be adsorbed on the surface of graphene. Besides that, our results suggest that ether and ketone may exist at the vacancies and edges of oxidized graphene.

#### 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*, Phys. Rev. B **85**, 165439 (2012).
2. Zhufeng Hou, Xianlong Wang, Takashi Ikeda, Kiyoyuki Terakura, Masaharu Oshima, and Masa-aki Kakimoto, *Electronic Structures of N-doped Graphene with Native Point Defects*, Phys. Rev. B **87**, 165401 (2013).
3. Zhufeng Hou, Takashi Ikeda, and Kiyoyuki Terakura, Oxidation of Vacancies and its Influence on Nitrogen Doping in Graphene, (2013), in preparation.

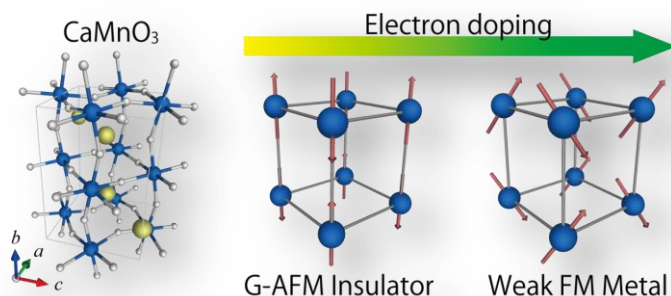
## 電子ドーピングされた $\text{CaMnO}_3$ の磁性についての 第一原理電子状態計算による研究

産総研ナノシステム研究部門 大西宏昌

使用計算機 : Appro PC Cluster, SGI ALTIX UV1000

近年、遷移金属酸化物の誘電性、伝導性、磁性等の機能性をデバイスに応用する試みが盛んに行われている。その中で、(電子ドーピング) $\text{CaMnO}_3$  (CMO)は基盤歪に敏感な電子状態や、電界誘起金属絶縁体転移が実験により報告されており、注目を浴びている(P.-H.Xiang et al., *Adv. Mater.* **23**, 5822 (2011))。実験はトランスポート特性に着目して行われており、微視的視点からの現象解明が期待されている。我々は理論的側面からこれらの現象について研究を行った。

手法として第一原理電子状態計算を用い、計算コードには平面波基底と Projector augmented-wave 法を用いた QMAS (Quantum Materials Simulator) コード (<http://qmas.jp/>)を使用した。本研究により、CMO に電子ドーピングする事で出現する弱強磁性は、2重交換相互作用により図に示した様なスピンキャンティングによって誘起される事や、これにより系は絶縁体から金属へとドーピング量の増加と共にクロスオーバー的な変化を示す事を明らかにした。また、基板歪の効果についても取り組み、基板歪が compressive な場合にはスピンキャンティング状態から軌道秩序を伴った C-AFM 状態への転移が起こる事や、基板歪が tensile な場合には電荷秩序の発達がみられる事等を明らかにした。



研究成果 :

- [1] H. Ohnishi, T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi and K. Terakura, “Spin-canting in lightly electron-doped  $\text{CaMnO}_3$ ”, *Phys. Rev. B*, **85**, 165128 (2012).
- [2] H. Ohnishi, K. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, and K. Terakura, “Metallic state induced by spin-canting in lightly electron-doped  $\text{CaMnO}_3$ ”, Nature Conference 2012 – Frontiers in Electronic Materials, Eurogress, Aachen, Jun. 17-20, 2012 (Poster).
- [3] H. Ohnishi, S. Ishibashi, and K. Terakura, “Canted Antiferromagnetism in Electron-Doped  $\text{CaMnO}_3$  under Epitaxial Strain”, 15<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, IAMS, Academia Sinica, Taipei, Nov. 5-7, 2012 (Poster).

# 大規模第一原理計算に対応した Natural Atomic Orbital 解析

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：1~128 プロセッサ

**【概要】**局在軌道法の一つである Natural Atomic Orbital (NAO) 解析法[1]およびそれに基づく電荷解析方法 (Natural Atomic Population (NAP) あるいは Natural Atomic Charge (NAC) 解析法) [1]を第一原理計算プログラム OpenMX[2] に導入するべくプログラム開発を実施した。一般的に NAO 解析とそれに付随する各種解析方法では、全系についての (フルサイズの) 密度行列に基づいた計算が行われるため、従来の方法では大規模モデル系への適用は計算コストの点から困難となる。そこで本研究では、大規模モデル系における電荷解析を低計算コストかつ効率的に行うために、O(N)-Krylov 部分空間法のスキームに基づいて、指定した任意の領域のみで NAO 解析を行える手法 (以下、O(N)-NAO 解析法) を考案し、プログラム化した。

**【方法】**O(N)-NAO 解析プログラムは、OpenMX 3.6 の O(N)-Krylov 部分空間法をベースに開発した。O(N)-Krylov 部分空間法では、計算モデル中の各原子を中心とする cluster をモデルから切り出し (truncated cluster), 各 cluster についての固有値問題を Krylov 部分空間に射影して低次元化を図った上で解き、各 cluster の中心原子の電子の情報を Green 関数に基づいて抽出し、系の Fermi 準位を考慮しながら全系の密度行列を構築する。O(N)-NAO 解析では、この truncated cluster に対して通常の NAO 解析計算を行い、その後中心原子の NAO のみを抽出するという方法を採用した。

**【結果と考察】**Table 1 に、今回開発した O(N)-NAO 解析法のプログラムの計算精度についてまとめた。精度検証は、O(N)-NAO 解析法で求めた各原子の NAP の全系での合計と元々の全電子数との差の 1 原子当りの値を算出・比較することで行なった。

Table 1. O(N)-NAO 解析計算の各モデルにおける精度.

系	[PC] <sub>20</sub> BF <sub>4</sub> -Li <sup>+</sup> (272 原子) 分子系	DIA64 (64 原子) 結晶系	DIA512 (512 原子) 結晶系	Pt <sub>55</sub> cluster (55 原子) 分子系	Pt <sub>134</sub> cluster (134 原子) 分子系
全電子数	868	256	2048	880	2144
O(N)- NAP 合計	868.0061	255.9061	2047.1146	878.3543	2140.4054
NAO 誤差/原子	$2.24 \times 10^{-5}$	$1.47 \times 10^{-3}$	$1.73 \times 10^{-3}$	$2.99 \times 10^{-2}$	$2.68 \times 10^{-2}$

ここで計算精度を確認する必要性の理由は以下のとおりである。すなわち、O(N) Krylov 部分空間法では、モデル系を仮想的に分割し、各分割領域の電子状態を (並列計算の各プロセスにおいて) より低次元の Krylov 部分空間に射影して固有値問題を解き、その結果から個々の原子の電荷情報を抽出・統合することで (従来手法では困難だった) 大規模計算を可能としている。しかしながら、その分割領域のサイズに依存して計算精度が変わる上、そもそも Hilbert 空間から部分領域を人工的に切り出していることから、元々計算精度に注意を要する。従って、今回開発した O(N)-NAO 解析法についても計算精度を確認する必要がある。

Table 1 に示したとおり、計算精度の検証には、リチウム塩 LiBF<sub>4</sub> とプロピレンカーボネート溶媒で構成された電解質モデル (系としてはクラスタ状で、孤立分子系)、ダイヤモンド結晶モデル (3次元周期境界系)、白金クラスタモデル (分子系) である。今回の検証結果から確認できる傾向としては、共有結合系のモデル (電解質モデルとダイヤモンド結晶モデル) では 1 原子当りの誤差で  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  電子となり、良好な精度で NAO が計算されていることが確認された。また金属系のモデル (白金クラスタモデル) では 1 原子当りの誤差は  $10^{-2}$  電子となり、共有結合系と比較すると若干精度が下がった。これは、元々 O(N) 法計算ではより金属的な系になると精度が落ちる傾向があることに対応している。しかしながら、1 原子当り  $10^{-2}$  電子の誤差であれば、NAO 解析に基づいた議論を行う上では十分な精度であると考えられる。従って、NAO 解析を行う前での O(N) 法の電子状態計算精度を十分に確保する限りに

おいては O(N)-NAO 解析法の精度には問題はないと考えられる。

**【まとめ】**今回開発した O(N)-NAO 解析法に基づき、今後は NAO を基底とした Natural Bond Orbital (NBO ; 局在化軌道の一つ, Lewis 電子構造的に局在化) [3] を構築するツールを開発する。

[1] A.E.Reed and F.Weinhold, J. Chem. Phys. **78**, 4066-4073 (1983).

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

[3] J.P.Foster and F.Weinhold, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7211-7218 (1980).

## 脂質二重層膜におけるグラミシジン A の構造と圧力特性

研究者：齋藤大明，長尾秀実

使用計算機：XT5

**【序】** 膜タンパク質は生体膜における物質の選択的透過，シグナル伝達，エネルギー変換等の生体機能に直接関わる重要な生体分子であり，これらの機能は膜タンパク質を介したイオン・分子透過と密接な関係がある．例えば，抗菌性ペプチドとして知られるグラミシジン A は，膜内において二量体を形成することによりカチオンを選択的に透過させるイオンチャンネルを形成する事が知られている[1]．これら膜タンパク質のイオン・分子透過機構の解明は，生体内における膜タンパク質の機能理解のみならず，創薬や新規ナノデバイスの研究・開発における重要課題である．生体膜は脂質分子の種類やその混合割合によって，膜内流動性やパッキング特性が大きく変わり，これにより膜タンパク質の構造特性や膜内安定性，イオン透過性も大きく変化することが知られている[1]．すなわち，膜タンパク質は最適な膜溶媒環境下においてその特性を最大化させる「膜溶媒選択性」を有している．このことから，生体内における膜タンパク質の機能解明には，膜タンパク質だけではなく，タンパク質を取り囲む脂質二重層膜も含めた原子レベルでの動的構造や分子間相互作用特性の理解が重要である[1]．しかしながら，タンパク質-脂質二重層膜のような混合複雑系における実験観測の難しさのために，これら構造特性は未だ明らかではなく，分子シミュレーションによる詳細な解析が望まれている．本研究では様々な脂質膜環境におけるグラミシジン A 分子動力学シミュレーションを行い、脂質膜内におけるグラミシジンのチャンネル構造と圧力特性について解析した結果について報告する。

**【方法】** 本研究では，グラミシジン A の脂質二重層膜への添加効果の評価のために，膜タンパク質-脂質二重層膜系の分子動力学シミュレーションを実行する．具体的には，膜溶媒である脂質分子のアシル鎖の長さを変え，グラミシジン A と脂質分子との疎水性相互作用マッチングを変化させた場合の分子動力学シミュレーションを実行させる．本研究では 2 種類の長さの違う脂質分子（DMPC; diC14:0-PC, DSPC; diC18:0-PC）を用い、これら脂質分子で構成される脂質二重層膜へグラミシジン A を添加させ、MD シミュレーションを実行する．MD 計算は等温・等圧条件下で行い，分子力場は脂質/ペプチド系には CHARMM36 を，水モデルには TIP3P を用いた．いずれの系の計算も 25ns までに構造が十分に平衡化している様子が示され，25ns 以降のデータを構造や圧力特性評価に用いた．解析には脂質二重層膜の膜面積( $A_{lipid}$ )や膜厚( $d_{p-p}$ )および疎水鎖領域の厚さ( $d_{CO-CO}$ )、脂質分子のオーダーパラメータ( $-S_{CD}$ )やアシル鎖のゴーシュ構造比( $F_{gauche}$ )を行った．分子動力学シミュレーションおよび圧力特性計算には NAMD2.7 を用いた．グラミシジンのチャンネル構造（細孔半径）解析には HOLE を使用した．これらの計算には JAIST の XT5 を使用して行った．50ns の MD 計算には 32 コアの並列計算でおよそ 1 ヶ月の計算時間の時間を要した．

**【結果と考察】** 表 1 に各々の系における脂質膜の構造パラメータ(膜面積，膜厚，疎水鎖領域の厚さ，オーダーパラメータ，ゴーシュ構造比)を示す．グラミシジン添加効果の比較の為に，表の括弧内にグラミシジン無しの系の値も示した．解析の結果，グラミシジン添加により膜面積は減少し，膜厚と疎水鎖領域の厚さは増加する結果が示され，実験値との良い一致も示された[2]．

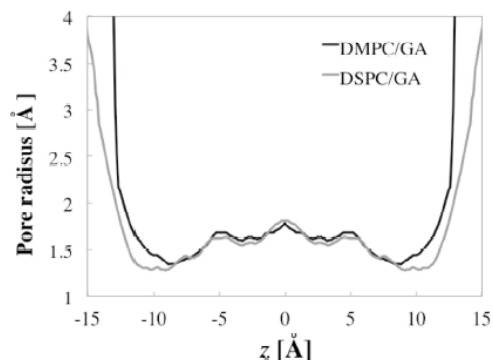
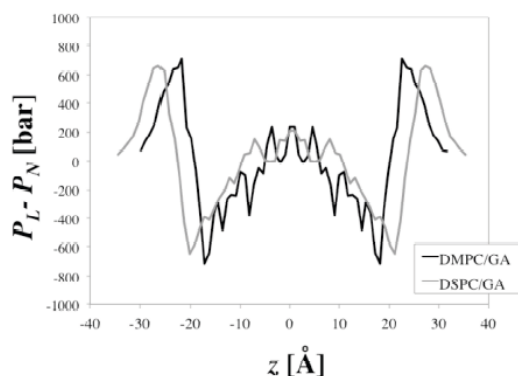


図 1. 膜厚方向に対する Lateral pressure profile.

図 2. 膜厚方向に対する Pore radius profile.

図 1 に DMPC/GA, DSPC/GA 膜の膜圧方向  $z$  に対する Lateral pressure profile の様子を示す。原点は膜中心、 $|z| < 15 \text{ \AA}$  は膜の炭化水素鎖領域に対応する。 $z = |20| \text{ \AA}$  (極性基領域付近)に観測される負の圧力は膜を側面方向に収縮する圧力に対応し、膜の疎水差領域付近や水和領域に見られる正の圧力は膜を拡張する方向に働く。グラミシジンに対しては正の圧力はグラミシジンの側面へのプレッシャーとして働く。2つの系の圧力特性比較の結果、膜の中心付近( $|z| < 8 \text{ \AA}$ )では2つの系の圧力に大きな違いが見られないのに対し、それ以外の膜内領域では DSPC/GA 膜の方が大きな圧力特性を示した。すなわち、DSPC 膜の方がグラミシジンへの側面圧力が高いことが示された。図 2 にグラミシジンの  $z$  方向に対する細孔半径の様子を示す。細孔半径は膜の中心付近では大きな違いが見られなかったが、チャンネルゲート付近 ( $|z| > 10 \text{ \AA}$ )では DSPC 膜内のグラミシジンの細孔半径の方が小さい値を示した。この違いは図 1 に示した DSPC、DMPC 膜における膜内圧力特性の違いから生じており、チャンネルゲート付近の細孔の縮小はイオン原子のゲートへのアクセシビリティの減少を示唆している。

### 【参考文献】

- [1] Kelkar, D. A.; Chattopadhyay, A. BBA-Biomembranes 2007, 1768, 2011-2025.  
 [2] de Planque, M. R. R.; Greathouse, D. V.; Koeppe, R. E.; Schafer, H.; Marsh, D.; Killian, J. A. Biochemistry 1998, 37, 9333-9345.

	DMPC	DMPC/GA	DSPC	DSPC/GA
$A_{\text{lipid}} [\text{\AA}^2]$	62.9±1.1 (60.6)	58.9±1.1 (58.9)	63.8±1.3 (64.8)	61.5±1.6 (63.9)
$d_{P-P} [\text{\AA}]$	35.1±0.5 (35.3)	36.3±0.5	42.6±0.7 (41.5)	42.9±0.8
$d_{CO-CO} [\text{\AA}]$	26.4±0.4 (25.4)	27.8±0.5	34.0±0.6	34.6±0.7
$-S_{CD}$	0.17±0.01	0.18±0.01	0.17±0.02	0.18±0.01
$F_{\text{grace}} [\%]$	29.9±0.3	29.5±0.3	31.3±0.5	30.9±0.5
$A_{P-N} [\text{deg.}]$	60.8	60.9	62.3	61.6

表 1. 膜構造パラメータ. 括弧内は実験値

### 【発表論文】

1. H. Saito, M. Iwayama, T. Mizukami, M. Tateno, and H. Nagao, Chem. Phys. Lett, , 297-302, (2013).  
 2. H. Saito, T. Mizukami, S. Kawamoto, T. Miyakawa, M. Iwayama, M. Takasu, and H. Nagao, Int. J. Quant. Chem, 112, 161-170, (2012).



## エッジ修飾されたアームチェア型グラフェンナノリボンの第一原理計算

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 (最大 2 日程度)

### 【概要】

エッジが H, F, Cl, OH 終端されたアームチェア型グラフェンナノリボンについて第一原理計算を行った。F, Cl, OH 終端した場合は、エッジがリップルした構造が安定で、エネルギーバンドギャップはその構造変化のために H 終端の場合よりも狭いことが分かった。OH 終端の場合は、OH 間の相互作用のために F, Cl 終端よりも更にバンドギャップが狭いことも分かった。

### 【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、半導体的性質を持つアームチェア型グラフェンナノリボン (AGNR) を原子レベルで構造制御して化学合成する方法が報告されている [1]。この方法によれば、エッジを任意の修飾基で終端した AGNR が作成可能になると考えられる。OH 終端した場合 (OH-AGNR) はエッジがリップルし、H 終端した場合 (H-AGNR) とは異なる電子状態を示すことが理論的に報告されている [2]。また、F, Cl 終端した場合 (F-, Cl-AGNR) も同様の構造を持つことが理論的に示されているが [2]、その電子状態は詳しく調べられていない。今回我々は、エッジ修飾によるデバイス特性制御の指針を得るため、F-, Cl-AGNR の電子状態を第一原理計算によって調べた。用いた計算コードは OpenMX である。

### 【結果と議論】

化学合成法で作製が比較的容易と考えられるリボン幅  $N = 7, 19$  の H-, F-, Cl-, OH-AGNR について計算を行った。 [2] と同様、H-AGNR は平面的な構造が安定であるが、F-, Cl-, OH-AGNR は図 1 に示したエッジがリップルした構造が最も安定となった。このリップル構造は、隣接した終端原子間の立体障害が原因であり、エッジ近傍に局在している。各終端構造間のエネルギーの比較により、強い C-F 結合を反映して、F-AGNR が最も安定となることが分かった。それぞれのエネルギーバンド構造を調べたところ、図 2 に示すように、F-, Cl-, OH-AGNR のエネルギーバンドギャップは H-AGNR よりも狭くなった。これは構造歪みのためであり、OH-AGNR では、隣接した OH 基間の相互作用により F-, Cl-AGNR よりも更にバンドギャップが狭くなっていることも分かった。

このように、構造変化や修飾基間の相互作用のために、エッジ終端の種類によってグラフェンナノリボンのバンドギャップが変化することが分かった。エッジの修飾によってグラフェンナノリボンの電子状態を制御できる可能性を示すことが出来た。

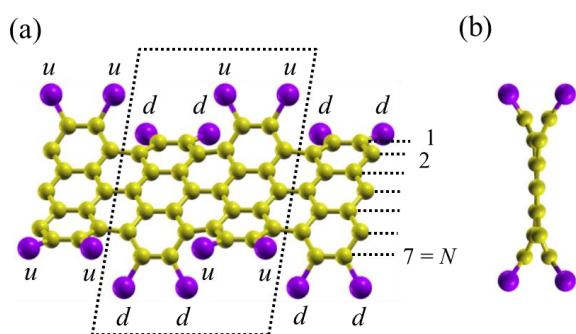


図 1. リボン幅  $N=7$  の Cl-AGNR の安定構造を(a) 斜めと(b)横から見た図。 $u, d$  はエッジの終端原子の配置がリボン面の上か下かを表す。点線の領域は計算に用いたユニットセル。

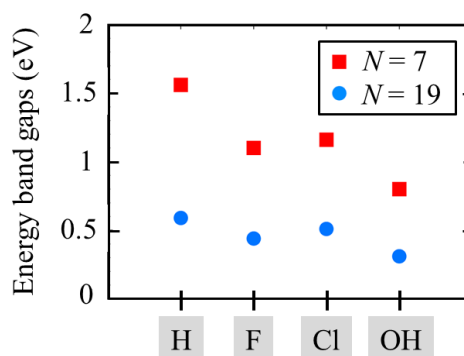


図 2. リボン幅  $N = 7, 19$  の H-, F-, Cl-, OH-AGNR のエネルギーバンドギャップ。

【参考文献】

- [1] J. Cai *et al.*, Nature 466, 470 (2010).
- [2] P. Wagner *et al.*, Phys. Rev. B 84, 134110 (2011).

【論文発表】

- 1) “First-principles study of edge-modified armchair graphene nanoribbons”, H. Jippo and M. Ohfuchi, to be submitted.

【学会発表】

- 1) “First-principles study on geometries and electronic structures of halogen-terminated armchair graphene nanoribbons”, H. Jippo and M. Ohfuchi, 第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東北大学, 2012年9月5~7日 (3P-21).
- 2) “First-principles study of edge-modified armchair graphene nanoribbons”, H. Jippo and M. Ohfuchi, 第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, 2013年3月11~13日 (2P-44).
- 3) “エッジ修飾されたアームチェア型グラフェンナノリボンの第一原理計算”, 實宝, 大淵, 2013年第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013年3月27日~3月30日 (29p-G12-5).

# 「InSb の電子状態および光学誘電率の第一原理計算」

佐野陽之

石川工業高等専門学校一般教育科・教授

## <目的>

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

## <内容>

第一原理計算には VASP (Vienna ab-initio simulation package) を用いた。

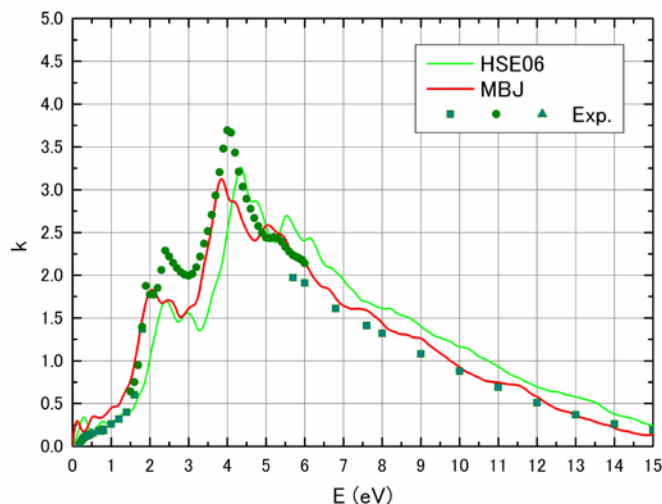
(1) まず、結晶状態 InSb の電子状態 (状態密度とエネルギーバンド図) と光学誘電率の計算を行った。通常良く用いられている GGA 近似を用いた場合には InSb のバンドギャップが再現されず、ハイブリッド関数である HSE06 や meta-GGA の MBJ を用いるとバンドギャップがほぼ実験と合うことが分かった。また、これらの近似を用いて計算した光学誘電率は実験データとよく合うことがわかった (下図)。

(2) 融解状態 InSb の電子状態及び光学誘電率を求めるための準備 (計算パラメーターの設定等の習熟のため) として、多くの研究報告がある Si を対象に分子動力学(MD)の予備計算を行った。64 個の Si 原子からなるモデルを作成し高温状態の再現の計算を行ったところ、概ね文献と合った。現在は InSb のモデル作成とその予備計算を始めている。

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

## <研究業績等>

なし



## 4. 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。