

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2014
Author(s)	宮下, 夏苗; 井口, 寧
Citation	Technical memorandum (School of Information Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology), IS-TM-2015-001: 1-47
Issue Date	2015-08-26
Type	Others
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/12956
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 2014

宮下 夏苗, 井口 寧 編
2015年8月26日
IS-TM-2015-001

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

要旨

本報告は北陸先端科学技術大学院大学において、学内で共同利用されている計算サーバや並列計算機を用いて、2014年度に行われた先端的諸研究の概要および発表論文について、各利用者の協力に基づいて報告を頂き、一編の報告書として取りまとめたものである。

目次

1. JAISTにおける共有計算サーバ環境

1

2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

7

拡散モンテカルロ法によるシクロヘキサシランの分子間力評価

本郷 研太, 前園 涼

半導体デバイスにおける剥離耐性向上に関する計算科学的研究

上田 陽亮

Density Functional Theory Simulations of Metal Alkoxide and Metal Fluoride

Apichai Jomphoak, Kenta Hongo, Ryo Maezono

断続的な無線通信のための ℓ_1 LS と ℓ_2 MMSE に基づくハイブリッドチャネル推定技法

高野 泰洋

エキスパートの大局観や感性評価のモデル化を目指した局面難易度の推定手法

竹内 章

障害原因解析における構成情報の統計的推論方式

坂下 幸徳

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

佐藤 幸紀

ステンシル計算を対象とした新しい性能モデルの策定に関する研究

佐藤 真平

血流解析におけるステント治療後の親血管拡大が脳動脈瘤に及ぼす影響

森 太志

3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

19

遺伝子アルゴリズムと第一原理計算の併用による Au クラスターの非経験的構造決定

相原 亮一, 谷池 俊明

Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films

Yuki Nagao

A study on the proton transport property of oriented Nafion interface

Yuki Nagao Yutaro Ono Yanglu Guo

A study on the proton conductive organized polyimides

Yuki Nagao, Krishnan, Kazuki Ohno, Hironori Kobayashi, Shinya Tsuyuki

CLUSTER COMPUTING SYSTEM – UTILIZATION BY MATSUMI LABORATORY

VEDARAJAN, Raman, Matsumi Laboratory.

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

MURUGANATHAN Manoharan

Theoretical study of the Proton Transfer Process on Human Carbonic Anhydrase II

Muhamad Koyimatu, Hideto Shimahara collaboration with Kimikazu Sugimori, Hidemi Nagao

粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質二重膜の相分離と変形のカップリング

下川 直史

回転する自走粒子の集団運動

永井 健

大規模第一原理分子動力学計算と無容器放射光 X 線全散乱実験を併用した超高温融体の原子・電子レベル構造解析

小原 真司

グラフェン/金属電極複合構造における大規模第一原理電子伝導計算

實宝 秀幸

高性能熱電材料コルーサイト Cu₂₆V₂M₆S₃₂ の電子構造

末國 晃一郎

User Research Report using MPC Servers (2014)

Guo-Liang Chai

The Report on Use of Computing Facilities of JAIST

Zhufeng Hou

4. 謝辞

45

5. 参考資料

46

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
宮下 夏苗, 井口 寧

1. 1 概要

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) では, 全学で共有利用可能な計算サーバは, その利用者が参加する MPC グループを中心として MPC グループの取りまとめを行う MPC 管理グループと, 計算機の実務的な運用を担当する情報社会基盤研究センター (以下情報センター) との緊密な連携のもとに運用されている.

ここで, 情報センターは JAIST 情報環境システムとの統合のもとに学内共有の計算資源として計算サーバを設計・導入・管理・運用する役目を担っている.

他方 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 グループのユーザからの声を吸い上げ, キュークラスなどの設定を調整することや, 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.

1. 2 2014 年度の活動

2014 年度の JAIST における情報センター, MPC グループおよび MPC 管理グループの主だった活動について以下に述べる.

並列計算機ユーザの技術レベルの向上, 理解の促進を目的とし, 各システム, ソフトウェアに関する利用者講習会を企画した. 開催した講習会の一覧を表 1 に示す.

例年, MPI, OpenMP など並列プログラミングをテーマとした講習会を主に執り行ってきたが, 近年において共用計算サーバ上でもソフトウェア, フリーウェア利用者が増えていることを考慮し, 共用計算サーバ上でのオープンソースのコンパイルと利用について学ぶ講習会を新たに企画した.

表 1: 2014 年度開催の講習会

開催月	講習会
2014 年 6 月	並列計算機利用者オリエンテーション Cray XC30/MPI 初級者講習会
2014 年 7 月	CX250 Cluster 初級者講習会 - 並列計算機で使うオープンソース(1) AltixUV1000 初級者講習会 - 並列計算機で使うオープンソース(2)
2014 年 10 月	Cray XC30/最適化プログラミング講習会
2013 年 11 月	Python@ CX250 Cluster User Workshop

1. 3 新規導入・更新システム

次に、2014年における共有計算サーバ環境の更新点を以下に記述する。

2014年2月で運用を終了した Appro Green Blade Cluster, NEC SX-9の後継機として、2014年3月より Xeon E5-2680v2 20CPU コアを実装したノード 108 台から構成される、Fujitsu CX250 Cluster を公開した。前2機種でサポートしていた Materials Studio, Gaussian09, GaussViewなどのソフトウェアについても CX250 Cluster にインストールおよび実行用サンプルスクリプトを準備し、既存のユーザが後継機に移行するための準備を整えた。翌年2015年2月には Tesla M2050 2基を搭載したノード9台からなる Appro GPU Cluster が運用終了となり、これに代わる GPU ノードとして、Tesla K40 2基を実装した計算ノード計4台を CX250 Cluster 上に追加搭載している。

このほか2014年12月には Cray XC30 の機器アップグレードを行った。CPU を Xeon E5-2670 2. 6GHz/8Core から E5-2690v3 2. 6GHz/12Core, 各ノードの搭載メモリを 64GB (8GB DDR3-1600 x8) から 128GB (16GB DDR4-2133 x8) へと更新し、理論性能値は元々の 119. 8TFlops から 359. 4TFlops と、3倍近く向上した。翌2015年6月版の Top500 (International Supercomputing Conference 2015 にて公開) では ワールドランキング 252 位にランクインした。

また、情報センターでは講習会開催に加えて並列計算機ユーザの利便性、知識レベルの向上を目的としたユーザのニーズに応じたソフトウェア・ライブラリの導入、公開情報の整備など、利用と教育の双方に焦点を置いたユーザ支援プログラムを展開している。

2014年度におけるユーザサポートの一環としては、Materials Studio について本学既存のライセンスを整理し、有効と思われるライセンスの保守を再開したほか、バージョンおよびライセンス形態に応じた Gateway を構成し、より柔軟かつ便利にシステムを利用できるよう設計を追加した。2014年6月には OpenCV ライブラリをインストール、サポートを開始し、11月には Python の利用についての講習会を実施するなど、これまで共有計算サーバを利用していなかった研究分野にもサービス、サポートを拡大する試みを行っている。

1. 4 まとめ

本報告「北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2014」は2014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。システムの利用状況を把握し、実績のある分野に関するサポートを強化するとともに、他の分野への活用を推進し、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9件、マテリアルサイエンス分野から14件の報告の提出を頂いた。残念ながら今回知識科学研究科からの寄稿はなかったが、今後学内で

の交流の機会、講習会などを通じて連携を深め、本報告書の作成を含む MPC グループの活動について、理解と協力を得られるよう努めたいと考えている。

寄稿された各報告から、共有計算サーバは学生から教員まで幅広く利用され、教育と研究の両面において必要不可欠な研究基盤であるといえる。今後も MPC グループからのフィードバックをもとに、よりユーザのニーズに合った共有計算サーバ環境を構築したい。

表 2:JAIST で利用可能な計算サーバ(2015 年 4 月 1 日現在)

機種名	主な仕様
Fujitsu CX250 クラスタ	分散メモリ型システム Fujitsu Primergy CX250 S2 全 108nodes, 216CPU, 2160 CPU cores Infiniband FDR 4x によるノード間接続 作業用データ領域 : 50TB, 一部ノードから GPFS による高速 I/O ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2680v2 2. 80GHz (10Core) x2 Memory: 64GB (4GB DDR3-1866 ECC x16) ノードメモリバンド幅: 119GB/s 主なソフトウェア: Matlab, Materials Studio, etc.
Cray XC30	分散メモリ, スカラー型システム 全 360 nodes (720CPU, 8640 CPU cores) 総理論演算性能: 359. 4TFLOPS Memory: 46TB 作業用データ領域: 200TB (Lustre) ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2690v3 2. 6GHz (12Core) x2 Memory: 128GB (16GB DDR4-2133 ECC x8)
SGI Altix-UV1000	共有メモリ型(ccNUMA 方式)システム 全 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 NUMA-link5 (15GB/秒/node)によりノードを結合 作業用データ領域: 51TB ノード構成 CPU: Intel Xeon E7-8837 x2 Memory: 128GB (DDR3-1033MHz) 主なソフトウェア: Gaussian09, Materials Studio, etc.
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)システム 8 台の物理ノードにより 仮想的な 128Core, 870GB のシステムとして構成 Infiniband QDR 4x によるノード間接続 作業用データ領域: 32TB(pNFS) ノード構成(Fujitsu Primergy RX300 S7) CPU: Intel Xeon E5-2690 2. 90GHz x2 Memory: 128GB

GPU ノード	全 4nodes, 80CPU cores, 8 GPU ノード構成 CPU : Intel Xeon E5-2680v2 2. 8GHz (10core) x2 GPU : Tesla K40 x2 Memory: 64GB 主なソフトウェア,開発環境: CUDA 7. 0 cula, PGI Compiler
---------	--

参考文献

- [1] 佐藤 理史(編), ”JAIST における超並列関連研究 : 1992 年度-1993 年度”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-94-0001, (1994).
- [2] 佐藤 理史(編), ”JAIST における超並列関連研究 : 1994 年度-1996 年度”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-97-3, (1997).
- [3] 佐藤 理史(編), ”JAIST における超並列関連研究(1997 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-98-1, (1998).
- [4] 林 亮子(編), ”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(1998 年度-2000 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2002-003, (2002).
- [5] 林 亮子(編), ”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2001 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2002-004, (2002).
- [6] 林 亮子(編), ”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2002 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2003-001, (2003).
- [7] 林 亮子(編), ”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2003 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2004-002, (2004).
- [8] 林 亮子(編), ”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2004 年度)”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2005-001, (2005).
- [9] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2007”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2008-002, (2008).
- [10] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2008”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2009-001, (2009).
- [11] 太田理, 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2009”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2010-001, (2010).
- [12] 尾崎 泰助, 佐藤 幸紀(編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2010”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2011-001, (2011).
- [13] 佐藤 幸紀, 尾崎 泰助 (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2011”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,

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

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

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

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

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

2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

0.1 拡散モンテカルロ法によるシクロヘキサシランの分子間力評価

情報科学研究科 本郷研太、前園涼
使用計算機：Altix UV1000

環状シリコン分子(液体シリコン)は、最近、液体プロセス技術によるアモルファスシリコン膜の原料インクとして利用されているが、基板上に塗布した際、十分に濡れ広がることがデバイス作製上の重要な鍵である。濡れ性解析を第一原理計算で直接シミュレーションを実施することは現実的に不可能だが、この現象が液中分子の分子間相互作用に支配されることに注目すると、その定量評価が濡れ性理解の第一ステップとなる。しかし、その高精度評価は一般に、第一原理計算の難問である。本研究では、シクロヘキサシラン二量体の典型的ないくつかの分子配置(図1左パネル)につき、拡散モンテカルロ法(DMC; 図1右パネル)によりそれらの分子間相互作用を評価した結果、及び、各種密度汎関数法(図1中パネル)と各種電子相関法(図1右パネル)によるベンチマークの結果を報告する。前者はCASINOプログラム、後者はGaussian 09プログラムを用いた。両者ともに、本学Altix UV1000にインストール済みで、計算機資源の利用状況は、前者で32コア並列、後者で16コア並列である。

DMCとCCSD(T)の結果はほぼ一致し、よく知られているように、信頼性の高い参照計算結果と判断できる。他方、密度汎関数法は非常に強い汎関数依存性を示し、その枠組では最良の汎関数を判断できないが、DMC/CCSD(T)参照計算との比較により、B3LYP-GD3が最良の結果を与えることがわかった。図1はType-Aの配置だけを示しているが、その他の配置でも、同様の結果が得られた。B3LYP-GD3計算は、DMC/CCSD(T)よりも計算コストが低く、今後は、この方法により、複雑なポテンシャル曲面を探索し、分子力場の構築につなげる。

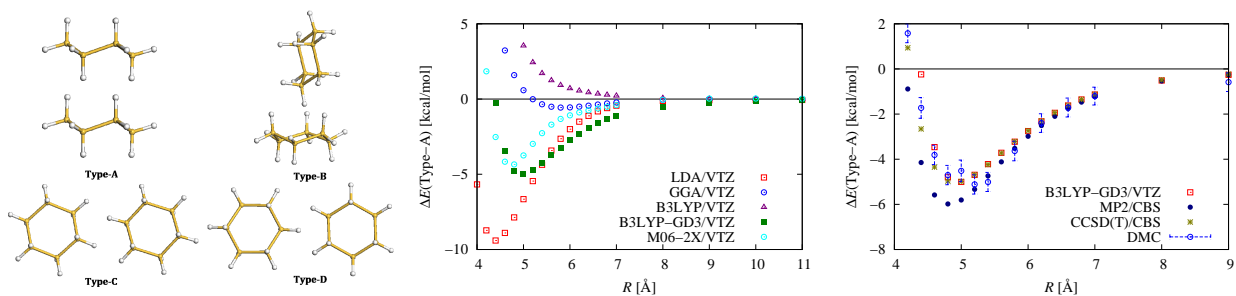


図1: (左パネル) 本研究の計算対象とした、シクロヘキサシラン二量体の典型的な分子配置4種。Type-Aの配置につき、各種密度汎関数法(中パネル)、及び、電子相関法とDMC法(右パネル)により得られたポテンシャルエネルギー曲線。分子間距離 R は二量体の重心間距離。

研究業績：本郷研太，前園涼，“量子モンテカルロ法によるシクロヘキサシランの分子間相互作用評価”，第8回分子科学討論会，2014年9月24日，広島大学，広島(国内学会；口頭発表4E03)。

半導体デバイスにおける剥離耐性向上に関する計算科学研究

情報科学研究科 上田 陽亮
使用計算機 : Fujitsu CX250 Cluster

半導体材料の中で最も一般的なシリコンにおいても産業応用上の課題が存在し、その一つに「電極界面での剥離現象」が挙げられる。半導体デバイスの作製工程において、電極の剥離による破損が歩留まり率の低下や、デバイス自体の信頼性の低下に繋がるため、製造現場では添加物を用いるなど、様々な取り組みがなされている。

本研究では、電極の密着力の決め手となるミクロな構造や剥離現象の背後に潜む物性機構の解明を目的に、実験的に明らかとなっている界面構造や組成の実験データを基に、密度汎関数電子状態計算法を用いた解析により、可能な候補となる数種の金属シリコン化合物構造と、基板との接合パターン（図1）について結合曲線解析を以て剥離耐性、つまり密着力を評価した。計算には CASTEP コードを利用し、図2右に描図されるエネルギー各一点あたり Fujitsu CX250 Cluster の 10~20 コアを使用した。

本研究で検討した金属シリコン化合物の中では NiSi_2 の特に図2左の接合パターンが最も高い密着力を示した。更に、この接合パターンでは、 $\text{Si}[100]$ スラブから NiSi_2 にかけての Si 原子の周期性が保たれていた点と、 $\text{Si}[100]$ の界面構造の歪みが少ない点が高密着力に繋がったことが、別の接合パターンとの比較により明らかになった。今後更に別の金属シリコン化合物との比較を行う予定である。

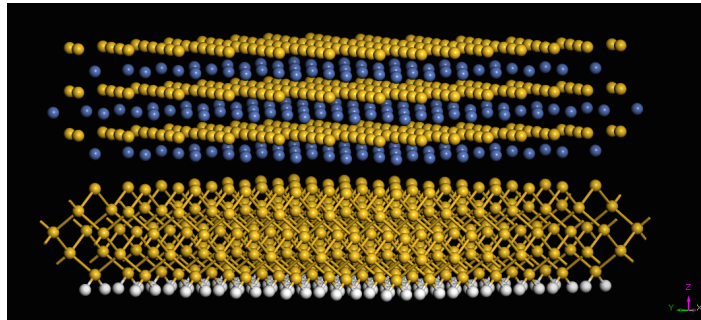


図1; 金属シリコン化合物構造(上部)と、シリコン基板(下部)の一例

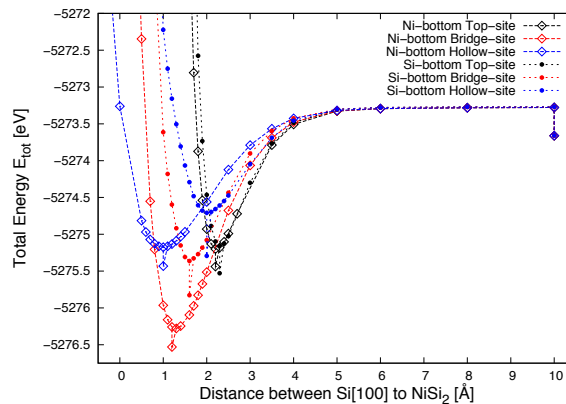
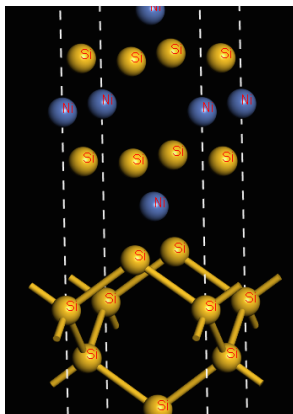


図2; 最も高い対剥離特性を示した構造(左図)と今回試行した全接合パターンの結合曲線(右図)

Density Functional Theory Simulations of Metal Alkoxide and Metal Fluoride

Apichai Jomphoak, Kenta Hongo, Ryo Maezono
School of Information Science, JAIST
Used MPC: Appro PC Cluster (PCC)
Program: Accelrys Materials Studio

Metal fluorides have demonstrated a number of beneficial properties that distinguish them significantly from other materials, especially the extensive applied metal oxides. Due to their special collective characteristics like refraction index, UV and IR permeability, and dielectric functions have certified their uses with great potential for utilization in various areas, i.e., optics, ceramic, laser technology, and dental applications, as well as catalysis and also anti-corrosive coating with superior effectivenesses than currently known alternative materials.

In this study, density functional theory (DFT) simulations were performed using the DMol³ package in Materials Studio® v7.0.200 (Accelrys Software Inc.) to optimize geometries of metal (Al and Mg) alkoxides. We adopted the Slater-Vosko-Wilk-Nusair (SVWN) exchange-correlation functional within the local-density approximation (LDA) and the double numerical (DN) basis set along with 4.4 basis file for all the simulations. The convergence tolerance for the maximum force and maximum displacement for normal geometry optimization were set to 0.2 Ha Å⁻¹ and 0.5 Å, respectively. Figures 1 (a) and (b) visualize our optimized geometries of Al and Mg alkoxides, respectively. Next, we performed the LDA-SVWN simulations of fluoride (F) atoms sticking to the Al and Mg alkoxides, varying their distances from 6.0 Å to their intermediate states along a straight line (not a reaction path). In Figs. 1 (c) and (d), we plot the corresponding energy surfaces. Although they do not simulate reaction pathways for the synthesis of metal fluorides, we successfully obtained the converged results for all the distances, unlike when using the GGA-PBE functional. This may imply that our choice of DFT functional is promising for the next step, i.e., transition state (TS) searches (LST/QST maximization) for the reaction pathways.

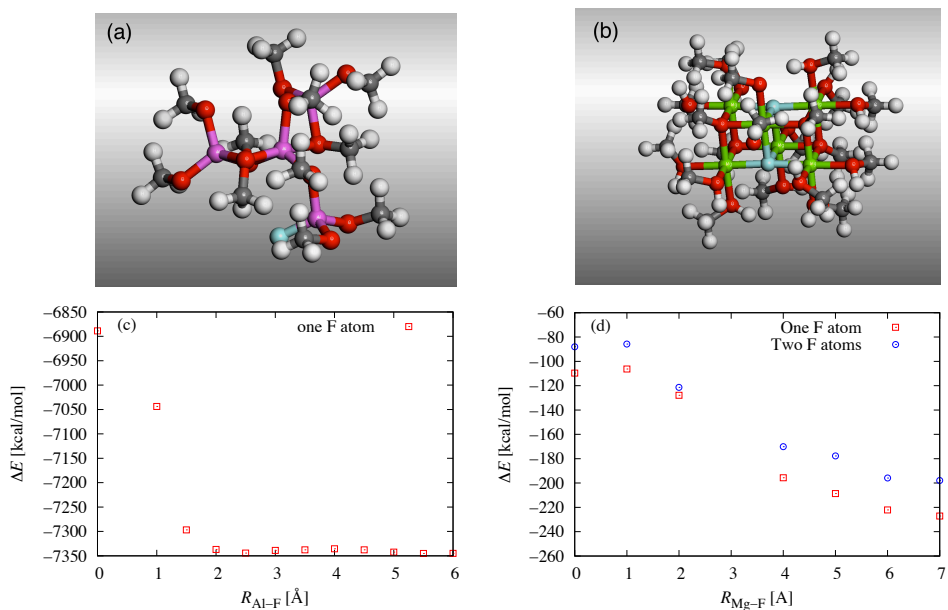


Fig. 1: (Top) optimized geometries of Al alkoxide (a) and Mg alkoxide (b). (Bottom) Energy surfaces of F atom(s) sticking to the Al alkoxides (c) and the Mg alkoxide (d).

断続的な無線通信のための ℓ_1 LS と ℓ_2 MMSE に基づく

ハイブリッドチャネル推定技法

情報科学研究科 高野泰洋

使用計算機 pcc

研究概要

無線通信では通信中にチャネルが変化するため、チャネル推定が必須である。チャネル推定の性能向上のために、漸近的に Cramér-Rao bound (CRB) を達成可能な Multi-burst (MB) チャネル推定法を利用することができる。MB チャネル推定法は、Minimum mean square error (MMSE) 規範に基づいているため、現時刻から一定期間の過去の時刻までの観測信号が統計的に同じ性質を持つことを想定している。しかし、断続的なデータ伝送時、上記の想定は必ずしも妥当ではない。従って、通信環境変化時、MB チャネル推定法は通信環境変化の追従に失敗し、トラッキングエラーを引き起こす可能性がある。

本研究は、トラッキングエラーの改善のため、通常の ℓ_2 MMSE 規範と ℓ_1 正規化 Least squares (LS) 規範を同時に用いたハイブリッドチャネル推定法を提案する。チャネルモデルが Pedestrian-B (PB) と Vehicular-A (VA) と交互に変化する環境での評価結果を Figure 1 に示す。ハイブリッド法はトラッキングエラーを完全に解決可能である。更に、提案技法は ℓ_2 MB 法と同等の演算量オーダーで実装可能である。

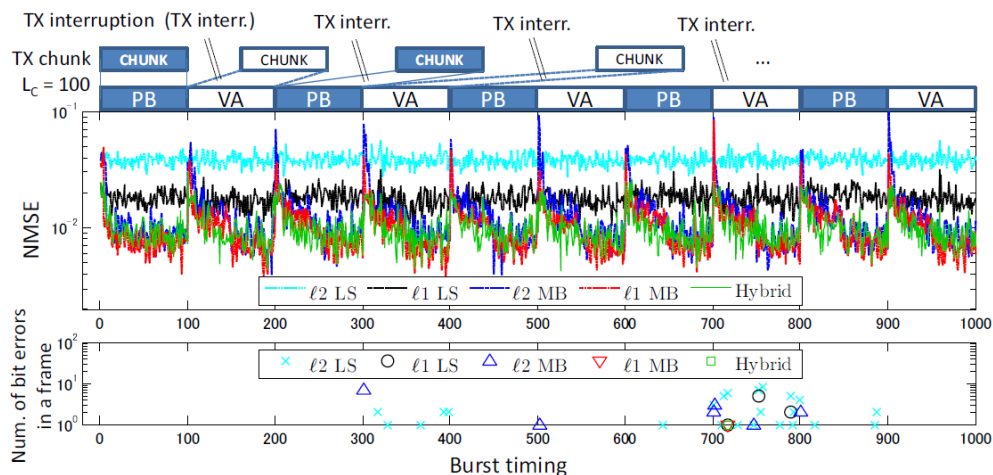


Figure 1 Normalized mean squared error (NMSE) トラッキング性能

研究概要

本研究では、将棋を対象として、大局観と呼ばれる長期的かつ全体的な視野に基づく判断能力や、棋譜の質を名局などと評価できる感性のモデル化を目標とする。コンピュータ将棋は、勝負という観点においてトッププロに迫るところまで来ている一方で、観る人を感動させる棋譜を残すとか、構想力や創造力といったコンピュータが及ばない領域も存在する。プロ棋士の対局、特に名局と評される棋譜においては、経験により培われた大局観によって形勢に優劣がついても将来を見越した逆転の可能性がある難解な局面となっており、勝ち負けが明解な局面は終局近くにしか表われない。一方、将棋の理解が深まるに従い、複雑な読みに裏付けられた妙手に感動したり、名局を評価したりできるようになる。これは、経験を積み重ねることによって、局面の難解さや芸術性といった評価指標を身につけ感性が磨かれていると考えられる。本研究の目的は、プロ棋士特有の投了を判断するための新たな評価指標、その計測方法、およびその指標を用いた投了のモデル化である。また、棋譜の芸術性を評価するための指標の計測方法や解析方法についても提案する。これらには、局面の難易度という共通の評価指標を含むと考えられる。本研究の特色は、mini-max 木における局面の難易度を示す評価指標を実用的な計測方法と解析により求めることができ、投了識別や名局判定など、その応用が示される点にある。

並列計算機を利用した検討の一つとして、トッププロ棋士が投了した棋譜を 500 局以上用意し、提案する投了確率モデルを検証した結果を示す。学習用棋譜とは別に評価用棋譜を用いて、投了確率が 50%以上の局面の中に含まれる投了局面の比率を適合率、投了局面のうち投了確率が 50%以上の比率を再現率として評価した。その結果、ウィンドウを有利な側のみにした探索における有効分岐因子を考慮することによって、高い適合率を維持しながら再現率が向上していることを確認した。トッププロでは再現率は 67%であったが、探索ノード数（計算量）を増加することによって再現率を向上できる見通しも得られ、もう一人の棋士については 80%の再現率が得られたことから、提案した投了モデルの有効性を検証することができた。

研究業績

- [1] 竹内章, 飯田弘之: 将棋における投了局面の識別, 情報処理学会論文誌, Vol.55, No.11, pp.2370-2376, (2014).
- [2] 竹内章, 鶴木祐史, 飯田弘之: 評価指標間の相関に基づく局面の難易度推定, 情報処理学会研究報告, Vol.2015-GI-33 No.13, 2015.3.
- [3] Takeuchi, A., Unoki, M., Iida, H.: An Approach to Estimating Decision Complexity for Better Understanding Playing Patterns of Masters, 3rd International Conference on Applied Computing & Information Technology, 2015.7.

障害原因解析における構成情報の統計的推論方式

情報科学研究科 坂下 幸徳

使用計算機 SGI Altix UV1000

研究概要

世界中のデータ量が 2020 年には 2013 年の約 10 倍に到達する見込みであり、これを格納するデータセンターが大規模化している。また、データセンターのサーバ・ストレージ・ネットワークスイッチなどのインフラストラクチャ機器に着目すると、仮想化技術の導入が進み構成が複雑化している。一方で、大規模・複雑化しているデータセンターを運用する管理者の数は一定もしくは削減傾向にある。そのため、管理者の負荷が増加し、データセンターの運用が危機的な状況にある。このようなデータセンターの運用の課題を解決すべく管理者を支援する研究として、障害時に原因を特定する障害原因解析技術が登場している。この障害原因解析技術はサーバ、ストレージ、スイッチなどの構成情報を使い解析処理を行う。しかし、大規模・複雑化が進むデータセンターでは、全ての機器の構成情報の取得が困難であり、適用範囲が狭い。そこで、本研究では、サーバ、ストレージ、スイッチなどのインフラストラクチャ機器が出力するログファイルを使い、統計的推論方式にて、情報取得できない機器の構成を推定する方式を提案した。統計的推論方式として、隠れマルコフモデルとベイズ推定を用いた。これにより、障害原因解析技術の適用範囲を拡大を狙う。本提案方式を適用した試作システムを使った実験の結果、最大 83 %の正解率による構成情報の推定に成功した。本実験では、物理サーバ 4 台、VM24 台、エンタープライズストレージ 2 台、FC スイッチ 2 台を対象とし、これら機器が出力する 16 週間分の/var 配下のログファイルおよび保守用ログファイルを用いた。さらに、ログファイルから構成情報を推定するために IP アドレスやホスト名の抽出と両推論方式で利用する統計データの算出に SGI Altix UV1000 を利用した。

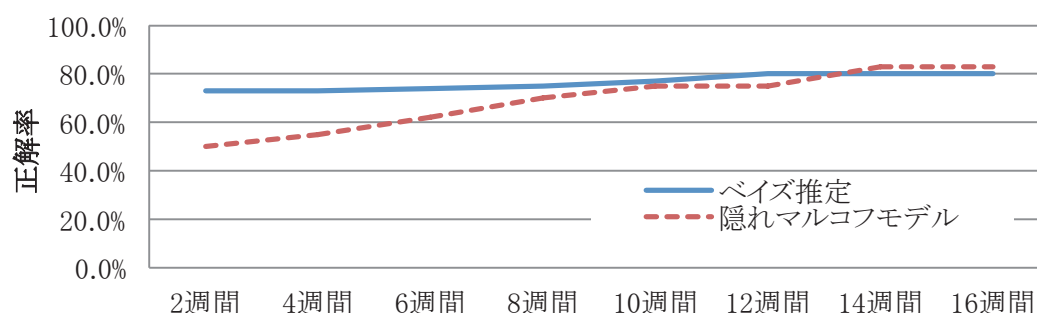


図 1 実験結果

本研究に関する論文

[1] 坂下幸徳, 東条敏, 敷田幹文. 障害原因解析における構成情報の統計的推論方式. 情報処理学会論文誌, Vol. 56, No. 3, pp. 1-10, 2015.

[2] 坂下幸徳, 東条敏, 敷田幹文. ベイズ推定を用いたIT システム管理向け構成情報推定方式の提案. 情報処理学会研究報告インターネットと運用技術, Vol. 20, No. 32, pp. 1-6, 2013.

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

情報社会基盤研究センター 佐藤幸紀
使用計算機 pcc, altix, xc30

JAIST の佐藤グループでは 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」)の支援を受けて「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インとして確立することを目指して研究開発を進めてきた。

2014 年度は、メモリモデルを用いたコード最適化計画の設計及び実装を主に取り組んだ。加えて、実アプリケーションのプロファイリング結果をソースコードのコード最適化にフィードバックするフィードバック駆動型ソースコード変換に基づく最適化の方式を検討し、その自動化のための概念設計を実施した。

メモリモデルを用いたコード最適化計画の設計及び実装に関しては、メモリ局所性プロファイラとメモリ性能シミュレータの機能強化を実施し、実アプリケーションからのフィードバックに基づきコード最適化計画の策定が可能となるようなユーザーインターフェースの設計を検討した。本ツール群に関しては Exana ツールとしてとりまとめ[6]、そのプロトタイプをチーム内やチーム外部の深く性能チューニングに携わっている研究チームに提供し、協力して検証およびチューニングへの実応用への課題を探った[3, 5]。特に、理研の計算科学研究機構ソフトウェア技術チーム(寺井優晃博士、南一生チームヘッド)と連携し、Exana にて理研の重点アプリや各種ミニアプリ(Fiber, Mantevo)のプロファイルを取得し、チューニングに実応用することに取り組んだ。現状の Exana は各種言語(C/C++, Fortran)、コンパイラ環境、MPI 環境、マルチスレッド環境に対応し、共有ライブラリ、動的・静的リンク、バッチジョブ、子プロセスのフォーク、再帰のあるプログラムもループ領域単位での解析が可能[1]となっており、Cray XC30, SGI Altix UV, TSUBAME 2.5 等のスパコン環境や汎用 x86Linux クラスタで動作が確認されるなどスパコンでの利用も実用的なレベルに達しつつある。また、Xeon Phi アクセラレータ向けのコードも解析できることを確認した。

加えて、メモリ階層を考慮した性能モデルを策定することに取り組んだ。本モデルは、ループラインモデルをベースとし、昨年度までに実装した BF 値解析機構やキャッシュシミュレータ

と連携し、各種パラメータを変化させた際のアプリケーション実行性能を予測する。この本モデルをコード最適化計画を策定する過程で利用することを想定し、特にキャッシュ階層の性能に与える影響を観測できるように拡張していくことを実施した[7, 8]。同時に、メモリアクセスパターン記述形式と再帰的パタン解析手法については、そのオーバーヘッド等の計測と実アプリケーションでの動作を目指した実用性の向上に取り組み[2, 4]、各種アプリケーションでの解析を実施した。

フィードバック駆動型ソースコード変換に基づく最適化機構の概念設計に関しては、コード最適化計画を立てる上で鍵となるメモリ階層を考慮した性能モデルを策定すると同時に、アプリケーションコードや各メモリ階層で実際に必要とされるメモリ局所性を Exana にて取得できることを確認した。

研究業績等

- [1] Yukinori Sato, Yasushi Inoguchi, Tadao Nakamura. Identifying Program Loop Nesting Structures during Execution of Machine Code. IEICE Transaction on Information and Systems, Vol.E97-D, No.9, pp.2371-2385, 2014. (DOI:10.1587/transinf.2013EDP7455)
- [2] Yuki Matsubara and Yukinori Sato. Online memory access pattern analysis on an application profiling tool. Proceedings of 2014 Second International Symposium on Computing and Networking, pp.602-604, 2014. (DOI:10.1109/CANDAR.2014.86) (In press)
- [3] Yuichiro Yasui, Katsuki Fujisawa, Yukinori Sato. Fast & Energy-Efficient Breadth-First Search on a Single NUMA System. International Supercomputing Conference 2014 (ISC'14), Lecture Notes in Computer Science Volume 8488, pp. 365-381, 2014. (DOI:10.1007/978-3-319-07518-1_23)
- [4] 松原裕貴, 佐藤幸紀. テンポラルブロッキングを適用したステンシルコードにおける階層的メモリアクセスパターン解析. 2014 年並列/分散/協調処理に関する『新潟』サマー・ワークショップ (SWoPP 新潟 2014). 朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター. 7月28日.
- [5] 佐藤幸紀. Exana ツールによるメモリアクセスプロファイリング. メモリプラスワークショップ--メモリとファイルストレージと OS と . JAIST 品川サテライトオフィス. 9月17日.
- [6] Yukinori Sato. Exana: An Application Profiling and Optimization Infrastructure for Accelerating Systems with Deeper Memory Hierarchy. JST/CREST International Symposium on Post Petascale System Software (ISP2S2), December 2014.
- [7] Shimpei Sato, Akihiko Saijo, Yukinori Sato. A Profiling Tool set for measuring B/F Ratios and Cache Behaviors from Actual Applications. JST/CREST International Symposium on Post Petascale System Software (ISP2S2), December 2014.
- [8] Shimpei Sato, Akihiko Saijo, Yukinori Sato. Profiling B/F Ratios and Cache Behaviors within Loop and Call Nests in the Actual Program Execution. 2014 ATIP Workshop: Japanese Research Toward Next-Generation Extreme Computing. Ernest N. Morial Convention Center. Nov. 17.

ステンシル計算を対象とした新しい性能モデルの策定に関する研究

東京工業大学 学術国際情報センター 佐藤 真平
(2015年3月まで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 所属)

使用計算機：pcc

高性能計算システムにおいて、高速計算を実現するためには数千から数万に及ぶ並列性を抽出する大規模並列化が必要となる。一方で、1ノードもしくはCPU単体におけるアプリケーションの性能は大規模並列化後の性能を決めるベースとなる要素である。アプリケーションのCPU単体におけるチューニングでは、性能モデルを用いた性能幅推定が重要となる。我々は、ステンシル計算コードを対象とする新しい性能モデルの策定を目指している。

ステンシル計算はHPC分野における重要な計算カーネルのひとつである。一般にシミュレーションする領域を格子で表し、それぞれの格子点の値を隣接する格子点の値を用いて更新する処理を時間ステップとして繰り返し実行する。この計算は、高い並列性を持つが、演算性能はメモリバンド幅律速であることが知られている。ステンシル計算の最適化の一つとしてテンポラルブロッキングがある。これは、空間ブロッキングを適用した範囲について時間ステップをすすめるブロッキングを行うことでメモリ参照の局所性を高める手法である。

本研究では、テンポラルブロッキングを適用したステンシル計算の性能モデルの策定を目指す。モデル策定のために、我々が開発を進めているアプリケーション性能解析ツール **Exana** による B/F 値の計測結果およびキャッシュシミュレータによる解析結果の利用を検討している[1-3]。発表文献[1-3]における実験では、pccを利用して、テンポラルブロッキングを適用したステンシル計算など複数のパラメタについて、**Exana** による解析を行った。

研究業績等

- [1] Shimpei Sato, Yuki Matsubara, Akihiko Saijo, and Yukinori Sato: An Application Profiling Toolchain for Accelerating Systems with Deeper Memory Hierarchy, JAIST Booth Exhibit at the 2014 International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage, and Analysis (SC '14), November 2014.
- [2] Shimpei Sato, Akihiko Saijo, and Yukinori Sato: Profiling B/F Ratios and Cache Behaviors within Loop and Call Nests in the Actual Program Execution, Poster session at 2014 ATIP Workshop on Japanese Research Toward Next-Generation Extreme Computing, November 2014. (Held in conjunction with SC)
- [3] Shimpei Sato, Akihiko Saijo, and Yukinori Sato: A Profiling Tool set for measuring B/F Ratios and Cache Behaviors from Actual Applications, Poster session at JST/CREST International Symposium on Post Petascale System Software (ISP2S2), December 2014.

血流解析におけるステント治療後の親血管拡大が脳動脈瘤に及ぼす影響

森 太志 (東京大学 特任研究員)

使用計算機: PC クラスタシステム (pcc, hpcc)、ScaleMP vSMP (vsmp)

日本の疾患別死亡率において、脳疾患は死亡率の高い疾患として知られている。脳疾患の主な原因は、脳動脈瘤の破裂が関係しており、瘤破裂を防ぐ治療が必要である。近年、患者の体に低侵襲的である血管内治療がおこなわれており、その中で **Flow-diverter** が注目されている。

Flow-diverter で用いられるステントは、瘤下に留置されることにより、瘤内への流入する血流を阻害する効果が実験や CFD 解析によって報告されている。しかしながら、ステント留置後の流入量の減少率は、ステントストラットによる血流阻害要因だけでは説明が付かないことが多く、流入量減少メカニズムはよく分かっていなかった。我々は、ステント留置後の血管形状は、ステントによって拡大していることに気づいた。ステント留置後の血管拡大は、脳動脈瘤に用いられる様々なステントにおいてみられる現象であったが、この血管拡大が脳動脈瘤にどのような影響があるかは分かっていなかった。

我々は、CFD 解析を用いて血管拡大が脳動脈瘤への流入量減少メカニズムに関係していることを国内外ではじめて解明した (Mori et al., 2014)。我々の先行研究では、血管の複雑性による血流変化を排除するために、CAD 形状による脳動脈瘤を模した形状による解析をおこなった。しかしながら、実際の血管形状は複雑な経路を通った流れが脳動脈瘤に流入するため、我々が先行研究で得た血管拡大による流入量減少メカニズムがあるかは分からなかった。そこで、我々は、脳動脈瘤疾患がある患者の医療画像から再構築された形状を用いて血管拡大が脳動脈瘤へ及ぼす影響を検討した (Mori et al. 2015)。本研究で用いた血管形状、ステント形状およびステント位置は、**Intracranial Stent Meeting** で提供された情報を利用している。

図 1 は、ステント留置前後の血管内の流れ様相を流線によって示した。ステント留置によって瘤内の流れのパターンが緩和され、血管拡大があるとさらに複雑性が緩和されていた。また、瘤内における流入速度は、ステントを留置したにも関わらず速い速度領域が残っていた。一方、血管拡大を考慮することによって速い速度領域が瘤上部までいかず瘤中間まで減少していた。これは、血管拡大による瘤前方に流れの変化やステント留置部分の体積が増加したことによる影響だと考える。ステント留置前後の瘤内への流入量比を評価した。血管拡大がない場合、ステントを留置したにも関わらず流入量率はほとんど変わっていない。一方で、血管拡大がある場合、血管拡大だけでも流入量減少効果は 33.6%あり、さらにステントを留置することによって 37.9%得られた。この 37.9%の内、4.3%がステントによる流入量阻害効果であった。

実血管モデル形状を用いて、ステント留置後の血管拡大が脳動脈瘤へ与える影響を検討

し、血管拡大による流入量減少メカニズムを明らかにした。瘤閉塞に関連がある瘤内への流入量や瘤壁面における壁ずり応力の低減が見られ、これらの結果は、瘤内の閉塞を促進させる可能性を示唆する。また、血管形状によっては、ステントストラットによる流入量阻害効果よりも血管拡大による流入量減少効果の方が大きい可能性があることを示した。

最後に、北陸先端科学技術大学院大学が所有する共有計算サーバによって、高い並列性を実現し、計算時間の短縮ができた。

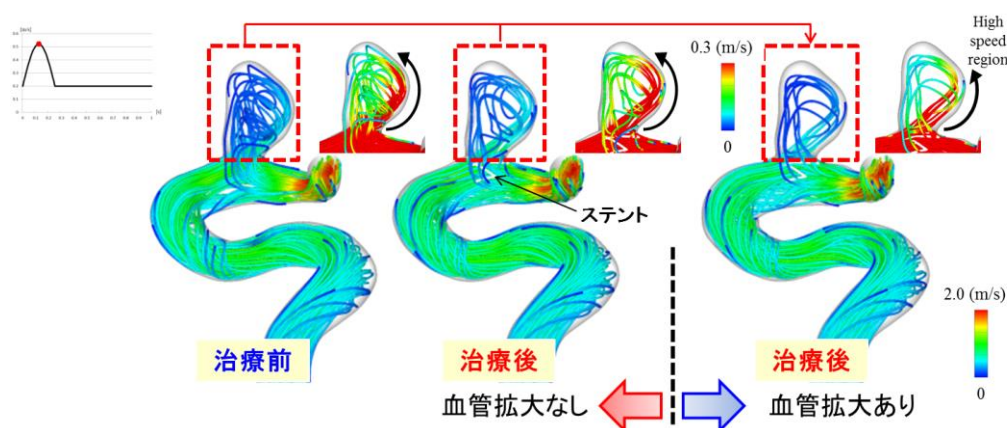


図1 ステント留置前後の脳動脈瘤内流れの様相
(青は流れの速度が遅く、赤は流れの速度が速い)

<業績>

1. Mori F, Ohta M, Matsuzawa T. "Changes in Blood Flow due to Stented Parent Artery Expansion in an Intracranial Aneurysm", Technology and health care: official journal of the European Society for Engineering and Medicine, Vol.23, pp.9-21 (2015).
2. Mori F, Hanida S, Ohta M, Matsuzawa T. "Effect of parent artery expansion by stent placement in cerebral aneurysms", Technology and health care: official journal of the European Society for Engineering and Medicine, Vol.22, No.2, pp.209-223 (2014).

3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

遺伝子アルゴリズムと第一原理計算の併用による Au クラスターの非経験的構造決定
(マテリアルサイエンス研究) 相原 亮一、谷池 俊明

背景

金属クラスターは、バルク金属や金属錯体とは異なる物性を示し、低温で CO 酸化触媒能を持つ Au クラスターが特に注目されている。これまでに、金属クラスターの構造のサイズ特異性、及び、反応性の形態依存性が実験科学的方法により明らかにされてきた。今後、金属クラスターの構造性能相関の系統的な解明や一般化という観点から、様々な構造を有するクラスターのデータを蓄積していくことが求められるが、広大な配向空間が故に、種々の計測機器の発展を以ってしてもクラスターのとり得る構造を多く網羅することは現実的ではない。

近年の計算機・計算理論の発達によって材料の高精度なシミュレーションが可能になり、複雑な材料系への適応が期待されている。しかし、第一原理計算による構造予測には、初期情報としての分子モデルの入力が必須であるため、複雑な材料系、特に原子レベルの実験データが得難い系においては、構造に関する情報が乏しいこと自体が大きな障壁となる。

本研究では、遺伝子アルゴリズム(GA)による広域最適化と、第一原理計算による局所最適化を併用した分子構造決定プログラムを開発した。計算対象として Au₂₀(魔法数)及び Au₃₀(非魔法数)クラスターを選択し、これらの最安定構造を開発したプログラムによって決定した。さらに、GA の過程で得られた種々の準安定構造を主成分解析(PCA)・階層的クラスタリング(HCA)によって構造分類し、CO 吸着におけるクラスターの構造的特徴と性能の相関を明らかにすることに成功した。

計算方法

開発したプログラムの概要を Fig. 1 に示す。プログラムの構成は以下のものである。

- (1) 乱数によるクラスター構造生成: 乱数を用いた原子配置でありながらも、配位数や結合距離などの上下限を通して非物理的な構造を排除する仕組みを設定した。
- (2) DFT 計算による構造最適化: 密度汎関数計算には DMol3 を使い、主に HPCC で実行した。交換相関汎関数として GGA PBE を、基底関数には DND 及び有効殻ポテンシャルを用いた。
- (3) 座標・エネルギーの読み込み
- (4) 適合度の決定: (2) で求めたエネルギー値に基づいて構造毎に適合度を計算する。
- (5) 座標・エネルギーのデータベースへの保存
- (6) 取捨選択: (4) で求めた適合度を用いて構造を取捨選択する。
- (7) 収束判断: 実行した3本のプログラムの最安定構造が、同一構造・同一エネルギーに一致した際に収束とみなす。
- (8) 遺伝子オペレーター: 収束に至らなかった場合、物理化学的考察に基づいた各種の交

又・変異オペレーターを親構造に作用させ、次世代の候補構造を作成する。(2)–(8)を収束判断に至るまでループさせる。

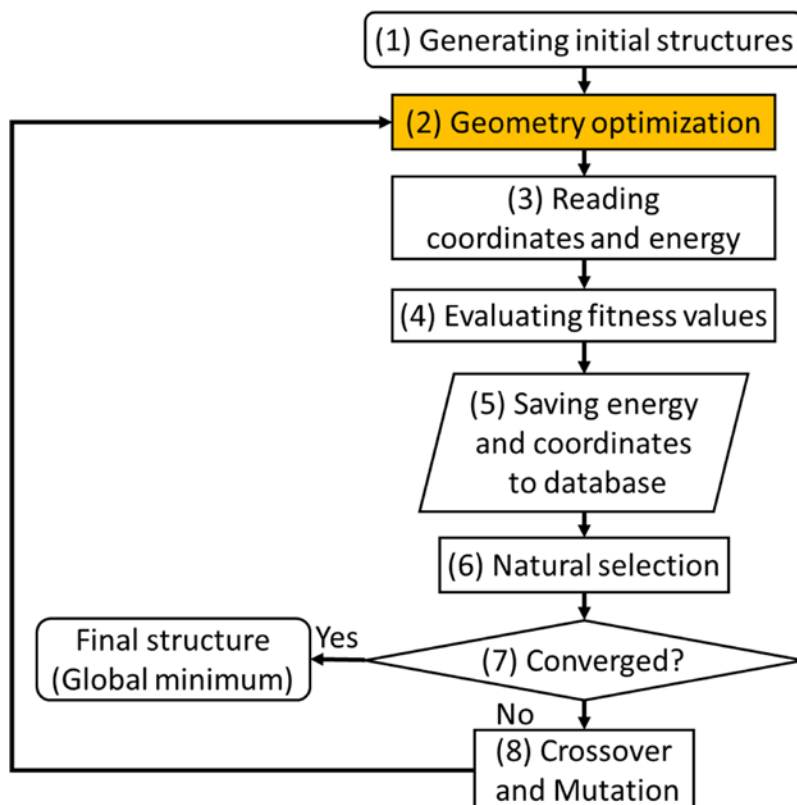


Fig. 1. Flowchart of the *ab-initio* structure determination program

成果

Au_{20} クラスタに対するベンチマーク計算の結果、僅か6世代で収束に至り、魔法数構造として知られるピラミッド型の最安定構造を得たことから、本プログラムの正常な機能を確認した。一方で、 Au_{30} クラスタについては並列 GA が収束に達するまでに60世代要し、計2940個の Au_{30} クラスタの構造を出力した (Fig. 2)。これらの中から構造・エネルギー値が類似するものを排除した後、PCA を実施し構造-エネルギーの相関図を獲た (Fig. 2)。更に、獲得した主成分スコアの類似度に基づいて HCA を実施し、準安定構造群をそれぞれ定義した後、各グループから代表構造を抽出し、全ての吸着サイトに際する CO 分子の吸着エネルギーを算出した (Fig. 4)。異種グループ間では所有するサイトの化学環境が異なることが明確に示され、単独で存在する尖った不飽和サイトが多い程 CO 吸着に適した構造であると言える。

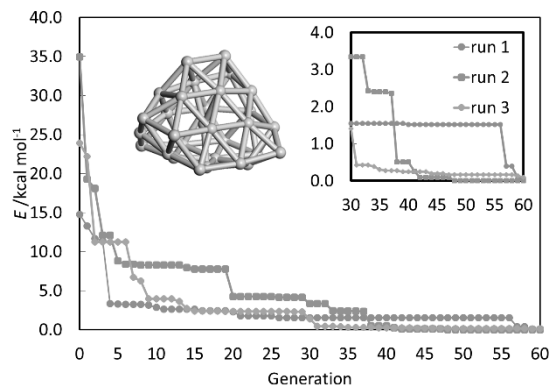


Fig. 2. Evolutionary progress plot for 3 parallel GA runs on Au₃₀

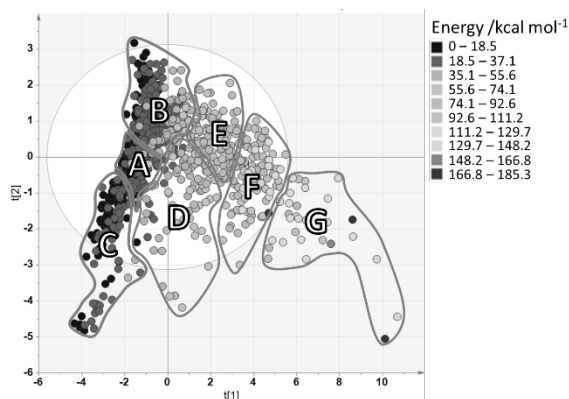


Fig. 3. Classification of metastable structures for Au₃₀

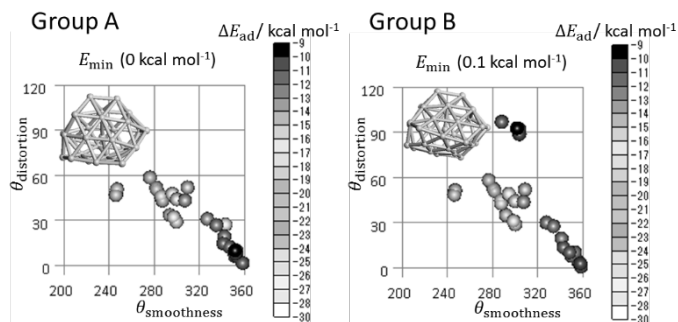


Fig. 4. Characteristics of adsorption sites and correlation with CO adsorption energy for Au₃₀ clusters in different classifications

結言

以上、本研究では多様な構造をとり得る金属クラスターの安定構造を非経験的に決定するプログラムを開発することに成功した。また、収束に至る過程で生み出される準安定構造群の分類と構造性能相関の検討に関する新たな方法論を提案した。

主な発表

1. “遺伝子アルゴリズムと第一原理計算の併用による金ナノクラスターの非経験的構造決定”, 相原 亮一, 谷池 俊明, 第 114 回触媒討論会, 広島, 2014 年 9 月 25-27 日.

Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films

School of Materials Science

Yuki Nagao

Used MPC : pcc

Recently, acid-functionalized or sulfonated polyimides (SPIs) have attracted interest as essential polymer electrolytes for fuel cells. SPIs have been used as possible substitutes for conventional perfluorinated ionomer membranes. However, proton conductivity, stability, and durability are still issues for SPIs because the sulfonated groups in the polymer electrolyte exhibit excessive swelling under fully hydrated conditions, which deteriorates their performance during fuel cell operation. Therefore, a number of structural investigations have been conducted to improve the proton conductivity and stability profiles of SPIs.

The author explored the effect of proton conductivity in SPI under nanostructured thin film systems. SPI film¹ confined to a thickness of 500 nm shows significant proton conductivity enhancement to a value of 3×10^{-1} S/cm. The infrared (IR) p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (p-MAIRS) and in situ grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) suggest that the SPI has the oriented organized structure. Such structural rearrangement results in a liquid-crystal-like ordered polymer structure. The preferred chain packing along the in-plane direction can have considerable influence on the charge transport characteristics. Density functional theory (DFT) calculations were performed using the DMol3 package in Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software). The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) function was chosen. The periodic unit almost matches the experimental d-spacing values of 16 and 22 Å ($q_y = 0.37$ and 0.28 \AA^{-1} , respectively).

Acknowledgment

The author would like to thank prof. Shusaku Nagano, Nagoya University for determining the organized structure by GI-SAXS.

Publication (peer-reviewed)

1. K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao, “Proton conductivity enhancement in oriented, sulfonated polyimide thin films”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19), 6895 - 6903 (2014).

A study on the proton transport property of oriented Nafion interface

School of Materials Science

Yuki Nagao, Yutaro Ono, Yanglu Guo

Used MPC : pcc

A fuel cell is one of the promising research fields because it gives us 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 catalyst because the fuel cell reaction occurs at this interface region.

We found that the polymer electrolyte membrane as a candidate for the polymer electrolyte fuel cell, Nafion, has oriented structure. This has been confirmed by one of the FT-IR measurement technique, which is called by MAIRS. This technique has one advantage to determine the oriented structure of the thin films. It can provide the information of the oriented angle for each functional group. In the previous study, we found unknown IR band at 1260 cm^{-1} . For the assignment of this unknown band, DFT calculation was carried out. From quantum chemistry calculations, using a DMol3 package in Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software Inc.), this peak had been 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. In this study, a more accurate model for the Nafion structure was determined for the DFT calculation. The modified part for the model structure is only to provide the longer CF_2 main chain. Finally we have obtained different results compared to the previous one. Most of the literature were focusing on only the structure at the side chain. However, our result suggests that the length of the main chain is also one of the important parameters for the DFT calculation.

Presentation (査読なし)

1.

Fabrication and Evaluation of Nafion Ultra-thin Film by Inkjet Printing

Y. Guo, Y. Nagao

日本化学会第 95 春季年会(2015) 2015, 3, 27

2.

異なる基板上に成膜した Nafion 薄膜の界面構造とプロトン輸送特性の評価

小野祐太郎, 長尾祐樹

日本化学会第 95 春季年会(2015) 2015, 3, 26-29

3.

The correlation of the interfacial structure and proton transport properties of Nafion thin film at the Pt interface

Y. Ono, Y. Nagao

JAIST Japan-India Symposium on Materials Science 2015 (JISMS 2015) 2015, 3, 2-3

4.

Fabrication and Evaluation of Nafion Thin Film by Inkjet Printing

Yanglu Guo, Yuki Nagao

平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会 2014, 11, 21

5.

Nafion-白金界面構造とプロトン輸送の評価

小野祐太郎, 長尾祐樹

平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会 2014, 11, 21

6.

Nafion-白金界面構造とプロトン輸送の評価

小野祐太郎, 長尾祐樹

第 40 回固体イオニクス討論会 2014, 11, 16-18

7.

Nafion-白金界面構造とプロトン輸送の評価

小野祐太郎, 長尾祐樹

第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 2014, 10, 16

A study on the proton conductive organized polyimides

School of Materials Science

Yuki Nagao, Karthik Krishnan, Kazuki Ohno,

Hironori Kobayashi, Shinya Tsuyuki

Used MPC : pcc

Fuel cell is one of the promising research fields because it gives us ideal power sources for use with portable electronic devices. One of the most urgent subjects in this field is to develop the high performance polymer electrolytes with high proton conductivity, high mechanical stability, high chemical stability, and low cost. Most of the conventional polymer electrolytes are amorphous. Therefore the discussion on the relationship between the structure and proton transport property sometimes seems hard.

Sulfonated polyimide (SPI) is a candidate for the proton conductive polymer electrolyte as the polymer electrolyte fuel cell. SPI has rigid main chain, good chemical and mechanical strength. One characteristic is known as easily introducing functional groups by the chemical modification at the side chain. Our research group found that this modified SPI exhibits the organized structure with lyotropic liquid crystal property. To discuss the organized structure from the X-ray diffraction analysis, DFT calculation was carried out to optimize the SPI structure using a DMol3 package in Materials Studio v6.0.0 (Accelrys Software Inc.). The results from the X-rays analysis can be explained by the results from the DFT calculation.

Presentation (査読なし)

1.

アルキルスルホン化ポリイミドにおけるライオトロピック液晶性により誘起された規則構造とプロトン伝導性の相関関係 [共同研究]

後藤峻介, 原光生, 長尾祐樹, 永野修作

日本化学会第 95 春季年会(2015) 2015, 3, 27-30

2.

組織構造を有する新規スルホン化ポリイミドのプロトン輸送特性

大野一樹, 後藤峻介, 原光生, 永野修作, 長尾祐樹

日本化学会第 95 春季年会(2015) 2015, 3, 29

3.

Proton Conductivity Enhancement in Organized Polyimide Thin Films [Invited]

Y. Nagao, K. Krishnan, M. Hara, S. Nagano

ISPlasma2015 / IC-PLANTS2015 2015, 3, 29

4.

アルキルスルホン化ポリイミド薄膜のライオトロピック液晶性により誘起された規則構造とプロトン伝導性の相関 [共同研究]

後藤峻介, 原光生, 長尾祐樹, 永野修作

2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015, 3, 11-14

5.

Proton transport property in organized polyimide thin films [Invited]

Y. Nagao

JAIST Japan-India Symposium on Materials Science 2015 (JISMS 2015) 2015, 3, 2-3

6.

スルホン化ポリイミド薄膜における組織構造とプロトン輸送 [Invited]

長尾祐樹

第 7 回バイオナノシステムズ研究会 2014, 12, 18

7.

FET によるプロトン輸送と空間電荷密度の制御

小林大謹, 増島弘顕, 早水裕平, 長尾祐樹

平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会 2014, 11, 21

8.

組織構造を有する新規スルホン化ポリイミド薄膜のプロトン輸送特性

大野一樹, 大野慶太, 後藤峻介, 原光生, 永野修作, 長尾祐樹

平成 26 年度北陸地区講演会と研究発表会 2014, 11, 21

9.

スルホン化ポリイミド薄膜における組織構造とプロトン輸送

長尾祐樹, Karthik Krishnan, 野呂優喜, 大野一樹, 水野佑, 原光生, 永野修作

第 40 回固体イオニクス討論会 2014, 11, 16-18

10.

組織構造を有する新規スルホン化ポリイミド薄膜のプロトン輸送特性

大野一樹, 大野慶太, 後藤峻介, 原光生, 永野修作, 長尾祐樹

第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 2014, 10, 16

11.

高プロトン伝導性ポリイミド薄膜中に形成されるリオトロピックラメラ構造 [共同研究]

永野修作, 岩附紘子, 野呂優喜, Karthik Krishnan, 原光生, 長尾祐樹

第 63 回高分子討論会 2014, 9, 24-26

12.

Proton transportation property of new polyimide having orientation

Kazuki Ohno, H. Kobayashi, Keita Ohno, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao
IUMRS-ICA 2014 2014, 8, 26

13.

Proton Transport Property in oriented thin films

Y. Nagao, K. Krishnan, M. Noro, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano

IUMRS-ICA 2014 2014, 8, 26

14.

Large-Scale Crystalline Packing and Enhanced Proton Transport in Molecularly
Organized Sulfonated Polyimide Thin Films

K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, Y. Nagao

JAIST Japan-India Symposium on Automotive Technologies (Energy, Fuel and Plastics)

2014, 8, 5

15.

Proton Transport Property in organized polyimide thin films [Invited]

Y. Nagao, K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano

JAIST Japan-India Symposium on Automotive Technologies (Energy, Fuel and Plastics)

2014, 8, 4

16.

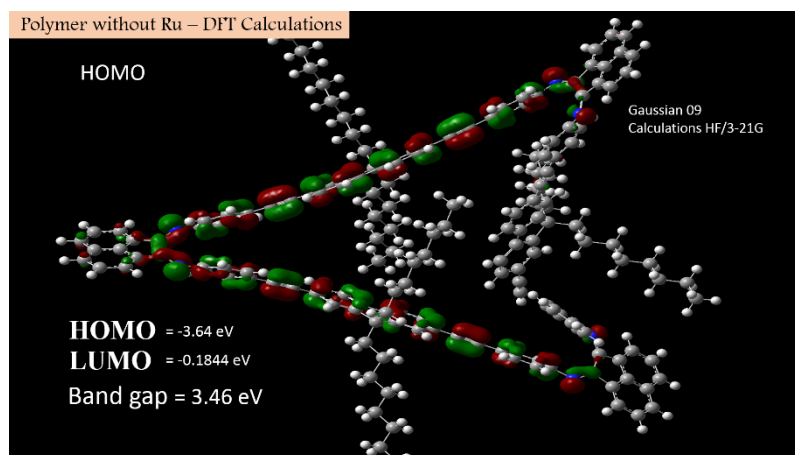
Proton transport in organized polyimide thin films [Invited]

Y. Nagao, K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano

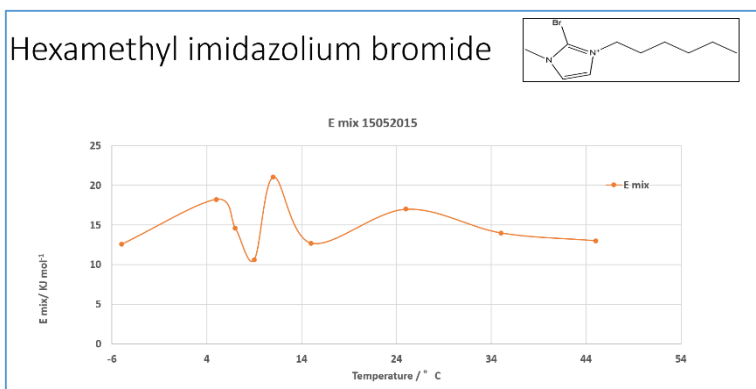
Material Architectonics on Sustainable Action (MANA,NIMS&PRESTO,JST) 2014, 7,

CLUSTER COMPUTING SYSTEM – UTILIZATION BY MATSUMI LABORATORY

1. **Gaussian 09W:** Matsumi laboratory has been working vigorously in synthesizing a bio-friendly and highly efficient sensitizer for the TiO₂ semiconductor which can be employed for photoelectrochemical water splitting to generate hydrogen. Generally, the sensitizers are incorporated with ruthenium ion in order to effectively separate the charge and inject the electron in to the semiconductor. Understanding, the band gap energy and the HOMO, LUMO values are of major importance for determining the efficiency of the sensitizer. Gaussian software is a powerful tool in such calculations. Matsumi laboratory has effectively utilized this software in developing a number of such sensitizers. As a recent development we had developed a new π -conjugated polymer which can act as a dye. The electronic conjugation of the polymer and the unique start-like conformation of the polymer and the possibility of creating a metal center with Ru, made this polymer highly interesting.



2. **BLENDS Materials Studio:** Matsumi Group is involved in making new ionic liquids and its interaction with water. Determining the critical solution temperature i.e., the temperature at which the binary mixture undergoes a phase transition required meticulous experimental procedures. In order to effectively determine the precise miscibility characteristics of the new ionic liquid,



BLENDS of Materials Studio was effectively used. The ionic liquid with unique miscibility characteristics showed distinguishable trend in its energy of mixing with temperature.

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

M. Manoharan

Mizuta Lab, School of Material science, JAIST,

Machines used: Cray XC30, SGI Altix4700

Program code: OpenMX, SIESTA, Quantum ESPRESSO

XC30 → 256-2048 cores/job; Altix UV1000:64-128CPUs/job

Along with the downscaling trend of CMOS fabrication, the thickness of Si channels has also been reduced continuously. Five atomic layers thin channel of the silicon-on-insulator MOSFETs has already been reported. As the channel thickness is extremely thin, phonons in such films are expected to behave in a different manner to those for bulk Si. We have calculated the phonon band dispersion from three to ten layers. In order to construct the initial atomistic structure, a few atom layers were first extracted from bulk crystal. And then each two valence bonds of surface Si were terminated by hydrogen atoms. In the gamma point to (1 -1 0) direction, we clearly see the phonon bandgap (PhBG). Inner silicon atoms showed the flexural mode. But the motion of surface silicon atoms is heavily influenced by the surface Hydrogen atoms transverse mode. These were done by using the density-functional theory simulator Quantum espresso. In the gas molecule physical adsorption, the van der Waals bonding plays a crucial role. In order to do more accurate gas adsorption calculations, we have used the nonlocal correlation functional proposed by Dion et al.. vdW-DF calculations were performed with SIESTA and molecular dynamics simulations were done with OpenMX package.

Publications:

1. Edge irregularities in extremely down-scaled graphene nanoribbon devices: role of channel width M Manoharan and Hiroshi Mizuta, Mater. Res. Express, Vol. 1, 045605, 2014.
2. Electrical properties of graphene nanodevices modified by helium ion irradiation S. Hang, Z. Moktadir, M. Muruganathan and H. Mizuta Helium/Neon Ion Microscopy Workshop, Trinity College Dublin, Ireland, 13 July 2015.
3. Graphene NEMS Technology for Advanced Sensing and Switches (Invited Talk) H. Mizuta, J. Sun, M. E. Schmidt and M. Muruganathan 2015 UK-Japan Si Nanoelectronics & Nanotechnology Symposium, Southampton, UK, 9 - 10 July 2015.
4. Graphene-based nanoelectronic and nano-electro-mechanical (NEM) devices (Invited Talk) H. Mizuta, J. Sun, T. Iwasaki, M. Schmidt and M. Muruganathan 3rd Bilateral Italy-Japan Seminar Silicon Nanoelectronics for Advanced Applications, Kyoto, 16 June 2015.
5. Fabrication and characterization of downscaled graphene nanoelectronic devices and NEMS (Invited Talk) H. Mizuta, T. Iwasaki, N. Kalhor, S. Hang, Z. Moktadir, J. Sun and M. Muruganathan The 1st Malaysia-Japan Joint Symposium on Nanotechnology, Kuala Lumpur, 10 December 2014.
6. Role of the electric field in the carbon dioxide molecule absorption on graphene: Density functional theory simulation Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日-14 日 東海大学湘南キャンパス.
7. Atomistic phonon study of Hydrogen-terminated extremely thin silicon films Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 2015 年 3 月 11 日-14 日東海大学湘南キャンパス.

Theoretical study of the Proton Transfer Process on Human Carbonic Anhydrase II

Center for Nano Materials and Technology

Muhamad Koyimatu, Hideto Shimahara

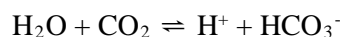
in collaboration with Kimikazu Sugimori, and Hidemi Nagao (Kanazawa University)

Machine: SGI altix-UV 1000

A proton of water molecule can be easily transferred to another water molecule. The manner in which protons rapidly jump one after another in water molecules is called as "proton transfer or proton jumping" that causes the increase of ionic mobility of hydroxide ion (OH^-) and hydronium ion (H_3O^+) in aqueous solution. In fact, the migration rates of these ions are anomalously large (197.6 and $362.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively). In addition, dynamics of such proton transfer between acid and base are thought to be involved in various reaction pathways. This ability can be a key feature of many organic and biochemical reactions.

An example of the proton transfer can be seen in an active site of zinc-containing enzyme, Carbonic Anhydrase (CA). This enzyme regulates the acid-base balance and pH in blood and other animal tissues, and facilitates the transport of carbon dioxide and protons in the intracellular space, across biological membranes and in the layers of the extracellular space. This enzyme is present in most of organisms, from bacteria to plant.

CA catalyzes the reversible reaction between carbon dioxide (CO_2) hydration and bicarbonate (HCO_3^-) dehydration, by the following reaction



The proton that is produced by this reaction is known to be transferred from zinc-bound water to an exogenous proton acceptor such as a buffer molecule in solution. Here, the human type II isozyme of CA (HCAII) is focused since this enzyme should have an efficient process of proton transfer because of the fastest catalytic rate among CA isozymes (10^6 s^{-1}).

The X-ray analysis shows the structure of HCA II, in which the active site consists of the zinc atom, several residues, and several water molecules, as shown in Figure 1 (atoms were extracted from the protein data bank (pdb) file: 2CBA). In the active site, a functional group that can easily accept the productive proton is the imidazole ring of His64. The distance between a nitrogen atom of His64 and zinc-bound water (ZnO) is approximately 7.5 \AA , and several water molecules are visible between them, so that His64 and ZnO are connected by these water molecules that are called as water-bridge, as shown in Figure 2. Therefore, His64 is widely accepted to facilitate the transfer of proton from the zinc-bound water to a buffer molecule. In fact, replacing His64 with another residue causes the decrease of the catalytic rate of enzyme.

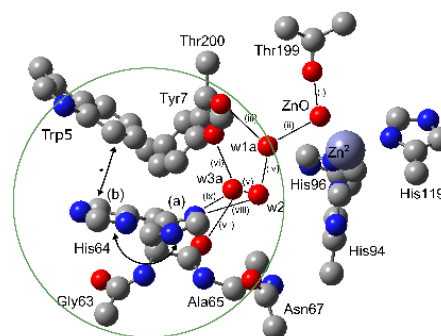


Figure 1. Active site of HCA II.

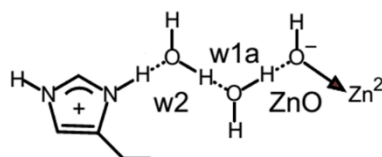
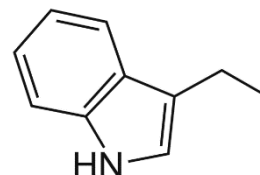


Figure 2. Water-bridge between His64 and Zn.

Note that the imidazole ring of His64 has two conformations, “(a) in” and “(b) out”, as shown in Figure 1. Based on the structure, the proton transfer had ever been assumed to be related with a rotational motion or swinging motion between (a) and (b) (in order to draw the motion, an arrow is used between them in the figure). However, a lot of researchers did not agree with this assumption. In this study, the rotational properties of His64 were investigated by a large scale machine SGI Altix UV1000 equipped with the program of quantum chemistry, Gaussian 09, since such large model of molecular structure cannot be simulated by using a personal computer.

The structure of imidazole ring is thought to be finely tuned by the residues surrounding His64. For example, the imidazole ring is closest to the indole ring of Trp5 as shown in Figure 3. These aromatic rings should interact with each other, and such interaction is called as the π -stacking interaction to which an electron correlation is deeply related.



When the structure having electron correlation is calculated to obtain a reliable energy value, it takes much time because a higher level of calculation should be used. The method that is called as the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) is generally used to create trustworthy models having electron correlation (we also compared this method with a density functional theory such as B3LYP and M06-2X). And then, we tried investigating whether the indole ring of Trp5 affects the structural property of His64 (in addition, Tyr7, Gly63, and Ala65 were also considered) before applying the MP2 to the full structure of active site.

Figure 3. Indole ring of Trp5 that should interact with imidazole ring of His64.

Using the MP2, B3LYP, and M06-2X methods and the structure having Trp5, Tyr7, Gly63, His64, and Ala65, we were focusing on obtaining the energy for binding His64 with Trp5 (called as the binding energy) and the energy for the rotational motion of His64. Especially, the structures having two neutral forms or positively charged form of His64 as shown in Figure 5 were also considered. Totally, 234 structures were calculated. As a result, the energetic contribution of Trp5 to the His64 was calculated to be 1.73-1.83 kcal/mol, whereas Tyr7 was found to be no contribution. In addition, the rotational angle-dependent curves were obtained. Figure 4 shows

the result of MP2 in which the rotation around the $C\alpha$ - $C\beta$ bond of His64 was defined by the $N-C\alpha-C\beta-C\gamma$ dihedral angle: χ_1 . This figure shows that Trp5 can stabilize the “out” conformation of all forms of His64, compared to the “in”. Especially, the curve of charged form of His64 shows the highest stabilization in the “out” conformation that indicates there is no occasion for the charged form of His64 having the productive proton to rotate from “in” to “out” in proton-transfer process during catalysis of HCAII. This finding causes a PhD degree was given to Muhamad Koyimatu.

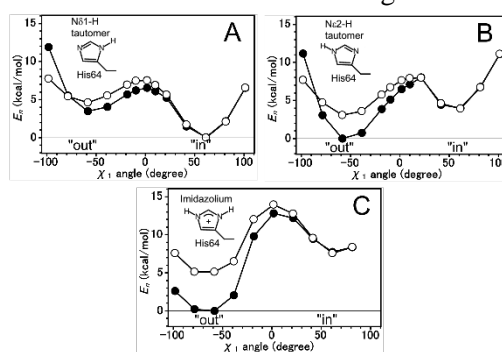


Figure 4. χ_1 angle-dependent curves of the structure. The closed circle and the open circle refer to the structure with and without Trp5, respectively.

Now, we are trying to confirm the relation of His64 to the manner of rotation as described above in the structure as shown in Figure 1. Beside three forms of His64 as explained before, we add another imidazolium ion at more acidic pH. Totally 144 structures have been calculated by using M06-2X and MP2 methods. The current results shows that the water-bridge formation contribute to the stabilization of the “in” conformation, and could affected the preferred orientation of His64.

The importance of the water-bridge formation and the π -stacking interaction, should be considered on the further simulation of HCA II, such as whole structure simulation. The whole structure simulation was planned to be carried out with the combination of quantum mechanics (QM) and molecular mechanics (MM) on AMBER molecular dynamics package. On another researcher report, the water-bridge and Trp5 has not been considered on the QM part. In order to verify this suggestion, we will conduct the QM/MM simulation. The goal of our study is to clarify the detailed mechanism of catalysis.

List of conferences and articles:

1. Theoretical Study of Tautomerization and Conformations of His64 in Human Carbonic Anhydrase II (HCA II), M. Koyimatu, H. Shimahara, K. Sugimori, K. Kawaguchi, H. Saito, and H. Nagao. The 8th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science 2014, Hiroshima, Sep. 21-24, 2015.
2. Experimental and Theoretical Approach to Proton-transfer in Catalysis by Carbonic Anhydrase, H. Shimahara, M. Koyimatu, K. Sugimori, K. Kawaguchi, H. Saito, and H. Nagao. The 8th Annual Meeting of Japan Society for Molecular Science 2014, Hiroshima, Sep. 21-24, 2015.
3. Theoretical Study of the Dependence of Chemical Reaction on Tautomeric form of His64 in The Active Site of Human Carbonic Anhydrase II, M. Koyimatu, Doctoral Thesis, 2014.

粗視化分子動力学シミュレーションによる荷電脂質二重膜の相分離と変形のカップリング

マテリアルサイエンス研究科 助教 下川 直史

使用計算機：SGI Altix UV1000

【概要】

リン脂質は親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性分子の代表例であり、水中で自発的に二重膜構造を形成する。この二重膜構造は細胞膜・生体膜の基本構造であるため、リン脂質二重膜は細胞膜のモデル系として注目されている。複数のリン脂質等から形成されている細胞膜において、すべての構成成分が均一に分散しているのではなく、飽和脂質とコレステロールに富んだ「ラフト」と言われる構造が形成されている可能性が示唆されている[1]。このラフトはシグナル伝達や膜輸送に関与していると考えられているため、その形成メカニズムの解明は生物学的に重要である。そればかりか、この二次元面内での構造形成は物理学的に「相分離」として捉えることができ、ソフトマター物理の観点からも興味深い研究テーマであると言える。

現在までに多くのモデル系での相分離研究が行われてきたが、そのほとんどが電氣的に中性なリン脂質を用いている。しかし、生体内には負電荷脂質が存在しており、その静電相互作用が相分離にどのような影響を与えているかはいまだに明らかになっていない。さらに、細胞形状の変化に対する荷電脂質の役割も十分に理解されていない。そこで、荷電脂質を含む脂質二重膜での相分離[2]と変形の挙動を実験的に明らかにしてきた。その結果、中性飽和脂質/中性不飽和脂質と荷電飽和脂質/中性不飽和脂質の各二成分系では相分離は起きるが膜の形状変化は見られなかった。しかし、中性飽和脂質/荷電不飽和脂質の二成分系では相分離の後に自発的な膜孔(pore)形成が観察された。さらに塩の添加により、この膜孔形成は抑制されることがわかった。

この実験結果を再現・検証するために、粗視化分子動力学シミュレーションにより相分離と膜孔形成を確認した。I. R. Cooke らのモデル[3]を拡張し、リン脂質の親水頭部間に Debye-Hückel 型の静電ポテンシャルを導入した。その結果、荷電飽和脂質の系では膜孔形成は観察されなかったが

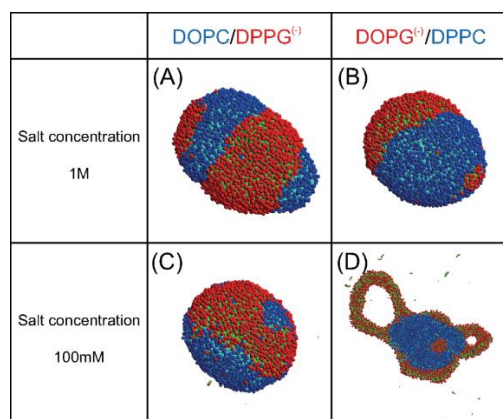


Fig.1：粗視化分子動力学シミュレーションのスナップショット。赤が荷電脂質、青が中性脂質を表わす。混合比は荷電脂質:中性脂質=1:1 で総分子数は 5000。(A)荷電飽和脂質/中性不飽和脂質の系、塩濃度 1M (B)中性飽和脂質/荷電不飽和脂質の系、塩濃度 1M (C) 荷電飽和脂質/中性不飽和脂質の系、塩濃度 100mM (D) 中性飽和脂質/荷電不飽和脂質の系、塩濃度 100mM。ステップ数 7000。

(Fig.1(A)、(C))、荷電不飽和脂質の系では膜孔が形成されることがわかった(Fig.1(D))。さらに、塩濃度は上げると膜孔が閉じるといった実験と同じ挙動を示した(Fig.1(B))。また、荷電脂質が膜孔の縁に局在し、膜孔を安定化していることがわかり、実験では観察の難しかった膜孔の縁の安定化機構に関する知見も得られた。

【参考文献】

- [1] K. Simons, E. Ikonen, *Nature*, **387**, 569 (1997).
- [2] H. Himeno, N. Shimokawa, S. Komura, D. Andelman, T. Hamada, M. Takagi, *Soft Matter*, **10**, 7959 (2014).
- [3] I. R. Cooke, K. Kremer, M. Deserno, *Phys. Rev. E*, **72**, 011506 (2005).

【研究業績】

姫野 泰輝, 下川 直史, 濱田 勉, 高木 昌宏, “荷電脂質を含むベシクルにおける膜孔形成と相分離構造とのカップリング”, 日本物理学会 2014 年秋季大会

姫野 泰輝, “Investigation about effect of charged phospholipids on structure of lipid bilayer vesicles: coupling between 2D-phase separation and 3D-pore formation (静電作用による脂質二分子膜小胞の秩序形成メカニズムの解明: 2次元相分離構造と3次元膜孔形成のカップリング)”, 2014, 北陸先端科学技術大学院大学, 博士論文

回転する自走粒子の集団運動

Collective motion of rotating self-propelled particles

マテリアルサイエンス研究科 助教 永井 健

Vicsekモデルをはじめとした対称性のみを考慮したエージェント・ベース・モデルの解析によって短距離の運動方向に関する相互作用を持った自走粒子集団中の普遍則が明らかになってきている。例えば粒子の相互作用の対称性で決まる秩序層への相転移や、ジャイアントナンバーフラクチュエーションと呼ばれる秩序相に存在する異常な密度ゆらぎなどである。現実世界でも加振した粉体やガラス面上を運動するアクチンの集団運動中にこれらの性質が確認されている。またVicsekモデルに類似の数理モデルを用いていくつかの生物集団の運動がよく再現されることが報告されており、多種多様な集団運動の横断的な理解が可能であると期待されている。

上記の研究中の数理モデルにおいて、運動方向に加わるノイズとして時間的に無相関なホワイトノイズが用いられてきた。ここで鳥などの大きな自走粒子を考えると、慣性が効いたため回転速度が時間的に無相関とはなり得ない。実際、回転速度に一定の履歴を考慮した数理モデルを用いると魚や鳥の群れ運動がよく解析できることが報告されている。またマイコプラズマのガラス板上の滑走運動など、慣性が効かなくても回転速度を維持する自走粒子も知られている。このように現実世界では回転速度がしばらく維持される状況がしばしば見られるものの、回転速度の相関時間に対する自走粒子の集団運動の依存性に関する系統的研究はこれまでなかった。そのため集団運動中で回転速度の履歴が果たす役割は明らかになっていなかった。

そこで我々はまず下記のモデルを用いて回転速度の相関時間を変数とした集団運動の相図を描いた。

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{x}}_i &= (\cos \theta_i, \sin \theta_i) \\ \frac{d\theta_i}{dt} &= \frac{\alpha}{N_i} \sum_{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i| < 1} \sin[m(\theta_j - \theta_i)] + \omega_i(t)\end{aligned}$$

ここで ω_i はOrnstein-Uhlenbeck過程や $\pm \omega_0$ の値をポアソン過程で切り替えるランダム電信ノイズなどの相関時間 τ の有色ノイズである。このモデルを用い、 τ と平均密度 ρ を変化させて集団運動の変化を追った。この結果、有限の τ によって[1]に報告した渦の六角格子だけでなく様々な集団運動が生じることが明らかになった。例えば、渦状の構造ができるが格子は組まないアクティブフォーム、一方向に揃ったパケット状の構造、ランダム状態とネマチック状態が混ざった相などが生じる。特にネマチック相互作用しか考慮していないにもかかわらず、パケット状の一様に方向の揃った相が生じることは特筆に値する。我々は更に ω_i がランダム電信ノイズで τ が大きい時の上式の連続場記述を導出し、[1]中に報告した渦の六角格子の形成メカニズムを探った。この時孤立した粒子は時計回りか反時計回りをするため、粒子の位置 \mathbf{x} と粒子の運動方向 θ の2変数から円軌道の中心位置 \mathbf{r} と粒子の運動方向 θ の2変数に変数変換できる。粒子が一回転する間の粒子の密度場の変化が小さいとすると、下記のような \mathbf{r} の密度場 $F(\mathbf{r})$ に関する連続場方程式が得られる。

$$\frac{\partial F_{\pm}}{\partial t} = -D\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot F_{\pm}(\mathbf{r}) \int d\xi \mathbf{K}(\mathbf{r} - \xi) [F_{\pm}(\xi) + F_{\mp}(\xi)] + \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta F_{\mp}(\mathbf{r} + D\mathbf{e}_{\theta}) - F_{\pm}(\mathbf{r}) \right\},$$

ここで $D=2/\omega_0$ とする。ここから回転運動と短距離のネマチック相互作用により、図1左のような近くにいる時は引力、離れていると斥力となる実効的な相互作用 \mathbf{K} (図1左) が粒子間に働くことがわかった。図1右のような六角格子模様への転移点が多粒子モデルの相図中の転移点をよく再現していたため、この実効的相互作用により渦の六角格子が生じることが明らかになった。

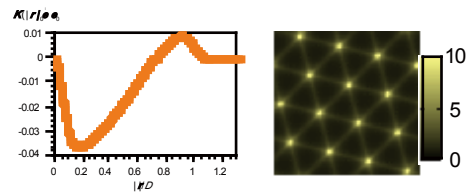


図 1: 左は $\mathbf{K}(\mathbf{r})$ 、右図は定常状態での $F_+(\mathbf{r}) + F_-(\mathbf{r})$ 。
 $D=10$ 、 $\alpha=0.05$ で $F_+(\mathbf{r}) + F_-(\mathbf{r})$ の平均値は 2。

参考文献:

[1] Yutaka Sumino, Ken H. Nagai, Yuji Shitaka, Dan Tanaka, Kenichi Yoshikawa, Hugues Chaté, Kazuhiro Oiwa, Nature, **483**, 448-452 (2012).

研究業績

K. H. Nagai, Y. Sumino, R. Montagne, I. S. Aranson, H. Chaté, Physical Review Letters, **114**, 168001 (2015).

使用計算機: CX250

大規模第一原理分子動力学計算と無容器放射光 X 線 全散乱実験を併用した超高温融体の原子・電子レベル構造解析

マテリアルサイエンス研究科 小原真司
使用計算機 Cray XC30

我々は、大型放射光施設 SPring-8 において、SPring-8 の特徴である高エネルギーを用いたガラス・液体・アモルファスの全散乱実験を行い、「乱れた構造に潜む秩序」を解明することに取り組んできた。一方で、液体試料を不活性ガスで容器なしで保持するガス浮遊炉の開発を行い、レーザー加熱による 3000°C までの超高温無容器実験環境の構築を行ってきた。本装置を用いて高融点酸化物であり、ガラスにならない物質として知られている二酸化ジルコニウム(ZrO_2)液体の全散乱実験を 2600~2800°C の間で行った。そして、この液体の原子・電子レベルで解析するために、501 個の粒子数の液体の大規模第一原理分子動力学計算をプログラムコード CP2K を用いて行った。その結果、計算から得られた構造モデルは全散乱実験データを忠実に再現していることが確認できた。これら実験と理論の融合により、 ZrO_2 液体はガラスになりやすい SiO_2 液体に比べて、構造が極めて乱れており、その乱れにより ZrO_2 液体は結晶に比べて電子がより動きやすくなく、粘性が極めて低い液体であると結論づけることに成功した。今後こういった理論と実験の融合により、様々な材料の機能発現メカニズムを明らかにすることができると考えている。

研究業績

- (1) S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki
Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid
Nat. Commun., **5**, 5892 (2014).
- (2) N. Kitamura, J. Akola, S. Kohara, K. Fujimoto and Y. Idemoto
Proton distribution and dynamics in Y- and Zn-Doped $BaZrO_3$
J. Phys. Chem. C, **118**, 18846 (2014).
- (3) S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe and T. Usuki
Atomic and electronic structure of levitated ZrO_2 liquid
Liquids 2014: 9th liquid matter conference, 2014 年 7 月 21~25 日, リスボン
- (4) 小原真司, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, 尾原幸治, 伊藤真義, 藤原明比古, 八尋惇平, 岡田純平, 石川毅彦, 水野章敏, 増野敦信, 渡邊康裕, 臼杵 毅
X 線回折と DF-MD シミュレーションを用いた ZrO_2 融体の構造解析
第 28 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム
2015 年 1 月 10~12 日, 草津

グラフェン/金属電極複合構造における大規模第一原理電子伝導計算

富士通研究所 實宝秀幸

計算コード： OpenMX, 計算サーバ： Cray-XC30, 最大計算規模： 64 nodes × 5 days

【概要】

金属電極間に架橋されたグラフェンの第一原理電子伝導計算を実施し、グラフェンと金属電極間の軌道混成の強さによって電気伝導特性が決定されることを見出した。

【詳細】

グラフェンを用いた電子デバイス実現における深刻な問題の一つが、グラフェンと金属電極接合における高い接触抵抗である。接触抵抗は、金属の種類に依存してその値が変化することも報告されている。本研究では、Ti 電極間及び Au 電極間に架橋されたグラフェンチャンネルについて、第一原理計算による電気伝導特性予測を行い、その金属種依存性を議論した。

伝導計算に用いた構造モデルを図 1 に示す。リボン幅 $W \sim 12$ nm のアームチェア型グラフェンナノリボン(AGNR)が、2つの Ti 電極間に架橋されている。グラフェンと金属表面の安定な層間距離は、Ti: 0.21 nm, Au: 0.37 nm である。Ti 表面の d 軌道がグラフェンの π 軌道と強く混成し、グラフェンの電子状態は大きく変調される。一方、Au の表面状態とはほとんど相互作用しない。

非平衡グリーン関数法に基づいて、バイアス電圧 $V_b = (\mu_L - \mu_R)/e = 0.1$ V の場合の電流密度 I を計算した(図 2)。ここで、 μ_L, μ_R はそれぞれ左右の電極リードの化学ポテンシャルである。 $W \sim 12$ nm 付近では、Ti 電極を用いると、Au 電極を用いた場合の約 10 倍の電流密度が得られることがわかった。図 3(a)に示すように、Ti 電極では AGNR のバンドの波数 k_y とエネルギー固有値 E の周辺の広い範囲で透過する。これは、強い π - d 軌道混成によってグラフェンの電子状態が大きく変調され、透過率がエンハンスされるためである。一方、 π - d 軌道混成しない Au 電極では、透過率ピークが孤立 AGNR のバンド構造を反映し、更に π 状態の対称性によって交互にピークが現れる。このように、今回我々は、グラフェン/金属電極複合構造における電気伝導特性は両者の軌道混成の強さに依存して決定されることを見出した。

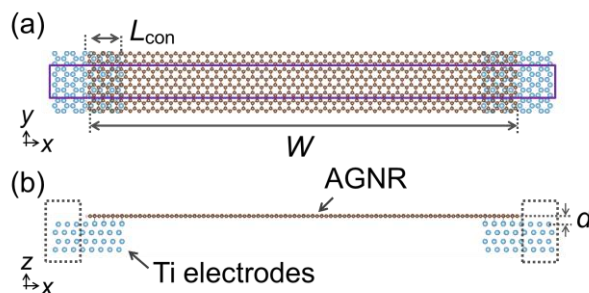


図 1. 構造モデルを(a)上と(b)横から見た図。リボン幅 $W \sim 12$ nm の AGNR が Ti 電極間に架橋している。 $L_{con} = 0.86$ nm, $d = 0.21$ nm である。(a)の実線、(b)の点線で囲った領域は、それぞれ構造モデルと半無限リードのユニットセル。

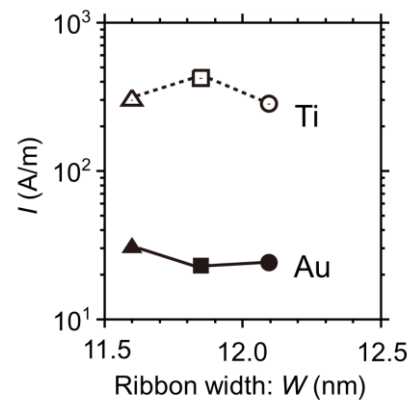


図 2. バイアス電圧 $V_b = 0.1$ V における電流密度 I 。

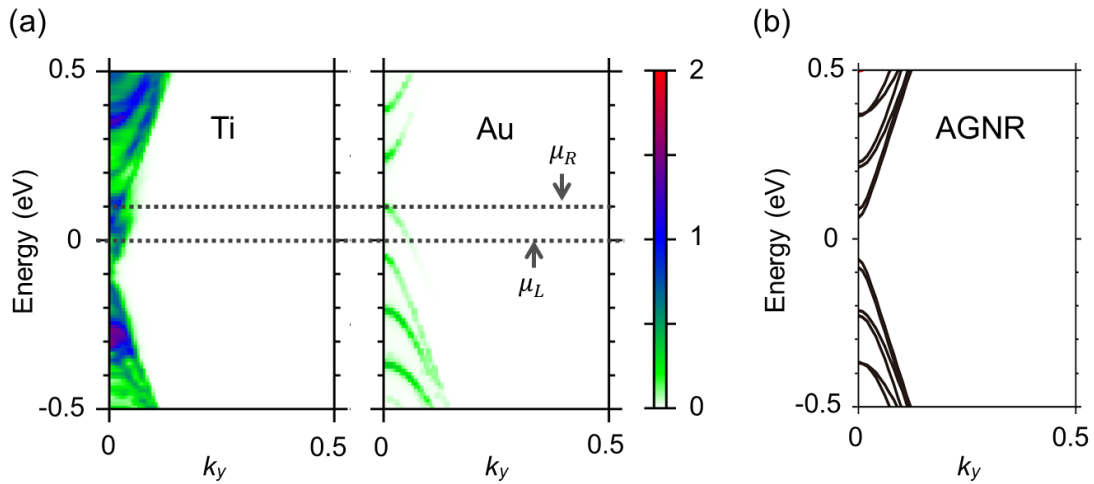


図 3. (a)金属電極間に架橋された $W=11.8$ nm の AGNR における透過率スペクトル $T(k_y, E)$ 。
 μ_L, μ_R はそれぞれ左右の電極の化学ポテンシャル。(c) $W=11.8$ nm の孤立 AGNR のバンド構造。

【論文発表】 1 本

- 1) H. Jippo, M. Ohfuchi, and S. Okada, “Electronic Transport Properties of Graphene Channel between Au Electrodes”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 54 (2015). <査読有り>

【学会発表】 5 件

- 1) H. Jippo, S. Okada, and M. Ohfuchi, “First-principles study on the contact resistance in the graphene/metal interface”, 第 4 7 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, 1-3 (2014 年 9 月, 名古屋大学). <口頭>
- 2) H. Jippo, M. Ohfuchi, and S. Okada, “First-principles electronic transport calculations of graphene with metal electrodes”, The 7th International Symposium on Surface Science, 6PN-45 (November 2014, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan). <ポスター>
- 3) H. Jippo, S. Okada, and M. Ohfuchi, “First-principles study on the contact problem of 10 nm graphene channel devices”, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 7P-11-24 (November 2014, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan). <ポスター>
- 4) H. Jippo, S. Okada, and M. Ohfuchi, “Electronic transport properties of graphene between metal electrodes”, 第 4 8 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, 2P-36 (2015 年 2 月, 東京大学). <ポスター>
- 5) 實宝秀幸, 岡田晋, 大淵真理, 「グラフェン/金属複合構造の電気伝導特性」, 第 6 2 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-D7-2 (2015 年 3 月, 東海大学). <口頭>

高性能熱電材料コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ の電子構造

広島大学大学院先端物質科学研究科 末國晃一郎
利用計算機：Cray XC30

研究背景・目的

近年、自動車などの未利用廃熱から電力を生み出す「熱電発電」が省エネ技術として注目を集めている。熱エネルギー(温度差)と電気エネルギーの変換は熱電材料が担う。従来の高性能材料は稀少元素の Te や毒性元素の Pb を含むため、広範な実用には至っていない。そこで我々は、環境調和型元素である銅(Cu)と硫黄(S)を主成分とする材料の探索を行い、硫化鉍物テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ が $\sim 400^\circ\text{C}$ で P 型の高い性能を示すことを明らかにした。さらに最近、コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) がテトラヘドライトと同等の性能を示すことを見出した。これらの鉍物系材料における高い性能の要因は優れた電気的特性(高いゼーベック係数と低い電気抵抗率)である。本研究では、コルーサイトの良い電気的特性の原因を調べるために、第一原理電子状態計算プログラムパッケージ OpenMX を用いて電子構造を計算した。

研究結果

$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) のフェルミ準位 E_F は Cu-3d と S-3p の混成軌道から成る価電子帯中に位置することが判った。したがって、良い電気的特性はこの混成軌道に由来すると言える。この特徴は高性能テトラヘドライトと共通する。V の d バンドは価電子帯の上端よりも 1 eV 以上高エネルギー側に位置しているため、V は +5 価の非磁性状態である。また、 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ の s および p バンドは E_F 付近の電子構造に殆んど寄与しない。以上の結果は、人工合成した $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ が金属的な電気伝導と小さな磁化率(パウリ常磁性または反磁性)を示すことと符合する。

また計算から、組成式あたり 4 つのホールがあると判った。そこで、Cu を価電子数の一つ多い Zn で置換して電子ドープすれば、ホールキャリア密度が減ると予想した。実際に作製した試料では、Zn 置換量の増加に伴い電気抵抗率と熱電能は増大した。また、4 つの Cu を Zn で置換した試料の電気抵抗率は半導体的な温度依存性を示した。

まとめ

高性能熱電材料であるコルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) の電子構造を計算した。その結果、Cu-3d と S-3p の混成軌道が良い電気的特性を発現していることが判った。また、計算から得られた知見を基にして、コルーサイトのキャリア密度を制御できた。今後は、価電子帯のどのような特徴がゼーベック係数を高めているのかを計算から明らかにしたい。

学会発表：

1. 硫化鉍物コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) の熱電物性とバンド構造
末國晃一郎, 金輝成, 高島敏郎
第 11 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ 2014), 2014 年 9 月 29 日, 物質・材料研究機構, S1-1

原著論文：

1. High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$)
K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiata, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake
Appl. Phys. Lett. **105**, 132107/1-4, (2014). 査読有り

User Research Report using MPC Servers (2014)

Name: Guo-Liang Chai

Affiliation: Tokyo Institute of Technology, Japan & University College London, UK.

Collaborator: Prof. Kiyoyuki Terakura in JAIST

Used machines: XC30 and PC cluster (HPCC)

Typical computational size: 72 hours/80 procs for HPCC or 48 hours/128 procs for XC30.

Simulation codes used: Quantum-Espresso and CPMD

Abstract of the work

With the depletion of fossil energy, how to use green energy efficiently is an emergent topic. Fuel cell is one of the most promising technology to contribute to this area. For fuel cells, the current challenge is the high cost of cathode catalysts. Therefore, our work is focused on inexpensive cathode catalysts for fuel cells. Our work combines DFT (Quantum-Espresso code) and MD (Car–Parrinello molecular dynamics) calculations to study the stability, electronic properties [1], reaction barriers and reaction mechanisms [2] of cathode catalysts materials (mainly N doped carbon materials). For stability and electronic properties calculations, we determined the phase diagrams of undoped and nitrogen-doped oxidized MVs as a function of temperature and partial pressure of O₂ and H₂ gases. The modification of the electronic structure of MV by oxidation and N doping was also studied. [1]

For reaction barriers and reaction mechanisms, we present rather general consideration on possible ORR mechanisms for various structures in nitrogen doped CACs based on the first-principles calculations. Our study indicates that only a particular structure of a nitrogen pair doped Stone–Wales defect provides a good active site. The ORR activity of this structure was tuned by the curvature around the active site, which makes its limiting potential approaching the maximum limiting potential (0.80 V) in the volcano plot for the ORR activity of CACs. The calculated results can be compared with the recent experimental ones of the half-wave potential for CAC systems that range from 0.60 to 0.80 V in the reversible-hydrogen-electrode (RHE) scale. [2]

Publications:

[1] Z. Hou, D. J. Shu, **G. L. Chai**, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Phys. Chem. C*, 118, 19795 (2014).

[2] **G. L. Chai**, Z. Hou, D. J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 13629 (2014).

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, Cray XC30, SGI Altix UV1000 and PC cluster (pcc)
Typical computational size: 48 hours and 32(64 or 128) procs.
Simulation codes used: Quantum-Espresso, CP2K, and CPMD

1. Effect of Nitrogen Doping on the Migration of the Carbon Adatom and Monovacancy in Graphene

Nitrogen-doped graphene (N-graphene) has important implications in graphene-based devices and catalysts. Nitrogen incorporation into graphene via postsynthetic treatment is likely to produce a non-negligible amount of defects and bond disorders, and the resulting nitrogen content is usually dominated by graphitic N and pyridinic N. To understand the kinetic stability of doped N and the effect of doped N on the self-healing of monovacancy in graphene, we have performed density functional theory calculations to study the adsorption and migration of an adsorbed C atom on undoped and N-doped graphene with and without a monovacancy (MV). The effects of N doping and hydrogenation on the migration of a MV in graphene are also studied. Our results suggest that the graphitic N doped in the vicinity of MV is kinetically unstable, and it could be transformed into a pyridinic N due to the migration of MV when N-graphene is through high-temperature annealing. The presence of a C adatom would easily repair the vacancy of defective graphene with MV and either restore perfect graphene or form a Stone–Wales defect. Similar repairing processes were also found in the case of a C adatom near MV with a pyridinic N.

Publication:

1. Zhufeng Hou and Kiyoyuki Terakura, Effect of Nitrogen Doping on the Migration of the Carbon Adatom and Monovacancy in Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119** (9), pp 4922–4933.
2. Zhufeng Hou, Da-Jun Shu, Guo-Liang Chai, Takashi Ikeda, and Kiyoyuki Terakura, Interplay between Oxidized Monovacancy and Nitrogen Doping in Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118** (34), pp 19795–19805.
3. Takashi Ikeda, Zhufeng Hou, Guo-Liang Chai, and Kiyoyuki Terakura, Possible Oxygen Reduction Reactions for Graphene Edges from First Principles, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118** (31), pp 17616–17625.
4. Guo-Liang Chai, Zhufeng Hou, Da-Jun Shu, Takashi Ikeda, and Kiyoyuki Terakura, Active Sites and Mechanisms for Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Carbon Alloy Catalysts: Stone–Wales Defect and Curvature Effect, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136** (39), pp 13629–13640.
5. Xianlong Wang, Zhufeng Hou, Takashi Ikeda, and Kiyoyuki Terakura, NMR Chemical Shifts of ¹⁵N-Bearing Graphene, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118** (25), pp 13929–13935.

4. 謝辞

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

ご多忙の段，報告書の作成にご協力を頂いた著者各位に心から感謝いたします。

5. 参考資料

5.1 Cray XC30 利用率 (2014/10 ~ 2015/3)

