

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2019
Author(s)	本郷, 研太; 辻, 誠樹; 宮下, 夏苗; 井口, 寧
Citation	Technical memorandum (School of Information Science, Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology), IS-TM-2020-001: 1-63
Issue Date	2020-07-10
Type	Others
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/16689">http://hdl.handle.net/10119/16689</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先端科学技術研究科情報科学系)

北陸先端科学技術大学院大学  
共有計算サーバ使用成果報告 2019

本郷 研太, 辻 誠樹, 宮下 夏苗, 井口 寧 編  
2020年7月10日  
IS-TM-2020-001

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、2019年度に行われた先端的諸研究の概要および発表論文について、各利用者の協力に基づいて報告を頂き、一編の報告書として取りまとめたものである。

# 目次

## 1. JAIST における共有計算サーバー環境 1

## 2. 情報科学分野の計算サーバー利用研究 7

物質科学シミュレーションとマテリアルズ・インフォマティクス

本郷 研太

Electrochemical properties and crystal structure of  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  cation-exchanged  $\text{LiNiO}_2$

Takahiro Toma

全電子第一原理拡散量子モンテカルロ法の高速化

中野 晃佑

Inconsistencies in ab initio evaluations of non-additive contributions of DNA stacking energies

Ken Qin

Electronic structure investigation of doped  $\text{TiO}_2$  systems using density functional theory

Abhishek Raghav

Diffusion Monte Carlo study of hydrogen adsorption on silicon carbide nanotube

Genki Imam Prayogo

Large dependence of DMC bandgap on semicore contribution : GaN study

Nikaido Yutaka

High-throughput screening on mixed-valency of cerium in  $(\text{Nd-Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

RAMADHAN, Erland Rachmad

General Sieve Kernel を用いた Ideal Lattice Challenge と SVP Challenge の解説

宮城 勇雅

MPI 環境下での動的マルチキャストのための配信アルゴリズムの最適化に関する研究

山田 竜輝, 森 眞一郎, 井口 寧

Locality-Sensitive Hashing for Information Retrieval System on Multiple GPGPU Devices

Nguyen Mau Toan

オンサイトでの高精度数値シミュレーション実施のための GPU 向き疎行列圧縮スキーム

河村 知記

ニューラルネットワークを用いた材料物性評価方法

水関 博志, 本郷 研太

Ab initio calculations of photocatalyst activity of ZNO nanowire

Mohaddeseh Abbasnejad

Study of the role of exact exchange using hybrid functionals on the phonon dispersions of perovskite crystals

Dr. Bartomeu Monserrat

未知干渉 MIMO チャンネルにおける時空間圧縮チャンネル推定法

高野 泰洋

## 3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバー利用研究 33

AB initio search of polymer crystals with high thermal conductivity

Keishu Utimula

Ab initio thermodynamic properties of certain compounds in Nd-Fe-B system

Adie Tri Hanindriyo

ベイジンホッピング法を用いた アルミニウム/アルミナ界面での原子構造の探索

Nobuya Watanabe

High-throughput screening of superconducting transition temperatures of ThCr <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> -type crystal	Gewinner Senderanto Sinaga
Ab initio evaluation of complexation energies for cyclodextrin drug-inclusion complexes	Kenji Oqmhula
Polymer structure property relationship in order to understand thermal stability and solubility using DFT method	Kaneko Lab
機械学習を利用した TiCl <sub>4</sub> 終端 MgCl <sub>2</sub> ナノ粒子の構造決定	高棹 玄德, 谷池 俊明
アモルファス SiO <sub>2</sub> 上に担持された Cr 種の構造・触媒性能に関する計算化学的検討	八木 勇太, 谷池 俊明
Single-Molecule Imaging of a Polymer and All-atom MD Simulations	篠原 健一
Highly proton-conductive polymer thin films with molecularly oriented structure	Yuki Nagao
分子シミュレーションによる糖タンパク質の構造ダイナミクスと機能関連の解明	山口 拓実
自発的な分子集合体の形成とその外場応答	下川 直史, 樋口 祐次, 伊藤 弘明
First-principles study of Dielectric-Screening Reduction-Induced Large Transport Gap in Suspended Sub-10 nm Graphene Nanoribbon	Muruganathan Manoharan
岩塩型クラスター硫化物 V <sub>4</sub> GeS <sub>8</sub> の熱電物性に関する研究	宮田 全展
分子内電荷移動励起状態の制御に関する研究	江口 敬太郎
Berry curvature calculation in hBN/Bilayer graphene heterostructure	Kareekunnan Afsal
First principles investigations of thermoelectric properties in half Heusler topological non-centrosymmetric systems	Rakesh Kumar
LogMFD による脂質分子の膜透過自由エネルギー評価に関する研究	齋藤 大明

#### **4. 知識科学分野の計算サーバー利用研究 61**

株式掲示板における投稿の信頼度予測

鞆 勝彦

#### **5. 謝辞 63**

## 1. JAIST における共有計算サーバ環境

### 1.1 概要

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) では、全学で共有利用可能な計算サーバは、その利用者が参加する MPC グループを中心として、MPC グループの取りまとめを行う MPC 管理グループと計算機の実務的な運用を担当する情報社会基盤研究センター (以下情報センター) とが親密な連携をとりながら運用されている。MPC グループは共有計算サーバの利用者から構成されるグループであり、MPC 管理グループは MPC グループのユーザーからの声を吸い上げキュークラスの設定の調整として反映することや mpc メーリングリストにおける利用者間の利用の調停を行っている。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 2019 年度の活動

2019 年度の JAIST における MPC グループおよび MPC 管理グループの主だった活動について述べる。例年、各種計算機の新規利用者開拓 (オリエンテーション)、各種計算機利用者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(各種初級者講習会)を企画している。今年度に開催した講習会の一覧を表 1 に示す。

オリエンテーションでは、新入生や新規利用者を対象として、本学共有計算機の構成や初歩的な利用方法を解説した後に、ハンズオントレーニングを実施している。ハンズオントレーニングは、GUI 環境しか利用経験のないユーザーに対して、CLI 環境利用への心理的障壁を多少なりとも緩和し、本学での研究活動に向けて各種計算機の円滑利用を目的としている。そこで、Linux コマンド操作から始めて、ファイル編集、プログラムコンパイル、ジョブ投入といった計算機上での一連の作業を体験し、また本学で利用可能な科学技術計算ソフトウェアについても簡単な実習を含めた講習内容となっている。

システム毎の講習会では、ログインからジョブ投入など初心者向けの内容から、MPI の理論と実行など中級者向けの内容まで、利用者のレベルに応じたテーマを用意している。2019 年度は新たな試みとして、Singularity コンテナによる複数ノードの GPU を用いた MPI 実行を講習会のテーマとして取り入れた。特に GPU は一般的にドライバやライブラリ、ソフトウェアのバージョンアップに応じて実行環境を頻繁に構築しなおさなくてはならない状況が発生しやすく、コンテナの利用がこのような状況に対する有効な解決策として期待される。コンテナを利用したうえで複数ノードのリソースを MPI 経由で使用する手法は、簡易な手順で実行パフォーマンスを底上げできる利便性の高いものと考えられる。今後も、利用状況と利便性の向上に向けた各種講習会を企画することで、新規利用者の拡大と効率的利用に取り組んでいく。

表 1. 2019 年度に開催した講習会

開催月	講習会
2019 年 6 月 10 日	並列計算機利用者オリエンテーション
2019 年 6 月 13 日	HPE UV3000 / Parallel Programming 初級者講習会
2019 年 7 月 3 日	Cray XC40 初級者講習会
2019 年 7 月 10 日	計算サーバ初級者講習会 - PC クラスタを使ってみよう！
2019 年 10 月 23 日	並列機利用オリエンテーション
2019 年 11 月 1 日	HPE UV3000 / Parallel Programming 初級者講習会
2019 年 11 月 26 日	Cray XC40 with Deep Learning Tools
2019 年 11 月 27 日	Cray XC40 / MPI プログラミング初級者講習会
2019 年 12 月 5 日	計算サーバ講習会アプリケーション編 [Horovod@PC クラスタ]

### 1.3 新規導入・更新システム

2019 年度の計算サーバの概要を表 2 に示す。今年度のハードウェアに関する変更点として、2019 年 2 月に、GPU ノード (NVIDIA Tesla K40) と共有メモリ型システム (SGI UV3000) がリースアップとなった。SGI UV3000 の更新システムとして、2020 年 3 月、大容量メモリ型システム (12TB メモリ搭載の Superdome, 6TB メモリ搭載の ProLiant, 1.5TB メモリ搭載の ProLiant 30 台) が導入された。

ソフトウェア・システムに関する更新として、サポートするコンテナエンジンを Docker から Singularity に切り替えた。Singularity では、利用者が計算機上でコンテナ起動する際、root に準ずる権限移譲が不要であるため、セキュリティ上の懸念が解消されただけでなく、コンテナを用いたマルチノード MPI も実行可能となる。従来の Docker エンジンではコンテナ起動時にコンテナ間通信の定義などが要求されるため、共用計算機におけるマルチノード MPI は困難であったが、Singularity の実装により一般の MPI ジョブと大きく変わらない手順で MPI ジョブを取り扱える。さらに Singularity 化によりビルド後のコンテナイメージをファイルとして扱うことができるため、プロジェクトメンバー間などでのイメージ共有が簡便化されるという利点もある。

### 1.4 アプリケーションソフトウェア

上記プラットフォームに対して、利用可能なアプリケーションソフトウェアを表 3 に示す。マテリアルサイエンス系の科学技術計算ソフトウェアとしては、Gaussian16/GaussView、及び、Materials Studio、データ科学や機械学習などのソフトウェアとして、MATLAB が利用可能である。

表 2. JAIST で利用可能な計算サーバ(2019)

機種名	主な仕様
Cray XC40	分散メモリ, スカラー型システム 全 548 ノード (1096CPU, 19728Core) 総理論演算性能: 662.8TFLOPS 作業用データ領域: 200TB (Lustre) ノード構成 CPU: Intel Xeon E5-2695v4 2.1GHz 18Core x2 Memory: 128GB (16GB DDR4-2133 ECC x8) 開発環境(Fortran/C/C++/Python) GNU/PGI/Cray Compiler, Intel Parallel Studio XE, Anaconda Python
SGI UV3000	共有メモリ型システム (ccNUMA 方式) ccNUMA 方式により結合された単一メモリ空間: 128 nodes, 1536 CPU cores, 32TB memory ノード構成 CPU: Intel Xeon Processor E5-4655v3 x 2 メモリ: 256GB (DDR4-2134MHz x 8) NUMA-link6 によりノードを結合 ディスク装置 51TB 開発環境(Fortran/C/C++/Python) GNU/PGI Compiler, Intel Parallel Studio XE, Anaconda Python
PC クラスタ	システム Fujitsu Primergy CX2560 M2 全 48nodes, 64CPU, 1536 CPU cores CPU: Intel Xeon Gold 6130 2.10GHz (16Core) x2 Memory: 64GB 開発環境(Fortran/C/C++/Python) GNU/PGI Compiler, Intel Parallel Studio XE, Anaconda Python
GPU ノード	GPU Tesla P100 ノード: 8 nodes, 16CPU, 256Core, 16GPU 開発環境(Fortran/C/C++/Python) GNU/PGI Compiler, Intel Parallel Studio XE, CUDA, Anaconda Python

表 3. 各種コンパイラ・ソフトウェアとプラットフォームの対応表 (2019)

ソフトウェア	概略	XC40	UV3000	PC クラスタ	GPU ノード
Gaussian 16	Gaussian 社製の 量子化学計算パッケージ	-	○	○	-
GaussView	Gaussian 社製の Gaussian 専用可視化ソフト	-	○	○	-
Materials Studio	BIOVIA 社製の材料開発統合 シミュレーションソフトウェア	-	-	○	-
MATLAB	MathWorks 社製の 数値解析ソフトウェア	-	-	○	○
Tensorflow (コンテナ環境)	Google 社製の機械学習 ソフトウェアライブラリ	○	-	○	○
Caffe (コンテナ環境)	UCB 開発の 深層学習フレームワーク	-	-	○	○
Chainer (コンテナ環境)	Preferred Networks 開発の 深層学習フレームワーク	-	-	○	○



## 1.5 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 2019」は 2019 年度に情報センター提供の共有計算サーバを利用した研究の概要とその成果を報告している。mpc メーリングリストを通じて、MPC 管理グループと情報センターから本報告への寄稿依頼を行い、各著者のご厚意により、情報科学分野から 16 件、マテリアルサイエンス分野から 18 件、知識科学分野から 1 件と多彩な報告書を提出いただいた。ここに深く感謝申し上げる。

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

## 参考文献

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

- 端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2004-002, (2004).
- [8] 林 亮子(編),”JAIST における並列計算機および計算サーバ利用研究(2004 年度)”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム,IS-TM-2005-001, (2005).
- [9] 太田理,尾崎 泰助,佐藤 幸紀(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2007”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2008-002, (2008).
- [10] 太田理,尾崎 泰助,佐藤 幸紀(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2008”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2009-001, (2009).
- [11] 太田理,尾崎 泰助,佐藤 幸紀(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2009”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2010-001, (2010).
- [12] 尾崎 泰助,佐藤 幸紀(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2010”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2011-001, (2011).
- [13] 佐藤 幸紀,尾崎 泰助(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2011”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2012-001, (2012).
- [14] 佐藤 幸紀,尾崎 泰助(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2012”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2013-001, (2013).
- [15] 佐藤 幸紀,宮下 夏苗,尾崎 泰助(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2013”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2014-001, (2013).
- [16] 宮下 夏苗,井口 寧(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2014”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科テクニカルメモランダム, IS-TM-2015-001, (2014).
- [17] 井口 寧,本郷 研太,宮下 夏苗(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 2015-2016”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科・情報科学系 テクニカルメモランダム, IS-TM-2018-001, (2018).
- [18] 本郷 研太,辻 誠樹,宮下 夏苗,井口 寧(編),”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2017”,北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科・情報科学系 テクニカルメモランダム, IS-TM-2018-002, (2018).

[19] 本郷 研太, 辻 誠樹, 宮下 夏苗, 井口 寧, (編), ”北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2018”, 北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科・情報科学系 テクニカルメモランダム, IS-TM-2019-001, (2019).

## 2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

今年度は、新学術領域「複合アニオンの創製」に関する共同研究プロジェクトで、5件の原著論文を報告している。光触媒機能を持つ層状ペロブスカイト構造や蛍光体材料を対象とした第一原理電子状態計算、及び、第一原理フォノン計算を実施し、当該物質系の機能発現機構を計算科学の観点から解明した。当該計算では、主として、vpccにインストールされているCASTEP、及び、XC40上にインストールされているVASP/Quantum Espressoを利用した。また、今年度は、第一原理計算だけではなく生体分子系の分子動力学計算、及び、マテリアルズ・インフォマティクス研究において、本学並列計算機群を利用した研究成果が得られている。

#### 研究業績(原著論文・査読あり)

- 1) T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, S. Yamashita, K. Fuji, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, K. Maeda, "Two-Dimensional Perovskite Oxynitride  $K_2LaTa_2O_6N$  as a Water Tolerant Photocatalyst for  $H_2$  Evolution under visible light", *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2-10.
- 2) A.T. Hanindriyo, S. Sridar, K.C. Hari Kumar, K. Hongo, R. Maezono, "Ab initio thermodynamic properties of certain compounds in Nd-Fe-B system", *Comp. Mater. Sci.* **2020**, *180*, 109696:1-13.
- 3) M. Nakamura, K. Oqmhula, K. Utimula, M. Eguchi, K. Oka, K. Hongo, R. Maezono, K. Maeda, "Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead - Vanadium Oxyhalide Apatites  $Pb_5(VO_4)_3X$  ( $X=F, Cl, Br, I$ )", *Chem Asian J.* **2020**, *15*, 540-545.
- 4) K.S. Qin, T. Ichibha, K. Hongo, R. Maezono, "Inconsistencies in ab initio evaluations of non-additive contributions of DNA stacking energies", *Chem. Phys.* **2020**, *529*, 110554:1-9.
- 5) T. Ichibha, A. Benali, K. Hongo, R. Maezono, "Ti interstitial flows giving rutile  $TiO_2$  reoxidation process enhancement in (001) surface", *Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3*, 125801:1-5.
- 6) Y. Iwasa, H. Ogino, D. Song, V.C. Agulto, K. Yamanoi, T. Shimizu, J. Ueda, K. Hongo, R. Maezono, S. Tanabe, N. Sarukura, "Synthesis, optical properties, and band structures of a series of layered mixed - anion compounds", *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.* **2019**, *30*, 16827-16832.
- 7) T. Yoshida, K. Hongo, R. Maezono, "First-Principles Study of Structural Transitions in  $LiNiO_2$  and High-Throughput Screening for Long Life Battery", *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14126-14131.
- 8) K. Utimula, T. Ichibha, R. Maezono, K. Hongo, "Ab Initio Search of Polymer Crystals with High Thermal Conductivity", *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4649-4656.
- 9) H. Takagishi, T. Masuda, T. Shimoda, R. Maezono, K. Hongo, "Method for the Calculation of the Hamaker Constants of Organic Materials by the Lifshitz Macroscopic Approach with Density Functional Theory", *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8726-8733.
- 10) H. Fujiwara, K. Hongo, Y. Hori, N. Yoshida, K. Makabe, " $\beta$ -sheet elasticity of peptide self-assembly mimic, PSAM, with a grafted sequence characterized by comprehensive analyses of

isomorphous crystals", *J. Mol. Liq.* **2019**, *290*, 111161:1-9.

- 11) S. Wu, Y. Kondo, M. Kakimoto, B. Yang, H. Yamada, I. Kuwajima, G. Lambard, K. Hongo, Y. Xu, J. Shiomi, C. Schick, J. Morikawa, R. Yoshida, "Machine-learning-assisted discovery of polymers with high thermal conductivity using a molecular design algorithm", *npj Comput. Mater.* **2019**, *5*, 66:1-11.
- 12) T. Yasunaga, M. Kobayashi, K. Hongo, K. Fujii, S. Yamamoto, R. Maezono, M. Yashima, M. Mitsuishi, H. Kato, M. Kakihana, "Synthesis of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>YSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N and Discussion based on Structure Analysis and DFT Calculation", *J. Solid State Chem.* **2019**, *276*, 266-271.

#### 研究費獲得実績

- 1) 平成 28 年度新学術領域（研究領域提案型）、「複合アニオン化合物の創製：物質合成と設計指針の確立（研究分担/研究代表者：萩野拓/16H06439）」、H31 年度 2,700 千円（H28 年 8 月～R3 年 3 月）。
- 2) 平成 28 年度戦略的創研究推進事業さきがけ（個人型研究）、「ベイズ事後分布を探索重みに活用した物質構探索の予測性向上（研究代表/JPMJPR16NA）」、H31 年度 10,500 千円（H28 年 10 月～R2 年 3 月）。
- 3) 平成 31 年度新学術領域（研究領域提案型）、「ハイエントロピー合金：元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理」、公募研究、「データ科学的構造モデリングを基盤とする第一原理熱力学アセスメント法の開発（研究代表/19H05169）」、H31 年度 2,500 千円（H31 年 10 月～R2 年 3 月）
- 4) 平成 31 年度科研費・基盤研究（C）、「分子理論・計算科学・データ科学の融合によるハマカー定数の自律型予測モデルの開発（研究代表/19K05029）」、H31 年度 700 千円（H31 年 4 月～R5 年 3 月）。

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Li}^+/\text{H}^+$ CATION-EXCHANGED $\text{LiNiO}_2$

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Takahiro Toma

**AFFILIATION:** Hongo Lab., JAIST, Nomi, Ishikawa, Japan

**MACHINE USED:** (XC40)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

$\text{LiNiO}_2$  に代表される Ni-rich 正極活物質は、そのエネルギー密度の高さからリチウムイオン二次電池用途として期待されている。しかしながら、Ni-rich 正極活物質は活性が高く、大気中の水分と容易に吸着・反応し、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$  などの不純物の生成を伴う結晶構造劣化が起こるとい課題がある。余剰 Li 化合物の影響を調査した報告はあるが、活物質自体の構造変化に関する報告例はほとんどない。そこで本研究では、 $\text{LiNiO}_2$  と大気中の  $\text{H}_2\text{O}$  との反応により生成する構造変化相( $\text{Li}^+/\text{H}^+$  交換相)について定性・定量的に同定し、構造変化相が及ぼす電気化学特性への影響とそのメカニズム解明を目的とした。XRD 測定結果、DFT 計算結果から、大気中の水分と反応した  $\text{LiNiO}_2$  は、図 1(a)の結晶構造に示す  $\text{Li}^+$ が  $\text{H}^+$ とがプロトン交換した構造を取ることが明らかとなった。さらに、プロトン交換  $\text{LiNiO}_2$  は固体内 Li 拡散係数が小さくなることが実験的に明らかとなった。これは、プロトン交換により Li の拡散経路である Li-O 層間が収縮する(図 1(b))ことに起因し、Li 拡散の障壁エネルギーが増加することに起因すると結論付けた

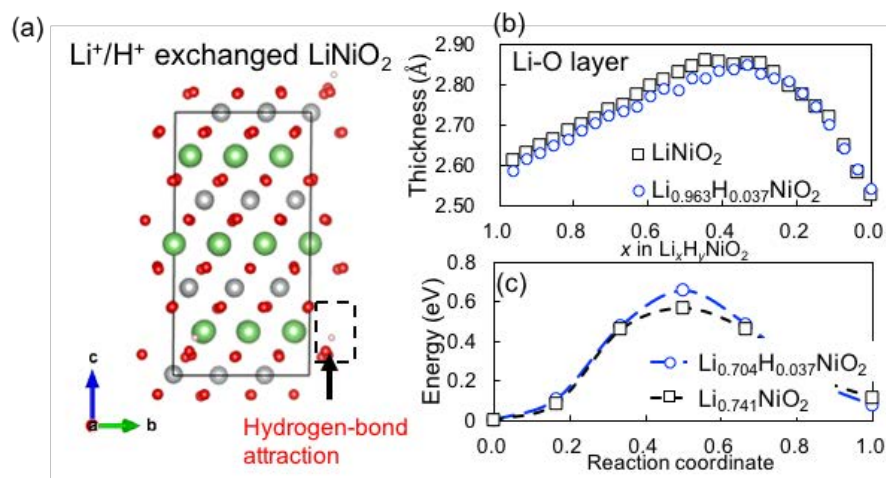


図 1 (a) リチウム/プロトン交換した正極活物質の結晶構造、(b) Li-O 層厚 (Li 拡散経路幅)、(c) Li 拡散のエネルギープロファイル。リチウムと交換されたプロトンが近接する酸素原子を水素結合により誘引することで Li-O 層厚が収縮する。

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Maezono Ryo / School of information science.

- Associate Prof. Hongo Kenta / School of information science

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [1].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [1 or 2].

#### **4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES**

- [1] 'Electrochemical Properties and Crystal Structure of Li<sup>+</sup> / H<sup>+</sup> Cation-Exchanged LiNiO<sub>2</sub>',  
Takahiro Toma, Ryo Maezono, Kenta Hongo, ACS Appl. Energy Mater. 3, 4078-4087 [原著/査読有]

#### **5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES**

Study on the Thermal Stability of Ni-rich layered Cathode Materials

##### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

- [1] ' Design guidelines for Ni-rich cathode materials with Co, Mn and Al substitutions ', [Ryo Maezono, Kenta Hongo], [journal (temporary)].
- [2] ' Oxygen release and thermal stability behavior of Ni-rich cathode materials ', [Ryo Maezono, Kenta. Hongo], [journal (temporary)].



# 全電子第一原理拡散量子モンテカルロ法の高速化

情報科学系, 環境・エネルギー領域

前園研究室 助教 中野 晃佑

使用計算機:XC40

## 概要

第一原理量子モンテカルロ法 (First-Principle Quantum Monte Carlo: QMC)は, モンテカルロ積分を利用して多体シュレーディンガー方程式を数値的に解くことで物質の電子状態を解く方法であり, 現在の電子状態計算手法の中で最も厳密解に近い解が得られる手法である. 第一原理拡散モンテカルロ法 (DMC)は, その中でも最も厳密解に近い電子状態が得られる手法であるが, 全電子計算においては, 計算コストが原子番号  $Z$  に対して  $Z^6$  でスケールすることが知られており, これが, 重い元素を含む物質系への適用に際する障壁となっていた. 我々も開発に貢献している, 第一原理量子モンテカルロ法のコード「TurboRVB」<sup>[1]</sup>に実装されている格子離散化拡散量子モンテカルロ法 (LRDMC)においては, 図 1(a)に示すように, 2種類の離散化格子定数 ( $a, a'$ )を利用することにより (二重グリッド法と呼ばれる), 原子核付近と価電子領域で, 電子拡散の幅を変化させることができるが<sup>[2]</sup>, その適切なパラメータ化が難題であった. 我々は最近, この適切な拡散幅を決定する方法を発見し, 図 1(b)に示したように,  $Z^6 \rightarrow Z^5$ のスケール改善を達成した<sup>[3]</sup>. また, 新しく発見した拡散幅の決定方法を利用し, 全電子DMCを, これまで発見されている元素のうち最も重いオガネソン (Og,  $Z=118$ )に適用し, 電子相関エネルギーを計算することに成功した<sup>[3]</sup>.

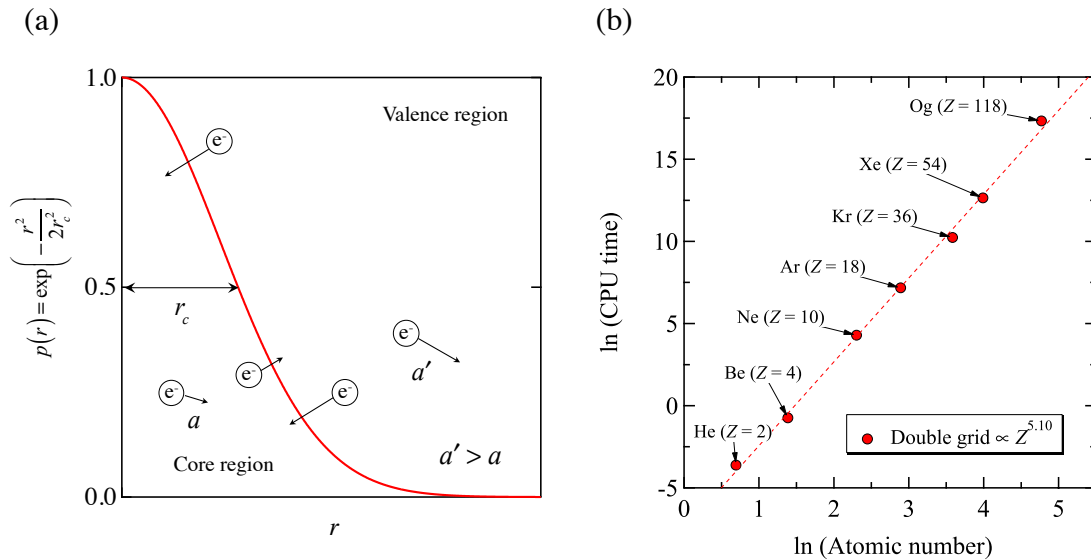


図 1 (a) LRDMC における二重グリッド法の概略図 (b) 改善した原子番号  $Z$  に対するスケールング. 縦軸は 1 mHa のエラーバーを達成するために必要な CPU 時間 (秒)を示している.

## 発表論文

[1] K. Nakano, et al. *J. Chem. Phys.* in press (2020). [2] M. Casula, et al. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 1 (2005).

[3] K. Nakano, et al. *Phys. Rev. B* **101**, 155106 (2020).

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### INCONSISTENCIES IN *AB INITIO* EVALUATIONS OF NON-ADDITIVE CONTRIBUTIONS OF DNA STACKING ENERGIES

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Ken Qin

**AFFILIATION:** School of Information Science, JAIST

**MACHINE USED:** (XC40/Altix)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

The main research methods on biomolecules are experiments at present. As with other materials science studies, experimental methods are difficult to describe the microscopic details of biomolecules, including molecular-level dynamics and basic functional states. For drug development, such as cancer-targeted drugs, precise matching of biological targets is required. Generally, screening of target compounds requires high-throughput experiments, but this is costly. Therefore, computer simulation plays an important role in understanding and studying the structure and biological function of biomolecules compared to traditional experimental methods. In many-body systems, the empirical force field based on pairwise method cannot consider the non-additivity beyond force field superposition. Unlike classical mechanics, the force field superposition of quantum systems cannot be added by the instantaneous polarization. Therefore, the non-additivity in the interactions is expected in inter-molecular bindings due to the induced polarization by quantum fluctuations, such as van der Waals (vdW) forces.

The description and reproduce of the bonding itself, due to intermolecular forces, is a huge challenge for *ab initio* methods. Non-additivity is a more difficult subject that has long been far from the mainstream research field and has not been well analyzed yet. The *ab initio* quantum chemistry theory is a good description of the natural stacking energy, which allows reliable energy to be found on any base structure. Calculations, in any case, need to be done at a sufficient theoretical level. For example, standard Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and semi-empirical methods all fail in the description of base stacking because they cannot correctly capture the dispersion effect. Of course, the high-precision method coupled-cluster with singles, doubles, and perturbative triples with complete basis set correction (CCSD(T)/CBS) is a widely used method called "gold standard" for quantum chemistry. It is impossible to calculate large systems due to its exponential growth computational cost. Recent advances in accurate calculation methods, especially through Quantum Monte Carlo (QMC) calculations, make it possible to handle larger systems. However, some work applied to systems consisting of weakly constrained subsystems shows that non-additivity is much larger than we expected. Although there is non-additivity in larger molecules, if the non-additive contribution is positive, then there is no research significance. If so, it will only make minor corrections to the  $C_6$  (the coefficient of  $1/R^6$  dispersion interactions) force without any qualitative impact.

DNA molecules are the basis of biological, genetic variation. The most typical ten kinds of B-DNA molecular structures are composed of two kinds of purines and pyrimidines. For DNA molecules, the number of atoms is around 10, and the weak force between many-body molecules itself is the challenge in the quantum chemistry. We evaluated the non-additive contribution of the inter-molecular interactions in B-DNA stacking by using Fixed-Node Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) methods. In the previous calculation methods, the sign of the non-additive contribution is positive and tiny. Recent studies have shown that in the calculation using FN-DMC method, and negative values appear in the results of non-additive contributions. First of all, the evaluation result in dispersion interaction by the standard SCF methods was proved failed due to the lack of dispersion term. Second, even the CCSD(T) method still evaluates dispersion interaction as the SCF-level, because of the practical handling of CBS at the feasible level with second order Møller–Plesset perturbation theory (MP2). Finally, although the calculation is trustworthy for the DMC method itself, the FN method cannot be ruled out to cancel the approximation error when the sign problem occurs, because we still divide the system according to the H-bond in the non-additive evaluation. While the SCF-level non-additivity is mostly positive, the non-additive contributions described by FN-DMC are both positive and negative signs. The negative sign is found to be reasonable, which might be supported by a simple model analysis based on the London theory. It would, however, be premature to draw a conclusion that the FN-DMC non-additivity reveals the truth. This is because the Watson-Crick base-pair involves the charge transfer caused by the H-bonds, but we could not verify if the error cancellations of the FN errors were successful for the H-bonds, as

in the case of complexation energies. However, we cannot ignore the FN approximation which is used to solve the QMC sign problem. We analyzed the possible errors in this approach and discussed it.

### **3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST**

#### **3.1 LIST OF CO-AUTHORS**

- Prof. Ryo Maezono/School of Information science.

- Prof. Kenta Hongo/ RCACI & School of Information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [2].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [0].

### **4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES**

[1] K. Qin, T. Ichiba, K. Hongo, R. Maezono, 'Inconsistencies in ab initio evaluations of non-additive contributions of DNA stacking energies', Chemical Physics 2019, 529, 110554, DOI: 10.1016/j.chemphys.2019.110554, Elsevier, 2019.

### **5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES**

#### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### ELECTRONIC STRUCTURE INVESTIGATION OF DOPED TiO<sub>2</sub> SYSTEMS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Abhishek Raghav

**AFFILIATION:** Doctoral student (D1), Maezono Lab

**MACHINE USED:** XC40

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

In this work an overall electronic structure including the position and formation energies of various intrinsic defects are computed for anatase using Density Functional Theory aided by Hubbard correction (DFT+U). The intrinsic point defects considered here are, oxygen vacancy ( $V_O$ ), oxygen interstitial ( $O_i$ ), titanium vacancy ( $V_{Ti}$ ) and titanium interstitial ( $Ti_i$ ). Out of all the intrinsic defects considered here,  $V_{Ti}$  and  $Ti_i$  are found to be most stable under equilibrium condition. Whereas, conduction band in anatase is consisted of mainly Ti 3d with a minor component of O 2p states, valence band is found to be mainly composed of O 2p with a minor contribution from Ti 3d states.  $V_O$  and  $Ti_i$  are found to form localized states in the band gap. Moreover, anisotropy in the effective mass is seen. Finally, an alignment of band diagrams for all the intrinsic defect states is performed using vacuum potential from slab-supercell calculation as reference. This first principle study would help in the understanding of defect-induced insulating to conducting transition in anatase, which would have significant impact in the photocatalytic and optoelectronic area.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Adie Tri Hanindriyo/School of Material science
- Keishu Utimula/School of Material science
- Prof. Ryo Maezono/School of Information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [01].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [02].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

- [1] Intrinsic Electronic Defect States of Anatase using Density Functional Theory (Under review), [Abhishek Raghav, Adie T Hanindriyo, Keishu Utimula, Mohaddeseh Abbasnejad, Ryo Maezono, Emila Panda]

## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES

### INVESTIGATING DOPANT INDUCED CHANGE IN THE BAND STRUCTURE AND HENCE THE EFFECTIVE MASS OF CHARGE CARRIERS FOR VARIOUS DOPED TiO<sub>2</sub> SYSTEMS.

TiO<sub>2</sub> is a very important material in the field of photocatalysts and optoelectronics. It can be readily doped with various dopants to make it suitable for specific purposes like as a photocatalyst or as a transparent conductor. In this project, we are investigating how dopants effect the band curvatures and hence the effective mass of the charge carriers in TiO<sub>2</sub>, which ultimately effects the material properties. We are examining several dopants including Nb, Ta, V, W, Cu, Co, Ce, La. How the

concentration of dopants affects effective masses and band structures is also investigated. This will help in predicting appropriate dopant systems for optoelectronic and photocatalytic applications.

### **TURBO-GENIUS: A PYTHON-BASED WORKFLOW SYSTEM FOR QUANTUM MONTE CARLO PACKAGE**

"TurboRVB" is a computational package for ab initio Quantum Monte Carlo (QMC) simulations[1]. The code implements two types of real-space QMC algorithms: Variational Monte Carlo (VMC) and Lattice regularized Diffusion Monte Carlo (LRDMC). Turbo-genius is a python-based workflow system for TurboRVB Quantum Monte Carlo package. It automatizes a lot of tasks involved in performing standard QMC calculations like generating input files, convergence tests for optimizing box size, grid size and onebody Jastrow parameter for DFT, preparing the trial wavefunction using DFT, optimizing Jastrow factor and antisymmetrized part at VMC level, postprocessing of the results and so on. Turbo-Genius will be quite useful for future benchmarking studies.

#### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

[1] 'Effective mass investigation of doped TiO<sub>2</sub> systems (temporary)', [Abhishek Raghav, Emila Panda, Kousuke Nakano, Kenta Hongo, and Ryo Maezono], [Journal (temporary)].

[2] 'Turbo-Genius: Turbo-Genius: A python-based workflow system for quantum Monte Carlo package (temporary)', [Abhishek Raghav, Kousuke Nakano and Ryo Maezono], [Journal (temporary)].

...

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### DIFFUSION MONTE CARLO STUDY OF HYDROGEN ADSORPTION ON SILICON CARBIDE NANOTUBE

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Genki Imam Prayogo

**AFFILIATION:** Doctoral Student (D1), Maezono Lab.

**MACHINE USED:** XC40/Altix

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Hydrogen is one of the candidate for environmentally friendly energy carriers. Although it has a very high energy density per unit weight, its volumetric energy density is rather low, making its storage in a compact manner difficult. This is important in applications where storage volume is paramount, such as in automobile and aviation. Physisorption of hydrogen molecules on materials with high surface area to volume ratio like nanotubes is one of the strategies to increase this volumetric efficiency. Along with carbon nanotube (CNT) and boron nitride nanotube (BNNT), silicon carbide nanotube (SiCNT) is one of the candidate material considered for this use. Although has yet to be experimentally synthesized in single-walled form, larger silicon carbide nanotube has shown promising gain with respect to carbon nanotube in terms of storage capacity and lack of sorption hysteresis. Theoretical studies points to the stronger binding energies and existence of point charges naturally occurring on alternating Si-C surface, but lack of experimental evidence renders this conclusion unclear. We present the first attempt to use Diffusion Monte Carlo (DMC) in studying the adsorption of molecular hydrogen on single walled SiCNT surface. DMC is a stochastic method to directly solve many-body Schrödinger equation, which is capable of describing non-covalent interactions as is prominent in such physisorptive system. Several exchange-correlation functionals used in previous density functional studies are benchmarked against DMC in order to establish their accuracy in this specific system, and assess previous conclusions regarding the suggested improvement of binding characteristics on SiCNT.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Kenta Hongo / School of Information Science

- Prof. Ryo Maezono / School of Information Science

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [2].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [4].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

[1] T. Ichibha, G. Prayogo, K. Hongo, R. Maezono, "A new ab initio modeling scheme for ion self-diffusion coefficient applied to  $\epsilon$ -Cu<sub>3</sub>Sn phase of Cu-Sn alloy", Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 5158.

## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES

### GROUND STATE DETERMINATION OF LiVX<sub>2</sub> SYSTEM USING DIFFUSION MONTE CARLO

The  $\text{LiVX}_2$  system  $\{X: \text{O}, \text{S}, \text{Se}\}$  is a classic case of a Heisenberg antiferromagnet with geometrically induced frustration coming from the triangular lattice of its vanadium layer. This kind of system often exhibits exotic electronic states such as the valence-bond solid (VBS) state especially at lower temperatures, which is experimentally evidenced by metal-to-insulator transition coupled with trimerization of the transition metal lattice. The O- and S-containing compound has been experimentally confirmed to exhibit this metal-to-insulator transition, whereas in  $\text{LiVSe}_2$  this transition did not occur and thus keeps its metallicity well down to 2 K. As a strongly correlated system, it is often difficult to model by one-body theory such as density functional theory (DFT). Our preliminary calculations revealed that conventional DFT predicted trimerization of all three compounds, which is in contradiction with experimental observations. Attempts to improve the electronic structure by addition of Hubbard U term instead results in non-trimerized structures for all three compounds, which is equally incorrect. In this work, we employed Diffusion Monte Carlo (DMC), which is based on true many-body wave function and thus is able to capture electronic correlation effectively. We compared the relative stability between the trimerized and non-trimerized structures of  $\text{LiVX}_2$  as optimized by the DFT calculations. Furthermore, we also seek to clarify the true nature of the insulating ground state by comparing energetic values and performing charge density analysis on the DMC wavefunctions with the nodal structures of spin-polarized and non-spin-polarized DFT trial wavefunctions.

## 5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS

- [1] 'Diffusion Monte Carlo Study of Hydrogen Adsorption on Silicon Carbide Nanotube', [K. Hongo, R. Maezono], [journal (temporary)].
- [2] 'Ground state determination of  $\text{LiVX}_2$  system using Diffusion Monte Carlo (temporary)', [K. Nakano, K. Hongo, R. Maezono], [journal (temporary)].
- [3] 'SHRY: A Suite for High-throughput generation of models with atomic substitutions implemented by python (temporary)', [K. Nakano, K. Hongo, R. Maezono], [journal (temporary)].
- [4] 'A Quantum Annealing Approach to Ionic Diffusion in Solids', [K. Nakano, K. Hongo, R. Maezono], [journal (temporary)].

...

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### LARGE DEPENDENCE OF DMC BANDGAP ON SEMICORE CONTRIBUTION : GAN STUDY

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Nikaido Yutaka

**AFFILIATION:** JAIST

**MACHINE USED:** XC40, hster

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Gallium nitride (GaN) is widely used for electric device such as LED and transistor, taking its advantages of high mobility and thermal conductivity. While band gap of GaN is experimentally reported around 3.4 eV, density functional theory (DFT) underestimate the band gap. This is so-called the band gap problem, which originates from the insufficient cancelation of the self-interactions between the electrons in DFT. Diffusion quantum Monte Carlo (DMC), on the other hand, is a candidate for overcoming the band gap problem. In DMC, the ground state energy of many electrons system is calculated using wave function that undergoes imaginary time development. This formalism is ab initio calculation, hence the band gap problem cannot arise in DMC.

However, some other issues would affect the calculated band gap in DMC. Our focus is mainly on semicore electrons of GaN. Pseudo potential used in DMC has an ambiguity in choosing core electrons and valence electrons. We use “large core” and “small core” for the pseudo potentials. In the “large core” the semicore electrons are included in the core electrons, while in the “small core” the semicore electrons are included in the valence electrons. It is our expectations that the calculated band gap would differ depending on which of the pseudo potentials is chosen. To our knowledge, none of the prior research exists that focuses on the semicore electrons for calculating the band gap in DMC.

In the current project, we desire to calculate the band gaps of GaN using the “large core” and “small core” pseudo potentials in DMC as implemented in CASINO package, and compare the results to obtain some insight in the semicore electrons. Since none of the prior research focuses on semicore electrons in calculating band gap in the framework of DMC, we believe that the results would provide us some novel insights in the relevant field.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Maezono Ryo / School of information science.
- Associate Prof. Hongo Kenta / School of information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [0].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [at least 1].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

None

## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES



Study of band gap of GaN calculated in DMC using small and large core pseudo potentials.

### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

[1] 'Large dependence of DMC bandgap on semicore contribution: GaN study' [Ryo Maezono], and [Kenta Hongo].

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### HIGH-THROUGHPUT SCREENING ON MIXED-VALENCY OF CERIUM IN $(\text{Nd-Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** RAMADHAN, Erland Rachmad

**AFFILIATION:** Maezono Lab., School of Information Science, JAIST

**MACHINE USED:** (XC40)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Over the years, permanent magnets have made significant impacts on the development of modern technology, particularly in the power plant and communication industry. Among them,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type compounds are the most sought-after since its discovery. This is due to the outstanding measured magnetic properties of the compound especially  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  with saturation magnetization 1.61 T, magnetocrystalline anisotropy constant 4.5 MJ/m<sup>3</sup>, and Curie temperature 586 K. With the growing interest in developing permanent magnets for electric vehicle and renewable energy and data storage technology, the demand for  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  has also increased. Unfortunately, the high demand for  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is not complemented with the supplies of Nd itself. Such circumstance implies that there are demands to develop alternatives for permanent magnets that do not rely solely on scarce rare-earth metals---Nd, Pr, Dy, etc.

Cerium is the most abundant rare-earth metal and considered to be substituted on  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . It is one of the most fascinating elements in the periodic table. It has, in particular, five allotropic forms. Most of the attention has been focused on its face-centered cubic phases,  $\gamma$ -Ce and  $\alpha$ -Ce. These phases are thought to contribute to quenching of magnetic moment in  $(\text{Nd-Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

Unfortunately, this phenomenon is not understood well in the atomic scale. The aim of this project is to investigate the cause of the decrease in magnetic moment of Ce-substituted  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . In this project, all of the structures of Ce-substituted  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is calculated by employing first-principle theory. It is observed that some structures agree really well with experimental results that substitution of Ce reduce magnetic moment of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . After all of the calculation of the structure is finished, the comparison between structure will be done to determine the most stable structures. These stable structures will be investigated further by analyzing its density of states, structure, and its other properties so that the explanation of the decrease in magnetic moment in  $(\text{Nd-Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is understood well.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono/School of Information science.
- Assoc. Prof. Kenta Hongo/School of Information science.
- Assist. Prof. Kousuke Nakano/School of Information science
- Keishu Utimula/School of Material Science

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [0].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [2].

#### **4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES**

[1]

#### **5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES**

### **OCTAHEDRAL MORPHOLOGY OF NiO WITH (111) FACET FROM TRANSFORMATION OF NiOHCl FOR NO<sub>x</sub> DETECTION AND DEGRADATION: EXPERIMENT AND DFT CALCULATION**

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) are poisonous gas to humans and the environment and needed to monitor at an early stage. In another hand, facet design on metal oxide semiconductors is an efficient approach to boost their gas sensing and photocatalytic performances due to desirable active sites. However, in a rock-type structure NiO, a highly polar (111) exposed facet cannot exist as is due to thermodynamically unfavorable. Herein, we report the synthesis of NiO with a dominantly (111) facet from the transformation of a layered structure NiOHCl. Cl<sup>-</sup> ion may act as a ligand for (111) facet formation. Among other crystal facets, NiO (111) exhibited the best NO<sub>x</sub> gas sensing response (16.5 %) to 300 ppb level and deNO<sub>x</sub> photocatalytic ability over 50%. The DFT simulation revealed that the abundance of Ni atoms in the clean (111) surface layer allows the favorable adsorption of N adatom, forming the Ni-N bond. The charge transfer took place from NiO to NO orbital has proven to be a cause of bond weakening and stretching from 1.1692 Å to 1.2231 Å, leading to NO<sub>x</sub> molecular decomposition, consistent with the experimental results.

#### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

[1] 'High-throughput screening on mixed-valency of cerium in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnet', [Ryo Maezono, Kenta Hongo, Kousuke Nakano, Keishu Utimula], [journal (temporary)].

[2] 'Octahedral morphology of NiO with (111) facet from transformation of NiOHCl for NO<sub>x</sub> detection and degradation: experiment and DFT calculation', [Adie Tri Hanindriyo, Ryo Maezono, Kenta Hongo], [*Applied surface science*].

...

# General Sieve Kernel を用いた Ideal Lattice Challenge と SVP Challenge の解読

所属・氏名 北陸先端科学技術大学院大学,  
藤崎研究室  
宮城 勇雅  
使用計算機: SGI UV3000

## 概要

現在、公開鍵暗号として素因数分解の解読困難性に基づいた RSA 暗号や楕円曲線上の離散対数問題の解読困難性に基づいた楕円曲線暗号等が使用されている。しかし、それらの問題は大規模スケールの量子計算機が実現すると Shor のアルゴリズムによって多項式時間で解読可能となることである。National Institute of Standards and Technology (NIST) により、量子計算機を用いても解読困難な暗号方式の公募があり、2019 年 1 月に 2 回目の選定 Round2 が行われた。その中でも格子の性質を用いた格子暗号が次世代の暗号方式の候補として有力であり、現在も格子暗号の研究と改良が研究者によって盛んに行われている。NIST は次世代の暗号方式を決める為に、Round2 の候補に挙げられた暗号方式の安全性を調査している。次世代の暗号方式として期待されている格子暗号は Shortest Vector Problem (SVP) の解読困難性を用いた暗号方式である。

本研究は SVP Challenge を解読する際に用いられていた **WorkOut** の解析を行った。また G6K を用いて SVP Challenge の解読を行った。Ideal Lattice Challenge にも G6K を適用することで、記録を更新した。解読の結果は SVP Challenge では 115、120、127、129、137、138、139、142、146 次元の記録を更新することができた。Ideal Lattice Challenge では未解読次元の 136、138、140、144、148、150 次元を解読することができた。SVP Challenge の解読結果を表 1 に、Ideal Lattice Challenge の解読結果を表 2 に示す

表 1: SVP Challenge の解読結果

SVP dim	norm	Hermite factor	Wall time(h)	Total CPU time(h)
146	3175.7	1.03908	59.14	2497.41
142	3012.5	1.00326	41.82	507.13
139	3010.3	1.00935	185.36	1956.71
138	2974.1	1.00065	20.91	946.34
137	2896.8	0.97839	22.41	271.77
129	2818.5	0.98162	1.38	57.05
127	2889.6	1.01430	2.80	106.46
120	2729.2	0.98325	0.40	4.25
115	2649.1	0.97544	0.17	1.65

表 2: Ideal Lattice Challenge の解読結果

SVP dim	norm	Hermite factor	Wall time(h)	Total CPU time(h)
150	3233.3	1.04756	167.29	7570.74
148	3228.7	1.04974	152.93	7034.00
144	3164.2	1.04370	96.08	1143.33

## 関連発表論文

- 1) 宮城勇雅、藤崎英一郎、「UV3000 と General Sieve Kernel を用いた Ideal Lattice Challenge と SVP Challenge の解読結果」、SCIS2020 3A2-4

# MPI 環境下での動的マルチキャストのための 配信アルゴリズムの最適化に関する研究

福井大学工学部電気電子情報工学科（情報工学コース） 山田竜輝 森眞一郎  
北陸科学技術大学院大学 情報社会基盤研究センター 井口 寧  
使用計算機: Cray XC40 使用ソフト Cray MPICH

## 1 はじめに

近年、プロセッサのメニーコア化やシステムの大規模環境並列化が進み、潤沢な計算資源が提供されるようになった。我々は、その潤沢な計算資源を有効活用するために、MPI をベースとしたマスター・ワーカー型の並列処理機構を採用し、マスターノードが特定のワーカーノード群に対してタスクを割り当てることで並列処理を行っている。この時、マスターノードからある条件が成立する一部のワーカーノード群のみに対してマルチキャストが必要となる。そこで、MPI を用いたマスター・ワーカー型の大規模並列処理環境下で、実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な動的マルチキャストの実装がなされた。この機構を適用し、ユーザーがある特定の情報の入力に加えてプログラムの実行環境により動的マルチキャストに使用するアルゴリズムの最適化を行う機能についての研究を行う。

## 2 研究概要

先行研究 [1, 2] では動的マルチキャストの配信アルゴリズムとして binomial-tree (以下, bino と呼ぶ) と binomial-tree\_scatter\_ring\_allgather (以下, ring と呼ぶ) の 2 種のアルゴリズムを JAIST の前世代スパコン (XC30) に実装し、配信先ノード数や配信対象となるメッセージサイズに応じてアルゴリズムを切り替える手法を提案した。

本研究では、文献 [3] で提案されている broadcast hybrid d (以下, hybrid d と呼ぶ) を用いたマルチキャストを現 JAIST スパコン (XC40[4]) に実装し評価を行った。

hybrid d は、メッセージを  $d$  分割しながら 3 種類のアルゴリズムを組み合わせる通信を行うアルゴリズムである。hybrid d は、scatter 部と broadcast 部と collect 部の 3 部で構成されている。scatter 部は設定したメッセージの分割数  $d$  より、 $1/d$  に分割したメッセージを分割数  $d$  と同じ数のノードにそれぞれ振り分けて送信する。broadcast 部は分割数毎にグループを作成し、root となるグループ 0 を最上階として下の階層へ 2 分木的に次々に分配していく。この操作を全グループが完了すると、グループ内で  $1/d$  に分割したメッセージが散らばっている状態となる。collect 部は、doubling アルゴリズムで収集を行う。毎 stage ごとに送受信するメッセージサイズを倍々に増やし、同じメッセージを持っていないノードとメッセージの送受信を行っていく。これをグループ内で繰り返し行うことでメッセージの送信を完了させる。このアルゴリズムに、先行研究で提案したビットマップベースのマルチキャスト機能を実装した。

今、ノード間通信速度を  $M$  [Byte/sec]、ノード間通信遅延を  $S$  [sec] とし、集団通信に参加するノード数を  $p$  ( $p=2^m$  ( $0 \leq m$ ))、送信するメッセージ長を  $n$  [byte]、broadcast hybrid d のメッセージ分割数を  $d$  ( $d \leq p$ ,  $p \pmod{d} = 0$ ,  $d=2^m$  ( $0 \leq m$ )) とする。配信木の高さや通信ステップの回数を stage と表現すると、hybrid d の理論上の通信コスト  $T$  [sec] は次式で示される。

$$T = \left( \frac{2(d-1)}{d} + \frac{1}{d} \log_2 \frac{p}{d} \right) nM + S(\log_2 d + \log_2 p) \quad (1)$$

hybrid d は、 $d$  の値によってアルゴリズムの挙動を変えられる包括的なアルゴリズムと考えられる。具体的には、 $d=1$  にすると先行研究で実装した bino と等価な動作が可能であり、 $d=p$  とすると文献 [2] で提案されている binomial-tree\_scatter\_doubling\_allgather (以下, doubling と呼ぶ) と等価な動作が可能である。

## 3 実装結果

hybrid 1, hybrid 4, hybrid 8, hybrid p (配信先プロセス数) の 5 つについて調査することとした。Cray XC40 の 64 ノードを用いて評価実験を行った。起動時のノード数は 4, 8, 16, 32, 64 ノードを用意し、各ノードに 1 プロセスを割り当てワーカーノードを起動し、起動したノードすべてにメッセージの送信を行う ( $p$ =起動ノード数)。それぞれのノード数に対して 1 [Kbyte] から 1 [Gbyte] まで 2 倍間隔でメッセージサイズを変化させて計測を行った。計測方法としては、始めにメッセージを所有するノードがあるノードに送信を行う前に計測をスタートし、全ノードがすべてのメッセージを受け取り終わるまでの時間を計測する。各実行毎に 500 回の計測を行い、上位下位それぞれ 10% を除いたトリム平均を行った値を実行時間とした。

図 4 に 64 ノードを起動し全ノードにマルチキャストした場合の配信時間の傾向 (縦軸は log スケール) を示す。図 4 は実験結果の考察のため MPI で ping-ping プログラムを実装しノード間通信速度の基礎データを取得した結果である。

今回の実験を行った範囲では、メッセージサイズに応じて適切な  $d$  を選択できれば hybrid d アルゴリズムを用いた動的配信アルゴリズムのみ実装すれば十分であることが確認できた。

そこで、配信先ノード数、並びにメッセージサイズに応じて  $d$  の最適値を予測するモデル式を検討し予測の可能性を調査した。モデル式の検討においては、XC40 の通信速度がメッセージサイズによって変動すること、MPI の双方向通信が成功しなかった場合に通信速度が見かけ上半分になることを考慮した。その結果、 $d$  の切り替えタイミングについて大まかな傾向が予測可能であることを確認した。

## 4 まとめ

先行研究の動的マルチキャストで使用されていた複数のアルゴリズムを包括する hybrid d を用いた動的マルチキャストを実装し有効性を確認した。メッセージサイズや配信先ノード数に応じた最適な d を求める予測式やその効果の詳細については、今後学会等で発表する予定である。

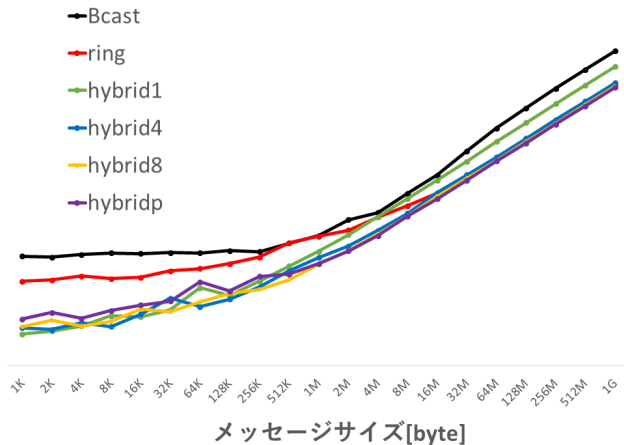


図 1: メッセージサイズごとの配信時間の傾向 (p=64)

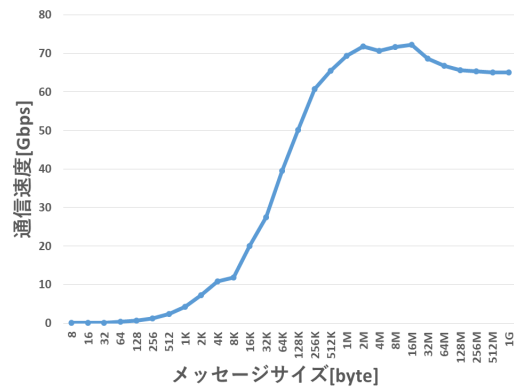


図 2: Cray XC40 のメッセージサイズ毎の通信速度

## 5 謝辞

本研究は令和元年度北陸地区国立大学学術研究連携支援事業「IoT 社会を支える高信頼性技術」の助成を得て実施した。連携事業を通して議論いただいた、金沢大学、北陸先端科学技術大学院大学、福井大学の関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 長嶺祐輔, 福岡慎治, 森眞一郎輔:”実行時の動的かつ頻繁なグループ変更に対応可能な MPI 環境下でのマルチキャストの実装”, 第 15 回 情報科学技術フォーラム FIT2016, RC-009, pp1-6, 2016(Sep.8).
- [2] 長嶺祐輔:”投機的手法を用いたインタラクティブシミュレーションシステムの多重投機拡張と動的マルチキャストの応用”, 福井大学工学部情報・メディア工学科修士論文.2017
- [3] Mike Barnett, Satya Gupta, David G. Payne, Lance Shuler, Robert van de Geijn, Jerrel Watts:”Building a High-Performance Collective Communication Library”, Proceedings of the 1994 ACM/IEEE conference on Supercomputing Pages 107-116
- [4] <https://www.jaist.ac.jp/iscenter/mpc/xc40/>
- [5] Bob Alverson:”Cray XC Srries Network”

# Locality-Sensitive Hashing for Information Retrieval System on Multiple GPGPU Devices

NGUYEN MAU TOAN [s1620409@jaist.ac.jp](mailto:s1620409@jaist.ac.jp)

June 26, 2020

## Abstract

*It is challenging to build a real-time information retrieval system, especially for systems with high-dimensional big data. Locality-Sensitive Hashing (LSH) is a common approach for reducing the number of dimensions of a data set, by using a family of hash functions and a hash table. In this research, we propose to use GPGPU to handle a huge number of queries in parallel.*

## I. INTRODUCTION

Nearest Neighbor Search (NNS) problem: The problem of finding the point  $x^* \in X$  that is closest to the query point  $q$ , using:

$$x^* = NN(q) = \arg \min_{x \in X} \text{Distance}(q, x), \quad (1)$$

where  $\text{Distance}(\cdot)$  is the distance function in the  $d$ -dimensional space  $\mathbb{R}^d$  and  $\arg \min(\cdot)$  is the argument of the minimum function, which returns the optimal argument. To find the most similar item to the query.

Approximate Nearest Neighbor (ANN) search problem: the ANN search is a modification of the NNS, which estimates the nearest neighbor using a threshold [1]. Find a point  $x \in X$  for the given query point  $q$ , in such a way that

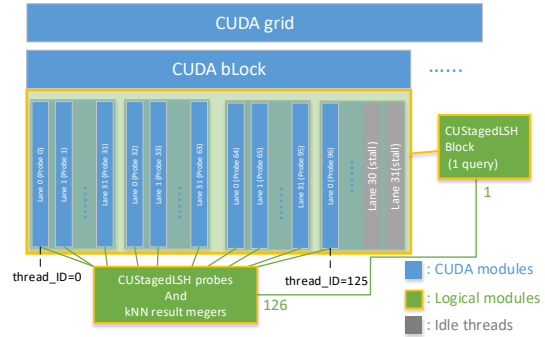
$$ANN(q) = x \mid \text{Distance}(q, x) \leq c * \text{Distance}(q, x^*), \quad (2)$$

where  $x^*$  is the nearest neighbor of  $q$  in  $X$  and  $c$  is the approximation factor.

## II. METHODS

The preprocessing process is required to prepare the hash table. To index all the items from the dataset, we need to calculate the hash values for all of them to detect the buckets.

In Figure 1, we propose to use multiple threads of CUDA to process the probes of LSH. There are a total of 128 threads are allocated for process 126 probes, the last two threads are stall. After the threads getting their result, several threads need to be stalled for other threads to merge the  $k$ NN results. To avoid conflict



**Figure 1:** Parallel search using multiple threads of GPGPU

writing, the merging process is divided into  $h$  steps, after each step, we use a barrier for synchronizing all threads before moving to the next step.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

By using an inverted file for the hash table, we can simply the transferring process between CPU and GPU. Compare to performance on CPU on the same node (vpcc-gpu), we can archive the speed-up ratio up to 71 times with high GPU occupancy from 50% to 82%.

## REFERENCES

- [1] Nguyen Mau, Toan, and Yasushi Inoguchi. "Locality-Sensitive Hashing for Information Retrieval System on Multiple GPGPU Devices." *Applied Sciences* 10.7 (2020): 2539.

# オンサイトでの高精度数値シミュレーション実施のための GPU 向き疎行列圧縮スキーム

所属・氏名 情報科学研究科

井口研究室 河村 知記

使用計算機: GPU サーバ

## 概要

近年、計算機の高性能化に伴い数値シミュレーションをオンサイトでリアルタイムに実行し、様々な産業に応用することが期待されている。このようなシミュレーションは、GPGPUを利用することによって実用的な計算時間での実行が期待できるが、メモリ容量の制約が大きな問題点である。そこで本稿では数値シミュレーションの代表的手法である Finite Element Method (FEM) で現れる疎行列のメモリ使用量削減手法 RBP 法を提案する。提案手法 RBP 法では、疎行列の列番号を表す値をパッキングし、メモリに格納する値の数を削減する。複数の疎行列による評価では、15 個中 13 個において従来手法に対しメモリ使用量を削減し、最大で 26.3%の削減率となった。また、オンサイト実施が期待される分野の一例として心臓シミュレーション用の疎行列にも適用したところ、メモリ使用量が 20.6%削減された。

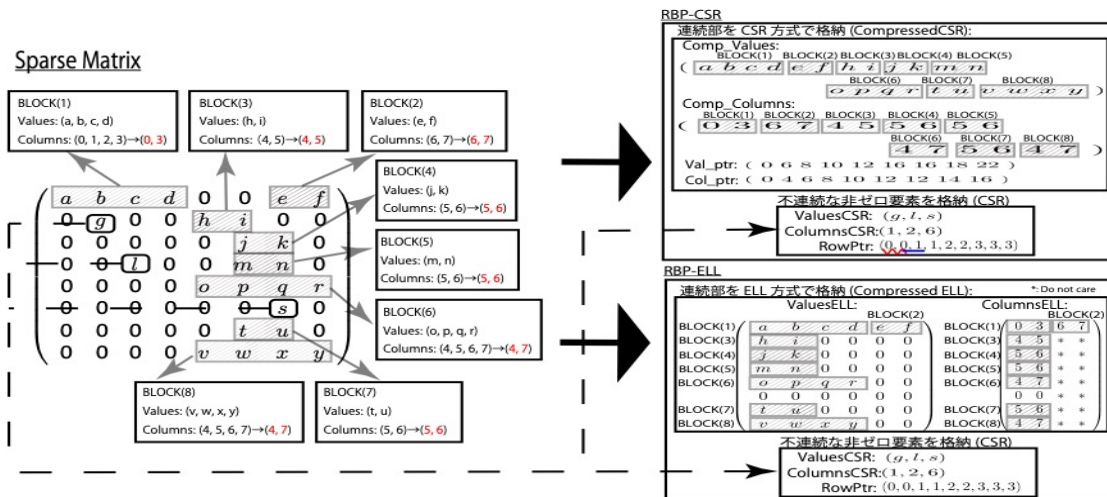


Fig 1 RBP 法の適用例

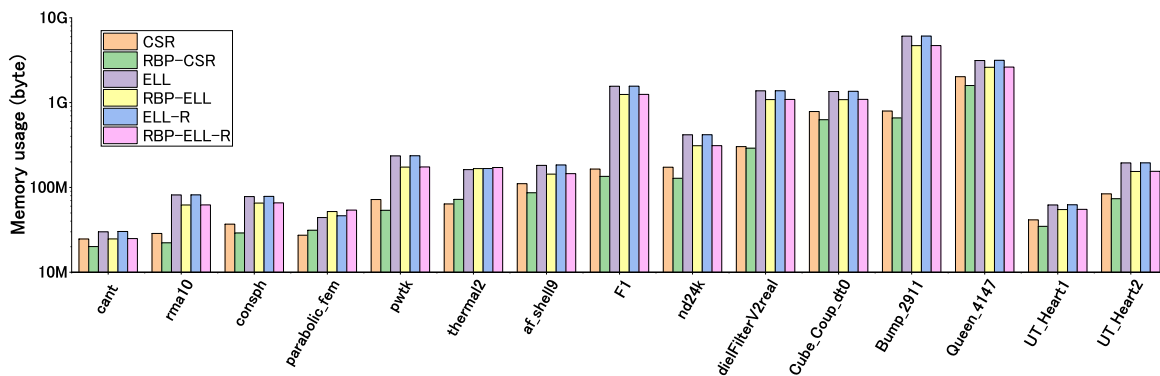


Fig 2 RBP 法のメモリ使用量の評価

## 関連発表論文

- 1) 情報処理学会論文誌「数理モデル化と応用」(TOM56) (査読あり, 採録決定)



## 概要

本研究課題では広大な材料空間の中から最適な構造を効率的に見出すために、少ない計算結果から物性予測が可能なニューラルネットワーク予測モデルの構築を目指している。今年度はフィジビリティスタディとして、III-V 族化合物半導体のバンドギャップを予測するモデルを作成した。III-V 族化合物半導体は、電界効果トランジスタ、太陽電池材料、発光素子等の分野において幅広く利用されている。本研究では III 族元素として Al, Ga, In, V 族元素として N, P, As, Sb を用いた。第一原理計算には VASP コードを用い、PBEsol 汎関数で構造最適化を行い、得られた構造を用いて mBJ 汎関数でバンドギャップを評価した。Zincblende 構造、Wurtzite 構造ともに III 族元素、V 族元素それぞれ 8 個入ったスーパーセルを用いた。3 種類の III 族元素で表現出来る全ての組成に関して、Energy Convex Hull 計算を行い、最もエネルギーの低い配置をその組成の結晶構造とした。一方、V 族元素は計算セル中に 1 種類のみを入れた。

ニューラルネットワークの入力データは、計算に用いたスーパーセル内の各元素の個数のみに限定した。予測データは VASP で得られたバンドギャップの値を用いている。

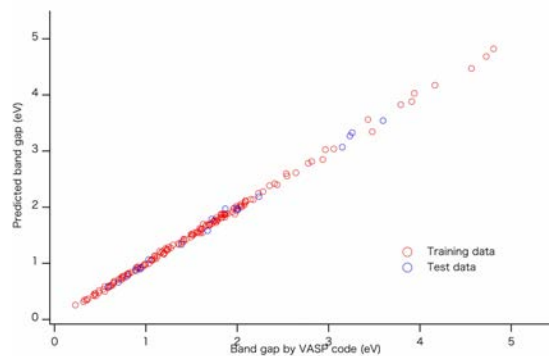


図1 ニューラルネットワークを用いた Zincblende III-V 族化合物バンドギャップ予測 横軸は第一原理計算で得られた値、縦軸は予測値 赤丸は Training data (162 個)、青丸は Test data (18 個) を示す

## 学会発表

1. Hiroshi Mizuseki, “Neural Network Prediction on High-entropy Alloys and III-V Compound Semiconductors”, KIST-JAIST Joint Symposium (Seoul, Korea, December 13, 2019.)
2. Hiroshi Mizuseki, Babu Ram, Ryoji Sahara, Yoshiyuki Kawazoe, and Kenta Hongo (Invited), “Machine Learning on Band Gap Prediction of III-V Compound Semiconductors” ACCMS - International Conference on Materials Genome, ACCMS-ICMG 2020 (SRM University, AP - Amaravati, India, February 5-7, 2020.)

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### ***AB INITIO* CALCULATIONS OF PHOTOCATALYST ACTIVITY OF ZNO NANOWIRE**

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Mohaddeseh Abbasnejad

**AFFILIATION:** Shahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran

**WEBPAGE:** <http://academicstaff.uk.ac.ir/moabbasnejad>

**MACHINE USED:** (XC40/Altix/hster/Linux cluster) hster, XC40

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Zinc Oxide (ZnO) is an example of semiconducting materials which has attracted most attention due to its wide range of applicability in optoelectronic and electronic devices, catalysis and **gas sensing**. ZnO is usually crystalized in two main forms, namely hexagonal wurtzite and cubic zinc blende in the ambient conditions. However, the former is the most stable one while the latter is metastable. Furthermore, ZnO exhibits many applications at the nanoscale which its performance and properties are controlled by its surface owing to its high surface to volume ratio. Wurtzite ZnO has comprised of both polar and non-polar surfaces.

In the current project, we desire to investigate the structural and electrical properties of ZnO surfaces in the framework of density functional theory using plane wave pseudopotential method as implemented in Quantum ESPRESSO package. Moreover, since adding impurities may also affect the properties of pristine ZnO surfaces, those properties will also study in presence of doped impurities.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono/School of information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [3].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [at least 2].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

[1] "Bandgap reduction of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanotube by Cu doping", S. K. Gharaei, M. Abbasnejad, R. Maezono, Scientific reports 2018, 8 (1), 14192.

[2] "Magnetic ordering of Ti-doped single ZnO monolayer", O. Jowhari Shirazi, M. Abbasnejad, R. Fathi, R. Maezono, under preparation.

## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES

Study of various polar and non-polar ZnO surfaces using ab initio calculations.

### 5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS

[1] 'Electronic and magnetic properties of ZnO non-polar surface', [Ryo Maezono], [Journal of Physics: Condensed Matter].

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### STUDY OF THE ROLE OF EXACT EXCHANGE USING HYBRID FUNCTIONALS ON THE PHONON DISPERSIONS OF PEROVSKITE CRYSTALS

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Dr Bartomeu Monserrat

**AFFILIATION:** University of Cambridge

**WEBPAGE:** <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~bm418/>

**MACHINE USED:** XC40

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Density functional theory (DFT) is the workhorse of material simulations. Most DFT studies are based on semilocal density functionals (LDA, GGA) because they provide reasonable accuracy at small computational cost. More advanced methods, such as hybrid functionals, which include a fraction of exact exchange, are significantly more accurate but come with a much larger associated computational cost. In practice, this has meant that hybrid functionals can only be used for elementary calculations like total energies and band structures, but have so far not been extensively used for more advanced calculations such as phonons or electron-phonon coupling.

We have recently developed a new strategy to perform phonon and electron-phonon coupling calculations, based on nondiagonal supercells [PRB **92**, 184301], that is multiple orders of magnitude more efficient than earlier methods without loss of accuracy. Using these state-of-the-art techniques, we can explore the interplay between phonons and electronic structure methods beyond semilocal DFT.

In this project, we aim to study the role of exact exchange using hybrid functionals on the phonon dispersions of perovskite crystals. We have preliminary data indicating that some cubic perovskite crystals are predicted to show phonon instabilities in semilocal DFT, contrary to experiment in which the cubic structures are observed at all temperatures. Performing these calculations with hybrid functionals removes the instabilities, reaching for the first time agreement with experiment. In collaboration with Prof. Ryo Maezono, we plan to extend these calculations to multiple similar compounds in which there is a disagreement between the semilocal DFT predictions and experiment, to investigate whether hybrid DFT can also resolve these discrepancies.

This benchmark study will prove instrumental to the accurate study of complex materials in which semilocal DFT fails even to predict the correct ground state structure. Longer term, we plan to extend these studies to include electron-phonon interactions.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono/School of Information Science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [3].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [multiple].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

- [1] Chen, Maezono, Chen, Grosche, Pickard, Monserrat, J. Phys. Materials **3**, 015007 (2019)
- [2] Ha, Karasulu, Maezono, Brunin, Varley, Rignanese, Monserrat, Hautier, arXiv:2004.05390

## **5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES**

Provide contents if you'd like to use our facilities in FY2020

### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

Multiple publications using our state-of-the-art phonon and electron-phonon coupling codes. The next paper that will come out is (preliminary title):

- [1] 'The importance of exact exchange for phase stability of perovskites', Hu, Maezono, Monserrat, in preparation.

# 未知干渉 MIMO チャンネルにおける時空間圧縮チャンネル推定法

神戸大学 高野泰洋  
使用計算機 PC cluster

## 研究概要

第5世代(5G)移動体通信システムでは, Massive (Ma)-multiple-input multiple-output (MIMO)システムを用いた広帯域伝送が実現されつつある。しかし, 推定すべきパラメータ数は MIMO のシステムサイズに比例するため, Ma-MIMO におけるチャンネル推定は困難である。この問題に対し, 近年, 圧縮センシング: Compressive sensing (CS) を応用したチャンネル推定法が多数研究されている。しかし, その多くはチャンネル推定アルゴリズムの中で Multi-access interference (MAI) を直接は考慮していない。具体的には, 送受信双方向でビームフォーミングが実施可能で, 受信機が実質観測するチャンネルが長い Coherent time を持つことを前提に Angular Domain における CS 法を用いて MAI を回避もしくは抑圧可能と見做している。しかし, 安価な IoT 端末を含むネットワークでは全ての端末がビームフォーミングを実施できるとは限らない。また, 近年注目されている情報理論的安全性を目指したセキュア伝送では傍聴者の受信を妨げる目的で Artificial noise (AN)の活用が検討されている。しかし, AN は近隣の正規ネットワークにとっては未知干渉を増加させる要因である。

そこで本研究は, MAI 問題の解決を目指し, Independent component analysis (ICA)の概念に基づき時空間-部分空間チャンネル推定法[1]を提案した。一般的に ICA に基づく推定法はノイズ耐性が弱い,  $\ell_1$  正規化を導入することでこの問題を改善している。また, Minimum mean square error (MMSE)規範で形式化された ICA を正しく実行するために, 従来法では有意なパラメータ位置(Active-set)が MMSE 窓内で一貫していることが必要であった。これは, a priori に選んだ起こりうる全ての Active-set に関し ICA を Greedy に実行することを意味し, 演算量の増大を招いてしまう。[1]では, テンソル演算等を利用してチャンネル共分散行列を構成し, 通信中に変化しうる a posteriori Active-set に対しても高速かつ高精度に ICA を実行可能なアルゴリズムを提案した。従って, 図 1(右)に示すとおり, 提案アルゴリズム( $\ell_1$  iST)は急変しうる未知干渉チャンネルにおいても有意に MAI 問題を改善する。

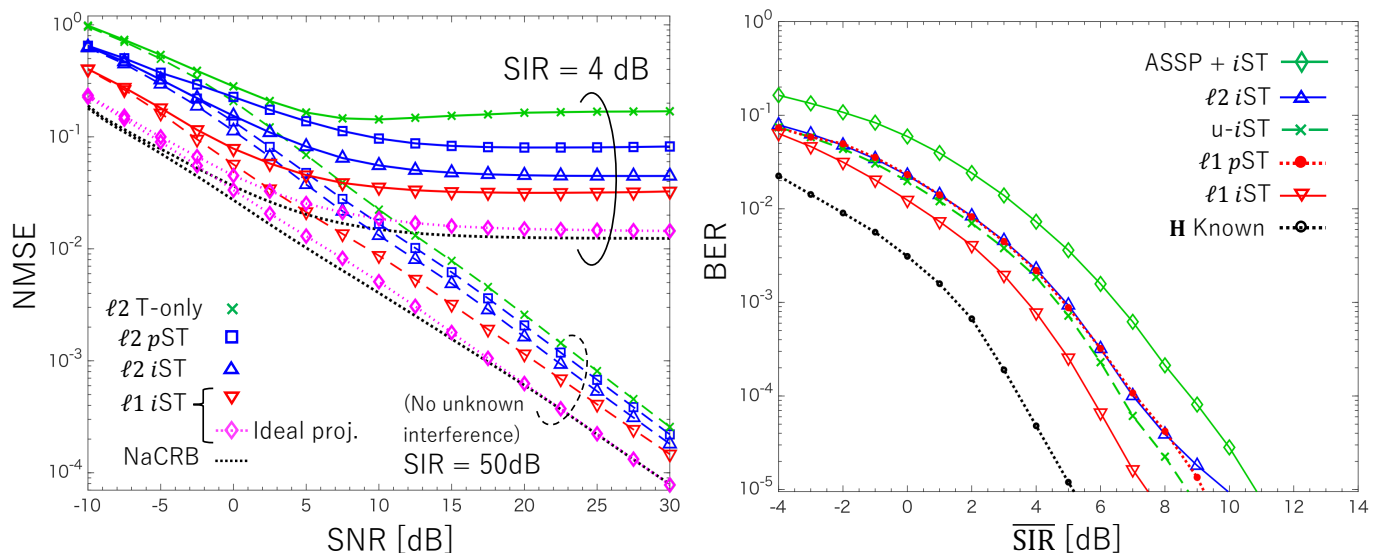


図 1(左) 未知干渉(SIR=4dB)下の PB/VA シナリオにおける NMSE 性能と, (右)干渉急変時の BER 性能:SNR=6dB における  $6 \times 12$ MIMO 伝送。

## 研究業績

- [1] Y. Takano, H.-J. Su, Y. Shiraishi, and M. Morii, "A spatial-temporal subspace-based compressive channel estimation technique in unknown interference MIMO channels," *IEEE Trans. Signal Process.*, Vol. 68, pp. 300–313, 2020.

### 3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### ***AB INITIO* SEARCH OF POLYMER CRYSTALS WITH HIGH THERMAL CONDUCTIVITY**

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Keishu Utimula

**AFFILIATION:** School of Material Science, JAIST

**MACHINE USED:** (XC40/Altix)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

携帯化が著しい電子デバイスなどは、常に「軽量化」、「高い絶縁性」、「高い熱伝導率」といったニーズを抱えている。そこで、一般的に軽く、また高い絶縁性を持つポリマーが注目されているが、アモルファスポリマーの熱伝導率は金属に比べて非常に低い。しかし、ポリマーの分子配向の秩序、すなわち結晶性を上げることによって、これが向上することが知られており、実際、結晶化したポリエチレン (PE) の軸方向の熱伝導率が、金属のそれに匹敵することが報告されている。しかしながら、結晶性の高い高分子を実験的に生成することは一般的に非常に難しい。そこで、熱伝導率を理論的に算定することが出来れば、実験を行う上での指針を与えることが出来る。この理論的算定には、これまで、線形格子モデルや、分子動力学計算による現象論・分子論的アプローチが主に用いられてきたが、予見結果が経験的力場に依存して大きく変わるため、十分な予見信頼性を担保するのが難しい。第一原理計算による算定は、それらの不確実性を取り払うことが期待される。

緩和時間近似は、第一原理的に熱伝導率を評価する方法の 1 つであり、これまで半導体等の無機結晶系に対して適用され、 $1\text{-}10^2$  W/mK という広い範囲で、実験から得られた熱伝導率をよく再現している。この緩和時間近似を用いて高分子結晶の熱伝導率を評価し、高熱伝導率高分子を探索するにあたり、大きく 2 つの問題がある。1 つは、緩和時間近似が高分子のような柔らかい物質に適用可能かどうか明らかでないということである。さらにもう 1 つは、この手法を適用するにあたり、平衡位置からの原子変位に対して、各原子にかかる力を計算する必要があるが、高分子結晶のような対称性の低い物質の場合、考えるべき変位が膨大となってしまう、このままでは高熱伝導率高分子の網羅的探索が行えないということである。そこで本研究では、緩和時間近似の較正と、網羅的探索を行うための方法について考察した。

高分子は通常「ラメラ構造」や「シシカバブ構造」といった構造をとるが、今回のシミュレーションでは、高分子が綺麗に積層しながらどこまでも続くような、所謂、伸びきり鎖を仮定している。このような伸びきり鎖結晶の熱伝導率を直接測定したような実験例は、筆者の知る限り存在せず、それは主に、測定に十分な大きさの伸びきり鎖を成長させることの困難さから来る。しかしながら、高密度ポリエチレンに対する熱伝導率の測定結果から、その試料中に含まれる伸びきり鎖結晶領域の熱伝導率を、モデルを用いて見積もる研究が行われており、本研究ではその測定値と我々の結果を比較することで当該手法の較正を行った。また、結晶だけではなく、ポリエチレンファイバーに対する熱伝導率の測定も行われており、こちらは、低密度ポリエチレンマトリックス中において、配向の揃ったポリエチレン鎖の体積分率を変化させながら熱伝導率を測定し、最終的に体積分率 100% の外挿を取ることで、

ポリエチレンファイバーの熱伝導率を見積もっている。これら 2 つの見積もられた熱伝導率、すなわち、伸びきり鎖結晶とファイバーの熱伝導率の値は 1 桁ほど異なっており、伸びきり鎖結晶の熱伝導率が数百 W/mK であるのに対して、ファイバーの熱伝導率が数十 W/mK である。これについて議論するために、先に述べた伸びきり鎖結晶のシミュレーションだけではなく、孤立した 1 本のポリエチレン鎖についてのシミュレーションを行った。得られたシミュレーション結果は、この傾向を非常に良く再現しており、伸びきり鎖結晶のシミュレーション結果が数百 W/mK で、孤立したポリエチレン鎖が数十 W/mK であった。この結果は示唆に富んでおり、すなわち、配向の揃ったポリエチレン鎖を集めたものは、それ以上の意味を持たず、孤立した 1 本の鎖に対するシミュレーションから得られる熱伝導率で評価が可能であり、それを綺麗に積層することで初めて 1 桁という劇的な変化を遂げる。また、熱伝導率の温度依存性にも着目し、実験と計算とでの齟齬が、次元性の差異によって引き起こされていることを明らかにした。

上記の較正の後、その他の典型的高分子に対しても緩和時間近似を適用し、ポリフッ化ビニリデンの  $\beta$  相 (PVDF- $\beta$ ) が、80 K 以下の低温領域において、PE を凌ぐ熱伝導率を有することを明らかにした。さらにそこで得られた「熱伝導率と構造の関係」から着想を得て、実際に緩和時間近似を用いるよりも非常に低い計算コストで、熱伝導率を見積もることの出来る記述子を見つけた。

### **3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST**

#### **3.1 LIST OF CO-AUTHORS**

- Dr. Tom Ichibha / School of Information Science, JAIST / ORNL
- Prof. Ryo Maezono / School of Information Science, JAIST
- Prof. Kenta Hongo / Research Center for Advanced Computing Infrastructure, JAIST / RCACI / PRESTO

### **4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES**

- [1] K. Utimula, T. Ichibha, R. Maezono, K. Hongo, "Ab initio search of polymer crystals with high thermal conductivity", Chem. Mater. 31 13 (2019)



# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### AB INITIO THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CERTAIN COMPOUNDS IN ND- FE-B SYSTEM

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Adie Tri Hanindriyo

**AFFILIATION:** Maezono Laboratory, School of Materials Science, JAIST

**MACHINE USED:** (XC40/Altix/Linux cluster)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

In this work, we report the results of ab initio calculations of thermochemical properties of several compounds in the Fe-Nd, B-Nd and B-Fe-Nd systems. We have performed DFT+U calculations to compute the enthalpy of formation of the compounds  $\text{NdB}_6$ ,  $\text{NdB}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{B}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  and  $\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6$ . It was found that the values obtained with an effective Hubbard U correction have better agreement with the experimental data. We have also computed the vibrational contribution to the heat capacity ( $C_p$ ) of the compounds as a function of temperature was computed using the quasiharmonic approximation. For most of the compounds these properties have not been experimentally determined until now. Electronic contribution to the heat capacity has been calculated as well from electronic structure calculations. A part of the results in this work has been applied to the re-optimization of the binary Nd-B phase diagram.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono/School of Information Science.
- Prof. Kenta Hongo/ School of Information Science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [1].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [2].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

[1] A. T. Hanindriyo, S. Sridar, K. C. Hari Kumar, K. Hongo, and R. Maezono. "Ab initio thermodynamic properties of certain compounds in Nd-Fe-B system". *Comp. Mater. Sci.*, 180, 109696

## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES

## **OCTAHEDRAL MORPHOLOGY OF NiO WITH (111) FACET FROM TRANSFORMATION OF NiOHCl FOR NO<sub>x</sub> DETECTION AND DEGRADATION: EXPERIMENT AND DFT CALCULATION**

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) are poisonous gas to humans and the environment, and needed to monitor at an early stage. In another hand, facet design on metal oxide semiconductors is an efficient approach to boost their gas sensing and photocatalytic performances due to desirable active sites. However, in a rock-type structure NiO, a highly polar (111) exposed facet cannot exist as is due to thermodynamically unfavorable. Herein, we report the synthesis of NiO with a dominantly (111) facet from the transformation of a layered structure NiOHCl. Cl<sup>-</sup> ion may act as a ligand for (111) facet formation. Among other crystal facets, NiO (111) exhibited the best NO<sub>x</sub> gas sensing response (16.5 %) to 300 ppb level and deNO<sub>x</sub> photocatalytic ability over 50%. The DFT simulation revealed that the abundance of Ni atoms in the clean (111) surface layer allows the favorable adsorption of N adatom, forming the Ni-N bond. The charge transfer took place from NiO to NO orbital has proven to be a cause of bond weakening and stretching from 1.1692 Å to 1.2231 Å, leading to NO<sub>x</sub> molecular decomposition, consistent with the experimental results.

## **A NEW LAYERED PEROVSKITE FAMILY BUILT FROM [CeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> LAYERS: MECHANISM OF THE SPECIFIC CHROMOPHORE**

A Ce<sup>3+</sup>-based layered perovskite compound, RbCeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, has been firstly discovered in Dion-Jacobson type, introducing only trivalent cerium ion to form the [CeT<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> layers. Specific green chromophore was experimentally and theoretically ascribed to the two transitions of ligand-to-metal O 2p → Ce 4f and metal-to-metal charge transfers of Ce 4f → Ta 5d.

### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

- [1] 'Octahedral morphology of NiO with (111) facet from transformation of NiOHCl for NO<sub>x</sub> detection and degradation: Experiment and DFT calculation', R. Maezono, *Applied Surface Science*
- [2] 'A New Layered Perovskite Family Built from [CeTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> Layers: Mechanism of the Specific Chromophore', R. Maezono, *Journal TBD*

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### ベイジンホッピング法を用いた アルミニウム/アルミナ界面での原子構造の探索

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Nobuya Watanabe

**AFFILIATION:** School of Material Science, JAIST

**MACHINE USED:** (XC40)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

アルミニウム/酸化アルミニウム (アルミナ) 界面に対して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて得られたイメージでは、空間分解能や深度推定の問題から界面の構造の詳細を知ることが出来ない。そこで、任意の原子構造から STEM 像を計算予見するというアプローチを用い、「実験 STEM 像」と類似度の高い「計算予見される STEM 像」を見つけることで、界面での原子構造の推定を行った。「実験 STEM 像」と「計算予見される STEM 像」の類似度は、「構造類似度」という画像間の類似度を定量的に表すことの出来る手法を用いて評価した。また、類似度の評価と同時に、構造安定性を確認するために、対象系のエネルギーも求め、十分に低いエネルギー状態であることも確認した。「画像間の類似度」と「エネルギー値」を引数とした目的関数を設定し、その目的関数に対する最適化を行うためのアルゴリズムとしては、「ベイジンホッピング法」を用いた。

ベイジンホッピング法に存在するハイパーパラメータの設定によって、得られる結果は大きく変わることが本研究を通して判明した。限られた計算量の条件の下、より実験事実に近い原子構造を推定するためには、適切なパラメータの設定が不可欠である。本研究では、目的関数を最も良く最適化するための最適なパラメータの推定を行った。

その結果、最近接原子を飛び越えるような原子の移動がある場合や、エネルギー値で換算すると 2% を超えるような目的関数の値の上昇を許容する初期パラメータの設定は、今回計算を行った中では、最適な値には到達しなかったことが分かった。また、試行回数は、理論的には多ければ多いほど、最適な値が得られるが、20000 回以上の試行回数では結果に大きな差がなく、試行回数以外の初期パラメータが結果に大きな影響を及ぼしていることが分かった。

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono / School of Information Science, JAIST

- Prof. Kenta Hongo / Research Center for Advanced Computing Infrastructure, JAIST / RCACI / PRESTO

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### HIGH-THROUGHPUT SCREENING OF SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURES OF $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -TYPE CRYSTAL

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Gewinner Senderanto Sinaga

**AFFILIATION:** JAIST

**MACHINE USED:** (XC40)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

Superconductors have attracted substantial attention owing to their significant potential in numerous industrial applications. However, the discovery of new compounds as candidates for accommodating superconductivity remains very challenging in experimental approaches as a result of the time consumption and high costs involved. In this study, we focus on  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type compounds with  $I4/mmm$  symmetry and predict their  $T_c$  values by combining first-principles phonon simulations with models based on the Bardeen—Cooper—Schrieffer theory. Although thousands of compounds exhibit this structure, no comprehensive and systematic study has yet been conducted on this topic. With reference to the NIMS database, our  $T_c$  results demonstrate fairly good agreement with the experimental data. Our investigation of the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  family reveals that  $\text{ThCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{ThAu}_2\text{Si}_2$  may be possible conventional superconductors, as confirmed by the electron-phonon coupling coefficient and Fermi surface visualization, with  $T_c$  values of approximately 3.88 and 4.27 K, respectively. Our first-principles phonon simulations confirm that both compounds exhibit non-negative frequencies, indicating their dynamical stability at ambient temperatures. The band structure and projected density of states analyses indicate a metallic nature, where the highest contributor originates from the  $d$ -orbital of a rare-earth element, with the  $p$ -orbital of Si exhibiting a mixture of covalent, ionic, and metallic bonds in both compounds. Moreover, Fe or Co-based compounds cannot be explained simply by electron–phonon interaction. This discrepancy between the theory and experiment implies that the investigated compounds are unconventional superconductors.

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Ryo Maezono/School of Information science.
- Assoc.Prof. Kenta Hongo/School of Information science.
- Dr. Kousuke Nakano/School of Information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [01 (Arxiv)].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [02].

## 4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES

[1] High-throughput screening of superconducting transition temperatures of  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -type crystals (arXiv: 1911.1071)

[Gewinner Sinaga, Keishu Utimula, Kousuke Nakano, Kenta Hongo, Ryo Maezono]

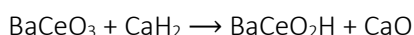
## 5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES

## **A HIGH-THROUGHPUT APPROACH : FIRST PRINCIPLES PHONON SIMULATIONS OF STRUCTURAL STABILITIES AND THERMAL PROPERTIES OF ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-TYPE STRUCTURE**

We developed high-throughput screenings of the phonon properties over around 1,000 compounds with ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type structure, being known as superconductors. Around 80% of the compounds are found to be kept stable within the higher symmetric structure, *I4/mmm*. However, for such compounds showing structural instabilities, we found that the instability is mainly occurred in B site (transition metal) resulting in the destabilization bond between transition metal and *p*-block elements. We also provide a table of the negative modes of the phonon dispersions.

## **AB INITIO ELECTRONIC STRUCTURE SIMULATIONS OF NEW MIXED-ANION COMPOUNDS**

Exploration of new oxyhydrides has been attracted a substantial interest owing to their intriguing properties such as luminescence or H- conductivity. However, oxyhydrides with d electrons (transition metals) are difficult for expanding their properties due to the difficulty to undergo a reduction of transition metal. Therefore, we are focusing on investigating the novel oxyhydrides using topotactic lanthanoid reductions without transition metal. In this research, we investigate BaCeO<sub>3</sub> as initial structure (Ce<sup>4+</sup>) and then by substituting one O atom with one H atom, we will get BaCeO<sub>2</sub>H (Ce<sup>3+</sup>) according to the following reaction:



The problem arises since there are several possibilities where O atom will be substituted by H atom. Thus, as a preliminary step, we consider all the possibilities and by performing ab initio calculations, the ground state energy can be determined and compared as the lowest energy results in the most stable structure. We have found that O atom should be substituted by H atom in the apical site. For future plan, i will work on investigating projected density of states (PDOS), band structure, phonon calculation, and charge density, in order to obtain deeper understanding into electronic properties.

### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

[1] ' A high-throughput approach : first principles phonon simulations of structural stabilities and thermal properties of ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type structure', [Gewinner Sinaga, Keishu Utimula, Kousuke Nakano, Kenta Hongo, Ryo Maezono], [journal (temporary)].

[1] ' Ab initio electronic structure simulations of new mixed-anion compounds ', [Gewinner Sinaga, Kenta Hongo, Ryo Maezono], [journal (temporary)].

...

# ACTIVITY REPORT OF FY2019

## 1. PROJECT TITLE:

### AB INITIO EVALUATION OF COMPLEXATION ENERGIES FOR CYCLODEXTRIN DRUG-INCLUSION COMPLEXES

**PRINCIPAL INVESTIGATOR:** Kenji Oqmhula

**AFFILIATION:** Hongo Lab. JAIST, Nomi, Ishikawa, Japan

**MACHINE USED:** (xc40/Altix/Linux cluster)

## 2. PROJECT DESCRIPTION:

薬剤保護の包接化合物系の設計には、設計基本量となる、ホスト-ゲスト分子間の結合エネルギーの算定が必要である。標準算定手法である密度汎関数法(DFT)は、包接化合物系で重要となる vdW 力の記述が汎関数に強く依存し、交換相関汎関数(XC)による予見齟齬が難題となっている。本研究では、ホスト分子に $\beta$ -シクロデキストリン系、ゲスト分子に抗癌剤のプルンバギンで構成される包接系の結合エネルギー算定を行った。計算コストは高いが、分子間力の記述に信頼性の高い量子拡散モンテカルロ法(DMC)の参照値と比較することで、各 XC の予測性能評価を行った。本研究に用いた XC は、ミネソタ汎関数(M06L、M06-2X)、B3LYP 汎関数を基本として適宜、分散力及び長距離交換補正の D3、CAM 補正を付与し、各 XC の結合エネルギー予見を定量的に評価した。分散力補正を行わない B3LYP 汎関数では結合を全く再現しないのに対し、分散力補正に加え、長距離 HF 交換を十分に含む CAM-B3LYP-D3(65 %)/M06-2X-D3(54 %)は DMC 参照値に近い結合エネルギーを与えた。(括弧内の数字は、長距離における全交換に対する HF 交換の割合)一方、B3LYP-D3(20 %)は、長距離交換の欠如によって斥力を過小評価することで、DMC 参照値よりも結合エネルギーを過大評価した。これらの結果から、当該包接系における結合エネルギー予見には分散力補正と長距離交換の取り込みが重要であると結論付けた。

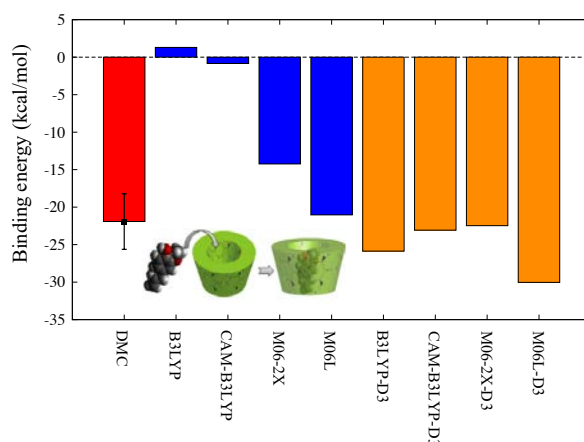


図1 DMC 計算及び各交換相関汎関数の DFT 計算による結合エネルギー算定結果

## 3. NAME OF CO-AUTHORS IN JAIST

### 3.1 LIST OF CO-AUTHORS

- Prof. Maezono Ryo /School of information science.

- Associate Prof. Hongo Kenta/ School of information science.

A/How many co-authored publication with JAIST faculties so far [2].

B/How many co-authored publication with JAIST faculties planed in future [2].

#### **4. PUBLICATION LIST DURING FY2019 USING JAIST FACILITIES**

- [1] "Ab initio evaluation of complexation energies for cyclodextrin drug-inclusion complexes", K. Oqmhula, K. Hongo, R. Maezono, T. Ichibha, ACS Omega (under revision)
- [2] "Light Absorption Properties and Electronic Band Structures of Lead-Vanadium-Oxyhalide Apatites", M. Nakamura, K. Oqmhula, K. Utimula, M. Eguchi, K. Oka, K. Hongo, R. Maezono and K. Maeda, Chem. Asian J. 15, 540-545 (2020)
- [3] "Two-Dimensional Perovskite Oxynitride  $K_2LaTa_2O_6N$  with an  $H^+/K^+$  Exchangeability in Aqueous Solution to Form Stable Photocatalyst for Visible-Light  $H_2$  Evolution", T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, H. Mogi, S. Yamashita, K. Fujii, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama and K. Maeda, Angew. Chem. Int. Ed. 59, 2-10 (2020)

#### **5. CO-AUTHORING PROJECTS FOR FY2020 USING JAIST FACILITIES**

Study on thermal conductive polymer crystal

Study on the structure robustness for electrochemical reaction of cobalt hydroxide

##### **5.1 LIST OF PLANNED PUBLICATIONS**

- [1] "High throughput exploration of high thermal conductive polymer crystal", [Ryo Maezono, Kenta. Hongo], [journal (temporary)].
- [2] "Structure robustness for electrochemical reaction of cobalt hydroxide", [Ryo Maezono, Kenta. Hongo], [journal (temporary)].

# Polymer structure property relationship in order to understand thermal stability and solubility using DFT method

School of Materials Science, Kaneko Lab  
Machine: UV 3000

Abstract: Polybenzimidazole copolymer with polyamide shows unprecedented thermal stability, due to the inter-chain hydrogen bonding between imidazole rings. For better understanding, monomeric molecular models were geometrically optimized and calculated to obtain H-bond energies using DFT simulation method. In other case, polyimide structures were considered for solubility calculation; while metal has been substituted using DFT based PCM and SMD methods. Solvation energy, charge density were calculated over the molecules while considering models with different metal atoms.

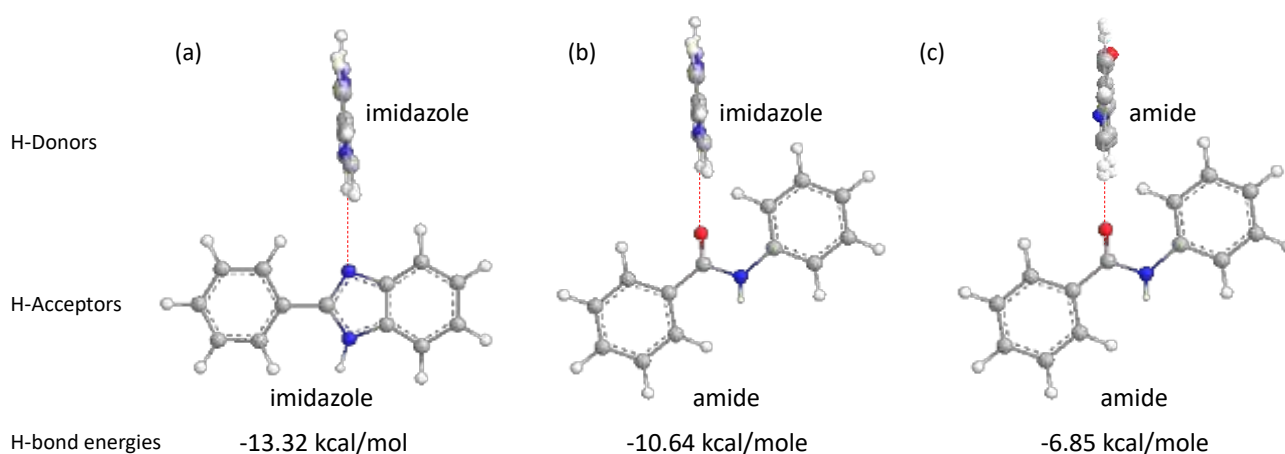


Fig.1 H-bonding energy calculations for various models while keeping the intermolecular distance constant of  $2\text{\AA}$

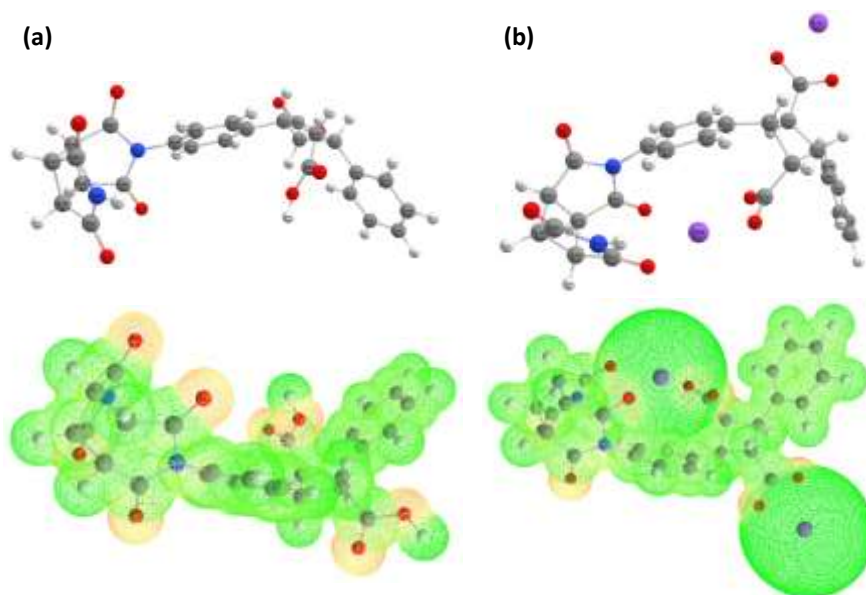


Fig. 2 Molecular structures of biopolyimide (a)  $-\text{COOH}$  type, (b)  $-\text{COONa}$  type for solvation energy calculation with their charge cloud density.



Published papers:

- 1) Ultrahigh Thermoresistant Lightweight Bioplastics Developed from Fermentation Products of Cellulosic Feedstock (*submitted*)

Obtained budget (If you got.)

- 1) N/A

## 機械学習による Ziegler-Natta 触媒一次粒子の非経験的構造決定と構造性能相関解明

所属・氏名 高棹玄徳, 谷池俊明

使用計算機: PC Cluster

MgCl<sub>2</sub>担持型 Ziegler-Natta 触媒 (ZN 触媒) はポリオレフィン生産の大部分を担う工業触媒であり、その一次粒子は側面が TiCl<sub>4</sub> および内部ドナーによって終端された MgCl<sub>2</sub> ナノプレートであると考えられている。一次粒子の詳細な構造は合成されるポリマーの一次構造分布の観点から重要な情報であるが、実験・計算化学の両面においてその構造決定は未だに達成されていない。特に計算化学では、原子組成・配置の配向空間の膨大さが構造決定の障壁となっていた。

本研究では、博士前期課程で開発した構造決定プログラムを用いて、多様なサイズおよび化学組成の TiCl<sub>4</sub> 終端 MgCl<sub>2</sub> ナノ粒子に対して構造決定を行い、構造決定の過程で 10<sup>6</sup> 個におよぶ構造群を取得した。それらの熱力学的な分析を行い、MgCl<sub>2</sub> 上の TiCl<sub>4</sub> が立体環境および荷電状態に分布を持つ事を明らかにした。

また、エチレン挿入シミュレーションにより、これらの TiCl<sub>4</sub> 分布が ZN 触媒から合成されるポリマーの一次構造分布の起源になり得る事を示した。 (ACS Catal. under review)

本研究では遺伝的アルゴリズム上、生成された多数の構造群に対し DFT による構造最適化を行う必要がある。10<sup>6</sup> 個におよぶ構造群の計算と分析を行うためには、本学の PC Cluster が計算資源として必要不可欠であった。

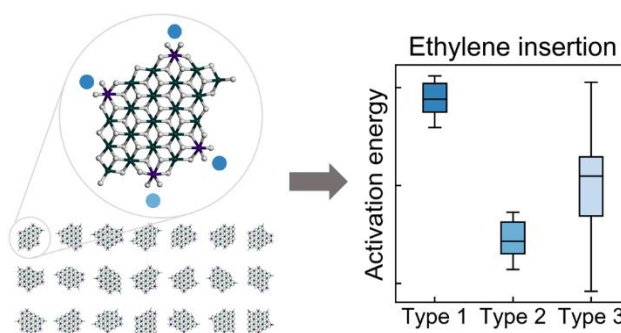


Figure 1. Structural distribution of TiCl<sub>4</sub> on MgCl<sub>2</sub> and the activation energy of ethylene insertion.

### 関連発表論文

- 1) "Insight into Structural Distribution of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst from Non-empirical Structure Determination", Gentoku Takasao, Toru Wada, Ashutosh Thakur, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, Toshiaki Taniike, ACS Catalysis, Under review.

### 関連学会発表

- 1) "Modeling primary particles of Ziegler-Natta catalysts based on machine learning-aided DFT calculations", Gentoku Takasao, Toru Wada, Ashutosh Thakur, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, Toshiaki Taniike, 5th Blue Sky Conference, Naples and Sorrento, Italy, Jun. 24-28, 2019, poster.
- 2) "Structures of TiCl<sub>4</sub>-Capped MgCl<sub>2</sub> Nanoparticles Determined by Machine Learning-Aided DFT Calculations", Gentoku Takasao, Toru Wada, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, Toshiaki Taniike, 第 49 回石油・石油化学討論会, 山形, 2019 年 10 月 30-31 日, 一般口頭 (注目発表に選出).
- 3) "Features of TiCl<sub>4</sub> on Primary Particles of Ziegler-Natta Catalysts Studied by Machine Learning-Aided DFT Calculations", Gentoku Takasao, Toru Wada, Patchanee Chammingkwan, Minoru Terano, Toshiaki Taniike, Asian Polyolefin Workshop 2019, Hiroshima, Japan, Dec. 2-6, 2019, oral.

## アモルファス SiO<sub>2</sub> 上に担持された Cr 種の構造・触媒性能に関する計算化学的検討

所属・氏名 先端科学技術研究科・八木 勇太、谷池 俊明

使用計算機: PC Cluster

高密度ポリエチレン (PE) 製造に用いられる Phillips 触媒は、アモルファス SiO<sub>2</sub> 表面上に Cr 活性種が担持された構造を持ち、分子量分布の広い PE を与える事の特徴とする。本触媒の Cr 活性種は価数・核数・配位環境に不均一性を有するが、これらの不均一性の中で、特に配位環境の不均一性が分子量分布に大きく寄与していると考えられている。一方、IR などの表面分析によって活性種周囲の詳細な配位環境分布を取得する事は困難であるため、計算化学的に配位環境という点で分布を持つ触媒表面を再現することは、触媒の活性点構造と触媒特性の相関を検討するにあたって有用であると期待される。すなわち、本研究の目的は、反応場分子動力学計算によって構築したアモルファス SiO<sub>2</sub> を用いて Phillips 触媒のモデリングを行うことである。

アモルファス SiO<sub>2</sub> のモデル取得に用いる反応場分子動力学計算はアニールによる結合の破壊と形成を再現するために 10 万ステップ以上の計算を行う必要があり、その計算資源として本学の PC Cluster が必要不可欠であった。Figure 1 にアモルファス SiO<sub>2</sub> モデルを用いてシミュレーションした二体相関分布関数と実験による二体相関分布関数を比較した。どちらの二体相関分布関数もほぼ同一距離にピークを示し、反応場分子動力学計算によってアモルファス SiO<sub>2</sub> の構造を再現できていることがわかった。現在は、アモルファス SiO<sub>2</sub> モデルから Phillips 触媒の表面を再現したモデルを作成し、振動スペクトル計算を行っており、今後は反応シミュレーションも行う予定である。

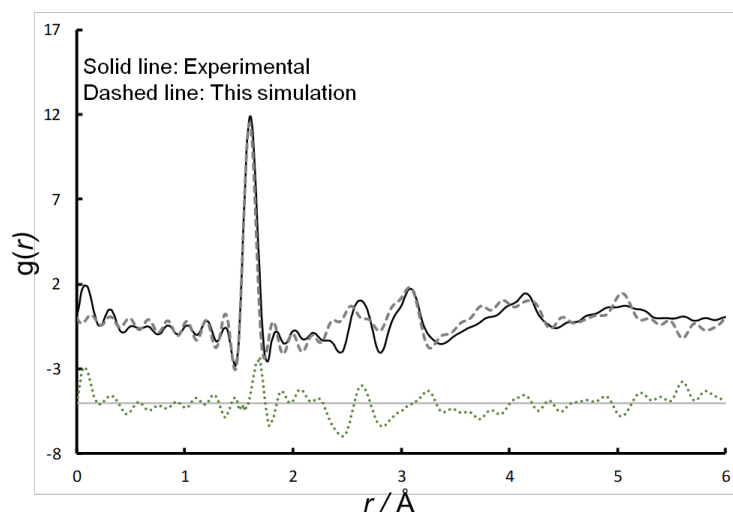


Figure 1. Pair distribution function of amorphous SiO<sub>2</sub>

### 関連学会発表

- 1) “Phillips 触媒における SiO<sub>2</sub> 表面上の Cr 種の構造分布に関する計算化学的検討”, 第 50 回石油・石油化学討論会, 熊本, 2020 年 11 月 12,13 日, 口頭発表 (予定)

※本学の計算サーバから得られた成果は、申請者の修士論文に利用される予定である。

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

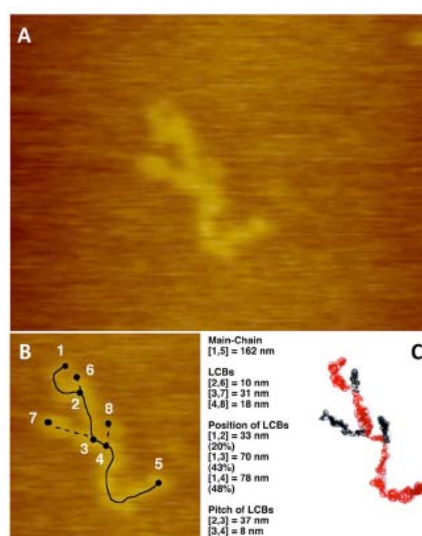
マテリアルサイエンス系  
篠原 健一

使用計算機 : vpc

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

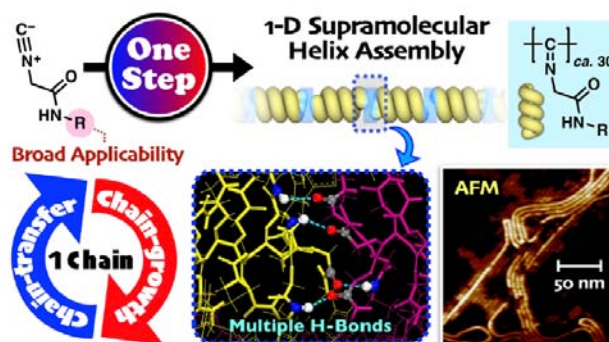
## 1. Direct Measurement of Long-Chain Branch in a Low-Density Polyethylene

Low-density polyethylene (LDPE) has short-chain branch (SCB) and long-chain branch (LCB). In particular, the influence of the structure of LCBs on polymer properties is remarkable; however, it has been difficult to precisely analyze LCB structures. In this study, we measured the chain length of LCBs and the distance between branch points of LDPE by atomic force microscopy. Consequently, three LCBs were confirmed in a main chain of 162 nm, and their length were measured as 10, 31, and 18 nm. The positions of the LCBs were 33, 70, and 78 nm from the main-chain end.



## 2. One-step synthesis of one-dimensional supramolecular assemblies composed of helical macromolecular building blocks

Living systems achieve sophisticated functions using supramolecular protein assemblies, in which the protein building blocks possess a specific secondary structure and are noncovalently arranged in a preprogrammed manner. Herein, we demonstrate the one-step synthesis of one-dimensional macromolecular assemblies by simply mixing a glycine-based isocyanide with a nickel catalyst, in which helical constituent polymers are linked end-to-end through multiple hydrogen bonds. The applicable scope of this approach is not confined to a particular monomer bearing a specially designed pendant, but covers a wide range of glycine-based isocyanides with or without aromatic and other functional groups. Surprisingly, copolymerization with an analogous chiral isocyanide (1 mol%) afforded an almost perfect one-handed helical supramolecular fiber owing to intramolecular/intermolecular dual chiral amplifications. The simplicity and broad applicability of this approach, which can also afford exquisite chiral amplification, enable the creation of a wide variety of functional supramolecular assemblies and provides access to new supramolecular materials.



### 3. Optically active triptycenes containing hexa-*peri*-hexabenzocoronene units

A pair of novel optically active triptycene-based molecules ((*R,R*)-1 and (*S,S*)-1) containing two hexabenzocoronene moieties were synthesized and their optical and chiroptical properties were investigated. Optically active 1 emitted preferred-handed circularly polarized light upon UV irradiation, with the luminescence dissymmetry factors found to be approximately  $1.0 \times 10^{-3}$ . Based on a comparative study using the analogous triptycene derivative with two hexaphenylbenzene units (2), which was the key precursor of 1, the ladder-type rigid structure with an asymmetrically bent geometry was important for optically active 1 to exhibit circularly polarized luminescence (CPL). We also showed that rac-1 undergoes conglomerate crystallization, which allowed CPL to be produced by a random selection of crystals prepared from rac-1.

### 4. Synthesis of a one-handed helical polythiophene: a new approach using an axially chiral bithiophene with a fixed *syn*-conformation

We report an optically active polythiophene capable of forming a one-handed helically folded conformation without needing aggregate formation, poor solvent conditions, hydrogen-bonded ion-pair formation or guest addition. The target polythiophene (poly-TR) with a static axial chirality in the main chain was synthesized via Stille coupling copolymerization of a glucose-linked chiral 5,5-dibromobithiophene with 2,5-bis(stannyl)thiophene. Poly-TR showed a characteristic circular dichroism and circularly polarized luminescence, which were completely different to those observed for an analogous polymer (poly-PhR) and the corresponding unimer/dimer model compounds. This chiroptical study, combined with the results of all-atom molecular dynamics simulations, revealed that poly-TR can fold into a left-handed helical conformation under good solvent conditions. Partial conformational regulation derived from the fixed *syn*-conformation of the chiral bithiophene unit was considered a key factor in producing the one-handed helical polythiophene.



## 研究業績

### 査読付き論文

1. Ken-ichi Shinohara, Masahiro Yanagisawa, Yuu Makida, *Sci. Rep.* **9**, 9791 (2019).
2. Yuya Wada, Ken-ichi Shinohara, Hitoshi Asakawa, Sayaka Matsui, Tetsuya Taima, Tomoyuki Ikai, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 35, 13995–14002 (2019).
3. Yuya Wada, Ken-ichi Shinohara, Tomoyuki Ikai, *Chem. Commun.* **55**, 11386–11389 (2019).
4. Tomoyuki Ikai, Kokoro Takayama, Yuya Wada, Serena Minami, Chanokporn Apiboon, and Ken-ichi Shinohara, *Chem. Sci.* **10**, 4890-4895 (2019).

# Highly proton-conductive polymer thin films with molecularly oriented structure

School of Materials Science

Yuki Nagao

Used MPC : pcc

## Abstract

A study of 'thin' Nafion ionomers has attracted fuel cell researchers because the part of the ionomer is important to improve the fuel cell performance. Combined to the other measurements, density functional theory was applied to obtain the optimized structure of Nafion using the DMol3 package in Materials Studio 2018 (BIOVIA) in JAIST.

For the last 10 years, the study of 'thin' Nafion (Fig. 1) ionomers for polymer electrolyte fuel cells has attracted researchers because its ionomer is necessary for fuel cell reactions <sup>1)</sup>. Thin ionomers serve to transport protons from the proton-conductive membrane to the electrochemical catalyst in fuel cells. Protons are transported through the thick membrane but along the thin ionomer at the interface in catalyst layers. The main chain of Nafion in thin films are molecularly oriented to the substrate surface.<sup>2)</sup> As a result of the molecular orientation, the proton conductivity of Nafion thin films are drastically changed compared to that of the bulk Nafion membrane.<sup>3)</sup> Recently the author summarized recent study (2017-2019) of the Nafion thin films in the review articles.<sup>4)</sup> In this review, the author calculated the structure of Nafion using density functional theory (DFT) as presented in Fig. 2. DFT calculations in JAIST were performed to obtain the optimized structure of Nafion using the DMol3 package in Materials Studio 2018 (BIOVIA). Combined to the other results from IR *p*-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (pMAIR) results, results indicate that main chains of Nafion were oriented to the in-plane direction to the substrate surface and that the main chain orientation was enhanced with decreasing thickness.

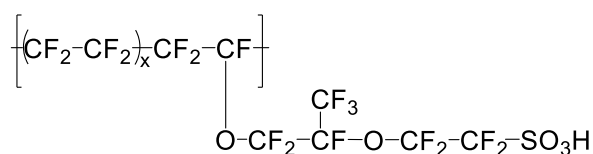


Figure 1 Structure of Nafion.

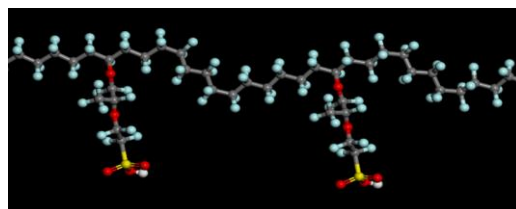


Figure 2 Optimized structure of Nafion.

References (No.3 was published in this fiscal year.)

- 1) Y. Nagao, *Langmuir*, **33**, 12547 (2017).
- 2) Y. Ono and Y. Nagao, *Langmuir*, **32**, 352 (2016).
- 3) Y. Nagao, A. Enta, A. Suwansoontorn, and Y. Ono, *ECS Trans.*, **88**, 249 (2018).
- 4) Y. Nagao, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **21**, 79 (2020).

# 分子シミュレーションによる糖タンパク質の構造ダイナミクスと機能連関の解明

マテリアルサイエンス系・山口拓実  
使用計算機: Cray XC40, SGI UV3000,  
PC クラスタシステム

## 概要

柔軟な生命分子である糖鎖は、溶液中で絶えずそのコンフォメーションを変化させる。したがって糖鎖が関わる生物機能には、その立体構造のダイナミクスが重要な役割を果たしていると考えられる。私たちは、計算科学アプローチと実験的解析を統合し、糖鎖の動的な構造や相互作用様式を明らかにすることに取り組んでいる。本研究では、糖鎖の動態を明らかにするため、Cray XC40 を使用した AMBER プログラムパッケージによる全原子分子動力学 (MD) 計算を実施し、立体構造を網羅的に探査した。さらに、UV3000 および PC クラスタシステムの Gaussian16 プログラムを利用した量子化学計算を通して糖鎖立体構造の物理化学的考察を進めた。

2019 年度では、これまで確立してきた糖鎖の立体構造解析手法を応用し、糖タンパク質まるごとの動的構造を明らかにすることにも取り組んだ。糖タンパク質のモデル分子として、免疫系において主要な役割を担う、抗体の Fc 領域に着目し、糖タンパク質の糖部分とタンパク質部分双方の溶液中での構造ダイナミクスを明らかにした。大規模 MD 計算と各種物理化学実験計測の結果から、Fc 結合糖鎖の化学構造のわずかな違いによって、受容体タンパク質との相互作用に重要であるアミノ酸の配座に差異が見られることがわかった。これにより、糖鎖の違いによってタンパク質の局所構造ダイナミクスが変化し、受容体との会合過程に影響を及ぼすことを示すことができた。

また、神経幹細胞に見られる糖鎖をモデルに、糖鎖の配座空間を改変することでタンパク質親和性を制御することにも取り組んだ。分子シミュレーションによる解析を基に、糖鎖の動態を変化させる立体異性体を設計した。合成した糖鎖を用いた結合試験を行なったところ、設計した改変体は当該レクチンに対する親和性が 17 倍向上した。このように、遊離糖鎖のコンフォメーションを制御することによりタンパク質への高親和性化合物を創出する新たな分子設計戦略を示すことができた。

## 関連発表論文

- 1) S. Yanaka, R. Yogo, R. Inoue, M. Sugiyama, S. G. Itoh, H. Okumura, Y. Miyanoiri, H. Yagi, T. Satoh, T. Yamaguchi, K. Kato, “Dynamic views of the Fc region of immunoglobulin G provided by experimental and computational observations,” *Antibodies*, 2019, 8, 39. 査読有
- 2) T. Suzuki, S. Yanaka, T. Watanabe, G. Yan, T. Satoh, H. Yagi, T. Yamaguchi, K. Kato, “Remodeling of the oligosaccharide conformational space in the prebound state to improve lectin-binding affinity,” *Biochemistry*, 2019, 査読有
- 3) 矢木宏和, 鈴木達哉, 谷中冴子, 山口拓実, 加藤晃一, “核磁気共鳴分光法と分子動力学計算を通じて観る糖鎖の動的構造とレクチンの糖鎖認識の理解,” *医学のあゆみ*, 2019, 269, 761. 査読有
- 4) 谷中冴子, 與語理那, 矢木宏和, 伊藤 暁, 奥村久士, 山口拓実, 加藤晃一, “IgG のフコシル化による Fc のダイナミクスの変化が Fc $\gamma$  受容体との相互作用に及ぼす影響,” 第 19 回日本蛋白質科学会年会, 神戸, 2019 年 6 月.

## 自発的な分子集合体の形成とその外場応答

マテリアルサイエンス系 講師 下川 直史

東京大学 物性研究所 物質設計評価施設 助教 樋口 祐次

千葉大学大学院 理学研究院 物理学研究部門 助教 伊藤 弘明

使用計算機：SGI Altix UV3000, Cray XC40

### 【研究背景】

高分子・液晶・コロイド・両親媒性分子・生体物質などの物質群はソフトマターと呼ばれ、熱揺らぎ程度での容易な変形、高い内部自由度、実時間で観測可能なほどの遅いダイナミクス（長い緩和時間）、階層的な秩序構造といった性質を有している。ソフトマターの平衡・非平衡での秩序形成の理解は工業的な応用だけに留まらず、生物・医学の発展にも寄与している。

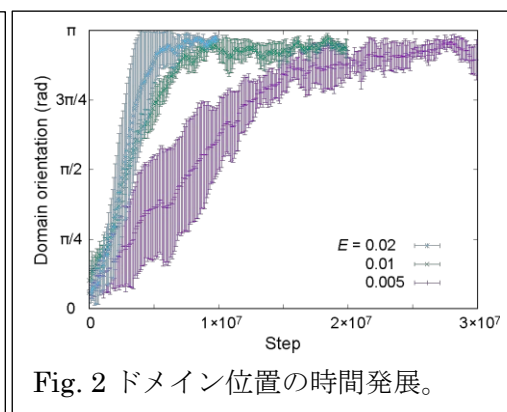
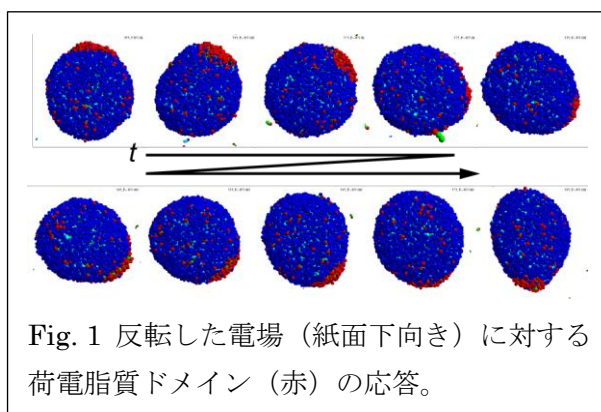
ソフトマターの構成単位は巨大なマクロ分子であったり、分子集合体であったりと非常に大きい。さらに、変形や相分離といった多数の分子が共同的に動く現象がターゲットとなる。計算機シミュレーションによりこれらマクロな現象を記述することは有用であるが、全原子計算などは計算コストがかかりすぎ現実的ではない。そこで、構成分子を“粗視化”することで、計算コストを落とし、長時間で多数の分子が引き起こす現象の記述に取り組んだ。

### 【研究成果】

#### 1. 電場下における荷電脂質膜の相分離と変形挙動

生体膜のモデル系や薬剤送達の器として、人工脂質二重膜小胞（リポソーム）が用いられている。本研究では生体膜に荷電脂質が含まれることに注目し、粗視化分子動力学シミュレーションを用いて荷電脂質を含むリポソームの静電相互作用と構造の関係を調べている。

相分離ドメインの位置やダイナミクスの制御を目的として、外場として直流電場  $E$  を与えた。前年度の研究結果として、荷電脂質を 25%含むベシクルにおいては電場ベクトルの方向に荷電脂質が集積して相分離ドメインを形成し、電場強度  $E$  に依存して荷電相分離ドメイン内で細孔形成が生じることが確認されていた。一方、荷電脂質を 10%含むベシクルにおいては、相分離が完了して電場ベクトルの方向に荷電ドメインが形成された後もドメ





インサイズが閾値を超えず細孔形成は生じない。このとき電場の向きを反転させることで、荷電ドメインが反転し、実験での報告[1]を粗視化シミュレーションで再現することができた(Fig.1)。また、このとき個々の脂質分子のダイナミクスを解析することで、このドメインの反転がベシクル全体の剛体回転ではなく、荷電ドメインが周囲の中性脂質の海を移動して生じることがわかった。さらに、異なる電場強度でこのドメイン反転を調べ、電場強度依存するドメイン位置の時間発展を得た(Fig.2)。現在、このドメイン移動について理論的な解析を行い、その詳細なメカニズムや制御性の理解を目指している。これらの結果は、外部電場による荷電脂質リポソームの細孔形成の制御やドメインの方向制御の一例となっている。

## 2. 散逸粒子動力学法 (DPD 法) シミュレータ開発

散逸粒子動力学法 (DPD 法) は、高分子の相分離過程や両親媒性分子の集合プロセスを解明するのに適した手法の一つである。通常分子動力学法と異なり、粒子間の斥力が有限の値であるソフトコアポテンシャルを用いることで、系の緩和時間が早くなる利点がある。一方で、粒子間ペアごとに共通の乱数値を使用する必要があるため、ノード内での OpenMP 並列が比較的容易であるのに対し、ノード間通信の必要な MPI 並列は困難となっている。本年度は DPD 法を MPI 並列で実行可能とする独自のシミュレータ開発を行った。リン脂質分子の集合プロセスをテスト計算したところ、Fig. 3 のようにベシクル構造の形成に成功した。MPI 並列を用いた大規模計算が実行可能となったことから、今後はリン脂質ベシクルの変形プロセスや高分子の凝集プロセスなどを調べていく。

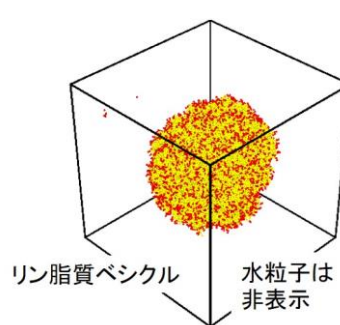


Fig.3 散逸粒子動力学法 (DPD 法) によるリン脂質ベシクル構造の形成。親水部は赤、疎水部は黄、水粒子は非表示。

### 【参考文献】

[1] F. J. Zendejas *et al.*, *Chem. Comm.*, **47**, 7320-7322 (2011).

### 【関連業績】

#### 発表論文・著書

1. Coarse-grained molecular dynamics simulation for uptake of nanoparticles into a charged lipid vesicle dominated by electrostatic interactions  
Naofumi Shimokawa, Hiroaki Ito, Yuji Higuchi, *Phys. Rev. E*, **100**, 012407 1-14 (2019).

2. 荷電脂質膜ベシクルの相分離・自発的変形・ナノ粒子の透過  
下川直史、伊藤弘明、樋口祐次、*C&I Commun.*, **44(4)**, 17-20 (2019).

#### 学会発表

1. pH 変化による荷電脂質膜の張力誘起相分離  
郭ジンウ、下川直史、高木昌宏、日本物理学会 2019 年秋季大会、岐阜大学、(2019 年 9 月 12 日)
2. Self-organization in negatively charged lipid bilayer membranes  
Naofumi Shimokawa, invited lecture in University of Ljubljana (2019 年 11 月 11 日)
3. Molecular simulations of deformation and fracture processes of bio-molecules and polymers  
Yuji Higuchi, Bilateral project between Slovenia and Japan: Interaction between charged particles and lipid membranes, University of Ljubljana (2019 年 11 月 13 日)
4. Phase separation depending on headgroup ionization in binary charged lipid membranes  
Naofumi Shimokawa, International Workshop on “Water Mediated Low-Dimensional Coulomb Systems” for Bilateral Joint Research Projects between JAPAN & SLOVENIA, 京都大学 (2020 年 1 月 30 日)
5. 低張液中の荷電脂質膜ベシクルの相分離  
郭ジンウ、伊藤弘明、樋口祐次、下川直史、高木昌宏、日本物理学会第 75 回年次大会、名古屋大学 (2020 年 3 月 19 日) ※現地開催は中止になりましたが発表扱い

#### 外部資金

1. 科学研究費 基盤研究(C)  
「荷電脂質膜における多価イオン間静電相互作用と相分離」  
(平成 29 年度～令和 2 年度)

# First-principles study of Dielectric-Screening Reduction-Induced Large Transport Gap in Suspended Sub-10 nm Graphene Nanoribbon

Muruganathan Manoharan

Mizuta-Manoharan Lab, School of Material science, JAIST,

Machines used: Cray XC40, VPCC

Program code: QuantumATK

The large energy gap for the zigzag graphene nanoribbon (ZGNR) is caused by anti-ferromagnetic coupling between opposite edges that results in an anti-ferromagnetic insulating ground state in the quasi-1D GNRs. Also, edges of free-standing films patterned by focused ion beams always exhibit a certain degree of edge roughness, whose extent depends on the ion species and, more importantly, the beam diameter. So, we investigate the influence of the sub-nanometer probe helium ion beam (HIB)-milled edge roughness, edge orientation, and width on the emergence of the energy gap by density functional theory (DFT) calculations. Furthermore, due to the unknown crystallographic direction of the HIB-milled edges, we have to consider different possible edge configurations. They depend on the angle  $\theta$  between the crystal orientation and the HIB milling direction. Apart from zigzag ( $Z$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) and armchair ( $A$ ,  $\theta = 30^\circ$ ), Z-dominated (ZD; e.g.,  $\theta = 8.9^\circ$ ) and A-dominated (AD; e.g.,  $\theta = 19.1^\circ$ ) can occur.

Point defects in narrow armchair GNRs (AGNRs) are understood to cause the formation of midgap states, which reduce the effective energy gap. Nevertheless, we will show that neither the presence of edge defects nor the edge orientation nor the width of the GNR can cause the energy gap to disappear in suspended graphene. In AGNRs, double vacancy edge defects are predominant, while triple vacancies with two missing edge atoms appear preferentially in zigzag GNRs (ZGNRs). In case of 6 nm wide ZGNRs, our calculation shows that the expected edge roughness does not affect the emergence of the anti-ferromagnetic insulating ground state as the spin states on the opposite edge occupy different sublattices. Moreover, the presence of armchair edge irregularities does not lead to any midgap states. In armchair-dominated GNRs (ADGNRs), these irregularities introduce potential fluctuations, which lead to a slight increase in the energy gap. In the case of ADGNRs, introduced potential fluctuations do not abruptly break the edge states and the energy gap almost remains unchanged. In the other crystal orientations, either AGNR or ZGNR characteristics dominate. Therefore, the dominating edge configuration decides the entire GNR characteristics.

## Published papers:

1. Marek E. Schmidt, Manoharan Muruganathan, Teruhisa Kanzaki, Takuya Iwasaki, Ahmed M. M. Hammam, Shunei Suzuki, Shinichi Ogawa, Hiroshi Mizuta “Dielectric-Screening Reduction Induced Large Transport Gap in Suspended Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Functional Devices” *Small*, Vol. 15, 46, 1903025, 2019.
2. Gaurang Prabhudesai, Manoharan Muruganathan, Le The Anh, Hiroshi Mizuta, Masahiro Hori, Yukinori Ono, Michiharu Tabe, and Daniel Moraru “Single-charge band-to-band tunneling via multiple-dopant clusters in nanoscale Si Esaki diodes” *Applied Physics Letter*, Vol. 114, 243502, 2019.

## Obtained budget:

1. Highly-accurate and self-powered environmental sensor based on integrated graphene NEMS-nano particles with signal amplification Kakenhi Number:18K04260 (PI: Muruganathan M.).

## 岩塩型クラスター硫化物 $V_4GeS_8$ の熱電物性に関する研究

所属・氏名 先端科学技術研究科 小矢野研究室 助教 宮田全展

使用計算機: CrayXC40

### 概要

一次産業におけるエネルギーの内、約 66%が未利用排熱として無駄に捨てられている。その未利用排熱の内、蒸気タービンを用いてエネルギー回収が困難な  $150^\circ\text{C}$  以下の低温排熱が大きな割合を占めており、低温排熱からエネルギーを回収する革新的なエネルギー回生技術の開発が求められている。

熱電発電素子として応用され始めている代表的な熱電材料に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  があげられる。これらは、高い熱電変換性能を有するが、希少元素テルル  $\text{Te}$  を多く含有するため量産性の観点から問題となっている。希少元素を含まない環境調和型熱電材料の候補として、硫化物熱電材料があげられる。硫化物熱電材料の主成分である硫黄  $\text{S}$  は、元素周期表上で  $\text{Te}$  と同じ 16 族に属するため性質が似ており、かつ地殻に豊富に存在するため安価である。近年、硫化物熱電材料は精力的に研究が行われており、実験による経験則に基づく材料探索により高い熱電性能を示す硫化物熱電材料がいくつか報告されている。

本研究では、岩塩型クラスター硫化物  $V_4GeS_8$  の熱電物性を、実験と第一原理計算の両面から調査した。計算機には本学の大規模計算機 CrayXC40 を用い、第一原理計算コード OpenMX および電子輸送計算コード BoltzTraP を用いて、熱電物性を定量的に計算し、実験と比較を行った。Figure 1 に  $V_4GeS_8$  の結晶構造を示す。[ $V_4S_4$ ]の[ $GeS_4$ ]のクラスターがそれぞれ  $4+$  と  $4-$  の電荷をもち、 $\text{NaCl}$  の  $\text{Na}$  と  $\text{Cl}$  のように配列しているため岩塩型と呼ばれる。このような複雑な結晶構造が引き起こす電子の輸送現象を、実験と理論の両面から詳細に明らかにした前例はなく、本研究の新規性といえる。

Figure 2 に実験で測定した  $V_{4-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_8$  のゼーベック係数および、第一原理計算により計算した  $V_4GeS_8$  のゼーベック係数の温度依存性を示す。実験値では  $V$  サイトを  $\text{Mn}$  で置換していくとゼーベック係数の絶対値が減少し、ピーク温度が高温側にシフトする。第一原理計算では、 $V_4GeS_8$  に対してバンド構造は変えずに正孔を加えてフェルミエネルギー  $E_F$  を減少させ、ゼーベック係数を計算した。得られた計算結果が実験の  $\text{Mn}$  置換の傾向をほぼ定量的に再現する。これは、 $V$  サイトを  $\text{Mn}$  で置換すると、 $V_4GeS_8$  に正孔が導入され、かつバンド構造は変わらないことを示している。これらから、実験と第一原理計算の両面から、 $V_4GeS_8$  の熱電物性及び  $\text{Mn}$  置換が及ぼす影響を詳細に明らかにすることに成功した。

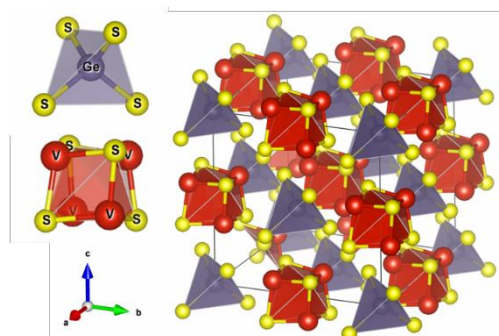


Fig. 1. Crystal structure of  $V_4GeS_8$

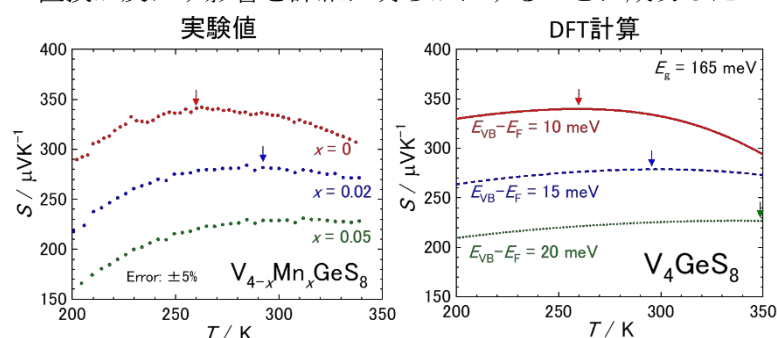


Fig. 2. Temperature dependence of Seebeck coefficient

関連発表論文・取得研究費

- 1) M. Miyata *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics, **58**, 061008 (2019).
- 2) 村田学術振興財団 研究助成(平成 30 年度), 課題名: 構造安定性を考慮した実用性の高い材料探索手法の確立と高性能新規熱電材料の開発。

## 分子内電荷移動励起状態の制御に関する研究

所属・氏名 先端科学技術研究科・江口敬太郎

使用計算機: vpcc

### 概要

光を用いて分子を電子励起すると、ある分子軌道の電子がよりエネルギーの高い分子軌道へと励起される。近赤外・可視・紫外領域のエネルギーの光により励起された電子は、数ピコ秒のスケールで励起前の基底状態へと失活するが、電子供与型のドナー基と電子受容型のアクセプター基を組み合わせた分子では、ドナー基において励起された電子がアクセプター基へと分子内で電荷移動し、安定化することで、失活までの時間を長くすることができる。このような分子を用いて、固体有機デバイスへの応用に関する研究を行っている。

4-diphenylaminophenyl-3-ethoxycarbonylcoumarin (DPA-CM、図1) は、励起状態において分子内電荷移動を示す分子の一つである。この分子の最高占有分子軌道 (HOMO) と最低非占有分子軌道 (LUMO) の電子密度の分布について調べるため、Gaussian16 と GaussView6 を用いて DPA-CM の分子軌道計算を行った。図2にその結果を示す。分子軌道計算の結果、HOMO の電子は、主にドナー基である DPA に分布している一方、LUMO ではアクセプター基である CM に電子密度が分布していることが分かる。そのため、励起された HOMO の電子は、DPA 部分から CM 部分へと電荷移動を起こしており、これが実験的に観測されているマイクロ秒スケールでの失活の分子レベルでの理解である。

今後は、固体中において励起状態における電荷移動状態を安定化・不安定化させる手法を検討し、電荷移動励起状態の寿命の制御を行うとともに、長寿命な電荷移動励起状態を活かした固体有機デバイスの作製を行っていく予定である。

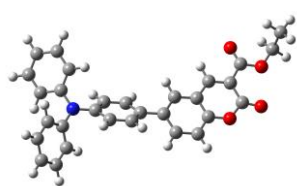


図1. DPA-CM の化学構造.

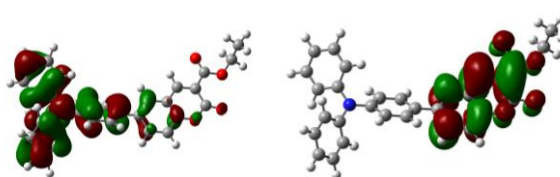


図2. DPA-CM の HOMO (left) と LUMO (right).

関連発表論文

該当なし

関連取得研究費 (もしあれば)

該当なし

## Berry curvature calculation in hBN/Bilayer graphene heterostructure

Kareekunnan Afsal  
Mizuta Lab  
School of Materials Science  
Machine Used: XC40  
Program Code: SIESTA

Introduction of Berry's phase and related effects has led to the study of yet another degree of freedom in electrons i.e. valley degree of freedom and a brand new branch of research, Valleytronics [1]. This degree of freedom gives scope for a novel information carrier for electronic devices, apart from the charge and spin degree of freedom [2-3]. Berry phase has given rise to various physical properties such as Berry curvature and orbital magnetic moment. Berry curvature, which can be described as a pseudo-magnetic field in the reciprocal space drives the carriers to the opposite edges of the materials according to the direction of the curvature in the presence of an in-plane electric field. This phenomenon is called Valley Hall Effect (VHE). There have been several studies on the valleytronics properties of bilayer graphene (BLG). However, the valleytronic properties of hBN-bilayer graphene heterostructure are not studied extensively. hBN is widely used as a clean and uniform dielectric layer for bilayer graphene. Thus, herein, we study the valleytronics properties of the hBN-BLG heterostructure.

The *ab initio* calculations are performed using the LCAO method implemented in SIESTA [4] based on van der Waals exchange-correlation functionals. A vacuum layer of thickness 25 Å was used to avoid the interaction between adjacent bilayers. A fine Monkhorst-Pack grid of 40 x 40 x 1 and a mesh cut off of 500 Ry were used in all the calculations. Berry curvature was calculated using Wannier90 [5].

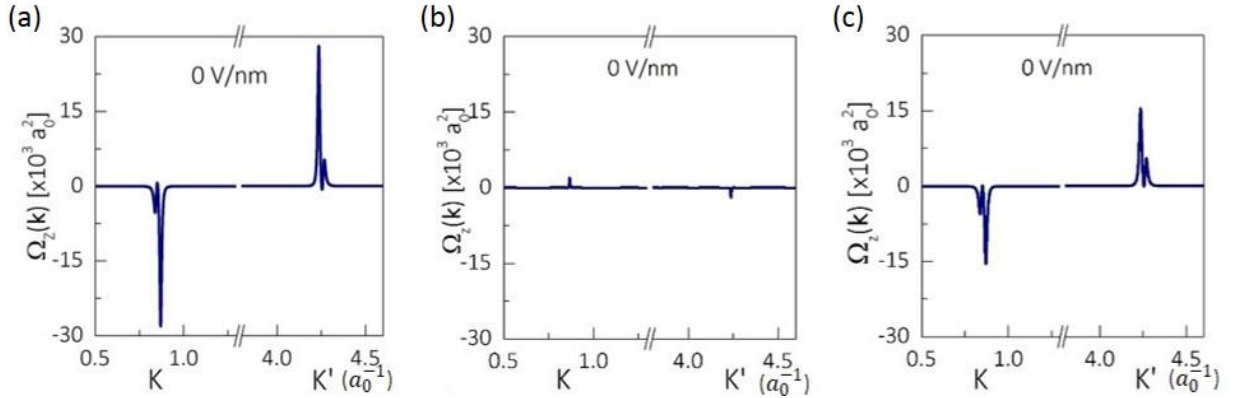


Figure 1: Berry curvature calculation for various configurations of hBN/Bilayer graphene heterostructure. (a) hBN/BLG heterostructure where hBN is only present at the bottom. (b) hBN/BLG/hBN heterostructure where hBN is present both at the top and bottom which is out-of-phase with each other. (c) hBN/BLG/hBN heterostructure where hBN is present both at the top and bottom which is in-phase with each other.

### References:

- [1] M. V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A **392**, 45-47 (1984) [2] D. Xiao et al., Phys. Rev. Lett **99**, 236809 (2007). [3] X. Xu et al., Nat. Phys. **10**, 343 (2014). [4] J. M. Soler et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002). [5] I. Souza et al., Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001).

### Publication:

Manipulating Berry curvature in hBN/bilayer graphene commensurate heterostructures  
Afsal Kareekunnan, Manoharan Muruganathan, and Hiroshi Mizuta  
Physical Review B, 101, 195406, 2020. DOI: 10.1103/PhysRevB.101.195406

## **First principles investigations of thermoelectric properties in half Heusler topological non-centrosymmetric systems**

Dr. Rakesh Kumar  
Indian Institute of Technology Ropar, India  
Machine used: Cray-XC40  
Program code: VASP

Recent discovery of non-trivial topological phases has attracted enormous attention in the condensed matter community due to the involved interesting physics, which opens up tremendous opportunities for their applications in next-generation spintronic devices. The topological materials such as topological insulators (TI), and topological semi-metals (TSM) are realized by time-reversal protected surface states which makes them a distinctive quantum state of matter for the transport of spins. In addition, it has been reported that some of the non-centrosymmetric topological semi-metal like HgTe may also be a possible candidate for thermoelectricity. Currently, we are investigating half-Heusler compounds LiAuTe for topological phase as well as its thermoelectric properties primarily using Density functional theory as implemented in Vienna *ab initio* simulation package (VASP).

Publication:

1. Thermoelectric properties of half-Heusler compound LiAuTe (under preparation)

# LogMFD による脂質分子の膜透過自由エネルギー評価に関する研究

所属・氏名：理化学研究所・齋藤大明

使用計算機: xc40

共同研究者：水上 卓

## 【概要】

生体膜への分子添加は膜内の構造や運動性を大きく変化させ、分子透過等の膜機能に大きな影響を及ぼす。特に、膜へのコレステロール添加は液晶相から凝集相 (liquid-ordered phase) への転移を引き起こし、分子透過特性が大きく減少することが知られている[1]。そのような膜の凝集効果はコレステロール以外の分子 (例えば、セラミド、ジアセルグリセロール、スフィンゴミエリン) を添加した場合にも生じることが知られているが、その凝集効果や分子機構は明らかではない。そこで本研究ではコレステロール、セラミド、ジアセルグリセロール、スフィンゴミエリンを含んだ POPC 混合脂質膜の分子動力学シミュレーションを実行し、これら混合脂質膜の構造・ダイナミクスの詳細を解析する。さらに、これら混合脂質膜における POPC の膜厚方向に対する自由エネルギー曲線を LogMFD 法を用いて評価し、脂質の flip-flop や膜からの離脱(desorption)過程における分子添加の効果について検証する。

## 【方法 (実験・理論)】

始めに POPC を 128 個、水分子を 8192 個用いた POPC 脂質二重層膜を作成し、これを参照系とした。混合脂質膜は POPC 分子の代わりにコレステロール(CHOL), セラミド(CER), ジアセルグリセロール(DAG), スフィンゴミエリン(PSM)を添加して作成した。分子濃度は全て 20 mol%とした。MD シミュレーションは全て定温・定圧条件下( $T=303\text{K}$ ,  $P=1\text{atm}$ )で実行した。脂質の力場には CHARm36 を用い[2], 水のモデルは TIP3 を用いた。PMF 計算はアンブレサンプリング (US) 法[3]と LogMFD[4]法の 2 種類の方法を用いて評価した。反応座標は  $z$  軸 (膜厚方向) とし、POPC 脂質の P 原子を膜内中心方向に移動させた場合の PMF を膜透過(Flip-flop)の自由エネルギー曲線、膜外方向に移動させた場合の PFM を POPC の膜からの離脱(desorption)エネルギー曲線と定義して計算を行った。MD 計算には GROMACS 5.2.1 と Plumed v2.5 [5]を用いた。

## 【結果・考察】

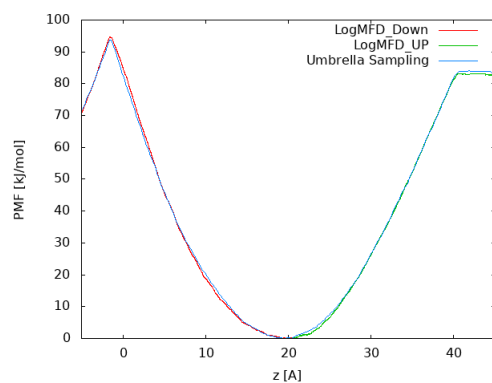
表 1 に MD 計算から得られた各系における膜構造パラメータ (膜面積, 膜厚, オーダーパラメータ, 極性基の配向) の結果を示す。全ての系において分子添加により膜面積が減少し、膜厚が増加する結果を得た。またそれに伴い POPC のアシル鎖の配向性も増加する結果が示された。これらの結果から分子添加による膜の凝集効果としては  $\text{PSM} < \text{DAG} < \text{CER} < \text{CHOL}$  であることが示された。これらの凝集効果の違いは添加分子の構造や相互作用の違い (分子の剛性, 極性基の大小, 水素結合数の違い) によると考えられる。

図 1 に PMF 計算により得られた各系における POPC の膜厚方向に対する自由エネルギー曲線の結果を示す。自由エネルギー曲線の極小点は POPC の P 原子の膜内における平衡位置 (およそ  $z=20\text{\AA}$  付近) に対応する。 $z=0$  では膜内中心の位置に対応する PMF 値 (Flip-flop 自由エネルギー障壁) となり、 $z=40\text{\AA}$  以降は水バルク領域となり、PMF 値は POPC の膜系からの脱離 (desorption) エネルギー値に対応する。図に示すように、アンブレサンプリング (US) 法で評価した PMF (青線) と LogMFD 法で評価した PMF (赤・緑線) は非常に良く一致する結果が示され、LogMFD 法でも精度良く脂質の膜透過自由エネルギー曲線が評価されることが示された。また PMF 曲線が得られるまでの総計算ステップ数を US 法と LogMFD 法で比較したところ、LogMFD 法の方がおよそ 1.8 倍程度、計算効率が良いことが示された。当日はコレステロール, セラミド, ジアセルグリセロール, スフィンゴミエリンを含んだ系での PMF の結果についても報告する。



	Area per molecule [ $\text{\AA}^2$ ]	$d_{sp}$ [ $\text{\AA}$ ]	$-S_{CD}$	PN angle [deg.]
Pure POPC	63.5 (1.3)	39.1 (0.7)	0.15	69.5
POPC/CHOL20	51.8 (1.1)	43.3 (0.7)	0.21	54.8
POPC/CER20	57.4 (1.2)	41.9 (0.7)	0.18	53.5
POPC/DAG20	60.4 (1.3)	41.2 (0.7)	0.17	53.5
POPC/PSM20	61.8 (1.1)	39.1 (0.6)	0.16	77.8

Table1. Membrane structural parameters for mixed POPC bilayers



### 【参考文献】

- [1] Ohve-Rekilä, H.; Ramstedt, B.; Leppimäki, P.; Slotte, J. P. *Prog. Lipid Res.* 2002, 41, 66.  
 [2] Jeffery B. Klauda, et al., *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 7830–7843.  
 [3] Jochen S. Hub, Bert L. de Groot, and David van der Spoe, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6 (12), pp 3713–3720.  
 [4] T. Morishita, et al., *Phys. Rev. E* 85, 066702 (2012); *J. Chem. Theory Comput.* 13, 3106 (2017).  
 [5] <https://www.plumed.org/>

関連発表論文（査読あり）

- 1) Hiroyuki Nakao, Yuta Sugimoto, Keisuke Ikeda, Hiroaki Saito, and Minoru Nakano, “Structural Feature of Lipid Scrambling Model Transmembrane Peptides: Same-Side Positioning of Hydrophilic Residues and Their Deeper Position”, *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 5, 1662–1667.

関連取得研究費

- 1) 新学術領域研究(研究領域提案型), 化学コミュニケーションのフロンティア, “生体膜に会合する化学コミュニケーション分子の機能解明と計算分子設計技術の開発”, 2020-2021 年度

#### 4. 知識科学分野の計算サーバ利用研究

## 株式掲示板における投稿の信頼度予測

所属・氏名：知識科学系ダム研究室 韮勝彦

使用計算機: UV3000, vpcc

### 概要

株価や指数の動向を予測することは困難であるが、この動向を予測できれば投資家への運用の判断材料になる。近年では株価や業績などの定量的な情報だけではなく、定性情報であるニュースや掲示板の書き込みから株価を分析する手法も研究されている。定性情報はフェイクニュースなど、その信頼度が低いものも多く、全ての定性情報を一律に扱い、分析することで正しい分析ができるとは限らない。本研究では、定性情報としての株式掲示板における投稿内容の信頼性を予測する手法を提案し、情報の信頼性を踏まえた株価動向の分析への手かかりとするモデルの構築を行うことを目的とした。

分析するデータは、2015/1 から 2017/6 までの Yahoo ファイナンス掲示板のデータであり、クローリングにより収集し、合わせて株価も収集した。信頼度予測のため、掲示板投稿の信頼度を、投稿を見た人が付与した“そう思う”、“そう思わない”の数から“投稿評価値 = (そう思う数 - そう思わない数) / (そう思う数 + そう思わない数)”で定義し、この値を被説明変数とした。説明変数としては、銘柄ごとの 1)平均月次株価収益率、2)平均月次株価ヒストリカルボラティリティ、3)平均月次売買代金、4)銘柄の平均投稿評価値、5)投稿者の平均投稿評価値、6)投稿の自然言語処理を用いたセンチメント分析から得られるネガポジ値の6つを用いた。予測モデルは決定木を用い、投稿評価値が0以上か0未満であるの2値分類による予測モデルを構築した。検証データを用いた投稿評価値の2値分類による予測では、F値が0.744、正解率が0.754を得た。また決定木の構造から、投稿評価値は投稿者の平均投稿評価値により決定されることがわかった。

本研究においては、PC クラスタ (vpcc) および UV3000 を用いることにより、大量のデータ収集およびデータ分析を行った。収集した掲示板の投稿が、216,615 人の 20,095,466 投稿であり、それぞれの投稿を自然言語処理、重回帰分析などを行うことでモデルの構築ができた。

### 関連発表論文

- 1) 韮勝彦、Dam Hieu Chi, 2018, ” 株式掲示板における信頼度予測 ” , 情報処理学会第 81 回全国大会, 2018/3

## 4. 謝辞

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

ご多忙のところ，報告書の作成にご協力を頂いた著者各位に心から感謝致します。