

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2008
Author(s)	太田, 理; 尾崎, 泰助; 佐藤, 幸紀 ほか
Citation	Technical memorandum (School of Information Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology), IS-TM-2009-001: 1-32
Issue Date	2009-07-03
Type	Others
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8189
Rights	
Description	テクニカルメモランダム (北陸先端科学技術大学院大学情報科学研究科)

北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告 2008

太田理, 尾崎泰助, 佐藤幸紀 編

2009年7月3日

IS-TM-2009-001

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

要旨

2008 年度に北陸先端科学技術大学院大学において学内で共同利用されている計算サーバや並列計算機を用いて行われた研究の概要および発表論文リストを紹介する.

目次

1	計算サーバ環境	
1.1	JAISTにおける共有計算サーバ環境	4
2	情報科学分野の計算サーバ利用研究	
2.1	フラグメント分子軌道法に基づく量子モンテカルロ計算	9
2.2	マルチコアクラスタ向けチップレベルハイブリッド並列化に関する研究	10
2.3	密度汎関数法を用いた分子軌道計算	13
2.4	量子化学的手法による Be ₂ 分子の電子状態計算	14
2.5	ステント留置後の血流解析	15
3	マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究	
3.1	オーダーN 大規模密度汎関数法コード OpenMX のハイブリッド並列化	17
3.2	第一原理計算による表面光学応答解析	18
3.3	生物系のプロトントランスファに関する理論的解析 – 酵素触媒機構の解明 –	19
3.4	計算科学に基づく不均一系オレフィン重合触媒反応の解明	20
3.5	電子反発積分を計算する手法の開発	22
3.6	Numerical analysis of second harmonic intensity images of a H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation	23
3.7	Open MX を用いた Co を添加した rutile TiO ₂ の第一原理計算	24
3.8	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons adsorption on noble metal close packed surfaces	25
3.9	Oxygen vacancy in the bulk and surface structures of SrTiO ₃	26
3.10	First principles study of carbon alloy catalysts for fuel cel	27
3.11	Structures and chemical reactivity of Pt clusters adsorbed on single wall carbon nanotube	28
3.12	Electronic Properties of Ferromagnetic Electrode-Single Wall Carbon Nanotube Contact	28
3.13	Maximally localized Wannier function within linear combination of pseudo-atomic orbital method	29
4	知識科学分野の計算サーバ利用研究	
4.1	第一原理計算による物性設計	31
5	謝辞	

1. 計算サーバ環境

JAIST における共有計算サーバ環境

情報科学センター 助教 佐藤幸紀
情報科学研究科 博士課程後期 太田 理

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、利用者組織である mpc グループ (超並列計算機 Massively Parallel Computing systems に由来) と計算機の実務的な管理・保守を担当する情報科学センターが連携して運用を行ってきたが、2008 年度より mpc 管理グループが結成され mpc グループ内の意見のとりまとめを行うこととなった。

この背景として最近の計算サーバの稼働率の高まりによる利用調整の困難さがある。伝統的に JAIST では mpc グループがメーリングリスト (mpc@jaist.ac.jp) を通してユーザ間でノウハウの共有や、大規模な計算を行う際にユーザ間の調整を行ってきた。しかし、最近、SGI Altix4700 や Cray XT3 やその後継の XT5 などの並列計算機の稼働率が高まり、紳士協定に基づくユーザ間の調整を行うことが困難になりつつある状況となった。

そこで 2008 年 7 月に学内共同利用の計算サーバのヘビーユーザーの方々に集まって頂き、mpc グループのありかたについて話し合いを行った。そこで、大規模計算サーバの有効利用を促進するため、また、ユーザ間の利用の調整を行うために mpc グループに代表者を設置し、各研究科・センター等のニーズを反映させた形で、利用の調整を組織的かつ円滑に行うべきだという結論に至った。以上に基づき、各研究科 (情報科学研究科, マテリアルサイエンス研究科, 知識科学研究科) と先端融合領域研究院より選出した代表者を中心に mpc 管理グループを形成し、mpc の運用ルールなどの意見の取りまとめを行うこととなった。

図 1 に情報科学センターと mpc グループ・mpc 管理グループの関係を示す。mpc グループは利用者組織であり、グループ内でユーザ相互の情報交換や共有計算機リソース利用の調整を自主的に行う。このグループにおける多種多様な意見を取りまとめるのが mpc 管理グループである。管理グループは mpc グループのユーザからの声を吸い上げ、管理グループで提案するキュークラスや利用者間の調停を行う。情報科学センターは並列計算機の導入、H/W や S/W の保守、各種サポートを担当する。さらに、情報科学センターは各計算機に対して、半期に一度程度の利用者講習会を主催し、ユーザの技術レベルの向上へのサポートを行っている。

2008 年 3 月現在の学内に提供されている計算サーバの概要を表 1 にまとめた。2009 年 3 月より分散メモリ型の Cray-XT3 から Cray-XT5 にリプレースが行われた。XT5 は導入当初からキューイングシステムにより運用を行っている。キューの設定は mpc 管理グループを中心として取りまとめを行った。また、性能評価として High Performance Linpack (HPL) を用いたベンチマークを行った結果、2048CPU を使用して 14TFlops を超える計算が行えていることを確認した。別途、クレイジャパンに本学の XT5 における性能評価を依頼したところ HPL におい

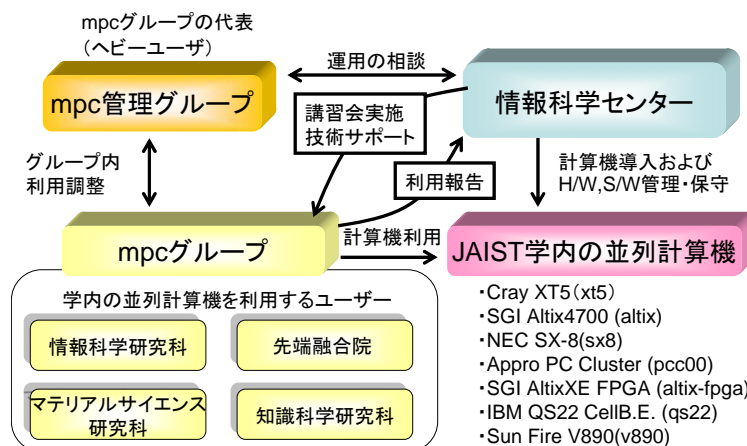


図 1. 情報科学センターと mpc グループ, mpc 管理グループ

て 16330GFlops が達成できることが確認された。この測定結果を 2009 年 6 月の TOP500 ランキングに登録したが 500 位の性能は 17088.8GFlops であり、500 位以内のランキングに入ることは出来なかった。なお、TOP500 の 2008 年 11 月ランキングでは 307 位に相当する。

XT5 に加えて 2009 年 3 月より FPGA ノードを備えた AltixXE250, IBM 社製 QS22 が導入された。AltixXE250 は Intel 系の CPU として Intel の Xeon と C 言語によりハードウェアアクセラレータが構築可能な FPGA を有している。一方、IBM QS22 には SIMD 演算器付きの CPU として Cell B.E.アーキテクチャを採用しており理論性能は 2009 年 2 月まで稼動していた Cray-XT3 と同等である。

本報告「北陸先端科学技術大学院大学 共有計算サーバ使用成果報告書 2008」は情報科学センターから提供されている共有計算サーバを利用した研究の概要とその成果報告である。各ユーザのニーズを的確に把握し、さらに充実した計算機環境を構築することを目的として、mpc グループの有志と情報科学センターにより mpc メーリングリストにおいて本報告への協力の依頼を行った。その結果、各著者のご厚意によって情報科学分野から 5 件、材料科学分野から 12 件、知識科学分野から 1 件の報告の提出をいただいた。これらの報告より依然として材料科学分野において多数の研究が共有計算サーバを用いて行なわれていることがわかる。近年の傾向として、材料科学分野における汎用的なアプリケーションを実行する環境としても共有計算サーバが広く利用されている。以上のように、共有計算サーバは基礎的な研究環境の一つとしてますます重要性を増しているといえる。また、2007 年度の本報告は JAIST の図書館にて情報科学研究科テクニカルメモランダムとして登録され、電子的に公開されている。図書館よりダウンロードされた件数は月 40 件程度であり、そのうちの半数以上が学外からのダウンロードであった。このことより、本報告は学内外から注目されている報告といえる。

表 1:JAIST で利用可能な計算サーバ (2009 年 3 月 1 日現在)

機種名	主な仕様
Cray XT5	分散・共有メモリ型 Quad-Core AMD Opteron 2.4GHz (Shanghai) 256 ノード/2048 コア 総主記憶容量 4TB 総理論演算性能 19.6TFLOPS WORK 領域 90TB 1 ノードの構成： Quad-Core AMD Opteron 2.4GHz (Shanghai) ×2 ノードあたり 32GB のメモリ (DDR2) ノード内 CPU-CPU 間ネットワーク HyperTransport CPU 間接続： 3D トーラス結合 SeaSter2+インターコネクト ノードから外部へのデータ転送 9.6GB/s (双方向)
SGI Altix4700	分散・共有メモリ型 CPU：インテル(R) Itanium2(R) プロセッサ 192CPU コア メモリ：2304GB (24GB×96 台) メモリ空間は NUMALink4 (6.4GB/秒) ファブリック結合により共有される OS：SUSE Linux Enterprise Server 10 SP1
NEC SX-8	ベクトル型 CPU：ベクトル型 CPU×8 (合計 128GFLOPS) メモリ：64GB (共有メモリ) メモリバンド幅：1CPUあたり 64GB/s (合計 612GB/s) ディスク装置：5TB (RAID5) OS：SUPER-UX (UNIX System V 準拠)
Sun Fire V890	共有メモリ型 CPU：Sun UltraSPARC-IV (1.35GHz) ×8 メモリ：64GB interconnection Sun Fireplane (9.6GB/s) ディスク装置：400GB ネットワーク：1000Base-SX, 1000Base-T OS：Solaris 10
Aprro PC クラスタ	分散メモリ型 CPU：AMD Opteron DP Model 250 (2.4GHz) ×2 コア×32 ノード メモリ：4GB×32 ディスク装置：160GB×32 OS：SuSE Linux Enterprise Server 8, SCore 5.8
SGI AltixXE250	クラスタノード：Intel Xeon 2.8GHz/12MB×2 (8CPU コア) ×4 ノード FPGA ノード：Intel Xeon 2.13GHz/12MB (4CPU コア) ×1 ノード FPGA モジュール：XtremeData Inc XD2260i (Altera Stratix III SE260 FPGA×2) マスターノード：Intel Xeon 2.8GHz/12MB (8CPU コア) ×1 ノード
IBM QS22	CPU：IBM Power5+ 2.1GHz (管理ノード) IBM PowerX Cell 8i 3.2GHz×2×8 ノード (Cell B.E.アーキテクチャ) 理論性能：217GFlops×8=1.7TFlops
Hitachi SR11000 モデル K1	[知識センターの管理] CPU：POWER5(2.1GHz)×4 メモリ：128GB ディスク装置/work0, /work1：730GB, 1073GB OS：AIX

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書 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).

2. 情報科学分野の計算サーバ利用研究

フラグメント分子軌道法に基づく量子モンテカルロ計算

情報科学研究科 前園研究室

博士前期課程 寺島 義晴

使用計算機: Cray XT3

本研究グループでは電子物性に関する基礎理論の研究に取り組んでいる。本報告では、フラグメント分子軌道法 (FMO 法) に基づく量子モンテカルロ計算が、FMO 法に基づかない通常の計算に比して、1) 十分な計算精度を得られるのか、2) 計算コストはどの程度かかるのかを調べる事を目的として、グリシン三量体を対象とし、Cray XT3 を利用してそれぞれ計算を行った。

本計算手法では、誤差を縮めるための計算コストが増大しているが、本質的には、この点は重要ではない。重要なのは FMO 法により系を分割し、精度の良い結果を得られる点である。これにより、通常では系が大きすぎて計算が走らないような系に対しても計算が可能になると考えられる。

マルチコアクラスタ向け チップレベルハイブリッド並列化に関する研究

中尾 哲也 (0710052)

北陸先端科学技術大学院大学 情報科学研究科

2009年2月5日

キーワード: マルチコアプロセッサ, クラスタ, ハイブリッド並列, 並列プログラミングモデル, MPI, OpenMP.

1 はじめに

近年, マルチコアプロセッサの普及が進んでいる. マルチコアプロセッサとは, 1つのプロセッサパッケージ内に複数のコアを搭載したプロセッサのことである. またコア間が密に結合した構造になっており, 大規模な2次キャッシュもしくは3次キャッシュをコア間で共有する構造となっている場合が多く, マルチコアプロセッサの特徴でもある. 並列計算機においても, マルチコアプロセッサが搭載されたものが増えている. 世界の高速な計算機をランク付けしているプロジェクトTOP500によると, 2008年11月のランキング中336台がクアッドコアプロセッサを, 153台がデュアルコアプロセッサを搭載している. 本学においても2009年1月時点でデュアルコアプロセッサを98個, 全192コア搭載したSGI社のAltix4700が稼働しており, 3月にはクアッドコアプロセッサを256ノード, 全2048コア搭載したCray社のCray XT5が導入される. 今後もこのような, 従来のシングルコアプロセッサとは異なるアーキテクチャを持つマルチコアプロセッサが次々と並列計算機に搭載されるようになることは確実である.

そこで近年特にマルチコアプロセッサを搭載した並列計算機の性能を最大限引き出すことができる並列化手法が求められるようになってきた. 従来から考えられてきた手法はすべてのコア間でメッセージパッシングを行うPureMPIと呼ばれる手法や, ノード間はメッセージパッシングを行い, ノード内では共有メモリ並列化を行うNodeHybridと呼ばれる手法である. PureMPIは共有キャッシュを有効活用できない点や通信がボトルネックとなる. 一方NodeHybridではノード内のすべてのコアを用いた共有メモリ並列化がボトルネックとなる可能性がある. したがって, マルチコアプロセッサを搭載した並列計算機では, アーキテクチャの性能を最大限引き出すために, プログラムの並列化において工夫が必要になる.

2 チップレベルハイブリッド並列化

本研究では，マルチコアプロセッサを搭載したクラスタにおいて，ノード間及びマルチコアプロセッサチップ間でMPIライブラリを用いたメッセージパッシングによる並列化を行い，チップ内のコア間ではOpenMPを用いた共有メモリ並列化を行う，チップレベルハイブリッド並列化を提案する．これはマルチコアクラスタのノード内に生まれる複数のマルチコアプロセッサチップ構造（共有キャッシュ）を利用したハイブリッド並列化である．本提案手法を実現するには，ノード内に生成される複数のプロセスとスレッドをコントロールし，1プロセスを1チップに，そのプロセスから生成されたスレッドをチップ内の各コアに割り当てる必要がある．本研究ではプロセッサアフィニティ機構を用いてプロセスとスレッドをコアに割り当てた．

従来手法と比較すると，すべてのコア間でメッセージパッシングを行うPureMPIよりもMPI通信オーバーヘッドを抑え共有キャッシュを有効利用することができる利点がある．またノード内のすべてのコア間で共有メモリ並列化を行うNodeHybridよりも，共有メモリ並列化のオーバーヘッドを抑えることができるので，本提案手法の方が高速に処理できる可能性がある．

3 評価

提案手法の有効性を示すために基礎的な数値計算による評価として行列積，実際のアプリケーションによる評価として一般逆行列の数値計算による実験を行った．一般逆行列の数値計算は，近年研究が盛んに行われている蛍光トモグラフィーでボトルネックとなっている計算であり，マルチコアプロセッサを搭載した計算機での高速処理が求められている．比較を行うための従来手法は，1節で示したPureMPI及びNodeHybridを用いた．実験で使用した計算機は，クアッドコアOpteronプロセッサを2ソケット搭載したノードが4台ギガビットイーサネットで接続されたマルチコアクラスタである．

行列積による評価実験では，PureMPIと比較してほぼ同じ性能が得られた．またNodeHybridと比較して性能向上が見られた．これは行列積がMPI通信のオーバーヘッドが少ない処理であったためにPureMPIとの性能差が少なくなったのである．しかし共有メモリ並列化のオーバーヘッドが大きかったためにNodeHybridの処理時間増加が起きた．一方，一般逆行列による評価実験では，すべてのノードを使用した場合，行列一辺のサイズ3840でPureMPIと比較して約57%、NodeHybridと比較して約51%の処理時間短縮を行うことができた．これは本提案手法がMPI通信のオーバーヘッドやOpenMPによる共有メモリ並列化のオーバーヘッドのバランスが従来手法と比較して優れていたためである．

4 まとめ

本研究では，マルチコアプロセッサを搭載したクラスタに対してノード内のチップ(共有キャッシュ)構造を利用したチップレベルハイブリッド並列化を行い，従来手法よりも高速に処理を行うことを目的とした．行列積による評価実験では従来手法と同程度の性能，また一般逆行列による評価実験では従来手法よりも処理時間を短縮することができた．したがって本提案手法は，マルチコアプロセッサを搭載したクラスタによる並列処理を想定した場合，最適な並列化モデルの1つになるといえる．

使用計算機

pcc クラスタ

研究業績

中尾哲也, 佐藤幸紀, 井口寧, マルチコアクラスタに対するマルチコアプロセッサを意識した並列処理手法に関する研究, 2008年度電気関係学会北陸支部連合大会, E-62, Sep 2008 [査読なし].

密度汎関数法を用いた分子軌道計算

情報科学研究科 前園研究室

博士前期課程 西 郁

使用計算機 : NEC-SX8

クロム原子・分子を対象とした精密な第一原理計算を行っている。量子モンテカルロ電子状態計算の前段階として必要な軌道関数を得るため、分子軌道法コード GAUSSIAN03 を利用している。1 Bond length あたりのエネルギー1点を求める際、1分〜10時間の計算時間を要する。計算結果となる解離曲線の例を下図に示す。

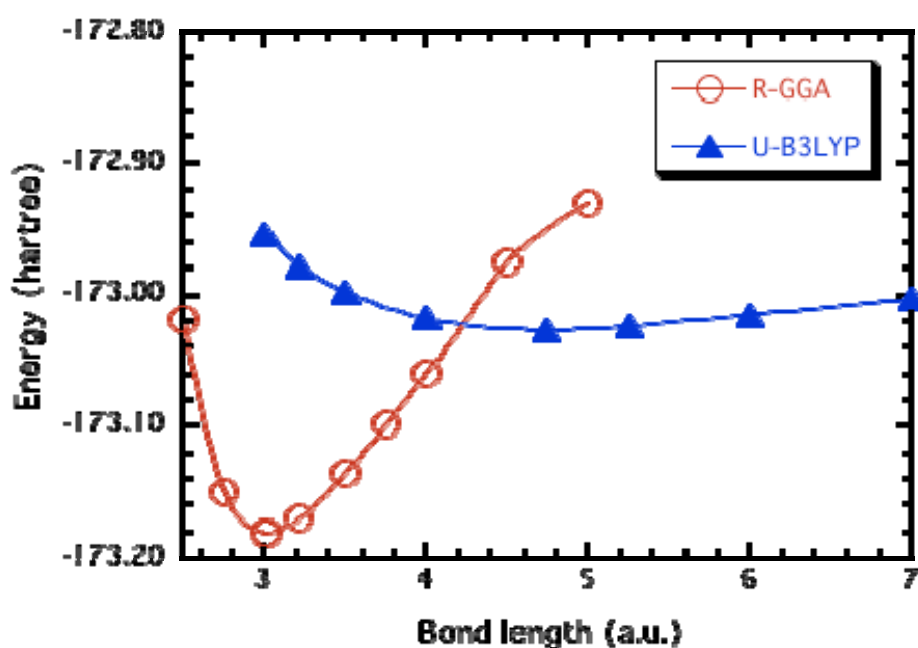


図1 : クロム分子の解離曲線。横軸はクロム原子間の距離、縦軸はエネルギーを示し、異なる2種類の交換相関ポテンシャル (R-GGA, U-B3LYP) を使用したものである。

量子化学的手法による Be₂ 分子の電子状態計算

情報科学研究科 前園研究室

本郷研太, 前園涼

使用計算機: SX-8

原子・分子を扱う量子化学の分野では、電子状態を記述するシュレーディンガー方程式を解く方策として、多電子波動関数 $\Phi(R)$ に関する変分形式を採用し、変分原理に従って近似解の精度を改善していく。この枠組みの出発点は、基本的には、 $\Phi(R)$ を 1 電子占有軌道関数から構成した単一スレーター行列式で近似するハートレー・フォック (HF) 法である。HF 波動関数に含まれる占有軌道をいくつかの非占有軌道で置き換えた励起行列式を構築して HF 波動関数との線形結合をとれば、 $\Phi(R)$ の近似精度を改善することができる。このとき、各行列式の展開係数だけを変分最適化する手法が配置間相互作用法 (CI) であり、展開係数のみならず各行列式中の軌道関数も含めて変分最適化する手法が多配置自己無撞着場の方法 (MCSCF) である。本研究では、HF, CI, および MCSCF 法によって、Be₂ 分子の基底状態を計算する。

本研究の HF および CI 計算は、SX-8 上にインストールされている量子化学計算パッケージ *Gaussian 03* を用いて実行した。MCSCF 計算は、本研究グループ所有の Xserve にインストールされている GAMESS を用いて実行した。使用した基底関数セットは、cc-pV5Z の縮約を外したものである。

表 1 に、各種計算手法によって算出した Be₂ 分子の平衡核間距離 R_{eq} , 振動数 ω_e , 全エネルギー E , およびヴィリアル比 $-V/T$ を示す。表から分かるように、HF による R_{eq} および ω_e の結果は、実験値からのずれが非常に大きい。CI の結果は、HF の欠陥を改善する傾向を示すが、実験値からは大きくずれている。また、 $-V/T = 2$ となるべきヴィリアル比も 3 桁の精度でしか再現されていない。MCSCF は、HF および CI と比較して、実験値に近い結果を与えているが、それでもまだ十分な精度が得られたとは言えない。

表 1: 各種計算手法によって算出した Be₂ 分子の平衡核間距離 R_{eq} , 振動数 ω_e , 全エネルギー E , およびヴィリアル比 $-V/T$. R_{eq} , ω_e , および E の単位はそれぞれ, Å, cm⁻¹, および hartree である。

方法	R_e	ω_e	E	$-V/T$
HF	7.404	6.92	-29.146024	2.00000
CI	3.932	32.69	-29.307464	2.00069
MCSCF	2.532	205.87	-29.312625	2.00000
実験値	2.450	275.80	-29.33854 ^(a)	2 ^(b)

(^a) 実験値等から推定された正確なエネルギー。(^b) 理論値。

本研究では、これらの結果を踏まえ、さらに量子モンテカルロ (QMC) 計算を行う予定である。QMC 計算で使用する試行節を、HF, CI, および MCSCF によって生成する。

研究業績

なし

大動脈瘤や動脈硬化症の低侵襲的な治療方法としてステント治療が注目されている。ステント治療は、大動脈瘤に対しては疾患部分にステントを置くことで瘤内に流れる血流を抑制することで破裂を防ぎ、動脈硬化症に対しては狭くなった血管部分にステントを留置することで血管を拡張し血流を回復させる治療方法である。このときのステントの治療効果がどの程度あるか明確にするために数値流体力学を用いて計算をおこなった。このシミュレーションをおこなうことで医療の臨床心に有効な情報を提供できると考える。

我々の研究では、実際の医療画像を用いて形状の 3 次元再構築をおこなっている。このとき、治療後の状態は、健康状態に戻っていることが理想的である。ステントの効果を調べるためには、健康状態と治療後の状態を比較する必要がある。しかし、医療画像を撮影するときには、すでに疾患を患っていることが多く健康状態の医療画像を得ることは難しい。そこで、術前状態から健康時の状態を形状補間することで健康状態の形状を構築する。そして、仮定された健康状態形状と術後形状を比較することでステントの治療効果やステントの影響を明確にする。

計算手法として、汎用熱流体解析ソルバーである ANSYS 社製の Fluent6.3 を用いた。また、この計算には超並列計算機である SGI 社の Altix350, Altix4700 を用いた。これらの計算機上で並列計算をおこなうことで計算負荷を軽減、計算時間の短縮をすることができた。

その結果より、ステント留置部分において流出側に行くほど流速が遅くなっていることがわかった。また、ステントを留置することで壁すり応力分布は抑制することができている。しかし、ステント留置部分において流出側にいくほど壁すり応力分布は増加傾向がみられた。

研究実績

1. 森太志, 茅野伸吾, 高橋明, 太田信, 松澤照男, ”頸動脈狭窄症におけるステント術前・術後の血流解析”, 日本流体力学会年会 2008, pp.408, 2008
2. 森太志, 茅野伸吾, 高橋明, 太田信, 松澤照男, ”頸動脈狭窄に対してステント留置を施行した術前・術後の血流解析”, 第 21 回計算力学講演会, 2008
3. Futoshi MORI, Shingo KAYANO, Akira TAKAHASHI, Makoto OHTA, Teruo MATSUZAWA, “Evaluation of after CAS operation by flow and Wall shear stress using CFD simulation”, The Third International Symposium on Biomechanics, Human function and Information Science, III pp.9 -12 , 2009

3. マテリアルサイエンス分野の計算サーバ利用研究

全学共用計算サーバ・並列計算機利用レポート

尾崎泰助 先端融合領域研究院

使用計算サーバ：xt3, xt3-b

計算規模：1~128 プロセッサ、計算時間は最大で7日程度

研究の概要；『オーダーN 大規模密度汎関数法コード:OpenMX のハイブリッド並列化』

大規模密度汎関数法ソフトウェア OpenMX に実装されているオーダーN法はこれまで MPI によって並列化されていたが、メモリ使用量が大きくなるという問題があった。この原因は MPI 並列において、プロセッサ間でデータ並列を行った際、通信を最小化するためにバッファ領域を付加する必要があるためである。このバッファ領域の付加により、分割メモリのサイズは完全には $1/N$ でスケールせず、コア数が大きいプロセッサ上では使用メモリが増大する原因となっていた。今年度、OpenMP/MPI ハイブリッド並列コードを開発し、メモリ使用量を従来の半分以下に削減することに成功した。オーダーN法だけでなく従来のクラスター計算、バンド計算の全てにおいて4スレッドを用いた場合、1スレッドのメモリ使用量と比較し、30%程度となっている。その理由はノード内において OpenMP を使用することで、バッファ領域を付加する必要がなくなったためである。さらに MPI による通信量が減少することで計算時間に関しても大幅な改良が期待されるが、実際の計算速度は大きなプロセッサ依存性が見られた。Intel Xeon E5450 プロセッサ（ノード間はインフィニバンド接続）を用いた場合、ハイブリッド並列による高速化は大きく、ハイブリッド並列は MPI のみの並列化よりも効率的である。しかし AMD Opteron 2218 プロセッサ（ノード間は Gbit イーサネットワーク接続）では逆にハイブリッド並列は計算速度の低下を引き起こした。

「第一原理計算による表面光学応答解析」

佐野陽之

石川工業高等専門学校一般教育科・准教授
(北陸先端科学技術大学院大学・客員准教授)

<目的>

本研究では、表面の線形及び非線形光学応答を第一原理計算により求める手法を開発し、表面電子状態を反映した光学応答の起源を探ると共に、実験結果の解析方法を確立することにより SHG 法などの応用分野を開拓することを目指す。

<計算手法について>

密度汎関数を用いた第一原理計算である FLAPW (full-potential linearized-augmented-plane-wave)法によって系の電子状態を求め、さらに光による電子の遷移確率を摂動法により求めることによって、1次の線形感受率と2次の非線形感受率(非線形光学応答の大きさを表す物理量)を計算する。

<主要な結果>

- (1) バルクの電気四重極子を起源とする SH 応答を計算する手法の開発を行うため、計算表式の導出を行い、実際に計算コードの作成を行った。そして、酸化チタンを対象にしたバルク起源の SH 応答の計算を試みた。電気四重極子を考量した光学応答は、物質の電子状態のわずかな違いにも大きく影響を受ける。そのため収束した計算結果を得るために、励起状態数とブリルアンゾーン内の k 点の個数が非常に多く必要であることがわかった。実際には、励起状態数として価電子帯の状態数の 6 倍とし、 k 点を 35964 とした。これらの計算により、非線形感受率のエネルギー依存性を求めることができた。現在は対応する実験データと比較検討を行っている。
- (2) 東北大学の上原教授らによって Ni (110) 表面の STM 発光測定が行われ、酸素吸着により光子エネルギー 2eV 付近に特異な光学吸収があることが実験的に示された。この局所的な光学吸収の起源を探るため、Ni (110) 清浄表面と Ni (110)- $2\times 2-0$ 表面の光学応答の計算を始めた。この表面は電子状態計算の収束性が良くなく、特にスピンを考慮した場合の収束性は非常に悪い。現在は、収束した電子状態を得るために、様々な計算パラメーターを調整し検討しているところである。

☆本研究は、JAIST マテリアルサイエンス研究科の水谷教授との共同研究に基づいて、JAIST の以下の計算機を用いて実施した。: SGI-Altix4700, NEC-SX8

☆発表論文 (査読つき)

H. Sano, M. Miyaoka, T. Iimori, D. Sakiba, K. Nakatsuji, W. Wolf, R. Podloucky, N. Kawamura, G. Mizutani, F. Komori, "Enhancement of optical second harmonic generation by nitrogen adsorption on Cu(001)", Applied Surface Science 255, 3289-3293 (2008).

目的: 本研究は、炭酸脱水酵素(CA)をはじめバクテリオロドプシンやシトクローム c オキシダーゼ等自らの機能発現に必須な生物系水仲介型プロトントランスファ過程について、発現に係る水素結合相互作用様式を解明することでその基本原理を探索する構想をもち、具体的に、亜鉛含有 CA 触媒反応の金属イオン触媒と His 残基による一般酸・塩基触媒の観点から、その側鎖イミダゾールの互変異性平衡、酸・塩基平衡、及び水素結合能の NMR 情報を反応速度論解析と相関させた提唱機構について、溶液・結晶構造情報に基づく量子化学計算を行うことにより実験・理論間の整合性を検証し、得られる最適化構造に含まれる情報から触媒機構を完全に記述することを目的とする。

概要: 1932年に赤血球で発見されたCAは、亜鉛を含む酵素として1939年にはじめて同定され、それ以来3/4世紀以上医学、生物、物理、化学等学際的に研究者を魅了してやまない。生体の機能維持に必須なこの酵素は、その高い触媒効率から酵素の中で最も進化した酵素のひとつとされる。その触媒を説明するピンポン機構は、現在、酵素のくぼみの底に位置する亜鉛結合OH⁻が第一の基質CO₂と結合し生成物HCO₃⁻を解離するとの順序を原子レベルで描画する。一方、HCO₃⁻を放出した亜鉛が第二基質である水と結合することでプロトンを生成する段階について、特にそのプロトンをくぼみ内部から外部溶媒へ輸送する段階(分子間プロトントランスファ)に機能するHis64の振舞いについて、合理的な解釈を記述するに至っていない。その状況下、我々は¹⁵N/¹H-NMRによる互変異性定量法を確立することでHis64の特異な平衡定数(K_T)=1.0を決定し、環の両方の窒素が酸・塩基として機能することを見つけた。同時に低分子His誘導体解析から"Nδ1-H異性体はNδ1が水素供与基と水素結合(HB)を生ずる場合に、Nε2-H異性体はそうでない場合に現れる"との規則性を見出した。この経験則をHis64に適用したところ、常時HB形成が予想された水架橋内(O-N, O-O間:2.7-3.3Å)に一時的なHB切断が露となった。この動的な像を結晶構造活性部位に組み込みそのピンポン機構を考察したところ、His64のNδ1-H異性体はHis64と亜鉛の間に構成される水分子架橋の橋詰様構造であり、一方のNε2-H異性体は生成物HCO₃⁻と水分子が置き換わるような架橋崩壊の水溶様構造であると考えられ、架橋崩壊がきっかけとなって分子間プロトン輸送が起こり、架橋再構成によって分子内プロトン輸送が起こるといふ生成物プロトンの連続的な輸送を可能とする経路が頭となった(Shimahara et al. *J Biol Chem* 2007, 282, 9646)。この機構は本酵素研究の重鎮Silvermanらの総説に紹介され(Silverman & McKenna *Acc Chem Res* 40, 669 2007)、"His64の互変異性変化がプロトントランスファ機構に関与する"ことが一般に受け入れられた結果、これまでこの機構において主流とされた"His64配向変化の関与"の是非が現在の界を二分する議論となっている。そこで、我々は量子化学的手法を用いて上記HBの挙動を検証することによってHis64互変異性変化と配向変化を誘導する因子を探索し、より本質的なプロトントランスファの像を取得する計算機実験を計画した。本年度、結晶構造活性部位(His64-(H₂O)_n-Zn²⁺と、これを囲む官能基)に付加した水素の位置を、密度汎関数(DFT)法、連続溶媒和(CPCM)法を用いて構造最適化を行い、決定した座標から得られるX-H...Y (X, Y = O or N)のなす角度とエネルギー値を指標に構築モデルを比較することによってHBの形成能を評価した。その結果、水架橋の原子間距離2.7-3.3Å(O-O, O-N)とHBが絶えず存在しそうな距離にも関わらず、水素の位置が変化するだけで(配向変化なしに)水架橋の"切断"/"再構成"の両状態が露頭した。現在、このモデルを用いてプロトントランスファに関するエネルギーダイアグラムの作成を行う。ここで使用するモデル系は、量子化学的計算として大きな系に属するため、ハイスペックかつ高機能な計算機マシンを必要とする。本学のGaussian03実装SX-8マシンを用いることによって、国際的にハイレベルな競争にあるこの領域に対し本研究を遂行することが可能となった。

発表論文・講演リスト:

1. Review "Catalytic Mechanism of Carbonic Anhydrase", Hideto Shimahara, Japanese Journal of the Carbobnic Anhydrase Research, 1, 39-49, 2008 [査読あり論文](#)
2. 生物系のプロトントランスファ, 島原秀登, 長尾秀実, 化学, 63, 64-65, 2008 [著書](#)
3. Tautomerism of histidine 64 associated with proton transfer in catalysis of Carbonic Anhydrase, Hideto Shimahara, Takuya Yoshida, Kimiichi Sugimori, Ayumu Sugiyama, Taku Mizukami, Hidemi Nagao, Takashi Nakazawa, Tadayasu Ohkubo, Yuji Kobayashi, FASEB J., 22, 611.23, 2008 [査読なし論文](#)
4. "Tautomerism of histidine 64 associated with proton transfer in catalysis of Carbonic Anhydrase", Hideto Shimahara, Takuya Yoshida, Kimiichi Sugimori, Ayumu Sugiyama, Taku Mizukami, Hidemi Nagao, Takashi Nakazawa, Tadayasu Ohkubo, Yuji Kobayashi, Experimental Biology 2008, San Diego, America, 08.04.05-09
5. 招待講演「炭酸脱水酵素の触媒機構」, 島原秀登, 第四回炭酸脱水酵素研究会学術集会, 東京, 08.09.20
6. 並列計算機講習会「Gaussian03による量子化学計算」 島原秀登, 本学情報科学センター主催, 08.11.11
「酵素金属結合水は水素結合相互作用によってヒスチジン残基の互変異性を支配する—亜鉛含有炭酸脱水酵素の水架橋で起こる"切断"と"再構成"によるプロトントランスファ」, 島原秀登, 杉森公一, 杉山歩, 水上卓, 吉田卓也, 長尾秀実, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 第31回日本分子生物学会年会・第81回日本生化学会大会合同年会, 神戸, 08.12.09-12
7. QM・NMR法による炭酸脱水酵素の機能に重要なHis残基の挙動解析と触媒機構解明, 島原秀登, 杉森公一, 杉山歩, 水上卓, 吉田卓也, 長尾秀実, 中沢隆, 大久保忠恭, 小林祐次, 日本生物物理学会第46回年会, 福岡, 08.12.03-05

計算科学に基づく不均一系オレフィン重合触媒反応の解明

(マテリアルサイエンス研究科 助教) 谷池 俊明

概要

近年の均一系メタロセン・ポストメタロセン触媒の隆盛はポリオレフィンの精密重合技術に飛躍的な進歩をもたらした。しかしながら、ポリプロピレン (PP) の 99%以上は依然として不均一系 Ziegler-Natta (ZN) 触媒により生産されている。配位子や中心金属の組み合わせに基づき活性中心の電子・立体的環境を設計する均一系触媒に対して、不均一系 ZN 触媒では $MgCl_2$ 担体と各種ドナー化合物 (ルイス塩基化合物) を組み合わせることで様々なグレードの PP を作り分けている。今後、さらに高性能なドナーの開発が期待されるが、プロピレン重合に対するドナーの関与メカニズムに関する知見の著しい欠乏が問題となっている。研究の目的は、網羅的な密度汎関数計算により、不均一系オレフィン重合触媒の活性点構造を同定すること、及び、活性点に対するドナーの関与メカニズムを分子レベルで解明することである。サーバーには Altix4700 を、プログラムには DMol3 を使用した。計算方法の詳細は各論文を参照されたい。本研究によって、触媒の精密設計に大きく役立つ、以下のような統一的な結論を導くことに成功した。

成果

$MgCl_2$ 担体上における Ti 種と EB の共吸着相互作用、及び EB が Ti 種のプロピレン重合特性に及ぼす影響を第一原理計算により検討し、不均一系 Ziegler-Natta 触媒におけるドナーの役割に関する包括的かつ微視的な説明を導くことに成功した。すなわち、Ti 種とドナーの共吸着は、電子的にも立体的にも $MgCl_2$ (110) 面上でのみ有意である。ドナーは (110) 面の電子供与能を補強することで Ti 種の電子密度を間接的に増大し、(110) 面上の Ti 単核種の反応空間に適切な立体障害を与える。ドナーは Ti 単核種に成長鎖の配向を立体的に制御する能力を与え、本来非立体特異的な Ti 単核種にイソ立体特異性を発現させるだけでなく、Ti 種の電子密度の増大を通してプロピレンの位置選択性を向上する。以上の知見・計算モデルは 1,3-ジエーテル等の他のドナーにも有効であり、将来的には第一原理計算を利用した新規ドナーの発見につながると期待される。

発表論文リスト

1. "Reductive formation of isospecific Ti dinuclear species on a $MgCl_2$ (110) surface in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", Toshiaki Taniike, Minoru Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1472-1476, 査読有。
2. "Coadsorption and Support-Mediated Interaction of Ti Species with Ethyl Benzoate in $MgCl_2$ -Supported Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts Studied by Density Functional Calculations", Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1918-1922, 査読有。

3. “Density Functional Calculations for Electronic and Steric Effects of Ethyl Benzoate on Various Ti Species in MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, *Macromo. Symp.* **2007**, *260*, 98-106, 査読有.
4. “MgCl₂担持型 Ziegler-Natta 触媒における Ti 種の存在状態に関する計算化学的検討”, 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代ポリオレフィン研究会, 三恵社, 2008, 査読無.
5. “Ti 種とドナーの共吸着に基づく MgCl₂担持型 Ziegler-Natta 触媒の設計指針に関する第一原理的説明”, 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代ポリオレフィン総合研究 Vol. 2, 三恵社, 2008, 査読無.

主な国際発表

1. “Theoretical Investigation on the States of Ti Species in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, Naples, Italy, Feb. 28, 2008, *Invited Lecture*.
2. “Density Functional Study on the Molecular Behavior of Ethylbenzoate in Propylene Polymerization using Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, International Workshop on Olefin Polymerization Kinetics, Tokyo, Japan, Apr. 3-5, 2008, *Invited Lecture*.
3. “First-principle elucidation of the stereo- and regio-selective mechanisms in propylene polymerization with MgCl₂-based Ziegler-Natta catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, 1st International Conference on the Reaction Engineering of Polyolefines, Montreal, Canada, Jun. 22-27, 2008, *Invited Lecture*.
4. “First-principle Investigation on Stereocontrolling Mechanism of Propylene Polymerization through Coadsorption of Ti Species with Ethylbenzoate in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, ICC 14 Pre-Symposium, Kyoto, Japan, Jul. 8-12, 2008, *Oral*.
5. “First-principle Elucidation of the Stereo- and Regio- Selective Mechanisms in Propylene Polymerization with MgCl₂-based Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, 3rd “computational sciences” seminar, Ishikawa, Japan, Aug. 26, 2008.
6. “Density Functional Study for Steric and Electronic Influences of Donors on Propylene Polymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts”, Toshiaki Taniike, and Minoru Terano, Asia Polyolefin Symposium 2008, Jinan, China, Oct. 11-16, 2008, *Oral*.

電子反発積分を計算する手法の開発

融合領域研究院 豊田雅之

使用計算機：xt3-b, Altix4700

密度汎関数法に基づく第一原理電子状態計算（DFT計算）は、化学反応障壁や半導体のバンドギャップ等の物性値の予測において系統的に誤差を生じることが知られている。これは、与えられた電子密度に対応する電子系のエネルギーを表す密度汎関数の記述において局所密度近似が用いられていることに由来する。局所密度近似の問題点は幾つか指摘されているが、局在化した電子間の交換相互作用の記述の不備は、とりわけ大きな問題点の一つである。これに対する解決策として、DFT計算で用いられる固有関数（コーン・シヤム軌道）に対するハートリー・フォック型の交換相互作用エネルギーを定義し、これを「厳密な」交換相互作用として導入する方法が提案されている。この「厳密な」交換相互作用エネルギーを従来の局所密度近似や一般化勾配近似に基づく汎関数と混ぜ合わせるハイブリッド汎関数手法は、さまざまな分子系の物性値の予測の精度を上げることに成功している。

本研究ではハイブリッド汎関数を **OpenMX** に組み込むことを目標とし、そのために必要な二電子四中心分子積分（電子反発積分）を計算するプログラムの開発を行った。本研究で採用した手法は一般的に用いられるガウス型軌道関数で展開する手法とは異なり、フーリエ変換を数値的に実行することにより数値的に定義された任意の形状の基底関数に対して電子反発積分を計算することができる。動径フーリエ変換（球ベッセル変換）手法の改良等を施した結果、ひとつの積分あたり1ミリ秒のオーダーの計算時間で **0.01 mHartree** の精度の計算が可能となり、従来の他手法と同程度の計算効率が達成された。このプログラムを用いることで、局在基底を用いるDFT計算にハイブリッド汎関数を実装することが容易になるものと期待される。

本研究の成果は投稿論文にまとめ発表した。また、電子状態計算に関連する国際会議2件（ポスター発表、査読なし）および日本物理学会（口頭発表、査読なし）にて発表を行った。

本研究ではテスト計算の実行・計算時間の計測・大規模計算への組み込みのための並列化のテスト等の目的で、本学の共用計算サーバー **xt3-b** および **Altix4700** を使用した。

研究成果：

M. Toyoda and T. Ozaki, "Numerical evaluation of electron repulsion integrals for pseudoatomic orbitals and their derivatives," *J. Chem. Phys.* **130**, 124114 (2009).

研究論文題目:

Numerical analysis of second harmonic intensity images of a H-Si(111) surface after UV light pulse irradiation

著者: Y. Miyauchi, H. Sano, and G. Mizutani

計算機:sx-8

要約:

表面融解が Si 表面の水素の LITD(laser induced thermal desorption)過程に及ぼす影響を調べるためには表面融解が起きた領域での水素脱離分布を直接観察し、LITD モデル計算の結果と比較する必要がある。そこで本論文では表面 SH (Secondharmonic) 光強度分布と LITD のモデル計算の結果を比較し、表面融解の水素脱離に対する影響を厳密に調べた。その結果、表面 SH 光強度分布と LITD モデル計算で得られた被覆率はほぼ一致し、表面融解は水素脱離の活性化エネルギー等の変化にほとんど寄与しないことが確認された。計算機は sx-8 を使い、有限差分法の陽解法によって、三次元熱拡散方程式を解き、紫外光パルス後に起こる Si 表面の表面温度上昇及び降下を計算した。さらにこの表面温度を水素被覆率の反応式に代入し被覆率変化を計算した。

雑誌:

Applied Surface Science vol. 255, pp3442-3446, 2008

Open MX を用いた Co を添加した rutile TiO₂ の第一原理計算

マテリアルサイエンス研究科 水谷研究室 640015 渡邊 亮輔

Co を添加した TiO₂ (Co:TiO₂)は、室温で強磁性を示し、希薄磁性半導体の可能性が指摘されている。しかし、強磁性の起源が未解決である。これまでに実験と理論計算の両方において、多くの研究例があるが、強磁性の起源が、Ti サイトに置換した Co イオン間の伝導電子を介したキャリア誘起の強磁性なのか、Co 金属クラスターの析出なのか未解決である。私は主テーマで、物質の表面・界面に敏感で、表面電子準位や表面磁化の研究に有用な磁化誘起光第二高調波発生を用いて、Co: rutile TiO₂(110)の表面磁化の解析法の開発を行った。そこで、その結果を理論的にサポートするために Open MX(Open source package for Material eXplorer)を用いた第一原理計算を行った。Open MX は、密度汎関数理論(DFT)、ノルム保存擬ポテンシャル、擬原子局在基底関数を基にしたナノスケール材料シミュレーションのプログラムである。

各計算において使用した原子核種の定義は、Ti :Ti6.0-s2p2d1, Co :Co6.0-s2p2d1, O :O4.5-s2p2d1 である。この略書きについて Ti6.0-s2p2d1 を例に説明する。Ti6.0 は、擬原子基底軌道関数を示し、s2, p2, d1 はそれぞれ s 軌道、p 軌道、d 軌道の基本軌道から作られた最適化した軌道を示している。Rutile TiO₂ と anatase TiO₂ の状態密度の計算は局所密度近似(LSDA-CA)、1×1×1 のスーパーセルを用い、Co: rutile TiO₂ の計算は LSDA-CA とハバード項 U を加えた LDA+U、2×2×3 のスーパーセルを用いた。ハバード項として Co に 4.0 eV を加えた。単位は Hartree 原子単位[H](1H=27.2116 eV)を用いた。

Rutile TiO₂ と anatase TiO₂ の格子定数を変化させ、格子定数の約 0.99 倍で全エネルギー(U_{tot})が、最小になることを確認した。また状態密度(DOS)の計算結果は、それぞれのバンドギャップが、1.60 eV と 2.13 eV を示した。実験値はそれぞれ 3.0eV と 3.2eV である。LDA では実験値よりもバンドギャップを小さく計算する傾向にあるが今回の結果もその傾向を示している。次に Co: rutile TiO₂ では、Ti₂₂Co₂O₄₈ で計算を行った。Co の濃度は 8.3 at.% である。K_{grid}による強磁性状態(FM)と反強磁性(AFM)の U_{tot} の差分の変化は、K_{grid}=2 から -1.25×10³ H に収束することが分かった。そこで、計算時間と信頼性を考慮して K_{grid}=4 で計算を行った。Co の原子間距離に対する U_{tot} の差(FM-AFM)は、常に FM 状態が安定であることが分かり、Co 原子間距離が最近接のときに最も FM 状態が安定であることが分かった。また Co: rutile TiO₂ の DOS を、LDA を用いて計算した。この時の Co 原子間の距離は約 3 nm である。2 つの Co 原子のスピンの向きを揃えた状態で計算を開始した DOS は、多少のバンドギャップを示し、ハーフメタル的な状態を示した。一方、スピン向きを逆に揃えた状態で計算を開始した結果も同様であった。最後に Co: rutile TiO₂ の DOS を、LDA+U を用いて計算した。Fig. 1 に Co 原子のスピンの向きを揃えた状態(ferro)と逆にした状態(antiferro)のそれぞれを始状態とした DOS を示す。up はアップスピンの状態密度、dw はダウンスピンの状態密度を表す。Co 原子のスピンの向きを揃えた状態では、アップスピンの DOS で LDA の結果より大きなバンドギャップを得ることができた。しかしアップスピンの DOS がフェルミ準位にかかってしまい金属的な状態を示した。一方、逆に揃えた状態が始状態の時も、ダウンスピンの DOS がフェルミ準位にかかってしまい金属的な状態を示した。これはブロードニングを大きく指定してしまった為に、フェルミ準位付近で DOS がテールを引いた為と考えられる。

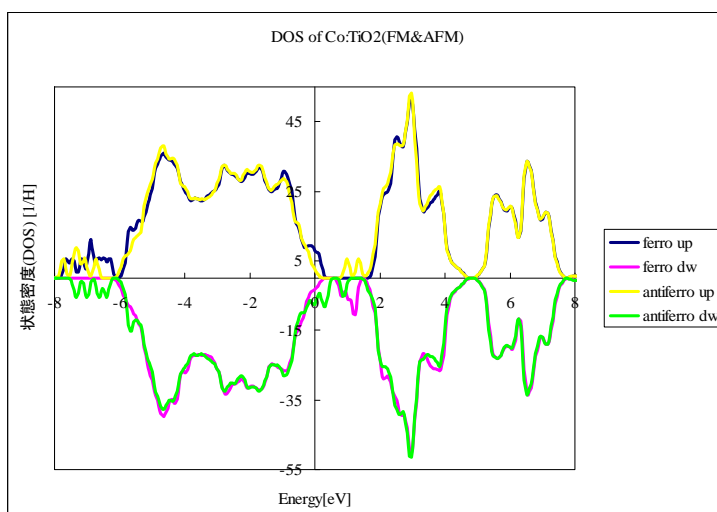


Fig. 1 DOS of Co doped rutile TiO₂

Resume of Research Activities with Computational Resources at Jaist

Name and Surname: Giulio Biddau

Affiliations: Scanning Probe Microscopy Theory & Nanomechanics Group, Theoretical Physics of Condensed Matter, Universidad Autonoma de Madrid.

RCIS, Jaist

Computational resources: abacus2, xt3, xt5

Typical computational size (time and # of procs.)

abacus2: daily use, charge average: 4 nodes (16 procs)

xt3 and xt5: daily use, charge average: 80 nodes in SMALL queue (16 maximum allowed per job)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons adsorption on noble metal close packed surfaces: an innovative first step to fullerenes and heterofullerenes.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are chemical compounds that consist of aromatic rings and sometimes may contain heteroatoms or carry substituents.

Being addressed as life precursors, their presence has been reported in many different extreme conditions, from interstellar medium to being byproducts of fuel burning (whether fossil fuel or biomass).

In recent paper (Nature 464,865-869) we have reported an innovative application of two particular PAHs, polyarene $C_{60}H_{30}$ and heteropolyarene $C_{57}N_3H_{33}$, as precursors towards a fully efficient synthesis of fullerene (C_{60}) and triazafullene ($C_{57}N_3$).

Once proper precursor is available, our method would permit to extend the synthesis process to a wide range of heterofullerenes and endohedral fullerenes.

It is clear that the characterization of the adsorption of cited PAHs is a fundamental achievement of this study, to be able to extend the studied process to other metallic surfaces.

In this contribution we present the structural and electronical characterization of the molecular precursors and the interaction with substrate of noble metal close packed surfaces such as Au(111) and Pt(111), in which results are drastically different.

Our calculations have been carried out with ab-initio DFT methods, with Local Orbital method (OpenMx) and compared, when possible, with Plane Wave (VASP), in both LDA and GGA approximations and compared with results obtained with STM at room temperature.

Computationally, a remarkable result has been achieved in the simulation of such large systems that contain up to 400 atoms.

Furthermore, we have characterized the adsorption profile for the PAH that shows preferential adsorption orientation, and compared with behavior we obtained for the other system.

Our model explains the behaviour obtained for the adsorption of the precursors and is strictly related with carbon – metal interaction. We assume that it could be valid also in case of other PAHs adsorption.

In our study, theoretical and experimental results are in very good agreement for the adsorption of the PAHs and we have been able to characterize the differences between the free molecules and the ad molecules, in term of mechanical stress and redistribution of charge.

Oxygen vacancy in the bulk and surface structures of SrTiO₃

Research Center for Integrated Science, JAIST

Zhufeng HOU

Used machine: Cray xt3, xt3-b, xt5

With the recent advances of thin-film fabrication technology, SrTiO₃, in particular, becomes a key material for oxide-based electronic devices. But the oxygen vacancy can be easily introduced into SrTiO₃ via various processes such as growth, annealing and redox reactions. It is known that the oxygen vacancy in SrTiO₃ will be doping the material with electron carriers and be responsible for the degradation or failure of perovskite oxide-based device. In addition, the ordering of oxygen vacancy in the SrTiO₃ surface would cause the geometry reconstruction, e.g. SrTiO₃(001)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)-R26.6° surface reconstruction. In order to control the behavior of oxygen vacancy in SrTiO₃, it is of importance to understand the formation energies and electronic structures of oxygen vacancy (V_O) in SrTiO₃ at the atomic scale. However the early theoretical calculations on oxygen vacancy in SrTiO₃ are mostly based on the density functional theory with local density approximation (DFT-LDA) method. Since the Ti 3d states are strongly localized in SrTiO₃, it is important to employ the beyond DFT-LDA methods (e.g. DFT+U method) when dealing with oxygen vacancy in SrTiO₃.

In order to understand properly the defect states induced by oxygen vacancy in the bulk SrTiO₃ and the ordering of oxygen vacancy in the SrTiO₃ surface, we will employ the projector augmented wave method with the generalized gradient approximations (GGA)+U approach, as implemented in the QMAS and VASP softwares, to study the structural properties, formation energies, and electronic structures of neutral oxygen vacancy in the bulk and surface structures of SrTiO₃. In particular, to explain the SrTiO₃(001)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)-R26.6° surface reconstruction, we will compare the results for oxygen vacancy in the topmost layer of SrTiO₃(001) surface with those for oxygen vacancy in the subsurface layer, including the formation energies, defects states, and the simulated STM image.

First principles study of carbon alloy catalysts for fuel cell

In the investigations of new power sources, the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) has already been one of the promising candidates. It has many advantages such as high efficiency, low operation temperature, and rare pollution to the environment. The reaction rate of oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode of a PEFC is extremely slower than the reaction at the anode, many research efforts are mainly target the cathode. Choosing a proper catalyst of ORR becomes the key point of performance of a fuel cell.

Platinum based material is already considered as the best catalyst of ORR. However, due to the rare amount and expensive cost of platinum, it is necessary to find alternative low cost and Pt-free electrode catalyst of ORR. One possible choice of these non-Pt catalysts is carbon-based nanomaterial, which are originally used as the support of platinum in Pt-based catalysts. Doping a certain number of nitrogen (and boron) in this kind of carbon material will significantly enhance the ORR activity, which is comparable to that of conventional Pt-based catalysts. This indicates that carbon alloy catalysts (CACs) are very likely to be the new economical choice for using in fuel cells. However, in order to design and produce high performance CACs, we have to study the detail atomistic insight of N-dopant arrangement in the carbon system and how they inference the ORR. It is difficult to extract this information by experiments, since the CACs have too complex structures and the reaction intermediates only exist in a short time that cannot be detected easily.

To realize the possible adsorption sites for oxygen molecules during ORR and subsequent reduction steps on N-doped CACs, a series of computational study are done by density functional theory based first-principles calculations with molecular dynamics simulations. This study showed that specific nitrogen sites enhance the catalytic activity without requiring metal catalysts. An oxygen molecule is preferentially absorbed at the zigzag edge of graphite if there is a nitrogen atom sitting at graphite-like site near by, which is consistent with the experiment results from hard X-ray photoelectron spectroscopy (HXPES) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) measurements.

Used machine: xt3, xt3-b, altix

The report on use of JAIST's computational facilities

School of Materials Science, JAIST

Nguyen Thanh Cuong, D3 Student, Fujiwara's Lab

Used Machine: XT3-a, XT3-b and Altix 4700

1. Structures and chemical reactivity of Pt clusters adsorbed on single wall carbon nanotube

Direct methanol fuel cells (DMFC) are attracting considerable attention due to their advantages of easy transportation and storage, reduced weight, size and complexity of the system, and a high-energy efficiency and low exhaustion. Recently, we have succeeded in synthesizing highly dispersed Pt clusters on carbon nanotube support. Small Pt clusters (less than 1 nm) showed a superior methanol oxidation activity, compared with larger Pt clusters. In order to have understandings of mechanism and to design better catalysts, we have carried out theoretical study of

- Structures of Pt_n (n= 3, 4, 7, 10) clusters adsorbed on the single wall carbon nanotube
- "CO electro-catalytic oxidation reactions" - a rate-limiting step in DMFC, over these Pt clusters on single wall carbon nanotube.

For this work, we use density functional theory calculations with DMol³ module in Materials Studio software. The calculations are carried out on Altix-4700 machine with 4-8 cpus/job in 4-6 weeks.

2. Electronic Properties of Ferromagnetic Electrode-Single Wall Carbon Nanotube Contact

Carbon nanotubes are quasi-one-dimensional structures with semiconducting or metallic properties that make them promising material for electronic/spintronic devices. CNT field-effect transistors, which are fabricated by direct growth of single wall carbon nanotubes (SWNT) between source and drain electrodes, show ambipolar operation with very small carrier injection barriers. However, these devices show spin-dependent transport property with small hysteretic magneto-resistance (MR=1.8%) at low temperatures. In order to understand the mechanism of spin transport, we exploit first-principles density functional method to clarify the nature of contact between Co electrode and semiconducting (8, 0) SWNT, metallic (5, 5) SWNT.

We use first-principles density functional theory calculations with OpenMX code. The calculations are carried out on Cray xt3 machine with a large job (40 cpus) in a long computational time (LONG-M class in Cray xt3).

Maximally localized Wannier function within linear combination of pseudo-atomic orbital method: Implementation and applications to transition-metal-benzene complex

Research Center for Integrated Science

Hongming Weng, Taisuke Ozaki, and Kiyoyuki Terakura

Using machine xt3-a, xt3-b

Construction of maximally localized Wannier functions (MLWFs) has been implemented within the linear combination of pseudo-atomic orbital (LCPAO) method. The implementation is demonstrated to be applicable to both solid and molecular system no matter whether it is semiconducting or metallic. Detailed analysis using MLWFs is applied to three closely related materials, single benzene (Bz) molecule, organometallic Vanadium-Bz infinite chain, and V_2Bz_3 sandwich cluster. [1, 2] For Bz molecule, the obtained MLWFs are six p_z like orbitals near each carbon atom. The hopping integrals among these p_z orbitals decay quickly and can be used for tight-binding calculation. For V-Bz infinite chain, using different initial guesses for the target WFs, two sets of physically reasonable WFs can be obtained. In addition to five d orbital like WFs on V atom, the others can be six p_z like orbitals or six molecular orbitals of Bz. Though the latter set is a local minimum of spreads function, the converged WFs are real and localized. The hopping integrals from these two sets of WFs are found to be nearly equivalent and suitable for tight-binding calculation. Two important results come out from the present analysis: 1) for the infinite chain, the validity of the basic assumption in the mechanism of Kanamori and Terakura [3] for the ferromagnetic (FM) state stability is confirmed; 2) for V_2Bz_3 , an important role played by the difference in the orbital energy between the edge Bzs and the middle Bz is newly revealed: the on-site energy of $p\delta$ states of edge Bzs is higher than that of middle Bz, which further reduces the FM stability of V_2Bz_3 . [4]

[1] J. Kanamori and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn., **70**, 1433 (2001).

[2] H. Weng, T. Ozaki and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 014301 (2008).

[3] H. Weng, T. Ozaki and K. Terakura, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 064301 (2008).

[4] H. Weng, T. Ozaki and K. Terakura, <http://arXiv.org/abs/0902.1584>

4. 知識科学分野の計算サーバ利用研究

第一原理計算による物性設計

知識科学研究科 Dam 研究室 産学官連携研究員
杉山 歩

白金原子によるカーボンナノチューブ間相互接続に関する研究

本研究ではまず密度汎関数理論 (DFT) に基づいた計算により (5,5)CNT 上に吸着された Pt から CNT への電荷移動の移動の物性への影響の考察を行なった。本現象によって生じる結合エネルギーと電荷移動を利用し、ナノ領域におけるカーボンナノチューブ間をまたがる電気伝導の可能性を議論した。ナノ領域における電気伝導率特性に関する研究は近年様々なグループによって手法の提案、新規物性予測等の報告がなされている。本研究では JAIST 融合領域研究院の 尾崎准教授らが中心となり開発を進めている第一原理計算パッケージ OpenMX を利用し、密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を用いた方法により計算を行なった。カーボンナノチューブは通常複数個が束となり存在しているが、ナノ回路における利用では単一のカーボンナノチューブの利用を想定している。この時、回路における接合、スイッチング部位また、回路を自由に変形する為にも接続部位の伝導特性は必要不可欠であると考えられる。そこで、本研究では白金原子を利用した接続 (Pt 架橋モデル) と圧力等の外場を利用し、カーボンナノチューブ同士を直接接続する方法 (ダイレクトモデル) を提案し、それぞれのモデルの可能性と特色を考察した。本計算により、安定状態から 1eV 以上の比較的大きなエネルギー損失を伴うダイレクトモデルと Pt 架橋モデルにおいて 2 本のカーボンナノチューブ間の電気伝導を実現可能であると予測された。また電子状態に関する考察より、Pt 架橋モデルでは伝導が Pt 原子の *d* 電子と C 原子の *p* 電子間の電荷移動によって実現されているのに対し、ダイレクトモデルでは各々のカーボンナノチューブの π 電子の重なりによって実現されている事が示された。本計算は XT-3 並びに Altix を用いて行なった。

また、本研究におけるカーボンナノチューブの基礎的物性の考察には Altix により MaterialsStudio を利用し行なった。

生体内蛋白質における遷移金属原子の電荷移動に関する研究

本研究では銅含有蛋白質アズリンの活性中心部位における銅原子の価数と周辺残基の水素化状態の関連性を第一原理計算によって考察した。銅原子は周辺の 5 つの原子と結合し錯状態を形成している。この時、この 5 つの原子を含む残基の水素化状態により銅の電子状態が変化する事が確認された。銅蛋白質アズリンは電子伝達機構の機能を有する蛋白質でありこの機構解明につながる事が期待される。本計算は SX-8 を利用して行なった。

5. 謝辞

本報告は、並列計算機利用者メーリングリスト `mpc` において報告を依頼し、さらにメーリングリストのメンバから他のユーザに声をかけていただき、各著者のご厚意によって提出をいただいた文書をまとめたものである。ご多忙のところ、ご協力をいただいた著者、紹介者各位に感謝する。