

計算物質科学の 課題と展望

～ 100万コアで拓く科学と技術の未来 ～

講演概要集

日程： 2011年1月5日(水) ～ 7日(金)

場所： 東京大学柏キャンパス 物性研究所6階大講義室



CMSI
Computational Materials Science Initiative
計算物質科学イニシアティブ

物性研・CMSI・次世代ナノ情報合同研究会

計算物質科学の課題と展望

～ 100 万コアで拓く科学と技術の未来 ～

日時：2011年1月5日(水)～7日(金)

場所：東京大学柏キャンパス 物性研究所 6階大講義室

--- プログラム ---

口頭発表 (0)

1月5日 (水)

09:50-10:00 Opening remark

セッション 1 ----- 座長：野口良史 (ISSP)

10:00-10:20 **O5-1** 加藤岳生 (ISSP)
“量子モンテカルロ法によるメゾスコピック素子の動的応答解析”

10:20-10:40 **O5-2** 能川知昭 (東大)
“Flat histogram algorithm の並列計算による共存相中準安定状態の解析”

10:40-11:00 --- **Coffee break** ---

セッション 2 ----- 座長：野口博司 (ISSP)

11:00-11:20 **O5-3** 萩田克美 (防衛大)
“ポリマー・ナノコンポジット材料に関する大規模シミュレーション手法の開発”

11:20-11:40 **O5-4** 渡辺宙志 (ISSP)
“大規模分子動力学法コードの開発と気泡生成現象への応用”

11:40-12:00 **O5-5** 磯部雅晴 (名工大)
“剛体球系の非平衡輸送と大規模分子動力学シミュレーション”

12:00-13:30 昼食

セッション 3 ----- 座長：渡辺宙志 (ISSP)

- 13:30-14:00 **O5-6** 中野博生 (兵庫県立大)
“カゴメ格子反強磁性体のスピングャップ”
- 14:00-14:30 **O5-7** 島田尚 (東大)
“粉体中の自己駆動物体の運動について-不均一性や履歴を含む系への挑戦の一例として-”
- 14:30-14:50 **O5-8** 宇田川将文 (東大)
“幾何学的フラストレーションを持つ伝導電子系の数値的研究”

14:50-15:10 --- *Coffee break* ---

セッション 4 ----- 座長：富田裕介 (ISSP)

- 15:10-15:30 **O5-9** 古川信夫 (青学)
“スピン自由度と相互作用する伝導電子系の実時間ダイナミクス”
- 15:30-15:50 **O5-10** 神谷克政 (筑波大)
“計算科学に基づくナノ構造体の機能と電子物性の探索”
- 15:50-16:10 **O5-11** 石井史之 (金沢大)
“ノンコリニア磁性体の電子状態と物性の第一原理計算”
- 16:10-16:30 **O5-12** 野口良史 (ISSP)
“全電子第一原理グリーン関数法の開発と応用”

16:30-18:30 ポスターセッション
(物性研共同利用、次世代ナノ統合)

口頭発表 (O)

1月6日 (木)

計算物質科学イニシアティブ セッション1

(新量子相・新物質の基礎科学) ----- 座長：押山淳 (東大)

- 09:00-09:20 **O6-1** 今田正俊 (東大)
“電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓
に関する研究”
- 09:20-09:40 **O6-2** 遠山貴巳 (京大)
“強相関電子系の励起ダイナミクスの研究”
- 09:40-10:00 **O6-3** 川島直輝 (ISSP)
“量子モンテカルロ法による新しい量子相・量子臨界
現象に関する研究”

10:00-10:15 --- *Coffee break* ---

招待講演 ----- 座長：川島直輝 (ISSP)

- 10:15-10:45 **O6-4** 泰地真弘人 (理研)
“TBA”

計算物質科学イニシアティブ セッション1

(新量子相・新物質の基礎科学) ----- 座長：杉野修 (ISSP)

- 10:45-11:05 **O6-5** 天能精一郎 (神戸大)
“超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予
測”
- 11:05-11:25 **O6-6** 高塚和夫 (東大)
“分子における電子の動的過程と多体量子動力学”
- 11:25-11:45 **O6-7** 斉藤真司 (分子研)
“凝縮分子科学系における揺らぎとダイナミクス”

11:45-13:00

昼食

計算物質科学イニシアティブ セッション2

(次世代先端デバイス) ----- 座長：天能精一郎 (名大)

13:00-13:30

O6-8 押山淳 (東大)

“密度汎関数法によるナノ構造の電子機能予測に関する研究”

13:30-13:50

O6-9 尾形修司 (名工大)

“ナノ構造の電子状態から機械的性質までのマルチスケールシミュレーション”

13:50-14:10

O6-10 信定克幸 (分子研)

“ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと光・電子機能性量子デバイスの開発”

14:10-14:30

O6-11 斎藤峯雄 (金沢大)

“スピントロニクス／マルチフェロイックスの応用へ指向した材料探索”

14:30-14:50

O6-12 常行真司 (東大)

“新材料探索”

14:50-15:05 --- **Coffee break** ---

15:05-16:05 **CMSI** の活動報告会 各小委員会、分野拠点の活動報告

16:05-18:00

ポスターセッション

(計算物質科学イニシアティブ、次世代ナノ統合)

18:00-20:00

懇談会 (プラザ憩い)

口頭発表 (0)

1月7日 (金)

計算物質科学イニシアティブ セッション 3

(分子機能と物質変換) ----- 座長: 田中秀樹 (岡山大)

- 09:00-09:30 **O7-1** 岡崎進 (名大)
“全原子シミュレーションによるウイルスの分子科学
の展開”
- 09:30-09:50 **O7-2** 岡本祐幸、榮慶丈 (名大)
“拡張アンサンブル法による生体分子の高次構造と機
能の解明”
- 09:50-10:10 **O7-3** 松林伸幸、櫻庭俊 (京大)
“ポリモルフから生起する分子集団機能”

10:10-10:25 --- *Coffee break* ---

計算物質科学イニシアティブ セッション 3

(分子機能と物質変換) ----- 座長: 今田正俊 (東大)

- 10:25-10:45 **O7-4** 中井浩巳 (早大)
“ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス”
- 10:45-11:05 **O7-5** 江原正博 (分子研)
“機能性分子設計－光機能分子と非線形外場応答分子
の光物性”

計算物質科学イニシアティブ セッション 4

(エネルギー変換) ----- 座長: 浅井美博 (産総研)

- 11:05-11:35 **O7-6** 杉野修 (ISSP)
“燃料電池関連物質における基礎過程の大規模計算に
よる研究”

11:35-12:05 **O7-7** 田中秀樹（岡山大）
“水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性”

12:05-13:15 昼食

計算物質科学イニシアティブ セッション4
（エネルギー変換） ----- 座長：川島直輝（ISSP）

13:15-13:45 **O7-8** 香山正憲（産総研）
“実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価手法の開発”

13:45-14:05 **O7-9** 山下晃一（東大）
“太陽電池における光電変換の基礎過程の研究と変換効率最適化・長寿命化にむけた大規模数値計算”

14:05-14:25 **O7-10** 吉田紀生（分子研）
“バイオマス利用のための酵素反応解析”

14:25-14:40 --- **Coffee break** ---

計算物質科学イニシアティブ セッション4
（エネルギー変換） ----- 座長：岡崎進（名大）

14:40-15:00 **O7-11** 大谷実（産総研）
“高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究”

15:00-15:20 **O7-12** 浅井美博（産総研）
“ナノ構造体材料における高効率非平衡エネルギー変換過程とナノ構造創製の理論シミュレーション”

15:20-15:30 Closing remark

--- ポスターセッション 1 ---

物性研共同利用 (K)

次世代ナノ統合(N)

計算科学イニシアティブ (C)

5日(水) 16:30 ~ 18:30

物性研共同利用、次世代ナノ統合

- K-01** “全電子混合基底法プログラム **TOMBO** による新規水素貯蔵材料開発”
佐原亮二 (東北大学)
- K-02** “**TiO₂(110)**表面の酸素欠陥に関する第一原理的研究”
柳澤将 (大阪大学)
- K-03** “第一原理計算による **GeO₂/Ge** 界面ひずみの解放メカニズムの解析”
齊藤正一郎 (大阪大学)
- K-04** “密度汎関数法によるグラフェン上吸着原子の原子配置と電子構造の研究”
石井晃 (鳥取大学)
- K-05** “グラフェンシート上の **Mn** 原子吸着に関する研究”
中田謙吾 (鳥取大学)
- K-06** “第一原理経路積分分子動力学法プログラムの開発と水素結合系への応用”
石井史之 (金沢大学)
- K-07** “高強度短パルスレーザーに誘起される電子-格子ダイナミクスの第一原理計算”
篠原康 (筑波大学)
- K-08** “二酸化物における新規高圧構造探索”
出倉春彦 (愛媛大学)

- K-09** “**QMAS** によるスピン-軌道相互作用を取り入れた第一原理電子状態計算”
小杉太一 (東京大学)
- K-10** “**Pt** 触媒を用いた **4H-SiC(0001)**面の **HF** 水溶液によるエッチングの第一原理計算”
稲垣耕司 (大阪大学)
- K-11** “光触媒・太陽電池の界面状態解明に向けた **TiO₂** アナターゼ電極／溶液界面の第一原理分子動力学解析”
隅田真人 (物質・材料研究機構)
- K-12** “**Multiresolution Multiwavelet** 基底による **Ehrenfest Dynamics**”
濱田信次 (豊橋技術大学)
- K-13** “**MD and QM calculations to reproduce water dynamics around several solute molecules**”
高橋卓也 (立命館大学)
- K-14** “**Holes in graphene and how to repair them**”
Stephan Irle (名古屋大学)
- K-15** “**Kick: Constraining a Stochastic Search Procedure with Molecular Fragments**”
Matthew Addicoat (名古屋大学)
- K-16** “**CI-LCVB** 法に於ける基底関数決定法”
小畑修二 (東京電機大学)
- K-17** “マンガク clusters の電子状態の理論的研究”
山中秀介 (大阪大学)
- K-18** “多変数変分モンテカルロ法を用いた鉄系超伝導体の有効モデルの解析”
三澤貴宏 (東京大学)
- K-19** “量子モンテカルロ法を用いた精密計算：陽電子化合物と分子振動解析への応用”
北幸海 (横浜市立大学)
- K-20** “重い電子系における電荷秩序の形成”
吉田恒也 (京都大学)

- K-21** “数値対角化と **DMRG** によるスピンナノチューブの研究”
坂井徹 (日本原子力研究開発機構)
- K-22** “並列 **DMRG** 法によるスピギャップの系統的調査”
五十嵐亮 (原子力機構)
- K-23** “2次元 **VBS** 状態におけるエンタングルメント・エントロピー”
田中宗 (近畿大学)
- K-24** “光格子中にトラップされた 2 成分ボーズ気体の有限温度における振る舞い”
大越孝洋 (東京大学)
- K-25** “希土類化合物の部分成分秩序化と結晶場効果”
鈴木隆史 (ISSP)
- K-26** “三角格子反強磁性ハイゼンベルク模型における新奇な相転移”
富田裕介 (ISSP)
- K-27** “局所的な格子歪みと結合したパイロクロア反強磁性体におけるスピングラス転移”
品岡寛 (産業技術総合研究所)
- K-28** “大規模モンテカルロ法で用いるクラスター生成アルゴリズムの検討”
松尾春彦 (東京大学)
- K-29** “詳細つりあいを満たさないマルコフ連鎖モンテカルロ法”
諏訪秀麿 (東京大学)
- K-30** “超並列マルチスケールシミュレーションで探る生体分子の自由エネルギー地形”
原田隆平 (東京大学)
- K-31** “陽に溶媒を取り込んだ生体膜系分子シミュレーションの超並列計算に向けて”
芝隼人 (ISSP)
- K-32** “分子モデルから連続体記述へのマッピング：脂質膜・リポソームへの応用”
中村壮伸 (産業技術総合研究所)

- K-33** “有効多体電子模型定義法の開発と層状高温超伝導体設計法への応用”
草部浩一 (大阪大学)
- N-01** “力学変形効果の第一原理計算手法開発とナノチューブ反応活性化への応用”
草部浩一 (大阪大学)
- N-02** “FM/graphene/FM 接合へのリカーシブグリーン関数法の適用”
平岩知大 (名古屋大学)

--- ポスターセッション 2 ---

物性研共同利用 (K)

次世代ナノ統合(N)

計算科学イニシアティブ (C)

6日(木) 16:05 ~ 18:00

計算物質科学イニシアティブ、次世代ナノ統合

- N-03** “エンタングルメント繰り込みを用いたフラストレーションのある量子スピン系の基底状態計算”
原田健自 (京都大学)
- N-04** “スピン1の2次元ボース・ハバードモデルにおけるモット転移とスピン相関”
榎裕太 (東北大学)
- N-05** “量子モンテカルロ法を用いた Z_2 ベリー位相の計算”
本山裕一 (東京大学)

- N-06** “**GSO** を用いた共鳴 **Hartree-Fock** 法の開発と正三角格子ハバードモデルへの応用”
富田憲一 (山形大学)
- N-07** “**Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots**”
金賢得 (京都大学)
- N-08** “二次元電荷秩序相における非線形伝導についての理論的研究”
田中康寛 (分子科学研究所)
- N-09** “強相関電子系における熱起電力の温度・磁場依存性”
松尾まり (日本原子力研究開発機構)
- N-10** “動的密度行列繰り込み群法による **Sr₂CuO₃** の光学伝導度の研究”
曾田繁利 (京都大学)
- N-11** “時間依存密度行列繰り込み群法による多軌道強相関電子系の実時間ダイナミクスの研究”
大西弘明 (日本原子力研究開発機構)
- N-12** “**Discrete Space Quantum System Solver (DSQSS)**の開発と 2次元フラストレート磁性体への応用”
鈴木隆史 (ISSP)
- N-13** “四面体アンダーソン模型：強結合展開連続時間モンテカルロ法による解析”
服部一匡 (ISSP)
- N-14** “積層フリー層を持つ磁性トンネル接合におけるスピントルクの計算”
市村雅彦 (日立基礎研)
- N-15** “マルチフェロイック **RMnO₃** のエレクトロマグノン励起の理論”
望月維人 (東京大学)
- C-01** “多項式展開モンテカルロ法によるフラストレート電荷スピン結合系の研究”
求幸年 (東京大学)
- C-02** “量子モンテカルロシミュレーションによるエンタングルメントエントロピーの計測”
金井龍一 (東京大学)

- C-03** “スレーター行列式を用いたプロジェクトモンテカルロ法”
大塚勇起 (分子科学研究所)
- C-04** “オーダーN法第一原理計算プログラム **CONQUEST** の大規模並列化について”
宮崎剛 (物質・材料研究機構)
- C-05** “バイアス印加ナノキャパシタの第一原理計算：軌道分離によるアプローチ”
笠松秀輔 (東京大学)
- C-06** “単スピンによるスピントリッパ非弾性電流シミュレーション”
多田朋史 (東京大学)
- C-07** “フラレン分子架橋の電子輸送特性”
小野倫也 (大阪大学)
- C-08** “亀裂進展のマルチスケール・シミュレーション手法開発”
小林亮 (名古屋工業大学)
- C-09** “実時間実空間電子ダイナミクス法大規模並列化計算プログラムの開発”
野田真史 (分子科学研究所)
- C-10** “高強度パルス光伝播を記述するマルチスケール・シミュレータの開発”
矢花一浩 (筑波大学)
- C-11** “相対論的擬ポテンシャル第一原理計算の開発、応用、高速化”
小田竜樹 (金沢大学)
- C-12** “**FMO-LCMO** 法による生体系分子の電子状態解析”
小堀知輝 (物質・材料研究機構)
- C-13** “一般化された質量を用いた第一原理MDの高速化”
土田英二 (産業技術総合研究所)
- C-14** “多成分量子モンテカルロ法を用いた電子正孔系の研究”
前園涼 (北陸先端科学技術大学)
- C-15** “ウイルス **T4** フェージ先端タンパク質 **gp5** の膜貫通シミュレーション”
北尾彰朗 (東京大学)

- C-16** “分子動力学計算による高分子電解質ゲルの物質透過性の研究”
川上智教 (東レ株式会社)
- C-17** “OpenFMO の階層化実装と「京」での超並列実行に向けた性能評価について”
高見利也 (九州大学)
- C-18** “第 2 ゲストを含む水素ハイドレートの物理的および化学的性質の解明”
水関博志 (東北大学)
- C-19** “ZrO₂-CeO₂ interface properties: a first-principle investigation”
Marco Fronzi (物質・材料研究機構)
- C-20** “QM/MM Study of Piano-Stool Ru(II) Complexes Interacting with DNA”
Zdenek Futera (物質・材料研究機構)
- C-21** “全電子混合基底法によるハートリー・フォック摂動計算プログラムの開発と孤立原子への応用”
田所洋一 (横浜国立大学)
- C-22** “金属性ピーナツ型フラーレンポリマーの電子状態”
野田祐輔 (横浜国立大学)
- C-23** “最適化した力場を用いたタンパク質系分子シミュレーションによる二次構造形成傾向の変化”
榮慶丈 (名古屋大学)
- C-24** “局所自由度による格子変形のもとでの秩序形成”
宮下精二 (東京大学)

口頭発表

09時50分~16時30分

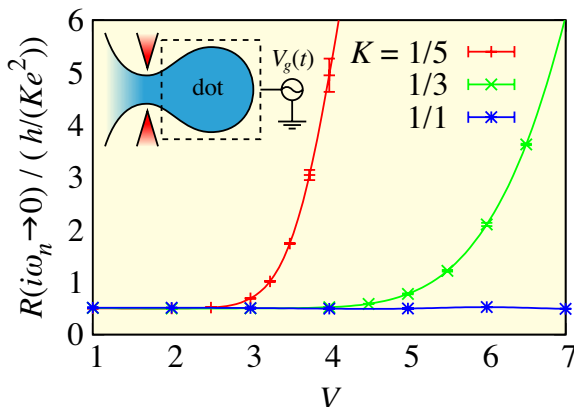
2011年1月5日（水曜日）

量子モンテカルロ法によるメソスコピック素子の動的応答解析

東大物性研 加藤岳生

量子情報処理への応用の観点から、量子ドットのような微細構造中の電子状態を動的に制御する実験が盛んに行われるようになってきている。コヒーレント伝導が支配的となるギガヘルツ領域の交流応答が最近になって行われた。図に示すような量子ドットと電極の複合系の交流応答の実験[1]では、系のアドミッタンスを $G(\omega) = (R_q - 1/i\omega C)^{-1}$ の形に仮定し、緩和抵抗とよばれる抵抗要素 R_q をテイラー展開 $G(\omega) = -i\omega C + \omega^2 C^2 R_q + O(\omega^3)$ によって定めることによって解析がなされている。この実験では伝導チャンネルが一つするとき緩和抵抗 R_q は $h/2e^2$ という普遍的な値をとっており、直流抵抗 $R_{DC} = h/Te^2$ (T は透過係数) とは明らかに異なる値をとる。このキルヒホッフ法則の破れは量子伝導特有の現象と考えられており、ランダウアー公式に基づく理論[2]によってよく記述される。

本研究ではこれまでの理論研究では取り扱われてこなかった、一次元電子系特有の電子相関効果に注目し、経路積分量子モンテカルロ法によって動的応答を議論する[3,4]。特に電子間の斥力相互作用が十分強いときには、絶対零度において Kosterlitz-Thouless 型の量子相転移を引き起こすことを示す。この相転移により伝導特性は大きな変更を受けることを議論する。これらの結果は、量子細線や分数量子ホール効果のエッジ状態を用いた系で検証できると期待される。これらの成果は濱本雄一(筑波大学)と Thierry Martin, Thibaut Jonckheere (マルセイユ大学) との共同研究によるものである。



文献

- [1] J. Gabelli et al., Science **313**, 499 (2006)
- [2] M. Büttiker, H. Thomas, and A. Prêtre, Phys. Lett. A **180**, 364 (1993).
- [3] Y. Hamamoto, T. Jonckheere, T. Kato, and T. Martin, Phys. Rev. B **81**, 153305 (2010).
- [4] Y. Hamamoto, Ph.D Thesis, University of Tokyo (2010).

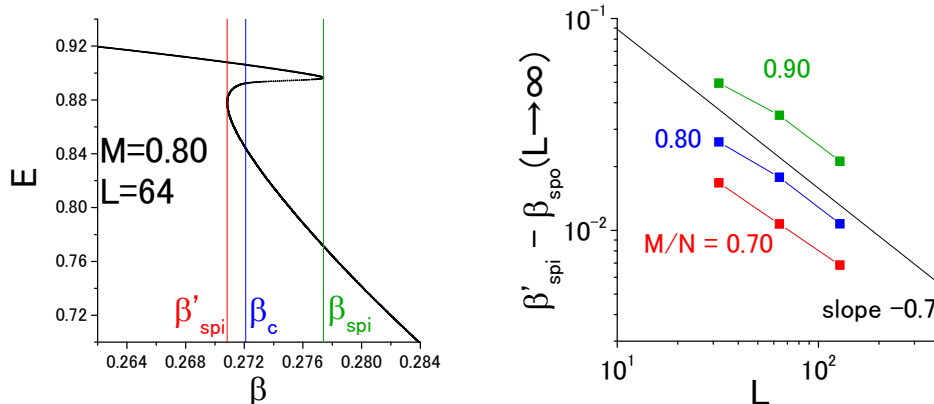
図1. ドットとリード間のエネルギー障壁 V を変化させていったときの緩和抵抗の変化

Flat histogram algorithm の並列計算による共存相中準安定状態の解析

東大院工¹、東大物性研² 能川知昭¹、伊藤伸泰¹、渡辺宙志²

1次相転移の本質は秩序変数や内部エネルギーなど自由エネルギーの1階微分が不連続なことであるが、1次転移と2次転移の判別は、しばしばヒステリシスすなわち準安定状態の有無によってなされる。準安定状態から脱出するためには自由エネルギー障壁を越えなければならず、これが準安定状態の寿命を支配する。エネルギー障壁の素朴な推定としては、droplet 励起にともなう表面エネルギーの損とバルクエネルギーの得を比較する臨界核の評価が標準的であるが、マクロ系では臨界状態の数(エントロピー)も考慮する必要がある。この効果によって障壁はゼロになるのでは、という疑問が生じる。この問題は統計力学における極めて基礎的なものであるが、著者の調べた範囲では明確な記述は発見できなかった。核生成を議論する上で非平衡性は無視できない。しかし本研究ではその基礎として、準安定状態の熱力学的極限を熱平衡統計力学の範囲内で考察する。

上記の目的のため、単純立方格子上の Ising モデルのモンテカルロシミュレーションを行った。磁化保存条件で温度を下げると up スピンと down スピンが一樣に混ざった状態から相分離した状態(共存相)への転移を示す。共存相中には一樣状態が準安定な領域が存在する。モンテカルロシミュレーションで準安定状態を検出するのは一般に困難であるが、拡張アンサンブル法の1種である Flat histogram 法(Wang-Landau sampling) [1]を用い、さらにエネルギー領域の分割による並列計算[2]を行うことによって1辺の長さ $L=128$ までの系で熱平衡のエネルギーヒストグラムを計算することができた。ヒストグラムの極値条件から、与えられた温度に対する最安定、準安定、不安定な状態に対応するエネルギーが求まる。これを逆温度 β に対してプロットしたのが下左図である。有限系では、本来低温側にしかないはずのスピノーダル点が高温側にも存在する。1次転移温度と低温側のスピノーダル温度の差を L に対してプロットしたのが下右図である。(1次転移点のサイズ無限大への外挿は比較的容易で、Swendsen-Wang 法で別途計算した磁化-温度曲線から求めた。)シミュレーションの範囲内で(逆)温度差は L のべき関数でゼロに近づく傾向がみられた。この結果は平衡熱力学の範囲では核生成領域が存在しないことを示唆するものである。



文献

[1] F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, 2050 (2001).

[2] D. P. Landau, Shan-Ho Tsai and M. Exler, Am. J. Phys., **72**, 1294 (2004).

ポリマー・ナノコンポジット材料に関する大規模シミュレーション手法の開発

防衛大応物 萩田克美

本研究では、ナノサイズのフィラーを充填したポリマー系（ナノコンポジット）で見られる物性の理解を目指し、SPring-8等の散乱実験からフィラーの構造変化を推定する2次元パターン・リバースモンテカルロ法と、大規模なポリマーの系を扱う粗視化分子動力学法の超並列コードの開発を行っている。

ゴムなどの柔らかいポリマーに、カーボンブラックやシリカの硬いナノ粒子(フィラー)をうまく混ぜると、力学特性が変わり、引き裂き等に対して強くなる。この補強効果は、1904年に発見され実用的に利用されているが、その起源については未だよく分かっていない。また、工業的には、最近の精密高分子合成の成果を活かし、高分子形状を工夫した種々の応用がなされている。その起源を理解するためには、分子鎖のレベルで調べる必要があり、実在のゴムとフィラーの系を観測したSPring-8実験結果とシミュレーションを組み合わせた検討を深めることの意義は大きい。

SPring-8などの小角散乱実験で観察した2次元散乱パターンと矛盾のない3次元構造モデルを、仮想的に粒子を配置し確率的に動かすことで、推定する独自手法を開発した。「延伸下のナノ粒子が充填されたゴム」の時分割極小角散乱実験で得られた2次元散乱パターンから、ナノ粒子の3次元構造モデルを構築した。さらに、多方向の散乱パターンを用いる改良・高度化を進めている。

また、得られたナノ粒子の配置を基にして、粗視化分子動力学法を用いたポリマー・ナノコンポジットの物性を評価するための大規模シミュレーション技法の開発を行っている。球形フィラーを中空の構造体で表現する力学的に等価なモデルを用いて計算量を削減し、このようなポリマー・ナノコンポジットの系に対応した超並列コードも作成し、超並列性を高める最適化を行っている。より計算事例を積み増し、適用範囲や応用を検討している。

文献

- [1] 物性研究所 スーパーコンピュータ 2009年度 利用報告書
- [2] K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara and Y. Amemiya: J. Phys. Condens. Matter (2007) **19** 335217.

大規模分子動力学法コードの開発と気泡生成現象への応用

東大物性研 [渡辺宙志](#)

沸騰現象は発電所などの熱機関において中心的な役割を果たすが、強い非平衡現象であること、相転移を含む移動境界問題であることから扱いがきわめて難しい。特に軽水炉などで問題となる気液二相流は、熱伝導や流動などの輸送現象に加え沸騰という相転移も複雑にからみあっており、スケールの異なる現象の同居が研究の妨げとなってきた。そこで我々は、流体を構成する全ての粒子の運動を分子動力学法により計算することで沸騰現象の全粒子計算を行っている。全粒子計算を行えば界面は自発的に形成され、かつ気液界面における摩擦や熱輸送といった実験では測定が難しい現象も直接観察することができる。

我々はMPIによる空間分割を用いた並列分子動力学法コードを開発し、物性研の System B にて、最大 8192 プロセス、41 億 Lennard-Jones 粒子の計算に成功した。並列化効率は 1 ノード 4 プロセスの場合と比較して 66%程度であった。また、開発したコードを用いて気泡生成現象の解析を行い、気泡生成率が古典核生成論では説明できない見かけ上の有限サイズ効果を持つこと、及び気泡生成イベントの確率分布関数の解析からその見かけ上の有限サイズ効果を取り除くことができることを見出した[1]。本発表では、分子動力学法の高速度化手法および並列化手法について説明し、並列化効率の低下要因について説明する。また、次世代スパコンに向けたさらなる大規模計算への展望と、その物理への応用の見通しについても触れたい。

文献

[1] H. Watanabe, M. Suzuki, and N. Ito Phys. Rev. E, **82**, 051604 (2010).

剛体球系の非平衡輸送と大規模分子動力学シミュレーション

名工大院工 儀部雅晴

非平衡系の輸送現象は様々な時空スケールが競合する階層的揺らぎが最も重要な理解のエッセンスであり、第一原理的還元思想を捨てた多階層現象論を柔軟に記述するための方法論が求められる。講演者は1999年に、剛体球系で非平衡系に適用できる単純かつ汎用性があり極めて高速なイベントドリブン型分子動力学法を開発した[1]。この方法論を基礎に、物性研究所共同利用プロジェクトにおいて、様々な系に対して非平衡統計物理学の観点から分子動力学手法開発と大規模シミュレーションを行っている。

(i)微小重力環境下における粉体気体の基礎研究は宇宙産業に直結する重要な研究課題であり、非平衡統計力学を推進するプロトタイプとして理論的發展が大きく期待されている。1次元粉体振動層の理論解析は、運動論や流体力学方程式を使った研究がなされていたが、全く新しい観点から巨視的物理量（重心運動）を記述するランジュバンタイプの新しい応答理論が共同研究者（若生潤一氏）より提案された。この理論で予測された種々の物理量は系統的シミュレーションとよい一致を示すことがわかった[2]。さらに、準2次元系では高次元粉体特有の密度反転とエネルギー等分配則の破れ並びに揺動散逸定理の破れが明確になり、理論の拡張に部分的に成功した[3]。一方、外場の影響を取り除いた自由冷却過程の非弾性剛体円板（粉体気体）モデルは単純さゆえに多くの研究がなされている。我々は特に粉体気体系を流体乱流の統計則というオリジナルな観点から、剛体球系において世界最大規模の大規模分子動力学シミュレーションを遂行している。

(ii)シアストレス自己相関関数の長時間緩和は、非平衡統計物理学や遅い緩和の未解決問題として認識されている。20年程前に、Tony LaddとAlderは、固相一流動相転移点近傍のシアストレス自己相関関数の長時間緩和を研究し、流体力学的起源とは異なる機構（応力場の構造緩和に起因）で生じるという仮説を立て研究を行った。これは、特に「モラセステール(Molasses tail)」とよばれ、区別されている。Laddらの20年前の研究結果は計算機の制限により未解決の問題となっているため、Berni Alder氏と共同で「モラセステール問題」の解明に取り組んでいる。これまでに、2次元系[4]や3次元系での広範な密度領域での2体相関関数の詳細な計算が遂行され、研究成果が公表された[5]。現在は、より高次の多体相関の相関関数法に関する方法論を開発し、大規模シミュレーションを実行中である。

講演では上記の研究内容を中心に得られた最新の結果についての簡単な報告をしたい。
文献

[1] M. Isobe; Int. J. Mod. Phys. C, **10**, 1281 (1999).

[2] J. Wakou, A. Ochiai, and M. Isobe; J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 034402 (2008).

[3] J. Wakou and M. Isobe; AIP Conf. Proc. (USA), **1227**, 135 (2010). (Invited Article)

[4] M. Isobe and B. J. Alder; Mol. Phys., **107**, 609 (2009). (Invited Article)

[5] M. Isobe and B. J. Alder; Prog. Theor. Phys. Suppl., **184**, 437 (2010). (Invited Article)

カゴメ格子反強磁性体のスピギャップ

兵庫県立大学物質理¹、原子力機構 SPring-8² 中野博生¹、坂井徹^{1,2}

カゴメ格子反強磁性体は、スピンの向きについてフラストレーションが発生する典型的な事例として関心を持たれ、三角格子などと共に多くの研究が精力的になされてきた。近年、カゴメ格子反強磁性体の候補物質が新たに複数報告され、その物性解明が進んでいることは良く知られている[1]。それでもなお、カゴメ格子反強磁性体の性質が十分な理解に至った段階ではない。理論的な取り組みから期待されている未解決課題の一つに、 $S=1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の励起にスピギャップがあるかどうか、という問題が残されている。エネルギーギャップの有無を調べるには計算機を盛大に使いさえすればよいのでは、と簡単に思われるかもしれないが、実はそれほど容易なことではない。格子の2次元性とフラストレーションのために密度行列繰り込み群や量子モンテカルロ法による計算から有効な知見を引き出すことが難しい状況で、現実的に実行可能な計算科学的手法としては、数値対角化法（ランチョス法）の計算が有力な候補となるが、取り扱えるクラスターサイズが小さなものに限られることに起因して深刻な有限サイズ効果が現れ、スピギャップの有無すらはつきりとした結論が得られていないのが現状である[2]。これまで数値対角化法で報告されているカゴメ格子のクラスターサイズは36サイトが最大であり、それよりも大きな系の計算が急務となっていた。我々は、ランチョス法による量子スピン系の計算を大規模に並列化することで、より大きなシステムサイズ（39サイト）の計算に成功した。さらに、今年度7月に運用を開始した東大物性研のスーパーコンピュータ kashiwa における大規模ジョブとして8192個のコアを一度に利用する並列計算で42サイト(Fig.1)の計算が可能となった。現在、その計算が順調に進行中である。 $S=1/2$ スピン反強磁性モデルのエネルギーギャップのランチョス法による計算例として、42サイトの系は我々の知る限り世界最大規模の結果となる。

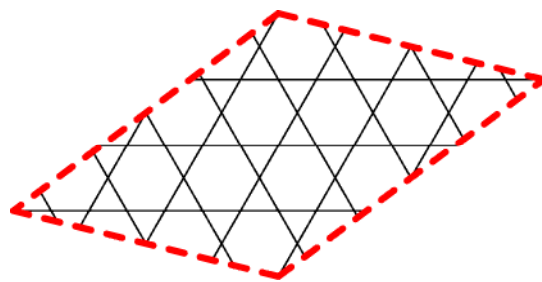


Fig.1 42 サイトのカゴメ格子クラスター

文献

[1] P. Mendels and F. Bert; J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 011001 (2010).

[2] P. Sindzingre and C. Lhuillier; Eur. Phys. Lett., **88**, 27009 (2009).

粉体中の自己駆動物体の運動について —不均一性や履歴を含む系への挑戦の一例として—

東京大学大学院工学系研究科物理工学 島田尚

1990年代以降、均一な非平衡定常状態（線型応答領域や線型領域から大きく離れない領域での定常熱流状態など）について自然な力学モデルから記述した系を計算機によってシミュレートすることが可能・容易となったことが非平衡物理学の発展に大きく役立ってきた。一方この進展の過程で、系の構成粒子が単純な場合には局所平衡の成り立ちが非常に頑健であることも再確認されてきた。従って、系の内部に自発的に不均一な構造が形成されるような現象が今後の研究の対象として残されているということが出来る。

自発的に不均一な構造を容易に取るような身近な物質相の好例として粉体がある。粉体の最も著しい性質の一つは条件に応じて固体的にも流体的にも振る舞うことで、この性質により時空間的に非常に不均一な構造をとることが系全体のさらなる多様な応答のもととなっている。ブラジルナッツ効果や反ブラジルナッツ効果として知られている様々な偏析現象や履歴に依存した多様な応力などが全体としての非自明な応答の例として挙げられる。

本発表では粉体中に置かれた自律運動をする物体（モデルスイマー）がどのような運動をするか（どのように泳ぐか）について Event-Driven シミュレーションによって調べた結果について紹介する。この課題は、低レイノルズ数条件下に暮らす細菌の”泳ぎ方”が一見奇妙（だが、合理的）であることに代表されるように、長く興味を集めてきた”泳ぎの物理”の発展系ともいうことが出来る。また一方で砂漠に住むある種のトカゲが砂の中を日常的に”泳ぐ”ことが知られており、生物・工学上も興味深い問題である。

系統的なシミュレーションから、我々はまずスイマーの推進速度と移動効率についてそれぞれ異なる最適な泳ぎの周波数が存在することを見出した。更に、最大の推進速度を与える泳ぎ周波数はスイマー周りの粉体が気体的な状態に留まるタイムスケールと対応しており、最高の移動効率は粉体の固化-流動化の転移をスイマーがもっとも都合良く推進に活用できるような速度に対応していることが分かった。

文献

[1] T. Shimada, D. Kadau, T. Shinbrot, and H. J. Herrmann, Phys. Rev. E 80, 020301(R) (2009)

幾何学的フラストレーションを持つ伝導電子系の数値的研究

東大院工 宇田川将文、石塚大晃、求幸年

幾何学的フラストレーションとは局所的な格子形状の効果により単純な秩序状態の実現が阻まれることを意味する。幾何学的フラストレーションは局在スピン系などでは重要となる一方で、空間的に広がった電子状態を持つ伝導電子系においては局所的な格子構造に基づくこの効果は限定的な役割しか果たさないように思える。しかしながら、近年、スピネル化合物 LiV_2O_4 において、重い電子挙動が見出され、また $R_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ といったパイロクロア酸化物では抵抗極小現象などの輸送現象が報告されるなど、幾何学的フラストレーションの強い格子構造を持つ伝導電子系が示す特異な物性に注目が集まっている。

我々は幾何学的フラストレーションが本質的な役割を果たす状況として、特に次の二つの場合を考える。(1)強い電子相関のために電子状態に強い局在化が生じている状況、(2)伝導電子が幾何学的フラストレーションに起因する特異な空間構造と強く結合している状況。本講演ではこれらの状況から生じる特異な物性の例として、最近我々が解析を行った、(1)カゴメ格子上ハバードモデルにおけるカイラリティー誘起重い電子挙動[1]、(2)スピンアイス伝導系の伝導特性の解析[2][3]、の2つについて紹介する。幾何学的フラストレーションの影響を評価するためには、その空間相関の特徴を正しく考慮する必要があり、長距離の空間相関の効果まで取り入れるためには一般に大規模な数値計算コストを要する解析が必要である。講演の最後には、多項式展開モンテカルロ法に基づく大規模数値計算の計画について、予備的な計算結果を紹介する。

文献

[1] M. Udagawa and Y. Motome, Phys. Rev. Lett., **104**, 106409 (2010).

[2] M. Udagawa, H. Ishizuka and Y. Motome, Phys. Rev. Lett., **104**, 073001 (2010).

[3] H. Ishizuka, M. Udagawa and Y. Motome, unpublished.

スピン自由度と相互作用する伝導電子系の実時間ダイナミクス

青学大理工¹、ERATO-JST²、理研 CMRG³、東大院工⁴

古川信夫^{1,2}、小椎八重航³、永長直人^{4,3}

本研究では、伝導電子がスピン自由度と結合しながら運動する代表的なモデルとして拡張二重交換モデルをとりあげ、金属・絶縁体転移近傍において、基底状態から光による電子・正孔対生成後の動力学を調べた。古典スピン場と伝導電子系の波動関数の動力学は、それぞれ Landau-Lifschitz-Gilbert 方程式と time-dependent Schrödinger 方程式を用いて数値的に厳密に取り扱われた[1]。スピン構造にナノスケールの不均一性が自発的に生じており、これが伝導電子の波動関数の局在を伴って時間発展を示すこと、特に伝導電子の準位間遷移がスピン構造の動的変化との共鳴を通じて行われること、などを示した。

さらに、光誘起金属・絶縁体転移の詳細を研究した[2]。特に、スピン構造の空間的・時間的な発展を詳細に調べた。入射光の強度及び振動数依存性における閾値構造や、単一の高エネルギー電子・正孔対から複数の低エネルギー電子・正孔対が精製される様子などが見られた。

文献

[1] W. Koshibae, N. Furukawa, N. Nagaosa; Phys. Rev. Lett. **103**, 266402 (2009).

[2] W. Koshibae, N. Furukawa, N. Nagaosa; arXiv:1007.0061.

計算科学に基づくナノ構造体の機能と電子物性の探索

筑波大数理物質 神谷克政

ナノメートル・スケールでは、物質を構成する原子の挙動がその物性に大きな影響を与える。例えば、生命現象を担う生体分子では、その立体構造の変化が生物機能の発現のためのスイッチを担う。一方、物質の原子構造と電子状態は表裏一体の関係にある。従って、バイオ・ナノ構造体の機能探索の鍵は、その構造・機能・電子状態の三者の相関関係の解明であり、その知見に基づく物質設計や機能制御が重要な課題となる。そこで本研究では、バイオ・ナノ構造体を密度汎関数理論に基づく第一原理計算の手法により解析し、その構造に対する電子論的な解釈を与え、その機能との相関関係を解明することを目的とした。

本講演ではまず、機能と構造との相関が示唆されたタンパク質の一例として、チトクロム酸化酵素を取り上げる。この酵素は、呼吸作用の最終段階を担うプロトン輸送タンパク質であり、プロトン輸送を担うアミノ酸の周辺で酸化還元に伴う構造変化が示唆されている。本研究では、プロトン移動の律速段階と示唆された2カ所の部分に対し第一原理計算を実行した。その結果、本酵素の生理的な構造と相関したプロトン輸送機構が示唆された。

次に、バイオ分子の機能制御の一例として、DNA 内包カーボンナノチューブを取り上げる。カーボンナノチューブがもつナノメートル・スケールの内部空間には、種々な分子を内包させることが可能であり、新奇な分子物性をもつ複合体の形成や、内包分子やナノチューブの機能変調を可能とする有力な手法の一つである。本研究では、DNA を内包したカーボンナノチューブ系に対し第一原理計算を行った。その結果、チューブのナノ空間の制御により、バイオ物質の機能が制御できる可能性が示唆された。

ノンコリニア磁性体の電子状態と物性の第一原理計算

金沢大理工 石井史之

近年、強誘電性と磁性を併せ持つマルチフェロイックスにおける電気磁気効果など、系に含まれるスピンの平行、反平行以外の任意の相対角度をとるノンコリニア磁性が現象発現に重要となる物理現象の研究が盛んになってきている。また、Rashba 効果のように運動量空間でのスピンのノンコリニア性についても盛んに研究がおこなわれている。

我々はこれまで、北陸先端大の尾崎らによって開発されている局在基底第一原理計算コード OpenMX[1]を用いて、ノンコリニア磁性体の研究をおこなってきた[2-4]。また、電気分極の計算手法であるベリー位相法の実装と MPI 並列化、グリーン関数法による交換相互作用の計算法のエネルギー分解解析の実装と MPI 並列化などをおこなってきた。さらに、現在ノンコリニア磁性・スピン軌道相互作用を考慮した量子伝導計算コードも開発中である。

講演では、最近の研究から、Mn 酸化物、グラフェンナノリボンにおけるキャリア誘起磁気相転移、シリコン欠陥、カーボンナノチューブ、Bi 薄膜におけるノンコリニア磁性について紹介する。また、これまで発見されているマルチフェロイックスの電気分極の値は小さく、原子変位も小さい為、第一原理計算によって直接原子変位を求めるのは困難だと考え、交換歪み模型におけるモデルパラメータを第一原理的に調べたのでそれらについても紹介する。交換歪みは原子変位と磁気的な交換相互作用のバランスで成り立っている[5]。系の全エネルギーは、磁性原子と介在する配位子(酸素原子等)の原子位置に依存し、交換エネルギーが低くなるように原子が変位する。全エネルギーは磁性原子が2つの場合、スピン間の超交換相互作用 $J_{12}(r)$ 、異方的交換相互作用 $D_{12}(r)$ によるエネルギーと、弾性エネルギーの和から次のように書ける。

$$E = -J_{12}(r)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - D_{12}(r) \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) + \frac{k}{2}(r - r_0)^2$$

k は力定数、 r は磁性原子間の距離、 r_0 は磁性原子のスピン間の交換相互作用を考えない場合の安定な原子間距離である。全エネルギーが極小になる条件 $dE/dr = 0$ から、最安定な原子間距離が決定される。磁性原子間距離 r をフォノンの基準座標に拡張し、交換相互作用の微分値をグリーン関数法と束縛された密度汎関数法を用いて求め、原子変位を見積もった結果について実験結果と比較し議論する。

文献

- [1] T. Ozaki et al., <http://www.openmx-square.org>
- [2] K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito, Applied Physics Express,1, 064004(2008).
- [3] K. Sawada and F. Ishii, J. Phys.: Condens. Matter. 21, 06246(2009).
- [4] K. Sawada, F. Ishii, M. Saito, S. Okada, and T. Kawai, Nano Lett. 9, 269(2009).
- [5] E A Harris, J. Phys. C : Solid State Phys. 5 338 (1972).

全電子第一原理グリーン関数法の開発と応用

東大物性研¹ 野口良史¹

多体の摂動論に基づいた第一原理グリーン関数法は励起状態を高精度に計算することのできる優れた手法である。実際これまで我々は、主に孤立系の第一イオン化エネルギー（電子親和力）、光吸収スペクトル、ダブルイオン化エネルギー、そしてオーグեսペクトルなどの高精度計算に成功している[1-4]。しかし一方で、グリーン関数法は一般的な第一原理計算手法である密度汎関数法に比べて非常に膨大な計算時間を必要とする。例えば、一電子自己エネルギー演算子を一粒子グリーン関数 G と動的遮蔽クーロン相互作用 W の単純な積で近似をする GW 近似では密度汎関数法の少なくとも 10 倍程度の計算時間が必要になる。また光吸収スペクトルの計算に用いる Bethe-Salpeter 法ではさらに GW 近似の数倍の計算量が必要になる。そのためたとえスーパーコンピュータを使用したとしても、その計算対象はユニットセルにせいぜい 20 原子程度からなる小規模系に限られてしまっているのが現状である。

こうした現状はプログラムコードを現在のスーパーコンピュータの流行でもある超大規模並列計算に対応させることである程度解決することができる。幸いにも GW 法や Bethe-Salpeter 法を初めとするグリーン関数法は超大規模並列計算に非常に適した計算手法である。図 1 には我々が開発してきた全電子混合基底法のプログラムを用いた GW 計算の並列効率を示す。本講演では、超大規模並列計算に向けた取り組みを紹介するとともに、実際の計算結果を実験と比較をすることで本手法の計算精度を確認する予定である。

文献

- [1] Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, and T. Sasaki, *J. Chem. Phys.*, **129**, 104104 (2008).
- [2] Y. Noguchi, S. Ishii, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B*, **77**, 035132 (2008).
- [3] Y. Noguchi, K. Ohno, I. Solovyev, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B*, **81**, 165411 (2010).
- [4] Y. Noguchi and K. Ohno, *Phys. Rev. A*, **81**, 045201 (2010).

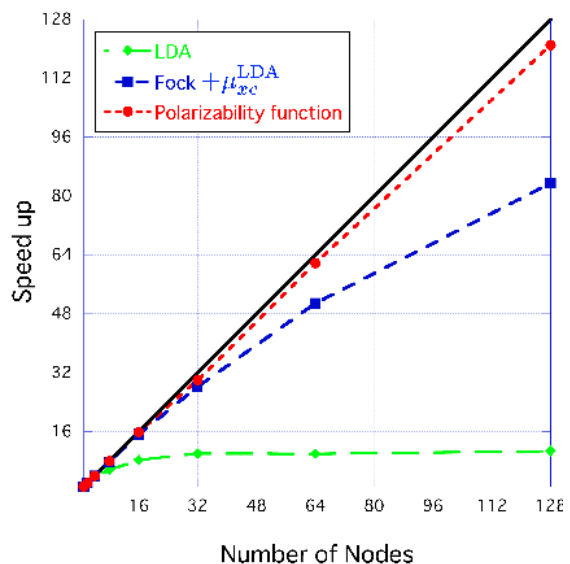


図 1. SGI Altix ICE の 1 ノード (8 コア、40OpenMP \times 2MPI) から 128 ノード (1,024 コア、40OpenMP \times 256MPI) で実行した際の局所密度近似(LDA)、 GW 自己エネルギー演算子の第一項に対応する Fock 交換項、そして GW 計算でもっとも計算時間を要する分極関数の並列効率を示している。

セッション 1
(新量子相・新物質の基礎科学)

09 時 00 分~11 時 45 分

2011 年 1 月 6 日 (木曜日)

電子相関の強い現実物質の新機構解明と制御法開拓に関する研究

今田正俊（東大院工）、三宅隆（産総研）、有田亮太郎（東大院工）、中村和磨（東大院工）、三澤貴宏（東大院工）、山地洋平（ラトガース大）、品岡寛（産総研）

電子間のクーロン相互作用の効果を高精度で扱う手法の開発は、基礎物質科学の進展と新機能素子開発などの次世代産業応用の両面から需要が大きい。特に新量子相や新現象は物理概念の革新を生み出し、新機能への期待も大きい。数十から百 eV を跨ぐマルチスケールのバンド構造において、電子相関の強い広範な物質群は、特有の多電子階層構造を形成することが特徴である。私たちはこの特異な階層性に着目して、1. 大局的電子構造を密度汎関数法で求め、2. 制限 RPA 法で自由度を縮減するダウンフォールディングにより、図 1 のような少数自由度のワニエ軌道の基底を構成して、低エネルギー有効モデルを非経験的に導出し、3. この有効モデルを精緻な低エネルギーソルバーで解く、という一貫手法を提案し、従来の密度汎関数法では取り扱いの困難な強相関電子系を、高精度、低負荷で取り扱い、第一原理的に物性を解明する手法を発展させてきた[1]。この手法を展開して、電子相関の強い系の物性解明、物性予測を進めることは、次世代スーパーコンピュータによる挑戦に大変適した学術的展望を持ち、凝縮系物理学の困難な課題解決の武器となる。

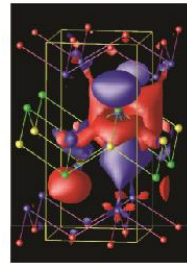


図 1: LaAsFeO の 1 つの 3d ワニエ軌道

今年度私たちは戦略機関プロジェクトを進めて、以下の進展を得ている。

(1) マルチスケール強相関電子状態計算法の中で主たる計算負荷が生じる制限 RPA 法および低エネルギーソルバーの一つとして多変数変分モンテカルロ (MVMC) 計算コードの高並列化・高効率化を行ない、数千～数万並列計算に対応していくため高度化を進めた。MVMC 計算について 1000 並列で 30–40% の並列効率まで達成している。

(2) 3次元有効モデルを空間 1, 2次元の低次元有効モデルに縮約する「次元縮約法」の開発と ET 型有機導体および鉄系超伝導体への応用を行なった[2]。

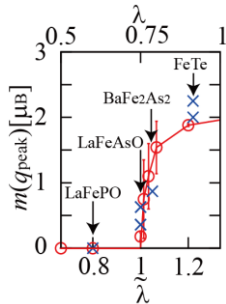


図 2: 鉄系超伝導体の磁気モーメント、○: 計算結果、×: 実験結果

(3) 鉄系超伝導体群の一連の化合物に対する有効モデルを導出し、物性の多様性を有効モデルのパラメタの系統的な差異から理解することを可能にした[3]。特に多様性が有効相互作用の系統的変化に起因することを明らかにし、磁気秩序の強さを表わす秩序磁気モーメント m が実験的に化合物によって大きく変化する様子を図 2 のように変分モンテカルロ計算により定量的に再現して、鉄系超伝導体で電子相関が大きな役割を果たすことを明らかにした[4,5]。

(4) ET 型有機導体、ゼオライト、ピセンで有効モデル導出、物性解明を進めた。

[1] レビューとして M. Imada and T. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 112001.

[2] K. Nakamura *et al.* arXiv:1007.4429, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) No.12

[3] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044705 (2010)

[4] T. Misawa *et al.* arXiv:1006.4812, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) No.2

[5] M. Aichhorn *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 064504 (2010).

強相関電子系の励起ダイナミクスの研究

京大基研 遠山貴己

強相関電子系では電子内部自由度であるスピンや電荷、軌道さらに格子振動が複雑な形で絡み合っており、磁気応答・電荷応答・光学応答など量子ビームや超高速分光法を用いた各種非平衡・励起ダイナミクスに、強相関電子系特有の量子現象が出現する可能性がある。量子ビームを用いたスピン・電荷・格子励起、準粒子励起、表面・界面励起を大規模シミュレーションで調べることで新奇量子相に特有な励起ダイナミクスの探索と解明が可能となる。その例として、高温超伝導の機構解明にもつながる電荷励起ダイナミクスの運動量依存性の探索とその理解が挙げられる。また、超高速分光では、光誘起相転移やその超高速緩和、巨大非線形応答が観測されている。例えば、一次元モット絶縁体である銅酸化物やニッケルハロゲン架橋錯体は巨大非線形光学応答を示すとともに、光励起状態がピコ秒オーダーで緩和する超高速緩和現象も発見されている。電子格子相互作用が強い低次元有機錯体では光照射に伴う電荷秩序の融解や光誘起相転移が観測されている。

本研究課題では、強相関電子系の励起ダイナミクスの理解とそれによる新奇量子現象の解明を目指す。そのために、強相関電子自由度を正確に取り込んだ格子モデルを設定し、必要に応じて格子系も取り込んだ上で、動的・時間依存密度行列繰り込み群法、厳密対角化法等を用いてそのモデルの励起ダイナミクスを調べている。

本講演では、我々のグループが次世代スーパー「京」の中核アプリとして開発してきた動的密度行列繰り込み群法の紹介と、それを用いた研究成果のいくつかを報告する。(1) 銅酸化物一次元モット絶縁体の光学応答スペクトルの全体像 [1]。(2) 一次元モット絶縁体のレーザーパルス照射後の緩和ダイナミクス [2]。(3) 低温（動的）密度行列繰り込み群法による $S=1/2$ 一次元 J_1 - J_2 XY 模型の研究 [3]。

文献

- [1] S. Sota and T. Tohyama, Phys. Rev. B **82**, 195130 (2010).
- [2] H. Matsueda, T. Tohyama, and S. Maekawa, arXiv:1005.1690.
- [3] T. Sugimoto, S. Sota, and T. Tohyama, Phys. Rev. B **82**, 035437 (2010).

量子モンテカルロ法のコード開発とそれによる新しい量子相の探索*

東大物性研 川島直輝

低次元量子系の非磁性基底状態（広義のスピン液体）は強相関電子系の分野で、もっとも盛んに研究がおこなわれているトピックスである。我々は、そのなかで、反強磁性相からシングレット対結晶相（VBS相）への量子相転移現象の本質を解明することを目的とした数値計算をいくつかのモデルについて行った。計算には、ループアルゴリズムによる量子モンテカルロ法を用いた。また、一部の計算については、シングレットボンド基底表示に基づき、Jastrow型変分波動関数を初期状態とする絶対零度計算も行っている。上記のカテゴリの転移は脱閉じ込め転移と呼ばれるが、これが一般に1次転移であるか、あるいは2次転移を示す場合もあるかについて多くの議論がなされてきている。2次転移を示す場合がもし存在するとすると、従来の自発的対称性破れによる相転移とは異なるカテゴリの転移であると考えられる。1次転移であった場合でも、相関長が非常に長いものになっており、現実には2次転移的な振る舞いが観測されうる。我々の計算した範囲では全てのデータが2次転移的な振る舞いを前提とした解析で十分に矛盾なく説明できることが分かった。また、SU(N)ハイゼンベルクモデルに関する計算においては、臨界指数のN依存性が $1/N$ 展開に基づく解析的理論の結果とよくあうことも分かった。また、われわれはこれに関連した計算として、VBS相の一種であるAKLT状態など、物性基礎論で広く議論されている量子状態に関するエンタングルメントエントロピーなどの計算を行う方法などについても議論を行っているが、これに関するいくつかの知見についても紹介する。

*) 本講演の内容（研究成果、および研究計画）は以下の方々と協力によって得られた成果に基づくものです。（東京大学物性研究所）Jie Lou, 鈴木隆史, 富田裕介, 渡辺宙志 / （東京大学工学系研究科）藤堂真治, 松尾春彦 / （京都大学情報学研究科）原田健自 / （東京大学理学系研究科）宮下精二 / （首都大学東京理工学研究科）岡部豊 / （ボストン大学）Anders Sandvik

超高精度電子状態計算による分子の微細量子構造予測

神戸大システム情報 天能精一郎

非経験的分子軌道法は、パラメーターを一切用いずに、分子の電子状態から反応機構や励起状態を予言する画期的な手法であり、コンピューターが発明されてから半世紀もの間、劇的な発展を遂げて来た。特に、ポストハートリーフォックと呼ばれる、電子相関を含む理論は、異性体間で数 kcal/mol のエネルギー差しかないナノ分子材料の安定構造や物性の定量的な予測、 π - π スタックの相互作用が重要な結晶や液晶の物性計算等に不可欠である。近年大きな発展を見せている F12 法 [1] では、電子間の短距離カブの振る舞いを再現するスレータージェミナル [2] を用いる事により、基底関数展開に対する収束性が著しく向上し、これまで実現が困難であった超高精度での分子の電子状態計算が可能となっている。

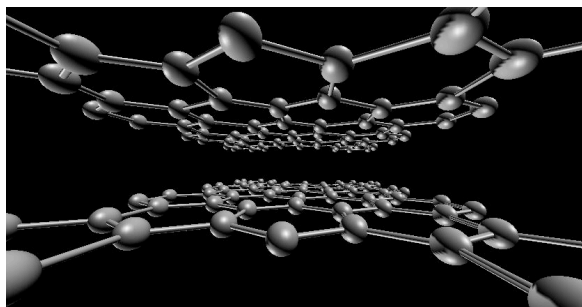


図1 層グラフェンの相互作用

一方、通常分子軌道理論を用いたポストハートリーフォックの計算では、 N^4 の二電子反発積分に対して N^5 の演算の積分変換と関係したテンソル積が随所に現れる事から、超並列計算環境での使用が容易ではない。そこで我々は、F12 法で用いられている求積法ベースの電子相関理論 [3] を次世代スーパーコンピューターでの利用を目指して並列実装を進めて来た。図 2 は、理化学研究所の RICC (RIKEN integrated cluster of clusters) を用いた最小基底を用いた C_{60} の計算に対する Numerical MP2 (NMP2) 法のスケールリングデータである。NMP2 法は、空軌道の数に対し通信量が線形、演算量は二次のスケールであり、通信の劣化が同程度とすると百倍の規模の aug-cc-pV6Z 基底を用いた計算が、200,000 コアで並列化性能 90%、二時間で終了する事と予想される。これはシリアルで 46 年の計算時間に相当し、超並列計算環境を駆使して初めて可能となるものである。本講演では、更に相対論や高次の摂動を取り込んだ F12 法による超高精度計算がもたらすインパクトと実現可能性についても述べる。

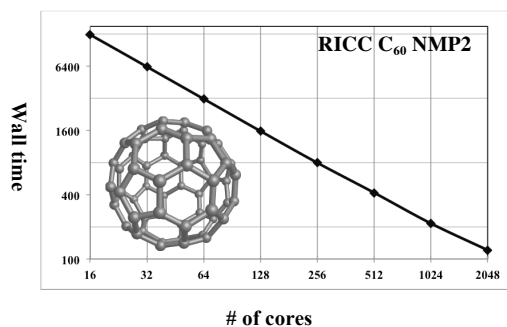


図2 C_{60} の NMP2 計算の並列性能

[文献]

- [1] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no, and E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25** 427-468 (2006).
- [2] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.*, **398** 56-61 (2004).
- [3] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.*, **121** 117-129 (2004).

分子における電子の動的過程と多体量子動力学

東大院総合文化研究科 高塚和夫, 米原丈弘, 高橋聡

私たちは、現代の実験科学の到達点に即して、分子科学理論も新たな展開が必要だと考えている。そのうちのいくつかは、以下のようなものである。

分子の電子原子核同時動力学について：

1. 高い電子励起状態の電子動力学：ここでは、電子は原子核の運動と強い kinematic な相互作用をする。
2. 高縮重電子状態の化学：いわゆる電子エネルギー面（単にポテンシャルエネルギー面と呼んでいる）や断熱状態を一枚一枚切りだすことが意味の無い状態。（連続状態ではない）。
3. アト秒時代の極超短パルスのレーザーによる電子状態の実時間追跡。
4. 強いレーザー場におかれた分子の化学反応と電子状態制御。
5. イオン化プロセスあるいは電離状態に移行する電子の動的素過程と、分子への（発光を含む）再結合。

多体分子動力学について：

5. 多次元実時間量子（半古典）動力学：タンパクなどの量子動力学を目指す。
6. 多次元トンネル現象。
7. 多次元非断熱過程。

等々

本講演では、このうち、1, 3, 4, 5の話題について議論したい。

文献

1. “Nonadiabatic electron wavepacket dynamics of molecules in an intense laser field. An ab initio electronic state study.” T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **128**, 154104 (2008).
2. “Phase-space averaging and natural branching of nuclear paths for nonadiabatic electron wavepacket dynamics.” T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **129**, 134109 (2008).
3. “Nonadiabatic chemical dynamics in intermediate and intense laser fields”, K. Takatsuka and T. Yonehara, *Adv. Chem. Phys.* **144**, 93-156, (2009).
4. “Non-Born-Oppenheimer dynamics for electronic and nuclear wavepacket dynamics.” T. Yonehara, S. Takahashi and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **130**, 214113 (2009).
5. “Non-Born-Oppenheimer quantum chemistry on the fly with continuous path branching due to nonadiabatic and intense optical interactions.” T. Yonehara and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **132**, 244102 (2010).

凝縮分子科学系における揺らぎと遅いダイナミクス

分子研¹、京大院工²、名大院工³ 斎藤真司¹、佐藤啓文²、笹井理生³

溶液や生体系を始めとする凝縮分子系では、分子運動の複雑な絡み合いにより様々な時間・空間スケールをもつ構造変化や化学反応が誘起され、多様な物性や機能の発現へとつながる。本課題では、複雑液体や生体分子における分子運動の揺らぎやカップリング・構造変化の解析を進め、さらに揺らぎや構造変化と反応・機能との関わりの解明を目的としている。

液体は分子過程においてしばしば本質的役割を果たす。通常の合成化学反応は溶液中で行われ、蛋白質などの生体内分子は水の中であってはじめて機能を発現する。また、このような機能の発現には局所的運動に加え、局所的運動と大域的運動のカップリングが不可欠となる。このような運動のカップリングは、エネルギー緩和や反応の時間スケールや機構の決定する重要な量でもある。しかし、従来の分光法ではカップリング等の情報を抽出することはできず、近年、高次非線形分光法による解析が実験・理論計算の両面から進められている。ここでは、まず多次元分光法による水の分子内・分子間運動の揺らぎ・エネルギー緩和の解析を紹介する。さらに、液体の分子論的な性質に着目し、統計力学や量子化学の方法を基盤に新規分子理論を開発している。こうした取り組みの中から、イオン液体中での化学反応の事例や生体分子の水和構造を高精度で計算でき並列化効率も高いMC-MOZ法について紹介する。さらに、蛋白質の複数低エネルギー構造を無撞着に参照した大規模な構造転移を記述するポテンシャル関数の導入による、蛋白質のミリ秒以上の遅い構造変化による化学反応の制御の解析について紹介する。

セッション 2
(次世代先端デバイス)

13時00分~14時50分

2011年1月6日(木曜日)

密度汎関数法によるナノ構造の電子的機能に関する研究*
—実空間密度汎関数法 (RSDFT) によるアプローチを中心に—
東京大学工学系研究科物理工学専攻 押山 淳

本研究課題では、ナノスケールの構造体の安定性、電子状態、輸送現象を、量子論の第一原理に立脚した方法論によって解明・予測することを目指している。多電子問題を扱う方法論としては密度汎関数理論を中心にすえている。ナノ構造体中には数万の原子群が含まれているので、その安定性と電子状態の解明には、大規模密度汎関数法計算が必要となる。またダイナミクスの量子論的解明・予測では、サブ・フェムト秒スケールの電子遷移からピコ秒、ナノ秒スケールの原子移動・構造転移までをカバーする必要がある。その意味で、方法論的開発の側面では、本研究課題は、大規模・長時間量子論的シミュレーション手法の確立がターゲットとなる。さらにより高精度の、交換・相関エネルギー汎関数の導入も目指している。

具体的には、実空間密度汎関数法 (RSDFT)、密度行列最適化法 (CONQUEST)、実空間 Car-Parrinello 分子動力学法 (RS-CPMD)、化学反応追跡のためのメタ・ダイナミクス法、ブルー・ムーン法、コンダクタンス計算のための非平衡グリーン関数法 (NEGF)、オーダーN遮蔽グリーン関数法、などを次世代のマルチコア・超並列アーキテクチャ計算機上で最適化し、各種現象にアタックしている。

講演では、(1)RSDFT の次世代アーキテクチャ上での、コンピュータサイエンス分野との共同による高速化、(2)次世代トランジスターの中心構造である Si ナノワイヤの構造と電子状態の RSDFT による解明、(3)ハイブリッド汎関数によるギャップ問題の解決、についてお話する予定である。

*本研究は、岩田潤一 (筑波大学)、重田育照 (大阪大学)、Boero Mauro (ルイ・パスツール大学)、宮崎剛 (物質材料研究機構)、David Bowler (ロンドン大学)、渡邊聡 (東京大学)、小野倫也 (大阪大学)、赤井久純 (大阪大学) との共同によって行われている。

ハイブリッド量子古典シミュレーション法の現状： 実空間 DFT 計算のオーダーN 化と適用例

名工大院,¹ JST-CREST,² 豊田中研³ 尾形修司^{1,2} 大庭伸子¹⁻³

スパコン京など、多数コア・CPU を特徴とする計算機を活用したシミュレーションが必要とされている。これまで我々は、計算対象を幾つかの領域に分割し、電子状態計算が必要な QM 領域をアダプティブに選択して実空間密度汎関数法(RSDFT)による電子状態計算コードを適用し、その他の CL 領域には古典分子動力学ポテンシャルを適用して全体の計算効率を上げるハイブリッド量子古典法を開発してきた。RSDFT 法は境界条件が比較的自由に設定でき、軌道関数やクーロン場を空間分割することで並列化にも適している。さらにオーダーN化が出来ること、より実際的な問題にハイブリッド法を適用する可能性が高まる。

そのため我々は RSDFT のオーダーN 化のために、Yang(1995)の提唱した Divide-and-Conquer(DC)型を Govind(1999)等による密度の embed 効果取り入れの考え方を一部取り入れた Shimojo(2005)等の計算手法を、さらに発展させることで精度を向上させた DC-RSDFT コードを開発する。その際には、対象系を buffer を含めてオーバーラップした領域に分割し、それぞれの領域の電子密度を他領域からの影響を取り入れて、統一フェルミレベルのもとで解き、各領域での密度を重み関数をかけて足し合わせることで全体の密度とする。出来るだけ少数の buffer 原子でありながら高精度とするために、Kohn-Sham 方程式において、領域分断の効果を少なくする働きをする embed ポテンシャルを他領域からの閉じ込め型ポテンシャルと併せて導入し、さらに各領域でもとめた電子密度が全電子密度からできるだけずれないように働く density-template ポテンシャルも導入した。

ハイブリッド法の適用例として、Li イオン2次電池の負極材料であるグラファイト中での Li の熱拡散を最近扱った。こ

の際には Li とその周りの炭素原子群を QM 領域とする。Li は、挿入するとその周囲の炭素層を広げる働きをする。ハイブリッドシミュレーションの結果、グラファイト面に垂直に圧縮した場合と膨張させた場合共に、Li の熱拡散が顕著に促進された。これはグラファイト中の Li の stage 構造出現の力学的観点からの説明につながり大変興味深い。

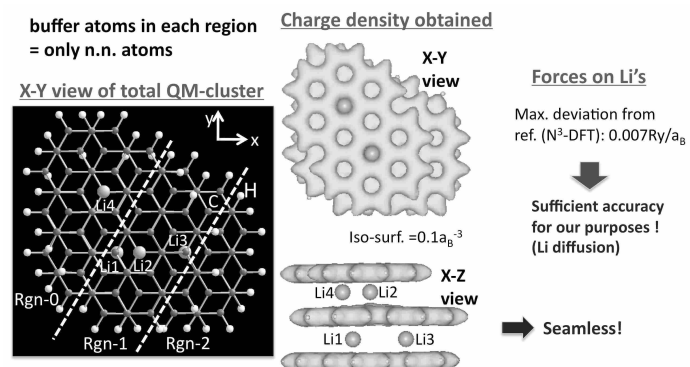


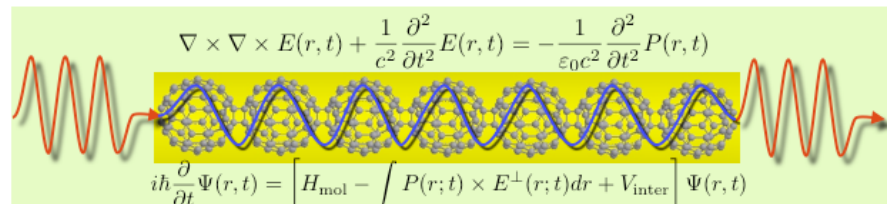
図. 約 200 個の炭素原子からなるグラファイト中に挿入された 4 原子の Li からなる QM 系. DC-RSDFT 法での 3 領域分割による計算により、高精度に Li に働く力が計算出来ている。

ナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスと 光・電子機能性量子デバイスの開発

分子研 信定克幸

次世代の量子デバイス候補となり得るナノ構造体個々の物性の理解は確実に進んでいるが、その一方で、個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔たりがあることも事実である。我々は、ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考えている。特に、10~100 nm 程度の大きさを持つナノ構造体においては、電子ダイナミクスと電磁場ダイナミクスが露わに結合しており、小さな分子系やバルク系では見られない特有の現象が発生することが多い。この特有の現象の発生が、新規機能性に関与すると期待されている。下図は規則的に並んだ分子の列を電磁場が伝播する様子を模式的に表したものである。この伝播は、電子ダイナミクスと電子の運動によって生じる電磁場ダイナミクスの露わな結合の結果生じるものである。容易に想像できるように

10 nm 以上のナノ構造体において、このような二つのダイナミクスを第一原理的


$$\nabla \times \nabla \times E(r, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(r, t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P(r, t)}{\partial t^2}$$
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left[H_{\text{mol}} - \int P(r; t) \times E^\perp(r; t) dr + V_{\text{inter}} \right] \Psi(r, t)$$

に解くことは非常に難しく、現状ではそのような研究例は皆無である。そこで我々は、まずは超並列化電子ダイナミクス法の開発を現在の主たる目標として研究を進めている。

計算手法は時間依存 Kohn-Sham 方程式を実空間グリッド上で差分法に基づいて直接的に解く方法を採用している。非常に簡便なアルゴリズムを採用することができ、超並列化プログラミングにも適している。現状では、1024 コアの計算において 500~600 倍程度の並列化効率が得られている。超並列化に向けたプログラミングとナノ構造体光誘起電子・電磁場ダイナミクスで解明すべき課題について発表を行う。

スピントロニクス/マルチフェロイックスの応用へ指向した材料探索

金沢大理工¹、阪大産研²、北陸先端大融合院³、斎藤峯雄¹、小田竜樹¹、小口多美夫²、尾崎泰助³

スピントロニクス/マルチフェロイックスの応用として、スピンホール素子、スピン電界効果トランジスタ、不揮発性磁気メモリ、マルチフェロイックセンサーなどが挙げられ、そのようなデバイスに最適な材料の探索が必要である。そのため、デバイス構造を意識し、基盤、界面等の効果を考慮した大規模計算が必要である。本研究では、ノンコリニア磁性及びスピン軌道相互作用を考慮して密度汎関数法計算を行うコードを開発する。

擬ポテンシャル・平面波コード CPVO には、電界印加機能が搭載されており、MPI、OpenMP 並列化を進めている。これまでに、ブリルアンゾーン内の k 点のサンプリングについて MPI 並列化が完成しており、OpenMP の有効活用ならびに、バンド指数に関する並列化を行っている。フラット MPI を用い 256 コア計算を行った。ハイブリッド並列により、本年度中に 1024 並列を実行予定である。擬ポテンシャル・数値局在基底関数コード OpenMX においては、オーダー N 法、オーダー N^2 法、ノンコリニア磁性、スピン方位制約付 SCF 法、ワニア関数の計算、ベリー位相による電気分極計算、非平衡グリーン関数法による電気伝導計算、有効遮蔽体法等の機能が搭載されている。 k 点、スピン、対角化ルーチン、オーダー N 法等の並列化がなされている。これまでに、500 コアの並列実績があり、現在 1000 コア並列実施を予定している。全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法コード HiLAPW においては、ベリー位相を利用した電気分極、X 線吸収スペクトル、電場勾配に関する計算機能の開発を進めている。ブリルアンゾーン内の k 点のサンプリング、ならびにスピンに関する並列化を行っており、100 並列を行った。

新材料開発

東大理／物性研 常行真司

2020年代前半にシリコン CMOS 技術の限界が予測される中、新しい機能や優れた特性を持つポストシリコン材料が求められている。量子現象に関する基礎研究から生まれた数々の知見を生かし、新しい半導体特性、磁気特性、超伝導特性を持つ物質・材料を、計算科学的手法を用いて探索すること、またその方法論の開発は、革新的な次世代先端デバイスにむけた重要課題である。

本課題では、密度汎関数法およびそれを超える高精度物質機能シミュレーション技法を確立し、次世代電子デバイスのブレークスルーを引き起こす新奇物質群を探索する。またデバイスとしての実現可能性を念頭に置き、化合物の自由エネルギー計算を実現することで、ものづくりプロセスにも踏み込んだ研究を目指す。

本課題メンバーは現在、基盤的な密度汎関数法のコードとして、平面波基底を用いる TAPP, QMAS、有限要素法の FEMTECK の高並列化と、スピン軌道相互作用、電場効果の取り込み、拡張アンサンブル法の枠組みによる相転移シミュレーション、コードによらないポストプロセッシングとしての熱伝導計算といった高度化を進めている。また電子相関効果をより高精度に扱うため、トランスコリレイティッド法コード TC++、拡散量子モンテカルロ法 CASINO といった、波動関数理論に基づく第一原理計算手法の開発も進めており、TAPP → TC++ → CASINO という流れによる高精度計算も計画中である。

[課題メンバー]

常行真司（東大）、吉本芳英（鳥取大）、田中 功（京大）、石橋章司（産総研）、土田英二（産総研）、前園 涼（北陸先端大）

セッション 3
(分子機能と物質変換)

09 時 00 分~11 時 05 分

2011 年 1 月 7 日 (金曜日)

全原子シミュレーションによるウイルスの分子科学の展開

名大院工 岡崎 進

ポリオウイルスや口蹄疫ウイルスでは RNA の周りをカプシドタンパク質が覆っている。たとえば、ポリオウイルスのカプシドタンパク質は分子量の異なる四個のタンパク質 VP1~VP4 で一つのサブユニットを形成し、それが 60 個集まって一つのウイルス粒子を形成する。ウイルスカプシドはウイルスに特徴的な構造体であり、ウイルスを計算科学の俎上に乗せるために最初に取り組むべき研究対象であると考えている。

我々のグループでは、次世代スーパーコンピュータにより水中のウイルスカプシド 1,000 万原子系の全原子分子動力学シミュレーションを実行する計画である。これにより、まずはウイルスの安定構造、カプシドタンパク質間の接合構造と熱ゆらぎ、熱安定性、また構造の pH 依存性、応力に対する変形などの構造的特徴を明らかにしたい。さらには、自由エネルギープロファイルに基づいて、ウイルス感染や免疫の初期過程であるカプシドとレセプター、抗体間の特異な相互作用、分子認識機構を種々のミュータントとの比較も含めて、分子科学的に解明する計画である。

これには、周期境界条件下での長距離力を厳密に取り扱うことのできる超高並列分子動力学シミュレーションソフトウェアの開発が不可欠である。このため、多極子展開と局所展開の両方を採用し、実質的に FFT フリーな高効率汎用プログラムの開発を行っている。これに関しては、現在まですでに、筑波大学 T2K において 2^{13} (8,192) コアを用いた動作確認を終えている。

拡張アンサンブル法による生体分子の高次構造と機能の解明

名大院理 榮慶丈、岡本祐幸

分子シミュレーションによる蛋白質の折り畳み・立体構造予測の困難は、系の自由度が膨大なことである。これにより、系にエネルギー極小状態が無数に存在し、ネイティブ構造(最小エネルギー状態)への到達が難しくなるとともに、正しい熱揺らぎや熱力学量の計算が非常に難しくなる。エネルギー極小状態に留まらないシミュレーション手法として、我々は拡張アンサンブル法(*generalized-ensemble algorithms*)を導入することを主張してきた(解説としては、例えば、文献[1]を参照されたい)。特に、マルチカノニカル法(*multicanonical algorithm*)、レプリカ交換法(*replica-exchange method*)、焼き戻し法(*simulated tempering*)などが、有効な拡張アンサンブル法であるが、最近、我々は、これら3手法の多次元・多変数へ拡張した一般論の定式化に成功した[2]。我々は、これらの拡張アンサンブル法を適用して、様々な生体分子系の計算機シミュレーションに挑戦してきた[2-4]。また、拡張アンサンブル法ではないが、新規の強力な構造サンプリング法の提案も行ってきた[5]。

本発表では、これらの我々の最近の結果について報告する。

文献

- [1] A. Mitsutake, Y. Sugita, and Y. Okamoto: *Biopolymers* **60**, 96 (2001).
- [2] A. Mitsutake and Y. Okamoto: *Journal of Chemical Physics* **130**, 214105 (2009).
- [3] Y. Mori and Y. Okamoto: *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 074003 (2010).
- [4] T. Yoda, Y. Sugita, and Y. Okamoto: *Biophysical Journal* **99**, 1637 (2010).
- [5] Y. Sakae, T. Hiroyasu, M. Miki, and Y. Okamoto: *Pacific Symposium on Biocomputing* **16**, 217 (2011).

ポリモルフから生起する分子集団機能

京大化研 松林伸幸、櫻庭俊

界面活性剤や脂質、高分子のような多官能性の分子は、温度や塩・共溶媒濃度のような外部パラメータによって多様な自己組織化状態を示し（ポリモルフ）、ミセルや膜、そして液晶のようにナノあるいはメソスケールのソフトな構造体に自己組織化する。この構造に基づいて、系は分子の認識、分配、分離、輸送などの多様な機能を集団として発揮する。生体模倣材料、ドラッグデリバリーシステム（DDS）、海水淡水化、食品・コスメティックといった広範な社会的ニーズに直結し、応用範囲が極めて広い分子機能である。

本特別支援課題では、熱ゆらぎ程度の強さの相互作用・相関によって生成されるソフトな自己組織化構造や分子集団としての機能を、単一分子の性質や分子間相互作用から計算科学的に予測する。その中で特に、マルチスケールの物理・化学に立脚して全原子レベルからメソレベルまでを連続的につなぐことにより、熱運動によりナノスケールの集団構造がダイナミックに変化するあるがままの姿をシミュレートし、解析することを目指す。

主要な計算手法は、分子動力学（MD）法である。多成分/不均一系を扱うことになり、全原子型 MD として、(超)大規模の部類に属する。MD には中核アプリ `modylas` を用いる。本特別支援課題では自由エネルギー解析が問題解決の鍵を握るが、そのために、エネルギー表示溶液理論[1]に基づく高速溶媒和自由エネルギー計算ソフト `ermod` を用いる。広範な適用対象をもつソフトであり、イオン液体・超臨界水のような環境調和型反応溶媒からミセル・脂質膜・高分子膜のような自己組織化系が取り扱い可能である。また、粗視化・メソスケールシミュレーションのために、`MPDyn` などをも使用する。

講演では、MD シミュレーションと `ermod` を用いた、脂質膜系への物質結合の研究例を紹介する。脂質膜系を「混合溶媒」とみなす。水はもちろん、脂質分子をも溶媒種とする。溶質とみなすのは、結合される分子のみである。水と脂質は、nm レベルで分離しており、MD の空間スケールでは不均一である。つまり、脂質膜への分子結合の自由エネルギー解析は、「不均一混合溶媒」における溶媒和自由エネルギーの解析である。この視点に立脚すると、脂質膜やミセルへの分子結合を、溶液理論の枠内で扱うことができる。疎水性分子の膜結合の解析では、溶媒和自由エネルギーを膜構成分子および水からの寄与に分割し、界面領域で水が結合を促進することを見出した。水の排除体積効果が大きく減少し、それに対して、分散引力がかなり残存するためである。さらに、20-25 残基程度の膜貫通タンパク質の膜結合の自由エネルギー計算を行い、膜内配置の決定における水の寄与を同定した。タンパク質の構造ゆらぎにおける水和効果や高分子媒質の吸水性能の解析、QM/MM シミュレーションと組み合わせた凝縮相中での酸化還元電位の計算も行っている。これらの応用についても議論したい。

文献

[1] N. Matubayasi; *Front. Biosci.*, **14**, 3536 (2009).

ナノ・生体系の反応制御と化学反応ダイナミクス

早稲田大:中井浩巳、九州大:吉澤一成、分子研:永瀬茂、
名古屋大:IRLE Stephan、大阪大:森川良忠

化学反応の精密制御は化学者の長年の夢である。これまでに理論化学によって様々な化学反応が解明され、設計されてきたが、ナノスケール（ナノ・生体系）の反応系を精密に解析し、その制御を行うことは現在においても容易ではない。たとえば、ナノ分子では大規模系の反応条件の最適制御が求められており、産業界でも有用な触媒反応では金属表面における反応制御が求められる。生体酵素反応は常温常圧で反応を高選択的に触媒する究極のグリーンケミストリーを実現するものであり、エネルギー問題や環境問題を解決するための糸口となる。さらに反応制御のためには反応の動的過程—反応ダイナミクスについても解明する必要がある。本課題では、次世代スパコンを使用し、現実的な反応モデルを化学的精度で取り扱い、反応経路の探索と反応制御、新しい化学反応を可能とする反応場設計の学術的基盤を確立する。さらにこれらの研究成果を産業と社会に還元することを目標とする。

本研究では高精度な大規模系の電子状態理論が鍵となる。線形スケーリング電子状態理論、第一原理シミュレーション、量子—古典ハイブリッド法、分子シミュレーション、密度汎関数強結合法など最先端の理論を用いて、集積分子系、ナノ炭素分子材料、酵素反応、不均一系触媒などの電子構造と反応性について研究する。また、これらの化学反応ダイナミクスについても検討する。具体的には、ナノスケールの分子や分子集合体などの巨大系の反応制御をプロトタイプ研究とし、様々な角度から検討する。例えば、種々のフラーレンやカーボンナノチューブの分子構造と電子構造を明らかにし、反応性や物性の知見を得る。さらにその生成プロセスを解明する。酵素反応や表面反応における反応の電子的メカニズムを明らかにする。本発表では、これらの研究の展開を目標とした最近の成果を要約する。

機能性分子設計－光機能分子と非線形外場応答分子の光物性

分子研：江原正博、大阪大：中野雅由、産総研：太田浩二
慶應大：藪下聡、大阪府大：小関史朗

光機能性分子では、分子の光学的性質とともに分子集合体における励起ダイナミクスが重要であり、優れた機能創出にはナノスケールの現象の理解とそれに基づく分子設計が必須である。本課題では光機能を示す有機 EL やバイオセンサー、非線形光学分子の光電子過程を明らかにし、分子設計の指針を示すことによって、技術革新を行うことを目的とする。これらの光機能では、分子の励起状態の性質が重要であり、励起緩和、電子移動、エネルギー移動なども検討する必要がある。第 1 部会の研究課題と連携し、電子状態理論と動力学理論に基づく技術革新を実現する。

大規模系の励起状態を扱う電子状態理論により、分子集積系や蛋白質の理論計算を実施する。有機 EL やバイオセンサーにおける発光メカニズムや励起緩和、電子・ホール輸送等をナノスケールレベルで解明し、新規な分子素子の理論設計を行う。さらに励起移動の理論等により、光機能分子集積系の励起移動を研究する。また、非線形光学物質の研究では、密度汎関数法と量子マスター方程式を結合した独自の方法を適用し、大規模開殻系共役分子やメゾスコピックサイズの分子集合体における分子構造、集合体構造、スピン状態、荷電状態と非線形光学応答特性との相関を明らかにし、全く新しい開殻分子系からなる高機能非線形光学物質を理論設計する。発表ではこれらの研究の展開を目標とした最近の成果について要約して報告する。

セッション 4
(エネルギー変換)

11時05分~15時20分
2011年1月7日(金曜日)

固液界面での電極触媒反応

物性研¹、東北大²、阪大³、産総研⁴

杉野修¹、赤木和人²、濱田幾太郎²、森川良忠³、大谷実⁴

固体と水溶液の界面は、固体表面構造や水分子の配置、表面吸着分子の詳細に依存して実に様々な性質を示す。その性質は燃料電池、太陽電池、光触媒の電極機能や生体機能に積極的に応用されているが、その基礎的な理解はあまり進んでいない。その理由のひとつに、自由度が極めて多く様々な過程が関与するため、明確な結論を引き出すのが困難だという背景がある。最近、環境関連物質の研究の高まりを受けて実験的研究が進展しており詳細が明らかになっている一方、計算機の高並列化により第一原理計算による他自由度の探索がようやく可能になってきている。本グループでは第一原理計算プログラム STATE を中心にアプリの高度化を計り、計算機京を用いたブレークスルーを狙っている。本講演では我々のこれまでの研究経緯およびこれからの計画を紹介する。

水素・メタンハイドレートの生成、融解機構と熱力学的安定性

岡山大自然 田中秀樹

最近、ヘリウムや水素を包接した氷II（以下 C_1 ）と水素を包接した氷Icが（以下 C_2 ）発見された。氷IIはc軸方向に直径0.3 nm程度の円筒状の空間が存在し、これらに水素が包接されるとその水との比は1:6であることが知られている。また、氷Icはダイヤモンド型の配置であり、体心立方格子の半分だけが占有されている。残りが水により占有された結晶が氷VIIであるが、水素で占有されたものが、この包接氷である。したがって、この場合には水と水素の比は最大1:1となる。これらの化合物は低温高压で安定であるが、そのほかの生成条件や水素の包接量は不明な点が多い。これらは、基本的に包接水和物に分類され、したがってvan der WaalsとPlatteeuwの理論により熱力学的安定性は説明され、したがって分子間相互作用のみから広い温度圧力範囲の相図を予測することが可能である。以下では、計算機シミュレーション(NPT/GC MC)と自由エネルギー計算によりこれらについて調べた。図1にいくつかの圧力下の C_1 と C_2 の分子配置を示す。空洞への占有率の圧力依存性をシミュレーションと上記の理論に基づいて計算した。 C_1 では圧力低下に伴って占有率は徐々に低下するが、 C_2 では変化は急激である。何れもシミュレーションと理論の一致は非常によい。

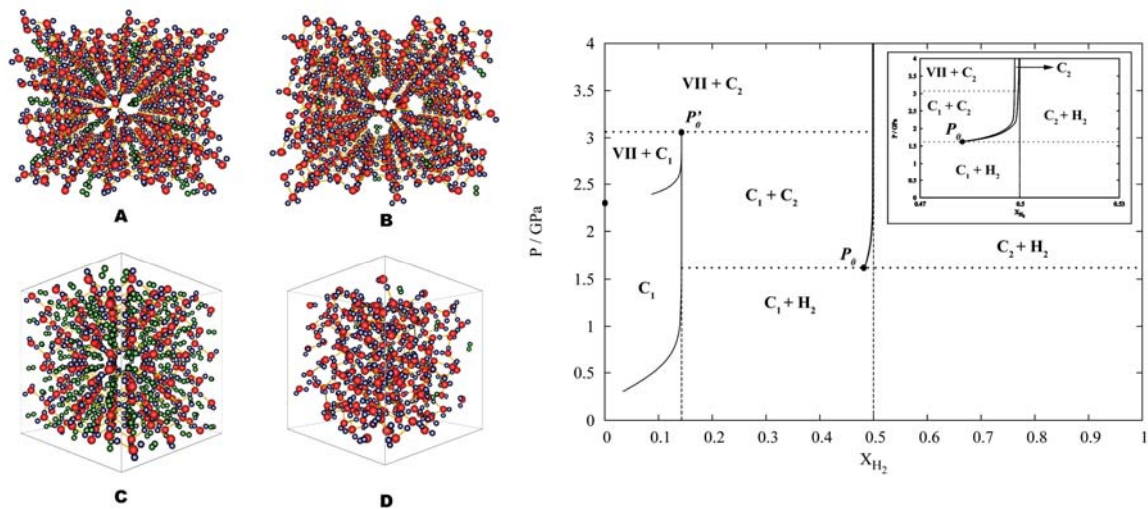


図1 $T=273$ Kにおける C_1 (a, b) と C_2 (a, b) の構造。 図2 $T=273$ Kにおける C_1 と C_2 の相図。

前述の化学ポテンシャルから予測した相図を図2に示す。この図は温度273における組成-組成平面における C_1 と C_2 の存在領域をあらわしている。このように、高压における水素吸蔵氷の占有率と安定性を、比較的容易に予測することができ、またその結果はGC/NPT MCシミュレーションの結果ともよく一致することが示された[1]。

文献

[1] H. Lukman, K. Koga, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **104**,115701 (2010).

実用材料の飛躍的高性能化にむけたマルチスケール組織設計・評価手法の開発

産総研、香山正憲

共同研究者：横浜国大¹、東北大²、北大³、新日鐵⁴、名工大⁵
大野かおる¹、川添良幸²、大野宗一³、陳 迎²、川上和人⁴、小山敏幸⁵

高効率エネルギー変換のための耐熱材料や省エネルギー輸送技術を支える高比強度軽量材料など、優れた構造材料の開発は、持続可能社会のための重要な課題である。こうした合金・無機材料の強度や信頼性は、ミクロの原子間結合だけでなく、メゾスケールの内部組織に大きく依存する。内部組織は、析出相、粒界や異相界面、転位等の欠陥集合体により構成され、これらが転位やクラックの挙動を支配する。又、ドメイン構造や異相界面などの内部組織は、磁性材料や強誘電体の物性や機能を支配する。内部組織の高精度設計のためには、結晶相や析出化合物相、界面、欠陥の全エネルギー計算、さらにエントロピー項を加えた自由エネルギー計算が不可欠で、また、界面や転位に伴う歪場、欠陥・不純物の分布など、メゾ・マクロの構造や現象が重要となる。本研究では、高性能構造材料等を対象にミクロからメゾに至るマルチスケール設計手法の開発を行う。まず、(1)内部組織のマルチスケール設計、(2)内部組織を有する材料の機械的性質、誘電的性質のマルチスケール評価を扱う。前者では、並列大規模計算機環境を用いて、①各種結晶相・析出相や界面・欠陥構造の大規模第一原理計算 (QMAS 等)、②各種エントロピー項を入れた自由エネルギーの高精度計算を、③フェーズフィールド法と組み合わせるアプローチを採用する。後者では、結晶相・析出相、界面・欠陥など、微視的構造の「応答」を大規模第一原理計算で高精度に解析し、データを蓄積し、フェーズフィールド法等によりメゾ・マクロ物性に繋げる。今回の研究会では、特に大規模第一原理計算による粒界・界面・欠陥の構造と機械的性質の解明と予測について論じる。

太陽電池の光電変換基礎過程の研究と変換効率最適化にむけた大規模計算

東大院工 山下晃一

有機膜表面・固体界面において光により誘起される化学反応・電子移動反応の微視的解明は、有機太陽電池系の基礎科学の中心的課題である。有機太陽電池系の一例である色素増感太陽電池では、まず可視光によって色素が局所電子励起状態となり、つづいて数フェムト秒から数百ピコ秒の時間スケールで色素から酸化チタンへと電子移動（電子注入）が起こる。これまでに様々な色素を利用した電池が開発され、その一部は製品として実用化されている。しかし電子注入が起こる微視的・動力学的機構については、未だ不明な点が多く、特に原子核の運動が引き起こす非断熱遷移と電子移動の関係など、基礎的な化学反応動力学の側面が明らかでない。また色素増感電池では、色素とならんで色素-固体表面の接合部が重要であり、高い電池効率を達成するには、接合部は出来るだけ高速な電子注入と、出来るだけ遅い電荷再結合の二つの相反する要求を満たさなくてはならないと考えられる。

本研究では大規模理論計算化学に基づいた、有機太陽電池光変換過程の基礎科学の確立と、高効率な有機太陽電池系の理論設計を目的とする。講演では、(1) 第一原理電子状態計算と量子マスター方程式による有機膜/有機膜界面におけるエキシトン拡散移動と電荷分離(図1)(2) 多体摂動論 Bethe-Salpeter 方程式による TiO_2 表面におけるエキシトン状態(図2)(3) 革新的高効率太陽電池のための界面電荷移動遷移の機構解明(図3)について報告する。

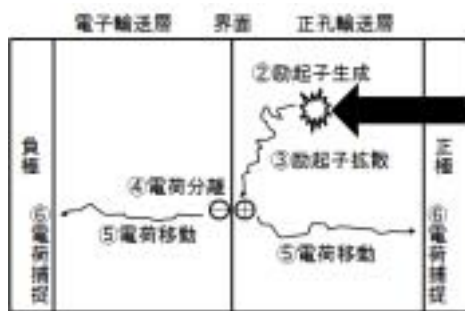


図1 . 有機膜/有機膜界面のエキシトン拡散移動と電荷分離

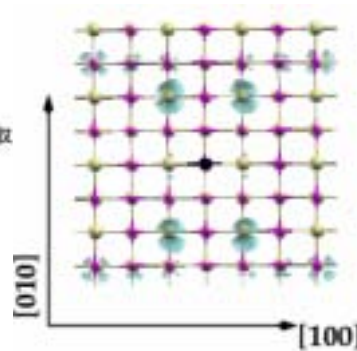


図2 . $\text{TiO}_2(001)$ 表面エキシトン状態

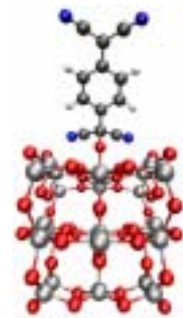


図3 . TCNQ/ TiO_2 界面電荷移動遷移

バイオマス利用のための酵素反応解析に向けて

分子研¹ 吉田紀生¹、平田文男¹

食料と競合しないバイオマスエネルギー源としてセルロースが大きな注目を集めており、セルロースからアルコールを高効率に生成する技術が求められている。セルロースの加水分解には、熱水や強酸を用いた化学処理と酵素を用いた生物化学的な方法がある。前者は生成自体にエネルギーが必要なことや、廃液による環境負荷の問題が指摘されている。一方、酵素処理は酵素の再利用性が高く環境負荷も低いことや、マイルドな条件下での反応であることからエネルギー効率の向上も見込めるなど、今後のバイオマスエネルギー生成の中心になりえる技術である。本課題では、セルロース分解酵素によるアルコール生成過程に関する統合的な計算科学的解析をめざす。

セルロース分解酵素によるアルコール生成反応は大きく二つの段階に分けることが出来る。一つは酵素が基質であるセルロース及び水分子と安定な複合体を形成する分子認識過程、もう一つは形成した複合体においてセルロースを加水分解する化学反応過程である。この反応において水分子は分子認識過程の自由エネルギー変化を支配する溶媒としての役割とともに、加水分解反応の反応物質のひとつとして重要な役割を演じる。分子認識過程では 3D-RISM と分子力場法または分子動力学法を組み合わせた手法を用いて、酵素・水・セルロースの複合体の構造安定性に関する自由エネルギー解析を行う。加水分解反応の解析では分子認識過程で決定された複合体の構造を初期構造として 3D-RISM と量子化学計算を組み合わせた手法で、加水分解反応の速度の解析を行う。以上の統合的な方法を用いて、バイオマス利用に向けた酵素反応の解析をめざす。

文献

[1] Norio Yoshida, Takashi Imai, Saree Phongphananee, Andriy Kovalenko and Fumio Hirata, "Molecular Recognition in Biomolecules Studied by Statistical Mechanical Integral-Equation Theory of Liquids", *The Journal of Physical Chemistry B, Feature article*, **113**, (2009), 873-886

高性能リチウムイオン電池の開発に向けた基礎的研究

産総研¹, 東大², 日産自動車³ 大谷実¹, 山下晃一², 大脇創³

蓄電技術は、燃料電池自動車、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車等の次世代クリーンエネルギー自動車に共通するコア技術であり、多様な自動車エネルギー技術の基盤をなすものである。本研究テーマでは、蓄電池の中でも、特に、自動車分野への応用が期待されているリチウムイオン電池(LIB)を扱う。LIBでは正極、負極、電解質に課せられた要求レベルは極めて高く、技術目標達成のためには従来型の材料探索の他に計算機による高度な物性理解に基づいた材料探索が求められている。

LIBの動作環境下における現象を扱うためには、電極中や有機溶媒中の物質移動や界面で起こる化学反応等を扱う手法が不可欠である。そのためには、固体中の物質移動を効率良く扱う方法、固体表面から電解質領域までシームレスに接続する空間的なマルチスケール手法、分子量の大きな有機溶媒中の物質移動を扱う分子動力学手法を大規模並列環境下で行うための技術を開発する必要がある。

現在、我々は次世代スパコン上で効率良く第一原理計算コードを実行するために、平面波基底と局在原子基底をそれぞれ用いたプログラムの整備を進めている。講演では、準備状況と大規模分子動力学シミュレーションの問題点とその対処法を紹介する。また、実際の適用例として負極-有機溶媒界面における第一原理分子動力学シミュレーションと新しい正極材料であるオリビン系材料内のリチウム拡散に関する研究を紹介する。

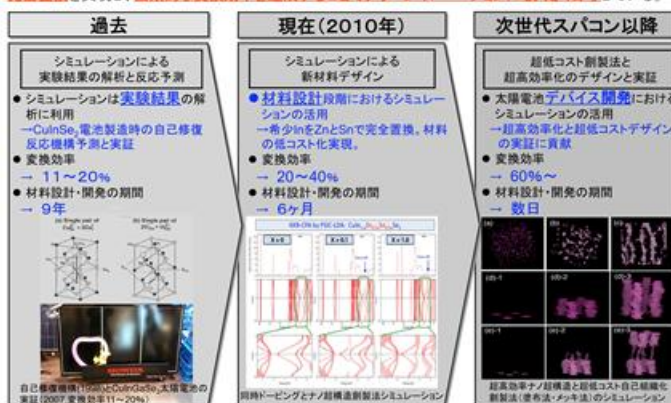
ナノ構造体材料の構造創製とエネルギー変換過程のまるごとシミュレーション

産総研ナノシステム¹、阪大基礎工² 浅井美博¹、中村恒夫¹、吉田博²、佐藤和則²

シリコンナノワイヤーの熱電変換効率がバルクのそれと比べて著しく増大している事が実験的に報告されており、ナノ構造を利用したエネルギー変換の高効率化の可能性が注目を集めている。産総研サイトでは量子伝導理論に立脚したエネルギー変換の理論・シミュレーション研究を行っており[1]、阪大サイトでは「ナノ超構造による超高効率太陽電池のデザイン」等の第一原理・多階層連結シミュレーションによるデザイン研究を行っている[2,3]。特に、スピノーダルナノ分解による自己組織化ナノ超構造（昆布相）の計算シミュレーション研究ではスパコン利用の準備が整っており、来年度4月から“京”及び汎用スパコンを用いた第一原理計算とモンテカルロ法による2次元のスピノーダルナノ分解のシミュレーションを行う予定である。オーダーN法を用いた相互作用計算において百万原子系の超並列計算は既に準備が整っており、今後10億原子のナノ超構造多階層連結計算の実施も予定している。我々は、自己組織化ナノ超構造創製シミュレーションとエネルギー変換シミュレーションの協奏的研究を行う事により高効率熱電変換材料と高効率太陽電池のシミュレーション設計を真剣に目指しており、本成果報告会では今までの成果を振り返ると同時に、我々のプロジェクトの今後についても議論する。

CuInGaSe₂太陽電池材料設計における量子シミュレーション

太陽電池材料設計において、シミュレーションによる新材料の設計・開発が材料の低コスト化、高効率化を実現し、さらに開発期間の短縮化にも貢献している。また、レアメタルであるIn(インジウム)の完全置換を実現し、画期的な変換効率を達成することでグリーンイノベーションにも大きく寄与している。



文献

- [1] Y. Asai, **Phys. Rev. B** 78, 045434-1 - 24 (2008).
- [2] Y. Tani, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, **Applied Physics Express**, 3 (2010) 101201.
- [3] N. D. Vu, K. Sato, H. Katayama-Yoshida, to be published.

物性研共同利用 (K)

次世代ナノ統合(N)

計算科学イニシアティブ (C)

ポスターセッション 1

16時30分~18時30分

2011年1月5日 (水曜日)

全電子混合基底法プログラムTOMBOによる 新規水素貯蔵材料の開発

佐原亮二¹、水関博志¹、M. H. F. Sluiter²、大野かおる³、川添良幸¹
東北大金研¹、デルフト工科大²、横浜国立大学³

地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されている^[1]。実用化可能な貯蔵性能(6wt.%以上(DOE目標値))達成を目的として、スピルオーバー現象を利用した水素貯蔵量向上法が注目されている。スピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素原子を材料中へ拡散させる方法のことである。本研究ではC₂₄H₁₂(coronene)などのモデル系を導入し、系の安定性、結合エネルギーなどを評価することにより、スピルオーバーによる水素貯蔵材の貯蔵能増加の可能性について検討を行った。

本研究では、東北大学金属材料研究所で開発している全電子混合基底法プログラムTOMBO(TO^hoku Mixed Basis Orbitals *ab initio* program)^[2-3]を用いた。全電子混合基底法とは、一電子波動関数を平面波と局在した原子軌道関数の混合基底で表現する手法である。当日は、本プログラムの開発状況についても報告を行う。

References:

- [1] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Science*. 300 (2003) 1127-1129.
- [2] K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science From *ab initio* to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999), pp. 42-46.
- [3] M. S. Bahramy, M.H.F. Sluiter, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*73 (2007), 045111.

TiO₂(110)表面の酸素欠陥に関する第一原理的研究

阪大院工¹、阪大産研² 柳澤 将¹、森村英幸²、森川良忠¹

代表的な光触媒活性物質である TiO₂ は、表面水酸基や酸素欠陥が活性種として考えられているが、光触媒活性の機構について統一の見解は得られていない。酸素欠陥形成による余剰電子は、隣接する Ti 原子の非占有 3d 軌道を占有すると考えられるが、表面酸素欠陥を有するルチル型 TiO₂(110)表面では、電荷分布は近年の STM[1]や共鳴光電子散乱[2]の実験で表面最上層から下層まで広く分布することが示され、密度汎関数理論(DFT)の一般化勾配近似(GGA)法による計算でも非局在化した電荷分布が再現された[1]。その一方、混成密度汎関数(B3LYP)法による計算では、欠陥に隣接する Ti の 3d 電子に由来する表面欠陥準位が再現され、欠陥準位の電荷分布は隣接 Ti 原子に局在すると報告された[3]。欠陥準位の再現は、過去の光電子分光の実験結果と一致している[4]。

このような不一致の起源を解明し欠陥準位の起源を明らかにするため、本グループではエネルギーギャップを正確に再現する GW 近似の適用を進めている。本研究では、大規模系や周期的スラブの取り扱いにすぐれる GW space-time 法[5]のプログラムを用い、同プログラムをスーパーコンピュータ上での並列計算向けに整備して使用している。

以前、本グループでは先行研究[3]で行なわれたのと同じく B3LYP 法と GGA 法で、表面酸素欠陥を持つルチル型 TiO₂(110)表面の構造探索を行なった[6]。表面酸素欠陥のモデルには、c(2x4)のユニットセルから表面酸素原子を一つ除いたモデルを考慮した。その結果、先行研究で示されたように B3LYP 法では酸素欠陥回りの非対称な構造歪みと電荷分布を与えるのに対し、GGA 法では対称的な構造歪み・電荷分布を与えた。B3LYP 法による非対称な歪み構造において、B3LYP 法で電子構造を計算すると表面欠陥準位が再現され、先行研究の結果とも一致した。しかしながら、この欠陥準位が非対称な構造歪みに由来するのか、B3LYP 法が GGA 法よりも局在化した電子構造を再現する傾向に由来するのか明らかでない。本研究では、これらの方法よりも正確にエネルギーギャップを与える GW 近似を二種類の歪み構造に適用し、どちらの歪み構造が表面欠陥準位を再現するのかを検討する。

[1] T. Minato et al., J. Chem. Phys. **130**, 124502 (2009).

[2] P. Kruger et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 055501 (2008).

[3] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **97**, 166803 (2006).

[4] V. E. Henrich et al., Phys. Rev. Lett. **36**, 1335 (1976).

[5] M. M. Rieger et al., Comput. Phys. Commun. **117**, 211 (1999); L. Steinbeck et al., *ibid.* **125**, 105 (2000); C. Freysoldt et al., *ibid.* **176**, 1 (2007).

[6] 森村英幸、2009年度大阪大学大学院理学研究科修士論文

第一原理計算による GeO₂/Ge 界面ひずみの解放メカニズムの解析

阪大院工、齊藤正一朗、小野倫也

Ge は次世代トランジスタのチャンネル材料として注目を集めている。近年の研究により、従来の熱酸化で SiO₂/Si 界面よりも界面欠陥準位密度の小さい GeO₂/Ge 界面が作成できることが報告された [1]。また、GeO₂ 層の上にキャップ層を作成することにより、界面で Ge と GeO₂ が GeO となって昇華する現象を抑え、界面欠陥準位密度の小さい GeO₂/Ge 界面を形成することも報告されている [2]。したがって、GeO₂/Ge 界面での Ge 原子放出が GeO₂/Ge 界面特性に依存していると考えられる。Si の酸化過程では、Si と SiO₂ の格子定数不整合により誘発される界面ひずみを緩和するために Si 原子が界面から放出されることがわかっている [3]。また、Si 原子放出は界面欠陥の起源であると考えられている。本研究では、第一原理計算により GeO₂/Ge 界面と SiO₂/Si 界面における原子放出エネルギー利得を計算することで GeO₂/Ge 界面の方が欠陥の少ない界面を実現し得ることを明らかにした [4]。

計算モデルは、Ge(001)面の初期酸化を仮定し、Ge-Ge 結合間に O 原子を順に注入した表面モデルを用いた。原子放出エネルギー利得は、原子放出前後の全エネルギーの差および化学ポテンシャルから算出した。表面モデル中に注入された O 原子の数に対する原子放出エネルギーの利得 (Fig. 1) が SiO₂/Si 界面に比べて GeO₂/Ge 界面の方が小さいので、原子を放出しにくく、界面欠陥を形成しにくいことがわかった。Ge は Si に比べて金属に近い結合を形成するため、GeO₄ の四面体構造がひずみ、原子放出なしで GeO₂/Ge 界面でのひずみを解放する [5]。ポスター発表では、酸化がさらに進んだ場合を仮定した表面モデルの結果についても報告する。

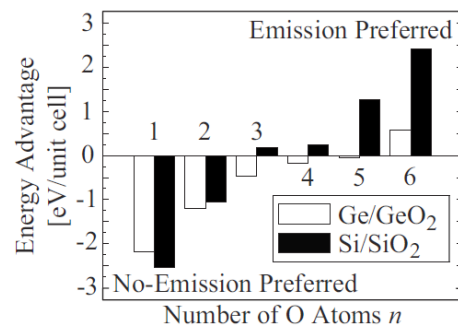


FIG. 1. Energy advantage as a function of the number of O atoms.

文献

- [1] Matsubara *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 032104 (2008).
- [2] Kita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 2349 (2008).
- [3] Kageshima and Shiraishi, Phys. Rev. Lett. **81**, 5936 (1998).
- [4] Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95**, 011908 (2009).
- [5] Saito and Ono, Jpn. J. Appl. Phys. accepted.

密度汎関数法によるグラフェン上吸着原子の原子配置と電子構造の研究

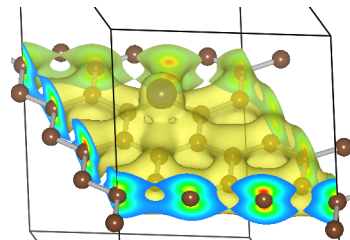
鳥取大院工¹、JST-CREST² 石井晃^{1,2}、中田謙吾^{1,2}

グラフェンはナノチューブやフラーレンに変形する素材とも言えるシンプルな炭素原子によるシートであるが、そこに吸着原子を置いた場合の吸着サイトや電子状態、マイグレーションエネルギーなどは部分的に実験されている一部の原子種についてしかわかっていない。しかし、吸着によってグラフェンの電子状態が影響を受けたり、磁性を発現したり、あるいはグラフェン上にナノ構造を構成していくのに吸着の基礎知識が必要となったりとか、グラフェン上の吸着子は研究すべき題材である。最近、我々の研究室では、元素周期律表に基づいて、様々な原子種のグラフェン上の吸着を研究してきた[1,2,3,4]。

本発表ではそうした研究に基づいた、様々な原子種についての安定吸着位置、電子状態、スピン偏極、マイグレーションエネルギーなどを発表する。計算には VASP パッケージ[5-8]を用い、グラフェン上の対称性のいい T,B,H6 の3サイトについてグラフェン 3×3 スーパーセルで計算。計算には PAW 法を用いた。計算結果を見ると、スピン偏極を入れる入れないにかかわらず、遷移金属原子は H6 サイトに、非金属原子は B サイトに吸着する傾向にあることがわかる。また、吸着エネルギー自体は遷移金属原子については周期律表に従って一定の傾向があるものの、孤立原子の方のスピン偏極の場合のエネルギーの関係で周期律表に沿った単純な関係とはならないことがわかる。

本研究の結果は、グラフェン上を様々な装飾する場合や、グラフェン（グラファイト）を窒化物半導体等のエピタキシャル成長に用いるなどの応用研究に指針を与える有用な結果となっている。図はグラフェン上にクロム原子が吸着した場合の波動関数を可視化したものである。

本研究は JST-CREST の支援で行われている。



文献

- [1] A. Ishii, M. Yamamoto, H. Asano and K. Fujiwara, Journal of Physics: Conference Series 100 (2008) 052087
- [2] A. Ishii, T. Tatani, H. Asano and K. Nakada, phys. stat. sol. (c) 7 347-350 (2010).
- [3] T. Nakada and A. Ishii, solid state commun. In press
- [4] T. Nakada and A. Ishii, Proceedings of ICPS-30, 2010, in press
- [5] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, RC558 (1993).
- [6] G. Kresse, Thesis, Technische Universität Wien 1993.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mat. Sci. 6, 15-50 (1996).
- [8] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996)

グラフェンシート上の Mn 原子吸着に関する研究

鳥取大院工¹、JST-CREST² 中田謙吾^{1,2}、三島圭一朗¹、石井晃^{1,2}

グラフェンは炭素原子から作られる二次元層状物質であり、ナノチューブやフラーレンなど、他の多くの炭素系物質の基盤物質として、その特異な物性から、基礎から応用まで幅広く注目されている。近年、SiC(001)面上におけるグラフェンの成長に関して多くの研究が精力的になされているが、これらの面上におけるグラフェン成長の技術的な成功後の次のステップとして求められているものは、グラフェン基板上的ナノ構造の成長である。これは、グラフェン自身の機能性を用いると共に、グラフェンの二次元物質性を活用したナノデバイスの基板としても注目されているからである。たとえば、グラフェン上に構築されたナノデバイスの重要な応用例として、室温において窒化物の成長が可能である PLD 法により、グラファイト上に成長させた GaN があげられる[1]。しかし、これらの二次元物質上における、三次元化合物半導体のナノ構造デバイスの成長に関して一般的な理解はなされていない。本研究の最終的な目的は、これら二次元物質上の三次元化合物半導体やナノデバイスの結合とその成長メカニズムの理解、そしてそこから物性・機能の予想にある。

近年、我々のグループでは GaN のような具体的な化合物半導体をグラファイト上に成長させたときの安定性について第一原理的な計算から議論してきた[2-4]。また同時に、グラフェンのような二次元物質上の三次元化合物半導体の一般の成長メカニズムの解明のために、原子番号 1 から 83 番までの原子を吸着させたときの電子状態を、系統的に議論してきた[5-7]。本研究では、これら一連の研究を一つ進めるために、これまで主に行ってきた単原子吸着ではなく、複数の原子をグラフェン上に吸着させた計算を行い、被覆率を変化させたときの電子構造について議論を行った。具体的には、複数の Mn 原子を様々な配置に吸着させ、いくつかの磁気状態を仮定した計算を行うことにより、その安定性について議論を行った。結果の詳細については、講演にて発表を行う。

- [1] K.Ueno, A.Kobayashi, J.Ohta, and H.Fujioka, *Jpn. J. of Appl. Phys. Express Letters*, 45, L1139,(2006).; M.-H.Kim, J.Ohta, A.Kobayashi, H.Fujioka, and M.Oshima, *Appl. Phys. Lett.* 91, 15903 (2007)
- [2] A.Ishii, T.Tatani, H.Asano and K.Nakada, *Phys. Stat. Sol. C7* 347. (2010)
- [3] A.Ishii, T.Tatani and K.Nakada, *Phys. Stat. Sol.* in press.
- [4] A.Ishii, T.Tatani, S.Hirai and K.Nakada, *ICPS30 (2010) proceeding*, in press.
- [5] A.Ishii, M.Yamamoto, H.Asano and K.Fujiwara, *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008) 052087
- [6] K.Nakada, A.Ishii, *Solid State Communications* 151 (2011) 13-16
- [7] K.Nakada, A.Ishii, *ICPS30 (2010) proceeding*, in press.

第一原理経路積分分子動力学法プログラムの開発と 水素結合系への応用

金沢大理工 石井史之、三浦伸一

凝集系における水素結合の役割を理解することは、古くから重要な研究テーマの一つである。水素は最も軽い元素であるため、物質中では温度変化や圧力、電場等の外部からの弱い摂動によってその結合が変化する。そのため、物質の誘電性を支配する重要な要因と考えられてきた。近年、水素結合型の有機物強誘電体において孤立した有機分子に比べ、固体中ではその電気双極子モーメントが水素結合の効果によって、2倍以上に増幅することが第一原理計算によって報告されている[1,2]。最近我々は第一原理計算によって氷の結晶においても、水分子の持つ電気双極子モーメントが有機物強誘電体の場合と同様に固体中では増幅し、分子間距離によって系統的に変化することを報告した[3]。

これまで水素結合系においては、プロトン移動による誘電性の変化については KH_2PO_4 や四角酸などで多く議論されてきた。その場合問題になるのが、プロトンの量子効果である。我々は、第一原理経路積分分子動力学法によってプロトンの量子効果を取り込むプログラムコード(付加機能ソフトPIMD)の開発をおこなってきた。このコードでは大規模系を扱うことを想定し、電子状態計算はオーダーN計算も可能であるOpenMXを用いている[4]。今回は図1に示したようなプロトンを付加した水分子ダイマーに関するテスト計算例と、プロトン付加水分子クラスター、脱プロトン水分子クラスターと氷に適用する準備研究として、水分子クラスターと欠陥のある氷秩序相において、その構造と断熱ポテンシャルを系統的に調べたのでそれらについて報告する。

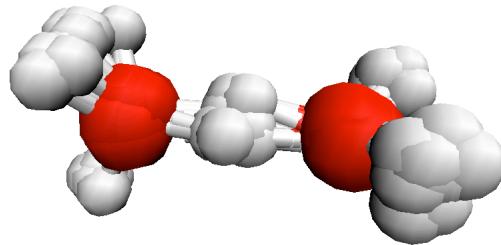


図 1 プロトン付加水分子ダイマーの第一原理経路積分分子動力学

文献

- [1] S Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature Materials* **4**, 163(2005).
- [2] F. Ishii, N. Nagaosa, Y. Tokura, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **73**, 212105(2006).
- [3] F. Ishii, K. Terada, and S. Miura, *Molecular Simulation*, in press.
- [4] T. Ozaki et al. <http://www.openmx-square.org/>

高強度短パルスレーザーに誘起される電子-格子ダイナミクスの第一原理計算

筑波大数物科¹、関西原研²、筑波大計科セ³、Univ. Washington⁴

篠原康¹、乙部智仁²、岩田潤一³、矢花一浩^{1,3}、G.F. Bertsch⁴

昨今のレーザー技術の急速な進展に伴い、レーザーを用いる事で高強度かつ短パルスの電場を物質に照射させる事が可能になった。この高強度短パルスレーザーを用いる事で、物質に摂動論では扱えないような超高速光学応答を誘起する事が出来、様々な現象が実験的に観測されている。これに対し、一般的な第一原理的な理論研究は線形応答を仮定したものがほとんどであり、非線形超高速応答を記述する枠組みは特に固体の第一原理的な領域では十分には進展していない。我々はこれら超高速光学応答を徹視的な観点から明らかにするべく、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)を実時間で解く枠組みの開発を行い、線形の光学応答[1]、および超高速の非線形光学応答[2,3]に適用してきた。

本ポスターでは、格子振動よりも十分短いパルスレーザーを固体に照射すると特定の格子振動が一斉に励起されるコヒーレントフォノンに本枠組を適用した結果を報告する。[3]コヒーレントフォノンはその生成メカニズムが照射する電場の中心振動数に応じて変化する事が現象論的な理論により説明されていた。この生成メカニズムは格子の一般化座標を $q(t)$ とした際の一般化座標の時間発展

$$q(t) = -q_0 \sin(\Omega t + \varphi) + \bar{q}, q_0: \text{振幅}, \Omega: \text{格子振動の振動数}, \bar{q}: \text{平衡位置}$$

の位相 φ で特徴付けられる。本研究では、この生成メカニズムを特徴づける位相 φ が振動数に伴い変わる様子が本枠組においても見出され、実験的に観測されている位相 φ と似た振る舞いをしているという結論が得られた。(図)また、非常に高い振動数の領域において現象論では現れないような位相 φ の急激な変化を計算結果(図の 4.75 eV 付近)に見る事が出来た。本ポスターではこれらの結果とその物理的な解釈について議論する。

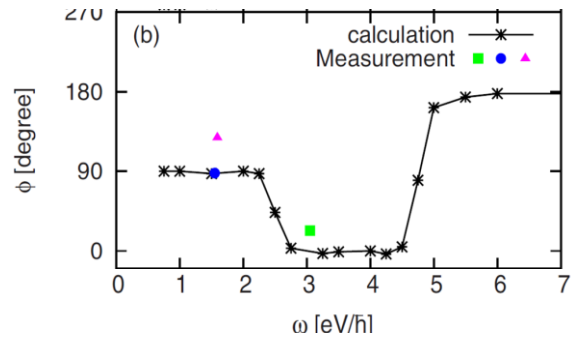


図:照射電場の振動数と位相 ϕ の関係

文献

- [1] G.F. Bertsch, J.-I. Iwata, A. Rubio, and K. Yabana; Phys. Rev. B **62**, 7998 (2000).
- [2] T. Otoe, et al.; Phys. Rev. B **77**, 165104 (2008).
- [3] Y. Shinohara, et al.; Phys. Rev. B **82**, 155110 (2010).

二酸化物における新規高圧構造探索

愛媛大上級研究員センター¹、愛媛大地球深部研² 出倉春彦¹,土屋卓久²,桑山靖弘²,土屋旬¹

物質の高圧下における構造探索は、物質科学及び地球惑星科学における基本的な重要性を持ち、産業応用に根ざした興味からも広く研究が行われている。高圧環境を実験室内で実現する方法の一つとしてダイヤモンドアンビルセルが用いられているが、300 GPa を超える圧力環境を実現するのは比較的困難である。また、そのような高圧環境下において物質の電気特性といった諸物性を同時測定する事も容易ではない。一方、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法は、外部環境下における各種自由エネルギーを高い精度で評価可能な事により、圧力誘起構造相転移を定量的に議論する事を可能にしている。加えて、高圧環境下における物質の凝集機構においても電子論的な解釈に基づいた評価が可能である。このため、この方法は実験的に到達困難な圧力領域における構造探索において特に重要となる。

本研究では、第一原理計算による二酸化物の高圧構造探索を行い、実験的な検証も踏まえて新規高圧構造を吟味する。TiO₂, ZrO₂, HfO₂, CeO₂, PbO₂, PuO₂, UO₂, TbO₂, TeO₂, and ThO₂ といった多くの二酸化物は最高高圧相として cotunnite 型構造を取る事が知られており [1]、これらの物質における新規高圧構造探索を解明する事は物質科学、特に二酸化物における結晶学的な理解の上で重要となる。しかしながら、post-cotunnite 構造は未だ明らかになっていない。一方、近年我々のグループでは SiO₂ に関する新規構造として Fe₂P 型構造が約 700 GPa で安定となる事を第一原理計算により明らかにした [2]。この Fe₂P 型構造への相転移は、驚くべき事に金属二酸化物を含むあらゆる二酸化物においても現在までに報告されていなかったものである。したがって、他の二酸化物においても同様の構造相転移を検討する事は重要である。本研究では、14 族二酸化物として GeO₂、及び、広く工業的に利用されている TiO₂ に関して圧力下における Fe₂P 型構造への相転移の可能性を調べた。圧力下における構造最適化、及びエネルギー計算は、密度汎関数理論に基づく第一原理平面波展開擬ポテンシャル法によって行い、格子力学特性に基づく温度効果は密度汎関数摂動論により取り扱った。Fe₂P 型構造の他、高圧構造として rutile 型、 α -PbO₂ 型、pyrite 型、orthorhombic-I 型、baddeleyite 型、cotunnite 型のそれぞれについて自由エネルギーを計算し、圧力下における Fe₂P 型構造の安定性を評価した。

計算による各構造の圧力下におけるエンタルピー値の比較により cotunnite 型構造から Fe₂P 型構造への相転移が GeO₂ (Pc~600 GPa) [3] 及び TiO₂ (Pc~160 GPa) の両構造において生じる事が明らかになった。GeO₂ における転移圧とは異なり、TiO₂ の Fe₂P 型構造への相転移圧は現行の高圧実験でも到達可能な事から、我々はこの理論予測に基づいて TiO₂ における高温高圧実験を行った。その結果、実験的にも Fe₂P 型構造への構造相転移を観測した。

[1] L. S. Dubrovinsky *et al.*, *Nature* **410**, 653 (2001).

[2] T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, in press.

[3] H. Dekura, T. Tsuchiya, and J. Tsuchiya, under review.

QMASによるスピン-軌道相互作用を取り入れた第一原理電子状態計算

東大院理¹、産総研ナノシステム研究部門²、CREST³

小杉太一^{1,2}、三宅隆^{2,3}、石橋章司²

Quantum Materials Simulator (QMAS)は産総研を中心に開発が進められてきた、密度汎関数理論とPAW法に基づく第一原理電子状態計算ソフトウェアである。我々は二成分波動関数を用いた相対論的電子状態計算を行うためのQMASの拡張を行っている。この定式化によりスピン-軌道相互作用や非共線形磁性などの今日ますます注目が集まりつつある固体および表面での現象が自然に導入される。今回は、相対論的効果が電子状態に重要な影響を与える系としてヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と金の(111)表面を採り上げ、それらの電子状態について発表する。

ヘマタイトの基底状態のFe原子のスピン配置はz軸に平行な反強磁性 ($\theta=0^\circ$) であるが、260 K以上ではスピンはxy面に乗るようになり ($\theta=90^\circ$) [1,2]、またスピン-軌道相互作用に由来するジャロシンスキー-守谷相互作用によりわずかに傾く (図1)。全エネルギー汎関数にペナルティ項を加えることにより θ を固定し、全エネルギーを計算すると図2のようになった。 $\theta=90^\circ$ よりも $\theta=0^\circ$ の方が安定であることを正しく再現できている。

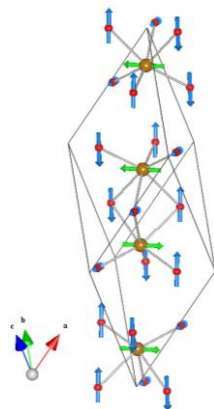


図1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\theta=90^\circ$ でのスピン配置

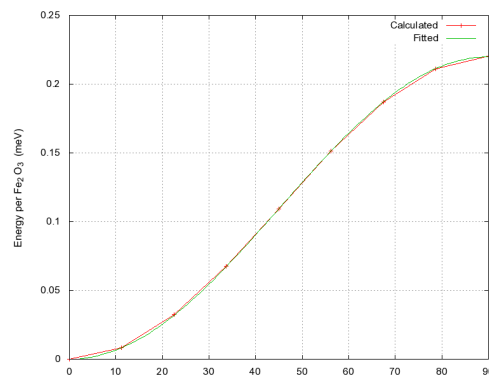


図2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の θ と全エネルギー

Au(111)表面においては、伝導帯がスピン分裂する現象 (ラシュバ分裂) が知られている。これは系が反転対称性を失っているためであり、すでに第一原理計算で解析されている [3,4]。実際の計算ではスラブを用いているため系は反転対称性をもっているが、層数を十分増やせばスピン分裂は現れる。我々は層数を増やしていったときにどのようにスピン分裂が現れてくるかを調べた。またこれを定性的に理解するための模型についても述べる。

[1] L. M. Levinson, Phys. Rev. B 3, 3965 (1971).

[2] H. Chow and F. Keffer, Phys. Rev. B 10, 243 (1974).

[3] J. Henk, A. Ernst and P. Bruno, Phys. Rev. B 68, 165416 (2003).

[4] M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou and T. Oguchi, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064239 (2009).

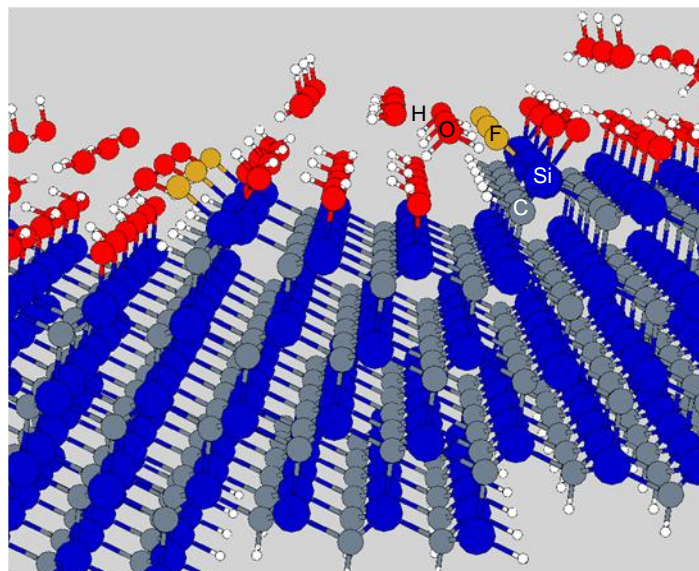
Pt 触媒を用いた 4H-SiC(0001) 面の HF 水溶液によるエッチングの第一原理計算 - 水中での SiC 表面終端構造の解析 -

阪大院工¹、阪大工² 稲垣耕司¹、野出一樹²、井関信太郎¹、森川良忠¹

SiC や GaN などの難加工性材料の新しい表面平滑化プロセスとして CARE 加工法が開発されつつある。[1] CARE 加工法は、触媒となる固体表面をエッチング液中で加工対象材料表面に接触させると、接触させた部分でのみ加工が起こることを利用した加工法である。通常の研磨法と同様に触媒と加工対象物を相対運動させることで、全面の平滑化加工を行うことができる。SiC 低損失電力制御デバイス等が実現されれば、より大きな電力を扱う電気自動車用の電力制御への使用が期待でき、省エネ、CO₂ 削減へとつながるものと期待される。

CARE 加工法の触媒やエッチング溶液として用いられる Pt や HF は、高価であったり、危険かつ環境負荷の高い材料であるが、本研究では、より安価で環境にやさしい加工にするための改良方針を提案することを目的にする。そこで、Pt 表面を触媒として 4H-SiC(0001) 表面を HF 水溶液により加工する場合について、その原子レベルでのエッチングメカニズムを第一原理計算[2]により解析している。

加工実験によりステップ端からエッチングが起こることが明らかになっていることから、解析はステップのあるモデルを用いて行っている。まず、ステップ終端での原子構造の解析を行ったところ、テラスおよびステップの Si 原子は-OH 終端されて、ステップ端の C 原子は-H 終端されていることがわかった。今後は、H₂O 分子や HF 分子を 4H-SiC(0001) 表面上に置いた状態を解析し、エッチングメカニズムを解明していく必要がある。



図：水中で SiC(0001) 面に F イオンが吸着

文献

[1] 原 英之, 佐野泰久, 有馬健太, 山内和人: 触媒基準エッチング法, 応用物理 **77**, 168 (2008).

[2] Y. Morikawa, Phys. Rev. B **63**, 033405 (2001).

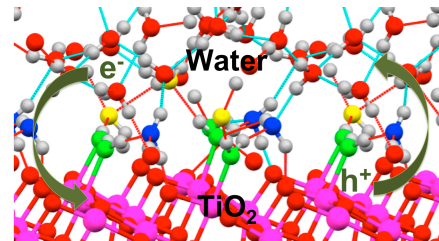
光触媒・太陽電池の界面状態解明に向けた TiO₂ アナターゼ電極／溶液界面の第一原理分子動力学解析

物材機構 MANA¹、JST-CREST²、JST さきがけ³、物材機構環境拠点⁴

隅田真人¹、袖山慶太郎^{1,2}、館山佳尚^{1,2,3,4}

固液界面酸化還元反応は、エネルギー・環境問題のソリューションとして注目されている光触媒、太陽電池・燃料電池等の技術に共通する基本プロセスであり、その微視的メカニズムの理解は今後の反応・変換効率の向上を目指す上で重要である。しかし真空表面系と比べ、固液界面系における電子状態、原子構造および反応過程の実験的観察はまだ困難な点が多く、また大規模セル、長時間サンプリングが必要となる定量的理論計算も難しいことから、固液界面酸化還元反応のメカニズムはまだよく分かっていない。それに対し我々は DFT と Marcus 理論を組み合わせた固液界面系酸化還元反応の第一原理計算解析に取り組んでいる。本講演ではその第一歩として行った TiO₂ アナターゼ／溶液系の界面平衡状態の第一原理サンプリング解析について述べる。

一例として光触媒の代表的システムである TiO₂ アナターゼ(101)および(001)面と水の界面系について界面構造、水素結合ネットワーク（疎・親水性）、及び電子状態について調べた（右図）[1]。本研究の特徴は TiO₂ 表面上に常温常圧状態のバルク的な水を乗せることにより光触媒稼働条件を再現している所にある。



結果としては（１）TiO₂ アナターゼ界面の水分子の吸着様式（分子性、解離性）の方位依存性、（２）その上の水分子とのネットワークにおいて通常の水とは全く異なる強い水素結合と弱い水素結合が存在すること、（３）方位・吸着様式によっては吸着効率が大きく変化すること、（４）純水で覆われた界面は元々親水的と考えられること、など TiO₂ アナターゼ／水界面における電子・原子レベルの振舞いが明らかになった。

これらの結果は、最も反応性が高いと考えられる TiO₂ アナターゼ(101)面の反応活性がそれほど高くないことを示唆するなど、従来の考え方と異なる傾向を示していることも多く、今後の光触媒界面酸化還元反応の電子・原子レベルでの理解に一石を投じるものとなっている。さらに講演では太陽電池系の固液界面系の研究についても紹介する。

[1] Masato Sumita, Chunping Hu, and Yoshitaka Tateyama, *J. Phys. Chem. C* **114**, 18529-18537 (2010).

Multiresolution Multiwavelet 基底による Ehrenfest Dynamics

豊橋技術科学大学 濱田信次、関野秀男

化学現象のメカニズムを基本から理解する上で、核と電子の同時シミュレーションは最も重要な道具である。我々はその中でも、wavelet 基底を用いて Ehrenfest Dynamics を効率的に計算することに取り組んできた[1]。wavelet 基底はシステムティックで高効率な関数展開を可能にするものであり、特に Dynamics においては非常に有効であると考えられる。核を古典、電子を量子で取り扱う Dynamics 手法としては、Born-Oppenheimer MD, Car-Parrinello MD, Surface Hopping などがあるが、Ehrenfest Dynamics は、数学的に最も首尾一貫した Dynamics 手法である。量子化学計算におけるプログラミング言語としては C/C++ や fortran が主流であるが、我々は学習の容易さ、記述の美しさ、生産性の高さ、実用的ライブラリーの豊富さなどを兼ね備えた非常に優れた言語である python を使ってプログラム開発を行っている。然し、python のようなスクリプト系の言語は利便性の代償として動的に種々のチェックを行うため、コンパイル型の言語である C/C++ や fortran に比べると、実行速度は一桁程度遅くなる場合が多い。このため律速処理のみを C/C++ に置き換える手法がいろいろと試みられている。Cython 言語を使う手法もその中の一つである。Cython 言語とは基本的には Python 言語であるが、C/C++ に自動変換可能な言語である。そのために Python 言語に型宣言等の若干の付加的文法が追加されている。したがって Python の利点をほとんどそのまま保ったまま、C/C++ の高速性を手に入れることができる。図1は水素分子の回転運動のシミュレーションで、各 Energy 成分と全エネルギーをプロットしたものである。全エネルギーが完全に保存されており、精度の高い計算がなされているのが分かる。今後並列計算に適応したアルゴリズムの開発を行いたいと考えている。

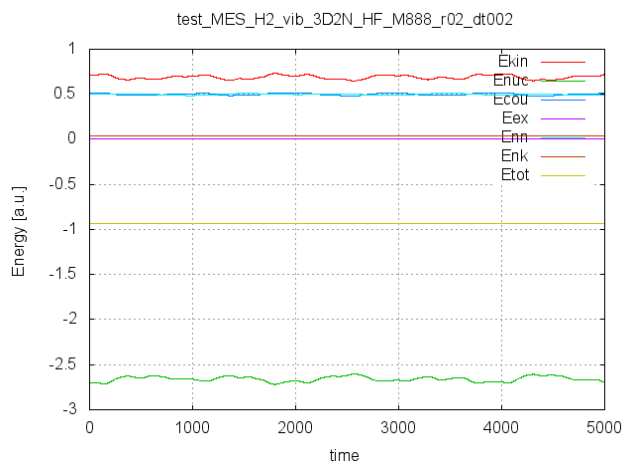


図1. 全 Energy 保存のグラフ

文献

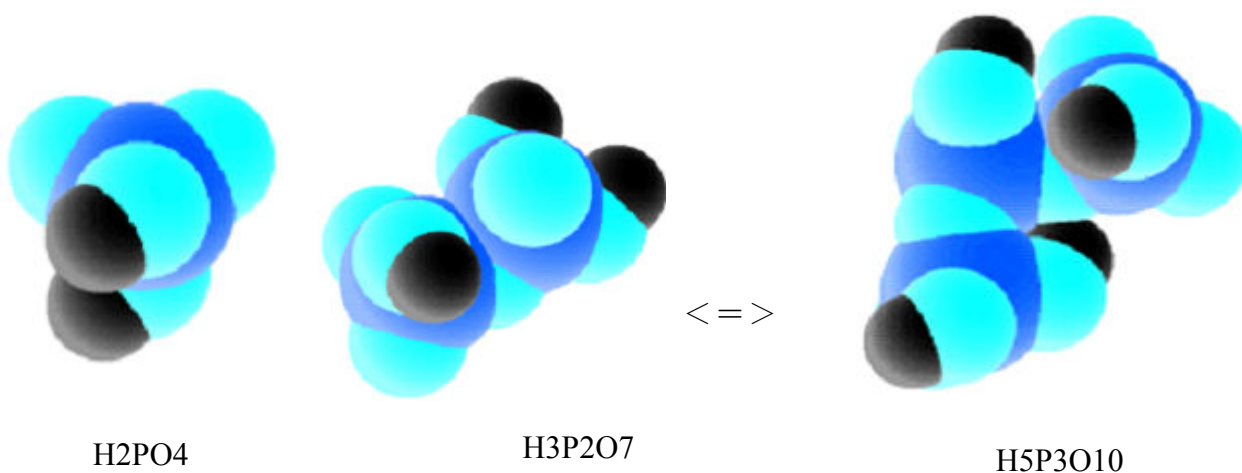
[1] Int. J. Quantum Chem special issue CANUTO (2010).

MD and QM calculations to reproduce water dynamics around several solute molecules

Takuya Takahashi^{1,2}, Ikuo Kurisaki¹

¹Research Organization of Science and Engineering, Ritsumeikan University, ²Department of Bioscience and Bioinformatics, Ritsumeikan University

Ions and water molecules around biomolecules play important roles for many biological phenomena and are supposed to change the physico-chemical properties during enzymatic reaction such as ATP hydrolysis. To elucidate the properties, classical MD simulations of water molecules around several types of solutes (poly-phosphates, AMP, 20 amino acids, and monovalent ions) were done with SPCE and TIP5P water models. The hydrating water molecules around phosphate-like molecule with a moderate negative charge showed increased mobility of water compared with bulk water and the results were consistent with the experimental results of the dielectric relaxation spectroscopy. MDs of water around 20 amino acids with SPCE water models. In those cases, the mobility of surrounding water molecules are closely correlated to the hydrophathy and the molecular weight of the amino acids although the increased mobility of water was not observed. We also tried acetyl-X-N-methyl molecules (X are 20 amino acid side chains) as electrically neutralized terminal solutes with several water models. For mono-atomic ions such as alkaline metal ions and halogen ions, several conventional water models such as SPCE, TIP5P, POL3, Flexible SPC, and qSPC/Fw water models could not reproduce the increased mobility around so-called structure breaker ions. As well as the classical MD results, the QM results of water around phosphate molecules will be shown. To improve and refine the force field for the mono atomic ions, we optimized the parameter for non-electrostatic part of the interaction with Lennard-Jones type potential. The results will be discussed.



^{1,2}Address: 1-1-1, Noji-Higashi, Kusatsu, 525-8577, Shiga-ken, JAPAN

Phone: +81-77-566-1111, FAX: +81-77-561-5203 (or 561-5077),

e-mail: tkhs@sk.ritsumei.ac.jp, kurisaki@fc.ritsumei.ac.jp

Holes in graphene and how to repair them

Hironori Hara, Yoshitaka Okita, Lili Liu, Stephan Irle

*Institute for Advanced Research and Department of Chemistry, Nagoya University,
Nagoya 464-8602, Japan*

Graphite is an important surface lining material for systems operating under high temperature and high pressure, and is being tested as surface material for rocket nozzles and for plasma divertors in nuclear fusion technology. Despite the importance of these technologies, very little is known about the high-temperature, high-pressure (high-T,P) processes causing graphite erosion due to reactions with oxidizing agents from fuel combustion, or the high-temperature chemical sputtering of hydrogen causing hydrocarbon yield at the plasma-wall interface in fusion reactors. It has become clear in numerous theoretical and experimental studies that existing holes in the basal graphite (0001) are premier places for attack of erosive species resulting in ever larger holes, and that therefore knowledge of the chemical stability of hole edges and techniques for “hole filling” are important to improve the performance of the graphitic wall material.

In this poster we will present a) high-T quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) guided reaction profile mapping for the annealing of a monovacancy defect in a small graphene flake, b) discuss the thermodynamic and kinetic stabilities of armchair and zigzag edges of large holes in graphite, and c) present high-T QM/MD simulations for hole-healing where holes in graphite are subjected to a vapor consisting of C_2 molecules (see Figure 1). We will briefly discuss our outlook on the future role of high-T QM/MD-guided global reaction route mapping (GRRM) for the presented simulations.

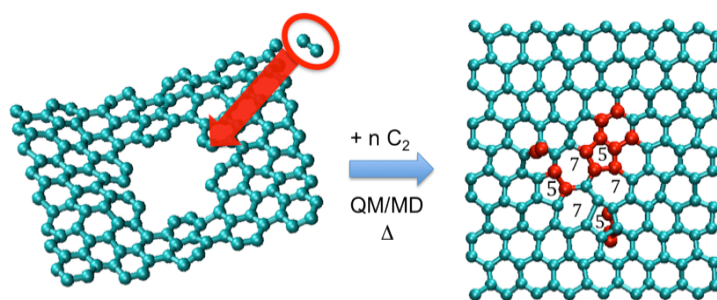


Figure 1. C_2 molecules used to gradually “fill” a hole in graphite in QM/MD simulations at 3000 K.

Kick: Constraining a Stochastic Search Procedure with Molecular Fragments

Matthew A. Addicoat^{1,2}, and Greg F. Metha²

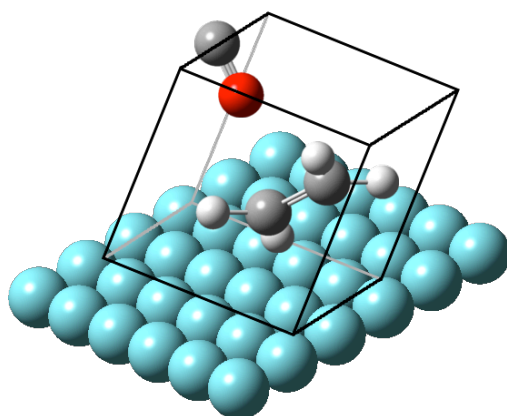
¹*Institute for Advanced Research and Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-8602, Japan*

²*School of Chemistry and Physics, University of Adelaide, Adelaide, South Australia 5005, Australia*

Predicting the structures of novel or unfamiliar stoichiometries is a daunting chemical task. A system of four unique atoms, ABCD, has six possible arrangements of atoms with a total of 56 permutations. Addition of a single atom to create ABCDE, now yields 15 possible arrangements with a total of 577 possible connectivities. The number of possible connectivities scales factorially with the number of atoms, such that linear ABCDEF alone has 360 permutations. Furthermore, each connectivity may have multiple stable conformers, meaning the problem rapidly becomes too large for manual exploration.

The Kick program, originally developed by Bera and coworkers [1] is a stochastic algorithm that generates molecular co-ordinates by randomly translating or “Kicking” each desired atom into a pre-defined box.

We have developed several extensions to this essential Kick methodology, most notably Kick-fragment [2] and Kickbox. The Kick-fragment method allows for molecules or fragments to be kicked (just like kicking a ball, each fragment rotates as well as translates). Multiple conformers of a single fragment can be kicked. In Kickbox, the box itself can be moved, allowing one to kick towards a macromolecular or surface target.



References

- [1] P. P. Bera, K. W. Sattelmeyer, M. Saunders, H. F. Schaefer III, P. v R. Schleyer; *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4287 (2006).
- [2] M. A. Addicoat, G. F. Metha; *J Comput. Chem.* **30**, 57 (2009)

CI-LCVB 法に於ける基底関数決定法

電機大理工 小畑修二

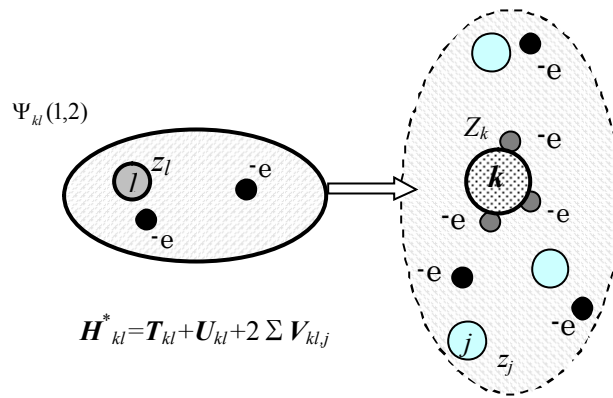


Fig.1 Insertion of the kl -bond into the other part of the system.

2体の波動関数を基底ベクトルとする CI-LCVB 法において、 kl 基底を決定する場合、他の基底を固定し、基底間相互作用を全て内在させたハミルトニアン

$$H_{kl} = T_{kl} + U_{kl} + 2V_{kl} \quad \text{----- (1)}$$

を用いて変分計算を行なう。本方法を採用することでCI法の原子波動関数組の係数を求める計算が非常に容易になると考える。本方法によりピリアル係数 $\cdot 2$ と結合距離の変分が実験データと一致し、基底関数が容易に求まる筈である。本方法を用いメタンの電子構造計算を行なう予定である。

マンガンクラスターの電子状態の理論的研究

阪大理¹、阪大蛋白研²、豊田理研³ 山中秀介¹、神田慧太¹、齋藤 徹¹、
磯部 寛¹、北河 康隆¹、川上貴資¹、奥村光隆¹、中村春木²、山口 兆³

光合成系 II の水分解反応活性サイトの X 線構造は年ごと又グループごと異なり、金属間距離等も EXAFS など別の実験結果との矛盾からも X 線障害による構造破壊の可能性が指摘される等混迷を極めていたが、2010 年国際光合成学会において Shen らにより X 線障害を避ける構造解析技術の開発および 1.9Å の解像度での PSII の構造の決定が発表された[1]。

PS II 系では MnCa クラスターの外側にダングリング Mn イオンが存在しそれが反応性と関連していると言うのが定説[2]であるが、安定スピン構造に大きな影響を与えるのは電子バッファーである(あるいはスピン構造調整部分である)コアのクラスターである。今回は、PS II の磁氣的構造研究の準備段階の研究として行っている Mn₄O₄ キュバンクラスターおよび Mn₂O₂ 二核錯体の磁氣的構造の研究の発表を行う。ただし、PS II 中でのクラスターの分子構造を用いるのではなく、以前の研究[3,4] の続きとして、Mn₂O₂ および Td 対称性を持つ典型的なキュバン型 Mn₄O₄ モデルクラスターの構造と磁氣構造の相関を第一原理計算に基づき調べる。電子状態理論としては B3LYP[5] を基底関数は LACVP* を主に用いる[6]。又、これらの基本ユニットにおける、マンガン酸化数 III, IV に対する安定スピン構造の依存性、および Mn の Ca イオンへの置換による (MnCaO₂ ユニット等の) 磁氣的な相互作用パスの影響について調べる。また、スピンプラストレーション、そして一般化スピン軌道 DFT(GSO-DFT)によるノンコリニアスピン構造[7]の安定化の可能性、さらにはこれらの結果を総合し、あらゆる磁氣的相互作用を組み合わせた分子磁性のスピン配列則の観点[8]から議論する。

[1] J. R. Shen, N. Kamiya, K. Kawakami, Y. Umena, (et al.) to be published.

[2] G. W. Brudvig, Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci , 363, 1494, 2008.

[3] H. Isobe, et al. Polyhedron, 24, 2767, 2005;K. Yamaguchi, et al.Polyhedron, 26, 2216, 2007.

[4] S. Yamanaka, R. Takeda, K. Yamaguchi, Polyhedron, 22, 2013, 2003.

[5] A. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1993,5648.

[6] E. M. Sproviero J. Inorg. Chem. 100,786, 2006.

[7] S. Yamanaka, K. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 77, 1269, 2004.

[8] K. Yamaguchi, et al. Molecular Magnetism, K. Itoh and M. Kinoshita, eds, Gordon and Breach, New York, 2000.

多変数変分モンテカルロ法を用いた鉄系超伝導体の有効模型の解析

東大院工： 三澤 貴宏，中村 和磨，今田 正俊

近年発見された鉄系超伝導体[1]はその超伝導転移温度のみならず、母物質の多彩な磁氣的性質が注目を集めている。特に磁気モーメントの大きさの物質依存性は顕著で、LaFeAsO の $0.3\text{-}0.6\mu_B$ [2]からFeTeの $2\mu_B$ [3]と幅広く分布している。この母物質の多彩な磁気構造を、第一原理計算を基に微視的な観点から統一的に理解することは、鉄系超伝導体の超伝導発現機構の解明に大きく寄与すると考えられる。そのために、我々は第一原理ダウンフォールディング法に基づくLaFeAsOの低エネルギー有効模型[4]を導出し、その模型を多変数変分波動関数法[5,6]を用いて解析した。有効模型はフェルミエネルギー近傍に存在するFeの5つのd軌道のみを自由度を残した模型になっている。このような多自由度の系に対して高精度な計算を実行するためには甚大な計算量が必要になるため、大規模な並列計算が必要である。

今回の発表では、この5軌道の有効模型の解析をもとにして、LaFeAsOの磁気構造への量子ゆらぎ及び空間ゆらぎの影響を調べた結果について述べる[7]。最近開発された次元縮約ダウンフォールディングの方法を用いて導出された有効模型[8]を解析したところ、実験結果と定量的によく合う結果が得られた(Fig.1 参照)。この解析から、LaFeAsOの有効模型は5軌道に6電子という中途半端なフィリングのため、各軌道の軌道占有度が整合した値を取れず、「軌道ゆらぎ」が非常に大きい状態になっていることがわかった。そのため、量子ゆらぎが非常に大きな影響をもたらし、平均場解に比べて、磁気秩序モーメントが大幅な減少することをしめした。これはLaFeAsOで秩序モーメントが非常に小さい反強磁性秩序が観測されていることと整合している。また、我々の計算結果から、磁気秩序モーメントが相互作用の関数として急激に立ち上がることがわかった。この振る舞いはLaFeAsOが量子臨界点、とくに一次相転移に近い量子三重臨界点近傍にいることを示唆している。

さらに、LaFeAsOの解析を通して、鉄系超伝導体の物質依存性が相互作用をスケールするひとつのパラメータ λ でよく説明できることを見出した結果についても説明する。有効模型のバンド構造のなかに存在するディラックノードが、多くの鉄系新超伝導体で反強磁性金属が幅広く存在している原因であることも説明する。発表では計算規模や並列化効率についても報告し、この手法の次世代スーパーコンピュータへの展開可能性も議論する。

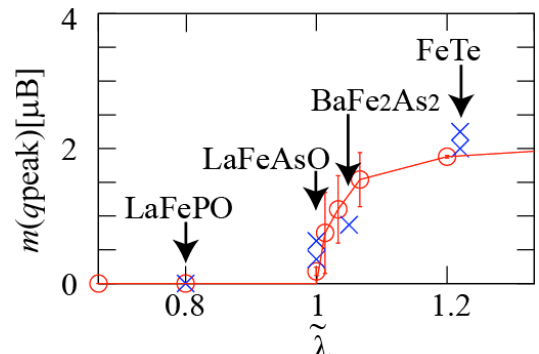


Fig. 1: 磁気秩序モーメント $m(q_{\text{peak}})$ の相互作用依存性(赤丸)。 $\tilde{\lambda}$ は相互作用をスケールする因子 λ を 0.75 倍したものを表す。磁気秩序モーメントの実験値は×で表している。

- [1] Y. Kamihara *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [2] C. de la Cruz *et al.*: Nature **453**(2008) 899; N. Qureshi *et al.*, arXiv:1002.4326
- [3] S. Li *et al.*: Phys. Rev. B **79** (2009) 054503.
- [4] K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093711.
- [5] D. Tahara and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 093703.
- [6] D. Tahara and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 114701.
- [7] T. Misawa, K. Nakamura, and M. Imada, arXiv:1006.4812
- [8] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, Y. Nohara and M. Imada: arXiv:1007.4429

量子モンテカルロ法を用いた精密計算：陽電子化合物と分子振動解析への応用

横浜市大院・生命ナノ 北幸海、小野寺理恵、立川仁典

原子や分子、そして固体に対する電子状態理論として、現在最も精密な第一原理法の一つが量子モンテカルロ(QMC)法[1]である。これまでに QMC 法は、主として多電子系に対して適用されてきたが、その高い汎用性・精密性から電子・陽電子混合系（量子多成分系）や、非調和ポテンシャル上での分子振動解析への応用が期待されている。そこで本発表では、我々が開発してきた多成分量子モンテカルロ法[2]等による、代表的な量子多成分系である(A)陽電子化合物の精密解析、および(B)二原子分子の分子振動解析の結果について発表を行う。各々の詳細は以下のようなものである。

【(A)陽電子化合物の精密解析】

陽電子は電子と同質量・同スピンおよび電荷+1 を持つ電子の反粒子であり、電子との相互作用により、2～3個の光子を放出しながら対消滅を起こす。物質中に入射された陽電子は、対消滅を起こす前に原子・分子との一時的な束縛状態である陽電子化合物を形成する事が示唆されているが、その寿命が短いために電子・陽電子状態や安定構造などの詳細は実験的に十分明らかにはなっていない。一方、陽電子化合物の理論的解析においては、例えば大規模な基底関数を用いた Full-CI 法でも、最も単純な陽電子化合物 ($[H^-; e^+]$) に対してさえ定量的に不十分である事が知られており[3]、より精密な分子理論による解析が必要不可欠である。そこで本研究では、陽電子化合物を精密に解析できる多成分 QMC 法を開発・実装し、HCN 分子の陽電子親和力をこれまでで最も精密に解析した[2]。また陽電子化合物形成が示唆されているアルカリ金属水素化物 (LiH, NaH, KH) に対しても、その陽電子親和力を精密に解析し、分子の双極子能率と陽電子親和力の間に強い相関関係を見出した。本発表ではこれらの結果に加えて、高精度試行波動関数を用いた二光子消滅速度の精密解析[4]の結果についても発表を行う。

【(B)二原子分子の分子振動解析】

原子核を古典的に取り扱った従来の第一原理計算では、プロトンなどの質量が軽く量子性が大きい粒子を含む系 ($H_3O_2^-$ や $N_2H_7^+$ 等) に対しては、安定構造すら定性的にも正しく解析する事はできない。また分子振動解析においても調和振動子近似を用いた場合、振動数を過大評価してしまうことが知られている。これは原子核の量子性を考慮する際、ポテンシャルの非調和性が無視できないためであり、その影響は水素結合系においては特に顕著である。そこで本研究では、非調和性が顕著に現れる系においても、精密な分子振動解析が可能な振動状態理論の開発を目的に研究を行った。本発表では二原子分子を例に、分子振動解析に対する QMC 法の有効性について報告を行う。

参考文献

- [1] B.L. Hammond, W.A. Lester Jr. and P.J. Reynolds; *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* (World Scientific, 1994). [2] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M.D. Towler, and R.J. Needs; *J. Chem. Phys.*, **131**, 134310 (2009). [3] M. Tachikawa; *Chem. Phys. Lett.* **350**, 269 (2001). [4] Y. Kita, M. Tachikawa, N.D. Drummond, and R.J. Needs; *Chem. Lett.* **39**, 1136 (2010).

重い電子系における電荷秩序の形成

京大理 吉田恒也、川上則雄

CePd₂Si₂ や CeIn₃ といった重い電子系では圧力下で反強磁性揺らぎを媒介とした超伝導相が実現する [1]。この物質では、温度-圧力相図を描いた際、反強磁性臨界点直上で超伝導転移温度が最大となっている。しかし、CeCu₂Ge₂、CeCu₂Si₂ では同様に相図を描いた際、反強磁性臨界点から大きく離れたところで超伝導転移温度が最大となる事が知られている [2]。さらに CeCu₂(Si_{0.9}Ge_{0.1}) では、反強磁性臨界点近傍そこから遠く離れた所の二つに超伝導相のドームが分かれる事 [3] から、これらの物質では超伝導の発現機構は反強磁性揺らぎのみでは説明できないとされていた。この問題に対し、三宅、渡辺らは Ce の価数揺らぎが重要になってくる事を以下の拡張周期アンダーソンモデルを用いた研究で指摘している。[4, 5, 6]

$$H_{PAM} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + V \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger f_{i,\sigma} + f_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U_{ff} \sum_i n_{i,\uparrow}^f n_{i,\downarrow}^f \quad (1)$$

$$H_{ePAM} = H_{PAM} + U_{cf} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma,\sigma'}^c n_{i,\sigma'}^f \quad (2)$$

ここで、 $c, (f)$ は $c, (f)$ 電子の生成消滅演算子であり、(2) 式第二項目が c - f 電子の相互作用を表す。

一方、この系の弱相関領域、かつ f 電子順位が浅い領域では価数揺らぎでなく、チェッカーボード型の電荷秩序を起こすことが指摘されている [7] が、強相関領域ではこの相の安定性は知られていない。また冒頭に述べたように、このモデルを系統的に解析することは重い電子系の超伝導の発現機構を理解するうえでも重要であると言える。

本研究では、このモデルを動的平均場理論+連続時間量子モンテカルロ法といった強力な数値計算手法を用いて、強相関領域における電荷秩序相の安定性に重点を置き系統的に解析を行った。その結果電荷秩序相が強相関領域でも安定化することが明らかとなった。当日は、 c - f スピン相関等の振る舞いも交えてこの事を報告する予定である。

参考文献

- [1] N. D. Mathur *et al.*: Nature **394** 39
- [2] A. T. Holmes *et al.*: Phys. Rev. B. **69** 024508
- [3] H. Q. Yuan *et al.* Science **302** 2104
- [4] K. Miyake, O. Narikiyo, Y. Onishi: Physica B **259-261** (1999) 676
- [5] Y. Onishi and Y. Miyake: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3955
- [6] S. Watanabe *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 236401
- [7] T. Sugibayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 024716

数値対角化と DMRG によるスピナノチューブの研究

原子力機構 SPring-8¹、兵庫県立大物質理²、青学大理工³、新潟大理⁴、東工大院理工⁵、
日大理工⁶ 坂井徹^{1,2}、佐藤正寛³、奥西巧一⁴、岡本清美⁵、糸井千岳⁶

スピナノチューブは、スピン自由度すなわち磁性を持つナノチューブとして、将来のナノデバイス等への応用を期待され、最近合成されたいくつかの候補物質について、その新機能・新物性の研究が進められている。我々は、その中で最も量子効果とフラストレーションが強い、 $S=1/2$ 三本鎖スピンチューブに着目し、計算科学的な手法を用いて、新しい量子現象の理論予測を行ってきたので、その成果を報告する。

フラストレーションが大きく不符号問題により量子モンテカルロ法が使えないので、数値的厳密対角化と DMRG(密度行列繰り込み群)により計算した。とくにギャップレス領域とその近傍では、システムサイズに対する対数補正が大きく、DMRG による長さ 100 格子点を超える計算でも、従来の有限サイズスケリングが困難であった。我々は修正した現象論的繰り込みとレベルスペクトロスコピーを用いて、以下のような新しい量子相転移を理論的・数値的に発見した：

- (1) ユニットが正三角形から二等辺三角形に変わる格子歪みにより、スピングャップが急激に消失する量子相転移。
- (2) 一次元鎖方向と鎖間方向の相互作用の比を変えたときのスピングャップ・ギャップレス量子相転移
- (3) 一次元鎖方向と鎖間方向の相互作用の比を変えたときの 3 分の 1 磁化プラトーが小消失する量子相転移
- (4) 3 分の 1 磁化プラトー周辺に現れる、並進対称性が自発的に破れる新しい量子相転移。

このほか、キャリア・ドープした場合に、カイラリティの自由度を起源とする新しいメカニズムの超伝導の可能性について議論する。これらの成果の詳細については、以下のレビュー論文を参照されたい[1]。

文献

- [1] T. Sakai, M. Sato, K. Okamoto, K. Okunishi and C. Itoi, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 403201 (2010) .

並列 DMRG 法によるスピンギャップの系統的調査

原子力機構シ計セ¹, CREST(JST)²理研³ 五十嵐 亮^{1,2}, 奥村 雅彦^{3,2}, 山田 進^{1,2}, 町田 昌彦^{1,2}

我々のグループで開発している並列 DMRG 法 [1, 2] をスピンラダー系に応用した結果を報告する。我々のグループでは DMRG を 2 次元格子に拡張するとき、leg 数分の格子を同一に扱うことで、1 次元系に近い精度を保つことできている。 $S = \frac{1}{2}$ Heisenberg 模型では並列化効率の高さから、6-leg、繰り込み数 $m = 1024$ までは物性研システム B で計算することができている。

今回は、 $S = \frac{1}{2}$ Heisenberg 模型に関して、2 次元 DMRG 法として一般的な snake 型の DMRG 法と比較した場合の精度と繰り込み数 m の関係について詳しく調べた結果について報告する。

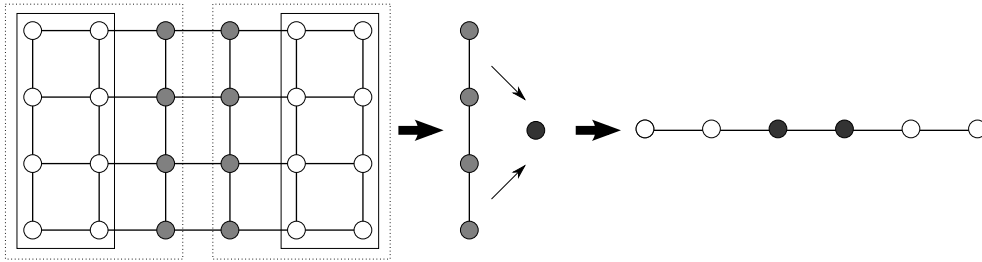


図 1 梯子系での DMRG の superblock の取り方 [2]

References

- [1] M. Machida, et al., Phys. Rev. A **77** 033619 (2008).
- [2] S. Yamada, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78** 094004 (2009).

2次元 VBS 状態におけるエンタングルメント・エントロピー

近畿大総合理工¹、学習院理²、東大物性研³、京大数理解析研⁴、SUNY at Stony Brook⁵

田中宗¹、桂法称²、川島直輝³、Anatol N. Kirillov⁴、Vladimir E. Korepin⁵

エンタングルメント・エントロピーは、量子情報科学のみならず、物性科学・量子統計物理学において極めて重要な概念になりつつある。1次元量子系の場合、エンタングルメント・エントロピーは多くの結果が調べられてきているが、2次元以上の量子系の場合についてはほとんど知られていない。我々は鏡映対称のグラフ上の VBS 状態におけるエンタングルメント・エントロピーを計算する手法を導き、正方格子上、蜂の巣格子上の VBS 状態におけるエンタングルメント・エントロピーの値を求めた。その結果、1次元 VBS 状態の場合によく知られている「エンタングルメント・エントロピー= $\log(\text{端状態の個数})$ 」の関係が成立しないこと、またエリア則の補正が存在することを示した[1]。

[1] H. Katsura, N. Kawashima, A.N. Kirillov, V.E. Korepin, and S. Tanaka, *Journal of Physics A*, **43** 255303 (2010).

光格子中にトラップされた2成分ボーズ気体の有限温度における振る舞い

東大物性研 大越孝洋、川島直輝

近年、光格子中に異種粒子を同時にトラップした系が実現されるようになった[1]。このような多自由度をもつ系では、それに起因して様々な量子相が出現すると期待されている。実際、有効モデルである2成分ボーズ・ハバードモデルの基底状態相図（ハードコアボゾンで、各成分は half-filling の場合）は、統計誤差を除いて厳密な結果を得ることができる量子モンテカルロ・シミュレーションによって明らかにされており、カウンター超流動相、チェッカーボード相、チェッカーボード+超流動相など新しい相の存在も確認されている[2]。一方、実験系で実現されるのは有限温度の系であるから、転移温度の決定を含めて有限温度での振る舞いを調べることは重要な課題である。

本研究では、2成分ボーズ・ハバードモデルの有限温度での振る舞いを、量子モンテカルロ法を用いて調べた。その結果、チェッカーボード+超流動相での有限温度においては、高温の無秩序相から温度を下げていくと、無秩序相→超流動相→チェッカーボード+超流動相、という2回転移が起きることがわかった。また、チェッカーボード相においても同様に、有限温度の中間相として超流動相が存在することを確認した。さらに、2成分超流動相の有限温度転移を調べたところ、2種類のボゾンのホッピングパラメータが異なるときには、それぞれの成分が別々の温度で転移することを確認し、有限サイズスケリングを用いて、転移温度の決定を行った。発表では、これらのシミュレーション結果とその解析結果を示す。

文献

[1] J. Catani *et al.*, Phys. Rev. A 77, 011603 (2008)

[2] S. G. Soyler *et al.*, New Journal of Physics 11, 073036 (2009)

希土類化合物の部分成分秩序化と結晶場効果

東大物性研 鈴木隆史, 富田裕介, 川島直輝

近年、希土類化合物において興味深い磁気秩序が報告されている。例えば、磁性を担う希土類原子が単純立方格子を組む TbCoGa_5 や ab 面内でシャストリーサザランド格子を組む NdB_4 に対するゼロ磁場下の帯磁率測定や弾性定数測定から、部分成分秩序化と呼ばれる相の存在が指摘されている[1]。 TbCoGa_5 の場合、 $T_{c1} = 35.5$ [K] で磁気モーメントの c 軸平行成分 ($c||$) の帯磁率 $\chi_{||}$ に、 $T_{c2} = 5.2$ [K] で c 軸面内成分 ($c\perp$) の帯磁率 χ_{\perp} に異常が現れる。この異常は2次相転移に由来し、 $T > T_{c1}$ の常磁性相で大きな帯磁率 ($\chi_{\perp} < \chi_{||}$) を示す $c||$ 成分 (モーメントの長い成分) が高温側の T_{c1} で秩序化する。 $T_{c1} > T > T_{c2}$ の中間相では $c\perp$ 成分は常磁性的に振舞い $c||$ 成分だけが秩序化した部分成分秩序状態が現れる[2]。 TbCoGa_5 の場合、常磁性相で長いモーメント成分を持つ $c||$ 成分が高温側で秩序化し、短い成分の $c\perp$ 成分が低温側で秩序化する。したがってモーメント間に異方性のある相互作用が働くと考えられる。一方 NdB_4 の場合、常磁性相領域での帯磁率は TbCoGa_5 と異なり $\chi_{\perp} < \chi_{||}$ を示し、 $T_{c1} = 17.2$ [K] で χ_{\perp} 、 $T_{c2} = 7.0$ [K] で $\chi_{||}$ に異常が現れ逐次相転移を示す。ここで重要な点は、モーメントの短い $c\perp$ 成分の帯磁率が高温側で異常を示し、 $c\perp$ 成分の磁気モーメントが先に秩序化する点である。一連の物質群で観測された部分成分秩序化はモーメント間相互作用に異方性に起因すると考えられるが、その異方性の起源はよくわかっていない。

本研究では希土類化合物で現れる部分成分磁気秩序のメカニズムと有限温度転移について調べた。 Nd^{3+} 、 Tb^{3+} のスピン軌道合成モーメントがそれぞれ $J=9/2$ 、 6 である点や有限温度転移を考察することから、磁気モーメントを古典的なベクトルスピンとして扱い、結晶場の効果を古典的な外場として古典ハイゼンベルグモデルに対するモンテカルロ計算を行った。その結果、結晶場4次の項まで考慮することで TbCoGa_5 や NdB_4 で報告されている磁気モーメントの逐次相転移 (部分成分秩序化) が起こることがわかった。特に NdB_4 を想定したシャストリーサザランド格子モデルの場合、モーメントの相互作用間に働くフラストレーションの為に、モーメントの短い成分が長い成分より先に秩序化することがわかった。

文献

- [1] R. Watanuki, et al., J. Phys: Conf. Ser. **150**, 042229 (2009), R. Watanuki, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2169 (2005), 固体物理 **44**, 937 (2009).
- [2] Naoyuki Sanada et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 073709 (2009).

三角格子反強磁性ハイゼンベルク模型における新奇な相転移

東大物性研 富田裕介、川島直輝

三角格子反強磁性体はフラストレーションを実現する最も単純な模型であるとされ、古くから実験・理論の両面で盛んに研究が進められている。特に近年、単純な理論模型では説明することのできない実験結果が報告され、実験を説明する理論的枠組みを探る試みが続けられている。

理論的に説明が困難な現象の一つとして、ランダムネスのない物質が示すガラス的ふるまいがある。この困難を解決する一つの解として、明示的には現れていない隠れたランダムネスの存在を示すことがある[1]。文献[1]では、スピンと格子の結合による効果を取り入れ、 $(Y, La)_2Mo_2O_7$ や $(Zn, Cd)Cr_2O_4$ などスピネル・パイロクロア物質において見られる転移温度のランダムネスに対する鈍感なふるまいの説明を行った。また他のランダムネス不在のガラス相を説明する他の方向として、粒子多体系におけるガラス転移やジャミング転移からの理解を目指す研究[2,3]も進められている。

今回我々は、可変長のスピンを用いることによって、三角格子反強磁性ハイゼンベルク模型においてガラス相が現れることを報告する。スピン間に働く相互作用は双一次、双二次の相互作用だけでガラス相を誘起する人工的な相互作用は導入されていない。系は、常磁性相、中間相、ガラス相と3つの相を示し、中間相では磁氣的秩序が見られるのに対し、ガラス相では磁氣的秩序は有限に留まり、磁氣的な秩序を形成しないことを確認した。本発表では、中間相、ガラス相の詳細と、これらの相が現れる機構について説明を行う。

文献

- [1] H. Shinaoka, Y. Tomita, and Y. Motome, arXiv:1010.5625v1.
- [2] K. Hukushima and S. Sasa, J. Phys. Conf. Ser. **233**, 012004 (2010).
- [3] H. Yoshino, T. Nogawa, and B. Kim, arXiv:1004.0585v2.

局所的な格子歪みと結合したパイロクロア反強磁性体におけるスピングラス転移

産総研¹、東大² 品岡寛¹、富田裕介²、求幸年²

幾何学的フラストレーションを持つ物質では、スピンドラムに凍結したスピングラス相が低温でしばしば観測されるが、その起源は十分に理解されていない。パイロクロア格子上的反強磁性体は幾何学的フラストレートスピンの典型例である。例えば、パイロクロア格子構造をもつ $(\text{Zn,Cd})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{La,Y})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 等の物質では、非磁性元素のランダムな置換に対して、スピングラス転移温度はほぼ一定の値をとる。この事実は、転移温度が乱れの大きさとスケールされる従来のスピングラス理論とは相容れない。また、 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では、実験で期待されるボンド乱れの大きさに対して、理論的な転移温度の見積りは実験値よりも一桁程度低い。これらの事実は、重要な要素が従来の理論に欠けていることを示唆している。一方、 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ では様々な実験において局所的な格子歪みの重要性が指摘されている。また、 $(\text{Zn,Cd})\text{Cr}_2\text{O}_4$ では、構造転移を伴った磁気秩序が微少な Cd 置換で壊された結果スピングラス相が現れるため、磁性と格子歪みの強い結合が期待される。このように、 $(\text{Zn,Cd})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{La,Y})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ における特異なスピングラス転移の発現には、磁性と局所的格子歪みの結合が重要な役割を担っていると期待される。

本発表では、パイロクロア・フラストレート磁性体におけるスピングラス転移において、スピン・格子結合が果たす役割を理論的に調べた結果について報告する[1]。具体的には、スピン・格子結合に起因する双2次相互作用を含んだパイロクロア格子上的反強磁性ハイゼンベルグ模型を古典モンテカルロ法により解析した。なお、この模型では、双2次相互作用のために低温でスピン共線性が発達し、準離散的な巨視的縮退が生じる。そのため、通常よく用いられるシングルスピンフリップ法では非常に状態更新が遅くなる。そのため、巨視的に縮退した状態空間内を効率的にサンプリングできる非局所更新アルゴリズム「ループアルゴリズム」[2]を開発し解析に用いた。また、物性研スーパーコンピュータ・システム B が持つ多数の CPU コアを効率よく使うため、温度分点、熱力学量の計算の際に使われる乱れのサンプル平均に対して、2重に並列化されたプログラムを作成し、1024 並列までの並列計算を行った。原理的に後者のサンプル平均に対しては計算が完全に独立であるため、並列化効率はほぼ 100%である。

スピングラス転移温度をボンド長乱れの大きさの関数として求めた結果、転移温度が局所的な格子歪みとの結合によって一桁近く増大されることを明らかにした。また、転移温度がスピン・格子結合の大きさと頭打ちになり、乱れの大きさにほとんど依存しない振る舞いを見出した。こうした特徴的な相変化は、スピン・格子結合によるスピン共線性の発達と、それに伴う熱揺らぎの抑制の観点から理解できる。これらの結果は、 $(\text{Zn,Cd})\text{Cr}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{La,Y})_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ で観測される高いスピングラス転移温度や非磁性元素置換によらない転移温度の振る舞いをよく説明する。

文献

[1] H. Shinaoka, Y. Tomita, and Y. Motome, arXiv:1010.5625.

[2] H. Shinaoka and Y. Motome, Phys. Rev. B **82**, 134420 (2010).

大規模モンテカルロ法で用いるクラスター生成アルゴリズムの検討

東大院工 松尾春彦、藤堂眞治

古典および量子モンテカルロ法でローカルフリップを用いるアルゴリズムは、臨界点近傍で相関長の増大による **critical slowing down** に悩まされる。この困難を克服するための手法として、**Swendsen-Wang** アルゴリズム[1] や **Wolff** アルゴリズム[2] に代表される、クラスターアップデートを用いるモンテカルロ法が開発され、効率的なアップデートが可能となった。

しかしながら、臨界点近傍では相関長の増大のため、クラスターアップデートを用いたアルゴリズムでは最大でシステムサイズ程度のクラスターを生成しなければならない。その計算量は無視できないものとなる。また、近年の計算機資源の増大により、シミュレーションの規模自体も増大しており、扱うクラスターのサイズ・数も非常に大きなものとなっている。そのため、効率の良いクラスター生成のアルゴリズムを考案することが必須である。

クラスター生成の代表的な手法として **union-find** アルゴリズム[3] がある。**Union-find** アルゴリズム高速化として、古くは **Hoshen-Kopelman** アルゴリズム[4] がよく知られている。近年ではネットワーク科学の研究にともないさまざまなバリエーションが考案されている。また、計算機のマルチコア化や、GPGPU の発展により、並列化といった方向でも研究が進められている[5]。

本講演では逐次版の **union-find** アルゴリズムを比較し、イジング模型やボンドパーコレーションの模型に適用し、並列化を含め、どういったアルゴリズムが大規模シミュレーションに適しているかを検討したい。

文献

- [1] Swendsen R H and Wang J S, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 86
- [2] Wolff U, Phys. Rev. Lett. 69 (1989) 361
- [3] Knuth D, The Art of Computer Programming, Vol. 1, Fundamental Algorithms 3rd edition (Addison Wesley, Reading, 1997)
- [4] Hoshen J and Kopelman R, Physical Review B vol. 14 (1976) 3438
- [5] Manne F and Patwary M M A, Proceedings of Eighth International Conference on Parallel Processing and Applied Mathematics (PPAM (1) 2009), Springer LNCS 6067, pp. 186–195, 2009

詳細つりあいを満たさないマルコフ連鎖モンテカルロ法

東大院工¹, CREST-JST²,

諏訪秀磨¹, 藤堂眞治^{1,2}

マルコフ連鎖モンテカルロ法は、多重積分を数値的に求める汎用手法であり、物理に限らず、化学、生物、医学、統計など、様々な分野で必要不可欠である。この手法では、標的分布（例えばボルツマン分布）に従ってサンプルを生成するために、つりあい条件を課す。手法の開発 [1] 以来、これまでのほとんどの計算では、つりあい条件の十分条件として詳細つりあい条件を課してきた。しかし、詳細つりあいは必要条件ではない。我々は最近、詳細つりあいを満たさずともつりあい条件を満たす遷移確率を与える、画期的なアルゴリズムを考案した [2]。このアルゴリズムは、重みの埋め立てという幾何学的な手続きにより、平均棄却率を最小化、もしくは完全にゼロにする (図 1)。また詳細つりあいを破る帰結として、正味の確率流が生じサンプリング効率を高める。状態変数が離散的な場合、我々の手法はそのままの形で応用できる。例えば 4 状態ポッツ模型の臨界点直上では、構造因子の収束がメトロポリス法の約 6.4 倍速まる。また磁場中の反強磁性量子ハイゼンベルグ鎖では、磁化の収束が熱浴法の 100 倍以上速まる [2]。今回我々はこのアルゴリズムを拡張し、状態変数が連続変数の場合においても、詳細つりあいを満たさない更新法を開発した。この拡張により、ほぼ全てのマルコフ連鎖モンテカルロ法において、我々の更新法が現在の最善の状態更新法であることを示す。

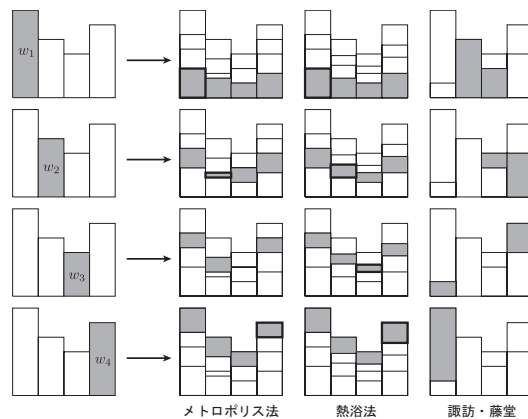


Figure 1: 我々の手法とこれまでの手法による遷移確率の決め方の比較。我々のアルゴリズムはこの図の場合、棄却率をゼロにすることができる。

[1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

[2] H.Suwa and S. Todo, Phys. Rev. Lett. **105**, 120603 (2010).

超並列マルチスケールシミュレーションで探る生体分子の自由エネルギー地形

東大院理¹、東大分生研²、JST-CREST³ 原田隆平^{1,2,3}、北尾彰朗^{1,2,3}

生体分子における自由エネルギー地形は、機能やフォールディングに関係する立体構造変化を特徴づける上で重要な指標の一つである。一般的に、分子動力学法(MD)を用いた構造探索により地形を計算する。しかしながら、存在する多数のエネルギー極小状態に構造が捕らわれてしまうため、効率的に地形を計算することは困難である。このような問題点をふまえ、本研究では生体分子における自由エネルギー地形を効率的に計算する手法である **Multi-Scale Free Energy Landscape calculation method (MSFEL)**を開発した。[1]

MSFELは、自由度の異なる2つのモデル(粗視化モデルおよび全原子モデル)を併用したマルチスケールシミュレーションを用いて効率的に自由エネルギー地形を計算する手法である。最初に、残基レベルで簡略化された粗視化モデルを用いたMDにより効率的に構造探索を行い、大まかな地形をおさえる。次に全原子モデルを用いたMDにより、得られた大まかな地形の詳細を並列計算で一斉探索する。個々の並列計算は、通信のない独立全原子計算であるため、並列化効率100%であり、超並列計算に適した手法である。最後に並列計算から得られたトラジェクトリを矛盾なく統合し、自由エネルギー地形を計算する。MSFELのフローチャートを図1に示す。

計算効率のベンチマークテストとして、Chignolin(10残基)およびVillin head piece sub-domain(35残基)にMSFELを適用した。並列計算として100本の独立全原子計算を行い、得られたトラジェクトリ群を矛盾なく統合することでフォールディング地形を計算した。通常のMDから計算した地形と比較して、いずれの場合も天然構造周辺に限られることなく、効率的に自由エネルギー地形を計算することができた。また、フォールディング過程における中間遷移状態も観測することができた。詳細は当日報告する。

Methods Multi-Scale Free Energy Landscape calculation method (MSFEL)

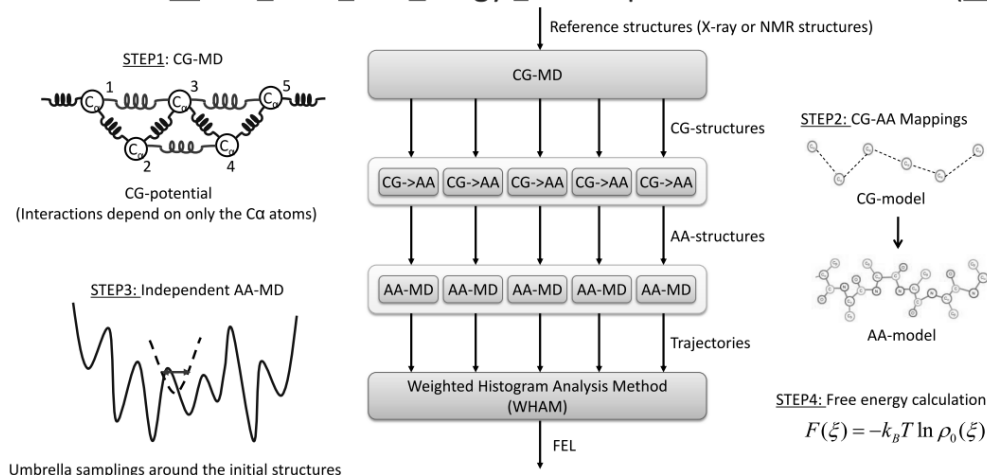


図1. MSFELのフローチャート

文献

[1] R.Harada and A.Kitao, submitted to *Chem. Phys. Lett.*

陽に溶媒を取り込んだ生体膜系分子シミュレーションの超並列計算に向けて

東大物性研 芝隼人、野口博司

生体膜系の計算モデルとして提唱された粗視化分子動力学法は、膜の変形や自己集合、更には発芽、動的な形態転移、融合など、様々な実験系で見られてきた現象の再現に成功している。粗視化分子動力学法の要所は、脂質分子・両親媒性分子の多くの自由度のうち本質的なもののみを抽出してモデル化しその自由度を減らすことによって、膜系の構造やダイナミクスの本質的部分をできるだけ少ない計算量で実現することにある。

多くが溶媒を自由度として扱わない粗視化分子動力学計算により解明されてきた一方で、溶媒の存在が積極的に関係する一連の現象が存在する。例えば、膜孔形成とそれに付随しておきる膜内外の溶媒輸送は、内外の浸透圧差によって起こる。膜の開裂には線張力のペナルティが発生するが、これらを現象論的に再現しようとするれば、溶媒自由度まで全て粒子として取り扱う **explicit solvent** の手法が比較的容易である。溶媒の関与する現象として他に例えば、剪断誘起の多重ラメラベシクル構造の形成などが挙げられるが、現在のところ未解明である。膜が破れトポロジーを変化させる経路が重要であるため、この問題が解明できるとすれば、膜を形成する粗視化分子モデルに陽に溶媒分子を加えた **explicit solvent** の手法による以上に容易な手法はないと考えられる。膜分子の複雑さを適切に捨象しつつ、溶媒粒子の流体効果がア・プリオリに困難なく与えられる手法が必要であり、それには多数の溶媒粒子を解くことのできる超並列計算が不可欠である。

以上の動機から、発表者はメッシュレス粗視化分子模型に溶媒を陽に取り込む **explicit solvent** 模型の超並列計算に取り組んでいる最中である。メッシュレス模型は膜の自己集合が可能な自由粒子の模型であり、膜粒子が平面上の配置を取ったときに再安定となるように、曲率発生に対してペナルティを与えるポテンシャルに従わせることで、膜弾性を実現する。この模型と溶媒粒子を連成した系を計算するための領域分割型の並列計算のコードを作成し、数百万～数千万粒子の溶媒粒子を取り入れた計算が可能となった。講演では、ベンチマーク結果とともに、初期の計算結果のデモンストレーションを行い、今後行う予定の計算について紹介できればと考えている。

文献

[1] H. Noguchi; J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 041007 (2009).

分子モデルから連続体記述へのマッピング：脂質膜・リポソームへの応用

産総研¹、CREST-JST² 中村壮伸^{1,2}、篠田渉^{1,2}

生体膜モデルである脂質膜や小胞体（リポソーム）のモルフォロジーを特徴付ける重要な量として膜の曲げ弾性や自発曲率がある。これらの物性を分子動力学（MD）シミュレーションから予測することは、分子論に基づく連続体モデルによるリポソーム系の定量的評価への第一歩であると言える。曲げ弾性や自発曲率は膜の法線方向に関する圧力プロファイルのモーメントとして計算することができることが知られている[1]。

従来の理論は膜の物性値は形状に寄らないと仮定されており、分子シミュレーションによる脂質二重膜の圧力プロファイルもこれまでほとんど平面二重膜で計算されてきた。我々は膜物性の形状依存性の有無を明らかにするため、球状リポソームの圧力プロファイルを計算する方法を開発した。その結果、圧力プロファイルにリポソームの内側と外側で非対称性があらわれ、自発曲率が形状依存性を示すことがわかった。

MD 計算は最近開発された粗視化分子モデルを用い、DMPC 分子によるリポソーム系のシミュレーションを行った。圧力場の計算は Irving-Kirkwood の積分路[3]を用いて行った。

文献

[1] S. A. Safran; *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, Westview Press (1994).

[2] W. Shinoda, et.al; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6836, (2010)

[3] P. Schofield and J. R. Henderson; *Proc. R. Soc. Lond. A* **379**, 231 (1982)

有効多体電子模型定義法の開発と層状高温超伝導体設計法への応用

阪大基礎工¹、草部浩一¹

物質中の強い電子相関効果は、ボルン・オッペンハイマー近似における表現で定常状態を扱う場合には、量子荷電揺らぎが無視できない効果を平均場近似の周りに発生することで生じる。この効果によって電子系の相転移が生じる場合には、密度汎関数法の枠組みでも、多配置参照型の有効多体模型を取り扱う方法論によって初めて収束計算結果を保証する検証が可能である。そこで、モデル空間理論を発生する密度汎関数変分理論[1]を開発してきた。相転移理論として密度汎関数理論を用いる場合には、この理論的開発によって電子系のモデル間の相転移の有無を適切に判定しうるということが証明されている。[2]

この講演では、自己無撞着な有効多体電子模型を与えるための基準となる LDA, GGA, meta-GGA, Hartree-Fock 近似を含んだ一般的な密度汎関数法の枠組みを初期条件として、フェルミ準位近傍での量子揺らぎ効果の評価を行う我々のモデル空間理論の方法が、層状高温超伝導体の理論設計[1]を与えることを示す。既に理論計算例が多く報告されている、銅酸化物高温超伝導体、鉄ヒ素系超伝導体、 MgB_2 及び一群の MNX において、そのバンド構造に共通の属性が、極めて局在性の高い 2 次元電子状態が層状構造をなしていることと、フェルミ準位近傍でそれと共存した対称性と空間分布の異なるバンドの存在が挙げられる。この特徴は、2 次元電子液体の積層構造に、2 体相互作用起源の層間または軌道間電子ペア散乱項までをもつ固定点ハミルトニアンが発生として纏めることが出来る。即ち、層間の 1 体飛び移り項が消失して、超伝導量子液体状態のみが安定化されているのである。この特徴が見出されない層状超伝導体では 10K 級の超伝導転移温度で留まっている。

密度汎関数変分理論に対するより重要な課題は、一群の有機物高温超伝導体に対する評価方法の確立である。2 次元性を内包する一群の有機結晶が知られている一方で、アルカリドーブされた C_{60} 超伝導体ではモット絶縁体近傍において最高の転位温度発生がある 3 次元性の超伝導状態が見られる。この場合に、局所超伝導揺らぎを強化する 2 体散乱過程が C_{60} 内の軌道間散乱であることは容易に想像されるが、この重要な散乱過程を密度汎関数変分理論の枠組みから同定することが期待される。このように、多体層間効果の表れとしての有効 2 体相互作用が、物質中の電子状態の特性に応じて発生し、結果として特徴的な量子秩序状態形成が与えられることになる。

磁性状態の表現においては、電流密度汎関数理論の適用が、さらに時間依存問題においては内部ゲージ場の運動方程式が、ボルン・オッペンハイマー断熱近似の範囲で既に同時に必要とされる。自己無撞着解を与える密度汎関数摂動理論で表現困難な場合には、非断熱効果を含んだ原子核運動の取扱いを強結合超伝導体の記述において必要とする。

文献

[1] K. Kusakabe: J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 114716 (2009).

[2] K. Kusakabe and I. Maruyama: preprint.

力学変形効果の第一原理計算手法開発とナノチューブ反応活性化への応用

阪大基礎工¹、Meenakshi 女子大² 草部浩一¹、細谷直樹¹、S. Uma Maheswari²

周期境界条件と FFT を用いるスーパーセル法では、構造変形を取り扱う際に幾つかの制限が付く。実際、繰り返し構造のみが計算対象となることから、セル変形を許しても一見限られた範囲の構造が示す現象しか捉えられない。しかし、適切なモデル化を行うことでこの困難を定性的に回避し、実験との定量的比較すら可能に出来ることがある。[1] 我々は密度汎関数法をベースにして擬ポテンシャル法が容易に適用できる平面波基底展開法を採用した計算技法により、力学変形効果が化学反応活性化を引き起こすことを示して[2]、ナノマテリアルに対する応用研究の推進を図った。

炭素ナノチューブ側壁と吸着金属原子の反応は、計算機実験では比較的弱いと見える。我々は、反応性が最も高いと期待される細いナノチューブにおける金属吸着では、より強い化学反応があり得ることを、構造最適化手法を用いて示した。具体的には W, Nb, Ta の吸着が Stone-Wales 欠陥(SWD)近傍で生じると、炭素間結合を破っても特徴的な金属・炭素間錯構造を好むことを見出した。さらに反応を高めるため、捩じれたナノチューブ構造を準備した吸着シミュレーションを試みた。これは、捩じれのピッチがスーパーセルサイズと整合すれば、構造最適化手法のみを利用して実現できる。計算の結果、W, Nb, Ta または Mo の吸着からナノチューブ側壁の大きな開裂を伴う反応が進行しうることを見出した。(図1) SWD は力学変形に対する構造緩和に伴って生じることから、一般的にナノチューブに対して力学的変形を与え、また溶液中などでこれら金属原子種を導入すれば、比較的容易にナノチューブの分解をも生じさせることが期待できる。さらに還元反応を起こせば、開裂したナノチューブ側壁を用いてグラフェン構造を発生させうることになる。このように、ナノチューブとクロスカップリング触媒との反応を予想出来たことになる。

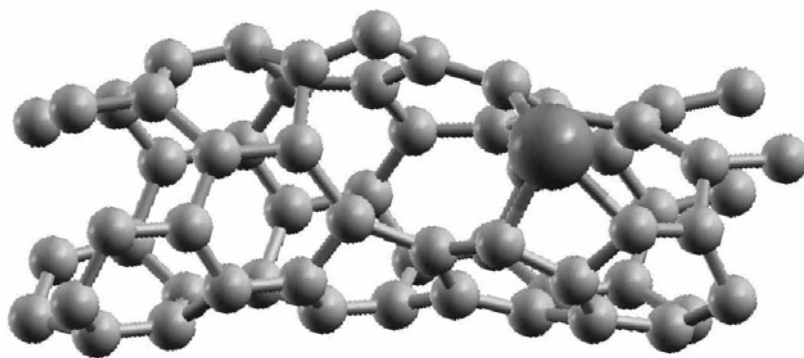


図1 タングステン原子吸着で開裂を生じた捩じれた(5,0)炭素ナノチューブ

文献

[1] H. Tanei, K. Tanigaki, K. Kusakabe, H. Ogi, N. Nakamura, and M. Hirao: *Appl. Phys. Lett.* **94**, 041914 (2009).

[2] N. Hosoya, K. Kusakabe, and S. Uma Maheswari: submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*

FM/graphene/FM 接合へのリカーシブグリーン関数法の適用

名大工¹ 平岩知大¹, 佐藤竜一¹, 井上順一郎¹

関大理工² 本多周太², 伊藤博介²

炭素原子からなる2次元蜂の巣格子である graphene はフェルミ準位近傍において特異な電子状態を有する。すなわち、価電子帯と伝導帯とがブリルアンゾーン内の2点 (Dirac 点) で接し、フェルミ準位近傍で線形のエネルギー分散関係を示す。このような電子状態は、通常非磁性金属、半導体および絶縁体とはまったく異なるものである。これまで、スピントロニクス分野では、非磁性金属や絶縁体をスペーサーとして用いる強磁性金属接合において発現する磁気抵抗効果がデバイスとして応用されてきた。これらの物質の代わりに graphene を強磁性金属接合のスペーサーとして用いた場合、その特徴的電子状態により、特異な電気伝導・磁気抵抗効果が発現することが期待される。本研究では、強磁性金属 (FM) として bccFe および fccNi を用いた擬2次元接合において、磁気抵抗効果が発現するか、発現するとすればその機構はどのようなものかを、線形応答理論およびリカーシブグリーン関数法を、現実的タイトバインディングモデルに適用して調べていく。

Graphene の zigzag エッジ端に FM をリード線として接合させた構造を用いる。bccFe のリード線は3原子層、fccNi のリード線は4原子層の厚さである。bccFe 層はエッジ1原子のみで接合する構造であるが、fccNi 層に対しては、graphene 層との重なりを大きくできるように、(111)方位の構造とする。

金属グラフェン接合においては、コンダクタンスに対するトンネル伝導の寄与が無視できないこと、磁気抵抗効果の発現機構として、金属接合の結果生じる有効的 Dirac 点のシフトと Dirac 点近傍での電子状態の変化が考えられることを報告してきた[1, 2]。BccFe/graphene/bccFe 接合における磁気抵抗効果においては、Dirac 点のシフトが主要な機構であり、その結果40%程度の磁気抵抗比が発現する。他方、fccNi/graphene/fccNi 接合では Dirac 点近傍での電子状態の変化が主であり、非常に大きな磁気抵抗比が発現する。これは、fccNi の多数スピン状態はおもに *s* 軌道に、少数スピン状態は *d* 軌道により構成されていることに起因する。しかしながら、Dirac 点近傍での電子状態の変化は組成に敏感であり、その結果磁気抵抗比も組成に強く依存する。さらに、電子散乱による影響も大きいことが予想される。

文献

[1] A. Yamamura, S. Honda, J. Inoue, and J. Itoh, *J. Magn. Soc. Jpn.* **34**, 34 (2010).

[2] S. Honda, A. Yamamura, T. Hiraiwa, R. Sato, J. Inoue, and H. Itoh, *Phys. Rev. B* **82**, 033402 (2010).

物性研共同利用 (K)

次世代ナノ統合(N)

計算科学イニシアティブ (C)

ポスターセッション 2

16時05分~18時00分

2011年1月6日 (木曜日)

エンタングルメント繰り込みを用いたフラストレーションのある量子スピン系の基底状態計算

京都大学大学院情報学研究科 原田健自

フラストレーションのある量子多体系は、一般に平均場を超える解析的アプローチが困難であるだけでなく、計算物理的な観点からも見ても、既存の数値的手法を寄せ付けない (例、**負符号問題**)。この事がフラストレーションのある量子多体系の理論的な解明を妨げている。そこで、我々は、フラストレーションのある量子多体系の為の数値的手法に、Vidalが提案した**テンソルネットワーク上のエンタングルメント繰り込み**というアイデア [1] を導入した研究を行っている [2]。

テンソルネットワークは、構造をもった波動関数の性質を一般的に議論するための理論的な道具であり、量子情報の分野でよく用いられる。各サイトの基底を固定すると、実空間波動関数 $\Psi(i_1, \dots, i_n)$ は各サイトの状態を表す添字 $\{i_1, \dots, i_n\}$ をもつテンソル $T_{i_1 \dots i_n}$ (図 1 中央) と見なす事ができる。テンソルネットワークとは、このテンソル T を小さな部分テンソルの集合 $\{T^\alpha\}$ のテンソル積により導出される合成テンソルに置き換えた物であり、特定の構造をもった波動関数のクラスを表す。そして、テンソル積をとる部分テンソルの添字 (足) 同士を線で結ぶ事で視覚的に表現する事ができる: 例えば、図 1(a) は密度行列繰り込み群法 (DMRG), 図 1(b) は数値実空間繰り込み群法の変分波動関数に対応するテンソルネットワークを表した物である。

Vidal の提案したエンタングルメント繰り込みとは、“**局所的なエンタングルメントを弱めて行う実空間繰り込み**” の事であり、このエンタングルメント繰り込みを全てのスケールに適用したテンソルネットワーク (図 1(c)) が量子多体系の量子状態を効率よく表現できるという仮説 “Multi-scale entanglement renormalization ansatz” (**MERA**) が提案されている。本報告では、我々が提案する三角格子に適した MERA を用いた異方的三角格子の $S=1/2$ 反強磁性ハイゼンベルグモデルの基底状態計算について報告する [3]。

文献

- [1] G. Vidal, Phys. Rev. Lett. **101**, 110501 (2008).
- [2] 日本物理学会 年次大会 (2009 年 3 月, 講演番号 30pTJ-10), 秋季大会 (2009 年 9 月, 講演番号 26QK-8).
- [3] 日本物理学会 年次大会 (2010 年 3 月, 講演番号 22pEH-9), 秋季大会 (2010 年 9 月, 講演番号 25pTE-3).

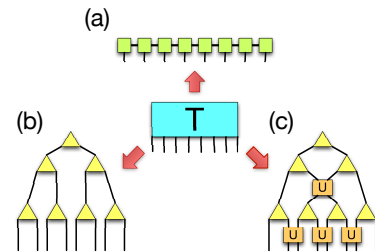


図 1: 8 サイト系の波動関数を表すテンソルネットワーク例.

スピン1の2次元ボース・ハバードモデルにおけるモット転移とスピン相関
 東北大工¹、NTT物性基礎研²、JST CREST³、東北大理⁴
 榎裕太¹、土浦宏紀¹、山下真^{2,3}、横山寿敏⁴

光格子中の冷却原子気体についての研究は超流動-モット絶縁体転移の観測以来盛んに進められており、近年では内部自由度が相転移や動的挙動等に与える影響について注目が集まっている。その為、光格子中でのスピン1の自由度を持つボース原子気体についても、次に示すスピン1のボース・ハバードモデルを用いた理論解析が実験に先駆けて精力的に行われてきた。

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ \alpha=0,\pm 1}} (b_{i,\alpha}^\dagger b_{j,\alpha}) + \frac{U_0}{2} \sum_i n_i(n_i - 1) + \frac{U_2}{2} \sum_i (S_i^2 - 2n_i)$$

ここで、 α, t, U_0, U_2 はそれぞれ、磁気量子数、原子のホッピング、スピンに依存しないオンサイトの反発力、スピンに依存するオンサイトの反強磁性的相互作用を表している。

これまでも1次元系については密度行列繰り込み群や量子モンテカルロ法等[1]によって、また2次元以上では平均場近似を用いた解析[2,3]が行われており、スピン1の系の特徴として、超流動相からスピンネマティック状態を持つモット絶縁相への1次転移が生じる事が示されている。

本研究では2次元のスピン1ボース・ハバードモデルについて、変分モンテカルロ法を用いてモット転移点近傍での解析を行う。フェルミ系やS=0ボース系におけるモット転移の記述には、グッツヴィラー型変分波動関数に長距離的な束縛効果を導入する必要がある事が示されており[4,5]、本研究においても同様の束縛効果を導入した。これにより顕著なエネルギーの改善とモット転移点の修正が認められた。また、n=1のモット絶縁相においてスピンネマティック相が現れる事を確認した (Fig.1)。

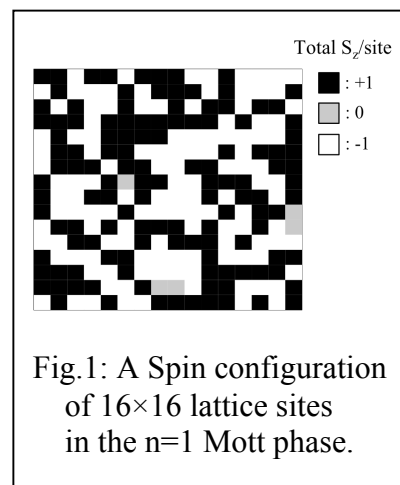


Fig.1: A Spin configuration of 16×16 lattice sites in the n=1 Mott phase.

文献

- [1] M. Rizzi, et al; Phys. Rev. Lett. **95**, 240404 (2005), G. G. Batrouni, et al; Phys. Rev. Lett **102**, 140402 (2009).
- [2] A. Imambekov, M. Lukin, and E. Demler; Phys. Rev. A **68**, 063602 (2003).
- [3] T. Kimura, S. Tsuchiya and S. Kurihara; Phys. Rev. Lett. **94**, 110403 (2005).
- [4] H. Yokoyama et al.; J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 114706 (2006), J. Phys. Chem. Solids **69**, 3356 (2008).
- [5] M. Capello et al.; Phys. Rev. Lett. **94**, 026406 (2005), Phys. Rev. Lett. **99**, 056402 (2007).

量子モンテカルロ法を用いた Z_2 ベリー位相の計算

東大院工 本山裕一、藤堂眞治

近年、従来の自発的対称性の破れだけでは説明しきれないような相転移現象が議論されている。それらを特徴付けるものとして、いくつかのトポロジカルな物理量が提案されている。そのうちのひとつとして、初貝により提案された局所 Z_2 ベリー位相[1]というものがある。これは局所的なハミルトニアンに時間反転対称性を破らないような摂動を付加し、その摂動を示すパラメータがパラメータ空間上の閉曲線を一周するときを得る位相（ベリー位相）であり、0もしくは π の2値に量子化され、その値はギャップの開いている限り安定である。

例えば量子ハイゼンベルグ系では、ある特定のボンドの相互作用にひねり（位相因子）を加えることで定義でき、シングレットボンド対をひねった場合は π が出る。これによってシングレットボンド対の配置パターンを調べることができる。

基底状態を計算する必要があるが、また経路積分で現れるボルツマン重みが複素数となるため、量子モンテカルロ法は使えないと考えられ、現在は厳密対角化によって計算がなされているが、計算できる系の大きさに限界がある。

本ポスターでは、 Z_2 ベリー位相を量子モンテカルロ法を用いて計算する手法について議論する。計算の原理としては、連続虚時間ループアルゴリズムにおいて、虚時間方向の境界条件を周期的境界条件ではなく固定条件にし、また計算に用いるハミルトニアンを虚時間の前半と後半で変えることにより、ベリー接続および位相を計算する。実際の計算例として、1次元ボンド交代鎖や梯子格子における計算を示す。

文献

[1] Y.Hatsugai; J. Phys. Soc. Jpn., 75, 123601 (2006).

GSO を用いた共鳴 Hartree-Fock 法の開発と正三角格子ハバードモデルへの応用

山形大理¹、山形大院理工² 富田憲一¹、丸山貴昭²

2次元正三角格子内の電子は、幾何学的フラストレーションのため、磁氣的長距離秩序を持たない基底状態(スピン液体)の可能性が指摘されている[1, 2]。従来の数値計算では、こうした磁気構造は相関関数を通してしか知り得なかったが、本研究では、より視覚的に磁気構造を見せることの出来る共鳴 Hartree-Fock(HF)法を紹介する。共鳴 HF 法では、(1)式のように、複数の非直交スレーター行列式の重ね合わせで波動関数を構築し、重ね合わせの係数と全てのスレーター行列式の軌道を変分原理に基づき最適化する。

$$|\Psi\rangle = \sum_{f=1}^{N_s} C_f |u_f\rangle \quad (1)$$

フラストレーション系のスピンは、120度反強磁性状態のように、co-planer な構造になっている可能性があるので、磁気構造を見るためには、スレーター行列式の軌道として一般化されたスピン軌道(GSO)を用いる必要がある。GSO は、スピンのみならず、空間的対称性も破るため、波動関数構築に際しては、対称性回復のための射影を実行する必要がある。射影には数千から数万に及ぶスレーター行列式の重ね合わせを必要とするが、この操作は並列化に大変適している。本講演では GSO を用いた共鳴 HF 法の定式化と 2次元正三角格子上の磁気構造について報告する。

文献

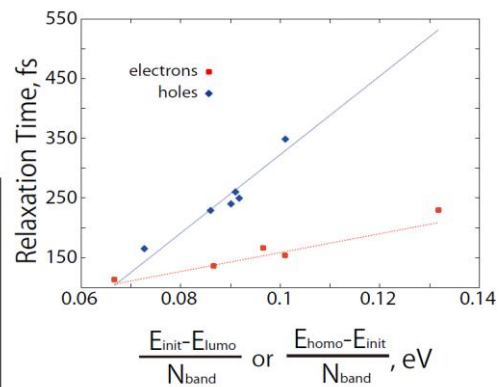
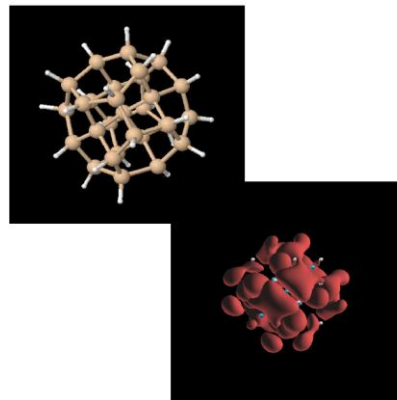
- [1] H. Morita, S. Watanabe, and M. Imada - J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109 (2002).
- [2] T. Yoshioka, A. Koga, N. Kawakami - PRL **103**, 036401 (2009).

Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots

京大院理¹、Univ. of Washington² 金賢得¹, Angeline B. Madrid², Oleg V. Prezhdo²

ナノスケールの半導体素子である量子ドットに閉じ込められた電子-正孔ペアは、従来のバルク半導体が見せなかった新しい物性を示すと期待されており、現在も多くの基礎的・応用的研究がおこなわれている。量子ドットの次世代光デバイスとしての可能性は、電子・正孔とフォノンの相互作用による励起エネルギーの散逸過程で決まるといってよい。本研究では、太陽電池素子として圧倒的シェアを誇るシリコンとゲルマニウム量子ドットについて、光励起後の電子・正孔とフォノンとの相互作用によるエネルギー散逸過程を時間依存第一原理シミュレーションにより初めて考察した。[1]

その結果、量子ドット内の状態密度がバルクのそれとは定性的に異なり、価電帯と電導帯でほぼ等しくなることを示し、しかもその対称な状態密



度にも関わらず電子が正孔よりずっと高速で緩和することを発見した。このような状態密度からは計れない非自明な緩和過程は、時間依存第一原理計算によってその緩和ダイナミクスに注目したからこそ発見することができたと言える。また我々は、この非対称な緩和は量子ドットとその表面を覆う水素原子との結合振動モードが電子とより強くカップリングしやすいことに起因することも突きとめた。さらに、励起エネルギー半減期から見積もられた電子・正孔の緩和速度がフォノン結合強度の二乗ときれいな比例関係にあることを見出し、新しいタイプのフェルミの黄金則が満たされていることも示した。本研究により、量子ドットの産業化へ向けて、従来のサイズ・形・組成の変更によってだけでなく、表面原子の操作によっても電子・正孔緩和ダイナミクスをコントロールできる可能性があることが示された。

文献

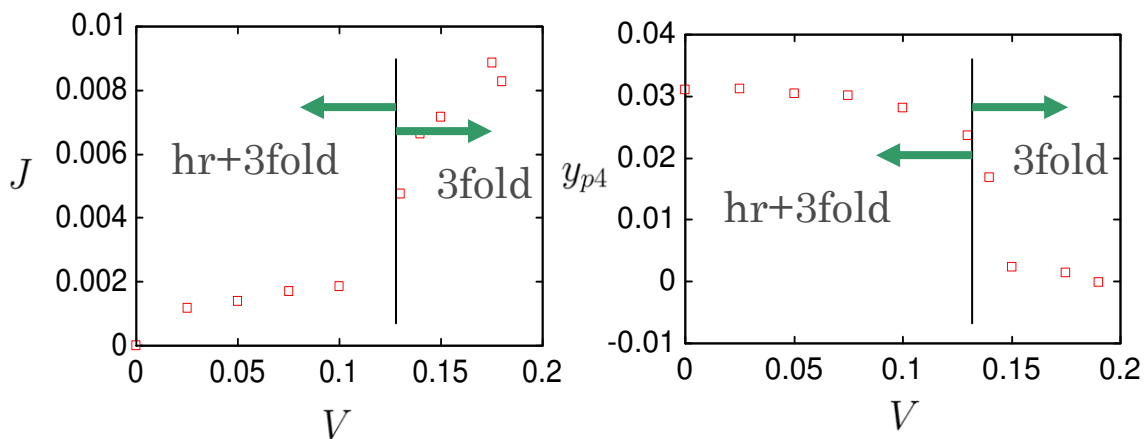
- [1] [1] [Kim Hyeon-Deuk](#), Angeline B. Madrid and Oleg V. Prezhdo, Dalton Transaction **45** (2009) 10069; Dalton Transactions' Most Highly Rated Articles; Special Issue "Solar Energy Conversion".

二次元電荷秩序相における非線形伝導についての理論的研究

分子研、総研大、JST-CREST 田中康寛、米満賢治

擬二次元有機導体 θ -(BEDT-TTF) $_2$ X で観測されている非線形伝導[1]を念頭に、三角格子上の電荷秩序状態における電圧の効果を調べた。 θ -(BEDT-TTF) $_2$ X は、伝導面のBEDT-TTF分子が異方的三角格子を組んだ3/4-fillingの系であり、例えば θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ では、低温で格子歪みを伴った一次転移を起こし水平ストライプ型と呼ばれる空間パターンの電荷秩序絶縁相を示す。一方、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsCo(SCN) $_4$ では電荷の長距離秩序は観測されないものの、X線の実験から水平ストライプ型と三倍周期型の電荷秩序の共存が観測されており、これは三角格子構造に起因するフラストレーションの効果により、様々な電荷秩序がエネルギー的に拮抗しているためと考えられている。特に、電圧下ではストライプ型の電荷秩序は弱められるのに対し、三倍周期型は影響を受けずに残ることが実験で示唆され、このことと非線形伝導との関連が議論されている。このような電荷秩序の空間パターンによる電圧効果の違いや、異なる電荷秩序が共存する場合の応答を調べることは、この系での非線形伝導のメカニズムを知る上で重要になると考えられる。

以上のことを動機として、異方的三角格子上でオンサイトと隣接サイト間の相互作用を持つ拡張ハバードモデルに、ストライプ型電荷秩序を安定化する分子回転に相当する格子歪みを考慮し[2]、電流電圧特性と電圧による電荷分布の変化を非平衡グリーン関数の方法[3]により調べた。その際、格子歪みによって水平ストライプ型と三倍周期型の電荷秩序両者の成分が共存する領域を調べた。その結果、電圧を増加すると格子歪みが解消され、それに伴い水平ストライプ型電荷秩序の成分のみが消えること、また三倍周期型の電荷不均化のみが残ることが分かった。これらの結果について、実験との比較を議論する。



電流(J :左図)と格子歪み(y_{p4} :右図)の電圧(V)依存性。hr+3fold は水平ストライプ型(hr)と三倍周期型(3fold)の電荷秩序の共存を表す。

- [1] F. Sawano *et al.*, Nature **437** (2005) 522.
- [2] Y. Tanaka and K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 053708.
- [3] K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 054705.

強相関電子系における熱起電力の温度・磁場依存性

原研先端基礎¹、CREST-JST²、オークリッジ国立研³、理研 CMRG⁴

松尾まり^{1,2}、岡本敏史³、小椎八重航⁴、森道康^{1,2}、前川禎通^{1,2}

コバルト酸化物 Na_xCoO_2 における巨大な熱起電力の発見を契機として、強相関電子系の熱電応答が活発に研究されている[1-3]。この巨大な熱起電力は、電子のスピンと軌道の自由度が与えるエントロピー輸送によって生み出されている可能性が理論的に示唆されている[2,3]。こうした中、弱い磁場の印加によって Na_xCoO_2 の低温域における熱起電力が大きく変化することが観測された[4]。

本研究では、この磁場依存性の起源が強い電子間の相互作用にあると考え、ハバード模型を用いて熱電応答係数の温度依存性と磁場依存性を理論的に調べた。数値計算手法としては、動的平均場理論 (DMFT) を用い、線形応答理論に基づいて熱電応答係数の計算を行った。DMFT は、電子相関を非摂動的に取り込みながら、一電子スペクトル関数のコヒーレントとインコヒーレントの両部分を扱うことができる手法である。相互作用する多体系を 1 サイト不純物問題に射影するため、不純物問題を数値的に解かなければならない。本研究では、不純物問題を解くための近似として、弱結合極限からの展開である反復摂動法と、強結合極限からの展開である非交差近似の両方を相補的に用いた。そして、電子相関が強いほど、磁場に対してゼーベック係数が低温で大きな応答を示すことを明らかにした。電子間相互作用が強くなると、伝導を担う準粒子バンド幅が強く抑制されるため、結果的に、外場としての磁場に対する応答とその不安定性が強調される。また、広い温度領域において温度に対するゼーベック係数の依存性を調べたところ、その振る舞いは単調ではなく、符号が変化する場合もあった。高温領域での計算結果は、すでに知られている高温極限の式[2]から予想される振る舞いと定性的に一致する。熱電応答係数の磁場や温度に対する敏感な応答は、強い電子相関による準粒子バンド幅の抑制によって理解することが出来る。

参考文献

- [1] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).
- [2] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev. B **62**, 6869 (2000).
- [3] W. Koshibae and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **87**, 236603 (2001).
- [4] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava and N. P. Ong, Nature **423**, 425 (2003).

動的密度行列繰り込み群法による Sr_2CuO_3 の光学伝導度の研究

京大基研 曾田繁利、遠山貴己

Sr_2CuO_3 は酸素の 2p 軌道と銅の 3d 軌道で構成される擬 1 次元的な電子構造を持ち、電荷移動型の 1 次元 Mott 絶縁体として知られている。この Sr_2CuO_3 の光学応答として、励起子による鋭い立ち上がりの特徴とする電荷移動励起による光吸収スペクトル[1]と、それよりも数百倍小さいスピン励起による光吸収スペクトル[2]が実験より報告されている。本研究では、この電荷移動励起とスピン励起の 2 つの異なるエネルギー領域の実験結果について、これらを同時に再現し、 Sr_2CuO_3 の光学応答とその 1 次元的な電子構造の解析を試みた。モデルとしては、隣り合うサイトの電子間クーロン相互作用を含む単一バンドの 1 次元拡張 Hubbard モデルに、この系の光学応答について電子-格子相互作用の重要性が指摘されていることから、Holstein 型の電子-格子相互作用を加えた Hubbard-Holstein model を採用する。計算手法としては、動的密度行列繰り込み群法と電荷移動励起に比べ数百倍小さいスピン励起のスペクトル構造の解析に適した直交多項式展開法[3]を採用し、光学伝導度の計算を行った。本研究の計算結果は、電荷移動励起とスピン励起の光学応答の実験結果を同時に再現した[4]。したがって、 Sr_2CuO_3 の 1 次元的な電子構造は本研究で決定されたパラメータを用いた 1 次元 Hubbard-Holstein model でよく記述できると考えられる。本研究発表では、上記の内容に加え、本研究で用いた動的密度行列繰り込み群法の大規模計算における並列化効率についても紹介する。

文献

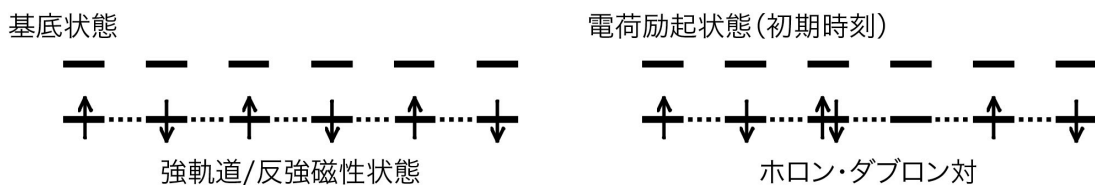
- [1] M. Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B* **70**, 085101 (2004).
- [2] H. Suzuura, H. Yasuhara, A. Furusaki, N. Nagaosa, Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2579 (1996).
- [3] S. Sota and M. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 054004 (2007).
- [4] S. Sota and T. Tohyama, *Phys. Rev. B* **82**, 195130 (2010).

時間依存密度行列繰り込み群法による 多軌道強相関電子系の実時間ダイナミクスの研究

原子力機構先端研 大西弘明

近年、強相関エレクトロニクス観点から、強相関電子系の絶縁体相や金属相といった劇的に特性が異なる電子相を、磁場や圧力などの外場によって精密に制御する試みがなされている。とりわけ、操作性が高いレーザー技術の進展に伴い、レーザー光を用いた電子相の動的制御が盛んに行われるようになった。例えば、マンガン酸化物において、レーザー光照射による電荷・スピン・軌道秩序絶縁体状態の融解と強磁性金属状態の発現が見出され、軌道秩序の動的な融解と回復の形成機構に高い関心が寄せられている。

こうした強相関電子系の実時間ダイナミクスを理論的に解明するには、非平衡条件下で多体問題を解く必要がある。本研究では、低次元多体電子模型の波動関数の実時間発展を高精度で解析できる数値計算手法として時間依存密度行列繰り込み群法を適用する。多軌道強相関電子系の電荷・スピン・軌道状態が、外部からの摂動に対してどのような応答を示すのかを、波束の実時間発展という視覚的観点から理解する試みとして、一次元 e_g 軌道縮退ハバード模型の電荷励起状態の波束ダイナミクスを解析した[1]。ここで、一次元鎖は z 軸方向とし、サイト当たりの電子数が一個の場合を考える。基底状態では、軌道の空間異方性を反映して、一次元鎖方向に伸びた $3z^2-r^2$ 軌道が占有された強軌道状態を取り、スピンは反強磁性準長距離秩序を示す。そして、電荷励起状態として、ホロン・ダブロン対の波束を生成させた状態を考える。初期時刻においては、ダブロンサイトでは同一軌道に二電子が詰まった状況になっている。局在したホロン・ダブロン対の波束は、時間発展とともにホロンとダブロンがそれぞれ伝播していく様子が観測される。ホロンはサイト間ホッピングを通して伝播するのに対して、ダブロン伝播については、サイト間ホッピングに加えて、オンサイトでの軌道間ペアホッピングが有効となる。そのため、ダブロンの伝播が乱され、ホロンに比べて半分程度の速度で伝播することが分かった。



文献

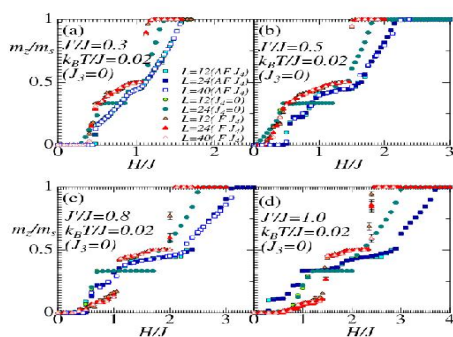
[1] H. Onishi, J. Phys.: Conf. Ser. 200, 012152 (2010).

Discrete Space Quantum System Solver (DSQSS)の開発と 2次元フラストレート磁性体への応用

東大物性研¹、NEC² ¹鈴木隆史, ^{1,2}坂倉耕太, ¹川島直輝

我々のグループでは格子上で定義された量子磁性体モデルをシミュレートする方法、経路積分表示に基づく量子モンテカルロ法のアルゴリズム開発を行っている。このアルゴリズムの適用範囲は広く、さまざまな条件下の量子磁性体に対する物性を高精度で計算できる。新機能を持ったナノ磁性デバイス設計・開発を促進するため、この計算手法を非専門家でも簡単に利用できるシミュレータの開発を進めている。そのようなシミュレータの存在は学術的観点からも意義深い。近年、古典的な平均場描像が成り立たないような量子揺らぎの強い系における(量子)秩序相の探索やその相に関連する相転移現象が凝縮系物理学における中心課題の一つとなっている。開発を行っているシミュレータを使えば、例えば実験家が実験結果を再現するパラメータ探索を行うといったことや、量子モンテカルロ計算を行った経験はこれまで無いが、予想される新しい量子臨界現象などを数値計算で確認してみることが可能である。また、本シミュレータは量子磁性体研究だけでなく、量子磁性体モデルと数学的構造が類似するボーズ粒子系にも適用可能である。とくに近年注目を集めている光格子中の極低温ボーズ気体に対しても、実験系で扱われる粒子数と同程度の粒子数を扱うことができることから実験系を丸ごと数値シミュレーションで再現することも可能である。我々が開発を行っているシミュレータは、ユニットセル情報、システムサイズ、相互作用、温度などの情報を入力することで、エネルギー、磁化、比熱、構造因子、相関関数といった物理量を、研究室に設置されたクラスターマシンや大型計算機にジョブを投入しその結果を受け取ることができる。本年度は(1)シミュレータを大型計算機でも利用可能とするための Web インターフェース改良、(2)計算結果をグラフ化する機能を追加し有限サイズスケールリングなどの解析を容易にするための支援ソフトの開発を行った。

講演ではこのシミュレータを使った研究の一例として希土類化合物 TmB_4 の有効モデル $S=1/2$ XXZ モデルに対して磁化曲線と磁場誘起秩序相について調べた例を紹介する [1]。 TmB_4 は磁性モーメントがシャストリーサザランド格子と呼ばれる正方形と三角形を組み合わせてできる格子上に並んだものが c 軸方向にスタックした結晶構造を持つ。図1はこの化合物の極低温領域で磁場をかけた場合に予想される磁化曲線の一例である。



このシミュレータを使って相互作用の組み合わせを変化させて磁化曲線を調べ、 TmB_4 に対する実験結果と比較することで物質特有のパラメータの予測を行った。また、磁化曲線中に現れる $1/2$ 磁化プラトー相と呼ばれる秩序相への有限温度転移に関して調べた。その結果、量子項によって中間相が安定化することを明らかにした。

文献

[1] T. Suzuki, Y. Tomita, N. Kawashima, and P. Sengupta, Phys. Rev. B 82, 21440 (2010).

図1: シャストリーサザランド格子 $S=1/2$ XXZ モデルの磁化曲線

四面体アンダーソン模型：強結合展開連続時間モンテカルロ法による解析

東大物性研、服部 一匡、常次宏一

幾何学的フラストレーションを有するクラスターにおける近藤効果および、非フェルミ液体状態の安定化は、近年の量子ドット系の技術的進歩とともに純粋な理論的興味からも大変重要な問題である。我々は本研究において、強結合展開連続時間モンテカルロ法[1]を用いて四面体上に不純物原子が配置した場合の不純物アンダーソン模型の解析を行った。

通常、クラスターサイズが大きくなると強結合展開の連続時間モンテカルロ法においては、計算コストの増大により物理的に興味のある温度領域に到達することが極めて困難になる。本研究では、局所ヒルベルト空間の量子状態を点群 T_d の既約表現で分類するとともに、モンテカルロ法で使われる行列演算を局所ヒルベルト空間の部分空間ごとに実行することによりこの困難を回避した[2]。講演では四面体配置による軌道自由度に由来する非フェルミ液体相と近藤効果による局在スピンの遮蔽される相について詳細に議論する。また、これらの相の発現領域が、クラスターの原子間の距離に依存するという事を誘起される RKKY 相互作用の観点から議論する。

文献

[1] P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, and A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. 97, 076405 (2006), P. Werner and A. J. Millis, Phys. Rev. B 74, 155107 (2006), K. Haule, Phys. Rev. B 75, 155113 (2007).

[2] A. Lauchli and P. Werner: Phys.Rev. B 80 (2009) 235117.

積層フリー層をもつ磁性トンネル接合における スピントルクの計算

日立基礎研、CREST-JST 市村 雅彦

Spin Transfer Torque in Magnetic Tunnel Junctions with Synthetic Ferrimagnetic Layers

磁性トンネル接合 (MTJ) における電流誘起磁化スイッチングは、磁性ランダムアクセスメモリの開発に向け近年、精力的に研究されている。特に、磁化フリー層に積層フェリ (SyF) 構造を用いた MTJ は、メモリへの書き込み電流の低減と磁化情報の保持 (熱的安定性) の相反する 2 つの因子を両立する可能性の高い構造として注目されている。

我々は、バリスティック伝導領域におけるスピン流、およびスピントランスファートルクを自由電子模型に基づき、SyF フリー層に対して解析した。その結果、SyF フリー層をなす 2 つの強磁性層がそれぞれある厚さの範囲で、また適当なバイアス電圧の下では、2 つの強磁性層の磁化が互いに反対向きであることを反映し、2 つの強磁性層の磁化に働くスピントランスファートルクも互いに反対向きであることを見出した。この逆向きのトルクは次のことを意味する。つまり、2 つの強磁性層の磁化が同一方向に回転し、電流誘起磁化スイッチングの観点からは協調的トルクとしてはたらく。その結果、メモリへの書き込み電流の低減の可能性を示唆する。また、SyF フリー層をもつ MTJ の各磁性層の電子状態をより一般的に扱えるタイトバイディング模型を採用し、スピン流の解析には Keldysh グリーン関数法を適用した結果に対して報告する。

本研究は、濱田智之氏、今村裕志氏 (産総研ナノシステム)、高橋三郎先生 (東北大金研)、前川禎通先生 (原研先端基礎) との共同研究である。本研究の一部は、文科省「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトの下で遂行された。

マルチフェロイック $RMnO_3$ のエレクトロマグノン励起の理論

東大工^A, ERATO-MF^B, 青学大理工^C, 理研 CMRG^D

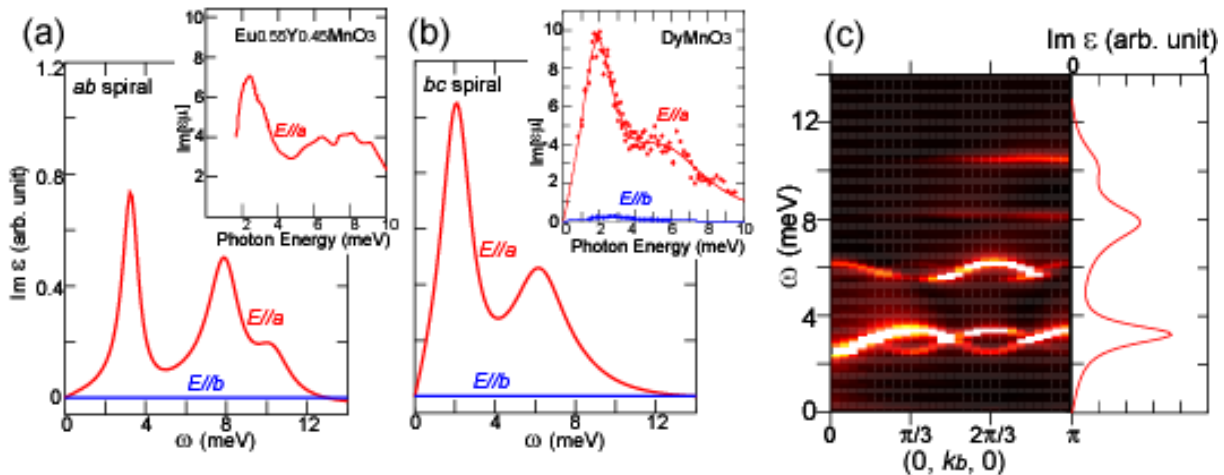
望月維人^A, 古川信夫^{B,C}, 永長直人^{A,D}

Theory of Electromagnon in the Multiferroic Mn Perovskites

Univ of Tokyo^A, ERATO-MF^B, AoyamaGakuin Univ^C, RIKEN-CMRG^D

Masahito Mochizuki^A, Nobuo Furukawa^{B,C}, Naoto Nagaosa^{A,D}

非自明な磁気構造に由来した強誘電性物質（マルチフェロイックス）において、磁気モーメントと電気分極の結合（電気磁気結合）がもたらす劇的な交差相関物性が、新機能物質の開拓という応用上の観点と基礎科学の観点から興味を集めている。とりわけ興味深い現象として、「エレクトロマグノン励起」を取り上げる[1]。この励起は、電気磁気結合を通じて「光の振動電場成分が誘起するマグノン」という新しいタイプの素励起であり、電場と電気分極の相互作用のエネルギースケールが磁場とスピンのそれに比べて大きいいため、巨大な応答と巨視的な数の励起を引き起こすことができる。その結果として期待される非線形ダイナミクスや動的相転移現象が期待される。多くのマルチフェロイック物質において、このエレクトロマグノン励起が実際に観測され、その性質も明らかになってきたが理論的理解を拒む多くの謎があった。我々は、マルチフェロイック希土類 Mn ペロフスカイト ($RMnO_3$) を対象に、その微視的なモデルの数値シミュレーションから、これらの謎を解明したので報告する[2]。具体的には、微視的モデルを時間発展方程式に組み込み、電場や磁場に対するスピンや電気分極の応答のダイナミクスを追うことで、THz 周波数領域に現れるエレクトロマグノンのスペクトルや分散を再現・解明した。現在我々が実験に先駆けて取り組んでいる「エレクトロマグノン強励起を用いた光誘起磁気相転移とそのダイナミクス」のシミュレーション結果についても述べる。



図：(a),(b) 光学スペクトルの理論、実験の比較、(c)計算で得られたマグノン分散

[1] 最近のレビューとして、N. Kida *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B 26, A35 (2009).

[2] M. Mochizuki, N. Furukawa, N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. 104, 177206 (2010).

多項式展開モンテカルロ法によるフラストレート電荷スピン結合系の研究

東大院工 石塚 大晃、宇田川 将文、求 幸年

多項式展開モンテカルロ法は、古典的な自由度と結合したフェルミ粒子系の熱力学的性質を効率よく精密に計算出来る手法のひとつである[1,2]。この手法では、従来のモンテカルロ法におけるフェルミ粒子の自由度に関する厳密対角化の部分、状態密度の多項式展開によって置き換えることで計算コストを下げている。従来の手法では計算コストが系の大きさ N に対して $O(N^4)$ で増えるが、多項式展開モンテカルロ法では $O(N)$ におさえられる。そのうえ、多項式展開が各基底ベクトルに対して独立に行えるため、通信量の少ない高い並列化効率による並列計算が可能であるという利点も併せ持つ。

次世代スーパーコンピュータなどの超並列計算機での計算を視野に入れると、この計算手法を用いることで、従来は取り組むことが難しかった大規模なメゾスコピックサイズのシステムに対する計算が可能となり、そうした大規模系で初めて見えてくる物理が格好の研究対象となる。いくつか考えられる例の中から、ここでは、格子構造のフラストレーションによって局所的な拘束条件が現れるような局在スピン系と相互作用する電子系の問題をとりあげ、大規模計算の必要性を議論し、ベンチマークの結果および予備的な計算結果などを紹介する。

文献

- [1] Y. Motome and N. Furukawa; J. Phys. Soc. Jpn., **68**, 3835 (1999).
- [2] N. Furukawa and Y. Motome; J. Phys. Soc. Jpn., **73**, 1482 (2004).

量子モンテカルロシミュレーションによるエンタングルメントエントロピーの計測

東大院工¹、CREST-JST² 金井龍一¹、藤堂 眞治^{1,2}

量子もつれとは量子系特有の性質である。量子もつれは重要な意味を持ち、近年様々な分野で研究されている。そのもつれを表す指標の1つにエンタングルメントエントロピーがある。エンタングルメントエントロピーは量子多体系における量子力学的相関の大きさを表す指標である。

ある量子系を部分系Aと部分系Bに分けた時、エンタングルメントエントロピー S_A は次のように表される

$$S_A = \frac{1}{1-n} \ln[\text{tr}_A(\rho_A^n)]$$
$$(n = 2, 3, 4, \dots)$$

$$\rho_A = \frac{1}{Z} \text{tr}_B e^{-\beta H},$$

ここで、 tr_B は部分系Bに関する部分トレースであり、 ρ_A は部分系Aの縮約密度行列である。

これまで、エンタングルメントエントロピーは厳密対角化や密度行列繰り込み群法を用いて計算されてきた。しかし、厳密対角化では小さな系しか扱うことはできず、密度行列繰り込み群法では一次元量子系しか扱うことはできないという問題点がある。これまで、多次元大規模量子系の計算は量子モンテカルロシミュレーションにより行われてきたこともあり、量子モンテカルロシミュレーションを用いたエンタングルメントエントロピーの計算が期待されているが、現在まで多次元大規模系で十分な精度を持つ量子モンテカルロシミュレーションの計算手法は確立されていない。

本研究で、我々はモンテカルロシミュレーションを用いて $n \geq 2$ でのRenyiエントロピーおよび $n \rightarrow 1$ の極限でのvon Neumannエントロピーの計測手法を開発した。この手法では、 n 個のレプリカが特殊な境界条件で結ばれた系の分配関数を求めることで、 $\text{tr}_A \rho_A^n$ を求めることができる。この特殊な系の分配関数を求めるために、個々の n における分配関数を直接求めず、レプリカ同士の境界条件に対して、レプリカ間で接続されているサイト数に関する古典Wang-Landau法[1]を用いて、配位の発生頻度の比を求め、マルチカノニカル法を行うことで分配関数を求める。さらに、近年開発された詳細釣り合い条件を破るマルコフチェーンモンテカルロシミュレーションを用いることで[2]、より効率的にサンプリングできることを示す。

文献

[1]F. Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, 2050 (2001); Phys. Rev. E **64**, 056101

[2]H. Suwa and S. Todo, Phs. Rev. Lett. **105**, 120603 (2010)

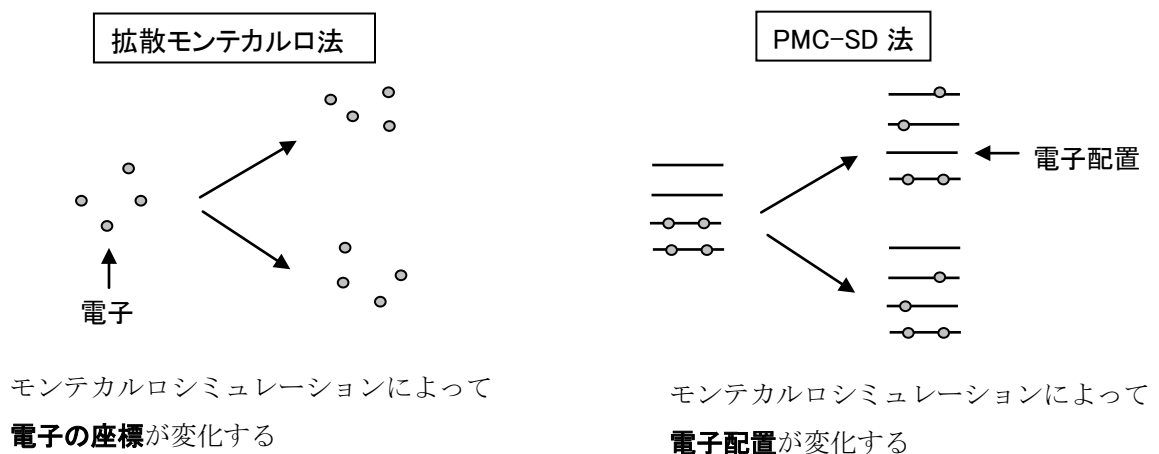
スレーター行列式を用いたプロジェクトモンテカルロ法

分子研 大塚勇起、永瀬茂

量子モンテカルロ法の1つである拡散(プロジェクト)モンテカルロ法は、高精度かつ高並列な電子状態理論として、近年、注目されている。拡散モンテカルロ法では、電子を関数ではなく粒子として表すために、全ての空間を考慮に入れたシュレーディンガー方程式の厳密解をシミュレートすることができる。しかしながら、粒子では電子の反対称性を表すことができないために、他の方法で求めた試行波動関数の節をそのまま利用するという近似が一般的に用いられている。結果として、精度が使用する試行波動関数に依存するという大きな問題が生じてしまう。

我々は、この問題を回避するために、下図のように拡散モンテカルロ法において、電子を電子配置(スレーター行列式)を用いて表すことを考えた(PMC-SD法) [1]。スレーター行列式は、電子の反対称性を自動的に満たすために、試行波動関数が不要になる。つまり、拡散モンテカルロ法とは異なり、PMC-SD法ではサンプル数を増やすことによって、確実に精度を上げることができる。この方法を小分子の基底状態に応用し、Full-CI解を再現できることを確かめた。また、既に理論を励起状態に拡張しており [2]、基底状態同様、励起状態の計算にも試行波動関数は不必要である。

当日は、詳細な計算アルゴリズムや、大規模並列計算を行うための課題などを議論する予定である。



文献

- [1] Y. Ohtsuka and S. Nagase, Chem. Phys. Lett. 463, 431-434 (2008)
- [2] Y. Ohtsuka and S. Nagase, Chem. Phys. Lett. 485, 367-370 (2010)

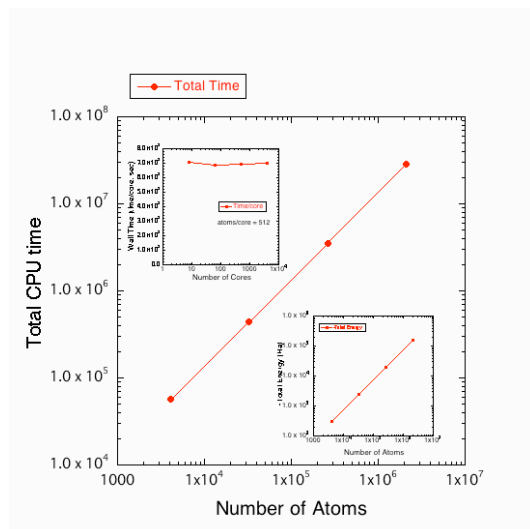
オーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST の大規模並列化について

物質・材料研究機構¹、University College London² 宮崎 剛¹、D. R. Bowler²

通常の密度汎関数法(DFT)にもとづく第一原理計算では計算量が系の原子数 N の3乗に比例して急激に増加するので、数千、数万を超える原子数を含む系に対する第一原理計算を実現するのは極めて困難である。我々が開発してきたオーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST は、計算に必要なメモリ量、演算量が系の原子数 N に比例し、超大規模系に対する第一原理シミュレーションの実現を可能とする。我々は今までに半導体表面ナノ構造物質や生体系において数万原子を含む系に対する第一原理計算を実現してきた。

CONQUEST では、密度行列を局在基底で表し、密度行列の局在性を用いることによってオーダーN 法を実現している。プログラムは、基本的にこの局在性を用いた並列化が行われているが、開発当初から並列化を考慮したプログラム作成が行われており、並列化効率は極めて高い。最近では、固体シリコンのテスト系に対して、数千コアを用いることによ

って200万原子を超える系に対する第一原理計算が実現されている¹。(左図)



今まで CONQUEST による並列計算はフラット MPI で行われてきたが、次世代スパコンでは、フラット MPI 並列に比べて

OpenMP/MPI のハイブリッド並列の優位性が指摘されている。このため、最近 CONQUEST をハイブリッド並列化する作業を行っている。講演では、CONQUEST で一番時間のかかる粗行列の行列積における並列化手法の説明と、この部分に対するハイブリッド並列化作業の現状を報告する。

文献

[1] D. R. Bowler and T. Miyazaki; J. Phys. Condens. Matter **22**, 074207 (2010).

バイアス印加ナノキャパシタの第一原理計算：軌道分離によるアプローチ

東大院工¹、ソウル国立大² 笠松秀輔¹、Seungwu Han²、渡邊聡¹

ナノ構造の静電容量の制御は、電子デバイスのさらなるナノスケール化、集積化を推し進める上で重要な課題の1つである。一方、静電容量を第一原理計算から求めるためには、金属/絶縁体/金属構造にバイアス電圧を印加し、キャパシタが充電された状況を計算する必要があり、通常の Kohn-Sham 密度汎関数法では取り扱うことができない。これまで、この制約を超えるための様々な方法論が提案されているものの、計算の効率や精度に問題がある、考慮することのできる構造に制限がある、あるいは複雑すぎて既存のプログラムに導入するのが難しいなどの理由で広く材料の計算に用いられてきたとは言い難い。そこで本研究では、フェルミレベル近傍の Kohn-Sham 軌道を 2 つの電極に分離し、それらを異なるフェルミレベルに基づいて占有させることでバイアス印可を考慮する、単純かつ適用範囲の広い新規のバイアス印加法（軌道分離法）を提案し、静電容量の計算に応用した。

本方法を VASP コード[1]に実装し、バイアス印可下で Au/MgO/Au キャパシタ（図 1）の全エネルギー計算と構造最適化を行った。

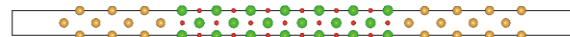


図 1 Au/MgO/Au キャパシタの計算モデル

そして、 $C=1/V dE/dV$ によって静電容量を評価し、その逆数を MgO の厚さに対してプロットした（図 2）。この直線の傾きからバルク MgO の誘電率を評価したところ、9.33 となり、バルクモデルにおいて密度汎関数摂動理論によって求めた値（9.59）とよく一致した。したがって、本方法によってエネルギーと力を正確に計算できていることが強く示唆される。また、直線の切片が負であることから、静電容量がバルクの誘電率から計算されるものよりも若干大きくなっていることがわかる。これは、静電容量を、一定の外部電場に対する分極から評価した先行研究の結果[2]と一致している。

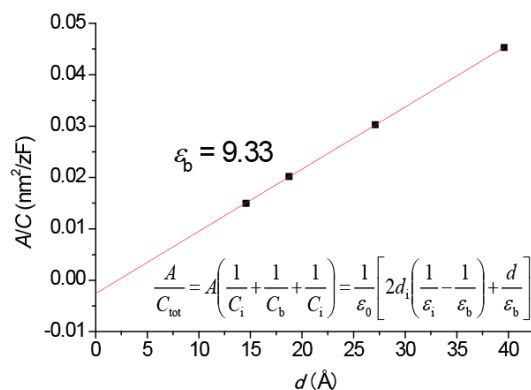


図 2 Au/MgO/Au キャパシタのキャパシタンスの絶縁体厚さ依存性

文献

[1] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

[2] B. Lee et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 24106 (2008).

単一スピンのスピンフリップ非弾性電流シミュレーション

東大院工 多田朋史、山本貴博、渡邊聡

近年、固体表面上の単一スピンの観測が非弾性電流測定から行われるようになり、単一スピンを利用したスピントロニクス、量子情報処理等のスピンドバイスへの展開が期待されている。しかしながら、非弾性電流観測によって得られる情報の詳細や、観測が及ぼす単一スピンへの影響に関しては不明な点が多い。そこで本研究では、局在スピンを持つ単一分子架橋系または表面上単一磁性不純物によるスピン反転を伴う量子輸送特性を明らかにすべく、強束縛近似のもとでスピンフリップ非弾性電子輸送特性をシミュレートした。

本研究では、最隣接相互作用（最隣接ホッピング t , t' ）のみを含む次元鎖、または非磁性金属からなる表面に局在スピンの交換相互作用 J を介して接続（吸着）しているモデル（図1）を計算対象とした。同モデルにおけるスピンフリップ非弾性電子輸送のシミュレーションには量子波束散乱法を適用した。

図2は、分子スピン次元架橋モデルにおいて、右向きに進行する Up-spin 波束（入射エネルギーは左領域次元鎖のフェルミレベルの場合）を入射した後の波束の透過・反射過程である。Up-spin 波束が分子サイトに到達後（約 90 step）、波束の一部はスピンフリップを伴い分子サイトを透過/反射していく様子（150 step 以降）が見てとれる。同様なシミュレーションをフェルミエネルギー以外のエネルギーを有する波束に対して行うことで、スピン透過に関するスペクトルが得られる。スピンフリップ確率はこの入射波束エネルギーに大きく依存しており、同モデルにおけるスピン間相互作用の対称性から見通しよくスピンフリップのエネルギー依存性が導ける事を見いだした。当日の発表ではその詳細を報告するとともに、磁場を考慮した際の非弾性電流の結果についても報告する。

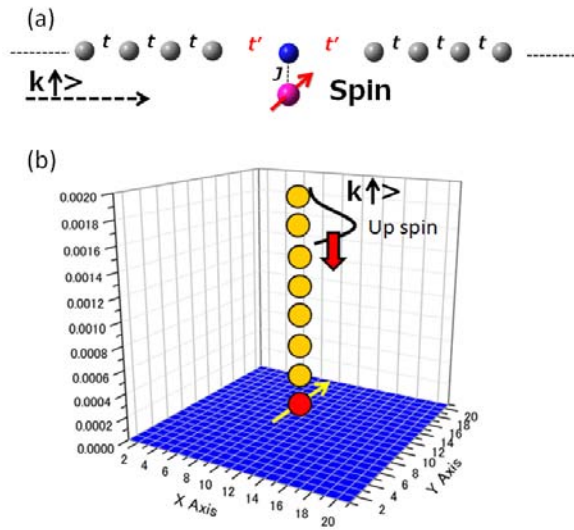


図1. (a)分子スピン架橋次元鎖モデル、(b)非磁性金属からなる表面への単一磁性金属吸着系。

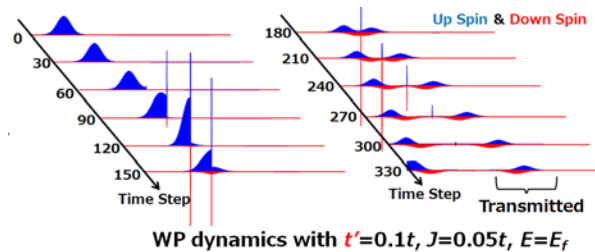


図2. 分子スピン架橋次元鎖モデルにおけるスピン分極した波束のスピン反転シミュレーション。

フラーレン分子架橋の電子輸送特性

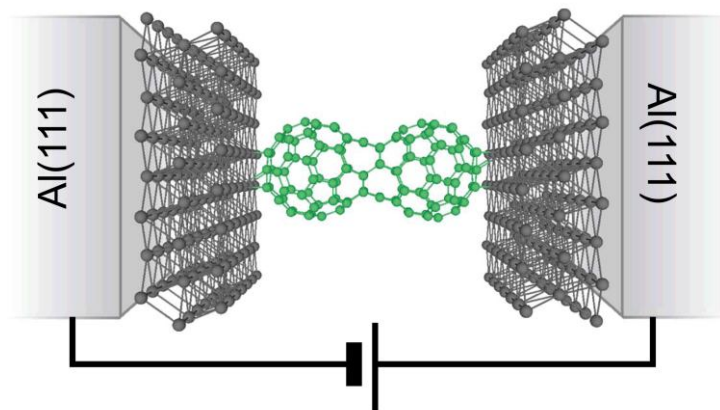
阪大院工¹, ユーリッヒ研究センター² 小野倫也¹, Nguyen Duy Huy¹, 塚本茂²

電子デバイスの微細化と高機能化が進むにつれ、ナノスケールの構造体(ナノ構造体)の電子輸送に対する興味が高まってきている。ナノ構造体のバリスティック伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレークジャンクション、リソグラフィといった技術を用いて電極間にナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。

分子系に関しても、ベンゼンチオールやDNA分子、自己組織化単分子膜1層のコンダクタンスの測定結果なども報告されている。近年ではフラーレンがピーナッツ状に重合した薄膜が導電性を示す実験結果[1]や、金属内包フラーレン鎖が導電性を示すという理論計算結果[2]も報告されている。

本研究では、我々が独自に開発した第一原理に基づくナノ構造体の電子輸送特性計算プログラム[3]を用いて、

尾上ら[1]によって報告されたC₆₀分子の重合鎖の電子輸送特性を図に示すような計算モデルを用いて解析した。発表では、C₆₀分子の重合前と重合後の電子輸送特性の違いについて紹介する。特に重合によるπ電子の電子輸送に対する寄与の変化について詳細に議論する。



図：電極間に挟まれたC₆₀重合鎖の計算モデル。

文献

[1] J. Onoe *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 595 (2003).

[2] T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **98**, 026804, (2007).

[3] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto: *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism* (Imperial College Press, London, 2005).

亀裂進展のマルチスケール・シミュレーション手法開発

名工大院¹、JST-CREST² 小林亮^{1,2}，中村貴英^{1,2}，尾形修司^{1,2}

亀裂の進展や圧入試験など、応力の集中する点において原子間結合の破断や組み換えが起こるような現象をシミュレートする場合には、原子スケールの現象と広範囲に広がる応力場の両方を高精度かつ効率的に扱うことのできる手法が望まれる。我々はこれまでに、分子動力学法(MD)と粗視化粒子法(CGP)を滑らかに接続し、原子スケール手法が必要な部分にのみ MD を適用し、周辺に CGP を用いることで大幅に計算コストを削減することのできるハイブリッド手法の開発を行ってきた。この方法の特徴は、(a)MD を適用した原子領域で生じた短波長の波が境界で反射することなく、長波長の波は透過する、(b)短波長の波が境界で散逸するにも関わらず、有限温度のシミュレーションが可能、(c)亀裂先端が移動するような場合でも、原子領域がそれを追従するように移動し、そのような場合でも精度は変わらない。本講演では、このハイブリッド MD-CGP 法を亀裂進展に適用した例を紹介する。

参考文献

- [1] R. Kobayashi, T. Nakamura and S. Ogata; Mater. Trans. **49**(11), 2541 (2008).
- [2] R. Kobayashi, T. Nakamura and S. Ogata; Int. J. Numer. Methods Engrg. **83**(2), 249 (2010).

実時間実空間電子ダイナミクス法大規模並列化計算プログラムの開発

分子研¹、総研大² 野田真史¹、信定克幸^{1,2}

数 10nm 程度までのナノ構造体における光誘起電子ダイナミクスを第一原理計算の観点から調べた研究はまだ報告されていない。そこで、本研究でこの様なナノ構造体光学応答の大規模計算に適した実時間実空間電子ダイナミクス法プログラムを開発することを目的とした。

これまで我々が開発してきた時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法 [1,2] を、MPI 及び OpenMP によるハイブリッド大規模並列化計算に向けて大幅拡張した。具体的には、軌道並列とメッシュ並列を組み合わせた並列化を行い、基底状態計算に Multigrid 法の採用、及び RMM-DIIS 法の採用等を行った。また、ハートリーポテンシャルを求める際に用いられる多極子展開において、多極子の数を減らすことにより計算時間の短縮を試みた。ピラジン-ナトリウムクラスター及び C₆₀ フラーレンを対象として、レーザー光誘起電子ダイナミクスの計算を行い、並列化効率の向上やアルゴリズムのさらなる改良を行った。

ピラジン-ナトリウムクラスターにおいて、多極子の数を原子の数である 17 個から 8 個に減らしてレーザー印加時における誘起双極子モーメントを計算したところ、図 1 に示すように結果が一致した。また、C₆₀ フラーレンの線形応答に関して、多極子の数を 8 個に減らしても同様の結果を得た。そこで、多極子の数を 8 個にして、C₆₀ フラーレンの円偏光レーザー印加時のベンチマークを行った結果、物性研のマシン Altix ICE での 1024 コアの計算時間が 1 コアの計算時間と比べて約 500 倍であるという結果を得た。

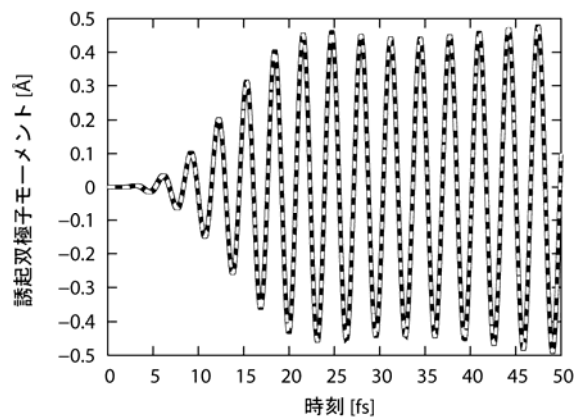


図 1: レーザー印加時におけるピラジン-ナトリウムクラスターの誘起双極子モーメント。黒の実線は多極子の数が 8 個、白の波線は 17 個のときの結果である。

文献

- [1] K. Nobusada and K. Yabana; Phys. Rev. A, **75**, 032518 (2007).
- [2] T. Iwasa and K. Nobusada; Phys. Rev. A, **80**, 043409 (2009).

高強度パルス光伝播を記述するマルチスケール・シミュレータの開発

筑波大計科セ¹、筑波大数物科²、関西原研³、Univ. Washington⁴

矢花一浩^{1,2}、杉山健²、篠原康^{2,3}、乙部智仁³、G.F. Bertsch⁴

物質内の光伝播や物質表面での光の反射・屈折といった現象は、通常マクスウェルの方程式により記述される。そこでは、次の2点が基本的な前提として仮定されている。

・光による電子の運動は量子力学に摂動論を適用することで記述され、誘電率等の線形応答係数で表わされる。

・紫外光よりも長波長の光に対しては、光伝播の空間スケール[μm]と光が誘起する電子ダイナミクスの空間スケール[nm]が乖離していることから、巨視的電磁場と微視的電磁場を区別することが有効である。

ところが、最近のレーザー技術の発展により、今日の光科学では上記の前提が成立しない高強度パルス光を用いた実験研究が著しい進展を遂げている。すなわち、

・光の電場強度が物質内で電子を束縛する場と同程度となると電子応答は非線形となり、物質の光応答を誘電関数により記述することはできなくなる。

・超短パルス化により、振動数を用いた記述は有効ではなくなり、実時間での記述が必要となる。

・回折限界を超えた、光の波長以下での物質の応答や物質の加工が行われている。

このような高強度・超短パルス光と物質の相互作用を記述するには、電磁気学(Maxwell方程式)と量子力学(シュレディンガー方程式)を同時に解き進むマルチスケール・シミュレータの開発が必須である。我々は、電子ダイナミクスに対して時間依存密度汎関数理論を用い、Maxwell方程式と時間依存Kohn-Sham方程式を同時に解き進む計算法の開発を進めている。

本ポスターでは、

1. 空間スケールの分離(光波長[μm]と電子ダイナミクス[nm])は仮定するが、電子応答の非線形性をフルに取り込み、Maxwell方程式と時間依存Kohn-Sham方程式を結合し、空間スケールの分離を行う理論の枠組みの提案
2. 直線偏光が誘電体に入射する1次元光伝播を例に、マルチスケール・シミュレータの開発状況の紹介

に関して、報告を行う。

相対論的擬ポテンシャル第一原理計算の開発、応用、高速化

金沢大理工¹、金沢大自然² 小田竜樹¹、後藤純平²、原口辰也²、荒木篤志²、辻川雅人²

ナノ構造の物性においては、表面・界面の存在あるいは波動関数の局在化に伴う磁気分極の安定化などにより、スピン軌道相互作用が重要な働きをする。計算物質科学においてもこのような相互作用を顕に導入し物性を明らかにすることが必要となっている。とくにこういった計算方法は、原子スケールサイズの微細加工技術の発展の中で、極めて重要となる。2成分スピノル型波動関数を導入し[1]、スピン軌道相互作用を取り入れた第一原理分子動力学計算コード(CPVO)を開発し[2]、順次応用計算を進めてきた[3-7]。本講演では、典型的な応用計算の結果を発表し、並列計算機に対する高速化の進捗状況についても報告する。

空間反転対称性が破れた表面や界面の系においては、スピン軌道相互作用を起源とする興味深い電子状態が実現する。ラシュバ効果はその一つで、各電子軌道のスピン量子化軸について特徴的な様相を示す。これは電子が受ける有効電場と電子軌道(運動量演算子)および電子スピンの3者の相互作用の結果として現れる。一般的に知られている Γ 点まわりのラシュバ効果の他にも、2次元ブリュアン域の境界点で量子化軸が渦型を示すラシュバ効果や面直量子化軸等の興味深いスピン分裂が、本計算コードの計算およびスピン分解光電子分光測定の双方で得られている[4,6]。

スピン軌道相互作用は、磁性体の磁気異方性の起源の1つとして重要である。スピントロニクス分野では、最近、電気磁気効果の一つとして磁氣的性質を電場で制御することが注目されている。本計算コードに、大谷-杉野[8]により開発された有効遮蔽媒質の方法を導入したが、磁性薄膜表面に電場を印加したときの磁氣的性質、特に、磁気異方性エネルギー変化の研究を行っている[3,5,7]。これらの研究を通して計算科学的手法をスピントロニクス材料の探索に役立たせることが可能であるとの見通しを得ている。次世代スーパーコンピュータ等のアーキテクチャの性能を遺憾なく発揮するための高速化については、MPI並列と OpenMX 並列を同時に採用した計算コード開発作業をすすめており、現在得られている計算効率について議論する。

文献

- [1] T. Oda et al., Phys. Rev. Lett., **80**, 3622 (1998).
- [2] T. Oda and A. Hosokawa, Phys. Rev. B, **72**, 224428 (2005).
- [3] M. Tsujikawa and T. Oda, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 064213 (2009).
- [4] K. Sakamoto et al. Phys. Rev. Lett., **102**, 096805 (2009).
- [5] M. Tsujikawa and T. Oda, Phys. Rev. Lett., **102**, 247203 (2009).
- [6] A. Araki et al., J. Phys.: Conference Series, **200**, 062001 (2010).
- [7] M. Tsujikawa et al., J. Appl. Phys., (2011), accepted for publication.
- [8] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B, **73**, 115407 (2006).

FMO-LCMO 法による生体系分子の電子状態解析

東大院理¹, 物材機構 MANA², JST CREST³, JST さきがけ⁴, 物材機構環境拠点⁵

小堀知輝^{1,2}, 袖山慶太^{2,3}, 館山佳尚^{2,3,4,5}, 常行真司¹

近年京都大の北浦和夫氏等によって開発されたフラグメント分子軌道(FMO)法[1]によって、タンパク質や DNA のような巨大な生体分子の第一原理に基づく取り扱いが可能になった。FMO 法では、系をフラグメントと呼ばれる部分系に分割し、次いであらゆるフラグメントおよびフラグメント・ダイマーについて電子状態計算を実行する。最後に系全体の全エネルギーおよび密度行列を、それら部分系の計算結果を用いて近似的に求める。この手法の利点は、系全体に関わる莫大な二電子積分や対角化の計算コストを回避できるだけでなく、フラグメント間相互作用を計算することで、単に全系について一電子方程式を解いただけでは得られない系の内部構造の情報を引き出せることである。ただし従来の FMO 法は、系全体の一電子ハミルトニアンについては何も言及していないため、全系の軌道エネルギーや波動関数を算出することは不可能である。本研究では、FMO 法に基づく新しい電子状態計算手法(FMO-LCMO 法[2])を提案する。FMO-LCMO 法では、従来の FMO 法によって計算される各フラグメントおよびフラグメント・ダイマー (FMO3 ではトライマーも含める) の電子状態を利用することで、系全体のハミルトニアンを構成する。この際ハミルトニアンを表現する基底系を原子軌道からフラグメント分子軌道に変換することで、系全体の波動関数はフラグメント分子軌道の線形結合 (Linear Combination of Molecular Orbitals) で表されることになる。この基底変換により、特に HOMO, LUMO 近傍の軌道だけに着目することで、巨大な行列の対角化コストを大幅に削減できる。こうした FMO-LCMO 法における一連の手続きを経て算出した HOMO, LUMO 近傍の電子状態を、いくつかのタンパク質や DNA を計算事例として紹介する。

文献

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313** (1990) 701.
- [2] S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, Kiyoyuki Terakura and Hidetoshi Fukuyama, Chem. Phys. Lett. **476** (2009) 104.

一般化された質量を用いた第一原理MDの高速化

産業技術総合研究所 土田英二

第一原理分子動力学計算を行う場合には、常に計算の負荷が非常に高いという難点があり、高速化するような手法が強く望まれている。本研究では、原子の質量を一般化し、有限温度における位相空間の探索を効率化するようなアルゴリズムについて紹介する。通常、原子の質量は原子の座標に依存しない対角型の行列で与えられるが、この方法では原子座標に依存するような非対角行列に拡張する。即ち、ハミルトニアンは以下の式で表せる：

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i M_{ij}^{-1}(\mathbf{q}) p_j + U(\mathbf{q})$$

この行列Mの成分を古典的な力場で近似することで、位相空間が等方的になるような変換を行うことができる。また、運動方程式の数値積分についても効率の良い方法を開発した。液体の水（64分子系）について検証を行い、アンサンブル平均を不変に保ちつつ3倍程度の高速化を実現できることを示した。本手法は特に平衡状態における平均構造や自由エネルギー計算において有用であると期待できる。

文献

- [1] E. Tsuchida, *Ab initio* mass tensor molecular dynamics
(<http://arxiv.org/abs/1009.4087>).

多成分量子モンテカルロ法を用いた電子正孔系の研究

北陸先端大・情報科学 前園涼

電子正孔がなす多体系は、エキシトンの形成によるモット転移や量子凝縮など興味深い相制御の舞台を提供する。GaAs/AlGaAs を用いた超格子構造などで、励起子の再結合寿命を長く持続させる系が実験的に実現しており、エキシトンを素材とした量子凝縮を探る舞台を提供している。この系の振舞いを、電子相関を鍵に理解しようと思えば、有効質量近似の下、互いに距離 d を隔てて相互作用する二次元電子シートと二次元正孔シートの系にモデル化された系に生じ得る帰結を押さえる事が第一歩となる[1]。近年、QMC 計算の進展を受け、中間領域を含めて相図の大域的様相を明らかにする研究がなされている[2]。拡散モンテカルロ法では、バックフロー変換による節自由度緩和が成功をおさめており、また密度行列の高精度算定が可能となり秩序パラメタの直接算定を含め、相の空間構造同定などに大きく実用性が増している。これらを駆使して、相境界の様相や各相の内部構造の解明を進めている。相境界は素朴には、各相のエネルギー値の大小を以て行われる。このスキームでは、試行関数と相との 1:1 対応が前提である。ペアリング相の試行関数は、流体相試行関数を特殊な場合として含み得る上[3]、バックフロー変換を用いる場合、節構造変調の結果、試行関数の各相への対応が薄れる。そこで全相を唯一本の試行関数で記述するスキームを用いる。この場合、各相を同定するためには秩序パラメタの直接算定が必要となる。我々は二体密度行列の QMC 統計蓄積から高い精度で非対角長距離秩序の有無を算定し、流体相中のエキシトン生成を記述する事に成功している。

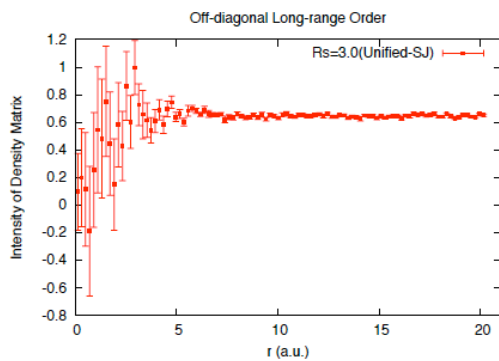


図3. 非対角長距離秩序の算定例

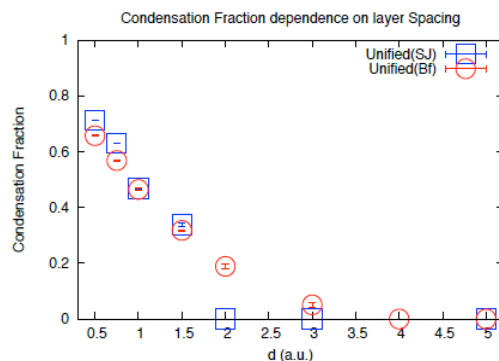


図4. ペアリング発生を示す凝縮率の間隙

文献

- [1] Yu. E. Lozovik and V. I. Yudson, JETP Lett. **22**, 274 (1975).
- [2] S. De Palo, F. Rapisarda, G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **88**, 206401 (2002).
- [3] J. P. Bouchaud, A. George, and C. Lhuillier : J. Phys. France **49**, 553 (1988).
- [4] R.M. Lee, N.D. Drummond, and R.J. Needs Phys. Rev. B **79**, 125308 (2009).

ウイルス T4 ファージ先端タンパク質 gp5 の膜貫通シミュレーション

東大分生研¹、東工大院生命理工²、JST CREST³

二島渉¹、金丸周司²、有坂文雄²、北尾彰朗^{1,3}

T4 ファージは、細菌に感染し増殖するウイルスの 1 つである。T4 ファージの感染は、T4 ファージが細胞膜に到達した後に、先端にある蛋白質 gp5 が DNA 注入の為に穴を開けることから始まる。尾鞘と呼ばれる部位が収縮することによって gp5 が回転しながら押し出され、細胞膜を貫通する。gp5 は、3 量体・原子数約 3 万の蛋白質で、 β ヘリックスドメインと呼ばれる C 末端側の比較的かたい構造ユニットが細胞膜の外膜に穴を開けるドリルの役割を果たしていると考えられている。また、外膜の貫通後、gp5 のリゾチームドメインは更に内部のペプチドグリカン層を破壊する。

この過程を観察するために、約 80 万原子からなる巨大システムの大規模分子動力学シミュレーションを行い、gp5 が脂質二重膜を貫通する過程を再現した。具体的には、膜から遠い蛋白質の先端部分にフォースバイアスをかけてスクリーン上に並進と回転を組み合わせた動きを行なわせることで、実際に起こる貫通現象を再現した。この過程で蛋白質のどの部分が脂質二重膜とどのように相互作用し膜を構造変化させていくかを詳細に明らかにすると共に、貫通の過程で引き起こされる gp5 自身の変形も重要であることを見出した。膜貫通を行う針として働く β ヘリックスドメインは、膜貫通が進むにつれ解離し、リゾチームドメインも穴を広げながら次第も他の部分から離れていくことが明らかになった。

分子動力学計算による高分子電解質ゲルの物質透過性の研究

東レ¹、京大化研² 川上智教¹、茂本勇¹、松林伸幸²

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、次世代を担う有望な技術として期待されており、近年さかんに研究開発が行われている。PEFC 開発においては、プロトン伝導性が高く、ガス (酸素/水素) 透過性を制御するのに適した構造を持つ高分子電解質ゲルの設計が重要である。本研究では代表的なイオン交換ポリマーである Nafion[®]、およびスルホン化 PES (SPES) に水、プロトン、酸素、水素を混合したモデルを対象として分子動力学 (MD) 計算、自由エネルギー計算を実行し、相分離構造、ガス・プロトンの膜中での透過メカニズムを調べた。

MD 計算によって得られた構造を図 1 に示した。これを見ると、Nafion[®] は分子鎖の疎水部が凝集して、相分離構造を形成していることがわかる。これに対して、SPES は明確な相分離構造を形成しないことがわかった。

次に、EVB (empirical valence bond) 法 [1] を用いた半量子 MD 計算によって得られたプロトン伝導度 κ を図 2(a) に示した。図から、SPES のプロトン伝導度は Nafion[®] 比で 0.5~0.7 であることがわかった。図 2(b) には、酸素分子の拡散係数 D と分配係数 K の積から求めた透過係数 P を示した。ここで、分配係数 K は酸素分子の高分子に対する溶解自由エネルギー ΔG から算出した。 ΔG 計算については、計算手法として、高速計算が可能なエネルギー表示法 [2, 3] を適用した。図 2(b) をみると、SPES の透過係数は Nafion[®] 比で 0.3~0.4 であることがわかる。拡散係数や自由エネルギーと高分子構造の関係について詳細に解析した結果については研究会当日に議論する。

文献

- [1] D. E. Sagnella, M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **108**, 2073 (1998).
- [2] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3605 (2002).
- [3] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9686 (2003).

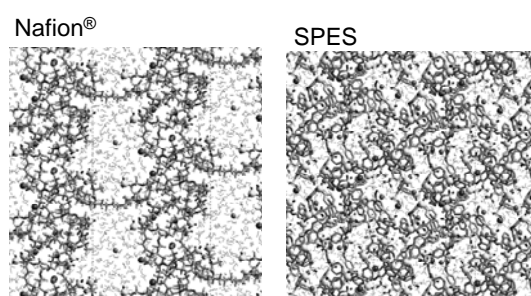


図 1 Nafion[®] と SPES の構造。

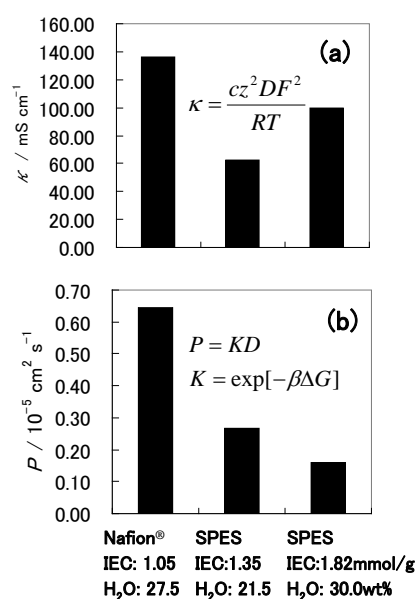


図 2 Nafion[®]、SPES の物質透過性。
(a) プロトン伝導度、(b) 酸素透過係数。

OpenFMO の階層化実装と「京」での超並列実行に向けた性能評価について

九大情基セ¹、ISIT² 稲富雄一¹、眞木 淳²、高見利也^{1,2}、小林泰三¹、青柳 睦^{1,2}

フラグメント分子軌道法 (Fragment Molecular Orbital (FMO) Method)[1] は、大規模な生体分子などの量子化学計算を実施するための手法である。大規模電子状態計算は物性科学や分子科学の領域において広く実施されている計算であり、「京」などの大規模超並列計算機上での実証アプリケーションとして、いくつか開発が続けられている。FMO 法では、計算対象分子を適当な単位 (fragment と呼ぶ) に分割し、他の fragment との相互作用のもとで電子状態計算を実施するという、divide-and-conquer に似た手法で計算を実施する。これにより、大規模分子の電子状態を高並列計算により求めることが可能である。

この計算手法を、次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクトの付加機能ソフトウェアの一部として、既存の実装とは独立に、10 万ノードを越える超並列実行にも耐えられるようにクラッチから実装したものが、OpenFMO [2] である。これまでに、RPC/MPI による階層化実装を分散事象シミュレータにより解析し [3]、MPI-2 規格の一方通信を利用した並列化 [4] により超並列実行においても性能の劣化がない形で効率実行が可能であることを示してきた。

利用環境が整えば、「京」(あるいは、「京」互換機)での超並列実行を計画し、詳細な性能データを取得する予定であるが、本ポスター発表においては、その準備として実施している性能評価の結果などについて報告し、今後の開発、および、プログラムの公開計画についても詳述する。

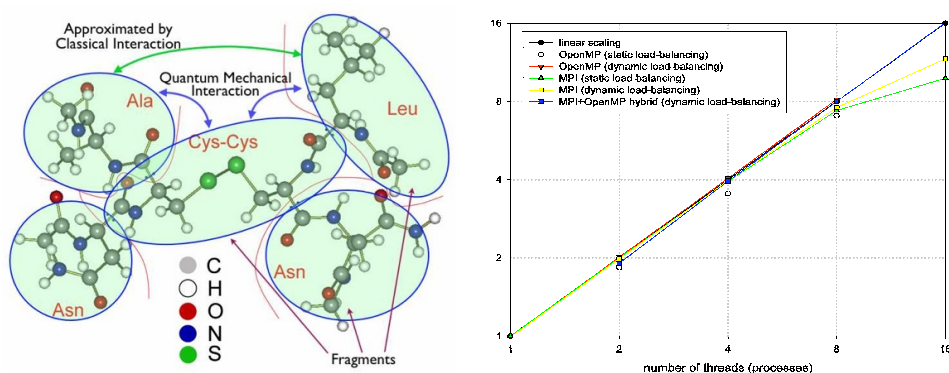


Fig.1 FMO 法 (左)、マルチスレッドでの性能 (右)

[1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, "Fragment molecular orbital method: an approximate computational method for large molecules," *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701–706 (1999).

[2] Webpage of the OpenFMO Project, <http://www.openfmo.org/OpenFMO>

[3] Y. Inadomi, T. Takami, J. Maki, T. Kobayashi, and M. Aoyagi, "RPC/MPI Hybrid Implementation of OpenFMO — All Electron Calculations of a Ribosome —," *Advances in Parallel Computing* **19**, 220–227 (2010).

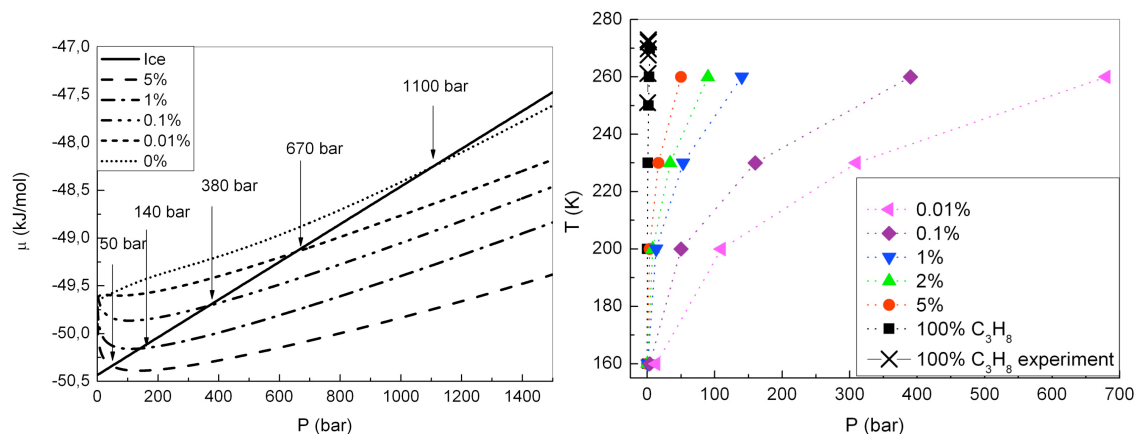
[4] J. Maki, Y. Inadomi, T. Takami, R. Susukita, H. Honda, J. Ooba, T. Kobayashi, R. Nogita, K. Inoue, and M. Aoyagi, "One-sided Communication Implementation in FMO Method," *Proc. HPCAsia07*, pp. 137–142 (2007).

第2ゲストを含む水素ハイドレートの物理的および化学的性質の解明

東北大金研¹、Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS²

水関博志¹、R. V. Belosludov¹、O. S. Subbotin²、V. R. Belosludov²、川添良幸¹

水素ハイドレートを水素貯蔵材料として利用するためには、異なるハイドレート結晶構造ごとに安定に存在できる圧力、温度領域の情報は重要である。我々は格子力学計算と第一原理計算を組み合わせた計算手法にもとづく相図作成方法を提案し、アルゴン、メタン、キセノンのハイドレートの実験データとの比較から、計算方法の妥当性を確認した。この手法を用いて水素分子+第2ゲスト分子を貯蔵したハイドレートの相図を作成し、水素ハイドレートの形成圧力を劇的に下げることができるとの添加剤（ヘルプガス）を探索した。実験報告がある水素ハイドレート結晶構造 CS-II 以外についても、水素ハイドレート形成と貯蔵材料としての可能性について、下に示すように化学ポテンシャルと相図に基づいて議論する。これらの結果はゲストとホスト間の相互作用が本質的であり、水素ハイドレートの相図計算では正確に見積もるべき項目であることを示している。



左図：温度 260 における第 2 ゲスト分子（プロパン）を 0.01% から 5% 入れた時の氷および水素ハイドレート結晶構造 CS-II の化学ポテンシャルの圧力依存性。

右図：氷と水素ハイドレート結晶構造 CS-II の相変化境界を示す p - T 相図。ハイドレート構造を形成する圧力が 5% のプロパンにより減少する。実験データは J. Chem. Eng. Data 53, 2182 (2008)

文献

- [1] Comput. Mater. Sci., **49**, S187 (2010).
- [2] J. Chem. Phys. **131**, 244510 (2009).
- [3] International Journal of Nanoscience **8**, 57 (2009).
- [4] J. Chem. Phys. **131**, 114507 (2009).
- [5] J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. in press.

ZrO₂-CeO₂ interface properties : a first-principle investigation

Marco Fronzi^a, Alessandro De Vita^{e,f}, Yoshitaka Tateyama^{a,b,c,d}, Enrico Traversa^a

a Material Nanoarchitectonic (MANA), National Institute for Material Science (NIMS), Tsukuba, Japan.

b Japan Science and Technology Agency (JST), Japan

c Innovative Centre of Nanomaterials Science for Environment and Energy (ICNSEE), NIMS, Japan

d Core Research of Evolutional Science & Technology (CREST), JST, Japan

e Dipartimento dei Materiali e delle Risorse Naturali, Triesete, Italy.

f Physics Department. King's College London, Strand, London, UK.

The study of ionic transport properties of materials has a critical role in the development of a new class of electrolyte materials with high ion conductivity at low temperature, typically used in solid oxide fuel cells technology. [1,2]

Cerium oxide as well as zirconium oxide, has been the object of wide interest since they show a high oxygen mobility when they crystallize in a fluorite structure.[3,4]

However, recent observation have shown how the interface yttrium stabilized zirconia and samarium doped ceria under specific experimental conditions, exhibits an oxygen conduction up to two order of magnitude higher than the bulk materials.[5]

In the present work we use a computational Density Functional Theory approach to investigate the structural and electronic properties of the low index ZrO₂-CeO₂ interface. Optimization of the lattice geometry for the separate ZrO₂ and CeO₂ bulks as well as the interface is carried out and the structural morphology is analyzed. The energy formation of the oxygen vacancies are analyzed at different values of lattice parameter, in order to verify its dependency on the strain. This eventually allow us to identify vacancy concentration difference in bulks and interfaces. Activation energy of the oxygen migration are also calculated in the bulk as well as at the interfaces level to identify eventual preferential migration channel. The effect of the doping on the lattice geometry is analyzed for the low index interfaces in order to verify its influence on the morphologic disorder and consequently on vacancy concentration and activation barriers.

[1] A. Peters, C. Korte, D. Hesse N. Zaharov, J. Jenek *Solid State Ionics* **178**, 67-76 (2007)

[2] V.V. Kharton , F.M.B. Marques, A. Atkinson *Solid State Ionics* **174**, 135-149 (2004)

[3] Esposito V, Traversa E *J. Amer. Ceram. Soc.* **91-4** 1037-1051 (2008)

[4] S.P.S. Badwal *Solid State Ionics* **52** 23-32 (2002)

[5] S. Sanna, V. Esposito, A. Tebano, S. Licocchia, E. Traversa, G. Balestrino *Small* **6-17** 1863 (2010).

QM/MM Study of Piano-Stool Ru(II) Complexes Interacting with DNA

Zdenek Futera^{1,6}, Yoshitaka Tateyama^{2,3,4,5}, Jaroslav V. Burda⁶

¹NIMS-IJGS, ²NIMS-MANA, ³JST-PRESTO, ⁴JST-CREST, ⁵NIMS-ICNSEE, ⁶Charles University in Prague

Introduction

Piano-stool Ru(II) complexes are interesting for their promising anti-cancer activity against some type of tumours. In this computational study we concern on complex $[(\eta^6\text{-ben})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}]^+$ and its interaction with DNA. It is known experimentally that this complex forms strong monofunctional adduct with DNA and similarly to cisplatin the N7 position on guanine is preferred as binding site. We have confirmed this also computationally in our previous QM study [1].

Purpose of this project is to look at interaction of $[(\eta^6\text{-ben})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}]^+$ complex with DNA, especially on structural changes of double-helix, and compare it with behaviour of cisplatin. It is well known that anti-cancer activity of cisplatin is caused by forming intra-strand cross-link between two adjacent guanines and we want to check possibility of this mechanism also in case of Ru(II) complex.

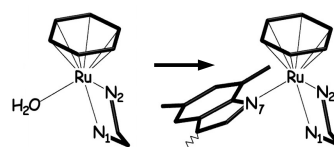


Fig. 1: Interaction of Ru(II) complex with guanine

Computational Details

As we want to study deformation changes on DNA helix our model has to include at least several nucleic base pairs. For the beginning we built model consisting of 10 base-pair DNA oligonucleotide with sequence 5'-AATGGGACCT-3' (standard B-DNA structure parameters, Watson-Crick base-pairing) and $[(\eta^6\text{-ben})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{en})\text{H}_2\text{O}]^+$ complex. All system is electrically neutralized by 18 Na^+ cations and surrounded by explicit water molecules.

Such a big system is not possible to calculate only at QM level with sufficient accuracy and so we use hybrid QM/MM approach to treat it. Model is divided into QM part including Ru(II) complex and two nearest guanines connected by sugar-phosphate bridge and the MM part which is the rest of the model. Energy of QM part is calculated at DFT(B3LYP)/6-31G(d) level and MM part is parametrized by Amber FF96.

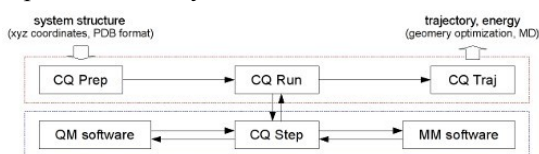


Fig. 2: ComQum modules diagram

For performing QM/MM calculations we use our own code called ComQum. This is an extension of original Ryde's version [2] by which we can connect several standard QM program packages with Amber MM package. In this project we use program Gamess for QM calculations.

Results

Reactant and product structure were fully optimized and compared with QM geometries [1]. Phosphate groups interact electrostatically with charged Ru(II) complex and that leads to structure distortion and stabilization. Stabilization effect has also hydrogen bond between oxygen O6 on guanine and hydrogen on ethylenediammine. Distance between central Ru cation and N7 nitrogen on guanine is shorten from 2.35 Å in QM calculation to 2.26 Å calculated by QM/MM. Also reaction energy is lowered from -7.53 kcal/mol [1] to -18.26 kcal/mol. From these first results it seems that interaction of Ru(II) complex with guanine is underestimated in QM calculations as result of lacking electrostatic interaction with phosphate groups. Also steric effects of molecular surrounding has influence on the structure. More detailed analysis of bonding energies, molecular orbitals and charge densities will be presented on the poster.

References

- [1] Futera, Z.; Klenko, J.; Sponer, J.E.; Sponer, J.; and Burda, J.V.: *J.Comp.Chem.* **30**, 2009 p1758.
- [2] Ryde, U.: *J. Comput.-Aided Mol. Design* **10**, 1996, p153.

全電子混合基底法によるハートリー・フォック摂動計算プログラムの開発と孤立原子への応用

横国大工¹、東大物性研² 田所洋一¹、石井聡¹、野口良史²、大野かおる¹

本研究で我々は全電子混合基底法を用いた、Hartree-Fock 近似 (HFA) 計算プログラムを開発し、その結果から二次摂動項を一度計算するプログラムもさらに開発し、孤立原子に適用した。全電子混合基底法は一電子波動関数を平面波 (PW) と数値的原子軌道関数 (AO) の線形結合で表す第一原理計算手法であり、我々のグループではこの方法を局所密度近似 (LDA) や GWA などの計算に応用してきた[1]。本計算は連続状態である非占有軌道も必要とするので、局在基底のみと比べて平面波の使用は非常に有効である。

HFA に相関を加える方法の一つとして多体摂動論(MBPT)がある。MBPT では、ダイソン方程式を解くことに問題が帰着され、多体の相互作用が繰り込まれた自己エネルギーをどう扱うかが重要となる。例えば大きな成功を収めた GW 近似 (GWA) では自己エネルギーを動的に遮蔽されたクーロンポテンシャル W で一次まで展開したもので近似される。しかしながら GWA はパウリの排他原理を満たさない。本研究では HFA を超えて自己エネルギーを裸のクーロンポテンシャル V で展開したときの 2 次の摂動項までを取り込む近似を行った。これによって直接項と交換項ともに考慮されるので、パウリの排他原理を満足しつつ HFA を超えた計算が行える。

この近似(2nd-order)を用いて He 原子と Be 原子を計算して得られた HOMO エネルギー準位を例として表 1、表 2 に示す。HFA の結果、HFA から出発する 1-shot GWA (G_0W_0) の結果、イオン化エネルギーの実験値も示す。

2次摂動と GWA は物理的に全く異なる項を計算しているにも関わらず両者ともに実験値と一致した。これは直接項と交換項の相殺が起こっていることを示している。

なお、2次摂動計算はコスト面で大きな課題が残され、MPI などの様々なアルゴリズムにおける工夫と次世代スパコンの普及が必要不可欠である。

	HOMO energy(eV)
HFA	-24.97
2nd-order	-24.40
G_0W_0	-24.84
-Expt.	-24.58

表 1. He 原子の計算結果

	HOMO energy(eV)
HFA	-8.41
2nd-order	-8.93
G_0W_0	-8.97
-Expt.	-9.32

表 2. Be 原子の計算結果

文献

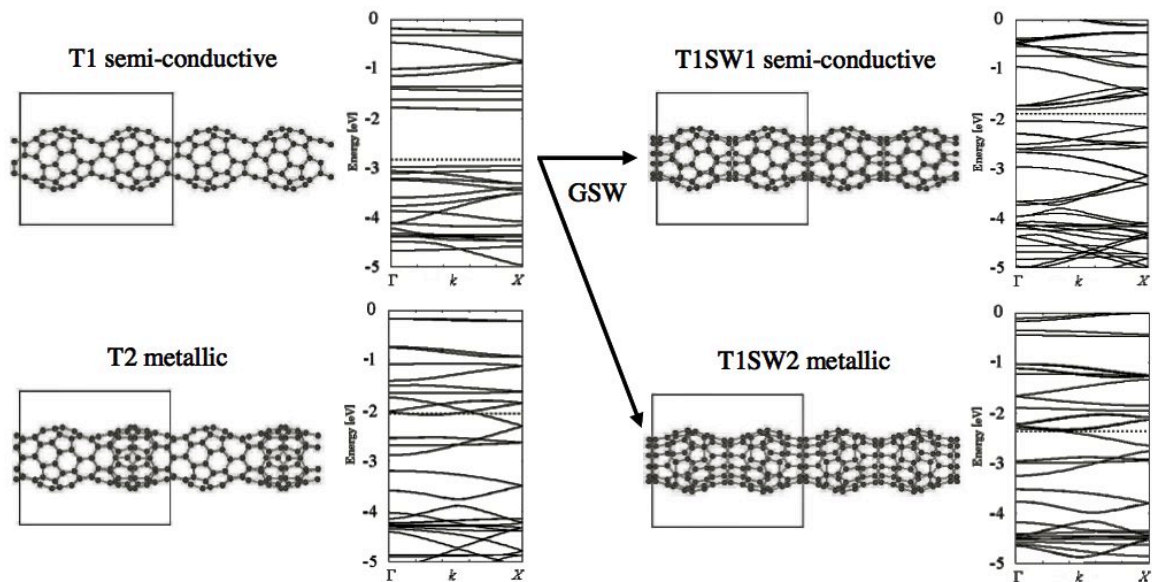
[1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 8th edition, John Wiley & Sons, Inc. (2005).

金属性ピーナッツ型フラーレンポリマーの電子状態

横浜国大院工 野田祐輔、大野かおる

電子線照射によりフラーレン C_{60} を重合するとピーナッツ型フラーレンポリマーが生成され、それらが金属的な電気伝導性を示すことが、尾上らによって報告されている [1]。また、上田らは 1 次元・2 次元・3 次元に繋がる様々なピーナッツ型フラーレンポリマーのバンド計算を行っている [2]。本研究では、1 次元ピーナッツ型フラーレンポリマーに注目する。異なる構造を持つピーナッツ型フラーレンポリマー $T1 \cdot T2 \cdot T6 \cdot T7$ と $T1 \cdot T6$ に一般化 Stone-Wales 変換(GSW)を施したフラーレンポリマー $T1SW1 \cdot T1SW2 \cdot T6SW$ を対象にしてバンド計算を行う。 $T1 \cdot T2 \cdot T6$ という名前は Wang らの論文に基づいている [3]。どのような重合形状を持つ 1 次元フラーレンポリマーが金属的になるのか、何故それらが金属的な性質を示すか、これらを理論的に調べることは大変興味がある。

計算結果を解析すると、6 員環が単位胞内で左端から右端まで繋がっていて、それぞれの 6 員環が平面を保ち大きく歪んでいないという 2 つの条件を満たすことで、フラーレンポリマーが金属性を示すことがわかった。しかし、ピーナッツ型フラーレンポリマーが金属的になるためにはさらに他の条件を満たさなければならないことが考えられ、あらゆる方面から検討する必要がある。今現在は、ピーナッツ型フラーレンポリマーを展開したグラフェン様 2 次元構造の電子状態計算を行っている。これらの特殊な炭素系物質に対して大規模第一原理計算を用いて電子状態を系統的に調べることによって、新たな知見を見出すことが期待される。



図：ピーナッツ型フラーレンポリマーの最適化構造とバンド構造

文献

- [1] J. Onoe, T. Ito, S. Kimura, K. Ohno, Y. Noguchi, and S. Ueda, Phys. Rev. B **75**, 233410 (2007).
- [2] S. Ueda, K. Ohno, Y. Noguchi, S. Ishii, and J. Onoe, J. Phys. Chem. B **110**, 22374 (2006).
- [3] G. Wang, Y. Li, and Y. Huang, J. Phys. Chem. B **109**, 10957 (2005).

最適化した力場を用いたタンパク質系分子シミュレーションによる 二次構造形成傾向の変化

名大院理¹、名大構造生物研² 榮 慶丈¹、岡本 祐幸^{1,2}

タンパク質を対象とした分子シミュレーションでは、しばしば古典力学をもとにした分子モデルがよく用いられる。この分子モデルでは力場パラメータと呼ばれる、ある決められた複数の定数を必要とし、これらは通常小分子の量子化学計算や実験データを基に決められている。近年、いくつかの代表的な力場パラメータに対し、特に二次構造形成の傾向に注目した比較がおこなわれている。これらの結果として、力場パラメータの種類によって二次構造の形成は明らかに異なる傾向をもつことが分かってきた。我々は二次構造形成の傾向に深く関与する力場パラメータとして、主鎖の二面角である ϕ と ψ に注目し、新しい主鎖二面角エネルギー項として二次元フーリエ級数を用いた新しいエネルギー関数を提案している[1]。さらに我々は様々な折りたたみ構造をもつ複数のタンパク質に対し、実験で得られた構造のときにエネルギーがより安定になるように力場パラメータを最適化する方法を提案している[2]。本研究ではこの最適化法を新しい主鎖二面角エネルギー項に適用した。その結果得られた力場パラメータを用い、折りたたみシミュレーションをおこなったところ、もとの力場よりも二次構造形成の傾向が実験に近い傾向を示すことが明らかとなった。

文献

[1] Y. Sakae and Y. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. 75, 054802 (2006)

[2] Y. Sakae and Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. 382, 626-636 (2003)

局所自由度による格子変形のもとでの秩序形成

東大院理¹、東大工理²、物材機構³、フロリダ州立大学⁴、CREST-JST⁵
宮下精二^{1,5}、中田太郎^{1,5}、森貴司^{1,5}、藤堂眞治^{2,5}、西野正理^{3,5}、P. A. Rikvold⁴

スピנקロスオーバーなど双安定な局所状態が異なる格子構造を持つ場合、従来の秩序・無秩序相転移に加えて、格子変形のために新たな実効的相互作用が現れることをこれまで指摘してきた。このような効果は秩序化過程においていろいろな新規な特徴を示す。今回は特に、実効的な長距離相互作用と短距離相互作用が共存する場合に系が示す臨界現象のクロスオーバーについて報告する。特に、ひな形として、無限レンジ相互作用系と最近接相互作用模型の場合に、長距離力が弱いとき臨界温度がどのようにイジング模型の転移点から離れていくか、また臨界点での相関長がどのように逡減していくかに関するスケーリング則の提案、およびそれらのモンテカルロ計算による確認を報告する。また、弾性力誘起長距離相互作用系においても上述のスケーリング則が成り立つことも確認する。

文献

- [1] S. Miyashita, Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, K. Boukheddaden, F. Varret, *Prog. Theor. Phys.* 114, 719 (2005).
- [2] S. Miyashita, Y. Konishi, M. Nishino, H. Tokoro, and P. A. Rikvold, *Phys. Rev. B* 77, 14105 (2008).
- [3] M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* 98, 247203 (2007).
- [4] M. Nishino, C. Enachescu, S. Miyashita, K. Boukheddaden, and F. Varret, *Phys. Rev. B* 82, R020409 (2010).
- [5] Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino S. Miyashita, *Phys. Rev. Lett.* 100, 067206 (2008).
- [6] S. Miyashita, P. A. Rikvold, T. Mori, *Phys. Rev. B* 80, 064404, (2009).
- [7] T. Mori, S. Miyashita, and P. A. Rikvold, *Phys. Rev. E* 81, 011135 (2010).

共催： 東京大学 物性研究所
次世代ナノ情報機能・材料 拠点
計算物質科学イニシアティブ（次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム分野2）
協賛： 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 拠点