

機関番号： 82401

研究種目： 基盤研究(B)

研究期間： 2007~2010

課題番号： 19310083

研究課題名(和文)

ホスト=ゲスト型機能性ナノ材料の設計・解析・制御

研究課題名(英文) Design, analysis and control of host-guest materials

研究代表者

飯高 敏晃 (IITAKA TOSHIAKI)

独立行政法人理化学研究所・戎崎計算宇宙物理研究室・専任研究員

研究者番号： 60212700

研究成果の概要(和文)：

第一原理電子状態計算によりホスト=ゲスト型結晶( $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{SiH}_4+2\text{H}_2$ , Ice VII,  $\text{C}_{60}$  polymer)の特異な物性を明らかにした。結晶構造予測法により高圧下での結晶構造( $\text{SnH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{CH}_4$ )を予測した。第一原理電子状態計算を高速に実行するために、最先端シミュレーション技法(0(N)量子分子動力学、GPGPU(General-purpose computing on graphics processing units))を開発した。

研究成果の概要(英文)：

The physical properties characteristic to host-guest materials ( $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{SiH}_4+2\text{H}_2$ , Ice VII,  $\text{C}_{60}$  polymer) were revealed. New crystal structures of  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  under high pressure were predicted and implications were discussed. Simulation techniques such as 0(N) quantum molecular dynamics and GPGPU (General-purpose computing on graphics processing units) were developed and applied to these problems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ホスト=ゲスト型結晶、クラスレート、ハイドレート、結晶構造予測、0(N)計算法、GPGPU、高圧

## 1. 研究開始当初の背景

ホスト=ゲスト型ナノ材料とは、大きな場を決める「ホスト」物質とそこに入り込む「ゲスト」物質から構成される物質である。実用上有益であるだけでなく、その特異な物性の発現機構の解明は理学的にも興味深い。

たとえば、**金属内包半導体クラスレ**

ートは、Si, Geなどの半導体原子が作るカゴ状結晶(格子定数はナノメートル程度)の中空部分にBa, Kなどの金属原子を内包させたものであるが、カゴ原子(ホスト)と内包原子(ゲスト)の組み合わせにより現れる、超伝導、熱電効果、磁性、超硬性など各種有用な物性が注目されている。

**ガスハイドレート**は、水分子が作るカゴ状結晶(格子定数はナノメートル程度)の中空部

分にメタン分子(CH<sub>4</sub>)などのガス分子を内包させたものであるが、カゴ構造(ホスト)と内包ガス分子(ゲスト)の組み合わせにより、通常では不可能な温度圧力条件下でガス分子を安定に保持することができる。メタン水素ハイドレート、水素ハイドレート、二酸化炭素水素ハイドレートなど、エネルギー問題・地球惑星科学に重要な物質群である。

氷の高圧相(VII相、VIII相など)は、水分子が水素結合して作る二つの副格子が互いに他を包摂する**自己ホスト=ゲスト型**結晶構造を持ち、その物性に関心が持たれている。

## 2. 研究の目的

第一原理電子状態計算と大規模並列計算システムの活用により、有用な機能を持った新しいホスト=ゲスト型ナノ物質の構造と安定条件を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1)第一原理電子状態計算によりホスト=ゲスト型結晶の物性を解明する。(2)そのための結晶構造予測法の開発改良と応用を実践し、高圧力下での新規結晶構造の探索法を確立する。(3)これらの第一原理電子状態計算を実用的な時間内に高速に実行するために、各種の最先端シミュレーション技法を開発し高速計算を実践する。

## 4. 研究成果

(1)ホスト=ゲスト型結晶の物性の解明

①金属内包半導体クラスレート Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> の高圧同形構造相転移の知見を得た。②高圧下のシラン(SiH<sub>4</sub>)・水素(H<sub>2</sub>)複合体における新しい分子間相互作用を明らかにした。③氷の高圧相(VII相)における水素結合対称化における核量子効果とその状態方程式への影響を明らかにした。④高圧下で炭素フラーレンがポリマー化してできるBa内包炭素クラスレートの構造を予測し、その超伝導特性を明らかにした。これらの成果は世界初であり、今後のホスト=ゲスト型材料研究の発展の基礎となるものである。

(2)結晶構造予測法の開発改良と応用

①スタンナン(SnH<sub>4</sub>)、ゲルマン(GeH<sub>4</sub>)、高圧結晶構造と超伝導性を明らかにした。②惑星構成物質であるメタン(CH<sub>4</sub>)の高圧結晶構造と物性を予測した。③超硬物質である二ホウ化遷移金属の高圧結晶構造と物性を予測した。④有機分子結晶で重要となる van der Waals エネルギーを量子モンテカルロ法により精確に評価した。これらの成果は世界初であり、今後の結晶構造予測に基づく材料開発の基礎となるものである。

(3)最先端シミュレーション技法の開発

①ナノ多結晶ダイヤモンドの亀裂の伝播を 0(N)量子分子動力学法によりシミュレートした。②半導体量子ドットの電子状態を Chebyshev 多項式展開による 0(N)計算法により検討した。③0(N)量子分子動力学法および平面波基底電子状態計算を GPGPU により高速化した。これらは最先端の成果であり、今後の新世代スパコンによる大規模電子状態計算への発展が見込まれる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件) 全て査読有り

- ① Wai-Leung Yim, John S. Tse, and Toshiaki Iitaka, "Pressure-Induced Intermolecular Interactions in Crystalline Silane-Hydrogen", *Phys. Rev. Lett.* 105, 215501 (2010).  
<http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/6495>
- ② Guoying Gao, Artem R. Oganov, Yanming Ma, Hui Wang, Peifang Li, Yinwei Li, Toshiaki Iitaka, and Guangtian Zou, "Dissociation of methane under high pressure", *J. Chem. Phys.* 133, 144508 (2010).
- ③ Guoying Gao, Artem R. Oganov, Peifang Li, Zhenwei Li, Hui Wang, Tian Cui, Yanming Ma, Aitor Bergara, Andriy O. Lyakhov, Toshiaki Iitaka, and Guangtian Zou, "High-pressure crystal structures and superconductivity of Stannane (SnH<sub>4</sub>)", *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 1317 (2010).
- ④ Meiguang Zhang, Hui Wang, Hongbo Wang, Xinxin Zhang, Toshiaki Iitaka and Yanming Ma, "First-Principles Prediction on the High-Pressure Structures of Transition Metal Diborides (TM<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, TM = Sc, Ti, Y, Zr)", *Inorg. Chem.* 49, 6859 (2010).
- ⑤ Kenta Hongo, Mark A. Watson, Roel S. Sanchez-Carrera, Toshiaki Iitaka, and Alan Aspuru-Guzik, "Failure of Conventional Density Functionals for the Prediction of Molecular Crystal Polymorphism: A Quantum Monte Carlo Study", *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 1789-1794 (2010).
- ⑥ Toshiaki Iitaka, "GPU-accelerated large-scale quantum molecular dynamics simulation of 3-dimensional C60 polymers", *J. Phys. : Conf. Ser.* 215, 012119 (2010).

- ⑦ Takeo Hoshi, Toshiaki Iitaka, Maria Fyta, "Large scale simulation of quantum-mechanical molecular dynamics for nano-polycrystalline diamond", *J. Phys. : Conf. Ser.* 215, 012118 (2010).
- ⑧ M Aoki, H Tomono, T Iitaka and K Tsumuraya, "Acceleration of orbital-free first principles calculation with graphics processing unit GPU", *J. Phys. : Conf. Ser.* 215, 012120 (2010).
- ⑨ H Tomono, M Aoki, T Iitaka and K Tsumuraya, "GPU based acceleration of first principles calculation ", *J. Phys. : Conf. Ser.* 215, 012121 (2010).
- ⑩ Y. Yao, J. S. Tse, J. Sun, D. D. Klug, R. Martoňák, and T. Iitaka, "Comment on "New Metallic Carbon Crystal" ", *Phys. Rev. Lett.* 102, 229601 (2009).
- ⑪ Emiko Sugimura, Toshiaki Iitaka, Kei Hirose, Katsuyuki Kawamura, Nagayoshi Sata, and Yasuo Ohishi, "Compression of H<sub>2</sub>O ice to 126 GPa and implications for hydrogen bond symmetrization: Synchrotron x-ray diffraction measurements and density functional calculations", *Phys. Rev. B* 77, 214103 (2008)
- ⑫ Guoying Gao, Artem R. Oganov, Aitor Bergara, Miguel Martinez-Canales, Tian Cui, Toshiaki Iitaka, Yanming Ma, and Guangtian Zou, "Superconducting High Pressure Phase of Germane", *Phys. Rev. Lett.* 101, 107002 (2008) .
- ⑬ Xin Chen, Yi Wang, Tian Cui, Yanming Ma, Guangtian Zou, and Toshiaki Iitaka, "HgTe: A potential thermoelectric material in the cinnabar phase", *J. Chem. Phys.* 128, 194713 (2008).
- ⑭ Shintaro Nomura, and Toshiaki Iitaka, "Linear scaling calculation of a n-type GaAs quantum dot", *Phys. Rev. E* 76, 037701 (2007)
- ⑮ Jianjun Yang, J. S. Tse, Y. Yao, and T. Iitaka, "Structural and Electronic Properties of Pristine and Ba-Doped Clathrate-Like Carbon Fullerenes", *Angewandte Chemie International Edition* 46, 6275 - 6277 (2007).
- <http://www.rikenresearch.riken.jp/eng/research/5042>
- ⑯ Jianjun Yang, John S. Tse, and Toshiaki Iitaka, "First-principles investigation on the geometry and electronic structure of the three-dimensional cuboidal C60 polymer", *J. Chem. Phys.* 127, 134906 (2007).
- ⑰ John S. Tse, Roxana Flacau, Serge Desgreniers, Toshiaki Iitaka, and J. Z. Jiang, "Electron density topology of high-pressure Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> from a combined Rietveld and maximum-entropy analysis", *Phys. Rev. B* 76, 174109 (2007).
- [学会発表] (75 件)
- ① "Benchmark quantum Monte Carlo study of molecular crystals" Kenta Hongo, Mark Watson, Carrena Sanzes, Toshiaki Iitaka, Alan Aspuru-Guzik, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) Hawaii USA, Dec. 17, 2010.
- ② "Dissociation of methane under high pressure" Guoying Gao, Artem Oganov, Yanming Ma, Hui Wang, Peifang Li, Yinwei Li, Toshiaki Iitaka, Guangtian Zou, 5th Asian Conference on High Pressure Research (ACHPR-5) Matsue Japan, Nov. 9, 2010.
- ③ "First principles molecular dynamics study on filled ice hydrogen hydrate under pressure" Jingyun Zhang, Jer-Lai Kuo, Toshiaki Iitaka, 12th International Conference of the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2010) Sapporo Japan, Sep. 9, 2010.
- ④ "Novel high pressure phases of SnH<sub>4</sub>" Guoying Gao, Artem Oganov, Yanming Ma, Aitor Bergara, Toshiaki Iitaka, International Conference on High Pressure Science and Technology, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Tokyo Japan, July 29, 2009.
- ⑤ "Large scale simulation of quantum mechanical molecular dynamics for nano-polycrystalline diamond" Takeo Hoshi, Toshiaki Iitaka, Maria Fyta, International Conference on High Pressure Science and Technology, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Tokyo Japan, July 28, 2009.
- ⑥ "Order-N electronic structure calculation

- of a Si quantum dot” Shintaro Nomura, Toshiaki Iitaka, International Symposium on Nanoscale Transport and Technology (ISNTT2009) Atsugi Japan, Jan. 20, 2009.
- ⑦ “GPU based Acceleration of First Principles Calculations” Hidekazu Tomono, Toshiaki Iitaka, Kazuo Tsumuraya, 2009 APS March Meeting (MAR09) Pittsburgh USA, Mar. 20, 2009.
- ⑧ “Large-scale quantum molecular dynamics simulation of 3-dimensional C60 polymers” Toshiaki Iitaka, 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11) Kaohsiung Taiwan, Nov. 4, 2008.
- ⑨ “Large-scale simulation of time-evolving qubits” Toshiaki Iitaka, ITAMP Workshop on Topical Group: Quantum Computing Cambridge USA, Oct. 14, 2008.  
<http://www.cfa.harvard.edu/itamp/AQC.html>
- ⑩ “Structural and Electronic Properties of Pristine and Ba-doped Clathrate-like Carbon Fullerenes” Jianjun Yang, John Tse, Y Yao, Toshiaki Iitaka, 2007 Canadian Association of Physics Congress (2007 CAP Congress) Saskatoon Canada, Jun. 19, 2007.
- ⑪ “GPU-accelerated Computing for Earth and Planetary High Pressure Science”, Toshiaki Iitaka, Harvard-Riken Joint Symposium : Application of GPU Computation to Brain Science, Quantum Science, Astronomy, Fluid Dynamics and other sciences, RIKEN, Wako, Aug. 28, 2009.  
<http://www.iitaka.org/hariken09.html>
- ⑫ “シラン・水素結晶における圧力誘起分子間相互作用” Yim Wai-Leung, T S E JOHN, 飯高 敏晃, 日本地球惑星科学連合 2011 年度大会 千葉 日本 2011 年 5 月 24 日  
<http://www.rikenresearch.riken.jp/jpn/research/6496>
- ⑬ “高圧下の水素ハイドレート” 張 静雲, 郭 哲来, 飯高 敏晃, 日本地球惑星科学

連合 2010 年度大会 千葉 日本 2010 年 5 月 24 日

- ⑭ “GPGPU は「次世代スパコン」の敵か味方か”、飯高敏晃、東京大学物性研究所短期研究会「計算物理学」、柏、2009 年 12 月 10 日。  
<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/public/keisan09/>
- ⑮ “GPUによる平面波基底第一原理計算の高速化” 伴野 秀和, 青木 優, 飯高 敏晃, 圓谷和雄, 第 28 回日本シミュレーション学会大会 東京 日本 2009 年 6 月 12 日
- ⑯ “3 次元C60 ポリマーの有限温度ダイナミクス” 飯高 敏晃, 日本物理学会第 64 回年次大会 東京 日本 2009 年 3 月 27 日
- ⑰ “SiナノドットのオーダーN電子状態計算” 野村 晋太郎, 飯高 敏晃, 日本物理学会 2008 年秋季大会 盛岡 日本 2008 年 9 月 20 日
- ⑱ “高圧力下における結晶構造予測” 飯高 敏晃, 第 10 回プラズマと物質科学の研究討論会 土岐 日本 2008 年 1 月 9 日

[その他]

ホームページ

<http://www.iitaka.org/>

<http://www.iitaka.org/gpgpu.html>

解説記事

「ガスハイドレートと地球惑星科学」、飯高敏晃、分子シミュレーション研究会会誌 “アンサンブル” Vol. 11, No. 3, July 2009.

<http://www.iitaka.org/20100618GasHydrate.pdf>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯高 敏晃 (IITAKA TOSHIAKI)

独立行政法人理化学研究所・茨崎計算宇宙物理研究室・専任研究員

60212700

### (2) 研究分担者

野村 晋太郎 (NOMURA SHINTARO)

筑波大学・数理物質科学研究科・准教授

90271527

### (3) 研究協力者

Prof. John S. Tse

University of Saskatchewan

Prof. Yanming Ma

Jilin University

明治大学理工学部

圓谷和雄 教授