

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」
平成 17 年度採択研究代表者

押山 淳

(筑波大学大学院数理物質科学研究科／計算科学研究センター 教授)

「計算量子科学によるナノアーキテクチャ構築」

1. 研究実施の概要

ナノスケールの自然現象では量子性が顕著となり、それにより新物性・新機能が発現している。本研究の目的は、計算物質科学・生命科学・計算機工学の研究者による融合的共同により、現存の量子論的シミュレーション手法を質的に革新し、それを飛躍的に高速化することにより、1 万～10 万原子群のナノ・バイオ物質に対する量子論的シミュレーション技法を確立し、さらには得られた知見に基づき、ナノ・バイオ物質におけるナノアーキテクチャを構築することである。17 年度は空間マルチスケールの克服のための、大規模量子シミュレーション法として、実空間処理密度汎関数法を開発し、4000 原子系の量子論的シミュレーションを実行した。また時間マルチスケール克服のための、メタ・ダイナミクス法を Car-Parrinello 分子動力学法に結合させ、数百原子系でのピコ秒を越える量子論的ダイナミクス計算を行った。密度汎関数法に立脚したこれらの手法により、高誘電体膜、炭素ナノチューブ、シトクロームなどのナノ・バイオ物質での、構造、形状、物性、機能発現の相関を調べた。18 年度はこれら手法の洗練化と、より広範な物質群の量子シミュレーションを行う。

2. 研究実施内容

本研究課題の遂行においては、計算手法の開発とそれを用いたナノ・バイオ物質での現象解明・予測計算という、ふたつの側面がある。17 年度における計算手法開発の側面では、① 1 万原子群の量子論的シミュレーション手法としての、実空間密度汎関数法 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT) の開発、② 時間軸でのマルチスケール問題克服のための、メタダイナミクス (Metadynamics) 法と Car-Parrinello 分子動力学 (CPMD) 法との結合、の 2 点に取り組んだ。プログラム開発は順調な進捗を示している。また、ナノ・バイオ物質での現象解明・予測の側面では、密度汎関数法計算により、① シリコンテクノロジーでの次世代絶縁膜材料である HfO_2 の基礎物性解明、② 炭素ナノチューブと金属電極、シリコン等とのハイブリッド構造体の基礎物性解明と新物性探索、③ 生体内高効率エネルギー変換を担うシトクローム酸化酵素でのプロトン移動経路の探索、に取り組んだ。以下

に主なる研究成果を要約する。

1) 実空間密度汎関数法の開発と Si 中格子欠陥への応用

RSDFT プログラムの開発がほぼ終了した。今回開発されたプログラムでは、擬ポテンシャルの非局所成分を実空間で扱うことにより、この部分は $O(N^2)$ のスケールが達成されている。また、実空間でハミルトニアン演算を行っているため、ここではフーリエ変換を行う必要はない。Kohn-Sham 方程式の解法には、Conjugate-gradient 法に加えて、Residual minimization 法が用いられており、高速化がはかられている。

この RSDFT を用いて Si 中の divacancy の原子構造決定を行った。Si 中の divacancy では、周囲の 6 原子はペアリングをするように原子緩和を起こすことが、EPR 実験から主張されていた。しかし実験で見出されている深い準位の波動関数の対称性を再現するためには、極めて大きなペアリングが生じる必要がある。そこでペアリングではなく、共鳴ボンド型緩和が起きる可能性が密度汎関数法計算から指摘された [M. Saito and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 866]。ところが他の密度汎関数法計算では大きなペアリングが支持されている [S. Ögüt and J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3852; Phys. Rev. B 64 (2001) 245206.]。したがって、今回新たに開発した RSDFT によるチェックは意味のあるものである。計算は 64 サイトから 1000 サイトまでのスーパーセル模型に対して行われた。512 サイト以上のスーパーセルを用いれば、周囲の原子緩和はほぼ収束することが見出された。その結果、大きなペアリング緩和は生じないことが見出された。

2) メタ・ダイナミクス法と蛋白質への応用

密度汎関数法に基づく Car-Parrinello 分子動力学法とメタ・ダイナミクス法との結合プログラムの開発も終了した。

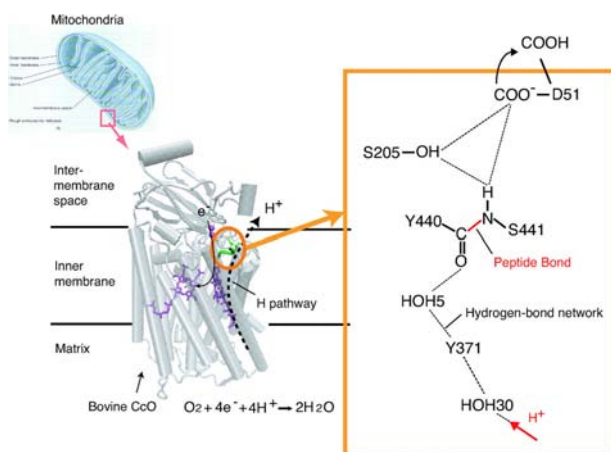


図 1: ミトコンドリア膜蛋白質シトクローム c 酸化酵素でのプロトン移動の模式図。Y440 と S441 の間のペプチド結合を横切ってプロトン移動が起きる。このプロトン移動によって生じた、ミトコンドリア・マトリクスと膜間腔の間のプロトンの化学ポテンシャル差を利用して ATP が高効率で合成される。

今年度は、その応用として、生体内エネルギー変換を担う、ミトコンドリア膜蛋白質であるシトクローム c 酸化酵素でのプロトン移動機構について調べた。通常生体内でのプロトン移動は、水分子間の水素結合を介して比較的容易に行われる (Grotthuss 機構) が、シトクローム c 酸化酵素では、水分子の連なりは、蛋白質のペプチド鎖によって途切れている (図

1)。今回の計算により、ケト・エノール互変異性化がペプチド鎖近傍で生じており、その反応がプロトン移動のサイクルを完結させていること、反応には、蛋白質のターン構造が重要であり、隣のペプチド結合を介した二段階の間接的互変異性化が反応障壁を低くしていること、などが明らかになった。

3) 次世代絶縁膜 HfO_2 の基礎物性解明

微細化が進むシリコンテクノロジーにおいて、最重要課題のひとつはゲート絶縁膜であり、high-k（高誘電率）材料の探索、デバイス化が急務である。現在もっとも有望な材料は HfO_2 である。我々は、 HfO_2 中の酸素原子空孔の構造と電子状態を密度汎関数法で調べた。その結果、酸素空孔による準位は、中性の荷電状態のとき（酸素空孔準位を電子が2個占有しているとき）には、伝導帯からおおよそ 1~1.6eV 程度低エネルギー側のギャップ中に出現すること、しかし+2の荷電状態のとき（酸素空孔準位が空のとき）には、伝導帯付近あるいは伝導帯中に位置することが見出された。

この計算結果の意味するところは、酸素原子空孔が存在する HfO_2 中に電子を注入すると、それは HfO_2 のギャップ中、すなわち Si の伝導帯付近の準位にトラップされることを意味している。実際、電子注入により、 HfO_2 中のトラップ準位密度が増大し、 HfO_2 絶縁膜の Stress Induced Leak Current (SILC)が増加することが知られている。

さらに我々は、酸素原子空孔とN原子との相互作用を調べた。その結果、N原子は選択的に酸素空孔の近傍を占有すること、この複合体の形成により、電子準位は HfO_2 の伝導帯の中に入ってしまうことを見出した。実験的に見出されている、N添加によるリーク電流の3~4桁減少に対応している。

これらの知見から、従来からの電極材料であるp型ポリシリコンは、 HfO_2 をゲート絶縁膜として使う限り、MISFETの閾値電圧制御が難しく、ゲート電極材料としては不適格であることが示された。現在では、タンタルシリサイドを電極とする45ナノメートル線幅トランジスタが、本プロジェクトメンバーの一人である白石らが参加する Selete によって開発されている。

4) 炭素ナノチューブの構造的不完全性

炭素ナノチューブはその魅力あふれる物性と形態の特異性により、多くの研究が成されている。しかしながら、その構造的不完全性についての研究はそれほど多くない。我々は、直径4Å-9Åの炭素ナノチューブに対して、単原子空孔、複原子空孔の原子構造、電子状態、スピン構造を密度汎関数法計算によって調べた。その結果、単原子空孔では、いくつかの異なる原子構造が安定であり、それらの間のエネルギー障壁は小さいこと、単原子空孔および複原子空孔いずれの場合にも、周囲の原子緩和によるエネルギー利得は大きく（単原子空孔で5eV、複原子空孔で3-6eV）、いわば自己修復機能を有すること、単原子空孔、複原子空孔いずれの場合にも、ある構造においてはスピン偏極（高スピン状態）が存在すること、が明らかとなった。

炭素ナノチューブに、さらに欠陥が導入されたら何が起こるだろうか。我々の密度汎関数

法計算により驚くべき結果が見出された。すなわち、複原子空孔が多数形成された炭素ナノチューブは、殆どエネルギー障壁なしにボンドを修復することがわかった。新しいボンドネットワークは炭素原子の5員環と8員環で構成され、炭素原子は全て3配位を有している。さらに電子状態を調べてみると、この新しいチューブでは、このいわば傷跡に沿った局在した電子状態が現れ、磁性発現の引き金となることがわかった。

5) 炭素ナノチューブと異種物質のハイブリッド構造

ナノチューブのひとつの応用は、ポスト・シリコンテクノロジーと目されるナノエレクトロニクスであろう。その意味で、炭素ナノチューブと従来物質すなわち金属電極、半導体基板とのハイブリッド構造の物性を理解することは重要である。

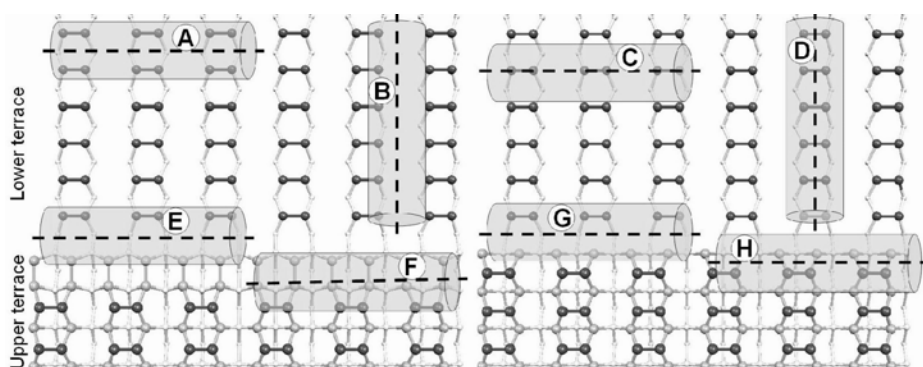


図2：Si(001)表面上での炭素ナノチューブの様々な配置。A, B, C, Dはテラス上での配置、E, F, は2原子層再結合ステップ端近傍での配置（図の下部が上方テラス）であり、G, Hは2原子層非再結合ステップ端での配置。

17年度は、炭素ナノチューブの半導体表面での配置制御の可能性を、密度汎関数法により探索した。Si(001)面を例として取り上げた。表面テラスおよび表面ステップ端での安定原子構造を網羅的に探索した結果、(5,5)というやや細い金属ナノチューブに対しては、テラス上の配置が最も安定な吸着構造であり、その吸着エネルギーは2.77 eV、また次に安定な構造はステップ近傍であり、吸着エネルギーは1.88 eVであることが明らかになった（図2）。吸着エネルギーの大小は、チューブの径にも依存するはずで、より太いチューブでは、ステップ端が最安定配置になることが予想される。Si(001)微傾斜面では、2原子層ステップがほぼ等間隔で並ぶことが知られており、これをテンプレートとして用いた炭素ナノチューブの配列の可能性がでてきた。

3. 研究実施体制

「筑波大学」グループ

- ① 研究分担グループ長：押山 淳（筑波大学、教授）
- ② 研究項目：

- 10,000 - 100,000 原子群の量子シミュレーション手法の開発と応用

- ナノ・バイオ量子シミュレーションでの HPC 技術開発
- バイオ物質での分散力の量子論的記述法の開発
- ナノ・バイオ物質での機能シミュレーション手法の開拓

「NEC」グループ

- ① 研究分担グループ長：宮本 良之（NEC 基礎・環境研究所、主任研究員）
- ② 研究項目：
 - 電子励起量子シミュレーション手法の開発と応用

「ETHZ」グループ

- ① 研究分担グループ長：Parrinello, Michele（スイス連邦工科大学、教授）
- ② 研究項目：
 - メタダイナミクス法を用いた CPMD 法の応用・革新と新手法開拓

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文（原著論文）発表

- K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi and A. Oshiyama, “Enol-to-Keto Tautomerism of Peptide Groups”, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 4443.
- S. Berber and A. Oshiyama, “Atomic and Electronic Structures of Carbon Nanotubes on Si(001) Stepped Surfaces”, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 105505.