

「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物性・機能の発現に大きな役割を果たしている。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、高速化することにより、ナノ・バイオ物質に対する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。18 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、前年度開発した実空間処理密度汎関数法を並列計算機上でチューニングし、高い実効性能を達成した。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た手法で、いくつかの蛋白質内の生化学反応の機構を明らかにした。また、時間依存密度汎関数理論に基づく FPSEID 法を応用し、炭素ナノチューブにおける励起電子のダイナミクスをシミュレートした。さらに、密度汎関数理論に立脚した様々な手法により、半導体中欠陥、界面構造、炭素ナノチューブのハイブリッド構造体などでの、原子構造、ナノ形状、物性、機能発現の相関を調べた。19 年度はこれら手法の洗練化と質的深化を行い、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・洗練化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。18 年度における計算手法開発・洗練化の側面では、実空間密度汎関数法 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT) とメタ・ダイナミクス (Meta-Dynamics) 法および Car-Parrinello 分子動力学 (CPMD) 法との結合手法 (CPMD-MeD)、の各計算機上での洗練化に取り組んだ。計算機工学分野 (高橋助教授) との密接なコラボレーションにより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、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた、上記手法を含む様々な手法により、シリコンテクノロジーを支える半導体、絶縁体物質、次世代テクノロジーを牽引する炭素ナノ物質群、生体内蛋白質での、ナノアーキテクチャ構築に取り組んだ。

一方、生体内物質で重要となる、van der Waals 力の DFT 枠内での記述のための手法開発は次年度以降に持ち越された。以下に 18 年度の主な研究成果を要約する。

1. 並列機 PACS-CS 上での RSDFT チューニングとその応用

実空間に格子を導入し、全ての量を格子点上で計算する RSDFT は、FFT などの重い通信タスクが生じないこと、非周期系・周期系などの任意の境界条件を計算セルに設定できること、などから次世代並列計算機での主要シミュレーションツールになると期待されている。17 年度にほぼ完成したバージョンを 18 年度は、並列計算機 PACS-CS (筑波大学計算科学研究センター：2560 nodes, 1 node = 5.6 GFLOPS) 上でチューニング、洗練化を行った。主な新規開発点は、①大規模計算で重要な Gram-Schmidt 直交化計算のアルゴリズム変更を行い、[行列 x 行列] 計算の形に帰着させ、それによりこの部分 (order N^3 の負荷) の実行速度を飛躍的に向上させ、256-node 並列計算において node ピーク性能の 64 % の実効性能を達成した点、②部分空間対角化に新たなアルゴリズムである Divide and Conquer 法を採用し、同じく 71% の実効性能を達成した点、があげられる。

この RSDFT を用いて、半導体テクノロジーで重要な、シリコン中の欠陥構造の同定計算、圧縮された Ge 薄膜での 90 度転位形成機構の解明が進んでいる。

2. CPMD-MeD による蛋白質内生化学反応機構解明

1) シトクローム c 酸化酵素でのプロトン移動

シトクローム c 酸化酵素はミトコンドリア膜蛋白質であり、呼吸作用の最終段階で、ATP 合成のためのプロトン移動を担っている。昨年度、ペプチド結合を横切るケト・エノール互変異性化によるプロトン移動の機構を提唱した。本年度は詳細な CPMD-MeD 計算を実行し、隣り合うペプチド結合部分の協奏的プロトン輸送が生じており、その自由エネルギー障壁[図1]は実験と良い一致を示すことがわかった。

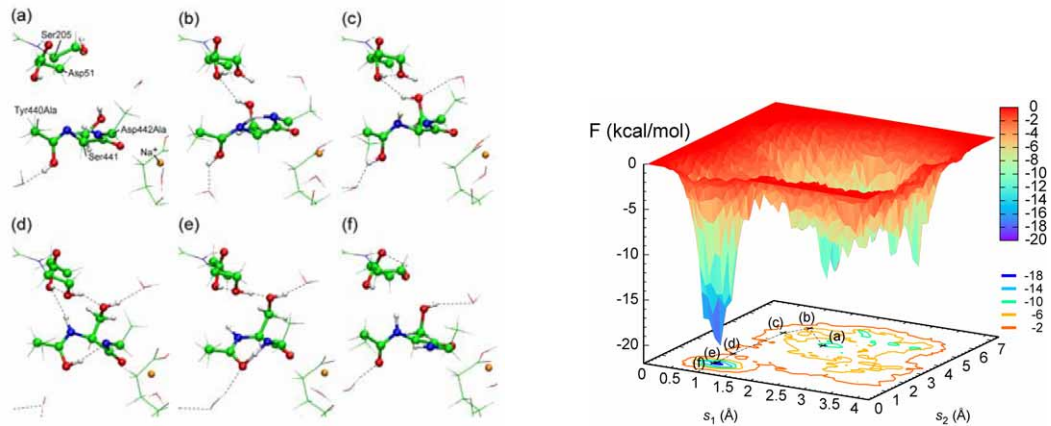


図1: シトクローム *c* 酸化酵素でのペプチド結合を横切るプロトン移動。左図は反応機構。Tyr440 と Ser441 の間の下側のプロトン(白丸で表示)が周囲の酸素(赤丸)、炭素(緑丸)、窒素(青丸)と反応し、(a)-(f)の過程を経て、上側に移動している。右図は(a)-(f)過程に対応した自由エネルギー変化。

2) HSC(Heat Shock Cognate)70 蛋白質での ATP 分解反応

HSC70 は様々なストレスから細胞を保護する蛋白質の一群であり、ストレスに反応して ATP の分解が生じ、その形状を変化させることにより、細胞保護の機能を発揮する。しかし、その ATP 分解機構については謎であった。今回 CPMD-MeD 計算により、この分解が周囲の水分子、1 価および2価の金属イオンが参加した協奏的加水分解反応であることが判明し、計算された自由エネルギーは実験と良く一致している。尚、この計算では、CPMD-MeDに加えて、QM/MM ハイブリッド手法が新たに導入され、50730 原子群のシミュレーションが実行された。

3. FPSEID 法による炭素ナノチューブでの励起キャリアの緩和

電子励起に伴うキャリアの緩和、イオンの移動は物質科学における重要な研究ターゲットである。18 年度には、FPSEID (First-Principle Simulation tool for Electron-Ion Dynamics)法を用いた、炭素ナノチューブにおける電子正孔対励起に伴う、キャリアの緩和とイオン振動の励起のシミュレーションが行われた。励起後のキャリア(電子および正孔)は複数の断熱ポテンシャル面を乗り移ってエネルギーを緩和させること、そのエネルギーは主にチューブの動径方向ブリージング振動モードを励起することがわかった。

4. DFT による物質科学計算

1) ショットキー障壁形成での界面選択的軌道混成の役割

金属・半導体(絶縁体)界面でのショットキー障壁は、金属の仕事関数と半導体(絶縁体)の電子親和力の差で第一義的に与えられ、そこに界面での電気的二重層の効果が現れる、と考えられてきた。しかし最近の金属・高誘電率膜・Si の MOS 構造においては、従来の考え方で説明できない障壁が観測されている。これは高絶縁率膜 HfO_2 と金属の間の、それぞれの原子間の選択的な軌道混成を考えると見事に説明できることを示した。

2) ナノ界面反応の電子論

MOS 半導体デバイスのように、金属／絶縁体／半導体のような 3 種類の物質が積層構造を作っており、中間に存在する絶縁体の膜厚がナノスケールになってくると、二つの界面を別個に考えるわけにはいかないことがわかってきた。すなわち、半導体・絶縁体界面で原子反応が起こり、欠陥が生じ、比較的高い位置に欠陥に起因する電子準位が存在すると、その電子準位から金属のフェルミ準位に電子が流れ込み、絶縁体・金属界面のショットキー障壁を変調することが DFT 計算によって予測された。この新しい概念は TiN/HfO₂/Si というナノ界面のショットキーバリア高さの光電子分光測定により、実験的にも実証された。

3) 炭素ナノチューブ中トポロジカル欠陥による磁性

炭素ナノチューブの 6 員環ネットワーク中に、5 員環、8 員環からなるトポロジカルな線状欠陥を導入すると、強磁性的な基底状態が発現する事が示された (図 2)。この強磁性状態は、トポロジカル欠陥近傍に広がった波動関数のバランスにより形成される、平坦なバンドが電子充填される事によって生じるものであり、通常の遷移金属磁性、有機導体磁性とは異なる、非局在電子による磁性である。

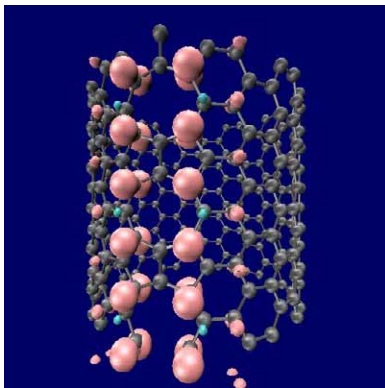


図 2 : 5 員環、8 員環から成るネットワーク・トポロジーを持つ炭素ナノチューブにおけるスピン密度雲。線状トポロジカル欠陥に沿ってスピンの強磁性的に偏極している。

4) 二重壁炭素ナノチューブのキャパシタンス

次世代半導体テクノロジーにおいては、ナノ構造での物理量の同定が重要である。キャパシタンスはその一例である。18 年度において、密度汎関数理論に基づくキャパシタンス計算手法を定式化し、二重炭素ナノチューブでのキャパシタンスに応用した。その結果、古典的キャパシタンス値からの大きな増加とキャパシタンスの顕著なバイアス電圧依存性という二つの重要な量子効果を見出した。

3. 研究実施体制

(1)「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

(2)「NEC」グループ

① 研究分担グループ長：宮本 良之(NEC(株) 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

(3)「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. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- S. Okada, K. Nakada, K. Kuwabara, K. Daigoku, and T. Kawai, "Ferromagnetic Spin Ordering on Carbon Nanotubes with Topological Line Defects" *Phys. Rev. B* **74**, art. no. 121412(R) (2006).
- S. Okada, K. Nakada, and T. Kawai, "Orientation Dependence of Magnetic Moment of Carbon Nanotubes with Topological Line Defects" *Appl. Phys. Lett.* **90**, art. no. 103120 (2007).
- S. Okada, "Radial-Breathing Mode Frequencies for Nanotubes Encapsulating Fullerenes", *Chem. Phys. Lett.* **438**, 59 (2007).
- S. Hino, M. Kato, D. Yoshimura, H. Moribe, H. Umemoto, Y. Ito, T. Sugai, H. Shinohara, M. Otani, Y. Yoshimoto and S. Okada, "Effect of Encapsulated Atoms on the Electronic Structure of the Fullerene cage: A Case Study on $\text{La}_2\text{@C}_{78}$ and $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{@C}_{78}$ via Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", *Phys. Rev. B* **75**, 125418 (2007).
- M. Oshikiri and M. Boero, "Water Molecule Adsorption Properties on the BiVO_4 (100) Surface", *J. Phys. Chem. B* **110**, 9188 (2006).

- F. L. Gervasio, M. Boero and M. Parrinello, "Double Proton Coupled Charge Transfer in DNA", *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5606 (2006).
- L. M. Ramaniah and M. Boero, "Structural, Electronic, and Optical Properties of the Diindenoperylene Molecule from First-Principles Density Functional Theory", *Phys. Rev. A* **74**, 042505 (2006)
- M. Boero, T. Ikeda, E. Ito and K. Terakura, "Hsc70 ATPase: An Insight into Water Dissociation and Joint Catalytic Role of K^+ and Mg^{2+} Metal Cations in the Hydrolysis Reaction", *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16798 (2006).
- M. Boero, F. L. Gervasio and M. Parrinello, "Charge Localisation and Hopping in DNA", *Mol. Simul.* **33**, 57 (2007).
- T. Ikeda, M. Boero and K. Terakura, "Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited", *J. Chem. Phys.* **126**, 034501 (2007).
- Y. Akasaka, G. Nakamura, K. Shiraishi, N. Umezawa, K. Yamabe, O. Ogawa, M. Lee, T. Amiaka, T. Kasuya, H. Watanabe, T. Chikyow, F. Ootsuka, Y. Nara, and K. Nakamura, "Modified Oxygen Vacancy Induced Fermi Level Pinning Model Extendable to P-Metal Pinning", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **45**, L1289 (2006).
- Uedono, T. Naito, T. Otsuka, K. Shiraishi, K. Yamabe, S. Miyazaki, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, Y. Akasaka, S. Kamiyama, Y. Nara, and Yamada, "Introduction of defects into HfO_2 gate dielectrics by metal-gate deposition studied using x-ray photoelectron spectroscopy and positron annihilation", *J. Appl. Phys.* **100**, Art. No. 064501 (2006).
- K. Shiraishi, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado and Y. Nara, "Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf-Related High- k Gate Stacks" *Thin Solid Films*, **508**, 305 (2006).
- H. Yamaguchi, M. Tateno, and K. Yamasaki, "Solution structure and DNA-binding mode of the matrix attachment region-binding domain of the transcription factor SATB1 that regulates the T-cell maturation" *J. Biol. Chem.*, **281**, 5319 (2006).