

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「計算量子科学によるナノアーキテクチャ  
構築」

## 研究終了報告書

研究期間 平成17年10月～平成23年3月

研究代表者: 押山 淳  
(東京大学大学院工学系研究科、教授)

## § 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、ナノ形状が電子状態に大きな影響を及ぼし、それにより新物性、新機能が出現している。本研究課題の目的は、計算物質科学および生命科学における量子論的シミュレーション手法を質的に革新し、コンピュータ・サイエンスとの共同により、それを飛躍的に高速化し、1万～数万原子群のナノ・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すること、それによりナノ・バイオ物質におけるナノアーキテクチャ(現象における微視的機構の解明と予測・デザイン)の構築を目指すことである。

計算手法開発の側面では、(1) 実空間密度汎関数理論 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT) 計算手法の高速化・高度化、(2) Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD)法の高速化・高度化とメタ・ダイナミクス (Meta Dynamics: MeD) 法との結合、(3)時間依存密度汎関数理論 (Time Dependent DFT: TDDFT)に基づく、第一原理電子イオンダイナミクス (First Principles Simulation tool for Electron Ion Dynamics: FPSEID)コードの高度化、を3つの柱とした。(1)は数ナノメートル規模の構造体、物質を量子論的に扱う手法の開発であり、高精度空間マルチスケール・シミュレーションの基盤となる手法とみなせる。(2) はサブフェムト秒の電子遷移とナノ秒の原子移動を統合的に扱う量子論的ダイナミクス解明手法の開発であり、高精度時間マルチスケール・シミュレーションの基礎を形作る。(3) は電子励起状態を用いた物質デザイン手法の1つであり、より広範な現象でのナノアーキテクチャ探索が期待できる。また(1)、(2)の開発の進捗状況に鑑み、当初は予定していなかった、RSDFTとCPMD-MeDの統合手法開発も平成20年度から開始した。

RSDFTの高速化、とくに並列アーキテクチャ・マシンでの高速化は、計算物質科学分野とコンピュータ・サイエンス分野の共同で行われた。並列機に適したグラム・シュミット直交化計算のアルゴリズム採用、分割統治法による固有値計算処理などを導入し、通信・演算の最適バランス設定、BLAS3レベルでのライブラリ使用等により、サイズNの3乗に比例する演算量の最も重い部分は、1,000CPU使用で理論性能の80%の実効性能を得ている。また全体としても10-20%の実効性能となっている。CPMD+MeDも並列アーキテクチャ・マシン上での性能向上がはかられた。しかし主要演算としてFFT(Fast Fourier Transform)が含まれるため、RSDFTほどの性能は達成されていない。またRSDFTの高機能化の一つとして、スピン自由度に対応した部分が完成されている。RSDFTとCPMD-MeDの統合については、本年度第1バージョンが完成し、現在実証計算が進んでいる。

以上の三手法に加え、平面波基底DFT手法、DFT+GW手法、DFT+U手法、キャパシタンス計算手法などを用いて、以下の6つのトピックスでの物質科学計算が実行され、物質科学への貢献が成された。主な成果を箇条書きにする(詳細は§4を参照されたい)。

### 1-1 シリコン・ナノメートル構造の量子論的計算

RSDFTを用いた世界最大規模のDFT計算により、様々なサイズ(最大10,000原子)のシリコン・ナノドットにおける電荷注入エネルギーの定量的計算とバンドギャップ問題の定量的解析、様々な直径と断面形状を有するシリコン・ナノワイヤー(最大15,000原子)での電子状態解明とトランジスタ性能予測。

### 1-2 半導体ナノ表面・界面での原子構造、物質創成、電子機能の解明・予測

歪Ge薄膜での転位芯構造の同定、半導体デバイス構造におけるショットキー障壁およびオーミック接触機構の新しいモデルの提唱、MONOS型メモリーでのデバイス劣化の微視的機構解明、歪んだGeチャンネルでのホールキャリアの起源解明、低次元ナノ構造での電子トンネル現象の解明。

### 1-3 新物質相の予測

体心正方晶系を有するSi、Ge結晶の安定性解明と、共有結合結晶でありながら、金属的となることの予測。光デバイスの基幹材料である窒化物半導体においては、カチオン空孔周辺で電子スピンの偏極し、固有の磁性材料としての可能性があることの予測。

### 1-4 炭素ナノ物質の原子構造と電子機能

配線材料として有望な多重壁炭素ナノチューブ(CNT)のキャパシタンスは、波動関数の浸み出しによるキャパシタンスの増大と有限状態密度によるバイアス電圧依存性が顕著であることの解明。CNTでの原子空孔は、チューブ形状そのものに影響を与え、細化、磁性発現などの

新機能出現を促すことの予測。蜂の巣構造に配置された $\pi$ 電子系特有な豊かな現象の解明。

1-5 炭素ナノチューブと異種物質のハイブリッド構造における原子構造と電子状態

炭素ナノチューブのシリコン表面での整列の可能性予測。酸化シリコン上での安定吸着構造の決定。炭素ナノチューブ内での新しいアイス構造の予測。

1-6 タンパク質内イオン輸送のマイクロ機構解明

生体内エネルギー変換反応を担うシトクローム酸化酵素 (Cytochrome *c* Oxidase: CcO) におけるプロトン輸送反応の世界初の量子論的計算と、ペプチド鎖を介した輸送機構の提唱、及び反応の自由エネルギーの算出。CcO 内ヘム近傍での、電子捕獲によるボンドの弱化とプロトン輸送経路の広がり解明。

## § 2. 研究構想

### (1) 当初の研究構想

ナノメートルスケール構造体・物質を密度汎関数理論の枠内で量子論的に扱うことのできるシミュレーション技法の確立を第一の目標とした。これはRSDFTの高速化による10,000原子系のDFT計算を可能にするという具体的なタスクとして設定した。時間軸での目標として、遅い反応(常温での生体反応など)を量子論的に追跡するための、CPMD+MeD開発とその高速化を据えた。電子励起原子移動の豊かな現象のシミュレーションのために、TDDFTに基づいた独自手法のFPSEIDの高度化も目標の1つとした。

RSDFT については、筑波大学のコンピュータ・サイエンスのグループとの共同により、並列アーキテクチャ・コンピュータ上での高性能コンピューティング技術を注入し、いくつかの新アルゴリズムの導入と演算・通信負荷バランスの最適化により、1,000CPU 程度の並列アーキテクチャ上での、実効性能 10-20%の性能を記録し、当初の目標を達成した。科学的にもシリコン・ナノ構造の基礎物性に関する重要な知見を得た。

CPMD-MeD については、生体物質内の化学反応に対して精力的な計算を展開し、手法の有用性を明らかにした。シトクローム酸化酵素でのプロトン輸送反応について、初めて量子論のメスを入れた。ただし、大規模計算という観点からは、平面波基底を使用しているというアルゴリズム上の制約があり、超並列マシン上での先端的大規模計算までは達成できなかった。以下に述べるように、RSDFT との統合手法の開発が望まれる。

FPSEID により、炭素ナノチューブ、カルベンなどのナノ分子系における電子励起原子反応の量子論的解明が進んだ。また外部電場下でのシミュレーションのための手法の拡張を行った。

より大規模系の取り扱いのために、第一原理量子論 (First-principle Quantum Mechanical theory)、経験的量子論 (Empirical Quantum Mechanical theory)、分子力学 (Molecular Mechanics) をハイブリッド化した、QM/EQM/MM 手法の開発とそれによる10万原子系シミュレーションを当初の目標に掲げたが、より高精度の RSDFT による数万原子計算が可能になる目途がついたこと、ターゲットを人為的に切り分けるハイブリッド手法の原理的困難の克服が難しいこと、の2点から、本研究課題での更なる手法開発は中止した。

手法開発だけでは、計算物質科学の進展は望めない。半導体、ナノ物質、タンパク質等の多くのターゲットでの、ナノアーキテクチャの探索が行われ、物質科学、生命科学への貢献が成された。また開発した手法と従来手法の比較により、新手法の精度のアセスメントが可能となり、精度、規模の両面からのシミュレーションの信頼性が検証できた。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

修正した研究構想は、上記 QM/EQM/MM ハイブリッド手法である。代わりにより発展的かつ将来のコンピュータ・アーキテクチャに整合した手法として、全体を量子論で扱う、実空間(RS)-CPMD-MeD 手法の開発を平成 20 年度から開始した。本年度、その第1バージョンが完成し、実証計算が行われている。本CREST研究課題期間中での、大規模高速計算は難しいかもしれないが、次世代、次々世代コンピュータ・アーキテクチャ上での、主要な量

子論的シミュレーション技法になることが期待される。この新たな CPMD-MeD スキームを用いて、ナノ・シリコン系での原子拡散機構解明と拡散自由エネルギー障壁の計算が新たに開始された。

バイオ系での数万原子計算は、QM/EQM/MM ではなく、本研究課題開始以前に開発が済んでいた既存の QM/MM 手法を用いて行われ、各種蛋白質での生体反応機構が明らかにされた。

RSDFT については、当初マルチコア計算機上での高速化は意識されていなかったが、ここ数年の急激なコンピュータ・アーキテクチャの変化に対応して、平成 20 年度からは、ノード間並列とコア間並列を併用した、ハイブリッド並列コードの開発とチューニングを行った。現在は、1,000 ノード、8,000 コア程度の並列・マルチコア計算機上で、10,000 - 20,000 原子計算が可能となっている。今後は次世代スパコンを意識した、より先端的高速化が必用になってくる。

DFT によるファンデアワールス力計算手法の開拓は、当初からの計画であったが、他の研究課題との優先順位の観点から、本研究課題では取り上げるのを見合わせた。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「東京大学」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
押山 淳	東京大学工学系研究科	教授	H17.10～ H17.10-H19.10 は筑波大学で参加。以後東京大学で参加
内田 和之	同上	助教	H18.4～ H18.4 - H19.10 は筑波大学で参加。以後東京大学で参加
藤本 義隆	東京工業大学 理工学研究科	特任助教	H18.4～ H18.4 - H19.12は筑波大学で参加。以後東京大学で参加 H21.1 東工大に異動
合田 義弘	東京大学理学系研究科	助教	H19.11～ H20.7 より理学系研究科に異動
田中 倫子	東京大学工学系研究科	特任研究員	H21.5～H22.3
Sung Dongchul	東京大学工学系研究科	特任研究員	H21.7～
松下 雄一郎	東京大学工学系研究科	D1	H22.4～
Abavare Eric	筑波大学 数理物質科学研究科	D3	H22.4～
京極 真也	東京大学工学系研究科	M2	H22.4～
吉村 仁秀	東京大学工学系研究科	M2	H22.4～

##### 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
- ・ナノ・バイオ物質での機能シミュレーション手法の開拓
- ・ナノ・バイオ物質でのナノアーキテクチャ構築

(2)「筑波大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
岩田 潤一	筑波大学 計算科学研究センター	助教	H17.10～
白石 賢二	筑波大学 数理物質科学研究科	教授	H17.10～ H19.10 - H21.3 のグループ リーダー H17.10 - H19.9 のグループ リーダーは押山(現東大)
岡田 晋	同上	准教授	H17.10～
高橋 大介	筑波大学 システム情報工学研究科	准教授	H17.10～
高木 祥光	筑波大学 計算科学研究センター	産学官等 連携研究員	H20.4～
笹岡 健二	筑波大学 計算科学研究センター	産学官等 連携研究員	H22.4～
神谷 克政	筑波大学 数理物質科学研究科	助教	H17.10～ H17.10 - H20.3 筑波大学 H20.9 - H22.8 兵庫県立 大学

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
- ・ナノ物質でのナノアーキテクチャ構築

(3)「NEC」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
宮本 良之	日本電気(株)グリーン イノベーション研究所	主任研究員	H17.10～
Lee Hosik	日本電気(株)グリーン イノベーション研究所	博士研究員	H19.4～H22.3

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

(4)「ETH」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
Parrinello Michele	スイス連邦工科大学	教授	H17.10～
Laio Alessandro	スイス連邦工科大学	研究員	H17.10～
Gervasio Francesco	スイス連邦工科大学	研究員	H17.10～
Iannuzi Marcela	スイス連邦工科大学	研究員	H17.10～

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

(5)「兵庫県立大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
重田 育照	兵庫県立大学 生命理学研究科	准教授	H20.4～H22.7 H22.8 に大阪大学に異動
神谷 克政	兵庫県立大学 生命理学研究科	助教	H20.9～H22.8 H22.9 に筑波大学に異動
松井 亨	兵庫県立大学 生命理学研究科	博士研究員	H22.4～H22.7 H22.8 に大阪大学に異動

② 研究項目

- ・CPMD-MeD による、シトクローム酸化酵素のプロトン移動の機構解明
- ・CPMD-MeD の実空間処理手法の開発

(6)「ルイ・パスツール大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
Boero Mauro	ルイ・パスツール大学	教授	H17.10～ H20 年度に筑波大学より異動

② 研究項目

- ・ナノ・バイオ物質でのCar-Parrinello分子動力学法を基盤とする手法開発とその応用

(7)「大阪大学」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
重田 育照	大阪大学基礎工学 研究科	准教授	H22.8～ H22.8 に兵庫県立大学より異動
松井 亨	大阪大学基礎工学 研究科	博士研究員	H22.8～ H22.8 に兵庫県立大学より異動

② 研究項目

- ・CPMD-MeD による、シトクローム酸化酵素のプロトン移動の機構解明
- ・CPMD-MeD の実空間処理手法の開発

## § 4 研究実施内容及び成果

ナノメートルのスケールの自然現象では、光、電子の量子性が顕著となり、物質の性質・機能の発現において量子論的效果が重要になる。さらに現象を分析してみると、物質設計の新たな自由度として、ナノスケールの物質の形状(ナノ形状)が、重要になってきていることがわかる。すなわち、ナノ形状が量子論的に電子状態に影響を及ぼし、新たな物性・機能を発現させている。

こうしたナノスケール構造体での、ナノ形状の量子論の重要性は、バイオ物質にもあてはまる。蛋白質等の機能発現においては、反応の核となる分子群近傍での原子スケールの素反応が、高次構造におけるナノ形状変化を引き起こし、機能が発現している。

こうしたナノ物質・バイオ物質における、原子構造・電子状態・ナノ形状・機能発現のからくりの解明、それに基づく新機能ナノ・バイオ構造体の創出をナノアーキテクチャと捉え、量子論に基づいた計算科学の手法により、その構築を目指すことが、本研究課題の目的である。

こうしたナノアーキテクチャの構築は、空間的には、量子論が司る原子スケール及びナノメートルから、幾何的高次構造が重要なサブミクロンスケールまで、また時間的には、電子遷移

のスケールであるフェムト秒から、構造変化の典型的スケールであるナノ秒、ミリ秒まで、まさにマルチスケールのターゲットである。このターゲットを攻略する計算科学の手法として、本研究課題では、(1) 10,000 原子系の量子論的計算手法としての実空間密度汎関数法 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT)、(2) 時間的マルチスケール克服のための Car-Parrinello 分子動力学法 (Car-Parrinello Molecular Dynamics: CPMD) にメタ・ダイナミクス (Metadynamics) 法を結合させた手法 (CPMD+MeD)、の開発とその応用科学計算に重点を置いた。

上記二手法に加え、電子励起・移動による構造変化・機能発現現象の重要性に鑑み、電子励起下現象の量子論的計算手法としての、時間依存密度汎関数理論 (Time Dependent Density Functional Theory: TDDFT) に立脚した手法の開発、洗練化も目指した。こうしたいくつかの手法を平行して開発し、実証計算を積み重ねることによって、量子論的シミュレーション全体としての精度の評価が可能になるものと考えた。

こうしたいくつかの手法により、(1) 今日のテクノロジーを支えているシリコン関連物質群とそのナノ構造体、(2) 次世代テクノロジーの起爆剤候補である炭素系ナノ物質群、(3) バイオ科学とテクノロジーで第一義的に重要な蛋白質および核酸、に対して、機能発現のからくり解明計算、機能予測計算を行い、物質・バイオ科学への貢献を行うとともに、そうした実際の物質群への応用科学計算を通じて、次世代シミュレーション技法の確立を目指す。

本研究課題は、現在5拠点において研究が推進されているが、これは研究メンバーの異動により、当初の筑波大学、ETH、NEC の3拠点が拡大したものであり、拠点間の共同は緊密で不可分のものである。ここでは、3つのサブテーマに分けて報告する。

#### 4. 1 大規模 DFT 計算手法の開発とナノ物質への応用

(東京大学／筑波大学 押山／岩田グループ)

##### (1) 研究実施内容及び成果

###### 実施方法

東京大学、筑波大学拠点においては、物質科学、コンピュータ科学、両分野の教員メンバーに加え、延べ8名の博士研究員の参画を得て、研究を遂行した。また大学院生も研究課題遂行に貢献している。

プログラム開発の側面では、RSDFT コードを主要開発コードとし、次世代スーパーコンピュータに採用されている超並列マルチコア・アーキテクチャに最適な高速化を行い、現在もチューニングは進行中である。主要開発者は筑波大学の岩田潤一であり、東京大学、筑波大学のメンバーとの共同で開発が進んでいる。本研究課題メンバーに加え、筑波大学計算科学研究センター朴泰祐教授、佐藤三久教授、櫻井鉄也教授のアドバイスも受け、毎月の定期的ミーティングにおいて、アクションプランを策定し、物質科学とコンピュータ・サイエンスの学融合により、高速化が進められている。

RSDFT に加え、従来手法である平面波基底を用いた DFT コードも活用し、RSDFT 計算結果と比較することにより、常に計算精度のチェックを行いながら開発が進められている〔平面波 DFT コード名 = Tokyo Ab-initio Program Package (TAPP); 本研究課題メンバーである押山、白石等によって開発されたオリジナル・コードを、東京大学理学部物理学科塚田研究室を中心にパッケージ化したもの〕。また、DFT での標準近似である Local Density Approximation (LDA)、Generalized Gradient Approximation (GGA) を超える近似の導入も、精度の検証という位置づけで、本研究課題で試みられており、これは TAPP コードをベースに進められている。

計算リソースの側面では、主なる超並列機として、筑波大学計算科学研究センターの PACS-CS (Xeon 5.6 GFLOPS x 2560 台:理論ピーク性能 14.3 TFLOPS)、同じく T2K(648 ノード、1 node = 4 x Opteron quad-core 2.3 GHz:理論ピーク性能 95TFLOPS)を活用している。また、平成 22 年 7 月に、東京大学物性研究所に導入されたマルチコア並列機 (3840CPU, 1 cpu=4 core: 理論ピーク性能 180 TFLOPS)も活用し、神戸に建設中の次世代スパコン京 (80,000 ノード、640,000 コア)での高い実効性能達

成に向けてのチューニングが進んでいる。一方、大阪大学サイバーメディアセンター、東北大学サイバーサイエンスセンターに設置のベクトル・パラレル機 SX9, SX8 での計算も実行し、異なる計算機アーキテクチャへの対応も行っている。また本研究プロジェクト経費によって各研究室に導入した、クラスター型並列機、ベクトル・ミニスパコンは、プログラム開発、小・中規模量子科学計算のリソースとして活用されている。こうした計算リソース上で、RSDFT、TAPPさらにはLDA、GGAを越える近似手法を様々な物質群に適用し、ナノ世界での現象の微視的機構の解明と、それに基づく新現象・新機能の予測を行っている。さらに、各種近似の妥当性と有効性を吟味することにより、さらに進んだ計算方法論の構築を目指している。

実験研究との共同も重要な要素であり、本研究課題メンバーも参加する、科学研究費補助金特定領域研究「シリコンナノエレクトロニクスの新展開」、「生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構」、「カーボンナノチューブ・ナノエレクトロニクス」等における様々な機会を活用した、実験的研究との意見交換、共同研究も本研究課題遂行のための重要な側面である。

## 実施内容・成果

### 1) RSDFTによるナノ構造体直接シミュレーション

#### A) RSDFT コードの高度化・高速化

密度汎関数理論(DFT)では、物質を相互作用する電子と原子核から成る系と捉える。その全エネルギーが電子密度  $n(\mathbf{r})$  の汎関数として正確に書けるというのが、密度汎関数理論で証明された基本定理である。電子の量子効果を表す交換相関エネルギー  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  については、様々な近似が行われ、LDA、GGA はその典型例である。これらは比較的簡単な近似にもかかわらず、多くの物質群に適用され多大な成功をおさめてきた。

$n(\mathbf{r})$  を各電子軌道の2乗の和で表し、各軌道について、全エネルギーの極小値を導く変分方程式を導出することができる。それが各電子軌道に対する有効微分方程式の形をしたKohn-Sham方程式である。Kohn-Sham方程式はその演算子の中に  $n(\mathbf{r})$ 、つまりは電子軌道を含んでいるので、自己無撞着(Self-Consistent)に解く必要がある。このKohn-Sham方程式を解くために、通常は各電子軌道を基底関数系の和で表し、微分方程式を、演算子の行列要素に対する行列方程式の形に変換して解いている。計算精度を保証するために、基底関数系は完備(complete)な関数系であることが要請され、物質計算で多用されるのは、平面波基底関数系である。そこでは平面波の数を系統的に増やして収束性を吟味し、解の精度を保証している。この平面波基底関数系を用いた場合、Kohn-Sham方程式の解法において、平面波基底すなわちk空間と実際の実空間の間の頻繁な変換が必要になる。数値的にはそれは、Fast Fourier Transform (FFT)の技法により高速化がはかられてきた。

一つ一つのCPUの性能が飽和している現在、次世代、次々世代高性能コンピュータは超並列のアーキテクチャと成らざるを得ない。その際に、全てのCPU間の通信が必要になるFFTは大きな通信負荷を生じる。

この困難を克服するひとつのアプローチがRSDFTである。RSDFTでは、実空間に格子を導入し、各電子軌道、電子密度、ポテンシャルなどの諸量を格子点上で計算し、Kohn-Sham方程式を解いていく。運動エネルギーに対応する微分演算子は差分演算子で置き換える。格子点間隔を系統的に狭めていって諸量の収束性を検証することにより、精度の保証が成され、これはちょうど平面波基底を用いた計算で、平面波の数を系統的に増やして精度の保証を行うことに対応している。RSDFTは、FFTなどの全CPU間の重い通信タスクが生じないこと、波動関数に対して、非周期系・周期系などの任意の境界条件を設定できること、などから、超並列アーキテクチャの次世代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る。



RSDFT における演算量そのものは、系のサイズ  $N$  に対して  $N$  の3乗でスケールし、この点については平面波基底計算と変わらない。超並列アーキテクチャでの高性能コンピューティング技術を駆使して、その  $O(N^3)$  演算を高効率で行おうという目論見である。

本研究課題においては、平成 17 年度に RSDFT の第一バージョンを完成させた。第一バージョンでは、ベクトル機上でのチューニングが成され、64GB/秒のバンド幅を有するベクトルプロセッサでは、理論ピーク性能の 80% の実効性能を達成した。計算技術的には、これは、計算ループ長の最適化を行う従来手法である。

さらに次世代超並列計算機上でのシミュレーションを意識し、超並列計算機 PACS-CS 上でのチューニングが平成 18-20 年度に実施された。これは、計算機科学・工学分野との密接な共同によって進められた。その結果、RSDFT コードは飛躍的に性能が向上した。主なる開発点は、(a)  $O(N^3)$  演算の代表であり、大規模計算全体の中でのボトルネックになっている Gram-Schmidt 直交化計算のアルゴリズム変更を行い、この部分の実効速度を、1024 cpu 並列計算において cpu ピーク性能の 77 % にまで高めた点、(b) 部分空間対角化に新たなアルゴリズムである Divide and Conquer (分割統治)法を採用し、同じく 1024 node 並列計算において 70%を超える実効性能を達成した点、があげられる。

前者の Gram-Schmidt 直交化アルゴリズムについて簡単に説明する。ベクトル  $\{\phi_i\}$  から直交化されたベクトル  $\{\varphi_j\}$  を得るには、

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \phi_1 \\ \varphi_2 &= \phi_2 - \varphi_1(\varphi_1^*, \phi_2) \\ \varphi_3 &= \phi_3 - \varphi_1(\varphi_1^*, \phi_3) - \varphi_2(\varphi_2^*, \phi_3) \\ \varphi_4 &= \phi_4 - \varphi_1(\varphi_1^*, \phi_4) - \varphi_2(\varphi_2^*, \phi_4) - \varphi_3(\varphi_3^*, \phi_4) \\ \varphi_5 &= \phi_5 - \varphi_1(\varphi_1^*, \phi_5) - \varphi_2(\varphi_2^*, \phi_5) - \varphi_3(\varphi_3^*, \phi_5) - \varphi_4(\varphi_4^*, \phi_5) \\ \varphi_6 &= \phi_6 - \varphi_1(\varphi_1^*, \phi_6) - \varphi_2(\varphi_2^*, \phi_6) - \varphi_3(\varphi_3^*, \phi_6) - \varphi_4(\varphi_4^*, \phi_6) - \varphi_5(\varphi_5^*, \phi_6) \\ &\dots\end{aligned}$$

のような演算を行えばよい。これは一見したところ、ベクトルの内積計算とスカラーとベクトルの乗算で構成されている。一般にコンピュータ上での線形代数計算は、Basic Linear Algebra Subprograms (BLAS) を用いて行われるのが普通である。ベクトル演算は BLAS Level 1、行列・ベクトル演算は BLAS Level 2、行列・行列演算は BLAS Level 3 で実行される。並列アーキテクチャ上での大規模線形計算においては、BLAS Level 1、Level 2 より、Level 3 の演算の方が、圧倒的に効率的に実行できる。ここで上式の 4-6 行目の右辺に注目すると、これは、

$$(\phi_4, \phi_5, \phi_6) - (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \begin{pmatrix} \varphi_1^* \\ \varphi_2^* \\ \varphi_3^* \end{pmatrix} (\phi_4, \phi_5, \phi_6)$$

とまとめられ、これは行列・行列の演算となり、BLAS Level 3 で実行できる。すなわち、ベクトルの集合を行列として表し、それをブロック化することにより、Gram-Schmidt 直交化計算は高効率で実行できる。図1にその手続きを模式的に示した。再帰的に下三角行列をブロック化し、BLAS Level 3 により演算を実行できる。ブロック化のサイズはシ

システムのハードウェアに依存して最適化できる。

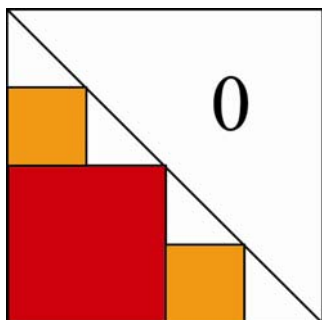


図 1: Gram-Schmidt 直交化計算の模式図。赤い正方ブロック、橙の正方ブロックの順に、ベクトル内積、スカラー・ベクトル乗算を、行列・行列乗算に書き直し、BLAS Level 3 により高効率で実行する。

こうした高性能コンピューティング技術を RSDFT に実装することにより、現時点では、筑波大学 PACS-CS (2560 CPU、14.3 TFLOPS) 上で、14,366 原子からなるシリコンワイヤーの、Kohn-Sham 方程式の自己無撞着解を、約3週間のコンピューティングで求めることが可能となっている。計算全体での実効効率は 10 - 20%程度である。

並列計算プログラムは通常 Message Passing Interface (MPI) を用いて記述され、実際 RSDFT コードでも MPI が使用されている。しかし今後のコンピュータ・アーキテクチャは、マルチコアさらにはメニーコアへと展開している。その場合、ひとつのノード内の各演算コアにおいて並列計算を行うことが必須の要件となる。各演算コア間の並列(スレッド並列)は OpenMP を用いて記述される。従って、今後のコンピュータ・アーキテクチャに対応したプログラムは、MPI と OpenMP で記述されたハイブリッド並列コードであることが必要である。RSDFT のハイブリッド並列化は、平成 21 年度から開始され、ほぼ終了している。T2K 等のマルチコア超並列機での高速化が進行中である。

#### B) シリコン・ナノドットへの電荷注入エネルギーとバンドギャップ問題

10,000 原子を超える大規模系に対する RSDFT 計算の最初の例は、シリコン・ナノドットである。シリコン・ナノドットは、半導体テクノロジーにおいて、メモリー等として既に使われ始めている(例えば、Silicon Nanocrystals, L. Pavesi & R. Turan 編、Wiley-VCH, 2010)。そこでのデバイス性能を決定する基本量として、ドットへの電荷注入エネルギーとくにそのドットサイズ依存性があげられる。実際のデバイスサイズのドットでのそうした基本量の信頼できる計算が望まれている。一方、科学的には、ドットは分子と固体を結ぶ、ナノスケールの橋渡しであり、基本的物理量がどのように変化していくかを理解することは、ナノサイエンスにおいて重要である。とくに DFT での LDA、GGA はシリコン結晶のバンドギャップを 50%程度過小評価することが知られており、その原因を探ることは重要である。

図 2 は、直径 7.6 nm の Si ナノドットの計算された電子密度である。ドットには、10,701 Si 原子と端を覆う 1,996 水素原子が含まれており、これは世界最大規模の DFT 電子状態計算である。

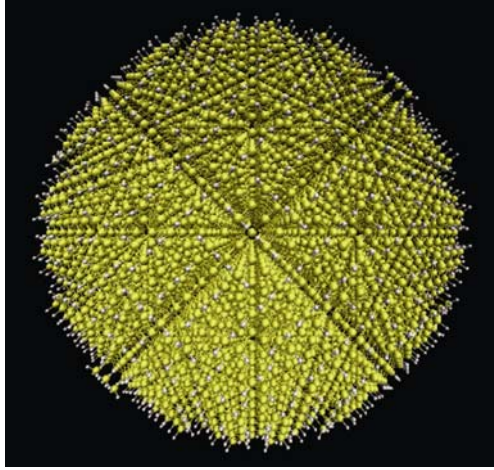


図2:RSDFT のLDA 計算で得られた Si 10,701 原子と周囲の H 1,996 原子から成る、直径 7.6 nm のシリコン・ナノドットの電子密度分布。黄色が電子密度の等値面を表す。

物質の基本的な量としてイオン化エネルギー  $I$  と電子親和力  $A$  があげられる。これは、 $N$  電子系、 $N \pm 1$  電子系の全エネルギー  $E_N$ 、 $E_{N \pm 1}$  を用いて

$$I = E_{N-1} - E_N$$

$$A = E_N - E_{N+1}$$

と書ける。これより物質の第一励起エネルギー  $\Delta = I - A$  は、

$$\Delta = E_{N-1} + E_{N+1} - 2E_N$$

となる。半導体・絶縁体結晶のバンドギャップも、この第一励起エネルギーである。Kohn-Sham 方程式の固有値  $\varepsilon_i$  は、有効的な一電子のエネルギー・レベルとみなすことができるが、もし正確な交換・相関エネルギー  $E_{XC}$  を用いれば、励起エネルギー  $\Delta$  は  $N+1$  電子系の最高占有準位と  $N$  電子系の最高占有準位のエネルギー差、

$$\Delta = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_N(N) \quad (1)$$

とも書けることが知られている。ここで  $M$  電子系の  $N$  番目の準位を  $\varepsilon_N(M)$  とした。通常の固体計算でのバンドギャップといわれているものは、

$$\varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_{N+1}(N) - \varepsilon_N(N) \quad (2)$$

であり、これは  $\Delta$  とは異なる量である。違いは  $N+1$  番目の準位に電子が詰まった時と詰まっていないときのエネルギー差であり、量子論的交換・相関相互作用の効果も含めた、電子相互作用の所産である。 $\Delta$  と  $\varepsilon_{\text{gap}}$  がどのように異なるのかを調べるのは、LDA、GGA の問題点を明らかにするうえで重要である。

無限に広がった周期系に電子を1個付けくわえたり、差し引いたりした系の全エネルギーを計算することは不可能である。すなわち通常的全エネルギー・バンド構造計算で  $\Delta$  を求めることはできない。しかしながら、ドット系に対しては計算可能であり、ドットサイズを大きくしていったときの、 $\Delta$  の振舞いを外挿することにより、無限結晶の  $\Delta$  を求めることができる。

図3は種々のシリコン・ナノドットに対してLDAで計算された  $\Delta$  と  $\varepsilon_{\text{gap}}$  のドットサイズ依存性である。図からわかるように、両者は系統的に異なることが判明した。正確な  $E_{XC}$  を用いれば、式(1)と(2)より、

$$\Delta - \varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_{N+1}(N+1) - \varepsilon_{N+1}(N) \quad (3)$$

であるが、今回のLDA計算でも、各サイズのドットの  $N+1$  番目の準位に、徐々に電子を詰めていったときのエネルギー変化を調べてみると、式(3)が成立していることがわか

った。従ってドットサイズを大きくしていくと、(3)の  $\Delta - \epsilon_{\text{gap}}$  は 0 に漸近していくことが期待される。すなわち  $\epsilon_{\text{gap}}$  の代わりに正しい表式  $\Delta$  を用いてバンドギャップを計算しても、LDA ではやはりギャップは過小評価されることがわかった。

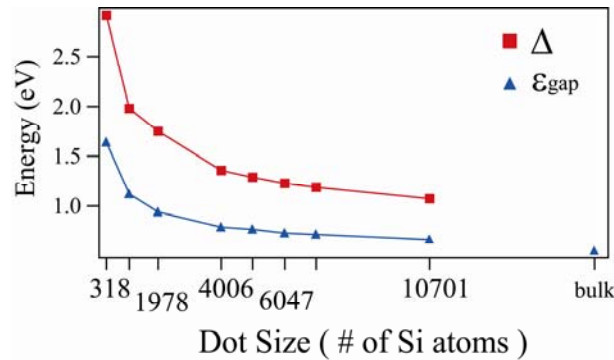


図 3: RSDFT の LDA 計算で得られた Si ナノドットのエネルギーギャップ  $\Delta$  と Kohn-Sham ギャップ  $\epsilon_{\text{gap}}$ 。両者は無限に大きいサイズのドットでは bulk 値に漸近していく。

バンドギャップの値は電子数の関数としてプロットした全エネルギーの、整数値  $N$  での不連続性に起因している。詳細な解析によると、今回の LDA における不連続値は、もっぱら運動エネルギーとイオンからのポテンシャル・エネルギーに起因していることがわかった。交換・相関相互作用のさらなる取り込みが、正確なエネルギーギャップの算出には重要である。

### C) シリコン・ナノワイヤーの電子状態における量子閉じ込めと方位依存性

Moore のスケーリング則が破綻しつつある半導体テクノロジーにおいては、次世代のテクノロジーを支える新しい素子 (emerging devices)、新しい材料 (emerging materials) の登場と開発が待ち望まれている (International Technology Roadmap for Semiconductors: <http://www.itrs.net/>)。1つの例は、基幹素子である CMOS (相補型金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ) の微細化に伴う、いくつかの深刻な困難を打破する新しいトランジスタ構造の開発である。ワイヤー上のチャネルとそれを取り巻く絶縁膜と電極から構成されるワイヤー型トランジスタ (surrounding gate transistor) は、オフ時の漏れ電流の低減化、バリスティックな伝導の側面から、有力な次世代トランジスタ構造と目されている。実際、すでに断面直径 10nm スケールのシリコン・ナノワイヤートランジスタが作成され、良好な性能を発揮している。

しかし、その Si ナノワイヤー・トランジスタの設計指針は知られていない。どのような結晶方位でワイヤーを作り、どのような断面形状を与え、またどの程度の直径のワイヤーを作れば、最も高性能のトランジスタが期待できるのか？ また、リソグラフィと酸化によるワイヤー作成が、既存のシリコン・テクノロジーと最も整合しているが、形成された酸化膜のトランジスタ特性に対する影響を明らかにすることも重要課題である。

ワイヤー・トランジスタの電流電圧特性を明らかにするためには、まずはワイヤーの電子状態 (バンド構造) そのものを明らかにする必要がある。それも実際の作成ターゲットである数ナノメートル～数十ナノメートルの断面直径のワイヤーに対する電子状態である。大規模計算が可能な RSDFT 法のターゲットである。

図 4 は Si 結晶の伝導帯の底での等エネルギー面である (伝導帯の谷とよばれる)。ブリルアン域内の 6 つの等価な  $k$  点で、伝導帯の電子は最低エネルギーをもつ。この Si 結晶をワイヤー型にした場合、どの結晶方位をワイヤー軸に選ぶかにより、6 つの谷のワイヤー軸方向の有効質量が異なってくる。すなわちキャリア移動度が異なる。またワイヤー軸に垂直な方向の有効質量は、キャリアのワイヤー内への閉じ込め効果の大小を決定する。定性的には、垂直方向の有効質量が軽ければ、より量子効果が効き、伝導帯の底(谷)のエネルギーが上昇し、キャリア注入のためには、より高いバ



イアス電圧が必要となる。

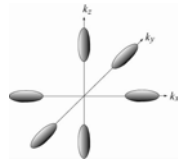


図 4: Si 結晶の伝導帯の底の等エネルギー面。6つの等価な  $k$  点で伝導帯は最低エネルギー準位を持ちエネルギー変化は異方的なため、有効質量が異方的となる。

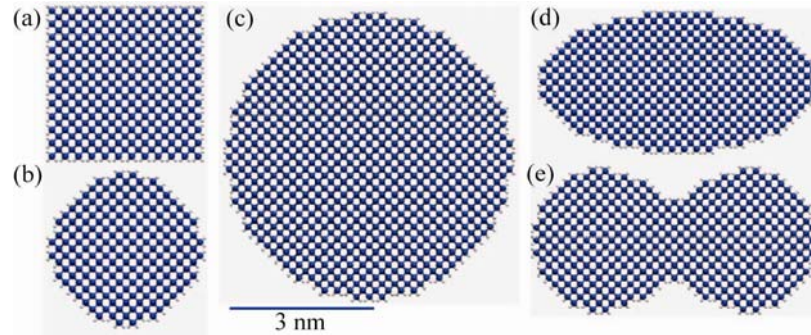


図 5: 理想的 Si(001) ナノワイヤーの様々な断面形状とサイズ。周囲は水素で終端されており、HF 処理によって作成された Si ナノワイヤーに共通の特徴である。(a) 3nm 正方形ワイヤー。(b) 3nm 円状ワイヤー。(c) 6nm 円状ワイヤー。(d) 3-6 nm 楕円状ワイヤー。(e) 3-6 nm ダンベル状ワイヤー。

HF 処理で作成された Si ナノワイヤーでは、ワイヤー側面は水素原子で被覆され、ワイヤー内原子構造は結晶 Si のものと類似していると考えられる。そのような理想的なシリコン・ナノワイヤー構造を考え、様々な断面形状、サイズでどのように、伝導帯の底のバンド状態が変化するかを、RSDFT で計算した。ワイヤー軸方向としては、まず(001)方向を取り、ワイヤーの垂直断面形状として、正方[図 5(a)]、円[図 5(b),(c)]、楕円[図 5(d)]、ダンベル[図 5(e)]を考える。断面サイズは 3nm~6nm である。計算されたエネルギーバンドを図 6 に示す。

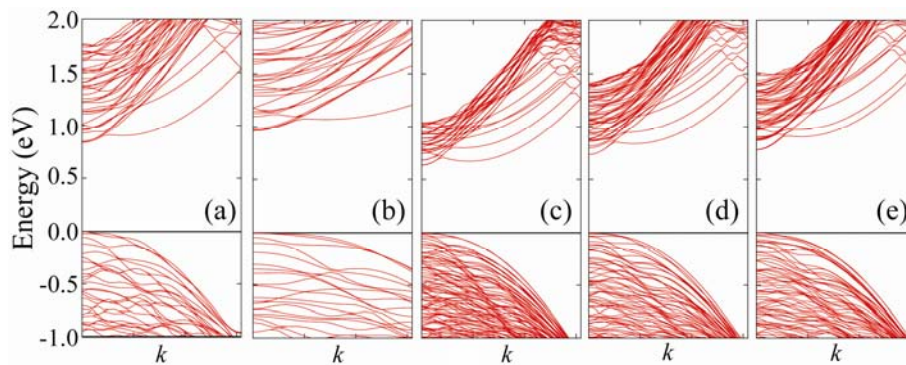


図 6: 理想的 Si(001) ナノワイヤーのエネルギーバンド。図 5 の(a) 3nm 正方形ワイヤー、(b) 3nm 円状ワイヤー、(c) 6nm 円状ワイヤー、(d) 3-6 nm 楕円状ワイヤー、(e) 3-6 nm ダンベル状ワイヤー、に対するワイヤー軸方向の波数  $k$  に沿ったバンド。価電子帯上端をエネルギーの 0 としている。

伝導帯には  $k=0$  と有限な  $k=k_0$  との 2箇所にエネルギーの最低点が存在する。これは、図 4 の 6つの谷の内、 $k_z=0$  の面内の 4つの谷が  $k=0$  の点の最低点に対応し、残りの 2つの谷が  $k=k_0$  での最低点に対応しているためである。2つの最低点のエネルギー

一差、各々の点での有効質量は、ワイヤー断面サイズ、断面形状に依存している。表1に様々な Si(001)ナノワイヤーに対するエネルギーギャップ、電子の有効質量、正孔の有効質量の計算値を示す。Si 結晶での、電子の有効質量は、真空中の電子の質量を  $m_0$  として、 $m_t=0.92m_0$ 、 $m_l=0.19m_0$  と異方性を示し、また正孔の有効質量は、軽い正孔、重い正孔、それぞれ  $m_{lh}=0.15m_0$ 、 $m_{hh}=0.5m_0$  である。表1の RSDFT による計算結果は、ナノワイヤー形状により、有効質量の値が結晶での値から大きく変調されることを示している。いくつかの結晶方位、ワイヤー断面形状、直径に関する系統的な計算が現在行われており、そこから任意の Si ナノワイヤーでのエネルギーバンドの特性値の表式を導くことが期待される。

表 1:理想的 Si(001)ナノワイヤーのエネルギーギャップと有効質量。

形状	サイズ	エネルギーギャップ (eV)	有効質量 ( $m_0$ )		
			$\Gamma$	$k_0$	hole
正方	1nm	2.01	0.404	—	0.443
	2nm	1.12	0.375	—	0.431
	3nm	0.84	0.344	0.981	0.487
円	1nm	2.54	0.439	—	0.486
	2nm	1.12	0.426	—	1.02
	3nm	0.97	0.323	1.07	0.981
	6nm	0.63	0.236	0.972	1.95
楕円		0.74	0.249	1.00	1.33
ダンベル		0.78	0.263	1.03	1.07

実際のナノワイヤー・トランジスタは酸化プロセスにより作成されている。従って、ワイヤー側面にはラフネスが生じ、それが電子状態に及ぼす影響を明らかにする必要がある。ワイヤー酸化のプロセスを原子スケールで明らかにすること、生じた酸化膜の構造と電子的性質を解明することは、今後の大きな研究ターゲットであるが、本研究課題の中では、酸化によるラフネスをモデル化することを試みた。ワイヤー軸方向の位置  $z$ 、ワイヤー垂直面内での偏角  $\theta$  の関数として、ワイヤー半径  $R = R(z, \theta)$  を表し、半径の平均値  $R_0$  からのずれ  $\Delta = R(z, \theta) - R_0$  に対して、

$$\langle \Delta(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}+\mathbf{r}') \rangle = \Delta_m^2 e^{-r'/L_m}$$

の形を仮定し、統計的な半径のゆらぎ(ラフネス)を取り入れた。10nm の Si(001)円形ワイヤーに対して、現在の酸化の典型的なプロセスを考え、 $\Delta_m = 0.3\text{nm}$ 、

$L_m = 0.54\text{nm}$ 、 $R_0 = 5\text{nm}$  というパラメータでモデル化したワイヤーを図 7 に示す。ワイヤーの軸方向に適当な周期を仮定すると、単位胞中に 12,822 Si 原子、1,544 H 原子が含まれる。この世界最大規模の系に対する RSDFT 計算により、状態密度を求めた(図 8)。スパイク状の構造が見出された。ラフネスによる側面局在状態が出現していることが示唆される。

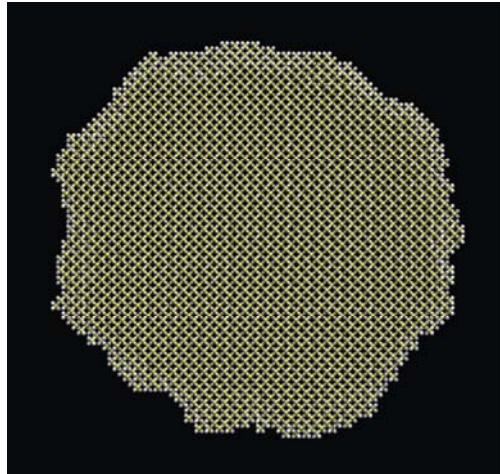


図7:酸化プロセスによる側面ラフネスをモデル化して取り入れた直径 10 nm の Si(001)ナノワイヤーの断面図。黄色は計算された電子密度の等値面を表している。

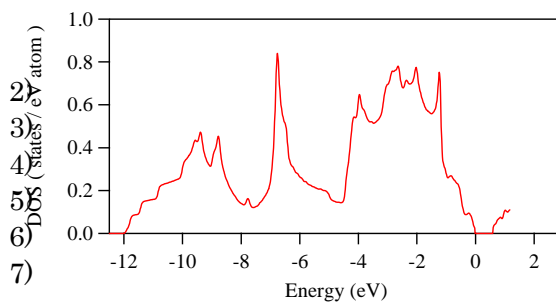


図8:酸化プロセスによる側面ラフネスをモデル化して取り入れた直径 10 nm の Si(001)ナノワイヤーの状態密度。価電子帯上端をエネルギーの原点としている。

## 2) RSDFT によるナノ物質の原子・電子構造計算

### A) シリコン結晶中の複原子空孔欠陥の原子構造と電子状態

半導体中の原子空孔は、通常、エネルギーギャップ中に深い電子準位を引き起こし、半導体の電氣的・光学的性質に決定的な影響を及ぼす。従ってその性質は古くから、実験的、理論的に調べられている。しかしながら、空孔周囲の原子の緩和状態については、最もよく調べられているシリコンでさえ、今なお論争の種となっている、典型的な例は Si 結晶中の複原子空孔欠陥  $V_2$  である。単原子空孔  $V_1$  では周囲の4つの最近接原子のダンダリング・ボンド(共有結合する相手のいない電子軌道)が、2つずつペアになって、エネルギーを安定化させることが知られており(Jahn-Teller 効果)、これはすでにコンセンサスが得られている問題である。複原子空孔  $V_2$  についても、同様のペアリング緩和が起こると信じられてきたが、1994年に発表されたDFT計算(Saito & Oshiyama: Physical Review Letters 73, 866)で、 $V_2$ 周囲の3つの最近接原子のダンダリング・ボンドからは、ダンダリング・ボンドが奇数なので、エネルギー的に安定なペアリング状態は不可能であり、共鳴的なボンド形成(resonant bond)による安定化が起きているという指摘がなされた。その後、多くの計算・実験により、この問題が調べられてきたが、未だ決着をみていない。これは原子空孔周囲の多数の原子の緩和の影響を定量的に取り入れる必要があるためである。

本研究課題では、RSDFT による大規模計算でこの問題に取り組んだ。その結果、1,000 原子系の全エネルギー構造最適化計算により、欠陥の荷電状態に応じて、共鳴ボンド状態がエネルギー安定化機構であることが判明した。図9は計算された、複原子空孔周囲の原子構造と、空孔によって引き起こされた深い準位の波動関数である。

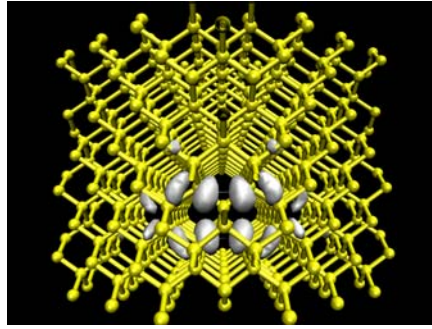


図 9: Si 複原子空孔周囲の電子雲。2個の Si 原子が失われた複原子空孔では、バンドギャップ中にこのような分布をもつ電子状態が出現し、電気的・光学的性質に影響を及ぼす。この波動関数の形は ENDOR などのスピン共鳴実験で測定可能である。

### B) Si 基板上歪 Ge 薄膜の転位芯の微視的構造と電子状態

ポストスケーリング・テクノロジーにおいては、スケーリング則の破綻を、様々な新たな構造体の導入によって、克服する努力が続いている。1つの例はチャンネル部に歪を導入し、電子あるいは正孔の移動度の向上をはかるというものである。歪導入の典型的な手法は、格子が整合しない2種の異種物質の界面形成によるものである。1つの例は Si 基板上に作成した Ge 薄膜であり、圧縮歪の入った Ge 薄膜自身、あるいはさらにその上に堆積した引っ張り歪の入った Si/Ge 薄膜をチャンネル材料として使う試みが成されている。

しかし、格子ミスマッチな界面では、通常、堆積膜は島状化し、薄膜形成が難しい。サーファクタント(界面活性を変化させる異種原子)として水素原子を用いると、界面に 90 度転位がはいるものの、薄膜状 Ge が成長し、歪チャンネル形成が可能になっている。しかし、この 90 度転位の性質はマイクロな見地からはわかっていない。

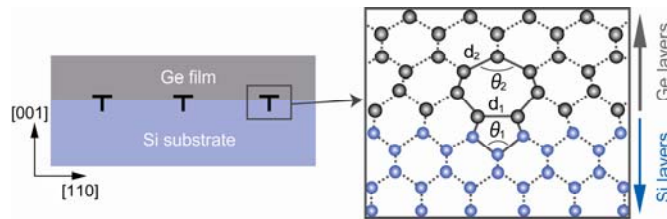


図 10: Ge 薄膜中の転位の模式図(左)と界面での5員環-7員環ペアからなる転位芯構造

RSDFT による構造最適化計算により、我々は、図 10 のような、界面での 5 員環と 7 員環の形成が 90 度転位の生成のもとである(転位芯=Dislocation Core: DC)と提案した。図 10 からわかるように、界面での 5 員環-7 員環ペアは、上部薄膜の格子面を 1 つだけ減じることで、格子定数が Si に比べて 4% 大きい Ge 薄膜が成長し得ることになる。

この界面系をモデル化するのに、我々は repeating slab 模型を導入する。それは図 10 の左パネルのような、Si 原子層と Ge 原子層のスラブを導入し、このスラブの上下を十分な厚さの真空で挟み、それを周期的に並べたモデルである。Si 原子層の下には Si ダングリング・ボンドができてしまうので、それは水素原子で終端する。また Ge 原子層の上は成長表面に相当し、水素サーファクタント成長に対応して、やはり水素で被覆されている。今回の計算では、スラブには Si が 7 原子層含まれ、水素で終端し、固定することによって、Si 基板がシミュレートされている。また真空層の厚さは 16 Å 以上である。界面の安定性を議論するのに適当な量は薄膜エネルギーであり、界面の面積  $A$  当たりの薄膜エネルギーは以下のように定義される。

$$\gamma_F = \frac{E_t - n_{Si}\mu_{Si} - n_{Ge}\mu_{Ge} - n_H\mu_H}{A} - \Gamma_b$$

ここで、 $E_t$  はスラブ模型の全エネルギー、 $n_{Si}$ 、 $n_{Ge}$ 、 $n_H$  はスラブ内に含まれる Si、Ge、H の各原子数、 $\mu_{Si}$ 、 $\mu_{Ge}$ 、 $\mu_H$  は対応する化学ポテンシャル、 $\Gamma_b$  は Si 原子層の下面



の表面エネルギーである。

この転位芯 (DC) 構造と他の転位芯を含まない構造の薄膜エネルギーの比較を行った。具体的には Ge 表面が  $2 \times 1$  の超構造を取ったものと、表面で Ge ダイマーが欠損して歪を緩和する  $2 \times 24$  構造を考える、この3つの構造の薄膜エネルギーを、Ge の原子層厚の関数としてプロットしたものが図 11 である。Ge 原子層厚が薄い場合には、DC 構造はエネルギー的に不利であることが明瞭に見て取れる。転位芯生成の局所的エネルギー増加がその原因である。しかし Ge 層が厚くなると、転位芯より上の Ge 層は歪エネルギーが緩和されているので、厚くなればなるほど DC 構造は有利となる。実際、図 11 より、Ge 層が 12 層を超えると、転位芯 (DC) 構造が最もエネルギー的に安定になることが分かる。転位発生臨界膜厚が 12 原子層であることを示している。

図 12 は転位芯構造の走査型電子顕微鏡のトポグラフ像の計算である。バイアス電圧の正負により、異なるコントラストが見られ、占有状態と非占有状態の電子密度分布の違いが顕著であることを示している。埋もれた界面を、表面から走査型電子顕微鏡で観測できることの可能性をも示している。

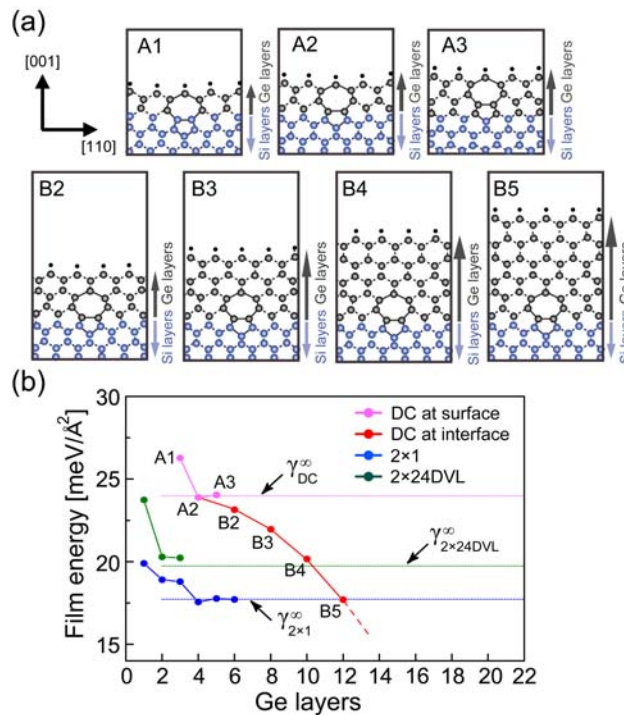


図 11:(a) 5員環-7員環ペアからなる様々な転位芯 (DC) 構造 (A1、A2、A3、B1、B2、B3、B4、B5) の側面図。(b) Ge 薄膜の厚さ(原子層数)の関数としての、DC 構造および転位芯のない構造 ( $2 \times 1$ 、 $2 \times 24$ DVL) の薄膜エネルギー。

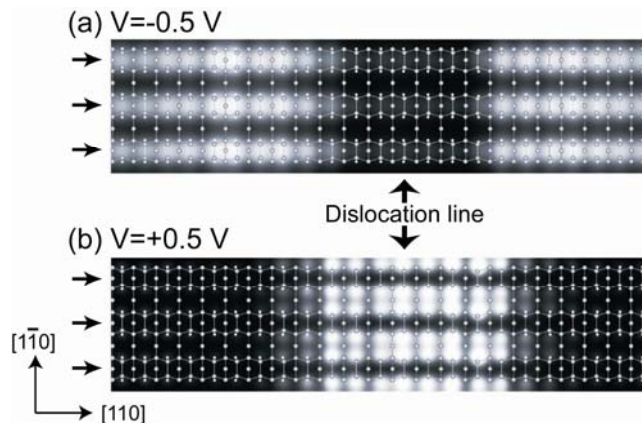


図 12: 転位芯構造 (図 11 の B5 構造) の STM 像。(a) 占有状態の像と (b) 非占有状態の像。左に示した矢印は表面ダイマー列の位置を示している。

### C) 炭素ナノチューブの巨大欠陥のモルフォロジー

物質中の原子空孔は新しい電子状態を誘起し、物性に大きな影響を与える。さらにナノ物質における原子空孔は、ナノ物質そのものの形状を変化させることが予想される。実際、電子線を照射した単壁炭素ナノチューブでは、チューブの thinning (細化) が起きることが報告されている。一方、二重壁炭素ナノチューブでは細化ではなく巨大ホールが形成されている。こうしたモルフォロジーの違いは、チューブの物性を根本から変調する可能性があり、モルフォロジーの違いの微視的機構を理解する必要がある。

図 13 は RSDFT により構造最適化した、(10,0)単壁炭素ナノチューブでの様々な原子空孔  $V_n$  の構造である。サイズ  $n$  に依存して特徴ある構造を示している。とくに、炭素ナノチューブでは、 $n$  が偶数の場合はすべての原子が3配位を取ることができるのに対して、 $n$  が奇数の場合には、2配位原子が出現することがわかった。つまり偶数原子空孔は奇数原子空孔に比べて安定となる傾向を示す。さらに、ジグザグチューブの軸方向に沿って原子空孔が並んだ場合[線形空孔: 図 13(e)、図 14(a)、(c)]には、空孔の連なりの端には5員環と7員環が形成されるものの、間では完全に6員環の連なりが生じることがわかった。線形欠陥は自然治癒するといえる。図 14(a)、図 14(c)で顕著であるが、その場合、炭素ナノチューブは細化する。

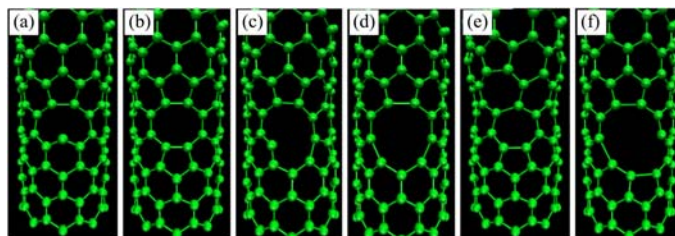


図 13:(10,0)単壁炭素ナノチューブ中の原子空孔の安定構造。(a)  $V_1$ 、(b)  $V_2$ 、(c)  $V_3$ 、(d) 丸型  $V_4$ 、(e) 線形  $V_4$ 、(f)  $V_{50}$ 。

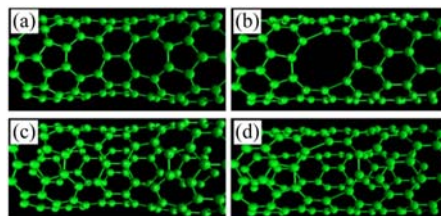


図14:(10,0)単壁炭素ナノチューブと(4,0)@(10,0)二重壁炭素ナノチューブ中の原子空孔の安定構造。単壁チューブ中の(a) 線形  $V_6$ 、(b) 丸型  $V_6$ 。二重壁チューブ中の(c) 線形  $V_6$ 、(d) 丸型  $V_6$ 。

単層ナノチューブでの、線形空孔と他の空孔の生成エネルギー計算値を図 15 に示す。複原子空孔の生成エネルギーが単原子空孔のそれより小さい、という驚くべき結果が示されている。また、 $V_n$  の  $n$  の数が大きくなると、線形空孔の方が他の空孔の形態よりは、エネルギー的に安定になることが明瞭に示されている。このエネルギーの相対関係は二重壁炭素ナノチューブ[図 14(c)、(d)]では逆転する。すなわち、(4,0)@(10,0) 二重壁チューブにおける  $V_6$  では、丸型の空孔の方が線形空孔より生成エネルギーが低いことがわかった。これは外側のチューブが細化すると、壁間の斥力エネルギーが増加し、細化を妨げるためであることがわかった。チューブの形状が電子論的な相互作用によって制御されている例である。

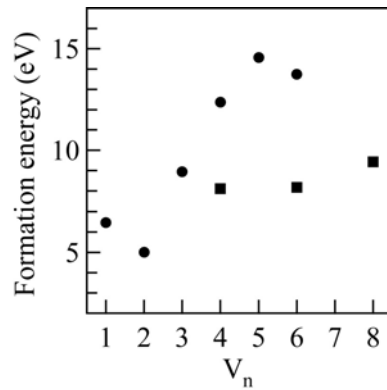


図 15: (10,0)単壁炭素ナノチューブにおける原子空孔  $V_n$  の生成エネルギー。●は丸型原子空孔、■は線形原子空孔に対する計算値

### 3) 半導体ナノ科学における現象解明

#### A) オーミック接触の新しい物理モデルの提案

金属と半導体のオーミック接触作製は、様々なデバイスや量子ホール効果等の物性実験において欠かせない技術である。特に、将来のLSIに導入が期待されている金属ソース/ドレインの作製のためには金属とシリコンの界面にナノスケールのオーミック接触を作る必要があり、このとき仕事関数の制御が次の技術的な難題である。これまでオーミック接触は、ショットキー障壁高さを制御することによって達成されていると考えられてきた。しかしながら、これまでの界面物理の知見は、金属と半導体の界面でフェルミレベルピンニング現象が起こるため、ショットキー障壁高さの制御が困難であることを示している。そのため、従来のオーミック接触のバンド・ダイアグラムはフェルミレベルピンニング現象との矛盾を含んでいると考えられる。

このような観点から、本研究では実験で得られるオーミック接触と第一原理計算で考察した金属/半導体界面のフェルミレベルピンニング現象の双方に矛盾のない、新たなオーミック接触のモデル(図 16)を提案した。このモデルでは、ショットキー障壁の広い範囲のエネルギー領域に多数の欠陥レベルが存在しており、電子はこの欠陥レベルを介した共鳴トンネルによる伝導によってオーミック接触が達成されていると考えている。さらに詳細について、今後の研究で本モデルの真偽も含めて検討してゆく予定である。

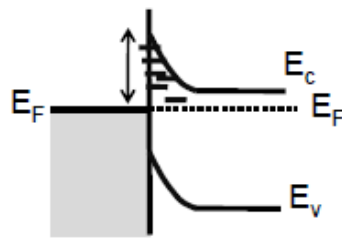


図 16: 本研究で提案した新たなオーミック接触のモデル

#### B) MONOS 型メモリーの電荷蓄積機構の研究

MONOS型メモリでは、原子レベルの空間である窒化シリコン膜中の欠陥に電荷を注入することによってメモリ機能を発現させているため、その小型化・高速化が可能となることから、次世代メモリの候補として期待されている。しかし、原子レベルの欠陥に電荷(データ)を充電(放電)してデータの書込(消去)を行う際に窒化シリコン膜中の欠陥がどのような振る舞いをするかは全く不明であった。上述の問題を解決するために、第一原理計算を用いて原子レベルでMONOS型メモリにおける窒化シリコン中の欠陥がデータの書込・消去(電荷の充電と放電)に対してどのように振る舞うかを原子レベルで詳細に明らかにした(K. Yamaguchi 他 IEDM 2009)。得られた結果は以下の通りである。①窒化シリコン中に酸素が混入することによって生じた欠陥はデータの書込・消去によって構造が元に戻らなくなる傾向があること(不可逆的構造変化を起こす

傾向があること)を示す(図17)。②一方、窒化シリコン中の窒素空孔を起因とする欠陥はデータの書込・消去を行っても構造が元に戻る。これは、①酸素混入欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こすのに対し、②窒素空孔欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こさないことを意味する。さらに、窒素空孔欠陥がデータの書込・消去によって引き起こす構造変化はヤン・テラー効果に伴う自発的対称性の破れであるため、原理的に可逆的であることも示した。

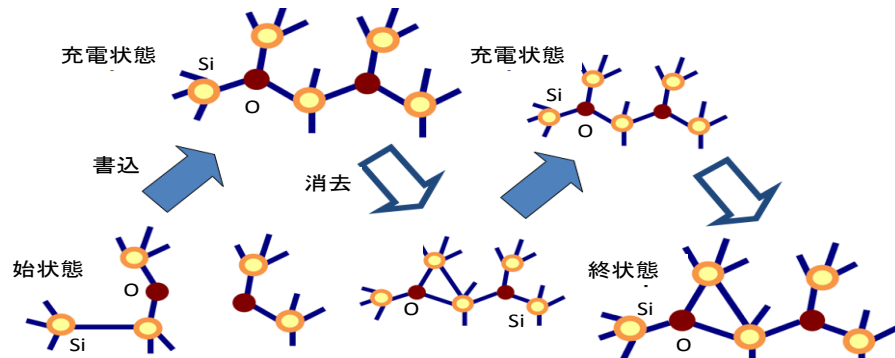


図 17: SiN 中欠陥の書込/消去による大きな構造変化。

#### C) 歪んだGeチャネルのホールキャリアの起源

歪んだ Ge チャネルに空孔が生じると特に一軸性の圧縮歪みにおいて Ge 空孔レベルが価電子帯の直上に出現しアクセプタ準位となることを示した。この結果は、実験で観測されている Ge チャネルのホールキャリアの起源に示唆を与えるものである。

#### D) 窒化物半導体における擬立方晶近似の妥当性の理論的研究

窒化物半導体をベースにした光デバイスは擬立方結晶近似を用いて設計されることが多い。本研究では第一原理量子論によって擬立方晶近似の妥当性について議論した。その結果、ウルツ鉱構造の窒化物半導体においては擬立方晶近似が大きく破綻することが示された。

#### E) 次元の異なるナノ構造間のトンネル現象の新しい物理描像の開拓

デバイスサイズ縮小は、デバイスを駆動するための電子数の減少も同時にもたらす。これらの事柄は、集積回路を構成するデバイスの性能・安定性を少数個の電子による駆動によって保つという、大きな課題が生じつつあることを意味している。言いかえると、数個の電子で駆動される将来のナノスケールデバイスにおいては個々の電子の動力学を踏まえた少数個の電子の精密制御技術が要求される。この課題はポストスケール時代最大の課題の1つとなると考えられる。

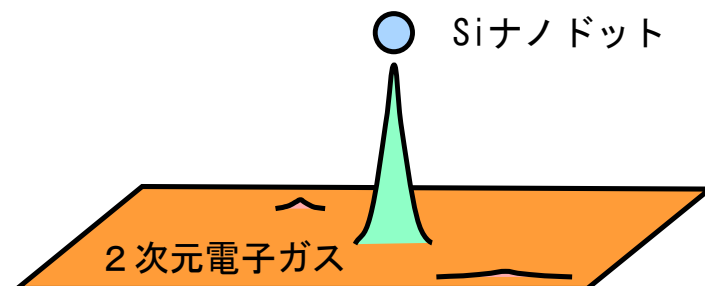


図 18: 電子ガスから量子ドットへの電荷注入の模式図。ドットの真下に局在するとトンネルできる。



本研究では当該課題を考える上で重要となる「ナノ領域における動的電子物性の特徴」を理論実験両面から検討した。具体的には、将来のデバイスにあらわれる諸問題を内包した系として、Siナノドット・フローティングゲート構造への電子注入過程を実験、理論両面から検討した。この系においては電子がMOS構造の反転層から、絶縁膜を介したトンネルによりナノサイズのSiナノドットへ注入され、2次元電子ガス-量子ドット結合系と考えられるが、この系におけるトンネルを考えてみる。2次元電子ガスの波動関数が広がっているときには、0次元系の量子ドットへのトンネルは起こりにくい、図18に示すように、2次元電子ガスが量子ドット直下で局在したときにはじめて、トンネルが可能となる。

我々は2次元電子ガスからSiナノドットへの電子注入が、従来はないとされてきた直接トンネル領域で温度依存を示すことを見出した(図19)。この特異な温度依存性を理解するには現時点では以下のような「大胆な仮定」が必要となっている。我々が現在用いている大胆な仮定とは以下の通りである。「十分量子ドットの真下で局在し、あるしきい値以上のトンネル確率をもつ波動関数だけが直接トンネルに寄与する」。上記のようなトンネル確率の下限が存在するという仮定がなぜ必要となるかは今後の課題であるが、トンネル確率の下限は実験における電圧の掃引レートに依存することが実験的に示されている。今後は、上記「トンネル確率の下限」の物理的起源を電子ダイナミクスによって明らかにすると同時に、当該物理的起源がポストスケール時代に使われる電子デバイスにどのような要求をするか考察する予定である。

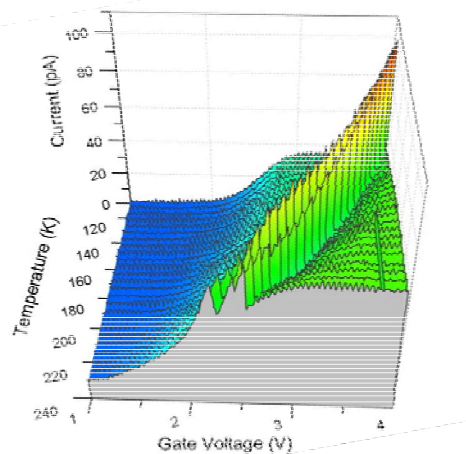


図 19: 2次元電子ガス-量子ドット結合系における変位電流の温度依存性

#### 4) 炭素および軽元素ナノ物質の物性解明と新機能予測

1985年のフラレンの発見とその後の固体相での超伝導発見、1991年の炭素ナノチューブの発見と魅力あふれる物性の解明、さらには最近のグラフェンでの新たな量子相の発見など、炭素系および軽元素系のナノ物質は、科学的に豊かな可能性を持った物質群である。さらにテクノロジーにおいても、新しい材料(emerging materials)としての期待感も高まっている(International Technology Roadmap for Semiconductors: <http://www.itrs.net/>)。高精度の信頼性の高い計算による物性機能の予測が重要である。

##### A) 炭素ナノチューブのキャパシタンス

炭素ナノチューブは、その高い電流駆動力が Si を上回っていることより、次世代電子デバイスのチャンネル部あるいは配線材料として期待されている。実際コンダクタンス計算が多くのグループによって実行され、欠陥に対してロバストな伝導が報告されてい

る。しかしながら、チャンネル部、配線部としてのもうひとつの重要な物理量、キャパシタンス、については殆ど報告がない。我々は二重炭素ナノチューブを取り上げ、図 20 のように外側と内側のチューブ間に電界をかけたときの、キャパシタンスをDFTの枠組みの中で計算した。

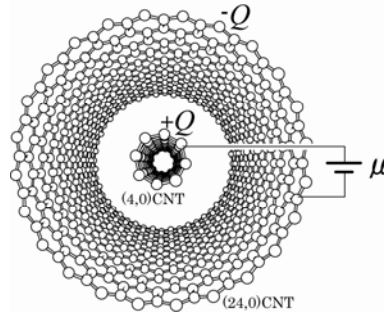


図 20: (4,0)@(24,0)二重壁炭素ナノチューブキャパシタ。両チューブ間のバイアス電圧  $\mu$  により  $\pm Q$  の電荷が蓄積されている。

通常の DFT では全エネルギーを最小化する変分方程式を解くが、キャパシタンス計算においては、別の量を最小化する必要がある。それは、外側と内側の炭素チューブ間にかけられたバイアス電圧  $\mu$  のもとで、 $\Delta N$  の電荷が、一方のチューブから他方のチューブに移動するという状況のもとでの、自由エネルギーである。すなわち、

$$\Omega[n_\mu(\mathbf{r})] = E[n_\mu(\mathbf{r})] - \mu \Delta N[n_\mu(\mathbf{r})]$$

である。第一項が通常的全エネルギー、第二項がバイアス電圧  $\mu$  を生み出すパワーが付いていることを表している。この  $\Omega[n_\mu(\mathbf{r})]$  を最小化するような電子密度を自己無撞着に求め、その電子密度から電極にたまった電荷  $Q = e \Delta N[n_\mu(\mathbf{r})]$  を求め、それからキャパシタンス、

$$C = \frac{dQ}{d\mu}$$

を求めることになる。

図 21(a)は計算されたキャパシタンスのバイアス電圧依存性である。このように顕著なバイアス電圧依存性が見られるのは、ナノ構造に特有な現象である。それは微細なナノ構造では電子の状態密度が有限であり、電荷を移動させたときに、状態密度の大小により、定まった電荷を注入するのに要するバイアス電圧が異なるためである。例えば、図 21(a)のキャパシタンスのディップ(ii)は、図 21(b)の外側チューブの状態密度の極小(ii)に対応している。また図 21(b)の状態密度のピーク(i)、(iii)、(iv)はそれぞれキャパシタンスーバイアス電圧の構造となって表れている。

ナノ・キャパシタンスのもう一つの特徴は、図 21(a)の点線で示した古典的値よりは大きなキャパシタンスを示していることである。これは波動関数のしみ出しにより、実効的な電極間距離が減少しているためである。

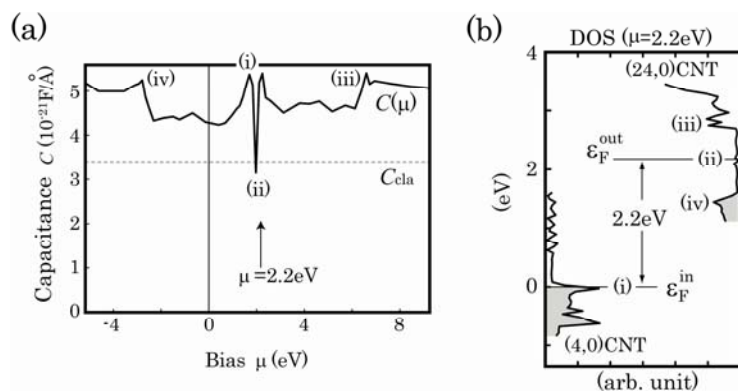


図 21: (a) (4,0)@(24,0)二重壁炭素ナノチューブのキャパシタンスのバイアス電圧依存性。C<sub>cla</sub>は古典的キャパシタンス値。(b) キャパシタを構成する炭素ナノチューブの状態密度。バイアス電圧分だけ、外側チューブと内側チューブのエネルギーをずらして表示してある。

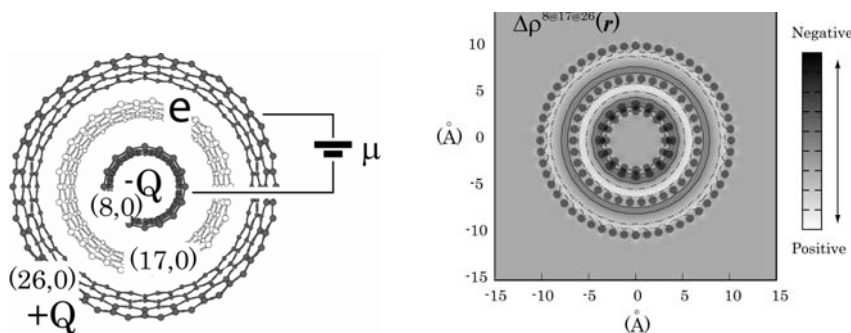


図 22: (4,0)@(17,0)@(24,0)三重壁炭素ナノチューブキャパシタ。両チューブ間のバイアス電圧  $\mu$  により  $\pm Q$  の電荷が蓄積されている。

図 23: バイアス電圧下での(4,0)@(17,0)@(24,0)三重壁炭素ナノチューブの電子密度分布

さらに、多重壁炭素ナノチューブの典型として、三重壁炭素ナノチューブ(図 22)のキャパシタンスも計算された。バイアス下で、図 22 のように電荷密度が変化していることが計算でわかった。すなわち、各炭素壁は電場を遮蔽するように分極し、電極が接触していない真ん中のチューブはその分極により誘電体として働くことがわかった。二重壁キャパシタとの比較により、間に挟まれた(17,0)炭素ナノチューブの誘電率は 1.88 と見積もられる。これはグラファイトの誘電率 4.5 (光学領域)とは大きく異なり、ナノ構造体での直接計算の重要性を示している。

## B) 炭素ナノチューブとシリコン表面

炭素ナノチューブの魅力ある物性が次世代テクノロジーで活用されるためには、既存のテクノロジーとの連続性が重要になる。端的に言えば、今までのテクノロジーを支えてきたシリコン系表面におけるプロセスと整合する必要がある。また集積化を考えた場合、ナノチューブを基板上に並べる技術が必要である。我々は、シリコンの原子層ステップを用いて、炭素ナノチューブを並べる可能性を探索している。同時にシリコン表面と炭素ナノチューブとの相互作用により、炭素ナノチューブの物性がどのような変調を受けるかも調べる必要がある。

Si(001)面が(110)方向に数度傾くと、二重原子層ステップが規則正しく並ぶことが知られている。もし、炭素ナノチューブがテラス状に吸着するよりも、このステップ端に吸着した方がエネルギー的に安定であるならば、このシリコン表面を鋳型として、炭素ナノ

チューブを整列させることができる。

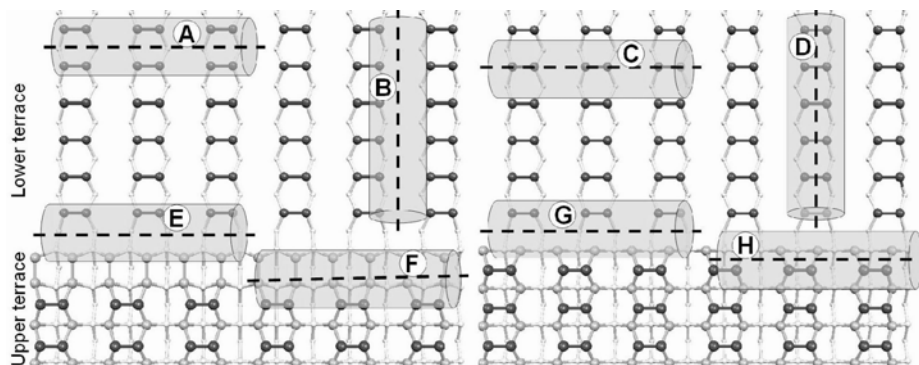


図 24: Si(001)表面上での炭素ナノチューブの様々な配置。A, B, C, D はテラス上での配置、E, F, は 2 原子層再結合ステップ端近傍での配置(図の下部が上方テラス)であり、G, H は 2 原子層非再結合ステップ端での配置。

図 24 は、Si(001)面上の炭素ナノチューブの考えられる吸着位置を示したものである。表面テラス上の A, B, C, D の位置、ステップ端の E, F, G, H などの位置が考えられる。それぞれの位置で、炭素ナノチューブのシリコン表面に対する相対的な配置の自由度もある。それらに対してDFT計算により、最安定構造を求め、そこでの吸着エネルギーを求めた。炭素ナノチューブとしては、計算リソースの問題もあり、最細の(5,5)金属チューブを考えた。計算結果は、吸着エネルギーの大きい順に、A, E, G, B, H, D, F となった。それぞれの位置での吸着エネルギーは、それぞれ、2.77eV、1.88eV、1.76eV、1.76eV、1.00eV、0.89eV、0.60eV である。この(5,5)チューブの場合には、ステップ端はかなり安定な吸着を示すものの、最安定吸着位置はテラス上の A の位置であった。この吸着エネルギーの大小は、炭素原子とシリコン原子のボンド形成によって決まっており、従ってチューブの径に依存するはずである。最近の我々の RSDFT を用いたより大規模高精度計算では、より太い(8,8)、(9,9)炭素ナノチューブでは、ステップ端が最も安定な吸着位置となっている。炭素ナノチューブ整列の可能性と同時に、ステップを用いたチューブ径のスクリーニングの可能性もでてきた。

### C) 炭素ナノチューブ中の氷の構造

炭素ナノチューブはその内包ナノ空間を用いた新ナノ物質生成の鋳型としての可能性を秘めている。図 25 は、水分子が5角形を形成している新しい方の氷が(14,2)炭素ナノチューブ内に存在している様子である。氷は多くの多型を有しており、Ih という結晶型が最もエネルギーが低い。このチューブ内の5角形氷は、今まで自然界ではその存在は見つかっていない。しかしながら、いままで見つかっている氷と共通の特徴を持っている。それは各々の水分子の水素原子は隣り合う水分子の酸素原子と水素結合を形成している点である。5角形がチューブ軸に沿って単純に重なっている構造[図 25(a)]に加えて、らせん状に連なった構造[図 25(b)]、二重らせん状の構造[図 25(c)]が考えられる。



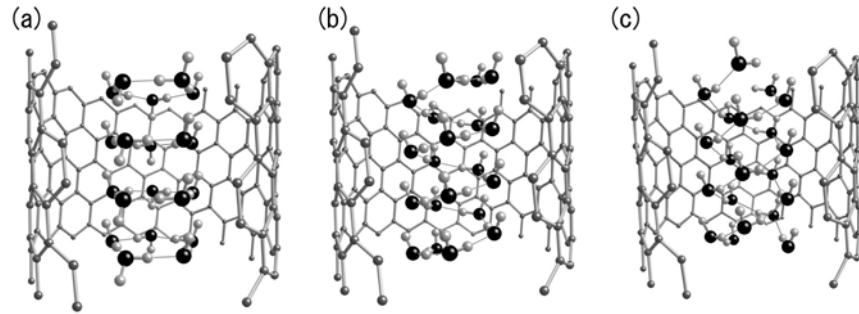


図 25: (14,2)炭素ナノチューブの包まれた5角形チューブ状氷の安定構造。(a)積層5角形構造、(b)らせん状5角形構造、(c)二重らせん状5角形構造。黒丸、薄灰色丸、濃灰色丸が、酸素原子、水素原子、炭素原子を、それぞれ表している。

計算された凝集エネルギーは、積層5角形氷、らせん状5角形氷、二重らせん状5角形氷に対して、水分子1個当たり、543 meV、509 meV、431 meVであった。これは自然界で最も安定な1h氷の凝集エネルギー713 meVに匹敵する値である。また、炭素ナノチューブが太くなれば、5角形から6角形、7角形と形を変えていくことも計算で見出された。ナノ空間に閉じ込められた物質は、新しい相を形作ることが示されたと言える。

#### D) 炭素ナノチューブのトポロジカル欠陥の新機能

2)-C)の項で、炭素ナノチューブ中の線状欠陥は自然治癒して細化すること、また複原子空孔  $V_2$  は単原子空孔  $V_1$  よりも生成しやすいことを示した。複原子空孔が線状に連なると、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ことができる。このトポロジカル欠陥では、強磁性的な基底状態が発現する事が示された(図 26)。この線状トポロジカル欠陥に沿って広がった電子状態は、そのエネルギーが電子の波数に依らないことが見出された。言い換えれば平坦なエネルギーバンドが出現する。この平坦バンドに電子が充填されることによって、強磁性状態が出現している。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。

#### E) ナノグラフェンの端形成のエネルギー論

ナノスケールのグラフェンフレイク形成において重要となる、グラフェンへの端導入に関わるエネルギー論の解明を行った。具体的には、2つの特徴的な端形状:アームチェア型端とジグザグ型端の端生成エネルギーの見積もりを行った。清浄端、水素化端の両ケースについて調べたところ、共にアームチェア端の方がジグザグ端に比べてより安定であることが明らかになった。清浄端の場合のエネルギー差は端の炭素原子あたり1eV(図 27)、水素化端の場合は0.2eVであることがあきらかになった。すなわち、機械的な引裂等の条件下においてはナノスケールのグラフェンではアームチェア型の端形状が選択的に形成されることを明らかにした。

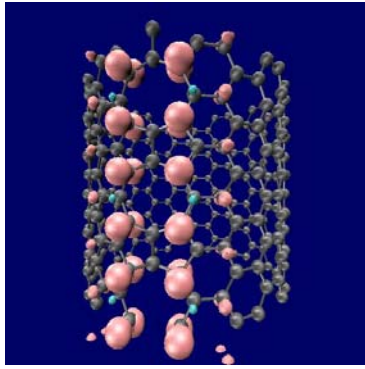


図 26: 5員環、8員環から成るネットワーク・トポロジーを持つ炭素ナノチューブにおけるスピン密度雲。線状のトポロジカル欠陥に沿ってスピンの強磁性的に偏極している。

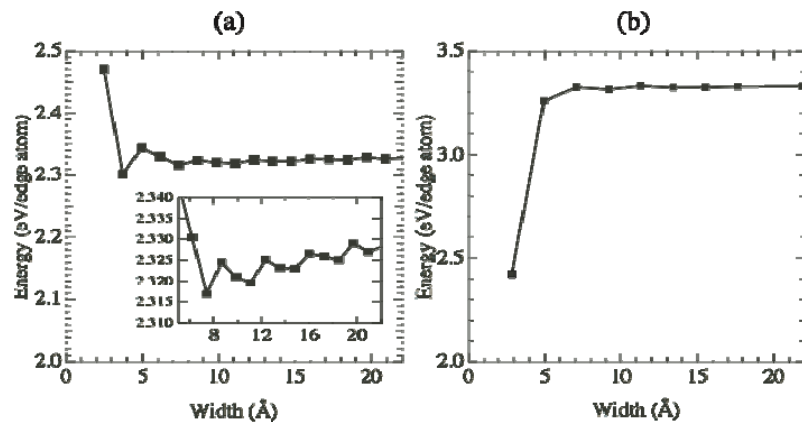


図 27: 清浄端を有するグラフェンリボンの端形成エネルギーのリボン幅依存性。(a)アームチェア端と(b)ジグザグ端。

#### F) $C_{60}$ ピーポッドのエネルギーギャップの変調

$C_{60}$  を内包した炭素ナノチューブ (CNT) の蛍光分光スペクトルは、チューブ直径、カイラリティーに依存した規則的な変調を受けることが実験的に明らかになった。そこで、種々のピーポッドに対して、 $C_{60}$  の内包前後でのバンドギャップの変化を調べ、さらに価電子分布、波動関数分布、原子構造の詳細な解析から、その起因はチューブ直径の小さい領域では内包によるチューブの機械的変形であるのに対して、太い領域では、CNT と  $C_{60}$  の間の波動関数の混成が有効的に CNT の直径を変調しているためであることがわかった。

#### G) エッジ状態の探索

ジグザグ端を有するグラファイトリボンの端に局在する特異な電子状態、エッジ状態は磁性の発現、グラフェンを用いたスピフィルター的设计など、大きな広がりを見せている。このエッジ状態が、グラフェンのような蜂の巣格子のみならず、他の格子系、具体的にはダイヤモンド格子においても出現することを明らかにした。具体的に Si の (111) 表面において、清浄、水素化表面いずれの場合も価電子帯頂上から 5eV 程度深い領域に、2次元 BZ の端に平坦バンドが形成され、その波動関数は K 点において完全に表面 3 配位 Si に局在する (図 28) のに対して、それ以外の領域では広がった振る舞いを示すことが明らかになった。さらに、この状態の解析解の提示と、平坦バンド出現の領域の提示を行った。

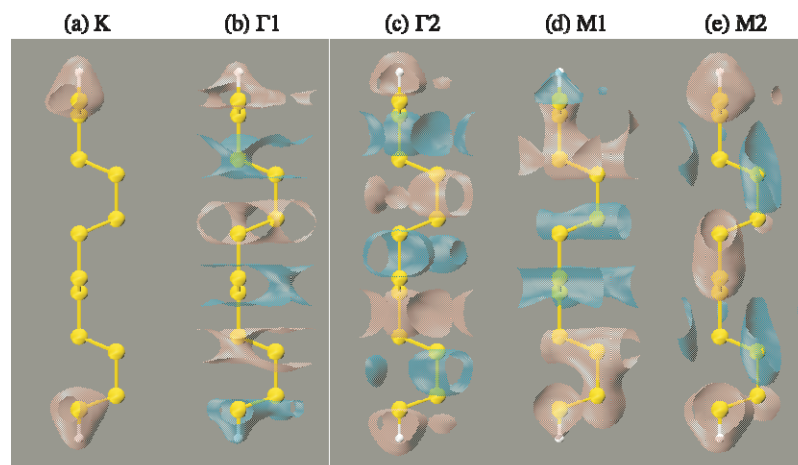


図 28: Si(111)面ブリルアン域の各対称点(K,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , M1, M2)での波動関数分布。K 点では波動関数が表面に局在し、K 点付近のバンド分散は平坦となる。

#### H) グラファイトの積層構造と電子状態

グラファイトの電子構造において、積層パターンの違いが及ぼす影響の探索を行った。その結果、AB 積層を出発として並進移動した全ての積層構造において、フェルミレベル近傍のバンド構造の特徴である、Dirac cone が消失する事がわかった。特に AA, AB 積層構造をのぞく全ての積層構造において、2層グラフェンは有限のバンドギャップを有する半導体となることをあきらかにした。他方、回転対称性をもつ積層構造では、Dirac cone が保存されることも明らかとなった。

#### D) SiO<sub>2</sub>基板上に吸着されたCNTの電子構造

$\alpha$  クォーツ(0001)表面上に吸着されたCNT(図 29)の電子構造とエネルギー論の解明を行った。表面の原子配列を反映して、CNTの吸着エネルギーは吸着位置に強く依存することが明らかになった。また、電子状態は基板の酸素原子 2p 軌道とCNTの  $\pi$  軌道との混成が見られ、その結果CNTのE11ギャップが吸着により50meV程度減少し、逆にE22ギャップが180meV増加することが明らかになった。これらの結果を基に、CNTのデバイス応用においては基板等との複合構造の下での物性を用いた機能設計が必要であることを示した。

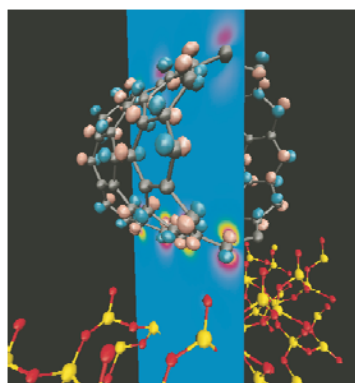


図 29:  $\alpha$ -クォーツ上での炭素ナノチューブの安定原子構造と非占有軌道の波動関数。

#### J) CNTの紫外吸収スペクトル

CNTの可視、近紫外吸収スペクトルはCNTの直径のみならず螺旋度決定の強力なツールである。ここでは、可視領域に加えて、紫外領域の吸収においても、ナノチューブ

ブの直径、螺旋度といった詳細な原子構造に依存したスペクトル構造が出現することをあきらかにした。この吸収構造は、グラフェンにおける M 点のファンホーベ特異性に起因する吸収であり、CNT の螺旋度の違いにより、M 点周りでのカッティングラインの違いがチューブ指数の偶数奇数で異なるものである。すなわち、既存の可視吸収スペクトルの解析に加えて、紫外を組み合わせることでチューブ指数の偶奇の同定が可能となる。

#### K) グラフェンの機械的引裂

グラフェンシートの物理的な引裂の MD シミュレーションをおこなった。その結果アームチェア方向に沿った引裂においては、その破断面が完全に直線となること、ジグザグに沿った引裂では、その破断面が自発的にアームチェア方向へと変更されること、が明らかとなった。

#### L) CNT キャップ近傍に生じる自発分極

CNT の先端は一般的に5員環と6員環からなるキャップを有していることが知られている。一般に、5員環近傍の炭素原子サイトの分子軌道は、6員環周りのそれに比べて深いことが知られている。ここでは、片側キャップされた CNT の電子構造の詳細な解析を行い、チューブ状領域からキャップ領域への電荷異動が生じ、その結果として方キャップ CNT は自発分極を有することを明らかにした。

#### M) ダイヤモンドナノワイヤー表面におけるグラフェン構造の構築

直径数 nm のダイヤモンドナノワイヤーのエネルギー論と電子状態の解明を行った。その結果、ダイヤモンドナノワイヤーの表面は構造緩和により平滑化し、内側の層と緩く結合を形成したグラフェンと見なせることを明らかにした。また、この構造緩和により、ワイヤー表面は水素終端されていないにもかかわらずワイヤーはエネルギー的に安定であり、その1原子あたりのエネルギーは直径 1~2nm の単層 CNT とほぼ同じオーダーであることが明らかになった。また、電子状態の解析から、確かに表面においてパイ電子の2次元ネットワークが形成されていることを明らかにした。

### 5) 新物質相・新機能の予測

DFT の LDA、GGA は、物質のエネルギー、さらには各原子に働く力を比較的精度よく求めることが可能なため、物質相の探索に大きな力を発揮してきた。一方、強相関電子系物質の物性を定性的に間違っただけで予測することもあった。その意味で、現時点での新物質相の探索、新機能の予測には、構造を LDA/GGA で調べ、物性機能の予測には、必要なら、より適当な近似を用いる、ハイブリッドなアプローチが実際的とも言える。本研究課題で行った、ハイブリッド手法による新物質相、新機能探索の例を以下に報告する。

#### A) LDA+GWA による Si、Ge 新物質相の予測

Si、Ge はダイヤモンド構造を有する典型的な共有結合半導体であり、半導体テクノロジーの根幹を支える物質である。化学的には  $sp^3$  混成軌道の結合および反結合軌道間のエネルギー差が半導体のエネルギーギャップに相当している。圧力を加えると、より密な $\beta$ スズ構造などが出現する。様々な環境下でどのような構造を取り、どのような物性を示すかは基礎科学的に重要な問題であるが、現在のナノテクノロジーでは応用上の重要性も高い。なぜなら、異種物質間の様々なナノ界面の存在は、各種物質に異方的ストレスを加え、もともとの物質の性質を変え得るからである。

図 30 は我々が発見した、体心正方格子 (body center tetragonal: bct) の Si、Ge の新しい結晶相である。この構造は、東京工業大学斎藤晋教授のグループにより、炭素ナノチューブの高温でのアニーリングのシミュレーションにおいて見出された構造であ

る。DFT による詳細な計算により、Si、Ge に対してもこのような構造が可能であることが明らかとなった。この bct 構造では全ての原子は4配位構造をとっている。ボンド長もダイヤモンド構造のそれと極めて近い。ボンド角は  $sp^3$  に特徴的な 109 度に近いものもあるが、ひとつだけ図 30 に見られるように、90 度のボンド角も存在する。

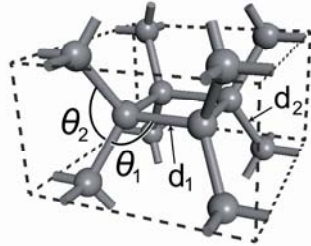


図 30: Si、Ge に対する新しい結晶相である bct 相の原子構造。LDA で計算された構造パラメータは、Si、Ge に対して、 $d_1=2.36\text{\AA}$ 、 $2.45\text{\AA}$ 、 $d_2=2.32\text{\AA}$ 、 $2.41\text{\AA}$ 、 $\theta_1=113.8^\circ$ 、 $114.0^\circ$ 、 $\theta_2=110.4^\circ$ 、 $109.7^\circ$  である。

図 31: bct 相の Si、Ge に対する全エネルギーの体積変化。ダイヤモンド相に対するカーブも示す。体積はダイヤモンド相での平衡体積に規格化してある。

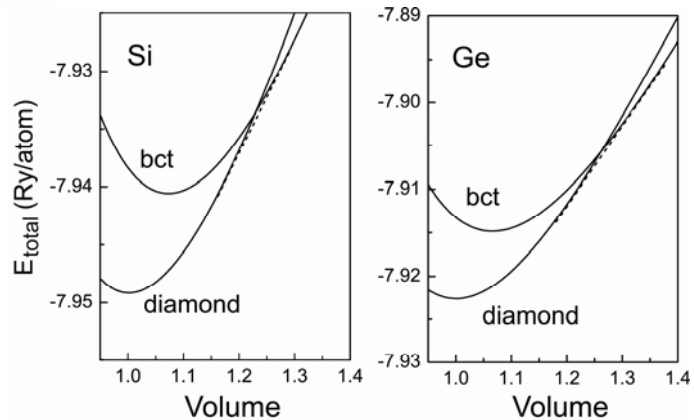


図 31 は bct 相の全エネルギーを体積に対してプロットしたものである。ダイヤモンド構造の体積に対して 7%ほど大きな体積で安定な構造を取ることを示している。最安定のダイヤモンド相に比べて、凝集エネルギーは、1原子当たり、わずか0.1 eV少ないだけである。新しい準安定な結晶相が発見されたと言える。図 31 の結果を、熱力学関係式  $P = -\partial E / \partial V$  に当てはめると、ダイヤモンド相から bct 相へ変化する臨界圧力が求められる。Si の場合、それは-11.2 GPa、Ge の場合、-9.2 GPa となった。すなわち負の圧力、引っ張り応力をかけることにより、bct 相が得られる可能性を示唆している。

図 32 は、LDA および GWA (無限次摂動理論における自己エネルギーをグリーン関数  $G$  と繰り込まれた相互作用  $W$  の積で表す近似) で計算された bct 相のエネルギーバンドである。LDA はバンドギャップを過小評価することが知られているが、GWA を用いると、ダイヤモンド構造でのバンドギャップは、ほぼ実験値を再現する。bct-Si の場合、価電子帯の上端は Z 点、伝導帯の下端は  $\Lambda$  線に位置している。間接ギャップ半導体であり、バンドギャップは 0.47 eV である。ダイヤモンド構造でのギャップ値 1.17 eV に比べると大きく減少している。

bct-Ge の場合はさらに劇的な変化が見出された。すなわち、エネルギーギャップが消失し、半金属となっている。価電子帯の上端が Z 点に位置し、伝導帯の下端は P 点に位置しているが、伝導帯の下端が価電子帯上端より 0.12 eV 低くなっており、電子と正孔が共存する半金属である。4配位の共有結合物質であるにもかかわらず、エネルギーギャップが消失するという驚くべき結果である。

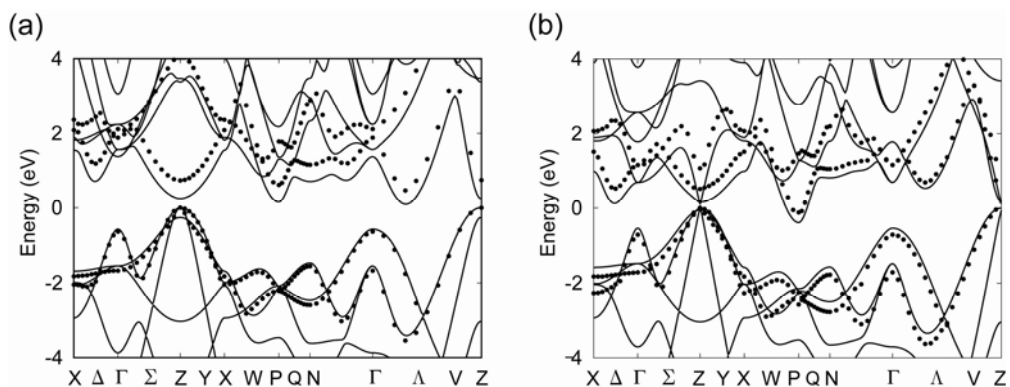


図 32: bct-Si(左) bct-Ge(右) に対するエネルギーバンド。ブリルアン域の対称線に沿ったバンド。実線が LDA、ドットが GWA の結果。

### B) 窒化物半導体でのカチオン原子空孔の磁性

GaN, InN, AlN はすべて直接ギャップ半導体であり、InN の 0.6 eV から AlN の 6 eV まで、可視光領域は勿論のこと、赤外から紫外までの広い波長領域をカバーし、実際 GaN あるいは InGaN は青色発光ダイオード、レーザーに用いられ、光エレクトロニクスにおける基幹材料である。この窒化物半導体、とくに GaN に磁性金属元素をドーブし、強磁性体を作り出す試みが行われており、実際、室温での強磁性が報告されている例もある。しかしながら、ドーブ元素当たりの磁気モーメントが巨大な値になっていること等、強磁性のミクロな機構については、不明な点が多い。

我々は、窒化物半導体のカチオン原子空孔が強磁性発現の鍵を握っていると考えている。半導体中の原子空孔では、もし、周囲の原子が緩和しないとすると、ダングリング・ボンドに起因する電子準位がエネルギーギャップ中に縮退して現れる。電子はその準位を部分的に占有するので、ヤーンテラー効果により、周囲の原子は緩和して、縮退が解けて安定化する。実空間では、これは、隣り合うダングリング・ボンドの再結合が起きることに対応している。窒化物半導体の場合、カチオンと窒素の原子半径は著しく異なる。そのために、カチオン原子空孔では、最近接の窒素原子でさえ、隣の窒素原子との距離が遠すぎて、ダングリング・ボンドの再結合が抑制される。

実際我々の GGA 計算によると、GaN, InN, AlN いずれの場合も、カチオン原子空孔周囲の窒素のダングリング・ボンドは再結合せず、対称性が保たれたブリーディング型の緩和しか生じない。この場合、スピンの自由度を考えないと、価電子帯中に共鳴準位と、ギャップ中で価電子帯近くに3重に縮退した準位が生じる。全部で5個の電子がこれらの欠陥準位を占有するので、結局、3重(スピンを考慮すると6重)縮退準位に3個の電子が収容される。スピンの自由度を考慮すると、これらの電子の間での交換相互作用により、スピンの偏極する可能性がある。図 33 は GaN 中 Ga 原子空孔の状態密度[上向き(多数)スピンと下向き(少数)スピンの状態密度]が示してある。3重縮退準位が上向きスピンと下向きスピンに対して分裂し、上向きスピン状態は価電子帯の中に埋もれて共鳴状態となる。下向きスピンに対する3重縮退準位は、ギャップ中に存在し、非占有状態となる。従って全スピンは  $3\mu_B$  となり、Ga 原子空孔は高スピン状態となる。GGA では、このスピン偏極により、偏極していない状態に比べて 0.69 eV のエネルギー利得があることがわかった。AlN, InN のカチオン原子空孔に対しても同様の高スピン状態が基底状態として得られ、スピン偏極によるエネルギー利得は、それぞれ、0.90 eV, 0.58 eV であった。窒素原子のダングリング・ボンドに起因する、いわば *sp* 電子のスピンである。

さらに、GaN において、複原子空孔  $V_{\text{GaN}}$ 、3原子空孔  $V_{\text{GaNGa}}$  のスピン状態を調べると、荷電状態に依存して(母体半導体の極性に依存して)、高スピン状態が出現することがわかった。また複数の Ga 原子空孔を配置した場合、スピン間の結合は多くの場合、



強磁性的であった。

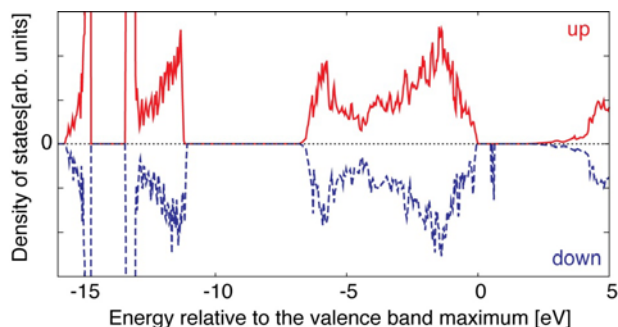


図 33: GaN 中 Ga 原子空孔の上向き(多数)スピンと下向き(少数)スピンに対する状態密度。エネルギーの原点は価電子帯上端。下向きスピンの3重準位が価電子帯近傍のギャップ中に出現する。

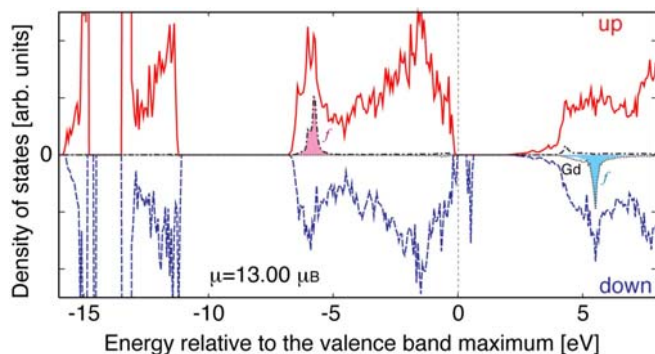


図 34: GaN 中 2 個の Ga 単原子空孔と Gd 不純物を配置した場合の、上向き(多数)スピンと下向き(少数)スピンに対する状態密度。エネルギーの原点は価電子帯上端。

図 34 は GaN 中に 2 個の Ga 単原子空孔と Gd 不純物を導入した場合の状態密度である。Ga 単原子空孔の *sp* スピンと Gd 原子の *f* スピンが、全て強磁性的に結合し、 $13\mu_B$  という磁気モーメントが生じている。ここで、強く局在している *f* 電子を扱うために、GGA+U のスキームを採用した。(Gd の *4f* 軌道を 2 個目の電子が占有しようとする、オンサイト・エネルギー *U* だけエネルギーを損するモデル)。Ga 単原子空孔の数を増やして、様々なスピン配置状態の全エネルギーを比較すると、単原子空孔の数によらず、強磁性的な配置が最もエネルギーが低くなることが判明した。窒化物半導体の磁性を議論する際には、カチオン原子空孔の役割を十分考慮すべきであることを、明瞭に示している。

#### 成果の位置づけと類似研究との比較

RSDFT の開発と次世代超並列マルチコア計算機を見据えた高速化は、今後の計算科学の方向性を示している。すなわち、ハードウェアとソフトウェアの構造を認識し、それに最適の数理手法、アルゴリズムの採用、さらには具体的なチューニングを、コンピュータ・サイエンス分野との緊密な共同のもとに行っている。次世代、次々世代の激変するコンピュータ環境のもとで、そのリソースを活用するためには、こうした物質科学とコンピュータ・サイエンスの学融合が不可欠であろう。マセマティクス(Mathematics)に加え、コンピューティクス(Computics)というべき新しい分野の幕開けである。

実空間処理の大規模 LDA 計算は、我々以外では、アメリカ合衆国テキサス大学の Jim Chelikowsky 教授のグループで行われている。そこではクリロフ分解法、チェビシェフ多項式を用いた射影法などの、線形数理技法が採用されている。今後、我々もこうした手法の有効性の検証をすべきであると考えている。一方テキサス大学グループでは、我々のような、超並列マルチコア対応の高速化は行われていない。

RSDFT による Si ナノ構造に対する大規模電子状態計算は、他に例をみないものである。次世代テクノロジーを支えるナノ構造に対する知見は、応用上の重要性が高い。また上述したように、LDA/GGA などのバンドギャップ問題に対する知見も得られ、基礎科

学への貢献度も高い。

RSDFT による 1,000 原子系での構造最適化および電子状態計算は、10,000 超原子系の下方展開ともみなせ、RSDFT の高度化、洗練化に寄与する。

一方、RSDFT を含む様々な手法による、シリコン系、炭素系などでのナノ構造と電子機能の解明では、ナノ形状の量子論が展開され、ナノ科学の基礎を形作る重要な貢献であると考えている。

## (2)研究成果の今後期待される効果

RSDFT の次世代スパコン「京」上での性能実証については、現在真摯な努力が続いている。10,000 演算コアでの 10%程度の実効性能発揮には目途が立ちつつあるが、さらに一桁上の超並列マルチコア機である「京 (80,000 cpu, 1 cpu = 8core)」においても 10%の実効性能が達成できるかが、ペタフロップスの実効性能達成の鍵である。MPI+OpenMP のハイブリッド並列の一層の高速化が必要である。

シリコン・ナノ構造に対する計算は、今後、実際のデバイス構造における特性、例えば電流・電圧特性の予測にまで進みたい。そのためには、10,000 原子系での構造決定計算とそれに続く電子状態計算が必要である。また、コンダクタンス、キャパシタンスの大規模系での計算も必要となる。大規模計算と同時に、方法論の洗練化も必要となる。

これらの大規模・機能探索計算により、次世代テクノロジーを支える半導体ナノ構造の物性を明らかにすることは、次世代テクノロジーの起爆剤を探索することであり、社会への貢献度は高い。

炭素系ナノ物質は新材料 (emerging material) としての期待が高い。とくに、これまでのテクノロジーとの連続性を考えた場合、既存物質とのハイブリッド構造の物性・機能の解明が重要であろう。その際には、現在行っている LDA/GGA の近似をさらに高度化する必要が出てくる。密度汎関数理論の基礎に立ち返った手法開拓が望まれる。1つの例として、我々はハートリーフォック近似との混合法を試みており、バンドギャップを定量的に算出できる可能性を見出している。

一方、物質生成の機構解明というターゲットも重要であり、その場合、4. 2で記述する CPMD などのダイナミカルな手法が欠かせない。RSDFT と CPMD を統合した新手法は、大規模系のダイナミクスを明らかにするための有望なアプローチと考えている。

こうした、応用上重要な物質群、現象に対する量子論に立脚した計算により、経験と蓄積のものづくりを、より演繹的な効率のよいものに変えていくことが期待される。一方、物性科学のフロンティアをものづくりにまで広げることにより、基礎科学の方法論の発展に寄与することが期待される。

## 4. 2 CPMD 計算手法の開発とバイオ物質への応用

(ルイ・パスツール大学／兵庫県立大学／大阪大学／ETH。東京大学、筑波大学も協力 Boero／重田／Parrinello グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### 実施方法

本研究課題においては、時間スケールの研究ターゲットに対する量子論的アプローチの手法として、CPMD を中心に据えた。さらに遅い反応を取り扱うための手法として、位相空間のサンプリングを加速するメタ・ダイナミクス (Meta Dynamics) 法を導入した。従って最初の手法開発は CPMD と Meta Dynamics を結合した CPMD+MeD の開発とチューニングであった。当初の主要メンバーは、本プロジェクト開始時は筑波大学に在籍した Mauro Boero と CREST で雇用した博士研究員の神谷克政であった。また、CPMD の創始者であるスイス連邦工科大学 (ETH) の Michele Parrinello のグループの参画を得て、緊密な連携のもとに開発が進められた。連携は、常時メールベースで行っているが、face-to-face によるプログラムコードの共同開発と実証計算が重要であるので、18 年度には、A. Laio, M. Iannuzzi, 19 年度には F. Gervasio 各博士研究員を筑波大学に招聘



し、延べ4週間程度に亘り、CPMD+MeD の開発を行った。それにより、CPMD+MeD の開発は達成された。

平成 19 年 2 月に筑波大学に着任した重田育照も、この CPMD+MeD 開発に参加し、その後、兵庫県立大学に神谷とともに拠点を形成し、チューニングに傾注している。兵庫拠点には新たに博士研究員1名が参加し、活動を活性化した。現在それは大阪大学拠点となっている。Boero がルイ・パスツール大学に異動後は、半年に1回のペースで、Boero が東大に1ヶ月滞在し、その機会を利用して、メールで解決できない問題に取り組んできた。

CPMD+MeD の超並列マルチコア機でのチューニングについては、RSDFT と同様に、筑波大学計算科学研究センターのメンバーとの定期的な議論を重ねた。その結果、現時点としては、次世代機「京」での FFT (Fast Fourier Transform) の高速化に期待する一方、より抜本的には実空間処理 CPMD の開発が重要であると認識している。これについては本研究課題において、重田を中心に可能な限りの開発を行ってきた。今後の発展に期待している。

CPMD+MeD に加え、QM/MM ハイブリッド法、量子化学的アプローチにより、生体反応の機構解明が行われた。また今まで比較的行われていなかった、CPMD による半導体中の原子拡散のシミュレーションも行われた。

生命科学としての質の高さを維持するためには、メンバーが参画する、科学研究費補助金特定領域研究「生体超分子の構造形成と機能制御の原子機構」、および押山が参画する、その後継プロジェクトとの共同が重要な役割を担っている。

計算機リソースの側面では、本研究課題研究経費で導入したミニスーパーコンピュータ (SX8-4B: 64GFLOPS)、および各種クラスターマシンを、グループ内専用機として活用している。本格的プロダクションランのためには、様々な外部リソースを活用している。

## 実施内容・成果

### 1) CPMD+MeD を用いた生体反応機構の解明

#### A) シトクローム酸化酵素におけるプロトン輸送機構の解明

シトクローム酸化酵素は、細胞内のミトコンドリア膜に位置し、生体の呼吸と代謝の最終段階で、電子をインプットとし、プロトンをミトコンドリア膜内から輸送し、その後のプロトンの流れを利用して体内電池である ATP を合成する ATP 合成酵素の働きを助ける、生命の維持に欠かせない重要なタンパク質である (図 35)。

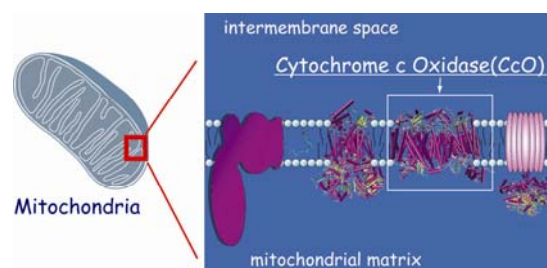


図 35: シトクローム酸化酵素(CcO)はミトコンドリア膜に位置し、プロトンを matrix から intermembrane space に輸送し、ATP 合成酵素は、今度は逆のプロトン流れのエネルギーを利用して ATP を合成する。CcO のプロトン輸送は CcO 内のヘムあるいは銅原子での電子捕獲と共役している。

近年の構造生物学の進展により、このシトクローム酸化酵素 (CcO) の構造が決定された。その結果、プロトンの輸送経路として、ひとつの有力な経路が同定された。それは図 36 の H-path である。膜の内側から外側まで貫通していること、H-path 近傍では、電子捕獲による構造緩和が顕著なこと、などがその根拠である。しかしながらその輸送経路には S441、Y440 等のアミノ酸付近のペプチド結合の鎖が存在し、従来から信じられてきた水中のプロトンリレー機構 (Grotthuss 機構) は役立たない。

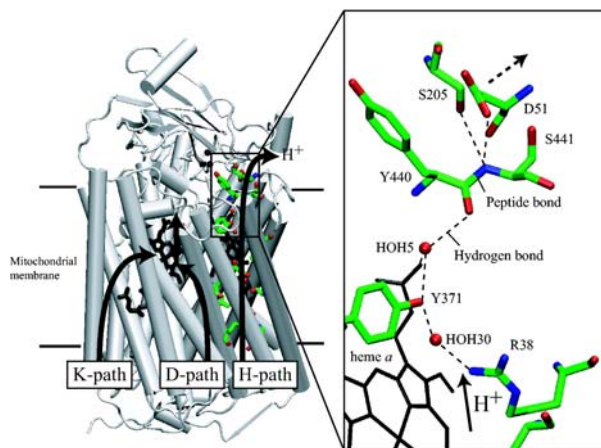


図 36: シトクローム酸化酵素 (CcO) の X 線回折実験によって決められた構造と、プロトンの輸送経路の候補。最も有力な H-path では matrix から水で満たされた領域があり、また intermembrane space 近くの D51 が最終的にプロトンを吐き出すと考えられている。しかし、その前にペプチド鎖のバリケードが存在する。

我々は、CPMD+MeD により、このペプチド鎖を乗り越える生体反応を探索した。その結果、S441、Y440 だけではなく、隣の D442 アミノ酸が関与する新しいプロトン輸送経路を見いだした。その経路では、水中をリレー機構で移動してきたプロトンは、D442 に自らを委ね、代わりに D442 に付着していたプロトンが H-path を進んでいく (図 37)。こうした協奏的原子移動は、半導体の不純物拡散、表面拡散などでしばしば見られる現象であり、ナノ系とバイオ系に共通の物理を示唆していて興味深い。この新たに見出された反応経路に対する、計算された自由エネルギー・ランドスケープが図 37 に示してある。計算された自由エネルギー・バリアーは実験とコンシステントな値となっている。

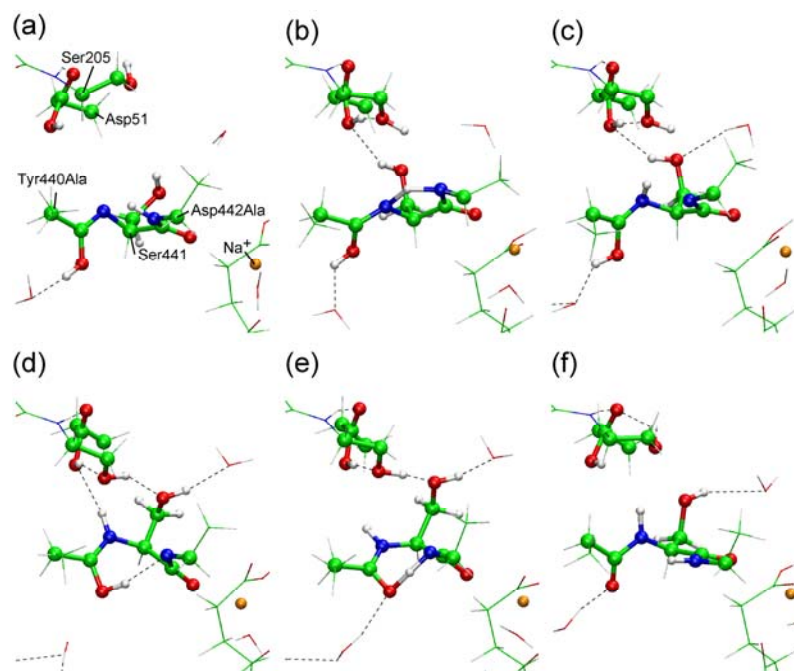


図 37: シトクローム酸化酵素 (CcO) の H-path に沿ったペプチド鎖を乗り越えるプロトン輸送経路。図下方から近づいたプロトン (白丸) は、Tyr440 と Ser441 の間の酸素 (赤丸) に捕獲され (a)、一方 Ser441 のプロトンは上方 Asp51 に引き抜かれ (c,d,e)、同時に下方から到達したプロトンは Asp442 の窒素 (青丸) に引き抜かれ (e,f)、結局実効的にプロトンが 1 個、ペプチド鎖の下から上に輸送されたことになる。

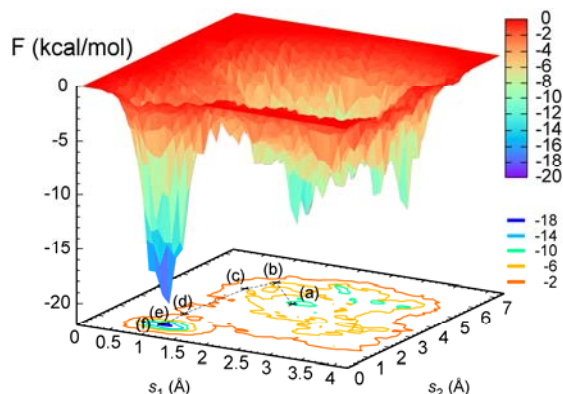


図 38: 図 37 のプロトン輸送経路(a)-(f)近傍での自由エネルギー変化の様子。 $s_1$ 、 $s_2$  は見出された反応座標。

### B) シトクローム酸化酵素におけるヘム *a* における電子捕獲とプロトン輸送経路の拡張

プロトン輸送と電子捕獲は互いに共役している。我々はヘム分子の電子状態がたった1つの電子の授受によりドラスティックに変化することを見出した。計算された一電子還元によるヘム *a* の電子密度変化によると、中央にある鉄原子の周りでスピンの依存しない球状の変化が生じていることがわかった。この結果より、酸化還元によって電子状態が変化する物理的起源は、分子中央に位置する鉄原子の強い静電斥力に由来する事が示唆される。

### C) D-path 近傍におけるプロトンの取り込み

図 36 の D-path も酸化還元のためのプロトン取り込みを担っている。そこでは、特異な水素結合補償効果が見られることが判明した。2個のアミノ酸の異なるプロトン化状態のエネルギー差  $\Delta E$  が、周囲の水素結合環境を段階的に再構成することにより大きく減少し、現実系の水素結合環境の場合に丁度補償されることがわかった。当該部位の特異な水素結合環境は、そこにあるアミノ酸の異なるプロトン化状態のエネルギー差を丁度補償するような環境であり、そのエネルギー差は結晶水 1~2 個程度の解離により容易に逆転することができる機能的な環境であることが明らかになった。

## 2) QM/MM による生体反応解明

より大規模な系、例えば水和した生体分子の反応に CPMD+MeD を直接適用することは、現時点では不可能である。その際には、ボンドの組み換えなどが起こる領域を量子論(QM)で扱い、周囲の静電相互作用等を古典論(MM)で扱う QM/MM 法が有効である。本グループでは、QM 部分に CPMD、MM 部分に Amber 古典力場を用いた QM/MM 法を開発し、いくつかの応用計算を行った。

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、50,730 原子群のシミュレーションが実行された。

また QM/MM 手法を、約 50,000 原子から成る、完全に水和したリボザイム分子(触媒機能を有する RNA)の自己切断反応に応用し、遠距離静電効果により反応障壁が減少することが見出された。

## 3) 金属を内包した人工および核酸塩基分子に関する理論研究

本研究の目的は近年生体分子を用いた新たなナノアーキテクチャとして注目を浴びている金属を内包した核酸塩基およびそれに類似した錯体に関して実験と相補的な知

見を得ることで機能性材料への発展を目指すことにある。以下の2点に関して量子科学計算を実行した。

#### A) 新規人工 DNA の物性評価

硫黄原子で修飾したヒドロキシピリドン(S)を用いることで HSAB 理論から Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup> イオンを取り込むことを明らかにした。この錯体についても銅イオンの場合のように二重らせん中でスタックする可能性もある。イオン間の距離  $r$  と相互作用エネルギーの関係を図 39 に示す。金属イオンの大きさに伴い、安定化エネルギーの極小を与える  $r$  の値が大きくなるが、塩基対間は依然として引き合うことから、これらの錯体も一列に並べられる可能性が示唆された。また TDDFT 法による励起状態計算の結果、金属イオンを含む人工 DNA の励起状態には d- $\pi^*$  励起が含まれており、元来あった  $\pi$ - $\pi^*$  励起をレッドシフトさせることを初めて明らかにした。

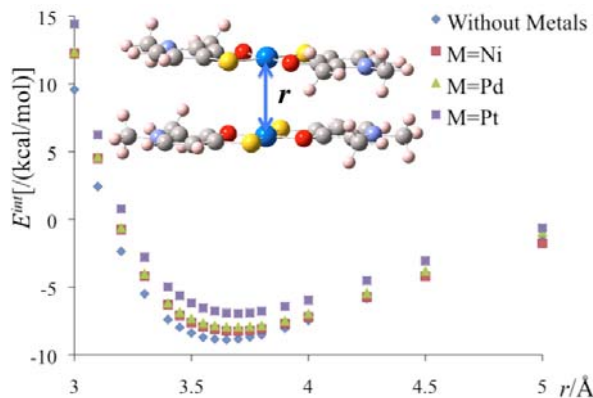


図 39

#### B) 金属イオンを含むミスマッチ塩基対に関する理論的研究

本研究において、我々は PCM を用いて図 40 のように、線型近似を施す新しい酸解離定数(pKa)の計算方法を提案した。その結果、5 位置換したウラシルの pKa を実験値との誤差が 0.5 pKa unit 以内に収まることを確認した。また、この方法を用いることで Ag<sup>I</sup> と結合することで N の pKa は図 40 のように 2-3 unit 下がるということが示された。このように、我々の導入した方法により金属イオンを加えることによる pKa へ与える影響を定量的に評価することが可能となった。この手法を応用することで、より多くの生体分子の酸解離定数を算出、予測することが可能になることが期待できる。

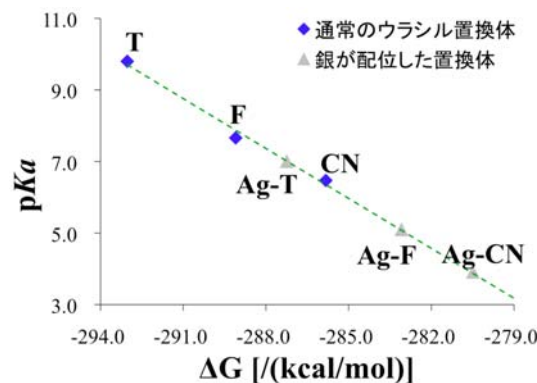


図 40

#### 4) 実空間処理 CPMD 法:RS-CPMD の開発

1985 年に Car と Parrinello は、古典 MD 法と密度汎関数理論とを巧みに組み合わせた第一原理分子動力学法(CPMD)を提唱した。それ以来今日までの 25 年ほどの間に、種々の基底やアンサンブルに対する拡張系 CPMD 法が提案され、多様な系に適用され



てきた。実空間差分法に基づくCPMD法はSchmidtらによって初めて実装されたものの、精度をコントロールするのが難しく、その適用例が極めて少ない。そこで我々は、RSDFT法に基づくCPMD法を周期系・非周期系の両方のコードに対して実装し、テスト系としてSi結晶等に適用した。

図41は、Siの結晶(単位格子長  $a=20.522$  a.u.、単位セル内に64原子配置)のNVT分子動力学の計算結果( $T=300\text{K}$ )である。用いた交換相関汎関数はLDA Ceperley-Alder、メッシュ長は  $dx\sim 0.43$  a.u. ( $E_{\text{cut}}\sim 54$  Ryに相当)である。保存量である擬エネルギーの誤差は最大約  $3\times 10^{-7}$  a.u./atom であり、非常に高い精度でエネルギー保存が成り立っている。この結果は、速度ベレル法を用いた能勢・フーバー熱浴法が、ベレル法に基づく2nd generation thermostatを使ったSchmidらの実装でのエネルギー保存性よりも優れている事を示している。64原子程度であればXserve 2.8 GHz 8coreで1ps当たり約12時間と、第一原理MDとしては許容範囲の計算時間である。より小さなカットオフでも十分ダイナミクスが安定である事も確認している。

次に、より粗いメッシュサイズでの、さらに大きな系の計算例を示す。Siの結晶(単位格子長  $a=30.78$  a.u.、単位セル内に216原子配置)のNVT分子動力学の計算結果( $T=500\text{K}$ )である。用いた汎関数はLDA、メッシュ長は  $dx\sim 0.85$  a.u.と非常にメッシュの粗い計算例である。図42に擬エネルギーの誤差の時間-仮想電子質量依存性を示す。(a)の  $dt=0.05$  fsでは全ての仮想質量の値に対して安定なダイナミクスを与えるが、(b)の  $dt=0.1\text{fs}$  では  $\mu=200$  a.u.以下のダイナミクスは破綻するが、それ以外の  $\mu$  での誤差は最大約  $2\times 10^{-6}$  a.u./atomとエネルギー保存が非常に良く、以前、Schmidらが行った2nd generation thermostatdを用いた実装よりも、ダイナミクスの安定性が著しく増す事が判った。(c)の  $dt=0.2\text{fs}$  では安定性は  $\mu$  の値に大きく依存する結果となった。全体的に平面波を用いたCPMDの実装よりも重い仮想電子質量が必要である。さらにメッシュ長を小さくすると、より重い仮想電子質量でないとダイナミクスが安定しない事が判明した。

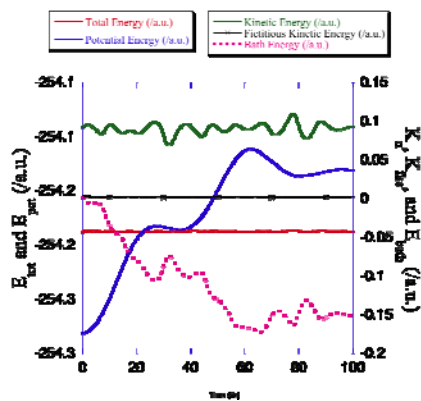


図 41

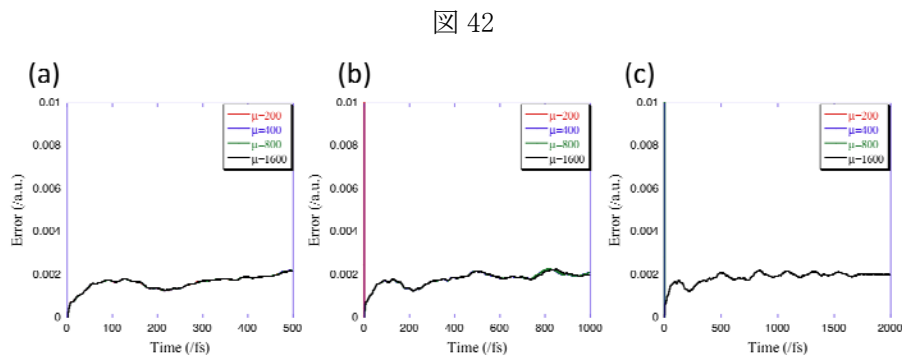


図 42

### 成果の位置づけと類似研究との比較

CPMD+MeD の開発はスイス連邦工科大学の Parrinello 教授のグループとの共同で行った。この方法論のバイオ系への適用も、Parrinello グループで独自に行われている。本研究課題での応用計算での特筆すべき点は、シトクローム酸化酵素に対する計算にその典型が見られる。それは、構造生物学との共同により、現在注目を浴びているタンパク質に対する X 線回折実験で得られたデータをもとに、反応の主要部を切りだした現実的なモデルを立て、その部分に対する量子論的ダイナミクス計算を行ったところにある。生命科学への貢献度は高い。

超並列マルチコアのコンピュータ・アーキテクチャを念頭に、実空間処理の CPMD の開発を開始したが、これは世界的にみても前例がなく、大きなチャレンジである。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

本研究課題の当初の目的にはなかったが、RSDFT と CPMD+MeD との統合化は、今後の大きな可能性を秘めている。タンパク質は 10,000 原子程度から構成されている。現在の CPMD+MeD 計算では、数百原子程度から構成される反応部位を取りだし、その部分に対する量子論的計算を実行している。その際にはいつも、反応部位の大きさが十分であるのか、反応部位の端はどう扱うか、などの諸問題がつきまとう。10,000 原子系全体の CPMD+MeD 計算が可能になれば、タンパク質反応のシミュレーションの精度は飛躍的に向上する。さらに単一の構造だけでなく、統計力学的な配置(エントロピー)の寄与が重要となってくる現象も、取り扱う事が可能となってくる。

また、ナノ系に対しても RSDFT と CPMD+MeD は有用である。エピタキシャル成長、リソグラフィー等のプロセス加工技術に対する、量子論的ダイナミカル計算は、次世代の量子論的プロセス・シミュレータへの発展が期待される。

### 4. 3 電子励起ダイナミクス計算手法の開発と光反応への応用(NEC 宮本グループ)

#### (1) 研究実施内容及び成果

NEC では物質における電子励起の引き起こすダイナミクスの計算手法の開発を行い、強電界下・高輝度光下での物質応答、有機分子における光励起反応にそれを応用してきた。H17 年から H18 年に、強電界下での電子と原子核のダイナミクスを時間依存密度汎関数理論により追う計算プログラムを開発した。強電界を表現するために周期的境界条件下において仮想的電荷を空間に想定した。このプログラムの実証計算として、強電界下での水素原子の電子と原子核の分離のシミュレーションの最中の、数値安定性を確認した。図 43 はそのデモンストレーションである。このプログラムは仮想電荷に時間依存性を持たせて光の照射と同じ効果をシミュレートする計算手法へと発展できた。

H19 年度から H22 年度には有機分子における光化学反応を、ポスドクで採用した李博士と共に研究し、触媒として無毒な物質として期待されている carbene 分子を、光励起反応によりその前駆体から高効率で生成する機構を発見した。図 44(a)に示すように、carbene 前駆体である  $C_2H_2N_2$  分子から  $CH_2+N_2$  分離を生じさせるには、電子の基底状態では活性化障壁が 1.8eV もあるのに対して、電子の励起状態では障壁が 0.7eV に低下することを見出した。また生じた carbene 分子の電子軌道が図 44(b)に示されており、carbene は電子の励起状態のまま生成され強い触媒作用を有していることが解った。この結果は、近年報告されている carbene を用いた実験における著しい反応性の高さをうまく説明し、Journal of Organic Chemistry の 2008 年版に掲載された。従来の理論的研究では、carbene 生成の前の前駆体の状態にて電子の基底状態への非断熱緩和が生じるプロセスばかりが注目されていたが、今回の我々の計算では、非断熱緩和が今まで言われているほど頻繁に起きているわけではないことが示唆されており、実験の温度では励起状態のまま解離すると考えたほうが自然である。

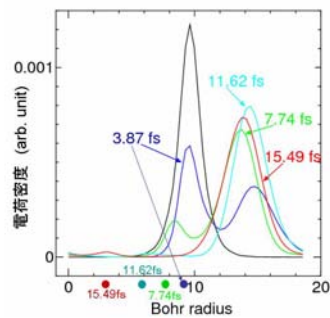


図 43 水素原子の電離の様子。グラフ縦軸は電子密度(任意の単位。)グラフ横軸に示された塗りつぶされた丸は、表示された時刻における陽子の位置を示す。

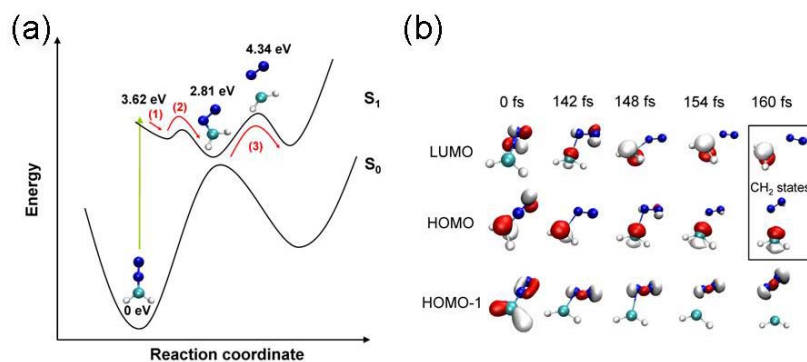


図 44 (a)carbene 生成の断熱ポテンシャル図。(b)励起状態での carbene 発生時の分子軌道の時間発展。

エネルギー創出技術への昨今の要求の高まりを受け、水素エネルギー創生に関わる基本的な問題として古くから知られている水の光分解反応に着目し研究した。光触媒による水の光分解の高効率化が報告されている一方で、水分子の分子軌道の性質からの基礎的な知見がまだ確立していない。そこで、水分子単体において電子励起が引き起こす水素生成反応機構の研究を行い、量子化学の分野で予測されている通り、水分子の第 2 占有軌道から第 1 非占有軌道への光励起が水分子から  $H^+$  イオンの脱離を生じさせることが TDDFT 計算でも再現できることがわかった。さらに、水分子 2 個から 5 個までのクラスター系も試した。

2 個の水分子の例がわかりやすいので図 45 に示す。この図よりわかることは、水分子がおのおの独立して分解するのではなく、発生した  $H^+$  イオンのリレーが起きることである。一方で  $H^+$  イオンを放出した水分子は  $OH^-$  基になるので、 $H^+$  と  $OH^-$  の効率よい分離には、電極反応と光励起の組み合わせが有効であることがわかる。これまでの規模の計算でわかったことは、水分子クラスター全体の対称性が下がるとプロトンリレーの効率が增大することであり、触媒表面の存在による対称性の下がり水分解効率増大に寄与することを示唆している。現在、この結果を論文投稿中である。

H17-18 年に開発した外部電界下での計算技法を改良して、外部電界が時間に依存する場合にもエネルギー保存則が成り立つことを確認した。この計算コードを利用して、パルス幅 90 fs、波長 800 nm のフェムト秒レーザーパルスをグラファイト表面に照射する計算を行い、このレーザー照射により原子層 1 層ずつ表面からグラフェンが剥がれていくことがシミュレーションで解った。パルス幅を 10fs に縮めると、剥離の効率は更にますますもわかった。これは、従来のグラフェンの生成方法(スコッチテープによる剥離、SiC 基板からの CVD 成長、界面活性剤を用いた溶液中超音波分散など)に比較して、高効率で

不純物を含まない方法として注目され、Physical Review Letters 2010 年版に掲載され、日経新聞のグラフェン研究動向の記事でも紹介された。日経新聞の取材の際に提供したのは剥離を模式的に示した図 46 である。

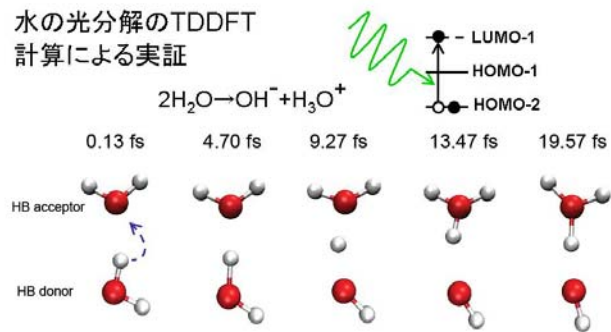


図 45 HOMO-2→LUMO-1 励起後に発生するプロトンリレー

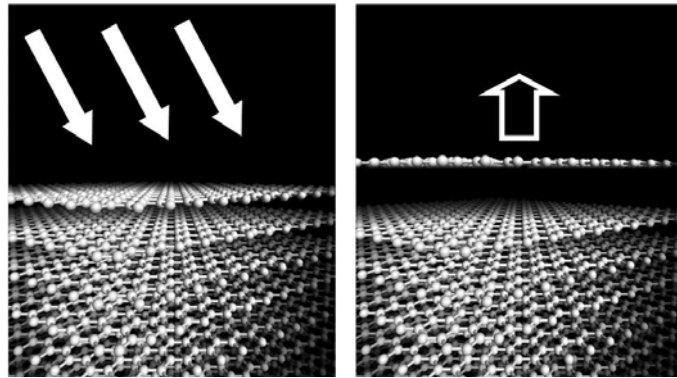


図 46 左) グラファイト表面へのレーザー照射 右) 表面グラフェンの剥離

## (2)研究成果の今後期待される効果

この研究期間に開発してきた計算手法をより大規模な計算モデルに適用すれば、近年実験的研究が進んできたフェムト秒レーザーによる材料の構造変化や加工技術、水素などのエネルギー高効率創出につながる、光触媒反応機構といった問題に応用できることを示している。



## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 2件、国際(欧文)誌 86件)

1. K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Enol-to-Keto Tautomerism of Peptide Groups", *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 4443.
2. S. Berber and A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Carbon Nanotubes on Si(001) Stepped Surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 105505.
3. 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).
4. 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).
5. S. Okada, "Radial-Breathing Mode Frequencies for Nanotubes Encapsulating Fullerenes", *Chem. Phys. Lett.* **438**, 59 (2007).
6. 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  $\text{La}_2@C_{78}$  and  $\text{Ti}_2C_2@C_{78}$  via Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", *Phys. Rev. B* **75**, 125418 (2007).
7. K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *Novel Mechanism for Proton Transfer in Bovine Cytochrome c Oxidase*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, art no. 365220 (2007)
8. K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, *Possible Mechanism of Proton Transfer through Peptide Groups in the H-pathway of the Bovine Cytochrome c Oxidase*, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 9663-9673 (2007).
9. M. Boero, *Excess electron in water at different thermodynamic conditions*, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 12248-12260 (2007).
10. M. Boero, F. L. Gervasio and M. Parrinello, "Charge Localisation and Hopping in DNA", *Mol. Simul.* **33**, 57 (2007).
11. T. Ikeda, M. Boero and K. Terakura, "Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited", *J. Chem. Phys.* **126**, 034501 (2007).
12. T. Ikeda, M. Boero and K. Terakura, *Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics*, *Journal of Chemical Physics* **127**, art. no. 074503 (2007).
13. M. Boero, J. Park, Y. Hagiwara and M. Tateno, *First Principles Molecular Dynamics Study of Catalytic Reactions of Biological Systems: Toward Analyses with QM/MM Hybrid Molecular Simulations*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, art. no. 365217 (2007).
14. S. Okada, K. Nakada, and T. Kawai, *Energetics and Electronic Structure of Armchair Nanotubes with Topological Line Defect*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**, art. no.365231- (2007).
15. M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, *Formation of Titanium-carbide in nanospace of  $C_{78}$  fullerenes*, *Chemical Physics Letters*, **438**, 274-278 (2007).
16. K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, *Quantum effects in cylindrical carbon-nanotube capacitor*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**, art no. 365218 (2007).
17. K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, *Quantum effects in double-walled carbon nanotube capacitor*, *Physical Review B*, **76**, art. no. 155436 (2007)
18. S. Okada, *Electronic structures of finite-length carbon nanotubes: Crossover from fullerenes to nanotubes*, *NANO*, Vol. 2, 51-57 (2007).
19. S. Okada, *Energetics and Electronic Structures of Carbon Nanotubes with Adatom-Vacancy Defects*, *Chemical Physics Letters*, **447**, 263-267 (2007).
20. T. Kurita, S. Okada, and A. Oshiyama, *Energetics of ice nanotubes and their*

- encapsulation in carbon nanotubes from density-functional theory*, Physical Review B **75**, art. no. 205424 (2007).
21. N. Umezawa, K. Shiraishi, K. Torii, M. Boero, T. Chikyow, H. Watanabe, K. Yamabe, T. Ohno, K. Yamada, and Y. Nara, *Role of Nitrogen Atoms in Reduction of Electron Charge Traps in Hf-based High-k Dielectrics*, IEEE Electron Device Letters **28**, 363-365 (2007).
  22. N. Umezawa, K. Shiraishi, K. Ohmori, K. Kakushima, H. Iwai, T. Chikyo, T. Ohno, Y. Nara, K. Yamada, *Suppression of oxygen vacancy formation in Hf-based high-k dielectrics by lanthanum incorporation*, Applied Physics Letters, **91**, Art. No. 132904 (2007).
  23. T. Endoh, K. Hirose, K. Shiraishi, *Physical origin of stress-induced leakage currents in ultra-thin silicon dioxide films*, IEICE Transactions on Electronics E90C, 955-961 (2007).
  24. S. Okada, *Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures*, Physical Review B, **77**, art. no. 041408(R) (2008).
  25. K. Takai, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, *Ge vacancies at Ge/Si interfaces: Stress-enhanced pairing distortion*, Physical Review B **77**, art no. 045308 (2008).
  26. 横澤拓弥, 高橋大介, 朴泰祐, 佐藤三久: 行列積を用いた古典 Gram-Schmidt 直交化法の並列化, 2008 年ハイパフォーマンスコピューティングと計算科学シンポジウム(2008 年 1 月, 東京工業大学大岡山キャンパス), HPCS2008 論文集, pp. 1--8, (2008)
  27. S. Berber and A. Oshiyama, *Atomic and Electronic Structures of Divacancy in Carbon Nanotubes*, Physical Review B **77**, art. no. 165405 (2008).
  28. J.-I. Iwata, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, *Large-scale density-functional calculations on Si divacancies*, Physical Review. B **77**, art. no. 15208 (2008).
  29. 横澤拓弥, 高橋大介, 朴泰祐, 佐藤三久: 行列積を用いた古典 Gram-Schmidt 直交化法の並列化, 情報処理学会論文誌 コンピューティングシステム, Vol. 1, No. 1, pp. 61--72, (2008).
  30. K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama: *Possible proton transfer mechanism through peptide groups in the H-pathway of the bovine cytochrome c oxidase*, Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics – Suppl. S **1777**, S72 (2008)
  31. Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake, and A. Oshiyama: *A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium*, New Journal of Physics **10**, 083001 (2008).
  32. S. Okada: *Energetics of Carbon Peapods: Radial deformation of nanotubes and aggregation of encapsulated C<sub>60</sub>*, Phys. Rev. B **77**, 235419 (2008).
  33. Y. Takagi and S. Okada: *Topologically Induced Surface Electron State on Si(111) Surfaces*, Surface Science, **602**, 2876 (2008).
  34. K. Uchida: (TRANSACTION): *Quantum Effects of Capacitance in Nano-Scale Devices*, ECS Transactions, **13**, 51 (2008).
  35. Y. Shigeta: *Distribution function in quantal cumulant dynamics*, Journal of Chemical Physics **128** Communication, 161103 (2008).
  36. T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow and S. Iijima: *Optical Bandgap Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes*, Journal of the American Chemical Society, **130**, 4122 (2008).
  37. T. Matsui, H. Miyachi, T. Sato, Y. Shigeta and K. Hirao: *Structural origin of copper ion containing artificial DNA: a density functional study*, Journal of Physical Chemistry B **112**, 16960 (2008).
  38. Y. Shigeta: *Quantal cumulant dynamics III: A quantum confinement under a magnetic field*, Chemical Physics Letters **461**, 310 (2008).
  39. Y. V. Pereverzev, A. Pereverzev, Y. Shigeta, O. V. Prezhdo: *Correlation functions in quantized Hamilton dynamics and quantal cumulant dynamics*, Journal of Chemical

- Physics **129**, 144104 (2008).
40. Y. Gohda and A. Oshiyama: *Intrinsic ferromagnetism due to cation vacancies in Gd-doped GaN: First-principles calculations*, Phys. Rev. B **78**, 161201 (R) (2008).
  41. H. Lee, Y. Miyamoto and Y. Tateyama: *Excited State Carbene Formation from UV Irradiated Diazomethane*, Journal of Organic Chemistry, **74**, 562 (2008).
  42. N. Umezawa, M. Sato, K. Shiraishi, "Reduction in charged defects associated with oxygen vacancies in hafnia by magnesium incorporation: First-principles study", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol 93, Art. No. 223104 (2008).
  43. M. Muraguchi, Y. Takada, S. Nomura, and K. Shiraishi, "Theoretical Study of the Time-Dependent Phenomena on a Two-Dimensional Electron Gas Weakly Coupled with a Discrete Level", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 7807-7811 (2008)
  44. M. Sato, C. Tamura, K. Yamabe, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamada, R. Hasunuma, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, "Cathode Electron Injection Breakdown Model and Time Dependent Dielectric Breakdown Lifetime Prediction in High-k/Metal Gate Stack p-Type Metal-Oxide-Silicon Field Effect Transistors", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 3326-3331 (2008)
  45. Y. Takada, M. Muraguchi, and K. Shiraishi, "Quantum cascade multi-electron injection into Si-quantum-dot floating gates embedded in SiO<sub>2</sub> matrices", APPLIED SURFACE SCIENCE, Vol 254, 6199-6202 (2008)
  46. N. Umezawa, K. Shiraishi, Y. Akasaka, A. Oshiyama, S. Inumiya, S. Miyazaki, K. Ohmori, T. Chikyow, T. Ohno, K. Yamabe, Y. Nara, and K. Yamada, "Chemical controllability of charge states of nitrogen-related defects in HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:First-principles calculations", PHYSICAL REVIEW B, Vol 77m Art. No. 165130 (2008)
  47. M. Sato, K. Yamabe, K. Shiraishi, S. Miyazaki, K. Yamada, C. Tamura, R. Hasunuma, S. Inumiya, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, "Comprehensive analysis of positive and negative bias temperature instabilities in high-k/metal gate stack metal-oxide-silicon field effect transistors with equivalent oxide thickness scaling to sub-1 nm", JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol 47, 2354-2359 (2008)
  48. S. Okubo, T. Okazaki, N. Kishi, T. Nakanishi, S. Okada and S. Iijima: *Diameter-Dependent Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes*, Journal of Physical Chemistry C, **113**, 571 (2009).
  49. T. Obata, J.-I. Iwata, K. Shiraishi, A. Oshiyama, "First-principles studies on In-related nitride semiconductors", Journal of Crystal Growth 311, 2772 (2009).
  50. K. Uchida and S. Okada: *Electronic properties of a carbon nanotube in a field-effect transistor structure: A first-principles study*, Phys. Rev. B, **79**, 085402 (2009).
  51. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi: Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases, Polyhedron, **28**, 1945 (2009).
  52. Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, Y. Shigeta, T. Saito, T. Matsui, H. Miyachi, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi: *Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases*, Polyhedron, **28**, 1714 (2009).
  53. K. Kamiya, Y. Shigeta, A. Oshiyama: *Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase*, AIP conference proceedings "Theory and Application of Computational Chemistry", AIP Conference Proceedings **1102** 257 (2009).
  54. M. Boero, J. Kang, S. Tokumoto and M. Tateno, *A First Principles Exploration of Heme a and Heme a<sub>3</sub> of the Bovine Cytochrome c Oxidase in Reduced and Oxidized Charge States*, J. Comput. Theor. Nanosci. **6**, 2640 (2009) (DOI: 10.1166/jctn.2009.1328)
  55. R. Scipioni, D. A. Schmidt and M. Boero, *A First Principles Investigation of Water Dipole Moment in a Defective Continuous Hydrogen Bond Network*, J. Chem. Phys. **130**, 024502 (2009). (DOI: 10.1063/1.3054197)
  56. D. A. Schmidt, R. Scipioni and M. Boero, *First-principles simulation and*

- measurement of the infrared spectrum of an aqueous NaCl solution at finite dilution*, J. Phys. Chem. A **113**, 7725 (2009). (DOI: 10.1021/jp9016932)
57. K. Uchida and A. Oshiyama, "Electronic-Structure Calculations for Carbon Nanotube Capacitor with a Dielectric Medium", Phys. Rev. B **79**, 235444 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235444)
  58. K. Uchida and S. Okada, "Electronic properties of a carbon nanotube in a field-effect transistor structure: A first-principles study", Phys. Rev. B **79**, 085402 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.79.085402)
  59. S. Okada, "Atomic configurations and energetics of vacancies in hexagonal boron nitride: First-principles total-energy calculations" Phys. Rev. B **80**, 161404(R) (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.80.161404)
  60. S. Okada and T. Kobayashi, "Electronic Properties of Graphite with Rotational Stacking Arrangement" Jpn. J. Appl. Phys. **48**, art. no. 050207 (2009). (DOI: 10.1143/JJAP.48.050207)
  61. T. Kawai, S. Okada, Y. Miyamoto and H. Hiura, "Self-redirection of tearing edges in graphene: Tight-binding molecular dynamics simulations" Phys. Rev. B **80**, art. no. 033401 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.80.033401)
  62. Y. Takagi and S. Okada, "Theoretical calculation for the ultraviolet optical properties of single-walled carbon nanotubes" Phys. Rev. B **79**, art. no. 233406 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.79.233406)
  63. M. Otani, S. Okada and Y. Okamoto, "Intrinsic Dipole Moment on the Capped Carbon Nanotubes" Phys. Rev. B **80**, art. no. 153413 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.80.153413)
  64. S. Okada, "Electronic Structures and Energetics of Semiconducting Carbon Nanotubes Absorbed on SiO<sub>2</sub> Surfaces" Chem. Phys. Lett. **474**, 302 (2009). (DOI: 10.1016/j.cplett.2009.04.064)
  65. S. Okada, "Formation of Graphene Nanostructures on Diamond Nanowire Surfaces" Chem. Phys. Lett. **483**, 128 (2009). (DOI: 10.1016/j.cplett.2009.10.071)
  66. H. Lee, Y. Miyamoto, J. Yu, "Possible Origins of Defect-Induced Magnetic Ordering in Carbon-Irradiated Graphite", Phys. Rev. B **79**, 121404(R), (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.79.121404)
  67. H. Jung, Y. Kim, K. Jung, H. Im, Y. A. Pashkin, O. Astafiev, Y. Nakamura, H. Lee, Y. Miyamoto, and J. S. Tsai, "Potential barrier modification and interface states formation in metal-oxide-metal tunnel junctions", Phys. Rev. B **80**, 125413 (2009). (DOI: 10.1103/PhysRevB.80.125413)
  68. Matsui T, Miyachi H, Nakanishi Y, Shigeta Y, Kitagawa Y, Okumura M, Hirao K, "Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA" J. Phys. Chem. B **113**, 12790-12795 2009. (DOI: 10.1021/jp9045319)
  69. Matsui T, Sato T, Shigeta Y, "Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibility of proton-transfer reactions" Int. J. of Quantum Chemistry **109**, 2168-2177, 2009. (DOI: 10.1002/qua.22092)
  70. K. Kamiya, S. Yamamoto, K. Shiraishi, A. Oshiyama, "Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons", *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 6866-6872, 2009.
  71. T. Matsui, T. Sato, Y. Shigeta, K. Hirao, "Sequence-dependent Proton-transfer Reaction in Stacked GC Pair II: The Origin of Stabilities of Proton-transfer Products", *Chemical Physics Letters*, **478**, 238-242, (2009).
  72. M. Kadoshima, T. Matsuki, S. Miyazaki, K. Shiraishi, T. Chikyo, K. Yamada, T. Aoyama, Y. Nara, and Y. Ohji, "Effective-Work-Function Control by Varying the TiN Thickness in Poly-Si/TiN Gate Electrodes for Scaled High-k CMOSFETs", IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, Vol 30, 466-468 (2009)
  73. Y. Kita, S. Yoshida, T. Hosoi, T. Shimura, K. Shiraishi, Y. Nara, K. Yamada, and H. Watanabe, "Systematic study on work-function-shift in metal/Hf-based high-k gate stacks", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol 94, Art. No. 122905 (2009)

74. M. Muraguchi, K. Shiraishi, T. Okunishi, K. Takeda, "Theoretical study of the time-dependent phenomenon of photon-assisted tunneling through a charged quantum dot", *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, Vol 21, Art. No. 064230 (2009).
75. K. Shiraishi, "Theoretical models for work function control", *MICROELECTRONIC ENGINEERING*, 86: 1733-1736 (2009) (Invited Paper).
76. K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraishi, A. Oshiyama and Y. Shigeta, "Energy Compensation Mechanism for Charge-Separated Protonation States in Aspartate-Histidine Amino Acid Residue Pairs" *J. Phys. Chem. B* **114**, 567 (2010) .
77. Y. Fujimoto and A. Oshiyama, "Atomic Structures and Energetics of 90°Dislocation Cores in Ge Films on Si(001)" *Phys. Rev. B* **81**, 205309 (2010).
78. J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, "Large-scale first-principles electronic structure calculations for nano-meter size Si quantum dots", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 8, p.48 (2010). (DOI: 10.1380/ejsnt.2010.48)
79. Miyauchi H, Matsui T, Shigeta Y, Hirao K, "Effects of Mercury (II) on Structural Properties, Electronic Structure and UV Absorption Spectra of Thymine-Mercury (II)-Thymine Nucleobase Pair Containing Duplex" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 909–917 (2010) 2010 (DOI 10.1039/b912807g)
80. J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada & K. Yabana, "A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory", *J. Comp. Phys.* **229**, 2339 (2010). (DOI: 10.1016/j.jcp.2009.11.038)
81. Y. Miyamoto, H. Zhang, and D. Tománek, "Photoexfoliation of Graphene from Graphite: An Ab Initio Study", *Phys. Rev. Lett.* **104**, 208302 (2010).
82. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultra-Violet Region" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 02BB01 (2010).
83. Susumu Okada, Yoshiteru Takagi, and Takazumi Kawai, "Formation of Multi-Walled Nanotubes from Diamond Nanowires" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 02BB02 (2010).
84. Susumu Okada, "Energetics of ultimate silicon nanowire confined in nanospace" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 065001 (2010).
85. Tasuku Chiba and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structures of Na-Doped C60 Polymers" *Journal of Physical Society of Japan*. Vol. 79, art. no. 084702 (2010).
86. M. Nishikawa, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, "Morphology of Vacancy Aggregates in carbon nanotubes: Thinning Control due to Interwall Interaction" *Phys. Rev. B* **81**, 205542 (2010).
87. Y. Gohda and A. Oshiyama, "Stabilization mechanism of vacancies in group-III nitrides: Exchange splitting and electron transfer" *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 083705 (2010).
88. K. Uchida and A. Oshiyama, "Symmetry Preserving Imperfection in Crystalline Si: Spin and Charge of the Decavacancy" *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093711 (2010).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 宮崎剛、押山淳、“電子状態の第一原理計算の現状と課題:大規模系への対応の現状と課題”、*日本物理学会誌*, **64**, 248-255 (2009).
2. A. Oshiyama and S. Okada, "Roles of Shape and Space in Electronic Properties of Carbon Nanomaterials" in *The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology Volumes 1, 2, 3*, (Oxford University Press, 2009).
3. M. Boero and M. Tateno, "Quantum Theoretical Approaches to Proteins and Nucleic Acids", in *The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology Volumes 1,2,3*, Oxford University Press – 2009
4. Shigeta Y, Miyachi H, Matsui T, Yokoyama N, Hirao K, "Quantum Theory in Terms of Cumulant Variables" *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems, Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry*, chapter 21, 3-34, 2009.

5. M. Boero, *Reactive Simulations for Biochemical Processes*, (pages 81-98) in *Atomic-Scale Modeling of Nanosystems and Nanostructured Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 16 件、国際会議 45 件)

1. K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "A new theory of the Schottky barrier heights at metal/metal oxide interfaces based on the first principles calculations", Computational Science Workshop, Tsukuba, Japan, (April 17-19, 2006).
2. K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "New Theory of Effective Workfunctions at Metal/High-k Dielectric Interfaces -Application to Metal/High-k HfO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Interfaces-", 2<sup>nd</sup> Int. Sympo. on Dielectrics for Nanosystems: Materials Science, Processing, Reliability and Manufacturing at the 209th Meeting of Electrochemical Society, (Denver, May 2006).
3. 白石賢二、「次世代ゲート絶縁膜の理論計算による設計」、21 世紀 COE「原子論的生産技術の創出拠点」ワークショップ:「次世代半導体デバイス開発における計算科学の現状と将来」、(大阪, 2006 年 5 月).
4. A. Oshiyama, "Prediction of Atomic and Electronic Structures of Hybrid Materials with Carbon Nanotubes", International Workshop on Computational Challenges and Tools for Nanotubes, (Nagano, June, 2006)
5. K. Shiraishi, K. Kamiya, S. Yamamoto, M. Boero, M. Tateno and A. Oshiyama, "Theoretical Approaches towards Elucidation of the Cytochrome *c* Oxidase Reaction Mechanism", International Workshop on Reaction Mechanisms of Energy-Transducing Metalloenzymes, (Hyogo, June 2006).
6. M. Boero, "Reactive hybrid QM/MM simulations of biomolecules", Workshop on large scale - high accuracy electronic structure calculation methods. Osaka University, Osaka, Japan. 13-14 July 2006
7. 白石賢二、梅澤直人、宮崎誠一、上殿明良、赤坂泰志 犬宮誠治、舩田浩義、大野隆央、大毛利健治、奈良安雄、知京豊裕、「HfSiON 膜中における Si-N 結合の形成と結晶化抑制のメカニズム」、第67回応用物理学会学術講演会、(立命館大学, 2006 年 8 月).
8. 岡田 晋、「分子内包ナノチューブの理論」、日本物理学会 2006 年秋季大会、(千葉大学, 2006 年 9 月).
9. K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, H. Watanabe, N. Umezawa, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, and K. Yamada, "Theory of Fermi Level Pinning of High-k Dielectrics", 2006 International Conference on Simulation of Semiconductor Process and Devices, (Monterey, September 2006).
10. M. Boero, "Hybrid reactive CPMD based QM/MM simulations of biomolecules", 1<sup>st</sup> CMM QM/MM Workshop "Developers Meet Users". Center for Molecular Modeling (CMM), (University of Pennsylvania, September 2006).
11. K. Shiraishi, H. Takeuchi, Y. Akasaka, T. Nakayama, S. Miyazaki, T. Nakaoka, A. Ohta, H. Watanabe, N. Umezawa, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Toii, T. Chikyow, Y. Nara, T.-J. King Liu, H. Iwai, and K. Yamada, "Physics of Interfaces between Gate Electrodes and High-k Dielectrics", 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, (Shanghai, October 2006).
12. 白石賢二、「半導体におけるシミュレーションの活用現状と将来展望」、第1回スーパーコンピューティングセミナー、(石垣記念ホール, 東京, 2006 年 10 月)
13. A. Oshiyama, "Atomic and Electronic Structures of Carbon nanotubes on Si and Metal Surfaces", 9th Asian Workshop on First-Principles Electronic-Structure Calculations, (Seoul, November, 2006).
14. K. Shiraishi, K. Kamiya, S. Yamamoto, M. Boero, M. Tateno, and A. Oshiyama,

- "Theoretical approaches for protein function", Fifth East Asian Biophysics Symposium "Structural chemical studies on physiological functions of proteins", (Okinawa, November 2006).
15. K. Shiraishi, T. Nakayama, Y. Akasaka, H. Takeuchi, S. Miyazaki, N. Umezawa, G. Nakamura, A. Ohta, T. Nakaoka, H. Watanabe, K. Yamabe, K. Ohmori, P. Ahmet, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "What Happen at High-k Dielectric Interfaces?", 37<sup>th</sup> IEEE Semiconductor Interface Specialist Conference, San Diego, CA, USA, (December, 2006).
  16. <基調講演> 白石賢二、「High-k ゲート絶縁膜の課題と今後の展開」、第6回インテリジェント・ナノプロセス研究会、(東北大学, 2006年12月)。
  17. K. Shiraishi, T. Nakayama, S. Okada, S. Miyazaki, H. Watanabe, Y. Akasaka, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada, "Recent Progress in Understanding the Mechanism of Shottky Barrier Height Formation at Various Interfaces", Int. Sympo. on Theories of Organic-Metal Interfaces 2007, (Suita, January 2007).
  18. 押山淳、「密度汎関数理論によるナノ・バイオ計算」、Supercomputer Workshop 2007 計算分子科学の30年と将来、(自然科学研究機構, 2007年2月)。
  19. 押山淳, "Current Stage of the Density-Functional Approach Toward Atom Dynamics upon Electron Excitation", 日本物理学会春季大会, (鹿児島大学, 2007年3月)。
  20. A.Oshiyama, *Density-Functional Approach to Nano- and Bio-Materials*, ICYS(NIMS)-ICMR(UC Santa Barbara) Summer School on Nanomaterials (Tsukuba, July 23-28, 2007).
  21. A.Oshiyama, *Proton Transfer in Cytochrome c Oxidase using CPMD + Metadynamics*, Roberto Car 60th Birthday Symposium (Trieste, June 21-23, 2007)
  22. A.Oshiyama, *Microscopic Mechanisms of Proton Transfer in Cytochrome c Oxidase: Car-Parrinello Metadynamics Approach*, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (Osaka, September 26-28, 2007).
  23. M. Boero, *Reactive simulations for biochemical processes: the example of cytochrome c oxidase*, Materials-Biology Interface: A Simulation Approach, Institute of Physics and Chemistry of Materials (IPCMS), (Strasbourg, France, March 2008).
  24. M. Boero, *Computer simulations from silicon to DNA: nanoscience in a virtual laboratory: From Micro to Nanotechnologies*, International Workshop, Italian Cultural Institute, (Tokyo, May 2007).
  25. M. Boero, *ATP Synthase and Cytochrome c Oxidase: Reactive simulations for biochemical processes*, 10<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN10), (Hiroshima, October 2007).
  26. 岡田 晋、ナノチューブ新奇物性: 複合構造体とネットワーク制御、ナノ学会第5回大会(つくば市エポカルつくば、2007年5月)。
  27. 岡田晋、ナノスケール炭素物質の電子状態: ネットワークと階層構造、(日本物理学会第62回年次大会、北海道大学、2007年9月)、若手奨励賞受賞記念講演。
  28. 岡田晋、ナノチューブ関連新物質設計の理論、(日本物理学会第63回年次大会、近畿大学、2008年3月)、シンポジウム講演。
  29. K. Shiraishi, Y. Akasaka, G. Nakamura, T. Nakayama, S. Miyazaki, H. Watanabe, A. Ohta, K. Ohmori, T. Chikyow, Y. Nara, K. Yamabe, and K. Yamada, *Theoretical Studies on Metal/High-k Gate Stacks*, 211th Meeting of Electrochemical Society, (Chicago, USA, May, 2007).
  30. K. Shiraishi, *How can first principles calculations give large contributions to industries?*, ISSP International Workshop/Symposium on Foundation and Application of Density Functional Theory, (Kashiwa, Japan, Aug. 2007).
  31. K. Shiraishi, *Interface Properties of Hf-Based High-k Gate Dielectrics: O Vacancies and Interface Reaction*, 14th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, (Mumbai, India, Dec. 2007).
  32. 白石賢二、High-k ゲート絶縁膜への元素添加効果の物理的起源、第55回応用物理学関係連合講演会シンポジウム、高機能化 High-k 絶縁膜研究の現状と将来展望、

(船橋, 2008年3月).

33. M. Tateno, *Computational Analyses of reaction mechanisms of biological macromolecules combined with informatical techniques*, The 4th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Sciences (ACCMS-4), (Seoul, 2007).
34. K. Uchida: *Quantum Effects of Capacitance in Nano-Scale Devices*, 213th ECS (Electro-Chemical Society) Meeting, (May, 2008, Phoenix, 2008).
35. Y. Fujimoto, T. Korestune, S. Saito, T. Miyake, and A. Oshiyama: *Structural and electronic properties of new crystalline phase of Si and Ge*, International Conference on Quantum Simulations and Design, (2008/6/2, Tokyo)
36. A.Oshiyama: *Large-scale Density-Functional Calculations using Real-Space Parallel-Computation Technique*, 1st Int. Conf. of The Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience (June 3 - 7, 2008, Tokyo)
37. Y. Shigeta: Quantum mechanics in terms of cumulant, 13<sup>th</sup> Quantum systems in chemistry and physics, (Lansing Jul. 2008, USA).
38. K. Kamiya, Y. Shigeta, A. Oshiyama: *A novel proton transfer through peptide group in protein*, Theory and Application in Computational Chemistry (Sep, 2008, Shanghai).
39. Y. Shigeta: Quantum dynamics in terms of cumulant, Theory and Application in Computational Chemistry (Shanghai Sep. 2008).
40. Y. Gohda: Intrinsic spin polarization of Ga vacancies in GdGaN', 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11), (Kaohsiung, TAIWAN, Nov. 3, 2008).
41. 岡田 晋: カーボン系構造変化の第一原理シミュレーション、第4回励起ナノプロセス研究会 (応用物理学会)、(2008年11月、和歌山大学サテライト)。
42. A.Oshiyama, "Cation Vacancies in Nitride Semiconductors: A Possibility of Intrinsic Ferromagnetism", JST-DFG Workshop on Nanoelectronics, (January 21-23, 2009, Kyoto).
43. A.Oshiyama, "Real-Space Density-Functional-Theory Scheme and its Application to Large Systems", Supercomputing in Solid State Physics, (February 16-19, 2009, Kashiwa, Chiba).
44. 押山淳、“ナノ構造体の面白さ - 電子論による機能探索”、第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム「ポストスケール時代をデバイス・物性物理から斬る - これが半導体デバイスの未来像だー」、(2009年3月、筑波大学)。
45. 重田育照、“熱ゆらぎと量子ゆらぎの動的分子理論”、第89回日本化学会年会・日本化学会進歩賞受賞講演、Mar. 27, 2009, 日本大学, 船橋, 日本。
46. A. Oshiyama, "Intrinsic Ferromagnetism due to cation Vacancies in Nitride Semiconductors", Scientific Symposium Honoring Sok Pantelides - Recent Advances in Materials Physics, (April 3 - 5, Vanderbilt University, USA)
47. A.Oshiyama, "Large-Scale Density Functional Calculations for Silicon and Carbon Nanostructures", Conference on Computational Physics 2009 (Kaoshing, Taiwan, December 15 - 19, 2009).
48. A.Oshiyama, "Large-Scale Density-Functional Calculations for Atomic and Electronic Structures of Si Nanowires", PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists (October 13-14, 2009, Tokyo, Japan).
49. Y. Shigeta, K. Kamiya, "Energy Compensation Mechanism for Protonation States of a Asp-His Pair at entrance of D pathway in Cytochrome c Oxidase", International Meeting of Metalloprotein Functions, Hyogo, July 31<sup>st</sup> -Aug 1<sup>st</sup>, 2009.
50. K. Shiraishi, "Physics for Si nanowire FET and its fabrication", PICE International Symposium on Silicon NanoDevices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists, (October 13-14, 2009, Tokyo, Japan).
51. K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria.
52. K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 10<sup>th</sup> Int Conf on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and



- Nanostructures, September 21-15, 2009, Granada, Spain.
53. K. Shiraishi, "Theoretical models for work function control", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29-July 1, 2009, Cambridge, UK.
  54. K. Shiraishi, "Guiding Principles toward Future Gate Stacks Given by the Construction of New Physical Concepts", 2009 Symposium on VLSI Technologies, June 15-17, 2009, Kyoto, Japan.
  55. K. Shiraishi, K. Yamaguchi, A. Otake, and K. Kobayashi, "Atomistic Studies for MONOS-Type Charge Trap Memories -A Theoretical Guiding Principles for High Program/Erase Endurance-", The 15th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, New Delhi, India, Dec.15-19, 2009.
  56. Y. Shigeta, "Energetics at an entrance part of proton transfer pathway", 3rd. International Conference of Computational Science, Bali, Indonesia, 2009.
  57. Y. Shigeta, T. Matsui, "Electron conduction of metal containing artificial DNA", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, Rhodes, Greece 2009.
  58. 重田育照、神谷克政、「金属蛋白質の触媒反応の理論解析」第47回生物物理学会年会、徳島文理大学・アステイトくしま、Oct 31<sup>th</sup>, 2009.
  59. 重田育照、宮地秀明、「Side-on型配位遷移金属錯体の反応解析」第104回触媒討論会、シーガイア・宮崎大学、Sep 29<sup>th</sup>, 2009.
  60. A.Oshiyama, "Large-Scale Density Functional Calculations in Real Space Scheme", Int. Workshop on Computational Physics and Materials Sciences: total energy and force method (Shanghai, January 7 - 9, 2010).
  61. A. Oshiyama, "Current Status of Density-Functional-Theory-Based Calculations for Nano- and Bio-Materials", Int. Sympo. "Nanoscience and Quantum Physics 2011" (Tokyo, January 26-28, 2011).

② 口頭発表 (国内会議 21 件、国際会議 6 件)

(日本物理学会、アメリカ物理学会、アジア計算物理ワークショップ等を中心に一部のみを掲載)

1. 岩田潤一他、“時間依存密度汎関数法によるバルク固体光応答の実時間シミュレーション”、日本物理学会秋季大会 (千葉大学、2006年9月)。
2. 内田和之、岡田晋、白石賢二、押山淳、“炭素ナノ物質のキャパシタにおける量子効果”、日本物理学会秋季大会 (千葉大学、2006年9月)。
3. 岡田晋、河合孝純、中田恭子、“高密度原子欠陥をもつナノチューブの安定構造”、日本物理学会秋季大会 (千葉大学、2006年9月)。
4. 高井健太郎、白石賢二、押山淳、“密度汎関数理論に基づく Ge/Si(001)界面近傍における Ge 原子空孔の構造”、日本物理学会秋季大会 (千葉大学、2006年9月)。
5. 栗田貴宏、岡田晋、押山淳、“カーボンナノチューブ内氷結晶の構造とエネルギー論”、日本物理学会秋季大会 (千葉大学、2006年9月)。
6. 岩田潤一、白石賢二、押山淳、“Si 複空孔欠陥構造に関する大規模第一原理計算”、日本物理学会春季大会 (鹿児島大学、2007年3月)
7. 岩田潤一他、“電子イオン系とパルスレーザー場の相互作用の第一原理的記述”、日本物理学会春季大会 (鹿児島大学、2007年3月)
8. 内田和之、岡田晋、白石賢二、押山淳、“ナノ・キャパシタにおける電荷分極状態の第一原理的な計算手法の開発と量子効果の解析”、日本物理学会春季大会 (鹿児島大学、2007年3月)
9. Y. Fujimoto and A. Oshiyama, "Formations and Stability of Misfit Dislocation in Ge on Si(001)", 9th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (November 11-15, 2007, Tokyo, Japan)
10. H. Lee, Y. Miyamoto, and Y. Tateyama, *Photo-reaction Process of CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Explored by Time-dependent Density Functional Theory*, American Physical Society March meeting (New Orleans, March, 2008).

11. 合田 義弘、押山 淳: 窒化物半導体における陽イオン空孔による磁性、日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/21、岩手大学).
12. 岩田潤一、白石賢二、押山淳: 数 nm サイズ Si 量子ドットの大規模第一原理計算, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/21、岩手大学)
13. 藤本義隆、岩田潤一、押山淳: 第一原理計算による Si/Ge 膜中の転位の原子・電子構造, 日本物理学会(2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学)
14. 藤本義隆、是常隆、三宅隆、斎藤晋、押山淳: シリコンとゲルマニウムの四配位新物質, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
15. 岡田晋: SiO<sub>2</sub> 上に吸着された半導体ナノチューブの電子構造とエネルギー論, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
16. 岡田晋, 柳和宏, 片浦弘道: ・カロテン内包ナノチューブの電子構造, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
17. 河合孝純, 岡田晋, 宮本良之, 日浦英文: グラフェン引き裂きにおける原子スケール端構造の安定性: 分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
18. 大谷実, 岡田晋: 電圧印加による 2 層グラフェンの再金属化, 日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
19. 内田和之、押山淳: ナノキャパシタの電気容量における静電遮蔽の効果、日本物理学会 (2008 年秋季大会), (2008/9/23、岩手大学).
20. Shigeta Y, Matsui T, Miyachi H, Nakanishi Y, Kitagawa Y, Okumura M, Hirao H, "Structural Stability of Artificial DNA: Theoretical Study", 第 3 回 ACCMS-VO 国際会議, Feb 16<sup>th</sup> 2009, Tohoku Univ., 仙台, 日本
21. 神谷克政、重田育照、マウロボエロ、白石賢二、押山淳, "蛋白質の立体構造・電子状態・生物機能の間の相関関係の研究", 第 64 回日本物理学会年次大会, Mar. 28, 2009, 立教大学, 東京, 日本
22. J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, "Large-scale first-principles calculations for nano-meter size Si quantum dots", 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (September 21-25, 2009, Granada, Spain).
23. 内田和之、押山淳, "シリコン結晶中の格子欠陥 V10 の原子構造と電子構造の第一原理的研究", 日本物理学会 (立教大学)、2009 年 4 月.
24. 合田義弘、押山淳, 「窒化ガリウム複空孔におけるスピン分極と構造緩和の第一原理計算」日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学) 2009 年 4 月
25. S. Okada, "Formation of Multi-walled Nanotubes from Diamond Nanowires", Int Sympo on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), (June 9 -- 12, 2009, Matsushima).
26. K. Yamaguchi, A. Otake, K. Kobayashi, K. Shiraishi, "Universal Guiding Principles for Charge-Trap Memories with High Program/Erase Cycle Endurance", 2009 IEEE Electron Devices Meeting (Baltimore, USA, Dec. 7-9, 2009).
27. H. Lee, "Possible origins of defect-induced magnetic ordering in carbon-irradiated graphite", Recent Progress in Graphene Research, June 29, July 2 (2009), KIAS, Seoul.

③ ポスター発表 (国内会議 3 件、国際会議 22 件)  
(国際学会を中心に一部のみを掲載)

1. K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Theoretical Investigation into Proton Transfer Mechanism Involving Peptide Bonds", 第 44 回日本生物物理学会 / 5<sup>th</sup> East Asian Biophysics Symposium, (Okinawa, November 2006).
2. C. Yulong, Y. Hagiwara and M. Tateno, "Computational Analyses of Mechanisms of Large Conformational Changes for Switching of Distinct Catalytic Reactions of an Enzyme", 第 44 回日本生物物理学会 / 5<sup>th</sup> East Asian Biophysics Symposium, (Okinawa, November 2006).

3. Y. Hagiwara and M. Tateno, "Calculation of Binding Free Energy Based on a Variational Principle for QSAR", 第 44 回日本生物物理学会 / 5<sup>th</sup> East Asian Biophysics Symposium, (Okinawa, November 2006).
4. K. Uchida, S. Okada, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Quantum Effects in Cylindrical Capacitor of Carbon Nanotubes", Int. Conf. on Quantum Simulators and Design, (Hiroshima Univ, December 2006).
5. K. Kamiya, M. Boero, M. Tateno, K. Shiraishi and A. Oshiyama, "Molecular Architecture of Cytochrome c Oxidase for a Novel Mechanism of Proton Transfer", C. Yulong, Y. Hagiwara and M. Tateno, "Computational Analyses of Mechanisms of Large Conformational Changes for Switching of Distinct Catalytic Reactions of an Enzyme", 第 44 回日本生物物理学会 / 5<sup>th</sup> East Asian Biophysics Symposium, (Okinawa, November 2006).
6. H. Lee and Y. Miyamoto, *Photo-excited Dynamics of CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; A Time-dependent Density Functional Theory*, Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations ( Hiroshima , October 2007)
7. K. Uchida and A. Oshiyama: *Multi-Walled Carbonnanotube Capacitor*, International Conference on Quantum Simulations and Design (QSD2008), (2008/6/2, Tokyo).
8. Y. Gohda and A. Oshiyama: *Magnetism due to cation vacancies in group III nitrides*, International Conference on Quantum Simulations and Design (QSD2008), (2008/6/2, Tokyo).
9. K. Uchida and A. Oshiyama: *Screening of Electrostatic Field by Dielectric Carbonnanotube*, 1st Int Conf of The Grand Challenge Next-Generation Integrated Nanoscience, (June 4, 2008, Tokyo).
10. Y. Fujimoto and A. Oshiyama, *Formation and Stability of Dislocation Cores in Ge/Si(001) Heterostructures*, 1st Int Conf of The Grand Challenge Next-Generation Integrated Nanoscience, (June 4, 2008, Tokyo).
11. S. Okada: *Energetics of Nanographite: Edge Geometries and Electronic Structure*, 9th Int Conf on the Science and Application of Nanotubes (NT08), (June 29 - July 4, 2008, Montpellier).
12. T. Kawai, S. Okada and Y. Miyamoto: *Mechanical-Tearing Simulations of Graphene for the Validation of Favorable Atomic Edge Structures*, 9th Int Conf on the Science and Application of Nanotubes (NT08), (June 29 - July 4, 2008, Montpellier).
13. M. Otani and S. Okada: *Electric-field induced semiconductor-metal transition of bilayer graphene*, th Int Conf on the Science and Application of Nanotubes (NT08), (June 29 - July 4, 2008, Montpellier).
14. 岡田 晋: *SiO<sub>2</sub> 上に吸着された半導体ナノチューブの電子構造とエネルギー論*, フラールン・ナノチューブ学会, 第 35 回フラールン・ナノチューブ総合シンポジウム(2008 年 8 月, 東京工業大学).
15. Y. Shigeta: *Dynamics quantum isotope effects on multiple proton transfer reactions*, WATOC2008 (Sydney, Sep., 2008).
16. H. Miyachi, T. Matsui, Y. Shigeta, K. Hirao: *Density functional theory study on the stacking and exciation of metal ion containing DNA*, WATOC2008 (Sydney, Sep., 2008).
17. 横山紀典、重田育照、平尾公彦: *量子効果を取り入れた分子動力学法によるクラスターの動的構造解析*, 第2回分子科学討論会 (Sep. 24<sup>th</sup>, 2008, 福岡).
18. 田中朝紀、神谷克政、重田育照、白石賢二: *タンパク質内環境下における新しい pKa の第一原理計算による提案*, 第 46 回日本生物物理学会 (Dec. 4<sup>th</sup>, 2008, 福岡).
19. Y. Shigeta, "Structural Transition of Small Quantum Cluster", 49<sup>th</sup> Sanibel symposium, Georgia, USA, Feb. 26, 2009
20. J.-I. Iwata, K. Shiraishi, A. Oshiyama, "First-principles calculations for Si nanowires in nano-meter diameters", PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists (October 13-14, 2009, Tokyo, Japan).
21. K. Uchida and A. Oshiyama. "Atomic and Electronic Structures of the Deca-vacancy V10 in Crystalline Silicon", 25th Int Conf on Defects in Semiconductors (St Petersburg,

- Russia, July 20, 2009)
22. Y. Gohda and A. Oshiyama, "Structural bistability and spin polarization of multivacancies in GaN identified by first-principles calculations", 25th Int Conf on Defects in Semiconductors (ICDS-25), (Sankt-Peterburg, RUSSIA, Jul. 20, 2009).
  23. Y. Takagi and S. Okada, "Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultra-Violet Region", Int. Sympo. on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), (June 9 -- 12, 2009, Matsushima).
  24. M. Otani, S. Okada, Y. Okamoto, "A novel mechanism for the electron polarization on capped carbon nanotube", Int Sympo on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), (June 9 -- 12, 2009, Matsushima).
  25. M. Tanaka, T. Kawai and S. Okada, "Electronic Structure of Oxygen Molecules Encapsulated in Carbon Nanotubes", Int Sympo on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), (June 9 -- 12, 2009, Matsushima).

(4)知財出願

① 国内出願 (3 件)

平成21年度特許出願内訳

「水分解装置及び水分解方法」

特願 2009-071301

「洗浄装置」

特願 2009-120294

「炭素系磁性材料を用いたスピントロニクス素子」

特願 2009-279487

② 海外出願 (0 件)

③ その他の知的財産権

なし

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 高井健太郎(白石賢二が指導の大学院生):第12回ゲートスタック研究会ー材料・プロセス・評価の物理ー服部賞
2. 岡田 晋、日本物理学会若手奨励賞賞
3. 藤本義隆 ほか: 原著論文 31 番が英国物理学会 IOP Select) に選出 <http://www.iop.org/Select/>.
4. 藤本義隆 ほか: 原著論文 31 番が New Journal of Physics Best of 2008 に選出 <http://www.iop.org/EJ/journal/-page=extra.bestof2008/1367-2630>.
5. 合田義弘、The J.W. Corbett Prize for the Best Paper Presented by a Young Scientist at the 25th International Conference on Defects in Semiconductors, (Sankt-Petersburg, Russia, July, 2009).
6. 重田育照、第 58 回日本化学会進歩賞(2009), 受賞タイトル「量子ゆらぎと熱ゆらぎの動的分子理論」、日本化学会(Japan).
7. 重田育照、文部科学大臣表彰・若手科学者賞
8. 山口慶太(筑波大学博士課程)IEEE EDS Japan Chapter Student Award 2009 (第 8 回) "Atomistic Guiding Principles for MONOS-Type Memories with High Program/Erase Cycle Endurance" (2009 IEDM) [http://www.ieee-jp.org/japancouncil/chapter/ED-15/ed15\\_award.htm](http://www.ieee-jp.org/japancouncil/chapter/ED-15/ed15_award.htm)
9. 白石賢二、日本表面科学会フェロー

②マスコミ(新聞・TV等)報道

日経産業新聞 2010 年 1 月 25 日「RSDFT: 1万数千個原子の計算」

③その他

なし

(6)成果展開事例

① 実用化に向けての展開

## ② 社会還元的な展開活動

いずれも該当なし

### § 6 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2005年 10月4日	「計算量子科学によるナノアーキテクチャ構築」 キックオフミーティング	筑波大学総合研究棟 C	30人	本プロジェクトのメンバーおよび筑波大学数理物質科学研究科、情報システム工学研究科メンバーによる研究会
2008年 6月24日	One-day workshop「計算量子科学によるナノアーキテクチャ構築」	東京大学工学部6号館	40人	本プロジェクトのメンバーおよび外部メンバーによる研究会

### § 7 結び

#### 目標等から見た達成度と成果の意義

本研究課題の活動には、計算手法の開発とそれを用いた物質科学への貢献という二つの側面がある。前者においては、(1) RSDFT の超並列コンピュータ上での高速化と 10,000 原子計算、(2) CPMD と Meta Dynamics を結合した新しいスキームの開発、(3) TDDFT に基づく FPSEID コードの高速化、という当初の目標を設定した。(1)については、5年間でどの程度達成できるか心許なかったが、平成 19 年度末から平成 20 年度初頭にかけて Si 10,000 原子からなるナノドット計算が可能となった。これはコンピュータ・サイエンス分野との共同によるところが大きい。サイズ  $N$  の 3乗に比例する演算コスト部分を 80%の実効性能で行えたことが大きい。(2)については、Meta Dynamics における数多くのノウハウを蓄積できたことは大きい。超並列コンピュータ上での高速化までには至らなかった。むしろ既存のスキームでは限界があることが認識され、実空間 CPMD へのスタートができたことの方が重要かもしれない。TDDFT-FPSEID については、必ずしも先端的な高速化を達成することはできなかった。今後の課題である。

RSDFT コードは次世代スパコンプロジェクトの中核アプリケーションとして、現在、理研-筑波大学-東京大学のコラボレーションが進んでいる。その核となっている高速化されたコードは、本 CREST プロジェクトで開発されたものであり、文部科学省の次世代スパコン事業をアプリケーションの側から支えているとも言える。

後者の物質科学計算については、次世代テクノロジーの発展の起爆剤となり得るシリコン系、ゲルマ系、炭素系ナノ物質・ナノ構造に対する精力的な計算が実行できた。ナノ形状の量子論ともいべき分野が開拓できたと自負している。成果の質の高さは、主要国際雑誌への発表と、数多くの招待講演で実証されていると考えている。またタンパク質でのプロトン輸送に関しても、世界で初めての CPMD+MeD 計算によって、輸送機構と自由エネルギー障壁が求められたことは評価したい。

#### 今後の研究の展開

計算手法的には RSDFT を中核として、ダイナミクス、電子相関、電子・熱輸送の現象解明と予測にアタックできる手法を開発し、ナノ・バイオ系でのマイクロなからくりを明らかにしていきたい。こうした信頼性の高い大規模計算手法は、先の見えにくい今後のテクノロジーの起爆剤の発見につながるものと期待している。

この CREST プロジェクトでの経験をもとに、今般、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「コンピュータによる物質デザイン：複合相関と非平衡ダイナミクス(平成 22 年—26 年、領域代表＝押山)」がスタートした。計算物質科学分野とコンピュータ・サイエンス分野、さらには実験

家の参画も得た、新しい物質デザインのパラダイム構築を目指している。これも平成 17 年度－22 年度に戦略的創造研究推進事業からの支援で、今回の CREST プロジェクトを遂行できたことが大きい。またマルチスケール・マルチフィジックスというキーワードによる領域の設定は先見の明があり、領域代表への敬意を感じる。

また、神戸に搬入稼働試験中の次世代スーパーコンピュータ「京」において、RSDFT は 2011 年 3 月にテスト計算を行い、221,184 コアを用いた 100,000 原子から成る Si ナノワイヤーの並列計算を行い、実効効率 36.4 % を達成したことを付記する。

#### プロジェクト運営について

本プロジェクトの研究経費は、主に博士研究員の人件費と若干の計算機使用料、計算機導入費用であった。述べ 10 名の博士研究員を本プロジェクト経費で雇用した。全員よく力を発揮し、プロジェクトの成功に貢献したと考えている。10 名の内、現在助教等の職を得ているのは 6 名である。残りの 4 名は、来年 3 月には別の道を探す必要がある。計算科学の分野では、プログラム開発に多大なエネルギーが必要である。若い優秀な研究者が、持続してこの分野に参画できるような、キャリアパスの構築が極めて重要である。国をあげての人材養成・確保が喫緊の課題であると考えている。