

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」研究領域 領域活動・評価報告書
 ー平成 18 年度終了研究課題ー

研究総括 土居 範久

1. 研究領域の概要

本研究領域は、計算機科学と計算科学が連携することにより、シミュレーション技術を革新し、信頼性や使い易さも視野に入れて、実用化の基盤を築く研究を対象とするものです。

具体的には、物質、材料、生体などのミクロからマクロに至るさまざまな現象をシームレスに扱える新たなシミュレーション技術、分散したデータベースやソフトウェアをシステム化する技術、また、計算手法の飛躍的な発展の源となる革新的なアルゴリズムの研究や、基本ソフト、情報資源を取り扱いやすくするためのプラットフォームあるいは分野を越えて共通に利用できる標準パッケージの開発などが含まれます。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」領域に設けた領域アドバイザー8名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
 - ・書類選考においては1提案につき3名の領域アドバイザーが査読し評価する。
 - ・面接選考においては可能な限り多くの提案者から直接説明を受け、質疑応答を行う。
- 3) 10 年程度後に医療分野における高度治療や情報産業における精密製品設計等の「ものづくり」に役立つ次世代統合シミュレーション技術を確立するという戦略目標の達成に向けて貢献できる基盤整備として必要となる、基礎的・共通的な実用化の基盤を構築する研究を対象とする。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	40 名	9 名	4 名

5. 研究実施期間

平成 15 年 10 月～平成 19 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議:7 回

研究実施場所訪問:研究開始時に研究総括、技術参事が研究者を訪問。その後、研究計画策定時に適宜、研究者を訪問。

7. 評価の手続き

研究総括が各研究者から報告および自己評価を基に、アドバイザーの協力を得て行った。また、研究終了時に当領域が開催するシンポジウム(一般公開)等の参加者の意見を参考とした。

(評価の流れ)

平成 19 年 1 月	当領域の CREST チームと合同シンポジウムを開催
平成 19 年 3 月	研究期間終了
平成 19 年 3 月	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 19 年 3 月	研究総括による評価

8. 評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、研究を通して得られた新しい知見などの研究成果
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 研究結果

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」領域では H15 年度採択研究として分子流体シミュレーション技術(阪大川野研究者)、量子分子動力学シミュレーション技術(東北大久保研究者)、水素量子シミュレーション技術(横浜市大立川研究者)、ダイナミックボンド型分子動力学シミュレーション技術(早大渡邊研究者)を採択した。

本領域は、個人型研究とポスドク参加型研究のさきがけ研究と、さらに CREST 研究が加わった混合領域である。年 2 回開催される領域会議、年 1 回開催されるシンポジウムでは各種分野の研究者から様々な議論が交わされた。シンポジウムをきっかけとして、その後共同研究に発展した例もあることは非常に好ましい結果である。各研究者の研究結果は以下である。

川野研究者は、分子流体工学を基盤として、量子化学、生命科学、電子工学および材料科学を先端融合化した学際研究「バイオ・ナノ流動ダイナミクス」の学理構築と、実用に供する DNA ナノデバイス設計法の開発を目指した。具体的には DNA を導電性ナノ材料として捉え、その自己集合化現象を利用した固体基板上でのネットワーク形成とその性状解析、ポーラロンモデルによる導電性解析、量子化学計算と分子動力学シミュレーションを融合したマルチスケールマルチフィジックス解析を行った。実験、理論およびシミュレーションの最新技術を積極的に導入し、複眼的視野から DNA ナノデバイス創製に向けた解析技術の開発を行った。

久保研究者はこれまで研究者自身が開発してきた SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法と非平衡分子動力学法を統合化することで、量子論的に「化学反応ダイナミクス」を扱いながら、「摩擦、衝撃、応力、流体、伝熱、電場」との連成現象を解明可能な化学反応対応型連成現象シミュレータを世界に先駆けて開発した。本研究の結果、化学機械研磨プロセス、エッチングプロセス、化学気相堆積プロセスなど化学反応を伴う連成現象の量子論的解明を可能とし、従来は不可能であった新しい製造プロセス設計、材料設計を実現させることができた。

立川研究者は電子だけでなく水素原子核自身の量子揺らぎも含めた、新たな「水素系量子シミュレーション技術の構築」を目指した。具体的には水素原子核の量子効果を直接含めた計算手法の開発、本手法と従来手法を融合させた高精度分子理論プログラムの作成、および本手法の具体的検証を行った。特に本研究者が初めて提唱した多成分系分子軌道法をより高精度で大規模な系に適用可能となるようシミュレーション手法の構築を行った。本手法・プログラムにより、水素系が引き起こす様々な科学現象の起源を理論的に抽出し、分野を跨いだ横断的な理解が可能となった。

渡邊研究者は多元素化合物においても化学反応を表現できる万能原子間相互作用モデルの実現を目指し、原子間結合の所在を露わに記述し、その結合の滑らかな繋ぎ変えを表現する新手法“ダイナミックボンド型分子動力学法”の開発を行った。具体的には、結合手の所在を動的に決定する自由度を併せ持つ系のラグランジュ関数を定義し、原子核座標と結合手からなる新しい拡張力学系を創出した。本研究の結果、結合組み換えを再現する“ダイナミックボンド”の表現方法を確立し Si, O, H の 3 元素混在系用の相互作用モデルを完成させた。今後は次世代のゲート絶縁膜材料である Hf, O, Si 混在系など、多岐にわたる材料への展開も可能となった。

10. 評価者

研究総括 土居 範久 中央大学工学部情報工学科 教授

領域アドバイザー氏名(五十音順)

大蒔 和仁 産業技術総合研究所 研究コーディネーター
 小柳 義夫 工学院大学情報学部 学部長/教授
 武市 正人 東京大学大学院 情報理工学系研究科 研究科長/教授
 寺倉 清之 北海道大学 創成科学研究機構 特任教授
 東倉 洋一 情報・システム研究機構国立情報学研究所 副所長/教授
 三浦 謙一 情報・システム研究機構国立情報学研究所 教授
 宮原 秀夫*1 大阪大学 総長
 矢川 元基 東洋大学計算力学研究センター センター長/教授
 *1 H14年4月～H18年3月まで参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	4	33	37
口頭	51	19	70
その他	7	1	8
合計	62	53	115

※平成19年3月現在

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
2	1	3

(3) 受賞等

- ・川野聡恭
日本シミュレーション学会 論文賞(H17)
- ・久保百司
石油学会奨励賞(旭化成ケミカルズ賞)(H16.5)
触媒学会奨励賞(H17.3)
文部科学大臣表彰(若手科学者賞)(H18.4)

(4) 招待講演

国際 16件
国内 25件

別紙

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
川野 聡恭 (個人型) (兼任)	DNA ナノデバイス創製におけるシミュレーション技術の確立 (大阪大学)	大阪大学大学院基礎工学研究科教授 (東北大学大学院工学研究科 助教授)	53
久保 百司 (個人型) (兼任)	量子分子動力学法に基づく化学反応対応型連成現象シミュレータの開発 (東北大学)	東北大学大学院工学研究科 助教授 (同上)	41
立川 仁典 (個人型) (兼任)	水素系量子シミュレーション技術の構築 (横浜市立大学)	横浜市立大学大学院国際総合科学研究科 教授 (横浜市立大学総合理学研究科 助教授)	43
渡邊 孝信 (個人型) (兼任)	ダイナミックボンド型大規模分子動力学法の開発 (早稲田大学)	早稲田大学理工学術院 助教授 (同上 客員講師)	42

研究課題別評価

1 研究課題名:

DNA ナノデバイス創製におけるシミュレーション技術の確立

2 研究者氏名: 川野聡恭(研究期間 H. 15. 10~H. 19. 3)

3 研究のねらい:

フォトリソグラフィーおよびプラズマエッチングに基づく超微細加工技術は著しい発展を遂げてきたが、その加工溝幅のさらなる微細化には、光の波長に起因した技術的限界が近づきつつある。DNAは塩基対の π スタッキングを介した導電性を持つと言われ、線幅約2nmの導線として利用可能である。guanine-cytosine DNAがp型半導体、adenine-thymine DNAがn型半導体になることも実験的に示唆されているので、電子部品としての性質も合わせ持っている。また、自己組織化機能や分子認識機能を有し、生体との親和性も高いので、体内埋込型のセンサーとしても有望である。さらに、欧米では、DNAの熱変性機能やB型からZ型への構造転換機能を有効に利用し、これを駆動源としたDNAナノ機械の創製に関する基礎研究が進められている。本研究では、DNAの自己集合化機能を有効に利用したナノデバイス製造法について、最適設計手法の確立を目指した研究開発を理論ならびに実験の両面から行っている。DNAの機能発現やDNAナノ機械の製造は水溶液中で行われることから、水分子とDNAの相互干渉を特に重視する。また、温度、pHあるいは圧力といった製造工程の最適化に必要な工業的諸量の影響を的確に捉え、現象の時空間特性解明を主軸に置いた理論モデルおよびシミュレーション技術の確立を目的とする。すなわち、本研究は、分子流体力学を基盤として、量子化学、生命科学、電子工学および材料科学を先端融合化した学際研究「バイオ・ナノ流動ダイナミクス」の学理構築と、実用に供するDNAナノデバイス設計法の開発を目指す。

4 研究成果:

4.1 マイカ基板上におけるDNAネットワークのフラクタル次元解析

Poly(dA)-poly(dT)DNA50塩基対を含む水溶液をマイカ基板に滴下し、広がった水溶液を高純度窒素ガスで除去した後に原子間力顕微鏡による観察を行った。流体力学的に滴下水溶液の挙動を考察すると、滴下地点が特異点となるものの、そこから液膜が広がり、距離が離れるにつれてその広がり速度は遅くなる。これらの流速と液膜厚さは簡単な流体力学的解析で説明可能である。したがって、観測地点によってDNAネットワークの性状が異なる可能性があり、これは水溶液の流動という大きなスケールの連続体力学的な物理現象がDNAと基板原子の干渉というナノスケールの物理化学現象に影響を及ぼすことに相当する。図1は水溶液の滴下位置からの距離 r を変数として、2次元のフラクタル次元 D_2 および3次元の値 D_3 を計測したものである。ネットワークの画像からは際立った差異が見られないが、詳細に見当した結果、この r は D_3 への影響がほとんどないものの、 D_2 への効果が特徴的に現れることがわかった。 r と D_2 の関係を図2に示す。 D_2 は r

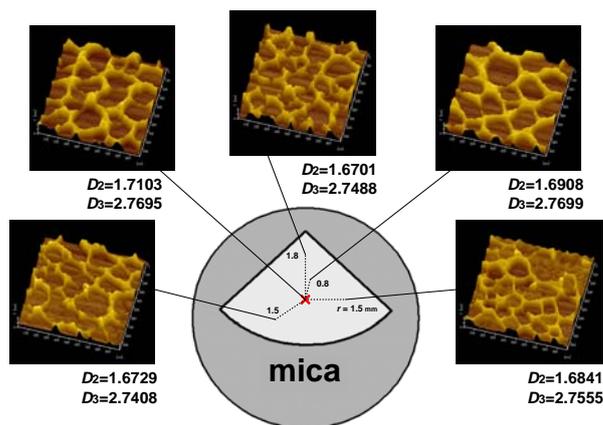


図1 マイカ基板に固着した DNA ネットワークの原子間力顕微鏡写真およびフラクタル次元

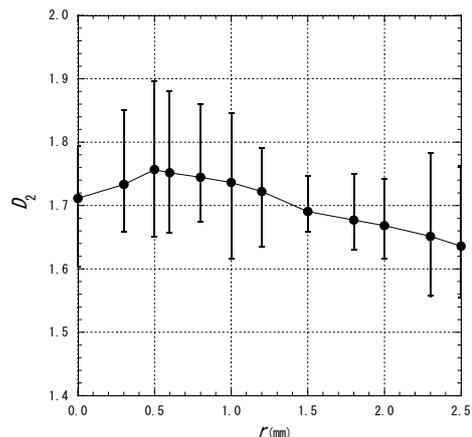


図2 水溶液滴下地点からの距離と二次元フラクタル次元の関係

に対してピーク値をとった後、徐々に減少している。これは、周囲の水分子の流動速度とほぼ対応しており、このようなマルチスケールマルチフィジクス現象を定量的に捉えることが世界に先駆けて可能となった。

4.2 DNAの電荷移動に関するポーラロン解析

DNAの電気伝導性は、ワトソンとクリックがこの2重螺旋構造(B型DNA)を決定して直ちに指摘された特性である。すなわち、DNAの塩基対間隔が約0.34nmであるB型DNAにおいて、塩基対間における電子の π 軌道が交わることから、電気伝導性が理論的に予想された。また、DNAのグアニンは他の塩基対に比べて酸化電位が突出して低く、外界からの物理化学的刺激によって電子を放出しやすい特性を有する。したがって、DNAにホールが生じやすくなり、poly(dG):poly(dC)DNAがp型半導体としての特性を有する可能性の理論的背景になっている。しかし、実験は、DNAと電極のインターフェース構築が難しいこと、DNA分子周囲の水分子を完全に除去することが困難であることに起因して、現在も、超伝導体説から絶縁体説まで諸説が著名雑誌で紹介されているような現状で、定説が確立されていない。一方、理論の分野ではDNAの電気伝導に関し米国物理学会を中心にポーラロン伝導解析が活発になされている。ここでは、図3のような理論モデル、すなわち、DNAのモデル化による分子動力学と電子の挙動に関するシュレーディンガー方程式のカップリング解析を行った。典型的なマルチスケールマルチフィジクス解析となるが、これらを取り持つパラメータは未解明のものが多く、従来の文献から採用している。特筆すべきは、研究の独自性を「水分子の熱振動(流動)」におき、解析に温度の概念を導入できたことにある。これは、「ものづくり」の視点から言えば、極めて重要な基礎知識であり、量子化学計算では得られない知見であるから、報告者が提唱している「バイオ・ナノ流動ダイナミクス」という新しい学術体系の根幹部分とも言える。図4はDNAのポーラロン伝導性に関する温度の影響を示している。図4の赤線の傾きが移動速度に対応しており、図4から明らかなように、DNAの電気

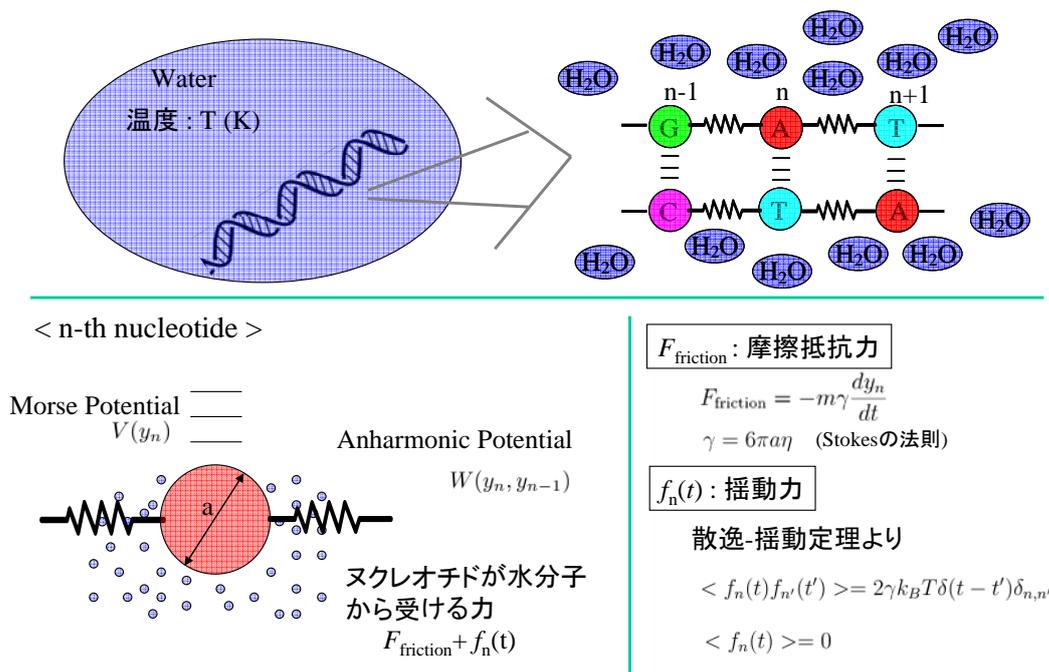


図3 DNAの電気伝導に関するポーラロン解析モデル

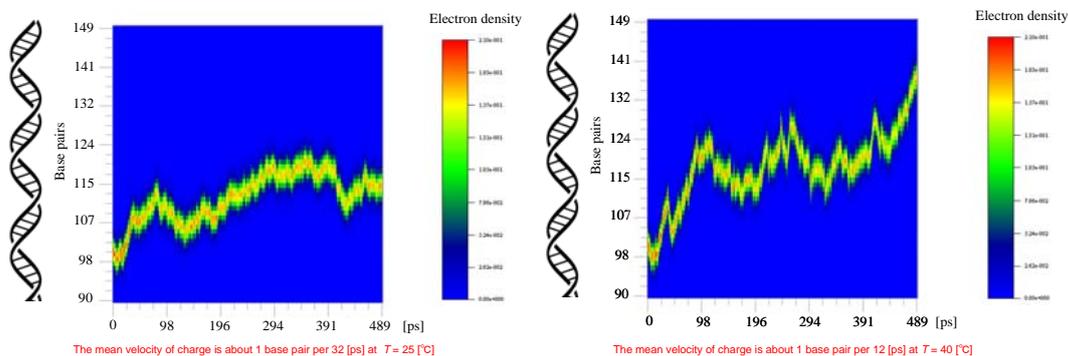


図4 DNAのポーラロン伝導に及ぼす温度の影響
(左: $T=25^\circ\text{C}$, 右図: $T=40^\circ\text{C}$)

伝導の温度依存性が、金属的というよりむしろ半導体的であることに対応しており、諸説乱立するDNAの電荷移動メカニズムに対し、ひとつの示唆を与えるものである。ただし、本研究はモデル化の段階からポーロン伝導を仮定しているため、このような結果になることは当初から予測できなくもないが、少なくとも、周囲水分子の熱ゆらぎの影響を定量的に示すことができたのは大きな成果であると言える。

4.3 大変形を伴うDNAの分子動力学シミュレーション

報告者は、広く知られている AMBER 力場を改良し、生体高分子の大変形や高温条件にも対応した力場ポテンシャルを提案し、並列化 MD シミュレーションにおいて、その有用性を確認して

いる。すなわち、結合項を次のようなモースポテンシャルに変換した独自のコードを作成した。

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{(morse) bonds}} D_e \left[1 - e^{-a(r-r_{eq})} \right]^2 + \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right]$$

右辺第一項は、 $r=r_{eq}$ を仮定して線形近似すれば、AMBERコードにおける右辺第一項と一致するため、我々のモデルは従来のモデルを完全に含有し、しかも、大変形挙動の取り扱いが可能となるように拡張されたことになる。物質毎のパラメータも簡単な理論解析により、既存のデータベースを利用して決定することができる。ここでは、水素終端したSiO₂基板に固着する10塩基対poly(dA)・poly(dT) DNAの流動ダイナミクスシミュレーションを行った。シミュ

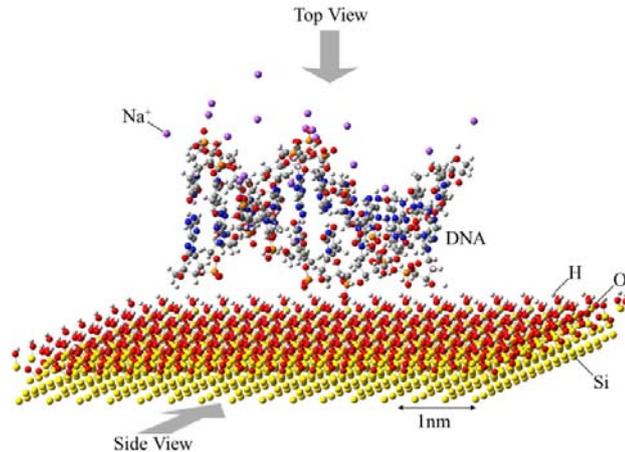


図5 コンピュータシミュレーションの初期条件(水分子を除く)

レーションモデルの概略とDNAの初期位置に関する計算条件を図5に示す。明瞭な可視化のため、周囲のH₂O分子は描画していない。図5に示す視点でのMDシミュレーション結果を時間毎に並べたものを図6に示す。計算の初期においてカウンターカチオンがDNAから分離し、負に帯電したリン酸基がSiO₂基板に引き寄せられていく様子が分かる。 $t=3000\text{ps}$ になるとDNAは基板に固着しているようである。基板表面からのDNA構成原子の最大高さは1.57nmであり、SiO₂基板を用いた実験結果(省略)とも、初期直径以下となってDNAが基板に固着しているという点で良く一致している。ただし、リン酸基が強く基板に引き寄せられており、それに伴ってDNAの二重鎖が崩壊していることが分かる。表面電荷は本計算では近似的に全て+1(Hに付加)としているが、この程度の電荷でもDNAの形状が大きく崩れるため、基板に固着したDNAを用いる工業応用分野では、表面電荷の分布や蓄積に細心の注意を払う必要がある。

4.4 粗視化モデルによるDNA分離デバイスの考案

DNAの分離は、遺伝子工学や分子生物学の分野において、非常に重要な技術の一つである。溶液中でのDNAの移動度は長さに依存しないため、電気泳動にはゲルが良く用いられる。しかし、このゲル電気泳動法は、適用できるDNAの長さに限界があったり、また一般的に分離に長い時間を要するなど、欠点が多い。これに対し、本研究では、微小な電極を周期的に配置したマイクロ流路を考えた(図7)。流路に電場が印加されると、高分子は電極から生じる電場から弱い拘束を受けながら流路内を移動する。この効果によって、高分子の移動度にサイズ依存性が

生じる。また、電極の電位を変化させる事で移動度のサイズ依存性を調節できる。ここでは、このような流路を開発する為の基礎研究として、強く帯電した鎖状高分子(DNA)の運動の3次元シミュレーションを紹介する。

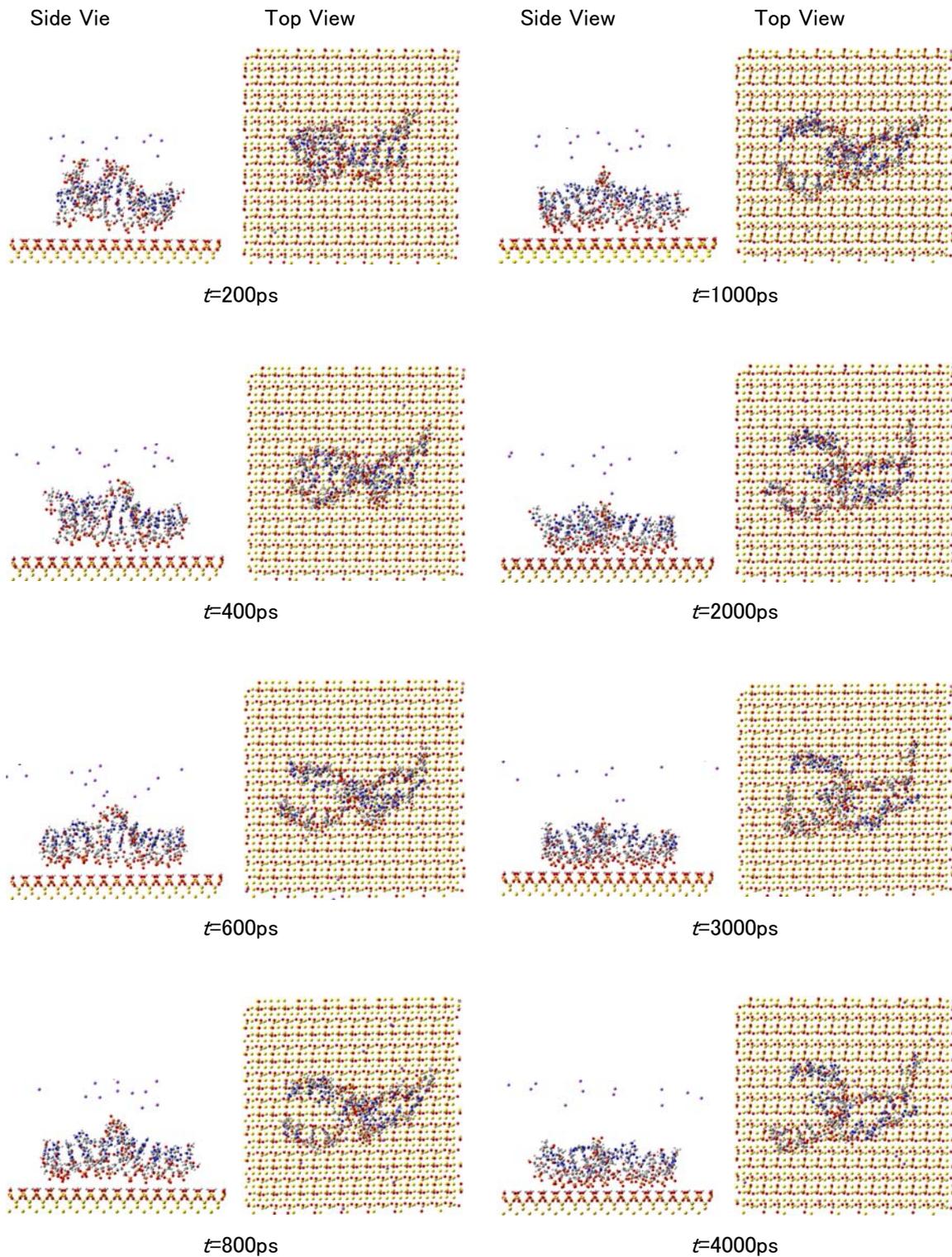


図6 SiO₂基板近傍における10bp poly(dA)·poly(dT) DNAの流動と固着の分子動力学シミュレーション

荷電高分子として、ここではDNAを考える。これをBead-Spring (BSモデル)によって粗視化して記述し、周期的に電極を配置した流路内での運動をシミュレーションする。ビーズの総数を N とし、それぞれ $-|q_{net}|$ の電荷を持つとする。ビーズを連結するバネは、距離を r として、ポテンシャル

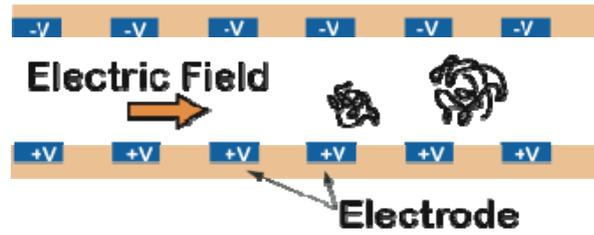


図7 提案する DNA 分離デバイスの模式図

$V^{\text{sp}} = kr^2/2$ で表される線形バネとし、全てのビーズ間には、 $r < \sigma$ で働くLennard-Jones型の斥力を仮定する。ここでバネ定数 k は、交差した鎖がすり抜けられないようにするため、 $k=100k_B T$ と十分大きく選んだ。 k_B はボルツマン定数である。ビーズ間の平均距離は、およそ $\approx 0.84\sigma$ となる。

位置 r_i にある番目のビーズの運動は、次の力の釣り合いの方程式

$$\mathbf{F}_i^{\text{drag}} + \mathbf{F}_i^{\text{rand}} + \mathbf{F}_i^{\text{el}} + \mathbf{F}_i^{\text{int}} = 0$$

で記述される。まず $\mathbf{F}_i^{\text{drag}}$ は、ビーズの速度に比例する摩擦抵抗で、その係数を ζ とし $\mathbf{F}_i^{\text{drag}} = -\zeta \dot{\mathbf{r}}_i$ と表す。 $\mathbf{F}_i^{\text{rand}}$ はランダム力、 $\mathbf{F}_i^{\text{el}} = -q\nabla\phi$ はビーズが電場から受ける力である。最後の項 $\mathbf{F}_i^{\text{int}}$ は、ビーズ間斥力とバネによる力を表す。計算では $\sigma(=1)$ を100nmとした。また、簡単の為に、壁とビーズの間には、ビーズ間相互作用と同じ形のLennard-Jones型の斥力が働くことと仮定した。電場 $-\nabla\phi$ は境界要素法を用いて求め、時間発展は2次のStochastic Runge-Kuttaアルゴリズムによって計算した。

流路のサイズを $(L_x, L_y, L_z) = (60, 20, 20)$ の矩形とし、底面に流路の幅と同じ長さの正方形の電極を周期的に配置する(間隔は電極幅の3倍とした)。流れ方向に静的な一様電場 $E_0 = k_B T / l |q_{net}|$ を与え、極板間に電圧 V を印加したときの、BS鎖の運動と流れ方向の移動度に注目して、シミュレーションを行った。図8に $V/E_0 \neq 1.15$ としたときの、ビーズの数と移動度の関係を示した。長さが短いと、鎖は電極に拘束されたままであるが、 N が或る値を超えたところで、移動度は急に増加し、一定値へ近づく。BS鎖が引き剥がされる「きっかけ」は熱振動によって作られるので、移動度はビーズの数 N (\leftrightarrow DNAの長さ)に依存してくる。一方、電圧の上昇とともに、移動度は単調に減少し、ある所で0になる振る舞いが得られる(図9)。すなわち、電極に印加する電圧の値を変えることで、移動度が上昇を始めるDNA長さを容易に変化させることができる。

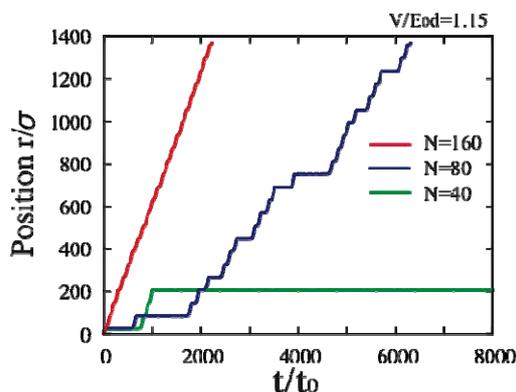


図8 DNA 流動様式の長さによる変化

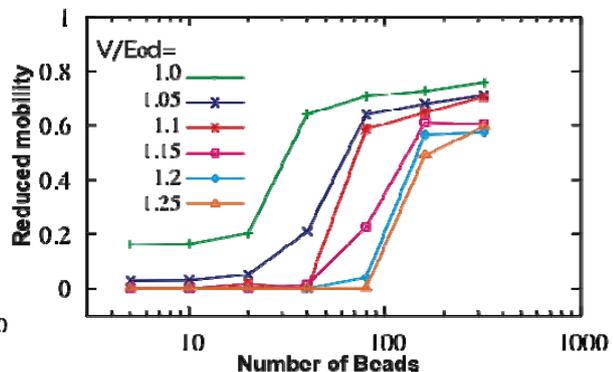


図9 印加電圧とDNA 移動度の関係

5 自己評価

DNA を導電性ナノ材料として捉え、その自己集合化現象を利用した固体基板上でのネットワーク形成とその性状解析、ポーラロンモデルによる導電性解析、量子化学計算と分子動力学シミュレーションを融合したマルチスケールマルチフィジックス解析を行った。実験、理論およびシミュレーションの最新技術を積極的に導入し、複眼的視野から DNA ナノデバイス創製に向けた解析技術の開発を目指した。

さきがけ研究採択の好機を捉え、分子流・プラズマ流体力学の研究分野から、バイオナノテクノロジー分野へ新たな展開を期した次第であるが、原子集団が固有の機能を有するという深い学術的興味を持ち続けることができた一方で、生体高分子における機能発現やシステムの複雑さに起因して、定量化の困難さや構築した理論・シミュレーションモデルの未成熟さに悩まされるが多かった。

そこで、原子間力顕微鏡、Gaussian および AMBER など、市販の装置およびソフトウェアを援用し、新たな分野での研究手法の基礎を学び、DNA ナノデバイス創製に必要な不可欠な学術データの蓄積に注力した。ただし、既製品の活用のみ依存した研究遂行体制を断固としてとらず、独自技術の構築や新概念の提案を常に心がけた。研究は全て実験等との対比による妥当性の検証に重点を置きながら多角的に行ったが、主用部分のアプローチ手法に応じて、実験、理論、シミュレーション研究に分類し、これらの自己評価を記述する。

実験的研究では、マイカ基板、シリコン系基板、カーボン系基板を用い、好適な実験条件を見出すとともに、水中での基板原子と DNA 構成原子の相互作用に注目して、基板に固着した DNA ネットワークの性状定量化手法を提案した。DNA ネットワーク性状はボックスカウンティング法に基づくフラクタル次元解析を用いて行うこととし、原子間力顕微鏡から得られた3次元画像を読み込み、検査体積を大きく変化させてフラクタル次元を導くプログラムを開発した。その後、現時点では、概念的な物理学的研究の域を脱していないが、チューリングの反応拡散波により、DNA ネットワーク性状の模擬が可能であることを見出した。ナノの世界における生体高分子の自己集合化現象をこのような流体力学的な場の理論によって考察可能であることは驚きであり、動物の皮膚や自然界の渦等におけるパターン形成に関連して、知的好奇心が大いに刺激された。

理論的研究では、ポーラロンモデルによる DNA の導電性解析、電子衝突による直接および間接的 DNA 損傷の解析を行った。シュレーディンガー方程式と分子動力学法のカップリング、電子衝突理論等に基づいて、独自の物理モデルの提案、解析プログラムの開発、過去の実験結果との比較によるモデルおよびシミュレーション技法の検証を行った。DNA ネットワーク導電性解析を原子間力顕微鏡で行う装置を導入したが、電極と DNA とのインターフェース部分の構築や DNA 表面に残留した水分子の影響を取り除くことが困難で、現在も実験は難航している。そこで、実験と並行して、ポーラロン解析を行い、その定性的特長をつかむことにも注力した次第である。特に、DNA 分子の周囲にある水分子の熱振動を効果的にモデリングして、周囲液体の温度がポーラロン伝導に及ぼす影響を明らかにした。電子衝突による DNA 損傷の研究では、2005 年、日本シミュレーション学会から論文賞が授与された。

シミュレーション研究では、広く知られている AMBER 力場を改良し、生体高分子の大変形や高温条件にも対応した力場ポテンシャルを提案し、並列化 MD シミュレーションにおいて、その有用性を確認している。生体高分子と無機基板との干渉を的確に取り扱える市販ソフトは少なく、この点に独自性と将来性を見出した国内企業2社との共同研究を進めた。派生関連技術として、プラズマディスプレイおよびリチウムイオン二次電池の荷電粒子シミュレーションによる数値設計手法を確立し、的確な物理モデル構築のみでなく、アルゴリズムや数値スキームの開発においてその高速化や安定化が可能になった。国内企業の研究顧問に就任して、これら製品の量産化と普及にも貢献できた。米国で 2004 年にコンピュータシミュレーション技術に関する国際会議 (5th International Symposium on COMPUTATIONAL TECHNOLOGY FOR FLUID / THERMAL / CHEMICAL / STRESSED SYSTEMS WITH INDUSTRIAL APPLICATIONS / San Diego (La Jolla), California, USA) を主催し、工学分野でのシミュレーション技術で、世界を先導することもできたと考えている。さきがけ領域会議における異分野のシミュレーション研究者との交流は大変良い刺激になり、特に量子化学の大規模計算手法を取り入れていくことの重要性、既存の分子動力学シミュレーションを生体高分子に適用する際の問題点が明確になった。今後の研究課題として、生体高分子における表面電荷の時間変化を考慮したシミュレーション技法、原子間距離の拘束技法、水和構造をよりの確に表現できる溶媒モデルの開発を行いたいと考えている。これらは生体高分子の機能をより精密に捉えるため、そして、計算時間の簡略化と精度の確保を行うためである。一方、DNA の粗視化モデルを用いた流動シミュレーションを行い、ランジュバン方程式とマクスウェル方程式のカップリング技術を確立した。その結果、マイクロ流路と微小電極を用いて、DNA の分離を高速・安価に行うことが可能であることを示唆した。これは各種の医療検査チップや、miRNA の分離にも適応することができるので、新たな生体デバイス創製手法として非常に有用であると考えている。

さきがけ研究に関し、多大なる貢献と助力のあった博士研究員と博士課程大学院生がアカデミックポジションの常勤職を得ることができ、また、博士課程に進学した大学院生二名が学術振興会特別研究員(DC)に採用された。新分野進出に伴い、上記の協力者には、ゼロからのスタート、暗中模索の辛い研究生活を強いてしまったが、結果として、協力者全員が適切な社会的外部評価を得たことは非常に大きな喜びであった。今後、学術振興会特別研究員(PD)の外部からの受入と新たな企業との共同研究契約も予定している。また、さきがけ研究期間中、報告者自身もテニユアの教授職を得ることができ、当該研究のさらなる発展と後進の育成を期すとともに、学術の深化と直接的な社会貢献を目指すのに十分な環境が整いつつあると実感している。

6 研究総括の見解:

川野研究者は、DNA の自己集合化機能を有効に利用したナノデバイス製造法について、最適設計手法の確立を目指した研究開発を理論ならびに実験の両面から行った。シミュレーション研究では、広く知られている AMBER 力場を改良し、生体高分子の大変形や高温条件にも対応した力場ポテンシャルを提案し、並列化 MD シミュレーションにおいて、その有用性を確認したことを評価する。また、DNA の粗視化モデルを用いた流動シミュレーションではマイクロ流路と微小電極を

用いて、DNA の分離を高速・安価に行うことが可能であることを示している。

今回のさきがけ研究を基に実用に供する DNA ナノデバイス設計法の開発を進展させ、分子流体力工学を基盤とした各種融合的研究への展開を期待する。

7 主な論文等:

論文 (16 件)

Naoto SHIMIZU, Satoyuki KAWANO, and Masanori TACHIKAWA

Electron Correlated and Density Functional Studies on Hydrogen-Bonded Proton Transfer in Adenine-Thymine Base Pair of DNA

J. Molecular Structure, Vol. 735-736 (2005), pp. 243-248.

Satoyuki KAWANO

Fractal Dimension Analysis in Self-Assembled Poly(dA)·Poly(dT) DNA Network on Mica Surface

JSME. Int. J., Ser. B., Vol. 48(2005), pp. 191-195.

Youhei MARUYAMA, Masanori TACHIKAWA, and Satoyuki KAWANO

Ab Initio Study of DNA Double-Strand Breaks by Hydroxyl Radical

JSME. Int. J., Ser. B., Vol. 48(2005), pp. 196-201.

Satoyuki KAWANO and Youhei MARUYAMA

Mathematical Model for Polaronic Effects of Charge Transport in DNA

JSME. Int. J., Ser. B, Vol. 48(2005), pp. 456-463.

Shin-ichiro NAGAIRO, Satoyuki KAWANO, and Hidetoshi KOTERA

Separation of Long DNA Chains Using a Nonuniform Electric Field: A Numerical Study

Phys. Rev. E., Vol. 75(2007), pp. (011902-1)-(011902-5).

特許 (0 件)

受賞 (1 件)

川野聡恭, 丸山洋平

電子衝突による DNA らせん崩壊の量子力学的アプローチ

シミュレーション、第 23 巻, 第 1 号(2004), pp.36-41.

日本シミュレーション学会、論文賞

2005 年

招待講演 (8 件)

川野聡恭

DNA ナノデバイス創製におけるシミュレーション技術

CAE 懇話会、第 2 回関東 CAE 懇話会

東京、2003 年 12 月.

川野聡恭

バイオ・ナノ流動ダイナミクスの数理と応用

早稲田大学理工学部

東京、2004 年 4 月.

Satoyuki KAWANO

Flow Dynamics toward Medical and Welfare Issues

International Symposium on Perspective on Flow Dynamics for 21st Century Critical Issues

Sendai, November 2004.

川野聡恭

日本機械学会関西支部流体力学懇話会

マルチスケール・マルチフィジックス CFD による電子デバイスの数値設計(事例紹介:プラズマディスプレイ、リチウムイオン二次電池、DNA ナノデバイス)

大阪、2006 年 1 月.

川野聡恭

DNA ナノデバイス創製におけるシミュレーション技術

大阪大学蛋白質研究所セミナー「ケミカルバイオロジーの進展と生命科学研究の新たな展開」

大阪、2006 年 11 月.

他の参考事項

解説論文等 7 件

英文書籍(編集) 4 件

著書(分担執筆) 2 件

国際会議の主催(共同) 1 件

国内会議の主催(オーガナイザ) 4 件

研究課題別評価

1 研究課題名:

量子分子動力学法に基づく化学反応型連成現象シミュレータの開発

2 研究者氏名: 久保百司

3 研究のねらい:

半導体・エレクトロニクス分野の製造プロセス設計、材料設計において、化学反応、摩擦、衝撃、応力、流体、伝熱、電場などが複雑に絡み合った連成現象の理解が重要課題となっている。従来、連成現象の理論的検討には有限要素法などが活用されてきた。しかし、「化学反応」の解明には量子論的アプローチが必須であり、従来法の発展だけでは「化学反応を伴う連成現象の解明」というブレイクスルーを成し遂げることはできない。そこで、本研究では研究者が開発してきた SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法と非平衡分子動力学法を統合化することで、量子論的に「化学反応ダイナミクス」を扱いながら、「摩擦、衝撃、応力、流体、伝熱、電場」との連成現象を解明可能な化学反応型連成現象シミュレータを世界に先駆けて開発することを目的とした。これにより、化学機械研磨プロセス、エッチングプロセス、化学気相堆積プロセスなど化学反応を伴う連成現象の量子論的解明を可能とし、従来は不可能であった新しい製造プロセス設計、材料設計を実現させる。

4 研究成果:

(1) 化学反応を伴う連成現象シミュレータの開発 (図 1)

①「摩擦場と化学反応」の連成現象シミュレータの開発

Si 半導体の超平坦化技術として重要な化学機械研磨プロセスにおける「摩擦場と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、砥粒に対して基板方向に一定の圧力をかけ、さらに砥粒を基板に平行に一定速度で移動させるアルゴリズムを導入することで上記プログラムを開発した。

②「衝撃と化学反応」の連成現象シミュレータの開発

Si 半導体の微細加工技術として重要なエッチングプロセスにおける「衝撃と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、一定のエネルギーを持ったエッチャント分子を基板に照射するアルゴリズムを導入することで、上記プログラムを開発した。また、Si 半導体の微細形成技術として重要な化学気相堆積プロセスにおける「衝撃と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムも開発した。特に堆積過程に伴う粒子数の増減を扱う必要があるため、計算ステップ毎にハミルトニアン行列、重なり積分行列等のサイズを可変にすることで、粒子数の増減が可能なプログラムを開発した。さらに、Si 半導体のドーピング技術として重要なインプラネーションプロセスにおける「衝撃と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、様々なエネルギーを持ったドーパントを、様々な初期配置、傾斜角、回転角で基板に照射するアルゴリズムを導入することで上記プログラムを開発した。

③「流体と化学反応」の連成現象シミュレータの開発

Si 半導体の化学機械研磨プロセスにおいて、摩擦場によって溶液が「流れ」を形成するとともに、この流体が摩擦

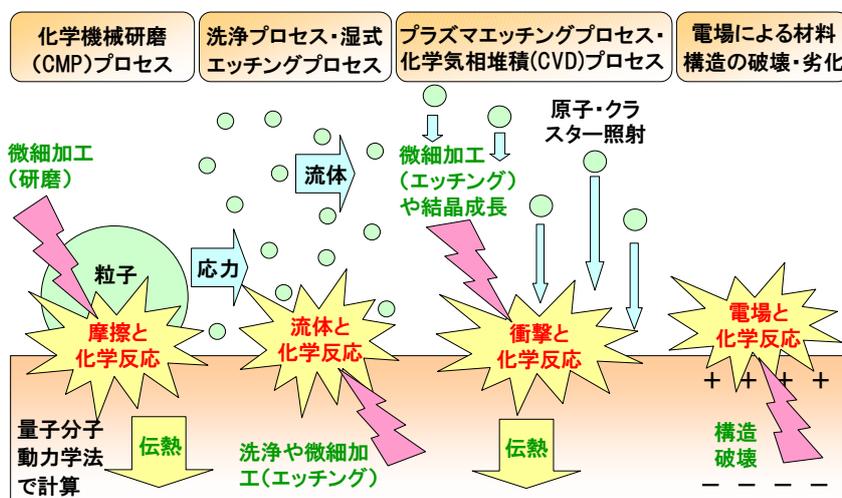


図 1 開発した量子分子動力学法に基づく化学反応型連成現象シミュレータの模式図

場における化学反応に影響を与える「流体と化学反応と摩擦場」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。さらに、バイオ分野における生体膜透過プロセスを解明するために、ポテンシャル勾配の存在によって流れ場が存在する系において、「流体と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。

④「電場と化学反応」の連成現象シミュレータの開発

電場下におけるプラズマディスプレイ材料の耐久性評価を行うために、「電場と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、量子分子動力学計算のハミルトニアンに電場の項を導入することで、上記プログラムを開発した。

⑤「光と化学反応」の連成現象シミュレータの開発

申請時の研究計画にはなかったが、光による振動励起によって化学反応を誘発させるプロセスをシミュレーションするために、「光と化学反応」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、赤外光照射のエネルギーに相当する速度を分子の振動方向に与えることが可能なアルゴリズムを導入することで、上記プログラムを開発した。

⑥「電場と化学反応と電子輸送」の連成現象シミュレータの開発

申請時の研究計画にはなかったが、絶縁体が電場により化学反応を含む構造破壊を起こし、それに伴い電気伝導度が増加する絶縁破壊現象を解明するために、「電場と化学反応と電子輸送」の連成現象を解明可能な量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には量子分子動力学法に基づく電気伝導度シミュレータを開発し、さらに電場下での電気伝導度変化を計算可能なアルゴリズムを導入することで上記プログラムを開発した。

⑦「電子輸送と伝熱」の連成現象シミュレータの開発

申請時の計画にはなかったが、電子伝導に伴う熱伝導度を予測可能な「電子輸送と伝熱」の連成現象シミュレータを開発した。具体的には、量子分子動力学法に基づく電気伝導度シミュレータを用いて得られた電気伝導度から、Wiedemann-Franz 則により電子伝導に伴う熱伝導度を予測可能な方法論を開発した。

(2)大規模計算を可能とする高速計算プログラムの開発

①部分対角化法に基づく高速計算プログラムの開発(図 2)

電子密度変化の激しいフェルミ準位近傍の分子軌道のみを毎ステップ精密に対角化し、それ以外の軌道を粗視化することで高速計算を実現する部分対角化法を開発した。特に、時間経過に伴い、化学反応に関与するフェルミ準位近傍の分子軌道数が増えるため、対角化を行う行列の大きさが可変なプログラムを作成した。本手法により、以前の SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法に比較して、25 倍以上の高速化に成功した。これは、従来の第一原理分子動力学法と比較すると 10 万倍以上の高速化を実現したことを意味する。

②動的ハイブリッド法に基づく高速計算プログラムの開発

化学反応が起こるサイトを量子分子動力学法で、それ以外の部分を古典分子動力学法で計算を行う動的ハイブリッド法を開発した。特に、化学反応の進行に伴い時々刻々と変化する化学反応サイトに追従して、量子論で扱う領域を変化させることで、大規模系における連成現象に対応した高速化を実現したことが特徴である。また、量子論で扱う領域の末端を水素原子ではなくイオン化ポテンシャルなどのパラメータを操作した仮想的原子で終端することで、高精度計算を実現した。

(3)複雑な連成現象の視覚化を可能とする 3 次元グラフィックインターフェイスの開発

開発済みの古典分子動力学用 3 次元グラフィックインターフェイスを基本に、分子軌道の描画機能、原子の電荷の表示機能、軌跡の描画機能、動画の作成機能を追加することで、複雑な連成現象の視覚化を可能とする 3 次元グラフィックインターフェイスを開発した。

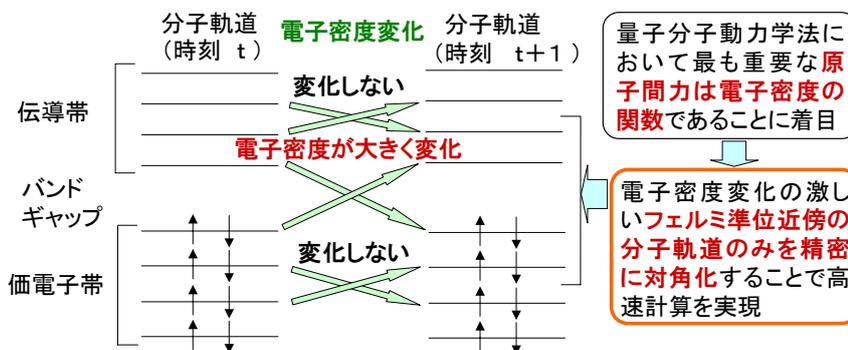


図 2 開発した部分対角化法の模式図

(4) 開発シミュレータの連成現象解明への応用と製造プロセス設計・材料設計の実現

① Cu 表面の化学機械研磨プロセスの解明

開発した「摩擦場と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、酸化された Cu(111)面のアルミナ砥粒による化学機械研磨プロセスシミュレーションを実現した。その結果、摩擦によって Cu 原子が結合生成と結合解離を繰り返す化学反応ダイナミクス、Cu 原子の脱離ダイナミクスを明らかにした。

② Si酸化膜表面のCeO₂砥粒による化学機械研磨プロセスの解明と砥粒の理論設計

開発した「摩擦場と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、Si酸化膜表面のCeO₂砥粒による化学機械研磨プロセスのシミュレーションを実現した。摩擦化学反応によるSi酸化膜内の結合の切断、CeO₂砥粒内の結合の切断、Si酸化膜-CeO₂砥粒間の結合生成ダイナミクスを明らかにした(図 3)。さらに、ZrO₂砥粒を用いた場合との違いについて検討し、CeO₂砥粒の場合にはCeO₂砥粒とSi酸化膜の間に化学反応が起こるのに対し、ZrO₂砥粒の場合にはZrO₂砥粒とSi酸化膜の間に化学反応が起こらず、機械的研磨のみが起こることを明らかにした。これは、Ceは3価と4価の電子状態を取りうるため界面で酸化還元反応が起こりやすいのに対し、Zrは2種類の酸化状態を取らないため化学反応が起こりにくいことが原因であることも明らかにした。これら結果より、機械的研磨しか起こさないZrO₂砥粒よりも、化学反応と機械的研磨の連成現象を起こすCeO₂砥粒の方が、表面平坦化に適していることが予測された。さらに、開発した「摩擦場と化学反応と流体」の連成現象シミュレータを活用し、ZrO₂砥粒とSi酸化膜の間に多数の水分子を配置した系について化学機械研磨シミュレーションを行った。その結果、水分子が摩擦場において「流れ場」を形成し、この流体がSi酸化膜表面で解離反応を起こす連成現象を明らかにした。

③ シリコン酸化膜表面のエッチングプロセスの解明

開発した「衝撃と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、Si酸化膜表面のCF₂分子によるエッチングプロセスのシミュレーションを実現した。図 4(a)にシミュレーションモデルを、図 4(b)、(c)にCF₂分子の照射エネルギーが5eV、10eVの場合の結果を示す。図より照射エネルギーが5eVと小さい場合にはCF₂分子が表面で反射されるのに対し、

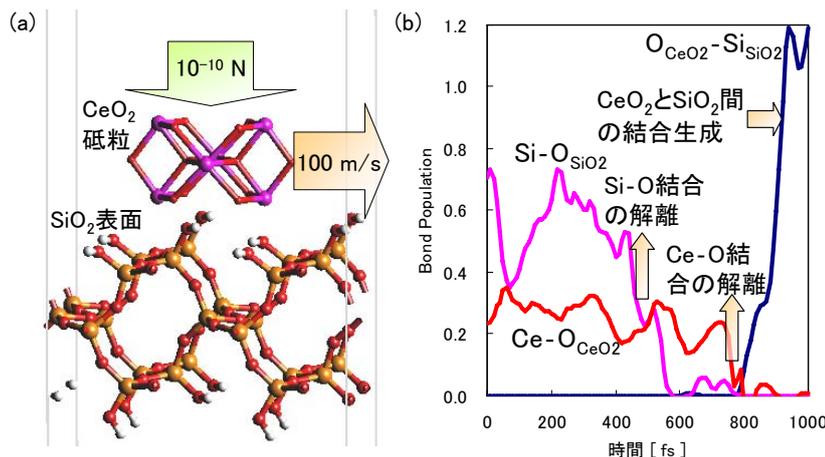


図 3 (a)CeO₂砥粒によるSiO₂表面の化学機械研磨プロセスシミュレーションのモデル図と (b)シミュレーションによって得られた2原子間の Bond Population 変化

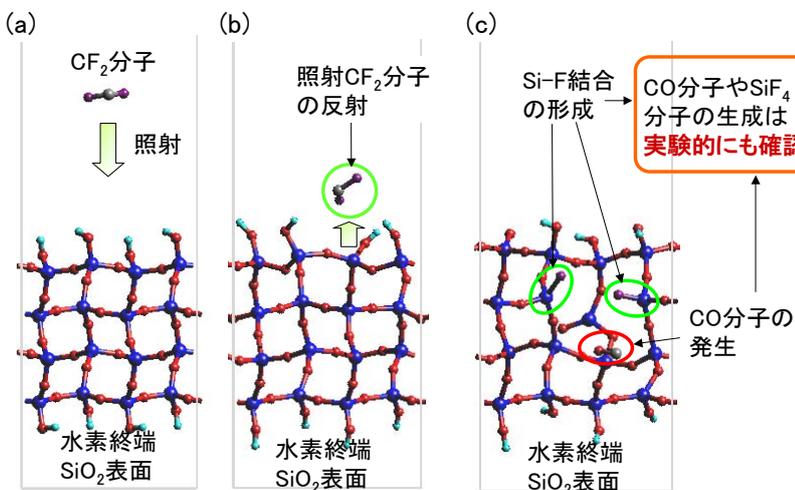


図 4 (a)CF₂分子によるSiO₂表面のエッチングプロセスのシミュレーションモデル、(b)CF₂分子を5eVで照射した場合のシミュレーション結果、(c)CF₂分子を10eVで照射した場合のシミュレーション結果

照射エネルギーが 10eVと高い場合にはCF₂分子が化学反応を起こし、CO分子を生成する化学反応ダイナミクスが解明された。実験的にもエッチングによりCO分子の生成が確認されており、開発シミュレータの有効性が示された。

④酸化物基板上での結晶成長プロセスの解明

開発した「衝撃と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、MgO(001)面上での MgO 薄膜の成長プロセスシミュレーションを実現した。その結果、MgO 薄膜が2次元のエピタキシャル成長をする様子が明らかにされた。実験的にもMgO(001)面上においてMgO 薄膜は(001)配向で、Layer-by-Layer 成長することが明らかにされており、計算結果は実験結果とよく一致する。一方、同じくMgO(001)面上にPd 原子を析出させたところ、3次元的な粒子成長によってPd 微粒子が形成される様子が明らかにされた。実験的にも、MgO(001)面上においてPd は粒子状の成長をすることが明らかにされており、これらの成果は開発シミュレータの有効性を示すものである。

⑤シリコン表面へのBF₂インプラネーションプロセスの解明

次世代半導体デバイスの創製には極浅ドーピングの実現が必須である。本課題においては、Bが結晶軸方向に拡散し、深い位置に到達するチャネリングが問題点である。この問題の解決には、Bよりも重いBF₂分子の照射が期待されている。そこで、「衝撃と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、Si(001)面へのBF₂のインプラネーションシミュレーションを行った(図5)。その結果、BF₂は60ステップで解離反応を起こし、BF₂照射によってもBドーピングが実現できることが示された。またB照射の場合に比べ、より浅い位置へのドーピングが実現できることも明らかにされた。

⑥シリコン表面への極浅ドーピング実現のためのアモルファス化プロセスの解明

前述の極浅ドーピングを実現する手法の第2案として、Si表面のアモルファス化後にBのインプラネーションを行い、その後Si表面の再結晶化を行うプロセスが注目されている。そこで、Si(001)面へのGe照射によるアモルファス化、その後のBインプラネーションについて検討を行った(図6)。その結果、Si表面のアモルファス化によりB原子の極

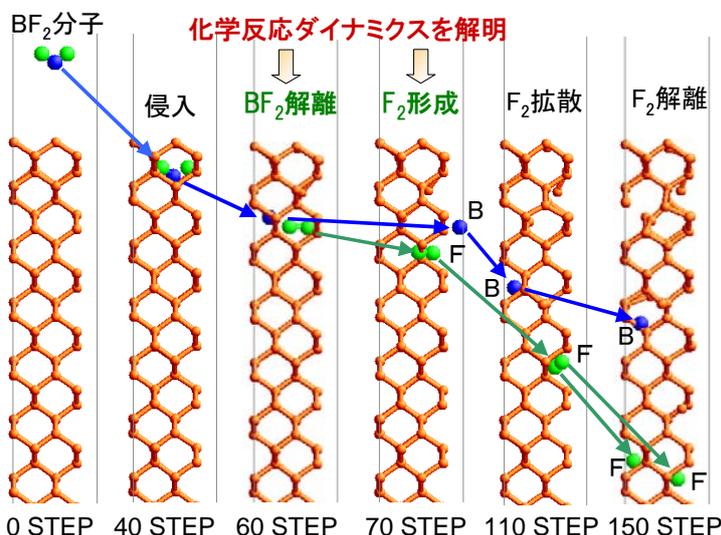


図5 Si(001)面へのBF₂分子のインプラネーションシミュレーション結果

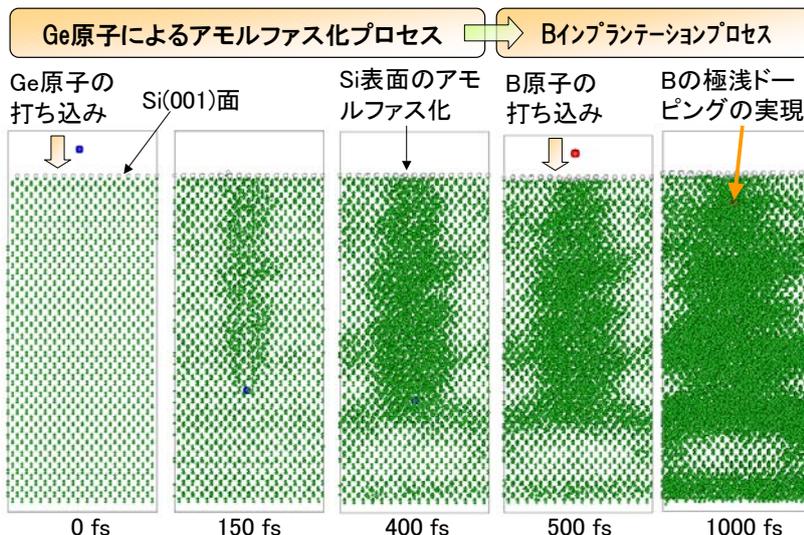


図6 Si(001)面へのGe照射によるアモルファス化プロセスとその後のBインプラネーションプロセスのシミュレーション結果

浅ドーピングを実現できることが示された。またこの結果は、開発した連成現象シミュレータの発展により、一連の半導体プロセスを連続的にシミュレーション可能な半導体プロセスシミュレータを開発できることを示している。

⑦Si(001)面におけるB原子の off-axis インランテーションプロセスの理論設計

前述の極浅ドーピングを実現する手法の第3案として、B原子の off-axis インランテーションが期待されている。そこで、様々な初期位置からB打ち込みの傾斜角、回転角を変化させて合計734回ものシミュレーションを行い、最適打ち込み角の設計を行った。その結果、表1に示すように傾斜角7度、回転角45度の時に最も浅い位置にドーピングを行えることを予測した。最適傾斜角が7度という結果は以前の実験結果に一致するとともに、実験的には明らかにされていない回転角の最適化を実現した。さらに、動的ハイブリッド法の導入により300Åもの深さを有する大規模モデルのシミュレーションを実現した(図7)。この成果は、開発シミュレータが実際の半導体プロセスと同じスケールで議論できる手法であることを意味する。

⑧Si表面における「光と化学反応」の連成現象プロセスの解明

クリーンかつ無害な次世代エネルギーとして水素が注目されている。この水素を効率的に製造する方法として、著者らはSi表面上で低エネルギーの赤外光を用いた水の光分解が有効であることを理論的に予測した。図8には、Si表面上に多数のH₂O分子を配置し、その後366KにおいてSi表面に近い水分子を3125cm⁻¹(37.38kJ/mol)の光で振動励起させた結果を示す。その結果、振動励起された水分子が解離反応を起こし、新しいSi-H、Si-O結合を生成する化学反応ダイナミクスが明らかにされた。一方、振動励起を行わない場合には、化学反応は全く観察されなかった。さらに、673Kでは水分子の振動励起によりH₂分子の発生が確認された。これら結果は、Si表面を用いることで、通常使用されている紫外光や可視光などの大きなエネルギーではなく、37.38kJ/molという小さなエネルギーで水分子から水素を発生できる可能性を示すものである。

表1 Si(001)面へのB原子の off-axis インランテーションにおける入射角度の違いによるB原子の反射確率、平均最終到達深さ、標準偏差

傾斜角	回転角	反射確率	平均最終到達深さ	標準偏差
0°	-	56.9%	9.34 Å	4.75 Å
7°	0°	52.0%	8.72 Å	5.17 Å
7°	45°	52.0%	8.66 Å	4.53 Å
22.5°	0°	41.1%	10.65 Å	5.23 Å
22.5°	45°	38.8%	9.91 Å	4.64 Å
45°	0°	43.9%	12.61 Å	5.81 Å
45°	45°	53.1%	10.11 Å	5.43 Å

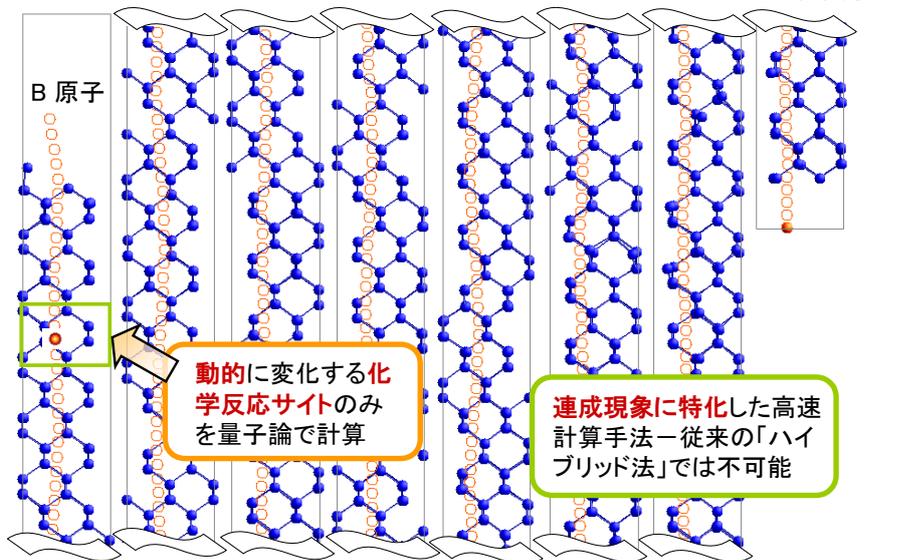


図7 動的ハイブリッド法を活用した深さ300Åの大規模Si(001)モデルにおけるBインランテーション

⑨「流体と化学反応」の連成現象シミュレータのバイオ系への応用展開

多くの薬物はその標的タンパク質に結合するために生体膜を透過する。そこで、血糖降下剤であるグリクラジド分子の脂質二分子膜透過プロセスを、開発した「流体と化学反応」の連成現象シミュレータを用いて検討した。グリクラジド分子はケミカルポテンシャル勾配に従って膜内に侵入することから、この現象をモデル化するためにグリクラジド分子に応力を加えた。その結果、グリクラジド分子が水中から親水領域、疎水領域へと進むにつれ、各原子の電荷が0に近づき、グリクラジド分子内部の極性が減少することがわかった。このような電子移動ダイナミクスを生体膜透過プロセスで計算した例はなく、「流体と化学反応」の連成現象シミュレータが半導体プロセスに加え、バイオ系にも有効な方法論であることが示された。

⑩プラズマディスプレイの長寿命化を実現する新規 MgO 保護膜の材料設計と製造プロセス設計

プラズマディスプレイは高精細、薄型、大画面を実現可能であるが、液晶ディスプレイの2~3分の1の寿命しか持たず、長寿命化が焦点となっている。そこで、プラズマ下での電場によるMgO保護膜の構造破壊プロセスを検討するために、開発した「電場と化学反応」の連成現象シミュレータを活用し、MgO保護膜の電場下での構造破壊ダイナミクスを検討した。MgO(001)面、(011)面、(111)面について電場下での安定性を比較したところ、MgO(111)面が最安定であることが明らかにされた。さらに構造破壊過程において、MgO(111)面では[001]ファセットで囲まれた(111)配向のナドット構造が形成されること、このナドット構造の形成によりMgO(111)面の耐電場性が向上することを明らかにした。また、結晶成長シミュレーションにより α -Al₂O₃(0001)面を基板とすることで、上記の[001]ファセットで囲まれたナドット構造を有するMgO(111)面を作成できることも予測した。

⑪シリコン酸化膜における絶縁破壊現象の解明

開発した「電場と化学反応と電子輸送」の連成現象シミュレータを活用し、アモルファスSiO₂の電気伝導度が電場の増加とともに上昇する絶縁破壊現象を再現した。まず開発した電気伝導度シミュレータの妥当性について様々な材料系について検討した。ここで、本手法は電気伝導度の相対値を求める手法であるため、Siの実験値を基準として他の材料の電気伝導度を求めた。その結果、実験値を定量的に再現する結果を得た(表 2)。次に、アモルファスSiO₂に1~6 V/Åの電場をかけて構造破壊ダイナミクスの計算を行い、得られた構造に対して電気伝導度を求めたところ、電場の増加による電気伝導度の上昇が観察された。特に、構造破壊に伴うバンドギャップの減少とキャリア数の増加が

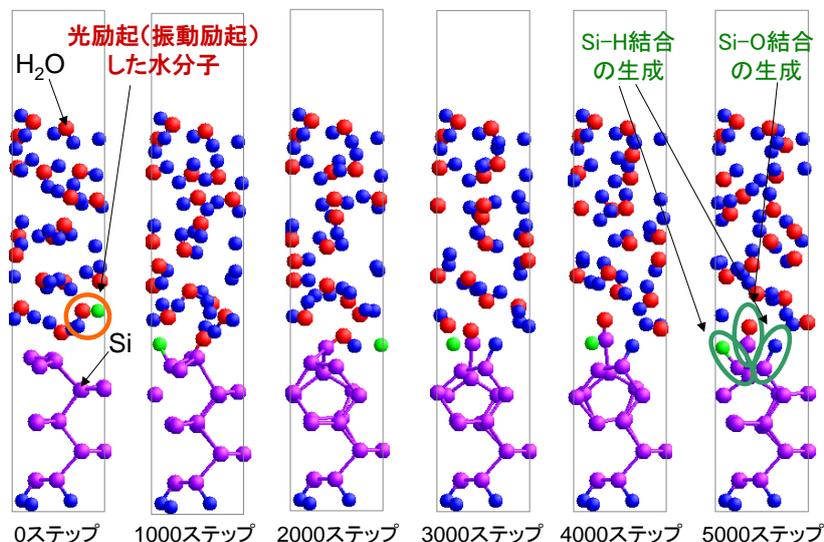


図 8 Si 表面上の水分子を赤外励起した場合の化学反応ダイナミクス(366K)

表 2 電気伝導度の計算結果と実験結果の比較

	計算値 (Scm ⁻¹)	実験値 (Scm ⁻¹)
Sn	1.6 × 10 ⁵	0.9 × 10 ⁵
Ti	2.9 × 10 ⁴	2.4 × 10 ⁴
Ge	1.9 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻²
Si	4.3 × 10 ⁻⁶	4.3 × 10 ⁻⁶
C _{Graphite}	0.7 × 10 ⁵	~10 ⁵

絶縁破壊現象の重要な因子であることが示された。

⑫伝導電子に基づく熱伝導度の予測

開発した「電子輸送と伝熱」の連成現象シミュレータを活用して、電子伝導に伴う熱伝導が顕著な系の熱伝導度を予測することに成功した。具体的には、Tiの熱伝導度に関して検討したところ、フォノン振動による熱伝導度に比較して、電子伝導による熱伝導度が10倍以上大きいことを明らかにした。さらに、得られた熱伝導度 $21\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ は実験結果 $22\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ をよく再現した。これら結果は、従来の古典分子動力学法に基づくフォノン振動の評価のみでは正確な熱伝導度が得られず、開発した「電子輸送と伝熱」の連成現象シミュレータにより、従来は不可能であった伝導電子による熱伝導特性の理論的予測が実現できるようになったことを示すものである。

5 自己評価:

当初の目標は、著者らが開発した SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法と非平衡分子動力学法を統合化することで、量子論的に「化学反応ダイナミクス」を扱いながら、「摩擦、衝撃、応力、流体、伝熱、電場」との連成現象を解明可能な化学反応対応型連成現象シミュレータを開発することであった。これに対し、着実に「摩擦場と化学反応」、「衝撃と化学反応」、「流体と化学反応」、「電場と化学反応」の連成現象シミュレータを開発することに成功した。また、図1に示すようにこれらシミュレータには「応力」と「伝熱」の影響も含まれており、当初の計画通りの連成現象シミュレータを開発することに成功した。さらに、大規模計算を可能とするための高速計算手法として、部分対角化法と動的ハイブリッド法を当初の計画通り開発し、第一原理分子動力学法に比較して10万倍以上の高速化を実現した。特に、数百Åスケールの大規模モデルのシミュレーションを実現したことは、実際の半導体プロセスと同じスケールで議論ができることを意味し、量子論に基づくプロセス設計にとって大きな成果である。

また、開発した連成現象シミュレータの応用としては、化学機械研磨、エッチング、インプラントーション、結晶成長など当初の想定をはるかに超える12課題に対して、開発シミュレータの有効性を示すことができた。特に、Si半導体へのBインプラントーション、プラズマディスプレイ用MgO保護膜について、本研究により新たなプロセス、材料を提言できたことは、開発したシミュレータが企業の開発現場においても有効に活用可能であることを示すものである。

さらに当初の研究計画に加え、「光と化学反応」、「電場と化学反応と電子輸送」、「電子輸送と伝熱」の連成現象シミュレータを開発することにも成功し、非常に広範な連成現象への適用を実現した。また、応用面でも当初の目標であった半導体・エレクトロニクス分野のみならず、バイオ分野への適用も実現し、開発シミュレータが様々な研究分野に応用可能であることを示すことができた。

本研究により、「大規模計算」と「高精度計算」を2本の座標軸として発展してきた量子化学に対して、「マルチフィジックス現象の量子論」という新たな3本目の座標軸を開拓することができたのではないかと自負している。特に、従来は材料設計を主な目的としてきた量子化学に対して、プロセス設計が量子化学によって可能であることを示すことができた意義は大きいと考える。今後は、本研究をさらに発展させることで、量子論に基づき材料設計、プロセス設計、さらにはデバイス設計を可能とするデジタルエンジニアリング技術の確立を目指したいと考えている。

6 研究総括の見解:

世界に先んじた次世代IT技術を創造するためには、超高機能、超高速デバイスの創製を可能とする新しい基盤技術の確立が求められている。特に、超微細化が急速に進む半導体製造プロセスでは、原子レベルでの化学反応の制御が必須とされている。

久保研究者は独自に考案した SCF-Tight-Binding 量子分子動力学法と非平衡分子動力学法を統合化することで、量子論的に「化学反応ダイナミクス」を扱いながら、摩擦、衝撃、応力、流体、伝熱、電場との連成現象を解明可能な化学反応対応型連成現象シミュレータを開発することに成功した。本研究成果のシミュレータを用いることにより、数百原子からなる大規模系において量子論に基づくマルチフィジックス現象のシミュレーションが可能となったことを高く評価する。

本シミュレータは市販化の対応も行っており、材料設計を主な目的としてきた従来の量子化学に対して、量子論によりプロセス設計が可能であることが新たに示された。量子論に基づき非経験的に材料設計、プロセス設計、デバイス設計の全てを可能とするデジタルエンジニアリング技術の確立に向けて大きな第一歩が踏み出されたものとする。

7 主な論文等:

論文(51件)

1. P. Selvam, H. Tsuboi, M. Koyama, M. Kubo, and A. Miyamoto, Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method: A Novel Approach to the Understanding and Design of New Materials and Catalysts, *Catal. Today*, 100 (2005) 11-25 (100号記念招待論文).
2. A. Rajendran, Y. Takahashi, M. Koyama, M. Kubo, and A. Miyamoto, Tight-Binding Quantum Chemical Molecular

Dynamics Simulation of Mechano-Chemical Reactions during Chemical Mechanical Polishing Process of SiO₂ Surface by CeO₂ Particle, **Appl. Surf. Sci.**, 244 (2005) 34–38.

3. H. Tsuboi, A. Sagawa, H. Iga, K. Sasata, T. Masuda, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, H. Yabuhara, and A. Miyamoto, Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Study on Depth Profile Prediction in Low Energy Boron Implantation Process, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 44 (2005) 2288–2293.
4. T. Masuda, H. Tsuboi, M. Koyama, A. Endou, M. Kubo, E. Broclawik, and A. Miyamoto, Development of Hybrid Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method and Its Application to Boron Implantation into Preamorphized Silicon Substrate, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 45 (2006) 2970–2974.
5. M. Koyama, J. Hayakawa, T. Onodera, K. Ito, H. Tsuboi, A. Endou, M. Kubo, C. A. Del Carpio, and A. Miyamoto, Tribochemical Reaction Dynamics of Phosphoric Ester Lubricant Additive by Using a Hybrid Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Method, **J. Phys. Chem. B**, 110 (2006) 17507–17511.

受賞(3件)

1. 久保百司、平成15年度石油学会奨励賞(旭化成ケミカルズ賞)、コンビナトリアル計算化学システムの開発とその触媒設計への応用、石油学会、2004年5月19日
2. 久保百司、平成16年度触媒学会奨励賞、触媒設計のための計算化学プログラムの開発、触媒学会、2005年3月30日
3. 久保百司、平成18年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(若手科学者賞)、計算科学分野におけるマルチフィジックスシミュレータの研究、文部科学大臣、2006年4月18日

招待講演(国際会議14件(うち海外9件)、国内学会22件)

1. M. Kubo, Combinatorial Large-Scale Simulation for Catalysts and Materials Design, 2003 Materials Research Society Fall Meeting, **Boston, USA**, December 1–5, 2003.
2. M. Kubo, Computational Combinatorial Chemistry, Second Gordon Conference on Combinatorial & High Throughput Materials Science, **Santa Barbara, USA**, January 25–30, 2004.
3. M. Kubo, Theoretical High-Throughput Screening for Materials and Catalysts Design: Quantum Chemical Molecular Dynamics and First-Principles Approach, The 19th CODATA International Conference; Satellite Symposium for Materials Informatics and Its Evolution, **Berlin, Germany**, November 7, 2004.
4. M. Kubo, Integrated Computational Chemistry Approach to Tribology and Tribochemistry, *Frontiers in Boundary Lubrication*, **Lyon, France**, April 9–14, 2006.
5. M. Kubo, Multi-Physics SCF-Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations for Catalyst and Process Design, 11th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, **Berlin, Germany**, June 11–14, 2006.

新聞発表等(1件)

1. 久保百司、東北大、理論計算でPDPを長寿命化できる蛍光体の保護膜を設計、日経ナノテクノロジー、2005年6月10日

研究課題別評価

1 研究課題名:

水素系量子シミュレーション技術の構築

2 研究者氏名:

研究員:立川仁典 (研究期間 H.15.10~H.19.3)

3 研究のねらい:

水素原子は陽子(プロトン)一個と電子一個だけから成る、周期表の中で最も単純な原子である。にもかかわらず、水素原子は水素結合やプロトン移動反応(もしくは水素移動反応)を通し、多彩な科学現象を引き起こす中心的な役割を担っている。水素は次世代エネルギーとしても期待されている。例えば水素吸蔵合金は水素利用の一翼を担っているが、金属への水素吸着・吸蔵過程の分子論的機構は未だ十分に解明されていない。質量二倍の同位体である重水素に着目すると、重水素置換による骨格構造の劇的な変化も興味深いトピックである。

このような水素を含む系(水素系)は、他の重原子と比べて原子核の質量が軽いため、室温であっても量子効果(量子揺らぎ)の寄与が大きい。しかしながら従来の第一原理計算だけでは、原子核自身を直接量子力学的に取り扱うことはできない。そこで本プロジェクトでは、電子だけでなく水素原子核自身の量子揺らぎも含めた、新たな「水素系量子シミュレーション技術の構築」を目的とした。具体的には、1. 水素原子核の量子効果を直接含めた計算手法の開発、2. 本手法と従来手法を融合させた高精度分子理論プログラムの作成、3. 本手法の具体的検証、である。特に、我々が初めて提唱した多成分系分子軌道法を、より高精度に、より大規模系に適用可能となるよう完成させる。本手法・プログラムにより、水素系が引き起こす様々な科学現象の起源を理論的に抽出し、分野を跨いだ横断的理解を目指す。

4 研究成果:

1. 水素原子核の量子効果を直接含めた計算手法の開発:

我々は現在までに、水素原子核の量子効果を含めた幾つかの手法を開発してきた。一つ目は多成分系分子軌道(Multi Component Molecular Orbital, MC_MO)法で、分子軌道の概念をプロトンなどの軽い粒子に拡張する手法である。二つ目は核の量子効果に経路積分法を用いる手法である。また、当初の計画には入っていなかったが、多成分密度汎関数(Multi Component Density Functional Theory, MC_DFT)法の開発も行った。以下、本プロジェクトで開発してきた、多成分系分子理論手法をまとめる。

1. 1. *ab initio* 多成分系分子軌道法の開発:

プロトンを量子力学的に取り扱う場合のハミルトニアンは、原子単位を用いると(1)式のようになる。

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{2M_p} \nabla_p^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{p=1}^{N_p} \frac{Z_A}{r_{pA}} + \sum_{p=1}^{N_p} \sum_{q>p}^{N_p} \frac{1}{r_{pq}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{1}{r_{ip}} \quad (1)$$

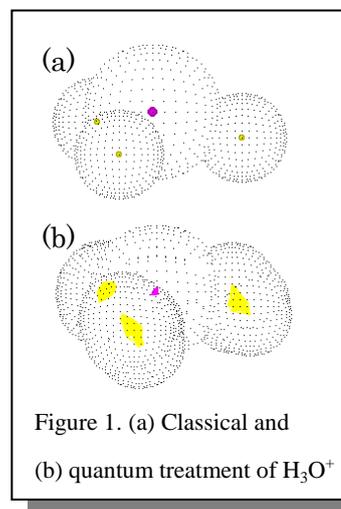
ここで添え字 $i(j)$, $p(q)$ はそれぞれ量子力学的に取り扱う電子とプロトンを表し、添え字 A は点電荷として扱う原子核を表す。

平均場近似(Hartree-Fock, HF)法: 全波動関数を電子波動関数とプロトン波動関数の積で表し、一粒子軌道に関する汎関数変分を施すことにより、通常の分子軌道法と同様に多成分系 Hartree-Fock (MC_HF)法を導くことができる。電子とプロトンに関する一粒子 Fock 方程式は、(2)式のように表される。

$$f_e^{HF} = h_e + \sum_e^{N_e} (J_e - K_e) - \sum_p^{N_p} J_p, f_p^{HF} = h_p + \sum_p^{N_p} (J_p - K_p) - \sum_e^{N_e} J_e \quad (2)$$

電子とプロトンに対して基底関数を導入すると、多成分系 Roothaan 方程式が得られる。その行列方程式を繰り返し解くことにより、エネルギーと波動関数を求めることができる。

MC_MO 法では、電子だけでなく核をも量子力学的に取り扱うため、平均場近似を超えるには、いわゆる「電子相関」だけでなく、「核-電子相関」といった異なる粒子間の多体効果が必要となる。これらの多体効果を取り込むために、配置間相互作用法、摂動法を適用した。



配置間相互作用(Configuration Interaction, CI)法: 多成分系 CI(MC_CI)法では、全波動関数を、電子励起配置とプロトン励起配置の積の線形結合で表す。そのため線形結合パラメータ(CI 係数)を変分的に決定するには、電子励起配置と共にプロトン励起配置も考慮した行列要素を作成し、その対角化を行う必要がある。本研究では、多成分系 CI 行列要素の作成に、①各励起配置パターンに応じた行列要素の直接書き下し、および②系統的に行列要素を求めるための GUGA 手法の応用、を試みた。MC_CI 法の利点として、基底状態だけでなく励起状態も同時に求められるという点が挙げられる。さらに本研究においては、CI 係数と同時に MO 係数も同時に最適化する、多成分系多配置 SCF 法も導入した。

多体摂動(Many Body Perturbation Theory, MBPT)法: 多成分系 MBPT(MC_MBPT)法は、(1)式的全ハミルトニアンと(2)式で定義される有効ハミルトニアンとの差を摂動として扱う手法である。本プロジェクトでは、多成分系における各摂動次数における基本的な定式化とプログラム開発を行った。例えば二次摂動の場合、電子相関として通常の二電子励起配置の寄与だけでなく、核・電子相関として一電子一核励起配置といった寄与が新たに必要となる。

1. 2. 多成分系密度汎関数法の開発:

大規模系に対して、より少ない計算時間で効率良く多体効果を取り込むためには、密度汎関数法が有効であると考えた。そこで当初の計画予定には入っていなかったが、多成分系密度汎関数(MC_DFT)法、および多成分系 Hybrid 型密度汎関数法(MC_(HF+DFT))の開発を試みた。MC_(HF+DFT)における、電子およびプロトンに対する Kohn-Sham 演算子は、(1)式の Fock 演算子の一部を、Hybrid 型交換相関ポテンシャルに置き換えた形で定義される。

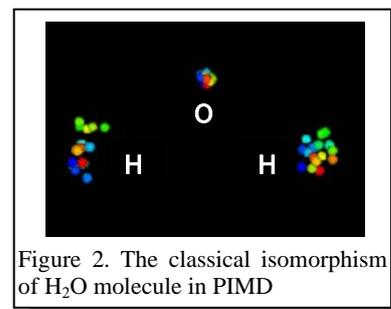
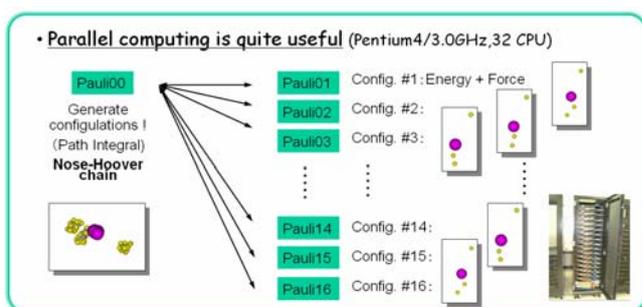
$$f_e^{(HF+DFT)} = h_e + \sum_e^{N_e} J_e - \sum_p^{N_p} J_p + V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)}$$

$$f_p^{(HF+DFT)} = h_p + \sum_p^{N_p} J_p - \sum_e^{N_e} J_e + V_{XC(p-p)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)}$$
(3)

現段階のプログラムでは、最も寄与の大きい電子部分の交換相関項 $V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)}$ に対し、BHandHLYP と B3LYP、Hybrid 型汎関数を組み込んだ。

1. 3. *ab initio* 経路積分法の開発:

ab initio 経路積分法は、経験的ポテンシャル関数を一切用いずに "on the fly" に電子状態を解きつつ、温度効果や量子力学的な原子核の揺らぎを考慮できる手法である。また、各ビーズ配置におけるエネルギーと力を求める部分が最も計算コストがかかるので、その部分を中心に並列化した。実際、 H_3O^+ イオン 24Beads の計算を実行した際、ほぼ 100% の並列化効率を確認することができた。



2. 水素原子核の量子効果を直接含めたプログラムの作成:

以上の具体的計算、および既存手法との融合を実現するために、プログラム「MC_MO」を独自に作成した。基底関数にはガウス型関数を用い、その積分計算には McMurchie-Davidson の手法を、方位量子数は g 関数まで適用可能とした。なお本 MC_MO パッケージは、独自プログラムだけでなく、「GAMESS」などの既存の分子軌道計算プログラムパッケージにも組み込んだ。

2. 1. 多成分系分子理論:

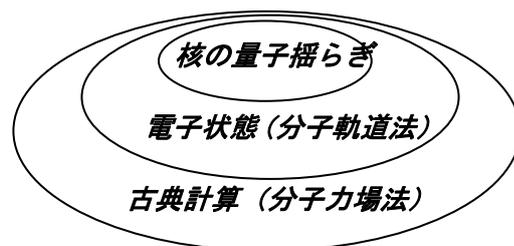
MC_HF 計算では、閉殻系だけでなく開殻系にも対応できるようにした。MC_CI 計算には、励起配置を一粒子 (Single) 励起、二粒子 (Double) 励起、異種二粒子励起でそれぞれ打ち切った truncated-CI (SCI, SDCI) 計算を実装した。また完全 CI 計算の行列要素の計算には、系統的な計算を可能とする GUGA を実装した。MC_MBPT 法、多成分系多配置 SCF 法、MC_DFT 法、MC_(HF+DFT) 法、さらには経路積分法に関するルーチンも組み込んだ。

また、電子に関する基底関数は既に多数報告されているが、核に関する基底関数の報告例は無い。そこで量子的に扱った核の軌道指数に関する、解析的な力のルーチンも組み込んだ。

2. 2. 既存手法との融合:

本プロジェクトでは、大規模分子計算を視野に入れるため、水素系量子シミュレーションと既存の手法を融合させたプログラムを構築した。古典的な点電荷として原子核を取り扱うルーチンや、古典力場によるルーチンも組み込むことで、領域ごとに計算手法を分割させる領域分割法を実装した。これにより、水素の量子効果が一番効く部分(例えば反応活性部位)を水素系量子シミュレーションで、第一近接部を電子状態の量子効果のみを含める分子軌道法で、さらにその外側を分子力場で扱うといった、マルチフィジクスの柔軟な対応が初めて可能となる。

さらに古典的に扱った核にかかる力、および量子的に扱った核の軌道中心にかかる力の解析的な表式を求め、そのルーチンも実装した。最適化ルーチンも組み込むことにより、全エネルギーが最小となる構造最適化計算も可能とした。また時間発展ルーチンを組み込むことにより、*ab initio*分子動力学シミュレーション計算も可能とした。この方法は、解離・生成を伴う溶液内化学反応動力学にも応用できる。



3. 水素系量子シミュレーション手法の具体的検証:

多成分系分子理論手法を検証するために本プログラムを用いて基本的な小分子を計算した後、二水素結合系、生体分子、金属錯体、さらには水素吸蔵金属の計算を実行した。ここでは二原子分子における同位体効果の検証と、いくつかの生体分子、そして水和クラスターの計算結果についてのみ記す。

3. 1. 二原子分子における同位体効果の検証:

水素分子同位体に対し、完全CI法によるMC_CI計算の結果を表 1 に示す。CI係数だけでなく、電子・水素原子核の基底関数に関する全てのパラメータ(軌道中心、軌道指数)も最適化した。 $\langle R_0 \rangle$, $\langle R_1 \rangle$, α_{zz} はそれぞれ基底状態と第一励起状態における「平均」核間距離、および基底状態における分極率を表す。分極率は、有限電場を加えた手法で算出した。平均核間距離は、 H_2 , D_2 , T_2 に従いポテンシャルの非調和性により短くなっており、それぞれ実験値と比較して良い一致を示していることがわかる。基底状態と第一励起状態のエネルギー差を求めたところ、MC_MO法での第一励起状態は、ほぼ振動励起状態に対応することがわかった。同様に、LiH, LiD, LiTといった水素化リチウムの同位体分子に適用したところ、エネルギー、構造、電子状態、さらには分極率といった物性値において、同位体効果を見出すことに成功した。

Table 1. Results of hydrogen isotope molecules by full-CI MC_MO

	H_2		D_2		T_2	
	This work	Exptl. ^{a)}	This work	Exptl. ^{a)}	This work	Exptl. ^{a)}
Ground state						
$\langle R_0 \rangle$ [Å]	0.7511	0.7510	0.7481	0.7483	0.7472	0.7469
α_{zz} [au]	6.75	6.78	6.65	6.66	6.61	6.61
Excited state						
$\langle R_1 \rangle$ [Å]	0.7737	0.7705	0.7641	0.7619	0.7599	0.7579
ΔE [cm^{-1}]	4182	4161	3006	2994	2477	2465

^{a)} α_{zz} is from "L. Wolniewicz and K. Dressler, J. Chem. Phys. 88, 3861 (1988)", and experimental $\langle R \rangle$ and ΔE are from "K.P. Huber, G. Herzberg, Molecular spectra molecular structure, Constants of diatomic molecules, 1979".

3. 2. 生体分子における同位体効果:

GAUSSIAN03 と MC_MO プログラムを用いて、DNA 塩基や塩基対の計算、さらに図3に示すようなポルフィセンやポルフィン分子、といった生体分子のH/D同位体効果の計算を実行した。以下、ポルフィセンとポルフィン分子の計算結果を述べる。

全ての電子と内側の二つの水素原子核を量子的に、骨格部分の原子核は古典的に取り扱うという、領域分割法を用いた。MC_BHandHLYPで計算した最適化構造を図3に示す。これらの分子はそれぞれ D_{2h} , C_{2h} 対称性を持つことが知られており、電子相関を適切に評価することでその対称性が再現された。ちなみにHFレベルの記述ではこの対称性は再現されず、それぞれ C_s , C_{2v} となった。

H/D同位体を比較すると、中心水素の電子密度はH体よりもD体の方が大きくなった。それに伴い骨格構造も大きく変化するという、分子内における幾何学的同位体効果を理論的に見出すことができた。

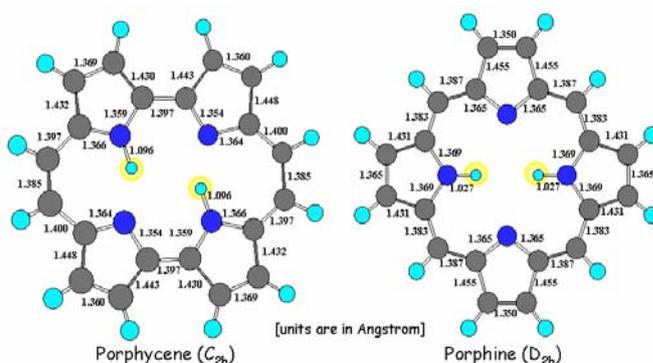


Figure 3. Porphycene and porphine molecules

3. 3. 水和クラスターの H/D 同位体効果の解析:

ab initio PIMD法を用いて、 H_3O^+ イオン、図4に示した H_5O_2^+ および H_3O_2^- クラスターの計算を実行した。水溶液中における H^+ および OH^- イオンの移動度は、他のイオンと比較して非常に大きいので、本手法を用いた高精度計算は、水溶液中の H^+ および OH^- イオンの高い移動度の解明においても意義あるものである。

図5に、(a) H_5O_2^+ 、(b) D_5O_2^+ 、(c) H_3O_2^- および(d) D_3O_2^- クラスターに対して、酸素間距離(R_{OO})および二つのOH距離の差($\cdot R$)に関する二次元分布を示す。まず H_5O_2^+ において、原子核を点電荷として取り扱い、エネルギー最小構造(平衡構造)を計算したところ、酸素原子間の中心に水素原子が位置した構造が最も安定となった。すなわち H_5O_2^+ においては、水素結合水素に関するポテンシャルは一重井戸型である。図5(a)、(b)より、 H_5O_2^+ における水素結合プロトンは、 D_5O_2^+ より大きく広がっているのがわかる。また H_5O_2^+ の R_{OO} 期待値は、 D_5O_2^+ の R_{OO} 期待値よりも長くなった。この結果は、一重井戸型ポテンシャルにおけるOHの非調和性由来する。

次に H_3O_2^- クラスターに着目する。平衡構造を計算したところ、酸素間の水素原子が片方の酸素原子に偏った構造が最も安定であった。 H_3O_2^- では H_5O_2^+ と異なり、水素結合水素に関するポテンシャルが二重井戸型である。図5(c)、(d)を見ると、 H_3O_2^- では $\cdot R=0$ を中心にピークが生じたのに対し、重水素化した D_3O_2^- では $\cdot R=0$ を境に片方の酸素原子側に偏った二つのピークが生じた。 R_{OO} に着目すると、 D_3O_2^- の R_{OO} 期待値は H_3O_2^- の R_{OO} 期待値よりも長くなるといった、 H_5O_2^+ とは逆の結果が得られた。これは、重水素化により水素結合距離が長くなるというUbbelohde効果に対応し、二次元のポテンシャル曲面を用いて説明される。

その他の水素結合クラスター系の計算を実行したところ、図6の結果が得られた。(i)水素結合水素に関するポテンシャルが一重井戸型の場合、H体、D体共に一つのピークが現れ、重原子間距離はその非調和性のためH体の方が長くなる。(ii)水素結合水素に関するポテンシャルの障壁が充分高い二重井戸型の場合、H体、D体共に二つのピークが現れる。重原子間距離はD体の方が長くなり、いわゆるUbbelohde効果に対応する。興味深いのは、 H_3O_2^- や N_2H_7^+ のように、(ii)水素結合水素に関するポテンシャルの障壁が低いような二重井戸型の場合である。この場合は、D体では二つのピークが現れるが、H体では一つしか現れない。またこの場合も重原子間距離はD体の方が長くなり、いわゆるUbbelohde効果が現れるのがわかる。多くの自然現象で現れる特異的な重水素置換効果は、(ii)のような低障壁二重井戸型ポテンシャルの場合に引き起こされるものと考えられる。

5 自己評価:

本プロジェクトでは、これまで展開してきた水素系量子シミュレーションのための新しい分子理論を完成させ、そのプログラムパッケージ「MC_MO」を開発し、具体的計算を通してその有効性を検証した。当初の目標に従って、特に多体効果を含めた手法を開発することができ、プログラム開発だけでなく、具体的計算を通した論文執筆や実験系との共同研究など、多くの成果を挙げることができた。当初予定していなかった密度汎関数法を拡張した多成分系密度汎関数(MC_DFT)法の開発にも取り掛かり、より効率よく電子相関を取り込めたのは大きな成果であった。さらに、同領域の「前園涼」さきがけ研究員との共同研究で、最も正確な多電子波動関数を求める最有力な量子モンテカルロ法を利用した、多成分系量子モンテカルロ(MC_QMC)法の開発に着手できたのも大きな収穫である。具体的計算においては、水素原子核の量子効果を考慮することにより、軽水素(H)体と重水素(D)体での劇的な骨格構造の違いを見出した。この結果は、D置換体で実験的に決定された構造は、H体とは違う可能性があることを示唆する。本プ

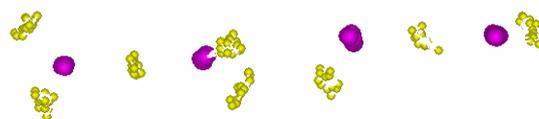


Figure 4. Path integral for H_5O_2^+ and H_3O_2^-

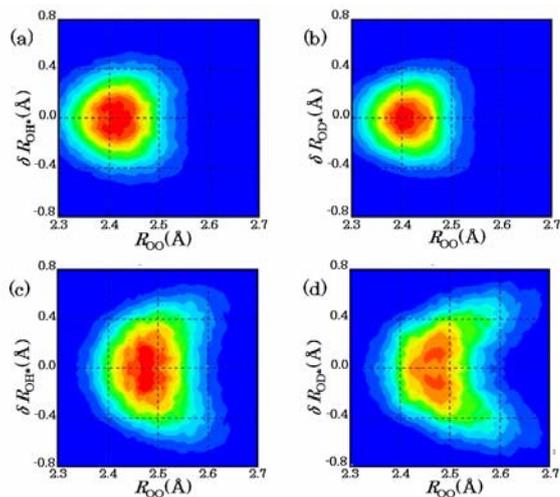


Figure 5. Two dimensional distribution of (R_{OO} , $\delta R_{\text{OH(D)*}}$) for (a) H_5O_2^+ , (b) D_5O_2^+ , (c) H_3O_2^- , and (d) D_3O_2^- . The peak positions (R_{OO} , $\delta R_{\text{OH(D)*}}$) are around (2.42, 0.00) and (2.41, 0.00) for (a) H_5O_2^+ and (b) D_5O_2^+ , while around (2.47, 0.00) and (2.48, ± 0.15) for (c) H_3O_2^- , and (d) D_3O_2^- , respectively.

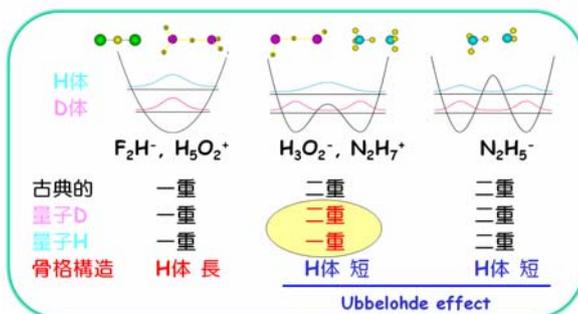


Figure 6. Geometric isotope effects for several species.

プロジェクトで作成したプログラムを、今後、物質科学、生命科学といった幅広い分野での応用計算が実行できるような基盤ソフトとして育て上げていく。

6 研究総括の見解:

水素原子は陽子(プロトン)一個と電子一個だけから成る、周期表の中で最も単純な原子であるが、水素原子は水素結合やプロトン移動反応を通し、多彩な科学現象を引き起こす中心的な役割を担っている。また水素は次世代エネルギーとしても期待されている。

立川研究者は水素系が引き起こす科学現象の起源を探るため、電子だけでなく水素原子核自身の量子揺らぎも含めた、新たな「水素系量子シミュレーション技術の構築」を行った。その結果プログラムパッケージとして「MC_MO」を開発し、具体的計算を通してその有効性を検証したことを高く評価する。さらに、同領域の「前園涼」さきがけ研究員との共同研究で、量子モンテカルロ法を利用した、多成分系量子モンテカルロ(MC_QMC)法の開発に着手するなど積極的に研究の進展を行っている。

今後は、核-電子相関といった異種粒子間の多体効果に対する新しい多成分系相関汎関数を作成し、より精密な計算手法を確立することを期待する。

7 主な論文等:

1. 査読付き論文(31件):

- [1] T. Udagawa and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on porphine and porphycene molecules with multi-component hybrid density functional theory", **J. Chem. Phys.** *125*, 244105 (9 pages) (2006).
- [2] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "H/D isotope effect on the dihydrogen bond of $\text{NH}_4^+\cdots\text{BeH}_2$ by *ab initio* path integral molecular dynamics simulation", **J. Chem. Phys.** *125*, 204309 (9 pages) (2006).
- [3] M. Tachikawa and M. Shiga, "Geometrical H/D isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters", **J. Am. Chem. Soc. (Communication)**, *127*, 11908-11909 (2005).
- [4] M. F. Shibl, M. Tachikawa, and O. Kuhn, "The Geometric (H/D) Isotope Effect in Porphycene: Grid-Based Born-Oppenheimer Vibrational Wave functions versus Multi-Component Molecular Orbital Theory", **Phys. Chem. Chem. Phys.** *7*, 1368-1373 (2005).
- [5] M. Tachikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, "Geometry relaxation effects for molecules as a result of binding with a positron", **J. Chem. Phys.** *121*, 9191-9192 (2004).

2. 招待講演(7件):

- [1] M. Tachikawa, "Isotope effect on hydrogen bonds in charged cluster complexes by path integral molecular dynamics method", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Creta, Greece, November, 2006.
- [2] 立川仁典, "核・電子の量子効果を含めた水素結合系の第一原理計算", 若い世代の特別講演会、日本化学会第86春季年会、船橋、2006年3月。
- [3] M. Tachikawa and M. Shiga, "Geometrical isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters", PACIFICHEM, Honolulu, Hawaii, December, 2005.
- [4] M. Tachikawa, "Isotope effect on hydrogen bonds in charged water clusters by path integral molecular dynamics method", 8th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Shanghai, China, October, 2005.
- [5] 立川仁典, "核・電子の量子効果を考慮した水素結合系シミュレーション", CAMMフォーラム(企業研究会)、東京、2005年6月。

研究課題別評価

1 研究課題名: ダイナミックボンド型大規模分子動力学法の開発

2 研究者氏名: 渡邊 孝信

3 研究のねらい:

経験的に定めた原子間相互作用モデルを用いて原子集団の振る舞いを再現する分子動力学法は、量子化学計算よりも遥かに大規模な系を扱える強力な分子シミュレーション法であり、ナノ材料のフルモデリングやプロセスシミュレーション、生体分子の立体構造に基づいた計算機創薬などで広く利用されている。しかし、従来提案されてきた原子間相互作用モデルは、例えば生体分子のような多元素化合物は扱えても共有結合の組み換えを伴う化学反応が表現できなかつたり、あるいは、結合組み換えは表現できるが1~2種の元素の組み合わせにしか適用できないなど、それぞれに一長一短があった。

本研究では、多元素化合物においても化学反応を表現できる万能原子間相互作用モデルの実現を目指し、原子間結合の所在を露わに記述し、その結合の滑らかな繋ぎ変えを表現する新手法“ダイナミックボンド型分子動力学法”を開発する。具体的には、結合手の所在を動的に決定する自由度を併せ持つ系のラグランジュ関数を定義し、原子核座標と結合手からなる新しい拡張力学系を創出する。この新方式であれば、パラメータ間の独立性が高まるため、多元素混在系への拡張は確実に容易となる。本研究では、結合組み換えを再現する“ダイナミックボンド”の最適な表現方法を確立し、テストケースとしてSi, O, H系を選んで、この3元素混在系用の相互作用モデルを完成させる。更に、生体分子シミュレーション用のC, H, O, N系、次世代のゲート絶縁膜材料であるHf, O, Si混在系など、多岐にわたる材料への展開も目標とする。

4 研究成果:

I. “ダイナミックボンド”の表現方法の確立

ダイナミックボンド型分子動力学法では、原子核座標の自由度と、原子間結合の所在を決める自由度からなる拡張系の力学形式を扱うが、当初は結合の片割れの所在を決める自由度を各原子に割り当てることを計画していた。この案では、図1aに模式的に示すように、割り当てた自由度を結合の片割れ、すなわち未結合手に見立てており、異なる原子に属する未結合手同士が重なった部位に共有結合力が働く。しかしこの方法では、分子動力学計算の過程で2つの未結合手が重なる確率が非常に小さく、共有結合の解離反応は再現できても共有結合の形成はなかなか再現できない、という問題があることが判明した。

そこで、各原子に未結合手を持たせるのではなく、近くに存在する全ての原子ペアに対して結合手の重なり度を表す数値を割り当て、それらを力学変数として定義することにした(図1b)。この方法であれば、結合手の重なり度を表す数値の変化が即共有結合ネットワークの変化と直結するため、効率よく結合組み換えを起こすことができる。新たに考案したこの方式では、各原子は、“結合端子”と呼ばれる仮想的な部位を価電子と同じ数だけ持つ。そして異なる原子の結合端子間全てに、0から1の範囲で変化する無次元のスカラー変数を割り当てる。これを“結合次数エレメント”と名付ける。

ダイナミックボンド型分子動力学法では、原子核の運動エネルギーと、結合次数エレメントの運動エネルギーを含んだラグランジュ関数を定義し、このラグランジュ関数から導いたオイラー・ラグランジュ方程式を、原子核および結合次数エレメントの運動方程式とする。この拡張力学系のポテンシャル関数は、2体相互作用項、3体相互作用項に加え、各原子に関与する結合次数エレメントの振る舞いを規定する項を含む。この項は、1つの結合端子から複数の共有結合が形成される不自然な状態(1つの価電子が複数の電子と共有電子対を形成する状態に対応)を禁止する働きをする。2体相互作用項は反発項と引力項から成り、引力項には、0から1の範囲で変化する“動的結合次数”と呼ばれる項が掛け合わされている。この動的結合次数を決定するのが、2つの原子間に割り当てられた結合次数エレメントである。結合角歪エネルギーを表現するための3体項についても同様に、結合角を張る2本の結合に対して、2つの動的結合次数を掛け合わされている。

従来の結合組み換え型クラスタポテンシャルでは、直接結合を組んでいない第2近接原子間にも引力相互作用が

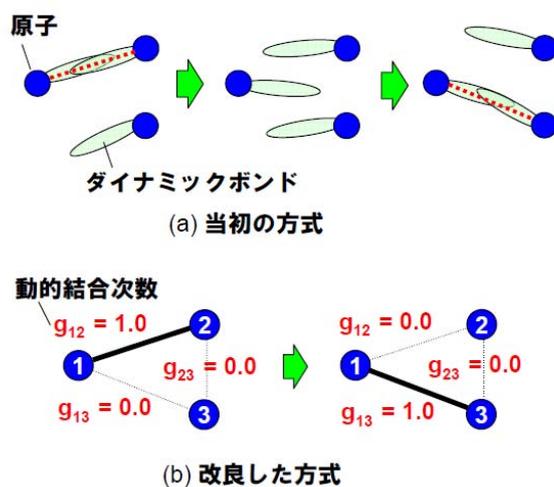
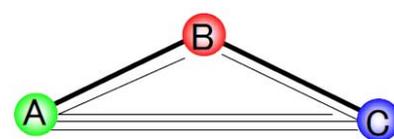


図1 ダイナミックボンドの表現方法

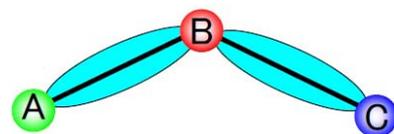
働くため、3体相互作用はこれを打ち消すように調節しなければならなかった(図2参照)。その場合異なる3体項も干渉するため、各々のパラメータを独立に決定することができず、結果、2元素より多い混在系への拡張を事実上阻んでいた。これに対し、ダイナミックボンドポテンシャルでは、直接結合を組んでいない原子間では動的結合次数がゼロとなるため、パラメータ間の独立性が高まり、多元素混在系のポテンシャルパラメータも簡単に決定できるようになる。

尚、全ての結合端子間に結合次数エレメントを割り当てるとオーダー N^2 のアルゴリズムになってしまうが、一定の距離以内にある原子間にもみ共有結合が形成されるという条件を課すことで、割り当てる結合次数エレメントの数をオーダー N に抑えることができる。分子動力学計算の途中で、近接原子の組み合わせは絶えず変化するが、この問題は、どの原子間にも割り当てられず自由運動する予備の結合次数エレメントを用意しておくことで解決した。本研究では、グランドカノニカルアンサンブル分子動力学法の要領で、必要に応じてこの予備の結合次数エレメントを呼び出し、また不要になった結合次数エレメントを開放して予備に回すアルゴリズムを開発した。その結果、オーダー N でダイナミックボンド型分子動力学計算を実行できることを確認した。



2体項: A-C
3体項: A-C-B, B-A-C, A-B-C

(a) 従来のクラスタポテンシャル



A-B-C 3体項のみ

(b) ダイナミックボンドポテンシャル

図2 結合角 A-B-C の歪みエネルギーの再現に必要な項の数

II. 配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルの開発

結合手の所在を露わに記述するダイナミックボンド型分子動力学法では、各原子の“配位状態”を判別し、それに応じて異なるポテンシャルパラメータを使い分けられるようにすることも可能である。“配位状態”とは、図3に示すように、ある原子が他のどの原子と結合を組んでいるかを表すもので、共有結合ネットワークにおける第1近接までの情報を全て指定することができる。例えば、単結合、2重結合、3重結合の区別も可能であり、同じ組み合わせの原子ペアに対しても、各々の配位状態に応じて異なる結合エネルギーを割り当てることができる。また、ある原子の配位状態の変化に応じて、その原子の平衡電荷も変えることができる。

本研究では、配位状態に依存し、かつ、電荷の変化も許す、拡張型のダイナミックボンドポテンシャルも開発した。この方法では、結合次数エレメント同様、各原子の電荷も運動する力学変数として表現することとした。従って原子核、結合次数エレメント、そして電荷の、3種類の力学変数の運動を分子動力学計算で扱うことになる。

配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルでは、前述のポテンシャルにもあった、2体相互作用項、3体相互作用項、結合次数エレメントの振る舞いを規定する項に加え、イオン化エネルギー項、静電相互作用項、ファン・デル・ワールス相互作用項を含む。イオン化エネルギーで変動する電荷を調節し、平衡電荷の値は配位状態に応じたパラメータとして与える。2体相互作用項は反発項と引力項から成り、引力項は2つの原子の間に定義されたあらゆる配位状態に対する引力相互作用の重み付け平均として表す。このときの重みは、対応する配位状態が現れている割合を示し、各結合端子に割り当てられた結合次数エレメントの値から算出する。こうすることで、結合組み合わせに伴って配位状態が変化しても、ポテンシャルエネルギーが連続的に切り替えることができる。

従来の原子間相互作用モデルでは、IV族元素用の Tersoff ポテンシャル、炭化水素系用の Brenner ポテンシャルなど、特定の限られた物質に対しては配位状態の区別が実現されていたが、一般の多元素複合化合物に適用でき、しかも AMBER や MM2 のような分子力場計算と同程度の労力でパラメータが決められる配位状態依存型ポテンシャルを実現したのは、本研究が初めてである。

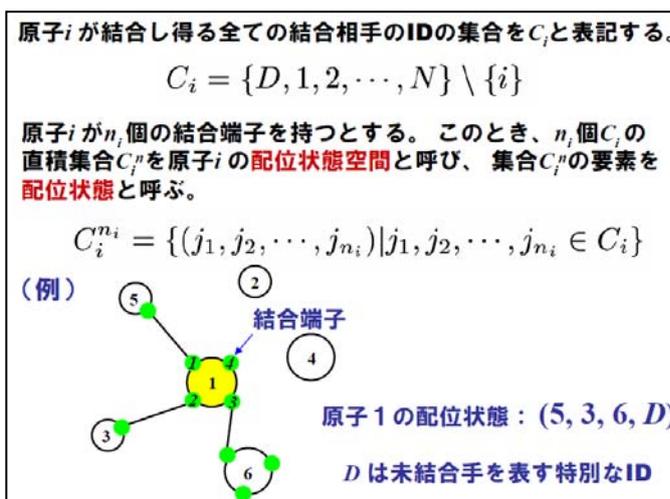


図3 配位状態の定義

III. Si, O, H 系用ダイナミックボンドポテンシャルの開発

本研究では、当初の目標通り、Si, O, Hの3元素混在系用ダイナミックボンドポテンシャルを実現することができた。ダイナミックボンドポテンシャル開発の動機のひとつに、従来型ポテンシャルが抱えていた、結合を組んでいない原子間に働く余計な反発相互作用を消滅させる、という目的があったが、Si, O, H系ダイナミックボンドポテンシャルはこの点で期待通りの効果を示した。図5aは、第1世代のダイナミックボンドポテンシャルで作成したSiO₂/Si界面構造を示す。酸化膜厚は約3nmである。従来型ポテンシャルで同じ構造を作成すると、第2近接原子間にも余計なポテンシャルが働き、これが障壁を作っていたため、酸化膜部分の水平方向のストレスが13GPa程度と、実験報告値よりも著しく大きくなる。一方、この度開発したダイナミックボンドポテンシャルでは、そのような余計な障壁が生じないため、酸化膜部分のストレスは1~2GPa程度にまで減少した。

このSiO₂/Si構造の2体相関関数を図5bに示す。従来型ポテンシャルで作成した構造では、3.3 Åに第2近接Si-Oペアに由来する鋭いピークが見られるが、このようなピークは現実のアモルファスシリカでは存在せず、余計なポテンシャル障壁に阻まれてきたピークと考えられる。ダイナミックボンドポテンシャルでは、この不自然なピークが期待通り消滅し、代わりに3.1~3.3 Å付近の成分が増えている。このことは、余計なポテンシャル障壁が無くなり、第2近接のSi-Oペアがより接近できるようになったことを示している。

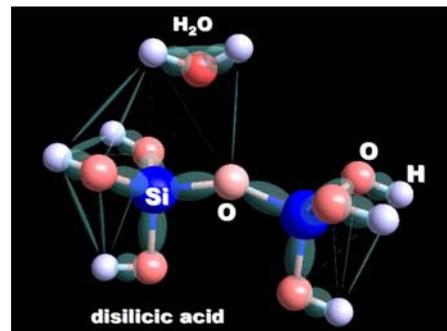


図4 Si, O, H 系用ダイナミックボンドポテンシャルによる分子動力学シミュレーションのスナップショット

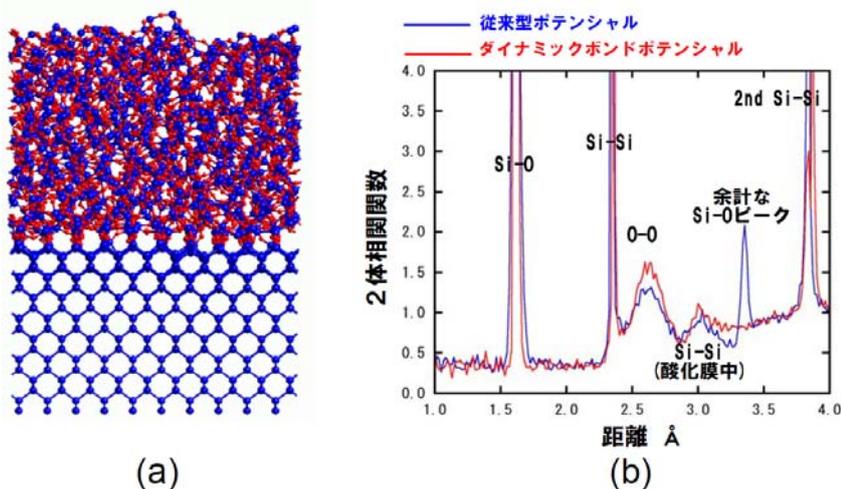


図5 ダイナミックボンドポテンシャルで作成したSiO₂/Si模型(a)とその動径分布関数(b)

O, H 部分系については、配位状態依存型・電荷変動型の枠組みで特に入念にパラメータフィッティングを行い、準安定な超原子価状態のパラメータを揃えることで、Grothuis 型の水分子間のプロトン輸送過程の再現に成功した(図6)。汎用的な経験的ポテンシャルを用いた古典的分子動力学法でプロトン輸送を再現したのは、本研究が初めてである。

IV. 生体分子への展開

配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルは表現力が高い分、必要となるパラメータも格段に増える。本研究では、このパラメータ決定の手続きをできる限り自動化し、作業環境を整備した。そして、非結合性相互作用に関してはH, He, C, N, O, Al, Si, P, S, Cl, Ge, Hf, Laの15元素のパラメータを揃え、結合性相互作用については、上記のSi, O, H系に加え、生体分子用のC, H, O, N, S系をほぼ揃えた。

図7は、配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルで表現できるようになった14種類のアミノ酸分子を示す。アミノ酸のカルボキシル基を構成するC=O 2重結合は、C-OHの1重結合とは異なる結合長と結合エネルギーを持つようにパラメータが設定されている。分子の構造をより正確に表現するためにはねじれ角歪を表す項

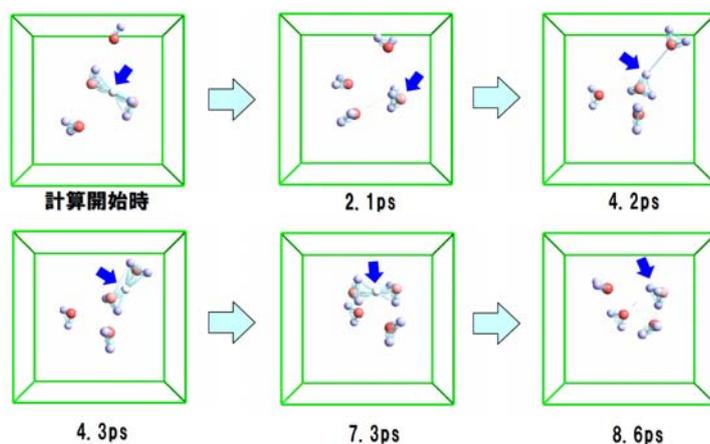


図6 ダイナミックボンドポテンシャルで再現した水分子間のプロトン輸送機構

を導入する必要があるが、開発したプログラムにはねじれ角用のコードも既に含まれており、具体的な関数形とパラメータを与えることで、今後速やかに導入できると考えている。

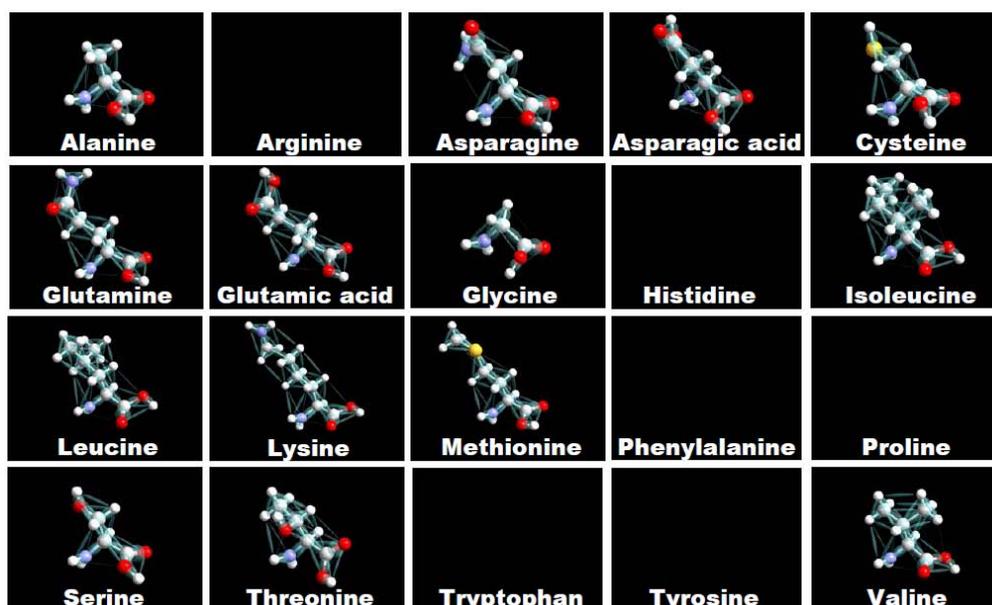


図7 ダイナミックボンドポテンシャルで扱えるアミノ酸。非表示分子はパラメータを作成中。

5 自己評価:

当初のねらいどおり、結合組み換えを再現する”ダイナミックボンド”の表現方法が確立し、Si, O, Hの3元素混在系用ポテンシャルも完成した。特に、水分子間のプロトン輸送の再現は、汎用原子間相互作用モデルとしては恐らく世界初の成果であり、生体膜を介したプロトンの能動輸送の研究にも通じる重要な前進であると考えている。また、ダイナミックボンド型分子動力学法のテスト計算として実施したSiO₂/Si界面の大規模モデリングは、Siの熱酸化に関する40年来の定説を覆す新理論の発見にも貢献した。研究期間内に次世代ゲート絶縁膜材料であるHf, O, Si系について結合相互作用を揃えるところまでは至らなかったが、生体分子系に対してはC, H, O, N, S混在パラメータを概ね用意し、20種類のアミノ酸のうち14種類のパラメータが揃った。プロトン輸送で結合組み換えが表現できることを実証し、アミノ酸のパラメータセットを揃えて多元素混在系に適用可能であることを実証した点を見れば、当初の研究目標は十分達成できたと評価できる。

最終的にダイナミックボンド型分子動力学法のフレームワークは完成したが、ダイナミックボンドの最適な表現方法の開発は困難を極め、途中約1年間の停滞を余儀なくされた。さきがけ研究に採択されていなかったら開発をあきらめていたかもしれない。出来上がったダイナミックボンドポテンシャルは、10年前に分子動力学法の研究を始めて以来夢見てきた究極の原子間相互作用の姿そのものであり、従来の原子間相互作用モデルが抱えていた諸々の制約が一掃され、使用していて非常に楽しい。ダイナミックボンド型分子動力学法は、経験的カー・パリネロ法とも呼べる画期的な手法であり、幅広い化合物で共有結合の組み換えを表現する、革新的な分子シミュレーション技術に発展していくと期待している。

6 研究総括の見解:

経験的に定めた原子間相互作用モデルを用いて、膨大な原子集団の振る舞いを計算機上に再現する分子動力学法は、量子化学計算に比べて遥かに大規模な系を扱える強力な分子シミュレーション法であるが、生体分子のように沢山の元素からなる化合物は扱えても共有結合の組み換えを伴う化学反応が表現できなかつたり、あるいは、結合組み換えは表現できても1種類か2種類程度の元素の組み合わせにしか適用できないなど、それぞれに一長一短があった。

渡邊研究者は、多くの元素から構成される化合物系においても化学反応を表現できる万能の原子間相互作用モデルを実現する新しい分子動力学法を開発した。本研究成果は今後更にパラメータを増やしていくことで、他の様々な物質の化学反応に応用できると考えられる。これまで複雑な量子化学計算でなければ解けなかった分子の振る舞いも、本シミュレーション手法であれば計算精度をあまり損なわずに大規模に再現することが可能となるため、次世代の革新的な分子シミュレーション技術として今後大いに発展していくと期待される。

7 主な論文等:

論文 (10 件)

1. T. Watanabe, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "New Linear-Parabolic Rate Equation for Thermal Oxidation of Silicon", *Physical Review Letters* **96**, p.196102, (2006).
2. K. Nishiyama, T. Watanabe, T. Hoshino and I. Ohdomari, "Analysis of interactions between green fluorescent protein and Si substrates using molecular dynamics simulations", *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, pp.8210-8215, (2005).
3. 渡邊孝信, "ダイナミックボンド型分子動力学法の開発", *化学工業* **56**, pp.65-71, (2005).
4. T. Watanabe, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "SiO₂/Si Interface structure and its formation studied by large-scale molecular dynamics simulation", *Applied Surface Science* **237**, pp.125-133, (2004).
5. T. Watanabe, D. Yamasaki, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "Improved interatomic potential for stressed Si, O mixed systems", *Applied Surface Science* **234**, pp.207-213, (2004).

特許出願 (3 件)

1. 国際特許出願 PCT/JP2005/22370, "分子動力学シミュレーション装置、そのシミュレーション方法、及びシミュレーションプログラムを格納した記録媒体", 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2005 年 12 月 6 日.
2. 特願 2004-352735, "シミュレーション装置、シミュレーション方法、シミュレーションプログラムを格納した記録媒体", 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2004 年 12 月 6 日.
3. 特願 2004-352745, "分子動力学シミュレーション装置", 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2004 年 12 月 6 日.

受賞 (0 件)

招待・依頼講演 (3 件)

- T. Watanabe, and I. Ohdomari, "A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation", 211th Meeting of The Electrochemical Society, Chicago, USA, 2007 年 5 月発表予定. (招待講演)
- 渡邊孝信, "分子動力学法による Si 酸化膜のシミュレーション", 第2回関東CAE懇話会、東京ビッグサイトタイム24ビル 2003 年 12 月 12 日.(依頼講演)
- T. Watanabe, K. Tatsumura, I. Ohdomari, "SiO₂/Si Interface Structure and Its Formation Studied by Large Scale Molecular Dynamics Simulation", 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7) 16-20 November 2003, Nara, Japan. (招待講演)