

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

押山 淳

東京大学大学院工学系研究科・教授

計算量子科学によるナノアーキテクチャ構築

1. 研究実施の概要

ナノスケールの自然現象では、量子性が物性・機能の発現に大きな役割を果たしている。本研究の目的は、計算物質科学・生命科学・計算機工学の研究者による融合的共同により、ナノ・バイオ物質に対する量子論に基づくシミュレーション技法を確立し、さらには得られた知見に基づき、ナノ・バイオ物質におけるナノアーキテクチャを構築することである。空間マルチスケールの克服のための大規模量子シミュレーション法として、本プロジェクトでは、実空間処理密度汎関数 (Real Space Density Functional Theory: RSDFT) 法を中心的ツールに据えている。18 年度までに、プログラムの基本部分の開発は終了し、並列機上での最適アルゴリズムの探索が進んでいた。19 年度は、実機上でのチューニングが進み、現時点で 10,000 原子群に対する電子状態計算が可能となっており、プロジェクト開始時点での目標の一つは達成された。また時間マルチスケールの克服のために用いている手法は CPMD-MeD (Car-Parinello Molecular Dynamics + Meta-Dynamics) 法である。19 年度は、それを実際の生体内反応に適用することが行われた。呼吸作用の最終段階でのミトコンドリア膜間プロトン輸送に関して、量子論的シミュレーションによる新しい知見が得られた。同時にナノ系における精力的計算により、半導体中欠陥、界面構造、炭素ナノチューブのハイブリッド構造体などでの、原子構造、ナノ形状、物性、機能発現の相関が調べられた。

2. 研究実施内容

(文中にある参照番号は 4. (1) に対応する)

本研究課題の遂行においては、計算手法の開発・高度化とそれを用いたナノ・バイオ物質での現象解明・予測というふたつの側面が重要である。前者については、19 年度は RSDFT と

CPMD-MeD の高度化に取り組んだ。また電子励起による動的現象の記述のための FPSEID 法 (後述) の高度化、QM/MM 手法 (後述) の応用計算も行われた。また、後者の側面では、DFT に基づいた計算により、シリコンテクノロジーを支える高誘電体物質、歪界面、次世代テクノロジーを牽引する炭素ナノ物質群などでの現象解明が進展した。

1. 並列機 PACS-CS 上での RSDFT 10,000 原子計算とその科学的重要性

実空間に格子を導入し、全ての量を格子点上で計算する RSDFT は、次世代並列計算機での主要シミュレーションツールになると期待されている。19年度においては、大規模計算において負荷が重くなる、Gram-Schmidt 直交化計算と部分対角化計算のアルゴリズム変更を行い、node ピーク性能の 60-70 % の実効性能を達成した[1]。現在筑波大学計算科学研究センターPACS-CS 1024 node 上で、10,000 原子系の SCF 計算 (電子密度を selfconsistent に求め、それにより全エネルギー、電子状態などの物理的諸量を求める計算) が実行されており、全体の実効速度は、理論ピーク値の 20% 程度にまで達している。図1は、水素で端を末端されたダイヤモンド構造 Si クラスターのエネルギー・ギャップの計算結果である。非占有最低準位 (LUMO) と占有最高準位 (HOMO) とのエネルギー差 (HOMO-LUMO gap) と、厳密な意味での励起エネルギー (Δ SCF)

$$\mathcal{E}_{gap} = E_{N+1} + E_{N-1} - 2E_N$$

の相違とそのサイズ依存性が興味深い。(ここで E_N は N 電子系の基底状態全エネルギーである)。また全エネルギー最小化による原子構造の決定も 1000 原子規模では可能となっている。シリコン中の複原子空孔の構造決定に応用され、長年の論争であった、空孔周囲の緩和パターンが決定され、スピン共鳴実験に対応するギャップ中の状態が同定された (図 2) [2]。

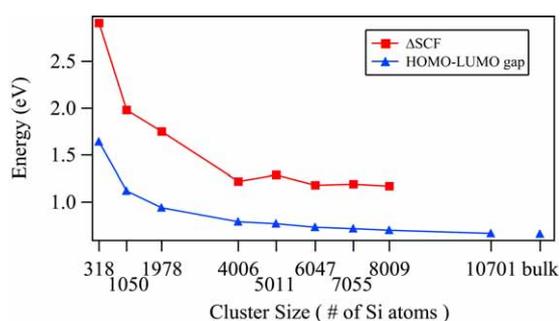


図 1: 周りを水素原子で末端されたダイヤモンド構造シリコンクラスターの励起エネルギー。

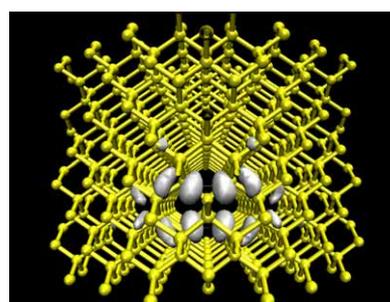


図 2: Si 複原子空孔周囲の電子雲。2個の Si 原子が失われた複原子空孔では、バンドギャップ中に上のような分布をもつ電子状態が出現し、スピン共鳴などで測定される。

2. CPMD-MeD による蛋白質内プロトン輸送機構解明

時間軸マルチスケール問題へのアプローチとして取り組んできた、CPMD+MeD においては、反応座標をラグランジアンに導入する点、位相空間中で既にサンプリングした位相点に微小斥力ポテンシャルを置いていき、反応を促進させる点、などで多くのノウハウが存在する。様々なバイオ系への実証計算を通じ、ほぼそのノウハウを修得できたとい

える。この CPMD+MeD を用いて、呼吸作用の最終段階でのシトクローム *c* 酸化酵素における、プロトン移動経路の詳細と対応する自由エネルギー障壁を計算した(図3) [3,4]。従来、生化学的実験、X線回折実験等により、移動経路についてはいくつかの可能性が議論されてきたが、今回の量子論的シミュレーションにより、初めてペプチド鎖を横断する反応経路が見出され、その自由エネルギー障壁が求められた。また、CPMD 計算により、水中の過剰電子の振舞い[5]、金属イオンの水和状態等が調べられた[6]。

3. QM/MM 法による水和生体分子反応

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。本プロジェクトでは、QM 部分に CPMD、MM 部分に Amber 古典力場を用いた QM/MM 法を開発した。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[7]。

4. FPSEID 法による光化学反応機構の解明

第一原理電子イオンダイナミクス (First-Principles Simulation tool for Electron Ion Dynamics: FPSEID) 法は時間依存密度汎関数理論に立脚したシミュレーション手法である。19 年度には、有機反応の触媒として重要な Carbene のひとつである CH_2N_2 分子の光化学反応を調べた。電子励起後、80 フェムト秒程度で N_2 部分の顕著な首振りモードが見出された。これは、 N_2 部分の解離の前駆現象とも考えられ、Carbene での反応経路のプロトタイプである可能性がある。

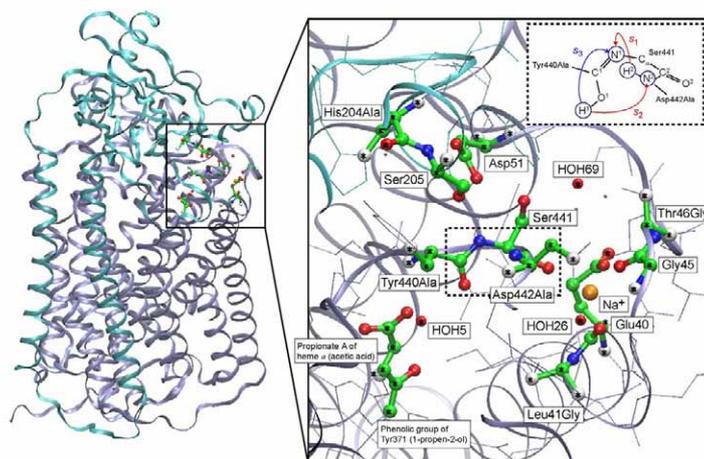


図3: シトクローム *c* 酸化酵素はミトコンドリア内膜に存在し、プロトン輸送を担い、ATP 合成へのエネルギーを供給する蛋白質である。左図は X 線回折実験で決められたサブユニット1および2の構造。右はその拡大図であり、CPMD+MeD で実際に計算した領域の原子は白丸(プロトン)、赤丸(酸素)、緑丸(炭素)、青丸(窒素)で表されている。今回提唱されたプロトン輸送経路では、ミトコンドリア内膜(図の下方)から水を介して移動してきたプロトンは、右図の amino acid Tyr440 と Ser441 の間のペプチド鎖を乗り越えて、上方の amino acid Asp51 に取り込まれ、ミトコンドリア膜間に輸送される。得られた自由エネルギー障壁は 13kcal/mol となり、実験結果と整合している。

5. DFT による炭素ナノ物質の物性・機能探索

炭素ナノ物質の物性・機能探索については、前年度にほぼ計算が終了していた、(i) 炭素ナノチューブでのトポロジカル欠陥による磁性発現[8]、(ii) Ti 内包フラレン・ピーポッドの電子構造解明[9]、(iii) 二重壁炭素ナノチューブ・キャパシターにおける、量子効果に起因するキャパシタンスのバイアス電圧依存性の発見[10,11]、が論文として公表された。今年度の新たな成果としては以下の4点があげられる。

1) ナノチューブとフラレンの質的相違

有限長のナノチューブは、その長さが短くなればフラレンと区別がつかない。どの程度の長さになれば、チューブとしての電子的性質が表れるのかを明らかにした[12]。

2) グラフェンの端の形状のエナージェティクス

グラフェンはその特異な電子状態、原子層 1 枚での FET 作成成功などから、現在爆発的な研究の進展が見られている。一方その電子状態は、端の形状に大きく依存することも知られている。今回、アームチェア状およびジグザグ状の端の安定性を調べ、清浄な場合、水素で終端された場合、いずれもアームチェア型端形状がエネルギー的に安定であることを見出した[13]。

3) 炭素ナノチューブの固有欠陥

炭素ナノチューブの材料特性を活かすためには、その固有欠陥の性質を理解することが不可欠である。今回、原子空孔とアド原子の性質を調べた[14]。複数原子空孔の生成エネルギーは奇数原子空のそれより、相対的に小さいことが見出された[15]。

4) 炭素ナノチューブ内の新しい氷の相

炭素ナノチューブはナノスケールの鋳型としての機能を有する。今回炭素ナノチューブ内の水に注目し、多角形が重なり合った今まで見つかったことのない氷の構造を見出した[16]。最近 X 線回折で見出されたナノチューブ内の水の長距離秩序の起源であると期待される。

6. DFT による Si テクノロジー関連物質の物性解明

シリコンテクノロジーでのゲート絶縁膜として重要な HfO_2 では、酸素空孔がキャリア捕獲中心として働く。窒素原子注入により、窒素-酸素空孔ペアが形成され、捕獲中心の出現を抑制できることがわかった[17]。また HfO_2 では、La 添加によって酸素空孔が形成されにくくなることを示唆する実験事実があるが、これは La 周辺の局所誘電率の低下からくることを明らかにした[18]。また、フラッシュメモリにおいて、書き込み動作等によって生じるリーク電流の特性は、1998 年に密度汎関数計算で提案された「 SiO_2 中の酸素空孔の双安定性モデル」(押山)による説明が最も自然であることを示した[19]。さらに Ge/Si ヘテロエピタキシャル膜は、歪を利用した移動度の増加が可能なのでチャネル材料として重要であるが、そこでは原子空孔が生成されやすいこと、しかしながらその原子空孔は、通常のキャリアトラップ準位を引き起こさないことが見出された[20]。

3. 研究実施体制

(1)「押山」グループ

① 研究分担グループ長:押山 淳(東京大学大学院工学研究科/筑波大学大学院数理物質科学研究科、教授)

② 研究項目

- 10,000 - 100,000 原子群の量子シミュレーション手法の開発と応用
- ナノ・バイオ量子シミュレーションでの HPC 技術開発
- ナノ・バイオ物質での機能シミュレーション手法の開拓

(2)「白石」グループ

① 研究分担グループ長:白石 賢二(筑波大学大学院数理物質科学研究科、教授)

② 研究項目

- 10,000 - 100,000 原子群の量子シミュレーション手法の開発と応用
- ナノ・バイオ量子シミュレーションでの HPC 技術開発
- バイオ物質での分散力の量子論的記述法の開発
- ナノ・バイオ物質での機能シミュレーション手法の開拓

(3)「宮本」グループ

① 研究分担グループ長:宮本 良之(NEC ナノエレクトロニクス研究所、主任研究員)

② 研究項目

- 電子励起量子シミュレーション手法の開発と応用

(4)「Parrinello, Michele」グループ

① 研究分担グループ長:Parrinello, Michele(スイス連邦工科大学、教授)

② 研究項目

- メタ・ダイナミクス法を用いた CPMD 法の応用・革新と新手法開拓

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- 1) 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МПユータ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)

- 2) J.-I. Iwata, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, *Large-scale density-functional calculations on Si divacancies*, Physical Review. B **77**, art. no. 115208 (2008).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) M. Boero, *Excess electron in water at different thermodynamic conditions*, Journal of Physical Chemistry A **111**, 12248-12260 (2007).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, *Formation of Titanium-carbide in nanospace of C₇₈ fullerenes*, Chemical Physics Letters, **438**, 274-278 (2007).
- 10) 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).
- 11) 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)
- 12) S. Okada, *Electronic structures of finite-length carbon nanotubes: Crossover from fullerenes to nanotubes*, NANO, Vol. 2, 51-57 (2007).
- 13) S. Okada, *Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures*, Physical Review B, **77**, art. no. 041408(R) (2008).
- 14) S. Okada, *Energetics and Electronic Structures of Carbon Nanotubes with Adatom-Vacancy Defects*, Chemical Physics Letters, **447**, 263-267 (2007).
- 15) S. Berber and A. Oshiyama, *Atomic and Electronic Structures of Divacancy in*

- Carbon Nanotubes*, Physical Review B **77**, art. no. 165405 (2008).
- 16) 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).
 - 17) 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).
 - 18) 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).
 - 19) 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).
 - 20) 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).
 - 21) K. Yamasaki, T. Kigawa, M. Inoue, S. Watanabe, M. Tateno, et al., *Structures and evolutionary origins of plant-specific transcription factor DNA binding domains*, Plant Physiol. and Biochem., in press