

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17064017
 研究課題名（和文）第一原理オーダーN手法の開発とナノ物質への応用
 研究課題名（英文）Development of order-N DFT methods and the application
 on nano materials
 研究代表者
 大野 隆央 (OHNO TAKAHISA)
 独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・センター長
 研究者番号：30344435

研究成果の概要：第一原理オーダーN手法の開発を初めとして、安定構造・反応経路探索、伝導特性解析、励起状態解析等のナノ物質の解析に有効な量子論的な計算科学的手法を構築し、生体系を含むナノ物質への適用を進め、量子ドット系に対する2万原子規模の大規模第一原理計算の実現、蛋白質の安定構造、固体表面ダイナミクス、分子架橋系の新規伝導機能、水溶液中の金属酸化物の酸化還元等、ナノ物質の新たな物性・機能に関する理解と知見を獲得した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	9,200,000	0	9,200,000
2006年度	10,400,000	0	10,400,000
2007年度	10,000,000	0	10,000,000
2008年度	10,600,000	0	10,600,000
年度			
総計	40,200,000	0	40,200,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：第一原理、ナノ物質

1. 研究開始当初の背景

ナノ構造全体を解析できる超大規模第一原理シミュレーション手法は、ナノ物質の示す構造・物性・機能を理解し設計するために不可欠な計算科学技術である。しかし、第一原理オーダーN法等の超大規模第一原理シミュレーションを現実の物質系に対して適用した研究例は皆無に等しく、ナノ物質の物性・機能探索のための実用的な標準的な手法として確立することが急務であった。

2. 研究の目的

超大規模解析が可能な第一原理オーダーN手法の開発を中心として、安定構造・反応経路探索法、伝導特性解析法、励起状態解析法等のナノ物質の解析に有効な手法を確立する。超大規模シミュレーションにより、ナノ

物質の新奇な物性・機能の量子論的な解析・予測、構造と機能の相関関係の解明、新奇な機能の設計とその実現のための構造の提案等、ナノ構造の機能探索・設計に関する量子論的アプローチを目指す。

3. 研究の方法

(1) 大規模解析手法の開発

通常用いられる平面波基底の第一原理計算手法では、計算量が原子数Nの3乗に比例して急激に増加する為に大規模系を扱う事は困難である。我々は、密度行列の局所性を利用してオーダーN計算を実現する第一原理電子状態計算プログラムを開発し、数万原子を含むナノ構造に対する高精度な第一原理計算の実現を目指す。

(2) 機能解析手法の開発

ナノ物質の新たな物性・機能を理解し解明するためには、ナノ物質の安定構造や反応経路の探索、ナノ構造特有の伝導特性や励起状態の解析等の物性・機能解析手法の開発が不可欠である。安定構造・反応経路探索法、量子伝導特性解析手法等の手法を開発し、かつ、ナノ物質に適用し新たな物性・機能の解明と探索を図る。

4. 研究成果

(1) オーダーN法第一原理電子状態計算

①手法開発

通常用いられる平面波展開の第一原理計算手法では計算する系の含む原子数Nが数百を超えると計算量がNの3乗に比例して急激に増加する為に千原子以上を含む大規模系を扱う事は大変困難である。一方、物材機構と英国 University College London で共同開発しているオーダーN法第一原理計算プログラム CONQUEST では、密度行列を最適化する手法により、計算量、メモリ量がNに比例する。プログラムの並列化効率は高く、数千原子以上を含む大規模系に対しても安定な第一原理計算を可能としている。

本研究では、この手法を現実の興味深い系に対して適用する為に、様々な精度を持つ計算手法、効率的な局基底関数等を導入した。種々のテスト計算により、計算に使われる近似に対する精度が明らかにされた。また、プログラムの安定性向上、実行効率、並列化効率の改善も行われた。さらに、プログラムを一般の研究者に公開する為の作業も行われ、限定・版の公開が実際に行われた。

②Ge/Si(001)量子ドット系

オーダーN法第一原理計算プログラム CONQUEST による最初の研究例として、Si(001)基板の上にエピタキシー成長したGeの構造安定性に対する研究を行った。この系の2次元的な成長で見られる2xN構造と3次元的な成長の初期に現れるハットクラスタと呼ばれるピラミッド型構造の二つの構造の安定性が、吸着Geの量によりどのように変化するかを調べた。

3次元ハットクラスタ構造に対してはエッジの構造、ファセットの構造が異なる3つの構造モデルに対して、数千から数万の原子を含むサイズの異なる系に非セルフコンシステントレベルの構造最適化を行うことに成功した。図1に、計算に用いた最大サイズの系(約2万3千原子)の構造と構造最適化における全エネルギーの変化を示す。この系は第一原理計算によって構造最適化が行われたものとしては我々が知る限り最大の系と言える。数万の原子を含む系に対しても、CONQUESTによって構造最適化が安定して行えることが分かる。図1の右図において矢印は、計算に必要な計算精度を示すが、今回の

構造最適化が十分な精度を持っていることが分かる。また、2次元の2xN(N=4, 6, 8)構造に対しても第一原理計算を行い、得られた

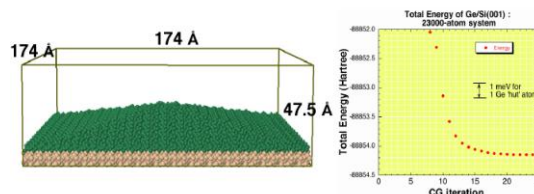


図1：計算に用いたGe/Si(001)ハットクラスタの構造(左図)と構造最適化のステップにおける全エネルギーの変化(右図)。

3次元構造と2xNの2次元構造に対する吸着Geの1原子あたりのエネルギーを比較したものを図2に示す。被覆率の値が2.7より

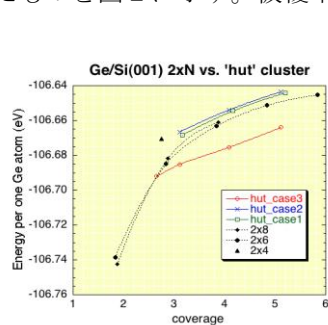


図2：Ge/Si(001)の2次元2xN構造と3次元ハットクラスタ構造の吸着Ge1個あたりのエネルギー。横軸は吸着Geの被覆度。

も大きくなると、2次元構造よりも3次元のハットクラスタ構造の方が安定になることが分かる。この値は実験で2次元から3次元

成長に変化する値に近く、この系での成長過程が動力学的ではなく、エネルギー学的な面に支配されていることを示唆する興味深い結果となっている。

③生体系

オーダーN法第一原理計算の適用が求められる分野の一つとして生体系がある。生体系は、通常エネルギーギャップが大きく密度行列も十分に局在していることが期待されるので、オーダーN手法に適した系であると考えられる。本研究においてCONQUESTによるオーダーN法計算を、DNA系や膜タンパク質の系等の生体系に対しても適用した。

まず最初にDNA系についてCONQUESTが用いる擬原子軌道による基底関数系、交換相関エネルギーの精度がDNAの単一塩基、Watson-Crick塩基対に対して調べた。その結果、基底関数系に関してはDZPという基底を用意することにより、効率的、かつ十分な精度を持つ事が示された。さらに、交換相関項としてGGA-PBEを用いると、DNA塩基対の構

造、水素結合の強さがかなり正確に記述されることを確認した。

	CONQUEST		Gaussian03				Ref. (a)	
	LDA	PBE	SVWN5	PBE	B3LYP	MP2	RI-MP2	CCSD(T) corrected
basis	DZP		cc-pVDZ				CBS	
A-T	-1.11	-0.64	-1.05	-0.60	-0.50	-0.48	-0.67	-0.67
G-C	-1.84	-1.20	-1.77	-1.15	-1.05	-0.94	-1.22	-1.25

表 1 : DNA 塩基対の安定化エネルギー (単位は eV) (ref. (a) : JACS 126, 10142 (2004))

次に図 3 左に示されている水和水を含む DNA 10 塩基対の系にオーダー-N 法計算を適用した。オーダー-N 法計算による全エネルギーの補助密度行列のカットオフ半径 R_L 依存性を図 3 右に示している。この結果から、水分子を含む 3439 原子の系の全エネルギーに対しても誤差は $R_L=18$ bohr でわずかに約 0.6mHartree であることが分かった。密度行列最適化によるオーダー-N 法が極めて高精度であり、生体系に対するオーダー-N 法第一原理計算による理論研究が大変有望であることを示している結果となっている。

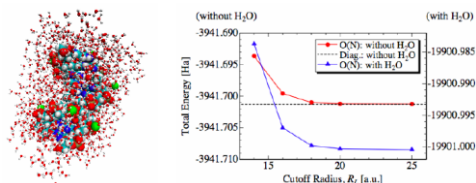


図 3 : (左図) 水和水を含む DNA 10 塩基対の構造。(右図) オーダー-N 法で計算された全エネルギーの補助密度行列カットオフ半径 R_L 依存性。点線は、水分子が無い系に対して対角化で計算された全エネルギー。

また、イオンチャネル gramicidin-A (gA) に対しても CONQUEST を適用した。膜タンパク質という複雑系に対する理論研究の第一歩として、孤立 gA 分子の最適化構造と電子状態を計算した。また、これらに対する側鎖の影響を調べる為に側鎖をすべて単純なものに変更した仮想分子の構造と電子状態に対する第一原理計算も行った。

(2) ナノ物質の安定構造と反応経路の解析

① 表面ダイナミクス

ハロゲン原子と Si 表面の相互作用は半導体表面のエッチングの面からよく研究されてきている。一方で、その前段階として重要な拡散現象についての研究はほとんどなされていない。近年、実験的に F 原子の Si (111) 表面における拡散が調べられ、拡散バリアが予想より小さく 1.3eV 程度であること、更には、原子状 Si の付加によって拡散頻度が著しく増加することが報告された。我々は第一原理計算及びバリア探索手法を用いて、拡散メカニズムについて調べた。吸着構造について調べたところ、Si 原子の影響はなく F 原子は単独で存在することがわかった。拡散については F 原子単独ではバリアが 2.3eV と大き

く、起こりにくいことがわかった。Si 原子が存在する場合には (図 4)、SiF 複合体を形成することにより、1.3eV のバリアとなることがわかった。これは実験をよく説明する

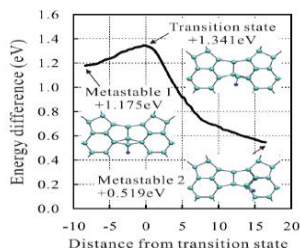


図 4 : SiF 複合体拡散バリア

② 蛋白質の安定構造

アミロイドーシス(アミロイド病)の原因解明の鍵を握る蛋白質の一つで、beta2-microglobulin と呼ばれる蛋白質の重要部位である部分ペプチド(21-31)に注目し、拡張アンサンブル法を用いて水中での構造解析(DSSP 解析)を行った。部分ペプチドと溶媒の水をあらわに取り扱い、レプリカ交換分子動力学法により数値解析した結果、ある温度領域で β -ヘアピン構造 (図 5) を取りやすくなった。また、この数値解析において、エネルギー空間や温度空間を効率よく探索していることを定量的に示し、我々の拡張アンサンブル法が大域的安定構造を得るのに有効であることを実証した。

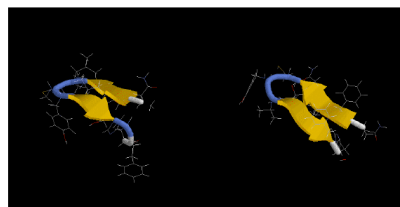


図 5 : 部分ペプチドの β -hairpin 構造。左は 2-bridge 構造、右は 3-bridge 構造。

(3) ナノ物質の機能解析

① 量子伝導

近年、デバイスの微少化に伴って、単分子サイズのデバイスの研究が実験・理論両面から進められている。特にそれらの量子伝導特性に注目が集まっている。これらの系の研究では、これまでの研究が対象としてきた孤立系や周期系とは異なり、半無限系の扱いが必要になる。また、そのようなデバイスのシミュレーションでは有限バイアスの取り扱いも必要となる。我々はこれらの計算を可能とするために非平衡グリーン関数法、密度汎関数法、局在擬原子軌道を用いたプログラムの開発を進めてきた。以下に本手法を用いて得られた結果について紹介する。

ベンゼンジチオール (BDT) 分子 (図 6) は、その単分子架橋系の伝導特性が実験的に計測され注目される分子系の一つである。電極には S 原子との親和性から金電極が用いら

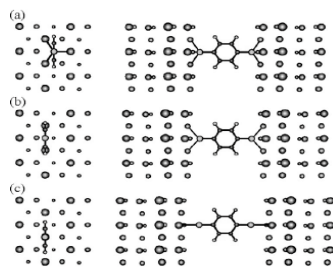


図 6 : BDT / 金電極架橋系

れるが、その接点構造についての情報は少ない。我々は有力な 3 種類の接点構造について透過率、I-V 曲線を調べた (図 7)。Follow, bridge, ontop サイトの順に結合は弱くなるが、同じ順番でピーク幅が狭くなり、それぞれのピークに分解する様子が見える。同時にピーク位置がフェルミレベルに近づくためにそこでの透過率が大きくなっている様子が見える。I-V 曲線の形状はこの透過率曲線を反映している。

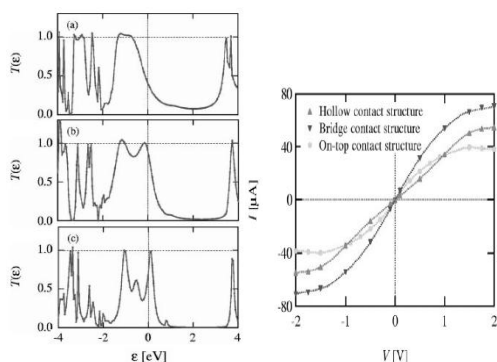


図 7 : 架橋系の透過率 (左) 及び I-V (右)

ビフェニル・ジチオール (S-BP-S) 分子 (図 8) はベンゼン環が 2 つ結合した分子である。その間是一本の C-C 結合で結ばれているため、回転しやすく、その回転による伝導特性の変化を調べた (図 9)。分子系では接続原子として S 原子を用いることが多いが、接続原子の依存性についても同じ VI 族原子を用いて調べた。2 つのベンゼン環の間の 2 面角 (ψ) が 90° の場合、どの接続原子でも透過率は非常に小さい。これは、伝導に寄与する π 軌道が、2 つのベンゼン環の間で 90° ずれているために、その重なりが 0 になるためである。一方、角度が 90° から増加すると、 π 電子の重なりが大きくなり、どの接続原子についても透過率は増大する。I-V 曲線もその大小関係を反映している。角度の違いによる透過率の変化率を調べると、S、Se、Te 原子が 100 倍程度なのに対して、O 原子では 1000 倍以上

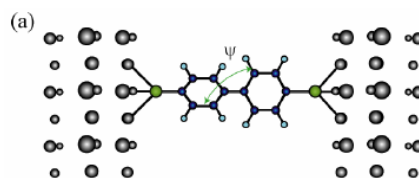


図 8 : ビフェニル・ジチオール分子

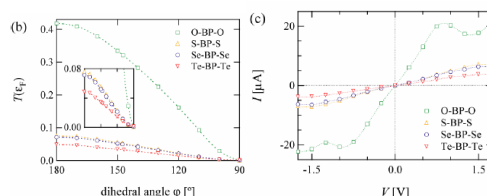


図 9 : X-BP-X 分子の伝導特性: 角度依存性 (左)、I-V 曲線 (右)

になることが分かった。ベンゼン環の角度を制御することが出来れば、スイッチングデバイスになる可能性があると考えられる。

②スピנקロスオーバー

スピנקロスオーバー (SC) 系は様々な外場 (環境) で状態変化を起こす。そのため、機能性材料の可能性からも注目されている。従来の SC 相転移の研究は現象論の枠内であったが、我々はそれを超越する方法論の開発および相転移機構の研究を行った。分子振動や分子間の弾性相互作用の重要性に注目し、分子内断熱ポテンシャルと分子間の相互作用ポテンシャルを考慮した SC 系の弾性体モデルを提案し、分子動力学法を用いて局所的な格子ひずみが協力的弾性相互作用を生み出して相転移を起こす機構を示した。そして、相転移機構の詳細な知見を得た。本課題を遂行する上で、分子動力学 (MD) の方法論の開発も行なった。SC 転移はエントロピーの大きな変化を伴うが、この事は、SC 系のモデルに MD を適用する際の困難の一つであった。この問題を克服するために、MD において付加的なエントロピーの効果を扱える方法を開発し、更に温度と圧力を制御できるように計算アルゴリズムを拡張した。この新しい方法論により、定圧下での体積および秩序変数 (high spin fraction) の温度依存性における非自明な振る舞いを示すことに成功した。図 10 は、分子間の相互作用が弱い場合であり、温度変化に対する滑らかな転移 (変化) の例であるが、(b) の相互作用が強い場合は、温度上昇においてはシャープな一次転移を示す。そして、(b) の場合、温度降下において、強固な準安定性をもつ high spin 状態は特異的な振る舞いをし、“negative thermal expansion” 現象を起こし得る事が分かった。また、これまでの SC の緩和現象の研究では、その簡便性の為、確率過程の方法を用いて、

適当な遷移確率を仮定して緩和の機構を議論していたが、今回の決定論的扱いは、その曖昧さを排除して緩和過程を研究する事を可能にした。

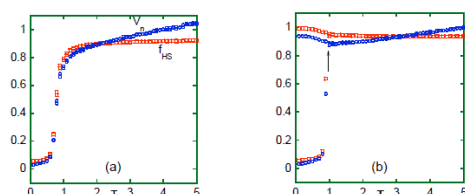


図 10 : 一定圧力下の HS fraction (fHS, 赤□) と規格化された体積変化率 (Vn, 青○) の温度依存性。温度上昇後、温度降下した過程。(a) 弱い、(b) 強い分子間相互作用の場合。

③量子モンテカルロ

密度汎関数法においては、交換相関相互作用を局所項として近似しており、強相関系やファンデルワールス相互作用系を定量的にも定性的にも正確に記述できないことが知られている。第一原理拡散量子モンテカルロ法 (DMC) は交換相関相互作用の高精度計算が可能であり、また計算時間が $N^{3.5}$ にスケールされるため、同レベルの交換相関エネルギーを与える他の量子化学計算より多くの原子を取り扱うことが可能である。

酸素反応中心にも含まれる酸化マンガンクラスタについて DMC 法による計算を行い、幾つかのよく使われる交換相関ポテンシャルとの比較を行った。例えば、 $(\text{MnO})_4$ クラスタにおいては LDA、GGA は基底状態のスピンの多重項を定性的に間違えており、本来 (DMC) のスピンより小さく見積もる。凝集エネルギーについては、本当 (DMC) の値に対して GGA は大きく、B3LYP は小さく見積もる。励起状態に関しても同様な定性的、定量的な誤りがあり、生体系のような kcal/mol の反応を議論するにはポテンシャルの定量的な評価が重要であることを示した。

密度汎関数法が定性的に表せない結合にファンデルワールス相互作用があることは先に述べたとおりである。 $(\text{Mn})_2$ というわずか 2 原子からなる系にもこの相互作用は存在し、実験的にも理論的にも $(\text{Mn})_2$ の基底状態に関して議論が収束していない。本研究では $(\text{Mn})_2$ に関して、さまざまなモデルポテンシャルを与える基底状態に関して DMC 法を用いてエネルギーを評価し、計算だけからその基底状態と凝集エネルギー、核間距離等を明らかにした。

(4) ナノ物質の電子ダイナミクス解析

①酸化還元反応の第一原理自由エネルギー計算手法

酸化還元反応はエネルギー・環境問題に関わる多くの現象、例えば、燃料電池、光触媒、光合成等において重要な役割を果たしてい

る。我々は、酸化還元反応の自由エネルギーを定量的な計算可能な ab initio MD 手法の開発と実証を行った。

まず、電子移動部分の自由エネルギーについては、マークス理論、熱力学的積分法、熱力学的摂動法等から酸化還元反応で最も重要な物理量である酸化還元ポテンシャル、再配置エネルギーの簡便な表式を導出し、第一原理 MD サンプリングを用いてその有効性を実証した。続いて、大多数の酸化還元反応に見られる電子移動を伴う化学結合の開裂/形成反応の第一原理自由エネルギー計算手法の開発も行った。本研究では熱力学積分法を出発点とし Blue-moon 統計等を用いることにより電子移動と化学結合変化を同時に取り扱える新しい ab initio 自由エネルギー計算手法を開発した。さらに水溶液中の遷移金属酸化物イオンによる「水分解」反応に適用し、精度実証をするとともにプロトン移動機構などの反応メカニズムを明らかにした。

②時間依存 DFT 実時間発展形式による光励起ダイナミクスの解析

視物質内タンパクの光化学反応、光駆動スイッチ等の光励起ダイナミクスが絡んだ現象は大変注目を集めている。近年のレーザー技術の進展により光励起後の過渡状態スペクトルが観測可能になり、光励起ダイナミクスの理解が大きく前進した。しかし観測スペクトル (振動数) から電子・原子核ダイナミクスを翻訳するには、まだ様々な不確定要素が絡み困難な場合も多い。そこで我々は量子力学の基本方程式から出発した TDDFT 実時間発展形式を用いて電子・原子核の動きを直接かつ定量的に追跡することに取り組んだ。またその実証計算として光励起開環反応や光異性化反応の原子スケールメカニズムの解明を行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① T. Miyazaki, D. R. Bowler, M. J. Gillan and T. Ohno: The Energetics of hut-cluster self-assembly in Ge/Si(001) from linear-scaling DFT calculations, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 123706-1-4 (2008). 査読有
- ② T. Otsuka, T. Miyazaki, T. Ohno, D. R. Bowler and M. J. Gillan: Accuracy of order-N DFT calculations on DNA systems using CONQUEST, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 294201-1-10 (2008). 査読有
- ③ J. Nara, H. Kajiyama, T. Hashizume, Y. Suwa, S. Heike, S. Matsuura, T. Hitosugi and T. Ohno: Formation mechanism of

one-dimensional Si island on H/Si(001) surface, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 026102/1-4 (2008) 査読有

- ④W. T. Geng, M. Oda, J. Nara, H. Kondo, and T. Ohno: Electron transport in a pai-stacking molecular chain, *J. Phys. Chem. B* **112**, 2795-2800 (2008). 査読有
- ⑤H. Kondo, J. Nara, H. Kino, and T. Ohno: Dependence of the conduction of a single biphenyl dithiol molecule on the dihedral angle between the phenyl rings and its application to a nano-rectifier, *J. Chem. Phys.* **128**, 064701-1-7 (2008). 査読有
- ⑥D. R. Bowler, A. S. Torralba, T. Miyazaki, T. Ohno, and M. J. Gillan: Linear-scaling DFT calculations with the CONQUEST code, *Psi-K NewsLetter*, **81**, 55-68 (2007) 査読有
- ⑦M. Nishino, K. Boukheddaden, Y. Konishi, and S. Miyashita, Simple 2D model for the elastic origin of cooperativity among spin states of spin-crossover complexes, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247203-1-4 (2007). 査読有
- ⑧Y. Tateyama, J. Blumberger, T. Ohno, and M. Sprik, Free energy calculation of water addition coupled to reduction of aqueous RuO₄⁻, *J. Chem. Phys.* **126**, 204506-1-10 (2007). 査読有
- ⑨Y. Nakamura, N. Takahashi, T. Uda, and T. Ohno: Multiregional hybrid method and its application: formation of an atomic protrusion at an atomic force microscope tip apex, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 086103-1-4 (2006) 査読有
- ⑩Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, and Y. Miyamoto: Real-time propagation TD-DFT study on the ringopening transformation of the photoexcited crystalline benzene, *J. Chem. Phys.* **124**, 124507 (2006). 査読有

[学会発表] (計4件)

- ①T. Ohno: Quantum simulations on nano-structured materials, Japan-Germany J ST-DFG Workshop on Nanoelectronics (Kyoto, Japan) 2009/01/23 (invited)
- ②T. Miyazaki: A DFT study on the structural stability of Ge 3D nanostructures on Si(001) using CONQUEST, CECAM (Lyon, France), 2007/08/01 (invited).
- ③T. Ohno: First-principles investigations of molecular functions, Asian consortium on computational materials science (ACCMS-4), (Seoul, Korea) 2007/09/15 (invited)

- ④M. Nishino, Y. Sugita, T. Yoda, and Y. Okamoto: Structures of a peptide fragment of β 2-microglobulin studied by replica-exchange molecular dynamics simulations, First NIMS-U Penn Materials Workshop (NIMS, Japan), 2005/04/18 (invited).

[図書] (計2件)

- ①大野隆央: ナノマテリアルシミュレーションの今後の展開、日本計算工学会『計算工学』特集「ベタスケールコンピューティング」 Vol. **13**, 24-27 (2008).
- ②宮崎剛、大塚教雄: DNAの大規模DFT計算 固体物理 Vol. **43**, 849-858 (2008).

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/cmssc/fps1/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 隆央 (OHNO TAKAHISA)
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・センター長
研究者番号: 3 0 3 4 4 4 3 5

(2) 研究分担者

①宮崎 剛 (MIYAZAKI TSUYOSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主幹研究員
研究者番号: 5 0 3 5 4 1 4 7

②木野 日織 (KINO HIORI)
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主任研究員
研究者番号: 7 0 2 8 2 6 0 5

③西野 正理 (NISHINO MASAMICHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主任研究員
研究者番号: 8 0 3 9 1 2 1 7

④奈良 純 (NARA JUN)
独立行政法人物質・材料研究機構・計算科学センター・主任研究員
研究者番号: 3 0 3 5 4 1 4 5

⑤館山 佳尚 (TATEYAMA YOSHITAKA)
独立行政法人物質・材料研究機構・MANA・若手独立研究者
研究者番号: 7 0 3 5 4 1 4 9

(3) 連携研究者

尾崎泰助 (OZAKI TAISUKE)
北陸先端科学技術大学院大学・先端融合領域研究院・准教授
研究者番号: 7 0 3 5 6 7 2 3