文部科学省科研費補助金「新学術領域研究」
コンピューティクス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 23 年度成果報告書

平成 24 年 5 月

領域代表　押山淳
（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻・教授）

目次

はしがき

研究項目 A01「計算機アーキテクチャと高速計算アルゴリズム」

超高速・超低消費電力物質科学シミュレーション方式の研究開発…… 1

大規模並列環境における数値計算アルゴリズム …….. …..12

計算物質科学の基盤となる超大規模系のための高速解法…….. 18

新しい数理手法による大自由度物理計算アルゴリズム ……... 26

研究項目 A02「密度汎関数法の新展開」

ナノ構造形成. 新機能発現における電子論ダイナミクス …….. 33

第一原理分子動力学法による構造サンプリングと非平衡ダイナミクス ……... 45

密度汎関数法理論に基づく非平衡ナノスケール電気伝導ダイナミクス ……... 53

プロトン・ミューオンで探る新物性と量子ダイナミクス ……...……... 61

多自由度・複雑系における構造空間探索と反応 …….. 83

分割統治法に基づく大規模電子状態計算法の確立と分子動力学法への応用 ……... 89

理論計算によるコイルドコイルを用いた

機能性遷移金属蛋白質の演繹的デザイン ……... 93

量子多成分系分子理論の深化と物質デザインへの展開 …… 100

ナノ接合での非弾性電流、局所加熱、熱散逸の第一原理シミュレーション …….. 108

ファン・デル・ワールス密度汎関数の開発と応用 …… 115

高強度パルス光の伝播を記述するマルチスケール・シミュレータの開発 …… 120

高速ロバストランダムウォークの設計に基づく物質デザイン …… 126

超短時間領域におけるグラフェンの電子・格子結合ダイナミクスの研究 …… 134

超高速レーザー分光によるカーボンナノチューブ・
蛋白質複合体の実時間ダイナミクス …… 141

グラフェン構造を持った
シリコン平面２次元格子のエピタキシャル成長過程 ……... 147

研究項目 A02「密度汎関数法の新展開」

第一原理有効模型と相関科学のフロンティア …… 155

第一原理からの多体理論 …… 165

スピンエレクトロニクス材料の探索 …… 173

補強された平面波基底とマフィンティン基底関数を同時に用いる
バンド計算法の開発と二原子分子などへの適用 …… 181

シリコン中原子空孔の量子状態シミュレーション ……..187

スピノーダル分解を利用した新規スピントロニクス材料
及びデバイス応用に関する研究 ……...192

自己組織化酸化物ナノスピントロニクス …… 199

はしがき

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」として、「コンピューティクスによる物質デザイン：複合相関と非平衡ダイナミクス」が平成 22 年 7 月より 5 ヶ年の計画でスタートした（http://computics-material.jp/）。11 件の計画研究が初年度にスタートし、平成 23 年度は 15 件の公募研究も開始された。この新学術領域は 3 つの研究項目から構成されている。研究項目 A01 は「計算機アーキテクチャと高速計算アルゴリズム」であり、計算機科学分野、数理科学分野の研究グループによる 3 つの計画研究と、物質科学分野の研究グループによる 1 つの公募研究から成っている。研究項目 A02 の「密度汎関数法の新展開」は、計算物質科学における重要な理論的枠組みである密度汎関数理論に基づくあるいはそれを超えた、新たな計算手法の開発とその物質群への応用が、研究ターゲットである。5 つの計画研究に加え、新たに 10 件の公募研究が開始された。公募研究の中には 3 件の実験的研究も含まれている。研究項目 A03 は、「密度汎関数法を越えて」であり、密度汎関数理論では記述しきれない量子多体系の面白みを追求している。同時に A02 との緊密な共同により、実際の物質に則した計算を展開している。3 件の計画研究に加え、4 件の公募研究がスタートし、その中には 2 件の実験的研究も含まれている。

コンピューティクス（computics）という聞き慣れない言葉を訝しむ方々も、まだいらっしゃるかもしれない。計算科学的アプローチは、従来からの理論的あるいは実験的アプローチではとらえきれない、自然現象への有力なアプローチとして、物理学あるいは化学の範疇にとどまらず、いまや自然科学全般さらには工学等の様々な分野において、その有用性が認識されている。しかし、これまでの計算科学（computational science）における研究スタンスは、自然をつかさどる基本方程式をコンピュータの助けを借りて解くというものであり、コンピュータそのものはブラックボックスであり、情報科学、計算機科学（computer science）との相互作用は稀であった。

コンピュータ・アーキテクチャは近年劇的に変化している。半導体デバイスの微細化限界に伴い、科学の最前線を切り開くスーパー・コンピュータは、超並列マルチコア・アーキテクチャへと変化し、さらに次々世代スーパー・コンピュータでは、基本的計算部分をそれ専用のハード加速器で実行することが視野に入ってきている。こうした状況で、計算という第三のアプローチを活用して、先端的物質科学研究を行うには、コンピュータのアーキテクチャを意識し、そのアーキテクチャに最適の理論手法、数学的アルゴリズムを編み出し、物質科学の最前線にチャレンジすることが不可欠である。そのためには、計算機科学と計算科学という、異なる二つの分野の研究者による、共通の場での共同研究がもっとも有効であろう。われわれはこれをコンピューティクスという言葉で表現している。A01 研究項目を設定した眼目もここにある。

そのコンピューティクス・アプローチで、われわれが狙っている物質科学のターゲットは、「複合相関と非平衡ダイナミクス」である。ナノ世界の到来に伴い前世紀に培われた常識は破綻しつつある。そこでは、元素の特質に加え、ナノスケールの形状が電子状態に大きな影響を与え、バルク物質では封印されていた新現象、過渡的時間スケールの新現象が出現している。これら現象に内在する物理を、量子論の第一原理に基づき非経験的に解明し、実験的研究との連携により、新たな物質設計を目指すことが、本新学術領域のターゲットである。

平成 23 年度には、計画研究に加えて公募研究も開始された。本冊子は、これら 26 件の計画および公募研究の、平成 23 年度研究成果報告書である。ご高覧、ご批判賜れば幸いである。

平成２４年５月
領域代表　　押山　淳

研究項目　A01 「計算機アーキテクチャと高速計算アルゴリズム」

超高速・超低消費電力物質科学シミュレーション方式の研究開発

High-speed ultra low-power simulation methodology for material science

稲葉真理[1]、今井浩[1]、須田礼二[1]

M. Inaba, H. Imai, R. Suda

東京大学[1]

The University of Tokyo

平成 23 年度には、演算アクセラレータの開発を行い、超大規模 FPGA を用い、超高速な 40Gbps インターコネクトを持つアクセラレータボードを開発した。また、Ruby 言語を第一原理シミュレーションに適用する際、最大の障害となる低い演算処理性能を改善するため、HPC　Ruby 言語処理系を構築し、シミュレーションソフトウェアを用いる場合に著しい性能向上を実現した。

ネットワークアクセラレータの詳細設計に関しては上記超大規模 FPGA を用いた演算アクセラレータに付属する 40Gbps インターコネクトを開発することにより、ネットワークノードにおいて大域演算処理を実現する基盤を実現した。第一原理シミュレーションの超高速化、低消費電力化に必須であるメモリシステムの効率化に関しては、メモリアクセラレータの概念設計の基礎となるメモリシステム最適化方式、特にメインメモリ管理方式について重点的に研究を行った。以上の研究内容により、プロジェクト当初に策定した平成 23 年度研究計画を大きく上回る研究成果を得た。これらの研究開発において、本研究の A02 班、A03 班との有機的連携を実現するため、1 月に 1 回以上共同セミナーを実施し、計算システム、数値アルゴリズムと物質科学シミュレーション間の密な連携を実現した。

本報告書では、順を追って研究内容および得られた研究成果を説明する。

１．はじめに

「超高速・超低消費電力物質科学シミュレーション方式の研究開発」では、計算流体力学、有限要素法など、すでに確立した分野と比較して著しく困難である、物質科学における第一原理に基づいたシミュレーションの高速化、大規模化を実現することを大局的研究目的とする。これらの困難の最大原因は、物質科学シミュレーションが FFT、密行列計算、疎行列計算、多体相互作用計算など多くの計算要素を複雑に組み合わせて実現していることにある。この性質から、従来用いられてきたベクトル演算器や SIMD アクセラレータでは計算全体の加速が困難であった。

本研究開発では、将来の Exa Flops, Zetta Flops スケールの物質科学シミュレーションを実現するための基礎技術として、汎用性を保ったまま Intel 等の汎用プロセッサ・クラスタを用いたシミュレーションより２桁以上の演算速度当たりの消費電力、設置面積とコストの削減すること、高生産性言語を数値シミュレーションで実用に耐えるレベルまで高速化することにより、物質シミュレーションのプログラム記述を高生産性言語で実現することを具体的目標とする。

本研究項目では、上記目標を、物理レベルから直接的にハードウェアに写像し、オーバーヘッドを極限まで低下させた計算機構を求め、それを実現するためのソフトウェア

層を構築すること、また物質シミュレーションを容易かつ高性能にプログラムするための高生産性プログラミング言語処理系を確立することを目的とする。

平成 23 年度には、演算アクセラレータの開発を行い、超大規模 FPGA を用い、超高速な 40Gbps インターコネクトを持つアクセラレータボードを開発した。また、Ruby 言語を第一原理シミュレーションに適用する際、最大の障害となる低い演算処理性能を改善するため、HPC　Ruby 言語処理系を構築し、シミュレーションソフトウェアを用いる場合に著しい性能向上を実現した。

ネットワークアクセラレータの詳細設計に関しては上記超大規模 FPGA を用いた演算アクセラレータに付属する 40Gbps インターコネクトを開発することにより、ネットワークノードにおいて大域演算処理を実現する基盤を実現した。第一原理シミュレーションの超高速化、低消費電力化に必須であるメモリシステムの効率化に関しては、メモリアクセラレータの概念設計の基礎となるメモリシステム最適化方式、特にメインメモリ管理方式について重点的に研究を行った。

２．超大規模 FPGA を用いるアクセラレータボードの研究開発

超低消費電力シミュレーションを実現するためのベースとなるアーキテクチャ技術として、超大規模 FPGA（600 万ゲート相当）を用いたアクセラレータボードの試作を行った。本アクセラレータボードは、演算アクセラレータの研究開発、ネットワークアクセラレータの研究開発およびメモリアクセラレータの研究開発のテストベッドとして汎用に用いることを目的としたものである。

3 種のアクセラレータ研究開発に用いることを目的として、各々の機能を実現するために必要な機能・性能を検討した。

（１） 演算アクセラレータ用テストベッドに求められる仕様、機能

- 多数の演算器アレイが実装可能であること。64 ビット浮動小数点演算器を多数問題に応じた配置に再構成することが必要であるため、少なくとも 500 万ゲート相当以上の FPGA 規模が必要である。
- 演算アクセラレータとホストを低遅延時間、高バンド幅インターコネクトで接続することが必要である。想定されるバンド幅は、PCI-express Ver.3 で実現する 5GB/ s を想定している。
- 演算器に接続するメモリ量が十分に大きいことが必要である。
- 次年度以降の研究開発にテストベッドとして使うため、コストが低いこと

（２） ネットワークアクセラレータ用テストベッドに求められる仕様、機能

- インターコネクトとして超高速ネットワークに接続可能なこと。
- ネットワークに対してフルバンド幅（ワイヤレート）での送受信および通信パケット操作、パケット貯蔵が可能な能力を持つこと。
- 具体的には 40Gbps のイーサネットへの接続性を 2 ポート以上持つこと。
- 40Gbps トラフィックを双方向バッファすることが可能なように、10GB/s 以上のバンド幅でメモリに接続すること。
- 大容量メモリを実現するため、メモリは DDR3DRAM を用い、拡張性を持たせるために DIMM モジュール実装とすること。
- ネットワークアクセラレータのノードとして大域演算操作、大域同期操作

が実現可能であるサイズの FPGA を備えていること。

- 上記大域演算操作、大域同期操作を実現するため、ネットワークトラフィック処理機構の両方向が高バンド幅で密に結合していること。

（3） メモリアクセラレータ用テストベッドに求められる仕様、機能

- メモリシステムはプロセッサ側に実装されるキャッシュメモリやプリフェッチ機構と、メインメモリ側に実装されるメモリスケジューリング機構、Processor In Memory(PIM)機構に分けられる。
- DDR3DRAM とアクセラレータ機構を実装する FPGA がメモリのフルバンド幅で接続されていることが必要である。
- 分散共有メモリ機構およびハードウェアでサポートされたトランザクショナル・メモリを実装できる構成であることが必要。

上記アクセラレータボードに対する要求仕様を満たすため、試作するアクセラレータ用テストベッドは 40GBASE-SR4 インタフェースを２個もち、２組の DDR3DRAM と Virtex6 大規模 FPGA を接続した基本構成と決定した。
以下は試作したテストベッドの概要である（図１参照）

FPGA

□ 現状に即したチップマルチプロセッサの研究のため、入手可能な最新、最大の規模

・具体的には Xilinx 社製 Virtex-6

デバイス	ロジックセルブロック	RAM	高速演算ユニット	GTH
V6-380T	382,464	27,648 kb	864	24 ch
V6-565T	566,784	32,832 kb	864	24 ch

を用いる。なお、GTH は 10Gbps の超高速シリアル I/F である。

メモリ

□ ネットワーク遅延器として使うためには片道あたり 2 チャンネル必要
□ 容量はシングルランク SO-DIMM で入手可能な最大の 2GB×4

ネットワーク

□ 40GbE, 10GbE, 1GbE をそれぞれ 2 ポートずつ
・ 40GbE は、QSFP モジュールを用い、カッパー、SR4,LR4 が接続可能
・ 10GbE は SFP+モジュールを用い、SR,LR が接続可能。
□ 設定用インタフェース、デバッグ
□ USB, RS232C, LED, スイッチ

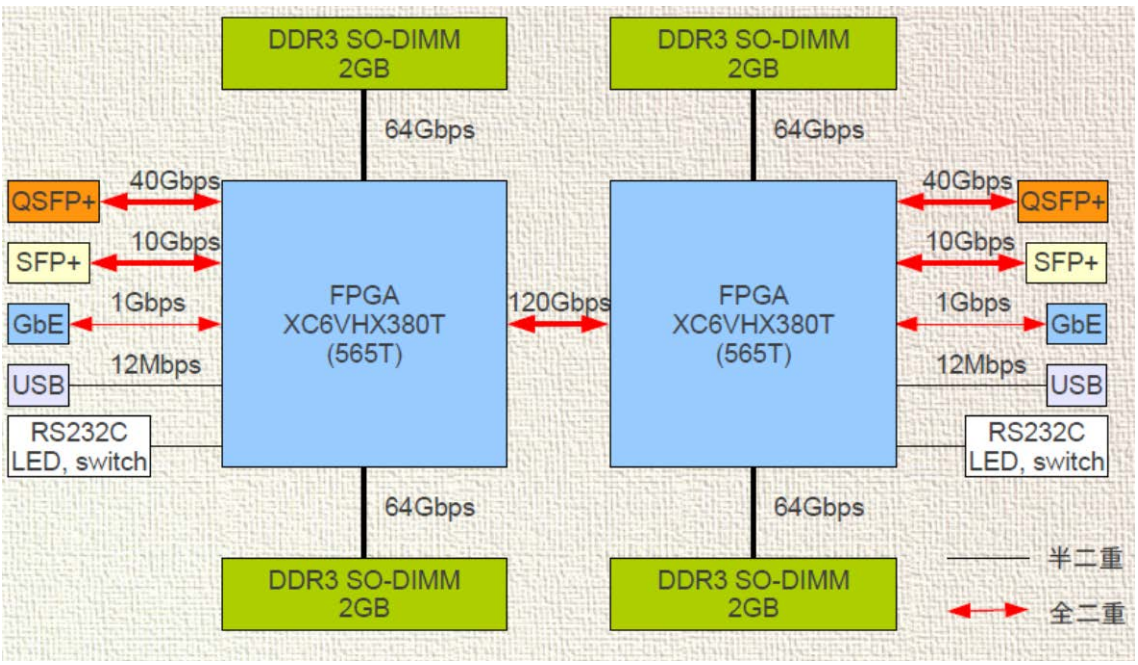


図１．試作テストボードのブロックダイアグラム

40Gbps のイーサネット、FPGA 間超高速接続では超高速の信号を扱うため、実装に用いるプリント基板設計が重要である。プリント基板の誘電体材料には通常用いる FR-4 ではなく超高速基板用誘電体 EL-230T を使用した。プリント基板は 14 層構成であり、すべて 50 オームのシングルエンド、または 100 オームのレッヘル線を用いている。図 4 にプリント基板上の配置を示す。

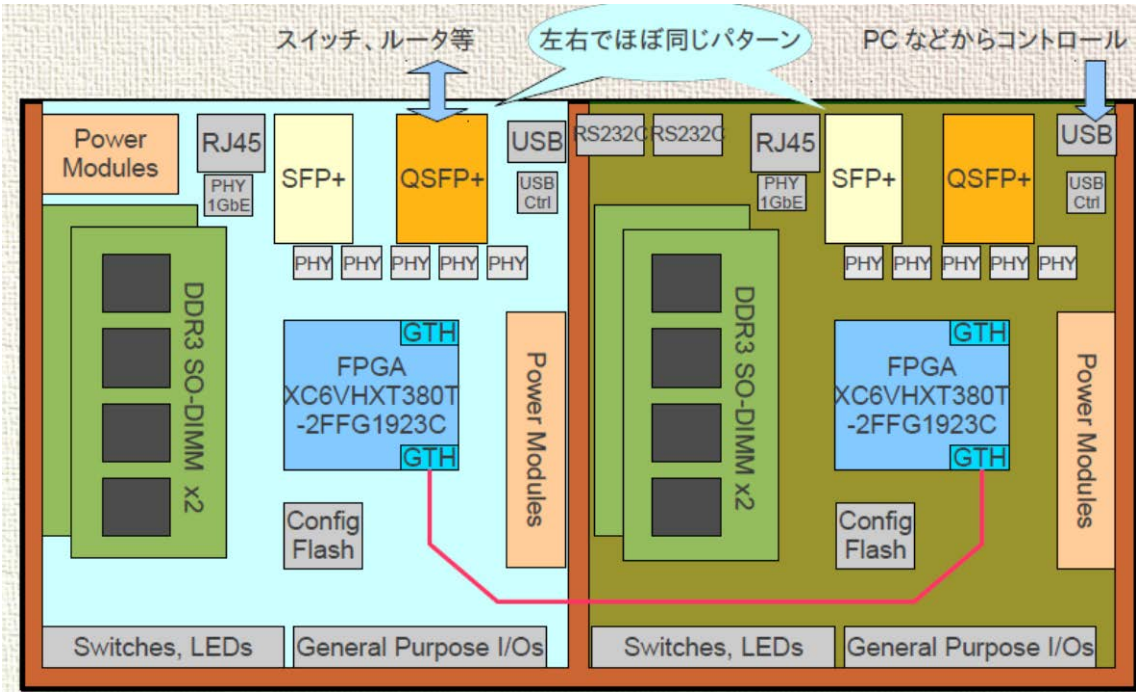


図２．プリント基板上での配置

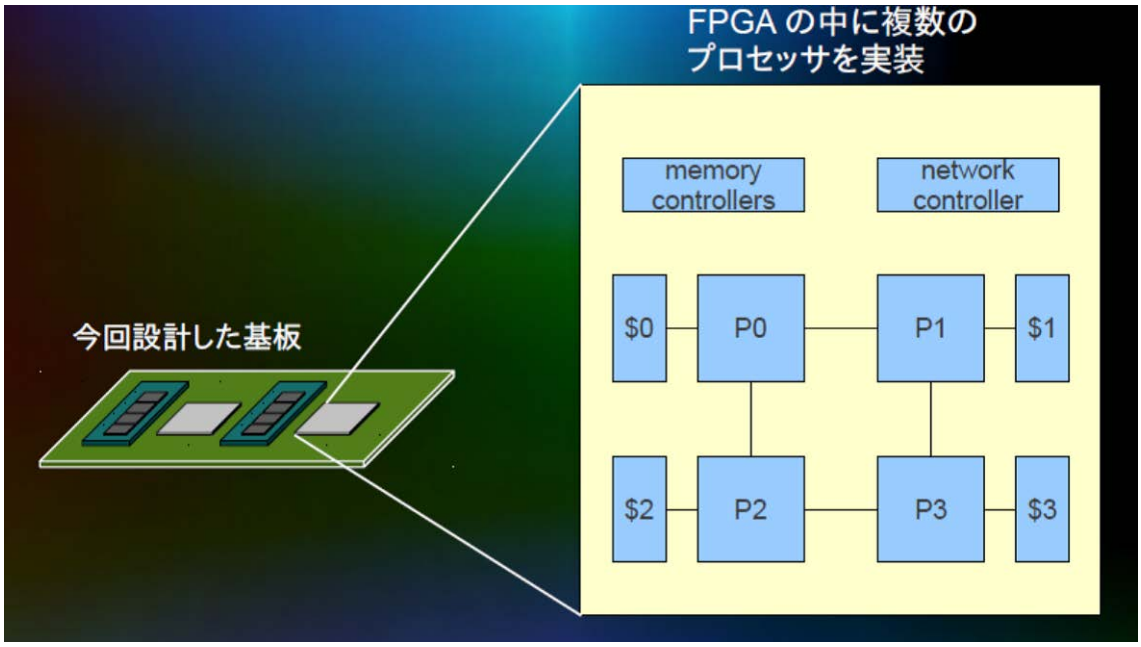


図３．演算アクセラレータとしての実装例

図 3 は、試作テストベッドを演算アクセラレータとして使用する場合の内部構成例である。構成例では演算アクセラレータは演算エンジンとして構成したものをマルチコアに配置する。更に、FPGA 内に実装されるマルチコアアクセラレータを GTH 超高速インタフェースで相互結合する。
ホストプロセッサと演算アクセラレータは２ｃｈの 40Gbps イーサネットで結合することにより、片方向 10GB/s のホスト・演算アクセラレータ間のデータ転送を実現する。
平成 24 年度には、各種シミュレーションに特化した演算シミュレータを実現する予定である。

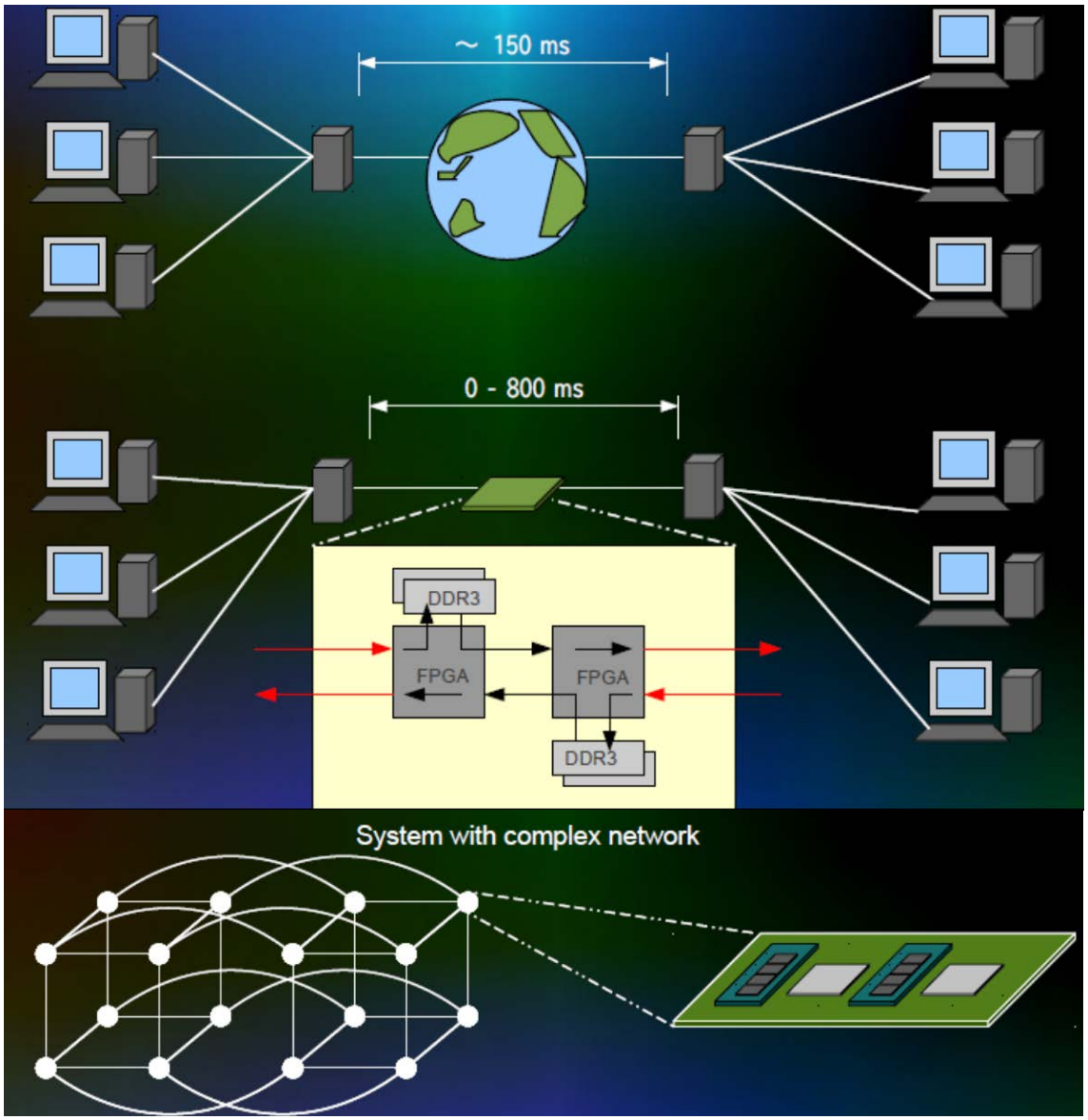


図４．ネットワークアクセラレータとしての使用例

図 4 はネットワークアクセラレータとしての試作テストベッドの使用例である。平成 24 年度には、

・ネットワークアクセラレータを用いた大域演算、特に Reduction、 FFT、 MPI 集合演算の実現
・トランザクショナル・メモリおよびバリア同期のスケーラブルな実現
・分散共有メモリにおけるコンシステンシ維持操作のスケーラブルな実現

を実施する予定である。

４．極超高速ネットワークを有効に活用するためのデータ転送方式の研究開発

超高速ネットワーク、特に多くのユーザが共用する Shared Network を高効率でデータ転送するためのトラフィック予測方式およびデータ転送プロトコルの研究開発を実施

した。
平成 23 年度は、TCP/IP プロトコルによるネットワーク帯域の最大利用を目的とした、ネットワーク通信における競合トラフィックの動的推定方式の研究開発を実施した。
競合トラフィックは、一般的に多数の UDP および TCP ストリームの束である。TCP/IP 通信で得られる実効バンド幅は、もっとも多い競合トラフィックがある中間地点におけるパケットロスまたはバッファリングによる遅延時間の増大で決定される。私たちは、もっとも多い競合トラフィックのある中間地点（ボトルネックセクション）におけると競合トラフィック量を推定するため、著しく低いプローブパケットストリームを利用し、パケットペア通信におけるジッタ量を用いる方式を開発した。
　更に、動的に急速変化する競合トラフィックに対して、動的な量を推定する技法の研究開発を実施した。競合トラフィックの要素が UDP プロトコルである場合、送信元が指定した一定量を上限として比較的コンスタントなトラフィックが発生する。競合トラフィックが TCP の場合、当該 TCP 通信の送信元、受信先間の RTT に応じて、周期時間が RTT のバースト的な周期トラフィックが発生する。
　私たちが研究開発した動的帯域推定法では、上記プローブパケットストリームにより連続的に推定した競合トラフィック量を FFT を用いて周期解析することにより、複数本の TCP ストリームと定常的な UDP ストリームに成分分離する。
将来の競合トラフィック量は、求めた通信モデルを用いることにより推定する。この方式は、平成 23 年度中に実装を終了した。今後、実ネットワークを用いて評価実験を行う予定である。
また、今後の極高速ネットワークを用いるデータ転送方式の研究のための基盤として、40Gbps ネットワーク実験環境を構築した。

５．高生産性言語（HPC Ruby）の研究

これまで、プログラムを書きやすいが、実行速度が非常に遅いため数値シミュレーションでは用いられなかった高生産言語、Ruby の高速化を目的として静的データフロー析に基づく Ruby の最適化の研究開発を実施した。
開発した Ruby 最適化コンパイラの処理概要を図 5 に示す。

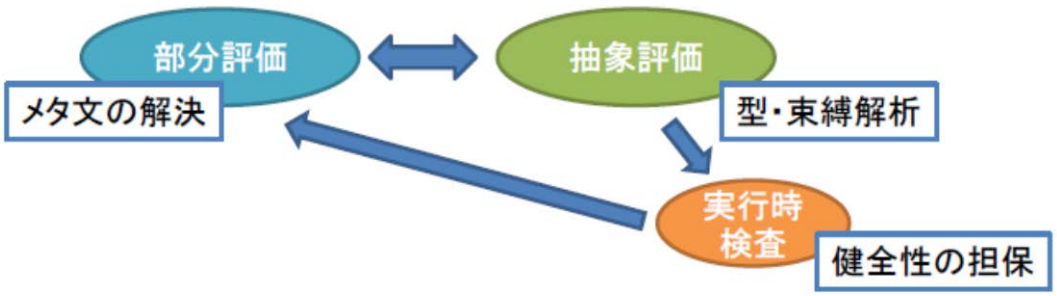


図 5　　HPC Ruby 最適化コンパイラの処理概要

・クラス再定義・メソッド再定義等に対する投機的な検査命令の挿入
・データフロー解析で変数・メソッド定義使用グラフ(VDUG,MDUG)構築
・副作用の伝播を考慮した抽象解釈アルゴリズム
・型解析によるメソッドの静的バインディング・インライン化

・整数範囲解析による多倍長⇔固定長変換コスト除去
・生存解析によるメモリアロケーション除去
・反復的な部分実行アルゴリズム
・クラス定義・メソッド定義のアップデート ⇔ 解析・部分実行
・クラス・メソッドの再定義に対応し、Rails 等を静的に解析可能化
・部分実行不可能命令により発生する副作用を解析・分類
・不要な投機的検査の除去
を組み込み、著しい高速化を実現した。

開発したコンパイラの内部構造を図 7 に示す。コンパイラでは、型解析などの手法により確定的な最適化が可能な部分については Ahead of Time に最適化を実施し、不確定な最適化については動的にフックを作成し、必要な場合には Ruby Interpreter を呼び出すことにより逆最適化を実現する構成となっている。このような構成を用いることにより、制限された Ruby のサブセットを対象とするのではなく、Ruby 言語仕様を完全に満たすことと高速化の両立を実現している。

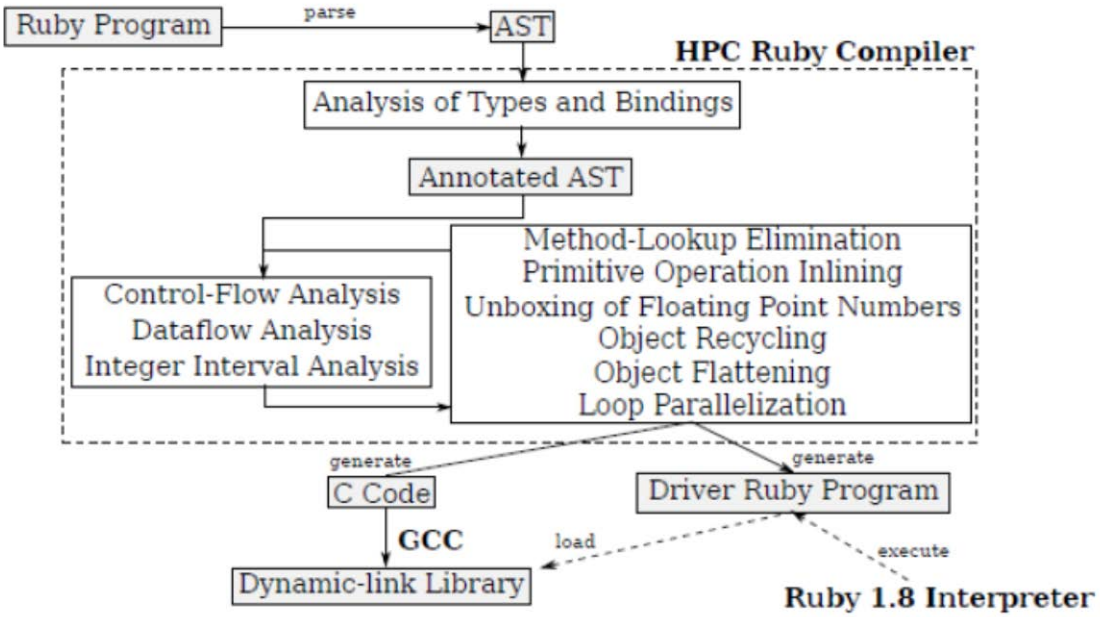


図 7.　Ruby 最適化コンパイラの内部構造

H23 年度は、最適化コンパイラの開発を行うとともに、性能評価を実施した。
評価は動的機能を用いず記述されたプログラムで行った。対象としたベンチマークプログラムは：
（１）NAS Parallel Benchmarks 3.0 。これは野瀬が開発した Java → Ruby トランスレータにより、自動で Ruby ソースコードを生成し、コンパイルした後、実行した。なお、変換により型情報は損なわれている
（２）熱拡散方程式の陽解法。手動で新規に実装
評価環境は Core 2 Duo, 2.40GHz の PC を用い、シングルスレッド実行で評価した。図 8 に NAS Parallel Benchmarks の結果、図 9 に熱拡散方程式の結果を示す。

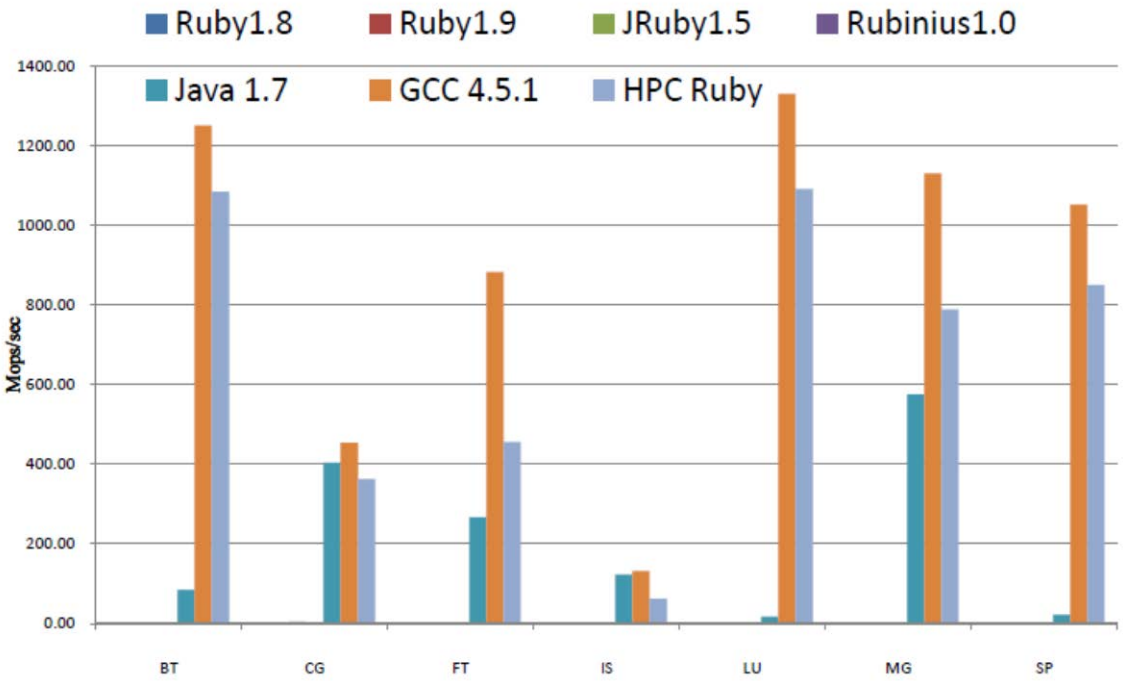


図 8. HPC Ruby による NAS Parallel Benchmarks の実行結果

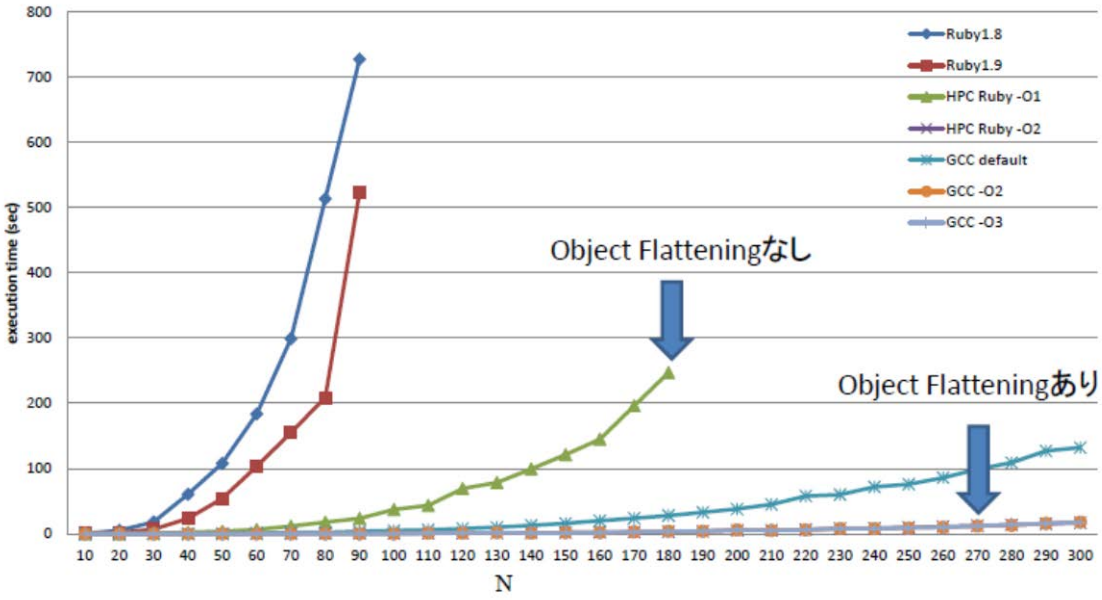


図 9　熱拡散方程式の実行性能（問題サイズを変化）

評価の結果、NAS Parallel Benchmarks では Ruby1.8 に比べ最大 1889 倍、平均 700 倍 、Ruby1.9 に比べ最大 556 倍、平均 255 倍 、GCC に比べ最大 86.7%の性能、平均 67.7%という性能向上を得た。–静的な記述であれば、動的言語で記述されていようが解析が可能であることを考慮すると、シングルプロセッサ上では当初の目的を達成したといえる。

H24 年度以降は、自動並列化をコンパイラに組み込み、C や Java を上回る実行性能を得ることを目標として研究開発を実施する予定である。

６．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

平木敬（東京大学大学院情報理工学系研究 教授）

７．本研究課題における平成２３年度の発表論文等

発表論文：

1) Junichiro Makino, Hiroshi Daisaka, Toshiyuki Fukushige, Yutaka Sugawara, Mary Inaba, Kei Hiraki,, “The performance of GRAPE-DR for dense matrix operations”, the International Conference on Computational Science, ICCS 2011, Nanyang, Singapore, Jun.1-3, 2011, Procedia Computer Science vol.4, pp.888-897, 2011
2) Takehiko Nawata, Reiji Suda, “APTCC: Auto Parallelizing Translator From C To CUDA”, Proceedings of the International Conference on Computational Science, ICCS 2011, Nanyang, Singapore, Jun.1-3, 2011, Procedia Computer Science, vol.4, pp.352-361, 2011
3) Yasuo Ishii, Keisuke Kuroyanagi, Takeo Sawada, Mary Inaba, Kei Hiraki, “Revisiting Local History for Improving Fused Two-Level Branch Predictor”, 2nd JILP Workshop on Computer Architecture Competitions (JWAC-2): Championship Branch Prediction, Web-page: http://www.jilp.org/jwac-2/, San Jose, USA, Jun.4, 2011
4) Yasuo Ishii, Takeo Sawada, Keisuke Kuroyanagi, Mary Inaba, Kei Hiraki, “Bimode Cascading: Adaptive Rehashing for ITTAGE Indirect Branch Predictor”, 2nd JILP Workshop on Computer Architecture Competitions (JWAC-2): Championship Branch Prediction, Web-page: http://www.jilp.org/jwac-2/, San Jose, USA, Jun4, 2011
5) Tomohiro Sonobe, Mary Inaba, Ayumu Nagai, “Counter Implication Restart”, Pragmatics of SAT 2011, 電子媒体, Ann Arbor, USA, Jun.18, 2011
6) Tomohiro Sonobe, Mary Inaba, “Counter Implication Restart for Parallel SAT Solvers”, Learning and Intelligent Optimization Conference (LION6), to appear (post proceedings), Paris, France, Jun.16-20, 2012
7) Daichi Yamada, Tomohiro Sonobe, Hiroshi Tezuka, Mary Inaba, “Grid Spider: a Framework for Data Intensive Research with Data Process Memoization Cache”, The Fourth International Conference on Resource Intensive Applications and Services (INTENSIVE 2012), 電子媒体, St. Maarten, Netherlands Antilles, Mar.25-30, 2012
8) Will M. Farr, Jeff Ames, Piet Hut, Junichiro Makino, Steve McMillan, Takayuki Muranushi, Koichi Nakamura, Keigo Nitadori, Simon Portegies Zwart, “PSDF: Particle Stream Data Format for N-Body Simulations”, New Astronomy, vol.17, pp.520-523, Jan. 2012
9) Yasuo Ishii, Mary Inaba, Kei Hiraki, “Unified Memory Optimizing Architecture: Memory Subsystem Control with a Unified Predictor”, 26th International Conference on Supercomputing (ICS2012), to appear, Venice, Italy, Jun.25-29, 2012
10) Hisanobu Tomari, Kei Hiraki, “Retrospective Study of Performance and Power Consumption of Computer Systems”, 情報処理学会論文誌コンピューティングシステム(ACS), vol.4,

no.4, pp.1-11, Oct. 2011

11) 笹田耕一, 卜部昌平, 松本行弘, 平木敬, 「Ruby 用マルチ仮想マシンによる並列処理の実現」, 情報処理学会論文誌 (PRO), vol.5, no.2, pp.25-42, Mar. 2012

12) 泊久信, 平木敬, “Retrospective Study of Performance and Power Consumption of Computer Systems”, 先進的計算基盤システムシンポジウムSACSIS2011, pp.279-287, 秋葉原コンベンションホール, May.25-27, 2011

13) 野瀬貴史 , 泊久信 , 平木敬, 「言語トランスレータを用いる多種言語処理系性能の評価」, 先進的計算基盤システムシンポジウムSACSIS2011, pp.266-267, 秋葉原コンベンションホール, May.25-27, 2011

14) 石井康雄、畔柳圭佑、稲葉真理、平木敬, 「BTBへのBimode Cascading手法適用による分岐先アドレス予測の高効率化」, 2011年並列／分散／協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ(SWoPP鹿児島2011), 情報処理学会研究報告(ARC), vol.196, no.23, pp.1-8, かごしま県民交流センター, Jul.27-29, 2011

15) 畔柳圭佑、石井康雄、稲葉真理、平木敬, 「多様な履歴の利用による分岐予測精度の向上」, 2011年並列／分散／協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ(SWoPP鹿児島2011), 情報処理学会研究報告(ARC), vol.196, no.21, pp.1-8, かごしま県民交流センター, Jul.27-29, 2011

16) 中村晃一, 野瀬貴史, 稲葉真理, 平木敬, 「HPC Ruby: 静的解析に基づくRuby の高度最適化コンパイラ」, 2011年並列／分散／協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ(SWoPP鹿児島2011), 情報処理学会研究報告(HPC), vol.130, no.63, pp.1-10, かごしま県民交流センター, Jul.27-29, 2011

17) 泊 久信 , 平木 敬, 「高性能な8倍精度浮動小数点演算機構の実現」, 2011年並列／分散／協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ(SWoPP鹿児島2011), 情報処理学会研究報告(HPC), vol.130, no.45, pp.1-7, かごしま県民交流センター, Jul.27-29, 2011

18) 野瀬 貴史 , 泊 久信 , 平木 敬, 「多種言語処理系性能の評価に適したベンチマークプログラム」, 2011年並列／分散／協調処理に関する『鹿児島』サマー・ワークショップ(SWoPP鹿児島2011), 情報処理学会研究報告(HPC), vol.130, no.2, pp.1-6, かごしま県民交流センター, Jul.27-29, 2011

19) 長谷部雅彦, 手塚宏史, 山田大地, 薗部知大, 金子勇, 定兼邦彦, 青木保一, 稲葉真理,「DS Auto Cruiser の研究と開発」, 第27回ゲーム情報学研究会　研究報告ゲーム情報学(GI), vol. 2012-GI-27, no.9, pp.1-8, 東京農工大学, Mar.2, 2012

招待講演：

1) 平木敬,「将来のHPCアークテクチャ」, 2012年ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム(HPCS2012), 名古屋大学, Jan.24-26, 2012

大規模並列環境における数値計算アルゴリズム

Numerical Computation Algorithm on Large-Scale Parallel Environment

高橋大介 [1]，今村俊幸 [2]，多田野寛人 [1]

D. Takahashi, T. Imamura, H. Tadano

筑波大学 [1]，電気通信大学 [2]

University of Tsukuba [1], The University of Electro-Communications [2]

ペタフロップスを超える性能を持つ大規模並列環境における数値計算アルゴリズムとして，高速フーリエ変換（FFT），GPU による 3 倍精度浮動小数点演算，GPU 環境下での固有値ソルバ開発と既存ソルバとの性能評価，そして Block Krylov アルゴリズムによる連立一次方程式の求解高速化について研究を行った．

１．はじめに

2012 年 3 月現在，1PFlops を超える性能を持つスーパーコンピュータが 14 システム（そのうち，GPU を搭載したものは 3 システム）出現している．次世代，次々世代のスーパーコンピュータとしては，マルチコア CPU に加えて GPU などのアクセラレータを搭載した計算ノードを数千～数万台以上接続したものが主流になることが予想される．

このようなマルチコア CPU（+マルチ GPU）から構成されるスーパーコンピュータにおいては，プロセッサコア数の増加や演算性能あたりのメモリバンド幅の不足などにより，高い実行効率を得ることが困難になりつつある．したがって，今後計算科学においてグランドチャレンジを行うためには，これまでに提案されてきた並列数値計算アルゴリズムや性能チューニング手法を用いるだけでは不十分である．

そこで，平成 23 年度の本研究課題においては，大規模並列環境における数値計算アルゴリズムとして，

- Intel AVX 命令を用いた並列 FFT の実現と評価
- GPU による 3 倍精度浮動小数点演算の検討
- GPU 環境下での固有値ソルバ開発と既存ソルバとの性能評価
- Block Krylov アルゴリズムによる連立一次方程式の求解

について研究を行った．

これらの並列数値計算アルゴリズムは，計算物質科学の実アプリケーションプログラムに反映させ，これまでに不可能とされてきた規模の計算を実現することができると期待される．

２．Intel AVX 命令を用いた並列 FFT の実現と評価（高橋大介）

浮動小数点演算をより高速に処理するために，最近のプロセッサでは Intel Xeon の SSE，SSE2，SSE3，SSSE3，SSE4，AVX や Motorola PowerPC の AltiVec，そして Fujitsu SPARC64 Viiifx の HPC-ACE など，Short Vector SIMD 命令を搭載しているものが多い．

しかし，これらの Short Vector SIMD 命令を使ったとしても，最近のプロセッサのデータ供給能力は，キャッシュに頼っているのが現状であり，メモリアクセスの最適化もあわせて行う必要がある．

そこで，AVX 命令を用いて FFT カーネル部分の性能を向上させると共に，ブロック Six-Step FFT アルゴリズム[1]を用いることで，データがキャッシュに収まらない場合にも高い性能を維持する FFT ライブラリ FFTE[2]を実装した．

図 1 に Intel E3-1230 PC（Sandy Bridge 3.2 GHz，8 MB L3 cache，1 CPU，4 コア，4 GB DDR3-SDRAM）における並列一次元 FFT の性能を示す．データがキャッシュに収まらない場合，FFTW[3]に比べて FFTE が高い性能を示していることが分かる．

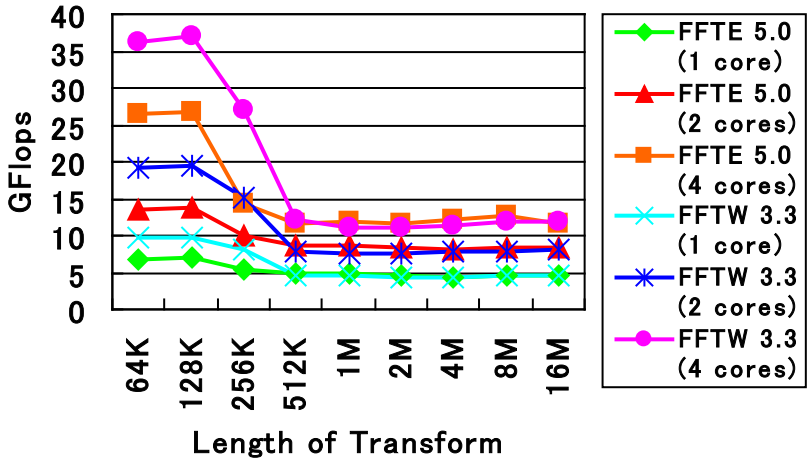


図 1．Intel Xeon E3-1230（Sandy Bridge 3.2 GHz）における並列一次元 FFT の性能

３．GPU による 3 倍精度浮動小数点演算の検討（高橋大介）

近年，プロセッサの性能向上に対してメモリやネットワークのバンド幅不足が問題となっている．浮動小数点演算において倍精度演算で精度が不足する場合，4 倍精度演算を用いることが検討されてきたが，データアクセス量が少なくて済む 3 倍精度演算が有効となるケースが存在すると考えられる．本研究では 3 倍精度数を倍精度数と単精度数に分けて格納する Double+Single 型 3 倍精度型（D+S 型）および D+S 型 3 倍精度演算（D+S 型演算）を提案し，GPU による 3 倍精度の BLAS（Basic Linear Algebra Subprograms）ルーチンを実装して，その性能を Tesla C2050 で評価した．D+S 型演算には Double-Double 型 4 倍精度演算（DD 型演算）のアルゴリズムにおいて一部演算を単精度演算で行う手法を実装したが，倍精度数－単精度数の型変換が多発し D+S 型演算は DD 型演算よりも高コストとなった．そのため BLAS の入出力を D+S 型で行い，演算には DD 型演算を用いる方式を実装した．Tesla C2050 では 3 倍精度 AXPY が CUBLAS[4]の倍精度 AXPY の約 1.57 倍の実行時間，3 倍精度 GEMV が倍精度 GEMV の約 1.69 倍の実行時間となり，それぞれ 4 倍精度ルーチンよりも高速な性能を示した．

４．GPU 環境下での固有値ソルバ開発と既存ソルバとの性能評価（今村俊幸）

４．１．はじめに

世界最高性能のスパコンの座を京コンピュータがとった現在も，中国の Tianhe-1A(天河 1A)に代表される GPU 搭載の GPU クラスタ型のスパコンがスパコン TOP500 の上位を席巻している．東工大の TSUBAME2.0 や筑波大の HA-PACS も GPU を搭載するスパコンである．スパコンのトレンドはマルチ GPU+マルチコア CPU もしくはメニイコアクラスタである．GPGPU は近年になって，CUDA を始めとして OpenCL，OpenACC などプログラミング環境が整備されてきたが，依然世代交代の激しさに追いつくことに精

一杯で，未だ利用者は GPU の効率利用を考えたプログラミングが求められている．

本年度の研究主眼は，数値計算ソフト，特に本研究領域で非常に利用頻度の高い「固有値ソルバ」の GPGPU 化とその高性能化である．GPU を利用する数値計算ライブラリとして CULA[5]や MAGMA[6]が先行している．これらは，既存の LAPACK を GPGPU 化したものであるが，固有値ソルバを完全サポートしているわけではない．また，逐次計算機向けライブラリの LAPACK をベースとしていることから，分散メモリ・クラスタへの対応には至っていない．本研究計画ではマルチ GPU クラスタ上での数値計算ライブラリの実装方法の技術確立を目標とする．平成２３年度は，単体 CPU+GPU での固有値ソルバにおける性能改善を実施し，CULA や MAGMA など既存の GPGPU 数値計算ソフトウェアとの性能比較を実施することにある．

４．２．Ｅｉｇｅｎ－ｓｇ

平成２２年度にその原型を作成した Eigen-sg であるが，固有値計算の過程で最も負荷の高いハウスホルダー三重対角化ならびに逆変換中に現れる行列ベクトル積・行列更新操作を CUDA 版 BLAS で置き換えた最も簡単な GPGPU 化を実施したものである（図２を参照）．平成２３年度は CPU，GPU での動作を非同期同時実行的に制御する拡張を加えるとともに，下位層で働く CUDA 上で動作する BLAS に対して独自の性能改善を行った ASPEN.K2 を取り込むことで性能を向上することができるようになった．

各種の GPU ボードを用いた MAGMA ライブラリの性能と Tesla C2050 での Eigen-sg の性能測定結果を図３に示す．Tesla C2050 は固有値計算では比較的中程度の速度しか出せず，ハイエンド GPU ではあるが GTX580 などには及ばない．その Tesla C2050 の結果から考えても，eigen-sg は MAGMA に比べて高速であることがわかる．実際，GTX580 などでの測定結果でも eigen-sg の高速性の傾向は同様であり，eigen-sg の優位性は確認されている．

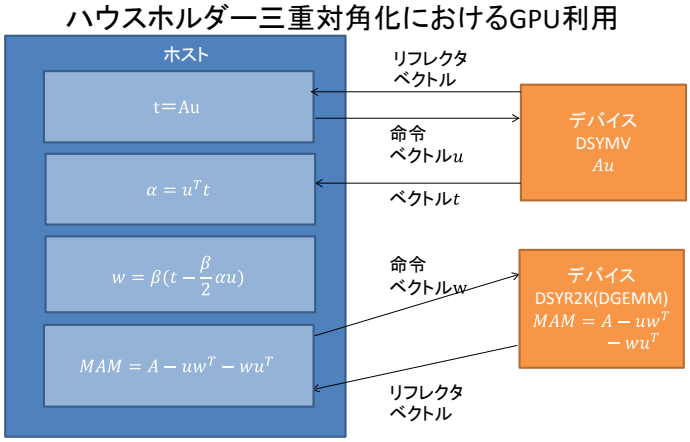


図２：eigen-sg における GPU 利用の概念図

GTX560Ti, GTX570, GTX580, TeslaC2050などで測定

	CPU only (Corei7 860(2.8GHz) 4Core)	CUBLAS on Tesla C2050	MAGMA1.1 on GTX560Ti	MAGMA1.1 on GTX570	MAGMA 1.1 on GTX580	MAGMA1.1 on Tesla C2050	Eigen_sg on Tesla C2050
1000	0.243	0.286	0.26	0.29	0.16	0.22	**0.294**
2000	1.813	1.397	1.45	1.35	0.96	1.64	**1.160**
3000	5.857	3.944	4.20	4.03	2.60	4.46	**2.865**
4000	13.672	8.153	8.82	7.81	5.39	10.38	**5.559**
5000	25.049	14.783	17.34	15.53	10.49	17.30	**9.871**
6000	42.326	24.275	26.19	24.09	15.52	25.90	**15.19**
7000	65.715	37.322	40.87	37.80	24.02	32.47	**22.64**
8000	101.263	54.234	61.73	56.98	35.84	66.55	**30.79**

図３：CPU のみまたは各種 GPU を用いた，MAGMA ライブラリの性能や Eigen-sg の性能測定結果等（最左カラムは行列の次元，各カラムは完全対角化までに要した時間で，CPU-GPU 間のデータ転送もすべて含む）

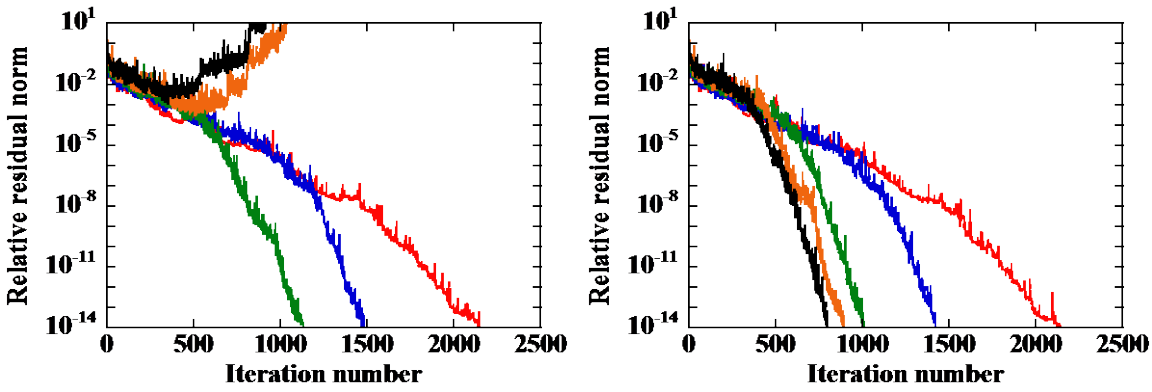
４．３．まとめ

デスクアロンのCPU+GPU環境上で動作する実対称固有値ソルバ開発としては，現状では十分に高速なものが開発された．２０１２年３月にケプラーコアが登場するなどGPUのハードウェアとしての高並列化に対応することが平成２４年度の課題である．また，単体GPUでもマルチGPUコアを搭載するものや１ノード上にマルチGPUを装着する環境もあるので，オンボード上の並列GPU用の各種ツールを整備し，マルチGPU向け固有値ソルバの開発へと進めていきたい．

５．Block Krylov アルゴリズムによる連立一次方程式の求解高速化（多田野寛人）

複数右辺ベクトルをもつ連立一次方程式は，素粒子物理学分野の格子 QCD 計算や大規模疎行列に対する固有値解法である Sakurai-Sugiura 法などで現れ，高速求解法が必要とされている．このような連立一次方程式に対する数値解法として Block Krylov 部分空間反復法があり，高精度近似解を生成する Block Krylov 部分空間反復法として Block BiCGGR 法が提案された．しかしながら，Block BiCGGR 法は右辺ベクトル数が多くなると数値的に不安定になり，近似解が得られないことがしばしばある．

Block BiCGGR 法の数値的不安定性の原因解析を行い，同法の残差行列を直交化することで安定化した Block BiCGGRRO 法を構築した．格子 QCD 計算で現れる連立一次方程式（行列サイズ：1,572,864）に対して Block BiCGGR 法，Block BiCGGRRO 法を適用したときの相対残差履歴を図 4 に示す．但し，図中の L は右辺ベクトル数を表す．Block BiCGGR 法では L が 1, 2, 4 では相対残差は反復の停止条件を満たしたが，L が 8, 12 の場合は残差が発散した．一方，Block BiCGGRRO 法を用いることで，全ての L に対して相対残差が収束条件を満たした．Block Krylov 部分空間反復法で得られる近似解は精度が劣化することがあるが，本解法で得られた近似解は，全て高い精度を保持していることも確認した．



(a) Block BiCGGR法.　　(b) Block BiCGGRRO法.

図4.　右辺ベクトル数の変化に対する相対残差履歴の変化．但し，■ : L = 1, ■ : L = 2, ■ : L = 4, ■ : L = 8, ■ : L = 12.

６．まとめ

平成 23 年度の本研究課題においては，大規模並列環境における数値計算アルゴリズムとして，

- Intel AVX 命令を用いた並列 FFT の実現と評価
- GPU による 3 倍精度浮動小数点演算の検討
- GPU 環境下での固有値ソルバ開発と既存ソルバとの性能評価
- Block Krylov アルゴリズムによる連立一次方程式の求解

について研究を行った．

来年度は，今年度の研究成果をさらに発展させると共に，計算物質科学の研究者と連携して，実アプリケーションプログラムの高速化を進めていきたい．

７．参考文献

[1] D. Takahashi: A Blocking Algorithm for FFT on Cache-Based Processors, Proc. 9th International Conference on High Performance Computing and Networking Europe (HPCN Europe 2001), Lecture Notes in Computer Science, No. 2110, pp. 551–554, Springer-Verlag, 2001.

[2] FFTE: A Fast Fourier Transform Package: http://www.ffte.jp/

[3] FFTW Home Page: http://www.fftw.org/

[4] NVIDIA: CUDA CUBLAS Library (included in CUDA Toolkit).

[5] J. R. Humphrey, D. K. Price, K. E. Spagnoli, A. L. Paolini, E. J. Kelmelis, "CULA: Hybrid GPU Accelerated Linear Algebra Routines," SPIE Defense and Security Symposium (DSS), April, 2010.

[6] MAGMA プロジェクト, http://icl.cs.utk.edu/magma/

８．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

佐藤三久（筑波大学システム情報系教授）

朴泰祐　（筑波大学システム情報系教授）

櫻井鉄也（筑波大学システム情報系教授）

９．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1) T. Nakayama and D. Takahashi: Implementation of Multiple-Precision Floating-Point Arithmetic Library for GPU Computing, Proc. 23rd IASTED International Conference on Parallel and Distributed Computing and Systems (PDCS 2011), pp. 343–349 (2011).

2) Y. Kubota and D. Takahashi: Optimization of Sparse Matrix-Vector Multiplication by Auto Selecting Storage Schemes on GPU, Proc. 11th International Conference on Computational Science and Its Applications (ICCSA 2011), Part II, Lecture Notes in Computer Science, No. 6783, pp. 547–561, Springer-Verlag (2011).

3) 中山空星，高橋大介：GPU上における多倍長精度浮動小数点演算の実装，情報処理学会研究報告，2011-ARC-197，2011-HPC-132，No. 25，北海道大学，2011年11月29日.

4) 椋木大地，高橋大介：GPUによる3倍精度浮動小数点演算の検討，情報処理学会研究報告，2011-ARC-197，2011-HPC-132，No. 23，北海道大学，2011年11月29日.

5) 大瀧嵩, 藤山慧太, 今村俊幸, 山田進, 町田昌彦,「Eigen_sg+ASPEN.K2の性能評価」, 2012年ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム(HPCS2012)論文集（ポスター発表）, 2012年1月24日-26日, 名古屋大学 豊田講堂 シンポジオンホール

6) 今村俊幸, “CUDA環境下でのDGEMV関数の性能安定化・自動チューニングに関する考察”, 情報処理学会論文誌コンピューティングシステムVol. 4 No. 4 158—168 (2011).

7) 今村俊幸, “GPGPUで数値計算ソフトウェアはどこまで加速するか”, 大規模計算コロキウム, 岐阜市文化産業交流センター じゅうろくプラザ, 2011年9月8日，9日.

8) T. Imamura, ASPEN-K2: Automatic-tuning and Stabilization for the Performance of CUDA BLAS Level 2 Kernels, SIAM 15th Conference on Parallel Processing for Scientific Computing (PP12), MS20: Towards Smart Auto-tuning for HPC--The State-of-the-art of Auto-tuning Technologies and Future Directions - Part III of III, Savannah, USA, Feb.15, 2012.

9) Y. Nakamura, K.-I. Ishikawa, Y. Kuramashi, T. Sakurai, and H. Tadano, "Modified Block BiCGSTAB for Lattice QCD", Comput. Phys. Comm., Vol. 183, pp. 34–37 (2012).

招待講演：

なし

計算物質科学の基盤となる超大規模系のための高速解法

Fast solution for ultra-large scale systems as a basis of computational materials science

張紹良[1]、阿部邦美[2]、曽我部知広[3]、今堀慎治[1]、宮田考史[1]、山本有作[4]

S.-L. Zhang, K. Abe, T. Sogabe, I. Imahori, T. Miyata, Y. Yamamoto

名古屋大学[1]、岐阜聖徳学園大学[2]、愛知県立大学[3]、神戸大学[4]

Nagoya University, Gifu Shotoku University, Aichi Prefectural University, Nagoya University, Nagoya University, Kobe University

本領域は様々の異なる計算手法により複合相関と非平衡ダイナミクスに焦点を当てた物質デザインに挑戦するものであり、その研究過程において数多くの超大規模線形方程式と固有値問題を直面しなければならない。この領域に現れる線形方程式と固有値問題を総合的に研究し、より高効率、よりロバストな解法の系を開発・整備するため、本研究は電子構造計算のために蓄積してきたノウハウが領域内での各研究グループの有機的な結合に活用することにより、統一的な観点からそれらの数理的特徴を捉えたうえ、数理手法重視の高速解法の誕生を目指す。

１．はじめに

既知の基礎法則や支配原理から出発して、極めて大きな自由度をもつ自然系や人工物系などの振る舞いを理解・予測するためには、計算機による超大規模科学技術計算が不可欠であり、近年の計算科学分野のめざましい進歩は高速計算機の性能によるものだけでなく、数値解法の驚異的な進歩にもよるものである。物質デザインコンピューティクスでは、数百万規模以上の系が頻繁に現れて、計算時間の大半がそれを解くことに費やされると予想される。この部分の計算効率の向上は物質デザインコンピューティクスの分野においてきわめて重要である。

本研究では、物質デザインコンピューティクスに現れる様々な超大規模系の数理的諸特徴を研究すると同時に、最新の計算機を高度に駆使するための高速解法に対して総合的開発を行うことを目的とする。本研究の目標としては、解きにくい問題を簡単に、計算時間のかかる問題を高速に、計算精度の不十分な問題を高精度に解けるようにすることである。

２．新しい高速解法の研究・開発

以下では、線形方程式、固有値問題、同時対角化、離散最適化、連続最適化、関数近似と６つに分けて、それぞれにおいて平成２３年度の研究成果を紹介する。

２．１　線形方程式に対する部分空間法の開発・新型前処理の研究

応用分野に頻繁に現れる超大規模線形方程式に対して、クリロフ部分空間法の研究が盛んに行われている。本研究では、主要な解法の一つであるGMRES(m)法に対して、その計算時間を大幅に短縮できる新解法：Look-Back GMRES(m)法を提案し、数理の側面から更なる改良を進めている。解法と併用するための重要な前処理技術においては、近年注目を集めている可変的前処理に着目し、その改良に取り組んでいる。本研究のGSOR法付き可変的前処理は、計算時間はもちろんのこと、その適用範囲において、従来よりも優れた性質を示している。また、東京大学の藤原グループが開発している超大規模電子構

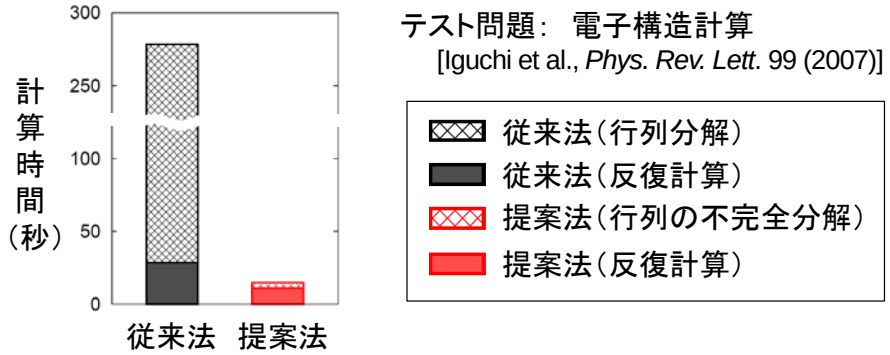
造計算プログラムパッケージに対して、その問題に特化した高速解法Shifted-COCG法を提案し、応用分野への高速解法の適用に取り組んでいる。

最近我々が進めてきた研究は，Induced Dimension Reduction (s) method (帰納的次元縮小(s)法，IDR(s)法) の長所と応用問題分野で従来から利用されてきた積型解法 (とくに一般化積型解法，GPBiCG法) の長所を結びつけ，高速，かつロバストなアルゴリズムを開発することである．まず，GPBiCG 法の安定化多項式の係数の新たな計算方法を提案し，従来よりも高速，かつ精度の良い近似解を得ることができる GPBiCG法の改良アルゴリズムを開発した．また，IDR(s)法を導出する際に用いられる BiCG 法の漸化式を用いて，従来よりもロバストな積解解法のアルゴリズムを提案した．さらに，IDRstab法(IDR(s)法に高次の安定化多項式を導入した解法)のアルゴリズムでは AXPY 計算(ベクトルのスカラー倍またはベクトルとベクトルとの和の計算) が多いため，APXY を削減して計算時間を短縮する IDRstab法の改良版を提案した．

２．２　固有値問題に対する部分空間法と直接法の開発

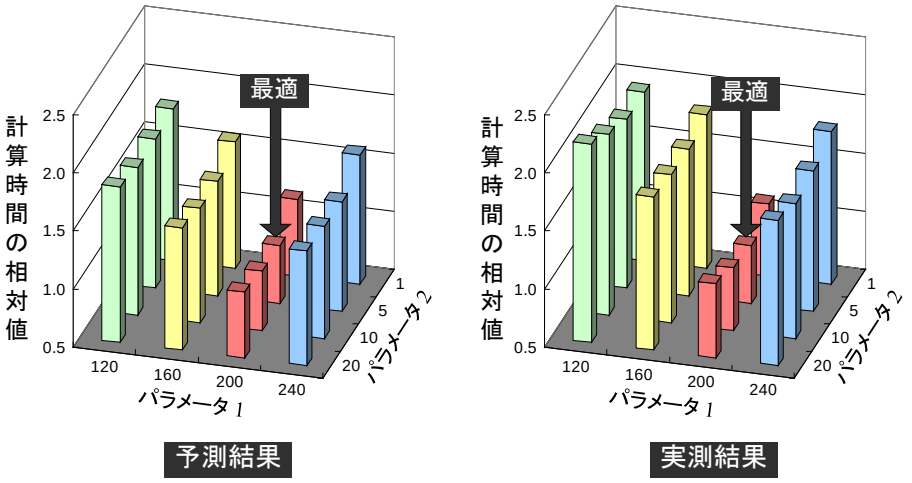
行列の固有値問題は、応用分野に応じて必要とされる固有値のニーズが異なり、それぞれのニーズに対応した高速解法が求められている。本研究では、フォトニクス結晶の応用分野である次世代光集積回路の設計問題に着目した。この問題特有な固有値のニーズに対して、対応可能な解法を提案するとともに、大規模問題への適用に向けた高速化を進めている。

電子構造計算に現れる超大規模固有値問題に対しては、反復法の開発に取り組んでいる。反復法は，低次元の部分空間で解を近似し，その近似精度を反復的に改善する方法である．従来，反復法の一種である Arnoldi 法（対称行列に対しては，Lanczos 法）が用いられてきた．しかし，これらの解法は行列の分解を要するため，超大規模問題に対する適用は，実際上困難である．本研究は，Arnoldi 法や Lanczos 法を含み，より一般化した枠組み：Arnoldi(*M, W, G*)法を提案した．本枠組みにおいて，3 つの行列パラメータ *M, W, G* の設定により，様々な反復法の導出が可能である．本枠組みから実際に導出した解法の一例は，従来法よりも少ない計算時間で固有値を得ることができた（下図参照）．



すべての固有値を計算するニーズに対しては、並列計算機の性能を引き出す高速アルゴリズムが必要とされている．本研究では，並列計算機向けのアルゴリズム：マルチシフトQR法に着目し，計算時間の最小化を目的として，アルゴリズムの最適化を行った．具体的には，アルゴリズムに含まれるパラメータに対して，予測計算時間をモデル化し，計算時間が最小となるパラメータの組み合わせを予測した．本モデルから算出したパラメータの組み合わせは，実際の計算時間を短縮する上で，その有効性が実験的に確認された（下図参照）．

テスト問題：乱数行列（全固有値を計算）



２．３　独立成分分析の収束加速のためのハイブリッド型アルゴリズムの研究

近年注目されている多変量解析の新手法として，独立成分分析がある[1]。独立成分分析は，n 個の独立な信号源からの信号 $\boldsymbol{s}(t)$（$\boldsymbol{s}(t)$は n 次元ベクトル）の線形結合として観測信号 $\boldsymbol{x}(t)=A\boldsymbol{s}(t)$（$A$ は $n\times n$ 行列）が与えられたときに，A についての知識を仮定することなく，$\boldsymbol{x}(t)$のみから $\boldsymbol{s}(t)$を復元する手法である。独立成分分析は，脳波データの解析，金融時系列データの解析など，様々な信号処理に利用されており，最近ではタンパク質ダイナミクスの解析[2]などへも応用が始まっている。

時系列データに対する独立成分分析の手法として，異なるタイムラグを持つ複数の自己相関行列の同時対角化に基づく手法があり，FFDIAG，LUJ1D，LUJ2D，QRJ1D，QRJ2D[3]などのアルゴリズムがこのグループに分類される。これらのアルゴリズムでは，複数の自己相関行列に対して合同変換を繰り返し行うことにより，それらを対角行列に近づけていく。したがって，収束までの反復回数が実行時間を決定する。そこで本研究では，収束段階によって複数のアルゴリズムを使い分けるハイブリッド型アルゴリズムにより，収束を加速することを提案した。

独立成分分析のためのハイブリッド型アルゴリズムに関しては、まず，同時対角化のための様々なアルゴリズムの収束特性を数値実験により検討した。その結果，FFDIAGは序盤の収束が遅いが最終的には 2 次収束すること，LUJ1D，LUJ2D，QRJ1D，QRJ2Dは収束速度が最初から最後までほぼ一定であることを明らかにした（下図参照）。

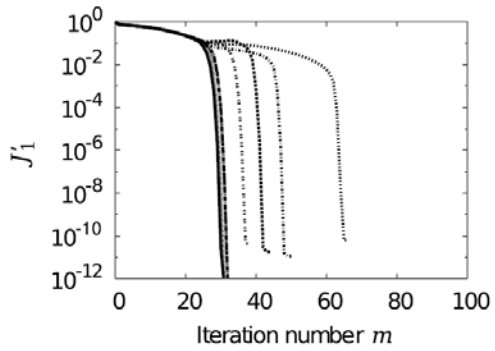


Fig. 1.　Convergence for FFDIAG (σ = 0).

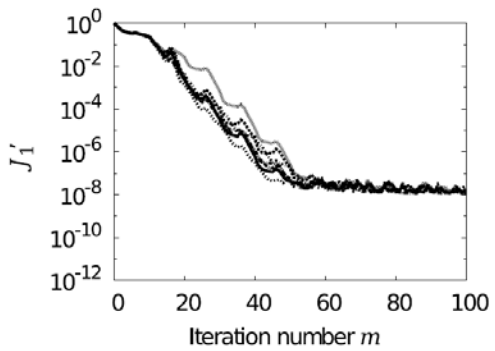


Fig. 2.　Convergence for QRJ2D with row balancing (σ = 0).

また，この 4 種類の中では QRJ2D が最も収束速度が速いことも判明した。この観察に基づき，反復の前半で FFDIAG，後半で QRJ2D を用いるハイブリッド型アルゴリズムを提案した。本手法では，合同変換された複数の相関行列の非対角度の和 ω を評価値とし，ω が一定値以下になったら，解法を QRJ2D に切り替える。多数の数値実験の結果，ω=0.25 とすることで，多くの問題に対して高速化を達成できることが分かった。以下に結果を示す。

提案手法による高速化の効果（信号源 64 本，相関行列が 64 個の場合）

	Single algorithm		Hybrid algorithm	
	Fastest	Execution	Fastest	Execution
σ	algorithm	time [sec]	algorithm	time [sec]
0	FFDIAG	5.0	LUJ2D † + FFDIAG ($\omega = 2.5 \times 10^{-1}$)	3.5
10^{-4}	FFDIAG	4.8	LUJ2D † + FFDIAG ($\omega = 5.0 \times 10^{-1}$)	3.2
10^{-2}	QRJ2D †	4.6	QRJ2D † + FFDIAG ($\omega = 2.5 \times 10^{-1}$)	3.7

信号源の数が 64 本で同時対角化を行う相関行列が 64 個の問題の場合，提案手法である FFDIAG + QRJ2D のハイブリッド型アルゴリズムでは，1.5 倍程度の高速化が得られている。

複数の相関行列の同時対角化に基づく独立成分分析手法について，FFDIAG と QRJ2D とを組み合わせたハイブリッド型アルゴリズムを提案し，従来法に比べて最大 1.5 倍の高速化を達成した。一方、大規模計算で必須となる実装の高速化については、キャッシュを意識した実装の高速化を行っている。これらのキャッシュ向け最適化をハイブリッド型アルゴリズムと併用することにより、更なる高速化が期待される。今後は、タンパク質ダイナミクスの解析などの応用分野に対して、本研究のアルゴリズムを適用し、実際問題の解決に取り組む。

参考文献：

[1] A. Hyvärinen, J. Karhunen and E. Oja, “Independent Component Analysis”, Wiley-Interscience, 2001.

[2] 成富 佑輔 他，独立成分分析によるタンパク質ダイナミクスの解析: 長時間スケールの揺らぎ，第 48 回日本生物物理学会年会講演, 2010.

[3] B. Afsari, “Simple LU and QR based non-orthogonal matrix joint diagonalization”, in: Proc. of the 6th Int. Conf. on Independent Component Analysis and Blind Source Separation (J. Rosca et al. ed.), Lecture Notes in Computer Science, Vol. 3889, pp. 1-7, Springer-Verlag, 2006.

２．４　数理計画手法を用いたネットワーク最適化アルゴリズムの開発

グラフ・ネットワーク構造は，さまざまな実現象を数理モデル化する際に用いられる汎用的なツールであり，この構造上でのネットワーク最適化は，計算物質科学分野の諸問題の解決にも寄与することが期待される．本研究では，省エネルギーセンサーネットワークの構築を直接の応用とした最適化問題に対し，この問題の構造（計算複雑度）を解明し，効率的かつ実用的なアルゴリズムの開発を行った．

はじめに，本研究で扱う問題の計算複雑度に関する検討を行った．従来研究により，グラフの枝に容量制約のあるネットワーク最適化問題は多項式時間で効率的に解けることがわかっていた．これに対し，本研究において，グラフの点に容量制約のある問題は NP 困難と呼ばれる難しい問題であることを示した．さらに，現実のセンサーネット

ワークを念頭に置き，いくつかの制限されたグラフにおける問題の計算複雑度に関する検討を行い，効率的に解くことのできる問題クラスと難しい問題クラスの分類を行った．

次に，本問題に対する数理計画手法を用いたアルゴリズムの設計を行った．先述の通り，本研究で取り扱うネットワーク最適化問題は一般に NP 困難であるため，厳密な最適解を求めるアルゴリズムの設計は現実的でない．このため，本研究では制約条件の緩和を基本的なアイデアとして近似解の探索を行い，得られた解の評価を数値実験によって行った．制約条件の緩和の際には，線形計画緩和およびラグランジュ緩和を主たる手法として用いながら，必要な制約条件のみを利用するための列生成法を組み合わせることで効率的な解法の設計を行った．また，数理計画手法によって得られた解を改善する手法を開発することで，解の精度を高めることに成功した．さらに，現実的な意味での計算効率の向上のために，（現時点では）理論的な計算量の改善とはならない複数のアイデアも取り入れた．現実のネットワークをもとにした問題例やランダムに生成した問題例に対する数値実験の結果，従来提案されていた手法と比べて，本研究で提案した手法は，計算効率，解の精度の両面において実用性の高い手法であることが示された．

２．５　球面制約上の 2 次関数最適化問題を解くための Ye のハイブリッド解法の効率化について

本研究は，次の球面制約上の最適化問題

$$\text{minimize } q(\boldsymbol{x}) := \frac{1}{2}\boldsymbol{x}^{\mathrm{T}} A\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{x} \quad \text{subject to} \quad \boldsymbol{x} \in S := \{\boldsymbol{x} \in \mathcal{R}^n : \|\boldsymbol{x}\|_2 = 1\}$$

を解くことを考える．この問題に対する効率できな解法として，Ye のハイブリッド解法がある[1]．このハイブリッド解法は，最終的に行列 Q を正定値対称行列，μ_i を実数とした

$$(Q + \mu_i I)\boldsymbol{x}(\mu_i) = \boldsymbol{b} \quad \text{for} \quad i = 1, 2, \ldots, m$$

で表される複数の連立一次方程式（以後，SLS と略す）を解く必要がある．このＳＬＳの求解が計算上のボトルネックの一つであった．

本研究では，線形部分空間の一種であるクリロフ部分空間を用いることにより，ＳＬＳを効率良く解く２種類の手法の開発を行った．

行列 Q を bcsstk09 (Matrix Market)とし，本手法と従来法(PCG 法)の比較結果を下図に示す．

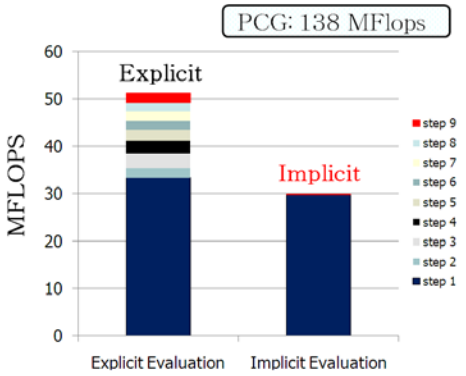


図１．演算量の比較

図に現れる step i (i=1,2,…,9)は，i 番目の連立一次方程式を解くのに必要な計算量を意味する．図２から，ＳＬＳを解く部分について Implicit Evaluation（２種類の手法の１つ）

については，従来法よりも約 4.6 倍の演算量の削減を図ることができた．

参考文献：
[1] Y. Ye, A new complexity result on minimization of a quadratic function with a sphere constraint, in C. Floudas and P. Pardalos eds., Recent Advances in Global Optimization, Princeton University Press, NJ, 1992.

２．６　関数近似公式の導出

関数近似理論の基礎は，多項式による近似であるが，考えている区間の端において関数が特異性を持つ場合（端点特異性を持つ，という言い方をする）には，多項式近似はその性能が大きく落ちることが知られている．そのため，これを避けるべく多くの近似公式が提案されてきた．一方，90 年代半ば，端点特異性を持つ関数族を表す適切な関数空間（単位円板上の Hardy 空間に重みを付けたものである）が設定され，近似度の限界が理論的に与えられた．しかしながら，実際にこの近似度の限界を達成する，つまり最適な近似公式はこれまで未知のままであった．一方，2001 年，Jang と Haber は，Ganelius によって与えられた有理関数のある種の評価式を利用し，Hardy 空間に属する関数に対する非常に精度の良い不定積分公式（Jang と Haber は，最適ではないかという予想を述べている）を開発した．我々はこの結果を利用し，端点特異性を持つ関数族を表す適切な関数空間における最適な関数近似公式(有理関数近似となる)を導いた．さらには，Ganelius によって与えられた有理関数のある種の評価式を拡張し，目の玉状領域（eye-shaped domain）において解析的な端点特異性を持つ関数族に対する最適近似公式（有理近似公式ではなく，複雑な近似公式となってしまう）を導いた．

３．まとめ

本研究で開発を行っている高速解法は、実問題に対する数値実験の結果、その有効性が確認された。今後は、より大規模な実問題の解析に役立てるため、数理的な側面から解法の高速化に取り組む。応用分野との連携として、東京大学渡邉グループ、鳥取大学星研との非線形シフト方程式・非線形固有値問題に関する共同研究に取り組む。また、応用分野との架け橋となるべく、高速解法をはじめ、様々なサービスを提供するウェブサーバの構築を進める。

４．連携研究者・研究協力者

連携研究者：杉原正顕教授（東京大学大学院情報理工系学研究科）

５．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1. K. Aihara, K. Abe, E. Ishiwata, “An alternative implementation of the IDRstab method saving vector updates”, JSIAM Letters, 3 (2011), 69-72.
2. K. Abe, G. Sleijpen, “Solving linear equations with a stabilized GPBiCG method”, To appear in Applied Numerical Mathematics.
3. T. Miyata, Y. Yamamoto, T. Uneyama, Y. Nakamura and S.-L. Zhang, “Optimization of the Multishift QR Algorithm with Coprocessors for Non-Hermitian Eigenvalue Problems”, East Asian Journal on Applied Mathematics, 1 (2011), 187-196.
4. 山下達也，宮田考史，曽我部知広，星健夫，藤原毅夫，張紹良，一般化固有値問題に対するArnoldi(M, W, G)法，日本応用数理学会論文誌，21 (2011)，241-254.

5. Y. Yamamoto and Y. Hirota, “A parallel algorithm for incremental orthogonalization based on the compact WY representation”, JSIAM Letters, 3 (2011), 89-92.
6. D. Mori, Y. Yamamoto and S.-L. Zhang, “Backward error analysis of the AllReduce algorithm for householder QR decomposition”, Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics, 29 (2012), 111-130.
7. Y. Tanaka, S. Imahori, M. Yagiura, “Lagrangian-Based Column Generation for the Node Capacitated In-Tree Packing Problem”, Journal of the Operations Research Society of Japan, 54 (2011), 219-236.
8. S. Imahori, Y. Miyamoto, H. Hashimoto, Y. Kobayashi, M. Sasaki and M. Yagiura, “The Complexity of the Node Capacitated In-Tree Packing Problem”, Networks, 59 (2012), 13-21.
9. Y. Tanaka, S. Imahori, M. Sasaki and M. Yagiura, “An LP-Based Heuristic Algorithm for the Node Capacitated In-Tree Packing Problem”, Computers & Operations Research, 39 (2012), 637-646.
10. T. Sogabe and S.-L. Zhang, “An extension of the COCR method to solving shifted linear systems with complex symmetric matrices”, East Asia J. on Appl. Math., 1 (2011), 97-107.
11. H. Teng, T. Fujiwara, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang and S. Yamamoto, “Efficient and accurate linear algebraic methods for large-scale electronic structure calculations with non-orthogonal atomic orbitals”, Phys. Rev. B 83, 165103 (2011), 1-12.

招待講演：

1. K. Abe, Solving linear equations with a stabilized GPBiCG method, 湖南商学院 情報学科 (China), 2011年4月.

2. 張紹良, 宮田考史, 多重連結領域内の固有値計算に対する一つの試み, 大規模計算コロキウム, 岐阜, 9/08-09, 2011

3. S.-L. Zhang and T. Miyata, A Projection Approach Based on the Residue Theorem for Generalized Eigenproblems within a Multiply Connected Domain, Center of Mathematical Modeling and Scientific Computing, Chiao Tung University, Taiwan, Sep. 15, 2011

4. S.-L. Zhang and T. Sogabe, Iterative Solutions of Large Nonsymmetric Linear Systems “--- Two Attempts to Improve Bi-CG ---”, Taida Institute for Mathematical Sciences National, National Taiwan University, Taipei, Sep. 16, 2011

5. S.-L. Zhang, A. Imakura and T. Sogabe, Look-Back GMRES(m) for Solving Nonsymmetric Linear Systems, Department of Mathematics, National Taiwan University, Taipei, Sep. 19, 2011

6. S.-L. Zhang, T. Miyata, T. Sogabe and T. Yamashita, An Arnoldi(M, W, G) Approach for Generalized Eigenvalue Problems, National Center of Theoretical Science & Department of Mathematics, National Cheng Kung University, Tainan, Sep 20, 2011

7. S. -L. Zhang, A. Imakura and T. Sogabe, Look-Back GMRES(m) for Solving Nonsymmetric Linear Systems, Department of Mathematics, National Sun Yat-sen University, Gaoxuong, Sep. 21, 2011

8. S. -L. Zhang, T. Miyata, T. Sogabe and T. Yamashita, An Arnoldi-like Approach for Generalized Eigenvalue Problem, The 8th International Conference on NTmerical Optimization and Numerical Linear Algebra, Xiamen, China, Nov. 7-11, 2011

9. S. -L. Zhang, T. Miyata and T. Sogabe, A Numerical Method for Eigenvalue Computations in a Multiply Connected Domain, School of Mathematical Sciences, South China Normal University, GuangZhou, China, Dec. 8, 2011

10. S. -L. Zhang, A. Imakura and T. Sogabe, GMRES(m) method with Look-Back restart for solving nonsymmetric linear systems, the 2011 Workshop on Scientific Computing, Macau, December 10-12, 2011

11. T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, Krylov subspace methods for solving generalized shifted linear systems, International Workshop on Computational Science and Numerical Analysis, The University of Electro-Communications, Tokyo, Japan, March 24-26, 2012.

新しい数理手法による大自由度物理計算アルゴリズム

Novel algorithm for large-scale physical calculation algorithm

星健夫

Takeo Hoshi

鳥取大学

Tottori University

１．はじめに

電子状態計算に基づく物質デザインは、大自由度数値解析（大行列固有値解析など）を数理的基礎とするため、その高速計算手法が根源的進歩をもたらす。本研究では、大行列線形計算における新しい数理アルゴリズムを構築し、その成果を物質科学に直接反映させるための理論研究を行う。研究代表者はこれまで、独自の高速アルゴリズムと第一原理にもとづくモデル化(TB 型)理論を用いた超大規模電子状態計算コード「ELSES」（ウェブサイト： http://www.elses.jp）の開発を中核として、基盤的数理アルゴリズム研究から物質科学（10 ナノメートル物質系）応用研究までに取り組んできた。本研究では、数理・物理・アーキテクチャを俯瞰的にとらえて、上記研究の発展にとりくむ。

研究遂行にあたり、当領域 A01-3 班メンバーである、曽我部知広（愛知県立大）、張紹良（名古屋大）、宮田考史（名古屋大）、山本有作（神戸大）、との連携を密にはかり、計算科学と計算機科学の接点となることを目指している。

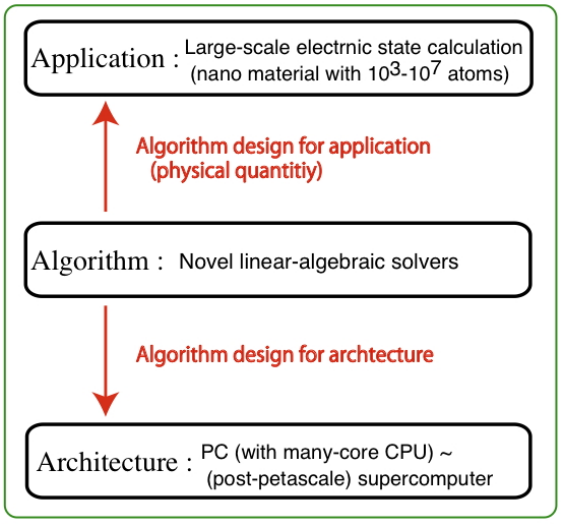


図 1：将来展望まで含めた研究俯瞰図。応用（Application, 大規模電子状態）研究-アルゴリズム研究-計算機(Architecture)研究の垂直統合。

２．研究の俯瞰

将来展望まで含めた研究の俯瞰図として、図 1 のように、応用（Application,

大規模電子状態）研究-アルゴリズム研究-計算機(Architecture)研究の統合型研究(Application-Algorithm-Architecture co-design)、を考えることができる。一般に、新しいアルゴリズムを考案する際の方向性は、下記の 2 点である：

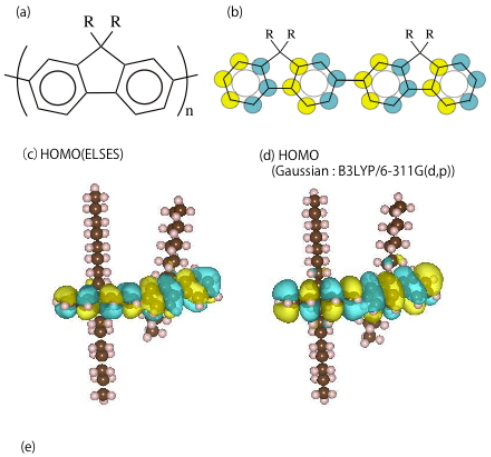
1. 目的（計算したい物理量）ごとに最適アルゴリズムをデザインする（図 1 の上向きの矢印）
2. メニーコア搭載 PC からポストペタスケール級スーパーコンピュータまでの、多様なアーキテクチャでそれぞれに最適アルゴリズムをデザインする（図 1 の下向きの矢印）。

本研究では前者の方向性を中心とするが、後者の方向性を視野にいれ、並列化アルゴリズムを前提とする。

本研究で用いる数理手法の基礎は、クリロフ部分空間である。クリロフ部分空間とは、共役勾配法などの反復法の基礎となる数学的概念であり、行列A・ベクトルbに対して

$$K_n(A,b) \quad = \text{span}\{b, Ab, A^2b, \ldots., A^{n-1}b\} \qquad (1)$$

の線形（ヒルベルト）空間をさす。たとえば、エルミート行列Aを用いた線形方程式$(Ax = b)$に対する、共役勾配法を考える。初期解をx_0とすると、n反復における解x_nは、部分空間$K_n(A, x_0)$で構成していることに相当する$(x_n \in K_n(A, x_0))$。



(e)

	ELSES	Gaussian
Valence band width	18.96 eV	18.80 eV
HOMO-LUMO gap	3.58 eV	4.10 eV
twisting angle	37.3 °	40.3 °

図 2：(a) π 共役高分子系 poly-(9,9 dioctil flourene)。R ≡ C8H17。(b) ダイマー(n=2)系の HOMO 状態の模式図。(c)(d)ダイマーにおける本研究((c)ELSES)と第一原理計算((d)Gaussian; B3LYP/6-311G(d,p))との HOMO 状態。(e) ダイマーにおける本研究と第一原理計算との比較。

３．アモルファス状π共役高分子系 poly-(9,9 dioctil flourene)

本研究では、具体的な物質計算例として、次世代フラットパネルディスプレーなどの産業利用が期待される有機 EL 型アモルファス状π共役高分子系である、poly-(9,9 dioctil flourene)（以下ポリフルオレン）を主にとりあげた。ベンゼン環からある主鎖に、アルキル基が側鎖としてついた構造をしている（図 2(a)）。実験論文の例としては、以下が挙げられる：S. H. Chen, H. L. Chou, A. C. Su, and S. A. Chen,

Macromolecules 37, 6833 (2004).

大規模計算の前に、ダイマー系で、モデル化ハミルトニアン(ASED 型=Atomic Superposition and Electron Delocalization 型ハミルトニアン; G. Calzaferri and R. Rytz, J. Phys. Chem. 100, 11122 (1996))と第一原理計算との結果比較を行い、十分な定量的一致を得た（発表論文 3)。結果を図 2 にまとめ、以下詳細を述べる。第一原理計算としては、Gaussian 09™における B3LYP/6-311G(d,p)法を用いて計算した。発光特性にとって重要である HOMO 波動関数は、ベンゼン環部分に局在しており、図 2(b)の特徴的ノード構造をもっている。本研究計算(図 2(c))・第一原理計算(図 2(d))は良く一致しており、上述の特徴的ノード構造を持っている。この波動関数はベンゼンの HOMO 波動関数をつなげた波動関数とみなす事ができる。同様に、LUMO 波動関数（図には示さず）はベンゼンの LUMO 波動関数をつなげた波動関数とみなせ、本計算・第一原理計算ともに、良く一致している。ここでのモデル化ハミルトニアンは、上記π共役高分子系についてモデル化されてものではないが、類似物質（ベンゼン・アセチレン・C60 など）についてモデル化されたものである。このモデル化ハミルトニアンが第一原理計算におけるπ共役高分子系の特徴をよく再現していることは、モデル化が、すくなくとも類似物質群については汎用性(transferability)をもっていることを意味する。

また、DFT に基づきクーロン（ハートリーポテンシャル）項を陽的に取り入れる手法である電荷セルフコンシステント(CSC)理論(M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert, Phys. Rev. B 58, 7260 (1998))も用いたが、本系では大きな差異はみられなかったため、以下では CSC 項なしの計算を行った。

４．「物理計算エンジン」と数理アルゴリズム

本研究の根源的アイディアは、電子状態計算の計算プロセスである「大行列生成+行列数値解析＋物理量計算」を一体と考えた「物理計算エンジン」を問題と設定し、高速計算アルゴリズムをデザインすることである。目的物理量の数理構造まで考えて最適なアルゴリズムデザインをすることでブレークスルーが期待できる。つまり、「欲しい物理量（だけ）を、必要な精度で、できるだけ少ないコストで、誰にでも(数値計算の非専門家にも)実行できるように」計算することである。目的としては、

1) 汎用な（金属・絶縁体に適用できる）分子動力学計算（エネルギー・フォースの計算
2) 電子状態スペクトラム（density of states(DOS), local density of states(LDOS) , crystal orbital Hamiltonian population (COHP)、など）
3) 特定固有値・固有状態計算

を想定している。ポリフルオレンにおける計算結果と共に図 3 に示す。

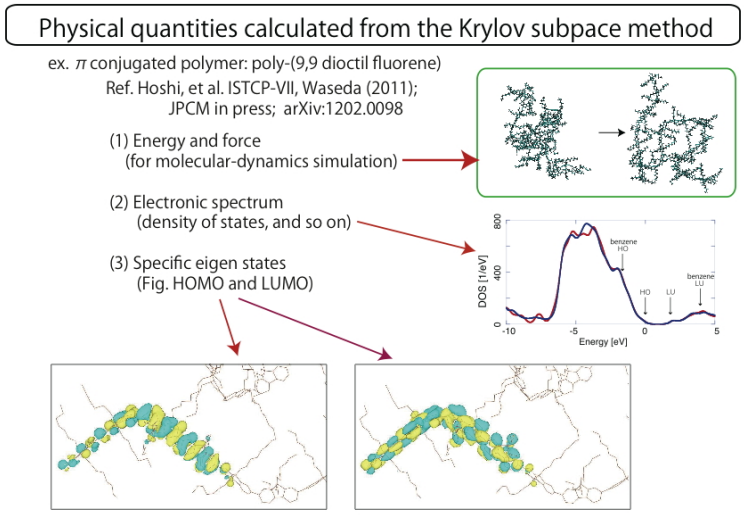


図 3：電子状態計算での典型的な物理量とその計算例(ポリフルオレン)

本研究において得られたアルゴリズムについて述べる。通常の計算手法では、一般化固有値問題

$$H\,y = e\,S\,y \qquad (2)$$

に帰着される。ここでH, Sは大規模エルミート（実対称）であり、Sは正定値行列である。本研究では、式(2)の代わりに、一般化シフト型線形方程式

$$(zS - H)\,x = b \qquad (3)$$

を基礎方程式とする。ここでzは複素エネルギーでありbは定ベクトルである。行列$(zS - H)$は非エルミート行列となる。

式(3)に対する新しい数理アルゴリズムとして、種々のクリロフ部分空間解法を構築した（図 4）；一般化シフト型 Conjugate-Orthogonal Conjugate-Gradient (generalized shifted Conjugate-Orthogonal Conjugate-Gradient , gsCOCG)法(Sogabe et al. talk (2009), 発表論文 1), 一般化 Lanczos (genearalized Lanczos, gLanczos)法(発表論文 1), 一般化 Arnoldi (generalized Arnoldi, gArnoldi)法(発表論文 1), 多重 Arnoldi (multiple Arnoldi, mArnoldi)法(発表論文 3), Arnoldi(M,W,G) 法 (発 表 論 文 2), 一 般 化 シ フ ト 型 準 最 小 残 差 (generalized shifted Quasi-Residual Minimization, gsQMR)法(Sogabe et al. submitted)。これら手法は、直交基底系$(S = I)$においては、従来提案されてきた手法（図 4 中に示した）に帰着される。

詳細はそれぞれの論文に譲るが、これら手法を系統的に分類するには、以下の 2 つの視点がある：

1) どのような部分(ヒルベルト)空間を用いるのか。式(1)の部分空間は一種類の行列Aによって生成されているのに対し、ここでは行列H, Sの 2 種の（可換でない）行列があるため、行列–ベクトル積が作る空間に多様性が生じうる。
2) 与えられた部分空間に対して、どのような原理で解を構成するのか。これには、(2-a) Gerlerkin 原理・(2-b)共線残差定理(A. Frommer, Computing 70, 87 (2003))が挙げられる。

図 3 に示した目的に照らして、これら手法の比較を行った（発表論文 3)。一般論としては、(a)演算コスト、(b)メモリコスト、(c)ノード間通信コストなどが、論点となる。目的 1(分子動力学計算)に対しては、ポリフルオレン系での計算を通して、mArnoldi 法がもっとも適している結論を得た。たとえば、10 万原子のポリフルオレン系いおいては、mArnoldi 法は gLanczos 法より 6 倍高速であった（発表論文 3)。しかしながら、計算には様々な場合があり、また全ての手法を同程度に検討したわけではないため、この点については次年度以降にも課題として引き継ぐ。一方、目的 2、目的 3 については、いまだ十分な比較検討がおこなわれておらず、次年度以降への課題である。

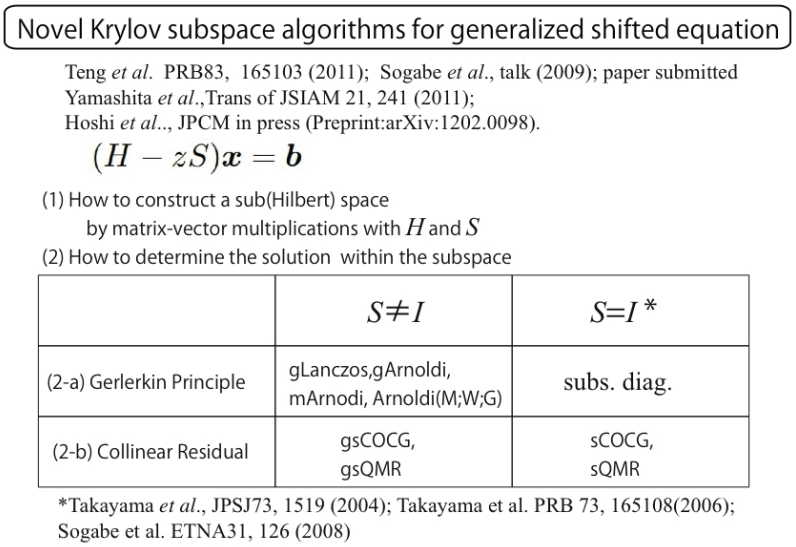


図 4：一般化シフト型線形方程式に対する、新しいクリロフ部分空間解法。

５．ベンチマーク：オーダーN 性と並列効率

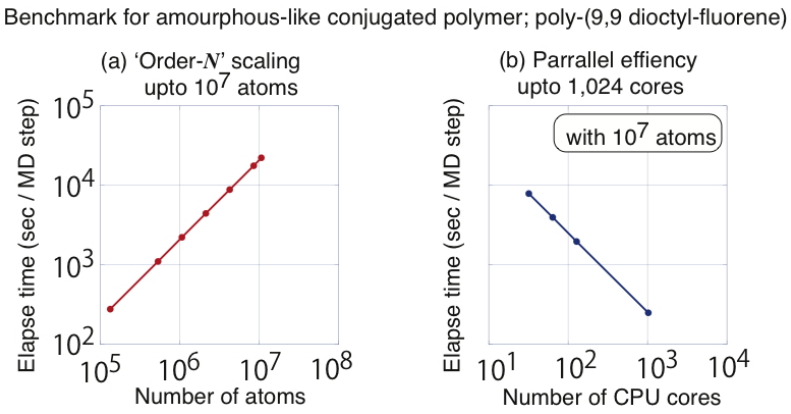


図 5：クリロフ部分空間法（mArnoldi 法）を使った並列計算ベンチマーク（発表論文 3）：アモルファス状有機 EL 型共役高分子 poly-(9,9 dioctil flourene)。(a) 約 10 万原子−1000 万原子系でのオーダーN性。(b) 約 1000 万原子系での MPI/OpenMP 並列計算(SGI Altix ICE 8400EX)。MD ステップ全体(ファイル IO を含む)での並列効率 α は、α =0.994。電子状態計算部分の並列効率 α は、α =1.00。

分子動力学計算について、オーダーN性と並列効率を確認した（発表論文 3）。図 5 は、mArnoldi 法を使ったポリフルオレンのベンチマークテストである。(a)では約 10 万原子−約 1000 万原子系の計算時間を測定し、オーダーN 性（計算時間が原子数に比例すること）を確認した。(b)では、約 1000 万原子系での MPI/OpenMP 並列化を行った。具体的には、SGI Altix ICE 8400EX 1024 コアまで利用して、1MD ステップ全体で並列効率 α =0. 994、電子状態計算部分だけなら α =1. 00 の並列効率が得られた。

高い並列効率が得られた理由の１つとして、ノード間通信を軽減するために、各ノードで必要な行列成分（H, Sなど）について、各ノード上で冗長計算を行っていることがあげられる(発表論文 3)。

６．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

なし。

研究協力者：

曽我部知広（愛知県立大）、張紹良（名古屋大）、宮田考史（名古屋大）、山本有作（神戸大）。

７．本研究課題における平成23年度の発表論文など

発表論文

1) H. Teng, T. Fujiwara, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang, S. Yamamoto, “Efficient and accurate linear algebraic methods for large-scale electronic structure calculations with nonorthogonal atomic orbitals”, Phys. Rev. B 83, 165103, 12pp, (2011)
2) 山下達也, 宮田考史, 曽我部知広, 星健夫, 藤原毅夫, 張紹良, “一般化固有値問題に対するArnoldi(M;W;G) 法”, 日本応用数理学会論文誌21, pp.241-254, (2011)
3) T. Hoshi, S. Yamamoto, T. Fujiwara, T. Sogabe, S.-L. Zhang, “An order-N electronic structure theory with generalized eigenvalue equations and its application to a ten-million-atom system”, J. Phys.: Condensed Matter, in press; Preprint:arXiv:1202.0098.

招待講演

1) 星健夫, “電子状態計算から見た自動チューニングへの期待”, 日本応用数理学会, 同志社大学, 2011 年9 月14-16日.
2) 星健夫, “超大規模電子状態計算にみる、計算科学と計算機科学の融合”, セミナー講演, 神戸大学, 2011 年10 月17 日
3) T. Hoshi, “Novel linear-algebraic theories in large-scale electronic structure calculation and its application to nano-materials”, Dresden-Kobe Joint Workshop on Electronic Simulations for Nanosystems, Kobe University, 7. Mar. 2012.
4) 星健夫, “超大規模電子状態計算の基礎と応用”, 「非平衡を制御する科学 第二回研究会」, 鳥取大学, 2012 年3 月19-20 日

一般講演

5) 川居佳史, 田中辰典, 秋山洋平, 星健夫, “Pythonを用いた電子状態計算むけ原子構造可視化ツールの開発”, 応用物理学会・日本物理学会・日本物理教育学会 中国四国支部 2011年度 合同支部学術講演会, 2011年7月30日
6) T. Hoshi, S. Nishino, Y. Zempo, S. Yamamoto, T. Fujiwara, T. Sogabe, S.-L. Zhang, M. Ishida, “Large-scale electronic structure calculation with ELSES and its application to conjugated polymer”, Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Waseda, Tokyo, 2011年9月2-8日
7) 川居佳史, 田中辰典, 秋山洋平, 星健夫, “Pythonによる電子状態計算むけ原子構造可視化ツールの開発”, 日本物理学会, 2011年9月21-24日.
8) 星健夫, 川居 佳史, 秋山洋平, “超大規模電子状態計算におけるπ状態ナノドメインの可視化解析”, 日本物理学会, 2012年3月24-27日.

研究項目　A02 「密度汎関数法の新展開」

ナノ構造形成・新機能発現における電子論ダイナミクス

Electronic-Structure-Theory-Based Dynamics in Formation and Properties of Nano-Structures

押山淳[1]、宮崎剛[2]、尾崎泰助[3]、岩田潤一[4]、土田英二[5]

A. Oshiyama, T. Miyazaki, T. Ozaki, J.-I. Iwata, E. Tsuchida

東京大学[1]、物質・材料研究機構[2]、北陸先端科学技術大学院大学[3]、

筑波大学[4]、産業技術総合研究所[5]

The University of Tokyo, NIMS, JAIST, University of Tsukuba, AIST

１．はじめに

本計画研究では、量子論の第一原理に立脚した、実空間アプローチとオーダーN法を計算手法の軸にすえ、計算機科学分野および実験科学分野の研究者との連携により、ナノメートル・スケールの複合構造体のナノ形状と電子機能の複合相関を明らかにし、また物質創成の場における非平衡ダイナミクスの解明により、新機能を有するナノ構造体の提唱を行うことを目的としている。

２．概要

実空間アプローチは、「京」コンピュータに代表される、マルチコア超並列アーキテクチャのコンピュータに適した計算手法である。そのひとつである RSDFT（Real Space Density Functional Theory）は、密度汎関数理論に基づく全エネルギー・電子構造計算を実空間で実行する手法だが、今年度は、岩田を中心として、理研、筑波大学との共同により、「京」における先端的な高速化を行った。その結果、「京」コンピュータ 55,296 ノード（全リソースの約 70%）を用いて、Si107,292 原子から構成されるナノワイヤーの計算に成功し、3.08 ペタフロップスの性能（実行効率 44%）を記録した。また 10,000 原子系の電子状態計算（自己無撞着場を得る計算）は、数百ノードを使用して 20 時間程度で終了するほどの高速化が達成されている。これらの成果により、2011 年度 ACM Gordon Bell Prize を受賞した。RSDFT を用いた物質計算としては、上記の Si ナノワイヤーの電子状態計算に加えて、SiC の結晶多型を活用した超格子構造における電子閉じ込め効果、グラフェン上吸着子によるエッジ効果の発見、Si 表面上炭素ナノチューブの選択的吸着可能性の探索、などが行われた。

密度行列の最適化に基づく、オーダーN 手法は超大規模系に対する密度汎関数理論計算を可能にする有望手法である。そのひとつである CONQUEST コードは、宮崎を中心に開発されてきたが、今年度は、それを「京」コンピュータにおいて高速化するとともに、その有用性を調べる計算を実行した。

擬ポテンシャル・局在基底法は計算精度と計算コストのバランスのとれた手法であり、また様々な物理量を計算する上で拡張性が高いという利点を有している。そのひとつである OpenMX コードは、尾崎を中心に開発されてきたが、本年度は、O(N)厳密交換汎関数の開発、高精度擬ポテンシャルおよび局在基底関数系の開発、を行った。

大規模系の自己無撞着場計算においては、多自由度からなる自己無撞着場の探索問題を扱うわけだが、そこでの倍精度実数を単精度実数で置き換え、計算の高速化をはかることが土田により検討され、良好な結果を得た。

実空間に限らず、密度汎関数理論による物質への応用計算は重要な研究課題であるが、本年度は、1) ハイブリッド交換相関・エネルギー汎関数の導入による、半導体、絶縁体のバンドギャップの定量的計算、2) サファイア表面での選択的炭素ナノチューブの

配列機構の解明、3) 共有結合半導体における格子間空隙に広がる floting state の発見、などの成果が得られた。

また、系のダイナミクスを扱う手法として、Car-Parrinello Molecular Dynamics (CPMD) を用い、1) Si 結晶中の自己拡散係数の計算と拡散機構の解明、2) Si 表面の酸化機構の解明と自由エネルギー障壁の定量的計算、が行われた。また、手法開発の側面では、CPMD を実空間で行う RS-CPMD 法の開発と高速化が行われた。

３．研究成果

[1] RSDFT コードの京コンピュータ向けチューニングとナノ構造研究への応用

これまで（理研および高橋班との共同で）開発を進めて来た RSDFT の、スーパーコンピュータ「京」上での本格的なテストを開始し、結果をフィードバックしながらチューニングを進めてきた結果、「京」全体の 1%程度のリソースを使用すれば 10,000Si 原子系の計算が一日足らずで実行可能となることが分かった。さらに 70%程度のリソースを用いれば、100,000Si 原子系に対する反復計算 1 ステップに約 5500 秒を要すること、すなわち一週間程度で収束した電子状態を得られることが分かった。また計算の実行効率はピーク性能比で 44%と非常に高いものであった。これらの成果により RSDFT は 2011 年度 Gordon Bell 賞最高性能賞を獲得した。

「京」を用いた RSDFT 計算により、直径 10nm、長さ 3nm～10nm というサイズの Si ナノワイヤ（図１）、原子数にして１万～４万原子系の電子状態の自己無撞着計算を達成した。実際に Si ナノワイヤがトランジスタとして利用される場合にはチャネル長は 10nm 以下となっており、今回の計算は、実デバイスサイズでの第一原理電子状態計算が実現したことを示すものである。ワイヤの長さ（チャネル長）が 3nm から 10nm へと伸びるにつれ、電子状態は一次元系に特有の構造となることが予想されるが、実際には 10nm という長さでは一次元的な電子状態密度の発散は見られないことがわかった（図２）。また直径 10nm の円形、長軸 14nm・短軸 7nm の楕円形、直径 10nm の円形で周囲にラフネスを持つ断面（いずれも長さ 3nm、約一万原子の系）の Si ナノワイヤの状態密度を比較したところ、これら断面形状の違いが電子状態に大きく影響することがわかった。今後はこのような有限長の効果、断面形状の効果がデバイス特性にどのように影響するかを明らかにしていく必要がある。

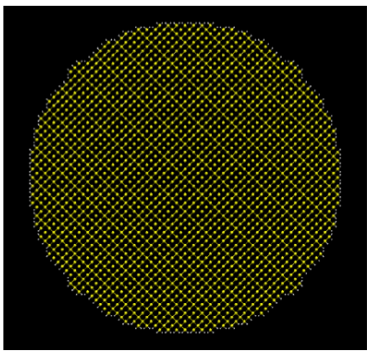


図１：直径 10 nm の Si ナノワイヤーの断面図

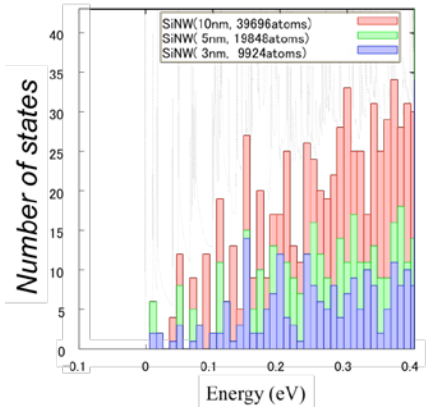


図２:直径 10nm 長さそれぞれ 3 nm, 5nm, 10nm の(110)軸方向の Si ナノワイヤーの状態密度。黒点線は無限長周期系の状態密度。

今後 Si ナノワイヤの電子状態をより詳細に解析していくうえで、１万原子を越える超大規模系でのバンド構造計算が必要となる事態も生じる。しかしながらバンド計算は波動関数を複素数として扱う必要があり、このため「京」を用いたとしても相当な計算資源を費やすことになる。したがって大規模系でバンド計算を何ケースも実行

するためには、新しい計算手法の導入を検討する必要がある。古家、岩田は高橋班（櫻井）と共同で、櫻井-杉浦法によるバンド計算手法の開発を行い、これを用いて 1 万原子系 Si ナノワイヤの伝導帯下端付近のバンド構造を得る事ができた。櫻井-杉浦法は、グリーン関数を複素エネルギー平面で周回積分（数値積分）することにより、その周回軌道の内側にある固有状態だけを効率的に抜き出す手法である。この手法の大きな特徴として、周回軌道毎にほぼ独立に並列化できること、興味あるエネルギーレンジ以外は全く無視して計算が実行できることなどが挙げられる。また櫻井-杉浦法の実装においては、複素エネルギー（スカラー）だけ異なる行列の逆行列を効率的に計算することが求められる。スカラーのシフトしか違わない行列は Krylov 部分空間が全く同じになるため、この性質を利用した Shifted Block CG-RQ 法という逆行列計算アルゴリズムを新たに開発した（櫻井）。

[2] RSDFT による SiC 結晶多型超格子の電子構造

SiC は Zinc-Blende 型、Wultzite 型から始まって、様々な結晶多型をもつ。それらは、ボンドに垂直な原子面のスタッキングの周期 *n*、結晶点群の回転対称性［立方対称性（cubic）か六方対称性（hexagonal）］に応じて、2H(Wultzite)、3C(Zinc-Blende)、4H, 6H などと呼ばれる。注目すべきはそれら結晶多型の構造は原子面のスタッキングが異なるだけで、局所的な 4 配位構造は全く同一であることである。それらはいずれも半導体であるが、驚くべきことに 3C-SiC のバンドギャップは、他の結晶多系のバンドギャップに比べて 40%程度狭い。これより、3C-SiC と *n*H-SiC の超格子を作れば、格子不整合は存在せず、しかしながらキャリヤーは 3C-SiC 領域に閉じ込められることが期待される。古家はこの系に対する RSDFT 計算を実行した。図 3 は、3C-SiC の 12 原子層と 6H-SiC の 12 原子層が周期的に重なった超格子構造に対する、計算された局所状態密度である。伝導帯電子は 3C 領域に閉じ込められ、価電子帯の正孔も 3C 領域にわずかに閉じ込められることがわかった。また SiC のイオン性から、固有ダイポールが発生し、伝導帯下端、価電子帯上端が超格子構造内の空間で傾いていることもわかった。

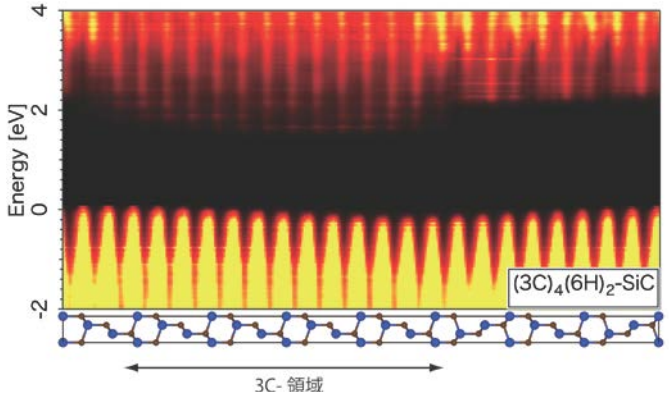


図３：3C-SiC と 6H-SiC から成る超格子構造のバンドギャップ付近の局所電子密度。黄色が最大値を表し、黒は 0。

[3] ハイブリッド汎関数によるバンドギャップ計算の改良

LDA あるいは GGA を超える交換相関エネルギー汎関数の探索は、密度汎関数理論における重要な研究ターゲットである。松下はハイブリッド汎関数を平面波基底コード（TAPP）に実装し、半導体、絶縁体のバンドギャップ問題に取り組んだ。図 4 は HSE 近似、LC 近似という 2 種類のハイブリッド汎関数による各種バンドギャップの計算値である。計算では、クーロンポテンシャルを長距離成分と短距離成分に分割し、異なる取り扱いを行っている。ギャップの小さいもの（Group I）では HSE 近似、大

きいもの（Group II）では LC 近似が、GGA-PBE でのギャップの過小評価をかなり改善していることが見て取れる。しかしながら、ハイブリッド近似には理論的に曖昧な部分が残されており、今後の研究が必要であろう。

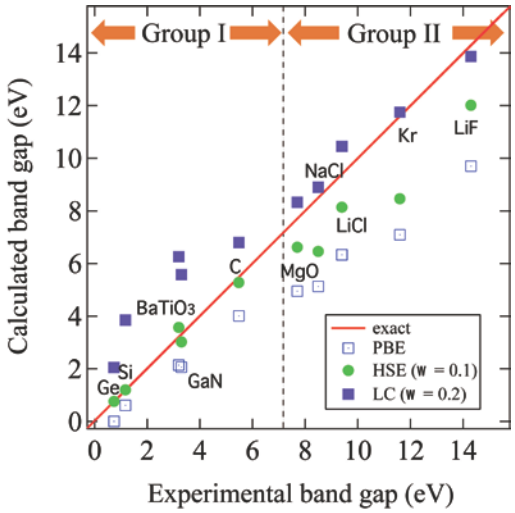


図４：交換相関エネルギー汎関数に対するハイブリッド近似（HSE 近似と LC 近似）による各種半導体、絶縁体のバンドギャップ。GGA-PBE 近似による値も示す。ωはクーロン積分の長距離部分と短距離部分を分割するときに用いる誤差関数のパラメータ。

[4] 共有結合物質での floating state の発見

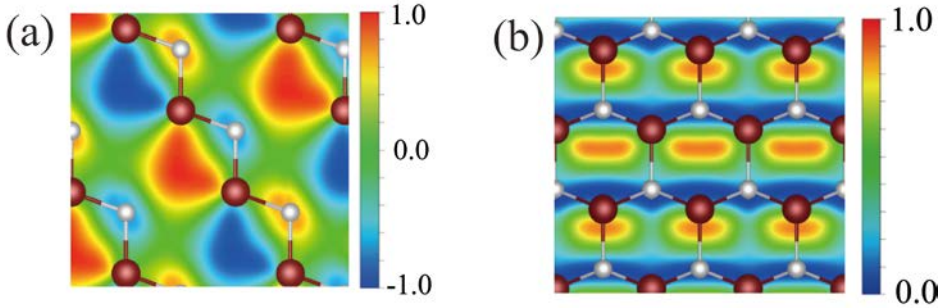


図 5：SiC の伝導帯下端の波動関数（コーン・シャム軌道）。(a)3C-SiC の伝導帯下端である M 点の波動関数の $(0\bar{1}1)$ 面上での等高線プロット。(b) 2H-SiC の伝導帯下端である K 点の波動関数の 2 乗の $(1\bar{1}00)$ 面上での等高線プロット。

凝縮物質の電子状態は、第一義的には原子軌道の重ね合わせで構成されているというのが固体物理学の常識であろう。しかしながら、原子軌道の集合は基底関数系として完備ではない。実際、層状物質であるグラファイト、中空構造をもつ炭素ナノチューブでは、層間あるいはチューブ内に高い確率振幅をもつ特異な電子状態が存在することが知られており、それらは通常の原子軌道の重ね合わせでは記述することができない。こうした特異な電子状態が、通常の凝縮物質には存在できる余地がない、というのがこれまでの認識であった。松下は、バンドギャップが[2]で説明した結晶多型に大きく依存することに着目し、詳細な解析の結果、伝導帯の下端は原子軌道の重ね合わせではなく、格子間チャネルに広がった floating state であること、結晶多型に依存したチャネルの広がりと形状により、floating state のエネルギーレベルが大きく変化

し、これが結晶多型に敏感なバンドギャップの変化の起因であることを突き止めた。図５は、3C-SiC、2H-SiC での伝導帯下端のコーン・シャム軌道である。確率振幅は格子間チャネルに広がっていることが見て取れる。これは SiC に限ったことではなく、sp^3 のボンドのネットワークを有する共有結合物質に特徴的なことであることも明らかとなった。これは共有結合物質の充填率は、他の構造に比べて低く、そのため、内部にナノスケールのチャネルが広がっていることに起因している。

[5] サファイア表面上での炭素ナノチューブ配列機構の解明

炭素ナノチューブ（CNT）は、従来の半導体に比べて電流駆動能力が高いことから、次世代の電界効果トランジスターのチャネル材料として期待されている。しかし、集積化されたデバイス群の中に取り込むためには、多数の CNT を基板表面に正しく配列させることが不可欠の技術的要素となる。そのためのひとつの可能性はサファイア表面上での CVD 成長である。九州大学吾郷グループによると、サファイア A 面、および R 面では、ある決まった方向に、特徴的なカイラリティの CNT が並ぶことが報告されている。

Jeong は LDA、GGA 近似および経験的ヴァン・デアワールス力を用いた全エネルギー・電子構造計算により、この選択的配列の微視的機構を明らかにした。すなわち、Al リッチのサファイア面上では、面方位に依存して、表面のある選ばれた方向に CNT が並んだ場合、CNT と Al との化学結合形成が選択的に増強されることを見出した。図 6 は R 面上での(9,9)CNT の安定構造と、その場合の電子局在関数（ボンド形成の程度を表す）である。様々な面方位、CNT 配列方向に対して得られたエナージェティクスは CVD 実験の結果をよく説明する。

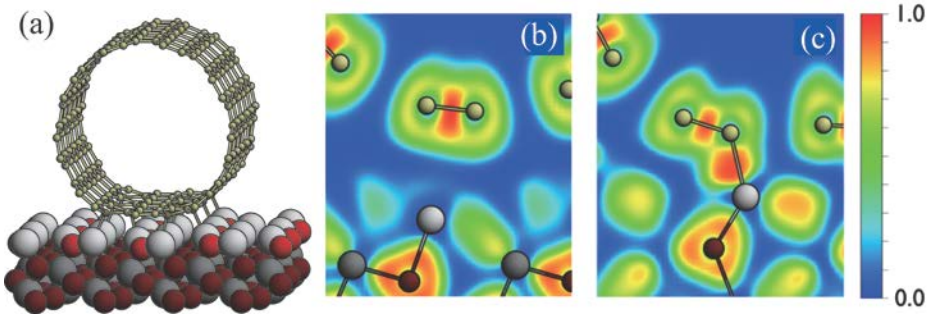


図 6：(a)サファイア R 面の Al リッチ表面上で$[\bar{1}101]$方向に安定に並んだ(9,9)炭素ナノチューブ。CNT 炭素原子はサファイアの Al 原子（灰色）とボンドを形成する。(b), (c) 同様の R 面での電子局在関数を炭素ナノチューブの断面を含む面で等高線表示したもの。(b)はストイキオメトリック表面、(c)は Al リッチ表面。赤丸、白丸がサファイアの酸素原子、Al 原子の位置を表し、上部の小さい灰丸が CNT の炭素原子の位置を表す。ストイキオメトリック表面では、CNT－サファイア間にはボンドは形成されていない。

[6] Si 結晶中の原子拡散の機構と拡散係数

半導体中の原子拡散は、ドーパントの注入、界面形成など、デバイス製造の根幹となる技術である。一方、物質科学的には、ボンドの切断、再結合などの過程を伴い、電子状態が深く関わっている現象であり、量子論がターゲットとすべき問題である。一般的には原子は固有欠陥（格子間原子、原子空孔）の助けを借りて拡散していくが、個々の原子拡散について、どの機構が支配的であるかは、必ずしも明確になっていない。もっともよく調べられているはずの、Si 結晶中の自己拡散（Si 原子の拡散）においてさえ、事情は変わらない。その理由のひとつは、過去の理論計算の多くは静的な

エンタルピー計算に終始し、拡散の自由エネルギー障壁、固有欠陥の生成自由エネルギーを精度よく求めることが行われてこなかったことである。

小泉、Boero は十分大きなスーパーセルモデルに対して、Car-Parrinello 分子動力学計算を実行し、各種の拡散過程に対して、固有欠陥の生成自由エネルギー、拡散の自由エネルギー障壁を計算した。その結果、格子間原子を媒介とする拡散過程の方が、原子空孔を媒介とする拡散過程より、大きな拡散係数を与えることがわかった。図 7(a) は、そうした格子間原子機構による代表的拡散過程である。また拡散係数に対する LDA および GGA の計算結果を図 7(b)に示す。LDA においては、計算された拡散係数は実験値より、通常の温度範囲で 1 ケタ以上大きな値を示すが、GGA によりその逸脱は劇的に改善され、実験値と定量的一致を示すことが明らかとなった。

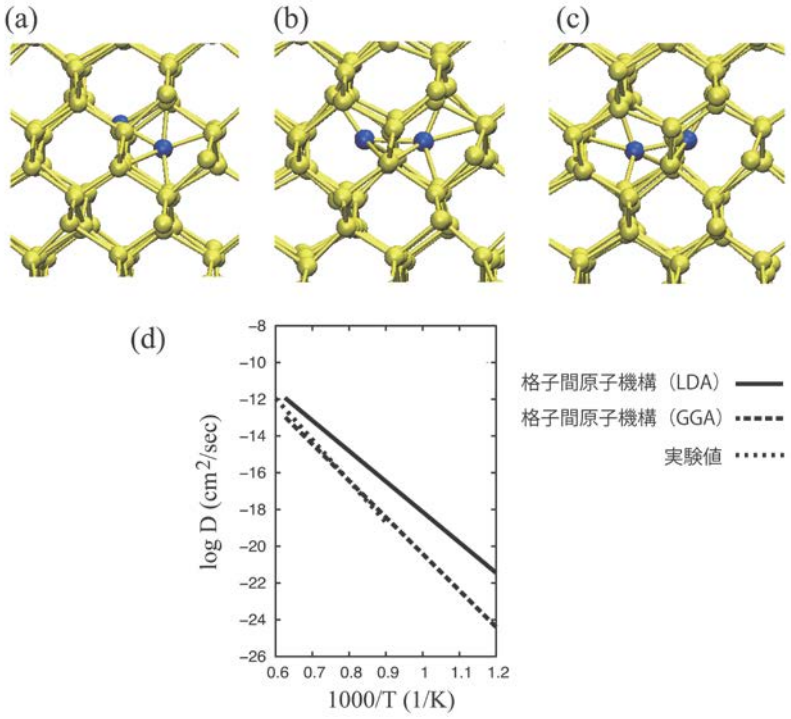


図 7：Si 結晶中の自己拡散のミクロな機構。(a) 6 員環の真ん中に位置していた格子間 Si 原子（濃丸）が、(b) 隣接原子とボンドを形成し、(c) 別の Si 原子が隣の格子間位置に押し出される。(d)このような格子間原子機構による拡散係数 *D* の温度 T に対する依存性の LDA および GGA による計算値と実験値。

[7] 密度行列最適化法によるオーダーN 法（CONQUEST）の開発と応用

密度行列最適化手法を用いたオーダーN 法第一原理計算プログラム CONQUEST の開発と応用計算として、今年度、NIMS 宮崎グループでは、① イオンチャネル gramicidin A に対するオーダーN 法セルフコンシステント第一原理計算の適用、② CONQUEST に対する DFT-D2 法の導入、③ 局在軌道を擬原子波動関数（Pseudo Atomic Orbital: PAO）の一次結合で表す場合の係数最適化手法の改善への試み、を行った。

①については昨年度から引き続き、イオンチャネル gramicidin A（GA）の系に対してセルフコンシステント第一原理計算を行い、各原子に働く力の計算を行った。計算した系は、GA とそれを囲む脂質二重膜、この膜の上下の水の領域、さらに正負のイオンを含んだ複雑系（図 8 左。約 15,500 原子系）である。イオンが GA に結合していない場合、1 価もしくは 2 価の正イオンが GA に結合している場合に対して計算を行い、CONQUEST による計算値と古典力場 CHARMM (v36)を用いた場合の計算値の詳

細な比較を行った。その結果、イオンの周りの水分子やリン酸部分の周りの原子に対して、CONQUEST と CHARMM の計算値が異なる事が分かった。特に、２価のイオンの周りでは違いが大きくなることが示された（図 8 右）。

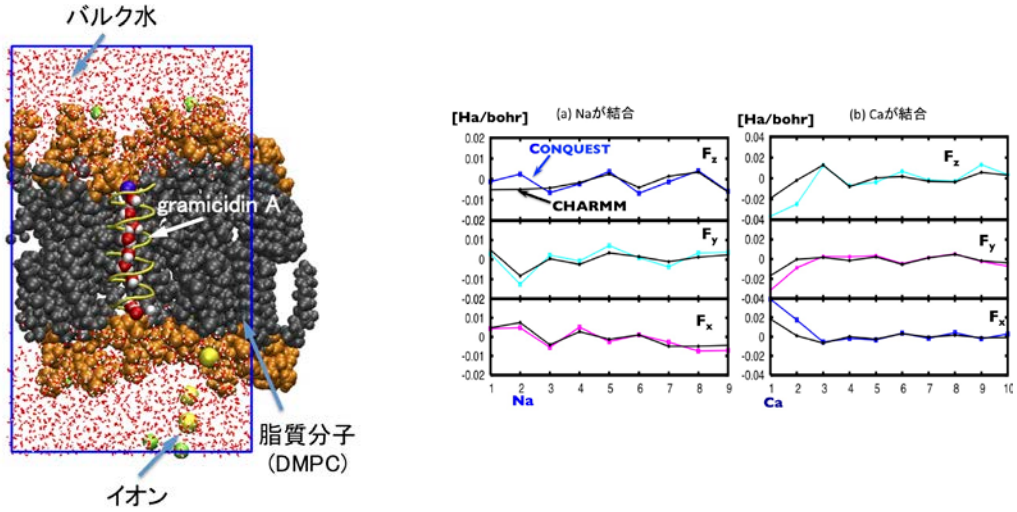


図 8 : オーダーN 法第一原理計算でセルフコンシステント計算を行った、イオンチャネル gramicidin A の系（約 15,500 原子）（左図）。第一原理計算(CONQUEST)と古典力場(CHARMM36)で計算されたイオンチャネル gramicidin A の中に配列した水分子、イオンに対して働く力の成分の比較。(a)Na イオン、(b)Ca イオンがチャネル中に結合している場合の結果。横軸は、gramicidin A の結合サイトで、イオンによって結合サイトが異なる。Na イオンは２番目のサイト、Ca イオンの場合は１番目のサイトに結合している。他のサイトは、水分子が結合している。

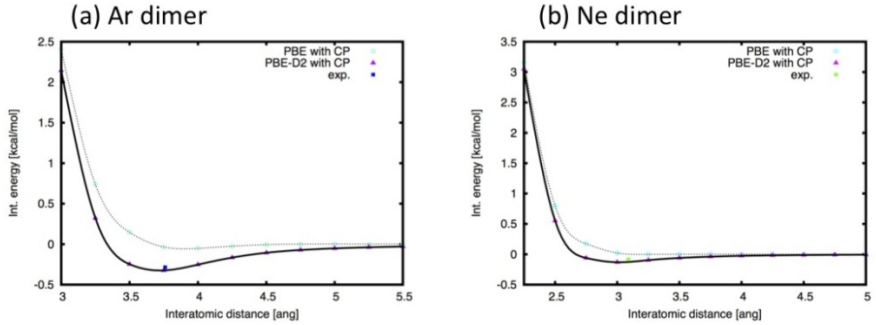


図 8： Ar, Ne の２原子分子の相互作用エネルギーの DFT-D2 による計算結果。

②に関しては、通常の密度汎関数法による計算で van der Waals 相互作用が適切に計算できないことは良く知られているが、それを補正する方法として経験的な２原子間相互作用を密度汎関数法の全エネルギーに加える DFT-D2 法を CONQUEST に導入した。テスト計算として様々な２原子分子に適用し、他の計算結果、実験結果などとの比較を行った（図 9）。また、この方法を上記のイオンチャネル gramicidin A に適用した結果、各原子に働く補正項は極めて小さいが、ダイマーからなる gramicidin A の上半分、下半分の分子全体に働く力に対しては無視できない補正項が得られる事が示された。

③に関しては、局在軌道を表す PAO の係数を効率良く求める方法の一つとして、最近提案された Rayson の方法[Phys. Rev. B80,20514(2009)]のテストとそれに対する改良の試みを行った。この方法では周囲の原子の影響を取り込みながら局在軌道を決定

することができるので、局在軌道の数が少なくても高精度な局在基底を作ることができると期待される。水分子やポリアセチレンの系に対してテスト計算を行い、最小基底の局在軌道でも高精度の結果が得られることを確認した。今後、手法を改善してCONQUEST への導入、CONQUEST の最適化手法との結合などを行う予定である。

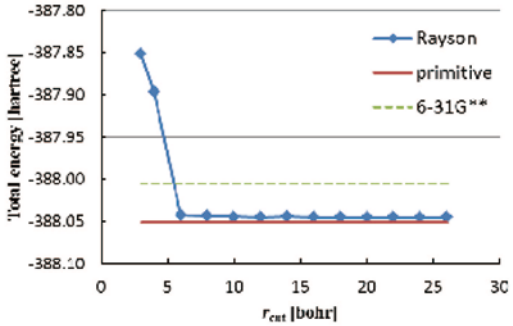


図 10：Rayson の方法をポリアセチレン（C10H12）の系に適用した例。Gaussian 基底をすべて独立で求めた場合（primitive）、通常用いられている DZP 基底(6-31G**)の結果との比較により、切断距離が 6 bohr で高精度の計算が実現されていることが分かる。

[8] <u>オーダーN厳密交換汎関数の開発</u>

密度汎関数理論によれば基底状態エネルギーは密度の汎関数として記述可能あることが分かるが、具体的な密度汎関数の構成方法に関しては系統的な方法論が確立しているわけではない。量子力学的な相互作用を記述する交換相関汎関数には通常、局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)が広く使用されている。これらの近似汎関数は物質の相対的安定エネルギーや構造特性を精度よく記述できることが知られているが、近年の系統的な計算から固体のバンドギャップ、van der Waals 相互作用、強相関電子系などの計算に対しては大きな誤差を伴うことが明らかとなってきた。密度汎関数理論に基づく第一原理計算の信頼性向上のために、LDA や GGA を超える高精度な汎関数の設計が求められている。高精度汎関数の開発における有望な方向性は密度だけでなく軌道を明示的に含んだハイブリッド汎関数法である。実際、Kohn-Sham 法は運動エネルギーの大部分を軌道汎関数で計算しており、密度で記述することが困難なエネルギー成分を軌道汎関数として記述することは自然である。

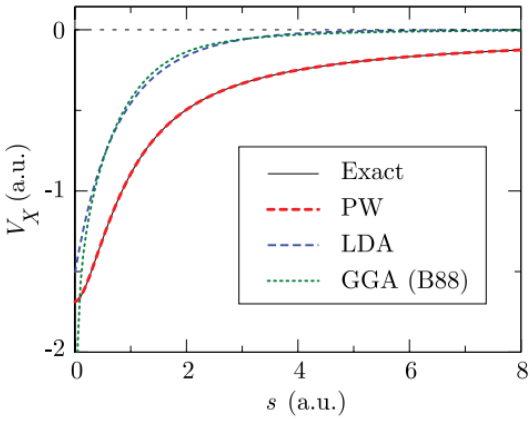


図 11:　様々な手法で計算された He 原子の交換ポテンシャル (本提案手法: PW)

北陸先端大学尾崎グループでは、ハイブリッド汎関数を波動関数理論から系統的に導出することを目指し研究を進めているが、最初のステップとして高精度交換汎関数を開発した。これまでに Hartree-Fock 型の厳密な交換エネルギー(EXX)を計算するための手法開発に取り組み、数値局在基底系に対する高速な二電子積分計算手法を開発した。また多数の原子を含む大規模系への適用を目指し、交換ホールの距離分割を利用した EXX の高速計算法を開発した。交換ホールの持つ総和則と実空間における局

在性を利用することにより、遠方での交換ホールの振る舞いを近似的に予測することが可能であるが、 我々の提案する手法はこの原理に基づき定式化されている。本手法の特徴は計算コストが O(N)であるにも関わらず、厳密に交換ポテンシャルの漸近形を再現できることであり(図 10)、また自己相互作用もほとんどゼロである。現在、高精度 O(N)交換・相関汎関数理論の構築に向けて、相関 Hartree-Fock 法の開発に取り組んでおり、本手法で開発された計算手法はそのままの形で利用できると期待される。

[9] 高精度擬ポテンシャル及び局在基底関数の開発

密度汎関数法に基づく擬ポテンシャル・局在基底法は計算精度と計算コストのバランスのとれた手法であり、また様々な物理量を計算する上で拡張性が高いという利点を有している。しかしながら擬ポテンシャル及び局在基底の導入により、全電子 FLAPW 法や擬ポテンシャル平面波法と比較し、計算精度の面からはより一層の改善が求められている。

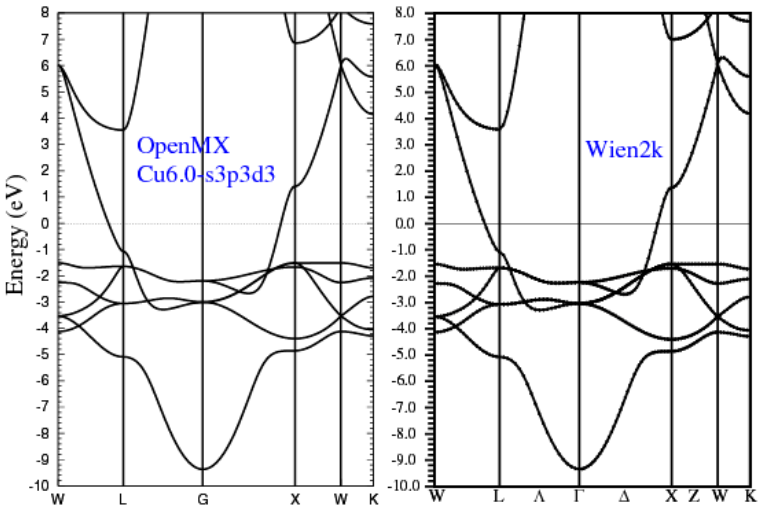


図 12: FCC Cu のバンド構造の比較: 左図 OpenMX、右図 Wien2k (FLAPW 法)

尾崎グループでは、本手法の計算精度を向上させるために、最適化擬ポテンシャル及び最適化基底関数を構築し、その結果をユーザーが容易に利用できるようにデータベースの整備を行った。尾崎は多参照エネルギー点から構築されたノルム保存型 Vanderbilt 擬ポテンシャルに着目し、その対数微分、バンド構造、格子定数、体積弾性率に対する誤差(FLAPW 法を参照として)が最少化されるように、擬ポテンシャルのパラメターを最適化した。また最適化基底関数は変分最適化法に基づき以下の手続きで構成した。孤立原子、モデル分子、単純な固体構造に対して変分最適化法を用いて基底関数の動径成分を最適化し、次に得られた変分最適化基底関数を部分空間内でのユニタリー変換を行い冗長な基底成分を取り除き、最適化基底セットを構成した。FLAPW 法と比較し、本手法によって計算された格子定数、体積弾性率の平均誤差(10 元素)はそれぞれ 0.0056 Å,2.2GPa であり、計算精度が大幅に向上した。図 12 に示された FLAPW 法との比較から、バンド構造も高精度に計算されていることが分かる。また基底関数重なり誤差もおよそ 0.5kcal/mol 程度まで低減できることが分かった。OpenMX のユーザーが容易にこれらの最適化擬ポテンシャル・最適化基底関数を利用できるように擬ポテンシャル・基底関数及びテスト計算のデータベースを構築し、web ブラウザを通して容易に参照できるように整備した。

[10] 混合演算精度による電子状態計算の高速化

通常使われているＣＰＵ上で数値計算を行う場合、64 ビットの倍精度実数を使用す

ることが普通であるが、これを 32 ビットの単精度実数で置き換えることにより、演算コスト・メモリ使用量・通信量・ファイル入出力等を半分程度に削減することが可能である（図 13)。一方、有効数字が半分程度に低下するため、演算精度については十分な注意を払う必要がある。

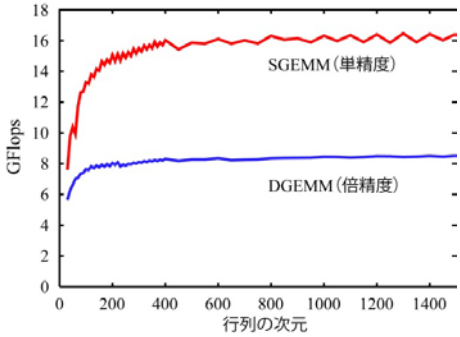


図 13：行列積の演算性能

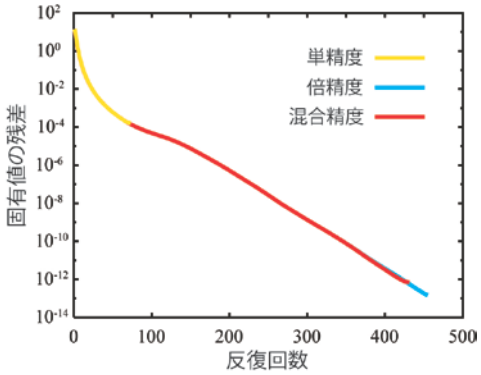


図 14：約 40000 次元の行列の固有値 1500 個程度を同時に計算した場合の収束の様子

数値計算的に見た場合、電子状態計算は行列対角化の一種と言える。特に大規模計算の場合には反復法により全エネルギーを最適化することにより基底状態を求めることが多いが、計算時間の大部分を占めるのは全エネルギーとその微分の計算、及び正規直交化である。土田（産総研）は部分的に単精度実数を利用すること（混合精度化）で、図 14 に示すように計算の精度を損ねることなく 30 % 以上の高速化が可能であることを示した。また、我々の実装では計算コストの高い $O(N^3)$ の部分は全てレベル 3 の BLAS/LAPACK を利用して計算できるため、理論ピーク性能に近いパフォーマンスが期待できる。更に、効率的な前処理法との兼ね合いについても考察した [1]。混合精度化を行う際には、行列の対角成分と非対角成分の切り分けや、波動関数の変化分に着目することで演算精度の低下を抑えるように注意した。

本手法は非常に一般性が高く、類似の反復法（例えば Density-functional perturbation theory や Time-dependent DFT）へ適用することも可能であると考えている。また、GPU 等のアクセラレータと組み合わせることも有望である。昨年度提案した、位相空間の探索を高速化するような手法とも同時に使用可能であり、大規模な複雑系の第一原理分子動力学シミュレーションを行う際には大きな効果が期待できる。

４．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

重田育照（大阪大学基礎工学研究科准教授)、内田和之（東京大学工学系研究科助教)、平山博之（東京工業大学総合理工学研究科教授)、

研究協力者：

David Bowler （University College London, Reader)、Mauro Boero （University of Strasbourg, Professor)、古家真之介、小泉健一、松下雄一郎、京極真也（以上東京大学)、Sukmin Jeong (Chonbuk University, Professor)

５．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) Y. Matsushita, K. Nakamura and A. Oshiyama, ``Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators" Phys. Rev. B **84**, 075205 (2011).

2) A. Oshiyama and J.-I. Iwata, ``Large-scale electronic-structure calculations for nanomaterials in density functionl theory" J. Phys: Conferenece Seris **302**, 012030 (2011).

3) S. Jeong and A. Oshiyama, ``Selective Alignment fo Carbon Nanotubes on Supphire Surfaces: Bond Formation between Nanotubes and Substrates" Phys. Rev. Lett. **107**, 065501 (2011).

4) S. Kyogoku, J.-I. Iwata, and A. Oshiyama, ``First-principle Study of Energy-Band Control by Cross-Sectional Morphology in [110]-Si Nanowires" Proc. IEEE Int. Conf. Nanotechnology (Portland, August 2011) pp1322-1326

5) K. Koizumi, M. Boero, Y. Shigeta and A. Oshiyama, ``Self-diffusion in crystalline silicon: Car-Parrinello molecular dynamics study", Phys. Rev B **84**, 205203 (2011).

6) Y. Matsushita, S. Furuya adn A. Oshiyama, ``Floating Electron States in Covalent Semiconductors" Phys. Rev. Lett. in press (2012).

7) K. Koizumi, M. Boero, Y. Shigeta,and A. Oshiyama, ``Microscopic Mechanisms of Initial Oxidationof Si(100): reaction Pathways and Free-Energy Barriers" Phys. Rev. B in press (2012).

8) S. Furuya, Y. Matsushita and A. Oshiyama, ``Electron Confinement in SiC Superlattices" Phys. Rev. B submitted (2012).

9) M. P. Sena, T. Miyazaki and D. R. Bowler, "Linear Scaling Constrained Density Functional Theory in CONQUEST", Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 7, p884-889 (2011)

10) D. R. Bowler and T. Miyazaki, "O(N) methods in electronic structure calculations" , Report on Progress in Physics, vol. 75, 036503 (2012).

11) T. Otsuka and T. Miyazaki, "A quantum chemistry study of Ds-Pa unnatural DNA base pair", International Journal of Quantum Chemistry, in press.

12) T.T. Trinh, T. Ozaki, and S. Maenosono, "Influence of surface ligands on the electronic structure of Fe-Pt clusters: A density functional theory study", Phys. Rev. B 83, 104413 (10 pages) (2011).

13) T. Ozaki and M. Toyoda, "Accurate finite element method for atomic calculations based on density functional theory and Hartree-Fock method", Comp. Phys. Comm. 182, 1245-1252 (2011).

14) "Exchange functional by a range-separated exchange hole", M. Toyoda and T. Ozaki, Phys. Rev. A 83, 032515 (7 pages) (2011).

15) M. Ohfuchi, T. Ozaki, and C. Kaneta, "Large-Scale Electronic Transport Calculations of Finite-Length Carbon Nanotubes Bridged between Graphene Electrodes with Lithium-Intercalated Contact", Appl. Phys. Express 4, 095101 (3 pages) (2011).

16) T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, "Large-scale first-principles molecular dynamics for electrochemical systems with O(N) methods",J. Chem. Phys. 136, 134101 (9 pages) (2012).

17) E.Tsuchida and Y-K.Choe, "Iterative diagonalization of symmetric matrices in mixed precision and its application to electronic structure calculations", Comput. Phys. Commun. **183**, 980-985 (2012).

<u>招待講演</u>

1) 押山淳, ``励起ナノプロセス入門 - 第一原理計算" 第 48 回応用物理学会スクール（2011 年 8 月 29 日、山形大学）

2) 押山淳, ``PACS-CS における物性物理学研究" 第 2 回「学際計算科学による新たな知の発見・統合・創出」シンポジウム （2011 年 9 月 1 日、筑波大学）

3) 押山淳, ``コンピューティクスによる物質デザイン：RSDFT を例として" 東京大学物性研究所計算物質科学研究センター第 1 回シンポジウム （2011 年 9 月 12-13 日、

東京大学）

4) A. Oshiyama, ``Materials Design through Computics: nanowires and Nanotubes" Inernational Focus Workshop on Quantum Simulations and Design (September 27, 2011, Dresden, Germany)
5) 押山淳,``コンピューティクスによる物質デザイン:RSDFT を中心に" 次世代ナノ統合 シミュレーションソフトウェアの研究開発プロジェクト第 6 回公開シンポジウム （2012 年 3 月 5-6 日、神戸ポートアイランドセンター）
6) 宮崎剛、” オーダーN 法による超大規模第一原理計算手法の開発”, 2012 年ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム , 名古屋大学豊田講堂, 2012 年 1 月 24 日-26 日。
7) 宮崎剛、” オーダーN 法を用いた大規模第一原理計算”, 精密工学会超精密加工専門委員会第 63 回研究会「計算科学」, 2012 年 1 月 23 日.
8) 宮崎剛、” オーダーN 法第一原理計算手法の最近の発展”, 第 25 期 CAMM フォーラム 本例会, 2012 年 3 月 2 日。
9) T. Ozaki, “Low-order Scaling Density Functional Methods Based on Quantum Nearsightedness”, SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, Savanna, USA, Feb. 15-17, 2012.
10) T. Ozaki, “First-Principle Study on Graphene and Silicene”, The graphene workshop in JAIST, JAIST, Jan. 27, 2012.
11) T. Ozaki, “Low-Order Scaling Density Functional Methods Based on Quantum Nearsightedness”, The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Univ. of Tokyo, Tokyo, Oct. 30-Nov. 1, 2011.
12) T. Ozaki, "Low-order scaling methods for large-scale density functional calculations", Summer school on Electronic Structure Analysis and Computation, Shanghai Jiao Tong Univ., Shanghai, China, June 6-10, 2011.
13) T. Ozaki, "Low-order scaling methods for large-scale density functional calculations", Seminar at Theoretical Condensed Matter Physics Department, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, April 7, 2011.
14) 尾崎泰助, "局在基底法: OpenMX", HPC産業利用スクール, 東京大学駒場キャンパス, ２０１１年３月９日-１０日.
15) 尾崎泰助,”OpenMXの開発と公開”, CMSI若手技術交流会, 計算物質科学研究機構, 神戸, ２０１１年７月７日～８日.

第一原理分子動力学法による構造サンプリングと非平衡ダイナミクス

First-Principles Calculation of Structure Sampling and Non-Equilibrium Dynamics

常行真司[1]，吉本芳英[2]，山内 淳[3]，大谷 実[4]

S. Tsuneyuki, Y. Yoshimoto, J. Yamauchi, M. Otani

東京大学[1]，鳥取大学[2]，慶應大学[3]，産業技術総合研究所[4]

The University of Tokyo[1], Tottori University[2], Keio University[3], AIST[4]

原子間相互作用の非調和性が本質的に重要となる大きな原子変位を伴う非平衡物理現象の予測とダイナミクスの解明を目指し，平面波基底第一原理計算での交換相互作用の計算の GPGPU による加速，第一原理非調和格子モデルの導出と熱伝導計算への応用，固液界面の電気二重層とそのキャパシタンスに関する第一原理計算，電極反応のシミュレーションに役立つ有効遮蔽媒質法の拡張，シリコン結晶中のホウ素欠陥の XPS スペクトル計算，エピタキシャル成長に伴う基盤グラフェンの構造相転移の予測を行った．

１．はじめに

本研究グループでは，次世代半導体デバイスや熱電素子，電池等エネルギー変換素子への応用を念頭に，第一原理分子動力学法を用いてナノ構造体や新材料の熱科学の解明を目的とする．具体的には，材料およびナノ構造体の熱伝導度，熱膨張率，熱破壊の前駆現象，固液相変化とナノスケールでの相関や揺らぎ，分子固体中や分子/電極界面での電子移動による再配置エネルギーと電子移動度など，原子間相互作用の非調和性が本質的に重要となる大きな原子変位を伴う非平衡物理現象の予測と，ダイナミクスの解明を目指す．

上記のような物理量を意味のある統計量として計算し，物理現象を正しく理解・予測するためには，これまでにない大規模かつ長時間のシミュレーションと統計的なサンプリングが必要であり，これを第一原理分子動力学法だけで達成することは，ペタフロップス級の次世代スパコンをもってしても不可能である．そこで本研究では，平面波基底関数を用いた第一原理計算コードを高速化して長時間シミュレーションを実現し，各種構造計算，動力学計算に適用する．また比較的短時間の第一原理分子動力学法シミュレーションを用いて原子間相互作用の有効モデルを導出し，それを高速な古典分子動力学法に適用することによって，必要とされる長時間シミュレーションを達成する手法を開発する．

２．平面波基底第一原理計算での交換相互作用の計算の GPGPU による加速（吉本）

密度汎関数法とその局所密度近似による第一原理電子状態計算は、投入する計算コストに対して得られる精度の比が優れており、それが本手法が大変広い分野で使用されている大きな理由である。しかしながらその絶対的な精度は常に満足な物ではない。このため、より高精度な手法がいくつも提案されているが、この中に密度汎関数法での近似を交換相互作用の厳密な計算を含むように拡張する物がいくつか提案されている。（PBE、HSE、LC、B3LYP など）。

これらの手法を広く使う上での問題点は交換相互作用の計算コストが大きいことであ

る。この一つの解決策はより経済的な計算ハードウエアの使用である。本年度は、このような計算ハードウエアとして近年注目されているGPGPUを用いてこの問題を解決するべく研究を行った。

この研究では、交換相互作用の計算の構造が重要な鍵となるので、それをまず説明する。ある軌道$\psi_{i,\sigma}$に対して働く交換ポテンシャル$V_x[\psi_{i,\sigma}]$は、

$$V_x[\psi_{i,\sigma}] = -\sum_j \int dr' \frac{\psi^*_{j,\sigma}(r')\psi_{i,\sigma}(r')}{|r-r'|}\psi_{j,\sigma}(r)$$

の形であるが、ここで、右辺の積分の部分はちょうど複素場$\psi^*_{j,\sigma}(r')\psi_{i,\sigma}(r')$を電荷密度とみなした時の静電ポテンシャルの計算の形となっている。したがって、平面波基底を用いる場合、ここはFFTを用いて計算すれば良い。重要な点は、この「ポテンシャル」を電子軌道 *i,j* のペアについて計算しなければならない点で、そのため必要なFFTの回数は電子軌道の数の2乗に比例している。

さてGPGPUを使用する上で最大の課題は、メインメモリからGPGPUのメモリへのデータ転送速度がかなり遅いことである。現状のGPCPUで通常使用されるPCI-Express Gen2×16の場合、これは5GB/s程度であるが、この速度で128^3のFFTデータを転送するのに6.7 msかかる一方で、Intel Xeon X5690でこのFFT計算は8.5 msでできるため、転送が2方向必要になることを考えると、単純にGPGPUでFFTを計算しても決して転送時間の元を取ることはできない。

一方でこの問題を計算機科学の観点からみると、計算の構造が軌道のペアに対して演算を行って、それを集約するものとなっていることが重要であることが分かる。つまり軌道数 N を単位として演算とデータを数えると、演算はN^2に比例するが、データ量は N に比例している。したがって、計算機科学の定石手法であるブロック化（タイル化）が適用できる。すなわち、ペアの計算をするたびに二つの軌道 *i,j* をGPGPUに転送し、その結果を回収するのではなく、N_{blk}個ずつまとめて *i,j* 2系列の軌道データをGPGPUのメモリに転送し、この2系列の軌道が描く$N_{\mathrm{blk}}\times N_{\mathrm{blk}}$ブロックについて一度にポテンシャルの計算を行い結果を集約して回収すれば、演算／転送データの比がN_{blk}倍改善し、結果としてデータ転送の遅さを目立たなくできるのである。これは分子動力学のN体問題と同じ構造である。なお、ブロックのサイズを全軌道数 N に取れない理由は、GPGPU上のメモリ量はCPUのそれに比べて小さいためで、GPGPUのメモリサイズに依存して適切なN_{blk}を選択する必要がある。

以上を踏まえて行った開発では、経済性を考えてGPGPUとして一般的なNVIDIA社のTeslaではなく、AMD社のRadeonを採用することとした。Radeon HD 6950はTesla C2070と同等の演算速度と内部メモリバンド幅を持っているが、価格は2.6万円とTesla C2070の21万円に比べて安い。なお、Intel Xeon X5690は14万円であったので、CPUに比べても安価である。開発環境が情報が豊富なCUDAではなくOpenCLとなることが課題であったが、両者の差異は小さく対応可能である。

シリコン216原子系のΓ点計算を例に1SCF時間をGPGPUとCPUで比較した結果が表1である。使用したN_{blk}は20である。またGPGPUまたはCPUを8個並列使用している。

使用する平面波基底のカットオフ（すなわちFFTメッシュ数）が大きいほど、おおむね大きな加速率が得られており、最大で3倍の加速が実現した。使用したGPGPUが安価なものであったことを考えるとこれは、良い加速率である。また素因数に5を含むFFTメッシュ（80^3、100^3）はGPGPUの演算器をうまく活用できないらしく、加速率がそこだけ落ち込んでいる。

平面波のカットオフ波数 [a.u.]	3.6	4.0	4.8	5.0	5.4	6.4
FFTメッシュ	72^3	80^3	96^3	100^3	108^3	128^3
Xeon X5690 [s]	378	549	994	1188	1583	2255
Radeon HD 6950 [s]	169	297	342	500	534	749
加速率	2.23	1.84	2.91	2.37	2.96	3.01

表１：シリコン216原子系における1SCF 時間

また、本研究ではTesla C2070を1個だけ導入して演算のコア部分のみの性能比較も実施している。FFTメッシュ数128^3でのコアの経過時間はRadeon HD 6950で5.43秒、Tesla C2070で5.01秒で大きな違いはなく、したがって、この問題におけるRadeon HD 6950の経済性が実証できている。

３．第一原理非調和格子モデルの導出と熱伝導計算（常行）

熱伝導率はマイクロ・ナノデバイスの性能を左右する重要な物理量の一つである。例えば熱電変換材料の性能指数 $ZT = \sigma S^2 T/\kappa$ は熱伝導率 κ が低いほど高くなるため，熱伝導率が低下するようにナノ構造化を施すと性能が向上することが期待される。実際にシリコンナノワイヤでは表面おけるフォノン散乱の影響で熱伝導率が低くなり，ZT が大幅に向上することが報告され注目を集めている[1]。

固体において格子熱伝導率を支配するのはポテンシャルの非調和性である。非調和の力定数(Interatomic Force Constant, IFC)を第一原理的に計算することで格子熱伝導率を非経験的に予測することが可能であり，主にバルクにおいて成功を収めている[2, 3]。調和および非調和 IFC を第一原理的に見積もる手法としては密度汎関数摂動論(DFPT)と直接法がある。直接法ではセル内の原子を平衡位置から Δuだけ微少変位させ，その際に各原子に働く力との対応から IFC を決定するため，既存の第一原理計算パッケージと組み合わせることが容易であるという利点がある。ただし実用上は変位 Δu の大きさを適切に選択しなければならず，また，非調和項を決定する際には複数の原子を同時に変位させる必要があるなど様々な困難が伴う。

我々はこれらの困難を解決すべく，第一原理分子動力学法(FPMD)を用いた別の決定手法を開発している。この手法では，比較的短時間の FPMD シミュレーションを用いて高温での原子変位と力のデータをサンプルし，高次非調和項まで含んだ非調和格子模型

$$V \cong V_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\Phi_{ij}u_i u_j + \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k}\Phi_{ijk}u_i u_j u_k + \frac{1}{4!}\sum_{i,j,k,l}\Phi_{ijkl}u_i u_j u_k u_l + \cdots$$

でフィッティングを行う。ここで$\Phi_{ij}, \Phi_{ijk}, \cdots$は 2 次，3 次…の IFC であり，$\{u_i\}$は平衡位置からの原子変位, 添え字 i は原子の番号と変位の成分(x, y, z のいずれか)の組を表す. FPMD ではセル内のすべての原子が平衡位置から変位しているため，得られたデータから任意次数の IFC を決定することができる。

H22 年度は 4 次の非調和項までで打ち切ってモデル化を行い，得られた IFC を非平衡分子動力学法(Non-Equilibrium MD, NEMD)に適用して熱伝導度計算を行っていたが，NEMD のシミュレーション中偶々大きな原子変位が生じた際に結晶が壊れるという不安定性があり，広い温度領域でのシミュレーションができなかった．そこで H23 年度は最近接原子間について 6 次までの IFC を考慮できるようにプログラムを改変し，それによってフィッティング精度が向上するだけでなく，実用的な高温領域でも安定に NEMD シミュレーションが行えることを確かめた. その結果, バルク Si の 1000K における熱伝導度は 22.4±2.0 W/mK と計算され，実験値（外挿値）25.1W/mK と良い一致を見た.

４．固液界面の電気二重層とそのキャパシタンスに関する第一原理計算（常行）

固液界面に生じる電気二重層は電気化学反応の基礎としてやデバイス利用など、基礎・応用の双方で非常に重要な系であり、その研究は古くからなされている。その理論によると電気二重層がもつ静電容量は、Helmholtz 層と呼ばれる、急激な電圧降下が起きている界面近傍の領域でほとんど決まっていると考えられている。しかし Helmholtz 層の静電容量は経験的パラメータとして取り扱われており、また電極材料などの特性も考慮されていなかった。そこで本研究では Helmholtz 層の静電容量を非経験的に決定し、電気二重層の構造や、静電容量の大きさを決める要因をナノスケールから理解する事を目的とした。固液界面のシミュレーションは密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学と有効遮蔽媒質法を組み合わせて行った。

電極から溶液内に電場を印加すると、外部電場は分子中の電子と水分子が持つ電気双極子によって遮蔽される。その結果生じる水内部に誘起された静電ポテンシャルを評価するために、本研究では電子と電気双極子による遮蔽効果を個別に扱って、graphene-Na^+, graphene-Cl^-, platinum-Na^+ 水溶液界面の解析を行った。

その結果、いずれの系でも界面近傍でのみ大きなポテンシャル変化が起きている事がわかった（図 1）。このポテンシャル変化に基づいて静電容量を見積もると、実験で得られているオーダーに一致し、非経験的に Helmholtz 層の静電容量を求めることに成功した。さらに電気二重層における急激なポテンシャル変化は電極-イオン間ではなく、電極-水分子間にある狭い空間で起きている、という新しい電気二重層のモデルが得られた。

新しいモデルによれば、静電容量は電極表面と電極に最近接した水分子の構造に大きく依存することから、電極表面の形状や疎水・親水性などといった特徴を操作することで静電容量の大きさを制御できる可能性が見出された。

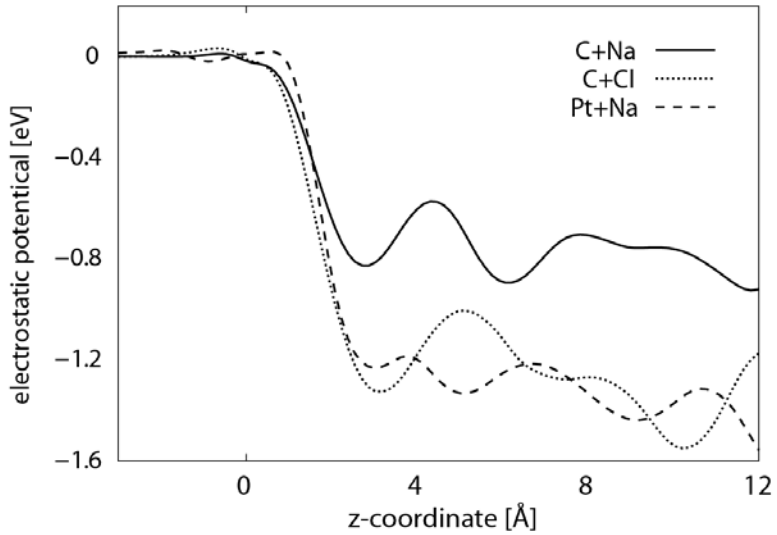


図 1 界面近傍での graphene-Na^+ (実線), graphene-Cl^-(点線), platinum-Na^+(破線)の静電ポテンシャル分布。これらは極表面平行面内で平均化されている。いずれも界面近傍 2Å 程度で急激に変化していることが分かる。

５．有効遮蔽媒質(effective screening medium: ESM)法の拡張（大谷）

ESM 法[4]は電圧印加下における固液界面の分子動力学シミュレーションのために開発された方法である。ESM 法を固液界面に適用して第一原理計算を行うためには、数値的な安定性を確保するために、図 2(a)のように溶液の領域と ESM の領域に真空が必要であった。このような真空領域を計算セルの中に導入すると、真空領域で電圧降下が

起こり界面への印加電圧が定義できないという問題があった。図 2(b)の赤枠内を見るとこの問題が良く分かる。溶液と真空の界面でポテンシャル勾配の変化が起き、真空領域でポテンシャル降下が起こっている。溶液と真空の界面でのポテンシャル勾配の変化は、系に追加した電子が電極と溶液の界面のみならず、溶液と真空の界面にも分布していることを意味している。

これはポアッソン方程式を解く際の境界条件を、ESM 領域に入ると無限大になるという不連続なものを用いていたからである。そこで、今回は誘電率を表す関数として、ESM 領域に入ってから滑らかに無限大まで変化する以下のような関数を導入して、ポアッソン方程式を解析に解いた。

$$\epsilon(z) = \mathrm{e}^{a(z-z_1)}$$

ここで、z_1は ESM 領域が始まる位置を示す。このような関数形を導入することによって、電子がわずかに ESM 領域に進入しても計算の安定性を保つことができる。つまり、これにより図 2(a)のようなモデルから図 2(b)のようなモデルへ移行することが可能となる。実際にポテンシャルの面平均の変化（図 2(d)）を見ても、図 2(c)のような電圧降下が起こる領域がないことが分かる。

滑らかに無限大へと変化する誘電率の関数を用いることから、我々はこの方法を smooth ESM と呼んでいるが、この用法を導入することにより物理的に意味のない真空領域を除けることは電池系のモデリングの向上という意味で意義深い。現在、電極電位を一定に保ったもとでの分子動力学シミュレーションを行う方法を開発中であるが、smooth ESM 法と合わせることでより現実に近い電気化学系のシミュレーションが可能になると期待される。

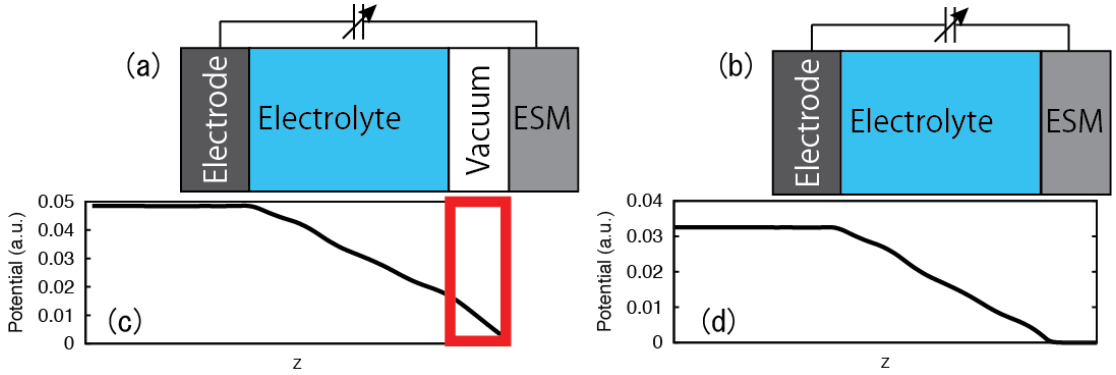


図 2 (a), (b) ESM 法及び smooth ESM 法を適用した電気化学セルの概念図。(c), (d) 静電ポテンシャルの面平均。電極等の位置は概念図と一致するように並べてある。計算した系は Pt と水の界面（詳しくは文献 2 を参照）。

６．シリコン結晶中のホウ素欠陥の XPS スペクトル計算（山内）

シリコン結晶中の不純物元素の原子形態に関する知見は、基礎科学上の興味だけにとどまらず、半導体デバイス微細化におけるスケーリング則を維持するという応用面でも重要である。一方で、表面系における走査型プローブ顕微鏡のような直接的観測手段がないために、半導体中の不純物欠陥構造の同定は困難であり、種々の間接的な観測手段を総合して原子構造を決定している。このような間接的な手段の一つとして内殻電子による X 線光電子スペクトル（XPS）測定があげられる。半導体中の欠陥は、その存在濃度が母体結晶に比べて格段に低いために、精度の高い測定を行うことは難しく、実験報告は多くはなかった。ところが、最近、低い欠陥濃度を補うため、高輝度放射光施設 SPring-8 の強い入射光強度を利用した測定が、東工大の筒井グループによって行われる

ようになり、今後の進展が期待されている。一方で、格子欠陥構造に関する内殻 XPS の理論計算においては、これまで信頼性のある結果はほとんど得られていなかった。それには幾つかの要因が絡んでおり、その中でも重要なものは計算上の境界条件の問題である。XPS 観測値は電子の励起エネルギーであるが、そのエネルギーの基準値を互いに比較する個々の欠陥系で統一する必要がある。しかしながら、欠陥系は周りの結晶に対して歪などで弾性的な影響を及ぼすに留まらず、欠陥種により余分な電子、ホール等を放出して静電ポテンシャル的な意味での境界条件に大きな影響を与える。境界条件を揃え、理想的にはバルクのシリコン結晶と同等の条件を実現するためには、基本的には計算するモデルを大きくすることが必要である。大きな系を取り扱うためには平面波基底の擬ポテンシャル法が計算精度並びに効率から定評があるが、XPS の中心的役割を果たす内殻電子を naive な擬ポテンシャルでは取り扱えず工夫が必要となる。前年度は、シリコン中の B を含む欠陥系について、これらの計算手法の有効性を確認し、XPS 計算法として知られる frozen orbital 近似、Slater の遷移状態（STS）法、ΔSCF 法について比較検討し、基礎的なデータを得た。本年度は、境界条件評価を踏まえた理論計算により、実際の実験データと比較し、その有効性を実証したので、概略を以下に述べる。

イオン注入によってホウ素をドーピングされた Si 基板のイオン注入直後に測定した XPS 実験データを示す（図 3 の曲線）。このデータの束縛エネルギーが一番大きなピークは、水島等によってイオン注入直後に電気的な活性を示す興味深いクラスターとして二十面体（ICO）B12 が提案されており、理論計算からも支持されている。また電気的測定ならびにアニール後の振る舞いから中央のピークは置換配置 B であることが特定されている。最も小さい束縛エネルギーピークは実験からは 3 価の欠陥であろうと予想されている。実際に本研究の手法を用いて、種々の欠陥モデルに対して XPS 束縛エネルギーを計算し、該当データと比較してみると、計算結果からは ICO はよく一致し、3 価のクラスターは<001>B-Si 欠陥であることがわかる(図 3)。この同一の実験データに関して八面体(OCT)B6 クラスター、並びに cubo-octahedron B12 クラスター等の提案もなされているが、いずれも境界条件を的確に評価していない誤った結果であることを同様のモデルを用いた再計算により確認している。実際、我々の B6 クラスターの計算結果は図のように実験から示唆された B クラスターのピークとは全く合致せず、基準となる置換配置 B に関して定性的にも逆の結果を与える。

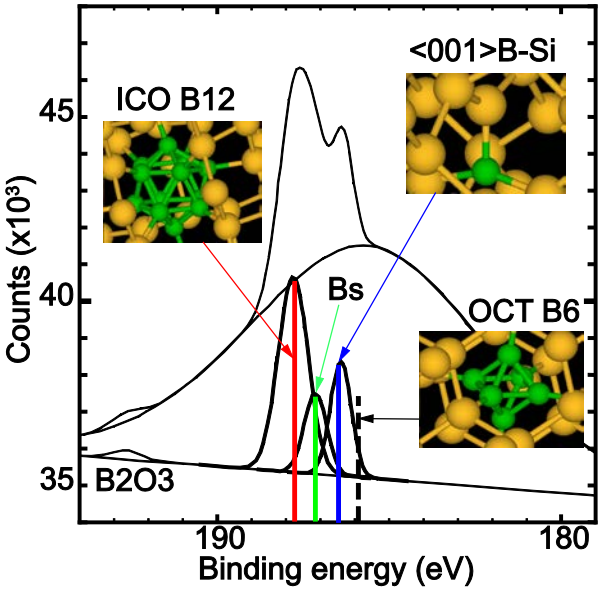


図 3 イオン注入により作成されたホウ素添加シリコン試料の XPS 実験データ（曲線）と第一原理計算によって解析されたＢクラスター並びに各クラスターに対する XPS 理論値（縦線）。実験データは I. Mizushima, et al., Appl. Phys. Lett. 63 373 (1993)による。

以上の結果は、予め欠陥構造が判明している XPS 束縛エネルギーの再現であり、非常

に高い再現性を持つことから、本報告で用いている計算方法の精度の高さの実証ともなっている。尚、本研究は研究分担者　吉本芳英氏、並びに連携研究者　諏訪雄二氏との共同研究である。

７．エピタキシャル成長に伴う基盤グラフェンの構造相転移（合田，常行）

グラフェンは基礎的興味のみならず、ナノエレクトロニクスにおける応用においても期待されている。グラファイト基盤上に GaN をパルスレーザー堆積法により成長させた実験が最近報告されており、グラファイト/GaN 界面からグラフェン/GaN 界面を力学的引きはがしやレーザー照射等により得る事は可能であると考えられる。グラファイトあるいはグラフェンと GaN の界面に対して第一原理計算は既に報告されているものの、グラフェン/GaN 界面としては 1×1 周期しか考慮されていない。そこで、本研究では様々な周期構造を第一原理計算により検討し、最安定構造を予測した。

第一原理計算は密度汎関数理論の一般化密度勾配近似による PBE 汎関数により OpenMX コードを用いて行った。グラフェンは 2 次元物質であるため、その上における GaN の成長に伴い GaN の格子定数に応じて引っ張りの応力を受ける。この状況はグラファイトにおいても、グラファイト層間の相互作用が弱いため同様である。本研究による検討の結果、グラフェン/GaN 界面においてはこの引っ張り応力によりグラフェンの C-C 結合が一部切断され、C-N-C 結合が形成される事が分かった。この圧力誘起構造相転移はグラフェン/AlN 界面では起こらない事も分かった。また、これら両界面の電子基底状態はスピン分極するものの、GaN/MgB_2界面と異なり強磁性は安定化しないと結論づけられた。

８．まとめ

(1) 平面波基底第一原理計算での交換相互作用計算を加速するため，GPGPU（AMD 社製 Radeon HD 6950 および NVIDIA 社製 Tesla C2070）の利用を試み，価格性能比の観点で十分な性能を得ることに成功した.

(2) 6 次の非調和項まで含めた非調和格子模型を第一原理分子動力学法の結果から導出することに成功し, それを非平衡分子動力学法に用いて幅広い温度領域での熱伝導シミュレーションを安定に実行できることを示した．バルク Si の 1000K における熱伝導度を計算し，実測データの外挿値と定量的に良く一致する結果を得た.

(3) 固液界面の電気二重層の第一原理分子動力学計算を行い，電位を評価する新たな手法を導入して, 非経験的に Helmholtz 層の静電容量を求めることに成功した。その結果, Helmholtz 層の新たな微視的描像を得た.

(4) 電池系のモデリングに有効な，滑らかに無限大へと変化する誘電率の関数を用いる smooth ESM 法を開発した.

(5) 擬ポテンシャル法で結晶中の欠陥による内殻 XPS を高精度計算する手法を用いて，シリコン中の B を含む欠陥系の境界条件評価を踏まえた理論計算を行い，実際の実験データと比較してその有効性を実証した.

(6) グラフェンと GaN, AlN の界面構造を調べ，引っ張り応力による大きな構造変化を予測した.

９．参考文献

[1] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, W. Goddard, and J.R. Heath, Nature 451, 168 (2008).

[2] D. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, and D. Stewart, Applied Physics Letters 91, 231922 (2007).

[3] K. Esfarjani, G. Chen, and H. Stokes, Physical Review B 84, 085204 (2011).

[4] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006).

[5] M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, J. Phys. Soc. Jpn 77, 024802 (2008). １.

１０．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

中山隆史（千葉大学），杉野　修（東京大学），森川良忠（大阪大学），赤木和人（東北大学），館山佳尚（物質・材料研究機構），諏訪雄二（日立基礎研究所），合田義弘（東京大学）

１１．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1) J. Yamauchi and Y. Yoshimoto, “X-ray Photoelectron Spectroscopy for the Boron Impurities in Silicon: a First-principles Study”, AIP Conf. Proc. 1399 89 (2011).
2) J. Yamauchi, Y. Yoshimoto, and Y. Suwa, “Identification of boron clusters in silicon crystal by B1s core-level X-ray photoelectron spectroscopy: a first-principels study”, Appl. Phys. Lett. 99 191901 (2011).
3) N. Ando, “Ab initio molecular dynamics study of the electric double-layer and its capacitance formed on solid-liquid interfaces”, Ph.D. Dissertation, The University of Tokyo, (2012).
4) M. Ochi, K. Sodeyama, R. Sakuma, and S. Tsuneyuki, “Efficient algorithm of the transcorrelated method for periodic systems”, J. Chem. Phys. 136, 094108 (2012).
5) Y. Gohda and S. Tsuneyuki, “Structural Phase Transition of Graphene Caused by GaN Epitaxy”, Appl. Phys. Lett. 100, 053111-1-4 (2012).

招待講演：

1) 常行真司「熱伝導現象の第一原理計算」（2011. 9. 23 日本物理学会2011年秋季大会シンポジウム（富山大学）.
2) 常行真司 「ナノ構造体の熱伝導計算に向けて」（2011.11.6 計算材料科学研究拠点第2回シンポジウム，東北大学金属材料研究所）
3) 吉本芳英「平面波基底第一原理計算プログラムにおけるアクセラレータの活用」（2012. 2. 23-24 大阪大学産業科学研究所学内共同研究研究会，有馬温泉）
4) 大谷 実「第一原理シミュレーションで観る固液界面の構造および電気化学反応 」（2012.1.18　2012年表面科学技術研究会）
5) 大谷 実「電圧印加固液界面における電気化学反応 －シミュレーションによる現象の理解から物質設計を目指して－」（2012.1.23精密工学会　超精密加工専門委員会第６３回研究会）

密度汎関数法理論に基づく非平衡ナノスケール電気伝導ダイナミクス

Nanoscale Non-Equilibrium Electric Transport Dynamics Based on Density Functional Theory

渡邉聡[1]、渡辺一之[2]、相馬聡文[3]、小野倫也[4]

S. Watanabe[1], K. Watanabe[2], S. Souma[3], T. Ono[4]

東京大学[1]、東京理科大学[2]、神戸大学[3]、大阪大学[4]

[1]The University of Tokyo, [2]Tokyo University of Science, [3]Kobe University, [4]Osaka University

１．はじめに

ナノスケール電気伝導は、1990 年代から理論計算・実験の両面から活発に研究されてきた。しかし、ナノデバイスやその実験的研究の場において発現する諸現象をミクロから十分解明できるようになったとはいえない。特に、時に界面ラフネスや欠陥を伴う現実系の複雑な原子配列、局所高電界場の印加による非平衡電子・原子移動過程の出現等が絡み合ったダイナミックな過程の解明は、基礎・応用の両面から重要であり、ぜひ取り組むべき課題と考えられる。そこで本計画班では、様々な意味でのダイナミクスに特に重点を置き、電気伝導とフォノン・熱、イオン伝導、スピン、電子励起等との絡み合いの解析やより実際に近いモデルに対する解析も含めて、ナノスケール電気伝導の深い理解を目指して計算科学研究を進めている。また、このために必要な方法論・計算プログラムの開発・改良も手掛けている。平成 23 年度には、前年度の成果を踏まえて様々な面で研究対象の拡大や解析の深化を進めた。以下にその成果を述べる。

２．交流応答特性および過渡応答特性に関する研究

ナノスケール電気伝導に関する計算科学研究は、定常状態に関しては活発に進められてきたのに対し、非定常な過程についてはあまり進んでいなかった。他方、デバイスの動作においてはスイッチング時の過渡応答や交流電圧印加時の応答が重要である。そこで我々は、交流応答特性、過渡応答特性の検討を進めている。

交流応答特性に関しては、サブ THz～THz 領域での高速動作を狙う次世代ナノ電子デバイスの材料として期待されている金属カーボンナノチューブ（CNT）のサブ THz 交流電気伝導を解析してきた。平成 23 年度は、特に原子空孔欠陥を含む金属 CNT について解析を進めた。非平衡グリーン関数（NEGF）法と強結合法と組み合わせ、電極に対してはワイドバンド極限近似を、交流輸送係数であるアドミッタンスの評価には線形応答近似を用いて計算した。その結果、電極との界面で電子波の反射の無い理想的な接続の場合、DC コンダクタンスは原子空

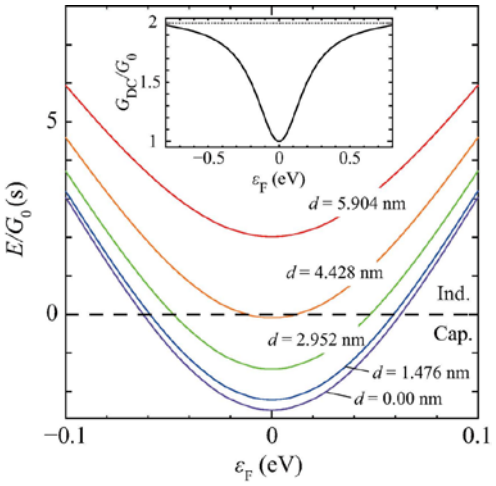


図 1：原子空孔を含む CNT のエミッタンスおよび DC コンダクタンス（挿入図）。d は試料中央からの距離を示す。

孔の位置に依らないのに対し、交流印加時の電流電圧位相差（エミッタンス）は原子空孔の位置に強く依存することを明らかにした（図１参照）[1]。この結果は、空孔の位置に依存して左右の電極から流れる交流電流の大きさが異なることから理解できる。さらに、無欠陥の金属 CNT のエミッタンスは直径に依存しないのに対し、欠陥を含む金属 CNT の場合は直径に顕著に依存することがわかった [2]。

以上に加え、高周波回路においてはナノチューブ相互接続線であっても相互接続線と回路素子との接触による発熱や電力消費の問題が避けられないことを踏まえ、金属電極間に架橋された単層金属 CNT に対し、力率と動的電力消費の評価も行った。電力を効率的に輸送するため力率を最大とする条件下では、有効電力は左右対称な接触で最も小さく、またサブテラヘルツ領域では周波数の 2 乗に比例して小さくなることがわかった [3]。また、CNT 以外の系として半導体量子点接触の交流応答を有効質量近似の下で解析し、実験と良い一致を得た [4]。さらに、本計画研究班の連携研究者である酒井のグループでは、金 - ベンゼンジチオール - 金架橋について数 100MHz の領域の交流応答特性の計測を進めているので、その実験データについて班内で議論した。次年度には、この系に関する計算も行いたい。

次に過渡応答特性については、交流応答と同様に NEGF 法、強結合法、ワイドバンド極限近似および線形応答近似を用いた解析を進めてきた [5]が、これまではある時刻に突然電圧が印加されるという近似のもとで計算・解析を行っていたのに対し、23 年度には電圧印加にも有限の時間がかかることを考慮した計算を 2 つの電極に接続された量子ドット系に対して行った。印加電圧の立ち上がり時間が増加する共に、印加直後の電流オーバーシュートが減少し、その最大値への到達時間が長くなること、立ち上がり時間がさらに増加して滞在時間 $\tau = \hbar/\Gamma$（Γは電極 - 量子ドット間の結合定数）よりも長くなると、過渡電流の振舞いが大きく変調されて、電流オーバーシュートの消失、弱い電流振動、緩和時間の増加などが見られることを明らかにした（論文投稿準備中）。

３．複雑分子系の直流電気伝導特性に関する研究

直流の定常電気伝導特性については比較的研究が進んでいるが、実験とのより詳細な比較検討に向けて、平成 23 年度にいくつかの複雑分子系に対して計算と解析を行った。

まず、C_{60}重合鎖の電子輸送特性を解析した。C_{60}堆積膜に電子線を照射すると、絶縁体的から金属的な電子状態の変化を伴いながら、C_{60}が重合することが東工大の尾上らによって報告されている。本研究では、独自に開発した第一原理に基づくナノ構造体の電子状態・輸送特性計算コード(RSPACE)を用い、金属的な電子状態を持つ C_{60}ポリマーの原子構造を探索し、重合鎖の電子輸送特性を調べた [6]。図２に本研究で発見した金属的な電子状態を示す C_{60}ポリマーの原子構造を示す。*x-y* の二次元方向は [2+2]の 4 員環結合で結ばれている。一方、*z* 方向は、重合前は隣り合う層の 6 員環が向き合った 3 つのダンベル型結合、重合後は 3 つのダンベル型結合のうち 1 つの 6 員環が解けたピーナッツ型結合で結ばれている。図３に、重合後のバンド構造を示す。重合前は、フェルミレベル付近に 0.6eV のバンドギャップがあったが、重合によりバンドギャップが消失し、電子状態が金属的になっていることがわかる。

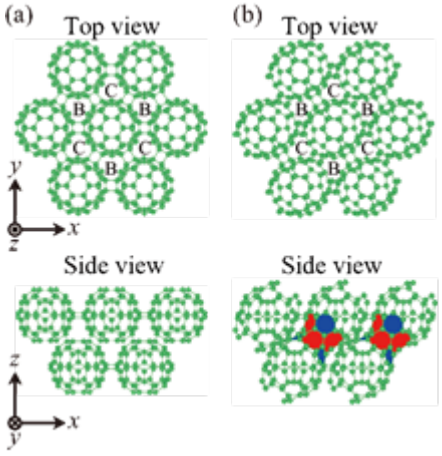


図２：C_{60}堆積膜の重合前の原子構造(a)と重合後の原子構造(b)。Top view の B、C は上層、下層の C_{60}の位置である。

次に、これらのポリマーをダイマー分子として切り出し、ダイマー分子の輸送特性を調べることにより、ダンベル型/ピーナッツ型の結合構造の遷移が C_{60}分子間の輸送特性に与える影響を評価した。図

４に入射電子のエネルギーに対するコンダクタンスの変化を示す。フェルミ準位より少し上のコンダクタンスのピークは、C_{60}分子の 3 つの縮退した最低空軌道 t_{u1} によるものである。ピーナッツ型結合を形成すると、分子間結合が sp^3から sp^2に変わり、t_{u1}軌道から構成される準位がエネルギー的に分散するため、コンダクタンスのピークが低くなる。また、重合により、フェルミ準位より低い位置に新たな結合準位が生成されるため、ピーナッツ型ダイマーではフェルミ準位よりも低いエネルギーでコンダクタンスが大きくなる。この結果、ピーナッツ型ではダンベル型に比べコンダクタンススペクトルがなだらかになる。この結果は、物材機構の中谷らの走査トンネル分光の実験結果ともよく一致しており、図２(b)のモデルが、電子線照射後に形成される C_{60}ポリマーの原子構造であると示唆される。

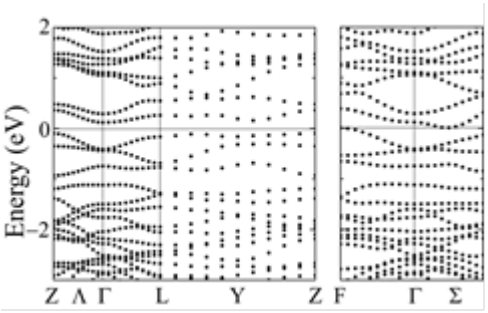


図３：重合膜のバンド構造。フェルミ準位を 0 eV としている。

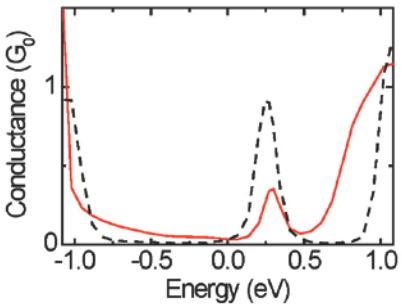


図４：コンダクタンススペクトル。破線は重合前、実線は重合後の分子である。フェルミ準位を 0 eV としている。

この他にも、（１）かご状分子内に選択的にパイ分子をスタックさせた構造を電極間に架橋した場合の伝導特性を非平衡グリーン関数法で計算し、走査トンネル顕微鏡 - ブレイクジャンクション（STM-BJ）法による実験結果と定性的に良い一致を得、また一般に考えられているよりもパイスタック構造が良好な伝導特性を有することを明らかにした [7]、（２）単分子架橋をシクロデキストリン分子で被覆することで架橋されている分子の構造ゆらぎを抑え、それによって伝導度ゆらぎを小さくすることが可能であることを STM-BJ 法による実験と第一原理計算の両面から明らかにした [8]、等 [9,10]の成果を得た。

４．ナノ物質の光応答と電子伝導・電子励起ダイナミクスとの関連に関する研究

ナノスケール物質の光応答は、近年電気特性の変調・制御の可能性からも注目されている。この観点から、本研究においても課題として取り上げている。以下にこの課題に関する平成 23 年度の成果を述べる。

まず、グラフェンを用いた素子の作成技術が近年急速に進展していることを踏まえ、光照射を利用してグラフェンの電気伝導性を変調する可能性を検討した。計算手法としては、グラフェンのフェルミ面付近の物性を再現する有効ハミルトニアンを用いた時間に依存するシュレディンガー方程式を基礎方程式とし、有限領域に照射する光の偏光特性を反映させたベクトルポテンシャルの元での入射波束の時間発展を利用した透過率計算を用いた。まず、バルクのグラフェンに光を照射したと仮定した場合にグラフェンの電子状態がどのように変化するかを調べるため、光照射下での波動関数の時間発展のフーリエ変化によって得られる

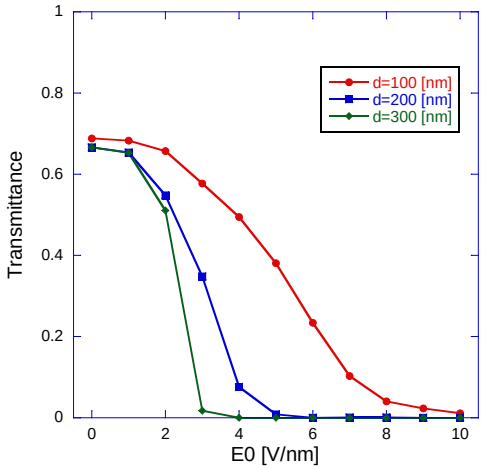


図５：有限長 d の領域に円偏光（$\omega = 2\pi$ [rad/fs]）を照射したグラフェンにおける電子透過率の照射光強度依存性。

動的なバンド構造を調べた。その結果、円偏光を照射した場合にはフェルミ面付近で有限のバンドギャップが誘起されるという、先行研究とも一致する結果を得た。我々はこの結果を踏まえて、有限長の円偏光照射領域に波束を入射した場合に電子が光照射領域を通り抜ける透過確率を調べ、照射光強度を増加させるに従い透過率が大きく減少し、ある照射光強度を超えると透過率がゼロになるという結果を得ると共に、これが先に述べた光誘起のバンドギャップに起因するものである事を確かめた。更に、そのようなスイッチング特性が光照射領域の長さ（チャネル長）の変化とともにどのように変わるかを調べ、光照射によって明瞭なスイッチングを行うのに必要なチャネル長についての指針を得た（図５参照)。これに加え、光照射下において更にゲート電圧を加える事で、通常の半導体を用いた電界効果トランジスタと同様に電界による電流のスイッチングも可能である事を示唆した（論文投稿準備中)。

次に、タングステン短針に静電界とフェムト秒パルスレーザーを照射することで時空間に局在した放射電子パルスを観測した実験を受け、特徴的な電子構造をもつグラフェンリボンのレーザー刺激電界電子放射（LAFE）を時間依存密度汎関数法（TDDFT）によってシミュレートした。その結果、レーザーエネルギーを上げた場合、励起電子がトンネルして放出される photo-field emission 電流は小さく、表面ポテンシャル障壁を超えて放出される over-barrier emission 電流が支配的になることがわかった。一方、静電界強度を上げると表面ポテンシャル障壁が下がるので、それに伴って電子放出チャンネル数が増え放出電流が増大する。さらに、終端水素を取り除くとダングリングボンドが主な電子放出電子準位になるので、放出特性が大きく変わることがわかった。本研究は、レーザーパラメータとグラフェンナノリボン電子状態が LAFE 特性に与える影響を明らかにした（論文投稿準備中)。

また、光（レーザー）で電子状態が励起された分子の原子ダイナミクスを追跡する目的で、TDDFT の線形応答理論で提案されている Casida 仮説を応用することによって、励起状態原子に働く力の効率的計算手法を開発した。具体的には、N_2、SiH_2^+、C_6H_6分子に適用し、励起分子の原子間距離と分子振動数について実験値をよく再現し（図６参照)、実際に励起分子振動のシミュレーションを実行することができた[11]。本手法は、従来のポテンシャルの数値微分による力の導出に比べて高効率で数値的にも信頼できる有用な方法である。ただし、分子が高い励起状態にあるときの力の値はポテンシャル数値微分値からずれていることから、本手法の問題点も明らかになった。励起状態を一粒子励起のみから作る Casida 仮説にその適用限界があると考える。

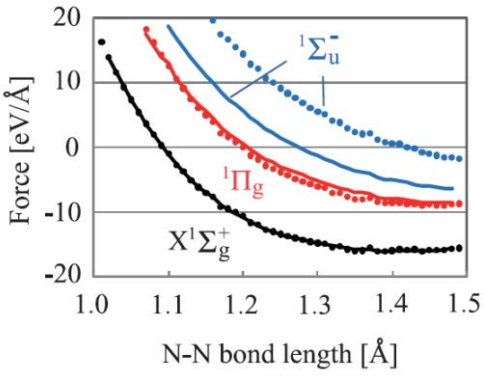


図６：N_2 分子の原子に働く力：点は本結果、実線は数値微分、黒は基底状態、赤と青は励起状態。

さらに、TDDFT 手法の効率性を利用し、これまで解明しなかった多原子 Jahn-Teller 系の１次非断熱結合係数（NAC）の量子化振る舞いに対する評価を行った[12]。４原子以上の Jahn-Teller 系ではどんなに交差点に近づいても angular NAC が振動して、角度に対する依存性が明瞭に存在することがわかった。これは以前に報告した 3 原子系の結果、つまり、Jahn-Teller 交差付近で angular NAC が 1/2 に収束し、理論モデルと一致したこととは顕著に違っている。この違いは、多原子 Jahn-Teller 系が三原子系の D_{3h}の対称性でなく別の対称性（D_{4h}や D_{6h}など）を持つことから説明できた。また、光励起した電子ダイナミクスを量子力学的な手法で忠実に記述するためには、2 次 NAC も必要であるため、その高効率な計算手法を TDDFT に基づいて提唱した。典型的な Jahn-Teller 系(H_3、 Li_3)および Renner-Teller 系(NH_2、BH_2)での交差点のごく近傍で計算したところ、理論モデルや 2 準位近似に基づいた 2 次の NAC の予想値と一致する値が得られること

がわかった[13]。

５．スピン関連現象に関する研究

スピントロニクスは本領域内の他の班でも取り上げているホットなトピックであるが、本班においてもナノスケール電気伝導との関連で研究を進めている。

平成 23 年度は、スピン軌道相互作用を利用した電界効果トランジスタなどを念頭に、スピンを制御する上で重要な位置づけにある材料系の一つである InAs などの狭ギャップ化合物半導体を対象とし、これを用いた量子井戸構造におけるスピン軌道相互作用の利用に着目して研究を行った。この構造はスピン軌道相互作用の電界による制御を利用した Datta-Das 型のスピン電界効果トランジスタの実現のために重要な位置づけにあり、本研究では、この系において生じる実効的なスピン軌道相互作用（Rashba 型、及び Dresselhaus 型）を原子論的な観点から理解する事を目的とした研究を行っている。特に、InAs/AlSb 系のように、III-V 族半導体ヘテロ構造において V 族の元素が異なるような場合には、同じ材料の組み合わせであっても界面の構造の選び方によって2種類の異なる場合が存在する事から興味深い。我々は、InAs を井戸層、AlSb を障壁層に用いた量子井戸を考え、量子井戸における２つの井戸層/障壁層界面がそれぞれ異なる界面構造を持つ場合には、量子井戸に電界が印加されていなくても、界面の非対称性に起因する実効的なスピン分離が生じる事、また、そのスピン分離は外部電界によっても制御可能であり、電界によって界面に起因する影響を打ち消す事が可能であるなどを、原子論的タイトバインディング法を用いて明らかにした（図７参照）[14]。

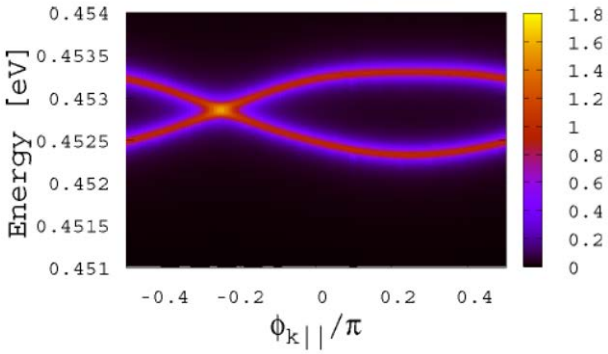


図 7 : InAs/AlSb 量子井戸におけるスピン依存量子準位の面内波数角度依存性。

この他に、局在した電子スピンを有する単分子架橋におけるスピン反転を伴うスピン輸送問題を波束散乱法とグリーン関数法の両面から検討し、スピン反転を伴うスピン輸送の特徴を簡便に捉えるための指針を明らかにし[15]、また三角型グラフェン片のスピン依存電子輸送特性の解析結果を論文発表した[16]。

６．原子ダイナミクスと電気伝導との相関に関する研究

熱振動や電圧・電場による原子移動が電気伝導特性に及ぼす影響の解明は、本計画班における重要課題の一つである。平成 23 年度は、多端子伝導特性や過渡応答特性における電子‐フォノン散乱の影響を考慮するためのプログラム開発と予備計算を 22 年度に引き続き進めた他、以下の研究を実施した。

まず、原子移動が本質的に重要な役割を演じる原子スイッチ（固体電解質を酸化可能な金属電極と不活性な金属電極の間に挟んだ構造を持ち、電圧の印加により低抵抗状態と高抵抗状態との間をスイッチングする素子）について、電圧印加時に金属イオンに働く駆動力に関する検討を引き続き進めた。22 年度は Cu‐Ta_2O_5接合系に対して有効遮蔽媒体法を用いた電場印加計算を行って、電場印加時にも Ta_2O_5‐Cu 界面近傍の実効的な電場は非常に小さいことを示唆する結果を得たが、23 年度はこれを踏まえて Cu‐Ta_2O_5‐Cu 接合系に対する非平衡グリーン関数（NEGF）法計算により同様の解析を行った。その結果、別の計算プログラムを用いて作成した Ta_2O_5アモルファス構造から構築した計算モデルとこれを NEGF 法によって構造最適化したモデルとで印加電圧に対する応答が大きく異なることを見出した。すなわち、前者においては 22 年度の計算結

果と同様に Ta_2O_5 - Cu 界面近傍の実効的な電場が非常に小さかったのに対し、後者では電場が小さくなる領域が Ta_2O_5層内には見られなかった。したがって、バイアス電圧印加によって Cu 電極近傍の Cu イオンに Ta_2O_5層内へ拡散する駆動力が働くかどうかは、界面近傍の構造に大きく依存することが示唆される（論文投稿準備中）。

次に、電場印加状態での原子移動過程について NEGF より少ない計算量で解析すること、および電子素子において重要なキャパシタンス等の誘電特性を解析することを目的に、新たな方法論である「軌道分離法」を開発した。この方法では、金属／絶縁体／金属構造において、フェルミレベル近傍の Kohn-Sham 軌道を 2 つの電極に分離し、それらを異なるフェルミレベルに基づいて占有させることでバイアス電圧印加を考慮する。既存の密度汎関数法プログラムに容易に組み込みことができ、単純かつ適用範囲の広い方法である。我々はこれを VASP に組み込み、様々な系のキャパシタンスの計算に応用した[17]。まず Au/MgO/Au キャパシタのキャパシタンスの MgO 膜厚依存性を計算し（図８参照）、その結果から MgO の光学誘電率、静的誘電率を評価して、バルク MgO に対する密度汎関数摂動論による計算結果とよく一致する値を得た。また 2 枚の単層グラフェンから構成されるキャパシタのキャパシタンスを評価し、その結果が状態密度のエネルギー依存性に起因する量子キャパシタンスを考慮することで理解できることを示した。

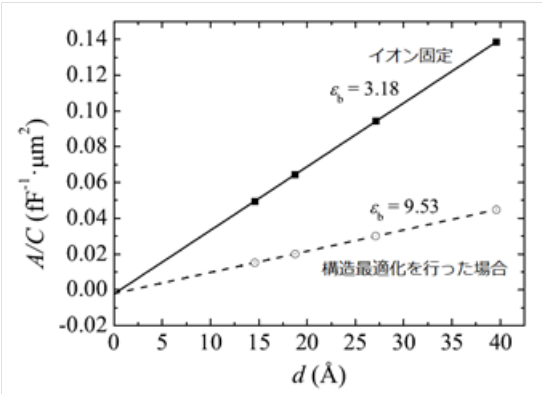


図８: u/MgO/Au キャパシタのキャパシタンスの絶縁体厚さ依存性

７．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

多田朋史（東京大学大学院工学系研究科特任講師）、山本貴博（東京理科大学工学部講師）、胡春平（東京理科大学理学部助教）、酒井明（京都大学工学研究科教授）

研究協力者：

笹岡健二（東京大学大学院工学系研究科特任研究員）、および研究代表者・連携研究者のグループの大学院生

８．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1) D. Hirai, T. Yamamoto, and S. Watanabe, “Theoretical Analysis of AC Transport in Carbon Nanotubes with a Single Atomic Vacancy: Sharp Contrast between DC and AC Responses in Vacancy Position Dependence”, Appl. Phys. Exp. 4, 075103 (3 pages) (2011).
2) D. Hirai, T. Yamamoto, and S. Watanabe, “Diameter Dependence of Sub-THz AC Response of Metallic Carbon Nanotubes with a Single Atomic Vacancy”, Jpn. J. Appl. Phys. , in press.
3) T. Yamamoto, K. Sasaoka, and S. Watanabe, “AC Power Consumption of Single-Walled Carbon Nanotubes: Non-Equilibrium Green's Function Simulation”, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 045104 (5 pages) (2012).
4) K. Sasaoka, T. Yamamoto, S. Watanabe, and K. Shiraishi, “AC Response of Quantum Point Contacts with Split-Gate Configuration”, Phys. Rev. B 84, 125403 (6 pages) (2011).

5) W. Liu, K. Sasaoka, T. Yamamoto, and S. Watanabe, “Quantum Transient Currents in Molecular Systems Weakly coupled with Electrodes”, J. Appl. Phys. 109, 123705 (8 pages) (2011).
6) T. Ono and S. Tsukamoto, “First-principles study on atomic configuration of electron-beam irradiated C_{60} film”, Phys. Rev. B 84, 165410 (5 pages) (2011).
7) M. Kiguchi, T. Takahashi, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, and S. Watanabe, “Electron Transport through Single Molecules Comprising Aromatic Stacks Enclosed in Self-Assembled Cages”, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 5708-5711 (2011).
8) M. Kiguchi, S. Nakashima, T. Tada, S. Watanabe, S. Tsuda, Y. Tsuji, and J. Terao, “Single Molecule Conductance of Pi-Conjugated Rotaxane: New Method for Measuring Stipulated Electric Conductance of Pi-Conjugated Molecular Wire Using STM Break Junction”, Small 8, 726-730 (2012).
9) S. Saito and T. Ono, “Structural model for the GeO_2/Ge interface: A first-principles study”, Phys. Rev. B 84, 085319 (5 pages) (2011).
10) T. Ono, S. Tsukamoto, Y. Egami, and Y. Fujimoto, “Real-space calculations for electron transport properties of nanostructures”, J. Phys.: Condens. Matter 23, 394203 (13 pages) (2011).
11) J. Haruyama, T. Suzuki, C. Hu, and K. Watanabe, “Excited-state forces on adiabatic potential-energy surfaces by time-dependent density-functional theory”, Phys. Rev. A 85, 012516 (7 pages) (2012).
12) C. Hu, R. Komakura, Z. Li, and K. Watanabe, “TDDFT Study on quantization behaviors of nonadiabatic couplings in polyatomic systems”, Int. J. Quantum Chem. , in press.
13) C. Hu, O. Sugino, and K. Watanabe, “Second-order nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Evaluation in the immediate vicinity of Jahn-Teller/Renner-Teller intersections”, J. Chem. Phys. 135, 074101 (11 pages) (2011).
14) S. Souma and M. Ogawa, “Impact of Native Interface Asymmetry and Electric Field on Spin-splitting in Narrow Gap Semiconductor Hetrostructures”, J. Korean Phys. Soc. 58, 1251-1255 (2011).
15) T. Tada, T. Yamamoto, and S. Watanabe, “Molecular Orbital Concept on Spin-Flip Transport in Molecular Junctions”, Theor. Chem. Acc. 130, 775-788 (2011).
16) T. Ono, T. Ota, and Y. Egami, “Fully spin-dependent transport of triangular graphene flakes”, Phys. Rev. B 84, 224424 (7 pages) (2011).
17) S. Kasamatsu, S. Watanabe, and S. Han, “Orbital-separation approach for consideration of finite electric bias within density-functional total-energy formalism”, Phys. Rev. B 84, 085120 (11 pages) (2011) (Editor’s suggestion).

招待講演：（下線を付したのは登壇者）

1) S. Watanabe, W. Liu, D. Hirai, K. Sasaoka and T. Yamamoto, “Simulations on time-varying nanoscale electronic transport”, 3rd Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCMS) Working Group Meeting on Advances in Nano-device Simulation (Jeju Island, Korea, March 31-April 2, 2011)
2) S. Watanabe, T. Tada, S. Kasamatsu and T. K. Gu, “Ab Initio Based Simulations on Electronic and Atomic Transport in Solid Electrolyte/Metal Junction Systems”, Materials Research Society 2011 Spring Meeting (San Francisco, U. S. A. , April 27, 2011).
3) T. Tada, “Quantum transport and quantum information processing on single molecular

junctions from first principles", The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (Tokyo, Japan, October 30-November 2, 2011).

4) T. Tada, "Frontiers in electronic structure calculations for single molecular junctions", Asian International Symposium –Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry– (Tokyo, Japan, March 25-28, 2012).

5) T. Ono, "Spin-polarized current through graphene nanoflake", The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (Kagaonsen, Japan, Nov. 23-26), 30 (2011).

6) 渡邉聡, "ナノスケール電気伝導ダイナミクスの理論計算", 日本物理学会2011年秋季大会（Toyama, Japan, September 23, 2011）（シンポジウム講演）.

7) 小野倫也, "ナノ構造の輸送特性シミュレーション", 第25期CAMMフォーラム 本例会 (January 12, 2012, Tokyo, Japan)

プロトン・ミューオンで探る新物性と量子ダイナミクス

New properties of materials probed by proton and muon, and their quantum dynamics

中西寛[1]、後藤英和[1]、下司雅章[1]、Markus Wilde[2]、

Wilson Dino[1]、福谷克之[2*]、笠井秀明[1*]

H. Nakanishi[1], H. Goto[1], M. Geshi[1], M. Wilde[2], W. Dino[1],
K. Fukutani[2*], H. Kasai[1*]

大阪大学[1]、東京大学[2]

Osaka University[1], The University of Tokyo[2]

本研究班は、物質環境下におけるプロトン・ミューオン等の粒子の振る舞いに関する理論的取り扱い方法、およびその第一原理計算コードを開発し、その量子ダイナミクスを探る。また、それら粒子の関わる新規物性を探査する。第 1 章で、物質環境下におけるプロトン・ミューオンの第一原理計算手法について、第 2 章で、多体系量子状態計算手法について報告する。新規物性の探査として、第 3 章で金属水素化物の圧力誘起金属-絶縁体転移について、第 4 章で単結晶金属表面における水素吸収の協奏反応機構について報告する。

第１章　物質環境下におけるプロトン・ミューオンの第一原理計算手法の開発

物質環境下における水素等の質量の小さな原子の核の運動に対して量子力学を適応する第一原理量子ダイナミクスコード(Naniwa)を開発している[1-6]。昨年度、金属表面上のミューオンは、プロトンに比べ非局在性が強く表れ、基底状態から波動関数が表面に拡がった場合があることがわかった。本年度は、コードに分散関係を計算するルーチンを実装し、プロトンおよびミューオンのバンド構造の調査を始めた。今回は、Pd(001)表面上での結果を報告する。

1.1 はじめに

密度汎関数理論に基づく電子状態計算法は、広義の局所密度近似を用いることにより現在の計算機の能力で演算量・データ量を妥当な範囲に収めることができ、様々な物質系に適応された、最も成功した固体物性論の計算手法の一つである。さらに原子と原子の間の相互作用にこの計算手法を援用した第一原理分子動力学法は、様々な物質の動的過程（化学反応を含む）に適用され成功を収めつつある。しかしながら小さな質量の水素原子の振る舞いはトンネル効果、干渉効果、束縛状態のエネルギー離散化効果（零点運動を含む)、非局在効果等の量子力学的効果が顕著になり、明らかに分子動力学法の適応範囲外にある。また、近年ミューオン（正確には反ミューオン：μ^+）が物性のプローブ粒子として活用されている。μ^+は、陽子と同じ電荷とスピンをもつ安定な素粒子である。質量は、陽子の１／９で、物質中では水素の同位体としてふるまう。

1.2 第一原理量子状態計算コード：Naniwa

我々はこれまで電子と同じく水素原子核にも量子力学を適用するための計算方法を模索してきた。その中で、様々な元素からなる様々な構造の固体表面に対して一様の近似精度で評価することが可能な第一原理（電子状態）計算手法の現在の利点を生かしつ

つ、その固体表面における水素の量子力学的振る舞いを記述する方法として電子系－水素原子核－環境格子系の二段階の断熱近似を用いる手法を実践してきた。この方法で、金属表面上の吸着水素原子の基底状態の運動量分布や、振動励起エネルギーが、定量的に実験結果と一致することも示してきた[3-6]。今年度は、開発してきたコードに、新たに分散関係を計算するルーチンを実装し、バンド構造を調査した。

1.3 計算結果

昨年度、ミューオン μ^+ の質量は、水素の原子核 p^+（プロトン）に比べ著しく小さいため、非局在性が顕著になり、運動エネルギーの増加傾向が著しく、その分、同じ準位においてより広範囲のポテンシャルエネルギーの影響をうけ、縮重度、エネルギーのとびに顕著な変化をもたらしていることを報告した。特に、調査した Pd(001)面上では、非局在性が強く表れ、基底状態から波動関数が表面に拡がっている（図１.１)。

本年度、第一原理量子状態計算コード Naniwa に、量子状態の波数依存性を計算するルーチンを加え、Pd(001)表面上のミューオン及びプロトンに適応した。p^+においては、波動関数にも見られる強い局在性を反映して、バンドは、フラットであった。μ^+においては、基底状態からの第１バンドは、僅かに分散が見られるのみで広がった波動関数を持つにもかかわらず、有効質量が大きく拡散にはほぼ寄与しない。エネルギーギャップを挟んで高エネルギー側の第２励起状態からの第３バンドでは、特に波動関数の拡がった方向である<110>方向に有意な分散が見出され始める。表面平行方向に運動できる比較的自由な状態は、励起状態に存在することが分かった。

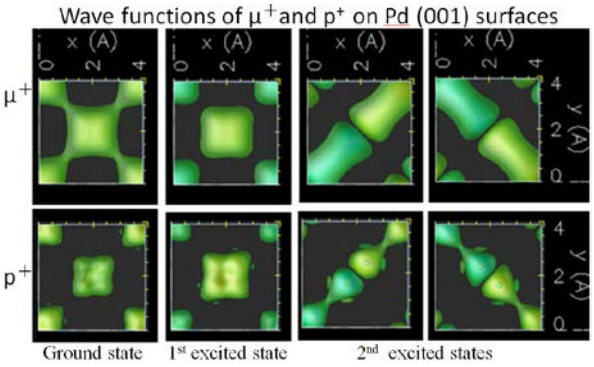


図 1.1. Pd(001)表面上での反ミューオン（上)、プロトン（下）の基底状態、第一励起状態、縮退した第に励起状態波動関数。

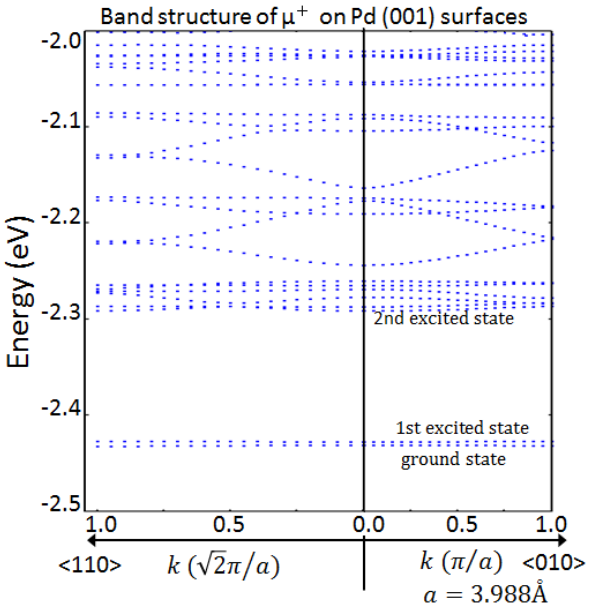


図 1.2. Pd(001)表面上での反ミューオンのバンド構造

1.4 まとめ

物質環境中の反ミューオン、プロトンの量子状態を第一原理的に計算する第一原理量子状態計算コード Naniwa に、本年度波数依存性を計算するルーチンを追加した。Pd(001)表面上の反ミューオン、プロトンに適応した結果、プロトンにおいては、ほぼフラットバンドで、反ミューオンでは、第二励起状態から有意な分散が見出された。また、様々な物質環境下における水素の新規量子効果の探索として、金属表面上の水素分子のダイナミクス[7-9]、金属表面上の水素を含む分子・イオン[10-13]の調査を行った

1.5 参考文献

[1] H. Kasai, A.Okiji, Progress in Surface Science, 44 (1993) 101.
[2] W.A. Diño, H. Kasai, A. Okiji, Progress in Surface Science 63 (2000) 63.
[3] K. Nobuhara, H. Kasai, H. Nakanishi, A. Okiji, Surface Science, 507 (2002) 82.
[4] N. Ozawa, N. B. Arboleda Jr., H. Nakanishi, N. Shimoji, H. Kasai, Surface and Interface Analysis, 40 (2008) 1108.
[5] N. Ozawa, M. Sakaue, H. Kasai, Journal of Vacuum Society of Japan, 53 (2010) 592.
[6] N. Ozawa, T. Roman, N. B. Arboleda Jr., W. A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 365214.
[7] Y. Kunisada, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai Journal of the Vacuum Society of Japan, 55 (2012) 115.
[8] A. A. B. Padama, H. Kasai, H. Kawai, Surface Science, 606 (2012) 62.
[9] Y. W. Budhi, I. Noezar, F. Aldiansyah, P. V. Kemala, A. A. B. Padama, H. Kasai, Subagjo, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 15372.
[10] M. K. Agusta, W. A. Diño, M. David, H. Nakanishi, H. Kasai, Surface Science, 605 (2011)1347.
[11] M. C. Escaño, E. Gyenge, R. Arevalo, H. Kasai, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19883.
[12] W. Cahyanto, M. C. Escaño, H. Kasai, R. L. Arevalo, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 9 (2011) 352.
[13] D. N. Son, B. T. Cong, H. Kasai, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011) 2983.

第２章　多体系量子状態計算手法の開発

多体効果を高精度に取り入れることが可能な計算手法によるプロトン・ミューオン系の量子状態シミュレーションを実現することを目的として、多体系の高精度・高効率計算手法の開発を昨年度に継続して行った。現在、共鳴ハートリー・フォック法 [1-6] で提案された非直交スレーター行列式による基底セットを効率的に作成し、かつ初期波動関数に依存せず速やかに基底状態に収束する方法の開発を目指している。昨年度は、1電子波動関数に線形独立な複数の修正関数を加え、その重み係数を変分原理に基づいて決定する操作を繰り返すことで非直交基底関数系を生成する方法を提案し、計算コードを作成した。今年度は、計算コードの改良・高速化を行うとともに、最急降下方向と互いに線形独立な複数の修正関数を同時に用いることで収束性が向上することを確認した。また、適用試験として HF、CH_4、H_2O などの分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算を行い、原子間距離の大きい領域においても、99%以上の相関エネルギーを 100 個以下のスレーター行列式で計算することが可能であることがわかった。

2.1　はじめに

当該計画研究では、プロトンやミューオンの量子トンネル効果や干渉効果などの量子力学的ダイナミクスを理論的・実験的に解明し、新規物性を探索することを目的としている。電子と原子のみから成る系の量子状態計算においては、密度汎関数理論による電子状態シミュレーションが現在最も用いられているツールである。この方法は数多くの成功を収めている信頼性かつ実用性の高い手法ではあるが、交換・相関エネルギー項には近似を用いており、計算対象によっては定量的・定性的精度に限界があることが多くの実例により指摘されていることもまた事実である。加えて本プロジェクトが対象とするプロトンやミューオンを含む系の量子ダイナミクスシミュレーションにそのまま用いることはできない。以上のような背景から、本分担研究では密度汎関数理論に依らずに電子相関エネルギーを高精度かつ高効率に計算することが可能な手法の開発を目的とした研究を行う。さらには、開発した手法とこれまでに研究・開発を行ってきたイン

パルス・レスポンス法 [7-9] と呼ばれる電子輸送特性シミュレーション手法を基に、電子相関を正確に取り入れた電荷・スピン輸送特性シミュレーションを行うことも計画している。

そこで現在、電子相関エネルギーの高精度・高効率計算手法の提案と開発を行っている。分担者はこれまでの研究で、基底関数を用いずに空間に一定の間隔で設定したグリッド点上の物理量のみを扱う実空間差分法 [10,11] に基づき、多電子状態計算手法である Direct Energy Minimization (DEM) 法 [12-15] の提案と開発を行ってきた[16-21]。この手法では、多体波動関数をスレーター行列式の線形結合で表わし、変分原理に基づき各 1 電子波動関数のグリッド点上の値を基底状態に向かって繰り返し更新してゆく。重要なポイントは、波動関数には直交・規格化条件を課さずに更新を行うことで、共鳴ハートリー・フォック法 [1-6] で提案された非直交な 1 電子波動関数系が生成される点である。非直交基底系を用いることで、1 個のスレーター行列式で複数の配置関数を効果的に取り込むことが可能であり、互いに直交する全ての配置関数を基底とする配置間相互作用 (CI: Configuration Interaction) 法よりも少ない数のスレーター行列式で基底状態を表現できることが指摘されている [22-27]。昨年度の研究では、計算時間の短縮を目的として、これまでに行ってきたグリッド法を用いずにガウス関数基底セット [28] を導入した。ガウス関数基底セットを用いれば、グリッド点を利用した DEM 法 (Grid DEM) で多大な時間を要した数値積分にガウス関数の積分公式を使用することが可能となり、大幅な計算時間の短縮が可能となる。シミュレーションコードの作成を行うとともに簡単な原子・分子に対して適用した結果、厳密解に必要なスレーター行列式の数が劇的に削減された。また、full CI 法では系の増大に対して必要なスレーター行列式の数は爆発的に増大するが、非直交スレーター行列式を用いる場合には極めて緩やかに増加することがわかっている。今年度は、計算コードの改良・高速化を行うとともに、最急降下方向と互いに線形独立な複数の修正関数を同時に用いる方法を考案し、収束性の向上について検討した。また、適用試験として HF、CH_4、H_2O などの分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算を行い、収束性と計算精度について検討した。

次節以下では、本研究で提案している計算手法の概略を説明した後に計算結果例を紹介し、最後にまとめを述べる。

2.2 計算手法の概要

N 電子系の波動関数 $\Psi(\tau_1,\tau_2,\cdots,\tau_N)$ を次式のようにスレーター行列式の線形結合で表わす。

$$\Psi(\tau_1,\tau_2,\cdots,\tau_N)=\sum_{A=1}^{L}C_A\begin{vmatrix}\psi_1^A(\tau_1) & \psi_2^A(\tau_1) & \cdots & \psi_N^A(\tau_1)\\ \psi_1^A(\tau_2) & \psi_2^A(\tau_2) & \cdots & \psi_N^A(\tau_2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_1^A(\tau_N) & \psi_2^A(\tau_N) & \cdots & \psi_N^A(\tau_N)\end{vmatrix}$$
$$\equiv\sum_{A=1}^{L}C_A\left\|\vec{\psi}_1^A\vec{\psi}_2^A\vec{\psi}_3^A\cdots\vec{\psi}_N^A\right\|\equiv\sum_{A=1}^{L}C_A\left|\Phi_A\right\rangle \qquad (2.1)$$

ここに $\psi_i^A(\tau_j)\equiv\phi_i^A(\mathbf{r}_j)\gamma_i(\sigma_j)$ は 1 電子波動関数であり、$\mathbf{r}_j$, σ_j はそれぞれ j 番目の電子の位置座標とスピン座標、$\phi_i^A(\mathbf{r})$, $\gamma_i(\sigma)$ は、それぞれ i 番目の 1 電子波動関数の空間部分とスピン部分である。

1 電子波動関数の空間部分 $\phi_i^A(\mathbf{r})$ は、次式のようにガウス基底関数 $\chi_s(\mathbf{r})$ の線形結合で表わす。ここに $D_{i,s}^A$ は展開係数、M は基底関数の数である。

$$\phi_i^A(\mathbf{r}_i) = \sum_{s=1}^{M} D_{i,s}^A \chi_s(\mathbf{r}_i) \qquad (2.2)$$

ここで、1 電子波動関数を基底状態へ向かって更新するための線形独立な修正関数

$$\xi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{M} G_{\mu,s} \chi_s(\mathbf{r}) \qquad (2.3)$$

を N_C 個導入し、次式のように A 番目の Slater 行列式の i 番目の 1 電子軌道関数を修正する。

$$\phi_i^{A(new)}(\mathbf{r}) = C_i \phi_i^{A(old)}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu=1}^{N_C} C_{L+\mu} \xi_\mu(\mathbf{r}) \qquad (2.4)$$

この時、N 電子波動関数は次式のように $L+N_C$ 個のスレーター行列式の線形結合で表わされる。

$$\begin{aligned}
&\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)^{(new)} \\
&= C_{L+1} \left\| \vec{\phi}_1^{\,A} \cdots \vec{\xi}_1^{\,A} \cdots \vec{\phi}_N^{\,A} \right\| + \cdots + C_{L+N_C} \left\| \vec{\phi}_1^{\,A} \cdots \vec{\xi}_{N_C}^{\,A} \cdots \vec{\phi}_N^{\,A} \right\| + \sum_{k=1}^{L} C_k \left\| \vec{\phi}_1^{\,k}\ \vec{\phi}_2^{\,k}\ \vec{\phi}_3^{\,k} \cdots \vec{\phi}_N^{\,k} \right\| \\
&\equiv \sum_{k=1}^{N_C+L} C_k \left| \Phi_k \right\rangle \qquad (2.5)
\end{aligned}$$

係数 C_i は、全エネルギー E に変分原理を適用することで得られる一般化固有値方程式により求めることができ、A 番目のスレーター行列式の i 番目の 1 電子波動関数は式(2.4)により修正される。この修正を全てのスレーター行列式の全ての 1 電子波動関数について行うことで 1 回の更新作業が終了する。そして、この更新を繰り返すことで基底状態を表わす互いに非直交な 1 電子波動関数が形成される。

式(2-2)と(2-3)に示されたように、1 電子波動関数とその修正関数は、M 個の基底関数で張られる空間内で定義される関数である。しかしながら、式(2-5)からもわかるように、M 個の自由度のうち、系の電子数で決まる N 個の自由度はすでに 1 電子波動関数で占められている。従って、修正関数に残された自由度は $M-N$ であり、線形独立な修正関数の数 N_C には上限値 $M-N$ が存在する。式(2-4)で 1 電子波動関数が修正されることを考えると、線形独立であれば $N_C = M-N$ 個の修正関数はどのような関数でもよく、式(2-4)により必ず最適な 1 電子波動関数が得られることになる。そこで、本研究では乱数を用いて修正関数を作成している。乱数を用いることで、修正関数が互いに線形従属となることを避けている。

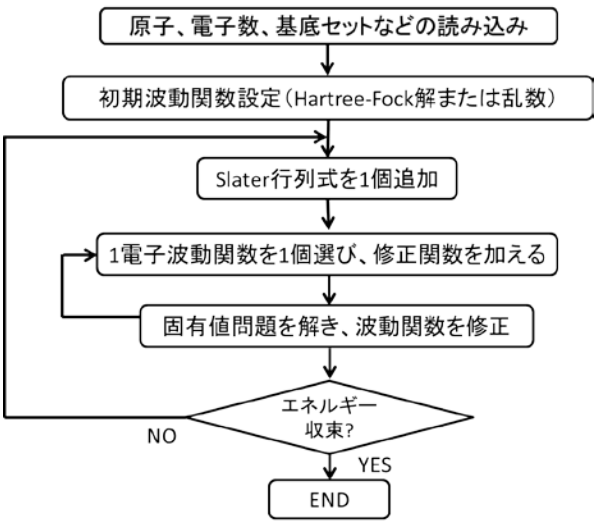


図 2.1 計算の手続き

図 2.1 に本計算手法の流れを示す。初期波動関数としては、ハートリー・フォック(Hartree-Fock (HF)) 解または乱数を採用する。現状では、スレーター行列式の数を 1 からスタートしエネルギーが収束するまで順次増加させる方法を

採用しているが、効率的な意味で最適な方法であるかどうかは確認できていない。図 2.1 に示すように、エネルギーの収束後に行列式を追加するのではなく、収束前に行列式を追加する方法の方が計算時間的には有利である場合が多いが、必要な行列式の数は大きくなってしまう。いずれにせよ、更新手続きには任意性があり、現状では最適な方法は不明である。

ここで、主要計算コストについて考察しておく。図 2.1 における外側ループの繰り返し回数は行列式数 L であり、内側ループの繰り返し数は $N\times N_{iter}$ である。ここに、N_{iter} は更新回数である。また、内側ループ内での主要コストは、行列要素の電子相関項の計算に必要な $(L+N_c)^2\times N^2\times M^4$ と固有値問題に必要な $(L+N_c)^3$ である。ここに、M は基底数である。従って、主要計算コストは、仮に N_c ~ 10、L<100、M >100 とすると、$L^3\times N^3\times N_{iter}\times M^4$ と見積もることができる。ちなみに、最急降下方向を求める際にも行列要素の電子相関項の計算が必要であり、主要計算コストは同程度である。

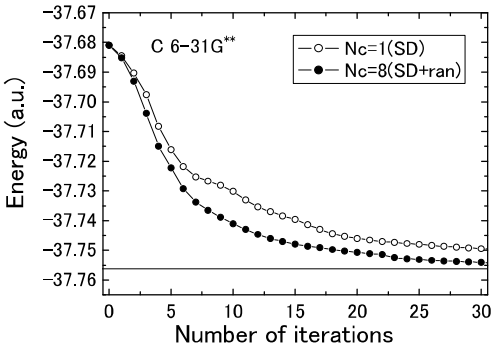


図 2.2　修正関数が最急降下方向だけの場合とさらに 7 本の修正関数を追加した場合における更新手続き回数と全エネルギーとの関係（炭素原子 6-31G**）

2.3　少数多体系への適用試験

図 2.2 に、修正関数が最急降下方向だけの場合と、さらに 7 本の修正関数を追加した場合における更新手続き回数と全エネルギーとの関係を、炭素原子について求めた結果を示す。基底セットは 6-31G** である。多修正関数による探索の効果が顕著に表れており、最急降下方向だけの場合の 2 倍近い収束速度が得られている。図 2.3 は、HF 分子についてスレーター行列式数と相関エネルギー取込率との関係を示したものであり、この場合も多修正関数の効果が表れている。図には示していないが、12 本の修正関数を用いたときは収束性が若干悪くなり、修正関数の数 N_C には、前節で述べた上限値 $M-N$ ではない最適値が存在する可能性がある。100 個以下のスレーター行列式で相関エネルギーの 99%以上が計算できており、2 億個以上必要な full CI 法に比べて劇的に削減できている。これは、非直交スレーター行列式を用いたことによる効果であり、昨年度報告したとおりである。

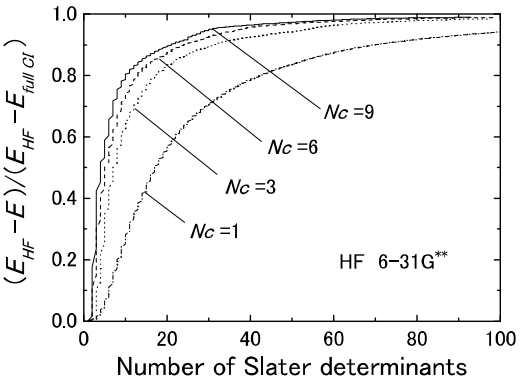


図 2.3　多修正関数の数を変化させた場合のスレーター行列式数と相関エネルギーの取込率との関係（HF 分子 6-31G**）

図 2.4、2.5、2.6 に、HF 分子、CH_4分子、

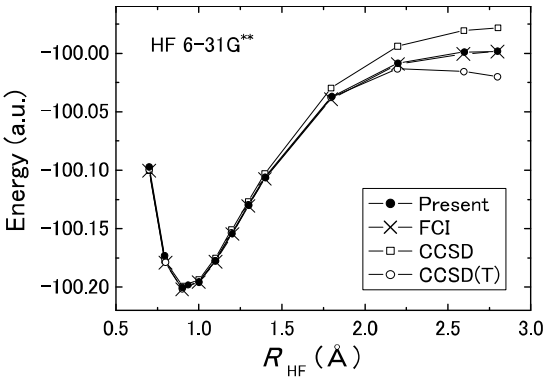


図 2.4　HF 分子のポテンシャル曲線
修正関数の数 N_c=6　基底関数 6-31G**

H_2O 分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算結果を示す。比較として、full CI (FCI) 法[28]、CCSD (Coupled- Cluster Theory with Singles and Doubles) 法 [28] 、 CCSD(T) (Coupled-Cluster Theory with Singles and Doubles plus perturbative Triples) 法[28]による結果も示した[29]。CH_4分子については、1 本の CH ボンド長のみを変化させている。H_2O 分子については、2 本の OH ボンドが成す角度を 107.6° に固定したまま 2 本のボンド長を同時に変化させている。どの分子の場合も、結合長が長い領域において、CCSD や CCSD(T)の計算精度が落ちているが、本計算手法においては、full CI 法と同様の計算精度が達成できている。これは、非直交スレーター行列式から成る基底が full CI で用いられるすべての電子配置による電子相関エネルギーを効果的に取り込んでおり、実質的には full CI 法と同様の計算を行っているためであると考えられる。

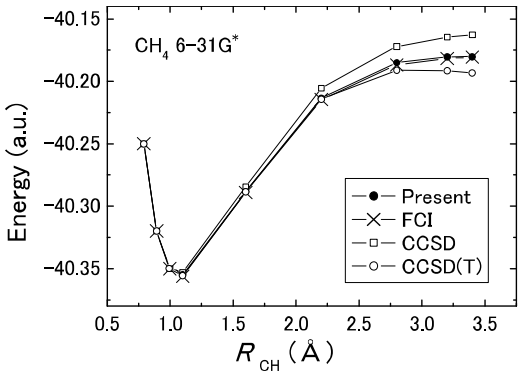


図 2.5　CH_4 分子のポテンシャル曲線
修正関数の数 N_c=13　基底関数 6-31G*

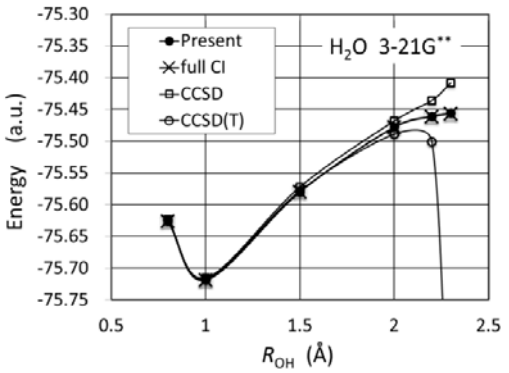


図 2.6　H2O 分子のポテンシャル曲線
OH ボンド角度 107.6 度　修正関数の数 Nc=5　基底関数 3-21G**

2.4　まとめ

共鳴ハートリー・フォック法で提案された非直交基底を用いれば、非常に少数のスレーター行列式で full CI 法に匹敵する高精度な基底状態計算を行うことが可能である。本研究では、この方法を改良・発展させることで多電子系の基底状態を高精度かつ高効率に求めることが可能な手法の研究・開発を行っている。

本年度の研究では、最急降下方向による 1 電子波動関数の更新を、規格・直交条件を課さずに繰り返す従来の方法に対し、さらに線形独立な複数の修正関数を加えて用いる方法を提案した。コード作成を行うとともに、簡単な分子の基底状態計算に適用し、その性能評価を行ったところ、多修正関数を用いることによる収束性能の向上が確認できた。また、簡単な分子のポテンシャル曲線の計算に応用した結果、CCSD や CCSD(T) で大きな誤差が生じる原子間距離の大きな領域においても、full CI 法と同等の計算精度を得ることができた。実質的な厳密解を得るために必要なスレーター行列式の数を 100 個以下に削減できることも確認できた。

しかしながら、昨年度の報告書でも述べたように、本手法は 1 電子波動関数の更新を非常に多く繰り返すことが必要であり、計算時間については未だ実用的なレベルにまで至っていない。今後は、1 電子波動関数の更新方法について、より少ない更新回数で基底状態に到達するための工夫が必要である。さらには、周期境界条件や複数のプロトン・ミューオンを含む系への適用試験を行っていきたい。

2.5　参考文献

[1] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. **80** (1988) 417.

[2] A. Ikawa, S. Yamamoto and H. Fukutome, J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 1653.
[3] A. Igawa, Int. J. Quantum Chem. **54** (1995) 235.
[4] N. Tomita, S. Ten-no and Y. Yanimura, Chem. Phys. Lett. **263** (1996) 687.
[5] S. Ten-no, Theor. Chem. Acc. **98** (1997) 182.
[6] T. Okunishi, Y. Negishi, M. Muraguchi and K. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 125002.
[7] H. Goto, T. Ono and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter, **19** (2007) 365205.
[8] T. Suzuki, H. Goto and K. Hirose, Surf. Interface Anal. **40** (2008) 1113.
[9] H. Goto, S. Aiba, T. Suzuki and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. **6** (2009) 2656.
[10] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad, Phys. Rev. B **50** (1994) 11355.
[11] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto and S. Tsukamoto, *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism*, Imperial College Press, London (2005)
[12] F. Mauri, G. Galli and R. Car, Phys. Rev. B **47** (1993) 9973.
[13] F. Mauri and G. Galli, Phys. Rev. B **50** (1994) 4316.
[14] K. Hirose and T. Ono, Phys. Rev. B **64** (2001) 085105.
[15] T. Sasaki, T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. E **74** (2006) 056704.
[16] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. **6** (2009) 2576.
[17] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 064231.
[18] T. Ono, K. Hirose and H. Goto, J. Comput. Theor. Nanosci. **6** (2009) 1789-1807.
[19] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. **11** (2011) 2997.
[20] A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter **23** (2011) 434001.
[21] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, Curr. Appl. Phys. (2011) in press.
[22] M. Imada and T. Kashima, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2723.
[23] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 2287.
[24] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 176803.
[25] 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊、固体物理、**39** (2004) 1.
[26] M. Kojo and K. Hirose, Surf. Interface Anal. **40** (2008) 1071.
[27] M. Kojo and K. Hirose, Phys. Rev. A **80** (2009) 042515.
[28] 例えば、A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, London (1982)
[29] P. J. Knowles and B. Cooper, J. Chem. Phys. **133**, 224106 (2010).

第３章　AlH_3の圧力誘起金属－絶縁体転移

3.1　はじめに

SiH_4や AlH_3などの水素を多く持つ化合物は，Ashcroft の予測[1]から超伝導転移温度が高い物質の候補として調べられ，特に理論計算では BCS 理論の範囲で比較的高い転移温度が報告されていた．しかし，実験では理論予測ほどの高い転移温度が観測されず，AlH_3では 160GPa を超えても超伝導にならないと報告された[2]．この報告では AlH_3についてはこのような興味でのみ調べられていたが，詳しく電子状態を調べると高圧にするに従ってバンドギャップが開き，絶縁体（半導体）になることが分かった．圧力誘起金属－絶縁体転移は Li が近年話題になっていたが，水素化合物ではこの例が初めてである．以下に，AlH_3 をはじめとする水素化合物を調べた結果を示し議論する．

計算手法は，FLAPW 法[3]を用いて電子状態を詳しく調べ，構造最適化，フォノン計算などは擬ポテンシャル法[4]を用いた．

3.2　結果と議論

AlH_3は常圧では $R\bar{3}c$ 構造であり，高圧にすると中間的な $P\bar{1}$ 構造を経て $Pm\bar{3}n$ 構造を取る[2]．この構造になって初めて金属化するが，そのバンド構造は半金属的である

(Fig.3.1(a))．これを更に高圧にするとギャップが開く(Fig.3.1(b))．また，電子状態密度を Fig.3.2 に示しているが，圧力増加に伴い，フェルミレベル近傍の状態密度が減少していく様子が分かる．実験でも，120GPa の電気抵抗と 164GPa の電気抵抗では，164GPa のほうが大きくなっており，電子状態密度の結果はこれに対応している．Fig.3.2(b)で valence band top の成分を見るとほぼ H の s 状態であり，conduction band bottom の成分は Al の s である．つまり，加圧と共に Al の s 電子が H の s 軌道に移動し，完全に Al^{+}と H^{-}の状態になることが考えられる．これは，詳しく電荷密度分布調べることにより確認できている．

バンドギャップが開く機構は，高圧下で結合が強くなるために結合－反結合軌道が開くことが原因である．大事な点は，半金属的なバンド構造をなぜ取るかということである．これを調べるために，$Pm\bar{3}n$ を仮定して仮想的に BH_3や GaH_3などの同じグループに属する元素で Al を置き換えて電子状態がどうなるかを調べた．その結果，半金属的なバンド構造を取るのは Al の場合のみで，圧力誘起金属－絶縁体転移が起こるのも AlH_3のみであった．この結果を解釈する上で，それぞれの陽イオンと陰イオンでの電気陰性度の差を比較すると，同じⅢ族でも電気陰性度が異なることと電子状態が密接に関連していることが分かり，これを指標に電子状態を推測することがある程度可能であることが分かった．

構造は $Pm\bar{3}n$ を仮定して，Al^{3+}を別の 3 価の陽イオンで，あるいは H^{-}を別の 1 価の陰イオンで置き換えて，電気陰性度の差による推測が適用可能かを調べた．その結果，ある程度の傾向をつかむことは可能であるが，AlH_3の結果だけで判断出来るわけではなく，またそれを基準として単純に比較出来るわけでもないので，解釈には注意が必要である．

$Pm\bar{3}n$ を仮定した中では，加圧によりギャップが開く場合が TlF_3など確認出来たが，AlH_3の 場合のように半金属的な状態ではなく，Γ点での直接ギャップが開き，valence band top 及び conduction band bottom の成分は AlH_3の 場合と異なる．

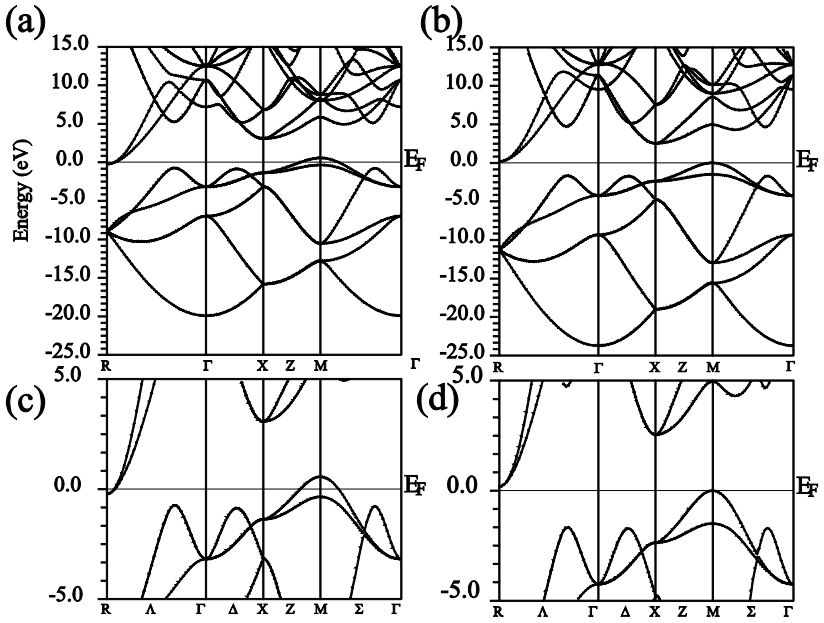


Fig.3.1　(a)200GPa，(b)400GPa における $Pm\bar{3}n$ 構造 AlH_3のバンド分散曲線．(c)と(d)はそれぞれのフェルミレベル近傍の拡大図．

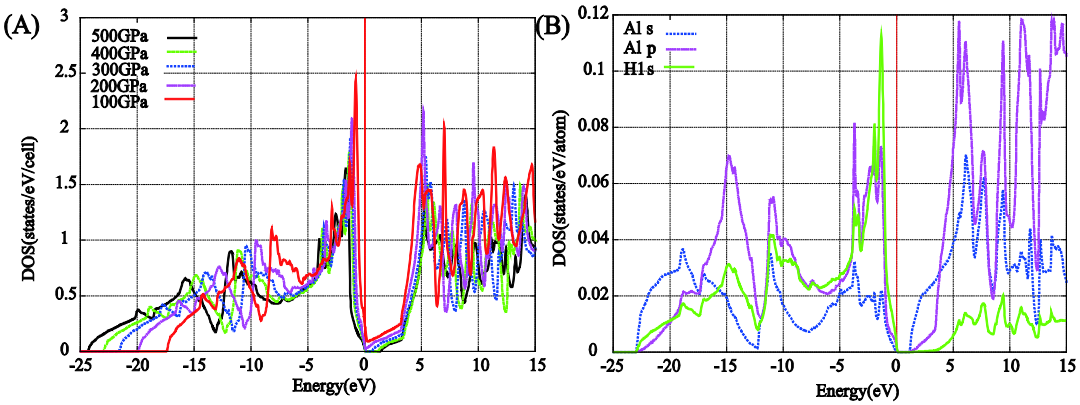


Fig.3.2　(a) $Pm\bar{3}n$ AlH_3の電子状態密度の圧力変化．(b)400GPa での部分状態密度．

$Pm\bar{3}n$ 構造は，AlH_3では実験的には 164GPa まで確認されているが，本計算では更に高圧の状態までフォノン計算で調べ，500GPa まで安定であることが確認できている．また，AB_3型化合物の典型構造を初期構造として 200GPa から 500GPa で構造最適化を行い，収束した構造でエンタルピーの比較を行ったところ，最もエンタルピーが低いのは $Pm\bar{3}n$ 構造であり，しかもこの結晶構造は保たれたままであった．よって，今のところ $Pm\bar{3}n$ 構造はエンタルピーが最も低く力学的にも安定であるので，今後より高圧で実験が行われてもこの構造が保たれる可能性が高い．金属－絶縁体転移は，計算では 300GPa 付近で起こるが，GGA の計算ではバンドギャップは過小評価される傾向があるので，より低圧側でギャップが開いている可能性がある．この程度の圧力は現在の実験技術で到達可能であるので，この現象は実験で検証出来る可能性が高い．

3.3　まとめ

$Pm\bar{3}n$ 構造の AlH_3の高圧状態を第一原理計算で調べ，300GPa 付近で金属から非金属への転移が確認できた．ギャップが開くことは，結合軌道と反結合軌道のギャップが加圧することで開くということで説明できるが，この電子状態の変化は，Al と H が完全に Al^{3+}と H^-になる変化と一致している．AlH_3が $Pm\bar{3}n$ 構造を取る場合に半金属的な電子状態になることが大事な点であるが，陽イオンと陰イオンの電気陰性度の差からある程度の推測は出来るが，今後別の構造で別の物質でこのような現象にどれだけ適用出来，探索に用いることが出来るかを調べる必要がある．

AlH_3に限れば，$Pm\bar{3}n$ 構造は 500GPa までは安定で，これよりもエンタルピーが低い構造も見つけられないことから，この現象を実験で確認出来る可能性が高いと考えられるが，エンタルピーが低い構造をより正確に探索出来る方法を開発し，確認する必要はある．

3.4 参考文献

[1] N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 96, 017006(2006).
[2] I. Goncharenko *et al.*, Phys. Rev. Lett. 100, 045504(2008).
[3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit□at Wien, Austria) (2001).
[4] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, J. Phys.:Condens. Matter 21 (2009) 395502, http://arxiv.org/abs/0906.2569.

第４章「Pd(110)単結晶表面における水素吸収の協奏反応機構」

A detailed investigation of the hydrogen absorption mechanism at Pd(110) single crystal surfaces has been performed by isotope labeled thermal desorption spectroscopy (TDS). Based on our previous complete identification of all desorption features in the complex H_2 TDS spectrum of Pd(110) [1,2] by combined TDS, low energy electron diffraction (LEED), and nuclear reaction analysis (NRA),[3,4] we focus here on the formation mechanism of the two forms of subsurface-*ab*sorbed H-species, i.e., a concentrated near-surface *hydride* phase (TDS α_1 state) and *bulk-dissolved* H atoms (TDS α_3 state). The key results summarize as follows:

1.) We obtained conclusive evidence that hydrogen absorption does not proceed in isolated events of chemisorbed H atoms transitioning into the subsurface, but that gas phase molecular hydrogen is necessarily involved in the process. Within the 85-160 K range, the hydride and solid solution phase formations are characterized by small activation energies well below 100 meV, and show pronounced *normal* isotope effects (H_2 being absorbed faster than D_2), indicating that the absorption process is kinetically controlled at the surface rather than by bulk diffusion.

2.) The degree of the isotope effect as well as that of the isotopic exchange between pre-absorbed surface and post-dosed gas phase hydrogen atoms differs strongly for the bulk-absorbed α_3 species and the α_1 hydride, suggesting that their formation proceeds on microscopically different pathways. Our NRA and TDS results suggest that this difference is likely due to *spatially separated* processes occurring at two classes of absorption sites. *Hydride* nucleation and growth occur in only ~4% of the surface area at sites where the absorption is particularly rapid and no exchange with adsorbed hydrogen in the surrounding surface area takes place. Presumably these sites are surface defects, such as steps and terrace pits, towards which the surface diffusion of hydrogen is hindered by over-edge barriers. Hydrogen absorption into the *solid solution* phase, on the other hand, proceeds with lower local probability but at the much larger number of regular terrace sites, so that the absolute population rates of the TDS α_1 and α_3 features are effectively quite comparable.

3.) On analyzing the isotopic composition of the absorbed hydrogen states (α_1 and α_3) during their formation we find that both microscopic absorption routes replace surface-adsorbed isotopes with gas phase hydrogen. Because hydride growth is locally fast but confined to only a few defect sites, the involved gas/surface exchange can only be observed as isotope mixing in the very initial stage of absorption and has probably for this reason remained unrecognized in previous studies.[5] In subsequent absorption stages the post-dosed gas phase isotope soon strongly dominates the composition of the hydride phase, which has misleadingly been interpreted as a ‘bypassing’ of surface-adsorbed H during absorption of the gas phase isotope.

4.) We instead propose an absorption mechanism on the nearly H-saturated surface, in which gas phase hydrogen supplies ‘nascent’ dissociated hydrogen atoms in a state of high potential energy that elicit penetration of pre-adsorbed hydrogen atoms into the subsurface and simultaneously reoccupy their vacated surface sites. In this *concerted* exchange/absorption process, the energetic stabilization of the ‘nascent’ hydrogen atoms in the deep chemisorption potentials partially or fully compensates for the energy cost to transport pre-adsorbed H atoms

from these favorable surface sites into the interior of the metal, where the chemical bonding strength (solution enthalpy) is considerably weaker.

5.) The *concerted* absorption mechanism accounts naturally for all experimental observations, in particular for (i) the necessity of gas phase H_2 (providing 'nascent' H atoms) to elicit absorption of pre-adsorbed H atoms, for (ii) the very small absorption activation energy (<0.1 eV) relative to the energy difference (0.3-0.4 eV) between H atoms in surface chemisorption sites and in the Pd interior, as well as for (iii) the gas/surface hydrogen exchange during absorption as revealed through our isotopic labeling experiments. The largely different isotope effects and per-site absorption rates in Pd hydride and solid solution phase population may be explained by locally different probabilities for gas phase H_2 dissociation (defects and steps present sites of higher H_2 sticking probability) and/or for the penetration of the pre-adsorbed surface hydrogen. The proposed mechanism is consistent with recent molecular dynamics calculations on *ab-initio* potential energy surfaces for analog concerted absorption events at Pd(100). [6]

6.) Within the framework of the concerted absorption mechanism we discuss the peculiarity of Pd(110) compared to other Pd surfaces of low-index crystallography, e.g., Pd(111)[7] and Pd(100)[2,5]. The efficient, presumably defect-related absorption pathway leading to local hydride nucleation appears to be operative on all surface orientations. Absorption at *regular terrace* sites, on the other hand, appears to be particular to only Pd(110). We presume that this is due to the characteristic H-induced reconstruction of Pd(110), which provides (i) energetically destabilized chemisorbed species (TDS α_2 state) that neither exist on Pd(100) nor on Pd(111), and a particular surface corrugation that may facilitate (ii) H_2 dissociation and (iii) penetration of surface-adsorbed H atoms into the subsurface.

7.) The results of the above investigation are summarized and thoroughly discussed in a manuscript scheduled for immediate submission to J. Phys. Chem. C. [2]

4.1 はじめに

This project aims at revealing the microscopic pathway of hydrogen absorption in palladium. Although the reversible transition of H atoms between molecular H_2 in the gas phase and atomic H in the metal interior has enormous industrial significance for hydrogenation catalysis, fuel cells, sensors, purifiers, and hydrogen storage applications, the process is still not well understood at the atomic level. In the first stage [1] we have used Pd(110) as a prototype 'open' surface that is particularly prone to hydrogen absorption, and applied LEED to identify a variety of ordered hydrogen surface adsorption phases including a H-induced pairing-row reconstruction of the substrate (Fig. 4.1 a) provides structure models). The reconstruction is of particular relevance for the present investigation, as it is associated with the appearance of a so-called α_2 TDS feature at 235 K that contains up to 0.5 ML (monolayers) of H in an adsorption state which is 0.25 eV more weakly bound than the low-coverage chemisorption states (β_1 (-0.51 eV/H) and β_2). See Fig. 4.1 b) for an overview TDS spectrum and the peak assignments. In addition we achieved a clear discrimination of two states of subsurface-absorbed hydrogen using TDS in conjunction with NRA H depth profiling.[1-4] The low-temperature TDS α_1 feature (T_{des} = 160 K) corresponds to a near-surface hydride phase where in-plane averaged H concentrations in the order of 20 at.% are found in the top 3 nm (after a H_2 dosage of 2000 L at 115 K), while the TDS α_3 feature (T_{des} > 190 K, tailing on the

high temperature side) corresponds to H in the solid solution phase of the Pd-H system,[8] holding H concentrations of ~1 at.% in at least the top 45 nm (2000 L at 160 K).[2]

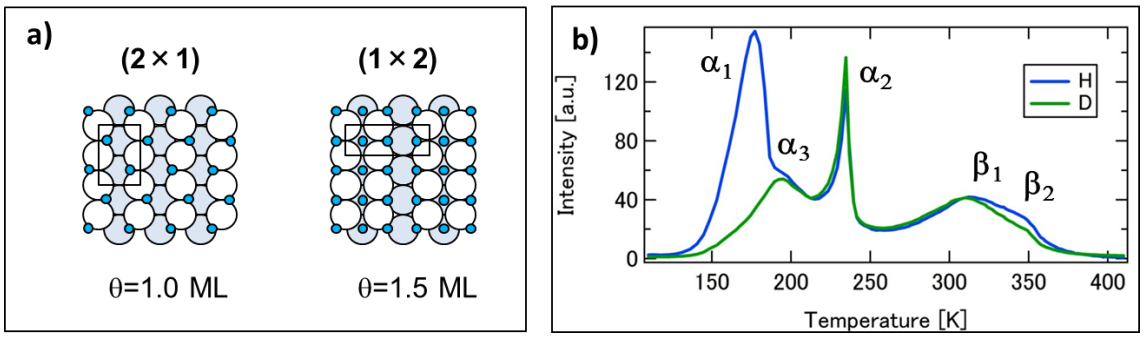


Fig. 4.1. a) Structure models of the H-covered Pd(110) surface. Small filled circles denote H atoms and large circles denote Pd atoms in the outermost (empty) and second (shaded) layer. At 1.0 ML H coverage the H atoms form a (2×1) superstructure on the unreconstructed Pd substrate. At 1.5 ML H coverage the (1×2)-pairing-row reconstruction of the Pd surface completes.
b) Isotope labeled TDS spectrum after exposure to 1.3 L D_2 for surface-D-saturation and 1000 L H_2 to induce H-absorption at T_e = 115 K, introducing the nomenclature for the desorption features: β_1, β_2 are surface species that saturate at 1.0 ML and correlate to the LEED (2 x 1) superstructure. α_2 saturates when the (1x2) reconstruction is completed at a total coverage of 1.5 ML. α_1 and α_3 denote subsurface-absorbed H states: near-surface hydride and solid solution phase, respectively. [1,2] The surface peaks (β_1, β_2, α_2) saturate readily after small hydrogen exposures (<1 L), whereas the population of the absorbed H states (α_1, α_3) requires larger dosages. Note that all desorption features except α_1 show strong isotopic scrambling between pre-adsorbed D and post-dosed H. Only α_1 is dominated by the post-dosed gas phase isotope (H in this case).

Having identified the TDS signatures of chemisorbed and two states of 'subsurface' absorbed hydrogen species that drastically differ with respect to their in-depth distribution, our second main objective was to clarify the microscopic absorption pathway. In order to clarify the respective roles of surface-adsorbed and gas phase hydrogen atoms in the absorption process at Pd(110), we therefore performed isotope-labeled (H_2, D_2) exposure sequences using first a small dose of D_2 (H_2) to saturate the surface adsorption states followed by a large dose of the opposite isotope H_2 (D_2) to induce hydrogen absorption, such as exemplified in Fig. 4.1. b). Analyzing the isotopic composition of the subsurface-absorbed hydrogen species then allows assessing the contributions of surface-adsorbed and post-dosed gas phase hydrogen in the absorption process.

4.2 実験手法の概要

A Pd(110) specimen was precision-cut from a Laue-oriented single crystal rod, mechanically polished to mirror finish, and mounted onto a UHV sample manipulator that allowed for liquid nitrogen cooling to 80 K and electron bombardment heating up to 1300 K. The experiments were performed in an ultra-high vacuum apparatus, which has a base pressure < 1×10^{-8} Pa and is equipped for surface structure characterization by low energy electron diffraction (LEED) and for thermal desorption spectroscopy (TDS). This system is connected to the 5 MV van-de-Graaff tandem accelerator (MALT, University of Tokyo), which delivers the ~6.4

MeV $^{15}N^{2+}$ ion beam for surface-near hydrogen depth profiling and absolute surface-H coverage measurements by $^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$ nuclear reaction analysis (NRA) [2,3]. The Pd(110) surface was cleaned *in-situ* by Ar^{+} sputtering and annealing (1000 K) cycles followed by subsequent O_2/H_2 exposures to eliminate residual carbon impurities. The hydrogen ad-/absorption states formed between 85 K and 160 K were subsequently characterized by combined LEED, TDS, and NRA measurements.[1] Ultra-pure (9N) H_2 gas from a Pd-Ag permeation membrane purifier was used for the H_2 exposures, while D_2 gas was research grade used without further purification.

4.3 実験結果

a) Involvement of gas phase molecular hydrogen The conventional concept of hydrogen absorption considers this process as a simple monoatomic surface-to-subsurface transition of chemisorbed H atoms. Since the surface adsorption energy is profoundly more exothermic (-0.5 eV/H) [2,5,7] than the heat of H solution in bulk Pd (-0.1 eV/H)[8], this model leads to the expectation that the activation energy for a surface-to-bulk transition should amount to at least 0.3-0.4 eV. Experimental values for the activation energy of subsurface hydrogen population, on the other hand, are found to be significantly smaller (~0.05 eV). [2,5,6] To account for the discrepancy, special sites such as defects have been suggested to be the responsible H-uptake channels, yet without providing an explanation of the relevant absorption mechanism [5].

In order to first clarify the roles of surface-adsorbed and gas phase H atoms in the absorption process we performed sequential isotope exposure experiments, where the surface was first saturated with dissociated D atoms by a small D_2 dosage (1.25 L) followed by a large (1000 L) H_2 exposure to populate the subsurface states. In this experiment the post-dosed gas phase molecular isotope thus approaches a Pd(110) surface already saturated with a dissociated layer of the opposite hydrogen isotope. An exemplary result (T_e = 115 K) is shown in Fig. 4.1 b).

The appearance of D_2 in the α_3 feature (we show in more detail below that also the α_1 feature contains a small amount of D) indicates that previously surface-adsorbed D atoms were transported into the bulk during the post-dosage of H_2. This may be expected from the conventional absorption concept. However, we performed a control experiment, where a surface-saturated Pd(110) surface with (β_1, β_2, α_2) species was kept in UHV for the same duration and at the same or even higher temperature (≤170 K) as in the above experiment, yet without any further H_2 or D_2 post-dosage. The result is shown in Fig. 4.2. The complete absence of the low-temperature desorption features characteristic of subsurface- absorbed H species (α_1, α_3) demonstrates clearly that that simple surface-to-subsurface transitions of chemisorbed H atoms do not spontaneously occur in vacuum. This is clear evidence that *the absorption of chemisorbed H atoms necessarily requires the interaction with gas phase H_2 (or D_2)*. An explanation of the relevant mechanism that also accounts for the small activation energy (<100 meV) for this process will be given below (d).

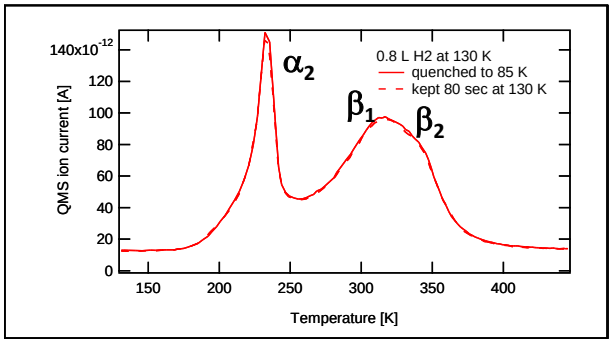


Fig. 4.2. Two TDS spectra of surface-H saturated Pd(110) (0.8 L H_2 at 130 K): One tempered at the exposure temperature for 80 s, the other recorded immediately after the H_2 exposure. The missing low-temperature desorption signals (α_1, α_3) characteristic of subsurface-absorbed H species indicate that simple surface-to-subsurface transitions of chemisorbed H atoms do not occur spontaneously in vacuum.

b) *Isotope effects* Fig. 4.3 compares the population rates of the subsurface absorbed hydrogen states (α_1, α_3) for exposure of the Pd(110) surface to the pure hydrogen isotopes (a dosage of 1875 L H_2 or D_2). It is seen that the subsurface hydrogen uptake shows pronounced *normal* isotope effects, i.e., H is absorbed much faster than D. This contrasts to the well-known *inverse* isotope effect of hydrogen diffusion in the Pd bulk, where D is faster than H, thus clearly indicating that the rate limiting steps of the absorption process are *controlled at the surface* rather than by bulk diffusion. Notably further, the *degree* of the isotope effect is different for the population of the hydride (α_1: H is 40 times faster than D) and the solid solution phase (α_3: H is 2 times faster than D), respectively, suggesting that the populations of α_1 and α_3 proceed by two *different absorption pathways*.

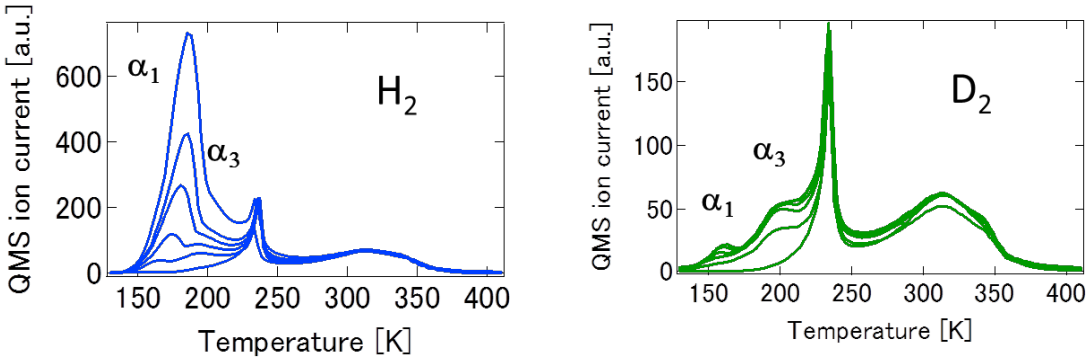


Fig. 4.3 Exposure series of TDS spectra from Pd(110) at T_e = 115 K for 1-1000 L H_2 and D_2 revealing strong normal isotope effects in the population rates of the absorbed H species (α_1, α_3).

c) *Isotopic composition of absorbed hydrogen states* As seen in Fig. 4.1. b), all surface H species (β_1, β_2, α_2) and the bulk-absorbed H (α_3) show strong isotopic scrambling of H and D in the sequential exposure experiment. Only the α_1 feature is dominated by the post-dosed isotope (here H; this behavior persists also when the H_2 and D_2 dosage order is reversed). Following the above indication from the different degrees of the isotope effect in the α_1 and α_3 populations, we analyzed in more detail the isotopic composition of the respective TDS features from the near-surface hydride and the solid solution phase in the course of their formation. The results are shown in Fig. 4.4.

It is seen that the composition of the *hydride* (α_1), is strongly dominated by the post-dosed gas phase isotope, consistent with the observation in Fig. 4.1. b). Only in the very initial stage of the absorption as small amount of pre-adsorbed isotope is incorporated into the hydride, which does not further grow even after larger exposures of the opposite isotope. The quantity of initially incorporated surface-hydrogen corresponds to only 0.06 ML, or 4% of the pre-adsorbed coverage (1.5 ML). We interpret this result as an indication for the *localized* nucleation and growth of the hydride phase, presumably at a small number of surface defects such as steps and terrace pits. This idea is in line with a patch-like rather than uniform hydride nucleation and growth behavior that can be inferred from AFM images of hydrogen-exposed Pd films, where isolated hydride grains appear as strongly elevated protrusions.[9] The domination of the post-dosed isotope in the hydride is thus imagined to be a consequence of a disruption of the hydrogen surface diffusion toward these ‘hydride entrance’ sites due to the involved over-edge barriers that effectively prevent the admixture of atoms from the chemisorbed layer in the

surrounding surface area.

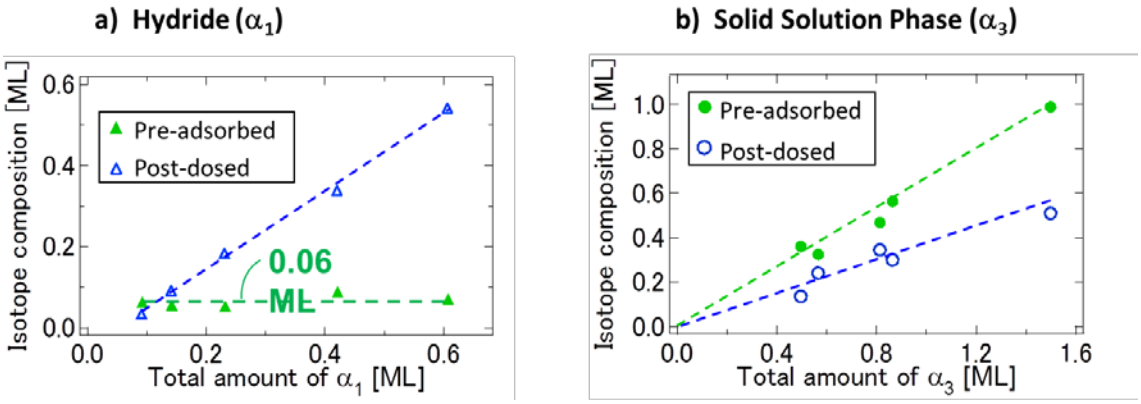


Fig. 4.4 Isotopic composition of subsurface absorbed hydrogen states during the formation of (a) the hydride (α_1) and (b) the solid solution phase (α_3), revealing the relative contributions of pre-adsorbed surface and post-dosed gas phase hydrogen atoms in the respective absorption processes.

During population of the solid solution phase (α_3), on the other hand, a simultaneous and continuous incorporation of pre-adsorbed *and* post-dosed hydrogen isotopes is seen (Fig. 4.4 b), with even a slight preference for the pre-adsorbed surface isotope. We interpret this as an indication for a mechanism in which an effective gas/surface H/D exchange is possible, e.g. a process taking place at regular terrace sites, in contrast to the locally confined hydride growth.

Since the overall uptake into the two absorption states is quantitatively rather similar for a given hydrogen exposure, the absorption rate *per site* has to be much larger at the small number of hydride-nucleating defect sites. If the amount of surface hydrogen that is initially built into the hydride is taken as an upper limit of the surface area active in hydride formation, the local absorption rate at these 'hydride entrance sites' is estimated to be at least 24 times (0.96/0.04=24) as fast as at a regular terrace site.

Finally, Fig. 4.4 emphasizes clearly that in both absorption pathways leading to subsurface hydrogen in hydride and solid solution phase, a *local* exchange between surface-adsorbed and post-dosed gas phase hydrogen atoms does takes place. In case of the spatially strongly confined hydride growth, this exchange is only noticeable as isotopic admixture within the very initial absorption stage, although a rapid turnover of surface and gas phase atoms does take place at those sites. Although the majority of terrace sites does indeed not participate in this localized absorption process, the resulting strong domination of the post-dosed isotope in the hydride phase should therefore rather not be interpreted at the microscopic level as a 'bypassing' of the surface chemisorption sites.[5, 7]

d) Concerted absorption mechanism Our findings relating to the absorption mechanism are shown in Table 4.1 and the most important observations summarize as follows: Both hydrogen absorption pathways on Pd(110), i.e., hydride population at defects and solid-solution formation at regular terrace sites, are characterized by small activation energies (well below 100 meV) and cause absorption of pre-chemisorbed surface hydrogen atoms. A further essential fact to consider is that the transportation of chemisorbed hydrogen atoms into the bulk does not take place in spontaneous monatomic surface-to-subsurface migration events under vacuum, but that it proceeds efficiently only in the presence of gas phase molecular hydrogen.

Absorbed H state (T_{des}, TDS)	α_1 (160 K)	α_3 (>190 K)
Phase	Near-surface hydride	Bulk solid solution
Composition (H conc.)	23 at.% (T_e = 130 K)	1.2 at.% (T_e = 145 K)
Absorption site	Defects (steps, pits)	Regular terrace sites
Absorption area	4 %	96 %
Local absorption rate	Fast (>24 x)	Slow (1 x)
Kinetic isotope effect	$H_2 >> D_2$ (40 x)	$H_2 > D_2$ (2 x)
Absorption activation energy	< 0.1 eV	
Gas/surface exchange?	Yes	
Gas phase required?	Yes	
Observed at (111), (100)?	Yes	No

Table 4.1: Characteristics of the two absorption pathways at Pd(110) leading to subsurface hydrogen in the hydride and solid solution phase. The respective compositions are near-surface-averaged values as determined by NRA and apply for a H_2 exposure of 2000 L. [2]

As a tentative explanation for the effect of gaseous H_2 to elicit absorption of chemisorbed H atoms, we suggest a *concerted* mechanism in which the latter transit from their stable surface sites into the bulk through interaction with hydrogen atoms in a state of high potential energy, which result from dissociation of molecular H_2 at vacancies in the chemisorption layer. These 'nascent' H atoms may represent 'hot atom'-like states over empty adsorption sites prior to their full thermalization with the substrate or less strongly bound additional adsorption states at energetically less favorable sites (such as bridge or on-top). Absorption then proceeds in a concerted motion, in which the 'nascent' H atom simultaneously reoccupies a chemisorption site that is being vacated as a pre-adsorbed H atom nearby migrates into the bulk. The energy gain in stabilizing the 'nascent' H atom in the deep chemisorption potential partially or fully compensates for the energy cost of transporting the pre-adsorbed H atom into the bulk, thereby considerably lowering the activation energy for the concerted absorption/exchange event as compared to the isolated bulk transition of surface-H. Similar reaction trajectories were recently reported in *ab-initio* molecular dynamics calculations of H_2 dissociation on nearly H-saturated Pd(100) surfaces, corresponding to an absorption activation energy in the concerted process of ~0.1 eV[6], very close to our experimental values and those observed in Ref. [5].

The proposed mechanism naturally explains the essential requirement of gas phase molecular hydrogen as well as the absorption of pre-adsorbed surface hydrogen and its replacement by the gas phase isotope. The absorption rate depends both on the efficient supply of 'nascent' hydrogen atoms by dissociation of gas phase molecular hydrogen and on the probability of concerted surface penetration and atomic exchange at the adsorption site, and principally either step may be rate-determining as well as site-specific. Locally different dissociation probabilities might well account for the much larger activity in hydride-forming absorption at defects as opposed to the slower absorption at regular terrace sites that leads to solid solution state population. Several investigations conclude that steps and vacancy defects considerably increase the dissociation probability of molecular hydrogen on metal surfaces as compared to regular

terrace sites, and that monoatomic vacancies in the H adlayer suffice to enable H_2 dissociation.

d) Peculiarity of Pd(110) In finally comparing Pd surfaces of different crystallography, we note that the efficient, presumably defect-related absorption mechanism leading to local hydride nucleation appears to be operative on all orientations. The predominant population of the α_1 desorption feature by the post-dosed gas phase isotope has been reported for (100)[5], (111)[7], as well as for Pd(110) surfaces (this work). The absorption pathway mediated by regular terrace-sites, on the other hand, appears to be observable only on Pd(110). One possible origin for this particular behavior is the H-induced (1×2) reconstruction, which is unique to the Pd(110) crystallography. The reconstruction substantially decreases the hydrogen adsorption energy (by 0.25 eV) for a significant fraction of the adsorbed species (the α_2 TDS feature holds up to 0.5 ML). We suggest that these energetically destabilized surface hydrogen atoms are preferentially transferred into the Pd interior in the concerted absorption/exchange process involving post-dosed hydrogen, since the energy cost for this transport will be smaller as compared to the involvement of strongly chemisorbed H species (~0.5 eV/H) that exist on Pd(100), Pd(111), and as lower coverage β species on Pd(110).

Other conceivable factors favoring concerted absorption of pre-adsorbed H atoms relate to the increased openness of the Pd(110)-(1×2) reconstruction. On one hand, this structure (Fig. 1 a) is inherently corrugated along [001], and the edges of the paired atom rows resemble the structure of atomic steps. This may enhance the H_2 dissociation probability as compared to the more densely packed and atomically flat terraces of Pd(100) and Pd(111). Similar structures on corrugated Pd(210) and (332) surfaces have been shown to stabilize molecular precursors for the H_2 dissociation. On the other hand, the second Pd layer is visible between the paired rows, where chemisorbed H atoms occupy pseudo-threefold hollow sites. Although these pseudo-threefold sites in the trenches resemble the environment on (111) facets, their geometry is distorted owing to the lateral displacement of top layer Pd atoms from the regular lattice registry in the paired row reconstruction. Thus the gaps between three adjacent Pd atoms are asymmetrically widened, which may enhance the ease of H penetration into subsurface sites between the first and second Pd layers. A substantial lowering of the activation energy for H penetration by a similar structural flexibility to expand the interstitial channels between the surface and the subsurface has recently been identified as an important property of Pd nanoparticles that explains their increased efficiency to absorb hydrogen compared to extended and more rigid Pd(111) single crystals.[10]

4.4 まとめ

The hydrogen absorption mechanism at the Pd(110) surface was investigated using TDS and NRA hydrogen depth profiling, distinguishing two forms of ‘subsurface’ absorbed hydrogen as a near surface hydride phase (TDS α_1 feature) decomposing at 160 K, and H in the bulk solid solution phase desorbing as the TDS α_3 feature above 190 K. The population rates of the two absorbed hydrogen states exhibit different and pronouncedly *normal* isotope effects (H being faster than D), suggesting that the hydrogen absorption is kinetically controlled at the surface rather than by bulk diffusion. Isotope labeled TDS reveals that formation of the near-surface hydride (α_1) occurs by locally rapid absorption at minority sites (presumably steps and vacancy defects) that do not exchange hydrogen atoms with the *surrounding* chemisorbed layer by surface diffusion. A second absorption pathway exists at regular terrace sites, which populates the bulk solid solution state (α_3) with a less effective local penetration rate. Both absorption processes critically require the supply of gas-phase molecular hydrogen and cause the local replacement of surface-adsorbed H species with atoms supplied from the gas phase in a

concerted penetration/isotopic exchange mechanism characterized by small activation energies well below 100 meV. The absorption pathway at regular terrace sites appears to be particular to Pd(110), presumably due to its H-induced reconstruction that provides (i) energetically destabilized chemisorbed species (α_2 state) which neither exist on Pd(100) nor on Pd(111), and a particular surface corrugation that may facilitate (ii) H_2 dissociation and (iii) penetration of surface-adsorbed H atoms into the subsurface.

4.5 参考文献

[1] H. Nakanishi, H. Goto, M. Geshi, M. Wilde, W. Dino, K. Fukutani, H. Kasai, “Pd(110)単結晶表面における水素吸収ダイナミクスと触媒反応性”, プロトン・ミューオンで探る新物性と量子ダイナミクス, 平成２２年度成果報告書, 第４章.

[2] S. Ohno, M. Wilde, K. Fukutani, in preparation for J. Phys. Chem. C.

[3] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Aruga, Surf. Sci. **346** (2001) 482.

[4] M. Wilde, K. Fukutani, Phys. Rev. B **78** (2008) 115411.

[5] H. Okuyama, W. Siga, N. Takagi, M. Nishijima, T. Aruga, Surf. Sci. **401** (1998) 344.

[6] A. Gross, Chem. Phys. Chem. **11** (2010) 1374.

[7] G. E. Gdowski, R. H. Stulen, T. E. Felter, J. Vac. Sci. Tech. A **5** (1987) 1103.

[8] G. Alefeld, J. Völkl, *Hydrogen in Metals*, Springer, Berlin, 1978.

[9] R. Nowakowski, R. Dus, Langmuir **19** (2003) 6750.

[10] K. M. Neyman, S. Schauermann, Angew. Chem. Int. Ed. **49** (2010) 4743.

5. 連携研究者・研究協力者

連携研究者*：

福谷克之（東京大学生産技術研究所教授）

笠井秀明（大阪大学大学院工学研究科教授）

研究協力者：

広瀬喜久治（大阪大学大学院工学研究科特任教授）

6. 本研究課題における平成23年度の発表論文と講演

発表論文：

[1] Y. Kunisada, H. Nakanishi, W. A. Diño, H. Kasai Journal of the Vacuum Society of Japan, 55 (2012) 115.

[2] A. A. B. Padama, H. Kasai, H. Kawai, Surface Science, 606 (2012) 62.

[3] Y. W. Budhi, I. Noezar, F. Aldiansyah, P. V. Kemala, A. A. B. Padama, H. Kasai, Subagjo, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 15372.

[4] M. K. Agusta, W. A. Diño, M. David, H. Nakanishi, H. Kasai, Surface Science, 605 (2011)1347.

[5] M. C. Escaño, E. Gyenge, R. Arevalo, H. Kasai, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19883.

[6] W. Cahyanto, M. C. Escaño, H. Kasai, R. L. Arevalo, e-Journal of Surface Science and

Nanotechnology, 9 (2011) 352.
[7] D. N. Son, B. T. Cong, H. Kasai, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 11 (2011) 2983.
[8] Hidekazu Goto and Kikuji Hirose, “Electron-Electron Correlations in Square-Well Quantum Dots: Direct Energy Minimization Approach”, J. Nanosci. Nanotechnol., **11** (2011) pp.2997-3004.
[9] Akira Sasaki, Masashi Kojo, Kikuji Hirose and Hidekazu Goto, “Real-space finite-difference approach for multi-body systems: path-integral renormalization group method and direct energy minimization method”, J. Phys.: Condens. Matter, **23** (2011) 434001.
[10] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, “Electron-electron correlation energy calculations by superposition of nonorthogonal Slater determinants”, Curr. Appl. Phys. (2011) in press.

講演：

1. Hiroshi Nakanishi, “Quantum simulation for hydrogen atom motion on solid surfaces” : Workshop on Physics of Hydrogen in Materials, ISIR, Osaka University, 2012/01/30-31 【招待】
2. 中西 寛、「ミュオンがみる固体表面・サブ表面」: 領域 10 シンポジウム「超低速ミュオン顕微鏡：その限りない可能性を探る」、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学、2011/09/21-24 【招待】
3. Wilson Agerico Dino、「表面・界面・固体中のプロトン伝導とその量子ダイナミクス計算」: 領域 4 シンポジウム 「ナノスケール量子輸送の計算科学的研究の現状・展望と次世代スパコンへの期待」日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学、2011/09/21-24 【招待】
4. 笠井秀明、「水素アトミクスの理論研究とその展望」: 領域 10 シンポジウム 「水素アトミクス科学の展望―プロトニクスに向けて」、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学、2011/09/21-24【招待】
5. 中西寛，笠井秀明，"固体表面近傍でのミューオンの非局在効果",日本物理学会第 67 回年次大会，関西学院大学, , 2012/3/24-27
6. 國貞雄治，中西寛，Wilson Agerico Diño，笠井秀明,"酸素分子共吸着銀表面上での水素分子のオルソ・パラ転換における分子拡散及び束縛回転状態の影響",日本物理学会第 67 回年次大会，関西学院大学, 2012/3/24-27
7. Triati Dewi Kencana Wungu, Febdian Rusydi, Hermawan Kresno Dipojono, Hideaki Kasai,"The Adsorption of Water on Li-Montmorillonite: A Density Functional Theory Study",ECO-MATES2011,ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30
8. Ryan Arevao, Mary Clare Escano, Hideakin Kasai,"Borohydride adsorption and dehydrogenation on Mn(111)"ECO-MATES2011, ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30
9. Handoko Setyo Kuncoro, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai, "Interaction of Trivalent Transition Metal Ions (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) with Water Molecules",ECO-MATES2011,ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30
10. Kuniyuki Miwa, Hideaki Kasai,"Electron correlation effects on the vibrational lifetime of a molecule adsorbed on a metal surface",ECO-MATES2011,ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30
11. Allan Abraham B. Padama, Nobuki Ozawa, Yogi Wibisono Budhi, Hermawan Kresno Dipojono, Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai,"H_2 and N_2 interaction on Pd(111) and Pd3Ag(111) surfaces: an application to hydrogen permeable film",ECO-MATES2011,ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30
12. Mohammad Kemal Agusta,Wilson Agerico Diño,Hiroshi Nakanishi, Hideaki

Kasai,"Hydrazine Adsorption and Reaction on Metal Surfaces",ECO-MATES2011,ホテル阪急エキスポパーク,2011/11/28-30

13. 國貞雄治，中西寛，Wilson Agerico Diño，笠井秀明,"Ag(111)表面上の水素分子のオルソ・パラ転換におけるファン・デル・ワールス力の影響",第 52 回真空に関する連合講演会,学習院大学,2011/11/16-11/18
14. Nguyen Tien Quang, Mary Clare Sison Escano, Hideaki Kasai,"Computational Materials Design case studies: Oxidation of metal/metal oxide systems",3rd International Conference on Quantum Simulators and Design,Dresden, Germany,2011/09/27-29
15. Hiroshi Nakanishi, Hideaki Kasai,"The first principles simulation code for the muon and proton on the solid surface, in the subsurface and bulk",3rd International Conference on Quantum Simulators and Design,Dresden, Germany,2011/09/27-29
16. Triati Dewi Kencana Wungu, Febdian Rusydi, Hermawan Kresno Dipojono, Hideaki Kasai,"First Principles Calculations of the Adsorption of Water on Li-Montmorillonite",日本物理学会 2011 年秋季大会,富山大学,2011/09/21-24
17. 中西寛、笠井秀明,"金属表面近傍での水素・ミューオンの量子状態",日本物理学会 2011 年秋季大会,富山大学,2011/09/21-24
18. Handoko Setyo Kuncoro, Mamoru Sakaue, Hideaki Kasai,"Interaction of Trivalent Transition Metal Ions (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) with Water Molecules",日本物理学会 2011 年秋季大会,富山大学,2011/09/21-24
19. 三輪邦之，笠井秀明,"金属表面上の分子の振動運動における電子相関効果",日本物理学会 2011 年秋季大会,富山大学,2011/09/21-24
20. Ryan Arevalo, Mary Clare Escano, Hideaki Kasai,"Borohydride adsorption and interaction with OH on Mn(111)",第 1 回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム, 大阪大学,2001/05/23-24
21. 國貞雄治，中西寛，Wilson Agerico Diño，笠井秀明,"銀表面上での水素分子の核スピン転換における共吸着酸素分子の影響",第 1 回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム， 大阪大学,2001/05/23-24
22. A. Sasaki，K. Hirose，and H. Goto, Electron-Electron Correlation Energy Calculations by Superposition of Non-Orthogonal Slater Determinants, P25, Fourth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Japan, Oct. 31-Nov.2, 2011.
23. Akira Sasaki, Kikuji Hirose and Hidekazu Goto, Essentially Exact Groundstate Energy Calculations by Superposition of Non-Orthogonal Slater Determinants, PII-49, 7th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, November 10th-11th, 2011, Icho kaikan-Osaka University.
24. Akira Sasaki，Kikuji Hirose，and Hidekazu Goto, Electron-electron correlation energy calculations by superposition of non-orthogonal slater determinants, P-2, The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications(ASOMEA-VI)，Ishikawa，Japan, Nov.23-26, 2011.
25. 佐々木　晃, 三長　裕, 広瀬喜久治, 後藤英和, 非直交基底による多電子状態計算手法の開発, 理論化学討論会, 2P24, 岡山大学, 2011.5.12-14
26. 佐々木　晃, 広瀬喜久治, 後藤英和, 非直交基底による多電子状態計算手法の開発, 2P104, 分子科学討論会, 札幌コンベンションセンター, 2011.9.20-23
27. M. Wilde, S. Ohno, K. Fukutani, “Hydrogen adsorption/absorption kinetics at Pd(110) single crystals”, 7th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2011) (Algarve, Portugal, June 26-30, 2011)【招待】

28. S. Ohno, M. Wilde, K. Fukutani, „A study on the ad/absorption of hydrogen on Pd(110)”, 28th European Conference on Surface Science (ECOSS-28) (Wrocław, Poland, August 28 – September 2, 2011)
29. 大野　哲、Markus Wilde、福谷　克之, “Pd(110)への2種類の水素進入機構”,日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月21-24日，富山大学、日本 (23pPSA-33)
30. 灘波　和博、小倉　正平、Markus Wilde、福谷　克之, “Au/Pd(110)表面での水素分子の解離と吸収”, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月21-24日，富山大学、日本 (23pPSB-34)
31. Markus Wilde, “金属表面における水素吸収の機構”, 2011 年度後期 物性研究所 短期研究会「エネルギー変換の物性科学」, 東京大学物性研究所、2011 年11 月14 日～16 日. 【招待】
32. K. Namba, S. Ogura, M. Wilde, K. Fukutani, “Ad/absorption of hydrogen on Au/Pd(110)”, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6) (Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan, December 11-15, 2011) (13aB1-5)
33. S. Ohno, M. Wilde, K. Fukutani, “Evidence for two hydrogen absorption pathways and their roles in the formation of α-β phases on Pd(110)”, 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6) (Tower Hall Funabori, Tokyo, Japan, December 11-15, 2011) (13aB1-6)
34. Markus Wilde, “Near-surface behavior of hydrogen absorbed in palladium single crystals and nanoparticles”, 日本真空学会、産学連携委員会, 東京, 2012年1月25日【招待】
35. 大野哲、Markus Wilde、福谷克之, “Pd(110)から脱離する水素分子の振動回転状態分布測定”, 日本物理学, 第67回年次大会, 2012年3月24-27日，関西学院大学、日本 (25aCC-8)
36. 難波和博、小倉正平、大野哲、Markus Wilde, 福谷克之, “Pd(110)の水素分子解離吸着・吸蔵特性の表面合金による変化”, 日本物理学, 第67回年次大会, 2012年3月24-27日, 関西学院大学、日本 (26pBB-6)

多自由度・複雑系における構造空間探索と反応

Reaction Analysis and Conformational Sampling for Multidimensional Large Scale Systems

倭　剛久[1]、光武亜代理[2]

T. Yamato, A. Mitsutake

名古屋大学[1]、慶応義塾大学[2]

Nagoya University, Keio University

１．はじめに

本計画研究では、典型的な多自由度・大規模系である生体高分子系に焦点をあて、分子シミュレーションと電子状態計算を活用して蛋白質の折りたたみ問題、複合体形成、および構造変化や機能発現機構を研究する。そして、時間分解 X 線結晶解析法による生体分子の動的情報とエネルギー計算を組み合わせ、分子科学的視点から生体分子が働くメカニズムを深く理解することを目的としている。

２．概要

今年度は、蛋白質のシミュレーションから動的情報を抜き出すための解析手法の開発を行った。また、これまで開発してきた有効なサンプリング手法である拡張アンサンブル法を単純粒子の有限クラスター系やナノ細孔に閉じ込められた単純粒子系に適用することを試みた。そして、これらの研究に関して、成果として論文をまとめた。また、GPGPU の搭載した計算機を購入し、蛋白質ソフトウェアである AMBER を用いて、生体高分子系のシミュレーションを行い、高速化について検討した。

タンパク質分子が機能するメカニズムを分子シミュレーションの手法で調べた。特にタンパク質反応の素過程に見られるエネルギー、電子、物質（プロトン、イオン、小分子）の移動に着目した。

まず、酸素貯蔵タンパク質ミオグロビン中のガス分子移動機構を調べた。時間分解 X 線結晶解析とコンピューターシミュレーションを相補的に組み合わせた手法を開発した。そして、ガス分子をタンパク質分子内に配置するのに要する平均的なエネルギー、すなわち Potential of Mean Force (PMF)を求めることができた。さらに、３次元 PMF マップを解析し、ガス分子移動機構を明らかにした。

次に、タンパク質中の電子移動反応を調べた。分子内にフラビンを結合する青色光受容体タンパク質のファミリーは、紫外線損傷した DNA を修復する酵素を含んでいる。それらの酵素は DNA 修復のため電子移動反応を活用する。その効率的な電子移動反応の機構を、分子動力学シミュレーションと電子状態計算を用いて調べた。その結果、電子移動反応にとって重要なアミノ酸残基を推定することができた。

最後に、タンパク質の原子レベルでのストレステンソル解析について報告する。タンパク質は複雑で不均一なマクロ分子構造を有している。従って連続体力学的な視点からその力学的性質を考慮したとき、分子内の場所ごとで物理量が著しく異なると考えられる。これらの性質と蛋白質の働きとの相関が見いだせれば非常に興味深い。本研究では、計算機プログラムをコードし、テスト計算が完了した。

３．動的解析手法の開発

近年、専用ハードウェアを用いて、長時間の分子動力学シミュレーションが行えるようになってきた。長時間シミュレーションにより、蛋白質が大きく構造変化することが可能になってきたが、シミュレーション中の構造変化を見るだけでは、協同的な動きが分からず、どのような構造変化（揺らぎ）が機能に重要か調べることは難しい。シミュレーション結果から、特徴的な動き（揺らぎ）を抜きだす方法を開発することは、今後さら重要になると考えられる。さらに、実験でも動的な情報を抜き出すことが可能となっているので、動的な解析手法の開発はこの点においても重要である。

水中での蛋白質のシミュレーションでは、安定構造や準安定構造の遷移（構造変化）に関しては、揺らぎの静的解析方法である主成分解析が主に用いられている。しかし、この手法は、揺らぎの静的な解析手法であるので、動的な変化に対する情報を得ることができない。特に、たくさんの極小状態がある場合、主成分モードは必ずしも、構造が変化する方向に対応していない。

高分子のシミュレーションの分野で、統計力学に基づいた緩和モード解析という方法が開発されている。緩和モード解析は、高分子の分野で開発された揺らぎの動的解析手法であり、主成分解析の動的拡張になっている。この解析方法は、緩和の遅いモードとそれに対応する緩和率を求めることができる。我々は、この手法を蛋白質系に導入することを試みた。

いくつかの改良を行い、蛋白質系への導入に成功した。いくつかの極小状態が知られている 5 残基からなるペプチドの系で、これまでの、主成分解析の結果と比較することにより、この方法の有効性を調べた（A. Mitsutake, H. Iijima, and H. Takano, J. Chem. Phys.135, 164102 (15 pages) (2011).）。主成分解析は揺らぎに大きく寄与するモードから順に抜き出すことができ、緩和モード解析は緩和の遅いモードを抜き出すことができる。この系において、揺らぎは大きいが緩和の早いモードが存在していることや、緩和モード解析から得られた緩和モードはより構造間の転移を明確に記述できることが分かった。

また、すでにより大きな蛋白質へ実装するための手法論の確立、適用は済んでおり、成果としてまとめている段階である。これにより方法論が確立すれば、主成分解析の動的拡張である緩和モード解析は、主成分解析のように世界的に標準的に使われるようになる可能性があると考えている。

４．単純粒子の有限クラスター系やナノ細孔に閉じ込められた単純粒子系への拡張アンサンブル法の適用

これまで生体分子系で開発してきた拡張アンサンブル法を有限クラスター系に適用し、転移現象の研究を行った。数分子が集合して存在するクラスターは、クラスターサイズにより融点が変化することが知られている。近年、水クラスターの研究で、数十分子からなるクラスターの融点が分子数により変化することが実験で得られている。これまで、生体高分子系で開発してきた拡張アンサンブル法は比熱などの計算を決定するのに適しており、ここでは、まず単純粒子の粒子数６から１８に関しての比熱のピークを計算し、それぞれのクラスターの転移について調べた。拡張アンサンブル法をこれらの系に適用でき、転移温度を計算することに成功した。そして、結果から、粒子数によって転移の仕方が違い、その理由について考察を行った。

また、スリット型細孔に閉じ込められた単純液体の子駅相転移についても調べた。近年、ナノスケール細孔に閉じ込められた分子の実験が可能になってきており、これらの制限された系での分子の振るまいを分子レベルで研究することが重要になっている。スリットサイズを変えて、単純液体の固液相転移温度を決定することができた。

５．専用ハードウェアを用いた生体高分子系のシミュレーション

近年、ＧＰＧＰＵを用いた生体高分子シミュレーションが可能になってきている。これまで、専用ハードウェアである MD-GRAPE3 を搭載した計算機で生体高分子のソフトウェアであるＡＭＢＥＲを用いて、生体系の分子シミュレーションを行ってきたが、ＧＰＧＰＵを掲載した計算機でこのソフトウェアの実行を行った。MD-GRAPE3 を用いた場合と同等の計算速度がえら得ることが分かった。今後、拡張アンサンブル法を組み込むことを予定している。

６．タンパク質中のガス分子移動機構

酸素貯蔵タンパク質のミオグロビンは補欠分子族としてヘムを有し、気体分子をヘム鉄に可逆的に結合して分子内に貯蔵する。光照射により人為的にヘム鉄とガス分子の結合を切断するとガス分子はミオグロビン中をいくつかの疎水性空洞を経て移動し、外部に放出されるか、もしくはヘム鉄に再結合する（図１）。ミオグロビン分子内部では疎水性空洞以外の領域は原子が密に充填されており、ガス分子移動の機構が問題になっている。

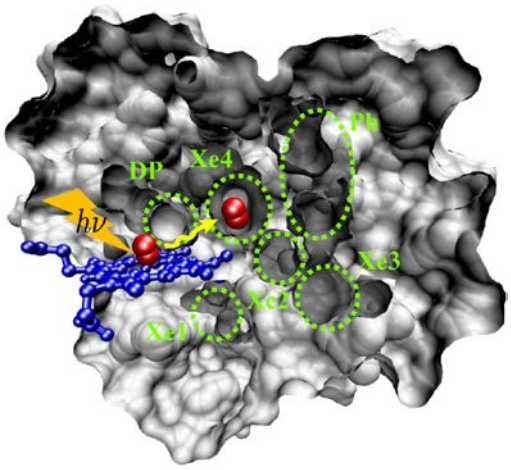
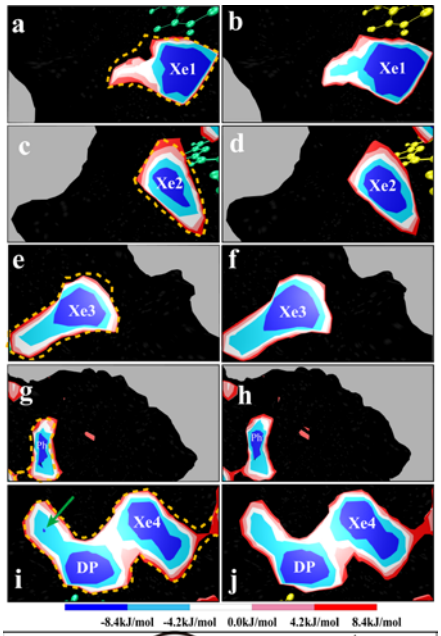


図１：ミオグロビンの分子内空洞



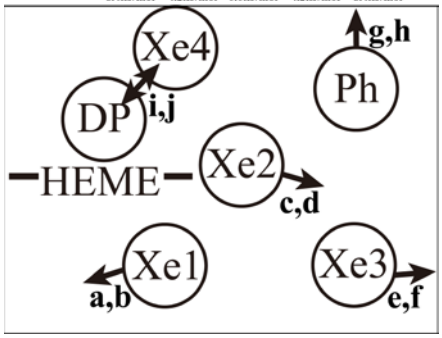


図２：ミオグロビン分子内にガス分子を配置するエネルギー（平均力ポテンシャル）のマップ。左（右）半分 acegi(bdfhj)は光照射前（後）。

本研究では、ガス分子移動に対するタンパク質の構造変化と熱揺らぎの効果を調べるため、時間分解 X 線結晶解析と分子シミュレーションを融合し、タンパク質中にガス分子を配置するエネルギー（平均力ポテンシャル）を計算した。計算機プログラムは GROMACS を用い、92.0 ns の分子動力学シミュレーションを実行した。ミオグロビン分子内部で格子点をとり、各点における気体分子とタンパク質分子の相互作用を Implicit ligand sampling 法を用いて評価した。ヘム鉄と気体分子の間の決結合を切断するための光照射後のタンパク質の構造変化にともなって、ミオグロビンの統計集団は変化する。この効果を考慮するため、本研究では、
Homogeneous Ensemble Displacement(HED)法という

手法を考案して、適用した。その結果、タンパク質の構造変化に応じて PMF マップが変化している様子が明らかになった（図２）。例えば、Xe1 では分子外部に気体分子が放出され易くなっている様子がよく分かる。

なお、ミオグロビンの分子中で一酸化炭素が移動する際に、分子内の各地点で CO が感じる平均力ポテンシャル(PMF)の３次元マップを CG で可視化するツールを作成した。VMD という CG ソフトを用いて描画できるようになっている。下記 URL からダウンロード可能である。

説明書：　http://www.tb.phys.nagoya-u.ac.jp/~yamato/PMF3D.pdf
可視化ツール：　http://www.tb.phys.nagoya-u.ac.jp/~yamato/PMF3D.zip

７．青色光受容体タンパク質の電子移動反応

DNA は紫外線損傷することが知られている。主な損傷に、隣接するチミンが二量体を形成するシクロブタンピリミジンダイマー(CPD)が挙げられる。DNA光補修酵素とCryptochrome DASH (Cry-DASH)は紫外線損傷の結果生成したCPDを補修する機能を有し、ともにフラビンを持つ青色光受容体蛋白質ファミリーに属する。近年我々はDNA光補修酵素における電子移動(Forward Electron transfer: FET)反応の理論的研究により、図３に示すようにCPD の３’チミン近傍に位置するアミノ酸残基METが重要な役割を担っていることを明らかにした(Miyazawa et al. 2008)。さらに電子移動反応速度の解析から直接電子移動の効果と長距離トンネル電子移動の効果が同程度あることも明らかにした。興味深いことに、電子移動反応解析の結果から理論的に考察し、異なる生物のDNA光補修酵素(Class I型 CPD補修酵素)が該当するMetを保存していることを発見した。

本研究ではDNA光補修酵素と一次構造において高い相同性をもち、一本鎖DNAに限ってCPDを修復するCry-DASHのFETを理論的に研究した。さらにDNA光補修酵素とCry-DASHにおけるCPD が修復された後に起こる逆電子移動(Back Electron Transfer:BET)反応もそれぞれ研究した。Cry-DASHのFETではDNA光補修酵素と同様に３’チミン近傍にあるアミノ酸残基GLNを電子が経由することがわかった(図４)。さらに電子移動反応速度の解析からも直接電子移動の効果と長距離トンネル電子移動の効果が同程度であった。BETではDNA光補修酵素とCry-DASH 共にFETで電子が経由したアミノ酸残基と同様のアミノ酸残基を電子が多く経由していることがわかった。本研究ではCry-DASH のFET、BET およびDNA光補修酵素のBET それぞれの解析より明らかとなった電子移動反応メカニズムについて詳細に説明および考察した。さらに電子状態計算の精度を上げることが今後の課題である。

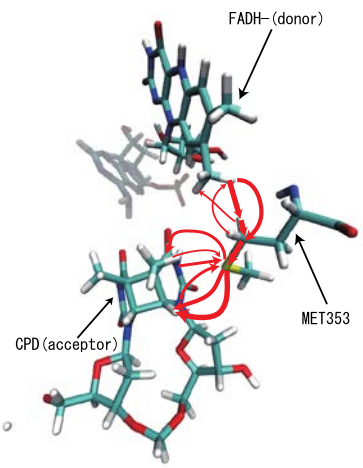


図３：DNA 光補修酵素の電子移動経路 Met-353 を経由しているパターン。

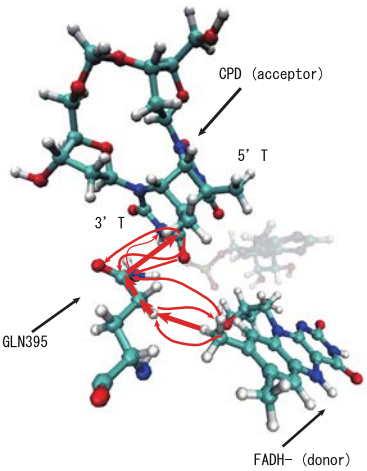


図４：Cry-DASH の電子移動経路 Gln-395 を経由しているパターン。

８．タンパク質分子のストレステンソル解析

ストレスの自己相関関数は粘性係数をあたえる。そして、粘性係数を評価すれば、蛋白質反応をクラマースの反応速度論に立脚して議論できる。本研究ではタンパク質分子の力学的特徴を古典力場関数に基づいて解析するため、原子ごとのコーシーストレステンソルの数学的定式化を行った。さらに、そのための計算機プログラムをコードした。一般的は古典力場関数は、２体、３体、及び４体相互作用を含む。これらを全て２体相互作用に展開し、ストレステンソル計算可能な数式で表現した。そして、アラニン３量体についてテスト計算を完了した。

９．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

岡本祐幸（名古屋大学理学研究科教授）、足立伸一（高エネルギー加速器研究機構准教授）

研究協力者：

杉田有治（理化学研究所主任研究員）、渡辺宙志（カールスルーエ大学博士研究員）

１０．本研究課題における平成２３年度の発表論文と書籍と招待講演

発表論文と書籍

1) T. Kaneko, K. Yasuoka, A. Mitsutake, and X.C. Zeng, ``Multicanonical molecular dynamics simulation study of the liquid-solid and solid-solid transitions in Lennard-Jonse clusters" Proc. of the 8th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference, T30089 (Hawai, March, 2011).
2) T. Kaneko, T. Akimoto, K. Yasuoka, A. Mitsutake, and C.Z. Xiao, ‘’Size dependent phase changes in water clusters", Journal of Chemical Theory and Computation, 7, 3083-3087 (2011).
3) A. Mitsutake, H. Iijima, and H. Takano, ``Relaxation mode analysis of a peptide system: comparison with principal component analysis", J. Chem. Phys.135, 164102 (15 pages) (2011).
4) T. Kaneko, A. Mitsutake, and K. Yasuoka, ``Multibaric-multithermal ensemble study of liquid-solid phase transition in Lennard-Jones particles", *J. Phys. Soc. Japan*, in press.
5) A. Mitsutake, Y. Mori, and Y. Okamoto, ‘’Enhanced sampling algorithms", Biomolecular Simulations: Methods and Protocols, edited by L.Monticelli and E. Salonen, in press (Humana Press, Berlin).
6) S. Mimura, T. Yamato, T. Kamiyama, K. Gekko, "Nonneutral evolution of volume fluctuations in lysozymes revealed by normal-mode analysis of compressibility", *Biophysical Chemistry*, 161, 39–45, (2012).
7) T. Tsuduki, A. Tomita, S. Koshihara, S. Adachi, T. Yamato, "Ligand migration in myoglobin: A combined study of computer simulation and X-ray crystallography", *J. Chem. Phys.*, in press.

招待講演

1) 光武亜代理、``蛋白質系の拡張アンサンブルシミュレーション", 第 24 期CAMMフォーラム本例会、東京、2011 年 6 月.
2) A. Mitsutake, ``Development of effective sampling algorithm and analysis method for biomolecular simulations", 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Nara, Jan. 9-11 (2012).

3) T. Yamato, “Exploring protein function using computational biophysics”, Center for Simulation Sciences, Ochanomizu University, 1st International Symposium, Tokyo, Japan, Feb. 16 (2012).
4) 倭　剛久、“タンパク質の計算生物物理学：物質・エネルギー・情報の流れ”、大阪大学蛋白質研究所セミナー「タンパク質科学の未来を語る：実験・理論研究者の対話」、大阪、2011 年 11 月.

分割統治法に基づく大規模電子状態計算法の確立と分子動力学法への応用

Establishing practical methods for large-scale first-principles molecular-dynamics simulations based on divide-and-conquer density-functional theory

下條冬樹

F. Shimojo

熊本大学自然科学研究科

Department of Physics, Kumamoto University

１．はじめに

本公募研究では、大規模凝縮系の動的性質に対する第一原理的な研究を可能とする計算手法として分割統治法に基づく電子状態計算法を提案する。これまでの準備研究により、自己無撞着計算の収束性が大幅に改善されるばかりでなく、大胆な近似にも関わらず分割領域やバッファーの大きさ等のパラメータを適切に選ぶことにより、実験や高精度の理論計算と比較的よく一致する計算結果が得られることを実証してきた。しかし、パラメータの設定を試行錯誤に頼る等、分割統治法の適応条件の見極めは必ずしも自明なことではなく、より詳細な検討が必要である。手法の問題点や困難な点を明確化すると共にそれらの解決を図り、手法の確立を目指す。更に、大規模系のダイナミクス研究へ同手法を展開し、計算物質科学の進展を図ることを目的としている。

２．概要

本研究で採用する分割統治法では、全系をドメイン(小部分)に分割し、各ドメインに対して隣接するドメインとは独立に電子状態を計算する。ドメイン内では正しく波動関数が得られるように、各ドメインの周りにはバッファー領域を設定して電子状態計算を行う。全てのドメインに対して固有値方程式を解いた後でフェルミレベルをグローバルに決めドメイン内の一電子状態の占有数を求める。現在の計算機コードでは、ノルム保存型擬ポテンシャルを用い、電子状態の解法には有限差分法を使用している。当初、実空間分割による並列計算コードを開発するために電子状態計算に有限差分法を採用することを決め、現在まで開発を進めてきた。このコードを用いて酸化鉄とアルミニウムのテルミット反応のシミュレーション等を行ってきた（図１）。

しかし、各ドメインに対する電子状態計算の規模は比較的小規模であるため、この部分の計算における実空間分割のメリットはあまりない。従って、波動関数の基底として実空間メッシュや局在基底を用いる必然性はないことになる。そこで、今年度は、高速計算を実現すると共に、有限差分法では困難であったエネル

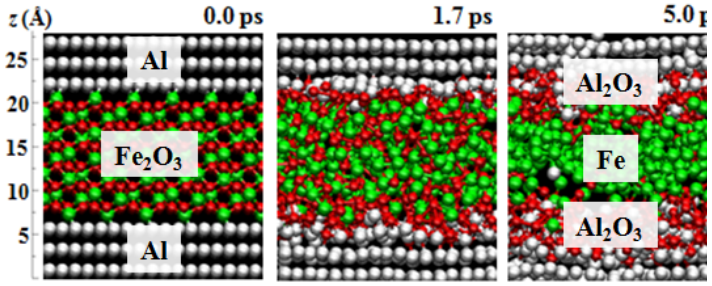


図 1: 分割統治法に基づくテルミット反応の分子動力学シミュレーション。Fe_2O_3+2Al→Al_2O_3+2Fe の反応が再現されている。

ギーの収束性や原子に働く力の評価法を改善するために、従来の電子状態計算法で実績のある平面波基底に基づくコードの開発を行った。

更に、非平衡ダイナミクスを扱う理論手法と本研究で提案するオーダーN 電子状態計算法を結合することにより、大規模系の非平衡過程の研究も目指している。今年度までに、光捕集性デンドリマー等の光機能性物質や ZnO/ポリマー系等のハイブリッド太陽電池におけるエネルギー伝達機構を調べている。

３．光捕集性デンドリマーにおけるエネルギー伝達機構

電子状態の遷移を考慮して分子動力学法に非断熱過程を取り入れる方法として、Tully による FSSH（Fewest-Switches Surface-Hopping）法を採用する。この方法では、時間に依存した密度汎関数法により計算される遷移確率に基づいて、確率的に電子遷移を起こしながら第一原理分子動力学シミュレーションを行う。光捕集性デンドリマー内での光励起電子による高速エネルギー伝達過程を調べるためにこの FSSH 計算を実行した。FSSH 法の方法論的な問題の検討や励起状態の正確な取り扱いの必要性を認識しつつ、91 個の原子系($C_{44}O_6N_4ZnH_{36}$)を扱うために励起状態を簡易的に扱う方法を用いた。図 2(a)に示されているように、このモデルは、コア部位として Zn ポルフィリンを持ち、アンテナ部位はエーテル結合したベンゼン環からなっている。実験では、ベンゼン環が第４世代まで連なったアンテナを複数持つ高分子が用いられているが、このモデルでは、第２世代までのアンテナがひとつだけコア部位と繋がっている。大胆な簡単化にも拘わらず光アンテナ部位で光励起された励起子がコア部位へ移動する様子を再現することに成功し、エネルギー伝達に要する時間を見積もることができた（図 2(b)）。

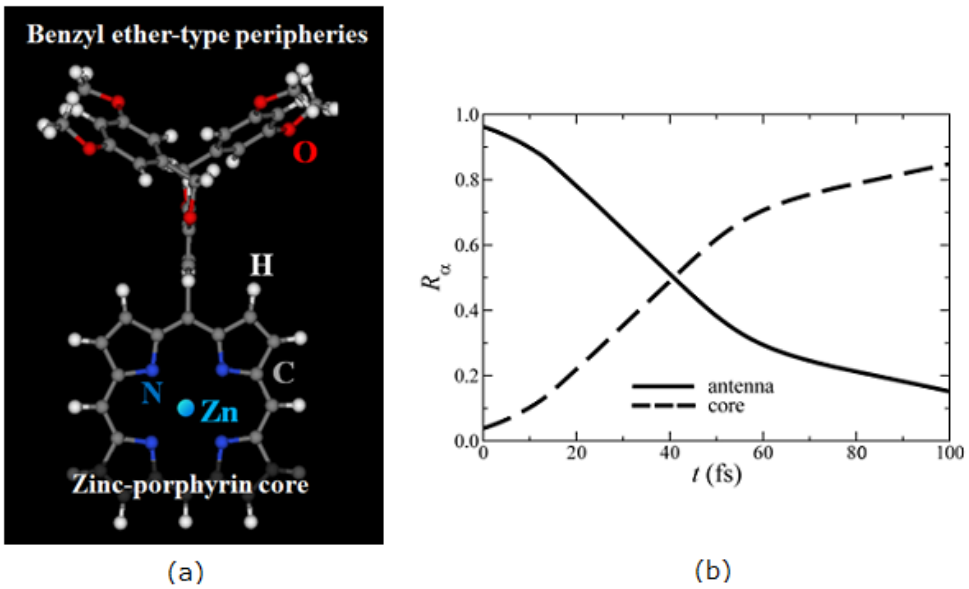


図 2：(a) FSSH 計算に用いたモデル系 $C_{44}O_6N_4ZnH_{36}$。灰色、赤色、青色、水色、白色の球は、それぞれ、C 原子、O 原子、N 原子、Zn 原子、水素原子を表している。(b) アンテナ部位とコア部位にある擬電子密度の割合の時間変化。40 回の FSSH 計算をした平均値をプロットしている。アンテナ部位からコア部位への移動に 40 fs 程度の時間を要していることが分かる。

４．ZnO/ポリマー系におけるエネルギー伝達機構

ポリマーとしてクアテルチオフェン（4 つのチオフェンリングを構成する CH_3-($C_{14}H_{16}S_2$)$_2$-CH_3）を用いてデンドリマーと同様の FSSH 計算を行った。計算に用いたモデル系は図 3(a)に示されている。ZnO のスラブは 240 個の Zn 原子と同数の O 原子を含み、$(10\bar{1}0)$表面の上にクアテルチオフェンが置かれている。総原子数は 552 個である。基底状

態におけるエネルギーレベルのアラインメントを見ると、HOMO と LUMO が、それぞれ、クアテルチオフェンと ZnO 側にのみ分布していることが分かる。これは、正しい電子構造が少なくとも定性的に再現されていることを示す。クアテルチオフェン側で電子を励起すると電子が ZnO 側へ移動し、ホールはクアテルチオフェンに留まる様子が再現された（Fig.3(b)）。この過程においては、チオフェンリング間の二面角およびリングの振動が重要な役割を果たしていることが分かる。

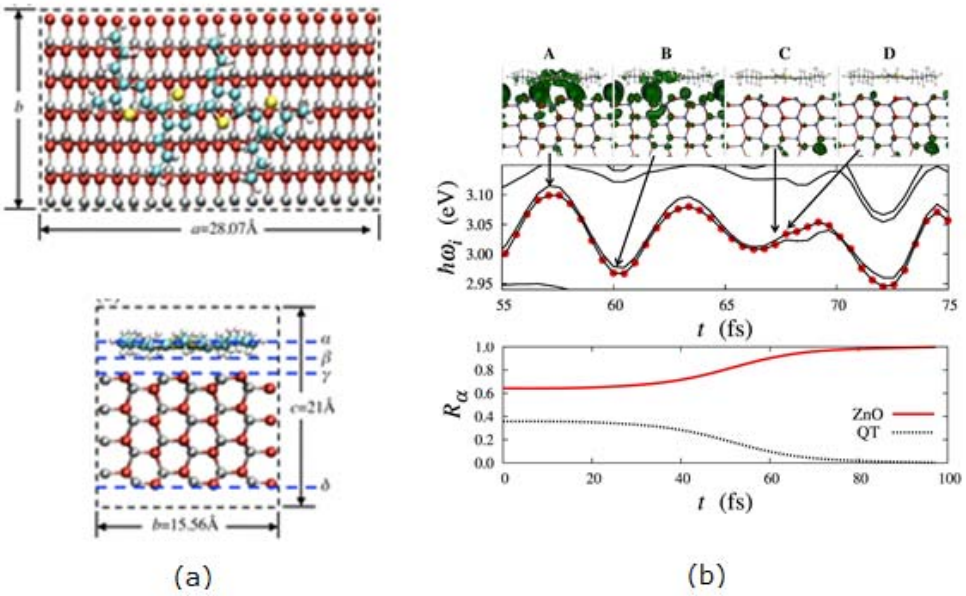


図 3 : (a) FSSH 計算に用いたモデル系の Top view と side view。クアテルチオフェン分子が ZnO $(10\bar{1}0)$表面の上に置かれている。赤色、灰色、水色、黄色、白色の球は、それぞれ、O 原子、Zn 原子、C 原子、S 原子、水素原子を表している。(b) (top) 擬電子密度の空間分布の時間変化。0.02 a.u.の値の等高面が描かれている。(middle) 励起エネルギーの時間変化。占有されている状態は赤丸で示されている。(bottom) ZnO 側とポリマー側にある擬電子密度の割合の時間変化。

５．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

高良 明英（熊本大学学生支援部学務ユニット技術職員）

研究協力者：

R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta （University of Southern California, Professor）

６．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) S. Ohmura, S. Koga I. Akai, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, “Atomistic Mechanisms of Rapid Energy Transport in Light-Harvesting Molecules”, Appl. Phys. Lett. **98**, 113302 (2011)
2) S. Ohmura and F. Shimojo, “*Ab initio* molecular dynamics study of the metallization of liquid selenium under pressure”, Phys. Rev. B **83**, 134206 (2011)
3) A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa, and Y. Kojima, “*Ab initio* study on the hydrogen desorption from MH-NH3 (M = Li, Na, K) hydrogen storage systems”, J. Chem. Phys. **134**, 124515 (2011)
4) S. Ohmura, F. Shimojo, R. K. Kalia, M. Kunaseth, A. Nakano, and P. Vashishta, “Reaction of

aluminum clusters with water", J. Chem. Phys. **134**, 244702 (2011)

5) W. Mou, S. Ohmura, A. Hemeryck, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, "Effects of solvation shells and cluster size on the reaction of aluminum clusters with water", AIP Advances **1**, 042149 (2011)

6) S. Ohmura and F. Shimojo, "Polymerization transition in liquid AsS under pressure: an {¥em ab initio} molecular-dynamics study", Phys. Rev. B **88**, 224202 (2011)

7) S. Munejiri, F. Shimojo, and K. Hoshino, "Real-space investigation of a transverse wave in a liquid system generated by a molecular-dynamics simulation", Comp. Phys. Commun. **182**, 58 (2011)

8) F. Shimojo , S. Ohmura, A. Nakano, R. K. Kalia, and P. Vashishta, "Large-scale atomistic simulations of nanostructured materials based on divide-and-conquer density functional theory", Eur. Phys. J. Special Topics **196**, 53 (2011)

9) A. Yamane, F. Shimojo, and K. Hoshino, "Effects of system-size and inner-core 2p states on melting of dense sodium at high pressure: *ab initio* molecular-dynamics simulation", EPJ Web of Conf. **15**, 01009 (2011)

10) S. Ohmura, R. Yoshimura, and F. Shimojo, "Atomic diffusion in covalent liquids under pressure from *ab initio* molecular dynamics", EPJ Web of Conf. **15**, 02003 (2011)

11) R. Yoshimura, S. Ohmura, and F. Shimojo, "*Ab initio* molecular-dynamics study of structural and electronic properties of liquid $MgSiO_3$ under pressure", EPJ Web of Conf. **15**, 02004 (2011)

招待講演

なし

理論計算によるコイルドコイルを用いた機能性遷移金属蛋白質の演繹的デザイン

De novo design of the functional transition metal proteins using a coiled-coil architecture

鷹野優
Y. Takano
大阪大学蛋白質研究所
Institute for Protein Research, Osaka University

１．はじめに

人工蛋白質はオーダーメードで新規機能性物質を作ることができるのみならず、設計において蛋白質の機能発現に何が必要かを分子レベルで理解できるため盛んに研究が行われている。しかし人工遷移金属蛋白質に関しては、まだ経験的であり設計に必要な理論的な関係は明らかにされていない。これまでの研究によって得られた「蛋白質の機能発現では、活性中心が固有に持つ性質を蛋白質環境が強め、制御している」という作業仮説にもとづき、本公募研究では、密度汎関数法、分子動力学計算、QM/MM計算を併用した「コイルドコイルを使った電子伝達部位Cu_Aとヘモシアニン様酸素運搬銅蛋白質の理論設計」を通じて、蛋白質環境–活性中心の分子構造–電子構造–機能の定量的な関係を明らかにし、コンピューティクスによる新規物質の演繹的デザインに対する一つのプロトコールとして「新規の人工的な遷移金属蛋白質の理論設計指針」を提示することを目的としている。

２．概要

本年度は、電子伝達部位 Cu_A とヘモシアニン様酸素運搬銅蛋白質の理論設計のために銅活性中心の電子構造の理論解析を行った。Cu_A 部位は電子移動をスムーズに行うために活性中心が強い非局在性を示すような電子構造（σ_u*状態）をとっているが、それは Cu_2S_2 コアの銅–銅間の直接相互作用に加えて、エクアトリアル位に配位子が配位することで Cu_2S_2 コアのσ_u*軌道と軌道相互作用をし、基底状態がσ_u*状態となり、強い非局在性を示すためであることを明らかにした。またグルタミン酸・アスパラギン酸の配位も強い負の静電相互作用を示すためにσ_u*基底状態になると期待されることがわかった。ヘモシアニンに関しては様々な配位子を用いたヘモシアニンのモデルに対して密度汎関数法による理論計算を実施したところ、配位子の種類や構造ゆがみが銅活性中心の d 軌道の軌道エネルギーを変化させることで酸素の結合性に大きく影響を与えていることが明らかとなった。

３．電子伝達部位Cu_Aの電子構造の理論解析

Cu_A 部位はシトクロム *c* 酸化酵素や亜酸化窒素還元酵素にみられる電子伝達に働く金属中心であり、二核の銅イオンが二つのシステイン残基によって架橋され、二つのヒス

チジン残基、メチオニン残基およびグルタミン酸のペプチドカルボニル基が配位している。XAS、Raman、EXAFS、EPR、X 線構造解析の各種実験から、銅-銅間距離が 2.34〜2.59 Å と短く直接相互作用していること、そのため、酸化型（Cu^{II}–Cu^{I}: S=1/2）が、錯体モデルのようにπ_u 基底状態ではなく、σ_u*基底状態をとることが報告されている。この電子状態では蛋白質の与える非対称な場であっても不対電子の非局在性を維持でき、速い電子移動が可能となっている。さらにσ_u*基底状態では Cu_2S_2 コアの構造変化に対するエネルギー変化が小さいことも報告されており、電子移動反応での再配置エネルギーが低くなることが期待できる。以上のことから Cu_A 部位では電子移動をスムーズに行うために電子構造がつくられていることがわかる。機能性蛋白質の設計のため、そのような特異な電子構造に何が必要なのかといった最小構成要素を明らかにすることを試みた。

3-1. Cu_2S_2 コアの電子構造

まず密度汎関数法を用いて Cu_A 部位の Cu_2S_2 コアの電子構造を詳細な解析を行った。ウシシトクロム *c* 酸化酵素の X 線結晶構造を用いて(PDB ID: 1V54)、Cu_A 活性中心の Cu_2S_2 コアの構造をモデル化した（core model（図 1A））。密度汎関数法は未だ交換相関汎関数の厳密な表現は見つかっておらず, そのため研究の対象となる系に対して密度汎関数法を適用するには交換相関汎関数の選択が非常に重要であり, その妥当性の検証は必須である。密度汎関数法の最適な汎関数を選択するために、σ_u*状態とπ_u状態（図 2）のエネルギー差（$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$）に関して、BLYP 法、B3LYP 法、BH&HLYP 法、PW91 法、PBE0 法、M06 法を CCSD(T)法と比較した。基底関数には銅イオンに Wachters+f、硫黄、炭素、窒素、酸素、水素に 6-311++G(df,pd)を用いた。次に Cu_2S_2 コアへの配位子の配位効果を調べるために、Cu_2S_2 コアの銅-銅結合軸に沿って Cu イオンから 2.0 Å 離れた位置に点電荷を置き、σ_u*状態とπ_u 状態のエネルギー差に関して静電相互作用の効果を計算した（point charge (pc) model（図 1B））。さらに Cu_A 活性中心の第一配位圏（His161, Cys196, Cys200, His204, Met207）までとりこんだモデル（ligand coordinating (full) model（図 1C））とそれらを点電荷で置換したモデル(full pc model)を作成し配位効果を調べた。これらのモデルの作成にあたって配位子の C_α炭素は水素原子に置き換えた。

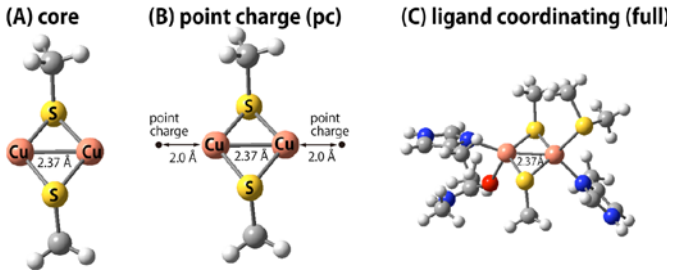


図1. Cu_A部位のモデル

まずCu_A部位の電子構造に対する最適な汎関数を決定するために$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$をCCSD(T)法と比較したところM06法が最良の結果を与えることがわかった（表1）。

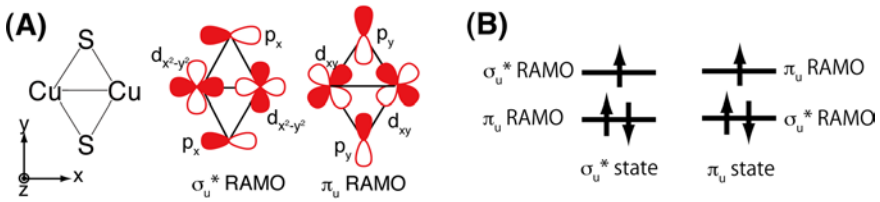


図2. σ_u* redox active molecular orbital (RAMO)とπ_uRAMO (A)および
σ_u*状態とπ_u状態(B)の模式図

表1. core modelにおけるσ_u*状態とπ_u状態のエネルギー差($\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$)[a]の汎関数依存性

Method	CCSD(T)	BH&HLYP	B3LYP	BLYP	PBE0	PW91	M06
$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$	**0.489**	0.438	0.461	0.504	0.409	0.470	**0.486**

[a]単位eV.

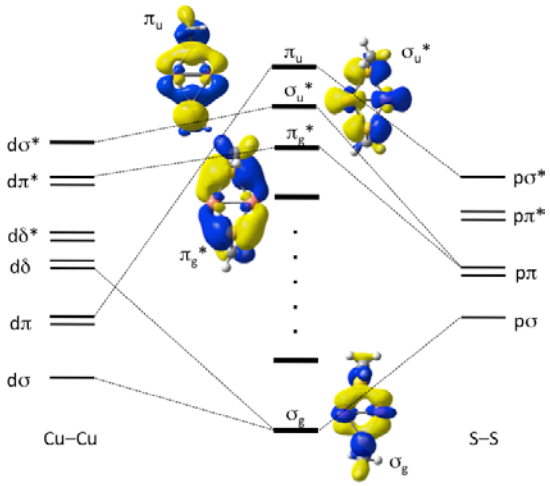


図 4. Cu_2S_2 コアの軌道相関図.

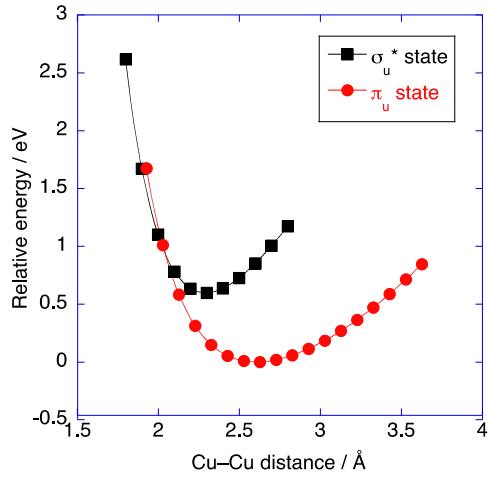


図 5. $\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$の Cu–Cu 距離依存性.

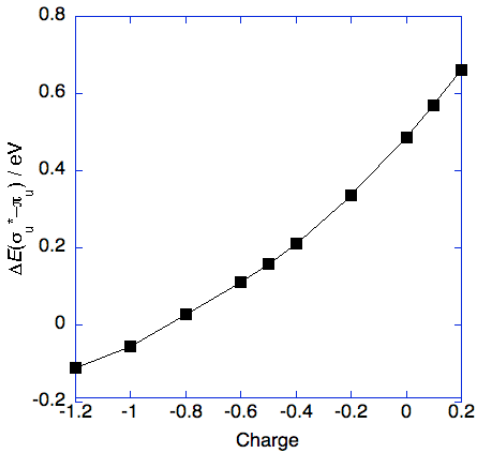


図 6. pc model の$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$.

次にM06法を用いて、Cu_2S_2コアの電子構造を調べた結果、Cu_2S_2コアそのものはCu_A部位と異なりπ_u状態が安定になることが明らかとなった。また図4の軌道相関図で示されるように、π_uRAMOはdπ結合性軌道とpσ*反結合性軌道が軌道相互作用してできており、σ_u*RAMOはdσ*結合性軌道とpπ結合性軌道が軌道相互作用でできていた。この軌道道相関図からCuイオン同士が近づきS–S距離が大きくなると、Cu–Cu間の軌道相互作用が強くなり、S–S間の軌道相互作用が弱くなることがわかる。その結果、dσ*軌道とpπ軌道の軌道エネルギーが上がり、dπ軌道とpσ軌道の軌道エネルギーが下がるため、$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$が小さくなり$\sigma_u$*状態が安定化すると期待される。そこで、$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$に関する銅-銅間距離依存性を調べたところ、$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$が減少するのが確認されたものの、さまざまなX線結晶構造解析で報告されている銅-銅間距離の範囲内ではπ_u状態の方が安定であった（図5)。pc modelを用いた静電相互作用の効果に関しては、電荷が–1以下になると強い静電相互作用により銅-銅のdσ*軌道が上昇し、σ_u*状態が基底状態になった（図6)。このことから負電荷をもつアスパラギン酸やグルタミン酸などの配位がσ_u*基底状態を与えると期待される。また、full model およびfull pc modelの$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$はそれぞれ–0.337、0.198eVとなり、静電相互作用だけではπ_u状態の方が安定であり、軌道相互作用を考慮に入れることでσ_u*基底状態になった。このことからCu_A部位の場合では配位しているヒスチジンの静電相互作用だけでなく軌道相互作用も働くことでσ_u*状態を基底状態にしていることが明らかとなった。

3-2. Cu_A部位の電子構造の配位子依存性

次に、各々の配位アミノ酸がどの様な役割をしているのかを密度汎関数法を用いて調べた。ここでは、配位子の静電相互作用による効果と軌道相互作用による効果を調べるため、モデルにはCu_A活性中心のCu_2S_2コアの構造をモデル化したもの(core model) 、Cu_2S_2コアに配位するアミノ酸(His161, Cys196, Cys200, His204, Met207)を全て取り込んだもの(full model)、各々のアミノ酸を取り除いたもの(non-H161 model, non-E198 model, non-H204 model, non-M207 model)、各々のアミノ酸を点電荷で置き換えたもの(pc-H161 model, pc-E198 model, pc-H204 model, pc-M207 model)を作成した。(図7)。密度汎関数計算には、交換相関汎関数としてM06を、基底関数として銅にはWachters+fを、硫黄、炭素、窒素、酸素、水素に6-311++G(df,pd)を用いた。モデルの作成の際、配位子のC_α炭素は水素原子に置き換えた。

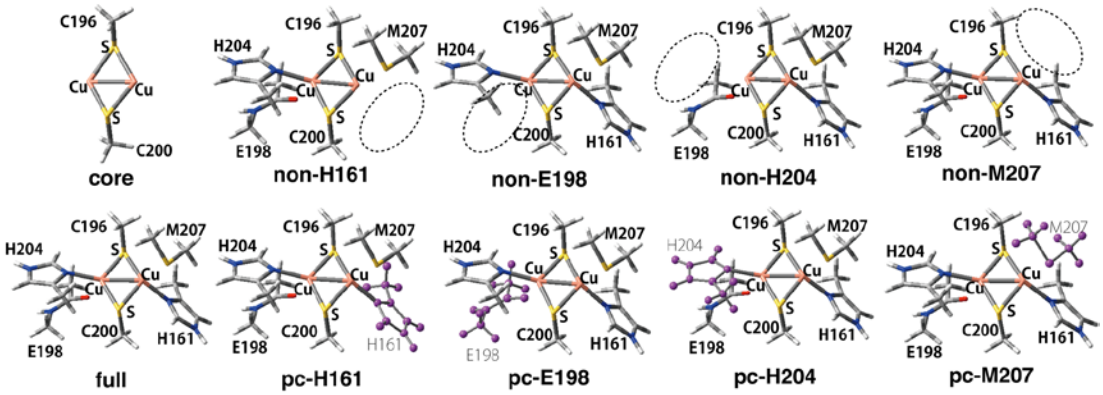


図 7. Cu_A 部位のモデル

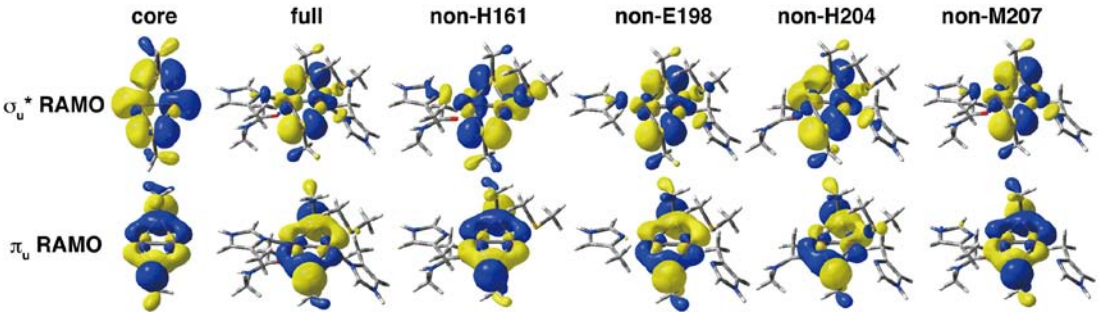


図 8. core model, full model, non-X model (X = H161, E198, H204, M207)の
σ_u*RAMO・π_u RAMO

まず配位子によるσ_u*RAMO・π_u RAMO の形や対称性への影響を調べた。図 8 に core model, full model, non-X model (X = H161, E198, H204, M207)のσ_u*RAMO・π_u RAMO を示す。なお、pc-X model (X = H161, E198, H204, M207)のものは non-X model のσ_u*RAMO・π_u RAMO と同じ形をしていた。core model と比較すると、σ_u*RAMO に関しては他のモデルではヒスチジンが配位することで RAMO がヒスチジンのイミダゾール基の N 原子の孤立電子対の軌道やメチオニンの S 原子のπ軌道にまで非局在化していることがわかる。このことはヒスチジンやメチオニンが Cu_2S_2 コアのσ_u*RAMO と軌道相互作用することによりσ_u*状態の安定化に寄与していることを示唆している。非局在化の度合いから配位子と Cu_2S_2 コアの軌道相互作用は His161 ≈ His204 > Met207 > Glu198 となった。一方、π_u RAMO に関してはヒスチジンへの非局在化はほとんどなくメチオニンへの非

局在化も小さいため、非局在性がσ_u*RAMO に比べて小さいものと考えられる。また、配位子を一つ取り除いたモデル（non-X model（X = H161, E198, H204, M207)）に関しては full モデルと比べて大きな変化は見られなかった。

次に各々のモデルの$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$とイオン化ポテンシャルを比較することで，アミノ酸の配位による静電相互作用と軌道相互作用の電子構造への影響を調べた（図 9)。core model と full model を比較すると、core model ではπ_u状態が基底状態であり、還元型から酸化型への変化に関して非常に高いイオン化ポテンシャルを示し、電子移動を起こすのに高いエネルギーが必要になっていたが、配位子が配位することでσ_u*基底状態となり、イオン化ポテンシャルが大きく減少した。$\Delta E(\sigma_u^*-\pi_u)$に関して non-X model を full model と比べると、σ_u*基底状態ではあるもののエネルギー差が小さくなった。また配位子のエネルギー差への影響は His161 ≈ His204 > Met207 > Glu198 となり、軌道相互作用の強さと同じ様になった。pc-X model の結果から non-X model からほとんど変化がなく、静電効果はエネルギー差に関して影響しないことが明らかとなった。このことから基底状態には配位子の静電相互作用より軌道相互作用が重要であることがわかった。イオン化ポテンシャルに関しては non-X model では His161 ≈ His204 > Glu198 > Met207 となり、pc-X model の結果から静電効果が大きく影響を与えることがわかり、配位子の静電相互作用はイオン化ポテンシャルに対して重要であることが明らかとなった。静電相互作用は長距離相互作用であるため、このことは周りの蛋白場の変化に対して制御されやすいことを示唆している。

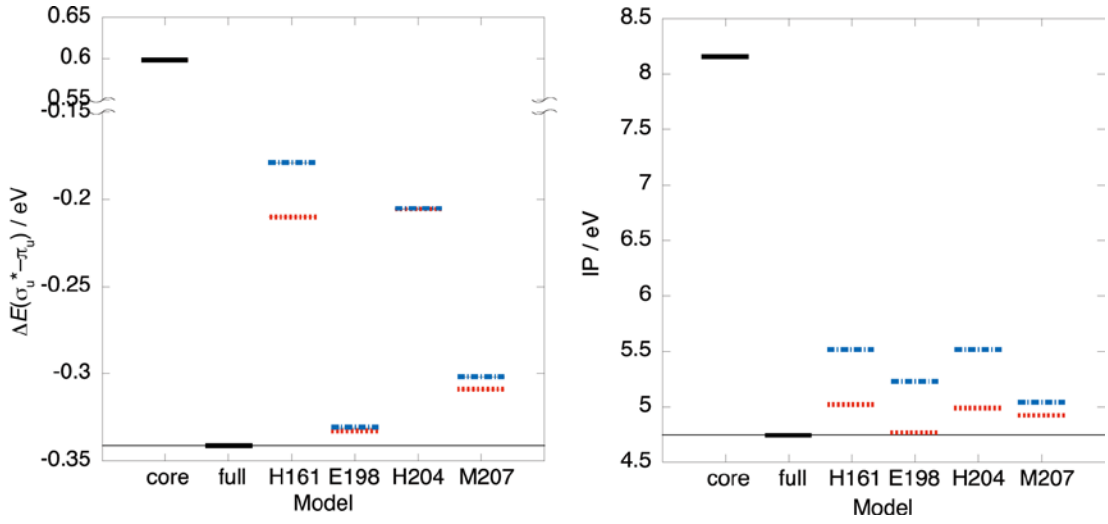


図9. Cu_A部位のモデルに対するσ_u*状態とπ_u状態のエネルギー差（左）と
イオン化ポテンシャル（右)。
青一点破線はnon-X model (X = H161, E198, H204, M207)、赤破線はpc-X model。

以上の結果より、Cu_2S_2 コアにエクアトリアルに配位するヒスチジン残基は Cu_2S_2 コアのσ_u*軌道と直接相互作用することができるため、強い軌道相互作用によって Cu_A 部位のσ_u*基底状態に、軌道相互作用・静電相互作用によって Cu_A 部位のイオン化ポテンシャルに大きく寄与することがわかった。またアキシアルに配位するカルボニル基は静電相互作用によりイオン化ポテンシャルに影響を与え、メチオニン残基の静電相互作用・軌道相互作用の影響はともに小さいことが明らかとなった。

４．ヘモシアニン活性中心モデルの電子構造の起源の理論的解明

ヘモシアニンは軟体動物や甲殻類の血液に含まれる酸素運搬蛋白質であり、その活性中心は二核の銅イオンを含みヒスチジンが 3 個ずつ配位している。これまでの理論研究では主にヒスチジンをアンモニア(NH_3)のような小さな配位子を用いて調べられてきたが以前の我々の研究(Takano et al. *Chem. Phys. Lett.* **2001**)により、その酸素の結合エネルギーが小さく、安定な結合構造の形成が困難であることがわかっている。また一方ヘモシアニンの酸素結合構造である $Cu(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2O_2)Cu$ 構造を初めて再現した合成モデル $[Cu(HBpz_3)]_2(O_2)$ ($HBpz_3$ = hydrotris{3,5-diisopropyl-pyrazolyl}borate) (Kitajima et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**)では酸素が不可逆的に結合することからも、銅イオンの配位子が銅-酸素結合の制御を行っていると考えられる。そこで、銅イオンの酸素結合における配位子の効果を明らかにするため、様々な配位子を用いたヘモシアニンのモデルに対して密度汎関数法による理論計算を実施した。配位子としてはアンモニア、ヒスチジンの側鎖であるメチルイミダゾール、$HBpz_3$ を用いた。密度汎関数計算には、交換相関汎関数として BH&HLYP を、基底関数として銅には MIDI+d を、炭素、窒素、酸素、ホウ素、水素には 6-31G(d) を用いた。

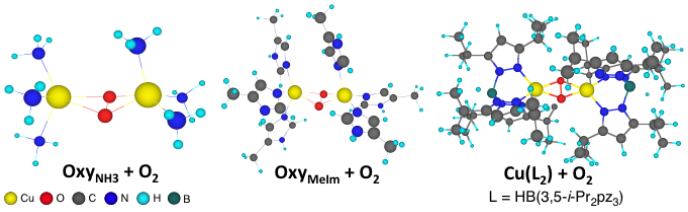


図 10. ヘモシアニンのモデル

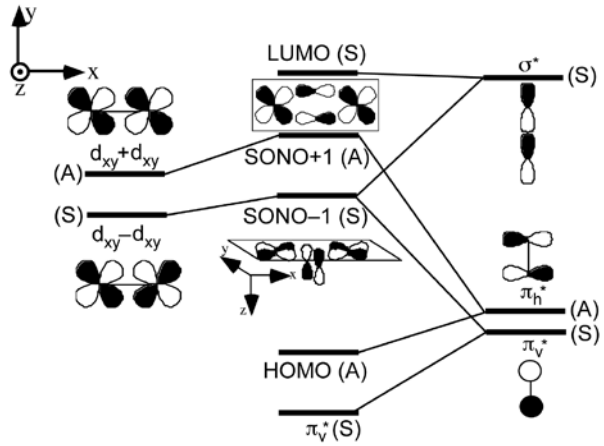


図 11. ヘモシアニン銅活性中心の軌道相関図

酸素と結合したモデルの計算から、図 11 の軌道相関図で示されるように、酸素結合に大きく関わると考えられる singly occupied natural orbital (SONO+1) は $d_{xy}+d_{xy}$ 反結合性軌道と π_h* 反結合性軌道が軌道相互作用してできており、SONO–1 は $d_{xy}-d_{xy}$ 結合性軌道と π_v* 反結合性軌道が軌道相互作用してできている。

また配位子が銅イオンの軌道エネルギーを制御しており、アンモニア(Oxy_{NH3})、メチルイミダゾール(Oxy_{MeIm})、$HBpz_3$ ($Cu(L_2)$)の順に酸素結合に関わる銅の d 軌道エネルギーが酸素の LUMO に近づいていった（図 12)。この

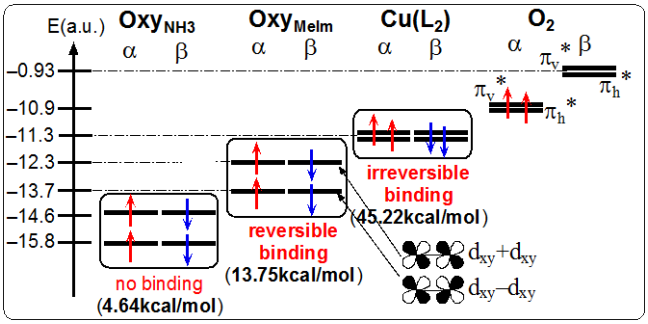


図 12. アンモニアモデル (Oxy_{NH3})、メチルイミダゾールモデル (Oxy_{MeIm})、$HBpz_3$ モデル ($Cu(L_2)$)の $d_{xy}+d_{xy}$ 軌道・$d_{xy}-d_{xy}$ 軌道と酸素分子 π_v* 軌道・π_h* 軌道の軌道エネルギー

軌道エネルギーの準位が近づくほど酸素との軌道相互作用が大きくなり酸素結合性に違いが生じていることがあきらかとなった。ヒスチジンは結合できないアンモニアモデルと不可逆な結合をする $HBpz_3$ モデルの中間にあり、このことが可逆的な酸素結合を発現するものと考える。

５．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

田中俊樹（名古屋工業大学工学研究科教授）

研究協力者：

重田育照（大阪大学基礎工学研究科准教授）、喜多真琴（大阪大学蛋白質研究所大学院生）、奥山折緒（大阪大学蛋白質研究所大学院生）

６．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) K. Koizumi, Y. Shigeta, O. Okuyama, H. Nakamura, Y. Takano, "Coordination effects on the electronic structure of the Cu_A site of cytochrome *c* oxidase", Chem. Phys. Lett. 531, 197-201 (2012).

2) Y. Takano, Y. Shigeta, K. Koizumi, H. Nakamura, "Electronic structures of the Cu_2S_2 core of the Cu_A site in cytochrome *c* oxidase and nitrous oxide reductase", Int. J. Quantum Chem. 112, 208-218 (2012).

招待講演

なし

量子多成分系分子理論の深化と物質デザインへの展開

Development of quantum multi-component molecular theory and its application to material design

立川仁典

M. Tachikawa

横浜市立大学

Yokohama-city University

１．はじめに

これまで我々は、従来の第一原理計算だけでは直接取込むことのできない、水素原子核やミューオン、陽電子の量子揺らぎも含めた量子多成分系分子理論を展開してきた。具体的には、分子軌道(MO)法や、量子モンテカルロ(QMC)法、さらには密度汎関数(DFT)法に基づく手法と、経路積分法に基づいた、量子多成分系分子理論手法である。

本研究課題では、量子多成分系分子理論を深化させ、計算機科学との融合を含めて、物質デザインへの展開を探る。その中でも本年度は、①経路積分分子動力学法を用いた核酸塩基対の水素結合における量子効果の影響、および②多成分系分子軌道法を用いたアミノ酸分子への陽電子吸着に関する理論的解析を行った。

2. 核酸塩基対の水素結合における量子効果の影響

２．１．　序論：　核酸塩基対の水素結合は、DNA の二重らせん構造の維持や遺伝情報の伝達に関わる重要な分子間相互作用である。そのため、多くの構造異性体とともに Watson-Crick 型塩基対の詳細な構造を得るために、IR スペクトル解析[1]や理論計算[2,3]が行われている。一方、水素結合系のより適切な表現のためには、核の量子効果が必須であることが知られているが[4]、これまでの核酸塩基対に関する *ab initio* 計算は分子軌道計算や古典的な分子動力学計算がほとんどである。そこで、本研究では温度効果・核の量子効果をともに考慮できる経路積分ハイブリッドモンテカルロ法[5]を用いて図１に示した Watson-Crick 型の核酸塩基対の水素結合について詳細に解析した[6]。特に、今回は三つの水素結合を持つ Guanine-Cytosine pair (G-C pair) に注目した。

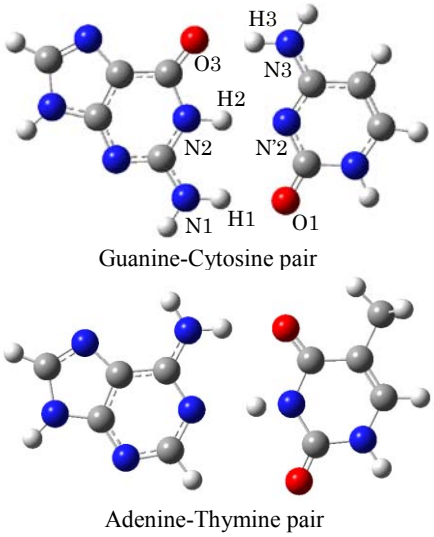


Figure1. Schematic illustration of Watson-Crick type base pairs

２．２．　手法：　経路積分法では、図２に示すように、N 個の量子的な粒子を $N\times P$ 個の古典的な粒子(P：ビーズ数)として扱うことで原子核の量子性を表現する。本研究では、配置生成に MD 法、配置の採択・棄却に MC 法を用いるハイブリッドモンテカルロ法をサンプリング方法として用いた[5]。

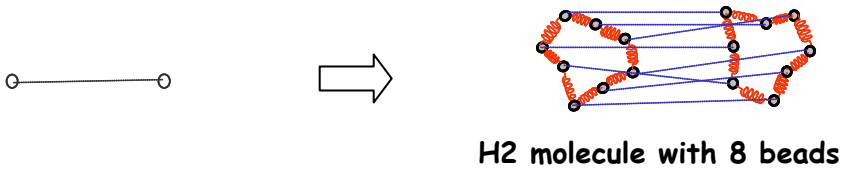


Figure 2. Schematic illustration of path integral scheme for H_2 molecule

計算条件は、温度 300K, P = 16, 400 000 steps である。また、核の量子効果を含まない古典計算も行った。計算条件は、温度 300K, P = 1, そしてステップ数は 1 920 000 steps である。電子状態はすべての計算において PM6 で評価した。

２．３．　結果・考察：　図１に示した G-C pair の N1 原子と H1 原子の NH 距離（R_{N1H1}）の一次元分布を図３(a)に示した。縦の破線は平衡（eq）構造での値、実線は 300 K の温度効果を考慮した古典（cl）計算、点線は温度および核の量子効果を考慮した量子（qm）計算の分布を表している。また、水素結合部分の各々の距離の値と期待値を表１にまとめた。図３(a)より、古典計算の分布は平衡構造近傍に局在化したピークを持っているのに対して、量子計算の分布は非局在化し、平衡構造よりわずかに長距離領域側にピークを持っていることがわかる。それぞれの値、期待値は $R^{(eq)}$＝1.028 Å、$\langle R^{(cl)}\rangle$＝1.028±0.000 Å、$\langle R^{(qm)}\rangle$＝1.041±0.000 Å であり、$R^{(eq)}=\langle R^{(cl)}\rangle < \langle R^{(qm)}\rangle$の傾向を持つ。これより、NH 距離の非調和性を反映して核の量子効果により NH 距離が伸長することがわかる。

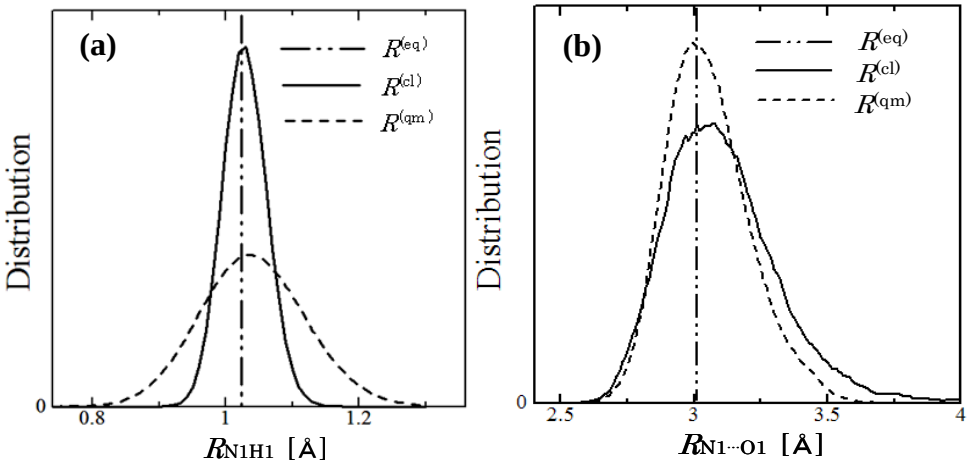


Figure 3. One-dimensional distributions of (a) R_{N1H1} and (b) $R_{N1\cdots O1}$

Table 1 Average values and statistical errors of distances in the hydrogen-bonded moiety, together with equilibrium and experimental values [Å] [7]

	量子計算	古典計算	平衡構造	実験値[8]
R_{N1H1}	1.041±0.000	1.028±0.000	1.028	
$R_{N1\cdots O1}$	3.051±0.014	3.109±0.014	2.985	2.86*1
$R_{H1\cdots O1}$	2.067±0.017	2.133±0.017	1.981	

*1 X線結晶構造解析の値

一方、N1 原子と O1 原子の重子間距離($R_{N1...O1}$)の一次元分布を図３(b)に示した。図３(b)より、NH 距離の場合と異なり、古典計算に比べて量子計算の方が平衡構造付近に局在化した分布を持っていることがわかる。それぞれの値、期待値は $R^{(eq)}$＝2.985Å、$<R^{(cl)}>$＝3.109±0.016Å、$<R^{(qm)}>$ ＝3.051±0.014Åであり、$R^{(eq)} < <R^{(eq)}> < <R^{(cl)}>$の傾向を持つ。この理由の詳細を調べるために、表１に示した H1 原子と O1 原子の水素結合距離($R_{H1...O1}$)の古典計算と量子計算の期待値を比較すると、水素結合距離が短くなる長さ 0.066Å(=2.133Å－2.067Å)は NH 距離が長くなる 0.013Å(=1.041Å－1.028Å)を大きく上回っていることがわかった。これは、重原子間距離が核の量子効果によって短くなることを示している。

次に、それぞれ(a) $R_{N2...N'2}$ と $R_{N3...O3}$, (b) $R_{N2...N'2}$ と $R_{N1...O1}$, (c)$R_{N1...O1}$ と $R_{N3...O3}$ の重原子間距離同士の二次元分布を図４に示した。図４(a)と(b)より、中央の水素結合（$R_{N2...N'2}$）と両サイドの水素結合（$R_{N1...O1}$, $R_{N3...O3}$）は相関していることがわかる。これは一方が長くなる（短くなる）と他方も長くなる（短くなる）という相関関係である。一方、図４(c)より、両サイドの水素結合（$R_{N1...O1}$, $R_{N3...O3}$）同士は相関していないことがわかった。

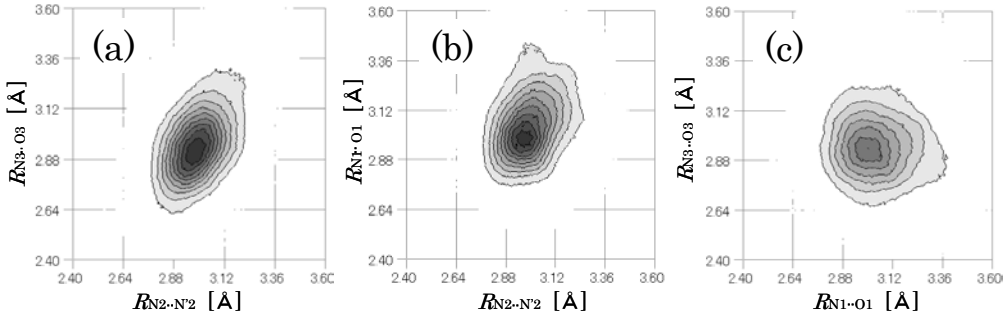


Figure 4. Two-dimensional distributions of (a) $R_{N2N'2}$ and R_{N3O3}, (b) $R_{N2N'2}$ and R_{N1O1}, and (c) R_{N1O1} and R_{N3O3}

３．アミノ酸分子への陽電子吸着に関する理論的解析

３．１．　序論：　陽電子は、電子と同質量、同スピン、そして正電荷(+1)を持つ反粒子である。物質中に入射された陽電子は、電子との対消滅をする前に、原子・分子に吸着される陽電子複合体の形成など、様々な反応を起こすことが実験的に知られている。しかし陽電子自身の寿命が短いために、陽電子の吸着機構等の基礎的性質を実験的に解明することは困難であり、第一原理計算による理論的解析が期待されている。分子が陽電子複合体(原子・分子と陽電子から成る一時的な束縛状態)を形成するためには、1.625 Debye 以上の双極子モーメントが必要である事が理論的に示唆されている[8]。一方、タンパク質を構成するアミノ酸分子には様々な構造異性体が存在し、その中にはこの閾値以上の双極子モーメントを持つものが存在する事が理論的に示唆されている。しかしながら、その陽電子吸着に関する詳細は理論的にも実験的にも一切明らかになっていない。そこで本研究ではアミノ酸分子の陽電子吸着能を明らかにすることを目的に、電子・陽電子を量子力学的粒子として取り扱うことのできる多成分分子軌道(MC_MO)法[9]を用いて、20 種類のアミノ酸分子の陽電子親和力(陽電子の束縛エネルギー, 以下、PA)を系統的に解析した[10]。

３．２．　手法：　陽電子化合物のエネルギーを求めるために、多成分系分子軌道法(MC_MO)を応用した。平均場(Hartree-Fock, HF)レベルでの MC_MO 法では、全波動関数を電子波動関数と陽電子波動関数の積で表し、通常の分子軌道法と同様に、(1)式で表されるような電子と陽電子に関する一体の Fock 方程式が導かれる。

$$f_e^{HF} = h_e + \sum_e^{Ne}\left(J_e - K_e\right) - \sum_p^{Np} J_p,\ f_p^{HF} = h_p + \sum_p^{Np}\left(J_p - K_p\right) - \sum_e^{Ne} J_e\ . \qquad (1)$$

ここでh, J, Kはそれぞれ一粒子、クーロン、交換演算子を表し、添え字e, pはそれぞれ電子、陽電子を表す。電子、陽電子それぞれに対して基底関数を導入することにより、多成分 Roothaan 方程式が得られ、エネルギー、波動関数を求めることができる。

本研究では、天然に存在する 20 種類のアミノ酸分子の最安定構造および分子内水素結合を有する準安定構造(以下、HB 構造)に着目し、その双極子モーメントと PA を解析した。親分子の構造は HF/6-31G*レベルで最適化し、その最適化構造における PA を HF レベルの MC_MO 計算により解析した。MC_MO 計算では、電子に対して 6-31G*、陽電子に対して[11s9*p*4*d*2*f*1*g*]Gauss 型基底を用いた。陽電子基底関数の軌道指数は even tempered scheme により決定した。ここで、陽電子親和力(PA)は陽電子複合体([A; e^+])のエネルギーと親種のアミノ酸分子(A)のエネルギーの差(PA= E(A) – E([A; e^+]))として定義した。

３．３．　結果・考察：　図５に、最も単純なアミノ酸分子である Gly を例に HB 構造を示した。HB 構造では、カルボキシル基の OH とアミノ基が分子内で水素結合を形成している。Gly は HB 型構造では 5.69 D の双極子モーメントを持っている。MC_MO 計算から得られた PA は 55 meV であった。正の PA が得られたことは、陽電子を束縛して安定化することを示している。一方、Gly の最安定構造(1.33D)においては、負の PA が得られたことから陽電子複合体を形成することで不安定化することが示された。このことから、Gly は HB 型構造において陽電子複合体を形成することが示唆された。

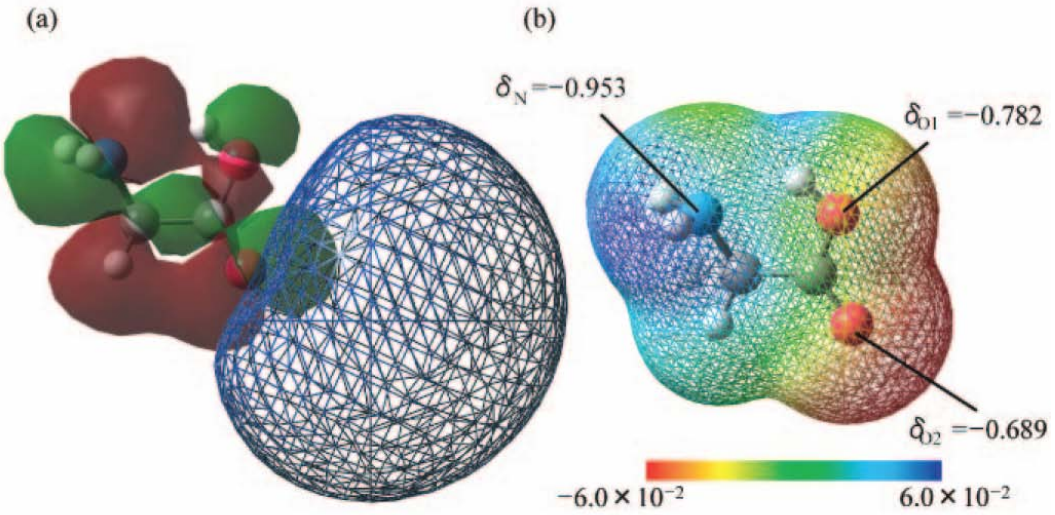


Figure 5. (a) The positronic molecular orbital and the electronic highest occupied molecular orbital (HOMO) of [Gly; e+] system in the hydrogen-bonded (HB) structure with Hartree-Fock (HF) level of the multi-component molecular orbital (MC-MO) method. Contours of isovalue 0.01 are drawn. The meshed region denotes the contour of the positronic orbital, while the red and green regions are of the positive and negative parts of the electronic HOMO, respectively. (b) The electrostatic potential (ESP) map of Gly in the HB structure. The intensity of ESP is coloured on electronic charge density surface with contours of isovalue 0.0004. The charges on nitrogen and oxygen atoms (*δ*) obtained with natural bond orbital (NBO) analyses are also shown.

図５(a)に、Gly の HB 構造に吸着した陽電子の陽電子軌道および HOMO 電子軌道を示した。陽電子は Gly のカルボキシル基の二重結合酸素の外側に、HOMO 電子軌道と比べ大きな分布を持つことがわかった。これは酸素原子の持つ非共有電子対からの引力が強くはたらいているためである。また、陽電子は大きく広がった分布を持つため、陽電子に対して斥力がはたらく水素原子がカルボキシル基の外側に存在していないことも理由として考えられる。図５(b)に Gly 親種の静電ポテンシャル(ESP)図を、窒素原子と二つの酸素原子における NBO 値と併せて示す。窒素原子上の NBO 値が大きいにもかかわらず、陽電子は酸素原子付近に大きく分布している様子がわかる。これは、原子と陽電子との相互作用が、近距離よりもむしろ長距離のためと考えられる。実際、ESP 図を見ると、陽電子結合サイトを理解するには、長距離相互作用の重要性が示唆される。

次に、計 20 種のアミノ酸分子の最安定構造および HB 構造における双極子モーメントと PA の解析を行った。20 種全てのアミノ酸分子は HB 構造において最安定構造よりも大きな双極子モーメントを持つことがわかった。また、最安定構造において正の PA が得られたのは Gln, His, Trp のみであったのに対し、HB 構造においては、20 種全てのアミノ酸分子に対して正の PA が得られた。

図６に、本研究で着目した 20 種類のアミノ酸分子の双極子モーメントと PA の相関図を示す(正の PA が得られたアミノ酸分子のみを示している)。この図から明らかなように、アミノ酸分子の双極子モーメントと陽電子親和力の間には強い相関関係がある、すなわち双極子モーメントが大きなアミノ酸分子ほど、大きな陽電子親和力を持つ事がわかる。また、本解析から得られた陽電子吸着に関する双極子モーメントの閾値は約 3.5 D であり、実際の極性分子に対する閾値は、単純なモデルによる予測値(1.625 D [2])よりも 2 倍以上大きい事がわかった。

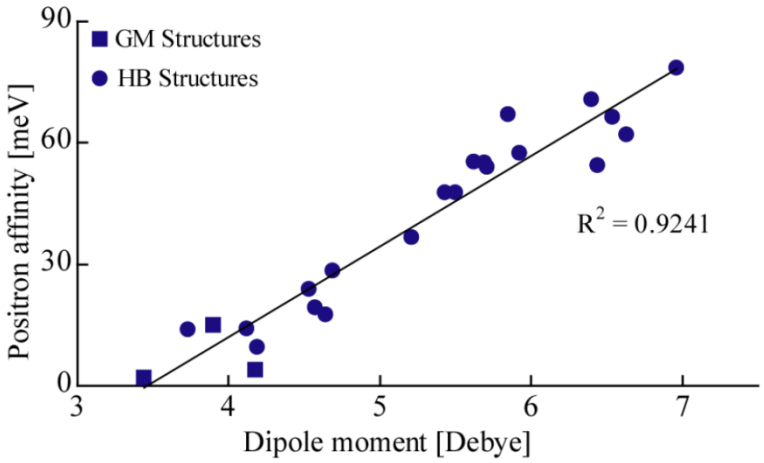


Figure 6. The correlation between dipole moment values (Debye) and positron affinity values (meV) of amino acid molecules. The solid circles and squares denote the hydrogen-bonded (HB) and global minimum (GM) structures, respectively. The correlation coefficient (R^2) in linear regression analysis is also shown.

【参考文献】

[1] M. J. Bakker, I. Compagnon, G. Meijer, G. Helden, M. Kabelac, P. Hobza, S. M. Vries, Phys Chem Chem Phys, 6, 2810-2815 (2004).
[2] J. Sponer, P. Jurecka, P. Hobza, J. Am. Chem. Soc., 126, 10142-10151 (2004).
[3] V. Zoete, M. Meuwly, J. Chem. Phys., 121, 4377-4388 (2004).
[4] K. Yagi, H. Karasawa, S. Hirata, K. Hirao, ChemPhysChem, 10, 1442-1444 (2009).
[5] K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, J. Chem. Phys., 132, 144108 (2010).
[6] M. Daido, A. Koizumi, M. Shiga, and M. Tachikawa, Theor. Chem. Acc. 130, 385-391 (2011).
[7] J. M. Rosenberg, N. C. Seeman, R. O. Day, A. Rich, J. Mol. Biol., 104, 145-167 (1976).
[8] O. H. Crawford, Proc. Phys. Soc. **91**, 279 (1967).
[9] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett. 350, 269-276 (2001).
[10] K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, **Eur. Phys. J. D** in press (2012).

４．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

北幸海（横浜市立大学生命ナノシステム科学研究科助教）

研究協力者：

小柳勝彦、大道雅史（横浜市立大学生命ナノシステム科学研究科 M2）

５．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

５．１．　発表論文

1. K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Vibrational enhancement of positron affinities for nonpolar carbon dioxide and carbon disulfide molecules: Multi- component molecular orbital study for vibrational excited states", **Int. J. Quant. Chem.** in press (2012).
2. J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Temperature dependence of self-assembled molecular capsules consisting of gear-shaped amphiphile molecules with molecular dynamics simulations", **Int. J. Quant. Chem.** in press (2012).
3. M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, "Bound states of positron with simple carbonyl and aldehyde species with configuration interaction multi-component molecular orbital and local vibrational approaches", **New J. Phys.**, *14*, 035004 (10pages) (2012).
4. K. Koyanagi, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Systematic theoretical investigation of positron-binding to amino acid molecules with ab initio multi-component molecular orbital approach", **Eur. Phys. J. D** in press (2012).
5. T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Quantum tautomerization in porphycene and its isotopomers: Path-integral molecular dynamics simulations", **Chem. Phys.**, *394*, 46-51 (2012).
6. N. Shimizu, T. Ishimoto, and M. Tachikawa, "Analytical optimization of orbital exponents in Gaussian-type functions for molecular systems based on MCSCF and MP2 levels of fully variational molecular orbital method", **Theor. Chem. Acc.** *130*, 679-685 (2011).
7. J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Role of CH-pi interaction energy in self-assembled gear-shaped amphiphile molecules: Correlated ab initio molecular orbital and density functional theory study", **Theor. Chem. Acc.** *130*,

1055-1059 (2011).

8. S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Quantum Proton Transfer in Hydrated Sulfuric Acid Clusters: A Perspective from Semiempirical Path Integral Simulations", **J. Phys. Chem. A**, *115*, 11486 - 11494 (2011).
9. K. Suzuki, M. Tachikawa, H. Ogawa, S. Ittisanronnachai, H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Isotope effect of proton and deuteron adsorption site on Zeolite-Templated carbon using path integral molecular dynamics", **Theor. Chem. Acc.** *130*, 1039-1042 (2011).
10. M. Daido, A. Koizumi, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the hydrogen-bonded structure of guanine-cytosine pair", **Theor. Chem. Acc.** *130*, 385-391 (2011).
11. Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. J. Needs, "*Ab initio* quantum Monte Carlo study of the binding of a positron to alkali-metal hydrides", **J. Chem. Phys.** *135*, 054108 (5pages) (2011).
12. A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "*Ab initio* path integral simulation of $AgOH(H_2O)$ ", **Int. J. Quant. Chem.** *112*, 136-139 (2011).
13. J. Koseki, Y. Kita, U. Nagashima, and M. Tachikawa, "Theoretical study of the reversible photoconversion mechanism in Dronpa ", **Procedia Comput. Sci.** *4*, 251-260 (2011).
14. J. Koseki, Y. Kita, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulation for irreversible feature of green fluorescent protein before and after photoactivation", **Chem. Lett.** *40*, 476-477 (2011).
15. M. Hatakeyama and M. Tachikawa, "*Ab initio* quantum chemical study on the mechanism of *exceptional behavior* of lysine for ion yields in MALDI - Role of vibrational entropic contribution in thermally averaged proton affinities -", **J. Mass Spectrometry**, *46*, 376-382 (2011).
16. K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa , H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential", **Comp. Theor. Chem.** *975*, 128-133 (2011).
17. M. Sugimoto, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Nuclear quantum effect on the dissociation energies of cationic hydrogen clusters", **Comp. Theor. Chem.** *975*, 31-37 (2011).
18. Y. Kita and M. Tachikawa, "Theoretical investigations of nuclear quantum effect on molecular magnetic properties based on multi-component density functional theory", **Comp. Theor. Chem.** *975*, 9-12(2011).
19. A. Koizumi, K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "A concerted mechanism between protron transfer of Zundel anion and displacement of counter cation", **J. Chem. Phys. (communication)**, *134*, 031101 (3pages) (2011).
20. S. Sugawara, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, and M. Tachikawa, "Theoretical study on mechanisms of structural rearrangement and ionic dissociation in the $HCl(H_2O)_4$ cluster with path-integral molecular dynamics simulations", **Chem. Phys. Lett.** *501*, 238-244 (2011).
21. M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, "Bound states of positron with nitrile species with configuration interaction multi-component molecular orbital approach", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, *13*, 2701-2705 (2011).
22. K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, and U. Nagashima, "Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics", **J. Alloys and Compounds**, *509*, 868-871 (2011).

23. 立川仁典, 北幸海,「Fixed-node quantum Monte Carlo for molecule」, 巨大分子系の計算化学, 34-38 (in Japanese) (2012).
24. 立川仁典, 北幸海,「陽電子束縛化合物の第一原理計算」, 日本物理学会誌, *67*, 33-36 (in Japanese) (2012).
25. 立川仁典, 北幸海,「新しい分子物理化学の確立―ポジトロニクス（陽電子技術）にむけて」, 化学（最新のトピックス）, *66*, 68-69 (in Japanese) (2011).

５．２．　招待講演（国際会議）

1. Masanori Tachikawa "Path integral simulation for hydrogen bonded systems: Protonic quantum nature and H/D isotope effect" ISOTOPES2011 (Provence-Alpes-Côte d'Azur, FRANCE, on June 20-24, 2011)
2. Masanori Tachikawa "Path Integral simulation for Hydrogen Bonded Systems: Protonic Quantum Nature and H/D Isotope Effect " 14th Asian Chemical Congress (Bangkok, Thailand, on 5-8 September, 2011)
3. Masanori Tachikawa "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds" 7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII) (Waseda, Tokyo, on 2-8 September, 2011)
4. Masanori Tachikawa "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds" XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI) (Kanazawa, Ishikawa, on 11-17 September, 2011)
5. Masanori Tachikawa "First-principles Calculations for Positron-attached Molecules" The Sixth General Meeting of ACCMS-VO (Sendai, Japan, on 10-12, Feb. 2012)
6. Masanori Tachikawa "Multi component molecular theory for hydrogen bonded systems and positronic compounds" The 4th French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry (Fukuoka, Japan, on 5-6, March 2012)
7. Masanori Tachikawa "Bound states of positron with nitrile species with several multi-component molecular theories " International Workshop on Positrons in Astrophysics (Murren, Switzerland, on 20-23, March 2012)

ナノ接合での非弾性電流、局所加熱、熱散逸の第一原理シミュレーション

First Principles Simulation of Inelastic Electric Transport, Local Heating, and Thermal Dissipation at Nano-contact

中村恒夫、浅井美博

H. Nakamura and Y. Asai

産業技術総合研究所ナノシステム研究部門計算科学領域

NRI, “RICS”, AIST

１．はじめに

本計画研究では、ナノ接合系での非平衡電気伝導に焦点をあて、I-V 特性に代表される電気伝導特性や伝導電子とイオン運動の相互作用ダイナミクスによる非弾性電流、局所発熱・ジュール熱と熱散逸を理解するための理論構築と第一原理計算手法の開発を行う。また発展させた手法を逐次プログラムに実装し、実在系に対するシミュレーションも行っていく。

具体的には、非平衡グリーン関数法と密度汎関数法の組み合わせ（NEGF-DFT）を軸に、bias-polarity による非平衡電子状態起因の電気伝導度変化や、散乱領域での伝導電子ーフォノン（vibron）相互作用による非弾性電流、局所加熱、基板電極への熱散逸といった素子の熱生成過程を atomistic に扱う。機構の解明だけでなく、機能性電子素子の設計にむけて適切な分子や電極材料の組みあわせを第一原理計算から探索していくことを可能とするよう、理論手法、計算プログラムを整備し、最終的には計算機科学分野および実験科学分野の研究者との連携により、ナノメートル・スケール構造体の形状と電子機能の複合相関及び物質創成の場における非平衡ダイナミクスの解明と、新機能を有するナノ構造体の提唱を行うことを目的とする。

２．概要

ナノ接合系の電気伝導計算を行う為には、半無限電極の電子状態と接合・架橋部分の電子状態を equal footing に扱い、電圧印加について適切な境界条件で Poisson 方程式を自己無同着に解かなければならない。その為、第一原理電気伝導計算では密度汎関数理論(DFT)に基づく非平衡グリーン関数法(NEGF)が一般的で、本研究もこれを採用する。しかし、従来の brute force な非平衡グリーン関数計算では、電圧がかかった場合の計算コストは非常に大きく、また、高精度な基底関数ーいわゆる「真面目な」第一原理計算ーをやればやるほど SCF 収束性の困難や、見た目上の SCF 終了による非物理的電極内部電場形成、負性抵抗(NDR)などシミュレーション結果に問題が生じる場合がある。

我々が提唱する手法は、zero-bias（平衡電子状態）計算をもとに、NEGF-SCF サイクルにおいて、“model chemistry” 概念に基づいた制限 SCF 空間を導入する。電子軌道緩和効果も取り込みながら、平衡状態の密度行列と非平衡状態の密度行列の差を修正していく独自のアルゴリズムを採用し、結果、計算コストが大幅に削減されるだけでなく、SCF が非物理的な解に到達してしまう場合は制限 SCF 空間が violate する為、計算モデルの適正も直接的に判定することができる。

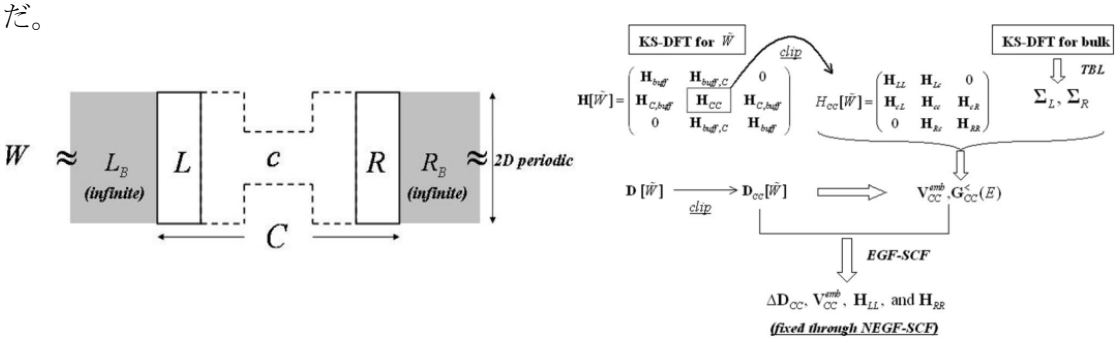
また、電子ーフォノン相互作用を最低次 Born 展開し、その計算でボトルネックとなる電子とフォノンエネルギーによる畳み込み積分を解析的積分とエネルギー平均化（エ

ネルギー粗視化）にわける計算方法－c-LOE 法－を共鳴・非共鳴トンネル伝導系双方の場合の架橋分子振動局所加熱や非弾性電流の第一原理計算に適用し、その有効性を実証してきた。c-LOE 法では、電子・フォノン両者の非平衡状態を比較的容易に扱え、かつ、電流をバリスティック、弾性散乱、実効的にエネルギー交換がおこる非弾性散乱項に自然にわけることができるため、シミュレーション結果がそのまま物理の解析に役立つ。現状では電極フォノンへの散逸は、単純なダンピングパラメータによって表し、また各振動モードは独立（非交差）としているが、その枠内で、モードごとにフォノン分散曲線から最適化されたパラメータを使用し、局所加熱だけでなく電極への熱散逸にもモード依存性を取り込むことができるよう拡張してきた。これらの計算手法は全て計算プログラム HiRUNE に実装を行っている。

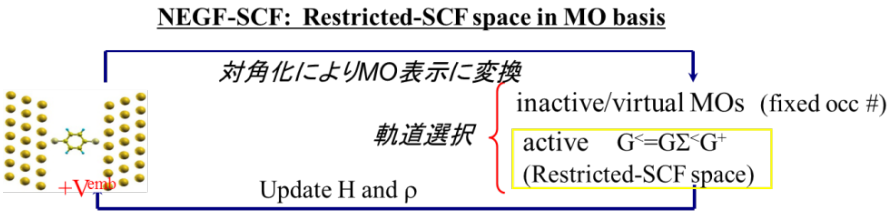
第一原理計算方法の開発、実装、ベンチマーク系への適用による計算効率や I-V 特性など基本物理量の計算チェックだけでは十分とはいえない。本研究では、高予測性だけでなく、第一原理計算データからナノ接合内部での電気伝導経路の特定や共鳴構造、第一原理計算からサイトモデルの再構築による非平衡電子状態での電子相関効果解析など、シミュレーションに基づく高解析性の発展も着目し、ユーティリティルーチンについても開発を推進した。また、理論・計算手法開発と同じウェートで、実在系への応用計算も積極的に行ってきた。精密計測実験との共同研究を推進し、pn 接合型 diblock 分子の整流性や、整流素子における非弾性電流の対称性といった問題に対して一定の成果を得ることができた。

３．効率的第一原理電気伝導計算の実装と金属/有機分子膜界面伝導のシミュレーション

HiRUNE の基本的アルゴリズムは、zero-bias での平衡電子状態による密度行列、ハートリーポテンシャルを基準にし、制限部分空間内のみのグリーン関数積分で非 zero-bias による応答部分のみを update する為の embedding 項の評価（図１）と、制限 SCF 空間内での分子軌道表示での NEGF-SCF 計算（図２）からなる。エンジンとなる DFT バンド計算は SIESTA を採用し、非平衡グリーン関数計算部分をモジュール化して組み込んだ。



（図１）平衡グリーン関数を規定する embedding 項計算スキーム



（図２）制限部分空間 SCF

有機分子半導体膜と金属界面での電気伝導特性は界面電子状態に非常に鋭敏であり、有機材料と電極金属材料の組み合わせによって I-V 特性は Ohmic から Shotcky 型まで変化する。これは、高効率エキシトン型太陽電池設計には必須な、電荷分離層材料設計など幅広い応用可能性をもっている。XAFS や STM による分子膜積層構造や金属との界面状態計測がなされている典型的有機分子膜として PTCDA 分子膜に着目した。電極との接合状態がどう伝導特性に反映されるのかを明らかにするため、Ag 電極と Al 電極について調べ、また PTCDA の膜層数を変化させ界面形成分子膜層と中間層が伝導特性をどう決定しているのかを第一原理伝導計算から明らかにした。Ag 電極では界面分子のπ軌道と Ag 表面との charge donation により Fermi 準位近傍の膜層数に応じた複数の LUMO 軌道が伝導性に寄与し Schotky 型の I-V 特性を示すのに対し、Al の場合は PTCDA の O 原子と Al が強い共有結合を形成してしまうため、軌道準位が Fermi 準位からスプリットし、Ohmic な振る舞いをすることが明らかになった。（図３）

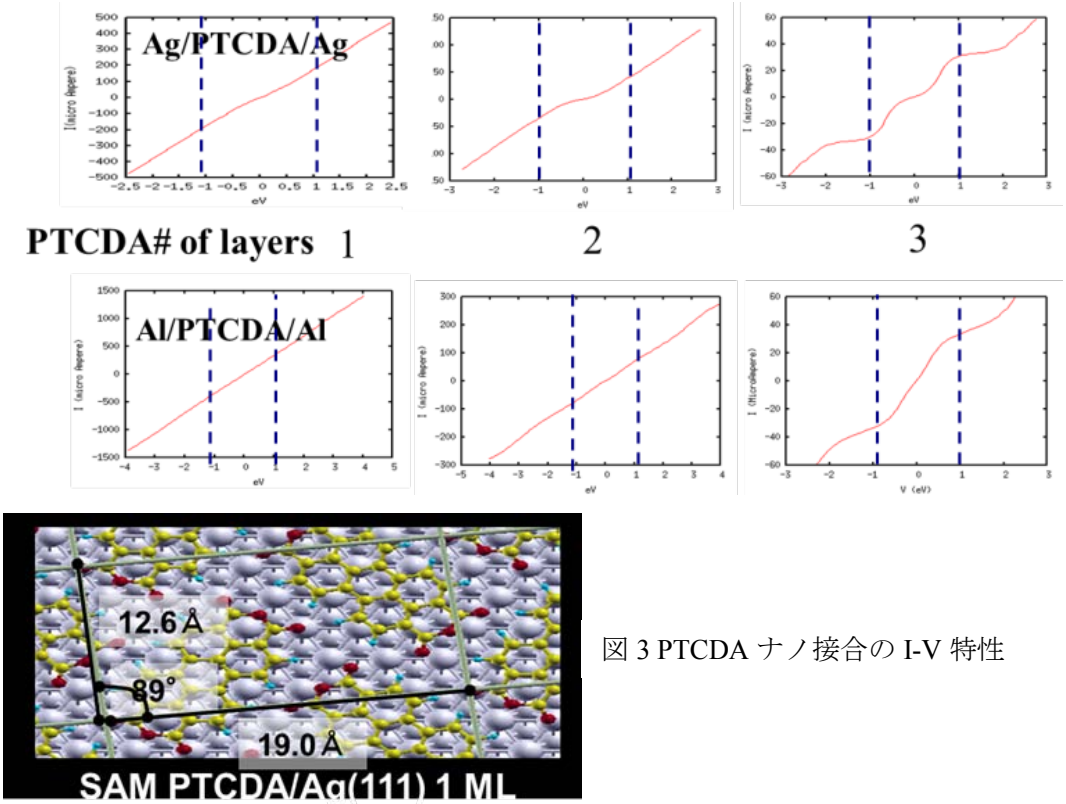


図 3 PTCDA ナノ接合の I-V 特性

４．電圧による非平衡電子状態がもたらす分子接合の整流理論と第一原理計算からの電気伝導性分子軌道理論の構築

分子－電極接合による分子素子のアイデアは、もともとは Aviram と Ratner (AR)が D-σ-A 構造分子の pn 接合の類似性から整流作用の可能性を指摘したことに始まっている。しかし、分子接合部分の酸化還元電位の違いによる、非平衡電子状態に焦点を当てた場合、順方向は n→p と pn 接合とは逆になり、電圧の閾値も高くなる(Ellenbogen-Love: EL)。近年の理論計算や実験から、D-σ-A 分子で計測される整流性は EL による機構が支配的だと結論されていた。

しかし、最近アリゾナ州立大学の NJ. Tao のグループが p 型分子ブロックと n 型分子ブロックを直接結合させた diblock 分子を合成、電極に配向性をコントロールした接合形成と I-V 計測を行い、pn 接合と全く同じ整流作用が低バイアス領域でもおこることが確認された。同研究グループとの共同研究で、我々は理論計算から diblock 型分子の整

流機構を明らかにすることを試みた。まず HiRUNE により I-V と微分コンダクタンスのバイアス依存性を詳細に計算し、低バイアス領域では実験と非常によく一致する整流効率を再現した。（図４）

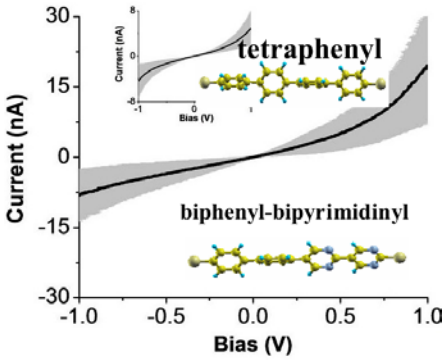
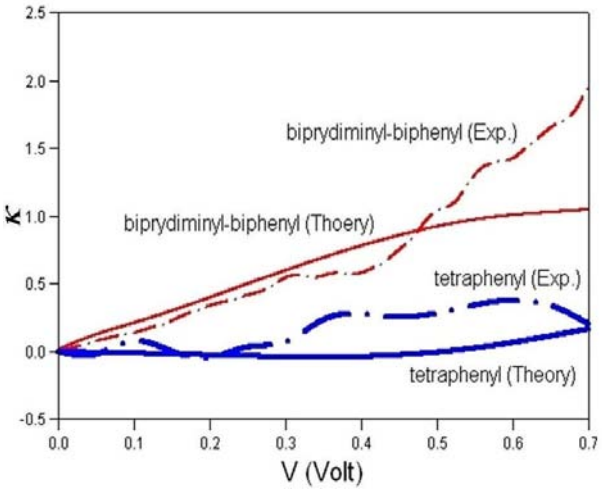


図４　pn 型 diblock 分子の整流性



分子接合の伝導を理解するには、非平衡電子状態での接合部分の分子軌道表示で透過波の散乱共鳴状態を定量的に評価すればよい。散乱共鳴は S 行列の行列式 $\det \mathbf{S}(E)$ を評価すればよいが、分子軌道表示で、かつ透過波のみの共鳴構造を S 行列の数値計算から求めるのは現実的ではない。そこで、本研究では Feschbach の有効ハミルトニアン理論により射影分子軌道表示での透過係数共鳴表式を導出し、第一原計算から得られる非平衡グリーン関数とハミルトニアンを用いて、これを定量評価することで、伝導性分子軌道理論からナノ接合での電気伝導を解析した。結果、今回の diblock 分子では低バイアス領域での伝導性軌道が順方向では HOMO であるのに対し逆方向では電極表面と分子軌道位相の非平衡応答により軌道混成が阻害され、結果エネルギー的には損である HOMO-1 が伝導性軌道になるため非対称電流が生じることを明らかにした。さらに有効ハミルトニアンを部分対角化することで、接合電子状態を印加電圧による電場効果を含め繰り込んだサイトエネルギーダイアグラムを第一原理計算から導出することも可能である(図５)。このサイトモデルから逆に extended Hubbard 模型を作りこれに非平衡での GW 計算(screened RPA)を適用して電圧による非対称電流が電子相関により enhance される可能性を示すことにも成功した。

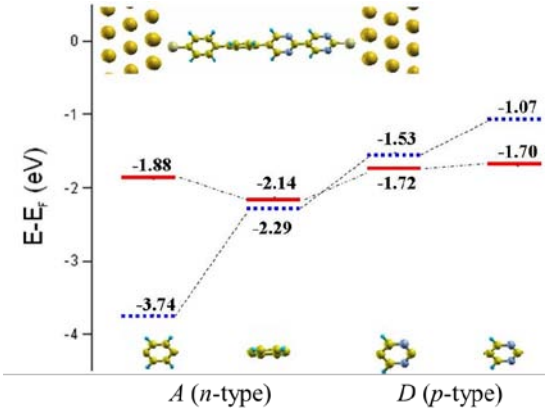


図５　有効ハミルトニアンから構築されるサイトエネルギーダイアグラム

５．c-LOE法による電子－フォノン散乱効果と非弾性電流の第一原理シミュレーション方法の開発と拡張

電子－フォノン相互作用がある場合は非平衡グリーン関数に対し、Self-consistent Born 近似を行うのが弱結合では良い近似であるが、電子とフォノンのエネルギーグリ

ッドに数値積分（畳込み積分）が必要になる。イオンの質量は電子に比べずっと大きいため、第一原理計算をナノ接合で行うのは困難である。また非弾性電子トンネル分光(IETS)ではフォノン共鳴領域で鋭いピークを持つため、振動の帰属をシミュレーションから得るのに必要な解像度を得るためには、電圧についても微少量を変化させながらその都度計算を行い I-V をプロットする必要がある。そこで、概要で述べたような最低次 Born 近似に基づく c-LOE 法を拡張し、分子接合系における非弾性電流と、架橋分子振動(vibron)の局所加熱の第一原理シミュレーションを実装してきた。

今年度は、各振動モードのフォノングリーン関数に対し電極への緩和をモード依存のパラメータとして導入した。自己エネルギー計算では 0 次の遅延グリーン関数は電極への熱緩和パラメータにより Lorenzian となるため、この部分は積分領域を限定した上で数値積分を行う様に方法を改良した。そのため局所加熱の立ち上がりの slope や IETS のスペクトル幅にもモードに依存した（パラメータとしてではあるが）電極への熱散逸効果を反映させることができる。また、direct access file に振動モードごとの電子ーフォノン相互作用を疎行列を super cell に対し保存することで、電子ーフォノン相互作用についてもその都度 k-点サンプルできるようにした。各振動モードは以下の形に書き表される。

$$N_\alpha = \frac{T_\alpha^{\mathrm{in}}(E_F)F_\alpha(V,T) + \left\{T_\alpha^{\mathrm{inL}}(E_F) + T_\alpha^{\mathrm{inR}}(E_F)\right\}\Omega_\alpha N_{BE}(\Omega_\alpha,T) + 2\eta N_{BE}(\Omega_\alpha,T)}{4(T_\alpha^{\mathrm{ch}}(E_F)\Omega_\alpha + \eta/2)}$$

図 6 にベンゼンジチオール分子接合の局所加熱について、熱散逸効果を 0 とした極限で、局所加熱のモード依存性を示すため、電流による振動励起を Bose-Einstein 分布に map することで振動モードごとの「励起温度」の電圧依存性計算の結果を挙げておく。

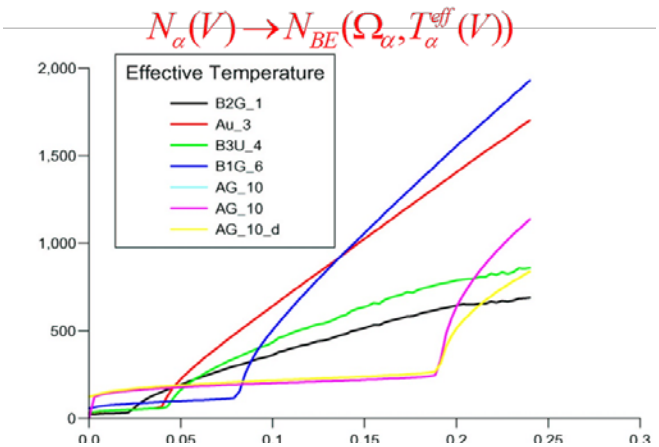


図 6 各振動モードの非弾性電流による励起

６．整流性をもつ分子ナノ接合での非弾性電流の電圧依存性のシミュレーション

bias-polarity に対し非対称電流が生じる場合、Ohmic 伝導での単純化された理論では非弾性電流の整流比は電流の整流比の 2 乗に比例する。しかし、同じく Tao のグループによる diblock 分子の IETS 計測から、特に強度が大きい rigid な分子振動（finger print）で IETS 強度はバイス依存性がほとんどないという結果が得られた。HiRUNE を用いて第一原理計算から finger print モードの帰属を行い、その IETS 強度が電圧について対称的になることを明らかにした。非弾性電流の伝導性分子軌道と、この伝導性軌道表示による電子ーフォノン結合定数評価より、整流素子での対称的非弾性電流の可能性を理論的に示すことができた。（図 7）

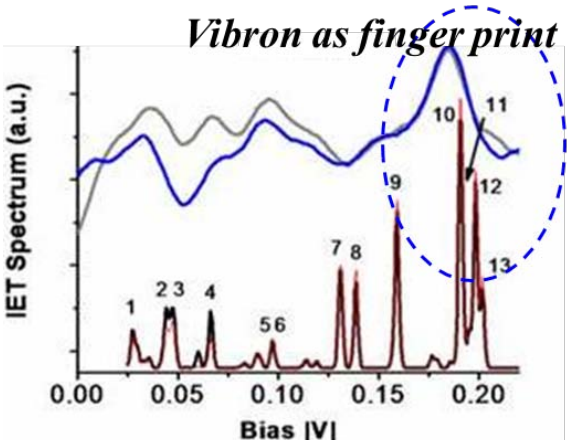


図 7 pn 接合型 diblock 分子の IETS
(負の電圧については IETS の符号を反転している)

７．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

浅井美博（産業技術総合研究所）

８．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) T. Ohto, K. Yamashita, and H. Nakamura,“First-principles study of electronic structure and charge transport at PTCDA molecular layers on Ag(111) and Al(111) electrodes”, Phys.Rev. B **84** 045417 (2011)
2) Y. Asai, H. Nakamura, J. Hihath, C. Brout, and NJ. Tao,“Electron correlation enhancement of the diode property of asymmetric molecule”, Phys. Rev. B **84** 115436 (2011)
3) J. Hihath, C. Bruot, H. Nakamura, Y. Asai, and NJ. Tao, “Inelastic Transport and Low Bias Rectification in a Single Molecule Diode”, ACS Nano **5** 8331 (2011) .
4) H. Nakamura, Y. Asai, J. Hihath, C. Bruot, and NJ. Tao, “Switch of conducting orbital by bias-induced electronic contact asymmetry in bipyrimidinyl-biphenyl diblock molecule: Mechanism to achieve pn directional molecular diode”J. Phys. Chem. C **115** 11931 (2011)
5) 中村恒夫 “分子電気伝導、電子－フォノン散乱の理論と第一原理計算”表面科学 **32** 622 (2011)
6) 浅井美博, 中村恒夫, 島崎智実 “分子エレクトロニクス基礎理論の最近の進展ー熱散逸を伴う非平衡伝導問題を中心にしてー” 固体物理 **46** 777 (2011)
7) D. Sung, J.-I. Iwata, ``Structural stability and energy bands of Si nanowires along [110] direction" Proc. 30th Int. Conf. Physics on Semiconductros (Seoul, July 26 - 30, 2010).

招待講演

1) 中村恒夫 “分子素子の理論的背景” 国際高等研究所研究プロジェクト「単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」国際高等研 2011年9月24日
2) H. Nakamura “Theory of Molecular Rectification: Collaboration with First Principles

Calculations and Experiments” China-Japan Joint Symposium on Current and Future Molecular Electronics、Nanjin, China Oct.24-26 2011.

3) 中村恒夫, “第一原理シミュレーションによる実在系分子伝導理論”第９２回日本化学会春季年会　特別企画講演「分子デバイスと次元制御空間」慶應大学日吉キャンパス2012年3月28日

ファン・デル・ワールス密度汎関数の開発と応用

Development and application of the van der Waals density functional

濱田幾太郎

Ikutaro Hamada

東北大学　原子分子材料科学高等研究機構

WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University

１．はじめに

今日、局所密度近似(LDA)あるいは一般化密度勾配近似(GGA)を用いた密度汎関数理論（DFT）に基づく電子状態計算手法が、原子・分子や固体、さらには表面や界面の理論的研究手法として幅広く用いられている。しかしながら LDA や GGA はファン・デル・ワールス(vdW)力を正確に記述できないことがよく知られている。量子化学の分野では MP2 法や Coupled-cluster 法などの高精度計算手法が確立されており、それらの手法を用いることで分子間の vdW 力を正確に記述することが可能である。しかしながらその計算コストは極めて高く、凝集系の計算には適していない。

本研究課題では、経験的パラメータを用いることなく共有結合と vdW 力をシームレスに記述することが可能な、Dion らによって開発された vdW 密度汎関数(vdW-DF)[Dion *et al*., Phys. Rev. Lett **265**, 353 (2004)]を用いた計算コードの実装を推進する。また Román-Pérez と Soler により提唱された非局所相関項の効率的計算手法[Román-Pérez and Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102(2009)]を導入することで、高速な vdW-DF 計算を可能にする。さらに非局所相関ポテンシャルを計算し、自己無撞着な vdW-DF 計算を行い、ヘルマン・ファンマン力を用いることで、vdW-DF の枠内での構造最適化、分子動力学計算を可能にする。自己無撞着な vdW-DF を用いた、LDA/GGA を補完する、高速かつ実用的なシミュレーターの開発と応用が本研究課題の目的である。さらに、Dion らによるオリジナルの vdW-DF は LDA/GGA の vdW 力の記述を大幅に改善するものの、計算精度が十分ではないことも分かってきている。例えば金属表面上の分子吸着について、吸着距離の過大評価、またそれに由来する実験とは大きく異なる界面電子状態や仕事関数変化の予測などの問題も指摘されている。本研究では効率的 vdW-DF プログラムの開発と平行して、より精度の高い vdW-DF を開発することも目的とする。開発したシミュレーターは主に vdW 力が重要であり、なおかつ基礎及び応用面でも興味深い、有機分子結晶、炭素系物質群、有機分子／金属、あるいは水／金属界面を中心に適用計算を行い、これらの物質群の物性のより深い理解を目指す。

平成 23 年度は Román-Pérez と Soler による非局所相関項の計算手法と自己無到着 vdW-DF を平面波･擬ポテンシャルコード STATE へ実装するための準備を行いながら、これまでに提唱した高精度 vdW-DF の吸着系や有機分子結晶への適用計算を行い新しい汎関数の精度の検証を行ってきた。また水／金属界面の vdW-DF の枠内での記述を改善するための簡便な方法も提案し、典型的な氷薄膜（いわゆる氷バイレイヤー）の金属表面への吸着問題に適用した。vdW-DF 計算における擬ポテンシャルの影響についても、いくつかの系を用いて調査を行った。さらに、非経験的 vdW-DF に加え、分子性結晶のための半経験的手法（DFT-D*）を幾つかの代表的な水素貯蔵物質に適用し、その計算精度の検証も行った。

２．ファン・デル・ワールス密度汎関数

Dion らによって開発されたファン・デル・ワールス密度汎関数（vdW-DF）における交換相関汎関数は以下のように記述される。

$$E_{\mathrm{xc}} = E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}} + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LDA}} + E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{nl}}$$

ここで$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}}$は GGA における交換エネルギー汎関数、$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{LDA}}$は LDA での相関エネルギー汎関数、そして$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{nl}}$は以下で与えられる完全に非局所な相関エネルギー汎関数である。

$$E_{\mathrm{c}}^{\mathrm{nl}} = \frac{1}{2}\iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})\phi(d,d')n(\mathbf{r}')$$

$\phi(d,d')$は、$\mathbf{r}$における電荷密度$n(\mathbf{r})$、密度勾配の絶対値$|\nabla n(\mathbf{r})|$、そして$d = |r-r'|q_0(n(\mathbf{r}),|\nabla n(\mathbf{r})|)$、$d' = |r-r'|q_0(n(\mathbf{r}'),|\nabla n(\mathbf{r}')|)$に依存するファン・デル・ワールス核と呼ばれ、断熱接続・揺動散逸定理、フルポテンシャル近似、S 展開、プラズモン・ポール近似など、ある物理的制約条件を満たすように決定された関数である。またq_0は$\mathbf{r}$における勾配補正した LDA 交換相関エネルギー密度に比例する関数である。Dion らのオリジナルの vdW-DF では$E_{\mathrm{x}}^{\mathrm{GGA}}$として、非物理的な交換項に由来する引力的相互作用のない、revPBE 交換エネルギー汎関数が採用されている。revPBE 交換エネルギー汎関数は主に vdW 力により結合した小分子二量体などでは比較的精度が良いが、一般的には Pauli 斥力を過大評価しており、結合距離を過大評価することが知られている。また非局所相関汎関数も vdW 漸近領域では精度が良いが、平衡位置近傍での vdW 引力を過大評価することも分かっている。我々の先行研究において、Cooper による交換エネルギー汎関数（C09）[Cooper, Phys. Rev. B **81**, 161104(R) (2010)]と、Lee らによる vdW-DF2[Lee, *et al*, Phys. Rev. B **82**, 081101(R) (2010)]の非局所相関汎関数を用いた vdW-DF（vdW-DF2^{C09x}/vdW-DF2-C09）が、グラファイト、六方晶ホウ化窒素などの層状物質や、単層グラフェンの金属表面上での基板に依存した吸着状態を精度良く記述できることを示した[Hamada and Otani, Phys. Rev. B **82**, 153412 (2010)]。本研究課題では主に vdW-DF2^{C09x}/vdW-DF2-C09 を用いて開発と応用を進める。

３．金（111）表面上の中性および負に帯電したC_{60}についての vdW-DF による研究

フラーレン（C_{60}）は Joachim と Gimzewski による単一分子増幅器[Joachim and Gimzewski, Chem. Phys. Lett. **265**, 353 (1997)]や Park らによる単一分子トランジスター[Park *et al*., Nature **407**, 57 (2000)]などの報告により、分子エレクトロニクスデバイスの構成要素として注目を集めており、単一C_{60}トランジスターにおいてクーロンブロッケード、フランク・コンドンブロッケード、近藤効果など興味深い現象が数多く報告されている。このような単一分子トランジスターにおける現象を理解するためには電極表面とC_{60}の界面構造と界面電子状態の知見が不可欠である。本研究では vdW-DF 用いて、金（111）表面上に吸着したC_{60}の吸着構造と電子状態のシミュレーションを行った。GGA-PBE と幾つかの vdW-DF を用いて吸着エネルギーと構造を試した結果、C_{60}の金表面への吸着とC_{60}間の相互作用には vdW 力が不可欠であること、また vdW-DF2^{C09x}が実験値に最も近いC_{60}の吸着エネルギーを与えることが分かった（図 1）。さらに一般にC_{60}は金表面に物理吸着していると考えられているが、電子状態の詳細な解析の結果、C_{60}の最低非占有分子軌道と基板波動関数の混成により、弱い共有結合様の界面準位が形成されていることを明らかにした。

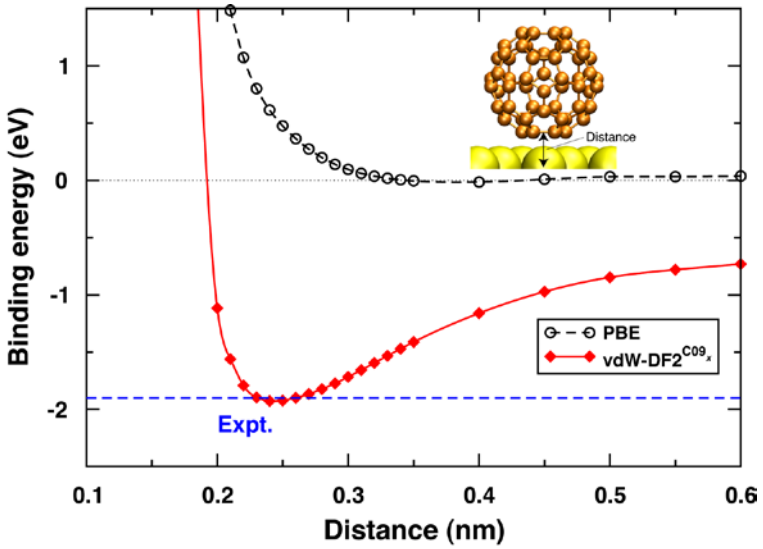


図 1 ：PBE-GGA（黒線）と vdW-DF2^{C09x}（赤線）用いて計算した金(111)上における吸着距離の関数として計算した C_{60} のバインディングエネルギー。バインディングエネルギーには C_{60}-基板、C_{60}-C_{60} 相互作用が含まれている。実験値を青線で示している。

さらに（ゲート電圧印加により）帯電した表面上の C_{60} の計算方法を提案し、金(111)電極上の C_{60} に適用した。その結果、負に帯電した C_{60} は斥力的相互作用により中性のものに比べて電極表面から離れることが分かった（図 2)。電子状態の解析の結果、負に帯電した C_{60} と金属表面の斥力的相互作用は、過剰電子が金属と C_{60} で構成される界面状態の非結合性軌道を部分的に占有することによるパウリ反発に由来することが分かった。この結果は、帯電した分子が鏡像電荷との引力的相互作用により金属表面に近づくという直感的な描像と相反するものであり、金表面上の C_{60} の吸着状態における軌道混成の重要性を示す結果である。

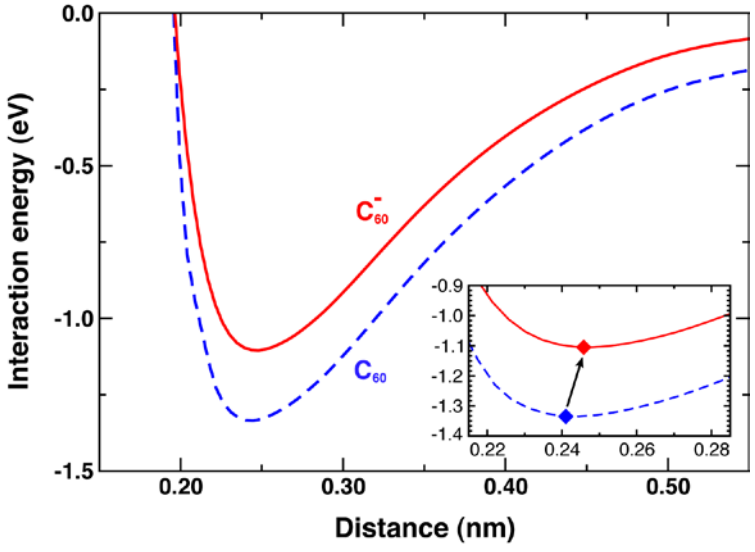


図 2： vdW-DF2^{C09x}（赤線）用いて計算した金(111)上における吸着距離の関数として計算した中性（C_{60}）と負に帯電した C_{60}（C_{60}^-）のバインディングエネルギー。

４．ファン・デル・ワールス密度汎関数計算における擬ポテンシャルの影響

vdW-DF 計算の多くは擬ポテンシャル、あるいは projector augmented wave 法により生

成されたポテンシャルを用いて計算が行われている。Dion らによって開発された当初、vdW-DF 計算は GGA に対する摂動という形で行われており（post-GGA vdW-DF）、用いた擬ポテンシャル（擬ポテンシャルを生成する際に用いる密度汎関数）の自己無撞着計算結果への影響はこれまでに考慮／報告されていない。本研究テーマでは、擬ポテンシャル生成、あるいは自己無撞着計算の両者について vdW-DF 計算が可能な SIESTA コードを用いて、自己無撞着計算結果に与える擬ポテンシャルの影響を調べた。具体的には、GGA-PBE と vdW-DF により生成した擬ポテンシャルを使用し、自己無撞着 vdW-DF 計算を行った。ベンゼン分子、グラファイト、ベンゼン分子の吸着したグラファイト表面の計算を行い、構造、エネルギー、電子状態についての比較を行ったところ、PBE 擬ポテンシャルを用いた vdW-DF 計算ではバインディングエネルギーを僅かに過大評価するものの、平衡位置における幾何学構造と電子構造は用いた擬ポテンシャルに依らずほぼ同じであることが分かった。また vdW-DF により得られた平衡構造で GGA-PBE 計算を行ったところ、vdW-DF のそれとほぼ同じ電子状態を得ることができた。この結果はこれまでの post-GGA vdW-DF によるアプローチの正当性を示すものである。

５．半経験的ファン・デル・ワールス力補正とその適用

DFT-GGA 計算において vdW 力補正を行う簡便な方法として、DFT-D と呼ばれる原子間距離の六乗に比例する二体間相互作用を付加する方法が一般的である。特に Grimme によって提案された方法[Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006)]がその簡便さと精度の良さから幅広く用いられている。しかしながら、Grimme の方法は一般に分子性結晶の格子定数を過小評価し、凝集エネルギーを過大評価することも分かってきている。そのため、分子性結晶のために最適化された DFT-D (DFT-D*)が提案されている[Civalleri, *et al*., Cryst. Eng. Comm. **10**, 405 (2008)]。DFT-D*は Grimme により提案された原子種に依存する vdW 半径を修正したものである。我々は DFT-D / DFT-D*を水素貯蔵物質として有望視されている ammonia borane 結晶に適用し、DFT-D*を用いることで、実験により得られた結晶構造を精度良く再現することを示した。また、イオン性の強い $NaBH_4$ 水和物結晶についても DFT-D*を用いて計算を行ったが、その場合は vdW 力を過大評価し、結晶構造は実験値に比べて過小評価する傾向にあることが分かった[Hamada, Yamauchi, and Oguchi (unpublished)]。異なる様式の化学結合が混在するような系においては経験的パラメータを含まない vdW の使用が望まれるが［実際、vdW-DF2^{C09x} はこれらの物質の平衡格子定数も精度よく計算している］、vdW 力が支配的な分子性結晶については、DFT-D*が簡便かつ実用的な補正方法の選択肢の一つであると考えられる。

６．まとめ

本報告ではvdW-DF2^{C09x}の応用として、金(111)表面上に吸着した中性および負に帯電したC_{60}の吸着状態の計算結果を示した。またvdW-DF計算における擬ポテンシャルの影響について調べた結果を報告した。さらに簡便にvdW力を補正して分子性結晶の構造を精度良く計算することが可能な半経験的DFT-D*とその結果を示した。vdW-DF2^{C09x}は吸着系だけでなく有機分子結晶についても精度良い計算が可能であることが分かってきており、今後は応用計算を推進し、様々な系について、より系統的に計算精度の評価を行っていく予定である。

７．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) I. Hamada M. Araidai, and M. Tsukada, ``Origin of nanomechanical motion in a single-C_{60} transistor", Phys. Rev. B **85**, 121401(R) (2012).

2) I. Hamada and S. Meng, ``Water wetting on representative metal surfaces: Improved description from van der Waals density functionals", Chem. Phys. Lett. **521**, 161-166 (2012).

3) K. Yamauchi, I. Hamada, H. Huang, and T. Oguchi, ``Role of van der Waals interaction in ammonia borane", Appl. Phys. Lett. **99**, 181904 (2011).

4) I. Hamada and S. Yanagisawa, ``Pseudopotential approximation in van der Waals density functional calculations", Phys. Rev. B **84**, 153104 (2011).

5) I. Hamada and M. Tsukada, ``Adsorption of C_{60} on Au(111) revisited: a van der Waals density functional study", Phys. Rev B **83**, 245437 (2011).

招待講演

1) I. Hamada, ``Adsorption of C_{60} on metal surfaces: A density-functional theory study", I. Hamada, 大阪大学産業科学研究所学内共同研究研究会 ～電子状態計算の発展に向けて～、（神戸市、2012年02月23日-24日）

2) I. Hamada, ``Role of van der Waals forces in hydrogen-bonded solids", Workshop on Physics of Hydrogen in Materials, (Osaka, 2012.01.30-31)

高強度パルス光の伝播を記述する
マルチスケール・シミュレータの開発

Development of multiscale simulator describing
Propagation of high intensity pulse light

矢花一浩

K. Yabana

筑波大学計算科学研究センター

Center for Computational Sciences, University of Tsukuba

１．はじめに

本研究は、超短パルス光と物質の相互作用を第一原理計算により記述する汎用のシミュレーション法を開発することを目的としている。光が物質に照射する際の光電磁場のダイナミクスは、通常はマクスウェル方程式により記述され、光と物質の相互作用は振動数を変数に持つ誘電率ε(ω)を用いて採り入れられる。ところが最近の光科学のフロンティアでは、この振動数を変数に持つ誘電率では記述することができない状況下での発展が著しい。例えば以下のような場合がある。

1. ナノサイズの物質と光の相互作用では、誘電応答の空間に関する非局所性を考慮することが必要になる。
2. フェムト秒以下のパルス長を持つ超短パルス光に対しては、振動数ではなく時間を変数とし、時間に関する非局所性（遅延）を考慮した誘電応答を考えることが必要になる。
3. 高強度な光と物質の相互作用では、光電場による電子応答の非線形性が重要になる。摂動展開が可能な領域であれば、非線形分極率を用いた記述が可能であるが、摂動展開がもはや有効ではなくなる極めて高強度な領域での応用も多い（例えばレーザー加工）。また、高強度超短パルス光に対しては時間領域での摂動展開が必要とされるため、振動数を変数に持つ非線形分極率による記述には限界がある。

本計画では、上記の２及び３に該当する場合に有効となる、光と物質の相互作用を記述する汎用のシミュレーション法を開発することを目的としている。光電場の強度が大きく電子ダイナミクスの非線形性が著しくなると、もはや電子のダイナミクスに対して量子力学の摂動論を用いることができなくなり、マクスウェル方程式と時間依存シュレディンガー方程式を結合して解くことが必要になる。一方、両者を結合する場合には、光の波長のスケール（μm）と電子ダイナミクスの空間スケール(nm 以下)が大きく異なるため、マルチスケールによる記述が必要とされることに注意が必要である。

本年は、電子ダイナミクスに対して時間依存密度汎関数理論を用い、時間依存コーン・シャム方程式とマクスウェル方程式を結合した基本的な枠組みの構築を行い、Si 結晶に直線偏光が垂直入射するという最も単純な場合について数値計算を遂行し、文献[1]にまとめた。本報告では、文献[1]の内容を中心に紹介する。

２．基本方程式を導く考え方

電子と電磁場のダイナミクスを記述する上で我々は、電磁場に関しては古典的に扱い、電子に関しては時間依存密度汎関数理論に基づき量子論的に扱うことから出発することにする。すると、電磁場に関してはポテンシャルに対する次のマクスウェル方程式と

等価な方程式を用いることになる。スカラーポテンシャルを 0 ととるゲージを用いることにして（このようなゲージの取り方は常に許される）、ベクトルポテンシャルに対する方程式は、

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{\nabla}\vec{A} = 4\pi e\left(n_{ion}-n\right),\\
&\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2}-\nabla^2\vec{A}+\vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right) = -\frac{4\pi e}{c}\vec{j}.
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

で与えられる。右辺に現れるのは電荷密度と電流密度である。これらはミクロなスケールの方程式である。次に、入射光の波長がμm のオーダーであるとし、物質の電磁気学で通常行われる粗視化によりマクロなマクスウェル方程式が導かれることを仮定しよう。

$$
\begin{aligned}
&-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\vec{\nabla}_{\mathbf{R}}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t) = -4\pi e N_{\mathbf{R}}(t),\\
&\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)-\vec{\nabla}^2_{\mathbf{R}}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)+\vec{\nabla}_{\mathbf{R}}\left(\vec{\nabla}_{\mathbf{R}}\cdot\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)\right) = -\frac{4\pi e}{c}\vec{J}_{\mathbf{R}}(t)
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

ここで、**R** は巨視的座標を表し、$N_{\mathbf{R}}$、$J_{\mathbf{R}}$ は巨視的電荷密度と巨視的電流密度を表す。巨視的電磁場に関しては、これが我々の解くべき基礎方程式である。この巨視的電磁場の方程式を解くためには、巨視的空間の各点において、ベクトルポテンシャル $A_{\mathbf{R}}(t)$が与えられたときに、巨視的電荷密度と巨視的電流密度をどのようにして求めるかを定めることが必要である。我々はこのために、微視的空間スケールでの電子ダイナミクスを解くことにする。

この微視的ダイナミクスに関し、我々はいくつかの物理的な仮定を置くことになる。まず、巨視的空間の各点において、微視的な電子のダイナミクスを独立に扱うことができることを仮定する。すなわち、我々は巨視的座標 **R** 毎に独立に Kohn-Sham 軌道$\psi_{i,\mathbf{R}}(r,t)$を用意する。ここで、r は巨視的座標 **R** 周辺の微視的座標を表す。そして、異なる巨視的座標に属する Kohn-Sham 軌道どうしが直接相互作用を行うことはないとし、相互作用は巨視的ベクトルポテンシャル $A_{\mathbf{R}}(t)$を介してのみ行われるものと仮定する。この仮定は、光の波長程度の巨視的距離だけ離れた電子の間では、多体電子相関や電子非弾性散乱などの効果が重要となり、量子力学的な干渉の効果が表れないと仮定することに対応するものと考えられ、通常の巨視的マクスウェル方程式の導出においても仮定されるものである。

次に、巨視的電荷分布 $N_{\mathbf{R}}(t)$は時間的に変化しないものと仮定する。この仮定は、実際後に述べる直線偏光のパルス光が物質表面に垂直に入射する場合には満たされるものであるが、巨視的電流密度が横成分のみ持つことを仮定することと同等であり、その結果巨視的ベクトルポテンシャル $A_{\mathbf{R}}(t)$もまた横成分しか持たないことになる。５章において、この仮定を外す場合に考慮すべき事項に関して若干の補足を述べる。

次に、微視的空間スケールではベクトルポテンシャル $A_{\mathbf{R}}(t)$は空間的に一様とみなせるものと仮定する。この仮定は、巨視的ベクトルポテンシャルを粗視化により求めたことから妥当なものであると考えられる。この仮定により、巨視的空間の各点 **R** における電子ダイナミクスは空間的に一様な（長波長極限での）時間変化する電場により生じることとなり、以下で述べるように各時刻でブロッホの定理を用いることが可能になる。

最後に、巨視的ベクトルポテンシャルを差し引いた残りの微視的ポテンシャルに関し、電子ダイナミクスに及ぼす横成分は無視でき縦成分のみを考えれば良いことを仮定する。この仮定により、巨視的座標の各点においてゲージの取り方を変えると、微視的ベクトルポテンシャルを用いる代わりに巨視的座標 **R** に依存する微視的スカラーポテンシャル$\phi_{\mathbf{R}}(r,t)$を用いた記述が可能になる。

以上の仮定のもとで、軌道に対する時間依存 Kohn-Sham 方程式は次のように書くことができる。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)=\left\{\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla_{\vec{r}}+\frac{e}{c}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)\right)^2-e\phi_{\mathbf{R}}(\vec{r},t)+\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}\right\}\psi_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t) \quad (3)$$

ここで、微視的空間スケールでの巨視的ベクトルポテンシャル $A_{\mathbf{R}}(t)$の変化を無視したことにより、巨視的座標 **R** の各点そして各時刻において、ブロッホの定理が成り立つ。その結果、以下で定義される電子密度と電流密度は、ともに結晶格子の並進不変性を持つ。

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{R}}(\vec{r},t)&=\sum_i|\psi_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)|^2 \\ \vec{j}_{\mathbf{R}}(\vec{r},t)&=\frac{1}{2m}\sum_i\ \left\{\psi^*_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)\left(-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}+\frac{e}{c}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)\right)\psi_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)\right. \\ &\quad\left.-\psi_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)\left(i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}+\frac{e}{c}\vec{A}_{\mathbf{R}}(t)\right)\psi^*_{i,\mathbf{R}}(\vec{r},t)\right\} \end{aligned} \quad (4)$$

巨視的電荷密度と電流密度は、上記の電子密度と電流密度を単位胞の体積で平均すれば得られる。（2）式で必要となる巨視的カレントに関しては、次式で与えられる。

$$\vec{J}_{\mathbf{R}}(t)=\frac{1}{\Omega}\int_\Omega d\vec{r}\vec{j}_{\mathbf{R}}(\vec{r},t) \quad (5)$$

微視的スカラーポテンシャルは、次のポアソン方程式を解いて得られる。

$$\nabla^2_{\vec{r}}\phi_{\mathbf{R}}(\vec{r},t)=-4\pi\left(en_{ion,\mathbf{R}}(\vec{r})-en_{\mathbf{R}}(\vec{r},t)\right) \quad (6)$$

以上が解くべき方程式に対する基本的な考え方であるが、結局電磁場に対する方程式（2）と電子軌道に対する方程式（3）を結合して解くことになる。その際、（2）式から得られる巨視的ベクトルポテンシャルが（3）式の入力となり、（3）式を解き、（4）（5）式で得られる巨視的電流密度が（2）式の入力となる。

上記の枠組みと、通常の巨視的マクスウェル方程式に基づく光電磁場の記述の関係を述べておこう。電子ダイナミクスを記述する時間依存 Kohn-Sham 方程式（3）に対して摂動論を用いると、（5）式から得られる巨視的電流密度と（2）式に現れる巨視的ベクトルポテンシャルは、電気伝導度$\sigma(t)$を用いて関係づけられることになる。

$$J_{\mathrm{R}}(\mathrm{t})=-\frac{1}{c}\int^t\sigma(t-t')\frac{\partial A_{\mathrm{R}}(t')}{\partial t'} \quad (7)$$

ここで、電気伝導度は時間依存 Kohn-Sham 方程式（3）から得られるものである。従って、上記の枠組みは、弱い光電場の場合に通常の誘電率を用いた巨視的マクスウェルの方程式を包含したものになっていることが分かる。

３．１次元光伝播の計算

パルス光と物質の現実的な相互作用で最も計算量が少なくて済む、直線偏光をもつパルス光が結晶表面に垂直に入射する場合に関し、前章で述べた理論に基づく計算コードの作成を行い、計算を遂行した。空間的に一様な電場のもとで起こる結晶中の電子ダイナミクス計算に関しては作成済みの計算コードがあったため、新たな実装は巨視的電磁場の時間発展、そして微視的電子ダイナミクスとの結合に対する部分である。

いま考えている状況を図１に示す。光の伝播方向を Z 軸、偏光方向を X 軸に取る。

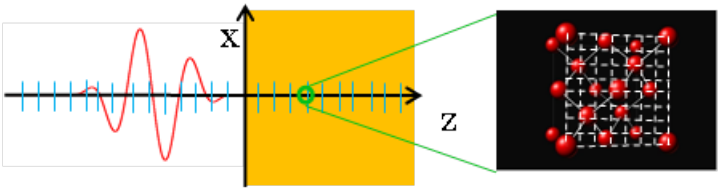


図１：巨視的空間（Z 方向の１次元格子、μm スケール）と微視的空間（各巨視的格子点において、用意する。nm スケール）。

巨視的カレントと巨視的電磁場を、

$$\vec{A}_{\mathrm{R}}(t) = \hat{x}A_{\mathrm{Z}}(t) \qquad \vec{J}_{\mathrm{R}}(t) = \hat{x}J_{\mathrm{Z}}(t) \tag{8}$$

と表すことにすると、ベクトルポテンシャルに対する巨視的方程式は、１次元の波動方程式

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}A_{\mathrm{Z}}(t) - \frac{\partial^2}{\partial Z^2}A_{\mathrm{Z}}(t) = -\frac{4\pi e}{c}J_{\mathrm{Z}}(t) \tag{9}$$

となる。

以下で述べる計算では、１次元的な巨視的格子点は、真空領域に 1000 点、物質領域に 256 点取っている。各巨視的格子点に微視的格子点を用意し電子軌道を表現するのに用いる。微視的格子点は、Si に対して 16^3、さらに k 点を 8^3 取っている（対称性を用いて 80 点に減らしている）。このような３重に及ぶ格子点があり、さらに時間に関して数万ステップに及ぶ繰り返しを行うことが必要なため、１次元光伝播という最も単純な場合ですら極めて大規模な計算となり、超並列計算機の利用は欠かすことができない。並列化に際して、物質中の巨視的格子点（256 点）について並列化を行うのは自然なことである（実際には、さらに k 点に関する並列化、軌道に関する並列化を行う）。異なる巨視的格子点の間では、カレントとベクトルポテンシャルのみを介して相互作用が存在するため、異なる巨視的格子点間でやり取りされる情報量は極めて少ない。このため、大きなコア数になっても、極めて高効率な並列計算が可能となる。

図２に、典型的な計算例を示す。Si の結晶に波長 800nm（振動数 1.55eV）のパルス光が垂直入射する場合を示している。光の最大強度は 10^{11}W/cm^2 であり、若干非線形性が現れているものの基本的には線形応答で記述できる領域にある場合である。左側の図は、ベクトルポテンシャルの空間変化を３つの時刻で示しており、物質との境界面（Z=0）

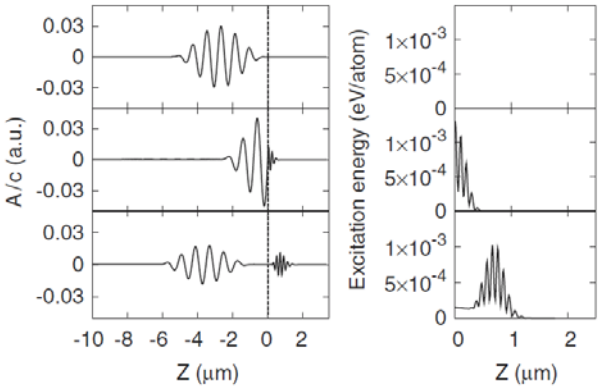


図２：Si 結晶（Z＞0 の領域）に強度 10^{11}W/cm^2、波長 800nm のパルス光が入射した場合のベクトルポテンシャル（左）と電子励起エネルギー（右）の様子。

で透過波と反射波が生じている。

右側は、物質中での電子励起エネルギーを示している。基本的には電磁場が存在する空間領域で電子励起が起きていることが分かる。この計算では、Si の直接バンドギャップエネルギーは 2.4eV であり、入射波の振動数はそれよりも十分小さい。このため、線形光応答では電子の実励起は起こらないはずである。しかし、光が通過したあとの電子の励起エネルギーは有限の値を持っていることがわかる。これは、多光子吸収による励起を表している。

次に図３に、様々な強度のパルス光が入射した場合に、結晶表面を通過した後の、反射波と透過波の様子を示す。誘電率で表現されるような線形光応答では、電磁波の時間変化は光の強度に依存することは無いのだが、ここに示されているような高強度パルス光の場合は、多光子吸収に伴う減衰により透過波の様子が強度とともに大きく異なっていることが分かる。また、物質中での電子励起も、強度が 10^{10}W/cm^2 では透過波が通過後は基底状態に戻っていたのに対し、強度が増すにつれて表面の波長程度の領域に光から電子への大きなエネルギー移行をもたらしていることが分かる。

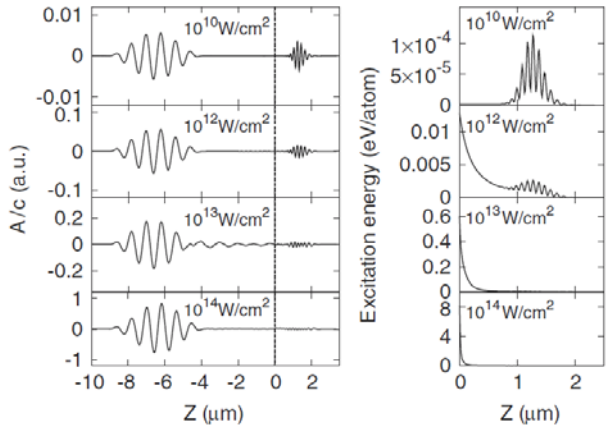


図３：様々な強度のパルス光が Si 結晶に入射した場合の、光が反射波と透過波に分かれた後の様子。左はベクトルポテンシャル、右は電子の励起エネルギーの分布。

４．今後の展開

本年度は、基本的な定式化、及び直線偏光を持つパルス光が Si に垂直入射するという最も単純な配置と物質で結果を得ることができた。しかし、この場合ですら 1000 コアを用いた超並列計算で 10 時間程度の計算時間を要しており、この新しいシミュレーション法が極めて多くの計算資源を要することが確認された。

今後、様々な方向に向けた研究の展開を考えている。

・理論の拡充

２章で述べた理論には、様々な前提が含まれている。一つは、巨視的カレントと巨視的ベクトルポテンシャルが横成分しか持たないという仮定である。高強度パルス光で、例えば自己収束を起こす場合や、ウエイク波によるレーザー加速などでは、縦成分が本質的となると考えられる。縦成分を取り入れるためには、巨視的電荷密度に空間変化を許すことが必要になり、そのためには巨視的化学ポテンシャルを考慮することが必要になると予想される。従って、結合すべき微視的電子ダイナミクスにおいて、フェルミ面の巨視的空間（時間）変化を考慮することが必要になりそうである。また、別の問題として、現時点では巨視的電場（分極）の非線形効果のみを考えているが、磁化をどのように扱うかは大変興味深い問題である。これらの理論課題について、今後検討を加えたい。

・ポンプ＝プローブ数値実験

今日のパルス光を用いた時間分解分光は、ポンプ＝プローブ分光法を用いている。本計算コードを用いてポンプ＝プローブ実験を模した計算を行うことは容易であり、直ちに応用を進めたい。高強度なポンプ光により結晶表面の電子状態が変化する様子をプローブパルスで誘電率変化として捉えることになる。

・多次元の光伝播

１次元量子ドットや積層物質とパルス光の相互作用に関しては、現在の計算コードでも取り扱うことができ、応用上も重要な課題である。さらに、パルス光の斜め入射や、ガウス型の空間強度分布を持つ光がカー効果により自己収束する場合など、２－３次元の光電磁場ダイナミクスを記述することで可能になる興味深い非線形光応答現象は数多い。従来、光の伝播を記述する方法として、マクスウェル方程式を実時間・実空間で差分法を用いて解く FDTD 法が知られている。我々が開発している方法は、この FDTD 法と TDDFT による電子ダイナミクス計算をマルチスケールで結びつけたものと考えることもできる。

巨視的ベクトルポテンシャルを２次元化した計算コードは開発済みであるが、巨視的格子点として最低でも 3000 点程度が必要となり現在の計算よりも 10 倍以上のコストがかかるため、数万コア並列が必須である。今後、京コンピュータなど、超大規模計算機を用いた取り組みを進めたいと考えている。

５．本研究課題における平成２３年度の発表論文と講演

発表論文

1) K. Yabana, T. Sugiyama, Y. Shinohara, T. Otobe, G.F. Bertsch, “Time-dependent density functional theory for strong electromagnetic fields in crystalline solids”, Phys. Rev. B85, 045134 (2012).

招待講演・一般講演

1) K. Yabana, “Real-time and real-space density functional calculation for electron dynamics in crystalline solids”, Int. Conf. on Computational Science, Nanyang Technological University, Singapore, Jun. 1-3, 2011.
2) K. Yabana, “Real-time TDDFT Simulation for Ultrafast Electron Dynamics in Dielectrics”, 14th International Conference Density Functional Theory in Chemistry, Physics and Biology, Athens, Greece, 2011 Aug. 29-Sep. 2
3) K. Yabana, “Real-time TDDFT Calculation in Molecules and Solids”, ISTCP-VII (International Symposium on Theoretical Chemistry and Physics), Waseda Univ. Sept. 2-8, 2011 (invited).
4) K. Yabana, “Real-Time TDDFT for Molecules and Solids”, Dynamics and Correlations in Exotic Nuclei, YITP Kyoto Univ., Sept. 23, 2011 (invited).
5) K. Yabana, “Time-dependent density functional theory for femtosecond electron dynamics in dielectrics”, The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Univ. Tokyo, Oct.31-Nov. 2 (invited).
6) K. Yabana, “Time-Dependent Density Functional Theory for Intense Laser Pulse Propagation in Solids”, 3rd Int. CQSE Workshop on Atomic, Molecular and Ultrafast Science and Technology, National Taiwan Univ., Jan. 7-8, 2012 (invited).
7) K. Yabana, “Computational Approach for Dynamics of Many-Fermion Systems - from Nuclear Physics to Optical Science-“, Kyoto Univ. GCOE Symposium “Links among Hierarchies”, Feb. 13-15, 2012 (invited)
8) 矢花一浩、「時間依存密度汎関数理論によるコヒーレントフォノンの記述」、日本物理学会第６７回年次大会シンポジウム「凝縮系における超高速現象とコヒーレント物質制御への展開：光化学反応から光誘起相転移まで」、関西学院大学、2012年3月24－27日（招待講演）

高速ロバストランダムウォークの設計に基づく物質デザイン

Design of Fast and Robust Random Walks for Material Design

小野廣隆

Hirotaka Ono

九州大学大学院経済学研究院・経済工学部門

Kyushu University, Faculty of Economics, Department of Economic Engineering

１．はじめに

本研究では，「物質デザイン」のコンピューティクスに適したモデル（物質生成・加工のダイナミクスに対するランダムウォークモデル）を提案する．物質生成・加工において，対象となる分子の集合の状態とそれらの結合関係がなす遷移関係は，前者を頂点，後者を辺とした有限グラフとして記述できる．化学反応はマルコフ的（無記憶的），つまり現在分子集合がどの状態にあるかのみに依存し，過去にどの反応経路を経由してその状態に到達したかによらない形で起こる．以上を考えると，物質生成・加工のプロセスにおける分子反応は，有限状態マルコフ連鎖，すなわち有限グラフ上のランダムウォークとしてモデル化できる．すなわち物質デザインは化学反応設計でありランダムウォーク設計となる．よってこれに望ましいランダムウォークの設計論が加われば，望ましい物質の生成プロセス自体を設計することが可能となる．ただし，そもそも素朴な全分子状態を頂点とみなすモデルは，N 分子からなる系であったとしても頂点数が $\Omega(2^N)$ となり，N がアボガドロ数 6.0×10^{23} のオーダーとなりうる「物質デザイン」の分野では実質的には計算（シミュレーションですら）不可能なモデルとなる．このため，本応募研究では，実際にコンピューティクスにおいて利用可能な「モデル」として，十分大きい複数の状態を１頂点として代表させた，いわば近似モデルとしての物質生成ダイナミクス・ランダムウォークモデルの提案を目指す．すなわち，本応募研究は 1)物質生成ダイナミクスに対するランダムウォークモデルの提案と，2)そのモデルに適した望ましいランダムウォークの設計論，の提供を目指すものである．

２．理論的背景

グラフとは点と点同士を結んだ辺からなる離散構造である．有限グラフ上のランダムウォークとは，グラフ上の適当な頂点に置かれた粒子を隣接する頂点に対してランダムに移動させていくモデルである．通常の「隣接頂点に等確率で移動する」というランダムウォークでは，全頂点に粒子が訪問するまでの期待ステップ数（**全訪問時間**）は頂点数nに対して一般に$O(n^3)$ であるが [1]，グラフの局所トポロジー情報を考慮した遷移確率を採用する β ランダムウォークでは期待ステップ数を$O(n^2 \log n)$に [2]，さらにグラフの全トポロジー情報を考慮すると期待ステップ数を$O(n^2)$，トポロジーによっては$O(n)$まで高速化できることが知られている． 表 1. は代表的なグラフクラスに対する単純ランダムウォークの**到達時間**（任意の 2 点間を遷移する際の期待ステップ数の最大値）と全訪問時間をオーダーで評価したものである．これらは以下を示唆する：(1) グラフトポロジーが同じでも適切な遷移確率の選び方

[1] U. Feige, A tight upper bound on the cover time for random walks on graphs, Journal of Random Structures and Algorithms 6: 51–54 (1995)

[2] S. Ikeda, I. Kubo, M. Yamashita: The hitting and cover times of random walks on finite graphs using local degree information. Theor. Comput. Sci. 410(1): 94-100 (2009)

により，ランダムウォークの速度は異なる，(2) 遷移確率の作り方は同じでもグラフトポロジーにより，ランダムウォークの速度は異なる．第 1 節で述べたように，化学反応系はランダムウォーク系である．本研究はこれらの高速ランダムウォークの設計論の物質設計論への応用を目指すものである．

表 1. 代表的なグラフクラスに対する単純ランダムウォークの速度

	完全グラフ	スター	パス	グリッド	Lollipop
到達時間	O(n)	O(n)	$(n-1)^2$	O($n$log n)	O(n^3)
全訪問時間	O(nlog n)	O(nlog n)	$(n-1)^2$	O($n\log^2$ n)	O(n^3)

３．今年度の研究概要

平成 23 年度は，物質デザインとランダムウォーク理論をつなぐという目的の下，大きく以下の 2 点について研究を行った．I) DNA の二重鎖構成のシミュレーションによる評価，II) 多粒子系のランダムウォークの性質解析．I)は理論的な評価であり，II). は実験的な評価であるが，II)は I)のシミュレーションモデルに対する解析を目標としており，その第一歩としての結果を得たこととなる．以下，第 4 節で I)の結果を，第 5 節で II)の結果を述べる．

４．DNA の二重鎖構成のシミュレーションによる評価

研究代表者は，これまでDNA構造変化のランダムウォークモデルの提案に取り組んできた．具体的には，あるDNA配列とその相補的な配列を同じ試験管に入れた時の分子構造変化のモデル化に取り組んできた．Shiozaki et.al, 2006[3]では，提案モデルに基づく計算機シミュレーションの結果と，対応する実生化学実験の結果との照合を行っている．ここでは簡単に照合対象となる生化学実験と提案したDNA分子構造変化モデルについて説明する．まず生化学実験では，あるDNA配列とその相補配列を同量，同じ試験管に入れ，一定の温度下で反応させた時の分子の反応速度を求める（図 1）[4]

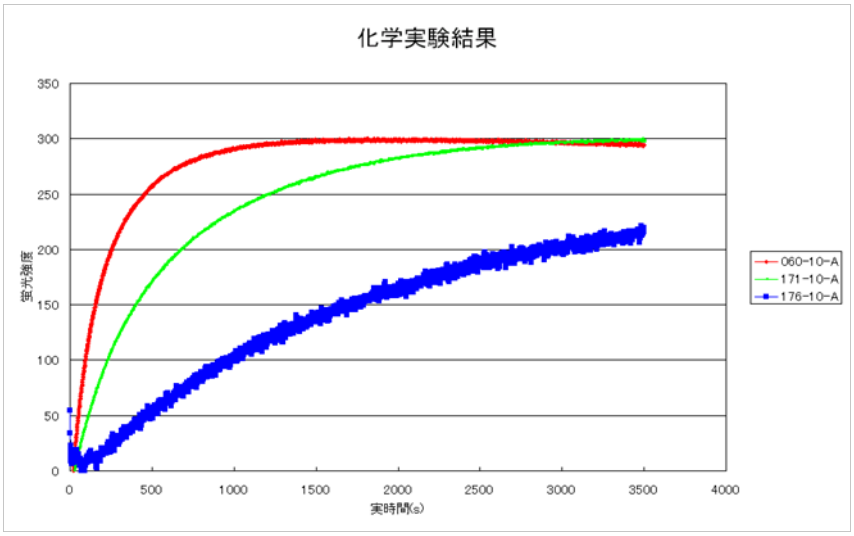


図 1: DNA 二重鎖構成の様子（生化学実験の結果）

生化学実験ではあらかじめ DNA に蛍光分子を組み込んであり，スタック（連続する二

[3] Masashi Shiozaki, Hirotaka Ono, Kunihiko Sadakane, Masafumi Yamashita: A Probabilistic Model of the DNA Conformational Change. DNA 2006: 274-285

[4] 図 1 の生化学実験のデータは東京大学・陶山明研究室から提供されたものである．

つの塩基がともに別の連続する二つの塩基と結合した構造）を構成すると蛍光する仕組みとなっている．この仕組みにより蛍光強度により，DNA 配列対の反応の具合が観測できる．図 1 の縦軸は蛍光強度を表しており，その値はスタックした塩基対の数に比例する． なお，図 1, 右の囲みにある 60, 171, 176 は DNA 配列の ID を表しており，具体的には 60: TTCGCTGATTGTAGTGTTGCACA, 171: CGCGATTCCTATTGATTGATCCC, 176: GGGATCAATCAATAGGAATCGCG のような配列になっている（A,T,G,C はそれぞれ塩基アデニン(A),チミン(T),シトシン(C)グアニン(G)を表す）．

これに対し，DNA 分子構造の変化モデルとして，以下のようなマルコフ連鎖モデルを考える：まず複数の DNA 同士がペアとなる確率を p (0<p≦1) とする．この p を用いて，構造 x が構造 y に変化する確率を以下のように定める：

$$P(X_{t+1} = y | X_t = x) = \frac{R_{xy}}{\sum_{z \in N(x)} R_{xz}}$$

ただし，$R_{xy} = pr_{xy}$ (2 配列間の最初の塩基対構成時)，$R_{xy} = r_{xy}$ （それ以外），

$r_{xy} = \exp\left(-\frac{E(y)-E(x)}{RT}\right)(E(y)>E(x))$, $r_{xy} = 1(E(y) \leq E(x))$とする．E(x) は構造 x の自由エネルギー値を表す．これらのエネルギー値は Vienna パッケージと呼ばれる公開された計算パッケージにより計算することが可能である．

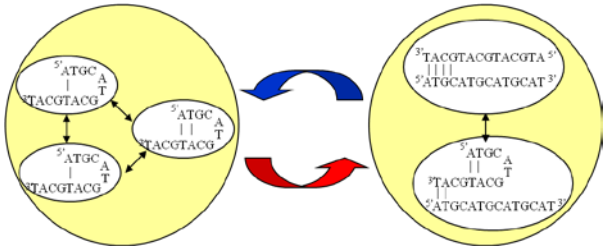


図 2:分子構造変化モデル

図 2 では 1 本の配列が 2 本の配列とペアを構成する様子を表している．2 本の配列がペアとなった後は，このペアを構造変化の主体と考えて遷移をさせる．この「ペアの構成」の単位はいくらでも増やして考えることができるが，状態遷移の単位の複雑さなどを考え，実際のシミュレーションでは 4 本の配列が結合しうる点までを考慮したモデルを採用する．

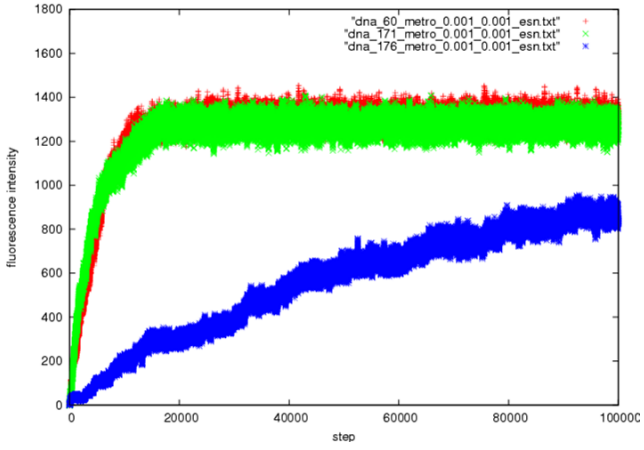


図 3: シミュレーション結果 1 （p=0.001）

この提案モデル上でのシミュレーション結果は図 3 のようになる．同じ色が同じ配列

に対応することを考えると，計算シミュレーションにより，大まかな反応の特徴がとらえられていると考えられる．なお，シミュレーションの結果は上で導入した確率 p により大きく傾向が変わる．もっともよく生化学実験を模倣できていると考えられる図 3 の実験では p=0.001 の値を採用しており，これを大きくした p=1 の実験は図 4（左），小さくした p=0.0001 の実験は図 4(右)のようになる．

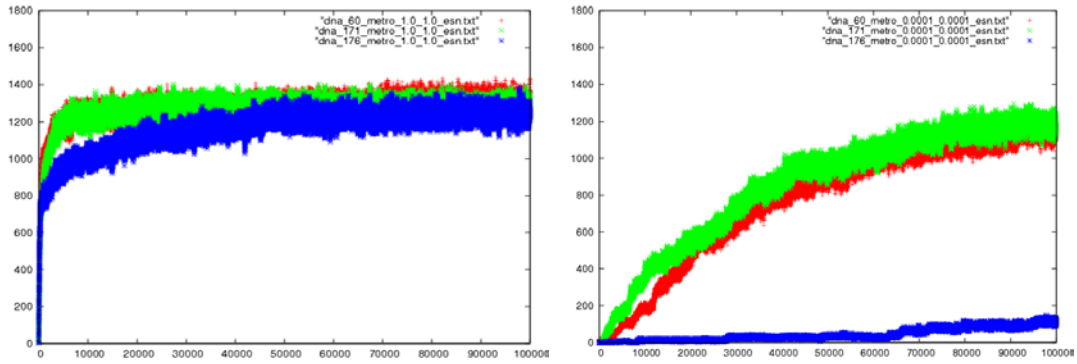


図 4: シミュレーション結果 1 （p=1 左，p=0.0001 右）

以上を踏まえ，本部分テーマでは「物質デザイン」の目標の下，ロバストに反応する ID60 のような DNA 配列をシステマティックに「設計」することを目標として研究に取り組んだ．このためにはシミュレーションにおける速度の違いの原因を推定する必要がある．本研究ではこれらの速度の違いを以下の 4 点にあると推定した．1) 主配列のみからなる最小自由エネルギー構造の安定性，2)相補配列のみからなる最小自由エネルギー構造の安定性，3)主配列と主配列がペアとなって構成する最小自由エネルギー構造の安定性，4)相補配列と相補配列がペアとなって構成する最小自由エネルギー構造の安定性．これらはいずれも意図しない安定構造であり，これらのエネルギー値が低い場合，反応に遅れが出ると予想した．

これを確認するため，いくつかの配列を生成し，上述のモデル上でのシミュレーションを行った．準備した配列の最小自由エネルギーに関するデータを下記表に表す．いちばん右の列が主配列と相補配列がなす最小自由エネルギー構造，すなわち完全二重鎖の自由エネルギーを表している．これらの配列では A,T,G,C の割合をほぼ々にとっているため，完全二重鎖の自由エネルギー値は大きくは異ならない．大まかには ID 番号が大きくなればなるほど，「意図しない安定構造」が安定となっている．

表 1: DNA 配列（主配列・相補配列）とその最小自由エネルギー

	MFE_1 (kcal/mol)		2 配列の MFE		
ID	主配列	相補配列	主＋主	相＋相	主＋相
10042	0.0000	0.0000	-5.19000	-6.10000	-37.0900
10288	0.0000	0.0000	-8.2900	-6.9700	-35.3499
11509	-2.2600	-3.4900	-10.6300	-14.1900	-34.9900
18254	-5.5100	-5.5100	-31.4400	-30.7800	-38.5700
34221	-11.2800	-11.4000	-31.0000	-30.1600	-37.2900

これらの配列に対するシミュレーション結果が以下である．

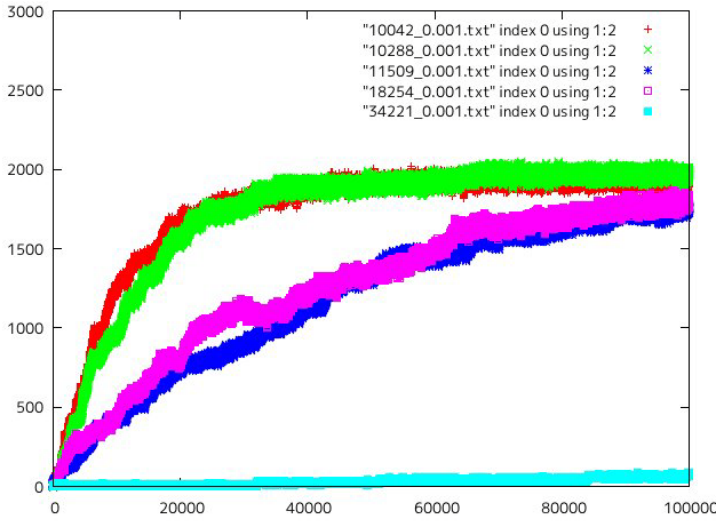


図 5: シミュレーション結果 2(p=0.001)

明確にわかるのが，主配列のみ，相補配列のみで安定な構造をとる ID 34221 の配列の反応が極めて遅いことである．また, ID11509, ID18254 の反応も残った二つの配列と比べると遅い．確率 p の値を変化させた実験結果も図 6 に挙げる．

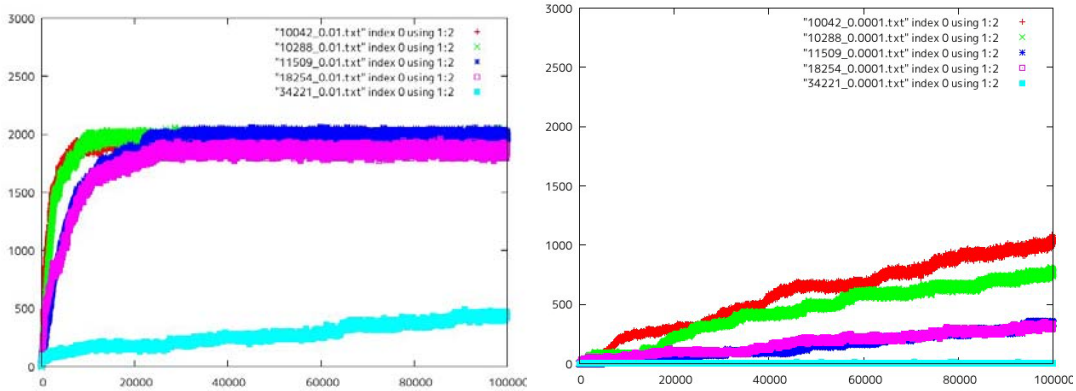


図 6: シミュレーション結果 2（p=0.01 左, p=0.0001 右）

これらのシミュレーション結果は，我々の提案したモデルが良いシミュレーションモデルであるという前提の下で，上記 4 つの最小エネルギー値により，ある配列がロバストに反応する（すなわち，高速に二重鎖を構成する）かどうかの簡易的な尺度になりうることを示唆している．現在，上述のシミュレーションは 1 つの DNA 配列につき PC でおよそ数十分から数時間を要する．一方，最小自由エネルギーの計算は一配列につき 0.01 秒も要さず計算できる．つまり，典型的な構造に対する最小自由エネルギー値の計算という計算コストの小さい評価により，時間のかかるシミュレーションの振る舞いがある程度予測することができると考えられる．

平成 23 年度の成果として現在以上の内容に基づく研究結果をまとめた論文を執筆中であるが，さらなる進展として，「最小自由エネルギー値」をパラメータとしたヒューリスティック解法による DNA 配列設計，またそのような形で設計した配列を実際の生化学実験により評価し直すなどの研究に，24 年度以降取り組みたいと考えている．

５．多粒子系のランダムウォークの性質解析

以上の分子構造変化モデルはマルコフ連鎖（ランダムウォーク）モデルの形をとっているが，シミュレーションとしては複数のDNA配列を変化させていく多粒子系のランダムウォークとなっている．この見地から多粒子系のランダムウォークの性質に関して解析的な研究を行おうとするのが本サブテーマである．

本サブテーマで捉えるべき重要な性質として，以下が挙げられる：マルコフ連鎖の状態空間（ランダムウォークの台グラフ）が同一ではあるが，遷移する粒子によって遷移確率が異なる．これは，DNA分子の塩基対のなす接続構造自体は同一であっても，実際の塩基の種類によりエネルギー値が異なる（すなわち，遷移確率が異なる）ような，本研究で利用している分子構造変化モデルの特徴を捉えようとするものである．ただし，解析を見通しの良いものとするため，いくつかの単純化，理想化を行うこととなり，このため4節の内容と直接の関連性は考えないものとする．

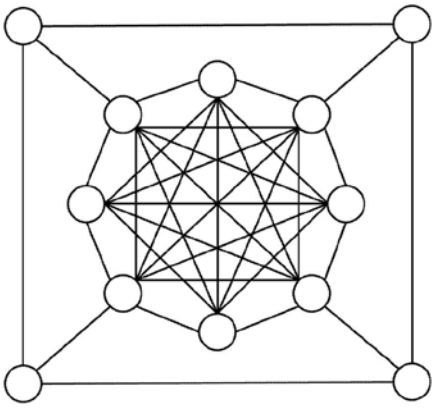


図7：多粒子ランダムウォークによりより「速い」探索が可能となるグラフ

まず多種多粒子系のランダムウォークモデルを，有限グラフ$G=(V,E)$ が与えられたとき， k 個のトークンがグラフG上をランダムウォークするモデル，と考える．ただし，k 個のトークンはそれぞれ異なる遷移確率をとるものとする．このような場合，同じグラフ上の頂点を遷移していくにもかかわらず，異なるトークンは全く異なる振る舞いをすることが予想され，それにより2節で述べた到達時間，全訪問時間といった速度に，単に同じ振る舞いをする粒子を複数遷移させるのとは全く異なった効果を持つのではないかと予想される．この予想を裏付けるのが以下の例である．図7のようなグラフを考える．このグラフは c 点からなるクリークと各頂点が一つ置きにそのクリークの点と接続する $n-c$ 点からなるサイクルからなっている．このグラフの上で，以下のような遷移確率をとるランダムウォークを考える：

$$p_{u,v}=\frac{\deg(v)^{-\beta}}{\sum_{w\in N(u)}\deg(w)^{-\beta}}$$

ただし，β は実数値をとるパラメータであり，Ikeda, et. al 2009 [5]により，$\beta=0.5$ としたときに到達時間の上界値が最小となることが示されている．より具体的には，単一粒子系のランダムウォークで任意のグラフでの到達時間が$O(n^2)$となる（ただし，n はグラフの頂点数）．また，$\beta=0$ のとき，ランダムウォークは単純ランダムウォーク（トークンが遷移する隣接頂点を等確率で選ぶようなランダムウォーク）となる．図7のグラフ上

[5] Satoshi Ikeda, Izumi Kubo, Masafumi Yamashita: The hitting and cover times of random walks on finite graphs using local degree information. Theor. Comput. Sci. 410(1): 94-100 (2009)

で2つのトークンを遷移させるとき，以下の4つのシナリオを考える．1) ともに単純ランダムウォーク（(β=0）×2 ）, 2) ともにβ=1 ランダムウォーク（(β=1）×2 ）, 3) ともにβ=0.5 ランダムウォーク （(β=0.5）×2)，4) ひとつはβ=0.5ランダムウォーク，ひとつはβ=1 ランダムウォーク．これらに対するシミュレーションの結果は以下のようなものとなった．

表2: 図7のグラフ(1000頂点)に対する多種ランダムウォークの全訪問時間（1000回のシミュレーションの平均値）下線はそのグラフでの最良値

遷移確率	$c = 500$	$c = 750$	$c = 800$	$c = 900$
$(\beta = 0) \times 2$	377, 687	756, 096	821, 740	907, 882
$(\beta = 1) \times 2$	145, 265	147, 190	126, 715	75, 497
$(\beta = 0.5) \times 2$	14, 309	14, 647	14, 254	12, 701
$(\beta = 0.5)$ & $(\beta = 1)$	16, 455	11, 365	9, 299	6, 924

ここでの「全訪問時間」は，2つのトークンのうちいずれかが全頂点を訪問する時間，の意味で用いている．この結果は，ある種のグラフでは2つの「最適なランダムウォーク」を走らせるよりも，一つは遅いランダムウォークに変えた方が，全体としては高速なランダムウォークが実現できる例が数多く存在することを示唆している．

本サブテーマではこれらの結果を踏まえ，多種ランダムウォークの到達時間，全訪問時間を中心にその性質を調べる．通常のランダムウォークでは，Matthews のバウンド(またはMatthewの不等式)と呼ばれる到達時間と全訪問時間の関係を表した式が知られている．[6] (Matthewのバウンド)

$$h_{n-1} \min_{u \neq v \in V} H_G^P(u,v) \leq C_G^P \leq h_{n-1} \max_{u \neq v \in V} H_G^P(u,v).$$

ここで$H_G^P(u,v), C_G^P$はそれぞれグラフG上で遷移確率Pで遷移するu から出発したトークンがv に到達するまでの期待ステップ数（到達時間），グラフG上で遷移確率Pで遷移するトークンが全ての頂点に到達するまでの期待ステップ数の初期配置に対する最大値（全訪問時間）である．またh_nは n 番目の調和数をあらわし，およそlog n ほどである．本研究ではMatthewのバウンドに類する関係式が多種ランダムウォークにおいても成立することを証明した．得られた関係式は以下のようなものである：

$$h_{n-1} \min_{S \in V^k, v \in V} \left(H_G^{P^k}(S,v) - 1 \right) \leq C_G^{P^k} \leq h_{n-1} \max_{S \in V^k, v \in V} \left(H_G^{P^k}(S,v) \right)$$

ここでS は k個のトークンの初期配置を，$H_G^{P^k}(S,v), C_G^P$はそれぞれグラフG上で遷移確率P^kで遷移する初期状態 S から出発したk個のトークンがv に到達するまでの期待ステップ数（到達時間），グラフG上で遷移確率Pで遷移するトークンが全ての頂点に到達するまでの期待ステップ数の初期状態に対する最大値（全訪問時間）である．

この結果により，多種ランダムウォークにおいても（比較的扱いやすい）到達時間を解析することにより，全訪問時間の情報がある程度得られることが明らかになった．

[6] P. Matthews: Covering problems for Markov chain, The annals of probability, 16 (1988), 1215–1228.

６．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

山下雅史（九州大学大学院システム情報科学研究院・教授）
松本和重（九州大学稲盛センター・教授）

研究協力者：

Colin Cooper（King's College London, Reader）

穂坂祐輔（九州大学大学院システム情報科学府・博士後期課程大学院生）

７．本研究課題における平成23年度の発表論文

発表論文

1) Yota Otachi, Toshiki Saitoh, Katsuhisa Yamanaka, Shuji Kijima, Yoshio Okamoto, Hirotaka Ono, Yushi Uno, Koichi Yamazaki: Approximability of the Path-Distance-Width for AT-free Graphs. WG 2011: 271-282（査読有）
2) Hirotaka Ono: Fast Random Walks on Finite Graphs and Graph Topological Information. Proc. ICNC 2011: 360-363.（招待論文）
3) Y. Hosaka, Yukiko Yamauchi, Shuji Kijima, Hirotaka Ono† and Masafumi Yamashita: An Extension of Matthews' Bound to Multiplex Random Walks, Proc. APDCM2012, to appear.（査読有）

超短時間領域におけるグラフェンの電子・格子結合ダイナミクスの研究

Ultrafast Dynamics of Electron-Phonon Coupling in Graphene

北島正弘[1]、武田淳[2]、末光眞希[3]

M. Kitajima, J. Takeda, and M. Suemitsu

防衛大学校[1]、横浜国立大学[2]、東北大学[3]

National Defense Academy, Yokohama National University, Tohoku University

１．はじめに

グラフェンはその高い対称性に由来して、バンド構造がフェルミ面近傍で円錐状となり、室温における量子ホール効果の発現など、様々な特異な物性を示すことから盛んに研究されている。例えば、モードロックレーザーの可飽和吸収膜や、その高い移動度を利用した超高速、低消費電力のトランジスタ利用への研究などが急速に進んでいる。これらのグラフェンを用いた素子の性能を決定づける大きな要素として、電子＝格子結合に起因する、フォノン散乱がある。さらに、グラフェンでは Dirac 電子によるスクリーニングによって、Γ点及び K 点で大きな Kohn 異常を起こすことが理論・実験的に示されている。これらことから、グラフェンの電子・格子相互作用のダイナミクスを解明することは、基礎的に重要であるばかりでなく、応用的にも、最も有望な次世代材料グラフェンデバイスの実用化に不可欠なものであると言える。

電子格子相互作用の研究はこれまでにほとんどの場合、連続光レーザーを用いたラマン散乱実験が主であった。例えば、グラフェンにゲート電圧を印加することで、フェルミ面を変化させ、ラマン散乱における C=C 伸縮振動や、二重共鳴過程によって現れる通称 2D モードなどの変化が観測されており、フォノン振動数と電子励起の強い結合が実証されている。また、さらに電圧を印加し、光励起される電子のエネルギー程度にまでフェルミ面を上げると、ラマン散乱強度が増強されることも明らかにされている。しかしながら、これらは連続光照射下での定常的な状態を測定したものであり、そのダイナミクスは分かっていない。ダイナミクス測定ではフォノンの増幅や、振動制御、また、キャリアの緩和によるスクリーニングの時間変化などが観測される可能性があり、非常に興味深い。

２．概要

本研究では、このようなグラフェンの 2 次元格子中に局在した Dirac キャリア(電子・正孔)が、格子とどのように結合して緩和するかを調べるために、サブ 10 fs レーザーパルスによる超高速測定を行う。特に、Dirac 点近傍のエネルギー領域でゲート電圧によってフェルミエネルギーを制御し、光照射によって生成されるコヒーレントな格子振動が、非平衡光励起キャリアやバックグラウンドのキャリアとどのように相互作用するかを明らかにする。また、主要キャリアの種類や密度に対する依存性や、Landau 減衰など特異なバンド構造に起因する現象がダイナミクスとしてどのように現れるかなども研究する。特に超高速測定におけるコヒーレントフォノンや電子応答に着目し、電子格子間の結合ダイナミクスを詳細に調べる。本年度は、それらの研究のための基礎データとして、まずグラフェンおよび、類似の炭素化合物であるカーボンナノチューブについ

て、コヒーレントフォノン測定した結果を報告する。これらの系では、C=C 伸縮モードに起因する二つのモード（G モード：47.4 THz、D モード 40 THz）が観測され、それぞれに強い電子格子相互作用に起因した興味深いダイナミクス（周波数の時間的シフト）が観測された。また、カーボンナノチューブではその一次元性に起因した強い共鳴効果が存在するが、コヒーレントフォノンにもその共鳴が大きな役割を果たすことを見出した。

３．実験装置

本研究で用いた実験装置を図 1 に示す。実験にはパルス幅 7.5 fs、繰り返し 80 MHz のチタンサファイアレーザーを用いた。その出力の分散を補償するために、負分散ミラーを数組通し、その後、ビームスプリッターでポンプ光とプローブ光に分けた。ポンプ光は偏光子と半波長板で偏光と強度を自由に調整できるようにした。ポンプ光のパスには、光学シェイカーが配置されており、15 ps のスキャン範囲を 20 Hz でスキャンできるようになっている。プローブ光側には同様に偏光子と半波長板が配置されており、分散量をポンプ光側と合わせるためにビームスプリッターを透過するようにした。このビームスプリッターの反射光は等方測定の際のリファレンスとしても用いられている。ポンプ光とプローブ光は同時に集光用の放物面鏡に入射し、サンプルに集光されている。サンプルではポンプ光強度は 10〜100 mW 程度であり、集光点のスポット径は焦点距離 50 mm の放物面鏡を用いて約 20 μ m 程度であった。

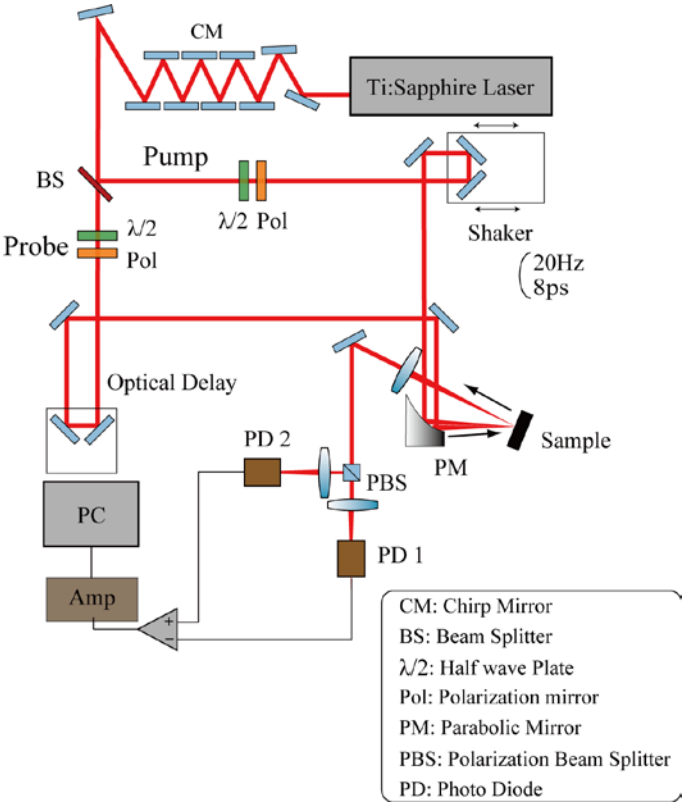


図 1：用いた実験装置の概略図（EO 測定）。

サンプルからの透過光あるいは反射光は等方測定、異方性測定（EO 測定）によって分析した。等方測定では、プローブ光側にあるビームスプリッターからの参照光と、サンプルからの反射光あるいは透過光をそれぞれ別々のフォトダイオードによって検出し、その差信号 ΔI を電流アンプで増幅した。片側の電流値 I_0 を測定しておくことによって、ポンプ光による反射光の変化割合 $\Delta R/R = \Delta I/I_0$ を算出することができる。一方で異方性測定（EO 測定）ではプローブ光の偏光を 45 度として使用する。プローブ光の反射（透過）光は、偏光ビームスプリッターに入射し、縦偏光と横偏光に分けられ、それぞれでフォトダイオードに集光される。フォトダイオードの差信号は電流アンプで増幅する。同様に片側の電流値 I_0 を測定しておくと、縦偏光の横偏光の反射率の差の変化量 $\Delta R_{EO}/R = (\Delta R_{//} - \Delta R_{\perp})/R$ を求めることができる。これらの偏光を様々に変化させると測定しているフォノンの対称性を議論することができる。

また、試料の共鳴効果などエネルギーに依存した応答を観測するために、波長分解測定を行うこともある。この場合は、サンプルを反射（透過）したプローブ光のパスにバンドパスフィルター（バンド幅 10 nm）を置いて測定を行う。

４．グラフェンのコヒーレントフォノン測定

初めにグラフェンのコヒーレントフォノンを測定した結果について報告する。グラフェンは、Si 基板上に SiC をエピタキシャル成長させ、過熱して Si を飛ばすことによって作成する Graphene on Silicon（GOS）作成手法を採用した。これによって、大面積のグラフェンを得ることができた。得られたグラフェンのポンププローブ過渡反射率測定を行った結果が図 2(a)である。図 2(a)のように時間原点付近にスパイク状の電子応答が現れ、そのあとに挿入図のようなフォノンの振動に伴う反射率の振動が観測されている。測定はフォノンの振幅が大きい EO 測定で行った。電子応答の成分を差し引き、高周波成分のみを取り出すと、図 2(b)のように Si の振動に加えて、グラフェン由来の D モード、G モードが観測された。実際にこの振動成分をフーリエ変換すると、D モードが約 40 THz に G モードが約 47.4 THz に観測されていることが分かる。図 2(c)、2(d)に示したようにこれらの振動成分は層数が大きくなるにしたがって、強くなっており、グラフェンの振動であることを裏付けている。

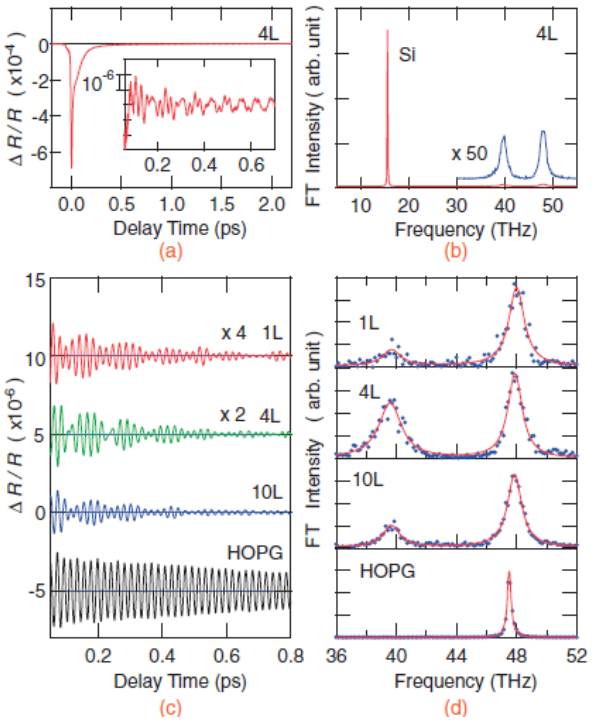


図 2：グラフェンのコヒーレントフォノン測定結果。(a)実時間波形。(b)フーリエスペクトル。(c)高周波成分の膜厚依存性。(d)それらのフーリエスペクトル。

次に、このグラフェンの振動のダイナミクスを明らかにするために、時間分解フーリエ変換を行った。これによって、周波数の時間変化を明らかにすることができる。これまでには、グラファイトにおいて、G モード周波数の時間変化が Kohn 異常との関連で報告されているが、グラフェンでも同様の周波数変化が見られた。また、のちに詳しく述べるが、D モードに関しては、G モードとは逆の方向に周波数シフトしていることが分かった。これは、D モードが、K 点のフォノンであることを考慮すると、Γ 点と K 点で電子格子相互作用が異なることに起因しているものと考えられる。グラフェンでのコヒーレントフォノン測定は初めて報告されるものであり、その電子格子相互作用ダイナミクス、特に K 点でのダイナミクスが興味深いことを示す重要な成果である。

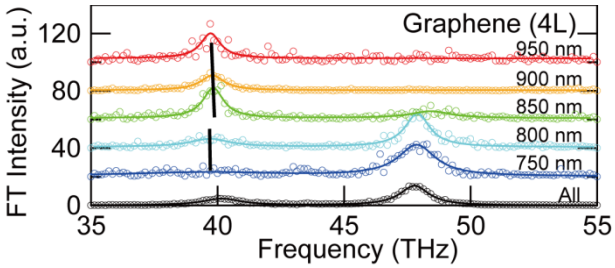


図 3:4 層グラフェンのプローブ波長分解測定結果。

５．D モードフォノンとナノスケール波束励起

次に K 点のフォノンである D モードフォノンのダイナミクスを明らかにするために、波長分解の測定を行い、その共鳴との関連を明らかにすることを試みた。その結果を図 3 に示した。しかしながら、これでは信号が小さいため、詳細な議論が難しい。そこで、グラファイトにイオンを打ち込んで欠陥を多数作成した試料も用意し、その波長分解測

定を行った。その結果を図 4 に示す。図 4 は通常のラマン過程によって観測される G モードの振幅によって規格化されている。図 4 をみると分かるように D モードコヒーレントフォノンの振幅と周波数は観測波長によって変化していることが分かる。これは、D モードフォノンの特異な生成機構に関連していると考えられる。

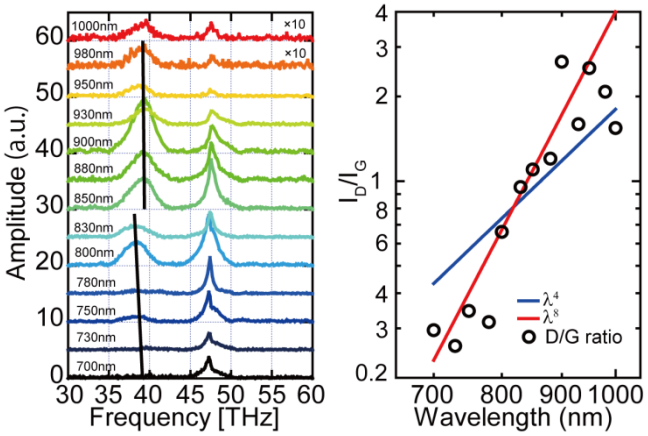


図 4：イオン打ち込みグラファイトにおける検出波長分解測定結果（左）。D/G 比の波長依存性（右）

D モードフォノンは二重共鳴ラマン散乱よばれるモデルで説明されている。この過程では、Dirac コーンで K 点に生成されたキャリアが欠陥などにおける弾性散乱によって K'点へと散乱され、再結合する際にその波数（K 点）に相当するフォノンを放出してエネルギーを失う。これによって通常は Γ 点のフォノンしか生成することのできないラマン過程において、K 点のフォノンが励起されるわけである。この際にキャリアの励起と散乱された先の電子状態はともにレーザーのエネルギーと共鳴しているので、二重共鳴と呼ばれている。励起される電子の波数はフォトンのエネルギーに依存するので、波長分解することによって異なる波数のフォノンを励起することができるわけである。

このような二重共鳴のモデルを考えると、そのエネルギー分母に起因して、D モードのラマン散乱断面積は、G モードのそれに対して、散乱強度で波長の四乗に比例して大きくなることが導かれる。また、Anti-Stokes と Stokes 過程で共鳴するフォノンの周波数が異なることや、波長によって周波数が変化することも見出された。また、理論的には、電子散乱の効果とフォノンの状態密度を考慮することで D モードフォノンのスペクトルが非対称になることも導かれる。これらの結果はコヒーレントフォノンの結果にも反映されている。

まず、G モードと D モードの強度比に関しては、図 4 より明らかに長波長側で D モードの相対強度が強くなっていることを示している。そこで、D モードの強度と G モードの強度の比を波長に対してプロットすると、図 4 の右図に示したように波長の 8 乗程度に比例して大きくなることが分かった。これは、コヒーレントフォノン測定ではラマン過程を二回用いる（4 乗を二回用いるので 8 乗）ことに起因しているものと考えられる。

次にピーク位置について議論する。図 4 よりわかるように、ピーク位置は中心波長近辺で周波数シフトしていることが分かる。このシフトは二重共鳴ラマン散乱が Stokes 過程と、Anti-Stokes 過程で異なることに起因しているものと考えられる。実際にそのシフト量はほぼその差から予想される周波数と同等であり、D モードフォノンが二重共鳴モデルで説明できることを裏付けている。

さらに、時間分解フーリエ変換によって D モードに周波数シフトが観測されていることは、D モードのモード分布の非対称性を考慮すると説明することがで

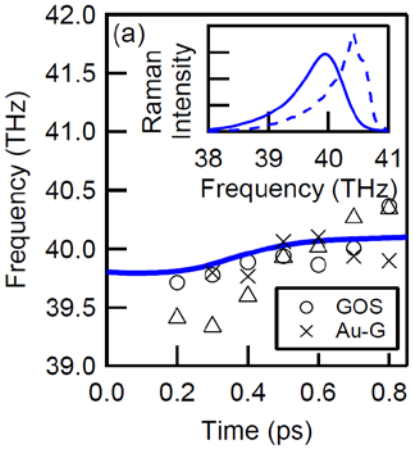


図 5：二重共鳴ラマン散乱モデルによって予想される周波数シフト。挿入図は、Sato らによって計算されたラマン強度スペクトル。

きる。図 5 の挿入図はフォノンの状態密度とグラフェンエッジによる散乱を考慮して Sato らによって求められた D モードのスペクトルである。このスペクトルを見ると、形状が非対称であることがわかる。このスペクトルから、ダイナミクスを明らかにするために、それぞれの振動成分を同位相で足し合わせて、実時間の波形を算出した。式で書くと次のようになる。

$$S(t,x)=\int d\omega S(\omega)e^{i(kx-\omega t)}$$

ここで、S(t,x)が振動の波形であり、S(ω)は励起されたフォノンのスペクトルである。このようにして得られた時間波形を時間分解フーリエ変換することによって、観測された周波数シフトが再現できないかを調べた。その結果、このような非対称なスペクトル形状を持つ場合は、図 5 の実践のように周波数がシフトしていくことがわかり、しかも、その方向は今回観測された D モードフォノンの周波数シフトと同じであった。このことは、D モードフォノンの周波数シフトは、多数のモードが同時に励起されていることに起因していることを示している。これは D モードフォノンが波束を形成していることを意味しており、しかもその波数が非常に大きいことから、ナノスケールの波束となっていることを示唆している。

これらの結果を考慮に入れて、D モードコヒーレントフォノンによる振動波束を実空間で描いたものが図 6 になる。ここですべてのフォノンは同位相で励起されたとしている。このように左端の欠陥近傍で発生した D モード波束は、時間とともに伝搬し、消えていくことが分かる。このとき、D モードフォノンの波束が欠陥領域から離れる時間はおおよそ 0.3ps 程度であり、D モードフォノンの持つ位相緩和時間と非常に近い。これは二重共鳴ラマン散乱という特異な散乱過程をコヒーレントに励起することで、ナノスケールの波束が励起できることを初めて示した興味深い結果である。このような光学フォノンの波束はこれまでに観測された例はなく、今後、ナノスケールの分光や操作、電子格子相互作用の解明など多くの応用が期待される。

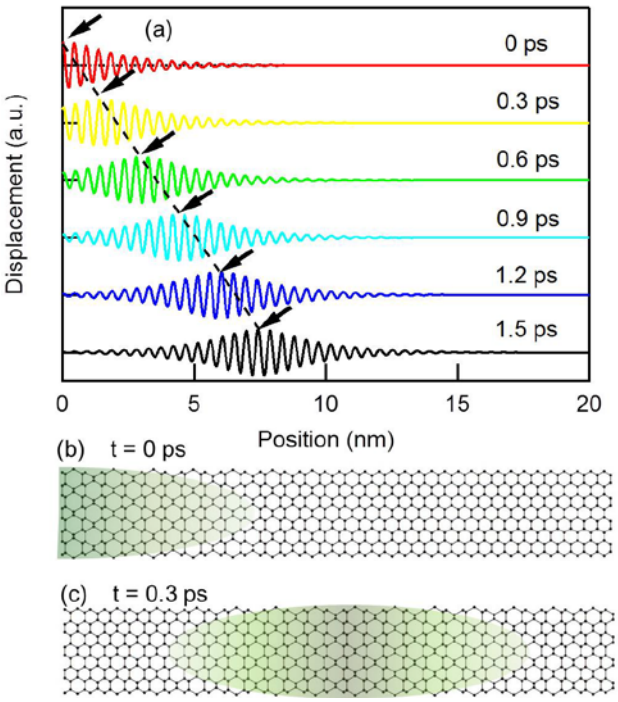


図 6：コヒーレントフォノン実験によって励起された波束とその伝搬の様子。

6．カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは、一次元の筒状にグラフェンを丸めた構造をしており、その一次元性のために様々な特異な性質を示す興味深い物質系である。この系で、グラフェンと同様の実験を行うことは、炭素系材料における電子格子相互作用のダイナミクスを明らかにするうえで非常に興味深い。特にカーボンナノチューブはグラフェンの丸め方（カイラリティ）によって電子状態が金属から半導体へと大きく変化し、また、電子励起の共鳴波長も大きく異なることから、波長分解の測定が非常に有用な物質である。そこで、本研究では、カーボンナノチューブのコヒーレントフォノン測定を行い、過渡反射率のスペクトルを分解する測定を行った。

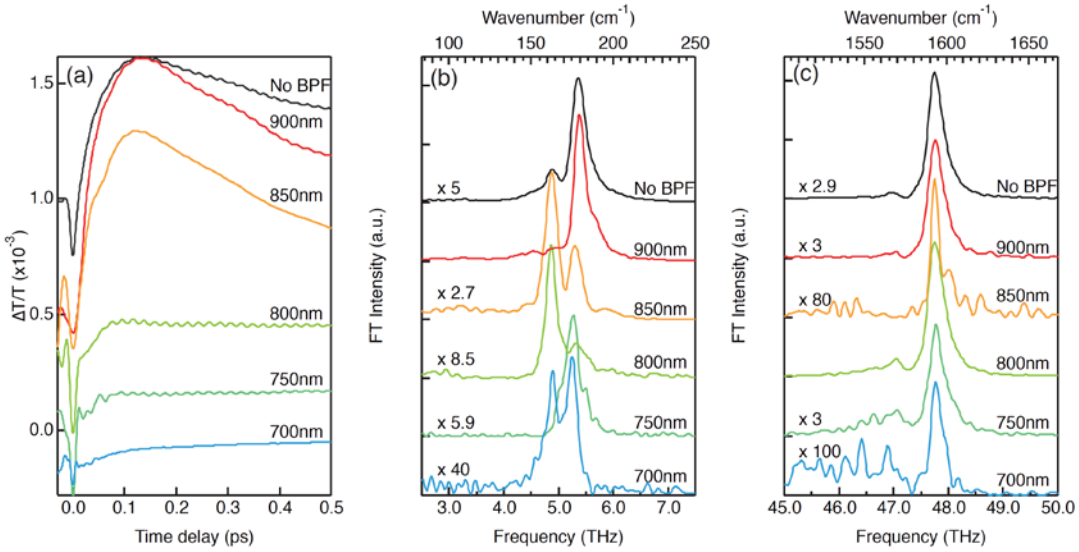


図 7: カーボンナノチューブにおけるコヒーレントフォノンの検出波長依存性。(a)反射率変化。(b)RBM。(c)G モード

図 7 はその結果をまとめたものである。カーボンナノチューブに特有の直径方向の振動である、Radial Brething Mode と、炭素二重結合の伸縮振動である G モードの周波数近傍を波長分解で測定した結果をプロットした。図 7 を見ると分かるように G モード及び RBM の振動振幅は検出波長に大きく依存していることが分かった。これはナノチューブの共鳴に起因しているものと考えられる。今回用いたカーボンナノチューブ試料は直径が 1.4~1.6 nm のものに対応しており、また、観測した波長領域は 700 ~ 1000nm の範囲であった。その波長範囲には金属ナノチューブの E11 遷移、半導体ナノチューブの E22 遷移、E33 遷移などのエネルギーが対応している。金属ナノチューブは 800nm 近傍から短波長側に分布しており、半導体ナノチューブは、E22 が長波長側に比較的細いチューブが観測され、E33 が短波長側に比較的太いチューブとして観測されることが、Kataura プロットから見て取れる。

実際にこれらのことを頭に入れて、図 7 をよく見ると、RBM では、短波長側と長波長側で強くなっており、半導体ナノチューブの共鳴に対応しているものと考えられる。一方で G モードは 800nm が非常に強いが、これは金属ナノチューブの共鳴であると期待される。スペクトル形状も多少低エネルギー側にテールを引いており、電子励起とのファノ干渉の効果とも考えられる。これらの結果は、G モードと RBM とで、振幅の大きいナノチューブがその電子状態によって異なることを示唆しており興味深い。今後はこの原因を解明するとともに、電子応答の緩和時間や、電子格子相互作用などのカイラリティ依存性などを、波長分解実験を含めて明らかにしていきたい。

7．まとめ

これまでに述べたように、サブ10 fsレーザーを用いた時間分解の過渡反射率、過渡透過率測定を通して、グラフェンの高周波フォノン（炭素二重結合の伸縮振動）を励起し、検出できることを示した。これらの振動は非常に高い周波数を持つことから、電子とも強く結合し、それがダイナミクスに現れうることを示した。特に欠陥における電子の弾性散乱によっておこるDモードのフォノンは、非常に高い波数を持ったフォノン波束としてふるまうことを示すことができた。これは、光学フォノンの波束励起例としては初めてのものであり、ナノスケールの検出や、操作などの分野に応用できる可能性がある。また、カーボン

ナノチューブなどの一次元性物質では、その次元性に起因したvan-Hove吸収ピークによる共鳴が波長分解で観測できることを明らかにした。今後はデバイスを作成して、フェルミ面の位置のコヒーレントフォノンへの影響について実験を進める予定である。

８．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

末光眞希（東北大学電気通信研究所教授）、武田淳（横浜国立大学工学研究院教授）

研究協力者：

片山郁文（横浜国立大学工学研究院准教授）、吹留博一（東北大学電気通信研究所教授）、首藤健一（横浜国立大学工学研究院准教授）

９．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) S. Koga, I. Katayama, S. Abe, H. Fukidome, M. Suemitsu, M. Kitajima and J. Takeda, “High-Frequency Coherent Phonons in Graphene on Silicon”, Appl. Phys. Exp. **4** (2011) 045101.
2) I. Katayama, S. Koga, K. Shudo, J. Takeda, T. Shimada, A. Kubo, S. Hishita, D. Fujita, and M. Kitajima, “Ultrafast Dynamics of Surface-Enhanced Raman Scattering Due to Au Nanostructures”, Nano Lett. **11** (2011) 2648.
3) I. Katayama, H. Sakaibara, J. Takeda, “Real-Time Time–Frequency Imaging of Ultrashort Laser Pulses Using an Echelon Mirror”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 102701.
4) I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, K. Tanaka, “”, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 097401.

招待講演

該当なし

超高速レーザー分光によるカーボンナノチューブ・蛋白質複合体の実時間ダイナミクス

Real-time Dynamics of Carbon Nanotube-Protein Complexes Studied by Ultrafast Laser Spectroscopy

長谷宗明　（Muneaki Hase）

筑波大学　数理物質系 物理工学域

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba

１．はじめに

そのままでは人体に対して有害なカーボンナノチューブ（CNT）をタンパク質で修飾できれば、生体内で薬を運ぶことができるナノマシン（ナノカプセル）としての応用が期待できる。しかし、CNT−タンパク質間の結合の選択性や相互作用の詳細については、分子間力やクーロン相互作用などを基に議論があるが、未だ十分な理解が得られていないのが現状である。このような背景を踏まえて本研究では、CNT とタンパク質複合体の相互作用に着目し、フェムト秒パルスレーザーを光源とした時間分解コヒーレントフォノン分光法を用いて、CNT あるいはタンパク質を選択的に光励起した際の構造変化やエネルギー移動のダイナミクスを実時間領域で研究することが目的である。

今年度は、特に CNT−タンパク質複合体にアルコールを添加した際に起こるタンパク質の構造変化が CNT にもたらす影響を中心に調べた。また、フェムト秒再生増幅器を用いた高密度光励起により生じる CNT の構造変化が CNT−タンパク質複合体にもたらす影響についても予備的実験を行った。

２．成果概要

CNT−タンパク質複合体にアルコールを添加した際には、タンパク質の二次構造の一つである α−ヘリックスが安定化あるいは不安定化すると考えられる。実験では、タンパク質としてリゾチーム（LSZ）を選択し、このアルコール添加の効果をラディアルブリージングモード（RBM）のコヒーレントフォノン分光により調べた。その結果、アルコールとしてヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）が添加された場合、２種のカイラリティをもつ CNT のうち、(13.2)よりも(12.1)のカイラリティをもつ CNT とリゾチームが選択的に結合していることを示す結果が得られた。また、高密度光励起により生じる CNT の構造変化の実験については、緩和時間がおおよそ 180 fs の光励起キャリアの信号を検出することが出来た。

３．実験方法

実験で用いるコヒーレントフォノン分光法は、現在では確立された手法であり、フェムト秒パルスレーザー光源（パルス幅 20 fs、波長 850 nm、繰り返し周期 80 MHz）を２分し、ポンプ光とプローブ光として用いる。試料の光応答検出には、CNT−タンパク質複合体は溶液であるので、透過型配置で行った（図１）。また、これまでの研究で実績を積んだファーストスキャン（リニアスキャン型の時間遅延回路を用いて 20 Hz の高速で時間遅延を反復することにより、デジタルオシロスコープ上で信号積算する手法）と高速 Si-PIN ダイオードの組み合わせで行った。ターゲットとするコヒーレントフォノンは、ラディアルブリージングモード（RBM）と呼ばれる低周波数の光学フォノンである（図２左）。この RBM の周波数と、CNT の直径（R）との間には次式で表されるよ

うな反比例の関係がある。

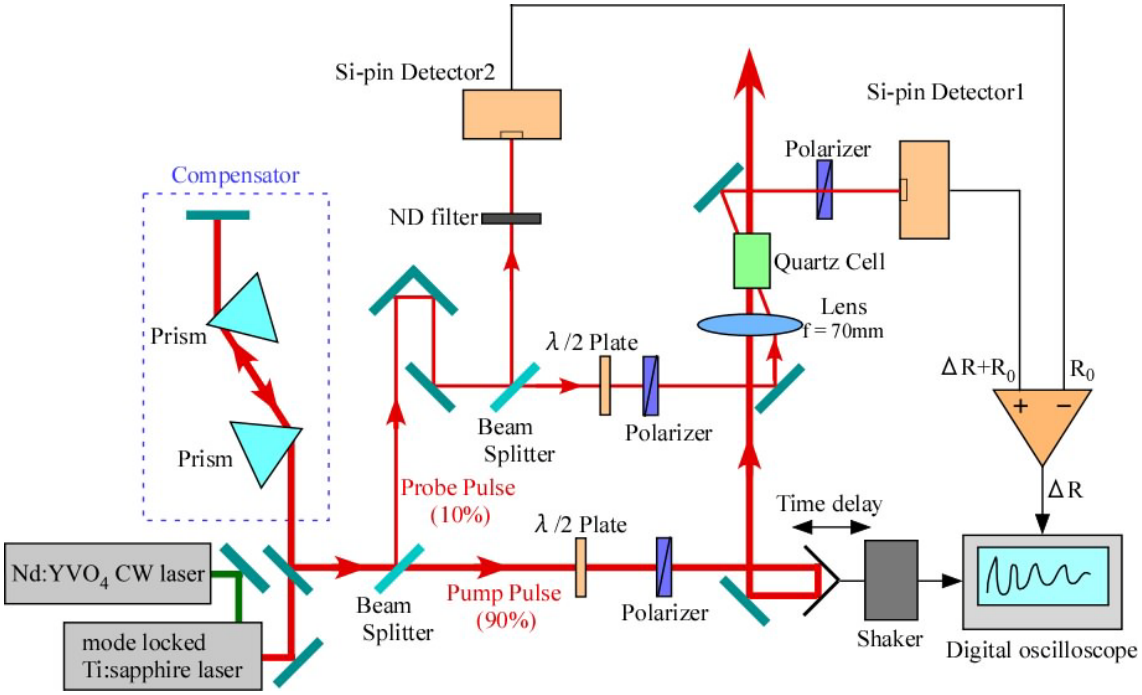


図１．ポンプ-プローブ法による時間分解透過率変化測定の光学系。

$$\omega_{RBM}(THz) = \frac{7.44(THz)}{R(nm)} \qquad (1)$$

従って、コヒーレントフォノン分光法により得られた RBM の周波数は、CNT の直径の変化に敏感である。このような高検出感度のポンプープローブ分光装置を用いて、我々はカーボンナノチューブを分散させた水溶液におけるコヒーレント RBM 信号の pH 依存性については、既に紙上発表している（Phys. Rev. B, Vol. **80**, pp. 245428, 2009）。

本研究では、CNT 溶液の粉末状の SWNT（Single-Walled NanoTube）をタンパク質の溶液中に分散させ、遠心分離を施し、CNT-タンパク質複合体以外の凝集物を除去した後、数種類のアルコールを添加物として加えた後、石英セルに封入したものを使用した。タンパク質には最も一般的で扱いやすいリゾチーム（LSZ）を用いた。この様にして得られる CNT-タンパク質複合体については、図３に示すように既に幾つものタンパク質についてモデルが考えられており、実際に、AFM 画像などからも複合体を形成する様子が実験的に得られている。

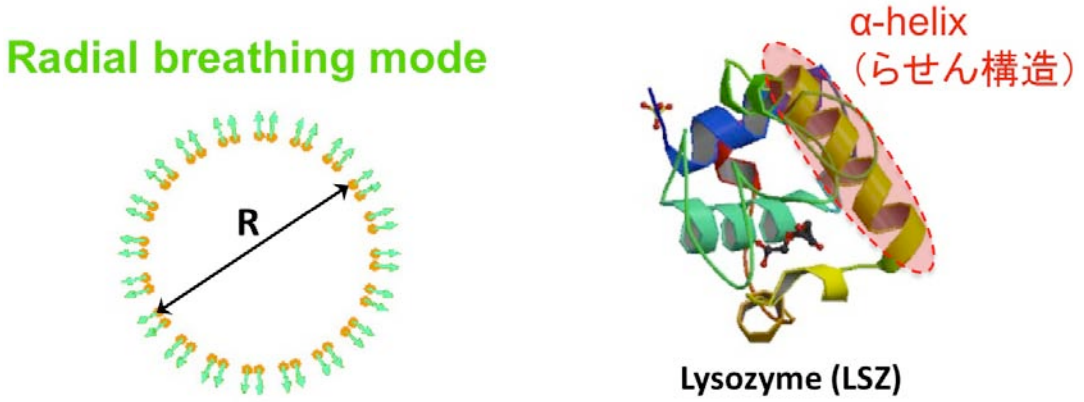


図２．ラディアルブリージングモード（RBM）（左）と、リゾチームにおけるα-ヘリックス構造（右）。

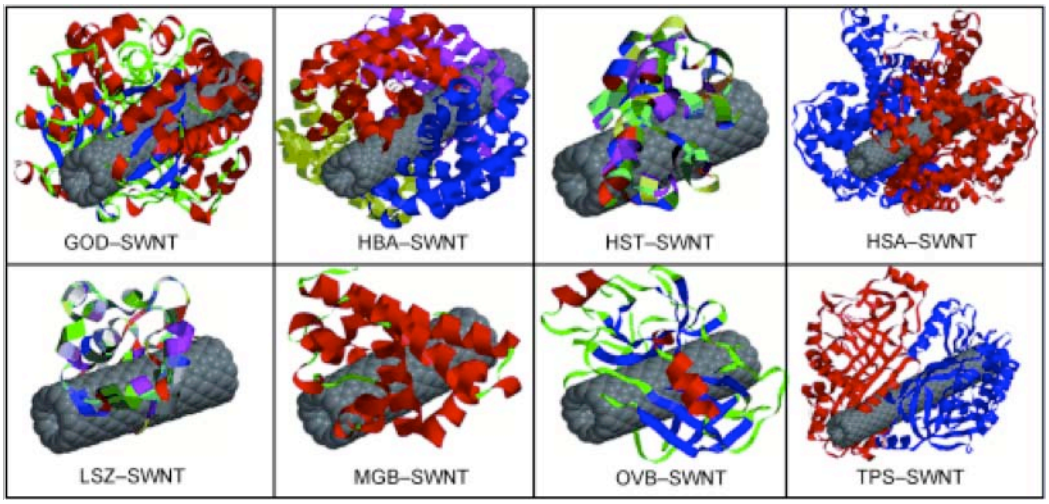


図３．様々なタンパク質とカーボンナノチューブの複合体のモデル。左上から、Glucose oxidase (GOD), hemoglobin (HBA), Histone (HST), Human serum albumin (HAS), Lysozyme (LSZ), Myoglobin (MGB), Ovalbumin (OVB), Trypsin (TPS)。 D. Nepal & K. E. Geckeler, Small, Vol. 3, p.1259 (2007)より引用。

今回加えたアルコールは３種類であり、それらの化学構造を図４に示す。リゾチームなどのタンパク質にアルコールを添加することにより、タンパク質のα−ヘリックスと呼ばれる二次構造の一つが不安定になったり、あるいは安定化することが分かっている（N. Hirota, K. Mizuno and Y. Goto, J. Mol. Biol. **275**, 365, 1998）。CNT とタンパク質の複合体では、このようなタンパク質の構造変化が相互作用により結合している CNT の RBM の周波数やスペクトル形状などに影響を与えると期待できる。特に、RBM の周波数は CNT の直径に敏感であるので、周波数の変化や、あるいは複合体を形成する CNT のカイラリティーが変わる可能性がある。

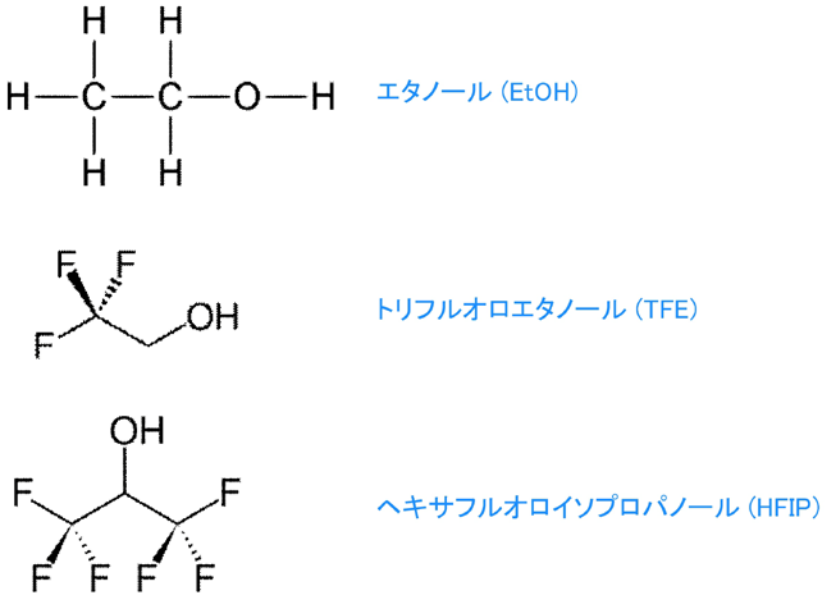


図４．添加したアルコールの種類とそれらの化学構造。

４．アルコール添加実験結果

図５にそれぞれのアルコール添加サンプルの時間分解透過率測定の結果を示す。縦軸は透過率変化、横軸はポンプパルスに対するプローブパルスの時間遅延である。時刻 $t = 0$ において鋭いピークを見て取ることができるが、これは光励起されたキャリアによる過渡応答および水の 3 次の非線形応答によるものである。この鋭い過渡信号の後、一旦減少した透過率が回復するとともに、コヒーレントフォノンによる振動を見ることができる。

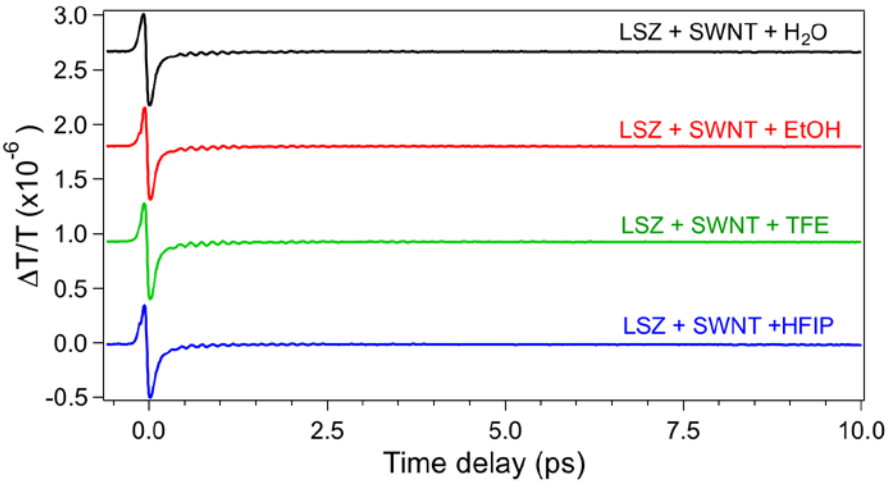


図５．３種類のアルコール添加 CNT-蛋白質複合体について得られた時間分解透過率変化の信号。

コヒーレントフォノンの成分を抜き出すため、図５の信号からキャリアによる応答と水の非線形応答による信号を除去したものが図６（左）である。まず、振動にうなりが見られることから、複数のモードが存在することが示唆される。うなりの大きさは、HFIP のサンプルは小さいことが分かる。これらの時間領域信号をフーリエ変換したスペクトルが図６（右）である。なお、これ以降は、6.4 THz 付近のピークを Low モード、7.2 THz 付近のピークを High モードと呼ぶことにする。

今回使用した SWNT の直径は 0.9～1.3 nm であることと、使用したレーザーの中心波

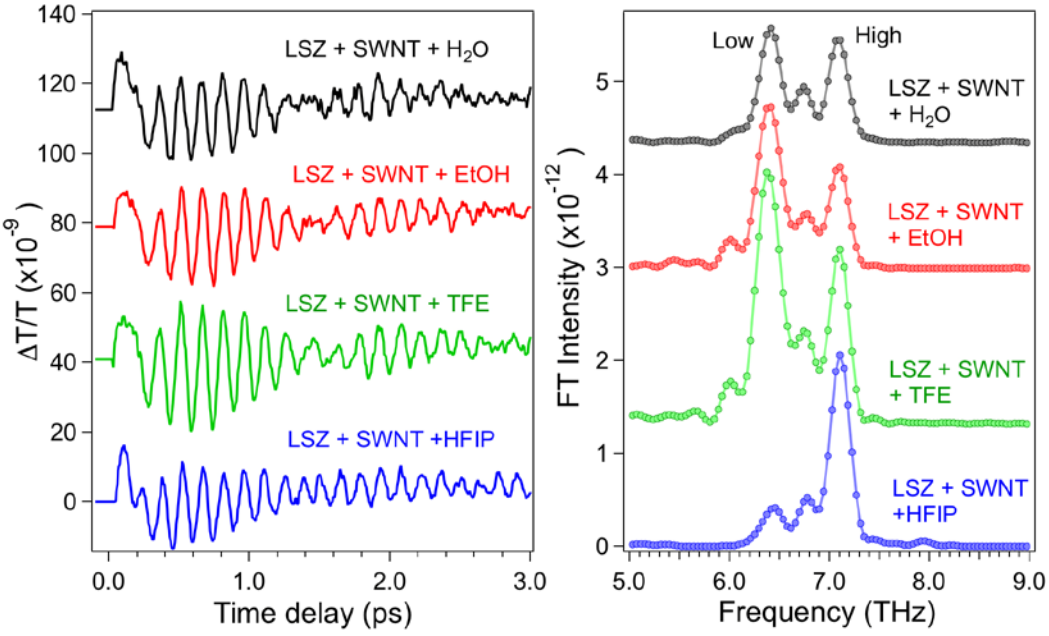


図６．時間分解透過率変化測定で得られたコヒーレントフォノン信号（左）と、そのフーリエ変換（右）。

長を考えると、観測されたのは半導体型の SWNT である。また、チューブの直径は Low モードのピークが 1.16 nm、High モードのピークが 1.03 nm だと考えられる。更に、カイラル指数は、それぞれ Low＝(13.2) 、High＝(12.1)であると考えられる。FT スペクトルを見ると、H_2O のみ、および TFE, EtOH 添加のサンプルにおいては、Low モードのピーク強度が High モードのピーク強度よりも大きくなっているが、HFIP 添加試料においてはそれが反転し High モードが極端に強くなっていることが分かる。HFIP が添加された場合、LSZ の構造の変化(α－ヘリックスの安定化)が起こることが知られており、それによって(13.2)よりも(12.1)のカイラリティをもつ CNT とリゾチームが選択的に結合している可能性が考えられている。今後は、タンパク質の種類を変えた場合に HFIP の添加がどのような効果をもたらすかを検討したい。

５． 高密度光励起下におけるCNT−タンパク質複合体

高密度光励起下では、CNT 両端のキャップを選択的に開けられることが分子動力学計算によって予測されている（T. Dumitrica *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 193406, 2006）。しかしながら、CNT の高密度光励起を実際に行って実験的に CNT の変形を観測した例はほとんどない。本研究では、再生増幅器からの高強度パルス光を用いて、CNT 自身の高密度光励起下における構造変化の追跡を行うことも目的としている。

今年度はまず、再生増幅器（800 nm, 130 fs, 6 μJ/pulse）の基本波を光源とした時間分解透過率変化測定システムを開発し、CNT 溶液を試料として、高密度光励起下のキャリア緩和ダイナミクスの観測に成功した（図７）。キャリアの応答は、励起直後、正に変化し、その後、負に変化した後に元の状態に緩和していくことが分かる。負の信号の緩和時間はおおよそ 180 fs 程度であった。

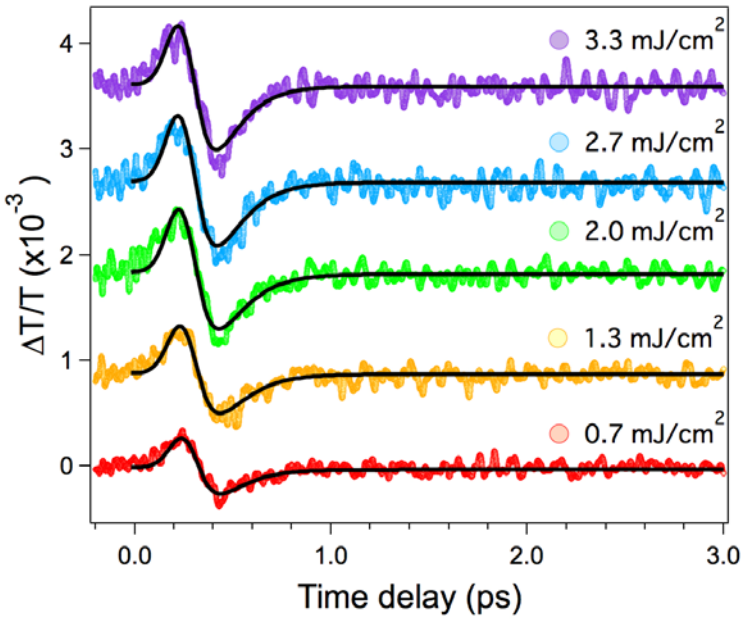


図７．時間分解透過率変化測定で得られた高密度光励起下のキャリア緩和ダイナミクス。実線は指数関数によるフィット。

今後は、さらに時間分解能を向上させるべく、再生増幅器からの高強度パルス光を用いた非同軸光パラメトリック増幅器（NOPA）を完成させ、20 fs かつ、450〜950 nm の広帯域の高強度フェムト秒パルスを得ることを目指す。これができれば、時間分解能が現状の 130 fs から 20 fs と大幅に向上し、高密度光励起下でコヒーレントフォノン（RBM）の観測も可能となり、キャリアとフォノンのダイナミクスを同時に追うことが可能になる。現在作成中の NOPA の光学系の写真を図８に示す。

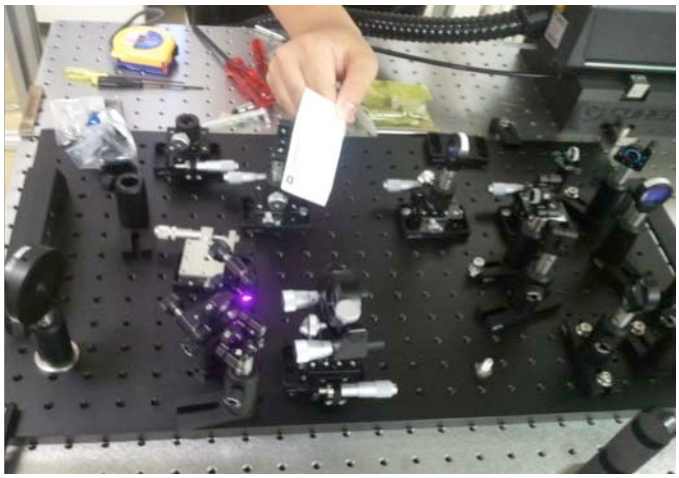


図８．非同軸光パラメトリック増幅器（NOPA)。

６．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

J. D. Lee（北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科）

研究協力者：

白木賢太郎（筑波大学・数理物質系）

７．本研究課題における平成２３年度の発表論文と学会発表

発表論文

(1). J. D. Lee, P. Moon, and M. Hase, "Ultrafast optical excitation of coherent phonons in a one-dimensionalmetal at the photoinduced metal-insulator transition", Phys. Rev. B, Vol. **84**, 195109 (2011).

学会発表

(1). 牧野孝太郎、田所宏基、篠崎大将、平野篤、白木賢太郎、前田優、長谷宗明, “リゾチーム-カーボンナノチューブ水溶液におけるフェムト秒コヒーレントフォノン分光”, 第42回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム（於・東京大学　武田先端知ビル5F　武田ホール、2012年3月8日)。

グラフェン構造を持ったシリコン平面２次元格子のエピタキシャル成長過程

Epitaxial growth of two-dimensional hexagonal lattice of Si atoms (Silicene)

平山　博之[1]

Hiroyuki Hirayama

東京工業大学・大学院総合理工学研究科[1]

Dept. of Materials Science & Engineering, Tokyo Institute of Technology

１．はじめに

本研究はシリコン(Si)原子がグラフェンと同様に平面内に 2 次元六方格子を持って配列した ”silicene”のエピタキシャル成長過程を実験的に探索し、計算科学との緊密かつ相補的な連携によりその成長基礎過程や成長の必要条件を明らかにすることを目的としている。

最近、Ag(110)および(100)表面に１原子層以下の Si 原子を供給すると、Si 原子がグラフェンと同じように平面内に配列した silicene のフレークが表面に形成されることが発見された [1,2]。しかしフレークの形状は面方位で異なり、サイズはナノ以上に大きくならない。このため本研究では、完全な silicene 成長の実現を目指し、silicene と同じ３回回転対称性を持ち、しかも Si 原子との相互作用の極めて弱い Ag(111)表面上において silicene エピ成長が進行する可能性について実験を行い、その成長の様子を、in-situ STM/STS で観察する。本年度は、これらの実験を実行するための専用の超高真空装置を構築するとことから始め、この装置を用いて Ag(111)表面上の silicene 成長に関する基礎的なデータを取得した。以下ではこれらの結果について報告する。

２．実験装置の構築

我々の研究室では Si 基板上に Ag(111)薄膜表面を成長させ、その表面構造・電子状態を in-situ STM/STS 観察できる装置、SiC(0001)基板上にグラフェンをエピタキシャル成長でき、その表面構造や化学組成を in-situ LEED/AES 観察できる装置、および Si/Ge 系薄膜を成長してその表面を in-situ STM/STS できる装置、さらに表面に Si 原子を供給する装置を現有している。本研究ではこれらを一台の超高真空装置にまとめ、①～③のいずれの課題も同一の実験条件下で実行し、その結果を直接比較検討できるように組み換え、以後の一連の研究がデータの互換性を保ちつつスムーズに進むようにする。このために本年度は合体した装置をアセンブルするための装置架台、および装置内各パーツ間での試料搬送のためのマニュピレーターを独自に設計し、必要な構成要素を制作して専用の超高真空実験装置を完成させた。

完成させた実験装置の概要を Fig.1 に示す。図の装置は今回設計した装置架台に一体化して組み込まれており、この架台全体は空気ばねを利用して水平に浮かすことができる。これにより実験室床面から装置に入る建屋からの振動を抑え、一体化した STM 機能における原子分解能観察を可能になるように設計されている。またこの装置内で、Ag(111)薄膜表面を作成する際の基板となる Si の加熱清浄化、清浄化した Si 基板上への Ag エピタキシャル成長を、Ag ソースの枯渇の憂いなく実現させるために考案した水平型 Ag セルによる Ag 蒸着、原子レベルで平坦な Ag(111)超薄膜を得るため

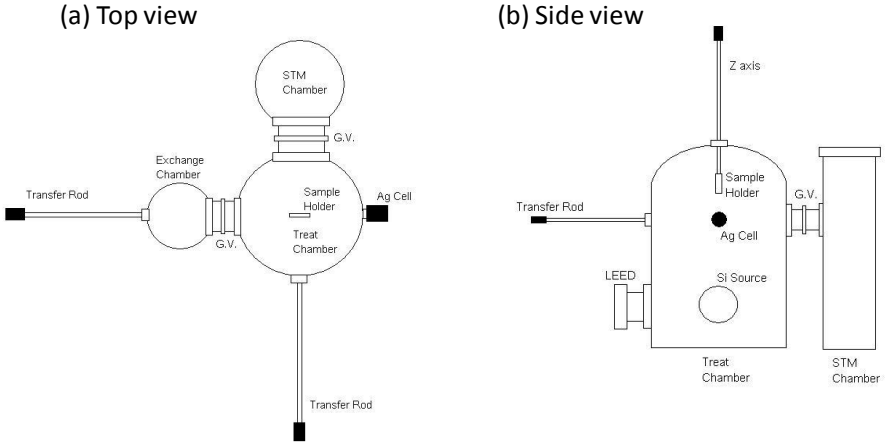


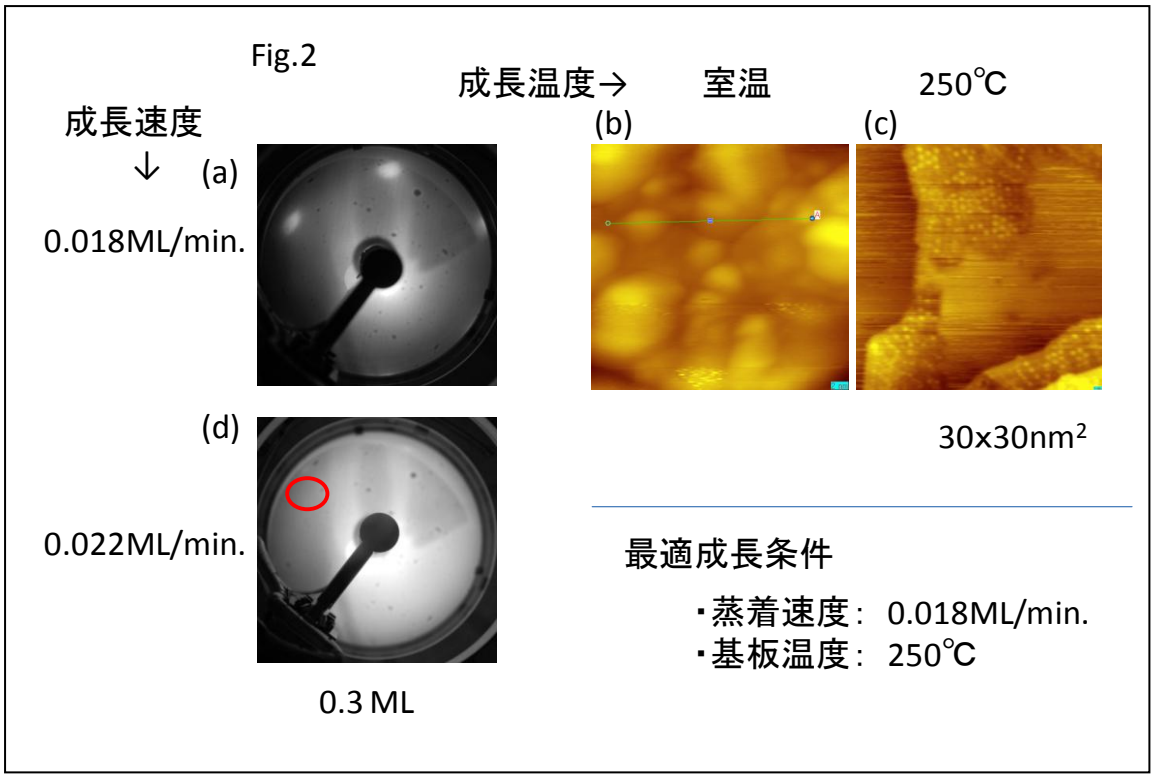
Fig. 1 silicene成長過程観測用実験装置

に必要な試料表面温度の液体窒素温度までの冷却機構、Ag(111)超薄膜表面への非常に遅いレートでの Si 蒸着を可能にする Si ソース、得られた表面の元素組成を測定するための AES（オージェ分光装置）、表面原子配列の周期性を観測するための LEED（低速電子線回折装置）、さらに表面の原子構造や電子状態を観測する STM 装置などに試料を相互に受け渡すためのゴニオメーターも今回独自に設計し、制作し、その動作を確認した。

３．Ag(111)表面上での silicene 成長条件の探索

Silicene を実現するためには、Si 原子が平面内にハニカム状に配列した構造を実現する必要がある。この構造は主にハニカムを構成する 6 員環の sp2 混成軌道のπ共鳴によって安定化されると考えられるが、Si 自体は sp2 混成よりは sp3 混成軌道によるダイヤモンド構造を取った方が安定化される。このため、silicene 成長では sp3 構造を避けながら Ag(111)基板表面上に２次元的な sp2 混成軌道による構造を成長させることが肝要となる。実際にこの成長を如何に優先させるかは、基板表面上での Si 原子拡散や核形成に関する kinetic processes に支配される。実験上これらの kinetic factors は基板温度および基板への Si 原子の供給レートによってコントロールされる。このため Ag(111)基板上への silicene 成長においては、その成長を実現できるような成長温度と蒸着速度に関する条件のウィンドウを探索することが、研究の第一歩となる。

通常、基板表面への Si 蒸着速度が速い場合には、基板表面に吸着後に表面を拡散する Si 原子同士が出合い、核形成する確率が高くなることが予想される。また成長中の基板温度が高い場合にも、表面における Si 原子拡散は活性化され、表面における各生成頻度が高くなると予想される。一端表面で発生した核は、臨界核サイズ以上のものは周囲の Si 原子を自身に取り込み、さらに成長を続けて３次元シリコン粒を形成する。このため、Ag(111)基板上に Si 原子を平面的にハニカム状に配列させた silicene 構造を形成するためには、成長中の基板温度を低く抑え、蒸着レートもできるだけ小さくした方が有利であると思われる。しかし成長温度があまりに低いと表面で Si 原子配列をハニカム状に整列させるためのポテンシャルバリアを超えることが出来ず、表面にはアモルファス状の膜しか形成されないことも予想できる。このため、本研究では成長速度はできるだけ小さくした状態で、成長温度を室温から Ag(111)薄膜の熱脱離が始まる 400℃程度の範囲まで変化させた場合の Ag(111)表面上での Si 薄膜成長の様子を調べ、表面に２次元状に Si 吸着構造が形成される成長条件のウインドウを探索した。



実験では様々な成長温度、成長レートの組み合わせを調べた。この中で得られた典型的な傾向を示すデータを Fig.2 に示す。Fig.2(a)は Ag(111)超薄膜表面上への Si 蒸着レートが 0.018ML/min.において、0.3ML の Si 蒸着を行った後に観測された LEED 像である。LEED 像中に 6 角形の頂点を形造るように 6 個の回折スポットが現れている。これらは Ag(111)表面の 1x1 格子スポットであり、この表面に 0.3ML の Si 蒸着後もこのスポットが残っていることは、表面に下地を隠すような Si の 3 次元構造や、アモルファス状の Si オーバーレーヤーが成長しているのではないことを意味している。しかし蒸着レートを 0.022MLK/min.にした場合、同じ条件で観測した LEED 像中に Ag(111)表面からの回折スポットは消えてしまっている。これは Si 蒸着レートが高い場合には、表面に不意規則な Si 吸着構造しかできないことを示唆している。

実際に蒸着レートを 0.018ML/min.に固定し、基板温度が室温および 250℃の場合に 0.3ML の Si を蒸着した後の表面を STM で観測した結果が Fig.2(b),(c)である。図から明らかなように、成長温度は室温の場合には、表面に Si の 3 次元構造が無秩序に形成されている。これに対し、成長温度が 250℃のときには、表面の一部に細かな原子状の輝点が配列した Si の 2 次元吸着構造ドメインが現れていることがわかる。しかし成長温度をさらに上げると Ag 薄膜の熱脱離が始まってしまい、Fig.2(c)のような Si の 2 次元吸着構造ドメインに対応する STM 像は観測されなかった。詳細な実験から、現時点では蒸着レートが 0.018ML/min.の場合、200～270℃程度の成長温度範囲で Fig.2(c)のような Si の 2 次元吸着構造ドメインが形成されることが判明している。

４．最適成長条件下での Ag(111)超薄膜表面上への silicene エピタキシャル成長

Si(111)基板上にエピタキシャル成長させた厚さ 20ML の Ag(111)超薄膜表面上に、３．で決定した silicene エピタキシャル成長における最適条件（基板温度 250℃、Si 蒸着レート　0.018ML/min）において silicene の成長を行った。成長はこの条件において Si 蒸着量を少しずつ増やしながら、各蒸着量において表面の LEED および STM 観察を行い、silicene のエピタキシャル成長の進行過程を追跡した。

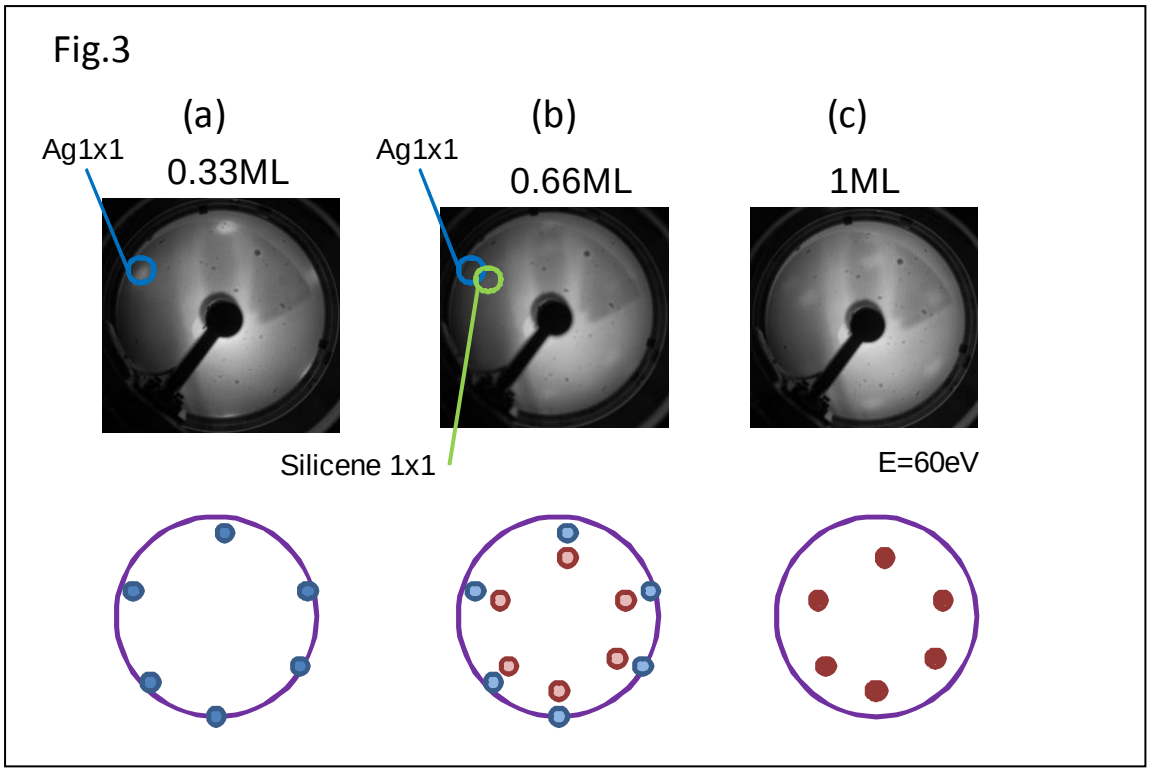


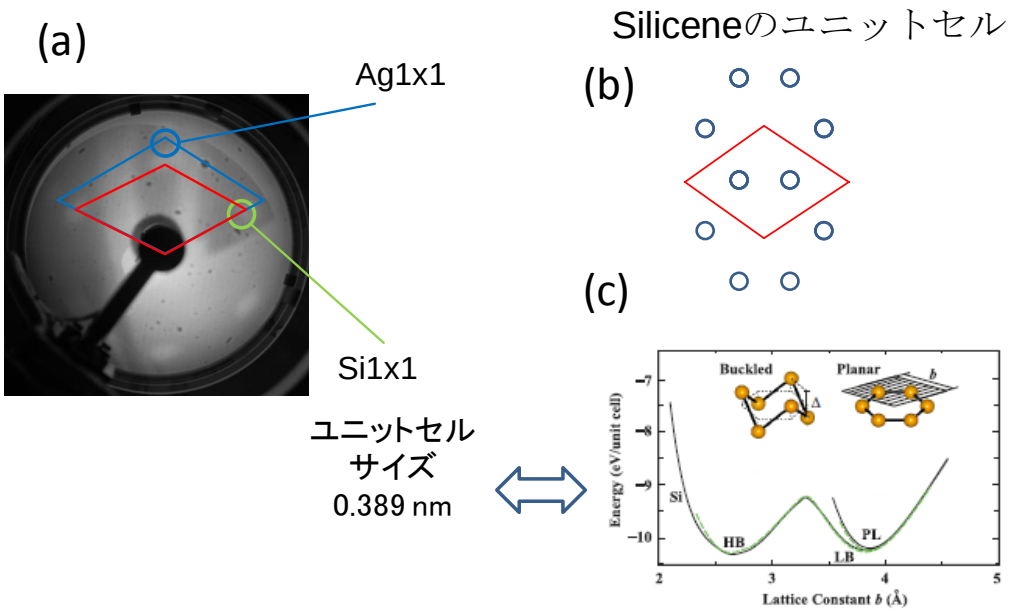
Fig.3 に最適成長条件下で Ag(111)超薄膜上に(a)0.33ML、(b)0.66ML、(c)1.00ML の Si を蒸着した場合の LEED パターンとその模式図を示す。0.33ML 蒸着した場合、LEED パターン中には 6 回対称の電子線回折点が観測される。これは Si 蒸着前に Ag(111)超薄膜表面において観察された LEED スポットと同じものであり、Ag(111)表面の 1x1 格子の周期性を反映したものである。0.33ML の場合に Ag(111)1x1 回折スポットのみが観測されてえいることは、Ag(111)表面のかなりの部分はまだ Si 層によって覆われていないこと、また、吸着した Si 層は 3 次元的な島は作っていないことを意味している。

さらに蒸着を進め、Si の被覆量を 0.66ML にすると、Fig.3(b)に示すように LEED パターン中の Ag(111)1x1 回折点強度は弱まり、新たにその内側にうっすら 6 回対称の回折点が現れてくる。この新たに現れた内側の回折点は Ag(111)表面上に形成 s れた Si 2 次元層の格子周期性を反映している。すなわち内側んび現れた 6 回対称の回折点は Si の 2 次元構造である Silicene ドメインが発達してきたことを意味している。

AG(111)表面上の Si 被覆量が 1ML の場合は、Fig.3©に示すように LEED パターンでは内側に現れた silicene の 6 回対称パターンが強くなる一方、Ag(111)1x1 格子からの外側の 6 回対称パターンはほとんど見えないくらい弱くなっている。これは表面がほぼ完全に silicene の 2 次元格子で覆われたことを示唆している。

今回 LEED パターンで観測された AG(111)1x1 格子、および silicene の回折スポットの中心からの距離を比べることにより、silicene の原子配列におけるユニットセル形状とユニットセルの長さを実験的に決定することができる。Fig.4(a)に示すように、silicene からの回折スポットに対しては 2 次元逆格子空間内で菱形のユニットセルを取ることができる。これを 2 次元実格子空間に焼きなおすと、Fig.4(b)に示すようにやはり silicene は実格子空間内で菱形のユニットセルを持つことがわかる。これは Fi.4(b)に青丸でしめした silicene に対する 2 次元ヘキサゴナル格子構造に対して期待される形状と一致する。さらに LEED パターンにおける AG(111)1x1 スポットを reference として回折パターンから算出される silicene のユニットセルサイズは 0.389nm となる。これは Fig.4(c)に示す、Ciraci らが理論計算によって予想している planar 型および low buckle 型の silicene 格子

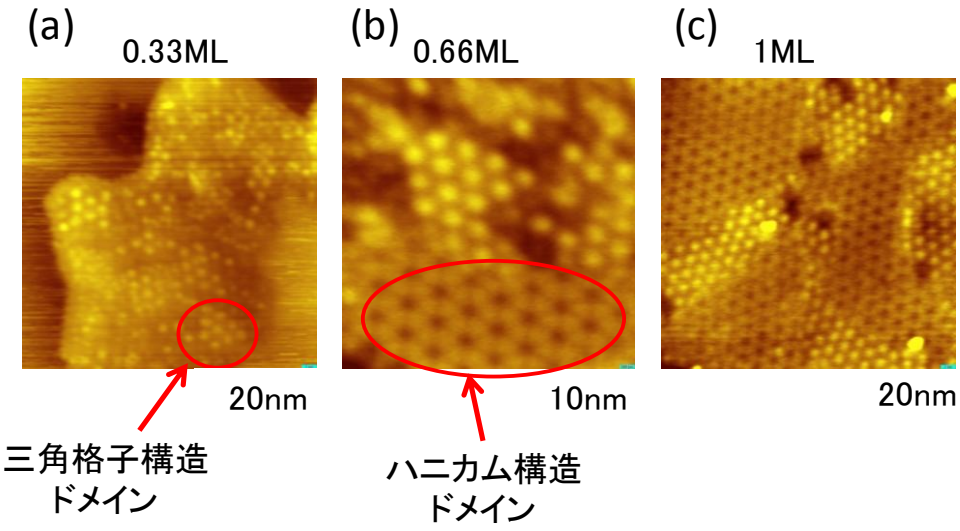
Fig.4



が安定に存在する場合の格子定数 0.38-0.39nm ともよい一致を示す。

以上、LEED の実験からは最適条件において Ag(111)超薄膜表面に蒸着した Si 原子は silicene の２次元構造を実現しながらエピタキシャル成長することが判明した。しかし LEED の回折パターンでは実格子空間における原子配列に対する構造因子の位相情報が失われているため、これを逆変換して実空間の原子配列を再現することができない。そこで本研究では実格子空間における silicene の構造を、STM を用いて観察した。

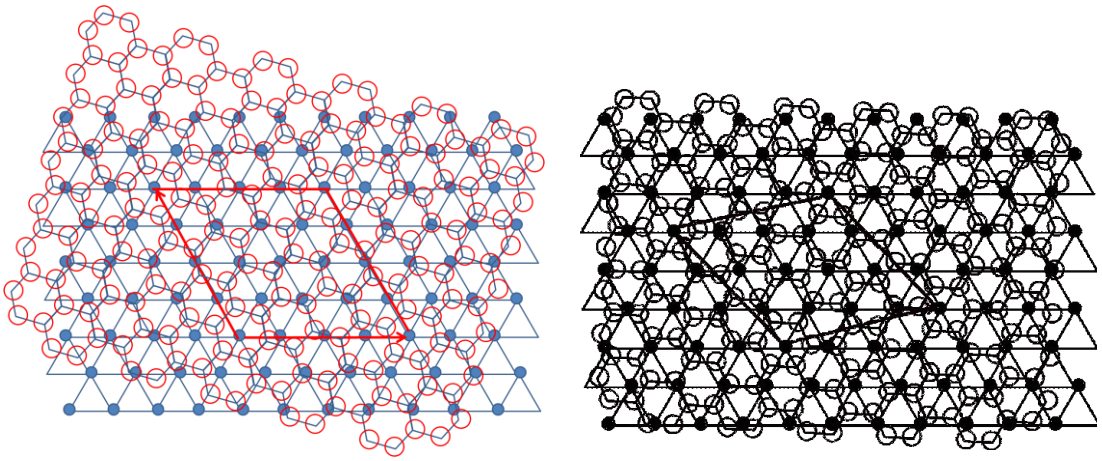
Fig.5



最低成長条件下で Si を 0.33ML、0.66ML、および 1.0ML 蒸着した場合の STM 像を Fig.5 に示す。Fig.5(a)に示されたように、STM の実験から silicene は Ag(111)超薄膜のステップエッジ近傍から nucleate していく様子が観測された。ただし成長の初期段階では、nucleate したドメイン中に三角格子状に輝点が配列した構造が観測されるものの、そのオーダーは不完全で部分的であることも明らかになった。さらに Si 被覆量を増加させると、silicene の２次元ドメインはテラス内部へと広がっていった。また広がった silicene ドメインの中では、Fig.5(b)に示すように、輝点が三角格子状に配列した部分とハニカム状に配列した部分が混在していることも明らかになった。さらに Si 被覆率を増加し 1ML 付近になった時には、Fig.5(c)に示すように表面のほぼ全面が silicene で覆われ、その中ではハニカム状構造を取る部分がドミナントになることが観測された。

Si 被覆量が 1ML のときに観測された STM 像から、三角格子およびハニカム格子はともに菱形のユニットセルを持ち、ユニットセルサイズはそれぞれ 1.10nm および 1.14nm であることが判明した。このユニットセルサイズは、先に LEED 回折パターンで観測された silicene のユニットセルサイズ 0.389nm に比べて３倍程度大きい。したがって STM で観測された三角格子およびハニカム格子は、Ag(111)1x1 基板格子上に silicene が整合して配列したことによる長周期構造を反映したものと考えられる。実際に Ag(111)1x1 格子をテンプレートとして、その上に LEED で求められた 0.389nm のユニットセルサイズを持った silicene 格子を置き、配列構造を求めた結果、Ag(111)1x1 格子に対して Fig.6 に示すように、4x4 超周期構造および√13x√13 超周期構造をもって配列した場合に commensurate な構造が実現される。さらに 4x4 構造、√13x√13 構造のユニットセルサイズは、STM で得られたハニカム構造、三角格子構造のユニットセルサイズとよく一致し、また STM 像からハニカム構造のユニットセルが三角構造のユニットセルに対して約 10° 回転している実験事実を良く説明できる。以上の観点から、現時点では Ag(111)超薄膜表面上で silicene は Fig.6 の２通りの commensurate 構造を取りつつエピタキシャル成長しているものと考えている。

Fig.6



(a) 4x4格子
（ハニカム構造）

（b）√13x√13-R14° 格子
（三角格子構造）

４．研究協力者

研究協力者：

大城　敦也　（東京工業大学・理学系研究科　修士課程２年）

青木　悠樹　（東京工業大学・大学院総合理工学研究科　助教）

５．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

なし　（未発表）

研究項目　A03「密度汎関数法を超えて」

第一原理有効模型と相関科学のフロンティア

Frontiers of *Ab Initio* Effective Models and Correlation Science

今田正俊[1]、三宅隆[2]、中村和磨[1]、佐久間怜[3]

有田亮太郎[1]、石橋章司[2]、小口多美夫[4]、藤森淳[1]、辛埴[1]

M. Imada, T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, S. Ishibashi, T. Oguchi, A. Fujimori

東京大学[1]、産業技術総合研究所[2]、千葉大学[3]、大阪大学[4]、

The University of Tokyo, AIST, Chiba University, Osaka University

第一原理的に強相関電子系の電子状態を明らかにする計算手法を開発し、広範に応用していくとともに、超伝導体やスピン軌道相互作用の強い系など特徴ある物性を示す物質群の解析を進めている。

１．はじめに

我々の日常目にする物質の物性の多くが多数の電子の挙動によって決まる。この多電子の中には、原子核付近のコア電子から、フェルミエネルギー付近の電子に至るまで、数十から百 eV におよぶエネルギー差があり、これをまたぐマルチスケールの相互作用が多電子の階層構造を形成する。この階層構造の果てに 3 桁以上小さな常温以下のエネルギースケールの物性が決まる。階層性を利用して自由度を縮減するダウンフォールディング法により、着目するエネルギースケールのための少数自由度のみの有効模型が非経験的に導出され、有効模型を精緻な低エネルギーソルバーで解くことにより、従来までの密度汎関数法では困難な強相関電子系を高精度、低負荷で取り扱える新手法を確立した。我々はこの密度汎関数法と強相関模型解法を融合した手法のさらなる展開を図り、現実の多彩な物質群への広範な実証研究の展開を進めている。平成 23 年度の研究の進展と成果を以下に述べる。（　）内は関わった本プロジェクトの研究者

２．鉄系超伝導体の電子状態

２－１．電子相関の役割（三澤、中村、今田）

第一原理的に導出された 4 種の鉄系超伝導体（LaFeAsO, LaFePO, BaFe2As2, FeTe）の有効模型に対して、多変数変分モンテカルロ法を適用し、磁性秩序構造、秩序磁気モーメントの両方とっも定量的にこれら４つの物質の実験結果を再現することを示した(図 1)。

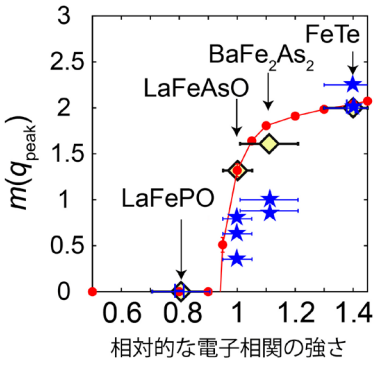


図１：4 種の鉄系超伝導体の秩序磁気モーメントの計算値（★印は実験値)。

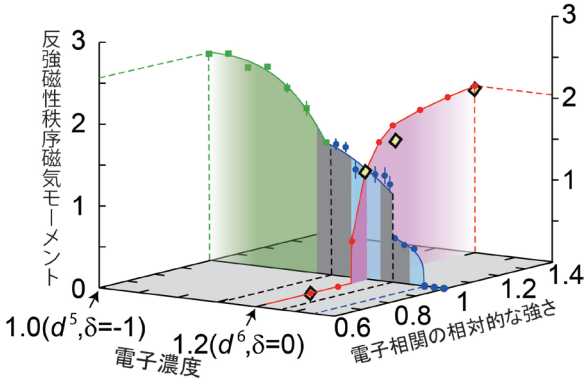


図２：電子濃度と電子相関を変化させたときの磁気秩序モーメントの変化。d5 のモット絶縁体の大局構造が見える。

この結果は、電子相関の違いが物性の多様性を決める原因であることを明確に示している。また、得られている LaFeAsO の第一原理有効模型に対して電子濃度を変化させた結果、図２のように、現実物質がホールキャリアを 100%ドープした d5 状態（Fe3d 軌道を平均 5 個の電子が占めるハーフフィリング状態）に生じる巨大なモット絶縁体の辺縁部に位置することがわかり、現実物質が大規模な電子相関の中で位置づけられることが明らかとなった。

２－２．$Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$ の電子状態 (三宅、石橋)

鉄系超伝導体研究の初期より構造と超伝導の相関が指摘されてきた。とりわけ、陰イオン（ニクトゲン、もしくはカルコゲン）と鉄原子面の距離 h、あるいは陰イオン―鉄―陰イオンのなす結合角 α と超伝導転移温度にユニバーサルな関係があり、中間領域で転移温度が最高に達することが知られている。私たちは昨年度、鉄砒素超伝導体のなかで最小の α をもつ $Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$ の電子構造を調べ、LaFeAsO に比べて Γ 点の周りでフェルミ面が１枚少ないことを報告した。今年度は関連物質の $Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$ を調べた。この物質はP系としては高い17Kの転移温度を有する。平面波基底のPAWコードQMAS（http://www.qmas.jp/）を用いた密度汎関数法計算の結果、フェルミ面の数は、$Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$ と比較すると(unfold された BZ の) Γ 点の周りで１枚多く、LaFePO と比べると、(π,π)の周りで１枚多いことがわかった。この結果は幾何構造（h やα）の違いから理解することができる。また後者の結果は $Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$ の転移温度が LaFePO に比べて高いことを説明し得る。

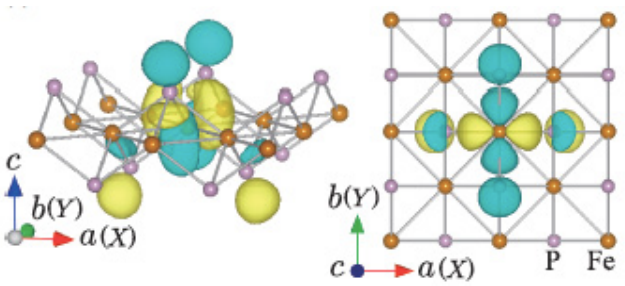
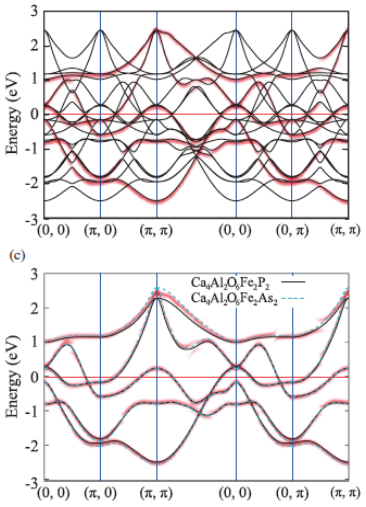


図２：$Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$ の最局在ワニエ関数。主に Fe 原子の $d(X^2\text{-}Y^2)$軌道成分をもつが、P 原子の p 軌道と混成している様子が見て取れる。



また、P 系と As 系を比べると、フェルミ準位近傍の電子構造は幾何構造によりほぼ決定され、幾何構造が同じであれば P と As を元素置換してもバンド分散がほとんど変化しないこと、$Ca_4Al_2O_6Fe_2AsP$ の電子構造を最局在ワニエ軌道を用いて unfold すると、$Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$ や $Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$ のものとほぼ同じで、混晶である影響は小さいことがわかった。

図３：$Ca_4Al_2O_6Fe_2AsP$ の電子構造（上）と unfold して $Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$、$Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$ のバンド構造と比較したもの（下）。

２－３．鉄系超伝導体の不純物模型作成（有田、中村）

鉄系超伝導体の超伝導状態に対する不純物効果の微視的理解を目的として、LaFeAsO に対する不純物ポテンシャルの第一原理評価を行った。鉄 3d 軌道がつくるバンドに対する最局在ワニエ軌道を求めることにより、不純物サイトのイオン化ポテンシャル及び

不純物-鉄間のトランスファー積分を求める。不純物置換前の純粋系に対する結果との差分をとることより、イオン化ポテンシャルの差異 DI、隣接および次近接間のトランスファーの変化 Dt を求める。(I) 不純物を Mn, Co, Ni と変えることにより、DI は正値から負値へ変化する。Ru 置換では DI の変化は小さい。(II) トランスファーの変化率 Δt/t0 (ここで t0 は純粋系のトランスファー) は Mn, Co では 10% 程度だが、Ni では最大で 20%、Ru では 30% 程度まで及ぶ。(III) 不純物の電子数の解析により、余剰電子はほとんど不純物サイトに収容される。(IV) 一方で、フェルミ面近傍の電子状態を考察したところ、Mn, Co, Ni 置換に伴う不純物電子状態密度の重心変化のために、占有バンド全体が下法にリジッドシフトする。この結果をさらに解析するために、LaFeAsO に不純物をドープしたときのフェルミ面変形の微視的考察を行った。この目的のために、Ku らによって提案された``BZ unfolding" 法を用いて解析を行った。各不純物のフェルミ面のドープ量による変化を解析したところ、Co および Ni 置換では、フェルミ面は実効的に電子ドープされることが分かった。特に、この「バンドシフト起源ドーピング」の量を、純粋 LaFeAsO の電子数の増減と考えてドーピング量を求めたところ、Fe 原子と不純物原子の d 電子の数の差に相当することがわかった。

３．超伝導体の第一原理計算

３－１．芳香族超伝導体　（三宅、石橋）

近年、結晶ピセンやフェナントレン、コロネンといった芳香族分子からなる結晶にアルカリ金属をドープすることによって最高 33K の超伝導転移温度が実現され、注目を集めている。ピセンの分子性結晶にカリウム原子をドープすると超伝導が発現することが発見され、初の芳香族超伝導として注目を集めている。私たちはピセン結晶の電子構造計算を行い、伝導帯が、主にピセン分子の LUMO、LUMO+1 から成ることを報告済みである。その後、コロネン結晶、フェナントレン結晶もカリウムドープで超伝導になることが報告された。私たちは、コロネン結晶の電子構造計算を行い、ピセン結晶と同様に、その伝導帯は主にコロネン分子の（縮退した）LUMO と LUMO+1 成分をもつ複数のバンドが絡み合うことを見つけた。

芳香族超伝導研究の広がりの一方で、カリウムのドープ量、位置、幾何構造の詳細は不確定な状態が続いている。そこで、カリウムドープ・ピセン結晶の系統的な研究を行った。様々なドープ量に対して格子定数を含めた構造最適化を行い、カリウム原子は層間よりも層内の方が安定であること、構造によってフェルミ面の形状が大きく変わること、がわかった。格子定数は実験で報告された値とずれがあり、実験での超伝導相の同定が待たれる。

３－２．フラーレン超伝導体（有田、中村）

フラーレン系超伝導体についても、Cs をドープした系の実験的研究について新しい展開が見られている。この二つの炭素系超伝導体は、フェルミ面を構成するバンドのバンド幅のエネルギースケールが 1eV に満たず、格子振動や電子相関のエネルギースケールと拮抗しているなど共通する性質を持っており、両者の定量的、系統的な比較は超伝導機構を解明する上で非常に重要な意味を持つと考えられる。そこで本研究では、合計 12 種類の炭素系超伝導体について、その低エネルギー有効模型の電子パートを第一原理的に導出した。その結果、これらの系はすべて電子相関(Hubbard U)のエネルギースケールがバンド幅と同程度の強相関系であることがわかった。一方、電子相関と超伝導転移温度の関係については、フラーレン超伝導体について正の相関が見られるものの、芳香族超伝導体については負の相関が見られるという興味深い差異が存在することが明らかになった。

３－３．窒化物超伝導体（有田、中村、今田）

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、層状遷移金属化合物における超伝導は物性物理学における中心的テーマのひとつとなっている。この中で、層状窒化物超伝導体は、転移温度が最高で 26K にもなることから興味を集めてきた。しかしながら、その超伝導発現機構については完全な理解にはほど遠く、そもそも標準的な Migdal Eliashberg の理論の枠内で説明が可能な従来型の超伝導体なのか、それとも ME 理論の枠外の物理を考える必要があるのかという基本的な問題に決着がついていない。この問題を考察する上で従来広く採用されてきたアプローチは、McMillan の式に従って転移温度を見積もり、実験値と比較する、というものである。McMillan の式には、クーロン斥力の強さを表現する経験的なパラメータが含まれるが、鉄系超伝導体のように、このパラメータにどのような値を入れても転移温度の実験値が再現されない場合には、ME 機構の可能性を排除する上で有用な方法となる。しかしながら、窒化物超伝導体の場合は、この経験的パラメータの値によって実験値が再現されたりされなかったりするため、状況がより複雑である。一方、近年、密度汎関数理論を拡張して超伝導体を扱うフォーマリズムが提案されている。この方法では、非経験的に転移温度を議論することができる。現在、Al, Nb, Pb, MgB_2 などの超伝導体についてその転移温度をよく再現する交換相関汎関数が提案されている。この汎関数は ME 理論をよく再現するように構成されているので、これを使った超伝導密度汎関数理論の計算を行えば、超伝導の発現機構が ME 理論の枠内のものか、その外にあるものかについて新しい知見を与えることになる。本研究では層状窒化物について超伝導密度汎関数理論の計算を行った。その結果、理論の転移温度の見積もりは実験値の半分以下程度の大きさで、かつ転移温度の carrier 濃度依存性についても実験と大きな乖離が見られた。我々の結果は、層状窒化物超伝導体の超伝導発現機構を考える上では ME 理論の枠の外側にある物理が重要になることを示唆する。

４．スピン軌道相互作用の強い物質群の電子状態

４－１．Ir 酸化物系の LDA+DMFT 計算（有田、今田）

Sr_2IrO_4、Ba_2IrO_4 に対してスピン軌道相互作用と電子相関の相乗作用によって磁気秩序が生じてはじめて絶縁化するスレータ-絶縁体であることを明らかにした。また絶縁化する前の常磁性相においても電子相関のために強い繰り込み効果が見られ、単純なスレータ絶縁体ではないことも明らかにした。

４－２．Os 酸化物系の電子状態（三宅、石橋）

昨年度より行っている金(111)薄膜におけるラシュバ分裂の膜厚依存性の研究を投稿論文として発表した。引き続いて磁性体のスピン軌道相互作用効果に着目して研究を展開している。5dパイロクロア物質は、幾何学的フラストレーション、電子相関、スピン軌道相互作用が絡み合う系として注目を集めている。なかでも$Cd_2Os_2O_7$は磁気構造が実験的に確定している数少ない物質である。磁気構造は、Osのなす４面体の各サイトのスピンが、（４面体によって）全て内向き／外向きを向くall-in/all-out構造である。私たちはQMAS上に２成分形式の相対論機能の実装・整備している。今年度は$Cd_2Os_2O_7$へのLDA+U計算に着手し、現実的なUのパラメータ領域で反強磁性絶縁で、all-in/all-out構造が安定であること、強い磁気異角性(single-ion anisotropy)をもつこと、を見いだした。この結果は実験とコンシステントである。現在、ワニエ関数機能を用いた低エネルギー有効模型の構築と電子状態の解析を行っている。

４－３．スピン軌道相互作用を取り入れた GW 近似（佐久間）

我々のグループでは、スピン軌道相互作用および多体電子効果がともに重要な系を取り扱うためのツールとしてスピンについて拡張された GW 近似の開発を進めている。今年度は、

昨年度開発したフルポテンシャル LAPW(Linearized Augmented Plane-Wave)コードを用いて、トポロジカル絶縁体として近年注目を集めている水銀カルコゲナイド(HgX, X=S, Se, Te)の準粒子バンド構造計算を行った。これらの系はトポロジカル絶縁体の条件として必要な通常の半導体のバンド構造の伝導バンドと価電子バンドの順序が入れ替わった特異な("反転した")バンド構造を持つ典型的物質であり、局所密度近似に基づく従来の第一原理バンド計算ではそれらの準位の相対位置やギャップの大きさなどの記述が不十分であることが知られている。我々のスピン軌道相互作用を考慮した GW 計算により、局所密度近似による計算では大幅に過小評価されていた伝導バンドの位置が GW 近似ではかなり実験値に近づくこと、またスピン軌道相互作用によるバンド分裂の値についても多体効果により増幅され、実験値に近づくことが明らかになった。後者は自己エネルギーのスピンに関する非対角成分を取り入れることで初めて現れる効果であり、スピン軌道相互作用を単なる摂動として取り扱う従来の計算では見られないものである。また、自己エネルギー補正により電子の有効質量についても局所密度近似から大幅な改善が見られ、この効果はこれらの物質の特異なバンド構造のために自己エネルギーが大きな波数依存性をもつことの帰結であることがわかった。本計算により、本研究で開発されたスピン軌道相互作用を取り入れた GW 近似はトポロジカル絶縁体一般の準粒子バンド構造の定量計算ツールとして有望であることが示唆される。

４－４．トポロジカル絶縁体の物理（小口、今田）
トポロジカル絶縁体は Z2 不変量によって分類分けすることができる。３次元系の場合には４つの不変量が存在し、トリビアルな絶縁体を含め、2^4=16 通りに分けられる。反転対称性を有する系では、その不変量は時間反転対称性を保つ運動量（k 点）での波動関数の偶奇性を調べることで求めることができる。本年度は、波動関数の偶奇性を計算するコードを開発し、当研究室の第一原理計算コード HiLAPW に実装した。現在、種々の物質系におけるトポロジーを調べている。

５．有機導体の電子状態　$EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]_2$ の低次元有効模型導出　（中村、今田）
有機化合物強相関電子系の物性理解を目的として、これらの系に対する第一原理低エネルギー有効模型の導出を行った。最近報告された $EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]_2$ の量子スピン液体状態に注目し、フェルミ面を構成する dmit 分子の HOMO 反結合バンド(-0.1 ~ 0.1eV 領域)のみを考慮した模型（単バンド模型）と、これに加えて LUMO 結合性および反結合性バンド(~ ±0.5 eV 領域) も考慮した模型(三バンド模型)の二つを導出し、比較を行った。単バンド模型では、三角格子を構成する三つのトランスファーは、それぞれ、54.4, 44.9, 40.17 meV となり、一軸異方性があることが分かった。制限 RPA 計算による三次元有効クーロン相互作用は、フェルミ面上 12.5 eV までの励起を考慮する範囲で、オンサイト値に対して 0.80 eV であることが分かった。純粋二次元模型に次元縮約することで、値は 0.61eV まで減少するが、依然として、バンド幅 0.2eV に比べて大きく、また、LUMO 結合性・反結合性バンドへの遷移エネルギーに匹敵している。これらはこの系を三バンド模型で捉える事の必要性を示している。今回の計算では、原子配置データを加藤礼三教授、福永武男氏より御提供頂いた。

６．手法の開発
６－１．周波数依存 RPA 遮蔽クーロン相互作用周コードの作成（中村）
昨年度までに作成した「大規模並列計算機システム用 RPA 遮蔽クーロン相互作用計算コード」を、有限周波数および金属系に対しても適用可能なものに拡張した。これにより、これまで提示してきた有効模型の相互作用項において、静的なものだけでなく、動的なものも計算可能となった。遷移金属酸化物 $SrVO_3$ でのベンチマークを終え、現在、有機化合物 $EtMe_3Sb[Pd(dmit)_2]_2$ での実証研究を進めている。また、このコード拡張によ

り、自己エネルギー計算への適用が可能となるので、来年度以降の中心課題である「制限 GW 自己エネルギー計算コード」作成のための準備が整ったこととなる。これを用いて、低エネルギー有効模型の一体項および相互作用項の両方の導出を目指す。

７．光電子分光

７－１．多バンド強相関物質の光電子分光（藤森）

代表的な多バンド強相関物質について角度分解光電子分光を行い，第一原理計算との比較から電子相関効果を議論した.

(1) 鉄を他の遷移元素に置換してキャリアーをドープした $Ba(Fe_{1-x}M_x)_2As_2$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) のバンド構造とフェルミ面を角度分解光電子分光法により調べ，第一原理計算と比較した．置換元素の原子番号が Co→Ni→Cu と増加するにつれて，フェルミ面の体積やバンド構造に，リジッドバンドモデルからのずれが観測された．とくに，M = Mn, Zn に関しては，フェルミ面の体積が変化せず，反強磁性的なバンドの折り返しも残っており，キャリアーがドープされていないことが示された.

(2) 比熱，熱伝導の測定から超伝導ギャップにノードが存在することが示唆されている鉄系超伝導体 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ ついて，角度分解光電子分光により超伝導ギャップを測定した．ブリルアン域中心のホール・フェルミ面には完全にギャップが開いており，最近報告された”水平ノード”の存在は見出されなかった．一方，電子フェルミ面の超伝導ギャップに強い異方性を見出し，ノードの存在と熱伝導測定で示唆されたその異方性とコンシステントな結果を得た.

(3) 典型的なフェルミ液体系として知られる $SrVO_3$ の高品質単結晶薄膜を作製し，角度分解光電子分光を行った．高温超伝導体と同様に，フェルミ面近傍にフォノンによると思われるキンク構造と，フェルミ準位から 0.3 eV 程度離れたところに電子相関に由来すると思われる”高エネルギー・キンク”構造を見出した．光電子スペクトルをクラマース・クローニッヒ変換することによって，コヒーレント部分からインコヒーレント部分に亘る広いエネルギー範囲で自己エネルギーを求めた．この過程で自己無撞着的に求まった自己エネルギー補正前のバンド構造と第一原理計算で求めたバンド構造がよく一致した.

７－２．鉄系超伝導体の光電子分光（辛）

鉄系超伝導体 $Ba_{1-x}KxFe_2As_2$ の多軌道に由来する多数のフェルミ面ごとの超伝導ギャップサイズ、異方性、対称性を、レーザーを用いた角度分解光電子分光法(ARPES)により精査した。その結果、最適ドープ(x=0.4)ではホール面間のギャップサイズが等しくかつ等方的で、全ての軌道が同等に超伝導に寄与していると考えられるのに対し(Shimojima et al., Science 2011)、x>0.6 での電子面の消失とともに x2-y2 由来の最外ホール面のギャップサイズのみが著しく小さくなり(Malaeb et al., arXiv:1204.0326)、x=1.0 ではさらにその内側のホール面に 8 つのノードが入る s ±波超伝導となっていることが見出された(Okazaki et al., submitted)。

７－３．トポロジカル絶縁体の光電子分光（辛）

トポロジカル絶縁体の表面状態を偏光依存レーザーARPES と時間分解 ARPES により分析した。Cu0.17Bi2Se3 の円二色性 ARPES において、実験系の対称操作だけからは説明できない円二色性の消失が観測された。この考察から、トポロジカル表面状態の深さ方向の広がりが運動量依存するという知見が得られた (Ishida et al., PRL 2011)。また、時間分解 ARPES において、光電子強度が過渡的に変調を受ける現象が観測された。直線偏光依存 ARPES の結果とあわせて、この現象は、ドープした Bi2Se3 の大きな表面分極を介した非線形光電効果であると考えられる(Ishida et al., submitted)。また、ディラック電子系のグラファイトの時間分解光電子分光を行い、現象論的な 2 温度モデルの予想に反して、パル

ス照射直後からすでに光学フォノンが生成されていることが示唆された（Ishida et al., Sci. Rep. 2011）。

８．そのほか　（小口）

現状での標準的な第一原理計算では分子性結晶等で重要な分散力（van der Waals 相互作用）が考慮されていない。我々は、二水素結合を有することで有名なアンモニアボレーンに対して第一原理計算を行い、二水素結合については GGA-PBE レベルでよく記述がなされるが、平衡格子定数と体積の再現には分散力の考慮が必須であり、Grimme により提案されている経験的な分散力を含めることにより分子間相互作用をよく記述できることが明らかとなった。

９．研究協力者

三澤貴宏（東京大学工学系研究科助教）

１０．本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1) Takahiro Misawa, Kazuma Nakamura, and Masatoshi Imada, “Ab initio Evidence for Strong Correlation Associated with Mott Proximity in Iron-based Superconductors”, Physical Review Letters (in press)

2) R. Arita, J. Kuneš, A.V. Kozhevnikov, A.G. Eguiluz, M. Imada, “Ab initio Studies on the Interplay between Spin-Orbit Interaction and Coulomb Correlation in Sr_2IrO_4 and Ba_2IrO_4”, Phys. Rev. Lett., 108, 086403(1-5), 2012

3) Hiroshi Shinaoka, Takahiro Misawa, Kazuma Nakamura, Masatoshi Imada, “Mott Transition and Phase Diagram of κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$ Studied by Two-Dimensional Model Derived from Ab initio Method”, J. Phys. Soc. Jpn., 81, No.3, 034701(1-15), 2012

4) Moyuru Kurita, Youhei Yamaji, and Masatoshi Imada, "Topological Insulators from Spontaneous Symmetry Breaking Induced by Electron Correlation on Pyrochlore Lattices", J. Phys. Soc. Jpn., 80, No.4, 044708(1-7), 2011

5) Takahiro Misawa, Kazuma Nakamura, Masatoshi Imada, "Magnetic Properties of Ab initio Model for Iron-Based Superconductors LaFeAsO", J. Phys. Soc. Jpn., 80, 023704(1-4), 2011

6) Taichi Kosugi, Takashi Miyake, Shoji Ishibashi, Ryotaro Arita and Hideo Aoki, “First-principles structural optimization and electronic structure of picene superconductor for various potassium-doping levels”, Phys. Rev. B **84**, 214506 (2011). (*8 pages*)

7) Taichi Kosugi, Takashi Miyake, and Shoji Ishibashi, “First-principles Electronic Structure of Superconductor $Ca_4Al_2O_6Fe_2P_2$: Comparison with LaFePO and $Ca_4Al_2O_6Fe_2As_2$”, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 014701 (2012). (*7 pages*)

8) R. Sakuma, C. Friedrich, T. Miyake, S. Blugel and F. Aryasetiawan, “GW calculations with spin-orbit coupling: application to Hg chalcogenides”, Phys. Rev. B **84**, 085144 (2011). (*10 pages*)

9) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki, “Ab initio electronic structure of solid coronene: Differences from and commonalities to picene”, Phys. Rev. B **84**, 020507(R) (2011). (*4 pages*)

10) Taichi Kosugi, Takashi Miyake and Shoji Ishibashi, “Slab Thickness Dependence of Rashba Splitting on Au (111) surface: First-principles and Model Analyses”, J. Phys. Soc. Jpn. **80**,

074713 (2011). (*7 pages*)

11) R. Sakuma, C. Friedrich, T. Miyake, S. Blügel, and F. Aryasetiawan, "GW calculations including spin-orbit coupling: Application to Hg chalcogenides", Phys. Rev. B **84**, 085144 (2011).

12) Ryosuke Akashi, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Masatoshi Imada
"High-temperature Superconductivity in Layered Nitrides β-Li_xMNCl (M=Ti, Zr, Hf): Insights from Density-functional Theory for Superconductors"
arXiv:1203.6487 (submitted to Physical Review B).

13) Yusuke Nomura, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita
"Ab initio derivation of electronic low-energy models for C60 and aromatic compounds"
arXiv:1112.3483 (to be published in Phys. Rev. B).

14) Yoshiro Nohara, Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita
"Ab initio Derivation of Correlated Superatom Model for Potassium Loaded Zeolite A"
J. Phys. Soc. Jpn. 80, 124705 (2011)

15) Yu-ichiro Matsushita, Kazuma Nakamura, Atsushi Oshiyama
"Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators"
Phys. Rev. B 84, 075205 (2011)

16) Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Hiroaki Ikeda
"First-principles calculation of transition-metal impurities in LaFeAsO"
Phys. Rev. B 83, 144512 (2011)

17) S. Konbu, K. Nakamura, H. Ikeda and R. Arita
"Effects of transition-metal substitution in the iron-based superconductor LaFeAsO: Momentum- and real-space analysis from first principles"
Solid State Communications 152, 728-734 (2012)

18) S. Konbu, K. Nakamura, H. Ikeda an R. Arita
"Fermi-Suface Evolution by Transition-Metal Substitution in the Iron-based Superconductor LaFeAsO" J. Phys. Soc. Jpn. 80, 123701 (2011)

19) Y. Utsumi, H. Sato, H. Kurihara, H. Maso, K. Hiraoka, K. Kojima, K. Tobimatsu, T. Ohkochi, S. Fujimori, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Mimura, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Oguchi, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi,
Conduction-band electronic states of YbInCu4 studied by photoemission and soft x-ray absorption spectroscopies,
Phys. Rev. B 84, 115143/1-7 (2011).

20) K. Yamauchi, I. Hamada, H. B. Huang, and T. Oguchi, "Role of van der Waals interaction in crystalline ammonia borane", Appl. Phys. Lett. 99, 181904/1-3 (2011).

21) T. Yoshida, I. Nishi, S. Ideta, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, H. Ikeda, and R. Arita, "Two- and three-dimensional Fermi surfaces and their nesting properties in superconducting $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$", Phys. Rev. Lett. **106**, 117001 (2011).

22) S. Aizaki, K. Yoshimatsu, T. Yoshida, M. Minohara, S. Ideta, K. Gupta, P. Mahadevan, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Oshima, and A. Fujimori, "Self-energy effects on the low- to high-energy electronic structure of $SrVO_3$", arXiv:1201.4456.

23) T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani and S. Shin, "Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron Pnictides", Science **332**, 564 (2011).

24) A. F. Santander-Syro, M. Ikeda, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Ishizaka, M. Okawa, S. Shin, B. Liang, A. Zimmers, R.L. Greene, N. Bontemps, “Two-Fermi-Surface Superconducting State and a Nodal d-Wave Energy Gap of the Electron-Doped Sm1.85Ce0.15CuO4-δ Cuprate Superconductor”, Phys. Rev. Lett. **106**, 197002 (2011).

25) K. Ishizaka, M.S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose and Y. Tokura, “Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI”, Nature Mater. **10** 521 (2011).

26) Y. Ishida, H. Kanto, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Ito, Y. Ota, K. Okazaki, W. Malaeb, M. Mulazzi, M. Okawa, S. Watanabe, C.-T. Chen, M. Kim, C. Bell, Y. Kozuka, H. Y. Hwang, Y. Tokura and S. Shin, “Common Origin of the Circular-Dichroism Pattern in Angle-Resolved PhotoemissionSpectroscopy of $SrTiO_3$ and $Cu_xBi_2Se_3$”, Phys. Rev. Lett. **107**, 077601 (2011).

27) Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Taniuchi, T. Kiss, M. Nakajima, T. Suemoto and S. Shin, “Non-thermal hot electrons ultrafastly generating hot optical phonons in graphite”, Sci. Rep. **1**, 64 (2011).

28) M. Uchida, K. Ishizaka, P. Hansmann, X. Yang, M. Sakano, J. Miyawaki, R. Arita, Y. Kaneko, Y. Takata, M. Oura, A. Toschi, K. Held, A. Chainani, O. K. Andersen, S. Shin and Y. Tokura, “Orbital characters of three-dimensional Fermi surfaces in Eu2xSrxNiO4 as probed by soft-x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy”, Phys. Rev. B 84, 241109(R) (2011).

招待講演：

1) Masatoshi Imada, “Electron-correlation physics of iron-based superconductors”, International Workshop on Electronic Correlations in Models and Materials, Augsburg, Germany, September 15, 2011.

2) Masatoshi Imada, “Topological transitions and topological insulators”, The 26th Nishinomiya-Yukawa Memorial International Workshop "Novel Quantum States in Condensed Matter 2011 (NQS2011)", Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto Univeristy, November 22, 2011.

3) Masatoshi Imada, “Topological Transitions and Topological Insulators”, The International Conference on Recent Progress in Many Body Theories (RPMBT16), Bariloche, Argentina, November 28-December 2, 2011.

4) Takahiro Misawa, “Ab initio low-energy models in iron-based supeconductors studied by variational Monte Carlo method: Role of electron correlation and origin of small magnetic ordered moment in LaFeAsO”, Villa Conference on Iron Pnictide Superconductors, Las Vegas, USA, 2011 4/21-25.

5) T. Miyake, “Dynamically screened Coulomb interaction and GW self-energy in transition metal compounds”, "Frontiers of Electronic Structure Theory: Strong Correlations from First Principles" in the spring meeting of the German Physical Society, Berlin, March 30, 2012.

6) T. Miyake, “Electronic structure and correlation effects in iron-based superconductors”, The 14th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Univ. Tokyo, Nov.1, 2011.

7) 三宅　隆,「第一原理計算による相関物質科学のフロンティア」, 物性研究所計算物質科学研究センター第１回シンポジウム–「京」と大型実験施設の連携に向けて–. 東京大学物性研究所, 2011年9月13日.
8) 三宅　隆,「多体摂動論に基づいた物質の電子構造計算」, 次世代スパコン「HPCI戦略プログラム分野２ｘ５異分野交流研究会」筑波大学, 2011年7月26日.
9) Takashi Miyake, “Constrained RPA method for electronic states of correlated materials”, Joint CECAM/Psi-k Workshop on "Challenges and solutions in GW calculations for complex systems", Lausanne, June 7, 2011.
10) 石橋 章司, スピン軌道相互作用とノンコリニア磁性, 計算材料科学のフロンティア勉強会, 池田市、2012/03/07
11) 石橋 章司, 第一原理電子状態計算による鉄系超伝導体関連物質の研究, 日本物理学会第67回年次大会, 西宮市、2012/03/27
12) Kazuma Nakamura, Ryotaro Arita, Yoshiro Nohara, Takehito Nakano, Yasuo Nozue “Ab initio Derivation of Correlated Superatom Model for Potassium Loaded Zeolite A” 16th International Symposium on Intercalation Compounds, 2011.5.23. Czech Republic
13) Ryotaro Arita, "Mechanism of high Tc superconductivity in layered nitride superconductors: Insights from DFT for superconductors"
Novel Quantum States in Condensed Matter 2011 (NQS2011)
Kyoto, Japan, Dec. 5 - Sep 9, 2011
14) Ryotaro Arita
"Mechanism of high Tc superconductivity in layered nitride superconductors: Insights from DFT for superconductors"
Tokyo-Cologne Workshop on Strongly Correlated Transition-Metal Compounds
Cologne, Germany, Sep. 7 - Sep 9, 2011
15) T. Yoshida, “Three-dimensional Fermi surfaces and their nesting properties in the iron pnictide superconductor $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$” 8th International Conference on Stripes and High Tc Superconductivity (STRIPES 11) (Rome, July 10-16, 2011).
16) A. Fujimori, “Fermi surfaces, electron correlation, and superconducting gaap in Fe pnictides studied by ARPES”, Workshop on Search for New Physics in Transition Metal Compounds by Spectroscopies (Sendai, July 28-30, 2011).
17) S.Shin, “Present status of Soft X-ray RIXS in SPring-8; electronic structure of liquids and protein”, Workshop on Resonant Inelastic and Elastic X-Ray Scattering, (SLS, PSI, Switzerland, September 16-17, 2011).
18) S.Shin, “Laser-ARPES study on Fe-pnictide superconductors” International Workshop on Strong Correlations and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (CORPES11) (Berkeley, California, July 18 - 22, 2011).
19) Y. Ishida, “Time-resolved ARPES of graphite using deep-to-extreme UV lasers”, JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research (Hyogo, March 7-9, 2012).

第一原理からの多体理論
Many-body theory from first principles

髙田康民[1]、白井光雲[2]、前園涼[3]、前橋英明[1]、櫻井誠大[1]

Y. Takada, K. Shirai, R. Maezono, H. Maebashi, M. Sakurai

東京大学[1]、大阪大学[2]、北陸先端科学技術大学院大学[3]

University of Tokyo[1], Osaka University[2], JAIST[3]

第一原理系における自己エネルギーΣの高度に自己無撞着な計算手法である GWΓ 法について、その計算コードの超並列化に成功した。そして、それを使って低密度電子ガス系でのΣやそれから計算される運動量分布関数 n(**k**)が高精度に得られるとともに、自己誘起励起子ともいえる新規な状態の兆候を得た。また、バーテックス汎関数の改良を行い、1 次元ラッティンジャー流体への応用を可能にした。さらに、ホウ素・炭素系における高い Tc の超伝導出現の可能性を追求したほか、いくつかの超伝導・超流動のトピックスを調べた。また、グラフェン物性に関する理論的、および、実験的研究を行った。

１．はじめに

A03 髙田班の研究課題は「第一原理からの多体問題」で、密度汎関数理論（DFT）やその時間依存版（TDDFT）の基礎理論開発に伴って一層深化している解析的研究を基盤にして、強力な多体理論手法であるグリーン関数法で第一原理系の多電子問題を励起状態も含めて忠実に解くことを目標としている。

具体的には、「第一原理系励起状態の多体論」というテーマで、局所電子数保存則を満たす自己無撞着な GWΓ法を発展させ、そのコードを開発している（担当：櫻井・髙田）。そして、フェルミ流体とラッティンジャー流体の相違に注意しながら、励起状態の交換相関効果と正常状態での準粒子像の詳細を定量的に調べている（担当：前橋・髙田）。これらに関連して、拡散モンテカルロ法を駆使して、電子ガス中の 1 原子問題を詳細に調べることで DFT における交換相関ポテンシャルを研究し、局所密度近似（LDA）を超える汎関数形を追求している（担当：前園・吉澤・髙田）。また、「高転移温度超伝導物質デザイン」というテーマで、正常状態だけでなく超伝導状態もそれと整合的に取り扱うことを目指している。特に、超伝導の微視的機構の本質に迫るために、密度汎関数超伝導理論（SCDFT）との対応を重視しつつ、信頼に足る超伝導転移温度 Tc の評価法の構成に従事している（担当：髙田）。これと同時に、物質・材料の観点から興味深い超伝導体の探索を理論的（担当：白井・是常・斎藤）、および、実験的（担当：秋光・春山）に行っている。

これらのうち、今年度は GWΓ法に関連した研究に重点を置いていたので、この研究の成果を中心にして報告する。

２．ＧWΓ法を用いた電子自己エネルギーΣの研究

物性理論研究における重要課題の一つはΣの精密な第一原理計算である。現在、この課題に対して、バーテックス補正Γを無視したGW近似が主に採用されている。確かに、クラスター系や絶縁体、半導体では、この GW 近似でも一定の成功を収める[1]が、他方、金属系に対してはバーテックス補正Γもワード恒等式（電子密度局所保存則）を満たすように自己無撞着に取り入れる必要がある。

摂動論的観点からこのΓを考慮するものとして、はしご近似でベーテ・サルペータ方

程式を解く試みがあるが、ダイアグラムの 2 重数えを避けながら重要なダイアグラムを漏れなく自己無撞着に取り込むことは非常に難しい。さらにいえば、相関効果の取り入れ方がダイアグラム的に不明確な DFT 計算によって得られる基底を用いた摂動計算ではダイアグラムを正しく仕分けることはできない。

このような困難を克服するために、ダイアグラムを一つ一つ計算するのではなく、ダイアグラムを自動生成する自己エネルギー改訂演算子を軸にした非摂動論的な基本原理が提唱された[2]。この理論では、厳密なΣは自己エネルギー改訂演算子の不動点なので、その演算子の高精度な近似汎関数形を構成することが目標になる。現在のところ、GWΓ法は最も適切な近似汎関数形を与えるものと考えている[3]。

ところで、厳密な自己エネルギー改訂演算子をそのまま使うのではなく、かなり簡単化された近似汎関数形を使うとはいえ、このGWΓ法の遂行はなお膨大な計算量を要する。そのため、これまでは常磁性一様電子ガス系にその適用が限られてきた。今後、この方法を用いて、スピン分極した電子ガス系、電子正孔系、さらには不均一密度の電子ガス系へと研究展開するためには、計算コードの並列化（高速化）が急務となっていた。

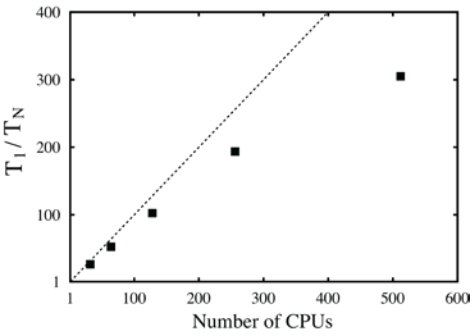


図 1 : GWΓ法計算コードの MPI 並列化による速度向上率

通常の GWΓ法の計算コードでは、$\Sigma(\boldsymbol{k},i\omega_n)$の計算に含まれる特異な三重積分を一万個のオーダーで遂行することが必須あり、これが計算時間の大部分を占めている。そこで我々は、MPI を用いて、この三重積分ルーチンを運動量・松原振動数全並列化したコードを作成した。速度向上率 T_1/T_N を図 1 に示す。ここで、T_N は N 個の CPU を使った実行時間である。256 並列以上において加速効果が減少しているが、これは、総計算時間に占める MPI 通信等の割合が相対的に増えてしまう事が原因である。なお、512 並列計算時における並列化効率$(T_1/T_N)/N$ は 0.6 であり、まだ改良の余地は大きいが、とりあえず、今回の計算コード改良によって大幅な加速効果を得る事に成功した。

この加速された計算コードを用いて積分精度を向上させた結果、これまでは金属密度領域の電子ガス系（電子密度径数 r_s は 2 を中心として高々5 ぐらいまで）でしかΣの収束解が得られていなかったものが、誘電異常を起こす密度（圧縮率が発散する r_s=5.25）を大きく超えて低密度の r_s=8 までΣの収束解が得られるようになった。そのΣを使って得た 1 電子スペクトル関数 $A(\boldsymbol{k},\omega)$の結果が図 2 であり、また、運動量分布関数 $n(\boldsymbol{k})$の結果が図 3 である[4]。得られた $n(\boldsymbol{k})$の精度は 3 つの総和則で評価できる。すなわち、$\Sigma_{k\sigma}\boldsymbol{k}^l n(\boldsymbol{k})$ を l =0, 2, 4 について計算すると、それぞれ、全電子数、相関による運動エネルギーの全増加量、その運動

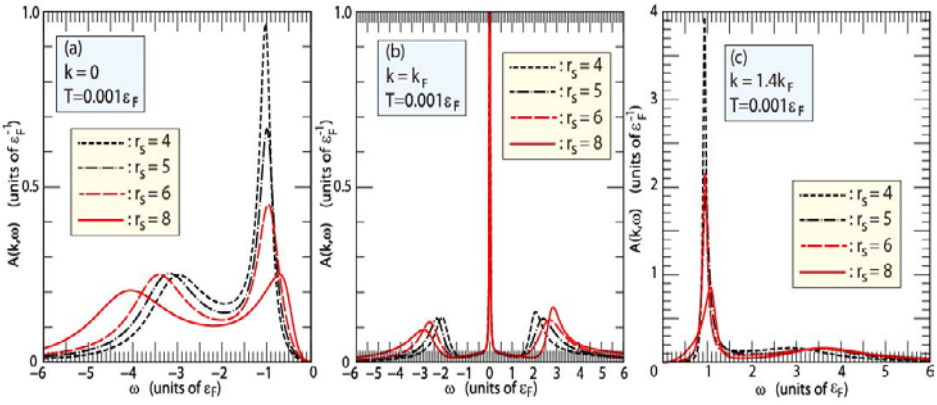


図 2: 低密度電子ガス系での 1 電子スペクトル関数。r_s=8 程度までに低密度になるとフェルミ準位近傍でのみ準粒子がよく定義される。

エネルギーの全揺らぎ量という拡散モンテカルロ計算で既に得られている物理量に関連した量として決まるのであるが、今の場合、3 桁以上の精度でこれら 3 つの総和則が満たされることを確認した。このような高精度は最近計算されている蛇行モンテカルロ（RMC）計算でも決して得られないもので、実際、図 3 に示すように、r_s=5 の場合を除けば、RMC 計算の結果として報告されているものは精度が悪く、これら総和則のどれも大きく破っている。

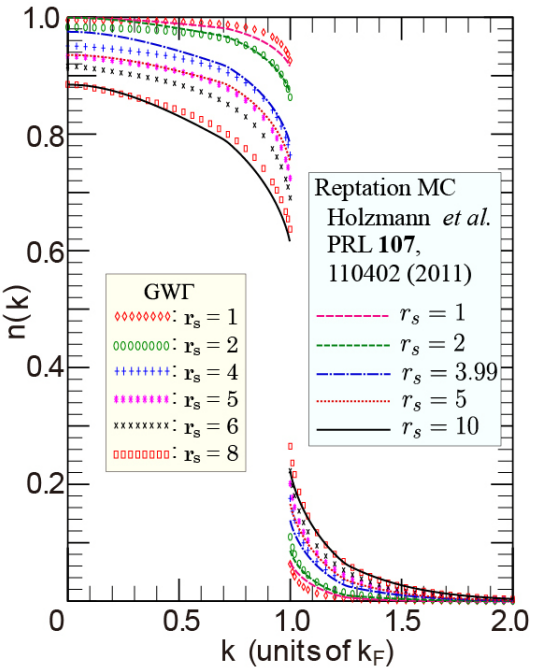


図 3 ：電子ガス系の運動量分布関数。3 つの総和則を高精度で満足する GWΓ法の結果とそれらをまったく満たさない RMC の結果を比較して示している。

現在、さらに低密度の状況を調べているが、その場合、Σの収束解が再び得られなくなっている。しかしながら、今度は積分精度の問題ではなく、これまで全く想像されていなかった新規な物理が関与していることが明らかになってきた。すなわち、$r_s > 8$ の低密度系では、誘電異常が大変強くなり、そのためにフェルミ準位近傍にいわば「自己誘起された励起子」が生成され、不安定化が起こっていることが示唆されてきた。実は、このような状況は既に r_s=8 でもその兆候は見えていて、そこでは電子励起と正孔励起の間の顕著な非対称があり、それの特徴が $n(k)$ の形状にも現れ始めている。来年度にはこの興味深い問題をさらに掘り下げたい。

この低密度電子ガスの問題とは直接関係しないが、多電子系の低エネルギー状態を記述する有効フェルミオン模型を考え、それを解析して漸近的に厳密なバーテックス汎関数Γ[Σ]を導出した。その厳密漸近形を使って GWΓ法のバーテックス汎関数Γ[Σ]を改良し、同時に、GWΓ法の様々なバリエーションを提案した[4]。

これと並行して、GWΓ法を非フェルミ液体である 1 次元電子系に適用するために、1 次元斥力ハバード模型の有効フェルミオン模型におけるパラメータを決定した。この 1 次元ハバード模型の低エネルギー有効フェルミオン模型（朝永ラッティンジャー模型）は、電荷速度 u_c、スピン速度 u_s、臨界指数 K_c とくりこまれたフェルミ速度 v_F^*の 4 つで、これらが与えられればこの模型は完全に規定される。このうち、u_c、u_s、K_c の厳密な値は知られていたが、バーテックス汎関数Γ[Σ]を導出する上で不可欠な v_F^*の値は知られていなかった。ベーテ仮説法による厳密解と前方散乱総和則を用いて本研究によって求められた v_F^*の値を図 4 の実線で示す。興味深いことに、この v_F^*は低フィリング（$n \to 0$）ではスピン速度に、ハーフフィリング近傍（$n \to 1$）では電荷速度に漸近しながらゼロになる。この結果は 1 次元電子系に GWΓ法を適用する際に本質的な情報を提供する。

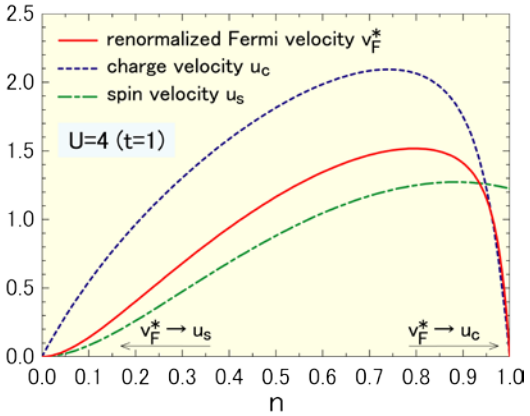


図 4 ：一次元 U=4(t=1）ハバード模型のくりこまれたフェルミ速度（実線）、及び電荷速度（点線）とスピン速度（一点鎖線）のフィリング n 依存性。

３．超伝導に関するいくつかの話題

SCDFT における中核の物理量は対相互作用であり、その汎関数形を提案・改良することも念頭において、今年度、２つのモデル系で超伝導・超流動を研究した。

ひとつはヤーン・テラー結晶における超伝導の問題で、まず、一般的観点から理想的な $E\otimes e$ ヤーン・テラー結晶というものを結晶全体で軌道対称性が保たれる系と定義した。そして、それを記述するモデル・ハミルトニアンを導入したが、それは軌道対称性を保ったままでホッピングする運動エネルギー項、軌道内・軌道間、及び、フント則結合や対ホッピングを含む局所的なクーロン斥力項、そして、ヤーン・テラー結合する電子フォノン相互作用項で構成される。このハミルトニアンを解くと、電荷揺らぎ、スピンゆらぎ、軌道揺らぎなどの電子機構と共にフォノンを交換する引力機構が働く複雑な様相を示す。しかしながら、軌道対称性が保たれる場合、群論的な考察からギャップ関数やギャップ方程式をきれいに整理できて、見通しがよくなる。その結果、フォノン機構とスピン揺らぎ機構、そして、多バンド系の特徴である軌道揺らぎ機構が協奏して新規のエキゾチックな超伝導（E 表現のカイラル p 波対）が形成されることが分かった[5]。ところで、現実物質はこのような理想的なヤーン・テラー結晶ではない。そこで、この理想的なヤーン・テラー結晶からのずれが超伝導にどのような影響を与えるかということも調べたところ、鉄系の場合は超伝導に有利に働くが、バナジウム系では不利になることが示唆された。もちろん、これは実験が教えるところと一致する。

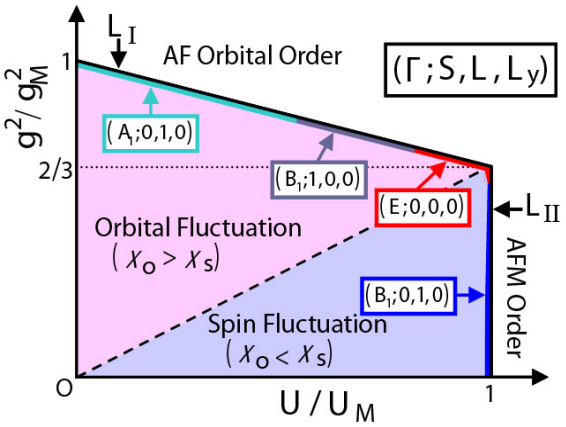


図 5：2 次元正方格子を組む理想 $E\otimes e$ ヤーン・テラー結晶での相図をＲＰＡで求めたもの。横軸はクーロン斥力、縦軸はフォノン交換引力の大きさ。それぞれ、反強磁性転移や軌道整列転移などの秩序相が起こる大きさで正規化されている。いろいろなタイプの超伝導が常磁性相とこれら秩序相の境界領域に出現する。

もうひとつは、2 準位原子と電磁波との結合系である 2 次元 Jaynes-Cummings モデルにおける光（というよりはポラリトン）の量子相転移の問題である。このモデルの先行研究では「回転波近似」で超流動相とモット絶縁相の間の量子相転移が議論され、ボーズ・ハバード系にマップされて結論が出されていた。しかしながら、基底状態や低励起状態を扱う場合、この回転波近似は破綻すること、従って、Jaynes-Cummings モデルを支配する物理はボーズ・ハバード系のそれではないことを明確にした。特に、回転波近似で無視されている反回転波結合項はポラリトン数の局所保存則を破るもので、超流動転移へのその影響は大きく、図 6 に示すように、基底状態の相図を定性的にも変える。それのみならず、これは南部ゴールドストーンの定理の破れをも意味して、そのた

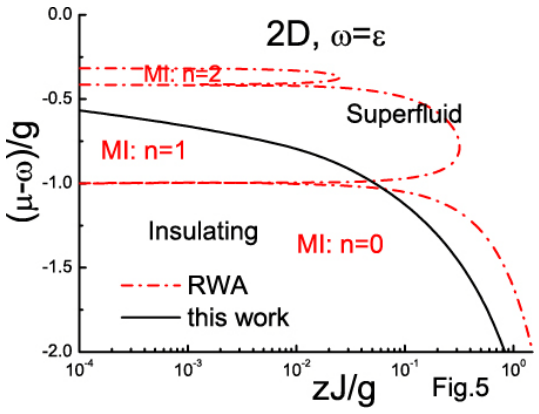


図 6：2 次元 Jaynes-Cummings モデルにおける超流動絶縁相量子相転移。横軸は規格化された相互作用の大きさ、縦軸はポラリトン数を制御するパラメータ。先行研究（ＲＷＡ）の結果はその間違った近似のため、我々の結果と定性的に異なっている。

め、低励起状態の様相も一変させ、ギャップレス励起の消失が起こることを示した[6]。

この他、ホウ素系と炭素系で超伝導物質探索を行った。そもそも、軽い半導体は固いものが多く，十分なドープ量が達成できるならばフォノン媒介の機構によっても T_c が 50K を上回る超伝導出現の可能性がある。そのような硬い半導体を用いた新たな超伝導体の物質探索を行っている。具体的には、まず、多くの結晶構造を持つホウ素・ホウ素系半導体を取り上げた。白井らの理論予測[7]では高圧でのホウ素の安定構造はα相なので、これを用いて実験家と共同研究を行った。その結果、予測通り高圧でもα相は安定で金属化し[8, 9]、超伝導が出現する[10]ことが示された。相転移がないにも関わらずなぜ金属化するのかその機構についても、二十面体結合の柔軟性によるものであることを明らかにした[8, 9]。また、高圧によらずに超伝導を実現するには高濃度ドープが必要である。従来は、β相へはドープは容易であるが金属化しない、α相はドープが困難であることが問題であったが、なぜかは分かっていなかった。この問題を理論的に解明した[11]が、その視覚的な説明が図 7 である。そして、α相への Li ドープは 0.1 at %止まりであることを理論的に示したが、実験でもその程度のドープが最近実現され、かつ超伝導（T_c ～6 K）が確認された[12]。しかしながら、さらなる T_c の向上には 1 at %を上回るドープが必要で、そのためには高圧ドーピング法が有効であることを見いだし[11]、実験家に提唱している。

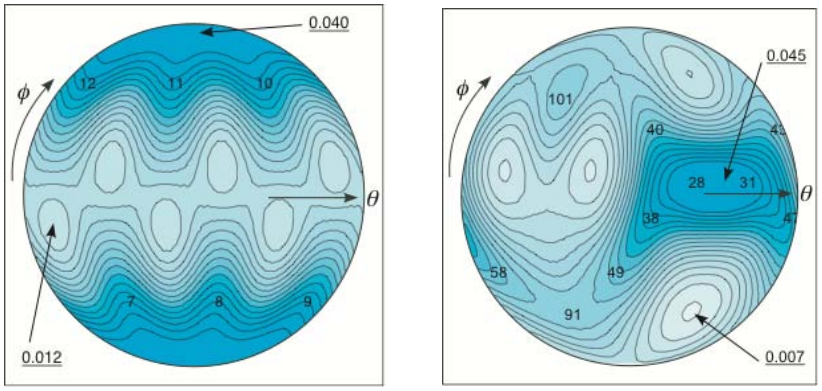


図 7：同じ Li をドープしたにも関わらず、α相では金属化し、β相では電気的には不活性となることを説明したもの。Li 原子を中心にしてみたときの電子密度分布の方位（ϕ,θ）依存性。α相（左図）では電荷密度分布は比較的一様で金属的となっているのに対し、β相（右図）では特定方向に限られ方向性を持った共有性結合となっていることが分かる。

炭素系研究の一例はアルカリドープフラーレンの一次元結晶における超伝導の可能性を提案するものである。この 1 次元結晶は BN ナノチューブを一次元的なナノサイズの籠として利用することによって作成が可能になることをまず示した。つぎに、この系において Tc が 30K 以上の超伝導が実現しうることをエリアシュバーグ理論に基づいた第一原理計算で議論した[13]。

実験研究として、秋光グループは新超伝導体 W_5SiB_2 (Tc～5.8K)を発見し、その超伝導特性を明らかにした[14]。

４．電子構造・結晶構造に関するいくつかの話題

ナノチューブおよびグラフェンは単原子層からなるナノカーボン系物質として、その特異な物性とそれらを生かした応用が大きな注目を集めている。これらの系に加えて、やはり単原子層からなる六方晶ＢＮシートも同様に興味の持たれる物質と位置づけられる。そのような観点から、「ナノスケール構造体とその固体相の物質設計理論研究」が斎藤グループによって精力的に推進されている。今年度はグラフェンと六方晶ＢＮシートからなる超格子系の設計と物性予測研究、周期的構造修飾を施したグラフェンの電子構造研究、そして、カーボンナノチューブの系統的な構造と安定性の研究等を展開した。とりわけ、グラフェンアンチドット格子における電子構造は第一原理計算によって詳細に研究され、金属になるか、あるいは、絶縁体になるかの違いはカイラリティの違いとして見事に捉え

られた。そして、この研究テーマは春山グループの実験で、グラフェン端原子配列が作り出している強磁性を含むスピン物性の問題と密接に関連している[15,16]。

最後に、前園は量子拡散モンテカルロ（ＤＭＣ）法を用いた電子状態計算を通して物質デザインにおける複合相関の様相をより正確に記述することを目指している。とりわけ、非一様系第一原理電子状態をＤＭＣを用いて計算し、電子物性における高次の電子相関効果の解明を推進している。今年度はイオン間に働く電子の遮蔽効果における交換相間効果の高精度な取り込みを目指して、チタン酸化物のフォン分散関係とその状態密度を計算した。その結果は図 8 に示されているが、高いエネルギーのフォノン分散がＬＤＡと比べて実験とよく合うように改善された [17]。

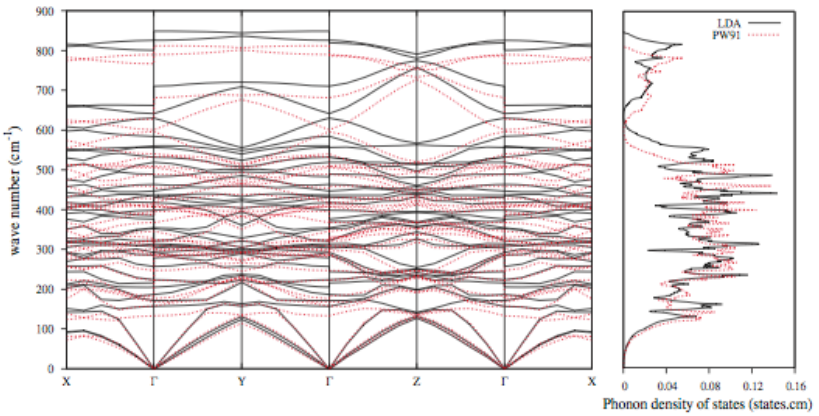


図 8：チタン酸化物 TiO2 のフォノン分散曲線と状態密度。

５．参考文献

[1] S. Ishii, H. Maebashi, and Y. Takada, arXiv:1003.3342.

[2] Y. Takada, Phys. Rev. B **52**, 12708 (1995).

[3] Y. Takada, Phys. Rev. Lett. **87**, 226402 (2001).

[4] H. Maebashi and Y. Takada, Phys. Rev. B **84**, 245134 (2011).

[5] C. Hori, H. Maebashi and Y. Takada, J. Supercond. Nov. Magn., DOI 10.1007/s10948-012-1518-0 (2012)

[6] H. Zheng and Y. Takada, Phys. Rev. A **84**, 043819 (2011).

[7] A. Masago, et al., Phys. Rev. B **73**, 104102 (2006); K. Shirai, et al., Phys. Status Solidi (b) **244**, 303 (2007).

[8] K. Shirai, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084714 (2009).

[9] K. Shirai, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 084601 (2011).

[10] K. Shimizu, et al., Physica C **470**, S631 (2010).

[11] H. Dekura, et al., Phys. Rev. B **84**, 094117 (2011).

[12] T. Nagatochi, et al., Phys. Rev. B **83**, 184507 (2011).

[13] T. Koretsune, S. Saito, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **83**, 193406 (2011).

[14] M. Fukuma et al. J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 024702 (2011).

[15] K. Tada, J. Haruyama, H. X. Yang, M. Chshiev, T. Matsui, and H. Fukuyama, Phys. Rev. Lett. **107**, 217203 (2011).

[16] T. Shimizu, J. Nakamura, K. Tada, Y. Yagi, and J. Haruyama, Appl. Phys. Lett. **100**, 023104 (2012).

[17] M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh and R. Maezono, Europhysics Letter, accepted (2012).

６．連携研究者

秋光純（青山学院大学理工学部教授）、　春山純志（青山学院大学理工学部准教授）、
上田寛（東京大学物性研究所教授）、　大野かおる（横浜国立大学工学研究院教授）
斎藤晋（東京工業大学理工学部教授）、　是常隆（東京工業大学理工学部助教）、
吉澤香奈子（東京大学理学部特任研究員）

７．本研究課題における平成23年度の発表論文と招待講演

発表論文：

1) H. Zheng and Y. Takada, “Importance of counter-rotating coupling in the superfluid-to-Mott-insulator quantum phase transition of light in the Jaynes-Cummings lattice”, Phys. Rev. A **84** (2011) pp. 043819: 1-8.

2) H. Maebashi and Y. Takada, “Analysis of exact vertex function for improving on the GWΓ scheme for first-principles calculation of electron self-energy”, Phys. Rev. B **84** (2011) pp. 245134: 1-13.

3) C. Hori, H. Maebashi, and Y. Takada, “Superconductivity in a Correlated $E\otimes e$ Jahn–Teller System”, Supercond Nov Magn. DOI 10.1007/s10948-012-1518-0 (2012) pp. 1-5.

4) K. Shirai, H. Dekura, Y. Mori, Y. Fujii, H. Hyodo and K. Kimura, “Structural Study of α-Rhombohedral Boron at High Pressures”, J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) pp. 084601: 1-13.

5) H. Dekura, K. Shirai, A. Yanase, “Efficient method for Li doping of α-rhombohedral boron”, Phys. Rev. B **84** (2011) pp. 094117: 1-13.

6) K. Shirai, N. Nakae, and A. Yanase, AIP Conf. Proc. **1399** (2011), pp. 763-764.

7) Y. Uejima, T. Terashima, and R. Maezono, “Acceleration of a QM/MM-QMC simulation using GPU”, J. Comput. Chem. **32** (2011) pp. 2264-2272.

8) Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M.D. Towler, and R.J. Needs, “Ab initio quantum Monte Carlo study of the binding of a positron to alkali-metal hydrides”, J. Chem. Phys. **135**, (2011) pp. 54108: 1-5.

9) K. Hongo and R. Maezono, “Quantum Monte Carlo simulations with RANLUX random number generator”, Progress in Nuclear Science and Technology, **2** (2011) pp. 51-55.

10) K. Hongo and R. Maezono, “A benchmark quantum Monte Carlo study of the ground state chromium dimer”, Int. J. Quant. Chem. **112** (2012) pp. 1243-1255.

11) M. Abbasnejad, M. R. Mohammadizadeh and R. Maezono, “Structural, electronic, and dynamical properties of Pca21-TiO_2 by first principles”, Europhysics Letter, accepted (2012).

12) T. Koretsune, S. Saito, and M. L. Cohen, “One-dimensional alkali-doped C_{60} chains encapsulated in BN nanotubes”, Phys. Rev. B **83** (2011) pp.193406: 1-4.

13) Y. Sakai, T. Koretsune and S. Saito, “Electronic structure and stability of layered superlattice composed of graphene and boron nitride monolayer”, Phys. Rev. B **83** (2011) pp. 205434 : 1-8.

14) M. Sakurai, Y. Sakai, and S. Saito, “Electronic properties of graphene and boron-nitride based nanostructured materials”, J. Phys: Conf. Ser. **302** (2011) pp. 012018: 1-5.

15) Y. Aoki, and S. Saito, “Impurities Effects on the Electronic Structure of Titanium Dioxide”, J. Phys: Conf. Ser. **302** (2011) pp. 012034: 1-4.

16) Y. Fujimoto and S. Saito, “Formation, Stabilities, and electronic properties of nitrogen defects in grapheme”, Phys. Rev. B **84**, (2011) pp. 245446: 1-7.

17) K. Kato, T. Koretsune and S. Saito, “Energetics and electronic properties of twisted single-walled carbon nanotubes”, Phys. Rev. B **85** (2012) pp. 115448: 1-4.

18) K. Tada, J. Haruyama, H. X. Yang, M. Chshiev, T. Matsui, and H. Fukuyama, “Ferromagnetism in Hydrogenated Graphene Nanopore Arrays”, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) pp. 217203: 1-5.

19) T. Shimizu, J. Nakamura, K. Tada, Y. Yagi, and J. Haruyama, “Magnetoresistance oscillations arising from edge-localized electrons in low-defect graphene antidot-lattices”, Appl. Phys. Lett. **100**, (2012) pp. 023104: 1-4.

招待講演：

1) Y. Takada, “Superconductivity in a Correlated E⊗e Jahn–Teller System”, Superstripes 2011 Quantum Phenomena in Complex Matter (Rome, 19-25 July, 2011).

2) 髙田康民、“GWΓ法の開発と低密度電子液体への応用：電子正孔非対称励起のフェルミ流体”, 物性研究所短期研究会「計算科学の課題と展望」(東京大学物性研究所、2012年2月21日）.

3) K. Shirai, and H. Dekura, "Phase stability and superconductivity of boron at high pressures", (17th Int. Symp. Boron, Borides and Related Materials, 9/11-17 2011, Instanbul, Turkey).

4) K. Shirai, “Material design for superconductivity on semiconducting boron”, ("Quantum Simulations and Design", International Focus Workshop- September 27 - 29, 2011, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme).

5) 前園涼, “量子モンテカルロ法による電子状態計算”, (文部科学省「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ（HPCI）の構築」HPCI戦略分野２「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ(CMSI) 計算分子科学研究拠点(TCCI)第２回研究会, 2011/8/11, 理化学研究所　計算科学研究機構(AICS) ６階講堂、神戸).

6) 前橋英明, “低密度電子ガス系とナノスケール相分離”, (第３回DYCE 若手道場、大阪大学豊中キャンパス、2011年9月26日－27日).

7) S. Saito, “Pressure-Induced Structural Phase Transitions of Fullerenes and Nanotubes: A Constant-Pressure Molecular-Dynamics Study”, Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC 2011) (Miami-Belize-Mexico-Miami, March 27-April 2, 2011).

8) S. Saito, “Superlattice Composed of Graphene and hexagonal BN layers”, (First Nanocarbon workshop of the Advanced Technology Institute (ATI) , Zao, August 1-2, 2011).

9) S. Saito, “Chiral and achiral carbon nanotubes: A helical-symmetry density-functional study”, (Yukawa Institute PQS Long-term workshop: Dynamics and Correlations in Exotic Nuclei (DCEN2011), Kyoto, September 26, 2011).

10) S. Saito, “Electronic Properties and Materials Design of Graphene and Nanotube-Based Systems”, (A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy & Environments , Urumqi, October 13-15, 2011).

11) S. Saito, “Energetics and electronic properties of carbon nanotubes and carbon nanostructures”, (Workshop on Carbon Nanotube in Commemoration of the 20th Anniversary of its Discovery, Tokyo, December 12-13, 2011).

スピンエレクトロニクス材料の探索

Design and Realization of Spin-electronics Materials

佐藤和則[1]、小田竜樹[2]、小倉昌子[1]、野崎隆行[3]

[1]K. Sato, [2]T. Oda, [1]M. Ogura and [3]T. Nozaki

大阪大学[1]、金沢大学[2]、産業技術総合研究所[3]

[1]Osaka University, [2] Kanazawa University, [3]AIST

１．はじめに

本計画研究では、超省エネルギー次世代エレクトロニクスの候補である、スピンエレクトロニクスの実用化への大きなブレークスルーのために、半導体スピントロニクス、および金属系スピントロニクスについて次にあげる第一原理マテリアルデザインと実証実験の連携研究を行う。H23 年度は、(1) LiZnAs ベース磁性半導体のデザイン、(2)MgO ベース d^0 強磁性体のデザイン、(3)V および Cr 添加による Fe の磁性増大効果の計算、(4) 遮蔽グリーン関数法による電気伝導率のオーダーN 計算、(5) 金属磁性薄膜における磁気異方性とその電界効果の計算、(6) Pd / 超薄膜 Fe / MgO 接合構造における電圧磁気異方性制御の実証実験、を行った。

２．LiZnAs ベース磁性半導体のデザイン

半導体スピントロニクスの材料として高いキュリー温度をもつ磁性半導体の合成が求められている。これまでの研究によりキュリー温度の上昇には磁性不純物の高濃度添加が不可欠であることがわかっている。本研究では、比較的 Mn 不純物を添加しやすい LiZnAs 化合物半導体を母体とする磁性半導体についての材料設計を KKR-CPA-LDA 法による第一原理計算に基づき提案した。

一般に(Ga, Mn)As 等の磁性半導体は熱平衡状態では不安定で相分離を起こし磁性不純物の高濃度添加を妨げている。Mn を添加した LiZnAs での相分離の可能性を調べるため、第一原理から計算した混合エネルギーをもとにして相図の計算をおこなった（図１左)。図からわかるように Li(Zn, Mn)As は LiZnAs と LiMnAs に２相分離するが、Li 空孔（アクセプター）を導入することで相分離を抑制することができることがわかった。相分離抑制効果は格子間 Li（ドナー）の同時添加でもおこる。特にスピノダル分解の領域は大きく狭められており、均一な Mn の高濃度添加が期待できる。

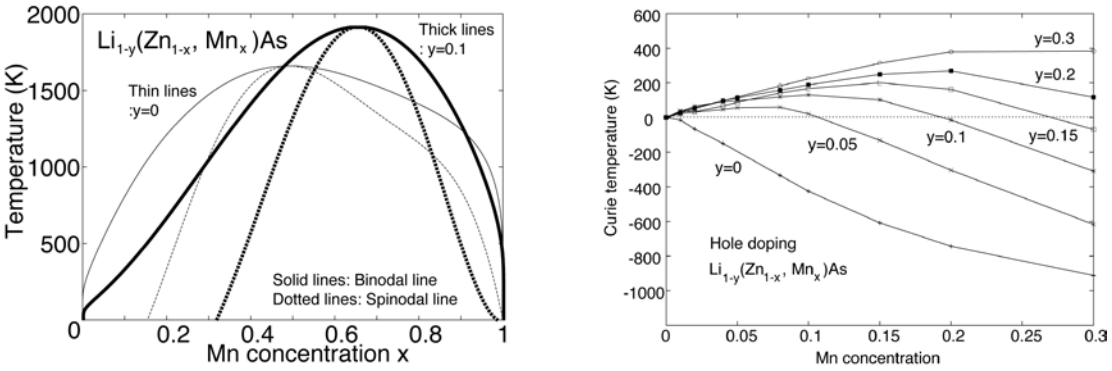


図 1：（左）Li(Zn, Mn)As の相図。スピノーダル線とバイノーダル線の Li 空孔濃度依存性。（右）Li(Zn, Mn)As の平均場近似によるキュリー温度の計算値

Li 空孔や格子間 Li の導入は系の磁性にも影響を与える。$Li_{1-y}(Zn_{1-x}, Mn_x)As$ や $Li(Zn_{1-x}, Mn_x)AsLi^{int}_y$ のキュリー温度を平均場近似により計算した結果、これらの系がキャリア誘起強磁性を示すことが予測された（図 1 右）。図では強磁性状態と常磁性状態のエネルギー差から平均場近似を用いてキュリー温度を計算しており、負の値は強磁性状態が不安定であることを示している。現在までに n 型の強磁性半導体でキュリー温度の高いものは得られていないが、この系においては格子間 Li の添加でも強磁性が誘起されるため n 型の強磁性半導体材料としても有望である。Li(Zn, Mn)As の合成については実証実験がごく最近行われており、p 型の強磁性半導体となることが確かめられている。

３．MgO ベース d^0 磁性半導体のデザイン

d^0 強磁性体は、遷移金属や希土類金属などの磁性元素を全く含むことなく、強磁性を発現する物質を指し、近年、大きな注目を集めている。これまでに、Si 又は Ge がドープされた K_2S、C 又は N がドープされた CaO、MgO、SrO などの物質において強磁性が発現することが第一原理計算に基づいて示されている。本研究では、母体材料としてとくに MgO に注目し、N 添加や Mg 空孔の導入により強磁性発現の可能性があることを示し、その起源について議論した。

計算には自己相互作用補正をとりいれた KKR-CPA 法を用いた。N 添加の場合は N 不純物が、Mg 空孔の場合は空孔周りの O 原子が局所磁気モーメントを持ち、系の磁性を担う。それらの局所磁気モーメント間の交換相互作用を Liechtenstein の方法で計算し、平均場近似あるいはモンテカルロシミュレーションによりキュリー温度を見積もった。N はバンドギャップ中に不純物バンドを形成し、不純物バンドの広がりにより強磁性状態が安定化する（図２左）。強磁性相互作用は短距離で均一に添加する場合は 20~30%の高濃度添加で室温強磁性が予測された。一方 Mg 空孔を導入した場合、母体の価電子帯を形成する酸素の p バンドが磁気的に偏極する（図２右）。この場合は、強磁性相互作用は比較的長距離となりキュリー温度は 15%程度の空孔で室温に達する。

最近の実験で、13%の N がドープされた Mg(O,N)及び数%の格子欠陥が導入された $(Mg,V_{Mg})O$ での室温強磁性的な振る舞いが報告されている。この濃度は我々の予測に比べてかなり低い濃度である。我々は N 不純物が MgO 中で強い濃度不均一をつくり局所的に高濃度領域ができていると推測されるが、実際ドーパント間の原子対相互作用を計算すると N、Mg 空孔のどちらの場合も引力的であることがわかった。モンテカルロ法により Mg(O,N)、$(Mg,V_{Mg})O$ の不均一分布を予測した結果、ドーパントがナノスケールでスピノーダルナノ分解し、高いキュリー温度が実現されることがわかった。超常磁性ブロッキング現象によりヒステリシスの起源も説明できることがわかった。

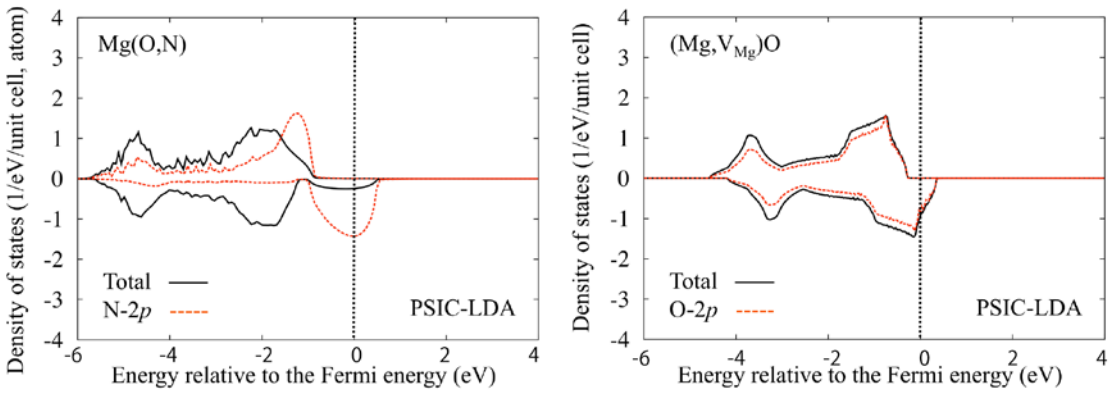


図 2 :（左）Mg(O, N)の状態密度. N 濃度は 10 原子%　（右）$(Mg, V_{Mg})O$ の状態密度. 空孔濃度は 10%.　どちらの場合も計算には自己相互作用補正を行った KKR-CPA 法を用いている。

４．V および Cr の添加による Fe の磁性の増大

現在実用とされている永久磁石材料の多くは Fe をベースとしたものであるが、そのような Fe ベースの永久磁石材料の設計では第 2、第 3 の元素を加えて Fe の性能を高めるという戦略がよく取られる。例えば、有名な Nd–Fe–B 磁石では希土類元素である Nd が磁気異方性を高め、典型元素である B はキュリー温度と磁気異方性を高める効果がある。Nd による磁気異方性の増大は Nd の *f* 状態による大きな軌道角運動量によるものと理解されている。一方、B による磁性の増大には Fe の 3d 状態と B の 2p 状態の混成が重要な役割を果たしていることが指摘されている。本研究ではこのような磁性の増大が B, C, N のような典型元素だけでなく、V や Cr のような遷移金属元素を添加した場合にも引き起こされることについて第一原理電子状態計算に基づいて議論した。

Fe に少量の Cr や V を添加すると磁化は減少するもののキュリー温度が高くなることは古くから実験的によく知られている。本研究では KKR グリーン関数法を用いて電子状態を計算し、またグリーン関数から得られる交換相互作用定数を用いてキュリー温度の計算も行った。得られた電子状態から以下のようなふるまいがわかった：Cr や V の *d* 状態は Fe の *d* 状態に比べて高いエネルギーに位置しているため、図 3 に示すように最近接の Fe の *d* 状態は Cr の *d* 状態との混成によってエネルギーの低い方へ押し下げられる。その結果、Cr や V から最近接のサイトの Fe は Co に近い電子構造を持つ。この「Co 化した Fe」の影響で他の Fe サイトの磁気モーメントや交換相互作用が増大し、キュリー温度も高くなる。このメカニズムは FeCo 合金と同じである。ただし、Cr や V は Fe と逆向きの磁気モーメントを持つので全体としての磁化は減少する。

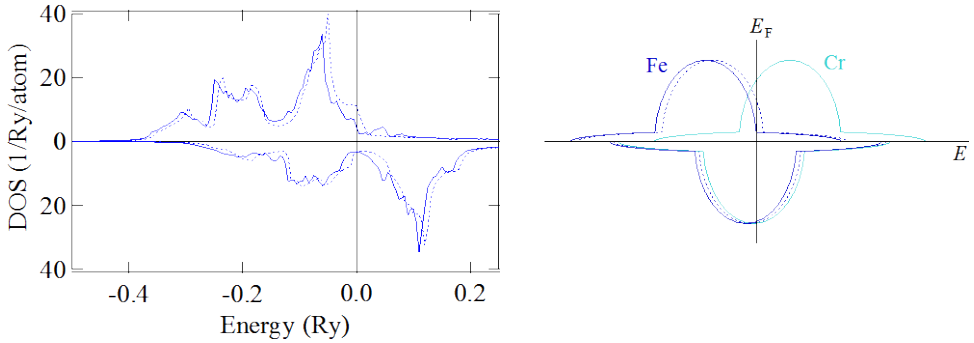


図 3：（左）Cr を不純物として導入した Fe における、Cr 再近接の Fe サイトの局所 *d* 状態密度（実線）。破線は純粋な Fe の局所 *d* 状態密度。（右）Fe と Cr の局所 *d* 状態密度の模式図。

さらに、Fe と Cr のヘテロ構造でも同様に Cr 層から最も近い Fe 層で Co 化が起こり、さらに隣の Fe 層の磁性を高めることが確認された。Cr-Cr 間と Cr-Fe 間の反強磁性的結合から、Cr 層の数が偶数の場合は Fe 層-Fe 層間の磁化が反平行に結合した方が安定になる。Fe 層-Fe 層間の結合が反平行では全体として磁化を持たないが、この場合でも高い磁気転移温度を示す。この構造を永久磁石材料と組み合わせれば、交換異方性メカニズムによってより高い温度で永久磁石材料の磁気異方性を保持することができる。

５．遮蔽グリーン関数法による電気伝導率のオーダー*N* 計算

現在用いられている半導体デバイスの多くはエピタキシャル成長による多層膜構造を持っている。これまで半導体デバイスのまるごとシミュレーションを目指して層数に対してオーダー*N* 計算が可能な遮蔽 KKR 法の開発を行い、多層膜構造の電子状態の計算を行ってきたが、この手法に久保公式による電気伝導率計算を組み込んだ。

オーダー*N* 化は遮蔽変換を用いてなされるが、これは構造グリーン関数を定義する参照系として一様な斥力ポテンシャル系を利用することに相当する。このような斥力参照系を用いると構造グリーン関数は３線ブロック対角行列になり、この場合、グリーン関

数の対角成分は $O(N)$の計算量で求めることができる。遮蔽変換と呼ばれるこのような変換が全く近似を含まず、純粋にアルゴリズムの問題としてオーダーN を実現している点が重要である。したがって、金属、絶縁体、半導体を問わず必要な精度を保ったまま適用が可能である。電気伝導率の計算では、セルフコンシステント計算に必要なグリーン関数のサイト対角項のみではなく、サイトをまたがるグリーン関数が必要であり、遮蔽変換を用いても $O(N)$にはならず $O(N^2)$ となる。本研究ではアルゴリズムの工夫によって伝導率計算も $O(N)$で実行することに成功した。

この方法を用いて GaAs PN 接合の DC 電気伝導を計算した。P 型領域は$(Ga_{1-x}Be_x)As$、N 型領域は$(Ga_{1-x}Si_x)As$ からなり、両端に Al 電極がつけられている。図 4 に有限バイアス下における電気伝導率を、図 5 に層ごとに分離した状態密度を示す。順方向のバイアス下ではバンド変形が小さくなり電気伝導率が上がるが、逆方向のバイアス下ではバンド変形の増大により電気伝導率が下がることが確認できる。

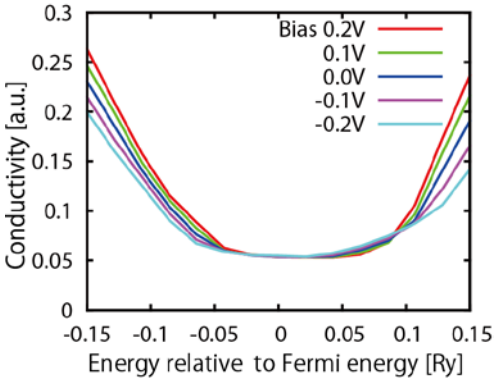


図 4：GaAs PN 接合のバイアス下での電気伝導率。

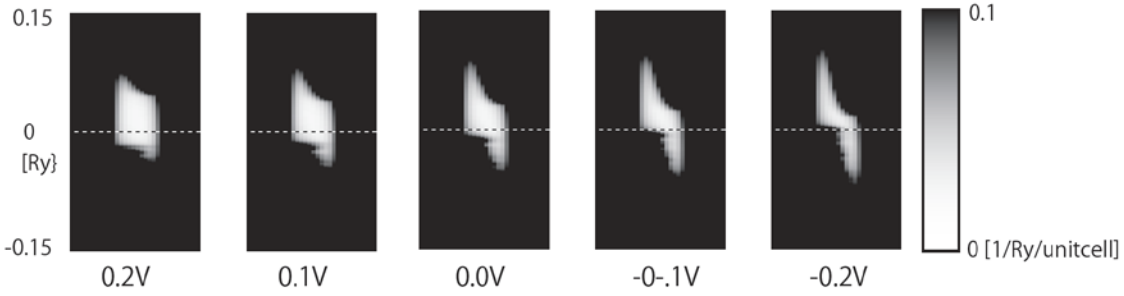


図 5：バイアス下での PN 接合の局所状態密度。横軸は層、縦軸はエネルギー。両端が Al 電極、中央が接合部で白い部分がバンドギャップに相当する。

6． 金属磁性薄膜における磁気異方性とその電界効果

金属系スピントロニクスのデザインについては、外部電界下での磁性薄膜の磁気状態を、密度汎関数理論に基づいた相対論的 2 成分擬ポテンシャル第一原理電子状態計算法を用いて研究した。本年度も、膜に印加する電界毎に、(001)と(100)の 2 方向の磁化に対する全エネルギー計算の差を求めることで、主に(a)金属磁性薄膜および(b)接合膜(誘電体層/金属磁性層)の磁気異方性エネルギー(MAE)を見積もった。まず(a)について、昨年度は、薄膜 Pd/Fe/Pd(001)の電界に対する変調と薄膜 Pt/Fe/Pt(001)に対するものとは、逆になっていることが明らかとなり、実験結果を説明する結果であることも明らかとなっていた。そこで、本年度はこの電界効果の違いに対する起源を明らかにするため、MAE と電界効果に関するより詳細な研究を行った。MAE を評価する際には、これまでスピン軌道相互作用(SOI)を含む第一原理計算のみを行ってきたが、今年度は、MAE の電界効果をさらに詳細に解析するため、単位胞中の原子毎に SOI を考慮するかしないかを決めて計算し、電界効果の起源について議論した。次に(b)について昨年度は、MgO/Fe/Pt(001)および MgO/Fe/Au(001)の MAE とその電界効果を調べ、Pt の大きな SOI

により大きな電界効果が得られることが明らかとなっていた。電界効果は界面付近で生起する効果であることを念頭に Pt 層を減らした薄膜 MgO/Fe/Pt/Au(001)や Pt を Pd に置換した薄膜 MgO/Fe/Pt/Au(001)の MAE と電界効果を調べた。この計算は磁気異方性とその電界効果のデザインへ向けた取り組みの１つである。

薄膜 Pd/Fe/Pd(001)の計算結果(表１)では、全ての原子に SOI を導入したものと同符号の変化率を示した。この変化率の大きさについては、ある程度、系統的に変化する結果が得られた。Fe だけ SOI を考慮しなかった系では、もとの系の半分程度の変化率を示した。また Pd(c)と Fe を取り除いた薄膜(Pd の薄膜)についても MAE の電界効果を計算すると、比較的大きな電界効果が得られた。この２つの系の結果から、Fe からの寄与も重要であるが、Pd 自体からも MAE の電界効果が生じていることが示唆された。特に、Fe 層のすぐ下層に位置した Pd と Fe の軌道混成による Pd の効果が重要であると推察される。これらの計算結果から、電界を印加すると同時に Pd の層数を調整することにより電界効果を制御することが可能となると考えられる。研究では、薄膜 Pt/Fe/Pt(001)についても類似の計算を行い、Fe 層の上層の Pt がこの薄膜の MAE 電界効果を支配していることが明らかとなった。Fe 層がない純粋な Pt 薄膜においては、磁化が生じず MAE は現れなかった。(a)で明らかとなった Pd/Fe/Pd と Pt/Fe/Pt の MAE と電界効果の違いから、これらを人工的に組み合わせることによる磁気異方性制御のデザインの可能性が示唆された。

表１：薄膜 Pd/Fe/Pd(001)の MAE と電界効果。表中の Pd(c), Pd-substrate は、表面の Pd 層および基板の Pd 層を示す。

system	**MAE** $\mu J/m^2$	**EF-effect fJ/Vm**
Ⅰ all atom with SOI	-426	-21
Ⅱall Pd atom without SOI	548	-2
Ⅲ Fe atom without SOI	937	-11
ⅣPd(c) atom without SOI	-342	-19
Ⅴ Pd-substrate without SOI	-300	-9
Ⅵ Pd-substrate atoms with SOI	-25	-19
Ⅹ only Pd calculation	-322	-19

薄膜 MgO/Fe/Pt/Au(001)と MgO/Fe/Pd/Au(001)の MAE は、それぞれ、-1 mJ/m^2, 1 mJ/m^2 程度であった。電界に対する変調は、13.8fJ/Vm, -9.3fJ/Vm であった。興味深いことに電界に対する変調の符号が、Pt/Fe/Pt(001)と Pd/Fe/Pd(001)の場合とそれぞれ一致していた。また MAE の値については、Pt/Fe/Pt(001)(正の MAE)と Pd/Fe/Pd(001)(負の MAE)に現れる局所構造から類推される MAE とはむしろ逆になっていた。これまで MAE に磁気モーメントから来る双極子相互作用の効果を考慮していなかったが、この効果は MAE に負の 0.3-0.4mJ/m^2 程度の値として寄与るので、MgO/Fe/Pt/Au(001)よりも MgO/Fe/Pd/Au(001)の方が、磁気異方性転移を起こしやすいことが明らかとなった。

電界印加の第一原理電子状態計算法の計算コード（平面波基底）の高速化にも取り組み、MPI 並列と OpenMP 並列を組み合わせたハイブリッド並列計算や、これと GPU(graphics processing unit)を組み合わせた計算を可能にした。今後より大きな薄膜系への適用が可能となると予想される。

７．Pd / 超薄膜 Fe / MgO 接合構造における電圧磁気異方性制御

これまで Au および Ag などの 11 族元素をバッファー層とした超薄膜 Fe 層において、電圧による磁気異方性変化を見出してきた。しかし、最近の小田らの理論計算では 10 族元素である Pt、Pd 等上の単原子 Fe 層においてより大きな電圧効果が予測されており、その実験実証、および理論との比較による起源解明の見地からこれらの材料をバッファ

一層に用いた系での実験は重要である。以上の目的により、Pd 上に成長した超薄膜 Fe 層の垂直磁気異方性と電圧誘起磁気異方性変化について調べた。

基本構造となる Cr / Pd(50 nm) / Fe(t_{Fe}) / MgO(10 nm)積層構造を分子線エピタクシー法により成膜した。Pd バッファー層のみ室温成膜後に 350℃でアニール処理を施している。MgO 層成膜後に大気中に取りだし、Polyimide 有機絶縁体をスピンコーターにより塗布した（膜厚 1.5 μm）。その後、上部電極となる ITO 層(膜厚 100 nm)をメタルマスク法により作製した。磁気ヒステリシスは極カー効果により測定した。

図 6 挿入図に t_{Fe}=0.20~0.36 nm における極カーヒステリシス例を示す。Ag 上の Fe と同様に超薄膜領域において磁化容易軸が面内から面直方向に遷移する様子が見られた。ヒステリシス曲線より求めた垂直磁気異方性エネルギーと Fe 膜厚の積 $E_{perp}\times t_{Fe}$ の t_{Fe} 膜厚依存性を図 6 に青点で示す。縦軸の切片より求められる界面磁気異方性エネルギーは 470 μJ/m^2 であり、Au / Fe、Ag / Fe 系と比較して小さな値であった。

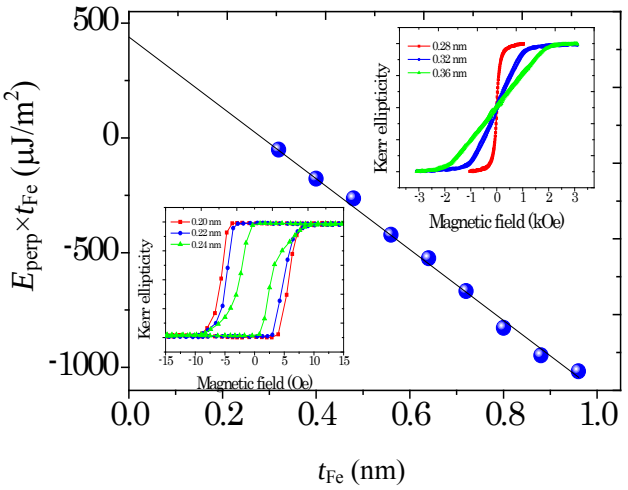


図 6　Pd / Fe / MgO 接合における $E_{perp}\times t_{Fe}$ の t_{Fe} 依存性。挿図は各 Fe 膜厚における極カーヒステリシスの例である。

次にこれらの素子において、電圧による垂直磁気異方性制御を試みた。図 7 に t_{Fe} = 0.32 nm の素子において、±200 V の電圧印加下で得られた極カーヒステリシス曲線の例を示す。Au / Fe 系、Ag / Fe 系と同様に電圧印加による明瞭な飽和特性の変化、つまり垂直磁気異方性の変化が見られた。ヒステリシス曲線の変化量（右図灰色領域）から求めた異方性エネルギー変化の傾きは 100 fJ/Vm であり、Au / Fe 系とほぼ同等であった。電圧効果の符号に関して、小田らの第 1 原理計算では Pd buffer / Fe (1 ML)/ Pd (1 ML) / Vaccum 構造において、正電圧は垂直磁気異方性を増大させると予測されているが、実験ではこれまでの Au / Fe、Ag / Fe 系と同様に負電圧側において垂直磁気異方性の誘起が見られた。この原因に関しては現在のところ不明であるが、実際では Fe が 2~3ML であることに加えて、Pd と Fe の inter diffusion による合金化、Pd の表面偏析等の影響を考える必要がある。今後はオージェ電子分光等を用いて、表面状態の解析と磁気異方性、および電圧効果の関係を詳細に調べる予定である。

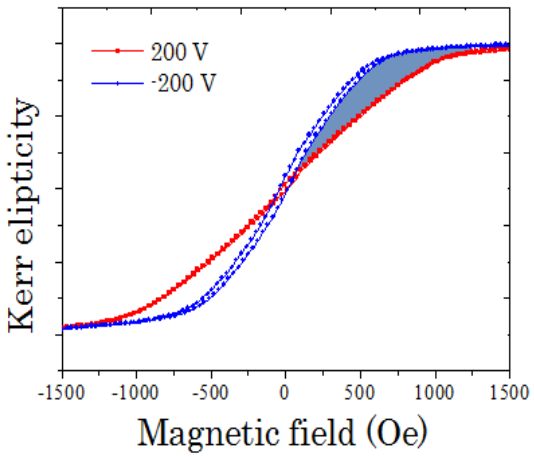


図 7　Pd / Fe(0.32 nm) / MgO 接合における電圧誘起磁気異方性変化。

８．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

黒田眞司（筑波大学物質工学系教授）、吉田博（大阪大学基礎工学研究科教授）、朝日一（大阪大学産業科学研究所教授）、鈴木義茂（大阪大学基礎工学研究科教授）、赤井久純（大阪大学理学研究科教授）、下司雅章（大阪大学ナノサイエンスデザイン教育センター特任講師）

研究協力者：

清家聖嘉（阪大基礎工D3、シスメックス株式会社）、藤井将（阪大基礎工D3）、N. D. Vu（阪大基礎工D1）

９．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) M. Seike, V. A. Dinh, K. Sato, H. Katayama Yoshida, “First-principles study of the magnetic properties of nitrogen-doped alkaline earth metal oxides”, Physica B, (in printing).
2) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, “Electronic structure and magnetism of IV–VI compound based magnetic semiconductors”, J. Non-crystal. Sol., (in printing).
3) K. Sato and H. Katayama-Yoshida, “Computational materials design of filled tetrahedral compound magnetic semiconductors”, Physica B, (in printing).
4) J. Gotou, S. Haraguchi, M. Tsujikawa, T. Oda, “Time benchmarks for the OpenMP and GPU parallelized calculation in the planewave pseudopotential density functional approach”, Recent Development in Computational Science (ISSN 2223-0785), **2** (2011) 17-25.
5) A. M. Hanna, T. Yoshizaki, M. A. Martoprawiro, T. Oda, “High-pressure crystal structure prediction, using evolutionary algorithm simulation”, Recent Development in Computational Science (ISSN 2223-0785), **2** (2011) 37-45.
6) M. Tsujikawa, S. Haraguchi, T. Oda, “Effect of atomic monolayer insertions on electric-field-induced rotation of magnetic easy axis”, J. Appl. Phys., accepted for publication, (2012)
7) T. Nozaki, Y. Shiota, S. Miwa, S. Murakami, F. Bonell, S. Ishibashi, H. Kubota, K. Yakushiji, T. Saruya, A. Fukushima, S. Yuasa, T. Shinjo, and Y. Suzuki, “Electric-field induced ferromagnetic resonance excitation in an ultrathin ferromagnetic metal layer”, Nature Physics (in printing)
8) M. Ogura, H. Akai and J. Kanamori, “Enhancement of Magnetism of Fe by Cr and V”, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 104711 (2011).

招待講演

1) 小田竜樹, “磁気異方性の第一原理計算と制御”, CMSI（Computational Materials Science Initiative）元素戦略 WG「磁性の部」実験計算連携検討会, 東京大学本郷キャンパス理学部 4 号館, 2011 年 7 月 29 日
2) 小田竜樹, “磁性薄膜の第一原理計算と磁気異方性”, 東京大学物性研究所計算物質科学研究センター第1回シンポジウム, 東京大学物性研究所, 2011 年 9 月 13 日
3) 小田竜樹, “ナノ構造の磁気異方性と電界効果”, PF研究会「磁性薄膜・多層膜を究める：キャラクタリゼーションから新奇材料の創製へ」（KEK研究本館小林ホール, つくば市, 2011年10月15日）
4) Tatsuki Oda, “Toward a computer modeling in magnetic anisotropy and its electric-field-control for nano-structures”, International Workshop on Computational Science and Application in nanoscience and nanotechnology, Hanoi University of Science, Hanoi,

Vietnam, October 31th 2011

5) T. Nozaki, “Voltage-induced magnetic anisotropy change in ultrathin Fe(Co)/MgO junctions”, 2011 MRS Spring Meeting and Exhibit (San Francisco, April 26, 2011).

6) T. Nozaki, “Voltage control of magnetic anisotropy in an ultrathin ferromagnetic metal film”, 5th International Workshop on Spin Currents (Sendai, July. 26, 2011).

7) T. Nozaki, “Voltage induced magnetization dynamics in an ultrathin FeCo layer”, 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, (Scottsdale, Nov. 1, 2011)

8) 野崎隆行, “FeCo/MgO接合系における電界誘起磁気異方性制御”, 日本物理学会2011年秋季大会, 富山, 2011年9月22日.

9) 佐藤和則, “スピンエレクトロニクス材料の探索”, 第 5 回 物性科学領域横断研究会（領域合同研究会), 東北大学金属材料研究所, 2011 年 11 月 19 日

補強された平面波基底とマフィンティン基底関数を同時に用いるバンド計算法の開発と二原子分子などへの適用

(公募研究：H23-H24, ワニエ関数を軸とする準粒子自己無撞着法の新しい展開)

A new one-body problem solver, the augmented plane wave and the muffin-tin orbital method: application to the diatomic molecules

小谷岳生 Takao Kotani

鳥取大学、Tottori university

１．はじめに

本計画研究では、（１）準粒子自己無撞着 GW 法（QSGW 法）を改良し,異方性の高い物質を取り扱えるようにすること、（２）さらには、フォノンゆらぎなどを取り込んだ第一原理的多体問題の手法開発をおこなっていくこと、そしてこれらの手法を興味ある物質群、おもには酸化物や表面や界面などに適用していくことが目的である。この開発に関しては、波動関数の実空間表現を、ワニエ関数すなわち空間に局在化した基底関数、を用いて行うことが軸となる。

平成２３年度においては、この計画の第一段階として「補強された平面波基底とマフィンティン基底関数を同時に用いるバンド計算の方法（PMT 法）」を理論的・実装においても改良・整備した。そして２原子分子に適用し、このような系においても非常に効率よく解くことが可能であることを示すことができた（２編を投稿準備中）。主としてこれについて報告する。

さらには現在開発中の異方性をきちんと取り込んだ GW 法の開発の現状を報告する。

２．概要

PMT 法は、いわゆる全電子計算での混合基底の方法であり、その基底関数に、複数種の「augment された基底関数」を用いる点に特徴がある。従来、全電子計算においても、様々な混合基底の方法が開発されてきているが、augment された基底関数を複数種用いるものはいまだに開発されていなかった。これは技術開発（アルゴリズムの組み立てやコーディングなど）の困難さと同時に、その有用性が未知であるためである。拮抗する他の方法、擬ポテンシャル法､LAPW 法や PAW 法などと比して､アドバンテージがなければ価値がない。小谷は、この点を吟味し、是が非でも開発すべき方法である、と判断するに至り、文献[T.Kotani and van Schilfgaarde, Phys.Rev.B82,125117]において、PMT 法の基礎部分の開発を行った。この文献で行った計算のほとんどは固体に関するものである。

PMT 法では具体的には、APW 基底(augmented plane wave)と MTO 基底(muffin-tin orbital)を用いている。Muffin-tin orbital とは原子を中心とする Hankel 関数（正しくは原点での発散を避けるように作った smooth Hankel 関数）を augment することで得られる局在基底であり、ある種のワニエ関数（もしくはその生成元とでもいうべきもの）である。平成２３年度においては、この方法に関して論理的に明瞭なフォーマリズムを定式化した上で、改良・改善を加えた。GGA（PBE）汎関数も White and Bird の方法で組み込んだ。そして等核二原子分子に関して多数の計算を行い、その問題点や有用性も明らかにした。重要な結論は、数値的にかなり精度の高い計算が、MTO を同時に用いることによって「２～４Ry 程度の APW 基底でおこなえること」を示したことである。

開発した PMT 法（GW 法も含む）のパッケージ、計算結果や情報は、http://pmt.sakura.ne.jp/wiki において wiki を用いて公開している。また、https://github.com/tkotani/ecalj においては giithub をもちいて、コードのバージョン管理を行

っている。まだまだ不完全であるが、将来的には、計算データや、計算手法の詳細に至るまでを統合し情報集積をおこなっていきたいと考えている。

３．PMT 法の形式論の整備（6.の投稿準備中論文の１）

PMT 法は、全電子計算の方法であり、波動関数は、３種類の成分からなっている。これらは、第１成分：スムーズパート、第２成分：MT（マフィンティン）内の波動関数、第３成分：第１成分を MT 内で展開したもの、である。形式的にはこれらの和によって波動関数は表現される。単純には、これらの和としての波動関数は、MT 外部では第１成分そのもので表現され、MT 内では、第１成分と第３成分が打ち消しあい、第２成分のみが残ることになる。この一般論において、Soler-Williams 型の additive augmentation[J. M. Soler and A. R. Williams, Phys. Rev. B **40**, 1560 (1989)]の方法では、第１成分と第３成分の打ち消しあいが不完全であることを許容することにより、十分な計算精度を保ちつつ計算速度を向上させる方法である。ただし、MT 端での波動関数の連続性は、第２成分と第３成分の MT 端での打ち消しあいを完全にしておくことにより保証できる。この方法では MT 内波動関数の高振動成分を、第１成分に担わせることが可能になり、波動関数の MT 内での展開は、従来の LAPW 法（角運動量８程度まで必要）に比して角運動量4程度までとかなり小さな展開で十分となる。これは、PAW 法[P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994)]や小口らの LAPW 法[K. Iwashita, T. Oguchi, and T. Jo, Phys. Rev. B **54**, 1159 (1996)]などで用いられてきている。このとき、全エネルギーなど、あらゆる物理量は、分離型で与えられる――すなわち、各成分の間のクロスタームが存在しない近似形で与えられることになる。このため、実際には、上述の３成分の和をとって波動関数を計算することは不要であり、数値的に精度の高い評価の行える形式論となっている。

本研究では『波動関数は、３成分空間（上述の３成分から成る直積空間）に存在している量であり、波動関数として意味のあるもの要素は、第１成分＝第３成分という拘束条件を満たすものである』と捉え直し、従来の形式論を書き換えた。これにより、従来の形式論に比べ見通しがよく数学的に明瞭化された形で、一般的な場合の additive augmentation の形式論を書き下すことができた。そして、これにもとづいて、上述の拘束条件を緩和した部分空間における変分最小化の問題として PMT 法の形式論が導出した。原子間力なども、一般的な方法に基づいて導出できる。また、PMT 法において問題となりうる点、とくに、NULL SPACE の問題（基底の数を増やした時に NULL ベクトルが含まれるようになる問題）や、コアとの直行性などについて議論した。

VASP などで実装されている PAW 法は、擬ポテンシャルを用いて、第１成分を記述する方法であり、第２、３成分も含めて取り扱うことになる。形式的には全電子計算レベルの結果が出せる方法であるとされるが、実際的には選んだ擬ポテンシャルに結果が依存する方法であり、そのトランスファラビリティーは必ずしも明瞭でない。上述の additive augmentation の枠組みにおいて、PMT 法と PAW 法を同列において理論的な比較を行ない、PAW 法において問題となりうる点、とくにゴーストバンドの起源などについて論じた。

４．PMT 法の二原子分子への適用（6.の投稿準備中論文の２）

LDA/GGA を用いた全電子第一原理電子状態計算の手法における主なものは,線形対角化法であり、今までに様々な手法が開発されてきている。この方法は大きく言えば、２種類に分けることができる。一つは、平面波基底を用いる方法（LAPW,PAW など）、一つは局在基底を用いる方法（LMTO, Gaussian など）である。

平面波基底を用いる方法である LAPW 法では、Augment された PW を用いるため、擬ポテンシャル法などと比してもかなり少ない平面波基底の数（基底に関するカットオフエネルギー～１５Ry）で、精度の高い計算を行うことが可能である。しかし、それでもなお計算効率の点では問題がある。たとえば空間的に局在性の高い 3d 電子を記述する際に、必要

となる高エネルギー（高い振動数）の平面波は、Muffin-tin のすぐ外の局在的な波動関数の形状を再現するためにのみ消費されている。一方、LMTO などでは、原子を中心とする局在的な基底関数を用いるために、この点では非常に効率のよい解法である。しかしながら局在基底の方法では、空間的に大きな empty region がある場合に問題があるし、非占有軌道がきちんと求まらないという難点がある（非占有軌道は応答関数などの計算において重要である）。また、局在基底の方法における重大な難点としては、「いかに系統的に基底関数を決めるか？いかに系統的にそれを高精度化していくか？」が困難であるという問題がある。Gaussian などの量子化学の手法では、この点に多くの研究が行われてきている。LMTO 法においては、なんとか経験的に、この問題を回避しているが、十分に系統的な方法は確立されておらず、実際、MTO 基底を決めるためには（それを指定するパラメーターを決めるのには）多くのテスト計算を必要とするのが現状である。

現実の物質における波動関数には、局在的なものと拡張的なもの（平面波的なもの）、そしてそれらを混成したものが含まれている。それゆえ、基底関数として、そのどちらとも対応する基底を含む方法は、物理的に考えて自然な方法である。これは混合基底の方法と呼ばれる。これは、多体問題における局在性と遍歴性の問題とも対応しており、第一原理的な多体理論を開発していく際にも有用である。

PMT 法は混合基底の方法の一種であり、APW 基底と MTO 基底を同時に用いる対角化の方法である。このどちらもの基底関数は、MT 内での局所最適化が augment により十分に施されたものである。それ故、それらの重ね合わせで作られる波動関数の係数決定においては、(ほとんどの自由度について) MT 外部に関する最適化のみを考えればよいことになる。この点において、他の混合基底法とは本質的に違っており、少ない基底数で高精度の数値計算が可能になる。

具体的には、本研究では、水素 H からクリプトン Kr までに至るまでの二原子分子に関して～１５$Å^3$のスーパーセルで GGA(PBE)を用いた計算を行った。このような計算は、大きなスーパーセルを用いるため、平面波基底を用いた方法では、非常に多くの基底を必要とし、効率の悪い計算となってしまう場合である。

PMT 法では、局在基底である MTO 基底を同時に用いるため、効率のよい計算が可能となる。また、APW 基底を併用するために、MTO 基底のパラメーター設定に気を配る必要はなく、単純な方法で固定した計算を行うことで十分である。計算の収束は、従来の LAPW 法と同様に平面波数を変えていくことのみでチェックすることが可能である。このことを、上述の二原子分子に関して実証した。

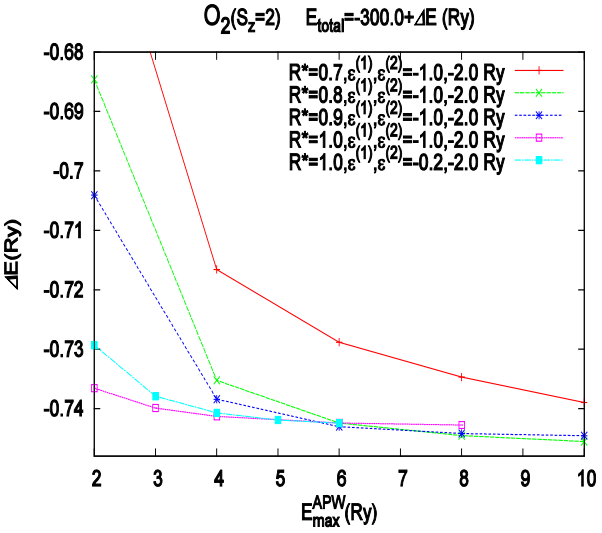


図１．O_2 分子（triplet）の全エネルギー計算の例。収束のためのパラメーターを変えて計算結果の収束性、安定性をチェックした。多くの場合に R*は、MT 半径（Gaussian で計算した平衡半径からの比）、$\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$は MTO を指定するパラメーター。MTO 基底は３２個を用いている。このとき、APW 基底は、2～4Ry 程度でもかなり良い収束を示していることがわかる。MT 半径依存性や、$\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$ 依存性も十分に小さい。

図１には O_2 分子に関する全エネルギー計算の収束チェックに関するものである。MTO を

指定するパラメーターや MTO 半径を変えてみて計算の安定性、収束性をチェックしたものである。計算の安定性は十分に良好であり、特に、APW 基底は、2～4Ry 程度を用いればかなり良い収束に至っていることが読み取れる。しかしそもそも、実際的に問題になるのは、全エネルギーの絶対値ではなく、結合エネルギー（De）などである。De は原子のスーパーセル計算で得た全エネルギーの結果を（2 倍したものを）差し引くことで計算できる。以下の表 1 には、カットオフエネルギー（E^{APW}_{MAX}、APW の数を指定する。）およびマフィンティン半径に対して、計算した re（平衡距離）、De（atomization energy），ωe(振動数）を示した。収束は良好である。遷移金属の二原子分子では、収束は若干悪くなる傾向にはあるが、Fe_2 でも～1kcal 以下と十分な収束が得られている。

	r_e/Å	D_e/(Kcal/mol)	ω_e/(cm^{-1})
R_a/Å	for E^{APW}_{MAX}Ry=2, 3, 4	for E^{APW}_{MAX}/Ry=2, 3, 4	for E^{APW}_{MAX}/Ry=2, 3, 4
H_2,$2S_z$=0	0.301	0.750, 0.749, 0.749	104.657, 104.703, 104.687	4313.755, 4320.000, 4319.056
	0.338	0.750, 0.749, 0.749	104.622, 104.678, 104.678	4311.543, 4318.530, 4317.959
	0.376	0.750, 0.749, 0.749	104.600, 104.659, 104.667	4313.567, 4320.416, 4319.890
O_2,$2S_z$=2	0.488	1.216, 1.217, 1.217	144.760, 144.294, 144.115	1586.460, 1582.785, 1583.184
	0.549	1.218, 1.218, 1.218	143.869, 143.736, 143.741	1566.627, 1564.941, 1564.787
	0.610	1.219, 1.219, 1.219	143.854, 143.697, 143.672	1564.851, 1563.476, 1563.178
Fe_2,$2S_z$=6	0.805	1.957, 1.962, 1.966	58.310, 58.271, 58.214	405.596, 402.393, 399.872
	0.905	1.971, 1.974, 1.977	58.074, 57.752, 57.596	401.536, 399.166, 397.673
	1.006	1.977, 1.980, 1.982	58.064, 57.768, 57.573	405.417, 403.362, 401.983
Fe_2,$2S_z$=8	0.805	2.100, 2.106, 2.109	52.560, 52.288, 52.169	359.164, 348.659, 354.624
	0.905	2.112, 2.117, 2.119	52.019, 51.490, 51.250	349.532, 341.685, 334.510
	1.006	2.117, 2.121, 2.124	51.946, 51.494, 51.271	342.892, 336.575, 332.627

表１： 計算パラメータ、R_a（MT 半径）と E^{APW}_{MAX}を変えた時の,平衡原子間距離 r_e,結合エネルギーD_e,振動数ω_eの計算例（論文草稿から抜粋)。実際には、H から Kr までのすべての原子種で計算して同等な収束性を類似性をチェックしている。下線を参考値として Gaussian や VASP などの結果と比較し、良好な一致を確認した。

図２には、いくつかの計算例における、原子間距離―全エネルギーのプロットを示した。上述のように MT 半径、APW のカットオフエネルギーをいろいろと変えて計算をし、収束チェックをしている。実際にはすべての分子についてこのような作図を行い収束チェック、Gaussian による計算との比較と一致のチェックを行い良好な結果を得ている。

これらの計算の結果、概略で述べたように PMT 法は、APW のカットオフを 2～4Ry ととれば十分な収束が得られることが示せた。LAPW では~15Ry が必要とされることを考えると、これは非常に少ない APW 基底の数で十分となることを意味している。そもそも固体の電子状態計算においては、文献[T.Kotani and van Schilfgaarde, Phys.Rev.B82,125117]に示したように、数値的に高精度な収束が期待できる方法である。それゆえ、PMT 法が、物質一般に非常に効果的な方法になりうることが期待できる。最初に述べたように、augment された混合基底の方法は、物質中の波動関数の物理学的描像とも整合しており、モデル的な手法との相性、第一原理多体摂動理論などとの相性もよい。うまく MTO もしくはその線形結合をとることで、直接的にワニエ関数を構成していくことも可能であろう。

また、将来的にはコードの汎用性、安定性、ユーザビリティをより高めていきたいと考えている。

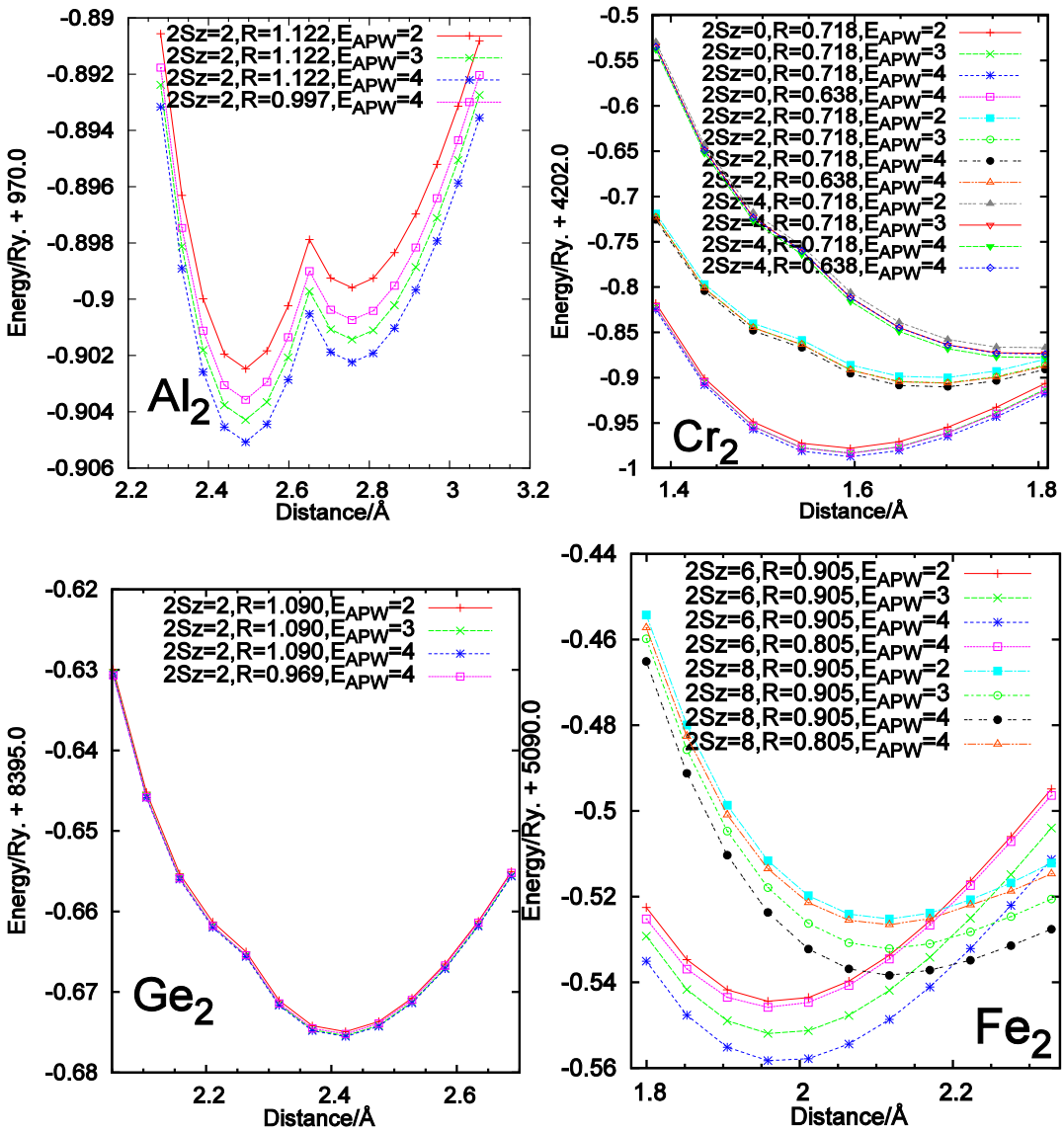


図２:原子間距離－全エネルギー曲線(論文草稿から抜粋)。R は用いた MT 半径(Å)。E_{APW} は,APW のエネルギーカットオフ（Ry)。Fe2 ではそれらに対する依存性が明瞭に見えるが、およそはコンスタントシフトであり、結合エネルギーやスピン励起エネルギーには関係しない。小さな E_{APW} でも、表１に示したように、この絶対値での比較に比してかなり精度のよい、結合エネルギー計算が可能である。曲線がスムーズでないのは、準位交差が起こるためである。

５．GW 近似における異方性

PMT 法は将来性の高い方法であるが、マンパワーがないこともあり、現在、この方向の開発は、不本意ながら一旦 pending としている。それで現在は、研究計画に書いた路線にのっとり、「GW 法において異方性をきちんととりこむ研究」を進展させている。以下、これについて述べる。

GW 近似において自己エネルギーを評価する際の BZ 積分においては、クーロン力の長距離成分に依存する $1/q^2$ 項があり、これをきちんと評価する必要がある。異方性がある場合には、正しくは $1/q^2$ という形ではなく、$1/(\sum_{ij} q_i L_{ij} q_j)$ という形の分母に二次形式がくる形の特異性になる。この場合、従来、私が用いていた offset-Γ法（私自身が考案したもの）では、どの程度正確に異方性が扱えているかが明瞭でない（原理的には BZ

の積分点数を増やしてチェックできるが、実際的には計算時間の点でそのようなチェックは困難である)。それで、文献[C. Friedrich, M. C. Mueller, and S. Bluegel, Phys. Rev. B **83**, 081101]に改良を加えた方法を考え、現在コーディング中である。最初の結果を得るのにあと１－２か月程度は要すると考えている。

これができれば、PMT 法のもとで、正しく異方性をとりこんだ GW 計算が可能になる。さらに、QSGW を可能にするには、自己エネルギーの BZ でのインターポレーションの方法論を、改造する必要がある。このあたりまでを 2012 年末程度までに開発したいと考えている。

６．連携研究者：

木野日織（物質・材料研究機構)、

研究協力者：

赤井久純（大阪大学）

７．本研究課題における投稿準備中の論文

1) T.Kotani, H.Kino, and H.Akai, ``Formulation of the augmented plane-wave and muffin-tin orbital method".
2) T.Kotani and H.Kino," The augmented plane-wave and muffin-tin orbital method with the PBE exchange-correlation applied to molecules from H2through Kr2

招待講演

1) T.Kotani, "Quantum simulation and Design 2011", Max plank institute Dresden, Sep.27-29, 2011, Dresden

シリコン中 10 原子空孔の量子状態シミュレーション

Quantum Mechanical Simulation of Decavacancy in Silicon

斎藤峯雄、石井史之

M. Saito and F. Ishii

金沢大学理工研究域

Institute for Science and Technology, Kanazawa University

１．はじめに

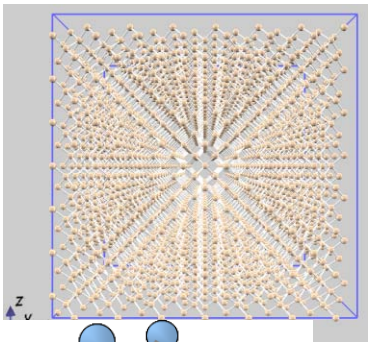
本公募研究では、工業的にその同定が重要であると考えられる、シリコン中 10 原子空孔の量子状態を第一原理電子状態計算に基づいて解析する事を目的としている。本研究では、シリコン原子 2500 個以上を含む大規模スーパーセルを用い、密度汎関数理論に基づく計算を行い、10 原子空孔について有用な知見を得た。

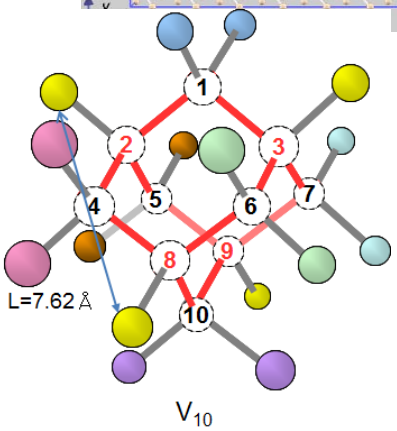
原子空孔は、格子間原子とならび、シリコン結晶中で最も基本的な固有欠陥である。単原子空孔や複原子空孔については、これまでに、多くの詳細な実験的及び理論的研究の蓄積があるが、それ以上のサイズの空孔については、よく分かっていない。

最近になり、極低温超音波観測により、シリコン結晶における弾性定数の低下（ソフト化）が報告された（T. Goto, H. Yamada-Kaneta, Y. Saito, Y. Nemoto, K. Sato, K. Kakimoto, and S. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 44602）。この低下は、単原子空孔によるものと同定された。しかし、実験から得られた描像は、従来の単原子空孔のものとは、大きく食い違っている。本研究から、ソフト化の原因が 10 原子空孔によるものであるとすると実験結果を矛盾無く説明できることが明らかになった。

２．手法

本研究では、密度汎関数法に基づく計算（局所密度近似）を行った。計算は、スーパーセル近似を用いて 10 原子空孔をシミュレートした。また、本研究では、最大 2734 サイト（上図参照）のスーパーセルを用い、第一原理コード PHASE を用いて計算を実行した。また、スピン軌道相互作用を取り入れた計算を行うため OpenMX を用いて計算を行った。





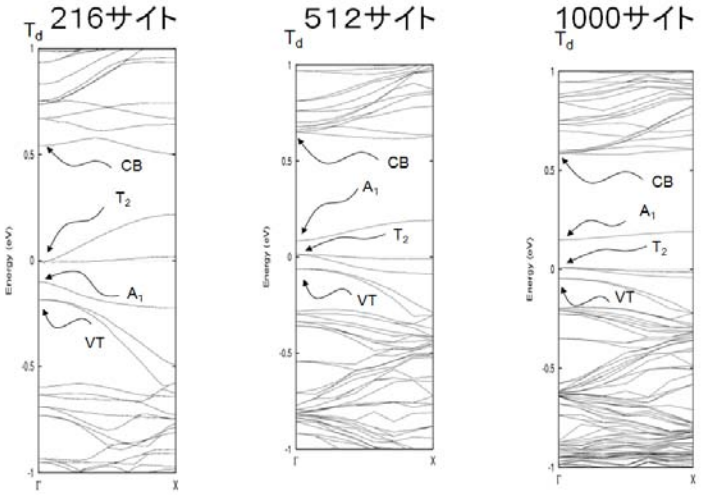
V_{10}

3. Td 対称性に対する計算

はじめに、Td 対称を持つ 10 原子空孔について計算を実行した。10 原子空孔では、最近接原子が１６個存在する（下図参照）。図で 1, 4, 5、6, 7, 10 の空孔サイトには、2 個の最近接シリコン原子が存在するため、これらのシリコン原子は、格子緩和により、距離が接近し弱いボンドを作る。いっぽう、2, 3, 8, 9 番目の空孔には、最近接のシリコン原子は、1 個しか存在しないため、これらの原子では、ダングリングボンドが解消されないことになる。これら 4 個のシリコン原子の間の距離は、理想原子空孔において、7.62Åであり（図参照）、相互作用は極めて弱いものである。

第一原理計算を実行したところ、ギャップ中に T2 レベル（3 重縮退）と A1 レベル（1 重縮退）が現れる事が分かった。シリコン中の単

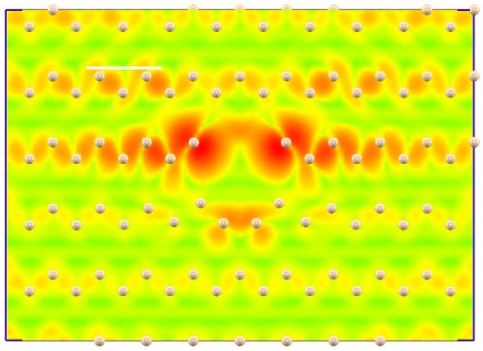
原子空孔においては、Td 対称性を仮定すると、A1 レベルが価電子帯中に共鳴状態として存在し、ギャップ中には T2 レベルのもが現れる。単原子空孔と 10 原子空孔の違いは、4 個のシリコン原子間の距離が、10 原子空孔では大きく、原子同志の相互作用が弱い事に起因する。



計算は、216, 512,1000、1728, 2744 サイトのスーパーセルを用いて行った。先に述べた様に、空孔最近接の 4 個のシリコン原子間の距離は、理想原子空孔において、7.62Åであるが、216, 512, 1000, 1728 および 2744 サイトの計算で幾何学的構造を最適化するとそれぞれ、7.58Å, 7.53Å, 7.51Å, 7.51Å, 7.51Åとなり、1000 サイト以上のスーパーセル計算において、0.01Åの精度で収束した値が得られることがわかった。

216 サイトのセルを用いた場合、A1 レベルは、T2 レベルよりもエネルギー的に下に位置する（上図にこの系のバンド構造を示す。ここで、X は、スーパーセル（立方体）の 1 辺の長さを A とすると、X=（2π/A）・(100)で与えられる）。しかしながら、512 サイト及びそれよりも大きなセルを用いると、A1 レベルは、T2 レベルの上に存在する事が分かった（上図参照）。

2744 サイトの計算を行った結果、T2 レベルは、価電子帯頂上より、36meV だけエネルギーが高く、A1 レベルは T2 レベルよりも 177meV だけエネルギーが高い事が分かった。T2 レベルにおける波動関数の 2 乗を下図に示す。波動関数は、空孔近くに、やや大きな振幅を持つが、空間的にかなり広がっている事が分かる。



以上述べたように、T2 レベルには電子が 4 個詰まっており、T2 レベルは部分的に占有されている。また、そのエネルギー的位置は、価電子帯頂上よりもわずかに上にある。従って、この系はホール 2 個を供給するダブルアクセプターであると結論する。

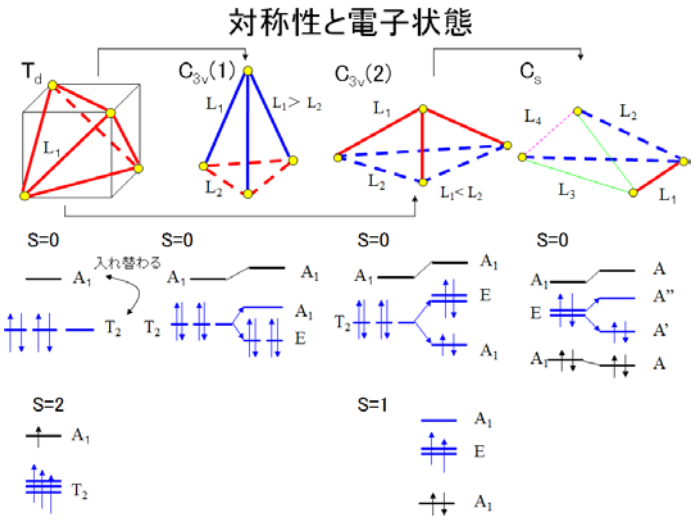
4 Jahn-Teller 効果

つぎに、Jahn-Teller 効果について調べた。この系では、3 重縮退したレベルに電子が部分的に占有するため、Jahn―Teller による対称性の低下が予想される。Td 対称性の場合、A1 準位は、T2 準位よりもエネルギー的に上に位置するので、T2 準位には、4 個の電子が占有する（次ページの図参照）。なお、Jahn-Teller 効果が生じないためには、T2 準位に電子が 3 個入り、A1 準位に 1 個入った、S=2 の状態となる必要がある。

つぎに、trigonal mode による対称性の低下について考察した。図（次ページ）に示した様に、L1>L2 の場合、T2 準位が分裂してできる、A1 準位と E 準位の内、E 準位が、エネルギー的に下に位置する。この E 準位は 2 重縮退したものであり、電子が 4 個占有すると、完全に満たされる。

いっぽう、L1<L2 であると、C3v の対称性において、A1 準位が E 準位よりもエネルギー的に下に位置する。そうすると、A1 準位に電子が 2 個つまり、さらに、E 準位

に電子が 2 個つまる。E 準位は、2 重縮退した準位のため、電子が不完全に占有しており、さらなる対称性の低下、または、スピン多重度の増加が予想される。対称性の低下が生じないためには、S=1 のスピン配置を取り、E 準位の 2 個の電子が、同じ方向のスピンを持つ必要がある。また、S=0 を保つ場合には、対称性が Cs に低下する必要がある。この場合、E 準位は A'と A"に分裂する。前者のエネルギーが低いことから、A'準位を電子が 2 個占有する事になる。



この系は、trigonal mode により、C3v に低下する可能性の他に、tetragonal mode により、D2d に低下する可能性がある。本計算から、この系が、tetragonal mode に従ってゆがんで D2 d になると、さらに C2v へ低下した方がエネルギー的に安定である事が分かった。

この様に、本系では、様々なスピン多重度や、対称性を持つ構造が存在する事が分かった。S= 0 の場合、Cs の対称性を持つ構造が最安定である事が分かった。

5.単原子空孔との比較

ここで、単原子空孔と 10 原子空孔における Jahn-Teller 効果（S=0 の場合）について、比較する。単原子空孔の場合、最安定な場合、D2d の対称性を持つ。この場合の Jahn-Teller エネルギー（Td 対称性から対称性が低下することによるエネルギーの利得）は、0. 39eV である。

いっぽう、10 原子空孔では、Cs が最もエネルギーが低い。このときの Jahn-Teller エネルギーは、0. 10eV であり、単原子空孔の時よりも、極めて低い事が分かった。この小さい Jahn—Teller エネルギーは、10 原子空孔における 4 個のダングリングボンドを持つ原子同志の距離が、単原子空孔の場合と比べて極めて大きく、4 個の原子間の相互作用が小さい事によるものと予想する。

6. 考察

最後に、極低温における超音波計測の実験結果と 10 原子空孔に対して得られた計算結果との整合性について考察する。

（1）まず、極低温におけるソフト化を説明するためには、欠陥が大きな 4 重極子を持つ必要があり、そのためには、波動関数が空間的に広がっていなければ、ならない。本研究から、10 原空孔の波動関数は、浅いアクセプター準位を形成し、波動関数は十分に広がっており、この点で実験とコンシステントである。

（2）ソフト化は、C44 と（C11-C12）/2 の二つの弾性定数に対して観測された。これらは、それぞれ、既約表現のΓ５（T2）とΓ３（E）に属する。そのため、欠陥は、3 重縮退の電子状態（T1 または T2）を持つ必要があり、**欠陥の対称性は Td である必要がある。**

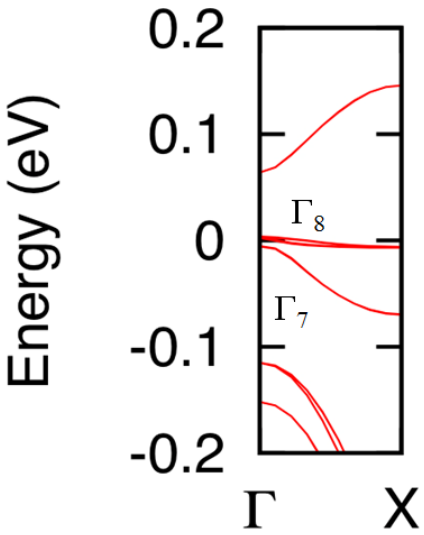
本研究から 10 原子空孔における Jahn—Teller 結合が小さいことが分かり、静的な意味での Jahn—Teller 効果が抑制され、動的な Jahn-Teller 効果が生じている可能性がある事が分かった。このことから、本系は実質的に Td の対称性を持つ可能性があり、そうであれば、上記観測結果と矛盾しない。

（3）Γ5 の既約表現に対応するソフト化（C44）が特に顕著である事が観測されている。

本研究から trigonal mode の電子状態に対するカップリングが顕著であることが示されており、この事と上記観測結果は矛盾しない。

（4）B ドープシリコンでは、ソフト化に磁場依存性が観測されており、＋１の電荷状態となっていると予想されている。このとき、単原子空孔の場合、A1 準位に 2 個、T2 準位に 1 個電子が占有する。ここで、スピン軌道相互作用による T2 電子準位の分裂を考える。分裂してできた準位Γ8 とΓ７の内、Γ８に電子がつまらないとソフト化は説明できない。そのためには、Γ８のエネルギーがΓ７のエネルギーよりも下に位置していなければならない。従って、単原子空孔がソフト化の原因であるとすると、負のスピン軌道結合を持つ必要がある。しかし、その様に特異な電子状態が出現する理由は見当たらない。したがって、シリコン結晶におけるソフト化の起源が単原子空孔であるかどうかは、極めて不明確である。

10 原子空孔の場合、この系のスピン軌道結合の符号が通常そうであるように正である事が、本研究から分かった（図）。計算は OpenMX を用い、512 サイトのセルを用いた。図に示すように、Γ７よりもΓ8 のエネルギーは、7.5meV だけ高い事が分かった。



10 原子空孔では、A1 準位と T2 準位のエネルギーが逆転しており、＋１の電荷状態において、T2 準位は、3 個の電子が占有する。そこで、スピン軌道相互作用を考えると、Γ７に 2 個、Γ8 に 1 個の原子が占有する。したがって、この系のスピン軌道結合は正であり、かつソフト化を説明できることがわかった。したがって、**単原子空孔よりも、10 原子空孔の方が、B ドープシリコンにおけるソフト化を合理的に説明出来る**と結論する。

7.　まとめ

以上述べた様に、ソフト化の原因が 10 原子空孔であるとすると、これまでの実験結果が無理なく説明出来る事が分かった。最後に、10 原子空孔は、浅いアクセプター準位（T2）を持っており、N 型半導体では、T2 準位は、完全に占有される。従って、**N 型半導体では、ソフト化は観測されないことが、本理論研究から予言される**。この事は、これまで、N 型半導体においてソフト化が報告されていない事実と矛盾しない。

本研究から、極低温におけるソフト化の起源に関して、重要な知見が得られた。ソフト化を観測する超音波計測法は、商業用シリコンの品質評価法として、実用的側面から大きな期待が寄せられている。この様な応用において、ソフト化の起源をサイエンスに基づいて明らかにする事が求められており、本研究はその様な要請に応えるものである。

8.　本研究課題における平成２２年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) H. Kotaka, F. Ishii, M. Saito, T. Nagao, and S. Yaginuma, "Edge States of Bi Nanoribbons on Bi Substrates: First-Principles Density Functional Study", Jpn. J. Appl. Phys. 51, 25201 (2012).

2) N. S. Nurainun, J. Lin, M. S. Alam, K. Nishida, and M. Saito, "First-Principles Calculations of Hydrogen and Hydrogen-Vacancy Pairs in Graphene", Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 36, 619 (2011).

3) M. S. Alam, J. Lin, and M. Saito," First-Principles Calculation of the Interlayer Distance of the Two-Layer Graphene", Jpn. J. Appl. Phys., 50 , 802133 (2011).
4) K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito," Magnetism in Dehydrogenated Armchair Graphene Nanoribbon", J. Phys. Soc. Jpn., 80, 44712 (2011).
5) F. Ishii, K. Terada, and S. Miura, " First-Principles Study of Spontaneous Polarization and Water Dipole Moment in Ferroelectric ice XI" Mol. Sim., in press.

招待講演

1) M. Saito, "First-Principles Calculations of Defects in Graphenes and Carbon Nanotubes", 16-th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics, 12 November, 2011, Kanazawa.
2) 斎藤峯雄、”ナノカーボン材料のナノシミュレーション, 第２１回格子欠陥フォーラム(2011年 11月21日立山国際ホテル).

スピノーダル分解を利用した新規スピントロニクス材料及びデバイス応用に関する研究

Study on New Spintronics Materials and their Device Applications using Spinodal Decomposition

周　逸凱

Y. K. Zhou

大阪大学　産業科学研究所

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

１．はじめに

平均場近似を用いた第一原理計算から、遷移金属添加 GaN ベースの希薄磁性半導体は室温以上のキュリー温度を持っているため、この材料は大変有望なスピントロニクス材料として注目されている。遷移金属の中に、特に Cr は良好な磁気特性を持つことが第一原理計算でわかった。そこで、本研究グループは最初に GaCrN を作製し、物性研究が行われた。キュリー温度が 400 K 以上であることがわかったものの、いくつかの研究グループで作った GaCrN はキュリー温度 10 K 前後のものも報告されている。この情報を元に吉田佐藤理論グループは、更により厳密なモンテカルロ計算及びハイゼンベルクモデルへのマッピングにより、キュリー温度が精度を高めて再評価された。結果として、平均場近似はモンテカルロ法と比べ、キュリー温度が 1 桁近く過大評価していることがわかった。しかも、GaCrN では、相互作用が短距離的で、本研究グループの作製した低濃度（Cr: 2%）の GaCrN が 400K 以上（モンテカルロ計算では、250 K）のキュリー温度とは大変矛盾していたが、しかし、磁性不純物間の有効原子対相互作用が引力的であることから、インジングモデルに対する結晶成長のモンテカルロ・シミュレーションを行った結果、添加した Cr の濃度により、3 次元スピノーダル分解と 2 次元スピノーダル分解が生じ、Cr 濃度の非常に高いナノクラスターの集まり（大理石相）と結晶成長方向に昆布のような一次元ナノ超構造（ナノ量子細線構造）が得られた。大理石相は超常磁性で、ナノ量子細線構造が室温以上の強磁性である。また、吉田佐藤理論グループの新たな提案として、両端が太いダンベル型スピンメモリデバイスが提案された。電流の流す方向を変えることで、磁化の方向を変化させ、0 と 1 の状態にし、情報を記録する。こうした背景の中で、実験的に理論グループと連携し、スピノーダル分解を利用した材料及びデバイスを実験的な検証が必要である。

２．概要

理論研究グループの半導体ナノスピントロニクス材料のデザインの検証並びにナノスピンメモリデバイスの実現を狙いとして、スピノーダル分解を利用し、GaDyN、GaCrN、GaGdN というスピントロニクス材料による自己形成縦型ナノ量子細線、量子井戸構造の物性評価、また、スピンメモリデバイスの試作を行う。本研究の遂行にあたり、理論研究グループと情報交換し、研究目的の達成を図る。

本年度では、GaGdN での自己形成縦型ナノ細線構造作製及び Gd の高濃度添加実現に向けて分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて成長、作製及び評価を行った。高濃度の Gd を GaN なのロッドに添加すると、横方向の成長モードが促進され、GaGdN ナノロッドの直径が太くなる傾向があり、濃度を更に高くなると、連続膜化してしまう。この問題を克服するために、GaGdN ナノロッドに GaN 層を混じって成長すると、高濃度の Gd が添加できた。つまり、GaGdN/GaN ナノロッドを作製すれば、高濃度の Gd 添加が

実現できる。また、GaGdN 単層膜構造の研究では、スピノーダル分解に起因とする自然超格子の形成が確認できた。自然超格子の形成により、より強い室温強磁性が観察され、吉田佐藤理論を用いることで、この現象を解釈できた。

今後の研究では、スピノーダル分解を利用し、ナノロッド及び超格子構造において、磁性制御及びデバイス作製に向けて研究を進めていく予定である。

３．GaGdN ナノロッドの作製及び評価

GaGdN ナノロッドは MBE 法により、Si 基板上に成長された。成長温度は 550 ºC とやや低い成長温度にしている。それは高濃度の Gd を相分離せずに添加できるからである。図 1 に各 Gd 濃度の GaGdN ナノロッドの X 線回折測定(XRD)結果を示す。比較のため GaN ナノロッドの XRD カーブを図に示している。h-GaGdN(002)と h-GaGdN(004)のピークが観測されていることからナノロッドは六方晶且つ c 軸に配向していることがわかる。h-GaGdN(101)が観測されていることから、ナノロッドは(101)面にもそろっているという特徴を持っている。Gd の濃度が高くなるにつれて、それぞれの h-GaGdN のピークは若干低角度側へシフトしていることが見られる。これは、Gd の原子半径が 1.78Å と Ga の 1.2Å よりも 1.5 倍ほども大きいので Gd 濃度が増加するにつれて GaGdN の格子定数が大きくなるためである。よって、Gd 濃度が高いものについてはピーク位置が低角度側へシフトする。また、Gd セル温度 1150ºC と 1100ºC の回折ピークの強度はセル温度 1080ºC と 1050ºC に比べ低くなっており、濃度が高くなるにつれ結晶性に歪みが若干生じていると考えられる。

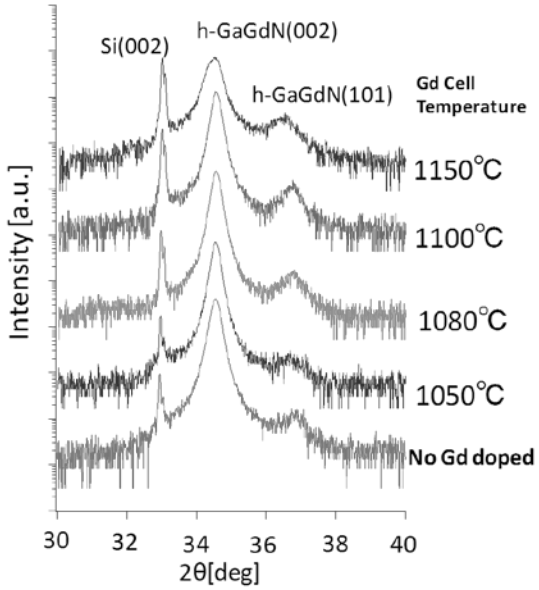


図 1　異なる Gd 濃度の GaGdN ナノロッドの XRD パターン

図２の断面 FE-SEM 像よりナノロッドの高さは約 300 nm である。表面 SEM 像からナノロッドは Gd の濃度(フラックス)が高くなるにつれてロッド間が密になっていくことが観測されたが、特に Gd フラックス $3x10^{-9}$ Torr と $5x10^{-9}$ Torr で作製したサンプルでは、ナノロッドの確認ができず、GaGdN の薄膜が形成していることがわかった。この成長モデルは図 3 に示している。図 4 では、GaN ナノロッドを土台とする成長した GaGdN ナノロッドの FE-SEM 図を示す。加えてロッド径が増大することにより、土台として成長した GaN ナノロッドと GaGdN ナノロッドの境界が明瞭に見て取れる。これに対して Gd セル温度 1080ºC と 1050ºC で作製したサンプルでは、Gd を添加してもロッド径の増大は見られない。これにより、ロッド径の増大は Gd の添加量によって決まり、Gd 添

加によりロッド径の増大が起こる Gd の添加量は Gd セル温度 1100ºC と 1080ºC の間にあると考えられる。図 4 にそのモデルを示す。低濃度の場合、GaGdN ロッドは GaN ロッド上でロッド径が変わらずに成長し、高濃度になると径が太くなる。XRD の結果とも一致する。

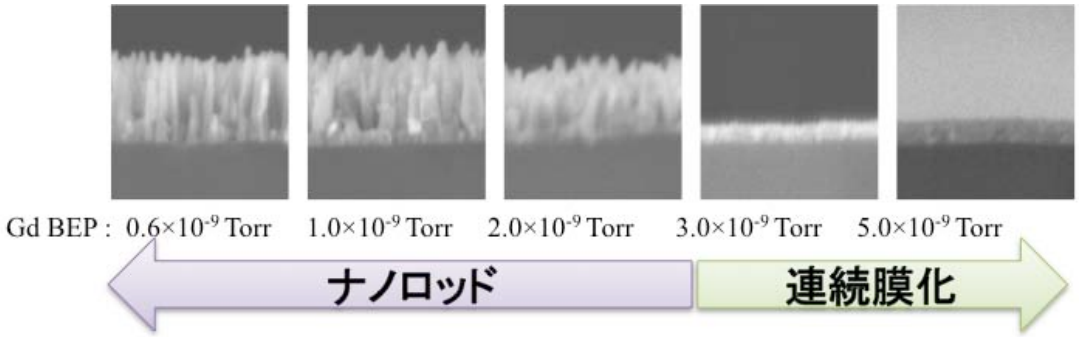


図 2　GaGdN ナノロッド断面 FE-SEM 像

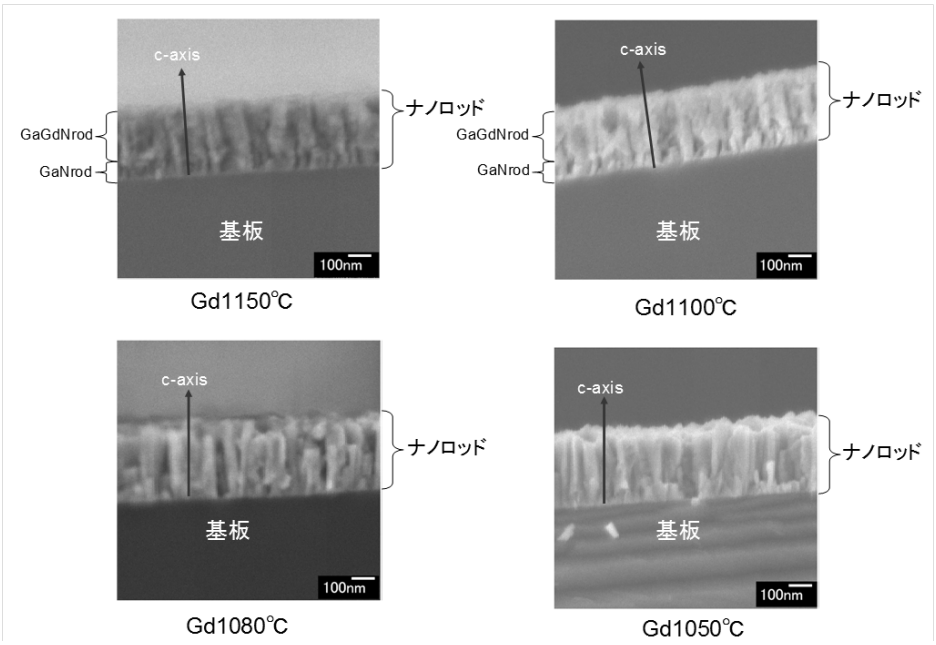


図 3 断面 FE-SEM 像

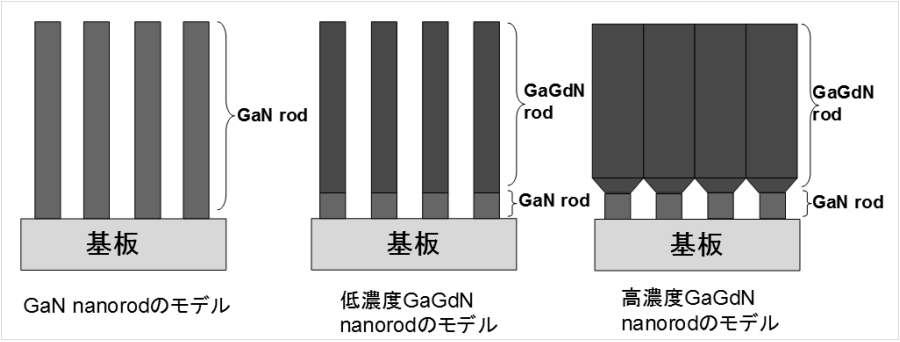
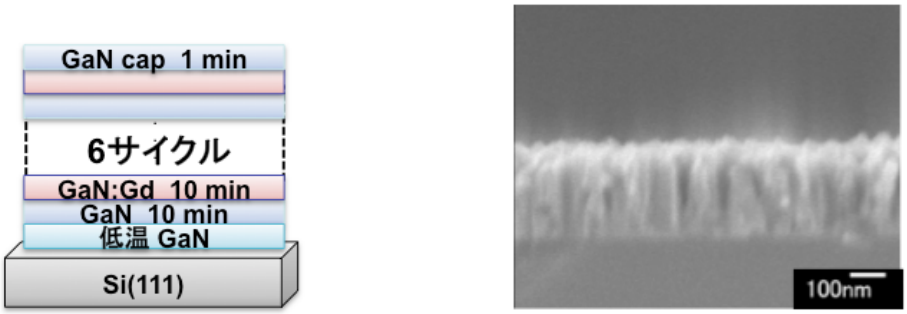


図 4　ナノロッド径の変化を示したモデル図



Gd BEP：3.0×10^{-9} Torr

(a) (b)

図 5　(a) GaGdN/GaN ナノロッドの構造図及び(b) Gd フラックス 3.0×10^{-9} Torr の断面 SEM 像

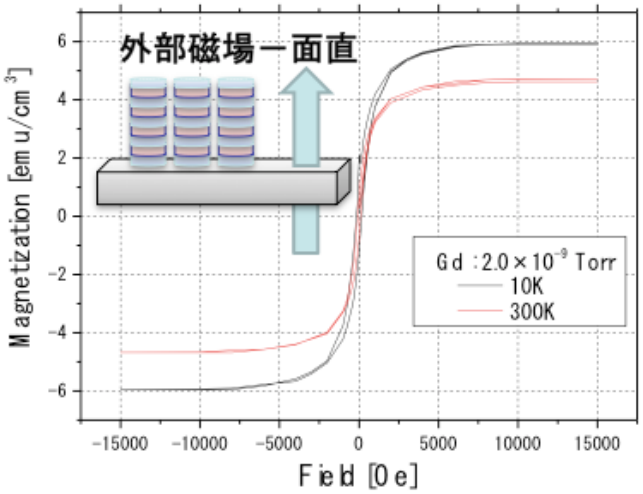


図 6　ナノロッドの成長方向に外磁場をかけて測定した磁化−磁場曲線

図 5 では、Gd 添加することによって、生じた横方向の成長を押さえるために、GaGdN/GaN ナノロッド(図 5 (a))にした。図 2 で示している GaGdN ナノロッドを場合と比べ、連続膜化を押さえることができた。しかも、このような構造の磁化容易軸が成長方向に向いていることがわかった。図 6 に示しているのは、磁場方向が面直にかけた場合の磁化−磁場曲線である。低温から室温まで強磁性を示している。外部磁場が面内にかけた場合、常磁性を示し、つまり、磁化容易軸が面直であることがわかった。これは GaGdN と GaN の格子定数が異なり、歪みが起因とするものである。

４．GaGdN薄膜の結晶成長及び評価

MBE 法を用いて、GaN テンプレート上で、GaGdN 単層薄膜の試料を多く成長した。実験データをまとめると、2 種類に分類することができる。図 7 に示しているのグループ A 及び B の XRD 回折パターンである。グループ A の試料から、GaN より低角度側に GaGdN の回折ピークが観察され、TEM 観察をすると、自然超格子の形成が確認できた。また、グループ B の TEM 観察では、普通の GaN と変わらないイメージを示している。ただし、ラザフォード後方散乱測定及び EPMA 測定から、Gd がかなり入っていることがわかった。つまり、Gd の GaN 結晶中への入り方が二つとおり存在している。

規則正しい入り方とランダム的な入り方である。

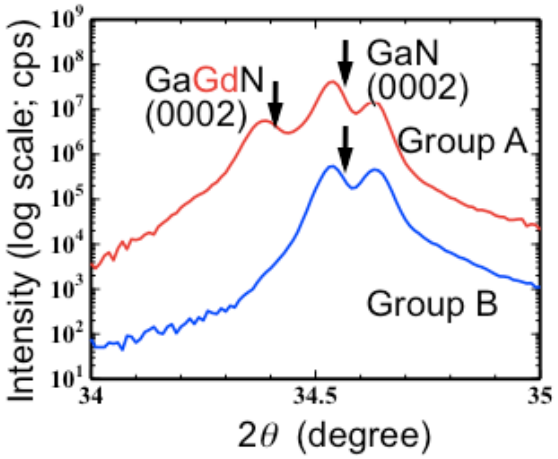


図 7　２種類の GaGdN 単層膜の XRD 回折パターン。グループ A では、GaGdN の回折ピークが GaN より低角度側に観察された。グループ B では、GaGdN の回折ピークが観察されない。

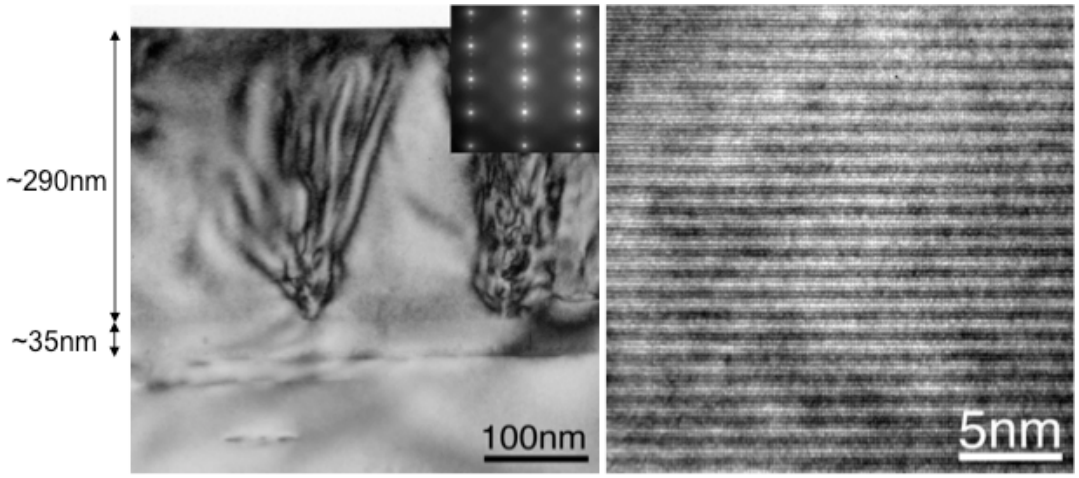
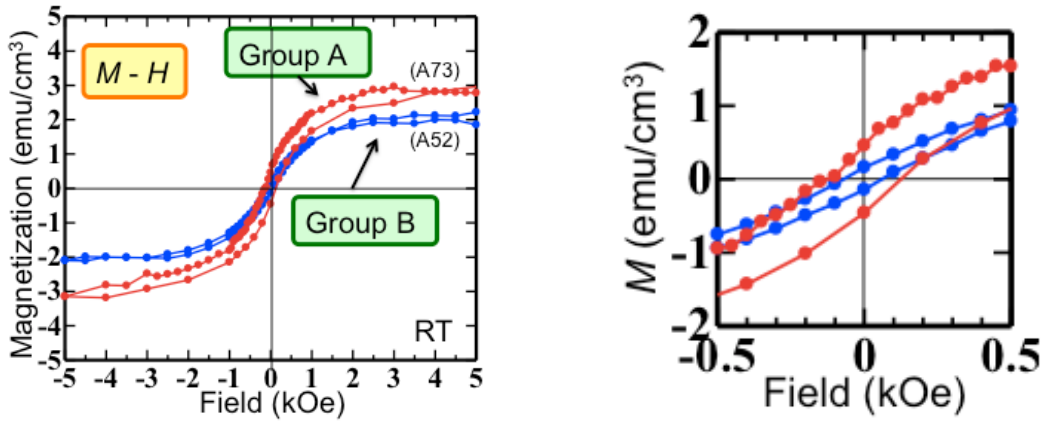


図 8　グループ A の GaGdN の TEM イメージ。自然超格子の形成が確認された。

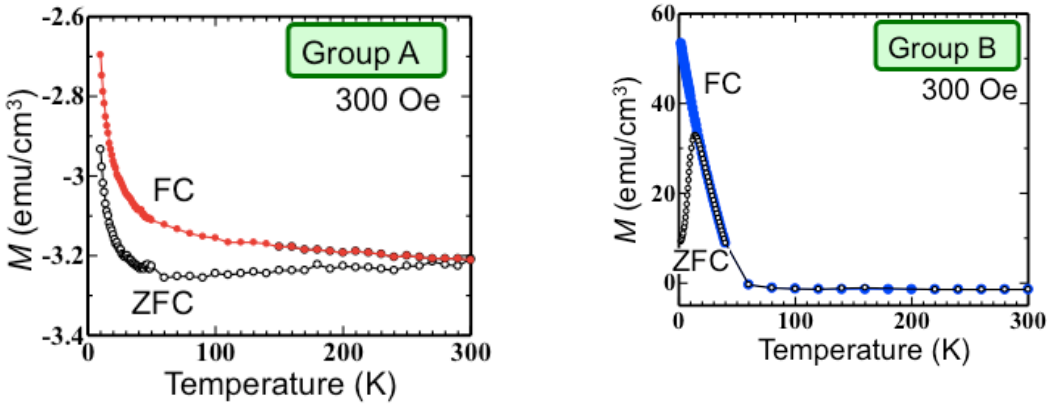
グループ A 及び B の試料は共に室温では強磁性を示している。グループ A の方は保持力が大きいことがわかった。グループ A 及び B の Zero Field Cooling (ZFC)及び Field Cooling (FC)の磁化−温度曲線を測定した（図 10)。グループ B のブロッキング温度が約 22 K に対して、グループ A では、室温以上であることがわかった。これは、グループ A の方は Gd 原子が結晶中に自然に固まり、より高い Gd 濃度の領域が規則正しく並んでいる結果によるものである。自然超格子を形成したほうが、ランダムな状態より、Gd 濃度が高く、Gd 間の相互作用がより強いと考えられる。これらの実験結果から、吉田佐藤理論を用いて解釈することができることもわかった。

今後、デバイス作製に向けて、如何にスピノーダル分解を用いて、磁性制御を行うことが重要なことで、自然超格子の発見を契機に、超格子構造におけるスピノーダル分解の研究を進め、超格子構造をベースとするデバイスの作製を試みる。



(a) (b)

図 9　(a) グループ A の室温における磁化–磁場曲線、(b) (a)の拡大図。



(a) (b)

図 10　(a) グループ A 及び（b）の ZFC 及び FC の磁化–磁場曲線。グループ A のブロッキング温度が室温以上である。

５．連携研究者・研究協力者

研究協力者：

朝日一（大阪大学産業科学研究所教授）、長谷川重彦（大阪大学産業科学研究所准教授）、江村修一（大阪大学産業科学研究所助教）

６．本研究課題における平成２３年度の発表論文と招待講演

発表論文

1) S.N.M. Tawil, Y.K. Zhou, D. Krishnamurthy, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, “Carrier-mediated ferromagnetism in InGaGdN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, Proceedings of the 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, (Berlin, Germany, 2011), 252-255.

2) D. Krishnamurthy, S.N.M. Tawil, M. Ishimaru, S. Emura, Y.K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, “Structural characterization of MBE grown InGaGdN/GaN and InGaN/GaGdN superlattice structures”, Phys. Stat. Sol. C 8 (7-8) (2011) 2245-2247.

3) S. Hasegawa, R. Kakimi, S.N.M. Tawil, D. Krishnamurthy, Y.K. Zhou and H. Asahi, “Growth of Gd-doped InGaN/GaN multiple quantum wells and their characterization”, Phys. Stat. Sol. C8 (7-8) (2011) 2047-2049.

4) Y.K. Zhou, S. Emura, S. Hasegawa and H. Asahi, “Large magneto-optical effect in

low-temperature-grown GaDyN", Phys. Stat. Sol. C8 (7-8) (2011) 2173-2175.

5) H. Tambo, S. Hasegawa, M. Uenaka, Y.K. Zhou, S. Emura and H. Asahi, "GaGdN/AlGaN multiple quantum disks grown by RF-plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Phys. Stat. Sol. A208 (7) (2011) 1576-1578.

6) M. Almokhtar, S. Emura, Y. K. Zhou, S. Hasegawa and H. Asahi, "Photoluminescence from exciton-polarons in GaGdN/AlGaN multiquantum wells", J. Phys.: Condens. Matter. 23 (2011) 325802-1 – 325802-4.

招待講演

1) H. Asahi, S. Hasegawa, Y.K. Zhou and S. Emura, "Growth and characterization of transition-metal and rare-earth doped III-nitride semiconductors for spintronics", MRS Proceedings, 1290 (2011) i06-01

自己組織化酸化物ナノスピントロニクス

Self-organized oxide nano-spintronics

田中秀和、岡田浩一、阪本卓也、神吉輝夫、服部梓

H. Tanaka, K. Okada, T. sakamoto, T. Kanki, A. N. Hattori

大阪大学

Osaka University

１．はじめに

超省エネルギーエレクトロニクスの候補であるスピンエレクトロニクスの実用化への大きなブレークスルーのために、第一原理マテリアルデザインと実証実験の連携研究のもと自己組織化によるナノ構造生成の高精度なデザイン手法の開発を目指している。とくに、ナノ構造を有する機能性酸化物の実用的なスピントロニクス材料としての可能性を探る。

機能性酸化物は、室温を遥かに超えた強磁性転移温度を有する強磁性半導体$(Fe,Zn)_3O_4$や、非常に巨大な強誘電自発分極を有する物質$BiFeO_3$などが存在する非常に魅力的な物質群である。しかしこれらの機能性酸化物を利用したデバイスは微細加工の限界のため、10~100μm^2の大きなサイズの薄膜としての機能が評価されてきており、将来の低消費ナノデバイス化・超集積化へ向けて、従来の限界を超えたナノ構造形成法の実現が強く望まれている。

本研究では、磁場・電界・光に対して巨大な物性応答を示す遷移金属酸化物を対象とし、トップダウンナノリソグラフィーによるシードパターンを成長起点とし、それに続く自己組織化的薄膜物質積み上げ法に基づいた高度な気相成長ナノプロセスにより、ナノスケールでサイズ・形状・次元性を任意制御して自発的にナノ相分離成長させ、ナノヘテロ界面などの機能性構造を有するナノ超構造体を高集積に作製する方法論の確立を目的としている。

２．概要

ナノ超構造体の成長位置を規定する為、超高分解能一括ナノ構造生産が期待されるトップダウン的“ナノインプリント法”を酸化物マテリアルに適用した。エピタキシャル薄膜結晶成長法に適用可能な Mo マスクナノインプリント法により、結晶成長位置の完全な位置決めを行い、単結晶強磁性酸化物半導体$(Fe,Zn)_3O_4$を局所的に形成させることに成功し、最小サイズ約 60nm を達成した。この技術により、基板上のナノ領域に、元素種・結晶構造の異なる物質をシーディングすることが可能となり、特定の物質の優先結晶成長を促進する起点とすることができる。

ボトムアップ的気相合成法であるパルスレーザ体積法を用い、シードパターニング基板上において、ナノ領域での結晶構造の違いによる位置選択的な自己ナノ相分離結晶成長を行った。$Fe/LaSFeO_4$相分離薄膜では、間隔 200nm の Fe シードアレイ上にのみ Fe ドットが自己集合し、シード間では$LaSFeO_4$母相のみ成長することを確認し、反強磁性$LaSFeO_4$で隔てられた高集積強磁性 Fe ドットアレイが得られた。一方$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$相分離薄膜では、間隔 250nm の $(Fe,Zn)_3O_4$シードパターン基板上成長によってヘテロエピタキシャル$BiFeO_3$相に囲まれた $(Fe,Zn)_3O_4$ドットが形成され、強磁性半導体/強誘電体ヘテロ界面ナノ超構造体が得られた。シードパターニング基板上でナノ相分離成長を行うことによって、位置を完全規定されたナノ超構造体が得られることを実証した。

人工的に導入されたパラメータであるシード間隔と位置制御性の関係を明らかにする為、シード間隔を変化させた実験および臨界核生成モデルを用いた理論解析を行った。理論解析から、$Fe/LaSFeO_4$ では約 400nm 以下、$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ では約 500nm 以下の間隔でシードアレイを配置することによって完全位置制御成長が可能であることが示唆され、実験結果と矛盾しない結果が得られた。

Fe ナノドット系において、原子間力顕微鏡 (AFM)および磁気力顕微鏡 (MFM)を用いてナノ領域の物性を評価した。Fe ナノドット部のみに、磁性・伝導性が観測され、強磁性および金属伝導性を示す位置制御された Fe ナノドット形成に成功した。$(Fe,Zn)_3O_4$ ナノドット系において、コンダクティブ AFM によりナノ領域の電気輸送特性を評価した。$(Fe,Zn)_3O_4$ ナノドット部のみに、伝導性 (半導体特性)が観測され、絶縁性酸化物中への酸化物半導体ナノドットの形成に成功した。

位置決めされたシードアレイ作製技術を開発し、シードアレイ基板を用いた完全位置制御自己ナノ相分離成長法を確立した。今後は、本手法に成変調成長を融合させ、形状、サイズを任意制御した高機能ナノ超構造体の構築を目指す。

３．トップダウン・ナノプロセスによる位置規定シード集積体作製技術の開発

任意の位置に自己相分離ナノ超構造高集積体を作製するため、先ず酸化物シード集積技術を開発することとした。高空間分解能一括ナノ構造生産を特徴とするナノインプリントリソグラフィーを応用し、エピタキシャル薄膜結晶成長法に適用可能な Mo マスクナノインプリント法を開発し(図 1(a))、結晶成長位置が完全に位置決めされた単結晶強磁性酸化物半導体$(Fe,Mn)_3O_4$ を局所的に形成させることに成功した(図 1(b))。この手法により最小サイズ約 60nm の超集積$(Fe,Mn)_3O_4$ ドットアレイを達成した。トップダウン・ナノプロセスであるナノインプリントリソフラフィーと薄膜結晶成長法の融合により、様々な酸化物に対してナノシードアレイを任意の位置に作製できる手法を確立した。

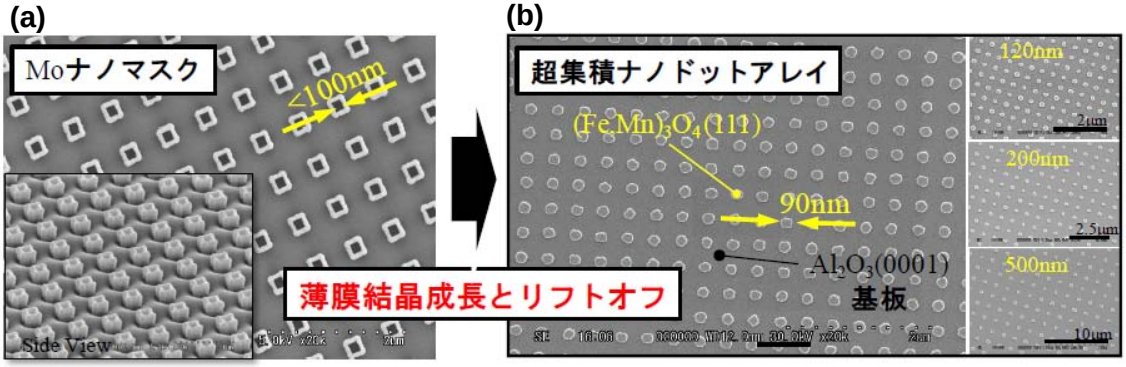


図 1: (a) 位置決めされた薄膜結晶成長を可能にする Mo ナノマスクの走査電子顕微鏡像、(b)および Mo ナノマスクによってパターニングされた超集積酸化物強磁性半導体$(Fe,Mn)_3O_4$ ナノドットアレイの走査電子顕微鏡像.

４．ボトムアップ・ナノプロセスによる 3 次元ナノ超構造の創製

ボトムアップ気相合成法であるパルスレーザ蒸着法を用い、ナノ領域で結晶構造が異なることを利用し、位置制御された自己ナノ相分離成長を行った。

(A) 位置制御・形状制御された金属 Fe 集積ナノドットアレイの形成

自己集合相分離成長をする典型的な材料として $Fe/LaSrFeO_4$ を選定し、シードパターニング基板によりナノ構造形成位置を制御できるかどうかを検証した。$(La,Sr)FeO_3$ ターゲットを用いパルスレーザ蒸着法により、自発的にランダムに Fe ナノドットが $LaSrFeO_4$ 母相中に形成される(図 2(a))。Fe シードをナノインプリント法でパターニングした基板上(図 2(b))に、ナノ相分離形成を行うことにより、Fe ナノドットがパターン部

分に選択的に位置を規定して形成される事を見出した(図 2(c))。

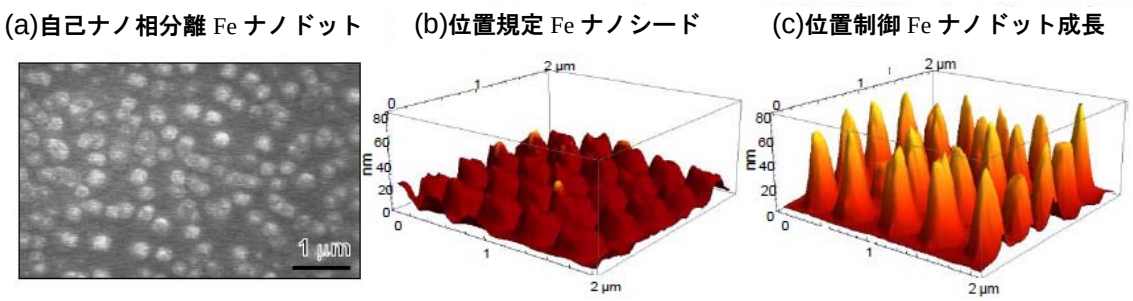


図 2: (a)自己組織化 Fe ナノドットの走査電子顕微鏡像、(b)ナノインプリントリソグラフィーによって位置制御形成された Fe ナノドットの原子間力顕微鏡像、(c)Fe ナノドット上に自己相分離成長させた Fe/$LaSrFeO_4$ の原子間力顕微鏡像.

(B) 位置制御・形状制御された酸化物半導体$(Fe,Zn)_3O_4$集積ナノドットアレイの形成

絶縁体中に、酸化物半導体を埋め込む系として半導体$(Fe,Zn)_3O_4$/絶縁体 $BiFeO_3$ を考案し、実際に(Bi,Fe,Zn,O)混合ターゲットからの薄膜形成によりランダムナノドット相分離が実現されることを発見した(図 3(a))。しかし目的に反し、絶縁体 $BiFeO_3$ がドットとなったため、ドット－母相反転形成を実現する為、シードパターニング基板による位置制御を行った。$(Fe,Zn)_3O_4$ ナノシードをナノインプリント法でパターニングした基板上にナノ相分離形成を行うことにより、$(Fe,Zn)_3O_4$ ナノドットがパターン部分に選択的に位置を規定して成長し、$BiFeO_3$ がナノドットを囲むように成長することを見出した(図 3(b))

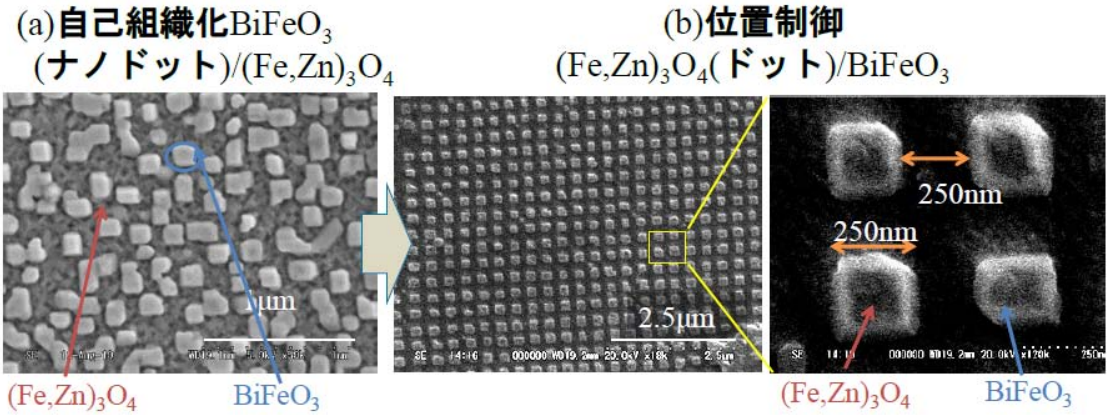


図 3: (a)ランダムに自己相分離成長した $BiFeO_3$/$(Fe,Zn)_3O_4$、(b) 位置制御成長した $(Fe,Zn)_3O_4$/$BiFeO_3$ ナノ構造体.

また断面透過電子顕微鏡による詳細な観察(図 4)により、相分離$(Fe,Zn)_3O_4$、$BiFeO_3$、基板 $SrTiO_3$ および $(Fe,Zn)_3O_4$ ナノシードは 3 次元的なエピタキシャル関係にあることが明らかになった。

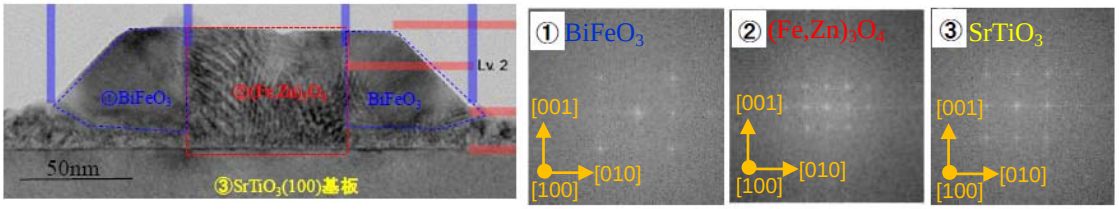


図 4: 完全位置制御$(Fe,Zn)_3O_4$/$BiFeO_3$ ナノ構造体の断面透過電子顕微鏡像 (左図)、各領域における電子線回折図形 (右図).

５．ナノ相分離成長におけるシード間隔と位置制御性の関係

物質シーディングに関して完全位置制御成長を実現するための設計指針を得ることを目的とし、シード間隔(*d*)を実験パラメータとして位置制御性実験を行い、その結果を拡散方程式に基づいた解析と併せることにより、位置制御性の *d* 依存性を調べた。

(A) $Fe/LaSrFeO_4$ 系における位置制御成長のシード間隔依存性

$Fe/LaSrFeO_4$ においては、間隔を変化させた Fe シードアレイ基板上に、$Fe/LaSrFeO_4$ 相分離薄膜を成長させた。間隔 400nm 以上ではシード間においても Fe ドットのランダム成長が見られたが、間隔 200nm ではそのランダム成長が見られず完全位置制御成長していることがわかる(図 5)。

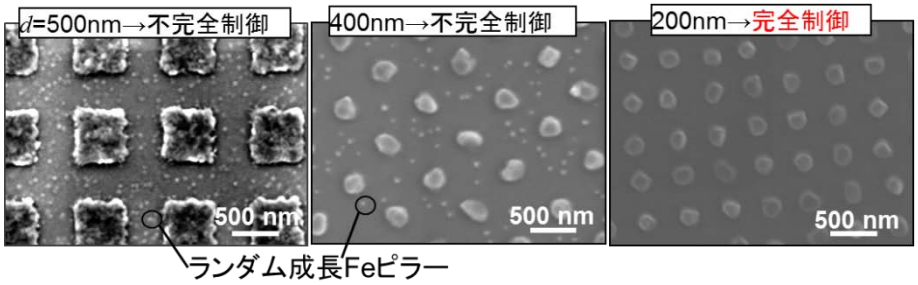


図 5: シード間隔 *d* を変化させたときの $Fe/LaSrFeO_4$ の自己ナノ相分離成長の様子.

(B) $(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ 系における位置制御成長のシード幅依存性

$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ においては、サイズを変化させた$(Fe,Zn)_3O_4$ シードアレイ基板上に相分離成長させた。サイズの減少に伴いシード上での $BiFeO_3$ 微結晶の成長は抑制され、シード幅 250nm では $BiFeO_3$ は $(Fe,Zn)_3O_4$ ドットの周りにのみ成長した(6 図)。また、シード間においても $BiFeO_3$ 微結晶生成が見られたが、同様に、間隔の減少に伴いシード間でのランダム成長が抑制される傾向を示した。

これらの実験より、完全位置制御成長に必要なシード間隔およびサイズが存在することを見出した。

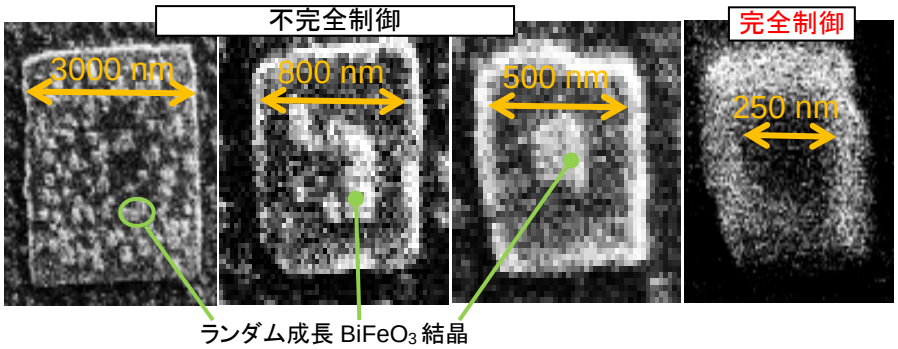


図 6: シード間隔 *d* を変化させたときの$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ の自己ナノ相分離成長の様子.

６．臨界核生成モデル

人工的に導入されたパラメータであるシード間隔・サイズと位置制御性の関係を明らかにすることを目的とし、拡散方程式を用いた解析を行った。レーザ MBE 成長では拡散過程が重要である。拡散原子がシードに到達できる間隔であれば、位置制御成長が顕著になると考えられる。一方、間隔が広ければ、シードに到達できない拡散原子が存在し、その濃度が臨界核生成濃度 C_0 を超えた場合は結晶核が形成され不完全な位置制御成長になると考えられる。拡散原子 ($Fe/LaSrFeO_4$ では Fe、$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ では Bi を

想定した)の濃度を $C(x)$とし、x=0、x=d の位置にシードが配置されている場合、拡散方程式および境界条件は次のようになる。

$$D_s\nabla^2 C(x)+F=0,$$

$$C(0)=C(d)=0.$$

ここで、D_s は拡散定数、F は供給量である。解は $C(x)=F/D_s x(x-d)$ となり、これがシードに到達しきれなかった拡散原子の濃度に相当する。この濃度 $C(x)$がシード間の全領域で C_0 より小さければランダム成長ドットは形成されず (完全位置制御成長)、C_0 を超える領域があれば、その領域内で新たなドットが形成される (不完全位置制御成長)。上記の解を用いて得られた、シード上に集合した Fe の体積 V_a のシード間隔 d 依存性を示す(図 7(a))。理論曲線は、シード間隔が 400nm より小さければ完全位置制御が可能であることを示しており、実験結果と矛盾しない。また、400nm 以上においては、間隔の増大とともに位置制御性が低下することも定性的に説明することができた。臨界核生成モデルを用いて、完全位置制御を実現できるシード間隔を明らかにすることができた。

$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ においては、シード上の $BiFeO_3$ 核生成に対して同様の解析を適用し実験結果と比較した (図 7(b))。この系に対しては、臨界核生成モデルはシードサイズが 500nm より小さければ完全位置制御成長できることを示しており、実験結果を上手く説明することができる。また、500nm 以上においてシードサイズの増大に伴い位置制御性 (シードのエッジからランダム成長 $BiFeO_3$ 微結晶までの距離 ξ を指標とした)が減少することも定性的に説明が付く。

完全位置制御に必要な種結晶間隔・サイズに関する指針を与えることのできる臨界核生成モデルを構築し、異なる材料系に対しても比較的良く成立することを確認した。

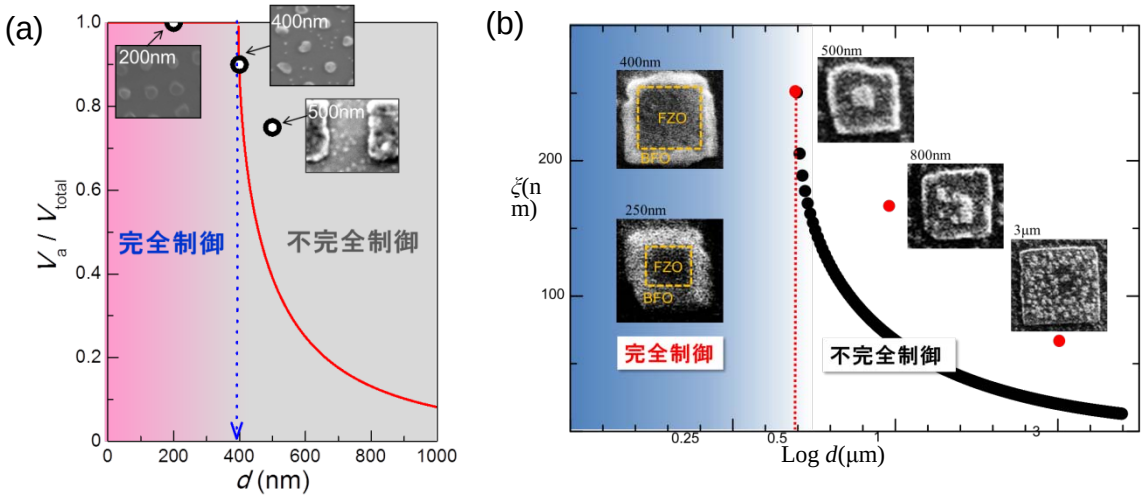


図 7: (a)Fe/$LaSrFeO_4$ に対する位置制御性とシード間隔 d の理論曲線(赤線)および実験値(円). (b) $(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$における位置制御性とシード間隔 d の理論曲線(黒丸)および実験値(赤丸).

7．ナノ領域電気特性評価

本研究で作製したナノドットアレイは、方向が完全に規定されて自立していることにより、走査型プローブ顕微鏡により、個々のナノドットに直接アドレスしての評価が可能である。

(A) 位置制御 $Fe/LaSFeO_4$ のナノ領域物性評価

AFM を用い、位置制御ナノ超構造体のナノ領域物性の評価を行った。コンダクティブ AFM による評価により Fe ドット一つひとつの金属的導電性および $LaSrFeO_4$ 母相の

絶縁性を示すこと、また、MFM 像から Fe ドットのみ強磁性を示すことを明らかにした(図 8(a))。

(B) 位置制御$(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$のナノ領域物性評価

コンダクティブ AFM により強磁性半導体$(Fe,Zn)_3O_4$ドットの導電性およびその周りを取り囲む強誘電体 $BiFeO_3$ の絶縁性を確認でき、強磁性半導体$(Fe,Zn)_3O_4$/絶縁性(強誘電体)$BiFeO_3$ナノ超構造体の高集積アレイが得られた (図 8(b))。興味深いことに、これらナノ構造体の周囲には導電性が見られ、強磁性半導体$(Fe,Zn)_3O_4$ で取り囲まれていることが分かった。シード間隔を減少させたナノ相分離成長により、完全な $BiFeO_3$ 母相を形成できると考えられる。

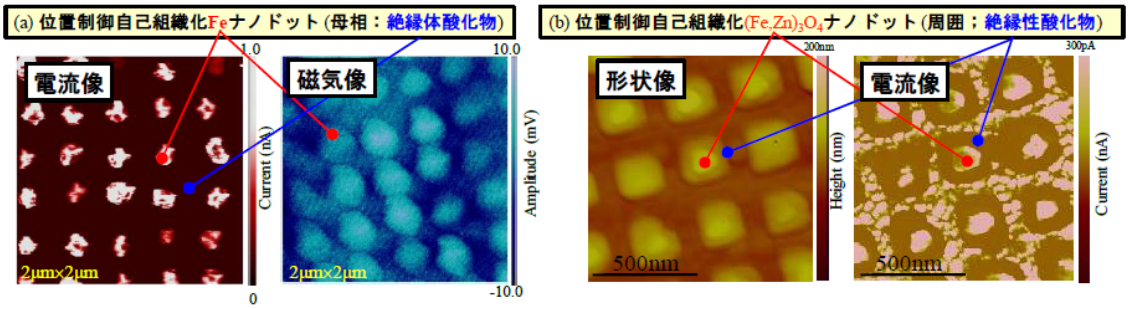


図 8: (a) それぞれコンダクティブ AFM、および MFM により評価した $Fe/LaSrFeO_4$ ナノ構造体の電流像、および磁気像. (b) コンダクティブ AFM により評価した $(Fe,Zn)_3O_4/BiFeO_3$ ナノ構造体の形状像、および電流像.

８．連携研究者・研究協力者

連携研究者：

佐藤　和則（大阪大学基礎工学研究科 特任准教授）

研究協力者：

岡田　浩一（大阪大学産業科学研究所 特任研究員）

９．本研究課題における平成２３年度の発表論文

1) T. Sakamoto, A. N. Hattori, T. Kanki, K. Hattori, H. Daimon, H. Akinaga and H. Tanaka, "Self-assembled growth of spinel $(Fe,Zn)_3O_4$-perovskite $BiFeO_3$ nano-composite structures using pulsed laser deposition", Jpn. J. Appl. Phys. 51, 035504(4 pages) (2012).

2) S. Yamanaka, T. Kanki, T. Kawai and H. Tanaka, "Enhancement of Spin Polarization in a Transition Metal Oxide Ferromagnetic Nanodot Diode" Nano Lett. 11, 343-347 (2011).

3) N.-G Cha, T. Kanki and H. Tanaka, "Direct fabrication of integrated 3D epitaxial functional transition metal oxide nanostructures using extremely small hollow nanopillar nano-imprint metal masks" Nanotechnology 22, 185306 (2011).