別紙(作成書式)

# 光電子分光スペクトルの第一原理計算

## 横浜国大・工 大野かおる、志賀圭一郎 東北大・金研 川添良幸

1. はじめに

我々は我が国希少の純国産第一原理計算手法として全電子混合基底法を開発してきた。この方法は、価電子のみなら ず芯電子や自由電子状態までを正確に取り扱いながら、電子基底状態のみならず電子励起状態までを高精度で計算で きる優れた方法である。この方法を用いて、特に、光電子分光法によって測定される1電子励起スペクトルの計算を 行い、実験などとの比較を行うことを主目的として本共同研究を推進してきた。また、この他にも、2電子励起スペ クトルの計算や、時間依存シュレーディンガー方程式による電子励起化学反応のシミュレーション、さらには第一原 理計算とはあまり関係ないが、共同研究の一環として高分子や合金の統計力学シミュレーションも行っている。

2.研究経過

我々はまず、ラジカル分子であるTTTA (1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl)の結晶の電子状態計算、(CdSe)<sub>13</sub>クラス ターの誘電関数の計算を行ってきた。しかし、密度汎関数理論に基づくLDA (局所密度近似)による通常の第一原理 計算はエネルギーギャップを 30% ~ 50%も過小評価してしまう。この問題を解決するために、我々は量子多体問題の 時間に依存する摂動論に基づいて、グリーン関数(G)と動的に遮蔽されたクーロン相互作用(W)の積から自己エ ネルギーを評価するGW近似を全電子混合基底法に導入し、CO分子やメタン分子の1電子励起スペクトルの計算を行 った。また、同じ方法でアルカリ塩化物結晶中の不純物銅イオンの配位と光吸収スペクトルの計算を行った。さらに 1電子GW近似から出発し、T-matrixの方法で2電子グリーン関数に電子間短距離Coulomb相互作用効果を取り入れ ることにより、微小アルカリ金属クラスターのダブルイオンエネルギースペクトル(2電子励起スペクトル)を計算 した。またこれとは別に、やはり全電子混合基底法により、時間依存シュレーディンガー方程式とカップルした第一 原理分子動力学法による2電子励起状態における化学反応のシミュレーションなども実行した。さらにこの他、第一 原理計算(全電子混合基底法)の応用ではないが、高分子溶液や合金相図のシミュレーションも行った。

3.研究成果

表記テーマでの本共同研究は上の「2.研究経過」で述べたとおり一応すべて終了し、その研究成果は全て査読付き 英文学術論文誌に公表済みである。項目別に列挙すると以下の通りである。付記した番号[1]~[11]は「5.発表論文」 の番号に同じであるので、詳しくはそちらを参照して頂きたい。

- (1) ラジカル分子である TTTA (1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl)の結晶の電子状態計算[6,9]
- (2) (CdSe)13クラスターの誘電関数の計算[8]
- (3) CO分子[4]やメタン分子[11]の1電子励起スペクトルの計算
- (4) アルカリ塩化物結晶中の不純物銅イオンの配位[3]と光吸収スペクトルの計算
- (5) 第一原理 T-matrix 理論による微小アルカリ金属クラスターのダブルイオンエネルギースペクトルの計算[5]
- (6) 時間依存シュレーディンガー方程式による2電子励起化学反応の第一原理分子動力学シミュレーション[7,10]
- (7) 直鎖および星型高分子溶液[1]、Cu-Au 合金相図[2]のシミュレーション

4.まとめ

この共同研究は、研究代表者らを中心に川添研究室でなされてきたこれまでの研究成果をもとにして、それをさらに 発展させるために進めてきたものである。LDA に基づく XPS スペクトルの計算や、*GW*近似に基づく原子クラスタ ーの準粒子スペクトルの計算はこれまであまり前例がなく、今後先端的な研究に結びついていくことが期待される。 以上の研究の一部は金研のスーパーコンピューティングシステム(日立 SR8000)を利用して行ってきたものである。 表記タイトルの共同研究は本報告を持って終了する。この場を借りて関係各位に深く御礼申し上げます。 次年度からは新しいテーマ「第一原理計算によるナノテクノロジー研究」(採択番号 27)で新たなメンバーを加えて 共同研究を開始することが決まっている。 5.発表(投稿)論文

- 1. K. Shida, K. Ohno, Y. Kawazoe and Y. Nakamura, "Hydrodynamic factors for linear and star polymers on lattice under the theta condition", Polymer **45** (2004) 1729-1733.
- 2. R. Sahara, H. Ichikawa, H. Mizuseki, K. Ohno, H. Kubo and Y. Kawazoe, "Thermodynamic properties of Cu-Au system using a face-centered-cubic lattice model with a renormalized potential", J. Chem. Phys. **120** (2004) 9297-9301.
- 3. M. Furuya, S. Ishii, Y. Takahashi, S. Nagasaka, T. Yoshinari, Y. Kawazoe and K. Ohno, "Stability of Copper Atoms Embedded in Sodium-Chloride Crystals", Mat. Trans. **45** (2004)1450-1451.
- 4. S. Ishii, K. Ohno and Y. Kawazoe, "*GW* calculation of a carbon oxide molecule using an all-electron mixed-basis approach", Mater. Trans. **45** (2004) 1411-1413.
- 5. Y. Noguchi, S. Ishii, Y. Kawazoe and K. Ohno, "Double ionization energy spectra of small alkali-metal clusters", Sci. Tech. Adv. Mater. **5** (2004) 663-665.
- 6. M. Furuya Y. Kawazoe and K. Ohno, "Ab initio study on geometrical structurers of the TTTA molecular crystal", Sci. Tech. Adv. Mater. 5 (2004) 689-692.
- 7. T. Sawada, Y. Kawazoe and K. Ohno, "Simulation of a chemical reaction, 2LiH -> Li<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, driven by doubly excitation", Sci. Tech. Adv. Mater. **5** (2004) 609-611.
- 8. Y. Noguchi, K. Ohno, V. Kumar, Y. Kawazoe, Y. Barnakov, and A. Kasuya, "Dielectric Function of (CdSe)<sub>13</sub> Clusters", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29** (2004) 3723-3725.
- 9. M. Furuya, K. Ohno, Y. Kawazoe and J. Takeda, "Electronic Structures of the TTTA Molecular Crystal", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29** (2004) 3719-3722.
- 10. T. Sawada, J. Wu, Y. Kawazoe and K. Ohno, "Dynamics on Electronic Excitation in Chemical Reaction", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29** (2004) 3727-3729.
- 11. S. Ishii, K. Ohno and Y. Kawaoze, "Absolute value of *GW* quasiparticle energies of a methane using an all-electron mixed-basis approach", Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29** (2004) 3695-3697.

# 生体高分子の構造と機能:新材料への応用に向けて

弘前大学・理工 種田 晃人

1.はじめに

たんぱく質などの生体高分子は生命の原理を理解する上での鍵となる物質である。これらの物質は生命科 学の観点から重要であるのみならず、多種多様な機能を持つ微小な分子機械としての可能性も秘めている。 本研究は生体高分子の構造と機能を詳細に調べ、新材料へ適用するための道を見出すことを目的とする。

細胞内における生体高分子の機能は、二次構造および三次構造(フォールディング)と密接に関連している。 そのため、これまでに数多くの生体高分子(たんぱく質、RNA)の構造予測の理論が提唱されてきたが、 その予測精度はまだ改善すべき点が多い。本研究課題では、RNAの二次構造予測と配列アライメントを遺 伝的アルゴリズムにより行うことで、従来の標準的な手法と比較して構造予測の性能が大幅に改善されるこ とを見出すことができた。

2.計算手法

本研究では、"機能が似ているRNA同士は、配列が異なっていても安定な2次構造は共通している"というアイデアに着目して、「2本のRNA配列のアライメント」と、「自由エネルギー最小化による2つのRNA配列に共通な二次構造の予測」を同時に行うための目的関数を導入し、これを遺伝的アルゴリズムにより最適化することで構造予測を行った。また、RNA分子の二次構造予測用自由エネルギーパラメーターは実験データに基づく最新のパラメーターであるTurnerらのVer.3.1を用い、シミュレーテッドアニーリングにより最低エネルギー状態を調べることとした。

3. 結果

平成15年度までにおいて、本研究課題に必要なプログラムの作成を行った。また、平成16年度は第2 段階として2次構造既知の様々なRNA配列(tRNA、5SrRNA、RNasePRNA、SRPRNA)の二次構造予 測を行い、プログラムのパフォーマンスおよび最適な計算パラメーターについて調査を行った。結果として、 RNA構造予測の標準手法(mfold3.1)と比較して、本手法を用いることにより予測精度が約15~34% 改善されることが分かった。

4.まとめ

従来手法を凌ぐパフォーマンスを達成した一方で、今回用いたデータでは、計算時間が Xeon を搭載した PCで最大約7時間も要することが分かった。並列化などによる高速化が今後の課題であるといえる。本研 究課題は本年度が最終年度であり、研究成果を研究会および紙上により発表した。

5. 発表論文

A. Taneda, "Cofolga: a genetic algorithm for finding the common folding of two RNAs", *Comp. Biol. Chem.*, to be published.

6. 口頭発表

種田 晃人、"遺伝的アルゴリズムによる生体高分子の構造予測"、東北大金研ワークショップ(協賛:ナノ 学会)「ナノクラスター機能活用新物質開発研究」、ホテル松島大観荘、平成16年10月6日.

## 大規模第一原理計算手法の開発と強誘電体の物性予測

広大・院先端 小口 多美夫、獅子堂 達也

1. はじめに

密度汎関数理論に基づく第一原理計算によって、凝縮系の電子状態を明らかにし種々の物性を予測する研究が活発 に行われるようになり、最近では望まれる物性を有する物質系を設計する研究にまで発展してきている。しかしなが ら、その計算規模は対象とする物質系のもつ自由度(単位胞中の原子数等)のベキ乗で増加し、新物質開拓のターゲ ットとなっている複雑な化合物系や薄膜・多層膜系などへの応用を困難としている。特に、我々が興味をもつ強誘電 体系では、分極の発生が原子の変位や格子の歪みから起こることや、薄膜としての応用が期待されていることに関係 して、第一原理計算が大規模化する。そこで、本研究では第一原理計算手法の高度化を行い、それを強誘電物質系の 物性予測に応用することを目的とする。

2. MPI による HiLAPW コードの並列化

SR8000 や PC クラスタ等での並列計算を可能とするために、MPI による並列化を進めている。我々が開発した第 一原理計算コード HiLAPW では、ハミルトニアンと重なり積分の行列要素を作成し、それを対角化するルーチンが CPU 時間の支配的な部分となる。並列化の最初の取り組みとして、このルーチンの外側ループを構成するスピンと k 点に関する並列化を実施した。これは、1CPU 利用可能な主記憶領域に全行列要素を確保できる計算規模まで可能な 並列手法であり、高い並列化効率が期待される。それ以外のルーチンで比較的 CPU 時間のかかるルーチンは電子密 度及びポテンシャルを計算する部分であり、平面波展開に関わる部分ではその星関数についての並列化を実施した。 また、交換相関ポテンシャル部分では実空間角度メッシュに関して並列化を行った。SR8000 では1 ノードに 8CPU を含み、ノード内を要素並列(自動もしくは指示行挿入)、ノード間を MPI 並列とするのが通常の並列化としてよく 行われている手法である。HiLAPW では行列に関する部分の自動要素並列の効率はたいへんよい一方で、その他の ルーチンに関してはパフォーマンスがかなり低い状況である。そこで、指示行を入れて要素並列に頼る代わりに、単 純で汎用性の高い全 CPU に関する MPI 並列化を実装した。MPI 並列化のパフォーマンステストを実施したところ、 1CPU が利用できる物理的メモリ領域が、行列の確保等にしようする配列の大きさより大きい場合(テストケースで は強磁性強誘電体の BiMnO3 を取り上げたが、この系は単位胞に 20 原子含み、必要とされる物理的メモリ領域は 500MB 程度である)高い並列化効率が得られることが示された。

3. 強誘電体の物性予測

大きな電気分極を有する強誘電性物質の探索は、物質科学・工学の分野における次世代デバイス開発の意味で重要 性をもつと高く期待されている。ベリー位相の方法を応用した第一原理計算により、強誘電性物質の電気分極を定量 的に見積もることが可能となった。最近、ペロフスカイト型構造の PbVO<sub>3</sub> が高圧法ではじめて合成され、X 線回折 により決定された結晶構造が点電荷模型に基づくと 101µC/cm<sup>2</sup> もの電気分極を有する可能性があると報告された。 ここでは、第一原理計算により、PbVO<sub>3</sub>の電気分極が 150µC/cm<sup>2</sup>を越える大きさをもつと明らかにされた。

4. まとめ

広島大学グループによりオリジナルに開発された第一原理計算コード HiLAPW に対して MPI による並列化が実装され、中規模系に対して高い並列化効率を示すことが明らかになった。このコードを応用して、最近新たに合成された PbVO<sub>3</sub>が 150µC/cm<sup>2</sup>を越える電気分極を持ち得ることが示された。

本報告は、浦谷佳孝氏(広島大学)、石井史之氏(科技振 ERATO)との研究に基づく。また、共同研究の推進に あたっては、東北大学金研の川添良幸氏、西松毅氏、橋本孝俊氏と有用な議論をさせて頂いた。

### 5. 発表(投稿)論文

"First-principles Predictions of Giant Electric Polarization", Y. Uratani, T. Shishidou, F. Ishii and T. Oguchi<sup>‡</sup>, to be submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (2005).

東北大学金属材料研究所

### 凝縮系中のナノ構造制御による機能発現

山口大学・エ 松浦満、 山口大学・メディア 赤井光治

1. はじめに

クラスレート構造やスクッテルダイト構造を持つ化合物では量子ナノ多面体分子が基本構造となり 結晶を組んでいる。この構造に起因し、ナノ多面体分子を構成しているホストサイト原子および多面 体内に充填されるゲストサイト原子が物質の性質に対し異なる作用を及ぼすことから、ホストサイト 原子およびゲストサイト原子の制御を行うことにより、多様な物性が実現可能となる。また、ナノ多 面体構造に多様性があり、このナノ構造と物性の関係および物性制御に興味が持たれる。

このような物質系における物質設計を行うために電子の輸送特性評価は必要不可欠となる。一方複 雑な構造を持つこれらの材料では大きな単位格子を反映し、電子のバンドは小さなブリルアンゾーン にたたみ込まれ複雑なバンド構造を取る。このため、半導体分野で行われるような kp 摂動等による バンドモデルを用いたアプローチでは定量的な評価が行えない。バンド全体を正確に取り扱える計算 手法が必要となる。本研究では第一原理計算による手法を用い電子構造の計算を行い、得られたエネ ルギー準位や波動関数を用いて輸送係数を計算する手法の確立および実際にこれらの材料系の電子物 性評価、予測を行いたいと考えている。

#### 2. 研究経過

本研究では混合基底関数法に基づき電子構造状態の計算を行う TOMBO を活用し、輸送係数計算 を精度の高い電子状態を用いて計算する手法の開発と同時に上記材料系での輸送特性の計算を進めて いる。本件では輸送特性計算として、FLAPW 法により電子構造の計算を行い、熱電能を計算した内 容について述べる。





図 1. Ba<sub>s</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>の結晶構造

図 2. Ba<sub>s</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>のバンド構造および状態密

図1は Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub>の結晶構造を示している。この物質はタイプ VIII 構造を取る傾向にあることが 実験的に知られており、X 線回折実験により多数の報告がなされている。図の白丸がゲストサイトに ある Ba 原子、他の小さい丸はホストサイトにある Sn および Ga 原子である。特に丸で囲んだ原子が Ga 原子を表している。Ga 原子の配置サイトには任意性があるため多くの配置の可能性が考えられる。 一方、Ge 系では Ga を充填した場合できるだけ隣接しない配置が全エネルギーを低下させる計算結 果が得れている。また、Sn のサイトには図に示すように3種類の Wycoff 位置があり、X 線回折実験 からそこに入る Ga 原子比率が見積もられている。そこで、上記条件をできるだけ満足するような配 置を3種類考え、どのような Ga 原子配置が Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> で安定かを計算した。図1の配置は計算した 配置で最も全エネルギーが低い原子配置の場合である。このときは 12d サイトと 24g サイトにある Ga 原子が近接している。タイプ I を仮定して計算した全エネルギーを基準にすると、この配置のエネル ギーは-46.8eV/unit cell となった。実験では Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> においてタイプ I, タイプ VIII の両方の結晶構 造のサンプルが作成されているが、タイプ VIII がより安定な構造であることを示唆する結果が得ら れている。計算結果は実験結果を指示する結果となった。

図 2 は図 1 の Ga 原子配列の場合に計算されたバンド構造および状態密度を示している。価電子帯 のトップが  $\Gamma$  点にあり、伝導帯のそこは $\Delta$ 軸上にある間接ギャップ型の半導体となっている。バンド ギャップの大きさは 0.15eV である。タイプ VIII 構造は体心立方構造であるが、計算では Ga 置換に より対称性を低下させているため単純立方格子として計算しており、タイプ VIII の持つブリルアン ゾーンが単純立方格子のブリルアンゾーン還元されバンドが畳み込まれている。傾向としては、伝導帯のバンド端付近は比較的分散が大きいバンドにより構成されており、価電子帯のバンド端は分散の 小さなバンドにより構成されている。バンドギャップ近傍のバンドは主に Sn、Ga の軌道により構成 されているが、伝導帯では s 軌道の寄与が大きく、価電子帯では p 軌道で主に構成されている。この ことがバンド構造に反映されていると考えられる。

図3は熱電能の計算結果を示す。熱電能の表式は緩和時間近似のもと線形化された Boltzmann 方程 式を用いて以下のように与えられる。

$$\alpha = \left(\frac{1}{e T}\right) \frac{\sum_{\mathbf{k}} \sum_{n} v(n, \mathbf{k})^2 \tau \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = E(n, \mathbf{k})}}{\sum_{\mathbf{k}} \sum_{n} v(n, \mathbf{k})^2 \tau \left[E(n, \mathbf{k}) - \mu\right] \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon = E(n, \mathbf{k})}}$$

ここにおいて、v(nk)は速度、E(nk)はエネルギーf はフェルミ分布、 $\tau$ は緩和時間、 $\mu$ は化学ポテンシャルを表す。計算では緩和時間を定数として近似しており、分母分子で $\tau$ がキャンセルされるため熱電能の計算に緩和時間は定緩和時間近似では寄与しない。



図3の実線が図2に示される電子状態を用いて計算された 結果である。キャリアー濃度は温度依存性を再現するように 決めている。バンド計算から得られたバンドギャップでは上 手く実験を再現できていない。密度汎関数理論ではバンドギ ャップの精度は保証されないため、ギャップをパラメータと して実験値に合わした結果が赤線で示されている。バンドギ ャップを 0.45eV としたとき、実験値をよく再現する結果が 得られた。

#### 4. まとめ

本研究ではクラスレート化合物 Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Sn<sub>30</sub> について、その電子構造および熱電能を第一原理計算手法に基づき、計算をを行った。電子構造計算のから、知られているタイプ I お

よびタイプ VIII の構造について、実験結果と同様にタイプ VIII が安定構造となる結果となった。計 算された電子構造を用いて、熱電能の計算を行ったが実験結果を再現できなかった。バンドギャップ をパラメータとして設定すると実験結果を説明することがわかった。

#### 5. 発表(投稿)論文

(1) "Thermoelectric properties of Sn-based clathrates", T. Kamei, K. Koga, K. Akai, K Oshiro, M. Matshuura, The 24<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005). (発表予定)
(2) "Electronic structure and thermoelectric properties on transition-element-doped clathrates", K. Akai, K.

Koga, K Oshiro, M. Matshuura, The 24<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics, Clemson, USA (2005). (発表予定)