

2. 物質生命研究部門

2.1. 物質工学理論グループ

1. メンバ

教授 日野 健一

准教授 Xiao-Min Tong

講師 小泉 裕康

助教 前島 展也

2. 概要

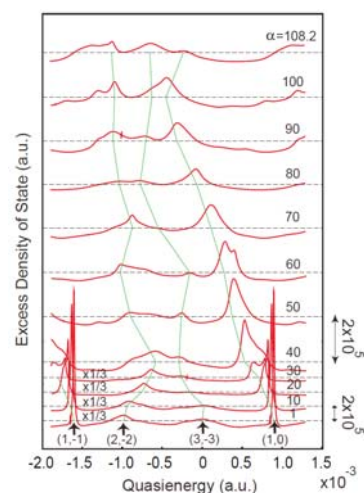
当グループは、光と物質の相互作用に起因する量子ダイナミクス・量子制御ならびに分子性結晶の光誘起相転移、遷移金属酸化物における光誘起超高速ダイナミクスを中心に理論研究を行っている。

3. 研究成果

【1】 レーザー場中における半導体超格子のFloquet状態の解析

(1) テラヘルツ光駆動 Wannier-Stark 階段構造における光着衣電子状態の解析

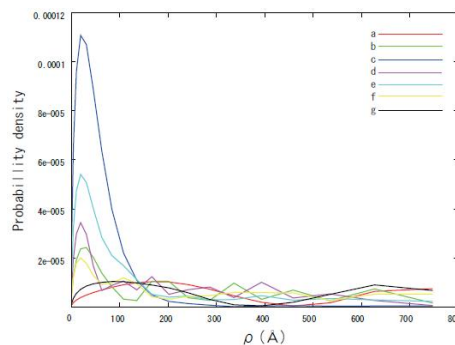
半導体超格子の積層方向に静電場を印加すると、電子状態は Wannier-Stark Ladder(WSL)と呼ばれる等間隔の準位を形成する。これに強いテラヘルツレーザーを照射すると、更に dynamic WSL(DWSL)と呼ばれる状況に移行することが知られている。DWSL においては、強束縛近似に基づく計算はレーザー強度の調節により電子状態をコントロールできることを示唆している。しかし強束縛近似を超える効果により電子状態がどのような影響を受けるかについては未解決となっていた。本研究では R-matrix Floquet 理論を用いた数値計算により DWSL における局在性の解析を行った。右図は計算から得られた Excess DOS(通常の状態密度に相当)の擬エネルギー依存性である。ここでは、レーザー強度を表す Ponderomotive 半径 α を1から $\alpha_{DL}=108.2(\text{a.u.})$ まで変化させている。 $\alpha=1$ における鋭いピーク(局在状態に対応)が α の増大とともに減衰していく様子が分かる。 $\alpha=\alpha_{DL}$ においては強束縛近似では動的局在状態が形成され鋭いピークが再び見られる



とされているが、本計算の結果はこの動的局在が不安定化することを示唆している。更に Dynamic Fano Resonance (DFR) という概念に基づいて動的局在の不安定化が説明できることを示した。

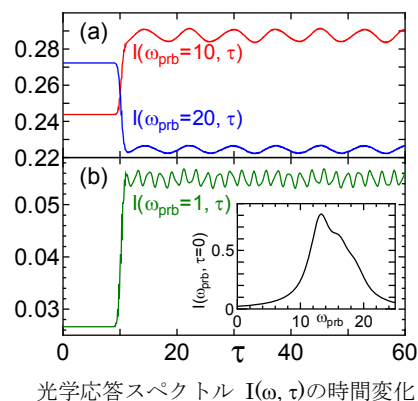
(38) テラヘルツ波誘起半導体超格子における光着衣励起子状態の解析

半導体超格子にテラヘルツレーザーを照射すると、系の電子および正孔の状態は Floquet 状態と呼ばれる光と結合した光着衣状態へと移行する。この時レーザー強度によって電子・正孔状態の制御が可能であることが理論的に示されている。本研究においては、そのような状況で電子と正孔が束縛した、いわば光着衣励起子系の解析を行った。この解析のため Houston-Floquet 状態を用いて光着衣励起子状態を展開し、厳密対角化により電子状態を求めるという方法を用いた。右図は光着衣励起子状態において正孔を原点に置いた場合の電子分布関数である。赤から順にレーザー強度を増加させた場合の結果を示しているが、これにより電子正孔間の束縛の程度をレーザーによってコントロールできることが分かる。更に、より空間的に広がった連続状態の効果を取り入れるため R-matrix 伝搬法を用いた計算を行い、上記と定性的に一致する結果を得た。



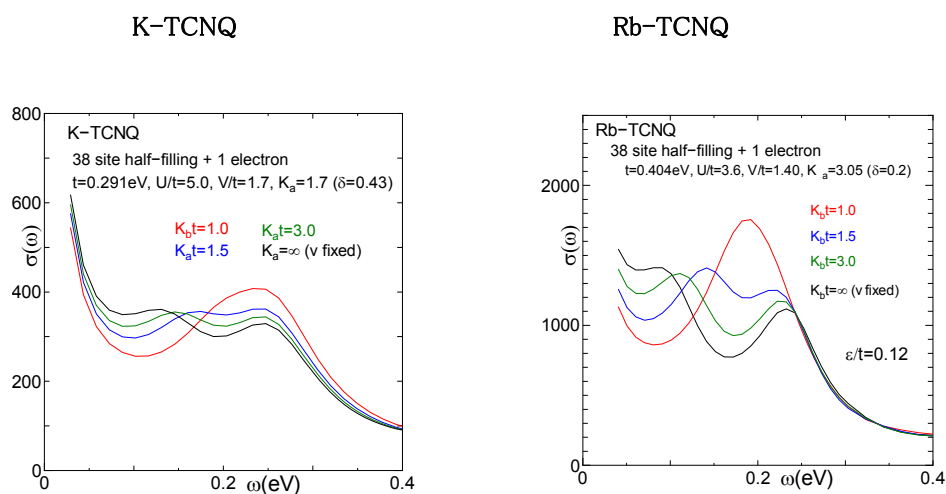
【2】時間依存シュレディンガー方程式の直接解法による1次元多軌道強相関電子系の光誘起超高速ダイナミクスの解析

近年、強相関電子系における光誘起現象が注目を集めている。強相関電子系とは、電子間クーロン斥力が物性の決定に主要な役割を果たしている系を指し、高温超伝導に代表されるその特異な物性から活発な研究対象となってきた。近年は光照射による物性制御そして光照射に付随して生じる光誘起超高速ダイナミクスが主要なトピックの一つに挙げられている。本研究においては、軌道縮退を有する1次元強相関電子系における光誘起ダイナミクスの理論的解析を行い、照射光強度が比較的弱い状況では光学応答スペクトルに右図のようなコヒーレント振動が見られること、そしてその振動の原因が、光励起状態間の量子干渉であることを見出した。特に図(a)に見られるコヒーレント振動現象は、軌道波と呼ばれる軌道縮退系特有の素励起を起源に持つことを示し、実験による観測可能性について議論を行った。



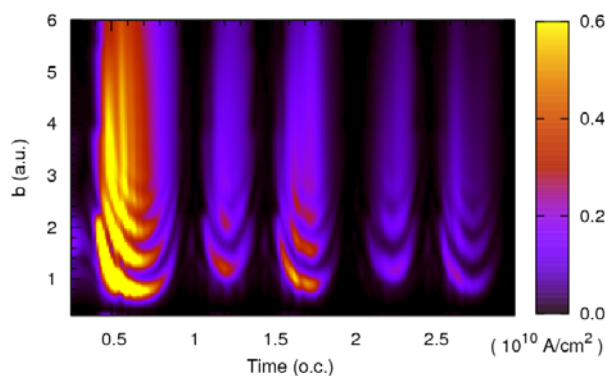
【3】有機モット絶縁体R-TCNQ(R=K,Rb)におけるギャップ内状態の解析

R-TCNQ(R=K,Rb)は擬一次元構造を持つ有機電荷移動錯体であり、強い電子相関のためにモット絶縁体となっている。またある有限の温度以下においてはスピンパイエルズ不安定性による二量化相が実現している。この二量化相に光を照射して二量化を壊す実験的試みが以前より行われてきたが、特に最近の実験において、光照射直後に電荷移動ギャップ($\sim 1\text{eV}$)よりも低エネルギー側にギャップ内状態が出現することが見出され、その起源については未解決なままであった。そこで我々は、R-TCNQ のギャップ内状態の解析を学外実験グループと共同で行った。動的密度行列繰り込み群による計算と実験との比較の結果、電荷移動ギャップ以下の低エネルギー領域に下図のようなギャップ状態が出現することを確認し、実験と定量的にも一致することを確認した。更にこれらの状態の起源がポーラロン状態およびスピン励起状態であることを明らかにした。



【4】 強レーザー場と原子・分子の相互作用

強レーザー場における水素原子の再散乱電子運動量分布と空間分布を研究した。初めて、数値計算で再散乱電子の空間分布を再現した。その研究結果は J.Phys.B に掲載された。再散乱電子の空間分布図は J. Phys. B 2009 年 Highlights として引用された。



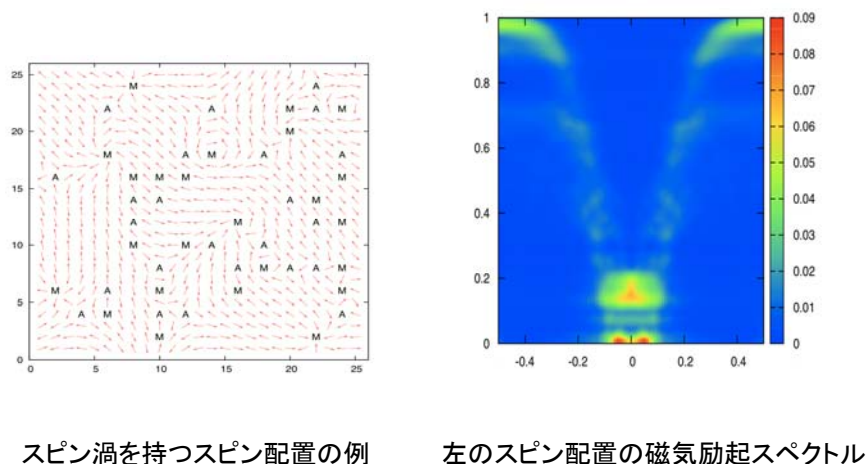
【5】 Fano 共鳴理論の新展開

近年、多価イオン生成装置の開発が進み、電子と多価イオンの衝突における2電子性再結合スペクトルでも Fano プロファイルの観測が可能となった。原理的には、きれいな Fano プロファイルが見えるためには、基底状態から準束縛状態への光吸収と連続状態への直接光吸収の両方の強度が同程度であることが必要である。し

かし、多価イオンの場合には2電子性再結合の過程は放射性再結合過程よりずっと強いにもかかわらず、明瞭なFanoプロファイルが電気通信大学の実験グループで観測された。その原因を明らかにするために、我々は新しいグリーン関数計算方法を開発した。将来、グリーン関数を直接計算する我々の方法と実験結果を比べることにより、様々な物理過程を解明することが可能になる。その研究結果はPhys. Rev. Aに登載された。計算手法も2009年の日本物理秋大会で計画講演として発表された。

【6】 砂時計型磁気励起スペクトル

銅酸化物超伝導体のスピン構造を調べるために中性子散乱による磁気励起スペクトルが観測されている。この磁気励起スペクトルはこれまで、ストライプモデルによって説明されてきたが、実験との一致は必ずしもよくない。われわれは、スピン渦モデルによりこれが説明できることを示した。今後さらに計算を精密化し実験との詳細な比較を目指す。

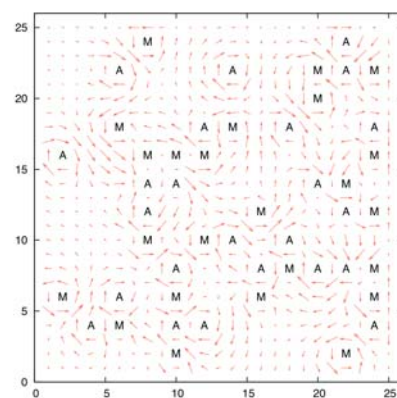


スピン渦を持つスピン配置の例

左のスピン配置の磁気励起スペクトル

【7】 スピン渦により生成されるループ電流と超伝導との関係

磁気励起スペクトルの解析より、スピン渦の存在がかなり確実である。このようなスピン渦が存在するとベリー位相が発生し、ベリー位相がつくる仮想磁場の影響でループ電流が生じることを我々は预言した。このループ電流はスピン渦が存在する限り、消失することがない。この電流が超伝導電流を担っている可能性を研究している。実験で観測されている巨大なネルンスト信号などがこのループ電流を使って説明出来る。



上記のスピン配置から生じるループ電流の例

4. 研究業績

(1) 研究論文

1. Anomalous Exciton Spectra of Laser-Driven Semiconductor Superlattices: Kenta Yashima, Kotaro Oka, Ken-ichi Hino, Nobuya Maeshima, Xiao Min Tong, *Solid State Commun.* **149**, 823-826 (2009)
2. Magnetic Field versus Temperature Phase Diagram of the Spin-1/2 Alternating Chain Compound F5PNN: Yasuo Yoshida, Tatsuya Kawae, Yuko Hosokoshi, Katsuya Inoue, Nobuya Maeshima, Koichi Okunishi, Kiyomi Okamoto, Toru Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn* **78**, 074716 (2009)
1. Photoinduced dynamics in the one-dimensional two-orbital degenerate Hubbard model: Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, and Ken-ichi Hino, *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012109 (2010)
2. Instability of Dynamic Localization in the Intense THz-Driven Semiconductor Wannier-Stark Ladder due to the Dynamic Fano Resonance: Atsushi Kuku, Tomohiro Amano, Nobuya Maeshima, and Ken-ichi Hino, to be published in *Phys. Rev. B*
3. T. Shirahama, X. M. Tong, K. Hino, and N. Toshima, Atomic photoabsorption process controlled by static and oscillating magnetic fields, *Phys. Rev. A* **80** (2009) 043414.
4. T. Watanabe, A. T. Domondon and X. M. Tong, A theoretical study on the dynamical correlation in Ar focusing on 3s excitation with outer-shell ionization due to electron impacts, *Phys. Rev. A* **80** (2009) 042709.
5. X. M. Tong, N. Nakamura, S. Ohtani, T. Watanabe, and N. Toshima, Green's Function for Multielectron Ions and Its Application to the Radiative Recombination Involving Dielectronic Recombinations, *Phys. Rev. A* **80** (2009) 042502.
6. Nobuyuki Nakamura, Anthony P. Kavanagh, Hirofumi Watanabe, Hiroyuki A. Sakaue, Yueming Li, Daiji Kato, Fred J. Currell, Xiao-Min Tong, Tsutomu Watanabe, and Shunsuke Ohtani, Asymmetric Profiles Observed in the Recombination of Bi⁷⁹⁺: A New Benchmark for Relativistic Theories Involving Interference, *Phys. Rev. A* **80** (2009) 015403.
7. K. Sasaki, X. M. Tong, and N. Toshima, Coulomb focusing effect on the space distribution of the rescattering electron wavepacket in the laser-atom interaction, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **42** (2009) 165603.
8. M. Tong, K. Hino and N. Toshima, New time-dependent scattering theory and its application to the capture of antiprotons by atoms, *J. of Phys: Conf. Series*, **185**(2009) 012047.

9. X. M. Tong, K. Sasaki, K. Hino and N. Tushima, Space distribution of the rescattering electron wavepacket in the laser-atom interactions, J. of Phys: Conf. Series, **185**(2009) 012048.
10. Persistent current generation by a Berry Phase, H. Koizumi, J. Phys. A 43 (2010) 354009.
11. Spin-vortices in cuprates: magnetic excitations, optical conductivity, enhanced Nernst signal, and a persistent current generation, H. Koizumi, to appear in Physica C: Superconductivity and its applications
12. Vibronic polarons and electric current generation by a Berry phase in cuprate superconductors, H. Koizumi in "The Jahn-Teller effect", ed. by H. Koeppel, D. R. Yarkony, and H. Barentzen, (2009)
13. Spin Vortices in Cuprate Superconductors: Fictitious Magnetic Fields, Fictitious Electric Fields, and Persistent Current, H. Koizumi, J. Phys. Chem A 113 (2009) 104704.

(39) 学会発表

(A)招待講演

1. Time-Dependent Method in the Laser-Atom Interactions, X. M. Tong, and N. Tushima, Conference on Computational Physics, Kaohsiung, Taiwan 2009, Dec. 15-19.
2. Fano 共鳴理論の新展開, 全曉民、2009 秋日本物理学会, 熊本、9 月 26 日。

(B)その他の学会発表

1. Photoinduced dynamics in the one-dimensional two-orbital degenerate Hubbard model: Nobuya Maeshima, Kenji Yonemitsu, and Ken-ichi Hino, ICM09 (July 26-31, 2009, Karlsruhe, Germany)
2. 2 軌道ハバード鎖における光誘起ダイナミクス: 前島展也、日野健一、米満賢治、日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本大学, 2009 年 9 月 25 日-28 日)
3. テラヘルツ光駆動半導体超格子における光着衣励起子のスペクトル特異性: 見崎大地, 前島展也, 日野健一, 八島健太, 岡浩太郎、日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本大学, 2009 年 9 月 25 日-28 日)
4. テラヘルツ光駆動 Wannier-Stark ladder における光着衣電子の量子カオス散乱: 天野智広, 久々宇篤志, 前島展也, 日野健一、日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本大学, 2009 年 9 月 25 日-28 日)

5. 多軌道ハバード模型における光誘起ダイナミクス: 前島展也、京都大学基礎物理学研究所研究会 (京都大学, 2009 年 12 月 10 日-12 月 11 日)
6. 多軌道ハバード模型における光励起状態のダイナミクス: 前島展也、日野健一、米満賢治、日本物理学会 第65回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月 20 日-23 日)
7. テラヘルツ光駆動 Wannier-Stark ladder における光着衣電子の共鳴構造と安定性: 天野智広、柄澤朋宏、前島展也、日野健一、日本物理学会 第65回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月 20 日-23 日)
8. テラヘルツ光駆動半導体超格子における光着衣励起子のスペクトル特異性 II: 見崎大地、前島展也、日野健一、八島健太、日本物理学会 第65回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月 20 日-23 日)
9. AC ジョセフソン効果の再考、小泉裕康、日本物理学会第65回年次大会 ポスター発表 2010/03/23
10. 銅酸化物における砂時計型磁気励起スペクトルの起源、佐川英弥、秀方遼、小泉裕康、日本物理学会第65回年次大会 ポスター発表 2010/03/20
11. Persistent Current Generation By a Berry Phase, H. Koizumi, Poster presentation , Aharonov-Bohm Effect and Berry Phase Anniversary 50/25, 2009/12/14
12. Spin-vortices in Cuprates: Magnetic Excitations, Optical Conductivity, Enhanced Nernst Signal, and a Persistent Current Generation, H. Koizumi, Poster presentation, 9th Internal Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2009/09/08
13. Macroscopic Quantum Interference Effects in the Spin-vortex Superconductivity, H. Koizumi, Poster presentation, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity 2009/09/08
14. スピン渦, 小泉裕康、配位子場討論会 2009/08/24
15. スピン渦構造による銅酸化物磁気励起スペクトル理論、小泉裕康、日本物理学会 第64回年次大会 2009/03/17
16. 銅酸化物における電荷、格子、スピンのインタープレイ、シンポジウム・特別講演・招待講演、小泉裕康、第2期菅野シンポジウム第5回講演会 複雑物質系に挑む配位子場の科学, 2009/03/07

2.2. 生命物理グループ

1. メンバ

准教授 舘野 賢

2. 概要

本年度は特に、超並列コンピュータ上で昨年度に開発した「量子力学(QM)計算と古典理論(MM)計算を融合させるインターフェース・システム」を用いて、「ハイブリッド QM/MM 分子動力学(MD)計算」を実現した。本システムにおいては、QM計算部分に全電子 *ab initio* DFT 計算を採用し、電子構造のダイナミクスに基づいて生体反応を正確に解析するために、目下これは最先端の計算手法である[5]。この計算技術を、「タンパク質・RNA」複合体による生体反応(加水分解反応)に応用したところ、従来、タンパク質酵素による触媒反応であると考えられてきた反応が、実際には RNA (transfer RNA) によって駆動されたリボザイム(RNA 酵素)反応であり、まったく新しい反応機構を有することが明らかになった。

さらにこの反応は、RNA のみならずタンパク質部分も同時に触媒作用に直接関与し、リボザイム/タンパク質からなるハイブリッド触媒であることが、QM/MM MD シミュレーションにより初めて明らかになった。そこで我々はこれを「ハイブリッド・リボザイム/タンパク質触媒」と名付けた。この反応機構は、ほぼ同時に、かつ独立に、ロシアの研究グループ(Tukaloら)によって実験的な検証がなされ証明された。さらにこの研究成果は、生命の起源・生命進化の理論にも大きな影響を与えるものであり、今後はその側面からの研究も推進する予定にある。

このように実験に先駆けて、生物物理学・生命科学における新しい重要な「事実」を理論計算が導いた例は、これまでにわずかしかない。特に日本の生物物理学においては一層、そうした傾向が強い。本年度のこれらの研究成果は、量子計算を単に形式的に適用するだけでは到底得られないものである。Structural Informatics 解析技術の開発、構造生物学(理論)の応用、さらには計算物理学などに渡る関連領域を、生体高分子の反応と構造の構築原理の解明に、統合・融合することによって初めて得られたものである。今後の精密な生物物理学の創出に向けた方向性を明示するものでもあり、我々はこれを「量子構造生物学」の創出として、広く提唱しているところである。またその結果として、現在多くの重要な共同研究へと発展しつつある。

3. 研究成果

【1】新しい酵素「ハイブリッド・リボザイム/タンパク質触媒」の発見とその反応機構 [文献 1, 5]

タンパク質などの生体機能高分子の場合には、サイズが巨大であることから、その化学反応(酵素反応や電子・プロトン移動など)を正確に解析するには、大規模な計算が必要となる。そのため、生体分子を以下のような領域に分けて計算する方法(図1)が、現在、国際的にも非常に注目されている。すなわち、

- 1) 電子構造を含めて化学反応を取り扱う量子力学(QM)計算部分:非常に大きな計算量のため、小さな領域をカバー
- 2) 化学反応に直接には関係しない領域に適用する古典理論(MM)計算部分:比較的小さな計算量のため、広い領域をカバー

本年度は、このシステムをさらに分子動力学(MD)計算と組み合わせて用いることにより、分子構造と電子構造のダイナミクスを同時に解析する研究を推進した。これまでは、QM 部分に CPMD が用いられるケースが多かったが、今後は全電子 *ab initio* DFT 計算を用いた解析システムが、(目的に応じて使い分けられながらも)その主流を形成していくであろう。これは、計算パフォーマンスの不利を超えて、その計算精度を追及する理由によるものである。

Gamess ... QM calculation (all electron based HF/DFT hybrid method)

Amber ... MM & MD calculation

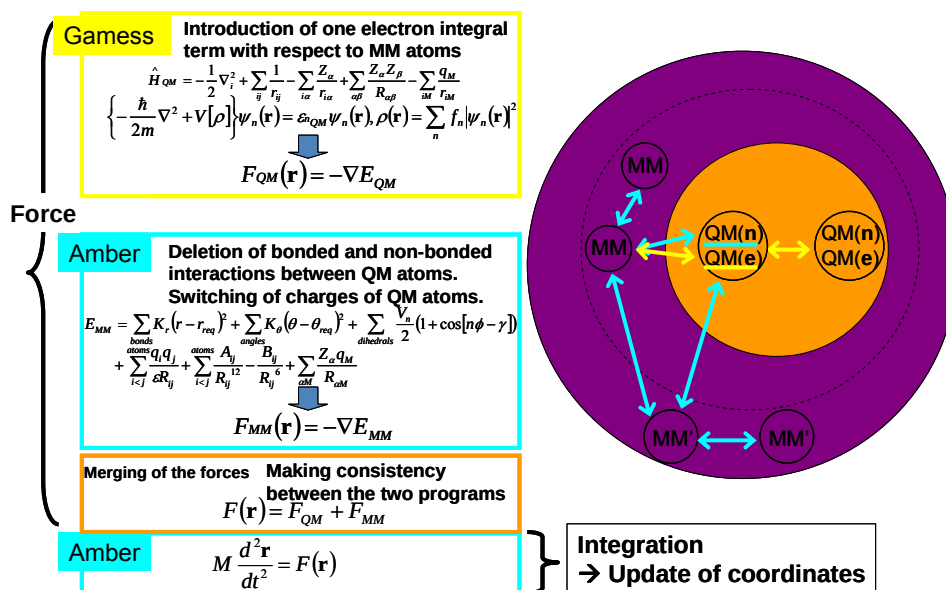


図1 QM/MM ハイブリッド・インターフェースプログラムの役割

したがって、後者の「全電子 *ab initio* DFT 計算」と組み合わせたハイブリッド QM/MM MD シミュレーションは、生体反応機構の詳細を高精度に解析する目的において、現在最先端の計算技術といえるものであり、この解析手法の応用が、今後の生物物理学理論の発展のひとつの鍵を握っているといえる。そのためには、前述のように、Structural Informatics における技術開発もまた同時に不可欠であることを意味する。

こうした全電子 *ab initio* DFT 計算と組み合わせて、ハイブリッド QM/MM MD 計算を生物物理学へ応用した研究は、国際的にみても最先端の成果である。中でも以下のケースは特に重要であり、RNA 分子とタンパク

質酵素の巨大な複合体が行う酵素反応機構の解析である。しかしこれを実現するためには、上記のハイブリッド QM/MM MD 計算システムだけでは、十分ではなかった。なぜなら、量子シミュレーションなどを実行するためには、高精度の計算モデルが不可欠である一方で、X 線結晶構造解析などによって実験的に得られた生体高分子の立体構造には、反応に必須の分子種に関する情報が欠如している場合や、技術的な制限により立体構造に誤謬を含む場合さえもあるからである。そのため、前述のコンピュータ・シミュレーションを高精度に実行するためには、これらの技術的な問題点も克服することが必須である場合が甚だ多い。

例えば、水分子自体が反応に寄与する系では、溶媒水分子の位置が実験的に観測できない場合、その配置情報を理論的に予測することが必須となる。また、触媒反応の対象となる分子(基質とよばれる)を酵素と混ぜた場合には、実際に反応が生じるわけであるから、酵素・基質複合体の結晶を実験的に得ることは原則的にできない。仮に基質を含む結晶を何らかの方法によって得ることができたとしても(酵素単体で結晶を作成した後に、基質分子を結晶にしみこませるなど。Soaking と呼ばれる)、結晶内部での酵素反応等によって実験データの質が深刻に低下する場合も多い。したがって、反応の対象となる基質と酵素との複合体の立体構造を得ることは、多くの場合に困難となる(そこで本来の基質の代わりに、反応は起こさずに結合のみ生じる「阻害剤」を使用して、結晶構造解析を行う場合が非常に多い)。

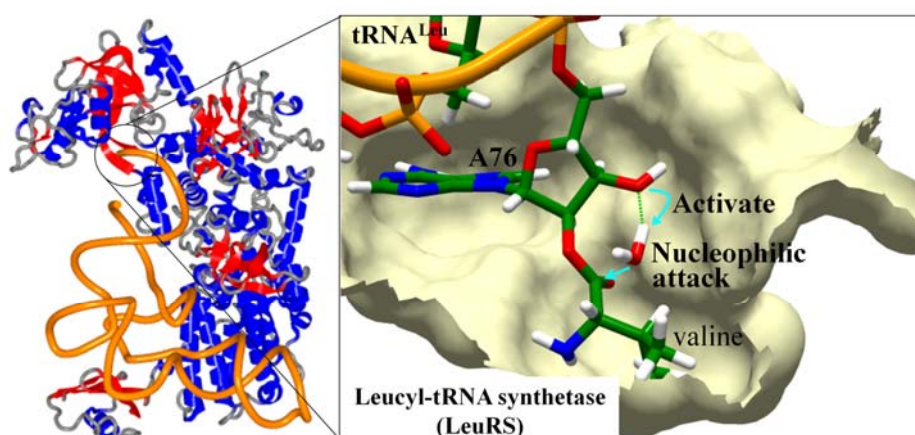


図2 ハイブリッド QM/MM MD 計算の対象となった RNA・タンパク質複合体の立体構造

(左図) ロイシル tRNA 合成酵素 (LeuRS) と、その基質として作用する tRNA^{Leu} 、および tRNA^{Leu} に結合したアミノ酸(バリン)の立体構造。溶媒水分子等を含め、全体として約 165,000 個の原子よりなる系である。(右図) 活性部位の拡大図。さらにこれらの周囲には、溶媒水分子等も存在する。

このように生体高分子の反応機構を解明するためには、実験上の様々な技術的限界が、現在もなお数多く存在するのが実情である。そこで本研究では、生命科学的に重要な系でありながら、こうした実験的な技術上の困難を回避することのできない系に対しても、その限界を理論的に補い、生体分子の立体構造を計算科学的に高精度に再構築するための理論手法の開発を試みた。そのために昨年度において、基質と酵素との分

子間ドッキング・アルゴリズムを新たに開発し、これを用いて研究の対象となる複合体の計算モデルを構築した(図2;後述)。

従来の分子ドッキングシミュレーション計算アルゴリズムは、溶媒水分子を含めずに、しかも酵素の立体構造を固定して計算するのが通常であったが、我々はそれらの制約をすべて解き放ち、溶媒中のタンパク質に対して、そのダイナミカルな立体構造変化を導入した上で、分子ドッキングを初めて実現した。これを FSDD (Fully Solvated Dynamical Docking) 法と名づけた(昨年度の年報参照)。こうした計算手法は、医薬分子設計の領域ではしのぎを削って開発が行われている課題であり、今後はそうした分野のみならず、本研究における量子デザインのスレッドにおいても、広く応用が期待される、重要な解析手法である。

以上のようにして構築した精密な計算モデルは、ロイシル tRNA 合成酵素 (LeuRS) と、その基質として作用する tRNA^{Leu}、およびその tRNA^{Leu} に結合したアミノ酸とからなる(図2参照)。ここで LeuRS (分子量~120,000) は、tRNA (分子量~15,000) と複合体を形成し、本来はその 3'-末端に特定のアミノ酸分子を正確に結合させる生物機能を有する酵素である。しかし、互いによく似たアミノ酸分子を認識する際には、その識別が誤る場合もあり、LeuRS 自身がそれを校正・編集する(=誤ったアミノ酸分子を加水分解する)機能をも有している。これは校正反応(エディティング反応: Editing Reaction)とよばれ、あらゆる生物において遺伝情報の発現-----すなわち、すべてのタンパク質の生合成-----に不可欠な、極めて重要な反応である。

そこで、LeuRS による校正反応(エディティング反応)の機構を解明するために、前ページの計算モデル(原子数~165,000 個)に対して、ハイブリッド QM/MM MD 計算を実行した。本研究では、考え得る4つの反応スキームすべてについて、QM/MM MD 計算を実行し、LeuRS によるエディティング反応における反応経路を解析した。酵素反応機構の解析では、用いる初期構造の十分な検討と適切な反応座標の設定とが、非常に重要である。以上の解析の結果、エネルギー障壁が最も低い最適な反応スキームを見出した。この反応経路(図3)の特徴は、基質部位(tRNA^{Leu} における 76 位のアデノシン A76 およびバリル)が有するリボースのヒドロキシル基(3'-OH)が、求核剤を活性化する点にある(図2)。これはすなわち、tRNA 自身が反応を駆動することを意味する。したがってこの反応は、誤ったアミノ酸が結合した tRNA^{Leu} (バリル-tRNA^{Leu}) が、触媒機能を有する RNA すなわち“リボザイム”であることを意味する。

しかしながら、tRNA^{Leu} がまったく単独で酵素反応を行うわけではない。反応の開始、つまり求核剤がカルボニル炭素に接近するためには、保存されたアミノ酸であるスレオニンが、求核剤の“通り道”を開く役割をしていることも明らかになった。すなわち、バリル-tRNA^{Leu} によるリボザイム反応は、タンパク質の助けを借りてその活性を向上させているといえる。さらにこのリボザイム反応では、遷移状態のエネルギーを低下させるのに、LeuRS のアミノ酸が関与していることもわかった。このように、LeuRS・バリル-tRNA^{Leu} 複合体によるエディティング反応は、リボザイムとタンパク質が共同で作用する“ハイブリッド触媒”による反応であることが明らかになった。

これまで様々なリボザイムが発見され、その反応メカニズムによって幾つかのクラスに分類されている。本研究において見出したバリル-tRNA^{Leu} は、(1) 水分子が求核剤として作用する点、および (2) タンパク質が反応を直接に手助けする点において、従来のリボザイムとは異なることが示唆される。さらに、これまでの実験結果

を統合すると、本研究において見出された新たなリボザイムのクラスは、LeuRS のみに留まらず、他のアミノシル tRNA 合成酵素である ValRS, IleRS, さらに、ThrRS, PheRS など、複数の酵素を含むことが明らかになった。

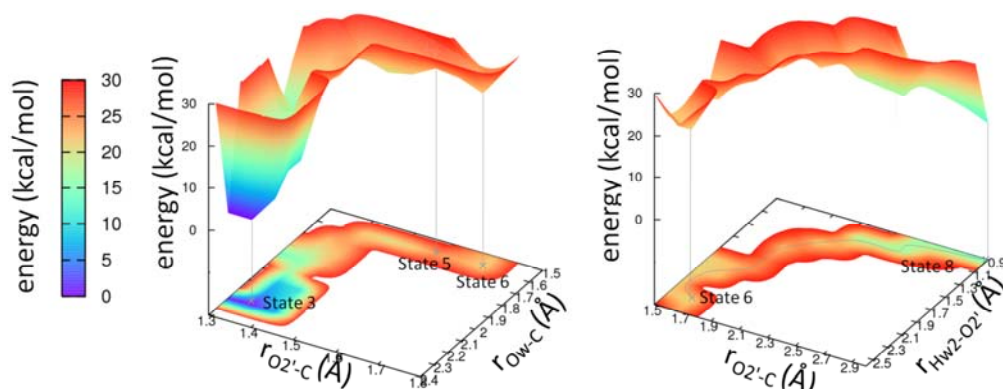


図3 エディティング反応におけるポテンシャルエネルギー面 (PES)

こうしたハイブリッド触媒の存在は、「生命の起源」や「遺伝暗号の起源」にも新たな考え方をもたらすものである。すなわち、「生命の起源」と考えられている RNA ワールド(リボザイムが生体触媒としての機能を担う)から、現在の RNP ワールド(主としてタンパク質が生体触媒としての機能を担う)への変遷を考えた場合、それら原始の生体分子の機能構造や反応機構の間に、大きなギャップのあることが、従来からの大きな問題であった。ハイブリッド触媒は、これらの溝を埋め、より連続的かつ統合的な生命進化の理論モデルを構築するために、不可欠の役割を果たすものと考えられる。

【2】生体・電子系に対する精密な有効ポテンシャル場の創出とその応用 [文献 4]

生体システムにおいて π 電子は、芳香環を有するアミノ酸やヘム・ビタミンなどの補因子等に広く見られ、生物機能に極めて重要な役割を果たしている。タンパク質の立体構造においては、アルギニン(Arg)やリジン(Lys)などの正に荷電したアミノ酸と、トリプトファン(Trp)やチロシン(Tyr)など、芳香環を有するアミノ酸との相互作用が頻繁にみられる。これらはカチオン- π 相互作用と呼ばれ、他の非共有結合性相互作用(ファンデルワールス相互作用や水素結合、疎水性相互作用など)と比べ極めて強く、分子認識や立体構造の安定化に大きく寄与していることがよく知られている。

生体内に多量に存在する金属カチオンである Na^+ や K^+ など、芳香環を有するアミノ酸とカチオン- π 相互作用を形成し、その安定化エネルギーはアミノ酸同士のそれと比べて非常に大きい。しかしこれらは、低分子量の化合物において見出されてきた結合様式であり、実際の生体高分子立体構造の中で、金属カチオン- π 複合体の存在が明らかになった例は、従来、極めて少なかった。このため、その生物機能における役割については、これまでほとんど不明であった。

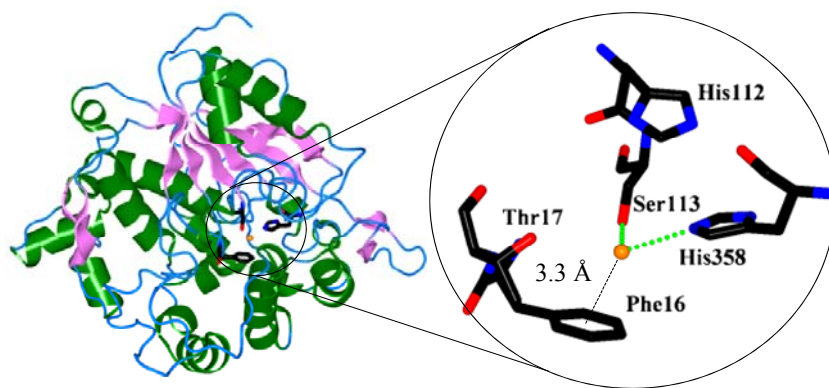


図4 T1 リパーゼの活性部位に存在する Na^+ -Phe 複合体

この立体構造は、大阪大学の松村らにより、X線結晶構造解析によって解析され、その結果に基づき提案されたものであるが(2008年)、 Na^+ イオンの代わりに、水分子である可能性も完全には否定できなかった。

最近、松村(大阪大学)らが行ったT1リパーゼ(脂質分解作用を有する)に対するX線結晶構造解析の結果、活性部位を構成するアミノ酸のひとつであるフェニルアラニン(Phe)の近傍に、球状の電子密度の存在することが明らかになった。松村らは、その電子密度が Na^+ イオンに相当すると考え、T1リパーゼの活性部位にPhe側鎖と Na^+ とのカチオン- π 相互作用が存在することを提案した(図4)。しかし実験手法の限界から、その電子密度が水分子である可能性も否定しきれないのが実情であった。そこで本研究では、分子動力学(MD)計算により、その電子密度の実体が何であるかについて解析した。

そのためにまず、MD計算に一般に用いられているエネルギー関数(m99およびm02)の評価を行った。ここでポテンシャルの比較参照値としては、極めて高精度な量子力学計算法であるCCSD(T)法に対して、さらに基底関数のサイズに因る誤差を補正することにより、「完備な基底関数を構成して計算した場合のエネルギー値」を見積もることによって得られる値を採用した。その結果、m99およびm02ともに、 Na^+ - π 結合に対しては先の比較参照値を全く再現し得ないことがわかった。特にm99における安定化エネルギーは、CCSD(T)による値の半分程度しか無かった(図5を参照)。実際、こうしたエネルギー関数を用いてMD計算を実行すると、 Na^+ -Phe複合体の立体構造が不安定になり、ひいては立体構造自体が壊れる結果となった。このように、これらのポテンシャル場においては、実験構造を全く再現しなかった。

そこで、この問題を真に解決するために有効な計算スキームの開発を試みた。そのために本研究では、芳香環近傍の空間をグリッドに分割し、原子核位置にその中心に有するガウス関数を用いて、各原子に与える電子の「密度関数」を定義し、これにより静電ポテンシャルを求めることによって、全エネルギーをCCSD(T)法によるポテンシャル曲線に適合させるスキームを開発した。このスキームを用いてエネルギー関数を構成することにより、先のCCSD(T)法と同等の計算精度で、しかし必要な計算時間はm99およびm02とほぼ同じレベルにおい

て、エネルギーを求められることがわかった(図6)。この計算法を Grid-based Energy Representation (GER) 法と名付けた。

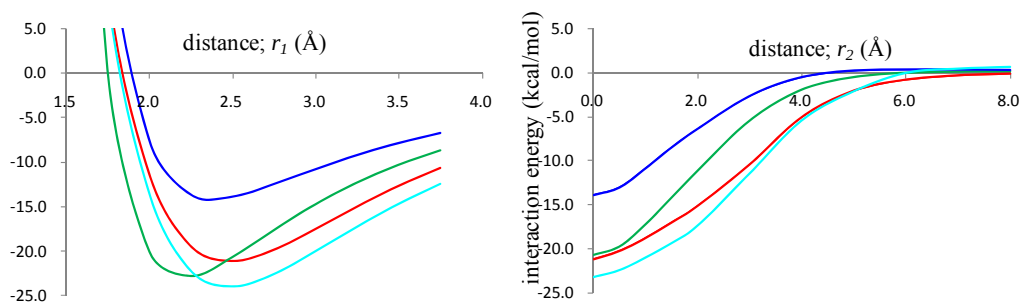


図5 様々な計算手法による, Na^+ -Phe 複合体のポテンシャル場

赤が CCSD(T)によって得られたポテンシャル・カーブ。これは「完備な基底関数を構成して計算した場合のエネルギー値」を見積もることによって得られたものである(いわば正解)。他の曲線は, ff99 (青), ff02 (緑), DFT (シアン)によって計算されたものであり, いずれも CCSD(T)の計算結果と十分に一致するものはない。

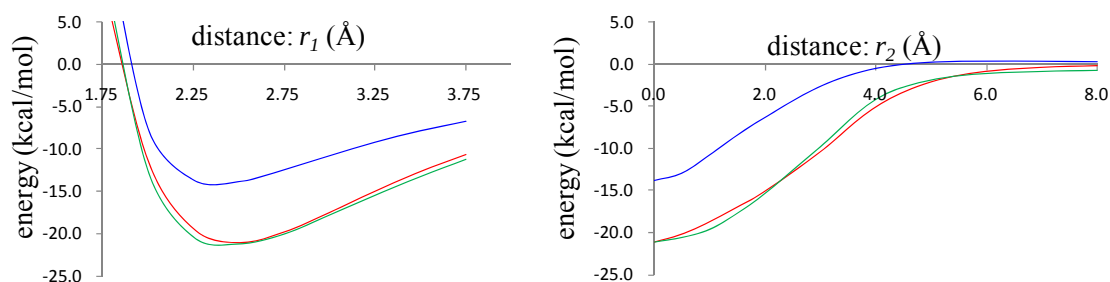


図6 Grid-based Energy Representation (GER) 法によって得られたポテンシャル・カーブ(緑)。

青は ff99 による計算結果。

この GER 法を用いた MD 計算 (5 ns) では, Na^+ -Phe 相互作用様式は安定に保持され, その活性部位の立体構造は, 実験構造を安定に再現した。これより, T1 リパーゼにおける Na^+ -Phe 複合体の役割は, その非常に大きいエンタルピー利得によって, 活性部位の立体構造の安定化に寄与することが明らかになった。また, Phe に結合している Na^+ は, 同時にセリン (Ser) やヒスチジン (His) とも結合している。ここで Phe は疎水性のアミノ酸であるのに対し, Ser および His は親水性のアミノ酸である。一般に, こうした性質の全く異なるアミノ酸同士が安定な相互作用を形成することはできない。ところが, Na^+ がこれら性質の異なるアミノ酸どうしを仲立ちすることにより, 通常は実現不可能な, 疎水的なアミノ酸と親水的なアミノ酸とからなる, 極めて安定なタンパク質コア構造の形成を可能にしていることが明らかになった。これを本研究では, ナトリウム・ブリッジと名付けた。

また, ff99 を用いた MD 計算から明らかのように, Na^+ -Phe 間の安定化エネルギーが小さいと, Na^+ -Phe 結合は保持されない。これは, Na^+ -Phe 結合よりもさらに弱い 水-Phe 結合が安定に保持されないことを示唆している。

実際、水-Phe 結合を仮定した MD 計算においては、実験構造を正確に再現しないことが明らかになった。したがって、X線結晶構造解析で得られた、Phe 近傍の球状の電子密度は、水分子ではあり得ない。このようにして、T1リパーゼの活性部位における電子密度の実体が Na^+ イオンであり、 Na^+ -Phe 結合によるタンパク質コア構造形成における役割が明らかになった。

以上、本年度の成果は、量子場および古典場の双方における原理・解析を適確に組み合わせて用いることで、巨大な生体情報高分子による生物機能のしくみを、非常に重要な複数の系において解明することに成功した。今後はさらに、こうした方向性を飛躍的に発展させることが、新しい生物物理学分野を切り開くためにも重要である。

4. 研究業績

(1) 研究論文

1. Yohsuke Hagiwara, Osamu Nureki, and Masaru Tateno: Identification of the nucleophilic factors and the productive complex for the editing reaction by leucyl-tRNA synthetase: *FEBS Letters*, **583** (2009), 1901-08. (Cover)
2. Mauro Boero, Jiyoung Kang, Shin Tokumoto, and Masaru Tateno: A First-Principle Exploration of Heme α and Heme α_3 of the Bovine Cytochrome c Oxidase in Reduced and Oxidized Charge States: *J. Comp. Theor. Nanosci.*, **6** (2009), 2640-47.
3. Takehiro Ohta, Yohsuke Hagiwara, Jiyoung Kang, Keigo Nishikawa, Tetsunori Yamamoto, Hidemi Nagao, and Masaru Tateno: Evaluation of Electronic and Geometrical Properties of the Blue Copper Site in Fully Solvated Azurin by QM/MM Hybrid Calculations Using a New Interface Program Connecting QM and MM Engine: *J. Comp. Theor. Nanosci.*, **6** (2009), 2648-55. (Cover Image)
4. Yohsuke Hagiwara, Hiroyoshi Matsumura, and Masaru Tateno: Functional roles of a structural element involving $\text{Na}^+-\pi$ interactions in the catalytic site of T1 lipase revealed by molecular dynamics simulations: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 16697-705.
5. Yohsuke Hagiwara, Martin J. Field, Osamu Nureki, and Masaru Tateno: Editing mechanism of aminoacyl-tRNA synthetases operates by a hybrid ribozyme/protein catalyst: *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010), 2751-58.
6. Yohsuke Hagiwara, Hiori Kino, and Masaru Tateno: Modulation of electronic structures of bases through DNA recognition of protein: *J. Phys.: Cond. Mat.*, **22** (2010), 152101. (Selected as "IOP select": Featured Article)

7. Yohsuke Hagiwara and Masaru Tateno: Recent advances in jointed quantum mechanics and molecular mechanics calculations of biological macromolecules: schemes and applications coupled to *ab initio* calculations: *J. Phys.: Cond. Mat.*, in press.
8. Mauro Boero and Masaru Tateno: Quantum-theoretical approaches to proteins and nucleic acids: in The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology, Volume I: Basic Aspects (2010), pp.549-98.

(2) 学会発表 (主たるもの)

招待講演等

1. Masaru Tateno. Exploration of Mechanisms of Proton Transfer in Cytochrome c Oxidase Using First Principles Molecular Dynamics, International Workshop on Metalloprotein Functions, 2009 年 7 月 31 日 -8 月 1 日, 兵庫.
2. Masaru Tateno. Computational investigations of mechanisms of enzymatic reactions of RNA-binding proteins, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
3. Masaru Tateno. 生体超分子における生物機能発現機構の理論的解析, 特定領域研究「生体超分子構造」第6回公開シンポジウム, 2009 年 12 月 1 日-12 月 2 日, 大阪府.

国際会議等

1. Yohsuke Hagiwara, Hiroyoshi Matsumura, Masaru Tateno. Functional roles of a novel structural element involving the Na^+ - π interaction present in the catalytic site of T1 lipase revealed by molecular dynamics simulations, Biophysical Society 54-th annual meeting, 2010 年 2 月 20 日-24 日, San Francisco, California
2. Yohsuke Hagiwara, Hiroyoshi Matsumura, Masaru Tateno. Development and applications of a novel QM/MM hybrid molecular dynamics calculation system on highly parallel supercomputer systems, Biophysical Society 54-th annual meeting, 2010 年 2 月 20 日-24 日, San Francisco, California
3. Mauro Boero, Jiyoung Kang, and Masaru Tateno. Electronic and geometrical structures of hemes a/a3 of the bovine cytochrome c oxidase in the fully-reduced and oxidized states revealed by *ab initio* calculations, Biophysical Society 54-th annual meeting, 2010 年 2 月 20 日-24 日, San Francisco, California
4. Sundaram Arulmozhiraja, Yohsuke Hagiwara, Takao Ohno, and Masaru Tateno. Theoretical identification of structural elements for stabilizing a cavity present in the entrails of the human aryl hydrocarbon receptor

- dioxin binding domain, Biophysical Society 54-th annual meeting, 2010 年 2 月 20 日-24 日, San Francisco, California
5. Mauro Boero, Jiyoung Kang, and Masaru Tateno. Computational analysis of electronic structures of heme a/a_3 of the bovine cytochrome c oxidase in the reduced and oxidized states, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 6. Keisuke Matsumoto, Riki Nakamura, Taku Mizukami, Hiroaki Saitou, Masaru Tateno, Kiyoshi Nishikawa, and Hidemi Nagao. Molecular dynamics study on thermodynamical stability of Oxidized Azurin – Reduced Cytochrome c_{551} complex, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 7. Riki Nakamura, Keisuke Matsumoto, Hiroaki Saitou, Taku Mizukami, Masaru Tateno, Kiyoshi Nishikawa, and Hidemi Nagao. Stability of Azurin(II) – Cytochrome(II) Complex: An effect of Change of Hydration Structure, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 8. Mauro Boero, Jiyoung Kang, Yohsuke Hagiwara, and Masaru Tateno. Computational analysis of interactions between the heme systems and the bovine cytochrome c oxidase in the reduced and oxidized states, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 21 日-24 日, 徳島.
 9. Shigehide Kuroyanagi, Yohsuke Hagiwara, and Masaru Tateno. Novel channel of glutamine amidotransferase CAB for ammonia transport revealed by molecular dynamics simulations, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 10. Sundaram Arulmozhiraja, Yohsuke Hagiwara, Takao Ohno, and Masaru Tateno. Structural modeling and dynamical properties of human aryl-hydrocarbon receptor dioxin binding domain, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 11. Yohsuke Hagiwara, Osamu Nureki, and Masaru Tateno. Computational analyses of expression mechanisms of enzymatic functions in leucyl-tRNA synthetase, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.
 12. Tatsunori Nishimura, and Masaru Tateno. A novel theoretical scheme to describe stimulus/response relationships of biochemical reaction networks, 47th Annual Meeting of Biophysical Society of Japan, 2009 年 10 月 30 日-11 月 1 日, 徳島.

国内学会等

1. Shigehide Kuroyanagi, Yohsuke Hagiwara, and Masaru Tateno. Computational analyses of ammonia transport mechanisms in GatCAB, 第82回日本生化学会大会, 2009年10月21日-24日, 神戸.
2. Yohsuke Hagiwara, Osamu Nureki, and Masaru Tateno. Computational analyses of enzymatic reaction mechanisms in leucyl-tRNA synthetase, 第82回日本生化学会大会, 2009年10月21日-24日, 神戸.
3. Sundaram Arulmozhiraja, Yohsuke Hagiwara, Takao Ohno, and Masaru Tateno. Structural modeling and dynamical properties of human aryl-hydrocarbon receptor dioxin binding domain, 第82回日本生化学会大会, 2009年10月21日-24日, 神戸.
4. Tatsunori Nishimura, and Masaru Tateno. Computational analyses of the MAPK signaling cascade exploiting a novel scheme to describe the steady state of biochemical reaction networks, 第82回日本生化学会大会, 2009年10月21日-24日, 神戸.
5. Yohsuke Hagiwara, Osamu Nureki, and Masaru Tateno. Theoretical analyses of enzymatic reaction mechanisms in leucyl-tRNA synthetase, 第32回日本分子生物学会年会, 2009年12月9日-12日, 横浜
6. Shigehide Kuroyanagi, Yohsuke Hagiwara, and Masaru Tateno. Unidirectional valved mechanism of ammonia transport in GatCAB, 第32回日本分子生物学会年会, 2009年12月9日-12日, 横浜
7. Sundaram Arulmozhiraja, Yohsuke Hagiwara, Takao Ohno, and Masaru Tateno. Structural modeling and structural characterization of human aryl-hydrocarbon receptor dioxin binding domain, 第32回日本分子生物学会年会, 2009年12月9日-12日, 横浜
8. Mauro Boero, Jiyoung Kang, and Masaru Tateno. Theoretical analysis of electronic and geometrical structures of hemes a/a₃ modulated by the bovine cytochrome c oxidase in the reduced and oxidized states, 第32回日本分子生物学会年会, 2009年12月9日-12日, 横浜
9. Tatsunori Nishimura, and Masaru Tateno. A novel computational scheme to optimize kinetic parameters based on experimental stimulus/response data of biochemical reaction networks, 第32回日本分子生物学会年会, 2009年12月9日-12日, 横浜

(3) その他の発表

プレスリリース、2010年2月

「第3の酵素」を発見！ -- RNA とタンパク質による「ハイブリッド触媒」 ---

毎日新聞(全国版), 読売新聞(全国版), 朝日新聞(全国版)等, 多数のメディアにおいて広く紹介された。

学内サイト <http://www.tsukuba.ac.jp/public/press/100210press.pdf>

2.3. 計算物性グループ

1. メンバ

教授 白石賢二

准教授 岡田 晋

助教 岩田潤一

研究員 高木祥光

2. 概要

計算物性グループは本年度は大きくわけて2つの大きなテーマを中心に研究を推進した。第1のテーマは新しい計算手法の開発、第2のテーマはナノ物質・ナノ材料の機能・物性解明、及び、新奇ナノ物質のデザインを目指したナノサイエンスの研究である。

3. 研究成果

【1】 グラフェンの層間相互作用による電子状態変調

グラファイトの電子状態は構成単位であるグラフェン間の相互作用により、わずかに変調されていることが知られている。すなわち、グラフェンの線形バンドがグラファイトにおいて通常の方物線的なバンド分散を有するようになる。ここでは、自然界に10%程度存在する菱面体晶グラファイト(ABC 積層構造グラファイト)の薄膜が基底状態として、その最外層グラフェン面においてフェリ磁性状態が実現されことを明らかにした[図1]。この磁性状態の起源はグラフェンナリボンにおいて生じる特異な端局在状態であるエッジ状態と等価な状態が菱面体晶グラファイトの表面に於いて生じることによる物である。この結果は、これまで sp² 炭素ネットワークへの端、欠陥の導入がグラファイトにおける磁性発現の必須条件と考えられていたが、完全な sp² ネットワークを有するグラファイトにおいても磁性状態が発現することを初めて理論的に予言した。今後は外場による磁性状態の制御も含めて、スピndeバイスへの応用研究へと繋がることが期待される。

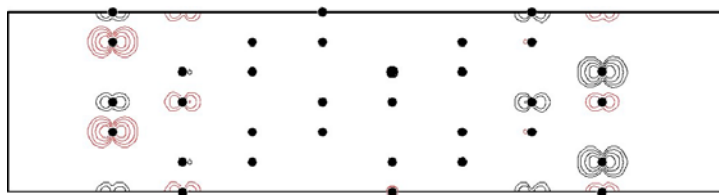


図 1: 菱面体晶グラファイト薄膜表面におけるフェリ磁性状態の分極スピン分布

一方、グラフェンから誘起される新たな構造として折り畳まれたグラフェンは自身との複合構造体として、新たなカテゴリーのグラフェン複合構造体とみなされる。この構造は、数層グラフェンの端において、各層の端間に新たな結合を形成することにより容易に実現される構造であり、グラフェンナノ構造を用いたデバイスにおいても必然的な構造である。我々は図 2 に示す折り畳まれたグラフェンに対する強結合近似計算から、この構造の有する電子物性がもはや孤立グラフェンと大きく異なる新奇 π 電子系となることを明らかにした。すなわち、自身の π 電子との相互作用により、その面間の相対配向に応じて金属-半導体の転移を示し、また金属的な場合、そのフェルミレベル近傍の電子系は通常の金属と同様の性質を有することが明らかになった。

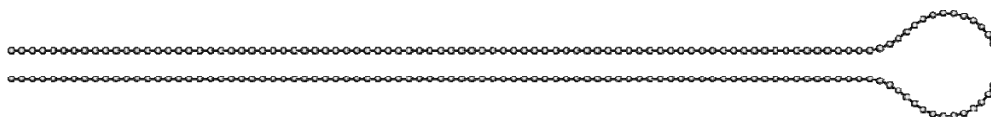


図 2 : 折り畳まれたグラフェンの構造

【2】 絶縁体基板によるグラフェン電子構造変調

グラフェン・グラファイトデバイスにおいて、基板、とりわけ絶縁体基板との複合構造は本質である。しかしながら、これまで絶縁体基板のグラフェンの電子上に及ぼす影響は注目されていなかった。そこで、我々は、平滑な2次元構造を有する六方晶窒化ホウ素(h-BN)シートを用いて絶縁体基板をモデル化し、その上にグラフェンを吸着させることによりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態がどのように変調されるかを調べた。その結果、グラフェンの線形バンドは、グラフェンと基板の間の相互作用が10meV程度のオーダーであっても、もはや安定ではなく、ギャップを形成することを示した。形成されるギャップの大きさは、基板のh-BNに対するグラフェンの相対配向に強く依存し、20meV～100meVのオーダーとなる[図 3]。これは、基板が異種原子からなるイオン性を有することにより、基板内での電荷分布の偏りが生じ、この偏りによって、グラフェン上の原子の局所ポテンシャル変調が誘起されるためである。ここでは、基板の原子配列とグラフェンの原子配列の間に結晶整合性を課しているが、現実のアモルファス酸化物絶縁体基板の場合は、グラフェンのポテンシャル変調が空間的にランダムに誘起され、結果として基板上のグラフェンは、有限のフェルミレベル状態密度を有する通常の金属的性質が予想される。

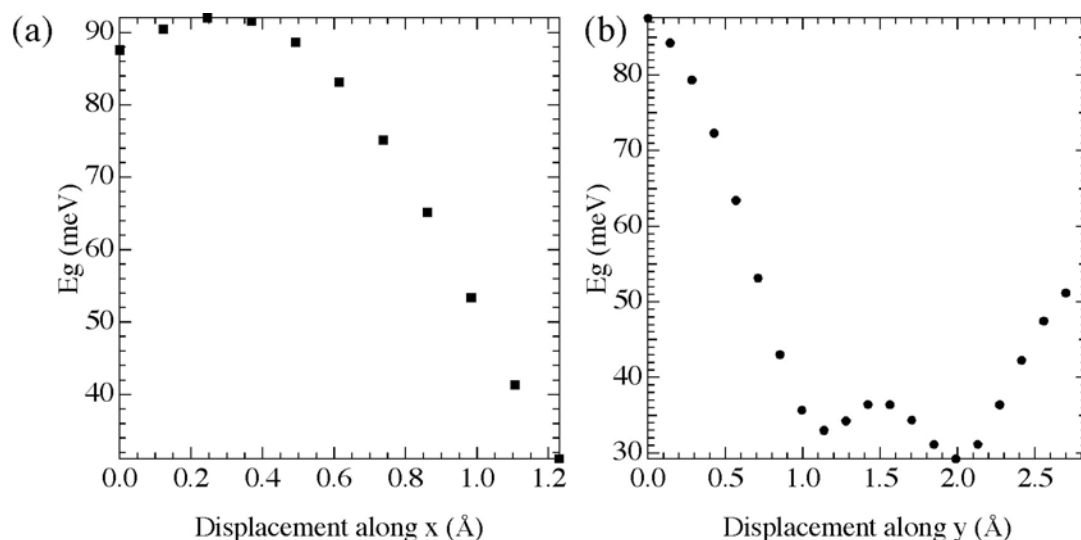


図 3: h-BN 上のグラフェンのバンドギャップの(a)x 軸方向の相対配向、(b) y 軸方向の距離依存性

【3】 吸着原子がグラファイト電子状態に及ぼす影響

次に、原子吸着によるグラファイト表面電子物性変調を明らかにするため、Pt を真空蒸着した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面の電子状態を、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた走査トンネル分光(STS)計測により詳細に調べた。この結果、白金微粒子は2~4nm 程度の幅を持つ1~2原子層程度の高さのクラスターとしてグラファイト表面上に堆積しており、白金微粒子の極近傍の炭素上において、通常のグラファイト表面では現れない鋭い電子状態密度ピークがフェルミエネルギー近傍に観測された。非弾性トンネル分光による局所フォノン構造計測や第一原理計算結果より、この電子状態密度ピークは Pt が炭素と混成軌道を形成したことで現れた炭素の非結合 π 電子準位であると帰属した。即ち、Pt が炭素と結合したことでグラファイトの π 共役系が崩れ炭素の非結合 π 電子準位がフェルミエネルギー近傍に現れたものと考えられる。この結果は、ある種の金属原子、クラスター吸着によりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態の制御が可能であることを示したものである。

【3】 超高速並列計算機 PACS-CS 上での実空間密度汎関数法プログラムの開発とその応用

密度汎関数法に基づく第一原理計算は物理・化学のみならず、材料開発の現場においても非常に重要なツールとなっている。本研究は次世代超並列計算機を有効活用し、大規模なナノスケールシステムを扱える実空間密度汎関数コード(RSDFT)の開発を行った。コード開発と平行して、実際に 10000 原子を越えるSiナノワイヤー系に対する電子構造計算、計算科学者との連携によるアルゴリズムの見直しおよびチューニング、性能測定など、様々な角度から研究を進めている。

【4】書き込み／消去耐性が強い MONOS 型メモリ的设计指針の提案

MONOS 型メモリでは、原子レベルの空間である窒化シリコン膜中の欠陥に電荷を注入することによってメモリ機能を発現させているため、その小型化・高速化が可能となることから、次世代メモリの候補として期待されている。しかし、原子レベルの欠陥に電荷(データ)を充電(放電)してデータの書込(消去)を行う際に窒化シリコン膜中の欠陥がどのような振る舞いをするかは全く不明であった。上述の問題を解決するために、第一原理計算を用いて原子レベルで MONOS 型メモリにおける窒化シリコン中の欠陥がデータの書込・消去(電荷の充電と放電)に対してどのように振る舞うかを原子レベルで詳細に明らかにした(K. Yamaguchi 他 IEDM 2009)。得られた結果は以下の通りである。①窒化シリコン中に酸素が混入することによって生じた欠陥はデータの書込・消去によって構造が元に戻らなくなる傾向があること(不可逆的構造変化を起こす傾向があること)を示す(図1)。②一方、窒化シリコン中の窒素空孔を起因とする欠陥はデータの書込・消去を行っても構造が元に戻る。これは、①酸素混入欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こすのに対し、②窒素空孔欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こさないことを意味する。さらに、窒素空孔欠陥がデータの書込・消去によって引き起こす構造変化はヤン・テラー効果に伴う自発的対称性の破れであるため、原理的に可逆的であることも示した。

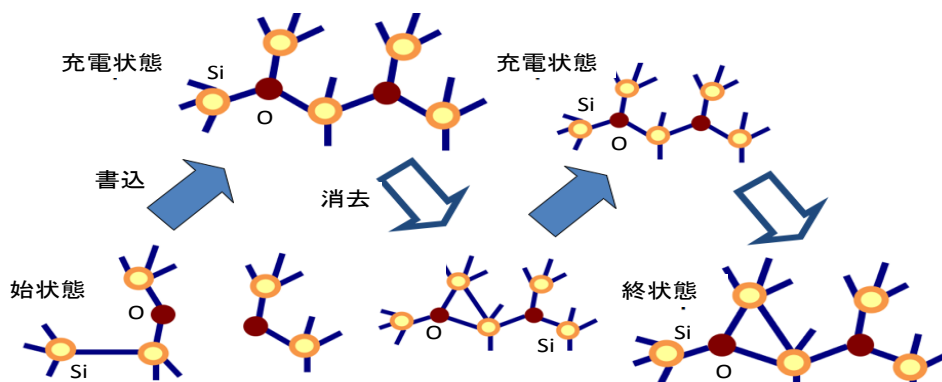


図1: SiN 中欠陥の書込／消去による大きな構造変化。

【5】窒化物半導体における擬立方晶近似の妥当性の理論的研究

窒化物半導体をベースにした光デバイスは擬立方晶近似を用いて設計されることが多い。本研究では第一原理量子論によって擬立方晶近似の妥当性について議論した。その結果、ウルツ鉱構造の窒化物半導体においては擬立方晶近似が大きく破綻することが示された。

【6】次元の異なるナノ構造間のトンネル現象の新しい物理描像の開拓

デバイスサイズ縮小は、デバイスを駆動するための電子数の減少も同時にもたらす。これらの事柄は、集積回路を構成するデバイスの性能・安定性を少数個の電子による駆動によって保つという、大きな課題が生じつ

つあることを意味している。言いかえると、数個の電子で駆動される将来のナノスケールデバイスにおいては個々の電子の動力学を踏まえた少数個の電子の精密制御技術が要求される。この課題はポストスケーリング時代の最大の課題の一つとなると考えられる。本研究では当該課題を考える上で重要となる「ナノ領域における動的電子物性の特徴」を理論実験両面から検討した。具体的には、将来のデバイスにあらわれる諸問題を

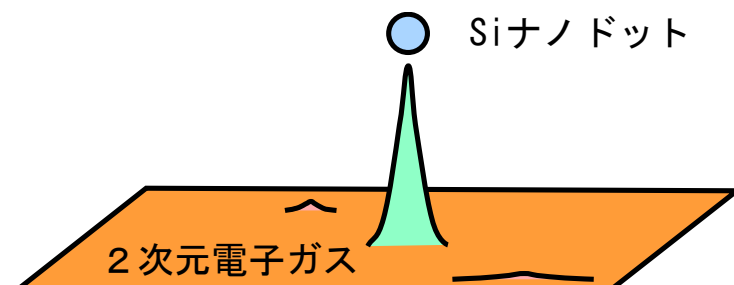


図2: 電子ガスから量子ドットへの電荷注入の模式図。ドットの真下に局在するとトンネルできる。

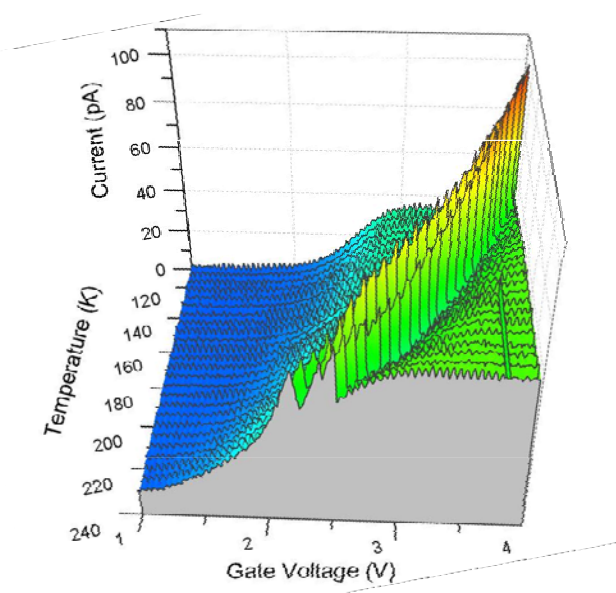


図3: 2次元電子ガス-量子ドット結合系における変位電流の温度依存性。

内包した系として、Siナノドットフローティングゲート構造への電子注入過程を実験、理論両面から検討した。この系においては電子がMOS構造の反転層から、絶縁膜を介したトンネルによりナノサイズのSiナノドットへ注入され、2次元電子ガス-量子ドット結合系と考えられるが、この系におけるトンネルを考えてみる。2次元電子ガスの波動関数が広がっているときには、0次元系の量子ドットへのトンネルは起こりにくい、2次元電子ガスが量子ドット直下で局在したときにはじめて、トンネルが可能となる(図2)。我々は2次元電子ガスからSiナノドットへの電子注入が、従来はないとされてきた直接トンネル領域で温度依存を示すことを見出した(図3、Y. Sakurai 他 JJAP 2010 等)。この特異な温度依存性を理解するには現時点では以下のような「大胆な仮定」が必要となっている。我々が現在用いている大胆な仮定とは以下の通りである。「十分量子ドットの真下で局在し、あるしきい値以上のトンネル確率をもつ波動関数だけが直接トンネルに寄与する」。上記のようなトンネル確率の下限

が存在するという仮定がなぜ必要となるかは今後の課題であるが、トンネル確率の下限は実験における電圧の掃引レートに依存することが実験的に示されている。今後は、上記「トンネル確率の下限」の物理的起源を電子ダイナミクスによって明らかにすると同時に、当該物理的起源がポストスケール時代に使われる電子デバイスにどのような要求をするか考察する予定である。

【7】 オーミック接触の新しい物理モデルの提案

金属と半導体のオーミック接触作製は、様々なデバイスや量子ホール効果等の物性実験において欠かせない技術である。特に、将来の LSI に導入が期待されている金属ソース/ドレインの作製のためには金属とシリコンの界面にナノスケールのオーミック接触を作る必要があり、このとき仕事関数の制御が次の技術的な難題である。これまでオーミック接触は、ショットキー障壁高さを制御することによって達成されていると考えられてきた。しかしながら、これまでの界面物理の知見は、金属と半導体の界面でフェルミレベルピンング現象が起こるため、ショットキー障壁高さの制御が困難であることを示している。そのため、従来のオーミック接触のバンドダイアグラムはフェルミレベルピンング現象との矛盾を含んでいると考えられる。このような観点から、本研究では実験で得られるオーミック接触と第一原理計算で考察した金属／半導体界面のフェルミレベルピンング現象の双方に矛盾のない、新たなオーミック接触のモデル(図 4)を提案した。このモデルでは、ショットキー障壁の広い範囲のエネルギー領域に多数の欠陥レベルが存在しており、電子はこの欠陥レベルを介した共鳴トンネルによる伝導によってオーミック接触が達成されていると考えている。さらに詳細について、今後の研究で本モデルの真偽も含めて検討してゆく予定である。

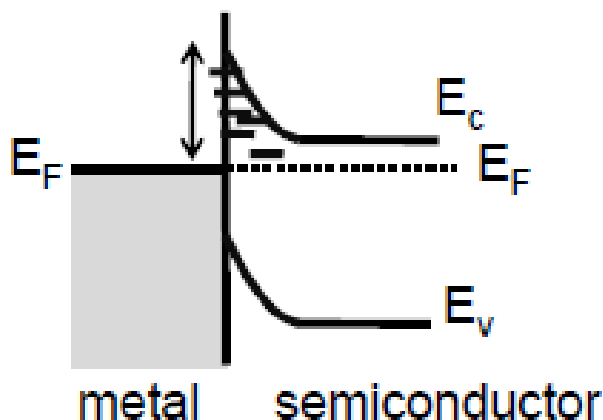


図 4：本研究で提案した新たなオーミック接触のモデル

【8】 ナノスタック構造界面制御手法の提案

MOS 半導体デバイスのように、金属／絶縁体／半導体のような 3 種類の物質が積層構造を作っており、中間に存在する絶縁体の膜厚がナノスケールになってくると、二つの界面を別個に考えるわけにはいかないことを我々が提案していたが、当該積層構造を制御する方法を理論的に提案した。第一が Ce 酸化物に代表される Multivalent 酸化物の利用、第二が炭素等のヘテロ元素の次世代絶縁膜への導入による界面熱力学の設計である。2つの手法とも実験的にその有効性が確認された。

4. 研究業績**<発表論文>**

1. Shingo Okubo, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Takeshi Nakanishi, Susumu Okada and Sumio Iijima, "Diameter-Dependent Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes" Journal of Physical Chemistry C, Vol. 113, 571 - 575 (2009).
2. Keisuke Sawada, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Takazumi Kawai, and Susumu Okada, "Phase Control of Graphene Nanoribbon by Means of Carrier Doping: Antiferromagnetic, Noncollinear-Magnetic, and Ferromagnetic Phases", Nano Letters, Vol. 9 (1), pp 269--272 (2009).
3. Kazuyuki Uchida and Susumu Okada, "Electronic Structure of Carbon Nanotubes in Field-Effect Transistor: A First-Principle Study", Physical Review B Vol. 79, art. no. 085402 (2009).
4. Dam Hieu Chi, Nguyen Thanh Cuong, Ayumu Sugiyama, Taisuke Ozaki, Akihiko Fujiwara, Tadaoki Mitani, and Susumu Okada, "Adsorption and diffusion of Pt atoms on single-walled carbon nanotubes", Physical Review B Vol. 79, art. no. 115426 (2009).
5. Susumu Okada and Toshio Kobayashi, "Electronic Properties of Graphite with Rotational Stacking Arrangement", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, art. no. 050207 (2009).
6. Susumu Okada, "Electronic Structures and Energetics of Semiconducting Carbon Nanotubes Absorbed on SiO₂ Surfaces", Chemical Physics Letters, Vol. 474, pp. 302 - 306 (2009).
7. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Theoretical calculation for the ultraviolet optical properties of single-walled carbon nanotubes", Physical Review B Vol. 79, art. no. 233406 (2009).
8. Takazumi Kawai, Susumu Okada, Yoshiyuki Miyamoto, and Hidefumi Hiura, "Self-redirection of tearing edges in graphene: Tight-binding molecular dynamics simulations", Physical Review B Vol. 80, art. no. 033401 (2009).

9. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Susumu Okada, Shunji Bandow, and Sumio Iijima, ``Effect of Fullerene Encapsulation on Radial Breathing Mode Frequencies of Single-Wall Carbon Nanotubes'', Physical Review Letters, Vol. 103, art. no. 027403 (2009).
10. Susumu Okada, ``Atomic configurations and energetics of vacancies in hexagonal boron nitride: First-principles total-energy calculations'', Physical Review B Vol. 80, art. no. 161404(R) (2009).
11. Minoru Otani, Susumu Okada, and Yasuharu Okamoto, ``Intrinsic Dipole Moment on the Capped Carbon Nanotubes'', Physical Review B Vol. 80, art. no. 153413 (2009).
12. Susumu Okada, ``Formation of Graphene Nanostructures on Diamond Nanowire Surfaces'', Chemical Physics Letters, Vol. 483, pp. 128--132 (2009).
13. Takahiro Kondo, Yosuke Iwasaki, Yujiro Honma, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, and Junji Nakamura, ``Formation of non-bonding π electronic states of graphite due to Pt-C hybridization'', Physical Review B Vol. 80, art. no. 233408 (2009).
14. Jun-Ichi Iwata, Daisuke Takahashi, Atsushi Oshiyama, Taisuke Boku, Kenji Shiraishi, Susumu Okada, and Kazuhiro Yabana, ``Massively-parallel electronic-structure calculations based on the real-space density-functional theory'', Journal of Computational Physics, Vol. 229, pp. 2339-2363 (2010).
15. Susumu Okada, ``Semiconducting Electronic Structure of Graphene Adsorbed on Insulating Substrate: Fragility of the Graphene Linear Dispersion Band'', Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, art. no. 020204 (2010).
16. Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Susumu Okada, and Hiromichi Kataura, ``Influence of metallic or semiconducting nanotube walls on encapsulated π -conjugated molecules'', Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, pp. 2524-2530 (2010).
17. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, ``Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultra-Violet Region'', Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, art. no. 02BB01 (2010).
18. Susumu Okada, Yoshiteru Takagi, and Takazumi Kawai, ``Formation of Multi-Walled Nanotubes from Diamond Nanowires'', Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, art. no. 02BB02 (2010).
19. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, ``Electronic Structure Modulation of Folded Graphene'', Journal of Physical Society of Japan, Vol. 79, art. no. 033702 (2010).
20. Katsunori Wakabayash, Ryutaro Tomita, Yuhei Natsume, and Susumu Okada, ``Edge states and flat bands of graphene nanoribbons with edge modification'', Journal of Physical Society of Japan, Vol. 79, art. no. 034706 (2010).

21. Minoru Otani, Mikito Koshino, Yoshiteru Takagi, and Susumu Okada, "Intrinsic Magnetic Moment on (0001) Surfaces of Rhombohedral Graphite", Physical Review B, Vol. 81, art. no. 161403(R) (2010).
22. J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, "A Massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density-functional theory", J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).
23. J.-I. Iwata, "First-Principles Calculation for Extremely Large Systems by Parallel Computations Based on the Order- N^3 Real-Space Density-Functional Theory", Journal of Computational Theoretical Nanoscience 6, 2514 (2009).
24. J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi, "Large-Scale First-Principles Electronic Structure Calculations for Nano-Meter Size Si Quantum Dots", e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 8, 48 (2010)
25. Y. Sakurai, J. Iwata, M. Muraguchi, Y. Shigeta, Y. Takada, S. Nomura, T. Endoh, S.-I. Saito, K. Shiraishi, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, "Temperature Dependence of Electron Tunneling between Two Dimensional Electron Gas and Si Quantum Dots", Jpn. J. Appl. Phys. 49, 014001 (2010).
26. Y. Sakurai, S. Nomura, Y. Takada, J. Iwata, K. Shiraishi, M. Muraguchi, T. Endoh, T. Shigeta, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, "Anomalous temperature dependence of electron tunneling between a two-dimensional electron gas and Si dots", Physica E, 42, 918 (2010)
27. K. Yamaguchi, A. Otake, K. Kobayashi, and K. Shiraishi, "Atomistic origin of high-quality "novel SiON gate dielectrics"", MICROELECTRONIC ENGINEERING, 86: 1680-1682 (2009)
28. K. Shiraishi, "Theoretical models for work function control", MICROELECTRONIC ENGINEERING, 86: 1733-1736 (2009) (Invited Paper).
29. N. Umezawa, K. Shiraishi, and T. Chikyow, "Stability of Si impurity in high-kappa oxides", MICROELECTRONIC ENGINEERING, 86: 1780-1781 (2009)
30. A. Otake, A. K. Yamaguchi, K. Kobayashi, and K. Shiraishi, "Theoretical studies on the charge trap mechanism of MONOS type memories -Relationship between atomistic information and program/erase actions", MICROELECTRONIC ENGINEERING, 86: 1849-1851 (2009)
31. T. Obata, J.-I. Iwata, K. Shiraishi, and A. Oshiyama, "First principles studies on In-related nitride semiconductors", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 311: 2772-2775 (2009)
32. Y. Kangawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Shiraishi, K. Kakimoto, "Theoretical approach to structural stability of c-GaN: How to grow cubic GaN", JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 311: 3106-3109 (2009)

〈学術講演〉

〈招待講演〉

国際会議

1. K. Shiraishi, "Physics for Si nanowire FET and its fabrication", PICE International Symposium on Silicon Nano Devices in 2030: Prospects by World's Leading Scientists, October 13-14, 2009, Tokyo, Japan.
2. K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria.
3. S. Nomura, Y. Sakurai, Y. Takada, K. Shiraishi, M. Muraguchi, T. Endoh, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki, "Physics of Nano-contact between Si Quantum Dots and Inversion Layer", 216th Meeting of Electrochemical Society, October 4-9, 2009, Vienna, Austria.
4. K. Shiraishi, "Physics of Nano-Interfaces and Nano-Structures for Future Si Nano-Devices", 10th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, September 21-25, 2009, Granada, Spain.
5. K. Shiraishi, "Guiding Principles toward Future Gate Stacks Given by the Construction of New Physical Concepts", 2009 Symposium on VLSI Technologies, June 15-17, 2009, Kyoto, Japan.
6. K. Shiraishi, "Theoretical models for work function control", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29- July 1, 2009, Cambridge, UK
7. K. Shiraishi, K. Yamaguchi, A. Otake, and K. Kobayashi, "Atomistic Studies for MONOS-Type Charge Trap Memories. -A Theoretical Guiding Principles for High Program/Erase Endurance", The 15th International Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, Dec.15-19, New Delhi, India
8. K. Shiraishi, "Nano Device Design by Theoretical Approach", 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials, Short Course, "From Basic Theory to Newest Application in MOS Devices", Oct. 6, 2009, Sendai, Japan.

国内学会

9. 白石賢二、「ポストスケーリング時代にデバイス・物性物理は何をなすべきか?」、2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会シンポジウム、「ポストスケーリング時代をデバイス・物性物理から斬る-これが半導体デバイスの未来像だ-」、筑波大学、つくば市 2009年3月30日-4月2日

10. 白石賢二 「埋もれた界面に関する理論および計算科学研究の最前線」、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム、「埋もれた界面に関する理論および計算科学研究の最前線」、筑波大学、つくば市 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
 11. 村口正和, 遠藤哲郎, 牧原克典, 池田弥央, 宮崎誠一, 櫻井蓉子, 高田幸 宏, 野村晋太郎, 白石賢二、「少数電子で動く未来デバイスの姿 ? 量子電子ダイナミクスからのメッセージ - 」、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム「ポストスケーリング時代をデバイス・物性物理から斬る-これが 半導体デバイスの未来像だ-」、筑波大学、つくば市、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
 12. 岩井洋、名取研二、白石賢二、山田啓作、大毛利健治、筒井一生、角嶋邦 之、パールハットアヘメト、「シリコンナノワイヤ FET 研究の現状とロードマップ作成の考え方」2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム 「ナノ CMOS への新展開-高機能化・高性能化を図る新材料・新構造技術」、筑波 大学、つくば市、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
 13. 野村晋太郎、櫻井蓉子、高田幸宏、白石賢二、村口正和、遠藤哲郎、池 田弥央、牧原克典、宮崎誠一、「電子励起状態を介した量子ドットへのトンネル 現象の変調」、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム、「Si 系 および C 系ナノ構造と励起プロセス」、筑波大学、つくば市、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
 14. 白石賢二「Si ナノワイヤのバンド構造解析」、2010 年春季第 57 回応用物理 学関係連合講演会シンポジウム、「2020-30 年代のナノエレクトロニクスデバイスの本命を考える」東海大学、秦 野、2010 年 3 月 17 日-20 日
 15. 白石賢二「イオン性と共有結合性が織りなす新しい材料科学の世界-High-k ゲートスタックを振り返って」、2010 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会シンポジウム、「High-k ゲートスタック研究を振り返り次のステップへ 」、富山大学、富山、2009 年 9 月 8 日-11 日
 16. K. Shiraishi, K. Kamiya, M. Tateno, M. Boero, A. Oshiyama, "First principles studies on the proton transfer mechanism in cytochrome *c*/ oxidase", 第 47 回日本生物物理学会年会シンポジウム "Elucidation of Protein Functions at the Atomic Level with X-ray structural, Vibrational spectroscopic, Molecular biological and Theoretical analyses", Oct.31-Nov.1, 2009, Tokushima, Japan.
- <一般講演>
17. Jun-ichi Iwata, Atsushi Oshiyama, Kenji Shiraishi, "Large-scale first-principles electronic structure calculations for nano-meter size Si quantum dots", 10th International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces, and Nanostructures, Sep.21-25, 2009, Granada, Spain

18. K. Yamaguchi, A. Otake, K. Kobayashi and K. Shiraishi, "Atomistic Origin of High-Quality, "Novel SiON Gate Dielectrics", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29- July 1, 2009, Cambridge, UK
19. N. Umezawa, K. Shiraishi, T. Chikyow, "Stability of silicon impurity in high-k oxides", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29- July 1, 2009, Cambridge, UK
20. A. Otake, K. Yamaguchi, K. Kobayashi and K. Shiraishi, "Theoretical Studies on the Charge Trap Mechanism of MONOS-Type Memories -Relationship between Atomistic Information and Program/Erase Actions", 16th biannual conference of Insulating Films on Semiconductors, June 29- July 1, 2009, Cambridge, UK
21. M. Kouda, N. Umezawa, K. Kakushima, P. Ahmet, K. Shiraishi, T. Chikyow, K. Yamada and H. Iwai "Charged defects reduction in gate insulator with multivalent materials", 2009 Symposium on VLSI Technologies, June 15-17, 2009, Kyoto, Japan.
22. R. Hasunuma, C. Tamura, T. Nomura, Y. Kikuchi, K. Ohmori, M. Sato, A. Uedono, T. Chikyow, K. Shiraishi, K. Yamada, and K. Yamabe, "Reversible and Irreversible Degradation Attributing to Oxygen Vacancy in HfSiON Gate Films during Electrical Stress Application", 2009 International Electron Devices Meetings, Dec. 7-9 Baltimore, USA.
23. M. Sato, S. Kamiyama, Y. Sugita, T. Matsuki, T. Morooka, T. Suzuki, K. Shiraishi, K. Yamabe, K. Ohmori, K. Yamada, J. Yugami, K. Ikeda, and Y. Ohji, "Negatively Charged Deep Level Defects Generated by Yttrium and Lanthanum Incorporation into HfO₂ for V_{th} adjustment, and the Impact on TDDB, PBTI and 1/f noise", 2009 International Electron Devices Meetings, Dec. 7-9 Baltimore, USA.
24. K. Yamaguchi, A. Otake, K. Kobayashi, and K. Shiraishi, "Atomistic Guiding Principles for MONOS-Type Memories with High Program/Erase Cycle Endurance", 2009 International Electron Devices Meetings, Dec. 7-9 Baltimore, USA.
25. J.-I. Iwata, K. Shiraishi, A. Oshiyama, "First-principles calculations for Si nanowires in nanometer diameters", International Symposium Silicon Nano Device 2030, 2009.10.13-14 Tokyo
26. J.-I. Iwata, "Density-Functional Simulation", Edinburgh-Tsukuba Computational Science Workshop, 2010.2.22-23 Edinburgh University
27. Y. Shinohara, K. Yabana, Y. Kawashita, J.-I. Iwata, T. Otake, "TDDFT Simulation for Electron-Phonon Dynamics in Dielectrics under Ultra short Laser Pulse", The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, 2009.11.11-13 名古屋国際センター

28. Y. Futamura, H. Tadano, T. Sakurai, J.-I. Iwata, “Scalable Parallel Algorithm for Electronic Structure Calculations by Band Localization”, International Symposium of Electronic Structure Calculations, 2009.12.7-9
東大弥生講堂一条ホール
29. Y. Futamura, H. Tadano, T. Sakurai, J.-I. Iwata, “Scalable Eigensolver for Electronic Structure Calculations on Hierarchical Parallel Computers”, SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, 2010.2.24-26 Grand Hyatt Seattle, Seattle, Washington
30. 李 映勲, 永田貴弘, 角嶋邦之, 白石賢二, 名取研二, 岩井 洋、「引っ張り歪みSiナノワイヤの電子構造とバリスティック伝導」、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、つくば市 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
31. 櫻井蓉子, 野村晋太郎, 白石賢二, 村口正和, 遠藤哲郎, 池田弥央, 牧原克典, 宮崎誠一、「Si 量子ドットフローティングゲート MOS キャパシタにおける過渡電流特性」、2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、つくば市 2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日
32. 高田幸宏, 村口正和, 遠藤哲郎, 野村晋太郎, 白石賢二、「将来のナノコンタクトを目指したオーミック接触の再考」、2010 年秋季第 70 回応用物理学学会学術講演会、富山大学、富山、2009 年 9 月 8 日-11 日
33. 山口慶太, 大竹 朗, 小林賢司, 白石賢二、「MONOS 型メモリの書き込み／消去の繰り返しに対する電子・原子構造の振る舞い」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
34. 大竹 朗, 山口慶太, 小林賢司, 白石賢二、「MONOS 型メモリの電荷蓄積機構における水素混入効果の理論的検討」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
35. 吉崎智浩, 白石賢二, 梅澤直人、「光励起による La 原子の Multi-Valence 化の理論的検討」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
36. 高田幸宏, 村口正和, 遠藤哲郎, 野村晋太郎, 白石賢二、「将来のナノスケールコンタクトを目指した新しいオーミックコンタクトモデルの考察」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
37. 李 映勲, 角嶋邦之, 白石賢二, 名取研二, 岩井 洋、「バリスティックSiナノワイヤトランジスタの電気特性の直径依存性」、2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日
38. 海老原康裕, 白石賢二, 山口敦史、「窒化物半導体のバンド構造の歪み依存性の理論的研究」。2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、秦野市 2010 年 3 月 17 日-3 月 20 日

39. 村口正和, 高田幸宏, 櫻井蓉子, 野村晋太郎, 白石賢二, 牧原克典, 池田弥央, 宮崎誠一, 重田育照, 遠藤哲郎、「2次元電子ガスー量子ドット界面における電子トンネル過程に対する微視的考察」、日本物理学会第65回年次大会、岡山大学、岡山市、2010年3月20日-3月23日
40. 岩田潤一, 白石賢二, 押山淳、「数nm直径Siナノワイヤに対する大規模第一原理電子状態計算」、日本物理学会第65回年次大会、岡山大学、岡山市、2010年3月20日-3月23日
41. 櫻井蓉子, 高田幸宏, 野村晋太郎, 白石賢二, 村口正和, 遠藤哲郎, 池田弥央, 牧原克典, 宮崎誠一、「光励起下における電子ガスー量子ドット結合系のC-V特性とI-V特性」、日本物理学会2009年秋季大会、甲南大学、神戸市、2009年9月20日-23日
42. 岩田潤一、「Large-Scale first-principles studies on Si nano dots」、第5回計算科学による新たな知の発見・統合・創出シンポジウム、2009.5.14 筑波大学
43. 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁、「実時間・実空間法による固体ダイナミクスの第一原理シミュレーション」、日本物理学会2009年秋季大会、2009.9.25-28 熊本大学黒髪キャンパス
44. 二村保徳、多田野寛人、櫻井鉄也、岩田潤一、「バンド局所化による電子状態計算の高性能並列アルゴリズム」、応用数理学会2009 若手優秀講演賞、2009.9.28-30 大阪大学豊中キャンパス
45. 岩田潤一、「超並列大規模第一原理電子状態計算用コードRSDFTの開発と応用」、特異値・固有値合同ワークショップ、2009.11.21-22 筑波国際会議場
46. 岩田潤一、「実空間密度汎関数法コードRSDFTの開発と応用」、物性研短期研究会、2009.12.10-11 東京大学物性研究所
47. 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁、「第一原理計算によるコヒーレントフォノン生成機構の解明」、第70回応用物理学会学術講演会、2009.9.8-11 富山大学
48. 岩田潤一、「実空間密度汎関数コード(RSDFT)の開発と応用」、次世代情報機能・材料分野公開研究会「新物質とエネルギー」、2010.3.10-11 東京国際フォーラム

2.4. 原子核理論グループ

1. メンバ

教授 矢花 一浩

講師 橋本 幸男

研究員 稲倉 恒法

2. 概要

当グループは、ともにフェルミ多粒子系として共通する核子多体系としての原子核、及び電子多体系としての物質科学の分野において量子ダイナミクス計算を進展させ、原子核の構造と反応、及び物質と光の相互作用に関する研究を展開している。

3. 研究成果

【1】原子核集団運動の理論、不安定核の構造

核子多体系としての原子核物理学の分野で、時間依存密度汎関数理論を中心とする量子多体理論を進展させ、陽子数と中性子数のアンバランスな不安定原子核の構造及び反応に関し、宇宙における元素合成過程を理解するのに必要とされる情報を得ることを視野に入れながら研究を展開している。この研究は、理化学研究所の理論グループ(中務准主任研究員のグループ)との密接な連携のもとに進めている。

(1) BCS 形式による時間依存密度汎関数理論の拡張(江幡、中務(理研)、稲倉、橋本、矢花)

原子核を系統的に計算する為には、対相関と変形の効果を取り入れる事が重要である。我々は超伝導の理論としてよく知られたBCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論を時間依存の方法へ拡張し、三次元座標空間のメッシュ表示を用いた実時間発展のプログラム開発を行なった。重い原子核に重要な核子超流動性を取り入れた記述を可能にし、線形応答の実時間計算や重イオン反応計算などに利用する事を目的とする。昨年度は現実的なSkyrme有効相互作用によるテスト計算を実行したが、今年度はより重い核種の計算を可能とするための準備と、プログラムの完成を確認する為の比較を行った。重い領域への準備としては広範な原子核の超流動性を表す対相関エネルギー汎関数の導入を行った。対相関エネルギー汎関数の導入は成功したが、重い領域を対象とする為には、より精度の良い基底状態を用意する必要がある事が分かった。プログラム完成については変形核のアイソスカラー型四重極の強度分布関数を材料に、対相関についてBCS理論よりも厳密な

HFB(Hartree-Fock-Bogoliubov)理論に基づく計算と比較した。その結果、HFB 理論に基づく計算とかなり近い計算結果を出している事が分かった。また、励起モードに依存して自己無撞着性の重要性が異なる事が分かった。現在は系統的計算への準備と重イオン反応計算の準備を行なっている。

(2) 時間依存密度汎関数理論による原子核の応答関数の系統的計算 (稲倉、中務(理研)、矢花)

安定核、不安定核を分け隔てる事なく広範囲に亘って原子核の光核反応の断面積を求める系統的計算を進めた。光核反応は、微視的には最も単純な集団励起モードで表現されるので、これモードから多くの原子核の性質が引き出せる。しかしながら、実験で観測されているのは安定核の一部だけであるので、これを計算する事で原子核の性質の理解が深められると共に、今後の実験の指針を与える事にもなる。更に、この光核反応は元素組成が起きていると考えられている超新星爆発の r 課程にも深く関係している。一部の原子核の低励起エネルギー領域に現れるピグミー共鳴状態の有無が、元素組成の成分率に大きな影響を与えるだが、そのピグミー共鳴状態の発現条件は不明のままである。光核反応の系統的計算を行う事で、ピグミー共鳴状態が発現する機構の解明に一筋の光を与えた。中性子過剰核ではフェルミレベルが浅くなり、緩く束縛された一粒子軌道が現れてくる。特に軌道角運動量が小さな軌道では空間的に広がった波動関数を持つ。この軌道がピグミー共鳴状態の発現に重要な役割を担っている事を示した。

(40) 原子核の三次元的回転運動の理論 (橋本、堀端(青森大))

今年度はオスmium 182Os の傾斜角回転(tilted axis rotation; TAR)モードを含む励起状態について生成座標法(GCM)を用いて調べた。平均場近似では、オスmiumは prolate 変形(レモン型)をしているので、主たる回転軸が乗っている“赤道”から見て“北緯”方向と“南緯”方向に対称にクランクハートレーフォックボゴリュボフ(CHFB)解が存在する。量子力学的には、これらの対称な平均場解の間にトンネル効果で結合が生じ、北緯領域の解と南緯領域の解で縮退していたものが分離する可能性が考えられている。実験結果では、P.M.Walkerらの実験で得られたK 量子数が8のバンドにおいて、基底状態のバンドとのバンド交差後の“シグネイチャ・スプリッティング”と呼ばれる現象がこのトンネリングのアイディアで説明できると期待している。GCMを用いた計算によって角運動量がJ=22から28の領域でエネルギー・スプリッティングが150keV から250keV という値が得られた。GCM計算の精度を上げて、波動関数の構造と一粒子運動の構造変化の関係を詰める必要がある。

(41) Gogny 力を用いた時間依存 HFB コードの開発 (橋本、笹倉)

我々は、Gogny 力を用いた時間依存HFB(TDHFB)方程式を数値的に解く方法を開発・展開している。微小振幅の撃力を与えた波動関数を初期条件にした場合にはこの方法は準粒子RPAになる。今回は、振幅

が微小に限らない変形を原子核に与えたときの原子核の応答を計算した。この計算では、RPAの線形近似では取り込めない大振幅の非線形効果を扱うことになる。注目点は、大振幅振動運動になっていく際の周期と振動中心の変化、および振幅の時間変化の様子である。RPAのような線形領域の状況ではないので、“何を見ていくか”も含めて考えていく必要がある。状況が比較的わかりやすいのがチタン(Ti)52である。そこでは、球形にひとつ、prolate 変形側にひとつというように、大きく2種類の振動中心があり、拘束条件付きHFBによって大きな変形を与えられたチタン52の核は巨大共鳴領域のエネルギーに相当する高い振動数の振動運動をしつつ、その振動中心はゆっくりと緩和して最終的に2種類の振動中心のいずれかに落ち着いていく。我々は波動関数の主要成分を分析して、振動運動の低エネルギー成分が、 $p_{3/2}$ 軌道内での対相関力による占有数の変動によることを示した。この例では、粒子状態の占有のされ方は断熱的であるように見える。また、初期条件での対相関の有無によって緩和していく先がいずれの振動中心になるかが決まる。緩和先の振動中心と局所平衡点との関係、また、最終的な振動振幅の決まる理由を今後理解していく。

【2】時間依存密度汎関数理論による物質の光応答

光と物質の相互作用、特に高強度・超短パルスレーザーと原子・分子・クラスター・固体の相互作用を、時間依存密度汎関数理論に基づく第一原理計算から解明する研究を進めている。本グループが開発した実空間・実時間計算コードを多方面に発展させており、本年度は特に固体とパルスレーザーの相互作用で生じるコヒーレントフォノンの生成機構に関し大きな進展があり、さらに電磁気学と量子力学を統合したマルチスケールシミュレーションへの展開を意識するに至った。

本研究は、海外の研究者との密接な協力により進めている。米国ワシントン大学の G.F. Bertsch 氏とは経常的に研究協力を行っている。またスペイン・サンセバスチャンの A. Rubio 氏及び同グループのメンバーと、研究協力の進め方について検討中である。

(1) 分子の振動子強度分布の系統的計算(川下、矢花、岩田、中務(理研))

時間依存密度汎関数理論に基づく振動子強度計算を、多種の分子(2原子分子の例として、 N_2 , O_2 , 3原子分子として H_2O , CO_2 、有機分子の例として C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$ 、サイズの大きい分子としてフラーレン)に対して系統的に計算し、本手法が極めて高い精度で振動子強度分布を記述することを示した。計算では実時間法を用い、吸収境界条件を課すことにより、広範な振動数領域の振動子強度分布を高い精度で求めている。さらに、振動子強度の寄与がどの軌道によるものかの分類を、実時間計算により求める方法を開発し、分析を行った。

これらの結果は、Taylor&Francis 社から出版予定の書籍「Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces」の中の1章として発表する予定である。

(2) コヒーレントフォノン生成メカニズムの解明 (篠原、川下、岩田、矢花、乙部(原研)、G. F. Bertsch(ワシントン大))

我々が開発した、無限周期系に対する時間依存密度汎関数理論の枠組みを用いて、バルクSiに超短パルスレーザーを照射した際に生じるコヒーレントフォノンの生成メカニズムに関する検討を行った。コヒーレントフォノンの生成メカニズムに関して、従来、2つのメカニズムが提唱されてきた。一つは撃力的なラマン散乱過程であり、パルス光が照射中に起こる電子の一時的な励起に起因して力が発生するというメカニズムである。もう一つは実励起が起こることにより原子の平衡位置がずれることに起因して力が発生するというメカニズムである。我々の計算は、時間依存密度汎関数理論に基づく計算が上記2つのメカニズムを包含することを明確に示すものであった。コヒーレントフォノンの生成に関しては、従来の理論研究は現象論的な記述にとどまっていたが、本研究により第一原理からの記述が可能となった。

本研究における議論の過程で、高強度場により非線形電子励起が強く起こる場合には、パルス光の伝播(マイクロメートルスケール)と単位胞内の電子ダイナミクス(ナノメートルスケール)を切り離して議論することができず、Maxwell 方程式と時間依存 Kohn-Sham 方程式を結合した取扱が不可避であるとの認識が得られた。これは、高強度パルスレーザーと物質の相互作用を定量的に記述し、物質中でのパルスレーザーの伝播を記述する上で、電磁気学と量子力学を統合したマルチスケールシミュレーションが必須であることを意味しており、次世代スパコンに匹敵する超並列計算機を用いてようやく可能になる課題である。このようなマルチスケールシミュレーションにより、光絶縁破壊の記述や、固体表面とパルス光の相互作用へ展開したいと考えている。

4. 研究業績

(1) 研究論文

1. Response Functions in the Continuum of Deformed Nuclei Studied with the Time-Dependent Density-Functional Calculations : Inakura Tsunenori, Nakatsukasa Takashi, Yabana Kazuhiro, *International Journal of Modern Physics E* **18** 2088-2092 (2009).
2. Systematic study of electric dipole excitations with fully self-consistent Skyrme HF plus RPA from light to mediummass nuclei: Tsunenori Inakura, Takashi Nakatsukasa, Kazuhiro Yabana, *European Physical Journal A* **42** (2009) 03.
3. Self-consistent calculation of nuclear photoabsorption cross section: Finite amplitude method with Skyrme functionals in the three-dimensional real space, Tsunenori Inakura, Takashi Nakatsukasa, Kazuhiro Yabana, *Phys. Rev. C* **80** (2009) 044301.

4. Tilted axis rotation and t-band in 182Os with the three-dimensional cranked Hartree-Fock Bogoliubov method,: Y. Hashimoto and T. Horibata, *Eur. Phys. J. A***42**, 571-575 (2009).
5. A description of t-band in 182Os within the fully microscopic calculation,: Y. Hashimoto and T. Horibata, to appear in *INFORMATION*.
6. Quantum mechanical effects in tilted axis rotations in 182Os: Y. Hashimoto and T. Horibata, to appear in *AIP Conference Proceedings*.
7. First-principles description for coherent phonon generation in diamond: Y. Shinohara, Y. Kawashita, J.-I. Iwata, K. Yabana, T. Otobe and G.F. Bertsch, *J. Phys.: Condens. Matter*, in press.
8. A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory: J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, *J. Comp. Phys.* **229** 2339-2363 (2009).
9. First principle calculation for high harmonic generation in diamond: T. Otobe, K. Yabana, J.-I. Iwata, *J. Comp. Theor. Nanoscience* **6** 2545-2549 (2009).
10. Oscillator strength distribution of C-60 in the time-dependent density functional theory: Y. Kawashita, K. Yabana, M. Noda, K. Nobusada, T. Nakatsukasa, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **914** 130-135 (2009).

(2)学会発表

(A)招待講演

1. TDDFT simulation for ultrafast dynamics in molecules and dielectrics: K. Yabana, CECAM-LighTnet workshop on Computational Challenges emerging from Next-Generation Light Sources (DESY, Hamburg, 2009.10.13-15)
2. Time-dependent density functional theory : A comparative study between nuclear and electronic systems: K. Yabana, Arctic FIDIPRO-EFES Workshop: Future Prospects of Nuclear Structure Physics (Saariselka, Finland 2009.4.20-24)
3. Real-time calculation for RPA response and nonlinear dynamics: K. Yabana, Multidisciplinary Workshop on the Random Phase Approximation (Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2010.1.26-29)
4. Systematic calculation of electric dipole strength with Skyrme-HF plus RPA: T. Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana, 7th Japan-China Joint Nuclear Physics Symposium (Univ. of Tsukuba, 2009. 11. 9-13)

5. Systematic calculation of electric dipole strength with Skyrme-HF plus RPA: T. Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana, INTERNATIONAL SYMPOSIUM Forefronts of Researches in Exotic Nuclear, Structures ---Niigata2010--- (Niigata, 2010. 3. 1-4)
6. Systematic calculation of E1 strength with fully self-consistent Skyrme-HF+RPA: T. Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana, 10th International Symposium on Origin of Matter and Evolution of the Galaxies (OMEG10) (RCNP, 2010. 3. 8-10)
7. Systematic calculation of electric dipole strength with Skyrme-HF plus RPA: T. Inakura, T. Nakatsukasa, K. Yabana, JUSTIPEN workshop (JIHIR, ORNL, 2010. 3. 15-17)
8. Possible mechanism of the t-band based on the fully microscopic calculation,: Yukio Hashimoto and Takatoshi Horibata, Fifth international conference on information (Kyoto Univ., Kyoto, November 6-9, 2009)
11. Intermediate amplitude collective motion in ^{52}Ti with TDHFB: Y. Hashimoto and K. Sasakura, EFES-LIA workshop on the nuclear energy density functional method (RIKEN, February 26-27, 2010)

(B) 一般講演

1. Linear Response Calculation using Canonical-basis TDHFB with a schematic pairing functional: S. Ebata, T. Nakatsukasa, T. Inakura, Y. Hashimoto, K. Yabana, The 4th LACM-EFES-JUSTIPEN Workshop [ORNL Oak Ridge, Tennessee 2010.03.15 - 03.17]
2. Quantum mechanical effects in tilted axis rotations in ^{182}Os : Y. Hashimoto and T. Horibata, The 7th Japan-China Joint Nuclear Physics Symposium (Univ. of Tsukuba, November 9 - 13, 2009)
3. TDHFB calculation in nuclear system: Y. Hashimoto, Non-equilibrium transport dynamics in finite quantum systems (Ibaraki Univ., December 20-21, 2009)
4. TDDFT Simulation for Electron-Phonon Dynamics in Dielectrics under Ultrashort Laser Pulse: Yasushi Shinohara, Kazuhiro Yabana, Yosuke Kawashita, Jun-ichi Iwata, Tomohito Otake, The 3rd Theory Meets Industry International Workshop, Nov. 11-13, 2009, Nagoya, Japan
5. Real-time TDDFT simulation for light-induced electron-phonon dynamics in dielectrics: Yasushi Shinohara, Kazuhiro Yabana, Yosuke Kawashita, Jun-ichi Iwata, Tomohito Otake, International Symposium of Electronic Structure Calculations -Theory, Correlated and Large Scale Systems and Numerical Methods-』, Dec. 7-9, 2009, Tokyo, Japan

6. Simulation for Fermionic Dynamics: Nuclear vs Coulombic systems: K. Yabana, YITP International Workshop on Development of Nuclear Structure Models from the Viewpoint of Nuclear Force (Kyoto Univ. 2009.5.20-22)
7. Skyrme-HF+RPA を用いた E1 励起モードの系統的計算, 稲倉恒法, 中務孝, 矢花一浩, 原子核の E1, M1 励起モードの探究と今後の戦略 (RCNP, 2009. 8. 6-7)
8. 208Pb や 132Sn などに現れる pygmy dipole resonance の性質について: 稲倉恒法, 日本物理学会 2010 年秋季大会 (山形大学, 2010.3.20-23)
9. 中重核に対する Skyrme-TDHF+"BCS"のアプローチ: 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一浩,, 日本物理学会 第 65 回年次大会 [岡山大学, 2010.03.20 - 03.23]
10. Linear Response Calculation using Canonical-basis TDHFB with a schematic pairing functional, 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一浩 ICHOR-EFES International Symposium on New Facet of Spin-Isospin Responses (SIR2010) [東京大学 小柴ホール 2010.02.18 - 02.21]
11. Skyrme-TDHF+"BCS" を用いた線形応答計算～系統的計算を求めて～, 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一浩 原子核三者若手夏の学校 [パノラマランド木島平 2009.08.24 - 08.29]
12. Skyrme-TDHF+"BCS" を用いた線形応答計算, 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一浩, 原子核・ハドロン物理学 [KEK 3 号館, 2009.08.11 - 08.13]
13. Linear Response Calculation using Canonical-basis TDHFB with a schematic pairing functional, 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一浩 The 10th. International Symposium on Origin of Matter and Evolution of the Galaxies (OMEG10), [RCNP 銀杏会館 2010.03.08 - 03.10]
14. Linear Response Calculation using Canonical-basis TDHFB with a schematic pairing functional, 江幡 修一郎, 中務 孝, 稲倉 恒法, 橋本 幸男, 矢花 一, INTERNATIONAL SYMPOSIUM Forefronts of Researches in Exotic Nuclear Structures (Niigata2010), [新潟十日町 ホテル BELNATIO 2010.03.01 - 03.04]
15. HFB + GCM による182Osの t バンドの構造: 橋本幸男、堀端孝俊, 日本物理学会第65回年会、[岡山大学, 2010.03.20 - 03.23]
16. 軸対称調和振動子基底を用いた TDHFB による軽い核の線形応答, 三藤竜也、橋本幸男、矢花一浩, 日本物理学会第65回年会、[岡山大学, 2010.03.20 - 03.23]
17. 第一原理電子ダイナミクス計算によるコヒーレントフォノン生成機構の解明, 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁, 日本物理学会 65 回年次大会、[岡山大学, 2010.03.20 - 03.23]

18. 時間依存密度汎関数理論によるコヒーレントフォノン生成機構の解明, 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁, 日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日-28 日、熊本大学
19. 第一原理計算によるコヒーレントフォノン生成機構の解明, 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁, 第 70 回応用物理学会学術講演会 2009 年 9 月 8 日-11 日、富山大学
20. 実時間・実空間法による固体ダイナミクスの第一原理シミュレーション, 篠原康、矢花一浩、川下洋輔、岩田潤一、乙部智仁, 次世代スーパーコンピューティングシンポジウム 2009、2009 年 10 月 7 日-8 日、東京
21. 多核子移行反応の微視的定式化への可能性, 矢花一浩, 日本物理学会第 65 回年次大会シンポジウム「速い中性子捕獲、元素組成第3ピーク周辺の核物理、宇宙物理」、[岡山大学, 2010.03.20 - 03.22
22. 光と物質の相互作用に対する実時間第一原理計算, 矢花一浩, 東京大学物性研究所短期研究会「計算物理学」、2009 年 12 月 10-11 日

(C) その他

1. (Seminar) Description of coherent phonon generation based on first-principle calculation」Yasushi Shinohara, Kazuhiro Yabana, Yosuke Kawashita, Jun-ichi Iwata, Tomohito Otake, George F. Bertsch., 2010 年 1 月 16 日、電気通信大学小林研究室
2. (Seminar) Real-time TDDFT for linear and nonlinear optical responses, K. Yabana, Center for Theoretical Quantum Dynamics, Univ. Washington, 2009.7.17
3. 大学院集中講義, 九州大学理学研究科大学院集中講義、矢花一浩、2009 年 10 月 28-30 日
4. 一般向け講演会「ミクロな物質世界の運動ー波動力学のコンピューターシミュレーションー」矢花一浩、Public Lectures “Computer simulations of nuclear and electronic many-body systems” 新潟大学、2010 年 3 月 5 日