

## VII-2 計算物性物理グループ

教授	押山淳
助教授	白石賢二、Boero Mauro、舘野賢
講師	岡田晋
助手	Savas Berber、Jung Mee Park
大学院生	5名

### 概要:

計算物性物理グループは本年度は大きくわけて4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、第2のテーマは半導体及び絶縁体の界面と欠陥の原子レベルの物性とデバイス特性の研究、第3のテーマはバイオ物質等のソフトマテリアルの機能・物性の原子・電子レベルでの研究、第4のテーマは新しい計算手法の開発である。

本報告書は計算物性物理研究室で行っているテーマを大きく上記4つのテーマに分類し、各々のテーマについての17年度の成果を詳細に報告する。

### [1] 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

#### (1) ポタシウムドーブカーボンナノピーポッド (岡田) 論文[4]

フラーレン分子がカーボンナノチューブ内空隙に内包された、カーボンナノピーポッドは、その幾何学的特徴、すなわち0次元ネットワーク物質のフラーレンと1次元ネットワーク物質のナノチューブのハイブリッド系であると言う点のみならず、その電子構造がフラーレンとナノチューブの間の空隙の大きさに依存すると言う点からも興味深い物質である。これまで、我々は金属ナノチューブとC<sub>60</sub>からなるピーポッドにおいては、チューブのπバンドとC<sub>60</sub>の最低非占有軌道をフェルミレベルが横切る、マルチキャリアの金属である事を示してきた。ここでは、この本質的に、C<sub>60</sub>にキャリアがドーブされているC<sub>60</sub>内包金属ナノチューブにたいして、さらに電荷を注入した場合、その伝導特性はどのように変化するのかを明らかにした。電荷注入にはK原子のチューブ内空隙へのドーブを行い、C<sub>60</sub>一個あたりK原子1, 2, 3, 4, 6, 8個の計算を行った。その結果、ポタシウムの内包エネルギー利得は全ての組成に対して、発熱的でありポタシウム内包ピーポッドはエネルギー的に安定である事が明らかになった。また、これらの組成のうち、組成3の相がエネルギー的に最安定な相である事が明らかになった。これは、一般的なC<sub>60</sub>超伝導体、K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>におけるKの組成と一致しており興味深い。次に、各組成において、C<sub>60</sub>への電荷注

入量の見積を行った。この系では、フェルミレベルをチューブの $\pi^*$ バンドと $C_{60}$ の $t_{1u}$ バンドが横切っている事から、通常のアリカリドープ $C_{60}$ 系と異なり、組成と $C_{60}$ への電荷注入量の間の一貫性は期待されない。実際、K原子1, 2, 3, 4, 6, 8個に対して、それぞれ0.9e, 1.3e, 1.8e, 3.9e, 4.7e, 5.5eとなっており、Kによって注入された電荷は $C_{60}$ の $t_{1u}$ 状態だけではなく、チューブの $\pi^*$ バンドへも分布している事が明らかになった。すなわち、この系の伝導特性は、 $C_{60}$ 上の分子間のホッピング伝導を司る重い電子と、チューブ上のパリスティックな電子が共存している系になっており、超伝導のみならず、新奇な電子物性の発現が期待される系として、その物性の更なる解明が期待される。

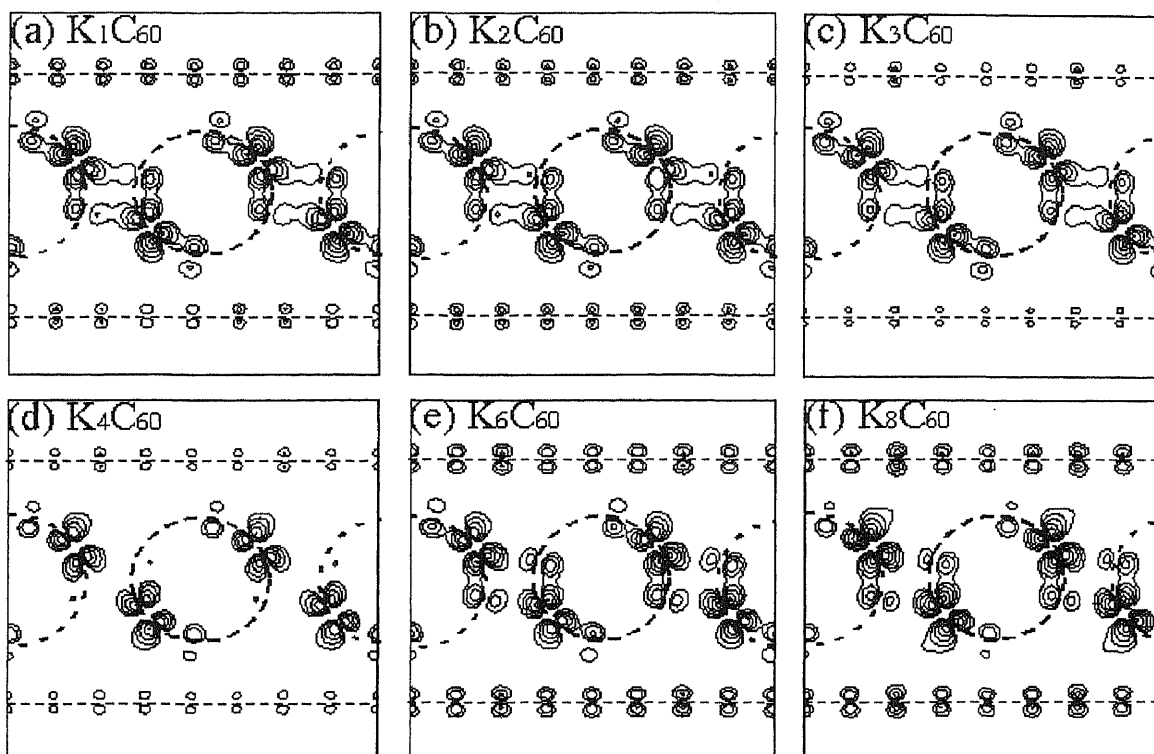


図1:種々の組成におけるピーポッドのフェルミレベル近傍における局所状態密度の等高線分布。線がチューブ壁、円がフラーレン壁を表す。

## (2) ナノチューブ／金属界面の電子状態計算 (岡田、押山) 論文 [5]

半導体材料の微細化要請に伴い、カーボンナノチューブは、その形状・サイズから次世代半導体材料の構成単位のキーマテリアルとして注目されている。実際、電界効果トランジスターのチャンネルとしてナノチューブを用い、動作の報告がなされている。その特性はこれまでのところ、電極金属の種類に大きく依存する事が実験事実として明らかになっており、ナノチューブと金属原子の界面が、デバイス特性を大きく左右する事が示唆されている。そこで、我々はナノチューブと金属の界面基礎物性を明らかにする為に、密度汎関

数理論に基づく第一原理計算を、ナノチューブ/カルシウム、ナノチューブ/アルミニウム界面に対して行った。その結果、金属種に依存した、興味深い界面構造、電子状態の特徴が明らかになった。

まず界面構造に着目すると、Ca 表面上のナノチューブには比較的大きなチューブ壁—金属表面距離、4.5Åの下で安定構造となり、その吸着エネルギーは高々400meV となっている。一方、Al 表面上のナノチューブは3Åの距離が最安定距離で、吸着エネルギーはCaの場合より一桁大きく、3eV 程度となっている。

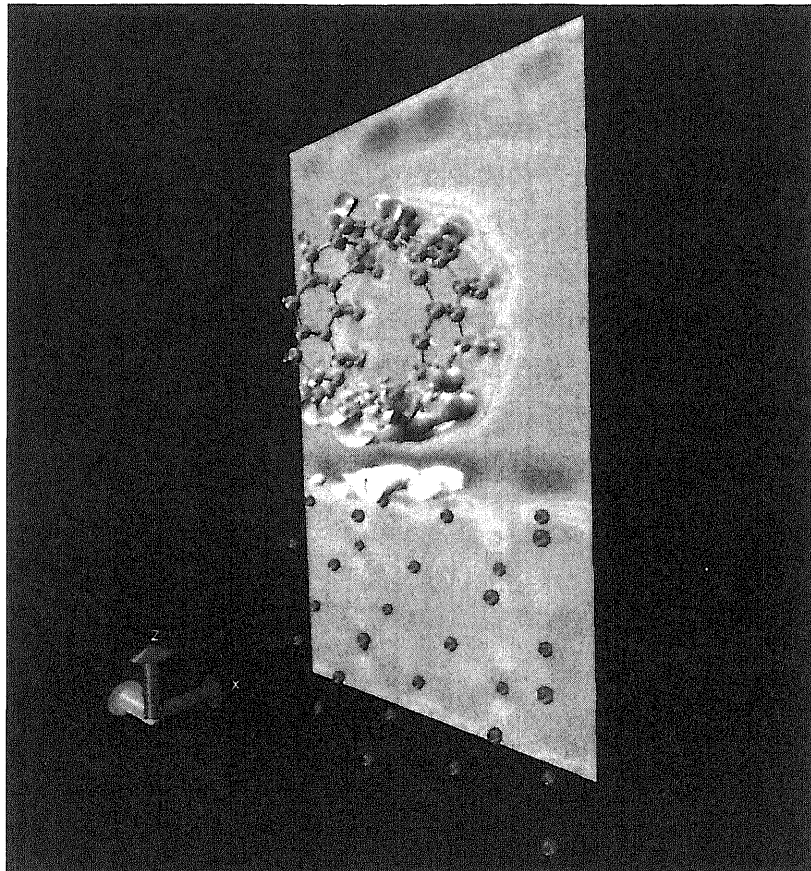


図2 : Ca 表面上に吸着されたナノチューブでの電荷移動の等電荷面。黄色が吸着により電荷の減少した領域、青が増加した領域を表す。赤のボールはCa原子を表す。

次に電子状態はCa、Alの仕事関数の差を反映して全く異なる振舞いをみせる。仕事関数の小さいCa表面に於いては、半導体ナノチューブの第1非占有ファン-ホーベ異常までフェルミレベルがシフトする。すなわち、Caから半導体ナノチューブへの電荷移動が生じ、チューブへ注入された電荷の総量は $5.2 \times 10^6$ 個/cmとなる。他方、仕事関数の大きなAl表面では、フェルミレベルは半導体チューブのバンドギャップ中に存在し、チューブへの電荷注入は起こらない事が明らかになった。しかしながら、チューブのAl表面の吸着前後の

電荷分布の詳細な検討から、チューブ吸着により電荷の再分布が生じている事が明らかになった。吸着により、Al 表面ならびに表面に面した炭素原子の $\pi$ 軌道から電子が減少し、チューブとAl表面の中間の領域での電荷分布の増加がみられる。この事はチューブと表面Alの間の何らかの相互作用が存在している事を示唆しており、詳細な波動関数の空間分布解析から、両者の軌道間において、混成が生じており新たな結合を形成している事が明らかになった。この事は、Al表面上におけるチューブの吸着エネルギーが非常に大きい事実と対応している。

(3) Si(001)微傾斜表面上に吸着した金属炭素ナノチューブの電子状態 (Berber、押山) 論文 [6]、講演 [2]

Si(001)微傾斜表面上に吸着した金属炭素ナノチューブの全エネルギー電子状態計算を行った。その結果炭素ナノチューブの吸着は、炭素ナノチューブ自身と基板表面双方の構造変化を引き起こすことを明らかにした。Si表面のダイマー列の間に吸着する場合、炭素ナノチューブは驚く程安定であることを見出した。さらに、rebonded-stepへの吸着はunrebonded-stepへの吸着よりも吸着エネルギーが高いことを見出した。また、電子状態は金属ナノチューブの吸着位置に依存して金属的にも半導体的にもなりうることを明らかにした。電荷の蓄積は主にナノチューブとSiとの界面で起こり、擬一次元的な電荷分布を示すこともわかった。

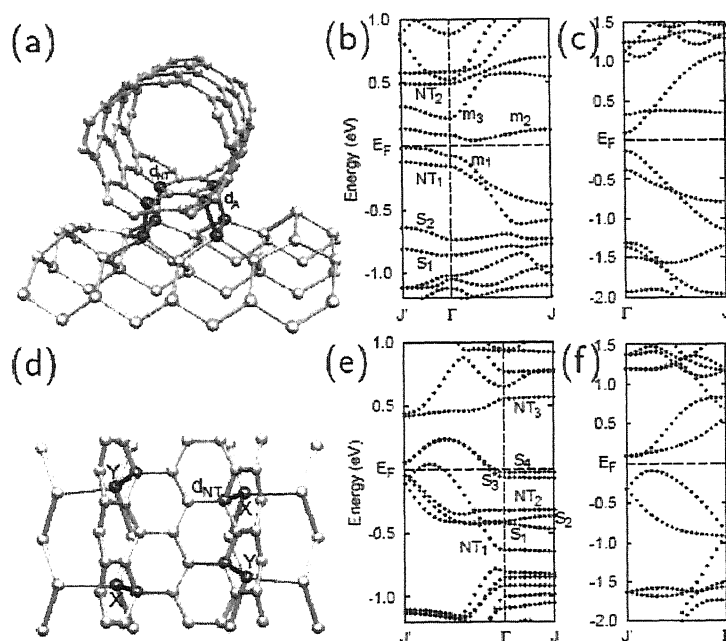


図3：Si(100)表面上に吸着した(5,5)炭素ナノチューブの吸着構造と電子構造。

(4)  $\text{Mo}_{12}\text{S}_9\text{I}_9$  ナノワイヤーの構造と磁性(Berber, 岡野, Yang, Tomanek(ミシガン州立大)), 論文[8]

$\text{Mo}_{12}\text{S}_9\text{I}_9$  ナノワイヤーの構造と電子構造を密度汎関数法で計算した。このナノワイヤーの骨格は Mo 原子の八面体からなり、S 原子による架橋により柔軟な結合を作っている。この柔軟な架橋構造により、 $\text{Mo}_{12}\text{S}_9\text{I}_9$  ナノワイヤーは、殆どエネルギー損なしに、20%程度引き伸ばすことができることがわかった。また、 $\text{Mo}_{12}\text{S}_9\text{I}_9$  ナノワイヤーは構造によっては、narrow-gap の磁性半導体に変化することが理論的に予言された。

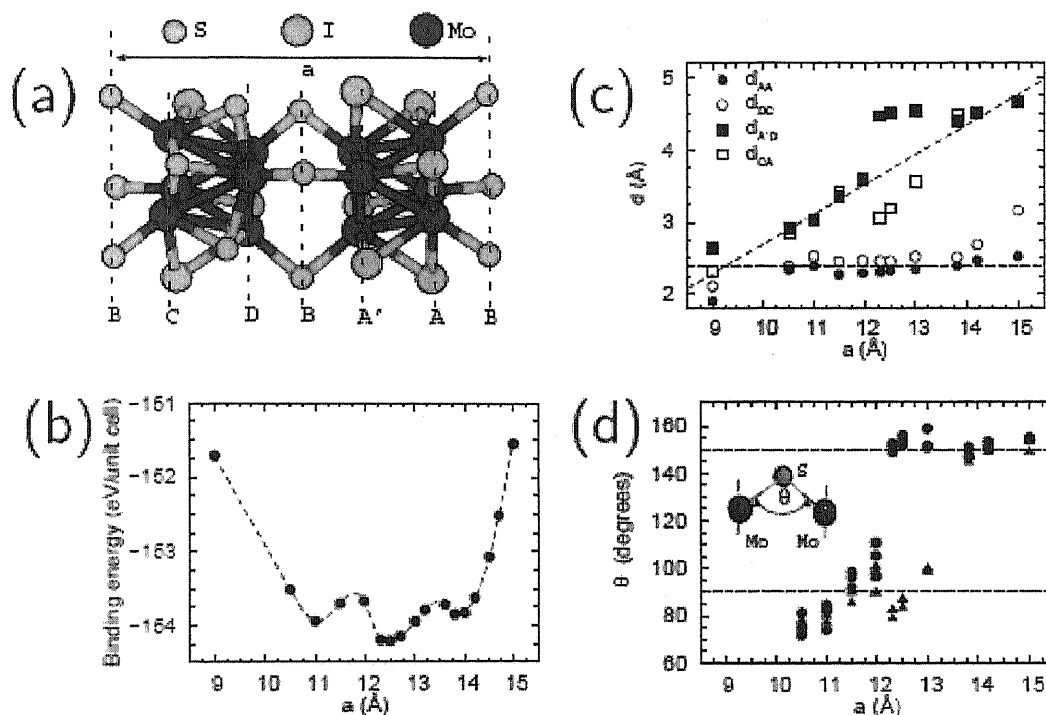


図4 :  $\text{Mo}_{12}\text{S}_9\text{I}_9$  ナノワイヤーの構造とその構造物性。

(5) 物質表面に浮遊する新奇電子状態 (岡田, 白石, 押山, 榎本) 論文[1]

一般に個体中に形成された欠陥は、系の並進対称性をやぶるために、欠陥近傍に局在した、欠陥状態を誘起する事が知られている。例えば、半導体の表面は2次元の欠陥とみなす事ができ、表面局在状態が出現する。一方、これら表面原子列、欠陥近傍に局在した状態とは異なる特徴を持つ表面状態の存在も知られている。グラファイトにおいては、その原子層の外側に広がる $\pi$ 電子分布と、広い層間距離のために、近接層間の中心に原子面と平行に広がった自由電子的状态、すなわちインターレイヤーバンドの存在が示されている。この状態は、グラファイトのみならず、h-BN、モノレイヤーグラファイト、カーボンナノチューブ、h-BN ナノチューブにおいても存在する。このような状態は、これまでは、これらの物質が単原子からなるシート構造を基本にしていることがその起源と考えられていた。

そこで、本研究では、一般の物質の表面においても、同様の状態、すなわち表面原子列の外側に分布し、表面上にあたかも浮遊するような状態が存在しうる事を報告した。種々の物質における表面浮遊状態、floating状態の発現可能性を探る為に、半導体であるシリコンの表面と金属であるAl表面に着目し局所密度近似に基づく電子状態計算を行った。その結果、何れの表面においても、表面原子列から、2ないし3 Å離れた真空領域に分布の極大を持つ非占有の状態が存在する事が明らかになった。さらに、この状態はそれぞれ、Al、Siにおける真空順位より低エネルギー側に出現し、束縛状態として存在し得る事をあきらかにした。さらに、詳細な電子相関の解析、さらにより単純なモデル系の解析から、この状態が表面から真空側に漏れ出した電荷間の多体効果と電荷が誘起する引力ポテンシャルによるものであり、種々の物質において普遍的に存在する、新たな表面状態である事を示した。

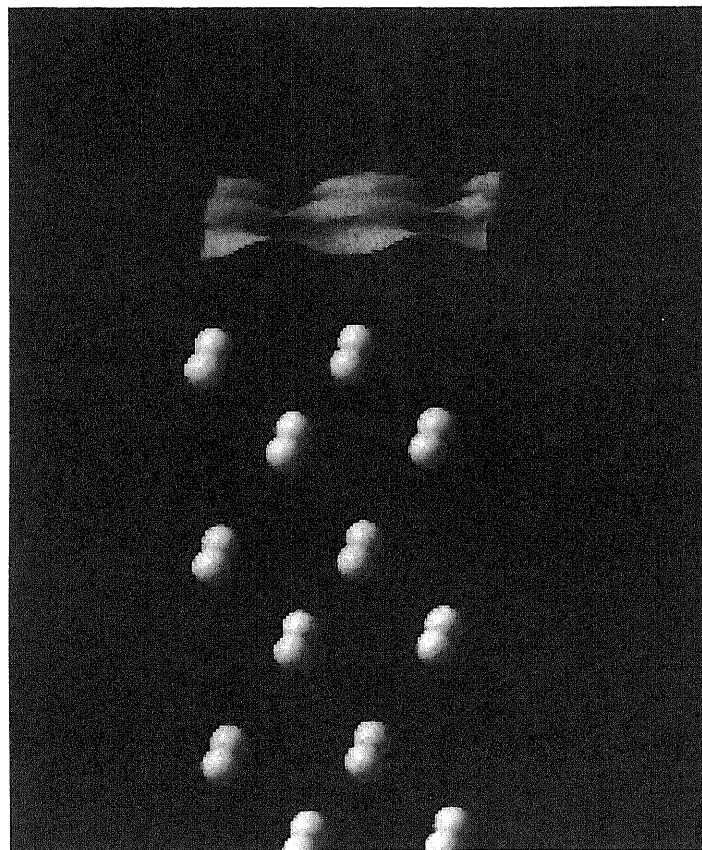


図5 : Al 表面に於ける Floating 状態。表面原子列の上約 2Å に分布の最大が存在する。

#### (6) 炭素ナノチューブ中の欠陥の研究 (Berber、押山) 論文[7]、講演[1]、受賞[1]

炭素ナノチューブはその魅力あふれる物性と形態の特異性により、多くの研究が成されている。しかしながら、その構造的不完全性についての研究はそれほど多くない。直径 4 Å - 9 Å の炭素ナノチューブに対して、単原子空孔、複原子空孔の原子構造、電子状態、スピ

ン構造を密度汎関数法計算によって調べた。その結果、単原子空孔では、いくつかの異なる原子構造が安定であり、それらの間のエネルギー障壁は小さいこと、単原子空孔および複原子空孔いずれの場合にも、周囲の原子緩和によるエネルギー利得は大きく（単原子空孔で 5 eV、複原子空孔で 3–6 eV）、いわば自己修復機能を有すること、単原子空孔、複原子空孔いずれの場合にも、ある構造においてはスピン偏極（高スピン状態）が存在すること、が明らかとなった。この結果は第 23 回半導体中欠陥国際会議で発表され、本研究は、半導体中欠陥の分野のパイオニアである故 James Corbett 教授の業績を記念した Corbett prize（若手最優秀論文賞）を授与された。

#### (7) 炭素ナノチューブ中の水の挙動の研究（栗田、押山） 修士論文[1]

炭素ナノチューブ中の水分子は特異な振る舞いを示すことが実験的に知られている。本研究では炭素ナノチューブ内の氷に着目し、ナノ空間に閉じ込められた H<sub>2</sub>O 固体の安定構造を密度汎関数法により探索した。その結果、H<sub>2</sub>O が多角形を構成し、それがチューブ軸に沿って重なっているような、多角形アイスが安定であること、チューブの径に依存して 5 角形から 8 角形までの形があり得ること、が明らかとなった。本研究成果は、栗田の修士論文として纏められた。

## [2] 半導体及び絶縁体の界面と欠陥の原子レベルの物性とデバイス特性の研究

### (1) Ge/Si 半導体ヘテロ接合での欠陥生成（高井、押山、白石）講演 [21, 22]

Ge はその高いホール移動度のゆえに次世代の PMOS 用のチャンネル材料として注目されている。本研究では、Ge チャンネルを形成する際に避けられない Ge/Si ヘテロ接合に着目し、Si(001)基板上 Ge 薄膜での、界面近傍の原子空孔の構造と電子状態を、密度汎関数法で調べた。その結果、界面平行<110>方向に 4%程度の歪を受けている Ge 薄膜では、単原子空孔周囲の 4Ge 原子の内<110>方向の近接 2 原子同士が、Jahn-Teller 効果により強くペアリング再結合を起こすことを見出した。ペアリング後の再結合ボンド距離は、2.84 Å 程度である。これは Ge バルク中での再結合距離に比べて 17%も短くなっており、完全結晶でのボンド距離より 16%長くなっている。この強い再結合の結果、単原子空孔によるギャップ中の深い準位は消失し、伝導体下端にわずかに準位が出現する可能性があるのみであることがわかった。界面での特異な電子構造である。また複原子空孔、三原子空孔の構造と電子状態も明らかにされ、バルク中原子空孔と異なる振舞いが見出された。

### (2) 界面物理の新概念「一般化された電荷中性点」の構築と金属ゲート材料の選択指針

論文 [19, 31]、講演 [9-11, 14, 20]、新聞発表 [2]

金属／絶縁体界面を含む異種物質界面の研究の歴史は古くから行われている。特に金属とのオーミックコンタクトの実現や半導体ヘテロ接合のバンドオフセットの制御等、技術

的にも重要な問題であったため、科学、技術の両面から盛んに研究が進められてきた。その結果、多くの重要な界面物理の概念が創出されてきた。中でも「金属誘起ギャップ準位 (MIGS)」と「電荷中性点 (charge neutrality level)」の概念は極めて重要な概念である。なぜなら、これらの概念を基に金属/半導体界面の有効仕事関数や半導体ヘテロ接合のバンドオフセット値等に極めて有益な示唆を与えることができるからである。「金属誘起ギャップ準位 (MIGS)」は普遍的な概念であるが、「電荷中性点 (charge neutrality level)」の概念は、「2つのバルクが接している界面」という前提のもとに構築された概念であり、その普遍性には問題がある。

本研究ではまず、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が前提としている2つの事実が金属/高誘電率絶縁膜界面で成立しているか否かを第一原理計算で検討した。従来の「Charge Neutrality Level」の概念の前提は以下の2つのである。(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数が絶縁体側に深く染み込む。(2) 金属の状態密度はほぼ一定である。我々は、まず金属/HfO<sub>2</sub>界面の金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長を第一原理計算で考察した。その結果、染み込み長はわずか1-2原子層であることが判明した。つまり、従来の「Charge Neutrality Level」の概念導出の第一の仮定は成立していないわけである。さらに、Au バンド構造は非常に特徴的であることが知られている。フェルミレベルの少し下方に非常にバンド幅が狭いdバンドが密に存在するため、Au の占有状態密度は非占有状態に状態密度に比べて遥かに大きい。すなわち、金属の状態密度がほぼ一定であるという第2の仮定も崩れていることが判明した。このように2つの重要な前提が崩れている以上、従来の「Charge Neutrality Level」の概念は金属/高誘電率絶縁膜界面の解析には適用してはいけないことになる。言い換えると、金属/高誘電率絶縁膜界面をよく近似する新しい界面理論の枠組みを作る必要があることが第一原理量子論による詳細な解析によって明らかになった。

我々は、(1) 金属誘起ギャップ準位の波動関数の染み込み長がわずか1-2原子層であるという事実と、(2) 高誘電率絶縁膜は通常イオン結晶性が強く、伝導帯の波動関数はカチオンの波動関数で、価電子帯の波動関数はアニオンの波動関数でほぼ近似できるという事実、の2つの事実を考慮し、界面ダイポールの値を界面近傍における波動関数の混成からくるダイポールで近似し、界面物理の新しい概念、「Generalized Charge Neutrality Level」( $\phi$  (GCNL)) を提案した。その結果、 $\phi$  (GCNL) は以下の近似式で与えられることがわかった。

$$\phi(\text{GCNL}) = E_{VB} + \left( E_g D_{\text{unocc}} N_O |t_{m-O}|^2 \right) / \left( D_{\text{unocc}} N_O |t_{m-O}|^2 + D_{\text{occ}} N_M |t_{m-M}|^2 \right)$$

この表式の特徴は、従来の「Charge Neutrality Level」の概念が絶縁体のバンド構造のみで決定されたのに対し、「Generalized Charge Neutrality Level」は金属のバンド構造と界面の構造にも敏感であることがわかる。上記の表式は、金属の占有及び非占有の状態密度  $D_{\text{occ}}$  と  $D_{\text{unocc}}$ 、及び金属と界面を通して相互作用できる酸素及び金属の軌道の数  $N_O$  と  $N_M$



を含んでいるからである。金属のバンド構造は多くのバルク金属に対しては既知である。従って「Generalized Charge Neutrality Level」を決定するには、界面の構造を知る必要がある。そこで、我々はラフに界面構造を予測するために、ゲート金属と酸素の反応性に注目した。高誘電率絶縁膜 ( $\text{MO}_x$ ) はイオン結晶であるため、成長表面は基本的には電荷中性面となっていると考えられる。そこに Al のように酸素との反応性の強い金属電極を蒸着すると、金属は主に酸素と結合を形成し、 $\text{m-O-M}$  のような界面構造となると考えられる。ところが、酸素との反応性の低い Au のような金属電極の場合は酸素とも金属酸化物中の金属元素 ( $\text{M}$ ) ととも結合を形成すると考えられ、界面構造は  $\text{m-O-M}$  と  $\text{m-M}$  ボンドを両方有したものになると考えられる。第一原理計算の結果も上述の界面構造を再現した。

上述の界面構造を仮定すると、Al の「Generalized Charge Neutrality Level」は高エネルギー側に位置するのに対し、Au の「Generalized Charge Neutrality Level」は極めて低

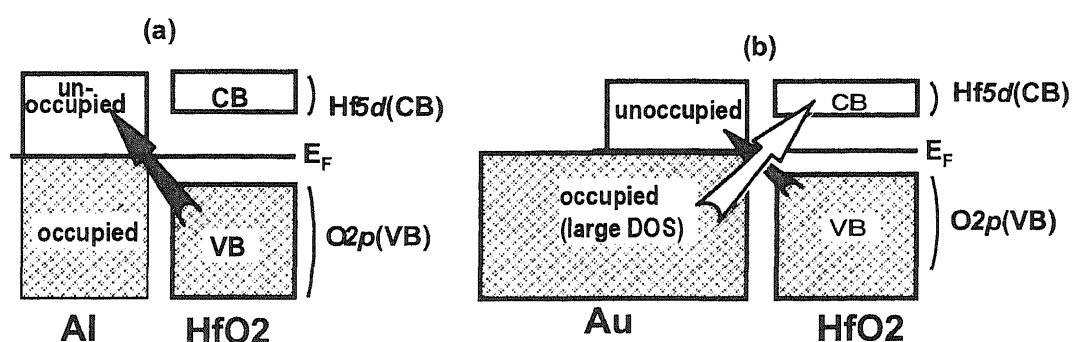


図6: Al と Au と高誘電率絶縁膜の界面における電荷移動のメカニズムの模式図。(a)Al/HfO<sub>2</sub> 界面。(b)Au/HfO 界面。

エネルギー側に位置する。この物理的起源を模式的に表したのが図6である。Al の場合には界面の構造は主に Al-O-M であるため、界面の電荷移動に寄与する界面混成は Al の非占有状態と O 起因の価電子帯の間の混成である。この混成は高誘電率絶縁膜側から Al 電極側への電荷移動を促進し、ホールのショットキーバリア高さを増加させる。これに対し、Au の場合には、Au-O-M と Au-M という 2 種類のボンドが混在する界面構造をとっていると考えられる。ここで効いてくるのが Au の状態密度の特徴である。Au の占有状態の状態密度は非占有状態の状態密度に比べて極めて大きい。その結果、Au の非占有状態と O 起因の価電子帯との混成による界面電荷移動に比べて、Au の占有状態とカチオンの伝導帯との混成による界面移動の方が圧倒的に大きくなる。その結果、Au から高誘電率絶縁膜への電荷移動が起こり、元来低い Au のホールのショットキーバリア高さはさらに低くなるわけである。現実に XPS 実験による界面ダイポールの方向は我々の予言通りであった。Au のショットキーバリアの振る舞いは、従来の「Charge Neutrality Level」では説明不能であるが、これは Au の特異なバンド構造等を考慮できない枠組みだからである。それに対して、我々が新

たに構築した「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、金属のバンド構造や界面構造の情報も取り込むことができる。さらに、「Generalized Charge Neutrality Level」の概念は、基本的に殆どの金属/高誘電率絶縁膜界面の有効仕事関数の解析に有効であるとともに、pMOS及びMOS用のゲート金属の設計指針も明確に示すことができる。nMOS用のゲート金属には、界面構造が  $m-0-M$  となるような金属が有効であるのに対し、pMOS用のゲート金属には、酸素との反応性が低いと同時に占有状態の状態密度が非占有状態の状態密度に比べて極めて大きな金属が望ましい。

### [3] ソフトマテリアルの機能・物性の原子・電子レベルでの解明

#### (1) タンパク質・リガンド分子・溶媒水分子による特異的な相互作用機構の予測・解析技術の開発 (萩原, 後藤, 館野) 修士論文「後藤ゆかり (日大文理)」

生命現象の根幹は、様々な生体分子間の相互作用にあり、特にタンパク質が担う生物機能は、それが特異的に結合する相手分子(リガンド)との相互作用によって規定される。したがって、リガンドを特定することは、そのタンパク質の未知の機能の予測に直結する。近年、構造ゲノミクスの飛躍的な進展により、生物機能の詳細な解明を待たずに、タンパク質の立体構造が先行して明らかになるケースも増大している。そこで我々の研究室では、立体構造を基礎に、そうした生物機能が未知のタンパク質について、機能予測を正確に行うための解析技術の開発を進めている。

こうした機能未知のタンパク質の立体構造を元に、その生物機能を予測するための基本は、タンパク質と様々な生体分子(リガンド)との間のドッキング・シミュレーション技術にある。ところが、タンパク質・リガンド複合体の形成時には、これら両分子のみならず、それらの中に溶媒水分子が入り込んで、特異的な結合に重要な寄与を果たす場合も多いことは広く知られている。しかし、既存のドッキング計算手法のほとんどは、溶媒水分子の役割を露わに導入することができないため、タンパク質・リガンド間の特異的な相互作用を正確に予測することができない場合が非常に多い(図7)。実際、計算手法においてかなりの改善を行っても、タンパク質・リガンドのドッキングがうまくいかない場合に、例えば結晶水を入れて既存のプログラムを使用

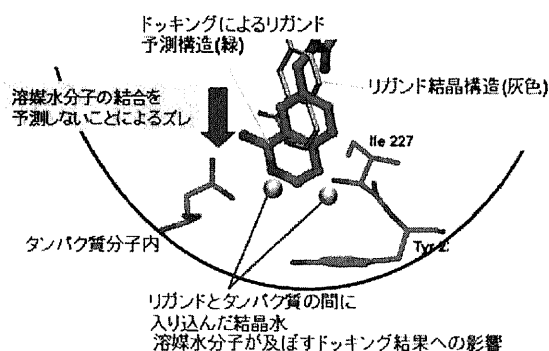


図7: タンパク質・リガンドのドッキング計算手法に溶媒水分子が露わに考慮されていない場合(従来法)には、それらの間の水素結合ネットワークや溶媒水分子の体積の効果を考慮することができないため、誤った相互作用機序を与えることが非常に多い。

すると、途端にドッキングの計算結果が改善することも見られる。

しかしこうした試みが可能なのは、結晶水の位置が既にわかっている場合であり、計算プログラムの評価には使えるが、実際のタンパク質の機能予測や分子設計などにおいて、複合体の結晶構造（答え）の情報がない一般の場合には、既存のドッキング・プログラムでは到底対処できないのが現状である。

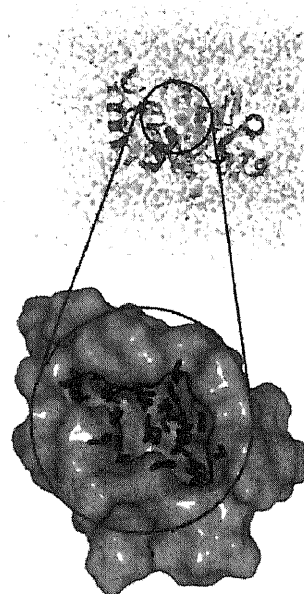
このように、従来のタンパク質およびリガンドのドッキング計算法では、溶媒水分子の存在を露わに考慮することなく、さらには、それらの分子の有するダイナミクスもまた、計算アルゴリズムに含まれていない場合がほとんどある。ましてや、溶媒水分子を露わに導入し、なおかつ分子のダイナミクスを正確に取り入れた計算法は、これまでに存在しない。そこで我々は、これらふたつの要因を両方とも正確かつ露わに考慮した、タンパク質とリガンドのドッキング計算法の新しいストラテジを開発し、分子ダイナミクスに基づくタンパク質・リガンド・溶媒水分子間のドッキング予測解析技術の開発を進めた。その計算法は、以下の3ステップよりなる：

- ① 結合サイトの同定と結合様式の解析（タンパク質とリガンドとの大まかなドッキング）
- ② 得られた複合体の立体構造の精密化（第一原理・量子力学計算：HF法+MP2など）
- ③ 溶媒水分子の結合位置の同定と動力的な結合様式の解析

このうち本項目では、上記の③について記し、①については次項で述べる。②は、現在さらに開発が進行中の部分であり、来年度以降の成果として期待されている。

③の開発を目指して、ロイシル tRNA 合成酵素（LeuRS）と阻害剤（リガンド）との結晶構造を例に、そのひとつのドメイン（CP1 domain）内の機能活性部位と、基質および溶媒水分子との特異的な相互作用機構を以下のように解析した（図8）。

まず、タンパク質と溶媒との間のダイナミクスを原子解像度で追跡する。そのために、分子動力学（MD）シミュレーションを次のように実行する。すなわち、タンパク質単体に対してその周囲に水分子を十分に配置し、高精度のMD計算を行って（～20 ps）、溶



リガンド結合部位に入り込んだ溶媒水分子

図8：タンパク質単体に対して、その周囲に十分な溶媒水分子を露わに配置して、高精度の分子動力学（MD）シミュレーションを実行する。これによって、その活性部位近傍のポケット内部に水分子を十分に配向させる。

媒水分子の構造をタンパク質構造に対して緩和させる。これにより同時に、タンパク質の活性部位ポケット構造の内部に、溶媒水分子を十分に配向させることができる(図8)。

次にこの系に対してリガンドをドッキングさせるが、その際、リガンド分子のハミルトニアンのみを以下のように変更して、MD計算を開始する。すなわち、リガンドを構成する原子群の van der Waals 相互作用と静電相互作用項(以上をまとめて non-bonded interactions とよぶ)に対して、スケーリング・ファクタ $\lambda$ をかけて、当初は、 $\lambda=0$ により MD を開始する。その後、次第に $\lambda$ を増大させ、約 10 ps の間に 1 に到達させる。これによって、当初はリガンドの存在しない系から出発し、次第にその体積と電荷とを与えることになる。すなわち、体積 0 のリガンド分子から計算を開始し、 $\lambda$ を 0 から 1 へと変化させることによって、次第にその体積(および電荷)を本来の値へと変化させていくのが、この計算手法のポイントである。言い換えれば、リガンドの原子半径および電荷を徐々に大きくすることにより、その過程の中でタンパク質・リガンドおよび溶媒水分子との間の特異的な相互作用を予測・同定するものである。

本研究では、この計算手法を FSDD (Fully Solvated Dynamical Docking Method of Protein and Ligand) と名づけた。現在までに、LeuRS およびリガンド複合体の系を例にしてこの計算手法を開発し、さらに数種類のタンパク質・リガンド複合体に対して応用した。その結果、結晶構造におけるタンパク質・リガンド・溶媒水分子相互作用を極めて良く再現することが明らかになった。今後、計算アルゴリズムのさらなる精密化と高精度化をはかることによって、より汎用性のある手法へと発展させ、タンパク質・リガンド・溶媒水分子の間の相互作用機構を、それらの分子ダイナミクスに基づいて正確に予測することの可能な、世界ではじめての予測・解析手法へと発展させる予定にある。

## (2) リガンド・タンパク質のドッキング・シミュレーションにおける評価関数の開発とドラッグデザインへの応用 (仲田, 杉野, 後藤, 館野)「後藤ゆかり(日大文理)」

前述のように、タンパク質・リガンド複合体の立体構造を予測するための技術は、分子設計への応用はもとより、基礎科学分野においても極めて重要な役割を有している。近年、生命科学における解析手法や創薬における研究手法は大きく変化しつつある。疾病に対する分子機構の詳細な解明や、ゲノム科学的手法を駆使した疾病原因遺伝子およびその産物の系統的な同定が飛躍的に進んだことに加えて、構造ゲノミクスによるターゲット分子群の系統的な立体構造決定など、生体分子情報の蓄積や創薬の基盤となる解析手法などが大きく進展し、生命科学全般に対するそれらの影響は極めて大きい。今後はさらに、ターゲット分子の立体構造に基づいたより論理的で合理的かつ効率的な創薬手法などの開発が、生命科学・医薬科学などにおいて一層重要な役割を担うことは必至である。

こうした分子間ドッキング計算アルゴリズムの開発は、1980年代初頭から研究され、現在ではコンピュータの飛躍的な高速化に伴い、それらを実装したソフトウェアが一般に広く利用されている。しかし、それらのアルゴリズムが予測した複合体構造の中には、その

実験構造とはまったく異なるものが評価スコアの上位を占めたり、逆に実験構造に近い複合体構造が、評価スコアの下位に位置するなど、真の正解を導くためにいまだ数多くの問題を抱えているのが実情である。

そのため、たとえ既存のプログラムを用いてドッキング・シミュレーションを行ったとしても、それで正解が直ちに得られるわけではなく、得られた多くの予測構造の中から、どのようにしてより正しい複合体構造を評価・同定すべきかが、現在、大変重要な研究課題となっている。そこで本研究では、複合体構造を正確に評価するための汎関数を新たに開発し、このスコアを用いてより精密かつ効率的に正解に近い複合体構造を見出す手法を確立するために研究を進めた。またその評価方法を踏まえて、タンパク質・リガンド複合体の立体構造が未知である系に対して、我々が開発した分子設計技術を実際に応用し、特異性の高いリガンドの分子設計にも挑戦した。

本研究では、既存の分子間ドッキング計算プログラムの一例として、MOE (Molecular Operating Environment: CCG 社) 上で開発されたドッキング・プログラム ASEDock (β版) ((株) 菱化システム) を用いて、その評価および改善を進めた。MOE および ASEDock は、それらのソースコードが一般に公開されており、自由に改変することができるため、計算手法の開発やその評価法の開発には便利である。またここで開発した技術は、前述の計算手法 FSDD の初期構造を与えるために応用することができる。すなわち、以下に述べる ASEDock の改良・発展版によって、まずは大まかなドッキング計算を行い、続いてその結果を元に FSDD によって高精度な解析を実行する。これらふたつの技術を連続的に接続させることによって、世界的に見てもはじめてといえる高度なレベルで、精密な分子間ドッキング計算手法が可能になる。

まず、上記の既存プログラムを用いて、ドッキング計算における様々なパラメータのうち、どのような要因が結果に影響を与えるかについて解析した。これを元に、計算手法を根本的に改善する方向性を探る。その結果、計算精度に対して特に重要な要因は、リガンド分子に対して発生させる異なる立体構造の個数、すなわち、「リガンドのコンフォメーション数」と、それらを「タンパク質分子上に配置させる仕方(個数)」であることが明らかになった。結局のところ、これらふたつの個数の積によって定義される「サンプリング空間」の大小が、結果の良し悪しを決定付けることが明らかになった(他方で、静電相互作用の計算範囲を拡張するなどの改変は、ドッキングの結果にはほとんど影響しないことも明らかになった)。

実際、プログラムの初期設定に対して、サンプリング空間を 10 倍に拡張した場合には、計算精度の著しい向上が見られた。そこで本研究では、こうしたサンプリング数の拡張を行った上で(探索空間内のすべての場所を探す)、さらにより計算精度を向上させるために、得られた複合体候補を一つ残らず評価へ回すこととした。これによって、元のプログラムに見られるように途中で安易に候補数を減少させるなどの処理は、予測精度を落とす結果となることがわかった。こうした処理に伴う計算量の増大は、ドッキング計算とは別個に

評価を行うなどして回避することが可能である。さらには、並列分散処理などによって高効率に処理する情報システム的设计・開発を行うことによって、その計算効率を大きく改善することが可能とする指針も得た。

ドッキング計算法においては、このようにサンプリング空間を拡大することの重要性（すべての探索空間を残らず探すことが不可欠である）が明らかになったが、この場合には、同時に多くの誤った複合体構造もまた出現することになる。したがって次に、それらの膨大な複合体構造の候補の中から、正解により近いものをどのようにして合理的に選択するかが重要である。そこで本研究ではさらに、そうした複合体構造（候補）を正確に評価するための汎関数の開発を進めた。

もしも通常のエネルギー関数を評価に用いた場合には、正解のみが低いエネルギー値を有するとは限らないばかりか、逆に正解から遠い複合体構造が、低いエネルギー値をもつことも極めて多い（図9(a)）。そこで、タンパク質・リガンド複合体の自由エネルギーを算出し（GB/SA法による）、その値と実験構造との誤差を評価したところ、右中図のように改善が見られた。すなわち、自由エネルギーの最小となる複合体構造が、もっとも実験構造との誤差が小さい。

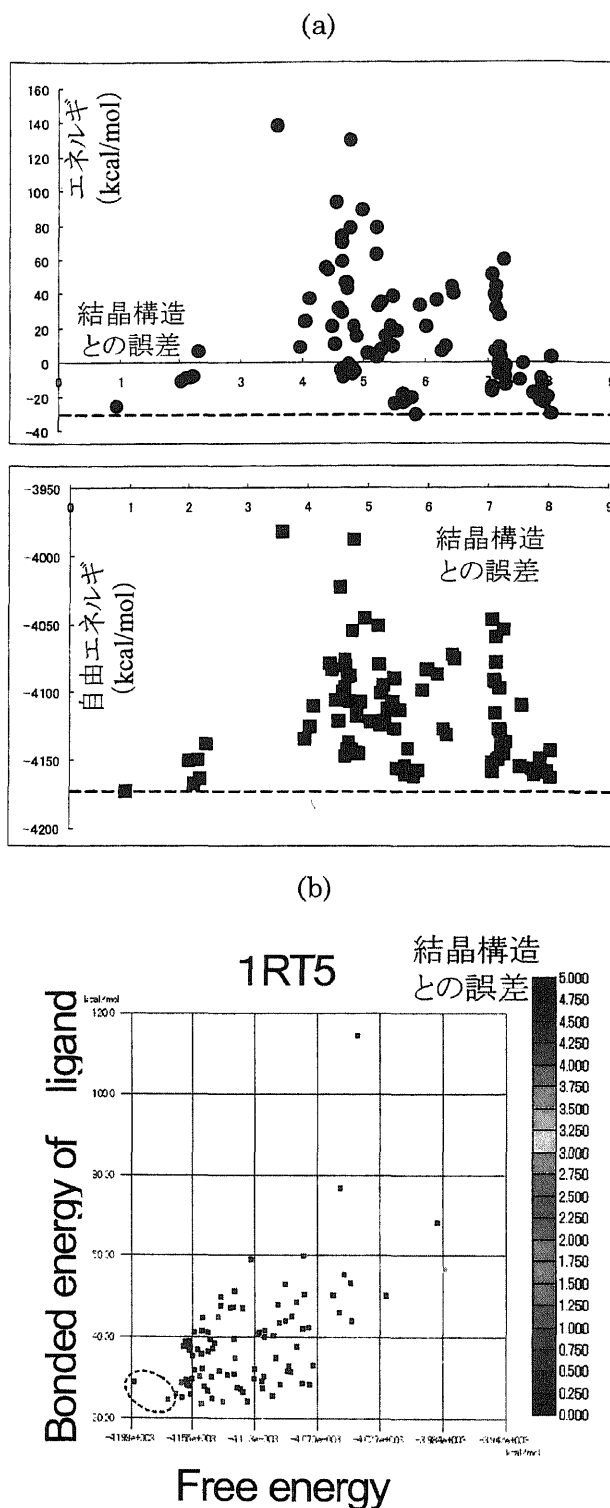


図9：新しいドッキング法による自由エネルギー分布

ところが、この自由エネルギーによる評価法もまた万能ではなく、本研究ではさらに、リガンド分子内部の結合性エネルギー (bonded energy) を評価軸として加えた。これは以下の理由による。すなわち、「タンパク質・リガンド間の相互作用によるエネルギー利得」を多く稼ぐ複合体の場合には、逆に「リガンド分子内の結合性エネルギー」が増大する傾向がある。そのため、これはそうした複合体候補を除去することを目的としたものである。こうして、「自由エネルギー」および「リガンド分子内の結合性エネルギー」のふたつの評価軸を用いて複合体構造を評価すると、図9(b)のように、さらに良好な結果の得られることが明らかになった。

さらにこれに加えて本研究では、複合体構造の評価に万全を期すために、ASA (accessible surface area) を第3の評価軸として新たに導入した。これにより、複合体構造の評価が飛躍的に改善され、その結果、上記のいずれの汎関数を用いても良好な結果の得られなかった系においても、ASA・自由エネルギー・リガンド分子内結合性エネルギーの3者を同時に評価軸として用いた場合には、著しい改善の見られることが明らかになった。

従来は、ドッキング計算の結果から正解により近い複合体構造を選択するためのスコアとして、優れたものがまったく見当たらないのが実情であったが、本研究においてはじめて、評価軸としてどのような量を用いれば改善するか、またそれぞれの評価軸がどのような役割を有するのかについても明らかになった。今後は、多変量解析技術などを応用することにより、これら3つの評価軸を統合したスコアリング法を開発し、正解に近い複合体構造を自動的に見出すことの可能な評価解析システムの開発を進める予定にある。さらに現在、これらの評価汎関数を現実の分子設計において用いており、その応用の手法についても詳細を検討している。

### (3) DNA とタンパク質の特異的な相互作用機構の予測解析手法の開発とその応用

(山崎 (産総研), 館野) 論文[35,36]

一般に生体システム内においては、外界 (細胞外) からの刺激情報などが、多段階かつ複雑な伝達経路によって遺伝子 (DNA) まで伝達され (シグナル伝達系)、その結果、システム (細胞) の応答が導かれることによって、システム (細胞) 自体の運命が決定されていく。こうした分子機構に異常が生じると、例えば、シグナルが来ていないにも関わらず増殖を続けるなどの状態に至り、これはガン化に対応する。この際、DNA・タンパク質 (転写因子) の分子認識は、システム (細胞) の運命を最終段で決定付ける極めて重要な機構である。そのため、その相互作用機構を理論的に予測・解析するための技術開発が、生命科学関連領域の基礎・応用両面から切望されている。

そこで、前年度までに開発・応用した分子間ドッキング・スキームを、本年度はさらに発展させることによって、動物が有する免疫系および植物が有するホルモン応答系の、ふたつのまったく異なる生物機能に対しても応用した。さらには、それらの予測結果を、NMR分光法などの分光学的な実験によって検証する試みも進めた。その結果いずれの場合にも、

理論の予測結果と実験結果とが極めてよく一致することを見出した。

このように本予測スキームの応用は、広く一般に DNA・タンパク質複合体の相互作用機構の解析に非常に有効であることが示された。今後、さらに組織的で広範な応用へ接続する予定にある。

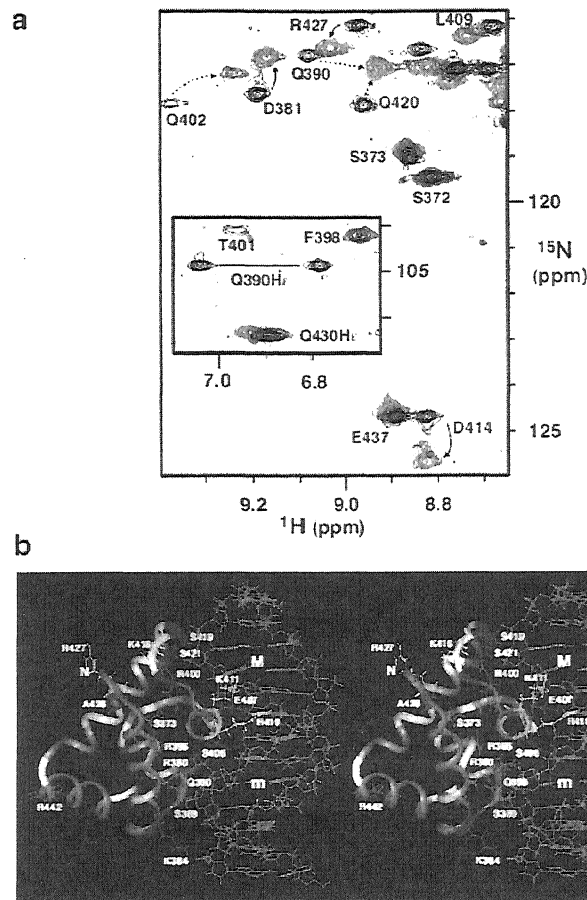


図 10 : 理論的に予測された、タンパク質 (SATB1) と DNA との特異的な相互作用による分子認識機構 ((b) : ステレオ図)。この計算結果は、NMR 分光法 (chemical-shift perturbation 法) による実験により証明された。

**(4) DNA 分子と電子との加速器内衝突による励起電子放出機構の研究 (田辺(高エネ研), 館野) 論文[33,34]**

近年、様々な分子に対して、加速器内で電子を衝突させ、その際に生じる励起電子の物理量を解析する実験が精力的に行われるようになってきた。本研究では、DNA 分子と電子とを加速器内で衝突させることにより、励起電子が放出される閾値を測定し、その値と DNA の鎖長との相関を解析した。

その結果、DNA 分子における「表面プラズモン共鳴」現象を仮定すると、実験結果が理



論的によく説明できることを見出した。今後、DNA 分子の有する励起状態の電子構造をより詳細に解析するなどの応用が強く期待される。

**(5) チトクローム酸化酵素におけるプロトン移動機構の原子レベルでの解明** (神谷、ボエロ、白石、押山) 論文[37]、講演[27-30]、博士論文[1]

タンパク質内プロトン移動は生命活動の素過程の一つであり、これまでその移動機構は、側鎖および水分子間に形成された水素結合を介するプロトンのホッピングであると理解されてきた。すなわち、タンパク質内部における移動経路の同定には水素結合ネットワークの探索が基本となる。しかしながら、呼吸鎖の末端酸化酵素であるチトクローム酸化酵素においては、このような水素結合ネットワークに加え、ペプチド結合を含むネットワークが存在しており、このネットワークを介したプロトン移動の可能性が示唆されている(図11)。従って、このネットワークに対しては、新規機能ユニットと予想されるペプチド結合部位におけるプロトン移動の素過程の研究が必要不可欠である。また、このような新規プロトン移動機構の研究は、他のタンパク質におけるプロトン移動経路同定の際の新たな指針を与えることも期待され、非常に意義深い。以上の背景を踏まえ、本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて、ペプチド結合を介したプロトン

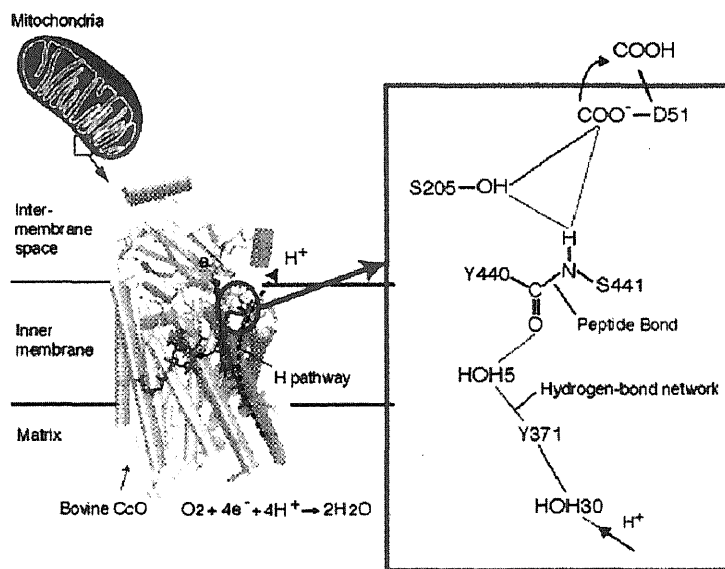


図11：チトクローム酸化酵素において示唆されているプロトン移動経路。図は完全酸化型ウシ心筋チトクローム酸化酵素の X 線構造 (PDBid; 1V54) であり、紫色の部分はこの酵素の酸化還元部位を、緑色の部分は Try440 から Asp442 までのアミノ酸残基および Asp51 をそれぞれ表す。

移動の機構解明を行った。

本研究ではペプチドグループにおけるケト-エノール互変異性化に注目した。エノール形

ペプチドグループはケト形ペプチドグループの構造異性体であり、その互変異性化はペプチド結合を介したプロトン移動を伴う。本研究では、直鎖状ポリグリシンおよびチトクロム酸化酵素をとりあげ、それぞれの環境におけるペプチドグループのケト-エノール互変異性化に対し、原子拡散経路探索法の一つである制限付き構造最適化法、および第一原理分子力学に基づくメタダイナミクスの手法を用いて、その反応経路を探索した。チトクロム酸化酵素の計算の際には、その立体構造がX線結晶構造解析により決定されていることから、部位特異的アミノ酸置換によりプロトン移動への関与が示唆されている部分を切り出し、構造モデルとした。

ポリグリシンに対する計算の結果、エノール形ペプチドグループはケト形ペプチドグループより不安定であり、その互変異性化にはペプチドグループのシス-トランス異性化を伴うことが明らかになった(図12)。その際、遷移状態としてペプチドグループで形成される4員環構造が実現することが明らかになった(図12(e))。

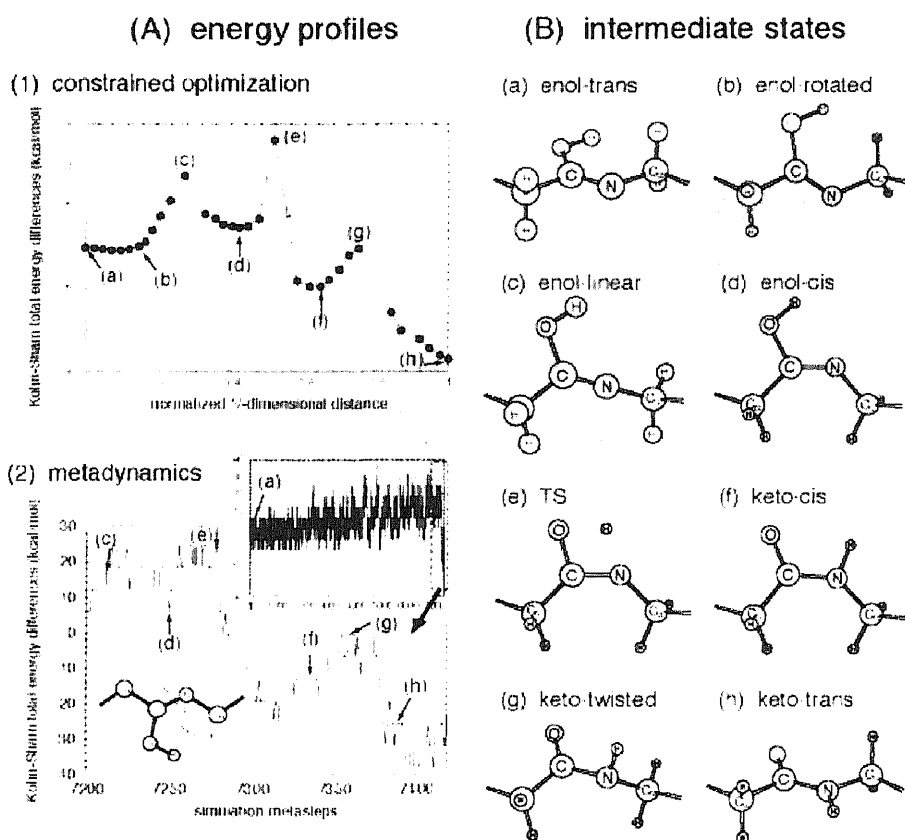


図12: ポリグリシン内ペプチドグループのケト-エノール互変異性化におけるシス-トランス異性化を伴う反応経路。(A-1) constrained optimization の手法により計算されたKohn-Sham エネルギープロファイル。(A-2) metadynamics 法により計算された

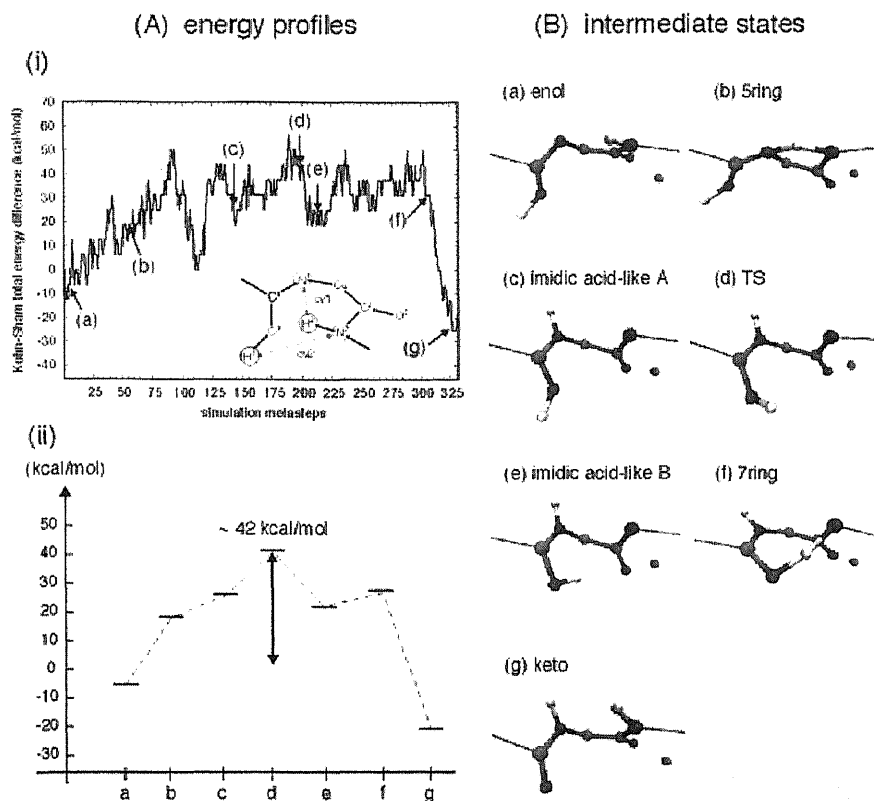


図 1 3 : チトクロム酸化酵素内ペプチドグループ (Tyr440-Ser441 および Ser441-Asp442 の間のペプチドグループ) のケト-エノール 互変異性化における間接移動経路。(A-i) metadynamics 法により計算された Kohn-Sham エネルギープロファイル。エネルギーの原点には、始状態近傍の探索により得られた構造に対する Kohn-Sham エネルギーの平均値を用いた。左下の挿入図には計算に用いた collective variable を示す。(A-ii) 平均 Kohn-Sham エネルギープロファイル。各構造に対する値は、原子座標の root mean square displacement が  $0.2 \text{ \AA}$  (a, c, e, g)あるいは  $0.1 \text{ \AA}$  (b, d, f)以下である構造に対する Kohn-Sham エネルギーの平均値である。各ラベルに対応する原子構造を右パネルに示す。(B) 反応経路におけるペプチドグループの中間状態。緑、白、赤、青およびオレンジ色はそれぞれ炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子およびナトリウム原子を表す。

チトクロム酸化酵素に対する計算の結果、この環境下でのケト-エノール互変異性化においては、一つのペプチドグループ内をプロトンが拡散する直接的な移動経路に比べ、隣接ペプチドグループを介した間接プロトン移動経路の方がより支配的であることが明らかになった (図 1 3)。その安定化因子として、主鎖の生理的なターン構造、その構造近傍に配位する金属イオンおよび主鎖の柔軟性が見出された。

これらの結果は、ペプチド結合を介したプロトン移動はいくつかの生理的な条件下で発

現可能な酵素触媒反応の一つであることを示唆する。これらの知見を 基に、本研究ではケト-エノール互変異性化におけるペプチド結合を介したプロトン移動の新規機構を提案する (図 1 4)。

本研究は神谷の博士論文として纏められた。

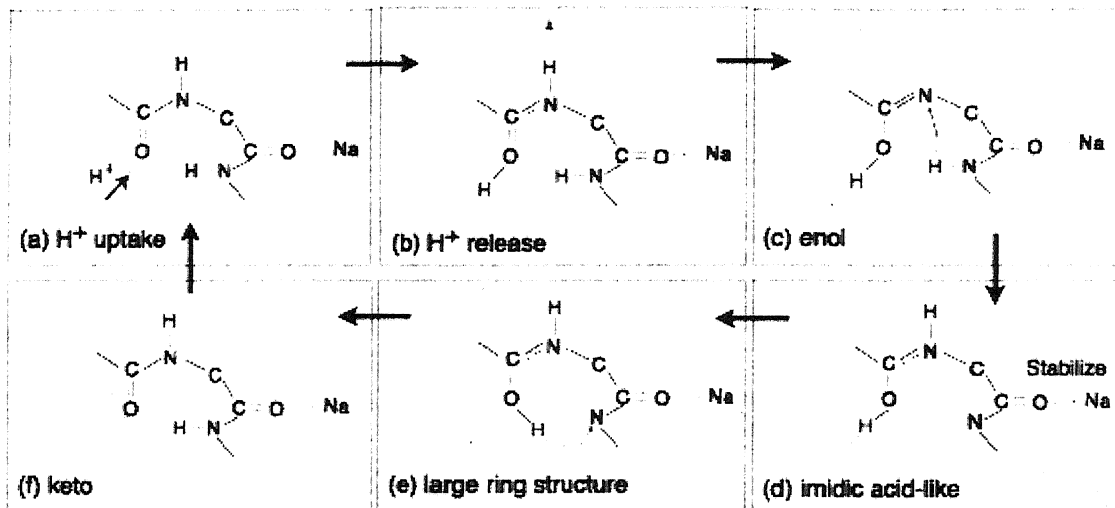


図 1 4 : ケト-エノール互変異性化におけるペプチド結合を介した新規プロトン移動機構の模式図。

#### (6) チトクローム酸化酵素における Heme a の電子状態の研究 (山本、神谷、白石、押山) 修士論文[2]

チトクローム酸化酵素での酸化還元反応に伴う Heme a 付近の電子状態変化に着目し、第一原理計算によってその物理的起源を考察した。その結果、 $d$ 電子は周囲の原子の  $p$ 電子と強く交わり合うこと、その交わり合いは酸化状態と還元状態で異なり、そのために酸化還元反応により電子密度分布が特異な変化を示すこと、還元状態においては電子はポルフィリン環全体に広がるため Heme a は電子移動を媒介するには適した性質を有していることを明らかにした。本研究は山本の修士論文として纏められた。

### [4] 新しい計算手法の開発

#### (1) 反応を加速する計算手法、メタダイナミクス法の開発 (ボエロ) 論文[38-41]

化学反応を人工的に加速し、長時間反応の原子レベルでの解析を可能とする手法、メタダイナミクス法を開発を行った。こうして開発したメタダイナミクス法を第一原理分子動力学法のプログラムにインプリメントし、生体物質 (RNA、DNA) の反応、シリコン

ナノ構造の電子励起による生成機構に適用した。

**(2) 実空間法に大規模第一原理電子状態計算コードの開発と Si 中複空孔欠陥構造の研究** (岩田、押山) 論文 [43]、講演 [33]

近年、生体分子やナノ構造体といった、原子数で数百以上からなる系に大きな関心が高められるようになり、それに応じて、これまで比較的小さい系で、物性の定量的記述に成功を収めてきた密度汎関数法に基づく第一原理計算手法をこれら大規模系に適用し、原子・電子構造の定量的記述、あるいは新奇物性の機能予測を行うという動きが活発化している。我々は、実空間有限差分法およびノルム保存擬ポテンシャル法による第一原理電子状態計算コードの開発を行い、さらに実空間法の特性を活かした並列計算コードの開発も同時に行い、これによって現在1000原子の系の実際的な計算を実現している。今後さらに計算資源の有効利用をはかり、10000原子系への適用を目指している。

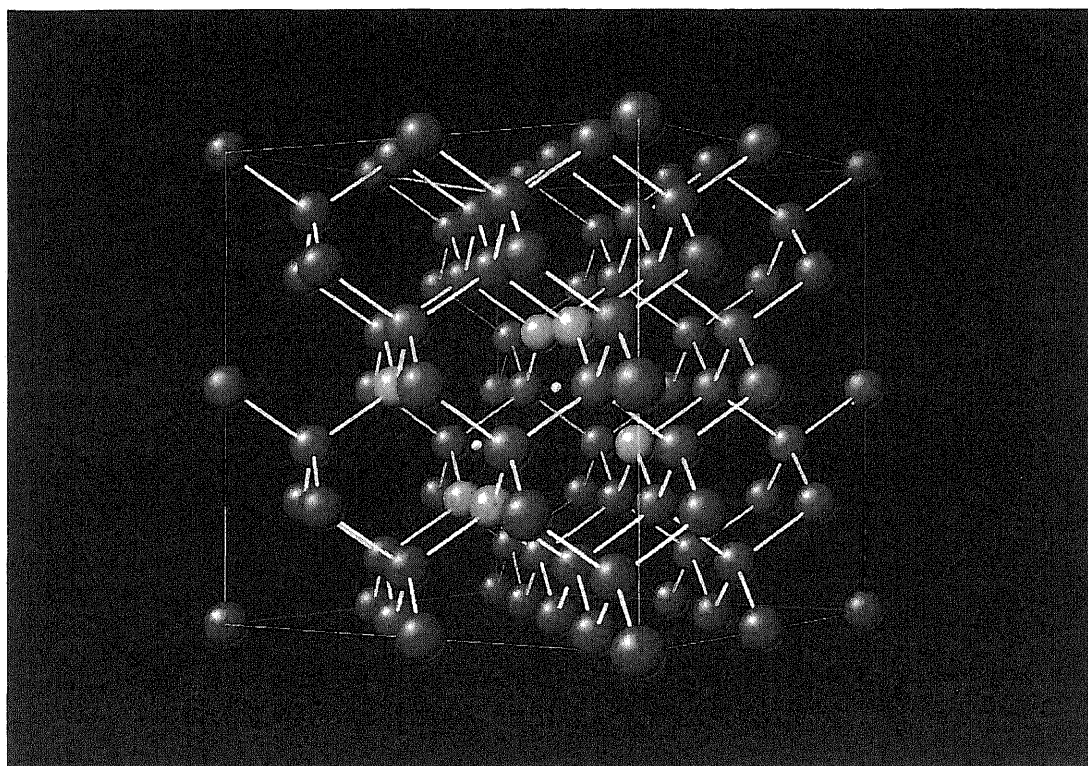


図 1 5 : 計算によって得られた、Si の di-vacancy の構造。

17年度は、開発した手法をSi中複空孔欠陥の構造の計算に適用した。Si中複空孔欠陥の構造に関しては、実験から推測されたラージペアリング型構造と後に理論的に予測されたレゾナントボンド型構造という二つの可能な形態があり、-1価に帯電している場合、そのどちらが現実の基底状態の構造であるかは長い間論争となっていた。また第一原理計算においても、216原子程度のユニットセルを用いたスーパーセル計算ではレゾナントボン

ド型、1000原子程度のセルから構造変化に大きく寄与すると思われる部分のみを切り出したクラスターモデルではラージペアリング型、と二つの異なる結果が報告されている。

そこで我々は上記の論争に決着をつけるべく、1000原子程度までユニットセルのサイズを大きくしていくことで、レゾナントバンド構造からラージペアリング構造になるかどうかを調べた。512原子から1000原子までモデルサイズを大きくしても、複空孔欠陥の構造にはそれ以上大きな変化は見られず、結果的にレゾナントバンド型となることが明らかとなった(図15)。

### (3) ナノスケール伝導特性の計算手法開発 (藤本) 論文[45, 46]、講演[34]

ナノスケール構造体の電子輸送特性を知ることは、基礎科学的にも、電子デバイスへの応用への観点からも重要である。本研究では、量子力学的なアプローチによりナノ物質の電子輸送特性を計算するための手法の開発を行ってきた。ここでは、これまでに開発した計算手法を、ノルム保存型擬ポテンシャルを取り扱えるように拡張した。また、金属原子細線の電子輸送特性計算の計算を行い、電極での電子状態が電子の透過率に大きく影響することを示した。

### (4) ナノスケール系でのキャパシタンス計算法の開発 (内田) 論文[47, 48]、講演[35-42]、受賞[2]

ナノスケール系において電気容量(キャパシタンス)を第一原理的に計算する手法を開発し、イオン結晶、金属、分子系等、さまざまな系に適用し解析を行った。ナノ系においては系の状態密度(DOS)と蓄積電荷の真空へのしみだしが、キャパシタンスの量子効果(バイアス依存性)を理解する為に重要であることを示した。また、閾値以上のバイアス印加によって系の磁気相転移を誘起することができる例を見出した。

## <論文>

[1] **Susumu Okada**, Yusuke Enomoto, **Kenji Shiraishi**, and **Atsushi Oshiyama**, "New Electron States that Float on Semiconductor and Metal Surfaces", *Surface Science*, Vol. 585, pp L177 -- L182 (2005).

[2] Yoshie Rikiishi, Yoko Kashino, Haruka Kusai, Yasuhiro Takabayashi, Eiji Kuwahara, Yoshihiro Kubozono, Takashi Kambe, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Naomi Mizorogi, Shigeru Nagase, and **Susumu Okada**, "Metallic phase in the metal-intercalated higher fullerene  $\text{Rb}_{8.8(7)}\text{C}_{84}$ ", *Physical Review B*, Vol. 71, art. no. 224118 (2005).

[3] Takazumi Kawai, **Susumu Okada**, Yoshiyuki Miyamoto, and **Atsushi Oshiyama**, "Carbon three-dimensional architecture formed by intersectional collision of graphene patches", *Physical Review B*, Vol. 72, art. no. 035428 (2005).

[4] **Susumu Okada**, "Energetics and Electronic Structures of Potassium Intercalated  $\text{C}_{60}$ -Peapods",

Physical Review B, Vol. 72, art. no. 153409 (2005).

[5] **Susumu Okada** and **Atsushi Oshiyama**, "Electronic Structure of Semiconducting Nanotubes Adsorbed on Metal Surfaces", Physical Review Letters, Vol. 95, art. no. 206804 (2005).

[6] **S. Berber** and **A. Oshiyama**, "Atomic and electronic structures of carbon nanotubes on Si(001) stepped surfaces", Phys. Rev. Lett. **96**, 105505 (2006).

[7] **S. Berber** and **A. Oshiyama**, "Reconstruction of mono-vacancies in carbon nanotubes: Atomic relaxation vs. spin polarization", Physica B – Cond. Matt. **376**, 272 (2006)

[8] T. Yang, S. Okano, **S. Berber**, and D. Tomanek, "Interplay between structure and magnetism in Mo12S9I9 nanowires", Phys. Rev. Lett. **96**, 125502 (2006)

[9] M. Yoon, **S. Berber**, and D. Tomanek, "Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods", Phys. Rev. B **71**, 155406 (2005).

[10] U. Dettlaff-Weglikowska, V. Skakalova, R. Graupner, S.H. Jhang, B.H. Kim, H.J. Lee, L. Ley, Y.W. Park, **S. Berber**, D. Tomanek, and S. Roth, "Effect of SOCl<sub>2</sub> treatment on electrical and mechanical properties of single-wall carbon nanotube networks", J. American Chem. Soc. **127**, 5125 (2005).

[11] Y.K. Kwon, **S. Berber**, D. Tomanek, Comment on "Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes" – Reply, Phys. Rev. Lett. **94**, 209702 (2005).

[12] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama and **K. Shiraishi**, "First-principles study of excess Si-atom stability around Si oxide/Si interfaces", Proceedings of the 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, pp. 389-390 (2005).

[13] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and **K. Shiraishi**, "Transport mechanism of interfacial network forming atoms during silicon oxidation", Jap. J. of Appl. Phys., **45**, 694-699 (2006).

[14] M. Uematsu, H. Kageshima, and **K. Shiraishi**, "Effect of nitrogen on diffusion in silicon oxynitride", Jap. J. Appl. Phys. PART 1, **44**, 7756-7759 (2005)

[15] H. Watanabe, S. Kamiyama, N. Umezawa, **K. Shiraishi**, S. Yoshida, Y. Watanabe, T. Arikado, T. Chikyow, K. Yamada and K. Yasutake, "Role of nitrogen incorporation into Hf-based high-k gate dielectrics for termination of local current leakage paths", Jap. J. Appl. Phys. PART 2, **44**, 1333-L1336 (2005)

[16] K. Torii, T. Kawahara, and **K. Shiraishi**, "Improvement of interfacial layer reliability by incorporation of deuterium into HfAlO<sub>x</sub> formed by D<sub>2</sub>O-ALD", IEEE Electron Device Lett., **26**, 722-724 (2005).

[17] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, T. Ohno, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, H. Kitajima and T. Arikado "First-principles studies of the intrinsic effect of nitrogen atoms on reduction in gate leakage current through Hf-based high-k dielectrics", Appl. Phys. Lett. , **86** : Art. No. 143507 (2005).

[18] Y. Akasaka, K. Miyagawa, T. Sasaki, **K. Shiraishi**, S. Kamiyama, O. Ogawa, F. Ootsuka and Y. Nara "Impact of Electrode-side Chemical Structures on Electron Mobility in Metal/HfO<sub>2</sub> MISFETs with sub-1nm EOT", Technical Digest of 2005 Symposium on VLSI Technology, Kyoto, Japan, p.228-229 (2005).

- [19] **K. Shiraishi**, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakayama, T. Nakaoka, G. Nakamura, K. Torii, H. Furutou, A. Ohta, P. Ahmet, K. Ohmori, H. Watanabe, T. Chikyow, M. L. Green, Y. Nara, and K. Yamada, “Universal theory of workfunctions at metal/Hf-based high-k dielectrics interfaces —Guiding principles for gate metal selection—”, Technical Digest of IEEE International Electron Devices Meeting, Washington D.C., USA, p.43-46 (2005).
- [20] 鳥居和功、白石賢二、宮崎誠一、山田啓作, 「HfO<sub>2</sub>系 high-k ゲート絶縁膜の信頼性劣化機構モデル」, 応用物理 **74**, 1211-1216 (2005).
- [21] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, K. Torii, **M. Boero**, T. Chikyow, H. Watanabe, K. Yamabe, T. Ohno, K. Yamada, and Y. Nara, “The Role of Nitrogen Incorporation in Hf-based High-k Dielectrics: Reduction in Electron Charge Traps”, Proceedings of 35<sup>th</sup> European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC 2005) p.201-204, 12-16 September 2005, Grenoble, France.
- [22] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama and **K. Shiraishi**, “First-principles study of excess Si-atom stability around Si oxide/Si interfaces”, Proceedings of the 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, pp. 389-390 (2005).
- [23] **K. Shiraishi**, “Atomic Processes at and near Silicon/Silicon Dioxide interfaces”, Proceedings of the 27th International Conference on the Physics of Semiconductors, pp. 427-430 (2005).
- [24] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, T. Ohno, **M. Boero**, H. Watanabe, T. Chikyow, K. Torii, K. Yamabe, K. Yamada, and Y. Nara, “Unique behavior of F-centers in high-k Hf-based Oxide”, Physica B **376-377** 392-394 (2006).
- [25] H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and **K. Shiraishi**, “Mechanism of oxide deformation during silicon thermal oxidation”, Physica B **376-377** 407-410 (2006).
- [26] A. Uedono, K. Ikeuchi, T. Otsuka, **K. Shiraishi**, K. Yamabe, S. Miyazaki, N. Umezawa, A. Hamid, T. Chikyow, T. Ohdaira, M. Muramatsu, R. Suzuki, S. Inumiya, S. Kamiyama, Y. Akasaka, Y. Nara, and K. Yamada, “Characterization of HfSiON gate dielectrics using monoenergetic positron beams”, J. Appl. Phys. **99** 054507 (2006).
- [27] H. Momida, T. Hamada, T. Yamamoto, T. Uda, N. Umezawa, T. Chikyow, **K. Shiraishi**, and T. Ohno, “Effect of N atom doping on dielectric constants of Hf-based gate oxides”, Appl. Phys. Lett. **88** 112903 (2006).
- [28] M. Uematsu, H. Kageshima, S. Fukatsu, K. M. Itoh, **K. Shiraishi**, M. Otani, and A. Oshiyama, “Enhanced Si and B diffusion in semiconductor-grade SiO<sub>2</sub> and the effect of strain on diffusion”, Thin Solid Films, **508** 270-275 (2006).
- [29] **K. Shiraishi**, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyow, H. Kitajima, T. Arikado, and Y. Nara, “Oxygen-vacancy-induced threshold voltage shifts in Hf-related high-k gate stacks”, Thin Solid Films, **508** 305-310 (2006).
- [30] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, Y. Akasaka, S. Inumiya, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Chikyow, T. Ohno, Y. Nara, and K. Yamada: 「An Unfavorable Effect of Nitrogen Incorporation on Reduction in the Oxygen Vacancy Formation Energy in Hf-based High-k Gate Oxides」, Trans. Material Res. Soc. Jpn. **31**, 129-132 (2006).
- [31] **K. Shiraishi**, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakaoka, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, 「New Theory of Effective



Work Functions at Metal/High-k Dielectric Interfaces -Application to Metal/High-k HfO<sub>2</sub> And La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Interfaces -」, ECS Transaction 2 No1, 25-40 (2006).

[32] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, M. Boero, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, K. Yamada, 「Extensive Studies for the Effect of Nitrogen Incorporation into Hf-based High-k Gate Dielectrics」, ECS Transaction 2 No1, 63-78 (2006).

[33] Tetsumi Tanabe, Koji Noda, Erick B. Starikov, and **Masaru Tateno**: Journal of Physics, **4** (2005), 239-244.

[34] **Mauro Boero**, **Masaru Tateno**, Kiyoyuki Terakura, and **Atsushi Oshiyama**: Double-metal-ion/single-metal-ion mechanisms of the cleavage reaction of ribozymes: First-principles molecular dynamics simulations of a fully hydrated model system: J. Chem. Theo. and Comp., **1** (2005), 925-934.

[35] Kazuhiko Yamasaki, Takanori Kigawa, Makoto Inoue, **Masaru Tateno**, Tomoko Yamasaki, Takashi Yabuki, Masaaki Aoki, Eiko Seki, Takayoshi Matsuda, Yasuko Tomo, Nobuhiro Hayami, Takaho Terada, Mikako Shirouzu, Akiko Tanaka, Motoaki Seki, Kazuo Shinozaki, and Shigeyuki Yokoyama: Solution Structure of an Arabidopsis WRKY DNA-Binding Domain: *Plant Cell*, **17** (2005), 1-13.

[36] Hiroshi Yamaguchi, **Masaru Tateno**, and Kazuhiko Yamasaki: Solution structure and DNA-binding mode of the matrix attachment region-binding domain of the transcription factor SATB1 that regulates the T-cell maturation: J. Biol. Chem., **281** (2006), 5319-5327.

[37] **Katsumasa Kamiya**, **Mauro Boero**, **Kenji Shiraishi**, and **Atsushi Oshiyama**, "Enol-to-keto Tautomerism of Peptide Groups", J. Phys. Chem. B **110**, 4443-4450 (2006).

[38] F. L. Gervasio, A. Laio, M. Parrinello and **M. Boero**, "Charge Localization in DNA Fibers", Phys. Rev. Lett. **94**, 158103 (2005).

[39] **M. Boero**, P. L. Silvestrelli, **A. Oshiyama** and K. Murakami, "Free Energy Molecular Dynamics Simulations of Pulsed-Laser-Irradiated SiO<sub>2</sub>: Si-Si bond formation in a matrix of SiO<sub>2</sub>", Appl. Phys. Lett. **86**, 201910 (2005).

[40] **M. Boero**, T. Ikeshoji and K. Terakura, "Density and Temperature Dependence of Proton Diffusion in Water: a First Principles Molecular Dynamics Study", Chem. Phys. Chem. **6**, 1775 (2005)

[41] P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, F. Toigo, C. Sbraccia, T. Ikeda and **M. Boero**, "Hydrophobic/hydrophilic Interactions of Water with Alkanethiolate Chains from First Principles Calculations", Chem. Phys. Chem. **6**, 1889 (2005)

[42] K. Terakura, T. Ikeda and **M. Boero**, "First-principles molecular dynamics simulations for physical and chemical properties of water: supercritical water and high-pressure phases of methane hydrate", Low Temperature Science **64**, 57 (2005) [in Japanese] **低温科学** **64**, 57, 2005 年

[43] **Jun-Ichi Iwata**, **A. Oshiyama**, **K. Shiraishi**, "Real-space density-functional calculations for Si divacancies with large size supercell models" Physica B **376-377**, 196 (2006).

[44] K. Yabana, T. Nakatsukasa, **J.-I. Iwata**, G. F. Bertsch, "Real-time, real-space implementation of the linear response time-dependent density functional theory", Physica status solidi B **243**, 1121

(2006).

[45] Y. Fujimoto, Y. Asari, H. Kondo, J. Nara, and T. Ohno, "First-principles study of transport properties of Al wires: Comparison between crystalline and jellium electrodes", *Physical Review B* **72**, 113407 (2005).

[46] Y. Fujimoto, K. Hirose, and T. Ohno, "Calculations of surface electronic structures by the overbridgingboundary-matching method", *Surface Science* **586**, 74 (2005).

[47] **K. Uchida**, H. Kageshima, and H. Inokawa, "First-Principles Study of Field-Effect Doping in Nano-Scale Systems by the Enforced Fermi-Energy Difference Method", *eJSSNT*, **3** (2005), 453.

[48] **K. Uchida**, H. Kageshima, and H. Inokawa, "Charge-Injection Effects in a Single 4,4-Terphenyldithiol Molecule", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005), 8759.

[49] 岡田晋、白石賢二、押山淳 「Si ダングリングボンドネットワークにおける磁性の理論」、*表面科学* **26** (2005) 22.

[50] **A. Oshiyama** and **S. Okada**, "Magnetism in Nanometer-scale Materials that Contain No Magnetic Elements" in *Carbon Based Magnetism*, edited by *T. Makarova and F. Palacio* (Elsevier, 2006).

[51] 押山淳、*物理学大辞典* (朝倉書店、2005年) 第11章「固体」.

## <講演>

[1] **S. Berber** and **A. Oshiyama**, "Mono- and di-vacancies in carbon nanotubes: atomic relaxation vs. spin polarization", the 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors ICDS-23, Awaji Island, Japan 24-29 Jul y 2005.

[2] **S. Berber** and **A. Oshiyama**, "Adsorption of Carbon Nanotubes on Silicon Surfaces", the Nanoscience 2006 workshop, Tsukuba, March 2006.

[3] <招待講演> M. Uematsu, H. Kageshima, S. Fukatsu, K. M. Itoh, and **K. Shiraishi**, "Enhanced Si and B diffusion in semiconductor-grade SiO<sub>2</sub> and the effect of strain on diffusion", The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), Awaji Island, Hyogo, Japan May 23-26 2005.

[4] <招待講演> **K. Shiraishi**, K. Yamada, K. Torii, Y. Akasaka, K. Nakajima, M. Konno, T. Chikyo, H. Kitajima, and T. Arikado, "Oxygen-Vacancy-Induced Threshold Voltage Shifts in Hf Related High-*k* Gate Stacks", The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), Awaji Island, Hyogo, Japan May 23-26 2005.

[5] <招待講演> 白石賢二、「High-*k* 絶縁膜中の欠陥が界面物性に与える影響 -High-*k* 絶縁膜中の欠陥と MOSFET 特性との関係の理論的研究-」、第33回薄膜・表面物理セミナー (2005)「最先端デバイスの界面制御と電子構造」、東京、2005年7.14-15.

[6] <招待講演> 赤坂泰志、宮川一弘、佐々木隆興、白石賢二、神山聡、小川修、大塚文雄、奈良安雄、「Metal/HfO<sub>2</sub> MISFET の電極側 HfO<sub>2</sub> 構造の電子移動度への影響」、応用物

理学会 シリコンテクノロジー分科会、東京、2005年7.25.

[7] <招待講演> 白石賢二、知京豊裕、山田啓作、奈良安雄、「計算科学をULSI開発に有効に利用するには?」、2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会 シンポジウム「ULSIプロセス・デバイス技術と計算科学の融合」、徳島、2005年9.7-11.

[8] <招待講演> **K. Shiraishi**, K. Torii, Y. Akasaka, T. Nakayama, **T. Nakaoka**, S. Miyazaki, T. Chikyow, K. Yamada, and Y. Nara, "Theoretical studies on the physical properties of poly-Si and metal gates/HfO<sub>2</sub> related high-*k* dielectrics Interfaces", Third International Symposium on High Dielectric Constant Gate Stacks 208th Electrochemical Society Meeting, Los Angeles, California, USA., October 16-21, 2005.

[9] <招待講演> 白石賢二、赤坂泰志、宮崎誠一、中山隆史、中岡高司、中村源治、鳥居和功、太田晃生、Parhat Ahmet、大毛利健治、渡部平司、知京豊裕、Martin Green、奈良安雄、山田啓作、「金属/Hf系高誘電率絶縁膜界面の統一理論 -ゲート金属の設計指針-」、応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究集会 兼 電子情報通信学会シリコンデバイス・材料研究会

[10] <招待講演> **K. Shiraishi**, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, **T. Nakaoka**, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, and K. Yamada, "Theoretical investigation of the interface between Hf-based high-*k* dielectrics and poly-Si and metal gates", 2006 ECS-SEMI International Semiconductor Technology Conference, Shanghai, China, March 21 - 23, 2006.

[11] <招待講演> **K. Shiraishi**, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, **T. Nakaoka**, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "A new theory of the Schottky barrier heights at metal/metal oxide interfaces based on the first principles calculations", Computational Science Workshop, Tsukuba, Japan, April 17-19, 2006 to be presented.

[12] <招待講演> Yasushi Akasaka, Kazuhiro Miyagawa, Takaoki Sasaki, **Kenji Shiraishi**, Satoshi Kamiyama, Osamu Ogawa, Fumio Ootsuka and Yasuo Nara, "Impact of Electrode-side Chemical Structure on Electron Mobility in Metal/HfO<sub>2</sub> MISFETs", Symposium on Gate Stack Scaling - Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications in 2006 MRS Spring Meeting, San Francisco, Ca., USA, April 17 - 21, 2006 to be presented.

[13] <招待講演> Akira Uedono, Kouhei Ikeuchi, Takashi Otsuka, **Kenji Shiraishi**, Kikuo Yamabe, Seiichi Miyazaki, Naoto Umezawa, Abudul Hamid, Toyohiro Chikyow, Toshiyuki Ohdaira, Makoto Muramatsu, Ryoichi Suzuki, Seiji Inumiya, Satoshi Kamiyama, Yasushi Akasaka, Yasuo Nara and Keisaku Yamada, "Characterization of Hf-Based High-*k* Gate Dielectrics Using Monoenergetic Positron Beams", Symposium on Gate Stack Scaling - Materials Selection, Role of Interfaces, and Reliability Implications in 2006 MRS Spring Meeting, San Francisco, Ca., USA, April 17 - 21, 2006 to be presented.

[14] <招待講演> **K. Shiraishi**, T. Nakayama, Y. Akasaka, S. Miyazaki, **T. Nakaoka**, K. Ohmori, P. Ahmet, K. Torii, H. Watanabe, T. Chikyow, Y. Nara, H. Iwai, and K. Yamada, "New theory of effective workfunctions at metal/high-*k* dielectric interfaces -Application to metal/high-*k* HfO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric interfaces-", SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DIELECTRICS FOR NANOSYSTEMS: MATERIALS SCIENCE, PROCESSING, RELIABILITY, AND MANUFACTURING at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006) to be presented.

[15] <招待講演> N. Umezawa, **K. Shiraishi**, H. Watanabe, K. Torii, Y. Akasaka, S. Inumiya, **M.**

**Boero**, A. Uedono, S. Miyazaki, T. Ohno, T. Chikyow, K. Yamabe, Y. Nara, K. Yamada, 「Extensive Studies for the Effect of Nitrogen Incorporation into Hf-based High-k Gate Dielectrics」, SECOND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DIELECTRICS FOR NANOSYSTEMS: MATERIALS SCIENCE, PROCESSING, RELIABILITY, AND MANUFACTURING at the 209th Meeting of Electrochemical Society - Denver, Colorado, USA (May 7-12, 2006). to be presented

[16] Y. Akasaka, K. Miyagawa, T. Sasaki, **K. Shiraishi**, S. Kamiyama, O. Ogawa, F. Ootsuka and Y. Nara: 「Impact of Electrode-side Chemical Structures on Electron Mobility in Metal/HfO<sub>2</sub> MISFETs with sub-1nm EOT」、2005 Symposium on VLSI Technology, Kyoto, Japan, June 13-15 (2005).

[17] N. Umezawa, **K. Shiraishi**, K. Torii, **M. Boero**, T. Chikyow, H. Watanabe, K. Yamabe, T. Ohno, K. Yamada, and Y. Nara, “The Role of Nitrogen Incorporation in Hf-based High-k Dielectrics: Reduction in Electron Charge Traps”, 35<sup>th</sup> European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC 2005), Grenoble, France 12-16 September 2005.

[18] H. Momida, T. Hamada, T. Yamamoto, T. Uda, N. Umezawa, **K. Shiraishi**, T. Chikyow and T. Ohno, “Microscopic Effect of Nitrogen Doping on Dielectric Constant of Hf-silicate”, The 2004 Conference on Solid State Device and Materials, Kobe, Japan, 13-15 September 2005.

[19] **T. Nakaoka**, **K. Shiraishi**, Y. Akasaka, T. Chikyow, K. Yamada, and Y. Nara: 「First-principles studies on metal induced gap states (MIGS) at metal/high-*k* HfO<sub>2</sub> interfaces」、The 2005 Conference on Solid State Device and Materials, Kobe, Japan, 13-15 September 2005.

[20] **K. Shiraishi**, Y. Akasaka, S. Miyazaki, T. Nakayama, **T. Nakaoka**, G. Nakamura, K. Torii, H. Furutou, A. Ohta, P. Ahmet, K. Ohmori, H. Watanabe, T. Chikyow, M. L. Green, Y. Nara, and K. Yamada: 「Universal theory of workfunctions at metal/Hf-based high-*k* dielectrics interfaces—Guiding principles for gate metal selection—」、2005 IEEE International Electron Devices Meeting, Washington D.C., USA, 5-7 December 2005.

[21] **K. Takai**, **A. Oshiyama** and **K. Shiraishi**, “Atomic and Electronic Structures of Ge Vacancies at Ge/Si Interfaces”, The Fourth International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-4), (May, 2005, Awaji, Japan).

[22] **K. Takai**, **K. Shiraishi** and **A. Oshiyama**, “Density functional calculations for energetics and electron states of Ge vacancies at Ge/Si interfaces”, Int. Conf. Defects in Semiconductors, (July, 2005, Awaji, Japan).

[23] <招待講演> 館野 賢、「生体反応機構の計算科学的手法による解析」分子計算研究会 横浜 11/25

[24] <招待講演> **M. Boero**, “Catalytic role of metal ions in RNA enzyme”, The 1<sup>st</sup> CRIS International Symposium on Computational Science and Neuroscience, Hokkaido University, Sapporo, June 20-21, 2005

[25] <招待講演> **M. Boero**, “First-principles molecular-dynamics study on bond disruption and formation in SiO<sub>2</sub> upon irradiation”, The 23<sup>rd</sup> International Conference on Defects in Semiconductors, Awaji Island, Japan. 24-29 July 2005

[26] <招待講演> **M. Boero**, “Hydrogen bond driven chemical reactions: first principles molecular dynamics of proton propagation and Beckmann rearrangement in supercritical water”, CPMD 2005-“Ab Initio Molecular Dynamics Simulations – from Solid State Physics to Chemistry and Biology” – in honor of Prof. Michele Parrinello on the occasion of his 60<sup>th</sup> birthday. Monte Verità – Ascona (Switzerland). 3-8 September 2005

[27] **Katsumasa Kamiya, Mauro Boero, Kenji Shiraishi, and Atsushi Oshiyama**, "Proton transfer through peptide bond in enol-keto transformation", The 15th International Biophysics Congress and 5th European Congress of Biophysics, Montpellier, France, 2005年8月、Abstract in European Biophysics Journal, Vol. 34, pp. 738 (2005).

[28] 神谷克政、マウロボエロ、白石賢二、押山淳、"ペプチド結合を介した水素イオン移動"、日本生化学会、神戸国際会議場、2005年10月。

[29] 神谷克政、マウロボエロ、白石賢二、押山淳、"ペプチド結合を介したプロトン移動"、日本生物物理学会、札幌コンベンションセンター、2005年11月..

[30] マウロボエロ、神谷克政、白石賢二、館野賢、押山淳、"チトクローム酸化酵素におけるペプチド結合を介したプロトン移動"、科学研究費特定領域研究成果発表会、KKRホテル金沢、2005年12月。

[31] <招待講演> 岩田潤一、「時間依存密度汎関数による励起状態計算」、日本物理学会第60回秋季大会（同志社大学田辺キャンパス）シンポジウム「電子励起と不純物ダイナミックスのコントロール」 2005年9月19日

[32] 岩田潤一、乙部智仁、矢花一浩、「時間依存密度汎関数法に基づくバルクSiとパルスレーザー場の相互作用の記述」、日本物理学会第61回年次大会（愛媛大学・松山大学）2006年3月27-30日

[33] **J.-I. Iwata, A. Oshiyama, K. Shiraishi**, "Real-space density functional calculations for Si divacancies with large size supercell models", The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), July 24 -29, Awaji Island, Japan

[34] **Y. Fujimoto, J. Nara, and T. Ohno**, "Density-functional study of electronic and transport properties in atomic-scale alumina films", The 8th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, November Shanghai China (2005).

[35] **K. Uchida, H. Kageshima, H. Inokawa, S. Ohno, S. Yabuuchi, H. Maki, and T. Sato**, "First-Principles Study of Field-Effect Doping in Nano-Scale Systems by the Enforced Fermi-Energy Difference Method", MS+S2006 (International Symposium on Mesoscopic Superconductivity and Spintronics 2006), Feb. 28 2006, NTT R&D Center, Atsugi, Kanagawa, Japan.

[36] **K. Uchida, H. Kageshima, and H. Inokawa**, "First-Principles Study of Field-Effect Doping in Nano-Scale Systems by the Enforced Fermi-Energy Difference Method", ISSS-4 (4<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science and Nanotechnology), November 14-17 2005, Omiya, Saitama, Japan.

[37] **K. Uchida, H. Kageshima, and H. Inokawa**, "First-Principles Study of Field-Effect Doping in SrTiO<sub>3</sub> by the Enforced Fermi-Energy Difference Method", Psi-K 2005 Conference, Schwabisch Gmund, Germany, 17 Sep. 2005, N-10.

[38] 内田和之、影島博之、猪川洋、「帯電界面の第一原理計算の為にフェルミエネルギー分割法の開発（2）」、日本物理学会（愛媛-松山大学）、2006年3月、30aPS-18。

[39] 内田和之、影島博之、猪川洋、「第一原理計算による SrTiO<sub>3</sub> 超極薄膜を電極として用いたコンデンサの電子状態解析」、応用物理学会 (武蔵工業大学)、2006 年 3 月、22a-P1-42。

[40] 内田和之、影島博之 (= 登壇者)、猪川洋、「帯電界面の第一原理計算の為のフェルミエネルギー分割法の開発」、日本物理学会 (同志社大学)、2005 年 9 月、21aPS-25。

[41] 内田和之、影島博之、猪川洋、「フェルミエネルギー分割法によるナノスケール電極間に電位差を課した系の第一原理計算」、応用物理学会 (徳島大学)、2005 年 9 月、7p-P3-1。

[42] 内田和之、影島博之、猪川洋、「遷移金属酸化物 SrTiO<sub>3</sub> に対する電界ドーピングの第一原理シミュレーション」、ISSP 短期研究会「次世代ナノエレクトロニクスの為の電子状態計算の基礎理論」、2005 年 12 月、P14。

[43] <招待講演> 押山淳、「SiO<sub>2</sub> のレーザー照射による Si ナノ結晶生成：自由エネルギー分子動力学法計算」物理学セミナー、2005 年 10 月、金沢大学自然科学研究科

[44] <招待講演> 押山淳、「SiO<sub>2</sub> のレーザー照射による Si ナノ結晶生成：自由エネルギー Car-Parrinello 分子動力学法計算」物理学セミナー、2005 年 10 月、東京工業大学理工学研究科

[45] <招待講演> 押山淳、「ナノ・バイオ物質における密度汎関数法計算」計算科学の基盤技術とその発展” 研究集会、2005 年 12 月、京都大学数理解析研究所

## <新聞発表>

[1] 白石賢二、日経産業新聞 2005 年 8 月 12 日号、「最高性能のトランジスタ、電極に金属材料採用」

[2] 白石賢二、日刊工業新聞、2005 年 12 月 6 日号、「金属・高誘電率膜の界面現象、電子レベルで解明」。

## <受賞>

[1] **S. Berber**, Corbett Prize (最優秀若手論文賞), “Mono- and di-vacancies in carbon nanotubes: atomic relaxation vs. spin polarization”, The 23rd International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-23), July 24 -29, 2005, Awaji Island, Japan

[2] **K. Uchida**, Best Poster Paper Prize, “First-Principles Study of Field-Effect Doping in Nano-Scale Systems by the Enforced Fermi-Energy Difference Method”, 4<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science and Nanotechnology), November 14-17, 2005, Omiya, Saitama, Japan,

<学位論文（修士）>

- [1] 栗田貴宏 「密度汎関数理論に基づくナノ空間における新奇氷結晶相の研究」  
[2] 山本修司 「ヘムの酸化還元に伴う電子状態変化 ～密度汎関数理論を用いた解析～」

<学位論文（博士）>

- [1] 神谷克政 「Theoretical Investigation into Proton Transfer Mechanism through Peptide Bonds in Keto-Enol Tautomerization」