

「ダイナミックボンド型大規模分子動力学法の開発」

早稲田大学理工学術院 渡邊 孝信

1. 研究概要

多元素複合化合物の化学反応を表現できる大規模分子動力学計算を実現するため、原子間結合の所在を露に記述し、その結合の滑らかな繋ぎ変えを表現する新しい手法“ダイナミックボンド型分子動力学法”を開発した。具体的には、結合手の所在を動的に決定する自由度を併せ持つ系のラグランジュ関数を定義し、原子核座標と結合手からなる拡張系の力学形式をつくったことになる。この新方式では、パラメータ間の独立性が高まるため、多元素混在系への拡張が容易なポテンシャルが実現される。例えば、組成が複雑な酸化物系において、結合角歪みを取り込んだ高精度の融解・結晶化シミュレーションが行える。生体分子の大規模シミュレーションにおいても、加水分解・脱水縮合などの結合組替えを伴う分子動力学計算が可能となる。ダイナミックボンド型分子動力学法は、経験的カー・パリネロ法とも呼べる画期的な手法であり、多元素系においても共有結合の組み換えを表現できる、大規模分子動力学シミュレーションの革新的技術として期待される。

2. 研究実施内容

研究目的と実施内容の概要

本研究の目的は、結合手の所在を決める自由度を新たに含めた拡張力学系の分子動力学法を開発し、多元素複合化合物の化学反応を表現できる次世代大規模分子シミュレーションのフレームワークを創出することである。当初の想像以上に険しい道であったが、最終的には、ほぼ期待通りのシミュレーション技術に仕上がった。水分子間のプロトン輸送過程を、汎用原子間相互作用モデルとしては世界で初めて実現するなど、画期的な成果を挙げることができた。

研究はまず、上記の拡張力学形式を実現する基本システムの開発からスタートし、次にこの拡張力学系の振る舞いを規定するポテンシャルを、Si, O, H混在系をテストケースとして開発した。当初このポテンシャルは、3つの世代に分けて進めることとしていた。第1世代のポテンシャルは、2体項と3体項からなるシンプルなものである。第2世代では、各原子の配位状態に応じて、ポテンシャルパラメータが変化するように拡張し、第3世代では更にイオン性を導入する。ただし、イオン性を表現しない第2世代単独ではリアルなシミュレーションができないことに途中で気づき、第2世代を飛ばして第3世代ポテンシャルまで一挙に仕上げることとなった。

ダイナミックボンド型分子動力学法

ダイナミックボンド型分子動力学法では、原子核座標の自由度と、原子間結合の所在を決める自由度からなる拡張系の力学形式を扱うが、当初はこの結合の所在を決める自由度を各原子に割り当ててを計画していた。この案では、図1aに模式的に示すように、割り当てた自由度を未結合手に見立てており、異なる原子に属する未結合手同士が空間的に重なった部位に共有結合力が働く。しかしこの方法では、2つの未結合手が重なる確率が非常に小さく、共有結合の解離反応は再現できても共有結合の形成はなかなか再現できない、という問題があることが判明した。

そこで、各原子に未結合手を持たせるのではなく、近くに存在する全ての原子ペアに対して結合手の重なり度を表す数値を割り当て、それらを力学変数として定義することにした(図1b)。この方法であれば、結合手の重なり度を表す数値の変化が即共有結合ネットワークの変化と直結するため、効率よく結合組み換えを起こすことができることになる。

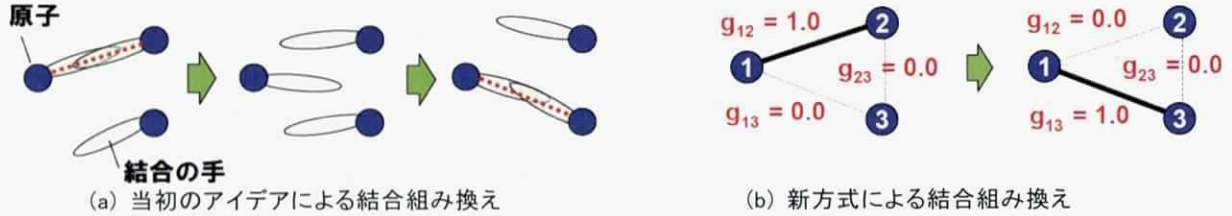


図1 結合組み換え確率を向上させる工夫

この新しい方式では、各原子は、“結合端子”と呼ばれる仮想的な部位を価電子と同じ数だけ持つ。そして異なる原子の結合端子間全てに、 $[0, 1]$ で変化するスカラ変数 ξ を割り当てる。原子 i の α 番目の結合端子と原子 j の β 番目の結合端子との間に割り当てられた変数は $\xi_{i\alpha j\beta}$ と表記する。

$\xi_{i\alpha j\beta}=1$ ならばそこに共有電子対が形成され、 $\xi_{i\alpha j\beta}=0$ ならば形成されていない、とみなすのである。

また、 $[0, 1]$ で限定的に運動する変数 ξ を実現するため、1つの $\xi_{i\alpha j\beta}$ に対応して任意の実数値を取りうる変数 $\eta_{i\alpha j\beta}$ を用意し、次の関係式で結びつけることにした。

$$\xi_{i\alpha j\beta} = \frac{1}{2}(1 - \cos \eta_{i\alpha j\beta}) \quad (1)$$

この η が、結合の所在を決める力学変数の実体である。これを“結合次数エレメント”と名付ける。

ダイナミックボンド型分子動力学法では、ラグランジュ関数を次のように定義する。

$$\mathcal{L} = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{\alpha}^{n_i} \sum_{\beta}^{n_j} \frac{1}{2} \mu \dot{\eta}_{i\alpha j\beta}^2 - \Phi \quad (2)$$

第1項は原子核、第2項は結合次数エレメントの運動エネルギーを表し、 Φ はポテンシャルエネルギーである。 Φ は、最もシンプルな第1世代の場合、次式のように定義される。

$$\Phi = \sum_i^N f_1(i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \{f_2^{\text{rep}}(i, j) + g_{ij} f_2^{\text{attr}}(i, j)\} + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{\substack{k>j \\ k \neq i}}^N g_{ij} g_{ik} f_3(j, i, k) \quad (3)$$

ここで第1項は各原子に関与する結合次数エレメントの振る舞いを規定するポテンシャルエネルギーである。第2項は2体相互作用項で、反発項 f^{rep} と引力項 f^{attr} から成る。第3項は3体相互作用項である。2体項の引力項、3体項に掛かる g_{ij} は、原子 i - j 間の結合次数で、共有結合が組まれている時は1、結合が組まれていない時は0となる。 g_{ij} は、原子 i - j 間の結合次数を決定する結合次数エレメント η によって決まる。

従来の結合組み換え型クラスタポテンシャルでは、直接結合を組んでいない第2近接原子間にも引力相互作用が働くため、3体相互作用はこれを打ち消すように調節しなければならなかった。その場合異なる3体項も干渉するため、各々のパラメータを独立に決定することができず、結果、2元素より多い混在系への拡張を事実上阻んでいた。これに対し、ダイナミックボンドポテンシャルでは、直接結合を組んでいない原子間では $g_{ij}=0$ となるため、パラメータ間の独立性が高まり、多元素混在系のポテンシャルパラメータも簡単に決定できるようになる。

第3世代ダイナミックボンドポテンシャル

結合手の所在を露に記述するダイナミックボンド型分子動力学法では、各原子の配位状態を判別し、

それに応じて異なるポテンシャルパラメータを使い分けられるようにすることも可能である。ただし、ある原子の配位状態が変われば、原子の電荷も当然変化するから、配位状態の区別だけして電荷を固定してしまつては画竜点睛を欠く。そこで、配位状態依存型で、かつ、電荷の変化も許す第3世代ダイナミックボンドポテンシャルを一挙に完成させることにした。

第3世代ダイナミックボンドポテンシャルの定義の記述には多くの紙数を要するため、ここでは電荷を変化させる仕組みとして採用した方法について簡単に述べるにとどめる。当初電荷は、配位状態に応じて直接きまるようにする予定でいた。しかしこの方式では、ある結合次数エレメント η の変化が無遠の原子まで及ぶことになるため、ダイナミックボンドポテンシャル全体が長距離力と化してしまい、大規模計算に向かないポテンシャルになってしまう。そこでRickらの変動電荷分子動力学法に倣い、結合次数エレメント同様、各原子の電荷も運動する力学変数として扱うこととした。従つて第3世代のダイナミックボンド型分子動力学法では、ラグランジュ関数を次のように定義する。

$$\mathcal{L} = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{\alpha}^{n_i} \sum_{\beta}^{n_j} \frac{1}{2} \mu \eta_{i\alpha j\beta}^2 + \sum_i^N \frac{1}{2} M_q \dot{q}_i^2 - \Phi - \lambda \sum_i^N q_i \quad (4)$$

右辺第1項、第2項は第一世代と同じく、原子核および結合次数エレメントの運動エネルギーである。第3項は各原子の電荷の運動エネルギーで、 Φ はポテンシャルエネルギー、最後の項は、総電荷量を保存させるための束縛条件で、 λ はラグランジュの未定乗数である。

進捗状況と成果

結合手の表現方法の変更に約10ヶ月の期間を費やしてしまつたが、最終的には当初の目標通り、Si, O, Hの3元素混在系用ダイナミックボンドポテンシャルを実現することができた(図2)。

ダイナミックボンドポテンシャル開発の動機のひとつに、従来型ポテンシャルが抱えていた、結合を組んでいない原子間に働く余計な相互作用を消滅させる、という目的があつたが、ダイナミックボンドポテンシャルはこの点で期待通りの効果を示した。図3aは、第1世代のダイナミックボンドポテンシャルで作成したSiO₂/Si界面構造を示す。酸化膜厚は約3nmである。従来

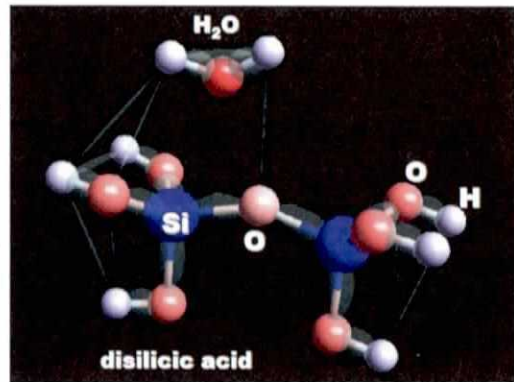
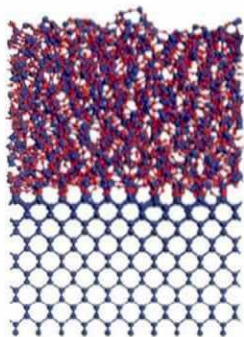
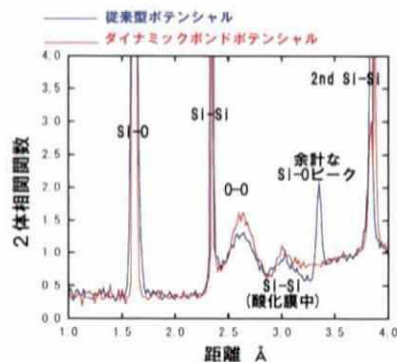


図2 Si, O, H系ダイナミックボンドポテンシャルで再現した水分子と次珪酸分子の相互作用



(a)



(b)

図3 ダイナミックボンドポテンシャルで作成したSiO₂/Si模型(a)とその動径分布関数(b)

型ポテンシャルで同じ構造を作成すると、第2近接原子間にも余計なポテンシャルが働き、これが障壁を作っていたため、酸化膜部分の水平方向のストレスが13GPa程度と、実験報告値よりも著しく大きくなる。一方、この度開発したダイナミックボンドポテンシャルでは、そのような余計な障壁が生じないため、酸化膜部分のストレスは1~2GPa程度にまで減少した。

このSiO₂/Si構造の2体相関関数を図3bに示す。従来型ポテンシャルで作成した構造では、3.3Åに第2近接Si-Oペアに由来する鋭いピークが見られるが、このようなピークは現実の

アモルファスシリカでは存在せず、余計なポテンシャル障壁に阻まれてできたピークと考えられる。ダイナミックボンドポテンシャルでは、この不自然なピークが期待通り消滅し、代わりに3.1~3.3 Å付近の成分が増えている。このことは、余計なポテンシャル障壁が無くなり、第2近接のSi-Oペアがより接近できるようになったことを示している。

O, H部分系については、特に入念にパラメータフィッティングを行い、準安定な超原子価状態のパラメータを揃えることで、

水分子間のプロトン輸送過程の再現に成功した(図4)。汎用的な経験的ポテンシャルを用いた古典的分子動力学法でプロトン輸送を再現したのは、本研究が初めてである。

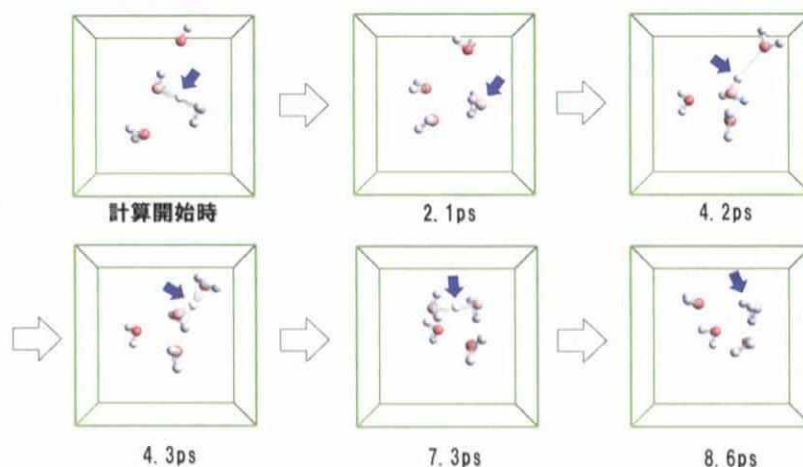


図4 第3世代ダイナミックボンドポテンシャルで再現した水分子間のプロトン輸送機構

今後の展開

アミノ酸やDNA、Ge, CなどのIV族半導体とその酸化物、金属など、様々な系にパラメータセットを順次拡大してゆき、無機物質から有機物質まで広範囲の複合材料を扱える分子シミュレーション技術に仕上げてゆく。

3. 主な研究成果

(1) 論文発表

1. T. Watanabe, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "New Linear-Parabolic Rate Equation for Thermal Oxidation of Silicon", *Physical Review Letters* **96**, p.196102, (2006).
2. K. Nishiyama, T. Watanabe, T. Hoshino and I. Ohdomari, "Analysis of Interactions between Luciferase and Si Substrates Using Molecular Dynamics Simulations", *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, pp.1021~1025, (2006).
3. H. Yamamoto, T. Watanabe, K. Nishiyama, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "Structural investigation of organosilane self-assembled monolayers by atomic scale simulation", *Journal de Physique IV* **132**, pp.189~193, (2006).
4. K. Nishiyama, T. Watanabe, T. Hoshino and I. Ohdomari, "Analysis of interactions between green fluorescent protein and Si substrates using molecular dynamics simulations", *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, pp.8210~8215, (2005).
5. K. Tatsumura, T. Shimura, E. Mishima, K. Kawamura, D. Yamasaki, H. Yamamoto, T. Watanabe, M. Umeno, and I. Ohdomari, "Reactions and Diffusion of Atomic and Molecular Oxygen in the SiO₂ Network", *Physical Review B* **72**, pp.045205-1~045205-5, (2005).
6. M. Uchigasaki, T. Tomiki, K. Kamioka, E. Nakayama, T. Watanabe, and I. Ohdomari, "Si Island Formation on Domain Boundaries Induced by Ar Ion Irradiation on High-Temperature Si(111)-7x7 Dimer-Adatom-Stacking Fault Surface", *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, pp.L313~L314, (2005).
7. 渡邊孝信, "ダイナミックボンド型分子動力学法の開発", *化学工業* **56**, pp.65~71, (2005).
8. T. Watanabe, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, "SiO₂/Si Interface structure and its formation studied

by large-scale molecular dynamics simulation”, Applied Surface Science **237**, pp.125~133, (2004).

9. T. Watanabe, D. Yamasaki, K. Tatsumura, and I. Ohdomari, “Improved interatomic potential for stressed Si, O mixed systems”, Applied Surface Science **234**, pp.207~213, (2004).

10. K. Tatsumura, T. Watanabe, D. Yamasaki, T. Shimura, M. Umeno, and I. Ohdomari, “Residual order within thermally grown amorphous SiO₂ on crystalline silicon”, Physical Review B **69**, p.085212, (2004).

(2)口頭発表

○T. Watanabe, and I. Ohdomari, “A New Kinetic Equation for Thermal Oxidation of Silicon Replacing the Deal-Grove Equation”, 211th Meeting of The Electrochemical Society, Chicago, USA, 2007年5月発表予定。(招待講演)

○渡邊孝信, 辰村光介, 大泊 巖, “Deal-Groveの式に代わる新しいSi酸化速度式の提案”, ゲートスタック研究会, 三島 東レ研究センター 2006年2月3日.

○渡邊孝信, 辰村光介, 大泊 巖, “Deal-Groveの式に代わる新しいSi酸化速度式の提案”, 第66回応用物理学会学術講演会 徳島大学 2005年9月7日.

○西山勝彦, 渡邊孝信, 星野忠次, 大泊 巖, “Luciferase-半導体基板間相互作用の分子動力学シミュレーション(4)”, 第66回応用物理学会学術講演会 徳島大学 2005年9月7日.

○T. Watanabe, K. Tatsumura, I. Ohdomari, “Structure of Thermally Grown Silicon Dioxide Film and its Formation Process”The Sixth Japan-Russia Seminar on Semiconductor Surfaces (JRSSS-6) Toyama, Japan, Oct. 12, 2004

○西山勝彦, 渡邊孝信, 星野忠次, 大泊 巖, “生体分子-半導体基板間相互作用の分子動力学シミュレーション”, 日本機械学会2004年度年次大会, 2004年9月7日.

○西山勝彦, 渡邊孝信, 星野忠次, 大泊 巖, “Luciferase-半導体基板間相互作用の分子動力学シミュレーション(2)”, 第65回応用物理学会学術講演会 仙台 東北学院大学 2004年9月2日.

○渡邊孝信, 広田将司, 辰村光介, 山崎大輔, 大泊 巖, “ダイナミックボンド型分子動力学法の提案”, 第65回応用物理学会学術講演会 仙台 東北学院大学 2004年9月3日.

○広田将司, 渡邊孝信, 辰村光介, 山崎大輔, 大泊 巖, “Si₂O混在系用ダイナミックボンドポテンシャルの開発”, 第65回応用物理学会学術講演会 仙台 東北学院大学 2004年9月3日.

○渡邊孝信, “分子動力学法によるSi酸化膜のシミュレーション”, 第2回関東CAE懇話会, 東京ビッグサイト タイム24ビル 2003年12月12日.(依頼講演)

○T. Watanabe, K. Tatsumura, I. Ohdomari, “SiO₂/Si Interface Structure and Its Formation Studied by Large Scale Molecular Dynamics Simulation”, 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-7) 16-20 November 2003, Nara, Japan. (招待講演)

(3)特許出願

1. 国際特許出願PCT/JP2005/22370, “分子動力学シミュレーション装置、そのシミュレーション方法、及びシミュレーションプログラムを格納した記録媒体”, 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2005年12月6日.

2. 特願2004-352735, “シミュレーション装置、シミュレーション方法、シミュレーションプログラムを格納した記録媒体”, 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2004年12月6日.

3. 特願2004-352745, “分子動力学シミュレーション装置”, 早稲田大学, 渡邊孝信, 大泊巖, 2004年12月6日.