

研究課題別評価

1 研究課題名: ダイナミックボンド型大規模分子動力学法の開発

2 研究者氏名: 渡邊 孝信

3 研究のねらい:

経験的に定めた原子間相互作用モデルを用いて原子集団の振る舞いを再現する分子動力学法は、量子化学計算よりも遥かに大規模な系を扱える強力な分子シミュレーション法であり、ナノ材料のフルモデリングやプロセスシミュレーション、生体分子の立体構造に基づいた計算機創薬などで広く利用されている。しかし、従来提案されてきた原子間相互作用モデルは、例えば生体分子のような多元素化合物は扱えても共有結合の組み換えを伴う化学反応が表現できなかつたり、あるいは、結合組み換えは表現できるが1~2種の元素の組み合わせにしか適用できないなど、それぞれに一長一短があった。

本研究では、多元素化合物においても化学反応を表現できる万能原子間相互作用モデルの実現を目指し、原子間結合の所在を露わに記述し、その結合の滑らかな繋ぎ変えを表現する新手法“ダイナミックボンド型分子動力学法”を開発する。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新しい拡張力学系を創出する。この新方式であれば、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は確実に容易となる。本研究では、結合組み換えを再現する“ダイナミックボンド”の最適な表現方法を確立し、テストケースとしてSi, O, H系を選んで、この3元素混在系用の相互作用モデルを完成させる。更に、生体分子シミュレーション用のC, H, O, N系、次世代のゲート絶縁膜材料であるHf, O, Si混在系など、多岐にわたる材料への展開も目標とする。

4 研究成果:

I. “ダイナミックボンド”の表現方法の確立

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、当初は結合の片割れの所在を決める自由度を各原子に割り当てることを計画していた。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結合の片割れ、すなわち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重なった部位に共有結合力が働く。しかしこの方法では、分子動力学計算の過程で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。新たに考案したこの方式では、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から1の範囲で変化する無次元のスカラー変数を割り当てる。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、原子核の運動エネルギーと、結合次数エレメントの運動エネルギーを含んだラグランジュ関数を定義し、このラグランジュ関数から導いたオイラー・ラグランジュ方程式を、原子核および結合次数エレメントの運動方程式とする。この拡張力学系のポテンシャル関数は、2体相互作用項、3体相互作用項に加え、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項を含む。この項は、1つの結合端子から複数の共有結合が形成される不自然な状態(1つの価電子が複数の電子と共有電子対を形成する状態に対応)を禁止する働きをする。2体相互作用項は反発項と引力項から成り、引力項には、0から1の範囲で変化する“動的結合次数”と呼ばれる項が掛け合わされている。この動的結合次数を決定するのが、2つの原子間に割り当てられた結合次数エレメントである。結合角歪エネルギーを表現するための3体項についても同様に、結合角を張る2本の結合に対して、2つの動的結合次数を掛け合わされている。

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

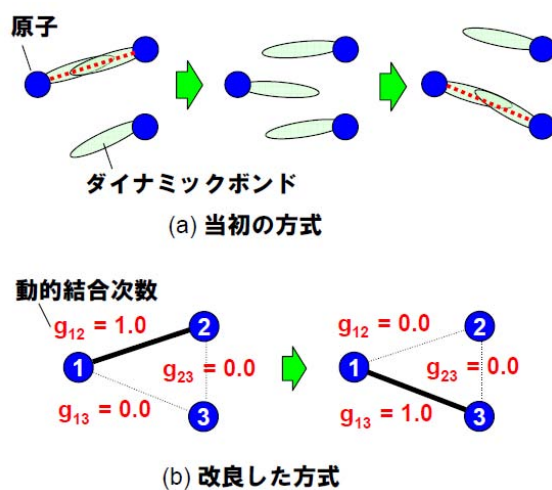
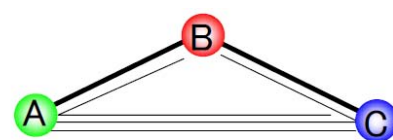


図1 ダイナミックボンドの表現方法

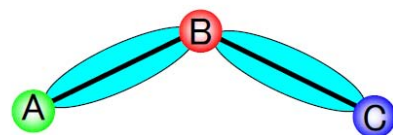
働くため、3体相互作用はこれを打ち消すように調節しなければならなかった(図2参照)。その場合異なる3体項も干渉するため、各々のパラメータを独立に決定することができず、結果、2元素より多い混在系への拡張を事実上阻んでいた。これに対し、ダイナミックボンドポテンシャルでは、直接結合を組んでいない原子間では動的結合次数がゼロとなるため、パラメータ間の独立性が高まり、多元素混在系のポテンシャルパラメータも簡単に決定できるようになる。

尚、全ての結合端子間に結合次数エレメントを割り当てるとオーダー N^2 のアルゴリズムになってしまうが、一定の距離以内にある原子間にもみ共有結合が形成されるという条件を課すことで、割り当てる結合次数エレメントの数をオーダー N に抑えることができる。分子動力学計算の途中で、近接原子の組み合わせは絶えず変化するが、この問題は、どの原子間にも割り当てられず自由運動する予備の結合次数エレメントを用意しておくことで解決した。本研究では、グランドカノニカルアンサンブル分子動力学法の要領で、必要に応じてこの予備の結合次数エレメントを呼び出し、また不要になった結合次数エレメントを開放して予備に回すアルゴリズムを開発した。その結果、オーダー N でダイナミックボンド型分子動力学計算を実行できることを確認した。



2体項: A-C
3体項: A-C-B, B-A-C, A-B-C

(a) 従来のクラスタポテンシャル



A-B-C 3体項のみ

(b) ダイナミックボンドポテンシャル

図2 結合角 A-B-C の歪みエネルギーの再現に必要な項の数

II. 配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルの開発

結合手の所在を露わ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。“配位状態”とは、図3に示すように、ある原子が他のどの原子と結合を組んでいるかを表すもので、共有結合ネットワークにおける第1近接までの情報を全て指定することができる。例えば、単結合、2重結合、3重結合の区別も可能であり、同じ組み合わせの原子ペアに対しても、各々の配位状態に応じて異なる結合エネルギーを割り当てることができる。また、ある原子の配位状態の変化に応じて、その原子の平衡電荷も変えることができる。

本研究では、配位状態に依存し、かつ、電荷の変化も許す、拡張型のダイナミックボンドポテンシャルも開発した。この方法では、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表現することとした。従って原子核、結合次数エレメント、そして電荷の、3種類の力学変数の運動を分子動力学計算で扱うことになる。

配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルでは、前述のポテンシャルにもあった、2体相互作用項、3体相互作用項、結合次数エレメントの振る舞いを規定する項に加え、イオン化エネルギー項、静電相互作用項、ファン・デル・ワールス相互作用項を含む。イオン化エネルギーで変動する電荷を調節し、平衡電荷の値は配位状態に応じたパラメータとして与える。2体相互作用項は反発項と引力項から成り、引力項は2つの原子の間に定義されたあらゆる配位状態に対する引力相互作用の重み付け平均として表す。このときの重みは、対応する配位状態が現れている割合を示し、各結合端子に割り当てられた結合次数エレメントの値から算出する。こうすることで、結合組み合わせに伴って配位状態が変化しても、ポテンシャルエネルギーが連続的に切り替えることができる。

従来の原子間相互作用モデルでは、IV族元素用の Tersoff ポテンシャル、炭化水素系用の Brenner ポテンシャルなど、特定の限られた物質に対しては配位状態の区別が実現されていたが、一般の多元素複合化合物に適用でき、しかも AMBER や MM2 のような分子力場計算と同程度の労力でパラメータが決められる配位状態依存型ポテンシャルを実現したのは、本研究が初めてである。

原子 i が結合し得る全ての結合相手のIDの集合を C_i と表記する。

$$C_i = \{D, 1, 2, \dots, N\} \setminus \{i\}$$

原子 i が n_i 個の結合端子を持つとする。このとき、 n_i 個 C_i の直積集合 $C_i^{n_i}$ を原子 i の配位状態空間と呼び、集合 $C_i^{n_i}$ の要素を配位状態と呼ぶ。

$$C_i^{n_i} = \{(j_1, j_2, \dots, j_{n_i}) | j_1, j_2, \dots, j_{n_i} \in C_i\}$$

(例)

結合端子

原子1の配位状態: (5, 3, 6, D)

Dは未結合手を表す特別なID

図3 配位状態の定義

III. Si, O, H 系用ダイナミックボンドポテンシャルの開発

本研究では、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。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反発相互作用を消滅させる、という目的があったが、Si, O, H系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5a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5bに示す。従来型ポテンシャルで作成した構造では、3.3 Å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。

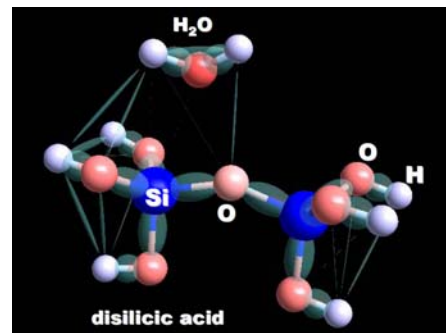


図4 Si, O, H 系用ダイナミックボンドポテンシャルによる分子動力学シミュレーションのスナップショット

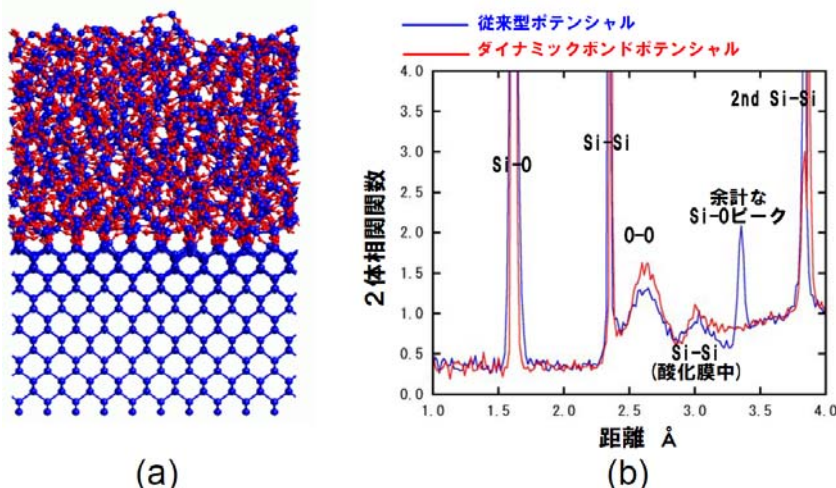


図5 ダイナミックボンドポテンシャルで作成したSiO₂/Si模型(a)とその動径分布関数(b)

O, H 部分系については、配位状態依存型・電荷変動型の枠組みで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、Grothaus 型の水分子間のプロトン輸送過程の再現に成功した(図6)。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。

IV. 生体分子への展開

配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルは表現力が高い分、必要となるパラメータも格段に増える。本研究では、このパラメータ決定の手続きをできる限り自動化し、作業環境を整備した。そして、非結合性相互作用に関してはH, He, C, N, O, Al, Si, P, S, Cl, Ge, Hf, Laの15元素のパラメータを揃え、結合性相互作用については、上記のSi, O, H系に加え、生体分子用のC, H, O, N, S系をほぼ揃えた。

図7は、配位状態依存型・電荷変動型ダイナミックボンドポテンシャルで表現できるようになった14種類のアミノ酸分子を示す。アミノ酸のカルボキシル基を構成するC=O 2重結合は、C-OHの1重結合とは異なる結合長と結合エネルギーを持つようにパラメータが設定されている。分子の構造をより正確に表現するためにはねじれ角歪を表す項

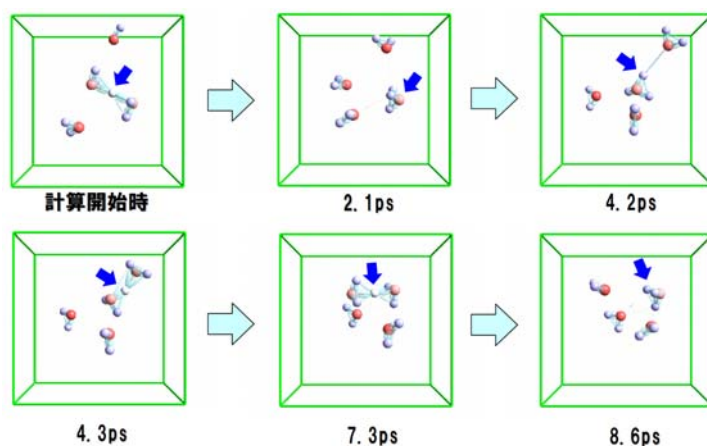


図6 ダイナミックボンドポテンシャルで再現した水分子間のプロトン輸送機構

を導入する必要があるが、開発したプログラムにはねじれ角用のコードも既に含まれており、具体的な関数形とパラメータを与えることで、今後速やかに導入できると考えている。

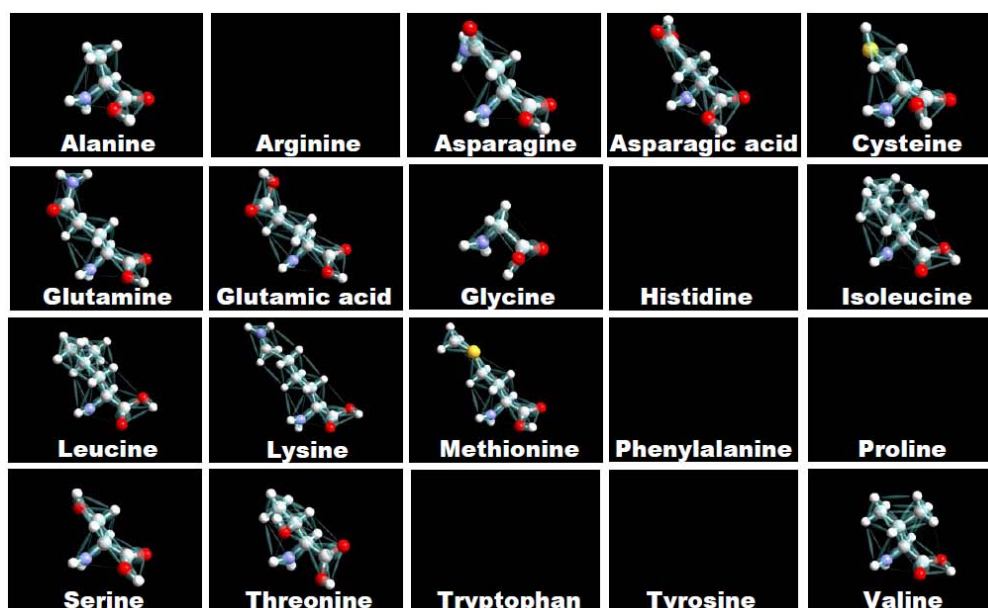


図7 ダイナミックボンドポテンシャルで扱えるアミノ酸。非表示分子はパラメータを作成中。

5 自己評価:

当初のねらいどおり、結合組み換えを再現する”ダイナミックボンド”の表現方法が確立し、Si, O, Hの3元素混在系用ポテンシャルも完成した。特に、水分子間のプロトン輸送の再現は、汎用原子間相互作用モデルとしては恐らく世界初の成果であり、生体膜を介したプロトンの能動輸送の研究にも通じる重要な前進であると考えている。また、ダイナミックボンド型分子動力学法のテスト計算として実施したSiO₂/Si界面の大規模モデリングは、Siの熱酸化に関する40年来の定説を覆す新理論の発見にも貢献した。研究期間内に次世代ゲート絶縁膜材料であるHf, O, Si系について結合相互作用を揃えるところまでは至らなかったが、生体分子系に対してはC, H, O, N, S混在パラメータを概ね用意し、20種類のアミノ酸のうち14種類のパラメータが揃った。プロトン輸送で結合組み換えが表現できることを実証し、アミノ酸のパラメータセットを揃えて多元素混在系に適用可能であることを実証した点を見れば、当初の研究目標は十分達成できたと評価できる。

最終的にダイナミックボンド型分子動力学法のフレームワークは完成したが、ダイナミックボンドの最適な表現方法の開発は困難を極め、途中約1年間の停滞を余儀なくされた。さきがけ研究に採択されていなかったら開発をあきらめていたかもしれない。出来上がったダイナミックボンドポテンシャルは、10年前に分子動力学法の研究を始めて以来夢見てきた究極の原子間相互作用の姿そのものであり、従来の原子間相互作用モデルが抱えていた諸々の制約が一掃され、使用していて非常に楽しい。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、幅広い化合物で共有結合の組み換えを表現する、革新的な分子シミュレーション技術に発展していくと期待している。

6 研究総括の見解:

経験的に定めた原子間相互作用モデルを用いて、膨大な原子集団の振る舞いを計算機上に再現する分子動力学法は、量子化学計算に比べて遥かに大規模な系を扱える強力な分子シミュレーション法であるが、生体分子のように沢山の元素からなる化合物は扱えても共有結合の組み換えを伴う化学反応が表現できなかつたり、あるいは、結合組み換えは表現できても1種類か2種類程度の元素の組み合わせにしか適用できないなど、それぞれに一長一短があった。

渡邊研究者は、多くの元素から構成される化合物系においても化学反応を表現できる万能の原子間相互作用モデルを実現する新しい分子動力学法を開発した。本研究成果は今後更にパラメータを増やしていくことで、他の様々な物質の化学反応に応用できると考えられる。これまで複雑な量子化学計算でなければ解けなかった分子の振る舞いも、本シミュレーション手法であれば計算精度をあまり損なわずに大規模に再現することが可能となるため、次世代の革新的な分子シミュレーション技術として今後大いに発展していくと期待される。

7 主な論文等:

論文 (10 件)

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 green fluorescent protein and Si substrates using molecular dynamics simulations", *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, pp.8210-8215, (2005).
3. 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).
4. 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).
5. 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).

特許出願 (3 件)

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.

受賞 (0 件)

招待・依頼講演 (3 件)

- 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, "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)