

第 10 章 分子動力学 AFM 像シミュレータ(MD)

10.1 分子動力学計算の原理

第 8 章で解説した構造最適化 AFM 像シミュレータでは、探針移動の時間スケールが構造緩和の時間スケールに比べて十分長いと仮定して、すなわち探針や試料などの原子構造は探針の移動に従って常にその配置での安定構造に移行しているとみなして計算を行っている。一方この条件を満たしていない場合は構造物を構成する原子の運動を運動方程式に従って計算するほうがより現実に即しているだろう。また、このように原子の運動を直接扱うことにより、温度の効果を含めることができる。本節で解説する分子動力学 AFM 像シミュレータでは、原子の運動を古典力学に基づいて計算するシミュレータとして設計されており、運動方程式はニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

である。(ただし、 $i = 1, \dots, N$ であり、 N は系内の原子の総数。)

常微分方程式の数値解法アルゴリズムはいくつか存在するが、本シミュレータでは古典分子動力学法で一般的に用いられている速度ベルレ法をベースとしている。速度ベルレ法では以下の差分式に従って、各原子の位置と速度を、与えられた初期位置・初期速度から時間発展させていく：

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t)$$

$$\mathbf{v}_i(t+h) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{h}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t+h) + \mathbf{F}_i(t)]$$

ここで、 h はユーザが指定する時間刻み幅であり、原子スケールのシミュレーションの場合には 1 フェムト秒程度の値を入力することになる。この値が大きすぎると計算が破綻する。時間発展の手順は

- $\mathbf{r}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。
- 計算された $\mathbf{r}_i(t+h)$ を元に $\mathbf{F}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。
- $\mathbf{v}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。

となる。この手順を目的の時刻に達するまで繰り返す。

また、タンパク質のような分子を対象に分子動力学計算を行う場合、分子内の水素原子は他の原子と比べて、運動の時間スケールが短い割に全体の結果にはあまり大きな影響を与えないことが多い。そこで、本シミュレータでは水素と他の原子との結合長を常に一定にして、運動方程式を解く際の時間刻み幅 h を大きく取れるようにもしている。このような拘束条件付き常微分方程式の解法アルゴリズムとして RATTLE 法を採用している[Andersen1983]。

参考文献

[Andersen1983] H. C. Andersen, J. Comput. Phys. 52, 24-34 (1983).

10.2 古典原子力場モデル

分子動力学 AFM 像シミュレータでは、構造最適化 AFM 像シミュレータと同様に Allinger et al.による MM3 力場モデルを用いているが[Allinger1989]、計算速度の向上を図るなどの目的で現在は以下の 5 種の相互作用のみを考慮している。

1. 結合伸長相互作用 (文献[Allinger1989]式(1))
2. 角度曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(2))
3. ねじれ相互作用 (文献[Allinger1989]式(3))
4. 双極子・双極子相互作用
5. Buckingham による (exp-6 型)ファンデルワールス相互作用 (文献 X 式(7))

計算式などは構造最適化 AFM 像シミュレータのものと同じである。

参考文献

[Allinger1989] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J.-H. Lii, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111(23), 8551.

10.3 温度の効果

一般の古典分子動力学法では温度一定条件の解法アルゴリズムがいくつか考案されているが、本シミュレータでは大幅に簡略化された再スケール法 $\mathbf{v}_i(t) \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i(t)$ (た

だし、 $\lambda = \sqrt{\frac{(N-1)3k_B T_{\text{input}}}{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2}}$) を時間発展の全てのステップの直前に行っている。これ

により、温度一定条件が満たされているとしている。

10.4 探針・試料相互作用力の計算

探針に働く力の計算方法自体は構造最適化 AFM 像シミュレータの場合と同様である。ただし、探針の移動と分子動力学としての原子の移動のタイミングが常にシンクロしているとは限らない。そのため探針モデルがある位置に置かれているときに運動方程式の時間発展が $N_t (\geq 1)$ 回起こる場合を想定し、ユーザに出力される力の値はその N_t 回で計算された力の平均値

$$\langle \mathbf{F}_{\text{tip}} \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \mathbf{F}_{\text{tip},i}$$

としている。フォースマップやフォースカーブの値もこの式から算出される値である。

(探針移動の現状は、CG ソルバーと同様の方法を取っている。つまり、運動方程式に従って N_t 回の時間発展を行ったら、探針全体を有限の距離だけ上げ下げし、その状態で再び運動方程式に従って N_t 回の時間発展を行うということを繰り返している。探針の移動も含めて運動方程式に従って解くのなら、探針モデルにかかる外力込みで時間発展させればよい。後者の方針の説明が次の節に書かれる。)

10.5 AFM 像の計算 — 探針動力学法 —

【この節の内容はシミュレータに今後搭載される予定である。】

より現実的な探針移動を考慮する場合、探針を構成する各原子にカンチレバーからの力を加えた上で原子の運動方程式を解けば実現できる。カンチレバーからの力は正弦関数的であると考えてよいから $\mathbf{F}_{\text{ex}} \sin(2\pi f_0 t + \theta_0)$ と書けるだろう。ただし、 \mathbf{F}_{ex} は z 軸に平行とする。このような力を考慮した上で、探針モデルが元の位置に戻るまでの計算を行えば、その周期や周波数 f を知ることができ、周波数シフト値 $\Delta f = f - f_0$ を見積ることができる。この周波数シフトの値を 2 次元的に見積り視覚化することで AFM 像が構成できる。

なお、分子動力学 AFM 像シミュレータでは 8.4 節で説明した標準公式法による方法でも周波数シフト像をシミュレートできるようにも実装されている。

(上の説明では「探針モデルが元の位置に戻るまでの計算が行え」と仮定している。しかし、探針モデルは熱運動や試料との相互作用などにより変形する余地があり、元の位置があいまいであるから可能かどうかは不明である。逆に、探針モデルは変形しないと決めてしまう方法も考えられる。)

10.6 液中計算法

【この節の内容はシミュレータに今後搭載される予定である。】

分子動力学法の場合の液中計算法は、溶液を構成する分子やイオンを探針や試料の周囲に適切に配置し、全ての原子の運動を運動方程式に従って追うことでシミュレートできる。この時、計算領域の境界に対し周期境界条件を課すなどの方法で、分子やイオンの密度が変わらないようにするのが一般的である。これは、分子やイオンが周期的に無限遠まで存在する状況を考えていることと等価であるから、クーロン力やファンデルワールス力といった長距離相互作用力を見積る場合には、無限に存在する原子から受ける力を計算しなければならないことになる。周期境界条件が空間の 3 次元方向すべてに課されており、かつ、2 原子間に働く相互作用エネルギーが 2 原子間の距離のべき乗で表現されている場合、この無限個の原子からの相互作用を効率的に計算するアルゴリズムが存在する。(例えばクーロン力ならば距離の -1 乗、ロンドン分散力なら -6 乗であり、この条件を満たす。) 本シミュレータではこのアルゴリズムを用いて長距離力を計算しており、液中計算が可能となっている。

(周期的境界条件におけるクーロンポテンシャルを効率よく計算する方法に、3D-Ewald 法がある。今後の本シミュレータの開発・改良においては、こういった手法を参考にすべきかもしれない[Essmann1995]。)

参考文献

[Essmann1995] U. Essmann et al., J. Chem. Phys. 103(19), 8577-8593 (1995).

10.7 種々の計算結果の実例

【この節の実例はプロトタイプ版シミュレータで得られた結果であり、現在のシミュレータでは再現できない。ただ今後実現できるよう改良する予定である。】

10.7.a アポフェリチンの圧縮シミュレーション

分子動力学 AFM 像シミュレータを用いた計算例として、はじめにアポフェリチンという球状タンパク質を AFM 探針で圧縮したときのフォースカーブ計算を紹介する。以下にシミュレータによるスナップショット(図 135)、シミュレータで得られたフォースカーブ(図 136)、実際に顕微鏡で測定したフォースカーブ(図 137)を載せる。アポフェリチンの直径は約 13nm であり、測定値のフォースカーブでは、この数値に対応して、基板と探針先端の距離が 12nm 付近辺りから斥力が観測されるという結果が得られている。その後、押し込み距離 3nm 程度（基板と探針先端の距離で 9nm 程度）までは弾性的な振舞いを見せるが、さらに押し込むと不連続的な緩和が観測される。

一方シミュレーション結果では、斥力の働き出し方やその後の弾性的挙動こそ実験結果と似ているが、実験で見られたような不連続的な緩和は見られない。この違いは、シミュレーションでは系が水中にあるという環境効果を考慮していないことやアポフェリチンを基板に対して安定に配置していることなどにあると考えられる。

また、シミュレーションと実験との違いは力の値にも現われており、実験に比べ、シミュレーションのほうが 10 倍程大きい。これはシミュレーションと実験とで探針の押し込み速度が大きく異なるためだと考えられている。

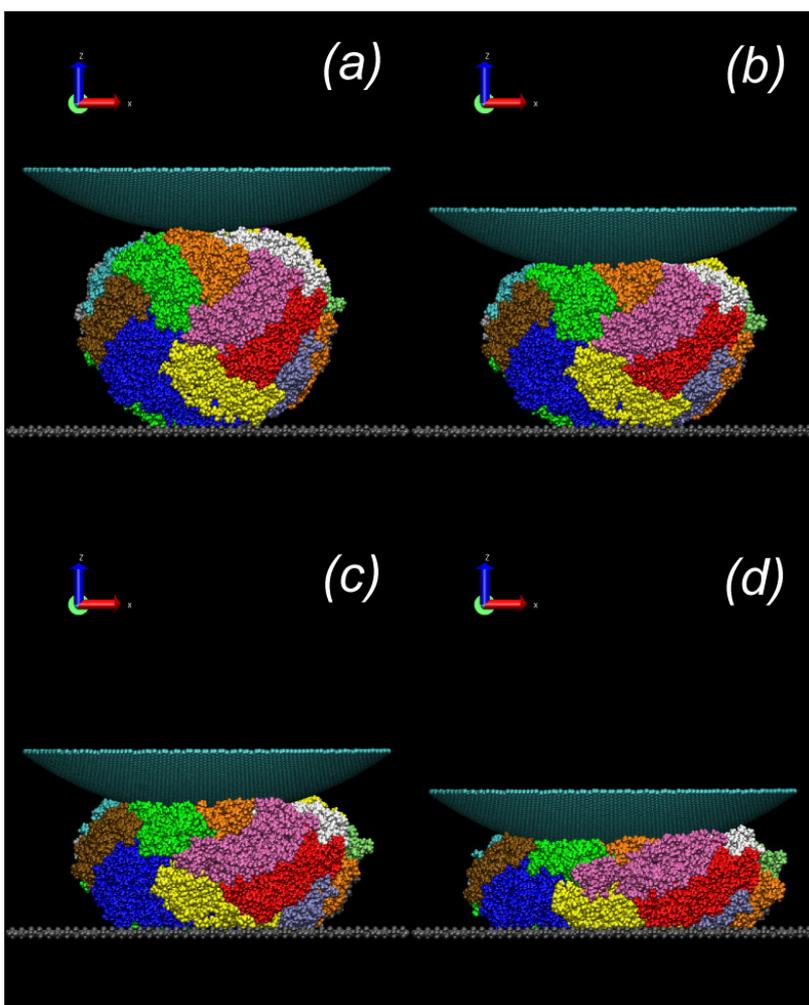


図 135 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した様子を再現するシミュレーション画像

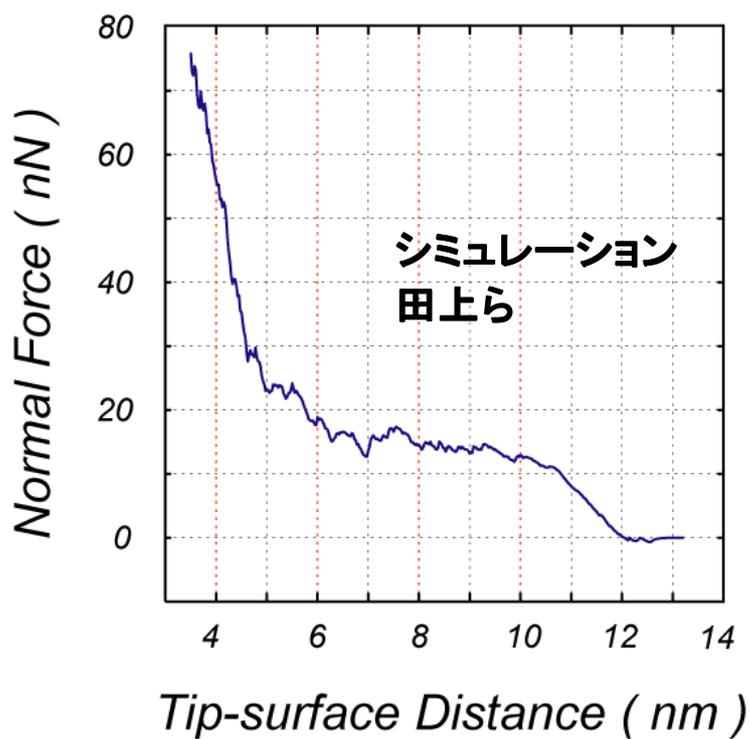


図 136 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した際のフォースカーブ(シミュレーション結果)

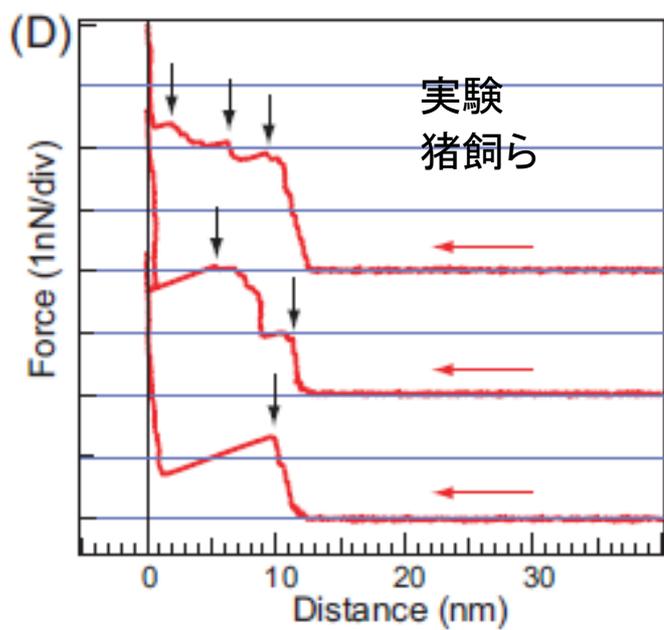


図 137 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した際のフォースカーブ(実験結果)

10.7.b 水中におけるマイカ表面のフォースマップ

別の例としてマイカ (muscovite mica) 表面の水中での測定に対応したシミュレーション結果を挙げる [Tsukada2010]。ここでは、図 138 で示される、アルミニウム(緑色球)、シリコン(黄色球)、酸素(赤色球)の原子から構成されるハニカム構造のマイカ単層表面を対象とする。(カリウムはイオンとして水中に溶けている状態を考えている。)

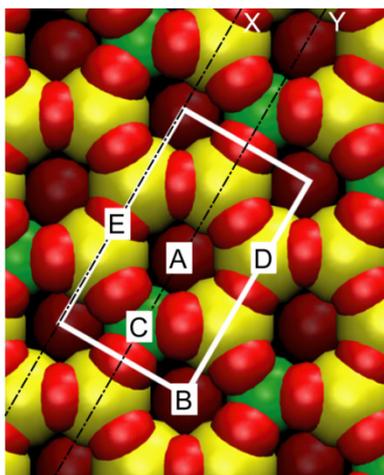


図 138 アルミニウム(緑色球)、シリコン(黄色球)、酸素(赤色球)の原子から構成されるハニカム構造のマイカ単層表面

探針モデルには、蓋をした(10, 0)-単層カーボンナノチューブを用いた。マイカ表面に垂直な面の各位置で探針モデルが感じる力を計算し、可視化したものが図 139 である。表面近傍で特に斥力が大きいのが、表面から離れるにつれて引力になったり、再び斥力になったりと振動的な振舞いをするのが分かる。これは水がマイカ表面付近に層状構造(水和構造)を作っている結果であると考えられている。また表面に平行な方向について見ると探針側からみて表面構造が凹んでいる位置で斥力が強くなるというような、原子配置からは予想外とも言える結果が見られ、これも水和構造が影響しているためだと思われる。これらの特徴は実験的にも示唆されており、シミュレータの妥当性がうかがえる良い例である。

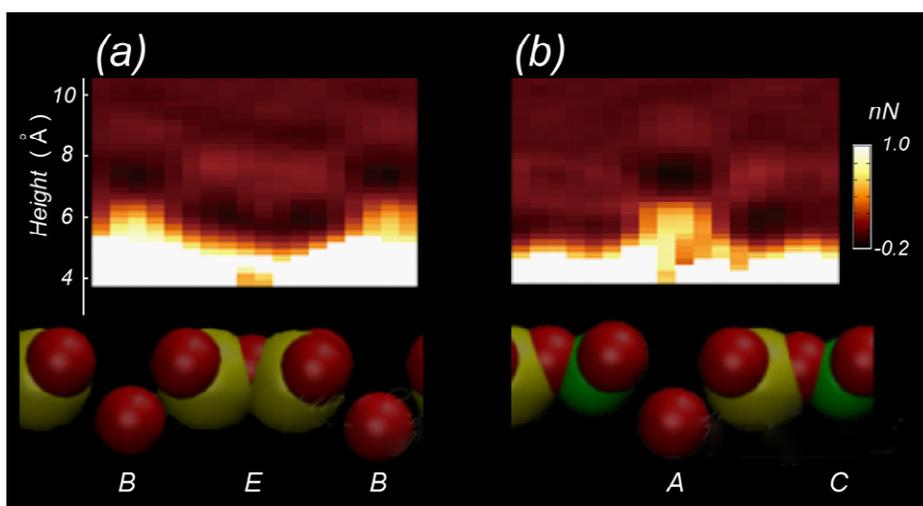


図 139 マイカ表面に垂直な面の各位置で探針モデルが感じる力を計算し、可視化した図

参考文献

[Tsukada2010] M. Tsukada, N. Watanabe, M. Harada and K. Tagami, J. Vac. Sci. Technol. B 28, C4C1 (2010).

10.8 MD の使用法の実際 —使用の手引—

ここではオクタン分子を 4 つ並べた系でのフォースカーブの計算を例に使用法を紹介する。以下の手順で計算を実行することができる。

表 15 オクタン分子を 4 つ並べた系でのフォースカーブの計算手順

設定内容	操作
1 プロジェクトファイルを作成する。	<ol style="list-style-type: none"> 1. ツールバー[File] - [New]をクリックする 2. "Project name"の欄に適切なプロジェクトファイル名を入力する。 3. 必要ならばディレクトリを変更後、"OK"ボタンをクリックする
2 探針モデルを配置する	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Tip] - [File] を選択し、"Nanotube-10x0-Height12A.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、"x"を[2.8]、"y"を[2.8]、"z"を[20]に設定する
3 試料モデルとして 1 つ目の分子を配置する	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の"Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[0]、"y"を[0]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目

		において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する
4	試料モデルとして 2 つ目の分子を配置する	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[5.6]、"y"を[0]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する
5	試料モデルとして 3 つ目の分子を配置する	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[0]、"y"を[5.6]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する
6	試料モデルとして 4 つ目の分子を配置する	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[5.6]、"y"を[5.6]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する
7	試料分子中の動かす原子と固定する原子を設定する。1 つの分子につき、下方にある 5 つの原子を固定し、残りの原子は動くように設定する。	<ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component" - "Sample"を右クリックして、右クリックメニュー[Show Data]を選択し、"Data View"を表示する。 2. "Relax"の列値を、1, 2, 9, 10, 11 行目は[0]に設定し、それ以外はすべて[1]に設定し、[OK]をクリックする。 3. これを 4 つのオクタン全てに対して行う。
8	探針を動かす範囲を z 軸方向に 10 Ang と設定する	Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 <ul style="list-style-type: none"> "w"を[0]、 "d"を[0]、 "h"を[10] に設定する

9	分子動力学 AFM 像シミュレータの入力パラメータを設定する	1. シミュレータ選択ボックスから[MD]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[MD]タブを選択する
10	スキャンモードをフォースカーブモードに設定する	Project Editor の "Tip_Control" - "scanmode" を [ForceCurve]に設定する
11	探針移動距離を 0.5 Ang に設定する	Project Editor の "Tip_Control" - "delta_z"を[0.5]に設定する
12	時間刻み幅を 1.0 fs に設定する	Project Editor の "MD_Setting" - "TimeStep"を[1.0]に設定する
13	探針位置あたりのステップ数を 4000 に設定する	Project Editor の "MD_Setting" - "StepNumber"を [4000]に設定する
14	温度を 300 K に設定する	Project Editor の "MD_Setting" - "Temperature"を [300]に設定する
15	入力内容を保存する	ツールバーの[File] - [Save]をクリックする
16	シミュレーションを実行する	ツールバーの[Simulation] - [Start]をクリックする
17	フォースカーブシミュレーションの結果を表示する	1. ツールバーの[Display] - [Result View]をクリックする。 2. ボックスから[MD_Fz.csv]を選択する
※	分子構造ファイルはインストールフォルダ内の、 [data¥]以下のフォルダに用意されています。例えばインストール先が[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]です。Nanotube-10xo-Height12A.txyz は[data¥Tip¥]の直下に、octane.txyz は[data¥Sample¥Mol¥CGMDsurface¥]の直下に配置されています。	