

## 第 8 章 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)

### 8.1 古典原子力場モデル

8 章から 10 章では古典力学に基づいた原子スケール AFM 像シミュレータについての解説を行う。AFM 計測に用いる探針や基板、計測対象となる試料などの構造物は改めて言うまでもなく原子の集合体であり、原子同士の相互作用を過不足無く考慮することによって、構造物にかかる力の値や構造物の変形などを予測することが可能である。本シミュレータを適用する系の場合、構造物は固体表面や分子などのように原子が共有結合していることが多いため、それを可能な限り正しく表現することのできる相互作用のモデルが必要である。これを古典力学で扱える形で構築したものは一般に古典原子力場モデルと呼ばれており、その目的や対象構造物の種類などに応じて様々なモデルが考案されている。

本シミュレータでは Allinger et al.による MM<sub>3</sub> の力場モデルを用いる[Allinger1989]。構造最適化 AFM 像シミュレータでは以下の 9 種の原子間相互作用を考慮している。

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. 伸長・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(4))
5. ねじれ・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(5))
6. 曲がり・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(6))
7. クーロン相互作用 (電荷の分極などが存在する場合)
8. 双極子・双極子相互作用
9. Buckingham による (exp-6 型) ファンデルワールス相互作用 (文献[Allinger1989]式(7))

これらのうち 1 番目から 6 番目までは、結合した原子間に対して働く相互作用である。また、最後の exp-6 型ファンデルワールス相互作用の代わりに、古典原子シミュレーションの世界で使用頻度の高い

g'. 6-12 レナードジョーンズ型のファンデルワールス相互作用を用いることもできるように設計している。

#### 参考文献

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

### 8.2 構造最適化計算

前節に羅列した相互作用は全て原子の位置のみの関数である。よって、系の全ポテンシャルエネルギー  $U$  は系を構成する原子の座標  $\{\mathbf{r}_i\}$  (ただし、 $i = 1, \dots, N$  であり、 $N$  は系内の原子の総数) の関数  $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  として書くことができる。系の温度が十分低く、かつ、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場合、構造物は一瞬にして最も安定な形状へと変形すると考えてよい。言いかえると

全ポテンシャルエネルギー  $U$  が最小となるような原子の座標が瞬時に実現されるということである。構造最適化 AFM 像シミュレータではこの仮定に基づいて構造の変形を考え、探針モデルに働く力を計算する。

多変数関数の最小値や、それを与える変数値を求めるための計算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共役勾配法を用いている。ちなみに共役勾配法の英訳は Conjugate-Gradient method であり、本シミュレータの略語 CG はここからつけられている。CG 法の概要は以下の通りである。

$3N$  次元の空間を考える。この空間上の点を  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  とおき、系のエネルギー  $U = U(\mathbf{x})$  をこの空間上の関数と考える。ある適当な点を  $\mathbf{x}^{(0)}$  とすると、この点での系のエネルギー  $U^{(0)} = U(\mathbf{x}^{(0)})$  は一般には最小値とはなっていない。この点から出発し、エネルギーの最小値およびそれを実現する点の座標を探索していく。ナイーブにはエネルギー面の下り勾配方向に沿ってエネルギーの極小値を渡り歩いていくという手順を思いつくだらう：

$$\mathbf{x}^{(n)} \rightarrow \mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} - f^{(*)} \nabla U(\mathbf{x}^{(n)})$$

( $f^{(*)}$  は  $U^{(n+1)} = U(\mathbf{x}^{(n)} - f^{(*)} \nabla U(\mathbf{x}^{(n)}))$  が極小となるときの  $f$  の値)

ただしこの最急降下法と呼ばれている方法は計算効率の悪いことが知られている。それは常に、直前に進んできた向きと直交した方向に進まなければならない、それが大局的に見たときの最小値の方向に近くはないことが多いからである。

この欠点を解消した共役勾配法では以下のようにして共役な座標探索方向のベクトルを作り出し、座標を探索していく。ここでは本シミュレータで採用している Polak-Ribiere の方法を紹介します [Polak1971]。  $\mathbf{x}^{(n)}$  からの探索方向のベクトルを  $\mathbf{h}^{(n)}$  と置く。また  $\mathbf{x}^{(n)}$  での最急降下方向のベクトルを

$$\mathbf{g}^{(n)} = -\nabla U(\mathbf{x}^{(n)})$$

と置く。初期値は  $\mathbf{h}^{(0)} = \mathbf{g}^{(0)}$  とするのが自然であろう。次の点  $\mathbf{x}^{(n+1)}$  での探索方向ベクトルは

$$\mathbf{h}^{(n+1)} = \mathbf{g}^{(n+1)} + \gamma^{(n)} \mathbf{h}^{(n)}$$

と決定する。ただし、

$$\gamma^{(n)} = \frac{(\mathbf{g}^{(n+1)} - \mathbf{g}^{(n)}) \cdot \mathbf{g}^{(n+1)}}{\mathbf{g}^{(n)} \cdot \mathbf{g}^{(n)}}$$

である。

ここで

$$\mathbf{g}^{(n+1)} = -\nabla U(\mathbf{x}^{(n+1)})$$

の求め方であるが、

$$U(\mathbf{x}^{(n+1)}) = U(\mathbf{x}^{(n)}) + \lambda^{(n)} \mathbf{h}^{(n)}$$

という制限の中で極小値を取る点として  $\mathbf{x}^{(n+1)}$  を得ることとする。このようにすることで  $U(\mathbf{x})$  の 2 階微分係数を計算することなく、探索していくことができる。この方法は

系のエネルギー関数の形が厳密に二次形式である場合には空間次元数回（今の場合3*N*回）の座標の更新で最小値に辿りつくことが知られている。

なお、本シミュレータの場合、構造物の一部の原子は空間上に固定される必要がある。なぜなら例えば探針モデルを構成する原子全てを最安定座標へ配置するようにしてしまうと、それは探針モデルに働く力（探針を構成する原子に働く全ての力の合力）がゼロとなる配置を求めることになり、意味のある情報を得られないためである。

参考文献

[Polak1971] Polak, E., 1971, Computational Methods in Optimization (New York: Academic Press), §2.3.

### 8.3 探針・試料相互作用力の計算

探針モデルの位置を仮定し、前節の方法によって系を構成する全ての構造物の最安定形状を計算した後で、探針モデルを構成する原子に働く力の総和を計算すれば、探針と試料の相互作用力が得られる。本シミュレータではこの力を探針が感じる力と見なししている。この仮定の下、探針モデルの位置を鉛直方向に変えながら力を計算し、結果をプロットすればフォースカーブが得られ、試料表面（基板面）に平行に探針モデルの位置を変えながら計算し、結果をプロットすればフォースマップが得られることになる。なお、この計算で考慮される力は構造をまたいで働く力、つまり、ファンデルワールス力と（電荷の分極が存在していれば）クーロン力に由来する力である。

### 8.4 AFM 像の計算 —標準公式法—

ここまでの説明から分かるように、本シミュレータの計算原理には探針を駆動させるカンチレバーの運動の効果が取り入れられていない。しかし、探針と試料の相互作用がわずかしか発生しない場合、探針の振動に与えられる影響と探針に働く力のプロファイル（フォースカーブ）との間に単純な関係が存在することが知られている。より具体的には探針の共鳴振動周波数のシフト量（試料が存在するときとしないときの振動周波数値の差）が

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2\pi kA} \int_0^{2\pi} F_{TS}(z_0 + A \cos \theta) \cos \theta d\theta$$

という公式で計算できる[Sasaki2000]。ここで  $f_0$  は探針先端に全く力が働かない場合の共鳴周波数、 $k$  はカンチレバーのばね定数、 $A$  は探針先端の振動振幅、 $F_{TS}(z)$  は探針の位置が  $z$  のときに探針先端が感じる力の鉛直方向成分の値、 $z_0$  は振動中心の  $z$  座標、 $\theta$  は振動の位相（探針が一番高い位置にあるときがゼロ）である。本シミュレータではこの公式を用いて周波数シフト像を計算する機能が装備されている。

参考文献

[Sasaki2000] N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1334.

## 8.5 エネルギー散逸

AFM 測定ではカンチレバー振動にエネルギーの散逸が発生する。散逸の主な原因はレバーの内部摩擦などによるもの、(特に液中測定の場合は)周囲の流体との摩擦によるもの、そして、探針や試料の変形によるもの、探針や試料を構成する原子の熱振動によるものである。はじめの2つの原因を扱うことは本シミュレータの計算モデルの適用範囲外であり、ここではまず、探針や試料の変形によるエネルギー散逸量だけを考える。原子の熱振動による効果は、次節の分子動力学法による計算、あるいはブラウン運動による取扱いで考慮することが可能であるが[Gauthier2000]、その大きさはそれほど大きくないので、このシミュレータでは含めていない。

周波数シフト量の場合と同様に、この場合も探針試料間相互作用があまり強くないという条件の下での公式が存在し、振動の一周期の間に散逸するエネルギー量は

$$\Delta E = A \int_0^{2\pi} F_{TS}(z_0 + A \cos \theta) \sin \theta d\theta$$

という式で計算することができる[Sasaki2000]。記号の意味は前節と同じである。この式から分かるように、探針が近づくときと遠ざかる時にかかわらず、探針の高さが同じときに感じる力の値が等しい場合にはエネルギー散逸量はゼロになる。言い換えれば、非ゼロなエネルギー散逸量となるためには探針にかかる力がヒステリシスを持つ必要がある。

### 参考文献

[Gauthier2000] M. Gauthier and M. Tsukad, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 5348.

[Sasaki2000] N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1334.

## 8.6 CG の使用法の実例 — 使用の手引 —

ここではペンタセン分子の周波数シフト像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。ペンタセン分子の周波数シフト像の測定は 2009 年に Gross らによって初めて成功したが、この計算ではその測定像を良く再現する結果を得ることができる。

表 13 ペンタセン分子の周波数シフト像計算手順

設定内容	操作
SPM Simulator を起動する	
プロジェクトファイルを作成する。	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ツールバー[File] - [New]をクリック</li> <li>2. "Project name"の欄に適当なプロジェクトファイル名を入力。</li> <li>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</li> </ol>
探針モデルを選択する	Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Tip] - [File]を選択し、"co.txyz"をダブルクリックする(※1)

	試料モデルを選択する	Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Sample] - [File]を選択し、"pentacene_opti.txyz"をダブルクリックする (※1)
	探針の初期位置を(-9 Å, -5 Å, 4.5 Å)に設定する	Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、 "x"を[-9]、 "y"を[-5]、 "z"を[4.5] に設定する
	探針を動かす範囲を(18 Å, 10 Å, 1.1 Å)に設定する	Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 "w"を[18]、 "d"を[10]、 "h"を[1.1] に設定する
	構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)の入力パラメータを設定できるようにする	1. シミュレータ選択ボックスから[CG]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[CG]タブを選択する
	計算モードを「真空中計算」に設定する	Project Editor の"AFMmode"を[CG]に設定する
	スキャンモードを「探針高さ周波数シフト計算」モードに設定する	Project Editor の"Tip_Control" - "scanmode"を[ncAFMConstZ]に設定する(※2)
	探針移動の変位量を「xy 方向に 0.2 Å」と設定する	Project Editor の"Tip_Control" - "delta_xy"を[0.2]に設定する
0	周波数シフト計算のための各種パラメータを設定する	Project Editor の"Tip_Control" - "NC_Mode_Setting"の各種パラメータ (※2) を以下のように設定する 1. ThetaStepNumber ... [10] (z 軸方向の分割数) 2. TipZamplitude ... [0.6] (探針振動の振幅。単位 Å) 3. SpringConst ... [200] (カンチレバーのばね定数。単位 N/m) 4. ResoFreq ... [23.165] (カンチレバーの共鳴周波数。単位 kHz)
1	入力内容を保存する	ツールバーの[File] - [Save]をクリック
2	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 (結果が出るまで若干の計算時間が必要)
3	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 2. ボックスから[cgafm_frq.csv]を選択する
※1	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¥SpmSimurator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]です。co.txyz、pentacene_opti.txyz とともに [data¥Sample¥Mol¥CGMDsample¥]の直下に配置されています。	
※2	各スキャンモードで設定が必要なパラメータについては、リファレンスマニュアル第 4 節をご参照ください。	

## 第9章 原子スケール液中 AFM 像シミュレータ(CG-RISM)

### 9.1 RISM 法

前節では真空中での測定に対応する場合の説明を行ったが、構造最適化 AFM 像シミュレータでは液中での測定に対応したシミュレーションも可能である。試料と探針が液中にある場合、それらと液体との相互作用により、系の自由エネルギーは真空中とは異なるものとなる。そして探針に働く力は、この自由エネルギーの変位に関する微分として与えられる。この自由エネルギーの増減量は、以下で紹介するように、試料と探針からなる構造物および液体を構成している原子の組に対する相関関数が分かれば計算することができるが、その相関関数を計算する方法として本シミュレータでは Reference Interaction Site Model(RISM)法を採用している。(より正確には一次元 RISM 法である。) この節ではこの RISM 法の解説を行う。

### 9.2 RISM 方程式とクロージャー関係式

はじめに単純液体（点状分子で構成される液体）の密度の相関関数の関係式である Ornstein-Zernike 方程式を紹介する。

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad \dots(1)$$

$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  の間の全相関関数、 $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  の間の直接相関関数、 $\rho(\mathbf{r})$  は  $\mathbf{r}$  での数密度である。この式の意味する所を大雑把に言えば、ある 2 点間の「密度の相関」（左辺）は直接的な相関による寄与（右辺第 1 項）と、考えられ得る限りの間接的な相関全ての重みつき寄与（右辺第 2 項）の和で表わせるということである。

液体を構成する分子は一般に複雑な形をしているため、その性質を調べるためには上記の Ornstein-Zernike 方程式では不十分である。少なくとも分子の向きを考えなければならぬことにすぐ気がつくだろうが、それが不可能であるからだ。しかし、座標として分子の位置と向きをセットにした一般化座標： $(\mathbf{R}, \boldsymbol{\Omega})$  を採用すれば可能となる。（ただし、これらの記号を丁寧に書くことにすると式が煩雑になるので、例えば分子 1 の一般化座標  $(\mathbf{R}_1, \boldsymbol{\Omega}_1)$  を、単に“1”と表記することにする。）つまり一般化された Ornstein-Zernike 方程式は

$$h(1,2) = c(1,2) + \frac{\rho}{\Omega} \int d3 c(1,3) h(3,2)$$

となる。ただし、数密度はほとんど一定とみなして積分の外に出している。また（ボールド体ではない） $\Omega$  は角度積分に対する規格化定数である。

しかし、この方程式は一般的すぎるため、解析を進めるには不便である。そこで分子同士の相関関数ではなく、分子を構成する原子同士の相関関数について考えることにする。これら 2 種の相関関数は以下の関係式で結びつけられる：

$$h_{\alpha\gamma}(r) = \frac{1}{\Omega^2} \int d1 d2 \delta(\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}_1^\alpha) \delta(\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_2^\gamma - \mathbf{r}) h(1,2)$$

ここで、 $\mathbf{R}_i$  は分子  $i$  の位置、 $\mathbf{l}_i^\alpha$  は分子  $i$  に属する原子  $\alpha$  の  $\mathbf{R}_i$  からの相対位置、 $\delta(\dots)$  はデルタ関数である。つまり、この式の意味することは、分子 1 に属する原子  $\alpha$  が原点にあり、かつ、分子 2 に属する原子  $\gamma$  が位置  $\mathbf{r}$  にあるという制限の下で分子間の全相関関数  $h(1,2)$  を平均化したものが相互作用点の間の全相関関数（左辺）になるということである。系に空間並進対称性があると仮定しているため、左辺の引数は、 $\mathbf{r}$  の絶対値となる。

式を扱い易くするために、この式の右辺の変形を考える。一般化 Ornstein-Zernike 方程式は

$$h(1,2) = c(1,2) + \frac{\rho}{\Omega} \int d3c(1,3)c(3,2) + \left(\frac{\rho}{\Omega}\right)^2 \int d3d4c(1,3)c(3,4)c(4,2) + \dots$$

と逐次的に表現できる。また、分子間の直接相関関数は相互作用点間の直接相関関数の総和で書けると仮定する：

$$c(1,2) = \sum_{\alpha,\gamma} c_{\alpha\gamma}(\mathbf{l}_1^\alpha - \mathbf{r}_2^\gamma)$$

これらの式を用い、また、デルタ関数のフーリエ積分表示の式などを用いて根気よく計算を行うと、最終的に

$$h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [\hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}(\mathbf{1} - \rho\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}})^{-1}\hat{\mathbf{w}}]_{\alpha\gamma}$$

となる。ここで、

$$\hat{\mathbf{w}}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int d\Omega_1 \exp[i(\mathbf{l}_1^\alpha - \mathbf{l}_1^\gamma) \cdot \mathbf{k}]$$

であり、 $\hat{\mathbf{c}}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k})$  は  $c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})$  のフーリエ変換である。また、 $[\dots]_{\alpha\gamma}$  の中にあるボールド体の記号は全て行列である。（引数の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  は省略している。）たとえば  $\hat{\mathbf{c}}$  は  $\hat{c}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k})$  の  $\alpha$  と  $\gamma$  を行および列の添字とする行列である。よって、行列の次数は液体分子の相互作用点の数（液体分子内の原子の総数）である。そして、 $\mathbf{1}$  は単位行列、 $\rho = \rho\mathbf{1}$  である。この式が RISM 方程式であり、解くべき式である。

ところが、 $h_{\alpha\gamma}, c_{\alpha\gamma}$  はともに未知の関数であり、上記の式だけでは解を得ることができない。そこでクロージャー関係式と呼ばれるもう一つの方程式を導入し、連立させて解を得る。よく用いられるクロージャー関係式として Hyper Netted Chain (HNC) クロージャー：

$$h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) + h_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}) - c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})] - 1$$

がある。ただし  $\beta = 1/k_{\text{B}}T$  は逆温度、 $u_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})$  は原子  $\alpha$  と原子  $\gamma$  が距離  $r$  だけ離れたときのポテンシャルエネルギーである。相関関数の初期値を仮定し、RISM 方程式とクロージャー関係式を利用しながら、 $h_{\alpha\gamma}$ （もしくは  $c_{\alpha\gamma}$ ）の関数形が収束するまで自己無撞着計算を行うことで相互作用点間の相関関数を得ることができる [Kovalenko1999]。

参考文献

[Kovalenko1999] A. Kovalenko, S. Ten-no, and F. Hirata, J. Comput. Chem. 20(9), 928-936 (1999).

### 9.3 溶液系での方程式と自由エネルギー変化量

これまでは単一分子で構成された純粋な液体を考えてきたが、液中 AFM 測定では液体中に探針および試料が存在しており、そのような系で成立する関係式を知る必要がある。この節では、そのような系のモデルとして溶質の濃度が無限小である溶液での RISM 方程式について考える。

前節の、純粋な液体での RISM 方程式をフーリエ空間の成分で表現すると

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}(\mathbf{1} - \hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}})^{-1}\hat{\mathbf{w}}$$

となるが、変形すると

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}} + \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{h}}$$

となる。また前節の議論から、溶液系の場合には、この行列のインデックスが溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の両方を指すとみなすだけでよいことが分かる。ただし見通しを良くするために、溶媒分子中の原子同士、溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の間の相関関数行列という具合に、小さな行列で考えるほうが便利である。(溶質分子中の原子同士の相関関数行列についても考えられるが、溶質の濃度が無限小の場合を考えているため、ここでは議論しない。) よって、溶液系での RISM 方程式は

$$\hat{\mathbf{h}}^{VV} = \hat{\mathbf{w}}^V\hat{\mathbf{c}}^{VV}\hat{\mathbf{w}}^V + \hat{\mathbf{w}}^V\hat{\mathbf{c}}^{VV}\hat{\mathbf{p}}^V\hat{\mathbf{h}}^{VV}$$

および

$$\hat{\mathbf{h}}^{UV} = \hat{\mathbf{w}}^U\hat{\mathbf{c}}^{UV}\hat{\mathbf{w}}^V + \hat{\mathbf{w}}^U\hat{\mathbf{c}}^{UV}\hat{\mathbf{p}}^V\hat{\mathbf{h}}^{VV}$$

となる。V や U の添字は対応する行または列がそれぞれ溶媒分子中の原子または溶質分子中の原子に対応するものであることを意味する。なお  $\hat{\mathbf{w}}$  および  $\hat{\mathbf{p}}$  はブロック対角かつ対称な行列であることから添字を一つだけにしている。

クロージャー関係式も同様に、

$$h_{\alpha\gamma}^{VV}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}^{VV}(r) + h_{\alpha\gamma}^{VV}(r) - c_{\alpha\gamma}^{VV}(r)] - 1$$

$$h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}^{UV}(r) + h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) - c_{\alpha\gamma}^{UV}(r)] - 1$$

となる。RISM 方程式の構成から、最初に  $h_{\alpha\gamma}^{VV}(r)$  などの溶媒分子中の原子同士の相関関数を自己無撞着計算によって求め、次に、その結果を利用して、 $h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$  などの溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の間の相関関数をやはり自己無撞着計算で求めるという手順になる。

溶質の濃度が無限小であっても、 $h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$  や  $c_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$  が非ゼロ関数であれば、溶液の自由エネルギーは純粋液体のそれと差が生じる。その差を計算する式は文献[Singer1985]によると溶質 1 個当たり

$$\Delta\mu = -4\pi k_B T \rho_V \sum_{\alpha \in U} \sum_{\gamma \in V} \int_0^\infty dr r^2 \left\{ c_{\alpha\gamma}^{UV}(r) - \frac{1}{2} [h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)]^2 + \frac{1}{2} h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) c_{\alpha\gamma}^{UV}(r) \right\} \quad \dots(4)$$

である。ただし、 $\rho_V$  は溶媒の数密度である。

参考文献

[Singer1985] S. J. Singer and D. Chandler, Mol. Phys. 3, 621 (1985).

## 9.4 探針・試料相互作用力の計算

RISM 法を AFM の系に適用するには、AFM における探針・試料の複合系を RISM 法における溶質と考えればよい。この複合系は溶媒中に 1 個しか存在しないので、前節の「溶質の濃度が無限小」という仮定を満たす。

探針に働く力は、9.3 節で説明した真空中で試料から直接働く力と、液体分子に媒介される力の合計となる。ただし、溶質に媒介される働く力を直接的に計算する手順は無いため、後者の力は式(4)の自由エネルギーの勾配であるが、これは探針モデルの位置を少しだけ移動させて自由エネルギーを 2 度計算し、数値的に微分係数を求めることで見積られる [Koga1997]。

### 参考文献

[Koga1997] K. Koga, X. C. Zeng and H. Tanaka, J. Chem. Phys. 106(23), 9781-9792 (1997).

## 9.5 RISM 法計算の実際 — 使用の手引 —

ここでは純水中でカーボンナノチューブを探針として、試料であるグラフェンシートに近付けたときのフォースカーブ計算を例に使用方法を紹介する。この計算ではグラフェンシートの周囲に形成される水和構造を反映したフォースカーブの振動的振舞いをシミュレートすることができる。以下の手順で計算を実行する。

**表 14 純水中でカーボンナノチューブを探針として、試料であるグラフェンシートに近付けたときの、フォースカーブ計算手順**

設定内容	操作
SPM Simulator を起動する	
プロジェクトファイルを作成する。	1. ツールバー[File] - [New]をクリック 2. "Project name"の欄に適切なプロジェクトファイル名を入力。 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
探針モデルを選択する	Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Tip] - [File]を選択し、"Nanotube-10x0-Height12A.txyz"をダブルクリックする (※1)
試料モデルを選択する	Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Sample] - [File]を選択し、"hopg_a50_20x20.txyz"をダブルクリックする (※1)
探針の初期位置を(0 Å, 0 Å, 13 Å)に設定する	Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、 "x"を[0]、 "y"を[0]、 "z"を[13] に設定する

	探針を動かす範囲を(0 Å, 0 Å, 10 Å)に設定する	Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 "w"を[0]、 "d"を[0]、 "h"を[10] に設定する
	構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)の入力パラメータを設定できるようにする	1. シミュレータ選択ボックスから[CG]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[CG]タブを選択する
	計算モードを「水中計算」に設定する	Project Editor の"AFMmode"を[CG_RISM]に設定する
	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(※2)
	探針移動の変位量を「z 軸方向に 0.1 Å」と設定する	1. Project Editor の"Tip_Control" - "delta_xy"を[0.0]に設定する 2. Project Editor の"Tip_Control" - "delta_z"を[0.1]に設定する
0	z 軸方向の走査パターンを「片道」に設定する	Project Editor の"Tip_Control" - "OneWayForceCurve"を[Yes]に設定する
1	入力内容を保存する	ツールバーの[File] - [Save]をクリック
2	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 (結果が出るまで若干の計算時間が必要)
3	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 2. ボックスから[cgafm_fz.csv]を選択する
※1	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る。例えばインストール先が[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]となる。Nanotube-10x0-Height12A.txyz は[data¥Tip¥]の直下に、hopg_a50_20x20.txyz は[data¥Sample¥Surface¥CGMDsurface¥]の直下に配置される。	
※2	各スキャンモードで設定が必要なパラメータについては、リファレンスマニュアル第 4 節を参照	