

ハイブリッド汎関数を用いた 水界面物性の第一原理分子動力学シミュレーション

大戸 達彦

大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻

1. はじめに

固液界面は、不均一触媒反応や電極反応の起こる舞台である。固体と分子の相互作用はしばしば反応活性障壁を下げる効果を持ち、化学反応が溶液中よりも加速されることがある。また固液界面は光触媒の効果[1]や、親水性・撥水性の違い、セルフクリーニングといった様々な効果[2]を持つ。このような効果は、固体表面に接するわずかな量の水分子によって引き起こされる。そのため、界面での微視的な分子構造を知ることが、より効率の良い触媒材料や新規材料の開発に結びつくことが期待される。

固液界面の分子構造を知るために、全原子分子動力学(MD)シミュレーションが広く行われている。全原子 MD シミュレーションでは、原子に働く力を何らかのモデルにより記述した上でニュートン方程式を解き、時間に対する各原子の位置（トラジェクトリ）を得ることで、種々の物理量を計算することができる。通常は、原子を質点と考えた上で、原子間のポテンシャルをモデル化する。例えば原子間が共有結合で結ばれていれば、その伸縮振動数に対応する曲率を持つ調和型のポテンシャル、化学結合がなく、van der Waals (vdW)相互作用が働くのみであれば Lennard-Jones ポテンシャルを設定する、といった具合である。さらに、原子の位置には点電荷を置く。水のように極性が大きい分子を扱う場合は、点電荷の量が周囲の環境に応じて変動することを許容する、分極効果を取り入れることも多い。このようなモデル化は多くの分子に関してはよく機能するが、固体のように電子が非局在化している場合は点電荷と 2 体相互作用による近似があまりうまくいかず、モデル化に工夫が必要となる。一方、第一原理計算によって原子核にはたらく力を計算すれば、そうしたモデル化に頼ることなくシミュレーションを実行

できる。

適当なモデルを構築し、シミュレーションを行えば、コンピュータ上では平均的な分子の配向、ダイナミクスを知ることができる。しかし、そのシミュレーションを信頼に足るものとするためには、実験的にも観測可能な物理量を計算し、一致するかどうかを議論することが重要である。界面に存在する分子はバルクに比べて非常に少数であるため検出は困難であるが、和周波発生(SFG)分光という手法を用いれば、界面の分子に関する有益な情報を得ることができる[3]。SFG 分光では、図 1 のように赤外線(IR)と可視光(Vis)を同時に照射し、2 次の非線形応答によって発生した、和周波を持つレーザーを検出する。2 次の非線形応答は等方的なバルクからは発生しないため、対称性の破れた界面近傍わずか数 nm の範囲に存在する、赤外・ラマン同時活性の振動モードを検出することができる。さらに、位相敏感な検出法[4]を用いることにより、2 次の非線形応答関数の虚部を求めることで、双極子モーメントの向きをも知ることができる。SFG 分光スペクトルをシミュレーションして実験と比較することで、シミュレーションが現実を正しく反映したのかどうかを検証すると同時に、実験では直接見ることでできない分子・原子レベルの構造に関する知見を得ることができる。我々は、第一原理 MD シミュレーションを用いて SFG スペクトルを再現することができるよう、手法開発に取り組んできた。

本稿では、第一原理 MD 法によって、短いトラジェクトリから SFG スペクトルをシミュレーションする手法を紹介する。この手法を用い、計算精度の高いハイブリッド汎関数を用いて水・空気界面の SFG スペクトルを計算し、それをもとに水の界面物性を記述する精度を評価する手法について述べる。

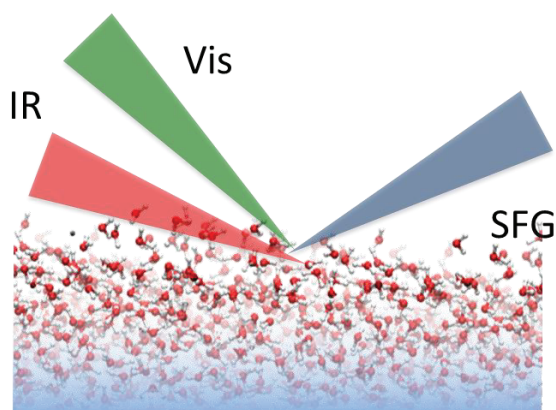


図 1：和周波発生(SFG)分光スペクトルの概念図。

2. 第一原理分子動力学法による和周波発生分光スペクトルのシミュレーション

SFG スペクトルのシミュレーションには、原子間相互作用を古典的なモデルで近似する古典 MD 法が広く用いられている。シミュレーションの対象とする分子の性質をよく記述することができる力場さえ与えられれば、古典 MD 法では～10 万原子、～100 ns 程度（水分子の場合、図 2 参照）の系・時間スケールをシミュレーションすることができる[5]。SFG スペクトルを MD のトラジェクトリから計算するためには、分子の双極子モーメントと分極率の相関関数を計算すればよく、数 ns 程度のトラジェクトリがあれば収束した SFG スペクトルを得ることができる。しかし、力場を用いたシミュレーションの場合には、対象となる系が少しでも変わると新たな力場を構築する必要が生じる。また、力場を構築するためには、振動分光スペクトルや拡散係数などの物理量を再現するようにパラメータを決定する必要があるが、界面に存在する分子はごくわずかであり、参照すべき物理量を得ること自体が難しい。これらのことから、分子構造やダイナミクスがよく知られた系に対して物理量を精密にシミュレーションしようと思った場合に古典力場は向いているが、例えば固液界面のように、表面の構造がはっきりとはわからない状況から現実の構造を探っていくためには、経験的なパラメータ設定に頼らない計算手法が望ましい。

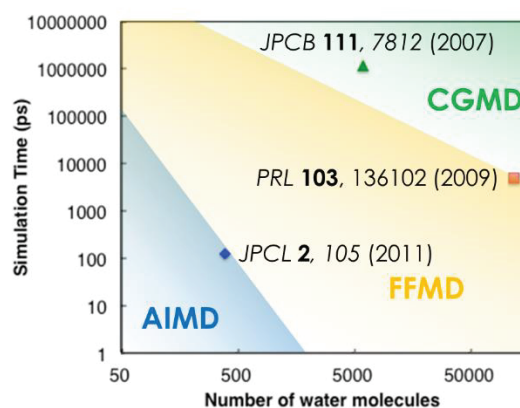


図 2：第一原理 MD(AIMD)、古典 MD(FFMD)、粗視化 MD(CGMD)が取り扱える水分子の数とシミュレーション時間を、文献を基に色分けしたもの[8]。

非経験的に安定な電子状態・構造を求めるための計算手法が、第一原理計算である。第一原理計算では、与えられた構造に対してシュレディンガー方程式を解く（もちろん一定の近似は必要となる）ことで電子密度の空間分布を求め、未知の構造に対してもエネルギーと力を計算することが可能である。ただし、その代償として、計算コストが非常に高いという問題がある。図 2 に示したように、高々 500 個程度の水分子に対して、100 ps 程度の時間しかシミュレーションすることができない。このような限られたスケールのシミュレーションでは、統計平均量の収束が著しく不利となる。

我々は、通常は少なくとも 1 ns のトラジェクトリが必要であった SFG スペクトルを、100 ps 程度のトラジェクトリから計算できるよう、新たな速度・速度相関関数を導出した[6]。この相関関数を用い、はじめに空気/水界面の SFG スペクトルを計算した[9]。図 4 のように、 3700 cm^{-1} に表面に突き出た OH 結合 (free OH) の伸縮に由来する正のピーク、 3400 cm^{-1} 付近に周囲の水分子と水素結合した OH 結合の伸縮に由来する負のピークが見られ、最新の実験結果[7]ともよく一致する。その後、脂質/水界面[8]、空気/TMAO 水溶液界面[9]にもこの手法を応用している。

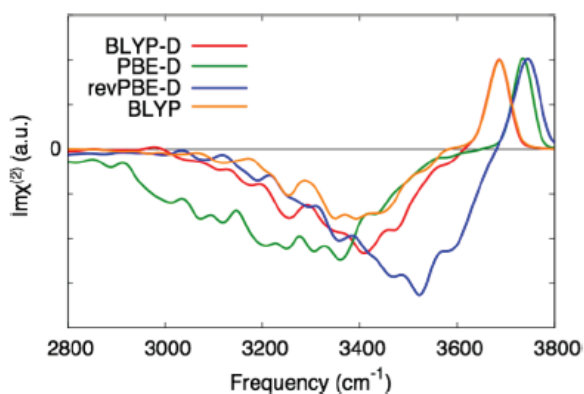


図3：第一原理 MD を用いて計算した空気/水界面の SFG スペクトル。4 種類の手法を用い、それぞれ 80ps のトラジェクトリから計算を行った[6]。

3. SFG スペクトルから得られる物理量に基づいた水の界面物性の評価

前節で SFG スペクトルの比較を行った計算手法は限られたものであり、今後、様々な界面に対して同様の第一原理 MD シミュレーションを行うためには、どのような汎関数を用いればよいかを評価するための指針を確立する必要がある。そのためには、例えばバルクの水に対して密度や拡散係数などの物理量が比較されるように、界面の水に対しても SFG スペクトルだけではなく、比較・評価を行うための指標を提示する必要がある。

そのための第一段階として、free OH の定義をまず考える[10]。前節でも述べたように、3700 cm⁻¹ のピークは free OH 由来とされるが、一般的な水素結合の定義を用い、「水素結合の相手のいない水」と定めただけでは、図4に示したようにこのピークのみを抽出することができない。そこで、3700 cm⁻¹ のピークを抽出するようにパラメータを変化させ、これを free OH の定義として提案した。このような定義を用いることで、界面において free OH を持っている水の割合、free OH の角度、free OH の寿命といった、実験からも計算からも導き出すことのできる物理量を算出することができる。こうした物理量を多様な計算手法を用いて比較することで、その計算手法がどの程度水の界面物性を記述できるのかを議論することができるようになる。

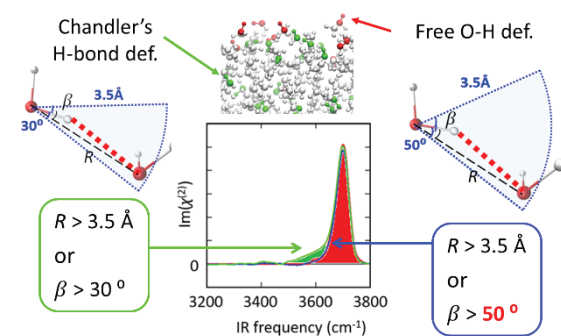


図4：通常の水素結合の定義（左）と free OH の定義（右）を用いた際の、3700 cm⁻¹ ピークの比較[10]。

4. ハイブリッド汎関数を用いた水の界面物性の評価

4.1. 計算方法

密度汎関数に基づく CP2K プログラム[11]を用いて第一原理 MD を行った。BLYP、PBE、revPBE 一般化勾配近似(GGA)汎関数、M06-L、B97M-rV メタ GGA 汎関数、B3LYP、revPBE0、HSE06 ハイブリッド GGA 汎関数に、vdW 相互作用を組み合わせた計算手法の比較を行った。Grimme の vdW 補正[12]のほか、非局所的な vdW 補正も採用した。新しいメタ GGA 汎関数の一つである SCAN については、Quantum Espresso という平面波を用いた第一原理計算プログラムで Car-Parrinello MD シミュレーションを行った。MD シミュレーションを行ったすべての手法から計算した SFG スペクトルを図に示している。MD のトラジェクトリの長さは、通常の GGA で 500 ps 以上、ハイブリッド汎関数についても 160 ps 以上になる。ハイブリッド汎関数については、計算時間の短縮のため、Auxiliary Density Matrix Method (ADMM)[13]を用いた。ADMM による影響を調べるため、revPBE0-D3(0)については ADMM の有無それぞれで MD 計算を行った。

すべての計算手法を用いて SFG スペクトルを計算しただけではなく、各計算手法が水の界面物性をどれだけ正確に記述できるかの評価も行った。水の密度や動径分布関数といったバルクの性質に加えて、free OH の割合、角度、寿命についても参照値と比較し、その誤差の平均をグラフとして図に示した[13]。

4.2. 結果と考察

図5に示したSFGスペクトルのグラフを見ると、水素結合に由来する 3400 cm^{-1} のピーク、 3700 cm^{-1} の free OH ピークの存在という意味では、どの計算手法も定性的にスペクトルを記述できている。しかし、振動数の再現性にはばらつきがあり、通常の GGA はメタ、ハイブリッド GGA に比べて振動数を過小評価することがわかる。これは、通常の GGA が水素結合の力を過大評価し、水分子の OH 結合を実際以上に引き延ばしてしまうためである。また GGA の中には、計測では見られない 3100 cm^{-1} の正のピークを出してしまうものも存在する。

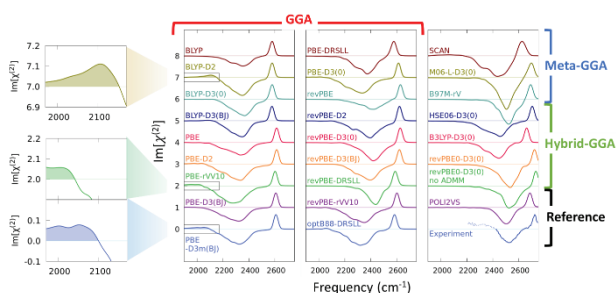


図5：様々な計算手法を用いて計算した水・空気界面のSFGスペクトル[13]。

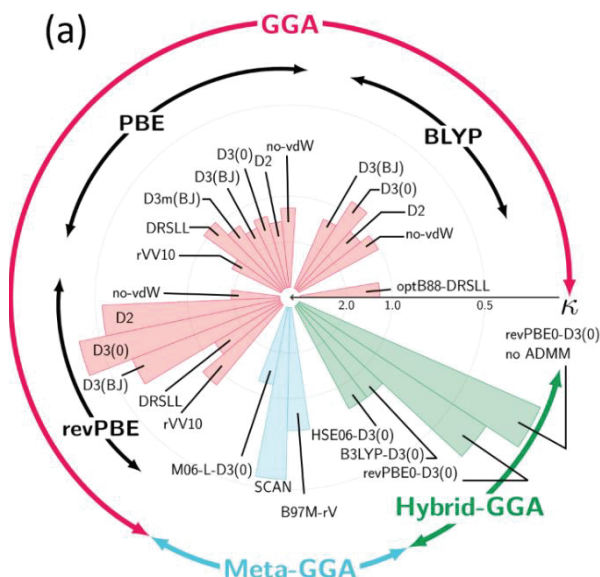


図6：水の界面物性の記述力を表示したパイチャート。パイが大きいほど参照データとの誤差が小さいことを示している[13]。

図6に、水のパルクと界面の物理量について、参照値との誤差を平均した値をパイチャートで示し

た。比較した中では revPBE0-D3 が最も小さい誤差を示したが、ハイブリッドではない revPBE-D も小さな誤差を示すことがわかる。一方で、これまで多く使用されてきた PBE と BLYP の点数はよくない。メタ GGA の SCAN は良い性能を示すが、SFG スペクトルはほかの計算手法に比べるとブロードであり、スペクトルの再現性という意味での界面水への適正には疑問が残る。

5. おわりに

本稿では、第一原理計算MD法によるSFGスペクトルの計算手法と、SFGスペクトルから実験・計算の両方から得られる物理量をベースとした界面の水の記述力の評価方法を紹介した。この手法を用いて、様々な密度汎関数とvdW相互作用の組み合わせについて比較を行い、revPBE-Dの記述力が優れていることを明らかにした。この手法を固液界面等に適用することで、計算手法の選択の指針と、正確な計算手法に基づいた界面物性の理解が進むことが期待できる。

参考文献

- (1) A. Fujishima et al., Nature **238**, 37 (1972).
- (2) R. Wang et al., Nature **388**, 431 (1997).
- (3) Q. Du et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 2313 (1993).
- (4) Y. R. Shen et al., Chem. Rev. **106**, 1140 (2006), S. Nihonyanagi et al., J. Chem. Phys. **130**, 204704 (2009).
- (5) Y. Nagata et al., J. Phys. Chem. B, **120**, 3758 (2016).
- (6) T. Ohto et al., J. Chem. Phys. **143**, 124702 (2015).
- (7) S. Yamaguchi, J. Chem. Phys. **143**, 034202 (2015), S. Nihonyanagi et al., J. Chem. Phys. **143**, 124707 (2015).
- (8) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. Lett. **6**, 4499 (2015).
- (9) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. C **120**, 17435 (2016).
- (10) F. Tang et al., J. Chem. Theory Comput. **14**, 357 (2018).
- (11) CP2K, <http://www.cp2k.org>
- (12) S. Grimme et al., J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- (13) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. Lett. **10**, 4914 (2019).