

Title	固液界面における和周波発生分光スペクトルの第一原 理シミュレーション
Author(s)	大戸, 達彦
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2017, 7, p. 15-19
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70518
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

固液界面における和周波発生分光スペクトルの第一原理シミュレーション

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。そうした固液界面の中 で、酸化チタン/水界面は光触媒作用の発見[1]以来、 最も盛んに研究されている界面の一つである。酸化 チタン表面は、光触媒作用だけでなく、紫外線照射 による超親水化[2]や、セルフクリーニングといった 効果も持つ。触媒反応は、酸化チタン表面に接する わずかな量の水分子が引き起こすため、界面での微 視的な分子構造を知ることは、より効率の良い光触 媒の設計に結びつく。

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 相互作用が働くのみであれば Lennerd-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。

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、赤外線と可視光を同時 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 反映したものかどうかを検証すると同時に、実験で は直接見ることのできない分子・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、モデリ ングの難しい固液界面に関しても SFG スペクトル をシミュレーションできるよう、手法開発に取り組 んできた。

本稿では、はじめに酸化チタン/水界面に対して界 面での誘起電荷を再現できるような分極力場を構築 した事例を述べる。その後、より汎用性の高い第一 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。最後に、その手法をアナターゼ型酸化チタン (101)/水界面に適用し、SFG スペクトルをシミュレー ションして実験と比較した事例を述べて結びとす る。

2. 分極を考慮した固液界面用力場の構築

MD 法において分極を考慮するモデルの一つに、 チャージレスポンスカーネル (CRK) 法[5]と呼ばれ る方法がある。このモデルでは、各原子に電荷と、 外部電界に応じて電荷が移動する量を規定するパラ メータ(カーネル)を設定することにより、ある原 子配置における各原子の電荷量を自己無撞着に決定 することができる。我々は、CRK 法を援用して固体 表面の分極を表現する方法を開発した[6]。 CRK 法 を用いて固体の分極を表現するためには、非局在化 した固体中の電荷の動きを再現できる位置にカーネ ルを設置する必要がある。酸化チタンのスラブモデ ル(周期境界条件のもとで表面を表すためのモデル の一つで、固体層と真空層を交互に繰り返すことで、 固体の表面と裏面との相互作用を排除したもの。表 面水平方向には周期境界条件が確保されている。)に 電界を印加すると、図1のように表面に電荷が誘起 される。誘起された電荷の分布は表面水平方向には ほぼ一定であるため、図1のように一定間隔の面の 中心にカーネルを設置するという方法をとる。表面 近傍では多くの電荷が誘起されるため、表面近傍に は密に、バルクでは粗にカーネルを配置する。CRK は電荷密度が最大となる点(ワニエ中心)に置くと 良いが、固体中のワニエ中心は気相の分子の場合と 異なり、TiやOといった原子とは一致しないことが 多い。今回のモデリングにおいても、酸化チタンの バルク部分に関しては特定の原子群の重心の位置、 つまり原子の場所とは異なる地点にカーネルを設置 している。



図1 固体表面における CRK 構築の概念図[6]。

我々は、清浄なルチル型酸化チタン(110)面に対し て、第一原理計算で求めた誘起電荷から CRK パラ メータを構築し、まずは一つの水分子を吸着させて モデルの精度を確認した。図2に示したように、水 分子の吸着前後の電荷の差は第一原理計算の結果を よく再現しており、界面での誘起電荷の様子を良く 表現できていると言える。この結果を踏まえ、新た に構築した分極力場を用いてルチル型酸化チタン (110)/水界面のシミュレーションを行い、界面近傍の 水の密度やダイナミクスに関する情報を得ている [7]。



図2 ルチル型酸化チタン表面に水が吸着した系の誘起 電荷。水が存在しない場合と比較し、第一原理計算によ って計算した電荷の差を青線、CRK モデルから計算した 各カーネル(酸化チタン中のカーネルの位置は W で表さ れている。)における電荷の差を赤いバーで示す[6]。

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

第2章で述べたような力場モデルを用いた MD シ ミュレーションは、原子間相互作用を古典的なモデ ルで近似しているため、古典 MD 法と呼ばれる。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3参照)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[8]。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。例えば、 第2章で構築した力場は清浄なルチル型酸化チタン (110)面のものであるが、この表面に酸素欠陥や OH 基が生じた場合、それぞれに対応した力場をまた新 たに構築する必要がある。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3 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3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1nsのトラジェクトリ が必要であったSFGスペクトルを、100ps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[9]。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 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[10]ともよく 一致する。その後、脂質/水界面[11]、空気/TMAO水 溶液界面[12]にもこの手法を応用している。



図4 第一原理 MD を用いてシミュレーションした空気/ 水界面の SFG スペクトル。密度汎関数と van der Waals 相 互作用の有無を組み合わせて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[9]。

第一原理分子動力学法によるアナターゼ型酸化 チタン(101)/水界面のシミュレーション

4.1 計算方法

比較する実験において酸化チタンの膜がスピンコ ートで作製されたことから、熱力学的に最も安定な 面と言われるアナターゼ型酸化チタン(101)面[13]を シミュレーションすることとした。表面は、清浄な 表面と OH 基が吸着した表面の2種類を用意した。 11.5 Å× 10.4 Å の広さを持つユニットセルに5 層の 酸化チタンスラブと水分子(実際には、時間刻みを 大きくするために重水を使用した)45 個を投入し、 CP2K プログラム[14]を用いて第一原理 MD を行っ た。CP2K プログラムは密度汎関数法に基づいたプ ログラムであり、汎関数は BLYP を用い、Grimme の 方法[15]を用いて van der Waals 相互作用を取り込ん だ。基底関数は DZVP を用い、系の温度は CSVR 法 を用いて 320K に保ちながらシミュレーションを行 った。

4.2 結果と考察

第一原理 MD シミュレーションから計算した SFG スペクトルを図5に示す。清浄なアナターゼ型酸化 チタン(101)/水界面では2次の応答関数の虚部は水 の振動と共鳴する範囲の周波数ですべて正となっ た。このことは、水分子の双極子モーメントが全体 的に酸化チタン表面を向いていることを示してい る。一方、ヒドロキシル基を持つアナターゼ型酸化 チタン(101)/水界面では、表面のヒドロキシル基の水 素が水の方向に向いており、これが 3500 cm⁻¹付近に 負のピークを与える。一方、このヒドロキシル基と 水素結合としている OH 結合の伸縮振動に由来する シグナルは正のピークを与え、またその振動数は強 い水素結合のために 3100 cm⁻¹と小さくなっている。 このことから、アナターゼ型酸化チタン(101)表面に おいては、表面にヒドロキシル基が存在すれば正と 負のピークからなる SFG スペクトル、清浄表面であ ればすべて正の SFG スペクトルが観測されること が予測される[16]。



図5 第一原理 MD によるアナターゼ型酸化チタン(101)/ 水界面の SFG スペクトル(2次の応答関数の虚部)と界 面構造のスナップショット[16]。

上記の計算結果を、測定結果と比較する。実験で は、スピンコートによって 1.5 µm の厚さの酸化チタ ン膜をフッ化カルシウム上に製膜し、即座に 2 mm の厚さの水と接触させる。紫外線を照射して超親水 性(水と表面との接触角が0°)となったことを確 認した上で、酸化チタン側からレーザーを照射して SFG スペクトルを測定した。酸化チタン/水界面に対 する SFG スペクトル測定は以前にも報告がある[17] が、位相敏感な手法で測定が行われたのは今回が初 めてである。測定した2次の応答関数の虚部は、3100 cm^{-1} の正のピークと 3400 cm^{-1} の負のピークからな り、2 種類の水が存在することを示唆する。この結 果はシミュレーションと良く一致しており、解離し てヒドロキシル基となった水と、強い水素結合を持 つ2種類の水が存在することを示している。バルク の水の OH 伸縮振動の振動数は 3400 cm⁻¹ 程度であ り、3100 cm⁻¹という低い振動数を持つ水分子の存在 は酸化チタン/水界面に特有のものである。強い水素 結合によって界面と水の相互作用が強められた結 果、超親水性が実現し、またそのためにはヒドロキ シル基の存在が必要であることがシミュレーション と実験から明らかになった。



図6 (a) SFG スペクトル検出の模式図と(b)SFG スペク トル。(c)位相敏感法によって検出された2次の応答関数 の虚部と実部。(d)位相敏感法での測定結果から構築した SFG スペクトルと通常の SFG スペクトルの比較[16]。

5. おわりに

本稿では、固液界面に対するMDシミュレーショ ンの現状と手法を述べたのち、アナターゼ型酸化チ タン(101)/水界面に対して第一原理計算MD法を適 用し、SFGスペクトルを計算した最新の事例を紹介 した。第一原理MDからSFGスペクトルをシミュレ ーションする手法を確立したことで、古典力場を構 築しにくい固液界面の分子構造を実験との比較の上 で知ることができるようになった。最新の位相敏感 SFGスペクトル測定との協働により、酸化チタン/ 水界面でのヒドロキシル基の存在を示唆することが できた。今後も、様々な結晶構造・面指数・表面構 造の酸化チタンや他の固液界面に本手法を適用する ことで、界面構造を明らかにしていくことが期待で きる。

参考文献

- (1) A. Fujishima et al., Nature **238**, 37-38 (1972).
- (2) R. Wang et al., Nature **388**, 431-432 (1997).
- (3) Q. Du et al., Phys. Rev. Lett. 70, 2313 (1993).
- (4) Y. R. Shen et al., Chem. Rev. 106, 1140-1154 (2006),
 S. Nihonyanagi et al., J. Chem. Phys. 130, 204704 (2009).
- (5) A. Morita et al., J. Am. Chem. Soc. 119, 4021 (1997),A. Morita et al., J. Chem. Phys. 108, 6809 (1998).
- (6) H. Nakamura et al., J. Chem. Theory Comput. 9, 1193-1201 (2013).
- (7) T. Ohto et al., J. Phys.: Condens. Matter 26, 244102 (2014).
- (8) Y. Nagata et al., J. Phys. Chem. B, **120**, 3758-3796 (2016).
- (9) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. 143, 124702 (2015).
- (10) S. Yamaguchi, J. Phys. Chem. 143, 034202 (2015), S.
 Nihonyanagi et al., J. Phys. Chem. 143, 124707 (2015).
- (11) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. Lett. 6, 4499-4503 (2015).
- (12) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. C **120**, 17435-17443 (2016).
- (13) U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48, 53-229 (2003).

- (14) CP2K, http://www.cp2k.org
- (15) S. Grimme et al., J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).
- (16) S. Hosseinpour et al., J. Phys. Chem. Lett. 8, 2195-2199 (2017).
- (17) S. Kataoka et al., Langmuir 20, 1662-1666 (2004), K.
 Uosaki et al., J. Phys. Chem. B 108, 19086-19088 (2004).