OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

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。

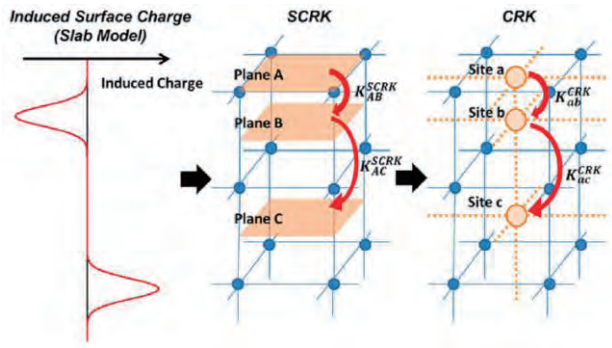

図 1　固体表面における CRK 構築の概念図[6]。

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]。

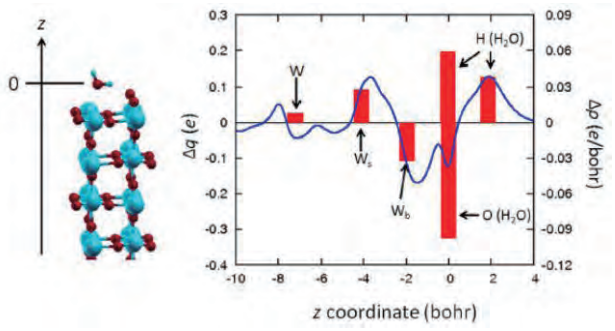

図 2　ルチル型酸化チタン表面に水が吸着した系の誘起電荷。水が存在しない場合と比較し、第一原理計算によって計算した電荷の差を青線、CRK モデルから計算した各カーネル（酸化チタン中のカーネルの位置は W で表されている。）における電荷の差を赤いバーで示す[6]。

3. 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。

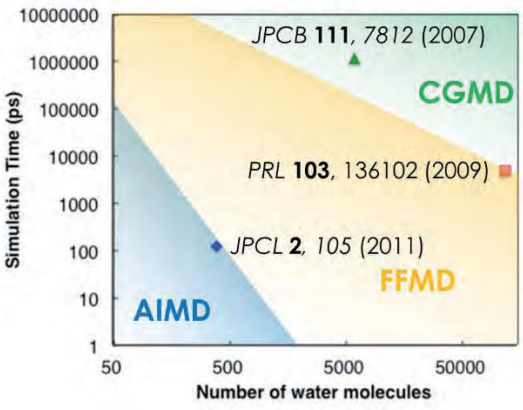

図３　第一原理 MD（AIMD）、古典 MD（FFMD）、粗視化 MD（CGMD）が取り扱える水分子の数とシミュレーション時間を、文献を基に色分けしたもの[8]。

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 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[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、3400cm^{-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。

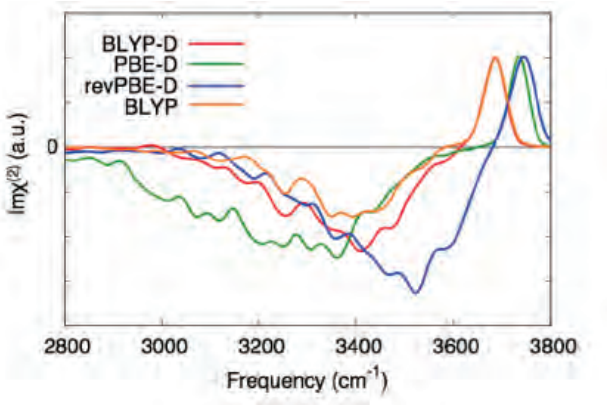

図４　第一原理 MD を用いてシミュレーションした空気/水界面の SFG スペクトル。密度汎関数と van der Waals 相互作用の有無を組み合わせて 4 種類の手法を用い、それぞれ 80ps のトラジェクトリから計算を行った[9]。

4. 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]。

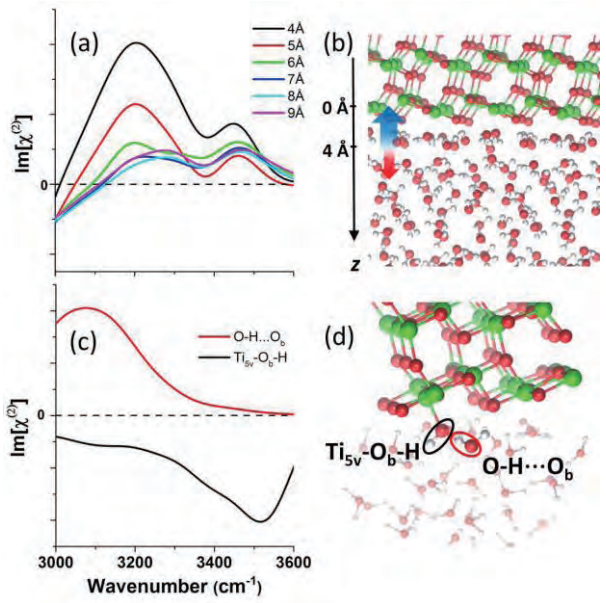

図 5　第一原理 MD によるアナターゼ型酸化チタン(101)/水界面の SFG スペクトル（2 次の応答関数の虚部）と界面構造のスナップショット[16]。

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。

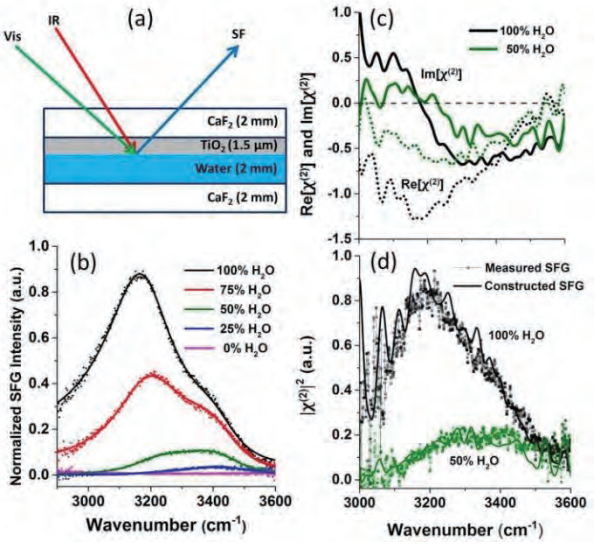

図 6　(a) SFG スペクトル検出の模式図と(b)SFG スペクトル。(c)位相敏感法によって検出された 2 次の応答関数の虚部と実部。(d)位相敏感法での測定結果から構築した SFG スペクトルと通常の SFG スペクトルの比較[16]。

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).