



Title	ハイブリッド汎関数を用いた水の第一原理分子動力学シミュレーション
Author(s)	大戸, 達彦
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2021, 11, p. 55-58
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/87674
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ハイブリッド汎関数を用いた 水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

水分子は2個の水素原子と1個の酸素原子からなっており、非常に単純な構造を持つ。しかし、水分子が集まって液体の水になると、固相（氷）よりも密度が高く、表面張力が大きいなど、特異な性質を持つようになる。それらの特異な性質は複雑な水素結合ネットワークに由来する。水分子の局所構造と水素結合強度の関係を理解することは、水に関わる物質の性質を明らかにする上で重要である。

水分子の水素結合に関する情報は赤外分光やラマン分光といった振動分光スペクトルから得られる。水の赤外分光スペクトルはOH伸縮振動、HOH変角振動、束縛運動の3つの寄与からなる。OH伸縮振動とHOH変角振動は水素結合の強度を示す指標としてよく用いられる[1]。水素結合が強くなると、OH伸縮振動の振動数は低下し[1]、HOH変角振動の振動数は逆に上昇する[2]。つまり、水溶液中のOH伸縮振動の振動数変化は溶質と水分子の相互作用がどのように水分子間の水素結合ネットワークに影響するかを反映する[2]。

しかし、振動分光スペクトルの解釈にはいくつかの問題が存在する。まず、水の振動分光スペクトルのピークは非常に幅が広く特徴に欠け、分子配向の情報と関係づけることが難しい。次に、水溶液になるなどして多数のピークが入り組んでくると、どの相互作用が振動分光スペクトルのどの変化に関係するのか対応づけるのが困難である。そうした中、全原子分子動力学(MD)法を用いたシミュレーションは、バルクの水分子と溶質に近い水分子を切り分けることができるため、直接的に振動分光スペクトルを解釈するために有用なツールである。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（力場）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。

溶質と水分子の相互作用が複雑な場合、振動分光スペクトルを計算するための正確な力場を開発することは難しい。それに対して、密度汎関数法(DFT) MDシミュレーションでは原子にはたらく力をDFTによって計算するため、力場を用いずとも溶質と水の相互作用をシミュレーションすることが可能となる。ただし、その分計算コストが増え、図1のように取り扱う分子の数と時間スケールに制約が生じることは知っておく必要がある[3]。例えば力場を用いたMDシミュレーションではナノ～マイクロ秒のシミュレーション時間が標準的だが、DFT-MDでは1 ns程度が上限となる。

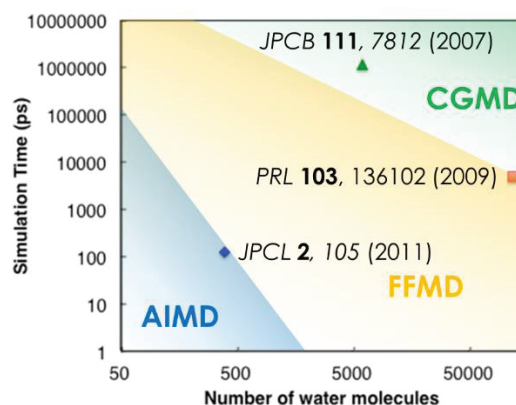


図1: 第一原理MD(AIMD)、古典MD(FFMD)、粗視化MD(CGMD)が取り扱える水分子の数とシミュレーション時間を、文献を基に色分けしたもの[3]。

密度汎関数法を用いるにあたり、交換相関汎関数とファンデルワールス力の記述方法を選択する必要がある。それらの選択によって、振動分光スペクトルの振動数は大きく影響される。

交換相関汎関数によって振動数が変化することはよく知られており、振動数を補正するためのデータベースが存在する[4]。しかし、それらのデータベース作成には小分子のセットが用いられ、また気相の計算／実験結果が採用されているため、液体の水に適用できるとは限らない。そこで、多様な交換相関汎関数、ファンデルワールス力の補正方法を用いた DFT-MD シミュレーションから補正係数を決めることは有用であると考えられる。

本研究では、多様の計算手法を用いて重水(D_2O)の振動状態密度(VDOS)を計算し、補正係数を算出した[5]。我々は以前、図2のようなスラブモデルを用いて振動和周波発生分光スペクトルを多様な手法で計算を行い、界面で水素結合する相手がいない OH 結合(free OH)の性質 (free OH をもつ水分子の存在比率、free OH の角度と寿命) の再現性に基づいて計算手法の比較を行った[6]。

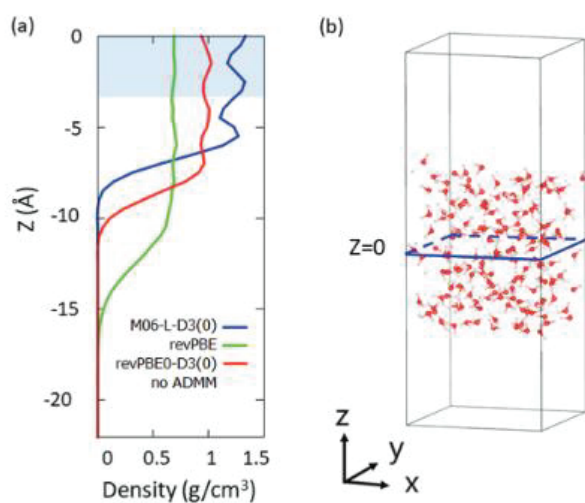


図2：水 160 分子からなるスラブモデルの(a)密度と(b)スナップショット。系の重心を $z=0$ としている。スラブモデルの中心部分は、用いた計算手法によってバルクの密度が実現されている。revPBE0-D3(0)のような精度の良い手法では水の密度はほぼ 1 g/cm^3 となるが、計算手法によっては過小評価または過大評価する。(a)より、スラブの中心はほぼ 10 Å 程度はバルクとみなせることがわかる。今回の計算でバルクとして採用した部分を水色で塗りつぶしている。バルクの密度から真空部分に向かって密度が減衰している領域が界面に相当する[5]。

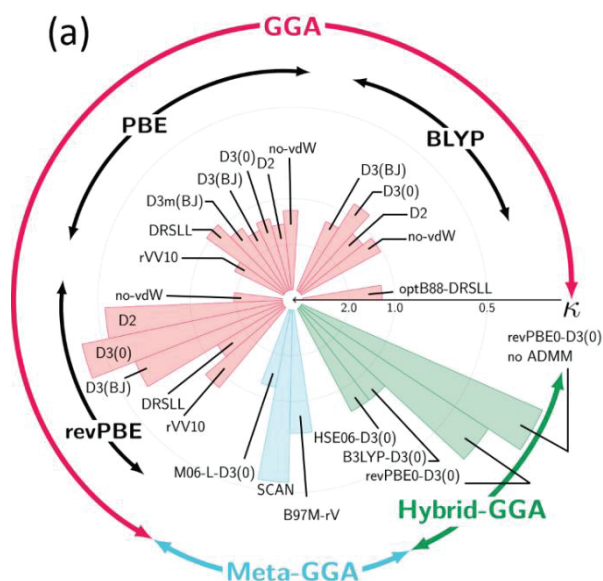


図3：水の界面物性の記述力を表示したパイチャート。パイが大きいほど参照データとの誤差が小さいことを示している[6]。

図3に示したように、界面の水の記述については revPBE0-D3(0)の性能がよく、ハイブリッドにせず revPBE-D3(0)でもかなり記述がよいことがわかっていいる。revPBE0-D3(0)の次には、SCAN、B97M-rV といったメタ GGA 汎関数の性能がよい。これらの計算を行ったトラジェクトリのバルク部分を用いることで、VDOS を計算することにした。スラブモデルのバルク部分は、用いた計算手法にとって安定なバルクの密度が実現されている。

スラブモデルを用いてバルクの性質を計算する利点はもう一つあり、それは計算コストの問題である。通常、バルクの水の密度を古典分子動力学法によって最適化する場合、圧力を一定に保つ NPT アンサンブルを採用することが多い。しかし DFT-MD の場合は、ユニットセルをグリッドに区切って電荷密度を計算するため、ユニットセルの大きさが毎ステップ変わる NPT アンサンブルではユニットセルに対するグリッド点の相対位置が毎ステップ変わることになる。この誤差の影響を小さくするためには、体積一定の NVT アンサンブルの場合に比べて非常に密なグリッドを採用する必要が生じ、計算コストの面で不利となる。

2. 計算方法

密度汎関数に基づく CP2K プログラム[7]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 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) 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。

3. 結果

ピーク位置を補正するため、次のような式を用いた。

$$\omega_{\text{str,ref}} = a\omega_{\text{str,DFT-MD}} + b \quad (1)$$

$$\omega_{\text{str,DFT-MD}} = \frac{\int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega \text{VDOS}_{\text{DFT-MD}}(\omega) d\omega}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} \text{VDOS}_{\text{DFT-MD}}(\omega) d\omega} \quad (2)$$

$$\omega_{\text{bend,ref}} = c\omega_{\text{bend,DFT-MD}} \quad (3)$$

$\omega_{\text{str,ref}}$ は POLI2VS という古典力場から得られた VDOS スペクトルの OH 伸縮振動数、 $\omega_{\text{str,DFT-MD}}$ は DFT-MD から得られた VDOS の OH 伸縮振動数である。振動数は式(2)に従って 1 次のモーメントを計算し、 ω_1 と ω_2 は VDOS の強度がピーク値の 10% となる振動数である。二つのパラメータ a, b を得るためには、VDOS だけでなくもう一つのデータセットが必要となるが、それは過去に計算した和周波発生分光スペクトルを採用した。変角振動についても同様に、 $\omega_{\text{bend,ref}}$ は POLI2VS というから得られた VDOS スペクトルの振動数、 $\omega_{\text{bend,DFT-MD}}$ は DFT-MD から得られた VDOS の振動数である。DFT-MD と参照データが一致するようにパラメータ a, b, c を決定した。

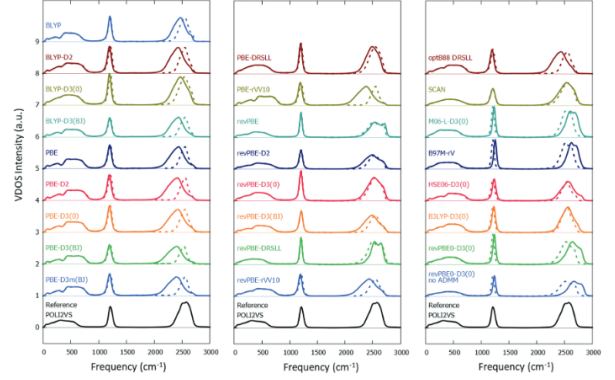


図 4: 様々な計算手法を用いて計算した水の VDOS。実線が無補正のデータ、破線が式(1),(3)に従って補正された VDOS である。

図 4 に、補正前後の VDOS スペクトルを示す。計算手法によらず、補正によってスペクトルの形が参照データと近くなっていることがわかる。これらの補正係数は、 $1/0.735$ [8]を乗じることによって、 H_2O の振動スペクトルを予測するのに用いることができる。また、この補正係数は原子核の量子効果による赤方偏移を含んでいる。DFT-MD としてリングポリマーMD、セントロイド MD など、原子核の量子効果を取り込んだ結果を用いる場合は、パラメータ a, c に 0.96 を乗じる必要がある。

4. 水の変換振動の緩和経路

振動数のスケーリングファクターの計算から一歩進めて、revPBE0-D3(0)汎関数のトラジェクトリを用い、水分子の振動モード間のカップリングを考察した。revPBE0-D3(0)を採用した理由は、界面の free OH の性質の再現性に最も優れていただけでなく[6]、水の密度や OH 結合の回転速度といったバルクの性質のほか、OH 伸縮・HOH 変角振動の振動数についても再現性がよかったためである[5]。水分子に光が当たると分子振動が励起され、そのエネルギーが次第に熱に変換されることで水は温まる。これまで水の OH 伸縮振動のエネルギー移動については多くの研究がなされていたが、変角振動についての理解が欠けていた。そこで、変角振動のエネルギーがどのモードに移動するかを考察するため、VDOS の分解を試みた。水分子の基準振動の方向に速度を分割し、

伸縮振動の成分、変角振動の成分、残り（束縛回転・並進とみなす）の3つに分けた。図5に示すように、高周波数にみられる伸縮振動のピークは伸縮振動の成分でほぼ説明できるものの、変角振動のピークは変角振動の成分と束縛回転の成分、そしてその相関が混ざっていることが明らかになった。さらに分子間の相関を取り入れても変角振動のピークにあまり影響がなかったことから、変角振動のエネルギーは隣の分子の変角振動に移動するよりも、同じ分子の束縛回転に移動しやすいことが示唆された[9]。

上記の結果は、水・重水の比率を変えて変角振動のポンプ・プローブ分光を行った実験結果からもサポートされた[9]。2つのH₂O分子が隣接している場合、変角振動の振動数はほぼ同一なので、エネルギーが移動する確率が高いが、H₂O分子とD₂O分子が隣接している場合は振動数が異なるため、エネルギー移動が起こりにくくなる。水と重水の比率を変えたときに振動の緩和時間が影響されれば分子間エネルギー移動の寄与が大きいということになる。測定の結果、変角振動の緩和時間は水と重水の比率にほとんど影響されなかったため、分子間のエネルギー移動は無視できるくらい小さいことが明らかになった[9]。

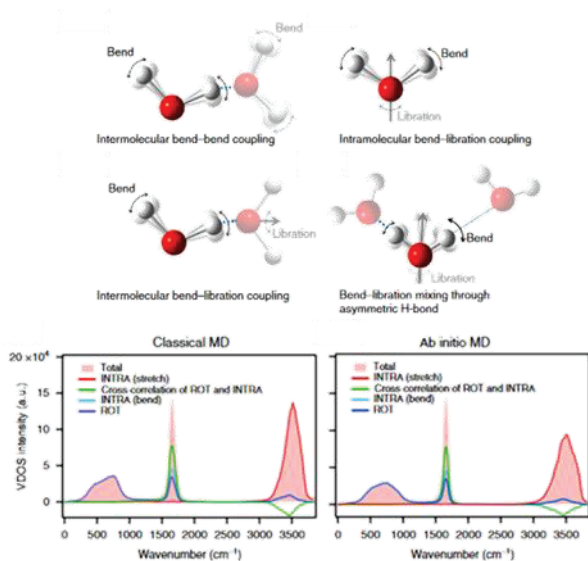


図5：水の変角振動のカップリングの様子と、分割されたVDOS。古典MDはPOLI2VS、第一原理MDはrevPBE0-D3(0)で行った。

5. おわりに

本稿では、DFT-MD法によるバルク水の振動状態密度(VDOS)計算とその活用について議論した。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、液体水の振動数を算出するための補正係数を提案した。さらにVDOSの計算を活用し、水分子内部あるいは水分子間での振動エネルギー移動のメカニズムに対する考察を行った。今後も、これまで主に古典力場ベースで行われてきた水のシミュレーションについて、DFT-MDの観点から電子状態も絡めた予測・解釈が進展していくと考えられる。

参考文献

- (1) R. Rey et al., J. Phys. Chem. A **106**, 11993 (2002).
- (2) L. Piatkowski et al., J. Chem. Phys. **135**, 014502 (2015).
- (3) Y. Nagata et al., J. Phys. Chem. B, **120**, 3758 (2016).
- (4) J. P. Merrick, et al., J. Phys. Chem. A **111**, 11683 (2007), D. O. Kashinski, et al., J. Phys. Chem. A **121**, 2265 (2017), I. M. Alecu et al., J. Chem. Theory Comput. **6**, 2872 (2010).
- (5) K. Zhong et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 12785 (2020).
- (6) T. Ohto et al., J. Phys. Chem. Lett. **10**, 4914 (2019).
- (7) CP2K, <http://www.cp2k.org>
- (8) X. Xu et al., J. Chem. Phys. **150**, 144701 (2019).
- (9) C.-C. Yu et al., Nat. Commun. **11**, 5977 (2020).