

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15497

研究課題名（和文）分子シミュレーションを用いた固体・液体界面における分子構造とダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Elucidating Molecular Structure and Dynamic at Solid/Liquid Interfaces by Molecular Simulation

研究代表者

城塚 達也 (Joutsuka, Tatsuya)

茨城大学・理工学研究科（工学野）・助教

研究者番号：70823003

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、荷電した固液界面におけるシミュレーション手法を開発し、分子動力学シミュレーションを用いて界面物性を解析した。

プロトン移動のシミュレーションのためにconstrained density functional theory (CDFT) 法による計算手法を確立した。溶液のpHに応じて荷電するガラス・水界面への応用を見据えて、ケイ酸水溶液中の脱プロトン化（プロトン移動）の分子動力学シミュレーションを実行した。続いて、光触媒の反応機構解明を目指して酸化チタン・水界面における界面構造とダイナミクスを解析した。CDFT法により光励起後に生成する電子とホールシミュレーション手法を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

constrained density functional theory (CDFT) 法はこれまで主に電子移動に用いられてきたが、本研究でプロトン移動やポーロン移動に初めて応用し手法の汎用性を示すことができた。加えて、先行研究のプロトン移動における反応座標のパラメーター依存性という問題を明らかにし、今後の電荷移動のシミュレーションによる解析において重要な知見となった。本研究で開発した手法により、電荷移動のシミュレーションの高精度化が進み、光触媒や電極反応などの電荷移動がキーとなる化学反応の理解も進むと期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a simulation method for charged solid-liquid interfaces and analyzed the interfacial properties using molecular dynamics simulations.

The constrained density functional theory (CDFT) method was established for the simulation of proton transfer. Molecular dynamics simulations of deprotonation (proton transfer) in aqueous silicic acid solutions were performed for application to the glass-water interface, which is charged according to the pH of the solution.

In order to understand the reaction mechanism of photocatalysts, we analyzed the interfacial structure and dynamics at the titanium dioxide/water interface, and developed a simulation method of electrons and holes generated after photoexcitation by the CDFT method.

研究分野：理論化学

キーワード：分子動力学シミュレーション 界面 第一原理計算 プロトン移動 光触媒 ポーロン 電荷移動

### 1. 研究開始当初の背景

固液界面ではプロトン移動・電子移動など様々な化学反応が起こる。それらを理解するために、近年発展が著しい和周波発生 (SFG) 分光法に代表される界面に敏感な分光法が、他の測定技術ではこれまで解明されていなかった埋もれた界面における分子種や分子配向など有益な知見を与えてくれる。しかし、特に固液界面におけるシミュレーション手法と分光スペクトルの理論的・実験的解析は未だ発展途上である。

一方、分子動力学 (MD) シミュレーションは分子構造やダイナミクスに関する洞察を与えることができるため、この様な問題に対して有力な解析手法である。例えば、シリカ・水界面では、実験により異なる表面構造やシラノール基などの表面分子種を区別することはスペクトルの重なりのため難しいが、シミュレーションではピークの帰属を明確に行うことができるという大きな利点を持ち、実験と相補的な関係にある。以上の背景から、MD シミュレーションを用いて表面電位を決定し、界面と電気二重層を分割する新しい解析法を開発した[1-3]。

### 2. 研究の目的

本研究では、荷電した固液界面におけるシミュレーション手法を開発し、申請者が開発した手法により MD シミュレーションを用いて SFG スペクトルやその他の物性を解析する。界面の構造は、固体の溶液への溶解現象や濡れ性などの様々な化学反応や物性において重要であり、本研究はそれらの界面現象に分子的描像を与えることが目的である。

本研究ではまず、固体表面におけるあらゆるプロトン化状態のシミュレーションのために constrained density functional theory (CDFT) 法による計算手法を確立する。溶液の pH に応じて荷電するガラス・水界面への応用を見据えて、ケイ酸水溶液中の脱プロトン化 (プロトン移動) の第一原理分子動力学シミュレーションを実行する。

続いて、光触媒の反応機構解明を目指して酸化チタン・水界面における界面構造とダイナミクスを解析する。CDFT 法を用いて、光励起後に生成する電子とホールポールのポーラロンシミュレーション手法を構築する。界面近傍には、様々な表面活性種の存在が示唆されているため光励起前後の界面構造とダイナミクスを明らかにする。

### 3. 研究の方法

シリカ・水界面での脱プロトン化のシミュレーションのために、cp2k プログラムパッケージを用いた *ab initio* 分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。ケイ酸水溶液 (図 1) をターゲットとし、CDFT 法を用いて、 $pK_a$  の簡単な計算スキームを提案するとともに、動径分布関数、振動スペクトルを計算し溶媒和構造を明らかにし、反応経路のダイナミクスも動的経路解析法[4]により解析した。

電荷移動の解析手法の開発のためアナターゼ型  $TiO_2$  表面における光触媒反応機構の研究を行った。今回は、ホール移動時のエネルギーと構造に着目した。ホールを形成するために、以下の 5 つのステップですべてのイオン座標を最適化した。1. PBE 関数を用いた DFT 2. PBE 関数による CDFT での電荷の局在化 3. PBE0 ハイブリッド関数による CDFT (HF 交換の比率は 0.25) 4. PBE0 関数による DFT 5. HF 交換を 0.105 (HF 交換の比率) とした DFT。本研究は、LPCVD 実験[5]を行った実験家 (茨城大学山内智教授) との共同研究であり、実験で測定された (112) 面における高い光触媒活性の理論解析を行った。

### 4. 研究成果

CDFT 法で計算された脱プロトン化の反応エネルギーと自由エネルギーはともに数 kcal/mol で実験結果と一致したことから、提案された手法の精度を確認した (T. Joutsuka and K. Ando: *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 8323–8330.)。水和構造の解析から、脱プロトン化後、水素イオン  $D_3O^+$  は脱プロトン化したケイ酸  $SiO(OD)_3$  と安定な接触イオン対を形成せずに反発し離れることがわかった。計算された振動スペクトルは分光学的測定と一致し、反応経路の動的解析により、ケイ酸と水の OD ストレッチ振動のプロトン反応へのカップリングが、溶質成分と溶媒成分の両方を含む垂直エネルギーギャップ座標の観点から定量化された。この結果により、均一系だけでなく不均一系にも適用可能なプロトン移動の高精度第一原理シミュレーション手法を構築することができた。

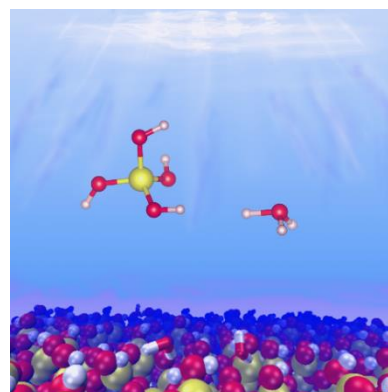


図 1 ケイ酸水溶液におけるプロトン移動

加えて、断熱 MD 軌道と幾何学的座標によるアンブレラサンプリングを用いて、自由エネルギー計算の効率化を提案した (Tatsuya Joutsuka and Koji Ando, Chem. Lett., in press.)。計算された自由エネルギープロファイルは、自由エネルギー摂動によるより正確な結果を再現している。しばしば脱プロトン化の第一原理計算で用いられる配位数

$$n = \sum_i^{N_D} \frac{1 - (r_i/R_0)^{12}}{1 - (r_i/R_0)^{24}}$$

( $r_i$ はケイ酸の OD 結合長で、 $N_D$ と $R_0$ はパラメーター) という反応座標に大きなパラメーター依存性があることを示し、CDFT 法およびエネルギー差座標の有用性を実証することができた。このパラメーター依存性の原因は脱プロトン化状態における配位数が良い反応座標ではないことに起因する。2000 年ごろからプロトン移動のシミュレーションでしばしば配位数は反応座標として使われている[6]が、本研究成果は水溶液中におけるプロトン移動のシミュレーションでは計算された反応エネルギーなどに大きな誤差が含まれることを示唆している。

アナターゼ酸化チタンは有機化合物の分解に高い光触媒活性を示し、化学や物理学の分野で重要な役割を果たす。光触媒活性を高めるためには、表面特性を適切に制御することが重要であり、分子レベルでのメカニズムを解明することが重要である。本研究では、CDFT 法や混成汎関数を用いた密度汎関数法計算により、アナターゼ酸化チタン表面におけるホールトラップの面依存性を明らかにした (T. Joutsuka, H. Yoshinari, and S. Yamauchi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **94** (2021) 106–111.)。メチレンブルー水溶液中での 365nm 付近での紫外線照射による光触媒活性は、多配向 TiO<sub>2</sub> 上での光触媒活性に比べて 2 桁大きいことがわかった。DFT 計算の結果、(112)面は水の吸着を安定化し、光により生成したホールは (101)面ではなく、(001)面と(112)面の方が水酸化面にトラップされることが明らかになった。(図 2) これらの実験結果及び理論的知見から、(112)面は他の面に比べて表面の構造緩和が大きく、吸着した水とトラップされた正孔の安定化が大きいことが明らかになった。本研究成果により、ポーラロンなどの電荷移動シミュレーションの一般的な手法を構築することができた。CDFT 法はダイナミクス解析も容易であるため、現在は電荷移動ダイナミクスなどへの展開と振動スペクトル計算手法の開発に取り組んでいる。

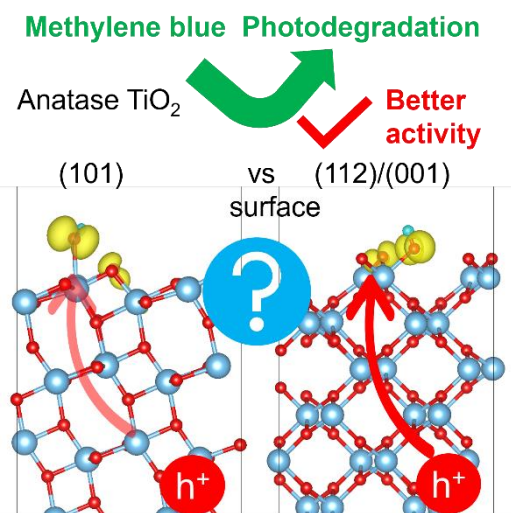


図 2 アナターゼ型酸化チタン表面におけるホール移動

以上の計算に加えて、金属表面での CVD プロセスの反応機構を解明した。(T. Joutsuka, S. Yamauchi: Chem. Phys. Lett. **741** (2020) 137108; T. Nishikawa, K. Horiuchi, T. Joutsuka and S. Yamauchi: J. Cryst. Growth, **549** (2020) 125849.) 本研究では、Ru 基板上にヨウ化銅 (CuI) を用いて低圧化学気相成長法により Cu を成膜する際の分子メカニズムを電子構造計算により解明した。図 3 は、LPCVD 法による Cu 成膜の分子メカニズムを示したものである。密度汎関数理論 (DFT) を用いた分子動力学 (MD) シミュレーションにより、Ru(001)表面にヨウ素原子が強く吸着することで、CuI 分子が発熱的に吸着・分解することが示された。また、分子動力学シミュレーションにより、Cu 堆積の律速段階は、Cu(111)表面からのヨウ素原子または分子の脱離であることがわかった。

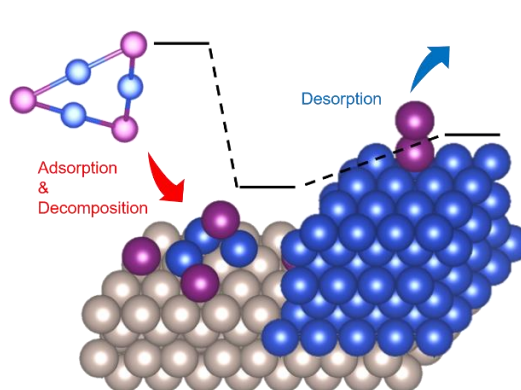


図 3 化学気相成長法による Ru 表面での銅の堆積

<引用文献>

1. T. Joutsuka and A. Morita, J. Phys. Chem. C, **122**, 11407–11413 (2018)
2. S. K. Reddy, et. al., Chem, **4**, 1629–1644 (2018)
3. T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita, Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 3040–3053 (2018).
4. T. Joutsuka and K. Ando: J. Phys. Chem. A, **115** (2011) 678–684.
5. S. Yamauchi, K. Yamamoto, and S. Hatakeyama, J. Chem. Eng., **3** (2015) 28–38.
6. B. Thomsen and M. Shiga, J. Chem. Phys. **154**, 084117 (2021)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tatsuya Joutsuka and Satoshi Yamauchi	4. 巻 741
2. 論文標題 Low-pressure chemical vapor deposition of Cu on Ru substrate using CuI: calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137108	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishikawa Taiji, Horiuchi Kensuke, Joutsuka Tatsuya, Yamauchi Satoshi	4. 巻 549
2. 論文標題 Low-pressure chemical vapor deposition of Cu on Ru using CuI as precursor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125849 ~ 125849
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2020.125849	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Joutsuka Tatsuya, Ando Koji	4. 巻 124
2. 論文標題 Constrained Density Functional Theory Molecular Dynamics Simulation of Deprotonation in Aqueous Silicic Acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8323 ~ 8330
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05096	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Joutsuka Tatsuya, Yoshinari Hiroto, Yamauchi Satoshi	4. 巻 94
2. 論文標題 Facet Dependence of Photocatalytic Activity in Anatase TiO <sub>2</sub> : Combined Experimental and DFT Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 106 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200236	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Joutsuka Tatsuya, Ando Koji	4. 巻 50
2. 論文標題 Efficient Free-Energy Calculation of Proton Transfer by Constrained Density Functional Theory and Geometrically Restrained Molecular Dynamics Simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 堀内健佑、城塚達也、山内智
2. 発表標題 ヨウ化銅を用いたルテニウム上への銅の選択化学気相堆積
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉成啓人、城塚達也
2. 発表標題 アナターゼ型 TiO <sub>2</sub> 表面の電子状態計算
3. 学会等名 第30回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉成啓人、山内智、城塚達也
2. 発表標題 アナターゼ型酸化チタンにおける光触媒活性の結晶面依存性：電子状態計算による解析
3. 学会等名 第31回 日本化学会関東支部 茨城地区研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 城塚達也
2. 発表標題 拘束密度汎関数理論によるプロトン移動の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会「計算物質科学の新展開2020」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 城塚達也
2. 発表標題 拘束密度汎関数理論によるケイ酸水溶液中の脱プロトン化の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉成啓人, 城塚達也
2. 発表標題 電子状態計算によるアナターゼ型酸化チタンにおける光触媒活性の解析
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究機関が作成した研究者情報 <a href="https://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/104/0010400/profile.html">https://info.ibaraki.ac.jp/Profiles/104/0010400/profile.html</a> 個人ウェブサイト <a href="https://sites.google.com/view/theorchem/home">https://sites.google.com/view/theorchem/home</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------