

液体界面における誘電率の理論計算と和周波発生分光への応用

Theoretical calculation of dielectric constants at liquid interfaces and applications to analysis of sum frequency generation spectroscopy

所属機関： 東北大学 代表研究者氏名：平野 智倫
研究期間： 2024年3月1日～2024年5月31日
区分：個人A
滞在研究機関： Département de chimie, Ecole Normale Supérieure,
75005 Paris, France
共同研究者等： Prof. Damien Laage

Although chemical reactions at liquid interfaces are important for various fields, the microscopic understanding of liquid interfaces is not sufficient due to the lack of surface selective/sensitive experimental means. We have utilized molecular dynamics simulations to analyze the structure and dynamics of liquid interfaces. Many-body interactions such as electronic polarization is important for the description of the heterogeneity of liquid interfaces. Recently, machine learning potentials by neural networks are used for the accurate descriptions of many-body interactions. In this collaboration study, we carried out the training of neural network for the simulation of NaI aqueous solution surfaces. Furthermore, we performed quantum calculations of hydrated clusters taken from neural network simulations in order to calculate the quadrupole contributions in sum-frequency generation spectroscopy.

海外研究活動概要

液体界面はその不均一な溶媒と環境から特異な反応場としてふるまうことが知られており、有機合成化学・生化学・電気化学・大気化学など非常に広い分野で重要とされている。しかし液体界面を選択的かつ敏感に調査できる実験手法は著しく乏しく、その全貌は全く明らかではない。そこで代表者は分子動力学 (MD) 計算を用いた自由エネルギー計算と和周波スペクトル計算を通して、液体界面の構造やダイナミクスを明らかにするための研究を進めてきた。液体界面の不均一な環境を適切に記述するためには、しばしば分極可能な分子モデルが有用である。しかしこれらの分子モデルの構築はしばしば経験的に行われ、その妥当性を確かめることは容易ではない場合が多い。共同研究者である Damien Laage 教授らのグループは最近、経験的なモデリングを必要とせず、量子化学計算のみからシミュレーションを行う第一原理 MD 法に着目して液体界面の探索を行っている。従来の第一原理 MD では、その計算レベルの高さと引き換えに、通常の古典 MD と比べて数

千～数万倍の計算時間を要求するという難点を持っていた。共同研究者である Laage 教授らはニューラルネットワークを用いて第一原理計算で得られる相互作用計算の結果を学習し、古典 MD 計算と比較できる計算コストで精度の高い計算を実現する手法を開発している。代表者はこれらの手法が界面の理論解析に対して非常に有用となる可能性が高いと考え、共同研究として以下2つの研究課題に応用した。

(1) NaI 水溶液表面のニューラルネットワークシミュレーション

サイズの大きく分極率の大きいイオン（主にアニオン）は水表面に強く吸着することが先行研究により知られている。これは界面における非対称な溶媒和によって生じる電場がイオン上に分極を誘起し安定化させることによるもので、分極効果が重要となる例の一つである。しかしシミュレーションにより得られる吸着構造や和周波スペクトルが使用する分極モデルに強く依存し、信頼性の高い分極効果の記述が必要である。そこで本研究では、分極効果を定量的に記述できる第一原理計算に基づいたニューラ

ルネットワークポテンシャルを構築し、NaI 水溶液表面のシミュレーションを行った。

(2) 和周波分光における多極子の効果

和周波発生 (SFG) 分光法は界面選択的かつ敏感な測定手法として広く用いられてきたが、近年では従来無視されてきた電気四重極や磁気双極子といった多極子の効果が重要となりえることが明らかにされつつある。多極子の寄与は実験的な分離が原理的に不可能であるため理論解析が重要となるが、その定量的な予測のための手法は未だ確立されていない。代表者はこれまでに磁気双極子の寄与を評価する手法を開発し、これを水表面の和周波スペクトル解析に適用してきた。これらの研究の中で定量的な多極子項の評価には溶媒効果が非常に重要であることが分かってきたが、その微視的な機構については未だ不明である。多くの場合、分極モデルでは電場に対する誘起双極子を線形応答としてモデリングする。ただし四重極の分極には非線形効果が重要である可能性があり、このような効果は通常の分極モデルでは記述しにくい。機械学習ポテンシャルでは自然に分極の非線形効果が記述できるため、四重極項の計算には適している可能性があることから、本研究では機械学習による四重極の分極応答の記述に取り組んだ。

成果

(1) NaI 水溶液表面のニューラルネットワークシミュレーション

共同研究者の開発してきたプログラムを用いて、一般化勾配補正 (GGA) 汎関数による第一原理計算で得られた力とエネルギーに対してニューラルネットワークの訓練を *iterative* に行った。得られたニューラルネットワークポテンシャルを用いて、実際にスラブ系を用いた NaI 水溶液表面のシミュレーションを行った。計算結果として、ヨウ化物イオンが強く界面に吸着した構造が得られた。これは古典分極モデルを用いたシミュレーションの結果と定性的に一致する。しかし実験的に Gibbs の吸着等温式からは NaI 水溶液の界面過剰量は負となることが知られており、今回の結果は正の界面過剰量を示したため、得られた界面構造の妥当性には検討の余地がある。純粋な GGA 汎関数は分子の分極を過大評価するこ

とが知られており、これによってヨウ化物の界面での安定性を過大評価した構造が得られたと考えられる。そこで訓練データとして新たに GGA 汎関数による力とエネルギーを加えることで、ニューラルネットワークポテンシャルを修正するための訓練を行っている。混成汎関数は信頼性の高い分極を与えることが知られており、より定量的な界面過剰量が得られると期待される。

(2) 和周波分光における多極子の効果

共同研究者が既に訓練してきた純水のニューラルネットワークポテンシャルを用いてシミュレーションを行い、そこから水和クラスターの構造を取り出して電気四重極および磁気双極子分極率の計算を行った。第一原理 MD から分子の多重極モーメントや分極率を計算する際には、*maximally localized Wannier function* と呼ばれる軌道の局在化を行い、分子上に局在化した軌道を定義する。この手法を応用して、水和クラスターに対する計算結果から周囲の水分子上に誘起された分極率を補正する方法を考案し、これを用いて凝縮系中での分極率を抽出するプログラムを開発した。より詳細な解析を進めることで、多極子に対する溶媒効果の詳細を明らかにできると考えられる。

今後の展望

ニューラルネットワークポテンシャルを用いた第一原理計算に匹敵するレベルの計算が可能となれば、従来ほぼ不可能であった混成汎関数レベルのシミュレーションが可能になる。通常の古典モデルは経験的に作成されるため、計算結果と比較できる実験値が十分でない場合にはモデルを作成することが難しい。実際に、界面の性質を実験により知ることは非常に難しく、作成したモデルによる界面の記述の信頼性は不明な場合が多い。ニューラルネットワークによるシミュレーションはこれらの困難を克服し、信頼性の高い計算結果を与えることが期待される。帰国後も共同研究を継続し、電解質溶液表面の構造や和周波分光における多極子の効果を古典 MD より高い解像度で理解することができるようになると考えている。