

低環境負荷材料の基礎となる高性能機能性材料の探索

プロジェクト責任者

吉田 孝史 株式会社東芝 研究開発センター

著者

吉田 孝史^{*1}、岩沢 美佐子^{*2}

* 1 株式会社東芝 研究開発センター

* 2 国立研究開発法人海洋研究開発機構

利用施設：国立研究開発法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間：平成 27 年 4 月 1 日～平成 28 年 3 月 31 日

アブストラクト

低環境負荷を指向した低電力デバイスは、それを実現させるものとして、超微細化のアプローチを取る。既存のデバイス機能を損なわず、低環境負荷となり得る『機能』を付与させるには、微細構造の造りこみが必要となる。現在、シリコンデバイスやエネルギーデバイス関連の材料は、ナノスケール構造を如何に効率よく造りこむかのフェーズにあり、各社鎬を削っている。一方で、代表スケールが十～数 nm の様な超微細領域の場合、たとえば水分子の直径がおおよそ 0.3nm 程度であることを考えると、溶媒や溶質 " 分子 " 構造の数十倍程度の長さスケールである。μm や数百 nm スケールであれば、溶媒は連続体としてシミュレーション可能であるが、分子が見えるスケールになった場合にマクロスケールの物理がそのまま適用できるかは自明ではなく、特に固液界面に囲まれた狭い空間での物質移動に関する知見の重要度は高い。そこで本プロジェクトでは、数 nm スケールの狭空間における物質拡散について、古典分子動力学計算を駆使してアプローチする事とした。

キーワード：ナノ構造, 分子動力学計算, 固液界面, 自由エネルギー計算

1. はじめに

低環境負荷を指向した低電力デバイスにおいて、既存のデバイス機能を損なわず、低環境負荷となり得る『機能』を付与させるには、微細構造の造りこみが必要となる。現在、シリコンデバイスやエネルギーデバイス関連の材料は、ナノスケール構造を如何に効率よく造りこむかが重要になる。代表スケールが十～数 nm の様な超微細領域の場合、たとえば水分子の直径がおおよそ 0.3 nm 程度であることを考えると、溶媒や溶質 " 分子 " 構造の数十倍程度の長さスケールである。μm や数百 nm スケールであれば、溶媒は連続体として扱えるが、十数 nm ～数 nm スケールになった場合、特に固液界面に囲まれた狭い空間での物質移動に関する分子論的知見の重要度は大きい。そこで本プロジェクトでは、数 nm スケールの狭空間における物質拡散について、古典分子動力学計算を用いることでナノスケール空間特有の現象を明らかにする事を目指した。

任意の基板に囲まれた事で、制限された空間内に溶媒が満たされた状況を想定する。これは、ナノポア構造や、更に微細な構造であるゼオライトや MOF (Metal-Organic Framework) の空隙を想定したものである。このような狭空間内に満たされた溶媒中を任意の溶質（反応物、検出物 等々）が拡散する場合、バルクでの拡散挙動とは大きく異なる可能性を持つ。なぜならば、基板表面の引力（あるいは斥力）ポテンシャルを顕に溶質分子は感じる事が考えられることと、固液界面近傍の溶媒分子集団の構造化を引力的あるいは斥力的ポテンシャルとして溶質分子は感じるようになる為である。均一場として溶媒を扱う事が適当ではない溶液系の分子拡散やそれに伴う自由エネルギー変化等を解析する場合、古典分子動力学計算は強力なシミュレーションツールである。

本稿では、数 nm 幅の狭空間に溶媒が満たされた系を想定し、その中に溶質粒子が浮揚した状況下において、その溶質粒子に関する狭空間内でのヒストグラムを導出し、そのヒストグラムから自由エネルギー差を算出する事とした。狭空間内での『分子の存在し易さ』を自由エネルギー差として算出しているので、拡散の様な動的過程そのものを表すものではないが、局所的にエネルギー障壁が現れる領域を見出す事が出来るのであれば、溶質分子の拡散について示唆を与えるものと考えられる。

2. 計算の詳細

2.1. 溶媒分子の分布関数導出：self-consistent Histogram 法

状態 A の確率 P_A 、状態 B の確率 P_B とした場合、ボルツマン分布に従う古典粒子系であれば、両者の自由エネルギー差 ΔF は以下の式で導出する事が出来る

$$\Delta F = -k_B T \ln(P_A/P_B)$$

十分長いシミュレーション時間が得られれば、状態 A と状態 B 並びにそれらの中間的な状態を十分にサンプリングする事が可能であろうと思われるが、現実的には、その様なシミュレーションを実施する事は困難であり、通常熱平衡状態の分子動力学シミュレーションで精度良く自由エネルギー差を導出する事は困難である。その最大の原因は、準安定状態にトラップされてしまい広範な状態のサンプリングを妨げてしまう事にある。この場合、準安定状態のサンプル数が過剰に多く数え上げられてしまい (P 値が増大)、その状態が過大に評価されてしまう。一方で、不安定な状態、言い換えれば何某かの『障壁』と呼べるような状態を経る場合、その過程に関わるサンプル数は過小に数え上げられてしまい (P 値が減少)、その障壁は過大に見積もられてしまう。分子シミュレーションを用いた自由エネルギー計算において最も重要な点は、如何に局所安定状態にトラップされず広範にサンプリングするかにあり、様々な方法が提案されている [1, 2]。本稿では、その中でも比較的簡便な手法である self-consistent Histogram 法を再帰的に解く手法を用い、その有効性を評価する事とした [2]。

オーダーパラメータ Q を用いて系内のヒストグラムを得ることを考える。その際に、系は任意サイズのウィンドウに n 個分割し、各々独立してサンプリングするものとする。これら分割したウィンドウ各々での状態数から、各ウィンドウ内の分配関数を算出する。得られた分配関数から重み付けを行い、分割する前のヒストグラムの見積りは、以下の式を用いる事で可能になる [2]。

$$P_0^{est}(Q) = \frac{\sum_{i=1}^n H_i(Q)}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta W_i) M_i Z_0 / Z_i}$$

$$Z_i = \int dQ \exp(-\beta W_i) \frac{\sum_{j=1}^n H_j(Q)}{\sum_{k=1}^n \exp(-\beta W_k) M_k / Z_k}$$

$P_0^{est}(Q)$ は求めたい系のヒストグラムであり、 Z_i は分配関数、 $H_i(Q)$ はウインドウ*i*におけるパラメータ*Q*のヒット数、 M_i はウインドウ*i*での総サンプリング数、 W_i はウインドウ*i*内で加えたバイアスポテンシャルである。この2式は一般化された式であり、 $P_0^{est}(Q)$ を得る為には、各分配関数 Z_i を自己無撞着に解く必要がある。本稿では、Figure 1 に記した条件を加える事により、上式を再帰的に解く式に書換えた上で用いる事とした。

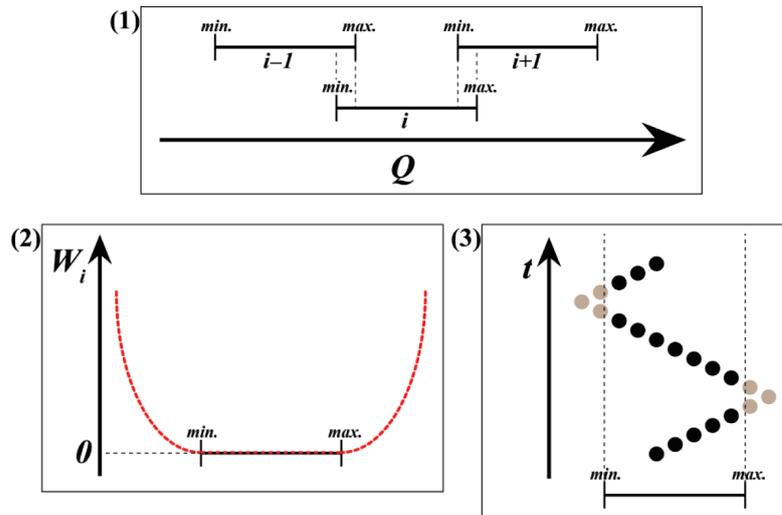


Figure 1 本計算で加えたサンプリング上の制限

(1) ウインドウ*i*は隣のウインドウ*i-1*, *i+1*のみと重なる。(2) バイアスポテンシャル W_i は、ウインドウの外に出たときのみ加わる。(3) 分子がウインドウから出た場合、それは勘定に加えない

2.2. テストモデルとそれぞれのシミュレーション条件

Case-1: 水溶液中における疎水 LJ 球 / 親水 LJ 球の金属基板への吸着

Au(111) 清浄平滑表面上に水層を 60Å 設け、水層より上の層は真空層とした。Au(111) 基板のサイズは $a = 57.558 \text{ \AA}$, $b = 9.399 \text{ \AA}$, $c = 49.847 \text{ \AA}$ とし、Au(111) 基板の b 軸方向に水層 / 真空層を設けるのであるが、それらを含めた際のシミュレーション単位胞サイズは $x = 57.558 \text{ \AA}$, $y = 220.000 \text{ \AA}$, $z = 49.847 \text{ \AA}$ となった。疎水球 / 親水球は、OPLS-AA 力場の He 原子に対応するパラメータを用いる事にし、疎水 LJ 球の場合 OPLS-AA パラメータをそのまま用いた。親水 LJ 球では、水分子中の酸素原子間のレナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルパラメータのポテンシャルエネルギーの深さを表すパラメータ: ϵ を大きな値にする事で親水性を表わすこととした。電荷を持った水素結合ドナー / アクセプター能を有した粒子では無いので、ここでの『親水』とは、水分子との親和性がオリジナルの LJ 球より高いという事の便宜的な意味合いである。水分子のパラメータは SPC/E を用いている。水分子と Au 基板間は親水的に設定した。Au 基板は MEAM 力場を用い、Au スラブ構造の底面部分に当たる単原子層は、座標にハーモニックポテンシャルで以て固定した。Table 1 に設定した力場パラメータを示す。作

成した『Au 基板+水層』構造について初期緩和計算を時間刻み $\Delta t = 2$ fs, 500 000 time steps 行った。設定温度は 300 K とし、サーモスタットは Nosé-Hoover chain (length = 5) を用いた。初期緩和後、最終 time step にあたるスナップショットに対して LJ 球を 1 原子 y 軸方

向位置 68 Å の位置に導入した。この LJ 球を次第にずらしていく事でサンプリングを行う。領域区分は Figure 2 に示す様に 7 領域に区分し、その中に He 原子が浮揚している。例えば、領域 1 に LJ 球を置いた場合、MD サンプリング中はその領域 1 からは出る事は無く、閉じ込められた状態で終始サンプリングが行われる。各々サンプリング領域に LJ 球が位置した状態を維持したまま MD シミュレーションを実施するのであるが、その際の計算条件は、 $\Delta t = 2$ fs, 時間発展 = 2 000 000 time steps とした。

設定温度は 300 K とし、サーモスタットは Nosé-Hoover chain (length = 5) を用いた。

Table 1 Case-1 で用いた力場パラメータ

	q_i	ϵ_{ij} [kcal/mol]	σ_{ij} [Å]	$\epsilon_{Au/i}$ [kcal/mol]	$\sigma_{Au/i}$ [Å]
Au ^a	0.0000	-----	-----	-----	-----
O ^b	-0.8476	0.1154	3.1660	0.3525	3.0505
H	+0.4238	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

	q	$\epsilon_{O/i}$ [kcal/mol]	$\sigma_{O/i}$ [Å]	$\epsilon_{Au/X}$ [kcal/mol]	$\sigma_{Au/X}$ [Å]
LJ-particle					
(hydrophobic) ^c	0.0000	0.0200	2.8610	0.0279	2.7455
(hydrophilic)	0.0000	0.2785	2.8610	0.0279	2.7455

^a Au同士はMEAM力場を利用。^b SPC/E ^c OPLS力場のHe原子のパラメータを利用。

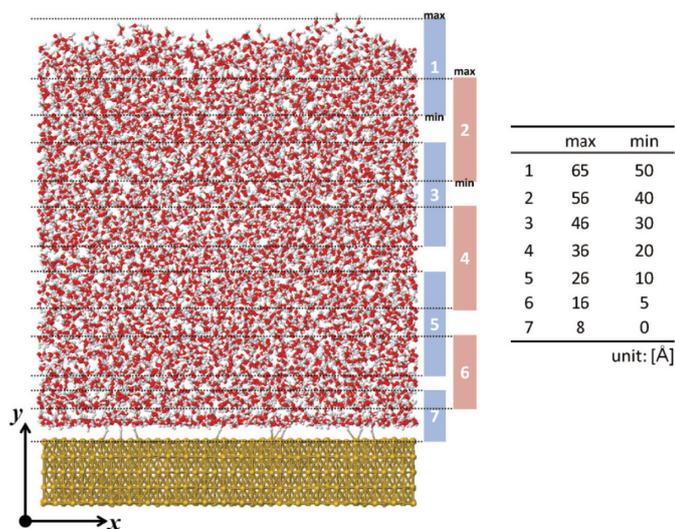


Figure 2 サンプリング領域の区分

Case-2: ナノチャンネル内に水溶媒が充填、溶質分子として 1 価イオン

Au で構成され、サイズが 86.337 Å × 89.724 Å × 84.593 Å の Au パルク構造に、z 軸方向に沿って内径 30 Å の孔を空け、シミュレーションでは不必要なチャンネル周辺部分の一部 Au 原子を計算負荷軽減の為に削除する事でナノチャンネル構造を作成した。このチャンネル z 軸方向の上下にそれぞれ厚み 30 Å のスラブ状の水溶媒層を配置し、チャンネル内にも水分子を凡そ理想的水溶媒密度に至る分子数を配置した。1 価イオンは、ナトリウムイオン (Na⁺) とセシウムイオン (Cs⁺) を選び、系の電荷中性を保つためのカウンターアニオンとして塩素イオン (Cl⁻) を導入している。イオンの LJ パラメータは、AMBER 力場のパラメータを用いた。水分子は SPC/E モデルを採用した。ナノチャンネル構造は、MEAM 力場を用い、チャンネル構造外側のスラブ形状部分の水分子に接触しない単原子層部分を座標にハーモニックポテンシャルで以て固定した。Table 2 に用いた力場パラメータを示す。

作成した『ナノチャンネル+水層』構造に対して、z 軸方向のみにセル緩和を許した定温・定圧 (NP_zT) アンサンブルシミュレーションを初期構造緩和として行った。イオンペアは、初期構造緩和の段階で既に 1 原子ずつ系内に導入している。この初期構造緩和での時間刻み $\Delta t = 2$ fs、時間発展は 1 000 000 time steps 行った。初期構造緩和後、更にカノニカルアンサンブル (NVT) シミュレーションを $\Delta t = 2$ fs,

時間発展 2 000 000 time steps で実施し、熱平衡状態にした。サンプリング領域は、チャンネル中心領域からバルク水層領域までを 8 領域に分割し (Figure 3)、それら各々サンプリング領域にカチオン (Na^+ or Cs^+) が

位置した状態を維持しながら MD シミュレーションを実施した。Cl 原子には、一切のバイアスポテンシャルは加えていない。その際の計算条件は、 $\Delta t = 2$ fs, 時間発展 2 000 000 time steps とした。設定温度は 300 K とし、サーモスタットは Nosé-Hoover chain (length = 5) を用いた。

本計算で用いた分子動力学シミュレーションプログラムパッケージは、LAMMPS (ver. 10Feb15, ver. 10Aug15) [3] である。計算は、大規模共有メモリスистムにて実施した。

Table 2 Case-2 で用いた力場パラメータ

	q_i	ϵ_{ij} [kcal/mol]	σ_{ij} [Å]	$\epsilon_{\text{Au}i}$ [kcal/mol]	$\sigma_{\text{Au}i}$ [Å]
Au ^a	0.0000	-----	-----	-----	-----
O	-0.8476	0.1154	3.1660	0.3525	3.0505
H	+0.4238	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na	+1.0000	0.00277	1.8680	0.0471	2.4015
Cs	+1.0000	8.06×10^{-5}	3.3950	0.0080	3.1650
Cl	-1.0000	0.1000	2.4700	0.2828	3.0505

^a Au 同士は MEAM 力場を利用

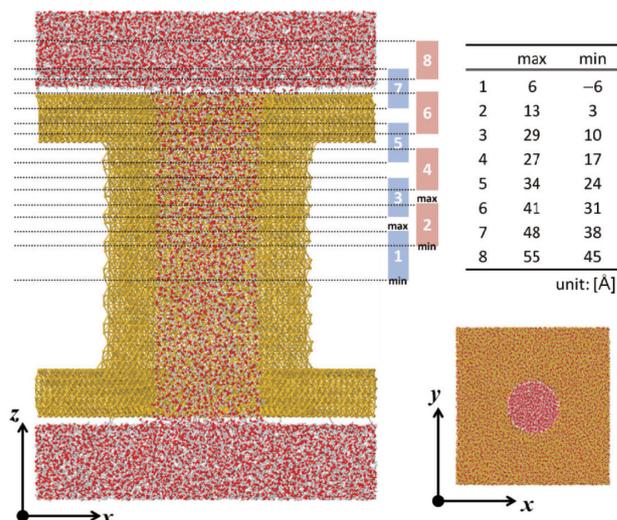


Figure 3 サンプリング領域の区分

3. 計算結果

Case-1: 水溶液中における疎水球 / 親水球の金属基板への吸着

7 区分した各領域内のサンプリングはそれぞれ独立して行っている為、Figure 4 に示したヒストグラムから分かるように、連続的には接続されない。特に気液界面並びに固液界面近傍の接続は非常に悪い事が見てとれる。

疎水 LJ 球の場合では、当然の事ながら、水層側への挿入する状態の発生頻度が極端に少なく大き

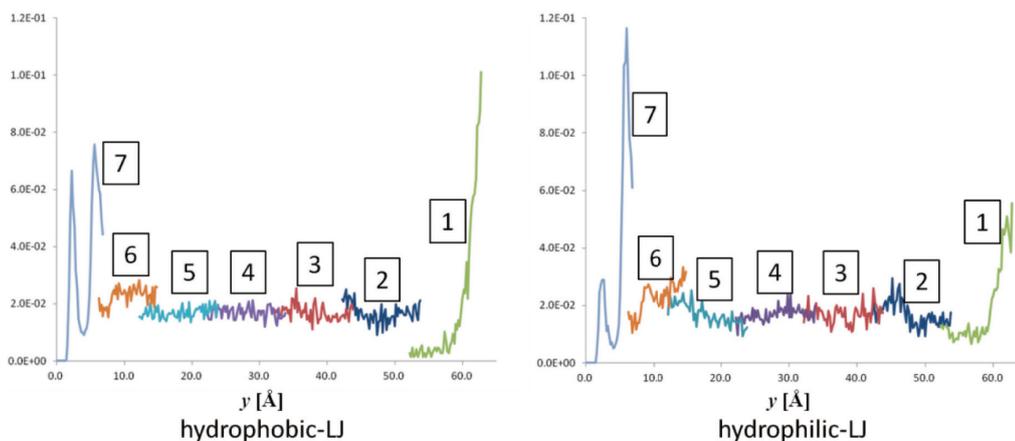


Figure 4 各々独立したヒストグラム

図中の囲み番号は、Figure 2 で示した領域番号にあたる。横軸は y 軸方向の位置 [Å]、縦軸はヒストグラム (H_i/M_i)。

な障壁である事が見てとれる。界面を通過する際には、このように極端な分布関数の偏りが発生する事から、効率的なサンプリングが必要となる。固液界面側では、疎水／親水 LJ 球双方ともその高さ比に違いはあるものの、2つのヒストグラムのピークが現れている。Figure 5 は、今回提示した解析手法によって構成したヒストグラム $P_0^{est}(Q)$ である。 $P_0^{est}(Q)$ 値が得られれば、 $\Delta F = -k_B T \ln[P_0^{est}(Q)/P_0^{est}(0)]$ 式より容易に自由エネルギー差を算出する事ができ（オーダーパラメータ Q は、 y 軸方向の位置）、その結果を Figure 6 に示す。疎水 LJ 球、親水 LJ 球の違いは自由エネルギープロファイルに明確に現れている。疎水／親水 LJ 双方とも、気液界面付近から水層へ LJ 球が侵入するには障壁が発生しているが、その高さに明確な違いが表れており、おおよそ疎水 LJ 球で $\Delta A = +8$ kJ/mol, 親水 LJ 球で $\Delta A = +4$ kJ/mol である。下矢印で示した固液界面近傍の第二ピーク位置は、疎水／親水 LJ 球の間に違いはみられず、障壁の高さに差異が現れている。このピーク位置であるが、Figure 6 内 ρ_{H2O} で示した水密度プロファイルを重ね合わせると、基板表面近傍に自由エネルギーのピークが現れた原因について理解する事ができる。つまり、基板表面近傍の位置で見られる水密度の鋭いピークは、その領域で水密度が高い事を表している。このような水密度が高い領域は、水素結合ネットワークが高度に発達しており強固な水和殻を形成しているものと考えられる。LJ 球が基板に接近するには、この水和殻を壊して侵入する必要があるがその際の障壁が Figure 6 の自由エネルギー障壁として現れている

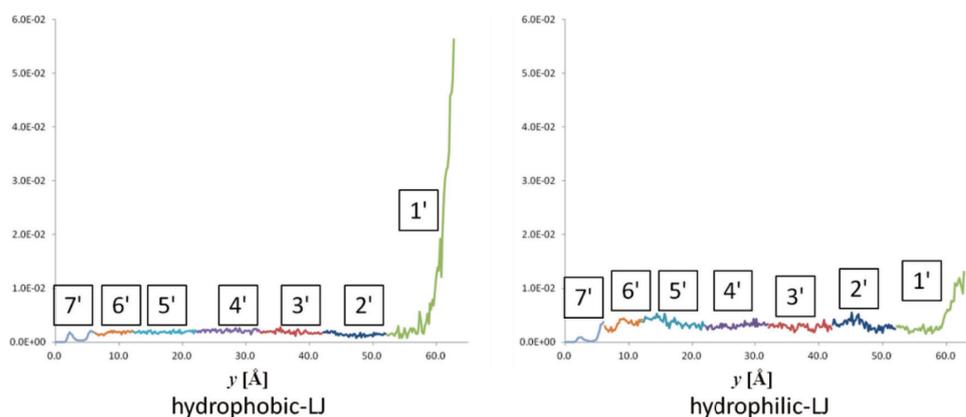


Figure 5 再構成後のヒストグラム
 図中囲み番号は、Figure 3 で示した領域番号にあたる。横軸は y 軸方向の位置 [Å]、縦軸は $P_0^{est}(Q)$

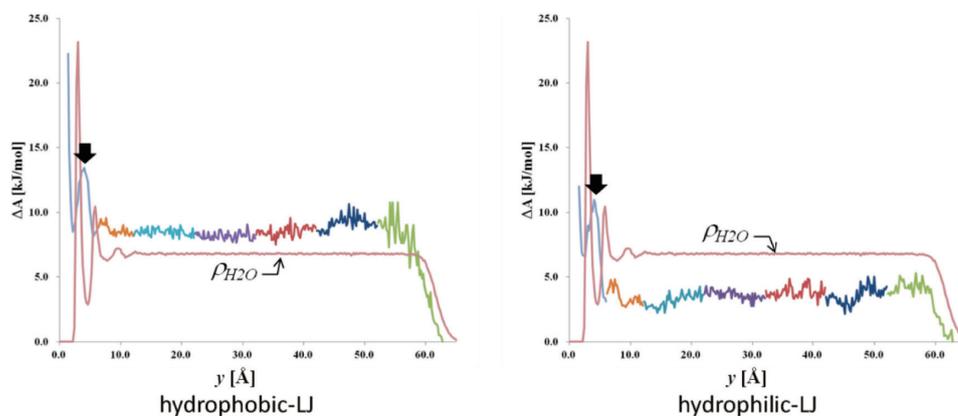


Figure 6 疎水／親水 LJ 球の自由エネルギー差
 ρ_{H2O} は水密度プロファイル。自由エネルギー差算出の $P_0^{est}(0)$ 値は、横軸位置 63 Å の値を用いた。下矢印は本文参照

ると見る事ができる。そして、その障壁高さの違い（疎水 LJ 球の場合 $\Delta A = 13$ kJ/mol, 親水 LJ 球の場合 $\Delta A = 11$ kJ/mol）は、LJ 球側の近傍の水和殻構造が反映しているものと考えられる。

Case-2: ナノポア内に水溶媒が充填、その中での1価イオンの分散

8 領域に区分したそれぞれのカチオン分布について、Figure 7 に再構成後のヒストグラム $P_0^{est}(Q)$ を示し、Figure 8 にはその結果を元に自由エネルギー計算結果を示す。チャンネル中心領域にカチオンが存在している状態を基準にして自由エネルギー差を算出しているが、 Na^+ イオンと Cs^+ イオンでは得られるエネルギープロファイルに明確な差異が現れている。 Na^+ イオンの場合、チャンネル中心から 2 - 10 Å 離れた領域と 26 - 40 Å 離れた領域に局所安定領域が現れている。一方の Cs^+ イオンでは当該領域では局所的安定領域は現れない。5 Å 離れた領域周辺に 4 kJ/mol 程度の障壁が現れ、そこから先はなだらかにチャンネル外の安定領域に至る。 Na^+ , Cs^+ 双方とも、チャンネル外に排出された状態の方が安定なのであるが、 Cs^+ の方がその傾向が強いものと考えられる。

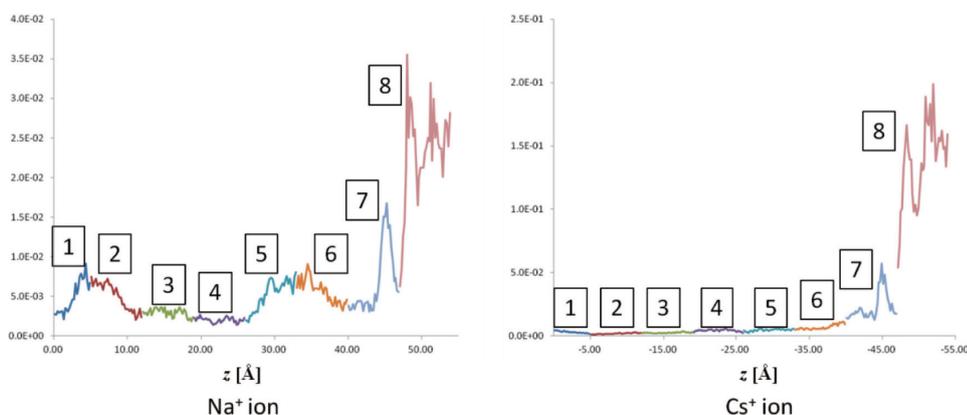


Figure 7 再構成後のヒストグラム $P_0^{est}(Q)$
 図中囲み番号は、Figure 3 で示した領域番号にあたる。横軸は z 軸方向の位置 [Å]、縦軸は $P_0^{est}(Q)$ 。

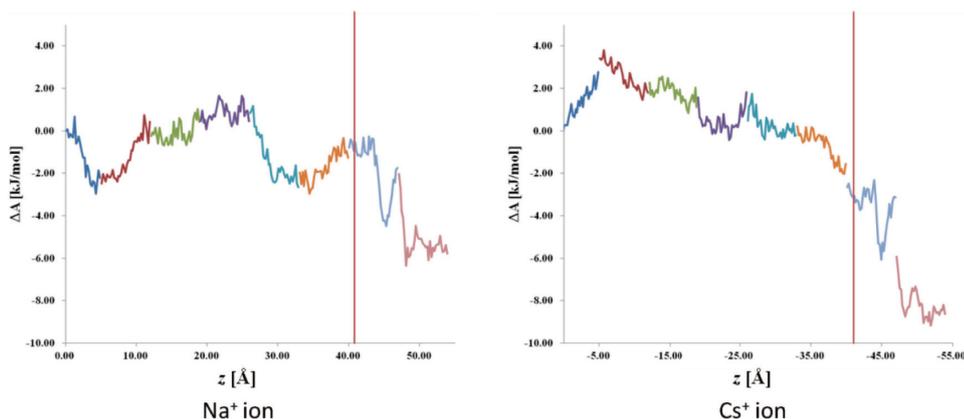


Figure 8 疎水／親水 LJ 球の自由エネルギー差
 自由エネルギー差算出の $P_0^{est}(0)$ 値は、横軸位置 0 Å（チャンネル中心領域）の値を用いた。赤の縦線は、チャンネル端位置を示しており、この線より左側をチャンネル内部、そして右側をチャンネル外部のバルク水領域。

4. まとめ

通常の MD 計算を用いたサンプリングでは、局所的安定状態にトラップされてしまい、効率的なサンプリングを阻害されてしまう。本稿のアプローチは、サンプリング領域を複数領域に区分し、それぞれ独立して MD 計算を行うというアプローチで解決する事を試みた。本手法の利点は、場合に応じて（例：界面近傍など重点的にサンプリング）サンプリング長をそれぞれ独立して増やす事が可能であること、そして、サンプリング領域内にバイアスポテンシャルを加えないので、『バイアスポテンシャルの影響を差し引く』操作が不要であることである。ナノスケールの固液界面と閉じ込められた溶媒系の 2 ケースを例題に本手法を適用した。両ケースとも、全体のヒストグラムへの統合は正しく行われている事を確認し、イオン種の違いに依る自由エネルギープロファイルの変化も見出す事ができた。得られた結果に対しては、更に詳細な解析、特に他の解析結果とのつき合わせが必要であり、本手法の適応範囲も含めて、引き続き解析を行う。

参考文献

- [1] *Molecular Simulation* **28**, 1-211 (2002)
- [2] "Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications" D. Frenkel and B. Smit, Academic Press, (2002)
- [3] S. Plimpton, *J Comp Phys*, **117**, 1-19 (1995), <http://lammps.sandia.gov/>