

森田明弘(准教授)(2004年1月1日~2007年3月31日)\*)

A-1) 専門領域：計算化学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 界面和周波発生分光の理論とシミュレーション
- b) 分子軌道法に基づく電子分極の分子モデリング
- c) 界面での物質移動の理論
- d) 溶液内光励起反応過程の理論研究
- e) 分子動力学法に基づくイオン液体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 可視 - 赤外の和周波発生分光法は，界界面の振動分光として近年幅広い分野で用いられるようになった。とくに液体界面を詳細に観測する手法として他に類例がなく有力である。本グループでは，分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し，理論的に解析する手法を世界に先駆けて開発してきた。これまでの計算では主に電解質水溶液界面での構造を研究対象としてきたが，本年はさらに実験グループとの共同研究によって，硫酸水溶液表面における局所的なイオンの解離平衡を明らかにする成果を得た。硫酸水溶液界面は，硫酸エアロゾル表面で起こる種々の不均質反応の場として大気化学で重要な系であるが，界面での硫酸の酸解離の状況が不明であるため構造を同定することが困難であった。本研究では和周波実験と理論計算を直接比較することによって，界面での局所的な酸解離平衡がバルク中と殆ど変わらないことを実証した。これに基づく分子シミュレーションによって，硫酸水溶液表面でのイオンの分布を明らかにした。
- b) 電子分極の効果は，分子シミュレーションにおける分子力場において重要であるが，上記の和周波発生のような物質の光学的な性質を表現するうえでも必要である。分子間相互作用と分子の光学的性質を同時に表現する分子モデリング手法の開発は，上記の研究においても鍵となる課題であり，本研究グループが開発した charge response kernel (CRK) 理論に基づいて，一般的な電子分極を表す分子モデリング手法を開発した。
- c) 界面における物質移動は，複数の相を含む不均質系での化学反応において一般的な重要性をもっている。そのなかにはバルク相での輸送現象と真の界面現象が同時に含まれており，時間・空間スケールの異なる現象が混在している。本研究では流体拡散シミュレーションを援用してバルク相での拡散輸送を分離し，界面での分子のダイナミクスを分子シミュレーションで取り扱う計算手法を開発した。
- d) 短パルスレーザーによる分光実験データ等により指摘されてきているような，励起後特に約 100 フェムト秒前後で起こっているとされている光励起反応プロセスや溶媒和過程の解析を可能にするため，溶媒分子の並進及び回転運動の効果をも取り入れた形での溶質分子周辺の溶媒分子の分布関数を時間依存形式として定式化することを可能にした。これらの拡張された方法論と，時間依存 RISM-SCF 法を用いることにより，溶質分子の電子状態に関する時間依存変化を記述する方法とを組み合わせ，溶質分子としての色素分子の光励起反応プロセスの研究に応用した。その結果より，提案した方法論は溶液内光励起後の分子内電子移動反応過程の詳細な記述に有用であることがわかった。
- e) イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成される通常の溶融塩とは異なる液体で，イオンのペアを変えて違う種類のイオン液体を合成することが容易にできるため，イオン分子間の相互作用の特性を分子レベルで理解すること

が最重要課題の一つであると考えられる。特に、イオン液体中でのダイナミクスなどを実験観測する際には異なるイオン種間の相互作用や分子内自由度の効果が顕著に表れることが期待されるが、実験データからこのような効果について直接分子レベルでの解釈を試みることは困難であり、コンピュータ・シミュレーションによる研究が有用である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いてイオン液体中における陽イオン、および陰イオンの挙動に関して解析を行い、さらに実験観測との共同研究をととしてイオン間相互作用の特性についての研究を行った。研究結果より、イオン間相互作用の違いが超高速ダイナミクスの測定実験による観測スペクトルの強度の違いに大きく表れていることを見出した。またこれらの結果はイオン液体中の陽・陰イオンの大きさの違いがイオン間相互作用ポテンシャルの違いに表れていることを暗に示していることも明らかになった。

#### B-1) 学術論文

**A. MORITA and T. ISHIYAMA**, “Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801–5816 (2008).

**A. MORITA and B. C. GARRETT**, “Molecular Theory of Mass Transfer Kinetics and Dynamics at Gas/Water Interface,” *Fluid. Dyn. Res.* **40**, 459–473 (2008).

**T. MIYAMAE, A. MORITA and Y. OUCHI**, “First Acid Dissociation at an Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Interface with Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010–2013 (2008).

**N. YOSHIDA, T. ISHIDA and F. HIRATA**, “Theoretical Study of Temperature and Solvent Dependence of the Free-Energy Surface of the Intramolecular Electron-Transfer Based on the RISM-SCF Theory: Application to the 1,3-Dinitrobenzene Radical Anion in Acetonitrile and Methanol,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 433–440 (2008).

**T. ISHIDA**, “Optimal Charge and Charge Response Determination through Conformational Space: Global Fitting Scheme for Representative Charge and Charge Response Kernel,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 7035–7046 (2008).

**T. ISHIDA and P. J. ROSSKY**, “Consequences of Strong Coupling between Solvation and Electronic Structure in the Excited State of a Betaine Dye,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 11353–11360 (2008).

#### B-3) 総説, 著書

森田明弘, 「界面和周波分光の分子シミュレーション」 *アンサンブル* **10**/ 4, 21–24 (2008).

#### B-4) 招待講演

**A. MORITA**, “Molecular Dynamics Analysis of Vibrational SFG Spectroscopy,” Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, Telluride (U.S.A.), June 2008.

**A. MORITA**, “Interface Structure of Electrolyte Aqueous Solutions Studied by a Combination of Sum Frequency Generation Spectroscopy and Molecular Simulation,” Telluride Science Research Conference on Liquid and Solid Aqueous Surfaces and Interfaces, Telluride (U.S.A.), August 2008.

森田明弘, 「分子シミュレーションに基づく和周波分光の理論の深化」 特定研究高次分子系第2回公開シンポジウム, 吹田, 2008年11月.

**T. ISHIDA**, “Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena and Polarization Effects in Solution Systems,” Asian International Symposium, The 88th Spring Meeting of The Chemical Society of Japan, Tokyo (Japan), March 2008.

T. ISHIDA, "Theoretical Study of Ionic Liquids : How can Many-Body Interactions Play a Role in it ?" International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, Kanazawa (Japan), September 2008.

石田干城, 「Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena in Solution Systems」スーパーコンピュータワークショップ2008, 計算科学研究センター, 岡崎, 2008年2月.

石田干城, 「溶液内光励起反応過程における溶媒効果の時間依存解析」特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会, 岡山大学, 2008年3月.

B-6) 受賞, 表彰

森田明弘, 平成18年度分子科学奨励森野基金 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

第19回分子シミュレーション討論会実行委員 (2005).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第13回理論化学シンポジウム代表世話人 (2006).

第1回分子科学討論会実行委員 (2007).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術審議会学術分科会専門委員 (2007-2008).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」編集委員 (2007-).

競争的資金等の領域長等

奨励研究(A)-若手研究(B) 代表者 (2001-2002).

基盤研究(C) 代表者 (2003-2005).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007).

特定領域研究「高次分子系」(公募研究) 代表者 (2008-).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007-). (石田干城)

特定領域研究「イオン液体の科学」(公募研究) 代表者 (2008-). (石田干城)

B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 「分子の電子分極の理論とモデリング」2008年11月25日-26日.

B-10) 競争的資金

奨励研究(A)-若手研究(B), 「成層圏エアロゾル表面での不均質大気化学の理論的研究」森田明弘 (2001年-2002年).

基盤研究(C), 「大気中エアロゾル表面構造と物質移動に関する理論的研究」森田明弘 (2003年-2005年).

特定領域研究, 「実験と理論の連携による界面和周波発生分光の解析」森田明弘 (2007年).

特定領域研究, 「実験と理論計算の連携による溶液界面構造の微視的解明」森田明弘 (2008年-2009年).

特定領域研究,「分子シミュレーションに基づく和周波発生の理論の深化」森田明弘 (2008年-2009年).

山田科学振興財団派遣援助,「大気中エアロゾル表面構造の理論的研究」森田明弘 (2001年).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城 (2007年).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒和ダイナミクス」石田干城 (2008年-2009年).

特定領域研究,「分子動力学法によるイオン液体の理論的研究」石田干城 (2008年-2009年).

### C) 研究活動の課題と展望

昨年度に東北大学に転任となり,本年度は分子研の兼任として研究活動を行った。界面和周波分光の理論計算は,分子研在職中に大きく具体化することができた。分子研での数年間は,私にとって界面の研究を展開する上での基盤をつくる機会となったことを感謝している。今後はその理論をもとに実験との共同研究を広げ,界面の詳細な構造を明らかにするとともに,その構造の知見をもとに界面での化学反応や物質移動など,従来分子レベルの理解が遅れていた不均質系の化学の解明に向けて研究の領域を広げてゆきたい。(森田)

本年度は溶液内光励起反応の解析に必要な方法論に関する研究と,イオン液体中におけるイオン間ダイナミクスの分子動力学法による解析の2つを中心にして研究活動を計画し,行った。溶液内光励起反応の研究においては理論的方法についての改良の結果,計算効率が悪化され,色素分子のような比較的大きな分子を対象とした研究に応用することが可能となり,多くの知見と進展を得られた。今後はさらに生体分子系へと展開していきたい。また,イオン液体の研究についてはこれまでではおぼろげであったその対象となる系の本質を探究するための方法と理論研究としての着眼点が次第に明らかになってきたように思われる。実験研究との共同研究をも通してさらに発展させ,研究を進めていきたい。(石田)

\* ) 2007年4月1日東北大学大学院理学研究科教授,2007年4月1日-2008年3月31日分子科学研究所教授兼任