

研究室紹介「東北大学理学研究科化学専攻 計算分子科学研究室」

森田 明弘 (東北大学大学院理学研究科) e-mail: morita@tohoku.ac.jp



1. はじめに

東北大学の化学教室は、青葉山キャンパスのなかにあります。青葉山キャンパスは仙台の街から西のはずれにある丘の上で、近くには仙台城もあり、緑に囲まれた環境です。冬には平地より雪が多めで交通の便が問題でしたが、一昨年に地下鉄東西線が開通して、仙台駅と結ばれるようになってアクセスが大幅に良くなりました。それを契機に理系の学部や研究科が結集して新キャンパスの整備・拡張が進んでいます。近く新たな放射光施設もできる予定です。

私たちの研究室は、2007年に主宰者の森田が岡崎の計算科学研究センターから異動になったときに、化学教室で新設の理論系研究室として誕生しました。本年の4月現在では、教授の森田に加えて、高橋准教授、王琳助教、および秘書の外崎さん、そして博士課程2名、修士課程4名、学部学生3名の構成です。またこれまで本研究室で過ごしたスタッフとしては、現富山大准教授の石山達也さん、茨城大助教の城塚達也さん、三菱化学の白鳥和矢さんなどがおられます。以下雑駁に最近の研究室についてご紹介させていただきます。

2. 研究内容

本研究室は、液体のような柔らかい界面の関わる現象を、実験研究とも密接に協力しつつ分子レベルの新たな観点から解明していくことを目指しています。柔らかな液体界面はコロイド・界面化学はもとより、電気化学、分析化学、大気化学、生体膜など多くの分野での主要な研究対象となっています。しかしこれらの界面現象に分子科学者がアプローチしようとする、界面の分子を狙って詳しく観測する手法が殆どないため、非常に情報が限られていました。界面現象を分子レベルの精密科学としていく発展には、理論化学との協力に基づく新しい視点からのブレイクスルーが必要であると言えます。私どもの研究の狙いもそこにあります [1]。

私たちの研究内容は、大きく界面分光の理論解析を行うグループ (Calnos グループ) と液液界面の輸送や反応を解明するグループ (FreeFlex グループ) の2つからなっていて、理論やプログラムの開発もそれぞれのサブグループのなかで協力して進めています。研究室の学生は、どちらかのグループに所属するような形になり、毎週サブグループのミーティングで

森田教授と詳細な打ち合わせを実施します。中には両方で活躍するような優秀な学生さんもいます。

2.1. 分光計測の理論 (Calnos) グループ

液体界面の分子を選択的に捉える数少ない強力な観測方法として、非線形光学過程を利用した和周波発生 (SFG) 分光があり、現在では広く使われるようになりました。本グループは、界面和周波分光の理論解析を初めて提唱し、その後計算手法の開発を進めてこの分野をリードしてきました。界面分子を見る方法は殆どないと言いましたが、界面を“見る“ ことのできる数少ない実験と理論の2大手法ともいえる SFG 分光と MD シミュレーションを組み合わせることを可能としたことで、初めて明らかになった液体界面の構造はこれまでに数多く、本研究室の代表的な業績とされてきました [2-4]。これまで開拓した理論研究の概要は近年著書に出版することができましたので [5]、第4章「著書紹介」で紹介させていただきます。

現在進めている分光計測の理論に関しては、大きく二つの方向性があります。一つは分光理論を深く掘り下げて基礎から信頼性の高い理論とすること、およびさまざまな界面系の解析へ応用して有効性を広げることです。現在進んでいる研究例をいくつか紹介します。

(1) 電極界面の溶液

電極 - 電解液界面は電気化学の舞台ですが、電気化学条件下での溶液界面分子の精密観察は、今でもチャレンジングなテーマです。化学教室に赴任された同僚の叶研究室と共同で、電気化学・界面分光・理論計算の新たな協力体制を開拓しています。

(2) 有機分子界面・有機薄膜

本研究室ではこれまで水溶性界面を主な解析対象としてきましたが、有機分子界面は、今後の大きな応用のあるターゲットです。現在分子モデルの開発を含めて理論開発を進めています。

(3) 界面分光における Fresnel 係数の理論

(4) 界面誘起四重極の理論

(5) キラル系の理論

これらは和周波分光の基礎の深化を目指す方向で、国際的にも殆ど手つかずの問題です。これらの理論の確立は、今後の教科書的な知見となるもので、界面分光の理論の確立を担う本研究室ならではの使命とも思います。

またキラル系への応用は、界面 SFG 分光の応用として期待される新たな最先端と言えます。理論の開発は大部分これからの課題です。

(6) 差スペクトル

分光測定では狙った部分の情報を取り出すため、見たい部分のみ異なる2つの系の差スペクトルを測ることは普通に行われます。しかし、それを計算で解析しようとしても、2つのスペクトルを求めて微小な差を取るのには、著しく高い統計精度が求められ、実際上不可能でした。本グループでは、差スペクトル自体を直接に(バックグラウンドなしで) 計算する新たな理論を開発し、微小な差スペクトルの計算を可能としました [6, 7]。この手法の応用は広く、現在界面に限らずさまざまな系への応用を進めています。

新たな理論の実用化には、しばしば新たな計算プログラムが必要です。SFG 分光の計算には、通常の MD 計算を超えた非線形分極に関する計算が求められ、そのためのプログラムとして本グループが開発してきたものが Calnos です。当初は森田自身や初期の代表メンバーである石山さんらが自分で使うものでしたが、その後バージョンアップして研究室の学生にも使いやすいように整備して汎用化しています。上記の研究は、MD 計算のプラットフォームとしては Calnos をもとにして進められています。

このような分光計測の理論に関する研究は、実験研究者の関心が高く、多くの場合自然に実験計測との相補的な共同研究が成り立ちます。上の研究例でも殆どのテーマが田原博士や二本柳博士(理研)、叶教授(東北大)、石橋教授(筑波大)、Allen 教授(オハイオ州立大)など実験計測との共同研究であることに、改めて気づかされます。本グループは理論化学の研究室です

が、共通の興味をもった実験計測の研究とは垣根なく感じる事が普通で、学生さんも実験家が考えることを自然に理解するようになっていきます。このあたりの雰囲気は、理論化学の中でも本研究室の特徴といえるかもしれません。

2.2 液液界面の機能 (FreeFlex) グループ

液体界面構造の実体が明らかになる見込みができてくると、そこでの界面の機能を詳しく解明する道が開けてきます。液液界面の機能として最も基礎的といえる界面物質輸送とその関連の現象について、近年特に関心を持って研究を進めています。

(1) 界面ゆらぎの描像

液液界面の構造上の大きな特徴は、著しいゆらぎをもつことで、界面の機能と深く関わると考えています。しかしゆらぎ構造を実測することは極めて難しく、MD 計算の独壇場と言えます。我々はイオンが界面を通過するときに現れる“water finger”の構造変化がイオン輸送の活性化障壁となることを証明しました [8]。界面構造ゆらぎが輸送や反応性に与える効果を、従来の理解を超えて明らかにしています。

(2) 水和の役割

イオンの輸送はしばしば水和水を伴い、それは輸送効率や反応性にも大きな影響をもつと考えています。界面での水和分布やその速度論は、実験計測はもちろん MD 計算の時間スケールでまともに捉えられないので、何らかの理論的な視点と定式化が必要です。

(3) 界面電子移動

液液界面での電子移動反応はエネルギーデバイスへの応用でも重要です。電子移動反応では溶媒和の揺らぎが特に重要なことはマークス理論でも知られていますが、均一系と違って界面では溶媒和の揺らぎが大きく異なり、界面電子移動の機構の特徴を与えると考えています。

(4) 相間移動触媒の反応機構

液液界面を反応場として利用する工夫として相間移動触媒が広く用いられます。しかしその反応機構の解明には物質輸送と界面反応の両者

を詳細に解く必要があります。相間移動触媒として応用上重要な OH^- の塩基触媒反応を例にとって、この解明を進めています。

我々にとってこれらの界面研究は、溶液内の化学反応論など、従来バルク溶液で確立されてきた理論に基づく発展といえるものですが、従来の描像が界面系でどこまで成り立つのか不明で、理論的にチャレンジングな内容が多く含まれます。場合によって界面特有の新たな分子描像を描く余地があり、理論家として面白い問題と思います。分子科学としてあまり手がついていない分野で、基礎的な知見を確立してみたいと思っております。

このような研究を進めるにあたっては、しばしば新たな視点として新しい座標設定が求められることがあります。界面ゆらぎを記述する water finger 座標、電子移動を記述するエネルギー座標などいろいろな例があり、理論家として工夫の余地があります。それらの座標はしばしば既存のプログラムでは計算しづらく、そこで本グループでは任意の一般化座標を柔軟に設定して、その上のバイアスや拘束、自由エネルギーの計算を簡便に行うプログラム FreeFlex を開発して使用しています。独自の視点を計算してみようとするときには非常に有効です。

3. 学生の教育と配慮

理論化学の研究室で学ぶ学生さんはもちろん、研究室を運営する教員も理論化学ならではの工夫や配慮が求められることも多いと思います。私も教授になってから手探りで試行錯誤をしましたが、だんだんとやり方ができてきたように思います。

本化学教室では研究室への配属は3年生の後期から行われ、1年半の卒業研究を経て多くは修士課程に進学します。化学科の教育を受けた学生さんは理論化学やプログラミングなどの知識は一般的に十分ではないため、配属後の半年間で分子シミュレーションの基礎理論およびそ

のプログラミングを集中的にトレーニングする時期を経験してもらいます。この時期に新メンバーに研究の基礎を叩き込む重要性は十分に強調に値し、ここで教員も学生も手を抜かないことはそれ以降の研究室のアクティビティーを左右することが分かってきました。

MDの基礎を勉強してもらう際には、それに必要な物理の基礎も併せて学んで、それを自分の言葉で他の学生さんに説明してもらいます。他人に説明できるレベルで理解していないと研究に使えることを分かってもらう必要があります。また、MDの勉強で学んだことは必ず自分でプログラムに書いてみて走らせることにしています。研究に使える知識とは、プログラムに書けるレベルの知識であるというのは、学生にとっても明確な目標になります。最初は面食らっていますが、やがてそれを当然として受け入れてくれるようになります。研究を始めてみると、プログラムが全く書けないと戦力とならないことが分かるからでしょう。(このレベルを受け入れられない学生さんもおりますが、別途配慮しなければなりません。)

理論化学の研究室としては、計算機の管理も重要な仕事です。本研究室では現在全部で100ノード程度のクラスター機を使用していて、学生さんにはみんなに管理を割り当てして、一通りの管理を経験してもらうようにしています。もちろんクラスター機では足りない計算は、分子研の計算センターなどの大型計算機を使用します。昨年度には研究室のルータやファイルサーバを更新し、計算サーバ全体を統括するバッチ・キューイングシステムを導入して、ジョブを投げる使い勝手や稼働率も大幅に向上することができました。管理の仕事も個人差はありますが、好きな学生さんは熱心に行っています。

基礎的なトレーニングの後で、研究テーマを与えて研究を始めた学生にまず配慮しなければならないのは、同級生や先輩と研究上のつながりを確保してあげて孤立させないことです。自分の出身の研究室では、理論化学は各人が独立テーマを持って進めるのが当然とっております。

したが、少なくとも本学の学生ではそれは通用しないようで、私も研究室構成の扱いでずいぶん試行錯誤をしました。(このあたりは自分が大学院生として過ごした京大時代とは隔世の感があります。)

実験の研究室では使用する装置を共通として、先輩が後輩を指導する体制ができますが、私も見習って使用するプログラムを軸にサブグループ単位を構成するようになってきました。教員が指導できることには限りがあるので、学生同士のつながりでうまく補わなければならない、学生の席の配置まで含めて配慮しなければなりません。いったん学生間のつながりができてくると、彼ら同士は尖がったライバル意識を見せることもなく和気あいあいと仲が良いので、それは私も助かっています。

ただその一方、多くの学生は研究者志向は強くなく、良くできる優秀な学生でも博士課程に進学する人は少数派です。博士課程へ進学を考えてもらうにはどうすればよいのか、私もまだ良いノウハウがありません。博士に進学しても就職等で不利にはならないよとは言えますが、進学した方が社会的に有利であるという説得はあまりできません。研究それ自体が心から面白いと思わせるしかないのでしょうか。誰かご意見などあれば是非教えてください。

4. 著書紹介

A. Morita, "Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy",

Lecture Notes in Chemistry **97**, Springer 2018.

<https://doi.org/10.1007/978-981-13-1607-4>

森田がこれまでに開発を進めてきた和周波発生分光の理論に関する包括的な教科書を、最近Springer社より伝統ある "Lecture Notes" シリーズの一冊として発行いたしました [5]。本書はもともと分子科学夏の学校で講師をしたときのテキストを元にして、研究室に新たに加わる学生に界面分光を勉強させる文献として書かれ

たものです。したがって Appendix や演習問題も多く入っています。その後出版することとなり、それに伴って最新の研究成果まで含めて読者層を大幅に拡張した本となりました。和周波分光の理論の教科書は世界的に初めてと思います。自分の研究分野についての教科書を書くことは理論家としての夢の一つでしたが、今回このような機会を得て大変ありがたく思いました。

和周波分光は液体など柔らかい界面の分子を精密に捉える観測手法として広く認知され、測定装置も市販化されて普及段階にあります。しかし現時点でユーザーからみた最大の問題点は、得られたスペクトルの解釈のしかたにあると思います。界面の豊富な情報を正しく読み取るためには、理論の基礎を理解しておく必要があります。場合によっては MD などの理論計算と適切に協力することもあります。本書は、著者がこれまでに開発した和周波分光の理論とその解析、計算手法を集大成したものです。

私自身は本来分光学の専門家ではありませんが、電子状態や分子シミュレーションを使って理論的に未開拓の問題を追いかけているうちに、新たな理論を作る機会にも恵まれ、ほぼこの本に書いたような内容を自分の専門と呼べるようになりました。当初から想定していたことではなく、あくまでこれまでのキャリアの成り行きだと思います。本書でも分光学それ自体の解説よりも、理論化学者の立場で、界面分光を解明するための物性量をどうやって計算化学の俎上に載せられるのかを強調したつもりです。界面分光のコミュニティーの方からは、基礎から応用まで界面分光の理論を一貫した枠組みで平易に説明してくれる文献は非常にありがたいと言ってくれる方が多いです。分光研究者のみならず、理論化学者にも是非読んでいただきたいと思います。

— 目次と概説 —

1 Introduction

和周波分光とは何か。界面を見る手法としての特徴。

2 Electrodynamics at Interface

界面で非線形分極が誘起されてシグナルを生じる過程の電磁気学と光学。マクロにみた SFG 過程の全貌、および観測されるシグナルと界面の構造・物性の関係。

3 Microscopic Expressions of Nonlinear Polarization

界面物性の基礎量としての非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の理論とその基本的な性質、分子物性との関係。

4 Two Computational Schemes of $\chi^{(2)}$

界面非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の微視的な表現としてのエネルギー表示と時間依存表示の2つの理論、および MD による計算手法。

5 Molecular Theory of Local Field

界面の誘電的性質の分子論的な理解。分子分極に基づく界面での局所場の理論とその計算。

6 Charge Response Kernel (CRK) for Electronic Polarization

分子分極の CRK 理論の解説とその分子モデリングへの応用。

7 Quadrupole Contributions from Interface and Bulk

非線形分極に現れる四重極分極の効果の一般理論。界面およびバルクから由来する効果を含む包括的な詳しい解説。

8 Other Topics

最近のその他の SFG 分光のトピックス。帯電した界面での電気二重層の " $\chi^{(3)}$ 効果"、およびキラル系への SFG の応用。

9 Applications: Aqueous Interfaces

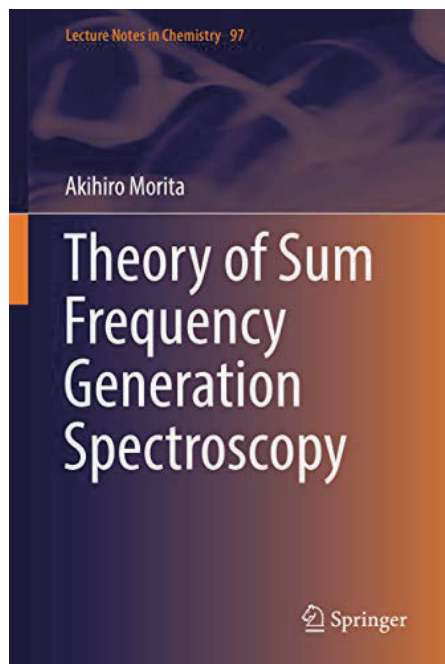
理論計算による SFG 解析と水溶性界面への応用で解明された成果。水、氷、多様な電解質水溶液、水-油界面、水上の単分子膜界面。

10 Applications: Organic Interfaces

理論計算による SFG 解析の有機分子界面への応用。アルキル基、ベンゼンなど。

11 Summary

SFG 分光の理論と実験との協力のまとめ。SFG 理論の枠組みの概説および今後の展望。



参考文献

- [1] 森田 明弘、“液体界面の計算分子科学”、*Mol. Sci.* **8**, A0070 (2014).
- [2] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801-5816 (2008).
- [3] T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita, *Chem. Rev.* **114**, 8447-8470 (2014).
- [4] T. Ishiyama and A. Morita, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68**, 355-377 (2017).
- [5] A. Morita, “Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy”, *Lecture Notes in Chemistry* **97**, Springer (2018).
- [6] S. Sakaguchi, T. Ishiyama, and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **140**, 144109 (2014).
- [7] T. Joutsuka and A. Morita, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5026-5036 (2016); *J. Phys. Chem. B* **120**, 11229-11238 (2016).
- [8] N. Kikkawa, L. Wang, and A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8022-8025 (2015).

謝辞

本研究室紹介にあたっては、現在の研究室メンバーはもとより、これまでの研究室活動を支えてくれた卒業生の方々の貢献に深く感謝します。また日頃より実験の共同研究の方たちに大変にお世話になっており、ここに深く感謝の意を表します。

著者紹介

森田明弘(博士(理学)):

〔経歴〕1988年東京大学理学部化学科卒、1992年京都大学大学院理学研究科化学専攻中退。同年京都大学理学部助手、2004年分子科学研究所助教授、2007年から現所属。〔専門〕理論化学、計算分子科学

