

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18066018
 研究課題名（和文）空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築
 研究課題名（英文）Theoretical Study on Spatial and Temporal Heterogeneous Dynamics in Condensed Phases
 研究代表者
 斉藤 真司 (SAITO SHINJI)
 分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・教授
 研究者番号：70262847

研究成果の概要（和文）：本研究では時間・空間的不均一な凝縮系ダイナミクスにおける複雑液体における揺らぎと緩和機構の解明を進めた。三次非線形赤外分光法に対する第一原理的理論計算手法を開発し、水や氷における分子間運動の揺らぎ・エネルギー緩和機構を解明した。過冷却液体に対して不均一ダイナミクスに対する新規解析手法を提案し、従来の相関関数では解析が困難な非一様で遅い相関した運動を解明した。過冷却水における等圧比熱の特異的温度依存性を生み出すエネルギー揺らぎの時間・空間スケールを初めて解明した。

研究成果の概要（英文）：We have been investigating fluctuations and relaxations in spatial and temporal heterogeneous dynamics. We developed a first-principal method to calculate third-order nonlinear spectroscopy. We resolved the fluctuations and energy relaxation dynamics intermolecular dynamics of liquid water and ice and presented a molecular picture for the intermolecular dynamics in water which have been observed in recent experiments. We investigated heterogeneous dynamics by means of three-time correlation functions. As a result, it was revealed that the newly introduced three-time correlation function is sensitive to the heterogeneous dynamics and couplings of correlated motions over a wide range of time scales which are hidden in the conventional two-time correlation functions. In addition to these studies, we studied the anomalous temperature dependence of constant pressure heat capacity, C_p , of water by using the complex heat capacity calculated from molecular dynamics simulation. The present study revealed the spatial and temporal energy fluctuation that produces sudden increase in C_p with decreasing temperature.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	3,200,000	0	3,200,000
2007年度	6,000,000	0	6,000,000
2008年度	4,600,000	0	4,600,000
2009年度	2,700,000	0	2,700,000
年度			
総計	16,500,000	0	16,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：理論化学

1. 研究開始当初の背景
 分子の動力学における際だった特長はその階層性にある。分子振動から出発し、分子集

合体の構造変化を経てタンパクの折りたたみのダイナミクスやその機能発現に至るものであり、分子の統計性の起源や揺らぎの役

割の基本的理解が重要である。溶媒系を分子論的に理解し、反応設計に結び付けるには、溶媒分子の統計性と揺らぎの本質を水素結合系ネットワークのダイナミクスから明らかにする必要がある。このため、分子動力学の階層性の理論と水素結合系ネットワークの異常性の本質を究める。液体状態から過冷却状態にかけて幅広い温度（密度）領域における水の運動の解析、とくに水素結合ネットワーク構造変化のスローイングダウン、空間的・時間的不均一ダイナミクスの解析を明らかにする。また、多次元振動分光法に基づく液体・過冷却液体、固体のダイナミクスの解析、さらに、動的不均一性を抽出する解析手法を探索し過冷却液体の遅いダイナミクスを解析する。

2. 研究の目的

溶液や生体を始めとする凝縮分子科学系の特徴は、分子振動から液体の構造変化やタンパクの機能発現にいたる非常に幅広い時間スケールをもつ運動の階層性および系の揺らぎ（柔らかさ）にあり、これらの理解は溶液・生体内の化学反応の理解に不可欠である。そこで、近年実験研究が進んできた高次非線形分光法の理論計算により液体のダイナミクスの解析を進めるとともに、室温状態から過冷却状態に至る液体の運動の階層性、構造・密度の時間的・空間的揺らぎの解析、遅い揺らぎを効率よく抽出できる手法の探索を進め、多様な反応を生み出す源となる水素結合ネットワーク構造変化の特性における揺らぎと緩和を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 平衡および非平衡分子動力学法を利用した三次非線形赤外分光法の理論計算手法を開発し、水や氷の分子間ダイナミクスにおける揺らぎ・エネルギー緩和ダイナミクスの解析、(2) 多時間相関関数による過冷却液体の不均一ダイナミクスの解析、(3) 分子動力学法から求められた複素比熱の解析などに基づき過冷却水の等圧比熱の特異的温度依存性、このような特異的温度依存性を生み出すエネルギー揺らぎの時間・空間スケールを解析した。

4. 研究成果

本研究では時間・空間的不均一な凝縮系ダイナミクスにおける複雑液体における揺らぎと緩和機構の解析を行った。

(1) 三次非線形赤外分光法に対して、第一原理的理論計算手法を開発した。水や氷の分子間ダイナミクスの解析を行った。その結果、分子間運動における揺らぎ・エネルギー緩和機構を解析し、近年実験が進められた水のダイナミクスの分子論的

描像を明らかにした。

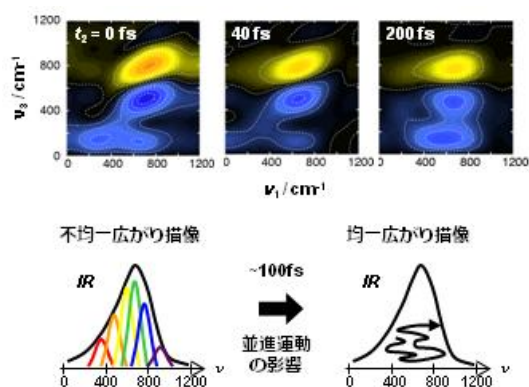


図1. 分子動力学計算に基づく水の分子間運動に対する二次元赤外スペクトルの待ち時間依存性(上段)とそれに対する描像(下段)。

(2) 過冷却液体に対して、我々は密度場の三時間相関関数を用いて、不均一ダイナミクスの解析手法を提案した。その結果、従来の相関関数では平均化され潜在していた非一様で遅い相関した運動およびその時間スケールを明らかにするとともに、その温度依存性も明らかにした。

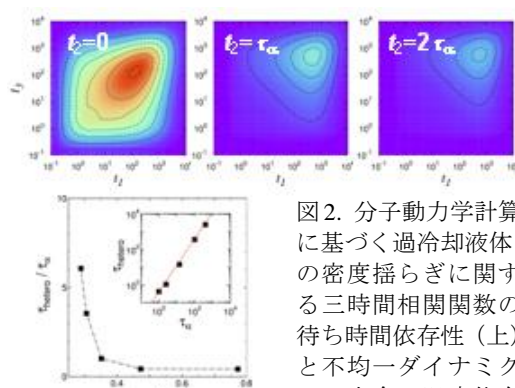


図2. 分子動力学計算に基づく過冷却液体の密度揺らぎに関する三時間相関関数の待ち時間依存性(上)と不均一ダイナミクスの寿命の温度依存性(下) 下図の挿入

図は、中間散乱関数で求められる α 緩和時間と本研究で求めた不均一ダイナミクスの寿命の関係。

(3) 過冷却水の等圧比熱の特異的温度依存性は長年の問題であった。我々は様々な温度における長時間の分子動力学計算を行い複素比熱の解析を進め、過冷却水のエネルギー揺らぎにおける時間および空間スケールを初めて明らかにした。

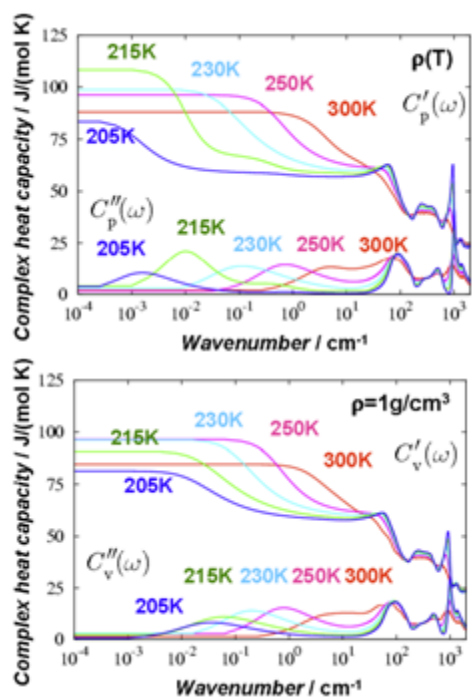


図3. 様々な温度における水の等圧 (左) および等積 (右) 複素比熱の理論計算。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件 全て査読有)

- ① T. Yagasaki, J. Ono, and S. Saito, Ultrafast Energy Relaxation and Anisotropy Decay of the Librational Motion in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 164511 (11 pages).
- ② K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, Slow Dynamics in Random Media: Crossover from Glass to Localization Transition, *Europhys. Lett.* **2009**, *88*, 36002 (5 pages).
- ③ K. Kim and S. Saito, Multiple Time Scales Hidden in Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming Liquids, *Phys. Rev. E*, **2009**, *79*, 060501 (R) (4 pages).
- ④ T. Yagasaki and S. Saito, Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopies of Intermolecular Motions in Liquid Water, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1250-1258.
- ⑤ A. Furukawa, K. Kim, S. Saito and H. Tanaka, Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 016001 (4 pages).
- ⑥ T. Yagasaki and S. Saito, Ultrafast Intermolecular Dynamics of Liquid Water: A Theoretical Study on Two-Dimensional Infrared Spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 154521 (7 pages).

- ⑦ M. Kamiya, S. Saito, and I. Ohmine, Proton Transfer and Associated Molecular Rearrangements in the Photocycle of Photoactive Yellow Protein: Role of Water Molecular Migration on the Proton Transfer Reaction, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 2948-2956.
- ⑧ A. Shudo, K. Ichiki, and S. Saito, Origin of Slow Relaxation in Liquid Water Dynamics: A Possible Scenario for the Presence of Bottleneck in Phase Space, *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 826-832.
- ⑨ T. Sumikama, S. Saito, and I. Ohmine, Mechanism of Ion Permeation in Model Channel; Free Energy Surface and Dynamics of K^+ Ion Transport in Anion-Doped Carbon Nanotube. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20671-20677.
- ⑩ S. Saito and I. Ohmine, Fifth-order Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid Water, Crystalline Ice Ih and Amorphous Ices: Sensitivity to Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 084506 (12 pages).

[学会発表] (計 34 件)

- ① 斎藤真司, B. Bagchi, 大峯巖, '特異的温度依存性を示す水の比熱を生み出す揺らぎ', スーパーコンピューターワークショップ2010、分子科学研究所、岡崎 (愛知県)、1月13-14日 (2010). (ポスター発表)
- ② C. Kobayashi, M. Higashi, and S. Saito, 'Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction', International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto, January 7-9 (2010). (ポスター発表)
- ③ 平塚暁裕、赤間知子、渥美照夫、矢ヶ崎琢磨、斎藤真司、中井浩巳、'2次元紫外・可視分光法の提案: 理論計算手法の開発', 第3回分子科学討論会、名古屋大学、名古屋 (愛知県)、9月21-24日 (2009). (ポスター発表)
- ④ T. Yagasaki and S. Saito, 'Ultrafast energy relaxation and anisotropy decay of the librational motion in liquid water: A molecular dynamics study', Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Awaji Yumebutai, Awaji, July 12-14 (2009). (ポスター発表)
- ⑤ S. Saito, 'Theoretical study on anomalous temperature dependence of constant pressure heat capacity of water', Japan-Korea Symposium on Molecular Science, Awaji Yumebutai, Awaji, July 12-14 (2009). (ポスター発表)
- ⑥ T. Sumikama, S. Saito, and I. Ohmine, 'Ion Permeation through Model Channel',

International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto Univ., Kyoto, June 22-24 (2009). (ポスター発表)

- ⑦ 平塚暁裕、赤間知子、渥美照夫、斉藤真司、中井浩巳、'2次元紫外・可視分光法に関する理論的研究'、理論化学討論会、東京大学、本郷(東京都)、5月28-30日(2009). (ポスター発表)
- ⑧ J. Ono, Y. Tanimura, and S. Saito, 'A Theoretical Study of Intermolecular Vibrational Mode Couplings in Aqueous Solutions', 14th International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Meredith, NH, USA, May 9-14 (2009). (ポスター発表)
- ⑨ 金鋼、斉藤真司、'過冷却液体の動的不均一性について時間スケールに関する一考察'、日本物理学会第65回年次大会、岡山大学、岡山(岡山県)、3月20-23日(2010).
- ⑩ 小野純一、谷村吉隆、斉藤真司、'純水および水溶液中における水の分子間ダイナミクスに関する理論的研究'、日本物理学会2009年秋季大会、熊本大学、熊本(熊本県)、9月25-28日(2009).
- ⑪ 金鋼、斉藤真司、'過冷却液体における動的不均一性の多重時間スケール'、日本物理学会2009年秋季大会、熊本大学、熊本(熊本県)、9月25-28日(2009).
- ⑫ T. Yagasaki, K. Kim, and S. Saito, 'Heterogeneous Dynamics: From 2D IR Spectroscopy of Water to Dynamics of Supercooled Liquids', International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto Univ., Kyoto, Jan. 7-9 (2010). (招待講演)
- ⑬ C. Kobayashi, M. Higashi, and S. Saito, 'Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction', 2nd Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Nagoya Univ., Nagoya, Dec. 22-23 (2009). (招待講演)
- ⑭ S. Saito, 'Intermolecular Dynamics of Liquid Water', Discussion Meeting on Dynamics in Liquid and Constrained Systems, IISc, Bangalore, India, Nov. 4 (2009). (招待講演)
- ⑮ 斉藤真司、'分子動力学シミュレーションによる水の分子間ダイナミクスの解析'、日本化学会東北支部平成21年度化学系学協会東北大会、日本大学、郡山市(福島県)、9月19-21日(2009). (招待講演)
- ⑯ T. Yagasaki and S. Saito, 'Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Study of Nonlinear Infrared Spectroscopy',

International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto Univ., Kyoto, June 22-24 (2009). (招待講演)

- ⑰ S. Saito, 'Intermolecular dynamics of Liquid Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy', 2nd KIAS International Symposium on Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences, KIAS, Seoul (Korea), June 14-16 (2009). (招待講演)
- など、他14件

[図書] (計2件)

- ① 西信之、佃達哉、斉藤真司、矢ヶ崎琢磨、クラスタの科学-機能性ナノ構造体の創成-, 米田出版、(2009).
- ② 矢ヶ崎琢磨、斉藤真司、水の分子間運動の2次元赤外分光に関する理論計算、アンサンブル **40**, 65-68 (2007).

[その他]

ホームページ等

<http://dyna.ims.ac.jp/shinji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 真司 (SAITO SHINJI)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・教授

研究者番号：70262847

(2) 研究分担者

谷村 吉隆 (TANIMURA YOSHITAKA)

京都大学・理学系研究科・教授

研究者番号：20270465

(H18)

宮崎州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

高知工科大学・総合研究所・准教授

研究者番号：40449913

(H19→H20)

(3) 連携研究者

宮崎州正 (MIYAZAKI KUNIMASA)

筑波大学・数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：40449913

(H20)

金鋼 (KIM KANG)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号：20442527

(H20)