

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 Inhomogeneous 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

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学

1. 研究計画の概要

液体や溶液系などの柔軟性をもつ凝縮系のダイナミクスの解析手法の確立、理解の深化は、溶液・生体内をはじめ多くの動的現象の理解に不可欠である。本研究課題では、過冷却ダイナミクスの解析、複雑な運動から重要な情報を抽出する方法論の1つである多次元分光法の解析を通して、時間的・空間的不均一ダイナミクスの理論解析手法の確立を目指す。特に、以下の2点について研究を進めている。

(1)室温状態から過冷却状態にいたる液体ダイナミクスの解析

(2)多時間相関関数による詳細なダイナミクスの解析

2. 研究の進捗状況

(1-1)特異的温度依存性を示す水の等圧比熱の分子論的起源の理論解析。過冷却水の等圧比熱には、等積比熱には見られない急激な上昇がみられるが、その分子論的起源は全く分かっていなかった。分子動力学計算の結果から複素比熱を求め、どのような時間スケールのエネルギー揺らぎにより等圧比熱が特異的温度依存性を示すかを解析した。その結果、温度低下と伴に遅延化する水素結合ネットワークの構造変化ダイナミクス、とくに四面体構造変化ダイナミクスが特異的温度依存性の物理的起源であることを明らかにした。また、複素比熱の波数ベクトル依存性を解析し、空間スケールについても明らかにした。(1-2)多孔質媒体中の粒子のガラス転移の解析。薄膜や多孔質媒体など制限空間にある粒子は異常拡散など、空間等方性をもつバルク液体とは異なる運動を示す。我々は凝縮系に

おける時間・空間的不均一ダイナミクスの解析の一つとして、多孔質媒体中の粒子の運動の解析を進めている。固定粒子の増加による運動の遅延化、固定粒子の密度による2種類のガラス転移の存在が明らかになった。さらに、非常に高い固定粒子密度において流動粒子密度を増加させると自由体積の減少にも関わらず、ガラス相から液体相さらに再びガラス相になるリエントラント現象の存在も明らかにした。

(2-1)非線形赤外分光法による水の分子間ダイナミクスの解析。三次非線形赤外分光法（二次元赤外分光法、パンププローブ分光法など）の計算手法を開発し、水の分子間運動の解析を行った。水の分子間運動の二次元赤外分光法を解析し、約 110 fs の速い時間スケールで平衡振動による赤外スペクトルが不均一広がりから均一広がりへと遷移することを明らかにした。この高速の運動相関の喪失が、 300 cm^{-1} 以下に見られる水素結合（伸縮および変角運動）により引き起こされていることも明らかにした。さらに、さまざまな波数のプローブ光のパンププローブ分光法の理論解析を行い、平衡振動から約 300 cm^{-1} の分子間状態への非常に速い緩和、その後、水素結合ネットワークの励起状態である hot ground state へ約 500 fs で緩和することを明らかにした。

(2-2)多時間相関関数による過冷却液体のダイナミクスの解析。過冷却液体は、運動が遅くなるだけでなく、空間的・時間的に不均一ダイナミクスを示す。この不均一ダイナミクスを理解するために、三つの時間変数をもつ相関関数を導入し解析を行った。今回導入した多時間相関関数は幅広い時間スケールを

もつ相不均一ダイナミクスの詳細に敏感であること、低温における不均一ダイナミクスの寿命が二時間相関関数で得られてきた α 緩和時間よりも長いこと、さらに不均一ダイナミクスの寿命と相関長のスケーリング則を明らかにした。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由)

水の等圧比熱の特異的温度依存性の分子論的機構の解明、分子シミュレーションを利用した三次非線形分光法の計算手法の確立および一次元分光法では得られないダイナミクスに関する新しい描像の獲得、さらに、過冷却液体などの遅い運動の解析に多時間相関関数を導入し、その詳細な解析をはじめとし、我々独自の解析による世界に先駆けた成果を出すことができたため。

4. 今後の研究の推進方策

本研究で開発した三次非線形分光の解析を分子内自由度に展開し、水中の振動緩和の包括的理解の深化に向けた準備を進めている。また、振動状態だけでなく電子状態への展開についても本特定研究のメンバーと進めている。さらに、多時間相関関数を用いた過冷却ダイナミクスにおける動的不均一ダイナミクスの解析を進めている。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Yagasaki and S. Saito, "Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopy of Intermolecular Motions of Liquid Water," *Acc. Chem. Res.* in press (2009)、査読有
- ② A. Furukawa, K. Kim, S. Saito, and H. Tanaka, "Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids" *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 016001 (4 pages) (2009)、査読有
- ③ T. Yagasaki and S. Saito, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Liquid Water: A Theoretical Study on Two-Dimensional Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, **128**, 154521 (7

pages) (2008)、査読有

- ④ M. Kamiya, S. Saito, and I. Ohmine, "Proton Transfer and Associated Molecular Rearrangements in Photocycle of Photoactive Yellow Protein; Role of Water Molecular Migration on Proton Transfer Reaction," *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2948-2956 (2007)、査読有
 - ⑤ 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.*, **126**, 084506 (12 pages) (2006)、査読有 [学会発表] (計 17 件)
 - ① S. Saito, "Intermolecular Dynamics of Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy", India-Japan Workshop on Frontiers in Molecular Spectroscopy and Theory, March 6-9 (2009), Kolkata (India).
 - ② T. Yagasaki and S. Saito, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water", 4th Conference on Coherent Multi-Dimensional Spectroscopy, Aug. 27-29 (2008), Kyoto.
 - ③ S. Saito, "Theoretical Two-Dimensional Spectroscopy of Water", Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, Nov. 22-25 (2007), Fukuoka.
 - ④ S. Saito, "Theoretical Two-Dimensional Spectroscopy of Water", Korea-Japan Symposium, July 5-7 (2007), Jeju (Korea).
 - ⑤ S. Saito and I. Ohmine, "Theoretical study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid and Solid Water", 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Aug. 20-25 (2006), Yokohama. [図書] (計 2 件)
 - ① 西信之、佃達哉、斎藤真司、矢ヶ崎琢磨、"クラスターの科学-機能性ナノ構造体の創成-" 米田出版、(2009).
 - ② 矢ヶ崎琢磨、斎藤真司、"水の分子間運動の2次元赤外分光に関する理論計算"、分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル、第40号、65-68、(2007). [その他]
- ホームページ <http://dyna.ims.ac.jp/shinji>