

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号： 63903
 研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間： 2010～2012
 課題番号： 22350013
 研究課題名（和文）線形・非線形分光シミュレーションによる緩和および反応ダイナミクスの解明
 研究課題名（英文）Elucidation of relaxation and reaction dynamics using simulations of linear and nonlinear spectroscopy
 研究代表者
 齊藤 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）：

超高速ダイナミクスに関して、分子動力学計算を駆使した水の分子内・分子間運動の揺らぎ・エネルギー緩和過程、溶液中およびタンパク質における化学反応ダイナミクスを解析した。また、遅い運動に関して、温度低下にともなう過冷却水の等圧熱容量の急激な増加の分子論的起源を解明するとともに、過冷却液体の不均一ダイナミクスの寿命の系統的な解析により動的不均一性の寿命の温度依存性と Fragility の明確な関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

For the understanding of ultrafast dynamics, we have investigated the fluctuations and energy relaxation dynamics of intra- and inter-molecular motions in liquid water by exploiting molecular dynamics simulations. In addition, we have examined chemical reaction dynamics in solutions and proteins. For the understanding of slow dynamics, we elucidated the molecular origin of the rapid increase in isobaric specific heat of water with decreasing temperature and revealed the relationship between the temperature dependence of the lifetime of dynamic heterogeneity and fragility based on the systematic analysis of the lifetime of heterogeneous dynamics in supercooled liquids.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2011 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2012 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	1,8720,000

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：化学反応

1. 研究開始当初の背景
分光法が化学に応用され 100 年以上が経つ。

この間、様々な分光法が開発され、物理化学の発展に大きく貢献してきた。とくに、三次

非線形分光法は非常に強力なダイナミクスの解析手法であり、その一種であるポンプ・プローブ分光法や二次元分光法から、振動や電子状態のエネルギー緩和、スペクトル広がりやモード間のカップリングの時間変化など、従来の線形分光法では解析が困難な“スペクトルに埋もれた情報”が得られるようになった。このような高次非線形分光法は多点相関関数で表され、二点相関関数で表される従来の振動・電子スペクトルの理論計算に比べ、その計算は格段に困難なものになる。我々は、分子シミュレーションを利用した高次非線形分光法に対する第一原理的計算手法を世界に先駆けて開発し (J. Chem. Phys. 108, 240 (1998))、液体の二次元ラマン分光法の理論計算を可能とし、分子間運動モード間のカップリング等を明らかにしてきた (Phys. Rev. Lett. 88, 207401 (2002) 等)。近年、欧米を中心に二次元分光法の実験・理論研究が精力的に行われている (例えば、Special issue on ‘Coherent Multidimensional Optical Spectroscopy’, Acc. Chem. Res. 42, 1207-1463 (2009))。我々は、二次元赤外分光法 (2DIR)、赤外ポンプ・プローブ分光法を利用した分子間運動モードのカップリングダイナミクスの解析を展開している。とくに、我々は欧米の理論研究者とは異なり、分子シミュレーションのポテンシャルパラメータしか用いない三次非線形分光法に対する第一原理計算を行うことで、水の平衡振 (分子間回転) 運動のスペクトル広がりやその時間変化、エネルギー緩和機構など水の分子間ダイナミクスに関する新しい分子論的描像を明らかにした (J. Chem. Phys. 128, 154521 (2008) 等)。このように、これまで十年以上の歳月をかけて、我々は非線形分光法の計算手法を先導的に開発し、とくに実験的にも研究の難しい液体の分子間ダイナミクスの解明を進めてきた (Acc. Chem. Res. 42, 1250 (2009) 等)。

2. 研究の目的

本研究の目的は、モードの揺らぎ、モード間カップリングに敏感な非線形分光法の特長を利用したシミュレーションにより、(1) 非線形分光シミュレーションによる水の分子内・分子間エネルギー緩和機構の全容を解明する

こと、(2) 分光法のアイデアを利用した溶液内および生体分子の化学反応ダイナミクスを解明することである。

3. 研究の方法

(1) 水の分子振動の揺らぎを解析するために、平衡および非平衡シミュレーションに基づく二次元赤外スペクトルの計算を行った。さらに、本課題において、三次赤外分光法のアイデアを利用したエネルギー緩和を解析する簡便な方法を開発し、非平衡分子動力学シミュレーションを駆使し、分子内振動から分子間振動さらに液体構造変化にいたる水中のエネルギー緩和機構を解析した。(2) QM/MM 法を用い多次元ポテンシャルエネルギー面を構築し、そのポテンシャルエネルギーを再現するように設定されたパラメータによる分子シミュレーションにより溶液内の励起状態プロトン移動を解析した。また、QM/MM 法により溶液中のバクテリオクロフィル (BChl *a*) の電子状態計算を行った。(3) 温度揺らぎに関する複素感受率 (「比熱スペクトル」) である複素比熱を分子シミュレーションから求め、過冷却水が示す等圧比熱の特異的温度依存性の分子論的機構を解明した。不均一ダイナミクスを解析するために、世界に先駆けて、3 時間相関関数により過冷却液体における動的不均一性の寿命の解析を行った。

4. 研究成果

(1) 分子動力学計算を利用した三次非線形赤外分光法の理論計算により、水の分子内および分子間運動のダイナミクスの詳細を解析した。その結果、OH 伸縮の振動数揺らぎは分子間運動 (とくに、水素結合の伸縮運動) により変調されているのに対し、変角運動は伸縮振動と分子間運動 (とくに水素結合の変角運動) の影響を受け、OH 伸縮振動よりも速く変調していることが明らかとなった。さらに、三次非線形分光法のアイデアを利用したエネルギー緩和を解析する手法を開発し、分子内振動から分子間運動、さらに分子間運動間から液体構造の変化の運動へエネルギーがどのように緩和するのかを時定数とともに明らかにした。さらに、過冷却水にお

けるエネルギー緩和過程も解析した。室温の液体状態でのエネルギー緩和はカスケード的に起こるが、過冷却水ではいずれの過程も遅延化し、とくに、水素結合ネットワークの組み替え運動への緩和が非常に遅くなることを明らかにした。エネルギー揺らぎの解析から、この著しい遅延化が分子間運動と水素結合ネットワーク組み替え運動の時間的デカップリングによることも明らかにした。

(2) 電子遷移に伴う励起状態のポテンシャル面の精度を維持し効率よく計算する方法論を 10-Hydroxybenzo[h]quinoline に適用し、励起状態におけるプロトン移動ダイナミクスの解析を行った。このプロトン移動ダイナミクスの実験研究が行われているが、これまで明らかにされていなかった電子励起後の色素分子の振動コヒーレンス、さらに色素分子の振動から周囲の溶媒分子への緩和ダイナミクス等を明らかにした。光合成細菌における励起エネルギー移動の機構解明に向け、バクテリオクロロフィル (BChl *a*) の電子状態計算を行った。既存の汎関数を用いた分子シミュレーションを行ったところ、FMO 中の BChl *a* の再配向エネルギーを過大評価することが明らかになった。そこで、実験結果のあるメタノール、プロパノール、トリエチルアミンの溶液系における QM/MM 計算を行い、再配向エネルギーを再現するにはどのような汎関数であるべきかを検討し、BChl *a* の基底・励起状態の記述が可能とする汎関数を決定した。

(3) 水の等圧比熱は過冷却状態で急激に増大することが知られている。その分子論的起源を明らかにするために、様々な温度での分子動力学計算を行うとともに、理論的解析を進めた。その結果、温度低下に伴う密度減少により水素結合構造変化の遅延化と相互作用長の伸張が引き起こされ、この相関運動の出現が比熱の特異的温度依存性と関係していることを明らかにした。また、三次非線形分光法のアイデアを利用し三時間相関関数に基づく動的不均一性の寿命の解析手法を開発し、密度揺らぎの三時間相関関数の解析をいくつかの過冷却液体の動的不均一性の寿命の系統的な解析を行った。本研究により、動的不均一性の寿命の温度依存性と Fragility の明確な関係を明らかにすることができた。

5 . 主な発表論文等
(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 14 件)

S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, Frequency dependence of specific heat in supercooled liquid water and emergence of correlated dynamics, *J. Chem. Phys.*, 査読有、138, 094503 (2013).

S. Imoto, S. S. Xantheas, and S. Saito, Molecular origin of the difference in the HOH bend of the IR spectra between liquid water and ice, *J. Chem. Phys.*, 査読有、138, 054506 (2013).

M. Higashi, S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, Theoretical and Experimental Studies on Vibrational Energy Relaxation of the CO Stretching Mode of Acetone in Alcohol Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 査読有、117, 4723-4731 (2013) (invited).

K. Kim and S. Saito, Multiple Length and Time Scales of Dynamic Heterogeneities in Model Glass-Forming Liquids: A Systematic Analysis of Multi-Point and Multi-Time Correlations, *J. Chem. Phys.*, Special Topic: Glass Transition, 査読有、138, 12A506 (2013) (invited).

T. Yagasaki and S. Saito, Fluctuations and Relaxation Dynamics of Liquid Water Revealed by Linear and Nonlinear Spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 査読有、64, 55-75 (2013) (invited).

T. Yagasaki and S. Saito, Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Supercooled Water and Ice: A Molecular Dynamics Study, *J. Chem. Phys.* 査読有、135, 244511 (2011).

J. Liu, W. H. Miller, G. S. Fanourgakis, S. S. Xantheas, S. Imoto, and S. Saito, Insights in Quantum Dynamical Effects in the Infrared Spectroscopy of Liquid Water from a Semiclassical Study with an Ab Initio-Based Flexible and Polarizable Force Field, *J. Chem. Phys.* 査読有、135, 244503 (14 pages)(2011).

M. Higashi and S. Saito, Direct Simulation of Excited-State Intra

molecular Proton Transfer and Vibrational Coherence of 10-Hydroxy benzo[h]quinoline in Solution, J. Phys. Chem. Letters 査読有、2, 2366-2371 (2011).

T. Yagasaki and S. Saito, A Novel Method for Analyzing Energy Relaxation in Condensed Phases Using Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations: Application to the Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Liquid Water, J. Chem. Phys. 査読有、134, 184503 (9 pages) (2011).

K. Kim and S. Saito, Hidden Slow Time Scale of Correlated Motions in Supercooled Liquids: Multi-Time Correlation Function Approach, J. Non-Crystalline. Solids 査読有、357, 371-375 (2010).

T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, Effects of Nonadditive Interactions on Ion Solvation at the Water/Vapor Interface: A Molecular Dynamics Study, J. Phys. Chem. A 査読有、114, 12573-12584 (2010).

C. Kobayashi and S. Saito, Relation between Conformational Heterogeneity and Reaction Cycle of Ras: Molecular Simulation of Ras, Biophys. J. 査読有、99, 3726-3734 (2010).

K. Kim and S. Saito, Role of the Lifetime of Dynamic Heterogeneity in the Frequency Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有、79, 093601 (4 pages) (2010).

K. Kim and S. Saito, Multi-Time Density Correlation Functions in Glass-Forming Liquids: Probing Dynamical Heterogeneity and its Lifetime, J. Chem. Phys. 査読有、133, 044511 (10 pages) (2010).

[学会発表](計8件)

S. Saito, Relaxation and Fluctuation, 244th American Chemical Society National Meeting and Exposition, Philadelphia, USA, Aug. 19-22 (2012) (invited).

S. Saito, Dynamics of Liquid and

Supercooled Water, Indo-Japan Bilateral Collaboration Seminar, Hyderabad, India, Nov. 21-22 (2012) (invited).

S. Saito, Chemical Reaction, Fluctuation, and Relaxation in Liquids, Marie Curie IRSES meeting on "1st International Workshop on Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles", Nagoya, March 10-11 (2012) (invited).

S. Saito, Dynamics of liquid water: Energy relaxation and fluctuation, 4th Japan-Korea Seminar on "Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations", Nara, Jan. 9-11 (2012) (invited).

S. Saito, 水の多次元分光法の理論計算 - 揺らぎ、緩和、物性 -、テラヘルツ分光法の最先端 V、日本分光学会テラヘルツ分光部会、パシフィコ横浜、Yokohama, Sept. 28-29 (2011) (invited).

S. Saito, and T. Yagasaki, Dynamics in water and ice revealed by theoretical nonlinear IR spectroscopy, Pacificchem, Honolulu, USA, Dec. 15-21 (2010) (invited).

T. Yagasaki, K. Kim, and S. Saito, Ultrafast water dynamics and low heterogeneous dynamics probed by multi-time correlation functions, 5th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, University of Minnesota, USA, August 18-20 (2010) (invited).

T. Yagasaki and S. Saito, Intermolecular dynamics in water: From normal liquid state to supercooled liquid state, Flemingfest: Frontiers in Condensed Phase Physical Chemistry, Berkeley, USA, July 15-16 (2010) (invited).

[図書](計6件)

K. Ohta, J. Tayama, S. Saito, and K. Tominaga, Solvation Dynamics of Vibrational State in Hydrogen-bonding Solvents: Vibrational Frequency Fluctuation Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method in "Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy", CRC

press, 149-169 (2013).

斉藤真司、二次元赤外分光法の理論および水の分子間ダイナミックスの解析、日本赤外線学会、22-30 (2012).

斉藤真司、凝縮系の揺らぎ、緩和と分光法 (CSJ カレントレビュー 08 巨大分子系の計算化学) 化学同人、76-81 (2012).

大峯 巖、斉藤真司、松本正和、ミクロな水の性質：揺らぎ、相転移、反応、応用物理 80, 0853-0861 (2011).

大峯 巖、斉藤真司、水の揺らぎと反応、化学と工業 64, 532 (2011).

金鋼、斉藤真司、ガラス転移の動的不均一性とその時間スケール：多時間相関関数による解析、アンサンプル 12, 16-21 (2010).

〔その他〕

ホームページ等

http://dyna.ims.ac.jp/shinji/NewHP_Group/

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

(3) 連携研究者