

6-2 理論・計算分子科学研究領域

理論分子科学第一研究部門

齊藤真司(教授)(2005年10月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子における励起状態ダイナミクスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成系では，発色団で吸収された光エネルギーが励起エネルギー移動により効率よく活性中心へと伝達される。しかし，各色素のエネルギーレベルがどのように決まり，それらが振動・構造揺らぎの影響をどの程度受け，高効率エネルギー移動がどのように達成されているのかについては明らかではない。これらに関する分子論的解明に向けて，Fenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質に含まれるバクテリオクロフィルの溶液中の電子励起状態の解析を進めた。
- b) 線形および非線形分光法により水の分子内および分子間ダイナミクスの解析を進めてきた。とくに，分子内運動のエネルギー緩和ダイナミクスに関する詳細な解析を行った。その結果，OH伸縮振動，HOH変角運動とともに，分子間回転運動(衡振運動)と強く非線形にカップルしていること，また，分子間回転運動がより低い波数領域にある分子間並進運動と強くカップルしているという我々の先行研究とあわせて，水の中でカスケード的な超高速エネルギー緩和が引き起こされていることを明らかにした。
- c) 高次非線形分光法のアイデアを展開し，多時間相関関数を利用し過冷却液体における動的不均一性の解析を進めてきた。Fragile液体からStrong液体にわたる数種類の過冷却液体の不均一ダイナミクスを系統的に解析し，温度低下に伴う不均一ダイナミクスの寿命の遅延化が系のfragilityと強く相関していることを明らかにした。また，過冷却水の熱力学的異常性についても解析を進めている。水は他の液体には見られない多くの熱力学的異常性を示すとともに，温度低下とともに異常性が増すことが知られている。過冷却状態におけるこのような熱力学的異常性の一つに，等積比熱には見られない等圧比熱の急激な増加がある。この定圧比熱の特異的温度依存性の分子論的起源について分子シミュレーションを用いた解析を進め，熱力学的異常性の起源となるダイナミクスの時間・空間スケールを明らかにした。

B-1) 学術論文

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 of Glass Transition)* **138**, 12A506 (12 pages) (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* **117**, 4723–4731 (2013).

S. IMOTO, 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.* **138**, 054506 (8 pages) (2013).

S. SAITO, I. OHMINE and B. BAGCHI, “Frequency Dependence of Specific Heat in Supercooled Liquid Water and Emergence of Correlated Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **138**, 094503 (7 pages) (2013).

S. IMOTO, S. XANTHEAS and S. SAITO, “Ultrafast Dynamics of Liquid Water: Frequency Fluctuations of the OH Stretch and the HOH Bend,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044503 (7 pages) (2013).

K. KIM, S. SAITO, K. MIYAZAKI, G. BIROLI and D. R. REICHMAN, “Dynamic Length Scales in Glass-Forming Liquids: An Inhomogeneous Molecular Dynamics Simulation Approach,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 13259–13267 (2013).

T. SUMIKAMA, S. SAITO and I. OHMINE, “Mechanism of Ion Permeation through a Model Channel: Roles of Energetic and Entropic Contributions,” *J. Chem. Phys.* **139**, 165106 (8 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Fluctuations and Relaxation Dynamics of Liquid Water Revealed by Linear and Nonlinear Spectroscopy,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 55–75 (2013).

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*, M. D. Fayer, Ed., CRC Press (2013).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Molecular origin of anomalous temperature dependence of isobaric heat capacity of supercooled water,” 2013 NCTS April workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), April 2013.

S. SAITO, 「凝縮系ダイナミクス——超高速ダイナミクスから熱力学的性質の起源まで——」QCRI シンポジウム, 京都, April 2013.

S. SAITO, “Dynamics of Water: Fluctuation and Relaxation Revealed by Theoretical Two-Dimensional IR Spectroscopy,” 33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, July 2013.

S. SAITO, “Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Supercooled Water,” 6th APCTCC (Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry), Gyeongju (Korea), July 2013.

S. SAITO, “Dynamics of water: Analysis of third-order nonlinear IR spectroscopy,” Telluride workshop on Vibrational Dynamics, Telluride (U.S.A.), July 2013.

S. SAITO, “Molecular Origin of Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Water: Spatio-temporal Analysis,” 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (U.S.A.), September 2013.

S. SAITO, 「過冷却水の特異的熱力学性質の動的起源」日本物理学会, 「液液転移——第2臨界点仮説を巡って——」徳島大学, September 2013.

S. SAITO, “Dynamics of water: From ultrafast dynamics to anomalous thermodynamic properties,” Department Seminar (BK21 plus) at Chungbuk National University, Cheongju (Korea), November 2013.

B-6) 受賞, 表彰

金 鋼, 日本物理学会若手奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

理論化学討論会世話人会委員 (2002–2009).

日本化学会東海支部幹事 (2007–2008).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007–2011).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

B-9) 学位授与

井本 翔, “Theoretical studies on ultrafast dynamics of liquid water using linear and nonlinear spectroscopy,” 2013年9月, 博士 (理学)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2), 「生体分子の構造遍歴ダイナミクスと機能発現の分子機構の理論的解明」 斉藤真司 (2013年度–2016年度).

科研費挑戦的萌芽研究, 「生体分子の構造変化に伴う状態遷移ダイナミクスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

日印共同研究, 「水および水溶液の構造とダイナミクス: 理論と実験」 斉藤真司 (2010年度–2011年度).

科研費基盤研究(B)(2), 「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」 斉藤真司 (2010年度–2012年度).

科研費特定領域研究(計画研究)「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」 斉藤真司 (2006年度–2009年度).

科研費基盤研究(B)(2), 「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」 斉藤真司 (2004年度–2006年度).

C) 研究活動の課題と展望

光合成系における高効率エネルギー移動における励起エネルギー移動の解明に向けて, FMO タンパク質の電子状態計算を行い, ポテンシャルエネルギー面, 相互作用の解析をさらに進めている。過冷却水のダイナミクスに関して, 非常に低い温度の運動の解析を進めており, 動的に不均一な状態から静的に不均一な状態へとどのように変化していくかについて解析を行っている。また, 我々は多時間相関関数のアイデアを援用し, 世界に先駆けて不均一ダイナミクスの寿命の解析を行ってきた。この考えをさらに発展させ, 生体分子系等における構造変化・遍歴ダイナミクスへの展開を進めている。さらに, 生体分子の構造揺らぎ・変化と機能に関する研究にも着手した。