

1E10

凝縮系における時空間不均一動力学

(分子研、総研大) 齊藤真司

Theoretical Studies of Spatio-Temporal Heterogeneous Dynamics in Condensed Phases

Shinji Saito

Institute for Molecular Science and Graduate University for Advanced Studies

shinji@ims.ac.jp

凝縮系の動力学は多粒子間の非線形相互作用により引き起こされ、反応性・機能性を含めた広い意味の系の物性に大きな影響を及ぼす。そして、その様相は相互作用と熱エネルギーの大小関係により大きく変化する。たとえば、固相や気相のように相互作用エネルギーもしくは熱エネルギーのどちらか片方が極端に大きな系では、比較的簡単にその運動や緩和を記述することが可能となる。しかし、相互作用の強い液体系や過冷却液体、生体分子系のように熱エネルギーと相互作用エネルギーが均衡してくると、系の動力学は幅広い時間スケールをもつ非指数関数的振る舞いに変化するだけでなく、空間的にも不均一で複雑な様相を示すようになる。

状態の解析には、通常、赤外・ラマン分光や中性子散乱などが用いられる。しかし、時間や空間（分子）に関する平均化を行うこれらの解析手法では、不均一動力学を解き明かすことはできない。我々は水の多次元分光法の理論・数値計算により運動の初期不均一性および相関・緩和を解析し、水中では平衡（回転）運動をハブとして分子間・分子内モードが非線形にカップルし、高速な揺らぎや緩和が達成されていることを明らかにした[1]。さらに、我々は動的不均一性の理解がカギと考えられている過冷却液体の動力学の解明に不均一性に敏感な多時間相関関数による解析を展開した[2]。いくつかの系に対する系統的な解析を行い、密度揺らぎの2点相関から求める相関時間や動的不均一性の空間スケールに比べ、動的不均一性の寿命は **fragility**（非アレニウスの温度依存性に関する指数）に非常に敏感で、**configurational entropy** をより強く反映していることなどが明らかになってきた。

以上の解析に加え、我々は過冷却水の特異的性質について動力的側面から長年研究を進めている[3]。水が様々な特異的な熱力学性質を示すことはよく知られている。その特異的性質は融点以下の過冷却状態でさらに増し、単純液体にはない様々な特徴的振る舞いを見ることができ、温度低下に伴う等温圧縮率や等圧比熱の急激な増加がその例である。この特異的挙動の熱力学的起源に関しては、水には液-液転移（高密度液体状態と低密度液体状態の転移）が存

在し、その共存線の終端である臨界点の延長線（Widom 線）上での大きな揺らぎという説が現在最も有力である。熱力学的起源に加え、特異的熱力学性質を生み出す動力学の分子論に関する理解も限定的であった。そこで、我々は分子動力学計算に基づき複素比熱やその空間スケール依存性を解析し、比熱に関わる水素結合ネットワークの時間スケールや相関運動の発現、動的転移の様相などを明らかにした。ところで、さらに温度が下がると水はガラス状態に如何に至るのであろうか？我々は非常に幅広い温度領域の解析を進め、まず高密度液体状態から 1 つ目の動的転移により揺らぎの大きな状態となり、その後高密度液体領域のスピノダルの断片化により動的不均一性が急速に抑制された低密度液体状態へと 2 つ目の動的転移を起こし、最終的にガラス化するという一連のシナリオとともに低温領域の様々な性質が明らかになってきた。

我々は凝縮系の物性や現象の背後に潜む多様で不均一な動力学の解析を独自の手法で進め、単に速い遅い運動という知見を越え、分子の絡み合い、エネルギー地形や熱力学量との関係、熱力学的性質の起源などが明らかになってきた。上に示した系に加え、生体分子系でも時空間の不均一動力学は重要となる。そこに見られる階層的な運動がどのように相関し、生体分子の機能に如何に関わるのかという問題は非常に興味深いものであり、構造変化の寿命の変化の観点などから解析を進めている[4]。様々な物性・現象を生み出す動力学の解析・解明は、その系のみならず自然の理解に繋がり、物性や機能の制御や開拓にも不可欠である。今後も、理論・計算の長所を活かした現象の統合的理解・解明を進めるとともに、さらに新たな展開を探っていきたい。

**謝辞** 以上の成果は、金 鋼博士、矢ヶ崎琢磨博士、小林千草博士、東 雅大博士、炭竈享司博士、井本 翔博士、現メンバーの森 俊文博士、小野純一博士および Biman Bagchi 教授 (IISc)、大峯 巖教授との研究の一部であり感謝します。さらに、科研費、自然科学研究機構計算科学研究センターの支援にも感謝します。

## 文献

- [1] 多次元分光法等に基づく水の揺らぎ・緩和に関する解析  
T. Yagasaki and S. Saito, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 55 (2013), T. Yagasaki and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1250 (2009), S. Imoto, S. Xantheas, and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **138**, 054506 (2013). その他
- [2] 多時間相関関数に基づく動的不均一性の解析  
K. Kim and S. Saito, *J. Chem. Phys. (Special Topic on Glass Transition)* **138**, 12A506 (2013), K. Kim and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **133**, 044511 (2010), *Phys. Rev. E* **79**, 060501(R) (2009). その他
- [3] 過冷却水の熱力学的異常性の分子論的動的起源、階層的ガラス化過程の解析  
S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **138**, 094503 (2013), S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, in preparation.
- [4] 生体分子の多様な構造変化・揺らぎと機能との関連に関する解析  
J. Ono, S. Takada, and S. Saito, *J. Chem. Phys. (Special Topic on Multidimensional Spectroscopy)* to be submitted, T. Mori and S. Saito, in preparation, M. Higashi and S. Saito, in progress.