

## 平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書 〔追跡評価〕

◆記入に当たっては、「平成23年度科学研究費補助金（特別推進研究）自己評価書等記入要領」を参照してください。

平成23年 5月 24日現在

<b>研究代表者 氏名</b>	大峯 巖	<b>所属研究機関・ 部局・職</b>	名古屋大学・大学院理学研究科・教授
<b>研究課題名</b>	水の多様性の発現機構		
<b>課題番号</b>	14001001		
<b>研究組織 (研究期間終了時)</b>	研究代表者 大峯 巖（名古屋大学・大学院理学研究科・教授） 研究分担者 齊藤 真司（自然科学研究機構・分子科学研究所・教授） 田中 秀樹（岡山大学・理学部・教授）		

### 【補助金交付額】

年度	直接経費
平成14年度	130,000 千円
平成15年度	52,000 千円
平成16年度	24,000 千円
平成17年度	20,000 千円
総計	226,000 千円

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか

特別推進研究によってなされた研究が、どのように発展しているか、次の(1)～(4)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 研究の概要

(研究期間終了後における研究の実施状況及び研究の発展過程がわかるような具体的内容を記述してください。)

本特別推進研究では、(1) 水の中の水素結合ネットワークの構造変化の特性、特にその長時間変化の様相の解明、またネットワーク構造の変化を伴う水の中の集団運動・揺らぎを観測するための新しい実験法の開発、(2) 水の相転移(氷化、融解)の分子論的機構の解明、(3) イオン(プロトン)移動や超臨界水中の反応など、水中、生体高分子の化学反応機構の解明を行った。

(1) に関して、本特別推進研究で推進してきた高次非線形分光法の解析を、**新しいスペクトル法、すなわち三次非線形赤外分光法に展開した**。水の分子内・分子間運動に対する三次非線形分光を解析し、水中の回転運動と並進運動のカップリングにより、分子間運動の変調およびエネルギー散逸が非常に速いことを明らかにした。さらに、緩和機構を詳細に解析する新しい一般の解析手法を考案し、水の中でどのようにカスケード的エネルギー緩和が起こっているかを明らかにした。また、水とともに、様々な特異的熱力学的性質を示す過冷却水のダイナミクスについて分子シミュレーションによる解析を行った。とくに、過冷却水の比熱の特異的温度依存性がどのような時間スケールおよび空間スケールの密度・構造揺らぎにより生み出されているのかを初めて明らかにした。さらに、比熱の温度依存性を引き起こす揺らぎの温度依存性を非線形三次赤外分光法(例えば、赤外ポンプ・プローブ分光法や赤外二次元分光法)により解析できる可能性があることを明らかにした。

さらに、水などのネットワーク液体や過冷却液体の特徴は空間的・時間的不均一的なダイナミクスを示すことにある。臨界現象とのアナロジーにより不均一性の空間スケールの解析が最近行われた。しかし、系の不均一性がどのような時間スケールで変化しているのかについては全く調べられていなかった。そこで、高次非線形分光法のアイデアを不均一ダイナミクスの時間スケールの解析に世界に先駆けて展開した。過冷却モデル液体の密度揺らぎに応用し、温度低下とともに構造変化の時間スケール( $\alpha$ 緩和時間)よりも不均一性の寿命が著しく遅くなることを明らかにした。このように、**本特別推進研究で推進してきた高次非線形分光法の研究を新しい分光法に拡張しダイナミクスの詳細を明らかにし、さらに不均一ダイナミクスの解析へと展開させた**。

(2) に関しては、(2-a) 低温状態の水における水素結合ネットワークはランダムではなく、その中で一定の3次元構造ユニット(フラグメントとよばれる)を持つものが互いに相関をもって近接し、**水の水素結合ネットワークは「中間的な長さの構造相関」を有する構造**であること明らかにした。それが液体の水の、空間的な分子密度の不均一性、すなわち氷のように分子密度が低い空間(この領域では個々の水分子は周りの水分子と歪みが小さな四面体構造をなしている)、と乱れた液体として密度の高い空間が入れ子となって分布しており、この入れ子の構図が液体状態で常に変化していること、この**密度の不均一性が温度の低下とともに顕在化する原因**などを明らかにした。(2-b) また、新しいネットワークの乱れの解析法を開発し、氷の融解の分子的機構において、**ネットワークの“絡み合い”が融解を加速させている**ことを明らかにした。

(2-c) また、極端条件下の氷の多様性についての研究を進展させ、**制約空間や高温高圧などの極端条件下における氷の物性の研究を行った**。すなわち、①ナノ空間における水の構造と相の挙動、特に準一次元、二次元における新規な結晶系とそれらの相転移、②水によりもたらされるナノ空間に包接された分子の熱力学的安定性と相挙動の予測、高圧における水素包接水和物への応用、③高圧における新規な結晶型の探索をおこなった。その結果、(2-c-①) ナノ空間における水の構造と相挙動については、制約空間のサイズにより種々の結晶型が出現すること、基本となる水素結合ネットワーク構造は4配位であり、小さな直径の場合の準一次元結晶と軌を一にするものであることが明らかになった。その構造は、制約空間の直径や圧力に大きく依存して多層-多角形から螺旋まで多岐にわたるが、カーボンナノチューブのカイラルベクトルと類似の方法により分類できることを示した。(2-c-②) クラスレート水和物に関しては、高圧条件下で可能性が指摘されているケージの多重占有に関する統計力学的取り扱い、圧力制御化におけるゲスト分子に関して開放系のシミュレーション法を確立した。それらを**水素水和物の高圧における水素を包接した氷 Ic、氷 II の相平衡の予測**に適用して、実験と良い一致が得られた。さらに、**比較的低下における水素の貯蔵を行うためのプロモータ分子の濃度と水素の占有比の基本的な関係を得る**ことに成功した。また(2-c-③) 高圧の氷 VII では、計算機シミュレーションの結果、融解は2段階で起きて、各分子の重心位置は固定されているが自由に回転できるプラスチック相とよばれる状態が存在することが示唆された。これは水素結合のやや弱い硫化水素においてもプラスチック相が実験的にも観測されることとも密接に関連しているが、高温高圧における実験の精密化により実験的な確認が待たれている。

(3) に関しては、水の絡む生体高分子反応、すなわち、イオンチャネルに於けるイオン輸送の機構、また PYP(光活動黄色タンパク質)、光合成ユニットなどに於ける光励起プロトン移動過程の研究を行った。イオンチャネルにおいては、そのイオン水合とタンパク質からの相互作用などの**エンタルピーとエントロピーのバランスが時間とともに変わることによって、効率のよいイオン輸送が行われている**ことを示した。また、光合成中心やバクテリアロドプシンなどの光反応では、たんぱく質のアミノ酸残基と水分子が織りなす水素結合ネットワークの上を**ネットワークの構造揺らぎによってプロトンが輸送される分子機構**を明らかにした。光活性タンパク質などにおいて、光によって引き起こされるプロトン移動などの小さなトリガーが、タンパク質の水素結合構造の変化を起こし、それがタンパク質全体の形状変化を起こすこと、すなわち、**光によって起こされる小さな構造変化が大きな変化へと増幅されて行く過程でも水が大きな役割を担っている**ことを明らかにした。さらに、細胞増殖に関わる生体分子(Ras)の遅い揺らぎや構造変化の解析に関して、通常のシミュレーションでは到達不可能な生体分子の遅い構造変化の経路の解析も行った。最近細胞増殖に直接関わらない状態の存在が明らかにされていたが、この状態は細胞増殖に対して**不活性な状態から活性状態への反応経路上の状態**であることを提案した。

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

(2) 論文発表、国際会議等への招待講演における発表など（研究の発展過程でなされた研究成果の発表状況を記述してください。）

## 論文発表

- 1) 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, S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (12 pages) (2006).
- 2) Mechanism of Ion Permeation in Model Channel; Free Energy Surface and Dynamics of  $K^+$  Ion Transport in Anion-Doped Carbon Nanotube, T. Sumikama, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Phys. Chem. B* **110**, 20671-20677 (2006).
- 3) Proton Transfer and Associated Molecular Rearrangements in Photocycle of Photoactive Yellow Protein; Role of Water Molecular Migration on Proton Transfer Reaction, M. Kamiya, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Phys. Chem. B* **111**, 2948-2956 (2007).
- 4) Topological building blocks of hydrogen bond network in water, M. Matsumoto, A. Baba and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **127**, 134504 1-9 (2007).
- 5) Ultrafast Intermolecular Dynamics of Liquid Water: A Theoretical Study on Two-dimensional Infrared spectroscopy, T. Yagasaki and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (7 pages) (2008).
- 6) Proton-transfer reactions in reaction center of photosynthetic bacteria *Rhodospirillum rubrum*, Yu Kaneko, Shigehiko Hayashi and Iwao Ohmine, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8993-9003 (2009),
- 7) A Molecular Dynamics Study for the Structure Determination of the Signaling State in the Photocycle of Photoactive Yellow Protein, Motoshi Kamiya and Iwao Ohmine, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 6594-6660 (2010).
- 8) Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids, A. Furukawa, K. Kim, S. Saito, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016001 (4 pages) (2009).
- 9) Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopies of Intermolecular Motions in Liquid Water, T. Yagasaki and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1250-1258 (2009).(invited)
- 10) Multiple Time Scales Hidden in Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming Liquids, K. Kim and S. Saito, *Phys. Rev. E*, **79**, 060501(R) (4 pages) (2009).
- 11) Ultrafast Energy Relaxation and Anisotropy Decay of the Librational Motion in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study, T. Yagasaki, J. Ono, and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **131**, 164511 (11 pages) (2009).
- 12) Slow Dynamics in Random Media: Crossover from Glass to Localization Transition, K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, *Europhys. Lett.* **88**, 36002 (5 pages) (2009).
- 13) Temperature Dependence of Vibrational Frequency Fluctuation of  $N_3^-$  in  $D_2O$ , J. Tayama, A. Ishihara, M. Banno, K. Ohta, S. Saito, and K. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (11 pages) (2010).
- 14) Multi-Time Density Correlation Functions in Glass-Forming Liquids: Probing Dynamical Heterogeneity and its Lifetime, K. Kim and S. Saito, *J. Chem. Phys.* **133**, 044511 (10 pages) (2010).
- 15) Role of the Lifetime of Dynamic Heterogeneity in the Frequency Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids, K. Kim and S. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093601 (4 pages) (2010).
- 16) Molecular Dynamics Studies of Slow Dynamics in Random Media: Type A-B and Reentrant Transitions, K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, *Eur. Phys. J. Special Topics.* **189**, 135-139 (2010).
- 17) Relation between Conformational Heterogeneity and Reaction Cycle of Ras: Molecular Simulation of Ras, C. Kobayashi and S. Saito, *Biophys. J.* **99**, 3726-3734 (2010).
- 18) Effects of Nonadditive Interactions on Ion Solvation at the Water/Vapor Interface: A Molecular Dynamics Study, T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 12573-12584 (2010).(invited)
- 19) Hidden Slow Time Scale of Correlated Motions in Supercooled Liquids: Multi-Time Correlation Function Approach, K. Kim and S. Saito, *J. Non-Crystalline. Solids*, **357**, 371-375 (2010).
- 20) 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, T. Yagasaki and S. Saito, *J. Chem. Phys.* (in press).
- 21) Close-packed structures and phase diagram of soft spheres in cylindrical pores, K. Koga and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **124**, 131103 1-4 (2006).
- 22) Theoretical Studies on the Structure and Dynamics of Water, Ice, and Clathrate Hydrate, (Award Accounts), H. Tanaka and K. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **97**, 1621-1644 (2006).
- 23) Structures of filled ice nanotubes inside carbon nanotubes, D. Takaiwa, K. Koga, H. Tanaka, *Mol. Simulat.* **33**, 127-132 (2007).
- 24) On the thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates, K. Katsumasa, K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **127**, 044509 1-7 (2007).
- 25) Phase equilibria and interfacial tension of fluids confined in narrow pores, Y. Hamada, K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **127**, 084908 1-9 (2007).
- 26) Phase diagram of water in carbon nanotubes, D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 39-43 (2008).
- 27) A plastic phase of water from computer simulation, Y. Takii, K. Koga, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **128**, 204501 (8 pages) (2008).
- 28) Phase behavior and fluid-solid surface tension of argon in slit pores and carbon nanotubes, Y. Hamada, K. Koga, H. Tanaka, *Physica A*. **388**, 2289-2298 (2009).
- 29) Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules, T. Nakayama, K. Koga, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **131**, 214506, 10 pages, (2009).
- 30) Novel neon-clathrate of cubic ice structure, L. Hakim, K. Koga, and H. Tanaka, *Physica A*, **389**, 1834-1838 (2010).

Phase Behavior of Different Forms of Ice Filled with Hydrogen Molecules, L. Hakim, K. Koga, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **104**,115701, 4 pages, (2010).

31) Graphene-Like Bilayer Hexagonal Silicon Polymorph, J. Bai, H. Tanaka, and X. C. Zeng, *Nano Res.* **3**, 694-700, (2010).

On the thermodynamic stability of hydrogen hydrates of ice I<sub>c</sub> and ice II structures, Lukman Hakim, Kenichiro Koga, Hideki Tanaka, *Phys. Rev. B*, **82**, 144105, 11 pages (2010)

32) Hydrophobicity in Lennard-Jones solutions, M. Ishizaki, H. Tanaka, and K. Koga *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2328-2334 (2011).

#### 国際会議等への招待講演(Invited Talk または Plenary Lecture )

1) I. Ohmine, ICQC Satellite Conference "Reactions in Solution and Biological Systems: Potential Energy Surface and Dynamics", Kyoto, Japan, May, 27-39, (2006).

2) I. Ohmine, "Symposium on Progress and Future Prospects in Molecular Dynamics Simulation " Keio Univ. Yokohama, Japan, June 6-8 (2006).

3) I. Ohmine, Telluride 2006 workshop on " Solvation in Hydrogen Bonded Systems ", Telluride, USA, Aug.6-11 (2006).

4) I Ohmine, International workshop on "Energy Landscape", Petritoli, Italy July, 22-28 (2007).

5) I. Ohmine, Second International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", Okazaki, Japan, August, 4-6 (2008).

6) I. Ohmine, TACC 2008, "Theory and Applications of Computational Chemistry" 2008, Shanghai, China, September 22-27 (2008).

7) I. Ohmine, "TCS-2009; Theoretical Chemistry Symposium", Bangalore, India January 17-21 (2009).

8) I. Ohmine, Aneesur Rahman Special Lecture, IACS (Indian Association for Cultivation of Science), Kolkota, India, January 22 (2009)

9) I. Ohmine, Telluride 2009 workshop on "The Complexity of Dynamics and Kinetics in Many Dimensions", Telluride, USA, June.28-July 3 (2009) .

10) I. Ohmine, "Challenges of Water in Biological Systems" , Chicago University, Chicago, USA, Sept 13-17 (2010) .

11) S. Saito and I. Ohmine, "Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid and Solid Water", 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama, Aug. 20-25 (2006).

12) S. Saito, "Dynamics and Hydrogen Bond Structure in Water Analyzed by Using Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Ion Permeation Dynamics in Model Channel", Indo-Japan Joint Workshop on 'New Frontiers of Molecular Spectroscopy', Kobe, Sept. 24-26 (2006).

13) S. Saito, "Theoretical Two-Dimensional Spectroscopy of Water", Korea-Japan Molecular Symposium, Jeju, Korea, July 5-7 (2007).

14) S. Saito, "Theoretical Two-Dimensional Spectroscopy of Water", Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting, Fukuoka, Nov. 21-25 (2007).

15) T. Yagasaki and S. Saito, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water", 4th Conference on Coherent Multi-Dimensional Spectroscopy, Kyoto, Aug 27-30 (2008).

16) C. Kobayashi and S. Saito, "Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Fluctuations", Korea-Japan Seminar on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations Seoul, Korea, Feb. 27-March 2 (2009).

17) 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, Kolkata, March 7-9 (2009).

18) 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, Seoul, Korea, June 14-16 (2009).

19) S. Saito and T. Yagasaki, "Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Study of Nonlinear Infrared Spectroscopy", International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto, June 22-24, (2009).

20) C. Kobayashi, M. Higashi, and S. Saito, "Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction", 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Nagoya, Dec. 22-23 (2009).

21) T. Yagasaki and S. Saito, "Intermolecular Dynamics in Water: From Normal Liquid State to Supercooled Liquid State", Flemingfest: Frontiers in Condensed Phase Physical Chemistry, University of California, Berkeley, USA, July 15-16 (2010).

22) 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, Minneapolis, USA, Aug. 18-20 (2010).

23) S. Saito and T. Yagasaki, "Dynamics in Water and Ice Revealed by Theoretical Nonlinear IR Spectroscopy", Pacificchem, Honolulu, USA, Dec. 15-21 (2010).

24) H. Tanaka and K. Koga, "Theoretical Study on Water in Hydrophobic Environments", 4<sup>th</sup> European-Japanese Bioorganic Conference & Chemical Biology COE Program Sponsored by Okayama University, Okayama, (2005)

25) H. Tanaka, "Phase Behaviors of Confined Water", 1<sup>st</sup> Naregi International Nanoscience Conference, Nara, Japan Jun. (2005).

26) H. Tanaka, "Phase Behaviors of Confined Water", Pacificchem2005, Hawaii, USA Dec. (2005).

27) H. Tanaka, "Formation of Ice Nanotubes with Hydrophobic Guests", THERMO INT'L '06, Boulder, USA, Jul. (2006).

28) H. Tanaka, "Structure and stability of hydrogen clathrate hydrates", The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, Beijing, China, Sep. (2007).

29) H. Tanaka, "Thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates", 237th ACS National Meeting, Salt Lake City UT USA, March 22-26 (2009).

30) H. Tanaka, Y. Takii, K. Koga, "Plastic phase of water under high pressure", International symposium on Reaction Dynamics in Many-body Chemical Systems, Kyoto Japan, Jun. 22-24 (2009).

31) H. Tanaka, Y. Takii, K. Koga, "A plastic phase of water from computer simulation" Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taiwan University, Taipei Taiwan, Mar. 12 (2010).

32) H. Tanaka, T. Nakayama, K. Koga, "Augmented stability of hydrogen clathrate hydrates by weakly polar molecules" Symposium for Chemistry Between Okayama University and National Taipei University of Technology, Taipei Taiwan, Mar. 15 (2010).

## 1. 特別推進研究の研究期間終了後、研究代表者自身の研究がどのように発展したか（続き）

### (3) 研究費の取得状況（研究代表者として取得したもののみ）

#### 科学研究費補助金

大峯巖、基盤研究 (B)、「水の多様性に関する理論的研究:揺らぎ、相転移、反応」、(2007年～2008年度) 18070千円  
 斉藤真司、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」、(2006-2009年度) 16500千円  
 斉藤真司、基盤研究 (B)、「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」、(2010-2012年度) 13130千円 (2010, 2011年度分の額)  
 斉藤真司、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」、(2011年度)  
 田中秀樹、基盤研究 (A)、「ナノチューブ中での水とシリコンの構造と相転移ダイナミクス」、(2003-2006年度) 37180千円  
 田中秀樹、特定領域研究 (計画研究)、「低次元系凝集系の揺らぎと化学反応」、(2006-2009年度) 41300千円  
 田中秀樹、基盤研究 (A)、「ナノ細孔とイオンチャンネル中のイオンの水和と輸送現象」、(2009-2012年度) 20800千円

### (4) 特別推進研究の研究成果を背景に生み出された新たな発見・知見

本特別推進研究において新しい高次非線形分光法の理論計算手法を確立させた。その展開として、二次元赤外分光法の第一原理的理論計算に成功し、水中の分子内・分子間運動の強い結合があり、エネルギー緩和が非常に速いことなどを実験に先駆けて示し、これらの速いダイナミクスは水の並進運動と回転運動のカップリングによることも明らかにした。

過冷却液体などに見られる不均一ダイナミクスの解析に多時間相関関数を応用し、不均一ダイナミクスの寿命の理論的解析を世界で初めて行った。さらに、不均一ダイナミクスの寿命の温度依存性を解析した結果、構造揺らぎから得られる時定数とは異なる時間スケールが存在していることも発見した。

また、水は過冷却状態において比熱が急激に大きくなることが知られている。その特異的温度依存性に関する事実は知られていたが、それがどのような時間的・空間的スケールの揺らぎにより生み出されているかについては全く研究が行われていなかった。そこで、高次非線形分光法のアイデアを不均一ダイナミクスの時間スケールの解析に世界に先駆けて展開した。過冷却モデル液体の密度揺らぎに応用し、温度低下とともに構造変化の時間スケール ( $\alpha$ 緩和時間) よりも不均一性の寿命が著しく遅くなることを明らかにした。

さらに、水素結合の3次元構造性をフラグメント要素解析法によって進め、低温の水では、数種類のみフラグメント同士が強い相関をもって互いの近傍に存在し、そのことによって高い構造性のある低密度空間が形成されていること、すなわち高密度アモルファス (液体) 状態から低密度アモルファス (液体) 状態へは一次相転移とまではいかずとも、協調性の強い変化を伴うこと、また液体の水における空間的な分子密度の不均一性、また集団の水分子の変化に中間的相関が存在する原因を明らかにした。同様の解析を氷の融解過程の解析にも応用し、ネットワークの“絡み”による協調現象であることを見つけた。この特別推進研究とその後の研究により、水の構造的・動的異性の起源についての重要な部分が明らかになった。

また、極端な条件下の水の相転移の研究を行い、準一次元および準二次元制約空間における水と氷にも制約のサイズに依存した多様性と水固有の熱力学的また幾何学的条件に依らない普遍性が在ることを明らかにした。本理論により予測された準二次元の氷は、実験によりその存在が確認された。さらに、水の分子形状と水素結合のため、氷 VII の融解により新規なプラスチック氷の生じる可能性を指摘した。また、水素ハイドレートでは大ケージには水素が最大4分子包接されるが小ケージには1分子しか包接されないことが確認された。さらに、低圧における水素の貯蔵を目指して THF やアセトンによりクラスレート構造の安定化を図るための指針が示された。安定化のための THF などの存在は重要であるが、その分子種は水素分子の占有率には影響を及ぼさず、従って一種類安定化分子の精密な測定で十分であることを示した。

さらに、超臨界水の高い反応性の研究、イオンの水和の詳しい機構、生体高分子反応における水の役割の解明などをおこなった。特に生体系では、イオン水和における水和のエネルギーとエントロピーの微妙なバランスを調べ、イオンチャンネルにおける早いプロトン移動の原因を明らかにした。とくに生体のイオンチャンネルにおいては、そのエンタルピーとエントロピーのバランスが時間とともに変わることによって効率のよいイオン輸送が行われていること、また、光合成中心やバクテリアロドプシンなどの光反応では、たんぱく質のアミノ酸残基と水分子が織りなす水素結合ネットワークの上をプロトンが輸送されるが、そこでもネットワークの構造揺らぎが大きな働きをしていること、さらに PYP などの光駆動のタンパク質反応において、光によって起こされた小さな構造変化が大きな変化へと増幅されて行く過程における水和の役割を明らかにするなど、化学反応や生体高分子反応における水素結合ネットワークの変化、その揺らぎの及ぼす影響を明らかにした。

尚、本特別推進研究の研究代表者である大峯巖は、本研究の期間終了直後から、名古屋大学の副総長、総務担当、また財務担当理事に任命され、法人化後の大学の運営に専心せざるを得ない立場になった。また現在も自然科学研究機構・分子科学研究所の所長という管理的立場であり研究の手段を持っていない。したがって、上記の研究の発展、その成果の多くは2名の研究分担者 (田中秀樹・岡山大学教授、斉藤真司・分子科学研究所教授) によるものである。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況

特別推進研究の研究成果が他の研究者に活用された状況について、次の(1)、(2)の項目ごとに具体的かつ明確に記述してください。

### (1) 学界への貢献の状況（学術研究へのインパクト及び関連領域のその後の動向、関連領域への関わり等）

水はそれ自身特異的な物理化学性質を示し、また多くの反応、特に水和、イオンの輸送、生体高分子における役割、また気象学、地球・惑星科学など多くの自然現象にかかわっている。したがって、本「水の多様性の研究」は広い研究分野と関係し、日本機械学会、教育システム情報学会、理化学研究所プロジェクト、など多くの関連学会等での招待講演の要請を受けた。また CREST、水の先進工学、特定領域研究、新領域研究などの関係分野の大型研究の評価委員・アドバイザーボードメンバーとなり、「水の多様性の研究」から得られた知見をそれらの発展に役立てた。

「水の揺らぎ」の研究は生体高分子反応に於けるその役割へと展開し、Telluride 会議やゴードン会議などの課題項目になった。また最近では、2010年9月にシカゴ大学における、生体高分子や水の世界的研究者を集めた“Challenges of Water in Biological Systems”へと発展してきている。

物理化学分野での活用例には以下のようなものがある；

(a) 分子動力学計算のデータを利用して高次非線形分光法を第一原理的に計算する手法を開発したが、この手法は、我々や京大および韓国の研究グループにより二次元赤外分光法のような高次非線形振動分光法の計算に展開された。さらに、我々のアイデアがドイツのグループによる二次元電子スペクトルの解析への展開の際にも用いられた。

(b) また、高次非線形分光法の解析に用いた多時間相関関数の考えを、ガラスダイナミックスの解析に展開し、新しい知見を得ただけでなく、我々の不均一ダイナミックスの寿命の解析後、同様の解析が行われた。

(c) 制約空間における水の新規な結晶と相挙動の研究は、結晶の発見を目指した実験による研究を促して、チューブ状やシート状の氷の存在が確認された。

(d) 水の類似構造をとるシリコンに対して、水と同様なチューブ構造をとることを電子状態も含めて示した研究は多くの研究論文で引用され、また異なった幾何学的制約におけるシリコンの構造と物性、さらに BN 系に対する応用へと展開している。

(e) 水素を含めたクラスレーターの理論と計算における研究では常に世界をリードしていて、多重占有の取り扱い、また GC/NVT また GC/NPT シミュレーションなどの方法は、以後当該分野の理論的研究においては多くの類似研究が行われるようになってきている。

(f) プラスチック氷は少数ではあるが、さらに広い温度圧力範囲における新規な相の研究の端緒となった。

また以上の、反応のモード間の結合や因果律を探ることのできる新しいスペクトル法 (a) である多次元 (多時間) 分光の理論、また多様な氷に関する研究、特にエネルギー問題とも関係するクラスレーターの研究 (e) は、“京コンピュータープロジェクト (ナノ統合、戦略拠点研究) の重要な柱として位置づけられている。

## 2. 特別推進研究の研究成果が他の研究者により活用された状況（続き）

(2) 論文引用状況（上位10報程度を記述してください。）

## 【研究期間中に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Off-resonant fifth-order response function for two-dimensional Raman spectroscopy of liquids CS <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O (S. Saito and I. Ohmine, <i>Phys. Rev. Lett.</i> <b>88</b> , 207401 (2002))	分子シミュレーションを利用した世界で初めてのCS <sub>2</sub> 液体や水の二次元ラマンシグナルに対する理論計算。	43
2	Off-resonant two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy of liquid CS <sub>2</sub> : Detection of anharmonic dynamics (S. Saito and I. Ohmine, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>119</b> , 9073-9087 (2003))	CS <sub>2</sub> 液体の二次元ラマンシグナルがどのようなダイナミクスを反映しているかを分子シミュレーションに基づき明らかにした。	30
3	Probing the spectral diffusion of vibrational transitions of OCN <sup>-</sup> and SCN <sup>-</sup> in methanol by three-pulse infrared photon echo spectroscopy, K. Ohta, H. Maekawa (S. Saito, and K. Tominaga, <i>J. Phys. Chem. A</i> , <b>107</b> , 5643-5649 (2003))	メタノール中のOCN <sup>-</sup> とSCN <sup>-</sup> の3パルス赤外フォトンエコーの実験およびその理論解析を行った。	27
4	A theoretical study on decomposition of formic acid in sub- and supercritical water (T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>117</b> , 7631-7639 (2003))	分子シミュレーションと電子状態計算を駆使し、亜臨界および臨界状態の水における蟻酸の分解反応における経路、溶媒の影響等を明らかにした。	16
5	A theoretical study on anomalous temperature dependence of pK <sub>w</sub> of water (T. Yagasaki, S. Saito, and I. Ohmine, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>122</b> , 1445404 (2005))	分子シミュレーションと電子状態計算を駆使し、様々な熱力学条件での水の自己解離を解析し、pK <sub>w</sub> の特異的温度依存性の分子論的起源を明らかにした。	12
6	Metallic single-walled silicon nanotubes (J. Bai, X. C. Zeng, H. Tanaka, and J. Y. Zeng, <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> , <b>101</b> , 2664-2668 (2004))	我々の予測したナノチューブ氷の安定性にヒントを得て、チューブ状のシリコンの安定性に関して、MD計算と電子状態計算を行なった。その結果、水の場合と同様に、シリコンチューブは安定であり、また導電性を有することを見出した。	65
7	On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages (H. Tanaka, T. Nakatsuka, and K. Koga, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>121</b> , 5488-5493 (2004))	クラスレート水和物に関して、高圧におけるゲスト分子を多重占有に対応する、統計力学的取り扱いの定式化を行ない、アルゴン水和物に応用した。	24
8	Melting points and thermal expansivities of proton-disordered hexagonal ice with several model potentials (Y. Koyama, H. Tanaka, G. T. Gao, and X. C. Zeng, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>121</b> , 7926-7931 (2004))	幾つかの水のモデルに対する融点の圧力依存性を、自由エネルギー計算を通じて調べた。また、氷の低温における負の膨張率に対して、その分子間ポテンシャル依存性と再現性を検討した。	42
9	Phase diagram of water between hydrophobic surfaces (K. Koga and H. Tanaka, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>122</b> , 104711 1-10 (2005))	MD計算機シミュレーションの結果をもとに、疎水壁の間にある水の相挙動について調べた。準2次元における1層、2層水と水の相境界とその熱力学について詳細に検討した。	34
10	Ab initio studies of quasi-one-dimensional pentagon and hexagon ice nanotubes (B. Bai, R. D. Parra, X. C. Zeng, H. Tanaka, K. Koga, J.-M. Li, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>118</b> , 3913-3916 (2003))	準一次元5-6員環氷に関して、非経験的平面波展開によるエネルギー計算から安定性を評価した。またそれらの電子状態は低圧六方氷晶に類似していることが判明した。	24

## 【研究期間終了後に発表した論文】

No	論文名	日本語による簡潔な内容紹介	引用数
1	Ultrafast intermolecular dynamics of liquid water: A theoretical study on two-dimensional infrared spectroscopy (T. Yagasaki and S. Saito, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>128</b> , 154521 (2008))	分子シミュレーションによる水の分子間運動の二次元赤外スペクトルの解析。回転運動の速い揺らぎが並進運動とのカップリングに由来することを明らかにした。	17
2	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 (S. Saito and I. Ohmine, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>125</b> , 084506 (2006))	分子シミュレーションによる水や氷などの二次元ラマンスペクトルの解析。二次元スペクトルが分子間ダイナミクスだけでなく、構造にも敏感であることを示した。	10
3	Topological building blocks of hydrogen bond network in water (M. Matsumoto, A. Baba and I. Ohmine, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>127</b> , 134504 1-9 (2007))	水のなかの水素結合ネットワークはランダムではなく、その中で一定の3次元構造ユニット(フラグメントとよばれる)を持つものが互いに相関をもって近接しており、水の水素結合ネットワークは「中間的な長さの構造相関」を有する構造であることを示した。	11
4	Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water (T. Yagasaki and S. Saito, <i>Acc. Chem. Res.</i> <b>42</b> , 1250-1258 (2009))	我々が行ってきた水の二次元ラマン分光法および二次元赤外分光法に関する総説。	9
5	Mechanism of ion permeation in a model channel: Free energy surface and dynamics of K <sup>+</sup> ion transport in an anion-doped carbon nanotube (T. Sumikama, S. Saito, and I. Ohmine, <i>J. Phys. Chem. B</i> , <b>110</b> , 20671-20677 (2006))	K <sup>+</sup> イオンチャネルのモデルとしてアニオンを導入したチューブにおけるイオン透過において、イオンがどのように接近し透過が起こるのかを解析した。	9
6	Proton transfer and associated molecular rearrangements in the photocycle of photoactive yellow protein: Role of water molecular migration on the proton transfer reaction (M. Kamiya, S. Saito, and I. Ohmine, <i>J. Phys. Chem. B</i> , <b>111</b> , 2948-2956 (2007))	PYP の色素分子の光異性化後のプロトン移動やタンパク質の構造変化を解析し、これらの変化に色素分子近傍の水の状態が関わっていることを明らかにした。	7
7	On the thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates (K. Katsumasa, K. Koga, H. Tanaka, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>127</b> , 044509 1-7 (2007))	水素包接水和物の広い温度・圧力範囲における占有率を導くためのモンテカルロ計算機シミュレーションを行なった。また、対応するアンサンブルについての検討をした。	18
8	Phase diagram of water in carbon nanotubes (D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> , <b>105</b> , 39-43 (2008))	これまでに調べてきたカーボンナノチューブよりも広い範囲の直径における内部の水の構造と相挙動に関して調べた。2-3層の結晶氷を含めた種々の氷の構造上の規則性を明らかにした。	28
9	Close-packed structures and phase diagram of soft spheres in cylindrical pores (K. Koga and H. Tanaka, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>124</b> , 131103 1-4 (2006))	準一次元内における球形分子の相挙動のチューブ直径依存性を検討し、種々の充填構造の間の相転移について明らかにした。	9
10	Formation of ice nanotube with hydrophobic guests inside carbon nanotube (H. Tanaka and K. Koga, <i>J. Chem. Phys.</i> <b>123</b> , 94706 1-6 (2005))	ナノチューブ氷内に内包される疎水性分子の構造についてシミュレーションにより確認するとともに、その占有の統計熱力学的取り扱いを示した。	12

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報

次の(1)、(2)の項目ごとに、該当する内容について具体的かつ明確に記述してください。

#### (1) 研究成果の社会への還元状況（社会への還元の程度、内容、実用化の有無は問いません。）

本特別推進課題でおこなった水の相転移の分子論的機構について研究を発展させ、NaCl 水溶液の急冷過程の解析を行い、発明届を提出した。すなわち、Na イオンや Cl イオンがどのように、氷構造に取り込まれていくのか、さらに温度変化をコントロールすることにより得られるイオンをトラップした氷をテラヘルツ分光法と分子シミュレーションにより解析し、どのような構造となっているかなどについて、日本電信電話（株）マイクロシステムインテグレーション研究所と産学連携研究（テラヘルツ分光スペクトル解析に関する研究）を行い、「晶析過程制御方法および装置」の発明届を行った。

クラスレートハイドレートの研究は、メタンハイドレートのエネルギー資源開発や水素ハイドレートとしてエネルギー貯蔵の担い手として、注目されている。その結果、次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム第二分野（新物質・エネルギー創成）における重点課題に選定され、エネルギー創成貯蔵の実用化に向けた指針を供するなどの貢献をすることとなっている。

本研究の対象である「水」は社会的な関心も高く、一般市民への講演（日本化学会における一般市民公演、名古屋大学博物館一般市民講演会、研究所フォーラム、ほか）、豊田中研などの企業の研究所での講演、また愛知県数学会や数学教育研究会などの教育関係研究会や、一宮高校における講演など、水に関する講演を多数おこなってきている。また海外では、米国コロラド州 Telluride 市に於ける一般市民への講演、インドにおける Aneesur Rahman Special Lecture、サウジアラビアにおける KSA Lecture などをおこなった。

尚、本研究代表者である大峯巖は、2003 年に中日文化賞、2008 年日本化学会賞を授賞している。また分担者である田中秀樹は 2004 年日本化学会学術賞を授賞している。

### 3. その他、効果・効用等の評価に関する情報（続き）

#### (2) 研究計画に関与した若手研究者の成長の状況（助手やポスドク等の研究終了後の動向を記述してください。）

当該研究の分担研究者である斉藤真司氏は、名古屋大学理学研究科物質理学専攻助教授から分子科学研究所理論・計算分子科学領域の教授に昇任した。現在、同研究所の計算機センター長として日本の理論化学研究の主導的役割を果たしている。

当該研究に参画して、実質的な貢献をした松本正和助手（助教）は、その後も当該研究に関連した水の研究を続け、重要な論文を中心に執筆してきた。それらが評価され、平成 22 年 10 月から岡山大学大学院自然科学研究科准教授に昇任し、現在も水の理論化学において国内のみならず国際的に注目される研究を展開している。

尚、特別推進研究では、ポスドクの雇用は行わなかった。