

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19350009

研究課題名（和文） 水の多様性に関する理論的研究；揺らぎ、相転移、反応

研究課題名（英文） Water Dynamics; Fluctuations, Phase Transitions and Reactions

研究代表者

大峯 巖 (Iwao OHMINE)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60146719

研究成果の概要：

水の構造揺らぎ、それが相転移に及ぼす影響を解析し、また生体分子の反応過程における、水分子と蛋白質に因って作られる水素結合構造の揺らぎとその効果、などを調べ、

- 1) 氷の融解、氷化過程を新しいネットワーク解析法を用いて、その分子機構を明らかにした。
- 2) モデルイオンチャネル系でエントロピー（長時間支配）とエネルギー（短時間支配）のバランスによって効率の良いイオン輸送が行われていることを明らかにした。
- 3) 光励起黄色蛋白質の光サイクルの解明、光合成の反応中心で生じる光駆動プロトン取り込み機構を解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2008年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

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：水、水素結合ネットワーク、揺らぎ、氷化、融解、生体高分子反応、プロトン移動、イオンチャネル

### 1. 研究開始当初の背景

水は多様な特異的性質を持っており、それらが生命や地球環境にとって大切な働きをしている。我々は過去約 30 年に渡り、水の物理化学の広範な研究を進め、多くの概念、方法論を築いてきた。特に本研究では、今までの研究で明らかになってきた水の揺らぎの様相、その分子的機構が、いかに水の相転移、生体高分子反応に及ぼす影響を明らかにすることを目指した。

### 2. 研究の目的

水の多様な特異的の源を探り、それが生体反応を含むさまざまな化学反応にいかなる影響を及ぼすかを明らかにする。即ち、水素結合ネットワーク構造変化の様子を調べ、それが、水の相転移、また水の絡む化学反応・生体高分子反応への影響を及ぼすかを解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

水素結合の変化に関する長時間の分子動力学、刻々と変化する水素結合ネットワークの分類を行うための新しいグラフ理論に基づくフラグメント法、複雑な多次元の運動の中で重要な変化を追うための新しい多次元分光法、巨大な系の反応を調べるための量子力

学 (QM/MM) 法、また反応の束、大域的多次元ポテンシャル面解析法など、多くの新しい理論的方法を開発し解析を行った。

### 4. 研究成果

水の揺らぎ、相転移、反応に関して以下の結果を得た。

- 1) 高次多次元分光法など新しい実験観測法の開発し、
- 2) 水の相転移 (氷化・融解過程) の全過程の分子機構の解明をおこない、
- 3) 生体高分子反応の機能の発現機構にたいして、具体的な幾つか系 (イオンチャネル、光反応中心や黄色蛋白質の光サイクル) を調べ、いかに水分子と蛋白質がつくる水素結合の構造の揺らぎが重要な働きをしているかを明らかにした。

### 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 7 件)

- (1) Yu Kaneko, Shigehiko Hayashi, and Iwao Ohmine, "Proton Transfer Reactions in Reaction Center of Photosynthetic

- Bacteria, Rhodobacter sphaeroides", *J. Phys. Chem. B.* (in press) (2009) [査読あり]
- (2) T. Yagasaki and S. Saito, "Molecular dynamics simulation of nonlinear spectroscopies of intermolecular motions in liquid water", *Acc. Chem Res.* (in press). (2009) [査読あり]
- (3) K. Kim and S. Saito, "Multiple time scales hidden in heterogeneous dynamics of glass-forming liquids", *Phys. Rev. E (Rapid Communication)* (in press). (2009) [査読あり]
- (4) A. Furukawa, K. Kim, S. Saito, and H. Tanaka, "Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids", *Phys. Rev. Lett.* 102, 016001 (2009). [査読あり]
- (5) T. Yagasaki and S. Saito, "Ultrafast intermolecular dynamics of liquid water: A theoretical study on two-dimensional infrared spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 128, 154521 (2008). [査読あり]
- (6) M. Matsumoto, A. Baba and I. Ohmine "Topological building blocks of hydrogen bond network in water", *J. Chem. Phys.* 127, 134504 1-9 (2007). [査読あり]
- (7) 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). [査読あり]
- [学会発表] (計 9 件; 国際会議基調・招待講演)
- (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, Kolkata, March 7-9 (2009). (Invited)
- (2) S. Saito, "Molecular Simulations of signal transduction protein Ras: Structural changes and fluctuations", Seoul, Feb 27-March 2 (2009). (Invited)
- (3) I. Ohmine, "TCS-2009; Theoretical Chemistry Symposium", Bangalore, India January 17-21, 2009 (Plenary Lecture)

- (4) I. Ohmine, TACC 2008, Theory and Applications of Computational Chemistry 2008, Shanghai, China, September, 22-27 (2008) (Plenary Lecture)
- (5) S. Saito, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water", 4th conference on coherent multi-dimensional spectroscopy, Kyoto, Aug 27-30 (2008). (Invited)
- (6) I. Ohmine, Second International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", Okazaki, Japan, August, 4-6, 2008 (Invited)
- (7) S. Saito, "Theoretical two-dimensional spectroscopy of water", Joint Conference of JMLG/EMLG Meeting 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan 'Molecular Approaches to Complex Liquids System' Fukuoka, Nov 21-25 (2007). (Invited)
- (8) I. Ohmine, International workshop on "Energy Landscape", Petritoli, Italy July, 22-28, 2007 (Invited)
- (9) S. Saito, "Theoretical two-dimensional spectroscopy of water", Jeju, Korea, July 5-7 (2007). (Invited)

[その他]

ホームページ等

<http://theochem.chem.nagoya-u.ac.jp/wiki/wiki.cgi>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大峯 巖 (Iwao OHMINE)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60146719

### (2) 研究分担者

齋藤 真司 (Shinji SAITO)

自然科学研究機構、分子科学研究所・

教授、研究者番号：70262847