

十五年一睡の夢 未だ知らず一滴の水



大峯 巖

2009.3.5

<http://blog.goo.ne.jp/char2621/e/6fb0a156be97b99909bc152350505f98>

大学時代 東京大学応用物理系数理工学科
1964~1968



卒論テーマ; 非リーマン電磁力学

山 と スキー (島田俊夫工学研究科教授と)



Polyeneの新しい電子励起状態の発見; 1970年代初め
Harvard Univ. Klaus Schulten, Martin Karplus,
(Bryan Kohler, Hidetoshi Fukutiyama)

Polyacetylenes, 有機伝導物質へ展開;新しい物理の分野、
視覚物質レチナールの光異性化——生物物理
新しい励起状態の記述方法

中濃度のポリマーの性質特に絡み合い 1970年中期 MIT ポスドク時代
(北原和夫氏)

ゲルの相転移、 1980年初め MIT 田中豊一氏
塩効果——二価イオン、一価イオン効果 一万倍の差

Polyeneの電子励起状態のダイナミクス——1970年中後半、1980年代、
慶応義塾大学、分子科学研究所
光異性化、無輻射線、エネルギー緩和、溶液内エネルギー散逸
(諸熊奎治氏、加藤重樹氏、Graham Fleming) (岩田末廣氏、茅幸二氏)

水の研究:1980年代~現在) 分子科学研究所、名古屋大学

Harvard 大学時代



• 物理(修士adviser; Blumbergen 非線形光学、Ehlenreich, Paul C.
Martin, Glauber...)

• 化学物理(博士; Martin Karplus)



物理から化学へ (蛋白質の構造と変化を見て)
生体分子の美しさ
機能の発現?(生きているとは)

[http://commons.wikimedia.org/wiki/
File:Harbard-Yard,-Harvard-University.JPG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Harbard-Yard,-Harvard-University.JPG)

Polyeneの電子励起状態(視覚物質、新しい物性)

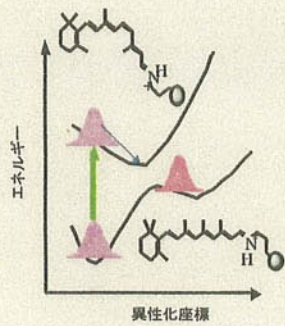


Klaus Schulten, Zan Schulten, Eric Heller, Peter Wolynes, Andy MacCammon, Peter Rossky

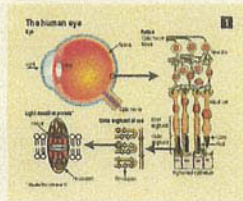
福山秀敏、田中豊一



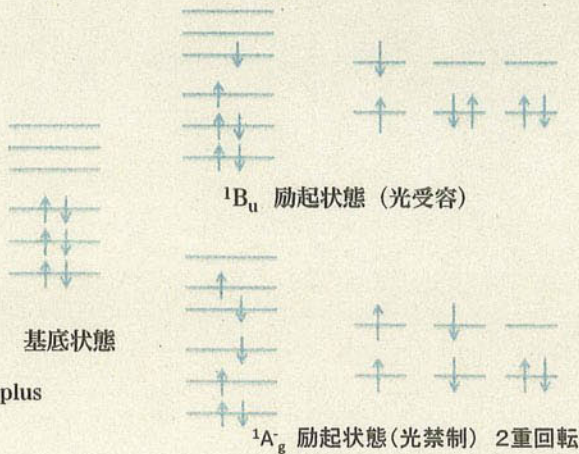
学生で結婚: 広中晴子



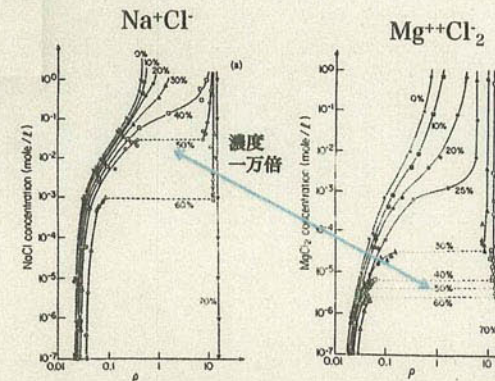
ポリエンの新しい最低励起状態
光異性化 (何処が如何に回転するのか)
実際の光異性化ダイナミクス



Klaus Schulten, Martin Karplus



ゲルの相転移 MIT 田中豊一君



各アセトン濃度におけるゲルの膨張率とNaClおよびMgCl水溶液濃度の関

答え; 相転移の近くで $1+2=0.5$

人工筋肉、目のレンズ、。。。。



http://commons.wikimedia.org/wiki/File:MIT_killian.jpg



- ポリエン励起状態、ダイナミックス
- ゲルの相転移



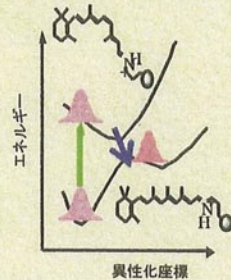
エネルギー緩和、溶液の研究



岩田末廣、茅幸二さん (山村先生)
(久保亮五、高橋秀俊、近角、霜田)

光励起されたポリエンのエネルギー失活 (緩和)

- 無輻射遷移 (電子状態間遷移)
(3つのPaths; **Hydrogen Migration**,
三重回転,
Sudden Polarization)



- 電子的エネルギー → 振動的エネルギー
→ 緩和 (液体、生体高分子)

液体の硬さ柔らかさ、揺らぎ



水



分子のダイナミックス

液体・ゲルなどの凝縮体

この間をつなぐもの
(中間的動的相関)

- 分子の励起状態緩和
- 溶液内反応
- 水



水の研究

分子研、名大 1994.4 -



- 水の揺らぎ --- 間欠的集団運動、1/f-揺らぎ
- 水の中の反応 --- プロトン移動、超臨界水の反応 (pH変化)
- 水の相転移 --- 氷化、氷の融解

- 大域的ポテンシャルエネルギー面、三次元ネットワークの解析
- 中間的相関 (ダイナミックス) の抽出
- 新しい分光法 (超非線形分光法) の開発

変化と機能の発現; フラストレーション(矛盾) と揺らぎ



生体高分子の機能発現



水はいかに運動し、反応し、相転移するのか？

名大最終講義 2009.3.5

上善は水の若し 老子

理学研究科 大峰 巖

http://jinja-bukkaku.up.seesaa.net/image/img_1147389_55612516_0.jpg

主な共同研究者(敬称略)

田中秀樹
斉藤真司
松本正和
笹井理生
小松崎民樹
林重彦

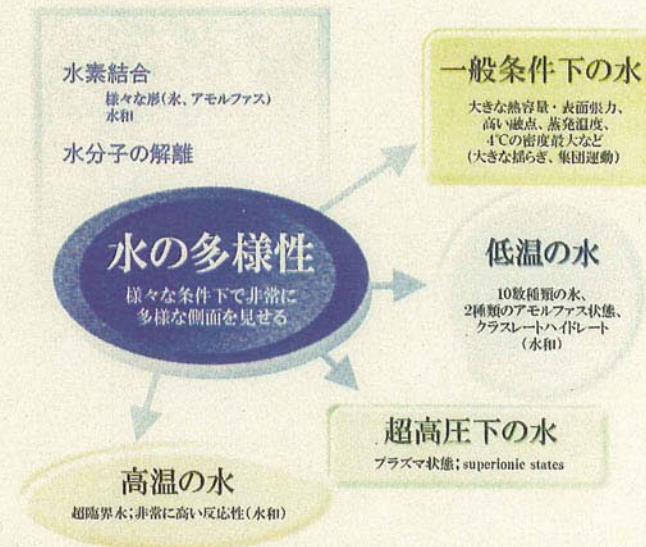
小林(千)
岩橋(建)
馬場(昭)
矢ヶ崎
神谷
炭竈
望月

Peter Wolynes
David Wales
Steve Berry
Biman Bagchi
Rama Ramaswamy
Graham Fleming
Min Cho

なぜ水か？



水の多様性の発現機構



水の多様性の源

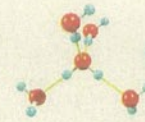
「三次元の乱れた水素結合ネットワーク構造」を持つ液体
すなわち「ガラス状態」と「液体」の両面を持つ

間欠的な集団運動 — 大きな揺らぎ

- ・この揺らぎの相転移・反応への影響
- ・水和(水分子の極性、硬さと柔らかさ)

3つの研究課題

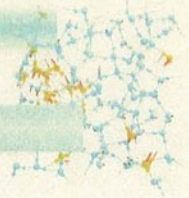
- (1) 集団運動・揺らぎ — 実験観測方法の開発
- (2) 相転移(低温の水の状態と変化)
氷化: 初期核の生成と成長 一何を引きかけに渾沌の中に構造が生まれるか
- (3) 水の絡む反応、水和(超臨界水の高い反応性、生体イオン移動)



1. 水のダイナミクス

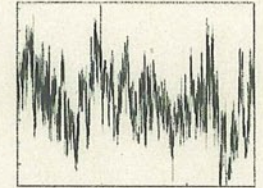
間欠的集団運動と揺らぎ

水素結合エネルギーと運動エネルギーの比=20:1

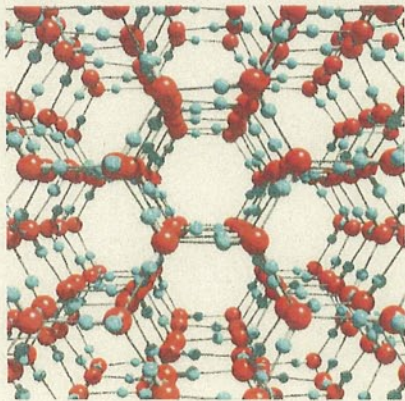


乱れた水素結合ネットワークの変化→
間欠的集団運動
大きな揺らぎ→1/f 揺らぎ

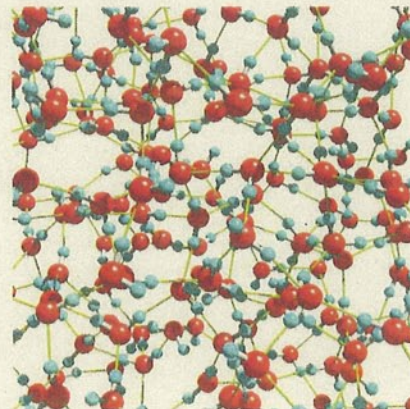
ポテンシャルエネルギー面から見て
Basin-basin間の遷移



(a) 氷



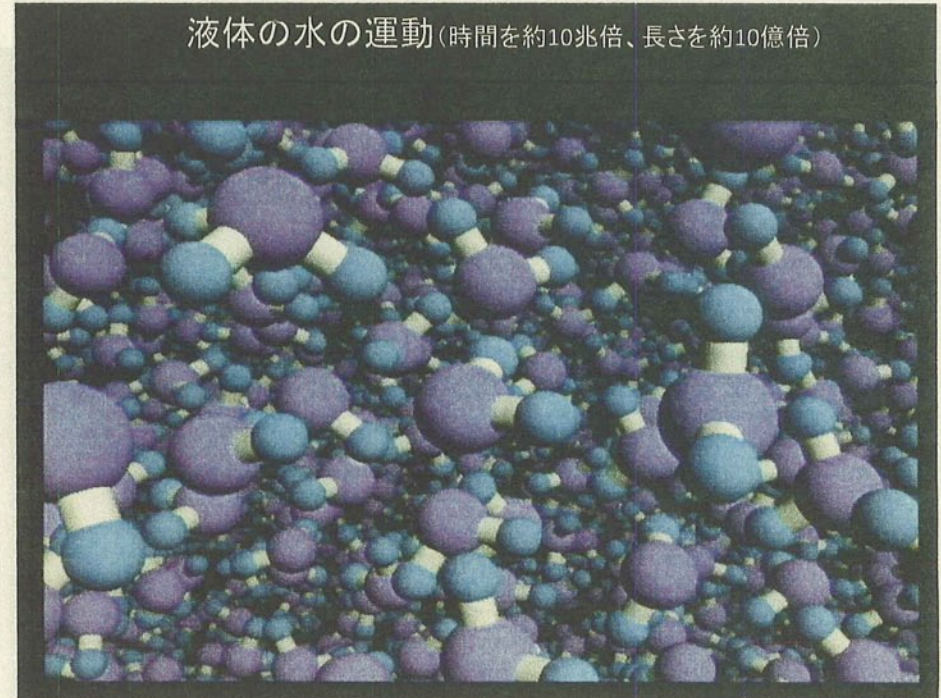
(b) 水



10%の水素結合が切れる

氷と水に於ける水分子の様相と水素結合 (赤は酸素、水色は水素)

液体の水の運動(時間を約10兆倍、長さを約10億倍)

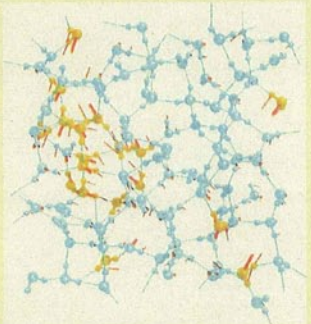


水の中の
集団運動と揺らぎ



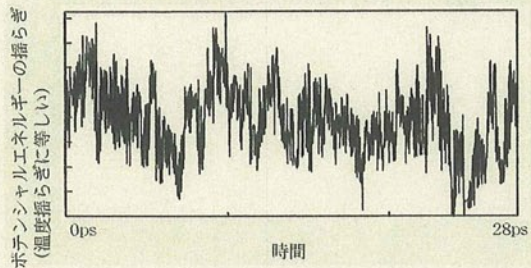
水素結合の六員環構造

水分子の集団運動



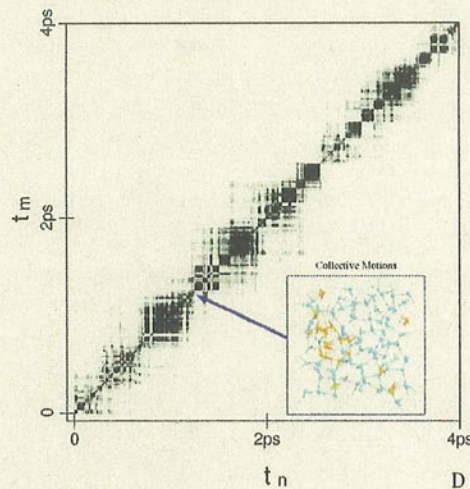
ある短い時間内に動いた水分子の軌跡
大きく動いた水分子を黄色で示し、
その軌跡を赤色で示している。
振動的要素は取り除き、構造が変化したもののみを示す。

1/f のエネルギー揺らぎ

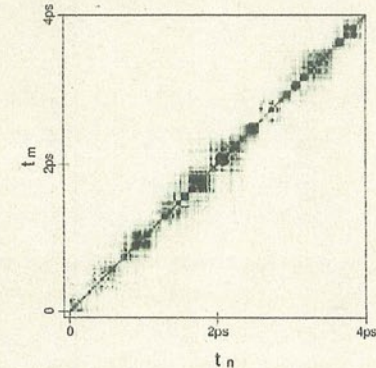


水分子の集団運動

距離行列 (Cartesian Distance)

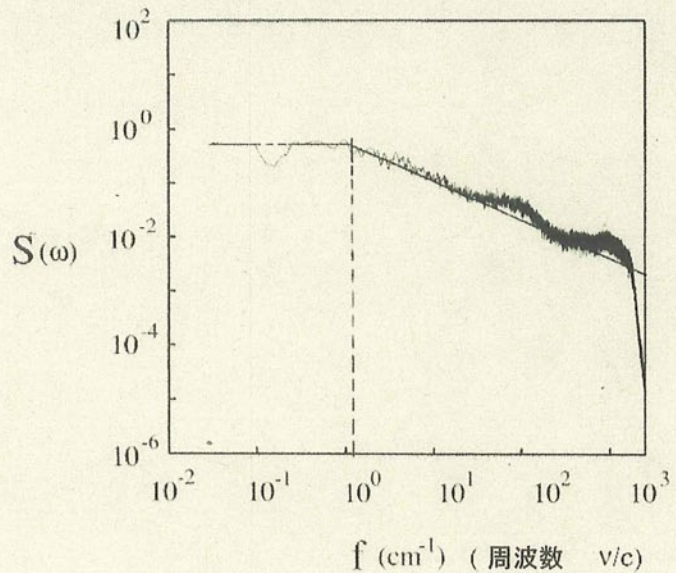


水素結合距離行列 (Haming Distance)



$$D(t_m, t_n) = \sum_{i=1}^{\text{all atoms}} |Q_i(t_m) - Q_i(t_n)|^2$$

水のポテンシャルエネルギー揺らぎのパワースペクトル

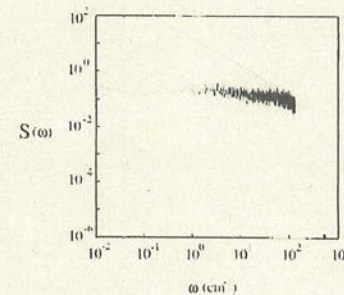


$$S(\omega) \sim 1/f^\alpha$$

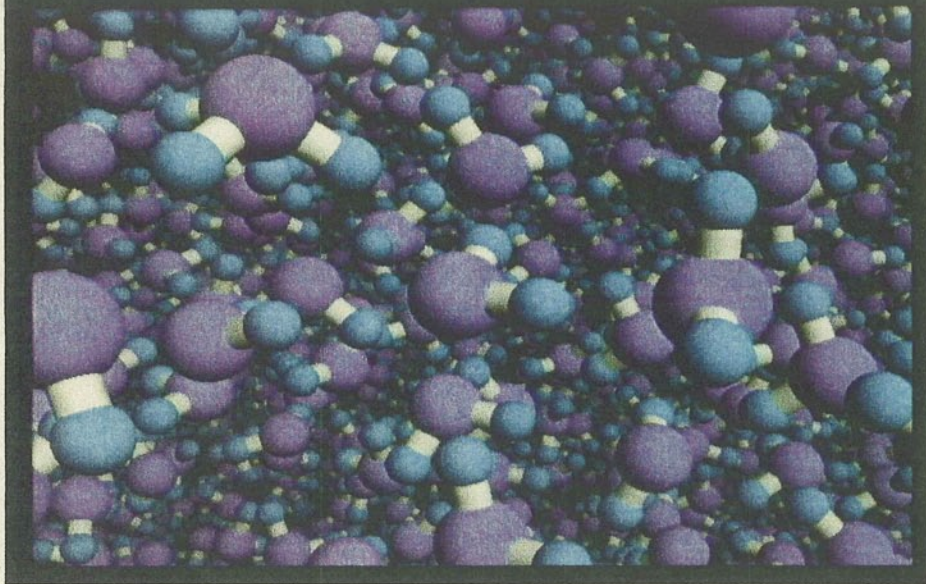
$$\log S(\omega) \sim -\alpha \log f$$

White Noise

Power Spectrum of Potential Energy (i.e. K.E.) Fluctuation in Argon Liquid



液体の水の運動 (時間を約10兆倍、長さを約10億倍)



水のダイナミクスの特徴、その観測

水素結合エネルギーと運動エネルギーの比=20:1

↓
乱れた水素結合ネットワークの変化

- ・ 間欠的集団運動
- ・ 大きな揺らぎ

→ 1/f 揺らぎ

1/f 揺らぎの実験的観測: 低い周波数 (低振動ラマン)、X線、中性子散乱など

↑
ポテンシャルエネルギー面上の Basin 内運動、Basin-basin間遷移

→ 高次非線形時間分解 (多次元) 分光

(Basin内またBasin間遷移のダイナミクス情報、原理的にはCausalityも観測)

・ 全体を貫くゆっくりとした変化 → 大きな反応方向 (機能の発現)

新しい実験方法の模索 → 長時間の Causality, Spatial-Time Dynamics

高次非線形時間分解分光 — 2次元ラマン分光

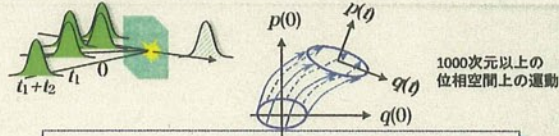
—ポテンシャルエネルギー面上のダイナミクス—

多次元分光法の特徴

1次元分光法では得られない

位相空間ダイナミクスの情報

■ 運動の詳細な解析が可能

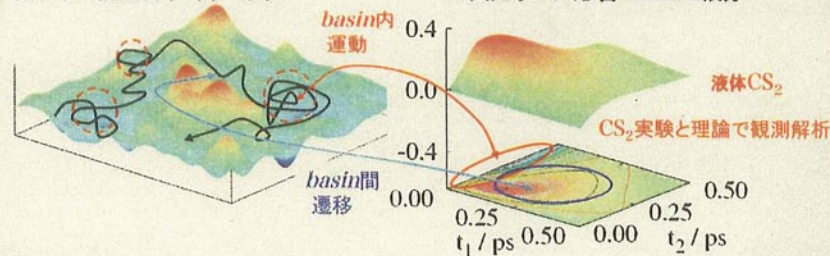


$$R^{(5)}(t_1, t_2) = -\frac{1}{k_B T} \langle \{ \Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1) \}_{PB} \dot{\Pi}(0) \rangle$$

$$= \beta \left\langle \frac{\partial \Pi(t_1 + t_2)}{\partial q(t_1 + t_2)} \frac{\partial q(t_1 + t_2)}{\partial p(t_1)} \frac{\partial \Pi(t_1)}{\partial q(t_1)} \dot{\Pi}(0) \right\rangle$$

エネルギー面上のダイナミクス

2次元ラマン応答 R_{zzzzzz} 成分

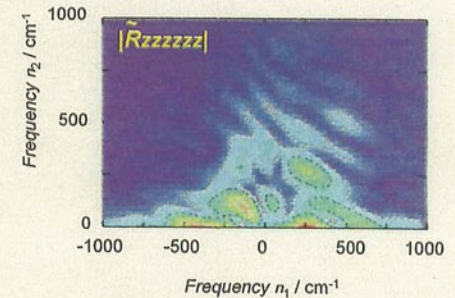
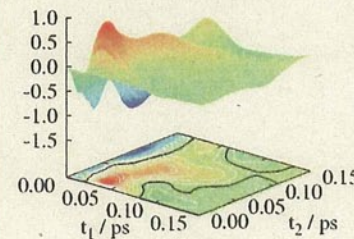


多次元分光法：水の運動の特徴の実験的観測・抽出

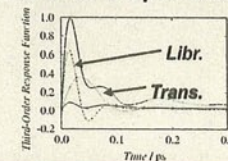
$\frac{\partial q(t)}{\partial p(0)}$ ← 位相空間ダイナミクス

非線形ダイナミクスや運動自由度間に敏感 → 中間的構造に sensitive

水の2次元ラマンシグナルと2次元ラマンスペクトル (zzzzzz成分)



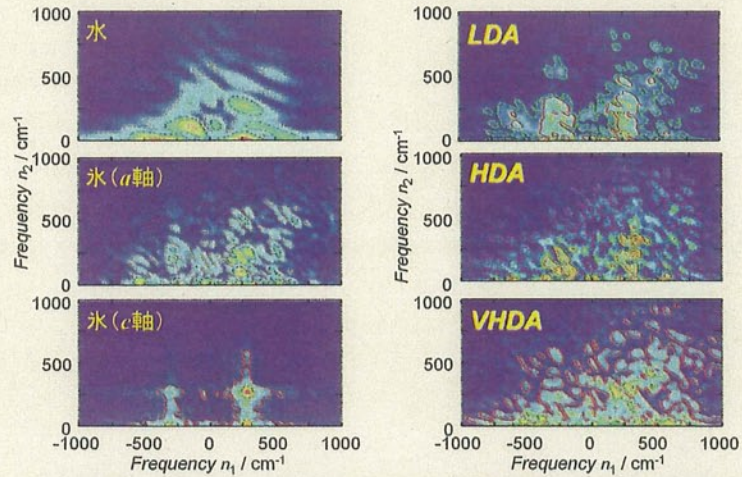
1-D Raman of liquid water



CS₂の1/500の大きさ; 実験はまだ成功していない

多次元分光法: 水の運動の特徴の実験的観測・抽出

構造による2次元ラマンスペクトルの違い



水素結合の構造(中間スケールの構造)に非常に敏感

2次元ラマンで分かること(まとめ)

(何故ラマンか ← 低い周波数の集団的運動の変化を観ることが可能)

一般的

- Causality(安定性行列)が分かる
- 非線型性(非調和ポテンシャルと非線形分極率)に Sensitive,
- Echo → Basin-basinの遷移の影響(原理的には)
- 2つの時間 → 2つのモード間の Couplingの様相が分かる

水/氷/アモルファス氷に固有

- 特有な水素結合モードのカップリングの様相の解明
- 水に特有な速いエネルギー散逸の起源との関連

(水・氷・アモルファスの水素結合の構造, 方向性の違いに非常に Sensitive、即ち中間スケールの水素結合構造的揺らぎに Sensitive → 初期核形成過程も将来的には観測可能?)

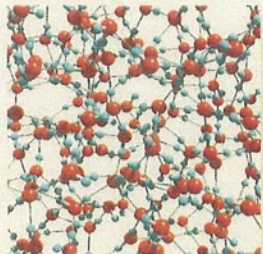
発展; 反応への応用(機能の発現)

- 3次元分光にすることで、カップリングの時間変化の解析を行う
- 遅いダイナミクスへの展開—長時間応答を解析可能な方法論の開発
- 密度・エネルギー揺らぎなど様々な物理量の多次元計測への展開

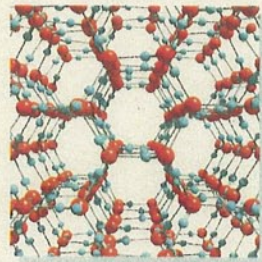
2. 氷化過程

水はいかに結晶氷になるのか?

シミュレーションが始まってから
約40年間解かれていない問題

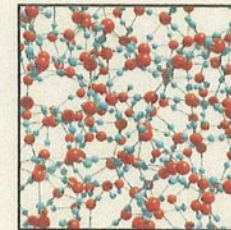


乱れた3次元水素結合ネットワーク
; 多数の構造

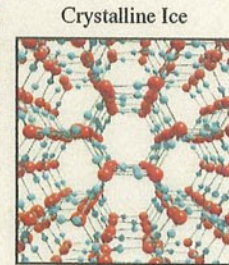


秩序ある唯一の構造

- 初期核(種)はどうできるのか?
そのきっかけは「揺らぎによる構造化」
- いかに種が成長していくか?
- 実験的に観測する方法は?

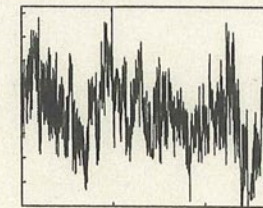


Liquid Water

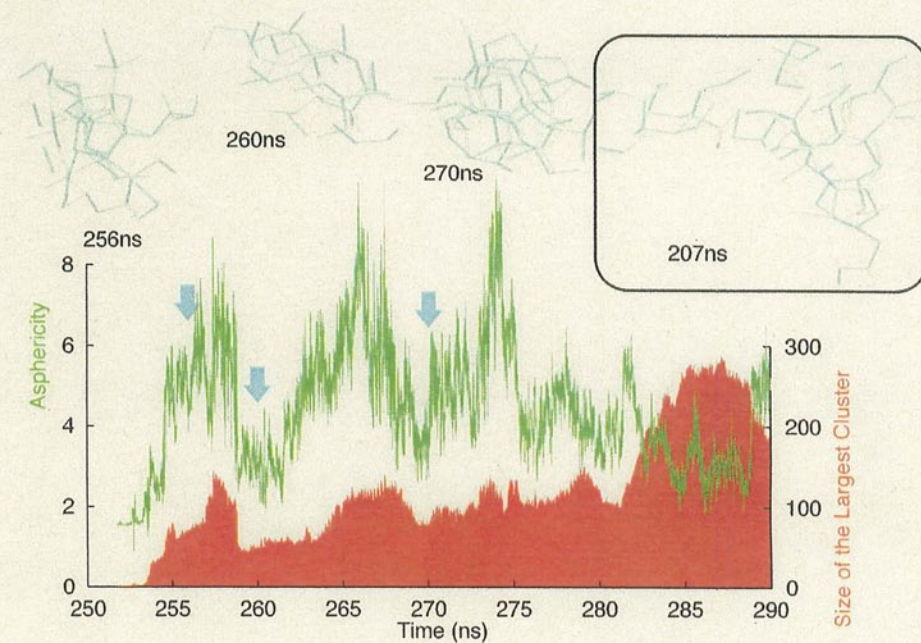
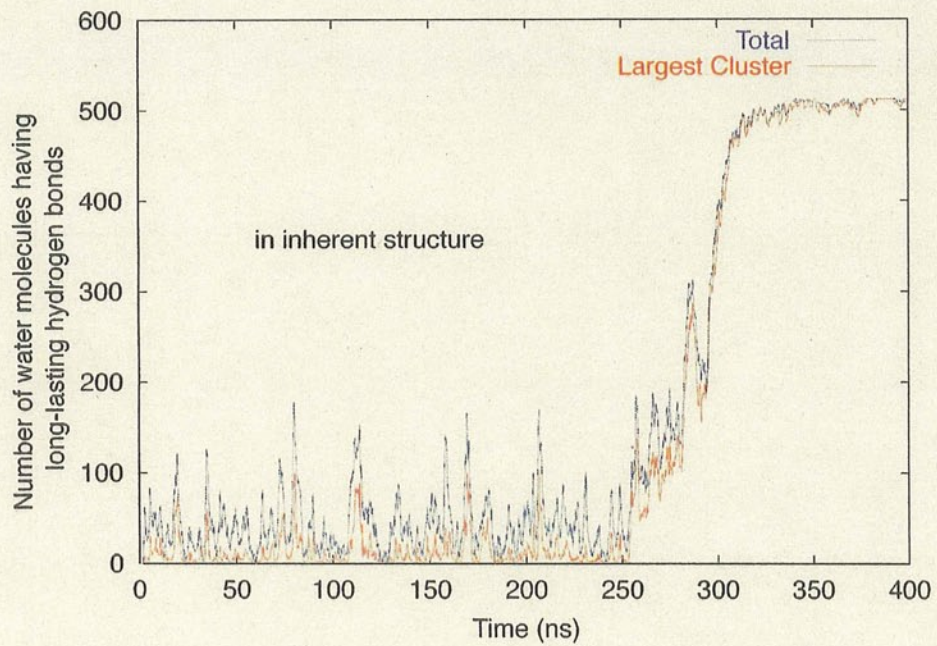
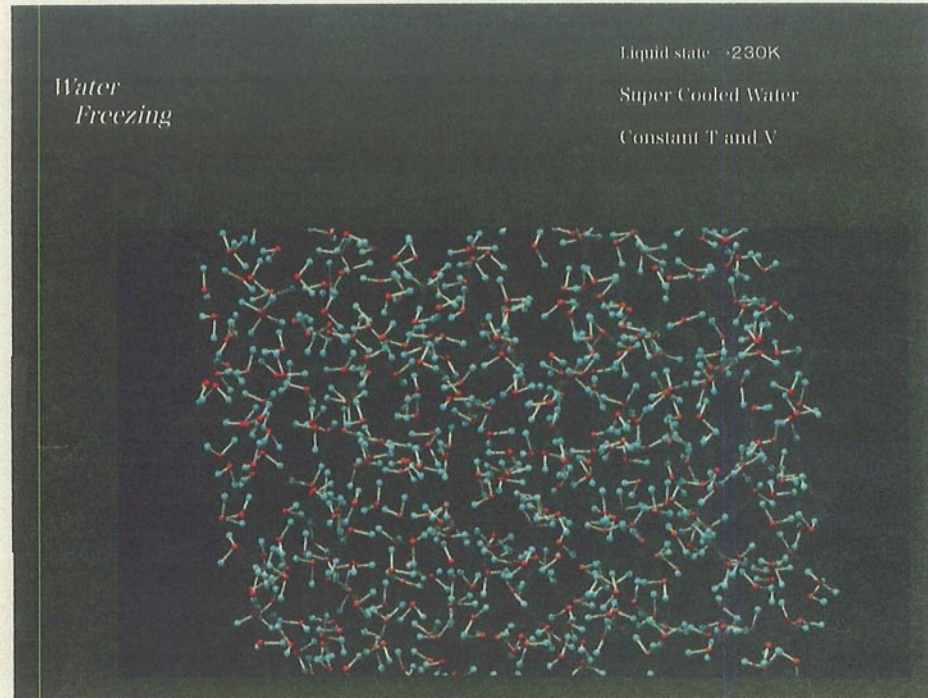
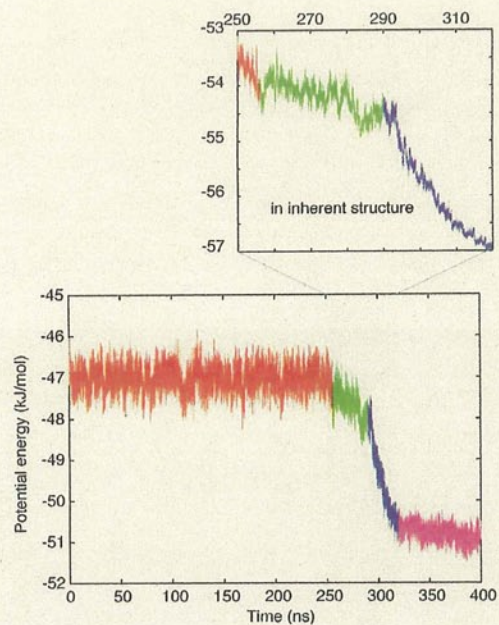


Crystalline Ice

Potential Energy Fluctuation in Liquid Water

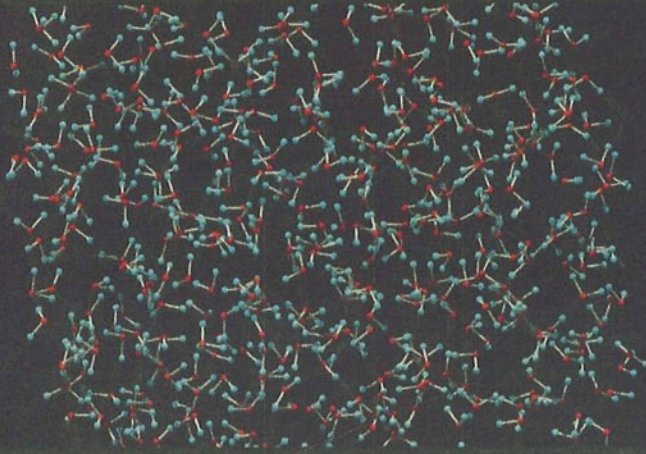


Very Rugged Potential Energy Surface
→ Must become Amorphous

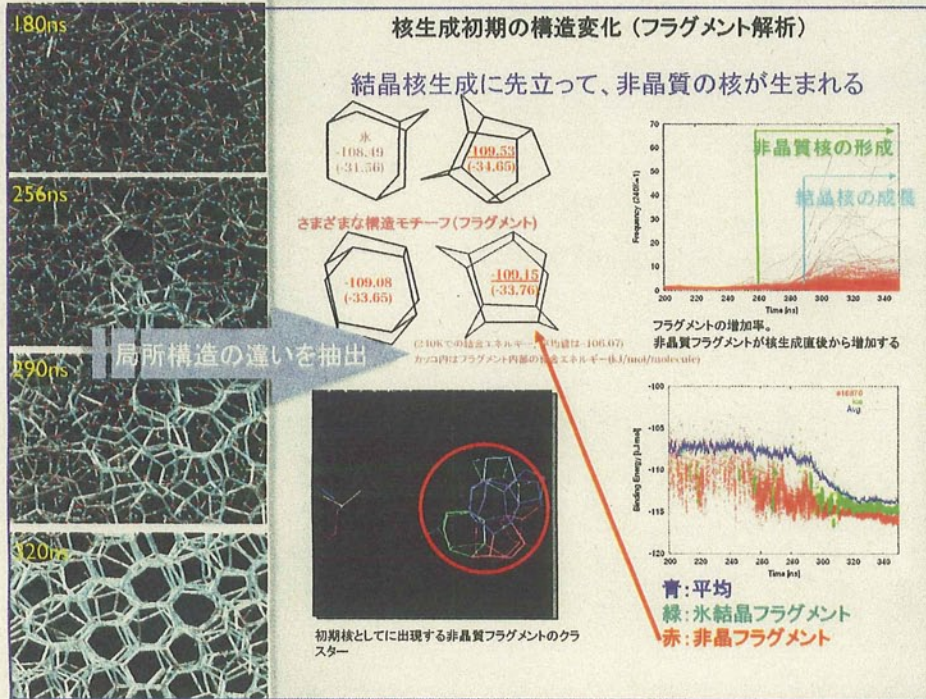


Water Freezing

Liquid state → 230K
Super Cooled Water
Constant T and V



4096
water
molecules



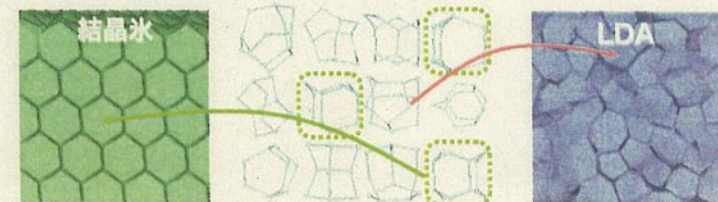
2-1. 水の結晶化の分子的過程のシナリオ(まとめ)

- 1) 過冷却液体中では、幾つかの種類フラグメントが生成消滅し、その過程で安定な構造の非結晶フラグメントがいくつか集まり初期核となる。まだ核は長距離秩序を持たない。
- 3) ある程度成長した核の内部に結晶フラグメントが集団発生する。すなわち結晶フラグメントは核の非結晶部分を壊しながら成長し長距離秩序を形成する。

「液体の水」と 低密度アモルファス の間を揺らぐ → 結晶化の経路が分岐

低密度アモルファスは、液体の水に比べるとエントロピー・密度が小さい

→ 少数の種類フラグメントから構成されている(フラグメント解析)
氷の断片(枠内)と同等に安定だが周期的構造を持たない、中距離構造の候補が多数ある



2-2. 氷、各種アモルファス間の遷移(略)



nature vol.416 no.6879

理論化学者は「水素結合」と「愛」になぞらえる

ロメオとジュリエットの初めでの出会いのように、水分子同士は互いに「手と手を合わせ」(Palm to Palm)、結晶化する。水分子は4つの手を持っており、四面体の結合のネットワークの構造を作る。

その水分子同士の結合【水素結合】はシックスピアの悪人の愛のように強いものであり、どんな時にもその手と離そうとはしない、どんな困難な状況にあっても、

最近、カーボンナノチューブの中の狭い空間に押し込められた氷の水素結合のネットワーク構造は円形、また二重、三重のらせん構造になっていることがシミュレーションで明らかになった。その形は温度、圧力、チューブの半径の大きさに依っている。

私は、長年水のミクロレベルの構造とダイナミクスを研究してきたが、このような華麗な水素結合ネットワークを持つ氷の結晶を見ることは驚きである。もしシミュレーションがこのような形があることを示さなかったら、これはど(狭い空間に同じこめられた)困難な状況でも水同士は必死になって

四つの手を互いに結び合っており、それゆえにこのような美しい構造を作っていることと、誰も予想できなかったに違いない。

他のシミュレーションは、圧力のもとで、二つの全く異なる対称性を持つ氷の構造が変形し同化することを明らかにした。ということは、集団的な運動により容易に、これらの氷構造の間を大きく変化する可能性を示している。

私の予想では、狭い空間に存在する乱れた構造をもつ液体状態の水でも同じような変化が起ると思われる。そのような集団的運動の分子的機構が、膜の表面、生体高分子内の水にも存在しているであろう。

従って、これらの研究はもう一つの親密な関係——即ち「水と生命」の関係——を明らかにしていくはじまりとなる

大塚 巖 名古屋大学

"Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing" nature 416, p.409-500

Anyway, it's a real pleasure that we'll be able to publish such nice work, so the "thanks" are quite on our, and my, side.

All the best for now.

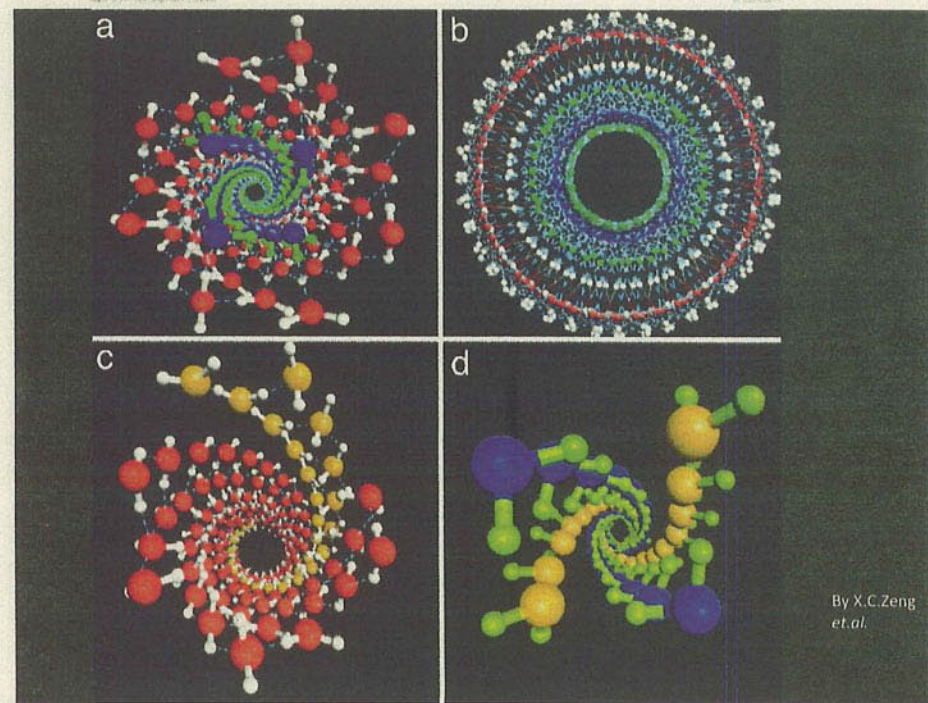
Magdalena
(E-mail from Nature Editor)

Nature May 31, 2007



Palm to Palm

<http://students.ed.uiuc.edu/bach/rnj24/pictures/rj681.jpg>



By X.C.Zeng et al.

A theoretical chemist compares love to hydrogen bonds.

Water molecules assemble into ice "palm to palm", like Romeo and Juliet on their first encounter. Each molecule reaches out to four neighbours, forming hydrogen bonds that lock the molecules into a tetrahedral network. And like the love of Shakespeare's pair, water's hydrogen bonds are resilient. Ice contrives to keep its network, even in within the tightest of spaces.

Researchers recently predicted that ice constrained by a nanotube's wall will form either tubular structures, or intricate arrangements of double- and quadruple-stranded helices, depending on temperature, pressure and nanotube diameter (I. Bai et al, Proc. Natl Acad. Sci. USA 103, 19664-19667, 2006).

I have spent many years studying the structure and dynamics of water, but am still amazed by these luxuriant ice structures. Had computer simulations not shown how strenuously ice's network can adapt for its molecules to keep their four hands touching, we could hardly have imagined such structures would be possible.

Simulations have also predicted that confined water can have two symmetrically different ice phases, which become deformed and indistinguishable when put under pressure (K. Koga et al., Nature 412, 802-805, 2001). So we expect that one type of ice will easily transform into the other through collective motions of hydrogen bonds.

My prediction is that confined liquid water, which has a disordered network of hydrogen bonds, will undergo similar structural rearrangements. Molecular mechanisms may cause large changes to the network structure of water trapped in proteins or at membrane surfaces, for example. These studies could therefore help us begin to understand another intimate relationship - the relationship between water and life.

Iwao Ohmine
Nagoya University, Japan

JOURNAL CLUB

Iwao Ohmine

Nagoya University, Japan

A theoretical chemist compares

love to hydrogen bonds.

Water molecules assemble into

ice "palm to palm", like Romeo

and Juliet on their first encounter.

Each molecule reaches out to four

neighbours, forming hydrogen

bonds that lock the molecules into

a tetrahedral network. And like the

love of Shakespeare's pair, water's

hydrogen bonds are resilient. Ice

contrives to keep its network, even

in within the tightest of spaces.

Researchers recently predicted

that ice constrained by a nanotube's

wall will form either tubular structures,

or intricate arrangements of double-

and quadruple-stranded helices,

depending on temperature,

pressure and nanotube diameter

(I. Bai et al, Proc. Natl Acad. Sci. USA

103, 19664-19667, 2006).

I have spent many years studying

the structure and dynamics of water,

but am still amazed by these luxuriant

ice structures. Had computer

simulations not shown how strenuously

ice's network can adapt for its

molecules to keep their four hands

touching, we could hardly have

imagined such structures would be

possible.

Simulations have also predicted

that confined water can have two

symmetrically different ice phases,

which become deformed and

indistinguishable when put under

pressure (K. Koga et al., Nature 412,

802-805, 2001). So we expect that

one type of ice will easily transform

into the other through collective

motions of hydrogen bonds.

My prediction is that confined

liquid water, which has a

disordered network of hydrogen

bonds, will undergo similar

structural rearrangements.

Molecular mechanisms may cause

large changes to the network

structure of water trapped in

proteins or at membrane

surfaces, for example. These studies

could therefore help us begin to

understand another intimate

relationship - the relationship

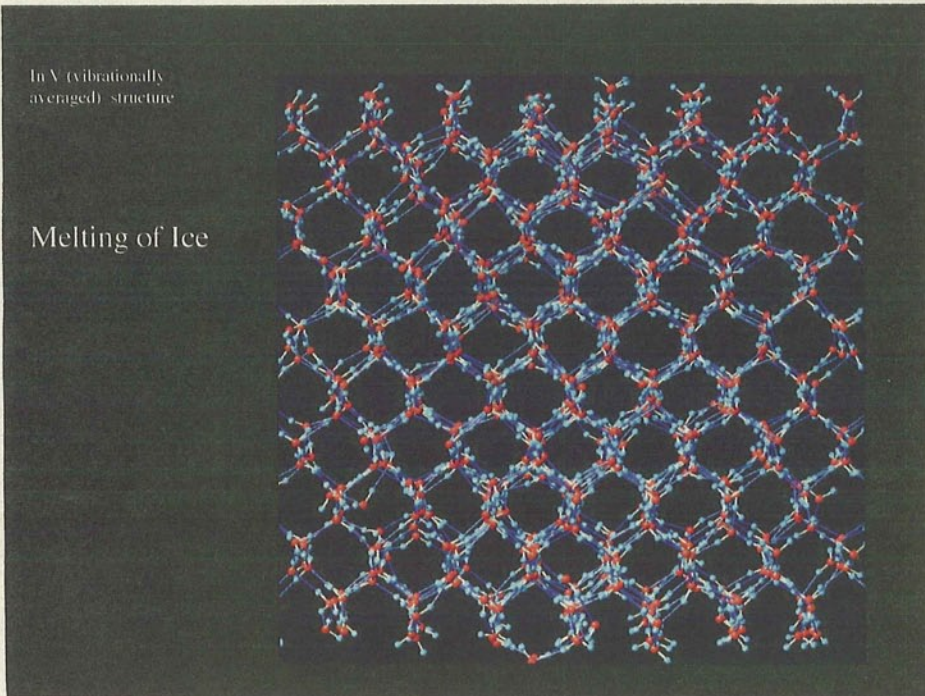
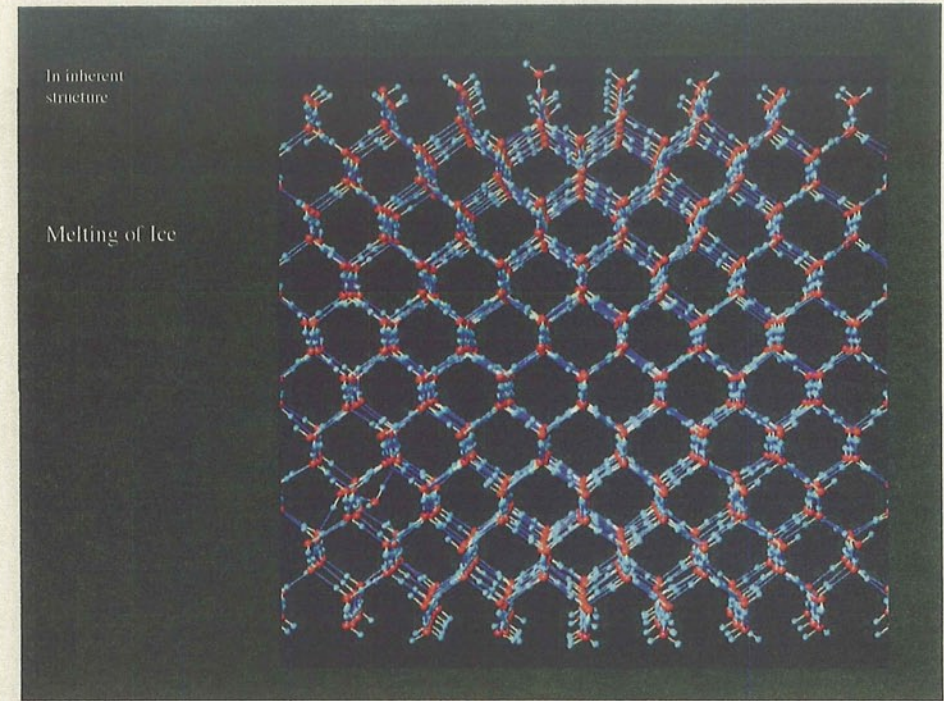
between water and life.

氷の融解過程

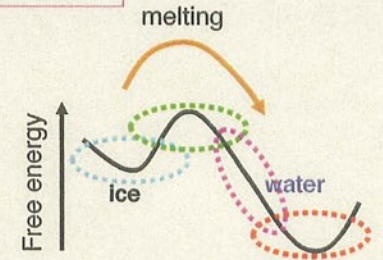
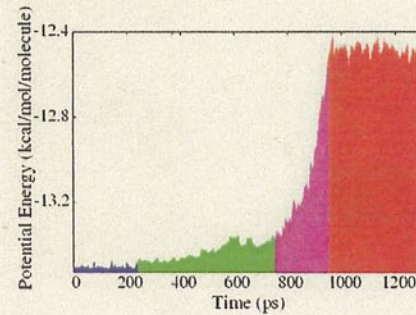
- Defectsの生成 5-7 Rings
- 線状のDefectsの形成
- Defectsの塊の形成とその成長 (臨界核の生成)
- 融解状態へ



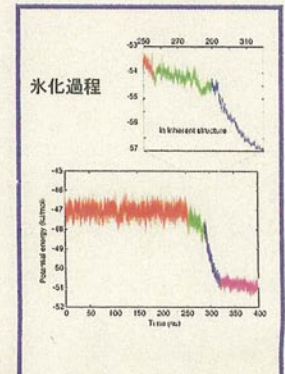
これらの分子機構、氷化過程との違い



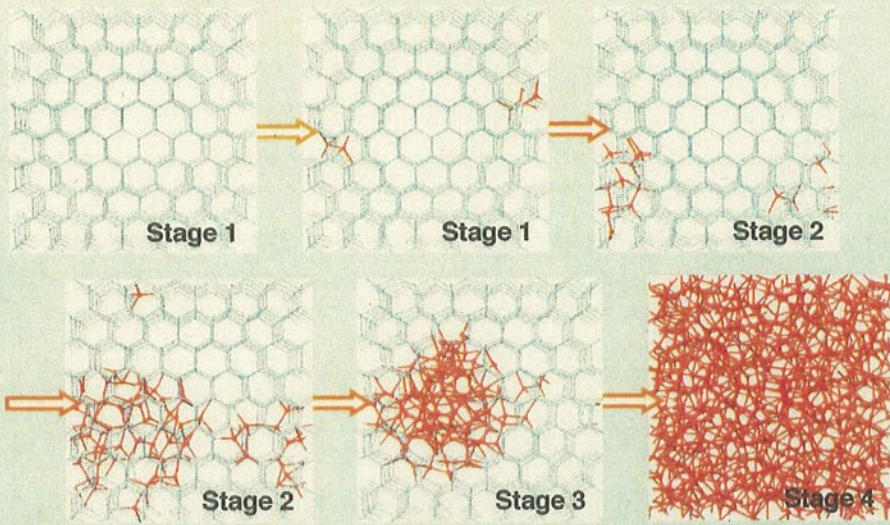
Four Stages in Melting Dynamics



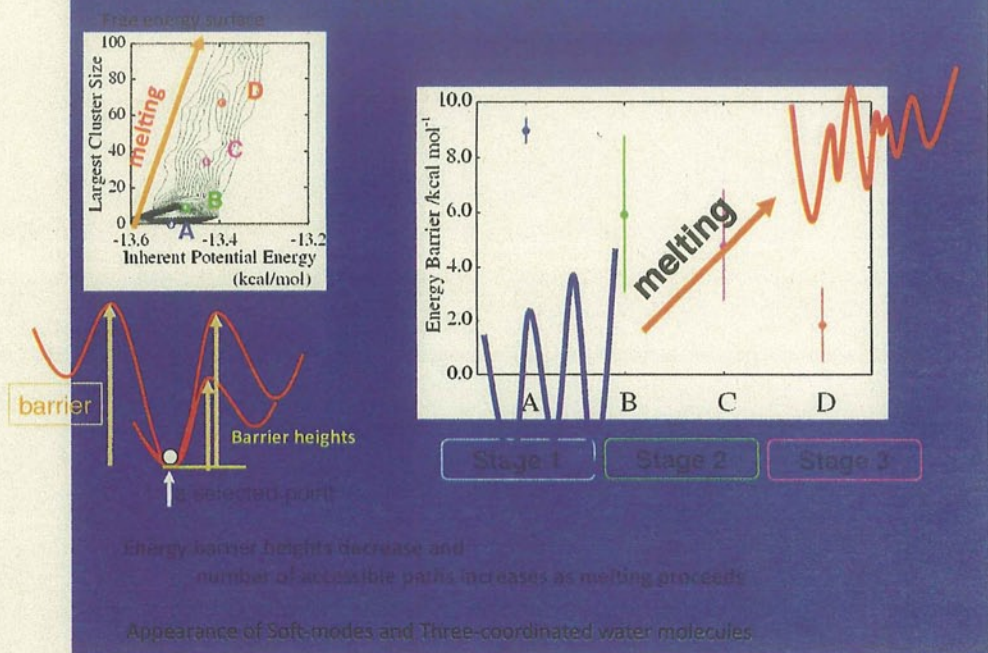
- Stage 1 quiescent period (Induction time)
- Stage 2 slow energy-increasing period
- Stage 3 fast energy-increasing period
- Stage 4 melting-completion period



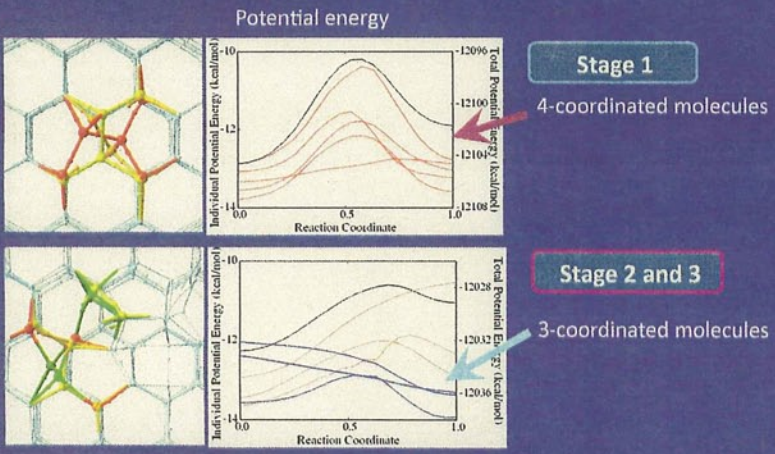
Hydrogen-Bond Structures in Melting Process



融解の進行に伴うRC, そのEnergy barrierの変化

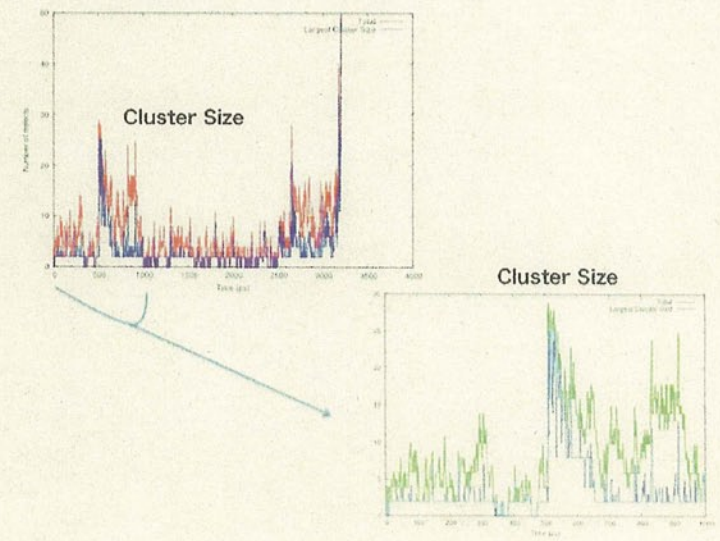


Three-coordinated water molecules assist the facile melting



The 3-coordinated molecules reduce energy barriers.
 → convey "ice" molecules into liquid domain

Intermittent Dynamics of Defect Cluster Formation Induction Period



Intermittent---Why a system climbs up the energy ladder so rapidly

Auto-catalytic??

- Higher Energy – Lower the barriers?

- **Branching?**

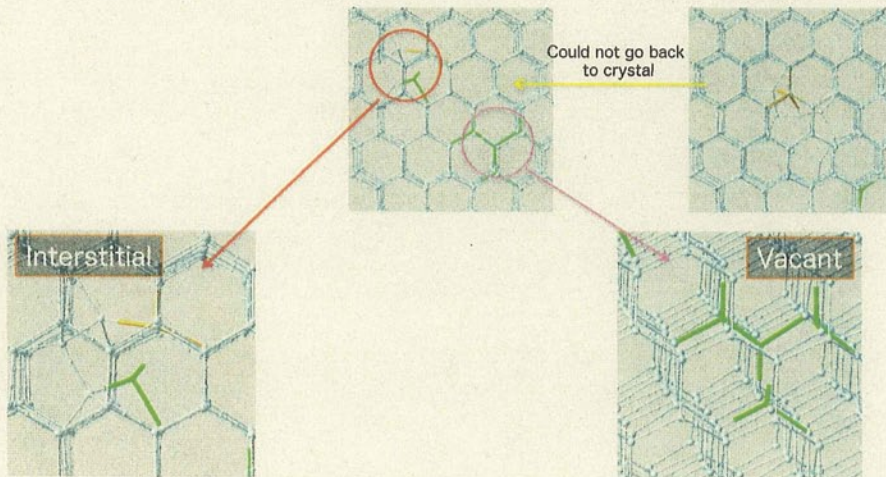
Explosion of “pathways --- Entropy”

HB-Entanglement----Edit Distance

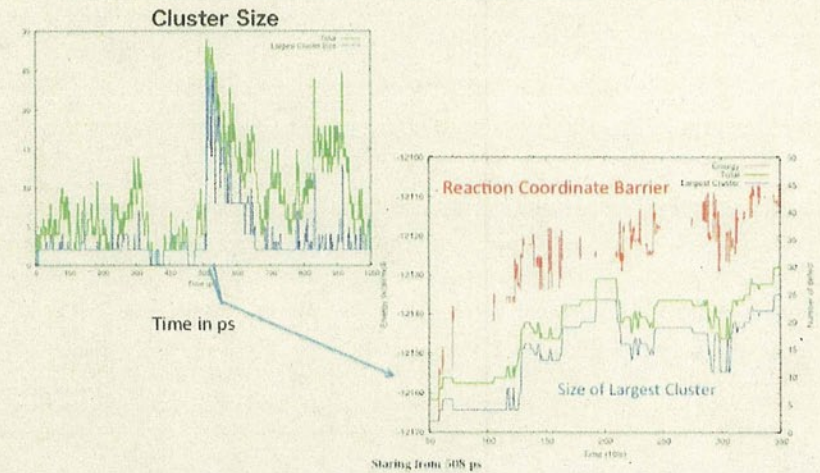
An extra water molecule in the unstable crystal?

Interstitial molecule acts as a catalytic permanent impurity?

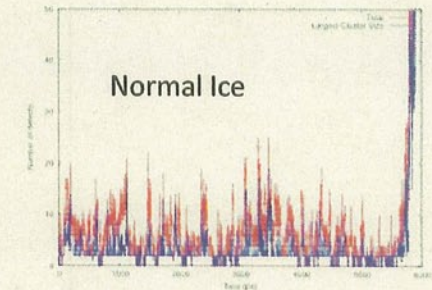
Interstitial and Vacant
(green 3-coordinated, yellow 5-coordinated)



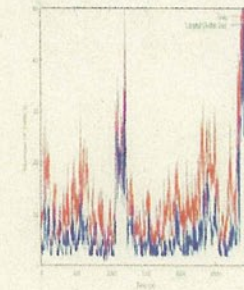
Energy Barriers along Reaction Coordinate for Forming a Large Cluster of Defects (Normal Ice, at 280K)

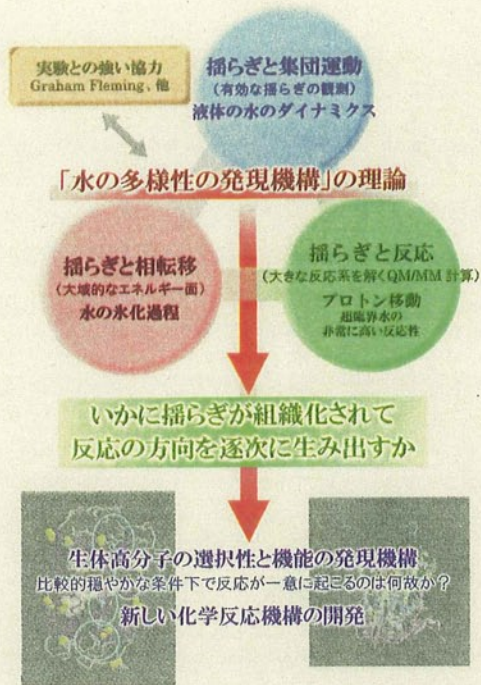


Intermittent Dynamics of Defect Formation in Induction Time of melting at 280 K



Including an extra Interstitial





課題3. 水の関与する反応

超臨界水の反応性

- ・水の pH (pK_w)
イオンの水和
硬さと柔らかさ
(電子論+統計力学)
- ・有機反応(ギ酸の分解)

水の1/3程度の密度、大きな揺らぎ
→ イオンを導入 (水分子がイオンの周りに集中)
→ どの程度、いかに集まるか
(そのエネルギーバランス)

生体高分子反応と水

- ・生体反応
イオン・プロトン移動機構と
蛋白質の大きな構造変化

対象; プロトン移動
イオンチャンネル、
光活性黄色蛋白質
(バクテリオロドプシン)

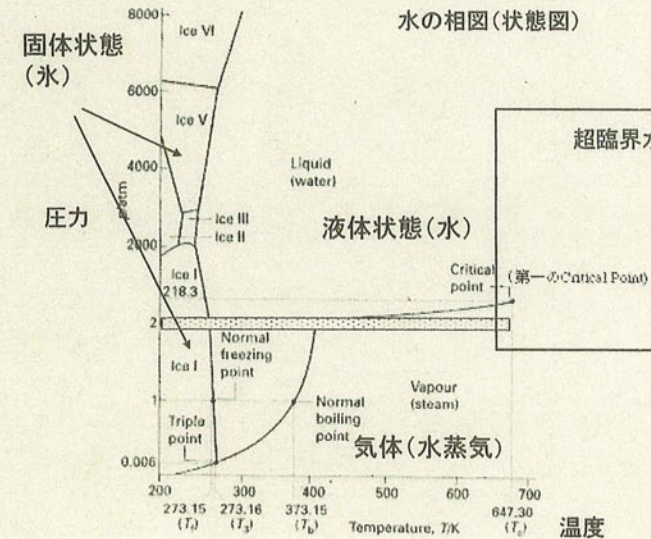
生体高分子の中
→ 水素結合構造ネットワーク
蛋白質の段階的な構造変化(疑似相転移)
→ トリガー的運動、反発力、長距離力-揺らぎ

イオンの水和の機構; 表面の効果など → 表面の反応、雷の生成機構など

特殊な状態下的水

超臨界水(200気圧以上、~摂氏400度)
→何でも溶かす水(ダイオキシンの分解など)

水和の問題

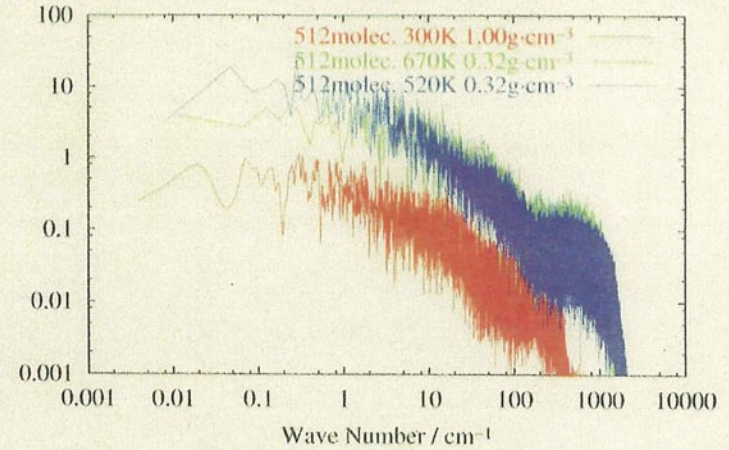


Supercritical Water Simulation

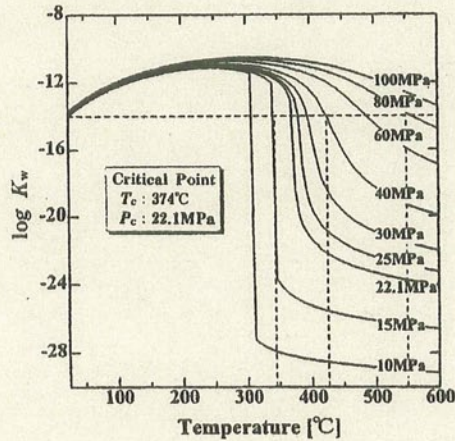
512molecules 670K 0.32g/cm³

超臨界水の運動

Kinetic Energy PS



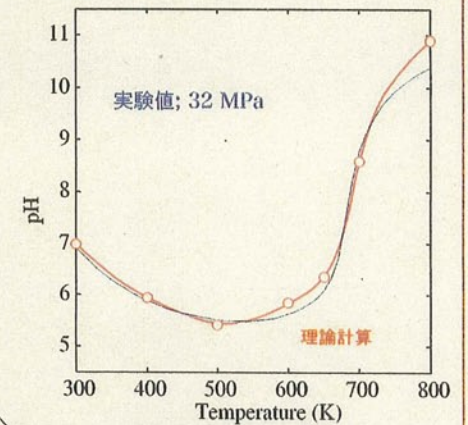
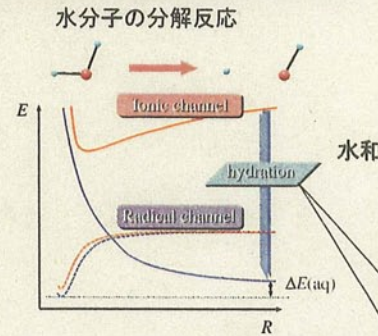
Temperature Dependence of pK_w



+ K.S.Pitzer, J. Phys. Chem. 86, 4704, (1982)

水のpHの温度変化

室温～高温(超臨界水)



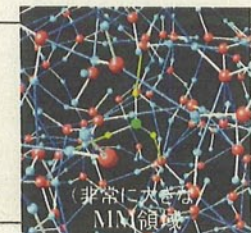
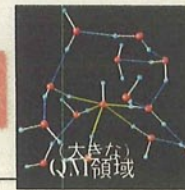
イオンと水の強い相互作用

配位数
 電荷移動
 分極

QM

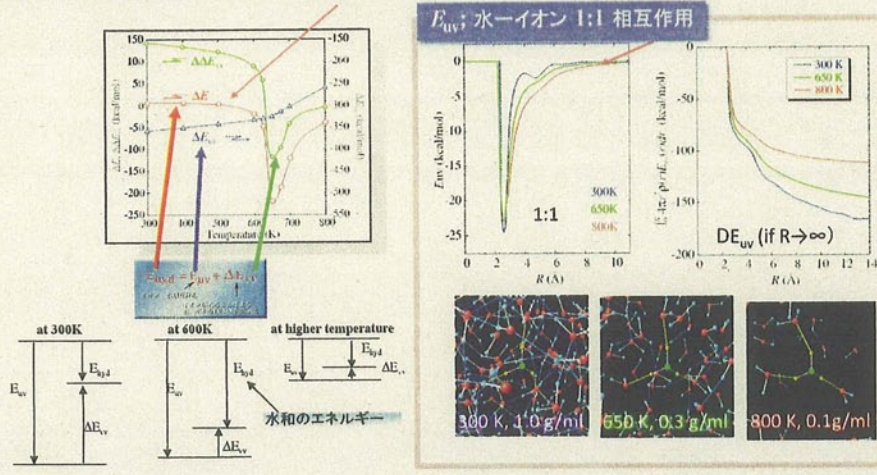
長距離力
 臨界ゆらぎ
 統計平均

MM



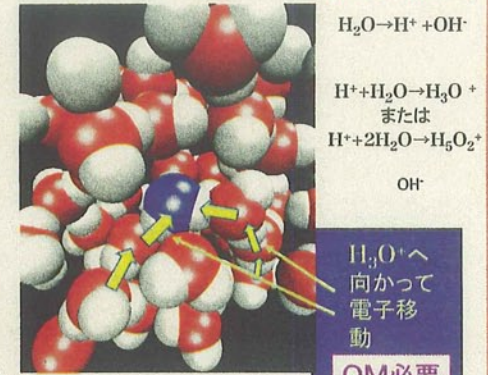
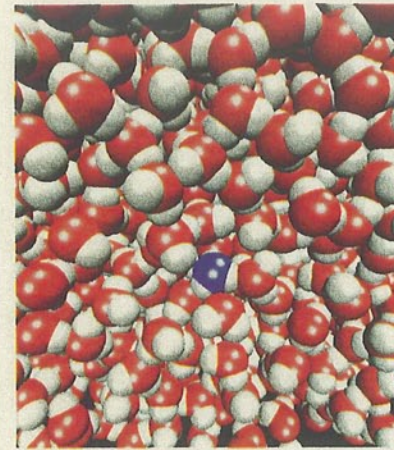
- $pK_w(pH)$ の広い範囲の温度依存の再現に初めて成功
- 温度が上がると水和は強くなる=水-水の相互作用が急激に小さくなる
+ 水-イオン相互作用はゆっくりと弱くなる
- 900Kでラジカル解離状態が自由エネルギー的に低くなる→水の性質変わる

温度が上がると水和のエネルギーは強くなる！



多くの水分子が水和(相互作用、電荷移動)に関与

+ 充分な統計量



長距離にある水分子からの逐次電子移動
(全部で-0.2eの移動、水和に-7kcalの効果)

Monopole (H_3O^+) - Dipole (H_2O) 相互作用 $\sim 1/R^2$
 H_3O^+ から距離Rにある水分子の数 $\sim R^2$

水分子のDipoleの方向が完全にランダムになる距離
までの水分子が関与 → 300Kで1000個の水分子が関与

(氷の中のプロトンでは10000個以上の水分子が必要)

- イオン化エネルギーは放出する電子の量に依存する
- 少しプラスに荷電した水分子間の相互作用

↓
水分子当りなるべく少ない電子
放出→多くの水分子

課題3. プロトン移動 (超臨界水の高い反応性)

(プロトン移動はなぜ速いのか? 200年来の問題)

化学の最も基本的な反応、
酸化還元の基礎

生物のエネルギーをつくりだす源

環境問題



水中のプロトン移動

水素結合ネットワークの
揺らぎの効果(配位数の揺らぎ)
協調的運動の存在

氷の中のプロトン Onsagerの疑問

非常に長距離の水和の影響
負の温度依存性

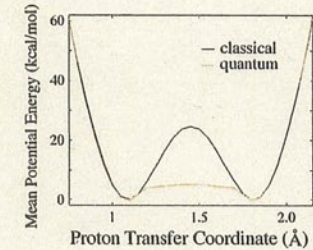
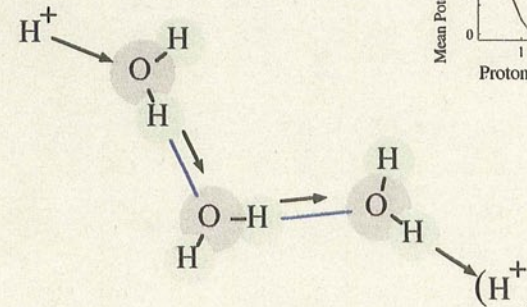
生体高分子の中のプロトン移動

水素結合鎖の上のプロトン移動
→ 核の量子性

水の中のプロトン移動

水素結合を伝わるプロトン移動

水の中の水分子配位数の揺らぎ
(水素結合ネットワークの揺らぎ)

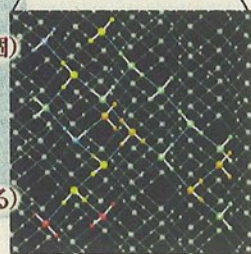
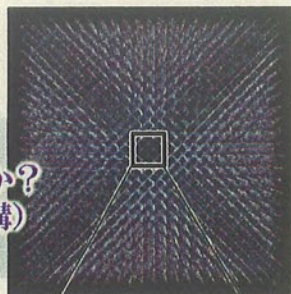


課題3. プロトン移動

解決すべき問題

- ・なぜポテンシャルエネルギー面が平らなのか?
- ・協調的運動の存在(逐次プロトンの移動機構)
- ・異常な温度依存性；負の温度依存

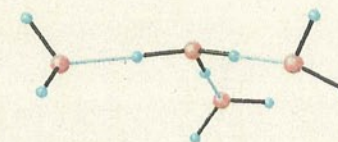
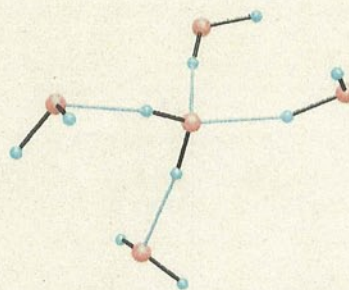
- ・大きな電子状態の変化をともなう反応
 - + 長距離の水和の影響；非常に多くの水分子(1万個)
- ・長距離輸送、温度依存 →
 - 大域的ポテンシャルエネルギー面の様相の解析法、自由エネルギー面計算
- ・ネットワーク中の移動(数学的問題；グラフ理論)
 - (Ice Rule；6員環を作る)



水分子の配位数

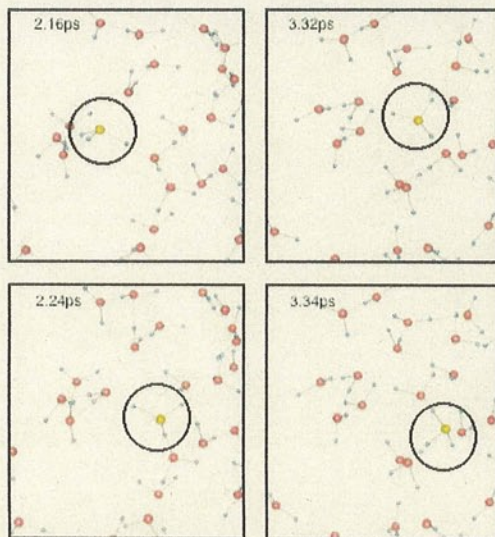
4-coordinated water molecules

3-coordinated oxonium ion

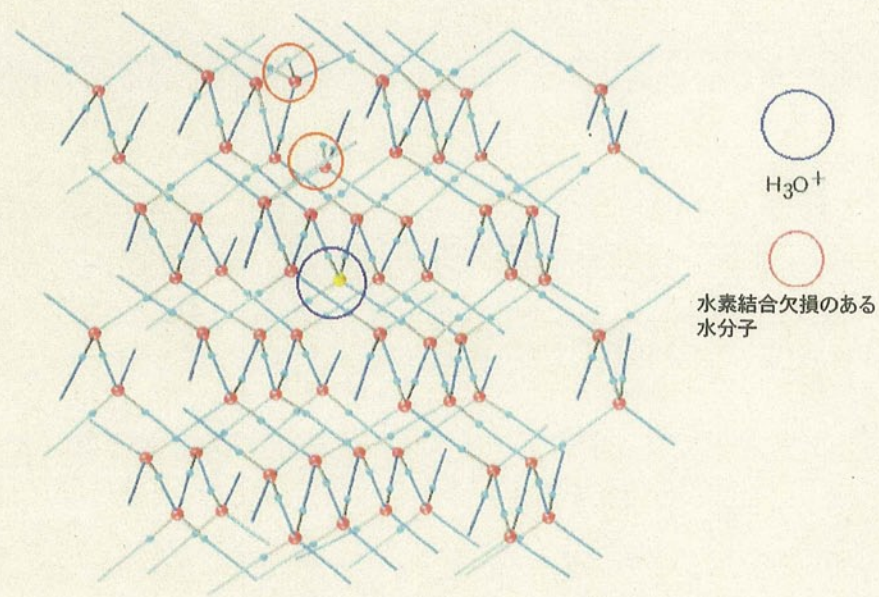


プロトンがある場合

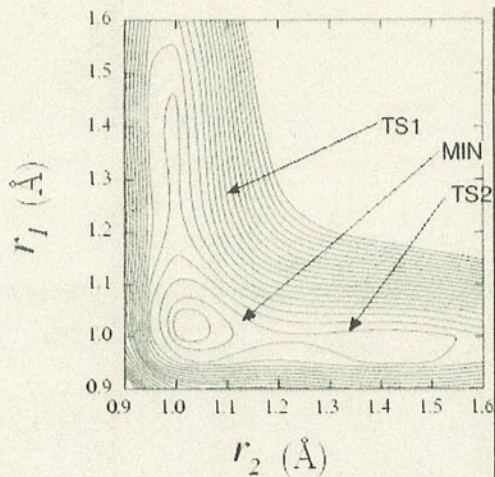
水の中のプロトン移動



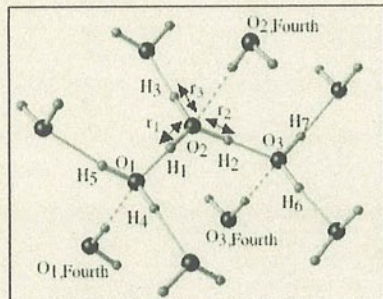
プロトンが付着した水分子を黄色で示してある



水の中のプロトン

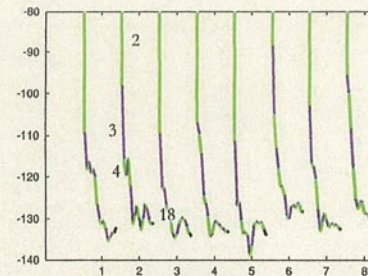
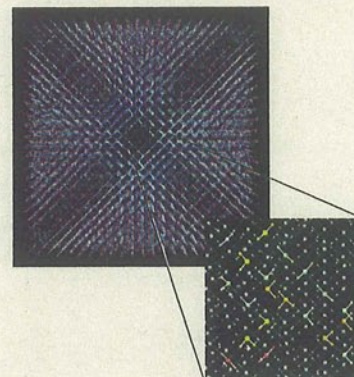


氷の中のプロトン移動のポテンシャルエネルギー面



氷の中のプロトン移動

長距離水和の効果



- 1st: (H₁₁O₃)
- 2nd: (H₃₅O₇⁺)
- 3rd: (H₈₃O₁₇)
- 4th: (H₁₆₇O₃₃)
- 5th: (H₂₉₅O₆₁)
- ...
- Total (10648 molecules)

Mono-pole - Dipole Interaction $\propto \frac{1}{R^2}$
 イオン-双極子(水分子)相互作用
 # of Water Molecules in R $\sim R + \Delta R \propto R^2$
 水分子の数



生体高分子の反応

穏やかな環境下での反応の一意性の原因解明

→ 柔らかな化学

プロトン、電荷移動反応

逐次に起こる擬「相転移」系に矛盾(フラストレーション)が含まれている
 一有効な揺らぎがある

生体高分子の機能の発現(水の役割)

比較的穏やかな条件下で反応が「一意」に起るのは何故か？ (機能の発現)

矛盾と揺らぎ(硬さと柔らかさ) + 逐次疑似的相転移要素？

矛盾と揺らぎ(硬さと柔らかさ) + 逐次疑似的相転移要素？

- ・ 段階的エネルギーの緩和
- ・ 大きな構造変化とそのきっかけ
- ・ 水素結合と揺らぎの役割 (例; 水中のプロトン移動)

水の絡む生体高分子反応(具体例)

- ・ PYP(光活性黄色蛋白質)における水和の役割と大きな構造変化
- ・ イオンチャネル; 電荷移動、限られた空間での脱水和のダイナミクス
- ・ 光合成ユニットでのプロトン移動

イオンチャネルの分子機構

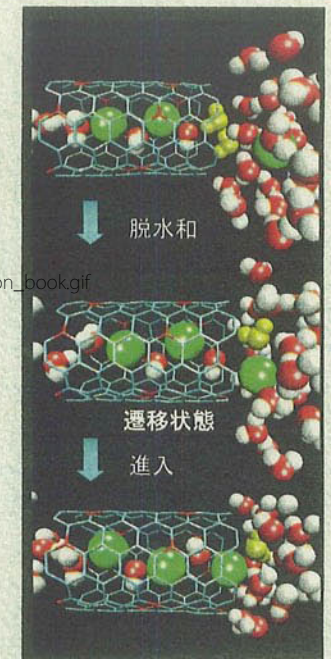
・ 1つのイオンだけではチャネルと相互作用して安定化 → 動かない

・ イオン同士の反発を用いる
→ Newton Ball

Model系(AD-CNT)での実際のMD

・ 口部に来たイオンの数の1/10位しか通らない

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e8/Newtons_cradle_animation_book.gif



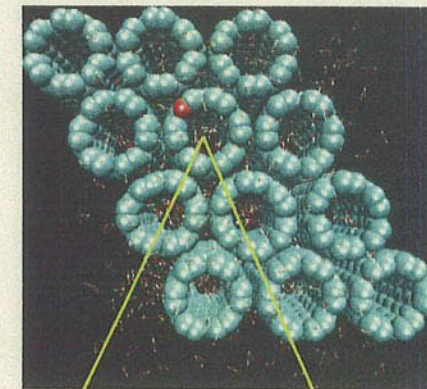
Newton Ball Toy (Balls-Ions; Ion-Ion repulsion)



Model System of Ion Channel

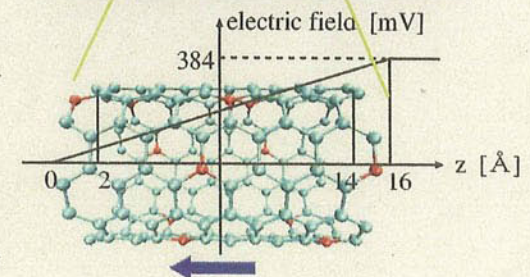
Anion-Doped Carbon Nanotube

- 5~6 e (charge)
+ Electric Field

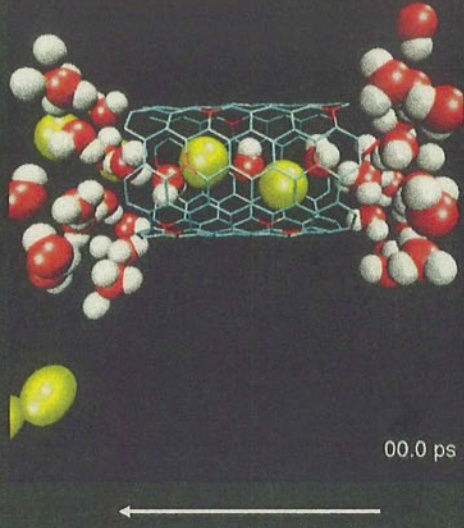


Full trajectories of Ion-Permeation

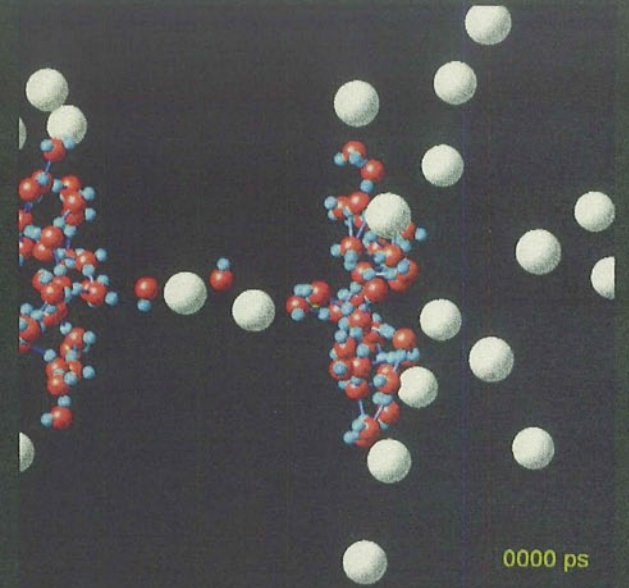
System;
144 C, 24 K⁺,
1106 Water molecules



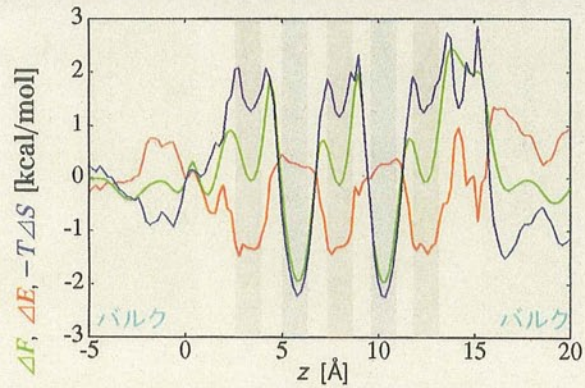
Model K^+ channel
 --Anion-doped
 Carbon Nanotube
 Charge = -5.0e



K^+ motions



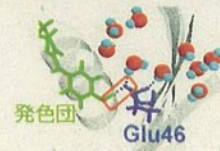
エネルギーとエントロピーが織りなす透過の機構



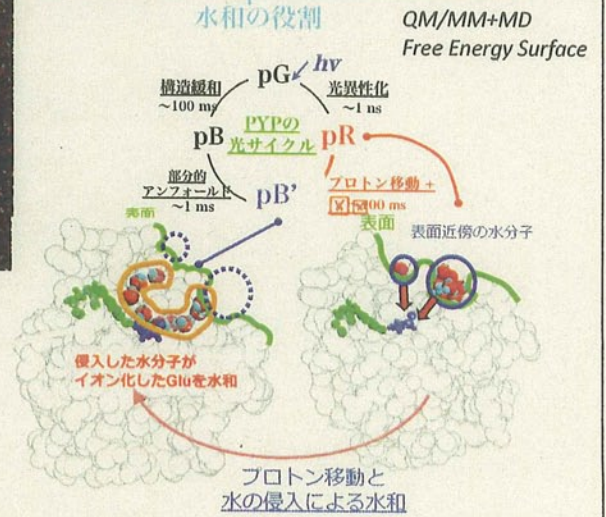
- ▶ エネルギー的にはイオン3つの状態が安定
- ▶ エントロピー的にはイオン2つの状態が安定

光活性黄色蛋白質(PYP)の光反応における水の役割

光 → 光異性化 → プロトン移動 → 大きな構造変化



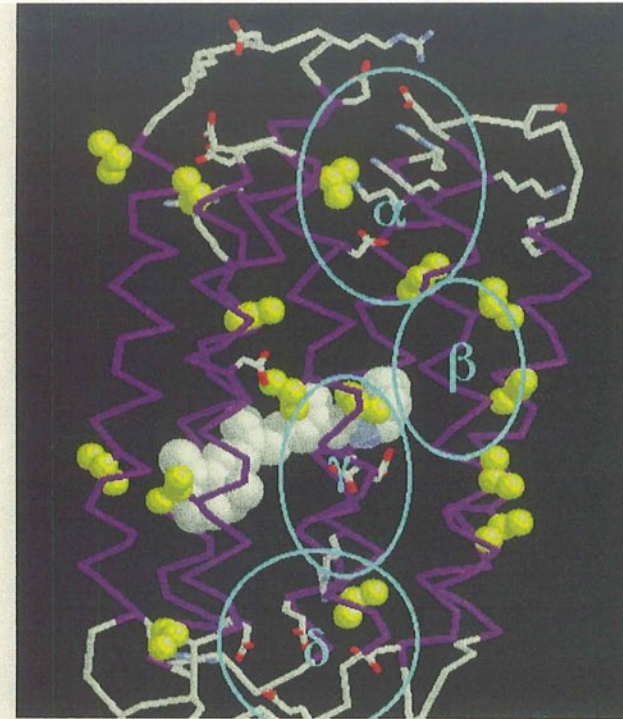
タンパク質内部に侵入した水分子による Glu46 の水和



蛋白質の構造を作っている水素結合系の変化を起こす → 蛋白質の大きな構造変化

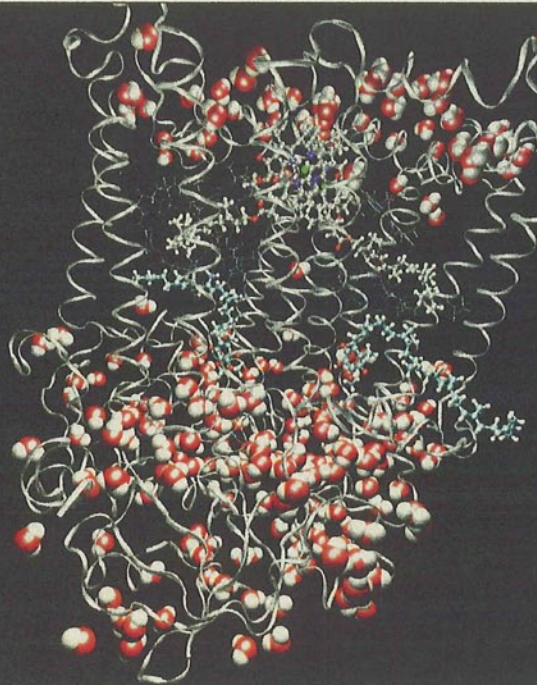
プロトン移動は生体活動の源
(生体エネルギーを作り出す)

ここには必ず水分子の水素結合ネットワークがからんでいる



Bacterio-
rhodopsin

光合成RC



応用・関連分野

- ガラス状態の物性
- 生体反応、機能
- 地球物理、惑星物理
- 気象学: 雷、氷河、氷結
- 工業的 — 水を扱う工業、冷凍技術
環境、エネルギー問題

・有効な揺らぎを捕らえる

→ 新しい実験法の開発
5次元非線形時間分解分光とそれを越えて

・氷化、融解

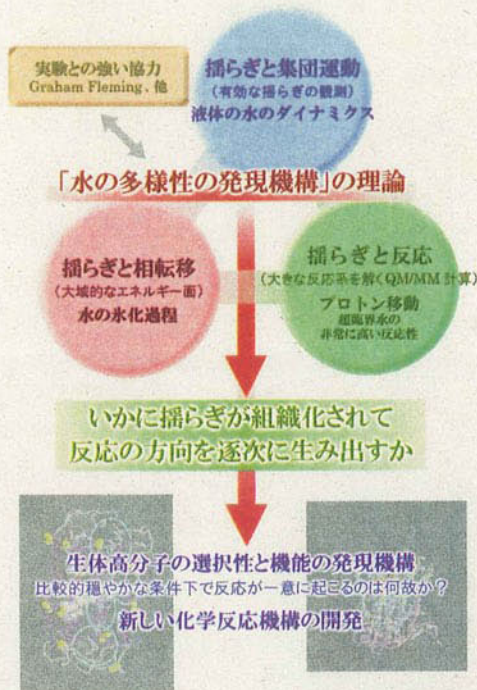
自由エネルギー面とダイナミクス
(Thermodynamics と Kinetics の関係)

・プロトン移動

水など、種々の系
(イオンの水和)

・生体高分子反応

揺らぎ、逐次「疑似」相転移



速水御舟「炎舞」<http://www.yamatane-museum.or.jp/collection/11.htm>



大学の運営（経営）

- 常なるもの
- 学問（素心）
- 捨て去るもの

昔者、莊周夢に。胡蝶と為る。栩栩然として胡蝶なり。自ら噓しみ志に適へるかな。周なるを知らざるなり。俄然として覚むれば、則ち遽遽然として周なり。知らず周の夢に胡蝶と為れるか、胡蝶の夢に周と為れるか。周と胡蝶とは、則ち必ず分有らん。此れを之れ物化と謂ふ。

上善は水の若し。
 水は万物を善く利して、而も争わず。
 衆人の悪む（にくむ）所に居る。
 故に道に幾（ちか）きなり。
 居には地を善しとし、心は淵（しずか）なるを善しとし、
 与（あた）ふるには仁なるを善しとし、言には信あるを善しとし、
 政には治まるを善しとし、事には能あるを善しとし、
 動くには時〔にあたる〕を善しとす。
 それ唯争わず、故に尤（とが）なきなり

老子

お世話になった人々、仲間達（敬称略）

岩田末廣 茅幸二 吉原経太郎 諸熊奎治	Peter Wolynes (UC San Diego) Klaus Schulten (Illinois) Min Cho (Korea Univ.)	小松崎民樹（北大） 伊藤正勝 道賀幸祐 小林千草 岩崎健輔 馬場昭典 矢ヶ崎琢磨 神谷基司 炭竈享司 望月健爾 兼子祐 池田望 中島文志
田中豊一 (MIT) 加藤重樹 (京大) 高塚和夫 (東大)	田中秀樹 (岡山) 斉藤真司 (分子研) 松本正和 (名大)	
Martin Karplus (Harvard, Strasbourg) Graham Fleming (UC Berkley) Biman Bagchi (IISc) Steve Berry (Chicago) David Wales (Cambridge)	笹井理生 (名大) 北尾修 (産総研) 志田典弘 (名工大) 首藤啓 (首都大学) 青柳睦 (九大) 林重彦 (京大)	

化学科、理学部、名大、分子研の仲間

四年生、修士の学生諸氏（敬称略）

平田 吉博	豊田 修慈	児玉 章宏
田中 純志	山下 利生	中根 政嗣
金井 美都	鈴木 保利	安田 周一郎
米倉 祐志	小木 曾 寛	岡田 耕一郎
木戸 優敦	釘宮 孝樹	下部 博一
浅井 郁裕	高松 正英	藤墳 佳見
森 好朗	小笠原 啓	小城 左直
稲垣 久司	長谷川 太祐	村田 良介
野田 進一	山本 詩穂	辰本 晋太郎
鮫島 雅彦	石塚 良介	高山 智史
勝野 友裕	水上 真理子	神谷 幸太郎
伊藤 彰則	川辺 優	渡辺 龍介
永元 康之	江上 知幸	北岡 勇樹
前田 洋佑	新見 顕	小武守 慎也
角 ゆかり	井本 翔	江口 加奈
粕谷 貴志	佐藤 寛子	

三十五年の刹那



渾渾



～講義の最後に、以下の曲が流れました～

Fool On The Hill (The Beatles)

(<http://www.eigo21.com/03/pops/zb06.htm>)