

解 説

水の多様性；ダイナミックスと反応性

斉藤真司，松本正和，大峰 巖

(受取日：2003年11月29日，受理日：2004年1月6日)

Water; Dynamics and Reactions

Shinji Saito, Masakazu Matsumoto, and Iwao Ohmine

(Received November 29, 2003; Accepted January 6, 2004)

Various aspects of Water Dynamics are discussed; (1) Fluctuation and relaxation in hydrogen bond network rearrangement and their observation, (2) Mechanism of water freezing, and (3) Proton transfer in liquid water and ice.

Liquid water yields the intermittently collective motions accompanied with large fluctuations. Various relaxation processes associated with these collective motions in liquid water yield so-called $1/f$ spectra. We present the result of our analysis on a method, called 2-dimensional Raman/IR spectroscopy. This method will be able to deal with the mechanism of these intermittent collective motions.

Upon cooling, water freezes into ice. This process is a most familiar phase-transition, occurring in many places in nature, but has never been successfully simulated by a computer simulation. We report the first successful simulation for the pure water freezing process, which gives a molecular level picture of, particularly, how an initial nucleus is created and grows.

The proton transfer is a most basic reaction in chemistry and biochemistry. It is found that the mechanism of the proton transport in ice is completely different from that in liquid water. The repulsion from fourth coordinated water makes the facile proton transfer possible. The long range solvation is essential for the smooth transport of the proton in ice.

1. はじめに

水は，地球上で最も多量に存在する液体である。しかし，最もありふれたものでありながら多くの特異的な性質を持っている。たとえば，水は同程度の分子量をもつ他の液体に比べて，融点や沸点が高く，熱容量や表面張力が大きい。また，4℃で密度が最大となり，それより冷やしても温めても体積は増加する。特に，凍ると体積は10%膨張して水に浮かぶ。一般の液体に圧力を加えると固体になるが，水の場合には逆に氷に圧力を加えると液体の水になるなど，我々は日常的に水の特異性に接して生活している。これら

特異的な性質は，自然界の現象にも影響を及ぼしている。たとえば，地球の穏やかな気候は海や湖に大量にある水の熱容量が大きいことによる。さらに，水はイオンをよく溶かすが，非極性の物質（油など）とは混ざりにくく，このような水和の影響は蛋白質の3次元構造や機能を決定する重要な働きをしている。

以上のような水の特徴は，それを構成している水分子の電子的性質，それから生じる水分子間の相互作用，いわゆる水素結合の形態（凝集力，方向性，結合の組み替え）によっており，水素結合の3次元ネットワークの構造変化の特徴も反映されている。水の中では，水素結合の強い領

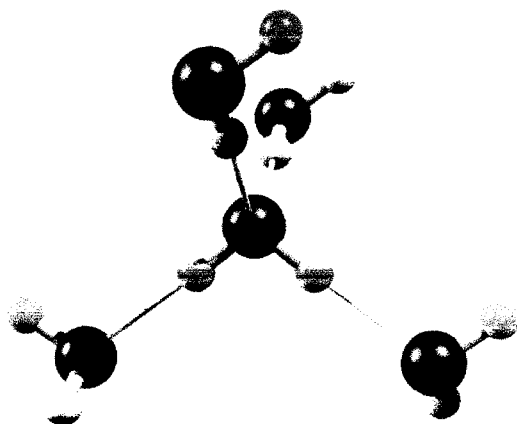


Fig.1 Tetrahedral structure formed by hydrogen bonds.

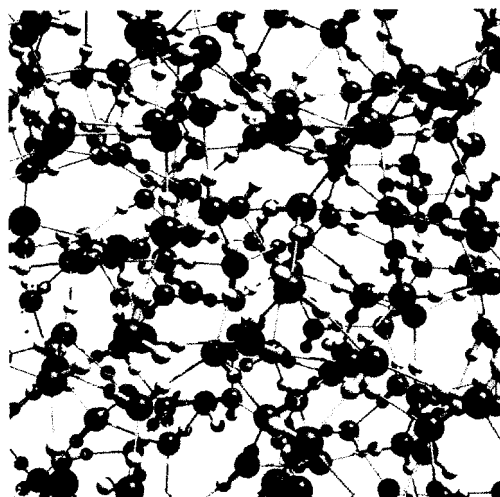


Fig.2 Disordered hydrogen bond network in liquid water.

域と弱い領域が互いに入り組んでおり、その領域の形は時間とともに常に変化している。

2. 水の水素結合

水分子 (H_2O) は、二つの水素原子 (H) と一つの酸素原子 (O) からなっており、電気陰性度の違いにより酸素が水素から電子を少し引き寄せ、水素がプラスに、また酸素がマイナスに帯電している。水分子同士はこれらのプラスとマイナスの電荷によって引きつけられ、いわゆる水素結合をつくる。Fig.1のように、水分子一つに4個の水分子が水素結合をつくり、4面体構造を形成する。そのため、水のなかではFig.2のように水素結合により3次元的なネットワー

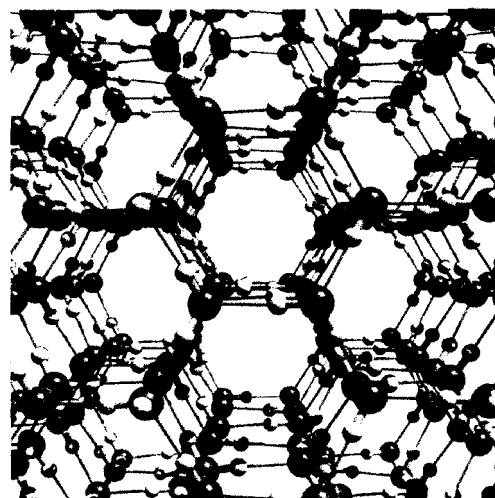


Fig.3 Six-member rings of hydrogen bonds in ice.

ク（網目構造）ができる。氷では規則正しいネットワーク構造となり、Fig.3のように一般には六つの水分子が単位となって一つの6員環構造を構成する。このような3次元的な規則正しい水素結合状態をつくることにより、氷は非常に隙間の多い構造になるため、氷では液体状態より体積が増大する。また、結晶氷の構造は圧力、温度によって十数種類あり、その中には5員環と7員環が混合した構造や、ダイヤモンド構造のネットワークをずらして二つ重ね合わせた、相互浸透型の独特な結晶構造もある。¹⁻⁷⁾

3. 水素結合ネットワークの変化

氷が水になるとき、系は 80 cal g^{-1} すなわち $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ の潜熱を吸収する。その結果、水素結合の十数%が切断され、構造が乱れフラストレーションが生じる。この乱れによって生じた構造は様々であり、系はそれら水素結合の基本構造を渡り歩くことになる。ただし、液体状態でも90%近くの水素結合が残り、水のなかの水分子の運動は水素結合によって強く拘束され、Fig.4に示すように水分子の運動は数十個の水分子が塊となって集団的に起こる。⁸⁾ また、数十分子によるこの集団運動は、個々の分子の大きなエネルギーの揺らぎをともなう。このような水分子集団運動は常に起きているのではなく、10 psの程度で変化を起す要因がうまくそろった時に間欠的に起こる。^{1-3,5-7)}

この間欠的運動により、水の水素結合ネットワーク構造のエネルギーはFig.5(a)に示したように大きく揺らぐ。この揺らぎのスペクトルはFig.5(b)に示すように、いわゆる「f分の1揺らぎ」とよばれるものであり^{1-3,7)} そよ風の揺らぎや小川の流れの音とよく似ている。ただし、一般の聞こ



Fig.4 Collective molecular motions in liquid water. Heavy solid lines show the displacements of individual water molecules. Water molecule with large displacement is shown with deep color.

える音の周波数が1000 Hz (1秒間に1000回振動する)程度なのに対し、水の運動はその1~100億倍ほど速い、すなわち1 s間に1~100億程度の振動するほどの速度をもっている。

水分子の運動は水素結合によって強く拘束されているので、短い時間では水は乱れた水素結合ネットワーク構造をもつアモルファス固体のように見え、また長い時間スケールではさらさらと流れる液体である。しかし、中間的なピコ秒の時間スケールでは水は「固体」でも「液体」でもない、分子が水素結合でつながった「壊れやすいゲル」のようなものである。水の中の励起分子のエネルギーの緩和は、余剰エネルギーが水素結合ネットワークを伝えることにより非常に速く効率よく起こる。また、電子レンジによって水が非常に早く温まるのは、水の中に張りめぐらされたネットワークを揺り動かすためである。このように、分子レベルで見ると水は単純な液体的なものではなく、「壊れやすいゲル」に見える。

4. このような水の中の集団運動や揺らぎはいかに観測されるのか? - 新しい分光法の開発

水中の集団運動である水素結合ネットワーク構造変化ダイナミクスは、遠赤外領域に非常に幅広い($1 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)スペクトルをもっている。この領域はラマン分光法やテラヘルツ分光法などによって観測が可能である。そのスペクトルの広域的様相は理論による予測のように $1/f$ の分布 (Fig.5(b)に近い分布)であることが10年前に実験によ

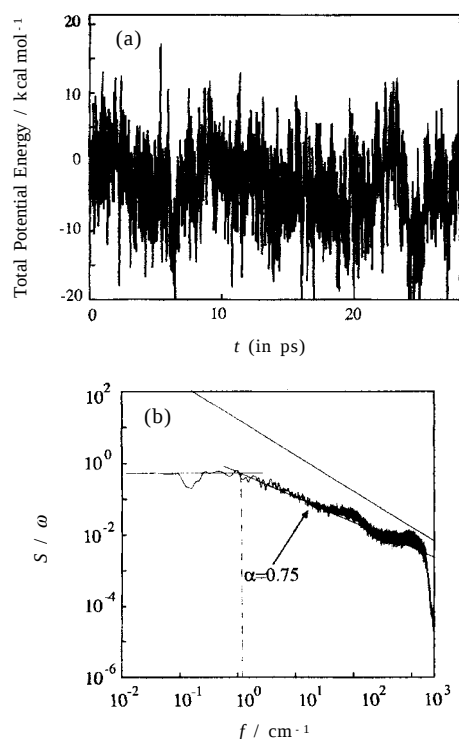


Fig.5 (a) Fluctuation of potential energy in liquid water. (b) Power spectrum of potential energy in liquid water.

り確かめられた。⁹⁾ また、時間・空間的の両方の情報を持つ中性子散乱により、水を伝える音波の分散関係等が明らかになってきている。¹⁰⁾

さらに、最近では超高速高次非線形分光法¹¹⁻¹⁶⁾すなわち多次元(時間が多次元)分光法により液体の詳細なダイナミクスの解析が提唱され、それが可能となりつつある。現在、遠赤外領域の分子間振動を解析する高次非線形分光法として、5次非線形分光の2次元ラマン分光法がある。この方法はスピンエコー法の振動分光法への適用であり、時刻0, t_1 , $t_1 + t_2$ の三つの時間で系と電場を相互作用させ、その応答を調べるというものである。この分光法はいわゆるエコータイプの分光法であるため、 $t_1 = t_2$ のエコーシグナルの解析から緩和の均一・不均一性を分離することに特に期待がもたれた。しかし、励起される低振動モードが複雑に絡みあっているため、たとえ不均一系であってもモード間の結合によりエコーシグナルが相殺され非常に弱くなり、均一・不均一性の分離は分子内振動の場合のように単純なものではないことが明らかになった。しかし、これらの高次非線形分光を用いると、運動の相関、すなわちある時刻の運動量がそれ以降の時刻の座標へ与える影響、を表す安

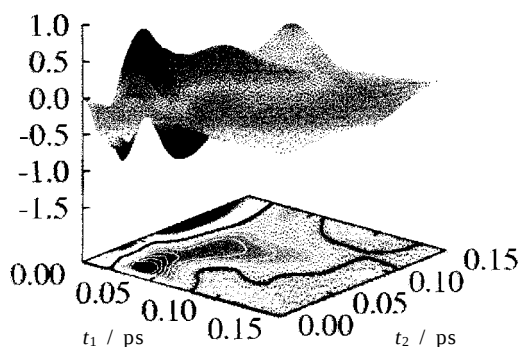


Fig.6 Two-dimensional Raman signal of liquid water (zzzzzz polarization tensor element).

定性行列を通して系の位相空間ダイナミクス (Phase-Space Dynamics) を捉えることが可能となる。多くの自由度からなる液体系の分子動力学トラジェクトリに沿って安定性行列を求めなければならない2次元ラマン分光の計算は非常に困難であったが、我々は水や二硫化炭素などの液体に対してそのスペクトルを求めることに成功した。¹³⁻¹⁵⁾ その結果、非調和ダイナミクスの寄与によりシグナルの符号の変化や遅い緩和が t_2 軸近傍に現れることが分かった。¹⁴⁾ 水の分極率は小さいために、水の2次元ラマン時間分解スペクトルは測定されておらず、現在のところ、二硫化炭素液体で測定されているだけであるが (水のシグナルはCS₂液体の約500分の1以下)、我々の計算結果 (Fig.6) はほぼ同時期に測定されたカリフォルニア大学バークレイ校のフレミング教授達の結果と良く対応している。¹⁶⁾ またシグナルの解析を進め、 t_2 軸近傍の特異な振る舞いは主に回転運動間の相関により生じていることも明らかになった。さらに、2次元ラマン分光の温度依存性を調べた結果、ポテンシャルエネルギーのBasin内 (エネルギー極小構造近傍) の運動は t_2 軸近傍に、Basin間 (極小構造間のダイナミクス) の運動は $t_1 = t_2$ の領域のシグナルに現れていることが明らかとなった。このように多次元分光のシグナルを解析することで、液体中の様々な分子運動がどのような相関をもって運動しているのか、ポテンシャルエネルギー面上の階層的な運動のシグナルへの寄与を分類することが可能であることが明らかになった。¹⁴⁾ 近年の多次元振動分光の発展はめざましく、分子内振動に対する2次元赤外分光法からはピコ秒スケールでの過渡的構造の解析が可能となりつつある。分子間ダイナミクスをプローブする2次元ラマン分光法をさらに発展させることにより、熱的な揺らぎの中で運動している分子の運動の方向性の解明、さらに生体系に応用することで「生体の機能性、選択性を生んでいる位相空間ダイナミクス」の解析が可能になると期待さ

れる。

5. 水はいかにきれいな結晶構造 (氷) に凍るのか?

水を冷凍庫に入れば簡単に氷を作ることができる。しかし、理論的には「水はどのように結晶氷に凍るのか? その分子論的機構は何か?」ということは長年の未解決の問題であり、コンピューターによるシミュレーションが始まってから40年以上のあいだ誰もその結晶化に成功した人はいなかった。^{8,17,18)}

この一見当たり前にも見える氷化の過程は、実は深い問題を内包している。Fig.2で見たように水中の水素結合ネットワークの構造は乱れたゲル構造である。温度が下がると、そのような乱れたゲル構造にとらわれアモルファス氷になると思われるが、実際には、一般的な条件下では常に結晶氷に凍る。氷と液体状態の水のエネルギーの差は小さく (氷の全相互作用の約10%にあたるエネルギー差)、また水のエネルギーを決めている水素結合は短距離力でありかつ方向性が強く、系が氷になる道筋を見つけるのは相当に難しいはずである。

水を氷点下に冷却してもすぐに結晶化が始まるわけではない。水の中に、不純物やごみが含まれていたり、水が容器に接していたりすると、それをきっかけとしてそこに氷の「種」が生まれて次第に成長し、結晶化すると考えられている。実際、われわれが日常目にする製氷過程では、必ず容器の壁面から凍る。では不純物を極限まで取り除き、容器との接触もない理想的な条件 (均一核生成過程) では水はどのように氷に転化するのだろうか。

このような理想的な条件は、コンピュータシミュレーションの得意とするところだが、これまでの均一核生成過程の計算機シミュレーションの対象は、単純液体や、溶融塩などの、きわめて結晶化しやすい物質に限られていた。¹⁹⁾

古典的核生成理論 (ある大きさの核ができるとそれが自由エネルギー的に成長できるとする理論) では、均一核生成の自由エネルギーが、液相と固相の間の化学ポテンシャル差と、表面自由エネルギーのバランスで決まると考える。しかし、単純液体の結晶化においても、均一核生成の速度は、液相と固相の2者だけで記述できるものではなく、核生成過程では、中間的な自由エネルギーを持つ準安定相が出現したり、あるいは相図上で離れた場所にある準安定臨界点の影響を受けたりすることが、単純液体の均一核生成シミュレーションの結果からわかってきた。水のようなネットワーク性液体は準安定相を多数もつので、シミュレーションで均一核生成を再現することは、実際にどんな中間状態を経て結晶化するかを知る上で重要である。なお、水の均一核生成速度は、古典的核生成理論が予測する速度よりも5桁も速いといわれているが、その原因はまだわかつ

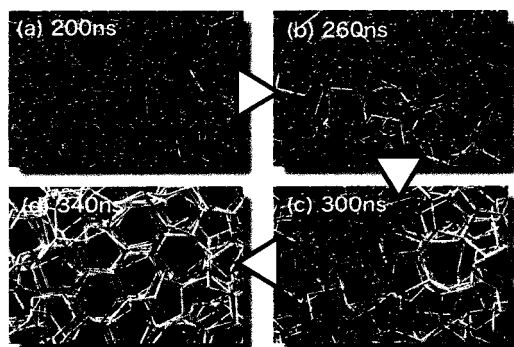


Fig.7 Snapshots along a freezing process of liquid water. Hydrogen bonds with longer lifetime are drawn with brighter color.

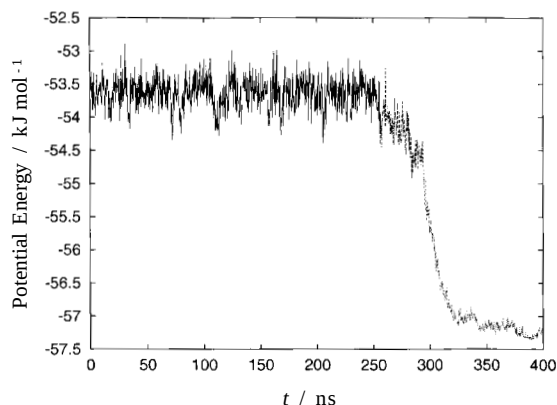


Fig.8 Fluctuation of potential energy in a homogeneous nucleation process of liquid water.

ていない。

水の均一核生成頻度は、温度が低下すると劇的に増加する。実験では、深く過冷却された水の均一核生成頻度は、温度が1 °C下がるごとに70倍にもなるとされている。²⁰⁾ また、臨界核サイズも温度を下げるほど小さくなるので、計算機の限られた能力で均一核生成を再現するためには、深く過冷却する必要がある。

我々は6年間にわたるさまざまな試行錯誤と、スーパーコンピュータを用いた長い計算の末、水の結晶化過程を初めてコンピュータシミュレーションで再現することに成功した。²¹⁾ このシミュレーションで、230 Kに過冷却された水は、250 ns (平均約400 ns) の長い待ち時間 (誘導部) の後、70 nsほどの遷移期間を経て、結晶に転ずる。(Fig.7) 遷移期間でのポテンシャルエネルギー変化 (Fig.8) を注意深く観察すると、比較的ゆっくりとポテンシャルエネルギー

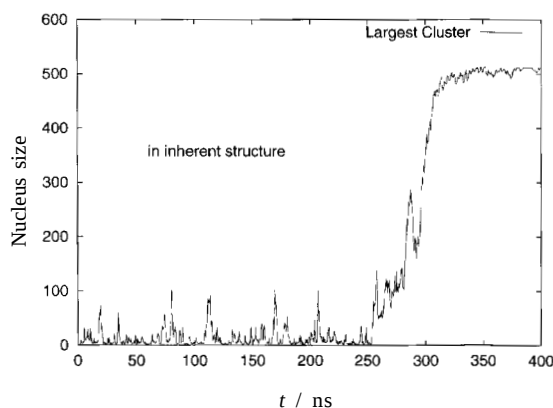


Fig.9 Number of water molecules belonging to the largest nucleus in a homogeneous nucleation process of liquid water.

ーが低下する前期と、急激にポテンシャルエネルギーが落ち込む後期に区別できる。これらの二つの時区間では、実際に異なる種類の構造変化が起こっていることがわかった。われわれは、液体と核内での、水素結合の寿命の違いに着目して、水の中で形成される核を切り出し、核内部での構造変化が前期と後期でどのように違うのかを解析した。その結果、今回の計算条件での臨界核サイズはおおよそ100分子程度であること、ごく初期の核は液体の中で浮動していること、遷移期間後期の核だけが結晶性の構造をもつことがわかった。また、臨界核が形成される以前の誘導部にも、サイズの小さな核が間欠的に系のいろいろな場所で形成されていることも観察された。(Fig.9)²¹⁾

核生成前期に形成される核の内部構造をさらに詳しく調べていくと、この核は、水と結晶氷の中間的な密度をもち、構造は液体よりも秩序化しているものの、結晶のような周期性を持たず、アモルファスに近いことが判明した。一方、後期に形成される核は明らかに結晶秩序を有していることがわかる。このことから、水の均一核生成は、アモルファス核生成→結晶氷化の2段階で進行すると考えられる。

核が大きくなると、アモルファス氷の生成と、結晶氷の形成は平行して進行する。核の中央付近に位置する結晶領域の周囲をアモルファス構造の領域が取り巻き、アモルファス構造の領域が10 ns以上の時間をかけて、ゆっくりと氷に転換してゆくのが観察された。中心の結晶領域が比較的球形に近い形状をしているのに比べ、アモルファス領域の形状は不定形で、必ずしも完全に結晶領域を包み込んでいるわけではないことから、一旦結晶核ができてしまえば、アモルファス構造を介さずに、液体から直接結晶が形成できる可能性もある。また、こうして形成される結晶は、最

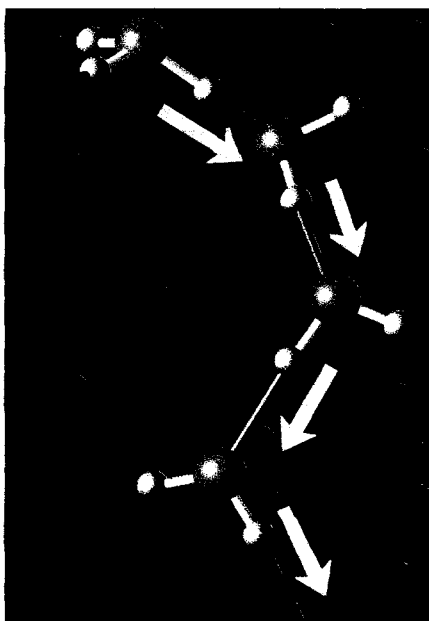


Fig.10 A proton transferring along hydrogen bond network in liquid water.

初は大量に格子欠陥を含んでいるので、欠陥のない完全な結晶が形成されるまでにはさらに数百 ns 以上の時間を要すると考えられる。核の成長速度は、必ずしも一定ではなく、試行ごとにかなり大きなばらつきがあることが認められる。初期核の形状によって速度が異なるのだと推測される。

水の中で小さな氷の種ができ、それが核となって成長し、結晶氷ができると考えられる。シミュレーションの中では、このような核は揺らぎの中で急速に生まれてくるが、その前に長い誘導時間を必要とする。この長い誘導部のなかで大きな密度揺らぎが生じ、密度が下がると核が生まれるのが氷化の機構である。前に述べたように、水は水素結合のより構造化した低密度液体状態と高密度液体状態の混合状態である。水素結合ネットワーク構造の変化にともない低密度と高密度部分は空間的に入れ替わる。このような密度の大きな揺らぎが、水が結晶の氷に凍るのに重要な働きをしている。逆にこのような密度揺らぎを抑えて凍らせることにより、水をアモルファス氷にすることができるかも知れない。

実際、水は極端な条件下ではアモルファスに凍る。たとえば、彗星の中では水はアモルファス氷として存在しているらしい。アモルファス状態には、高密度アモルファス (HDA) と低密度アモルファス (LDA) の2種類が存在する。²²⁾ 低密度アモルファスはその名の示すように低密度の構造であり、結晶氷の密度に近いアモルファスであり、一

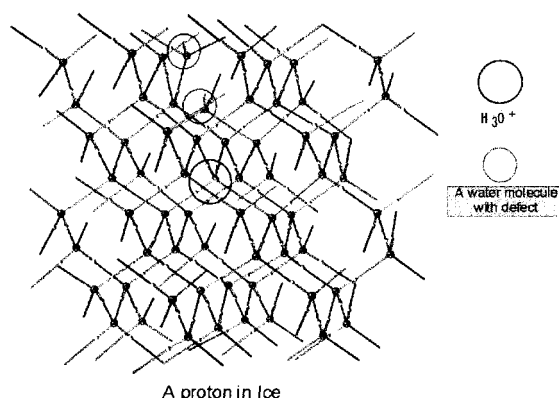


Fig.11 A proton in ice. Four water molecules surround a water molecule with the proton (H_3O^+).

方、高密度アモルファスは液体に近い水素結合状態にある。もしこのようなHDAの状態に水を凍らすのに、極端な条件ではなく一般的な方法が見つかれば、結晶氷のように水の体積を増大することのない冷凍が可能となり、生体、植物、食品等の細胞膜を壊すことなく冷凍するという、冷凍技術の革命にもつながる。現在、実際にいくつかの方法が考案され実用化されつつある。

6. 水中の基本的化学反応；プロトン移動

水の中のプロトン移動過程は酸化還元反応の基礎であり、その機構を理解することは、化学の最重要課題の一つである。また生体のエネルギーのほとんどはプロトン移動によって作られる。例えば、光反応中心の反応では光によって電子移動がおこり、それによってプロトン移動が引き起こされ、またバクテリオロドプシンにおいては光励起によってレチナール分子が回転しプロトン移動を起こす。水中のプロトン移動は、他のイオンの移動よりも1桁程度速く、また大きな分子運動が起こらない氷の中でも水中とほぼ同じ速度を示すことも面白い。これらのプロトン移動にも水が積極的に関わっている。グロータスによって移動のモデルが提唱 (Fig.10) されたのは約200年前だが、プロトン移動の分子的機構、特にその動的な様子が分かってきたのはごく最近である。

数年ほど前から、シミュレーションを用いた理論研究によって水中 (液体の水) のプロトン移動に関する機構が次第に明らかになってきている。それによれば、水中では H_3O^+ は3配位を好み、プロトンが3配位の水分子へ選択的に移動する。プロトンが移動する際、水分子のO-O間距離が短くなり、プロトンと水素結合する水分子との距離が短くなって、プロトンはスムーズに移動していく。水の中のプロ

トン移動の律速となっているのは、水素結合ネットワークの揺らぎの中でそのような3配位の水分子が作られることであることが分かってきた。つまり、水素結合ネットワーク構造の揺らぎとプロトンの作り出す強い結合力との協同により速いプロトン移動が生み出されているのである。^{23,24)}

一方、氷の中では液体の水とは異なり、そのような水素結合変化が起こりにくい、しかし氷の中でもプロトンの移動は速い。それは何故か？氷中では水分子の移動が容易でなく、したがってもともと四配位している水分子にプロトンが来て H_3O^+ となっても、その H_3O^+ は4個の水分子に囲まれている (Fig.11)。²⁵⁾ 配位している四つの水分子のうち一つの水分子と H_3O^+ の相互作用は非常に不安定である。即ち、エネルギー的には配位を形成しておらず反発している。したがってこのようなプロトンの状態は不安定であり、常に移動し易い状態になっている。実際プロトン移動のポテンシャルエネルギー面はほんの少しの山しか持たず、プロトンは非常に移動しやすい状態になっていることが明らかになった。²⁵⁾ また、プロトンの移動に伴い、この不安定な結合をする4配位目の水分子との距離、相互作用エネルギーが大きく変化している。さらに、氷ルール (Ice Rule) に基づく水素結合の方向性の相関により、このプロトン移動のポテンシャルエネルギー面が大域的にスムーズになっており、そこでは、非常に長距離の水分子からの相互作用 (H_3O^+ と水分子の相互作用は、Monopole-Dipole相互作用であり、距離 R に対して $1/R^2$ でしか減衰しない。また距離 R にある水分子の数は R^2 個ある) が重要な役割を担っていることが明らかになってきた。このような氷の中のプロトン移動の機構は、水素結合ネットワークの構造揺らぎを伴う液体の中のプロトン移動とは全く異なった機構で起きていることが明らかになってきた。²⁵⁾

また生体の中のプロトン移動でも水は重要な働きをしている。生体高分子のなかにある水分子の繋がった鎖の上をプロトンが移動していくが、²⁶⁾ その様子が分かってきたのは最近のことである。このように水分子の水素結合を介して移動するプロトン移動には多様な機構が存在している。

7. まとめ

上に述べてきたように水は非常に多面的な性質を持っている。それは水のネットワーク構造、その変化、集団運動、揺らぎ、その観測、プロトン移動、エネルギー緩和また超臨界水の高い反応性、包接水和物、アモルファス、多相な結晶氷構造等にまでおよび、単純な水分子が非常に多様な世界を作っている。従来の物理化学、カオスを含めた物理学、また環境・エネルギー問題、生体分子の活性とも関係しており、科学の非常に広い分野にわたる研究領域と関係している。さらに「水分子間の多体的な相関が構造形態、

運動、反応性と結び付いている」ことから生まれてくる水の特性を真に理解するには、新しい科学の方法論、概念を必要としている。

参考書

- 「水の構造と物性」、アイゼンバーク、カウズマン、みすず書房 (1975).
 「水とは何か」、上平 恒、ブルーバックス B-335、講談社 (1977).
 「氷の科学」、前野紀一、北海道大学図書刊行会.
 "The Physics of Ice", V. F. Peterenko, R. W. Whitworth 著, Oxford Univ. Press, Oxford (1999).

文 献

- 1) I. Ohmine and S. Saito, *Acc. Chem. Res.* **32**, 741 (1999).
- 2) I. Ohmine and H. Tanaka, *Chem. Rev.* **93**, 2545 (1993); I. Ohmine, *Feature Article in J. Phys. Chem.* **99**, 6767 (1995).
- 3) H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **87**, 6128 (1987); I. Ohmine H. Tanaka, and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **89**, 5852 (1988).
- 4) F. H. Stillinger and T. A. Weber, *J. Phys. Chem.* **87**, 2833 (1983).
- 5) H. Tanaka and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **91**, 6318 (1989); I. Ohmine and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **93**, 8138 (1990).
- 6) M. Matsumoto and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **104**, 2705 (1996).
- 7) M. Sasai, I. Ohmine, and R. Ramaswamy, *J. Chem. Phys.* **96**, 3045 (1992).
- 8) A. Baba, J. Tanaka, S. Saito, M. Matsumoto, and I. Ohmine, *J. Mol. Liquids* **77**, 95 (1998).
- 9) G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi W.-H. Yang Y. C. Chu, and B. Monosmith, *J. Phys. Chem.* **93**, 2909 (1989).
- 10) S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **102**, 3566 (1995).
- 11) Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- 12) K. Tominaga and K. Yoshihara, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3061 (1994).
- 13) S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **108**, 240 (1998).
- 14) S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **119**, 9073 (2003).
- 15) S. Saito and I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207401-1 (2002).

水の多様性；ダイナミックスと反応性

- 16) L. Kaufman, J. Heo, L. D. Ziegler, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207402-1 (2002).
- 17) L. A. Baéz and P. Clancy, *J. Chem. Phys.* **103**, 9744 (1995).
- 18) I. M. Svischev and P. G. Kusalik, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 975 (1994).
- 19) P. R. ten Wolde and D. Frenkel, *Science* **277**, 1975 (1997).
- 20) H. R. Pruppacher, *J. Atmos. Sci.* **52**, 1924 (1995).
- 21) M. Matsumoto, S. Saito, and I. Ohmine, *Nature* **416**, 409 (2002). (水が凍る過程のムービーは URL <http://www.chem.nagoya-u.ac.jp/~og/freezing/> で公開している).
- 22) O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164 (1998).
- 23) A. Staib, D. Borgis, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **102**, 2487 (1995); M. Tuckerman, K. Laaonon M. Sprik, and M. Parrinell, *J. Chem. Phys.* **103**, 150 (1995); J. Lobaugh and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **104**, 2056 (1996).
- 24) C. Kobayashi K. Iwahashi, S. Saito, and I. Ohmine *J. Chem. Phys.* **105**, 6358 (1996).
- 25) C. Kobayashi, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **113**, 9090-9100 (2000); C. Kobayashi, S. Saito, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **115**, 4742 (2001).
- 26) S. Hayashi and I. Ohmine, *J. Chem. Phys. B* **104**, 10678 (2000)

如何にして結晶に凍るのか？) について, また 水や氷中のプロトン移動の機構について, の最近の研究について述べる。

齊藤真司 Shinji Saito
名古屋大学大学院理学研究科, Chemistry Dept., Nagoya Univ., TEL. 052-789-3656, FAX. 052-789-3551, e-mail: shinji@chem.nagoya-u.ac.jp
研究テーマ：液体の多次元分光, ダイナミックスおよび溶液内化学反応の理論研究
趣味：映画鑑賞

松本正和 Masakazu Matsumoto
名古屋大学物質科学国際研究センター, Research Center for Materials Science, Nagoya Univ., TEL. 052-789-3656, FAX. 052-789-3551, e-mail: matto@chem.nagoya-u.ac.jp
研究テーマ：結晶化ダイナミックスの理論研究
趣味：自転車, ソフトウェア制作

大峰 巖 Iwao Ohmine
名古屋大学大学院理学研究科, Chemistry Dept., Nagoya Univ., TEL./FAX. 052-789-2481, e-mail: ohmine@aqua.chem.nagoya-u.ac.jp
研究テーマ：水の多様性の発現機構, 溶液のダイナミックスと反応, 生体高分子の反応と機能, 光励起分子の反応ダイナミックス, などに関する理論化学研究
趣味：音楽鑑賞, 読書

要 旨

最も一般的な液体であり多くの物理科学的な多様性を示す。その多様性の発現機構の源である水素結合のネットワークの構造変化とそれが引き起す化学反応の機構を探る。そのような「水の多様な特性の発現機構」に関係する次の三つの課題； 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と, またネットワーク構造変化に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について, 水の氷化の分子論的機構 (水は