

令和元年6月6日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05658

研究課題名(和文)水のキラリティの理論研究

研究課題名(英文)Theoretical Study on the chiral order in liquid water

研究代表者

松本 正和 (MATSUMOTO, Masakazu)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授

研究者番号：10283459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：常温の水、過冷却水と、いくつかの種類の水の構造を分子レベルで識別する新たなオーダーパラメータを提案した。これを用い、過冷却水が秩序化して氷に変化する過程を可視化できるようになった。高圧下で分子動力学シミュレーションを実施し、少なくとも2種類の新たな氷の結晶が自発的に形成されることを発見し、その構造を同定するための手法を開発した。負圧における氷の相図はこれまでも提案がなされてきたが、我々はそれに関しより深い考察を行うとともに、前例のない数の結晶構造を調査し、より現実的な負圧の相図を提案した。シミュレーションのために、あらゆる氷の結晶構造を容易に作成するソフトウェアを作成し無償公開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽系には極低温・真空から超高温高圧までさまざまな環境の水が存在し、天体の物理的性質に大きな影響を与えている。我々のこの3年間の研究では、非常に幅広い温度・圧力範囲での氷の性質を理論的に予測し、これまでの未解決問題をいくつも解決に導いた。また、シミュレーションや解析を助けるさまざまなソフトウェアや解析指標を提案し、この研究分野の研究の発展に寄与した。

研究成果の概要(英文)：A new order parameter is proposed to distinguish the structures of water at room temperature, supercooled water and several types of ice at the molecular level. Using this technique, the process of ordering supercooled water into ice can be visualized. Molecular dynamics simulations were performed under high pressure to discover that at least two new ice crystals are spontaneously formed and to develop a method to identify their structures. The phase diagram of ice at negative pressure has been proposed, but we have made a deeper consideration of it, investigated an unprecedented number of crystal structures, and proposed a more realistic phase diagram of negative pressure. For the simulation, software for easily making crystal structure of all ice was made and was opened to public free of charge.

研究分野：理論物理化学

キーワード：水 構造 シミュレーション 分子動力学 氷 相図 キラリティ 極限環境の水

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水のように、固相のほうが密度が低い、異常液体と呼ばれる物質は、水以外にもガリウムやビスマスなどいくつか知られているが、水のように、液体の温度領域で膨張がはじまる物質は極めて稀である。水は、4°C以下で膨張をはじめが、この膨張は0°Cを下回る過冷却域でも続き、外挿すると100°Cの湯よりも低密度となりうるということがわかっている。このような液体の異常な膨張の原因は、深く過冷却するにつれ、水の構造がLDA(低密度アモルファス氷)と呼ばれる構造に近付くためであるという説が有力である。[Poole et al, Nature (1992)]この説によれば、過冷却水には低密度水と高密度水と呼ばれる2種の準安定液相が存在し、前者は後者よりも低密度、低エネルギー、低エントロピーであり、2者の間の準安定臨界現象が、常温の水のさまざまな異常な性質を生みだしている。一方、LimmerらはLDAは結晶氷の粗粒にすぎないと主張している。[Limmer et al., JCP (2011)]また、Russoらによれば、過冷却された水には氷0と呼ばれる準安定な氷の構造が生じ、これが氷Ihの核生成における界面自由エネルギーを下げる役割を果たしているという。[Russo et al., Nature (2014)]これらの主張に共通するのは、具体的な構造を網羅的に調べることなく、いくつかのあらかじめ想定した局所構造や構造指標を使って、間接的証拠から過冷却水の構造を論じていることである。実験的には深い過冷却状態にアプローチすることは難しく、またアモルファス状態の構造は観測が困難であることが、この論争の決着を遅らせている。

これに対し、我々は水素結合ネットワークの特徴に注目し、低温での水のネットワーク構造をグラフマッチング手法により網羅的に分類する方法を開発してきた。[Matsumoto et al, JCP (2007)]この手法は、水素結合ネットワークを8~20分子程度のフラグメントに一意的に分割し、フラグメントの出現頻度を調べることで、既知および未知のいかなる結晶構造および局所安定構造の出現をも捉えることが可能である。これにより我々は、過冷却水に安定相や準安定相の氷の粗粒があるという説を否定し、これまで知られていなかったキラルな秩序構造があることを発見した。[Matsumoto et al., PRL (2015)]なお、低圧で生じる既知のいかなる氷結晶にも、キラルな局所秩序構造はない。

この秩序構造は4族元素のアモルファスでの存在が予言されていた[Mosseri et al., PRB(1995)]ものの、理論的な検討の結果、出現頻度がそれほど大きくないということでその後長く顧みられなかった。我々はその秩序構造の定義を拡張し、過冷却水がキラルなナノドメインの集合体であること、そしてそのサイズが冷却につれて単調に増加し、氷の成長とは明確に区別できることを示した。[Matsumoto et al., PRL (2015)]

一方、細胞内などの狭い空間に閉じ込められた水では、界面に構造水と呼ばれる秩序化した水があるという説は古くから存在する。構造水もまた氷のような性質(低密度、低移動度、低エントロピー、低エネルギー)を持つと考えられているが、界面で結晶氷の構造が発見されることはなく、構造水の实体はこれまで不明だった。

我々が発見した過冷却水の秩序構造は、氷の構造と違い、融点よりも高温の水の中にも少量な

がら存在する。この構造は平均よりは安定な構造なので、界面や生体分子表面のような外場により出現頻度が高まる可能性はある。

また、この秩序構造にはキラリティがあることも大きな注目点である。キラリティが構造検出の手掛りになるのみならず、同じキラリティを持つ構造の間では平均的な引力が、異なるキラリティを持つ構造の間では斥力が働くはずで、生体分子がその表面にキラリティの異なる構造水を形成すれば、生体分子間には水を介した選択的な相互作用が生じることになる。

2．研究の目的

(1) 生体分子表面の構造水をグラフマッチングにより分類し、構造水と過冷却水が同じものであるかどうか、構造水にもキラルなドメイン構造があるかどうかを調べる。(2) 様々な生体分子に対して構造水の局所構造を調べ、構造化やキラリティを増進させるような、生体分子の表面構造の特徴をグラフマッチングにより割り出す。(3) キラルなドメインの間に働く平均的相互作用を統計力学的手法により求める。(4) 実験家のアドバイスのもとに、キラルな秩序構造を実験的に観測する方法を理論的に検討する。

3．研究の方法

水分子モデルが物性を再現するかどうかの検定を行う。信頼できる水分子モデルを用いて分子動力学シミュレーションを実施する。さまざまな熱力学的条件の下で、液体中に形成される秩序構造を見つけるための指標や手法を開発し、分子動力学シミュレーションの結果に適用して、秩序形成の機構を調べる。

4．研究成果

- (1) 生体分子近傍で実際に水が構造化するかどうかを調査したが、明確な構造を見出すことはできなかった。水が生体分子間相互作用に及ぼす影響は限定的で、極めて近距離に限られると思われる。この点についてはひきつづき調査する。(論文 2)
- (2) 常温の水、過冷却水と、いくつかの種類の水の構造を分子レベルで識別する新たなオーダーパラメータを提案した。この指標は過冷却水に内在するキラル構造も識別できる。これを用い、過冷却水が秩序化して氷に変化する過程を可視化できるようになった。(論文 1)
- (3) 高圧下で分子動力学シミュレーションを実施し、少なくとも2種類の新たな氷の結晶が自発的に形成されることを発見し、その構造を同定するための手法を開発した。そのうち1つは、これまでシミュレーションで自発的に生じた結晶構造としては最大の単位胞を持つ、極めて複雑な結晶である。これらは現実には準安定相と考えられる。(論文 4,6)
- (4) 負圧における氷の相図はこれまでに提案がなされてきたが、我々はそれに関しより深い

考察を行うとともに、前例のない数の結晶構造を調査し、より現実的な負圧の相図を提案した。(論文 3,5)

- (5) 様々な氷の結晶形のうち、氷 II だけが水素無秩序相を持たない理由を理論的に明らかにした。(論文 8)
- (6) シミュレーションのために、あらゆる氷の結晶構造を容易に作成するソフトウェア GenIce を作成し無償公開した。(論文 7)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件) (本課題に関連するものを抜粋)

1. Masakazu Matsumoto, Takuma Yagasaki, and Hideki Tanaka; A Bayesian Approach for Identification of Ice Ih, ice Ic, High Density and Low Density Liquid Water with a Torsional Order Parameter; To be published in J.Chem. Phys. (2019).(査読有)
2. Kenji Mochizuki and Masakazu Matsumoto; Collective Transformation of Water between Hyperactive Antifreeze Proteins: RiAFPs; Crystals 2019, 9(4), 188. (査読有)
3. Takahiro Matsui, Takuma Yagasaki, Masakazu Matsumoto, and Hideki Tanaka; Phase diagram of ice polymorphs under negative pressure considering the limits of mechanical stability; J. Chem. Phys. 150, 041102 (2019). (査読有)
4. Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H.; Phase Diagrams of TIP4P/2005, SPC/E, and TIP5P Water at High Pressure; J. Phys. Chem. B 122, 7718-7725 (2018). (査読有)
5. Matsui, T., Hirata, M., Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H.; Communication: Hypothetical ultralow-density ice polymorphs.; J. Chem. Phys. 147, 091101 (2017). (査読有)
6. Hirata, M., Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H.; Phase diagram of TIP4P/2005 water at high pressure.; Langmuir 33 (42), pp 11561–11569 (2017). (論文誌表紙、特集記事、Editor’s choice of the year に選出) (査読有)
7. Matsumoto, M., Yagasaki, T. & Tanaka, H.; GenIce: Hydrogen-Disordered Ice Generator.; J. Comput. Chem. 39, 61-64 (2017). (論文誌表紙、高引用数論文) (査読有)
8. Nakamura, T., Matsumoto, M., Yagasaki, T. & Tanaka, H.; Thermodynamic Stability of Ice II and Its Hydrogen-Disordered Counterpart: Role of Zero-Point Energy.; J. Phys. Chem. B, 2016, 120 (8), pp 1843–1848. (査読有)
9. Yagasaki, T., Matsumoto, M. & Tanaka, H.; Anomalous thermodynamic properties of ice XVI and metastable hydrates.; Phys. Rev. B 93, 054118 (2016). (査読有)

[学会発表] (計 9 件) (依頼講演・招待講演のみ抜粋)

1. 2018-10-26, 松本 正和, An Interesting Twist in Liquid Water (Invited), The 8th SFG Symposium, 埼玉県大宮市(JA 共済).
2. 2018-3-27, 山田研究会「自然科学の数学的原理」, 松本正和, 「ネットワークとしての水」, 京都市左京区(京都大学「吉田泉殿」)
3. 2018-3-23, 第73回日本物理学会年次大会シンポジウム「不均一なゆらぎとその周辺の科学: Nishikawa Line から第二臨界点まで」, 松本正和, 「過冷却水の秩序」, 千葉県野田市(東京理科大)(依頼講演)
4. 2017-12-11, 極限コヒーレント光科学セミナー, 松本正和, 「水と氷のネットワーク構造と物性」, 千葉県柏市(東大物性研)(依頼講演)
5. 2017-12-1, 研究集会「離散幾何解析とその周辺」, 松本正和, 「水の水素結合ネットワークの構造と機能」, 東京都港区芝浦(CIC 東京)(依頼講演)
6. 2017-7-18, 分子研研究会「不均一なゆらぎとその周辺の科学: Nishikawa Line から第二臨界点まで」, 松本正和, 「過冷却水の秩序」, 愛知県岡崎市(岡崎コンファレンスセンター)(依頼講演)
7. 2017-3-16, ポスト「京」, 「基礎科学の挑戦」第2回サブ課題C「地球惑星深部物質の構造と物性」会議, 松本正和, 「Network としての水」, 大阪市北区(阪大中之島センター)(依頼講演)
8. 2017-2-11, スパコンを知る集い in 岡山 ~ 「京」からポスト「京」へ~, 松本 正和, "スパコンで水を研究する ~シミュレーションによる水・氷・ハイドレートの科学~", 岡山市(岡山コンベンションセンター)
9. 2016-5-18, 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 技術交流会, 松本正和, 「解析によるゲスト物質候補検討」, 東京都

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

氷の結晶構造を生成するソフトウェアのソースコード提供

<https://github.com/vitroid/GenIce>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。