



名古屋大学
NAGOYA UNIVERSITY

配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2024 年 8 月 19 日

報道機関 各位

ナノ領域に閉じ込められた水の構造は 界面で見られる水の構造と同一であることを解明

【本研究のポイント】

- ・非常に薄い領域に閉じ込められた水の構造は、閉じ込めの効果よりも界面との接触の効果で説明できることを解明。
- ・第一原理分子動力学法、機械学習分子動力学法の組み合わせによって、記述の難しい複合界面の和周波発生(SFG)分光スペクトル^{注1)}を計算。

【研究概要】

名古屋大学大学院工学研究科の大戸 達彦 准教授らの研究グループは、マックスプランクポリマー研究所(ドイツ)、廈門大学(中国)、東南大学(中国)との共同研究で、ナノメートルレベルの空間に閉じ込められた水の構造を和周波発生分光スペクトルの理論シミュレーションと計測を通じて明らかにしました。

ナノスケールの領域に閉じ込められた水は、通常の状態にある水とは大きく異なる物性を示すことが発見されてきましたが、その性質がどのような特異な水素結合ネットワークに起因するのかは未解明でした。グラフェンとフッ化カルシウム(CaF_2)に挟まれた水に対して和周波発生振動分光スペクトルの測定と理論シミュレーションを行うことで、閉じ込められた水の構造はそれぞれの界面の効果の足し合わせで決まっていることが明らかになりました。

従来考えられていた厚みよりも非常に薄い 8 Å (オングストローム)程度までは界面接触効果が水の構造に与える影響が支配的であることを明らかにしたことで、ナノ構造を活用した新規材料設計への本知見の活用が期待されます。

本研究成果は、2025 年 8 月 7 日付で学術誌『Nature Communications』に掲載されました。

【研究背景と内容】

数ナノメートルの領域に閉じ込められた水の特性が近年注目されています。2 nm ~ 10 nm の領域に閉じ込められた水は、通常の水に比べて誘電率が異常に低く、異なる相図を示すことが示唆されています。また、分子の拡散が遅いに関わらず、イオンの輸送が高速になることも発見されています。このような特異的な効果は、閉じ込められた水に特徴的な水素結合ネットワークに起因すると考えられてきましたが、その水素結合ネットワークを直接観測した実験研究はありませんでした。

本研究では、図1に示したような表面を選択的に検出できる和周波発生(SFG)分光スペクトルの測定と、機械学習を利用した高精度分子動力学シミュレーション^{注2)}を組み合わせることにより、閉じ込めによる水素結合ネットワークへの影響を評価しました。界面SFG 分光を用いることで、閉じ込められた水の構造と、通常の水の界面の構造を直接比較することが可能になります。

我々はサンプルとして CaF_2 とグラフェンの間にナノメートルスケールで閉じ込められた水を観測しました。そのサンプルのSFG スペクトルは、1. 閉じ込められた水の構造、2. CaF_2 と接触した水の構造、3. グラフェンと接触した水の構造を反映したものと期待されます。2. と3. についての SFG スペクトルは CaF_2 やグラフェンと接触した、閉じ込められていない通常の水の SFG 測定から得られるので、閉じ込められた水の SFG スペクトルと閉じ込められていない水の SFG スペクトルを比較することで、1. 閉じ込められた水の構造の影響を見積もることができます。

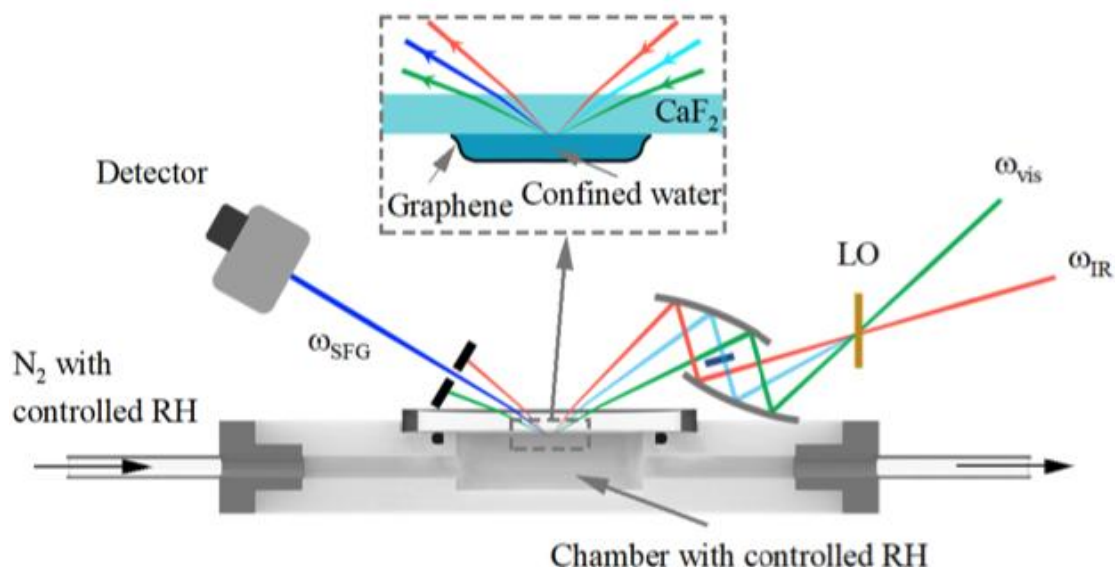


図1 フッ化カルシウム(CaF_2)とグラフェンの間に閉じ込められた水(confined water)に対するSFG 分光測定の模式図。赤外線と可視光線をサンプルに照射することで発生する和周波光を検出する。局発振器(Local Oscillator)で生み出された和周波光との干渉を測定することで、SFG 応答の虚部を直接計測することが可能である(ヘテロダイン検出)。相対湿度(RH)を制御することで、閉じ込められた水の厚さをコントロールする。閉じ込められた水の厚さは原子間力顕微鏡を用いて測定した。

しかし、閉じ込められていない水の SFG スペクトルと閉じ込められた水の SFG スペクトルを直接比較する際には、さまざまな仮定が必要になります。これは光が閉じ込められた水と閉じ込められていない水で同じように屈折するのか定かではないからです。実験結果を厳密に検証するためには、SFG スペクトルを計算する分子動力学シミュレーションが非常に有用です。何も仮定を入れる必要のないシミュレーションで実験と同じ結論を得られれば、実験で用いた仮定が問題ないことを理解できます。

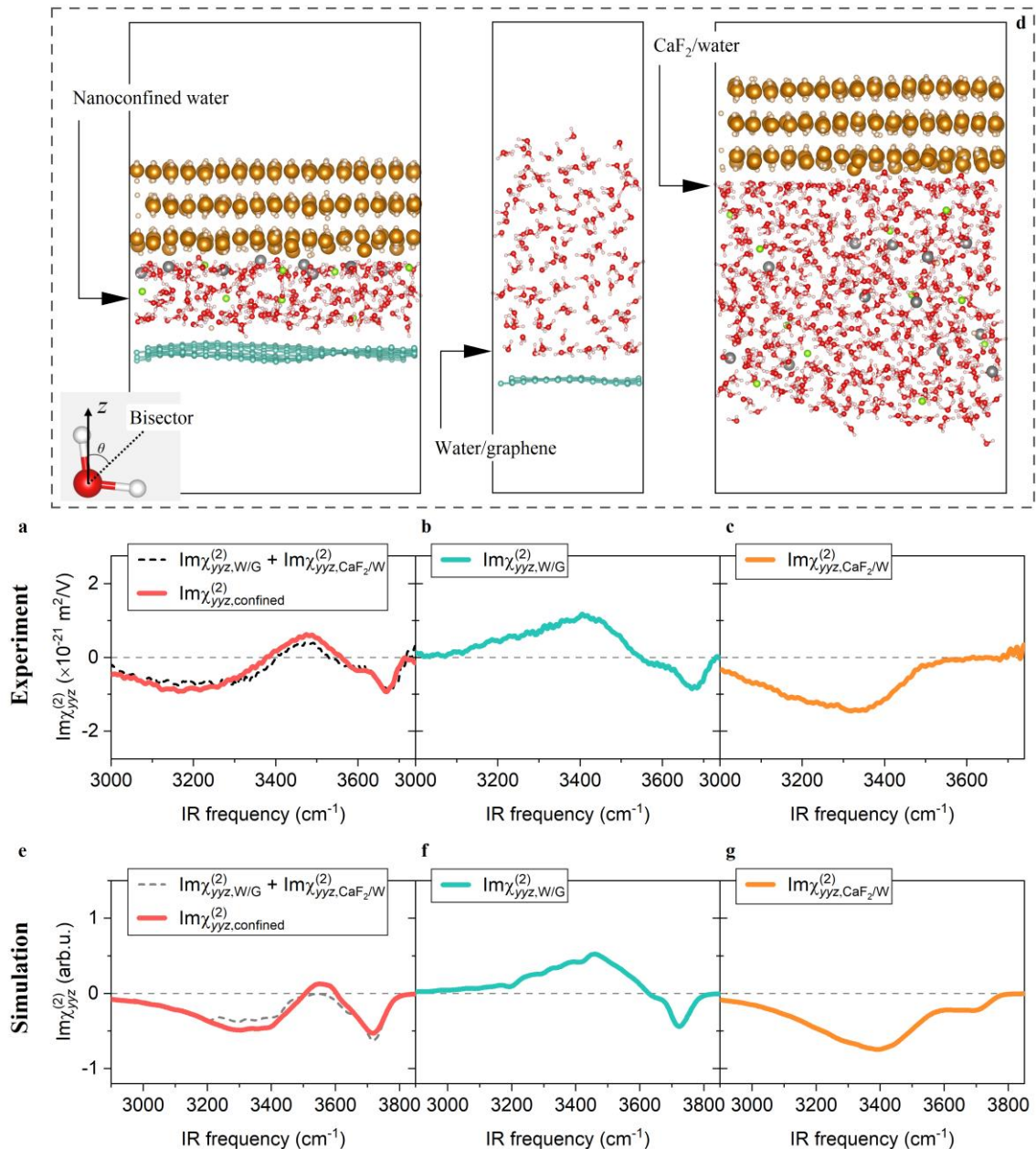


図2 閉じ込められた水(左)、水/グラフェン界面(中央)、 $\text{CaF}_2/\text{水}$ 界面(右)の SFG スペクトル。a,b,c は実験で測定されたスペクトル、d は機械学習分子動力学法のスナップショット、e,f,g がシミュレーションしたスペクトル。閉じ込められた水のスペクトルについては、水/グラフェン界面と $\text{CaF}_2/\text{水}$ 界面のスペクトルを足したものの(点線)との比較を行っている。

CaF₂、水、その界面をすべて記述可能な古典力場^{注3)}は存在しないため、第一原理分子動力学シミュレーション^{注4)}に加え、DeepPot-SE というニューラルネットワーク型機械学習ポテンシャルを用いた機械学習分子動力学シミュレーション^{注5)}を行いました。まずは第一原理分子動力学シミュレーションのトラジェクトリ(各時間における原子の位置、力、系の全エネルギー)を学習させて初期機械学習ポテンシャルを構築しました。次に、シミュレーションセルのサイズを拡大して機械学習ポテンシャルによる分子動力学シミュレーションを行いました。そのスナップショットに対して第一原理計算を行い、誤差が大きければ訓練データに順次追加することで機械学習ポテンシャルの精度を向上させました(コンカレントラーニングと呼ばれる手続き)。完成した機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションから図2のように SFG スペクトルを計算し実験と比較しました。水の厚みは、実験・シミュレーションともに8 Å程度となっています。

図2にあるように、測定とシミュレーションのスペクトルは良い一致を示しています。閉じ込められた水の SFG スペクトルは、①3200 cm⁻¹ 近辺の負のピーク、②3460 cm⁻¹ 近辺の正のピーク、③3670 cm⁻¹ の正のピークからなり、別途測定・シミュレーションした水/グラフェン、CaF₂/水のスペクトルを足し合わせたものとよく一致しています。つまり、閉じ込めの影響で特殊な水素結合ネットワークが生まれているわけではなく、2つの界面の寄与によって閉じ込められた水の SFG スペクトルが説明できることが分かります。実際、得られたスペクトルの比較から、①は CaF₂ 表面付近に存在する水素結合の強い水、②はグラフェン付近に存在する水、③はグラフェンの方向に向いた(水素結合する相手となる水分子のいない)OH 基に由来するピークであることが分かります。

【成果の意義】

閉じ込められた水の水素結合ネットワークは、閉じ込められる空間そのものよりも、固体基板など、空間を形成する界面によって支配されることが明らかになったことで、固体基板の材質によって閉じ込められた水の物性を制御できる可能性が示唆されました。つまり、水を閉じ込める空間が同じであっても、材質を変えることで異なる化学反応性やイオン輸送特性を発揮させることが可能であることを意味しています。

また、そのような閉じ込められた水の水素結合ネットワークを計測し、シミュレーションする手法が開発されたことも今後の研究に重要な意味を持ちます。これらの知見は、閉じ込め条件での水化学や溶媒科学の研究に活用されることが期待されます。

【用語説明】

注 1)和周波発生(SFG)分光スペクトル:

赤外線と可視光線を混合することで、非線形光学応答により和周波を持つ光が生成される。この和周波光は中心対称性を持つ媒体からは発生しないため、対称性の破れた界面の分子振動を検出することができる。さらにヘテロダイン検出を行うことで SFG 応答の虚部を直接測定すると、スペクトルの符号が双極子モーメントの向きに対応することから、界面の分子の配向も知ることができる。

注 2)分子動力学シミュレーション:

原子核に関するニュートンの運動方程式を小さな時間刻みで逐次的に解くことにより、原子・分子の運動の軌跡を予測する計算手法。

注 3)古典力場:

経験的な式とパラメータを用いて表現された原子間ポテンシャルで、分子動力学シミュレーションに用いる。計算コストは小さいものの、通常は均質な系の実験結果を再現するように式とパラメータが決められるため、界面を記述可能な古典力場は存在しないか、構築するのに多大な労力を要する。

注 4)第一原理分子動力学法:

経験的パラメータを用いずに物理量を計算する第一原理計算によって原子核に働く力を求める分子動力学シミュレーション手法。古典力場のない系に対しても分子動力学シミュレーションを行うことができるが、計算コストが高く、原子数の多い系に対して長時間のシミュレーションを行うことはできない。

注 5)機械学習分子動力学法:

第一原理分子動力学法によって得られた力とエネルギーを再現する機械学習ポテンシャルを用いて行う分子動力学シミュレーション。あらかじめ第一原理計算の結果を学習させた機械学習ポテンシャルを構築する必要があるが、一旦精度のよい機械学習ポテンシャルが得られれば、第一原理計算の一万倍にもなる速度で計算を行うことができる。

【論文情報】

雑誌名:Nature Communications

論文タイトル:Interfaces Govern Structure of Angstrom-scale Confined Water(オングスロームレベルで閉じ込められた水の構造は界面が決定する)

著者:Yongkang Wang, Fujie Tang, Xiaoqing Yu, Kuo-Yang Chiang, Chun-Chieh Yu, Tatsuhiko Ohto, Yunfei Chen, Yuki Nagata, Mischa Bonn (下線は本学関係者)

DOI: 10.1038/s41467-025-62625-w

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-025-62625-w>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

