



岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和 6 年 1 月 11 日

岡 山 大 学

相容れないと考えられていた「氷の規則」と「最密充填構造」を同時に満たす“未知の氷”がナノチューブ内では存在することを予測！
～身近な水の知られざる姿を発見～

◆発表のポイント

- ・氷には結晶構造の異なる数多くの種類がありますが、最密充填構造（分子が最大限密に詰まった構造）をもつ氷は見つかっていませんでした。
- ・ところが、円筒状のナノチューブ内では、最密充填構造をもつ新しいタイプの氷が分子シミュレーションにより見出されました。
- ・ナノチューブ内の最密充填氷には 2 つのタイプがあることが分かりました。一つは完璧な水素結合ネットワークをもつ水素秩序氷、もう一つはランダムな分子配向をもつプラスチック氷です。

岡山大学異分野基礎科学研究所の甲賀研一郎教授（理論物理化学）、浙江大学（中国）の望月建爾教授、岡山大学大学院自然科学研究科博士後期課程の足立優司大学院生（当時）の研究グループは、これまで知られていなかった最密充填構造の氷がナノチューブ内では存在できることを分子シミュレーションにより明らかにしました。

水という身近な物質には 18 種類もの氷（分子性結晶相）があることが確認されています。しかし、いずれの結晶構造も最密充填構造ではありません。最密充填構造とは、箱に球（例えばテニスボール）が最も密に詰め込まれたときの球の配列です。金、銀、銅など多くの固体での原子配列は最密充填構造ですが、水は高圧条件下でも最密充填構造にはなりません。その理由は、水分子は近接する 4 分子との間で丁度 4 本の水素結合を形成すること（「氷の規則」）を優先するからだと理解されてきました。ところが、本研究で初めて、円筒状のナノチューブ内にある水は高圧条件下で自発的に最密充填構造をもつ結晶に変化することが示されました。圧力・温度・チューブ直径を変えることにより、螺旋状あるいは直線状に分子が並ぶ様々な最密充填構造の結晶相が現れます。

特に注目すべき点は、ナノチューブ内では「氷の規則」と「最密充填」の 2 つの相容れないと思われていた条件を同時に満たす氷（水素秩序氷）が存在することです。加えて、結晶中の個々の水分子が回転しつづけ、ランダムな分子配向をもつプラスチック氷の存在も明らかになりました。この研究成果は米国化学会 *ACS Nano* に 2023 年 12 月 18 日付で掲載されました。



PRESS RELEASE

◆研究者からのひとこと

身近なはずの水や氷の性質には意外に未解明な部分が多く残されています。そのため、最先端実験と理論的研究が世界中で活発に行われています。今回私たちの研究グループは、分子動力学シミュレーションと呼ばれる手法を用いて、ナノ空間内部の水が新しいタイプの氷に変化することを見出しました。今後、ナノチューブ内の最密充填氷が実験により確認されることを期待します。



甲賀教授

■発表内容

<現状>

水分子 H_2O からなる固体、すなわち氷には温度・圧力に応じて 18 種類もの分子性結晶相（冷凍庫で作る氷はこのうちの一つ）があることが確認されています。また、ナノメートル程度の薄膜状の二次元氷、ナノチューブ内部の一次元氷などの存在も知られています。多様な氷に共通することは、水分子が近接する水分子と丁度 4 本の水素結合を形成することです。これを「氷の規則」といいます。すなわち、温度・圧力・ナノ空間次元に応じて、水は結晶構造・密度の異なる多様な氷に変化しますが、 H_2O という分子構造が安定である限り、決して氷の規則を破ることはありません。氷に共通するもう一つの特徴は、「どの結晶構造も最密充填構造ではない」ということです。最密充填構造とは球を空間に最も密に詰め込むときの配列のことを指し、金、銀、銅を始めとする多くの固体は最密充填構造をとります。しかし、これまでのところ、氷の規則を満たし、なおかつ最密充填構造をとる氷は未知でした。

<研究成果の内容>

甲賀教授の研究グループは、分子動力学シミュレーションにより、ナノチューブ内部の水の挙動を広範な温度・圧力領域で調べ、高圧条件下で最密充填構造をもつ結晶氷を複数見出しました。また、水分子の水素結合状態、分子回転運動を解析することにより、最密充填氷には 2 つのタイプがあることが分かりました。一つは、氷の規則を満たし、水素原子配置に規則性のある氷、水素秩序氷です（図）。氷の規則を満たし、なおかつ最密充填構造をもつ氷は、これまでバルク氷でもナノ空間内氷でも未知でした。もう一つは、水分子が安定な水素結合を形成せず、回転し続けた状態にある氷です。一般に結晶中の分子の回転運動が止まらない固体のことをプラスチック固体といい、今回シミュレーションにより得られたこのタイプの氷はプラスチック氷です。プラスチック氷は実験により確認されていませんが、バルク氷の分子動力学シミュレーション研究によってその存在が予測されています。本研究ではナノ空間内部のプラスチック氷の存在を示すことができました。また、同じ最密充填構造をもつ水素秩序氷とプラスチック氷は一对で存在することが分かりました。同じ圧力条件下では低温側に水素秩序氷、高温側にプラスチック氷が安定に存在します。バルク固体の最密充填構造は 2 種類（六方最密構造と面心立方格子構造）だけですが、ナノチューブ内の最密充



PRESS RELEASE

填構造は多様であり、大別すれば螺旋または直線型の構造をとります。

本研究成果は次の2点に集約できます。1点目は、ナノチューブ内では「氷の規則」と「最密充填」の二つの相容れないと思われていた条件を同時に満たすタイプの氷が存在することが示された点。2点目は、ナノチューブ内でプラスチック氷が存在することが示された点です。今後、実験による最密充填氷の確認が期待されます。

<社会的な意義>

水という身近な物質の物性には未解明な領域がまだ多く残されており、今回の研究成果はナノ空間内における高圧条件下の水の物性の一部を解明したものです。我々が目にする水は穏やかな条件のもとにある水ですが、鉱物の結晶構造中の水、地球内部の水、そして惑星や衛星の主要成分である水は極端条件下にあります。本研究は、このような極端条件下にある水の物性を解明することに寄与する基礎研究であるといえます。

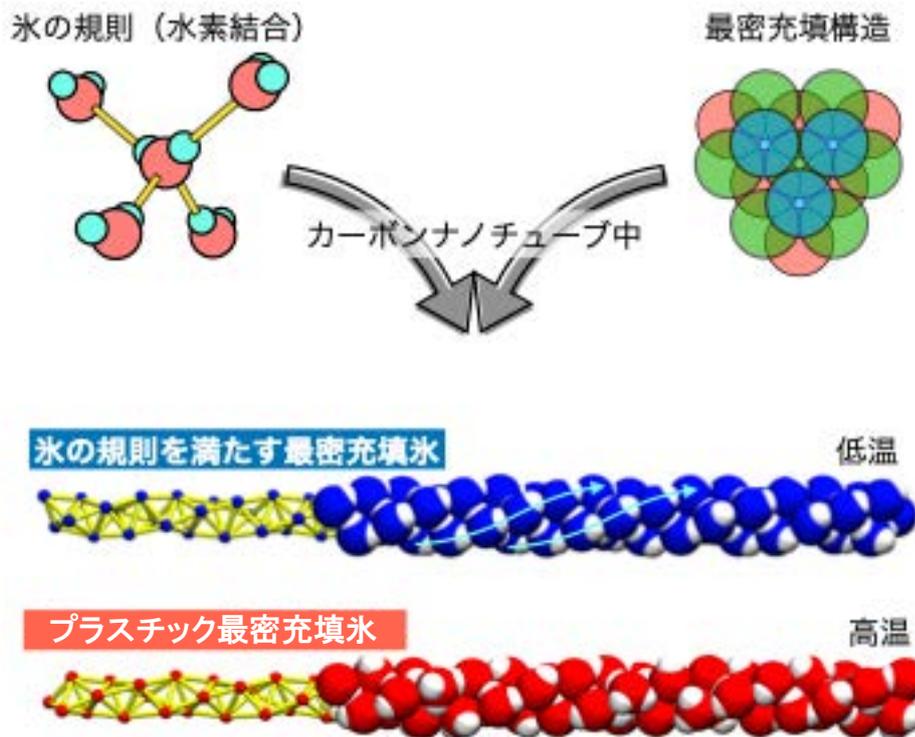


図 ナノチューブ内の最密充填氷の水分子の配列（螺旋型の最密充填構造の一例。ナノチューブは描かれていない）。氷の規則（左上）を満たす水素秩序氷（中段）および氷の規則を満たさず、水分子が回転運動を行うプラスチック氷（下段）が存在する。

■論文情報

論文名：Close-Packed Ices in Nanopores

掲載紙：ACS Nano

著者：Kenji Mochizuki, Yuji Adachi, and Kenichiro Koga

DOI：10.1021/acsnano.3c07084



PRESS RELEASE

U R L : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.3c07084>

■研究資金

本研究は科学研究費（18KK0151, 20H02696）の支援を受けて実施しました。また、本研究は岡山大学と浙江大学の国際共同研究により実施しました。

<お問い合わせ>

岡山大学異分野基礎科学研究所

教授 甲賀研一郎（こうが けんいちろう）

（電話番号）086-251-7904



岡山大学は持続可能な開発目標（SDGs）を支援しています。