

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：フォトニクスが拓く水の科学

■ 2025年9月8日(月) 13:30 ~ 17:05 | 会場N104 (共通講義棟北)

[8p-N104-1~9] フォトニクスが拓く水の科学

辻野 賢治(東京女子医大)、中川 桂一(東大)

13:30 ~ 13:35

[8p-N104-1] 開会の挨拶 ~フォトニクス分科会の紹介~

○小西 邦昭¹ (1.東大院理)

13:35 ~ 13:40

[8p-N104-2] イントロダクション ~本シンポジウムの趣旨~

○江川 麻里子¹ (1.資生堂みらい研)

13:40 ~ 14:10

[8p-N104-3] 水の異常性の構造的起源

○田中 肇¹ (1.東大先端研)

14:10 ~ 14:40

[8p-N104-4] 水表面の和周波発生分光の実験と計算

○山口 祥一¹ (1.埼玉大院理工)

14:40 ~ 15:10

[8p-N104-5] 無機物表面における水の科学: 振動分光法によるアプローチ

○由井 宏治¹ (1.東京理科大学)

15:20 ~ 15:50

[8p-N104-6] 月極域における水の探究

○仲内 悠祐¹ (1.立命館大学ESEC)

15:50 ~ 16:05

[8p-N104-7] 水分子の水素結合ネットワークに対する重力の影響

○江川 麻里子¹、小泉 高陽¹、武樋 剛¹、岡本 直樹¹、笹本 陸²、竹内 雅人²、浅野 琴美³、石垣 美歌³、ツェンコ
ヴァルミアナ⁴、松井 臣央⁵、永松 愛子⁵ (1.資生堂みらい研、2.阪公大院工、3.島大院農生命、4.神大院農、
5.JAXA探査ハブ)

16:05 ~ 16:35

[8p-N104-8] 脳内水動態の可視化技術の最先端

○篠塚 崇徳¹、塗谷 睦生¹、安井 正人¹ (1.慶應大医)

16:35 ~ 17:05

[8p-N104-9] 細胞内における水分子ダイナミクス

○白神 慧一郎^{1,2} (1.京大農、2.JSTさきがけ)

水の異常性の構造的起源

Structural Origin of Water's Anomalies

東大先端研 ○田中 肇

Univ. Tokyo, RCAST

E-mail: tanaka@iis.u-tokyo.ac.jp

水は4°Cで密度が最大となるなど、他の液体に見られない特異な異常性を示すが、その起源については現在も議論が続いている [1]。本研究では、これらの異常性を説明するために単純な二状態モデルを提案する [2]。代表的な水モデルを用いたコンピュータシミュレーションにより [3,4]、これらの異常性が、局所的に好んで形成される正四面体構造に起因することを明らかにした。この構造は高い局所的四面体対称性および並進対称性を有し、4本の水素結合により安定化されている。

この局所秩序は、熱力学的性質と動的性質に異なる影響を及ぼすことが示された [4]。すなわち、熱力学的性質は構造秩序により直接的に支配されるのに対し、動的性質はその空間的粗視化構造に依存しており、最近接環境の寄与が重要であることが示唆される。

以上の知見に基づき、階層的な二状態モデルを構築した。このモデルにより、空間的粗視化を通じて関連付けられた2つの構造パラメータが、(i) 熱力学的異常性、ならびに (ii) 冷却による動的緩和の遅れ、圧縮下での拡散係数の極大、フラジャイル-ストロング転移、動的不均一性、ストークス-アインシュタイン-デバイ関係の破れといった動的異常性を定量的に説明できることを示した。これにより、フラジャイル-ストロング転移はガラス転移ではなく、二状態間のクロスオーバーに起因する現象である可能性が高いことが示唆される。

さらに、同様の異常性を示すシリカにおいても、局所的四面体構造の存在を構造因子に直接的に見出した [5]。具体的には、シリカおよび水の両者において、最初の鋭い回折ピーク (FSDP) は、正四面体ユニットに由来する密度波に起因しており、その強度はこれら構造の存在比率に比例することを示した。これらの結果は、水型異常性に対する二状態モデルの有効性を強く支持するものである。

参考文献

1. P. Gallo, et al., Chem. Rev. **116**, 7463–7500 (2016).
2. H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **80**, 5750 (1998); J. Chem. Phys. **112**, 799 (2000); Europhys. Lett. **50**, 340 (2000); J. Phys.: Condens. Matter **15**, L703 (2003); Eur. Phys. J E **35**, 113 (2012).
3. J. Russo, & H. Tanaka, Nat. Commun. **5**, 3556 (2014); PNAS **112**, 6920 (2015).
4. R. Shi, J. Russo and H. Tanaka, PNAS **115**, 9444 (2018); J. Chem. Phys. **149**, 224502 (2018); R. Shi, and H. Tanaka, PNAS **117**, 26591 (2020).
5. R. Shi and H. Tanaka, Sci. Adv. **5**, eaav3194 (2019); J. Amer. Chem. Soc. **142**, 2868 (2020).

水表面の和周波発生分光の実験と計算

Experimental and theoretical SFG spectroscopy of water surface

埼玉大院理工¹ ○山口 祥一¹

Saitama Univ.¹ ○Shoichi Yamaguchi¹

E-mail: shoichi@apc.saitama-u.ac.jp

水と氷の研究には、物理化学だけでも 100 年以上の長い歴史がある。その蓄積は極めて膨大であり、例えば 1930 年代の氷の残余エントロピーの発見が幾何学的フラストレーションの概念の端緒となったように、広く物質科学全般に啓発的な影響を与えている。しかし、実験結果に基づいて“素朴なモデル”を立てるという、特に水について典型的であった昔ながらの研究のあり方は、近年の理論化学・計算化学の飛躍的な発展によって有効性を失いつつある。バルク水の分子動力学シミュレーションの提供する詳細な微視的描像の正しさは、密度、誘電率、融点、拡散係数、動径分布関数などの多数の実測を精密に再現することによって担保され、もはや素朴なモデルに活躍の場をほとんど与えない。計算負荷の低い非分極剛体回転子モデル（以下剛体モデル）に話を限定しても、実測の再現についての進歩には目を見張るものがある。例えば 1983 年に Jorgensen らが報告した TIP3P は相互作用サイトを 3 つ有する水モデルであり、密度を高温高圧まで良く再現する。彼らが同時に報告した TIP4P は 1 つ増えたサイトを利して融点や臨界点などについてさらに高い性能を示す。しかし彼らが 2000 年に報告した TIP5 は、孤立電子対を模してさらにサイトを 1 つ増やしたものの、さほどの向上に恵まれなかった。そのような中で Vega らは TIP4P のパラメータを微調整して、蒸発エンタルピーの再現を犠牲にしつつ他の多くの物性について性能を高めた TIP4P/2005 を開発した。液体水の等温圧縮率などの熱力学量から粘度や回転緩和時間などのダイナミクスを反映する物理量まで幅広く再現する TIP4P/2005 は、現在最もよく使われる剛体モデルの 1 つとなっている。

このような優れた水モデルの開発は、多数の信頼できる実測をその基盤としている。液体水を概ね良く再現する TIP4P/2005 は、結晶相や過冷却水については TIP4P/Ice の後塵を拝する。剛体モデルは近似に過ぎず、適用範囲は（温度や圧力という意味でも物性の種類という意味でも）限定的にならざるを得ないからである。従って、信頼できる実測は状態ごとに多種かつ多数用意する必要があるが、その整備状況が依然として全く不十分なのが水表面である。上述の数多くの実測のうち、表面に関連するものは表面張力のみであり、これらの剛体モデルが与える水表面の描像をどれほど信頼して良いのか、正確に判断できない。そのような中で Skinner らは TIP4P に三体相互作用項を加えた剛体モデル E3B を独自に開発し、2011 年に水表面の和周波発生（SFG）スペクトルの計算に E3B を適用した。彼らは、E3B だけが低波数の正の OH 伸縮バンドを再現し、TIP4P や TIP4P/2005 では再現されないことを根拠として、表面のような不均一系では三体相互作用が本質的に重要であると結論した。しかし 2015 年に我々は低波数の正の OH 伸縮バンドは測定のアर्टifactであることを報告し、競合グループとの論争を経て正のバンドは存在しないことを実験的に確定させた。そのため、信頼できる水表面の描像を与える剛体モデルは何なのか（あるいは存在するのかもしれないのか）、再び不明のままである。この現状とそこに至る紆余曲折は、水表面について信頼できる実測を多数揃えることの難しさを示している。現在我々は、水表面での剛体モデルの性能評価を、表面張力と SFG スペクトルによって試みている。後者については、フリーOH バンドの半値全幅、フリーOH と水素結合 OH のバンドの面積比、水素結合 OH バンドのピーク波数と低波数側の半値半幅、の計 4 つを評価項目として採用して実測と比較している。それによると、水素結合 OH のピーク波数は TIP4P、水素結合 OH の半値半幅は TIP4P/Ew、表面張力は TIP4P/2005、フリーOH に関連するものは TIP4P/Ice が、それぞれ最良の結果を与えている。講演ではこれらの評価項目の意味や計算の方法、またそれ以前の実験スペクトルを確定させるまでの長い道のり等を紹介する。

無機物表面における水の科学：振動分光法によるアプローチ Water Science on Inorganic Surfaces: from Vibrational Spectroscopic Approaches

東理大理 〇由井 宏治

Department of Science, Tokyo University of Science, 〇Hiroharu Yui

E-mail:yui@rs.tus.ac.jp

「固体は神が創りたもうたが、表面は悪魔が創った。」というのは、排他原理の発見で1945年のノーベル物理学賞を受賞したWolfgang Pauli博士の言葉である。原子や分子が規則性を持って整然と並ぶ結晶内部に対して、固体表面の構造のあまりの複雑さとそれに起因する物性の取り扱いにくさを表現している。これが真空中であれば、量子ビームを用いた優れた計測・分析手法により取りつく島がまだありそうである。一方我々が生活する大気下、すなわち水蒸気や酸素分子が豊富な世界では、水分子の固体表面への吸着度合が湿度に応じて変わり、さらに酸素分子との反応で表面の化学状態が複雑に変化していることも予想される。しかし固体表面で見られる水の様々な動態や機能、すなわち吸着や濡れの度合、親水・撥水性、潤滑・摩擦特性などを原子・分子レベルから理解・制御しようとする、大気中における吸着水や表面化学状態の解明は欠かせない。しかし大気中、すなわち水の蒸発・散逸を許す解放系においては量子ビームを持ち込むこと自体が困難を伴うことも多い。本講演では大気中における「水蒸気存在下」かつ無機固体「表面選択的」というキーワードのもと、限られた例ではあるが、非線形光学効果と偏光変調法による2つのアプローチを紹介したい。前者では信号自体が反転対称性の崩れた表面・界面のみからしか発生しないヘテロダイン検出振動和周波発生法(HD-VSFG)を用いたシリコン自然酸化膜表面における吸着水の[1,2]、後者では大気中の水蒸気やバルクの吸着水といった等方配向成分をリアルタイムキャンリングする、偏光変調外部反射赤外吸収分光法(PM-ER-IR)を用いた酸化チタンの表面水酸基の検出例を紹介する[3]。また時間が許せば、試料表面の酸化状態を予め知る、ないしは制御するための試料準備の重要性を、小惑星リュウグウ試料の分析例を通じて紹介したい[4]。

[1] Urashima, S., Uchida, T., Yui, H., “Hydrogen-bonding structure in self-formed nanodroplets of water adsorbed on amorphous silica revealed by surface-selective vibrational spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020) 27031-27036.

[2] Uchida, T., Urashima, S., Uchino, S., Nagai, S., Suga, K., Hayashi, Y., and Yui, H., “Structural Anomaly of the Adsorbed Water on Al-Doped Silica Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 127 (2023) 19055-19063.

[3] Takahashi, K., and Yui, H. “Analysis of Surface OH Groups on TiO₂ Single Crystal with Polarization Modulation Infrared External Reflection Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20322-20327.

[4] Yui, H. *et al.* “Pyrrhotites in asteroid 162173 Ryugu: Records of the initial changes on their surfaces with aqueous alteration”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 379 (2024) 172-183.

月極域における水の探究

In Pursuit of Water in the Lunar Polar Region

立命館大学 宇宙地球探査研究センターESEC¹ °仲内 悠祐¹

Ritsumeikan Univ. ESEC¹, °Yusuke Nakauchi¹

E-mail: nakauchi@fc.ritsumei.ac.jp

近年、人類がこれまで行なってきた科学的発見を求める月探査に加え、深宇宙へ飛び出すための宇宙港や新たな経済圏確立を目指して世界各国が月を目指し技術を開発している。現在の月探査の非常に大きな原動力となっているのが、月の水である。月観測データや月サンプル分析から、月極域には水氷が存在することが有力視されている(e.g. 1-4)。しかし、現状の観測結果では月極域の水の垂直・水平方向の空間的分布、その量や存在形態(水酸基 or 水分子、吸着水 or 構造水など)は多くの研究者により議論が続いている(e.g. 5, 6)。

NASA は月での科学的発見に加え、経済的利益、そして次世代探検家(次世代の新宇宙探査)の礎を築くことを目指す Artemis 計画をスタートさせた。Artemis 計画には 51 カ国が参加しており、国際協力のもと進められている。月面において人間が活動拠点を形成するためには、エネルギーなどに利用可能な資源を現地採取できることが望ましく、様々な月探査プロジェクトで最も注目されている資源が“水”である。月面において水が利用可能な状態で、かつまとまった量が手に入れば、人類は月を燃料補給地点として利用可能となり、月居住の可能性や月以遠の天体へのアクセス性などが大きく向上することが期待されている。

日本では、JAXA とインド宇宙研究機関 (ISRO) の国際共同で月極域探査機 LUPEX プロジェクトが遂行中である。LUPEX では水の存

在が示唆されている月極域に、ISRO が開発する着陸機で着陸し、その後に JAXA が開発する月面無人ローバで周辺を探査する。無人ローバには複数の観測装置が搭載され、その場観測により着陸地点周辺領域の水を含む揮発性成分の存在有無・存在量・存在形態に関する直接的なデータを取得することを目指している。JAXA は月面無人ローバに加え近赤外画像分光装置 (Advanced Lunar Imaging Spectrometer: ALIS)、水資源分析計 (Resource Investigation Water Analyzer: REIWA)、掘削ドリルなどを開発する。

上記の中でも、ALIS は月面での反射光を波長領域 750 - 1,650 nm で観測し月面の反射スペクトルを取得する、日本の惑星探査用カメラとしては初めてのハイパースペクトルカメラである。この波長範囲では、1,000 nm 付近の反射スペクトル形状を利用した月面構成鉱物の同定や、1,500 nm 付近の反射スペクトル形状を利用した水氷の同定および定量が可能である。特に 1,500 nm 付近などの反射スペクトル形状を利用した水氷の定量は現在勢力的に研究が進められている[e.g. 7]。本公演では、月面の水と惑星探査における可視近赤外カメラの利用について概説する。

【参考文献】

- 1) Pieters, C. M., 2009, Science, 326 (5952) :568–572.
- 2) Sunshine, J. M. et al., 2009, Science, 326 (5952) :565–568.
- 3) Colaprete, A. et al., 2010, Science 330, 463–468.
- 4) Saal, A. E. et al., 2008, Nature, 454 (7201) :192–195.
- 5) Ohtake M. et al., 2024, The Astrophysical Journal, 963, 124
- 6) Milliken, R. E. and Li, S., 2017, Sci Adv 3, e1701471.
- 7) Ogishima, A and Saiki, K., 2021, Icarus, 357, 114273.

水分子の水素結合ネットワークに対する重力の影響

The effect of gravity on the hydrogen bond network of water molecules

資生堂みらい研¹, 阪公大院工², 島大院農生命³, 神大院農⁴, JAXA 探査ハブ⁵

○江川 麻里子¹, 小泉 高陽¹, 武樋 剛¹, 岡本 直樹¹, (M2)笹本 陸², 竹内 雅人²,

(M1)浅野 零美³, 石垣 美歌³, ツェンコヴァ ルミアナ⁴, 松井 臣央⁵, 永松 愛子⁵

Shiseido Co., Ltd.¹, Osaka Metropolitan Uni.², Shimane Uni.³, Kobe Uni.⁴, JAXA⁵, ○Mariko Egawa¹,

Koyo Koizumi¹, Go Takehi¹, Naoki Okamoto¹, (M2)Riku Sasamoto², Masato Takeuchi²,

(M1)Kotomi Asano³, Mika Ishigaki³, Roumiana Tsenkova⁴, Mio Matsui⁵, Aiko Nagamatsu⁵

E-mail: mariko.egawa@shiseido.com

地球上のすべての生命体は、呼吸・栄養・排出などの生命維持活動のために“水”を必要とする。水分子は最も単純で一般的な分子のひとつであるが、その特異な性質の理由はまだ完全には解明されていない。そして、生体内の水は、常に水分子が単独で存在しているわけではなく、多くはタンパク質や脂質と結合して存在している。昨今の宇宙開発の進展により、人類が宇宙で生活する時代がせまっている。水分子を生体化学反応に必須とする生命体が、水分子の水素結合ネットワークが地球上とは大きく異なる可能性のある低重力環境下で健康な身体機能を維持できるかどうか、考えなければならない時期に来ている。しかしながら、水分子の水素結合ネットワークに対する重力の影響、さらに、細胞機能・代謝などの身体機能との関係については、未だ解明されていない。本研究は、水分子の水素結合ネットワークに対する重力の影響を評価することを目的とした。

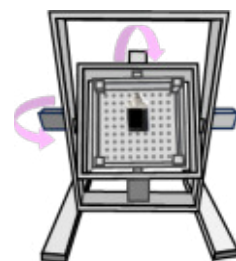


Fig. 1. Schematic diagram of 3D clinostat used to reproduce a low-gravity environment.

低重力環境は、3D クリノスタットを用いて地上で模擬した(Fig. 1)。試料及び計測デバイスをクリノスタット中心部に設置し、3次元的に回転させて重力を均等に分散させることで、15分程度で0.1G環境に到達させた。水分子の水素結合ネットワークは、近赤外分光計(1400~2500 nm, PAL one, trinamiX GmbH, Germany)を用いてリアルタイム計測した。本条件下で、純水及び細孔径が異なる2種のマイクロ細孔含有無機鉱物(ゼオライト・メソポーラスシリカ)の水の吸収バンドを解析することにより(Fig. 2)、水分子の水素結合ネットワークに対する低重力の影響を評価した。その結果、低重力により水分子の水素結合ネットワークが変化し、変化パターンは3種類のサンプルで異なった。低重力の影響は、水分子が存在する周囲の環境により変化することが示唆された。重力の変化が、水分子の存在環境にバリエーションのある我々の身体機能にどのような影響を与えるのか、今後の研究が期待される。

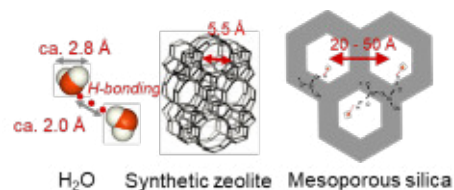


Fig. 2. Molecular size of H₂O and pore size of mesoporous materials.

謝辞：本研究は宇宙航空研究開発機構(JAXA)の助成(RFP10(13)-05)を受けたものである。

脳内水動態の可視化技術の最先端

The forefront of water dynamics imaging in the brain

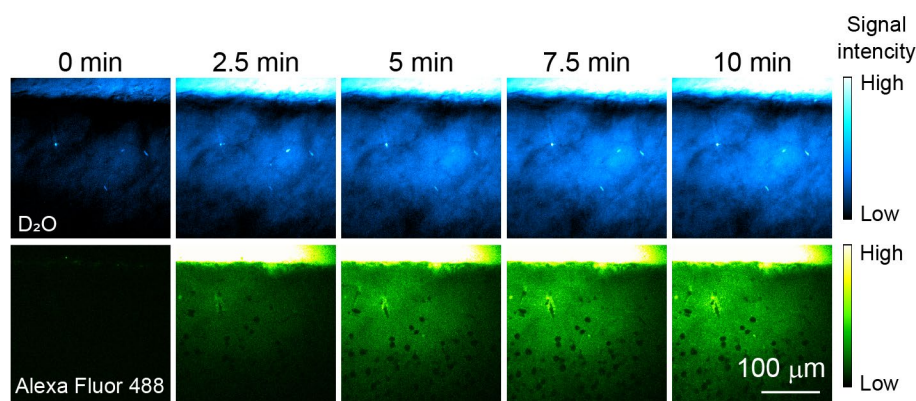
慶應大医¹ °篠塚 崇徳¹, 塗谷 睦生¹, 安井 正人¹

Keio Univ. Sch. Med.¹, °Takanori Shinotsuka¹, Mutsuo Nuriya¹, Masato Yasui¹

E-mail: tshino@keio.jp

水は我々の体を構成する最も主たる分子である。我々は1日に約3Lの水分を食べ物や飲み物から体内に取り入れ、ほぼ同量の水分を尿として体外に排出する。体内に取り込まれた水は栄養分の輸送や細胞老廃物の排出など多岐に渡った役割を担う。近年の研究で、脳には末梢組織と異なる独自の水輸送システムがあり、これによって老廃物が排出されるという「glymphatic system 仮説」が提唱された。この glymphatic system によって排出される老廃物には、アルツハイマー病発症を引き起こすとされるアミロイドβなどが含まれることから、神経変性疾患発症の鍵を握るとされる。しかし、脳内の水動態の実態については水の可視化の困難さから未だ多くの部分が未解明である。

我々はコヒーレントラマンイメージングの一つである誘導ラマン散乱 (SRS) イメージングを利用し、生きた脳組織内における細胞・組織レベルでの水動態の可視化法の開発に取り組んでいる。光源に長短パルスレーザーを用い、近赤外光による SRS イメージングを行うことで、厚みのある脳組織内での SRS イメージングを可能としている。また、焦点面では SRS と共に2光子蛍光励起を起こすことで、これらのシグナルを同時に取得することを実現した。これらのマルチモデルな多光子現象によるイメージングにより、脳組織中を流れる重水と蛍光物質の経時変化を調べ、重水 (D₂O) が蛍光色素よりも速く拡散することを示した。本講演では、これらの脳内水動態による老廃物クリアランス機構とラマン散乱顕微鏡を利用した脳の中の水の流れの可視化について紹介したい。



Representative images of D₂O and Alexa Fluor 488 influx into an ex vivo brain sample.

細胞内における水分子ダイナミクス

Water Dynamics in Cells

京大農¹, JST さきがけ² °白神 慧一郎^{1,2}

Kyoto Univ.¹, JST PRESTO², °Keiichiro Shiraga^{1,2}

E-mail: shiraga.keiichiro.3a@kyoto-u.ac.jp

“Water is life’s matter and matrix, mother and medium. There is no life without water.” – 1937 年にノーベル生理・医学賞を受賞した Dr. Szent-Györgyi がこのように水の重要性を説いた一方で、水分子が細胞内で果たす生物学的な役割や機能は未だ謎に包まれている。これは、従来の生物学的アプローチでは水を可視化することが困難であったことに加え、水はピコ秒 (10^{-12} s) 程度で絶えずダイナミックに揺らぎ続けるバルク水のみならず、生体分子の近傍には動的に束縛された水和水が存在するため、その特性を評価することが困難であったからに他ならない。ここで、テラヘルツ波 (0.1~10 THz) 領域の分光情報はピコ~サブピコ秒オーダーの揺らぎを反映するため、その誘電特性を評価することで細胞内の水分子ダイナミクスを直接的に観察することが可能となる。そこで本研究では、細胞の生命現象に関わる水の役割を理解することを目指し、テラヘルツ波領域の複素誘電スペクトルを測定して培養細胞内の水の状態を定量化する。

シリコン単結晶からなる ATR プリズム上に扁平上皮細胞である HeLa 細胞を接着培養させ、全反射減衰テラヘルツ分光を用いて 0.25~12 THz に及ぶ複素誘電スペクトルを測定した。以下図に示すように、HeLa 細胞単層 (厚さ 7.5 ± 1.0 μm) の複素誘電スペクトルは純水のそれと類似した周波数分散を示している。これは、テラヘルツ波領域では水分子の誘電応答が支配的であり、細胞内に存在するタンパク質などの生体分子に由来する影響が小さいことを表している。そこで、バルク水の誘電緩和ならびに水の分子間振動モードを用いてこの複素誘電スペクトルのフィッティング解析を行い (挿入図)、緩和強度をもとにバルク水と水和水の数密度を見積もったところ、HeLa 細胞内におけるバルク水は $0.0238 \pm 0.0020 \text{ \AA}^{-3}$ であることがわかった。これは水和水の数密度 ($0.0074 \pm 0.0005 \text{ \AA}^{-3}$) の 3 倍程度にも及ぶことから、細胞内に存在する水の約 3/4 はバルク水として存在していることが見出された。

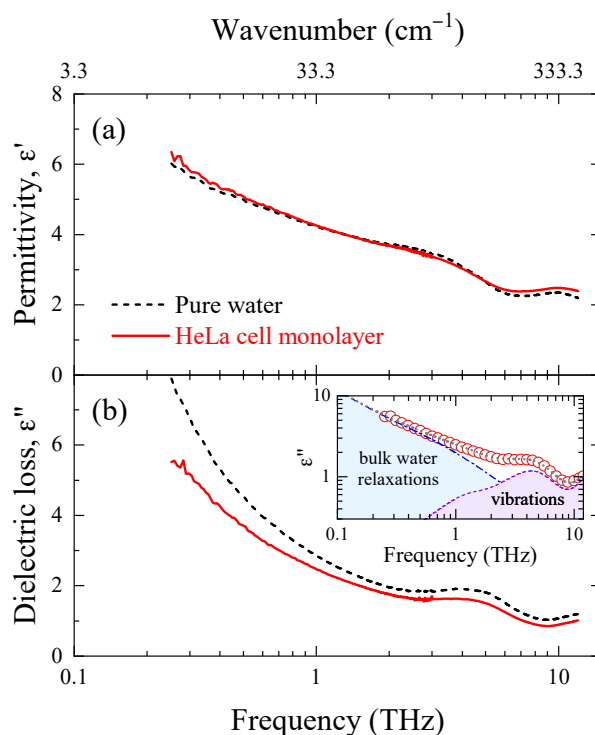


Figure Complex dielectric spectra of the HeLa cell monolayer and pure water at 37.0°C. The inset shows the contributions of bulk water relaxation and intermolecular vibrations to the dielectric loss spectrum.