

論文の内容の要旨

論文題目「広帯域誘電分光法による水複雑系のガラス転移に関する研究」

学位申請者 佐々木海渡

キーワード：ガラス転移、広帯域誘電分光法、水、氷、Fragile-to-Strong 転移

液体を準静的に冷却することで、凝固点以下の温度でも結晶化しない過冷却液体を実現することができる。さらに温度を低下させれば分子の再配列が起こらなくなり固化するガラス（アモルファス）と呼ばれる状態になる。この固液間の転移はガラス転移と呼ばれ、古くから物理学の研究対象とされてきた現象である。ガラス状態では分子の配置が液体のそれと区別がつかないため、液体からガラス状態までの幅広い温度域で分子運動を調べることがガラス転移を理解する上では必要不可欠である。

本論文で議論の対象とした水は地球上で最も多く存在するユビキタスな液体である。水の物性は異常な振る舞いを示すことが知られており、その例は枚挙にいとまがない。例えば、水の結晶状態である氷が液体状態の水に浮かぶことも水の異常性の一つであり、種々の異常性は特に過冷却な状態で顕著となる。このメカニズムは、液体窒素温度付近の低温で発見された二つのアモルファス状態から想起される、二つの過冷却液体（High density liquid (HDL)、Low density liquid (LDL)）の存在とその二つの液体状態の間の臨界点がもたらす液体構造のゆらぎであることが提案されている。上記の理由から、水のガラス転移は盛んに調べられてきた。しかし、水は相図上の1気圧、273 K-150 Kの範囲では容易に結晶化してしまうため、純水が液体状態から過冷却状態を経てガラス状態になる過程を実験的に調べることは不可能である。そのため、シリカゲルやモレキュラーシーブスなどの細孔中への水の閉じ込めや、溶質濃度の高い水溶液にすることで水の結晶化を避けるなどの方法により、水のガラス転移が数多く調べられてきた。これまでに行われた水溶液のガラス転移に関する研究は、溶質に分子量の小さな分子性液体を用いた氷結しない水溶液の研究が主であった。本研究では水溶液のガラス転移の全体像を見渡し、議論するために、溶質に生体高分子の一種であるゼラチンや、合成高分子の一種であるポリビニルピロリドンといった分子量の大きな分子を選び、また、氷結しない高い溶質濃度の水溶液だけでなく氷結する低い溶質濃度の水溶液も研究対象とした。さらに、一連の研究の副産物として純粋な氷の分子運動についても議論した。

分子運動の観測には広帯域誘電分光法を用いた。この手法は測定対象である有極性分子に対し電場を印加し、その応答として電流を測定することで、対象の分子の配向による分極を通して分子運動を観測する事ができる。ここでは観測時間窓に換算しておよそ 0.1 Ms

から 4 ps の分子運動を観測できるシステムを用いた。誘電率測定に際し、任意の温度履歴の測定を可能にするため、温度コントローラや測定プログラムを自作し一部の測定を行った。得られた測定データの解析のため、様々な解析手法を実装した解析プログラムを自作した。また相補的な手法として示差走査型熱量計と呼ばれる熱的な手法により相転移の観測を行った。

論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章では研究の背景と目的について、基礎的な事項の解説も交えながら論じた。

第 2 章では分子運動の観測に用いた測定手法について、その原理と実際の測定手法の詳細について述べた。

第 3 章では部分的に氷結した 20、40 wt% のゼラチン水溶液について、温度範囲 113 K から 298 K、周波数範囲 10 mHz から 50 GHz で広帯域誘電分光を用いて行った研究について議論した。部分的に氷結した水溶液中には低温でも凍らない水（不凍水）、氷、水和したゼラチンに起因する分子運動が存在することがわかった。それぞれの分子運動の詳細な解析から、不凍水の分子運動の速さの温度依存性が水和したゼラチンの分子運動が凍結する温度（ガラス転移温度）で大きく変化することが明らかとなった。これは氷結しない水溶液でも観測される現象であり、水の **Fragile-to-Strong** 転移（FS 転移）と呼ばれている。部分的に氷結した水溶液で水の FS 転移が明確に観測されたのはこれが初めてである。

第 4 章では不凍水の分子運動に着目するため、部分的に氷結した 10 から 40 wt% のゼラチン水溶液について、温度範囲 223 K から 298 K、周波数範囲 1 MHz から 50 GHz で誘電分光を用いて行った研究について議論した。不凍水の分子運動が氷結していない濃厚溶液相の濃度によって決まることが明らかとなった。また、およそ 30 wt% 以上のゼラチン濃度ではそれ以下の濃度と比べてゼラチン 1 g が保持できる不凍水の量が多くなることを明らかにした。

第 5 章では氷結しない 60、65、70 wt% ポリビニルピロリドン水溶液の広帯域誘電分光を用いた研究について議論した。測定周波数、温度範囲は 10 mHz から 3 GHz、123 K から 298 K である。高分子水溶液におけるガラス転移に関する分子運動を、世界で初めて、幅広い温度域で広帯域誘電分光法により観測し、水の局所的な分子運動とガラス転移に関する高分子の運動の関係を議論した。その結果、合成高分子水溶液においてもガラス転移温度で水の FS 転移が明確に観測された。さらに、ガラス転移に関する分子運動が高分子鎖同士の協同的な分子運動に起因することが示唆され、低分子量分子を溶質に用いた水溶液とは異なる特徴を示すことを明らかにした。

第 6 章ではこれまでに研究されてきた、糖やアルコールを溶質に用いた様々な水溶液と、本研究で調べた部分的に氷結したゼラチン水溶液とポリビニルピロリドン水溶液で観測される水の FS 転移とそれぞれの水溶液のガラス転移温度の関係を議論した。その結果、全ての水溶液においてガラス転移温度で水の FS 転移が起こることが明らかとなった。このことから、水の FS 転移は溶質の分子量や化学的性質、氷結の有無に関係なく、全ての水溶液に

において普遍的に存在する現象であり、また、水溶液のガラス転移と密接に関係していることが明らかとなった。さらに、水の FS 転移を HDL、LDL の間の相転移とガラス転移温度の関係から説明する新しい定性的なモデルを提案した。

第 7 章では純粋な氷の緩和時間の温度依存性について議論した。測定周波数、温度範囲は 10 mHz から 10 MHz、123 K から 263 K である。氷の成長速度を変えることで、250 K 以下の温度において、氷中の水分子の水素の再配列の緩和時間が大きく変化することを見出した。ゆっくりとした結晶の成長により結晶中の不純物がより多く結晶の外に排出されることが原因であると考えた。部分的に氷結する水溶液においては氷の分子運動に溶液中のミクロな粘性が関与していると考えられ、水溶液を知る新たな視点として期待できる。

第 8 章は本研究の総括であり、得られた知見について整理した。

本研究により、部分的に氷結するタンパク質水溶液や氷結しない合成高分子水溶液中で観測される溶質、水、氷による様々な分子運動の特徴が明らかにされた。本研究で得られた成果は当該分野を牽引する重要な知見となることが期待できる。