

東海大学大学院平成 28 年度博士論文

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

指導 新屋敷直木教授

東海大学大学院 総合理工学研究科
総合理工学専攻

佐々木 海渡

目次

第 1 章	序論	4
1.1	水の異常性	4
1.2	ガラス転移の一般論	6
1.2.1	ガラス転移とは何か	6
1.2.2	ガラス転移と緩和過程	8
1.2.3	ガラス転移を記述する理論	9
1.3	過冷却水のガラス転移と水の Fragile-to-Strong 転移	11
1.4	研究目的	14
1.5	論文構成	14
第 2 章	測定原理とその装置	21
2.1	広帯域誘電分光法	21
2.1.1	誘電体論	21
2.1.2	複素誘電率の周波数依存性を与える式	22
2.1.3	広帯域誘電緩和測定の手法	28
2.2	熱刺激脱分極電流法	31
2.3	示差走査型熱量測定	32
第 3 章	ゼラチン水溶液のガラス転移	34
3.1	背景	34
3.2	実験	35
3.3	結果と考察	36
3.3.1	カーブフィットとその結果	36
3.3.2	水和ゼラチンと水の緩和の関係	39
3.3.3	ウシ血清アルブミン水溶液との比較	39
3.4	まとめ	39
第 4 章	部分的に氷結したゼラチン水溶液中の水の分子運動	51
4.1	背景	51
4.2	実験	52
4.3	結果	53

4.4	考察	54
4.5	まとめ	56
第 5 章	Poly(vinylpyrrolidone) 水溶液のガラス転移	66
5.1	背景	66
5.2	実験	67
5.3	結果	68
5.4	考察	70
	5.4.1 緩和過程の帰属	70
	5.4.2 l 緩和と h 緩和の関係性	70
	5.4.3 FST と $T_{g,l}$	71
5.5	まとめ	72
第 6 章	水のフラジイルーストロンク転移とガラス転移温度	84
6.1	背景	84
6.2	結果、考察	85
第 7 章	氷 Ih の誘電緩和時間	91
7.1	背景	91
7.2	実験	92
7.3	結果と考察	93
7.4	まとめ	94
第 8 章	まとめ	100
研究業績		102
謝辞		115

第1章

序論

1.1 水の異常性

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。そのため、地球上に存在する多くのものは水を含んだ状態、もしくは水溶液の状態で存在している。生理学的な機能を持つ物質、例えばタンパク質は水とともに存在することでその機能を発現することから、水は我々にとって重要な役割を果たしていると考えられる。^[1,2] 水は普遍的な存在である一方、その物性は異常な振る舞いを示すことが知られており^[3]、4℃での密度最大（図 1.1）や、比熱が 36℃に最小値を持ち、-45℃で発散すること（図 1.2）など例を挙げれば枚挙にいとまがない。^[4] 水の異常な性質は水素結合と呼ばれる異方性のあるポテンシャルが引き起こすと考えられており、凝集力として等方的なポテンシャルを持つファンデルワールス液体が単純液体と呼ばれるのに対し、水のような液体は複雑液体と呼ばれる。これらの異常性は特に過冷却状態で顕著になることがわかっており、0℃以下の低温における水の物性を知ることは非常に重要である。

水の異常性は多くの科学者を魅了してきたが、それらを一度に説明することができなかった。最近になり、水のポリアモルフィズムの考え方を適応することで低温で見られる水の異常性を説明できる可能性が示された。ポリアモルフィズムとはアモルファスな状態（ガラス状態）が多数存在することを指す。アモルファスな水は「アモルファス氷」と呼ばれ、1980年代に初めてアモルファス氷が作られた。1984年には氷 Ih の圧力融解により水には別のアモルファス氷が存在することが明らかになり^[5]、現在では低圧力側には low density amorphous ice (LDA)、高圧力側には high density amorphous ice (HDA) が存在することがわかっている。図 1.3 に純粋な水の圧力温度 (PT) 相図を示す。2つのアモルファス氷の存在はそれぞれに対応する液体状態の存在を示唆し、それぞれ low density liquid water (LDL) と high density liquid water (HDL) と呼ばれる。液体状態が2つあるとするなら、相図上に LDL と HDL の共存曲線と二つの液体状態の液液臨界点、critical point (c.p.) が存在すると考えられる。先に挙げた水の様々な異常性がこの

液液臨界点からのゆらぎによってもたらされるとする考え方は第2臨界点仮説と呼ばれる。

このようにして、低温域での液体状態の水の性質は少しずつ明らかになってきた。しかし、相図上に示した結晶化領域 (No man's land) では均質核生成が起これ、容易に結晶化してしまうため液体状態の水を観測することは不可能である。よって、水がどのようにガラス状態になるのかということは未だ明らかにされておらず、現代においても活発な議論が続いている。

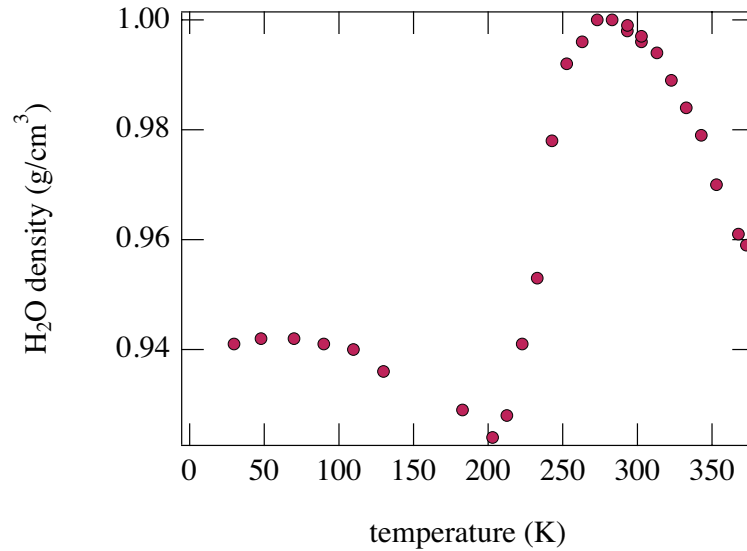


Figure 1.1 Temperature dependence of density of water.^[6]

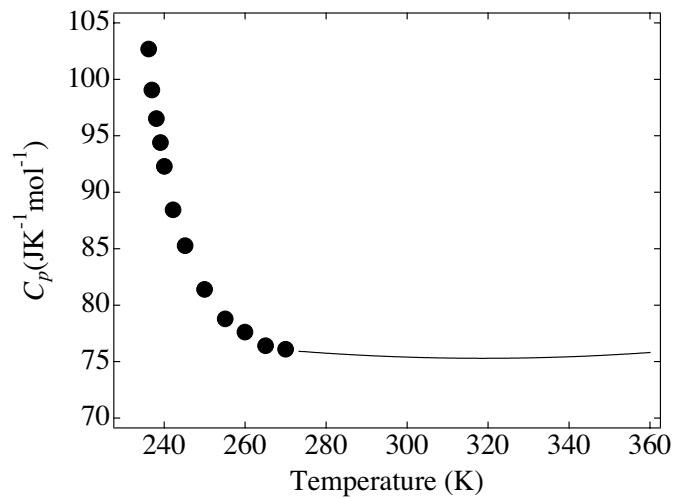


Figure 1.2 Isobaric heat capacity of water at 1 atm.^[7, 8]

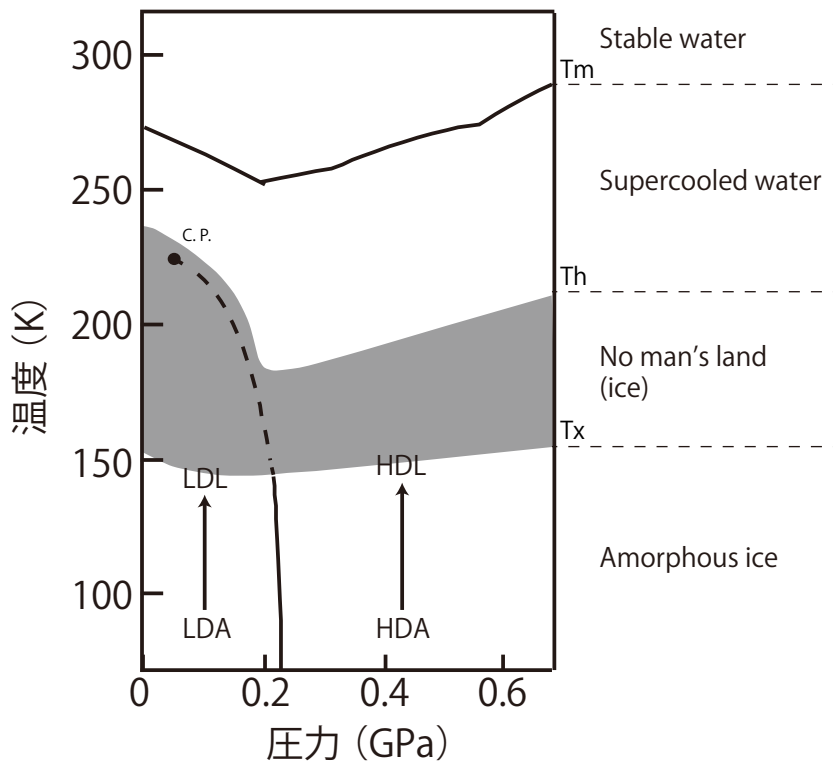


Figure 1.3 Phase diagram of water.

1.2 ガラス転移の一般論

1.2.1 ガラス転移とは何か

一般に物質は3つの状態に分類することができる。固体、液体、気体であり、物質の三態と呼ばれる。これらは相（固相、液相、気相）とも呼ばれ、温度や圧力を変化させることで物質は相を変える。これは相転移と呼ばれる。3つの相の中で固体に限っては、明確に区別されるべき2つの種類があり、それが結晶とガラス状態（アモルファス）である。どちらも構成する粒子の再配列は起こらず、いわば「分子運動が凍結した状態」であるが、その空間的な配置は全く異なる。結晶とガラス状態の2つの状態について、分子配置のスナップショットを用意したとすると、結晶は長距離秩序を持ち整然としているが、ガラス状態では液体状態と見分けがつかない。ここでひとつ問題になるのが、液体がどのようにしてガラス状態になるのかということである。液体を冷却すると、液体は融点付近で分子が規則正しく配列し結晶化して固体となる。これに対して、液体を急冷すると過冷却状態を経て、不規則な構造のまま分子の運動が凍結されガラス状態となる。例えばプロパノールやグリセロールはガラスになりやすい液体であり、普通に冷却しただけでは結晶化しない。一方、トルエンは1~10 K/s程度の速さで冷却すればガラスとなる。水やメ

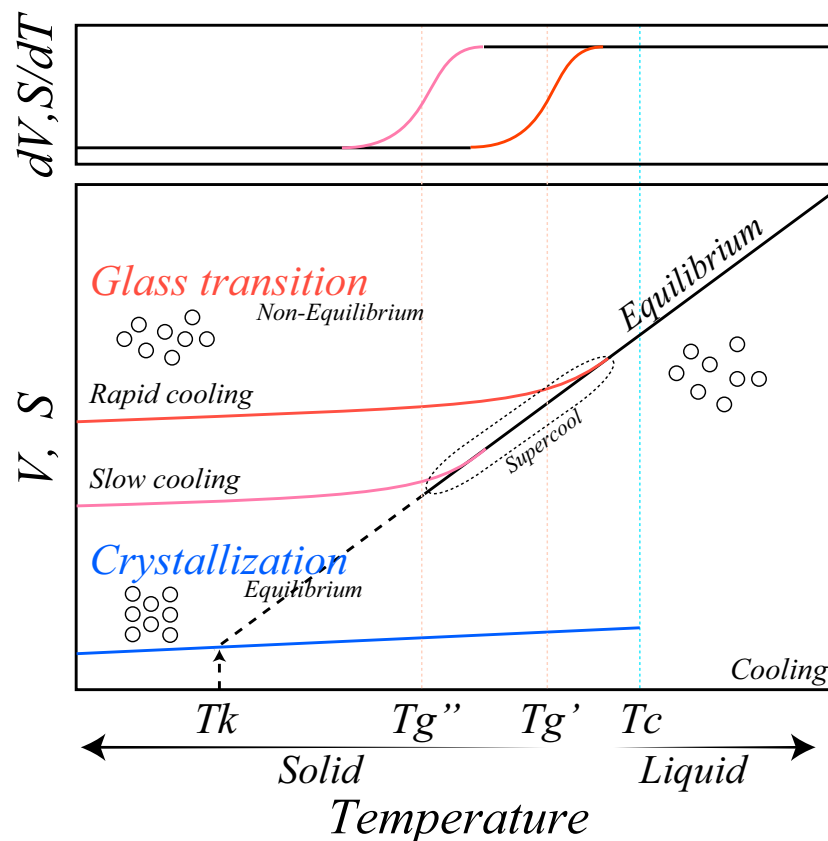


Figure 1.4 Schematic diagram of temperature dependence of volume and entropy.

タノールなど、より分子構造が単純になると 10^7 K/s 以上の速さで冷却しなければガラスにはならない。さらに単純なエチレンやメタン、アルゴンなどはこれまでにガラスになったことがない。^[9] 結晶化は熱力学的な一次相転移であり、系のエントロピーは相転移温度で不連続に変化するが、ガラス転移は転移温度でのエントロピーは連続的に変化し、転移温度を境にエントロピーの温度依存性が異なる。その構造は液体と同様に不規則であり、熱力学的な二次相転移とよく似ているが、ガラス転移現象は相転移ではなく、分子の運動が観測時間に対して停止しているとみなせるほど遅くなった非平衡状態と液体の平衡状態の間でみられる現象であり、その本質は緩和現象の温度変化であると理解されている。ガラス転移については真のガラス状態や、真のガラス転移温度（いわゆる Kauzmann 温度や理想ガラス転移温度と呼ばれる温度）が定義されるのかというような根源的な問題が残されている。

液体状態からガラス状態へと転移する温度、ガラス転移温度、 T_g を定義する方法は大きく分けて2つある。一つは比熱が急激に増加する温度として T_g が定義される。もう一つは液体の粘度が 10^{13} ポアズになる温度として T_g が定義される。このとき、粘度 η の温度依存性は Vogel-Fulcher (VF) 則

$$\eta = \eta_{\infty, \text{VF}} \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (1.1)$$

でよく表わされる。ここで T は絶対温度、 T_0 や A はフィッティングパラメータである。実験的には T_0 が理想ガラス転移温度に近いと考えられている。

1.2.2 ガラス転移と緩和過程

ガラス形成物質には二つの緩和過程、 α 緩和と Johari-Goldstein (JG) β 緩和が観測される。この二つの緩和過程は 1970 年代に Johari と Goldstein によって内部回転自由度のない剛直な分子性液体でも観測されることが報告され、ガラス形成物質に普遍的に存在する緩和であることが明らかにされた^[10,11]。 α 緩和の緩和時間は VF 型の温度依存性を持つ。VF 型の温度依存性はつまり、活性化エネルギーが温度の低下とともに発散的に大きくなることを意味しており、分子運動の協同性が原因であると理解されている。図 1.5 にガラス形成物質において観測される緩和過程のアレニウスプロットの模式図を示す。一般に粘度は緩和時間に比例することから、粘度を決定する分子運動が α 緩和であると考えることができ、 α 緩和の緩和時間が 100 - 1000 s になる温度が T_g とよく一致する。一方、JG β 緩和の緩和時間の温度依存性は、 T_g 以下では Arrhenius 型、 T_g 以上では VF 型の温度依存性に従う^[12,13]。内部回転の自由度がある分子では、二つ以上の数の緩和が観測される場合がある。その場合、 α 緩和と JG β 緩和以外は local- β 緩和や、fast- β 緩和もしくは γ 緩和などと呼ばれ明確に区別される。この α 緩和と JG β 緩和はガラスとなる様々な物質、高分子、単純液体、2 成分混合系において観測される^[14,15]。

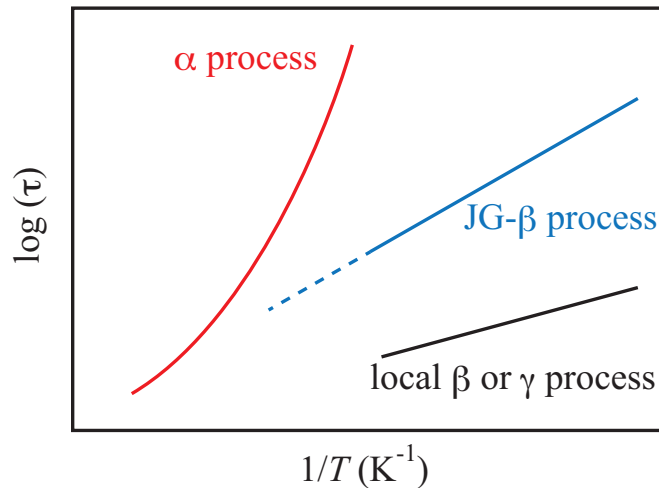


Figure 1.5 Schematic diagram of temperature dependence of the relaxation time of the α , JG β , and local β processes.

1.2.3 ガラス転移を記述する理論

ガラス転移を記述しようとするとりくみは古くからあり、自由体積理論や、Adam-Gibbs 理論、Coupling Model などさまざまである。以下に簡単に紹介する。

自由体積理論

粒子の隣に空間がある場合にのみ、その粒子はその空間へ位置を変えることができる。この空間がすなわち自由体積である。ここで自由体積、 v_{free} は、 v を粒子の体積、 v_0 を粒子が専有する体積として

$$v_{\text{free}} = v - v_0 \quad (1.2)$$

で与えられる。粘性率、 η との関係は

$$\eta \propto \exp\left(\frac{Av_0}{v_{\text{free}}}\right) \quad (1.3)$$

ここで A は温度によらない定数である。Dolittle はパラフィンの粘性率の対数が自由体積の逆数に比例することを報告した。^[16]

Adam-Gibbs 理論^[17]

ガラス転移を理解する上で重要な考え方の一つが分子運動の協同性である。Adam と Gibbs は粒子がひとまとまりに動く領域を協同的再配列領域 (cooperatively rearranging regions、CRR) と定義し、CRR のサイズ z が温度の低下にともなって大きくなる、つまり、温度、 T の低下にともなってより多数の粒子が協同的に運動すると考えた。^[17] いま、一つの粒子当たりの配位エントロピー $S_c(T)$ が z に反比例すると仮定すれば活性化エネルギー E は

$$E \propto \frac{1}{S_c(T)} \quad (1.4)$$

となり、協同的再配列の緩和時間は上式を用いて

$$\tau \propto \exp\left(\frac{1}{TS_c(T)}\right) \quad (1.5)$$

となる。図 1.6 に緩和時間の温度依存性の模式図を示した。

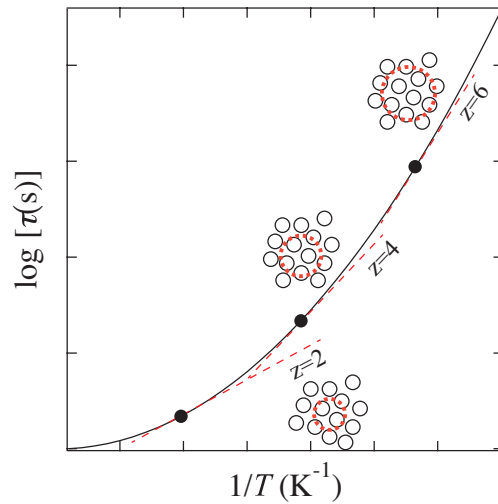


Figure 1.6 Schematic diagram of temperature dependence of the relaxation time for α process.

Coupling Model^[18]

さまざまなガラス形成物質においてある時間、クロスオーバー時間、 t_c より短い時間では相関関数は

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (1.6)$$

で表され、 t_c より長い時間では拡張された指数関数を用いた

$$\Phi(t) = \exp(-(t/\tau_0)^{1-n}) \quad (1.7)$$

でよく表わされる。

Ngai の Coupling Model (CM) によれば、短い時間 (t_c) では素過程、もしくは一体の緩和が緩和速度、 $W_0 \equiv (\tau_0)^{-1}$ を持ち、この相関関数は $\exp(-t/\tau_0)$ で与えられる。しかし、この緩和過程は粒子間の相互作用により無限には続かず、多体の緩和過程になる。 $t_c \equiv \omega_c^{-1}$ より遅い時間域では、 W は

$$W(t) = W_0(\omega_c t)^{-n} \quad (1.8)$$

となる。 t_c はユニバーサルな値として 2 ps であると言われている。

相関関数 $\phi(t)$ は

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -W(t)\phi(t) \quad (1.9)$$

であるから、 $t < t_c$ のとき、

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau_0) \quad (1.10)$$

$$\text{ただし } \tau_0 \equiv 1/W_0 \quad (1.11)$$

$t > t_c$ のとき

$$\phi(t) \propto \exp(-(t/\tau)^{1-n})$$

$$\text{ただし } \tau = [(1-n)(t_c)^{-n}\tau_0]^{1/1-n}$$

となるので、 τ_0 が t_c より充分大きければ、構造緩和の緩和時間、 τ と素過程の緩和時間、 τ_0 との関係として、

$$\tau = (t_c^{-n}\tau_0)^{1/1-n} \quad (1.12)$$

が得られる。また、

$$(t_c^{-n}\tau_0)^{1/1-n} \approx (t_c^{-n}\tau_{JG})^{1/1-n} \quad (1.13)$$

であることが実験的にわかっているので、CM は KWW 式のパラメータ、 β_{KWW} と素過程の緩和時間、 τ_0 、 α 緩和の緩和時間、 τ_α 、JG β 緩和の緩和時間、 $\tau_{JG\beta}$ の関係を与える。

1.3 過冷却水のガラス転移と水の Fragile-to-Strong 転移

先に述べたように、水は-40 °C付近で均質核生成が起こり結晶化する。そのため、それ以下の温度においては液体状態を実現できない。図 1.7 にさまざまな純水な水の緩和時間の温度依存性を示す。^[19-21] 水のガラス転移の研究とはつまるところ図 1.7 中のグレーの温度範囲で何が起こっているのかを調べることである。

液体としての水のガラス転移を調べるためには結晶化を避ける必要があり、その方法は大きく分けて 2 つ、水溶液を調製する方法と水に対して空間的な束縛を与える方法である。これまでに、中性子散乱法や核磁気共鳴法、広帯域誘電分光法により、タンパク質^[22-25] や糖^[26-31]、アルコール^[32-38]、合成高分子^[37,39-44]、塩^[45]、イオン液体^[46]などを溶質として用いた様々な水溶液の研究が行われてきた。これらの多くは氷結しない水溶液であり、氷結する水溶液に関する報告^[24,25] はほとんどない。また、溶質に高分子を用いた水溶液では水の局所的な分子運動に起因する緩和は観測されてきたが、ガラス転移の特徴でもある協同的な分子運動に起因する緩和はほとんど観測されていない。^[37,39-44] 一方、空間的束縛を受けた氷結しない水の研究は中性子散乱^[47] や核磁気共鳴法^[48]、広帯域誘電分光法^[49-51]を用いてシリカゲル^[47-49,51] やモレキュラーシーブス^[50]などの表面や細孔に水を吸着させて行われてきた。これらの研究では水の局所的な分子

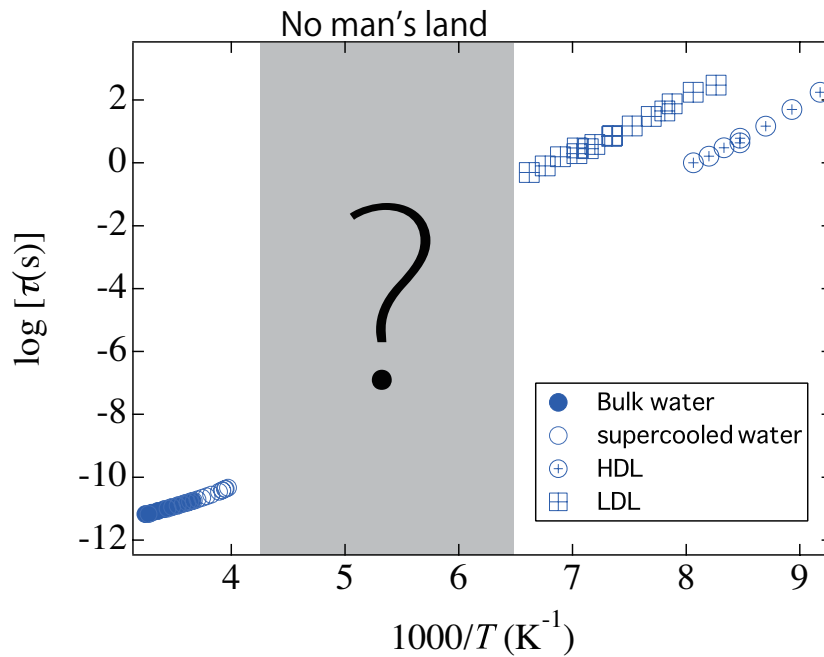


Figure 1.7 Temperature dependence of the relaxation time of water. Data are quoted from ref. 19 for HDL and LDL and ref. 20 and 21 for liquid water.

運動が観測された。

水溶液のガラス転移に関する研究から、多くの水溶液においては2つの特徴的な緩和が存在することが明らかになってきた。^[36,52] 特に小さな分子量の溶質を用いた水溶液では、室温付近の高い温度で一つの緩和が観測された。この緩和は温度の低下とともに活性化エネルギーが増加するVF型の温度依存性を持つことがわかっている。さらに温度を下げ、クロスオーバー温度、 T_c と呼ばれる温度でこの緩和は α 緩和と ν 緩和の2つに分離する。エチレングリコールとそのオリゴマーを用いた水溶液の研究^[32,53]では、溶質分子の分子量がおよそ100より小さい場合、室温で観測された緩和は非対称なピークを持ち、 T_c 以下では α 緩和になる。^[36]一方、溶質分子の分子量が100より大きな場合、室温で観測された緩和は対称なピークを持ち、 T_c 以下では ν 緩和になる。水溶液で観測される α 緩和はVF型の温度依存性を持つ非対称な緩和ピークを示す。 ν 緩和は対称なピークを持ち、 α 緩和の T_g 以下では活性化エネルギーがおよそ50 kJ/molのアレニウス型の温度依存性に変化する。この温度依存性の変化は水のFragile-to-Strong転移(FST)と呼ばれる。 ν 緩和の緩和時間を100秒に外挿し、 ν 緩和の T_g を見積もると多くの水溶液でその値が136 K付近となり、純水のガラス転移温度、136 Kとよく一致する。また、 ν 緩和の緩和強度と緩和時間は室温で濃度を0に外挿すると純水のそれとよく一致した。さらに、 α 緩和と ν 緩和の緩和強度の和が、室温で観測された緩和の緩和強度を T_c 以下の低温に外挿した値とよく一致することから、 ν 緩和に寄与していた分子が α 緩和に寄与し始めたのであると考えられた。いくつか

の特徴は先に述べたガラス形成物質で普遍的に観測されると考えられる α 緩和と JG β 緩和の関係と類似である。以上のことから、分子量が小さな溶質を用いた水溶液では、観測される α 緩和と ν 緩和は水と溶質の協同的な分子運動と水の局所的な分子運動に起因していることがわかってきた。もちろん例外もあり、塩化リチウムを溶質に用いた水溶液では VF 型の温度依存性を持つ非対称な緩和が一つだけ観測された。^[45]

空間的に束縛された水の研究では、水の分子運動であると考えられる緩和が一つ観測された。^[49-51] この緩和の緩和時間は水溶液で観測された ν 緩和の緩和時間と近い値を示す。広帯域誘電分光法で観測されたシリカゲル細孔中の水の緩和は水の FST を示さなかった。一方、中性子散乱法で観測されたシリカゲル細孔中の水の緩和はおよそ 225 K で水の FST が観測された。^[47] 水溶液で観測された水の FST は水溶液のガラス転移と関係があると考えられたが、中性子散乱法で観測された空間的に束縛を受けた水の FST は、水の液-液相転移に由来した現象であると理解されている。^[2] 先に述べたように、水は 0 °C 以下の低温で 2 つの液体状態、HDL と LDL が存在する。この 2 つの液体状態の境界には PT 相図上で常圧よりも高圧側に共存曲線が存在し、2 つの液体状態の臨界点が存在すると考えられている。この共存曲線を低圧まで外挿した線は Widom line と呼ばれ、1 気圧では 225 K と交差する。この温度と中性子散乱法で観測されたシリカゲル細孔中の水の FST の温度がよく一致するため、水の FST が水の液-液相転移によるものであると考えられた。しかし、中性子散乱法は観測時間窓が狭く分子運動の観測には疑問が残る。タンパク質表面に吸着された水で観測された水の FST の温度は、最初の報告では 225 K であったが、その後なされた研究では 170 K よりは低温であると報告され、中性子散乱法で観測された細孔中の水の FST の温度がどれほど確からしいのかはさらなる検証が必要である。^[54]

以上を簡単にまとめると水の FST の原因として以下の 3 つの考え方が提案されている。

1. 転移温度は 225 K であり、水の液液相転移が原因である。
2. 転移温度は水溶液のガラス転移温度と一致し、水を取り巻く環境のガラス化による閉じ込め効果が原因である。
3. 転移温度は水溶液のガラス転移温度と一致し、協同的な運動が平衡状態でなくなることが原因である。

1 は 225 K 付近での水の液液相転移に起因するという主張である。2 は finite size effect とも呼ばれ、ガラス転移の分子運動の特徴とも言える協同運動領域の大きさが、その分子が存在している環境の大きさよりも大きくなれないことが水の FST の原因であるという主張である。3 は Ngai の coupling model を適応した考え方である。しかし、低温における水の分子運動を正確に観測し理解することは、観測時間窓の問題^[54] や、そもそも 0 °C 以下における純粋な水の分子運動に関する

る情報がまったくもって不足していることから、非常に困難であり、さらなる実験が必要である。

1.4 研究目的

これまでに述べてきたように、水を含んだ物質が液体状態からガラス状態へとどのように変化するのかということは未だ完全には理解されていない。特に、氷結するような溶質濃度の低い水溶液や、溶質に合成高分子を用いた水溶液については測定やデータ解析の困難さにより水溶液中の分子運動の観測はほとんど行われていない。そのため、本論文では以下の3つを目的とした。

1. 部分的に氷結する水溶液としてゼラチン水溶液中の様々な分子運動を明らかにする
2. 氷結しない高分子水溶液としてポリビニルピロリドン水溶液中の高分子の緩和と ν 緩和の関係を明らかにする
3. 氷結するしないや、溶質の分子量にかかわらず、すべての水溶液における水の分子運動の普遍的な性質として水のFSTとガラス転移温度の関係を明らかにする

また、研究の過程で得られた氷の分子運動に関する重要な知見についても議論する。

1.5 論文構成

本論文は全8章により構成される。

第1章では序論として本研究の背景と目的を説明した。

第2章では研究に用いた実験手法である誘電緩和測定とその測定原理について説明する。

第3章では部分的に氷結したゼラチン水溶液のガラス転移について、部分的に氷結した水溶液中で観測される水和した溶質、氷、低温でも凍らない水の分子運動とそれぞれの関係について議論する。

第4章では部分的に氷結したゼラチン水溶液について、特に低温でも凍らない水の分子運動と氷の融解との関係について議論する。

第5章ではポリビニルピロリドン水溶液について、液体状態からガラス状態における高分子同士の協同運動性と水の分子運動、またそれぞれの関係を議論する。

第6章では水のフラジャイルーストロンク転移とガラス転移温度の関係についてこれまでに測定されてきた様々な水溶液について包括的に議論し、水の液液相転移を考慮した新しいモデルを提案する。

第 7 章では氷の誘電緩和時間の温度依存性について議論する。

第 8 章では本論文を簡単にまとめる。

参考文献

- [1] D. Ringe and G. A. Petsko. The 'glass transition' in protein dynamics: what it is, why it occurs, and how to exploit it. *Biophys. Chem.*, 105(2-3):667–680, 2003.
- [2] F. Mallamace, C. Corsaro, P. Baglioni, E. Fratini, and S. H. Chen. The dynamical crossover phenomenon in bulk water, confined water and protein hydration water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(6):064103, 2012.
- [3] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15(45):R1669, 2003.
- [4] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15(45):1669–1726, 2003.
- [5] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley. 'melting ice' I at 77 k and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature*, 310(5976):393–395, 1984.
- [6] F. Mallamace, C. Branca, M. Broccio, C. Corsaro, C. Y. Mou, and S. H. Chen. The anomalous behavior of the density of water in the range $30 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 104(47):18387–18391, 2007.
- [7] C. A. Angell, J. Shuppert, and J. C. Tucker. Anomalous properties of supercooled water. heat capacity, expansivity, and proton magnetic resonance chemical shift from 0 to -38%. *J. Phys. Chem.*, 77(26):3092–3099, 1973.
- [8] W. Wagner and A. Pruß. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31(2):387–535, 2002.
- [9] 山室修, 水野勇希, and 古府麻衣子. 低温蒸着法で作製した単純分子ガラスの構造. *日本結晶学会誌*, 58(1):13–17, 2016.
- [10] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. II. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J. Chem. Phys.*, 53(6):2372–2388, 1970.
- [11] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. III. secondary

- relaxations in aliphatic alcohols and other nonrigid molecules. *J. Chem. Phys.*, 55:4245, 1971.
- [12] H. Vogel. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys. Z.*, 22(645):645–646, 1921.
- [13] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8:339–355, 1925.
- [14] K. L. Ngai and M. Paluch. Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties. *J. Chem. Phys.*, 120(2):857–873, 2004.
- [15] L. Wu. Relaxation mechanisms in a benzyl chloridetoluene glass. *Phys. Rev. B*, 43(12):9906, 1991.
- [16] A. K. Doolittle. Studies in newtonian flow. II. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.*, 22(12):1471–1475, 1951.
- [17] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 43(1):139–146, 1965.
- [18] K. L. Ngai. Universality of low-frequency fluctuation, dissipation, and relaxation properties of condensed matter. *Comments Solid State Phys.*, 9(4):127–140, 1979.
- [19] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, and T. Loerting. Water’s second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 110(44):17720–17725, 2013.
- [20] D. Bertolini, M. Cassettari, and G. Salvetti. The dielectric relaxation time of supercooled water. *J. Chem. Phys.*, 76(6):3285–3290, 1982.
- [21] U. Kaatze. Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 34(4):371–374, 1989.
- [22] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Relation between solvent and protein dynamics as studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109(50):24134–24141, 2005.
- [23] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Role of solvent for the dynamics and the glass transition of proteins. *J. Phys. Chem. B*, 115(14):4099–4109, 2011.
- [24] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, R. S. I. Serra, J. L. G. Ribelles, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Glass transition and dynamics in BSA-water mixtures over wide ranges of composition studied by thermal and dielectric techniques. *Biochim. Biophys. Acta*, 1814(12):1984–1996, 2011.
- [25] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L.

- Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [26] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 112(48):15470–15477, 2008.
- [27] H. J. Kwon, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. A study of dielectric relaxations in galactose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(50-51):2836–2841, 2010.
- [28] G. R. Moran and K. R. Jeffrey. A study of the molecular motion in glucose/water mixtures using deuterium nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, 110(7):3472–3483, 1999.
- [29] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. *J. Non-cryst. solids*, 351(33):2858–2863, 2005.
- [30] G. R. Moran, K. R. Jeffrey, J. M. Thomas, and J. R. Stevens. A dielectric analysis of liquid and glassy solid glucose/water solutions. *Carbohydr. Res.*, 328(4):573–584, 2000.
- [31] J. Oh, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. The secondary relaxation in the dielectric loss of glucose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4679–4684, 2006.
- [32] S. Sudo, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. The dielectric relaxation of supercooled ethyleneglycol-water mixtures. *J. Mol. Liq.*, 90(1-3):113–120, 2001.
- [33] S. Sudo, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of α - β separation for supercooled glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 307:356–363, 2002.
- [34] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer-water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 121:7332, 2004.
- [35] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-water mixture. *J. Chem. Phys.*, 124(4), 2006.
- [36] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis. Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(20), 2007.
- [37] L. P. Singh, S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero. Dynamics of water in su-

- percooled aqueous solutions of poly(propylene glycol) as studied by broadband dielectric spectroscopy and low-temperature FTIR – ATR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 115(47):13817–13827, 2011.
- [38] Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman. Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4696–4703, 2006.
- [39] R. Busselez, A. Arbe, S. Cervený, S. Capponi, J. Colmenero, and B. Frick. Component dynamics in polyvinylpyrrolidone concentrated aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 137(8), 2012.
- [40] S. Capponi, A. Arbe, S. Cervený, R. Busselez, B. Frick, J. P. Embs, and J. Colmenero. Quasielastic neutron scattering study of hydrogen motions in an aqueous poly(vinyl methyl ether) solution. *J. Chem. Phys.*, 134(20), 2011.
- [41] S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero. Broadband dielectric investigation on poly(vinyl pyrrolidone) and its water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 128(4), 2008.
- [42] S. Cervený, J. Colmenero, and A. Alegria. Dielectric properties of water in amorphous mixtures of polymers and other glass forming materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 353(47-51):4523–4527, 2007.
- [43] S. Cervený, G. A. Schwartz, A. Alegria, R. Bergman, and J. Swenson. Water dynamics in n-propylene glycol aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 124(19), 2006.
- [44] S. Cervený, G. A. Schwartz, R. Bergman, and J. Swenson. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24), 2004.
- [45] M. Nakanishi, P. Griffin, E. Mamontov, and A. P. Sokolov. No fragile-to-strong crossover in LiCl-H₂O solution. *J. Chem. Phys.*, 136(12), 2012.
- [46] Z. Wojnarowska, K. Grzybowska, L. Hawelek, A. Swięty-Pospiech, E. Masiewicz, M. Paluch, W. Sawicki, A. Chmielewska, P. Bujak, and J. Markowski. Molecular dynamics studies on the water mixtures of pharmaceutically important ionic liquid lidocaine HCl. *Mol. pharmaceutics*, 9(5):1250–1261, 2012.
- [47] L. Liu, S. H. Chen, A. Faraone, C. W. Yen, and C. Y. Mou. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11):117802, 2005.
- [48] D. W. Hwang, C. C. Chu, A. K. Sinha, and L. P. Hwang. Dynamics of supercooled water in various mesopore sizes. *J. Chem. Phys.*, 126(4):044702–044702, 2007.
- [49] J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman, and S. Kittaka. Investigating hydration depen-

- dence of dynamics of confined water: Monolayer, hydration water and maxwell-wagner processes. *J. Chem. Phys.*, 128(15):154503, 2008.
- [50] H. Jansson and J. Swenson. Dynamics of water in molecular sieves by dielectric spectroscopy. *Eur. Phys. J. E*, 12(1):51–54, 2003.
- [51] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka. Does confined water exhibit a fragile-to-strong transition? *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 141(1):53–56, 2007.
- [52] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki. The Johari – Goldstein β -relaxation of water. *J. Phys. Chem. B*, 111(28):8197–8209, 2007.
- [53] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer–water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 121(15):7332–7340, 2004.
- [54] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke, and H. Scheer. Dynamical transition of protein-hydration water. *Phys. Rev. Lett.*, 104(9):098101, 2010.

その他、参考にした図書

1. Ngai, K. L. "Relaxation and diffusion in complex systems" Springer-Verlag New York, 2011.
2. Donth, E. J. "The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials" Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
3. 松岡皎朗, 市原祥次 "高分子の緩和現象" 講談社サイエンティフィック, 1995.

第 2 章

測定原理とその装置

2.1 広帯域誘電分光法

誘電分光法 (Broadband Dielectric Spectroscopy: BDS) は、誘電体に任意電場を印加した時の電流を測定し、測定試料のインピーダンスから複素誘電率、 ϵ^* の周波数依存性を得る方法である。ここでは、1 mHz から 50 GHz の周波数範囲、緩和時間、 τ では、おおよそ 100 s から 5 ps に対応する広域な時間スケールでの運動を同時に観測することができる広帯域誘電分光システムを使用した。

2.1.1 誘電体論

誘電体が任意の電場 \mathbf{E} 下に置かれた時、マクロな双極子モーメントによる分極が現れる。この分極、 \mathbf{P} 、は次式で表される。

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{M} \rangle}{V} \quad (2.1)$$

ここで $\langle \mathbf{M} \rangle$ はマクロスコピックな双極子モーメント、 V は体積である。また、マクロスコピックな分極は次式のように、外部電場 \mathbf{E} に比例する。

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ik} E_k \quad (2.2)$$

ここで χ_{ik} は電気感受率のテンソル、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} [\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]$ は真空の誘電率である。誘電体が均一であるなら、 χ はスカラー量となり、式 2.2 は簡単に

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.3)$$

と書ける。

マクロスコピックなマクスウェルの式によれば、

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.4)$$

であるため、誘電体が均一な場合、ベクトル \mathbf{D} 、 \mathbf{E} と感受率 χ は次式で結ばれる。

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 - \chi)\mathbf{E} = \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E} \quad (2.5)$$

ここで $\varepsilon = 1 - \chi$ は比誘電率である。比誘電率は誘電率とも呼ばれ、本論文では特に断りのない限り比誘電率を誘電率と呼ぶ。この誘電率は電場の強さによらない。分極には種類があり、変位による分極、配向による分極、イオンによる分極とに大別される。変位による分極は更に2つの分極にわかれ電子分極、原子分極がある。配向による分極は分子の持つ双極子モーメントの印加電場に対する配向により引き起こされる。

2.1.2 複素誘電率の周波数依存性を与える式

複素誘電率の周波数依存性を記述する関数としてデバイの式、Cole-Cole の式、Cole-Davidson の式、Havriak-Negami の式、Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) の式が多く使われる。

デバイの式

複素誘電率の周波数依存性を表す最も簡単な式にデバイの式がある。導出にはいくつか方法があり、ここでは有極性液体が持つ双極子モーメントの配向が電場とブラウン運動の影響を受けると考えて分子運動論的にデバイの式を導く方法と、分極の電場応答が指数関数で与えられると仮定しそのラプラス変換によりデバイの式を導く方法の二つを紹介する。

有極性液体の理論

有極性液体中の双極子モーメントはブラウン運動による擾乱の作用と向きを揃えようとする電界の影響を受ける。電界が作用していない状態では、ブラウン運動のみが働いているため、全体では双極子モーメントを示さないが、電界中では全双極子モーメントが配向するため、全体で分極が起こる。

今、電界 \mathbf{E} 中にある有極性液体中に球と微小立体角 $d\Omega$ を考える。この立体角中に向きを持つ双極子モーメント μ の数 dn を双極子モーメントの分布関数 $f(\theta, t)$ を使って

$$dn = f d\Omega \quad (2.6)$$

と表す。 $d\Omega$ 内に向きを持つ双極子全てによって \mathbf{E} 方向に誘起されるモーメントは

$$\mu_0 = \cos \theta \cdot dn \quad (2.7)$$

なので、全体を考えれば平均誘起双極子モーメント \bar{m} は

$$\bar{m} = \frac{\int_{\Omega} \mu_0 \cos \theta f d\Omega}{\int_{\Omega} f d\Omega} \quad (2.8)$$

となる。 \bar{m} が求めれば双極子モーメントの単位体積あたりの数 N から分極 P を

$$\mathbf{P} = N(\bar{m}) \quad (2.9)$$

で求めることができる。

分布関数 f の時間変化としてブラウン運動と電界の作用である回転拡散を考える。微小時間 δt の間の $d\Omega$ 内に向きを持つ双極子モーメントの増分は

$$\left(\frac{df}{dt} \right) \delta t d\Omega \quad (2.10)$$

となる。これを電界による寄与 Δ_1 とブラウン運動による擾乱の寄与 Δ_2 の和であるとするとき 2.10 は

$$\left(\frac{df}{dt} \right) \delta t d\Omega = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (2.11)$$

と表すことができる。ここで Δ_1 、 Δ_2 を

$$\Delta_1 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(f \frac{M}{\zeta} \sin \theta \right) \delta t d\omega \quad \Delta_2 = -\frac{kT}{\zeta} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{df}{d\theta} + \frac{d^2 f}{d\theta^2} \right) \delta t d\omega \quad (2.12)$$

として与えると

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left\{ \sin \theta \left(\frac{kT}{\zeta} \frac{df}{d\theta} - \frac{M}{\zeta} f \right) \right\} \quad (2.13)$$

が得られる。ここで k はボルツマン定数、 T は温度、 M は電界による偶力であり、 ζ は回転に伴う摩擦抵抗である。特に M は電界 E となす角 θ から

$$\mathbf{M} = -\mu_0 \mathbf{E}_i \sin \theta \quad (2.14)$$

で表され、 ζ は半径 a と粘性率 η からストークスの法則によって

$$\zeta = 8\pi\eta a^3 \quad (2.15)$$

で表される。交流電界下での分布関数 f を求めるため、

$$E_i = E_{i0} e^{j\omega t} \quad (2.16)$$

であるとする M は

$$M = -\mu_0 \varepsilon_0 E_{i0} e^{j\omega t} \sin \theta \quad (2.17)$$

となる。一方、静電界における f_s はボルツマン分布に従うため、

$$f_s = A e^{\frac{\mu_0 E_{i0} \cos \theta}{kT}} \quad (2.18)$$

とすると $\mu_0 E/kT$ が十分小さいため

$$f_s = A \left(1 + \frac{\mu_0 E_{i0}}{kT} \cos \theta \right) \quad (2.19)$$

と近似できる。交流の場合、この形に似せて

$$f = A \left(1 + B \frac{\mu_0 E_{i0}}{kT} \cos \theta \right) \quad (2.20)$$

と仮定する。これが式を満たすように B を決めると

$$B = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (2.21)$$

$$\text{ただし } \tau = \frac{\zeta}{2kT}$$

となる。つまり、緩和時間は摩擦抵抗と温度に依存する。ここから式 2.8 が

$$\bar{m} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} E_{i0} e^{j\omega\tau} \quad (2.22)$$

となり、双極子モーメントの配向以外の寄与を αE とすると、式 2.9 から分極 P が

$$P = N \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} E_{i0} e^{j\omega\tau} \right) E \quad (2.23)$$

となる。

双極子モーメントの密度が十分小さいとするとローレンツの内部電場が適用できる。すると

$$E_i = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \quad (2.24)$$

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_r^* - 1) E \quad (2.25)$$

から式 2.23 より

$$\frac{\varepsilon_r^* - 1}{\varepsilon_r^* + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau} \right) \quad (2.26)$$

$\omega \rightarrow 0$ 、 $\omega \rightarrow \infty$ を考えれば

$$\frac{\varepsilon_{r\infty} - 1}{\varepsilon_{r\infty} + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \alpha \quad (2.27)$$

$$\frac{\varepsilon_{r0} - 1}{\varepsilon_{r0} + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (2.28)$$

式 2.26、2.27、2.28 の 3 つを整理すればデバイの式、

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.29)$$

が得られる。

ラプラス変換

ステップ電場に対する分極の形成が単一の指数関数型で表されるとするなら、複素誘電率の周波数依存性は余効関数を

$$f(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.30)$$

とし、ラプラス変換

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} f(t) dt \quad (2.31)$$

を使って

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-j\omega t} e^{-t/\tau} dt \quad (2.32)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.33)$$

と表される。

Havriliak-Negami の式^[1]

複素誘電率を ε^* とすると、

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{\beta})^{\alpha}} \quad (2.34)$$

が Havriliak-Negami の式である。式中の ε_{∞} は高周波限界での誘電率、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 ω は各周波数、 τ は緩和時間である。また、指数 β と α はそれぞれ対称、非対称なピークの広がりを表すパラメータである。 β 、 α とともに 1 であるときはデバイの式と一致し、 α のみが 1 である場合は

Cole-Cole の式 [2]、 β のみが 1 である場合は Cole-Davidson の式 [3] と一致する。

KWW の式 [4,5]

非対称な緩和スペクトルを表現する KWW の式がある。余効関数に拡張された指数関数

$$f(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}}} \quad (2.35)$$

を用いれば、ピーク周波数に対し高周波側が広がった非対称なスペクトルを表現することができる。

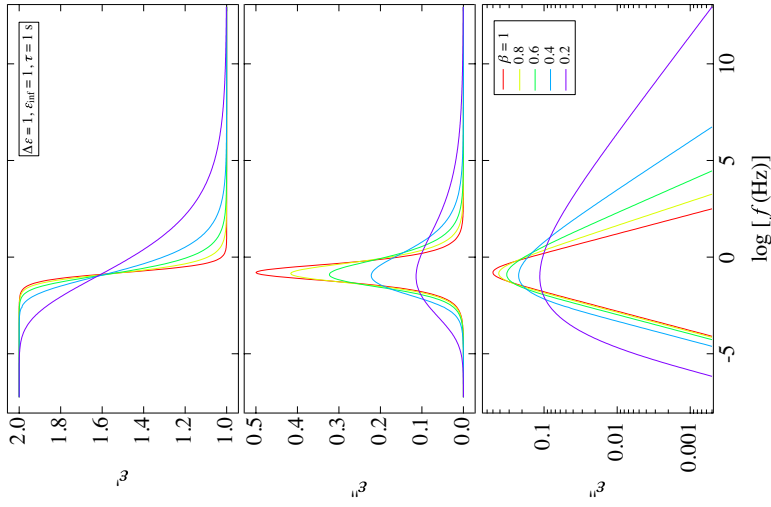


Figure 2.3 Frequency dependence of the dielectric permittivities. (Kohrausch-Williams-Watts equation)

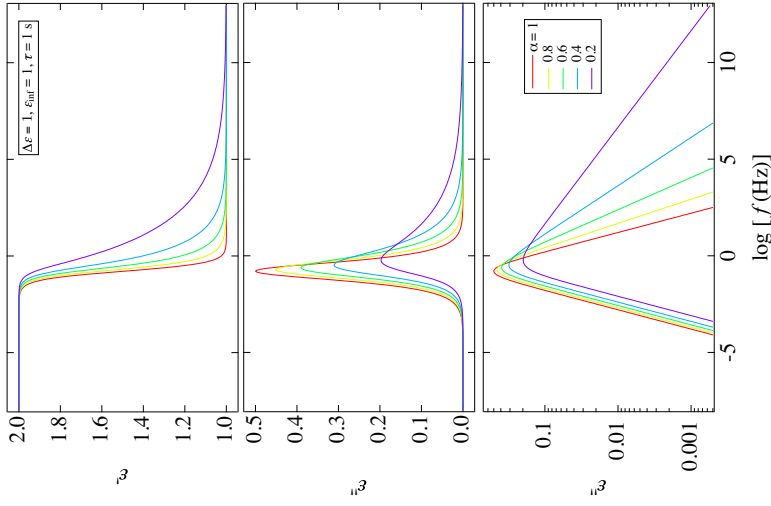


Figure 2.2 Frequency dependence of the dielectric permittivities. (Cole-Davidson equation)

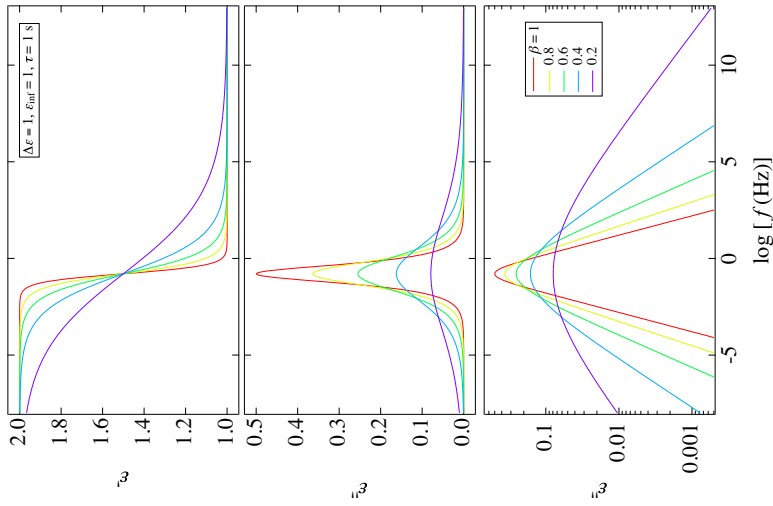


Figure 2.1 Frequency dependence of the dielectric permittivities. (Cole-Cole equation)

2.1.3 広帯域誘電緩和測定の手法

位相差解析法

本研究で誘電率測定に用いた Frequency response analyzer、Novocontrol、Alpha Analyzer は位相差解析法を用いたインピーダンス測定装置である。試料に周波数 $\omega/2\pi$ の電圧 U_0 を印加したとすると、この電圧は電流 I_0 を発生させる。これらの U_0 と I_0 の間には位相差 ϕ が存在する。以上より、印加された電圧および電圧により誘発された電流は以下のように表すことができる。

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (2.36)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \phi) \quad (2.37)$$

ただし、

$$U_0 = U^*, I^* = I' + jI'', I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad (2.38)$$

である。試料が挿入されたコンデンサーのインピーダンスは

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (2.39)$$

となる。

自動平衡ブリッジ法

本研究で用いた Impedance Analyzer、Agilent、4191A は自動平衡ブリッジ法を用いてインピーダンス測定を行っている。図 2.4 に回路の模式図を示す。自動平衡ブリッジ方では、L 点の

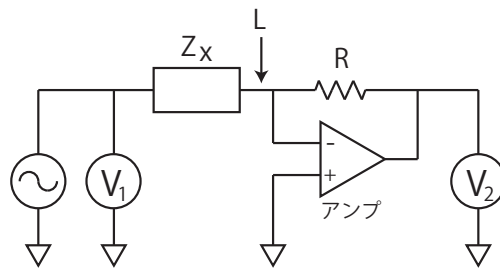


Figure 2.4 Schematic diagram of the measurement circuit for auto balanced bridge method.

電位が 0 になるように自動的にアンプが作動する。よって、L 点は仮想接地とも呼ばれる。未知のインピーダンス Z_x は抵抗、 R と電圧、 V_1 、 V_2 を用いて

$$Z_x = R \frac{V_1}{V_2} \quad (2.40)$$

となる。

RF I-V 法

本研究で用いた Impedance/Material Analyzer、Agilent、E4991A は RF I-V 法を用いてインピーダンス測定を行っている。RF I-V 法は I-V 法を基本とし、高周波測定のため特性インピーダンスを 50Ω に整合したものである。ここでは簡単のため、I-V 法での測定を説明する。図 2.5 に RF I-V 法による測定回路の模式図を示す。未知のインピーダンス、 Z_x は印加した電圧と電流

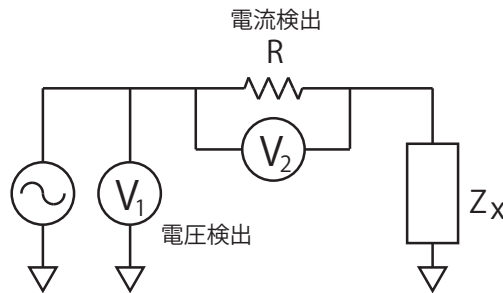


Figure 2.5 Schematic diagram of the measurement circuit for RF I-V method.

から

$$Z_x = \frac{V}{I} = R \frac{V_V}{V_I} \quad (2.41)$$

と計算できる。本研究で用いた試料は高インピーダンスを持つため、図 2.5 は高インピーダンス測定用の回路図を示した。低インピーダンス測定には電流検出部分を電源に直列接続し、電圧検出部分を試料と並列接続にすればよい。

ネットワーク解析法

本研究で用いた Network Analyzer、Agilent、N5230 はネットワーク解析法を用いてインピーダンス測定を行っている。ネットワーク解析法は一般的には高周波回路網の透過波、反射波の周波数依存性を測定する手法である。この手法では被測定物のインピーダンスの絶対値と位相を測定することができるため複素誘電率の周波数依存性を求めることが可能である。高周波回路網の透過波、反射波は S パラメータにより表現される。 S_{11} パラメータは入射波 A の振幅 $\text{Mag}(A)$ 、位相 θ_B 、測定試料からの反射波 B の振幅 $\text{Mag}(B)$ 、位相 θ_B より以下のように書ける。

$$S_{11} = \frac{A}{B} = \frac{\text{Mag}(A)}{\text{Mag}(B)} (\theta_B - \theta_a) \quad (2.42)$$

これより、試料のインピーダンス Z_x は S_{11} パラメータと特性インピーダンス Z_0 を用いて

$$Z_x = \frac{S_{11} - Z_0}{S_{11} + Z_0} \quad (2.43)$$

となる。

複素インピーダンスと複素誘電率

複素インピーダンス、 Z^* と試料の複素誘電率、 ϵ^* との関係は

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{-j}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.44)$$

である。実際の測定で得られる量はインピーダンスから計算されるキャパシタンスやリアクタンス、レジスタンス、位相角などさまざまであり、測定者が自由に選ぶことができる。たとえば、測定パラメータとしてキャパシタンス、 C_p とレジスタンス、 R_p を選んだとすると以下のように複素誘電率を計算できる。複素誘電率 ϵ^* の誘電体が挿入されたコンデンサーは、コンデンサーと抵抗の並列接続回路と等価であり、等価回路のコンデンサー部分が複素誘電率の実部に、抵抗部分が虚部に対応している。つまり誘電体が挿入されたコンデンサーのアドミタンスは

$$Y = j\omega C \quad (2.45)$$

であり、さらに電気容量 C は複素誘電率 ϵ^* を用いると

$$C = \epsilon^* C_0 = (\epsilon' - j\epsilon'') C_0 \quad (2.46)$$

と表されることから

$$Y = j\omega(\epsilon' - j\epsilon'') C_0 \quad (2.47)$$

$$= j\omega\epsilon' C_0 + \omega\epsilon'' C_0 \quad (2.48)$$

となる。等価回路のアドミタンスは測定パラメータ、 C_p と R_p で表現すると

$$Y = j\omega C_p + \frac{1}{R_p} \quad (2.49)$$

であることから、両者の実部と虚部を比較すると複素誘電率の虚部と実部が

$$\epsilon' = -\frac{C_p}{C_0} \quad (2.50)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega R_p C_0} \quad (2.51)$$

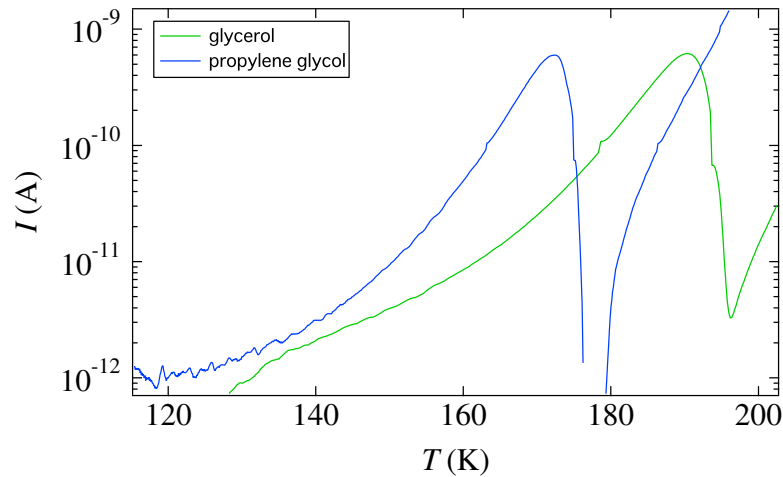


Figure 2.6 TSDC thermogram for glycerol and propylene glycol.

と表される。

2.2 熱刺激脱分極電流法

様々な分野において、幅広い温度域における双極子モーメントの緩和現象の強力な測定法として Thermally stimulated depolarisation current (TSDC) が用いられてきた。TSDC は脱分極により生じる電流の温度変化を観測する手法であり、本研究においてはガラスから液体へと転移する際に、双極子モーメントの運動モードが開放されることに起因する脱分極電流を観測した。測定は、始めに任意の分極温度にてサンプルが挿入されたコンデンサーに電圧を印加し、その状態で任意の速さで温度を下げる。目標温度に到達した後、印加していた電圧を取り去る。その後、任意の速さで昇温し、同時に脱分極電流を計測する。脱分極は凍結された双極子モーメントの運動モードの開放によりもたらされるため、ガラス転移温度を知ることができる。この手法では、分極温度 T_p を自由に選ぶことができ、その選択によって T_p 以上の温度域に T_g を持つ運動モードを観測から排除することができる。つまり、ある双極子モーメントの運動モードの T_g 以下に T_p を設定した場合、分子運動は凍結されているので双極子モーメントは配向することができず分極しない。そのため、脱分極による電流も観測されないのである。この手法では特に電極分極の影響を取り去ることが可能であり、ガラス転移温度を誘電的に決定する強力な方法である。測定の例として図 2.6 にグリセロールとプロピレングリコールの TSDC 測定の例を示す。それぞれの T_g においてピークが観測された。

2.3 示差走査型熱量測定

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) とは、熱測定学会による定義によれば、「物質及び基準物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する技法」である。サンプル（試料）とリファレンス（基準物質）をそれぞれパンと呼ばれる多くはアルミニウム製の容器に入れてパンホルダーに設置し、両者を同時に一定速度で加熱または冷却する。サンプルとリファレンスの間の温度差を温度センサーで検出し、この温度差がゼロになるように示差電力補償回路により、各ホルダー内のヒーターに電力を供給、補償しながら一定速度の加熱または冷却を続ける。単位時間当たりサンプルに供給される熱量とリファレンスに供給される熱量との差は、温度または時間の関数として記録される。熱変化によってサンプルに吸熱が起こるとサンプル側に、また発熱が起こるとリファレンス側に、それぞれ内部ヒーターを通して、温度降下または上昇にバランスする速度で熱量が供給される。その結果、サンプルとリファレンスとの間の温度差は常にゼロに保持されて、単位時間当たりの供給熱量、すなわち熱流束の差はピークとなって現れる。つまり、潜熱をとまなう相転移では見かけ上、吸熱または発熱ピークと同じようになる。

参考文献

- [1] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, 8:161–210, 1967.
- [2] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9:341, 1941.
- [3] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *J. Chem. Phys.*, 19:1484, 1951.
- [4] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche. *Ann. der Phys.*, 167(2):179–214, 1854.
- [5] G. Williams and D. C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Soc*, 66:80–85, 1970.

その他、参考にした図書

1. Frohlich, H. ”誘電体論” 吉岡書店 1960.
2. 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之 ”誘電体現象論” 電気学会, 1973.
3. Kremer, F., and A. Schönhals. ”Broadband Dielectric Spectroscopy” Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.

第3章

ゼラチン水溶液のガラス転移

3.1 背景

生命現象はしばしばガラス転移を利用している。例として、種子の発芽は温度と含水率の変化によるガラス転移を利用していることが挙げられる。生体内において水はタンパク質の構造化に対し大きな役割を果たしており、水に溶けた状態でのタンパク質の構造と機能の関係性については精力的に調べられてきた。これまでに行われてきた熱測定、赤外分光法や中性子散乱法、メスバウアー分光法、X線散乱法、核磁気共鳴法、分子動力学法などによる研究からタンパク質はおよそ 200 K にガラス転移温度を持つことが調べられてきた。^[1] しかし、含水率が高く、特に水の融解温度、 T_m 、以下の低温における測定は、水の結晶化が測定を困難にするためあまり行われていない。このような部分的に氷結した水溶液中には全く異なる 2 つの相が共存する。一つは氷の相であり、他方は液体状態の水と溶質からなる氷結していない濃厚溶液相である。^[2] 部分的に氷結した水溶液では相が分離するため、様々な分子運動が共存している。

Kawai らは溶質濃度 20 wt% ウシ血清アルブミン (bovine serum albumin、BSA) 水溶液の断熱型熱量計による比熱、エンタルピー緩和速度測定の結果を報告した。^[3] この研究から部分的に氷結した BSA 水溶液中にはいくつかのガラス転移が存在することが明らかにされた。300 K から 80 K に急冷し、その後 200~240 K でアニールを施した試料ではエンタルピー緩和が 1) 100 K、2) 135 K、3) 180 K 以上の 3 つのガラス転移が観測された。それぞれのガラス転移は 1) タンパク質に束縛された水、2) タンパク質の開口部分にとらわれた水、3) BSA の disorder 領域に由来すると考えられた。しかし、断熱熱量計による測定の観測時間窓は 100 s から 1000 s に限定されており、それぞれの分子運動の詳細を議論することができない。^[3] 広帯域誘電分光法 (Broadband Dielectric Spectroscopy、BDS) は水溶液の分子運動を観測する上では強力な手法の一つである。Shinyashiki らは部分的に氷結した BSA 水溶液について、幅広い周波数、温度域で BDS 測定を行った。^[2] その結果、断熱熱量計による測定と同様に多数の緩和過程が観測された。そこで観測

された最も緩和時間の小さな緩和は様々な氷結しない水溶液中の水の分子運動に由来する緩和、 ν 緩和と同じ特徴を持つことから、水溶液中でも氷結しない水、不凍水（uncrystallized water、UCW）の分子運動に由来することが明らかになった。中間の周波数域に観測された不凍水の緩和の次に緩和時間の小さい緩和は、Johari と Whalley により報告された純水な氷^[4]の緩和の緩和時間や緩和強度とよく一致することから、氷の分子運動に由来することが明らかとなった。最も緩和時間が大きな緩和は Oguni らによる測定で観測された BSA の disorder 領域の分子運動に由来する T_g とよく一致したことから、BDS により観測されたこの緩和は水と BSA の協同運動性によるものであると考えられた。また、BDS による研究から T_g において UCW の緩和時間の温度依存性が変化することが示唆された。

ゼラチンはコラーゲンを変性させたタンパク質であり、その水溶液は氷結温度以下の低温で多くの UCW を持つことが期待される。これにより、BSA 水溶液の研究では明らかにされなかったタンパク質に影響を受けた UCW の分子運動の詳細な情報を得ることができると考えられる。本章では幅広い周波数（10 mHz から 50 GHz）、温度（113 K から 298 K）範囲における 20、40 wt% ゼラチン水溶液中の緩和過程について報告する。

3.2 実験

本研究で用いたゼラチンは豚革由来であり、MP Biomedicals 社から購入した。生体高分子は一般的にイオンを多く含有しており、BDS 測定においてはこのイオンが大きな電極分極や直流電気伝導性分をもたらし、緩和過程の観測が困難になる。本研究では、ゼラチンに含まれる不純物としてのイオンを取り除くため、以下の脱塩処理を行った。まず、10 wt% 程度のゼラチン濃度の水溶液を調製し、さいの目状に加工する。そのゼラチンゲルを 2 L の純水中に浮かべ、初日は 5 回、以降 1 日 1 回の水交換を 4 日間行った。ゼラチンゲル中のイオンは濃度差を駆動力として純水中に分散するので脱塩が可能である。脱塩処理したゼラチンは凍結乾燥法により脱水し、得られたゼラチンを純水と混合することで水溶液を調製した。その際、ゼラチンを完全に水に溶解させるために 313 K まで加熱した。

上記の方法で調製したゼラチン水溶液に対し、周波数範囲 10 mHz から 50 GHz、温度範囲 113 から 298 K の広帯域誘電分光測定を行った。幅広い周波数範囲で測定を行うため、以下の 3 つの測定装置を使用した。もっとも高い周波数帯の測定のためには network analyzer (NA、Agilent、N5230C、1 MHz から 50 GHz) に開放端同軸型電極を接続し用いた。中間の周波数帯の測定のためには impedance/material analyzer (IMA、Agilent、E4991A、1 MHz から 3 GHz) に平行平板型電極を接続し用いた。もっとも低い周波数帯の測定のためには Alpha analyzer (Novocontrol、10 mHz から 10 MHz) に同軸型のコンデンサを接続し用いた。IMA と Alpha A analyzer での

測定における温度コントロールには Quatro cryosystem (Novocontrol) を用い以下のように温度をコントロールした。試料をすみやかに電極に挿入した後、電極表面とゼラチン水溶液の接触による溶液の温度低下に起因する水溶液のゲル化がもたらす不均一な構造を取り去るために、ゾルゲル転移温度よりも十分高い 323 K まで加熱し 30 分間保温した。その後、113 K まで 2 時間かけ冷却し、30 分間保温し、最初の測定を行った。その後、10 分で次の測定温度に調節し、測定前に 30 分間保温した。測定温度は 113 K から 253 K までは 10 K 毎、253 K から 273 K までは 1 K 毎、273 K から 298 K までは 5 K 毎とした。NA による誘電率測定では循環式恒温槽 (Lauda, E200) に手製の温度コントロールジャケットを装着し測定試料の温度を以下のように調節した。測定は全て、加熱過程で行い、測定温度は 253 K から 273 K の温度範囲は 1 K 毎、273 K から 298 K の温度範囲は 5 K 毎とした。最初の測定が行われる前に 323 K から 253 K まで 1 時間かけて冷却した。すべての測定はそれぞれの測定温度において 20 分間の保温を行った後に実施し、また、一つの温度での測定終了より次の測定温度への調節には 30 分の時間を要した。

一般的に冷却時に水は過冷却状態を経て急激な結晶化が起こり、また、結晶化温度は温度履歴の影響を強く受ける。本研究では上記の理由から加熱過程の結果のみで議論を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 カーブフィットとその結果

図 3.1 に測定により得られた様々な温度における 40 wt% ゼラチン水溶液の複素誘電率の周波数依存性を示す。123 K において小さく、なだらかな緩和が低周波側から現れる (図 3.1 (a)、(b))。この最も小さな緩和時間を持つと考えられる緩和を Ia 緩和と呼ぶ。更に高い温度、153 K では IIa 緩和が Ia 緩和の低周波側に観測され始める。(図 3.1 (a)、(b)) さらに高温側の 193 K ではもっとも緩和時間の大きい緩和として IIIa 緩和が IIa 緩和の低周波側に観測された。(図 3.1 (c)、(d)) すべての緩和過程は温度の増加に伴って高周波側へ移動した。しかし、IIa 緩和については 263 K 以上の温度では IIIa 緩和の高周波側に覆い隠されてしまい、確認できなくなった。253 K 以上の温度では巨大な電極分極と直流電気伝導性分が IIIa 緩和の低周波側に観測された。(図 3.1 (e)、(f))

観測された全ての緩和過程を特徴づけるため、カーブフィットによる解析を行った。しかし、測定により得られた緩和曲線は、3 つの緩和過程と電極分極を考慮した 4 つの Havrilak-Negami 式と直流電気伝導性分の足しあわせのみでは記述することができなかった。そこで、Ia 緩和と IIa 緩和の間に Ib 緩和、IIa 緩和と IIIa 緩和の間に IIb 緩和、IIIa 緩和と電極分極の間に IIIb 緩和として 3 つの Havrilak-Negami 式を追加し、カーブフィットによる解析を検討した。ただし、Ib、

IIb、IIIb 緩和は強度が小さく、特に IIb、IIIb 緩和については独立した緩和過程として観測ができないためここでは議論の対象外とする。ゼラチン水溶液のカーブフィットには以下の式を用いた。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_k^p \frac{\Delta\varepsilon_k}{(1 + (i\omega\tau_k)^{\beta_k})^{\alpha_k}} + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}. \quad (3.1)$$

ここで ω は各周波数、 i は $i^2 = -1$ で与えられる虚数単位、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_∞ は誘電緩和が観測される高周波限界での誘電率、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間、 β はピークの対象的な広がりを表すパラメータ ($0 < \beta \leq 1$)、 α はピークの非対称な広がりを表すパラメータ ($0 < \alpha \leq 1$)、 σ は導電率、そして $p = \text{Ia}, \text{Ib}, \text{IIa}, \text{IIIa}, \text{IIIb}, \text{EP}$ である。式 3.1 による解析結果の一例として図 5.3 に 40 wt% ゼラチン水溶液における 258 K での複素誘電率の周波数依存性と解析結果を示した。 β の値は Ia 緩和の β 、 β_{Ia} 以外、すべての緩和過程においてほぼ一定であり、その値は $\beta_{\text{IIa}} \approx 0.88$ 、 $\beta_{\text{IIIa}} \approx 0.98$ 、 $\beta_{\text{Ib}} \approx 0.70$ であった。 β_{Ia} は 260 K 以下では ~ 0.56 であったが、260 K から 273 K の間で急激に 0.80 まで大きくなり、それ以上の温度ではほぼ一定であった。一方、Ia、IIIa、Ib 緩和の非対称な広がりを示す α はほぼ 1 であり、これはこれらの緩和が Cole-Cole 式^[5] で表されることを意味している。 α_{IIa} は 163 K から 213 K の範囲でほぼ一定の ~ 0.68 であった。213 K から 243 K の間で α_{IIa} は 0.77 まで増加し、それ以上の温度ではほぼ一定であった。図 3.3、3.4 にカーブフィットによって得られたそれぞれの緩和の $\Delta\varepsilon_p(T)$ と $\tau_p(T)$ の温度依存性を示す。また、参考として Johari と Whalley によって報告された純粋な氷の緩和時間、緩和強度も示した。^[4] 図 3.3 から、 $\Delta\varepsilon_{\text{Ia}}$ は 123 K から 260 K の間で一定であることがわかる。しかし 263 K から 267 K の間で $\Delta\varepsilon_{\text{Ia}}$ は一度減少し、更に高温では劇的に増加した。さらに温度の高い 270 K 以上では $\Delta\varepsilon_{\text{Ia}}$ はほぼ一定となった。過熱時の $\Delta\varepsilon_{\text{Ia}}$ の低下は水の冷結晶化に由来すると考えられる。一方、 τ_{Ia} は温度の上昇にともなって減少し、図 3.4 中の縦破線で示すように、その温度依存性が 181 K、260 K、270 K で変化した。181 K 以下の温度では τ_{Ia} は活性化エネルギーが温度に依存しないアレニウス型の温度依存性を示した。図 3.4 中の破線は以下のアレニウスの式を用いて最小二乗法により 181 K 以下の温度における τ_{Ia} に対し、カーブフィットを行った結果である。

$$\tau = \tau_{\infty\text{Arr}} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (3.2)$$

ここで、 T は絶対温度、 $\tau_{\infty\text{Arr}}$ はフィッティングパラメータ、 R は気体定数、 ΔE は見かけの活性化エネルギーである。誘電緩和測定により得られる T_g と熱測定により得られる T_g の関係はすでに調べられており、それによると、 τ が 100 から 1000 s になる温度が T_g とよく一致する。このことから、先のアレニウス式によるカーブフィットの結果を用いて Ia 緩和の T_g は 123 K であることがわかった。また、 ΔE は ~ 47 kJ/mol となった。この T_g と ΔE は様々な研究で観測された ν 緩和のそれとよく一致した。^[2,6-13] 181 K より高温側では τ_{Ia} の温度依存性はその温度

より低温で観測されたアレニウス型から VF 型^[14,15]に変化した。VF 型の温度依存性は

$$\tau = \tau_{\infty VF} \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (3.3)$$

で与えられる。ここで、 $\tau_{\infty VF}$ 、 A 、 T_0 はフィッティングパラメータである。この 181 K 付近で見られる Ia 緩和の緩和時間の温度依存性のアレニウス型から VF 型への変化は、氷結しない様々な水溶液でも観測されてきた。^[2,8-10,12,13,16-21] この詳細については後ほど議論する。図 3.3 の挿入図及び、図 3.4 から、 $\Delta\varepsilon_{Ia}$ と τ_{Ia} は 260 K 以上の温度で温度の上昇にともなって急激に変化した。これは氷の融解に伴うものである。また、 τ_{Ia} は融点、 T_m 以上で純水の緩和時間とよく一致した。図 3.5 に NA で測定した 298 K における様々な濃度のゼラチン水溶液の複素誘電率の周波数依存性を示す。大きな緩和 (Ia 緩和) がすべての濃度で明確に観測された。この緩和は濃度の増加とともに小さくなだらかになった。一般的に水溶液中の水の緩和強度とピークの形は溶質濃度の増加に伴って小さく、なだらかになる。^[22] これらのことから、Ia 緩和は水の再配列、つまり ν 緩和^[23] であることが明らかとなった。

図 3.4 に示すように、 τ_{IIa} は温度の上昇にともなって減少し、 $\Delta\varepsilon_{IIa}$ は温度変化に対してほぼ依存性がなかった。IIa 緩和は 270 K 以上の温度では緩和強度の大きな IIIa 緩和に覆い隠され完全に見えなくなった。IIa 緩和過程をよりはっきりと確認するために IIa 緩和以外の緩和過程を緩和曲線から差し引きカーブフィットを行った。図 3.6 に 193 K における差し引く前と差し引いた後の緩和曲線を示す。また、参考のため同じ温度での純粋な氷の緩和曲線を示す。この図 3.6 から IIa 緩和が純粋な氷の緩和とよく一致することがわかる。 $\Delta\varepsilon_{IIa}$ は Johari と Whalley^[4] によって報告された氷の緩和強度とよく一致した。 τ_{IIa} は Johari と Whalley^[4] が報告した純粋な氷とは 190 K 以下の温度では一致しなかった。しかし、氷の緩和時間は氷の中の不純物により大きく変化することが明らかになっており、さらに、60 wt%BSA 水溶液中の氷 (ice 1)^[6] と IIa 緩和の緩和時間がよく一致したことから、IIa 緩和は氷の緩和であると考えた。

図 3.4 から、 τ_{IIIa} の温度依存性がおよそ 260 K 付近で大きく変化していることがわかる。これは後ほど議論する。40 wt% ゼラチン水溶液の IIIa 緩和の T_g は VF 式によるカーブフィットから 193 K であることがわかった。熱測定により得られるタンパク質水溶液の T_g が 180 K から 200 K である^[3,6,6,24,25] ことから IIIa 緩和の時間スケールは熱測定により得られるタンパク質の T_g と同じ時間スケールの分子運動であると言える。 $\Delta\varepsilon_{IIIa}$ は他の高分子水溶液中の高分子鎖の運動に起因する緩和の緩和強度^[26] と比較して 2 桁ほど大きな値となった。これは BSA 水溶液中の水と BSA の緩和^[2] でも同様であった。IIIa 緩和の大きな緩和強度はタンパク質のカウンターイオンや結晶化に伴う不均一な構造形成が原因であると考えられる。

3.3.2 水和ゼラチンと水の緩和の関係

図 3.7 に 40 wt% ゼラチン水溶液の Ia、IIIa 緩和の緩和時間の温度依存性を示す。図 3.7 (a) ではグレーで示した範囲が IIIa 緩和の緩和時間から推測される T_g の取りうる値である。この範囲は IIIa 緩和の緩和時間を 100s から 1000 s に VF 型、もしくはアレニウス型で外挿した場合の最大値と最小値により決定した。また、図 3.7 (b) では Ia 緩和の緩和時間の温度依存性が VF 型からアレニウス型へと変化する温度をグレーの範囲で示した。Ia 緩和の緩和時間に対する VF またはアレニウス型でのカーブフィットは様々な温度範囲で行った。IIIa 緩和の T_g は 176 K から 193 K の範囲であり、その範囲内で Ia 緩和の緩和時間の温度依存性が変化していることがわかる。これより、ゼラチン水溶液においては水の緩和時間の温度依存性が変わる温度は T_g とよく一致することが示された。これらの事実はゼラチン水溶液中で観測された Ia、IIIa 緩和の関係がこれまでに報告された α 緩和と ν 緩和の関係とよく似ていることを意味している。^[23,27]

3.3.3 ウシ血清アルブミン水溶液との比較

図 3.8 に 20、40 wt% ゼラチン水溶液および 20、40 wt%BSA 水溶液^[2]の水和タンパク質の緩和時間の温度依存性を示す。水和 BSA の緩和時間は温度の低下に対して単調に増加した。一方、水和ゼラチンの緩和時間、 τ_{IIIa} は複雑な温度依存性を示す。 τ_{IIIa} の温度依存性は 260 K 以下ではあまり強くないが、それ以上の温度では温度依存性が強くなる。この変化は氷の融解により引き起こされていると考えられる。先に示したように $\Delta\epsilon_{Ia}$ 、つまり低温でも氷結しない水の量が 260 K 以上で急激に大きくなる。BSA 水溶液とゼラチン水溶液の水和タンパク質の緩和時間の温度依存性の違いは水溶液中での BSA とゼラチンの構造の違いであると考えられる。ゼラチン水溶液は BSA 水溶液とは異なりゲルになる。ゲルになったゼラチン水溶液中でゼラチンは、部分的に元のコラーゲン様のトリプルヘリックス構造を形成する。十分温度が低い場合、トリプルヘリックスを形成していない部分の局所的な濃度は水の結晶化により高濃度になっていると考えられるが、氷が溶け、不凍水量が増加するとその局所的な濃度は低下する。これにより、260 K 以上での τ_{IIIa} の急激な変化が引き起こされると考えられる。一方、BSA は球状タンパク質であるため、BSA 周りの局所的な濃度は大きく変化しない。

3.4 まとめ

本章では 20、40 wt% ゼラチン水溶液について、周波数範囲 10 mHz から 50 GHz、温度範囲 113 K から 298 K での誘電緩和測定について報告した。用いた水溶液は部分的に氷結し、氷の相

と不凍水とゼラチンからなる濃厚溶液相の2つに分離した。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

1. 不凍水、氷、水和ゼラチンの誘電緩和が観測され、それぞれが BSA 水溶液で観測された緩和過程と同じ特徴を持つことが明らかとなった。
2. 水和ゼラチンに由来する緩和 (IIIa 緩和) と不凍水の緩和 (Ia 緩和) の緩和時間の関係が様々な氷結しない水溶液で観測される α 緩和と ν 緩和の関係と同じであることが明らかになった。
3. 水和ゼラチンの緩和 (IIIa 緩和) の緩和時間の温度依存性は BSA 水溶液中の水和 BSA の緩和と異なり、260 K で大きく変化することが明らかとなった。

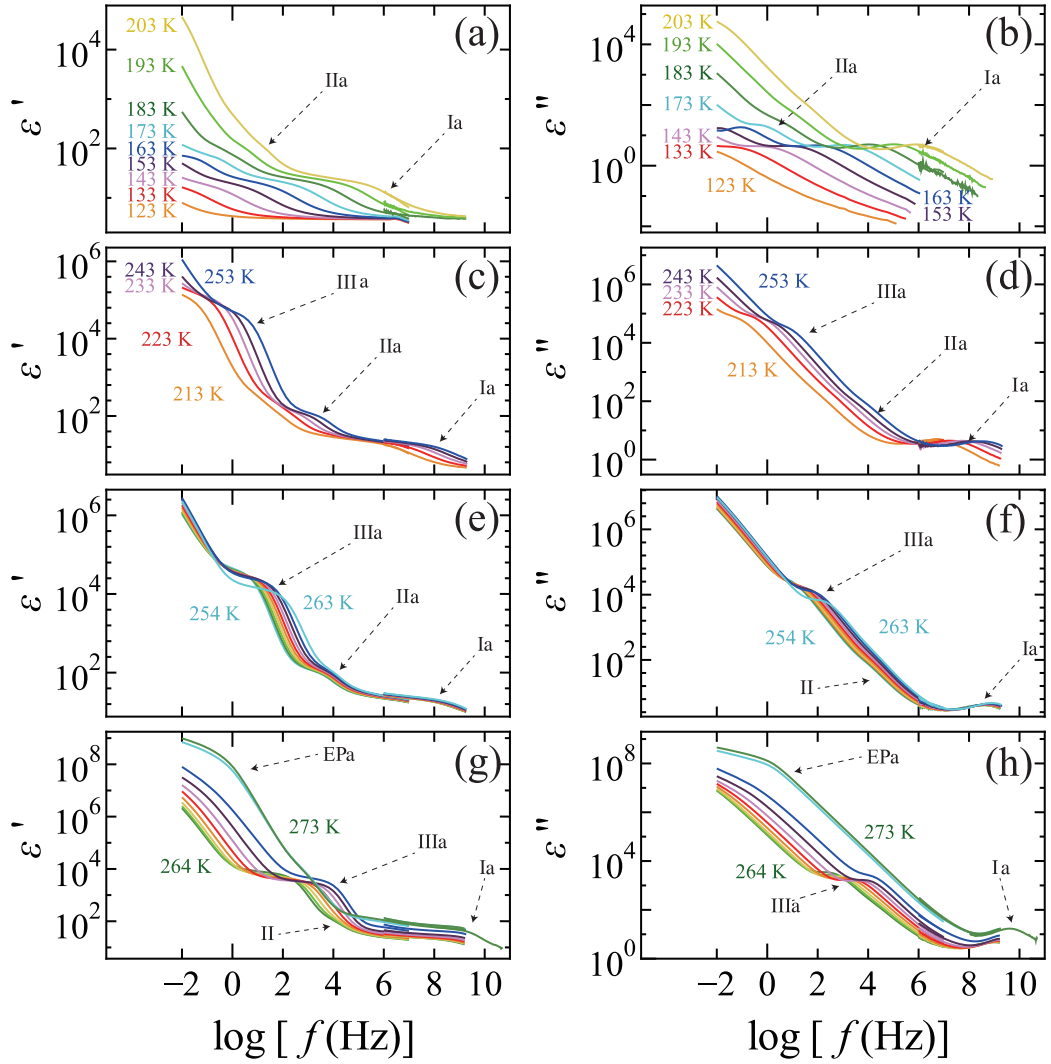


Figure 3.1 Frequency dependences of real (a), (c), (e), (g) and imaginary (b), (d), (f), (h) parts of dielectric functions for 40 wt% gelatin-water mixture at various temperatures and frequencies between 10 mHz and 50 GHz. The dielectric functions are shown at temperatures from 123 to 253 K in steps of 10 K (a), (b), (c), (d); from 254 to 273 K in steps of 1 K (e), (f), (g), (h). The arrows in each figure indicate relaxation processes Ia, IIa, IIIa and electrode polarization (EP) a. These dielectric functions are displayed in this manner to simplify figures.

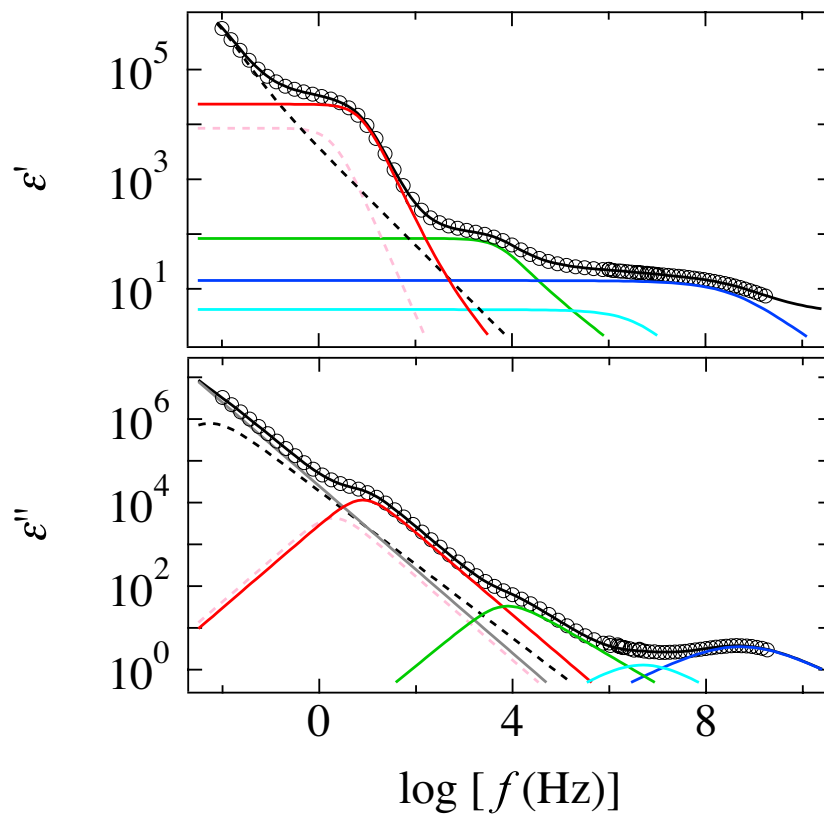


Figure 3.2 Real and imaginary parts of dielectric functions for 40 wt% gelatin-water mixture at 258 K. The plots were obtained experimentally. The black solid curves were obtained by the fitting procedure. The blue, light blue, green, red, gray, lines and pink and black dashed lines are the processes Ia, Ib, IIa, IIIa, dc conductivity, IIIb, and electrode polarization, respectively.

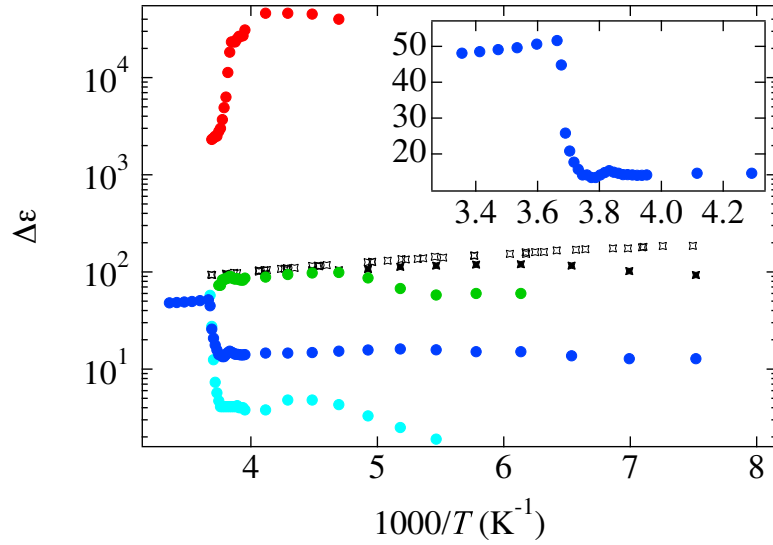


Figure 3.3 Plots of relaxation strength $\Delta\varepsilon$ for 40 wt% gelatin-water mixture against reciprocal temperature for processes Ia (blue), Ib (light blue), IIa (green) and IIIa (red). Inset: dielectric strength of relaxation process Ia at temperatures from 233 to 298 K. Gray open and filled stars respectively denote the plots of pure ice obtained by Johari and Whalley^[4] and us.

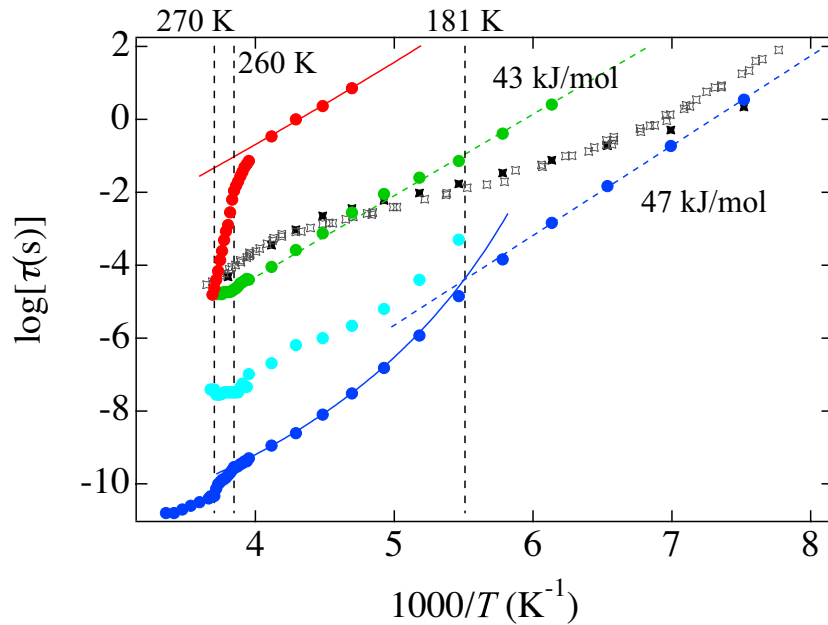


Figure 3.4 Plots of relaxation time τ for 40 wt% gelatin-water mixture against reciprocal temperature for processes Ia (blue), Ib (pale blue), IIa (green) and IIIa (red). Gray open and filled stars respectively denote the plots of pure ice obtained by Johari and Whalley^[4] and us. The straight dotted line is obtained by an Arrhenius fit and the solid lines are obtained by a VF fit. The vertical dashed lines indicate temperatures, 270, 260, and 181 K.

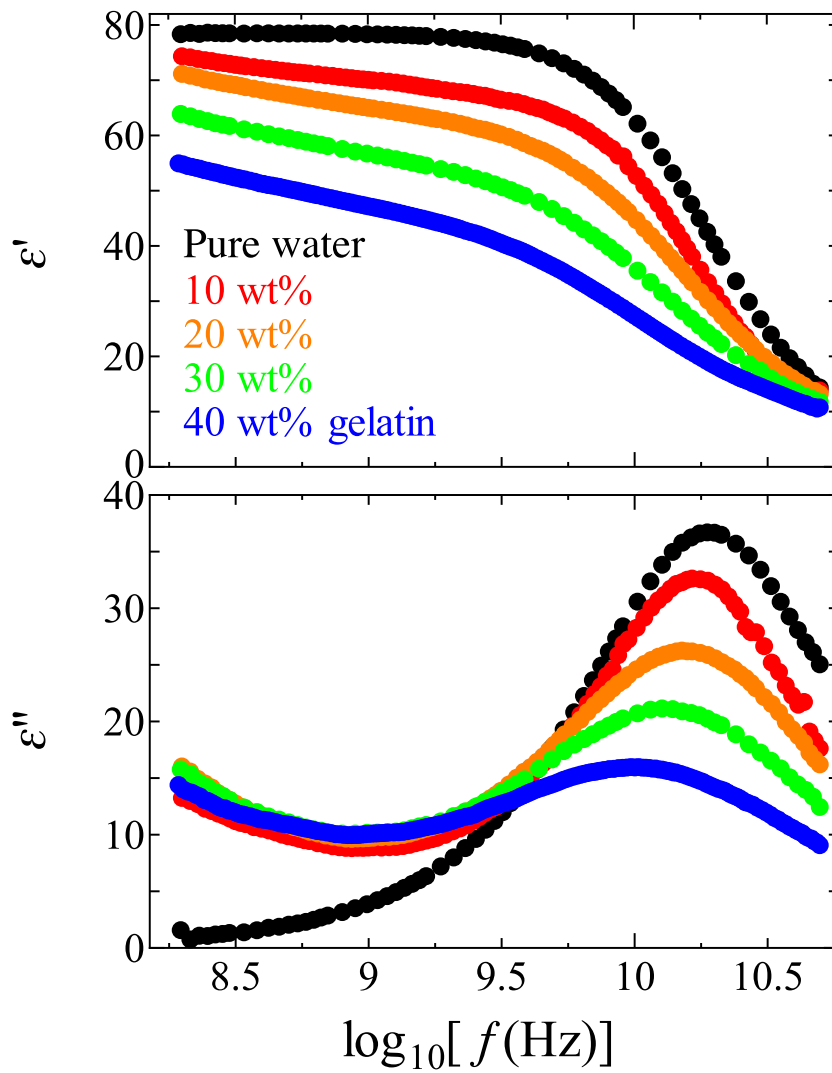


Figure 3.5 Real part ϵ' and imaginary part ϵ'' of dielectric functions for 0 (black), 10 (red), 20 (orange), 30 (green), and 40 wt% (blue) gelatin in water at 298 K.

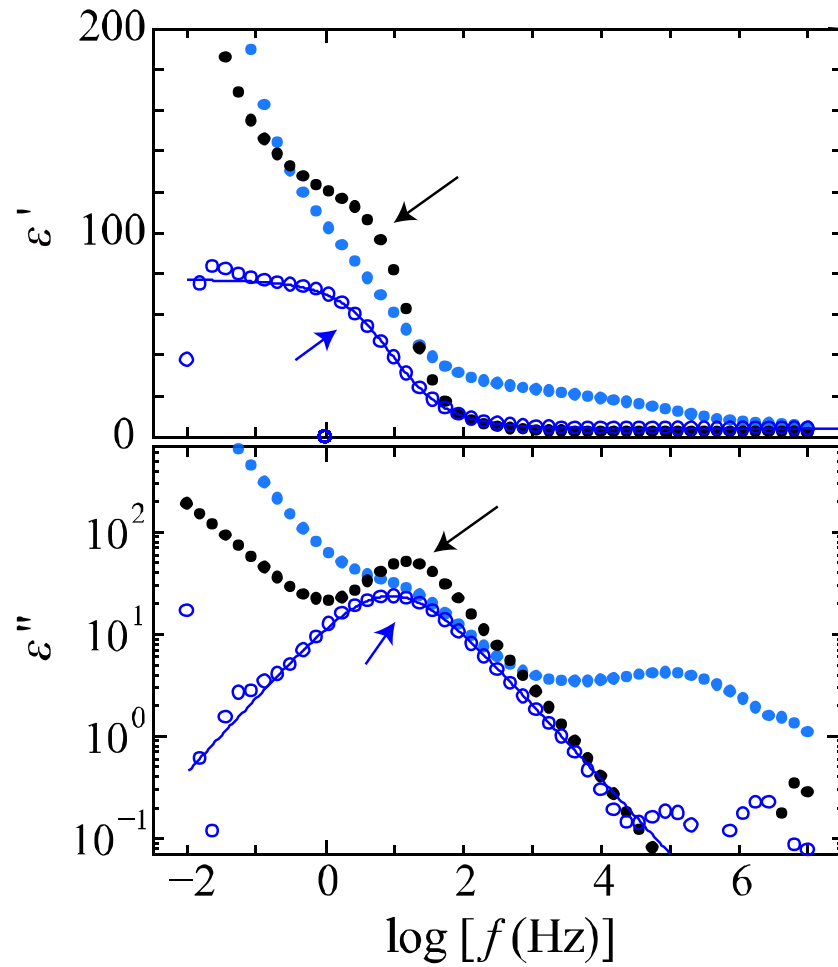


Figure 3.6 Plots of real part ϵ' and imaginary part ϵ'' of dielectric functions of pure ice measured by us (black) and 40 wt % gelatin-water mixture before (blue filled), and after (blue open) subtracting all relaxation processes except the process IIa at 193 K. The arrows indicate relaxation process IIa (blue) and that of pure ice (black).

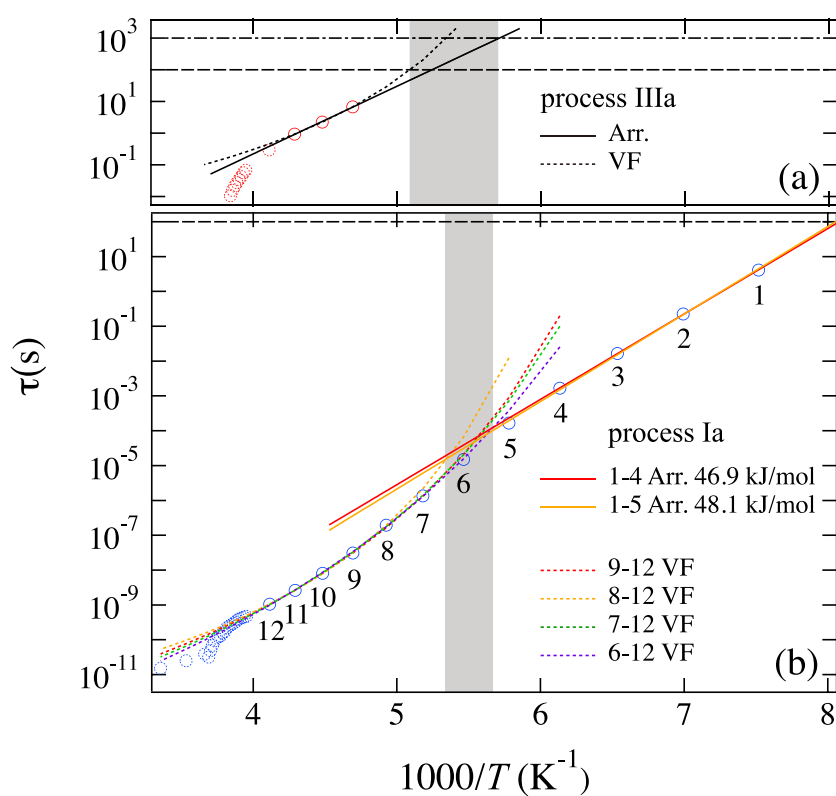


Figure 3.7 Plots of relaxation time, τ for 40 wt% gelatin-water mixture against reciprocal temperature for processes Ia (b, blue circles) and IIIa (a, red circles). Dotted circles were not used for VF or/and Arrhenius fits. Straight solid lines were obtained by Arrhenius fits and dotted curves were obtained by VF fits. Horizontal dashed and dotted-dashed lines indicate relaxation times of $\tau=100$ and 1000 s, respectively. Shaded areas indicate the possible ranges of T_g (upper window) and crossover temperature (lower window) for each relaxation.

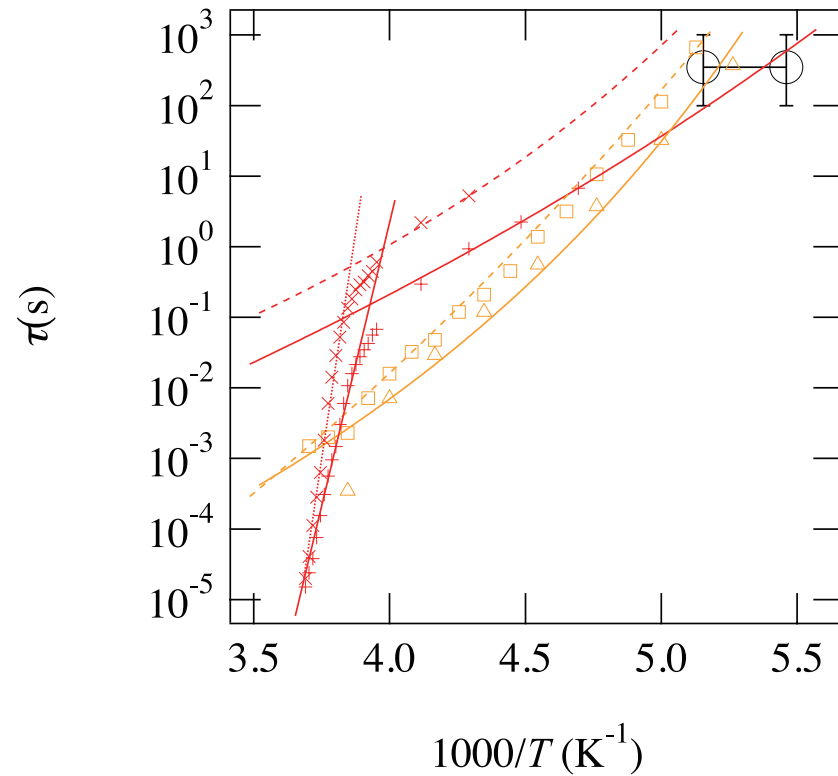


Figure 3.8 Plots of relaxation time τ for hydrated proteins in 40 wt% (red pluses) and 20 wt% (red crosses) gelatin-water mixtures and 40 wt% (orange triangles) and 20 wt% (orange squares) BSA-water mixtures against reciprocal temperature. Large black circles and black line indicate the glass transition temperature for partially crystallized BSA-water mixture in ref^[7]. Straight lines are a guide for the eyes and other lines are obtained from the VF-type temperature dependence. Solid lines are drawn for a protein concentration of 40 wt% and dotted lines are drawn for a protein concentration of 20 wt% in the protein-water mixtures.

参考文献

- [1] D. Ringe and G. A. Petsko. The 'glass transition' in protein dynamics: what it is, why it occurs, and how to exploit it. *Biophys. Chem.*, 105(2-3):667–680, 2003.
- [2] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [3] K. Kawai, T. Suzuki, and M. Oguni. Low-temperature glass transitions of quenched and annealed bovine serum albumin aqueous solutions. *Biophys. J.*, 90(10):3732–3738, 2006.
- [4] G. P. Johari and Edward Whalley. The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *J. Chem. Phys.*, 75:1333, 1981.
- [5] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9:341, 1941.
- [6] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, R. S. I. Serra, J. L. G. Ribelles, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Glass transition and dynamics in BSA-water mixtures over wide ranges of composition studied by thermal and dielectric techniques. *Biochim. Biophys. Acta*, 1814(12):1984–1996, 2011.
- [7] S. Cervený, S. Ouchiar, G. A. Schwartz, A. Alegria, and J. Colmenero. Water dynamics in poly(vinyl pyrrolidone)-water solution before and after isothermal crystallization. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(52-54):3037–3041, 2010.
- [8] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 112(48):15470–15477, 2008.
- [9] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-water mixture. *J. Chem. Phys.*, 124(4), 2006.

-
- [10] S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero. Broadband dielectric investigation on poly(vinyl pyrrolidone) and its water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 128(4), 2008.
- [11] S. Cervený, G. A. Schwartz, R. Bergman, and J. Swenson. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24), 2004.
- [12] H. J. Kwon, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. A study of dielectric relaxations in galactose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(50-51):2836–2841, 2010.
- [13] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis. Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(20), 2007.
- [14] H. Vogel. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys. Z.*, 22(645):645–646, 1921.
- [15] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 8:339–355, 1925.
- [16] J. Oh, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. The secondary relaxation in the dielectric loss of glucose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4679–4684, 2006.
- [17] G. R. Moran and K. R. Jeffrey. A study of the molecular motion in glucose/water mixtures using deuterium nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, 110(7):3472–3483, 1999.
- [18] G. R. Moran, K. R. Jeffrey, J. M. Thomas, and J. R. Stevens. A dielectric analysis of liquid and glassy solid glucose/water solutions. *Carbohydr. Res.*, 328(4):573–584, 2000.
- [19] S. Sudo, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. The dielectric relaxation of supercooled ethyleneglycol-water mixtures. *J. Mol. Liq.*, 90(1-3):113–120, 2001.
- [20] S. Sudo, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of α - β separation for supercooled glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 307:356–363, 2002.
- [21] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer-water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 121:7332, 2004.
- [22] N. Shinyashiki, S. Yagihara, I. Arita, and S. Mashimo. Dynamics of water in a polymer matrix studied by a microwave dielectric measurement. *J. Phys. Chem. B*, 102(17):3249–3251, 1998.
- [23] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki. The Johari – Goldstein β -relaxation of

- water. *J. Phys. Chem. B*, 111(28):8197–8209, 2007.
- [24] Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga. Low-temperature heat capacity and glassy behavior of lysozyme crystal. *J. Phys. Chem. B*, 104(33):8044–8052, 2000.
- [25] Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga. Glass transition of myoglobin crystal. *Chem. Phys. Lett.*, 213(3):303–308, 1993.
- [26] N. Shinyashiki, D. Imoto, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly(vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 111(9):2181–2187, 2007.
- [27] K. L. Ngai, S. Capaccioli, and A. Paciaroni. Nature of the water specific relaxation in hydrated proteins and aqueous mixtures. *Chem. Phys.*, 424:37–44, 2013.

第 4 章

部分的に氷結したゼラチン水溶液中の 水の分子運動

4.1 背景

これまでに、合成高分子水溶液やタンパク質水溶液について、断熱熱量計や示差走査型熱量測定 (Differential scanning calorimetry : DSC) などの熱分析により、水の凍結及び融解が盛んに研究されてきた。これらの測定は、一定のプログラムに従って試料温度をコントロールしながら、温度や構造の変化に伴う熱の出入りを測定する手法である。その簡便さから、水を含んだ物質の 0 °C 以下の温度域での物性研究に頻繁に用いられている。様々な高分子水溶液で観測される水の融解エンタルピー ΔH は、溶液中のすべての水が凍結した場合と比較して小さい値を持つ。これは融解温度 T_m 以下でも凍ることなく、液体状態を維持した不凍水と呼ばれる水が存在するためであると考えられる。我々はこのような状態を部分的な凍結と呼んでいる^[1-3]。

しかし、これらの熱的な測定手法では分子運動のメカニズムを詳細に議論することができない。そこで、我々は幅広い観測時間窓を持つ誘電分光法 (Dielectric Relaxation Spectroscopy : DRS) を用い、タンパク質の一つであるゼラチンを溶質として用いた水溶液の融解とそれに伴う水のダイナミクスの変化を観測した。

これまでの DRS による広い温度、濃度範囲における、様々な高分子溶液の研究から、溶媒の凝固点 T_c 以下で溶液中の溶媒が凍結した場合でも、一部の溶媒は低温でも凍ることなく、液相を保った溶媒の存在が確かめられた。^[1] また、前章で述べたように、濃度 20、40 wt% の部分的に氷結したゼラチン水溶液の広帯域誘電分光測定を、10 mHz から 50 GHz の周波数域、113 から 298 K の温度域で行ったところ、不凍水 (I 緩和)、氷 (II 緩和)、水和したタンパク質 (III 緩和) の 3 つの緩和が観測された。特に不凍水の緩和は、その緩和時間の温度依存性が、低温で凍結しない様々な水溶液で観測された不凍水のものとよく似ていることが分かった。^[2]

本研究では、ゼラチンを溶質として用い、ゼラチン濃度 10wt% から 40 wt% の範囲で水溶液を調製し、凍結する温度を含む -50 °C から 25 °C の温度範囲を、1 MHz から 50 GHz の周波数域で DRS 測定を行った。緩和時間 τ では、おおよそ 0.1 μ s から 3 ps に対応する広域な時間スケールでの運動を同じ温度で同時に観測することができる。さらに、-55 °C から 25 °C の温度範囲を昇温速度 5 °C /min で DSC による熱分析を行った。

4.2 実験

溶質として使用したゼラチンは、PM Biomedicals 製、豚皮由来のものである。一般にゼラチンなどの生体高分子は、電解質高分子であるため、その水溶液は、溶液中に含まれるイオンによる直流電気伝導成分 (dc) や、電極分極の寄与により、分子運動に起因する緩和が隠れてしまう。それらを軽減するために、前章で述べた方法と同じ方法を用いてゼラチンに対して脱イオン処理を施した後、水分を除去するために凍結乾燥を行った。溶媒には上記のものと同じ純水を使用し、ゼラチン濃度 C_g が 10、20、30、40 wt% となるようにそれぞれ混合した後、40 °C から 60 °C に加熱し、最大約 1 時間、マグネティックスタラーで攪拌し均一な試料を調製した。

DRS 測定は、impedance/material analyzer (IMA、Agilent、E4991A、1 MHz から 3 GHz) と network analyzer (NA、Agilent、N5230C、1 MHz から 50 GHz) の 2 つの装置を使用し、昇温過程で行った。IMA での測定には、Quatro Cryosystem (Novocontrol) を使用し、測定温度範囲 -50 から 25 °C の間で、 ± 0.01 °C の範囲に温度を安定させた。NA での測定には、循環式恒温槽を用いて -10 - 25 °C の間で、 ± 0.05 °C の範囲に温度を安定させた。IMA での測定には直径 2.6 mm の極板を、極板間隔 1.3 mm に設定した平行平板型電極を用い、NA での測定には接触式同軸開放端電極 (Agilent、85070E) を用いた。

また、示差走査型熱量計 (DSC) (Perkin Elmer、DSC7) により、ゼラチン水溶液の融解に伴う熱の出入りを -55 から 25 °C の範囲で測定した。測定前にベンゼン、1,2 ジクロロエタンを用い、測定と同じ昇温、降温速度で校正を行った。測定には、窒素雰囲気下において、アルミニウムの容器に封入された 10 mg 程度の試料を、25 °C から -60 °C に 5 °C /min の冷却速度で冷却し、-60 °C で 10 分間放置した後、5 °C /min の昇温速度で 25 °C まで加熱しながら測定した。

水は過冷却状態になりやすく、結晶化温度は冷却速度によって大きく変化するため、議論が困難である。そのため本研究では、昇温過程における融解を観測した。

4.3 結果

図 4.1 に DSC での熱測定の結果を示す。すべての濃度のゼラチン水溶液で、溶液中の氷の融解による吸熱ピークが-6 から 0 °C の間で見られる。また、濃度の増加に伴い、融解熱 ΔH の減少、濃度の増加に伴う融解のオンセット温度 $T_{m,onset}$ および、ピーク温度 $T_{m,peak}$ の低温側へのシフトが確認できる。30 wt% より高濃度では明らかな低温結晶化が見られる。測定された融解熱 ΔH から、以下の式 4.1 により不凍溶液相の濃度 $C_{g,UCP}$ を算出することができる。

$$C_{g,UCP} = \frac{C_g}{1 - \frac{\Delta H}{333}} \quad (4.1)$$

ここでは、純水 1 g の融解熱 333 J/g を用いて、ゼラチン水溶液の融解熱量から、凍っていない水の量を算出し、 $C_{g,UCP}$ を見積もった。熱測定によって得られたそれらの数値を表 1 に示す。

図 4.2 に 30 wt% ゼラチン水溶液の、-50 から 25 °C の温度で測定された複素誘電率の実部 ϵ' および虚部 ϵ'' を示す。ここで、複素誘電率の実部とは比誘電率であり、虚部は誘電損失である。図 4.2 から、最も低い-50 °C では、10 MHz 付近にピークを持つ緩和を一つ確認することができる。この緩和は温度上昇とともに高周波側へシフトし、25 °C では 10 GHz 付近にピークを持つ緩和へと続く。また、0 °C を境に緩和曲線が極端に変化していることがわかる。

複素誘電率の虚部のピークがはっきりと識別できる緩和を、I 緩和として、Cole-Cole の式 [4] で仮定した。また、ピークを識別することができないが、それ無しでは複素誘電率をうまく表現できないと考えられる Ib 緩和、さらに、緩和強度が 100 程度の大きさを持ち、測定周波数範囲の更に低周波側に存在する氷の緩和を II 緩和として、それぞれ Cole-Cole の式で仮定した。この 3 つの緩和に加え、直流電気伝導成分 (dc) を仮定して式 4.2 の様に足しあわせてカーブフィットを行うことで、測定で得られた複素誘電率の周波数依存性をうまく記述することができた。ただし、0 °C 以上の温度域では II 緩和は消失し、測定周波数より低周波側に存在する電極分極として Cole-Cole の式により緩和を 1 つ仮定した。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_p^p \frac{\Delta\epsilon_p}{1 + (i\omega\tau_p)^{\beta_p}} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \quad (4.2)$$

ここで τ は緩和時間、 $\Delta\epsilon$ は緩和強度、 β ($0 < \beta < 1$) は緩和の対称的な広がりを表すパラメータであり、 β の値が小さいほど広がった緩和となる。 ϵ_∞ は測定周波数よりも光学領域に近い高い周波数での誘電率、 i は虚数単位、 σ は電気伝導度、 ω は角周波数である。図 4.3 に-12 °C における 30 wt% ゼラチン水溶液の複素誘電率を、式 4.2 で得た曲線と共に一例として示す。

カーブフィットをすべての濃度、温度に対して行い、それぞれの濃度での緩和時間、緩和強度、

緩和の対象な広がりを表すパラメータ β を得た。I 緩和の緩和時間、緩和強度、緩和の広がりを表すパラメータの温度依存性を図 4.4 に示す。Ib 緩和は I 緩和に比べ最大 9 % 程度の強度しかなく、複素誘電率の虚部でのピークを識別することができないため、ここでは議論しない。また、II 緩和は、複素誘電率の虚部でのピークが測定周波数より低周波側に存在するため、同様に議論しない。図 4.4 から、すべての緩和パラメータの温度依存性について、0 °C 以上の範囲ではゆるやかに変化している事がわかる。しかし、0 °C から -10 °C の範囲では劇的に変化し、それ以下の温度ではまたゆるやかな変化となる。図 4.4 (b) に示した直線は、濃度ごとに 1 °C 以上のプロットから最小二乗法によって描いた。

4.4 考察

図 4.4 (a) に示すように、I 緩和の緩和時間は -10 °C 付近から急激に減少し、融点以上で水の緩和とよく一致した [5]。また、ゼラチン水溶液のガラス転移に関する研究で見られた、低温でも凍らない水の緩和の緩和時間の温度依存性とよく一致した。このことから、ゼラチン水溶液で観測された I 緩和は、低温でも結晶化しない、不凍水のダイナミクスに由来するものであることが分かる。この不凍水が低温でも氷結しないのは、ゼラチン近傍に存在することや、それらに囲まれた状態にあることから、氷の結晶構造を形成できないためであると推測される [1]。

緩和強度は、一般に温度の低下に対して、凍結やガラス転移などが起こらない限り増大する。例えば高分子水溶液中の水の緩和の緩和強度は、結晶化温度を境に大きく減少する [1]。つまり、0 °C 以下での温度上昇に伴う緩和強度の上昇は、氷の融解による不凍水量の増加であることが分かる。

緩和強度が図 4.4 (b) に示す直線のように、温度の変化に対して一次関数的に変化すると仮定すれば、以下の式 4.3 を用いることで、 T_m 以下の任意の濃度における不凍溶液相のゼラチン濃度 $C_{g,UCP}$ を算出することができる。

$$C_{g,UCP} = \frac{C_g}{C_g + (100 - C_g) \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon_{all}}} \quad (4.3)$$

ここで、 C_g は調製したゼラチン濃度、 $\Delta\varepsilon_{all}$ は、それぞれの温度ですべての水が凍らなかつたと仮定した場合の I 緩和の緩和強度である。温度低下に対する誘電率の増大は、極性液体の緩和強度と注目する分子の永久双極子モーメントの関係を示すカークウッドの式からも予測され、現象論的には、温度低下に伴い熱運動による擾乱が少なくなること起因する分極率の増大である。カークウッドの式によれば、緩和強度は温度の逆数に対して比例する。しかし、図 4.4 (b) に示された緩和強度の温度依存性を見ると、1 °C 以上の測定温度範囲では、I 緩和の緩和強度が温度の変化に対して一次関数でよく記述されることが分かる。もし、緩和強度が、本研究の測定温度範囲

において、温度の逆数に比例したとしても、式 4.3 で仮定している $\Delta\varepsilon_{\text{all}}$ と比べ、最大でも 6 % の違いしかない。さらに、算出された $\Delta\varepsilon_{\text{all}}$ を用いて式 (3) で計算される $C_{g,\text{UCP}}$ では、1 % 以下の違いとなる。また、カークウッドの式によれば、緩和強度は双極子密度の減少に伴い減少する。一般に水は、結晶化の際に密度が減少することが知られており、10 wt% の高分子水溶液の場合、水溶液中のすべての水が凍った場合でも、密度の減少は大きく見積もっても 9 % 程度である。つまり、式 4.3 では、密度変化に起因する誤差 9 % 程度で $C_{g,\text{UCP}}$ を計算することができると言える。式 4.3 を用いて得られた $C_{g,\text{UCP}}$ と温度の関係を図 4.5 に示す。この図 4.5 から、十分低い温度で $C_{g,\text{UCP}}$ は 75 から 90 wt% 程度であることがわかる。温度の上昇にともなって、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から低下し始め、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上で C_g と一致する。

$C_{g,\text{UCP}}$ と緩和時間、緩和の広がりを表すパラメータ β の関係を図 4.6 に示す。図 4.6 から、それぞれのパラメータは、溶液中の氷の融解による不凍溶液相の濃度低下に伴い、黒ので示した $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近での純粋な水のプロット^[5,6] に近づいていることが分かる。また、緩和の形を表すパラメータは、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度域で、明らかな C_g 依存性が認められるが、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の温度域では、図 4.6 (b) に示されるように、凍結による濃縮によって C_g には依存しなくなる。以上のことから、不凍溶液相の水のダイナミクスは、 $C_{g,\text{UCP}}$ によって決定されることが考えられる。これらを部分的に凍結した合成高分子水溶液中の不凍水のダイナミクス^[1] と比較すると、上記の特徴が非常によく似ていることがわかる。次に $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ での $\Delta\varepsilon_I$ の濃度依存性を図 4.7 に示す。この図 4.7 から、ゼラチンの濃度が増大すると不凍水量も増大することがわかり、不凍水はゼラチンを包み込むように存在していると推測される。また、不凍水の緩和強度がゼラチン濃度に比例しない様子が図 4.7 からわかる。図中の実線は、濃度 10、20、30 wt% 水溶液のプロットに対し、原点を通るような直線を最小二乗法により描いたものであり、40 wt% 水溶液のプロットが大きく外れていることが分かる。次に、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ での $C_{g,\text{UCP}}$ を用いて、式 4.4 から算出したゼラチン 1 g あたりの不凍水量を UCW/gelatin として C_g との関係を図 4.8 に示した。

$$\text{UCW/gelatin} = \frac{100}{C_{g,\text{UCP}}} - 1 \quad (4.4)$$

図 4.8 から、ゼラチン 1 g が保持することのできる不凍水の量は、10 から 30 wt% 水溶液まではほぼ一定か、わずかにゼラチン濃度と共に増加しているが、40 wt% 水溶液では、それ以下の濃度の水溶液と比べて不凍水の量が多いことが分かる。さらに、DSC で得られた $C_{g,\text{UCP}}$ と、DRS 測定で得られた $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ での $C_{g,\text{UCP}}$ の C_g 依存性を図 4.9 に示す。この図 4.9 から、それぞれの測定法で得られた $C_{g,\text{UCP}}$ のばらつきが大きいこと、DSC と DRS の測定で得られた $C_{g,\text{UCP}}$ が大きく異なることが分かる。DSC 測定では $C_{g,\text{UCP}}$ が 50 から 60 wt% となったが、DRS 測定では 75 から 90 wt% となり一致しない。この原因として、測定における試料の温度履歴が大きく異

なることがまず考えられる。DRS 測定では、最低 20 分程度、測定前に温度の安定化を行う。一方で DSC 測定では、ある一定の速さで連続的に温度を変えて測定を行う。そのため、DSC での熱分析では、冷却過程において氷の結晶が十分に成長することができず、不凍溶液相の濃度が低くなると考えられる。

4.5 まとめ

周波数範囲 10 MHz から 50 GHz、温度範囲-50 から 25 °C、濃度範囲 10 から 40wt% のゼラチン水溶液の昇温過程による DRS 及び DSC 測定により、氷の融解に伴う水のダイナミクスの変化を観測した。その結果をまとめると以下の項目が挙げられる。

1. タンパク質水溶液においても、合成高分子水溶液と同じように 0 °C 以下でも凍らない水が存在することが DRS 測定で確かめられた。
2. 液体としての水の緩和強度の温度依存性から、-10 °C 以下での不凍溶液相のゼラチン濃度は 75 から 90 wt% であることがわかった。
3. 水のダイナミクスは部分的な凍結による不凍溶液相のゼラチン濃度の増加によって決定されることがわかった。
4. DRS 測定と DSC 測定では温度履歴の違いにより不凍溶液相のゼラチン濃度が異なった。

Table 4.1 $T_{m,onset}$, $T_{m,peak}$, ΔH , and $C_{g,UCP}[\Delta H]$ for gelatin-water mixtures with various C_g .

C_g (wt%)	$T_{m,onset}$ (°C)	$T_{m,peak}$ (°C)	ΔH (J/g)	$C_{g,UCP}[\Delta H]$ (wt%)
10	-3.9	-1.0	271	54
20	-4.5	-1.3	215	57
30	-5.0	-2.3	164	59
40	-6.6	-3.3	71	51

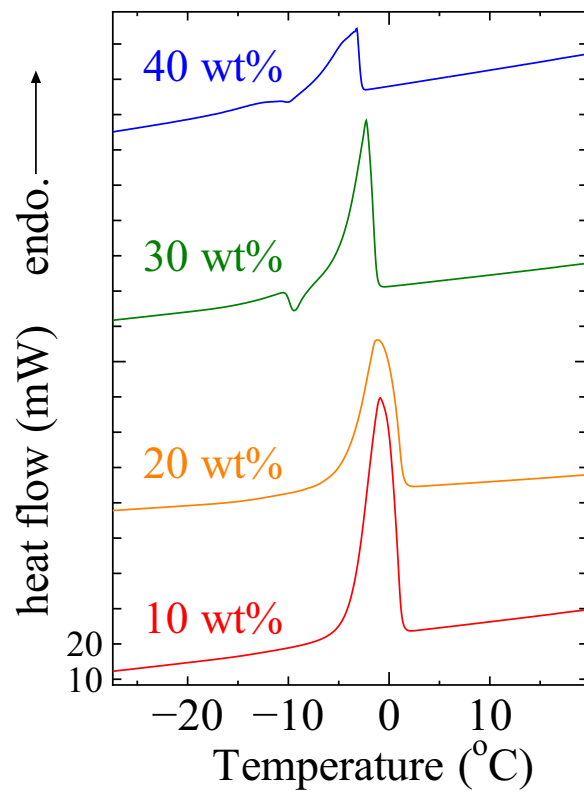


Figure 4.1 DSC thermogram of gelatin-water mixtures.

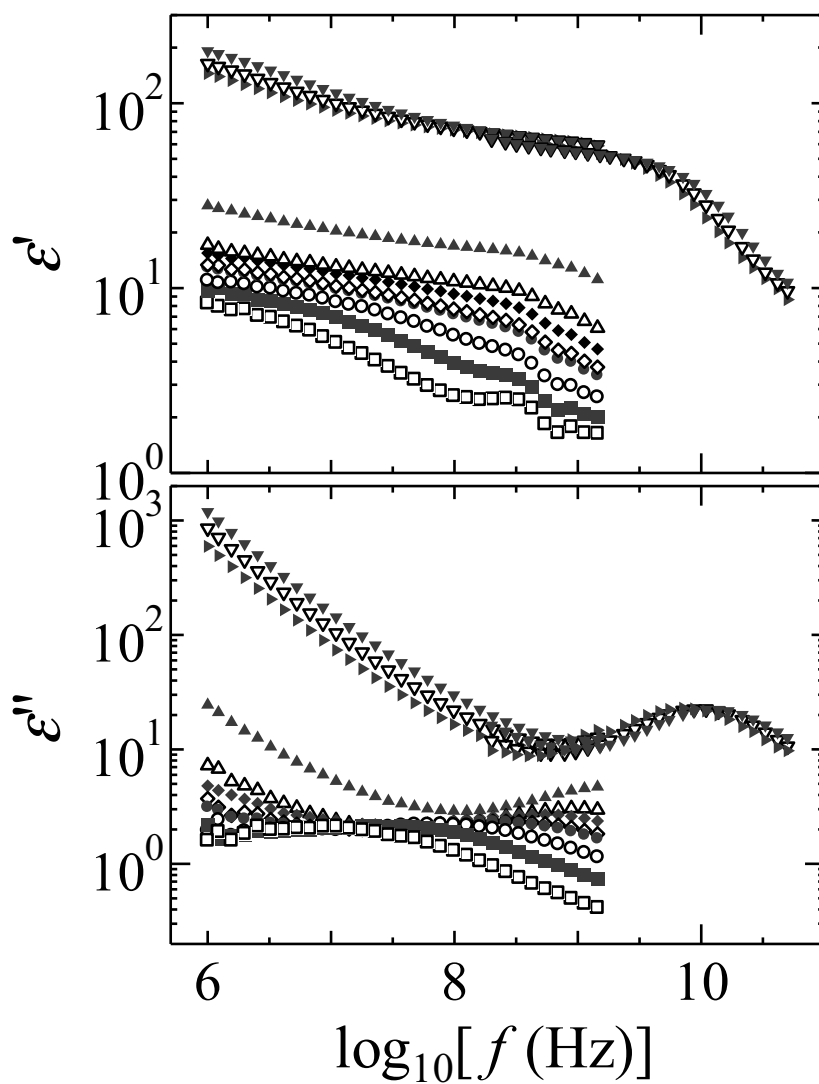


Figure 4.2 Frequency dependence of dielectric permittivities for 30 wt% gelatin-water mixture. Plots are indicate temperature, \square -50 $^{\circ}\text{C}$, \blacksquare -40 $^{\circ}\text{C}$, \circ -30 $^{\circ}\text{C}$, \bullet -20 $^{\circ}\text{C}$, \diamond -16 $^{\circ}\text{C}$, \blacklozenge -12 $^{\circ}\text{C}$, \triangle -8 $^{\circ}\text{C}$, \blacktriangle -4 $^{\circ}\text{C}$, \blacktriangledown 5 $^{\circ}\text{C}$, and \blacktriangledown 25 $^{\circ}\text{C}$.

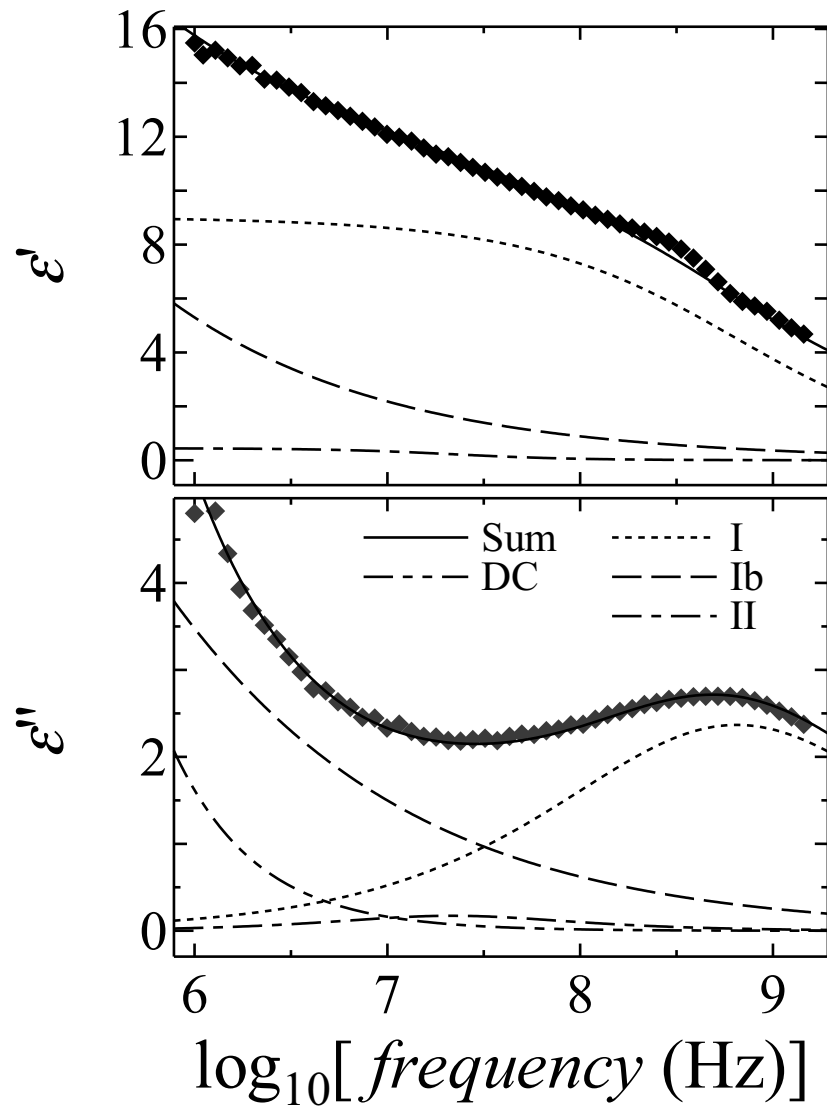


Figure 4.3 Frequency dependence of dielectric permittivity for 30 wt% gelatin-water mixture at $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Curves are obtained by fitting procedure.

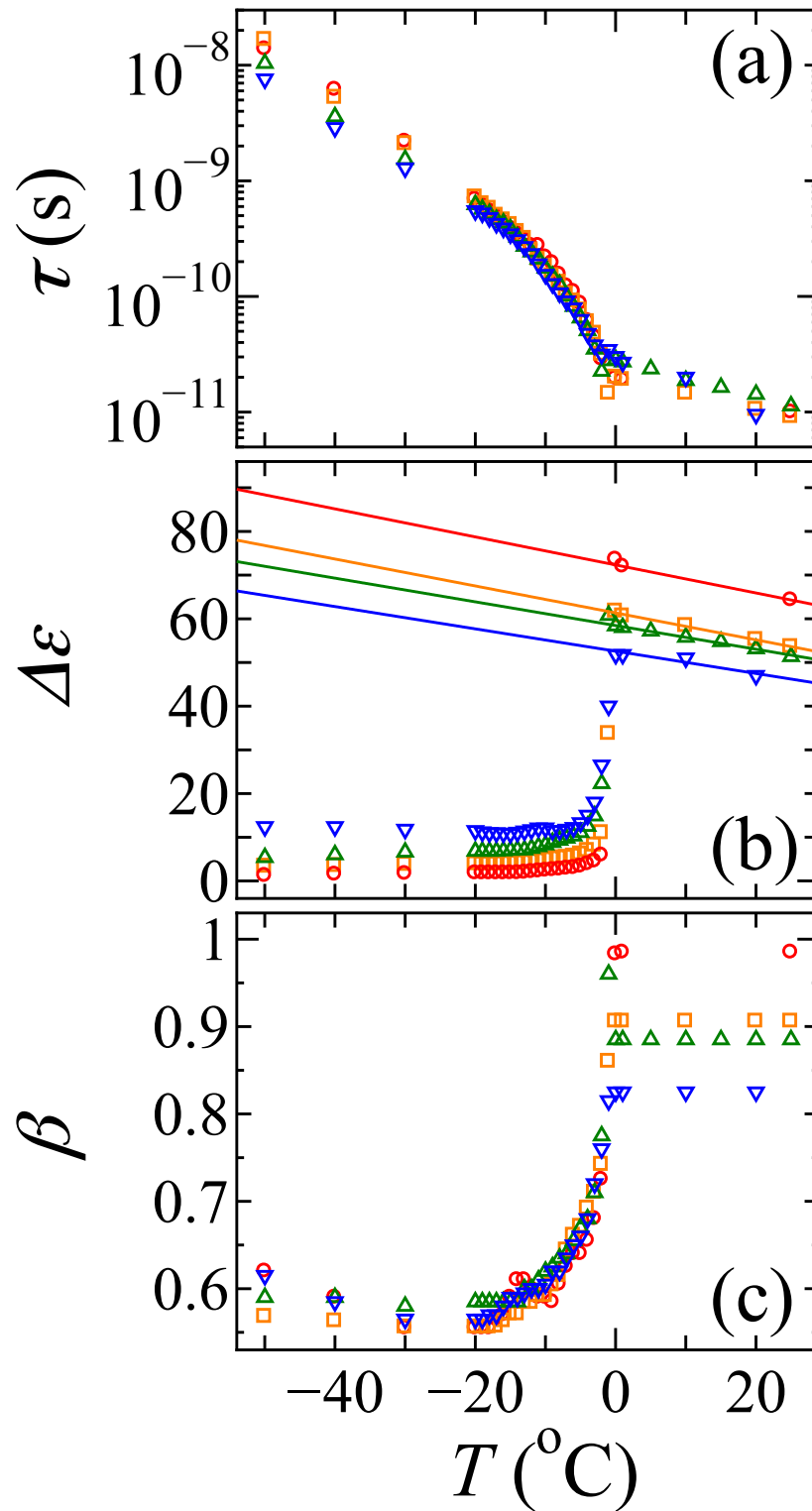


Figure 4.4 Temperature dependence of the relaxation time (a), strength (b), and β (c) for 10 (○), 20 (□), 30 (△), and 40 (▽) wt% gelatin-water mixtures. Lines in panel (b) are obtained by least square fit for the plots at temperatures above 1 °C.

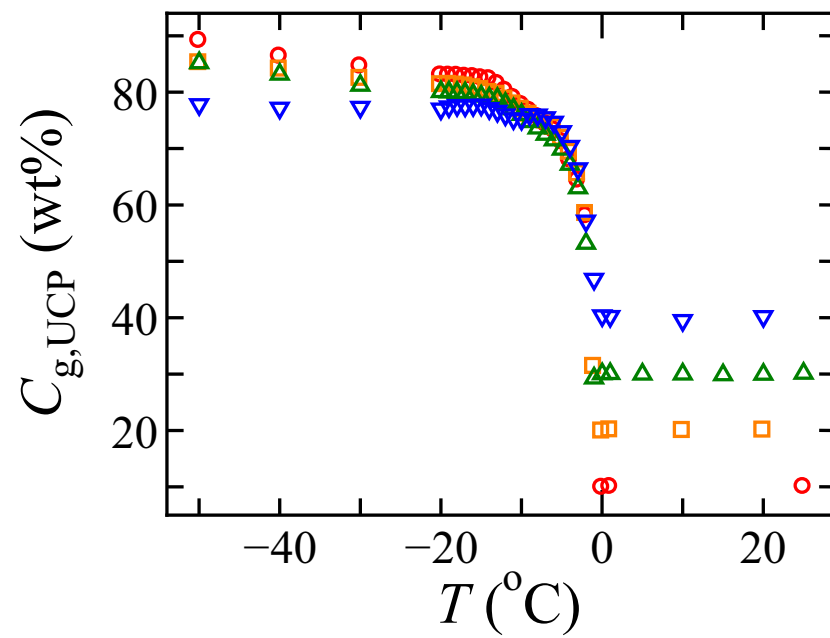


Figure 4.5 Temperature dependence of $C_{g,UCP}$ for 10 (○), 20 (□), 30 (△), and 40 (▽) wt% gelatin-water mixtures.

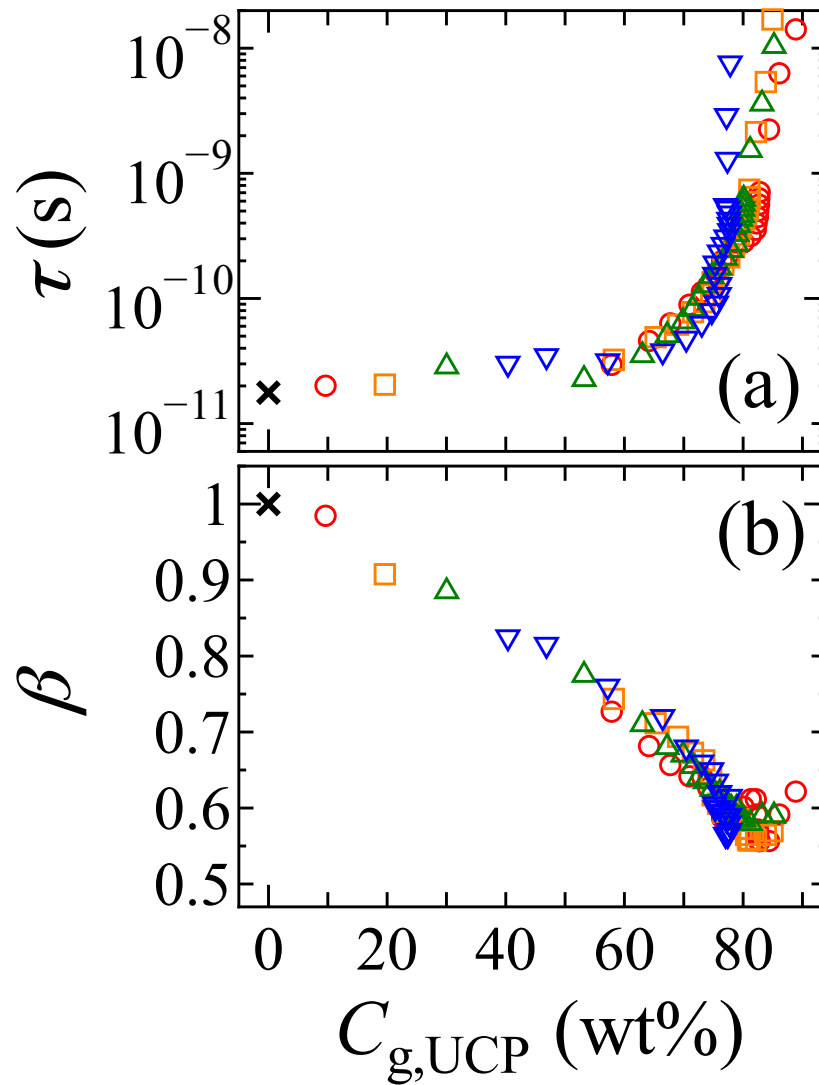


Figure 4.6 $C_{g,UCP}$ dependence of the relaxation time (a) and β (b) for 10 (○), 20 (□), 30 (△), and 40 (▽) wt% gelatin-water mixtures. \times indicate the data of pure water.^[5]

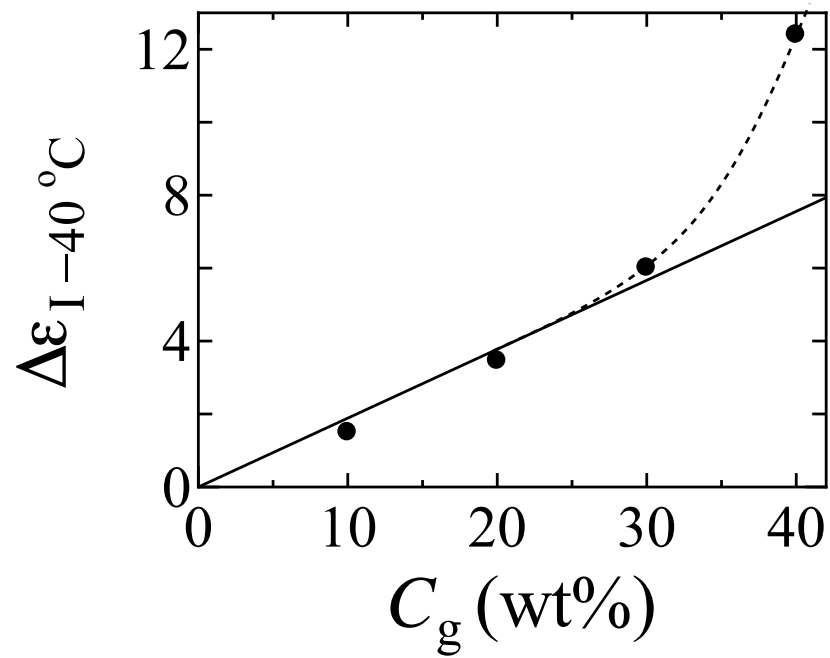


Figure 4.7 Relation ship between the relaxation strength for process I and C_g at -40°C . Line is obtained by least square fit for the data of 10 to 30 wt% gelatin-water mixtures.

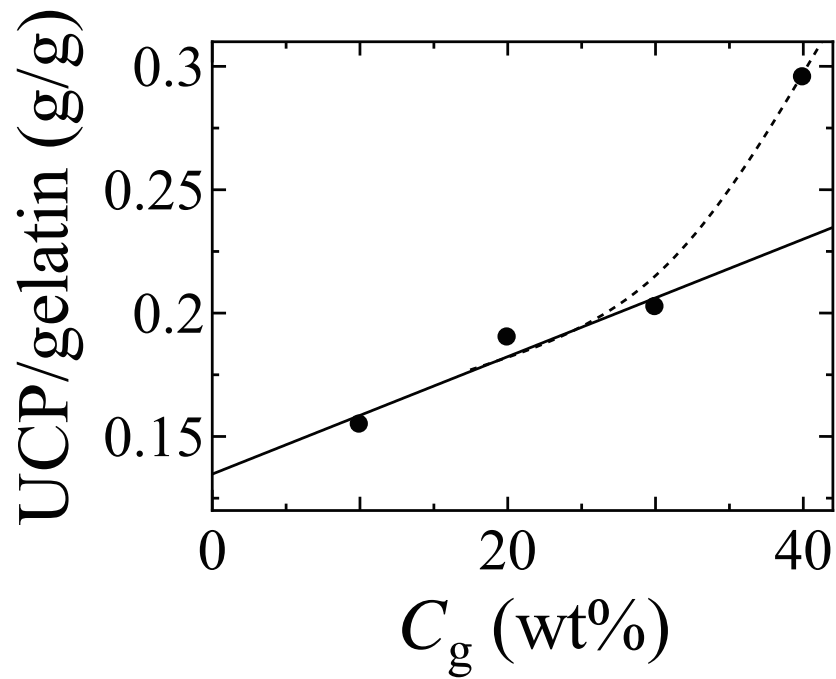


Figure 4.8 Relation ship between amount of uncrystallized water and C_g . Line is obtained by least square fit for the data of 10 to 30 wt% gelatin-water mixtures.

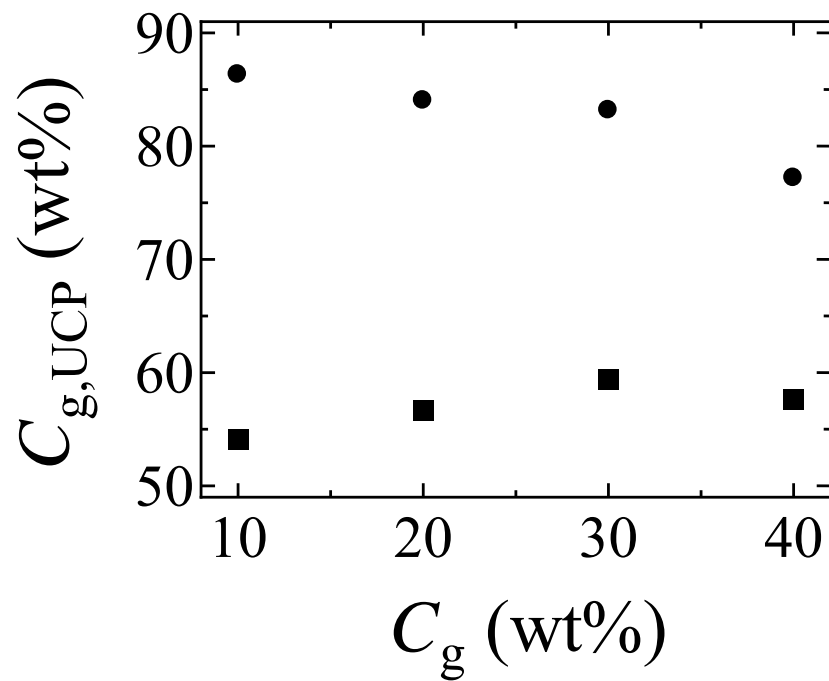


Figure 4.9 C_g dependence of $C_{g,UCP}$ obtained by DRS (●) and DSC (■) measurements.

参考文献

- [1] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara. Dynamics of water in partially crystallized polymer/water mixtures studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 111(34):10079–10087, 2007.
- [2] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, R. S. I. Serra, J. L. G. Ribelles, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Glass transition and dynamics in BSA-water mixtures over wide ranges of composition studied by thermal and dielectric techniques. *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics*, 1814(12):1984–1996, 2011.
- [3] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [4] K. S. Cole and R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9:341, 1941.
- [5] U. Kaatze. Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 34(4):371–374, 1989.
- [6] R. Buchner, J. Barthel, and J. Stauber. The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C. *Chem. Phys. Lett.*, 306(1):57–63, 1999.

第5章

Poly(vinylpyrrolidone) 水溶液のガラス転移

5.1 背景

広帯域誘電分光法 (broadband dielectric spectroscopy, BDS) を用いた分子量の小さな溶質を用いた氷結しない水溶液の分子運動やガラス転移に関する研究は数多くなされてきたが、高分子を溶質に用いた低温での研究はあまり多くなく、また、溶液中の不純物としてのイオンによる大きな電極分極や直流電気伝導性分の影響により、 α 緩和に相当する緩和過程とそのガラス転移については報告がなされていない。事実、Cervený らも BDS による高分子水溶液の α 緩和の観測は上記の理由により困難であると考えている。しかし、室温で行われた BDS を用いたいくつかの研究^[1,2] では高分子由来の緩和、つまり α 緩和であると考えられる緩和が観測されている。これらの研究によれば、高分子水溶液中には2つの緩和過程が存在することが明らかになっており、それぞれ高分子と水の分子運動に起因すると考えられた。BDS では高分子水溶液中の α 緩和を観測することが難しいので、Cervený らは中性子散乱法 (Neutron Scattering, NS) を用いて液体からガラス状態までの高分子水溶液中に存在する α 緩和と水の局所的な運動に起因する ν 緩和の観測を実施した。ポリビニルピロリドン (poly (vinyl pyrrolidone)、PVP)^[3,4] とポリビニルメチルエーテル (poly (vinyl methyl ether)、PVME)^[5,6] のそれぞれの水溶液で NS と BDS を用いてその分子運動が調べられた。これらの研究では、純粋な PVME では BDS、NS ともに α 緩和を観測することができ、両者の緩和時間はよく一致した。^[6] これより、NS で観測された PVME^[6]、PVP^[4] 水溶液中の α 緩和の緩和時間はどうやら確からしいということが示された。しかし、NS による分子運動の緩和時間の測定は、その観測時間窓の狭さや解析の難しさから、

困難であることがしばしば指摘される。PVME とその水溶液の研究では、NS により得られた α 緩和の緩和時間は、文献 6 の図 3 に示されるように、特に純粋な PVME での測定が NS と BDS とでよく一致することから、もっともらしいと考えられる。では PVP の場合はどうであろうか。PVP 重水溶液中の PVP の緩和の温度依存性は、Busselez らが報告した文献 4 の図 7 (c) 中で赤い四角のプロットで示されている。一見、PVP-重水溶液中の α 緩和が観測されたかのように見えるが、298 K における PVP 水溶液中の PVP の緩和時間^[2] と NS で観測された緩和時間^[4] は一致しない。これは NS による測定の観測時間窓が PVP の緩和の測定には不十分であることを示唆しており、PVP 水溶液においては BDS と NS で測定される緩和時間は直接比較することができないことを意味している。

本研究では PVP を精製し不純物を取り除くことで BDS による PVP 水溶液中の α 緩和の観測を可能にし、温度範囲 298 K から 123 K、濃度 60、65、70 wt% の PVP 水溶液中の水、PVP の緩和とそれぞれの関係について考察し、高分子水溶液における水の Fragile-to-Strong 転移とガラス転移温度の関係について言及する。

5.2 実験

本研究で用いた PVP は Sigma Aldrich 社から購入した重量平均分子量、 $M_w = 10,000$ g/mol のものである。水溶液を調製する前に電極分極や直流電気伝導性を減らすため、イオン交換樹脂による脱塩を行った。PVP 水溶液は PVP 濃度 60、65、70 wt% となるように純水（比抵抗 18.2 M Ω cm）と PVP を混合した。

BDS 測定は周波数範囲 20 mHz から 3 GHz の範囲で行い、Alpha analyzer (Novocontrol、10 mHz から 10 MHz)、impedance analyzer (IA、Agilent、4294A、40 Hz から 110 MHz)、impedance/material analyzer (IMA、Hewlett-Packard、4291A、1 MHz から 1.8 GHz と Agilent、E4991A、1 MHz から 3 GHz) を用いた。IA と IMA の測定における温度コントロールには Kleemenko Cooler (MMR Technologies、Bio120)、または自作の液体窒素を用いた冷却システムを用い、153 K から 298 K の温度範囲を 5 K ごとに、それぞれの温度で ± 0.1 K に温度を安定させた。Alpha analyzer による測定における温度コントロールには Quatro cryosystem (Novocontrol) を用い、123 K から 298 K の温度範囲を 5 K ごとに、それぞれの温度で ± 0.01 K に温度を安定させた。測定には同心円状の電極を用い、IA、IMA の測定では内径 3.5 mm の外部導体と外径 2.0 mm、長さ 2.0 mm の中心導体を用いた。この電極の幾何容量は 0.23 pF であった。Alpha Analyzer の測定では内径 24.0 mm の外部導体と外径 19.0 mm の中心導体を用いた。この電極の幾何容量は 1.11 pF であった。

ガラス転移温度を決定するために行った DSC 測定には DSC7 (Perkin-Elmer) を用いた。測

定試料はアルミ製の容器に封入され窒素ガス下で測定を行った。試料はまず、298 K から 208 K に 10 K/min の速さで冷却され、その後 5 分保温した。その後、298 K まで 10 K/min の速さで加熱し、測定を行った。DSC7 は測定の直前にベンゼンとジクロロエタンで校正を行った。

5.3 結果

図 5.1 に 60、65、70 wt%PVP 水溶液の熱分析の結果を示す。本研究では熱分析により得られるガラス転移温度を $T_{g,DSC}$ とし、図中のステップの中心温度を $T_{g,DSC}$ とした。図から、 $T_{g,DSC}$ が PVP 濃度の低下とともに低くなることがわかる。表 5.1 に各濃度での $T_{g,DSC}$ をまとめた。

図 5.2 に測定により得られた様々な温度における 60 wt%PVP 水溶液の複素誘電率の周波数依存性を示す。263 K で 100 MHz 付近に対称的な広がりを持つ緩和が観測された。この緩和を h 緩和と呼ぶ。実数部から h 緩和の低周波側、10 kHz 付近に別の緩和が存在することがわかる。この緩和を l 緩和と呼ぶ。これら 2 つの緩和過程は温度の上昇とともに高周波側へ移動した。2 つの緩和過程、 h 、 l 緩和はそれぞれ水、PVP の運動であると考えられる。それぞれの帰属に関する議論は後述する。本研究ではイオン交換樹脂による PVP の精製を行った。これにより、これまで不可能であった PVP 水溶液中の PVP の緩和の観測^[3,7] が可能となった。

これらの緩和を特徴づけるため、 h 緩和には Cole-Cole の式、 l 緩和には Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) の式を用い、さらに電極分極と直流電気伝導性分の和として以下の式を用いたカーブフィットを行った。

$$\begin{aligned} \varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_k^{h,EP} \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + (i\omega\tau_k)^{\beta_k}} \\ + \Delta\varepsilon_l \int_0^\infty \left[-\frac{d\Phi_l}{dt} \right] \exp(-j\omega t) dt \\ + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

ただし

$$\Phi_\alpha(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\beta_{KWW}} \right],$$

ここで ε_0 は真空の誘電率、 ε_∞ は緩和過程の高周波限界での誘電率、 τ は緩和時間、 ω は角周波数、 σ は導電率、 β と β_{KWW} ($0 < \beta, \beta_{KWW} \leq 1$) は対称、非対称なピークの広がりを表すパラメータである。図 5.3 にカーブフィットの例として 263 K における 60 wt%PVP 水溶液における複素誘電率の周波数依存性をカーブフィットにより得られた緩和曲線とともに示す。さらに、電極分極と直流電気伝導性分を差し引いた緩和曲線も示した。

図 5.4 (a) に 60、65、70 wt%PVP 水溶液の緩和時間の温度依存性を示す。 l 緩和の緩和時間、

τ_l は温度の現象とともに急激に大きくなった。BDS 測定では緩和時間が 100 s から 1000 s になる温度が T_g と定義される。よって、 $T_{g,l}$ は以下の VF 式を用いて求めることができる。

$$\tau = \tau_{\infty, VF} \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right), \quad (5.2)$$

ここで T は絶対温度、 $\tau_{\infty, VF}$ 、 A 、 T_0 はフィッティングパラメータである。ただし $\tau_{\infty, VF}$ は-10 一定であるとした。濃度に依存しない $\tau_{\infty, VF}$ は無極性溶媒中での局所的な高分子鎖の運動に関する研究を参考にした。^[8-10] これらの A 、 T_0 、 $T_{g,l}$ を表 5.1 にまとめた。緩和時間の温度依存性がどの程度アレニウス則から逸脱しているかを調べる方法として、fragility と呼ばれる値がある。これは Angel によって提案され、様々なガラス形成物質の α 緩和の緩和時間や粘性率について調べられてきた。^[11] この fragility、 m は以下の式で求められる。

$$m = \frac{d[\log \tau]}{d(T_g/T)}_{T=T_g} \quad (5.3)$$

つまり、 m は VF は式のパラメータを用いて

$$m = \frac{A}{T_g \left(1 - \left(\frac{T_0}{T_g}\right)\right)^2} \quad (5.4)$$

と表現できる。計算の結果、 m は PVP 濃度の増加にともなって増加することがわかった。PVP 水溶液の l 緩和の緩和時間の温度依存性から計算された m を表 5.1 に載せた。一方、 h 緩和の緩和時間、 τ_h の温度依存性は高温では VF 型であることがわかる。しかし、この温度依存性は低温へは続かず、以下の式で与えられるアレニウス型へと変化した。

$$\tau = \tau_{\infty, Arr} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (5.5)$$

ここで、 $\tau_{\infty, Arr}$ はフィッティングパラメータ、 R は気体定数、 ΔE は活性化エネルギーである。この温度依存性の変化は水の Fragile-to-Strong 転移 (Fragile-to-Strong transition, FST) である。

図 5.4 (b) に $\Delta\varepsilon$ の温度依存性を示す。 l 、 h 緩和の緩和強度、 $\Delta\varepsilon_l$ 、 $\Delta\varepsilon_h$ は PVP 濃度に依存し、PVP 濃度の増加にともなって $\Delta\varepsilon_h$ は減少し、 $\Delta\varepsilon_l$ は増加した。次に $\Delta\varepsilon_l$ 、 $\Delta\varepsilon_h$ の温度依存性について述べる。 $\Delta\varepsilon_l$ 、 $\Delta\varepsilon_h$ は $T_{g,l}$ 以上の温度域では温度の低下とともに増加した。一方、 $T_{g,l}$ 以下では $\Delta\varepsilon_h$ は温度変化にほぼ依存しなくなった。

図 5.4 (c) に β と β_{KWW} の温度依存性を示す。 β と β_{KWW} は PVP 濃度の増加にともなって減少した。 l 緩和の β_{KWW} は温度に依存せずほぼ一定であった。一方、 h 緩和の β の温度依存性は $T_{g,l}$ 以上では温度の低下に対して減少したが、 $T_{g,l}$ 以下ではほぼ一定であった。

5.4 考察

5.4.1 緩和過程の帰属

高分子溶液中の高分子の緩和過程についての研究は、最初、無極性溶媒を用いて様々な温度、濃度で行われた。^[9] 無極性溶媒を用いた高分子溶液中では高分子の緩和は明確に観測される。これは溶媒分子が誘電緩和を示さないためである。

極性溶媒を用いた PVP 溶液の研究は溶媒として、水^[2,12]、アルコール^[2]、エチレングリコールオリゴマー^[13]、クロロホルム^[14]を用いて行われてきた。これらの研究では、298 K においては 100 MHz 以上の周波数域に一つ、10 MHz 以下の周波数域に一つ緩和が観測された。^[2,2,12-14] 10 MHz 以下の周波数域に存在する緩和は PVP のセグメントの運動、100 MHz 以上の周波数域に存在する緩和は溶媒の局所的な運動によるものであると考えられており、これらの緩和の帰属については詳しく調べられてきた。まず、すべての PVP 溶液において、PVP の分子運動に起因する緩和、溶媒に起因する緩和のそれぞれの緩和強度は PVP 濃度の増加に対してそれぞれ増加、減少した。これらの緩和強度を用いて溶液中での PVP の有効な双極子モーメント (effective dipole moment, μ_{eff}) が Onsager の式を用いて計算された。^[1] 溶液中の PVP 繰り返し単位あたりの μ_{eff} は PVP に由来する緩和の高周波側の誘電率を用いて計算される。その結果、数値計算された真空中での PVP 繰り返しあたりの μ_{eff} と高周波側の誘電率を 1 に外挿した時の μ_{eff} がよく一致した。これより、観測された PVP 溶液中の PVP の緩和は、純水な PVP で観測される局所的な高分子鎖のゆらぎと同じ起源を持つことが明らかになった。^[1] さらに、溶液中の PVP の緩和時間は溶媒の粘性に依存することがわかっている。^[2,14] 以上の実験事実から、100 MHz 以上および 10 MHz 以下で観測された 2 つの緩和はそれぞれ溶媒、PVP のセグメントの運動であることが分かる。これはつまり、本研究で観測された l 、 h 緩和はそれぞれ水と PVP に起因することを意味している。

5.4.2 l 緩和と h 緩和の関係性

これまでに溶質としてタンパク質^[15-18]、糖^[19-24]、アルコール^[25-32]、合成高分子^[3-6]を用いた様々な水溶液のガラス転移が BDS を持ちいて調べられてきた。これらの研究と比較して PVP 水溶液では室温ですでに 2 つの緩和、 l 、 h 緩和が観測されるという点でユニークである。糖やアルコールを溶質として用いた水溶液のガラス転移に関する研究では、温度の低下に伴って室温では一つであった緩和が α 緩和と ν 緩和に分離する。一方、タンパク質や合成高分子を溶質とした水溶液ではこういった分離は観測されていない。これは溶質の T_g が比較的高温であることがそ

の原因として考えられるが、未だ検証されていない問題の一つである。本研究で観測された PVP 水溶液中の τ_h の温度依存性は以下の点でこれまでに調べられてきた水溶液で観測された ν 緩和と同じ特徴を持つ。1) 水の FST が T_g で起こる。^[3, 19–21, 23–30, 33] 2) T_g 以下の温度域での ΔE がおよそ 50 kJ/mol である。^[3, 17, 19, 23, 29, 30, 33] 3) 室温で水の緩和時間と一致する。^[19]

図 5.5 に 65 wt%PVP 水溶液の DSC カーブと緩和時間の温度依存性を示した。 l 緩和の緩和時間の温度依存性は VF 式でよく表すことができその $T_{g,l}$ は $T_{g,DSC}$ とよく一致した。さらに l 緩和は、VF 型の温度依存性を持つことや、緩和強度が温度の低下とともに単調に大きくなること、高周波側が広がったピークを持つことから PVP 水溶液の α 緩和であるといえる。このことから、 l 緩和はガラス形成物質に普遍的に存在する多数の分子の協同的な分子運動に起因する α 緩和であると考えられる。ここで一つ疑問が生じる。それは l 緩和は何の協同的な運動であるのかということである。可能性として、高分子同士の協同的な運動、高分子と水の協同的な運動、そしてそのどちらともを含む協同運動の三種類が考えられる。高分子溶液における高分子の協同的な運動は高分子鎖間の排除体積効果その原因である。つまり、高分子鎖間の相互作用は摩擦であり、高分子濃度の増加に伴って緩和時間が大きくなる。^[14] PVP クロロホルム溶液の研究^[14]では、PVP の緩和の緩和時間が PVP 濃度の自乗に比例、つまり緩和時間が第 2 ビリアル係数の関数であることから、PVP クロロホルム溶液中の PVP の緩和は高分子同士の協同運動であると解釈された。また、これまでに行われた分子量の小さな様々な溶質を用いた水溶液の研究では、室温付近の高い温度で一つの緩和が観測され、温度の低下にともなってクロスオーバー温度、 T_c 、と呼ばれる温度を境に、溶質分子と溶媒分子の協同運動である α 緩和と水の局所的な運動である ν に分離した。このとき、 ν 緩和の緩和強度、 $\Delta\epsilon_\nu$ は温度の低下にともなって T_c までは増加したが、更に低温では T_g まで減少し、 T_g 以下では温度にほぼ依存しなくなった。さらに、 T_c と T_g の間での $\Delta\epsilon_\nu$ と α 緩和の緩和強度の和が T_c 以上で観測された緩和の緩和強度の温度依存性の外挿値とよく一致した。これは ν 緩和に寄与していた水の運動が温度の低下とともに α 緩和に寄与し始めたことが原因であると考えられた。これより、低分子量分子を溶質とした水溶液では α 緩和は水と溶質分子の協同的な運動であると結論付けられた。しかし、本研究で用いた PVP 水溶液では $\Delta\epsilon_h$ は T_g 以上で減少しない。これらのことから、 l 緩和は高分子鎖同士の協同運動であると考えた。

5.4.3 FST と $T_{g,l}$

先にも述べたが、水溶液中の水の FST は NS^[6, 34–38]、NMR^[39]、MD simulations^[38]、BDS^[3–5, 18–20, 29–31, 40, 41] を用いて近年盛んに調べられている。水の FST の原因は以下のように考えることができる。ガラス形成物質で得られた分子運動に関する理解によれば、ガラス形成物

質には2つの分子運動、 α 緩和とJG β 緩和が存在する。^[42,43] α 緩和の緩和時間 τ_α はVF型の温度依存性を示し、JG β 緩和の緩和時間 $\tau_{JG\beta}$ は T_g 以上ではVF型、 T_g 以下ではアレニウス型の温度依存性を示す。水のFSTで見られる水の緩和時間の温度依存性の変化は $\tau_{JG\beta}$ の温度依存性が $T_{g,\alpha}$ で変化することとよく似ている。Ngaiのカップリングモデルによれば、JG β 緩和の緩和時間は α 緩和の素過程の緩和時間とよく一致する。^[44] また、 $\tau_{JG\beta}$ は α 緩和の緩和時間と β_{KWW} を使って予測することができる。つまり、もし、 β_{KWW} が変化しなければ $\tau_{JG\beta}$ は τ_α のみで決定されることを意味している。 τ_α が T_g 以上でVF型の温度依存性を持つことはガラス形成物質において一般的である。一方、 T_g 以下の温度では τ_α はアレニウス型に変化する。^[45] これは系が平衡状態ではなくなったことによるものである。事実、 T_g 以下の温度においてガラス形成物質にアニールを施すと τ_α は T_g 以上で得られるVF型の温度依存性の外挿値に近づいていく。つまり、 $\tau_{JG\beta}$ の温度依存性の変化は系が平衡状態から非平衡状態へと変化したことに由来すると考えることができる。

しかし、水のFSTを説明する試みは他にもある。水が不思議な液体であることはよく知られており、とくに過冷却状態において様々な異常性を持つ。^[46] これを説明する仮説の一つに水の第二臨界点仮説がある。^[47] これは水には2つの液体状態が存在しその2つの液体状態の臨界点(第2臨界点)周りのゆらぎが水の異常性を与えるという考え方である。様々な研究者、特にNSを用いた人々は水を含んだ物質で見られる水のFSTが2つの液体状態の間の液-液の相転移ではないかと考え、それが第2臨界点に近い温度225 Kで起こると考えた。^[34-36,38,48] しかし、背景でも述べたようにNSによる分子運動の観測にはその信頼性において疑問が起こる。DosterらはNSによるタンパク質表面に吸着した水の分子運動についての結果について、測定法と解析手法を改善した結果を報告した。そこでは225 Kで起こるとされていた水のFSTは解析による人為的なものであり、真のFSTはより低温であることが指摘された。

我々のPVP水溶液の結果に戻ると、表5.1に示すように水のFSTは l 緩和の T_g で起こりその温度範囲は215から240 Kと幅広い。これは水のFSTが225 Kで起こるという考え方を否定するものである。しかし、我々の結果は水のFSTが T_g で起こることを示したものに過ぎず、水の液-液相転移と関係があるのかは未だ明らかにされておらず、今後の課題である。

5.5 まとめ

60、65、70 wt%PVP水溶液について、PVPを脱塩しBDS測定を行うことで高分子と水の分子運動を液体からガラス状態までの幅広い温度で初めて同時に観測した。得られた結果から観測された2つの緩和過程はPVPの協同運動(l 緩和)と水の分子運動(h 緩和)であることが明らかになった。BDSにより得られた $T_{g,l}$ が $T_{g,DSC}$ とよく一致した。 $T_{g,l}$ では h 緩和のすべての

誘電緩和パラメータ、 τ 、 $\Delta\epsilon$ 、 β の温度依存性が変化した。特に h 緩和の τ の温度依存性の変化は水の FST と呼ばれ、多くの研究者の興味の対象であり、 T_L (225 K) で起こるという意見もあるが、本研究で得られた結果から、水の FST は T_L ではなく、水溶液の T_g で起こることが明らかになった。

Table 5.1 T_g , T_{FST} , VF parameters, activation energy for the l -process, $E_{a,\nu}$, and fragility index, m , of the PVP-water mixtures.

C_{PVP} (wt%)	A (K)	T_0 (K)	$T_{g,DSC}$ (K)	$T_{g,\alpha}$ (K)	T_{FST} (K)	$E_{a,\nu}$ (kJ/mol)	m
60	1.1×10^3	172	222	211	215	49	65
65	1.1×10^3	188	233	228	224	56	69
70	1.2×10^3	202	245	243	241	56	72

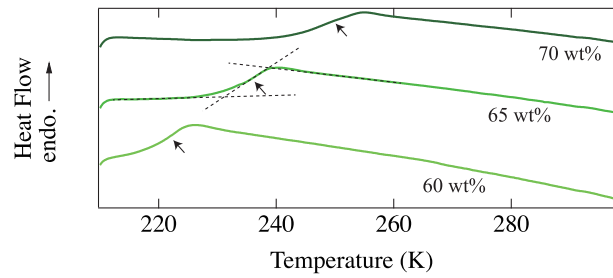


Figure 5.1 DSC thermogram for the 60, 65, and 70 wt% PVP-water mixtures. The glass transition temperatures are indicated by arrows for each concentration.

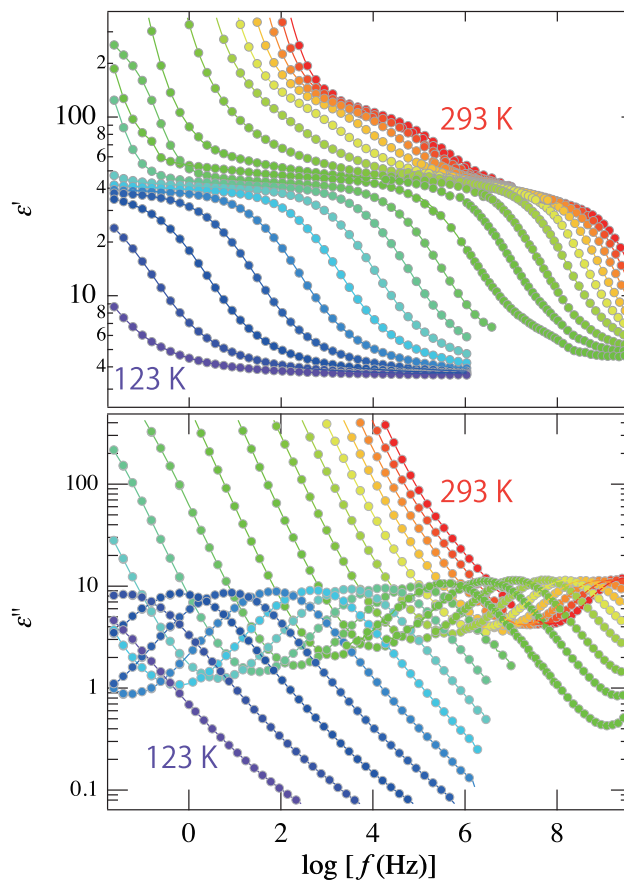


Figure 5.2 Frequency dependence of the complex permittivity for the 60 wt% PVP-water mixture at various temperatures between 123 K and 293 K with a step of 10 K. The plot color indicates the measured temperatures.

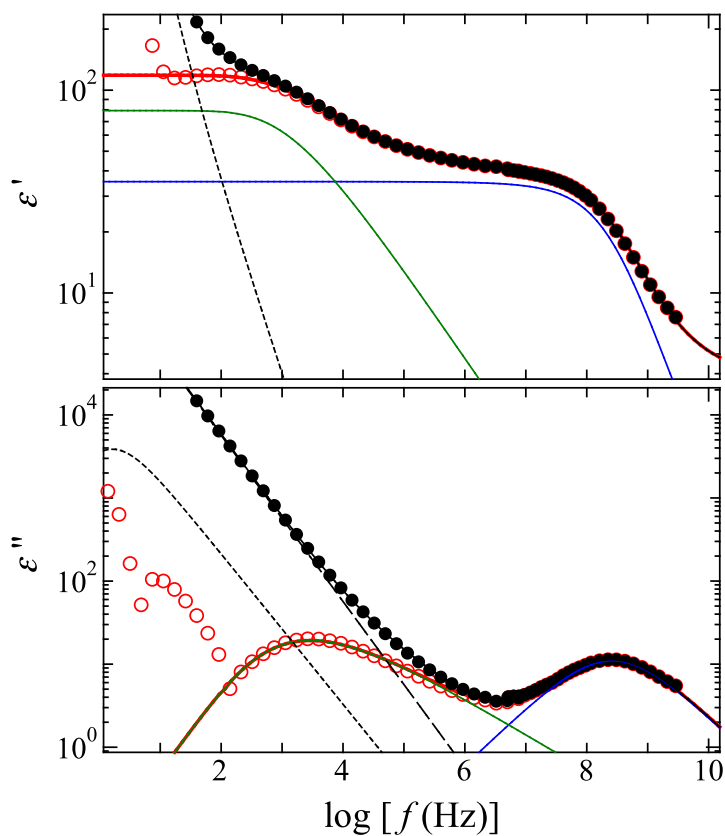


Figure 5.3 The Fitting results and spectra for the 60 wt% PVP-water mixture at 263 K. The black and red symbols indicate values without and with subtraction of dc conductivity and EP from the spectra, respectively. The black and red solid curves indicate the fitting results without and with subtraction of dc conductivity and EP from spectra, respectively. the blue and green dotted lines indicate the h - and l -processes, respectively. the black dashed and dotted lines indicate dc conductivity and EP, respectively.

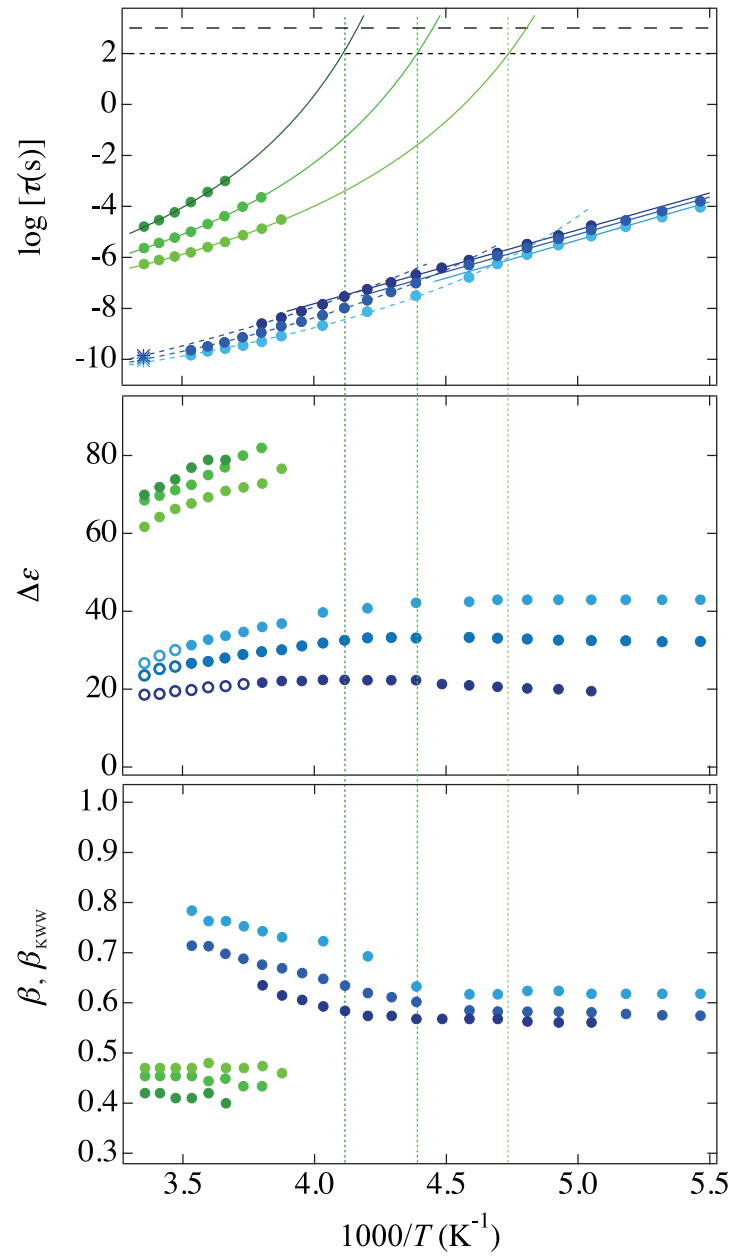


Figure 5.4 Temperature dependence of (a) relaxation time, (b) relaxation strength, and (c) β and β_{KWW} of the l - and h -processes of the 60, 65, and 70 wt% PVP-water mixtures. The glass transition temperatures are indicated by the vertical dotted lines. The curves and lines on panel (a) were determined by the VF and Arrhenius fits, respectively. The stars are from Ref. 12.

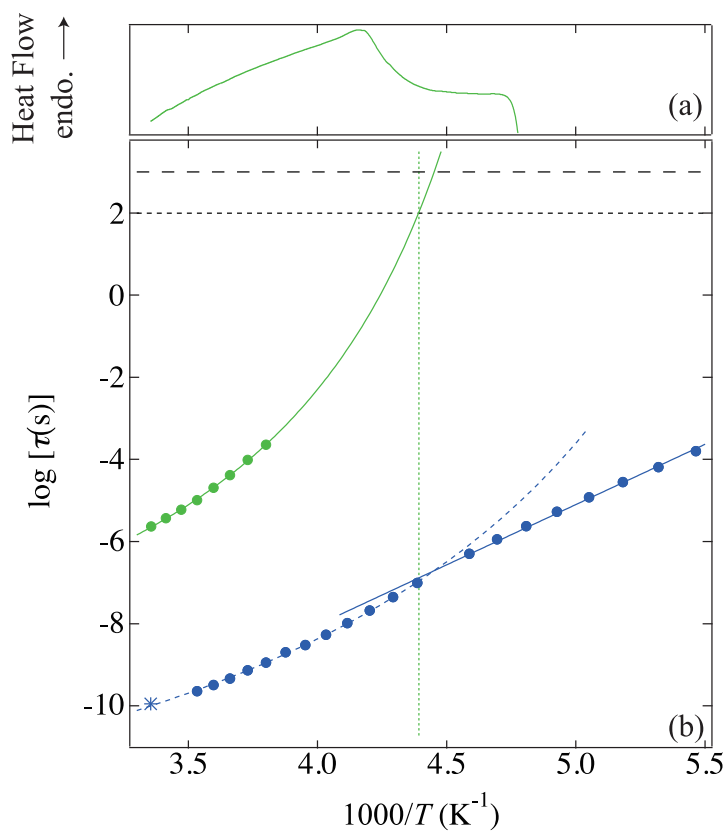


Figure 5.5 Temperature dependence of (a) heat flow and (b) relaxation time of the l - and h -processes of the 65 wt% PVP-water mixture. The glass transition temperature is indicated by the vertical dotted line. The curves and line on panel (b) were determined by the VF and Arrhenius fits, respectively. The star is from Ref. 12.

参考文献

- [1] N. Shinyashiki, M. Miyara, S. Nakano, W. Yamamoto, M. Ueshima, D. Imoto, K. Sasaki, R. Kita, and S. Yagihara. Dielectric relaxation strength and magnitude of dipole moment of poly (vinyl pyrrolidone) in polar solutions. *J. Mol. Liq.*, 181:110–114, 2013.
- [2] N. Shinyashiki, D. Imoto, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly (vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 111(9):2181–2187, 2007.
- [3] S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero. Broadband dielectric investigation on poly(vinyl pyrrolidone) and its water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 128(4):044901, 2008.
- [4] R. Busselez, A. Arbe, S. Cervený, S. Capponi, J. Colmenero, and B. Frick. Component dynamics in polyvinylpyrrolidone concentrated aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 137(8):084902, 2012.
- [5] S. Cervený, J. Colmenero, and A. Alegria. Dielectric investigation of the low-temperature water dynamics in the poly (vinyl methyl ether)/ *Macromolecules*, 38(16):7056–7063, 2005.
- [6] S. Capponi, A. Arbe, S. Cervený, R. Busselez, B. Frick, J. P. Embs, and J. Colmenero. Quasielastic neutron scattering study of hydrogen motions in an aqueous poly(vinyl methyl ether) solution. *J. Chem. Phys.*, 134(20):204906, 2011.
- [7] S. K. Jain and G. P. Johari. Dielectric studies of molecular motions in the glassy states of pure and aqueous poly (vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem.*, 92(20):5851–5854, 1988.
- [8] K. Yoshizaki, O. Urakawa, and K. Adachi. Dielectric study of concentration fluctuation in solutions of polystyrene. *Macromolecules*, 36(7):2349–2354, 2003.
- [9] M. Yada, M. Nakazawa, O. Urakawa, Y. Morishima, and K. Adachi. Effect of local heterogeneity on dielectric segmental relaxation of poly (vinyl acetate) in concentrated solution. *Macromolecules*, 33(9):3368–3374, 2000.
- [10] K. Adachi, I. Fujihara, and Y. Ishida. Diluent effects on molecular motions and glass tran-

- sition in polymers. i. polystyrene-toluene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 13(11):2155–2171, 1975.
- [11] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206):1924–1935, 1995.
- [12] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo, and S. Yagihara. Dielectric study on dynamics of water in polymer matrix using a frequency range 10^6 - 10^{10} Hz. *J. Chem. Phys.*, 93(1):760–764, 1990.
- [13] N. Shinyashiki, R. J. Sengwa, S. Tsubotani, H. Nakamura, S. Sudo, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of dynamics of poly (vinyl pyrrolidone)-ethylene glycol oligomer blends. *J. Phys. Chem. A*, 110(15):4953–4957, 2006.
- [14] N. Shinyashiki, A. Spanoudaki, W. Yamamoto, E. Nambu, K. Yoneda, A. Kyritsis, P. Pissis, R. Kita, and S. Yagihara. Segmental relaxation of hydrophilic poly (vinylpyrrolidone) in chloroform studied by broadband dielectric spectroscopy. *Macromolecules*, 44(7):2140–2148, 2011.
- [15] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Relation between solvent and protein dynamics as studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109(50):24134–24141, 2005.
- [16] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Role of solvent for the dynamics and the glass transition of proteins. *J. Phys. Chem. B*, 115(14):4099–4109, 2011.
- [17] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Protein and water dynamics in bovine serum albumin-water mixtures over wide ranges of composition. *J. Phys. Chem. B*, 116(15):4593–4602, 2012.
- [18] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [19] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 112(48):15470–15477, 2008.
- [20] H. J. Kwon, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. A study of dielectric relaxations in galactose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(50-51):2836–2841, 2010.
- [21] G. R. Moran and K. R. Jeffrey. A study of the molecular motion in glucose/water mixtures using deuterium nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, 110(7):3472–

- 3483, 1999.
- [22] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(33-36):2858–2863, 2005.
- [23] G. R. Moran, K. R. Jeffrey, J. M. Thomas, and J. R. Stevens. A dielectric analysis of liquid and glassy solid glucose/water solutions. *Carbohydr. Res.*, 328(4):573–584, 2000.
- [24] J. Oh, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. The secondary relaxation in the dielectric loss of glucose-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4679–4684, 2006.
- [25] S. Sudo, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. The dielectric relaxation of supercooled ethyleneglycol-water mixtures. *J. Mol. Liq.*, 90(1-3):113–120, 2001.
- [26] S. Sudo, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of α - β separation for supercooled glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 307:356–363, 2002.
- [27] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer-water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 121(15):7332–7340, 2004.
- [28] S. Sudo, M. Shimomura, K. Kanari, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Broadband dielectric study of the glass transition in poly(ethyleneglycol)-water mixture. *J. Chem. Phys.*, 124(4):044901–6, 2006.
- [29] N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis. Relaxation processes of water in the liquid to glassy states of water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(20):205113–, 2007.
- [30] L. P. Singh, S. Cervený, A. Alegría, and J. Colmenero. Dynamics of water in supercooled aqueous solutions of poly(propylene glycol) as studied by broadband dielectric spectroscopy and low-temperature FTIR – ATR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 115(47):13817–13827, 2011.
- [31] S. Cervený, G. A. Schwartz, A. Alegria, R. Bergman, and J. Swenson. Water dynamics in n-propylene glycol aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 124(19):194501, 2006.
- [32] Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman. Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4696–4703, 2006.
- [33] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki. The *J. Phys. Chem. B*, 111(28):8197–8209, 2007.
- [34] A. Faraone, L. Liu, C. Y. Mou, C. W. Yen, and S. H. Chen. Fragile-to-strong liquid

- transition in deeply supercooled confined water. *J. Chem. Phys.*, 121(22):10843–10846, 2004.
- [35] S. H. Chen, L. Liu, E. Fratini, P. Baglioni, A. Faraone, and E. Mamontov. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103(24):9012–9016, 2006.
- [36] L. Liu, S. H. Chen, A. Faraone, C. W. Yen, and C. Y. Mou. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11):117802, 2005.
- [37] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke, and H. Scheer. Dynamical transition of protein-hydration water. *Phys. Rev. Lett.*, 104(9):098101, 2010.
- [38] S. H. Chen, M. Lagi, X. Q. Chu, Y. Zhang, C. Kim, E. Faraone, A. and Fratini, and P. Baglioni. Dynamics of a globular protein and its hydration water studied by neutron scattering and MD simulations. *J. Spectrosc. (Hindawi)*, 24(1-2):1–24, 2010.
- [39] M. Vogel. Origins of apparent fragile-to-strong transitions of protein hydration waters. *Phys. Rev. Lett.*, 101(22):225701, 2008.
- [40] S. Cervený, G. A. Schwartz, R. Bergman, and J. Swenson. Glass transition and relaxation processes in supercooled water. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24):245702, 2004.
- [41] S. Cervený, J. Colmenero, and A. Alegria. Dielectric properties of water in amorphous mixtures of polymers and other glass forming materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 353(47-51):4523–4527, 2007.
- [42] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. relaxations in glasses of rigid molecules. *J. Chem. Phys.*, 53(6):2372–2388, 1970.
- [43] G. P. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. relaxations in aliphatic alcohols and other nonrigid molecules. *J. Chem. Phys.*, 55(9):4245–4252, 1971.
- [44] K. L. Ngai and M. Paluch. Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties. *J. Chem. Phys.*, 120(2):857–873, 2004.
- [45] R. Casalini and C. M. Roland. Aging of the secondary relaxation to probe structural relaxation in the glassy state. *Phys. Rev. Lett.*, 102(3):035701, 2009.
- [46] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15(45):R1669, 2003.
- [47] O. Mishima and H. E. Stanley. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, 396(6709):329–335, 1998.

- [48] F. Mallamace, C. Corsaro, P. Baglioni, E. Fratini, and S. H. Chen. The dynamical crossover phenomenon in bulk water, confined water and protein hydration water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(6):064103, 2012.

第6章

水のフラジイルーストロング転移と ガラス転移温度

6.1 背景

これまでに述べてきたように、水や水溶液のガラス転移は精力的に調べられており、特に水のフラジイルーストロング転移（Fragile to Strong transition、FST）は多くの研究者を惹きつけてやまない。水の FST は、水の局所的な運動の緩和時間の温度依存性が温度の低下にともなうある温度、 T_L で VF 型から Arrhenius 型へと変化することであり、「このある温度は一体どんな温度なのか」ということがしばしば議論される。水溶液や水を含んだ物質で観測される水の FST の原因を説明するものとして以下の考え方が提示されている。

1. T_L は 225 K 付近であり、水の FST は温度低下に伴う HDL から LDL への液-液の相転移である。
2. T_L は水溶液の T_g と一致し、水の FST はマトリックスのガラス化により水の緩和の運動がマトリックスのサイズに制限されることが原因である。
3. T_L は水溶液の T_g と一致し、水の FST は α 緩和の緩和時間の温度依存性が T_g で VF 型から Arrhenius 型に変化することが原因である。

1 は特に細孔に閉じ込められた過冷却水や、タンパク質表面に吸着した水の分子運動を中性子散乱法により測定した結果^[1-6]、 T_L が 225 K 付近であったことと、HDL と LDL の共存曲線を常圧に外挿した温度が 225 K であることから結論付けられた。^[7] 2 はガラス形成物質一般に対して言われる現象論であり、CRR の概念を取り入れた考え方である。^[8] 3 はガラス形成物質一般に対して Ngai により提唱された Coupling Model (CM) の考え方である。CM では α 緩和と JG β 緩和はそれぞれ協同的な運動と協同運動に至る前の小さな時空間域で起こる前駆的な運動と考え

られ、水の局所的な運動は JG β 緩和にその特徴がよく似ていることから T_g で水の FST が起こる。^[9]

ここでは広帯域誘電緩和測定で調べられてきたさまざまな水溶液^[10-18, 18-25]で観測された T_g と水の緩和時間の温度依存性が変化する温度として定義した T_L を比較し、また、 T_L は水溶液の T_g としながらも水の FST は温度低下に伴う HDL から LDL への液-液の相転移であることを新しいモデルとして現象論的に説明する。

6.2 結果、考察

図 6.1 に 65 wt% poly (vinylpyrrolidone) (PVP) 水溶液で観測された緩和時間お温度依存性^[25]を示す。また、上のパネルには DSC 曲線を示す。第 5 章で議論したように、PVP 水溶液では h 緩和が水の局所的な運動、 l 緩和が PVP 同士の協同的運動である。PVP 水溶液では 2 つの緩和過程、 h 緩和と l 緩和が観測され、図に示すように l 緩和の $T_{g,BDS}$ で h 緩和の緩和時間の温度依存性が変化する。また、 $T_{g,BDS}$ が $T_{g,DSC}$ とよく一致する。これは $T_L = T_g$ であることを示している。同じようにして糖^[18-21]やエチレングリコールとそのオリゴマー^[10]、合成高分子^[14, 25]、タンパク質^[16, 17, 24]を溶質に用いたさまざまな水溶液の T_g と T_L を調べた。図 6.2 に T_L と T_g の関係を示す。この図から、どんな水溶液でも $T_L = T_g$ が成り立つことがよく分かる。このことから、水の FST は T_g で起こることがわかった。では水の FST と液-液相転移の関係はどのようなになっているのであろうか。

ここで、現象論的な新しいモデルを考える。一般的に物質は冷却すれば体積が小さくなる。 T_g では α 緩和をもたらす分子の再配列が凍結し、その分子の位置が固定される。これをマトリックスの凍結と呼ぶ。実際、 T_g 以下では密度の変化がそれ以上の温度と比較して穏やかになる。一方、水の局所的な分子運動は T_g 以下でも再配列が可能であり、温度の低下にともなって体積は小さくろうとする。しかし、マトリックスが凍結しているため水の体積は小さくならない。これは見かけ上、水にとっては負圧になる。そのため、 T_g を境に温度の低下にともなって水は密度が高い状態から密度の低い水である LDL 様の構造に転移すると考えることができる。図 6.3 に緩和時間の温度依存性を模式的に表した。Winkel らによって行われたアモルファス氷の誘電緩和測定^[26]から、LDL の緩和時間は HDL の緩和時間と比較して大きいことがわかっている。この事実からも T_g 以上での水の緩和の緩和時間は HDL 様であり、 T_g 以下では LDL 様に転移しているのだと考えることができる。

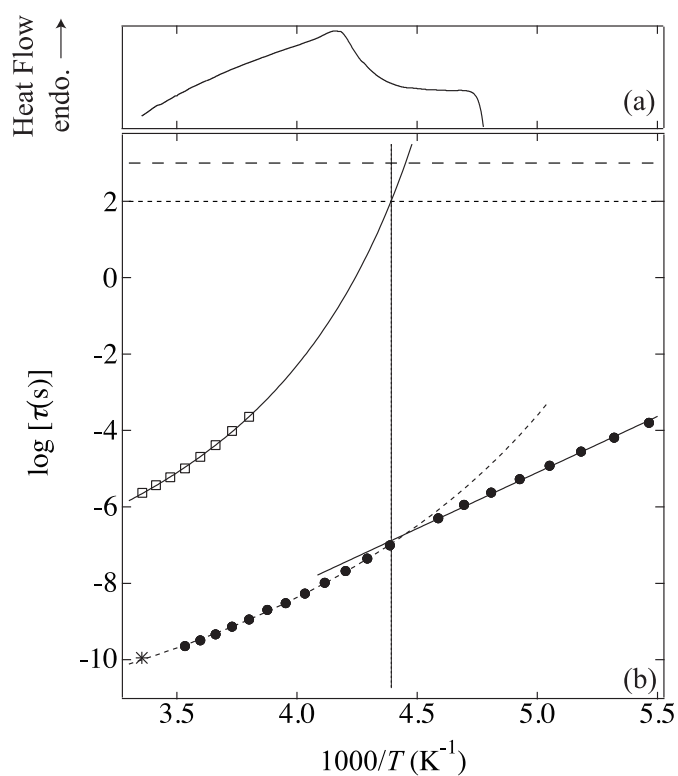


Figure 6.1 Temperature dependence of (a) heat flow and (b) relaxation time of the *l*- and *h*-processes of the 65 wt% PVP-water mixture. The glass transition temperature is indicated by the vertical dotted line. The curves and line on panel (b) were determined by the VF and Arrhenius fits, respectively. The circle and square indicate relaxation time of PVP and water, respectively. The circle and square are from Ref. 25, The star is from Ref. 27.

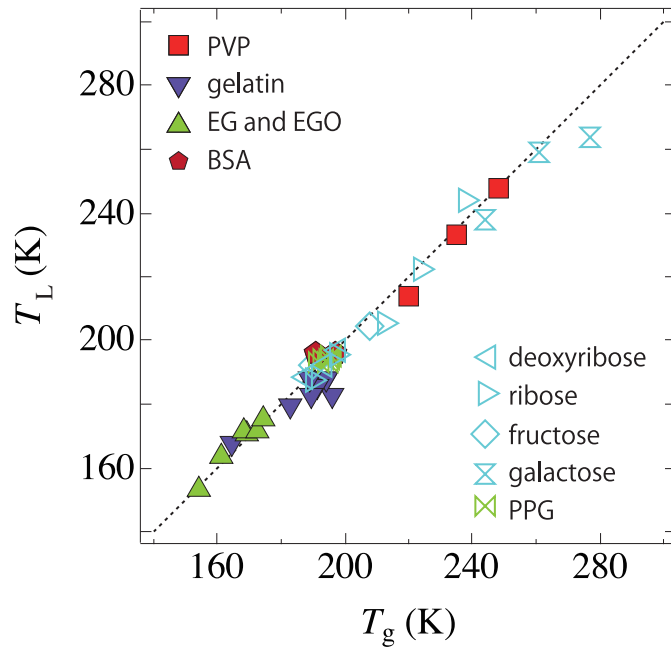


Figure 6.2 Relationship between T_g and T_L obtained for aqueous mixtures of poly(vinylpyrrolidone)^[25] (red square), gelatin^[24] (purple triangle), ethylene glycol and its oligomers^[10](green triangle), bovine serum albumin^[17] (purple pentagon), fructose^[18] (open diamond), deoxyribose^[20] (left-pointed-open triangle), ribose^[20] (right-pointed-open triangle), galactose^[19] (light blue hourglass) and poly(propylene glycol) (PPG)^[14](light green hourglass). Dotted line indicates $T_g = T_L$.

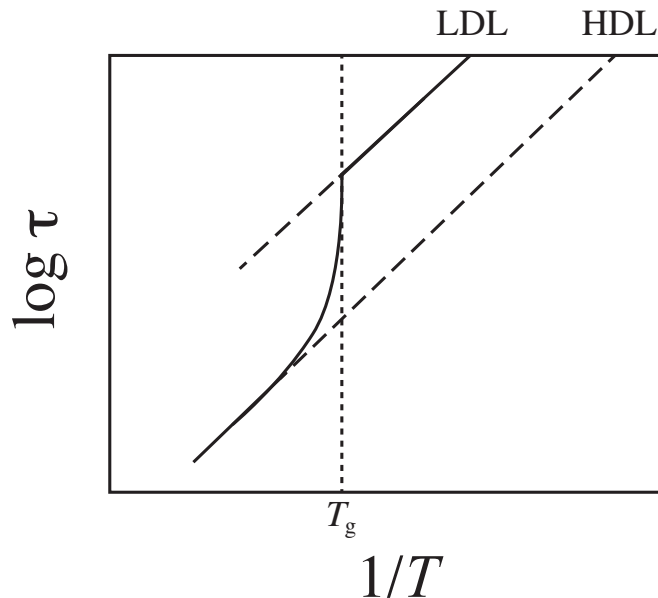


Figure 6.3 Schematic diagram of temperature dependence of relaxation time of water in aqueous mixture for LLT scenario. Solid curve indicates the relaxation time of water in aqueous systems. Two dashed lines indicate the relaxation time of pure LDL and HDL. Vertical dotted line indicates T_g of mixture.

参考文献

- [1] M. Oguni, S. Maruyama, K. Wakabayashi, and A. Nagoe. Glass transitions of ordinary and heavy water within silica-gel nanopores. *Chem. Asian J.*, 2(4):514–520, 2007.
- [2] F. Mallamace, M. Broccio, C. Corsaro, A. Faraone, U. Wanderlingh, L. Liu, C. Y. Mou, and S. H. Chen. The fragile-to-strong dynamic crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results. *J. Chem. Phys.*, 124(16):161102–161102, 2006.
- [3] J. Hedström, J. Swenson, R. Bergman, H. Jansson, and S. Kittaka. Does confined water exhibit a fragile-to-strong transition? *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 141(1):53–56, 2007.
- [4] M. Oguni, Y. Kanke, A. Nagoe, and S. Namba. Calorimetric study of waters glass transition in nanoscale confinement, suggesting a value of 210 K for bulk water.
- [5] E. Mamontov, D. R. Cole, S. Dai, M. D. Pawel, C. D. Liang, T. Jenkins, G. Gasparovic, and E. Kintzel. Dynamics of water in LiCl and CaCl₂ aqueous solutions confined in silica matrices: A backscattering neutron spectroscopy study. *Chem. Phys.*, 352(1):117–124, 2008.
- [6] E. Mamontov, L. Vlcek, D. J. Wesolowski, P. T. Cummings, J. Rosenqvist, W. Wang, D. R. Cole, L. M. Anovitz, and G. Gasparovic. Suppression of the dynamic transition in surface water at low hydration levels: a study of water on rutile. *Phys. Rev. E*, 79(5):051504, 2009.
- [7] F. Mallamace, C. Corsaro, P. Baglioni, E. Fratini, and S. H. Chen. The dynamical crossover phenomenon in bulk water, confined water and protein hydration water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 24(6):064103, 2012.
- [8] S. Cervený, J. Colmenero, and A. Alegría. Dielectric properties of water in amorphous mixtures of polymers and other glass forming materials. *J. Non-Cryst. Solids*, 353(47):4523–4527, 2007.
- [9] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki. The Johari – Goldstein β -relaxation of water. *J. Phys. Chem. B*, 111(28):8197–8209, 2007.

-
- [10] S. Sudo, S. Tsubotani, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dielectric study of the α and β processes in supercooled ethylene glycol oligomer–water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 121(15):7332–7340, 2004.
- [11] K. Murata and H. Tanaka. Liquid-liquid transition without macroscopic phase separation in a water-glycerol mixture. *Nat. Mater.*, 11(5):436–443, 2012.
- [12] Z. Wojnarowska, K. Grzybowska, L. Hawelek, A. Swiety-Pospiech, E. Masiewicz, M. Paluch, W. Sawicki, A. Chmielewska, P. Bujak, and J. Markowski. Molecular dynamics studies on the water mixtures of pharmaceutically important ionic liquid lidocaine HCl. *Mol. pharmaceutics*, 9(5):1250–1261, 2012.
- [13] M. Nakanishi, P. Griffin, E. Mamontov, and A. P. Sokolov. No fragile-to-strong crossover in LiCl – H₂O solution. *J. Chem. Phys.*, 136(12):124512, 2012.
- [14] L. P. Singh, S. Cervený, A. Alegría, and J. Colmenero. Dynamics of water in supercooled aqueous solutions of poly (propylene glycol) as studied by broadband dielectric spectroscopy and low-temperature FTIR – ATR spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 115(47):13817–13827, 2011.
- [15] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Protein and water dynamics in bovine serum albumin–water mixtures over wide ranges of composition. *J. Phys. Chem. B*, 116(15):4593–4602, 2012.
- [16] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 140(12):124506, 2014.
- [17] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [18] H. Jansson, R. Bergman, and J. Swenson. Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 351(33):2858–2863, 2005.
- [19] H. J. Kwon, J. A. Seo, H. K. Kim, and Y. H. Hwang. A study of dielectric relaxations in galactose–water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(50):2836–2841, 2010.
- [20] S. E. Pagnotta, S. Cervený, A. Alegria, and J. Colmenero. Dielectric relaxations in ribose and deoxyribose supercooled water solutions. *J. Chem. Phys.*, 131(8):085102, 2009.
- [21] N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. The

- glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 112(48):15470–15477, 2008.
- [22] W. Doster, S. Busch, A. M. Gaspar, M. S. Appavou, J. Wuttke, and H. Scheer. Dynamical transition of protein-hydration water. *Phys. Rev. Lett.*, 104(9):098101, 2010.
- [23] T. Miyatou, T. Araya, R. Ohashi, T. Ida, and M. Mizuno. Hydration water dynamics in bovine serum albumin at low temperatures as studied by deuterium solid-state NMR. *J. Mol. Struct.*, 2016.
- [24] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated protein in partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy.
- [25] K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Glass transition and dynamics of the polymer and water in the poly (vinylpyrrolidone)–water mixtures studied by dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 120(27):6882–6889, 2016.
- [26] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, and T. Lortz. Water’s second glass transition. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 110(44):17720–17725, 2013.
- [27] N. Shinyashiki, N. Asaka, S. Mashimo, and S. Yagihara. Dielectric study on dynamics of water in polymer matrix using a frequency range 10^6 – 10^{10} Hz. *J. Chem. Phys.*, 93(1):760–764, 1990.

第7章

氷 Ih の誘電緩和時間

7.1 背景

固体状態の水の分子運動は様々な分野において非常に重要である。例えば、ガラス状態の水の分子運動について、多くの研究者が様々な方法により研究を重ねてきた。^[1] 一方、水の結晶状態である氷は多形を持つことが広く知られており、それらの間の相転移やそれぞれの氷の物性は広く調べられている。一般的な氷は氷 Ih と呼ばれる六方晶の結晶であり、この氷 Ih の誘電緩和は実験的^[2-8]にも、理論的^[9-11]にも幅広く調べられてきた。1952年の Auty と Cole による先駆的な研究^[2] (Auty-1952) では、氷 Ih の誘電緩和が 207 K から 273 K の温度範囲で調べられ、その後、氷 Ih の研究は数多くなされてきた。^[3-7] それぞれの研究の詳細を表 7.1 にまとめた。これまでに行われた研究から、高い温度では氷 Ih の緩和時間、 τ_{ice} 、の温度依存性は結晶に対する電場の向きに関係ないことが示され^[5]、また、測定するプローブには依存せずほぼ等しいことが明らかにされてきた。^[2-4] しかし、低温での τ_{ice} は多くの研究で一致しなかった。 τ_{ice} の温度依存性に関する詳細な研究は 272 K から 133 K の温度範囲において Johari と Whalley (Johari-1981) により報告された。^[8] これまでに行われた Auty-1952^[2] 以外のすべての研究^[3-7] では τ_{ice} の温度依存性は Johari-1981^[8] 報告された τ_{ice} と概ね同じであった。これらの研究は様々な条件で行われており、単結晶^[3,5,6] か多結晶^[7,4,7,8] によらず Johari-1981 で報告された τ_{ice} ^[8] と同じ温度依存性を持つことから、氷の結晶粒の大きさや結晶表面の準安定な領域にも影響を受けないことがわかる。これらのことから、しばし、Auty-1952 で得られた τ_{ice} ^[2] は測定温度範囲の狭さ^[4] や測定のエラーによるものである^[3] とも言われた。

近年の誘電緩和測定はそれ自体の高精度化や測定と温度コントロールの自動化がなされ、部分的に氷結する水溶液の研究^[12-19] を可能にしてきた。これらのうちいくつかの研究ではタン

パク質 [13-16] やグリセロール [17,18] を溶質として用いた部分的に氷結した水溶液中の τ_{ice} について議論している。これらの部分的に氷結した水溶液の研究では τ_{ice} が τ_{ice} (Johari-1981) と τ_{ice} (Auty-1952) の間に観測されることがしばしばある。[13,14] このことから、 τ_{ice} は氷の成長の仕方に大きく左右されていると考えられる。しかし、水溶液中の氷については τ_{ice} (Auty-1952)^[2] や τ_{ice} (Johari-1981)^[8] はただ単に観測された未知の緩和の帰属を行うためだけに使用されてきた。[13-19] τ_{ice} (Auty-1952)^[2] と τ_{ice} (Johari-1981)^[8] の違いが生まれるメカニズムが解明されれば、ただ未知の緩和の帰属を行うためだけでなく、 τ_{ice} から水溶液の動的な粘弾性を評価することも可能になるだろう。

これらのことから、 τ_{ice} (Auty-1952)^[2] がどのような条件で観測されるのかを調べることは重要であるが、半世紀以上、 τ_{ice} (Auty-1952)^[2] は再現されてこなかった。本研究では τ_{ice} (Auty-1952)^[2] を再現するため氷 Ih の調製方法に着目した。

7.2 実験

純水な氷、ice-Ih_a、Ih_b、Ih_c を純水からそれぞれ異なる方法で調製した。まず、氷の原料として以下の処理により精製した純水を用いた。水道水を蒸留装置 (EYELA、スチールエース) で蒸留し、得られた蒸留水を純水製造機 (Milli-Q Lab、Simplicity UV) を用いてろ過と脱塩を行った。得られた純水の比抵抗は 18.2 MΩcm であった。純水は溶存ガスを除去するため気泡が現れなくなるまでおよそ 1 時間減圧下で攪拌した。Ice-Ih_a は同軸型の電極内で 298 K から 133 K まで 5 K/min の速さで冷却しながら作成した。Ice-Ih_b はビーカーに純水を 500 mL ほど入れ、-8 °C の環境試験器 (KATO、SE-22ORN-A) 内に静置し、およそ 5 時間かけて作成した。Ice-Ih_c は Ice-Ih_b の条件で、さらにマグネティックスターラーで攪拌させながら作製した。得られた Ice-Ih_c の厚さはおよそ 3 cm であることから結晶の成長速度はおよそ 6 mm/h である。ブロック状に切りだした ice-Ih_b と Ih_c は平行平板電極に収めるため 5 mm の厚さの板状に削りだした。試料と直接接触する全ての器具は氷の原料と同じ純水で超音波洗浄により洗浄した。誘電緩和測定は 10 mHz から 10 MHz の周波数範囲、123 K から 263 K の温度範囲を 10 K ごとに行った。測定には Alpha analyzer (Novocontrol) を使用し、ice-Ih_a の測定には同軸状の電極を、ice-Ih_b と Ih_c には直径 20 mm の平行平板電極を用いた。すべての氷の誘電率測定の温度コントロールは Quatro cryosystem (Novocontrol) を使用し、0.01 °C の範囲で温度を安定させた。

7.3 結果と考察

測定により得られた ice-Ih_a、Ih_b の複素誘電率の周波数依存性を図 7.1 (a) (b) に示す。すべての緩和曲線で Cole-Cole の式でよく表わされる緩和が観測された。また、ピーク周波数が温度の変化に伴い複雑に移動していることがわかる。このことから、これらの氷では活性化エネルギーが温度によって異なることが推測される。ice-Ih_b では観測された緩和の低周波側に界面分極と思われるピークが観測された。さらに、図 7.1 (c) に ice-Ih_c の複素誘電率の周波数依存性を示す。こちらも同様に Cole-Cole の式でよく表わされる緩和が観測されたが、ピーク周波数の移動は温度の変化に対して単調であり、活性化エネルギーが温度によらないことがわかる。この緩和は 183 K 以下では界面分極と考えられるピークにより確認できなくなった。

観測された緩和を特徴づけるため、Cole-Cole の式と直流電気伝導性分の足しあわせである以下の式により測定により得られた緩和曲線のカーブフィットを行った。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \sum_k^{\text{ice,IP}} \frac{\Delta\varepsilon_k}{1 + (i\omega\tau_k)^{\beta_k}} + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}, \quad (7.1)$$

ここで ω は角周波数、 i は $i^2 = -1$ で与えられる虚数単位、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_∞ は緩和過程の高周波限界での誘電率、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間、 β はピークの対称な広がりを表すパラメータ ($0 < \beta \leq 1$)、 σ は導電率である。図 7.2 にカーブフィットにより得られた ice-Ih_a、Ih_b、Ih_c の τ_{ice} を表 7.1 に示した文献値とともに示す。ただし、Johari-1981^[8] の τ_{ice} は D₂O の氷のデータである。ice-Ih_b、Ih_c の τ_{ice} は冷却過程と加熱過程でよく一致した。

τ_{ice} (Johari-1981)^[8] の温度依存性は高温領域、中間領域、低温領域の 3 つの領域に分けて考察されてきた。高温領域は 230 K 以上の温度域で中間領域は 140 K から 230 K、低温領域は 140 K 以下の温度域である。^[8,9,11] それぞれの領域における E_a は高温領域から 53、19、46 kJ/mol である。^[8] この 230 K、140 K での E_a の変化は ice Ih の緩和のメカニズムがその温度で変わるためであると考えられている。本研究では E_a の変化が観測される 230 K 付近の温度を T_c と定義する。一般的に高温領域での緩和のメカニズムはよく知られた配向性欠損、つまり Bjerrum の D-、L-defects によるものであると考えられている。^[3-11,20,21] 中間領域の緩和のメカニズムは諸説あり、ionic な欠損^[11,22] もしくは不純物によって作られた欠損^[3-10,20,21] によるものであると考えられている。

図 7.2 に示すように 230 K 以上の温度ではこれまでに得られたすべての τ_{ice} がよく一致する。 τ_{ice} (Ih_a) の温度依存性は 263 K から 153 K の範囲で τ_{ice} (Johari-1981)^[8] とよく一致した。更に低い温度では τ_{ice} (Ih_a) は τ_{ice} (Johari-1981)^[8] とは一致しなくなった。この不一致は水溶液中

の氷^[14]でも観測される。最近なされた氷の緩和に関する議論^[11]でも 153 K 以下の低温では試料の温度履歴などの実験の詳細に大きく依存すると言われている。一方、 $\tau_{\text{ice}}(\text{Ih}_c)$ は図 7.2 に示すように $\tau_{\text{ice}}(\text{Auty-1952})$ ^[2] とよく一致し、さらにアレニウス型の温度依存性が 193 K まで続く事がわかる。このことから、 T_c が存在する氷と存在しない氷のどちらもを説明する事ができる緩和のメカニズムが必要である。

以上の結果より、 τ_{ice} は氷の作成の方法に大きく依存することがわかった。その作成方法の違いから、ice-Ih_a、Ih_b、Ih_c のなかでもっとも純水な氷は ice-Ih_c であると考えられる。Ice-Ih_c は先にも述べたように、急激な結晶化を避けて作成した氷である。一般的に結晶化を行うことで不純物は排出されるため、ゆっくりと結晶を成長させることで、純物をより多く排出させることができたのだと考えられる。

7.4 まとめ

以下に氷 Ih の緩和時間の温度依存性について本研究で明らかになった点をまとめる。

1. τ_{ice} は氷の結晶化の方法によりコントロールすることができる。
2. τ_{ice} は不純物の量により大きく変化し、不従物が少ない氷は水分子の再配列による緩和の活性化エネルギーは温度に依存しない。

Table 7.1 Crossover temperature, T_c of ice Ih.

sample ID	poly or		T_c (K)	preparation condition	temperature range (K)	ref. no.
	single crystal	single crystal				
Auty-1952	poly	poly	none	formed in cell	207 - 273	2
Wörz-1969	single	single	233	formed in cell	93 - 273	3
Gough-1970	poly	poly	243	freezing liquid water	174 - 273	4
Kawada-1978	single	single	223	bridgeman method at above 253 K	123 - 268	5
Johari-1978	single	single	210	zone-refining at 263 K	125 - 274	6
Johari-1981 ^a	poly	poly	242	pour into cell at 263 K	113 - 272	8
Murthy-2002	poly	poly	220	formed in cell with cooling 1 K/min	203 - 265	7
this work						
ice-Ih _a	-	-	250	formed in cell with cooling 5 K/min	123 - 273	
ice-Ih _b	-	-	230	formed in beaker at 265 K	123 - 273	
ice-Ih _c	-	-	none	formed in beaker at 265 K with stirring	123 - 273	

^a Data of D₂O ice

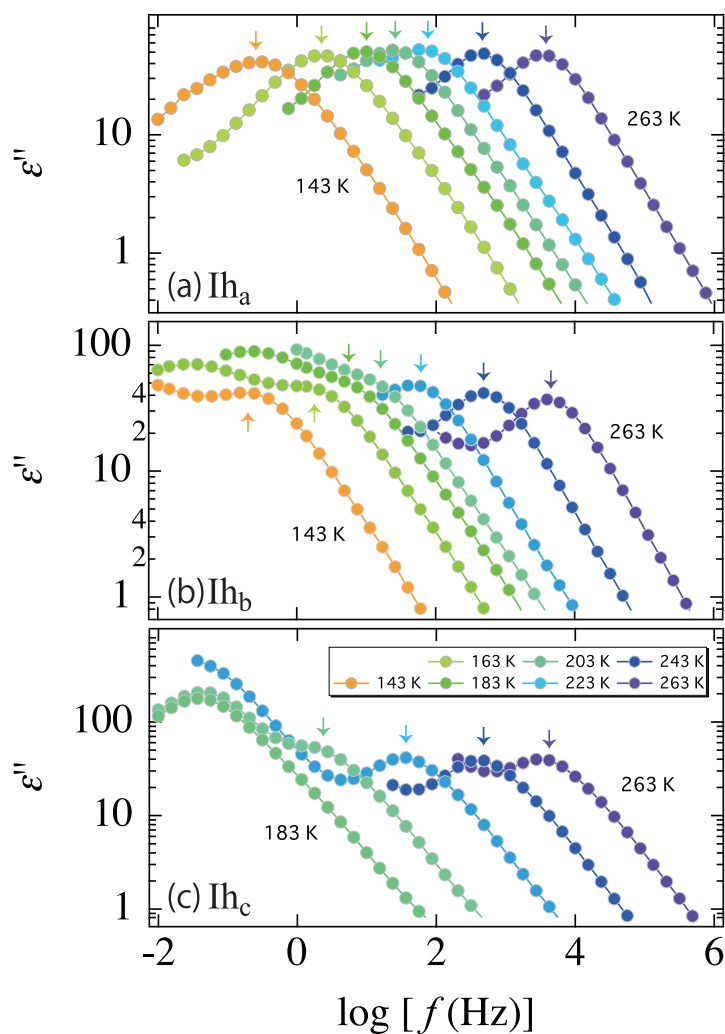


Figure 7.1 Frequency dependences of the imaginary parts of dielectric permittivity for ice-Ih_a (a), Ih_b (b), and Ih_c (c) at various temperatures and frequencies between 10 mHz and 1 MHz. The dielectric data are shown at temperatures from 143 to 263 K (ice-Ih_a and ice-Ih_b) and 183 to 263 K (ice-Ih_c) in steps of 20 K. The arrows indicate the peak of the relaxation process of ices.

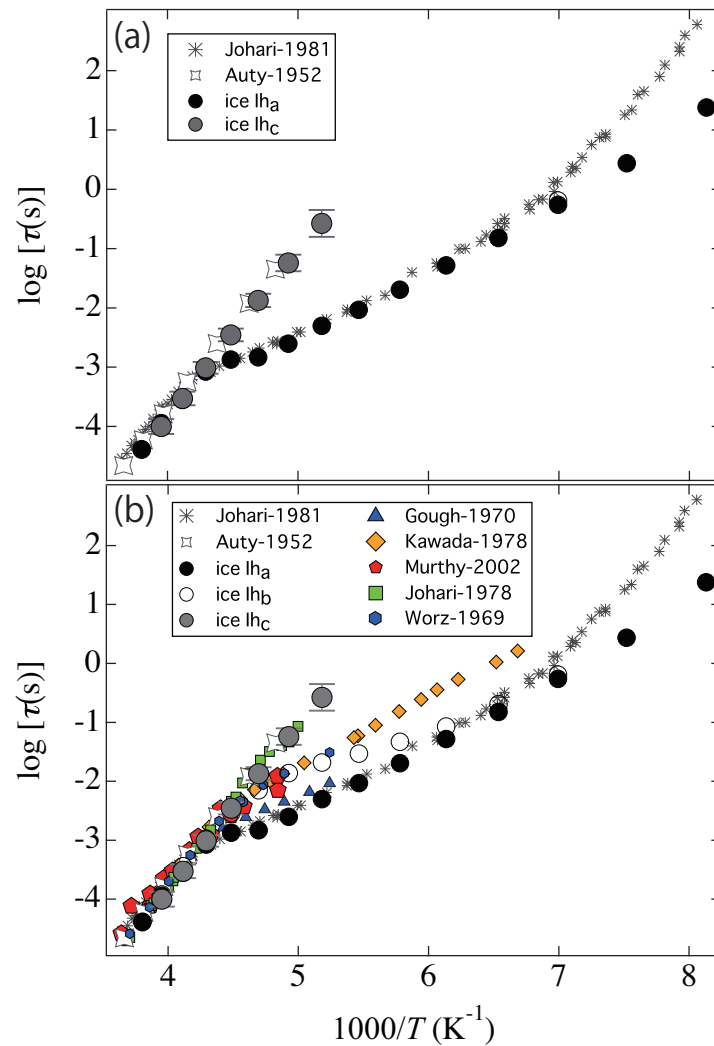


Figure 7.2 Temperature dependences of relaxation times of ice-Ih_a, I_h_b, and I_h_c. For comparison, relaxation times obtained by Johari in 1981^[8] (black star, D₂O) and in 1978^[6] (green square), Auty^[2] (open gray star), Murthy^[7] (Red pentagon), Gough^[4] (purple triangle), Kawada^[5] (orange diamond), and Wörz^[3] (blue hexagon) are plotted together. For the ease of viewing, top panel (a) shows the relaxation time of ice-Ih_a and I_h_c together with that of ice obtained by Johari^[8] in 1981 (black star) and Auty^[2] in 1952 (open gray star) in 1952. Error bars for ice-Ih_c are given by standard deviation with four times measurements.

参考文献

- [1] P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15(45):R1669–R1726, 2003.
- [2] R. P. Auty and R. H. Cole. Dielectric properties of ice and solid D₂O. *J. Chem. Phys.*, 20(8):1309–1314, 1952.
- [3] O. Wörz and R. H. Cole. Dielectric properties of ice I. *J. Chem. Phys.*, 51:1546–1551, 1969.
- [4] S. R. Gough and D. W. Davidson. Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperature. *J. Chem. Phys.*, 52:5442–5449, 1970.
- [5] S. Kawada. Dielectric anisotropy in ice Ih. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 44:1881–1886, 1978.
- [6] G. P. Johari and S. J. Jones. The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the *c*-axis. *J. Glaciol.*, 21:259–276, 1978.
- [7] S. S. N. Murthy. Slow relaxation in ice and ice clathrates and its connection to the low-temperature phase transition induced by dopants. *Phase Transitions*, 75:487–506, 2002.
- [8] G. P. Johari and E. Whalley. The dielectric properties of ice Ih in the range 272–133 K. *J. Chem. Phys.*, 75:1333–1340, 1981.
- [9] G. P. Johari and E. Whalley. The dielectric relaxation time of ice V, its partial antiferroelectric ordering and the role of bjerrum defects. *J. Chem. Phys.*, 115(7):3274–3280, 2001.
- [10] N. Bjerrum. Structure and properties of ice. *Science*, 115:385–390, 1952.
- [11] I. Popov, A. Puzenko, A. Khamzin, and Y. Feldman. The dynamics crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:1489–1497, 2015.
- [12] N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, and S. Yagihara. Dynamics of water in partially crystallized polymer/water mixtures studied by dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 111(34):10079–10087, 2007.

-
- [13] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara. Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 140(12):124506–7, 2014.
- [14] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli. Glass transitions in aqueous solutions of protein (bovine serum albumin). *J. Phys. Chem. B*, 113(43):14448–14456, 2009.
- [15] M. Nakanishi and A. P. Sokolov. Protein dynamics in a broad frequency range: Dielectric spectroscopy studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 407(1):478–485, 2015.
- [16] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, and P. Pissis. Protein and water dynamics in bovine serum albumin-water mixtures over wide ranges of composition. *J. Phys. Chem. B*, 116(15):4593–4602, 2012.
- [17] Y. Hayashi, I. Oshige, Y. Katsumoto, S. Omori, and A. Yasuda. Protein-solvent interaction in urea-water systems studied by dielectric spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 353(47-51):4492–4496, 2007.
- [18] Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman. Slow and fast dynamics in glycerol-water mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4696–4703, 2006.
- [19] S. Cervený, S. Ouchiar, G. A. Schwartz, A. Alegria, and J. Colmenero. Water dynamics in poly(vinyl pyrrolidone)-water solution before and after isothermal crystallization. *J. Non-Cryst. Solids*, 356(52-54):3037–3041, 2010.
- [20] S. Kawada. A phenomenological interpretation of anomalous quickening of dielectric relaxation by doping of KOH in ice Ih. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 57:3694–3697, 1988.
- [21] F. Bruni, G. Consolini, and G. Careri. Temperature dependence of dielectric relaxation in H₂O and D₂O ice. a dissipative quantum tunneling approach. *J. Chem. Phys.*, 99:538–547, 1993.
- [22] J. H. Bilgram and H. Granicher. Defect equilibria and conduction mechanisms in ice. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:275–291, 1974.

第8章

まとめ

本論文では水溶液のガラス転移を調べるために「部分的に氷結する水溶液」としてゼラチン水溶液、「氷結しない合成高分子水溶液」としてポリビニルピロリドン水溶液の分子運動を液体状態からガラス状態までの幅広い温度範囲において、広帯域誘電分光法を用いて調べた。

第1章では序論として本研究の背景、目的を述べた。

第2章では本研究で用いる測定手法とその原理について解説した。

第3、4章では部分的に氷結したゼラチン水溶液のガラス転移と氷の凍結、融解と分子運動の関係を広帯域誘電分光法を用いることで詳細に調べた。誘電率測定の結果、水和ゼラチン、氷、不凍水の分子運動に起因するそれぞれの緩和を明確に観測することができた。これまでに行われた部分的に氷結した水溶液の研究では、液体状態からガラス状態までの幅広い温度範囲で、溶質と水の緩和過程が連続性を持って明確に観測されることはなかった。本研究により、部分的に氷結した水溶液中においてもガラス形成物質で観測される α 緩和とJG β 緩和に対応する緩和過程として水和ゼラチン、不凍水の分子運動に起因する緩和の存在が明らかとなった。水溶液中の氷の分子運動については今後さらなる実験が必要である。

第5章では合成高分子としてポリビニルピロリドンを溶質に用いた氷結しない合成高分子水溶液のガラス転移を詳細に調べた。これまでの合成高分子水溶液に関する研究ではガラス転移の原因である α 緩和は観測されてこなかった。このことから、合成高分子水溶液におけるガラス転移についての分子運動論的な描像は不完全であった。本研究では溶質として使用したポリビニルピロリドンに対し、イオン交換樹脂による脱塩を行うことでポリビニルピロリドン水溶液の α 緩和の広い温度、周波数域での観測に成功した。誘電率測定の結果から、ポリビニルピロリドン水溶液中には高分子同士の協同運動に起因する緩和(α 緩和)と水の局所的な分子運動に起因する緩和(ν 緩和)が観測された。これまで、水溶液で観測される α 緩和は水と溶質の協同的な分子運動に起因する緩和であると考えられてきたが、合成高分子水溶液においてはその限りでないことが明らかとなった。現在、氷結するポリビニルピロリドン水溶液や、ガラス転移温度が低く室温

で液体であるポリビニルメチルエーテルやポリエチレンイミンを溶質とした合成高分子水溶液のガラス転移を調べており、高分子と水の協同運動性についてさらなる知見が得られるだろう。

第6章では水溶液中の水の Fragile-to-Strong 転移 (Fragile-to-Strong transition、FST) に着目した。これまで、水の FST の物理的描像は大きく分けて2つ、水の液液相転移であるとする考え方とガラス転移が原因であるという考え方が提案されていた。本研究では第3、4、5章で議論したゼラチン水溶液やポリビニルピロリドン水溶液に加え、これまでに行われた様々な水溶液のガラス転移に関する研究を調査した。その結果、水の FST はすべての水溶液で α 緩和のガラス転移温度で起こることが明らかとなった。つまり、氷結する水溶液でも、氷結しない水溶液でも融点より十分に低い温度では水の局所的な分子運動の温度依存性は同じ特徴を持ち、また、ガラス形成物質で普遍的に観測される JG β 緩和とよく似た振る舞いを示すことが明らかとなった。これはつまり、水の分子運動の温度依存性には溶質、溶質濃度、氷結の有無にかかわらず普遍性があることを意味している。さらに、ガラス転移と水の液液相転移を統合した現象論的モデルを新たに提案した。このモデルでは、ガラス転移に伴うマトリックスの凍結がマトリックス中に閉じ込められた水の温度低下に伴う収縮を妨げ、それにより水の液液相転移が引き起こされると考えた。

第7章においては部分的に氷結した水溶液では欠かすことのできない氷の誘電緩和時間についての基礎的な知見について議論した。氷の誘電緩和時間の温度依存性は古くから議論されてきた。しかし、1952年に Auty らが報告した活性化エネルギーの変化しない緩和時間の温度依存性は半世紀以上再現されてこなかった。本研究では純水をゆっくりと結晶化させることで Auty らが報告した緩和時間の温度依存性を再現し、さらに低い温度までその温度依存性が維持されることを明らかにした。これはつまり、水中の不純物の濃度が氷の誘電緩和時間に大きく影響を与えることを意味する。ここで得られた実験事実は純粋な氷の緩和メカニズムはもちろん、水の緩和メカニズムを理解する上でも重要な知見となることが期待される。さらに、部分的に氷結する水溶液において観測される氷の緩和時間の温度依存性が、水溶液中の氷の結晶化速度に依存することが示唆された。これはつまり、氷の緩和時間の温度依存性が水溶液中の水の拡散を反映していることを意味しており、将来、氷の緩和時間の温度依存性が水溶液のミクロな粘弾性を知るためのツールとなることが期待される。

現在、誘電分光測定とラマン分光測定の同時測定や圧力変化が可能な測定システムの開発に取り組んでおり、今後、新たな知見が世の中に提供されることが期待される。

研究業績

(1) 学術雑誌等に発表した論文 [査読あり]

1. K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of the Polymer and Water in the Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy”, *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, 120, pp 3950-3953, 2016. [IF=3.302]
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05347
2. K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, “Dielectric relaxation time of ice Ih with different preparation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, 120, pp 3950-3953, 2016. [IF=3.302]
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01218
3. 宮良政彦, 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による Poly(ethylene glycol) 水溶液の不凍水の分子ダイナミクス”, *東海大学紀要理学部*, 東海大学出版会, 51, pp 39-50, 2016.
ISSN: 2188-4315
4. S. K. Kundu, S. Choe, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Relaxation dynamics of liposome in an aqueous solution”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry Publishing, 17, pp 18449-18455, 2015. [IF=4.493]
DOI: 10.1039/C5CP01334H
5. W. Yamamoto, K. Sasaki, R. Kita, S. Yagihara, and N. Shinyashiki, “Dielectric study on temperature-concentration superposition of liquid to glass in fructose-water mixtures”, *Journal of Molecular Liquids*, ELSEVIER, 206, pp 39-46, 2015. [IF=2.515]
DOI: 10.1016/j.molliq.2015.01.057

-
6. M. Nurshahida, K. Sasaki, R. Ohyama, and N. Shinyashiki, “Broadband Complex Dielectric Constants of Water and Sodium Chloride Aqueous Solutions with Different DC Conductivities” , IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, Institute of Electrical Engineers of Japan, 9, pp S8-S12, 2014. [IF=0.213]
DOI: 10.1002/tee.22036

 7. K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass transition of partially crystallized gelatin-water mixtures studied by broadband dielectric spectroscopy” , The Journal of Chemical Physics, The American Institute of Physics, 140, pp 124506, 2014. [IF=2.952]
DOI: 10.1063/1.4869346

 8. 佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス” , Journal of Advanced Science, Society of Advanced Science, 24, pp 41-44, 2012.
DOI: 10.2978/jsas.24.41

 9. N. Shinyashiki, M. Miyara, S. Nakano, W. Yamamoto, M. Ueshima, D. Imoto, K. Sasaki, R. Kita, and S. Yagihara, “Dielectric relaxation strength and magnitude of dipole moment of poly(vinyl pyrrolidone) in polar solutions” , Journal of Molecular Liquids, ELSEVIER, 181, pp 110-114, 2013.
DOI: 10.1016/j.molliq.2013.02.020

 10. M. Miyara, Y. Sakuramatsu, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of Poly(vinyl pyrrolidone)-water mixture” , AIP Conference Proceedings, The American Institute of Physics, 1518, pp 300-303, 2013.
DOI: 10.1063/1.4794586

 11. 宮良政彦, 佐々木海渡, 桜松陽平, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による高分子水溶液の分子ダイナミクスとガラス転移” , 東海大学紀要理学部, 東海大学出版会, 48, pp 109-118, 2013.

 12. K. Sasaki, A. Panagopoulou, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of water and hydrated gelatin

in partially crystallized mixtures.” , AIP Conference Proceedings, The American Institute of Physics, 1518, pp 288-291, 2013.

DOI: 10.1063/1.4794583

13. 佐々木海渡, 宮本陽介, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス”, 東海大学紀要理学部, 東海大学出版会, 48, pp 119-131, 2013.
14. 疋田由貴, 山本航, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法によるミオグロビン-グリセロール-水 3 成分混合系のガラス転移”, 東海大学紀要理学部, 東海大学出版会, 47, pp 131-142, 2012.
15. 佐々木海渡, 藤田圭史, 疋田由貴, 山本航, 栗山直哉, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液のダイナミクス”, 東海大学紀要理学部, 東海大学出版会, 47, pp 89-101, 2012.

(2) 会議における発表 (発表者に○)

1. ○ T. Yasuda, Y. Matsui, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dielectric Relaxation Time of Ice-Ih in Partially Crystallized polymer Aqueous Mixtures” , IPC2016, 14P-G2-128b, Fukuoka, 2016 年, 12 月, Poster.
2. ○ M. Takatsuka, T. Maeda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass transition of water and polymer in poly (vinyl methyl ether) water mixtures.” , IPC2016, 14P-G2-129a, Fukuoka, 2016 年, 12 月, Poster.
3. ○井上紫央里, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結した Poly(ethylene imine) 水溶液の高分子と氷および水の誘電緩和”, 第 54 回高分子と水に関する討論会, P17, 東京 (東京工業大学) , 2016 年, 12 月, Poster.
4. ○前田巧, 高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法を用いた Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の液体構造”, 第 54 回高分子と水に関する討論会, P18, 東京 (東京工業大学) , 2016 年, 12 月, Poster.
5. ○高塚将伸, 前田巧, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “液体からガラス状態

- における Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の水と高分子の誘電緩和”, 第 54 回高分子と水に関する討論会, P24, 東京 (東京工業大学), 2016 年, 12 月, Poster.
6. ○佐々木海渡, 安田隆人, 松井ゆりか, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “高分子水溶液中の水の誘電緩和時間”, 第 54 回高分子と水に関する討論会, 6, 東京 (東京工業大学), 2016 年, 12 月, Talk.
 7. ○ K. Sasaki, T. Yasuda, Y. Matsui, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dielectric relaxation time of ice Ih in partially crystallized aqueous polymer mixtures”, BDS2016, P-1, Italy, Pisa (CNR), 2016 年, 9 月, Poster.
 8. ○ M. Miyara, I. Takashima, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dielectric study of water in partially crystallized poly (ethylene glycol)-water mixtures”, BDS2016, P-8, Italy, Pisa (CNR), 2016 年, 9 月, Poster.
 9. ○ N. Shinyashiki, K. Sasaki, R. Kita, and S. Yagihara, “Dynamics of water, solute, and ice in partially crystallized aqueous solutions studied by broadband dielectric spectroscopy”, BDS2016, O-36, Italy, Pisa (CNR), 2016 年, 9 月, Talk.
 10. ○高塚将伸, 前田巧, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly (vinyl methyl ether) 水溶液における水と高分子のガラス転移 2”, 物理学会 2016 年秋季大会, 13pAH-12, 石川 (金沢大学), 2016 年, 9 月, Talk.
 11. ○井上紫央里, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly(ethylene imine) 水溶液のガラス転移”, 物理学会 2016 年秋季大会, 13pAH-13, 石川 (金沢大学), 2016 年, 9 月, Talk.
 12. ○井上紫央里, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋 “Poly(ethylene imine) 水溶液のガラス転移と分子運動”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 7 回学術講演会, P075, 神奈川 (東海大学), 2016 年, 8 月, Poster.
 13. ○ I. Dueramae, K. Sasaki, R. Kita “Dielectric Relaxation Process of Dextran Thin Films”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 7 回学術講演会, P079, 神奈川 (東海大学), 2016 年, 8 月, Poster.

14. ○高塚将伸, 前田巧, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋 “Poly(vinyl methyl ether) 水溶液における水と高分子の誘電緩和とガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第7回学術講演会, P078, 神奈川(東海大学), 2016年, 8月, Poster.
15. ○安田隆人, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋 “部分的に氷結したゼラチン水溶液における氷の誘電緩和”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第7回学術講演会, P077, 神奈川(東海大学), 2016年, 8月, Poster.
16. ○前田巧, 高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋 “Poly(vinyl methyl ether) 水溶液を用いた高分子と水の誘電緩和現象”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第7回学術講演会, P076, 神奈川(東海大学), 2016年, 8月, Poster.
17. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “ナノ細孔中の過冷却水の分子ダイナミクス II”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第7回学術講演会, P044, 神奈川(東海大学), 2016年, 8月, Poster.
18. ○樋口晃司, 岩野篤, 森田浩平, 佐々木海渡, 新屋敷直木, 岡村陽介, 長瀬裕, “リン脂質極性基とソフトセグメントを含有するポリマーフィルムの物性と生体適合性”, 第65回高分子学会年次大会, 1Pa115, 兵庫(神戸国際会議場), 2016年, 5月, Poster.
19. ○佐々木海渡, 安田隆人, 松井ゆりか, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結した高分子水溶液中の氷 Ih の誘電緩和時間”, 物理学会第71回年次大会, 20pBF-7, 宮城(東北学院大学), 2016年, 3月, Talk.
20. ○井上紫央里, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(ethylene imine) 水溶液の液体からガラス状態における誘電緩和”, 物理学会第71回年次大会, 22aPS-66, 宮城(東北学院大学), 2016年, 3月, Poster.
21. ○萬代健太, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による Poly(vinyl pyrrolidone) の水およびアルコール溶液のガラス転移”, 物理学会第71回年次大会, 22aPS-64, 宮城(東北学院大学), 2016年, 3月, Poster.
22. ○高塚将伸, 前田巧, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly(vinyl methyl ether) 水溶液における水と高分子のガラス転移”, 物理学会第71回年次大会, 22aPS-65, 宮城(東北学院大学), 2016年, 3月, Poster.

-
23. ○松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “氷結した Poly(vinyl pyrrolidone) 水溶液の水と高分子および氷の誘電緩和”, 物理学会第 71 回年次大会, 22aPS-67, 宮城 (東北学院大学), 2016 年, 3 月, Poster.
24. ○宮良政彦, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “氷結した poly(ethylene glycol) 水溶液の凍結と融解現象に関する誘電的研究”, 物理学会第 71 回年次大会, 21aBF-1, 宮城 (東北学院大学), 2016 年, 3 月, Talk.
25. ○佐々木海渡, “分子ダイナミクス測定からみる機能性高分子薄膜のユニークな特徴”, MNTC 第 22 回講演会特定研究員 (PD/RA) 成果報告, 神奈川 (東海大学), 2016 年, 3 月, Talk.
26. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “ナノ細孔中の過冷却水の分子ダイナミクス”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 6 回学術講演会, P054, 静岡 (東海大学), 2016 年, 2 月, Poster.
27. ○樋口晃司, 岩野篤, 森田浩平, 佐々木海渡, 新屋敷直木, 岡村陽介, 長瀬裕, “リン脂質極性基とソフトセグメントを含有するポリマーフィルムの物性”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 6 回学術講演会, P060, 静岡 (東海大学), 2016 年, 2 月, Poster.
28. ○高宮伸太郎, 槌谷和義, 佐々木海渡, “細胞用多機能センサに向けた細胞用温度センサの開発と評価”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 6 回学術講演会, P079, 静岡 (東海大学), 2016 年, 2 月, Poster.
29. ○K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of Supercooled Water in Partially Crystallized Gelatin-Water Mixture Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”, PacifiChem 2015, PHYS 1508, US, December, 2015, Poster.
30. ○宮良政彦, 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “氷結した Poly(ethylene glycol) 水溶液の融解に関する誘電的研究”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P19, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.
31. ○井上紫央里, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による Poly(ethylene imine) 水溶液の液体からガラス状態における誘電緩和”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P21, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.

32. ○萬代健太, 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl pyrrolidone) の水およびアルコール溶液におけるガラス転移に関する誘電的研究”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P20, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.
33. ○高塚将伸, 前田巧, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の誘電緩和とガラス転移”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P22, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.
34. 前田巧, ○高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl methyl ether) 水溶液における高分子と水の誘電緩和現象”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P23, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.
35. ○松井ゆりか, 佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl pyrrolidone) 水溶液のガラス転移と誘電緩和時間”, 第 53 回高分子と水に関する討論会, P24, 東京 (東京工業大学), 2015 年, 12 月, Poster.
36. ○植竹 祐太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法によるポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) 薄膜の ガラス転移温度の解析”, 第 64 回高分子討論会, 2Pd038, 宮崎 (東北大学), 2015 年, 9 月, Poster.
37. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “氷 Ih の誘電緩和”, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 17pPSB-46, 大阪 (関西大学), 2015 年, 9 月, Poster.
38. ○高宮伸太郎, 榎谷和義, 佐々木海渡 “細胞用多機能センサに向けた温度センサの開発と評価”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 5 回学術講演会, P61, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 8 月, Poster.
39. ○井上紫央里, 佐々木海渡, 松井ゆりか, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による Poly(ethylene imine) 水溶液のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 5 回学術講演会, P37, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 8 月, Poster.
40. ○前田巧, 高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の水と高分子のダイナミクス”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 5 回学術講演会, P20, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 8 月, Poster.

41. ○大場有紗, 佐々木海渡, 小町卓也, 坂神大幹, 八十田穰, 岡村陽介, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電測定で見る高分子超薄膜のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P5, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
42. ○佐々木海渡, 大浜巧, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したタンパク質水溶液中の水のダイナミクスに関する誘電的研究”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P64, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
43. ○高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の水と高分子のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P21, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
44. ○萬代健太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による 1-Propanol 水溶液における不凍溶液相のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P38, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
45. ○宮良政彦, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法によるポリエチレングリコール水溶液の特異な融解現象”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P19, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
46. ○松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl pyrrolidone) の水溶液と 1-propanol 溶液の誘電緩和時間”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第5回学術講演会, P3, 神奈川(東海大学), 2015年, 8月, Poster.
47. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “水溶液中の水とアモルファス氷の誘電緩和”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, セッション6, 千葉(東京大学), 2015年, 7月, Talk.
48. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したゼラチン水溶液の α 緩和と不凍水量に関する誘電的研究”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, P30, 千葉(東京大学), 2015年, 7月, Poster.
49. ○萬代健太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による1-プロパノール水系のガラス転移”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, P39, 千葉(東京大学), 2015年, 7月, Poster.

50. ○高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による Poly(vinyl methyl ether) 水溶液の水と溶質のガラス転移”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と周辺分野の科学」, P38, 千葉 (東京大学), 2015 年, 7 月, Poster.
51. ○佐々木海渡 “MNTC における高分子超薄膜の電気計測とこれから”, MNTCSCS, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 7 月, Invited Talk.
52. ○萬代健太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による氷結および非氷結 1-propanol 水溶液のガラス転移”, 物理学会第 70 回年次大会, 22pPSA-41, 東京 (早稲田大学), 2015 年, 3 月, Poster.
53. ○佐々木海渡, 小町卓也, 岡村陽介, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法によるポリ乳酸超薄膜のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P033, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.
54. ○森田浩平, 佐々木海渡, 新屋敷直木, 岡村陽介, 岩野篤, WariyaSirithep, 長瀬裕, “ホスホリルコリン基とソフトセグメントを含有するポリウレタンの合成と性質”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P051, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.
55. ○安田隆人, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “低濃度ゼラチン水溶液における氷の誘電緩和現象”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P001, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.
56. ○高塚将伸, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “Poly(vinyl methyl ether) 水溶液のガラス転移と協同的な分子運動”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P027, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.
57. ○萬代健太, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法による低温における 1-Propanol 水溶液の分子ダイナミクス”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P100, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.
58. ○宮良政彦, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法を用いたスクロース水溶液の分子ダイナミクス”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第 4 回学術講演会, P018, 神奈川 (東海大学), 2015 年, 2 月, Poster.

-
59. ○ 劔先修平, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “ゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移と不凍溶液相における誘電緩和”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第4回学術講演会, P102, 神奈川(東海大学), 2015年, 2月, Poster.
60. ○ 松井ゆりか, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電緩和現象からみる高分子水溶液の協同運動性”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第4回学術講演会, P045, 神奈川(東海大学), 2015年, 2月, Poster.
61. ○ 高島いける, 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法を用いた Poly(ethylene glycol) 水溶液の融解過程における動的構造”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第4回学術講演会, P029, 神奈川(東海大学), 2015年, 2月, Poster.
62. ○ 佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “ポリビニルピロリドン水溶液のガラス転移に関する誘電的研究”, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 7aAP-6, 愛知(中部大学), 2014年, 9月, Talk.
63. ○ K. Sasaki, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Fragile-to-strong transition of water and the glass transition temperature in aqueous mixture”, 8th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, P21, Poland, September, 2014, Poster.
64. ○ 森田浩平, 樋口晃司, 佐々木海渡, 新屋敷直木, 長瀬 裕, “リン脂質極性基とポリカーボネートセグメントを含有するエラストマーの合成と性質”, 第9回相模ケイ素材料フォーラム, 神奈川((公財)相模中央化学研究所), 2014年, 8月, Poster.
65. ○ 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したゼラチン水溶液のガラス転移と分子ダイナミクスに関する誘電的研究 II”, 日本物理学会第69回年次大会, 27aAA-1, 神奈川(東海大学), 2014年, 3月, Talk.
66. ○ 佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による塩化リチウム水溶液のガラス転移”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第2回学術講演会, P40, 神奈川(東海大学), 2014年, 2月.
67. ○ 大浜巧, 佐々木海渡, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “氷結したウシ血清アルブミン水溶液の融解過程における水の分子ダイナミクス”, 13 SAS Intelligent Symposium,

- I-4, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 11 月, Poster.
68. ○木下皓, 佐々木海渡, 大浜巧, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “誘電分光法を用いた Lysozyme 水溶液の融解過程の不凍水のダイナミクス”, 13 SAS Intelligent Symposium, I-3, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 11 月, Poster.
69. ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したゼラチン水溶液のガラス転移と分子ダイナミクスに関する誘電的研究”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aKP-12, 徳島（徳島大学）, 2013 年, 9 月, Talk.
70. ○佐々木海渡, 宮良政彦, 高島いける, 大浜巧, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による高分子水溶液のガラス転移と氷結 II”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第一回学術講演会, P12, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 9 月, Poster.
71. 高島いける, 大浜巧, ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法を用いた高分子水溶液の分子運動 II”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第一回学術講演会, P11, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 9 月, Poster.
72. ○佐々木海渡, 宮良政彦, 高島いける, 大浜巧, 木下皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による高分子水溶液のガラス転移と氷結 I”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第一回学術講演会, P12, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 9 月, Talk.
73. 高島いける, 大浜巧, ○佐々木海渡, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法を用いた高分子水溶液の分子運動 I”, 東海大学マイクロ・ナノ啓発会第一回学術講演会, P11, 神奈川（東海大学）, 2013 年, 9 月, Talk.
74. ○佐々木海渡, 大浜巧, 木皓, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “広帯域誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液のダイナミクス”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aPS-91, 徳島（徳島大学）, 2013 年, 9 月, Talk.
75. ○ K. Sasaki, A. Panagopoulou, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “The role of partial crystallization in the dynamics of gelatin-water mixture”, International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 43, Spain (UPC), July, 2013, Poster.

-
76. ○ K. Sasaki, A. Panagopoulou, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Dynamics of Water and Hydrated Gelatin in Partially Crystallized Mixtures”, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, P37, Sendai (Tohoku Univ.), December, 2012, Poster.
77. ○ M. Miyara, Y. Sakuramatsu, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics of Poly(vinyl pyrrolidone)-Water Mixture”, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, P40, Sendai (Tohoku Univ.), December, 2012, Poster.
78. ○佐々木海渡, 宮良政彦, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, ”部分的に氷結したゼラチン水溶液の水のダイナミクス”, 12 SAS Intelligent Symposium, I-2, 神奈川 (東海大学), 2012 年 11 月, Talk and Poster.
79. ○齐藤宏伸, 川口翼, 佐々木海渡, 岸泰弘, 丸山裕子, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “核磁気共鳴および誘電分光法を用いた食品水分の解析手法の構築”, 平成 24 年神奈川県ものづくり技術交流会, 1PS-05, 神奈川, 2012 年 11 月.
80. ○ K. Sasaki, A. Panagopoulou, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, P. Pissis, A. Kyritsis, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics for Partially Crystallized Gelatin Water Mixture Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, JO-ST-Pos-40, Osaka (Kinki University), August, 2012, Poster.
81. ○ K. Sasaki, M. Miyara, K. Fujita, W. Yamamoto, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Glass Transition and Dynamics for Partially Crystallized Gelatin Water Mixture Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”, 7th International Discussion Meeting on Glass Transition, P-15, Sendai (Tohoku Univ.), February, 2012, Talk and Poster.
82. ○佐々木海渡, 藤田圭史, 疋田由貴, 山本航, 栗山直哉, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “部分的に氷結したゼラチン水混合系の誘電的研究” 第 21 回 日本 MRS 学術シンポジウム, I-P04-B, 神奈川, 2011 年, 12 月, Poster.

83. ○佐々木海渡, 藤田圭史, 疋田由貴, 山本航, 栗山直哉, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋,
“広帯域誘電分光法による部分的に氷結したゼラチン水溶液のダイナミクス”, 日本物理学
会 2011 年秋季大会, 24aPS-1, 富山 (富山大学), 2011 年, 9 月, Poster.

[報道]

1. prweb, 「Tokai University research: Ice dielectric response studies find preparation is key」、プレスリリース、2016 年 8 月 5 日

[受賞]

1. 「' 12 SAS インテリジェントシンポジウム ポスター賞」, 2012 年 12 月 25 日

謝辞

本研究は東海大学理学部物理学科分子複雑系研究グループ、新屋敷研究室で行ったものです。

研究はもちろん、様々な場面で支えていただき、また、多くのチャンスを与えてくださいました、新屋敷直木教授に心から感謝致します。自由奔放に過ごすことをお許し下さったおかげで大変、有意義な時間を過ごすことができました。

常に一步先の視点から議論をしてくださいました、東海大学理学部物理学科、八木原晋教授に深く御礼申し上げます。より広く、正確に物事を捉えられるよう、邁進して参ります。

挑戦することを教えて下さいました、東海大学理学部物理学科、喜多理王教授に深く御礼申し上げます。追いつくことすらままなりません、追い抜く日がいつか来るよう、最善を尽くします。

大変ご多忙であるにもかかわらず、本論文の審査をしてくださいました東海大学工学部応用化学科、長瀬裕教授、東海大学工学部精密工学科、樋谷和義教授にはこの場を借りて御礼申し上げます。お二人には共同研究という形で様々な研究テーマに参画させていただきました。その全てが私を成長させてくれたのだと感じています。

分子複雑系研究グループに所属する多くの皆様には日頃からお世話になりました。実験へのご協力や、別の視点からの議論は私の研究を推し進めるために必要不可欠なものでした。

私のもう一つの所属であるマイクロ・ナノ研究開発センターに所属する多くの方々にも御礼申し上げます。日頃から多くの助言を頂き、研究者としてどうあるべきかを学ぶことができました。

学部生時代より多くの場面で助言を賜りました東京大学の須田祐介氏、また、今日まで私を支えてくださいました家族に感謝します。