

論文の内容の要旨

論文題目 「磁場勾配 NMR 法と誘電分光法による分子の動的構造解析に関する研究」

学位申請者 川口 翼

キーワード：磁場勾配 NMR 法 誘電分光法 水 観測スケール 動的構造

これまでの測定技術の発展は物質の分子構造、つまり“静的”構造をより容易に決定することを可能にしてきた。X線散乱や、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡など、物質の何を見るかという事に応じて有利な測定手法を選択し、幅広い空間スケールにおいて構造解析を行うことができる。

しかし、実際には絶対零度を除けば分子は常に回転、並進、振動運動を行っており、必ずしも静的な構造のみが物質の特性に反映されるわけではない。このように、分子の動的な特性を含めた構造を特に“動的”構造と呼ぶ。例えば、水の様な小さな分子の構造は昔からよく知られているが、分子構造からは水の様々な特異な性質を説明することはできず、数多くの水分子により形成される動的構造を知ることがマクロな水の物性を知る唯一の鍵である。近年の研究は静的構造の段階を超え、動的構造の解明へのパラダイムシフトの最中であるといえる。

動的構造を決定する際の難しさを決めるのは、分子の集合が示す性質の空間スケール、時間スケールの幅広さである。例えば、水分子は水素結合によりネットワーク構造を作るが、この動的構造は8ピコ秒程度で生成消滅を繰り返しており、それより長い時間スケールで観測を行っても平均化された静的な構造しか得ることができない。一方で、分子の大きさはÅスケールであり、背景とする理論や測定手法の工夫によってこの空間分解能を達成する必要がある。従って、時空間スケールを考慮せずに動的構造を論ずることはできない。

分子の動的構造解析のためには幅広い観測スケールを持った測定手法を用いる必要がある。本研究では異なる測定装置を相補的に用いることで、分子が作る動的構造が時空間スケールに依存してどのように観測されるかを詳細に調べた。空間スケールの異なる構造を有する系としてゲル、分散系、低分子量分子性液体を採用した。また、時間スケールの異なる測定手法として誘電分光法と磁場勾配 NMR 法を用い、それぞれの手法から得られた結果を相補的に解析することで、異なる時空間スケールにおける分子ダイナミクスを関連付けることができた。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章では研究の背景と目的について、基礎的な事項を交えて問題点を抽出した。

第2章ではそれぞれの測定手法の原理や特徴について詳細に述べた。

第3章では磁場勾配 NMR 法を用いて細胞膜のモデルとして用いられているリポソーム粒子を調製し、リポソーム/水分散液における水分子のダイナミクスを観測した。系統的な測定からリポソーム分散液中には2成分の水分子ダイナミクスが存在しており、一方は自由水、もう一方はリポソーム膜に水和した水和水であると結論付けられた。リポソームの膜は41.4°Cで相転移起こすことが知られており、膜の相転移に伴う水分子ダイナミクスの顕著な変化も捉えることができた。また、拡散現象の観測時間スケールを変化させることで、リポソーム粒子の濃度や大きさに依存した拡散係数が得られたことから、時間域を変化させた拡散係数は空間域の情報をも与えることを示した。

第4章ではゲルモデルとして豆腐を用い、誘電分光法と磁場勾配 NMR 法の双方を用いた研究について論じた。高周波数域(100MHz~50GHz)における誘電分光測定から水分子の誘電緩和時間と緩和時間分布パラメータが得られた。従来の力学測定や電子顕微鏡観察を用いた研究との比較により、水分子の誘電緩和時間は豆腐の破断応力に、誘電緩和時間分布パラメータはゲル構造の不均一性にそれぞれ依存しており、ゲルの巨視的な力学特性や静的な構造が水分子の動的特性と相互に影響しあうことが確認された。興味深いことに、拡散係数と誘電緩和時間分布パラメータには明確な相関が認められた一方、誘電緩和時間と拡散係数に相関は認められなかった。誘電緩和時間は数ピコ秒、拡散係数は数ミリ秒域における観測値であるため相関が認められなかったと考えられる。一方で誘電緩和時間分布パラメータは数ナノメートル程度の空間スケールを反映しており、この空間が拡散係数測定における観測スケールであるマイクロメートル程度まで階層性を維持していたため、両者に相関が認められたと考えられる。

第5章では水、1価、2価、3価アルコール、エチレングリコールオリゴマー、及びいくつかの非水素結合性有機溶媒の誘電緩和時間と拡散係数を測定し、これらの関係について論じた。得られた拡散係数と粘性を比較したところ、分子種によらない単純な関係性が認められ、ストークス・アインシュタイン則により良く記述することができた。一方で、拡散係数と誘電緩和時間では分子種に応じて異なる関係が認められ、水・1価アルコール、3価アルコールのグループ、2価アルコール、非水素結合性有機溶媒のグループに分類することができた。また、デバイ・ストークス・アインシュタイン則からそれぞれの分子は固有の回転・並進運動の実効半径を持つことが示された。並進運動の実効半径は常に回転運動のそれより大きく、回転運動は必ずしも並進運動と一対一に対応せず、拡散係数から予測されるよりも短い時間で回転運動を行っていることが示された。

第6章では本研究の総括を述べた。

本研究により、誘電分光法と NMR 法を相補的に用いた広い時空間スケールにおける動的構造の観測手法が、異なる時空間スケールで特徴的な分子ダイナミクスを示すいくつかの系で有効であることが明らかにされた。この手法は様々な系に適用可能であり、今後の分子複雑系研究における新たな見地として活用されていくことが期待できる。