

# 審査結果の要旨

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

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。

分子の動的構造解析のためには幅広い時空間スケールを持った測定手法を用いた観測を行なう必要がある。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、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詳細に調べた。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た。

以下、本論文の各章の内容と審査委員による評価を述べる。

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ており、序論としてふさわしい内容である。

第2章では本研究で用いた測定手法の原理や特徴について詳細にかつ適切に述べられている。

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/水分散液中の水分子の並進拡散のダイナミクスを20ms時間領域で観測し、自由水とリポソーム膜に水和した水和水の2成分の水分子ダイナミクスの存在を示した。また、リポソーム膜の相転移に伴う水分子ダイナミクスの特徴的な変化を相転移温度近傍で捉えた。さらに、拡散現象の観測時間スケールを変えることで、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。これらの成果は学術的価値の高い研究であると評価できる。

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ている。高周波数域(100MHz~50GHz)における誘電分光測定により水分子の回転拡散のダイナミクスを特徴付ける誘電緩和時間と緩和時間分布パラメータを得た。力学測定や電子顕微鏡観察を用いた測定結果との比較により、水分子の誘電緩和時間は豆腐の破断応力を、誘電緩和時間分布パラメータはゲル構造の不均一性をそれぞれ反映し、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関連していることが確認された。さらに拡散係数と誘電緩和時間分布パラメータには相関がある一方で、誘電緩和時間と拡散係数の間には相関が見られなかった。この解析結果について、誘電緩和時間はピコ秒域、拡散係数はミリ秒域という異なる時間領域で決定されるために相関はなかったが、誘電緩和時間分布パラメータが反映する数ナノメートル域から拡散係数が反映するマイクロメートル域まで同様な階層構造性が維持されていたため、この両者には相関が認められたという解釈を

与えた。異なる時空間スケールにおける動的構造の関連を明らかにした点に本研究の独創性が認められる。

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、およ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ている。拡散係数と粘性の間に分子種に依らない単純な関係性が存在し、ストークス・アインシュタイン則により良く記述できることを示した。一方、拡散係数と誘電緩和時間の間には分子種によって異なる関係があり、水、1価アルコール、3価アルコールを含むグループと、2価アルコール、非水素結合性有機溶媒を含むグループに分類されることを示した。また、デバイ・ストークス・アインシュタイン則が示すこれらの分子固有の回転・並進運動の実効半径から、並進運動の実効半径は常に回転運動のそれを上回り、回転と並進運動は必ずしも一対一で対応せず、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。これらの多様な液体分子の回転と並進運動を系統的に特徴付けた比較・分類には、従来の議論の範疇を超えた学術的意義があると評価できる。

第6章では本研究の総括が述べられている。

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。

以上の結果、本論文は学位論文として十分な内容を有するものと審査委員全員の一致で判定された。

したがって、申請者 川口 翼は東海大学博士（理学）の学位を授与されるに値すると判断した。

#### 論文審査委員

主査	博士（理学）	新屋敷 直木	理学部教授(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	理学博士	八木原 晋	理学部教授(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士（工学）	喜多 理王	理学部教授(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士（工学）	黒田 輝	情報理工学部教授(総合理工学研究科総合理工学専攻)
委員	博士（理学）	福崎 稔	現代教養センター教授
委員	博士（工学）	松川 真吾	東京海洋大学学術研究院教授