

# 論文の内容の要旨

論文題目「高分子複雑系の広帯域誘電分光と相補的手法による  
動的な水構造解析に関する研究」

学位申請者 齊藤 宏伸

キーワード：誘電分光法、PFG-NMR法、高分子ゲル、動的な水構造、スケール則

生体を含む様々な分子複雑系の構造や機能は、水の状態と密接に関係している。従って水を含んだ物質の構造や性質、機能の発現機構は水分子の凝集構造や状態を知り、解釈していく必要がある。水の液体構造を構成する水分子は回転・並進・振動といった分子運動を行い、水分子の集合である液体構造は時間とともに常にゆらいでおり、この分子運動を含めた構造のことを動的な水構造とよぶ。このような「動的な水構造」の概念は、理工学から医学までの多様な研究分野で行われる基礎研究や応用研究で幅広く使われている。一般にこれらの水複雑系では様々な動的な水構造がそれぞれの特徴的な時空間スケールで階層的に表れるため、単一的手法だけでは正しい解釈が困難である。そこで本研究では、一般に観測が困難な低含水量領域も含む高分子—水系としてポリアクリルアミド (PAAm) ゲルを用いて、広帯域誘電分光法 (BDS : Broadband Dielectric Spectroscopy) とパルス磁場勾配(PFG : Pulse Field Gradient)を用いた拡散NMR法を相補的に用いた水構造解析を行い、水分子の存在状態を特徴づけるとともに機能の評価につなげることを目的とした。

本研究で用いたBDSは17桁(0.16Ms~2.4ps・1μHz~65GHz)の広い観測時間・周波数範囲が特徴の複素誘電率測定手法で、常温では10GHz域で観測される水分子や、MHz域での高分子鎖、さらにkHz域でのイオンの移動など、物質中の多様な凝集構造の動的挙動を、それぞれの分極形成過程に応じた誘電緩和として観測し解析できることから、多様な動的な水構造の研究には最適な手法の一つである。10GHz付近で観測される水の誘電緩和機構として水分子間の水素結合の生成消滅の速度過程、つまり水素結合によるネットワーク (HBN : Hydrogen Bonding Network) の動的挙動という物理的描像で説明することができる。本研究では水を含んだ物質で観測された10GHz帯の水の緩和過程に対して、フラクタル解析を用いることで、HBNの応答時間と連動した空間的密度ゆらぎを議論することができた。さらにPFG-NMR法によって水と有機溶媒分子中のプロトン核スピン信号から、ミリ秒域で観測されるこれらの分子の並進拡散現象を解析し、BDSと共に相補的な観測手法として導入し、より詳細な水構造解析を実施した。

25°Cでの純水のBDS測定では、緩和時間が8.27psとなる緩和時間分布を持たない単一緩和過程として、また拡散NMR測定では並進拡散係数が $2.3 \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 程度の単一拡散が観測される。物質中の水分子は水分量低下に伴って運動性が低下し、これらの平均値や分布が大きく変化するが、水の絶対量が減り、検出が困難となるため、高い含水量から10wt%以下の低含水量領域までを含む広範囲な含水量域に及ぶ水構造解析の

報告はほとんどない。

本研究では、水と有機溶媒の混合比を変化させた溶液に浸した高分子ゲルを用いた。様々な溶媒分子や組成によって体積相転移を示す高分子ゲルのBDSおよびNMR測定を行い、ゲルに含まれる水や溶媒分子の分子運動を観測した。ゲル網目に対する溶媒分子サイズをスケーリング変数とすることで、溶媒分子が受ける制限を意味する平均緩和時間と拡散係数にスケーリング則が成立し、それぞれの乗数が回転・並進拡散のストークス則に従う普遍性を示した。またフラクタル解析で得られたHBNの分布状態の知見から、ゲル中の高分子の密度ゆらぎが溶液中の高分子の密度揺らぎより大きいという実験的検証結果が得られた。

本研究による高分子ゲルの水構造解析は相補的水構造解析が幅広い分子複雑系や生体の解析に極めて有効であり、フラクタル解析によるHBNの断片化がどの空間スケールで生じているかを特徴づけることで、水分子の凝集・分散状態を通した普遍的な機能評価に結びついていく可能性を示した。

本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景と目的について、基礎的な事項も交えて説明した。

第2章では、分子の動的挙動の観測手法それらの原理や実際の測定手順の詳細について述べた。

第3章では、水と有機溶媒の混合系の中の高分子ゲルの体積相転移現象に関して、混合溶媒分子をプローブとするBDSおよびNMRを用いたオリジナルな解析について記述した。3種類の有機溶媒（アセトン、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド）の水溶液中のPAAmのゲル網目に制限された溶媒分子の緩和時間と並進拡散係数を、溶媒とゲル網目のサイズ比をスケーリング変数とするスケーリング則で解析した。その結果、スケーリング指数が回転拡散と並進拡散に関するストークス則を満たすことを明らかにした。さらに、ゲル中の溶媒分子の運動をバルク溶媒の分子運動で規格化したフラクタル解析によって、ポリアクリルアミドゲル中の溶媒分子運動がゲルの網目構造から受ける影響を特徴づけた。

第4章では本研究で得られた知見を整理し、総括した。

本研究で行われた水構造解析を今後様々な系に適用していくことで、食品、木材、高分子材料、医療器具、土壌など、理工学から医学的な分野にわたる水複雑系の分子運動が関係する幅広い研究領域への応用が期待される。