

東海大学大学院令和2年度博士論文

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

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

斉藤 宏伸

目次

はじめに	2
第1章 序論	
1.1 誘電体論	
1.1.1 静的誘電率	4
1.1.2 複素誘電率	6
1.1.3 誘電緩和関数	7
1.2 核磁気共鳴	
1.2.1 核スピン	8
1.2.2 磁気緩和時間	10
1.3 高分子とゲル構造	
1.3.1 高分子とゲル	12
1.3.2 ゲルの物性研究における発展	13
1.3.3 膨潤理論	14
1.4 τ - β ダイアグラムによるフラクタル解析	
1.4.1 フラクタルとは	16
1.4.2 フラクタル次元	17
1.4.3 クラスタモデルへの拡張	18
1.4.4 誘電緩和へ拡張するフラクタル構造式の導出	19
1.5 本研究の意図と目的	23
第2章 実験原理	
2.1 誘電分光法	
2.1.1 広帯域誘電分光法と複素誘電率	26
2.2 パルス NMR 法	
2.2.1 スピンエコー法(横緩和測定)	34
2.2.2 パルス磁場勾配法(自己拡散係数測定)	35
第3章 高分子ゲルの体積変化と溶媒の動的構造に関する研究	
3.1 背景	38
3.2 実験	39
3.3 結果および考察	41
3.4 結論	52
第4章 総括	55
研究業績	56
謝辞	58

はじめに

水を含むソフトマターや生体の構造や機能は、水の状態と密接に関係している。水分子は回転・並進・振動運動を時間とともにとっており、それを反映した動的な構造を形成している。この水分子の動的構造のことを「動的な水構造」と呼ぶ。複雑系物質中での水分子の凝集構造や状態によって、その物性や生命現象の分子機構を解釈していく「動的な水構造」の概念は、様々な工学分野から医学分野までの幅広い研究分野での基礎研究や応用研究で有用である。これまで、赤外分光、ラマン分光、静的光散乱、X線回折、中性子散乱などによる構造解析や、動的な光散乱や核磁気共鳴(NMR)など動的な構造の解析によって、動的な水構造に関する様々な研究がなされてきた。これらの様々な測定手法はそれぞれ特徴的な観測時空間スケールを有し、測定対象となる複雑系物質や生体もまた幅広い時空間スケールと階層構造性をもつため、複数の手法による相補的解析が有効である。

本研究で用いた広帯域誘電分光法(BDS : Broadband Dielectric Spectroscopy)は、その観測時間・周波数スケールが $0.16\text{Ms} \sim 2.4\text{ps}$ ・ $1\mu\text{Hz} \sim 65\text{GHz}$ と 17桁にわたる複素誘電率測定手法で、溶媒分子や高分子鎖、イオンやこれらの凝集構造の動的挙動を観測する手法の中で、最も広い観測時間スケールを有している。特に 10GHz 帯で観測される水の永久双極子モーメントの配向分極による緩和に関する最近の研究から、その緩和メカニズムは水素結合の生成消滅速度過程、つまり水素結合ネットワークの動的挙動と解釈されるようになってきた。また、本研究で相補的に用いるパルス磁場勾配(PFG : Pulse Field Gradient)NMR 法では、分子中の特定原子種の核スピンのことによって生じる磁気モーメントからミリ秒域での並進拡散現象を捉える。

純水の場合、BDS 測定では 25°C で緩和時間が 8.27ps の Debye 型の単一緩和過程として、また NMR 測定では進拡散係数が $2.3 \times 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ の単一拡散として観測される。一般に含水物質中の分子の動的挙動は水分量が多い場合ほど緩和時間と拡散係数が大きい、つまり高い運動性を示す。このような水の可塑剤効果は、低含水領域にある物質中で低い運動性を示し、水分子をプローブとして観測する場合、プローブの絶対量が減っていくため感度が下がり、多くの計測手法によっても極めて困難であることを意味する。このため含水量が 10wt%以下になるような物質中の断片化して偏在する水構造に関する知見はほとんどない。本研究では、一般に観測が困難な低含水量領域を含む高分子と水の系について、BDS と拡散 NMR による水構造解析を行うことで水分子の存在状態を特徴づけることを目的とした。

本研究で示した高分子ゲルの BDS と拡散 NMR 測定に基づく相補的な分子ダイナミクス解析は、様々なスケールでの構造規則性を併せ持つような生体や分子複雑系の解析には極めて有効な解析手法となるだろう。さらに τ - β ダイアグラムによる普遍的なフラクタル解析は、水分子の凝集・分散状態の評価を通して高分子鎖と溶媒分子との相互作用を特徴づけることができる。特に低含水量領域でのフラクタル解析は、水分子の水素結合ネットワーク

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構造の記述に決定的な役割を担っており、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に大きな期待を持たせている。

序論

1.1 誘電体論

1.1.1 静的誘電率

いま、真空中に置かれた1つの平行平板コンデンサーを考える。極板間に電圧 V を印加すると極板上には電荷面密度 σ_0 の電荷が蓄えられる。極板上に蓄えられた電荷の総量 Q_0 は、 $Q_0 = C_0 V$ である。電気容量 C_0 は極板面積 S に比例し極板間距離 d に反比例する。すなわち、

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (1-1-1)$$

である。ここで比例定数 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.854\ 187\ 8128 \times 10^{-12}$ F/m)^[1] である。また、極板間の電場 E は、 $E = \sigma_0 / \epsilon_0$ である。

次に極板間に絶縁体を挿入する。絶縁体は電場が加えられていないときは正と負の電荷が同じ密度で様に分布しており、分極していない。しかし、絶縁体を電場中に置くと正負の電荷の中心がずれて誘電分極を起こす。このような意味で絶縁体を誘電体と呼ぶ。分極により絶縁体の極板付近には電源から供給される電荷とは逆符号の電荷面密度 $\pm\sigma_p$ の分極電荷が生じる。分極電荷による分極の大きさは分極電荷の総量 $\sigma_p S$ に距離を掛けた $\sigma_p S d$ である。ここで Sd は誘電体の体積のことである。つまり、分極の大きさは体積に比例し、単位体積あたりでは σ_p に等しいことがわかる。ここで単位体積あたりの分極を \vec{P} とすると、

$$|\vec{P}| = \sigma_p \quad (1-1-2)$$

である。

このとき、分極が加えられた電場に比例すれば、

$$\vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} \quad (1-1-3)$$

また、その大きさは、

$$|\vec{P}| = \sigma_p = \chi \epsilon_0 E \quad (1-1-4)$$

である。ここで χ は電気感受率という。

一方、極板間に電位差 V を維持するためには分極電荷によって見かけ上打ち消された電荷の分を電源から供給しなければならない。そのため、誘電体を挿入したときに極板に蓄えられる電荷の電荷面密度 σ は、

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + \sigma_p \\ &= \epsilon_0 E + \chi \epsilon_0 E \end{aligned} \quad (1-1-5)$$

$$= (1 + \chi)\epsilon_0 E$$

$$\sigma = \epsilon \epsilon_0 E \quad (1-1-6)$$

となり、 ϵ を比誘電率という。本論文では誘電率といった場合、特に断らない限りこの比誘電率を指すものとする。誘電率はコンデンサーに電荷をためる能力を表わすものであり、誘電率が大きい物質のほうがより多くの電荷をためることができる。

またここに、

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ &= \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \end{aligned} \quad (1-1-7)$$

なるベクトルを導入すると、これは電気変位を与えるベクトルである。

一般に、物体に時刻 u_0 の刺激を加え、その時間応答を観測する場合、応答は平衡に達する時間 du だけ遅れて時刻 u_0+du に観測される。このように、平衡状態にある系の外的条件が変化した際に、系が新しい平衡状態に有限の時間をかけて移行する過程を緩和という。これは、誘電体に電場を加えたときに生ずる分極についても同様である。誘電体の分極は電子分極、イオン分極、配向分極に分類され、この順に平衡に達する時間が長い。電子分極は電子が原子核に対して変位することによって生じる。イオン分極は正に帯電した原子群と負に帯電した原子群の相対的位置が歪むことによって生じ、赤外線領域における現象である。電子分極とイオン分極は共鳴として現れる。次に配向分極について述べる。物質に由来する双極子には一般的に電気双極子と磁気双極子があるが、以下より双極子について特に断らない限り電気双極子のことを指す。極性分子の集合を考えると、電場がない場合の分子はランダムな方向を向いており、結果として双極子モーメントの総和は0となり分極は生じない。そこに電場を加えると双極子モーメントは電場によるトルクを受け、電場の逆方向に向く分子の割合が増えて分極を起こす。配向分極は双極子モーメントを持った分子が運動して電場の向きに配向することによって生ずる。誘電体が液体の場合、電場の作用によって双極子モーメントがトルクを受け、熱運動に逆らって電場の方向に向きを変える傾向が強まることで配向分極が観測される。この分極が大きいことはコンデンサーにより多くの電荷を蓄えることに対応する。誘電率は式(1-1-7)より、分極 P と次のような関係がある。

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (1-1-8)$$

配向分極はマイクロ波領域やそれより低周波側で緩和現象として観測される。配向分極は液体中での分子運動をよく反映しており、誘電分光法による計測と誘電緩和スペクトルの解析から分子ダイナミクスについて議論することができる。

1.1.2 複素誘電率

誘電体の動的な性質を議論していくために、複素誘電率を導出していく。複素誘電率は、

誘電体に刺激として加えた電場 \mathbf{E} と応答である電気変位 \mathbf{D} との関係を示す周波数応答関数である。今、誘電体に $E(t)=E_0\cos\omega t$ で表わされる周期的電場を十分長い時間加える。すると電気変位 \mathbf{D} も周期的に変化するようになるが、 \mathbf{E} と \mathbf{D} の位相は異なり、 \mathbf{D} は \mathbf{E} に対して位相差 ϕ を示す。

$$\begin{aligned} D &= D_0 \cos(\omega t - \phi) = D_1 \cos(\omega t) + D_2 \sin(\omega t) \\ D_1 &= D_0 \cos(\phi), \quad D_2 = D_0 \sin(\phi) \end{aligned} \quad (1-1-9)$$

一般に電気変位のスカラー量 D_0 は電位のスカラー量 E_0 に比例するので、

$$D_1 = \varepsilon' \varepsilon_0 E_0, \quad D_2 = \varepsilon'' \varepsilon_0 E_0 \quad (1-1-10)$$

と表わせる。ここで、複素誘電率 ε^* は虚数単位 j を用いて

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1-1-11)$$

と導く。ここで加えた電場 $E(t)$ を $E(t)=E_0\exp(-j\omega t)$ と書き直すと、

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (1-1-12)$$

となり、式(1-1-7)のように静的誘電率の場合と同じ形となる。ここで実数部 $\varepsilon'(\omega)$ は誘電分散、虚数部 $\varepsilon''(\omega)$ は誘電吸収と表現され、どちらも周波数 $\omega=2\pi\nu$ の関数である。

次に、永久双極子モーメントを持つ分子を含む誘電体に時刻 u と $u+du$ の間、一定の電場 $E(u)$ を加えた場合を考えると、

$$dD(t) = \phi(t-u)\varepsilon_0 E(u)du \quad (u+du > t) \quad (1-1-13)$$

となる。ここで $\phi(t-u)$ は配向分極の緩和によって $dD(t)$ が減少していくことを表わす誘電余効関数であり配向分極の大きさを意味する。電気変位 D の中にはほとんど時間的遅れなしに電場の変化に瞬時に追従する成分(ここでは電子分極、イオン分極に相当)が存在する。その項を $D(u)=\varepsilon_\infty\varepsilon_0 E(u)$ とすると、

$$dD(t) = \varepsilon_\infty\varepsilon_0 E(u)du + \phi(t-u)\varepsilon_0 E(u)du \quad (0 < t < u+du) \quad (1-1-14)$$

となる。ここで $0 < t < u$ の間、 ϕ の変化量は十分に小さく一定値をとるものとする。

次に誘電体に $u=0$ に始まって時間とともに変化する電場 $E(u)$ を加える。このとき、電気変位 $D(t)$ が時間に対して線形であれば、

$$D(t) = \varepsilon_\infty\varepsilon_0 E(t) + \int_0^t \phi(t-u)\varepsilon_0 E(u)du \quad (1-1-15)$$

となる。加える電場を周期的電場 $E(t)=E_0\exp(-j\omega t)$ とし、十分長い期間加えると、

$$D(t) = \varepsilon_\infty\varepsilon_0 E(t) + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty \exp(-j\omega t)\phi(t-u)du \quad (1-1-16)$$

となる。さらに、

$$D(t) = \varepsilon^* \varepsilon_0 E_0 \exp(-j\omega t) \quad (1-1-17)$$

であるので、

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \phi(x) \exp(-j\omega x) dx \quad (x = t - u) \quad (1-1-18)$$

を得る。ここで誘電余効関数 ϕ を次のように仮定すると

$$\phi(x) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right) \quad (1-1-19)$$

式(1-1-18)より

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau} \int_0^\infty \exp\left(-j\omega x - \frac{x}{\tau}\right) dx \quad (1-1-20)$$

となる。この積分を解くと、

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (1-1-21)$$

を得ることになる。この式は Debye の式と呼ばれ、 ε_s は静的誘電率、 $\Delta\varepsilon$ は緩和強度、 τ は緩和時間を示す。次にこれら緩和パラメータと Debye の式を含むいくつかの経験的緩和関数について解説する。

1.1.3 誘電緩和関数

前章で Debye の式を導出したので、ここではまず Debye の式に含まれる各緩和パラメータについて解説する。Debye の式は以下のように実数部と虚数部に分けられる。

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1-1-22)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega\tau\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1-1-23)$$

電気双極子モーメントを持つ分子の配向運動を考えると、緩和時間 τ は分子運動の平均的な速さの目安を表わし、特に Debye の式で示されるような緩和過程は単一の緩和時間により示される。また、緩和強度 $\Delta\varepsilon$ は双極子モーメントの大きさ、単位体積当たりの数やそれらの相関、さらに内部電場など双極子モーメントにかかる実質的な電場を求めるための補正因子 g によって決まる。純水の緩和過程はこの Debye の式により上手く記述することができる。

しかし、誘電緩和測定の結果の中には Debye の式で記述できないような緩和過程を示すものも多く存在する。そのような緩和過程を記述するため、いくつかの緩和関数が経験的、理論的に導入されている。

まず、Kenneth S. Cole と Robert H. Cole の兄弟によって導入された緩和関数を示す^[2]。

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (0 < \beta \leq 1) \quad (1-1-24)$$

この式は、Cole-Cole の式と呼ばれ、周波数領域において左右対称な緩和時間分布をあらわ

すパラメータを Cole-Cole パラメータという。

Cole-Cole の式は左右対称な緩和時間分布を示す水溶液中の自由水の緩和過程など多くの実験結果を記述することができる。また、当初は経験的に導入されたこの式も、近年の研究により、その物理的意味が徐々に明らかになりつつある。

さらに、Davidson と Cole は次のような緩和関数を導入した^[3]。

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon}{(1+j\omega\tau)^\alpha} \quad (0 < \alpha \leq 1) \quad (1-1-25)$$

この式は Davidson-Cole の式と呼ばれ、周波数領域において、左右非対称な緩和時間分布をあらわすパラメータ α を用いている。

そして、Havriliak と Negami は Cole-Cole の式と Davidso-Cole の式の特徴を併せ持つ次のような緩和関数を提案した^[4]。

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(j\omega\tau)^\beta]^\alpha} \quad (0 < \alpha, \beta \leq 1) \quad (1-1-26)$$

この式を Havriliak-Negami の式という。この緩和関数は多くの複雑な緩和過程を記述することができるのでよく用いられている。しかし、非対称的な緩和時間分布パラメータ α の理論的な裏づけが困難なため、物理的メカニズムを背景とする解明がほとんど進んでいないのが現状である。

最後に、非対称な緩和時間分布を表わす式として Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) の式がよく知られている^[5]。

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int_0^\infty (j\omega t) \left[\frac{-d\phi_K(t)}{dt} \right] dt \quad (1-1-27)$$

$$\phi_K(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta_K} \right] \quad (0 < \beta_K \leq 1) \quad (1-1-28)$$

この式は理論的な裏づけがある点が特に優れており、Ngai らは $1-\beta_K$ がカップリングの強さを表わすパラメータであると報告している^[6,7]。この KWW の式を用いて、高分子の分子運動などが活発に研究されている。

1.2 核磁気共鳴

1.2.1 核スピン

原子核は核スピンと固有の核運動量とそれによって生じるモーメントである核磁気モーメントを持ち、核磁気共鳴とは核スピンのエネルギー吸収・放出現象のことである。原子核は正の電荷を持ち、自転しているため核磁気モーメントが発生し、その結果、原子核はある物理量と方向を持つ磁石と見なすことができる。強い静磁場下に置かれた大きさ μ の核磁気モーメントは次の式で表されるエネルギーをもつ。

$$E = \mu B \quad (1-2-1)$$

ここで B は外部磁場の強さである。また式(1-2-1)は次のように書ける。

$$E = \left(\frac{m\gamma h}{2\pi} \right) B \quad (1-2-2)$$

ここで、 m は核スピン $I, I-1, I-2, \dots, -I$ であり、 h はプランク定数、 I は核スピン量子数、 γ は核磁気回転比で、これらは原子核の種類によって決まった一つの値を取る。水素核 ^1H 核を例にとると、 $I=1/2$ なので、 m は二つの値、 $-1/2, 1/2$ をとり、それに対応した二つのエネルギー準位、 α 準位、 β 準位に分裂し、それぞれのエネルギーは次のように表される。

$$E_\alpha = \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{\gamma h}{2\pi} B \quad (1-2-3)$$

$$E_\beta = \left(\frac{1}{2} \right) \frac{\gamma h}{2\pi} B \quad (1-2-4)$$

これらはそれぞれ外部磁場と平行で同じ方向(α)と反対方向(β)の核磁気モーメントである。反対方向(β)のほうが外部磁場に逆らうエネルギーが必要なだけ高くなる、このような外部磁場中の核磁気モーメントのエネルギー準位の分裂をゼーマン分裂という。エネルギー準位の分裂間隔の大きさは、

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = \frac{\gamma h B}{2\pi} \quad (1-2-5)$$

であり、これをゼーマンエネルギーと呼ぶ。

核磁気共鳴現象を引き起こすパルス波のエネルギーが、このゼーマンエネルギーと一致したときにエネルギーの吸収が起こるので、パルス波のエネルギーを $h\nu$ と表すと、

$$h\nu = \frac{\gamma h B}{2\pi} \quad (1-2-6)$$

すなわち

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} \quad (1-2-7)$$

が成立し核磁気モーメントは、共鳴周波数 ν Hz のパルス波を照射したときにエネルギーを吸収する。また共鳴周波数 ν Hz を与えられた原子核は外部磁場中で倒れかけたコマのように円錐形を描きながら回転している。これをラモアの歳差運動と呼び、この回転運動の周波数が、NMR の共鳴周波数である。この周波数はラモア周波数と呼ばれ、歳差運動の角速度 ω は式(1-2-7)より、

$$\omega = \gamma B \quad (1-2-8)$$

の関係が成立する。近年の高分解能 NMR では共鳴周波数が 1020MHz(24 Tesla 相当)の装置

も登場し、スペクトル成分の分離・帰属がより細分化している。

1.2.2 磁気緩和時間

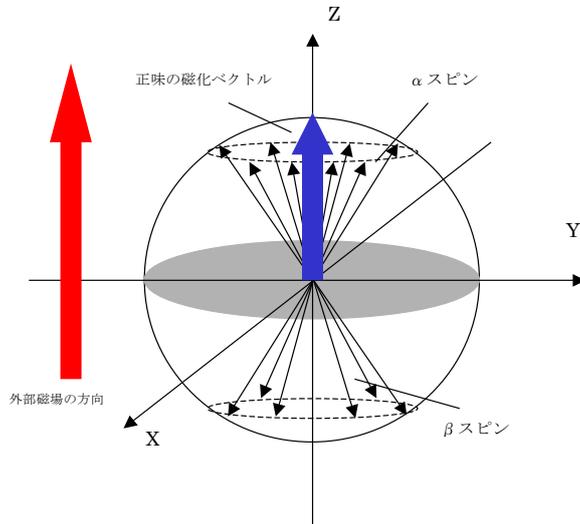


図 1-1.外部磁場によって生じる磁化ベクトル

図 1-1.は外部静磁場中で生じるゼーマン分裂が平衡状態に達した場合の核スピン 1/2 の核磁気モーメントの集合を示したベクトルモデルである。外部磁場の方向と同じ向きの矢印が α スピン、下向きの矢印が β スピンを表している。矢印で表したそれぞれの核磁気モーメントは、ラモア周波数に対応する周期で原点を支点にして Z 軸の周りをコマのような歳差運動しているが、位相はばらばらである。したがってある時刻に見た場合の核スピンは、円錐の表面上に均等に無数に散らばっている。そのため XY 平面上に投影された成分は、ばらばらな位相のために完全に打ち消しあってしまう。その結果、 α スピンと β スピンのゼーマン分裂中の占有率の差を考えると、図 1-1.のように Z 軸上に残る。これを磁化ベクトルと呼ぶ。この磁化ベクトルにラジオ周波数帯(RF: Radio Frequency)のパルス波を照射する。RF パルス波とは静磁場軸(図 1-1 における Z 軸)のまわりに磁化ベクトルを回転させる働きをもつ電磁波である。磁化ベクトルを静磁場軸から Y 軸方向へ 90° 倒す RF パルス波(以下 90° パルスと呼称)を照射させると、平衡状態で Z 軸上の正の方向にあった磁化ベクトルは X 軸を中心に Y 軸上正の方向に倒される。このとき、磁化ベクトルには Y 成分が生じ、倒された瞬間から与えられたゼーマンエネルギー放出し、もとの Z 軸上正の方向にもどる。この過程を磁気緩和と呼ぶ。この様子をラモア周波数で回転する回転座標系でみると図 1-2、図 1-3 のようになる。磁気緩和には大別すると横緩和と縦緩和の二種類があり、大抵の場合、横緩和(T_2 緩和)のほうが縦緩和(T_1 緩和)より早いので簡単のために分けて図示する。①～⑤までの過程が横緩和と呼ばれる。XY 平面でそれぞれの核磁気モーメントがばらばら

にまわりはじめ、⑤でXY平面内にまんべんなく散らばる。この結果、核磁気モーメントが打ち消し合いXY平面内の磁化ベクトルは0になる。⑥～⑩までの過程が縦緩和と呼ばれる。XY平面内にまんべんなく散らばった核磁気モーメントが、歳差運動をしながらZ軸上、正の向きの平衡状態へと戻っていく過程である。この過程では最初、⑥で0だったZ軸方向の磁化ベクトルがしだいに大きくなり、パルスを照射する前の大きさまで戻っていく。

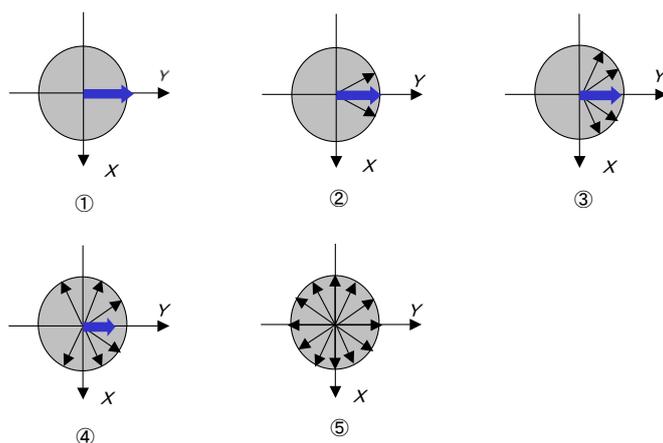


図 1-2.磁気モーメントの回転座標系における
磁場の緩和過程：横緩和

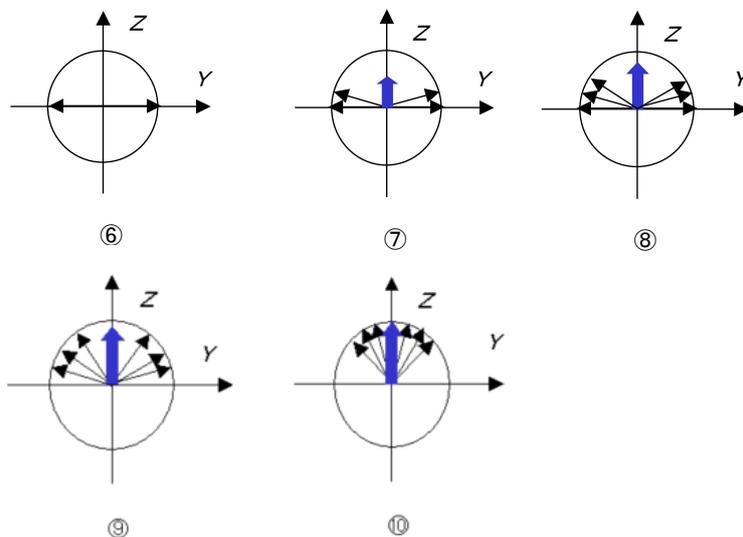


図 1-3.磁気モーメントの回転座標系における
磁場の緩和過程：縦緩和

1.3 高分子とゲル構造

1.3.1 高分子とゲル

高分子は重合体とも呼ばれ、一般に低分子量分子を多数結合することにより合成される。このように結合により重合度(n)が大きくなり、分子量が大きくなった分子を高分子と呼ぶが、分子量がいくつ以上の分子を高分子とするかについての明確な定義があるわけではない。一般には重合度 $n > 1000$ 以上になると高分子としての特徴が現れてくるといわれている。高分子の重合度は理論上上限が存在しない。

ゲルは「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造を持つ高分子およびその膨潤体」と定義される^[8]。よってゲルは高分子を架橋してつくった三次元網目構造の中に溶媒を含んで膨潤したものであり、その網目構造の結合の仕方やゲルの形態は任意であると理解される。ゲルは、高分子が溶媒中で無限に拡散することができる溶液と、界面以外は溶媒との相互作用をもたない高分子個体の中間に位置し、構成する高分子と溶媒が相互作用することができる状態を保った固形物である。

ゲルの形成は流動性の喪失と密接に関連付けられ、それが化学反応による高分子間の橋架け構造の形成による場合もあるし、凝集や高分子鎖の物理的からみ合いによる場合もある。このようにゲルの網目構造の形成は化学的結合によるものと物理的結合によるものと大きく分類される。合成高分子ゲルの多くは多官能基の反応などによる共有結合により合成され、化学結合によるゲルの形成の例として挙げられる。また、天然高分子ゲルの多くは高分子間の水素結合やクーロン力あるいは配位結合によって橋架け構造をとる。

ゲルはその多彩な特性と機能からさまざまな分野での応用がなされている。ゲルの骨格に当たる高分子には合成高分子と生体高分子があり、加えて溶媒の種類も無数にあるのでその組み合わせにより無数の種類のゲルが存在するので応用範囲も食品から産業化学製品、医療品と非常に広範囲にわたる。しかしその反面、高分子ゲルはいまだその物性について完全に理解がなされているとはいえない。例えば、ゲルの網目構造の密度を考えると溶媒分子は自身の分子量に対して十分に広い空間に存在しているためゲルは溶媒保持性能を維持できず直ちに溶媒を放出してしまうはずだが、現実にはゲルは溶媒を保持できる。こういったゲルの溶媒保持能力については高分子の専門家間でも分子スケールでのメカニズムの共通認識はいまだに確立されていないことが挙げられるからである。

1.3.2 ゲルの物性研究における発展

ゲルの物性に関する研究は Flory らの先駆者の研究にはじまり、これまでに多くのことが明らかになっている。Tanaka らはゲルの網目の拡散方程式を立て、動的散乱光が網目の拡

散運動によるものであることを示した。^[9] これをゲルの協同拡散という。さらに、ゲルの膨潤、収縮の速さはゲルの特徴的な長さの 2 乗に逆比例することを示した。^[10] これにより球状ゲルの膨潤、収縮過程がよく説明された。すなわち、直径 1 cm の球状ゲルが膨潤するのに 1 日かかるとすれば、直径 1 μm の球状ゲルが膨潤するのに要する時間は 10^{-8} 日、言い換えると約 10^{-3} 秒となる。

Li らは球状以外のゲルの特徴的な長さを決定するために棒状ゲルの膨潤、収縮の速さと水中のインクの拡散の速さを比較した。^[11] その結果、インクの拡散はインク分子 1 つ 1 つが独立にあらゆる方向へ拡散するのに対し、棒状ゲルでは直径方向には協同拡散で膨潤するが、高さ方向には、ずれ弾性の緩和により伸びていくことを示した。この理論によれば、球状ゲル、棒状のゲル、それらの直径と同じ厚さを持つ板状のゲルの膨潤に必要な時間は 1 : 1.7 : 5.7 となり、実験とよく一致する。

また、ゲルの持つ弾性は膨潤と収縮の過程であらわれる様々なパターン形成に本質的な影響を与えていると考えられている。最近 Tokita らが共焦点顕微鏡観察によるゲルのパターン形成についての報告がある。^[12]

さらに、Tokita らは N-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)ゲル中におけるプローブ分子の拡散定数が、NIPA ゲルの体積相転移近傍において著しく増加することを観測した。^[13] 体積相転移の近傍の臨界点においてゲルの網目の密度ゆらぎは発散的に増加することが明らかになっている^[14]。このことから、体積相転移近傍では網目の密度ゆらぎにより、ゲル網目密度の高いところと低いところが存在し、不均一な状態となる。すなわちプローブ分子は網目密度の低い、ゲル網目の粗いところを選択的に拡散することができ、それがゲル中におけるプローブ分子の拡散定数の増加となって観測されていると考えられる。

1.3.3 膨潤理論

高分子ゲルの体積相転移現象は 1978 年に田中豊一氏によって発見され、発表された。その後理論的な考察や実験的な裏づけにより、体積相転移現象についての理解は深まっていた^[15-19]。ゲルは自身に含まれる溶媒組成と異なる溶媒に浸すとその溶媒との相互作用の違いにより内包する溶媒量を変化させて膨潤したり収縮したりする。この体積変化は、様々なゲルで浸漬溶媒の温度や混合溶媒濃度といった周囲環境の連続的な変化に対して体積変化が不連続に変化する相転移として観測されている^[20]。ゲルの体積相転移現象は、我々に最もなじみ深い熱力学的相転移などと共通の数学的記述ができるということはとても興味深いことである。また、ゲルが体積変化を起こす要因には溶媒組成や温度だけではなく、pH、電場に応答するケースも存在する。

イオン化ゲルの相転移については理論的に表現されている^[15,21]。溶媒中で平衡状態にあるゲルは最小の自由エネルギーの状態をとる。自由エネルギーがゲルの体積について最小であるということは、ゲルと溶媒の浸透圧が 0 であることに相当する。よって、ある溶媒組成

(温度)のときにゲルの浸透圧が 0 になる膨潤度を見つければゲルの平衡化体積が求まる。ここで、ゲルの持つ浸透圧は膨潤するような力が働くとき正、収縮するような力が働くとき負の浸透圧による作用と考える。つぎに、ゲルのモデルを想定することにする。ゲルを構成する高分子はすべて同じ長さを持ち、 N 個の自由に動ける鎖でつながったセグメントからなるとする。このセグメントは直径が a で長さが b であり、ゲルはこの高分子 n 本を架橋してできた三次元網目と溶媒が均一に混ざったものとし、その体積は V とする。ゲルに作用する浸透圧 π を以下に示す。その総和のバランスが取れたところでゲルは平衡状態となる。

ゴム弾性による圧力

ゴムはいわばゲルから溶媒を取り除いたようなものであり弾性を持っている。その弾性は一本一本の高分子の持つ弾性に由来する。それは高分子を構成している分子が絶えず熱運動をして揺らいでいるためである。よって、高分子鎖は完全に伸びた状態ではいられないし、かといって完全に折りたたまれたままの状態でもいられない。結局高分子はとりうる立体的配置のなかで最も多く存在する密度 ϕ_0 で平衡状態となる。ゴム弾性による圧力は

$$\pi = \nu kT \left[\frac{\phi}{\phi_0} - \sqrt[3]{\frac{\phi}{\phi_0}} \right] \quad (1-3-1)$$

となる。ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ϕ は高分子の密度であり、ゲルは単位体積中に含まれる ν 本の高分子鎖を持つとする。ゴム弾性は絶対温度に比例するが、溶媒の状態には依存しない。

高分子間の相互作用

ゲル網目を構成する分子の間には相互作用が働いており、溶媒によっては引力になったり斥力になったりする。たとえば、PAAm は水によくなじむがアセトンにはなじまない。したがって、水の中では膨張しようとし、アセトンの中では収縮しようとする。この相互作用による圧力は

$$\pi = -\Delta F \phi^2 \quad (1-3-2)$$

となる。 ϕ^2 はゲルの構成分子同士が接触する確率。 ΔF はアセトン濃度の増加とともに増加する。

イオンによる浸透圧

ゲルの網目がイオン化しているときは、網目の中に対イオンが網目の電荷を中和するだけ存在する。これら対イオン間の電氣的斥力は網目に存在する反対符号の電荷により打ち消され、ゲル中で対イオンはかなり自由に動き回れると考えられる。しかし、対イオンはゲルの外に出ることはできない。なぜなら、それにはプラスとマイナスの電荷の分離という莫大なエネルギーを要するからである。このような対イオンの熱運動による浸透圧は

$$\pi = f \nu kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (1-3-3)$$

となる。ここで、 f はゲル網目のイオン化度を示す。

混合のエントロピー

ゲルの高分子網目と溶媒とは相補的な関係にある。高分子網目がないと溶媒は流れてしまい、溶媒がないと高分子網目はその広がりを保つことができない。ゲル中の溶媒はその中に高分子網目を含んでいるという点ですでに単に液体として存在するときとは異なるエントロピーを持つことになる。このエントロピーの違いによる圧力は

$$\pi = \nu kT [\ln(1 - \phi) + \phi] \quad (1-3-4)$$

で示される。ここで ν は溶媒の体積分率を示す。

ゲルに働く全浸透圧は平衡状態において 0 でなければならないので、式(1-3-1)~(1-3-4)より次のような関係を得ることができる。

$$t = S \left(\rho^{-\frac{5}{3}} - \frac{1}{2} \rho^{-\frac{1}{2}} \right) - \frac{1}{3} \rho \quad (1-3-5)$$

ここで、 t 、 ρ 、 S のパラメータについて

$$t \equiv \left(1 - \frac{\Delta F}{kT} \right) \frac{(2f + 1)^{\frac{3}{2}}}{2\phi_0} \quad (1-3-6)$$

$$\rho \equiv \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) (2f + 1)^{\frac{3}{2}} \quad (1-3-7)$$

$$S \equiv \left(\frac{\nu\nu}{N\phi_0^3} \right) (2f + 1)^4 \quad (1-3-8)$$

式(1-3-6)の左辺 t は絶対温度 T と高分子間相互作用 ΔF のみの関数で換算温度と呼ばれる。右辺は体積膨張率(密度の逆数)のみの関数である。したがって、式(1-3-5)は温度と溶媒組成が与えられたときの平衡状態におけるゲルの網目の体積を決定する。すなわち、ゲルの温度を変化させることと溶媒組成を変化させることは物理的には同じことであることを示している。ここで重要なのはこの式の形はただ1つのパラメータ S に依存することである。 S は式(1-3-8)に示されるようにゲル網目のイオン化度 f に強く依存する。

ここで S の物理的意味を考えてみる。ゲルを構成する高分子のモデルは直径が a で長さが b のセグメントが自由なジョイントで N 個結びついた鎖を考えた。標準状態での ν は $1/R^3$ であり、ここで R は一本の高分子の標準状態での平均の半径を表す。また、 ϕ_0 は Na^2b/R^3 である。 $V/N=a^3$ として $R=N^{1/2}b$ であるから

$$S = \left(\frac{b}{a} \right)^3 (2f + 1)^4 \quad (1-3-9)$$

したがってゲルの膨潤曲線を決定するのはゲルを構成する高分子のセグメントの長ささと半径の比、 (b/a) とセグメント N 個結びついた高分子鎖一本あたりの対イオンの数 f であるということの意味している。

1.4 $\tau - \beta$ ダイアグラムによるフラクタル解析

1.4.1 フラクタルとは

本研究では、水構造の特徴づけを行うためにフラクタル構造表現を用いる。ここではフラクタルの概念を簡単に説明する。

自然における物体の形は、自然を理解するためにつくられるモデルの中心である。粒子の軌跡、川の流域、波の階層、海岸の形態、山、大小ある島の分布、川、氷河、岩石、粒状体構造、植物、細胞、タンパク質の形態などの自然界での幾何学的な側面は自然科学の様々な分野において基礎的な部分であるが、あまり目を向けられていない。

自然界では入道雲や海岸線、花粉が水面をランダムウォークする様子、幾何学図形ではコッホ曲線やシルピンスキーカーペットなどがフラクタル性をもったものとして知られている。

たとえば入道雲は巨大な雲のかたまりである。そのある一部分をとって拡大してみると、全体の形と似た雲のかたまりが集まっていて、さらにそのかたまりを詳しくみると、小さな雲かたまりが全体の形と似て見える。このように観察するスケールが違ってても、似た構造をもつ。このことを自己相似性と呼ぶ。また、自己相似性を特徴づける物理量としてフラクタル次元を用いる。

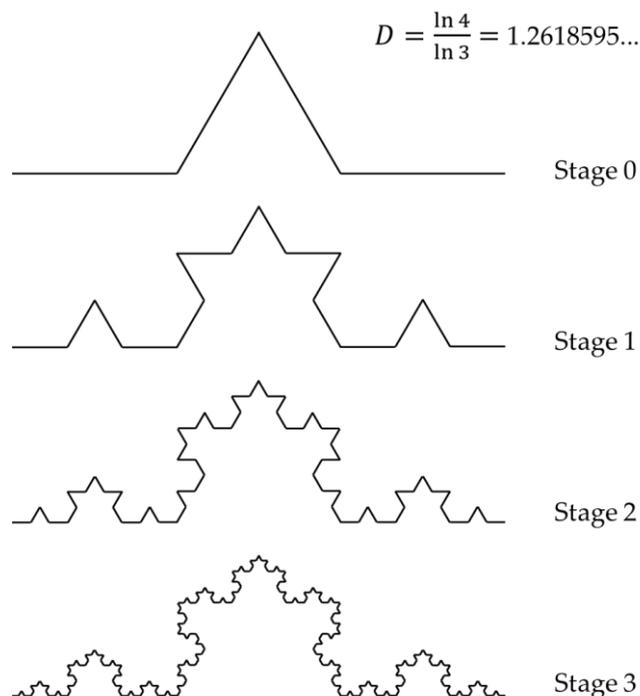


図 1-5. コッホ曲線概略図

1.4.2 フラクタル次元

幾何学図形であるコッホ曲線はフラクタル次元 $D=1.2618595\dots$ をもつ図形である。コッホ曲線は長さ L の直線を 3 等分したうちの中心を切り取り、切り取った部分に長さ $L/3$ の直線 2 本を使って図 1-5 stage0 のような山を作る。この作業を Stage1, Stage2 \dots と無限に繰り返していくことでできるフラクタルな曲線である。この曲線のフラクタル次元 D はある長さ L の中に使われている、長さ L/a の短い直線の本数 N との関係

$$N = (a)^D \quad (1-4-1)$$

により決定される。この式を変形すれば

$$D = \frac{\ln N}{\ln a} \quad (1-4-2)$$

となる。ここで L の $1/3$ の長さの直線が 4 つ使われているので

$$D = \frac{\ln N}{\ln a} = \frac{\ln 4}{\ln 3} = 1.26\dots$$

となり、フラクタル次元 $D=1.26$ を得られる。

1.4.3 クラスターモデルへの拡張

一般的に物理系は、原子または分子の半径 R_0 のような特徴的な最小の長さスケールをもつ。これまで説明してきたフラクタルの概念を物理系で用いるためには、数学的な“線”を“分子”または小球の鎖で置き換える必要がある。図 1-6 に示したように、点の 2 次元的な集合を小球の平面的な集まりに、3 次元的な塊を小球の充填(クラスター)で置き換える。長さ $L=2R$ の鎖における小球の数は

$$N = (R/R_0)^1 \quad (1-4-4)$$

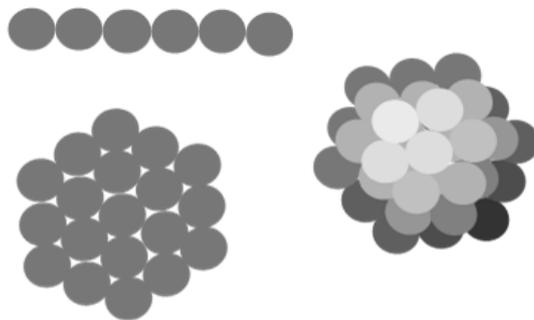


図 1-6 クラスターモデル図

である。半径 R の円盤を構成する小球の集まりでは

$$N = \rho(R/R_0)^2, \quad \rho = \pi/2\sqrt{3} \quad (1-4-5)$$

である。ここで ρ は最密充填のときの数密度である。
半径 R の球内への 3 次元最密充填では小球の数は

$$N = \rho(R/R_0)^3, \quad \rho = \pi/3\sqrt{2} \quad (1-4-6)$$

で与えられ、 ρ は最密充填のときの数密度である。

円盤の周辺や球体の表面は小球によって近似的にしか被覆できないので、これらの関係式は厳密には $R/R_0 \gg 1$ の極限でのみ適用可能である。上で議論した 3 つの場合には、半径 R_0 の最小の球状粒子で図ったクラスターサイズ R とその粒子の数 N との関係は漸近的に

$$N = \rho(R/R_0)^D, \quad N \rightarrow \infty \quad (1-4-7)$$

と書くことができる。この粒子数と半径の関係における D はクラスター次元と呼ばれる。式(1-4-7)で定義された次元 D が非整数、すなわちフラクタルでありえることを理解するためにコッホ曲線(図 1-5)について考える。ここでコッホ曲線の構成要素(Stage0)を半径 R_0 の小球とする。この半径 R_0 は、コッホ曲線の両端間の直線距離を 1 とすれば、

$$R_0 = 1/\sqrt{3} \quad (1-4-8)$$

である。
ここで半径 R_0 の小球は最小のクラスターである。

Stage1 は $N=4$ 個小球からなり、半径は $R=3R_0$ である。Stage2 は $N=4^2=16$ 個の小球をもち、クラスターの半径は $R=3^2R_0=9R_0$ 、一般に Stage n では

$$N = 4^n, \quad R = 3^n R_0 \quad (1-4-9)$$

となる。したがって、コッホクラスターは

$$N = (R/R_0)^D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \quad (1-4-10)$$

という形をもつので式(1-4-7)の粒子数と半径の関係がなりたち、この D はコッホ曲線のフラクタル次元と一致する。一般に、粒子数と半径の関係に現われる指数 D をクラスターフラクタル次元と呼ぶ。

様々な高分子の立体構造は、クラスターフラクタル次元により特徴付けることができる。また本研究で用いた水構造のフラクタル構造表現は、高分子の立体構造などを表現することができる、クラスターフラクタル次元を拡張したものである。

1.4.4 誘電緩和へ拡張するフラクタル構造式の導出

フラクタル構造の表現は、誘電緩和として観測される分子運動の緩和時間と緩和時間分布の関係について、以下の様に適応されてきた。水を含んだ物質で観測される水の誘電緩和は一般に式(1-1-10)に示した Cole-Cole 式で次のように示される。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \quad (1-4-11)$$

ここで、 τ は緩和時間、 β は Cole-Cole パラメータ、 ε_s は静的誘電率、 ω は角周波数、 j は虚数単位、 ε_∞ は高周波側の周波数極限での誘電率 ε^* である。

Ryabov らは式(1-4-11)で用いられる Cole-Cole パラメータ β を次のフラクタル構造式^[22-24]

$$\beta = \frac{d_G}{2} \frac{\ln(\tau\omega_s)}{\ln(\tau/\tau_0)} \quad (1-4-12)$$

で表現した。ここで、 τ は緩和時間、 β は Cole-Cole パラメータ、 d_G は空間フラクタル次元、 τ_0 は時間スケールのカットオフ時間、 ω_s は自己拡散過程における特性周波数である。高分子-水混合系において、バルクな水の巨視的な緩和時間(8.27ps, 25°C)は水分子一つに相当する微小緩和時間より約 10 倍大きく、およそひとつの水素結合の寿命(約 0.7ps)であるという報告^[25]がある。この事実は、巨視的緩和時間が水分子クラスターの協同的緩和過程を反映するバルク水の構造から起こる。このモデルでは水分子の微小緩和時間が時間領域スケーリングのカットオフ時間 τ_0 と等しい。 d_G は緩和したユニットが周囲と相互作用している点集合の空間的なフラクタル次元である。また自己拡散過程の特性周波数は

$$\omega_s = 2d_E G^{2/d_G} D_s / R_0^2 \quad (1-4-13)$$

と表すことができる。ここで、 d_E はユークリッド次元、 D_s は自己拡散係数、 R_0 は空間中のスケーリングのカットオフサイズまたは、協同領域のサイズであり、 G は 1 程度の幾何学的係数である。

フラクタル次元は次式で定義できる^[22]。

$$d_G = \beta = \frac{\ln(N)}{\ln(\xi)} \quad (1-4-14)$$

ここで、スケーリングパラメータ ξ は無次元の時間区間数で、 N はこれらの区間中の緩和挙動の数であり、さらに N は次のように表せる。

$$N = G \left(\frac{R}{R_0} \right)^{d_G} \quad (1-4-15)$$

R は一つの構造単位が緩和するサンプル体積区分のサイズである。

Cole-Cole 式により表わされる緩和過程の特性時間は緩和時間 τ であることから Ryabov はスケーリングパラメータ ξ とカットオフ時間 τ_0 を用いて

$$\xi = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1-4-16)$$

と表した。

水分子の緩和は拡散挙動と同時に起こるので、緩和時間は緩和している微小構造単位が R 移動する間の時間である。Einstein-Smoluchowski 理論は以下に示す τ と R の関係式を与える。

$$R^2 = 2d_E D_s \tau \quad (1-4-17)$$

ここで式(1-4-15), (1-4-16), (1-4-17)を式(1-4-14)に代入することで、ダイナミクスのゆらぎを示す Cole-Cole パラメータ β と緩和時間 τ との関係を得ることができ、フラクタル構造式(1-4-12)を導くことができる。

図 1-7 にフラクタル構造式により表現される曲線の全体像を示す。Ryabov の式により描かれる曲線の特徴は緩和時間を無限大に近づけるとある値に収束し、また β が発散する τ の値をもつ。実際には実験で得られる τ - β ダイアグラムに適用する際、図 1-7 に表わされる曲線の右上の部分を用いている。ここでフラクタル構造式によって表現される曲線の特徴をまとめ、各パラメータ d_G , ω_s , τ_0 を操作した際の幾何学的挙動を把握するために、 τ - β ダイアグラムに適用する際の各パラメータの値の範囲、各パラメータを操作した際の曲線の幾何学的挙動を確認した。

フラクタル構造式は β について d_G , ω_s , τ_0 をパラメータとする τ の関数で以下のように与えられる。

$$\beta = \beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau) = \frac{d_G}{2} \frac{\ln(\tau \omega_s)}{\ln(\tau/\tau_0)} \quad (1-4-18)$$

この方程式において τ を $\pm\infty$ にとった極限值は

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau) &= \lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \frac{d_G}{2} \frac{\ln(\tau \omega_s)}{\ln(\tau/\tau_0)} \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \frac{d_G}{2} \frac{\ln \tau + \ln \omega_s}{\ln \tau - \ln \tau_0} \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \frac{d_G}{2} \frac{1 + \ln \omega_s / \ln \tau}{1 - \ln \tau_0 / \ln \tau} \\ &= \frac{d_G}{2} \end{aligned} \quad (1-4-19)$$

となり、 $d_G/2$ に収束する。

またフラクタル構造式の分母にあたる、 $\ln(\tau/\tau_0)$ は $\tau=\tau_0$ のとき

$$\ln(\tau/\tau_0)=0 \quad (1-4-20)$$

であるため式(1-4-18)における $\tau \rightarrow \tau_0$ の極限は

$$\lim_{\tau \rightarrow \tau_0} \beta_{d_G, \omega_S, \tau_0}(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \tau_0} \frac{d_G}{2} \frac{\ln(\tau \omega_S)}{\ln(\tau/\tau_0)} = \pm \infty \quad (1-4-21)$$

となり β の値が発散する。これらのことから式(1-4-24)で表わされる曲線は

$$\beta = d_G/2 \quad (1-4-22)$$

$$\tau = \tau_0 \quad (1-4-23)$$

の漸近線を持つ双曲線であることが確かめられ、 τ を $\pm \infty$ にとった β の極限值によって d_G を決定することができ、 β が無限大に発散する τ の値によって τ_0 が決まることかわかる。

τ - β ダイアグラムにおいて実験より導かれる曲線の傾きは常に負であり、フィッティングには図 1-7 における曲線の右上の領域を適用している。しかしフラクタル表現式が描く曲線は図 1-7 に示したように、傾きが正のものや τ 軸に平行な直線も含まれる。そこで τ - β ダイアグラムに適用される各パラメータの値の範囲を確認する。 τ - β ダイアグラムに適応されるフラクタル構造式によるフィッティング曲線の接線の方程式は常に負であり、 $\tau > \tau_0$ の領域が用いられる。

フラクタル構造式は τ について微分をすると

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_S, \tau_0}(\tau)}{d\tau} = -\frac{d_G}{2} \frac{1}{\tau} \frac{\ln(\tau \omega_S)}{\{\ln(\tau/\tau_0)\}^2} \quad (1-4-24)$$

となり、任意の緩和時間 τ における曲線の傾きが求まる。この式より傾きの正負を決める要因は、 d_G の正負および $\ln(\tau \omega_S)$ の正負である。

ここで $\ln(\tau \omega_S)=0$ 、つまり $\tau \omega_S=1$ のとき

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_S, \tau_0}(\tau)}{d\tau} = 0 \quad (1-4-25)$$

となり、接線の傾きが0であることを示す。このときフラクタル構造式は

$$\beta_{d_G, \omega_S, \tau_0}(\tau) = \frac{d_G}{2} \quad (1-4-26)$$

であり直線となり図 1-7 における破線のように描かれる。

また $d_G > 0$ において

$\ln(\tau \omega_S) > 0$ 、つまり $\tau \omega_S > 1$ のとき

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} < 0 \quad (1-4-27)$$

$\ln(\tau_0 \omega_s) < 0$ 、つまり $\tau_0 \omega_s < 1$ のとき

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} > 0 \quad (1-4-28)$$

であり $d_G < 0$ において

$\ln(\tau_0 \omega_s) > 0$ 、つまり $\tau_0 \omega_s > 1$ のとき

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} > 0 \quad (1-4-29)$$

$\ln(\tau_0 \omega_s) < 0$ 、つまり $\tau_0 \omega_s < 1$ のとき

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} < 0 \quad (1-4-30)$$

となる。傾きが負となる式(1-4-27)および式(1-4-28)は図 1-7 の実線のように描かれ、傾きが正となる式(1-4-26)および式(1-4-28)は図 1-7 の点線のように描かれる。

さらにフラクタル構造式における曲線の傾きの極限を求めると

$$\lim_{\tau \rightarrow \tau_0} \frac{d\beta}{d\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \tau_0} \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} = \pm\infty \quad (1-4-31)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \frac{d\beta}{d\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \pm\infty} \frac{d\beta_{d_G, \omega_s, \tau_0}(\tau)}{d\tau} = 0 \quad (1-4-32)$$

であり $\tau = \tau_0$ において傾きは無限大に発散し、 $\tau \rightarrow \pm\infty$ の極限で 0 になる。実験によって得られる τ - β プロットにフラクタル構造式を適用した際に得られる物理量としてのフラクタル次元 d_G 、は常に正であるため、フラクタル構造式が τ - β ダイアグラムに適用される際は $\omega_s \tau_0 > 1$ の範囲が用いられることがわかる。

つまりフラクタル構造式を τ - β ダイアグラムに適用する際の各パラメータの値の範囲は

$$d_G > 0 \quad (1-4-33)$$

$$\tau_0 \omega_s > 1 \quad (1-4-34)$$

また $\tau > \tau_0$ の領域が τ - β ダイアグラムに適用されるため

$$\tau > \tau_0 \quad (1-4-35)$$

であることが確かめられた。

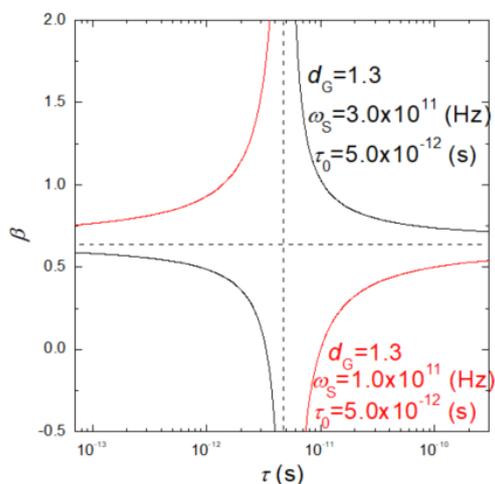


図 1-7 式(1-4-24)に基づいた τ - β ダイアグラムの理論双曲線

1.5 本研究の意図と目的

本研究では水分子の Hydrogen-Bonding Network(HBN)に関連する回転や並進といった運動性や様々な物質に可溶性を逆手に取り、誘電分光法や NMR 法の測定における観測プローブとして利用する。また、同時に高分子ゲル中の混合溶媒に対してゲル網目と溶媒サイズによる制限を定性的に評価するため誘電分光法と NMR 法の両測定手法でのスケールリング則をそれぞれ用い、観測時空間スケールや計測される物理パラメータが異なる両者での測定結果の関連性を明らかにする。さらに誘電分光法へ拡張されたフラクタル解析を用いることでゲル中の水分子と有機低分子溶媒の混合物による HBN がゲル構造の濃縮により、高分子溶液と比べてどのような分散・凝集状態へ促進されるのか調べた。

この試みは様々な物質に 10wt%以下の少量程度水が混入した状態での水分子の偏在状態を比較するために今後役立つことが期待され、その足掛かりになることを見据えている。十分に含水量が多く、水分子同士の HBN が保持される状態から、低含水領域へ連続的に変化させ、どのように HBN の断片化が生じるかという物理的描像は今だ明らかにされていない。時間変化によって分子運動の影響を受け、ゆらいでいるかのような動的な水構造について、我々の日常生活で最も高頻度に存在している低含水状態での水分子の働きを知ることによる恩恵は、理工学から医学までの様々な分野へと広がると考えられる。

参考文献

1. NIST." CODATA recommended values of the fundamental physical constants : 2018" Retrieved Apr. 7, 2020, from [<https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?ep0>]

2. Cole, K. S., & Cole, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9(4), 341-351.
3. Davidson, D. W., & Cole, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19(12), 1484-1490.
4. Havriliak, S., & Negami, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* **1967**, 8, 161-210.
5. Williams, G., & Watts, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday society* **1970**, 66, 80-85.
6. Plazek, D. J., & Ngai, K. L. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. *Macromolecules* **1991**, 24(5), 1222-1224.
7. Ngai, K. L. Test of expected correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts in concentrated solutions. *Macromolecules* **1991**, 24(17), 4865-4867.
8. 高分子学会, 新版高分子辞典, 朝倉書店 **1988**, 129
9. Tanaka, T, Lon O. H, and George B. B. Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59.(9) 5151-5159.
10. Tanaka, T., & Fillmore, D. J. Kinetics of swelling of gels. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70(3), 1214-1218.
11. Li, Y., & Tanaka, T. Kinetics of swelling and shrinking of gels. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92(2), 1365-1371.
12. Tokita, M., Suzuki, S., Miyamoto, K., & Komai, T. Confocal laser scanning microscope imaging of a pattern in shrinking gel. *Journal of the Physical Society of Japan.* **1999**, 68(2), 330-333.
13. Tokita, M., Miyoshi, T., Takegoshi, K., & Hikichi, K. Probe diffusion in gels. *Phys. Rev. E.* **1996**, 53(2), 1823.
14. Sato Matsuo, E., & Tanaka, T. Kinetics of discontinuous volume-phase transition of gels. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89(3), 1695-1703.
15. Tanaka, T. Collapse of gels and the critical endpoint. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40.12, 820.
16. Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S. T., Nishio, I., Swislow, G., & Shah, A. Phase transitions in ionic gels. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45(20), 1636.
17. Hirotsu, S., Hirokawa, Y., & Tanaka, T. Volume-phase transitions of ionized N-isopropylacrylamide gels. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87.2, 1392-1395.
18. Y. Hirokawa **1984**, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379.
19. H Hirokawa, Y., Tanaka, T., & Sato, E. Phase transition of positively ionized gels. *Macromolecules* **1985**, 18.12, 2782-2784.
20. Amiya, T., & Tanaka, T. Phase transitions in crosslinked gels of natural polymers. *Macromolecules* **1987**, 20.5, 1162-1164.
21. 田中豊一, 固体物理 **1985**, 20(3), 217
22. Ryabov, Y. E., Feldman, Y., Shinyashiki, N., & Yagihara, S. The symmetric broadening of the water relaxation peak in polymer-water mixtures and its relationship to the hydrophilic and hydrophobic properties of polymers. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116(19), 8610-8615.
23. Ryabov, Y. E., & Feldman, Y. The relationship between the scaling parameter and relaxation time for non-exponential relaxation in disordered systems. *Fractals* **2003**, 11(supp01), 173-183.
24. Feldman, Y.; Puzenko, A.; Ryabov, Y. Non-Debye dielectric relaxation in complex materials. *Chem. Phys.* **2002**, 284, 139-168.
25. Schrödle, S.; Hefter, G.; Buchner, R. Dielectric spectroscopy of hydrogen bond dynamics and microheterogeneity of water + dioxane mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5946-5955.

実験原理と手法

2.1 広帯域誘電分光法

2.1.1 広帯域誘電分光法と複素誘電率

TDR 法

Time Domain Reflectometry (TDR)法は時間領域反射測定法と呼ばれ、時間領域分光測定 (Time Domain Spectroscopy) 法の一つである。TDR 法は 1970 年代に Cole と Mashimo らによって大幅に精度の向上がなされた誘電緩和測定法である^[1-3]。この方法は短時間に広い周波数領域について測定できる画期的な手法として、その後のマイクロ波領域を含む高周波領域の誘電緩和測定に多く用いられるようになった。TDR 法では、Device Under Test(DUT) に多くの周波数情報を内包するステップパルスを入射し、その反射波を時間軸に対する電圧変化の情報として観測する。この反射波には試料の複素誘電率の情報が含まれているので、フーリエ変換を行うことにより試料の複素誘電率を周波数に対しての連続スペクトルとして得ることができる。つぎに TDR 法の測定原理について詳しく述べる。

まずここでは簡略化のため、同軸セル型電極について考える。この電極の入力アドミッタンス Y_{in} はセル内の特性アドミッタンスを Y_{C0} 、セル終端における縁電場によるアドミッタンス Y_{Cd} 、セルの長さを d とすると、伝送線理論より以下のように表現される。

$$Y_{in} = Y_{C0} \frac{Y_{Cd} + Y_{C0} \tanh \Gamma d}{Y_{C0} + Y_{Cd} \tanh \Gamma d} \quad (2-1-1)$$

セル終端のアドミッタンス Y_{Cd} は Y_{C0} に比べ十分小さく測定試料も充填されないため、 $Y_{Cd}=0$ としてここでは無視する。すると

$$Y_{in} = Y_{C0} \tanh \Gamma d \quad (2-1-2)$$

となる。ここで、セルの単位長さあたりのキャパシタンスを C_c 、インダクタンスを L_c とするとセル内の特性アドミッタンス Y_{C0} はサンプルセルの特性インピーダンス Z_{C0} の逆数であるから、

$$Z_{C0} = \sqrt{\frac{L_c}{C_c}} \quad (2-1-3)$$

より、

$$Y_{C0} = \frac{1}{Z_{C0}} = \sqrt{\frac{C_c}{L_c}} \quad (2-1-4)$$

となる。また、伝搬定数 Γ は同軸ケーブルが無損失線路とすれば、

$$\Gamma = \sqrt{ZY} = j\omega\sqrt{L_C C_C} \quad (2-1-5)$$

となり、式(2-1-2)は

$$Y_{in} = \sqrt{\frac{C_C}{L_C}} \tanh j\omega d \sqrt{L_C C_C} \quad (2-1-6)$$

となる。DUT の比誘電率 ϵ^* は複素数であるので C_C も複素数である。ここで、伝送線理論より、 50Ω 特性同軸ケーブルの単位長さあたりのキャパシタンスを C 、インダクタンスを L とすれば、同軸ケーブル中の電磁波の伝搬速度 v は

$$v = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon^* \mu^*}} \quad (2-1-7)$$

であるので

$$\frac{1}{\sqrt{L_C C_C}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon^* \mu^*}} \quad (2-1-8)$$

ここで、 μ^* 、 c はそれぞれ DUT の比透磁率と真空での光速を示す。サンプルが磁性体でなければ、 $\mu^*=1$ であるから式(2-1-6)は

$$Y_{in} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon^*}} C_C \tanh j\omega d \frac{\sqrt{\epsilon^*}}{c} \quad (2-1-9)$$

とかける。 $X = \omega d \sqrt{\epsilon^*} / c$ とし、 $\tanh(jx) = j \tan(x)$ であることから式(2-1-9)は

$$Y_{in} = j\omega d C_0 \epsilon^* \frac{\tan X}{X} \quad (2-1-10)$$

となる。加えて $\gamma = C_0 / C$ とおくと、

$$Y_{in} = j\omega C \gamma d \epsilon^* \frac{\tan X}{X} \quad (2-1-11)$$

とかける。ここで γd は同軸ケーブルに対するサンプルセルの電氣的な長さを表わしている。同軸ケーブルの特性インピーダンスは

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (2-1-12)$$

とかくことができ、同軸ケーブルを伝わる電磁波の速さ v は式(2-1-7)より

$$v = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2-1-13)$$

であるので、セルの入力アドミッタンスは

$$Y_{in} = \frac{j\omega\gamma d \varepsilon^* \tan X}{Z_0 v \frac{X}{X}} \quad (2-1-14)$$

となることがわかる。

さらにここで同軸ケーブルが無損失線路であるとする、観測される電圧 $V(t)$ と電流 $I(t)$ は、入射波を $V_0(t)$ 、反射波を $V_R(t)$ とおくと、

$$V(t) = V_0(t) + V_R(t) \quad (2-1-15)$$

$$I(t) = \frac{V_0(t) - V_R(t)}{Z_0} \quad (2-1-16)$$

と示せる。よって、入力アドミッタンスは以下のようになる。

$$Y_{in} = \frac{i(\omega)}{v(\omega)} = \frac{v_0(\omega) - v_r(\omega)}{Z_0 [v_0(\omega) + v_r(\omega)]} \quad (2-1-17)$$

ここで、 $v_0(\omega)$ 、 $v_r(\omega)$ はそれぞれ $V_0(t)$ 、 $V_R(t)$ をフーリエ変換したものである。

以上の結果より、式(2-1-14),(2-1-17)から

$$\varepsilon^* = \frac{v}{j\omega\gamma d} \frac{v_0 - v_r}{v_0 + v_r} X \cot X \quad (2-1-18)$$

という式が得られた。この式は、DUT の複素誘電率は入射波と反射波を測定することにより得られることを示している。この入射波と反射波のみを利用した解析手法をダイレクト法とよび、TDR 測定の基本方程式である。

次に、より測定精度を上げるためディファレンス法が開発された。入射波と反射波をそれぞれ測定するダイレクト法で誘電率を求める方法はコネクタやケーブルのインピーダンスミスマッチ部分から反射がおき、それによる誤差が生じやすい。それに対してディファレンス法は誘電率が既知である標準物質の反射波を測定し、未知試料の反射波との差を用いて解析していく方法である。ディファレンス法は反射波のみを測定すればよいので、伝送線路に由来する誤差を打ち消すことができる。以下に本研究で実際に用いたディファレンス法について解説する。

複素誘電率が既知である標準試料と実際に測定を行う未知試料の反射波をそれぞれ $V_{rS}(t)$ 、 $V_{rX}(t)$ とし、それぞれをフーリエ変換したものを $v_{rS}(\omega)$ 、 $v_{rX}(\omega)$ とすればダイレクト法の基本方程式(2-1-18)より、標準試料の複素誘電率が次式で表される。

$$\varepsilon_S^* = \frac{v}{j\omega\gamma d} \frac{v_0(\omega) - v_{rS}(\omega)}{v_0(\omega) + v_{rS}(\omega)} X_S \cot X_S \quad (2-1-19)$$

$$X_S = \frac{\omega d \sqrt{\varepsilon_S^*}}{v} \quad (2-1-20)$$

未知試料については

$$\varepsilon_X^* = \frac{v}{j\omega\gamma d} \frac{v_0(\omega) - v_{rX}(\omega)}{v_0(\omega) + v_{rX}(\omega)} X_X \cot X_X \quad (2-1-21)$$

$$X_X = \frac{\omega d \sqrt{\varepsilon_X^*}}{v} \quad (2-1-22)$$

と表される。ここで、式(2-1-19)、(2-1-21)より、 v_0 を消去して ε_X^* について解くと、

$$\varepsilon_X^* = \varepsilon_S^* \frac{1 + \frac{S}{\varepsilon_S^* X}}{1 + \frac{\varepsilon_S^* S}{X}} \quad (2-1-23)$$

$$\rho = \frac{v_{rS}(\omega) - v_{rX}(\omega)}{v_{rS}(\omega) + v_{rX}(\omega)} \quad (2-1-24)$$

$$S = \frac{1}{j\omega\gamma d} X_S \cot X_S \quad (2-1-25)$$

$$X = \frac{1}{j\omega\gamma d} X_X \cot X_X \quad (2-1-26)$$

となる。よって、この式からもわかるように既知である標準試料の複素誘電率と標準試料の反射波および未知試料の反射波から未知試料の複素誘電率を求めることができる。この式がディファレンス法の基本方程式である。

自動平衡ブリッジ法

20Hz～110MHz の広い周波数領域で観測が可能な自動平衡ブリッジ法の回路図を図 2-2-1 に示す。交流発信源と 2 個電圧計、既知の抵抗素子 R とオペアンプで構成される。図中のオペアンプの正極が接地されていることにより仮想設置点の電位差が 0 となり、出力電圧 V_o と入力電圧 V_i 、既知の抵抗 R 、未知のインピーダンス Z_x は次式の関係となる。

$$Z_x = R \left(\frac{V_i}{V_o} \right) \quad (2-1-27)$$

入力電圧 V_i に対して出力電圧 V_o と既知抵抗 R をつかい電流値を計測することで未知のインピーダンス Z_x を求めることができる。測定周波数域の高周波上限はオペアンプの特性に依存し、オペアンプの代わりに高周波でも動作する電流電圧変換器を採用した計測器が 40Hz～110MHz の Impedance Analyzer(IA)である^[4]。

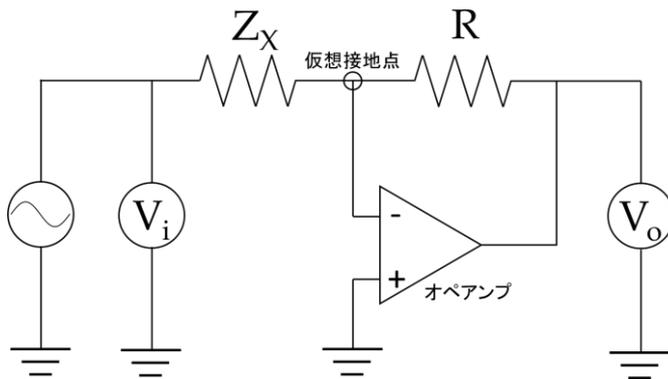


図 2-1-1 自動平衡ブリッジ回路の概要.
交流発信源,2 個の電圧計 V_i, V_o , オペアンプ, 既知の抵抗 R で構成される. 仮想接地点の電位が 0 になるようにオペアンプが作動する.

RF I-V 法

図 2-1-2 に低インピーダンス測定回路および高インピーダンス測定回路における Radio Frequency (RF) I-V 法の回路図を示す。RF I-V 法では、未知のインピーダンス Z_x の値に応じて回路内の電流計および電圧計の接続位置を変えている。一般的に、電流計は流れる電流を測定するため内部抵抗値が低く、電圧計は通常接続された先の回路への寄与(電流信号の減少)を避けるため内部抵抗値が高く設定されている。低インピーダンス測定回路($Z_x, Z_1 \ll Z_V$)では回路を流れる電流の多くが Z_x に流れるため、電圧計のもつ内部インピーダンスを無視することができる。素子のインピーダンス Z_x 、素子両端の電圧 V_x 、および素子を流れる電流 I_x にはオームの法則 $V_x = I_x Z_x$ が成り立つ。並列につないだ素子両端の電圧値は等しくなるため

$$I_V Z_V = I_x Z_x \quad (2-1-26)$$

であり、キルヒホッフの法則より

$$I_V + I_x = I_1 \quad (2-1-27)$$

である。さらに電源の電圧を E とすると、

$$E = I_1 Z_1 + I_x Z_x \quad (2-1-28)$$

となる。すると(2-2-26)、(2-2-27)より

$$(1 + Z_x/Z_V) I_x = I_1 \quad (2-1-29)$$

と解くことができ、(2-1-28)と合わせて

$$\begin{aligned}
 E &= I_X Z_X + (1 + Z_X / Z_V) I_X Z_I \\
 &= I_X Z_X + I_X Z_I + I_X Z_X (Z_I / Z_V) \\
 &\approx I_X Z_X + I_X Z_I
 \end{aligned}
 \tag{2-1-30}$$

と表すことができる。ここで、 $Z_I / Z_V \approx 0$ の近似を用いた。ゆえに、電流計の内部インピーダンスがわかっているならば、電圧計の内部インピーダンスを無視することができる。

一方、高インピーダンス測定回路($Z_X \gg Z_I$)では電流計と試料に流れる電流値が同じであり、電流計の内部インピーダンスによって起こる電圧降下が極めて小さい。測定周波数域が 1MHz~1.8GHz の Impedance / Material Analyzer(IMA)に用いられる測定原理であり^[4]、IMA の測定では測定周波数域によって低インピーダンス測定回路と高インピーダンス測定回路を切り替えている。

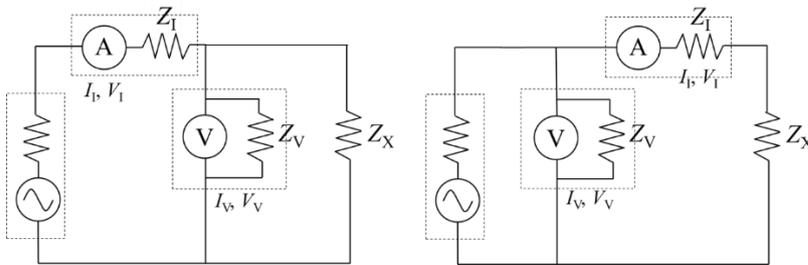


図 2-1-2. RF I-V 法での低インピーダンス・高インピーダンス計測回路の概要. Z_X は未知試料のインピーダンス, 添字 I と V のパラメータは電流計・電圧計による寄生成分を示す. 低インピーダンスな条件 $Z_I \ll Z_V$ の場合は左図, 高インピーダンスな条件 $Z_X \gg Z_I$ では右図の回路が計測時に適用される.

ネットワーク解析法

インピーダンス計測法における最も高周波数域で一般的に用いられる計測手法が、ネットワーク解析法である^[4]。この手法では、伝送線を伝わる DUT の入射信号(R)、DUT からの反射信号(A)、および試料を通過した伝送信号(B)を観測することで、DUT の電氣的性質を知ることができる。ネットワーク解析法における最も基本的な原理と回路図を図 2-1-3 に示す。発振された信号をスプリッタによって 2 つに分け、一方は入射信号として観測し、もう一方は DUT を介して反射および伝送信号として観測する。反射および伝送信号には入射信号からの位相差が生じるため、入射信号 R に対する反射信号 A および伝送信号 B の比を求めることで本研究に使用している複素誘電率として表現することができる。高周波回路網の透過波、反射波は S パラメータによって表現される。シングルポートのみの計測 S_{11} は入波射 R の振幅 $\text{Mag}(R)$ と DUT からの反射 A の振幅 $\text{Mag}(A)$

およびその二信号間の位相 θ によって

$$S_{11} = \frac{A}{B} = \frac{\text{Mag}(A)}{\text{Mag}(B)}(\theta_B - \theta_a) \quad (2-1-31)$$

と記述できる。したがって試料の未知インピーダンス Z_x は S_{11} と既知試料の特性インピーダンス Z_0 より求まる

$$Z_x = \frac{S_{11} - Z_0}{S_{11} + Z_0} \quad (2-1-32)$$

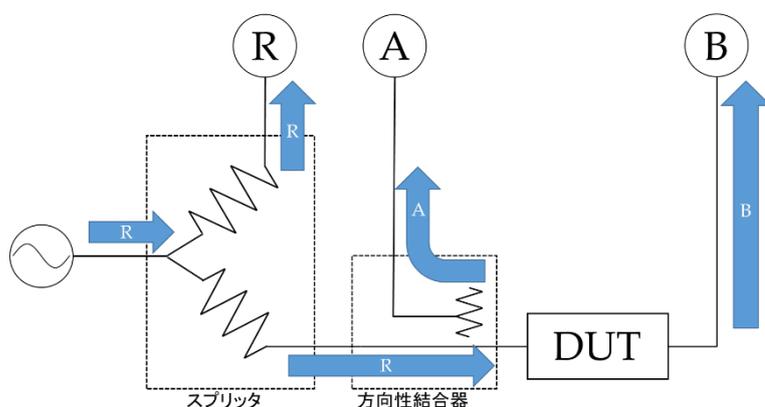


図 2-1-3. ネットワーク解析の概要図, R, A, B はネットワーク・アナライザ内部のベクトル検波器へ送信されるポートを意味する. 入射波 R はスプリッタで分波後, 方向性結合器を一度通過し DUT へ到達する. 到達した信号は透過波 B と方向性結合器を介した反射波 A として検出される.

2.1.2 誘電分光法で使用される校正

電気測定において完全に無抵抗, 無反射なケーブル・コネクタを使用することが理想であるが, 実際には素子の内部抵抗, ケーブルの浮遊・残留容量, コネクタの反射など様々な要因によって反射や損失が生じる。これらの要因を考慮して, 測定を行う度に測定系の不要なインピーダンスを決定し除去する工程を校正という。

校正では, 図 2-1-4 のように未知試料を充填したセル Z_x と並列に接続する Z_1 , Z_x と直列に接続する Z_2 , およびこれらの並列回路と直列に接続する Z_3 という 3 つのインピーダンスを仮定する。3 つの未知変数を仮定するため, 校正では $Z = \infty \Omega$ の OPEN, $Z = 0 \Omega$ の SHORT, および $Z = 50 \Omega$ の LOAD という 3 つの回路を Z_x と置き換えて校正を行う。未知試料のインピーダンスを Z_x とすると, 回路全体

のインピーダンスは

$$Z = \frac{Z_X + Z_2}{Z_X + Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \quad (2-1-33)$$

となる。 Z_X に OPEN の校正用端子を接続すると、 $Z_X = \infty$ より

$$\begin{aligned} Z_{\text{OPEN}} &= \frac{Z_X + Z_2}{Z_X + Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \\ &= \frac{1 + Z_2/Z_X}{1 + Z_1/Z_X + Z_2/Z_X} Z_1 + Z_3 \end{aligned} \quad (2-1-34)$$

$$= Z_1 + Z_3 \quad (2-1-36)$$

となる。Short、Load の校正用端子を接続すると、それぞれ $Z_X = 0$ 、 $Z_X = 50\Omega$ となるため

$$\begin{aligned} Z_{\text{SHORT}} &= \frac{Z_X + Z_2}{Z_X + Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \\ &= \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \end{aligned} \quad (2-1-37)$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{LOAD}} &= \frac{Z_X + Z_2}{Z_X + Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \\ &= \frac{50 + Z_2}{50 + Z_1 + Z_2} Z_1 + Z_3 \end{aligned} \quad (2-1-38)$$

となる。これらの方程式より、 $Z_1 \sim Z_3$ を求めることで式(2-1-33)より Z から Z_X を得ることができる。また、 50Ω の校正用端子がない場合でも、誘電率が既知の DUT を 50Ω の校正キットの代わりに使用することによって校正を行うこともできる。

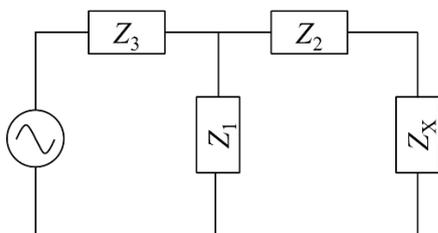


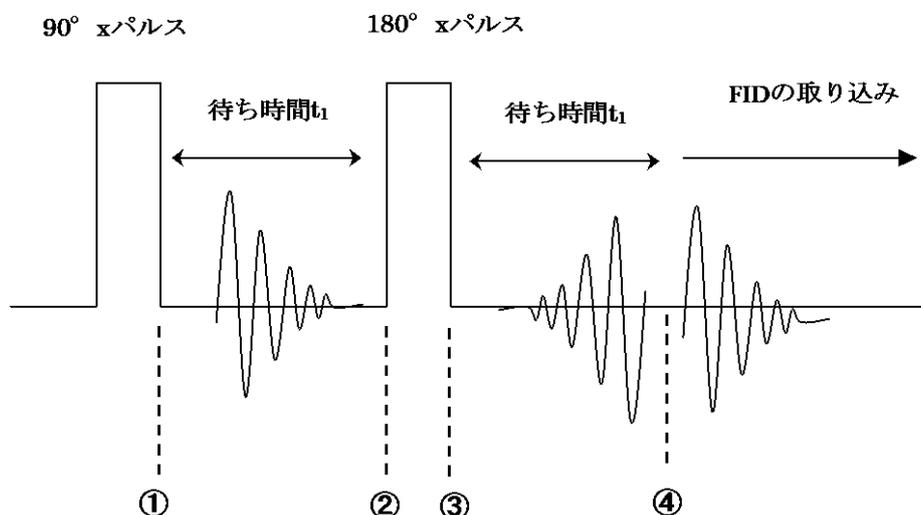
図 2-1-4. 誘電計測 DUT の校正回路モデル図

2.2 パルス NMR 法

2.2.1 スピンエコー法

スピンエコー法^[5]は磁場の不均一性を取り除く手法であり、横緩和(T_2 緩和またはスピン-スピン緩和)時間を測定する際に利用される。 T_2 測定の際には磁場の不均一性が大きく影響するので、サンプルまわりの外部磁場調整は非常に重要である。

磁場の不均一性は調整用のシムコイルによって極力除かれているが、それでも磁場は均一ではない。スピンエコー法では磁場の不均一性の影響を極力抑えるために図 2-2-1 のパルス系列が組まれている。NMR スペクトルを得るためには図 2-2-1 中④の自由誘導減衰 (FID:Free Induction Decay) 磁場を検出用コイルにより誘導電流として取得し、得られた FID 信号をフーリエ変換したものが NMR スペクトルである。図 2-2-2 は磁化ベクトルの動きを磁気モーメントの歳差運動の回転座標系から表したものである。ゼーマン分裂の平衡状態にある磁化ベクトルは 90° パルスを与えることで静磁場方向の Z 軸上から XY 平面に倒される。ここで、磁場が均一な空間と仮定すると、磁化ベクトルは図 2-2-1 中の時間 t_1 の間は 1 本のままのはずであるが、実際には磁場が不均一であるために、図 2-2-2 の②のように時間 t_1 が経過するまで間で遅い核スピンの早い核スピンへと磁気モーメントの位相がばらばらになっていく。ここで 180° パルスを照射すると、これらの核スピンは X 軸を軸対称として 180° 折り返し、図 2-2-2 の③の状態となる。



FID : 自由誘導減衰。パルス波を照射したときの核スピンの応答信号のこと。
これをフーリエ変換したものが NMR スペクトルである。

図 2-2-1. スピンエコー法のパルス系列図,
横軸は時間経過, 縦軸は信号強度を明示している。

このとき 180° パルス照射前の遅い核スピンの早い核スピンの位相のずれの大きさはそのまま保たれる。そのため、核スピンの位相ずれののに要した時間 t_1 後には、再び元の一本の磁化ベクトルに収束する。この時点で磁化ベクトルの Y 軸方向成分のシグナルは負の方向に最大になるので、 180° パルス後の位相が最もずれた状態の磁化ベクトルは図 2-2-2 中の④への変化は磁化ベクトル及び誘導電流が増大するシグナルとして観測される。その後、④からはコイルによる不均一磁場による位相のずれはキャンセルされ測定物質の特徴による磁場の不均一さを反映した FID としての減衰がはじまる。実際に用いられる際には図 2-2-1 のパルス系列の t_1 を変化させ何回か繰り返して横緩和の早さを算出する。

2.2.3 パルス磁場勾配法

バルクな液体分子プロトンの自己拡散を計測する場合、印加時間に依存した磁場勾配を用いる方法が開発された^[6]。この測定パルス系列ではスピンエコーのパルス系列に、磁場勾配 G を時刻 t_1 とその後もう一度時刻 t_1+T でかけるという点が加えられる。この手法では仮定として次の条件を満たす必要がある。(1)静磁場 B_0 の不均一性に由来するもとの定常的な磁場勾配 G_0 はパルス状の磁場勾配に比べて充分小さいものとする。(2)磁場勾配の持続時間 δ はパルス間隔に比べて充分小さいとする。通常のスピンエコー法ではパルス間隔を長くして NMR スペクトルの減衰を観測するが、パルス磁場勾配を加えた拡散計測のパル

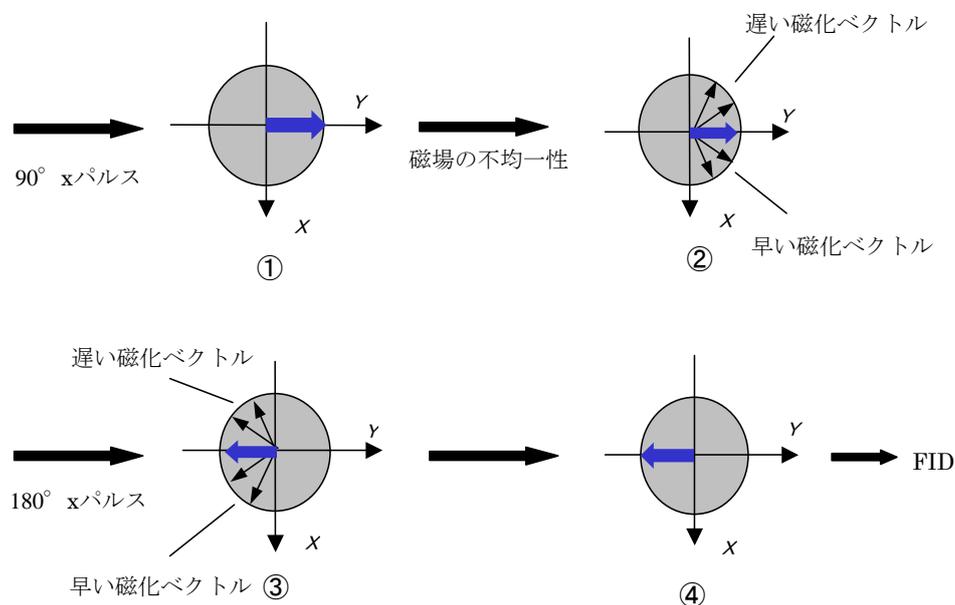


図 2-2-2. 回転座標系における磁化ベクトルの変化

ス系列では 90° と 180° パルスの照射時刻は一定にする。この系列では傾斜磁場の印加時間 δ を長くする、または傾斜磁場強度 G を大きくすることで NMR スペクトルの減衰を観測する。自己拡散係数 D はエコー信号の強度 A に対して

$$A = A_0 \exp \left[-\gamma^2 \delta^2 G^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \right] \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{A_{2\tau_1}}{A_0} \right] = -\gamma^2 \delta^2 G^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \quad (2-2-2)$$

で与えられる。ここで $A(t)$ は時刻 t におけるエコーの強度、 G はある時間だけかけられるパルス状の磁場勾配強度、 δ は磁場勾配パルスの印加時間、 γ は観測している核の磁気回転比、 Δ は傾斜磁場を印加する時間間隔、 τ_1 はシーケンス上の 90° - 180° パルス間の待機時間、そして $2\tau_1$ が FID 検出時刻である。

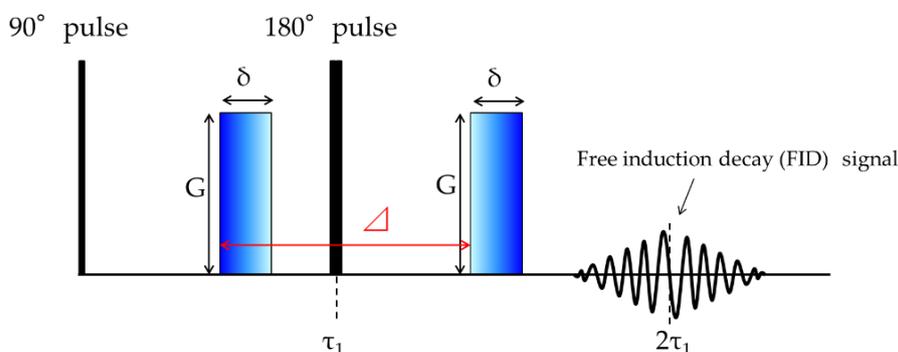


図 2-2-3. パルス磁場勾配法のパルスシーケンス

90° パルスのあと、最初の磁場勾配パルスがかけられるが、ゼーマン分裂によって生じている磁化ベクトルの位相はほとんど乱れていない。磁場勾配がかけられると当然磁化ベクトルの位相は磁場勾配の印加が続く限り乱れていく。傾斜磁場を加えないとそれ以上の位相の乱れは再び小さくなる。もし水分子等に含まれるのプロトン核が拡散しないとすれば、位相の乱れを反転させる 180° パルスと 2 回目の傾斜磁場パルスの両方が与えられる結果、磁化ベクトルは全くその強度を変えないで再共鳴するはずである。しかし、実際には拡散が存在しているため、もとの信号強度 $A(0)$ に比べ再共鳴の磁化ベクトルの強度は減衰する。この方法では Δ の間に起こった拡散のみが重要であって傾斜磁場印加の時刻が 90° と 180° パルス間にあり、2 回目の傾斜磁場印加の時刻が 180° パルスと FID 検出時刻の間にある限りどの時刻に傾斜磁場を印加するかは重要ではない。この方法の利点は、 D が広い範囲の値にわたって測定できることと、拡散を観測し続けている時間、すなわち拡散時間のより明確な定義が与えられることが挙げられる。また、近年の高分解能 NMR では傾斜磁場強度 G を幅広く設定できるようになっているため、短時間で緩和してしまう物質でも G を変数として使うことで高分子由来スペクトルの拡散の計測も可能となっている。

参考文献

1. Cole, R.H. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. I. Dielectric response by real time analysis. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1459–1469.
2. Cole, R.H. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. II. Complex permittivity. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1469–1474.
3. Cole, R.H.; Mashimo, S.; Winsor, P., IV. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. 3. Precision difference methods. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 786–793.
4. Keysight. " Impedance Measurement Handbook - 6th Edition" Retrieved Apr. 7, 2020, from [<https://www.keysight.com/jp/ja/assets/7018-06840/application-notes/5950-3000.pdf?success=true>]
5. Hahn, E.L. Spin echoes. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580, doi:10.1103/PhysRev.80.580.
6. Stejskal, E.O.; Tanner, J.E. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.

第 3 章 高分子ゲルの体積相転移と溶媒の動的構造に関する研究

本章は 2018 年に *Gels* より発行された文献「Dynamic Behaviors of Solvent Molecules Restricted in Poly (Acryl Amide) Gels Analyzed by Dielectric and Diffusion NMR Spectroscopy.」の内容に準ずる。

3.1 背景と目的

高分子ゲルは、高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成し溶媒を吸収・膨潤したものである。高分子ゲルは、固体と液体の中間的な性質を併せ持つユニークな物質であり、架橋方法の違いにより物理ゲル、化学ゲルと分けて呼ばれることがある。高分子ゲルを構成する溶媒との架橋高分子ネットワークは、その特徴的な挙動のために、医療、環境、食品科学、産業などのさまざまな分野で広く用いられている。高分子ゲルの最も典型的で特徴的な挙動の 1 つは、体積相転移であり、Tanaka は高分子ゲルの体積相転移に関して基礎物理学を初めて示したため、応用科学での利用が拡大した^[1]。ポリ(アクリルアミド)(PAAM)ゲルは、温度、電界、溶媒の組成、イオン濃度、pH などの環境の変化に応じて敏感に膨張および収縮する^[1-6]。しかし、特に溶媒分子と高分子鎖の間の分子相互作用の観点から、体積相転移に関連する高分子ゲルの物理的特性にはまだいくつかのあいまいさが残されている。

先行研究では、ゲル中の溶媒分子のプロトン信号に対して核磁気共鳴によるパルス磁場勾配(PFG:Pulse Field Gradient)スピンエコー法^[7,8]を使用して得た拡散係数が、高分子ゲル網目に制限された拡散挙動を示したことを報告している^[9-11]。ネットワークの網目サイズは、さまざまなサイズのさまざまなプローブ分子を利用することで評価できる。この方法は、合成高分子だけでなく天然高分子でのゲルの評価にも効果的なツールとなった^[12,13]。ただし、この方法では、一般的に高分解能の NMR 装置では減衰振動のために水プロトンを利用するには計測セットアップに工夫が必要となり、水分子以外にもいくつかのプローブ分子が必要となる。よってプローブ分子を添加せずに体積相転移を評価する報告はほとんどない。

本研究では加えてマイクロ波誘電分光法の Time Domain Reflectometry(TDR)法^[16-18]を使用して、ゲルの高分子ネットワークで制限された溶媒分子の動的挙動を調査した^[14,15]。TDR 法ではバルク状態や高分子ゲルによる束縛を受けた場合の緩和プロセスをカバーできる数十 GHz から 100MHz までの周波数帯を計測できる。さらに、浸透電場による誘電測定用の開放端同軸電極を用いると非破壊・非侵襲でゲルおよび固体材料の表面に接触させることができ、TDR 測定で簡便に使用できる^[14]。したがって、体積相転移に関する誘電研究の場合、TDR 法は混合溶媒の協動的なダイナミクスを非侵襲・非破壊で計測する最も有効な手法と

なる。

また近年では、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNiPAM)を骨格とするマイクロゲルの温度感受性相転移の誘電特性が報告され^[19-21]、同心同軸セルの電極も利用されている。PNiPAMゲルは、マイクロカプセルや薬物送達システムなどの医療用途に適用されると予想される典型的な高分子ゲルでもあり、110 MHz未達の周波数で観察される緩和プロセスは、高分子鎖のダイナミクスのため重要であるが、溶媒の分子ダイナミクスはより高周波領域に観測されるため緩和スペクトルの周波数領域が被る等の影響をうけない。

本研究では、PAAmゲルの体積変化を利用して溶媒分子運動や水構造を解明するために、アセトン、1,4-ジオキサン、およびジメチルスルホキシド(DMSO)をさまざまな組成の水溶液として調べた。PFG-NMR および TDR 測定を行って、ゲル内部の溶媒分子の動的挙動とバルク液体混合物の動的挙動を比較したが、TDR電極とゲルの接触、水の高周波測定、高分解能NMRでの水のプロトンの減衰振動に伴うゲル研究用のNMR測定技術など、さまざまな困難が伴い、様々な工夫を必要とした。しかし相補的測定手法の併用による利点はそれに比べ余りある。例えばNMRの場合は1ms、TDR測定の場合は10psの観測時間スケールを使用した補完分析により、緩和時間分布などの変動をより詳細に分析できる。3種の有機溶媒は、ゲルの体積変化させる特性が異なるため使用した。1,4-ジオキサンは非極性液体であり、アセトンとDMSOの化学構造は似ている。混合溶媒の各成分は、それぞれ異なる親和性で高分子鎖と相互作用し、ダイナミクスの違いは、これらの溶媒分子の制限された挙動を反映しており、溶媒分子と高分子鎖間の分子間相互作用のより詳細な分析につながった。

3.2 実験

試料

本研究で使用した高分子ゲルは田中豊一氏らが体積相転移を発見したポリアクリルアミド(PAAm)を使用した。PAAmゲルは田中氏らの体積相転移の発見により、研究が盛んに行われた高分子ゲルのひとつである。なおPAAmのくり返し単位の化学構造は図3-1.のようになっており、ゲルではこの高分子鎖を最小単位とした網目構造が形成される。

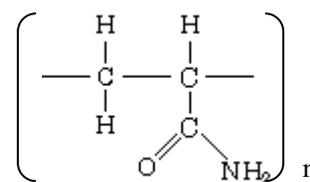


図 3-1.PAAm の化学構造式

高分子ゲルの調製方法

本研究ではポリアクリルアミドゲル(PAAm)ゲルを用いた。ゲルの重合に用いた試薬は、単量体のアクリルアミド(5g, 0.35mol)、2量体のビス・アクリルアミド(0.133g, 0.000115mol)、架橋開始剤に過硫酸アンモニウム(40mg)とテトラメチルエチレンジアミン(TEMED)(240μl)を用いた。初めに、アクリルアミド、ビス・アクリルアミド、過硫酸アンモニウムをメスシリンダーに入れ、純水(milli-Q system: Merck Millipore Japan Co., Ltd.)を加え全体が100mlに

なるように調製する。攪拌子を使用して十分溶解させた後に TEMED を加えた。TEMED を加えるとすぐに重合が開始されるので 1 分半程度溶解させた後、内径 6.8mm のガラス管を敷き詰めたビーカーの中にすばやく注ぐ。1~2 時間程度で完全に重合しゲル化する。この組成で調製したゲルの高分子濃度は約 5.1wt%となる。ゲルをガラス管から取り出す際は、棒で押し出すようにするとゲルが壊れてしまう場合があるので、ガラス管とゲルの間にパスツール管を挿入しパスツール管から水を注ぐと、ゲルとガラス管の間の滑りが良くなり簡単に取り出すことができる。ガラス管から取り出した円柱状のゲルは高さ 1cm になるよう切り出した。切り出す道具は顕微鏡観察用カバーガラスを用いた。カバーガラスでゲルを切断すると非常にきれいな断面を得ることができるので、水を大量に含んだやわらかいゲルを切断する場合に重宝する。切断したあとにゲルの初期体積 V_0 を測定した。初期体積を測定した後、未反応の単量体や開始剤を取り除くためにゲルの洗浄を行った。50ml のスクリー管に 1 個のゲルを入れ 1 日 2 回純水を入れ替える作業を 4 日間おこなった。

有機溶媒がアセトンと 1,4-ジオキサンの場合組成比 70wt%まで、DMSO の場合、10wt% ごとに 100wt%まで変化させたゲルを用意した。このとき急激に高濃度の組成比にゲルを浸してしまうとゲルの網目構造が破壊され変形するため、10wt%の混合溶媒に 1~2 週間浸した後 10wt%ごとに 100wt%まで組成比を大きくした。この方法をとることでゲルは急激な変化を受けることなく平衡状態に達する。目的の組成比で充分平衡状態に達したことを確認し、再びゲルの体積 V を計測した。

高分子ゲルの体積測定

ゲルの体積測定にはノギスを用い、シャーレにゲルを溶媒と共に移すことで極力ゲルが乾燥して体積が変化しないよう注意した。測定には円柱状のゲルの高さ、直径を 5 回ずつ測定し、その高さと直径の各平均値から体積を算出した。

TDR 測定

測定装置はデジタイジングオシロスコープ (HP54120B, Hewlett-Packard) と 4 チャンネルテストセット (HP54124A, Hewlett-Packard) を用いた TDR システムを使用した。測定条件は 50,100,200,500,1000ps/div の 5 つのタイムレンジを使用し、積算数 512 回を使用した。また既知の標準試料にはアセトン、1,4-ジオキサン、DMSO と空気と純水を使用した。

電極には直径 2.2mm、50 Ω 特性のセミリジッドケーブルを加工し開放終端のものを使用した。電極の接触の仕方は図 3-2. のように行った。測定は 50ml 管に PAAm ゲルもアセトン-水混合溶媒も入った状態で行

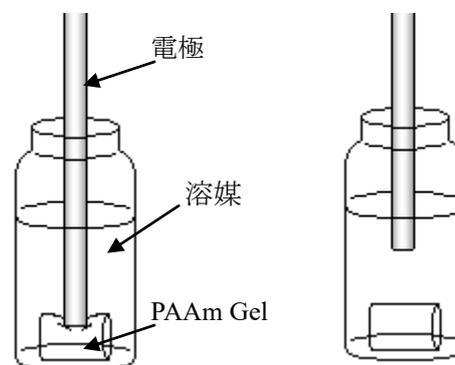


図 3-2.電極の接触の仕方

う。これは、ゲルの測定も溶媒の測定もできるだけ同じ条件で測定するためであり、また、ゲルが乾かないようにするためでもある。このためゲルを測る場合には、電極とゲルの間に溶媒が入ってしまわないよう、押さえつけるように密着させる。そのとき、強く押さえつけてゲルを壊さないよう注意が必要である。溶媒を測る場合には電極の電場浸透深さを考慮して、ゲルから十分離して計測する。どちらの場合も電極に気泡がつかないように注意して測定した。

NMR 測定

水分子と有機溶媒分子の拡散係数を求めるために NMR(JEOL EX-90)によるパルス磁場勾配法を用いた。拡散係数 $D[10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}]$ の測定を行う際に用いた試料管は NMR 用ではなく、電動ピペッター用のガラス管(DIAMOND 社 200 μl)を使用した。これは安価で使い捨てが出来ることと中空になっているためゲルを入れやすい利点がある。計測にはパルス磁場勾配スピンエコー法(PFG-SE)を使用した。磁場勾配のパルス幅を 0.1~1.5ms、磁場勾配の大きさを 138.2gauss/cm、測定温度 $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ にてゲルとゲルを浸している溶媒の拡散係数をそれぞれ測定した。また、水の拡散係数が文献値^[41]: $2.3\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ になるように磁場勾配の大きさを校正した。NMR スペクトルの減衰を DMSO,60wt%水溶液の例で図 4-3.に示す。

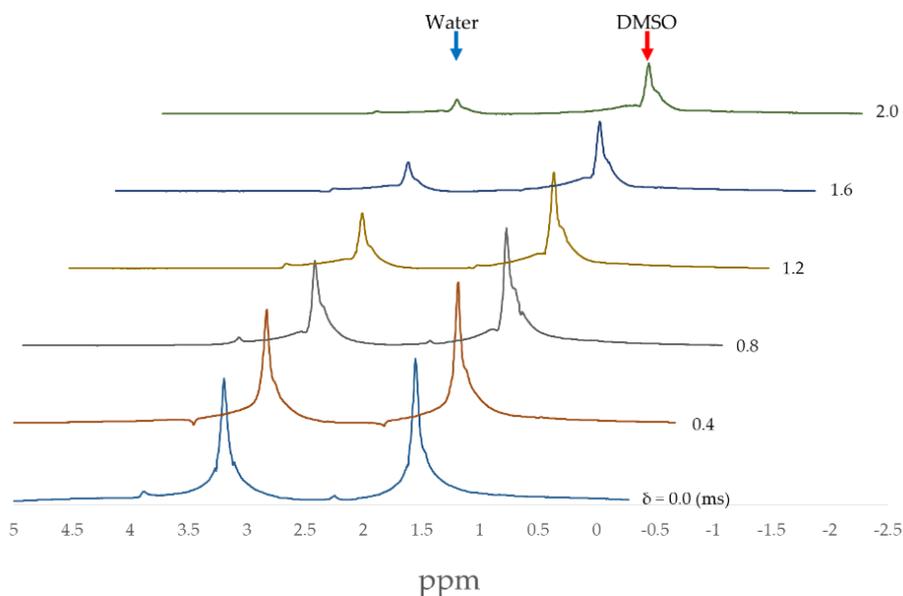


図 3-3. ^1H NMR での DMSO60wt%水溶液浸漬ゲルの PFG-SE 法減衰信号, δ は傾斜磁場印加時間。

3.3 結果及び考察

体積変化

図 3-4 は、それぞれアセトン、1,4-ジオキサン、および DMSO の水溶液に浸漬した PAAm

ゲルの膨潤率 V/V_0 のモル分率依存性を示す。ここで、 V は溶媒混合物の特定の組成でのゲルの平衡体積から決定され、 V_0 はゲル調製・切り出し直後に計測した初期体積である。ゲルはいくつかの濃度で段階的に収縮し、目標濃度で平衡体積に達する。ゲルを純水に浸すと、ゲルが膨張して平衡体積に達し、水中での膨潤率は初期体積よりも大きくなった。

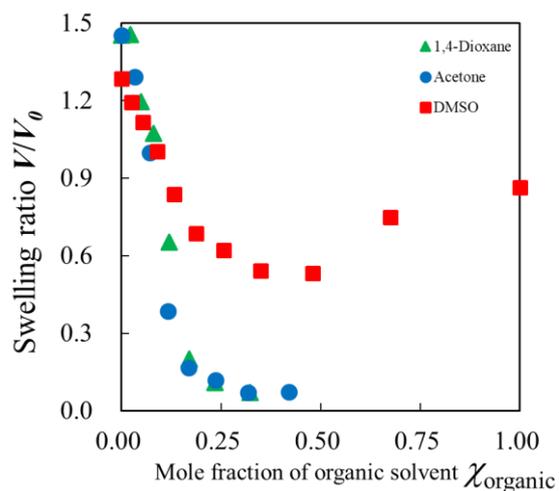


図 3-4. 水/有機溶媒混合溶液における PAAm ゲルの体積変化

表 3-1 水/有機溶媒による PAAm ゲルの体積変化

DMSO		Acetone		Dioxane	
χ_1	V/V_0	χ_2	V/V_0	χ_3	V/V_0
0	1.34	0	1.45	0	1.45
0.025	1.20	0.027	1.22	0.023	1.38
0.055	1.27	0.058	0.984	0.050	1.30
0.090	0.952	0.095	0.670	0.083	1.18
0.133	0.654	0.140	0.201	0.124	0.940
0.187	0.561	0.197	0.214	0.175	0.280
0.257	0.521	0.269	0.125	0.241	0.132
0.350	0.556	0.364	0.122	0.331	0.119
0.480	0.557				
0.675	0.735				
1	0.939				

アセトン水溶液の結果は、田中らによって報告されたように、 $0.1 < \chi_{\text{organic}} < 0.2$ のモル分率領域にて急激な変化を示す^[1]。同様の結果は、1,4-ジオキサン水溶液に浸漬したゲルでも得られた。一方、DMSO 水溶液を使用した PAAm ゲルでは、DMSO 濃厚領域で同様の体積変化が見られたが、収縮だけでなく膨潤する挙動も見られた。

誘電緩和

図 3-5 および 3-6 は、PAAm ゲルを含む DMSO 水溶液の TDR 測定によって得られた誘電緩和曲線を示す。NMR 計測の拡散係数が 2 種類の値を示す場合でも、極性分子の混合物は 1 つの緩和プロセスとして観測される。これは、水素結合液体の HBN による誘電特性の平均化効果によるものであり、ゲル内の分子ダイナミクスの制限は、ピーク周波数の低い周波数シフトと緩和強度の低下として現れる。ゲルの内外の溶媒の緩和曲線の差は、膨潤率が小さくなる低含水領域で大きくなった。次に、PAAm ゲルを含むアセトン水溶液の誘電緩和曲線を示す。図 3-7 と 3-8 を比較すると、アセトン水溶液で示されるゲルの内外の溶媒分子運動の大きな差は、膨潤率の大きな減少から簡単に説明できる。高分子ネットワーク内の溶媒の分子運動の制限を示す要因は、ピーク周波数の低周波シフトと、ゲルの収縮に伴う高分子濃度の増加に伴う緩和プロセスの減少によって特徴付けられる。緩和パラメータは、誘電緩和データへのカーブフィッティング解析から次の式で得られた。

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (j\omega\tau)^{\beta}]^{\alpha}} - j \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0\omega} \quad (3-1)$$

カーブフィッティングに使用した緩和関数は、1,4-ジオキサンおよびアセトン水溶液の場合は Cole-Cole 式($\alpha=1$)^[26]、バルクな DMSO 水溶液の場合は Cole-Davidson 式($\beta=1$)^[27-29]、およびゲル内の DMSO 水溶液では Havriliak-Negami 式($0 < \alpha, \beta \leq 1$)を使用した^[30]。

図 3-9,10 に、緩和時間と緩和強度の組成依存性を示す。さらに図 3-11 は、式(3-1)で定義される緩和時間分布パラメータ α と β の組成依存性を示した。緩和時間の増加は緩和ピークの低周波数シフトに対応する。溶媒分子の密度が低下するため、ゲル内の溶媒の緩和強度は小さくなった。DMSO 水溶液での緩和強度は、ゲルが DMSO 濃厚環境でも十分に収縮しなかったため、大きな値を維持した。アセトンと 1,4-ジオキサン-水混合物の結果は、膨潤率の減少に従い同様の依存性を示しているが、1,4-ジオキサンは非極性有機溶媒であり、1,4-ジオキサン-水混合物の規格化緩和強度の値がアセトン-水溶液の値よりも大きいのはそのためである。バルク溶媒によって規格化されたゲル内の溶媒混合物の緩和時間を図 3-12 にプロットした。有機溶媒モル分率 χ_{organic} が $0.1 < \chi_{\text{organic}} < 0.2$ では膨潤率が急激に変化した。水和性液体は、明らかに、水の特徴的なモル分率である 83%の付近で不連続な挙動を示すが、Buchner らは、対応する特徴的な液体構造は存在しないと報告している^[31]。 $0.2 < \chi_{\text{organic}} < 0.5$ のモル分率領域では、各溶媒混合物の規格化緩和時間はゲルの収縮とともに単純に増加する。規格化された緩和パラメータはゲルの膨潤率をよく反映している。

図 3-12 での規格化緩和時間は、膨潤率低下に伴うによる高分子ネットワークからの強い制限も反映している。高分子のチェーンモーションが溶媒分子の GHz 帯でのダイナミクス

よりも数百倍遅いことを考慮すると、溶媒分子の組成比に依存する遅くなったダイナミクスは、高移動度の溶媒運動よりも低移動度な高分子ネットワークのチェーンモーションによって影響を受けると考えられる。図 3-13 は、各溶媒混合物の規格化緩和強度の高分子濃度依存性を示している。ここで用いているゲルの高分子濃度とはゲル調製時の高分子濃度にゲルの膨潤率 V/V_0 の積から算出した。さらに比較のために、PAAm とポリアクリル酸(PAA) 水溶液の規格化緩和強度も示した。アセトン水溶液の規格化緩和強度の高分子濃度依存性は、0.6 未満の高分子濃度領域の PAA および PAAm 水溶液の場合と同じ挙動の値を示したが、組成比 0.6 を超える領域では異なる挙動を示した。この結果は、激しく収縮したゲルに別の現象が存在することを示唆している。

双極子緩和プロセスの緩和時間は、回転拡散による分子運動の特性時間であるが、それは単なる平均値を意味するので、より正確な分析と詳細な議論のために緩和時間分布も併せて必要である。図 3-11 では、式(3-1)で定義される緩和時間分布パラメータ α と β の組成依存性を示しており、 β 値は図 3-14 の高分子濃度に対してもプロットした。パラメータ α および β は、緩和曲線の非対称および対称の広がりに関連している^[31]。パラメータ α と β の物理的な意味は、それぞれ高分子の長さや密度のフラクタルゆらぎに関連する分子相互作用を反映する^[32]。また、Havriliak-Negami 式で記述される緩和プロセスの場合でも、パラメータ α と β をそれぞれ処理できる。図 3-14 は、0.1 未満の濃度で示される特徴的な挙動を除き、すべての有機溶媒混合物にて 0.1 から 0.6 の間の濃度領域で収縮したゲルの制限が増加し分布が広がる傾向を示す。0.6 を超える高濃度領域では、明確な濃度依存性は示されていない。この結果は、ゲル内部の溶媒混合物の組成がゲル外部のそれとは異なる可能性があることを示唆している。PAAm 鎖は親水性であるため、ゲル内の有機溶媒濃度は、ゲル外に存在する溶媒混合物の濃度よりも低いと考えられる。

表 3-2.DMSO/水混合溶媒のゲル内部溶媒とバルクな溶媒における誘電緩和パラメータ

DMSO Concentration / wt%	χ	Gel				Solution		
		τ_G	$\Delta\epsilon_G$	α	β	τ_s	$\Delta\epsilon_s$	α
0	0	8.32	71.6	1	0.97	7.76	78.7	1
10	0.02497	10.8	73.9	1	0.95	12.9	76.1	0.84
20	0.0545	14.1	73.9	0.98	0.92	17.8	73.1	0.84
30	0.08993	20.4	71.5	0.99	0.92	27.2	73.3	0.77
40	0.1332	27.9	70.3	0.98	0.92	35.1	75.5	0.77
50	0.1873	43.7	66.3	0.92	0.96	47.3	73.9	0.77
60	0.2570	51.9	61.7	0.92	0.96	55.0	68.3	0.88
70	0.3498	64.6	59.5	0.96	0.95	61.7	66.5	0.88
80	0.4798	60.3	54.3	0.97	0.93	56.9	60.7	0.87
90	0.6748	39.4	48.3	1	0.91	40.3	52.5	0.86
100	1	20.2	39.9	0.98	0.93	20.2	41.9	0.90

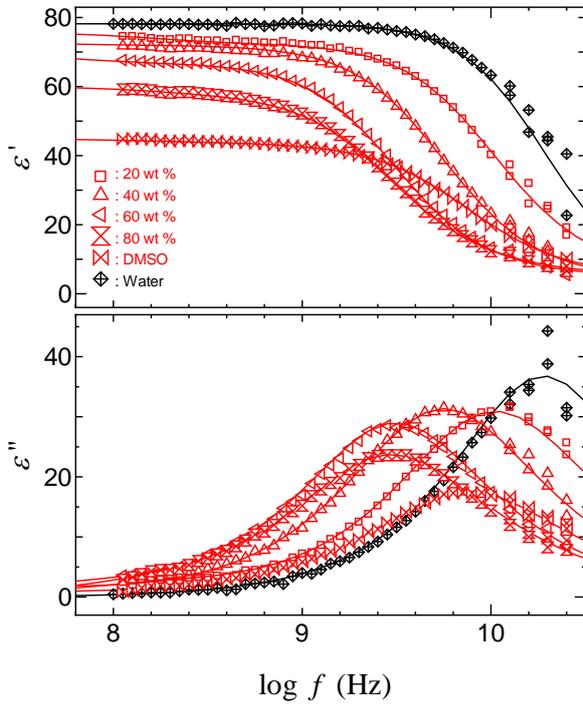


図 3-5. PAAm ゲルを浸しているバルクな状態の水/DMSO 混合溶媒の緩和曲線. 凡例は DMSO 濃度を表示.

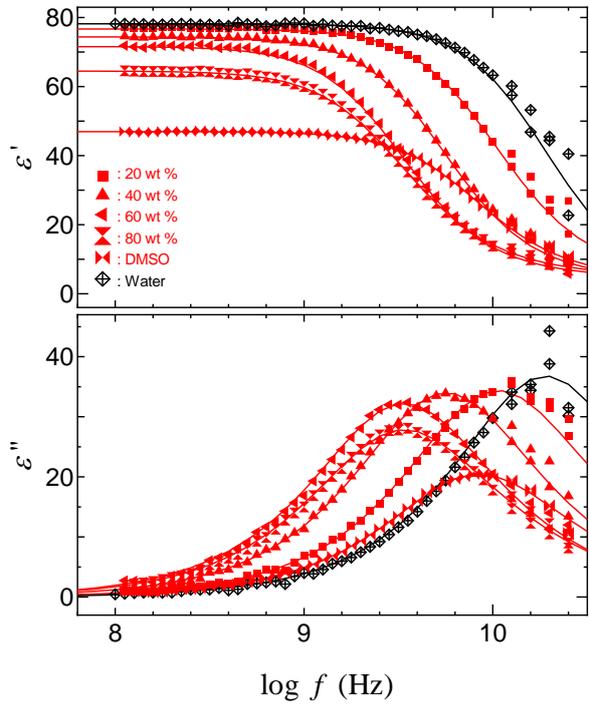


図 3-6. PAAm ゲル内の水/DMSO 混合溶媒の緩和曲線. 凡例は DMSO 濃度を表示.

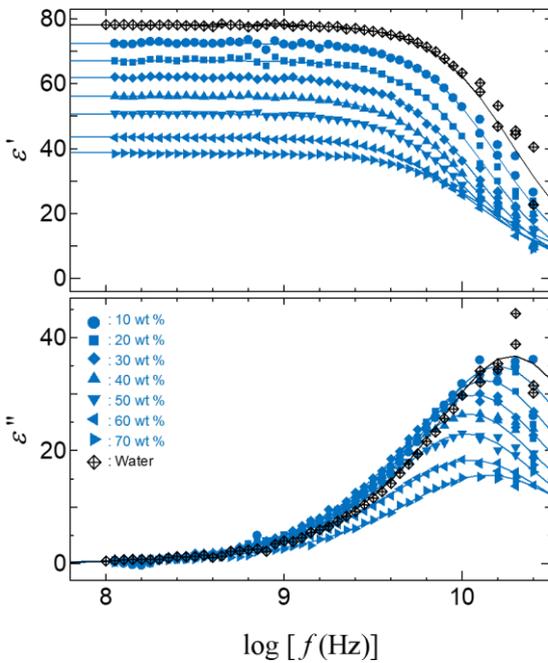


図 3-7. PAAm ゲルを浸しているバルクな状態の水/アセトン混合溶媒の緩和曲線. 凡例はアセトン濃度を表示.

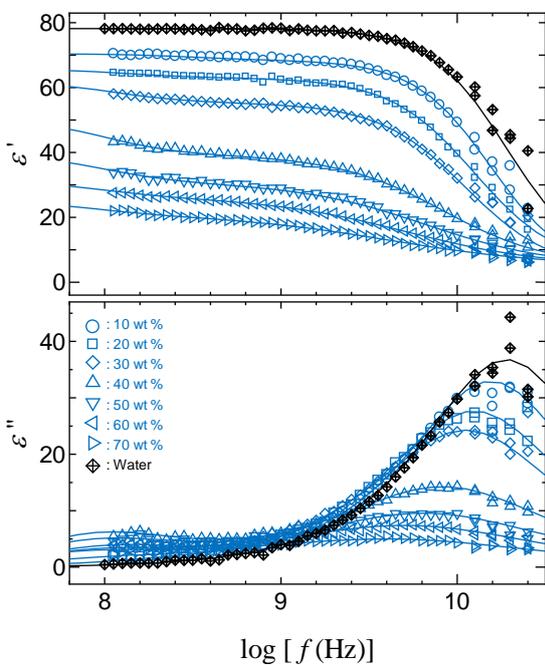


図 3-8. PAAm ゲル内の水/アセトン混合溶媒の緩和曲線. 凡例はアセトン濃度を表示.

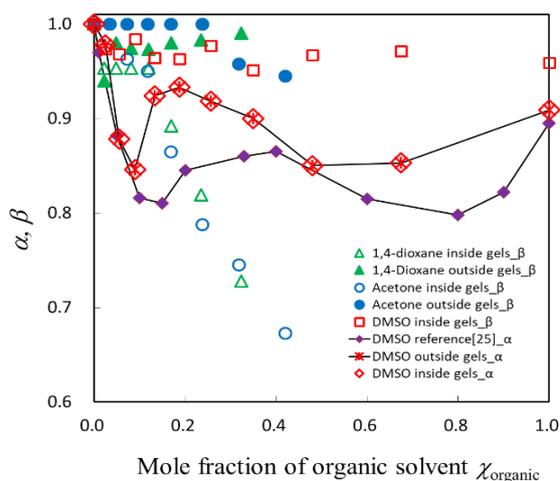


図 3-11. 各有機溶媒の濃度変化における PAAm ゲル内外の緩和時間分布 $\beta \cdot \alpha$

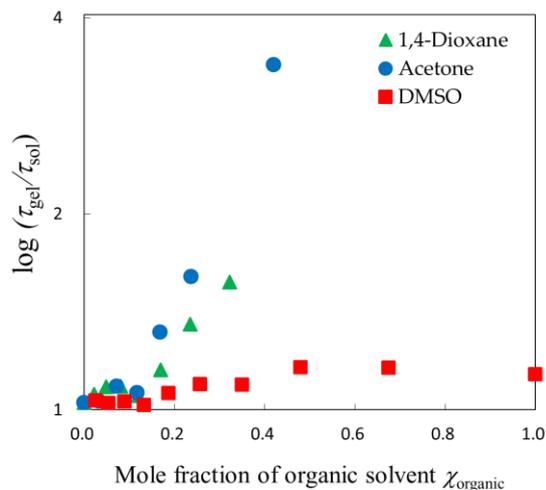


図 3-12.規格化緩和時間の 有機溶媒濃度変化

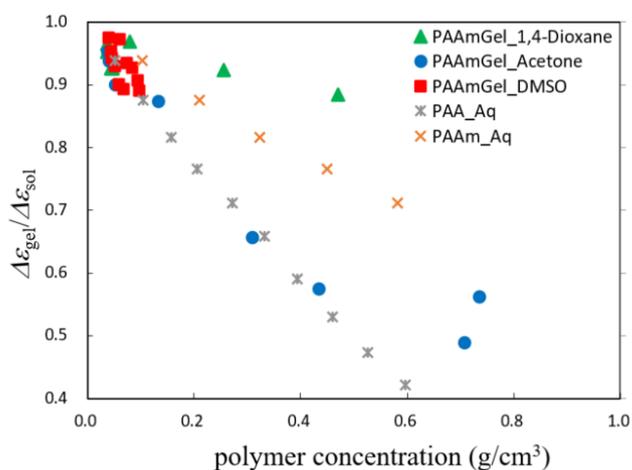


図 3-13.規格化緩和強度の高分子濃度変化

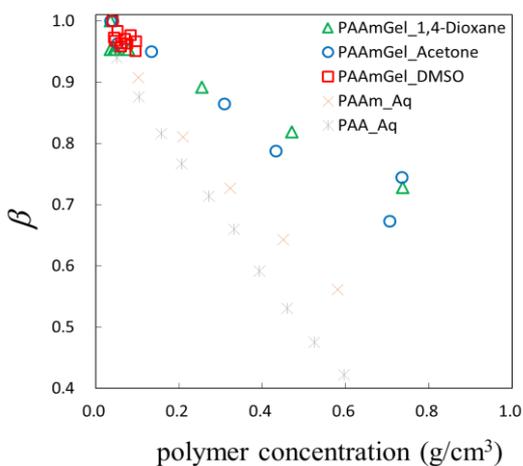


図 3-14.緩和時間分布の高分子濃度変化

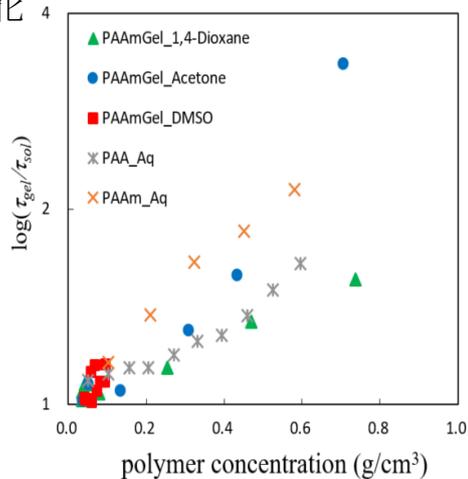


図 3-15.規格化緩和時間の 高分子濃度変化

核磁気共鳴

高分子濃度に対して規格化された緩和時間の対数 τ_{gel}/τ_{sol} 、および規格化された拡散係数 D_{gel}/D_{sol} を図 3-15、図 3-16 にプロットした。緩和時間と拡散係数の高分子濃度依存性はそれぞれ、高濃度になるほど制限され運動性が低下する傾向を示しており、 0.1 g/cm^3 未満の低高分子濃度領域を除き、高分子ネットワークの収縮による制限を反映している。PFG-NMR 法をゲル材料に適用するには、プローブ分子が必要であったが^[9,11,13]、水素結合ネットワークを含むゲル溶媒の液体構造は、プローブ分子単体より大きなスケールの分子拡散を反映することが報告されている^[22,23]。したがって、水および有機溶媒分子のプロトンを使用して、液体構造に関連する分子の拡散プロセスを調べた。図 3-17 は、3 種類の有機溶媒のモル分率に対して PFG-NMR 法から得られたバルク溶媒とゲル中での水分子の拡散係数を示している。 $\chi_{organic} < 0.2$ の領域では有機溶媒のモル分率が増加すると、すべてのプロットが減少した。ゲルにより制限された溶媒分子の拡散係数は、バルク溶媒の拡散係数よりも小さかった。ただし、DMSO の拡散係数の組成比依存性は、アセトンの場合とは異なった。有機溶媒の水溶液に関する以前の研究では、通常、水のモル分率 0.83 付近で緩和パラメータの組成依存性に変化が見られた^[24,25]。本研究での溶媒混合物の拡散係数に関する結果もまた有機溶媒のモル分率 0.17 付近で組成比依存性の変化を示している。バルク溶媒混合物の拡散係数は、図 3-17 に示すように、 $\chi_{organic} > 0.2$ の領域で急激に減少した。図 3-18 は、有機溶媒分子の拡散係数の組成比依存性を示している。有機溶媒の拡散係数の値が水分子の拡散係数よりも小さい場合は分子のサイズが大きいためにより大きな制限が反映されることを意味する。架橋に使用される二官能性モノマーの比率は、主鎖の一官能性モノマーに対して 81 対 1 であるため、溶媒分子のサイズと比較して、ゲルのメッシュサイズは十分に大きくなる。したがって、溶媒分子が受ける制限はほぼ高分子鎖によるものであり、収縮の影響は高分子濃度の増加を伴う。有機溶媒間で拡散係数の傾向を比較すると、溶媒分子量が大きいものほど拡散係数が低下するため拡散係数の溶媒サイズ依存性を示す結果となっている。ゲル内の高分子鎖ネットワークからの制限を明示させるため、ゲル内の溶媒分子の拡散係数をバルク溶媒混合物で得られたものによって比をとり規格化した。図 3-19 は、アセトン、1,4-ジオキサン、および DMSO 水溶液の溶媒混合物の組成に対する規格化拡散係数 D_{gel}/D_{sol} の対数のプロットを示している。アセトンと 1,4-ジオキサンの規格化された拡散係数はゲルの収縮とともに小さくなったが、DMSO 水溶液のゲルは膨潤率があまり低下せず溶媒の運動を制限できないため、DMSO は同様の挙動を示さなかった。同じ説明は、水分子の規格化した拡散係数の値に対してもいえる。アセトン水溶液と 1,4-ジオキサン水溶液の規格化拡散係数の組成依存性は、膨潤率の挙動とも似ていた。

表3-3.DMSO混合溶媒での PAAmゲル内溶媒における拡散係数のDMSO濃度変化

DMSO Concentration n / wt%	PAAmGel		
	χ	D_{OH}	D_{CH3}
0	0	2.12	
10	0.025	1.90	1.66
20	0.055	1.81	1.37
30	0.090	1.63	1.28
40	0.133	1.50	1.12
50	0.187	1.53	1.20
60	0.257	1.44	1.17
70	0.350	1.30	1.12
80	0.480	1.22	1.08
90	0.675	1.34	1.16
100	1		1.27

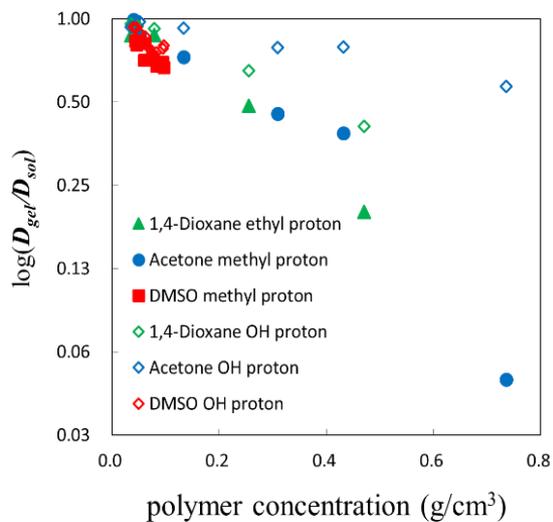


図 3-16.規格化拡散係数の高分子濃度変化

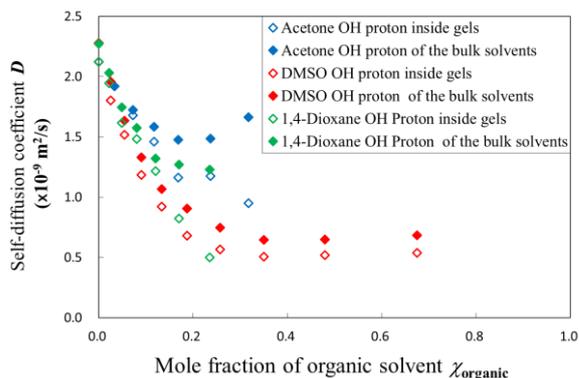


図 3-17. PAAm ゲル内外の溶媒における水分子プロトンの拡散係数 D の濃度変化

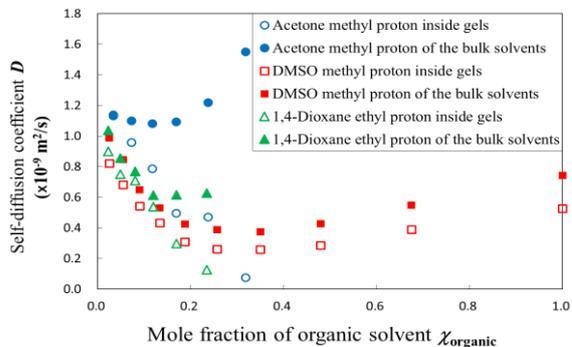


図 3-18. PAAm ゲル内外における有機溶媒分子プロトンの拡散係数 D の濃度変化

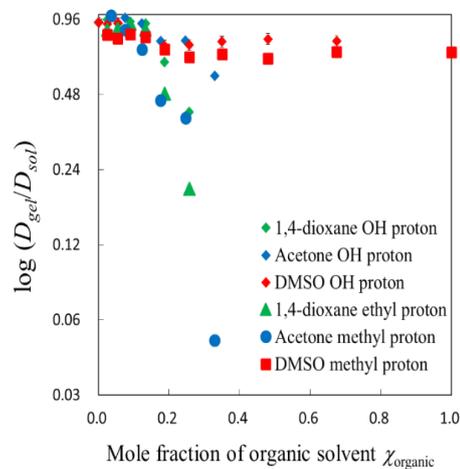


図 3-19.規格化拡散係数の有機溶媒濃度変化

スケーリング則

ゲル内の混合溶媒の動的特性は、バルクな混合溶媒の動的特性によって規格化されたが、各システムは依然として特徴的な挙動を示しており、それは混合溶媒とゲル内の高分子鎖間の相互作用が反映されているはずである。そこでゲル網目による制限の普遍的な特性を調べるためにスケーリングの概念を導入した。

プローブ分子を用いた PFG-NMR 測定から得られた自己並進拡散係数については、これまでにスケーリング則によって分析されている^[9,10,33]。高分子ネットワークで制限された溶媒の分子運動を調査するため、溶媒分子のサイズと高分子ネットワークのメッシュサイズの比率で表されるスケーリング変数 X を導入し、分子メカニズムの物理的描像を考えると次式のように表せる。

$$X = R/\xi \quad (3-2)$$

ここで、スケーリング変数 X は、溶媒分子のサイズ R と、高分子チェーンネットワークのメッシュサイズ ξ の比として表される。べき乗則の関係に従って、 R と ξ は溶媒分子の分子量 M 、高分子濃度 C_p ^[34] を使って次のように書き換えられる。

$$R \propto M^{1/3}, \xi \propto C_p^{-3/4} \quad (3-3)$$

規格化緩和時間 τ_{gel}/τ_{sol} と拡散係数 D_{gel}/D_{sol} それぞれに対して式 (3-3) のスケーリング変数における最適な指数を決定しすると、次のように表現できる。

$$\frac{\tau_{gel}}{\tau_{sol}} \propto f(x^3) = f\left\{\left(\frac{R}{\xi}\right)^3\right\} = \exp\left\{\left(M^{1/3}C_p^{3/4}\right)^3\right\} \quad (3-4)$$

$$\frac{D_{gel}}{D_{sol}} \propto f(x^{-1}) = f\left\{\left(\frac{R}{\xi}\right)^{-1}\right\} = \exp\left\{\left(M^{1/3}C_p^{3/4}\right)^{-1}\right\} \quad (3-5)$$

ここで、式(3-4)と(3-5)のスケーリング変数の乗数はそれぞれ 3 と 1 で記述できた。式(3-5)によるスケーリング変数に使用される分子量 M は、各溶媒分子の分子量 M を使用した。一方、式(3-4)を使用したスケーリング変数に使用される分子量 M は、水と有機溶媒分子の組成比に従う平均値として用いた。スケーリング変数に対し他の乗数では直線性を表すことができなかった。スケーリング則におけるこれらの分析は、スケーリング変数 X が PFG-NMR 法によって得られた規格化拡散係数 D_{gel}/D_{sol} に適用可能であり、 X^3 が誘電分光法より得られた規格化緩和時間 τ_{gel}/τ_{sol} に適用可能であることを示唆している。

図 3-20, 21 は、アセトン水溶液の最も崩壊したゲルのプロットを無視した場合の最終的な線形関係を示している。図 3-20, 21 に示すエラーバーは、体積、NMR、および誘電測定の精度を表し、アセトン水溶液の最も崩壊したゲルのプロットに関するこれらの明らかな不連続性は、図 3-13 および図 3-14 にも示されている。親水性を持つ PAAm ゲルの最も崩壊したゲルに残っている少量の水分子の影響を考慮すると、プロットは、図 3-20, 21 のそれぞれ大きい値の D_{gel}/D_{sol} と小さい値の τ_{gel}/τ_{sol} にシフトしうる。これらを踏まえた補正を行った場合、それらのプロットを直線に戻す傾向がある。式(3-4)と式(3-5)で得られた異なるスケーリング乗数の結果は、緩和時間と拡散係数の物理的意味の違いを反映している

と考えられる。溶媒分子の拡散ダイナミクスに関連する両パラメータの物理的特性は、ストークスの法則で記述される粘性 η で表される。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3-6)$$

$$\tau_{rot} = \frac{V\eta}{kT} \quad (3-7)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 r と V はそれぞれ分子半径と有効体積である。式(3-7)は、溶媒分子と高分子ネットワークのメッシュの体積の比で表される分子間相互作用によって緩和時間が決定されることを意味する。したがって、動的な挙動はしばしば自由体積理論で扱われるため、この緩和時間の表現は合理的であると考えられる。

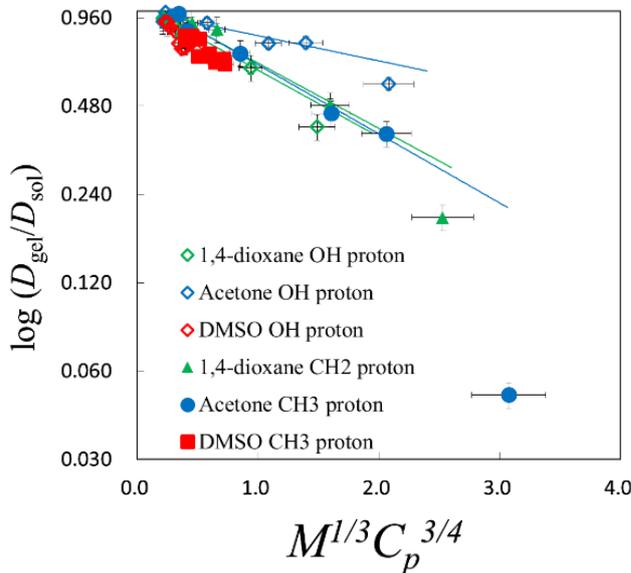


図 3-20. スケーリングファクター X と規格化拡散係数の関係

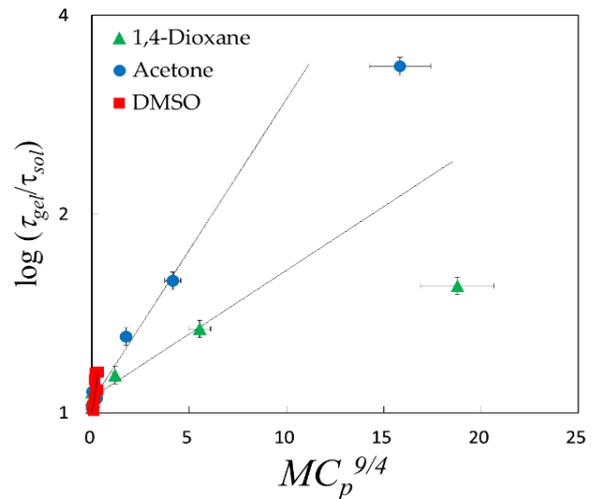


図 3-21. スケーリングファクター X^3 と規格化緩和時間の関係

τ - β ダイアグラムによるフラクタル解析

水構造の評価のためにフラクタル解析を検討した^[35-37]。Cole-Cole 緩和時間分布パラメータと緩和時間^[38,39]の関係を示すと次式になる。

$$\beta = \frac{d_G \ln(\tau\omega_s)}{2 \ln(\tau/\tau_0)} \quad (3-8)$$

ここで、 τ_0 は時間領域でのスケーリングのカットオフ時間、 d_G はフラクタル次元である。

$$\omega_s = 2d_E G^{2/d_G} D_s / R_0^2 \quad (3-9)$$

ω_s は自己拡散プロセスの固有振動数、 d_E はユークリッド次元、 D_s は自己拡散係数、 R_0 は空間のスケーリングのカットオフサイズ、 G は1にほぼ等しい幾何学的係数である。この分

析には、水分子の緩和時間と Cole-Cole 型緩和時間分布パラメータの両方を組み合わせるのみで、水分量の正確な値を知る必要はない。最終的にフラクタル解析から、水分子が材料内でどのように凝集および分散するかがわかる。

本研究で観測された GHz 周波数プロセスについて、式(3-8)を使って解析した。一般に、フラクタル解析では、Cole-Cole 緩和時間分布パラメータを緩和時間の対数に対してプロットする必要があり、得られた双曲線からフラクタル次元が解析される。本研究では、高分子ネットワークの収縮に起因する分子運動の抑制が観測されたため、規格化緩和時間 τ_{gel}/τ_{sol} を分析に使用した。図 3-22 は、通常の水の緩和時間で規格化された高分子水溶液系の τ/τ_{Aq} とバルクな有機溶媒で規格化した PAAm ゲルの規格化緩和時間 τ_{gel}/τ_{sol} の τ - β ダイアグラムを示している。ゲルの大幅な収縮で高分子鎖に制限された溶媒分子については高分子水溶液系に近い双曲線を示している。通常、ゲルのプロットは図中の高分子水溶液のプロットよりも低い領域にあり、ゲルの水構造は溶液のプロットよりも不均一である。しかし、PAAm ゲルで制限された有機溶媒水溶液で得られた曲線は同様の形状を取り、PAAm および PAA の水溶液の曲線と比較してわずかに低い領域で得られた。崩壊したゲルのプロットは、残りの水分子の τ_{sol} が過小評価されているため、右上の領域で出現する。この傾向は、高分子ネットワークのメッシュサイズが溶液中の高分子鎖よりも均一になり得ないことを意味し、この結果は、最近の研究で得られたゲル、溶液、および分散系の特徴的な挙動に従う^[35,37,40]。

TDR 測定から取得した GHz 域の緩和プロセスに対して実行されるフラクタル解析は、1ms の時間スケールに対応する NMR 測定結果へ適用することはできない。なぜなら TDR

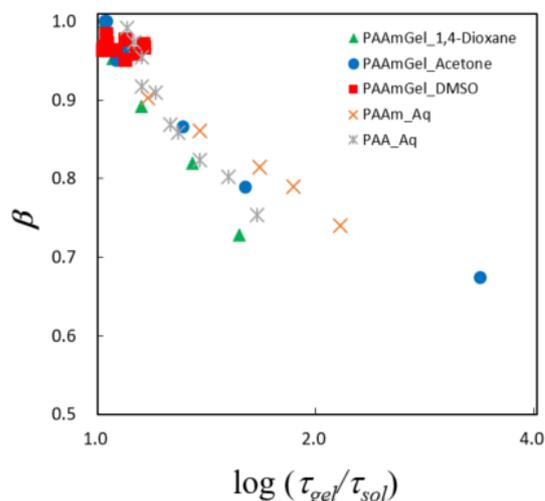


図 3-22. 溶媒の緩和時間で規格化した τ - β ダイアグラム

測定によって処理された水素結合ネットワークの協同的相互作用の動的特性は、観測時間スケールの拡大に伴う平均化効果によって拡散係数の観測には反映されなかった^[37]。しかし、誘電体の研究で使用されるフラクタル解析は、水構造の評価、特に水分子がどのように凝集・分散するかを調べるのに非常に役立つことがわかった。

3.4 結論

PAAm ゲルの溶媒分子運動の制限は、アセトン-、1,4-ジオキサン-、および DMSO-水の混合溶媒の誘電分光および PFG-NMR 測定によって明らかとなった。制限は、溶媒分子のサイズと PAAm ネットワークのメッシュサイズの比率のスケーリング変数を使用したスケーリング則で表現でき、適切な乗数は、拡散係数と緩和時間のそれぞれについて 1 と 3 として決定された。すなわちこの 2 種類の測定手法は溶媒の分子運動に対し観測する時空間スケールが 9 桁も異なるのに対して、誘電分光法では分極に伴う分子の回転拡散挙動を、一方 PFG-NMR 法では溶媒分子の自己並進拡散運動を主に捉えたことが明らかとなった。それらの結果に対して、運動モードに伴うストークス則に従った拡散が反映されていると解釈し、スケーリング則の乗数との対応があることが説明できた。さらに、フラクタル解析により、高分子ゲル中の水構造は、高分子溶液の水構造よりも均質にならないことが示唆された。本研究によって得られたゲル中の混合溶媒に対する複合的なアプローチはこれまでになく、誘電分光法と PFG-NMR 法から得られるパラメータの対応付けと共に、ゲルによる溶媒の制限についてスケーリング則が適用できた成果もこれまでにない。さらにゲル中の混合溶媒と高分子水溶液を比較し、ゲル中の溶媒分子の HBN のほうが分断化されていることが示唆されたことは機能性ゲルの溶媒種の選別や体積変化の制御への一助となることが期待される。

参考文献

1. Tanaka, T. Collapse of gels and the critical endpoint. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 820, doi:10.1103/PhysRevLett.40.820.
2. Tanaka, T.; Fillmore, D.J. Kinetics of swelling of gels. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1214–1218.
3. Tanaka, T.; Fillmore, D.; Sun, S.T.; Nishio, I.; Swislow, G.; Shah, A. Phase transitions in ionic gels. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1636, doi:10.1103/PhysRevLett.45.1636.
4. Tanaka, T.; Sun, S.T.; Hirokawa, Y.; Katayama, S.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T. Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature* **1987**, *325*, 796, doi:10.1063/1.455115.
5. Sato, M.E.; Tanaka, T. Kinetics of discontinuous volume—Phase transition of gels. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1695–1703.
6. Miki, H.; Yagihara, S.; Mukai, S.A.; Tokita, M. Swelling equilibrium of a gel in binary mixed solvents. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2009**, *136*, 101–106.
7. Hahn, E.L. Spin echoes. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580, doi:10.1103/PhysRev.80.580.
8. Stejskal, E.O.; Tanner, J.E. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
9. Tokita, M.; Miyoshi, T.; Takegoshi, K.; Hikichi, K. Probe diffusion in gels. *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 1823, doi:10.1103/PhysRevE.53.1823.
10. Tokita, M. Transport phenomena in gel. *Gels* **2016**, *2*, 17, doi:10.3390/gels2020017.
11. Matsukawa, S.; Ando, I. A study of self-diffusion of molecules in polymer gel by pulsed-gradient spin—Echo 1H NMR. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7136–7140.

12. Matsukawa, S.; Yasunaga, H.; Zhao, C.; Kuroki, S.; Kurosu, H.; Ando, I. Diffusion processes in polymer gels as studied by pulsed field-gradient spin-echo NMR spectroscopy. *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 995–1044.
13. Matsukawa, S.; Sagae, D.; Mogi, A. Molecular diffusion in polysaccharide gel systems as observed by NMR. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2009**, *136*, 171–176.
14. Yagihara, S.; Miura, N.; Hayashi, Y.; Miyairi, H.; Asano, M.; Yamada, G.; Shinyashiki, N.; Mashimo, S.; Umehara, T.; Tokita, M.; et al. Microwave dielectric study on water structure and physical properties of aqueous systems using time domain reflectometry with flat-end cells. *Subsurf. Sens. Technol. Appl.* **2001**, *2*, 15–30.
15. Yamada, G.; Hashimoto, T.; Morita, T.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.; Tokita, M. Dielectric study on dynamics for volume phase transition of PAAm gel in acetone-water system. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2001**, *26*, 701–704.
16. Cole, R.H. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. I. Dielectric response by real time analysis. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1459–1469.
17. Cole, R.H. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. II. Complex permittivity. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1469–1474.
18. Cole, R.H.; Mashimo, S.; Winsor, P., IV. Evaluation of dielectric behavior by time domain spectroscopy. 3. Precision difference methods. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 786–793.
19. Yang, M.; Zhao, K. Influence of the structure on the collapse of poly (N-isopropylacrylamide)-based microgels: An insight by quantitative dielectric analysis. *Soft Matter* **2016**, *12*, 4093–4102.
20. Yang, M.; Liu, C.; Zhao, K. Concentration dependent phase behavior and collapse dynamics of PNIPAM microgel by dielectric relaxation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15433–15443.
21. Yang, M.; Liu, C.; Lian, Y.; Zhao, K.; Zhu, D.; Zhou, J. Relaxations and phase transitions during the collapse of a dense PNIPAM microgel suspension—Thorough insight using dielectric spectroscopy. *Soft Matter* **2017**, *13*, 2663–2676.
22. Yagihara, S.; Asano, M.; Kosuge, M.; Tsubotani, S.; Imoto, D.; Shinyashiki, N. Dynamical behavior of unfreezable molecules restricted in a frozen matrix. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 2629–2634.
23. Shinyashiki, N.; Imoto, D.; Yagihara, S. Broadband dielectric study of dynamics of polymer and solvent in poly (vinyl pyrrolidone)/normal alcohol mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2181–2187.
24. Mashimo, S.; Miura, N.; Umehara, T.; Yagihara, S.; Higasi, K. The structure of water and methanol in p-dioxane as determined by microwave dielectric spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6358–6361.
25. Schrödle, S.; Hefter, G.; Buchner, R. Dielectric spectroscopy of hydrogen bond dynamics and microheterogeneity of water + dioxane mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5946–5955.
26. Cole, R.H. Correlation function theory of dielectric relaxation. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 637–643.
27. Davidson, D.W.; Cole, R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1484–1490.
28. Kaatze, U.; Pottel, R.; Schäfer, M. Dielectric spectrum of dimethyl sulfoxide/water mixtures as a function of composition. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5623–5627.
29. Lu, Z.; Manias, E.; Macdonald, D.D.; Lanagan, M. Dielectric relaxation in dimethyl sulfoxide/water mixtures studied by microwave dielectric relaxation spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12207–12214.
30. Havriliak, S.; Negami, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210.

31. Yagihara, S.; Nozaki, R.; Takeishi, S.; Mashimo, S. Evaluation of dielectric permittivity by dc transient current. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2419–2422.
32. Nozaki, R.; Mashimo, S. Dielectric relaxation measurements of poly (vinyl acetate) in glassy state in the frequency range 10^{-6} – 10^6 Hz. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2271–2277.
33. Kato, S.; Kita, R.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.; Fukuzaki, M. Diffusion phenomenon of molecules in 1, 4-dioxane-water system observed by ^1H NMR method. *Proc. Sch. Sci. Tokai Univ.* **2009**, *44*, 53–61.
34. De Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1979.
35. Yagihara, S.; Oyama, M.; Inoue, A.; Asano, M.; Sudo, S.; Shinyashiki, N. Dielectric relaxation measurement and analysis of restricted water structure in rice kernels. *Meas. Sci. Technol.* **2007**, *18*, 983, doi:10.1088/0957-0233/18/4/004.
36. Kundu, S.K.; Yagihara, S.; Yoshida, M.; Shibayama, M. Microwave dielectric study of an oligomeric electrolyte gelator by time domain reflectometry. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10112–10116.
37. Maruyama, Y.; Numamoto, Y.; Saito, H.; Kita, R.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S.; Fukuzaki, M. Complementary analyses of fractal and dynamic water structures in protein-water mixtures and cheeses water structures. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *440*, 42–48.
38. Ryabov, Y.E.; Feldman, Y.; Shinyashiki, N.; Yagihara, S. The symmetric broadening of the water relaxation peak in polymer–water mixtures and its relationship to the hydrophilic and hydrophobic properties of polymers. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8610–8615.
39. Feldman, Y.; Puzenko, A.; Ryabov, Y. Non-Debye dielectric relaxation in complex materials. *Chem. Phys.* **2002**, *284*, 139–168.
40. Yagihara, S.; Asano, M.; Shinyashiki, N. Broadband dielectric spectroscopy study on hydration of cement and some aqueous solution and dispersion systems. *Conf. Proc. Int. Soc. Electromagn. Aquametry* **2007**, *7*, 11–18.
41. Holz, M.; Heil, S.R.; Sacco, A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4740–4742.

第4章 総括

本論文では第1章にて、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章では誘電分光法と磁場勾配核磁気共鳴法を用いた相補的な分子ダイナミクスの観測結果をスケーリング則で結びつけた。その結果、規格化した拡散係数はスケーリング変数の1乗に、緩和時間は3乗のスケーリング変数でスケールされた。NMRによる結果は誘電分光の緩和時間にくらべ広範囲での分子運動を反映し、高分子網目と溶媒分子のサイズ比によるスケーリング則が同じ傾きの直線を示した。誘電緩和時間は溶媒分子の協同運動を反映し、各溶媒分子と水との有効体積の違いが、スケール直線の傾きの違いとして現れた。さらに、検出が困難だった高分子ゲル中の混合溶媒における動的な水構造についてフラクタル解析を用いて調べた結果、高分子水溶液より不均質に水素結合ネットワークが分布していることが示された。

また、本研究を実施するにあたり、開放終端型同軸電極を用いた誘電計測において電場パターンを有限要素法で解明し、誘電分光技術の進展に寄与したことも挙げられる。

誘電分光法を用いて高分子凝集系の水の運動を観測し、比較することで含水した多種多様なソフトマター研究の発展へと繋がる。例えば非親水的な医用生体高分子に適用することで低水和状態の解析から物質評価が可能であることなど、非液体試料や生体の水構造解析の応用の広さが認識されつつある。このように誘電分光法を主軸としてNMRやMDシミュレーションなどの相補的な測定・観測手法を用いた水構造解析は低含水な10wt%以下から幅広い含水量をもつ物質にも適用できる。ゆえに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、土壌、木材、高分子材料、医療器具など、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。

研究業績

● 学術論文

1. H. Saito, S. Kato, K. Matsumoto, Y. Umino, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Fukuzaki, and M. Tokita,

"Dynamic Behaviors of Solvent Molecules Restricted in Poly (Acryl Amide) Gels Analyzed by Dielectric and Diffusion NMR Spectroscopy"

Gels, 2018. Vol.4, No.3 pp.56-1 - 56-17.

2. Y. Maruyama, H. Saito, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Fukuzaki

"Water Structures in Protein-Water Mixtures Characterized by Dielectric Spectroscopy with Complementary Techniques"

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 2012. Vol.37 No.4 pp.523-527

3. Y. Maruyama, Y. Numamoto, H. Saito, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Fukuzaki

"Complementary Analyses of Fractal and Dynamic Water Structures in Protein-Water Mixtures and Cheeses"

Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects, 2012.

4. T. Sawada, H. Saito, K. Maeda, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, and M. Fukuzaki

"Molecular Dynamics of Aqueous Solution of Nonionic Surfactant by Broadband Dielectric Spectroscopy, Dynamic Light Scattering, and PGSE-NMR"

AIP conference Proceedings. 1518, 424-427, 2013.

5. S. Yagihara, F. Abe, N. Nishi, H. Saito, M. Asano, S. Watanabe, R. Kita, N. Shinyashiki, M. Fukuzaki, S. Sudo, and Y. Suzuki.

"Dielectric Study on Dynamics of Water Molecules and Ions Restricted in Cement and Wood Materials."

Proceedings of the 11th International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substance. 267-274.

6. S.Sudo, Y.Suzuki, F. Abe, A. Nishi, Y.Hori, T.Kawaguchi, H.Saito, S. Yagihara.

"Broadband dielectric measurements of the molecular dynamics of restricted water in wood."

Journal of Materials Science, 2017.

7. F. Abe, A. Nishi, H.Saito, M.Asano, S.Watanabe, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, M. Fukuzaki, S.Sudo, Y.Suzuki.

“Dielectric study on hierarchical water structures restricted in cement and wood materials.”

Measurement Science and Technology, 2017. Vol.28 No.4 pp.044008-044017.

8. S. Yagihara, R. Kita, N. Shinyashiki, H. Saito, Y. Maruyama, T. Kawaguchi, K. Shoji, T. Saito, T. Aoyama, K. Shimazaki, K. Matsumoto, M. Fukuzaki, H. Masuda, S. Hiraiwa, K. Asami and M. Tokita,

“Physical Meanings of Fractal Behaviors of Water in Aqueous and Biological Systems with Open-Ended Coaxial Electrodes”

Sensors 19.11 (2019): 2606.

9・丸山 裕子・斉藤 宏伸・喜多 理王・新屋敷 直木・八木原 晋・福崎 稔

“誘電分光と相補的手法によるタンパク質-水系の水構造ダイナミクスの特徴付け”

東海大学理学部紀要第 47 巻 2012 年(115-129)

10. 川口 翼・斉藤 宏伸・喜多 理王・新屋敷 直木・八木原 晋・福崎 稔

“誘電分光と PFG-SE NMR 法を用いた豆腐ゲルの水構造ダイナミクス”

東海大学理学部紀要、50、pp111-119、(2015)

以 上

謝辞

長期間にわたって研究活動の指導をしていただいた東海大学理学部物理学科 八木原晋教授に感謝の意を表し心から厚く御礼申し上げます。また多くの有意義な助言を頂き、ご指導いただきました東海大学理学部物理学科 新屋敷直木教授、ならびにマイクロ・ナノ研究開発センター 喜多理王教授に厚く御礼申し上げます。

NMR による磁場勾配法を用いた拡散係数測定では、装置の仕組み磁気共鳴の原理を熱心にご指導くださいました東海大学熊本教養教育センター 福崎稔教授に感謝の意を心から御礼申し上げます。

九州大学理学部物理学科教授 鵜田昌之先生には論部作成の助力となるゲルの物性に関する様々なご助言を頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

東海大学工学部医用生体工学科 望月明教授、ならびに九州大学先導物質科学研究所 田中賢教授には血液適合性高分子の高品質な試料を長年ご提供いただき厚く御礼申し上げます。

日々の研究活動で支えてくださいました本学分子複雑系グループの皆様我心より深く御礼申し上げます。またこれから皆様の益々のご活躍をお祈りしています。

最後に、これまで長年にわたる研究活動を陰ながら支持し、支援いただいた両親へ深く深く感謝いたします。