

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010年度～2011年度

課題番号：22740277

研究課題名（和文） 過冷却水溶液に形成された水の時空構造解明

研究課題名（英文）

Investigation of the local structure formed in the supercooled aqueous solutions

研究代表者

須藤 誠一（SUDO SEIICHI）

東京都市大学・知識工学部・准教授

研究者番号：10453945

研究成果の概要（和文）：

現在行われている過冷却水の分子シミュレーションは水素結合によって形成される水分子の四面体構造を特徴としており、その構造の大きさや形状等の空間的特徴(水の空間構造)の実験的検証は未だ行われていない。そこで水の局所構造の時間的特徴と空間的特徴を明らかにするために、誘電緩和測定と動的光散乱測定を行った。この結果、過冷却水が形成する動的な局所構造の分子ダイナミクスが明らかにできた。

研究成果の概要（英文）：

To clarify dynamical local structure of water in supercooled aqueous solutions, we performed the broadband dielectric spectroscopy and dynamic light scattering with self-mixing laser velocimetry measurement for the supercooled aqueous solutions. We discussed the molecular arrangement of water molecules in supercooled aqueous solutions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：化学物理

科研費の分科・細目：物理学 ・ 生物物理・化学物理

キーワード：過冷却、水、誘電測定、動的光散乱

1. 研究開始当初の背景

水は地球上で最も豊富な分子種の一つであり、気象等の地球規模の現象からタンパク

質の安定性・機能性の発現に至るまで、我々の生命活動に不可欠な物質である。近年では、臓器や冷凍食品の保存のために低温域での

水の分子ダイナミクスが注目され、誘電測定や熱測定等の実験的手法、分子シミュレーションを用いた研究が精力的に行われている。水は急冷を行うことで 235 K まで過冷却状態を保つが、既存の冷却速度では 235 K 付近で結晶化してしまい、その液体状態としての性質は失われる。一方、1980 年代から蒸気蒸着法等によって、150K 以下の水の分子ダイナミクスの観測が行われ始め、水のガラス転移温度(T_g)は 136K であった。しかし T_g から温度上昇させていくと、過冷却水は 150K で六方結晶氷に相転移する。従い、235 ~ 150K は過冷却水の物性研究が困難な領域(No man s land)である。この温度域での過冷却水の分子ダイナミクスを解明するために、主に分子シミュレーションを中心とした研究が展開されている。しかし決定的な分子描像は未だない。

2 . 研究の目的

我々は過冷却アルコール水溶液、高分子水溶液の誘電測定を行い、溶液中に形成された水の動的構造を明らかにすることで、水のガラス転移に関係した分子描像を解明することを研究構想としている。しかし誘電測定で観測される誘電スペクトルは水の動的構造の時間的情報を反映しており、その空間的情報を調べることは困難である。そこで本研究では、過冷却水溶液の誘電測定と、オリジナルの自己光混合振動計測を行うことで、水溶液中に形成された水の空間構造、及びその構造の時間発展を明らかにし、過冷却水の分子描像を解明することを目的とした。

3 . 研究の方法

過冷却水の分子シミュレーションが精力的に行われているが、過冷却水の分子描像を説明する決定的な理論やシミュレーション

結果はなく、実験的検証が火急の課題となっている。特に、水の分子ダイナミクスは水素結合によって形成される水分子の四面体構造を特徴としている。その構造を反映した様々な物理量は室温付近からガラス転移温度(T_g)以下まで連続的に変化する。従って、低温度域における構造には、高温域における液体状態での分子描像を十分に考慮したモデリングを行う必要がある。一方、水に一部の高分子や低分子量液体を添加すると水の結晶化を避けることができ、室温付近から、 T_g 以下まで連続した物性研究を行える。そこで我々は溶質の分子構造や含水率をシステムティックに変えた過冷却アルコール水溶液、高分子水溶液の誘電測定を行い、室温から T_g 以下までの水の分子描像を解明する研究を行ってきた。

また我々はこれまで無極性分子性液体の一つである 1,4-ジオキサン-アルコール溶液の誘電緩和測定を行ってきた。有極性分子の混合液では溶質-溶質、溶質-溶媒、溶媒-溶媒の 3 種類の分子間相互作用を考える。一方、無極性分子を溶媒に用いることで溶質-溶質、溶質-溶媒の 2 種類の分子間相互作用だけを考えればよく、分子運動や分子描像のモデリングには適している。またアルコールにジオキサンを添加していくことで、水素結合によって形成された動的構造が壊れ、その構造の特徴を反映した緩和時間、緩和強度が急激に変化する。この緩和時間の濃度変化から、分子間相互作用の分子描像が明らかにできる。また緩和強度に、研究協力者である Ashok 博士が研究を進めてきた Luzar 解析を行うことで、動的構造内部の分子配列情報を求めることができる。

そこで本研究では、1,4-ジオキサン-水溶液と、ガラス状態を形成するヒドロキシプロピルセルロース水溶液の自己光混合振動計

測による構造の空間評価と誘電測定による分子配列情報を比較検討することで、これらの水溶液に形成される水の空間構造を明らかにした。

4. 研究成果

(1) ジオキサン水溶液の動的構造

本研究の目的達成のために、過冷却 1,4 ジオキサン水溶液の自己光混合振動計測と誘電測定を行った。得られた静的な誘電率から水素結合数密度の計算を行い、ひとつの水分子が形成する水素結合数を求め、動的な光散乱測定から得られた空間構造との比較検討を行った。この結果、過冷却水が形成する動的な構造は、氷中の水分子が形成する四面体構造に似た構造を形成しており、溶媒が添加されていくことによる四面体構造の崩壊の過程の分子ダイナミクス(崩壊した局所構造中の水、溶媒分子数の比率等)が明らかにできた。また極めて低い含水率領域での水と溶媒分子が形成した局所構造の分子描象が明らかにできた。更に活性化エネルギーの濃度依存性から、水分子だけで形成された四面体構造、低い含水率領域で形成した水と溶媒分子の構造が保たれる限界濃度を明らかにした。

本研究成果は、J. Chem. Phys. に投稿し、現在レフリーからの指摘に基づいて修正を行っている段階である。

(2) ヒドロキシプロピルセルロース水溶液の動的構造

本研究の目的達成の為に、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)水溶液の自己光混合振動計測と誘電測定を行った。ヒドロキシプロピルセルロース水溶液は、広い温度領域で水の結晶化を避けることができる。そこで液体から過冷却状態までで HPC 水溶液中の水の分子ダイナミクスを調べた。図 1 は観測された

水分子の運動を反映した緩和の緩和時間と緩和時間分布の関係(- プロット)を示している。この - プロットは様々な水複雑系物質で検討されており、その特徴が 2 種類のグループに分類される。

・ Group I : 疎水性高分子水溶液や非イオン性の水複雑系物質群 溶媒が形成した空間構造内部に強く拘束された水の運動

・ Group II : 親水性高分子水溶液やイオン性の水複雑系物質群 溶媒からの相互作用を受けた水の運動

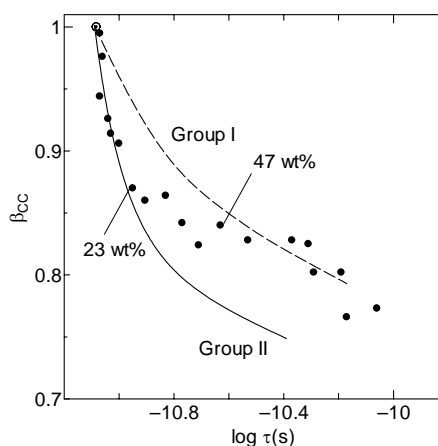


図 1. ヒドロキシプロピルセルロース水溶液で観測された水の緩和過程の - プロット。

HPC 水溶液中の水の分子ダイナミクスでは、0 ~ 23 wt%では Group II に一致するが、23wt%以上で Group II から逸脱していき、47wt%以上で Group I に一致する。47wt%は水中で HPC 分子がコレステリック相を形成する濃度と一致した。このことから、HPC が液晶構造を形成することで、水分子の運動する空間構造が強く拘束され、その分子ダイナミクスが変化したことが分かった。

本研究から得られた水の局所構造に関する知見は、J. Phys. Chem. に採録されており、また今後、測定温度領域をガラス転移温度以下まで広げた研究を実施する予定である。

(3) 輸送されるコロイド水溶液の動的構造
 本研究で実施する動的光散乱測定では、冷却
 用クライオスタット内にレーザ光を導入し
 て測定するが、クライオスタットの振動を反
 映したスペクトルが分子運動を反映するス
 ペクトルに重畳された。そこで試料の強制的
 な力学振動下や並進移動下での計測を評価
 するために、コロイド水溶液を上記の状態下
 にして動的光散乱測定を行った。

図2は粒子径200nmのPSL水分散液を並進
 運動させながら測定した変調光スペクトル
 を示している。粒子の並進運動によるドップ
 ラーシフトとともに、ブロードなスペクトル
 が観測された。

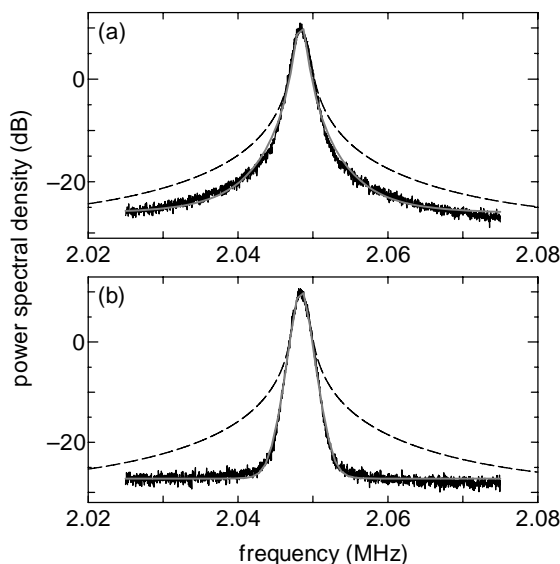


図2. 粒子径200nmのポリスチレンラテックス分散液. 溶媒には(a)純水, (b)6.3%PVA水溶液を用いた。

従来の理論計算では外的刺激によって駆
 動するコロイド粒子のダイナミクスは並進
 と拡散の中間領域「*flowing Brownian motion system*(FBMS)」として取り扱われている。そ
 こで図の破線にFBMSから得られる計算曲線
 を示す。計算曲線は実験値を記述するでき
 なかった。実験で得られたスペクトルは
 非線形ランジュバン方程式に基づいた q ガウ
 ス分布型を示した。

$$p(x) = p_0 \left[1 - (1-q) \left(\frac{x}{x_0} \right) \right]^{1/(1-q)} \quad (1)$$

ここで p_0 は規格化強度, x_0 はスペクトル
 幅である。また q はスペクトルの広がりを表
 す。図の実線は式1から得られた計算曲線
 を示す。計算曲線は実験値と完全に一致した。
 この結果は輸送される水構造中に滞在した
 コロイド粒子は、水構造から非線形力を受け
 ることで、そのダイナミクスが非線形ランジ
 ュバン方程式によって記述されることを示
 す。また q, x_0 は粒子径と溶媒粘度に依存す
 ることが分かった。

本研究成果は、Appl. Opt. に採録されて
 いる。またこの計測の応用を考えれば、生産
 ライン上を流れる化粧品、薬品等の分散系物
 質を、ライン上でその粒子径や粘度の評価が
 リアルタイムに行うことができる。この計測
 は従来の動的光散乱計測法では達成できな
 い計測項目である。そこでこの測定に関係し
 た知的財産権の取得を行う予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

1. S. Sudo, T. Ohtomo, M. Iwamatsu, T. Osada, and K. Otsuka

Analysis of molecular dynamics of colloidal particles in transported dilute samples by self-mixing laser Doppler velocimetry

Applied Optics, Vol. 51 Issue 3, pp.370-377 (2012). (査読あり)

2. Shinya Nakano, Yasuhiro Sato, Rio Kita, Naoki Shinyashiki, Shin Yagihara, Seiichi Sudo, and Masaru Yoneyama

Molecular Dynamics of Poly(N-isopropylacrylamide) in Protic and Aprotic Solvents Studied by Dielectric

Relaxation Spectroscopy

J. Phys. Chem. B, 116 (2), pp 775-781 (2012). (査読あり)

3. Seiichi Sudo

Dielectric Properties of the Free Water in Hydroxypropyl Cellulose

J. Phys. Chem. B 115 (1), 2-6 (2011). (査読あり)

4. N. Shinyashiki, M. Asano, M. Shimomura, S. Sudo, R. Kita, and S. Yagihara

Dynamics of polymer and glass transition in partially crystallized polymer solution studied by dielectric spectroscopy

J. Biomaterials Science: Polymer Edition, 21(14), 1937-1946 (2010). (査読あり)

5. H. Kuwahara, S. Sudo, M. Iijima, and S. Ohya

Dielectric properties of thermally degraded chloroprene rubber

Polymer Degradation and Stability 95 (12), 2461-2466 (2010). (査読あり)

[学会発表](計3件)

1. S. Sudo, M. Asano, M. Fukuzaki, and S. Yagihara

Easily measurement of dielectric spectrum of the human body using evaluation board
第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜, 2011年12月20日

2. S. Nakano, Y. Sato, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Sudo and M.

Yoneyama

Dynamics of Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy

11th IUMRS International Conference in Asia, China, 2010年9月26日

3. Hideki Kuwahara, Seiichi Sudo, Masanori Iijima, Shinichi Ooya

Estimation for Thermal Degradation of Carbon Black/Silica Filled Chloroprene Rubber by Dielectric Spectroscopy

21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 筑波, 2010年8月5日

6. 研究組織

(1)研究代表者

須藤 誠一 (SUDO SEIICHI)

東京都市大学・知識工学部・准教授

研究者番号: 10453945

(2)研究協力者

Ashok C. Kumbharkhane (Ashok C. Kumbharkhane)

Swami Ramanand Teerth Marathwada University・School of Physical Sciences・Assistant Professor