

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19540429  
 研究課題名 (和文) 水の特異的協同運動性—液体からガラス状態の水溶液  
 研究課題名 (英文) Unique cooperative motion of water—Liquid to glass of aqueous solutions

研究代表者  
 新屋敷 直木 (SHINYASHIKI NAOKI)  
 東海大学・理学部・教授  
 研究者番号：00266363

研究成果の概要 (和文) : アルコール等の低分子量物質からタンパク質までの多様な物質の様々な含水率の水溶液で、80～300K の温度域、1mHz～30GHz の周波数域の複素誘電率を観測した。その結果、全ての水溶液のガラス転移温度付近で溶質と水分子の協同運動による主緩和と、水の局所的運動による副緩和が観測された。単純な液体の混合系で得られた理論的解釈を、アルコールや合成高分子水溶液に適用し、さらに複雑な水和タンパク質へと拡張した。これらの結果により、水溶液中の主緩和と副緩和が分子複雑系の緩和現象の不可分な動的階層構造である事を示した。

研究成果の概要 (英文) : Broadband dielectric measurements were performed at temperatures between 80K and 300K in the frequency range of 1 mHz – 30 GHz for various kinds of aqueous solutions. The solutes introduced for the aqueous solutions were glycerol, propanol, ethylene glycol, ethyleneglycol oligomers, fructose, polymers, and proteins. The primary relaxation originated from cooperative motion of water and solute molecules and the secondary relaxation due to local motion of water molecules were observed at around the glass transition temperature for all the aqueous solutions. Since the properties of hydrated proteins, aqueous solutions, and the mixtures of van der Waals liquids are similar, we transfer the theoretical understanding gained in the study of the last systems sequentially to the two other increasingly more complex systems. The primary and secondary processes are inseparable or symbiotic processes.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2008年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2009年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：水、水溶液、ガラス転移、過冷却液体、緩和現象、複素誘電率、協同運動、Johari-Goldstein relaxation

## 1. 研究開始当初の背景

我々は分子構造やガラス転移温度が異なる様々な物質の水溶液を、凍結せずにガラス転移温度まで温度を下げる事のできる濃度に調製し、非常に広い周波数・温度 (10  $\mu$ Hz  $\sim$  10 GHzの周波数域 80 $\sim$ 298Kの温度範囲) で広帯域誘電分光測定を行ってきた。Fig.1にその結果の概略を示す。小さな溶質分子 (分子量 100 以下) の水溶液では、クロスオーバー温度,  $T_C$ , 以上の温度では損失ピークに対し非対称な広がりを持つ緩和が観測された。この緩和は $T_C$ 以下で低周波側に観測される非対称な $\alpha$ 緩和に続き、新に $\alpha$ 緩和の高周波側に対称に広がった $\nu$ 緩和 (あるいは $\beta$ 緩和) が現れた。一方、分子量 100 以上の大きな分子の水溶液では $T_C$ 以上で観測されたピークは対称な広がりを示した。この緩和は $T_C$ 以下で高周波側の $\nu$ 緩和に続き、新たに低周波側に $\alpha$ 緩和が現れた。このような低温域における $\alpha$ - $\nu$ 分離と、 $T_C$ 以上の温度域の緩和の広がりとの関係は、水分子と溶質分子の協同運動性に起因している。小さな分子と水の混合系の $T_C$ 以上では、小さな溶質分子と水分子が協同的に運動し、その協同的な運動によってもたらされる緩和は非対称な広がりを示し、 $T_C$ 以下の $\alpha$ 緩和に続く。一方、大きな分子と水の混合系の $T_C$ 以上では、大きな溶質分子によって空間的に制約を受けた水分子運

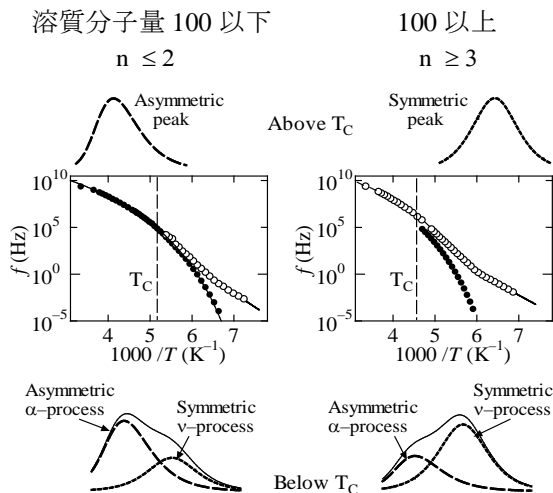


Fig.1 小さな分子量 (左) と大きな分子量 (右) の水溶液で観測された緩和過程の特徴。図上段は高温側 ( $T > T_C$ ) で観測される誘電損失ピークの特徴。下段は低温側 ( $T < T_C$ ) で観測される主緩和 ( $\alpha$ -process) と副緩和 ( $\nu$ -process) の誘電損失ピークの関係。図中段は誘電損失ピーク周波数の温度の逆数に対するプロット。

動が対称な緩和を示し、 $T_C$ 以下の $\nu$ 緩和に続いた。

このような高温の緩和時間分布と主緩和・副緩和分離の関係を、様々なガラス形性物質で観測される $\alpha$ 緩和と $\beta$ 緩和と比較することにより、水がガラス形性物質としてどのような特徴があるかを調べた。これらの結果は、従来水を含んだ物質で観測されてきた様々な現象のメカニズムの解明につながる事が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では様々な物質の水溶液あるいは水を含んだ物質の広帯域誘電分光 (BDS) 測定を 30GHz $\sim$ 10  $\mu$ Hz の周波数域で行い、高温の液体から低温のガラス状態までの誘電緩和を観測する。そこで、ガラス転移温度近傍で溶質と協同運動し主緩和に寄与する水と、水固有の速さで動く副緩和の、2種類の水の一般的な特徴と物質構造依存性をさらに詳しく調べる事である。

## 3. 研究の方法

本研究では水と有極性の低分子量分子性液体を用いた高分子溶液で、水溶液中の水と高分子の分子運動による緩和を同時に観測する必要がある。そのため 1  $\mu$ Hz から 30GHz までの 16.5 桁の周波数域の誘電分光測定システムを用い、80K $\sim$ 300K の範囲で温度を変化させ、ガラス状態から液体状態、あるいは氷結した水溶液から液体状態の水溶液の複素誘電率を測定した。複素誘電率の測定は以下の測定装置を使用した。30GHz-100MHz を Time Domain Reflectometry (TDR) [High Bandwidth Digitizing Oscilloscope (54121T, 54124T, 54750A + 54753A Hewlett Packard, 86100C + 54753A, Agilent Technologies)], 1.8GHz-1MHz を Impedance / Material Analyzer [4291A, Hewlett Packard], 110MHz-40Hz を Precision Impedance Analyzer [4294A, Agilent Technology], 1MHz-20Hz を LCR meter [4284A, Hewlett Packard], 1kHz-1mHz を Digital Lock-in Amplifier [LI5640, NF Corporation], 同じ周波数域の測定に Alternate Current Phase Analysis (ACPA) [1. Multifunction Synthesizer (WF1943A, NF Corporation), Electrometer (6514, KEITHLEY), Digital Multimeter (2700, KEITHLEY), 2. Multifunction Synthesizer (WF1943A, NF Corporation), Current Amplifier (428, KEITHLEY), Oscilloscope (54621A, Agilent

Technologies)], 1Hz-1μHz を Direct Current Transient Current(DCTC) method [Sub-femto Ampere remote source meter 617, KEITHLEY]。これらの様々な装置による測定結果を組み合わせ合わせて 30GHz-1mHz の周波数域の測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1)水の Johari-Goldstein 緩和：雑誌論文⑬⑭

様々な溶質, glycerol, ethyleneglycol, 繰り返し単位数 2-6 の ethylene glycol oligomer, poly(ethylene glycol)400, 600, propanol, poly(vinyl pyrrolidone), poly(vinyl methyl ether), fructose の水溶液で観測された誘電緩和を比較したところ, 含水率の違いや, これら物質の化学構造の違い, それによるガラス転移温度の違いがあるにもかかわらず, すべての物質で観測された水の分子運動に起因する緩和 ( $\nu$  緩和) が存在し, 次のような共通の性質を持つことが分かった。溶液のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下, つまり溶液がガラス状態の温度では多くの溶液で  $\nu$  緩和の緩和時間はほぼ同じであり, Arrhenius 型の温度依存性を示し, その活性化エネルギーは 50 kJ/mol 程度の値である。緩和時間の Arrhenius 型温度依存性は  $T_g$  以上では続かず,  $T_g$  を境に高温側では緩和時間の温度依存性は強くなる。 $\nu$  緩和の緩和強度も  $T_g$  以下では温度依存性が小さいが, エンタルピー, エントロピー, 体積の温度依存性と同様に  $T_g$  以上で大きくなる。水溶液でみられた  $\nu$  緩和の共通の特徴は, 水系以外の van del Waals 液体の混合溶液で観測された副緩和でも観測されており, van del Waals 液体の混合溶液では, この副緩和の様々な挙動から, この副緩和は Johari-Goldstein (JG) 緩和 (ガラス転移をもたらす協同運動の素過程) である事がわかっている。水系以外の溶液の副緩和と, 水溶液の  $\nu$  緩和の共通な特徴から  $\nu$  緩和が水溶液の JG 緩和であるという結論が得られた。 $\nu$  緩和が JG 緩和であるという解釈は, Na-vermiculite の 6 Å の厚み (水 2 分子に相当) に水和した水の層や, モレキュラーシーブス, シリカハイドロゲル, poly (2-hydroxyethyl methacrylate) に含まれた水の  $\nu$  緩和の特徴も, 上記の様々な水溶液と同様に普遍的に観測される事からも確認できる。

##### (2)フルクトース水溶液のガラス転移と水の副緩和：雑誌論文⑥

フルクトース濃度 70.0-94.6wt% のフルクトース水溶液の広帯域誘電分光測定を 2mHz-20GHz の周波数域および -70-+45°C の温度

域で行った。低周波側の  $\alpha$  過程と高周波側の  $\beta$  副過程 (前述の  $\nu$  緩和に相当) の 2 つの緩和過程を観測した。DSC で観測したガラス転移温度  $T_g$  で  $\alpha$  過程の誘電緩和時間は 100s になった。 $\beta$  過程の緩和時間と強度は  $T_g$  以下では弱い温度依存性だが,  $T_g$  以上では温度依存性が大きくなった。これらの  $T_g$  を境に変化するフルクトース水溶液の  $\beta$  過程の挙動は, 水素結合性液体や高分子の水溶液および水を含んだナノ微細孔系で観測された水の副緩和の挙動と同じである。これらの結果から, フルクトース水溶液の主緩和の  $\alpha$  過程はフルクトースと水分子の協同的な運動であり, 副緩和の  $\beta$  過程は溶液中の水の Johari-Goldstein 過程であるという結論が得られた。 $T_g$  とその少し上の温度では  $\alpha$  過程と  $\beta$  過程の両者が観測され, 濃度の異なる溶液でこれらの緩和時間,  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$ , を決められるが, 比  $\tau_\alpha/\tau_\beta$  が coupling model で予測された値と一致した。 $\tau_\alpha = 100s$  で比較すると, 比  $\tau_\alpha/\tau_\beta$  は溶液のフルクトース濃度の減少とともに減少する。この傾向もまたフルクトース濃度の減少による分子間カップリングパラメータの減少として coupling model による予測と一致した。

##### (3)タンパク質のガラス転移と水の関係：雑誌論文⑧⑨

水和したタンパク質のダイナミクスはある温度で変化する。このダイナミクスの変化は他のガラス形成物質のガラス転移温度でも同様な挙動が観測されている。しかし, 水和したタンパク質のコンフォメーションの揺らぎと溶媒のダイナミクスの関係の十分な理解は得られていないが, それは普通のガラス形成物質に比べタンパク質がより複雑であるためと考えられる。そのため, 我々は実験で解明されてきたよりシンプルな構造の物質 (低分子量分子や高分子等) の水溶液のダイナミクスに注目した。これらの水溶液では大きな 2 つの緩和が観測された。一つはガラス転移の原因となる水と水素結合した親水性のガラス形成物質構造  $\alpha$  緩和, もう一つは溶液中の水の局所的な副  $\beta$  緩和である。水溶液のこれら 2 つの緩和は水和したタンパク質で観測されるものの挙動と類似していた。水和タンパク質で観測されたタンパク質のコンフォメーション揺らぎと水の緩和の挙動は, 他の水溶液で観測された水和した親水性ガラス形成物質の  $\alpha$  緩和と水の  $\beta$  緩和の挙動にそれぞれ類似している。低温での水和タンパク質中の溶媒の緩和時間の Arrhenius の活性化エネルギーは, 他の水溶液のガラス状態における水の  $\beta$  緩和のものと同様である。タンパク質のコンフォメーションの緩和の緩和時間が非常に大きくなるということで定義できる水和タンパク質のガラス転移温度より高い温度では, 緩和

時間の温度依存性は Arrhenius 型温度依存性ではなくなる。この水和タンパク質における挙動は水溶液の水の  $\beta$  緩和のガラス転移温度前後における挙動に似ている。(Capaccioli, S.; Ngai, K. L.; Shinyashiki, N. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 8197) さらに、水素結合が無いという意味で水溶液よりもシンプルな 2 成分の van der Waals ガラス形成物質混合系でも同様な緩和の特徴が見出され、van der Waals 液体混合系の実験データに対して十分な理論的な説明が与えられてきた。水和タンパク質、水溶液、van der Waals 液体混合系の挙動の類似性から、van der Waals 液体混合系で得られた理論的な理解をより複雑な水溶液、さらに複雑な水和タンパク質へと拡張することができた。

(4) 部分的に氷結した高分子水溶液のダイナミックス：雑誌論文⑫

4 種類の高分子を用い、高分子濃度 10~40wt% の高分子水溶液の複素誘電率を 10MHz-10GHz の周波数域、+25~-55°C の温度範囲で測定し、不凍水の緩和を観測した。これらの高分子水溶液中の水の結晶化温度、 $T_c$  は -10~-2°C の範囲であるが、 $T_c$  以下の温度では一部の水は結晶化するが、一部の水は結晶化せずに高分子とともに不凍水として液体相に存在する。不凍水の緩和は -26~-2°C の温度範囲で観測することができた。 $T_c$  では、不凍水の緩和時間、緩和強度、緩和時間分布を表わすパラメータが急激に変化し、 $T_c$  以下の緩和パラメータの温度依存性は、 $T_c$  以上のものよりも大きい。温度の低下とともに不凍水の緩和強度は減少し、緩和時間と緩和時間分布は大きくなった。 $T_c$  以下の温度の不凍水緩和の大きな変化は、不凍水が温度の低下とともに徐々に結晶化し、それに伴う不凍溶液相の高分子濃度増加によるものとして説明することができた。高分子 1g に対する不凍水量は  $T_c$  以上の温度での高分子濃度に関係なく同じ温度であれば一定であるが、温度および高分子の構造に依存する事がわかった。一方、 $T_c$  以上の温度では、水の緩和の緩和時間は高分子濃度や構造によって変化するが、 $T_c$  以下では、初期の濃度や高分子構造に依存しない事がわかった。この結果は低温で不凍水として液体状態で存在するか結晶化して氷になるかどうかは、水分子運動の速さと関係しているという事がわかった。

(5) 氷結したタンパク質水溶液のガラス転移：雑誌論文①~④

Kawai, Suzuki, Oguni [*Biophys. J.* 2006, 90, 3732]らによる断熱カロリメトリーを用いた 20%(w/w) ウシ血清アルブミン(BSA)水溶液の熱容量とエンタルピー緩和速度測定により、いくつかの分子運動過程によるいくつかのエ

ンタルピー緩和のガラス転移が観測された。急冷した試料では、110K に一つ、120-190K の広い温度範囲にわたるもう一つのエンタルピー緩和が観測された。急冷後、200-240K でアニールした試料では、100K, 135K, および 180K 以上の温度で 3 つのエンタルピー緩和が観測された。断熱カロリメトリーで観測できる緩和は時間領域が比較的長い 1000s に限定される。これらの緩和を良く理解する為には広い温度/周波数域のダイナミックスの観測が必要である。そのため我々は様々な濃度の BSA 水溶液の広帯域誘電分光測定を 2MHz-1.8GHz の 13 桁の周波数域、80-270K の温度域で行った。その結果 3 つの緩和が観測された。3 つの緩和の緩和時間が 100s となる温度はおおよそ 110, 135, 200K であり、断熱カロリメトリーで観測されたものと良く一致した。我々は 3 つの緩和に対し以下のような解釈をつけた。緩和時間が 100s あるいは 1000s となる温度が 110K 付近の最も速い緩和は水和層にある不凍水による副緩和である。中間の速さの緩和時間が 100s になる温度が 135K 付近の緩和は氷によるものである。緩和時間が 100s になる温度が 200K 付近の最も遅い緩和は水和したタンパク質の局所的な分子鎖のコンフォメーションの揺らぎによるものであると解釈した。水和タンパク質のガラス転移温度付近、 $T_{gBSA} \approx 200K$  の不凍水緩和の緩和時間の温度依存性の変化が、凍結しないグリセロール-水-ミオグロビン溶液の水の副緩和 [Swenson 他, *J. Phys.: Condens. Matter* 2007, 19, 205109; Ngai 他, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 3826] のものと似ている事などの実験事実によって、これらの解釈を支持することができる。水和した BSA や他のタンパク質で得られた全てのデータは、水の副緩和と水和タンパク質のコンフォメーションの揺らぎである主緩和が、分子複雑系の緩和現象の階層構造として不可分なものである事を示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14 件)

- ① K. L. Ngai, S. Capaccioli, N. Shinyashiki, M. Shahin Thayyil, "Recent Progress in understanding relaxation in complex systems" *J. Non-Cryst. Solids*, **356**(11-17), 535-541(2010). 査読有
- ② K.L. Ngai, S. Capaccioli, M. Shahin Thayyil, N. Shinyashiki, "Resolution of some current Problems in soft matter physics by combining data from adiabatic calorimetry and dynamical measurements" *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 123-138(2010). 査読あり
- ③ N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, S. Capaccioli, "Glass Transitions in Aqueous

- Solution of Protein (Bovine Serum Albumin)”  
*J. Phys. Chem. B*, **113**, 14448-14456(2009).  
査読有
- ④ A. Papagiannopoulos, P. Pissis, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, S. Yagihara, W. Yamamoto, T. Yoshinari, “Water and Protein Dynamics in Protein-Water Mixtures Studied by Dielectric Techniques”, *Proceedings of The 8<sup>th</sup> International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances*, 207-214(2009). Helsinki University of Technology. 査読あり
- ⑤ 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王, ”水溶液中で高分子はどのように振舞うか?”, 高分子, 58巻, 2月号, 65-69 (2009). 査読有
- ⑥ N. Shinyashiki, M. Shinohara, Y. Iwata, T. Goto, M. Oyama, S. Suzuki, W. Yamamoto, S. Yagihara, T. Inoue, S. Oyaizu, S. Yamamoto, K. L. Ngai, S. Capaccioli, “The glass transition and dielectric secondary relaxation of fructose-water mixtures” *J. Phys. Chem. B*, **112** (48), 15470-15477 (2008). 査読有
- ⑦ S. Sudo, N. Shinyashiki, Y. Arima, S. Yagihara, “Broadband dielectric study on water-concentration dependence of the primary and secondary processes for triethyleneglycol-water mixtures” *Phys. Rev. E*, **78**, 011501-1-7 (2008). 査読有
- ⑧ K. L. Ngai, S. Capaccioli, N. Shinyashiki, ”The Protein “Glass” Transition and the Role of the Solvent”, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3826-3832(2008). 査読有
- ⑨ K. L. Ngai, S. Capaccioli, and N. Shinyashiki, “Universal Secondary Relaxation of Water in Aqueous Mixtures, in Nano-Confinement, and in Hydrated Proteins” *AIP Conference Proceedings*, Vol. **982**, 14-23(2008). *Proceedings of The 5th International Workshop on Complex Systems*. 査読有
- ⑩ Anna Spanoudaki, Naoki Shinyashiki, Apostolos Kyritsis, and Polycarpos Pissis, “Dielectric spectroscopy on propylene glycol/poy(vinyl pyrrolidone) solutions: Polymer and solvent dynamics in hydrogen-bonding systems” *AIP Conference Proceedings*, Vol. **982**, 125-130(2008). *Proceedings of The 5th International Workshop on Complex Systems*. 査読有
- ⑪ 八木原晋, 新屋敷直木, 喜多理王, ”さまざまな時空間領域におけるタンパク質と水のダイナミクス”, 生物物理, **47**(5), 302-308 (2007). 査読有
- ⑫ N. Shinyashiki, M. Shimomura, T. Ushiyama, T. Miyagawa, S. Yagihara, “Dynamics of Water in Partially Crystallized Polymer/Water Mixtures Studied by Dielectric Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B*, **111**(34), 10079-10087(2007). 査読有
- ⑬ S. Capaccioli, K. L. Ngai, N. Shinyashiki, “The Johari-Goldstein  $\beta$ -relaxation of water” *J. Phys. Chem. B* **111**(28), 8197-8209(2007). 査読有
- ⑭ N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis, “Relaxation Processes of Water in the Liquid to Glassy States of Water Mixtures Studied by Broadband Dielectric Spectroscopy”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**(20) 205113 (12pp), (2007). 査読有
- [学会発表] (計 19 件)
- ① 山本航, 藁谷大和, 岩田由紀乃, 喜多理王, 新屋敷直木, 八木原晋, “フルクトース水溶液のガラス転移と誘電緩和の濃度および温度依存性” 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月, 岡山.
- ② S. Capaccioli, K. L. Ngai, S. Ancherbak, D. Prevosto, P.A. Rolla, N. Shinyashiki, “Local and Non-Cooperative Character of Water Relaxation in Aqueous Glass-Forming Systems” XII International Workshop on Complex Systems” Andalo, Trento (Italy), 15-18 March 2010.
- ③ S. Ancherbak, S. Capaccioli, D. Prevosto, Shahin M. Thayyil, P.A. Rolla, N. Shinyashiki, “Dielectric Secondary Relaxation of Water-Fructose Mixtures under Pressure” XII International Workshop on Complex Systems” Andalo, Trento (Italy), 15-18 March 2010.
- ④ 吉成豪夫, 山本航, 疋田由貴, 横山漢女, 新屋敷直木, 喜多理王, 八木原晋, “液体からガラスまでの部分的に氷結したタンパク水溶液の誘電緩和”, 第 19 回日本MRS 学術シンポジウム, The Materials Research Society of Japan, 2009 年 12 月, 横浜
- ⑤ 疋田由貴, 吉成豪夫, 山本航, 新屋敷直木, 喜多理王, 八木原晋, “広帯域誘電分光法によるリゾチーム水溶液のガラス転移” 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月, 熊本.
- ⑥ 新屋敷直木 “タンパク質水溶液のダイナミクス” 日本食品科学工学会第 56 回大会, 日本食品科学工学会, 2009 年 9 月, 名古屋. 招待講演
- ⑦ N. Shinyashiki, T. Yoshinari, W. Yamamoto, A. Yokoyama, Y. Hikita, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, S. Capaccioli, ”DIELECTRIC Relaxations and glass transitions in partially crystallized aqueous solutions of protein” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, August 30<sup>th</sup> – September 5<sup>th</sup> 2009, Roma. INVITED

- ⑧ S. Ancherbak, S. Capaccioli, D. Prevosto, Shahin M. Thayyil, P. A. Rolla, N. Shinyashiki, “Dynamic Crossover of Water Relaxation in cryoprotectant mixtures at very high pressure” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, August 30<sup>th</sup> – September 5<sup>th</sup> 2009, Roma.
- ⑨ A. Papagiannopoulos, P. Pissis, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, S. Yagihara, W. Yamamoto, T. Yoshinari, “Water and Protein Dynamics in Protein-Water Mixtures Studied by Dielectric Techniques”, The 8th International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, Helsinki University of Technology, Helsinki, June 1-5, 2009.
- ⑩ K.L. Ngai, S. Capaccioli, M. Shahin Thayyil and N. Shinyashiki, “Resolution of some current problems in soft matter physics by adiabatic calorimetry” The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Yokohama, November 30-December 2, 2008. INVITED
- ⑪ R. Okishima, A. Shimada, W. Yamamoto, N. Shinyashiki, R. Kita, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis, “Glass transitions and dielectric relaxations of poly (vinyl pyrrolidone) / 1-propanol mixtures” The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Yokohama, November 30-December 2, 2008.
- ⑫ E. Nambu, K. Yoneda, W. Yamamoto, N. Shinyasiki, S. Yagihara, R. Kita, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis, “Glass transitions and dielectric relaxations of poly (vinyl pyrrolidone) –chloroform mixtures” The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Yokohama, November 30-December 2, 2008.
- ⑬ H. Nozue, W. Yamamoto, N. Shinyashiki, R. Kita, S. Yagihara,,” Glass transitions and dielectric relaxations of poly (vinyl pyrrolidone) –water mixtures” The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Yokohama, November 30-December 2, 2008. (Poster)
- ⑭ T. Yoshinari, W. Yamamoto, A. Yokoyama, N. Shinyashiki, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai and S. Capaccioli ,” Glass transitions and dielectric relaxations of bovine serum albumin water mixture” The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Yokohama, November 30-December 2, 2008.
- ⑮ N. Shinyashiki, A. Yokoyama, W. Yamamoto, S. Yagihara, K. L. Ngai, S. Capaccioli, “Glass Transitions and Dielectric Relaxations Observed in Partially Crystallized Protein-Water Mixtures” 5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications, Lyon, August 2008.
- ⑯ W. Yamamoto, Y. Waragai, Y. Iwata, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, “Broadband dielectric study on fructose-water mixtures from liquid to glass as a function of concentration” 5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications, Lyon, August 2008.
- ⑰ A. Spanoudaki, N. Shinyashiki, A. Kirytsys, and P. Pissis “Dielectric Spectroscopy on Propylene Glycol/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Solutions: Polymer and Solvent Dynamics in Hydrogen-Bonding Systems” The 5th International Workshop on Complex Systems, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sept. 2007
- ⑱ 岩田由紀乃、篠原雅也、後藤辰也、尾山三樹夫、新屋敷直木、八木原晋、井上敏文、小柳津新一、山本敏”アモルファスおよび氷結状態のフルクトース水溶液の誘電緩和” 日本物理学会 第62回年次大会 2007年9月 札幌
- ⑲ 島田篤史、周奏煥、若出純也、須藤誠一、新屋敷直木、八木原晋、 “広帯域誘電分光法によるPVP溶液のガラス転移” 日本物理学会 第62回年次大会 2007年9月 札幌。

[その他]

ホームページ等

<http://www.sp.u-tokai.ac.jp/~rgms/indj01.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新屋敷 直木 (SHINYASHIKI NAOKI)

東海大学・理学部・教授

研究者番号：00266363

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし