

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：32678

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740293

研究課題名(和文) 液晶構造中に拘束された過冷却水の分子ダイナミクス解明

研究課題名(英文) Investigation of the molecular dynamics of supercooled water in liquid crystal structure

研究代表者

須藤 誠一 (Sudo, Seiichi)

東京都市大学・共通教育部・准教授

研究者番号：10453945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円、(間接経費) 600,000円

研究成果の概要(和文)：液晶構造中に拘束された水の分子ダイナミクスを調べるために、水分子の時間的・空間的構造解明を行った。DSC測定による相構造の解析結果から、低温域では液晶構造中の一部の水は結晶化するが、多くの水が過冷却状態を保っていることを示した。また誘電測定では溶液の結晶化温度以下で、水の分子ダイナミクスに関係した3つの緩和過程が観測された。観測された水分子の寄与による緩和過程の解析から、過冷却水の分子ダイナミクスは溶媒分子の種類に依存しないユニバーサルな特徴であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We performed an investigation of the molecular dynamics of supercooled water in liquid crystal structure. Three relaxation processes due to motion of water molecules were observed. The lowest frequency process is due to motion of water confined molecules. The middle frequency process is due to motion of water that is strongly restricted by the structure of solute. The highest frequency process is due to the reorientation of water molecules that do not form a tetrahedral arrangement structure as water monomer and/or dimer. These relaxation processes reflect a variety of local structures of water arising from the structure of liquid crystal.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：液晶構造 水 分子ダイナミクス

## 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。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、150 K 以下の水の分子ダイナミクスの観測が行われ始めた。しかし 150 K から温度上昇させると、過冷却水は六方結晶氷に相転移する。そのため、235 ~ 150 K は過冷却水の物性研究が極めて困難な領域(No man's land)と呼ばれている。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に研究が展開されて来た。しかし基本的特徴を包括的に説明する理論やシミュレーションの結果はなく、理論的枠組みへの実験的検証が火急の課題となっている。実験的手法では、No man's land における水の結晶化に関する問題を水に高分子や低分子量液体を添加することで結晶化を避けることができるため、 $T_g$  以下で達成されるガラス状態での物性研究ですら行うことが可能となる。これら水系物質中における過冷却水の分子ダイナミクスに関する研究は様々な溶媒物質で行われている。しかし溶媒物質の分子構造と過冷却水の分子ダイナミクスの関係はいまだ解明されておらず、現在でも研究が進められている。

## 2. 研究の目的

水の凍結温度以下での生命現象解明や生体・臓器の冷凍保存法の開発のために、過冷却水の分子ダイナミクスが注目されており、高分子水溶液中での過冷却水の分子ダイナミクスの時間的評価が誘電分光法によって行われつつある。しかし溶液中において溶媒との分子間相互作用によって拘束された過

冷却水の分子ダイナミクスの時間的・空間的評価は行われていない。本研究では液晶構造に注目し、構造内部に拘束された過冷却水の分子ダイナミクスの時間的・空間的評価を行うことで、その分子描像解明を行うことを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では液晶構造を形成する水溶液系物質の試料選定を行い、構造内部に拘束された過冷却水の分子ダイナミクスの分子描像解明を行う。選定された試料の水溶液濃度を変え、溶媒分子がメゾスコピックな構造を形成した状態、及び液晶構造を形成した状態で実験を行うことで、溶媒・水の分子ダイナミクスを評価し、水の分子描像解明を行う。

## 4. 研究成果

### 4 - (1). HPC 水溶液の相構造解明

本研究では、液晶構造を形成する水溶液としてハイドロキシプロピルセルロース(HPC)水溶液を用いた。この溶液では、20 ~ 59wt% では水と溶媒がメゾスコピックな構造を形成しており、60wt%以上の濃度では液晶構造を形成する。そこで本研究では、メゾスコピックな構造を形成する水溶液、液晶構造を形成する水溶液を作成し、実験を行った。

作成した HPC 水溶液の相構造を明らかにするために、HPC 水溶液の DSC 測定を行った。測定例として図 1 に HPC40 wt%、62.3 wt% 水溶液の DSC 曲線を示す。40wt%水溶液では -30°C と 0°C に融解ピークが観測される。62.3 wt%水溶液では -7°C に融解ピークが観測され、-70°C 付近にガラス転移が観測された。観測された融解ピーク温度は水の融解温度に近いことから、HPC 水溶液中の一部の水が結晶化しており、この結晶の融解に関係した吸熱ピークであると考えた。そこで、融解に関係したピークから転移エンタルピーを求め、水溶液中で結晶化した水の割合を計算した。40wt%水溶液では 46%が、62.3wt%水溶液で

は0.5%の水が結晶化している。従って、メソスコピックな構造を形成する濃度では溶液中の半分の水が過冷却状態を、液晶構造を形成する濃度では溶液中の殆どの水が過冷却状態を形成している。

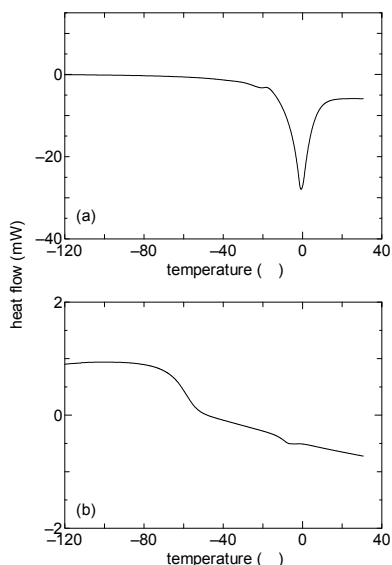


図 1. (a) 40 wt% (b) 62.3 wt% HPC 水溶液の DSC 曲線

#### 4 - (2) . HPC 水溶液の動的構造解明

HPC 水溶液中で形成される水構造の動的構造を明らかにするために、HPC 水溶液の広帯域誘電分光測定を行った。誘電測定には TDR 法を用いて 30GHz から 100MHz の周波数域、インピーダンスアナライザーを用いて 110MHz から 100Hz までの周波数域、ACPA 法を用いて 1kHz から 10 $\mu$ Hz の周波数域で行った。測定に使用した電極は、静電容量が 60.0 pF の同軸円筒型の三端子電極を用いた。

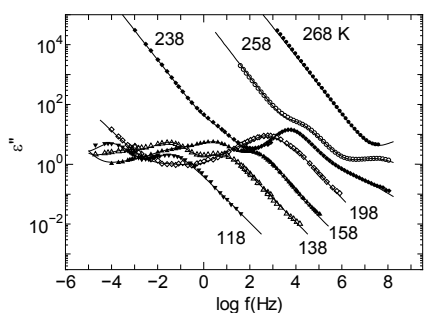


図 2. 40 wt% HPC 水溶液の誘電損失スペクトルの温度依存性

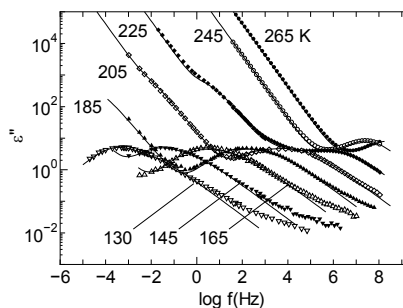


図 3. 62.3 wt% HPC 水溶液の誘電損失スペクトルの温度依存性

図 2 に 40 wt% HPC 水溶液で観測された誘電損失スペクトルの温度依存性を示す。液体状態を示す高温域から凍結温度まで溶液中の水の運動に関係した緩和過程が観測される。観測された緩和過程よりも低周波側には、HPC 水溶液に含まれる電気伝導成分に関する緩和過程が観測された。凍結温度以下である 258K では、二つの誘電損失ピークが観測された。高周波側に観測された緩和は、凍結温度以上で観測された水の運動に関係した緩和過程に連続的に接続することから、この緩和は溶液中の過冷却水の運動に関係した緩和過程である。一方、低周波側に観測された緩和は溶液中で凍結した水に関係した緩和過程である。200K 以下の温度域では、氷の緩和過程よりも低周波側は、広がりを持つ損失スペクトルを示す。図 3 に 62.3 wt% HPC 水溶液で観測された誘電損失スペクトルの温度依存性を示す。液体状態を示す高温域から凍結温度以下まで、一つの誘電損失ピークが観測された。また観測された緩和過程よりも低周波側には、HPC 水溶液内部に含まれる電気伝導に関する緩和過程が観測された。

緩和の特徴を明らかにするために、Cole-Cole 関数の重ね合わせによって誘電緩和スペクトルのカーブフィッティングを行った。図 4 に 40wt% HPC 水溶液の誘電スペクトルのカーブフィッティング例を示す。凍結温度以下で観測された損失スペクトルでは、

三つの Cole-Cole 関数の重ね合わせで記述できた。高周波側に観測された緩和過程を  $h$  過程、低周波側に観測された緩和過程を  $l$  過程、中間領域に観測される最もピーク値が高い緩和過程を  $m$  過程と呼ぶ。図5に62.3wt%HPC水溶液の誘電スペクトルのカーブフィッティング例を示す。凍結温度以下で観測された損失スペクトルでは、二つの Cole-Cole 関数の重ね合わせで記述できた。高周波側に観測された緩和過程を  $m$  過程、低周波側に観測された緩和過程を  $l$  過程と呼ぶ。

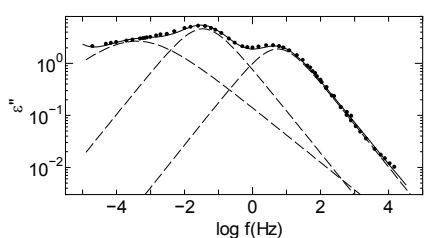


図4. 40wt%HPC水溶液 138Kで観測された誘電損失スペクトル。破線は Cole-Cole 式によって計算されたスペクトル曲線、実線は Cole-Cole 式の重ね合わせを示している。

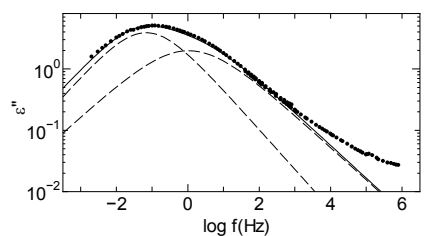


図5. 62.3wt%HPC水溶液 150Kで観測された誘電損失スペクトル。破線は Cole-Cole 式によって計算されたスペクトル曲線、実線は Cole-Cole 関数の重ね合わせを示している。

図6はHPC水溶液で観測された緩和過程の誘電緩和時間の温度依存性を示している。40wt%HPC水溶液では  $h$ 、 $m$ 、 $l$  過程が観測されたが、 $h$  過程の誘電緩和時間は凍結温度以上では Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示し、凍結温度以下では Arrhenius 型の温度依存性を示した。 $m$  過程、 $l$  過程は Arrhenius 型の温度依存性を示した。62.3wt%HPC水溶液では

$m$ 、 $l$  過程が観測されたが、 $m$ 、 $l$  過程の誘電緩和時間は高温域では Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示し、低温域では Arrhenius 型の温度依存性を示した。カーブフィッティングによって得られた誘電緩和時間を Arrhenius 式を用いて解析を行い、活性化エネルギーと緩和時間が100秒となる温度を求めた。含水量に寄らず、 $m$ 、 $l$  過程の  $\Delta h$  は 40 kJ/mol 程度の値を示す。この値は純水を結晶化させて得た氷で観測される緩和過程の示す活性化エネルギーとよく一致している。

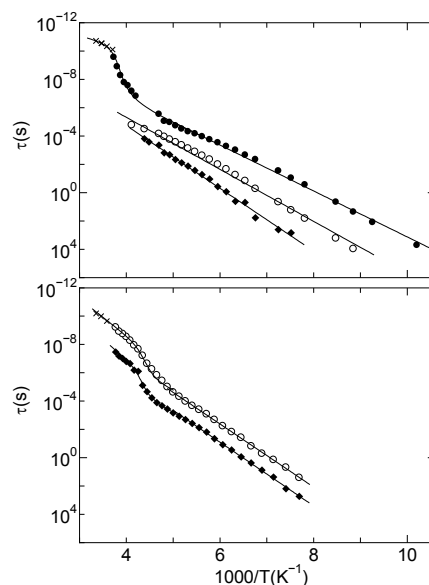


図6. 62.3 wt%HPC水溶液の誘電緩和時間、誘電緩和強度の温度依存性。●は  $h$  過程、○は  $m$  過程、□は  $l$  過程を示している。

HPC水溶液で観測された動的構造に関する結果をまとめる。メゾスコピックな構造を形成するHPC水溶液では、凍結温度以上で観測される水は凍結温度以下で一部は結晶化し、一部は過冷却状態を保っている。過冷却状態を保つ水の運動は  $h$  過程に寄与する。この水の緩和過程は凍結温度以上では Vogel-Fulcher 型の温度依存性を示すが、凍結することで Arrhenius 型の温度依存性を示す。一方、液晶構造を形成する水溶液では、凍結温度以下においても多くの水が過冷却状態を保っている。この過冷却水の運動は  $m$  過程

に寄与する。HPC 水溶液で観測された過冷却水の寄与する緩和過程の特徴は、これまで報告されている高分子水溶液中の過冷却水の示す特徴とよく一致している。従って、過冷却水の分子ダイナミクスは溶液の液晶構造の形成に独立で、溶媒分子の種類に依存しないユニバーサルな特徴である。一方、メソスコピックな構造を形成する HPC 水溶液で観測された *l* 過程のメカニズムは明確になっていない。我々は、この緩和過程がメソスコピックな構造下でフレキシブルな状態である HPC 分子の側鎖の運動の持つ疎水性に関係性があると考えた。そこでこの仮説を確認するために、低分子量疎水性溶媒を用いた実験を行った。

#### 4 - (3) . アセトン水溶液の DSC 測定と、動的構造解明

HPC 水溶液の *l* 過程の分子メカニズムを明らかにするために、アセトン水溶液の DSC 測定、広帯域誘電分光測定を行った。DSC 測定には X-DSC7000 (Seiko Instruments Inc.) を用いた。測定試料は 300 K から 130 K まで 5 K/min の速度で冷却し、130 K で 10 min 間保持した。その後、130 K から 300 K まで 5 K/min の速度で昇温した。

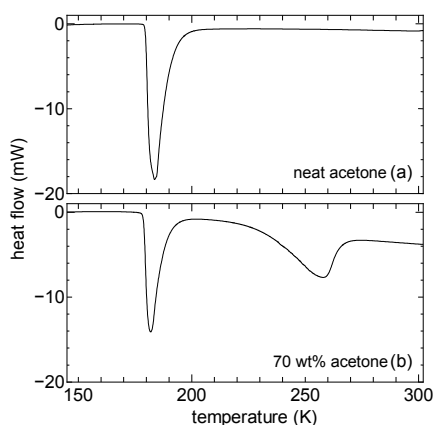


図 7. (a)アセトン, (b) 70 wt%アセトン水溶液の DSC 曲線

測定例として図 7 にアセトンと、70wt%アセトン水溶液の DSC 曲線を示す。アセトンでは 180 K に融解ピークが観測される。また

30wt%アセトン水溶液では、180K と 260K に融解ピークが観測される。アセトン水溶液の 180K で観測された融解過程はアセトンでも観測されていることから、この過程は結晶化したアセトンの寄与である。また 260K で観測された融解ピークは結晶化した水の寄与である。この過程についての転移エンタルピーから計算した結晶化した水の割合は 45% である。

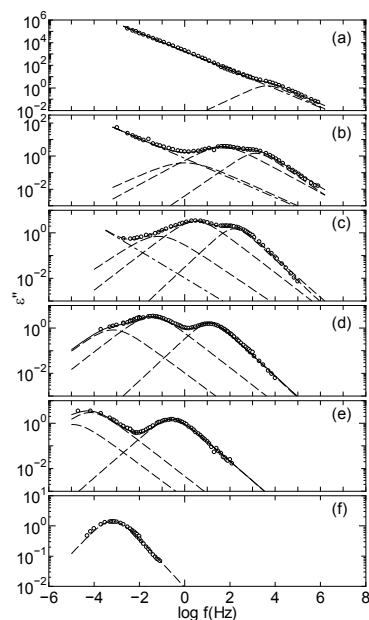


図 8. 70wt%アセトン水溶液の誘電損失スペクトルの温度依存性. (a) 175 K, (b) 165 K, (c) 145 K, (d) 125 K, (e) 105 K, (f) 85 K.

図 8 に 70 wt%アセトン水溶液で観測された誘電損失スペクトルの温度依存性を示す。水の結晶化温度からアセトンの結晶化温度までの温度域では、結晶化した水の寄与による緩和過程と、電気伝導に関する緩和過程が観測された。アセトンの結晶化温度以下の温度域では、メソスコピックな構造を形成した HPC 水溶液と同様で *h*, *m*, *l* 過程が観測された。

図 9 に 70 wt%アセトン水溶液で観測された緩和過程の誘電緩和時間の温度依存性を示す。アセトンの結晶化温度以下の温度域では、*h*, *m*, *l* 過程は Arrhenius 型の温度依存性を示した。これらの緩和過程の活性化エネルギー

一は、 $l$ 過程  $\Delta h = 30.8$  kJ/mol、 $m$ 過程  $\Delta h = 32.1$  kJ/mol、 $h$ 過程  $\Delta h = 21.2$  kJ/mol である。活性化エネルギーの議論からアセトン水溶液中で観測された  $m$ 過程、 $l$ 過程は、結晶化したアセトンの構造間に閉じ込められた結晶化した水分子の寄与によるものであると考えた。2種類の結晶化した水に係る緩和過程は、純水を結晶化させることで得られた氷では報告されておらず、その起源は溶媒分子の疎水的な寄与によってもたらされている。これらアセトン水溶液中で観測された  $m$ 過程、 $l$ 過程はメゾスコピックな構造を形成した HPC 水溶液中で観測された  $m$ 過程、 $l$ 過程の特徴とよく一致している。従って、HPC 水溶液中で観測された  $m$ 過程、 $l$ 過程は HPC 分子の側鎖の運動の持つ疎水性によって結晶化した水が多様化し、異なる緩和過程として観測された結果であると言える。

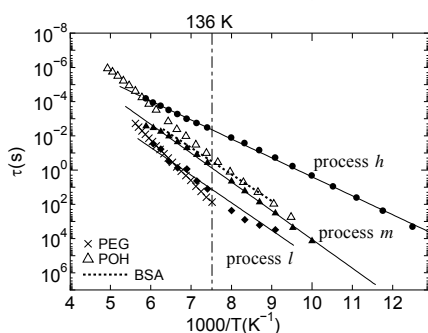


図 9 70wt%アセトン水溶液中で観測された緩和過程の誘電緩和時間の温度依存性。

#### 4 - (4) 総括

メゾスコピックな構造を形成する HPC 水溶液中では、凍結温度以上で観測される水は凍結温度以下で一部は結晶化し、一部は過冷却状態を保つ。過冷却状態を保つ水の運動は  $h$ 過程に寄与する。この水の緩和過程は凍結温度以上では VF 型の温度依存性を示すが、周囲が凍結することで Arrhenius 型の温度依存性を示す。一方、液晶構造を形成する水溶液中では、凍結温度以下においても多くの水が過冷却状態を保っている。この過冷却水の運動は  $m$ 過程に寄与する。HPC 水溶液中で観測された過冷却水の寄与する緩和過程の特徴は、

これまで報告されている高分子水溶液中の過冷却水の示す特徴とよく一致している。従って、過冷却水の分子ダイナミクスは溶液の液晶構造の形成に独立で、溶媒分子の種類に依存しないユニバーサルな特徴である。一方、メゾスコピックな構造を形成する HPC 水溶液中で観測された  $l$ 過程のメカニズムは構造下でフレキシブルな状態でいる HPC 分子の側鎖の運動の持つ疎水性に係る関係性がある。

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. S. Sudo, T. Ohtomo, and K. Otsuka, Easy measurement and analysis method of zeta potential and electrophoretic mobility of water-dispersed colloidal particles by using a self-mixing solid-state laser, J. Appl. Phys. 査読あり, 114, 063106 (2013).

DOI : 10.1063/1.4848485

2. Seiichi Sudo and Shin Yagihara, The Johari-Goldstein process of solute in high water content aqueous-solutions, Phys. Rev. E, 査読あり, 87, 042309 (2013).

DOI : 10.1103/PhysRevE.87.042309

3. A.C. Kumbarkhane, Y.S. Joshi, Suresh C. Mehrotra, Shin Yagihara, Seiichi Sudo, Study of hydrogen bonding and thermodynamic behavior in water-1,4-dioxane mixture using time domain reflectometry, Physica B, 査読あり, 421, 1-7 (2013).

DOI : 10.1016/j.physb.2013.03.040

4. S. Sudo, M. Asano, M. Fukuzaki, and S. Yagihara, Dielectric measurement of the food meat and human body, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 査読あり, 37, 519 (2012).

〔学会発表〕(計 1 件)

浅野 恵美、阿部 史也、八木原 晋、新屋敷 直木、喜多 理王、須藤 誠一、凍結したモルタル内の水の挙動、第 22 回日本 MRS 学術シンポジウム、平成 24 年 9 月 23 日 ~ 25 日、横浜

#### 6 . 研究組織

(1)研究代表者

須藤 誠一 (Sudo, Seiichi)

東京都市大学・共通教育部・准教授

研究者番号 : 10453945