

# 福岡工業大学 機関リポジトリ

## FITREPO

Title	ゲスト-ホスト系に見られる誘電緩和強度の異常温度依存性のモデル
Author(s)	中西 真大
Citation	福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報 第34巻 P23-P29
Issue Date	2017-10
URI	<a href="http://hdl.handle.net/11478/775">http://hdl.handle.net/11478/775</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Fukuoka Institute of Technology

## ゲスト-ホスト系に見られる誘電緩和強度の異常温度依存性のモデル

中西 真大 (工学部 電気工学科)

## Model on Anomalous Temperature Dependence of Dielectric Relaxation Amplitude in Host-Guest Systems

Masahiro NAKANISHI (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

## Abstract

Normally dielectric relaxation amplitudes are increased with decreasing temperature. However, some host-guest systems, such as hydrated proteins and hydrated porous media, exhibit anomalous temperature dependence where relaxation amplitude is decreased with decreasing temperature. In order to explain this anomalous dependence, I developed simplified model which consists of polar guests and a host with numerous connecting sites on its surface. Dielectric relaxation amplitude calculated from the model exhibits Onsager type normal temperature dependence in high temperature regime and Arrhenius type anomalous temperature dependence in low temperature regime. According from this model, the anomalous temperature dependence is explained as antiparallel dipolar-dipolar correlation intermediated via host.

Keywords: Dielectric Spectroscopy, Relaxation Amplitude, Hydration Water, Proteins, Porous Media

## 1. 緒言

誘電緩和分光法は物質内部の双極子モーメントの運動を広い時間スケールで観測することができ、近年では実験技術の急速な進歩による周波数帯域の拡張や測定精度の向上によって、純物質だけでなく水分子などの大きな双極子モーメントを持つ物質を含んだ複雑系の研究にも盛んに用いられているようになってきている。これまでの誘電緩和分光を用いた複雑系の研究では、主に得られたスペクトルの周波数特性（運動の時間スケール）の解析に主眼が置かれ、スペクトルの強度すなわち誘電率や誘電緩和強度に関してはあまり議論されてこなかった。これは複雑系の誘電率の大きさを評価するための一般的な理論が存在しなかったことが主因であろう。

一般的に誘電率の温度依存性は系の配向秩序を反映しており、系の構造について重要な情報を与えてくれることが知られている。熱力学における Maxwell 関係式[1]によると、静的誘電率 $\epsilon_s$ は

$$\left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial T}\right)_{E,V} = \frac{1}{E} \left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_{T,V} \quad (1)$$

の関係があり、静的誘電率の温度変化は電場によるエントロピーの変化、すなわち電場による秩序形成に対応していることがわかる。ここで、 $T$ ,  $s$ ,  $V$ ,  $E$ はそれぞれ温度、単位体積当たりエントロピー、体積、電場を表わす。通常、双極子に電場を加えると電場方向に双極子の配向が偏りエントロピーが減少するため右辺は負となり、左辺の誘電率の温度変化は負となる。すなわち温度が増加するに従って誘電率は減少する。本稿ではこのような誘電率の負の温度依存性を正常な温度依存性と呼ぶことにする。実際、ほと

んど誘電体はこの正常な温度依存性を示す。一方、電場の印加がエントロピーの増加、すなわち既存秩序の破壊につながる場合には式(1)の右辺は正になり、左辺の誘電率の温度依存性は正となる。本稿ではこのような正常とは逆の温度依存性を異常な温度依存性と呼ぶことにする。この異常な温度依存性は強誘電相などの配向秩序相で多く見られ、何らかの配向秩序が存在していることを示唆する。静的誘電率は周波数 0 における誘電率のことであるが、分光的な立場から見ると、ある誘電緩和モードの周波数スケールに対して十分遅い周波数のことを意味し、上述の静的誘電率の議論は各誘電緩和モードの誘電緩和強度に対しても成立する。

水和したタンパク質や多孔質媒質、水と親水性高分子、高濃度イオン性水溶液などの複雑系は結晶とは異なり、一般的に等方的な無秩序系であると見なされる。そのため、誘電率の振る舞いは、同じく等方的な液体と同様に、正常な温度依存性を示すことが期待される。事実、多くの緩和モードの誘電緩和強度はそのようになる。ところが、これらの複雑系の一部の緩和モードでは誘電緩和強度が異常な温度依存性を示すことが報告されている[2-8]。これらの異常温度依存性を示す誘電緩和モードの共通点は、それらがいずれも親水性のホスト分子に束縛された水和水の運動を反映したモードであると考えられている点である。

このようなゲスト・ホスト系に見られる誘電緩和強度の異常温度依存性を説明するために、本稿では単純化したモデルを提案する。このモデルでは、タンパク質や多孔質物質などのホスト分子表面に均一に分布した結合サイトに特定の双極子モーメントを持つゲスト分子がエネルギー的に

結合した状態を考える．このゲスト分子の配向揺らぎを計算することによって誘電緩和強度の温度依存性を表わす式を導出する．得られた結果は高温で正常温度依存性，低温で異常温度依存性を示し，束縛エネルギーに依存した温度スケールにおいて両者のクロスオーバーが生じる．この理論を実験で得られた誘電緩和強度の温度依存性のデータと比較することによってゲスト分子の宿主表面への結合エネルギーを計算することができることを示す．

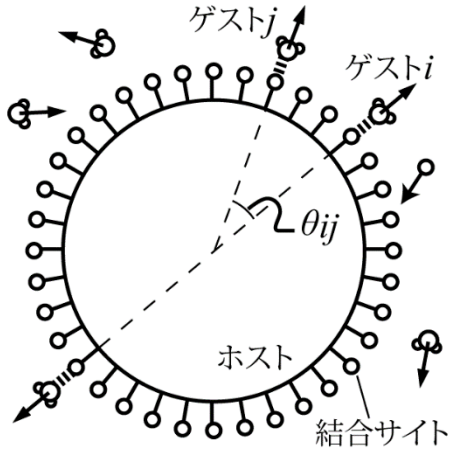


図1: ホストとゲストの模式図.

## 2. モデルの構築とその解析

誘電率に関する一般的な表現である Kirkwood-Fröhlich (KF) 式[9,10]によると，誘電率は

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \cdot \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3}\right)^2 \cdot \frac{(N/V)\mu^2}{3\epsilon_0} \beta g \quad (2)$$

と表わされることが知られている．ここで， $\epsilon_s$ と $\epsilon_\infty$ はそれぞれ誘電率の低周波及び高周波極限， $V$ と $N$ は系の体積とそこに含まれる双極子モーメントの数， $\beta$ は逆温度 $\beta = 1/k_B T$ ， $\mu$ は真空中での双極子モーメントである．平均場的に扱えない近距離相互作用による双極子同士の配向相関は配向相関因子 $g$ に繰り込まれており，

$$g = \frac{1}{\mu^2} \left\langle \boldsymbol{\mu}_i \cdot \sum_{j=1}^{N'} \boldsymbol{\mu}_j \right\rangle = 1 + \frac{1}{\mu^2} \sum_{j \neq i}^{N'} \langle \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j \rangle \quad (3)$$

と表わせる．ここで，太字体はベクトルを表わし， $N'$ は上述の $N$ 個の双極子のうち任意の $i$ 番目のものと近距離相関を持つものの個数である．式(2)及び(3)から，近距離相互作用による配向相関が生じないときには $g = 1$ となり，誘電緩和強度 $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ は逆温度 $\beta$ に近似的に比例し，正常な温度依存性を示すことが確認できる．この $g = 1$ 場合を Onsager 式[11]という．この挙動からのずれは配向相関因子 $g$ の温度依存性に由来し，微視的なモデルから双極子同士の配向相関関数を計算することによって求めることができ

る．つまり，誘電率を求めることは配向相関因子 $g$ を求めることに帰着する．

まずホストとゲストを図1のように単純化してモデル化する．この図の中心の球がホスト，その周囲にある少物体がゲストである．この図では簡単のためにホストは球形に描かれているが，実際にはどのような形状でも後述の理論は影響を受けない．ホスト表面にはゲストと結合できる結合サイトが一様に分布しているとし，ゲストは結合サイトに対して特異的な方向で1対1結合する．この結合サイトは水素結合を模している．ここでは簡単化のために双極子が表面の法線方向になるような結合サイトであるとす

次にゲストと結合サイトの結合の形成をモデル化する．図2に示すように非結合状態(添え字"ub")の自由エネルギーは結合状態(添え字"b")のそれより $\Delta F$ 大きいとする．これを結合の自由エネルギーと定義する．上述のように，結合状態では $i$ 番目のゲストの双極子は，それが結合する結合サイトのあるホスト表面の法線ベクトル $\mathbf{e}_i$ と同一方向を向いている．すなわち，結合状態にあるゲストの双極子モーメントベクトルは $\langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle_b = \mu \mathbf{e}_i$ と表わせる．一方，非結合状態にあるゲストは自由な配向をとることができると仮定すると，非結合状態にあるゲストの双極子モーメントベクトルの平均値は $\langle \boldsymbol{\mu}_i \rangle_{ub} = 0$ となる．結合の自由エネルギー $\Delta F$ はさらに結合エネルギー $\Delta E$ とエントロピー $\Delta S$ に分割することもでき，

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S \quad (4)$$

と表わせる． $\Delta E$ は二つの状態のエネルギー差であり， $\Delta S$ は状態数比の対数に対応している．

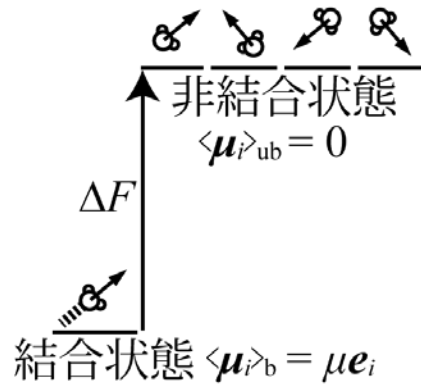


図2: 結合状態と非結合状態のエネルギー状態図．結合状態では双極子モーメントは結合サイトに対して特異的な方向をとるが，非結合状態では乱雑な方向を向く．

以上でモデルの設定が完了し，配向相関因子を計算する準備が整った．まず $i$ 番目のゲストの双極子モーメントベクトルの平均値を計算する．結合と非結合のそれぞれの状態

が実現する確率はそれぞれの状態の自由エネルギーを肩に乗せた Boltzmann 因子に比例するから、

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\langle \mu_i \rangle_b \exp[-\beta \cdot 0] + \langle \mu_i \rangle_{ub} \exp[-\beta \cdot \Delta F]}{\exp[-\beta \cdot 0] + \exp[-\beta \cdot \Delta F]} \quad (5)$$

これに上述の  $\langle \mu_i \rangle_b = \mu e_i$  と  $\langle \mu_i \rangle_{ub} = 0$  を代入すると、

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{\mu}{1 + \exp[-\beta \Delta F]} e_i \quad (6)$$

が得られる。一方、異なる結合サイト間の結合が独立であると仮定すると、 $i$  番目と  $j$  番目のゲストの配向相関関数は

$$\langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle = \langle \mu_i \rangle \cdot \langle \mu_j \rangle \quad (7)$$

と分解できる。これに先ほどの式(6)を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle \mu_i \cdot \mu_j \rangle &= \left( \frac{\mu}{1 + \exp[-\beta \Delta F]} e_i \right) \cdot \left( \frac{\mu}{1 + \exp[-\beta \Delta F]} e_j \right) \\ &= \frac{\mu^2}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} e_i \cdot e_j \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる。

この配向相関関数を KF 式の配向相関因子 (式(3)) に代入すると、

$$\begin{aligned} g &= 1 + \frac{1}{\mu^2} \sum_{j \neq i}^{N'} \frac{\mu^2}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} e_i \cdot e_j \\ &= 1 + \frac{1}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} \sum_{j \neq i}^{N'} e_i \cdot e_j \\ &= 1 + \frac{1}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} \left( -1 + \sum_{j=1}^{N'} e_i \cdot e_j \right) \\ &= 1 + \frac{1}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} \left( -1 + e_i \cdot \sum_{j=1}^{N'} e_j \right) \end{aligned} \quad (9)$$

となる。但し、2行目から3行目の式変形では、シグマ記号の変数  $j$  の走る範囲を  $i$  以外から  $i$  を含むすべてに変え、その分  $j = i$  の場合の  $e_i \cdot e_i = 1$  を引いた。残ったシグマ記号の部分はホスト表面の法線ベクトルの総和となる。直感的に分かるように、結合サイトの数が十分大きい場合この総和は逆方向同士で打ち消しあい、0になる。これは次のように示すことができる。結合サイトの数が十分大きいとき、表面の結合サイトの数密度を一定値  $\sigma$  として、表面の法線ベクトルの和を表面積分に置き換えることができ、

$$\sum_{j=1}^{N'} e_j \approx \iint \sigma dS = \iiint (\nabla \sigma) dV = 0 \quad (10)$$

となる。ここで、途中の変形には Gauss 定理の変形を用いた。結局、配向相関因子は

$$\begin{aligned} g &= 1 - \frac{1}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} \\ &= \exp[-\beta \Delta F] \frac{2 + \exp[-\beta \Delta F]}{(1 + \exp[-\beta \Delta F])^2} \end{aligned} \quad (11)$$

となる。式(4)を用いて結合の自由エネルギーの代わりにエネルギーとエントロピーを用いて温度依存性の部分を頭で書くと、

$$g = e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B} \frac{2 + e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B}}{(1 + e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B})^2} \quad (12)$$

と表わすこともできる。結局、KF 式の温度依存性の因子  $\beta g$  は

$$\beta g = \beta e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B} \frac{2 + e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B}}{(1 + e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B})^2} \quad (13)$$

となる。

### 3. 温度因子 $\beta g$ の性質

#### 3.1 漸近挙動

式(13)はやや複雑な関数であるため、その挙動を理解するために、温度  $T$  が十分大きい場合と小さい場合の漸近挙動を考える。

まず高温の場合、すなわち式(13)において  $\beta \Delta E \rightarrow 0$  の極限を考える。  $e^{-\beta \Delta E}$  は 1 に収束する。一方、既に述べたように  $\Delta S$  は結合状態と非結合状態の状態数比の対数に対応しているが、特異的な結合角である結合状態と等方的な非結合状態では明らかに後者の方が状態数が大きく  $e^{\Delta S/k_B} \gg 1$  となると考えられる。従って、数値項は無視でき、

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} \beta g = \beta \quad (14)$$

が得られる。実際、後述するように実験結果から得られた  $\Delta S^+ = N_A \Delta S$  はいずれも 20 - 100 J/(mol K) 程度であり、  $R = N_A k_B \approx 8.3$  J/(mol K) と比較して少なくとも 2.4 倍以上大きい (ここで  $N_A$  と  $R$  はそれぞれ Avogadro 定数と気体定数である)。従って、状態数比  $e^{\Delta S/k_B} = e^{\Delta S^+/R}$  は少なくとも 11 以上であり、数値項に比べて実用上十分大きいと言える。

この漸近挙動は配向相関因子  $g$  を 1 とした Onsager 式に他ならない。従って、高温では有極性液体と同様に  $\Delta \epsilon \sim 1/T$  の正常な温度依存性を示すことが確認できる。本稿のモデルは非結合状態だけ考えると配向相関の無い Onsager 的な振る舞いを示す液体と同等であるが、高温ではエントロピーで上回る非結合状態が実現する確率が高まり、結合サイトに束縛される確率が無視できるようになるため、Onsager 的な振る舞いが現れるのである。

次に、低温の場合、すなわち  $\beta \Delta E \rightarrow \infty$  の極限を考える。  $e^{-\beta \Delta E} \rightarrow 0$  であるから、式(13)の分数因子は 2 に収束し、

$$\lim_{\beta \Delta E \rightarrow \infty} \beta g = 2\beta e^{-\beta \Delta E} e^{\Delta S/k_B} \sim \beta e^{-\beta \Delta E} \quad (15)$$

となる。この式は偶然にも緩和時間の温度依存性を表わす Arrhenius の式と同じである。この式の漸近挙動を支配するのは  $e^{-\beta \Delta E}$  指数関数の部分であるが、Arrhenius 則と同様に温度が小さくなるに従って、 $\Delta \epsilon$  が小さくなるという異常な温度依存性を再現することができる。また、低温挙動だけ

見れば、このようなゲスト・ホスト系では誘電緩和強度に対して Arrhenius 図表を適用することが有効であることを示唆している。

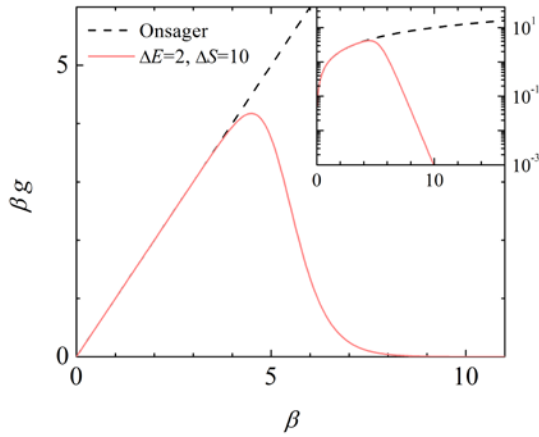


図 3 : 本モデルの温度因子  $\beta g$  の  $\beta$  依存性. 但し, 式(13) のパラメータ  $\beta$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta S$  はそれぞれ無次元化し,  $T_0/T$ ,  $\Delta E/k_B T_0$ ,  $\Delta S/k_B$  を新たに  $\beta$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta S$  と定義しなおしている. この図では  $\Delta E = 2$ ,  $\Delta S = 10$  である. 挿入図: 主図の縦軸を対数表示にした Arrhenius 表示.

こうして得られた低温領域での異常温度依存性の発現は, 式(1)で議論した熱力学の Maxwell 関係式の観点からみると, 低温で何らかの配向秩序が発生していることを示唆している. 考えているような複雑な系のどこに秩序が存在するのであろうか. これは途中式(9)まで戻れば明らかである. 指数関数的な温度依存性を導いているのは当然この式の右辺第 2 項であるが, この項の括弧内の第 2 項は 0 になるため, 括弧内第 1 項の  $-1$  が異常温度依存性の原因である. この項は考えている双極子の自己相関であるが, そのマイナスとは結局考えている双極子が結合する結合サイトと反対方向を向いた結合サイトに結合する双極子の寄与のことである. つまり, ある双極子が結合サイトに結合したとき, 他の結合サイトの双極子は対称性からすべてのモーメントが互いに打ち消され, 温度に依らず誘電率には寄与しないが, 考えるサイトの正反対の結合サイトにある双極子だけはそうはならない. このようなサイトを反対のサイトと呼ぶことにする. 温度が高ければ考えるサイトと反対のサイトでは双極子が結合する確率はどちらも小さくなる. ところが, 低温では結合確率が高くなるために前者と後者のどちらにも同時に双極子が結合している確率が高まる. このような状況では, 互いに離れたサイトと反対のサイトの双極子の間に反平行相関が生じ, 互いにモーメントを打ち消しあうことで誘電率を弱めることになる. 低温になればなるほど結合確率は高まり, その結果反平行相関は強くなっていく. こうしたホストを媒介にした遠距離の反平行秩序が低温での異常温度依存性の原因であると解釈できる.

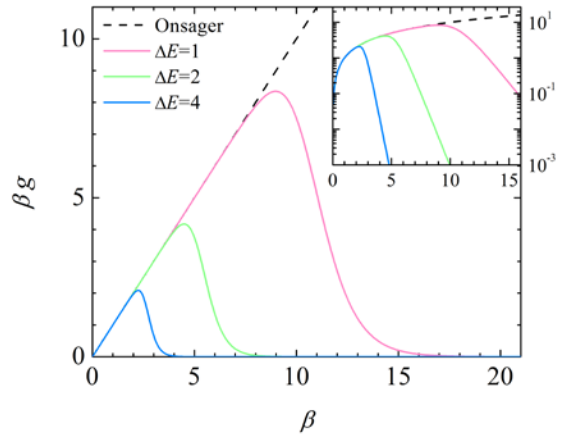


図 4 :  $\Delta S = 10$  で固定したまま, 様々な値に  $\Delta E$  を変化させたときの温度因子  $\beta g$  の  $\beta$  依存性の比較. 但し, 式(13) のパラメータは図 3 と同じ方法で無次元化している. 挿入図: 主図の縦軸を対数表示にした Arrhenius 表示.

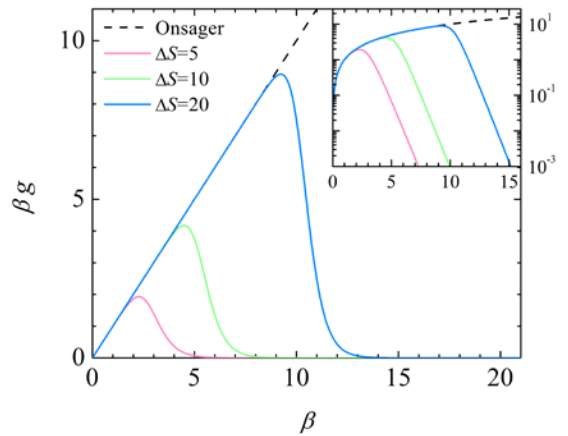


図 5 :  $\Delta E = 2$  で固定したまま, 様々な値に  $\Delta S$  を変化させたときの温度因子  $\beta g$  の  $\beta$  依存性の比較. 但し, 式(13) のパラメータは図 3 と同じ方法で無次元化している. 挿入図: 主図の縦軸を対数表示にした Arrhenius 表示.

### 3.2 $\beta$ 依存性

図 3 は適当なパラメータを用いて, 式(13)の  $\beta$  依存性を描いたものである. 高温 (低  $\beta$ ) 領域で有極性液体と同じ正常型な温度依存性を与える Onsager 型となっていることが直線から確認できる. 一方, 挿入図の低温 (高  $\beta$ ) 領域で直線となっていることから, 異常温度依存性を与える Arrhenius 型となることが確認できる. 温度を変化させると正常型から異常型へのクロスオーバーが生じ, ピークを示す.

パラメータ  $\Delta E$  と  $\Delta S$  を変化させると, 温度因子  $\beta g$  の形状はそれぞれ図 4, 5 のように変化する. 図 4 に見られるよう

に、結合エネルギー $\Delta E$ が大きくなると、 $\beta g$ の形状は変化せずにピーク位置だけが高温側（低 $\beta$ ）に移動する。これを図4の挿入図のように対数軸（Arrheniusプロット）で見ると低温側の挙動が直線になり、その傾きの大きさが結合エネルギーに応じて変化していることが確認できる。一方図5に見られるように、エントロピー $\Delta S$ が大きくなると、 $\beta g$ のピーク位置は低温側（高 $\beta$ ）に移動するとともに、ピークの形状が尖鋭化してくる。これを図5の挿入図のように対数軸で見ても低温側の挙動の Arrhenius 線は変化しないことが確認できる。

#### 4. 実験データとの比較

##### 4.1 フィッティングのための単純化

この理論を水和タンパク質系や水和多孔質系などの複雑系の実験結果に適用する場合、KF理論の表式をそのまま適用するのはやや複雑すぎる。なぜなら、これらの物質は粉末であったり氷を含んでいたりして、異なるサンプルの誘電率の絶対値に関しては再現性に乏しいからだ。そこで、使いやすい簡単な近似式を導出しておこう。まず、式(2)を

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \gamma\beta g \quad (16)$$

と書き換える。ここで、 $\gamma$ は温度に依存しない定数であり、

$$\gamma = \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3}\right)^2 \cdot \frac{(N/V)\mu^2}{3\epsilon_0} \quad (17)$$

と定義される。これを $\epsilon_s$ について2次方程式を解の公式を用いて解くと、

$$\Delta\epsilon = -\epsilon_\infty + \frac{1}{4} \left[ (\epsilon_\infty + 3\gamma\beta g) + \sqrt{(\epsilon_\infty + 3\gamma\beta g)^2 + 8\epsilon_s^2} \right] \quad (18)$$

となる。この式で、 $\gamma\beta g \ll \epsilon_\infty$ と近似すると、

$$\Delta\epsilon \approx \gamma\beta g \quad (19)$$

が得られる。一方、 $\gamma\beta g \gg \epsilon_\infty$ の場合を考えると、

$$\Delta\epsilon \approx \frac{3}{2} \gamma\beta g \quad (20)$$

となる。式(19)と(20)は定数倍の因子1.5倍異なるだけである。図6に厳密解(式(18))と式(19)及び(20)の比較を示した。3つの曲線は厳密解で若干ピークが鋭くなっているものの定性的にはほぼ同じであり、厳密解は1.5倍の二つの極限間に存在する。

複雑系の誘電率の評価では、異なる試料の測定間での絶対値の再現性は悪く、同一の試料での誘電率の相対的な変化を検討することがほとんどである。そこで、式(19)及び(20)の前因子を強度補正のフィットパラメータ $\alpha$ として、

$$\Delta\epsilon \approx \alpha\gamma\beta g \quad (21)$$

と近似してしまい、この式を用いて実験データをフィットすることにする。フィットパラメータは $\alpha$ 、 $\Delta E$ 、 $\Delta S$ の3つ

である。多少大雑把な近似で $\Delta\epsilon$ の絶対強度の議論を捨ててはいるものの、式は非常に単純になり、厳密な形に比べて格段に扱いやすくなったと言えよう。このように単純化した形式でも、フィッティングによって結合エネルギーを調べることができ、実験結果からゲストとホストの相互作用を論じることができる。

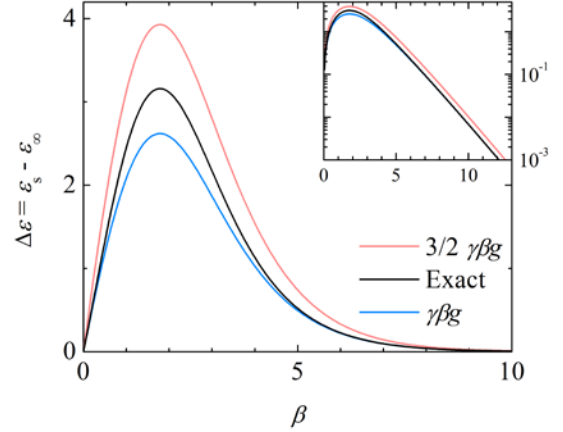


図6：式(18)、(19)、(20)の $\beta$ 依存性の比較。但し、パラメータは図3と同じ方法で無次元化し、 $\Delta E = 1$ 、 $\Delta S = 1$ とした。挿入図：主図の縦軸を対数表示にした Arrhenius 表示。

##### 4.2 水和タンパク質の実験データの解析

筆者を含めた多数の著者による文献によれば、水和タンパク質の誘電スペクトルの最も緩和時間の速い誘電緩和モード（ $v$ 過程）は直接的には水の緩和過程を反映していると考えられている[2,3,7,12,13]。ここで注意しておくべきことは、 $v$ 過程として直接観測しているのは、その双極子モーメントの大きさから主に水の配向運動であると考えられることである。物理的な起源を考えると、この $v$ 過程はタンパク質自体の小規模な運動モードとカップルしていると言われている[4,5,7,8,12,14]。このように $v$ 過程の背景に別のモードのカップリングがあったとしても、本モデルは $v$ 過程とその揺らぎの原因には一切関係ない。それは結合状態と非結合状態のエネルギー状態図（図2）において各状態間のエネルギー障壁に関することであり、本モデルはあくまで平衡状態での分布のみを考えている。

図7は代表的な球状蛋白である Lysozyme をおよそ水分子1層分程度の水和層で覆われるように水和物させた状態における $v$ 過程の緩和強度 $\Delta\epsilon$ の温度依存性である[3]。このデータを式(21)によってフィットすることで、フィッティングパラメータ $\alpha = 0.56$ 、 $\Delta E = 9.2$  kJ/mol、 $\Delta S = 39$  J/(mol K)を得た。このフィット曲線が同図の実線である。理論曲線が実験値に見られるピークと低温での Arrhenius 的な温度依存性を非常によく再現していることを確認できる。本稿には

掲載しないが、Panagopoulou らの報告[2]による Bovine Serum Albumin (BSA) のデータでも図7と同様な実験値との一致が確認でき、 $\Delta E = 6.2 \text{ kJ/mol} - 7.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S = 20 \text{ J/(mol K)} - 27 \text{ J/(mol K)}$  を得た。

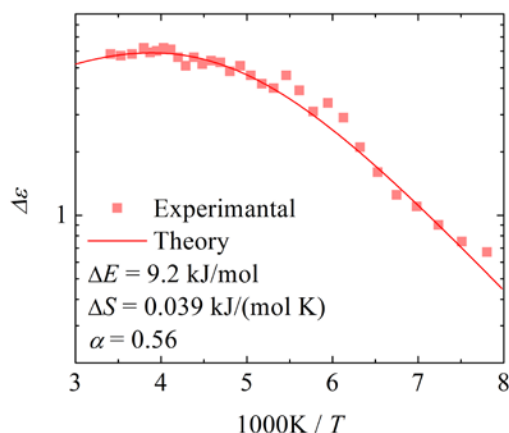


図7: 文献[3]による Lysozyme の  $v$ 過程 (原著では Main Process) の緩和強度とその式(21)によるフィット。

得られた水和水の結合エネルギー $\Delta E$ は  $6.2 \text{ kJ/mol} - 9.2 \text{ kJ/mol}$  で水分子同士の水素結合エンタルピー  $20 \text{ kJ/mol}$ [15,16]と同程度であるものの、およそ半分程度と有為に小さい。これは本稿での結合エネルギーと文献でのそれとの定義の違いによるものと考えられる。文献[15,16]での水素結合エンタルピーは結合状態のエネルギーと結合を切って真空状態にあるときのエネルギーの差として定義されるが、本稿での結合エネルギー $\Delta E$ はゲストがホストに結合しているときのエネルギーとゲストがホストの周囲のゲスト集団中にあるときのエネルギーの差として定義されている。後者のエネルギーは明らかにゲストが真空中にあるときのエネルギーよりも低いと考えられるため、本稿の結合エネルギーは文献の水素結合エンタルピーより小さいことは納得できる。

このモデルが実験値をよく説明できることは、水和水の動力学的な詳細についても有益な知見を与える。これまで、水和水の動力学的な機構については詳しくは分かっておらず、表面に結合した水分子が結合したままその結合核が揺らいでいるといった説や、水和水がホスト表面から離れることで配向緩和が生じるといった説などが提案されていた。本モデルによって実験データがよく説明できることは、後者が正しいことを支持している。本モデルで表わしたように、ホスト表面に結合した水分子は結合している限りその結合角度は固定されているが、それが離脱することによって自由な配向を取れるようになり、配向相関が解消される。この状態間の遷移にはそれぞれ活性化エネルギーが存在するはずで、この活性化エネルギーが水和水の誘電緩和モードの緩和時間を支配していると考えられる。

## 5. 結論

ホストとゲストからなる複雑系においてしばしば見られる誘電緩和強度の異常な温度依存性を単純化したモデルで説明することに成功した。本モデルでは、多数の結合サイトを持つホストとそこに結合できる双極性のゲストを仮定し、それらの配向相関を計算することによって誘電緩和強度を求めた。その結果、誘電緩和強度は高温では温度の逆数に比例する Onsager 型、低温では Boltzmann 因子に比例する Arrhenius 型の温度依存性に従い、両者の間には誘電緩和強度のピークが存在することが明らかになった。この低温での Arrhenius 型の温度依存性はこれまでに実験で報告されていた誘電緩和強度の異常な温度依存性を説明することができる。実際に、この理論を水とタンパク質に関するいくつかの文献データに適用することによって、フィットパラメータとして妥当な結合エネルギーの値を得ることができ、モデルの妥当性が確認できた。

このモデルでは、異常な温度依存性の原因はホストに媒介された反平行配向秩序であると説明される。高温ではエントロピー効果のためにホストに結合しているゲストは少なくなるが、逆に低温ではエネルギー効果によって結合しているゲストが多数を占めるようになる。そのため、ある結合サイトにゲストが結合している場合に、低温になるほどその反対側の結合サイトにもゲストが結合している確率は大きくなる。そのため、低温になるほど反平行な双極子同士のモーメントの打ち消し合いが強まり、誘電緩和強度の減少が生じる。複雑な混合物におけるこうした幾何学的な秩序はこれまでに報告されておらず、複雑系における配向秩序の形成に新たな視点を与えると期待できる。また、このモデルを用いることで、複雑系の誘電緩和分光においてこれまで積極的に議論されてこなかった誘電緩和強度に対しても定量的な議論が可能となった。今後は様々な物質に対してこのモデルを適用し、水和水の誘電緩和強度(静力学)と緩和時間(動力学)の関係性が明らかになることが期待される。

## 謝辞

本研究は福岡工業大学エレクトロニクス研究所平成27年度若手・新任スタートアップ支援の補助によって行なわれました。ここに謝意を表わします。

(平成29年7月20日受付)

## 参考文献

- [1] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization Vol. 1* (Elsevier, Amsterdam, 1973).
- [2] A. Panagopoulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, and P. Pissis, *J. Phys. Chem. B* **116**, 4593 (2012).
- [3] M. Nakanishi and A. P. Sokolov, *J. Non-Cryst. Solid.* **407**, 478 (2015).

- [4] S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8197 (2007).
- [5] K. L. Ngai, S. Capaccioli, S. Ancherbak, and N. Shinyashiki, *Philos. Mag.* **91**, 1809 (2011).
- [6] M. Nakanishi, P. Griffin, E. Mamontov, and A. P. Sokolov, *J. Chem. Phys.* **136**, 124512 (2012).
- [7] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli, *J. Phys. Chem. B* **113**, 14448 (2009).
- [8] K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Chem. Phys.* **140**, 124506 (2014).
- [9] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics* (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [10] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7**, 911 (1939).
- [11] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
- [12] K. L. Ngai, S. Capaccioli, and N. Shinyashiki, *J. Phys. Chem. B* **112**, 3826 (2008).
- [13] H. Jansson and J. Swenson, *Biochim. Biophys. Acta* **1804**, 20 (2010).
- [14] S. Khodadadi, J. H. Roh, A. Kisliuk, E. Mamontov, M. Tyagi, S. A. Woodson, R. M. Briber, and A. P. Sokolov, *Biophys. J.* **98**, 1321 (2010).
- [15] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The hydrogen bond* (W.H. Freeman & Co Ltd, San Francisco, 1960).
- [16] S. J. Suresh and V. M. Naik, *J. Chem. Phys.* **113**, 9727 (2000).