

解 説

中性子準弾性散乱による水和水の運動状態解析

瀬戸 秀紀^a, 山田 武^b, 富永 大輝^b, 藤井 義久^c

^a 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所/J-PARC センター

^b 総合科学研究機構 中性子科学センター

^c 三重大学大学院工学研究科

(受取日: 2021年10月25日, 受理日: 2021年11月22日)

Dynamic Behavior of Hydration Water Investigated by Quasi-Elastic Neutron Scattering

Hideki Seto^a, Takeshi Yamada^b, Taiki Tominaga^b, and Yoshihisa Fujii^c

^a IMSS/J-PARC, High Energy Accelerator Research Organization

^b Neutron Science and Technology Center,

Comprehensive Research Organization for Science and Society

^c Department of Chemistry for Materials,

Graduate School of Engineering, Mie University

(Received Oct. 25, 2021; Accepted Nov. 22, 2021)

Quasi-elastic neutron scattering (QENS) is a method to investigate dynamic behavior of molecules and molecular assemblies both in the temporal scale from picosecond to nanosecond and in the spatial scale from 0.1 to 10nm. By using a selective deuteration, dynamic behavior of each component could be estimated. In order to investigate the relation between biocompatible materials and hydration water, we have done several QENS experiments on hydrated lipid membranes and hydrated polymers. From the results of deuterated DMPC and water, we have shown that the hydration water could be categorized into three types; tightly bound water, loosely bound water, and free water. The diffusion coefficient of the tightly bound water was almost the same as that of lipid molecules, and that of the loosely bound water is one order of magnitude less than that of bulk water and the free water. The deceleration of hydration water was also observed in the experiments on PMMA and water. These results indicated that the dynamic behavior of hydration water is affected by the interaction with materials, which suggests that the intermediate water exists near biocompatible materials.

Keywords: quasi-elastic neutron scattering, lipid membrane, biocompatible polymer, hydration water

1. はじめに

原子核を構成する核子の一種である中性子は、量子力学の原理により粒子性と波動性を合わせ持つ。エネルギーと波長の関係式 $E = k_B T = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$ により室温程度のエネルギーに対応する物質波の波長は結晶の格子定数程度 (例えば $T=300\text{K}$ で $\lambda=1.8\text{\AA}$) であることから、X線と同様に回折現象により構造解析ができる。X線は電子雲によって散乱されるため原子番号が大きいほど散乱が強い。これに対して中性子は原子核によって散乱されることから、散乱強度は原子核の種類によって様々である (Fig.1)。従ってX線や電子線と比較すると、水素などの軽元素を含む物質の構造を調べるのに適している。その上同位体によっても散乱強度が変わるので、同位体置換により詳細な構造解析が可能になる。加えて中性子の質量は原子核の質量と同程度で

あることから、散乱時のエネルギー変化を調べることにより、原子・分子や結晶格子の運動状態を明らかにすることができる。更に中性子スピンの磁性体の電子スピンの相互作用することから、磁気的な構造と運動状態を調べることもできる。^{1,2)}

一般に構造とダイナミクスの解析をするために必要な大強度の中性子ビームを作るには研究用原子炉か大型加速器を使う必要があるため、中性子散乱実験が可能なのは大型施設に限られるが、X線等の他の実験手法では得難い情報が得られるメリットは大きい。本稿では分子や分子集団の運動状態を明らかにする実験手法である中性子準弾性散乱 (Quasi-Elastic Neutron Scattering: QENS)³⁾ を用いて、リン脂質膜や高分子に水和する水の運動状態を明らかにした研究結果を紹介する。(なお、熱測定と中性子散乱の相補利用については2017年の本誌に山室修氏が解説論文⁴⁾ を書いていたので、合わせてご覧いただきたい。)

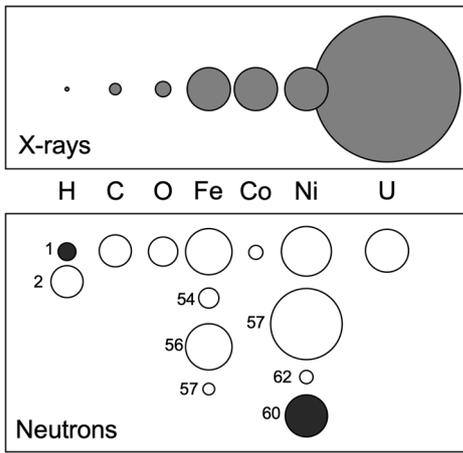


Fig.1 Schematic image of scattering lengths for X-rays and neutrons. The white colors for neutrons mean positive values and the black colors mean negative values.

2. 中性子準弾性散乱

原子核との散乱により中性子のエネルギーの増減がある場合、微分散乱断面積は運動量-エネルギー空間におけるスペクトルとして表される。散乱体を含めた全系の始状態と終状態をそれぞれ $|\mathbf{k}_i, i\rangle, |\mathbf{k}_f, f\rangle$ と書くと、エネルギー保存則が系全体で成り立つことから微分散乱断面積は次のように表される。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{m^2}{(2\pi\hbar^2)^2} |\langle \mathbf{k}_f, f | V | \mathbf{k}_i, i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (1)$$

中性子が感じる粒子密度関数を

$$\rho_N(\mathbf{r}, t) = \sum_i b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \quad (2)$$

と定義すると、式(1)は次のように書ける。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \int \langle \rho_N(\mathbf{r}, 0) \rho_N(\mathbf{r}', t) \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - i\omega t} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dt \quad (3)$$

すなわち中性子の微分散乱断面積は、散乱体の粒子密度分布の場所と時間に関する二体相関関数の Fourier 変換である動的構造因子 $S(Q, E)$ であると考えられる。散乱前後の中性子のエネルギーの増減（一般的に「中性子非弾性散乱」(Inelastic Neutron Scattering: INS)と呼ぶ）は散乱体（原子核）の運動に由来する。例えば結晶の熱揺らぎはフォノンとして伝搬しているが、INS を用いることによりフォノンの分散関係を直接観測することができる。

Fig.2 は結晶からの INS プロファイルの一例で、横軸に運動量遷移 Q 、縦軸にエネルギー変化 ΔE を表す。フォノンの振動数に対応した非弾性散乱がピークとして観察されることにより、分散関係を知ることができる。

このような結晶格子による中性子散乱は、散乱波が位相情報を保っている「干渉性散乱」を用いることにより、フォノンのような原子・分子の協同的な運動を捉えることができる。それに対して散乱中性子が位相情報を失う「非干渉性散乱」を用いると、原子間相関による構造情報を失って、(3)式の二体相関関数に含まれる自己相関関数が得られる。すなわち非干渉性散乱の非弾性散乱を測定することにより、個々の原子・分子の運動状態を明らかにすることができる。

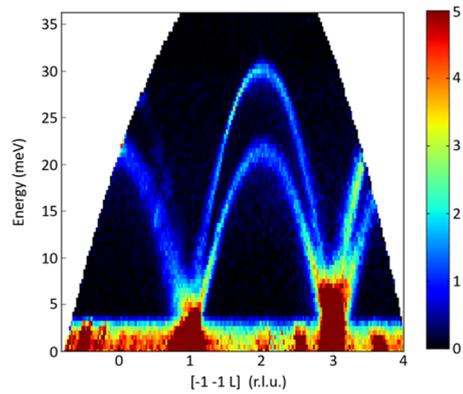


Fig.2 Phonon dispersion curve of Cu observed by inelastic neutron scattering as a typical example.⁵⁾ (Color online).

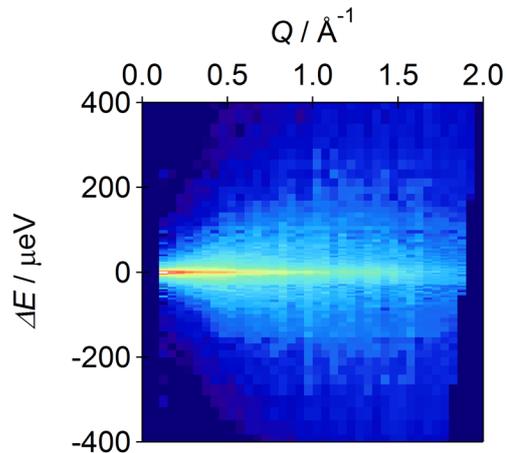


Fig.3 A typical example of quasi-elastic neutron scattering profile. (Color online).

格子振動による非弾性散乱は分散関係によって特定のエネルギー（振動数）に特徴的なピークを持つものに対して、原子・分子の熱揺らぎによる並進運動や回転運動は緩和的になる。**Fig.3** はそのような場合の中性子散乱のプロファイルで、横軸が運動量遷移 Q 、縦軸がエネルギー変化 ΔE である。 $\Delta E = 0$ のライン上がエネルギーのやり取りが無い弾性散乱の成分であり、その周りにエネルギー変化に応じて散乱が分布している様子が見取れる。このように、弾性散乱が広がっているように見える中性子非弾性散乱を特に「中性子準弾性散乱」と呼ぶ。ソフトマターに多く含まれる軽水素の場合、非干渉性散乱断面積 (80.26 barn) は他の原子よりも圧倒的に大きい。また、重水素の非干渉性散乱断面積 (2.05 barn) との差も大きいことから、適切な重水素置換により「見たい部分だけを見る」ことが可能である。それゆえ QENS 実験は、ソフトマターを構成する分子の一部分だけを取り出して運動状態を見るのに適している。

Fig.4 は **Fig.3** のプロファイルからある Q の値で切り出した断面の模式図である。本来の弾性散乱成分はエネルギー変化がゼロなので δ 関数になるはずだが、装置の分解能が有限なので装置に依存して広がったプロファイルになる。そこで実際の QENS 実験では弾性散乱のみを含む試料を用いて分解能関数を測定し、それを畳み込んだ (convolution) モデル関数により試料の運動に起因する準弾性散乱の広がり抽出する。ここで得られた準弾性散乱の半値半幅 (Half Width at Half Maximum: HWHM) の Q 依存性を調べることで、運動の速さとその様相を明らかにすることができる。³⁾

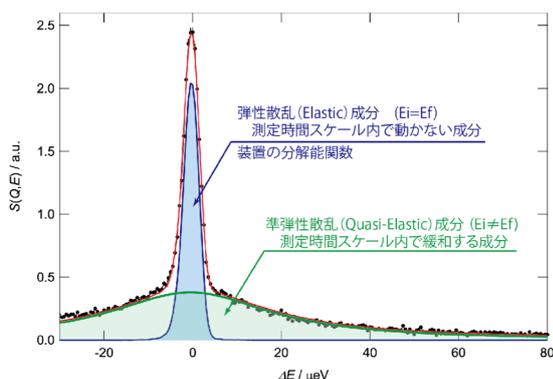


Fig.4 A typical QENS profile at constant Q . (Color online).

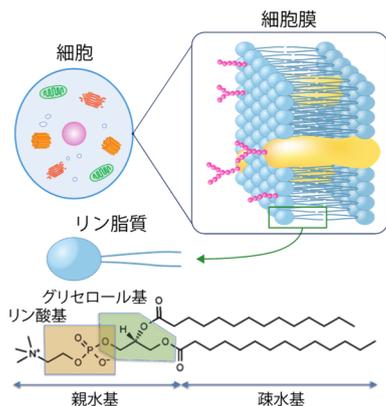


Fig.5 Schematic illustration of biomembrane and a lipid molecule. (Color online).

3. リン脂質膜に水和する水

生体膜の主構成成分であるリン脂質は、主に炭化水素からなる疎水基と、分極した親水基からなる両親媒性分子である。(Fig.5 参照。) よって生体中などの水の多い環境では疎水基を内側に、親水基を外側にして凝集し二重層膜を作る。ジパルミトイルフォスファチジルコリン(DPPC)、ジミリストイルフォスファチジルコリン(DMPC)等の人工リン脂質は、水と混合することにより二重層膜が周期的に積層したラメラ構造を形成する。また、高温側では炭化水素鎖が融解した「液晶相」になり、温度を下げると分子同士がパッキングした「ゲル相」が現れること、加えて液晶相とゲル相の間には二重相膜が周期的に波打った「リップルゲル相」が現れることが知られており、様々な研究が行われてきた。⁶⁾

この中で我々が着目したのは、リン脂質膜に水和している水の状態を明らかにすることである。人間の体重の60%以上が水であることから分かるように、多くの生命体の中は水に満たされている。それゆえタンパク質や糖鎖、リン脂質等の生体分子の機能発現機構を明らかにするためには、水との相互作用は無視できない。リン脂質膜に水和する水の状態を明らかにしようとした研究は示差走査熱量計(DSC)⁷⁾ やテラヘルツ時間領域分光(THz-TDS),⁸⁾ QENS⁹⁾ などによって行われていたが、その詳細は明らかにならなかった。

J-PARC MLF の BL02 に設置されたダイナミクス解析装置 (DNA)¹⁰⁾ は、高エネルギー分解能で幅広い時間・空間スケールにおける動的構造因子が測定できる。また装置のバックグラウンドが極限まで抑えられているため、試料が微量でも測定が可能である。従って水和水のようにエネルギー変化のレンジが広く、試料体積が少ない系のダイナミ

クス測定には最適である。そこで我々はこの装置を用いて、リン脂質分子と膜内に閉じこめられた水分子の運動状態とその温度変化を調べた。¹¹⁾ 試料としてはリン脂質分子内の水素をほぼ全て重水素化した d_{67} DMPC と軽水 (H_2O) を混合したものと、軽水素を含む通常の DMPC(hDMPC) と重水 (D_2O) を混合したものを用意した。前者は水分子の運動状態を、後者は DMPC 分子の運動状態を見るための組み合わせで、計算によりいずれも見たい分子中の水素からの非干渉性散乱が 80%以上になっていることを確認している。

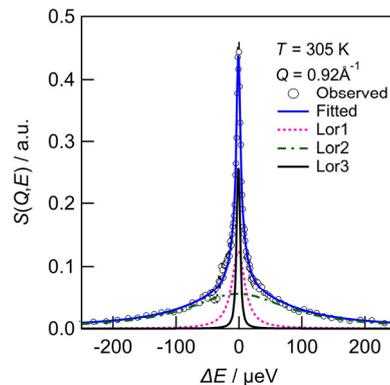


Fig.6 An observed QENS profile at $Q = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$ and at $T = 305 \text{ K}$ of deuterated DPMC and H_2O . The profiles at the liquid crystalline phase could be fitted with a sum of three Lorentz functions. (Color online).

Fig.6 に $T = 305 \text{ K}$ (液晶相) での d_{67} DMPC+ H_2O の $Q = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$ における散乱プロファイルを示す。この形状を説明するために、我々は DSC の実験結果 (non-freezable water/freezable water/bulk water が存在する) を元に、緩和時間の異なる 3 種類の水が存在すると仮定した。すなわち以下のように 3 つのローレンツ関数 $L(\Gamma(Q), E)$ の和を使ってフィッティングを試みた。

$$S(Q, E) = R(Q, E) \otimes [A_{\text{Tight}} L_{\text{Tight}}(\Gamma(Q), E) + A_{\text{Loose}} L_{\text{Loose}}(\Gamma(Q), E) + A_{\text{Free}} L_{\text{Free}}(\Gamma(Q), E)] + B_g \quad (4)$$

ここで $R(Q, E)$ は装置の分解能関数、 B_g はバックグラウンドである。図の青い実線はその結果で、実験結果を良く再現している。得られた 3 つの半値半幅(Γ)を Q^2 に対してプロットしたものを Fig.7 に示す。

この結果、最も速い運動と中間の速さの運動は、水分子に特徴的なジャンプ拡散運動の式

$$\Gamma = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad (5)$$

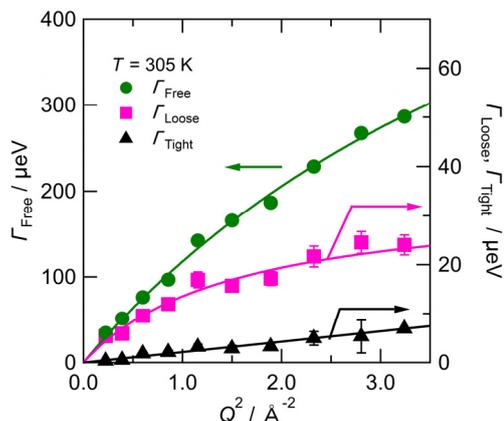


Fig.7 Q^2 dependence of HWHMs obtained from the fitting.

に従うのに対して、遅い運動は単純拡散

$$\Gamma = DQ^2 \quad (6)$$

に従うことが分かった。一方、hDMPC+D₂Oのプロファイル解析すると、リン脂質分子の並進拡散に伴う HWHM は遅い水の運動と同様に単純拡散の式に従うことが分かる。以上の結果から得られた3つのモードの水分子とリン脂質分子の拡散係数のアレニウスプロットを Fig.8 に示す。最も速い水の拡散係数 D はバルク水のものと同様で、それよりもそれぞれ1桁、2桁遅い水が存在することが分かった。また最も遅い水の D は、hDMPC+D₂Oの QENS 測定により得られたリン脂質分子の D とほぼ同じであった。以上の結果より、リン脂質膜に水合している水はリン脂質に強く結合している「強結合水」とほぼバルク水と同様の「自由水」に加えて、これらの2種類の水の中間の拡散係数を持つ水が存在する、と考えることができる。我々はこれをリン脂質に弱く結合していると考えて「弱結合水」と名付けた。これを DSC の結果と比較すると、「強結合水 = non-freezable water」「弱結合水 = freezable water」「自由水 = bulk water」とそれぞれ対応すると解釈できる。

式(4)で表されるローレンツ関数 $L(Q,E)$ の係数 A は、その運動モードに関与する分子中の水素(水)の数に比例する。従ってフィッティングで得られた各 A の値を用いることにより、それぞれのモードの水の個数を見積もることができる。

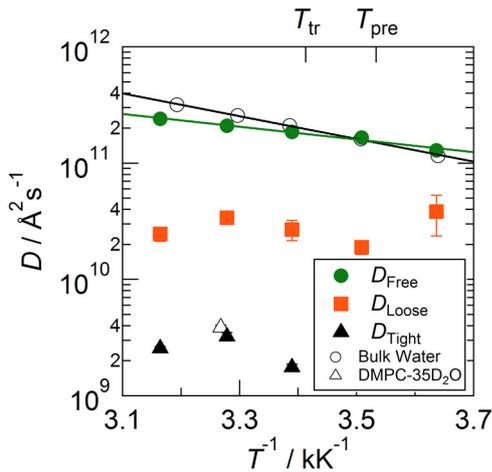


Fig.8 Temperature dependence of diffusion coefficients of three types of water with those of bulk water and DMPC molecules.

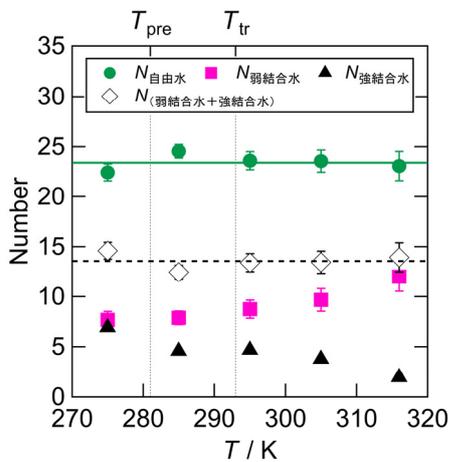


Fig.9 Temperature dependence of the number of three types of water.

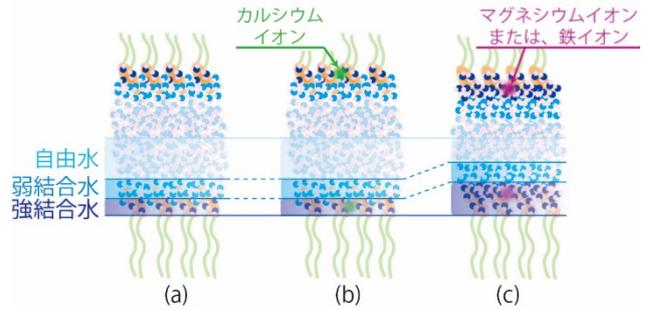


Fig.10 Schematic pictures of hydration water between phospholipid membranes. (a) Without salt, (b) with Ca²⁺, and (c) with Mg²⁺ or Fe²⁺. (Color online).

Fig.9 は得られた「自由水」「弱結合水」「強結合水」それぞれのリン脂質分子1個あたりの分子数の温度依存性である。317 K から 273 K に下げることにより弱結合水は12個から7個に減少するのに対して、強結合水は2個から7個に増加する。加えて弱結合水と強結合水の和は温度によらず14個で一定で、自由水の個数も温度によらず一定であることが分かった。また生体機能にとって重要な二価陽イオンのうち、加えることにより親水基の特定の部分に結合することが知られている Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺を加えた実験も行って、水和水の状態の変化を調べた。¹²⁾ その結果 Fig.10 に模式的に示したように、二価イオンが結合する位置の違いに対応して強結合水の数が増加する一方で、弱結合水の数には変化がなかった。すなわち弱結合水の数には、リン脂質の親水基と水との相互作用によって決まることを強く示唆する結果となった。

4. 生体親和性高分子に水和する水

体外式膜型人工肺 (ECMO) などの医療機器に用いられる材料は血液に接触する環境で使用されるが、血液に合成高分子などの人工物が接触すると、直ちに血液凝固反応や免疫反応などの異物反応が進行する。これにより血栓が形成されれば患者の命にも関わることになるため、異物反応が起き難いような材料 (生体親和性材料) で血流が通るラインをコーティングする必要がある。このような医療材料表面と血液の界面を「バイオ界面」と呼ぶが、ここで起きている現象を分子レベルで理解することが、より良い医療材料を開発するための重要な課題となっている。¹³⁾

これまでの研究によると、医療材料と血液の接触により、次のような機序で血液の凝固が起きると考えられている。
 1) 血液中の水分子の材料表面への吸着 2) タンパク質の吸着 3) 血球細胞の接着。1) で材料表面に吸着した水は、材料の分子との相互作用により分子運動性が低下した不凍水とバルク水に近い自由水に分類されるが、材料の種類によってはそれらの中間的な運動性を持つ「中間水」が形成されると考えられている。¹⁴⁾ この「中間水」は DSC 測定によって 0 °C 以下で結晶化に伴うピークが観測できるいわゆる低温結晶化により確認されており、生体高分子である多糖、タンパク質やリン脂質、合成高分子であるポリアルコキシアルキルアクリレート、ポリビニルピロリドン等の、血液が凝固し難い性質である「血液適合性」を示す物質に共通して観測されている。¹⁵⁾ 加えて赤外分光法や固体 NMR 法により、これらの生体適合性材料に水和する水は3種類に分類されていることも確認されている。¹⁶⁾ このことから、バイオ界面において存在する中間水が、生体分子と材料表面の不凍水の間でバリアのような役目を果たしていると考えられている。しかしながら、高分子の側鎖の長さ

の違いや微妙な化学構造の違いによって生体親和性が大きな変化する実験例もあり、中間水が形成されるメカニズムは良く分かっていない。

そこで我々は、高分子と水和水との動的な関係から中間水の形成要因を明らかにするため、QENS 実験を行った。試料としては、医療材料のコーティングに最も良く使われているポリ 2 メトキシエチルアクリレート (PMEA) に加えて、PMEA の化学構造の一部を模倣する生体親和性材料であるポリエチレンオキサイド (PEO) と、主鎖と側鎖の構造に類似性があるポリメチルメタクリレート (PMMA) を用意した (Fig.11 参照)。この中で PMEA と PEO の結果は未発表なので、ここでは PMMA の結果¹⁷⁾のみ紹介する。

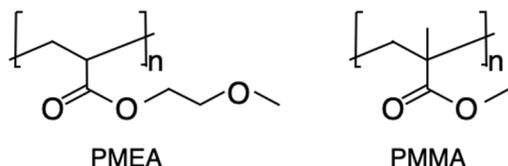


Fig.11 Chemical structures of PMEA and PMMA.

PMMA はいわゆるアクリル樹脂として日常生活に幅広く用いられている。水槽の壁として使われていることから分かるように非水溶性だが、若干の生体親和性を併せ持っていることから、かつてハードコンタクトレンズの材料として用いられていた。¹⁸⁾ これまで中性子反射率測定や走査プローブ顕微鏡 (SPM) の実験から、水と接触した PMMA 表面では内部の含水率 2~3 %と比較して膨潤が著しく 10~15 %程度の水を含んでいる、¹⁹⁾ という結果が知られており、これが生体親和性の発現要因であることが示唆されているが、水のダイナミクスについて明らかにした結果はなかった。そこで我々は、水を含ませることにより高分子の運動がどう変化するかを見るために、乾燥状態の H 体の高分子 (hPMMA) と、hPMMA に重水 (D₂O) を含ませた試料を用意して、その運動状態を比較した。また、水と和している水分子の運動を調べる実験も行ったが、含水量の少なから D 体の高分子 (dPMMA) に軽水 (H₂O) を加えた試料の QENS 実験結果だけから評価するのは難しいため、合わせて dPMMA + D₂O の実験も行って、その差から水の運動状態を明らかにした。これらの実験は、大強度かつ高 S/N 比を誇る DNA を用いたからこそ可能だったことを強調したい。

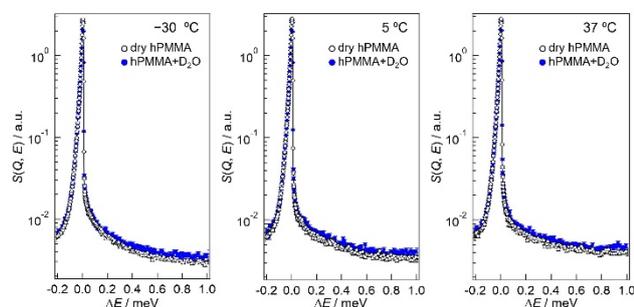


Fig.12 QENS profiles of dry hPMMA and hPMMA+ D₂O at Q ~ 1 Å⁻¹ at T = -30 °C, 5 °C, and 37 °C. (Color online).

Fig.12 は乾燥状態の hPMMA と約 3 % 水とさせた hPMMA の T = -30 °C, 5 °C, 37 °C における QENS プロファイルの比較である。いずれの場合も、乾燥状態に比べて水と状態プロファイルの方が準弾性散乱の幅が広がっていることが分かる。すなわち、水との相互作用により高分子の運動も

速くなることを示唆している。得られた QENS プロファイルは、動かない成分を表す δ 関数と動いている成分を表すローレンツ関数 L(Γ(Q), E) を用いた次の式でフィッティングした。

$$S(Q, E) = R(Q, E) \otimes (\nu_1 \delta(Q, E) + \nu_2 L(\Gamma(Q), E)) + B_g \quad (7)$$

得られた半値半幅 Γ を Q に対してプロットすると、乾燥 PMMA に対しても水と PMMA に対してもほぼ一定である、との結果が得られた。これは準弾性散乱の原因となる運動が局所的であることを示している。

乾燥 PMMA と含水 PMMA それぞれの半値半幅をアレニウスプロットして、式

$$\Gamma = \Gamma_\infty \exp(-\Delta H^*/k_B T) \quad (8)$$

でフィッティングすることにより、観測された局所運動に対する活性化エネルギー (ΔH*) を計算した。²⁰⁾ 乾燥 PMMA の ΔH* は 5.1 kJ mol⁻¹ だったのに対して、水と PMMA では 3.1 kJ mol⁻¹ と半分近い値になっていることが分かった。

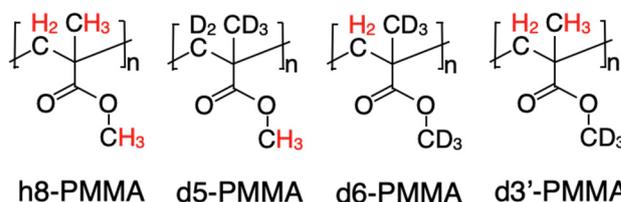


Fig.13 Various kinds of partially deuterated PMMA commercially available.

PMMA のガラス転移温度は 100 °C 付近にあることを考慮すると、主鎖はほとんど動いていないと考えることができる。²¹⁾ hPMMA の準弾性散乱は側鎖の回転運動に由来するものと思われるが、それが主鎖に付いているメチル基なのか、それとも側鎖の先端に付いているメチル基なのか、あるいは主鎖に直接繋がっている水素なのかはこの実験だけでは分からない。しかしながら、それぞれの部分に含まれる水素を重水素化した試料 (Fig.13) を用いて QENS 実験を行えば、どの部分が動いているのか、またそれが水和水の運動とどのように関係しているのかが明らかになる、と期待できる。

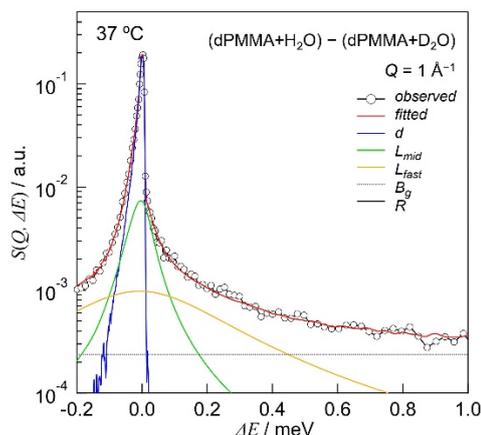


Fig.14 A typical QENS profile obtained from the subtraction from the data of dPMMA+D₂O from dPMMA+H₂O and the result of the fitting. (Color online).

Fig.14 は dPMMA+H₂O のデータから dPMMA+D₂O のデータを引いた結果の QENS プロファイルであり、このプロファイルから水の運動状態が分かる。フィッティングは

以下のように装置のエネルギー分解能より遅いモードである immobile component と遅い水, 速い水の3成分を仮定して行った。

$$S(Q, E) = R(Q, E) \otimes (\nu_1 \delta(Q, E) + \nu_2 L_{\text{mid}}(\Gamma_{\text{mid}}, E) + \nu_3 L_{\text{fast}}(\Gamma_{\text{fast}}, E)) + B_g \quad (9)$$

2つのローレンツ関数から得られる速い緩和と遅い緩和のうちジャンプ拡散で解析できるのは速い水だけで, その拡散係数はバルク水の半分程度であるという結果が得られた。すなわち含水率が低い疎水的な高分子である PMMA においても, 水和水はマトリックスである高分子の影響を受けて遅くなっていることが明らかになった。

5. おわりに

水は身の回りに最もありふれた液体であるにも関わらず, 謎の多い物質である。固体の水(氷)の結晶構造が18種類以上も知られていることから分かるように, 研究が進めば進むほど, その謎は深まるばかりである。今回我々はリン脂質膜と高分子と言う, 似て非なる物質に水和する水の運動状態を調べ, いずれの場合においても物質との相互作用によりバルク水よりも遅く動く水が存在することを示した。そしてそれが生体親和性のある物質に共通する性質であることを示しているとともに, 血液適合性のある高分子に存在すると言われる「中間水」と関係していることを示唆している。しかしながらそれが主に材料側の性質なのか, それとも水が本質的に持っている性質の一つなのか, などそのメカニズムについてはまだ良く分からないのが現状である。我々はリン脂質系, 生体親和性高分子系それぞれについて更に実験的研究を進めるとともに, 理論・シミュレーションや放射光, THz-TDS等の様々な手法を用いた研究グループとの情報交換を進めている。これにより今後数年以内に何らかの方向性を示すことが示すことができるのではないかと期待している。

謝 辞

本稿は, J-PARC センターの高田慎一博士, 高橋伸明博士, 九州大学先端物質化学研究所の田中賢教授, 村上大樹助教との共同研究の結果を元に行っている。また筑波大学の菱田真史助教, 住友ゴム工業株式会社・KEK 物構研の菊地龍弥博士らとの議論も大変参考になった。加えて J-PARC センターの河村聖子博士には非弾性散乱のデータをご提供頂いた。中性子準弾性散乱実験は, J-PARC 物質・生命科学実験施設の採択課題(2012P0402, 2013P0402, 2014P0402, 2014B0338, 2017A0083, 2018B0241, 2018B0235, 2020A0247)によって実施した。更に著者らが取得した科学研究費補助金(JP25790005, JP23244088, JP15K05256, JP18K11932, JP18H03684)とともに, 文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究(研究領域提案型)「水圏機能材料～環境に調和・応答するマテリアル構築学の創成」(課題番号JP19H05717, JP19H05720)の多大なサポートを受けている。ここに合わせて謝意を表したい。

文 献

- 1) 門野良典, 他「量子ビーム物質科学(KEK 物理学シリーズ6) 共立出版(2013)。
- 2) 村上洋一, 他「物質科学の最前線(KEK 物理学シリーズ7) 共立出版(2013)。
- 3) M. T. F. Telling, “A Practical Guide to Quasi-Elastic Neutron Scattering”, Royal Society of Chemistry (2020)。

- 4) 山室修「熱測定と中性子散乱の相補利用による新規物質研究」, 熱測定 **44**, 117-123 (2017)。
- 5) Courtesy of Dr. S. Kawamura at J-PARC。
- 6) J. F. Nagle and S. Tristram-Nagle, *Biochim. Biophys. Acta* **1469**, 159-195 (2000)。
- 7) H. Aoki and M. Kodama, *Thermochim. Acta* **308**, 77 (1988)。
- 8) M. Hishida and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 158102 (2011)。
- 9) J. Swenson, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **129**, 045101 (2008)。
- 10) K. Shibata, *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **8**, 036022 (1998)。
- 11) T. Yamada, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **121**, 8322-8329 (2017)。
- 12) H. Seto and T. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 133701 (2020)。
- 13) 田中賢「血液適合性に優れたソフトバイオマテリアルの界面設計」化学と工業 **70**, 482 (2017)。
- 14) T. Tsuruta, *J. Biomat. Sci.* **21**, 1831-1848 (2010)。
- 15) T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites”, Kluwer Academic Publishers (2004)。
- 16) M. Tanaka, *et al.*, *Polym. J.* **47**, 114-121 (2015)。
- 17) Y. Fujii, *et al.*, *Front. Chem.* **9**, 728738 (2021)。
- 18) M. Terz and M. R. Jorgensen, *Curr. Eye Res.* **40**, 969-981 (2015)。
- 19) K. Tanaka and Y. Fujii *et al.*, *Langmuir* **24**, 296-301 (2008)。
- 20) R. Mukhopadhyay *et al.*, *Macromolecules* **31**, 3985-3993 (1998)。
- 21) N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, “Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, New York: Dover (1967)。



瀬戸 秀紀
Hideki Seto
E-mail: hideki.seto@kek.jp



山田 武
Takeshi Yamada
E-mail: t_yamada@cross.or.jp



富永 大輝
Taiki Tominaga
E-mail: t_tominaga@cross.or.jp



藤井 義久
Yoshihisa Fujii
E-mail: fujii@chem.mie-u.ac.jp