

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	減衰全反射赤外分光法と多変量スペクトル分解を用いた固液界面の定性・定量的分析
Title(English)	
著者(和文)	前田翔一
Author(English)	Shoichi Maeda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第354号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 智広,柘植 丈治,児島 千恵,田中 祐圭,石田 忠
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第354号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

# 減衰全反射赤外分光法と多変量スペクトル分解を用いた 固液界面の定性・定量的分析

東京科学大学 物質理工学院 材料系  
ライフエンジニアリングコース 林研究室  
前田 翔一

本博士学位論文「減衰全反射赤外分光法と多変量スペクトル分解を用いた固液界面の定性・定量的分析」は以下の5つの章から構成されている。

第1章「序論」では、初めに固液界面における水の挙動と固体材料機能との関係を記述した。続いて、代表的な従来の表面・界面分析手法を挙げ、それらの特徴と測定される物性や構造、そして固液界面の構造についてこれまで明らかになったことを述べた。さらに、既存手法の課題や制限を述べ、本研究の目的を記述した。

第2章「減衰全反射赤外分光法と多変量スペクトル分解を融合した新しい界面選択的振動分光法の開発」では、本研究で開発した距離制御 ATR-IR と多変量スペクトル分解を組み合わせた新しい界面選択的振動分光法について詳細に記述した。従来の振動分光法では、固液界面におけるバルク水分子と界面水分子の OH 伸縮振動スペクトルが重なってしまい、界面水分子のシグナルだけを抽出することは不可能であった。本研究ではこの課題に対処するため、振動分光法

と情報科学を融合することで界面水信号を抽出する技術を開発した。初めに、従来の全反射型赤外分光法である減衰全反射赤外分光(ATR-IR)法において、赤外光が全反射するプリズムと固液界面との距離を制御する機構を搭載した。距離制御の過程で複数の赤外吸収スペクトルを取得することで、バルク水信号と界面水信号の割合を変化させたスペクトルセットを取得した。その後、そのスペクトルセットに対して多変量スペクトル分解(MCR)を行うことで、バルク水と界面水のOH伸縮振動スペクトルを完全に分離した。MCR法は、化学的な違いに基づいてスペクトル分解を行う手法であり、本研究においては水素結合状態の違いに基づいてスペクトル分解を行う。したがって本手法は、固液界面におけるバルク状態とは異なる水素結合をもつ界面水分子全てを測定できる特徴を持つ。さらに、スペクトル分解で得られたバルクと界面の信号プロファイルから、界面領域の厚さを導出することが可能である。本手法を用いることで、固液界面の分子の挙動を、分光学的観点から定性的かつ定量的に分析することが可能となった。

第3章「各種モデル材料と水の界面構造の解析」では、本手法を用いて種々のモデル材料と水の界面を分析した。モデル有機材料として広く使用されているポリジメチルシロキサン(PDMS)、および自己組織化単分子膜(SAMs)と水の界面を分析した結果では、従来の界面選択的振動分光法で報告されている水素結合状態(孤立OH基や4配位構造など)をもつ水分子の存在を確認し、本手法の界

面選択性を確認した。さらに、従来手法では把握できなかった界面領域の厚さが明らかとなった。モデル無機材料の一つである石英(Quartz)と水の界面を分析した結果では、Quartz 表面の電荷密度が増加するにつれて界面水の水素結合ネットワークが秩序化し、界面水の厚さも増加することが確認された。ポリスチレン(PS)と水の界面を分析した結果では、プラズマ処理によって PS 表面を改質したことで、生成した遊離高分子と水の intermixing が起こり、界面水の増加が確認された。

第4章「圧力制御 ATR-IR と多変量スペクトル分解を融合したハイドロゲルの水和構造の解析」では、従来の分光法では測定が困難であった、多量のバルク水を含むハイドロゲルの水和水を選択的に測定できる分光法を開発し、その詳細を記述した。ハイドロゲルに含まれるバルク水を押し出すことでその信号を減少させる圧力制御 ATR-IR を考案し、ハイドロゲルの水和水とバルク水の信号割合が異なるスペクトルセットを取得した。その後、多変量スペクトル分解を行うことで、純粋な水和水スペクトルを取得した。本手法を用いて各種親水性高分子を配合したゲルの水和構造を分析した結果、PNVP や PMPC を配合することで水和水が増加するだけでなく、高分子との相互作用をもたない水和水(=自由水)を多く含むことが明らかになった。特に PMPC を配合した場合にはその変化は顕著であり、高分子近傍における水分子間の水素結合ネットワークを壊さない

性質がゲルの高い潤滑性に寄与していると考えられる。ハイドロゲルの骨格素材を変更した場合においても水和構造の変化が確認された。シリコーンを素材としたハイドロゲルでは、水和水中の自由水の割合が低いことが明らかになった。シリコーン系ハイドロゲルは潤滑性の低さが課題とされているが、今後の材料開発において、自由水を多く含む親水性ポリマー(PMPC 等)を適切に配合することで、潤滑性の向上が期待できることが示唆された。

第 5 章「総括と今後の展望」では、本博士論文の研究成果を総括するとともに、振動分光法と情報科学を融合した本手法の今後の波及効果について記述した。