

令和 元 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05642

研究課題名（和文）高精度テラヘルツ分光測定によるさまざまな水分子のダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Study of various water dynamics using high-precision terahertz spectroscopy

研究代表者

服部 利明（Hattori, Toshiaki）

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：60202256

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,800,000 円

研究成果の概要（和文）：生体内をはじめとして、水は様々な化学反応や現象の舞台として、最も重要な媒質である。また同時に、分子間の水素結合によって、液体の水は複雑な性質を有しており、他の分子や物質との相互作用においてそれがどのように働くのかは、現在に至るまで、分子科学における重要なテーマであり続けており、その時々最先端の測定技術を駆使するいことにより、新たな知見が明らかになる。本研究では、高精度のテラヘルツ分光測定を用いることにより、さまざまな水溶液やゲル、皮膚などの多様な系において、水分子の運動性の変化をとらえることに成功した。特に重要な成果として、ポリマー水溶液の水和水のスペクトルの取得などがあげられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物の体内や細胞の中の70%は水である。いわば生物は水の中に存在しているといつてよい。水は、そのような生体における様々な化学反応やその他の現象の舞台であるが、それは単にその場所を提供しているということではない。水の性質そのものが様々な状況において変化し、それが生体反応などを陰で支え・導いていることが、少しずつ分かってきている。本研究では、高精度テラヘルツ分光測定をおもな手段とすることで、水の分子の動きやすさの情報を取り出す。簡単な水溶液や、寒天のようなゲル、皮膚の真皮といったさまざまな系で、水分子の状態の変化を明らかにした。この手法が確立されると、医学、美容、食品を含む幅広い分野に応用できる。

研究成果の概要（英文）：Water is one of the most important media which support various chemical reaction and other phenomena including biological ones. Water has, at the same time, very complex properties based on the intermolecular hydrogen. Study of the effects of interaction with other molecules and other materials on the behaviors of water molecules has been an important target of molecular science until now, and state-of-art measurement techniques have been used to obtain new scientific understanding. In the present study, we used high-precision terahertz spectroscopy to obtain information on the dynamical property of water in various systems which include aqueous solutions, hydrogels, and human skin. Among them, one of the important results is the acquisition of the terahertz spectra of hydration water in polymer aqueous solutions.

研究分野：テラヘルツ分光学

キーワード：テラヘルツ 分光学 水和水 水溶液 ゲル 皮膚

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

#### 1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ分光測定を用いた水の動的性質の研究は、世界的にいくつかの報告例があったが、理解が進んでいるとはいいがたかった。そのなかで、研究代表者らは、高精度テラヘルツ分光測定装置を開発し、それを用いて、タンパク質水溶液におけるイオンの水和水に対する影響を調べ、その結果がおよそホフマイスター系列に従うことを示すなど大きな成果を上げた。ここで確立した実験手法を、さまざまな系に適用することを目指して、本研究が構想された。

#### 2. 研究の目的

水中の生体分子をはじめとする各種の物質・化学種の性質は、その分子の周囲と水との相互作用によって大きく影響を受ける。その分子論的理解に向けて様々な測定手法や理論的手法を用いた研究が行われているが、その中で、テラヘルツ領域の分光測定は、おもに水分子のピコ秒・サブピコ秒領域の動的性質に関する情報を与えるユニークな実験手法である。溶質と水との相互作用は、溶質の物理化学的性質やサイズ・コンホメーションにより様々であり、テラヘルツ分光により、水分子や溶質分子の物理化学的性質に関してどのような情報が得られるかは、ほとんど明らかになっていない。本研究では、テラヘルツ分光測定を用いて、水との相互作用の様式や分子構造の異なるさまざまなタイプの分子系の水溶液を研究し、水分子のピコ秒・サブピコ秒ダイナミクスがどのような分子的機構により規定されているのかに関する基本的かつ総合的な理解を得ることを目的とした。

#### 3. 研究の方法

高精度のテラヘルツ分光測定をおもな実験手法として用いる。これは、これまでに研究代表者が培ってきたものであり、世界最高精度・再現性で水溶液等のテラヘルツ分光測定を行うことができる。これを用いて、各種の水溶液、ゲルや、生体組織等に分光測定を行う。さらに質量測定、あるいは、密度測定を行うことにより、試料中の水の量を計測し、それらから、試料中に含まれる水のテラヘルツ吸収係数を得る。バルク水とのわずかな相違をこのようにして検知することにより、溶質分子の周囲などに存在する水和水の分光学的性質を、実験的に得ることができる。

#### 4. 研究成果

生体内をはじめとして、水は様々な化学反応や現象の舞台として、最も重要な媒質である。また同時に、分子間の水素結合によって、液体の水は複雑な性質を有しており、他の分子や物質との相互作用においてそれがどのように働くのかは、現在に至るまで、分子科学における重要なテーマであり続けており、その時々最新の測定技術を駆使することにより、新たな知見が明らかになる。本研究では、高精度のテラヘルツ分光測定を用いることにより、さまざまな水溶液やゲル、皮膚などの多様な系において、水分子の運動性の変化をとらえることに成功した。特に重要な成果として、ポリマー水溶液における水和水のスペクトルの取得などがあげられる。

以下の系について研究をおこない、それぞれ重要な成果を得た。これらの結果より、本研究の研究手法が水和水の研究に対して非常に有効であることが、改めて示された。また、レーザーの安定化を含む測定系の改良をおこない、利用性の向上と、より高い測定精度を得た。

無機酸 (HCl) と無機塩基 (NaOH) の水溶液、またそれらを混合して中和させることにより得られる中性電解質水溶液のテラヘルツ分光測定をおこない、水溶液中で水素イオンと水酸化イオンの水和水について研究した。その結果、これらのイオンの周りの水和水の量などについて、新しい知見を得た。

ポリエチレングリコール等の高分子の水溶液についてテラヘルツ分光をおこない、その濃度依存性の結果から、高分子間の相互作用、水素結合などの高分子と水との局所的な相互作用だけでなく、高分子の構造と水の水素結合ネットワークの構造が、水和水に大きく影響することが見出された。

ヒトの皮膚の真皮層について、予備的な測定をおこなった。試料の切断・冷凍・解凍等の扱い手順の標準化、水分量の制御方法を確立した。テラヘルツ分光測定の結果、真皮の乾燥過程において、失われる水が自由水から結合水に変化することを示唆する結果が得られた。

テラヘルツ分光においては、空気中の水蒸気によるテラヘルツ波の強い吸収を排除するために、乾燥した環境が必要である。これまでは液体窒素を蒸発させて得られる乾燥窒素を用いていたが、数時間を超える測定ができないという問題があった。長時間測定を可能とするために、乾燥空気製造装置を作製し、これをテラヘルツ時間領域分光装置に組み込んだ。これにより、長時間の連続測定が可能となり、同一の試料に対して水分量を徐々に変化させるなどの、時間のかかる測定が可能となった。

シクロデキストリンとブタノールの混合溶液のテラヘルツ分光測定をおこない、これらの分子の間の包接に伴う水分子の運動性の変化について、研究した。現在のところ、予備的な実験結果が得られている。その結果は、シクロデキストリン分子が包接している水分子を放出し、代わりにブタノール分子を包接することにより、水分子の運動性が減少することを示唆している。一見すると予想外の結果であるが、水溶液中のブタノール分子が、水のネットワーク構造を破壊することにより水分子の運動性を増加させていることを考慮することで、よく理解

することができる。

ヒドロゲル中における水分子の運動性について知見を得るため、アガロースゲルのテラヘルツ分光測定をおこなった。現在までに予備的な実験結果が得られており、ゲル中の水は、バルク水と比較して、運動性が増していることを示唆する結果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. D. Liu, J-Y Lu, B. You, and T. Hattori, "Geometry-dependent modal field properties of metal-rod-array-based terahertz waveguides," OSA Continuum, **2**(3), 655-666 (2019) (査読あり), doi.org/10.1364/OSAC.2.000655.
2. T. Hattori, K. Aoki, B. You, J-Y Lu, and C-P Yu, "Spectroscopy and sensing of fluid using terahertz waves," Proc. SPIE **10826**, Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies V, 108260K (8 pages) (査読あり), doi.org/10.1117/12.2505842.
3. B. You, D.J. Liu, T. Hattori, T.S. Liu, and J.Y. Lu, "Investigation of spectral properties and lateral confinement of THz waves on a metal-rod-array-based photonic crystal waveguide," Opt. Express **26**(12), 15570-15584 (2018) (査読あり), doi.org/10.1364/OE.26.015570.
4. B. You, C.-Y. Chen, C.-P. Yu, T.-A. Liu, T. Hattori, and J.Y. Lu, "Terahertz artificial material based on integrated metal-rod-array for phase sensitive fluid detection," Opt. Express, **25**(8), 8571-8583 (2017) (査読あり), doi.org/10.1364/OE.25.008571.
5. 服部利明, "テラヘルツイメージング", 化学工業 **68**(3), 18-25 (2017) (査読なし), <http://www.kako-sha.co.jp/volkagaku.html>.

### 〔学会発表〕(計 11 件)

1. 服部利明, "高分子水溶液などのテラヘルツ分光", テラヘルツ分光で水を研究する会, 2019.3.7-8, 招待講演
2. T. Hattori, K. Aoki, B. You, J.-Y. Lu, and C.-P. Yu, "Spectroscopy and sensing of fluid using terahertz waves," SPIE/COS Photonics Asia 2018, Conference PA117 "Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies V", 2018.10.11-13, Beijing, invited talk
3. K. Aoki, R. Hata, J. F. Kaneyasu, G. Schwaab, K. Shiraki, and T. Hattori, "Hydration of aqueous polymers investigated by terahertz spectroscopy and principal component analysis," 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 2018.9.9-14, Nagoya
4. 古野滉二, 塚田直樹, 服部利明, "テラヘルツ時間領域分光法によるアガロースゲルの研究", 平成 30 年度日本分光学会年次講演会, 2018.5.22-25, 慶応大学
5. 中村竜也, 鈴木祐大, 江川麻里子, 岩永慎也, 鈴木牧人, Borwen You, 服部利明, "透過型 THz-TDS によるヒト皮膚真皮の含水率変化における水の状態の評価", シンポジウム「テラヘルツ科学の最先端 IV」, 2017.12.4-6, KKR ホテル熱海
6. 塚田直樹, 古野滉二, 中村竜也, 服部利明, "テラヘルツ時間領域分光法を用いたアガロースゲルの研究", シンポジウム「テラヘルツ科学の最先端 IV」, 2017.12.4-6, KKR ホテル熱海
7. 中村竜也, 鈴木祐大, 江川麻里子, 岩永慎也, 鈴木牧人, Borwen You, 服部利明, "テラヘルツ分光を用いたヒト真皮中の水の状態の評価", 第 15 回医用分光学研究会, 2017.11.29-30, 筑波大学
8. T. Hattori, "Hydration of various solutions observed by terahertz spectroscopy," Nano-Micro Conference 2017, 2017.6.19-23, Shanghai, China, invited talk
9. 中村竜也, 矢野かおり, Borwen You, 服部利明, "テラヘルツ分光によるアガロースゲルの水和の研究", 日本分光学会年次講演会, 2017.5.23-25, 早稲田大学
10. T. Hattori, "Multiple aspects of macromolecule hydration elucidated by terahertz Spectroscopy," EMN Meeting on Terahertz 2017, 2017.4.1-5, Hawaii, USA, invited talk
11. 矢野かおり, 江川麻里子, 岩永慎也, 服部利明, "透過型 THz-TDS によるヒト皮膚真皮層の水の状態の評価", シンポジウム「テラヘルツ科学の最先端 III」, 2016.11.23-25, 三国観光ホテル

### 〔図書〕(計 0 件)

### 〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~hattori/indexJ.html>

## 6．研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：游 博文

ローマ字氏名：Borwen You

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。