

広帯域振動分光によるイオン性分子・水溶性高分子化合物の 水和状態の直接測定

Direct Measurement of Hydration State of Ionic Molecules and Water-soluble Polymer Compound
by using Wide Range Vibrational Spectroscopy

○(M2) 川上 大貴¹, 清水 悠斗², 佐々木 謙介², 田畑 仁¹

東大院工¹, 情報通信研究機構²

○Daiki Kawakami¹, Yuto Shimizu², Kensuke Sasaki², Hitoshi Tabata¹

The Univ. of Tokyo Graduate School of Engineering¹, National Institute of Information and Communications Technology²

E-mail: kawakami@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

1. 概要

生体の大部分は水からできており、水は生命にとって欠かすことができない重要な物質である。その重要性は、水単体の存在や特性にだけではなく、生命に必要な物質を溶解し、適切な挙動・運搬を行う溶媒としての機能にこそあると言える。例えば、身体を構成する水には様々なイオン性分子が溶解しており、これらのイオンは神経伝達や物質代謝など、体内で様々な役割を担っている。イオン性分子は水中でイオン状態の場合、水分子との間に水和状態を形成しているので、水和状態の解析は生体機能の解明に重要な役割を果たすと考えられる^[1]。マイクロ波・テラヘルツ波は、1 MHz~10 THz 付近の周波数を持つ電磁波で、この周波数領域には、水分子（第一水和水、第二水和水、バルク水、自由水）の回転緩和や、水分子同士の水素結合のモードが存在する。これらマイクロ波・テラヘルツ波の特徴を用いれば、水分子の水和状態を測定可能であるとされている^{[1][2]}。本報では、生体にとって重要な役割を持つイオン性分子の水和状態やバイオマテリアルによく使われる水溶性高分子の水和状態をマイクロ波・テラヘルツ波分光により系統的に測定した結果について述べる。

2. 実験方法とその結果

マイクロ波分光 (1 MHz-1 GHz, 200 MHz-20 GHz)、THz-TDS 全反射分光^[3] (200 GHz-2 THz)、FT-IR 全反射分光 (3 THz-18 THz)により、一価カチオンを含む塩化カリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、塩化リチウム水溶液、および生体親和性高分子 PVP (Polyvinylpyrrolidone)水溶液、PEG (Polyethylene glycol)水溶液、PVA (Polyvinyl alcohol)水溶液の複素誘電率の測定を行った。本報では、0 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 35 wt%, 40 wt%の PEG 水溶液 (分子量 20000)を測定した結果について述べる。なお、今回は、前回の我々の測定周波数 1.3 THz ~ 13.6 THz から、帯域を拡張して実験を行っている。PEG 水溶液の誘電損失の分光測定結果を Fig. 1 に示す。

マイクロ波・テラヘルツ波領域における水の複素誘電率 ϵ^* は、低周波側から「第一水和水によるデバイ緩和

モード(τ_{H1})」、「第二水和水によるデバイ緩和モード(τ_{H2})」、「バルク水によるデバイ緩和モード(τ_{slow})」、「自由水によるデバイ緩和モード(τ_{fast})」、「水分子間伸縮振動モード(ω_S)」、「水分子間偏角振動モード(ω_L)」から主に構成され、以下のように表すことができる^[2]。

$$\epsilon^* = \epsilon_{Re} + i\epsilon_{Im} = \frac{\Delta\epsilon_{H1}}{1 + i\omega\tau_{H1}} + \frac{\Delta\epsilon_{H2}}{1 + i\omega\tau_{H2}} + \frac{\Delta\epsilon_{slow}}{1 + i\omega\tau_{slow}} + \frac{\Delta\epsilon_{fast}}{1 + i\omega\tau_{fast}} + \frac{\omega_S^2 \cdot \Delta\epsilon_S}{\omega_S^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_S} + \frac{\omega_L^2 \cdot \Delta\epsilon_L}{\omega_L^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_L} + \epsilon_{\infty} \quad (1)$$

上記を用いて、誘電損失の測定結果をフィッティングした。結果の一つとして、 $\Delta\epsilon_{H1}$ のフィッティング結果を Fig. 2 に示す。 $\Delta\epsilon_{H1}$ は、第一水和水による吸収の度合いを示す。そのため、Fig. 2 より、30 wt%までは PEG の濃度が増加するたびに二次関数的に第一水和水の量が増加していることが伺える。しかし、40 wt%では、30 wt%に比べて、第一水和水の量が減少していることが伺える。これは、40 wt%という高濃度になると、高分子同士の排除堆積効果等が複雑に絡み合い、水分子と水和できるような実効的な表面積が減少したためであると考えられる。ここでは、第一水和水の量のみについて議論したが、 $\Delta\epsilon_{H2}$ や $\Delta\epsilon_{slow}$, $\Delta\epsilon_{fast}$ なども用いて計算・議論をすれば、第一水和水、第二水和水、バルク水の比率や具体的な水和率などについても議論できる。

謝辞

本研究は、独立行政法人日本学術振興会の「研究拠点形成事業 (A. 先端拠点形成型)」の助成を得て行われた。

Reference

- [1] S. Kawabe, *et al.*, IRMMW-THz, Mainz, Germany, 2013.
- [2] H. Yada, *et al.*, Chem. Phys. Lett., 464, 166, 2008.
- [3] M. Nagai, *et al.*, Int. J. Infrared Milli., Vol. 27, No. 4, 2006.

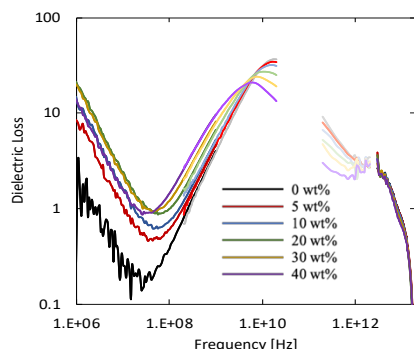


Fig. 1 Dielectric loss of PEG solution in Microwave, Terahertz wave region.

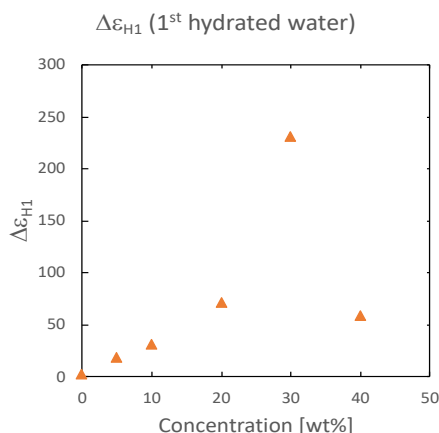


Fig. 2 Fitting results of $\Delta\epsilon_{H1}$