

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 25 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12533

研究課題名(和文) テラヘルツ波による生体高分子材料中の中間水検出

研究課題名(英文) Detection of intermediate water in biopolymers using terahertz wave

研究代表者

山田 博信 (YAMADA, Hironobu)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50400411

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：テラヘルツ波を用いた生体高分子中の水和水分析のための測定システムを構築し、固体と液体の純水の180-240 GHzおよび700-830 GHzにおけるテラヘルツ波透過特性を測定した。そして、純水の状態の違いによる透過率の明らかな違いが得られ、中間水測定の可能性が示された。当初の目的である生体高分子中の水和水分析を行うまでには至らなかったものの、今後につながる重要な知見が得られたので、本研究は非常に意義のあるものであった。

研究成果の概要(英文)：I constructed a measurement system for analyzing hydrated water in biopolymers using terahertz wave and measured transmittance of solid and liquid deionized water at 180-240 and 700-830 GHz. The difference in transmittance caused by the difference in status of the ionized water was obviously measured and showed possibility for measurement of intermediate water. Although I could not reach my original purpose which was to analyze hydrated water in biopolymers, I obtained important knowledge for future work. Therefore, this research was very meaningful.

研究分野：超伝導工学，計測工学

キーワード：テラヘルツ波 中間水

1. 研究開始当初の背景

電波と光波の中間領域である周波数が数百 GHz ~ 数 THz の電磁波はテラヘルツ波と呼ばれ、その帯域にはたんぱく質などの巨大生体分子の振動モードや水分子などの回転モードに由来する吸収スペクトルが数多く存在する。この特徴を利用してテラヘルツ分光による生体物質や化学物質の同定・検出への応用が進んでいる。また、紙・布・プラスチックなどを容易に透過し、直進性、分解能に優れていることから秘匿危険物の検知などのセキュリティ応用も始まりつつある。

ところで、田中は、生体高分子材料中の水和水を、 -100 でも凍結しない不凍水と 0 付近で凍結する自由水、 0 よりも低い温度で結晶形成、融解する中間水の3つに分類し、この中間水が生体高分子材料の生体親和性を支配していると主張している(化学と教育 60(6), 250-253, 2012)。生体高分子材料の開発に水和水の状態分析が極めて重要であり、凍結温度が異なる水和水は同じ温度でも水分子の立体的な配位規則性が異なることから、水分子の回転モードによって強く吸収されるテラヘルツ波の分光分析が中間水を判別するプローブとなりうるという着想を得た。

高分子材料に吸着した水の構造の評価方法には、精密に量り取った試料を容器に入れた後に温度制御された加熱炉内に置いて試料からの熱の出入りを信号として計測する示差走査熱量計などが用いられている。しかしながら、生体高分子材料中の中間水に着目してテラヘルツ波分析を行った報告はこれまでにないため、本研究課題を行うことで、高分子材料中の水和水の状態・構造を分析する新たな手法が確立できる可能性がある。このことは生体親和性の高い生体高分子材料開発に極めて有用で、ひいては医療技術の向上につながるができる。また、テラヘルツ波技術のさらなる普及にもつながると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題の申請時における当初の研究目的は、テラヘルツ波を用いた生体高分子中の水和水分析のための測定システムを構築し実際に測定することでテラヘルツ波によって不凍水・自由水・中間水が判別可能かどうかを検証することであり、テラヘルツ波測定システムの構築、生体高分子材料の作製、生体高分子材料中の中間水の測定の課題を設定していた。しかしながら、本研究では生体高分子材料の測定までには至らなかったため、本報告では、構築したテラヘルツ波測定システムにより液体と固体の純水の透過特性を測定することで中間水測定の可能性を検討したことについて報告する。

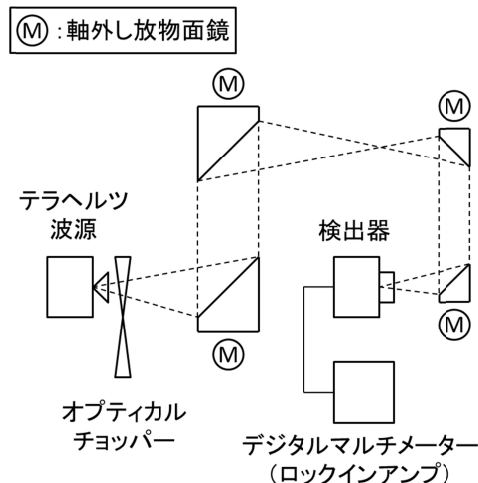


図1 テラヘルツ波測定システム

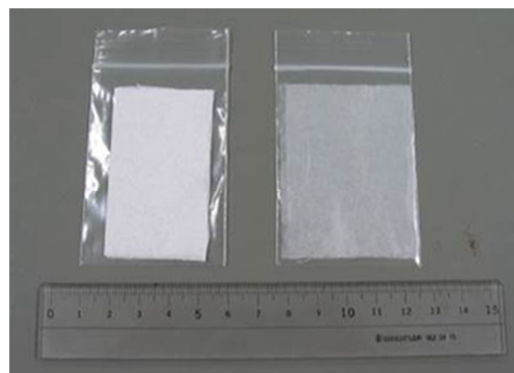


図2 測定試料(左:純水なし, 右:純水あり)

3. 研究の方法

(1) テラヘルツ波測定システム

図1に模式的に示したテラヘルツ波測定システムを用いて液体および個体の純水についての周波数応答を測定した。測定システムは、テラヘルツ波源、光学チョッパー、軸外し放物面鏡、試料移動用ステージ、検出器、ロックインアンプ、デジタルマルチメーター等で構成した。テラヘルツ波源は逡倍器を組み合わせた信号発生器(180-240 GHz)と後進波発振器(700-830 GHz)の2種類の発振器を使用する周波数に応じて用いた。また、テラヘルツ波用の検出器には重水素化 L-アラニンドーブトリグリシン硫酸結晶(DLATGS)焦電素子を用い、測定電圧はデジタルマルチメーターまたはロックインアンプにより測定した。テラヘルツ波の準光学系の構築に当たっては、空間分解能をできるだけ向上させるための軸外し放物面鏡の組み合わせの検討も行った。

(2) 測定試料

測定試料は、10.5 cm x 6 cm のパルプ紙片

を三つ折りにして厚さ 0.06 mm のポリプロピレン製チャック付き袋に封入したものを使用した。測定では、パルプ紙片に純水 500 μ l を含ませたもの（純水あり）と、含ませていないもの（純水なし）の 2 種類を用いた。図 2 に測定試料の写真を示す。

(3) 液体の純水に対するテラヘルツ波の透過特性の測定

テラヘルツ波源側から数えて 2 番目と 3 番目の軸外し放物面鏡の間の焦点の位置に室温の測定試料を設置して 180-240 GHz および 700-830 GHz の周波数のテラヘルツ波を照射した。また、測定試料を透過するテラヘルツ波を DLATGS 検出器およびデジタルマルチメーター（またはロックインアンプ）で測定した。そして、純水なしと純水ありの両方の試料の測定結果から、純水なし試料の測定電圧値に対する純水あり試料の測定電圧値の比から透過率を求め、液体の純水（水）に対するテラヘルツ波の透過特性を求めた。

(4) 固体の純水に対するテラヘルツ波の透過特性の測定

液体窒素を注いだ発泡スチロール容器の中に測定試料を入れて 180-240 GHz および 700-830 GHz の周波数のテラヘルツ波を照射し、液体の純水の周波数応答の測定と同様にして固体の純水（氷）に対するテラヘルツ波の透過特性を測定した。ただし、この測定においては、発泡スチロール容器の設置の都合により、測定試料の設置場所がテラヘルツ波源側から数えて 3 番目と 4 番目の軸外し放物面鏡の間となっている。液体の純水の周波数応答の測定の場合とは異なっているが、純水なしおよび純水あり試料の測定値の比により透過率を求めため、試料設置場所の変更による影響はないと考えている。

4. 研究成果

(1) 液体の純水に対するテラヘルツ波の透過特性の測定

180-240 GHz における液体の純水（水）の透過特性を図 3 に示す。ここでは周波数によらず透過率はほぼ一定の値が得られた。透過率の平均値を求めると、0.12 となった。

700-830 GHz における水の透過特性を図 4 に示す。高周波側および低周波側で透過率がやや低くなる傾向が見られた。透過率の平均値は 0.06 で、180-240 GHz における透過率と比較すると値は小さかった。

(2) 固体の純水に対するテラヘルツ波の透過特性の測定

180-240 GHz における液体の純水（水）の透過特性を図 3 に示す。測定値のばらつきが大きくなっているが、全体的に透過率は概ね一定となる結果が得られた。ばらつきが大き

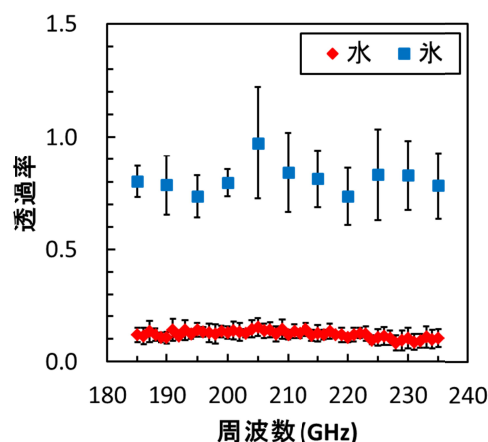


図 3 水なし試料の測定電圧で規格化した測定電圧（180-240 GHz）

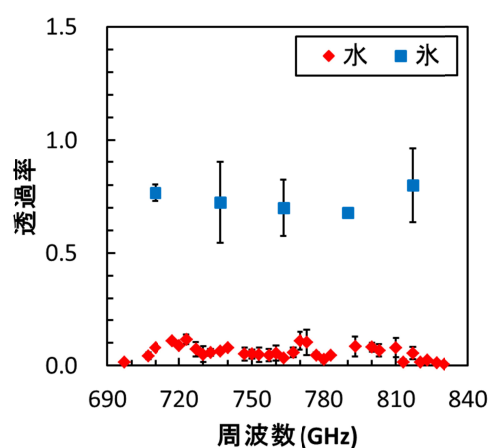


図 4 水なし試料の測定電圧で規格化した測定電圧（700-830 GHz）

くなった原因としては、液体窒素の気化によって測定試料の位置が変化している可能性が考えられる。透過率の平均値を求めると 0.81 であった。

700-830 GHz における氷の透過特性を図 4 に示す。ここでも測定値のばらつきが大きかったものの、全体的に透過率は概ね一定となる結果が得られた。透過率の平均値を求めると 0.73 となり、180-240 GHz における透過率と比較すると値が小さくなった。この傾向は、水の場合の透過率と同様であった。

それぞれの周波数帯域での透過率の平均値を水の場合と比較してみると、180-240 GHz では 6.8 倍、700-830 GHz では 12.1 倍それぞれ大きくなっており、純水の状態の違いによる透過率の明らかな違いが示された。

(3) さいごに

本研究では当初の目的である生体高分子中の水和水分析を行うまでには至らなかったが、今後生体高分子中の水和水分析を進めていく上で不可欠な測定システムの構築についての知見を得ることができた。また、

本研究で構築したシステムを用いた固体と液体の純水のテラヘルツ波透過特性の測定で純水の状態の違いによる透過特性の違いが示されたことから、中間水測定の可能性が示された。このことから、本研究は非常に意義のあるものであった。

5. 主な発表論文等

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 博信 (YAMADA, Hironobu)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：50400411

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

中島 健介 (NAKAJIMA, Kensuke)
山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50400411
田中 賢 (TANAKA, Masaru)
九州大学・先導物質化学研究所・教授
(山形大学・有機材料システム研究推進本部・特任教授, 客員教授)
研究者番号：00322850