

和周波発生分光法による高分子ゲル / 固体界面の水の構造評価

(北大院理¹・CREST JST²)野口秀典^{1,2}、簗輪寛¹、富永大輝¹、龔劍萍¹、長田義仁¹、魚崎浩平¹

【はじめに】生体分子の構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしていることは良く知られており、生体分子周囲（界面）の水の構造・物性を明らかにすることの重要性は古くから十分認識されている。和周波発生（SFG）分光法は、二次の非線形光学現象に基づく分光法であり界面のみの情報を選択的に得ることが出来、界面水の構造をプローブする上で非常に有力な分光法となる。今回我々は、人工軟骨等の素材として使用されているPVAゲル表面・界面の水の構造評価をSFG分光法を用いて行った。生体内での関節の動きは、非常に低い動摩擦係数によって特徴づけられ、PVAゲルはその生体物質と近いオーダーの摩擦係数を持つ物質である。この低い摩擦係数には、ゲル表面の水が強く関連していると考えられている。本研究は、ゲル / 固体界面の摩擦に関係すると思われる界面水の構造をPVAゲル加圧下でSFG分光法を用いてその場測定を行い、界面水の構造変化を追跡、検討することで、物理的特性である摩擦との関連を明らかにすることを目的として行った。

【実験】PVAゲル界面水のSFG測定は、半円柱状の溶融石英プリズム（IRグレード）と接触・加圧させた状態で純水中および乾燥空気中で行った。SFG測定はNd:YAGレーザーを光源とするピコ秒パルスの波長固定の可視光（532 nm, 25 ps, 10 Hz）と波長可変の赤外光（2700 ~ 3800 cm^{-1} , 25 ps, 10 Hz）を石英プリズムの上方からゲル表面に入射、集光させ、発生したSF光を光電子増倍管（PMT）により検出した。^{1), 2)}

【結果と考察】純水中で測定したPVAゲル / 溶融石英プリズム界面水のOH伸縮振動領域のSFGスペクトルを図1に示す。図1(a)はゲルがプリズムに接触していない状態、すなわち石英の界面水

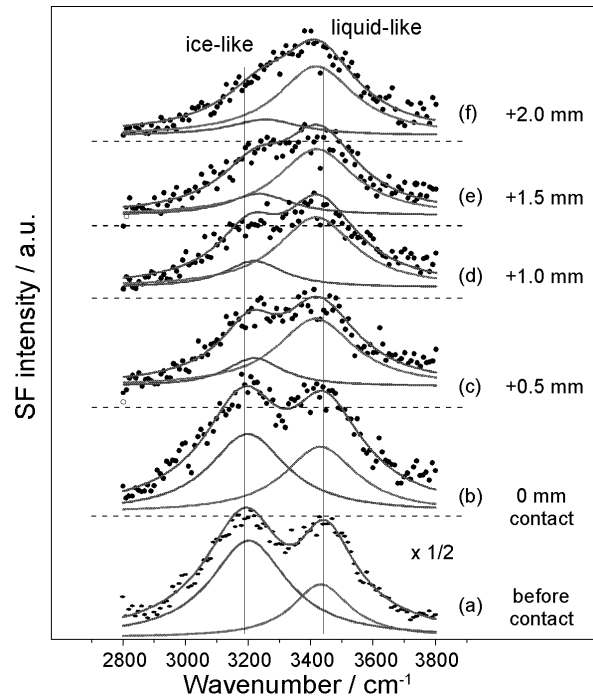


図1. 純水中でのPVAゲル / 溶融石英界面水のOH伸縮振動領域のSFGスペクトル

のスペクトルである。3200 cm^{-1} 付近のピークは”ice-like”と呼ばれる水素結合が強い水に帰属され、3400 cm^{-1} 付近のピークは”liquid-like”と呼ばれる水素結合が弱い水に帰属される。図1 (b)はゲルがプリズムと接触したときのスペクトルである。ピーク強度が増加しているのは、石英とゲル両方の界面水からの寄与が観測されたためと考えられる。図1 (c, d, e, f)はゲルを加圧した際のスペクトルであり、3400 cm^{-1} 付近の”liquid-like”に帰属される水のピーク面積の相対的な増加が観測された。このことから、加圧によりゲル内部から水の染み出しが起こり、表面に染み出してくる水は水素結合性の弱い水であることを示唆している。また、同様の測定を石英プリズム表面を有機単分子層 (octadecyltrichlorosilane: OTS) で修飾させ表面を疎水性の状態で行った (図2)。その結果、ゲルの加圧による界面水のスペクトルの形状の変化はなく、全体の強度のみの減少が観測された。これは、プリズム表面が疎水性のためゲル内部から水の染み出しが起こっていないことを示唆しているものと考えている。これらの結果は、加圧によりゲル表面に染み出してきた水素結合性の弱い水が、ゲル界面の低摩擦性に関連していることを示唆している。

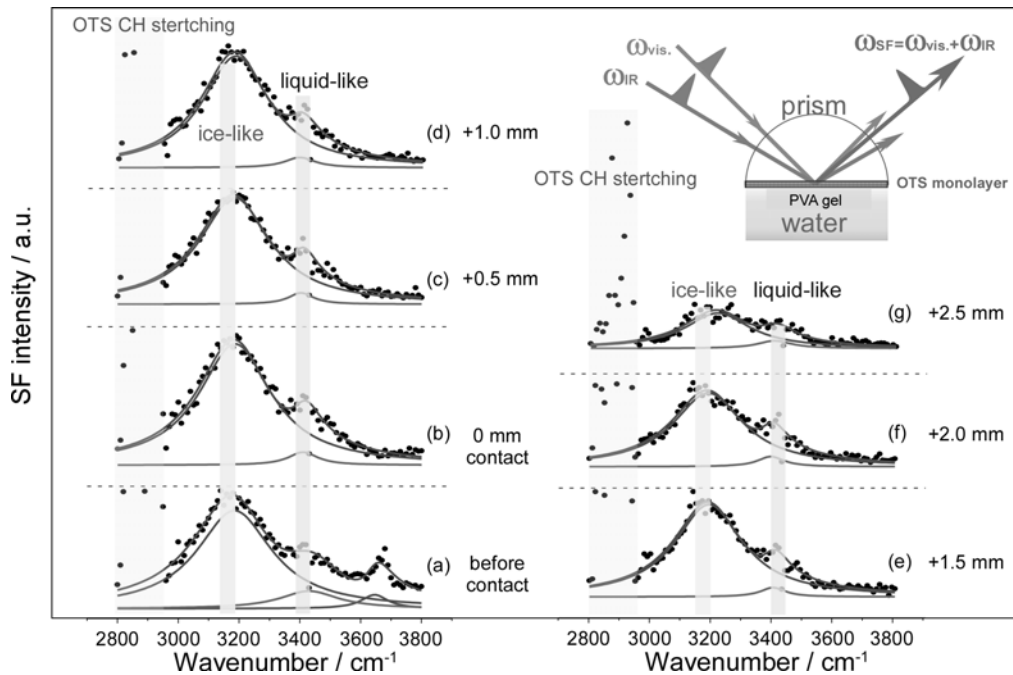


図2 純水中での PVA ゲル / OTS 修飾溶融石英界面水の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトル

【参考文献】

- 1) K. Uosaki, T. Yano, S. Nihonyanagi, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19086 (2004).
- 2) H. Noguchi, T. Okada, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15055 (2006).