

革新的光科学技術を駆使した最先端科学の創出  
2020年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

白神 慧一郎

京都大学 大学院農学研究科  
助教

全反射減衰テラヘルツ分光で切り拓く細胞内の水の世界

## 研究成果の概要

同時・同一部位の測定が可能な広帯域全反射分光(0.2–230 THz)に加えて、ミリ波やマイクロ波帯の誘電分光を実現したことで、温度を厳密に制御しながら 500 MHz–230 THz の全周波数をギャップレスに分光測定することに成功した。この“超”広帯域分光測定系を用いて水や生体分子水溶液の測定・解析を行ったところ、テラヘルツ帯に見られる水の分子間モードは水素結合の秩序性を反映する一方で、100 THz (3300 cm<sup>-1</sup>) 付近に位置する OH 伸縮振動モードは水 1 分子あたりの水素結合本数に敏感であることが示された。そしてこのようなスペクトルの帰属を踏まえて、純水の超広帯域分光スペクトルの二次元相関解析を行うことで、昇温に伴う水分子動態の変化を幅広い時空間スケールで評価した。その結果、低温下で発達した水素結合ネットワークを構築していた液体の水分子に熱エネルギーを加えると、まずは水素結合構造の四面体性が低下し、その後に水素結合の強度→水素結合の本数の順に変化することが明らかになった。

また、65 GHz 帯で動作する近接場アレイセンサーを用いて皮膚表皮から単離した SG1 細胞の細胞死過程 (corneoptosis) における水分子ダイナミクスの変化を評価したところ、細胞死誘導直後に細胞内ではわずかにバルク水濃度が増加していることが分かった。このような変化は死細胞や液体培地では認められなかったことから、SG1 細胞の細胞死に伴って起きる現象であると推測される。この結果をより詳細に理解するためには、蛍光標識を用いて細胞の生理状態を評価しながら広帯域で分光スペクトルを得ることが必要であると考えられることから、今年度は広帯域全反射分光測定系のプリズム上に接着性細胞を培養するためのマイクロインキュベーターを作製し、細胞のリアルタイム蛍光観察を実現するために落射型正立顕微鏡を構築した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Hydrogen-Bond Configurations of Hydration Water around Glycerol Investigated by HOH Bending and OH Stretching Analysis”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 126, No. 47, pp. 9871-9880, (2022).
- 2) “Increase in the Intracellular Bulk Water Content in the Early Phase of Cell Death of Keratinocytes, Corneoptosis, as Revealed by 65 GHz Near-Field CMOS Dielectric Sensor”, *Molecules*, Vol. 27, No. 9, pp. 2886, (2022).