

令和元年6月19日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K17736

研究課題名(和文)ガンマ線時間領域干渉計法の高度化によるソフトマターの階層ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Study on hierarchical dynamics in soft matters by using developed gamma-ray time-domain interferometry

研究代表者

齋藤 真器名 (SAITO, MAKINA)

京都大学・複合原子力科学研究所・助教

研究者番号：80717702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光で生成した複数のエネルギーのガンマ線を準弾性散乱実験に用いることで、ナノ・マイクロ秒スケールの原子・分子ダイナミクスの測定効率を10倍以上向上できることを実証した。加えて、入射光のエネルギー幅を制御することでピコ秒オーダーのダイナミクスの情報も同時に得ることができることを示した。この高度化されたガンマ線準弾性散乱法を用いて、ガラス転移のメカニズム解明に向けガラス形成物質であるグリセリン中の原子・分子スケールの局所的なダイナミクスを調べた。また、シリカナノ粒子を含んだゴムの中の高分子の運動を分子スケールおよびメソスケールで測定し、シリカナノ粒子の高分子への影響を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ソフトマターは分子スケールからマクロなスケールに渡って階層構造を有し、それらの運動がマクロな機能や物性を特徴づけている。しかし、それらの階層的な構造ダイナミクスを調べる手法はとても限られているため、その機能や物性のメカニズムの基礎理解はまだまだ困難である。本研究では、原子スケールから10ナノメートルの空間スケールの構造のダイナミクスをナノ～マイクロ秒の時間スケールに渡り測定可能とするガンマ線を用いた準弾性散乱法を開発した。具体的には、装置開発により10倍以上測定の効率を向上させ、液体のガラス転移現象や、ナノ粒子の添加によるタイヤのゴムの粘性が増大する現象を、分子レベルの観点からマイクロに調べた。

研究成果の概要(英文)：In this study, the multi-line gamma rays generated by synchrotron radiation are used for the quasi-elastic scattering experiment. The measurement efficiency of the atomic and molecular dynamics in the time scales of nano-second and micro-second could be highly increased by the developed spectroscopic technique. In addition, we could show that the dynamic information in the time scale of sub pico-second can be simultaneously obtained. Using the developed quasi-elastic scattering system, we studied the local dynamics of atomic and molecular scales for glass former glycerol. In addition, we measured polymer dynamics in the latex systems including silica nano-particles and revealed the effect of the silica nano-particle on the polymer dynamics directly in the microscopic inter-chain scale.

研究分野：液体・ソフトマターの物理

キーワード：核共鳴散乱 原子・分子ダイナミクス ガンマ線準弾性散乱 ガラス転移 スローダイナミクス ソフトマター

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

1. 研究開始当初の背景

ソフトマターは広い空間スケールに渡って階層構造を有し、それらが多様な時間スケールで運動することによりそのユニークな機能や物性が発現する。しかし、階層的な構造ダイナミクスを調べる手法は非常に限られているため、構造とダイナミクスの階層性に基づく、ソフトマターの機能や物性のメカニズムの理解は十分進んでいなかった。この状況を打開するため、申請者はガンマ線をプローブとする時間領域干渉計(TDI)法を用いた準弾性散乱法を開発し応用してきた。放射光で 57-Fe 原子核を励起すると脱励起に伴い波長約 1 nm のガンマ線が得られる。ガンマ線のエネルギー幅はナノ eV で、通常の X 線分光では実現不可能な単色性を有する。この単色ガンマ線を用いて準弾性散乱実験を行うと、ナノ～マイクロ秒のスローダイナミクスの測定を可能とする。申請者は、以前より過冷却液体の微視的なダイナミクスを測定し、ガラス転移に伴う原子分子スケールの拡散運動に関する先進的な結果を得てきた。また、液晶に関しても TDI 法の有用性を初めて実証し、液晶のナノ構造ダイナミクス測定からナノ構造に関する知見を得ている。このように、これまでの装置開発により放射光で生成された高輝度・高指向性のガンマ線を用いてナノ～マイクロ秒スケールのスローダイナミクスが本格的に測定可能となった。

一方、さらに詳細なダイナミクス研究の必要性から測定効率の向上が望まれており、これに向けてガンマ線発生体に 鉄箔を用いると、TDI 法の測定効率が 10 倍ほど向上することが予想されていた。[1] この効率化は、鉄箔を用いると複数のエネルギーのガンマ線を同時にプローブに使えて、ガンマ線強度が向上することなどに起因している。しかし当時購入できる鉄箔の厚みに制限があり、最適な厚みの鉄箔を用意し、これを用いて測定系を構築することでガンマ線強度を最大化する必要があった。また小角散乱配置における TDI 法を用いた準弾性散乱実験などのより高度な実験に関しても、スリットなどの光学系が準備されておらず不可能な状況であった。

2. 研究の目的

本研究ではまず最適化された厚みの鉄箔作成し、これを用いて TDI を構築することで、そのポテンシャルを最大限に引き出すことを目的とした。まず TDI 法の高度化を実証し、さらにガラス転移現象のメカニズム解明にむけたグリセリンのスローダイナミクス研究を行った。さらに、高度化された新手法をもとに小角準弾性散乱実験のための装置開発を行い、それにより、Å から数 10 ナノメートル程度までの空間スケールでのスローダイナミクスの測定を可能とした。この新しい装置系を用いて、応用研究として自動車の燃費向上にむけたゴムのメソスケールの構造ダイナミクスの研究を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

TDI 法に最適化した鉄箔(57-Fe 同位体濃縮)を作成し、これを用いて TDI 測定系を構築することでガンマ線強度を大きく増大させて測定の効率を 10 倍程度向上させた。また 57-Fe 中の原子核の磁気モーメントの向きを制御するための磁場を印加する磁気回路や、回路系、光学系を整備した。そして、この高度化された TDI 法を用いて、過冷却液体グリセリンのガラス転移近傍のスローダイナミクスを準弾性散乱実験を行うことによって調べた。さらに、この高度化された鉄 TDI 法をベースとして、さらに小角散乱配置の TDI 法を開発し、これを用いていくつかの粒径のシリカ粒子を含有するゴムの中でのメソスケールの構造のダイナミクス研究を準弾性散乱法により行った。

4. 研究成果

まず、TDI 法に最適化した鉄箔(57-Fe 同位体濃縮)を作成し、これを用いて TDI を構築した。その結果、既存のシステムに比べ測定効率を 10 倍以上向上させることに成功した。[2] さらに、入射放射光のエネルギー幅を適切に考慮することで、TDI を用いた準弾性散乱法で得られるスペクトルの正確な数式表現を可能とし、適切なデータ解析によりナノ～マイクロ秒のダイナミクスのみならずサブピコ秒のダイナミクスの情報を同時に得ることができることを示した。[2]

このような装置開発上の進展をもとに、過冷却液体グリセリンのガラス転移近傍のスローダイナミクスを調べた。[3] その結果、分子間スケールの空間スケールで、相対的に分子間相関の緩和時間が遅くなる、いわゆる de Gennes narrowing を観測することができた。また、分子内スケールの空間スケールにおいても、原子間相関の緩和ダイナミクスを観測することができた。その結果、そのような小さなスケールでは、構造とほとんど結びついていないような自己拡散ライクな運動が主として観測されることがわかった。

次に、高効率化された TDI をベースに小角準弾性散乱光学系の開発を行った。測定対象として、まず小角と高角の中間程度の数ナノメートルの空間スケールのダイナミクス測定が必要であるアルコールの 3,7-ジメチル 1 オクタノールについて行った。[4] この系は、数ナノメートルのスケールのナドメインを有する系である。新規システムを用いることで、このナドメインの緩和ダイナミクス、および分子間スケールの空間スケールにおける分子間相関の緩和の時間ダイナミクスを測定した。その結果、両空間スケールにおいて、分子動力学シミュレーションの結果とよく整合する構造緩和時間を得ることが出来た。さらに、得られた結果を粘弾性緩和スペクトルと対応付けることにより、粘弾性スペクトルへの分子内の階層構造の各ダイナミクスの影響を定量的に評価し、その影響がモード結合理論の予測と整合することを実証することができた。

次に、開発された準弾性散乱測定系をシリカナノ粒子を含むポリブタジエンゴム系に適用した。[5] まず、ゴム中の高分子鎖の分子間相関の空間スケールにおけるダイナミクス測定を行った。はじめにシリカナノ粒子を含まないゴムのダイナミクスの温度依存性測定を行い、次に、粒径 20 ナノメートルおよ

び 100 ナノメートルのシリカナノ粒子を同じ重量比で含むゴムのダイナミクス測定をそれぞれ行った。シリカを含む系の運動は、ピュアなポリブタジエンの系に比べていずれも高分子鎖の運動が遅くなった。これは、シリカ表面での高分子のアンカリング効果がバルク高分子のダイナミクスに波及的に影響を及ぼすことを捉えたものと考えられる。さらに、100 ナノメートルの系に比べて、20 ナノメートルシリカの系では高分子の運動は、いずれの測定温度でも遅くなった。これは、100 ナノメートルの系に比べて20 ナノメートルの系ではポリブタジエンと接触しているシリカの面積が大きいいため、より強いアンカリング効果が発現したことを意味している。さらに、シリカの添加によって高分子のガラス転移温度はほとんど影響を受けていないことが知られるように、ガラス転移近傍の低温では高分子の運動性はアンカリング効果の影響は比較的低かった。一方、高温(室温領域)に近づくにつれ分子運動性はアンカリング効果をより強く受けることが明らかになった。これにより、シリカを混ぜ込んだ系が室温付近で高い粘性を有するミクロスコピックな起源を捉えたと考えられる。

加えて、小角散乱測定系を構築し適用することで、20 ナノメートルシリカ系において、10、20 ナノメートルの空間スケールでのシリカナノ粒子および高分子のダイナミクスを測定した。得られたスペクトルの解析の結果、緩和時間は遅すぎて決定できなかったものの、ナノ eV の分解能で測定した弾性散乱強度が、10 ナノメートルの空間スケールにおいて高分子のガラス転移の影響を受けて明確に変化している結果を得ることができた。このことは、10 ナノメートルの空間スケールにおいて、シリカナノ粒子の存在により高分子が何らかのメソスコピックな構造を有していることが示唆される。一方、シリカナノ粒子からの散乱が主として寄与する 20 ナノメートルの空間スケールにおける影響は小さく見えなかった。これらの結果について、現在さらに詳細な解析と考察を行っているところである。

本研究により得られた成果は国内外においてユニークで大変インパクトのあるものであり、それにより SPring-8 ユーザーコミュニティの国際若手賞である SPRUC young scientist award 2018 を受賞した。今後本研究で開発されたシステムにより、ソフトマターやガラス形成物質など、さまざまな系の原子・分子・メソ構造ダイナミクス研究が可能となると考えられる。

< 引用文献 >

M. Saito *et al.*, *Hyperfine Interact.* **206**, (2012) 87.

Makina Saito, Ryo Masuda, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto: Synchrotron radiation-based quasi-elastic scattering using time-domain interferometry with multi-line gamma rays, *Sci. Rep.*, **7**, 12558 (9 pages) 2017.

Makina Saito, Yasuhiro Kobayashi, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Shinji Kitao, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto: Slow dynamics in glycerol: collective de Gennes narrowing and independent angstrom motion, *Hyperfine Interact.* **237**, 22(8pages) 2016.

Tsuyoshi Yamaguchi, Makina Saito, Koji Yoshida, Toshio Yamaguchi, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto "Structural Relaxation and Viscoelasticity of a Higher Alcohol with Mesoscopic Structure" *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 298-301.

Makina Saito, Ryo Mashita, Ryo Masuda, Hiroyuki Kishimoto, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto: Effect of silica nanoparticle filler on microscopic polymer -relaxation dynamics, *Hyperfine Interact.* **238**, 99 (6 pages) 2017.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 8 件)

齋藤真器名, neV 分解能のガンマ線準弾性散乱法による原子・分子のナノ・マイクロ秒ダイナミクス II - 時空ダイヤグラム上でのガンマ線干渉描像 -, SPring-8 利用者情報、査読有、4 巻、2018、316 - 320

<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=36234>

齋藤真器名, 「多色 線を用いた原子・分子運動の観察」、*Isotope news 日本アイソトープ協会*、2018 年 8 月号、No.758 P21-24

https://www.jrias.or.jp/books/pdf/201808_RIYOUGIJUTSU_SAITO.pdf

齋藤真器名, 「ガンマ線をもちいたナノ～マイクロ秒の原子・分子のミクロな運動性の研究」、*自動車技術*、2018 年 6 月号、vol.72 P120-121 査読なし

www.njs-japan.co.jp/img/topics/201806J/AutomotiveEngineersJP201806.pdf

Tsuyoshi Yamaguchi, Makina Saito, Koji Yoshida, Toshio Yamaguchi, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto "Structural Relaxation and Viscoelasticity of a Higher Alcohol with Mesoscopic Structure" *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 298-301.

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.7b02907>

Makina Saito, Ryo Mashita, Ryo Masuda, Hiroyuki Kishimoto, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto: Effect of silica nanoparticle filler on microscopic polymer -relaxation dynamics, *Hyperfine Interact.* **238**, 99 (6 pages) 2017.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10751-017-1466-y>

Makina Saito, Ryo Masuda, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto: Synchrotron radiation-based quasi-elastic scattering using time-domain interferometry with multi-line gamma rays, *Sci. Rep.*, **7**,

12558 (9 pages) 2017

<https://www.nature.com/articles/s41598-017-12216-7>

齋藤真器名, 「neV 分解能のガンマ線準弾性散乱法による原子・分子のナノ秒 - マイクロ秒ダイナミクス」、SPRING-8 利用者情報(SPRING-8 出版) 2017 年 5 月 22 号、No.2 P91-98

<https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=34807>

Makina Saito, Yasuhiro Kobayashi, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Shinji Kitao, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto: Slow dynamics in glycerol: collective de Gennes narrowing and independent angstrom motion, *Hyperfine Interact.* 237, 22(8pages) 2016.

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10751-016-1243-3>

[学会発表] (計 17 件)

Makina Saito, 「Quasi-elastic scattering experiment Using multi-line gamma-ray time-domain interferometry and its application study」、『The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on New Developments and Prospects for the Future of Mossbauer Spectroscopy』、Japan, Nagoya, (Nov 2018)

齋藤真器名: SPRUC シンポジウム

齋藤真器名: 「Johari-Goldstein 緩和の微視的な観測とそのフラジリティ指数との関係性」、『東京大学物性研究所短期研究会』、talk No.5, 千葉、2018 年 5 月

齋藤真器名: 「fragility の異なる 5 種のガラス形成物質に関するガラス転移近傍での局所的な空間スケールのダイナミクス」、『日本物理学会』、23pK605-7, 千葉、2018 年 3 月

齋藤真器名: 「核共鳴散乱ガンマ線を用いた準弾性散乱実験の進展」、『第 11 回 SPRUC 核共鳴散乱研究会』、talk No.12, 2018 年 3 月

Makina Saito, Ryo Mashita, Ryo Masuda, Hiroyuki Kishimoto, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto: 「Quasi-elastic scattering study on rubber using time-domain interferometry」、『International Conference on the Application of the Mossbauer Effect』、T03-28, Saint Petersburg, Russia, (Sep. 2017)

Makina Saito, Ryo Masuda, Yoshitaka Yoda, Jun Yamamoto, and Makoto Seto: 「Direct observation of microscopic molecular dynamics in liquid crystal 8CB: Intralayer liquid-like dynamics and interlayer nonliquid-like dynamics」、『Liquid Matter Conference』、T03.026, Ljubljana, Slovenia, (July, 2017)

Makina Saito, 「Microscopic ionic dynamics of Ca_{0.4}K_{0.6}(NO₃)_{1.4} and its relation to fragility」、『8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems』、Poland, Wiswa, (July 2017)

齋藤真器名: 「スメクティック相中のミクロな分子運動性とその層秩序変数との関係」、『第 7 回ソフトマター研究会』、talk No.13, 京都 2017 年 10 月 (招待講演)

齋藤真器名: 「放射光を用いたナノ-マイクロ秒の原子・分子ダイナミクス測定の原理と応用」、『平成 29 年度ソフトマター中性子散乱研究会』、talk No.4, 東京、2017 年 11 月 (招待講演)

齋藤真器名: 「線を用いた準弾性散乱の原理と BL09XU における現状について」、『核共鳴準弾性散乱研究会』、talk No.1, 東京、2017 年 3 月

Makina Saito: 「Dynamics of Glass-Formers Studied by Gamma-ray Quasi-Elastic Scattering Method」、『The 7th Japan-Taiwan joint meeting on neutron and X-ray scattering』、Kumatori, Japan, (MAR 2016)

Makina Saito, Ryo. Masuda, Yoshitaka Yoda, Jun Yamamoto, Makoto Seto, 「Direct observation of microscopic molecular dynamics in liquid crystal 8CB: Intralayer liquid-like dynamics and interlayer non-liquid-like dynamics」、『Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop』、Japan, Kyoto, (Jun 2016)

齋藤真器名, 瀬戸誠, 増田亮, 小野寺陽平, 尾原幸治, 依田芳卓: 「溶融塩ガラス CKN 中のミクロな動的挙動」、『日本物理学会』、13aAH, 金沢、2016 年 9 月

齋藤真器名, 小林康浩, 増田亮, 北尾真司, 黒葛真行, 依田芳卓, 瀬戸誠: 「核共鳴散乱を用いた時間領域干渉計法の開発および応用」、『核共鳴散乱研究会』、talk No.4, 名古屋、2016 年 3 月

Makina Saito, Shinji Kitao, Yasuhiro Kobayashi, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Andrea Battistoni, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto: 「Observation on slow relaxation of density correlation of angstrom scale in glycerol」、『International Conference on the Application of the Mossbauer Effect』、T03-33, Hamburg, Germany, (Sep. 2015)

齋藤真器名, 瀬戸誠, 北尾真司, 小林康浩, 増田亮, 黒葛真行, 依田芳卓: 「放射光核共鳴散乱時間領域干渉計法によるガラス形成液体のダイナミクス」、『日本物理学会』、24aCH-3, 東京、2015 年 3 月

[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]

プレスリリース 2017 年 10 月 3 日

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2017/171002/

SPRUC young scientist award 2018 を受賞

http://www.spring8.or.jp/ext/ja/spruc/YSA_spruc2018dec.html

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: なし

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 瀬戸 誠

ローマ字氏名: SETO makoto

研究協力者氏名: 依田 芳卓

ローマ字氏名: YODA yoshitaka

研究協力者氏名: 増田 亮

ローマ字氏名: MASUDA ryo

研究協力者氏名: 間下 亮

ローマ字氏名: MASHITA ryo

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。