

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360011

研究課題名（和文） テラヘルツ赤外二次元相関分光の開発と高分子集合体の機能発現の解明

研究課題名（英文） Development of Terahertz-Infrared Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Study of Functional Expression of Macromolecules.

研究代表者

保科 宏道 (HOSHINA HIROMICHI)

独立行政法人理化学研究所・テラヘルツイメージング研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号：10419004

研究成果の概要（和文）：

本研究ではポリヒドロキシブタン酸の等温結晶化に伴うテラヘルツ吸収スペクトルの変化を観測し、得られたテラヘルツ吸収スペクトルに対して二次元相関分光法を適用した。その結果、等温結晶化過程において最初に水素結合に起因する吸収が成長し、その後結晶全体の構造に起因するピークが成長することがわかった。本研究によって、二次元相関分光法によって解釈の難しいテラヘルツスペクトルから効果的に情報を引き出せることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In this research, terahertz absorption spectra of poly-hydroxybutyrate were measured during isothermal crystallization. Two-dimensional correlation spectroscopy (2DCOS) was applied for the obtained spectra. In 2D spectra, detail of the crystallization mechanism was observed, i.e. the peaks due to hydrogen bonds developed earlier than those due to the skeletal structure of polymer crystal. By using 2DCOS, terahertz spectral become simplified and enables to reveal information about polymer structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,000,000	2,700,000	11,700,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：テラヘルツ分光，ポリマー，二次元相関分光法，等温結晶化，高次構造，水素結合

## 1. 研究開始当初の背景

光と電波の中間領域の電磁波であるテラヘルツ(THz)領域の分光情報には水素結合に起因する吸収が観測されるため、高分子集合体の機能解明に重要な役割を果たすと期待されている。しかしながら、従来の THz 分光では、水和に伴う速い緩和や構造揺らぎに伴う不均一幅のために線幅がブロードとなり、スペクトルの解析が難しかった。本研究では二次元相関分光法によって、従来研究されてきた赤外スペクトルと THz スペクトルを結びつけ、この周波数領域に現れる吸収の起源を明らかにする。

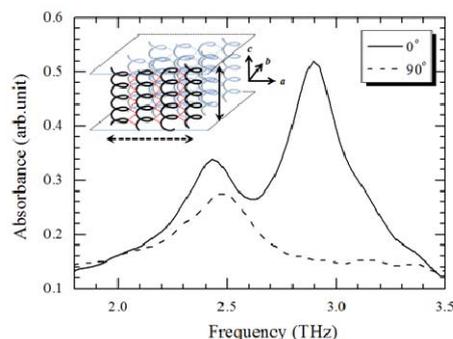
## 2. 研究の目的

本研究ではポリ乳酸(PLA)やポリヒドロキシブタン酸(PHV)などの生分解性ポリマーを研究対象とする。これらのポリマーでは分子鎖がヘリックス構造(二次構造)を形成し、さらにヘリックス構造が折りたたまれ層状のラメラ構造(三次構造)を形成している。生分解性ポリマー実用化において鍵となる加工性と生分解性はこれらの高次構造によって決まるが、その高次構造を決定づける分子間力は  $\text{CH}\cdots\text{O}$  間に働く弱い水素結合である。これまで  $\text{CH}\cdots\text{O}$  水素結合は赤外  $\text{CH}_2\text{CO}$  伸縮振動のシフトによって間接的に測定されてきたが、THz スペクトルではこの水素結合を直接測定し、ポリマー中でどのように結合しているのか詳細に解明することができる。本研究では、THz 領域で測定した  $\text{CH}\cdots\text{O}$  水素結合に起因する振動スペクトルと、従来研究されてきた赤外スペクトルの二次元相関分光による統合的な解析から、ポリマー高次構造形成における水素結合の役割を明らかにし、ポリマーの物性研究の新しい手法としての THz 分光の可能性を探究する。

## 3. 研究の方法

本研究ではポリヒドロキシ酪酸(PHB)を対象に分光測定を行った。スペクトルの測定には、テラヘルツ時間領域分光法(測定範囲 0.3-4 THz)を用いた。図 1 に PHB のテラヘルツ吸収スペクトルを示す。実線は PHB 結晶の c 軸に平行な偏光に対する吸収であり、点線は c 軸に垂直な偏光による吸収である。2.9 THz と 2.4 THz の振動モードは PHB の分子鎖方向に遷移双極子を持つことから、分子鎖のヘリックス構造の振動であることが推測され、また 2.5 THz の吸収は c 軸に垂直な方向を向いていることからヘリックス間の

水素結合に関連した振動であることが推測



できる。

図 1. PHB のテラヘルツ偏光吸収スペクトル。実線は偏光方向が結晶 c 軸に平行な時のスペクトル、点線は c 軸に垂直な時のスペクトルを示す。

さらに PHB の結晶成長の過程を調べるため、等温結晶化スペクトルを測定した。粉末の PHB 試料を 185 °C で 3 分加熱、融解した後 90 °C に急冷し、等温で吸収スペクトルの変化を観測した。図 2 に実測のスペクトルを示す。急冷直後 (0min.) は 1-3 THz にかけてのブロードな吸収のみが観測されることから、初期状態では PHB が結晶構造を取らずアモルファスであることがわかる。その後、時間が経過するにつれて 2.5 THz 付近と 2.9 THz 付近にピークが成長し、時間とともに PHB の結晶化が進んでいることがわかる。

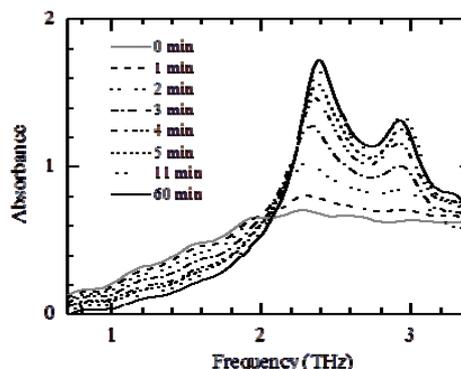


図 2. 90 °C において等温結晶化した時の PHB の吸収スペクトル

これらのスペクトルでは前述の 2.4 THz と 2.5 THz, 2.9 THz の振動モード、さらにアモルファス PHB の吸収が重なり合っている。これらのピークを分離し、振動モード間の相関を明らかにするために、得られたスペクトルに二次元相関分光法を適用した。二次元相関分光法は温度や時間などのパラメータを変化させながら測定したスペクトル(ダイナミックスペクトル)の周波数の相関を二次元

平面上にプロットする手法であり、1980年代に野田によって提案された。この手法を用いることで、同じ物理現象に起因するピークを分離し特定できる。特に asynchronous スペクトルの非対角成分からは、一次元分光で不均一幅の中に埋もれてしまっている振動ピークを分離できることが多いため、図2のようなブロードなスペクトルの解析には有効である。

#### 4. 研究成果

図3は90℃におけるPHBの等温結晶成長過程の二次元相関スペクトルである。スペクトルの計算には森田らによって開発されたプログラム(2DShige)を用いた。(a) synchronous プロットでは2.4 THzと2.9 THzのピークがアモルファスPHBによる0.5-2.0 THzの吸収と反相関であり、PHBが時間とともにアモルファスからラメラ結晶へと変化していることがわかる。一方、(b) asynchronous プロットでは2.2 THzと2.4 THzの間に非対角成分が観測された。これは図2のスペクトルで一本のバンドに見える吸収の中に2つの周波数成分が存在し、それらが異なるタイミングで成長していることを示唆している。また、2.2 THzと2.9 THzの間にも非対角成分が観測されている。一方で2.4 THzと2.9 THzの間に非対角成分は観測されていない。これらの結果を総合すると、2.2 THzにある吸収ピークよりも2.4 THzと2.9 THzの吸収ピークが遅れて成長していると言える。以前測定された温度変化スペクトルの解析結果(8)によると、図1における2.5 THzの吸収が温度によってシフトし、90℃では2.2 THz付近に観測されることがわかっている。一方で、2.4 THzと2.9 THzのピーク位置は温度によって変化しないことがわかっている。したがって2.2 THzの吸収はPHB結晶の水素結合方向の振動であり、2.4 THzと2.9 THzは分子鎖方向の骨格振動であると言える。このことから90℃におけるPHBの等温結晶成長過程において、水素結合方向の構造が早く成長し、後から骨格振動方向の構造が形成されるのではないかと推測できる。

以上のように二次元相関分光法を活用することで、重なり合った振動ピークの強度変化に関する詳細な情報が得られた。これは一次元の吸収スペクトルからは得られにくい情報であり、二次元相関分光法が複雑にピークの重なり合うテラヘルツスペクトルの解析法として有効であることを示唆している。本研究では90℃に加え、100,110,115,120℃における等温結晶化も観測し、さらにスペクトルの時間変化に対しMoving Window 二次元相関分光法を適用した。その結果、ある特

定の時間領域で進行する結晶化過程のテラヘルツスペクトルシフトが、温度によって異なって観測され、結晶成長のメカニズムが温度によって異なることがわかった。

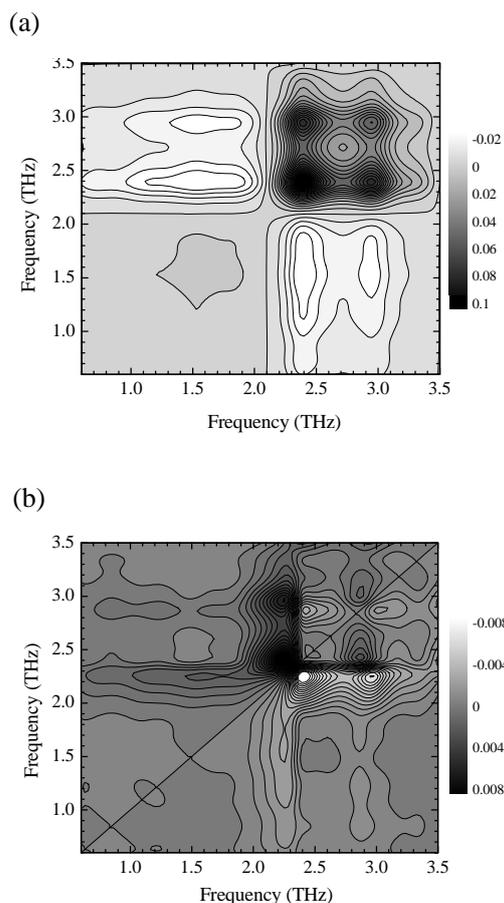


図3. PHBの等温結晶化(90℃)におけるテラヘルツ吸収スペクトルの二次元相関プロット。(a)synchronous プロットおよび(b)asynchronous プロット

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. Hiromichi Hoshina, Shinya Ishii, Shigeki Yamamoto, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Tetsuji Uchiyama, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani “Terahertz Spectroscopy in Polymer Research: Assignment of Intermolecular Vibrational Modes and Structural Characterization of Poly(3-Hydroxybutyrate)” IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 3(3), pp. 248-258 (2013) 査読あり
2. Hiromichi Hoshina, Shinya Ishii, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Yukihiro Ozaki,

and Chiko Otani "Isothermal Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate) Studied by Terahertz Two-dimensional Correlation Spectroscopy" *Applied Physics Letters* **100**, 011907 (2012) 査読あり

3. H. Hoshina, Y. Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Terahertz Spectroscopy of Poly(3-Hydroxyalkanote)s" 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena **1**, 195-198 (2012) 査読なし
4. 森澤勇介, 保科宏道, 尾崎幸洋 "広がる振動分光法の世界 -超短パルス光源がもたらした進歩-" *光学* **40**, 388-401 (2011) 査読あり

[学会発表] (計 29 件)

1. 保科宏道 「テラヘルツ分光計測とイメージング応用」早稲田大学各務記念材料技術研究所オープンセミナー「劣化を科学する先端計測・診断法」2012年10月30日早稲田大学西早稲田キャンパス
2. 保科宏道 「テラヘルツ振動分光による高分子高次構造の観測」日本分光学会テラヘルツ分光部会シンポジウム「テラヘルツ分光の最前線 VI~ここまでのテラヘルツ時間領域分光~」2012年10月25日-26日 筑波大学
3. H. Hoshina, S. Ishii, Y. Morisawa, H. Sato, S. Yamamoto, I. Noda, Y. Ozaki, C. Otani "Two-dimensional correlation spectroscopy of polymer in terahertz frequency" *SciX* 2012 September 30 - October 5 (2012) Sheraton Kansas City Hotel at Crown Center Kansas City, MO
4. 保科宏道, 山本茂樹, 森澤勇介, 石井伸弥, 鈴木晴, 佐藤春実, 尾崎幸洋, 内山哲治, 大谷知行「テラヘルツ周波数領域における高分子の振動分光」第6回分子科学研究会 東京大学 本郷キャンパス 2012年9月18日-21日
5. 保科宏道「テラヘルツ分光による高分子構造の解明」先端電子計測部会 講演会「テラヘルツ技術 -計測と分析への新たな展開は-」明治大学 駿河台キャンパス リバティータワー 2012年8月29日
6. 保科宏道 "テラヘルツ分光で見る高分子の構造" レーザーカオス&テラヘルツサイエンス 福井セミナー ふくい健康の森 県民健康センター会議室 2012年8月20日-21日
7. 保科宏道 先端研究紹介「テラヘルツスペクトルと二次元相関分光法」応用物理学会テラヘルツ電磁波技術研究会 若手研究者サマースクール 浅間温泉 和泉荘

(長野県松本市) 2012年8月6日-8日

8. 保科宏道, 森澤勇介, 石井伸也, 佐藤春実, 野田勇夫, 尾崎幸洋, 大谷知行「二次元相関分光法による高分子のテラヘルツスペクトル解析」応用物理学会テラヘルツ電磁波研究会並びに電子情報通信学会テラヘルツ応用システム研究会共催「テラヘルツ電磁波研究会」独立行政法人 情報通信研究機構 (NICT) 沖縄電磁波計測センター 2012年7月6日
9. H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, S. Ishii, T. Uchiyama, H. Sato, S. Yamamoto, Y. Ozaki, Y. Morisawa "Vibrational Spectroscopy of Nylon Samples in Terahertz Frequency Region" The 2nd International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2012) Okinawa Electromagnetic Technology Center, NICT, Okinawa, Japan, 4-5 July 2012
10. H. Hoshina, S. Ishii, Y. Morisawa, S. Yamamoto, H. Sato, Y. Ozaki, I. Noda, T. Uchiyama, C. Otani "Terahertz Vibrational Spectroscopy of Polymers with Hydrogen Bonds" 3rd EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology (TST2012) Kaiserstejnsky Palace, Prague, Czech Republic 17-20 June 2012
11. 保科宏道「テラヘルツ分光計測から見えるもの」Optics & Photonics International 2012 レーザー特別セミナー 2012年4月27日 パシフィコ横浜
12. Hiromichi Hoshina "Isothermal Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate) Studied by Terahertz Two-dimensional Correlation Spectroscopy (invited)" 4th Japan-Korea Joint Workshop on Terahertz Technology 19 Dec. 2011 Nagoya, Japan
13. C. Otani, H. Hoshina, M. Yamashita "Terahertz spectroscopy of soft materials" The Joint Conference for International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2011) & Workshop of International Terahertz Research Network (GDR-I THz 2011) 24-29 Nov. 2011 Osaka, Japan
14. Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Terahertz Spectroscopy of Poly(3-Hydroxyalkanote)s" 2011 IEEE CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC

- PHENOMENA 16-19, Oct. 2011 Hyatt Regency Cancun, Mexico
15. Hiromichi Hoshina, Shinya Ishii, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) studied by terahertz two-dimensional correlation spectroscopy" 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2011) Oct. 2-7, 2011 Houston, USA
  16. Shinya Ishii, Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) studied by terahertz time-domain spectroscopy" 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2011) Oct. 2-7, 2011 Houston, USA
  17. Hiromichi Hoshina, Shinya Ishii, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Crystallization of Poly(3-Hydroxybutyrate) Studied by Terahertz Two-Dimensional Correlation Spectroscopy" FACSS 2011 2-7 Oct. 2011 Reno, USA
  18. 保科宏道, 森澤勇介, 石井伸也, 佐藤春美, 野田勇夫, 尾崎幸洋, 大谷知行 "テラヘルツ二次元相関分光法によるポリマーの構造研究"「日本分光学会テラヘルツ分光部会シンポジウム, テラヘルツ分光の最前線 V~バイオテラヘルツ分光~ 2011年9月28日~29日 パシフィコ横浜, 横浜市
  19. 保科宏道, 石井伸也, 森澤勇介, 佐藤春美, 野田勇夫, 尾崎幸洋, 大谷知行 "テラヘルツ周波数領域におけるポリマーの二次元相関分光" 第72回応用物理学会学術講演会 2011年9月1日 山形大学, 山形市
  20. 石井伸也, 森澤勇介, 佐藤春美, 野田勇夫, 尾崎幸洋, 大谷知行, 保科宏 "テラヘルツ分光によるポリヒドロキシ酪酸の等温結晶成長の研究" 第72回応用物理学会学術講演会 2011年9月1日 山形大学, 山形市
  21. Hiromichi Hoshina "Vibrational Spectroscopy of Polymers in Terahertz Frequency Region" MATRIX2011 Chemistry and Physics of a Triaxial Isolation Species July 10-15, 2011 University of British Columbia, Vancouver Canada
  22. Hiromichi Hoshina, Shinya Ishii, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, and Chiko Otani "Two dimensional correlation spectroscopy in terahertz frequency region" THz Science and Technology ~The Castle Meeting~ 3-6 July 2011 Schloss Rauischholzhausen, Marburg, Germany
  23. C. Otani, H. Hoshina "Terahertz spectroscopy of polymers and beyond" THz Science and Technology ~The Castle Meeting~ 3-6 July, 2011 Schloss Rauischholzhausen, Marburg, Germany
  24. 保科宏道 "テラヘルツ分光で見る高分子の高次構造" 第12回 理研・分子研合同シンポジウム エクストリームフォトニクス研究 平成 23 年 6 月 30 日 理化学研究所 和光市
  25. 保科宏道, 森澤勇介, 佐藤春美, 野田勇夫, 尾崎幸洋, 大谷知行 "テラヘルツ周波数領域における高分子構造の分光学的研究" 第60回高分子学会年次大会 2011年5月25-27日 大阪国際会議場, 大阪市
  26. Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Hiroaki Minamide, Chiko Otani "Spectroscopy of Poly(3-hydroxyalkanote)s in Terahertz Frequency Region" IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS2011) May 22-26, 2011 International Conference Center, Kyoto, Japan
  27. Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Two Dimensional Correlation Spectroscopy in Terahertz Frequency Region" IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS2011) May 22-26, 2011 International Conference Center, Kyoto, Japan
  28. Hiromichi Hoshina "Conformational change of polymer samples studied by terahertz spectroscopy" The 15th East Asian Workshop on Chemical Dynamics May 16-19, 2011 POSCO International Center, Pohang, Korea
  29. Chiko Otani, Hiromichi Hoshina, Aya Hayashi, Shinya Ishii "Terahertz spectroscopy of soft materials" Advanced Laser and Their Applications (ALTA2011) 11-14

May 2011 Jeju, Korea

[その他]  
ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/THz-img/hoshina/currentresearch.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

保科 宏道 (HOSHINA HIROMICHI)  
独立行政法人理化学研究所・テラヘルツイメージング研究チーム・基幹研究所研究員  
研究者番号：10419004

(2) 研究分担者

森澤 勇介 (MORISAWA YUSUKE)  
近畿大学・理工学部理学科・講師  
研究者番号：60510021

(3) 連携研究者

なし