

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24年 6月 8日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850003

研究課題名（和文）

高速低振動数ラマン分光による芳香族分子結晶融解ダイナミクスの動的研究

研究課題名（英文）

Real-time investigation on the melting dynamics of aromatic molecular crystals by using fast Low-frequency Raman spectroscopy

研究代表者

岡島 元 (HAJIME OKAJIMA)

東京大学・大学院理学系研究科・助教

研究者番号：20582654

研究成果の概要（和文）：

アントラセン結晶の融解時にみられる結晶状態「過熱状態」における格子振動が、定常状態の格子振動とは異なることを示し、過渡的な結晶構造が存在することを示した。低振動数ラマン分光の高速化に加え、顕微鏡下での動態観察を同時に行うことのできるよう分光測定手法を開発した。この結果、結晶の格子振動の生成と消失を、サブ秒マイクロメートルの時空間分解能で形態変化と同時に観測することが可能となった。これは微結晶ひとつの相転移における構造変化を分子レベルかつ実時間で追跡する新しい研究手法となる。

研究成果の概要（英文）：

We showed that a transient crystalline structure of anthracene exists in its melting. Lattice vibrations of the “super-heated” crystal, which is only seen during the melting, are different to those of the stationary state. We improved the fast low frequency Raman spectroscopy for simultaneous monitoring the optical image of the sample under microscope. It enables sub-second time-resolved and micrometer space-resolved tracing of the appearance (or disappearance) of lattice vibrations with simultaneous monitoring the morphology changes. It will be a new method for molecular-level and real-time tracing structural change of a small crystal during its phase transitions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：分子分光学

科研費の分科・細目：基礎化学、物理化学

キーワード：融解過程、格子振動、実時間追跡、ラマン分光

1. 研究開始当初の背景

相転移における物質の構造変化を分子レベルで解明する、すなわち分子同士の相互作用がどのように変化・消失して融解や凝固などがすすむかを明らかにすることは、相転移

そのものを理解するだけでなく、凝縮相の構造を動的な視点から理解する上で非常に重要である。例えば融解において、固体から液体へ結晶構造が失われる様子、あるいは分子同士の相互作用が変化する過程を刻々と追跡することができれば、融解ダイナミクスを

微視的に、分子レベルで、理解することができる。さらに、分子同士の相互作用の変化をこのように動的に追跡することにより、どのような相互作用により結晶構造が維持されているか、あるいはどのような相互作用が液体中にも残存するかといった、凝縮相の構造を決める鍵となる相互作用に関する情報が得られると考えられる。

凝縮相の分子間相互作用を研究する最も直接的な方法は、振動分光法でその相互作用に由来する振動モードを測定することである。通常、これらのモードは振動スペクトルの低振動数領域(200 cm^{-1} 以下)に観測される。古くからこの領域の赤外・ラマン分光は、結晶中の格子振動や液体中の集団運動などの研究に数多く用いられてきた。近年では超高速レーザーを用いた時間領域の分光測定も行われてきており、低振動数領域は凝縮相の構造を研究する上でますます注目されてきている。我々は、ヨウ素フィルターとマルチチャンネル分光計とを組み合わせることで、従来の手法では難しかったサブ秒単位の高速度測定を可能とする新しい高速低振動数ラマン分光装置を開発した(図 1)。この手法は以下のような優れた特徴を持ち、凝縮相の動的変化を追跡するのに非常に適した新規手法と言える。

- (1) 数 cm^{-1} までの低振動数領域が測定可能であり、格子振動をはじめとする分子間振動を観測できること
- (2) CCD の露光時間内で測定ができ、秒単位の高速度測定が可能であること
- (3) スペクトル全体をマルチチャンネル同時検出でき、分子間振動と分子内振動、ストークス領域とアンチストークス領域、など複数の情報を同時に取得できること

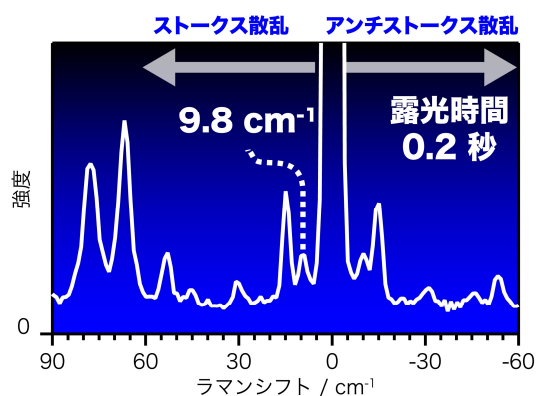


図 1 L-シスチンの低振動数ラマンスペクトル
マルチチャンネル検出の低振動数ラマン分光法にて、 $\pm 9.8 \text{ cm}^{-1}$ のバンドまでをサブ秒で測定可能

この手法を用いることにより、数秒程度で完了する融解等の動的な過程における分子

間相互作用の変化をリアルタイムで追跡することが可能となる。我々はこれまでに、アントラセン微結晶の融解において、0.2 秒単位で低振動数ラマンスペクトル変化を連続測定し、格子振動の動的観測が可能であることを示した(図 2)。その研究の中でアントラセンの「過熱状態」、すなわち格子振動の消失直前の数秒間に渡り、融点よりも高い温度を持った過渡的状态が存在することを見出した。この状態でも試料が格子振動バンドを与えることから、微視的には結晶構造が残った過渡的状态であることが推察され、これは融解過程を理解する上で非常に興味深い現象である。

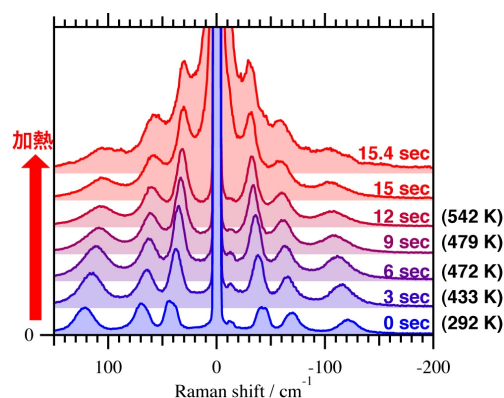


図 2 急速加熱したアントラセン微結晶の格子振動の変化

各バンドが結晶の回転的格子振動に対応する括弧の値は格子振動のストークス・アンチストークス強度比から見積もられる温度
加熱後 9 秒以降で融点(490 K)以上の温度を持つ「過熱状態」の格子振動が観測される

2. 研究の目的

我々の研究の全体構想は、刻々と変化する分子同士の相互作用をリアルタイムで追跡することのできる新規の手法を開発し、相転移現象に対する全く新しい研究手法を構築することである。さらに、この手法を用いて凝縮相の構造に不可欠な分子同士の相互作用を解明し、凝縮相を凝縮相たらしめている鍵となる相互作用の本質を理解することを目指している。特に本研究では次の二点を主たる目的としている。

- (1) 融点以上の温度を持ちながら結晶である「過熱状態」という特殊な結晶状態が、どのような構造を持つかを調べる。特に定常温度における結晶に比べてその結晶構造、格子振動に違いが見られるかを明らかにする。

- (2) 格子振動の変化の様子を観測可能な本手法を、相転移現象の観測・理解に応用するためには、微細な結晶個々の格子振動変化を区別して高速に追跡することが必要であり、さらに結晶の動態観察と同時に測定する必要がある。そのようなことを可能とする新規かつ独自の相転移現象追跡手法を開発し、融解過程の理解に応用する。

3. 研究の方法

ヨウ素蒸気の微細な吸収線と全く同じ波長を持つレーザー光をラマン散乱の励起に用い、生じる散乱光をヨウ素蒸気フィルターに通して分光することで、励起光と同一の波長のレイリー散乱のみを選択的に除去したラマン測定が可能となる。我々はこの手法をマルチチャンネル検出器と組み合わせることで、数 cm^{-1} までの低振動数スペクトルを高速取得する装置を開発してきた。

本研究ではこの装置を各種の測定計と組み合わせることにより、下記に示す方法で研究を行った。

- (1) 高温定温測定装置と組み合わせることにより、アントラセン結晶の融点付近の定常温度における格子振動を観測した。アントラセンの融点は 489 K である。過渡的に見られるこの温度以上の結晶「過熱状態」の格子振動と、融点付近の温度平衡における格子振動とを比較することにより、両者の結晶構造に違いが見られるかを考察した。

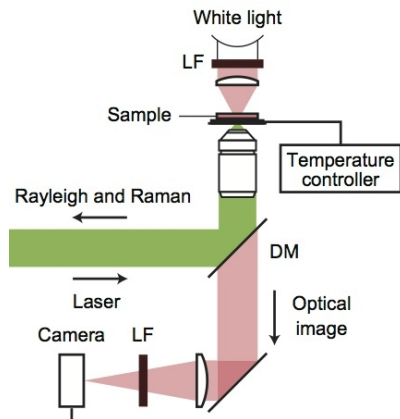


図 3 顕微鏡下での動態観察と格子振動変化の観測を同時に行う装置の模式図

緑色の励起光、散乱光により低振動数ラマンスペクトルを取得し、赤色の透過光を用いて光学像を同時観察する

- (2) 顕微鏡を用いた空間分解測定と組み合わせることにより、微結晶一つ一つを区別

して観測できる装置を開発した。さらにこれを、図 3 で示すように光学像を別から取得できるようにすることで、顕微鏡下での動態観察と格子振動変化の観測を同時に行えるようにした。この手法を用いて種々の微結晶の析出・融解過程を観測し、本手法の相転移現象への応用の可能性を探った。

4. 研究成果

図 2 に示した 3 対(ストークス、アンチストークス両側に各 3 本の低振動数バンドは結晶の 3 種類の回転的格子振動に対応する。融解過程におけるこれらの振動数の変化は、主に熱膨張による分子間の構造の変化に由来する。また、ストークス・アンチストークス両側の強度比から結晶の温度を見積もることができ、急速な加熱の際の瞬間的な温度と構造変化を比較することができる。図 4 は格子振動の振動数を縦軸に結晶の温度を横軸にプロットしたものである(中抜きの点が急速加熱時の結果、塗りつぶした点が定常的昇温時の結果)。

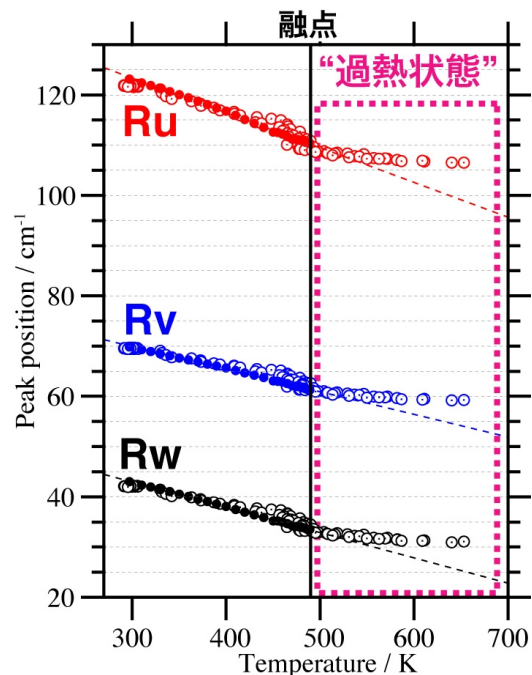


図 4 格子振動の振動数と結晶の温度変化
Rw, Rv, Ru はラマンスペクトルの低振動数側にあられるバンドで、アントラセンの 3 本の分子軸に対応した回転的格子振動である

融点より高い温度を持つグラフ右側の領域は、急速に加熱した際にしか表れない。融点

以下の温度において格子振動の位置はほぼ直線的に低振動数シフトする。この理由として、温度上昇に伴う熱膨張で結晶構造が変化し、分子まわりの力場が緩やかになることが考えられる。急速に加熱した実験でも定常的に温度変化した実験でも結果は良く対応している。一方、融点以上の温度(「過熱状態」)では、融点に達する前と比べて、格子振動のピーク位置の温度に対しての変化量はあまり大きくない。しかし、「過熱状態」の格子振動のピーク位置は、融点以下の定常状態では再現できない低振動数側に見られる。

この結果から、「過熱状態」について融点に達する前の定常的な結晶とは異なった結晶構造を持つことが示唆される。一つの可能性として、分子の周囲だけ結晶的構造が残残り、長距離秩序が失われた融解直前の”ナノ結晶”であることが考えられる。(図5)

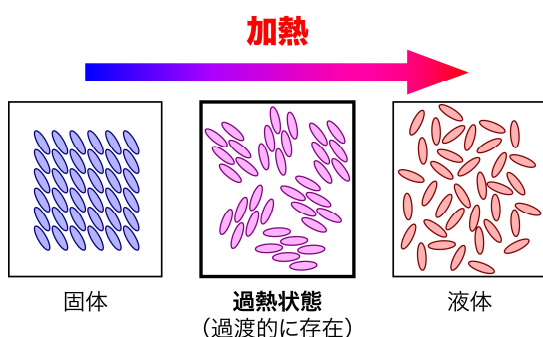


図5 加熱状態の概念図

結晶の長距離秩序が失われることで、熱膨張はほとんど起きないが、分子近傍の結晶構造が維持されているため、ラマンバンドが観測される

これまでの装置と顕微鏡とを組み合わせ、顕微低振動数ラマン分光装置を開発した。図6左写真はアントラセン微結晶の光学写真、右のスペクトルはそれぞれの箇所測定した結晶のラマンスペクトルである。数十 μm 大のアントラセン微結晶を一粒ずつ区別して測定することが可能となり、配向や形状の異なる微結晶の格子振動スペクトルを観測することができるようになった。微結晶の向きに応じて、格子振動バンドの強度は変化する。融解に伴う格子振動スペクトルの変化、特に強度の変化を議論するためには、融解の際に結晶の向きが変わる影響を除く必要がある。ラマン分光測定と並行して顕微鏡下での配向・形状観察を行えば、「過熱状態」でどの方向の秩序構造が失われてゆくかなど、融解過程についてのより詳細な情報が得られると期待できる。そこで図3のようにラマンスペクトルと光学像とを同時に取得できるよう装置を改良した。700 nmより長波長の光をフィルターで切り分け顕微鏡に取り付

けたカメラで撮影することにより、ラマン散乱光(500~600 nm)と光学像(750 nm以上)とを同時に別の検出器で観測する。この方法によりおよそ150ミリ秒の時間分解能で形状の変化と格子振動の変化とを同時観察することが可能となる。これは相転移中の格子振動変化を調べる新規の手法をと言え。しかしながら、この手法を用いての融解や溶解による結晶消失のラマン・光学像同時観察を試みたが、消失寸前に試料が動いて測定点から外れてしまうという問題が克服できなかったため、きちんとした観測をすることはできなかった。

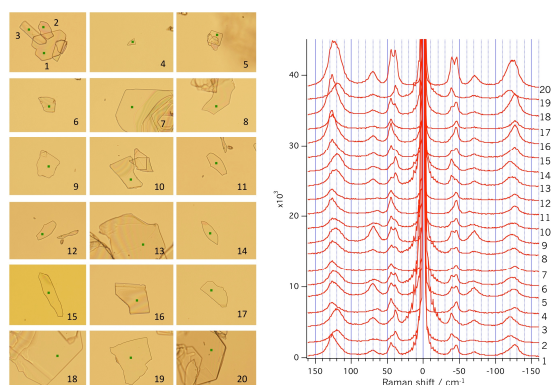


図6 顕微鏡下で観察したアントラセン微結晶の光学像(左)とそれらの低振動数ラマンスペクトル(右)

ブチルメチルイミダゾリウムテトラクロフェレート (bmimFeCl_4) を試料として光による結晶の析出を調べたところ興味深い結果が得られた。磁性イオン液体として知られるこの化合物に紫外光を照射することで、水を主として持つ結晶が析出するという報告は既にある。今回、532 nmのレーザー光を照射し、その後生じる結晶の低振動数ラマンスペクトル変化を光学像とともに取得することに成功した。その結果、既報の結晶が 37 cm^{-1} と 190 cm^{-1} に格子振動バンドをもつこと、またそれらが水の振動に関わらない振動であることが分かった。さらに秒単位の測定により 190 cm^{-1} のバンドが徐々に高波数シフトすることと、それが結晶の成長に対応していることが分かった。シフトするバンドの帰属をつけることは今後の課題ではあるが、結晶の成長と格子振動数シフトとを関連づけることによって、光による結晶析出過程の解明に役立つことが期待される。

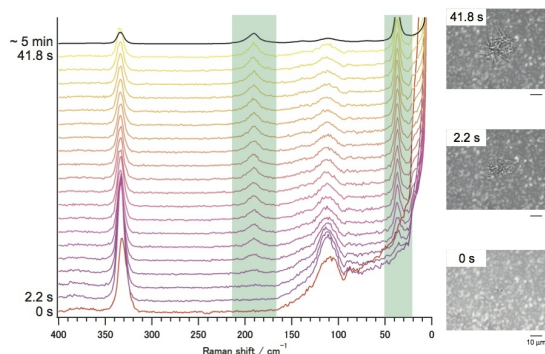


図 7 bmimFeCl₄ 中のレーザー光により析出する結晶の光学像 (右) とその格子振動変化 (左) 新たに生じる 37 cm⁻¹ と 190 cm⁻¹ のバンドが、生じる結晶の格子振動に由来する

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 3 件)

1. Kaori Watanabe, Hajime Okajima, Takuya Kato, and Hiro-o Hamaguchi, Rotational dynamics of solvated carbon dioxide studied by infrared, Raman, and time-resolved infrared spectroscopies and a molecular dynamics simulation, *The Journal of Chemical Physics*, 査読有, 136, 2012, 014508 1-7, 10.1063/1.3671998
2. Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi, Unusually Long trans/gauche Conformational Equilibration Time during the Melting Process of BmimCl, a Prototype Ionic Liquid, *Chemistry Letters*, 査読有, 40, 2011, 1308-1309, 10.1246/cl.2011.1308
3. 岡島 元, 濱口宏夫, "目で見るラマン散乱," 分光研究, 査読無, 2011, 60, 187-188

[学会発表] (計 7 件)

4. 岡島 元, 濱口宏夫, "イオン液体 bmim[PF₆]₊ 中のカチオン/アニオンの異常に遅い熱平衡化と不均一な液体構造," 2011 年 12 月 17 日, 第二回イオン液体討論会(京都)
5. "Non-uniform Thermal Equilibration and Local Structure Formation in Ionic Liquids: A Study by Stokes/anti-Stokes Raman Spectroscopy," Hajime Okajima, Hiro-o Hamaguchi 2011 年 11 月 30 日, The Third Asian Spectroscopy Conference (Xiamen)

6. "Stokes・アンチストークスラマン分光によるイオン液体局所熱平衡の動的観測," 岡島 元, 濱口宏夫, 2011 年 9 月 22 日, 分子科学討論会(札幌).
7. 「格子振動の動的観察によるアントラセンの"過熱状態"の構造研究」, 岡島元、濱口宏夫, 2010 年 9 月 17 日, 分子科学討論会(大阪)
8. 「低振動数顕微ラマン分光装置の開発と単結晶の空間分解測定への応用」, 富永正治、岡島元、濱口宏夫, 2010 年 9 月 14 日, 分子科学討論会(大阪)
9. "Sub-Second Tracing of Lattice Mode Changes During the Melting of an Anthracene Crystal", Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi, 2010 年 8 月 8 日, International Conference on Raman Spectroscopy (Boston)
10. "Fast (second - millisecond) Low Frequency Raman Spectroscopy for Real-time Tracing of Melting Process", Hajime Okajima and Hiro-o Hamaguchi 2010 年 7 月 12 日 International Symposium on Advanced Spectroscopy and Imaging in Molecular Science (Hsinchu)

[その他]

ホームページ等

http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/02basic/labofiles/spectrum_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡島 元 (OKAJIMA HAJIME)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号：20582654

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし