

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871138

研究課題名(和文)テラヘルツ分光による分子凝集体の相転移前駆現象の解明

研究課題名(英文)Elucidation of Pre-translational Phenomena on Molecular Aggregates by Terahertz Spectroscopy

研究代表者

鈴木 晴 (Suzuki, Hal)

独立行政法人理化学研究所・光量子工学研究領域・基礎科学特別研究員

研究者番号：50633559

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、テラヘルツ(THz)分光および高強度THz波発生技術を用いて分子凝集体における相転移機構の解明を目指した。注目したのは、「相転移前駆現象」と呼ばれる相転移の兆候であり、対応する分子運動モードと相転移プロセスとの関わり調べた。分光測定では、ナイロン6の構造転移およびシクロヘキサノールの多形転移を調べ、前者では、分子鎖間隔が変化する相転移と鎖方向の伸縮振動モードの関わりを明らかにした。後者では、多形転移が進む空間的な次元と水素結合様式との関わりを明らかにした。高強度THz光源を用いた実験では、THz波照射によって液晶相において大きな形状変化が誘起されることを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, phase transitions of molecular aggregated states were investigated by using techniques of terahertz (THz) spectroscopy and high-power THz-wave generation. We investigated structural transition of nylon-6 by THz spectroscopy, and revealed the changes in low-frequency molecular vibrations in relation to the inter-chain distances. Kinetics of polymorphic transitions of cyclohexanol was also investigated by THz spectroscopy, and the dimension of phase growth was revealed in relation to geometry of the hydrogen bonding network. We also explored the possibility of inducing phase transitions by irradiating high-power THz-wave, and found that the shape of liquid crystalline material in nematic phase can significantly be changed by the irradiation.

研究分野：凝縮系物理化学

キーワード：分子凝集相 テラヘルツ分光 高強度テラヘルツ波照射 相転移

1. 研究開始当初の背景

温度や圧力などの変化に伴って、原子や分子の集合形態が劇的に変化する現象を相転移と呼ぶ。相転移現象の特徴は、(分子などの) 微視的な運動状態が協同的に変化して、巨視的な物性変化が誘起される点にある。凝縮系物理化学の重要な課題の一つは、分子や原子の集合体としての挙動を、分子(原子)個々の微視的な挙動と結びつけて説明することであり、相転移近傍における協同性獲得プロセスの解明は、この課題解決の鍵を握る。これまで磁性体、強誘電体、電気伝導体では、優れた統計力学モデルによる相転移機構の解明が進んできたが、その一方で、分子固体や高分子化合物などでは適切なモデルがなく、転移機構の詳細な理解が得られてこなかった。その解析が困難なのは、分子間相互作用が短距離で働き、大きさや異方性も様々で、さらに各相互作用が複雑に絡み合うためである。近年の研究では、この問題の解決を目指して、分子動力学(MD)シミュレーションが盛んに行われてきたが、これも仮定している分子間相互作用の微小な違いが計算結果に劇的に影響するなどの問題が指摘されてきた。

2. 研究の目的

本研究では、分子運動の協同性と相転移との関わりをテラヘルツ(THz) 分光測定で詳細に調べることで、分子凝集体の相転移研究における現状のブレイクスルーを目指した。特に注目したのは、相転移から遠く離れた点で起こる「前駆現象」で、相転移を引き起こす分子運動の絡み合い(運動モード間のカップリング)の初期形態を観測することで、協同性獲得の具体的な進行過程を明らかにできると期待した。このモードは、低周波数の分子間振動モードとして現れると予想して、THz 分光法を用いて 0.1 - 10 THz の吸収スペクトルを調べた。THz 波(光)に関する技術開発は近年急速に進んでおり、分光法の開発だけでなく、発生技術の向上に伴って高強度 THz 波が得られるようになってきたことから、THz 波照射による相転移誘起にも挑戦した。

3. 研究の方法

THz 分光測定には、THz 時間領域分光法(THz-TDS: 0.1 - 3 THz)とフーリエ変換遠赤外

分光法(FT-FIR: 1 - 10 THz)の2種類を用いた。はじめに、THz-TDS の分光器を作製して、温度変調器を組み込むことで-100 - 300 °C のスペクトル測定を可能にした。この分光器と日本分光製の FT-FIR 分光器(FARIS)を用いて、複雑な多形転移が知られているシクロヘキサノール、結晶性高分子の構造転移が知られているナイロン6、ゾル-ゲル転移を示す低分子オルガノゲルなどの測定を行った。また、作製した THz-TDS を高出力・波長可変 THz 光源(光注入型 THz 光パラメトリック発生器: is-TPG, ~10 μJ) に組み込むことで、高強度 THz 波を照射しながら THz スペクトルを同時にモニタする装置を完成させた。この装置を用いて THz 波照射による相転移誘起の可能性を調べた。また、よりエネルギー強度の大きな THz 自由電子レーザー(大阪大学産業科学研究所, ~10 mJ)を用いて同様の実験を行った。

4. 研究成果

(1)シクロヘキサノールの多形転移

結晶多形を有するシクロヘキサノールの転移進行プロセスを THz 分光測定で調べた。はじめに、複雑な相挙動を丁寧に調べ直し、新たな準安定結晶相 phase I' を発見した。次に、自発的に進行する多形転移において、時間変化するスペクトルを詳しく解析することで、相が成長する次元を決定した。この次元と水酸基が形成する水素結合ネットワークの次元との相関を取ることで、転移機構における水素結合の役割も明らかにした。

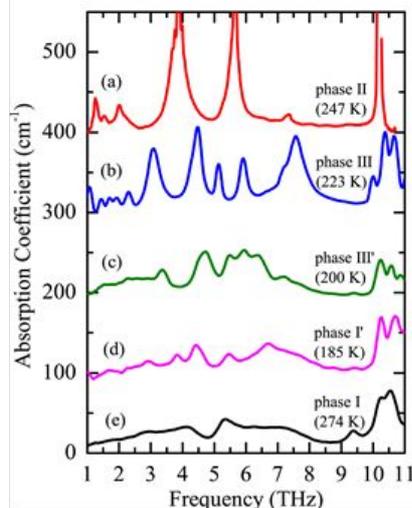


図1. シクロヘキサノールの全ての結晶相の THz スペクトル

(2) 結晶性ナイロン 6 の転移

ナイロン 6 (α 結晶相) の THz スペクトルを $-100 - 240\text{ }^\circ\text{C}$ の温度域行い, 6.5 THz に観測される分子鎖間振動モードが構造転移 (ブリル転移: $T_B \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$) 付近で消滅することを明らかにしたほか, 8.5 THz に現れる分子鎖方向の格子振動が, 結晶周りのアモルファス相で起こるガラス転移の影響を受けることを明らかにした. また, 試料フィルムを $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上でアニールするとアモルファス相に特有な 9 THz 付近のブロードなピークが成長することを見出し, アニールによって融解前駆挙動が進行することを明らかにした.

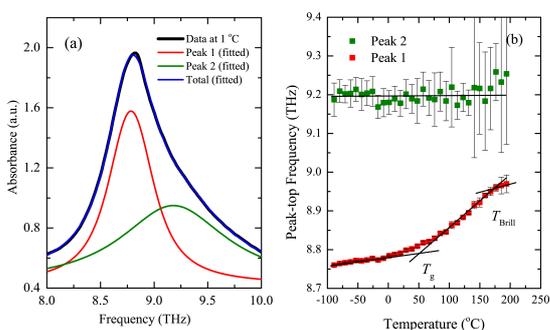


図 2 . ナイロン 6(α 結晶相)の 9 THz 付近のスペクトルと各成分の振動数の温度変化

(3) ゼル-ゲル相転移の検出

低分子ゲルを形成するオルガノゲルについて THz スペクトル測定を行い,ゲル相のスペクトルが結晶相のスペクトルと一致することを見出し,これまで結晶と考えられてきた構造が,ゲル構造と同一であることを示した. また, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 付近のゼル-ゲル相転移を $2-3\text{ THz}$ のスペクトル変化として観測し,ゾル化する際にゲル構造変化を確認した.

(4) 液晶物質 5CB への高強度 THz 波照射

5CB のネマチック相に THz 自由電子レーザーのビームを照射したところ,試料表面の形状が大きく変形することを見出した. 同様の変化は等方液相では観測されず,分子配向がある程度揃った状態で THz 波と物質の相互作用が大きくなることが示された.



図 3 . 高強度 THz 波照射によって形状が変化した液晶物質 5CB の偏光顕微鏡写真

(1)(2)(3)の研究成果は,相転移挙動と低周波分子振動がどのように関わっているかを明らかにしており,基礎科学の足組みを固める重要な成果であったと位置づけられる.(4)は,液晶相転移と低周波振動の関わりを示唆する基礎科学的に重要な成果であると同時に,近年技術開発が急加速してきた THz 波発生技術がどのようなアプリケーションをもつかを示す,応用科学的にも重要な成果である. 今後は,観測されている現象を液晶物理学の枠組みで丁寧に解釈して,THz 波と物質の相互作用を解明する必要がある.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

H. Suzuki, S. Ishii, C. Otani, H. Hoshina, Low-frequency Vibrations of Polyamide-6 as a Function of Temperature and Thermal History Investigated by Terahertz Absorption Spectroscopy, *Euro. Polym. J.* 査読あり, 67 巻, 2015, 284-291

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.009

H. Suzuki, H. Hoshina, C. Otani, Kinetics of Polymorphic Transitions of Cyclohexanol Investigated by Terahertz Absorption Spectroscopy, *Cryst. Growth Des.* 査読あり, 14 巻, 2014, 4087-4093

DOI: 10.1021/cg500706f

H. Hoshina, A. Ozaki, Y. Itagaki, S. Yajima, H. Suzuki, S. Ishii, M. Ishida, T. Uchiyama, K. Kimura, C. Otani, Sol-Gel Transition of Organogels Observed by Terahertz Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 査読あり, 608 巻, 2014, 173-176

DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.089

〔学会発表〕(計 8 件)

鈴木晴, 石井伸弥, 大谷知行, 保科宏道, テラヘルツ分光によるナイロン 6 の物性評価, 電子情報通信学会エレクトロニクスソサエティ電子デバイス研究会 2014, 2014 年 12 月 22-23 日, 東北大学電気通信研究所(宮城県, 仙台市)

鈴木晴, 石井伸弥, 大谷知行, 保科宏道, テラヘルツ分光によるナイロン 6 の物性研究 - ガラス転移, 吸湿効果, アニール効果 -, 第 2 回 光量子工学研究(仙台), 2014 年 11 月 25-26 日, 仙台市情報・産業プラザ(宮城県, 仙台市)

H. Hoshina, H. Suzuki, S. Yamamoto, Y. Ozaki, S. Yajima, C. Otani, Higher order structure of macromolecules studied by Terahertz spectroscopy (Invited), SPIE Photonics Asia, 2014 年 10 月 9-11 日, Beijing (China)

保科宏道, 鈴木晴, 石井伸弥, 山本茂樹, 森澤勇介, 佐藤春実, 尾崎幸洋, 大谷知行, テラヘルツ分光による高分子の高次構造とダイナミクスの解明, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24-26 日, 長崎大学(長城県, 長崎市)

鈴木晴, 大谷知行, 保科宏道, テラヘルツ分光によるナイロン 6 の構造および物性研究, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24-26 日, 長崎大学(長城県, 長崎市)

H. Suzuki, H. Hoshina, C. Otani, Kinetics of Polymorphic Transitions of Cyclohexanol Studied by Terahertz Spectroscopy, 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2014), 2014 年 9 月 14-19 日, Tuscon (USA)

H. Hoshina, Y. Morisawa, S. Ishii, S. Yamamoto, H. Suzuki, H. Sato, Y. Ozaki, C. Otani, Terahertz Vibrational Spectroscopy of Poly(3-hydroxybutyrate) and Nylon, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), 2014 年 8 月 25-30 日, 神戸国際会議場(兵庫県, 神戸

市)

H. Suzuki, S. Ishii, C. Otani, H. Hoshina, Characterization of Physical Properties for Nylon-6 by Terahertz Spectroscopy, International Symposium on Frontier of Terahertz Science, 2014 年 8 月 4-6 日, 沖縄科学技術大学院大学(沖縄県, 恩納村)

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 晴 (Suzuki Hal)

独立行政法人理化学研究所, 光量子光学研究領域・基礎科学特別研究員

研究者番号: 50633559