

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24684032

研究課題名(和文) 高分子の圧力誘起液液相転移の探索

研究課題名(英文) Search of pressure-induced liquid-liquid transitions in polymers

## 研究代表者

千葉 文野 (CHIBA, Ayano)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：20424195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：結晶構造間の相転移は良く知られ、構造の変化に伴う物性の変化は良く研究されている。近年、液体状態においても複数の構造をとりえて、構造間で相転移が存在することが提唱され、液液相転移と呼ばれている。本研究は、高分子熔融体においても液液相転移が存在することを実験的に明らかにする目的で行った。高分子P4MP1を始めとするいくつかの高分子で圧力誘起で熔融体から熔融体への構造変化を発見することができた。また、1種類の高分子によって、室温・常圧で安定な2種類のアモルファス固体の作製を試みた。

研究成果の概要(英文)：Phase transitions between crystalline structures are well known, and the changes of physical properties that accompanies the transitions have been extensively studied. Recently it has been widely accepted that even liquids can have several structures and there can be phase transitions between liquid structures. In this study, we aim to prove that there are such liquid-liquid phase transitions in polymer melts, and found pressure-induced structural changes in some polymer melts. We also tried to create two amorphous solids by one polymer, which are stable at room temperature and atmospheric pressure.

研究分野：液体

キーワード：液体液体転移 高分子 高圧力 圧力誘起相転移 多孔性物質

1. 研究開始当初の背景

水が、4℃において密度極大を持つことは、古くから良く知られている。この4℃における密度極大の起源は、図1の(a)のように、液体から液体へのゆるやかな構造変化の結果として解釈可能である[1]。ただしこれは、液液相転移(=液体から液体への相転移)と呼ぶべきものではなく、高压・低温において存在することが予想される液液相転移の影響が、常圧下において見られているということになる。液体でなく結晶であれば、たとえば、炭素の同素体にダイヤモンドと黒鉛があるように、結晶-結晶相転移は既に良く知られ、研究されている。これに対し、液体から液体への相転移や、アモルファスからアモルファスへの構造変化という概念は、今世紀に入って液体-液体間の一次相転移の発見などを経て、近年、注目されている。

水における4℃の密度極大と同様の現象は、たとえば液体TeSe系にもみられる[2]。液体TeSe系は、温度上昇に伴い、疎な構造の半導体液体から、密な構造の金属液体に連続的に構造変化を起こす系である(図1)。これに対し、液体リンでは一次の液液相転移が存在する[3]ことが知られており(図2の太線の温度・圧力領域で転移)、低密度と高密度の両液体相の共存状態がX線写真に取られている[4]。また、岩石の成分として知ら

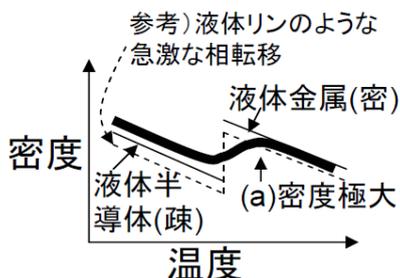


図1 液体TeSe系の半導体-金属転移。太線が液体TeSe系の密度の温度依存性を示す。(a)は水にも4℃に存在する密度極大である。

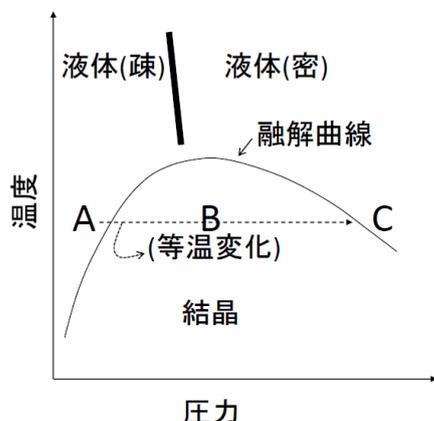


図2 液体リンの圧力-温度相図[3]の概念図。ただし、現在では融解曲線は極大を示すのではなく、折曲がりを示すとされている[6]。

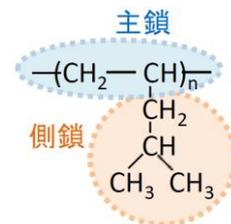


図3 高分子 Poly-4-methyl-penten-1 (P4MP1)。

れるSiO<sub>2</sub>においてもアモルファスからアモルファスへの構造変化が近年良く知られている[5]。

液体リンの液液相転移は、発見当初は、図2の太線のような圧力(P)、温度(T)域、つまり融点極大の直上で発見されたと考えられていた[3](現在では融点は極大を示さず折れ曲がりを示すとされている[6])。ここで、図2のAの領域にある液体を圧縮してゆくとBの領域で結晶となり、更に圧縮するとCの領域で再び液体になる。Bの領域では同一の結晶構造であることから、Aの液体構造とCの液体構造が異なる可能性がある。つまり、P-T相図において融点極大が存在する場合に、液体間の相転移や、液体における大きな構造変化が、直感的には期待できそうである。このような液液相転移やアモルファス-アモルファス転移の研究は、これまで低分子系において行われてきたが、高分子においても、融点が圧力に対して極大を持つ場合に、液液相転移が期待できるかもしれない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、融解曲線が圧力に対して極大を持つ高分子を選び、図2のような融点極大の高温側の溶融状態に注目する。温度を一定に保ち、圧力誘起で、低压側の溶融体から高压側の溶融体への液液相転移を探索する。また、融解曲線は、結晶性の高分子にしかみられないので、融解曲線という手がかりのない高分子についても研究し、疎な溶融体と密な溶融体という2種類の溶融体が存在するという証拠を示すことを目指す。

3. 研究の方法

P-T相図上に融点極大(図2)をもつ高分子に、isotactic Poly-4-methyl-penten-1 (P4MP1)がある(図3)[7]。この高分子は、側鎖が枝分かれしており常圧においては嵩高い。つまり、圧力を加えれば、側鎖周りの空隙がつぶれる自由度がある。その結果、常圧においては融解に伴い膨張するが、高压下では融解に伴い収縮すると考えられる。この融点極大の起源は、分岐した嵩高い側鎖にあると考えられるので、この高分子P4MP1のように、分岐した構造(たとえばイソプロピル基)を側鎖に持つ高分子をはじめ、他の高分子についても、その溶融体に圧力を加え、X線回折測定を行った。

高压装置に関しては、2種類の高圧セルを作成した。1番目のセルは、船守展正先生の設計によるもので、Mao-Bell型のレバー式高

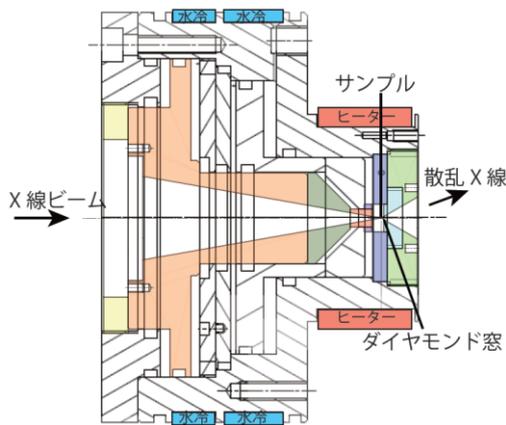


図4 X線用高温高压セル。オリジナルの設計は文献[9]。

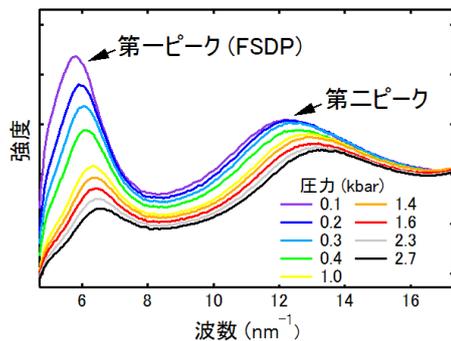


図5 高分子P4MP1 熔融体の280°CにおけるX線回折パターンの圧力依存性[8]。

圧装置のセル部分に、ピストン-シリンダ型の加圧機構を採用し、ピストン部を構成するダイヤモンド窓によって加圧するものである[8]。2番目のセルは、彦坂正道先生の設計によるもので、ガス圧式であるが、ピストンの面積比を利用し、試料部には最大10 kbar程度がかかるよう設計されている。試料部を直接加圧するのは圧媒体であるテフロンである。テフロンがダイヤモンド窓の間に流れ込むことによって加圧されるため、ダイヤモンド間の距離(つまり試料厚み)を一定に保持しながらの加圧が可能である[9](図4)。

#### 4. 研究成果

##### (1) 各種高分子熔融体の構造の圧力依存性

高分子P4MP1について、融点極大の高温側を、温度を一定とした条件下で、加圧・減圧し、その熔融体の構造の圧力依存性を、X線回折によって調べた結果を図5に示す[8]。6 nm<sup>-1</sup>付近にある第一ピークをここでは First Sharp Diffraction Peak (FSDP)と呼ぶ。加圧に伴う、FSDPの顕著な抑制がみられる。これは、嵩高い側鎖の周辺の空隙が、圧力によってつぶれ、主鎖-主鎖間の秩序が乱れたことにより、ピークが抑制されたものと考えられる[8]。FSDPの位置の圧力依存性を図6に示す。0.8 kbar付近で圧力依存性に折れ曲がりが見られ、これが液液相転移を示唆していると考えている。図1の液体リンの液液相転移が10 kbar, 1000°C程度で観測されてい

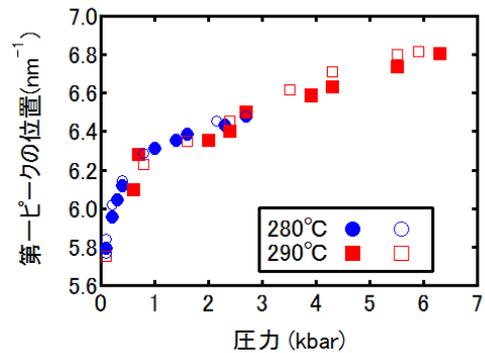


図6 高分子P4MP1 熔融体のX線回折におけるピーク位置の圧力依存性。塗りつぶしたマークは加圧時、白抜きマークは減圧時のデータを示す[8]。

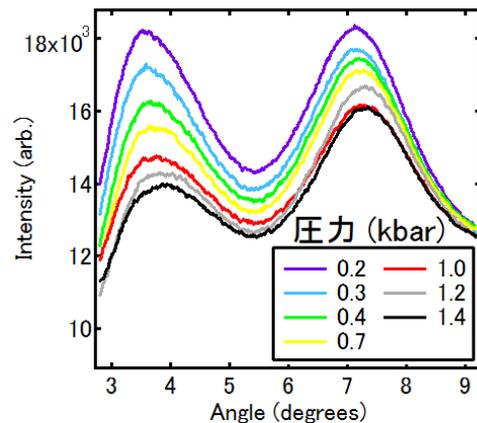


図7 PPMA 熔融体のX線回折パターンの圧力依存性。

る[3]ことを考えると、本系は高分子系であるため、このように穏やかな(室温常圧に近い)条件で顕著な構造変化が見られる。

また、P4MP1と同様のイソプロピル基を側鎖に含む Poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) や、Poly(n-propyl methacrylate) (PPMA) など、いくつかの高分子の熔融体についても同様の測定を行った。図7に、PPMA 熔融体のX線回折パターンの圧力依存性を示す。図5と傾向としては類似の結果が得られていることが分かる。第二ピークの変化と比べて、第一ピーク(FSDP)の高さの低下が大きく、FSDPの圧力による抑制がみられている。また、1 kbar以下の低圧領域における変化が極めて大きいという点も、図5、6と共通の特徴といえる。PNIPAMや、他の高分子熔融体についても、圧力によるFSDPの抑制や、1 kbar以下の顕著な圧力依存性は共通して見られた。このように側鎖が嵩高い高分子を選べば、図5に示したような、熔融体の圧力誘起構造変化が観測できることがわかった。ただし、このようにいくつかの高分子の結果を比較すると、図5に示したP4MP1の構造の圧力依存性が一番劇的なものであった。

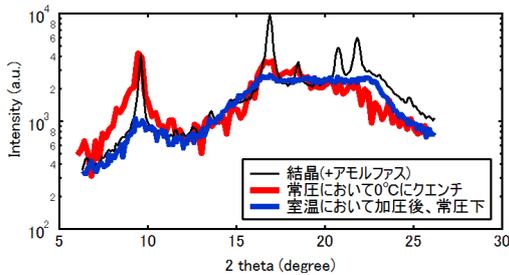


図8 高分子 P4MP1 の2種類のアモルファス構造の存在を示唆する予備的な X 線回折測定結果[10]。測定は室温常圧にて行った。

(2) 室温・常圧における、1つの高分子を用いた2種類のアモルファス固体の作成

高温・高圧でなく、室温・常圧において、1種類の高分子を用いて、2種類のアモルファス固体を得ることができるかどうかを実験により調べた。室温・常圧で、2種類のアモルファス固体を得ることができれば、その空孔サイズを制御したガスフィルターや、密度つまり屈折率の違いを利用した光学材料として有用となるかもしれない。

予備的な実験として、高分子 P4MP1 について、研究室の X 線回折装置 (リガク Gaijeflex) を用いて、CuK $\alpha$  線にて測定を行った結果を図8に示す[10]。常圧において熔融状態 (260°C) から急冷した固体の回折パターンを赤線で示した。また、室温において 80tonf 油圧プレス ENERPAC NRR-3150 によって 1 軸で 250kgf/cm $^2$  まで加圧し 2 分保持後、常圧に戻した固体の回折パターンを青線で示した。また、結晶の回折パターンを黒い細線で示した。(ここで、高分子系においては、結晶状態には通常、アモルファス領域が共存することを指摘しておく。) 図8の赤線と青線を比較すると、10° 付近にみられる第一ピーク (FSDP) に、顕著な高さの違いがみられる。図5と比較すると、赤線が低密度熔融状態、青線が高密度熔融状態に近いことが分かり、ピーク位置 (波数) にも矛盾がない。ここで、赤線で示したデータの統計精度が他のデータと比べて劣る理由は、下記のとおりである。P4MP1 のガラス転移点は 18~30°C 程度であるが[11]、このガラス転移点が室温 (19°C) と近いいため、測定中にアモルファス (ガラス状態) の結晶化が起こる傾向にあった。そこで、2 $\theta$ - $\theta$  スキャンの速度を早めて測定を行ったため、急冷して作成したアモルファス (図8の赤線) のみ、精度が十分でないデータとなった。青線で示した結果は、もとの結晶 (黒線) のベースラインと比較的よく一致しており、室温における結晶に含まれるアモルファス領域の構造は、高密度熔融状態に近い可能性がある[10]。

(3) ヘリウムによる加圧 (ヘリウムの浸入)

「研究開始当初の背景」に述べたように、岩石の成分として知られ、材料としても用途の広い SiO $_2$  は、疎なアモルファスから密なア

モルファスへと、圧力によって構造変化することが知られている[5]。圧媒体としてヘリウムを用い、この圧力誘起構造変化を調べると、ヘリウムを用いない場合と比べてヘリウムを用いた場合の方が、圧力誘起構造変化が著しく乏しいことが 2011 年に国内外の研究グループによって、ほぼ同時に発見されている[12, 13]。これは、ヘリウムが SiO $_2$  ガラスの、低圧における疎な構造の空隙に侵入したためと考えられている。

上記研究成果(1)に記したように、熔融高分子 P4MP1 の圧力誘起構造変化は、構造因子 S(Q) の第一ピーク (FSDP) の顕著な低下として観測され、これは圧力で空隙が圧縮されたことに起因していると考えられる。SiO $_2$  ガラスの圧力誘起構造変化においても S(Q) の第一ピーク (FSDP) に同様の変化がみられ、この構造変化には、空隙の圧縮が本質的であることが知られている[14]。S(Q) の圧力依存性や空隙の存在以外にも、高分子 P4MP1 と SiO $_2$  には、いくつかの共通点がみられる。たとえば、両者について、結晶が圧力誘起アモルファス化するという報告 [7, 15] がある。高分子熔融体と、SiO $_2$  ガラスという、根本的に性質の異なる系に、いくつかの類似点が見られることは大変興味深い。そこで、熔融高分子 P4MP1 をヘリウムで加圧した場合に、SiO $_2$  と同様に、ヘリウムが空隙に侵入し、圧力依存性の顕著な低下がみられるかもしれないと予想し、ヘリウムガスによって P4MP1 の熔融体を 2 kbar まで加圧し、X 線回折を測定した。放射光施設 SPring-8 の BL04B2 に設置の高圧装置を、広島大の乾雅祝先生、梶原行夫先生のご協力を得て利用させて頂いた。

図9に結果を示したように、予想どおり、S(Q) の第一ピーク (FSDP) の位置は、ヘリウムガスによる加圧では、圧力依存性が通常の加圧と比べて著しく小さかった。具体的には、固体圧縮方式 (ダイヤモンド窓で加圧する方式) と、ヘリウムガスによる加圧とを比較すると、2 kbar 程度の圧力下においては、少なく見積もっても倍程度の差がある。

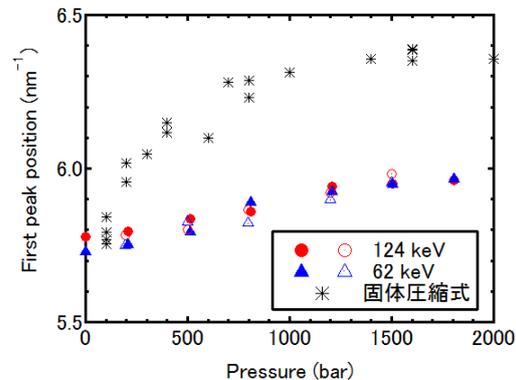


図9 高分子 P4MP1 の第一ピーク (FSDP) の位置の圧力依存性。ヘリウムガスによる加圧 (丸と三角マークで示す) については、2種の入射 X 線エネルギーについて結果を示してある。また、加圧時のデータを塗りつぶした記号、減圧時を白抜きで示す。

この結果は、ヘリウム原子が溶融 P4MP1 の空隙に侵入したことにより、固くなったとも表現できる。空隙に侵入したヘリウムの量を試算するため、仮に、通常の加圧方式（固体圧縮）とヘリウムガス加圧方式との、2 kbar における体積の差分が、ヘリウムガスで充填されていると仮定し、この体積に、同じ温度・圧力条件のヘリウムが充填されたとして、ヘリウムの状態方程式[16]を用い、P4MP1 のモノマーあたりのヘリウム原子数を概算すると、0.3 程度となった。この量は、syndiotactic polystyrene (sPS) が、様々な低分子と作るホスト-ゲスト構造の共結晶におけるホスト-ゲスト比と同程度である。ここで、sPS との比較を行った理由は、sPS については融点極大が報告されているなど、P4MP1 との類似点が多く、sPS は P4MP1 よりも良く研究されているためである。結論として、P4MP1 溶融体は、ヘリウムで加圧した場合に、sPS をホストとする共結晶構造と同程度の比率でヘリウム原子を取り込み、顕著に固くなることが示唆された。ヘリウムの浸入による硬化は SiO<sub>2</sub> ガラスと共通の結果であり、これが SiO<sub>2</sub> ガラスよりも 1 桁以上低圧において観測されたことは興味深い。また、このようなガスの浸入によって固くなるという現象は、ゼオライト[17]、フラーレン[18]などの、多孔性（あるいはカゴ状の中空の）固体で見られる現象であることから、P4MP1 溶融体は、多孔性液体と言えるかもしれない。

#### 参考文献

- [1] 例えば、O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998). 圧力-温度相図上に、気液臨界点と同様の液液臨界点を想定すると、常圧における密度の温度依存性は緩やかな S 字のカーブ(図 1)を描くことになる。
- [2] H. Thurn, J. Ruska, *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 331 (1976).
- [3] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K. Funakoshi, *Nature* **403**, 170 (2000).
- [4] Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, O. Shimomura, *Science* **306** 848 (2004).
- [5] M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2379 (1984).
- [6] Y. Katayama, K. Tsuji, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6085 (2003).
- [7] S. Rastogi, M. Newman, A. Keller, *Nature* **353**, 55 (1991).
- [8] A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, M. Takenaka, *Phys. Rev. E* **85**, 021807 (2012).
- [9] M. Hikosaka, T. Seto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** L332 (1982).
- [10] A. Chiba, *J. Mol. Liquids* **200**, 28 (2014).
- [11] J. H. Griffith, B. G. Rånby, *J. Polym. Sci.* **44**, 369 (1960).
- [12] T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, *Nature Commun.* **2**, 345 (2011).
- [13] G. Shen, Q. Mei, V. B. Prakapenka, P. Lazor, S. Sinogeikin, Y. Meng, C. Park, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **12**, 6004 (2011).
- [14] Q. Mei, C. J. Benmore, S. Sen, R. Sharma, J. L. Yarger, *Phys. Rev. B* **78**, 144204 (2008).
- [15] R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming, M. H. Manghnani, *Nature* **334**, 52 (1988).
- [16] R. L. Mills, D. H. Liebenberg, and J. C. Bronson, *Phys. Rev. B* **21**, 5137 (1980).
- [17] R. M. Hazen and L. W. Finger, *J. Appl. Phys.* **56**, 1838 (1984), R. M. Hazen, *Science* **219** 1065 (1983), G. D. Gatta, *Z. Kristallogr.* **223**, 160 (2008).
- [18] J. E. Schirber, et al., *Phys. Rev. B* **51**, 12014 (1995).

#### 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 7 件)

- ① Yoshinori Ohmasa, Susumu Shimomura, Ayano Chiba, “Double Bragg scattering observed in small-angle X-ray scattering from highly oriented pyrolytic graphite”, *Journal of Applied Crystallography*, 査読有, Vol. 49, No. 3, 835-844 (2016). DOI: 10.1107/S1600576716004568
- ② 千葉 文野, 竹中 幹人, “構造不規則系の中距離秩序：空隙と圧力依存性”, *結晶学会誌*, 査読有, 58 巻 1 号, 48-52 (2016). DOI: 10.5940/jcrsj.58.48
- ③ Satoshi Ohmura, Ayano Chiba, Yasuyuki Yanagawa, Akihito Koura, Kazuhiko Tsuji, Fuyuki Shimojo, “Structural Changes of Short- and Intermediate-Range Order in Liquid Arsenic under Pressure”, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有, Vol. 84, pp. 094602-1-6 (2015). DOI: 10.7566/JPSJ.84.094602
- ④ M. Inui, Y. Kajihara, S. Munejiri, S. Hosokawa, A. Chiba, K. Ohara, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, “Anomalous dispersion of the acoustic mode in liquid Bi”, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 92, 054206-1-8 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054206
- ⑤ Ayano Chiba, “Structurally different amorphous solids of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) and an apparently press-working-induced

amorphization”, Journal of Molecular Liquids, 査読有, Vol. 200, 28-31 (2014).

DOI: 10.1016/j.molliq.2014.08.037

- ⑥ 千葉文野, “液体・液体構造相転移: リン, 水から高分子まで”, 固体物理, 査読有, 48巻3号, 101-111 (2013).  
<http://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota1048.htm>
- ⑦ 千葉文野, 竹中 幹人, 船守 展正, “熔融高分子で発見された相転移現象—圧力に応じて異なる構造をとっていた!”, 化学, 査読有, 67巻7号 25-28 (2012).  
<http://www.kagakudojin.co.jp/book/b102650.html>

[学会発表] (計 20 件)

- ① 千葉文野, 乾雅祝, 梶原行夫, 秋山良, 瀧崎員弘, “高分子 P4MP1 溶融体のヘリウムガスによる加圧またはガスの浸入”, 2015年9月17日, 日本物理学会 2015年 秋季大会, 関西大学 千里山キャンパス (大阪府・吹田市)
- ② 大政義典, 千葉文野, “高配向性黒鉛結晶の X 線小角散乱”, 2015年9月17日, 日本物理学会 2015年 秋季大会, 関西大学 千里山キャンパス (大阪府・吹田市)
- ③ 大村訓史, 千葉文野, 下條冬樹, “液体 As の中距離秩序と局所構造の圧力依存性”, 2015年9月17日, 日本物理学会 2015年 秋季大会, 関西大学 千里山キャンパス (大阪府・吹田市)
- ④ 千葉文野, “高分子 P4MP1 に対するヘリウムガスによる加圧: ガスの浸透”, 2015年8月8日, 第14回 関東ソフトマター研究会, 慶應義塾大学 矢上キャンパス (神奈川県・横浜市)
- ⑤ 千葉文野, “数 kbar までの低圧域に適したガス圧駆動式 DAC の開発”, 2014年9月8日, 日本物理学会 2014年 秋季大会, 中部大学 春日井キャンパス (愛知県・春日井市)
- ⑥ Ayano Chiba, “Amorphous solids of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)”, July 5, 2014, The 8th Mini-Symposium on Liquids, Okayama University (岡山県・岡山市)
- ⑦ 千葉文野, 川北至信, 服部高典, Franz Demmel, “液体 Ge<sub>15</sub>Te<sub>85</sub> の構造変化域における Ge 拡散係数の中性子準弾性散乱による測定”, 2014年3月27日, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 東海大学 湘南キャンパス (神奈川県・平塚市)
- ⑧ Ayano Chiba, Nobumasa Funamori, Mikihiro Takenaka, “Search for liquid-liquid transitions in some polymer melts”, March 12, 2014, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, Fukuoka Institute of Technology (福岡県・福岡市)
- ⑨ 千葉文野, “液体の圧力誘起構造変化: 高分子溶融体を中心に”, 2014年3月5日, 第 141 回量子生命科学セミナー『ソフトマターと凝縮系科学の最前線』, 広島大学理学部 (広島県・東広島市)
- ⑩ 千葉文野, “高分子における液体-液体転移の探索と 2 種類のアモルファス固体の作成”, 2014年2月9日, Hot Research Meeting 「一步先の液体研究」, 京都大学理学研究科付属地球熱学研究施設 (大分県・別府市)
- ⑪ 千葉文野, “高分子系のポリアモルフィズムの探索”, 2013年9月26日, 日本物理学会 2013年 秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス (徳島県・徳島市)
- ⑫ Ayano Chiba, Mikihiro Takenaka, Nobumasa Funamori, “Pressure-Induced Liquid-Liquid Transitions: Search in a Polymer Melt”, July 9, 2013, 33rd International Conference on Solution Chemistry (ICSC), Kyoto Terrsa (京都府・京都市)
- ⑬ Ayano Chiba, “Search for polyamorphism and liquid-liquid transitions in polymers”, July 5, 2013, Pre-Symposium of 33ICSC (7th Mini Symposium on Liquids), Kyushu University Nisijin Plaza (福岡県・福岡市) 招待講演
- ⑭ 千葉文野, “圧力誘起中距離秩序変化: 高分子液体を中心に”, 2013年3月27日, 日本物理学会 第 68 回年次大会, 広島大学 (広島県・東広島市) シンポジウム講演
- ⑮ 千葉文野, “熔融高分子 P4MP1 の圧力誘起構造変化” 2012年11月11日, 第 35 回 溶液化学シンポジウム プレシンポジウム, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, (東京都・新宿区) 招待講演
- ⑯ Ayano Chiba, “Pressure-induced structural change of polymer melts”, September 24, 2012, IUCrHP2012/QuBS2012, Hotel Lake View Mito (茨城県・水戸市) 招待講演
- ⑰ 千葉文野, 太田昇, 下村晋, “高配向性グラファイトを始めとする結晶性物質の小角散乱のストリークの起源”, 2012年9月19日, 日本物理学会 2012年 秋季大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)
- ⑱ 千葉文野, Thomas E Weller, Steve M Bennington, Monica Jimenez-Ruiz, 西田麻耶, 辻和彦, “高配向性グラファイト HOPG のフォノンの結晶欠陥量依存性”, 2012年9月19日, 日本物理学会 2012年 秋季大会, 横浜国立大学 (神奈川県・横浜市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

千葉文野 (CHIBA, Ayano)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号: 20424195