

テラヘルツ分光による高分子高次構造の解明

保科 宏道¹, 森澤 勇介², 佐藤 春実², 尾崎 幸洋², 石井 伸弥^{1,3},
内山 哲治³, 野田勇夫⁴, 大谷 知行¹

¹ 理化学研究所, ² 関西学院大学, ³ 宮城教育大学, ⁴ P&G

研究の背景

周波数 0.1THz~10THz 付近(波長 3mm~30 μ m)のテラヘルツ領域で観測される有機分子の吸収スペクトルは、赤外振動スペクトルと同様に分子固有のスペクトル構造を持つ。そのためテラヘルツスペクトルを「指紋スペクトル」として禁止薬物の検出や絵画の鑑定などの物質同定に用いる応用研究が行われてきた。テラヘルツ領域のスペクトルが赤外スペクトルと大きく異なる点は、赤外では分子官能基の分子内振動が観測されるのに対して、テラヘルツでは水素結合などに起因する分子間振動が観測される事である。テラヘルツスペクトルは、たとえ同じ分子であっても結晶構造や高次構造などの分子間の配置によって全く異なる形を示すため、そこから得られる情報は「分子構造の指紋」というよりも、むしろ「分子高次構造の指紋」と呼ぶのがふさわしい。

本研究では前年度に引き続き、テラヘルツ分光によるポリマー高次構造の観測を試みた。ポリマーの物性はその高次構造によって支配されているため、高次構造を明らかにすることは新機能を持った物質の開発に重要である。従来、これらの高次構造は小角 X 線散乱や DSC, NMR などによって研究されてきたが、分光学的な研究手法が加わることで高次構造のダイナミクスを直接観測できる可能性がある。具体的には生分解性ポリマーの一種であるポリヒドロキシ酪酸(PHB)およびナイロンを対象に分光測定を行い、高分子物性に関わる高次構造の変化を観測した。

THz 分光によるポリヒドロキシ酪酸(PHB)の構造変化の解明

THz スペクトルの測定には、THz 時間領域分光法(0.3-4THz)及び遠赤外フーリエ変換分光器(3-30THz)を用いた。これまでの研究で PHB の THz 振動スペクトルには振動双極子の異方性があり、結晶 c 軸に平行な振動と c 軸に垂直な振動、および異方性を示さない振動があることが判明している。図 1 は延伸し結晶軸を揃えた PHB の THz 偏光スペクトルを示しているが、2.9THz と 2.4THz の吸収は PHB のラメラ構造方向に遷移双極子を持ち、2.5THz の吸収がそれに垂直な方向を向いている事がわかる。2.9THz と 2.4THz の遷移は PHB のヘリックス構造の振動であり、2.4THz は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。本研究ではこれらの分光学的知見に基づき、高分子の構造が変化した時の THz スペクトルの変化を観測し、構造とスペクトルがどのように関連しているかを明らかにした。

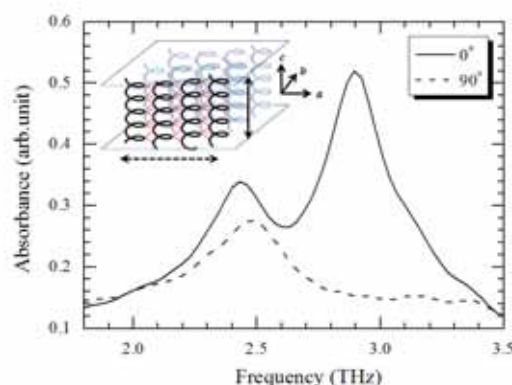


図 1: 延伸 PHB の偏光スペクトル

本研究では PHB の等温結晶成長を観測した。試料は一旦融解されたのち、融点以下の温度に急冷され、等温で保持される。このとき、高分子は時間とともにゆっくりと結晶化し高次構造を作るが、温度によって高次構造の生成速度やプロセスが異なる。図 2 は異なる温度で等温結晶化させた時の PHB のスペクトル変化とそこから求めた結晶化度の時間プロットである。結晶化温度によってラメラ結晶の成長速度が大きく異なることがわかった。さらに、統計的スペクトル解析手法である二次元相関分光法を導入し、より詳細で効率的なスペクトルデータの解析を試みた。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。(a)Synchronous プロットではラメラ結晶を示す 2.4THz と 2.9THz のピークがアモルファスの 0.5-2.0THz の吸収と反相関にあることがわかり、アモルファスからラメラへと構造が変化していることがわかる。一方、(b)asynchronous プロットでは 2.2THz と 2.4THz、2.2THz と 2.9THz の間に非対角成分が観測された。これは 2.2THz の吸収よりも 2.4THz と 2.9THz の吸収が遅れて成長していることを意味している。2.2THz の吸収は水素結合によるものであり、2.4THz と 2.9THz の吸収はラメラ構造の骨格振動であることから、等温結晶成長過程において水素結合振動が先に形成され、後から骨格振動が増加することがうかがえる。このように、ポリマーのテラヘルツスペクトルからはその高次構造変化に関する詳細な情報が得られることがわかった。

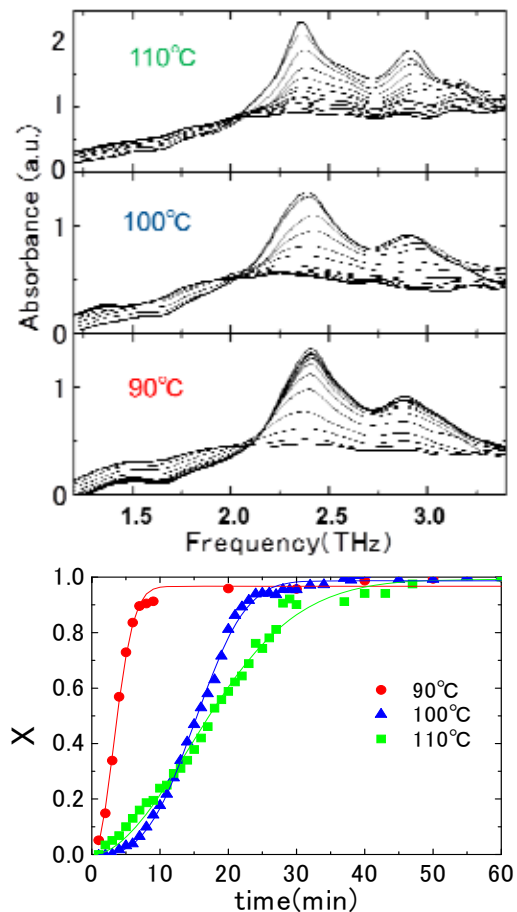


図 2：PHB の等温結晶成長スペクトルと結晶化度の時間変化

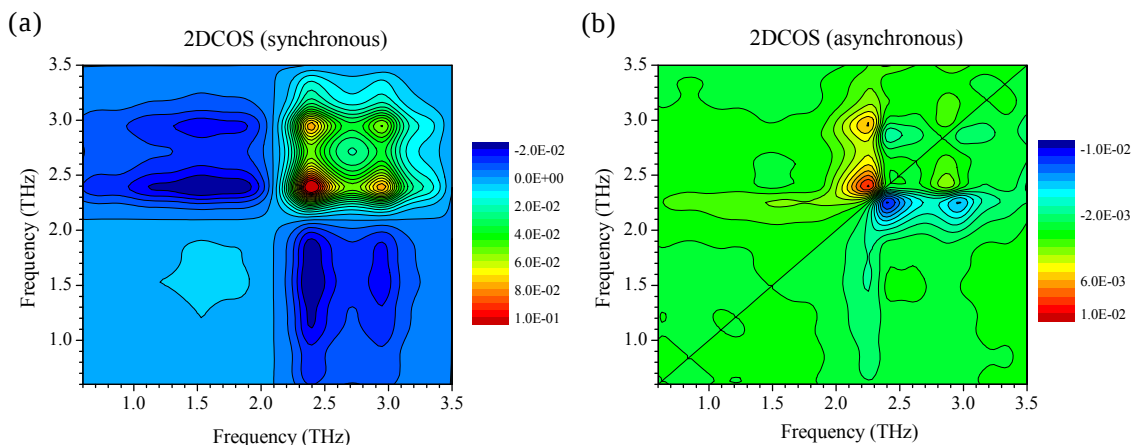


図 3：PHB の等温結晶成長（90℃）の二次元相関スペクトル

ナイロン-6, ナイロン-6/6, ナイロン-11, ナイロン-12 の THz 振動スペクトルの測定

本研究では $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ の水素結合をもつナイロンのうち、ナイロン-6, ナイロン-6/6, ナイロン-11, ナイロン-12 の THz 吸収スペクトルを測定し、水素結合の影響がスペクトルにどのように現れるかを調べた。また、ナイロンの結晶構造を確かめるために X 線回折測定(XRD)を行った ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$)。右図に測定で得られたナイロン 4 種の(a)XRD パターンと、(b)THz 吸収スペクトルを示す。XRD 測定では、ナイロン-11, ナイロン-6, ナイロン-6/6 で 20° と 23° に 2 つのピークが観測された。この結果はこの 3 種のナイロンが α 型の結晶構造をとっていることを示して

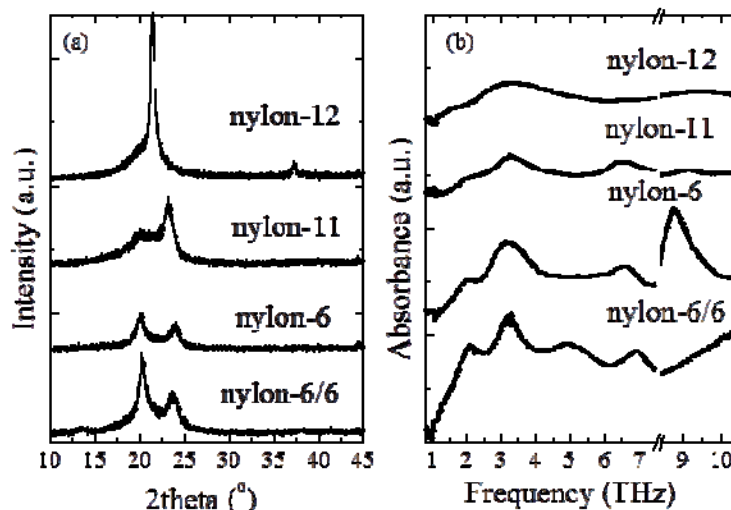


図 4 : (a)XRD patterns and (b) THz absorption spectra of nylon-6/6, nylon-6, nylon-11 and nylon-12.

いる。一方ナイロン-12 では 21.5° に 1 つの鋭いピークが観測され、 γ 型の結晶構造をとっていることが示された。THz 分光測定では、2 THz と 3 THz のピークが全てのナイロンに共通して(結晶構造にかかわらず)観測された。一方 4 THz から 10 THz のスペクトルの形はナイロン-11, ナイロン-6, ナイロン-6/6 の 3 つとナイロン-12 とで大きく異なることが明らかになった。これらの結果は、ナイロン-6, ナイロン-6/6, ナイロン-11 の 4 THz から 10 THz のピークが α 型の結晶構造を反映していることを示唆している。

参考文献

1. 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" Appl. Phys. Lett. in print (2012)
2. Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, Chiko Otani "Terahertz Spectroscopy of Poly(3-Hydroxyalkanoate)s" 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, vol.1 pp195-198 (2011)
3. 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 巻 8 号 pp.388-401 (2011)
4. Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa, Harumi Sato, Hiroaki Minamide, Isao Noda, Yukihiro Ozaki, and Chiko Otani "Polarization and temperature dependent spectra of poly(3-hydroxyalkanoate)s measured at terahertz frequencies" Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (20), 9173 – 9179 (2011)
5. 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" Proceedings of 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2011), F2D.3