

テラヘルツ分光で見る高分子の高次構造

保科宏道¹、林 朱¹、石井伸弥^{1,2}、内山哲治^{1,2}、大谷知行¹

¹理研・テラヘルツイメージング研究チーム、²宮城教育大

研究の背景

周波数 0.1THz~10THz 付近(波長 3mm~30μm)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。

本研究ではポリマーのテラヘルツ吸収スペクトルに注目し、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により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)を対象に分光測定を行った。

ポリヒドロキシ酪酸のテラヘルツスペクトルの解明^{1,2}

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。図 1 は結晶性の高い PHB (a), 結晶性の低い PHB (b), アモルファス PHB (c) の吸収スペクトルである。結晶性の高い PHB には 1.5THz, 2.49THz, および 2.92THz に吸収構造を持つが、結晶性が低くなるにつれ 2.49THz の吸収が弱くなり、アモルファス PHB ではブロードなスペクトルになる。従って、これらの吸収ピークはラメラ構造と呼ばれる PHB の結晶構造によるものであると考えられる。

観測された吸収ピークの起源を探るため、延伸し結晶軸を揃えた PHB の THz 偏光スペクトルを測定した。PHB のラメラ結晶では分子鎖がヘリックス構造を形成し、そのヘリックス同士が $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合によって規則正しく並んでいる。(図 2) PHB を暖めた状態で延伸すると、結晶の c 軸が延伸方向に揃う事が知られている。そこで、テラヘルツ分光器の偏光方向に対して c 軸の角度を変え、振動のダイポールモーメントの配向を決定した。図 2 はから、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った。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。実際、図 1 では結晶化度が上がるにつれ 2.5THz のピークの吸収強度が増加しているが、結晶化度が上が

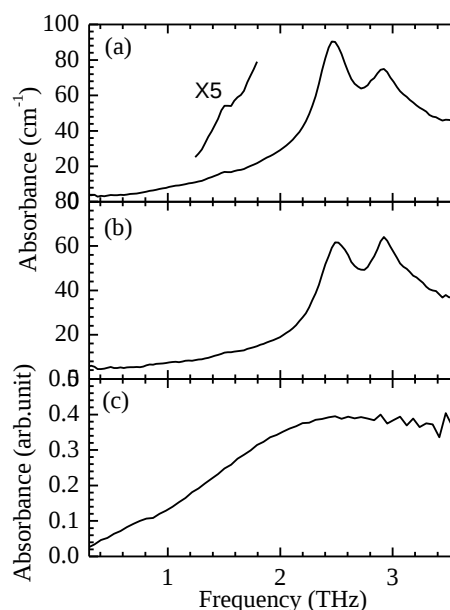


図 1 : 結晶性の異なる PHB の THz 吸収スペクトル

るにつれてヘリックス間の水素結合の数が増加することは知られており、その結果吸収スペクトルの形状が変化したものとして説明できる。

また、PHB の温度を 10K から 465K まで変化させながら測定した結果、吸収ピークの周波数が大きくシフトすることがわかった。図 3 は吸収のピーク位置を温度の関数としてプロットしたものである。ヘリックス間の水素結合によるものと思われるピークに大きな周波数シフトが観測されたが、これは振動のポテンシャルに大きな非調和性があることを示唆している。振動ポテンシャルの非調和性は、熱膨張率と関連しているが、実際水素結合方向(a 軸)の熱膨張率は他の軸に比べて著しく大きいということが X 線散乱による研究で知られており、上記のスペクトル解釈の裏付けになっている。

テラヘルツ二次元相関分光法による高次構造の解明

常温においてテラヘルツスペクトルは線幅がブロードであり複数の吸収モードが重なり合ってしまうという欠点がある。そこで、統計的スペクトル解析手法である二次元相関分光法³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 4 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に二次元相関分光法を適用することで、ブロードなテラヘルツスペクトルからでも構造変化に関する詳細な情報が得られることがわかる。

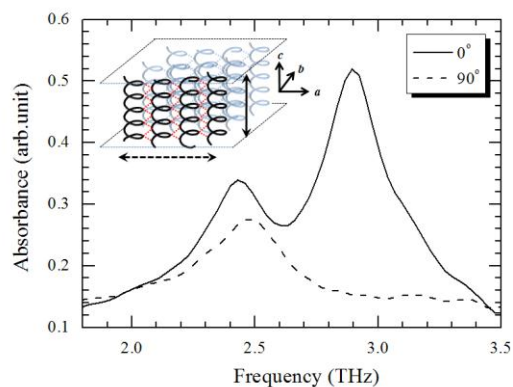


図 2：延伸 PHB の偏光スペクトル

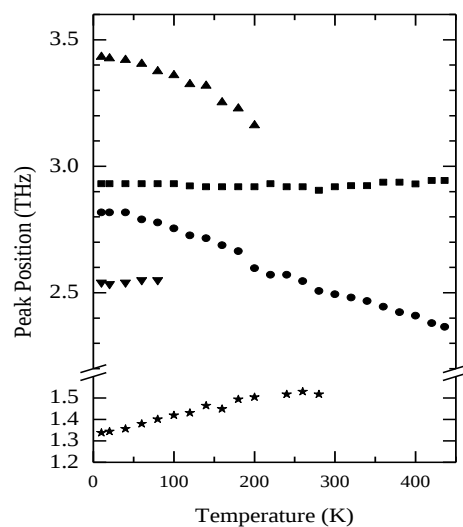


図 3：PHB の THz スペクトルの温度依存性

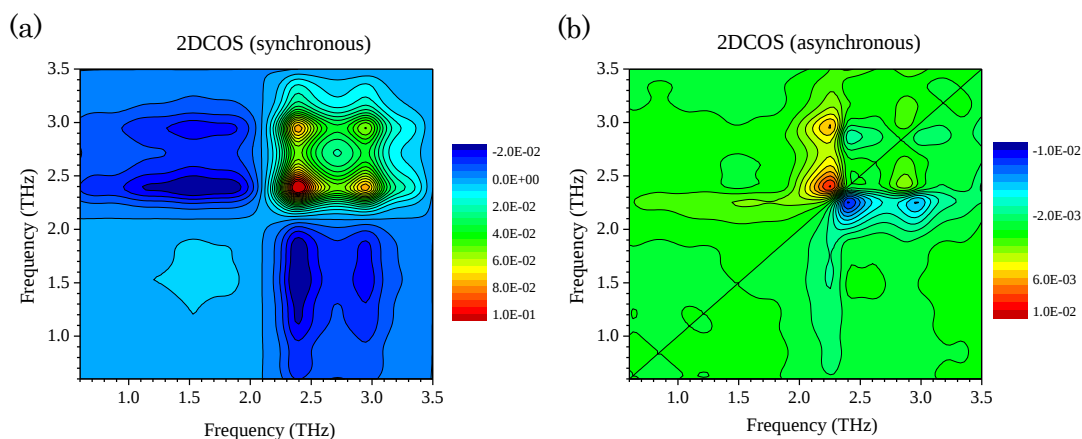


図 4：PHB の等温結晶成長 (90℃) の二次元相関スペクトル

まとめ

以上のように、THz スペクトルには高分子の高次構造を反映した吸収構造が現れることがわかる。スペクトルを詳細に解析することで、高次構造の振動モードの決定し、そこから分子間ポテンシャルの形状や高次構造の温度変化などの情報が得られる。このような情報は従来手法で得ることが難しい場合が多いため、テラヘルツ分光はポリマーに限らず高分子研究の新しいツールになる可能性があるといえる。

参考文献

- [1] Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa , Harumi Sato , Akitsugu Kamiya , Isao Noda , Yukihiro Ozaki , Chiko Otani, Applied Physics Letters, 96, 101904 (2010)
- [2] Hiromichi Hoshina, Yusuke Morisawa , Harumi Sato , Hiroaki Minamide , Isao Noda , Yukihiro Ozaki , Chiko Otani, Chem. Phys. Phys. Chem. (2011)
- [3] I. Noda and Y. Ozaki, “Two-Dimensional Correlation Spectroscopy” Wiley, 2004