

## 平成 16 年度科学研究費補助金 ( 基盤研究 ( S ) ) 研究状況報告書

ふりがな		たかぎ けんしろう					
研究代表者氏名		高木 堅志郎		所属研究機関・部局・職		東京大学・生産技術研究所・教授	
研究課題名	和文	分子振動励起・回転誘起の素過程を探る結合モード光散乱スペクトロスコピーの構築					
	英文	Development of new light scattering spectroscopy for the investigation of mode coupling molecular relaxation					
研究経費		平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計
16年度以降は内約額 金額単位：千円		25,600	19,300	7,100	5,600	5,100	62,700
研究組織 ( 研究代表者及び研究分担者 )							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門		役割分担 ( 研究実施計画に対する分担事項 )			
高木 堅志郎	東京大学・生産技術研究所・教授	音波物性		研究の総括、実験結果の評価			
酒井 啓司	東京大学・生産技術研究所・助教授	複雑流体物性		実験装置の設計、測定結果の解析、理論計算			
美谷 周二朗	東京大学・生産技術研究所・助手	表面・界面物性		実験装置の組み立て、光散乱測定			
当初の研究目的 ( 交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。 )							
<p>多原子分子からなる凝縮系において、系の内部エネルギーは分子の並進自由度のほか振動と回転の自由度に分配され、各自由度間でエネルギーを交換して平衡を保っている。近年、我々は独自の光散乱法でこの緩和過程を観察し、流動・配向結合定数が顕著な温度変化を示すことを発見した。これはこれまでの現象論では予測できない事実で、微視的な並進・回転過程が巨視的な流動・配向結合緩和に投影されることを強く示唆している。我々はこの研究をさらに進めるため、相関光誘起カー効果スペクトロスコピーを着想するに至った。これは、光で誘起した空間相関と分子配向とを強制結合させる新しい概念の研究手法である。これを用いて、並進・回転遷移の素過程を支配する物理量を決定し、分子の形状異方性をパラメーターとして一般化する。さらに我々は最近、これまでの研究により独自に開発された光ビート分光ブリュアン散乱法をよりいっそう高性能化し、物質中を伝搬する熱励起フォノンと物質内部の分子レベルの自由度が渴仰して運動することにより生じる特異な、しかし微弱な散乱スペクトルを測定する試みを進めている。このシステムが完成すれば、分子の並進・回転運動および分子形態変化や会合などの様々な内部自由度が互いに影響しながら運動し、結果として流体自体のマクロな力学物性を決定してゆく過程を分子レベルから明らかにすることが可能になる。</p> <p>以上のように本研究の目的は、新開発の光ビート分光振動緩和とスペクトロスコピーと相関光誘起カー効果スペクトロスコピーとを柱とする独自の解析スキームを確立して、振動・回転励起の分子ダイナミクスを可視化し、解明する新しい研究分野を構築することである。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

### 1. 分子緩和 - 熱フォノン結合スペクトロスコピー法の構築

物質に人為的に刺激を与え、その応答を観察する一般の物性測定手法に対し、熱揺動によって自発的にその構造や内部自由度がランダムに運動する様子を捉える熱揺らぎ測定では、多くの内部自由度間結合の影響がスペクトルに有効に現れるという特徴がある。この特性を積極的に利用し、熱フォノンが様々な分子内自由度と結合することによって現れるフォノンスペクトルの特徴的な緩和ピークを捉える自由度結合スペクトロスコピー法の開発に成功した。このシステムは光ヘテロダイナミクス分光を用いた高分解能かつ高感度の動的散乱装置であり、従来から測定されてきたフォノンモード（ブリュアンピーク）や熱拡散モード（レイリーピーク）に加えて、分子内自由度との結合により生じる緩和モード（マウンテン成分）を直接観察することができる。このモードはこれまでその存在が理論的に予測されてはいたものの、測定装置の分解能が不十分なため実験的にスペクトルを観察することは困難であった。図1は今回作製された装置により得られたフォノンモードと緩和モードの同時観測スペクトルである。このモードを観察することにより、分子内部自由度のダイナミクス測定手段として有効な緩和スペクトルを、一度の光散乱測定によって決定することができるという大きな利点が生じる。これまで分子性液体の会合や、分子コンフォメーションといった自由度が熱フォノンの弾性歪場と結合して生じる緩和スペクトルを捉え、これを過去の超音波データと比較することにより測定システムの信頼性の評価を行い、これが新しい分子緩和ダイナミクスの測定手法として十分に応用可能であるという確証を得た。

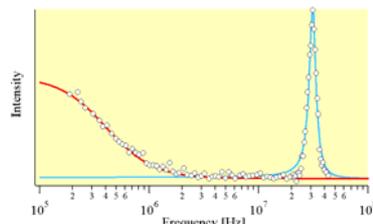


図1 分子緩和光散乱スペクトル

さらに最近その機構が盛んに研究されているガラス転移現象について、その構造緩和ダイナミクスをフォノンとのカップリングスペクトルとして測定することに成功した。ガラス転移温度に向かって急激に粘性が増加する状態では、弾性歪場とガラスの構造変化との間に強い結合が生じ、その結果、伝搬モードのフォノンピークがすべて緩和モードに移行する過減衰フォノンが生じることを明らかにした。本システムは、これら分子が寄与する緩和現象の汎用観察装置として極めて有効である。

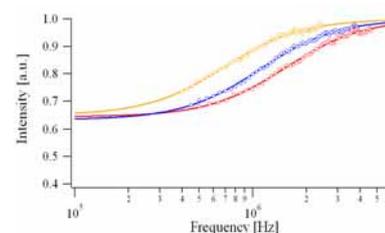


図2 分子並進・回転結合緩和スペクトル

### 2. 分子の並進 - 回転カップリング現象を調べるための新しい動的散乱システムの開発

これまで流体を記述する運動方程式（ナビエ・ストークス方程式）では、流体のダイナミクスを特徴付ける物性量は必ず粘性のみであった。しかし近年、液晶や高次の内部自由度を持つゲル・ミセル系の研究が進み、その基本物性値として分子の向き（配向）やネットワークの結合度といった新たなオーダーパラメータが注目されるようになってきた。これらの自由度が出現すると、流体の運動はそれらの間のエネルギーのやり取りを考慮に入れたものとなる。さらに自由度間の結合はある種の粘性であらわされることになる。これまでに配向に敏感な光の偏光方向に関する情報と、密度変調に敏感な光散乱現象を組み合わせることにより、分子の配向運動と並進運動のカップリング定数を定量的に決定することができるシステムを開発した。図2はこの装置により測定された配向 - 並進結合緩和スペクトルである。この物性量は通常の液体でも有限の値を持つが、これまでその起源や分子形状との関係、マイクロ流体物性との関連に付いて検討されることはほとんどなかった。本装置によって得られる結合係数の分子形状依存性や、他の外部環境との関連について、分子動力学シミュレーションを交えながら検討を行った。

### 3. 超高周波領域における液体表面ゆらぎの研究

これらの研究で著しく改善された光散乱分光システムの感度ならびに帯域を利用して、液体表面の高周波表面張力波の分散測定を行った。表面張力波は高周波において減衰が増加し、ゆらぎの熱平衡条件から要請されるエルゴード性のため、パワースペクトルにいわゆる非対称項が現れることが、理論的に予想される。これら熱統計力学の基本要請が、実際のゆらぎの系で満たされていることを検証した。さらにこれまで多くの実験的な示唆や理論的な予想が出されていた、純粋液体表面における表面粘性について、その存在を否定し、流体力学のマイクロ表面領域への適用範囲を確認することができた。

特記事項（これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。）

### 光散乱受光系の高感度化による固体 / 気体系の超高分解能光散乱測定の実現

これまでの研究では主に物質中のゆらぎモードを高感度にかつ高い時間分解能で測定するための動的散乱測定システムの開発に力を注いできた。その結果、従来の熱拡散や音波モードの熱ゆらぎに加えて、分子の形状や分子会合等のミクロな自由度が熱ゆらぎによって運動する成分を測定することが可能な、極めて高い感度を持つ光散乱装置の構築に成功した。この結果は、当初の目的であるモード間結合の観察手法としてのみならず、これまで光ヘテロダインによる高周波数分解能測定が困難であった様々な材料系に対して、光による動的物性測定を可能にするという、副次的でありながら物性計測や材料の工業的評価といった側面からは極めて重要な成果をもたらした。

具体的には結晶など極めて弾性率が大きく、すなわち硬いために熱揺らぎによって光を散乱するほどの有効な密度ゆらぎを生じえない物質、あるいは気体やプラズマのように、散乱体積中の分子数がもともと少数なため光散乱強度自体が極めて微弱な希薄な物質群への応用が可能となった。これまで結晶相転移近傍における高速力学物性測定には、光学的分光器を用いた古典的な光散乱手法が多用されていたため、十分な分解能でフォノンのスペクトルを決定することは不可能であり、例えば弾性定数の測定精度は高々数%であった。本研究による感度の向上によって光ヘテロダイン受信が可能となったため、その決定精度は0.1%に向上する。またガスについては、気体中の熱フォノンの存在確認ならびにそのスペクトル測定という成果自体が、世界で初めてのものであり、UHF帯の気体フォノン物性という領域の開拓が期待されるなど、その学術的なインパクトは非常に大きい。この技術はまた、超高温のプラズマや腐食性の大きいガスといった、これまで人工的に弾性波を励起することが不可能であった様々な気体材料に対して、その物性を測定する手段を提供する。

### 現象論的結合係数の定量測定

本研究では主たる目的の光散乱装置の開発と平行して、各種の人工的に励起された波動現象と内部自由度とのカップリングを介して、自由度間の結合係数を調べる試みが行われている。当初の認識では、熱ゆらぎに励起された波動モードでも人工波でも、その分子内部自由度との結合は同じであり、スペクトル測定によって得られる情報は重複するものと考えていた。これはいわゆる揺動散逸定理の要請であり、熱平衡系にあたっては当然成立する。しかしその後の研究により、本課題で扱う複数自由度の熱ゆらぎのカップリング現象では、その波動伝搬への寄与が熱ゆらぎ波動と人工波で異なることが明らかとなってきた。これは人工波から分子内部自由度へのエネルギーの流れが一方向的な非平衡状態をなしていることに起因する。逆に熱ゆらぎモードと励起モードの双方から得られる自由度間の結合係数を比較すれば、そこから個々の自由度間結合を決定する輸送係数を、個別にかつ定量的に決定することが可能になる。本研究では実際に、液晶系における分子の配向オーダーパラメータと、流体としてのずり流れが相互にエネルギーをやり取りするときの輸送係数「結合粘性」を、2種類の測定法の組み合わせにより初めて実験的に決定することに成功した。これにより、例えば分子力学的シミュレーション結果と実験により決定された値との定量的な比較が可能となり、液晶や機能性高分子等の設計に重要な情報を提供することができる。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文 (発表予定のものを記入することも可能。) の全著者名、論文名、学協会誌名、巻 (号)、最初と最後のページ、発表年 (西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

#### 学術誌に発表した論文

Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes, Takashi Watanabe, Yuji Ikeda, Takashi Ono, Mitsuhiro Hibino, Maiko Hosoda, Keiji Sakai and Tetsuichi Kudo, Solid State Ionics Vol.151, pp.313-320, (2002-11)

Application of morphological evaluation by optical and ultrasonical technique to  $V_2O_5$  sol, Takashi Watanabe, Masaru Miyayama and Keiji Sakai, Transactions of the Materials Research Society of Japan Vol.27[4], pp.711-714, (2002-12)

Observation of molecular orientation induced by capillary wave, Sakai K, Hosoda M, Takagi K, Jpn. J. Appl. Phys. 42: (5B), pp.2935-2938, (2003-05)

Laser excitation of high-frequency capillary waves, Sakai K, Tachibana K, Mitani S J. Colloid Interface Sci. 264 (2): 446-451 (AUG 15 2003)

レーザーを用いたフォノン物性の研究 (招待論文), 酒井 啓司, 高木 堅志郎  
電子情報通信学会誌 VOL.J86-C No.12, pp.1244-1253, (2003-12)

#### Ultra-high frequency ripplon spectroscopy

K. Sakai, K. Omata and K. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. (in press).

#### A new system of Kerr effect spectroscopy for light absorbing liquids

K. Horii and K. Sakai, Rev. Sci. Instrum. (in press).

Applicability of the mean-field theory to the optical Kerr effect in the isotropic phase of liquid crystal induced by a continuous wave laser, N. Sakamoto, K. Sakai and K. Takagi, Jpn. J. Appl. Phys. 42, p.1715-1716 (2003.4).

#### 国際会議での発表

IEEE Ultrasonic Symposium, International Conference on Fast Reactionなど  
3件

#### 国内学会での発表

応用物理学会、物理学会、超音波シンポジウムなど  
19件