

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

Development of new light scattering spectroscopy for the
investigation of mode coupling molecular relaxation

高木 堅志郎 (TAKAGI, KENSHIRO)

東京大学・生産技術研究所・教授



研究の概要

本研究では、新開発の光ビート分光振動緩和測定と相関光誘起カー効果分光法とを柱とする独創的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した。さらにこれを用いて、自由度間結合の素過程を支配する物理量を決定し、分子異方性のパラメーターとして一般化することに成功した。

研究分野／科研費の分科・細目／キーワード

工学／応用物理学・工学基礎／応用物理学一般／分子緩和現象・フォオンスペクトロスコピー・高分解能光散乱・液晶相転移・並進回転結合・光カー効果・マウンテン成分

1. 研究開始当初の背景・動機

液晶、ゲル、生体系などの複雑流体では、多くの内部自由度間の結合によって様々な特異機能と物性が発現する。この自由度間のエネルギー移動のダイナミクスを調べることは、ソフトな材料の高次構造と機能の関係を明らかにし、また新規の材料を設計する上で必須である。我々は、これまでの熱揺らぎの光散乱分光法の開発を通して、これら自由度間結合の研究を進めてきた。その結果、液晶などにおける特異緩和などがこれらの機構によって説明できることを見出した。

2. 研究の目的

本研究は、新開発の光ビート分光振動緩和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創的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を目的とする。

3. 研究の方法

計画では、相関光誘起カー効果スペクトロスコピー法の装置を組み立てる。直線偏光場において、回転自由度をもつ分子は分極率異方性のため、回転が誘起され配向する。この我々が考案した独創的な光学系では、配向過程と流動場とを強制的に結合させ、ブラッグ反射と同期検波の選択性によって注目する応答のみを高い s/n で捉える強みをもつ。これに引き続き光ビート分光振動緩和スペクトロスコピー法の装置を組み立てる。これは従来の動的な光散乱測定に

光ヘテロダイン技術を導入し、広帯域のスペクトルをこれまでの一万倍以上の分解能で測定するシステムである。これらの装置を用いて、液晶、生体系に固有の特異な自由度間緩和スペクトルの測定を行う。

4. 研究の主な成果

i) 流動場-配向結合緩和スペクトロスコピー法の開発

本研究では局所領域における外場を用いた分子配向スペクトロスコピー法の開発とさまざまな環境下における分子配向形成過程の観察を行った。

最初に広帯域で光カー効果を測定する cw レーザー偏光変調法を開発した。液晶色素混合系における光カー定数スペクトルの測定を行った結果、色素効果は液晶等方相の疑似ドメインとは関係なく、液晶性分子に直接作用する長距離相互作用に起因することが明らかとなった。さらに、色素を添加しても系のダイナミクスを決めるのは分子の配向揺らぎであるという事実から、色素分子がブラウン運動モーターとして働いていることが示唆された。

つぎに四重極ピエゾ流動複屈折法の開発を行った。形状異方性を持つ複雑流体中では、ずり流れ・分子回転運動間に強い結合が現れる。この結合現象を分子レベルで観察しうる新しい流動複屈折法の開発を行った。従来のせん断変形に代わって純ずり変形を流体に印加する四重極ピエゾ法を考案し、周波数帯域を 100kHz まで広げること成功した。これを用いて、ひも状ミセル水溶液を測定したところ、配向に関する巨視的な共鳴現象と思われる特異な配向緩和

スペクトルを観察した。

ii) 定在超音波複屈折法の開発

さらに高速な結合現象を観察しうる定在超音波複屈折法の開発を行った。ピエゾ素子に対向してコーナーリフレクターを配置させるアイデアにより、装置調整を簡素化し、5MHz までの高周波測定が可能になった。この測定法を用いて、液晶性分子の配向緩和を観察し、ずり・配向結合が相転移温度近傍に向かって臨界的に消失していく様子を観察した。この臨界的な振る舞いは全く異なる測定手法である光散乱法を用いた測定結果とよく一致することがわかった。

iii) 光ビート分光ブリュアン散乱法による分子緩和現象の直接観察

本研究では、光ビート分光法を用いることにより、今まで測定が困難であった kHz ~ MHz という低周波数域の光散乱スペクトルを精密に測定することで、スペクトルの微妙な形状変化なども含む動的構造因子そのものを直接観察するという新しいブリュアン散乱法を確立した。具体的には、フォノンの並進自由度が他の分子自由度と結合することで出現するマウンテン成分に注目した。マウンテン成分は分子緩和を直接反映しているため、容易に液体中の分子ダイナミクスに関する情報を得ることができる。実際に酢酸などの試料を用いて測定を行い、緩和測定法として有効であることを示した。

iv) 異形状分子液体における特異な配向緩和現象の観察と、自由度間結合係数の直接観察

液晶分子のように大きな形状異方性を持つ複雑流体系のダイナミクスには、分子の並進運動だけでなく集団的な配向状態が大きく関与する。本研究では、ずり流れと分子配向との結合までを考慮した輸送現象を記述する基本的な物性値として、粘性係数に着目した。これらの輸送係数、とりわけ結合粘性が、分子間のどのような相互作用で決まるのか、また液晶化に伴っていかなる挙動を示すのかを調べることは重要である。そこでまず、シアノピフェニル系液体を試料として用い、配向秩序がずり流動とのエネルギー交換を行いながら緩和していく様子を動的散乱法によって観測した結果、カップリングの度合いを表す C_1 と分子の形状異方性を表すアスペクト比が密接に結びついていることが明らかになった。また、液晶相転移点近傍における測定結果から C_1 が臨界異常性を示すことを発見した。さらに高周波表面波の伝搬に伴って生じる媒質の歪速度場による分子配向を観察する

ことにより、これらのすべての輸送係数を精密に測定する技術を確立した。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

光散乱分光については、光ビート分光法を採用した本研究の手法は既に広く認知され、各方面でこれまでの光学的な分光器に替わる高精度な手法として期待されている。特にスペクトルの周波数分解については、これまでのファブリペロー分光器に比べ 10,000 倍以上の高分解能化を達成した。この課題はこれまでも多くの研究グループが取り組みながら成し得なかった成果であり、国際的にも十分にインパクトのある研究成果であると自負する。

また緩和測定手法としては、様々な自由度間のエネルギーの流れを直接調べる新規の手法として、今後の応用が広く期待されている。特にマウンテン分光法は、これまでその存在が予想されていた緩和成分の検証という成果以外に、一度の光散乱測定により、分子緩和スペクトルの全貌を知り得るという緩和測定法としての大きな可能性を秘めている。

これらのシステムを用いた物性研究の領域では、液晶分子を用いたブラウン運動モーターの可能性の示唆、および配向-並進運動の結合定数の液晶転移における臨界異常性の発見という大きな成果を得ることができた。これらは本研究の成果の一環として十分にアピールし得る内容である。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)
Observation of dynamic behavior of enhanced optical Kerr effect in light-absorbing liquid, **Horii K.** Sakai K., Phys. Rev. E, 73 (1), 11709, (2006).

Light beating spectroscopy of Brillouin scattering in gases and solids, Yogi T. **Sakai K.** **Takagi K.**, J. Appl. Phys. 100 (2), 23505, (2006)

Direct observation of slow molecular relaxation by high resolution light scattering spectroscopy. Sakai. K. Omata. K. **Takagi, J.** Chem. Physics. 122, 024503 (2005).

Light-scattering study on the shear-orientation coupling of liquids near isotropic-to-nematic phase transition, Hirano T. **Takagi K.** Sakai K., Phys. Rev. E. 72, 041707 (2005).

ホームページ等

<http://sakailab.iis.u-tokyo.ac.jp/>