

分野： 自然科学系 キーワード： 高分子、ガラス、分子振動、弾性、テラヘルツ波

プラスチックの硬さに潜むシンプルな性質を世界で初めて明らかに。 —高分子ガラスにおける分子振動の正体とは？—

【研究成果のポイント】

- ◆ 高分子鎖の集合体（高分子ガラス）をコンピュータシミュレーションにより再現し、高分子鎖の分子振動のメカニズムを分子レベルから理解
- ◆ 多くのガラス物質において観測されるボゾンピークと呼ばれる振動励起が、高分子ガラスでも観測され、その周波数が弾性的性質にのみ依存するという極めて単純な性質を発見
- ◆ 今回の研究成果から、テラヘルツ波を用いて高分子の力学特性を非破壊検査する基盤理論の深化へと繋がることが期待

❖ 概要

大阪大学大学院基礎工学研究科大学院生の友重 直也さん（博士前期課程2年）、金 鋼准教授、松林 伸幸教授の研究グループは、東京大学の水野 英如助教、筑波大学の森 龍也助教との共同研究により、**ガラス^{*1}状高分子における分子振動^{*2}の正体を、コンピュータシミュレーションを用いた理論研究により明らかにしました。**

高分子の性質を正しく理解することは、様々な用途に用いられるプラスチック製品を開発する上で本質的なことです。しかしながら、**たくさんの高分子の鎖が集まるとなぜ窓ガラスと同じように硬くなるのか、その性質の分子レベルからの解明は今までありませんでした。**

今回共同研究グループは、高分子鎖の集合体がガラスになる過程を分子動力学法と呼ばれるコンピュータシミュレーションにより再現し、その性質を詳細に解析しました（図1）。ずり変形^{*3}と呼ばれる歪みを加えて硬さを計測したところ、高分子鎖1本が硬くなるにつれて集合体全体も硬くなりました。しかし、系全体の硬さはガラス特有の非アフィン変形^{*4}の効果に起因して、鎖1本の硬さに対して相対的に極めて柔らかくなることを明らかにしました。また、**ボゾンピーク^{*5}と呼ばれるほとんどのガラス物質で見られる振動励起が、高分子ガラスでもテラヘルツ波^{*6}領域で観測されることがわかり、その周波数がずり変形に対する硬さの指標である剪断弾性率のみによって説明される関係式を得ることに、世界で初めて成功しました（図2）。このことはテラヘルツ波を用いてプラスチックのずり変形のしにくさなどの力学特性を非破壊・非接触に検査できることを意味し、応用上も重要な知見となります。**

本研究成果は、英国シュプリンガー・ネイチャーが出版する総合科学誌「Scientific Reports」に、2019年12月20日（金）午後7時（日本時間）にオンラインで公開されました。

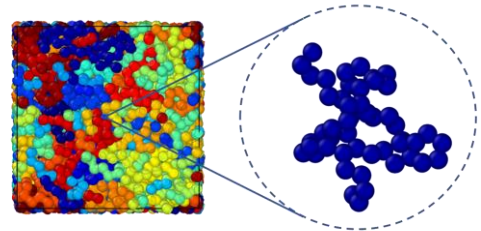


図1: 高分子鎖の繰り返し分子構造を1つの球とみなしたモデルに基づいた高分子ガラスに対する分子動力学法のスナップショット。

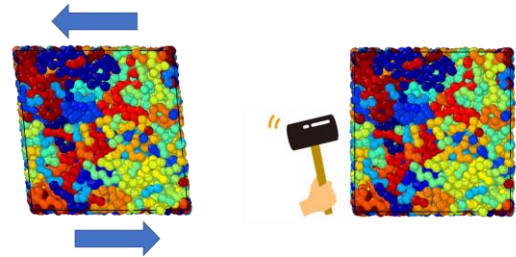


図2: ずり変形を加えて内部に生じる力から高分子鎖の集合体の硬さを計測したところ(左図)、ボゾンピークと呼ばれるガラス特有の分子振動の周波数(右図)を決めていることがわかった。

Press Release

❖ 研究の背景

日用品など、私たちは数多くのプラスチック製品に囲まれて生活しています。一般に、基本となる分子構造を繰り返し結合してできた高分子鎖を多数集合させて固めたものがプラスチックです。多くのプラスチックでは、高分子鎖同士が邪魔し合うことから、熔融状態から冷却され固体化する過程で規則的な分子配列をとることができず、シリカガラスからなる窓ガラスのようにランダムな分子配列を維持します。プラスチックが固体化する温度は、ガラス転移温度と呼ばれプラスチックを成形加工するプロセスにおいて、極めて重要な因子です。プラスチックのあらゆる性質はその分子構造によって決まります。ところが、高分子鎖が多数集合してガラス化した状態でどのように分子が振動するのかが分子レベルで説明されたことは、今までありませんでした。

❖ 研究の成果

本研究では、分子動力学法と呼ばれるコンピュータシミュレーションにより、高分子鎖の集合体がガラス化するプロセスを明らかにしました。特に、高分子鎖を徐々に硬くしたときに、集合体全体の性質がどのように変化するかを詳細に解析しました。

まず、集合体全体に歪みを加えて内部で発生する力の大きさを計測することで、ずり変形に対する硬さを意味する剪断弾性率を定量化しました。高分子鎖 1 本の硬さは集合体全体の硬さを上昇させます。ところが、歪み後にそれぞれの高分子鎖は大きく変形してしまい、歪み前のものとは大きく変わってしまいました。その結果、系全体の硬さは鎖 1 本の硬さに対して相対的に非常に柔らかくなることがわかりました。このことは、多くのガラス物質でも見られる非アフィン変形と呼ばれる効果を意味しますが、絡み合った高分子の鎖でその効果がさらに増大するという結論を得ました。

次に、高分子鎖における分子振動の状態を特徴づける振動状態密度を計算したところ、ボゾンピークと呼ばれる低エネルギー振動励起が、高分子ガラスにも存在することを理論的に突き止めました。さらに、ボゾンピークの振動数は高分子鎖の硬さによって変化しており、剪断弾性率のみによって記述されることを明らかにしました。高分子ガラスのような複雑な物質にもかかわらず、分子振動に単純な性質が潜んでいたことは驚くべき発見です。

❖ 本研究成果が社会に与える影響（本研究成果の意義）

ガラス転移を通して高分子の性質を解明することは、「なぜプラスチックは冷えると硬くなるのか？」という素朴な疑問に答えることに直結します。このことは、ほぼ全てのガラス物質が冷却されると、ランダムな分子配列のまま固体化するガラス転移現象の解明にも繋がります。特に、ボゾンピークという振動励起は実験で数多く観測されていることからガラス転移を解明する上で鍵となります。今回明らかになった、高分子ガラスのボゾンピーク周波数が系全体の硬さによって決まるという驚くべき単純な性質は、ガラス転移現象に普遍的な性質があることを示唆しており、理論的進展を加速させることが期待されます。さらに、このボゾンピークがテラヘルツ波領域において観測されることから、テラヘルツ波によってプラスチックのずり変形のしにくさなどの力学特性を非破壊・非接触な評価が可能であり、新しい検査・センシング手法として期待されるテラヘルツ波の新規利用法の可能性を拓くとともにその理論的基盤も与えます。

❖ 特記事項

本研究成果は、2019年12月20日（金）午後7時（日本時間）に英国シュプリンガー・ネイチャーが出版する総合科学誌「*Scientific Reports*」（オンライン）に掲載されました。

タイトル：“Boson peak, elasticity, and glass transition temperature in polymer glasses: Effects of the rigidity of chain bending”

著者名：Naoya Tomoshige, Hideyuki Mizuno, Tatsuya Mori, Kang Kim, and Nobuyuki Matubayasi

DOI：https://doi.org/10.1038/s41598-019-55564-2

なお、本研究は、科学研究費補助金基盤研究(B) (金 鋼)・若手研究 (水野 英如)・新学術領域研究「次世代物質探索のための離散幾何学」公募研究 (森 龍也) および旭硝子財団 (水野英如) の支援を受けて行われました。また、本研究のコンピュータシミュレーションには、自然科学研究機構岡崎共通研究施設・計算科学研究センターのスーパーコンピュータを用いました。

❖ 用語説明

※1 ガラス

物質が冷却され、結晶のように規則正しく分子を配列させるのではなく、不規則な分子配列のまま固体的な状態に達したもの。ガラス転移温度とは熔融状態からガラス状態への転移が起こる温度を指す。

※2 分子振動

高分子鎖の分子同士の結合はバネでつながれているとみなすことができ、分子間の距離や角度が振動すること。

※3 ずり変形

歪みによって物体の形状を変化させることを変形と呼ぶ。特に、物体のある面と平行方向にすべらせるように歪みを加えることをずり変形と呼ぶ。

※4 非アフィン変形

物体の変形において、歪みの前後で分子の相対的な位置が変化しないことをアフィン変形と呼び、歪みの前後で分子の位置も方向も異なる場合を非アフィン変形と呼ぶ。

※5 ポゾンピーク

ガラスにおいて物質によらず普遍的に観測される振動励起のこと。分子が規則的に配列している結晶における振動状態密度はデバイ則と呼ばれる理論で説明されるが、分子配列が不規則なガラスにおいてはデバイ則よりも過剰な振動状態が観測される。

※6 テラヘルツ波

10の12乗ヘルツの振動数を持つ電磁波のこと。携帯電話などに用いられるギガヘルツ帯の電波と可視光の中間領域にあり、携帯電話の性質と可視光の物体識別の性質を併せ持つ。近年、テラヘルツ波の発生・検出技術が確立しつつあり、例えば空港のセキュリティ技術や建造物・美術品等の非破壊内部検査などへの応用が期待されている。

❖ 本件に関する問い合わせ先

大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授 金 鋼 (きん こう)

東京大学 大学院総合文化研究科 助教 水野 英如 (みずの ひでゆき)

筑波大学 数理物質系 助教 森 龍也 (もり たつや)