

1. テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)を用いた水素結合性液体に関する研究

水やアルコール、脂肪酸のような水素結合を有する物質は、物理学的な側面のみならず、化学的、生命科学的の側面においても、興味の対象となる。これまで、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)により、水素結合性液体(アルコールや脂肪酸)の研究を進めてきた。今年度は今までの研究データを さらに発展させる目的で複数の研究テーマに関して研究が行われた。

1-1. テラヘルツ誘電分光を用いたカルボン酸の相転移に関する研究

これまでの研究においてテラヘルツ帯の誘電分散を測定から、アルコールなどの水素結合性液体が相転移を起こす際にピーク構造が変化することが観測されている。さらにこの構造変化において、転移温度前後での不連続な変化だけではなく転移温度より高い温度の時点で相転移後に見られるピーク構造と似た構造が表れるのではないかと示唆されている。今回の研究ではこの前兆現象のようなピーク構造の変化をより詳しく測定し、相転移に関してテラヘルツ帯で観測される物理現象の解明し、水素結合性液体のダイナミクスの理解を目的として実験を行った。

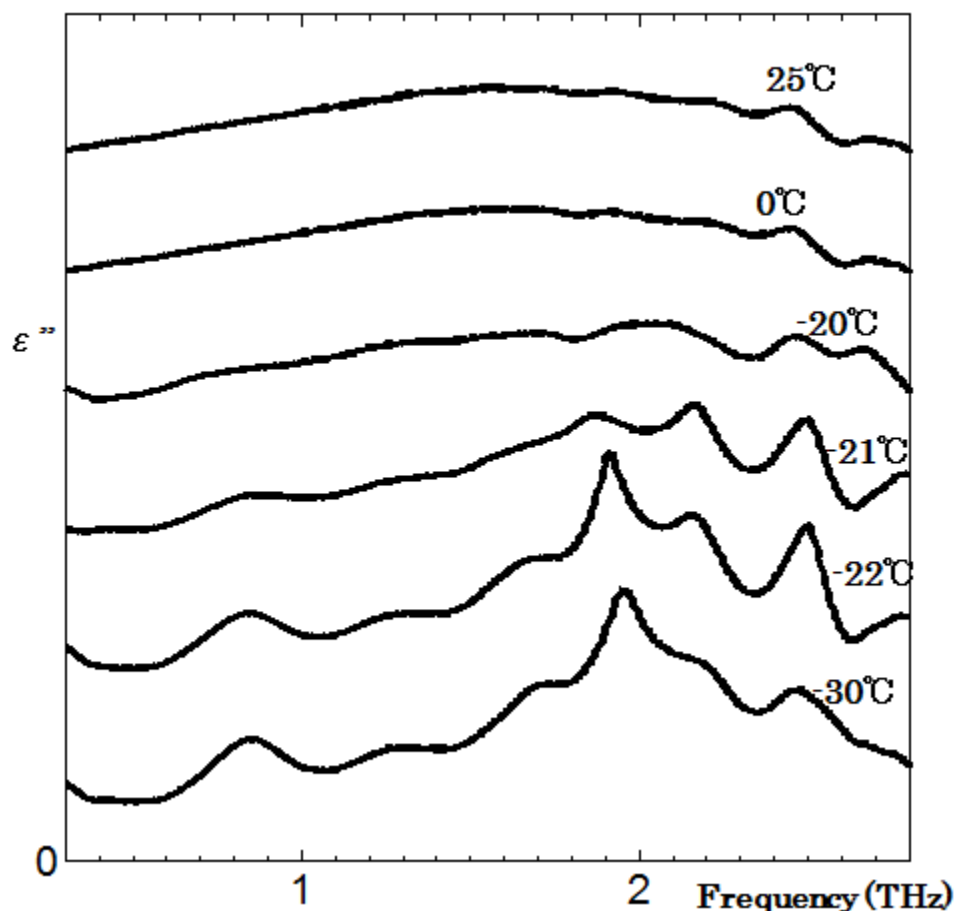


図1 プロピオン酸における誘電率虚部の温度依存性

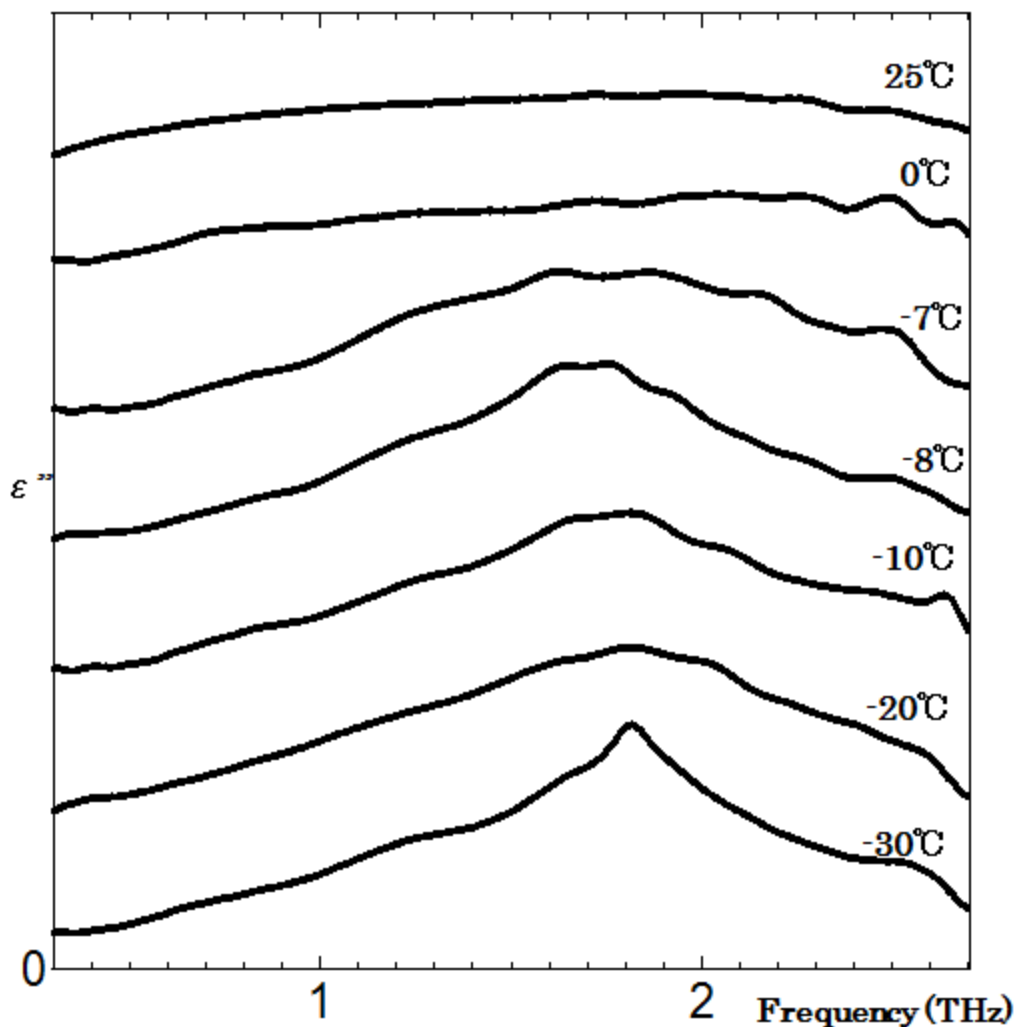


図2 酪酸における誘電率虚部の温度依存性

図1がプロピオン酸、図2が酪酸の誘電率虚部の温度依存性を示しており、それぞれのデータは温度ごとに上方向に平行移動したものとなっている。プロピオン酸は融点が -21°C であり、液体の状態と考えられる -20°C や -21°C の段階で、すでに2THz以降のピーク構造の変化が表れている。また固体となった時にピークが表れている 0.7THz 付近にも -20°C の段階でわずかな構造が見られるようになってきている。酪酸についても同様に、融点が -7.9°C であるが -7°C の液体状態ですでに液体よりもシャープなピーク構造が表れている。このピークに関しては固体となってからよりシャープになり温度が下がるとともに高周波に移動しているように見えている。THz帯で液体時に見えているピークは水素結合ネットワークを起因としたものであると考えられている。つまり、今回の相転移の前兆現象のようなピーク構造の変化は水素結合ネットワークの相転移直前の変化を観測しているのではないかと考えられる。現在の装置には温度変化に関する不確実な点や、脂肪酸に対する装置の耐性などに問題があり現在装置の改良を進めている。それぞれの温度でのより確実な測定データやより細かい温度変化を測定することが出来れば、これらの相転移の際に起こる物理現象、更には水素結合ダイナミクスを理解することが出来ると期待されている。（浦澤 一成）

1 - 2. 芳香族水素結合性液体のテラヘルツ誘電分散の研究

これまで本研究室では、直鎖型のアルコールや脂肪酸のTHz領域の誘電分散の測定を行い、THzピークと呼ばれる水素結合に起因する吸収構造の存在を明らかにした。現状、ヒ

ドロキシ基以外の構造の違いによるTHzピークの変化については、不明な点が多い。今回の研究では、有機溶剤として広く用いられるベンゼン環を主骨格とする芳香族液体のテラヘルツ誘電分散を測定することで、水素結合性液体のダイナミクスのさらなる解明を目的として研究を行った。また、本研究室では、これまでに液体の測定セルにポリプロピレンを用いていたが、本実験では、芳香族液体に侵されないテフロン窓を用いた液体セルを新たに準備した。

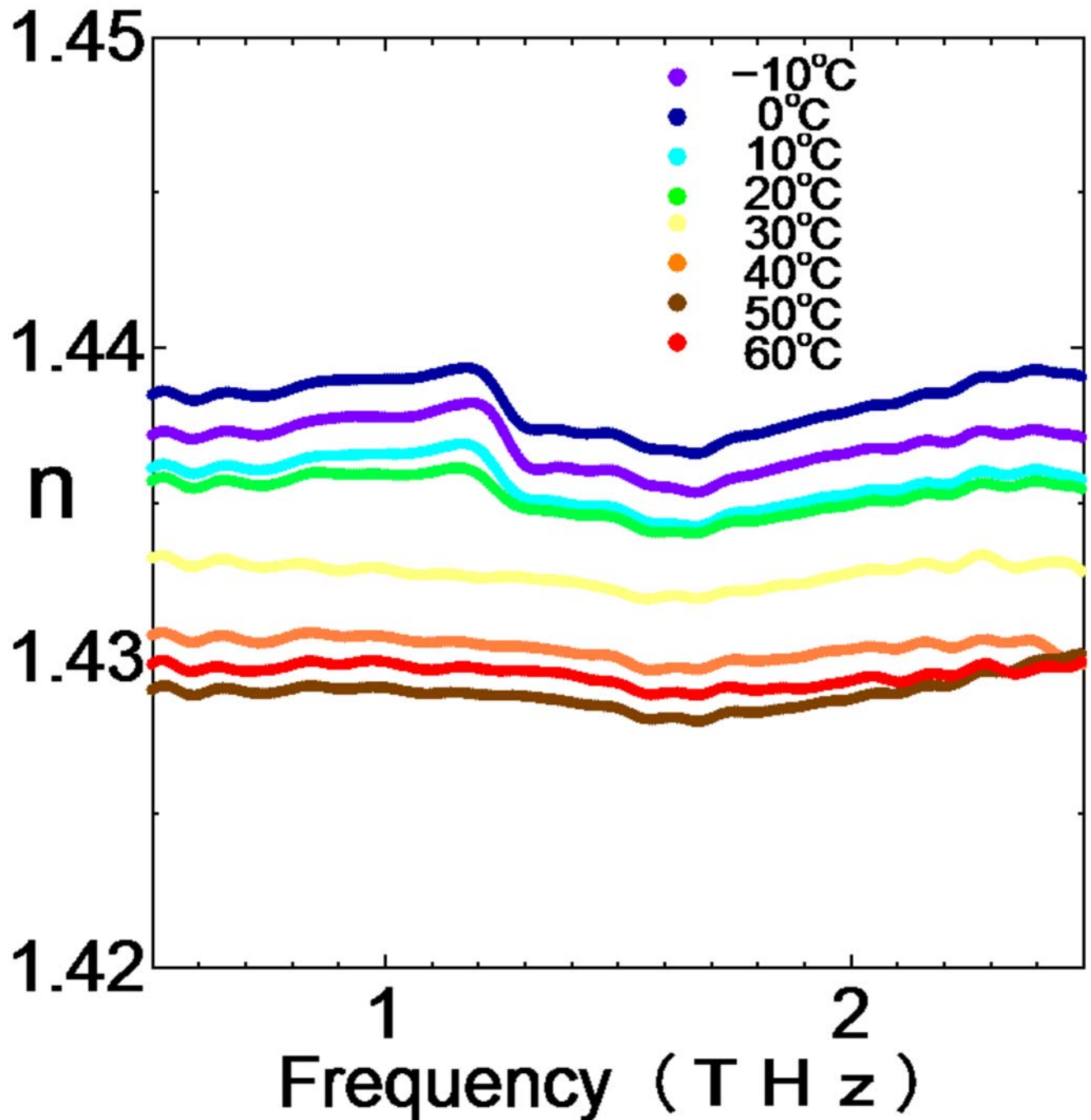


図1、テフロン (PTFE) の複素屈折率
実部の温度依存性

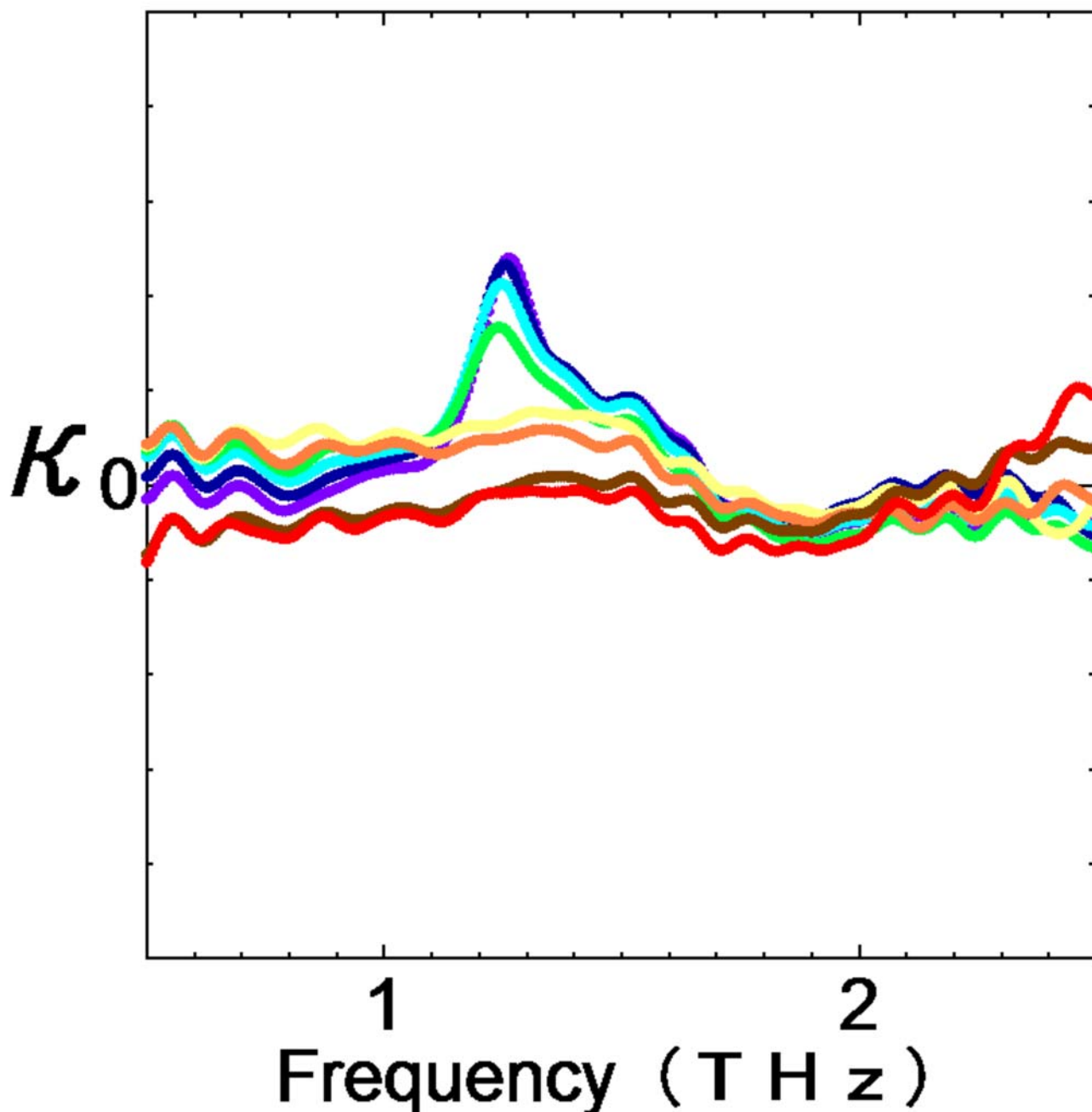


図2、テフロン（PTFE）の複素屈折率虚部の温度依存性

図1、2は窓材として用いたテフロン（PTFE）の複素屈折率の温度依存性である。20℃付近から1.3THzあたりに吸収構造が見られる。これは、テフロンが19℃で相転移することで、結晶構造が変化することが原因であると考えている。図3はベンゼン、図4はベンジルアルコールの複素誘電率虚部の温度依存性である。ベンゼンでは、これまで測定を行ってきたアルコールなどの物質に比べると、誘電率虚部の値が非常に小さい。これは、水素結合性液体はOH基があることによって極性を持つのに対して、ベンゼンは極性を持たないため、配向緩和の影響を受けないことから、誘電損失が非常に小さくなると考えている。また、このグラフからベンゼン環自身の分子内の相互作用における影響はこの領域には、表れていないことが分かる。ベンジルアルコールの複素誘電率の虚部では、温度が下がっていくと2THz付近にピークを見られる。また、-10℃の融点直前でピーク構造に変化があらわれ、凍った-20℃ではさらに0℃で見られるピークとは強度の異なるピークが確認された。これは、本研究室の浦澤が論じている相転移の前兆現象が現れていると考えられる。ベンジルアルコールの測定結果から芳香族水素結合性液体においてもTHzピークを確認することができた。テフロン窓を用いた測定の精度をあげることによって、測定でき

る物質の幅をさらに広げることで、系統的な比較を行い、水素結合液体のダイナミクスの解明すること、また、テフロンのような相転移による結晶構造の変化がテラヘルツ領域において表れることにも。注目して、今後の研究を進めていきたい。

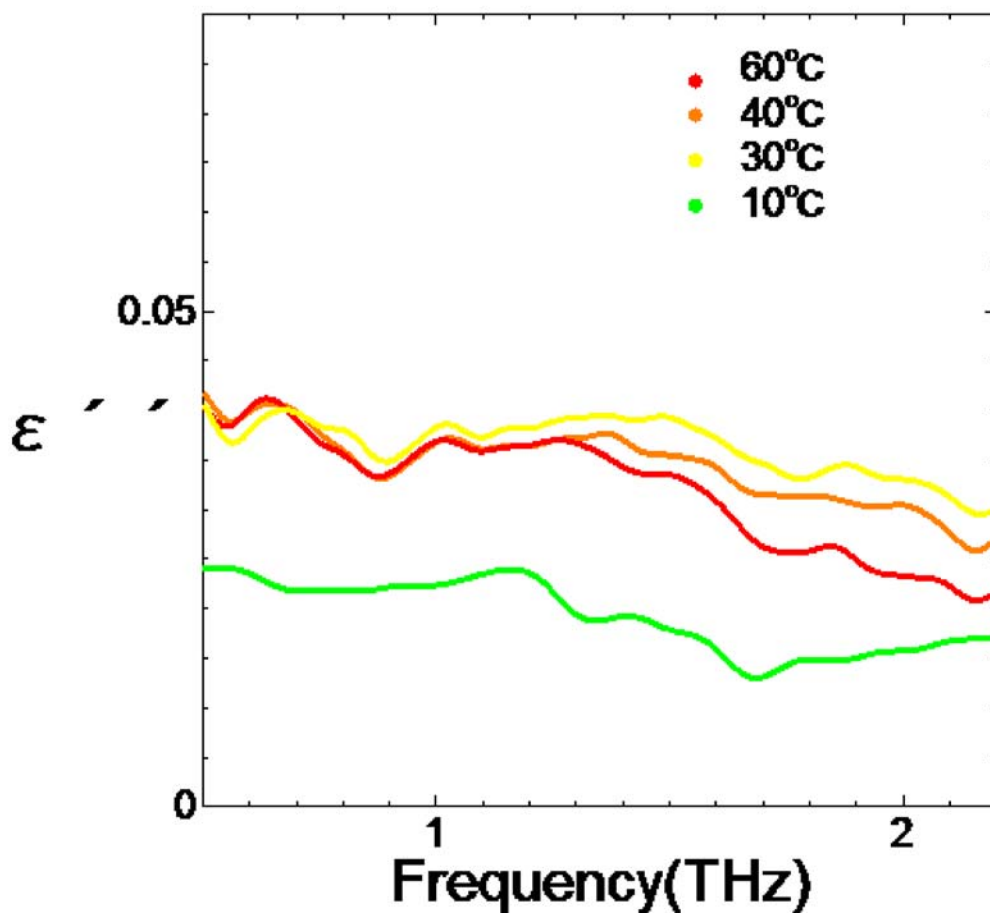


図3、ベンゼンの複素誘電率虚部の温度依存性

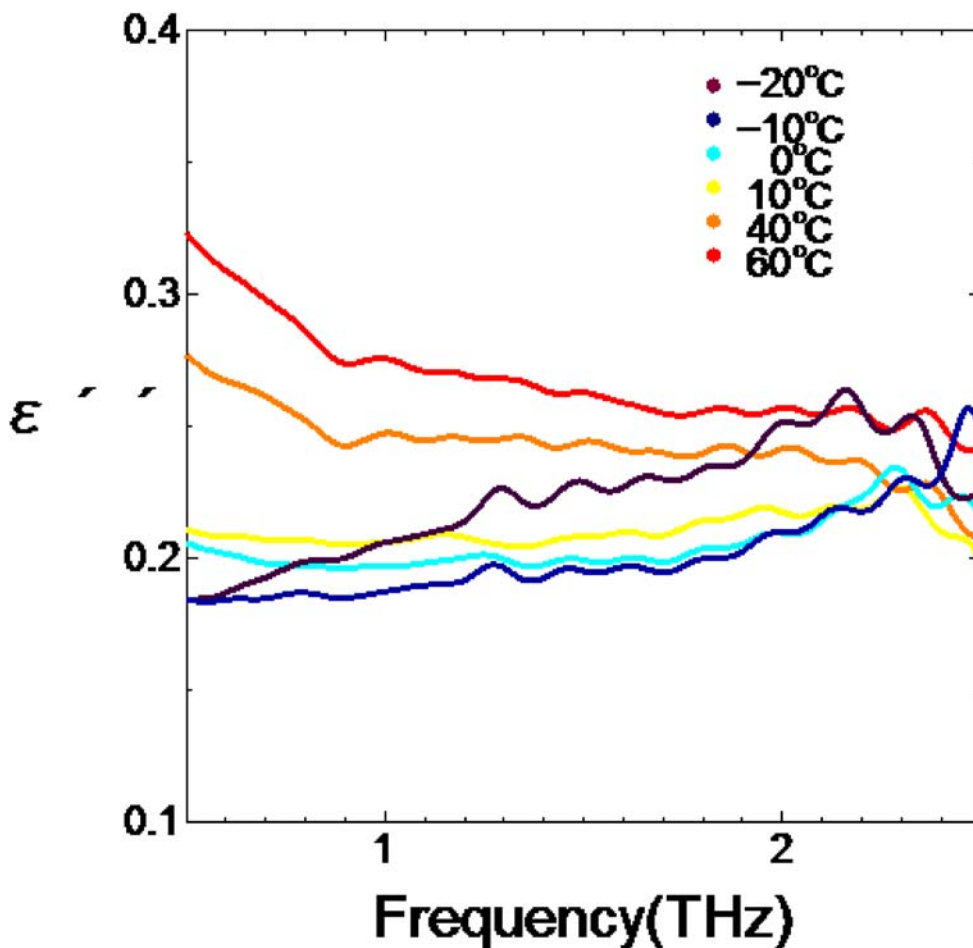


図4、ベンジルアルコールの複素誘電率虚部の温度依存性

(水野眞敬)

1 - 3. 相転移を含むアルコールのテラヘルツ誘電分散の研究

これまで本研究室では、1-オクタノールの液体固体相転移を含むTHz領域での誘電分散の測定によって、相転移の前後ではスペクトル構造に明らかな変化が見られることがわかってきた（が、スペクトルの特性は分からないままであった）。今年度では、測定対象となるアルコールのサンプル数を広げ、炭素数が9個から11個の直鎖アルコールを調べることにより、さらなるスペクトルの解析を試みた。

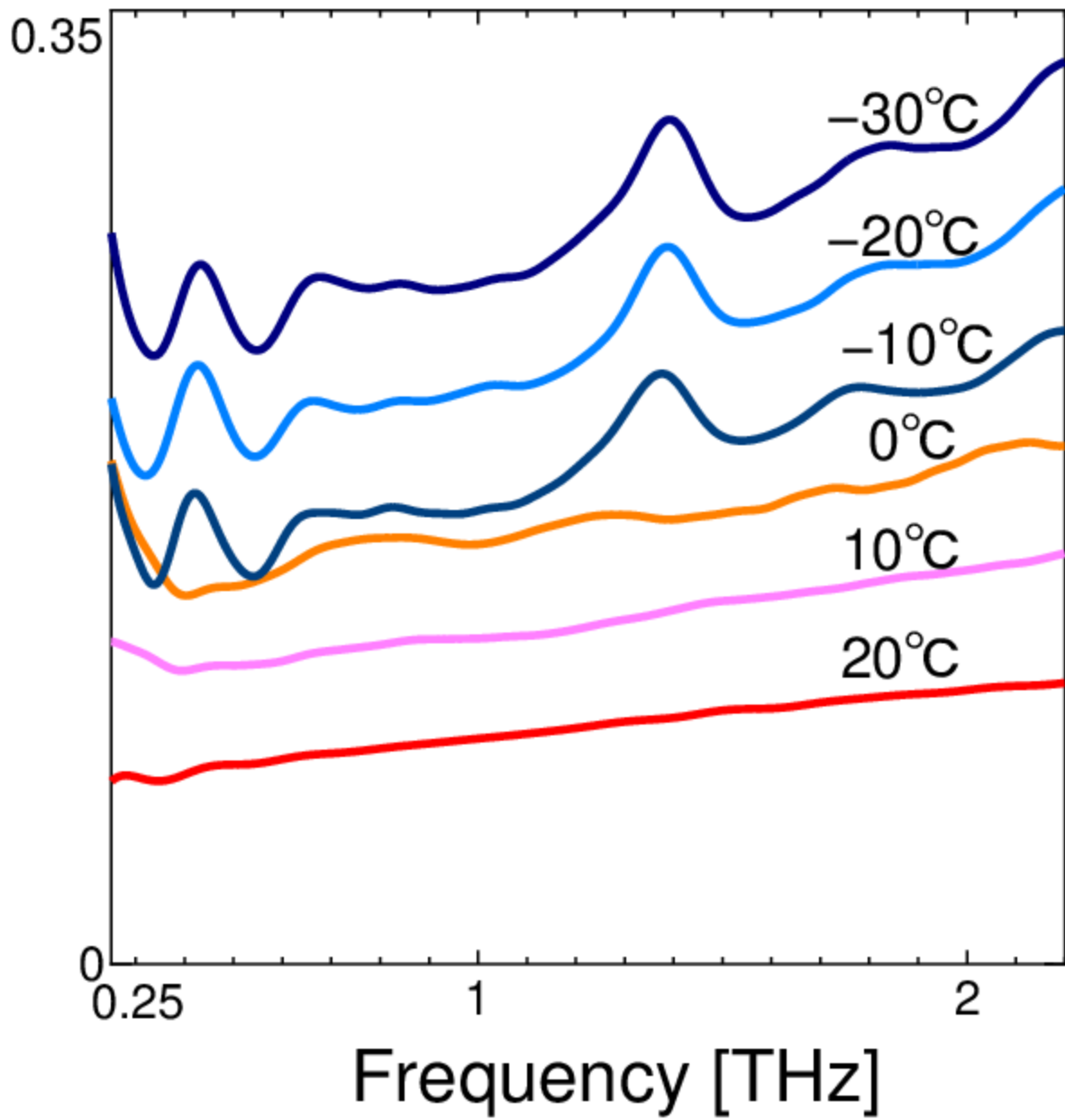


図1. 1-ノナノールの誘電率虚部の温度依存性
見やすいように縦軸方向に平行移動している

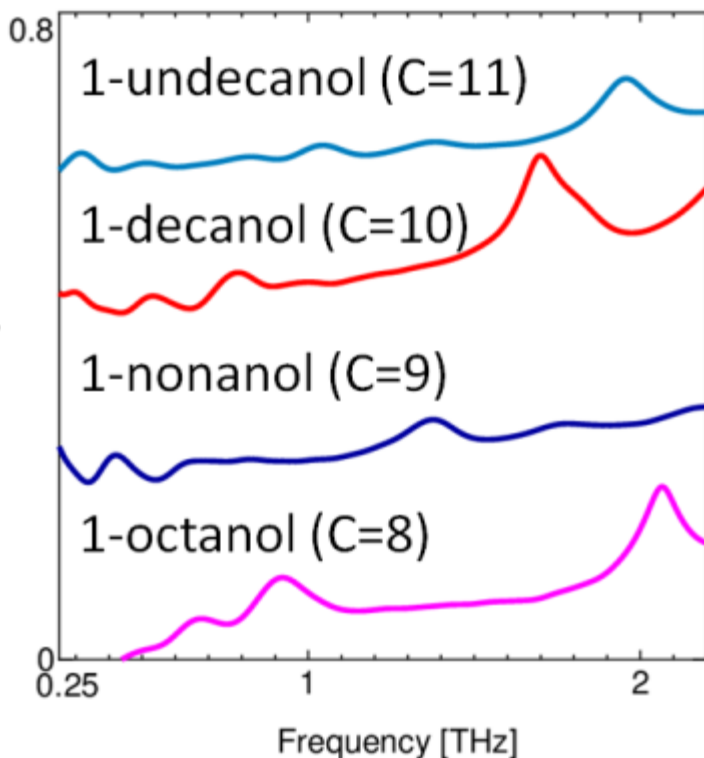


図2. 1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ドデカノールの融点以下における誘電率虚部
見やすいように縦軸方向に平行移動している

図1 は、 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に融点を持つ、1-ノナノールのTHz領域における複素誘電率虚部の温度依存性を示す。 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、スペクトルは液体の特徴である単調な形状をしている。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ においては、ゆるやかにうねった形状を示し、これは液体から固体に相転移する際の前兆現象であると考えられる。さらに融点以下では、明確なピーク構造が見られるようになった。これらのピークは融点以下で物質が凝固した後に現れるため、分子間相互作用によるものであると考えられる。図2は、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ドデカノールの融点以下におけるTHz領域での複素誘電率虚部を示している。ここで、炭素数が奇数個のアルコールと偶数個のアルコールのスペクトルでの一番強いピークに着目し、周波数軸のスケールを変えて規格化した(図3)。これにより、炭素数が奇数個のアルコールと偶数個のアルコール同士では、両者のスペクトル構造には対応関係が見られることが確認された。物質の性質が炭素数の偶奇に依存して変化することは、アルカンに代表される直鎖の炭素骨格をもつ有機物に特徴的な現象であり、この点に着目しながら今後の研究を進めていきたい。

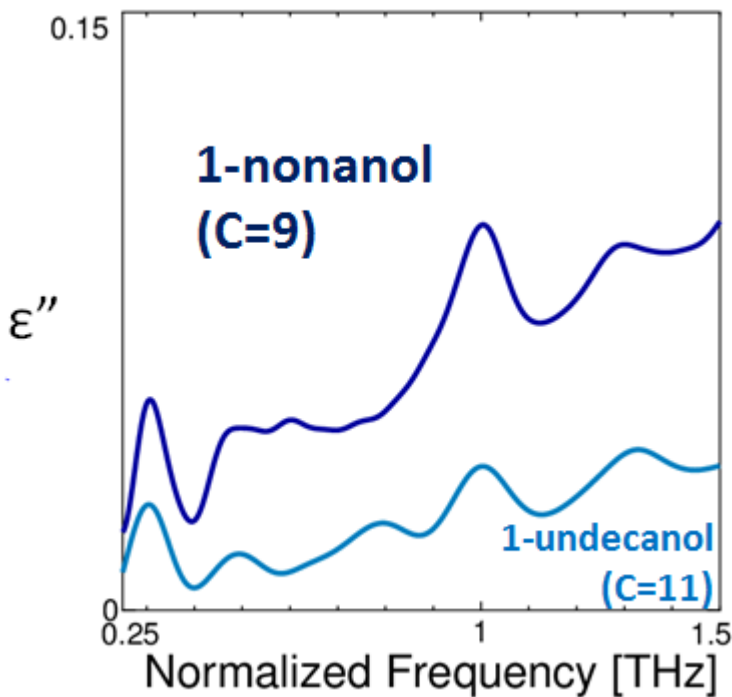
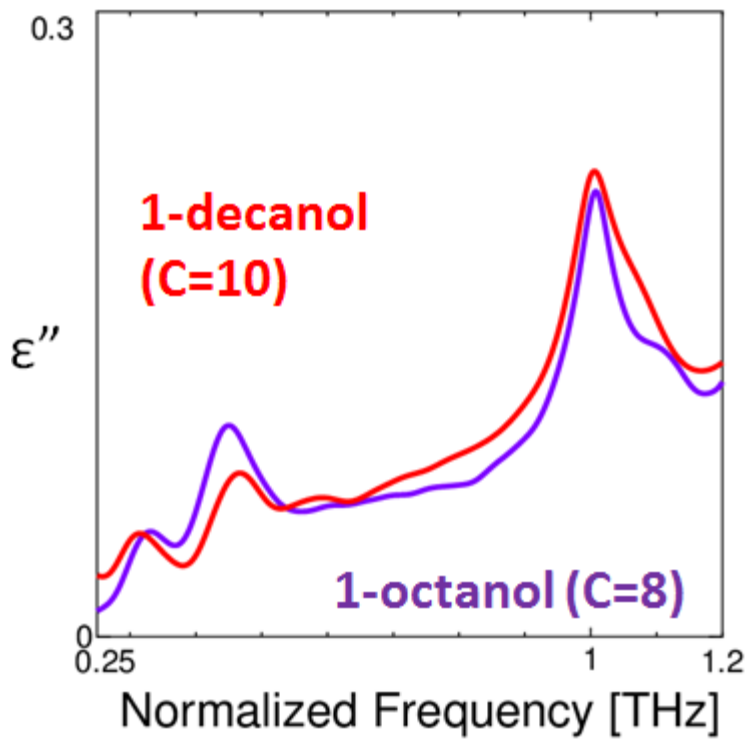


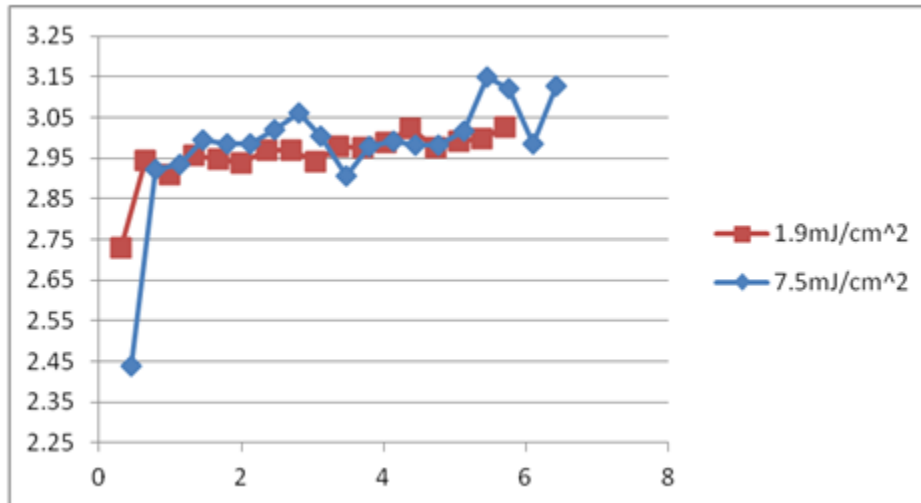
図3. 複素誘電率の偶奇比較
それぞれの周波数を規格化している

(小西 直人)

2. ビスマスにおけるコヒーレントフォノン測定

金属や半金属にフォノンの振動周期よりも短いパルス幅のレーザーを照射すると、コヒーレントフォノンという位相のそろった原子振動集団を形成する。また強励起下では、コヒーレントフォノンの振動数が低下するソフト化が確認されている。コヒーレントフォノンのソフト化の原因については、これまで様々な議論がされてきたが、未だ解決されていない。私は、超短パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光法によってコヒーレントフォノンを観測し、得られた信号に、任意の1周期ごとに数値フィッティングを行うモノサイ

クルフィッティングを用いて解析し、コヒーレントフォノンの振動数の時間発展に注目した。実験には、繰り返し周波数80MHz、中心波長約790nmのモードロックレーザーを使用し、サンプル上でのレーザーのスポットサイズは3 μm に絞っている。



(図1)Biの(0001)面のコヒーレントフォノンの振動数時間発展

図1はBiの(0001)面のコヒーレントフォノンの振動数時間発展を示している。弱励起下と強励起下での振動数に大きな変化が見られないが、初期振動数の低下や、Sbで報告されているような振動数のオーバーシュートが確認されている。今後の課題として、Biサンプルの別の面に対してのコヒーレントフォノン測定や、よりS/Nのよい精度良い観測を行うことなどが挙げられる。(森竹 真也)

3. ZnOナノ粒子中の電子間相互作用と閉じ込めラマン散乱

ZnOナノ粒子のエタノール分散液から溶存酸素を取り除いたところへ紫外線照射を行うと、ZnO中に生じた電子ホール対のうちホールが小さな確率で表面に流出し、それによって周囲のエタノールが酸化される。最終的には電子も流出することで酸化反応(光触媒反応)が完結するが、ZnOに電子が残った状態は準安定であり、酸素を遮断した状態では数日もその状態が続く。粒径の大きな試料では電子は10個近くまで導入できることが分かっている。これは小さなナノ粒子の中に電子を複数閉じこめた状態であり、小数多体系として興味深い。ZnOナノ粒子においてこの状態を保持したまま吸収スペクトルを測定すると、伝導帯に余分な電子があるためにバンド間吸収が抑制(ブリーチ)され、吸収端は大きくブルーシフトする。さらに強く電子ドープして吸収を測定してみたところ、吸収のブリーチとともに高エネルギー側に吸収の増大を観測した(図1)。過去の論文を調べてみると、この観測は我々が始めてではなく、過去にも観測例がある。しかし、その起源については曖昧なままになっている。理論計算によると、余分な電子が存在するなかでの励起子吸収のエネルギーの変化は、電子-電子相互作用(斥力)と電子-ホール相互作用(引力)の大小でおおよそ決まる。一般に電子のほうがホールに比べて有効質量が軽く、閉じこめが弱いために波動関数が広がっていて、そのために電子-電子相互作用は電子-ホール相互作用に比べて弱いから、吸収は余分な電子が無い場合に比べてレッドシフトすると予想される。しかし、高エネルギーに新たな吸収が現れるということは発光が大きくブルーシフトしていることを示唆する。一方、半導体ナノ粒子には表面状態が沢山あるから、余分な電子の一部は表面トラップに捕らわれていることも考えられる。その場合、表面電荷はナノ粒子内部に強い電場を及ぼし、シュタルク効果を引き起こすだろう。ところが励起子に対するシュタルク効果も吸収をレッドシフトさせる方向に働くことが分かっている。従って、内部の電子も表面電子も高エネルギー側の発光増大を説明できない。我々はこの発光増大の原因を解明すべく、理論計算と実験手法の開発との両面から研究を続けている。本年度は帯電したナノ粒子の振動特性から電子格子相互作用を通じて電子状態を探ることを目的としてラマン散乱測定を中心に実験を行った。SPEX1877トリプル分光器と窒素冷却CCDを用い

てラマン分光装置を整備し、波長532nmの固体レーザーを用いてストークスラマン測定を行ったところ、波数430cm⁻¹にZnOのLOフォノンによる信号を観測した。しかし信号は弱く、試料作成時の副生成物による強い信号に邪魔されて、解析が困難であった。そこで、試料の高純度化を試みた。まずナノ粒子のエタノール溶液にヘプタンを混ぜ、ナノ粒子を沈殿させた後にエタノールに再分散させる。これを繰り返すことで不純物のある程度取り除くことができる。また、ナノ粒子を沈殿させた後、ドデシルアミンに分散させ加熱したのちにエタノールで沈殿させることで、ほとんど不純物信号のないラマン信号を得ることに成功した。図2に、測定したZnOナノ粒子のラマン強度の粒径依存性を示す。ナノ粒子のラマン散乱測定は古くから行われているが、それらは共鳴散乱によるものが多く、非共鳴ラマン散乱による測定はそれほど多くない。ナノ粒子の非共鳴ラマン散乱強度は素朴な理論では粒径の5乗に比例する(同体積では粒径の2乗)ことが分かっているが、それすらはっきり確かめられていない状況である。今後、ラマン散乱の粒径依存性や帯電によるラマンスペクトルの変化を通じて、ナノ粒子の電子状態や電子格子相互作用についての知見を深めていく予定である。

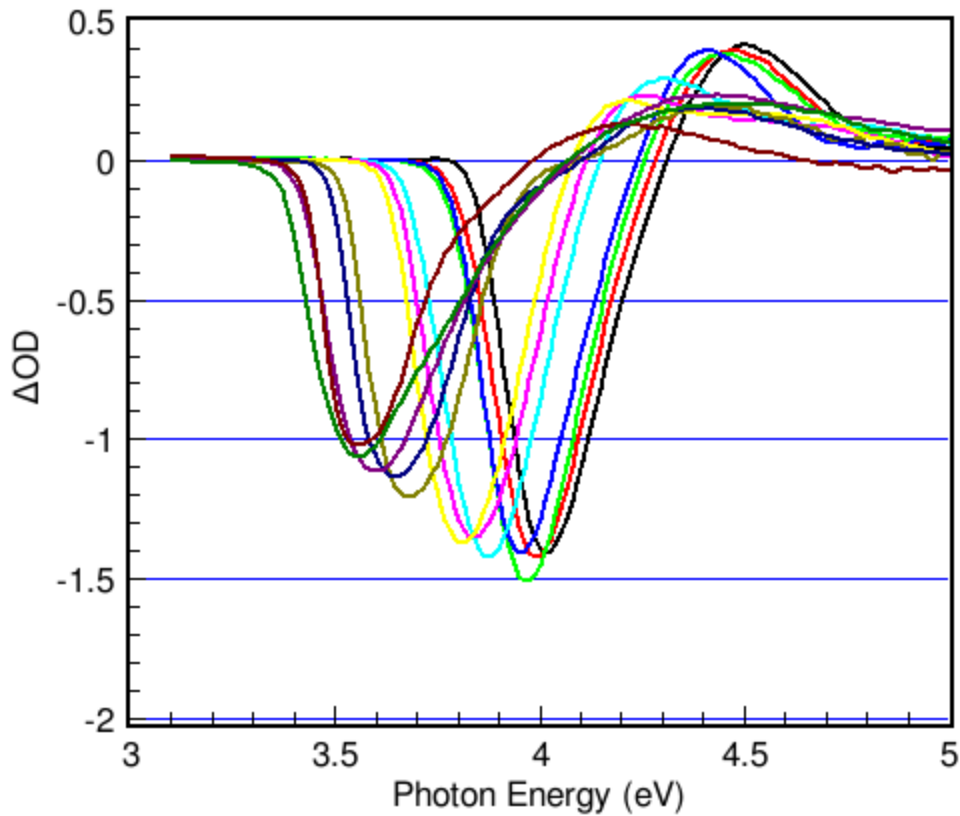


図1：吸収のブリーチスペクトル

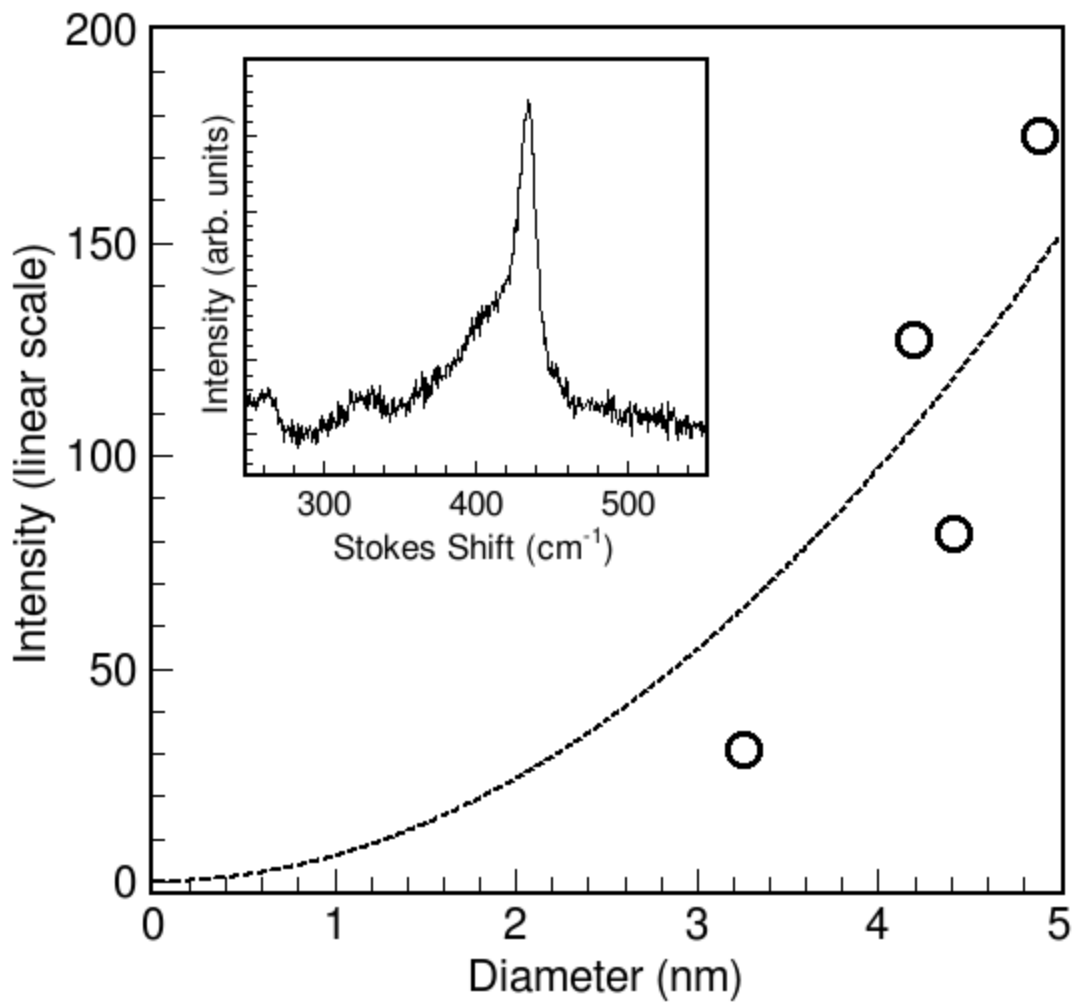


図2：ラマン散乱強度の粒径依存性

(山本 夕可)