

## 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

水素結合性液体においてアルコールのテラヘルツ帯吸収ピーク(テラヘルツピーク)の研究が進んでいる一方で同様のピークが期待される脂肪酸に関してはまだデータが少なく、その振る舞いに関する研究は進んでいない。よって本研究では短鎖脂肪酸の誘電分散をTHz-TDSを用いて測定を行い、測定結果と液体状態の脂肪酸が持つ水素結合から脂肪酸のTHzピークに関する考察を行った。図1は20℃で各試料の複素誘電率虚部を比較したものである。プロパン酸とブタン酸は1.8THz付近を中心とするブロードなピーク構造が存在している。またピーク構造はプロパン酸の方が強く表れている。それに比べると炭素数が多いそのほかの脂肪酸はピーク構造が見えていない。短鎖脂肪酸においてはこのTHzピークは炭素数が少ない物ほど強く吸収ピークが表れているということがわかる。

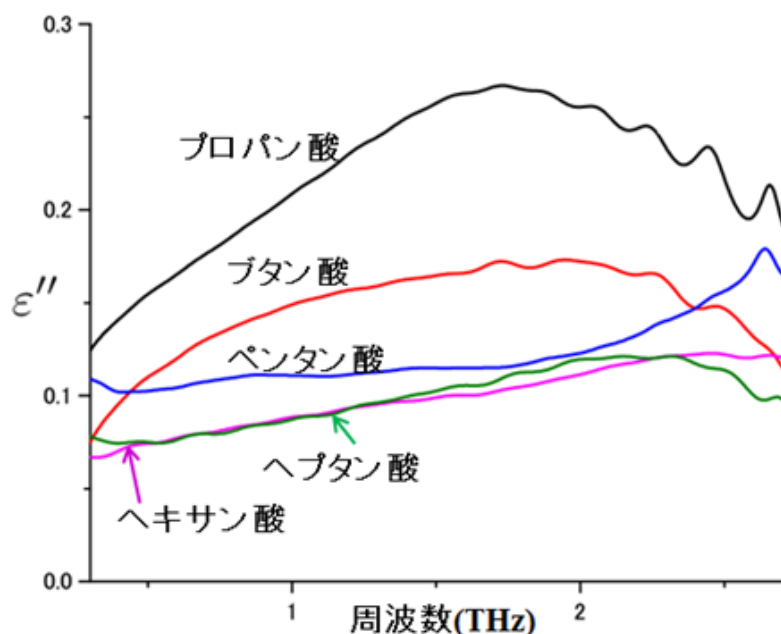
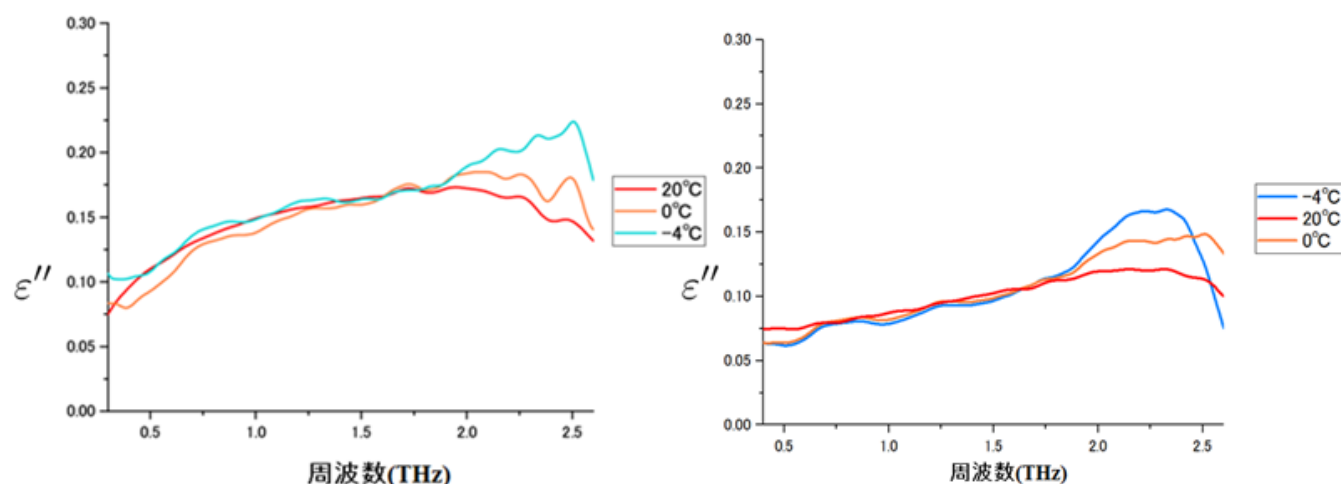


図1 脂肪酸におけるテラヘルツピーク

直鎖脂肪酸は液体状態や固体状態において二量体を形成することが広く知られているが低級の液体脂肪酸では二量体以上のクラスター構造を形成するといわれている。これは炭素鎖が短くなるほど増えるとされており、これが今回のピークの強さに影響していると考えられる。この結果は「水素結合が複雑になるとピークが強くなる」というアルコールにおけるテラヘルツピークに対する結果と一致するため、脂肪酸で見えている吸収ピークもアルコールのピークと似たような起源をもった吸収構造であると推測することが出来る。また脂肪酸の誘電分散を測定していく中で融点付近の液体状態で共通した振る舞いが観測さ

れた。図2と図3はブタン酸とヘプタン酸の誘電率虚部の温度変化から液体状態でのデータを抜き出したものである。どちらの脂肪酸でも2THz付近で吸収が強くなっている。今回測定した脂肪酸で温度変化したものは変化量に差はあるもののこの2THz付近での吸収増加が共通して観測された。これは融点に近づいた際に起こる脂肪酸の共通の振る舞いと考えることが出来る。この領域ではラマン散乱実験によって固体プロピオン酸二量体の「in-plane bending(71cm<sup>-1</sup>)」が観測されていることや、上述のように二量体以外のクラスターが他の脂肪酸より多いと考えることが出来るプロピオン酸で吸収増加が少ないことなどからこの振る舞いの起源は二量体に関連した振動ではないかと考えることが出来る。本研究では脂肪酸でのテラヘルツピークを確認し、融点付近での共通した振る舞いを発見し、それぞれの起源について考察をすることが出来た。しかし、それぞれの考察はまだ推測の段階でありこれらの結果を確かめるためにはさらなる実験や研究を必要とする。また、アルコールのテラヘルツピークと似たような起源をもつと予測しているがピークの位置や大きさには差が出ておりこれらを詳しく調べることでより系統的にテラヘルツピークを理解することが期待される。



(左) : 図2 液体酪酸の誘電率虚部 (右) : 図3 液体ヘプタン酸の誘電率虚部

(浦澤一成)

## 1 - 2. テラヘルツ時間領域分光法を用いたポリクロロトリフルオロエチレンのガラス転移の研究

高分子は、コンフォメーションが変わると、誘電パラメータに変化が生じることが知られており、テラヘルツ領域では、ポリスチレンの架橋過程などの研究の報告がされている。様々な高分子の特徴の中でも、ガラス転移は物理学の未解決問題の一つであり、未だ議論が活発な領域である。結晶部と非晶部を持つ高分子では、ガラス転移点を境に非晶部の分子の運動性が変わることが知られている。は、一般的に、Differential Scanning Calorimetry (DSC)やDynamic Mechanical Analysis(DMA)のような方法を用いて測定することができるが、近年では、非破壊・非接触な方法として、テラヘルツ領域における複素屈折率の変化からを観測できることが報告されている。また、DSCやDMAでは、ガラス転移によって起こる高分子の構造の変化を直接的に観測することはできないが、テラヘルツ時間領域分光法を用いて測定した複素誘電率と量子化学計算を組み合わせることによって、ガラス転移に関連する分子運動の特定が試みられている。このように、テラヘルツ領域における高分子のガラス転移に関連した報告はいくつかされているが、一般的なガラス転移に関する微視的な振る舞いは未だに解明されていない。本研究では、ガラス転移に関する微視的な振る舞いの解明を目的として、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) のテラヘルツ領域におけるガラス転移点(約48°C)近傍の誘電分散を測定した。

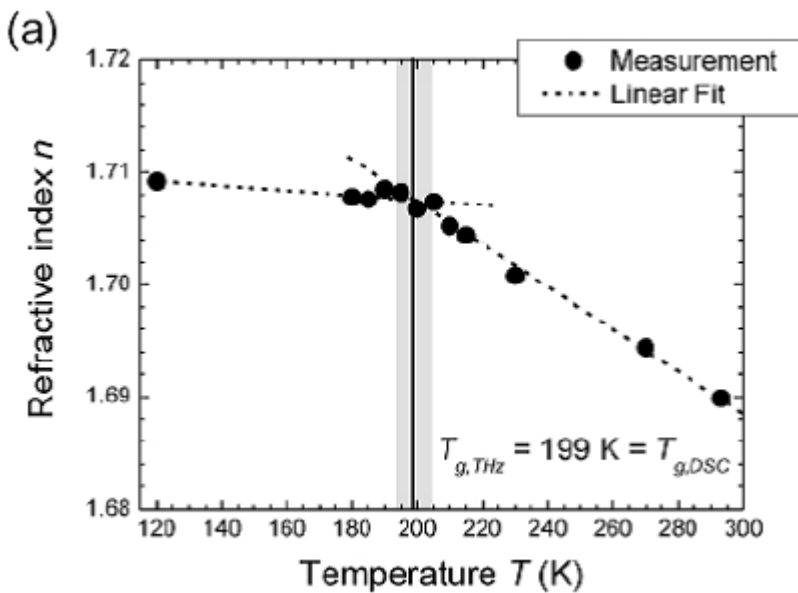


図1 複素屈折率の温度依存性変化による ガラス転移点の測定[1]

図2は、測定したポリクロロトリフルオロエチレンの複素屈折率実部である。インセットには、1THzの値の温度依存性を示す。この結果から、ガラス転移点の前後で複素屈折率の温度が大きく変わっていることが分かる。また、先行研究に則って、プロットした1THzの値の温度依存性では、ガラス転移点前後で傾きの変化を確認することができる。これは、ガラス転移点より温度が高くなることによって、それまで凍結されていた分子の運動が活発になり、自由体積が増加することによって生じると考えられており、ガラス転移における典型的な振る舞いをこの物質においても確認ができたと思われる。

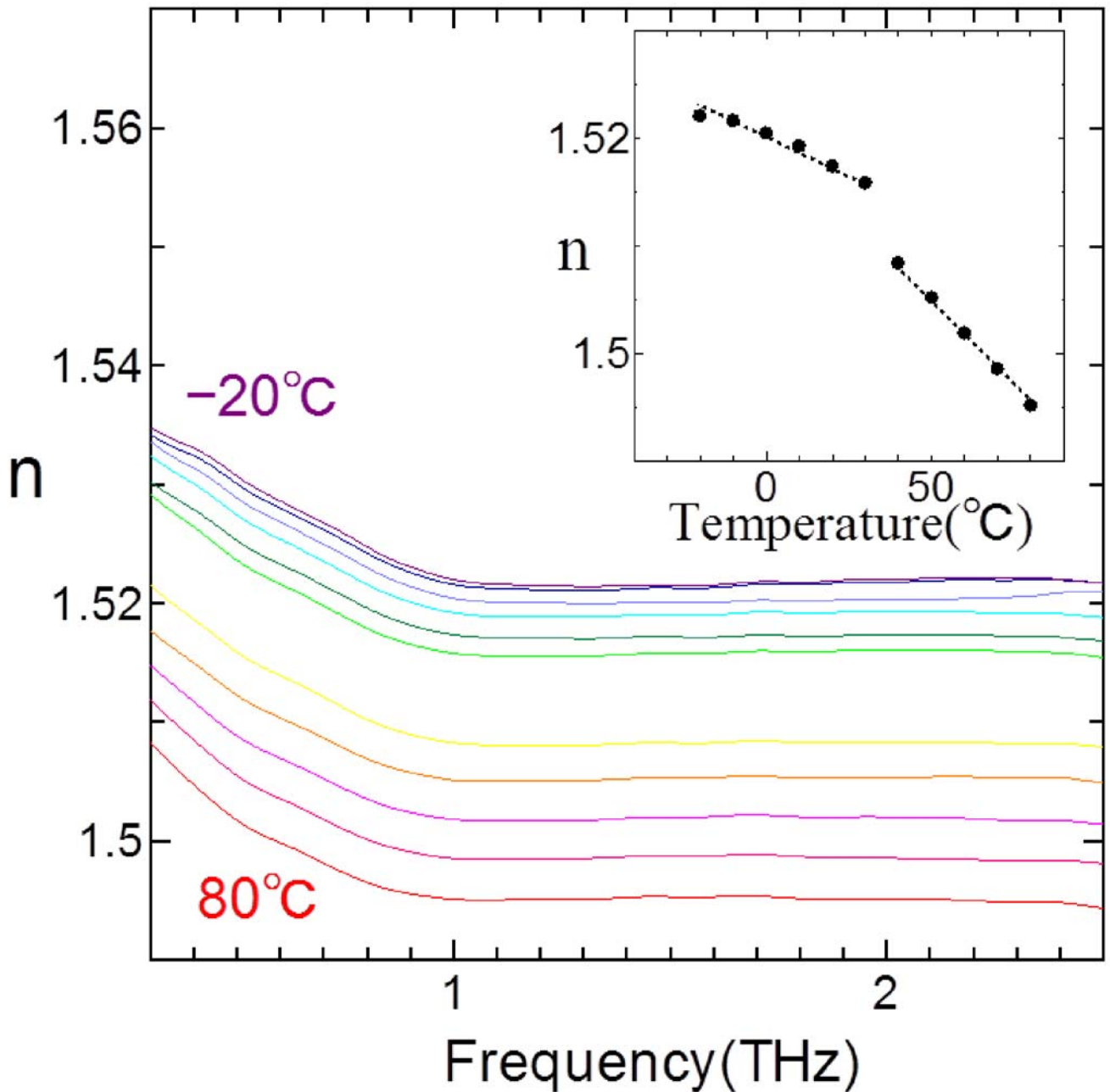


図2 ポリクロロトリフルオロエチレンの 複素屈折率実部とその1THzの温度依存性

複素誘電率虚部の温度依存性(図3)に注目してみると、低温では、0.8THz付近（青色矢印）に、高温では0.5THz付近（赤色矢印）にピークが確認できる。0.8THz付近のピークは温度上昇によって、周波数と値が単調に減少していき、0.5THz付近のピークはガラス転移点より高温で顕著になっている。また、ガラス転移による影響を受けない0.8THzのピークは非晶部を持つ物質特有のボソンピークであることが考えられる。

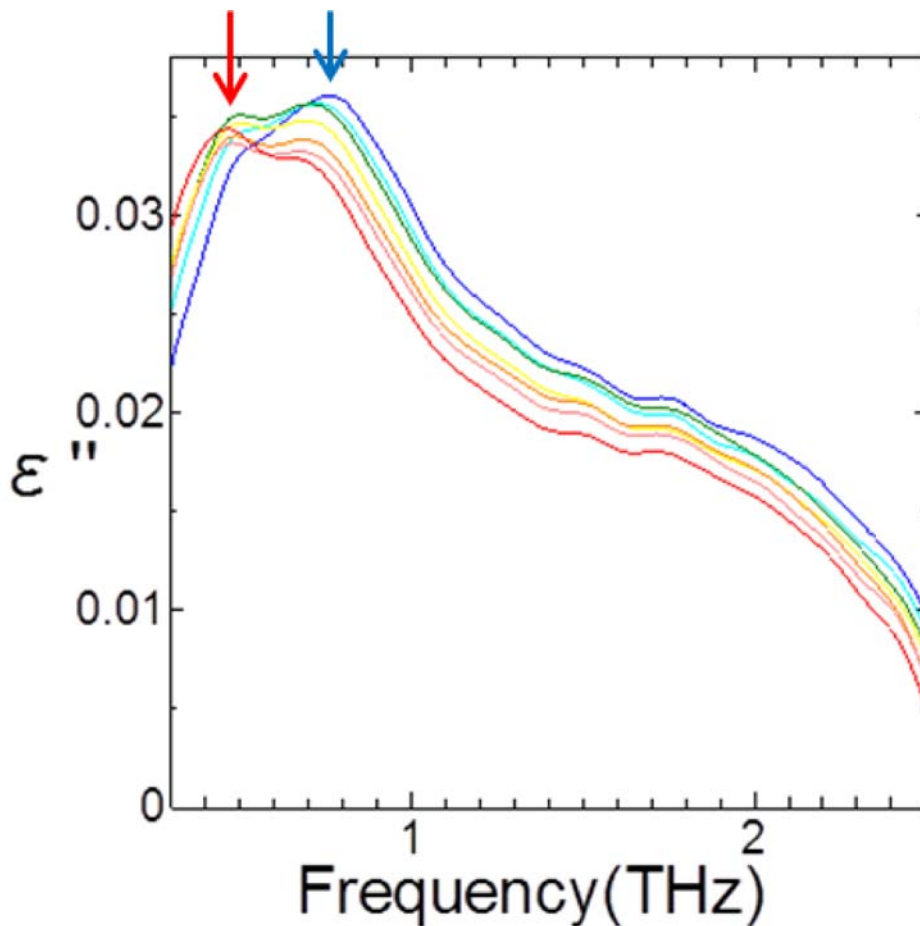
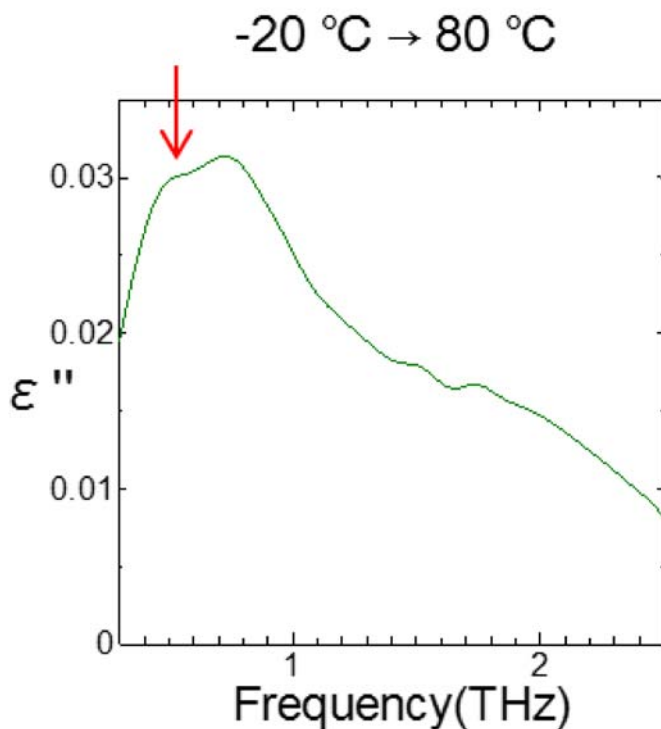


図3 ポリクロロトリフルオロエチレンの複素誘電率虚部の温度依存性

図4は、低温から高温へ変化させた場合と高温から低温へ変化させた場合の30度の複素誘電率虚部を比較した図である。図を見ると、低温から高温へ変化させた場合に比べて、高温から低温に変化させた場合の方が0.5THz付近のピークがより顕著になっていることが分かる。これらのことから、0.5THz付近のピークはガラス転移に関連するピーク構造であることが予想される。また、Urey-Bradley力場を用いた計算によって、約0.6THzに主鎖の炭素間に振動モードが存在することが示唆されており、0.5THz付近のピークは、ガラス転移点後に主鎖分子が自由に動けるようになったことによる分子内振動の影響を反映していると考えられる。



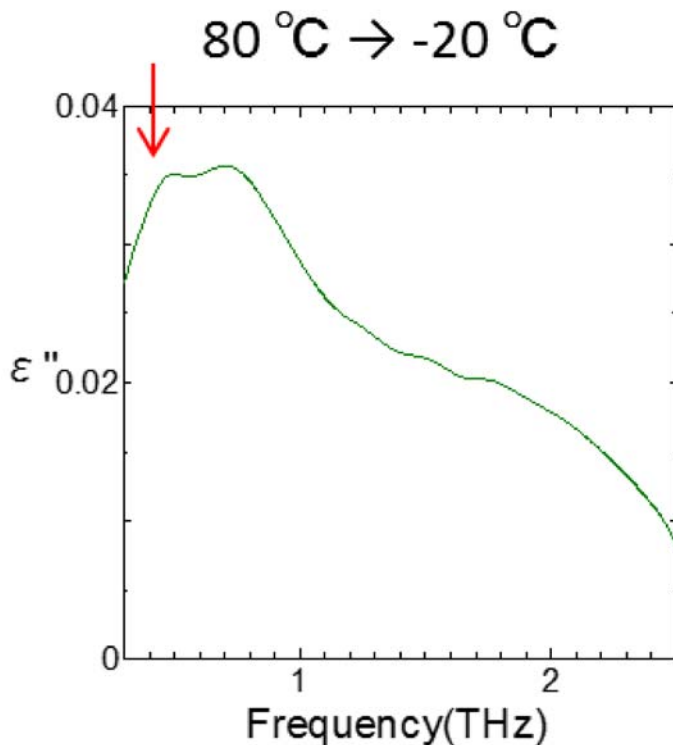


図4 30°Cにおけるポリクロロトリフルオロエチレンの複素誘電率虚部の比較

本研究によって、これまでに確認されていたガラス転移点を持つ物質の典型的な振る舞いであるテラヘルツ領域での複素屈折率実部の傾きにおける違いを、この物質で初めて観測した。また、熱履歴の違いによるテラヘルツ領域のスペクトルの比較から、ガラス転移に関連する分子運動の特定を行ったのは、本研究が初めてであると思われる。(水野眞敬)

### 1 - 3. テラヘルツ誘電分光を用いたアルコールの相転移に関する研究

これまで本研究室ではTHz領域での誘電分散の測定により、直鎖アルコールの液体固体相転移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いた。今年度は、昨年度得られた炭素数が8~11のアルコールのデータに加え、炭素数が12個のアルコールについてもTHz-TDSにより測定した。これまでアルコールでは、誘電率虚部において液体領域ではスペクトルは単調な構造をとり、融点以下では温度依存性が小さいピーク構造を持つことがわかっていた。今回新たに測定した炭素数が12のアルコールについても同様の振る舞いが見られた。[図1] さらに、スペクトル変化の体系的な理解のため、融点以下におけるスペクトルのピークの起源について考察した。その際に、量子化学計算による結果と実験結果を比較した。加えて、それぞれのアルコールを混合した際の融点以下でのスペクトルについて検討した。[図2]



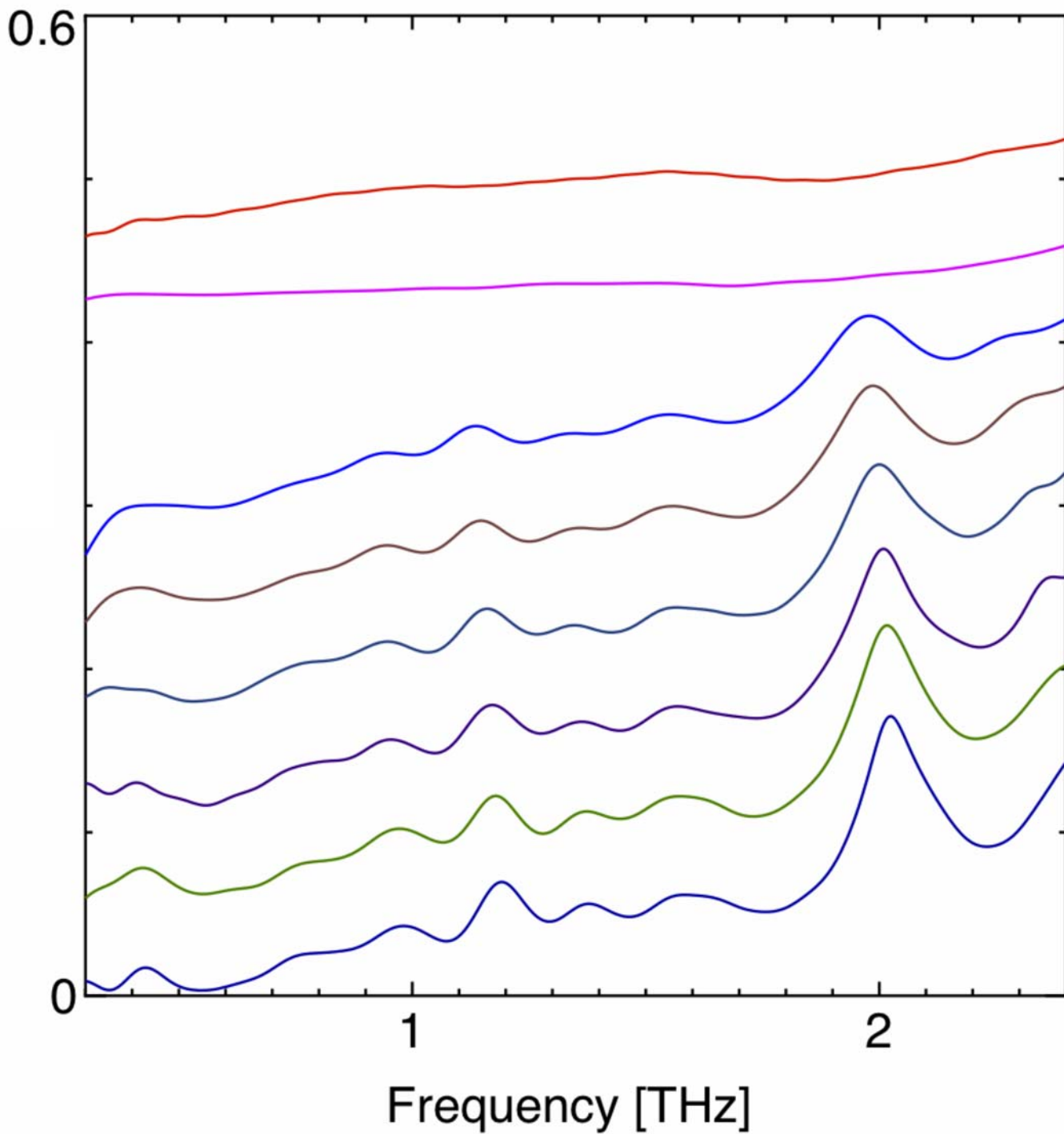


図1. 1-dodecanol (炭素数12, 融点24 °C) における誘電率虚部の温度依存性  
上から40 °Cから-30 °Cまで 10 °C間隔 見やすいように上に平行移動している

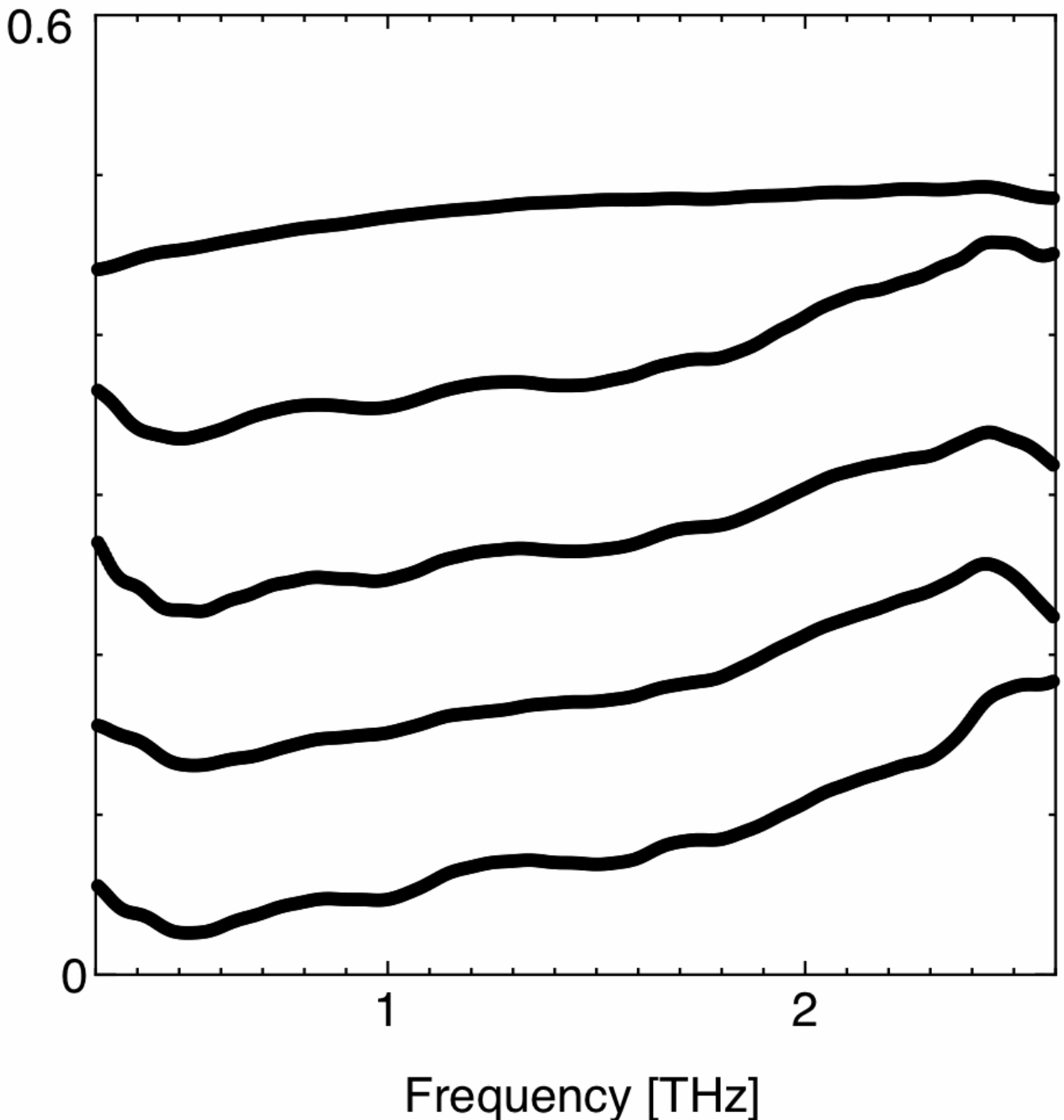
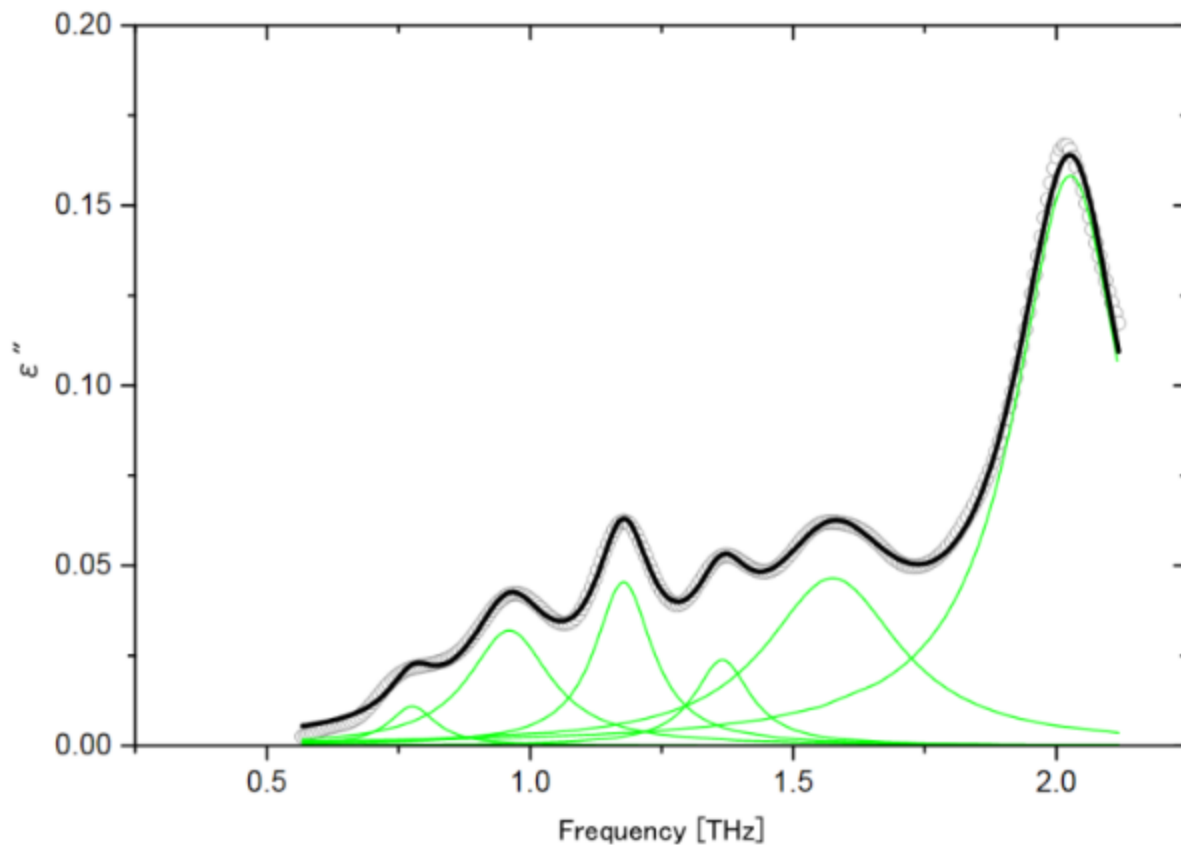


図2. 1-decanol (炭素数10) と 1-dodecanol (炭素数12) を体積比1:1で混合した際の誘電率虚部の温度依存性  
上から20 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °Cのデータ 見やすいように上に平行移動している

量子化学計算の結果、直鎖アルコールでは、テラヘルツ帯に分子内振動が含まれることが示唆された。また、混合物の測定結果について、融点以下では、単体の際とは異なり目立ったピーク構造が見えなくなった。さらに、誘電率虚部におけるピークについて、より詳細な情報を得るため、ピークを複数のローレンツ関数によりフィッティングした。[図3] ピークに関して、分子間相互作用と分子内相互作用による起源のものとは、ピーク位置の温度依存性が異なることが他の研究から示唆されており、さらにピーク位置の温度依存性に関しては、式が提案されている。実験データをより広い温度幅でとることにより、上式によって求められるパラメータによって新たな知見が広がることが期待される。





[図3] 1-dodecanol（炭素数12）における -20 °Cでの誘電率虚部  
 緑線:ローレンツ関数, 黒線:各ローレンツ関数の和 灰丸:実験結果

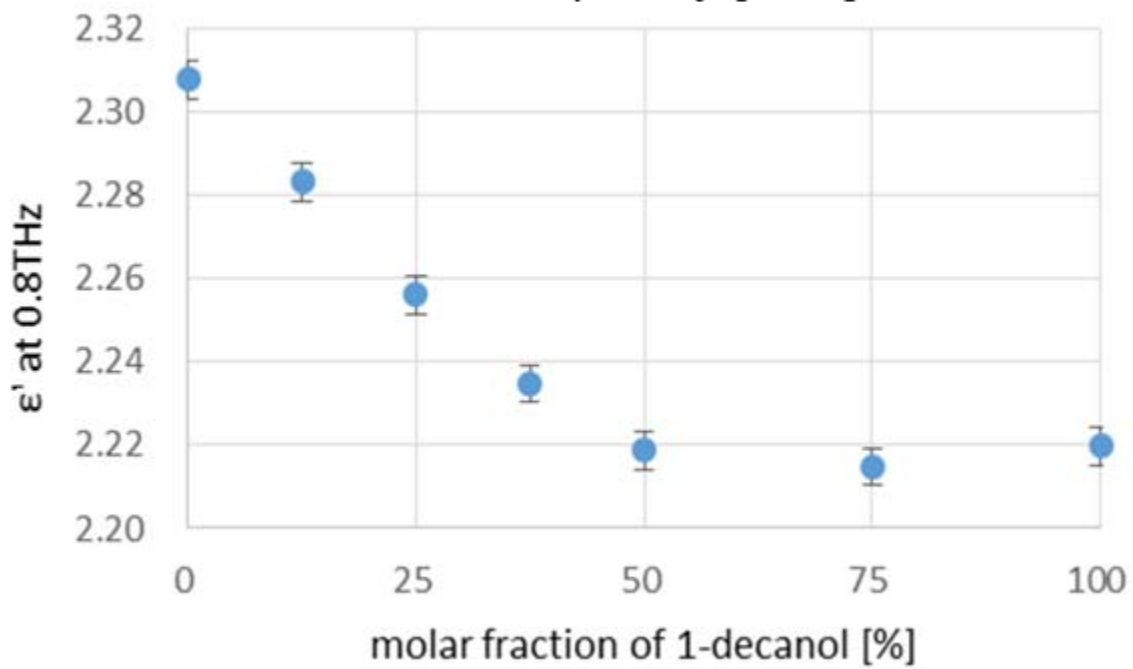
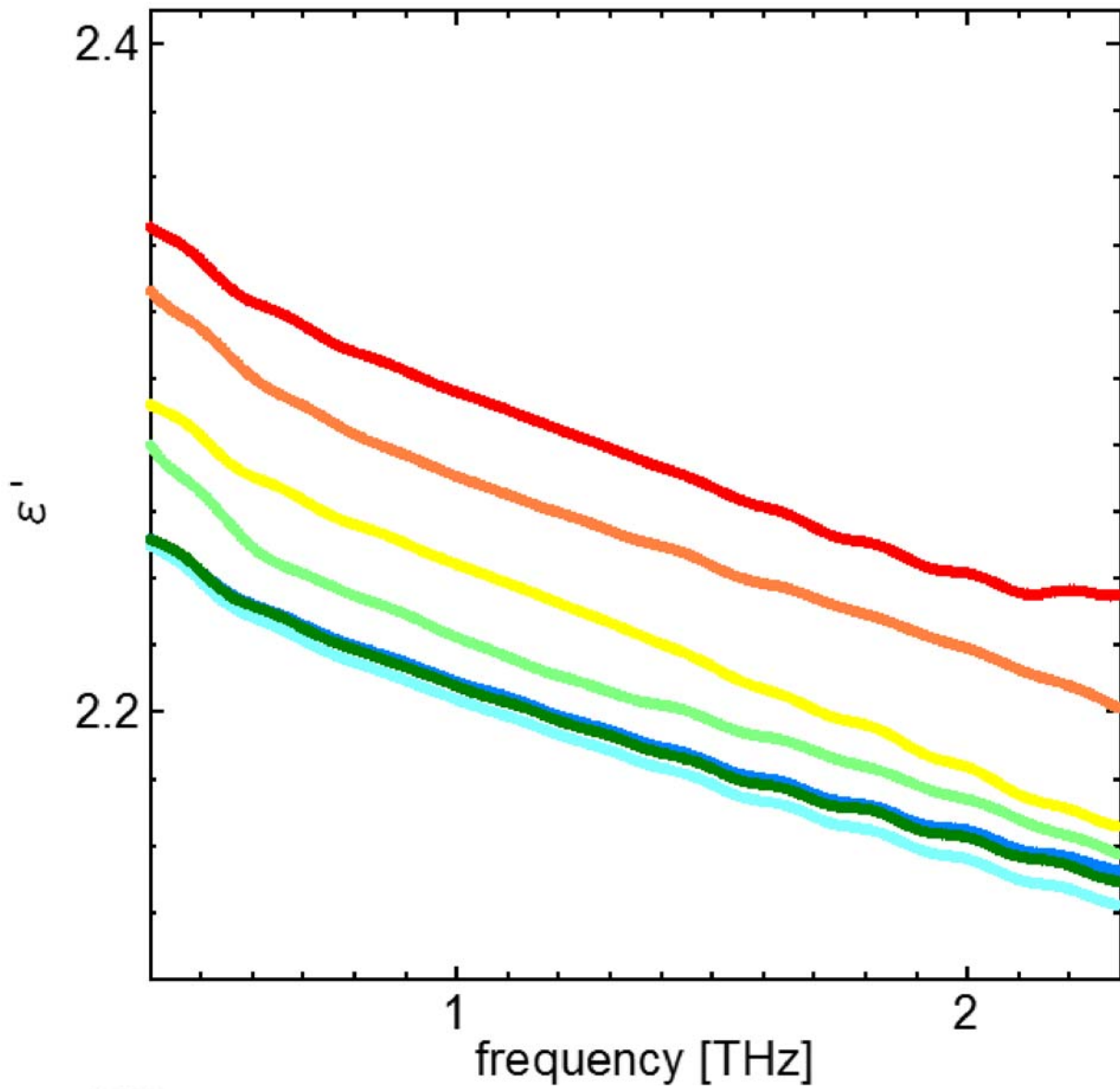
(小西直人)

---

#### 1-4. テラヘルツ時間領域分光法を用いた1-nonanolと1-decanol混合物の研究

---

アルコール同士の混合物は、単体では示さないような特殊な性質を持つことがある。例えばメタノールとエタノールの混合物を体積比4:1で混合することによって、高圧でも固化しない液体となる。これはメタノールとエタノールとの間で分子間相互作用が働き、それが起因であると考えられている。このように、アルコール同士の混合物は特定比で特殊な性質を示すことがあり、テラヘルツ領域は分子間相互作用を見るのに適している。今回は1-nonanolと1-decanolの混合物について分子間相互作用に着目して測定した。



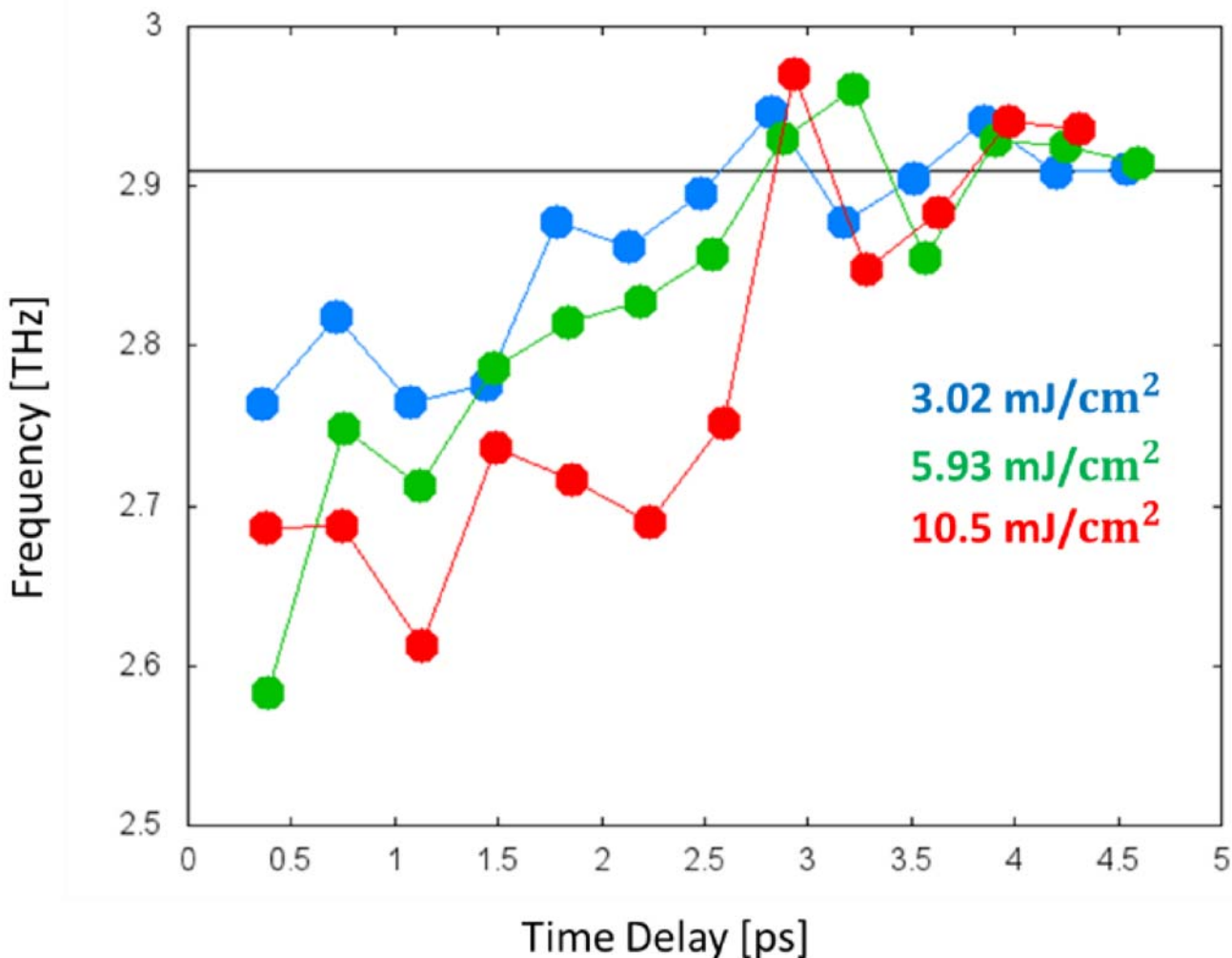
左 : 図1 右 : 図2

図1は1-nonanolと1-decanolとその混合物の複素誘電率実部の実験結果である。赤色のグラフが純粋な1-nonanolのものであり、青色のグラフが純粋な1-decanolのものである。

る。混合物についてはその中間色のグラデーションで表している。図を見ると周波数と混合比によって誘電率実部が遷移していることが分かる。図2では、我々の実験装置でもっとも信頼性の高いデータが見込まれる周波数0.8THzにおいて、縦軸を誘電率実部、横軸を混合比に取りグラフ化したものである。グラフは混合比に対して非線形に推移していることが明確に読み取れる。線形推移から一番大きく逸脱している混合比1:1で分子間相互作用が一番大きく出るということがここから考えられる。今後は装置の工夫により上記のメタノールとエタノールの混合物に対する同様の実験の実現に注力し、解析を行ってきたい。(牧口謙)

## 2-1. ビスマス単結晶の複数の結晶面のコヒーレントフォノン測定

超短パルスレーザーによって物質を強励起した際には、光誘起相転移やレーザーアブレーション、レーザー融解などといった現象が起こることが知られている。コヒーレントフォノンも超短パルスレーザーによって引き起こされる現象の一つである。ポンププローブ分光法によるコヒーレントフォノン解析はps スケールでのサンプル中の格子振動を観測する方法として興味を持たれている。コヒーレントフォノンは強励起の際に振動数が低下するソフト化という現象が多数確認されている。このソフト化の原因としては、格子ポテンシャルの非調和性、高密度励起されたキャリアと結晶格子の電子格子相互作用などといったことが提唱されているが、正確なことは分かっておらず未だ議論が続いている。本研究では、ビスマス単結晶の複数の結晶面のコヒーレントフォノン測定を行った。さらにその結果に対しモノサイクルフィッティングを用いて解析することによって振動数の変化の時間発展を確認した。その結果既存のモデルだけでは説明できない現象を発見し、ソフト化の原因について考察を行った。



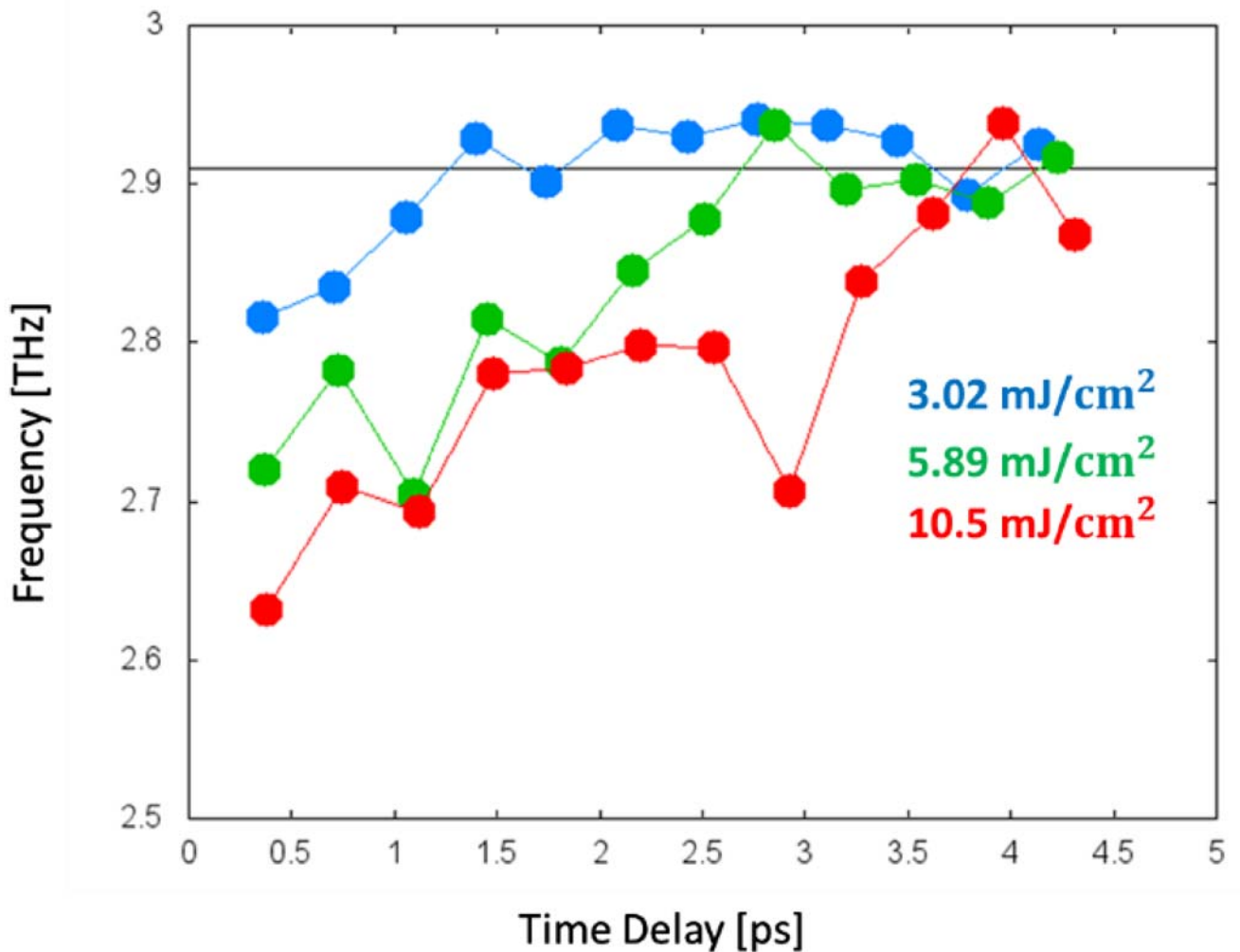


図1 ビスマス(0001),(10-10)面における振動数の時間発展  
左 : Bi(0001) 右 : Bi(10-10)

2つの面の共通の特徴として、ポンプパルスでサンプルを励起した直後には振動数が大きく減少し、その後弱励起の際の振動数へと戻っていくような振る舞いが確認できる。この現象はMisochko らによって報告された励起直後に最もコヒーレントフォノンのソフト化が顕著であるという現象と一致している。振動数の時間発展は[0001]面において、弱励起時の振動数を上回る現象、「振動数のオーバーシュート」が顕著に見られており、その時間は2.7ps程度である。その後再び弱励起時の振動数を下回り、4 ps程度で弱励起時の振動数へと戻っていく様子が確認できている。一方、[10-10]面においては弱励起時の振動数へと戻る時間が弱励起の際と比べて強励起時には遅くなっていることが確認できる。また10.5 mJ/cm<sup>2</sup>の励起密度で励起した際、3 ps程度の時間で振動数が再び大きく減少する現象が確認された。これはアンチモンでも類似の現象が確認されている。結晶の構造変化についてのより詳細な研究が必要であると考えられる。具体的には、高圧化でのコヒーレントフォノン測定によってBi-III相における振動数を求め、初期振動数でのデータと比較する。時分解X線回析によって超短パルスレーザーによってビスマスの表面層に生じるひずみを直接的に解析する。などの実験手法が挙げられる。振動数のオーバーシュートについての解析は、ダブルパルスを用いたポンププローブ分光法が考えられる。オーバーシュートの際に2発目のポンプパルスを照射するように調整し、フォノンのダイナミクスをより詳細に観測することも課題である。(森竹真也)

## 2-2. Sbにおけるコヒーレントフォノン振動数の時間発展シミュレーション

フェムト秒パルスを使ったコヒーレントフォノン研究が半金属や半導体で行われて来ました。また、強励起下ではソフト化と呼ばれるコヒーレントフォノンの振動数が低下する現象が観測されている。このソフト化の原因として非調和ポテンシャル、高密度キャリアなどが提唱されているが、いまだ解決には至っていません。一方、時間分解電子線回折やX線回折実験から固体表面にレーザーパルスを照射することで格子が収縮するようなことが報告された。また、Sbにおけるコヒーレントフォノンの初期振動数を励起強度に対してプロットすると高圧ラマンで得られる圧力依存のグラフと一致することがわかっている。このことからコヒーレントフォノンのソフト化の原因が格子歪にあると考え、格子歪による変調効果を考慮したシミュレーションを行った。

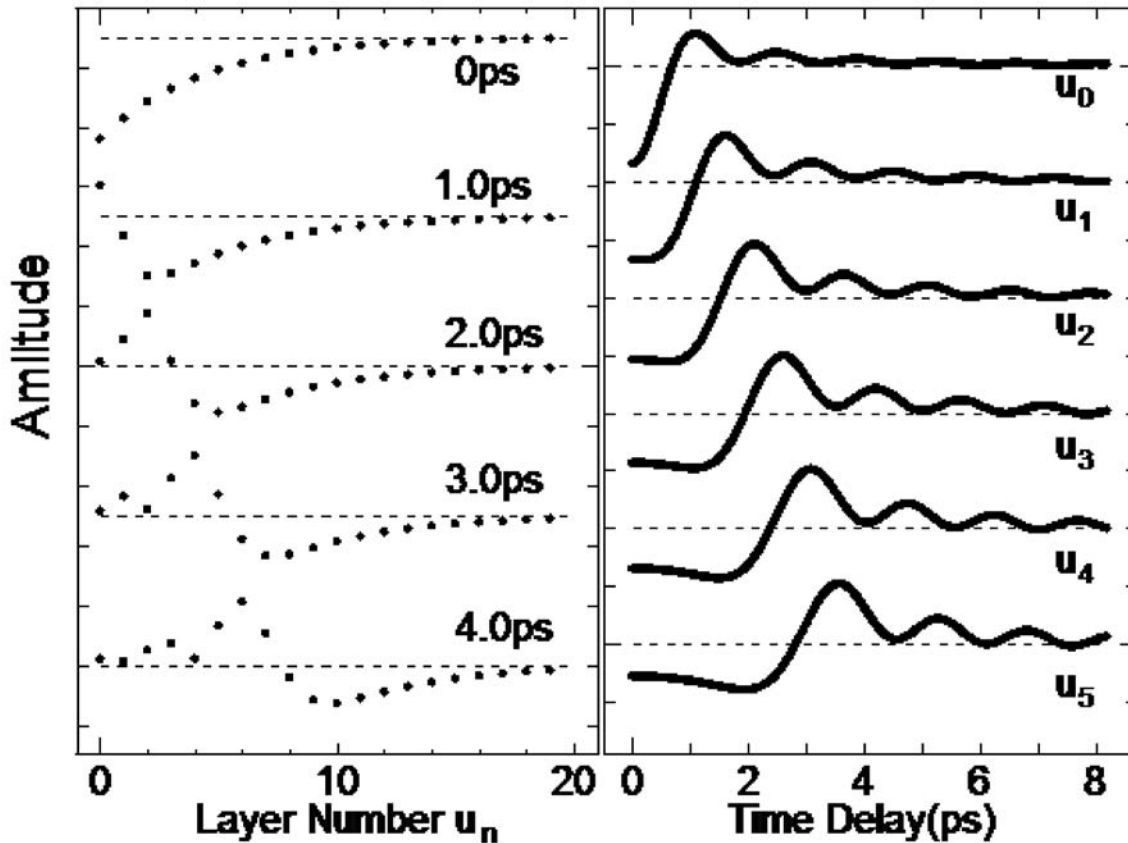


図1 歪の時間発展の様子 (左)歪の空間伝播(右)歪の層ごとの時間発展。

歪の伝播を考えるため、今回一次元鎖モデルを用いてシミュレーションを行った。格子変位の運動方程式は

$$m \frac{d^2 q_0}{dt^2} = k(q_1 - q_0)$$

$$m \frac{d^2 q_n}{dt^2} = k(q_{n-1} - 2q_n + q_{n+1}) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

で書かれる。ここで  $m, k$  は質量、ばね定数を示す。また格子変位  $q_n$  と歪  $u_n$  の関係は

$$u_n = q_{(n+1)} - q_n$$



で表される。

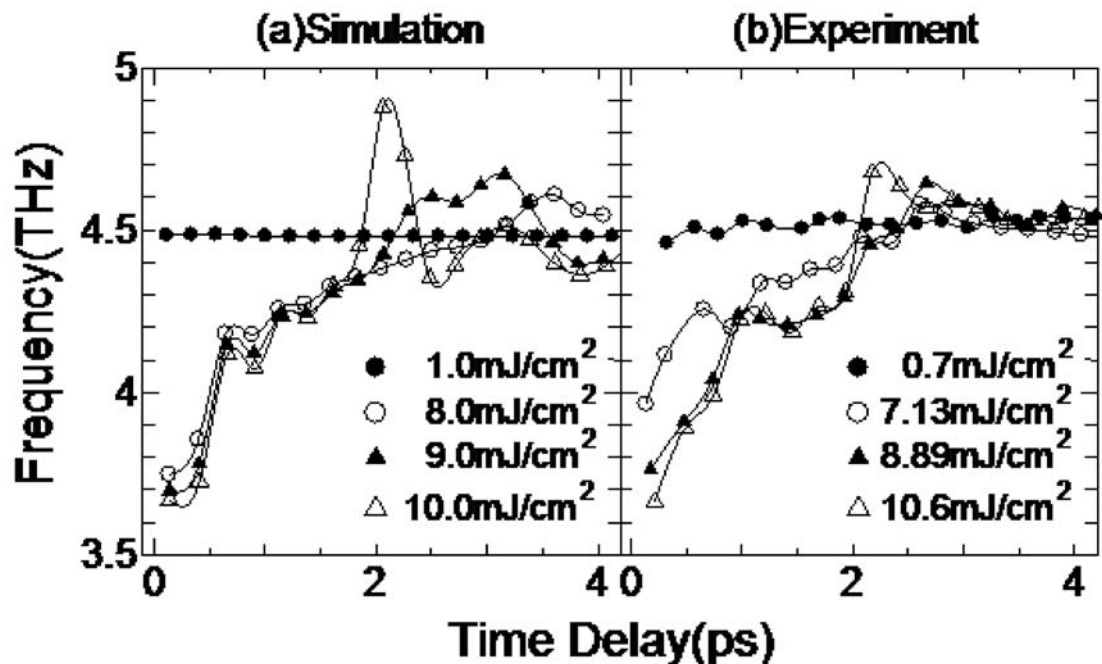


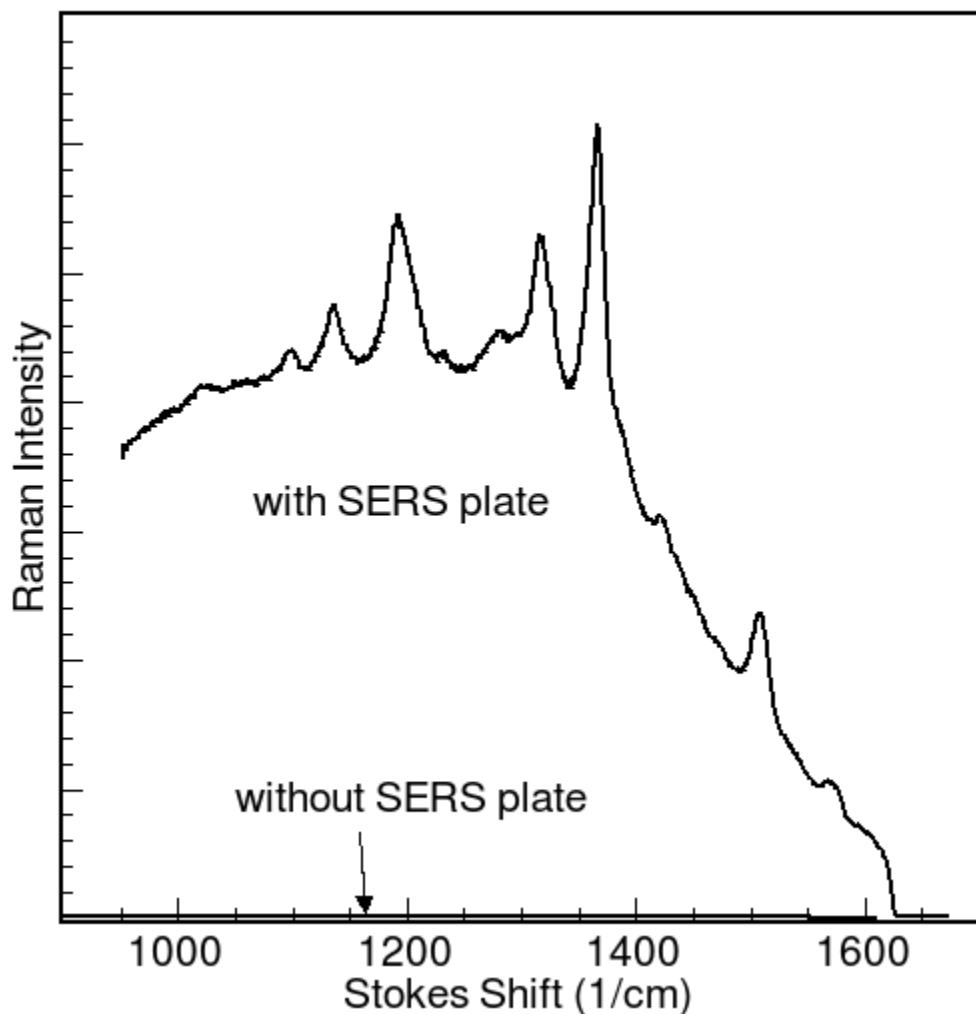
図2 コヒーレントフォノンの時間発展 (a)シミュレーション(b)実験結果。

図1は歪の時間発展を示している。左の図から初期に生成された歪(0ps)が時間とともに結晶内部に伝播していく様子が見て取れる。また、各層ごとの歪を見るとそれぞれの歪の振幅が変化しない時間が現れている。この部分が時間変化しないためにLOフォノンへの影響は時間変化しない。このことを踏まえてシミュレーションで得られた結果を解析すると、この時間の間振動数が一定になることが予想される。図2はシミュレーションと実験のモノサイクルフィッティングで得られた振動数を示している。先ほど予想したとおり振動数はほぼ一定の値となり、実験とも一致していることがわかる。また、2ps付近に弱励起での振動数を上回るようなオーバーシュートが観測される。これもまた実験結果と良い一致を示す。オーバーシュートの振動数がシミュレーションの結果の方が実験結果よりも高く出ているのは、シミュレーションが均一の励起強度を考えているためであると考えられる。実験では、不均一性のために実際の励起強度よりも低い励起も同時に起こっているために、振動数が大きく変化しないと考えられる。以上の結果からコヒーレントフォノンの生成に歪が関係していると考えられる。今後の展望としては、歪の時間発展のスケールでのダブルパルスを用いた実験や同じ半金属であるBi、Teについても同様のシミュレーションを行い実験結果と一致するか確かめるといったことが考えられる。(中山翔)

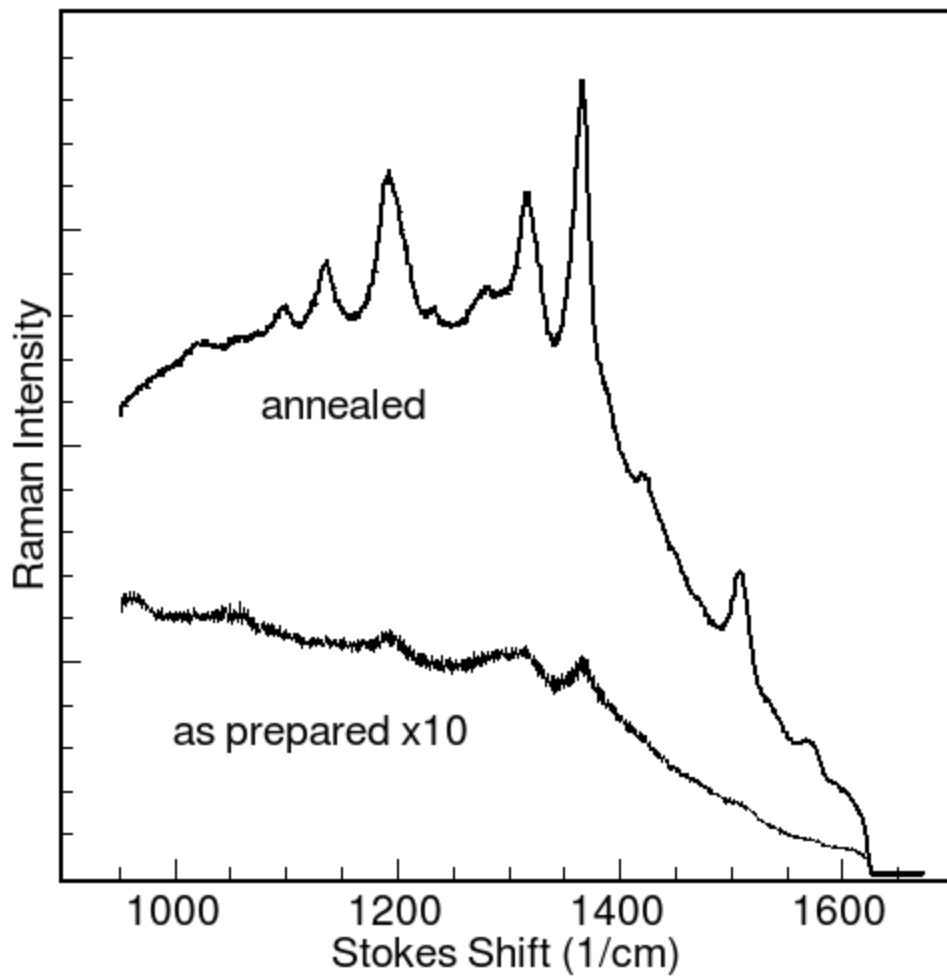
### 3. ナノ微粒子の表面増強ラマン散乱

これまで酸化亜鉛ナノ粒子を対象として、半導体ナノ微粒子中の電子格子相互作用を調べてきた。昨年度からはラマン散乱測定を主な測定手法としてナノ微粒子の物性測定を行っている。ナノ微粒子のラマン測定において大きな問題となるのはその定量性である。ナノ微粒子では体積が小さいことと比較的結晶性が良くないためにフォノンのコヒーレンス長が短く、ラマン散乱信号は弱い。信号強度を稼ぐために粉末を固めた試料を作成して測定するが、そのような場合は試料純度の低さが問題となり十分な定量性が確保できない。そのため、ラマン散乱強度の粒径依存性といった非常に基本的な問題も未解決である。我々はこの問題を表面増強ラマン散乱(SERS)の手法を用いて解決しようとしている。SERSとは、微細構造を持った金や銀などの金属表面に吸着した分子のラマン散乱が、金属がない場合に比べて106から1014倍に増強する現象である。この現象は主に金属微細構造における表面局在プラズモンによる局所的な電場増強が原因である。従って増強対象となる分子の数は全体の1/103~1/105と少ないが、ラマン散乱強度が電場の4乗に比例して増大するため、比較的少量の試料でも強いラマン散乱が観測できることが知られている。吸収測定が可能であるような非常に薄い試料においてラマン測定が可能になれば、測定の定量性の

大幅な向上が期待できる。SERSを半導体ナノ微粒子の物性測定に利用する試みはまだそれほど多くない。特にナノ微粒子の吸収共鳴を利用しない測定はほとんど見られない。そのような中でRumyantsevaら[1]は銀ナノ粒子基板において酸化亜鉛ナノ粒子の非共鳴SERSを観測している。我々はまずこの測定の追試を試みた。基板には1mm厚の石英板を用い、これをアンモニアと過酸化水素の混合液で沸騰洗浄した後、陽イオン性界面活性剤であるPDADMACの水溶液に浸し、さらに銀ナノ粒子溶液に24時間さらすことで、銀ナノ粒子が表面に均一に分布したSERS基板を作成した。この基板に少量のローダミン6G色素を滴下してラマン散乱を観測したところ、非常に強い散乱信号を観測した。比較のために銀ナノ粒子をつけていない基板で測定したところ、散乱信号はまったく観測されなかった(図1)。従って、今回作成したSERS基板は強いラマン増強特性を持っていることがわかる。ところが、この基板を用いてZnOナノ微粒子のラマン散乱を測定したところ、現在にいたるまでまだZnOに特有の散乱スペクトルは観測できていない。原因の一つとして、我々の作成した銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴波長は400nm付近であり、ラマン測定に使用している532nmや633nmとはマッチングがよくないことがあげられる。そこで、現在は銀ナノ粒子のかわりに共鳴波長のより長い金ナノ粒子を用いたSERS基板の作成を試みている。銀ナノ粒子を用いたSERS基板では、作成した基板に適度な熱処理を施すことによって散乱強度の増大率を大幅に向上させることができることを見出した(図2)。この増大の原因はまだわかっていないが、SERSのメカニズムについては表面プラズモン以外の寄与が議論されており、まだ最終決着には程遠い状況であるため、SERSの増強メカニズムを解明するための重要な手がかりになる可能性があると考えており、熱処理による微細構造の変化についても検討を重ねている。







左…図1:ローダミン6GのSERS信号 右… 図2: SERSにおける基板の熱処理効果

(山本夕可)