

・研究成果

(1) 糖の副緩和過程の研究

グルコースのような糖類はガラス形成物質の一つである。これまでの研究により、過冷却グルコースやキシロースには3つの誘電緩和過程が観測されることが分かっている。低周波側の α 過程と β 過程はすべてのガラス形成物質に普遍的に存在する構造緩和と1分子がかかわる局所緩和に対応する。一方、 γ 過程は糖特有の緩和過程で、その分子論的起源は強固な骨格を持つ糖分子の側鎖(-OH、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ など)の揺らぎであり、ガラス転移には直接関与していないと考えられているが、詳細は明らかになっていない。我々は、そのような糖と γ 過程を持たない糖アルコール混合系の誘電緩和過程の研究を行い、 γ 緩和の起源は側鎖の揺らぎではなく、糖分子間の水素結合性ネットワークの揺らぎであるという新しい提案を行った。本年度は、長い側鎖(- CH_2OH 、ヒドロキシメチル基)を持つD-glucoseと、それを持たないD-xyloseの混合液体の誘電緩和過程を調べ、 γ 緩和の分子論的起源に関する考察を行った。その結果、 γ 過程の起源は糖分子間の水素結合性ネットワークの局所揺らぎであり、糖分子間における β 緩和と呼ぶべきものであることが示唆された。過冷却液体状態の糖の分子ダイナミクスは、粘性等のマクロな性質に対応する糖分子の骨格の揺らぎによるものと、分子間空間の水素結合性ネットワークの揺らぎによるものの2重構造を持つと思われる。

(2) コラーゲン水溶液の研究

主として細胞外マトリックス形成にかかわるタンパク質であるコラーゲンは、多くの場合水に溶けにくいなど、酵素反応に関わる球状タンパク質とは異なる性質を持っている。近年、抽出精製技術の進歩により、抗原性部位を取り除いた様々なアテロコラーゲンが得られるようになり、軟骨再生などの医療面への応用が期待されている。そこで重要なのがコラーゲン水溶液の物性であるが、歴史的にはほとんど調べられていない。コラーゲンを水に溶かすと、通常の球状タンパク質やアミノ酸などの生体関連分子の場合と異なり、劇的に粘性係数が増大する。この性質は、コラーゲン分子が大量の水和水(結合水)を保持できるためと理解され、コラーゲンを医薬分野に応用するための基礎研究の分子論的基盤になっていた。我々は、その詳細を検討するために、初めてコラーゲン水溶液の誘電分散の系統的研究を行った。粘性係数が水の100倍以上になる4wt%コラーゲン水溶液の広帯域誘電分光測定(100MHz-2.5THz)を行ったところ、純水とコラーゲン水溶液において誘電分散に有意な差がみられなかった。また、コラーゲン水溶液にアミノ酸を分散させたところアミノ酸の回転拡散に起因する誘電緩和過程が観測され、その誘電緩和周波数はアミノ酸水溶液におけるものと差がなかった。これらの実験事実により、コラーゲン水溶液における水はほとんどが自由水であり、水はコラーゲン水溶液の高粘性に寄与していないことが分かった。高粘性の原因は、コラーゲン分子が構成する3次元ネットワーク構造にあるものと示唆される。

(3) 過冷却糖アルコール水溶液の再結晶の研究

過冷却液体を等温で放置すると再結晶することがある。その確率は融点とガラス転移点の間の温度領域に依存し、一般に両者の中間温度付近が再結晶が起こりやすい。糖アルコールの一つであるソルビトールは比較的安定したガラス形成物質であり、再結晶が起こりにくいため、冷凍保護材としての応用が考えられている。しかし、水添加により急激に再結晶しやすくなることが知られており、その分子論的メカニズムの解明が課題となっている。本研究では、ソルビトールと水の混合系(水の重要濃度0%~70%)を過冷却液体にして、再結晶した場合としない場合の誘電分散の違いを検討した。過冷却液体の再結晶が α 緩和過程と β 緩和過程へ与える影響、再結晶に伴い新たに出現する α' 緩和過程の振舞いについて検討した。その結果、純粋なソルビトールの結晶化と同様に、アモルファス相起

因の α 過程と β 過程は結晶相出現により影響を受けることが分かった。特に、 β 緩和の活性化エネルギーは10%水添加で50%以上増大したが、10%~70%では大きな変化はなかった。このことは、少量の水添加によりソルビトールの再結晶が起こりやすくなるが、水の量にはあまり依存しないという経験則の理解に役立つかもしれない。

(4) 水素結合性液体の THz 誘電分散の研究

いくつかのアルコールや多価アルコール（グリセロールなど）には、共通して1-2THz領域に誘電分散が観測される。それをTHzピークと呼ぶ。散乱実験等でアモルファス物質に共通に観測される低エネルギーピークとエネルギーレベルが同じため、しばしばTHzピークは誘電ボゾンピークと呼ばれたりするが、その起源についてはまったくわかっていない。我々はペンタノール異性体液体間で、THzピークの振舞いが全く異なることを発見し、それを手掛かりにTHzピークの起源について検討してきた。1級アルコール異性体間では、OH基が付く場所、炭化水素さの形状が異なる。時に1-アルコールと2-アルコールにおけるTHzピークの振舞いの差は顕著であった。本年度は、1-propanolなどOH基が炭素鎖の端にあるもの(1OH)、2-propanolや3-propanolのように2、3番目にあるもの(2OH、3OH)およびpropionic acid (PrCOOH)のTHzピークを、減衰振動を用いた共鳴誘電分散モデルで定量的に解析し、THzピークの見え方と誘電分散パラメータの対応関係を検討した。その結果、基準振動数には物質依存性がほとんどないこと、分散強度はOH数密度に依存することが分かった。一方、減衰の強さを表す摩擦係数は、1OH、2OH、3OH、PrCOOHの順に大きい値をとることが分かった。見かけの誘電損失ピークの周波数の違いも、摩擦係数の大きさで説明できる。THzピークの起源は-(OH O)-の揺動運動に関係しており、運動に引きずられる分子本体が感じる摩擦の大きさが、分子内のOHの位置や複数の分子で構成される構造の違いに依存すると思われる。

(5) 直鎖アルコールにおける融点近傍の THz ダイナミクス

アルコールでTHz領域において観測されるピークは水素結合に関わるモードであることが過去の報告によって示唆されている。また、これらの水素結合性液体が液体から固体へと相転移を起こした際に、このTHz領域の構造が大きく変化する事が明らかになっている。このような相転移前後におけるTHz領域の分光特性を調べ、水素結合性液体での分子間相互作用のモードから固体の振動モードへの変化を観測する事によって相転移を起こした際に分子間の相互作用に関して理解を深めることが期待される。今回、我々はTHz-TDSを用いて炭素数が9, 10, 11, 12, 14, 16, 18の1価の直鎖アルコールの融点近傍における0.3 - 2.2 THz領域の誘電分散を、新たに準備した加熱サンプルセルおよびPTFE粉末によるペレット形成法などを組み合わせて測定した。

液体状態では、2つのTHz振動モードの振動子強度、周波数、減衰定数の炭素数依存性を解析した。この結果、振動子強度以外は炭素数にほとんど依存しないことが分かった。また、融点以下で固体化すると数本のピークが現れるが、これらは形成されたダイマーにおける縦音響モードや、その他の分子間相互作用を反映したモードであると考えられる。これらのピークの成長を観測することにより、従来の示差走査熱量測定法にたよらずに固体化の様子を直接的に調べることが可能となる。我々のこれまでの測定系では一つのスペクトルの測定に十数分間の時間がかかり、数十秒の時間スケールで起きる液体-固体相転移のダイナミクスを観測する事が困難であった。今回、ラピッドスキニングによるデータ取り込みとデータ処理を工夫することにより、1つのスペクトルが数十秒で測定可能となった。1-hexadecanolにおける1.7THzのピークに着目して固体化現象の測定をしたところ、指数4のAvramiモデルでうまくフィッティングされる事がわかり、この系の固体化は球状の核が均質に成長していることが分かった。

(6) 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ない。

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。

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 q_n 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 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 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。

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。

(7) 金ナノ粒子の発光起源についての研究

金属では、光を吸収してできる励起状態の寿命が非常に短く、また状態密度が連続的であってギャップがないために発光は非常に弱い。しかし、金においては連続した sp バンドの中に局在した d バンドが存在するためにこの局在バンドに関係した吸収と弱い発光(量子効率 10^{-10} 程度)が観測される。この発光は 1980 年代に調べられ、sp バンドのフェルミ面付近から d バンドのホールへの遷移に伴うものとして説明された。1998 年に Wilcoxon らは 5nm 以下の金ナノ粒子を作成し、それまでよりも 10^5 倍も強い発光を観測した。この発光の励起スペクトルは 230nm の遠紫外域にあり、その発光メカニズムは今もよくわかっていない。2007 年にはチオール等の保護リガンドで覆われた金クラスター($\text{Au}_5 \sim \text{Au}_{23}$)が最大量子効率 70%という強い発光を示すことが報告された。この発光は量子閉じ込め効果によって離散化した sp バンドの離散化準位間の遷移に伴う発光として説明されている。一方、比較的大きなクラスターにおいてはこの説明は必ずしも当てはまらず、核となる小さなクラスターとその周りを覆う Au-S 複合体のコアシェル構造が提案されている。さらに 2010 年以降になるとより大きな 2~5nm サイズの金ナノ粒子において最大量子効率 10%程度の強い発光が複数報告されている。これらの発光強度は Wilcoxon らの報告のさらに 10^4 倍という強さであるが、その発光の起源については全くと言ってよいほどわかっておらず、現在盛んに研究が続けられている。しかし、これまでの研究の多くは試料の作成方法やリガンドの違いに注目したものが多く、発光自身の温度変化や時間分解といった研究は非常に少ない。そこで、我々はこの金ナノ粒子の発光について詳細な測定を行うことでその起源を解明したいと考え、研究をスタートさせた。試料作成を自前で行うために、既に報告されている 3 つの方法を試すことから始めた。試行錯誤の結果、2 つの方法において報告と同様の発光スペクトルの観測に成功した。発光スペクトルと時間減衰の温度変化を測定したところ、どちらの試料も単純な強結合モデルで説明できるようなものではなく、複雑な振る舞いを示すことがわかった。また低温において、室温ではみられない新たな発光を観測した。現在これらの発光の起源について、より詳細な測定を行っている。