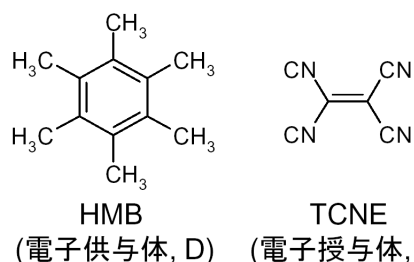


(1 阪大超伝導フォト・2 神戸大分子フォト・3CREST/JST) ○山本晃司¹・富永圭介^{2,3}

【序】1 テラヘルツ (=1 THz) の電磁波は1 ピコ秒の周期をもち、エネルギーに換算すると 33 cm^{-1} に相当する。このような時間・エネルギー領域に相当するテラヘルツ振動数領域のスペクトルは、凝縮相におけるサブピコ秒からピコ秒にわたる緩和過程に関係するだけでなく、低振動数の集団モードのダイナミクスを直接反映する。低振動集団モードは、タンパク質やその他の生体高分子の機能発現において、重要な役割を果たしていると考えられている。これらの低振動モードは、共有結合で結ばれた分子内の局所振動とは異なり、弱い相互作用によって結合した分子間振動および大振幅振動により特徴付けられる。我々は、非共有結合によって結合した分子間の低振動モードとそのダイナミクスに注目し、溶液中の分子間電荷移動錯体のテラヘルツ時間領域分光法を行った。

ヘキサメチルベンゼン (HMB) とテトラシアノエチレン (TCNE) は、有機溶媒中で電荷移動錯体を形成する。HMB が電子供与体 (D)、TCNE が電子授与体 (A) である。四塩化炭素中では、HMB と TCNE は 1:1 錯体 (DA) と 2:1 錯体 (D_2A) が混在する[1]。1:1 錯体の共鳴ラマンスペクトルにおいて 165 cm^{-1} のバンドが観測されている[2,3]。このバンドは、D-A 間の分子間振動の倍音であると帰属された。しかし、Rubstov らによって、 165 cm^{-1} の振動バンドは、TCNE の分子内面外振動に起因することが明らかとなった[4]。Kulinowski らは 1:1 錯体の電子励起状態における再配向エネルギーを説明するために、 165 cm^{-1} よりも低振動数の振動モードの存在を仮定した[3]。しかし、溶液中でのこのような低振動モードはいまだ観測されていない。一方、フーリエ変換赤外分光法による固体の HMB/TCNE 錯体において 89 cm^{-1} のバンドが観測され、D-A の分子間振動であると帰属されている[5]。このように、溶液中では低振動モードに関して、その存在さえも解明されていない。我々は、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて、四塩化炭素中および固体の HMB/TCNE 電荷移動錯体のテラヘルツスペクトル ($10\text{ cm}^{-1}\sim 85\text{ cm}^{-1}$) を測定し、溶液中におけるアンダーダンプな振動モードの存在を明らかにした。



【実験】図1に THz-TDS の装置の概略図を示す。自己モード同期チタンサファイアレーザーのフェムト秒パルスを使用した。ビームスプリッターで分けたパルス光 (90%) を、ドープしていない(100)ヒ化インジウム表面に緩く集光 (入射角 45°) することにより、テラヘルツ電磁波を発生させた。さらに、ヒ化インジウムに 1.6 T の磁束密度を印加することにより、テラヘルツ電磁波の発生強度を増強させた。残りの 10% のフェムト秒パルスをもちいて、電気光学効果を用いた EO サンプリング法を行った。この方法により、テラヘルツ電磁波の電場の時間変化を観測した。EO 結晶として、厚さ 1 mm のテルル化亜鉛を用いた。テラヘルツ電磁波の時系列データを周波数領域にフーリエ変換することにより、電場振幅と位相の情報を得た。THz-TDS の解析では、振幅と位相の情報から屈折率と吸光係数を計算する。溶液の THz-TDS 測定には、厚さ 15 mm と 30mm のセル (ステンレス製、内径 30mm)、テラヘルツ透過の窓として四フッ化エチレン (厚さ 5 mm) を用いた。同じ厚さの 2 つのセルを用意し、片方には参照溶液、他方には試料溶液を入れ、交互に透過テラヘルツ電磁波の時

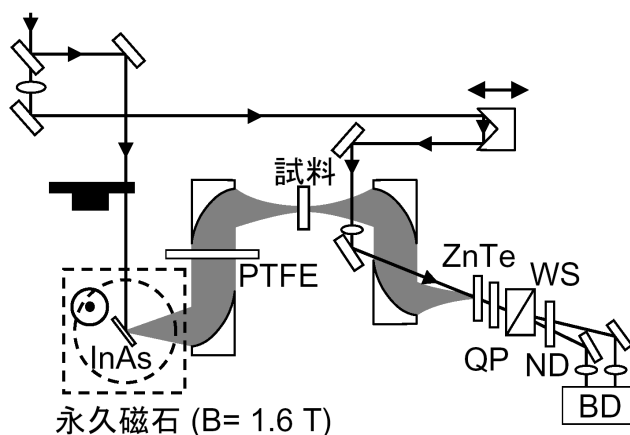


図1 THz-TDS 装置の概略図

InAs : ヒ化インジウム、ZnTe : テルル化亜鉛、QP : $\lambda/4$ 板、WS : ウォラストンプリズム

系列測定を行った。これにより、テラヘルツ電磁波の強度と位相の時間ドリフトによる誤差を小さくした。HMB/TCNE 四塩化炭素溶液の濃度を変えて THz-TDS 測定を行い、1:1 および 2:1 錯体のスペクトル成分を分離した。ジエチルエーテルに化学量論的 1:1 および 2:1 で溶解した溶液をゆっくりと蒸発させることにより、1:1 錯体と 2:1 錯体の固体試料を得た。固体サンプルを油圧プレスでペレットに成型して THz-TDS を行った。

【結果と議論】HMB 溶液に TCNE を加えることにより、テラヘルツ領域の吸収が大きく増加する。この増加の様子を図 2（白三角）に示す。この吸収増加は、電荷移動錯体生成に起因するものであり、 47 cm^{-1} にピークを持つブロードなバンドを示す。濃度の異なる HMB/TCNE 溶液の THz-TDS 測定から計算した、1:1 錯体と 2:1 錯体の吸光係数を図 3 に示す。図 2 で見られたブロードなバンドとその線形は、主に 2:1 錯体の吸収に起因することがわかる。このことは、アンダーダンプな振動モードが四塩化炭素溶液中 2:1 錯体において存在することを示している。そして、その振動エネルギー (42 cm^{-1}) は、室温 (207 cm^{-1}) よりもずっと小さい (5 分の 1)。一方、1:1 錯体のテラヘルツ吸収スペクトルには、バンドが観測されていない。1:1 錯体の吸光係数が 2:1 錯体よりも大きいことは、電子基底状態における双極子モーメントの違いに起因すると考えられる (1:1 錯体 : 2.8 D、2:1 錯体 : 0 D) [6]。テラヘルツ領域の屈折率と吸光係数から求めた複素誘電率は、1:1 錯体と 2:1 錯体のテラヘルツスペクトルの違いをより顕著に示す。ランジュバン振動子による線形スペクトルの解析および結晶の電荷移動錯体の偏光実験から、溶液中での 2:1 錯体の振動モードは HMB と TCNE の分子間スライディングに大きく関係していることがわかった。本発表では、固体の電荷移動錯体のテラヘルツスペクトル、ランジュバン振動子による解析について、より詳細な議論を行う。

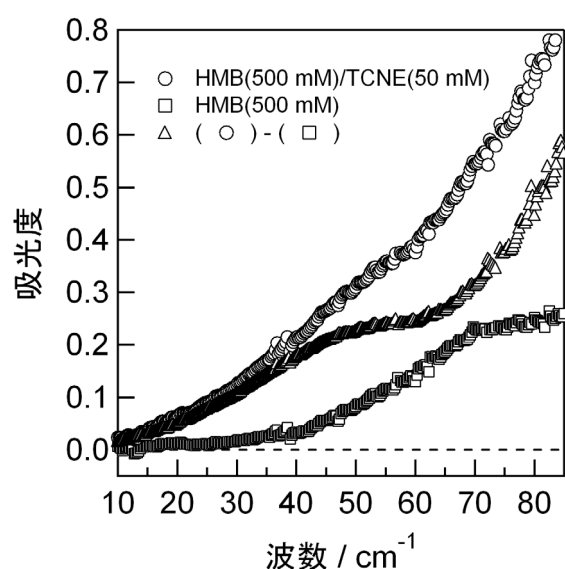


図 2 四塩化炭素中の HMB/TCNE 錯体のテラヘルツ吸収スペクトル

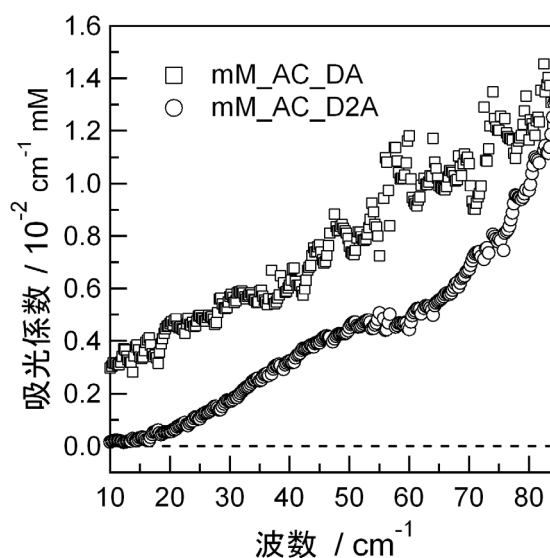


図 3 四塩化炭素中の 1:1 錯体と 2:1 錯体の

参考文献

- [1] W. Liptay, T. Rehm, D. Wehning, L. Schanne, W. Baumann, and W. Lang, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37a, 1427
- [2] M. L. Smith and J. L. McHale, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4002
- [3] K. Kulinowski, I. R. Gould and A. B. Myers, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9017
- [4] I. V. Rubstov and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 10202
- [5] M. Rossi and E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 140
- [6] R. Foster and N. Kulevsky, *J. chem. Soc. Faraday Trans. I* **1973**, 69, 1427