

多環式芳香族化合物で観測される 遠赤外（テラヘルツ）吸収スペクトル

(¹半導体研・²理研 PDC・³東北大理・⁴東北大通研・⁵岩手県立大)
 矢後友暁¹・石川陽一²・田中宏昌²・坂本健吉^{2,3}・伊藤弘昌^{2,4}・
 渡辺民朗⁵・西澤潤一^{1,2,5}

【序】 近年、0.1THz～10 THz 周波数帯の遠赤外領域の電磁波（テラヘルツ光）に注目が集まっている。我々の研究グループにおいても、テラヘルツ光の発生、検出、制御技術の研究が進んでおり、最近、強誘電体結晶を用い小型高出力波長可変テラヘルツ光源の開発に成功した[1]。しかしながら、物質のどのような振動モードがテラヘルツ光を吸収するかについては解明されていない点が多い。本研究では、FT-IR 法により、多環式芳香族化合物のテラヘルツ吸収スペクトルを観測し、分子内の低振動モードの検出を試みた。

【実験】 FT-IR 分光計（ABB Bomem DA8, 光源：水銀灯、ビームスプリッター：マイラー、ディテクター：ボロメーター）を用いて、多環式芳香族化合物（アントラセン、ナフタセン等）のテラヘルツ光（30～200 cm^{-1} ）吸収スペクトルを測定した。試料物質は、再結晶後すりつぶし、粉末状とした。測定には、ポリエチレン（PE）粉末および試料粉末からなるペレット（厚さ 0.5～1.5 cm）を用いた。PE のみのペレットの透過率は、30 cm^{-1} において～0%，200 cm^{-1} において、～60%程度であり、本研究の測定範囲において、波数増加に伴い PE の透過率はおおむね単調増加する。試料濃度は、重量比 5%～50%になるように調整した。この試料粉末においては、試料分子の結晶構造は保たれていると考えられる。低温測定には、ポリエチレン窓を備えたクライオスタット（Oxford Instruments）を用いた。

【結果と考察】 図 1 に試料にアントラセンを用いた場合に観測されたテラヘルツ吸収スペクトルを示す。バックグラウンドである PE の吸収は差し引いてある。室温（～298 K）での測定では、30～200 cm^{-1} の測定範囲において、4つのピークが観測された。観測されたピークが分子内振動によるものであるかどうかを検討するために、密

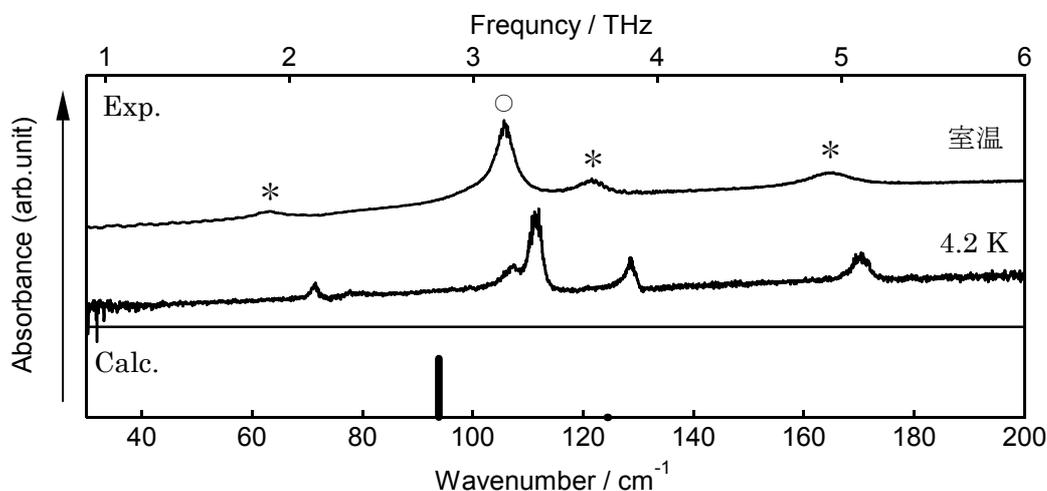


図 1 試料にアントラセンを用いた場合に観測されるテラヘルツ吸収スペクトル

度汎関数 (DFT) 法により分子内振動を計算した。計算には、Gaussian 98 (B3LYP/6-31G*)を用いた。図1に示すように、DFT 計算から得られる赤外活性の分子内振動は $30\sim 200\text{ cm}^{-1}$ の範囲において 93 cm^{-1} のみである。このことから、観測された4つのピークのうち*で示した3つのピークは結晶の格子振動による吸収、 105 cm^{-1} に観測されたピーク (○) が分子内振動による吸収と帰属した。さらに低温 (4.2 K) で実験を行ったところ、それぞれのピークは高波数側にシフトし、線幅はシャープになった。また、分子内振動と帰属したピークは、2つに分裂した。温度低下に伴うピークの高波数シフトは、結晶の収縮に起因している[2]。また、分子内振動による吸収ピークの 5 cm^{-1} の分裂は、分子間相互作用による分裂と結論した[3]。

図2に試料にナフタセンを用いた場合に観測されたテラヘルツ吸収スペクトルを示す。アントラセンの場合と同様に、それぞれのピークを結晶の格子振動 (*) によるものと、分子内振動 (○) によるものに帰属した。ナフタセンでは、アントラセンと異なり室温の測定においても分子内振動の分裂が観測された。これは、アントラセンとナフタセンの結晶構造の相違によるものと考えられる。さらに、低温で測定を行ったところアントラセンと同様にピークの高波数シフト、線幅の減少が観測された。分子内振動の分裂幅は、温度低下により低波数側の吸収ピークにおいては減少、高波数側の吸収ピークにおいては増加した。これは、ナフタセン結晶の異方的な構造変化を反映していると考えられる。テラヘルツ帯で観測される分子内振動は、結晶構造の変化に敏感であることが明らかになった。

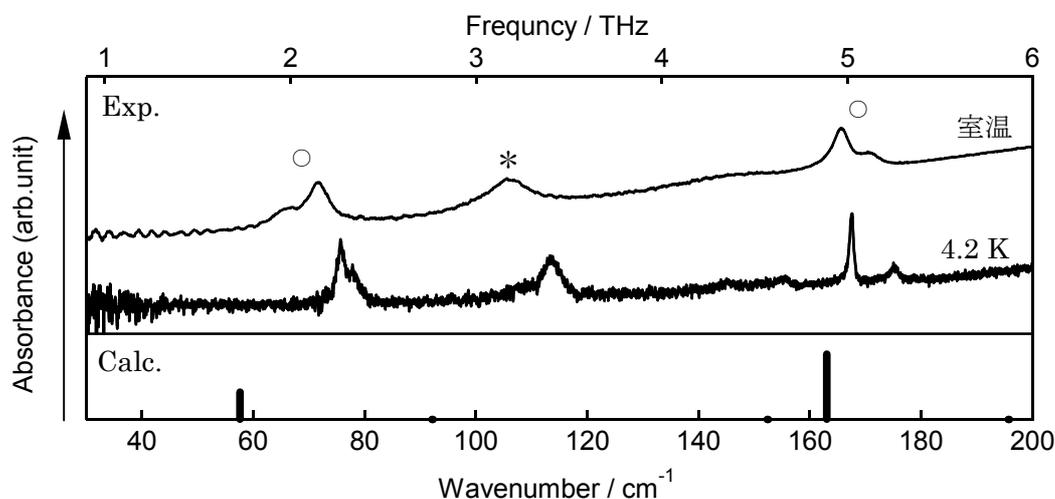


図2 試料にナフタセンを用いた場合に観測されるテラヘルツ吸収スペクトル

[謝辞] 本研究は文部科学省プロジェクト「医療用テラヘルツ光診断システムの開発」(代表者 西澤潤一) として行われた。

- [1] たとえば、K. Kawase, J. Shikata, K. Imai, and H. Ito, Appl. Phys. Lett. **78**, 2819 (2001). K. Kawase, H. Minamide, K. Imai, J. Shikata, and H. Ito, Appl. Phys. Lett. **80**, 195 (2002)
- [2] M. Ito, M. Suzuki, T. Yokoyama, Exitons, Magnons, and Phonons in Molecular Crystal, Cambridge University Press, Cambridge, 1968, pp79-108.
- [3] I. Harada, T. Shimanouchi, J. Chem. Phys. **44**, 2016 (1966)