

解 説

テラヘルツ分光法を用いた分子固体の物性研究

鈴木 晴^a, 大谷 知行^b

^a近畿大学 理工学部 理学科 化学コース

^b理化学研究所 光量子工学研究領域 テラヘルツイメージング研究チーム

(受取日: 2018年4月14日, 受理日: 2018年5月28日)

Physical Properties of Molecular Solids Investigated by Terahertz Spectroscopy

Hal Suzuki^a and Chiko Otani^b

^a Department of Chemistry, Kindai University

^b Terahertz Sensing and Imaging Research Team, Center for Advanced Photonics,
RIKEN

(Received Apr. 14, 2018; Accepted May 28, 2018)

Recently terahertz spectroscopy becomes popular not only in optical science but also in material science and engineering. Several spectrometers are now commercially available, and anybody has a chance to use this new technique. This review provides four examples of our recent works investigating physical properties of molecular solids using terahertz spectroscopy. The topics are “kinetics of polymorphic transition of cyclohexanol”, “molecular motion of nylon-6 in the crystalline domain”, “structural change in giant cluster of multinuclear metal complex”, and “dynamics of Li⁺ ion encapsulated in C₆₀ fullerene”. The molecular motions observed uncover the structural change, the coupling of motions, and the dynamics of loosely bound atoms or molecules. Temperature dependences of the terahertz spectra reveal the changes in these factors, and it is suggested that terahertz spectroscopy goes well with calorimetry.

Keywords: terahertz spectroscopy, molecular motion, temperature dependence, molecular solids

1. はじめに

テラヘルツ波を用いた分光法（テラヘルツ分光法）が、新しい分析手法として注目されるようになってから 10 年以上が経過した。¹⁾当初は、分光器が高額であったり、光学調整に慣れていないと取り扱いが難しかったりと、専門外の人間が手を出すにはハードルの高い測定法であったが、近年になって小型・簡便な装置が複数市販されるようになり、より身近な存在になってきた。熱量測定・熱分析を主軸に置く研究者にとっても、テラヘルツ分光法は、熱力学データを解釈する上で補助的な知見を与える有効な手法になると期待される。本記事では、著者らが最近行ってきた幾つかの物性研究を紹介しながら、テラヘルツ分光法の多様な使い方について解説する。

2. テラヘルツ波の技術開発

テラヘルツ波とは、周波数が 0.1~10 THz (波数: 3.3~333 cm⁻¹) の電磁波を指す (1 THz = 10¹² Hz)。これは、電波と光の境界領域に相当しており、光の分野では遠赤外光、電波の分野ではサブミリ波と呼ばれてきた (慣習的には、3 THz 以下の電磁波をサブミリ波、3 THz 以上の電磁波を遠赤外光と呼ぶことが多い)。名前の分類が示すように、電波

と光の発生・検出技術は個別に発展を遂げており、境界領域のテラヘルツ波は、どちらの技術を用いても開発が容易でない未開拓電磁波領域であった。しかし、1980 年代後半から、テラヘルツ波の発生および検出方法の技術が劇的に向上して、それに伴ってテラヘルツ波を用いた応用研究にも目が向けられるようになってきた。^{2,3)}

応用研究の一例としては、テラヘルツ波を用いた透過イメージングが挙げられる。⁴⁾テラヘルツ波はマイクロ波よりも集光性が良く、可視光よりも透過性が優れていることから、隠された内部の構造を非破壊で調べることができる。空港におけるセキュリティチェックや古い絵画の支持体 (基底材) の調査などへの応用が提案されているほか、テラヘルツ分光法と組み合わせることで封筒中の違法薬物の検出も実証されている。⁵⁻⁷⁾また、テラヘルツ帯では広い周波数幅が利用できるため、将来的に大容量の無線通信において活用が見込まれている。⁸⁾一方、汎用的な産業利用に求められるのは、安価で安定な光源や検出器であり、半導体を用いたデバイス開発も積極的に進められている。⁹⁾

3. テラヘルツ分光法

物質科学の分野において、テラヘルツ領域の分光法は、従来は遠赤外 (FIR) 分光法と呼ばれてきた。FIR の光源に

は高圧水銀灯，検出器には液体ヘリウムで冷却したシリコンボロメータ，分光法はマイケルソン干渉計を用いたフーリエ変換 (FT) 分光法が採用されることが一般的であった。

テラヘルツ分光法という呼称が普及するようになったのは，1990年代に進んだテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) の開発がきっかけであった。THz-TDSは，テラヘルツ波の電場の時間波形をフーリエ変換してスペクトルを得る分光法である。THz-TDSの典型的な装置構成図をFig.1に示す。テラヘルツ波の発生・検出方法には幾つかの種類があるが，一般的にはフェムト秒レーザーと非線形光学結晶 (もしくは光伝導アンテナ) を組み合わせることが多く，100フェムト秒 ($1\text{ fs} = 10^{-15}\text{ s}$) 以下の光パルスを非線形光学結晶 (光伝導アンテナ) に照射することでパルス状のテラヘルツ波を発生・検出する。²⁾ 検出に用いる光パルスの光路長を制御することでテラヘルツ波の検出時刻を連続的に変えていき，テラヘルツパルス波の時間波形を捉える。テラヘルツ波の進路上に試料を置けば，試料がないときの波形との比較から，試料のスペクトルが得られる。試料の種類や形状に特定の制限はないが，Fig.1のような透過型の光学配置を採用する場合は，テラヘルツ波の吸収や反射が大きい試料は適さない。そのような場合は，反射型の光学系やテラヘルツ波を吸収しないポリエチレンパウダーに試料を希釈して測定を行うことが多い。

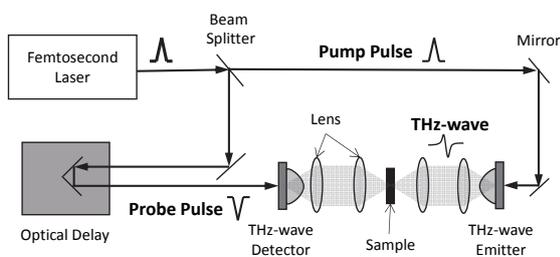


Fig.1 Schematic representation of a typical THz-TDS setup.

THz-TDSの特長は，テラヘルツ波の強度だけでなく位相情報も利用できることにあり，これによって，試料の吸光係数だけでなく複素誘電率までKramers-Kronig変換を用いることなく導出することが可能である。これは，非干渉性の光源を用いるFT-FIRと大きく異なる点といえる。また，THz-TDSは，一般的なFT-FIR (1~10 THz程度)の周波数領域よりも低周波数 (例えばGaAs光伝導アンテナを用いた場合は0.1~3 THz程度)の測定が可能である。

産業応用の観点からは，液体ヘリウムや高圧水銀灯を必要としないTHz-TDSは，将来性のある分光器として期待されたが，高価なフェムト秒レーザーが必要であるほか，ユーザーが光学調整などの技術に熟練していることが要請されたため，普及するまでに時間がかかってきた。最近になって，複数の研究機器メーカーが，比較的取り扱いの簡単なTHz-TDSの販売に本格的に乗り出してきており，少しずつ認知度が上がってきている。

物性研究の現場でも，テラヘルツ分光器の取り扱いが容易になることは歓迎されることであり，今後，赤外分光法などと並ぶ一般的な物性測定手段になりうると期待されている。ここで重要になるのが，「テラヘルツ分光法では何がわかるのか」というスペクトルがもつ物性情報に関する基本的な理解である。普及型とはいえ高価なテラヘルツ分光器を導入する前に，自分たちが取り扱っている対象がテラヘルツ分光法に適しているのかは正しく把握しておきたい。

以下では，著者らが最近行ったテラヘルツ分光法を用いた物性研究の例を4つ紹介する。いずれも分子性の物質を扱ったものであり，スペクトルの温度変化を主に議論して

いるため，熱量測定との相性も良い。本稿の読者の皆さんが，新しくテラヘルツ分光測定に挑戦する際の指針となれば幸いである。なお，紹介するデータには，THz-TDSとFT-FIRの両方の結果が含まれている。

4. 分子結晶の相挙動と多形転移

テラヘルツ分光法の選択則は，赤外分光法と同じである。簡単には分子運動に伴う電気双極子モーメントの変化を検出すると考えてよい。赤外分光法との大きな違いは周波数領域であり，テラヘルツ領域 ($3.3\sim 333\text{ cm}^{-1}$) は，赤外領域 ($500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) よりも10~100倍程度低い。したがって，赤外分光法では分子内の局所的な振動モードが観測されるのに対して，テラヘルツ分光法では分子全体の振動が観測されることが多い。分子全体の運動には，凝集状態が大きく関わるため，相変化に伴う分子運動の変化を捉えるのに適した手法といえる。

分子性の結晶は，温度変化に伴って複雑な相挙動や結晶多形を示すことが多く，その詳細な理解には，結晶構造を決定する回折実験と熱力学的な安定性を決定する精密熱量測定が欠かせない。しかし，結晶構造が乱れを含んでいる場合は，回折データは使いづらいものになり，別の角度からの補助的な知見が必要になる。この研究では，凝集状態に固有の振動モードを検出するテラヘルツ分光法がその候補になり得ると考え，多彩な結晶多形を有するシクロヘキサノールを対象に，そのスペクトルの変化を追及した。¹⁰⁾ シクロヘキサノールは，シクロヘキサンにヒドロキシ基が1個付いた分子構造をしており，分子全体が球状であるため分子配向が乱れやすい性質をもつ。その一方で，ヒドロキシ基どうしが水素結合ネットワークを形成しやすい性質も併せもっており，2つの性質の拮抗により，熱力学的な安定性が近い複数の結晶相が存在する。¹¹⁻¹⁵⁾ 精密熱量測定によって決定された各相の安定性をFig.2(a)に，回折実験によって明らかになった各相における分子配列の様子をFig.2(b)にそれぞれ示す。phase Iは柔粘性結晶であり，分子重心が面心立方格子を組み，分子配向は乱れた状態である。phase IIは最も安定な結晶相と考えられており，水素結合が4員環を形成するように分子が配列している。phase IIIは水素結合がジグザクの1次元鎖を形成するように分子配列しており，phase III'では水素結合が1次元のらせん構造をもつと理解されている。¹¹⁾

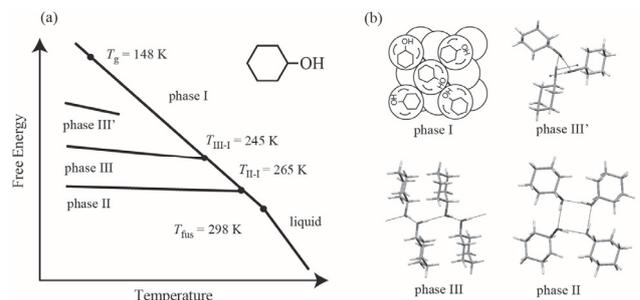


Fig.2 (a) Schematic diagram of the phase behaviors of cyclohexanol: The Gibbs energies of the phases I, II, III, III' and the liquid are plotted against temperature.¹³⁾ (b) Molecular arrangements in the four crystalline phases postulated in previous studies.¹¹⁾

Fig.3に得られたテラヘルツスペクトルを示す。相ごとに異なるスペクトルが得られ，テラヘルツ分光法が結晶構造を見分けるのに有効な手段であることが確認された。これは，観測されたピークの多くが格子振動モードであるため

と考えられる。一方、重心位置以外には周期構造をもたない phase I (柔軟性結晶) についても、5 THz 付近に特徴的なスペクトル構造が確認され、乱れを含む相においても固有の分子運動モードが存在することが示唆された。phase III, phase III' は準安定相であるため、温度履歴を制御することで速度論的に安定な状態を得た。この過程で、副産物として、これまでに知られていなかった新しい準安定相 (phase I') も見出された。phase I' は、急冷した phase I を 185 K でアニールすることで得られ、そのスペクトルは phase I に似てピーク幅が広いことから、乱れを多く含む相であることが示唆された。

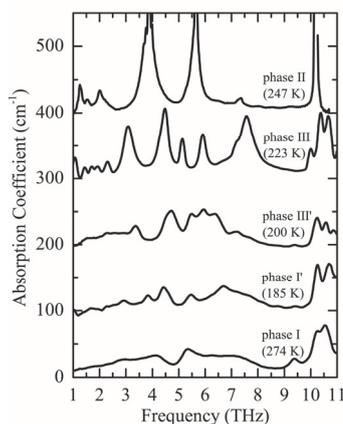


Fig.3 THz spectra of cyclohexanol in the phase II, III, III', I', and I. The ordinate is for the phase I. The results for the other four phases are successively shifted upward by 100 cm⁻¹.

テラヘルツスペクトルは、比較的短時間 (1 分以内) でデータ取得ができるため、ある相から別の相への自発的な安定化 (多形転移) を追跡するのに有効である。Fig.4 に phase I から phase I' へのスペクトルの経時変化を重ねて示す。挿入図は、phase I' に固有な 3.8 THz 付近のピーク強度の時間依存性を示している。Avrami の式(1)を用いて解析すると、 $n = 1.05$ であることがわかり、結晶成長が 1 次元的であることが示唆された。

$$\frac{I(t)-I(0)}{I(\infty)-I(0)} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

なお、式(1)中の $I(0)$, $I(t)$, $I(\infty)$ は、それぞれ時刻 0, t , ∞ のときのスペクトル強度を表し、 k , n は時間に依存しない定数である。 k は結晶核生成の確率を表し、 n は結晶成長の次元性を反映する。

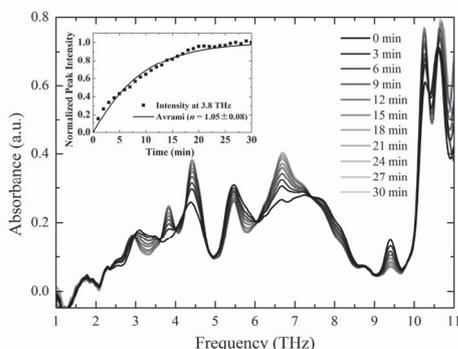


Fig.4 Time variations in the THz spectra of cyclohexanol during the transformation from phase I to I' at 185 K. The inset shows the time variation of the peak intensity at 3.8 THz. The solid curve is the results of analysis using Avrami's model.

同様の解析を 223 K における phase III' から phase III への自発的な安定化プロセスにも適用したところ、 $n = 2.09$ となり、より秩序だった結晶の成長は次元性が高くなることが示唆された。一方、229 K で観測された phase III から phase II への安定化は大きく異なる結果になった。Fig.5(a) にスペクトルの経時変化を示すが、この図だけでは分かりにくいので、各周波数におけるスペクトル強度の時間変化 (微分係数) を時間ごとに色分けして 2 次元マップとして Fig.5(b) に示した。色が濃いほど変化率が大きいと考えてよい。これを見ると 40 分を境目に 2 種類の異なる変化が観測されることがわかる。40 分より前では、phase III のピークが消える変化が主であり、40 分以降では phase II への安定化プロセスが、一度、乱れた構造を経由することを示唆している。秩序だった 2 種類の結晶間で起こる自発的な相変化に乱れを含む相が介在している可能性が示されたことは大変興味深い。

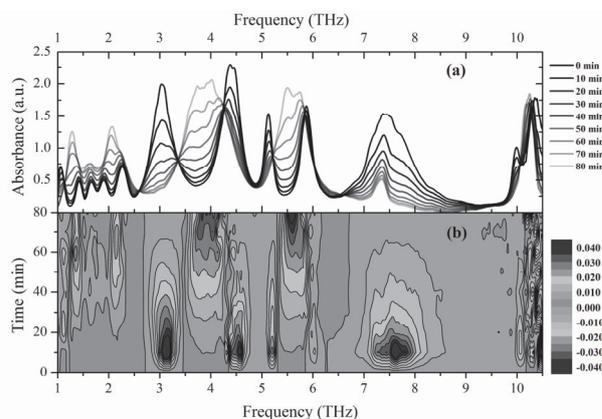


Fig.5 (a) Time variations in the THz spectra of cyclohexanol during the transformation from phase III to II at 229 K. (b) First derivative of the THz spectra with respect to time, plotted two-dimensionally against frequency and time.

5. 結晶性高分子の構造変化と温度履歴

2 番目に、結晶性高分子の相挙動と構造変化をテラヘルツ分光法で調べた研究例を紹介する。^{16,17} 高分子の結晶相は、主鎖が規則配列していても側鎖の配列がランダムであったり、結晶ドメイン間にアモルファス領域が共存したりするため、その性質は低分子化合物と大きく異なる。

この研究では、相挙動が比較的良好に調べられているナイロン 6 のスペクトル変化を調べた。ナイロン 6 は、アミド基を含む炭素 6 個分の直鎖を単位とする高分子であり、隣り合って並ぶ高分子鎖のアミド基どうしが水素結合を形成している。2 種類以上の結晶多形が存在することが知られており、最もよく知られた α 相では、 c 軸方向の高分子鎖間に水素結合が形成され、水素結合面ができています (Fig.6(a)).¹⁸⁻²⁰ 隣り合う高分子鎖間の距離は、水素結合面 (bc 面) 内と面外で異なるため、X 線回折パターン (Fig.6(b)) には 2 本のピークが観測される。一方、液体状態の X 線回折パターンにはブロードな 1 本のピークが観測されており、融点より高温でも高分子鎖配列がある程度揃っていることもわかっている。

対応する相のテラヘルツスペクトルは Fig.6(c) のようになり、より秩序だった α 相において細かいピークが観測されていることがわかった。また、液相においてもブロードなピークが観測されており、シクロヘキサノールのケースと同様に、回折パターンとの良い相関性が示された。

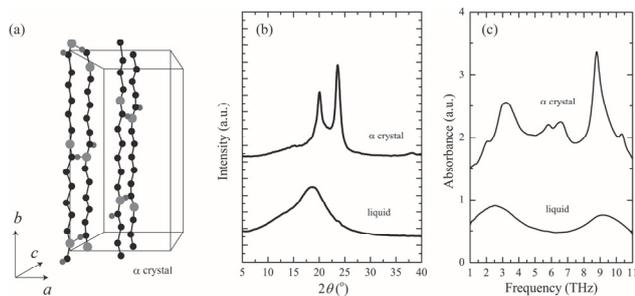


Fig.6 (a) Schematic representation of crystal structures for the α crystal. (b) XRD patterns of the α crystal and the liquid phase. (c) THz spectrum of the α crystal and the liquid phase.

α 相は、温度変化によって構造が連続的に変わる相転移 (Brill 転移) が 430 K 付近に存在する。²¹⁻²⁴ これを X 線回折実験で確認した結果が **Fig.7(a)** である。低温で 2 本に分かれていた回折ピークが、温度上昇とともに近くなり、430 K 付近でピークシフトが止まっている。この相転移を、テラヘルツ分光法で調べたところ **Fig.7(b)** に示すような結果になった。特に目立つのは 6.5 THz と 9 THz 付近のピークの変化であり、6.5 THz のピークは温度上昇とともに著しくブロードになり、Brill 転移温度 (430 K) 付近で消滅することが示された。一方、9 THz のピークは、温度上昇とともに高周波数側にシフトして線幅も広がった。偏光させたテラヘルツ波を用いて、伸長した試料を測定したところ、6.5 THz のピークは高分子鎖に対して垂直な振動、9 THz のピークは平行な振動であると同定された。これより、温度上昇による 6.5 THz のピーク消滅は、Brill 転移によって高分子鎖に対して垂直な振動モードが消滅したことが明らかになった。

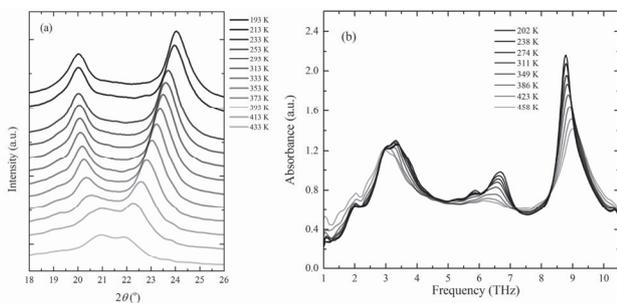


Fig.7 (a) Temperature-dependent XRD patterns for the α crystal. (b) Temperature-dependent THz spectrum for the α crystal.

9 THz 付近のピークの温度変化をより詳細に解析すると、ピークは 2 成分に分離でき (**Fig.8(a)**)、それぞれ違う温度依存性を示すことが明らかになった。**Fig.8(b)** に各成分のピーク周波数の温度依存性を示す。幅広い成分のピーク周波数は温度にほとんど依存せず一定であるのに対し、幅の狭い成分のピーク周波数が大きく温度依存していることがわかる。**Fig.6(c)** を再度確認してみると、幅の広いピークは液体にも存在しており、こちらは結晶ドメイン間に存在しているアモルファスに由来する成分とわかる。一方の幅の狭い成分は α 相に固有のモードであり、結晶ドメイン内の格子振動と考えるのが妥当である。周波数の温度依存性を見ていくと (**Fig.8(b)**)、Brill 転移温度付近で変化が緩やかになっているほか、アモルファス領域のガラス転移温度 (330 K) 付近においても大きな変化が観測されていることが明らかになった。これは、結晶ドメインに固有な格子振動モードが、結晶周りのアモルファス領域の動的な物性変

化 (ガラス転移) の影響を受けていることを示す興味深い結果といえる。

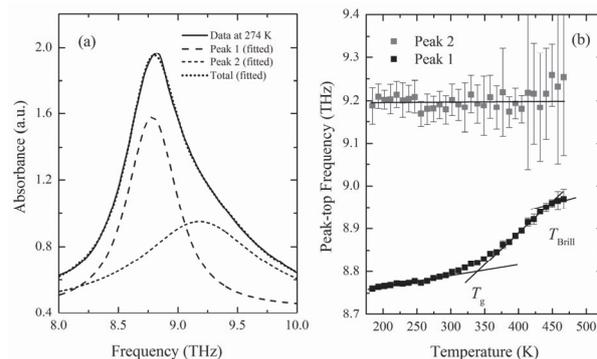


Fig.8 (a) THz spectrum of the α crystal at 274 K in the frequency range from 8 to 10 THz, and the results of fitting by two Voigt functions. (b) Temperature variation in band frequencies for the two fitted functions.

6. 多核金属錯体の構造変化

3 番目に、複数個の金属原子が結合して構成される巨大な多核金属錯体クラスターの構造変化とテラヘルツスペクトルの関係について調べた研究を紹介する。²⁵ テラヘルツ分光法が注目されるようになった当初、同分光法がタンパク質のフォールディングなどの高次構造を溶液中で捉える有効な手法になるのではないかと期待された。実際には、テラヘルツ波が水に吸収されやすいという技術的な難しさが大きな障壁となり、タンパク質の高次構造に由来する振動モードの特定には至っていない。しかし、テラヘルツスペクトルが分子集合体における階層構造の検出にどれほど有効であるかを検証することは、生命科学に限らず広く物質科学において興味深い。

この研究では、大阪大学の吉成らによって合成された銅の多核金属錯体を測定対象とした。²⁶ 個々のクラスターには銅原子が 14 個含まれており、8 個の Cu^{I} 原子が中心の Cl^- イオンを取り囲み、 Cu^{II} 原子を含む配位子が、その周囲を取り囲む構造になっている (**Fig.9(a)**)。この錯体が面白いのは、合成時の pH を変えるだけで、異なるクラスター集積構造 (i) 1 次元ヘリックス、(ii) 2 次元シート、(iii) 八量体立方体) を実現できる点にある (**Fig.9(b)**)。これらの集積構造がテラヘルツスペクトルにどのように反映されるかが大きな興味の対象となった。

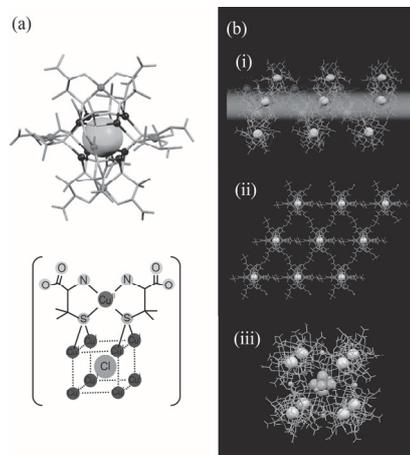


Fig.9 (a) Models of $[\text{Cu}^{\text{I}}_8\text{Cu}^{\text{II}}_6(\text{D-pen})_{12}\text{Cl}]^{5-}$ cluster, and (b) the three types of crystal structures (labeled (i), (ii), and (iii)).

測定に際して、結晶中に多量に含まれる水分の出入りがスペクトルに影響を及ぼすことを避けるために、あらかじめ試料を真空乾燥した。この乾燥操作によって (i) の 1 次元ヘリックス構造が崩壊してアモルファスに変わったことを X 線回折実験で確認した (Fig.10(a))。つまり、実際にテラヘルツスペクトルを比較したのは (i') アモルファス, (ii) 2 次元シート, (iii) 八量体立方体の 3 種類になる。Fig.10(b) に結果を並べて示す。興味深いことに、いずれのスペクトル構造も大変よく類似していた。X 線回折パターン (Fig.10(a)) は、3 個の試料の構造が明確に違うことを示しているが、テラヘルツスペクトルはほぼ同じであったわけである。これは回折パターンとスペクトルの対応が良好であったシクロヘキサノールやナイロン 6 の結果とは対照的な結果であり、多核金属錯体クラスターにおいては、テラヘルツスペクトルは、クラスターの内部構造を反映することが示唆された。

次に試料を 373 K で加熱しながら真空乾燥するとクラスターの周囲だけでなくクラスター内部の水分子を脱離させることができた。これらの試料のテラヘルツスペクトル (Fig.10(b)) は、いずれもピークが著しくブロードになっており、スペクトル構造を確認することはできなかった。一方、赤外スペクトルは、乾燥前後で (水の振動ピークの低減以外には) 大きな変化が見られず、クラスター内部の脱水により、クラスターの立体構造が乱れた (歪んだ) が、官能基そのものが変わるような明瞭な化学反応は進行しなかったと結論付けられた。

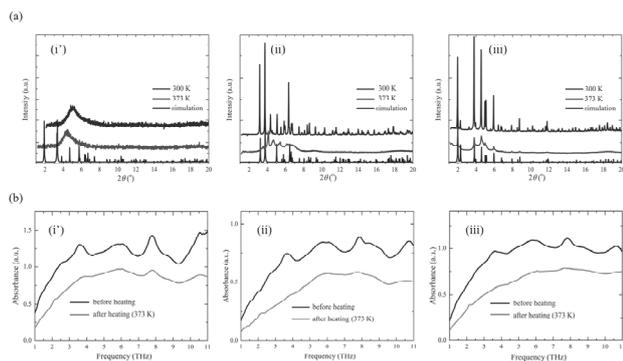


Fig.10 (a) XRD patterns of crystals (i'), (ii), and (iii) after evacuation (at 300 K) and heating (to 373 K). The simulated patterns calculated from the single-crystal XRD data are also shown. (b) THz spectra of (i'), (ii), and (iii) after evacuation and after heating to 373 K.

7. フラーレン C₆₀ に取り込まれた Li⁺ イオンの運動

最後に、ナノ空間に取り込まれたイオンの運動をテラヘルツ分光法で調べた研究を紹介する。²⁷⁾ これまでに挙げた 3 つの研究例では、いずれもテラヘルツスペクトルから得られる構造に関する知見を主に紹介した。ここでは、テラヘルツ分光法で直接観測している分子運動の知見から物質の特性に迫った研究例について記述する。

測定対象に選んだ化合物は、リチウムイオン内包フラーレン Li⁺@C₆₀ であり、C₆₀ 内部に取り込まれた Li⁺ イオンの運動に注目した。Li⁺@C₆₀ は、ベンチャー企業であるイデアアルスター社 (現イデア・インターナショナル社) が東北大学と共同で合成に成功したもので、内包されたリチウムがイオンで存在しているにも関わらず、籠の役割を果たす C₆₀ は電気的に中性である興味深い化合物である。²⁸⁾ 結晶は、カウンターイオンを導入することで単離され、本研究では、PF₆⁻イオンと結晶をつくった [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) を対象に選んだ。

先行研究より、この結晶構造は、面心立方格子を組む Li⁺@C₆₀ の隙間に PF₆⁻イオンが入り込むような岩塩型構造をしており、Li⁺イオンは、155 K でも C₆₀ 内部で非局在化していることが知られている。²⁹⁾ Li⁺イオンの分布は、C₆₀ の中心点から半径 ~ 1.5 Å だけ外れた球殻面状に広がっており (Fig.11(a)), 温度を 100 K 以下まで下げると、次第に C₆₀ 内部の 2 箇所に局在化する (Fig.11(b))。さらに、20 K 以下では 2 箇所のうち 1 箇所にその存在比が偏ることが示唆されており (Fig.11(c)), 100 K 以下の 2 箇所への局在化は、C₆₀ および PF₆⁻イオンとの静電相互作用に起因すると解釈され、20 K 以下の 1 箇所への局在化は、Li⁺イオンと PF₆⁻イオンとがつくる電気双極子モーメントが反強誘電的に秩序化する結果と理解されている。³⁰⁾

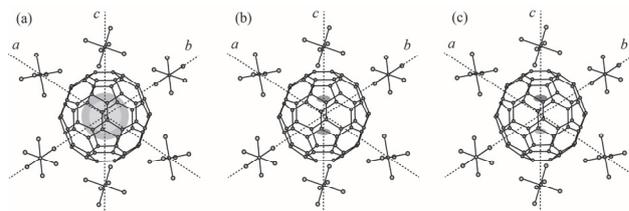


Fig.11 Schematic pictures of the molecular arrangement in a [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) crystal at (a) 300 K, (b) below 100 K and (c) below 20 K. One Li⁺@C₆₀ is surrounded by six PF₆⁻ ions. The positional distributions of Li⁺ ion are shown in the C₆₀ cage.

[Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) の 300 K におけるテラヘルツスペクトルは Fig.12 に示す結果となった。この周波数領域で観測が予想されるモードは、① Li⁺イオンの運動モード、② 結晶の格子振動モード、③ C₆₀ や PF₆⁻イオンの分子内振動モードの 3 種類があり、先行研究の結果より 8 THz 付近の小さなピークは C₆₀ が扁平と扁長を繰り返す H_g(1)モードに帰属された。また、再結晶化プロセスで偶発的に得られた結晶性の極端に低い試料の THz 分光測定を行ったところ、2.2 THz と 9.2 THz のピークが明瞭にブロード化することがわかり、この 2 本のバンドは格子振動モードに帰属された。逆に、結晶性の影響をほとんど受けなかった 1.3 THz のモードは結晶性とは無関係であることが示され、C₆₀ 内部で孤立している Li⁺イオンに関わる運動モードに帰属された。

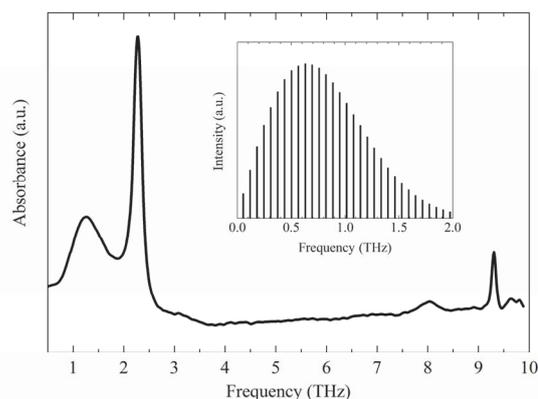


Fig.12 THz spectrum of a [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) crystal at 300 K. The inset is the calculated rotational spectrum for the Li⁺ ion using a free-rotation model.

次に、テラヘルツスペクトルの温度変化を調べたところ、Fig.13 に示すような結果が得られた。1.3 THz のブロードなピークは、温度低下とともに低周波数側にシフト (レッドシフト) して、120 K 以下からピーク強度が小さくなり、10 K 付近で消滅していることが示された (Fig.13(a), (b))。

一方、2.2 THz のピークは温度低下とともに高周波数側にシフト（ブルーシフト）して、120 K 以下では、ピークの両脇に別のピークが出現した。新たなピークは少なくとも 2 個（2.2 THz と 2.6 THz）あることが確認された (Fig.13(c), (d))。8 THz 付近の小さなピークは温度変化しなかったが、120 K 以下で 7.8 THz 付近に新たな鋭いピークが出現することも明らかになった (Fig.13(e), (f))。このような劇的なスペクトル変化は、Li⁺イオンの低温における局在化に伴って運動様式が大きく変化したことを示している。

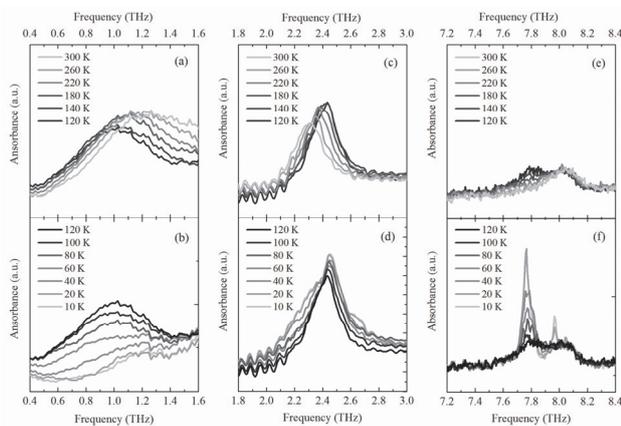


Fig.13 Temperature variations in THz spectra in the frequency range (a), (b) from 0.4 to 1.6 THz, (c), (d) from 1.8 to 3.0 THz and (e), (f) from 7.2 to 8.4 THz.

得られた複雑なスペクトル変化を説明するのに採用されたのが Li⁺イオンの周回運動モデルであった。構造解析より明らかになった 155 K 以上の Li⁺イオンの分布領域は C₆₀ の中心点から半径 ~1.5 Å だけ外れた球殻面上であり、Li⁺イオンがこの面上を自由に周回している量子力学モデルを立てると、式(2)のようなエネルギー準位の式が得られた。

$$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

ここで、 h は Planck 定数、 μ は回転体の換算質量、 r は回転半径を指す。光の吸収過程が $\Delta l = +1$ の遷移に相当することをふまえた上で、式(2)に Li⁺イオンの同位体がすべて ⁷Li であるとして $\mu = 7.016$ u、 $r = 1.5$ Å を代入すると、Fig. 12 挿入図のようなスペクトル (300 K) が導かれた。複数のバンドが見られるのは、より高い準位ほど隣り合う準位のエネルギー間隔が広がっているためであり、また、エネルギー間隔が 300 K に対応する $k_B T$ よりも遥かに小さく、複数の励起準位が占有されているためである。これらのバンドの包絡線は、実測された 1.3 THz のピークとよく似ており、周波数領域も近い結果となった。つまり、室温で Li⁺イオンが C₆₀ 内部を自由回転していることが示唆されたわけである。完全な自由周回運動モデルでは低温におけるスペクトル変化を説明できないが、Fig.14 に示すような 2 箇所局在準位を仮定すれば、低温でこの準位の占有率が大きくなるため、周回運動のピーク (1.3 THz のピーク) が消滅して、基底状態からの遷移 (2.2 THz 付近に低温でのみ観測されたピーク) のみが残る、スペクトルの温度変化を定性的に説明することができた。ただし、このときポテンシャルの温度依存性は考慮しておらず、光の吸収過程は自由回転のときと同じ $\Delta l = +1$ であると仮定している。なお、7.8 THz のピークは、Li⁺イオンが 2 箇所局在化したときの動径方向の振動的な運動モードと考えることができる。

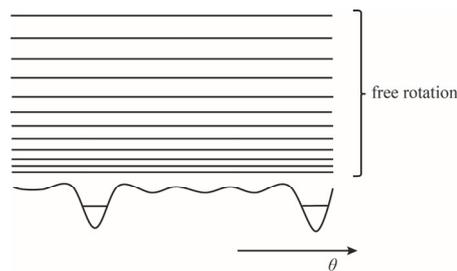


Fig.14 A schematic energy diagram proposed to explain the THz spectra, where two localized states exist beneath the free rotational levels. The curve shows the potential surface in an angular shell with $r = 1.5$ Å from the cage center.

8. まとめ

以上、テラヘルツ分光法を用いた 4 種類の研究例を紹介した。最初の例では、分子結晶の構造変化を格子振動の変化として捉えることで、同分光法が構造研究の一手法として使えることを示した。2 番目の例では、結晶性高分子において、回折実験の結果とテラヘルツ分光測定の結果を組み合わせることで、結晶領域とアモルファス領域の分子運動の変化を包括的に理解できることを示した。3 番目の研究では、多核金属錯体で形成される巨大なクラスターの場合、テラヘルツ分光法が、クラスターの集積構造よりもクラスター内部の構造変化を捉えるのに適していることを示した。4 番目の研究では、ナノ空間に取り込まれたイオンの運動が、テラヘルツ分光法によって直接捉えられることを示した。

物性研究において熱量測定と分光測定の特徴を比較する際に、熱量測定が巨視的な集団現象を取り扱い、分光測定が微視的な分子・原子のレベルの状態を取り扱っていると分類することが多い。しかし、テラヘルツ分光法は、対象とする周波数領域が振動分光法としては極めて低いため、局所的な運動モードから格子振動などの物質全体に広がる運動モードまでの様々なモードが検出される。どのモードが観測されるかは、対象とする物質に大きく依存することになり、1 番目と 2 番目の研究例では物質全体に広がる格子振動モード、3 番目の研究例では巨大クラスターの内部構造に固有な振動モード、4 番目の研究例では、ナノ空間内部のイオン（原子）運動という特殊な局所運動が捉えられたことになる。

なお、本稿で紹介した 4 つの研究例では、いずれもテラヘルツ波の吸収スペクトルを議論した。THz-TDS の利点の一つである複素屈折率（または複素誘電率）を用いた解析を行わなかったのは、分子の振動挙動に焦点を絞り、FT-FIR のデータと合わせた広帯域の振動スペクトルの議論を優先させたためである。一方、分子の回転緩和挙動や伝導電子の運動様式などを議論する場合は、THz-TDS から得られる複素屈折率がより有効な知見を与えることになる。

最後に、(振動分光法としての) テラヘルツ分光法の弱点について少し触れておく。テラヘルツ分光法を用いて分子結晶の格子振動を観測すると、狭いエネルギー領域に多数のモードが存在するため、ピークの分離と同定が困難なケースが多い (1, 3 番目の研究例)。また、試料が乱れを含んでいる場合はピーク幅が大きくなり、やはりピーク成分の分離が困難になる (2 番目の研究例)。このような複雑な系における詳細なピーク同定には、光学遷移の選択則が異なる低周波数ラマン散乱法や中性子非弾性散乱測定法のデータと比較することや量子計算化学を用いた基準振動解析を組み合わせていることが推奨される。

9. おわりに

テラヘルツ領域の周波数を温度に換算すると、1 THz \leftrightarrow 48 K となる。つまり、テラヘルツ分光法で観測される運動モードは、低温熱容量に顕著に反映されるモードでもある。FIR 分光法と低温熱容量測定法を組み合わせた研究例は過去にも報告されており^{31,32)} エネルギー領域の近い中性子非弾性散乱測定と低温熱容量測定を組み合わせた研究も盛んに行われてきた^{33,34)}。今後は、ここにテラヘルツ分光法や低周波数ラマン散乱法^{35,36)}も加わって、新たな研究領域を形成していくと期待される。

現在、テラヘルツ分光法の利用は様々な分野で広がりを見せており、グラフェンや導電性高分子などの電気伝導機構や溶液中の分子の回転緩和挙動の解明など、様々な報告がされている³⁷⁻³⁹⁾。また、高強度のテラヘルツ波の発振が可能になってきたことから、テラヘルツ波照射による物質状態や生体機能の変化などを調べる研究も始まっている^{40,41)}。このような新たな流れに、既存の研究手法をうまく組み合わせることで、より多彩な研究の発展が期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は、非常に多くの方々への協力があったことができた。特に以下の方々へ深く御礼を申し上げる。保科宏道上級研究員(理研)、石井伸弥氏(宮城教育大)、吉成信人講師、今野巧教授(大阪大)、石田美咲氏、権根相教授(東北大)、笠間泰彦氏、河地和彦氏(イデア・インターナショナル社)。本研究の一部は、日本学術振興会の科研費若手研究(B)(課題番号 25871138)、基盤研究(C)(課題番号 15K05404)の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) J. B. Baxter and G. W. Guglietta, *Anal. Chem.* **83**, 4342-4368 (2011).
- 2) Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology*, Springer, New York, 2009.
- 3) M. Tonouchi, *Nat. Photonics* **1**, 97-105 (2007).
- 4) D. Adrian, O. Chiko, and K. Kodo, *Meas. Sci. Technol.* **17**, R161 (2006).
- 5) A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham, *Mater. Today* **11**, 18-26 (2008).
- 6) A. J. L. Adam, P. C. M. Planken, S. Meloni, and J. Dik, *Opt. Express* **17**, 3407-3416 (2009).
- 7) H. Hoshina, Y. Sasaki, A. Hayashi, C. Otani, and K. Kawase, *Appl. Spectrosc.* **63**, 81-86 (2009).
- 8) T. Kleine-Ostmann and T. Nagatsuma, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **32**, 143-171 (2011).
- 9) C. Sirtori, S. Barbieri, and R. Colombelli, *Nat. Photonics* **7**, 691 (2013).
- 10) H. Suzuki, H. Hoshina, and C. Otani, *Cryst. Growth Des.* **14**, 4087-4093 (2014).
- 11) R. M. Ibberson, S. Parsons, D. R. Allan, and A. M. T. Bell, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **64**, 573-582 (2008).
- 12) K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 7 (1929).
- 13) K. Adachi, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1073-1087 (1968).
- 14) M. Hartmann, M. Jenau, A. Wurflinger, M. Godlewska, and S. Urban, *Z. Phys. Chem.* **177**, 195-210 (1992).
- 15) J. Mayer, M. Rachwalska, E. Sciesinska, and J. Sciesinski, *J. Phys. (Paris)* **51**, 857-867 (1990).
- 16) H. Suzuki, S. Ishii, H. Sato, S. Yamamoto, Y. Morisawa, Y. Ozaki, T. Uchiyama, C. Otani, and H. Hoshina, *Chem. Phys. Lett.* **575**, 36-39 (2013).
- 17) H. Suzuki, S. Ishii, C. Otani, and H. Hoshina, *Eur. Polym. J.* **67**, 284-291 (2015).
- 18) Y. P. Khanna, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3298-3300.
- 19) T. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2295-2306 (1976).
- 20) D. R. Holmes, C. W. Bunn, and D. J. Smith, *J. Polym. Sci.* **17**, 159-177 (1955).
- 21) R. Brill, *J. Prakt. Chem. /Chem-Leipzig* **161**, 49-64 (1942).
- 22) C. Ramesh and E. B. Gowd, *Macromolecules* **34**, 3308-3313 (2001).
- 23) N. S. Murthy, S. A. Curran, S. M. Aharoni, and H. Minor, *Macromolecules* **24**, 3215-3220 (1991).
- 24) N. Vasanthan, N. S. Murthy, and R. G. Bray, *Macromolecules* **31**, 8433-8435 (1998).
- 25) H. Suzuki, C. Otani, N. Yoshinari, and T. Konno, *Inorg. Chem. Front.* **3**, 274-278 (2016).
- 26) N. Yoshinari, K. Tatsumi, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno, *Chem. Eur. J.* **16**, 14252-14255 (2010).
- 27) H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, and E. Kwon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 31384-31387 (2016).
- 28) S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, and H. Tobita, *Nat. Chem.*, **2**, 678-683 (2010).
- 29) S. Aoyagi, Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa, H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama, R. Kitaura, and H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377-3381 (2012).
- 30) S. Aoyagi, A. Tokumitsu, K. Sugimoto, H. Okada, N. Hoshino, and T. Akutagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 094605 (2016).
- 31) T. Matsuo, *Pure Appl. Chem.* **75**, 913-926 (2003).
- 32) T. Matsuo, K. Kohno, M. Ohama, T. Mochida, A. Izuoka, and T. Sugawara, *Europhys. Lett.* **47**, 36-41 (1999).
- 33) A. Inaba, *Pure Appl. Chem.* **78**, 1025-1037 (2006).
- 34) Y. Madokoro, O. Yamamuro, H. Yamasaki, T. Matsuo, I. Tsukushi, T. Kamiyama, and S. Ikeda, *J. Chem. Phys.* **116**, 5673-5679 (2002).
- 35) S. E. M. Colaianni and O. F. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **347**, 267-283 (1995).
- 36) S. Yamamoto, M. Miyada, H. Sato, H. Hoshina, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 1128-1138 (2017).
- 37) C. J. Docherty and M. B. Johnston, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, **33**, 797-815 (2012).
- 38) M. Yamashita, C. Otani, M. Shimizu, and H. Okuzaki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 143307 (2011).
- 39) T. Shikata, Y. Sakai, and J. Watanabe, *AIP Advances* **4**, 067130 (2014).
- 40) H. Hoshina, H. Suzuki, C. Otani, M. Nagai, K. Kawase, A. Irizawa, and G. Isoyama, *Sci. Rep.* **6**, 27180 (2016).
- 41) G. J. Wilmsink and J. E. Grundt, *J. Infrared Millim. Terahertz Waves* **32**, 1074-1122 (2011).



鈴木 晴
Hal Suzuki
E-mail: h_suzuki@chem.kindai.ac.jp



大谷 知行
Chiko Otani
E-mail: otani@riken.jp