

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：13401
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2013
 課題番号：23750009
 研究課題名（和文） テラヘルツ時間領域分光法による弱い相互作用と分子間振動の動的構造の解明
 研究課題名（英文） Dynamical structures of intermolecular vibrational motions related with weak hydrogen bonding by terahertz time-domain spectroscopy
 研究代表者
 山本 晃司 （YAMAMOTO KOHJI）
 福井大学・遠赤外領域開発研究センター・准教授
 研究者番号：70432507

研究成果の概要（和文）：

弱い水素結合の存在を明らかにするために、DMSO/シクロヘキサン系をテラヘルツ時間領域分光法と中赤外吸収分光法を用いて実験を行った。中赤外吸収領域の S=O 伸縮振動バンドの観測から、溶液中において単量体と 2 量体の DMSO の存在を明らかにし、密度汎関数法を用いた量子化学計算から DMSO の 2 量体形成の妥当性を示した。これらの結果を踏まえて、テラヘルツ領域に DMSO の 2 量体による吸収バンドが存在することを明らかにした。

枝分かれ構造を持つ飽和炭化水素液体に対して、テラヘルツ時間領域分光法で得られたテラヘルツ領域のスペクトルの吸収では、枝分かれ位置と構造に依存した周波数領域の吸収が観測された。この分子構造との相関に関して、MD シミュレーションを用いて調べた。MD シミュレーションから、環状になると振動的振る舞いが現れ、テラヘルツ領域にブロードなスペクトル形状を与えることが示唆された。ただし、直鎖アルカンの枝分かれ構造に依存したテラヘルツ誘電スペクトルの差異は、現時点では再現することができなかった。今後、量子化学計算によって、力場を改良した MD シミュレーションを行う必要があることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We investigated weak hydrogen bonding of DMSO/cyclohexane solution by terahertz time-domain spectroscopy and mid IR absorption spectroscopy. We showed that both of the DMSO monomers and dimers are present in DMSO/cyclohexane solution by the observation of S=O stretching vibrations in the mid-IR region. We also showed the stability of the DMSO dimers formed through weak hydrogen bonding by quantum calculations based on density functional theory. Corresponding to the concentration range of formation of DMSO dimers we observed the broad THz absorption, indicating the intermolecular vibration of the DMSO dimers.

We investigated the THz dielectric response of saturated hydrocarbon liquids with branched structures. We observed THz dielectric response dependent on the branching positions and the branched structures. Using MD simulation saturate hydrocarbon with ring-shaped structures shows dielectric broad response originating in underdamped vibrations, corresponding to our results. On the other hand we have failed in reproducing dependence of the dielectric response on the normal alkanes and those with branched structures. This results indicate that considerations of many-body effects are necessary to understand the terahertz dielectric response of saturated hydrocarbon.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理化学、テラヘルツ分光
科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学
キーワード：分子動力学、テラヘルツ分光

1. 研究開始当初の背景

1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10^{12} ヘルツであり、テラヘルツ領域とは 3 cm^{-1} から 200 cm^{-1} の低エネルギー領域をさす($1\text{ cm}^{-1} = 0.03\text{ THz}$)。本研究の中核となるテラヘルツ時間領域分光法では、サブピコ秒のパルス幅を持つテラヘルツ波を発生させ、これを空間伝播させた後に検出する。この分光法ではテラヘルツ波の電場を時間領域で検出するため、そのシグナルをフーリエ変換することによって、周波数領域のデータ(電場の振幅と位相)を直接的に扱うことができる。これによって、テラヘルツ領域の複素誘電率スペクトル、つまり、誘電率の実部・虚部のスペクトルを同時に測定することができる。

1990年年初頭に、テラヘルツ波の電場を検出する革新的な技術が報告された。この技術を用いて、テラヘルツ時間領域分光法による物性の研究が行われるようになった。しかし、これらの研究の多くは半導体を中心とした固体物性の研究であり、液体や溶液の分子間相互作用や分子間振動に着目した研究は非常に限られている。本課題は、液体および溶液における分子間の弱い相互作用を、テラヘルツ領域のスペクトルから解明しようとするものであり、テラヘルツ時間領域分光法の学術的研究の新しい分野を切り開くものである。

2. 研究の目的

研究課題の目的は、不規則凝縮相における弱い相互作用の動的構造を、テラヘルツ時間領域分光法によって明らかにすることである。分子集合体における構造や動的な機能において、分子間の弱い相互作用が重要な役割を果たす。これらの相互作用とエネルギー領域が一致するテラヘルツ領域を分光することによって、直接的に弱い相互作用を調べることができる。本申請者は、これまでに培った凝縮相に対するテラヘルツ時間領域分光技術を用いて、弱い相互作用(枝分かれ構造を持つ飽和炭化水素の分子間相互作用、および、 $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ の弱い水素結合)とその相互作用に起因する分子間振動のダイナミクスを明らかにすることを、最終的な目的とする。

本課題で研究する「弱い相互作用」は、次の2つである。

- (1) 枝分かれ構造を持つ飽和炭化水素の分子間相互作用および分子間振動ダイナミクス
- (2) $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ の弱い水素結合とそのダイナミクス

3. 研究の方法

(1)では、飽和炭化水素における分子間相互作用および分子間振動ダイナミクスが、どのように枝分かれ分子構造に依存するかを明らかにする。現有するテラヘルツ時間領域分光装置に高周波化の改良を加えることによって、分子間振動モードが関与する全周波数領域($5\sim 200\text{ cm}^{-1}$)のテラヘルツ誘電率スペクトルを得る。炭素数が6個の飽和炭化水素に対して、テラヘルツ誘電率の分子構造依存性を実験的に明らかにする。分子動力学(MD)シミュレーションにより、実験で得られたテラヘルツ誘電率スペクトルの分子構造依存性の詳細を微視的に明らかにする。MDシミュレーションから得られるテラヘルツ誘電率スペクトルが実験で得られたスペクトルを再現することを確認したのち、枝分かれの分子構造が与える弱い相互作用への寄与と、分子間振動ダイナミクスへの寄与を明らかにする。

(2)では、 $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{C}$ の弱い水素結合による分子間振動モード、または、その分子間振動の過減衰モードによる誘電応答を、テラヘルツ時間領域分光法によって直接的に観測する。水の場合、水素結合による分子間振動は 180 cm^{-1} に表れる。弱い水素結合は、水の水素結合よりも弱い(前ページの表)ため、弱い水素結合による誘電応答がテラヘルツ領域に表れることが期待される。弱い水素結合の分子間振動モードの観測を試みる。これによって、弱い水素結合の存在を実験的に示す。

4. 研究成果

弱い水素結合の存在を明らかにするために、DMSO/シクロヘキサン系をテラヘルツ時間領域分光法と中赤外吸収分光法を用いて実験を行った。中赤外吸収領域の $\text{S}=\text{O}$ 伸縮振動バンドの観測から、溶液中において単量体と2量体のDMSOの存在を明らかにし、密度汎関数法を用いた量子化学計算からDMSOの2量体形成の妥当性を示した。これらの結果を踏まえて、テラヘルツ領域にDMSOの2量体による吸収バンドが存在することを明らかにした。

枝分かれ構造を持つ飽和炭化水素液体に

対して、テラヘルツ時間領域分光法で得られたテラヘルツ領域のスペクトルの吸収では、枝分かれ位置と構造に依存した周波数領域の吸収が観測された。この分子構造との相関に関して、MDシミュレーションを用いて調べた。MDシミュレーションから、環状になると振動的振る舞いが現れ、テラヘルツ領域にブロードなスペクトル形状を与えることが示唆された。ただし、直鎖アルカンの枝分かれ構造に依存したテラヘルツ誘電スペクトルの差異は、現時点では再現することができなかった。今後、量子化学計算によって、力場を改良したMDシミュレーションを行う必要があることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

1. Cyril Sadia, Aleena Maria Laganapan, Mae Agatha Tumanguil, Elmer Estacio, Armando Somintac, Arnel Salvador, Christopher Que, Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, "Intense terahertz emission from MBE-grown GaAs/GaSb(001)," *J. Appl. Phys.*, 112(12), 123514(5 pages) (2012).
2. 谷正彦, Michael I. Bakunov, 山本晃司, 堀田和希, 木下哲也, 永瀬友大, 「ヘテロダイナミック電気光学サンプリングによるテラヘルツパルス波の検出」(論文), *電気学会論文誌A(基礎・材料・共通部門誌) IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, vol.132 No.9 pp.727-733 DOI: 10.1541/ieejfms.132.727
3. Masahiko Tani, Kohji Yamamoto, Elmer S. Estacio, Christopher T. Que, Hidekazu Nakajima, Masakazu Hibi, Fumiaki Miyamaru, Seizi Nishizawa, and Masanori Hangyo, "Photoconductive Emission and Detection of Terahertz Pulsed Radiation Using Semiconductors and Semiconductor Devices," In a special issue of *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 33(5), 393-404 (2012).
4. Masahiko Tani, Masakazu Hibi, Kohji Yamamoto, Mariko Yamaguchi, Elmer S. Estacio, Christopher T. Que, and Masanori Hangyo, "Low-frequency Coherent Raman Spectroscopy Using Spectral-focusing of Chirped Laser Pulses," (査読あり) *Vibrational Spectroscopy* (ed. by Dominique de Caro, ISBN 979-953-307-606-4), (2012).
5. Elmer S. Estacio, Christopher T. Que, Fritz C.B. Awitan, Jan Issac Bugante, Francesca Isabel de Vera, Jonathan

Azares, Jessica Afalla, Jeffrey de Vero, Armando S. Somintac, Roland V. Sarmago, Arnel A. Salvador, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, "Terahertz emission from Indium Oxide films grown on MgO substrates using sub-bandgap photon energy excitation," *Opt. Express* 20(4), 4518-4524 (published online Feb 8, 2012, published Feb 13, 2012).

6. Masahiko Tani, Kazuki Horita, Tetsuya Kinoshita, Christopher T. Que, Elmer Estacio, Kohji Yamamoto, and Michael I. Bakunov, "Efficient electro-optic sampling detection of terahertz radiation via Cherenkov phase matching," *Opt. Express*, 19(21), 19901-19906 (2011). published 26 Sep 2011.
7. Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoyo Kawanishi, Yoshihiko Hirokuni, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Hiroki Konishi, Ikumi Iga, Junji Yamakawa, Seizi Nishizawa, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, "Application of Terahertz Absorption Spectroscopy to Evaluation of Aging Variation of Medicine", *Analytical Sciences*, 27(2), 209 -212 (2011).

[学会発表] (計43件)

1. Kohji Yamamoto, Kanami Kotani, Daiki Tsunemi, Shogo Hayashi, Hirokuni Itoh, Kazutoshi Fukui, Masahiko Tani, "Terahertz Dielectric Response of Saturated Hydrocarbon," Poster No. Pos2.26, International Symposium on Frontiers in Terahertz Technology (FTT 2012), November 26 -30, 2012, Todaiji Culture Center, Nara, Japan.
2. Kohji Yamamoto, Hironori Iwasaki, Shinsei Tsuji, Ryouhei Yasuda, Kazutoshi Fukui, Masahiko Tani, Takashi Shimozuma, Satoshi Ito, and Teruo Saito, "Terahertz Time-Domain Spectroscopy of CVD Diamond", Fri-A-1-6, The 37th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 23 September - 28 September 2012, University of Wollongong, Wollongong, Australia.
3. Kohji Yamamoto, Hironori Iwasaki, Shinsei Tsuji, Ryouhei Yasuda, Kazutoshi Fukui, Kazuyoshi Kurihara, Fumiyoshi Kuwashima, and

Masahiko Tani, “Terahertz Superfocusing Using a Metal Tapered Parallel Waveguide and Its Application to Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Hollow Plastic Tube”, Mon-Pos-45, The 37th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, 23 September - 28 September 2012, University of Wollongong, Wollongong, Australia.

〔図書〕（計 0 件）
なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名称：電磁波検出方法及び電磁波検出装置
発明者：谷 正彦, 山本 晃司, エスタシオ
エルマー, ケー クリストファー
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2012-155368
取得年月日：2012 年 7 月 11 日
国内外の別：国内

名称：電磁波の位相速度制御方法及び位相速度制御構造
発明者：谷 正彦、左近 知也、竹嶋 大貴、
都築 聡、山本 晃司、栗原 一嘉、古屋 岳、
桑島 史欣
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2012-155368
取得年月日：2013 年 5 月 14 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ
<http://fir.u-fukui.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 晃司 (YAMAMOTO KOHJI)

研究者番号：70432507

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし