

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655165

研究課題名(和文)糖結晶THzエミッターの開発

研究課題名(英文)Development of THz-emitter using Sugar Crystal

研究代表者

山内 智(Yamauchi, Satoshi)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：30292478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：新しいテラヘルツ波エミッター用材料として糖結晶を提案し、大型単結晶成長の実施およびテラヘルツ波帯での特性評価をおこなった。

糖結晶成長に先立ち、原料となる粉末中の構造異性体をテラヘルツ時間領域分光法を用いて非破壊で精度良く同定できることを示し、また、微粒子サイズも同定できることを示した。

糖結晶成長では、レーザ光を用いた糖析出モニタリングシステムを構築し種結晶形成を制御し、結晶成長のその場観察から2mm×5mm程度の大型結晶成長を可能にした。また、得られた結晶のテラヘルツ波帯での特性を数値解析することで、糖結晶からの1.34THzにピークをもつ発振を示唆した。

研究成果の概要(英文)：Sugar crystal was proposed as a novel THz-wave emitter material, and the crystal growth in large size was performed and the property of crystal was evaluated in THz-region.

Prior to the crystal growth, it was disclosed that stereoisomer and crystallized particle size in sugar powder preliminary used for the crystal growth can be quantitatively determined by THz time-domain spectroscopy.

The single sugar crystal with the size of 2mm×5mm was obtained by the seeding with monitoring laser light during extraction of the sugar from the super-saturated solution and the growth in optimum condition determined by the in-situ observations. THz-emission peak at 1.34THz was speculated by numerical analysis for the property obtained for the sugar crystal in THz-region.

研究分野：電子材料、電子デバイス

キーワード：THz 糖結晶 エミッター ダイポール

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) テラヘルツ波を用いた分光法は、これまで明らかにされてこなかった材料物性を解明する手段として期待され、現在国内外で精力的に研究が進められている。特に液体中での水素結合に起因した動的挙動は、水の特異な性質を決定づけるものであり、水そのものの性質の制御や水溶液中でのイオンとの相互作用やタンパクなど生体分子との関わりの解明に非常に重要である。しなしながら、水の吸収係数が THz 波帯で大きいことから、THz 波帯で分析する対象としては最も難しいものの一つであり、高精度に分析する為には測定系を種々の観点から改善する必要がある。これに対して、申請者らは測定環境の制御を含めた系の安定化を図り、水中のアルカリ金属、アルカリ土類金属やハロゲンイオンなどの不純物により水の動的挙動が変化することを見出してきた。また、このような測定系は有機物に対しても非常に有効であり、特に炭素六員環や五員環を有する分子は、その多くが 3THz 程度までに特徴的な吸収ピークを持つことから種の同定に一部用いられてきている。申請者らも水に対して適用してきた高精度 THz-TDS を糖類の分析に適用し、立体異性体についてもその組成比を極めて高精度に決定できることを見出してきている。その分析過程の中で、一部の糖類については、THz 波帯で特徴的な吸収を持つのみならず、自らも THz 波を放射している結果が得られていた。

## 2. 研究の目的

- (1) 本研究では、テラヘルツ波発生源として新規な有機結晶材料を採用し、その結晶育成し、発振特性を明らかにすることを目的とする。  
THz 発振用糖類結晶の大型化および結晶性の向上を目的とする。  
作製した糖結晶からの発振特性を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) 有機結晶成長  
結晶成長モニタリングシステムの構築：光ファイバーを用いた戻り光モニタリングによる単一種結晶形成制御のためのシステム形成と種結晶形成制御を行う。  
Seeding による結晶成長：モニタリングシステムを用いて形成した単一種結

晶による単結晶成長を実施する。本種付け法により、種結晶からのみ結晶化を進行させることが可能であるが、結晶成長中に結晶表面で生じる二次核形成に伴う多結晶化の除去は、溶液中の糖過飽和度に対する依存性を詳細に調査する必要がある。糖過飽和度の最適化は、結晶の形状評価および構造評価を用いて行う。

大型結晶化：最適化された糖過飽和溶液中で単一種結晶を用いることで単結晶成長が可能になるが、大型結晶成長のための長時間結晶成長の際には結晶化に伴う脱過飽和が問題となるため、溶液中濃度を制御するために減圧法を用いた水分除去による溶液中糖濃度の制御を実施し、大型結晶成長を試みる。

## (2) 有機結晶特性評価

透過 THz-TDS 評価：結晶および粉末の THz 波帯での吸収特性、屈折率と誘電率の周波数分散を評価する。

THz 放射特性評価：糖単結晶についてフェムト秒レーザー光励起による THz 波放射特性（放射強度、バンド幅）を評価する。

## 4. 研究成果

### (1) 有機結晶成長：

本研究では糖結晶材料としてラクトース水合物を採用した。糖結晶成長に先立ち原料となる糖パウダーの THz 波帯での分析を実施し、 $\alpha$ 、 $\beta$  の構造異性体比を極めて精度良く同定できることを見出し公表した(図1)[雑誌論文]。本結果は、ラクトース粉末中の組成比を非破壊で精度良く実施できることから製造過程・品質管理に非常に有用である。

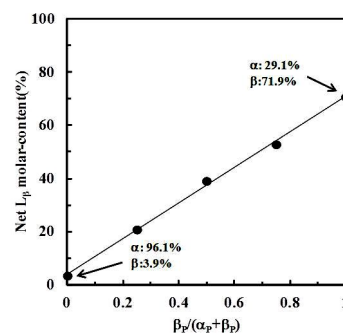


図1 ラクトース粉末中の  $\alpha$ 、 $\beta$  組成比  
(横軸：市販粉末の混合割合、縦軸：  
THz-TDS により決定された組成比)

糖結晶成長については、当初の研究  
方法に沿って結晶成長を遂行し、

結晶成長モニタリングシステムの構築：1.55  $\mu\text{m}$  帯の光ファイバーを用いた OTDR により光ファイバー先端での糖結

晶核形成モニタリングシステムを構成し、光ファイバー先端への結晶成長用過飽和液の接触状況および乾燥過程を観察することが可能になった。

Seeding による結晶成長： でのシステムにより、ファイバー先端への Seeding として過飽和度 3.5 の溶液に接触後、650 torr、3 時間の乾燥が最も適していることを見出した。本 Seeding により比較的大きな (~2mm 程度) 結晶がえられるものの、単一大型結晶成長には至らず、得られた多結晶体から得られた単結晶粒を種結晶とした大型単結晶化を試みた。この過程において、THz 波帯での分析を行った結果、糖パウダーの吸収特性がその粒子サイズに依存することを見出し、特にこの方法が食物中での砂状感の下限 (~20 μm) 域でも有効であることより、非破壊で食物 (乳製品) 製造・製品管理に有効であることから公表した (図 2) [学会発表、雑誌論文]。

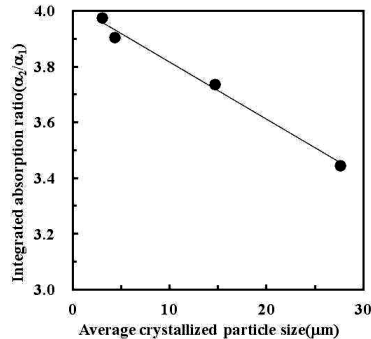


図 2 ラクトース粒子サイズと 0.53 THz にピークを持つ吸収強度 (α₁) と 1.37 THz 付近にピークを持つ吸収強度 (α₂) の比 (α₂/α₁) の関係

大型結晶化： の方法により糖過飽和液中での結晶成長を実施した結果、過飽和液層 - 空気層との境界面での析出が問題となり、過飽和液層表面を油液層によるキャッピングを追加検討した。その結果、過飽和度 1.15 までは過飽和液層表面での析出を抑制することが可能となった。ここで、単一結晶成長に許容される過飽和度に制限が生じたために、このような溶液中での結晶成長速度と成長速度の異方性を制御するために、結晶成長のその場観察を実施し、55 の溶液温度が成長の異方性を抑制し、その速度を高くすることができることを見出した。これらの結果を基に、単結晶成長を試みた結果、(010) 面を直方体底面 (2 mm × 5 mm) とし b 軸方向に伸びた (3 mm) 単結晶成長を可能にした (図 3)。結晶の結晶性は、 - 2 XRD により評

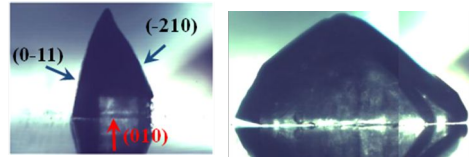


図 3 ラクトース結晶の光学写真

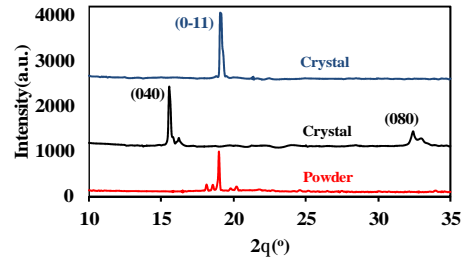


図 4 ラクトース結晶の XRD 回折パターン

価した。2 での半値幅は、(040) 回折ピークで 0.17、(1-10) 回折ピークで 0.19 °であった (図 4)。ここで、結晶成長にはおよそ 3 ヶ月間を要するが、その間の結晶成長に伴う過飽和度の低下は定期的 (2 週間毎の) 溶液交換により補っている。また、本実験を実施する上で、ガラス上での水の特性を評価したところ、超親水性表面での比較的厚い水層で特性が大きく異なることを見出され学会にて公表している [学会発表]。

## (2) 有機結晶特性評価

作製した糖結晶を用いて、時間領域分光分析による THz 波帯での特性を評価した。

透過 THz-TDS 評価：結果、糖粉末で強く見られる 0.53 THz と 1.37 THz (45.6 cm<sup>-1</sup>) に極大値を持つ吸収のうち、後者の吸収が糖結晶中で著しく減少する結果を得た。この結果は、大型の多結晶体でも観測されており、学会発表および雑誌論文で公表している [学会発表、雑誌論文]。結晶について得られた吸収スペクトルを数値処理に

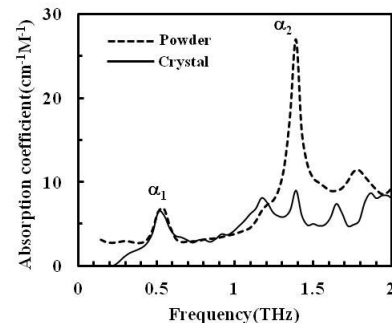


図 5 ラクトース粉末とラクトース結晶の 1 THz 付近での吸収スペクトル

より詳細に解析した結果、1.34 THz に鋭いピークを持つ放射と周波数の増加に伴い徐々に増加する放射が確認された。特に、1.34 THz 付近の放射は、微結晶体での測定において結晶サイズの増加に伴い著しく増加した。結晶中での THz 波帯での電磁波との相互作用では、主にフォノンによるブロードな吸収が考えられ、有機結晶中ではこれに加えて局所的なダイポール振動による吸収が考えられる。本実験のように THz 波をラクトース結晶中に入射した際にはこれらの吸収が生じるが、特定の THz 波放射が生じることは、電磁波吸収により生じたフォノンが結晶中のダイポール振動を促し、その結果特定の THz 波を放射することを示唆している。ここで、THz 波放射源としては、ラクトース結晶中でのグルコース側末端水酸基が有力である。

THz 放射特性評価：ラクトース結晶を用いた THz 放射特性評価のために、ラクトースの吸収強度が極大となる 1.5  $\mu$ m 波帯でのフェムト秒レーザを光源とする光ファイバーを用いた時間領域分光系の構築を行った。本評価系を構築するに当たり、検出器には光ファイバー直結の InAs 系光伝導アンテナを用いたが、従来用いていた 0.78  $\mu$ m 帯での GaAs 光伝導アンテナに比べてダイナミックレンジが 2 桁程小さいものであった。また、ラクトース結晶励起光強度は、20 mW 程度である。この評価系を用いて、作製したラクトース結晶（一水和物）および脱水結晶（ラクトース無水和物）からは現在まで THz 波の放射は確認できていない。この原因としては、レーザ光励起によるフォノンの寿命が長く、レーザ光繰り返し周波数（50 MHz）との整合が取れていないことが考えられる。この点については、検出方法をボロメータ等に変更し引き続き検討していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

S. Yamauchi, S. Hatakeyama, Y. Imai, M. Tonouchi, 『Nondestructive evaluation of crystallized-particle size in lactose-powder by terahertz time-domain spectroscopy』、Optical Engineering, 53 巻、031203-1-5、2014、査読有

S. Yamauchi, S. Hatakeyama, Y. Imai, M. Tonouchi, 『Terahertz time-domain spectroscopy to identify and evaluate

anomer in lactose』、American Journal of Analytical Chemistry, 4 巻、56-762、2013、査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

山内 智、今井 洋、斗内 政吉、  
『THz-TDS による超親水性表面での水の分析』、第 74 回応用物学会学術講演会、2013.9.12、同志社大学京田辺キャンパス（京都府京田辺市多々羅都谷 1-3）

S. Yamauchi, Y. Imai, M. Tonouchi, 『Evaluation of interfacial water on super-hydrophilic surface by THz-TDS』、The 38<sup>th</sup> International Conference on IRMMW, 2013.9.2、マインツ（ドイツ）  
S. Yamauchi, S. Hatakeyama, Y. Imai, M. Tonouchi, 『Nondestructive evaluation of Lactose including anomer and crystallized particles』、Int'l Workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST) 2013、2013.4.4、京都テルサ（京都府京都市南区東九条下殿田町 70 番地）

S. Hatakeyama, S. Yamauchi, Y. Imai, M. Tonouchi, 『Terahertz-time domain spectroscopy for lactose analysis on the stereoisomer and the particle size』、3<sup>rd</sup> Int'l Symp. Terahertz Nanoscience, 2012.12.12、ホノルル（アメリカ）

山内 智、畠山 さくら、今井 洋、斗内 政吉、  
『THz-TDS による糖類の分析』、第 73 回応用物学会学術講演会、2012.9.12、愛媛大学（愛媛県松山市文京町 3）

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山内 智 (SATOSHI YAMAUCHI)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：30292478

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し

### (4) 研究協力者

無し