

平成17年度採択分

平成20年 3月31日現在

研究課題名(和文) THz波高分解吸収スペクトラム測定による分子・格子の固有振動と分子構造の同定

研究課題名(英文) Molecular structure and vibrational dynamics studied by Terahertz radiation spectroscopy

研究代表者

富永 圭介 (TOMINAGA KEISUKE)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授



推薦の観点：創造的・革新的・学際的学問領域を創成する研究

研究の概要：1 テラヘルツ (THz) は、波数では約 33 cm^{-1} に相当し、電波と光の境界領域にあたる。光学の分野では古くから遠赤外領域における分光としてその波数領域に興味もたれてきた。しかし、この波数領域は、長年、「未踏の周波数領域」とよばれ、未開拓の分野というイメージが強かった。近年、テラヘルツ領域の電磁波を発生する新たな光源やその検出方法などが開発され、またそれらを解析する理論的な枠組みの構築もなされてきた。本研究では、装置開発と分子科学の分野の研究者が有機的に連携することにより、テラヘルツ波領域における先端的分光装置の開発、およびそれらを用いた測定実験を行い、テラヘルツ波領域のスペクトルから「分子について何がわかるのか」を明らかにし、「テラヘルツ分子科学」の基礎研究を推進する。

研究分野／科研費の分科・細目／キーワード：テラヘルツ／量子光工学／高性能レーザー／化学物理／光源技術

1. 研究開始当初の背景

1 テラヘルツ(THz)は約 33 cm^{-1} に相当し、テラヘルツ波領域は光と電波の中間領域に位置する。光学の分野では、テラヘルツ波領域は遠赤外領域に相当し、遠赤外領域における吸収分光測定の歴史は古く、すでに1970年に800ページにおよぶ著作“Far-Infrared Spectroscopy (Möller and Rothschild 著)”が出版されるにいたった。この著作で引用されている参考文献の数は1500を超える。それにもかかわらず、長年、この波数領域は“未踏の波数領域”と呼ばれ、未開拓の分野というイメージが強かった。それは次の二つの理由により、テラヘルツ波領域で観測されるスペクトルがどのような分子の構造や相互作用、また動的挙動に関する情報を含んでいるのか、理解が十分でなかったところにある。一つは、得られるデータの質が十分でなかった。光源と検出器の装置上の問題から高いS/N比を得ることができなかった。もう一つは、理論的な研究の進展が待たれていた。例えば、分子軌道計算を例にあげると、低振動領域にその振動数を持つ、多くの原子が関与する非局在化した分子振動を比較的良い精度で予測できるようになったのは、極めて最近のことである。また、液体の低振動スペクトルの計算も近年分子動力学法を用いて行

われるようになった。

2. 研究の目的

このような状況を踏まえ、本研究では、量子エレクトロニクスと分子科学のエキスパートが有機的に連携することにより、分子科学の目的にあったテラヘルツ波分光装置を開発し、テラヘルツ分子科学の創成を行うことを目的としている。

装置開発としては、結晶 GaP を用いた、結晶格子や分子の固有振動を利用したテラヘルツ波分光装置やフェムト秒パルスを用いた時系列測定法によるテラヘルツ分光装置など、テラヘルツ波領域における先端的分光装置の開発を行う。また、それらを用いた測定実験により、テラヘルツ波領域における基礎的な分子科学を推進する。特に、固体、液体・溶液や生体高分子、界面・表面など、凝縮相における測定を行い、テラヘルツ波領域のスペクトルが「分子について何がわかるのか」を明らかにし、「テラヘルツ分子科学」の創成を行う。将来的には、有機合成や無機合成、さらに理論化学の精鋭を結集し、テラヘルツ分子科学の発展を行う。

3. 研究の方法

本研究は、大きく分けて以下の2つの部

〔3. 研究の方法 (続き)〕

分よりなる。

1. 装置開発: テラヘルツ分子科学の創成に必須となるテラヘルツ波領域の分光装置の開発を行う。開発する分光装置としては、GaP 結晶を用いた差周波発生による超高分解テラヘルツ波光源、フェムト秒レーザーパルスを用いた時間領域測定法によるテラヘルツ波分光装置、界面・表面特異的テラヘルツ波分光装置などである。

2. 測定実験とその解釈: それらの装置を用いた測定実験を行い、理論的な枠組みによる解釈を行う。分子としては、有機分子、錯体分子、生体関連分子、生体高分子、界面・表面吸着分子などのテラヘルツ波領域スペクトルのデータベース作成とその解釈を行う。

4. これまでの成果

半導体研究所では、独自の高分解テラヘルツ波分光装置を開発、製作するとともに、神戸大学用の分光装置の立ち上げも行い、分光装置として完成させることができた。すでにこの装置は、神戸大学へ移設した。今後、神戸大学にて常時使用できる体制を作る。また、神戸大学や大阪大学においても既存のテラヘルツ分光装置やフーリエ変換型赤外分光器 (FT-IR) を改良、また新規に立ち上げるなどして、種々の分子のテラヘルツ波領域のスペクトル測定を行っている。

多くの分子は次にあげる運動の特徴的な遷移周波数をテラヘルツ領域に持つ。すなわち、1. 分子内の大振幅振動、2. 水素結合や電荷移動相互作用などに基づく分子間振動、3. 液体中における衝振運動や回転緩和、4. 水素結合性液体の集団運動、5. 高分子、特に生体高分子の集団的な遅い運動などである。特に1. 大振幅振動を持つ系と 2. 水素結合による分子間振動を持つ系の測定を、極低温において、高分解テラヘルツ波分光装置を用いて行った。また、いくつかのタンパク質の低振動スペクトルの測定を行い、振動状態密度を求め、低振動モード間の非調和結合や機能発現との関連について議論している。

結晶の周期構造を考慮せずに分子単体に対する分子軌道計算を行い、テラヘルツ波スペクトルを得ると、実験結果とよい一致を示すものとそうでないものがある。よい一致を示すものは分子間の相互作用が分子構造や分子内振動モードに影響を与えない系である。一方、水素結合などにより強い分子間相互作用を及ぼす系においては実験結果と理論の一致はきわめて悪く、計算方法として結晶の周期構造を取り入れる必要があり、現在、理論グループとの共同研究を展開している。

5. 今後の計画

神戸大に移設した高分解テラヘルツ分光装置の稼働を軌道にのせるとともに、有機分子系だけでなく、無機分子や金属錯体などにも対象を拡張する。また、溶液、液体系へも研究を展開し、テラヘルツ領域に特有な衝振運動や回転緩和について調べる。タンパク質等の生体高分子について実験を行い、タンパク質の機能に関連する運動やタンパク質に特徴的なモードの検出を試みる。有機分子等に対しては、同位体置換と結晶の周期構造を考慮した理論計算により、分子間振動の同定を行い、分子間の相互作用が分子の構造や分子内振動モードにどのような影響を与えるかということを明らかにする。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) (研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. C. Jr. S. Ponseca, E. Estacio, H. Murakami, N. Sarukura, R. Pobre, **K. Tominaga**, J. Nishizawa, T. Sasaki, and K. Suto, "Experimental and calculated terahertz spectra of naphthalene and 1,4-dihydroxynaphthalene in the 0.5 – 6 terahertz region", *J. Physics: Conference Series*, in press.

2. E. Estacio, H. Sumikura, H. Murakami, M. Tani, N. Sarukura, M. Hangyo, C. Ponseca Jr., R. Pobre, R. Quiroga, S. Ono, "Magnetic field-induced four-fold azimuthal angle dependence in the terahertz radiation power of (100) InAs," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151915 (2007).

3. J. Nishizawa, T. Sasaki, K. Suto, M. Ito, T. Yoshida and T. Tanabe, "High-resolution GaP Terahertz Spectrometer and Its Application to Detect Defects in gamma-irradiated Glucose Crystal", *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* Vol.29 (2008) p.291

4. J. Nishizawa, K. Suto, T. Sasaki, T. Tanabe, T. Tanno, Y. Oyama, and F. Sato, 'GaP Raman Terahertz high accuracy spectrometer and its application to detect organic and inorganic crystalline defects' *Proceedings of the Japan Academy*, Ser. B Vol. 82, No.9 (2006) p.353

5. T. Nomoto, and H. Onishi, "Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy in a Time Domain: Applications to Buried Interfaces", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5515-5521 (2007).

【招待講演】

1. **K. Tominaga**, "Low-Frequency Dynamics of Protein and Peptide Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy", *BIT's 1st Annual Protein and Peptide Conference (PepCon-2008)*, Shenzhen, China, 22-24 April (2008).

2. **K. Tominaga**, "Dynamical Interactions in Solutions Studied by Nonlinear Infrared Spectroscopy and Terahertz Radiation Spectroscopy", *Progress on Tunable Lasers for Ultrafast Processes and Applications (PTLUPA6)*, Chennai, December 21-22 (2006).