

氏名	おおはし たかひろ		
授与学位	大橋 隆宏		
学位授与年月日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成24年3月27日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項		
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻		
指導教員	有機分子結晶のテラヘルツ分光分析		
論文審査委員	指 導 教 員 東北大学教授 小山 裕		
	主査	東北大学教授 小山 裕	東北大学教授 鈴木 誠
		東北大学教授 川崎 亮	東北大学准教授 田邊 匡生
			(多元物質科学研究所)

## 論文内容要旨

本論文は、光と電波の中間周波数帯域にあるテラヘルツ波を用いた新しい分光分野の可能性を示した論文である。テラヘルツ波はその発生と検出の困難性から、永らく未使用周波数領域と呼ばれてきたが、近年、我々のグループを始めとして、幾つかの研究グループにより、実用的な様々なテラヘルツ光源が開発され、広範な応用が期待されている。本論文は、連続周波数可変の単一周波数コヒーレントテラヘルツ波を、高品質半導体結晶中のフォノン・ポラリトン励起により差周波混合の原理で発生する我々の光源を用いて、主に有機分子結晶の分光応用に適用したものである。本論文では、テラヘルツ帯域に固有振動周波数を有するアミノ酸結晶、有機電子伝導体、溶液中の有機結晶及び有機物同位体結晶を対象とし、その固有吸収の起源となる分子内振動及び分子間振動について、分子軌道法による振動解析の手法を加味して解明したものである。

本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全編9章よりなる。

第1章は緒言であり、本論文の背景および目的を述べている。

第2章は、テラヘルツ光源の発生原理、そして振動解析対象の一つである有機電子伝導体の電子伝導メカニズムと分子間振動の関連性、及び振動計算解析の手法である分子軌道法による振動解析手法について述べている。

第3章では、実験方法について述べており、差周波混合によるテラヘルツ光源を用いた温度可変ダブルビーム分光分析装置の構築、有機電子伝導体の溶液法及び昇華法による試料作製法、分子軌道法による振動解析手法そして併せて行なわれたXRDや抵抗率測定等の実験方法について述べている。

第4章では、有機トランジスタのチャネルや電極部にも用いられる Tetrathiafluvalene と 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane の電気伝導性錯体 (TTF-TCNQ) 及び Tetrathiafluvalene と Chloranil(TTF-CA)との錯体結晶についての結果を示している。高い電気伝導性を示す TTF-TCNQ の錯体結晶を用意するため、溶液中での濃度勾配を利用した結晶成長を行った。結果、長さ 17mm の結晶を成長させ、電気伝導率、テラヘルツスペクトルの測定に用いた。電気伝導率の測定の結果、130(S/cm)の高い電気伝導性を示す

試料が得られ、これは文献値に合致する結果である。半導体基板上に昇華させた多結晶薄膜を作製し、その電気伝導率との比較も行ったが、単結晶の長軸方向の電気伝導率は、多結晶薄膜に比べ 200 倍ほど高い電気伝導率であることがわかった。0.1~7THz 周波数帯に特徴的な複数の急峻な吸収ピークが初めて検出された。分子軌道法による振動計算結果との対応から、分子内の面内振動モードと面外振動に帰属される吸収ピークが特定された。赤外不活性な振動に対応する周波数にも複数の急峻な振動ピークが検出されたが、これらは単分子では赤外活性を持たない振動モードが、分子間相互作用によって分子の対象性が失われ、赤外活性を得たことでテラヘルツスペクトル上に現れたのだと推定された。また、TTF·TCNQ 錯体の単結晶に対し、テラヘルツスペクトルを測定した結果、結晶の軸方向とテラヘルツ波の偏光方向の関係からテラヘルツスペクトルに変化が生じることが確認された。この違いは主に低周波側に現れ、電気伝導方向との関係性から考察した結果、キャリアによる電磁波の反射、散乱が生じていると考えられ、3THz 以上の領域ではキャリアの動きが電磁波の振動に追従できなくなるため、低周波領域と高周波領域で透過率の傾向が異なることが予想された。また、TTF·TCNQ に固有の吸収ピークが確認されたが、それらは電気伝導方向とテラヘルツ波の偏光方向が垂直の向きにときに明確に見られた。この吸収ピークは、TTF·TCNQ 結晶の電気伝導率と、初めて検出された特徴的なテラヘルツ帯吸収ピークの振動子強度及びその帯域幅との考察から、TTF·TCNQ の電気伝導機構である  $\pi$  電子の分子間結合への広がりやを阻害する有機物中の欠陥の存在を示唆していると結論付けた。TTF とクロラニル(CA)についても錯体結晶を作製し、そのテラヘルツスペクトルの測定を行った。TTF·CA 錯体は二種の溶液を混合させることによって得られ、混合手順により 2 種類の異なる結晶構造をとることが知られており、テラヘルツ領域でその 2 種類の結晶の結晶構造の差による違いとして、特徴的な吸収ピークが現れることを確認した。今回、2 種類の粉末状結晶を固相状態で混合摩擦を行うことにより、錯体結晶を作製可能であることが確認された。この混合摩擦試料についてもテラヘルツを測定し、溶液中で作製した 2 種類の錯体結晶との比較を行った。結果、それぞれが異なる結晶構造をもつことが明らかになった。混合摩擦試料では、混合させる時間を変えた複数の試料に対しテラヘルツ領域での測定を行うことにより、TTF、クロラニルそれぞれには存在しない新たな吸収ピークの強度が増加していく様子が確認できた。この吸収ピークは、TTF·CA の分子間相互作用によるものであると考えられる。9-シアノアントラセンを加熱し、徐冷、急冷を行った結果としてシアノ基のコンフォメーションが変化することが期待でき、そのスペクトルの比較により、結晶構造の欠陥による分子間相互作用の変化を観察した。スペクトル中に見られる吸収ピークに、わずかながら吸収強度の変化が見られたものの、バックグラウンドの変化なども見られ、加熱によって与えられた熱量の比較などが困難であり、徐冷と急冷による差であると明言することは困難であった。

第 5 章はアミノ酸及びタンパク質結晶のテラヘルツ分光測定結果について述べている。アミノ酸についてはアラニンに注目し、そのペプチド結合体の比較を行なった。またタンパク質については絹の主成分であるフェブロイン等を用いたが、このタンパク質はアラニンを多く含むことが知られており、そのためアラニン結晶のテラヘルツスペクトルと共通する特徴をもったテラヘルツスペクトルが得られることが期待された。アミノ酸の測定にお

いて、アラニンペプチドの比較を行った結果、ペプチド結合に固有の振動モードを確認することはできなかったが、トリアラニンについて 2 つの結晶多形のテラヘルツスペクトルを比較し、同じ分子による結晶であるにもかかわらず吸収ピークの振動数が異なるテラヘルツスペクトルが得られた。複数の吸収ピークが、周波数は異なるものの極めて近い周波数領域に現れていることから、これは全く別の振動モードによる吸収ピークではなく、分子間相互作用によって各々の振動モードの周波数がシフトした結果であると考えられる。タンパク質のテラヘルツスペクトルを測定したことにより、テラヘルツ領域では各々のアミノ酸の特徴は失われ、スペクトルは広い帯域を持つバンドとして得られることがわかった。アミノ酸ほどに明確な差は得られていないが、バンドの幅、各周波数領域でのバンドの勾配を比較することにより、タンパク質の識別を行える可能性も指摘された。

第 6 章は主に人体中での薬物の挙動などを調査し、抗がん剤などの制御を目指すことを目的とし、溶液に対するテラヘルツ分光測定を行った結果について述べている。具体的には、テラヘルツ領域で比較的高い透過性を持ち、同時に目立つ吸収ピークを持たないピリジンを溶媒とし、そこに溶質として、溶液中で同一の分子間で相互作用を持つことが知られているケイ皮酸を溶解させた溶液に対してテラヘルツ分光分析を行い、その吸収強度から溶液の濃度について定量的な分析を行おうとした結果についてである。テラヘルツスペクトルから、溶質と溶質同士、また溶液と溶質間の相互作用を反映したブロードな特徴的な吸収バンドを検出した。溶質濃度と吸光度には一対一の相関関係が得られたが、定量的測定には、適切な溶液を使用する等、より実験精度を向上する必要があることがわかった。

第 7 章は有機物を構成する同位体元素によるテラヘルツスペクトル変化について調査を行なった結果を述べている。カリウムや塩素は、2 種類以上の同位体が比較的高い割合で存在していることが知られている。カリウムの場合  $39\text{K}:41\text{K} = 93.3:6.7$  そして塩素の場合は  $35\text{Cl}:37\text{Cl} = 75.8:24.2$  の存在比であることが知られる。これらの物質に対する測定を行った場合、その質量の差から、振動の周波数が僅かにずれ、振動ピークが 2 つに連なるなど、特徴的なスペクトルが見られると予想された。測定には 6.7% の同位体を持つカリウムを含む物質として、蟻酸カリウムと安息香酸カリウムを選択した。同位体による影響は見られなかったが、今回測定した 2 種類の試料では、4K~300K の温度に依存して幅広い領域で透過率が変化する現象が見られた。これはこの 2 種類の物質がイオン化合物であることが関係している可能性があると考えられた。イオンの移動が低温条件下では抑制された結果、イオン分極が抑制された影響と考えられた。

第 8 章は有機電子伝導体の解析結果への計算を加味した考察であり、主に TTF 結晶のフッ化物の振動周波数の付加フッ素原子数の影響を分子軌道法計算結果と共に考察を行った。その結果、バネ型調和振動子モデルの考察に基づき、付加フッ素数の増加に対応する共鳴周波数のブルーシフトの傾向を説明する事が出来た。

第 9 章は総括であり、本論文の結論と今後の展望を述べている。

本論文は、独自の半導体 GaP 結晶を非線形光学結晶として用いた差周波混合による周波数掃引単一周波数コヒーレントテラヘルツ光源を用いた実用的なダブルビーム分光計を構築して、これまで測定されていなかった有機電

子伝導体等の各種有機分子結晶のテラヘルツ分光計測を行い、分子軌道法による振動計算結果を懸案して分子内振動と分子間振動についての考察を行ないこれまでに無い新しい周波数領域の分光分析の可能性を開示できた。また、有機伝導体について、その電気伝導機構に関係しているといわれる分子間相互作用について、分子間相互作用による振動モードが多数存在していると考えられるテラヘルツ領域でのスペクトル測定を行い、有機伝導体の電気伝導機構の解明への知見が得られ、今後の研究へも寄与しうる結果が得られた。

# 論文審査結果の要旨

本論文は、光と電波の中間周波数帯域にあるテラヘルツ波を用いた新しい分光分野の可能性を示した論文である。テラヘルツ波はその発生と検出の困難性から、永らく未使用周波数領域と呼ばれてきたが、近年、我々のグループを始めとして、幾つかの研究グループにより、実用的な様々なテラヘルツ光源が開発され、広範な応用が期待されている。本論文は、連続周波数可変の単一周波数コヒーレントテラヘルツ波を、高品質半導体結晶中のフォノン・ポラトン励起により差周波混合の原理で発生する我々の光源を用いて、主に有機分子結晶の分光応用に適用したものである。本論文では、テラヘルツ帯域に固有振動周波数を有するアミノ酸結晶、有機電子伝導体、溶液中の有機結晶及び有機物同位体結晶を対象とし、その固有吸収の起源となる分子内振動及び分子間振動について、分子軌道法による振動解析の手法を加味して解明したものである。

本論文はこれらの研究成果をまとめたものであり、全編9章よりなる。

第1章は緒言であり、本論文の背景および目的を述べている。

第2章は、テラヘルツ光源の発生原理、そして振動解析対象の一つである有機電子伝導体の電子伝導メカニズムと分子間振動の関連性、及び振動計算解析の手法である分子軌道法による振動解析手法について述べている。

第3章では、実験方法について述べており、差周波混合によるテラヘルツ光源を用いた温度可変ダブル光束分光分析装置の構築、有機電子伝導体の溶液法及び昇華法による試料作製法、分子軌道法による振動解析手法そして併せて行なわれたXRDや抵抗率測定等の実験方法について述べている。

第4章では、有機トランジスタのチャンネルや電極部にも用いられるTetrathiafluvaleneと7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethaneの電気伝導性錯体(TTF·TCNQ)及びTetrathiafluvaleneとクロロニル(TTF·CA)との錯体結晶についての結果を示している。0.1~7THz周波数帯に特徴的な複数の急峻な吸収ピークが初めて検出された。分子軌道法による振動計算結果との対応から、分子内の面内振動モードと面外振動に帰属される吸収ピークが特定された。赤外不活性な振動に対応する周波数にも複数の急峻な振動ピークが検出されたが、これらは分子間の弱い結合に起因する振動モードであると推定された。更に、TTF·TCNQ結晶の電気伝導率と、初めて検出された特徴的なテラヘルツ帯吸収ピークの振動子強度及びその帯域幅との考察から、この吸収ピークはTTF·TCNQの電気伝導機構である $\pi$ 電子の分子間結合への広がりやを阻害する有機物中の欠陥の存在を示唆していると結論された。

第5章はアミノ酸及びタンパク質結晶のテラヘルツ分光測定結果について述べている。アミノ酸についてはアラニンに注目し、そのペプチド結合体の比較を行なった。またタンパク質についてはアラニンを多く含む絹の主成分であるフェブロインの測定を行なった。アミノ酸の測定において、アラニンペプチドの比較を行った結果、ペプチド結合に固有の振動モードを確認することはできなかったが、トリアニンについて2つの結晶多形のテラヘルツスペクトルを比較し、同じ分子による結晶であるにもかかわらず吸収ピークの振動数が異なるテラヘルツスペクトルが得られた。これは分子間相互作用によって各々の振動モードの周波数がシフトした結果であると考えられる。タンパク質のテラヘルツスペクトルを測定したことにより、スペクトルが広い帯域を持つバンドとして得られることがわかった。

第6章は有機溶液中の不溶性有機試料テラヘルツ分光測定結果について述べている。具体的にはピリジン中のケイ皮酸のテラヘルツ分光分析である。溶液中での定量的な分析を可能とすることを目的とし、溶液と溶質間の相互作用を反映したプロトナ特徴的な吸収バンドを検出した。溶質濃度と吸光度には一対一の相関関係が得られたが、定量的測定には、適切な溶液セルを使用する等、より実験精度を向上する必要があることがわかった。

第7章は有機物を構成する同位体元素によるテラヘルツスペクトル変化について調査を行なった結果を述べてい

る。カリウムや塩素は、2種類以上の同位体が比較的高い割合で存在していることが知られている。カリウム  $^{39}\text{K} : ^{41}\text{K} = 93.3 : 6.7$  そして塩素  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75.8 : 24.2$  の存在比である。これらの物質に対する測定を行った場合、その質量の差から、振動の周波数が僅かにずれ、振動ピークが2つに連なるなど、特徴的なスペクトルが見られると予想された。測定には6.7%の同位体を持つカリウムを含む物質として、蟻酸カリウムと安息香酸カリウムを選択した。同位体による影響は見られなかったが、今回測定した2種類の試料では、4K~300Kの温度に依存して幅広い領域で透過率が変化する現象が見られた。これはこの2種類の物質がイオン化合物であることが関係している可能性があると考えられた。イオンの移動が低温条件下では抑制された結果、イオン分極が抑制された影響と考えられた。

第8章は有機電子伝導体の解析結果への計算を加味した考察であり、主にTTF結晶のフッ化物の振動周波数の付加フッ素原子数の影響を分子軌道法計算結果を基に考察した。その結果、ハネ型調和振動子モデルの考察に基づき、付加フッ素数の増加に対応する共鳴周波数のブルーシフトの傾向を説明する事が出来た。

第9章は総括であり、本論文の結論と今後の展望を述べている。

以上要するに、本論文は、独自の半導体 GaP 結晶を非線形光学結晶として用いた差周波混合による周波数掃引単一周波数コヒーレントテラヘルツ光源を用いた実用的なダブルビーム分光計を構築して、これまで測定されていなかった有機電子伝導体等の各種有機分子結晶のテラヘルツ分光計測を行い、分子軌道法による振動計算結果を懸案して分子内振動と分子間振動についての考察を行ないこれまでに無い新しい周波数領域の分光分析の可能性を開示したものであって、材料物性学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。