

有機結晶のテラヘルツ振動

Solid-state analysis of terahertz spectrum of organic crystal

○千葉大学融合科学研究科¹, 大塚電子², 盛岡大学栄養科学部³東京理科大学理学部⁴, 電気通信大学⁵, 産業技術総合研究所⁶○金勇杰¹, 泉谷悠介², 北岸恵子², 坂尻徹也³, 伊藤哲⁴,矢島博文⁴, 永松 慎一⁵, 都築誠二⁶, 折田秀夫⁶, 大須賀敏明¹Chiba Univ.¹, Otsuka Electronics², Univ. Morioka³, Tokyo Univ. Science⁴,Univ. Electro-Communications⁵, Nat'l Inst. Advanced Industrial Science and Technology⁶Jin Yongjie¹, Izutani Yusuke², Keiko Kitagishi², Tetsuya Sakajiri³, Akira Itoh⁴,Hirofumi Yajima⁴, Shin-ichi Nagamatsu⁵, Seiji Tsuzuki⁶, Hideo Orita⁶, Toshiaki Osuga¹E-mail: artisankoshik@yahoo.co.jp

結晶のテラヘルツ吸収スペクトルを理論的に裏付けることを進め、単体の分子と類似の振動現象とともに、以下に挙げるように 結晶で現出する固有の振動現象を本研究では明らかにしてきたため報告する。

[1] 4THz (133 cm⁻¹) 以下の結晶振動は、格子振動と同様に 温度エネルギーが全ての振動モードに均等に割り当てられるため、赤外振動と異なり 吸収ピークの強度を計算で算出することが可能である。

[2] 周波数の高い振動モードほど分子が変形する部分が多く 振動のエネルギーも大きいため、振幅は小さくなり、吸収強度を決める電荷の移動も小さくなる。従って、1~3 THz の範囲に吸収ピークができる。

[3] 4THz 以上の振動では面内振動と面外振動が混在しているが、4 THz 以下では面外振動のみとなる。

[4] 4THz 以下の周波数の振動は、分子全体にわたる屈曲やねじれの振動であるため、分子末端の振幅を、結合の変角の弾性定数 100 N/m (m dyne/Å) と温度エネルギー kT を用いて予想すると 0.1 Å に近い大振幅振動となる。そのため結晶振動は単体の分子振動からは類推できない 次の現象が生じる。

- ・ 二分子で結晶ユニットを作る場合、二分子の振動が in-phase と out-of-phase になることで、二振動が派生する。その二振動各々の周波数と振動変位のパターンは、4 THz 以下では大きくずれている。

- ・ 単体分子では赤外活性の振動モードでも、結晶では周囲の影響で振動の変位がずれて、in-phase と out-of-phase の振動ともに結晶ユニット全体としては双極子を作れず、電磁波を吸収しない場合がある。

- ・ 単に二分子の振動の位相では、in-phase と out-of-phase は判別できずユニット全体を見る必要がある。

[5] 単体の分子で荷電分布が対称な分子でも、結晶では周囲の影響で荷電分布が非対称となる。その結果、単体分子で赤外不活性の振動モードでも 結晶では電磁波を吸収する振動モードに変化する。

[6] 9THz (300 cm⁻¹) 以上の分子振動は、局所的な振動である。従って、ペプチド結合のような強い分子間力が作る結晶と異なり、分子間力が弱い有機分子では、結晶と単体分子の周波数の差は小さい。

密度汎関数理論を用いた振動の固有値解析が与える吸収ピークの周波数に 0.9~0.95 をかけると測定された吸収ピークの周波数と概ね一致することは、結晶と単体の分子に共通しており合理的である。

また結晶の振動計算は隣のユニットセルと同一の振動となる周期境界条件で行うが、これは分散式では短波長の極限であり、電磁波の吸収は長波長の波動として生じるため計算方法の改良が課題となる。