

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19059

研究課題名(和文) 振動ポラリトン状態を利用したコヒーレント光反応制御

研究課題名(英文) Photo-reaction control utilizing the vibrational polariton states

研究代表者

香月 浩之(Katsuki, Hiroyuki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：10390642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、分子の振動遷移とそれと共鳴する中赤外波長の光子が結合して生成する振動ポラリトン状態を実現し、化学反応制御へ向けた応用を探った。キャビティミラーとして石英板に金と保護膜を積層したものを用い、液体試料を封じてキャビティ長を微調整して遷移周波数とキャビティを共鳴させた。吸収スペクトル測定によって上枝、下枝ポラリトンによる分裂した吸収が観測され、角度分解測定では角度分散の観測に成功した。得られた結果からラビ分裂パラメータを見積り、その濃度依存性を計測した。超高速度ダイナミクスを観測に向けて、フェムト秒レーザーを用いた中赤外ポンブプローブ実験の準備を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、キャビティの存在によって分子のポテンシャル表面を変調させて、分子内で起こる化学反応などを外部から制御することを目指している。キャビティという周囲環境の存在だけで、従来強電場や局所電場などを用いることで行っていたポテンシャルの変調を容易に行えるようになれば、化学反応制御の実現に向けてその応用も期待される。今回の結果で、振動ポラリトンの実現が確認され、その測定手法について試料、キャビティの準備について様々なノウハウを蓄積できた。近年、キャビティによる化学反応速度の変化が実際に報告されており、そのメカニズムについて超短パルスを用いて波束の運動を追跡する実験には大きな価値がある。

研究成果の概要(英文)：We have successfully established the techniques to observe the vibrational polariton states. The vibrational polariton is a quasi-particle which is generated by the strong coupling between the mid infrared cavity photon and the vibrational transition of a target molecule. By using quartz plates coated with Au and protection layer as cavity mirrors, we have observed the FTIR transmission spectrum using DPPA liquid as a test sample. When the cavity length is tuned to  $\sim 12\mu\text{m}$ , the resonance between the vibrational transition and cavity mode is realized, and we could observe the splitting of the lines. By tuning the incident angle, we could measure the dispersion relation for the upper and lower polariton branches. From the analysis, we derived the Rabi splitting parameter. We have done the preparation for the ultrafast experiment in parallel. A mid infrared femtosecond light is prepared by difference frequency generation, and its spectrum is observed with MCT detector.

研究分野：物理化学、非線形分光

キーワード：振動ポラリトン 強結合状態 化学反応制御

1. 研究開始当初の背景

光化学反応制御の研究は近年、強電場と分子を微小な反応場で相互作用させるという研究が注目されており、金属ナノ粒子の表面増強効果やメタマテリアル構造による電場増強を用いて、ナノ構造表面に吸着した分子の反応を引き起こす研究が注目されている。こうした手法は分子計測などのセンサー用途には優れているが、収量の増大が重要である光化学反応においては、表面増強効果が起こる空間が局所的であることや、個々の分子の置かれる環境が大きく異なっている不均一性などから、最適な環境とは言い難い。本研究で開発する「振動ポラリトン状態」とは、中赤外光の波長程度の長さを持った平面キャビティ中での中赤外光と分子の双極子モーメントの相互作用の結果、強結合と呼ばれる分子と光が混ざり合った振動ポラリトンが生成された状態である。このような状態では、分子の状態を光と独立して記述することは適切ではなく、その遷移周波数は元の分子と比較して小さくなるモードも存在する。振動モードの低エネルギーシフトは結合が弱くなることに対応しているため、通常の実現しない、もしくは実現しにくかった反応を引き起こすために有利な「場」を提供する可能性がある。本研究では、このような振動ポラリトン状態の設計と観測、その状態を外部からのレーザー光によって制御する技術の開発を行い、最終的には化学結合の選択的解離などへの応用を試みる。

2. 研究の目的

本研究では、強結合状態の利用とコヒーレント制御という二つの手法を統合して、新たな光化学反応制御手法を開発することを目的とする。コヒーレンス寿命の短い電子励起状態ではなく、分子の振動遷移とその遷移に共鳴する中赤外波長の電場を微小な空間内で強く相互作用させて、分子の励起状態と光子が強く結合して混ざり合った「振動ポラリトン状態」を利用することで、よりコヒーレンス寿命が長い強結合状態を対象とすることができる。

このような強結合状態では、エネルギーのシフトと、それに伴う分子のポテンシャル局面の変調が生じる。分子の反応においては、二つのポテンシャル局面が交差する系間交差領域における波束の運動がその後の終状態に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、キャビティの長さを微調整することにより、特定の振動モードを強結合させ、そのモードに関連する座標周辺のみ変調を引き起こすことが可能であると考えられる。

3. 研究の方法

研究は(1)転送行列シミュレーションに基づいた中赤外キャビティの設計と作成、(2)FTIR 分光による角度依存透過スペクトルの観測と、その解析による中赤外強結合状態の確認とラビ分裂パラメータの評価、(3)中赤外光源を出力する OPA の準備という順序で進めた。サンプルとして、遷移モーメントが大きく、H<sub>2</sub>O の影響を受けない 2200cm<sup>-1</sup> 周辺領域に N=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup> 結合による吸収線のある Diphenylphosphorazidate (DPPA) を用いた。

4. 研究成果

(1) キャビティの作成とシミュレーションの実施

中赤外キャビティは図 1 (上) に示したような構造であり、用いるミラーは CaF<sub>2</sub> および BaF<sub>2</sub> 窓板に Au 薄膜を蒸着することで作成する。当初、大学内装置を用いてむき出しの金薄膜ミラーを作成したが、液体サンプルを用いた測定で簡単に金薄膜が剥離してしまう問題が生じた。その後、外部の会社に依頼し、Au 薄膜以外に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の下地および保護膜を加えることである程度耐久性のあるミラーが作成できるようになった。Au 薄膜の厚さはキャビティの Q 値に直接関連するため、最適な条件を指定するためにキャビティの反射率、透過率シミュレーションを行った。図 1 (下) に Au 膜厚 14nm キャビティ長 12 μm とした場合の透過スペクトル計算結果を示す。実際には、使用するサンプルの赤外吸収波長に合わせて、スペーサーの厚さとキャビティを締め付ける圧力の調整である程度、透過波長のピークを調整することができる。サンプルや窓材の誘電率と厚さをパラメータとして用いて、転送行列を用いた透過率計算用汎用プログラムを製作し、キャビティ中のモード分布、透過スペクトルの角度依存性、などの計算をおこなった。これらの結果は次に行う、FTIR 測定の結果と比較できる。

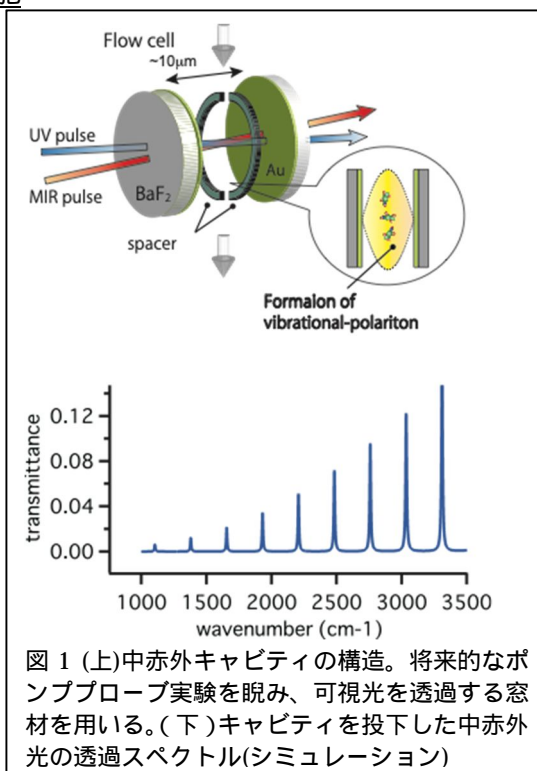


図 1 (上)中赤外キャビティの構造。将来的なポンププローブ実験を睨み、可視光を透過する窓材を用いる。(下)キャビティを投下した中赤外光の透過スペクトル(シミュレーション)

## (2) 中赤外強結合状態の確認とラビ分裂パラメータの評価

(1)で行ったシミュレーションの結果に基づいて、実際に中赤外キャビティを作成し、その透過スペクトルを測定した。実験系をシンプルにするために、フローセルではなくドーナツ型のスペーサを用いた密閉セルを用い、DPPAの純粋液体を試料とし、FTIR分光器を用いて中赤外強結合状態の測定を行なった。DPPAの $-N_3$ 部分の伸縮振動は $2180\text{cm}^{-1}$ 周辺に存在する。厚さ $12\ \mu\text{m}$ のスペーサを用いて、キャビティに対する入射角度を $\pm 20$ 度程度掃引した場合、透過光のピークが振動モードの両側に二本観測され、そのピーク周波数は角度分散を示すことが観測された。得られたピーク位置を図2に示す。得られたデータを半古典モデルで解析した結果、ラビ分裂パラメータとして $65\text{cm}^{-1}$ という値が得られた。この値とDPPAの吸収線幅、キャビティの線幅の比較から、強結合が達成されていることを確認した。

次に、DMF、トルエン、THFという三種類の異なる分極率を持った溶媒を用いて、DPPAとの混合溶液を作り、その角度依存透過スペクトルの測定を行なった。単純な理論では、DPPAの濃度 $C$ とした場合、 $\sqrt{C}$ に従って変化するが、実際には溶媒との相互作用のために、縦軸にラビ分裂、横軸に濃度 $C$ を取ったプロットでは3種の液体で異なる変化を示した。各溶液の屈折率の違いと分極率の違いから、これらの結果について現在解析中である。

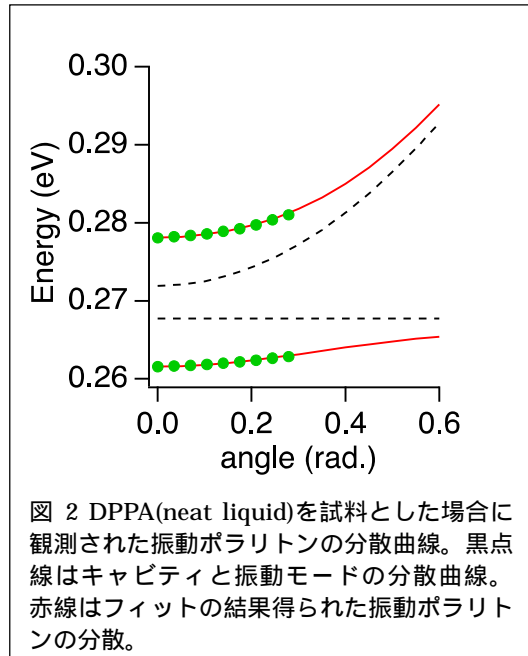


図2 DPPA(neat liquid)を試料とした場合に観測された振動ポラリトンの分散曲線。黒点線はキャビティと振動モードの分散曲線。赤線はフィットの結果得られた振動ポラリトンの分散。

## (3) 中赤外フェムト秒光源を出力するOPAの作成とその出力光評価

化学反応の制御を行うためには、キャビティによって歪ませたポテンシャル上を運動する波束を作成し、その運動をモニターする必要がある。この際に必要となる、中赤外領域のフェムト秒レーザー光源の準備を行った。800nmのチタンサファイア増幅器から、波長変換によって近赤外領域のシグナル光、アイドラー光を生成するまでは市販のOPAで行える。次に、シグナル光とアイドラー光の差周波を発生させるために $\text{AgGaS}_2$ の結晶を用いた。発生した中赤外光は分光器とMCT検知器を用いてそのスペクトルを計測した。図3に結果の一例を示す。中赤外光の出力として $3\text{mW}$ 程度が得られており、今後の実験に十分な強度と考えている。また、フェムト秒レーザーを用いた実験ではクローズドセルではなく、フローセルを用いて試料を循環させる必要があると考えられる。液相ポンプとキャビティセルを組み合わせたシステムを構築し、 $12\ \mu\text{m}$ のキャビティでも問題なく液体を循環できることを確認した。

次の段階として、中赤外ダブルパルスを利用した振動ポラリトン状態のコヒーレント制御実験と、光異性化反応を示す試料を対象とした、紫外光と中赤外光を利用したポンププローブ実験によるシス・トランス収量変化の実現に向けて実験を進めている段階である。

本予算を用いた研究期間において、振動ポラリトンに関して全く何も装置のない状態からスタートして、最終的な化学反応制御の実演まではまだ到達していないが、振動強結合状態の実現、キャビティへの試料循環システムの構築、中赤外光源とその観測手法の確立、などの要素技術の立ち上げを行うことができた。今後、引き続きフェムト秒レーザーを用いたポラリトン波束制御、ポテンシャルのダイナミカルな変調を用いた化学反応制御の研究を行なっていく。論文については、現在4-(2)で示した成果について投稿準備中である。

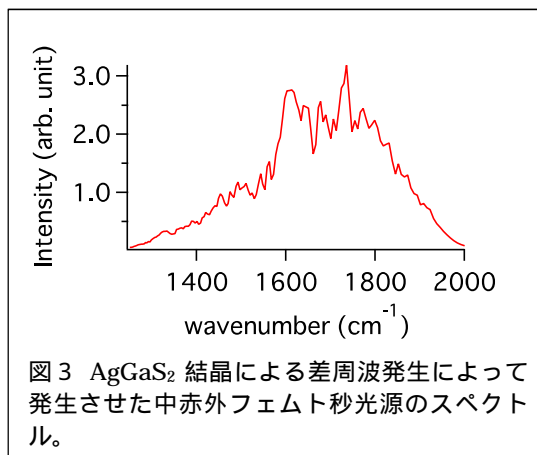


図3  $\text{AgGaS}_2$ 結晶による差周波発生によって発生させた中赤外フェムト秒光源のスペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 香月浩之
2. 発表標題 コヒーレント制御の多面的展開へ向けて
3. 学会等名 日本分光学会関西支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Jonas Paletschek, Hiroyuki Katsuki and Hisao Yanagi
2. 発表標題 Concentration dependence of Rabi splitting in coupled vibration-cavity polaritons
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----