

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21175

研究課題名(和文) 振動ポラリトンを介したポテンシャル変調による光反応制御

研究課題名(英文) control of chemical reactions by the potential modulation with vibrational polaritons

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)：本研究では、10マイクロメートル程度のキャビティ長を持つ光キャビティ内に液晶分子と中赤外光子を閉じ込め、振動ポラリトンと呼ばれる光と物質の混ざり合った量子状態を作成した。温度変化によるイソトロピック相からスメクティック相への相転移により分子配向が揃うことが振動ポラリトンに及ぼす影響について、角度分解透過スペクトルから解析を行なった。どちらの相でも強結合状態は達成され、スメクティック相において配向と電場を並行にした場合にラビ分裂がイソトロピック相よりも増大し、直交させた場合には減少することが確認された。分子配向がマクロスコピックな協調的遷移モーメントを形成し、ラビ分裂を変調したことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配向の揃った液晶分子をマイクロキャビティ内に閉じ込め、光子と分子振動の強結合状態(振動ポラリトン)を作成した。配向相において分子間の協調効果が働き、イソトロピック相と比較してラビ分裂パラメータが大きく増大することが確認された。また、吸収の偏光依存性とラビ分裂の大きさから、液晶の配向軸のばらつきについて見積もることができると示された。また本結果は、振動ポラリトンを利用した化学反応制御への応用においても、分子の配向を揃えることでラビ分裂パラメータを増大させ、振動ポラリトンの効果を増幅できる可能性を示唆しており、化学反応への応用にも有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have prepared an optical cavity with ~10um long, and resonate the vibrational transition of liquid crystalline molecule and a mid-infrared cavity photon to form a new quasiparticle called vibrational polaritons. We discuss the influence of phase transition from isotropic to smectic A phase on the Rabi splitting parameter, based on the angle-dependent transmittance spectroscopy. We could successfully observe the strong coupling in both phases. The Rabi splitting parameter, which represents the intensity of light-matter interaction, is largest for smectic phase with electric field parallel to the molecular director axis. These results supports that the macroscopic collective transition dipole moment is formed as a result of the molecular alignment. Since the Rabi splitting determines the upper and lower polariton energy, such phenomena result in the shift of the transmission frequency of the microcavity. This phenomenon can be applied for the optical switching applications.

研究分野：コヒーレント制御、超高速分光

キーワード：振動ポラリトン マイクロキャビティ 液晶分子

1. 研究開始当初の背景

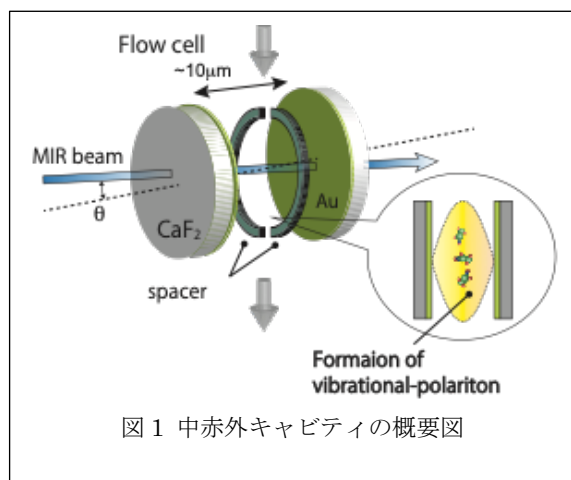
振動ポラリトンとはキャビティ中に閉じ込められた光子と分子の振動エネルギーが強い相互作用をしつつ共鳴した結果(強結合状態)、両者が混ざり合って形成される新たな量子状態である。近年、振動ポラリトン状態を利用することによって、化学反応の反応定数が変化する現象や、異なる反応生成物間の生成分岐比を制御する論文などが報告されており、キャビティを触媒として利用した新たな化学反応の確立、強結合状態を利用した新たな物性の開拓など、さまざまな方面で注目されている。

2. 研究の目的

現在報告されている、化学反応の反応定数の変化の原因とされる協調的遷移双極子モーメントの発現が化学反応のポテンシャル曲面の局所構造にどのような影響を与えるのかについて、さまざまな理論計算やモデルの提案がなされているものの、その理由の根本的な理解は現在されていない。このような計算では、光子の影響と多粒子系の田体効果を両方取り入れた計算が必要となり、現在の計算機能力を鑑みても非常に困難な計算が必要となる。本研究では、化学反応制御への応用を目指し、遷移モーメントの配向が分子とキャビティ光子の結合の強さの指標であるラビ分裂パラメータに及ぼす影響について、実験を試みる。また、振動ポラリトンの超高速ダイナミクス計測を目標に中赤外ポンププローブ実験系の構築を行い、今後の研究への基礎となる実験系の確立を目指す。

3. 研究の方法

大きく分けて二つの実験を行った。一つはフーリエ変換赤外分光装置(FTIR)を利用した定常状態での観測に基づいた振動ポラリトンの観測である。まず、中赤外光を閉じ込めるキャビティの作成を行った。CaF₂基板に金をスパッタによって蒸着しミラーとした。2枚のミラー間の間隔と平面性を調整することで、目的とする分子振動と共鳴するファブリペローモードが存在できるようなキャビティの準備を行った。角度依存透過スペクトルの策定とその評価によって、試料とキャビティ光子間の相互作用の指標となるラビ分裂パラメータの見積を行った。もう一つは、中赤外ポンププローブ実験系の構築と過渡透過シグナルの観測である。それぞれについて以下に記述する。



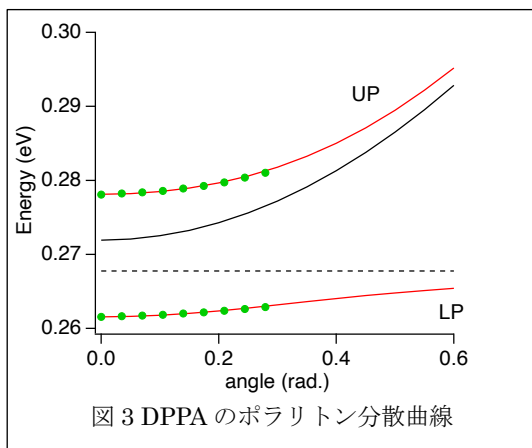
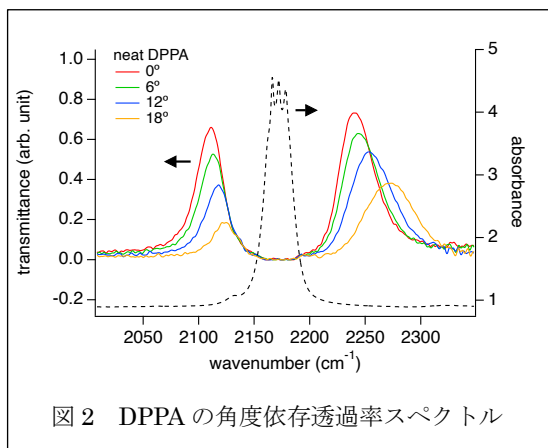
4. 研究成果

(1) FTIRによる振動ポラリトン状態の定常観測

①測定手法、評価手法の確立

まず、振動ポラリトン試料の作成とその評価手法の確立を試みた。試料分子として DPPA(ジフェニルホスホリルアジド)、K₃[Fe(CN)₆]水溶液、K₄[Fe(CN)₆]水溶液などを利用した。これらはシアノ基またはアゾ基を持ち、水やCO₂の吸収と重ならないところに吸収を保つために振動ポラリトンの実験に適している。観測に使用するキャビティはCaF₂基板に金を10~15μ

m 程度蒸着したものを利用した。図 1 に示すように、所定の厚さのスペーサを挟むことでほぼそのスペーサの厚みのキャビティを作成することができ、試料セルの締め付けを変えることでキャビティ長の微調を行う。市販の液体用セル(Harrick 社製)を利用し、スペーサの厚さは 12~25 μm を利用した。キャビティミラーの平面度を微調して、ファブリペロー(FP)フリンジの観測を行った。次にこのキャビティに液体試料をシリンジで注入し、ターゲットとする分子振動とキャビティモードが共鳴するよう、ネジの締め付け、緩めによって周波数の調整を行った。共鳴した場合、図 2 で示すように、分子振動の周波数を挟んで両側に 2 つの透過率のピークが現れる。これらは UP,LP の二つのポラリトンモードに対応する。ラビ分裂の評価は厳密な共鳴 (デチューニング=0) の位置がわからないため、角度依存の透過率計測を行い、UP,LP 双方の分散曲線を計測することから見積もった。得られた結果についてラビ分裂、試料の屈折率、振動エネルギー、キャビティ光子エネルギーのそれぞれを変数としたフィッティングを行い、再現性の良い結果が得られた(図 3)。ラビ分裂は 64cm^{-1} と算出され、振動モードの線幅、FP モードの線幅のいずれよりも大きく、強結合状態が達成されていることが確認された。同様な測定を $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を用いて行い、いずれの場合にも強結合状態に到達していることを確認した。



②液晶分子の相転移とラビ分裂の関係性評価

ラビ分裂がモードの共鳴エネルギーの 10% よりも大きくなる系を超強結合状態と呼び、振動ポラリトン形成の影響がより顕著に現れるものと期待される。より大きなラビ分裂を観測するためには密度をあげるか、遷移モーメントを大きくすることが重要であるが、密度はバルク試料ではほぼ一定となり、分子の遷移モーメントは分子骨格によって決まるため、大きくすることは難しい。しかしながら分子配向分布が等方的な分布から完全に配向した状態になると、これだけでラビ分裂は 3 倍に増大すると考えられる。配向を揃えることが超強結合状態を得るための手法として有効であると考えられる。そこで、等方的分布から配向状態への相転移が観測される液晶分子を対象とした、相転移によるラビ分裂の変化について測定を行った。試料には 4-Cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB) を用いた。室温ではスメクティック A 相となり配向状態となるが、加熱により 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上で等方的分布の液体となる。温度調整可能な試料セルを用い、液体状態で強結合状態を観測することができた。その後、温度を下げることによってスメクティック A 相への変化と異方性の出現が観測された。キャビティ長を調整しない場合、デチューニングが無視できない程度に発生した。この理由は、相転移に伴う屈折率の変化が無視できないレベルで生じるため、FP モードの周波数が大きくずれてしまうことが原因である。キャビティ

長を調整することで、スメクティック A 相において電場と配向軸が並行、直交の各場合において LP, UP への分裂と強結合状態の達成が観測された。予想通り、ラビ分裂パラメータはスメクティック A 相 (並行) >等方性液体>スメクティック A 相 (直交) となり、分子配向の効果が現れていることを確認した。スメクティック A 相 (並行) におけるラビ分裂の増大は 1.3 倍程度と見積もられ、液晶相における配向分布や窓板表面における異方的な分布が影響しているものと考えられる。さらに、赤外吸収の配向依存性とラビ分裂の大きさから、液晶状態における分子軸の配向分布についてその分散を見積ることに成功した。今後、外部からの電場照射など強制的にアライメントを制御することによって、より大きな配向効果を得ることができると期待される。本研究により、相転移によってキャビティを透過する周波数が変調されることが示され、振動ポラリトン状態を利用した中赤外光の可変バンドパスフィルタなどの応用が考えられる。なお、本研究成果については現在論文投稿中であるため、図表による報告は省略する。

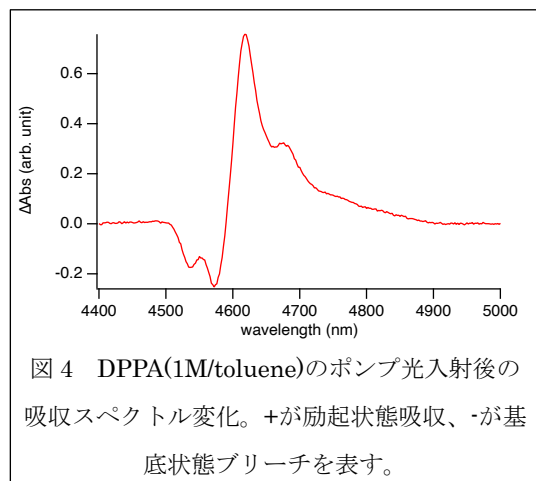
(2) 超短パルスを用いたポンププローブ光学実験の構築

振動ポラリトンのダイナミクス計測を目指し、中赤外光を光源とするポンププローブ分光装置の構築を行った。再生増幅器出力から、OPA による signal, idler 光の生成およびそれらの差周波発生を用いて、波長 $5\mu\text{m}$ 周辺の中赤外出力を得た。これをポンプ光、プローブ光に分け、放物面ミラーを用いてサンプルに集光した。透過後のプローブ光はモノクロメータ透過後に MCT 検出器で検出を行った。試料として、キャビティ状態ではない DPPA 液体試料 (厚さ $\sim 25\mu\text{m}$) を用いたポンププローブ測定では、図 4 のように励起状態吸収、基底状態ブリーチング信号が観測された。波長を固定して遅延時間をスキャンした結果から、励起状態ポピュレーション緩和時間がおおよそ 5ps 程度と見積もられた。

次に、キャビティ試料を用い実験を行ったところ測定の途中でキャビティミラーの薄膜が剥がれ、シグナルが変化してしまう結果が得られた。空のキャビティではこのような現象は起きなかったため、液体試料が膜表面に存在するときのみ起きる現象であると考えられ、キャビテーションバブルに類似の現象が起き、金属膜がダメージを受けていると推測している。現在のところ、ポンプ光強度を弱めることにより UP, LP それぞれの過渡応答の観測に成功した試料もあるが、やはり S/N の改善が必要である。今後の改善手法としては、ミラーを DBR 構造にして、ダメージ耐久閾値を上げること、およびより少ない入射光量で大きなシグナルを示す材料の探究などを進めていく予定である。

(3) まとめ

本研究課題では、分子振動と中赤外光子の強結合状態(振動ポラリトン状態)を生成し、その基本物性の評価を行った。分子配向がラビ分裂パラメータに及ぼす効果について 8CB 液晶分子を対象に、相転移による振動ポラリトン状態の変化について測定した。屈折率変化の影響を除外した状態において、スメクティック A 相で等方相のおよそ 1.3 倍のラビ分裂を確認した。この結果から、液晶分子の配向分布について見積



もることが可能であることを示した。通常、配向分布の評価には X 線散乱などが使われるが、今回の研究から FTIR による吸収計測とキャビティ状態におけるラビ分裂の計測から、同様な情報が得られることが明らかになった。超短パルスを利用したポンププローブ実験では、ミラーの耐久性の問題があり、解決策としては金属ミラーから DBR ミラーへの変更、より小さな入射光パワーで観測できる試料の探索、が必要であると思われる。今後、これらの改善を試み研究を継続していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Garrek Stemo, Hayata Yamada, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 Vibrational strong coupling in isotropic and smectic phase liquid crystals
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Hayata Yamada, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 Temperature control of vibrational strong coupling in liquid crystals
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Hayata Yamada, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 Controlling vibration-cavity polariton coupling in liquid crystals
3. 学会等名 応用物理学会関西支部「有機エレクトロニクス&フォトニクス若手研究会」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Jonas Paletscheck, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 Mode dependence of Rabi splitting in molecular polaritons
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Jonas Paletscheck, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 振動ポラリトンのラビ分裂強度の溶媒および試料濃度依存性
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究内容紹介 https://mswebs.naist.jp/LABs/optics/research/detail/85

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------