

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01890

研究課題名(和文) 分子振動の超強結合状態のコヒーレント制御

研究課題名(英文) coherent control of molecular vibrations in the ultra-strong coupling regime

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・教授

研究者番号：10390642

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、光と分子振動が混成した振動ポラリトンと呼ばれる量子状態を対象に、従来のスペーサを利用せずキャビティ長を1-100  $\mu\text{m}$ にわたる広い範囲で調整できる新しい実験手法を提案した。さらに液晶分子の温度変化による相転移がポラリトン状態に及ぼす影響を解析し、ポラリトン状態が通常のバルク試料とは異なる配向分布を持つことが示唆された。さらに、有機分子試料における超短パルスを用いたポンププローブ計測を行い、有機分子試料において初めてポラリトン状態のダイナミクスの観測に成功した。これらの成果は未だ黎明期にある振動ポラリトンの分野において、新たな知見をもたらす重要な成果である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光との強結合によって物質の性質を変える可能性を持った振動ポラリトンという状態の研究において、スペーサを利用しない可変長キャビティ構造を提案した。液晶分子の相転移によるラビ分裂変化の情報から、キャビティ内での分子間相互作用がバルク状態とは異なっている可能性を見出した。この結果は、これまで報告されている振動ポラリトンの特性とも関連していると考えられる。超高速分光によって振動ポラリトンの緩和ダイナミクスを直接観測する手法を化学反応と密接に関連した有機分子に展開した。以上の結果は振動ポラリトンが獲得する新奇特性の原因を理解する上で重要な貢献である。

研究成果の概要(英文)：In this research period, I proposed a new experimental method for tuning the cavity length in a wide range from 1 to 100  $\mu\text{m}$  without using conventional spacers for vibrating polaritons. Furthermore, the effect of temperature-induced phase transitions of liquid crystal molecules on the polariton state was analyzed, and it was suggested that the polariton state has a different orientation distribution from that of ordinary bulk samples in the smectic A phase. Finally, we succeeded in observing the ultrafast dynamics of polariton states in organic molecular samples by mid-infrared pump-probe measurements using ultrashort pulses. These results are important for providing new knowledge in the field of vibrational polaritons, which is still in its infancy.

研究分野：物理化学

キーワード：振動ポラリトン 超高速分光 強結合状態

## 1. 研究開始当初の背景

本研究では、中赤外波長程度の光路長を持つ微小共振器中で分子振動遷移とキャビティ光子が強く相互作用することで生じる強結合状態の準粒子(振動ポラリトン)状態を対象として、波束の超高速ダイナミクスの研究を行った。強結合状態では、分子振動準位とキャビティの光子数準位が混ざり合い、結果的に孤立分子とは異なるエネルギー準位構造を持つ。この状態を中間状態として利用した電子遷移を行うことで、励起状態ポテンシャル上の、通常的手法では到達し得ない座標領域に励起状態波束を生成できる。このような波束は通常とは異なる緩和経路を辿り、新奇な項間交差や異性化反応といった現象につながると期待される。本研究では、可変長フロー型キャビティの開発とフェムト秒ポンププローブ分光を展開して、強結合状態、超強結合状態にある振動ポラリトンの励起状態ダイナミクスを明らかにし、新たな光化学反応制御の手法に関する知見を得ることを目指す。

## 2. 研究の目的

近年、振動ポラリトンの形成が物質のさまざまな性質を変更しうる、という報告がさまざまな分野で報告されている。しかしながらその原因について統一的な理解は得られておらず、今後の応用を目指す上で、ボトムアップ的な現象の理解が重要である。本研究では、振動ポラリトンの形成が物性に及ぼす影響を解明するための重要なアプローチとして、振動ポラリトンに対してフェムト秒レーザーを用いた超高速分光を試み、緩和ダイナミクスの解明を試みる。さらに、従来決まった厚さのスペーサーが用いられてきた振動ポラリトン研究において、スペーサーを利用しないキャビティ構造の開発を試みた。これによって、毎回試料の入れ替えをせずに異なるキャビティ長における実験が可能となる。さらに、ラビ分裂パラメータが振動エネルギーの 10%を超える超強結合領域を達成できるような試料の探索を行う。

## 3. 研究の方法

まず、可変長フロー型キャビティの設計を行った。試料の液漏れが起きないように、窓板のシールはインジウムがスケットで行い、セル本体への両サイドの窓板押さえの固定には Oリングを利用し、多少の厚みの制御が可能ないようにした。図面を作製したのち、実際の加工は外部業者に依頼した。完成したキャビティを用い、キャビティ長の制御のデモンストレーションおよび、いくつかの試料で振動強結合状態の角度依存透過スペクトルを測定し、ラビ分裂パラメータの評価を行った。

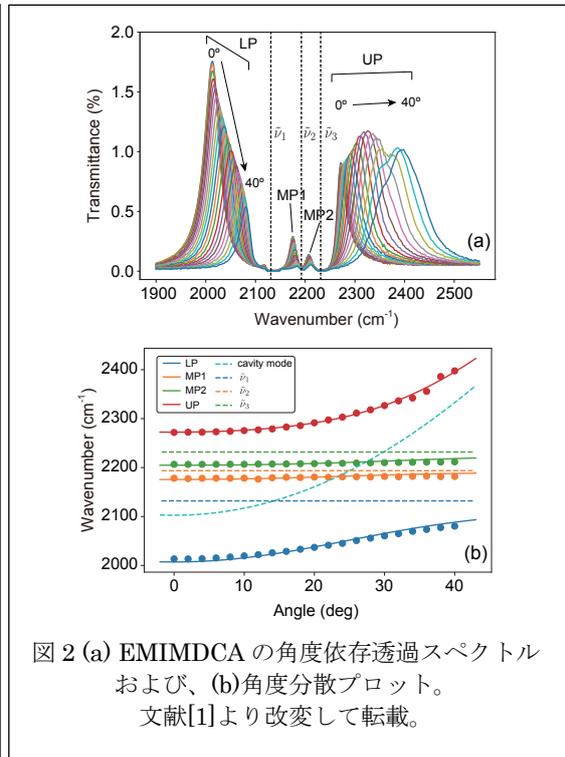
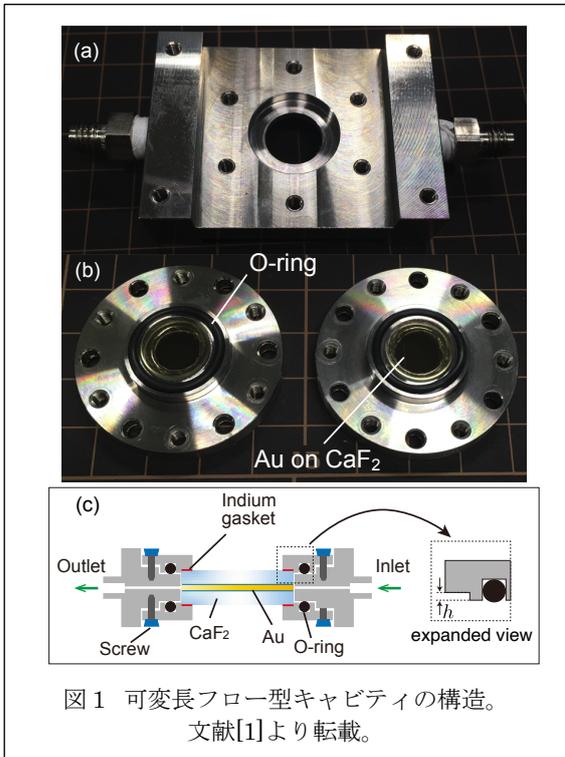
これとは別に、液晶分子(8CB)をキャビティに封入し、温度を制御した際のラビ分裂の変化について議論を行った。キャビティセルにニクロム線を巻き、温度計を固定して温度コントローラで温度制御を行った。8CBは 323K で等方的な分布を持ち、300K では配向の揃った Smectic A 相となる。相転移による光との相互作用の変化について、議論を行った。

さらに、フェムト秒レーザーを光源として、中赤外ポンププローブ分光を行い、DPPA (ジフェニルスルホニルアジド) の振動ポラリトン状態の緩和ダイナミクスの計測をおこなった。博士課程学生をカリフォルニア大サンディエゴ校の Wei Xiong 教授のラボに長期インターンとして派遣し、二次元赤外分光の手法を用いて同試料の測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 可変長フロー型キャビティの設計とその評価

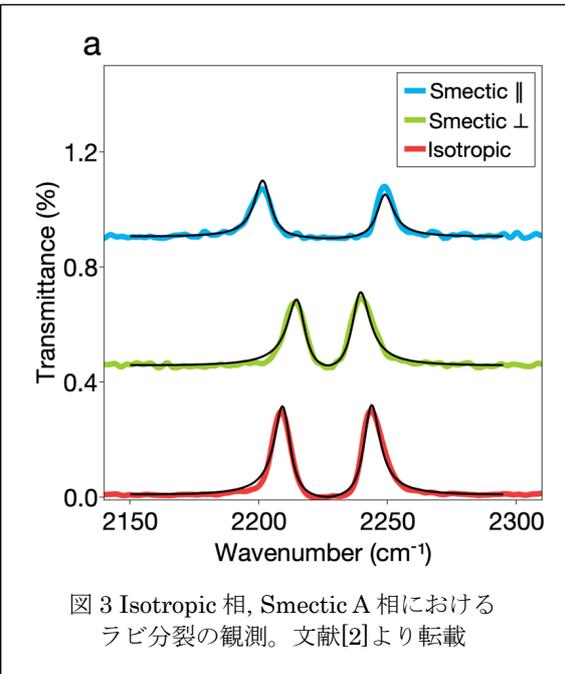
製作した可変長フロー型キャビティの構造を図 1 に示す。本体に対し、両側から窓板を固定する。ネジの締め付けによって、O-ring のつぶれ具合によってキャビティ長とキャビティの平行度の調整を行う。FTIR で透過スペクトルを確認しながらキャビティ長を変化させ、およそ 0.9 $\mu\text{m}$  から 128 $\mu\text{m}$  まで変化させることに成功した。このセルを利用し、実際に  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液とイオン液体 EMIMDCA を用いて、波長 5 $\mu\text{m}$  周辺にあるモードを利用して振動強結合状態の観測を行った。図 2 に  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  水溶液における、角度依存透過スペクトルとその角度分散の解析結果を示した。得られた結果より、ラビ分裂パラメータは  $\sim 100\text{cm}^{-1}$  と求められ、振動強結合が実現していることが確認された。



このセルを利用することで、既存のスペーサーでは合わせづらいキャビティ長の実現や、キャビティ長の異なる試料を作製する際にキャビティを作り直す必要がなくなり、貴重な試料の無駄を省くなど、さまざまなメリットが期待される。一方、キャビティ長の調整は従来の手法と同様ネジの締め付けによっているため、微妙なキャビティ長の調整には試行錯誤が必要な点は、今後の課題である。

## (2) 液晶分子における相転移が強結合状態に及ぼす影響の観測

8CB(4-シアノ-4'-オクチルビフェニル)は末端にC≡N 三重結合を持った液晶分子である。温度の高い方から、313K 以上で等方的な分布、307K まで Nematic 相、294K まで Smectic A 相、それ以下で結晶となることが知られている。強結合状態におけるラビ分裂パラメータは分子の集団的な双極子モーメントの影響を受けるため、液晶分子の配向によってその値は変化すると考えられる。本実験では、323K での等方的な分布と 300K の Smectic A 相において強結合状態を生成し、両者におけるラビ分裂パラメータの変化について議論を行った。図3に Isotropic 相、Smectic A 相 (parallel)、Smectic A 相 (perpendicular) の三つの条件で測定した、入射角 0° におけるラビ分裂を示す。得られた値はそれぞれ 36.5, 48.6, 26.9 cm<sup>-1</sup> となり、定性的には予想通りの大きさの傾向を示した。一方、より詳細に分子の配向分布がキャビティ中とバルク状態で不変であるとする、今回得られた結果は説明できないことが示された。このことは逆説的に、キャビティ中で強結合状態にある液晶分子において、分子の配向分布が変化していることを示している。この結果は、他のグループから報告されている、化学反応の加減速やポリマーのモルフロジー変化などと同様に、強結合状態において分子間力が影響を受け、局所的なポテンシャル形状が改変されていると考



### (3) 振動強結合状態にある DPPA の過渡透過スペクトルの観測

振動ポラリトン状態の超高速分光はこれまで、アメリカの二つのグループが主導してきた。しかしながら、用いられてきた試料は全て  $W(CO)_6$  に代表される金属錯体であるため、より化学反応で重要とされる有機化合物における過渡スペクトルの測定はこれまでなされていなかった。本実験では中赤外フェムト秒光源を用い、DPPA のトルエン溶液を対象にポンププローブ実験を行い、ポラリトン状態のダイナミクスの計測を試みた。強結合状態が実現できているかは、FTIR による透過スペクトル測定により確認した。その後、ポンプ光の有無におけるプローブ光の差分シグナルを、ポンププローブ間の遅延時間を掃引して測定した。また、特定の遅延時間における差分スペクトルの測定も行った。ポラリトンの UP、LP のエネルギーにおいて得られた時間応答結果を図 4(a) に示す。励起後、早い時間におけるビート構造は UP, LP 準位間のコヒーレントな量子ビートによると考えられる。一方、ビートが消えたのちの遅い緩和に関してはどちらのピークでもほぼ同じ緩和定数となっており、UP, LP からの緩和はどちらも熱による擾乱で dark state を経由して基底状態に失活しているのではないかと考えられた。しかしながら、問題点として LP の周波数には  $\nu=1 \rightarrow 2$  の励起状態吸収が重なってしまうため、詳細な議論ができないという問題が生じている。今後、ラビ分裂の大きな試料や熱による励起が無視できる極低温環境での測定を行い、さらなる緩和ダイナミクスの解明を目指す。図 4(b) には三つの遅延時間で測定された過渡吸収スペクトルを示した。得られた結果は、ラビ分裂縮約と励起状態吸収の寄与を考慮したモデルで説明することができた。一方、共同研究先のカリフォルニア大の Prof. Wei Xiong 研究室の装置で測定した同じ試料の二次元赤外分光データとポンププローブ結果を比較した場合、UP の周波数における早い時間での応答に違いが見られた。その原因については、ポラリトンプリーチと呼ばれる現象で説明を行った。双方の実験において、使用したキャビティミラーの反射率が異なっていたため、ポラリトンプリーチの影響がより大きく現れる、高い反射率のミラーを用いた二次元赤外分光の結果でのみ UP 周波数での + 方向の信号が観測されたと結論づけた。今回得られた結果は、一般的な有機分子における初めての振動ポラリトンダイナミクスの観測であり、本実験で得られたさまざまな測定のノウハウや経験は今後の実験に大きく役立つものである。

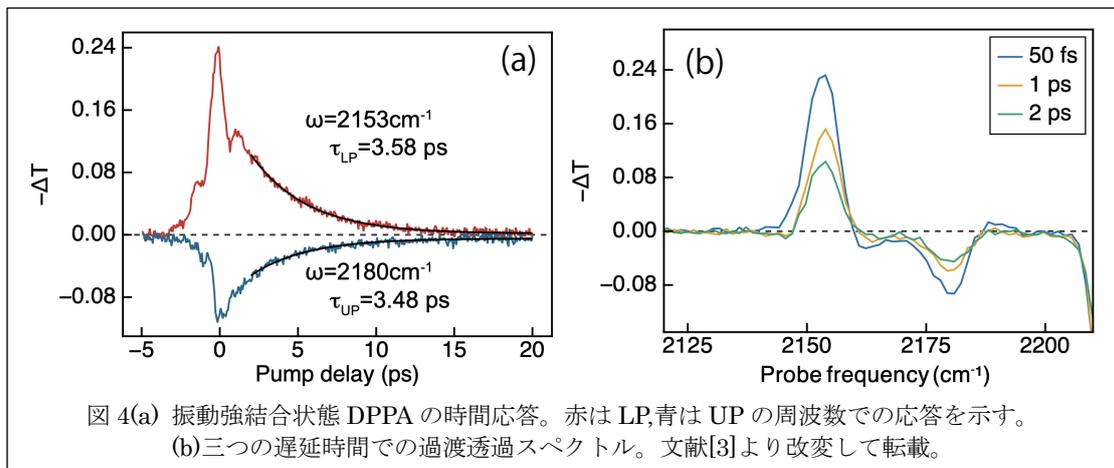


図 4(a) 振動強結合状態 DPPA の時間応答。赤は LP, 青は UP の周波数での応答を示す。

(b) 三つの遅延時間での過渡透過スペクトル。文献[3]より改変して転載。

### (4) 超強結合状態の観測

超強結合を観測するために重水の対称伸縮振動モード(バルク液体で  $\omega \sim 2500 \text{cm}^{-1}$ )を強結合させた状態の FTIR スペクトル測定を行った。得られた角度分解透過スペクトルを coupled oscillator モデルで解析したところ、ラビ分裂  $\Omega$  は  $553.4 \text{cm}^{-1}$  と算出された。この結果は超強結合の基準である  $\Omega/2\omega > 0.1$  を満たしており、超強結合領域にある。しかしながら、水の緩和は非常に速く広い線幅を保つため、そのダイナミクスの議論には 10fs 以下の時間幅の光源が必要となる。現有の装置でダイナミクス計測を実現するためには、より寿命の長い振動モードにおいて超強結合を達成する必要がある。そのための一つの方向性として、極低温環境下における測定やキャビティ形状を平面キャビティ以外の形状に拡張することが考えられる。これらについては今後の課題として、継続して研究を進める予定である。

## 5. 結論

今回の研究期間において、可変長フロー型キャビティの開発に成功した。また、定常状態

における振動強結合状態の FTIR 透過スペクトルの解析から、液晶分子の配向によるラビ分裂の変化を観測し、キャビティ中での配向分布がバルク状態とは異なることを示唆する結果が得られた。中赤外フェムト秒光源を利用したポンププローブ測定系を構築し、振動強結合状態にある試料において、そのダイナミクスの計測に成功した。一方、超結合状態に関しては、分子自体の遷移強度に依存する部分が大きく、重水を用いた実験で超強結合を確認できたものの、装置の時間分解性能の限界から、そのダイナミクスの測定には至らなかった。しかしながら、有機化合物の振動強結合状態における緩和パスとして、LP,UP から dark state を経由した緩和が起きていると示唆される結果を得ることに成功した。今後、よりラビ分裂の大きな試料を用い、LP の遷移と振動のホットバンドの影響を分離して解析を行うことで、より詳細な議論が進められると期待している。

#### 参考文献

- [1] "Development of spacer-less flow-cell cavity for vibrational polaritons"  
H. Yamada, G. Stemo, H. Katsuki, and H. Yanagi, J. Phys. Chem. B **126**, 4689-4696 (2022).
- [2] "Influence of Vibrational Strong Coupling on an Ordered Liquid Crystal"  
G. Stemo, H. Yamada, H. Katsuki, and H. Yanagi, J. Phys. Chem. B **126**, 9399-9407 (2022).
- [3] "Ultrafast dynamics of vibrational polaritonic states in diphenylphosphoryl azide "  
G. Stemo, J. Nishiuchi, H. Bhakta, H. Mao, G. Wiesehan, W. Xiong and H. Katsuki  
J. Phys. Chem. A **128**, 1817-1824 (2024).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamada Hayata, Stemo Garrek, Katsuki Hiroyuki, Yanagi Hisao	4. 巻 126
2. 論文標題 Development of a Spacerless Flow-Cell Cavity for Vibrational Polaritons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 4689 ~ 4696
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c02752	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Stemo Garrek, Yamada Hayata, Katsuki Hiroyuki, Yanagi Hisao	4. 巻 126
2. 論文標題 Influence of Vibrational Strong Coupling on an Ordered Liquid Crystal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 9399 ~ 9407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c04004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuki Hiroyuki, Ohtsuki Yukiyoshi, Ajiki Toru, Goto Haruka, Ohmori Kenji	4. 巻 3
2. 論文標題 Engineering quantum wave-packet dispersion with a strong nonresonant femtosecond laser pulse	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 43021
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.3.043021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Stemo Garrek, Yamada Hayata, Katsuki Hiroyuki, Yanagi Hisao
2. 発表標題 Observation of vibrational polaritons in ordered and isotropic 8CB liquid crystals
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yamada Hayata, Stemo Garrek, Katsuki Hiroyuki, Yanagi Hisao
2. 発表標題 振動ポラリトン測定用可変長キャビティの開発
3. 学会等名 2022年光・量子ビーム科学合同シンポジウム(OPT02022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石井 玲音, 難波 知太郎, 大槻 幸義, 香月 浩之, 大森 賢治
2. 発表標題 非共鳴レーザーパルス誘起のラマン遷移を用いる振動波束制御法の開発
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 砂田 峻吾, 松内 秀直, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 有機半導体励起子ポラリトンの緩和ダイナミクス
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Garrek Stemo, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi
2. 発表標題 Ultrafast spectroscopy of an azide in the vibrational strong coupling regime
3. 学会等名 APS MARCH MEETING 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西内 ジョエル, ガリック ステモ, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 非線形ラマン散乱を用いた振動ポラリトン状態の超高速ダイナミクスの計測
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 隼大, Garrek Stemo, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 振動ポラリトン測定用光キャビティ長可変共振器の開発
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 隼大, Garrek Stemo, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 振動ポラリトン測定用光共振器のキャビティ長制御法の開発
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 山田 隼大, Garrek Stemo, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 振動ポラリトン測定用光共振器のキャビティ長制御法の開発
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 浅井 優介, 吉田 航, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 有機半導体BP1T-CN結晶のレーザー発振条件下での超高速ダイナミクス
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 小松 彦成, 矢野 敬祐, 香月 浩之, 柳 久雄
2. 発表標題 単結晶ルブレンにおけるフォノン選択励起と電子フォノン相互作用の光電流測定
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>研究内容紹介(量子状態の時空間ダイナミクスの観測と制御)  <a href="https://mswebs.naist.jp/LABs/optics/research/detail/85">https://mswebs.naist.jp/LABs/optics/research/detail/85</a></p>
--

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			
米国	カリフォルニア大サンディエゴ校			