

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01886

研究課題名（和文）輻射場と分子の強結合を利用した非断熱過程制御

研究課題名（英文）Modulation of non-adiabatic processes via light-matter strong coupling

研究代表者

渡邊 一也（Watanabe, Kazuya）

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：30300718

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：超高真空下で作製した銀クラスター上にフラーレンを吸着させ、銀の局在プラズモンとフラーレンの電子遷移の結合によるplexciton状態の形成を実現した。分子の吸着量とplexciton固有エネルギーの相関を実験的に明らかにし、加えて、局在プラズモンと分子の電子遷移を点双極子近似した理論モデルを新たに考案し、その固有エネルギーにおける協同効果を微視的に説明することに成功した。理論考察から、plexciton相互作用エネルギーは0.6 eVを超え、強結合の領域に入っていることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

輻射場と物質の結合によるポテンシャル変調の可能性は近年着目されているが、その微視的機構については不明な点が多い。本研究では、金属ナノ粒子の局在プラズモンと吸着分子の強結合について、これまで行われてこなかった表面科学的分析手法を駆使して、特にその吸着量とplexciton状態の固有エネルギーの関係を明らかにした。この成果は今後の輻射場-物質結合による物性変調研究の発展の礎となるものである。

研究成果の概要（英文）：Plexciton formation between the localized surface plasmon (LSP) of silver clusters and electronic transitions of fullerenes is experimentally observed under ultrahigh vacuum conditions. We have studied the correlation between the plexciton eigenenergy and the molecular coverage and revealed the splitting of the LSP band into multiple peaks. Model calculations, in which the plexciton coupling is approximated by a point-dipole interaction, reveal the mixing between the Ag LSP and the fullerene internal excitations. The coupling energy exceeds 0.6 eV, indicating that the system reaches a strong coupling regime.

研究分野：物理化学

キーワード：局在プラズモン plexciton 輻射場-物質強結合 表面分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子や分子は常に輻射場との相互作用による影響を受けている。自由空間では、輻射場のモードが無数に存在するため、励起状態は自然放出により単調に減衰する。しかし、共振器中など特定の光の定在波のみが許される環境では、「分子と輻射場間のコヒーレントなエネルギー授受にかかる時間の逆数」に比例したエネルギー分裂(真空ラビ分裂)が起きる。この分裂幅が自由空間での分子の吸収線幅よりも大きい状態を、輻射場と分子の強結合状態と呼ぶ。

実際に強結合形成により励起状態ダイナミクスが変調されることが、仏国の Ebbesen らにより示されて以降(例えば T. W. Ebbesen, *Acc. Chem. Res.* **49**, 2403 (2016)), いくつかの速度論的変調の実験実証が報告された。しかし、強結合形成による反応変調の微視的指針は確立されておらず、デモンストレーションの域を出ていない。これは、これまでに行われているほとんどの実験研究が、次の2つの形式のうちどちらかによるものであり、それぞれに付記する問題が内在しているためである。

・ファブリーペロー型の微小共振器: 真空蒸着あるいはスピンコートなどによる試料作成を用いて、光の波長オーダーの間隔の金属薄膜等の間に有機分子を配置し、その電子遷移や振動遷移と輻射場の強結合を実現しようという試み。問題点としては、多くの場合に 10^6 個程度の非常に多数の分子と輻射場の結合を利用して、その協同効果による強結合を実現しているが、実際にどの程度の分子が強結合に寄与しているのか、その分子配向や集合構造と強結合挙動の相関はどうなっているのか等の基礎的な疑問が未解明である。また、多数の分子との強結合は、光学遷移許容なポラリトン状態と、光学遷移禁制の多数の暗状態を生み出すが、励起状態ダイナミクスにおけるこの暗状態の挙動については不明な点が多い。

・金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴: 金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴条件における近接場領域に有機分子を配置し、近接プラズモン場と分子の電子遷移の結合による強結合を実現した例が報告されている。問題点としては、ほとんどの実験が金や銀のナノ粒子に大気中で有機分子をキャストする等の方法で複合体を作製しており、金属ナノ粒子と分子の相互作用、相対配置、強結合に寄与する実効分子数などの情報が不明な状態で、観測されたスペクトルの形状のみが議論されている点が挙げられる。

2. 研究の目的

これらの背景を受けて、本研究では、超高真空下で不純物を可能な限り除去した環境下において、電子線回折や走査トンネル顕微鏡などの表面科学的分析手法を用いて良く規定した金属クラスターを作製し、その局在プラズモンと有機分子の電子遷移の強結合挙動を、分子吸着量やその集合構造をできるだけ規定した形で評価する基礎的な研究を遂行することを目的とした。また、第一原理的取り扱いが困難な大規模な系に対して、最低限の計算コストで量子力学的計算予測を可能にする理論モデルを開発し、観測された光学スペクトルを説明することを試みた。

3. 研究の方法

実験は図1に示す超高真空チェンバーシステムを構築し、主にこれを用いて行った。超高真空チェンバー中に保持したイリジウムあるいはルテニウム単結晶試料を基板として用い、通常表面科学的手法により表面清浄化を行った後、アセチレンの化学気相蒸着法により超高真空チェンバー内で高品質のグラフェンを作製した。グラフェン作製後の表面に室温で銀を蒸着することで、銀のナノクラスターを作製し、蒸着中に *in situ* で近紫外~可視域の定常反射スペクトルを計測することで、クラスターのプラズモン共鳴エネルギーを評価した。作製した銀クラスターの上から、有機分子として、銀のプラズモン共鳴と近い電子遷移エネルギーを有するフラレン

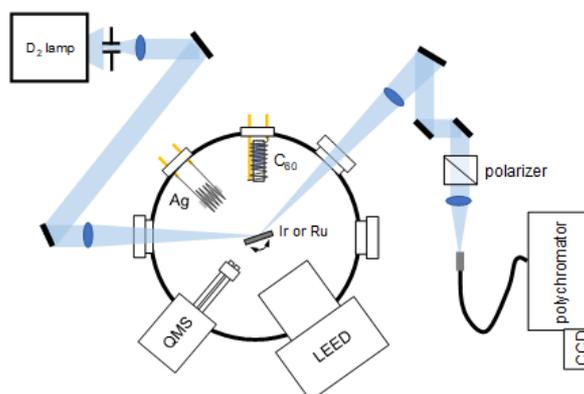


図1 実験に用いた超高真空槽の模式図

(C_{60})分子を蒸着し、その電子吸収スペクトルの変化を定常反射スペクトル計測により評価した。銀クラスター - のサイズや吸着状態は別の超高真空チェンバーに設置された走査トンネル顕微鏡

を用いて、同条件で作製された試料を評価することで、規定したフラーレンの吸着状態や吸着量は昇温脱離法により評価した。

4. 研究成果

図2に銀ナノクラスターの形成により観測された、銀の局在プラズモンによる反射率変化スペクトルを示す。3.5 eV付近に強い吸収帯(下向のピークが吸収に対応する)が観測され、先行研究との比較から銀ナノクラスターの局在プラズモンに帰属される。グラフェンを用いずにイリジウム単結晶基板に直接銀を蒸着した場合、図2のようなプラズモン共鳴は観測されず、平坦な反射率変化が観測されたのみであった。これは、グラフェンがない場合は蒸着により平らな銀薄膜が形成されるためと考えられる。従って、高品質グラフェンを用いることで、紫外域に強い応答を有する銀クラスターを作製できることが示された。走査トンネル顕微鏡による観測から、クラスターの粒径は20 nm程度であり、グラフェン基板では基板金属のステップサイトなどに起因する欠陥サイトで銀のクラスター核形成が起きていることがわかった。

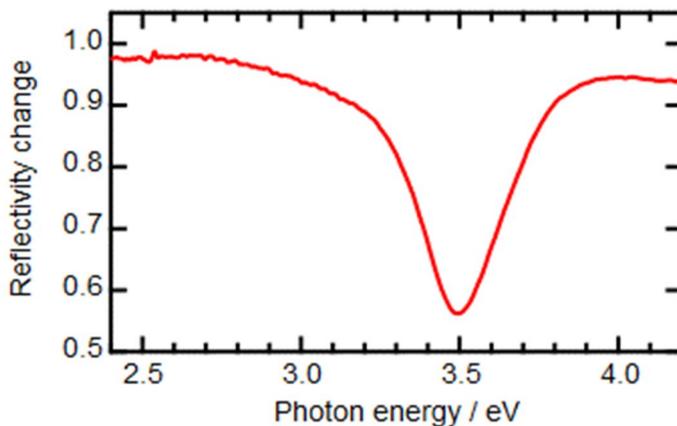


図2 銀クラスターによる反射率変化スペクトル

次に、図3にこの銀クラスター上に室温でフラーレンを蒸着した場合のスペクトル変化(吸収スペクトルに変換したもの)を示す。フラーレンの吸着により、銀の局在プラズモンの吸収は著しくその強度が減少し、ピークエネルギーの低エネルギーシフトおよび線幅のブロードニングが観測された。スペクトル変化を解析すると、単純なピークシフトでは説明ができず、複数の成分にピークが分裂していることが示唆された。図3の下部には、ガウス関数成分を仮定して、得られたスペクトルを成分分解した結果を示す。

これまでの、いくつかの金属ナノ粒子の局在プラズモン応答について、例えば金属表面の酸化による局在プラズモン共鳴エネルギーのシフトが報告されており、その挙動は、表面層の酸化による媒体誘電率の変化として説明できると考えられてきた。しかし、図3で観測された複雑な挙動はこのような単純なモデルでは説明不可能であり、3.6 eV付近に存在するフラーレンの電子遷移($1^1A_g \rightarrow 2^1T_{1u}$)と銀の局在プラズモンの結合(plexciton形成)を考慮する必要があると考えられる。

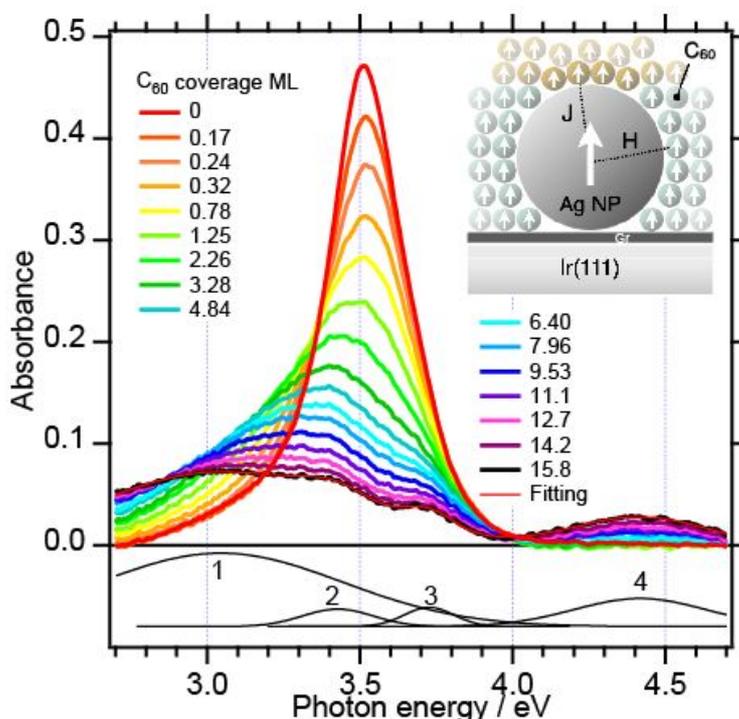


図3 銀クラスター上にフラーレンを蒸着したことによる吸収スペクトル変化

この現象を説明するため、局在プラズモンと分子の電子遷移をともに点双極子で近似したモデルを用いて、plexciton 結合をそれらの双極子 - 双極子相互作用として取り扱い、この相互作用による量子力学的状態混合を評価するモデルを新たに考案した。従来の plexciton の理論的取り扱いとしては、金属ナノ粒子の局在プラズモンの近接場を古典電磁気学により評価し、その局所場中に配置された分子の電子遷移を適当なレベルの量子力学計算で求め、それらの間の結合を反古典論的に考える手法が用いられてきたが、局在プラズモンによる近接場が点双極子近似で良く記述できる範囲であれば、これは局在プラズモンと分子の電子遷移を共に点双極子ととらえ、それらの双極子 - 双極子相互作用を考慮することと同じとみなせる。金属ナノ粒子も含めて第一原理的に扱うことが理想的だが、計算コストの観点からそのような手法で取り扱える系のサイズには限界があり、本研究で対象としている 20 nm を超えるサイズのクラスターを直接扱うことは現状難しい。ここでは、上述の点双極子による近似を、量子光学で用いられてきた Tavis-Cummings モデルに取り入れた Tavis-Cummings-Kasha モデルを新たに考案し、フラーレンと銀クラスターの相互作用をシミュレートした。

図4にシミュレーション結果を示す。銀の局在プラズモンは、銀 13 原子クラスターのプラズモン応答を時間依存密度汎関数法により求め、その振動子強度がサイズに比例すると仮定して、評価した。フラーレンの電子遷移エネルギーと振動子強度は量子化学計算により求め、両者の相互作用を双極子 - 双極子相互作用を仮定して評価した。計算は図3挿入図に示したモデルを仮定して、両者の相互作用として、2つの遷移モーメントが head-to-tail の幾何配置をとる J 型と平行な配置をとる H 型の2種類が存在すると仮定し、それぞれの配置をとる分子が N 個存在するとして、結合エネルギーがその数の平方根に比例すると考えた。また、フラーレンの電子遷移として、 1^1A_g , 1^1T_{1u} , 2^1T_{1u} , 3^1T_{1u} の3種類を考えた。これにより問題は 7×7 行列の対角化に帰着し、得られた固有エネルギーと遷移強度から plexciton の吸収スペクトルを求めた。

図4に示すように、Plexciton の固有エネルギーは、フラーレンの吸着量に依存してそのピークエネルギーが変化し、実験で観測された傾向を良く再現した。図4下部には plexciton 固有状態のエネルギーとその振動子強度をフラーレン吸着量 N の関数として示した。観測された銀プラズモンピークの強度減少は、plexciton 形成による、銀プラズモンからフラーレンへの intensity borrowing によるものとして理解できる。また、上述の J 型と H 型の相互作用が干渉した結果、plexciton 固有状態には光学遷移許容の状態と禁制の状態が生じ、前者は N とともに顕著なエネルギーシフトを示し、大きな N の値においては、フラーレンの他の電子遷移とエネルギー的に近接することから交差回避が起きる(図4下図の丸印)ことが見出された。

このように、本研究により plexciton 形成における分子数と固

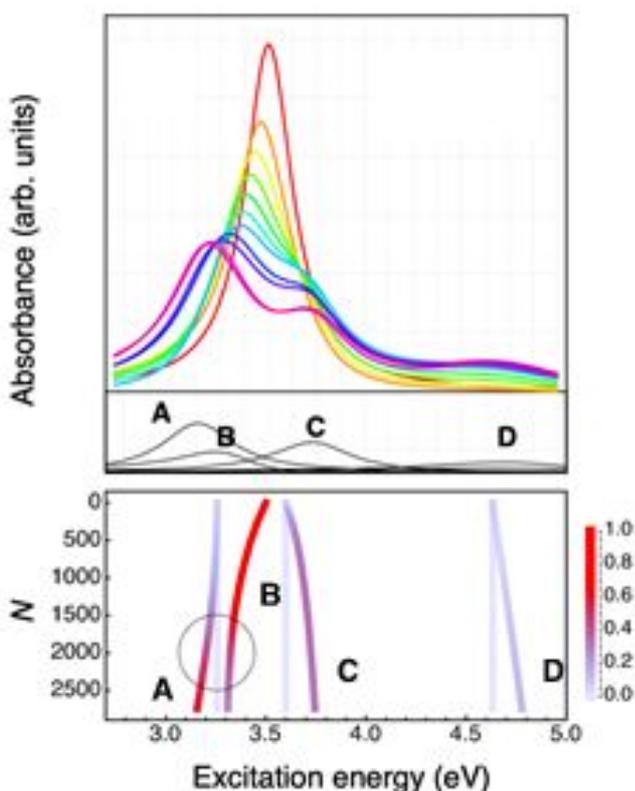


図4 (上)銀クラスターへのフラーレン吸着による吸収スペクトル変化のシミュレーション結果。複数のスペクトルは、銀クラスター1個あたりフラーレンの吸着数 0 ~ 2743 個への変化に対応。(下)Tavis-Cummings-Kasha モデルによって求められた plexciton 固有エネルギーのフラーレン数 N 依存性。線の色は各固有状態の吸収強度を表す。A ~ D のラベルは、中段の N=2743 の場合の吸収スペクトルの各成分に対応している。

有エネルギーの変化の対応が初めて明らかとなった。また、分子内の複数の電子遷移が関与して plexciton 固有エネルギーが決まるなど、これまで認識されてこなかった、plexciton 形成を支配する微視的要因が明らかとなった。

本研究では加えて、昇温脱離法を併用して、上述のスペクトル変化を与えるフラーレンの吸着量を規定し、銀クラスターとの相互作用がファンデルワールス力による凝集とみなせる領域で、plexciton 形成が起きていることを明らかにした。これまで plexciton 形成の実験報告は数多く存在するが、金属ナノクラスターの界面の化学組成を規定し、相互作用する分子の数を制御してその光学応答を調べた研究例はなく、本研究の成果は plexciton 形成の微視的理解のための重要な礎になると考えられる。また、本研究で考案した理論的考察により、plexciton 固有状態の推定には、分子の有する複数の電子遷移の寄与を取り入れる必要があることが明らかとなった。一見共鳴からずれたエネルギーに存在する遷移でも、協同効果による大きなエネルギーシフトが生じた場合、状態混合に寄与する可能性がある。このような協同効果による励起状態のエネルギー構造の変調は、これまで認識されておらず、plexciton やポラリトン形成による励起状態ダイナミクスの変調の可能性を探るうえで、今後指針となる重要な知見だと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshida Tatsuya, Watanabe Kazuya, Nishita Fumiharu, Yamamoto Daiki, Okuyama Hiroshi, Yasuike Tomokazu	4. 巻 109
2. 論文標題 Deciphering cooperative effects in plexciton formation between Ag nanocluster and fullerene	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195412
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.195412	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 Nagatsuka Naoki, Kamibashira Shota, Shibata Noboru, Koitaya Takanori, Watanabe Kazuya	4. 巻 127
2. 論文標題 Hydroxyl Formation on Pt(553)	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 8104 ~ 8112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.3c02010	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 Nagatsuka Naoki, Shibata Noboru, Muratani Toya, Watanabe Kazuya	4. 巻 13
2. 論文標題 Proton Configuration in Water Chain on Pt(533)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 7660 ~ 7666
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.2c01378	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 渡邊一也	4. 巻 50
2. 論文標題 有機薄膜の超高速励起子スペクトル拡散	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 レーザー研究	6. 最初と最後の頁 11 ~ 16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 長塚 直樹, 柴田 昂, 神柱尚汰, 小坂谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt微斜面に形成される氷薄膜のプロトン配向
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松口 諒斗, 長塚 直樹, 小坂谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 インジウムナノ粒子による深紫外近接場と分子の相互作用
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 LIU JINGYANG, 長塚 直樹, 小坂谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 ポラリトン形成によるテトラフェニルポルフィリン薄膜の電子状態変調
3. 学会等名 第17回分子科学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Water Adsorption and Reactions on Stepped Pt Surfaces
3. 学会等名 Taiwan-Japan Workshop on Crystals Growth, Analysis & Calculation (TJ-CGAC) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takumi Otsuki, Naoki Nagatsuka, Noboru Shibata, Takanori Koitaya and Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Isotope effects on molecular orientation arrangements in ice thin films on Pt vicinal surfaces
3. 学会等名 The 9th SFG workshop (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Water Adsorption on Stepped Pt Surfaces
3. 学会等名 The 9th SFG workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長塚直樹、松口諒斗、小板谷貴典、奥山弘、渡邊一也、安池智一
2. 発表標題 インジウムナノ粒子による深紫外近接場と分子の相互作用
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 LIU JINGYANG, 長塚 直樹, 小板谷 貴典, 渡邊 一也
2. 発表標題 ポラリトン形成によるテトラフェニルポルフィリン薄膜の電子状態変調
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊一也
2. 発表標題 輻射場と物質の結合による新しい化学の探索
3. 学会等名 強光子場科学研究懇談会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長塚 直樹、松口 諒斗、奥山 弘、安池 智一、小坂谷 貴典、渡邊 一也
2. 発表標題 インジウムナノ粒子による深紫外域局在プラズモンと吸着分子の相互作用
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉田 龍矢，渡邊 一也，安池 智一
2. 発表標題 グラフェン上のC60/Ag共吸着系の光学応答
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 長塚 直樹，渡邊 一也，安池 智一
2. 発表標題 グラフェンによるインジウム超薄膜の構造制御と深紫外プラズモン応答
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 木下 絵里加, 土屋 維智彦, 長塚 直樹, 渡邊 一也
2. 発表標題 Pt(533)面に吸着した水の水素原子曝露による反応
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 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Ultrafast Spectral Diffusion of Excitons in Molecular Thin Films
3. 学会等名 Asian Conference on Ultrafast Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木下 絵里加, 土屋 維智彦, 長塚 直樹, 渡邊 一也
2. 発表標題 ヘテロダイン検出和周波発生振動分光によるPt(533)表面における水素と水の共吸着による反応
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田昂, 長塚直樹, 渡邊一也
2. 発表標題 ヘテロダイン和周波発生振動分光によるPt(553)表面における水分子の構造
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松口諒斗, 長塚直樹, 渡邊一也, 安池智一
2. 発表標題 Niシードによるグラフェン上インジウム超薄膜の構造制御と深紫外プラズモン応答の実現
3. 学会等名 表面界面スペクトロスコピー2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田 龍矢, 渡邊 一也
2. 発表標題 有機超薄膜中の超高速スペクトル拡散ダイナミクス
3. 学会等名 第102日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田 龍矢, 渡邊 一也
2. 発表標題 PTCDI薄膜中の励起子における超高速スペクトル拡散
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田龍矢, 渡邊一也
2. 発表標題 PTCDI薄膜におけるスペクトル拡散ダイナミクス
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 Kazuya Watanabe
2. 発表標題 Ultrafast Spectral Diffusion of Excitons in Molecular Thin Films
3. 学会等名 NYCU-KU Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究分担者	安池 智一 (Yasuike Tomokazu) (10419856)	放送大学・教養学部・教授 (32508)	
研究分担者	奥山 弘 (Okuyama Hiroshi) (60312253)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	

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
---------	---------