

論文内容の要旨

博士論文題目

Vibrational strong coupling phenomena: steady-state and ultrafast investigations

氏名 Stemo Garrek Danneker

(論文内容の要旨)

マイクロメートル程度の長さのキャビティ中で、キャビティの光子モードの周波数とキャビティに閉じ込められた分子の振動周波数が共鳴する場合、両者が混成した新しい量子状態が生成される。この状態は振動強結合状態(振動ポラリトン)と呼ばれ、化学反応速度の加減速、競合する化学反応の生成物分岐比の制御、ポリマーのモルフォロジー制御など、物質本来の性質を変えるさまざまな現象が報告されている。一方、これらの現象の原因については理論計算による膨大な研究がなされているものの、いまだに根本的な理解には至っていない。

本研究では振動ポラリトンの示す新奇物性の原因を探る目的で、温度変化による相転移によって配向度が変化する液晶分子の定常状態分光と、これまで金属錯体に限定されていた振動ポラリトン状態の中赤外超高速分光をアジド化合物に適用し、一般的な有機化合物において振動ポラリトン状態が示すダイナミクスについて知見を得ることを目的とした。液晶分子 4-シアノ-4'-オクチルビフェニル(8CB)をキャビティ中に封じ込め、温度を変化させることで、等方的な分子配向の isotropic 相と配向が揃った smectic A 相において、分子集団とキャビティ光子との相互作用の大きさの指標であるラビ分裂の変化を観測した。得られた結果と、バルク試料の偏光度測定の結果から、強結合環境下では smectic A 相における分子の配向分布がバルク試料からは異なっていることが見出された。この結果は強結合環境下において化学反応速度が変化する現象と同様、分子の規定状態のポテンシャル形状が強結合環境下で変化することに起因していると考えられる。次に、ポラリトン形成下における状態間緩和メカニズムを調べるために行ったアジド分子の超高速分光においては、ポラリトン準位間のコヒーレンスが 2ps 以内に減衰すること、過渡透過スペクトルがラビ分裂縮約、ポラリトンブリーチなどのモデルで説明できることが示された。また、ポラリトン準位からの緩和がキャビティと結合していない dark state を経由して起きていること、キャビティモードとの結合の結果、緩和時定数が分子固有の値より小さくなっていることが確認された。

本研究から得られた振動ポラリトン状態における物質の特性変化に関する知見は、将来の振動ポラリトンに基づく新たな物性創発において、価値のある寄与をもたらすものと考えられる。

(論文審査結果の要旨)

Stemo Garrek Danneker 君は、数十マイクロメートル程度の微小キャビティ中に閉じ込めた分子の振動状態とキャビティ光子モードが強く結合することで生じる振動ポラリトン状態が示す、新奇な物性の原因に関する知見を得るために、定常状態分光、超高速分光の観点から研究を行った。振動ポラリトンに関しては、先行研究で化学反応の加減速やポリマーのモルフォロジー制御など、さまざまな物質の性質が改変される現象が報告され、近い将来化学反応において新たなパラダイムシフトを起こしうる技術と注目されている。一方で、その変化の原因について統一的な理解はまだ進んでいない。本論文では、液晶分子からなる振動ポラリトンが配向の変化を伴う相転移でどのように変化するか、また化学反応に重要な役割を果たす有機アジド分子の励起状態ダイナミクスについて実験を行い、ミクロスコピックな観点からの振動ポラリトンの理解を目指した。

本論文は、研究背景と目的を述べた第1章から、総括を述べた第7章までの全7章から構成されている。第2章ではこれまでの強結合研究の流れを俯瞰し、第3,4章では基礎理論および実験技術について述べられている。第5章では液晶分子 4-シアノ-4'-オクチルビフェニル(8CB)を用い、温度変化による isotropic 相から Smectic A 相への相転移に由来する分子配向分布の変化が、振動ポラリトン状態における相互作用の尺度となるラビ分裂パラメータに及ぼす影響について、実験を行った。強結合環境下及びバルク試料で得られた配向パラメータの比較から、強結合環境下では smectic A 相における分子の配向分布がバルク試料からは異なっていることが見出された。この結果は強結合環境下化学反応速度が変化する現象と同様、分子のポテンシャル形状が強結合環境下で変化することに起因していると考えられる。第6章では、中赤外フェムト秒レーザーを光源に用い、有機アジド分子を対象とする振動ポラリトンの超高速ダイナミクスの計測に成功した。これまで振動ポラリトンの超高速計測は金属カルボニル錯体でのみ報告されており、一般的な有機分子を対象にその振動ポラリトン状態のダイナミクス計測がなされた最初の例である。観測結果から、ポラリトンのコヒーレンスが短い時間で失われること、その過渡透過スペクトルはラビ分裂縮約、ポラリトンブリーチなどのモデルで説明できることが示された。

以上、本論文では振動ポラリトンの特性について定常分光による配向分布の計測、超高速分光によるダイナミクスの計測を行い、有機分子のポラリトン状態が示す現象について、光学測定に基づいた考察を行った。本論文の成果は有機分子と中赤外キャビティモードからなる振動ポラリトン状態について新たな知見を与え、将来のポラリトンを利用した新たな物性創発において価値のある寄与をもたらすものと考えられる。従って、審査員一同は、本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。